

文章编号: 0258-7106(2007)01-0058-12

东疆红山 Cu-Au 矿床氧化带中铜叶绿矾和高铁叶绿矾的首次发现及其矿物学特征*

许英霞^{1,3}, 秦克章¹, 丁奎首¹, 缪宇¹, 方同辉², 徐兴旺¹, 孙赫^{1,3}

(1 中国科学院矿产资源重点实验室, 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2 北京矿产地质研究院, 北京 100012; 3 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 叶绿矾族矿物是硫化物矿床氧化带的特殊产物, 被认为是硫化物矿床的“标志矿物”, 分布在氧化带的上部, 并与其他高铁硫酸盐共生。特定的地质环境和矿床类型发育有不同的叶绿矾族矿物。新疆哈密红山高硫化物型浅成低温 Cu-Au 矿床火山机构和次火山岩相控矿作用十分明显, 形成于中生代, 其成因类型为浅成低温热液型金矿-斑岩铜矿之间过渡的“紫金山式”金铜矿床。其氧化带呈漏斗状产于原生硫化物矿体的上部, 延深约 50~60 m, 以硫酸盐矿物为主。利用 X 射线粉晶衍射、湿法化学和差热分析, 在红山氧化带发现了铜叶绿矾、高铁叶绿矾, 这两种叶绿矾族矿物均系在中国首次发现。铜叶绿矾湿法化学分析结果为 [w(B)%]: H₂O 30.87, SO₃ 36.76, Na₂O 0.03, Fe₂O₃ 23.40, CuO 6.27, MgO 0.01, Al₂O₃ 0.01, 不溶物 0.28, CaO 0.03, 总计 97.66; 其 XRD 特征谱线为 (100) 7.39(95), 9.04(65)。高铁叶绿矾湿法化学分析结果为 [w(B)%]: H₂O 28.15, SO₃ 37.02, K₂O 3.88, Fe₂O₃ 27.75, Na₂O 1.30, MgO 1.86, 不溶物 0.24, 总计 100.20; 其 XRD 特征谱线为 (100) 6.04(89), 5.59(50)。红外和热分析实验进一步验证了化学分析数据的可靠性, 并对这些硫酸盐热反应机制和相变过程作了解释。目前该类硫酸盐矿物已作为新型环保资源直接制酸用于湿法炼铜。

关键词 矿物学, 氧化带, 高铁叶绿矾, 铜叶绿矾, 红山高硫化物型浅成低温 Cu-Au 矿床, 东天山

中图分类号: P 578.7

文献标识码: A

Cuprocopiapite and ferricopiapite found for first time in oxidized zone of Hongshan HS-epithermal Cu-Au deposit, East Tianshan, and their mineralogical characteristics

XU YingXia^{1,3}, QIN KeZhang¹, DING KuiShou¹, MIAO Yu¹, FANG TongHui², XU XingWang¹ and SUN He^{1,3}

(1 Key Lab. of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China; 2 Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China; 3 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

The copiapite group minerals are special products of the oxidized zone in a sulfide deposit. These sulfate minerals appear in the middle-upper part of the oxidized zone and coexist with some other high-Fe sulfates. The oxidized zone of the Hongshan HS-epithermal Cu-Au deposit in Hami area of Xinjiang, assuming the filler-like form, lies on the upper part, with a depth of 50~60 m. The authors made a systematic analysis by means of XRD, DAT and TGA and identified various kinds of supergene minerals. The oxidized zone is composed of natu-

* 本文由国家自然科学基金项目(40672069)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-137)和国家“十五”科技攻关新疆 305 项目东天山东段铜矿专题基金项目(2003BA612A-06-07)资助

第一作者简介: 许英霞, 女, 1973 年生, 博士生, 从事矿床矿物学研究, E-mail: xuyx@mail.igcas.ac.cn, Tel: 62007746。

收稿日期: 2006-7-31; 改回日期: 2006-12-06。张绮玲编辑。

ral elements, chlorides, Fe-oxides and sulfates in various colors, in which sulfate minerals are dominant. Cuprocoiapite and ferricoiapite were found for the first time in China. Here are the results of XRD and chemical analysis. Chemical analyses of cuprocoiapite ($w_B/\%$) are H_2O 30.87, SO_3 36.76, Na_2O 0.03, Fe_2O_3 23.40, CuO 6.27, MgO 0.01, Al_2O_3 0.01, insoluble residue 0.28, CaO 0.03, and total 97.66, with the characteristic data of XRD analysis being 6.03 (100), 7.39 (95), and 9.04 (65). Chemical analyses of ferricoiapite ($w_B/\%$) are H_2O 28.15, SO_3 37.02, K_2O 3.88, Fe_2O_3 27.75, Na_2O 1.30, MgO 1.86, insoluble residue 0.24, and total 100.20, with the characteristic data of XRD analysis being 9.07 (100), 6.04 (89) and 5.59 (50). Furthermore, cuprocoiapite and ferricoiapite were confirmed through the thermal and infrared analysis, and their thermal reaction and facies change mechanism were explained. Now these sulfate minerals have been used as a new type of acid resource for copper smelting. So the researches on the assemblages, modes of occurrence and formation conditions of sulfate minerals in the oxidation zone may help to trace paleoenvironment and paleoclimate.

Key words: mineralogy, oxidized zone, cuprocoiapite, ferricoiapite, Hongshan HS-epithermal Cu-Au deposit, East Tianshan Mountains

关于矿床的氧化带,先是由欧洲地质学家做了开拓性的研究工作,后来,北美及其他国家的地质学家陆续进行了理论和实验性的研究工作。Emmons (1917)在美国地质调查所所报上发表的《金属矿床的富集》对各种矿床的次生富集理论和分带现象做了历史性的总结;Bandy(1938)对北智利极端干旱沙漠区的 La Escondida 等 3 个矿床的氧化带矿物进行了系统的研究,其中两种硫酸盐矿物为首次发现。中国在 1955 年翻译出版了苏联 Smirnov 描述氧化带的系统性专著《硫化物矿床氧化带》。Bandy (1938)和 Smirnov(1951)相继对硫化物矿床氧化带硫酸盐矿物的氧化、蚀变和共生关系作了系统的阐述。这三部著作在成矿理论的研究中具有很高的参考价值。1990 年 Williams 著有《Oxide zone geochemistry》对硫化物矿床氧化带的氧化还原机理及硫酸盐矿物的形成与 pH 值的密切关系作了系统的阐述。

中国对氧化带和其中某些特征矿物有着悠久的历史与利用历史。早在公元前 600 多年前的“管子·地数篇”中就提到“山上有赭者,其下有铁;上有铅者,其下有银;上有丹砂者,其下有黄金;上有慈石者,其下有铜金”,清楚地阐明了某些矿物共生组合与垂直分带的规律。1966 年李锡林、贺灌之、刘秉光在《硫化矿床氧化带研究》中论述了我国西北干旱区硫化物矿床氧化带的研究,为研究硫化物矿床氧化带和超基性岩风化壳提供了较为丰富的资料和实验分析数据,起到了重要的指导作用。1980 年李文达等著有《长江中下游硫化物矿床氧化带及铁帽评价

研究》一书,总结出关于长江中下游潮湿气候条件下硫化物矿床表生变化的特点,并详细介绍了较为典型的剖面、氧化带发育过程和利用氧化露头评价原生矿床的可能性。秦克章(2002)总结了斑岩铜次生富集带的特征、形成条件,并分析了在中国西北、西南地区产出次生富集带的可能性。近年来,对新疆东天山极端干旱区硫化物矿床氧化带中矿物研究也取得了新的进展。康古尔-马头滩金矿田浅表氧化带分上、下 2 个亚带,韩照信等(2004)通过 X 射线粉晶衍射分析确定氧化带含有 18 种硫酸盐矿物,其中钠明矾石、羟铝铜铅矾、斜钾铁矾、钙硝石、斜钠明矾、费羟铝矾属在国内首次发现。笔者在东天山北部的红山矿区氧化带也有了新的重要发现(秦克章等,2006;许英霞等,2006)。

氧化带中的氧化-还原反应是指由上到下的垂向变化,随着向深处延伸,氧化作用逐渐变弱而消失,还原作用则逐步加强,最后控制了整个局面。这是导致氧化带在不同深度出现各具特色的矿物组合的根本原因。硫化物矿床氧化带内原生矿物的分解和新矿物的结晶析出,元素的迁移和沉淀均是矿物相与共存的饱和氧化剂的近地表水之间起化学反应的结果。这种化学反应不仅受 E_h 值、pH 值的控制,气候条件、矿床中硫化物矿物的种类、含量及围岩的性质等也是影响硫化物矿床氧化带特征的主要因素(Smirnov,1951;涂光炽等,1963;李锡林等,1966;李文达,1980;王之田等,1994;关广岳,2000;秦克章,2002)。且特定的地质环境和矿床类型发育有不同的叶绿矾族矿物,因此对本区氧化带的特殊矿床类

型和形成条件的深入研究,将丰富对硫化物矿床氧化带硫酸盐矿物组成与形成条件的认识。

1 矿区地质及氧化带特征

卡拉塔格铜金矿带系近年新发现的具大型远景的高硫化物型浅成低温热液铜金矿区(秦克章等,2001),它位于新疆吐哈盆地南缘古生代构造隆起带中,与大南湖-突苏泉岛弧带南段中的土屋-延东-赤湖铜矿带呈遥相对应之势。其处于东天山极端干旱少雨且稳定的荒漠地带,系东天山最炎热的地区之一,最高温度达到 60°C ,年平均降水量只有 34.1 mm ,年平均湿度约为 $40\%\sim 50\%$ 。

红山铜金矿区出露主要岩性为石英斑岩、钠长斑岩、英安岩、英安斑岩、安山玢岩、闪长玢岩、火山角砾集块岩等,原生矿石类型以浸染状为主,次为细脉状,矿石矿物主要为自然金、黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、辉铜矿等,脉石矿物为石英、斜长石、绢云母、伊利石、绿泥石等(秦克章等,2001;方同辉等,2002),初步的流体包裹体测温显示,原生矿化形成于 $120\sim 280^{\circ}\text{C}$ 区间。矿区中心见矿厚度达 70 m ,上金下铜垂直分带明显,铜金成矿作用与中生代的火山活动及次火山岩侵入相关^①。

红山矿区地表蚀变以火山岩的酸性淋滤带蚀变体和中酸性斑岩体的绢云母化-硅化为显著特征,远矿蚀变为青磐岩化。在矿区中心,硫化物在地表氧化成含有铜、铁硫酸盐的同时,也有大量的硫酸溶液生成,硫酸溶液沿围岩裂隙渗透、淋滤,和遭受强烈热液蚀变的中酸性火山岩围岩中的 Fe 、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、 Al 等元素形成各种硫酸盐(Bandy,1938;涂光炽等,1963;李锡林等,1966;Simrnov,1951;李文达等,1980;Williams,1990)。因此在地表 $100\text{ m}\times 150\text{ m}$ 、深度为 $50\sim 60\text{ m}$ 的空间范围内为铁铜硫化物的氧化富集带,并有胆矾细脉贯穿其中。硫酸盐矿物的大量发育及其种类的复杂性,反应了东天山极端干旱地区硫化物矿床氧化带矿物学的突出特征。在该氧化带中, Cu 平均含量 2% , Au 平均含量 $4\sim 5\text{ g/t}$,硫酸酐含量超过 30% 。通过野外观察、镜下鉴定、显微硬度以及比重和折光率测定、X射线粉末衍射、差热失重分析、光谱和化学分析等手段,识别并确定该氧化带中两种叶绿矾族矿物高铁叶绿矾、铜叶绿矾系

在中国首次发现,本文介绍了它们的矿物学特征,并讨论了其形成条件及对古环境、古气候的指示意义。

2 试验方法

对铜叶绿矾和高铁叶绿矾进行了X射线粉晶、湿法化学分析、热分析和红外分析等研究。所采用的样品均采自红山氧化带的中上部,并在镜下仔细挑选分离,以保证待测样品纯净。X粉晶分析的试验条件是:样品重 $15\sim 20\text{ mg}$,仪器类型为D/MAX2400;铜靶,电压 40 kV ,电流 40 mA ;扫描模式: $4.00^{\circ}/\text{min}$;扫描步幅: 0.020° ;扫描范围: $3.000\sim 65.000^{\circ}$,测试单位:中国科学院地质与地球物理研究所,测试人:张震宇。测量所得的数据如表1和表4所示。

在镜下分别挑选 $3\sim 5\text{ g}$ 纯净的铜叶绿矾和高铁叶绿矾3个样品进行湿法化学分析。测试单位:中国科学院地质与地球物理研究所,测试人:李和。平均结果见表2和表5。

差热实验选用日产Shimadzu DTG-50H型热分析仪,样品重量 $18\sim 20\text{ mg}$,将样品研磨至小于 $200\mu\text{m}$ 置于铂金坩锅中,在空气介质中进行,升温速度为 $30.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。测试单位:中国科学院地质与地球物理研究所,测试人:李宝岱。

红外仪器工作条件:红外分光光度计PE983G;分辨率: 3 cm^{-1} ;扫描范围: $4000\sim 180\text{ cm}^{-1}$;室温 25°C ,湿度 58% ,电压 $220\sim 240\text{ V}$,频率 $50\sim 60\text{ Hz}$;功率 250 W 。压片条件:样品重量为 $1.0\sim 1.2\text{ mg}$;KBr为 200 mg ,压片时将压模连上真空泵抽空2分钟后逐渐加压至 $7\ 500\text{ kg}/\text{cm}^2$,3分钟后除去真空泵,缓慢降压。测试单位:北京大学造山带与地球演化实验室。测试人:赵印香。

3 红山氧化带中的两种叶绿矾族矿物——铜叶绿矾和高铁叶绿矾

3.1 叶绿矾族矿物

叶绿矾族矿物包括锌赤铁矾 $\text{ZnFe}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、赤铁矾 $\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、多水铜铁矾 $\text{CuFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、锌叶绿矾 $\text{ZnFe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 、铜叶绿矾 $\text{CuFe}_4(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 、叶绿矾-镁叶绿矾 $(\text{MgFe})\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_x$

① 秦克章等,2006.东天山东段大型铜矿床靶区优选与隐伏矿定位预测.中国科学院地质与地球物理研究所.

表 1 红山铜金矿铜叶绿矾 XRD 数据

Table 1 XRD analyses of cuprocopiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

本文铜叶绿矾				标准(JCPDF 卡 19-394)		铜叶绿矾(Berry et al. ,1974)	
d-value	I/10	d-value	I/10	d-value	I/10	d-value	I/10
17.95	41	3.10	11	—		2.54	5
9.04	65	3.07	11	8.81	80	2.47	5
7.39	95	2.97	17	6.83	20	2.38	20
6.54	15	2.91	9	6.32	40	2.30	10
6.03	100	2.85	10	5.82	50	2.20	20
5.67	16	2.40	7	5.57	10	2.10	20
5.36	14	2.33	8	5.03	10	2.05	10
5.20	11	2.26	10	4.71	20	1.98	10
4.94	18	2.11	22	4.39	20	1.82	20
4.53	12	2.01	8	3.90	30	1.80	20
4.30	9	1.81	8	3.76	30	1.76	30
4.16	8	1.79	9	3.56	100	1.71	20
4.06	12	1.73	7	3.29	30	1.69	20
3.95	10	1.70	6	3.08	40	1.65	20
3.84	12	1.64	9	2.95	10	1.63	20
3.69	13			2.88	10	1.59	20
3.59	13			2.81	10	1.53	30
3.34	12			2.71	20	1.43	10
3.30	12			2.63	20		

表 2 铜叶绿矾化学分析数据[$w(B)\%$]Table 2 Chemical analyses of cuprocopiapite [$w(B)\%$]

	红山铜叶绿矾		铜叶绿矾	叶绿矾	铜叶绿矾	
	原始值	计算值	理论值	理论值	智利 1 ,Bandy ,1938	智利 2 ,Bandy ,1938
Fe ₂ O ₃	23.4	24.03	25.60	25.55	27.66	26.80
Al ₂ O ₃	0.01	0.01			1.47	
MgO	0.01	0.01		FeO 5.75		
CaO	0.03	0.03				
CuO	6.27	6.44	5.57		5.72	6.60
H ₂ O	30.87	31.70	30.32	30.27	23.51	29.0
SO ₃	36.76	37.75	38.51	38.43	41.62	33.5
Na ₂ O	0.03	0.03				0.40
不溶物	0.28				0.21	2.70
总和	97.66	100	100.00		100.19	99.20

注：铜叶绿矾、叶绿矾各成分的理论值都是根据其理想化学式计算所得。

(OH)₂·20H₂O、钙叶绿矾 CaFe₄³⁺(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O 7 种矿物。锌赤铁矾首次发现于中国西北某铅锌矿床氧化带；赤铁矾在智利与叶绿矾、绿钾铁矾、泻利盐和石膏共生；多水铜铁矾产于美国亚利桑那州，与针绿矾等硫酸盐矿物共生；锌叶绿矾也为中国西北某铅锌氧化带新发现的矿物(李锡林等, 1966)，与叶绿矾共生，伴生矿物有针绿矾、粒铁矾、纤钠铁矾和水绿矾。铜叶绿矾于 1931 年在智利首次发现，系次生矿物为黄铁矿和其他硫化物氧化物的产物，钙叶绿矾发现于原苏联阿塞拜疆的铁矿床氧化带中(王璞等, 1987; Robert et al. ,1990; Bandy,

1938; Jambor et al. ,1995)。

在叶绿矾-镁叶绿矾 (MgFe)₄(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O 中，镁与铁形成完全类质同像，依二分法分成镁叶绿矾(magnesiocopiapite)和叶绿矾(copiapite) 2 个亚种，若叶绿矾中 Fe²⁺ 完全氧化成 Fe³⁺，则称为高铁叶绿矾(ferricopiapite)，其他类质同像代替还有 Al(达 4.15%)、Zr(达 2.5%)、Mn 和 Cu(达 1%)等(王璞等, 1987)。叶绿矾族矿物主要发育在硫化物矿床的氧化带中，且均含一定量的结晶水。对叶绿矾族矿物的研究对探讨硫化物矿床硫酸盐矿物的生长环境和氧化带形成机制具有一定的意义。

3.2 铜叶绿矾(cuprocopiapite)

(1)形态、物理性质及成因产状

铜叶绿矾矿物为三斜晶系,在红山铜金矿床氧化带呈板状和松散鳞片状的集合体产出,透明到半透明,珍珠光泽,颜色为翠绿,亦可呈各种色调的黄色和浅绿黄色,在空气中放置24小时后迅速潮解变成黄绿色的鳞片状。其{010}解理完全,硬度约2.6,密度约2.5 g/cm³(比重瓶三次测定结果)。分子式为CuFe₆(SO₄)₂(OH)₂·20H₂O。铜叶绿矾系次生矿物,为黄铁矿和其他硫化物氧化物的产物,在红山铜金矿中产在氧化带的中、上部,与胆矾、针绿矾、副针绿矾、高铁叶绿矾密切共生(图1中A、C)。

(2)主要粉晶谱线

前人对铜叶绿矾的X射线粉末衍射研究甚少,致使X射线晶体学分析资料很不完善,文献中仅查到Bandy1931年的资料(Berry et al., 1974),其试验用的是Fe K α 图谱中2 θ 低角度即d值为18.00的第一条谱线没有出现,因此本文衍射谱线数据与标准卡的衍射数据不太相符。但化学成分与铜叶绿矾的理论值相当符合,因此推测,该矿物可能为铜叶绿矾的一个新的变种。由于早年所使用的仪器精度甚低,与现在的谱线难以完全吻合。目前笔者暂定该矿物为铜叶绿矾,正在寻找单晶做进一步的工作。标准卡的特征谱线为:3.56(100),8.81(80),5.82

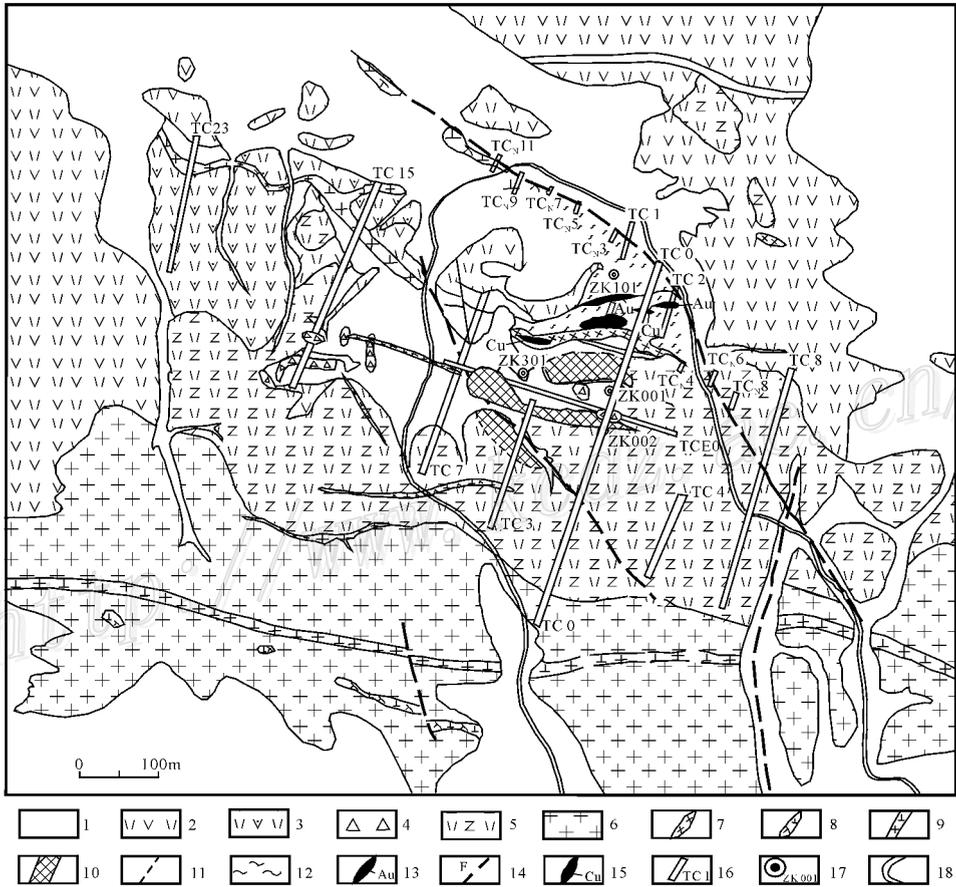


图1 新疆卡拉塔格地区红山铜金矿区地质图(据北京矿产地质研究院方同辉等 2005)

1—第四系 残坡积物、风积物 2—英安岩、英安斑岩、安山岩 3—蚀变英安岩 4—火山角砾岩 5—酸性次火山岩:流纹斑岩、石英斑岩、霏细斑岩 6—花岗岩 7—钠长斑岩脉 8—闪长玢岩脉 9—花岗闪长岩脉 10—氧化带矿体 11—氧化带界线 12—片理化带 13—金矿体 14—实测与推测断层 15—铜矿体 16—探槽位置及编号 17—钻孔位置及编号 18—简便公路

Fig. 1 Geological map of the Hongshan Cu-Au deposit

1—Quarternary: residual sediments, wind laid deposit; 2—Dacite, dacite-porphry; andesite; 3—Altered dacite; 4—Volcanic breccia; 5—Acidic sub-volcanic rock: rhyolite porphyry, quartz-porphyry, felsophyry; 6—Granite; 7—Albite porphyry vein; 8—Diorite-porphyrity vein; 9—Granodiorite vein; 10—Oxidization orebody; 11—Oxidized zone boundary; 12—Schistosity zone; 13—Gold orebody; 14—Measured and supposed fault; 15—Copper orebody; 16—Trench site and number; 17—Drill hole site and number; 18—Simply road

表 3 硫酸盐矿物热分析结果和挥发分重量对比

Table 3 Comparison between thermal analyses and volatile weights of sulfate minerals

矿物名称	失重分析 (失重温度范围)	差热效应 (吸热效应)	挥发分脱失及性质	重量百分数	
				失重分析	化学分析
红山					
铜叶绿矾	87~200℃	87.7℃ ,197.8℃	H ₂ O 结晶水	28.76	30.87
	200~520℃	324.8℃ ,508.9℃	OH 结构水		
	520~710℃	709.5℃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 分解放出 SO ₃	35.76	36.76
	710~900℃	770.5℃	CuSO ₄ 分解放出 SO ₃		
高铁叶绿矾	120~220℃	123.4℃ ,175.6℃ ,215.2℃	H ₂ O 结晶水	25.13	29.55
	220~575℃	526.5℃	OH 结构水	3.07	
	575~900℃	716.8℃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 分解放出 SO ₃	38.02	36.76
铅锌矿床					
锌叶绿矾	57~280℃	205℃	H ₂ O 结晶水	26.3	27.61
	280~340℃	350℃	OH 结构水	1.3	
	340~450℃	540℃	FeSO ₄ 分解放出 SO ₃	0.4	
	550~720℃	685~815℃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 分解放出 SO ₃	33.8	41.23
	740~870℃	75℃	ZnSO ₄ 分解放出 SO ₃	6.7	
锌赤铁矾	70~250℃	247℃	H ₂ O 结晶水	26.7	29.35
	250~460℃	475~252℃	OH 结构水	2.8	
	590~710℃	750℃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 分解放出 SO ₃	17.5	36.03
	730~900℃	855℃	ZnSO ₄ 分解为放出 SO ₃	17.5	
叶绿矾(美国)	50~300℃	215℃	H ₂ O 结晶水	-	-
	400~600℃	565℃	OH 结构水	-	-
	600~840℃	775℃	FeSO ₄ 和 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 放出 SO ₃	-	-

表 4 红山铜金矿高铁叶绿矾 XRD 数据

Table 4 XRD analyses of ferricopiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

本文高铁叶绿矾				标准(JCPDF 卡 29-714)高铁叶绿矾(Berry et al., 1974)			
d-value	I/I0	d-value	I/I0	d-value	I/I0	d-value	I/I0
18.41	49	4.25	3	18.40	70	4.24	10
-	-	4.15	4	10.50	11	4.15	25
9.07	100	4.04	4	9.06	100	4.03	50
-	-	-	-	6.86	35	3.98	11
6.34	22	-	-	-	-	3.80	11
-	-	3.65	2	6.25	16	3.64	12
6.16	20	3.58	3	6.16	30	3.58	80
6.04	89	3.53	7	6.04	70	3.53	70
5.77	32	3.45	3	5.77	17	3.45	25
5.59	50	3.37	1	5.58	80	3.37	13
5.40	30	-	-	5.39	45	3.35	13
-	-	-	-	5.18	7	3.32	13
5.09	21	3.28	2	-	-	3.28	6
-	-	-	-	5.03	9	3.25	10
4.95	1	-	-	-	-	3.21	10
4.83	5	3.14	3	-	-	3.13	20
4.72	4	3.10	3	4.72	35	3.10	25
4.54	5	3.06	2	4.56	20	-	-
-	-	3.02	3	4.50	7	-	-
4.41	2	2.97	2	-	-	2.97	11
-	-	2.94	15	4.37	25	2.95	13

表5 高铁叶绿矾湿法化学分析数据[$w(B)\%$]
Table 5 Chemical analyses of ferricopiapite [$w(B)\%$]

	红山高铁叶绿矾		高铁叶绿矾	叶绿矾
	分析值	计算值	理论值	理论值
Fe ₂ O ₃	27.75	27.76	30.26	25.55
FeO	—	—	—	5.75
MgO	1.86	1.86	—	—
K ₂ O	3.88	3.88	—	—
Na ₂ O	1.30	1.30	—	—
H ₂ O	28.15	28.16	30.72	30.27
SO ₃	37.02	37.04	39.01	38.43
不溶物	0.24			
共计	100.20	100.00	100.00	100.00

注 高铁叶绿矾、叶绿矾各成分的理论值都是根据其理想化学式计算所得。

(50) 本文特征谱线为:6.03(100),7.39(95),9.04(65)。

(3) 铜叶绿矾湿法化学分析结果

在镜下挑选3~5 g 纯净的铜叶绿矾3个样品进行湿法化学分析,平均结果见表2,其理想化学式为CuFe₄(SO₄)₆(OH)₂·20 H₂O,系根据氧原子法计算所得。本文样品各成分的含量与理论值基本相符,经计算为:Cu_{1.0882}Fe₄(SO₄)_{6.2794}(OH)₂·22.4344 H₂O。在智利发现的铜叶绿矾化学分析数据如表2所示,其化学式分别为:CuFe₄(SO₄)₆(OH)₂·14 H₂O(智利1),CuFe₄(SO₄)₆(OH)₂·17 H₂O(智利2)(Bandy,1938)。

(4) 铜叶绿矾热曲线

铜叶绿矾热分析:从图2中可以看出铜叶绿矾的差热曲线上所见到的全是吸热效应(黄伯龄,1987;刘振海,1991)。热分析数据和化学分析结果相比较见表3。由此可知差热曲线在87.7℃时出现一弱吸热谷和197.8℃出现的强吸热谷是由于分阶段失去20个结晶水所致;在324.8℃和508.9℃的

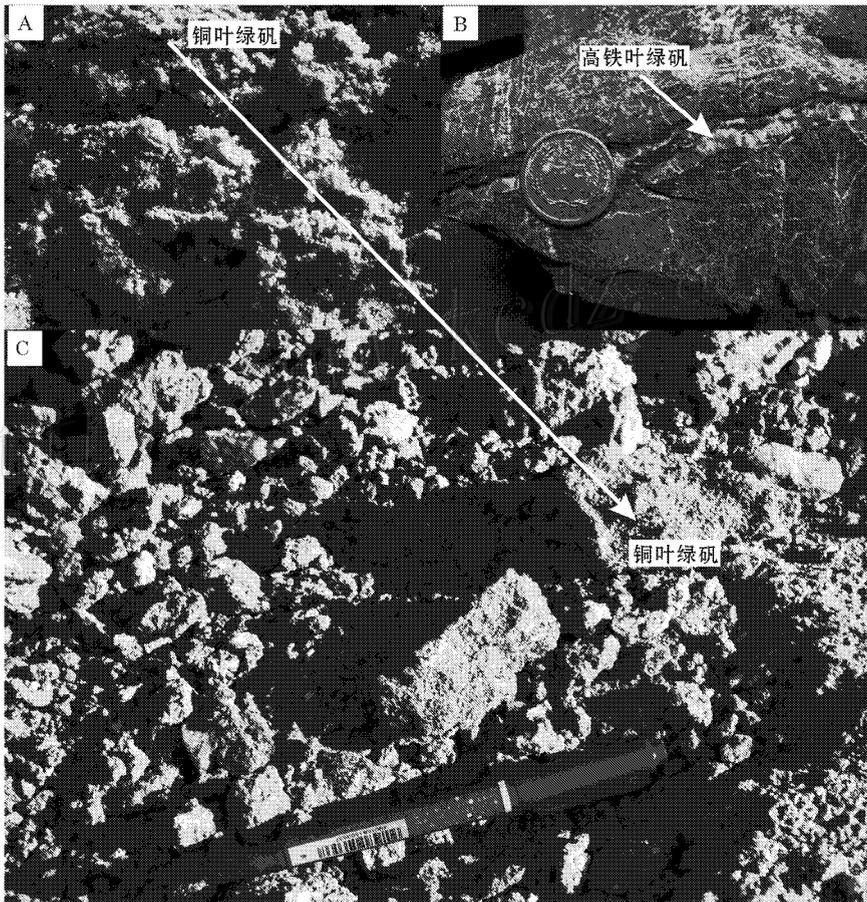


图2 红山铜-金矿床氧化带硫酸盐矿物集合体

A—铜叶绿矾(雨后,与胆矾密切共生);B—高铁叶绿矾;C—铜叶绿矾(呈鳞片状,与叶绿矾密切共生)

Fig. 2 Assemblage and mode of occurrence of sulfates in the oxidized zone of the Hongshan Cu-Au deposit

A—Cuprocopiapite(closely associated with chalcalthite);B—Ferricopiapite;C—Cuprocopiapite(in scaly form, closely associated with copiapite)

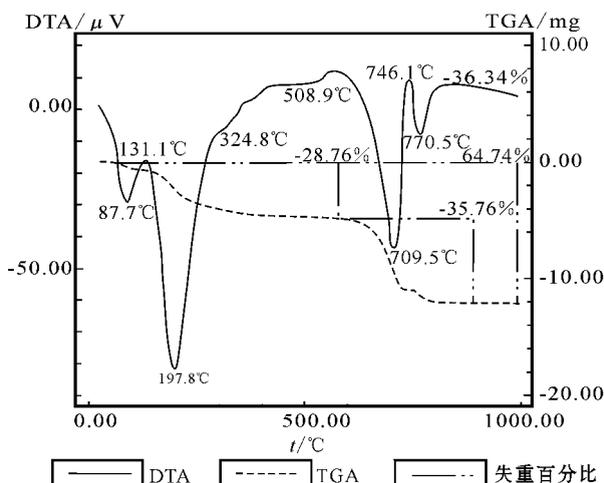


图 3 红山铜金矿铜叶绿矾热分析曲线

Fig. 3 Thermal analysis curves of cuprocopiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

吸热谷为失去结构水(OH)所引起的,在709.5°C和770.5°C出现的强吸热谷系矿物分解放出SO₃所引起,此时矿物相变为硫酸镁、硫酸铁、Fe₂O₃和MgO的混合物。由于CuSO₄的分解温度比Fe₂(SO₄)₃高,所以709.5°C的吸热效应系Fe₂(SO₄)₃分解所致,770.5°C的吸热效应则与CuSO₄分解有关。在热失重曲线中烧失量28.76%与化学分析数据所含水量30.87%相比基本符合,失掉的SO₃35.76%与化学分析数据所含SO₃36.76%相比也相当吻合。所以可以推测加热到770.5°C后铜叶绿矾脱掉全部水、羟基和大部分SO₃,发生相变生成CuO、Fe₂O₃和少部分CuSO₄。

根据上面的讨论,将铜叶绿矾的相变图所示如下(图4)。

(5) 铜叶绿矾红外光谱测试

经过查证有关资料(彭文世等,1982),铜叶绿矾红外光谱此前在国内还从未有人做过,本文所测其红外光谱见图5。

3.3 高铁叶绿矾(ferricopiapite)

(1) 形态、物理性质及成因产状

高铁叶绿矾属三斜晶系,平行双面晶类,晶体沿{010}发育的板状,为黄铁矿或其他硫化物氧化形成的次生矿物,常与水绿矾等硫酸盐类矿物共生。常见于干旱地区的硫化矿床氧化中,含量较多,产在氧化带的中上部,并常与锌叶绿矾、纤钠铁矾、黄钾铁矾、纤铁矾、粒铁矾和水绿矾等共生,1938年在美国Dexter第七矿坑首次被发现。分子式为Fe_{4.6}[SO₄]₆(OH)₂·20H₂O。

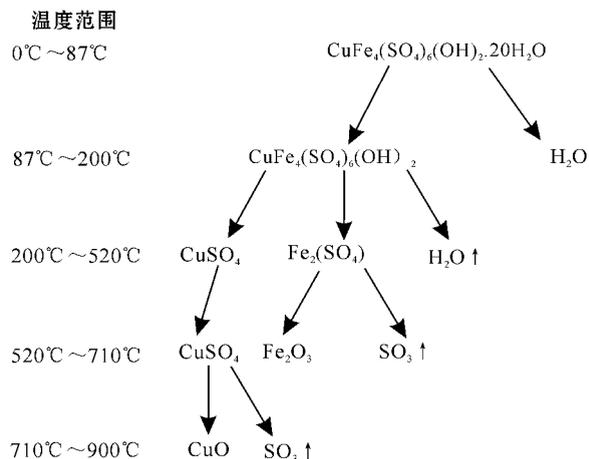


图 4 红山铜金矿铜叶绿矾的相变图

Fig. 4 Phase transformation of cuprocopiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

(OH)₂·20H₂O。

在红山铜-金矿床氧化带中,高铁叶绿矾产于氧化带的中上部,不仅与针绿矾、副针绿矾、粒铁矾、黄钾铁矾、绿钾铁矾等矾类共生,而且还能穿过围岩裂隙形成较好的聚合体(图1B),其数量较多,颜色呈浅黄绿色至橄榄绿色,为块状或鳞片组成的松散集合体,半透明,玻璃光泽,条痕带浅黄色调的白色,{010}节理完全,{101}不完全,硬度约2.8,用比重瓶测得的密度为2.10g/cm³(三次测定的平均值)。

(2) 主要粉晶谱线数据

对高铁叶绿矾进行了X射线粉晶研究,试验条件同铜叶绿矾相同,测量所得的数据如表4所示。通过对比本样品X射线粉晶衍射数据与JCPDF卡资料数据(Berry et al., 1974),确认两者相近,本文特征谱线为9.07(100),6.04(89),5.59(50)。

(3) 高铁叶绿矾化学分析

在镜下挑选3~5g纯净的高铁叶绿矾3个样品进行湿法化学分析,平均结果见表5,其理想化学式为Fe_{4.6}(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O,系根据氧原子法计算所得。本文样品各成分的含量与理论值有所差异,经计算其分子式为(K_{0.9520}Na_{0.484})_{1.436}Mg_{0.536}Fe₄³⁺(SO₄)_{5.337}(OH)₂·17.0334H₂O。根据化学分析结果说明,本区所产高铁叶绿矾的化学成分与高铁叶绿矾的理论化学成分基本上一致,其差别在于本区所产高铁叶绿矾中一价和二价元素的种类和数量较多,导致相应所含三价铁离子偏低,尤其是钾、钠含量较多,并不以类质同像混入,而是占有了单独晶格,与以往发现的高铁叶绿矾不同,因此,笔者怀疑

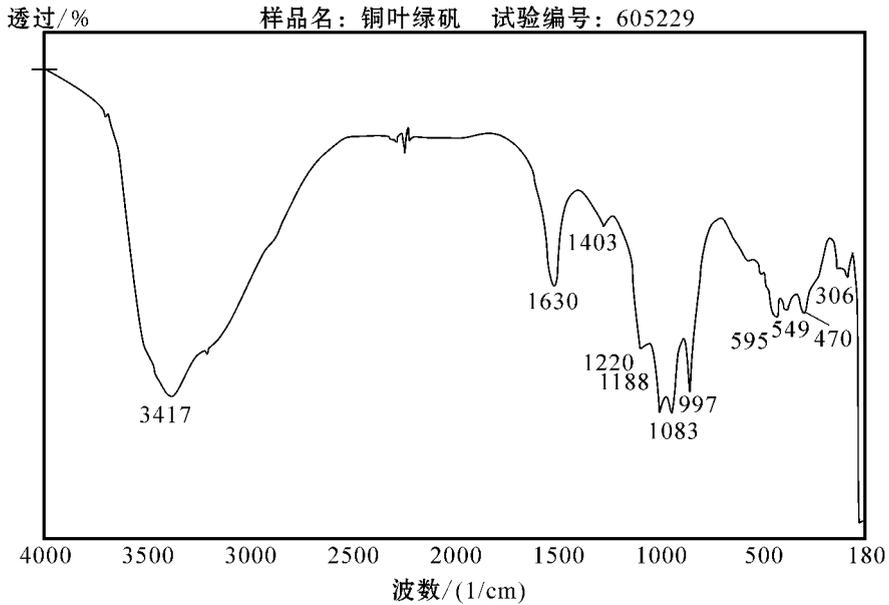


图5 红山铜金矿铜叶绿矾红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of cuprocoiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

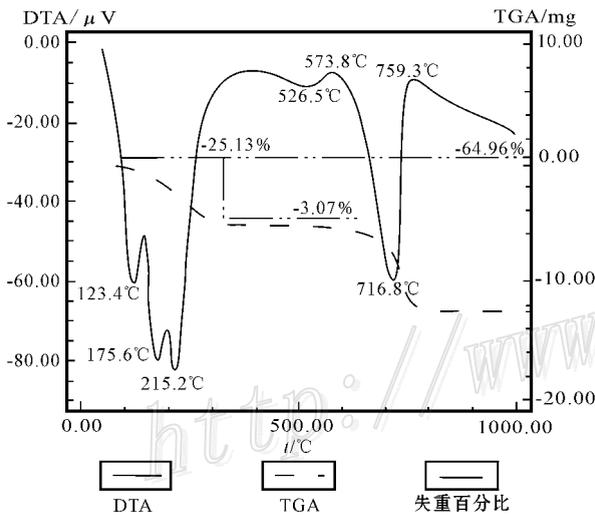


图6 红山铜金矿高铁叶绿矾热曲线

Fig. 6 Thermal analysis curves of ferricoiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

其为叶绿矾的新变种矿物,其他工作正在进行中。

(4) 高铁叶绿矾热曲线

从图4中可以看出高铁叶绿矾的差热曲线上所见到的全是吸热效应(黄伯龄,1987;刘振海,1991),其加热失重和化学分析结果相比较见表3。由此可知差热曲线在123.40°C、175.58°C和215.16°C出现的吸热谷是由于分阶段失去20个结晶水所致,在526.5°C的吸热谷为失去结构水而引起的,716.8°C出现的强吸热谷系矿物分解放出SO₃所引起,此后

矿物发生相变为硫酸铁和Fe₂O₃。在热失重曲线中烧失量25.13%与化学分析数据所含水量25.39%相比相当符合,失去结构水量3.07%,与化学分析数据的相应值2.76%也基本相当,失掉的SO₃36.76%与化学分析数据所含SO₃37.02%也基本符合,因此可以推测在760°C后,高铁叶绿矾发生相变生成Fe₂O₃和很少量的Fe₂(SO₄)₃。

因此,可以初步将高铁叶绿矾的相变所示如下(图7)。

(5) 高铁叶绿矾红外光谱测试

经过查证有关资料(彭文世等,1982),高铁叶绿矾红外光谱也未曾有人做过,本文所测其红外光谱见图8。

温度范围
0°C~120°C

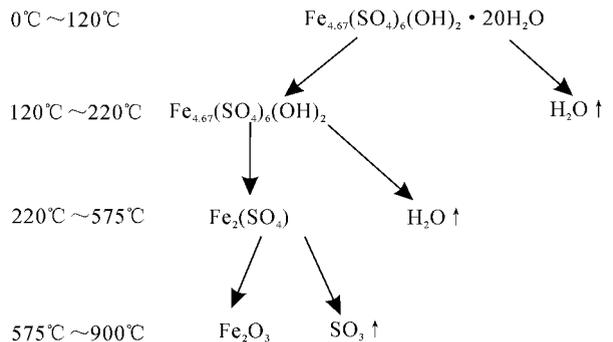


图7 红山铜金矿高铁叶绿矾相变图

Fig. 7 Phase transformation of ferricoiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

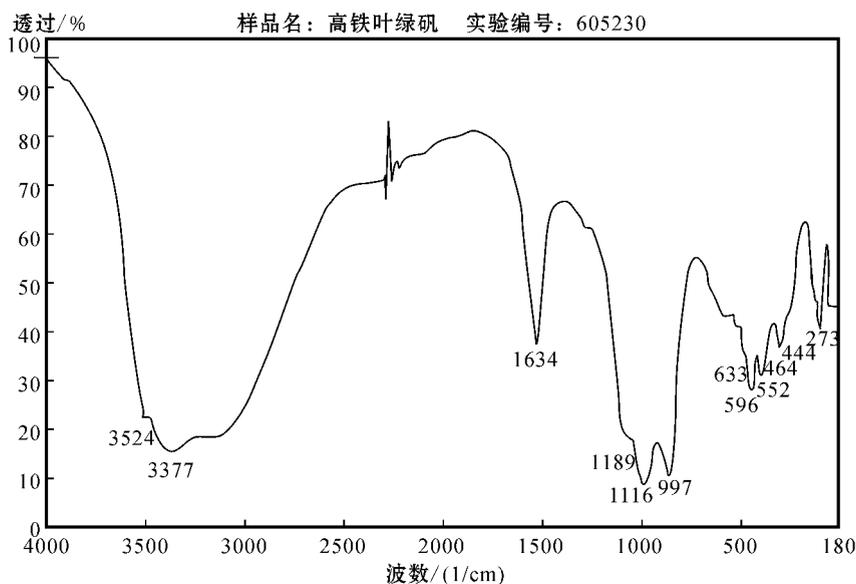


图 8 红山铜金矿高铁叶绿矾红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectrum of ferricopiapite in the Hongshan Cu-Au deposit

4 铜叶绿矾和高铁叶绿矾的形成条件

在一般情况下,含铜和铁的硫化物在地表被氧化成硫酸铜和硫酸铁以后,由于两者溶解度很大,均易溶于水,多半是被搬运流失,因此不可能形成铜和铁硫酸盐的大量堆积。红山铜金矿床氧化带出现大量铜叶绿矾和高铁叶绿矾,说明具有独特的地质环境。

(1) 在稳定的地质环境中具有充足的物质来源。红山 Cu-Au 矿床大量硫酸盐矿物的形成,说明其生长需要一个漫长的地质过程,而红山 Cu-Au 矿床中原生黄铁矿及黄铜矿为大量硫酸盐提供了雄厚物质基础;持续极端干旱的气候以及长期低 pH 值(约 1~3)的酸性环境(Simrnov, 1951;涂光炽等, 1963;李锡林等, 1966;李文达等, 1980;Joeckel et al., 2005;许英霞等, 2006), 又是促使硫化物氧化作用加剧进行的外部重要条件。

(2) 有利的水化学条件。本矿区处于干旱到极端干旱地区,年降水量平均只有 34.1 mm, 数年不降雨的情形也常有,而蒸发量常在 1 500~2 000 mm 以上(孙国武等, 1997), 与产有叶绿矾族矿物的智利铜矿区非常相似。而且,雨水又常降落在日晒强烈的七、八月份,降雨时间短暂,这样,渗入地下的雨水含量极为有限,和外界几乎不发生水化学交换(李锡

林等, 1966), 因此容易形成浓缩溶液,高铁叶绿矾和铜叶绿矾因过饱和而沉淀,其形成后亦因干旱、难被再溶解而保存下来。

5 地质意义

(1) 叶绿矾族矿物均被发现于硫化物型矿床的氧化带中,因此,叶绿矾族矿物可做为硫化物矿床氧化带的“指示矿物”。各矿区特定的地质环境和矿床类型发育有不同的叶绿矾族矿物,这表明叶绿矾族矿物的生成限于特定地质环境与特定矿床类型。因此对本区氧化带的特殊矿床类型和形成条件的深入研究,将丰富硫化物矿床氧化带中对硫酸盐矿物组成与形成条件的认识。

(2) 本矿床地面起伏平缓,潜水面无大变化,处于极端干旱少雨且稳定的酸性地质环境。且有大量硫酸盐矿物的堆积,离潜水面很深,因此表明氧化带在漫长的地质历史过程中,氧化速度远大于隆升速度,从而在原生矿体之上形成厚大的氧化带,而硫化物次生富集带几乎没有。因此研究该氧化带矿物的剖面结构与共生组合对重建古环境、古地形和古气候等亦具重要的意义(Alpers et al., 1988; 1989)。

(3) 近些年来,有关硫化物矿床氧化带的研究报道在国内颇少出现(涂光炽等, 1964;刘良等, 1998;韩照信等, 2004),铜叶绿矾和高铁叶绿矾的发

现可丰富中国硫酸盐矿物学的资料宝库,热曲线和红外曲线的测试也填补了这一方面的空白。

(4) 东天山区域上某些铜金矿床均不同程度地发育氧化带。但氧化带发育的规模、强度和保存完整程度远远不及红山矿区。因此对红山铜金矿床氧化带组成与特征硫酸盐矿物的研究,将对东天山区域甚至对其他极端干旱区硫化物矿床氧化带形成条件的研究和下部原生矿的评价具有重要借鉴意义。

(5) 硫化物矿床氧化带除了成因意义外,本身往往具有相当的经济价值。该类氧化硫酸盐矿物可直接制酸用于冶炼,目前上述诸多矿物已作为湿法冶铜及制酸工业的新型资源。相对于传统培烧制酸法,具有选矿和环境保护上的巨大优势。故此,本项研究的实际应用价值也很显著,且有待进一步拓展。

致谢 野外工作得到北京矿产地质研究院卡拉塔格铜金矿项目组王旭昭、高君辉和王福田等多位同志的大力支持;中国科学院地质与地球物理研究所张振禹研究员、李禾、金镇岗、曹杰高工协助相关 X 射线衍射与化学分析;李宝岱老师协助差热分析;工作中得到叶大年院士、刘秉光研究员、李继亮研究员、杨主明研究员和张连昌副研究员的鼓励和启发,特此一并致谢!

References

Alpers C and Brimhall G H. 1988. Middle Miocene climatic change in the Atacama Desert, northern Chile: Evidence from supergene mineralization at La Escondida [J]. *Geol. Soc. Amer.*, 100 : 1640 ~ 1656.

Alpers C and Brimhall G H. 1989. Paleohydrologic evolution and geochemical dynamics of cumulative supergene metal enrichment at La Escondida, Atacama Desert, northern Chile [J]. *Econ. Geol.*, 84 : 229 ~ 255.

Bandy M C. 1938. Mineralogy of three sulphate deposits of Northern Chile [J]. *American Mineralogist*, 23 (11): 669 ~ 759.

Berry L G, et al. 1974. Powder diffraction file [M]. Philadelphia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Emmons W H. 1917. The enrichment of ore deposit [J]. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 625.

Fang T H, Qin K Z, Wang S L, Jiang F Z, Gan X P and Zhou Z J. 2002. Preliminary analysis on the geological background of Kalatage Cu-Au deposit, Xinjiang [J]. *Mineral Deposits*, 21 (Supp.): 380 ~ 384 (in Chinese).

Jambor J L, Puziewicz J and Roberts A C. 1995. New mineral names [J]. *American Mineralogist*, 80 : 405 ~ 409.

Joeckel R M, Ang Clement B J and Van Fleet Bates L R. 2005. Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the Dakota Formation and Graneros Shale, Jefferson County, Nebraska [J]. *Chemical Geology*, 215 : 433 ~ 452.

Han Z X, Luan L J and Wang Z Y. 2004. Significance of oxidized zone minerals in Kanggu'er-tage gold deposit [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 24 (3): 324 ~ 327 (in Chinese with English abstract).

Huang B L. 1987. Identification Manual of Mineral DTA [M]. Beijing: Science Press. 430 ~ 441 (in Chinese).

Li W D, et al. 1980. Oxide Zone of Sulfide Deposits and Gossan Assessment in Yangtze Middle-Lower Valley [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 6 ~ 7 (in Chinese).

Li X L, He G Z and Liu B G. 1966. Research on the Oxidization Zone of Sulfide Deposits [M]. Beijing: Science Press. 147 ~ 151 (in Chinese).

Liu L, Zhou X C and Wang Y. 1998. 40 Kinds of oxygen-bearing gold minerals discovered in Jialu Gold Mine, Shanxi Province - A preliminary analysis on their properties, X-rays powder diffraction and crystal structure [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 28 (1): 76 ~ 79 (in Chinese with English abstract).

Liu Z H. 1991. Introduction of Thermal Analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press. 252 ~ 255 (in Chinese).

Peng W S and Liu G K. 1982. Graph collection of minerals Infrared Spectrum. [M]. Beijing: Science Press. 194 ~ 242 (in Chinese).

Qin K Z, Fang T H, Wang S L and Wang X D. 2001. Discovery of the Kalatage Cu-Au mineralized district and its prospecting potentiality, Paleozoic window at the south margin of the Tu-Ha Basin [J]. *Geology in China*, 28 (3): 16 ~ 23 (in Chinese with English abstract).

Qin K Z. 2002. Characteristics and formation conditions of supergene enriched oxidation zone upon porphyry copper deposits and the occurring possibility in China [J]. *Mineral Deposits*, 21 (Supp.): 447 ~ 451 (in Chinese).

Qin K Z, Xu Y W, Liang G H, Fang T H, Ding K S, San J Z, Zhang L C, Hui W D, Peng X M, Wu H, Cheng S L, Mo X H, Xu Y X, Sun H, Miao Y, Cai X P, Kang F, Zhang B L and Xiao Q H. 2006. Advance in research on metallogenetic regularity, target selection and location prognosis for large-scale Cu, Ni and Au deposits at eastern Tianshan [J]. *Mineral Deposits*, 25 (Supp.): 301 ~ 304 (in Chinese).

Roberts W L, Campbell T J and Rapp G R. 1990. Encyclopedia of mineralogy [M]. Van Nostrand Reinhold. 456 ~ 728.

Simrnov (Chen Liang translation). 1951. Oxidization zone of sulfide deposits [M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese).

Sun G W, et al. 1997. The research of Arid climate in northwest China [M]. Beijing: China Meteorological Press. 52 ~ 118 (in Chinese with English abstract).

Tu G C and Li X L. 1963. Studies on the characteristic features of the oxidation zone of the sulphite deposits in arid to extremely arid regions (With special reference to observations obtained from five sul-

fide deposits in the northwestern China)[J]. Acta Geologica Sinica, 43(4): 361~377 (in Chinese with English abstract).

Tu G C, Li X L, Xie X D, et al. 1964. Zincobutyrogen and Zincocopiapite—two kinds of new sulfate varietal minerals[J]. Scientia Geologica Sinica, (4): 313~330 (in Chinese).

Wang P, Pan Z L, Weng L B, et al. 1987. Systematic mineralogy[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 322~336 (in Chinese).

Wang Z T, Qin K Z and Zhang S L. 1994. Geology and Exploration of Large Copper Deposits[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 1~162 (in Chinese with English abstract).

Williams P A. 1990. Oxide zone geochemistry[M]. Ellis Horwood. 35~155.

Xu Y X, Qin K Z, Ding K S, et al. 2006. Krause, Rhomboclase and Parabutlerite found for the first time in Hongshan HS-epithermal Cu-Au deposit, eastern Tianshan, NW China, and their significance[J]. Geology in China, 33(3): 149~156 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

方同辉, 秦克章, 王书来, 姜福芝, 甘先平, 周志坚. 2002. 浅析卡拉塔格铜金矿成矿地质背景[J]. 矿床地质, 21(增刊): 380~384.

韩照信, 栾丽君, 王朝友. 2004. 康古尔塔格金矿床氧化带矿物初步研究及意义[J]. 西安科技大学学报, 24(3): 324~327.

黄伯龄. 1987. 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社. 430~441.

李文达, 等. 1980. 长江中下游硫化物矿床氧化带及铁帽评价研究[M]. 北京: 地质出版社. 6~7.

李锡林, 贺灌之, 刘秉光. 1966. 硫化矿床氧化带研究[M]. 北京: 科学出版社. 147~151.

刘振海. 1991. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社. 252~255.

刘良, 周新春, 王焰. 1998. 陕西驾鹿金矿床发现 40 种含氧金矿

物—物性、X 射线衍射及晶体结构初步分析[J]. 西北大学学报(自然科学版), 28(1): 76~79.

彭文世, 刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社. 194~242.

秦克章, 方同辉, 王书来, 王旭东. 2001. 新疆吐哈盆地南缘古生代隆起—卡拉塔格铜金蚀变矿化区的发现及其成矿潜力[J]. 中国地质, 28(3): 16~23.

秦克章. 2002. 斑岩铜矿次生富集带的特征、形成条件以及在我国产出的可能性[J]. 矿床地质, 21(增刊): 447~451.

秦克章, 徐兴旺, 梁光河, 方同辉, 丁奎首, 三金柱, 张连昌, 惠卫东, 彭晓明, 吴华, 程松林, 许英霞, 孙赫, 缪宇, 莫新华, 蔡新平, 康峰, 张宝林, 肖庆华. 2006. 东天山山东段大型铜、镍、金矿床成矿规律研究. 靶区优选与隐伏矿定位预测的重要进展[J]. 矿床地质, 25(增刊): 301~304.

斯米雨诺夫著(陈良等翻译). 1955. 硫化物矿床氧化带[M]. 北京: 地质出版社. 14~304.

孙国武, 等. 1997. 中国西北干旱气候研究[M]. 北京: 气象出版社. 52~118.

涂光炽, 李锡林. 1963. 干旱和极端干旱气候条件下硫化物矿床氧化带发育特征(以西北五个矿床为例说明)[J]. 地质学报, 43(4): 361~377.

涂光炽, 李锡林, 谢先德, 尹树森. 1964. 锌赤铁矾和锌叶绿矾—两种新的硫酸盐变种矿物[J]. 地质科学(4): 313.

王璞, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 1987. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社. 322~336.

王之田, 秦克章, 张守林. 1994. 大型铜矿地质与找矿[M]. 北京: 冶金工业出版社. 1~162.

许英霞, 秦克章, 丁奎首, 缪宇, 方同辉, 徐兴旺, 孙赫. 2006. 钾铁矾、板铁矾、付基铁矾三种硫酸盐矿物在新疆哈密卡拉塔格红山 Cu-Au 矿床的首次发现及其成因特征[J]. 中国地质, 33(3): 149~156.

http://www.kci.cn/