

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

福建碧田铜金银矿床中的含银黄铜矿研究

陈殿芬

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京)

韩秀伶

邢建国 钟通德

(中国科学院地质研究所, 北京) (核工业总公司华南二九五大队, 福建龙岩)

内容提要 福建碧田矿床是成因上与燕山晚期次火山岩有关的铜金银矿床。含银黄铜矿产于该矿床的金银矿石和银矿石中。含银黄铜矿呈粒度约0.004—0.07mm的他形粒状与银金矿、金银矿、自然银、辉银矿、黄铜矿、闪锌矿等共生, 在空气中极易氧化。含银黄铜矿的银含量变化在1.045%—14.273%之间, 平均值为4.37%。与黄铜矿比较, 含银黄铜矿中硫含量变化不大, 但铁与银有反消长关系。含银黄铜矿形成于成矿作用晚期银大量富集的金银多金属硫化物阶段和自然银-石英阶段。成矿温度在120—260℃之间, 硫逸度 $\lg f_{S_2} = -11.6 \sim -19.5$ 。

关键词 含银黄铜矿 铜金银矿床 福建

福建碧田铜金银矿床位于闽西南晚古生代拗陷带。区内出露地层主要是下白垩统石帽山群中酸性火山岩。矿区西南及北部分别有沙县组红色碎屑岩、楼子坝群浅变质岩出露。按断裂走向, 区内断裂可分为北西、北东东及北东向三组, 以北西向组最发育。区内岩浆活动频繁, 先后有印支-海西期中粗粒似斑状黑云母二长花岗岩、燕山期中细粒黑云母花岗岩及细粒花岗岩侵入。燕山晚期的花岗斑岩、石英斑岩及浅成-超浅成的次英安岩、次闪长岩、英安玢岩等次火山岩呈岩枝、岩脉侵入于上述花岗岩中。

伴随区域火山喷发活动而发生的隐爆作用, 多沿岩性接触界面等构造薄弱部位形成产状平缓而形态复杂的隐爆角砾岩, 其两侧为分布范围更大的震碎岩带。金、银、铜矿体呈产状平缓的脉状、透镜状、似层状分布于震碎蚀变带中。与矿化关系密切的蚀变作用主要有硅化、绢云母化、迪开石化等。矿石具浸染状、细脉状、块状构造, 以铜、金、银为主, 伴有铅锌及铋等组分。金属矿物含量最多的是黄铁矿, 其次是黄铜矿、斑铜矿、方铅矿、闪锌矿、蓝辉铜矿、铜蓝等。金银矿物为辉银矿及金-银系列的自然金、银金矿、金银矿、自然银。硫盐矿物种类繁多, 主要有铋锑黝铜矿、铋砷黝铜矿、铋砷黝铜矿、针硫铋铅矿及硫铋铜矿。此外, 还有少见的钨锡硫化物——硫铁锡铜矿和硫钨锡铜矿。脉石矿物主要是石英、绢云母、迪开石。有关资料^①表明, 该矿床属与燕山晚期次火山岩有关的火山热液矿床。

1 光学性质

在显微镜下对刚磨制好的光片观察, 含银黄铜矿的反射色呈黄色, 弱非均性, 与黄铜矿

注: 本文为中国地质科学院资助项目。

①邢建国. 福建省上杭县碧田地区金属矿化特征及成矿作用的初步探讨. 1992.

本文1997年2月收到, 4月改回, 刘淑春编辑。

表 1 含银黄铜矿与黄铜矿颜色指数对比
Table 1 Comparison in color index between Ag-bearing
chalcopyrite and chalcopyrite

矿物	颜色指数(S_E)					产地	资料来源
	$R_{vis}/\%$	x	y	$\lambda_d(\text{nm})$	$P_e/\%$		
含银黄铜矿	41.5	0.3666	0.3766	575	22.96	福建碧田	本文
黄铜矿	44.4	0.369	0.379	575	32.5	吉林小西南岔	[1]
	42.2	0.378	0.383	577	28.1	吉林正岔	[2]
	40.5	0.3737	0.3839	575	27.32	吉林海沟	[3]
	41.0	0.3769	0.3852	576	27.95		

40.5(526nm)、41.5(546nm)、42.8(589nm)、44.9(644nm)、45.5(656nm)。颜色指数是用 S_E 光源计算的。与黄铜矿比较,两者主波长 λ_d 都在 575nm 左右,但含银黄铜矿的颜色纯度 P_e 却比黄铜矿低(表 1)。显微镜下观察,含银黄铜矿的反射色较黄铜矿稍淡。

2 化学成分

含银黄铜矿的化学成分是用法国 CAMECA 公司的 Camebax SX 51 型电子探针仪测定的。仪器的加速变压 15kV, 电流 20nA。笔者将银含量 >1% 的黄铜矿称含银黄铜矿。从表 2 可以看出,本矿床含银黄铜矿中,银含量变化在 1.045%—14.273% 范围内,大多数变化在 3%—5% 之间,平均含量 4.37%。黄铜矿中通常银含量很低,一般很少超过 0.1%—0.2% (表 3)。显然,碧田矿床含银黄铜矿中的银含量比黄铜矿高数倍至数十倍。含银黄铜矿的化学式为:

$(\text{Cu}_{0.961}\text{Fe}_{0.935}\text{Ag}_{0.073})_{1.969}\text{S}_2$ (24 个样品平均)。

采用扫描电镜将含银黄铜矿图像放大 3000 倍观察,未见其中有包裹矿物。因此,含银黄铜矿中的银很可能主要呈类质同象形式存在。由表 2 可知,与黄铜矿理论成分 (Cu 34.56%, Fe 30.52%, S 34.92%)^[10] 相比,含银黄铜矿中 S 含量变化不大。除个别偏低外,绝大多数样品的 S 含量变化在 33.402%—34.857% 之间,与黄铜矿理论成分值接近。与黄铜矿理论值比较, Cu 含量有所降低。但数理统计结果表明, Ag 与 Cu 并无明显的反消长关系。值得注意的是,含银黄铜矿中 Fe 含量变化较大,且 Fe 与 Ag 有比较清楚的反消长关系(图 1),说明含银黄铜矿中 Ag 可能主要类质同象置换 Fe。

除 S、Fe、Cu、Ag 等组分外,含银黄铜矿中还含 Sn、Zn、Mn、Sb、As、Au 等微量元素,其中以 Sn 和 Zn 分布比较普遍。Sn 含量变化在 0.098%—0.016% 之间, Zn 含量大多数也在 0.0n% 以内,只有分布于闪锌矿中的含

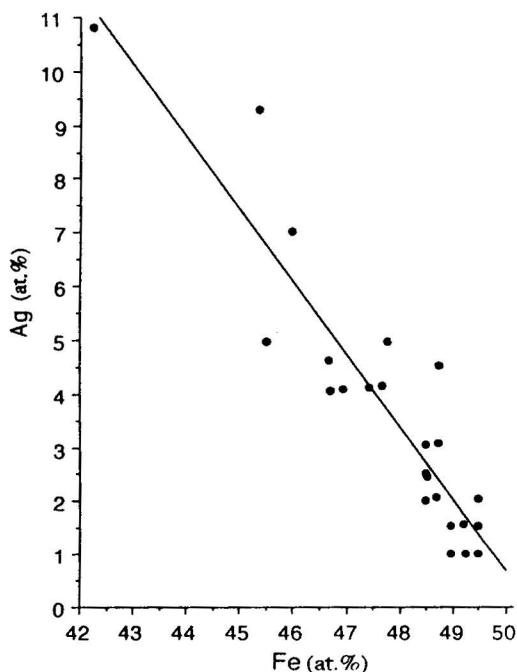


图 1 含银黄铜矿中 Ag 与 Fe 关系图

Fig. 1 Ag vs Fe diagram of Ag-bearing chalcopyrite

银黄铜矿(序号 8、9)Zn 含量高达 1.359%和 1.338%(表 2)。

表 2 含银黄铜矿的电子探针分析

Table 2 Electron microprobe analyse of Ag-bearing chalcopyrite

序号	组分含量(%)										
	S	Fe	Cu	Ag	Au	Zn	Mn	Sb	As	Sn	总量
1	30.407	23.993	30.167	14.273							98.840
2	34.084	28.504	32.821	2.591							98.000
3	34.134	28.320	32.406	3.205							98.065
4	33.609	28.089	32.607	4.605							98.910
5	34.122	29.273	33.220	1.397							98.012
6	34.562	28.892	33.107	1.525	0.062						98.148
7	34.691	28.537	32.759	2.153	0.019						98.159
8	34.419	28.389	32.328	1.845		1.359	0.030		0.003	0.030	98.403
9	34.526	28.231	31.851	1.923		1.338	0.032		0.080	0.024	98.005
10	34.709	28.729	31.959	2.476		0.025	0.035		0.029	0.038	98.000
11	33.402	29.007	32.993	3.136		0.078				0.079	98.695
12	34.857	29.494	33.789	1.045		0.068	0.007			0.057	99.317
13	33.960	28.434	31.980	5.450							99.824
14	34.300	28.712	32.467	3.749		0.064	0.007				99.299
15	34.355	27.649	32.780	4.822		0.215			0.011	0.016	99.848
16	32.477	28.730	32.260	6.367		0.028	0.041			0.082	99.985
17	34.084	27.345	31.705	7.982				0.138		0.072	101.326
18	34.729	27.447	32.748	5.234		0.014	0.014			0.025	100.211
19	32.270	26.002	29.838	10.569		0.031		0.102	0.011	0.019	98.842
20	34.231	27.338	32.015	4.776				0.061		0.090	98.511
21	34.765	29.012	33.644	1.285		0.057		0.027		0.098	98.888
22	34.464	27.597	31.845	4.420				0.025		0.041	98.392
23	34.389	27.703	32.888	5.379		0.064				0.093	100.516
24	34.759	27.759	33.421	4.663		0.077			0.002		100.681

3 产出特征

碧田矿床与矿化关系密切的有 3 个成矿阶段,从早至晚:黄铜矿-斑铜矿-黄铁矿阶段;金银多金属硫化物阶段及自然银-石英阶段。黄铜矿-斑铜矿-黄铁矿阶段形成大量铜矿石。除 3 种主要的 Fe-Cu 硫化物外,此阶段还有成分为 $\text{Fe}_{0.90}\text{S}$ 的磁黄铁矿、钨锡硫化物和铜铋硫盐矿物形成。共生的脉石矿物主要是石英、绢云母。石英的均一温度为 260—380℃(由中国地质科学院矿床地质研究所李荫清测试,以下同)。当磁黄铁矿与黄铁矿共生时,其成分和温度与硫逸度有关。若已知磁黄铁矿的成分和温度,可采用 Toulmin 和 Barton^[11]的公式计算硫逸度:

$$\lg f_{\text{S}_2} = (70.03 - 85.83X_{\text{FeS}})(1000/T - 1) + 39.30 \sqrt{1 - 0.998X_{\text{FeS}}} - 11.91$$

式中: X_{FeS} 为磁黄铁矿中 FeS 摩尔分数。经计算,黄铜矿-斑铜矿-黄铁矿阶段的 $\lg f_{\text{S}_2} = -8.74 \sim -12.06$ 。

含银黄铜矿形成于金银多金属硫化物阶段和自然银-石英阶段。在金银多金属硫化物阶段,含银黄铜矿呈粒度为 0.025—0.05mm 的他形粒状与自然银、银金矿、金银矿、辉银矿、黄铁矿等共生(图 2),或沿辉银矿边缘交代,形成辉银矿的“镶边”(图 3)。在自然银-石英阶段,含银黄铜矿呈他形粒状与自然银、闪锌矿、辉银矿共生,粒度为 0.004—0.07mm(图 4、5)。

据 Barton 和 Toulmin^[12]研究,在 Au-Ag-S 体系中,当银金矿与辉银矿平衡时,银金矿的脱

色与温度和硫逸度有关。若已知 Au-Ag 系列矿物的成分(表 4)和温度,可按下式计算硫逸度:

$$\lg f_{S_2} = \frac{-41980 + 16.52T - 18.296T \lg X_{Ag} + 4(1 - X_{Ag})^2 [5650 - 1600(1 - X_{Ag}) - 1.375T]}{4.576T}$$

式中: X_{Ag} 为 Ag 原子比率。经计算,在金银多金属硫化物阶段,当温度在 180—260℃(石英均一温度)时,银金矿-金银矿-自然银与辉银矿平衡时的硫逸度 $\lg f_{S_2} = -11.6 \sim -16.56$ 。在自然银-石英阶段,当温度在 120—180℃(石英均一温度)时,自然银与辉银矿平衡时的硫逸度 $\lg f_{S_2} = -16.56 \sim -19.52$ 。

表 3 黄铜矿中的银含量

Table 3 Silver contents in chalcopyrite

序号	产地	Ag (%)	样品数	资料来源
1	小西南岔	0.0105	4	[1]
2	铜山岭	0.0393	3	[4]
3	大义山	0.0200	3	[4]
4	瑶岗仙	0.0210	3	[4]
5	七宝山	0.0216	2	[4]
6	铜厂	0.0017	13	[5]
7	玉龙	0.0310	2	[5]
8	丹巴	0.1831	2	[6]
9	德尼尔	0.0017	92	[7]
10	小铁山	0.0058	5	[7]
11	郭密寺	0.0056	2	[7]
12	正岔	0.0325	4	[2]
13	乌奴格吐山	0.0080	5	[8]
14	紫金山	0.0650	4	[9]
15	铜矿峪	0.0100	1	本文
16	比子沟	0.0100	1	本文
17	力马河	0.0600	1	本文
18	碧田	0.0917	8	本文

注:序号 1—11 为化学分析,其余为电子探针分析。

与黄铜矿-斑铜矿-黄铁矿阶段比较,形成含银黄铜矿的金银多金属硫化物阶段和自然银-石英阶段的成矿温度和硫逸度都较低,但银的浓度却很高。矿石中 Ag 含量在 190g/t 以上。显然,含银黄铜矿是在硫逸度比较低的富含银的中低温热液环境中形成的,它可以直接从溶液中晶出,也可以沿辉银矿边缘进行交代,形成辉银矿的“镶边”。

表 4 金-银系列矿物电子探针分析结果

Table 4 Electron microprobe analyses of minerals of gold-silver series

样品号	矿物	组分含量(%)						成矿阶段
		Au	Ag	Cu	Fe	S	总量	
13B-7	银金矿	54.696	45.049	0.000	0.098	0.154	99.997	金银多金属硫化物
13B-5	金银矿	40.277	59.486	0.000	0.018	0.218	99.999	
14B-1	自然银	0.081	98.973	0.025	0.000	0.329	99.408	
13B-6	自然银	0.000	99.137	0.000	0.025	0.155	99.317	
19D-1	自然银	0.129	99.695	0.317	0.102	0.047	100.290	自然银-石英
19A-2	自然银	0.024	99.478	0.206	0.000	0.144	99.852	
19A-1	自然银	0.000	99.815	0.446	0.000	0.142	100.403	

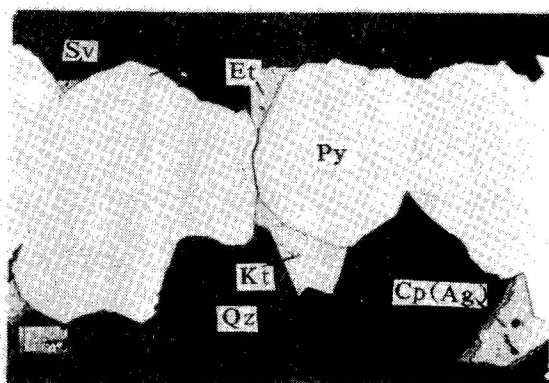


图 2 含银黄铜矿(Cp(Ag))与银金矿(Et)、金银矿(Kt)、自然银(Sv)、黄铁矿(Py)共生(脉石矿物为石英(Qz),反光, ×200, ZK 7302)

Fig. 2 Ag-bearing chalcopyrite (Cp(Ag)) forms intergrowths with electrum (Et), kustelite (Kt), silver (Sv) and pyrite (Py) (Gangue mineral is quartz. Reflected light, ×200, ZK 7302)

4 结语

(1) 碧田铜金银矿床存在两种黄铜矿。常见的不含 Ag 或含 Ag 很低的黄铜矿, Ag 平均含量为 0.0917%; 含银黄铜矿, Ag 含量在 1.045%—14.273% 之间, Ag 含量平均值为

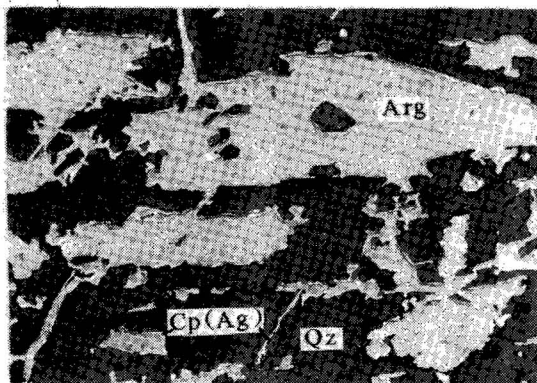


图3 辉银矿(Arg)沿石英(Qz)裂隙分布形成网脉,含银黄铜矿(Cp(Ag))沿辉银矿边缘进行交代形成辉银矿的“镶边”(反光,×100,ZK 7102)

Fig. 3 Argentite (Arg) distributes along the crack of quartz (Qz) and forms network vein. Ag-bearing chalcopyrite (Cp(Ag)) replaces argentite (Arg) along its edge and forms "the inlaid" of argentite (Reflected light, ×100, ZK 7102)

4. 37%。由于含银黄铜矿粒度细小,利用X射线分析难度较大,因此,银的高含量对黄铜矿晶格是否有影响,尚需进一步研究。

(2)含银黄铜矿的光学性质与黄铜矿无多大区别,只是它的颜色纯度(Pe)较后者低。两者相比,含银黄铜矿显微镜下的黄色反射色略淡些。由于含银黄铜矿中银含量较高,在空气中很易氧化,常常形成色彩鲜艳的氧化薄膜,从而与黄铜矿有明显区别。

(3)含银黄铜矿形成于成矿作用中晚期的金银多金属硫化物阶段和自然银-石英阶段,其成矿温度(120—260℃)和硫逸度($\lg f_{S_2} = -11.6 \sim -19.52$)都较低。在这样的成矿环境中,变价元素Ag很可能呈 Ag^{2+} 状态进入黄铜矿晶格置换Fe,从而保持矿物电价平衡。

(4)含银黄铜矿是在银大量富集的情况下形成的,常与自然银、辉银矿等共生。因此,含银黄铜矿可视为银富集的标志矿物。

本文在完成过程中得到核工业总公司华南二九五大队黄庆东总工程师,实验室欧振武同志、黄依琪同志的热情帮助,笔者在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 陈殿芬,周文茂.吉林小西南岔金铜矿床的金属矿物及矿石特征.矿床地质,1995,14(2):127—149.

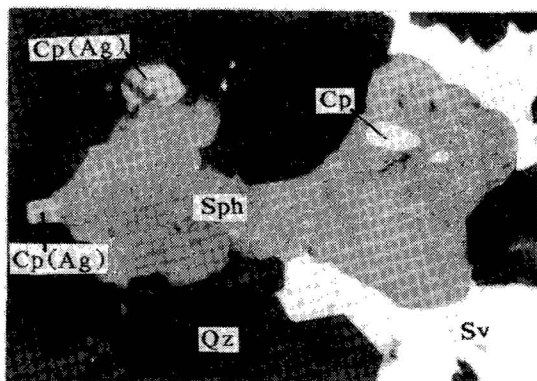


图4 含银黄铜矿(Cp(Ag))与自然银(Sv)、闪锌矿(Sph)共生(包裹于闪锌矿中是不含银的黄铜矿(Cp),脉石矿物为石英(Qz),反光,×500,ZK 9705)

Fig. 4 Ag-bearing chalcopyrite (Cp(Ag)) forms intergrowths with silver (Sv) and sphalerite (Sph) (Uninclusion silver chalcopyrite (Cp) is included in sphalerite. Gangue mineral is quartz. Reflected light, ×500, ZK 9705)

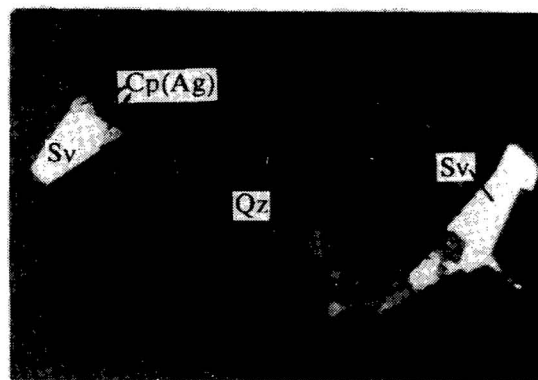


图5 含银黄铜矿(Cp(Ag))与自然银(Sv)共生,呈浸染状分布于石英(Qz)中(反光,×500,ZK 8901)

Fig. 5 Ag-bearing chalcopyrite (Cp(Ag)) forms intergrowth with silver (Sv) and disseminate in quartz (Reflected light, ×500, ZK 8901)

- 2 陈殿芬,孙淑琼. 吉林正岔铅锌矿床矿物及其共生组合的特征. 地质论评, 1995, 41(1): 52—60.
- 3 陈殿芬,孙淑琼. 吉林海沟金矿床金属矿物的主要特征. 河北地质学院学报, 1994, 17(1): 65—73.
- 4 姜胜章, 罗仕徽, 余琼华等. 湖南金属矿物. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992. 143 页.
- 5 芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明等. 中国斑岩铜(钼)矿床. 北京: 地质出版社, 1984. 158 页.
- 6 陈殿芬. 我国一些铜镍硫化物矿床主要金属矿物的特征. 岩石矿物学杂志, 1995, 14(4): 345—354.
- 7 郭介人等. 西北海相火山岩地区块状硫化物矿床. 武汉: 中国地质大学出版社, 1994. 113—124 页.
- 8 陈殿芬, 艾永德, 李荫清. 乌奴格吐山斑岩铜钼矿床中金属矿物的特征. 岩石矿物学杂志, 1996, 15(4): 346—354.
- 9 张德全, 李大新, 赵一鸣等. 紫金山铜金矿床蚀变和矿化分带. 北京: 地质出版社, 1992. 35 页.
- 10 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学(上册). 北京: 地质出版社, 1982. 288 页.
- 11 Toulmin P, Barton P B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(5): 641—671.
- 12 Barton P B, Toulmin P. The electrom-tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(5): 619—640.

Ag-BEARING CHALCOPYRITE IN THE BITIAN COPPER-GOLD--SILVER DEPOSIT, FUJIAN PROVINCE

Chen Dianfen

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Han Xiuling

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Na Jianguo and Zhong Tongde

(No. 295 Geological Party, Bureau of Geology and Exploration of South China, Longyan, Fujian)

Abstract

The Bitian copper-gold-silver deposit is genetically related to Late Yanshanian subvolcanics. Ag-bearing chalcopyrite occurs in the gold-silver ores and silver ores of the deposit. It is anhedral granular, with a grain size of about 0.004—0.07 mm, and is intergrown with electrum, kustelite, native silver and argentite. Its color index (S_E) is as follows: $R_{vis} = 41.5\%$, $x = 0.366$, $y = 0.3766$, $\lambda_d = 575$ nm and $P_e = 22.96\%$. Ag-bearing chalcopyrite is oxidized easily in air and forms gaily-colored oxidized film. Electron microprobe analysis of Ag-bearing chalcopyrite shows that the silver content varies in the range of 1.045%—14.273%, with a mean of 4.37%. There is distinct antipathetic relation between Ag and Fe in the mineral; therefore, silver probably replaces iron isomorphously in Ag-bearing chalcopyrite. Ag-bearing chalcopyrite forms at the gold-silver-polymetallic sulfide stage and native silver-quartz stage in the middle—late period of mineralization. The formation temperature varies between 120°C and 260°C, and the sulfur fugacity ($\lg f_{S_2}$) is -11.6 to -19.5 .

Key words: Ag-bearing chalcopyrite, copper-gold-silver deposit, Fujian Province

作者简介

陈殿芬,女,生于1937年11月。1960年毕业于成都地质学院地质专业。现为中国地质科学院矿床地质研究所研究员,长期从事矿物与矿石的研究。通讯地址:北京西城区百万庄路26号矿床地质研究所,邮政编码:100037。