

文章编号 10258-7106 (2007) 01-0109-11

东天山主要铜镍矿床中磁黄铁矿的矿物标型特征及其成矿意义*

丁奎首, 秦克章, 许英霞, 孙 赫, 徐兴旺, 唐冬梅, 毛 骞, 马玉光

(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)

摘 要 东天山是中国最重要的岩浆铜镍硫化物矿带之一, 产有黄山东、黄山、香山、葫芦等大中型铜镍矿床。图拉尔根、白石泉两处镍铜矿床为近年来在新疆地区铜镍找矿中的重大发现, 两者均属于与镁铁质-超镁铁质杂岩有关的岩浆熔离-贯入型矿床。矿物共生组合以磁黄铁矿+镍黄铁矿+黄铜矿为特征, 磁黄铁矿系矿石中最主要组成部分。文章以 X 射线衍射、扫描电镜、电子探针分析并辅以常规显微镜, 查明这些矿床中磁黄铁矿均系 Co、Ni 的最主要载体矿物, Co、Ni 元素主要以游离状态的硫化物(或硫砷化物)形式存在, 如镍辉砷钴矿、钴辉砷镍矿、镍黄铁矿及紫硫镍矿等矿物。它们多以微细包裹体或出溶体形式随机地分布于磁黄铁矿内部, 而少量的 Co、Ni 元素则以类质同像方式存在于磁黄铁矿晶格之中。图拉尔根、白石泉、葫芦三矿床中磁黄铁矿在多型结构以及微量元素地球化学方面均表现出一定的差异, 系由两矿床容矿岩石基性程度及成矿温度之差异引起。

关键词 地质学 磁黄铁矿 标型特征 Co、Ni 赋存状态 陨硫铁 图拉尔根铜镍钴矿 白石泉铜镍钴矿 东天山

中图分类号 : P618.41 P618.63 P578.2

文献标识码 : A

Typomorphic characteristics and ore-forming significance of pyrrhotite in the major Cu-Ni deposits, East Tianshan, Xinjiang

DING KuiShou, QIN KeZhang, XU YingXia, SUN He, XU XingWang, TANG DongMei, MAO Qian and MA YuGuang

(Key Lab. of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract

Being one of the most important copper-nickel ore belts in China, the East Tianshan area has such medium-large size Cu-Ni deposits as Huangshan, Huangshandong, Xiangshan and Hulu. As the most important latest discoveries in East Tianshan, the Tulargen and Baishiquan Ni-Cu-Co deposits are magmatic differentiated deposits associated with Early Permian mafic-ultramafic complexes of post-collision stage. Ore minerals are dominated by pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite and pyrrhotite. By means of X-ray diffraction analysis, SEM and electron probe microanalysis combined with microscope observation, the authors found that Co and Ni are mainly hosted by pyrrhotite. Co and Ni exist in the form of cobaltine, pentlandite, Co-gersdorffite and violerite. These minerals are mainly randomly distributed within pyrrhotite as fine inclusions and exsolution, and minor Co-Ni exists in pyrrhotite crystal lattices as isomorphism. Due to the difference of basic extents of host rocks and crystallization and deposition temperatures, there exist some differences in trace elements and mineral super-lattices of pyrrhotite. Explosion temperature measurements of sulfides are consistent with results of different tempera-

* 本研究得到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(2003BA612A-06-07)共同资助

第一作者简介 丁奎首,男,1936 年生,长期从事矿物晶体学与金属矿床矿物学研究。Tel 82008348,E-mail : kzq@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期 2006-7-31 ; **改回日期** 2006-12-03。张绮玲编辑。

ture facies of pyrrhotite. Ore-forming temperatures of Tulargen ($313\sim394^{\circ}\text{C}$) and Hulu ($311\sim433^{\circ}\text{C}$) Cu-Ni deposits with high-temperature hexagonal pyrrhotite are higher than those of the Baishiquan Cu-Ni deposit ($313\sim376^{\circ}\text{C}$) with low-temperature monoclinic pyrrhotite. The lower the ore-forming temperature in these Cu-Ni deposits, the richer the Ni content of pyrrhotite, with the highest being in the Baishiquan Cu-Ni deposit. Moreover, the higher the Ni/Fe ratio of pentlandite, the earlier its formation; the lower the Ni/Fe ratio of pentlandite, the later its formation. The discovery of troilite in the Baishiquan ore deposit is of genetic significance in mantle origin.

Key words: geology, pyrrhotite, typomorphic characteristic, mode of occurrence of Co-Ni, troilite, Tulargen Cu-Ni-Co deposit, Baishiquan Cu-Ni-Co deposit, East Tianshan

作为 Fe-S 二元系中的磁黄铁矿,是仅次于黄铁矿的硫化物系列,广泛分布于各类内生矿床中,尤其在与镁铁质-超镁铁质岩有关的岩浆熔离型铜镍硫化物矿床中。如知名的肖德贝里、布什维尔德以及中国的金川、红旗岭、喀拉通克等,磁黄铁矿均为最主要的矿石矿物。东天山地区是中国铜镍矿床的重要成矿带,区内产有黄山、黄山东、香山、葫芦等多处铜镍矿床。图拉尔根、白石泉铜镍(钴)矿床为近年新发现的,前者位于新疆东天山东段镜儿泉北东端,其大地构造位置处于康古尔塔格-黄山深大断裂带上,后者则位于东天山哈密地区沙泉子以东约 20 km 处,大地构造属中天山地块的东段(图 1)。按照汤中立等(2006)指出的判别准则,两矿床均属于‘通道式(conduit)’的小岩体矿床,为碰撞造山晚期弛张伸展阶段的产物(孙赫等,2006)。两矿区的地质概况如岩石矿物、年代以及地质特征等方面已有文章报道(柴凤梅等,2006;吴华等,2006;孙赫等,2006),在此不赘述。

该类矿床中 Co、Ni 元素的赋存状态及相关矿物磁黄铁矿在成矿作用中的重要性已受到普遍的重视,而这些问题的查明也是综合利用铜镍矿床中伴生元素的前提和基础,本文报导了在这方面的最新研究进展。

1 磁黄铁矿的物理特征与化学组成

1.1 自然界磁黄铁矿的一般物理特征及化学组成

与黄铁矿显著不同,磁黄铁矿在各种矿石中大多呈团块状、海绵陨铁状,具完美晶体者甚少。以其特有的古铜色泽且具浅玫瑰色调而与黄铁矿相区别,其次可用马蹄磁铁接触之,有明显的被吸引感。众所周知,磁黄铁矿经常以六方和单斜结构共生,仅靠肉眼鉴别很困难。据野外实践,可将该矿物细粒

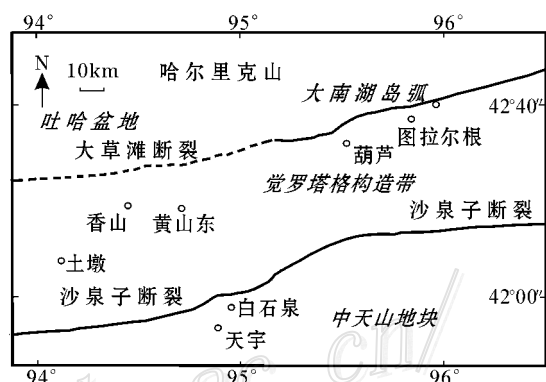


图 1 新疆东天山地区主要铜镍矿床地理位置图

Fig. 1 Locations of major magmatic Cu-Ni sulfide deposits in East Tianshan, Xinjiang

撒于水盆中,然后用强磁铁在水面下与矿粒层保持适当距离来回移动而吸引之。由于单斜磁黄铁矿顺磁性较六方结构的相对强,故而较易被吸出水面,而顺磁性较弱的六方磁黄铁矿大多仍沉没在水盆底部。

磁黄铁矿其 Fe 与 S 属于非化学计量法配比(non-stoichiometric),Fe 原子占位经常处于亏损状态,故化学式以 Fe_{1-x}S 表示之,一般情况下, x 为 $0\sim0.223$ (王濮等,1982)。

磁黄铁矿除主元素外,常含有一定量的 Co、Ni、Cu,甚至还可能有一些铂族元素 PGE 的混入。如图拉尔根与白石泉矿床以及国内外众多岩浆熔离型矿床中的主要工业矿物磁黄铁矿,而加拿大的肖德贝里、南非的布什维尔德矿床及中国甘肃的金川铜镍铂矿床均已作为 Co、Ni、PGE 的重要矿产。

1.3 图拉尔根、白石泉矿床磁黄铁矿的成分

用法国制造 Cameca-1 型电子探针仪对图拉尔根、白石泉矿床铜镍钴等成分及本区同类型矿床中磁黄铁矿的组成进行测试,其结果列于表 1 与表 2。

据表 1、表 2 结果可得到以下 2 点认识。

表 1 图拉尔根铜镍矿区磁黄铁矿电子探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of pyrrhotite from the Tulargen Cu-Ni deposit

样号	岩性	$w(B)/\%$									$Co/Ni \times (铁原子)/\%$	
		As	S	Cu	Fe	Co	Ni	Bi	Ag	总和		
136-1		0	38.46	0	61.39	0.02	0.30	0	0	100.17	0.05	47.71
136-2		0	38.58	0	61.47	0.02	0.48	0	0	100.55	0.041	47.60
T502-124-1		0.06	38.52	0.07	60.14	0.01	0.32	0	0.03	99.15	0.031	47.07
T502-124-2		0.03	38.35	0.02	61.28	0.04	0.60	0	0.04	100.30	0.066	47.61
4TL-801		0.05	38.09	0	60.92	0.02	0.18	0	0.04	99.30	0.153	47.78
4TL1301-117	橄辉岩	0	38.28	0.03	60.56	0.05	0.70	0.05	0.06	99.73	0.144	47.33
4TL801-98	结晶凝灰岩	0.09	38.74	0.02	60.71	0.09	0.61	0	0	100.26	0.11	47.12
4TL801-69	橄揽辉石岩	0.03	38.59	0.07	60.50	0.05	0.48	0	0	99.72	0.086	47.17
4TL1301-181	辉石橄榄岩	0.02	38.15	0.06	60.54	0.04	0.46	0	0.03	99.30	0.067	47.48
4TL1201-61 *	细粒橄揽辉石岩	0.06	39.20	0	59.89	0.06	0.52	0	0.09	99.82		46.52

* 为单斜磁黄铁矿,其余为六方磁黄铁矿。

表 2 白石泉、葫芦、黄山东、香山铜镍钴矿区磁黄铁矿电子探针分析结果

Table 2 Electron microprobe analyses of pyrrhotite from the Baishiquan, Hulu, Huangshandong and Xiangshan Cu-Ni-Co deposits, East Tianshan

矿区及岩性	样号	w(B)/%							Co/Ni _x (铁原子)/%		结构类型	
		S	Cu	Fe	Ni	Bi	Co	Ag	总和			
白石泉,辉石闪长岩												
	115-438-1	38.99	0	59.10	1.13	0	0.03	0	99.25	0.0265	46.14	单斜
	115-438-2	38.56	0	59.33	1.19	0	0.03	0	99.11	0.0285	46.49	单斜
葫芦												
	HL-4-1	38.72	0	60.01	0.13	0	0.01	0	98.87	0.0977	47.04	六方
	HL-4-2	38.06	0	60.58	0.07	0	0.01	0	99.72	0.1428	47.37	六方
黄山东												
	HN-2	38.74	0	60.35	0	0	0	0	99.09	0	47.22	六方
	Hush-01	39.22	0	58.81	0.91	0	0.02	0	98.96	0.0198	45.95	单斜
	Hush-03	39.96	0	58.46	0.72	0	0.06	0	99.20	0.078	45.41	单斜
香山												
	XS24-6	39.78	0.06	58.98	0.26	0	0.02	0.08	99.18	0.069	45.86	单斜
	XS24-2-1	39.00	0	59.31	0.29	0	0.03	0.08	98.71	0.088	46.49	单斜
	XS24-2-2	39.46	0	59.29	0.44	0	0.05	0.06	99.30	0.1238	46.15	单斜
	XS24-2-3	39.59	0	59.54	0.31	0	0.04	0.09	99.57	0.1341	46.21	单斜
	XS24-2-4	39.46	0	59.25	0.47	0	0.05	0	99.23	0.1099	46.13	单斜
	XS-04-06	38.44	0	60.75	0.61	0.04	0.08	0.03	99.95	0.1274	47.35	六方

(1) 磁黄铁矿中的主元素 Fe 在不同矿区均有其一定的规律,如在图拉尔根及葫芦,其 Fe 原子百分数均大于 47.00 ,黄山东及白石泉矿床则为 46.5 以下,而香山的在 46.15~47.3 范围之内。表明各矿床中磁黄铁矿的形成温度不同,换言之,图拉尔根及葫芦矿床成矿温度高(因六方磁黄铁矿属高温相);与此相反,白石泉矿床成矿温度则较低(单斜磁黄铁矿属低温相)。部分爆裂温度测定结果,也印证了这一认识。

本文对部分金属硫化物做了爆裂法测温。所测

矿物主要系载矿矿物磁黄铁矿及黄铜矿,样品均为镜下所挑选之纯矿物并经精确称重,以此保证实验结果的可靠性。从表 3、图 2 可看出,同类型矿床中葫芦磁黄铁矿形成温度在 430℃ 以上,图拉尔根稍低亦在 392~394℃ 之间,而白石泉则更低,仅在 315~376℃ 范围内。至于黄铜矿因生成较晚,其形成温度明显低于磁黄铁矿,但亦存在着同样规律,即葫芦矿区最高,而白石泉则最低。顺便提及,上述岩体均属同构造岩体,如图拉尔根含矿岩体位于中部弱韧性变形带之内,两侧则为强韧性变形带,含矿岩体就位

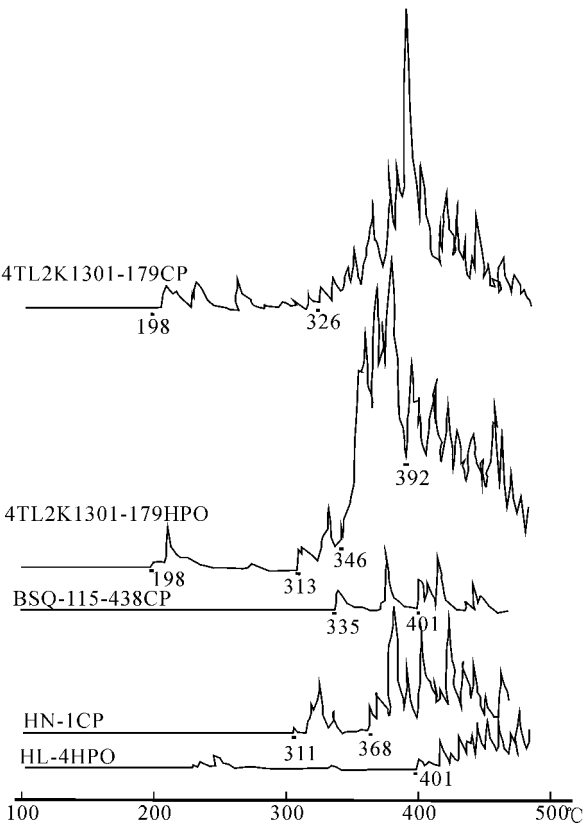


图 2 图拉尔根、白石泉、葫芦诸铜镍硫化物矿床
中金属硫化物爆裂法测温曲线

Fig. 2 Explosion temperature curves of metallic sulfides
from the Tulargen, Baishiquan and Hulu Cu-Ni deposits

于 NEE 走向向南陡倾的韧性挤压变形阶段(秦克章等,2006)。成矿后未再经受变质作用,原生包裹体亦未受到后期的破坏。因此,成矿温度可由爆裂测温结果表示之。

(2)本地区各铜镍矿床中磁黄铁矿的含矿性均

较好,其中 Ni 的含量以白石泉为最高,而黄山东与图拉尔根次之。此表明哈密以东各有关超镁铁质-镁铁质杂岩铜镍矿床随着成矿温度由高至低,磁黄铁矿含 Ni 也越来越高。

1.3 磁黄铁矿的镍、钴含量

不少人对黄铁矿中的 Co、Ni 等微量元素做过大量的分析与研究,期望能从黄铁矿的 Co/Ni 比值可获得一些能对判别矿床成因及变质程度的有用信息(陈光远等,1989;汪奎仁,1989),一些学者研究了国内外代表性岩浆熔离型铜镍矿床中磁黄铁矿、黄铁矿的 Co、Ni 含量(表 4)。

颇具意味的是,康伯尔等于 1968 年报告的地球化学研究成果表明,有关黄铁矿研究的所有结论,稍加修正即适用于磁黄铁矿(顾连新,1974)。这里试图借鉴其对岩浆熔离型矿床的判别原则。

与镁铁质-超镁铁质岩有关的熔离成因的磁黄铁矿含镍量远大于与之共生的黄铁矿,其含量最高为 0.6%,有时可超过 1%,而共生黄铁矿中的 Ni 亦明显大于 Co。

白石泉磁黄铁矿含 Ni 高达 1.13%。陈殿芬(1995)曾对我国不同成因类型中 102 个磁黄铁矿的标型特征做过统计,根据其 Co/Ni 比值编制了有关图解。本文磁黄铁矿正好投在该图的铜镍硫化物矿床范围之内(图 3)。

2 X 射线衍射法在磁黄铁矿研究中的应用

对磁黄铁矿室内详细分析与鉴定主要靠反光镜

表 3 图拉尔根、白石泉、葫芦诸铜镍矿床中硫化物包裹体爆裂法测温结果

Table 3 Explosion temperature measurements of metallic sulfides from the Tulargen, Baishiquan and Hulu Cu-Ni deposits					
样品号	矿物	采样地点	m(样品)/mg	爆裂温度/℃	爆裂曲线序号
HL-4HPO	磁黄铁矿	葫芦铜镍矿区	23.6	401	1
HN-1CP	黄铜矿	葫芦铜镍矿北段	30.0	311~368	3
HN-2HPO	磁黄铁矿	葫芦铜镍矿北段	30.2	355~394℃	
HN-1HPO	磁黄铁矿	葫芦铜镍矿北段	30.0	352,392,430	
HN-3HPO	磁黄铁矿	葫芦铜镍矿北段	30.0	392~433	
HN-2CP	黄铜矿	葫芦铜镍矿北段	30.0	282~350	
HN-3CP	黄铜矿	葫芦铜镍矿北段	30.0	294~368	
4TLZK1301-179	磁黄铁矿	图拉尔根铜镍矿	30.4	313,346,392	4
4TLZK1301-117	磁黄铁矿	图拉尔根铜镍矿	30.0	394	
4TLZK1301-179	黄铜矿	图拉尔根铜镍矿	30.3	326	5
BSQ115-438	黄铜矿	白石泉铜镍矿	30.0	335~352	6
BSQ115-364	黄铜矿	白石泉铜镍矿	30.6	313	
BSQ115-438	磁黄铁矿	白石泉铜镍矿	30.0	315~376	

注 在每个样品的爆裂温度中,最高温度为原生包裹体的爆裂温度,即该矿物形成温度的上限。测试仪器 JDT-5 型矿物包裹体爆裂测温仪,测温精度±2℃ 测试者 中国科学院地质与地球物理研究所谢奕汉研究员。

表 4 国内外著名岩浆熔离型铜镍矿床中磁黄铁矿、黄铁矿中 Co、Ni 含量 ($w_B/\%$)

Table 4 Co-Ni contents of pyrrhotite and pyrite from typical magmatic differentiated Cu-Ni deposits in China and abroad								
	甘肃金川	甘肃金川矿	喀拉通克矿	吉林红旗岭	黄山东	斯洛克诺夫		斯坦列兰斯克 岩浆熔离
	25 个磁黄铁 矿平均结果	磁黄铁矿 随机测定	4 个磁黄铁 矿平均结果	7 个磁黄铁 矿平均结果	5 个磁黄铁 矿平均结果	磁黄铁矿	黄铁矿	磁黄铁矿 黄铁矿
Ni	0.13	0.151	0.405	1.017	1.43	0.8992	0.2835	1.0920 0.440
Co	0.075	0.006	0.105	0.165	0.052	0.0929	0.1893	1.0710 0.1486
来源	汤中立等,1994	本文	王福同等,1992	郗爱华等,2004	王志辉等,1986	顾连新,1974		顾连新,1974

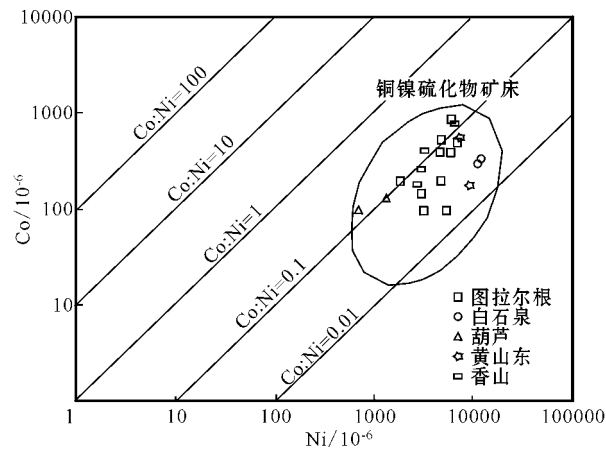


图 3 东天山主要铜镍(钴)矿床中的磁黄铁矿的 Cu-Ni-Co 关系图(原图据陈殿芬,1995 略减化)

Fig. 3 Co-Ni relation in pyrrhotite from main Cu-Ni-Co deposits in East Tianshan (Modified from Chen, 1995)

下观察光片,之前需用饱和铬酸溶液浸蚀光片,以此区分六方相与单斜相。其后又有一种新的磁性胶体法问世(顾连兴,1989)虽然方便了一些,但效果仍不及 X 射线衍射法(Arnold et al.,1962;Arnold,1966;1969)。X 射线衍射快速、经济而准确。鉴于自然界硫化物矿床磁黄铁矿多为六方与单斜两相并存且含量比例又不固定,该法则显示了更大的优越性。本文采用日本制造 dmax 型转靶 X 射线衍射仪对研究区矿物样品做了测定,结果见表 5。

2.1 实验方法与步骤

首先从所测每个样品(样品分析前不需做任何处理)的粉末衍射图谱很容易地辨认出其种属与超结构类型,单一的六方磁黄铁矿会在图谱中 d_{102} 处出现一条陡峻而对称的强峰,而单斜磁黄铁矿,在原先 d_{102} 处(即 $2\theta_{102}$)的谱线明显地分裂为同等强度的双峰(d_{202} 和 $d_{20\bar{2}}$)。与之相对应,随着矿物 Fe 原子百分数的降低,原先六方相的 $2\theta_{102}$ 数值逐渐增大,

直到完全被单斜相替代时 $2\theta_{102}$ 分裂成强度近于相等的两条特征谱 $2\theta_{202}$ 和 $2\theta_{20\bar{2}}$ 为止(见表 5 和图 4)。白石泉矿床单斜磁黄铁矿的 $2\theta_{202-20\bar{2}}$ 双峰一般相隔 $0.28\sim0.32^\circ$,本文称之为“分裂度”(实验条件为 CuK α 辐射)。若所测谱线双峰中 I_{202} (系指衍射强度)明显大于 $I_{20\bar{2}}$ 时,表明该 I_{202} 处有六方相 I_{102} 的叠加,也即表明所测样品为单斜相与六方相共存的混合相。图 4 为本文所测 17 个磁黄铁矿 X 射线特征谱线图,不仅可以清楚地看到六方相与单斜相的显著差别,而且对两者的混合相也颇易辨认(每条谱线编号与表 5 同)。

2.2 混合样品中六方和单斜相磁黄铁矿的测定

鉴于研究地区有关的铜镍矿床如香山、黄山、黄山东及葫芦等矿石中的磁黄铁矿大多属于混合相,因之采用了前人(Arnold,1966)所提出的强度系数与成分关系曲线对上述各矿区磁黄铁矿中六方与单斜相含量比例作出测定,结果见表 5 与图 5。

X 射线衍射法不仅能简捷方便地测定磁黄铁矿的超结构类型及混合相中各矿物的含量比例,同时还可测定其主要的化学组成,即 Fe 的原子百分比。Yund 等(1969)所提出的计算方法如下:

$$Y = 45.212 + 72.86(d_{102} - 2.04) + 311.5(d_{102} - 2.04)^2$$
 本公式中 Y 即代表 Fe 原子百分数。笔者使用此公式计算 Fe 原子百分数,其精度虽不高,但对于六方相磁黄铁矿而言,同化学分析(包括电子探针)结果相差甚小。

2.3 天然陨硫铁相的发现及其 X 射线衍射谱

通过 X 射线衍射,出乎意料地在白石泉以及黄山东矿床磁黄铁矿中发现了天然陨硫铁的存在,因篇幅所限,该 X 射线衍射图略。陨硫铁 FeS(troilite)为自然界 Fe-S 二元系中不同于磁黄铁矿的一个独立矿物相,原先总以为仅在月岩或陨石中存在,自丁奎首等(1985)于上世纪 80 年代在四川攀枝花含 Co、

表 5 东天山主要铜镍矿床中的磁黄铁矿 X 射线衍射分析结果
Table 5 X-ray diffraction analyses of pyrrhotite in the main Cu-Ni deposits of East Tianshan

矿床名称及样号	X-射线衍射分析结果				晶体结构类型
	d_{102}	$2\theta_{202} - 2\theta_{202}$	$x(\text{Fe 原子})/\%$	$w(\text{Hpo})/\%$	
图拉尔根					
4Tl1301-179	2.069	0	47.569	100	H
T502-80	2.067	0	47.406	100	H
葫芦					
HL-4	2.071	0	47.733	100	H
HN-2	2.067	0	47.406	100	H
HLN-3	2.066	0.36	47.326	49	H + M
白石泉					
BSQ115-426	2.058	0.32	46.59	10	M + H
BSQ115-364	2.056	0.28	46.48	8	M + H
BSQ115-355	2.055	0.26	46.37	<5	M
BSQ115-295	2.055	0.26	46.37	0	M
BSQ115-422	2.055	0.28	46.48	8	M + H
香山					
XS04-06-01	2.058	0.32	46.63	16	M + H
XS04-06-02	2.059	0.32	46.70	30	M + H
黄山东					
Hush-04	2.058	0.26	46.6	11	M + H
Hush-04-01	2.055	0.30	46.37	0	M + H
Hush-04-3	2.055	0.30	46.37	<5	M
Hush-04-4	2.055	0.26	46.37	0	M
Hush-03-2	2.0598	0.30	46.77	30	M + H

注 H—六方相 M—单斜相 HPo—六方磁黄铁矿 MPo—单斜磁黄铁矿。

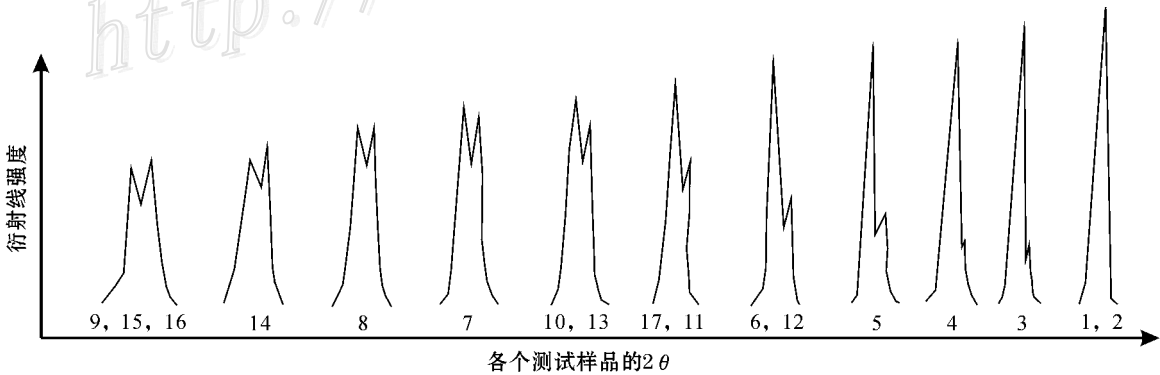


图 4 六方与单斜相及不同比例混合相的磁黄铁矿特征 X 射线衍射谱线图

Fig. 4 XRD spectra of Pyrrhotite of hexagonal and monoclinic mixed phases in various proportions

Ni、V、Ti 矿床中发现该矿物之后,近年来国内学者陆续在金川(汤中立等,1994)、新疆黄山东(陈殿芬,1995)以及吉林红旗岭(郝爱华等,2004)等著名硫化物铜镍矿床中发现了它。此现象表明来自地幔源超镁铁质杂岩硫化物铜镍矿床中,陨硫铁均有可能存在,并非罕见之物,实际上可被视为该类型矿床在成因特征上的一个重要标志。

陨硫铁主要特征表现在:含 Fe 量一般在 63% 以上,Fe_sS 原子比接近于 1:1,其晶体结构按 Wuench 规定法则属于 1B、2C 型。X 射线粉末衍射谱中最主要的 3 条谱线为:2.98、2.09、1.72,按照以上特点,陨硫铁很容易和磁黄铁矿类相区别,如图 6 和图 7 所示。

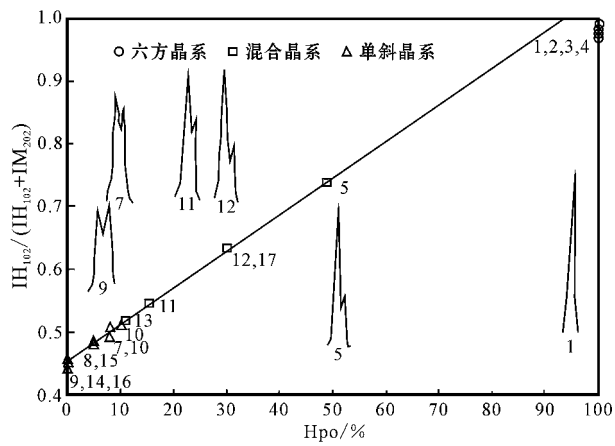


图 5 磁黄铁矿 X-射线衍射曲线及强度系数与成分关系图
纵坐标为六方相衍射强度与六方 + 单斜相衍射总强度之比,即强度系数,横坐标为六方磁黄铁矿(Hpo)在样品中所占重量百分数
Fig. 5 Relation between the pyrrhotite XRD curve density coefficient and the composition

Ordinate signifies the ratio between the diffraction intensity of the hexagonal phase and the total diffraction intensity of the hexagonal + monoclinic phase, i. e., the abscissa of the intensity coefficient, Hpo represents the weight percentae of the hexagonal pyrrhotite in the sample

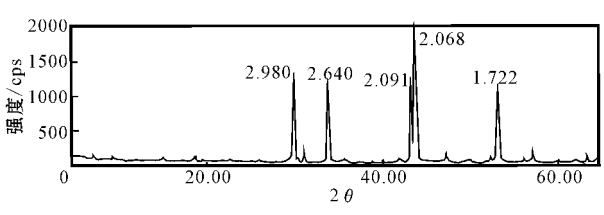


图 6 攀枝花西昌地区含钒钛磁铁矿镁铁岩中陨硫铁 X 射线衍射图
仪器 RAX 型,实验条件 $\text{CuK}\alpha$,40kV,20mA。杨蕴绮分析
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of troilite and pyrrhotite from the V-Ti-bearing magnetite deposit in mafic igneous rocks of Panzhihua-Xichang area

3 镍、钴硫化物在磁黄铁矿中的分布

3.1 镍在磁黄铁矿中的分布

本区铜镍矿床研究重点之一亟需阐明 Co、Ni 元素在矿石中的赋存状态以及同主要矿石矿物磁黄铁矿之间的关系(丁奎首等,2006;秦克章等,2007)。

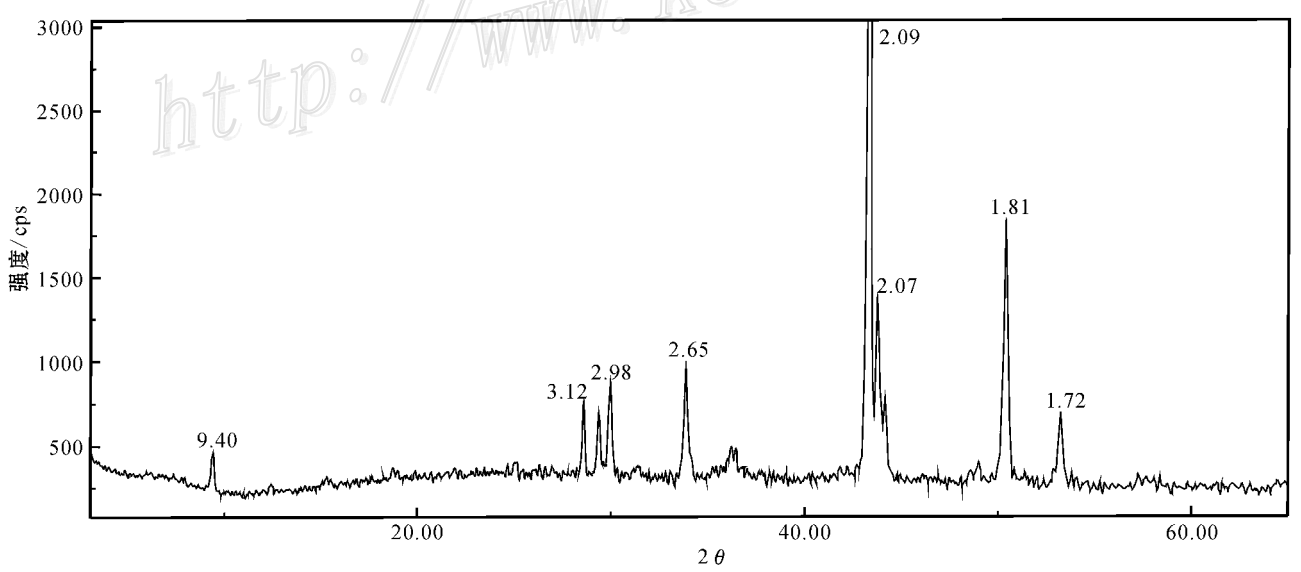


图 7 白石泉铜镍矿床陨硫铁-六方磁黄铁矿的 X 射线衍射图
仪器 D/MAX2400,实验条件 $\text{CuK}\alpha$,40kV,20mA
Fig. 7 X-ray diffractogram of troilite and pyrrhotite from the Baishiquan Cu-Ni deposit in eastern Xinjiang

基于此因,运用了微束分析法(指扫描电镜和电子探针测试),表 1、2 清楚地显示文中几处矿床磁黄铁矿均富含 Co、Ni,但其元素赋存状态尚需查明。因磁黄铁矿内含可疑 Co、Ni 矿物均为细微的包裹体,其

镜下的光性易受磁黄铁矿的干扰,而给准确的矿物定名带来困难。有鉴于此,先将光片中待测可疑微细包体置于扫描电镜下定性测试,结果证实基本全属镍黄铁矿,电子探针仪测定其化学组成与标准的

表 6 图拉尔根、白石泉磁黄铁矿中镍黄铁矿包裹体电子探针分析结果

Table 6 Electronic microprobe analyses of pentlandite inclusions in pyrrhotite from the Tulargen and Baishiquan Cu-Ni deposits

矿区及样品号		$w(B)/\%$							总和	成矿期次
		As	S	Cu	Fe	Co	Ni	Ag		
图拉尔根										
T502-136		0	33.03	0	31.33	1.69	35.04	0	101.09	Ⅲ
4TLZK801-98		0	32.03	0.10	30.62	1.03	36.16	0.04	99.98	Ⅱ
白石泉										
BSQ-115-426-c4		0.09	32.23	0	36.47	0.34	29.60	0	98.73	Ⅲ
BSQ-115-422-c2		0.15	32.83	0	30.12	1.42	36.38	0.02	100.92	Ⅱ
BSQ-115-426-c1		0.01	33.47	0.02	31.65	0.38	35.35	0.01	100.89	Ⅱ
BSQ-115-426-c3		0.05	32.74	0	30.45	0.61	37.57	0	101.42	I
BSQ-115-426-c5		0.05	33.17	0	30.26	0.31	37.01	0	100.80	I

镍黄铁矿颇为相符(众多数据在另文中发表,秦克章等,2007),部分分析结果列于表 6。

除电子探针分析之外,还对磁黄铁矿中的镍黄铁矿包裹体颗粒形态摄取了背散射电子图像,图像清晰地显示出镍黄铁矿大多在成矿中期(Ⅱ)所形成,属于典型的出溶体,并非交代作用之产物。

结合微束分析,并详细观察相关矿区矿石光片,发现早期镍黄铁矿包裹体含量较少,但其结晶较好,多呈半自形或自形晶(见背散射扫描图 8 与显微镜照相图 9)。中期镍黄铁矿含量最丰且多呈他形晶,尤以火焰状出溶体及与磁黄铁矿互生之形态为最多。晚期镍黄铁矿包裹体含量亦少,多呈不规则形体孤立分散于矿石内或产在早期生成的磁黄铁矿边部。

除此之外,根据区内众多镍黄铁矿化学组成中(Ni/Fe)原子比统计结果,显示出该比值与其生成顺序密切相关,即 Ni/Fe 比最大者属早期镍黄铁矿,而比值最小者多为晚期生成。

3.2 钴在磁黄铁矿中的赋存状态

由于 Co^{2+} 的晶体化学特征与 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 极为相近,故在硫化物熔体中可轻易地取代后两者,此即磁黄铁矿(或黄铁矿)中富含 Co 、 Ni 的主要原因。另外, Co^{2+} 也可以呈孤立的硫化物(或硫砷化合物)形式生成于磁黄铁矿之中,正如本区图拉尔根矿床新发现的镍辉砷钴矿与钴辉砷镍矿 2 个变种,它们分属于辉砷钴矿与辉砷镍矿系列中的新成员,有关 Co 的存在状态可参照另文(丁奎首等,2006 秦克章等,2007)。

4 磁黄铁矿的成因探讨及成矿意义

赋矿母岩中 Ni 、 Co 元素的高丰度为矿床中磁黄

铁矿成矿的重要物质基础,对此,可参照有关另文(秦克章等,2007)中所列举的分析数据与资料。除此之外,与国内、外其他重要矿床磁黄铁矿相比较,情况也如此。

含矿硫化物熔体从其所在的硅酸盐熔浆中熔离作用充分与否直接影响含 Co 、 Ni 磁黄铁矿、镍黄铁矿等硫化物的形成。而熔离作用又受岩浆中硫的饱和程度所制约,只有当硫达到饱和,就会与 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Co 甚至铂族元素 PGE 结合,形成一种同硅酸盐熔浆无法混溶的硫化物熔体。在重力和内聚力作用下,此种熔体由最初的显微细粒可逐渐聚集成较大的“珠滴”,最后可形成一些彼此孤立但又呈定向排列的“豆状构造”的大球粒,最大直径 8~10 mm。此现象在图拉尔根、白石泉等矿区钻孔岩芯中已陆续发现,经分析该球粒主要组分为含少量镍黄铁矿的磁黄铁矿。白石泉基性-超基性杂岩体(3.2 km²)及长 700 m,宽 20~60 m 图拉尔根角闪橄榄岩体,均表现为深部熔离贯入成矿为主,而不是深部就地熔离成矿作用(孙赫等,2006)。磁黄铁矿同其熔体是在深部熔离及随后贯入作用下形成,而在贯入作用过程中很可能又受到韧性剪切性质的构造应力的影响,使原先球形“珠滴”变成椭球形,并且呈定向排列。

图拉尔根与白石泉两矿区磁黄铁矿的组成与结构不一致,前者富含钴,属高温六方相构造,后者更富含镍,主要为低温单斜相构造,六方相在其混合相中的比例甚低。经爆裂法测温结果为:图拉尔根磁黄铁矿生成温度为 394℃~340℃~313℃;白石泉为 376~315℃。同一成矿类型的葫芦矿床中磁黄铁矿(六方结构相)生成温度更高,为 433~313℃。

陨硫铁在白石泉的出现,说明成矿物质应来自

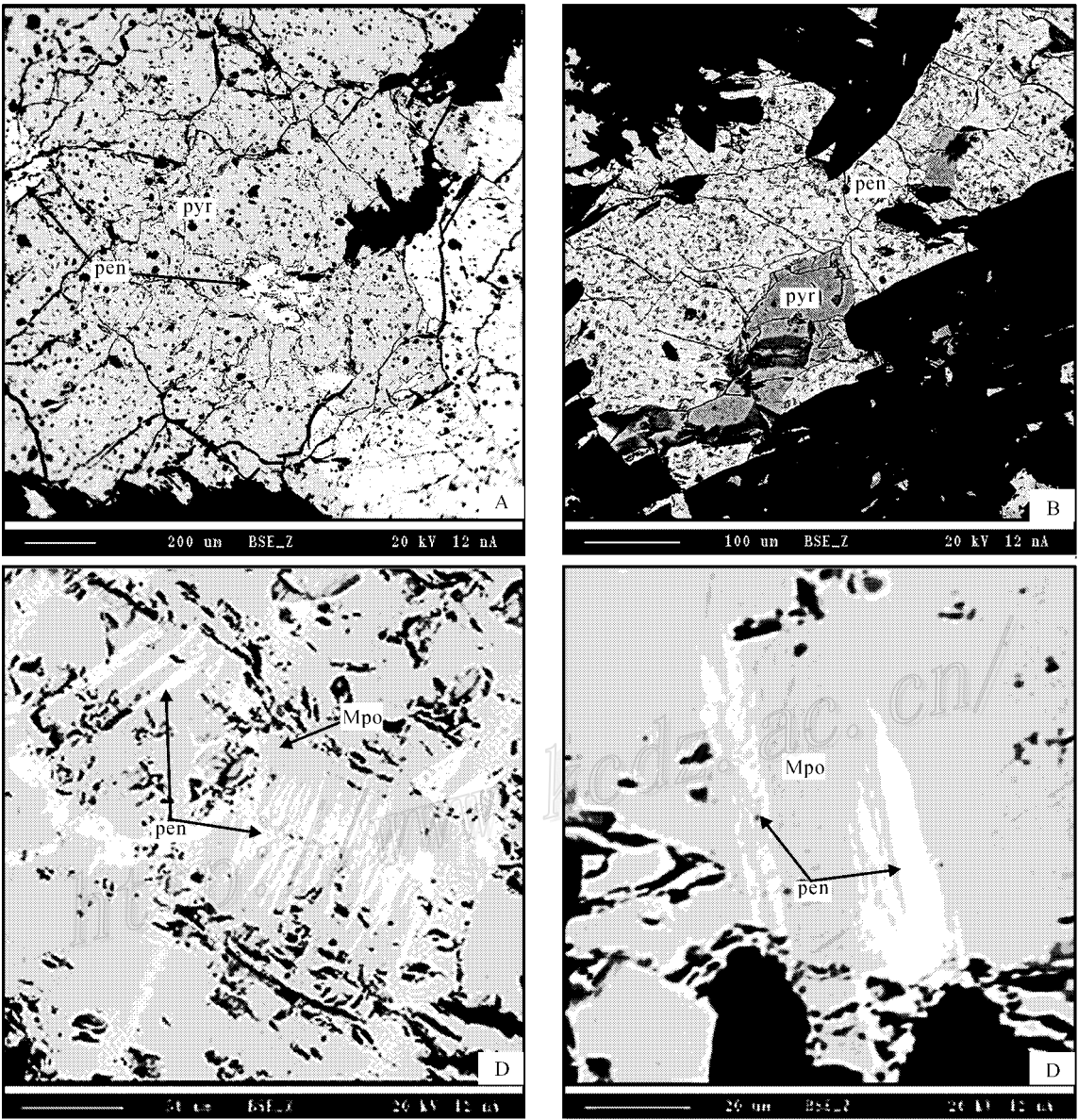


图 8 新疆东天山地区铜镍矿床中磁黄铁矿、镍黄铁矿的背散射电子图像

S24-2 磁黄铁矿 (pyr) 中微细镍黄铁矿 (pen) 包裹体的背散射电子图像 (早期阶段生成之镍黄铁矿) ; B. XS24-5 具有火焰状构造出溶的镍黄铁矿 (pen) 的背散射电子图像 ; C、D : 具微页片构造出溶的镍黄铁矿及外周的单斜磁黄铁矿 (Mpo)

电子探针使用仪器型号 : 法国制造 Cameca SX51 型电子探针仪

Fig. 8 Backscattered electron images of pyrrhotite and pentlandite from Cu-Ni deposits in East Tianshan area, Xinjiang
A : Backscattered electron image of micro-pentlandite inclusions in pyrrhotite (pentlandite formed at the early stage) ; B Backscattered electron image of exsolved pentlandite with flame structure ; C、D : Backscattered electron image of exsolved pentlandite with lamellae structure and surrounding monoclinic pyrrhotite

于地幔,据前人资料,陨硫铁多系六方磁黄铁矿内部一种呈显微页片构造的出溶体,是在骤冷状态下于140℃以下时所形成,发同磁黄铁矿经历了一个天然的淬火过程(丁奎首等,1985)。

致谢 野外工作得到新疆有色地勘局 704 大队图拉尔根矿区、新疆地矿局六大队白石泉矿区项目组同仁的大力支持 ;中国科学院地质与地球物理研究所张振禹研究员协助相关 X 射线衍射,谢弈汉

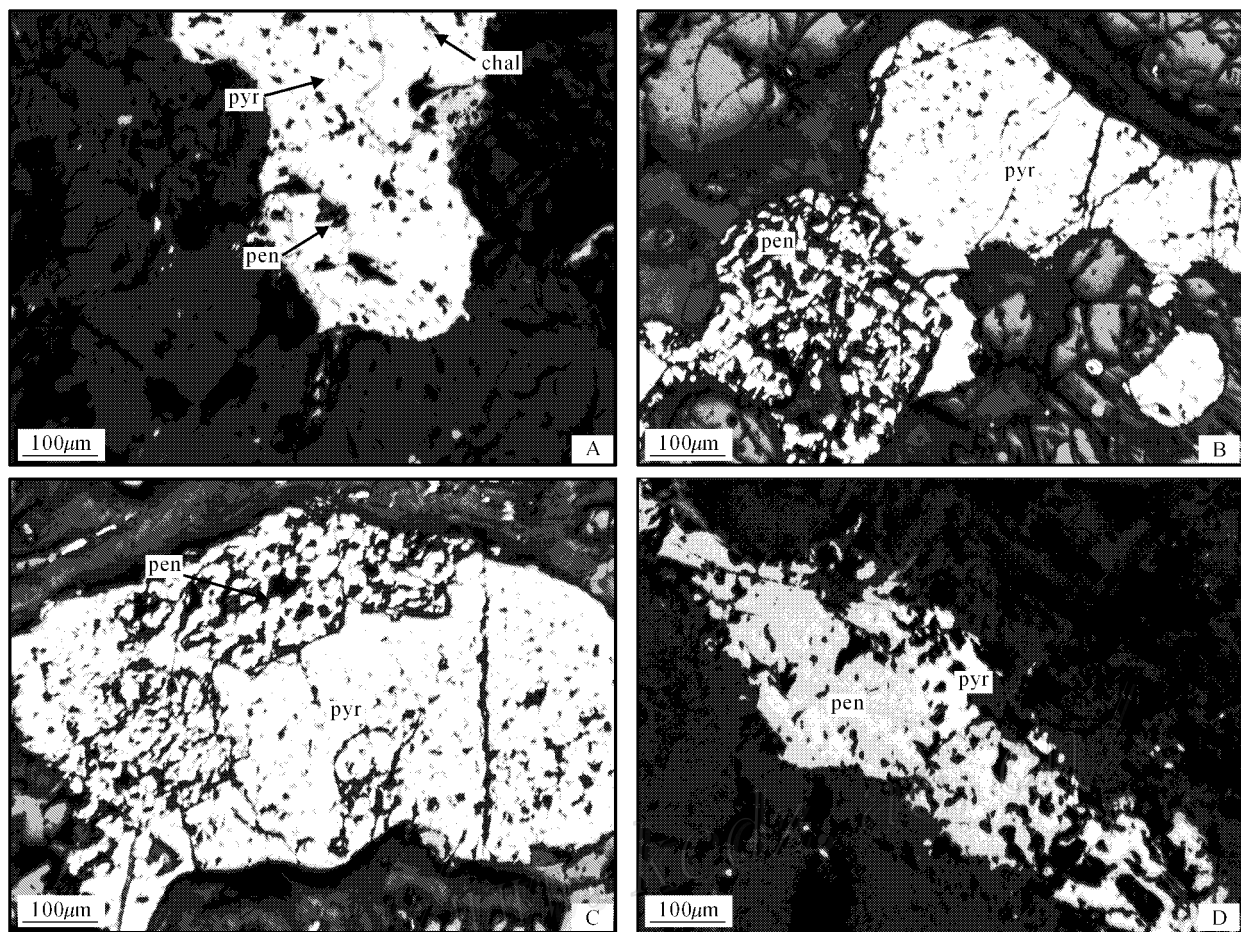


图9 图拉尔根铜镍矿床中磁黄铁矿内不同期次镍黄铁矿与磁黄铁矿共生关系显微照片

A: T502-136, I 期自形晶的镍黄铁矿 (pen) B, C: T502-180, II 期磁黄铁矿 (pyr) 与镍黄铁矿 D: 4TLZK801-53, III 期他形晶镍黄铁矿

Fig. 9 Microscopic images showing the assemblage relations between pyrrhotite and different-stage pentlandite within pyrrhotite from the Tulaergen Cu-Ni deposit

A: T502-136, I-stage euhedral pentlandite B, C: T502-180, II-stage pyrrhotite and pentlandite D: 4TLZK801-53, III-stage anhedral pentlandite

研究员完成爆裂温度测试,李宝岱工程师制片并协助差热分析,阎欣高工协助扫描电镜分析,并承蒙审稿专家提出宝贵意见,特此一并致谢!

References

- Arnold R G and Laura E R. 1962. Measurement of the metal content of naturally occurring, metal-deficient, hexagonal pyrrhotite by an X-ray spacing method [J]. *Am. Mineralogist*, 47: 105~111.
- Arnold R G. 1966. Mixtures of hexagonal and monoclinic pyrrhotite and the measurement of the metal content of pyrrhotite by X-ray diffraction [J]. *Am. Mineralogist*, 51(7): 1221~1227.
- Arnold R G. 1969. Pyrrhotite phase relations below $304 \pm 6^\circ\text{C}$ at < 1 atm total pressure [J]. *Econ. Geol.*, 64: 405~419.
- Chai F M, Zhang Z C, Mao J W, Dong L H, Zhang Z H. Ye H S, Wu H and Mo X H. 2005. Discussion on some problems concerning magmatic copper-nickel-PGE Sulfide deposits [J]. *Mineral Deposits*, 24(3): 326~327 (in Chinese with English abstract).
- Chai F M, Zhang Z C, Mao J W, Dong L H and Zhang Z H. 2006.

Petrography and mineralogy of Baishiquan Cu-Ni-bearing mafic-ultramafic intrusions in Xinjiang [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(1): 2~10 (in Chinese with English abstract).

- Chen D F. 1995. Characteristics of main metallic minerals in some copper-nickel Sulfide deposits of China [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(4): 346~348 (in Chinese with English abstract).
- Chen G Y, Shao W and Sun D S. 1989. Genetic mineralogy of gold deposits in Jiaodong region with emphasis on gold prospecting [M]. Chongqing Press. 275~302 (in Chinese with English abstract).
- Ding K S and Wu F. 1985. The discovery and significance of troilite in basic igneous rock of Panzhihua-Xichang district [J]. *Chinese J. Geol.*, (3): 244~249 (in Chinese with English abstract).
- Ding K S, Qin K Z, Xu Y X, Sun H, Xu X W, Mao Q and Ma Y G. 2006. Co-occurrence state and its significance to mineralization for sulfide Cu-Ni-Co deposits in Eastern Tianshan [A]. *Proceedings of 8th National Conference of Mineral Deposits, China* [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 471~474 (in Chinese).
- Gu L X. 1974. Geochemical characteristics of Ni and Co in different kinds of pyrrhotite [J]. Translation version from "The sixth part of report in the 23rd international geology conference". *Geology and*

Prospecting, (3):65~70(in Chinese).

- Gu L X. 1989. Magnetic colloid method-A rapid identification method for pyrrhotite isomorphism [J]. *Geology and Prospecting*, 25 (2):28~29(in Chinese).
- Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al. 1984. The geochemistry of element [M]. Beijing: Science Press. 104~107(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).
- Qin K Z, Ding K S, Xu Y X, Sun H, Xu X W, Tang D M and Mao Q. 2007. Ore potential of protoliths and mode of Co-Ni occurrence in Tulargen and Baishiquan Cu-Ni-Co deposits East Tianshan, Xinjiang [J]. *Mineral Deposits*, 26(1):1~14 (in Chinese with English abstract).
- Sun H, Qin K Z, Li J X, Xu X W, Ding K S, San J Z and Xu Y X. 2006. Petrographic and geochemical characteristics of the Tulargen Cu-Ni-Co sulfide deposit, East Tianshan, Xinjiang, and its tectonic setting [J]. *Geology in China*, 33 (3):609~615 (in Chinese with English abstract).
- Tang Z L and Li W Y. 1994. The minerogenetic model and geological contrast of the Cu-Ni sulfide deposit PEG-bearing in Jinchuan Gansu Province [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 78~82 (in Chinese with English abstract).
- Tang Z L, Yan H Q, Jiao J G, Li X H. 2006. New classification of magmatic sulfide deposits in China and ore-forming processes of small intrusive bodies [J]. *Mineral Deposits*, 25(1):4~8 (in Chinese with English abstract).
- Wang F T, Ma T L, Liu G H, Li Y G, Hu W L, Zhao C L, Yuan Q L and Feng Q. 1992. Metallogeny and prospecting model of the Karatunck Cu-Ni-Au ore belt in Xinjiang [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 181~210 (in Chinese with English abstract).
- Wang K R. 1989. Genetic mineralogy of the earth and universe [M]. Hefei: Anhui Pub. House of Education. 176p (in Chinese).
- Wang P, Pan Z L and Wong L B. 1982. The system mineralogy (I) [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 274~283 (in Chinese).
- Wang Z H, Wang R M, Li C S and Zhou Z D. 1986. The study of chemical compositions of the Cu-Ni sulfide ore in Huangshandong magmatic deposit Hami, Xinjiang, China [J]. *Minerals and Rocks*, 6(3):92~94 (in Chinese).
- Wu H, Li H Q, Mo X X, Chen F W, Lu Y F, Mei Y P and Deng G. 2005. Age of the Baishiquan mafic-ultramafic complex, Hami, Xinjiang and its geological significance [J]. *Acta Geologica Sinica*, 79 (4):498~502 (in Chinese with English abstract).
- Xi A H, Ren H M, Zhang B F, Wang Y X and Zhi X J. 2004. Characteristics on ore minerals in Hongqiling Cu-Ni sulfide deposit, Jilin Province [J]. *J. Jilin Univ. (Earth Science Edition)*, 34(3):339~343 (in Chinese with English abstract).
- Yund R A and Hall H T. 1969. Hexagonal and monoclinic pyrrhotite [J]. *Econ. Geol.*, 64:420~423.
- 附中文参考文献**
- 柴凤梅, 张招崇, 毛景文, 董连慧, 张作衡. 2005. 岩浆型 Cu-Ni-PGE 硫化物矿床研究的几个问题探讨 [J]. *矿床地质*, 24(3):326~327.
- 柴凤梅, 张招崇, 毛景文, 董连慧, 张作衡, 叶会寿, 吴华, 莫新华. 2006. 中天山白石泉镁铁-超镁铁质岩体岩石学与矿物学研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 25(1):2~10.
- 陈殿芬. 1995. 我国一些铜镍硫化物矿床主要金属矿物的特征 [J]. *岩石矿物学杂志*, 14(4):346~348.
- 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 1989. 胶东金矿成因矿物学与找矿 [M]. 重庆出版社. 275~302.
- 丁奎首, 吴锋. 1985. 攀西基性岩中陨硫铁的发现及其意义 [J]. *地质科学*, (3):244~249.
- 丁奎首, 秦克章, 许英霞, 孙赫, 徐兴旺, 毛骞, 马玉光. 2006. 新疆东天山硫化物铜镍成矿带中钴的赋存状态与成矿意义 [A]. 见: 陈毓川, 毛景文, 薛春纪, 主编. 第八届全国矿床会议论文集 [C]. 北京: 地质出版社. 471~474.
- 顾连新. 1974. 不同成因类型磁黄铁矿中镍、钴的地球化学 [J]. *地质与勘探*, (3):65~70.
- 顾连兴. 1989. 磁性胶体法—磁黄铁矿同质多相变体的一种快速鉴定方法 [J]. *地质与勘探*, 25(2):28~29.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社. 104~107.
- 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 卷(增刊):301~304.
- 秦克章, 丁奎首, 许英霞, 孙赫, 徐兴旺, 唐冬梅, 毛骞. 2007. 东天山图拉尔根、白石泉铜镍钴矿床钴、镍赋存状态及原岩含矿性研究 [J]. *矿床地质*, 26(1):1~14.
- 孙赫, 秦克章, 徐兴旺, 李金祥, 丁奎首, 三金柱, 许英霞. 2006. 东天山图拉尔根铜镍钴硫化物矿床岩相、岩石、地球化学特征及其形成的构造背景 [J]. *中国地质*, 33(3):609~615.
- 汤中立, 李文渊. 1994. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比 [M]. 北京: 地质出版社. 78~82.
- 汤中立, 阎海卿, 焦建刚, 李小虎. 2006. 中国岩浆硫化物矿床新分类与小岩体成矿作用 [J]. *矿床地质*, 25(1):4~8.
- 王福同, 马天林, 刘光海, 李应桂, 胡旺亮, 赵昌龙, 袁林, 冯骐. 1992. 新疆喀拉通克铜镍金矿带成矿规律和找矿模式 [M]. 北京: 地质出版社. 84~86.
- 王奎仁. 1989. 地球与宇宙成因矿物学 [M]. 合肥: 安徽教育出版社. 100~108.
- 王濮, 潘兆鲁, 翁玲宝. 1982. 系统矿物学(上册) [M]. 北京: 地质出版社. 274~283.
- 王志辉, 王润民, 李楚思, 周振冬. 1986. 黄山东铜镍硫化物矿床矿石物质成分的研究 [J]. *矿物岩石*, 6(3):89~92.
- 吴华, 李华芹, 莫新华, 陈富文, 路远发, 梅玉萍, 邓刚. 2005. 新疆哈密白石泉铜镍矿区基性、超基性岩的形成时代及其地质意义 [J]. *地质学报*, 75(4):498~502.
- 郝爱华, 任洪茂, 张宝福, 王永祥, 支学军. 2004. 吉林省红旗岭铜镍硫化物矿床岩石学特征 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 34(3):339~343.