

贵州银厂坡银矿床银矿物特征及其赋存状态^{*}

胡耀国¹ 李朝阳¹ 廖震文² 周琦²

1. (中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室 贵阳 550002)

2. (贵州省地勘局103地质队 铜仁 554300)

提 要 通过电子探针、化学分析、显微镜鉴定及野外观察等方法,对贵州威宁银厂坡银矿床的银矿物物理性质、化学成分特征及银的赋存状态进行了研究。初步查明,银矿物主要有三种:自然银、螺硫银矿、银黝铜矿。在银黝铜矿中,Ag的摩尔数与Sb、Zn的摩尔数呈明显正相关。银主要呈独立银矿物的形式赋存于Pb-Zn-Ag和Pb-Cu-Ag两类矿石中。

键 词 银厂坡银矿床 银矿物 矿物特征 赋存状态

1 引 言

黔西北威宁银厂坡银多金属矿床位于扬子地块西南缘的川、滇、黔接壤地区,被囿于小江断裂、紫云—桤都断裂、弥勒—师宗断裂所限的三角形区域内。该区为铅锌矿床的矿集区,如大梁子、天宝山、矿山厂、麒麟厂、小石房、茂租、杉树林等都被挟于该区,是我国一个典型的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿集区,也是我国的一个低温热液矿床的集中区^[1]。已有的研究工作多侧重其中Pb、Zn的地质特征、成矿规律,然而,不可忽视的是,部分该类型矿床含有较高的银,如天宝山、大梁子铅锌矿床,银的平均品位分别为111.31g/t, 82.89g/t^①,麒麟厂为99g/t^[2],杉树林为54.91g/t^[3]。尤其是贵州银厂坡矿床,银的平均品位为181g/t,部分矿石银的含量高达1260g/t^②,其银的储量已达400t,实际上已经成为贵州境内最大的一个独立银矿床。因此,研究银厂坡银矿床的银矿物特征、银矿物组合、银的赋存状态,对探讨银的物质来源、银的成矿规律及银矿预测具有重要指导意义。

2 成矿地质背景

矿区地层出露不完全,主要为一套古生界的碳酸盐岩沉积建造。构造不发育,主要有南北向顺层断裂——银厂坡断裂。岩浆侵入活动不明显,在二叠纪晚期,发育巨厚的峨眉山玄武岩,是贵州境内峨眉山玄武岩最为发育区域。矿体被局限于早石炭系摆佐组的灰白色白云岩中,显示MVT型矿床成矿地质背景特征。

2.1 地 层

区内主要出露上元古界和古生界,但以古生界为主,自下而上为:

震旦系上统灯影组,由灰白色厚层白云岩夹少量黑色硅质岩、碳质岩、碳质页岩组成。寒武系下统筇竹寺组、沧浪铺组,下部由灰色、深灰色中—厚层泥质、钙质粉砂岩夹粉砂屑灰岩及黑色碳质页岩组成,上部由紫红色、灰绿色钙泥质粉—细砂岩夹粉细砂屑灰岩及页岩组成。泥盆系中统独山组,岩性为浅灰色中—厚层石英粉砂岩夹少量灰绿色页岩,上统宰割组由灰色深灰色中—厚层白云岩、粉砂屑钙质白云岩夹黄色粘土岩组成。石炭系下统摆佐组为灰色中—厚层灰岩夹泥质条带状灰岩、钙质白云岩,中统黄龙组为浅灰色到灰色厚层灰岩夹深灰色角砾状灰岩。二叠系下统的梁山组为灰白色到紫红色中—厚层状石英细砂岩夹粘土岩,栖霞组为灰到深灰色厚层生物屑灰岩夹角砾灰岩,茅口组为浅灰—灰色中厚层生物碎

ISSN 1000-4734 1999年5月收稿 1999年11月改回

第一作者简介 胡耀国 男 1971年生 博士 地球化学专业
从事矿床地球化学研究

^{*} 由国家攀登计划项目(95-预-25)资助

① 王小春. 康滇地轴东缘灯影组层控矿床成矿机理——以天宝山和大梁子为例. 硕士研究生论文, 1988.

② 柳贺昌,等. 滇东北铅锌矿床规律与预测. 中国有色金属总公司西南地质调查局(送审稿), 1996.

屑灰岩夹厚层方解石团块, 其上为峨眉山玄武岩。银主要赋存在石炭系下统摆佐组及中统黄龙组白云岩中。

矿区构造不甚发育, 主要有近南北向的顺层断裂发生, 蚀变带及矿体都产在该断裂带中。

区内未见有明显的岩浆侵入现象, 但发育有较厚的喷出岩——峨眉山玄武岩。

2.2 矿床特征

矿体基本呈似层状、囊状, 沿南北向顺层断裂延展。银矿石可分为两类: 一类为 Pb-Zn-Ag 矿石, 块状或浸染状; 另一类为 Pb-Cu-Ag 矿石, 土状。前者以出现明显的硫化物组合尤其是方铅矿为特征; 后者以出现铁、铜、铅、锌的氧化物矿物组合为特征, 主要是褐铁矿、孔雀石、白铅矿等。脉石矿物由白云石、方解石组成。矿区内几乎不见石英。

矿石的结构: 固溶体分离结构、压碎结构、粗晶结构、斑状变晶结构、交代残余结构、包含结构、压碎结构等。

矿石构造: 块状构造、角砾状构造、浸染状构造、网脉状构造等。

矿床围岩蚀变较弱, 主要发育于断层破碎带中心部位, 有铁锰质白云岩化、方解石化, 硅化不发育。蚀变岩以褐色粉末状褐铁矿污染的碎裂白云岩为其特征, 是区内工业银矿体存在的最重要的标志。

3 银矿物特征

银在地壳中丰度并不高, 但其化学性质十分活泼, 能形成十分复杂的银矿物, 据报导已发现的银矿物多达 140 多种^[4]。通过电子探针分析, 共鉴定出了三种银矿物: 自然银、螺硫银矿、银黝铜矿。由于矿物颗粒太小, 还有少数银矿物无法确定。

本分析是由中国科学院地球化学研究所电子探针实验室用日本产的 JCXA-733 型电子探针仪完成的。分析所用加速电压为 22kV, 电流为 10mA。分析时先进行扫描定量分析, 发现 Hg、Bi、Se、Te、Cd 等元素低于检测限, 然后定量分析了 Cu、Pb、Zn、Ag、Cr、As、Sb、S 共 9 个元素, 其中 Cu、Fe、S 采用黄铜矿作为标样, Pb、Zn 采用方铅矿、闪锌矿作为标样, As 用毒砂, Sb、Cr、Ag 用其金属作标样。分析结果见表 1。

表 1 银厂坡银矿床银物电子探针分析结果表($w_B/\%$)

Table 1. Analytical results of argentiferous minerals in the Yinchangpo silver deposit by electron microprobe ($w_B/\%$)

样号	矿物名称	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	Cr	As	Sb	S	总计/ $\%$
T-1	银黝铜矿	3.531	37.855	—	5.503	1.923	0.034	4.609	19.417	25.666	98.543
T-1'	银黝铜矿	0.711	40.149	—	5.327	2.503	0.003	8.985	16.129	24.368	98.174
T-2	银黝铜矿	0.557	38.161	—	6.652	0.965	—	8.186	18.588	26.599	99.707
T-2'	银黝铜矿	1.815	37.945	—	6.600	1.291	—	7.960	21.391	21.502	98.508
T-4'	银黝铜矿	1.314	36.261	—	7.138	0.338	—	7.381	19.382	26.893	98.733
T-5	银黝铜矿	2.905	36.477	—	6.531	0.689	—	2.539	27.923	20.674	97.737
T-6	银黝铜矿	2.200	34.987	—	6.833	0.560	—	3.926	25.877	23.463	97.847
T-7-1	银黝铜矿	11.710	29.452	—	6.515	0.963	—	1.473	28.446	23.121	101.680
T-7-2	银黝铜矿	11.422	27.340	—	7.606	0.540	—	1.123	26.328	25.170	99.529
T-7-3	银黝铜矿	12.842	29.198	—	6.394	0.742	—	2.158	25.933	21.221	98.488
T-8	银黝铜矿	8.808	31.536	—	6.644	0.401	—	0.820	26.094	24.935	98.239
T-8'	银黝铜矿	4.923	34.201	—	6.208	0.524	—	—	26.548	27.185	99.410
T-12	银黝铜矿	3.785	35.664	—	4.698	2.595	—	7.658	19.240	23.807	97.446
T-12'	银黝铜矿	4.216	34.980	—	4.760	2.556	0.009	7.812	18.625	25.319	98.275
T-15	银黝铜矿	4.096	36.718	—	4.923	2.437	—	8.672	17.736	24.383	98.965
* Y6-5-a	银黝铜矿	8.700	36.930	—	0.060	0.030	—	2.250	29.940	24.060	101.970
T-9	螺硫银矿	68.800	7.294	—	0.047	—	—	0.485	10.760	12.621	100.006
T-9'	螺硫银矿	68.405	7.167	—	0.019	0.044	0.019	0.040	10.566	12.100	98.359
T-10	螺硫银矿	69.441	6.741	—	—	0.013	—	—	11.543	12.087	98.825
T-11	螺硫银矿	67.869	6.027	—	0.177	—	0.065	—	10.407	12.432	97.977
* Y6-3-b	辉银矿	73.700	5.380	—	0.070	0.010	—	0.790	8.520	11.510	99.980
* Y-5-d	辉银矿	71.620	7.380	—	0.010	0.010	—	0.071	8.580	11.620	99.930
T-13-a	自然银	92.000	0.305	—	0.009	—	—	1.210	2.200	4.340	100.064
T-13-b	自然银	89.074	0.529	5.010	—	—	—	2.500	0.200	0.350	97.665
* Y6-3-a	自然银	91.510	1.620	—	0.010	0.010	—	1.950	1.380	3.500	99.980
* y6-5-c	自然银	91.650	2.030	—	0.010	0.010	—	0.760	2.210	3.360	100.030

注: *数据引自 150 页脚注②, “—”代表未检测到

3.1 银矿物的物理性质

从电子探针的分析结果可以看出,主要有三种银矿物:自然银、螺硫银矿、银黝铜矿,为一套 Cu-Ag-As-Sb-S 元素组合。各种银矿物特征如下。

螺硫银矿 (Ag_2S): 为单斜晶系,镜下鉴定其反射色为浅灰色或浅灰绿色,显弱非均质性,为本矿区分布最广的银矿物,两类矿石中均有产出,但在两类矿石中螺硫银矿所表现的存在形式并不一样。在 Pb-Zn-Ag 矿石中,此类银矿物主要以呈不规则的叶片状、长轴状、靴状(照片 I-a, I-a', I-b, I-b', I-c, I-c') 的固溶体分离结构的形式存在,长轴方向长约 $7 \sim 10 \mu m$,短轴方向长约 $2 \sim 3 \mu m$;而赋存于 Pb-Cu-Ag 矿石中的螺硫银矿呈粒状,其粒径约 $3 \sim 5 \mu m$ 。主要被包裹于铁、铜和铅硫化物的次生氧化矿物中,尤其是褐铁矿中,褐铁矿甚至还保留氧化前黄铁矿的晶形,并保留环带结构(照片 II-a, II-a')。两类银矿石中螺硫银矿的成分差别似乎不是很大。从银矿物银的背散射电子成分相和 X 射线面分布图上可以看出,螺硫银矿与方铅矿边界十分清楚,Ag 的 X 射线面分布图上银呈较为密集的点。有的研究者认为有辉银矿的存在^①,然而,本文的鉴定中未发现,对比其矿物特征,与本文所鉴定的螺硫银矿特征相似。

自然银: 均质矿物,呈亮白色,颗粒十分细小,介于 $2 \sim 3 \mu m$,量少,呈细小的粒状分布于胶状的铁、铜、铅的次生氧化矿物中(照片 II-b, II-b'),极易氧化,并呈黑色氧化膜状。常与螺硫银矿伴生在一起赋存于 Pb-Cu-Ag 矿石中的褐铁矿内(照片 II-c, II-c')。

银黝铜矿 ($(Cu, Ag, Fe, Zn)_{12}(As, Sb)_4Sb_{13}$): 反射色为褐黄或灰白色或棕黄色,等轴粒状,均质矿物,通常颗粒较大者有 $10 \mu m$ 以上。主要分布在 Pb-Zn-Ag 矿石中。银黝铜矿常交代碳酸盐矿物并被晚阶段的碳酸盐细脉穿插时成龟裂状(照片 IIIa, IIIa'),或直接充填于方铅矿解理及裂隙中(照片 IIIb, IIIb'),亦有少数银黝铜矿呈极细微的矿物形式产于碳酸盐矿物与方铅矿的接触带附近(照片 IIIc, IIIc')。

3.2 银矿物化学成分

区内出现的上述三种银矿物都包含 Cu、Fe、Zn、As、Sb、S 这几个元素,形成一套含 Cu、Sb、Ag

的自然金属、硫化物及硫盐矿物,其化学成分上有以下特点。

自然银: 银的含量介于 89.074% 和 92% 之间,从其成分分析的结果可以发现,其银含量并不高,并且不同程度地含有铜、锑和硫, T-13-a 和 T-13-b 两个样中,锑的含量分别为 2.2% 和 0.2%;硫为 4.34% 和 0.35%,显示为银的砷硫化物演化到晚期仍残有少量硫和砷特征,为银黝铜矿和螺硫银矿氧化后的产物。

螺硫银矿: 其银的含量较低,介于 67.87% ~ 73.7% 间, Cu 和 Sb 的含量较高, Cu 的含量自 5.38% 至 7.38% 之间变化, Sb 自 8.52% 至 11.54% 之间变化。

银黝铜矿: 化学式常常写成 $(Cu, Ag, Fe, Zn)_{12}(Sb, As)_4S_{13}$, 银的含量变化较大,介于 0.557% ~ 12.842% 之间,银的含量不高,其中铁、锌、锑、砷的含量随不同的矿物而有明显的差异。

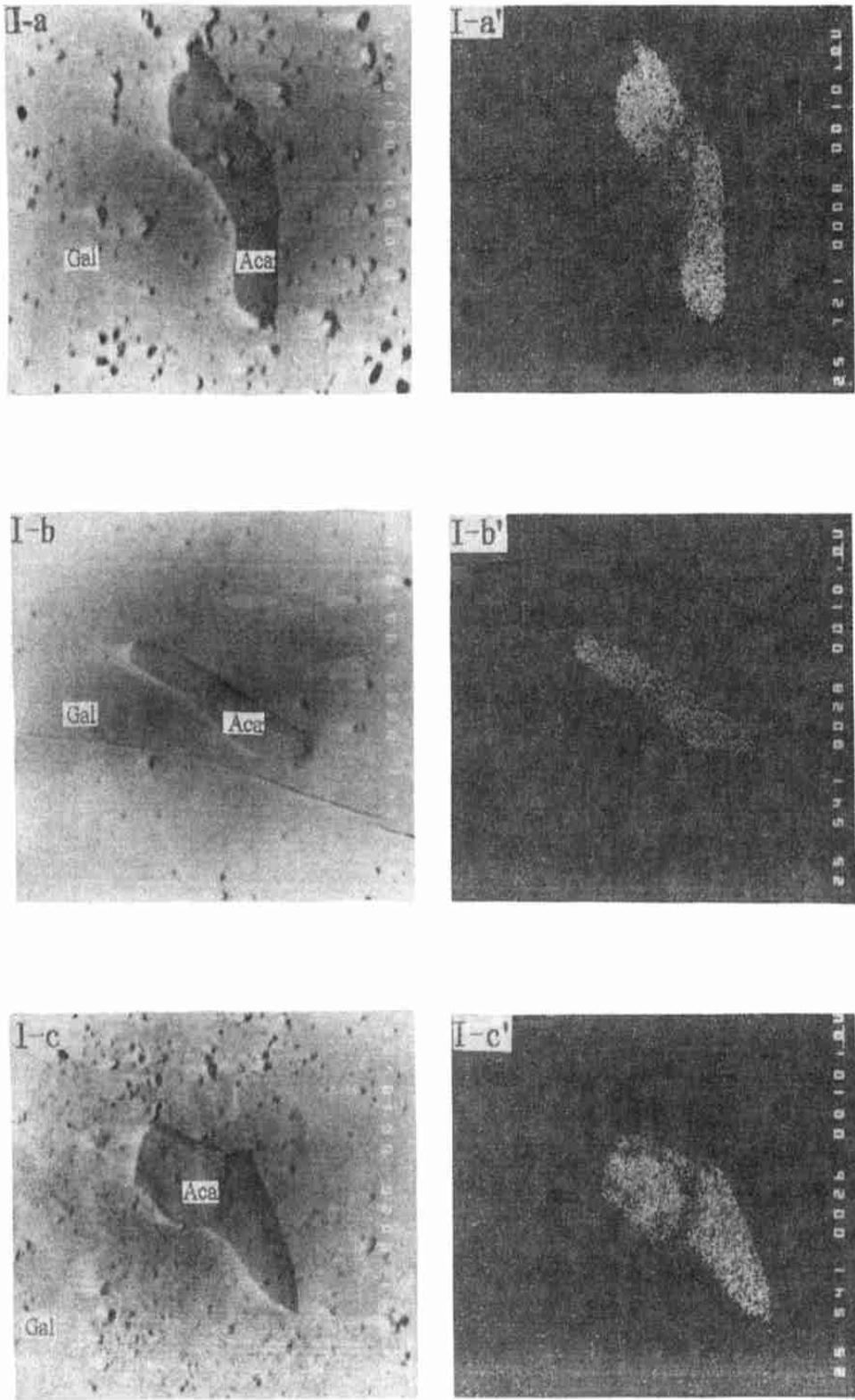
国外对黝铜矿族矿物中的银曾做过较多研究,如 Tsepın 等^[3] 和 Miller 等^[6] 对黝铜矿族矿物的化学成分进行了研究,发现黝铜矿族矿物中 Ag 与 Sb 有明显的正相关特点; Ebel 等^[7] 从能量交换的角度通过实验来研究黝铜矿族矿物中银与铜置换关系; Hackbarth 等^[8] 则通过研究 Coeur d'Alene, Idaho, Orcopampa Julcani, Peru 等矿床(区)的银黝铜矿的特征提出了黝铜矿部分结晶模型。

区内的银黝铜矿中阳离子之间所占的比例呈现出明显的规律性(表 2),主要表现在以下几个方面:

矿区银黝铜矿的三个端元组分 (Ag-Cu、Fe-Zn、As-Sb) 的摩尔分数 X 之间有较明显的相关性(图 1),从相关图上可以清楚地看出, X_{Ag} 与 X_{Sb} 明显正相关(图 1b),与一些研究者的研究结果一致^[5,6,8,9]。 X_{Ag} 与 X_{Zn} 也呈明显的正相关(图 1a),而 X_{Ag} 与 X_{Cu} 、 X_{As} 有较明显的负相关(图 1a, b),这与 Sack 和 Loucks^[10] 研究黝铜矿和砷黝铜矿时所得出的结果具有类似性。

在银黝铜矿中的 Ag 与 Cu 之间的置换程度不是很高, Ag 替代 Cu 的摩尔分数最高时可达 2.58(表 2),若按银黝铜矿中的金属阳离子总和理论值为 12 来计算,其最大置换率仅 20.56%,最低时仅 0.85%,而 As、Sb 之间的置换率较高,有时高达 100%。

① 同 150 页脚注②

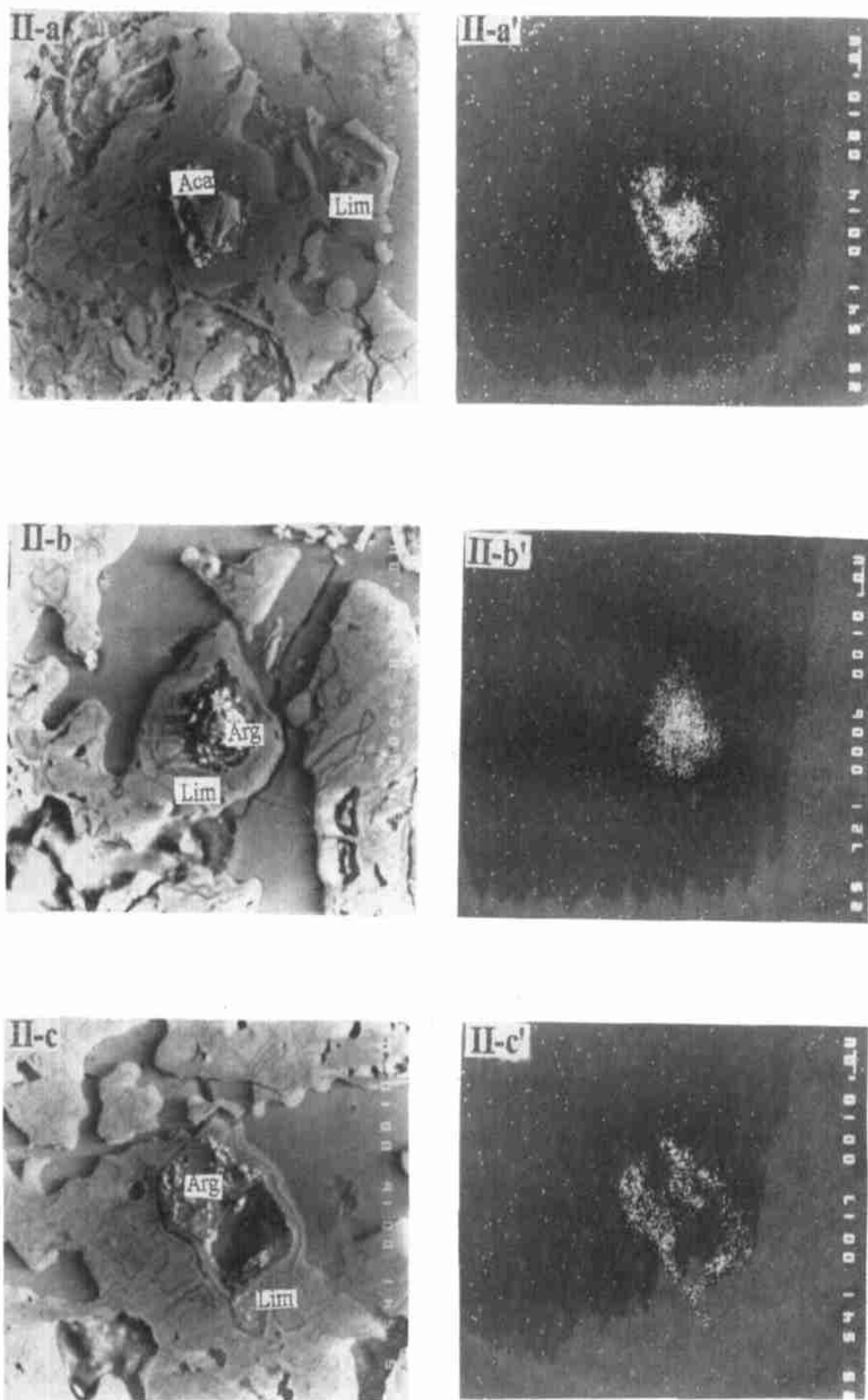


照片 I Pb-Zn-Ag 矿石中螺硫银矿银的背散射电子成分相和 X 射线面分布图

I-a I-a': 螺硫银矿(Aca)成叶片状分布于方铅矿(Gal)中, × 720

I-b, I-b': 螺硫银矿(Aca)呈长轴状分布于方铅矿(Gal)中 × 540

I-c, I-c': 螺硫银矿(Aca)呈靴状分布于方铅矿(Gal)中, × 540

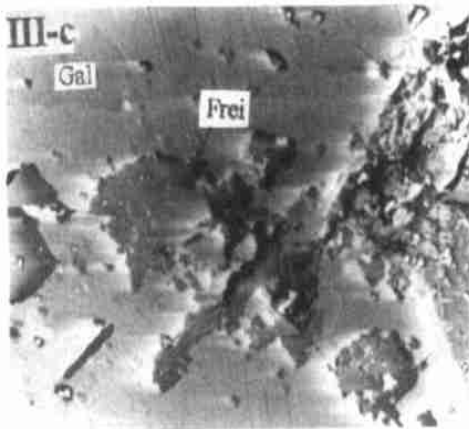
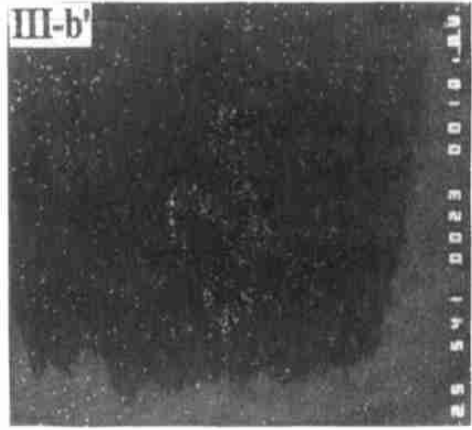
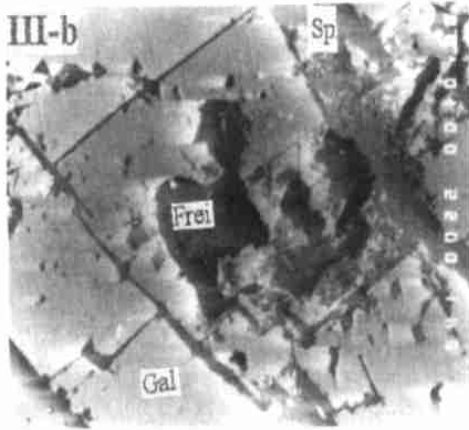
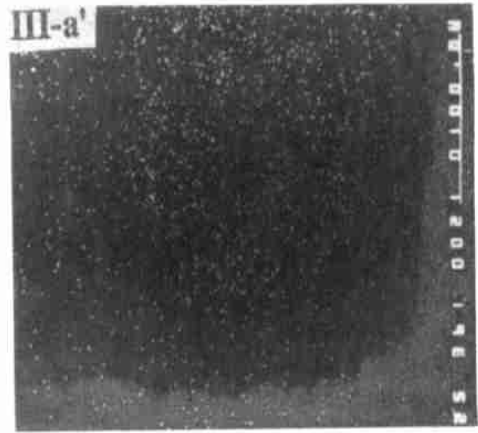
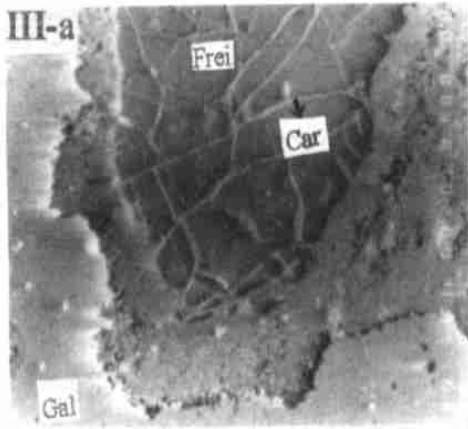


照片 II Pb-Cu-Ag 矿石中自然银、螺硫银矿中的银背散射电子成分相和 X 射线面分布图

II-a II-a': 螺硫银矿(Aca)中银呈不均匀的粒状被包于具环带结构的假象褐铁矿(Lim)中, $\times 540$

II-b, II-b': 自然银(Arg)被胶状褐铁矿(Lim)包裹, $\times 720$

II-c II-c': 自然银(Arg)被胶状褐铁矿(Lim)所包裹, 成环状, $\times 540$



照片 III Pb-Zn-Ag 矿石中银黝铜矿中银的背散射电子成分相和 X 射线面分布图

III-a, III-a': 银黝铜矿(Frei)被碳酸盐(Car)细脉所穿插而成龟裂状, × 360

III-b, III-b': 银黝铜矿(Frei)充填于方铅矿(Gal)解理及裂隙, × 540

III-c, III-c': 银黝铜矿(Frei)产于碳酸盐矿物(Car)与方铅矿(Gal)交代接触带处, × 720

表 2 银黝铜矿中各元素摩尔分数表

Table 2. The mole numbers of several elements in freibergite

样号	矿物名称	Ag	Cu	Zn	Fe	As	Sb	100Ag/(Ag+Cu)	100Fe/(Fe+Zn)	100Sb/(As+Sb)
*Y6-5-a	银黝铜矿	1.40	10.08	0.02	0.01	0.52	4.26	12.18	36.95	89.12
T-1	银黝铜矿	0.53	9.68	1.37	0.56	1.00	2.59	5.20	29.06	72.17
T-1'	银黝铜矿	0.11	10.82	1.39	0.77	2.05	2.27	1.03	35.51	52.50
T-12	银黝铜矿	0.61	9.83	1.26	0.81	1.79	2.77	5.88	39.30	60.73
T-12'	银黝铜矿	0.64	9.08	1.2	0.75	1.72	2.52	6.62	38.63	59.48
T-15	银黝铜矿	0.65	9.88	1.29	0.75	1.98	2.49	6.16	36.72	55.73
T-2	银黝铜矿	0.08	9.41	1.59	0.27	1.71	2.39	0.85	14.53	58.30
T-2'	银黝铜矿	0.33	11.58	1.96	0.45	2.06	3.41	2.74	18.65	62.33
T-4'	银黝铜矿	0.19	8.85	1.69	0.09	1.53	2.47	2.09	5.26	61.78
T-5	银黝铜矿	0.54	11.58	2.01	0.25	0.68	4.63	4.48	11.00	87.13
T-6	银黝铜矿	0.36	9.79	1.86	0.18	0.93	3.78	3.57	8.76	80.23
T-7	银黝铜矿	1.96	8.36	1.80	0.31	0.35	4.21	18.96	14.77	92.24
T-7'	银黝铜矿	1.75	7.13	1.93	0.16	0.25	3.58	19.73	7.68	93.52
T-7''	银黝铜矿	2.34	9.04	1.92	0.26	0.57	4.19	20.56	11.97	88.09
T-8	银黝铜矿	1.37	8.31	1.70	0.12	0.19	3.59	14.12	6.61	95.14
T-8'	银黝铜矿	0.7	8.26	1.41	0.14	0.00	3.34	7.81	9.00	100.00

注: * 引自 150 页脚注②, S 的摩尔分数固定为 13

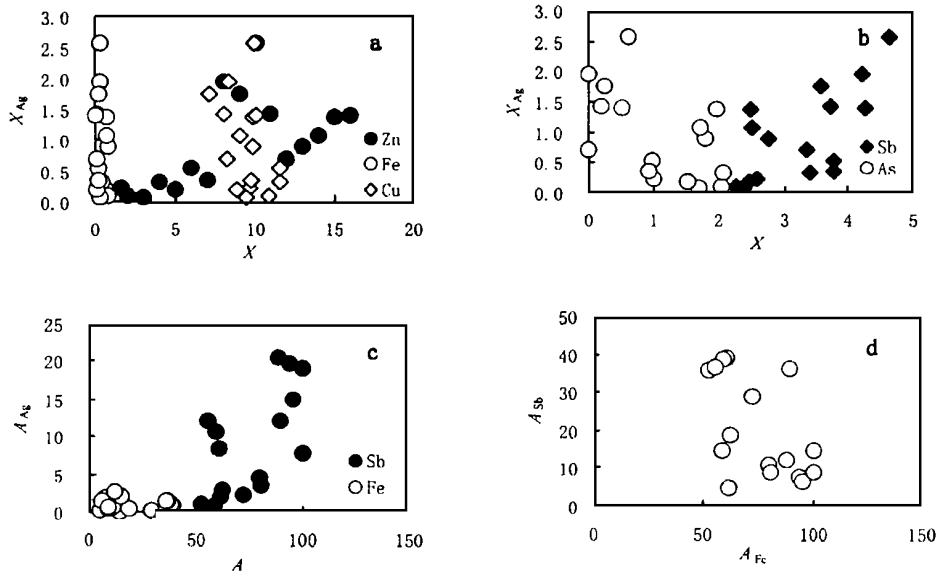


图 1 银黝铜矿中三个端元组分(Cu-Ag, Fe-Zn, As-Sb)之间的相关图

Fig. 1. Correlations between the three end members (Cu-Ag, Fe-Zn, As-Sb) in freibergites.

a. Ag 与 Cu, Fe, Zn 原子数相关图 b. Ag 与 As, Sb 原子数相关图 c. Ag-Cu, Fe-Zn, Sb-As 交换率相关图

[$A_{Ag} = 100Ag / (Ag + Cu)$; A 代表 A_{Sb} 或 A_{Fe} ; 其中 $A_{Sb} = 100Sb / (As + Sb)$; $A_{Fe} = 100Fe / (Fe + Zn)$]

d. A_{Sb} 与 A_{Fe} 的相关图 [$A_{Sb} = 100Sb / (As + Sb)$; $A_{Fe} = 100Fe / (Fe + Zn)$]

银与铜的相互替代关系可以用银的占有率 $A_{Ag} = 100Ag / (Ag + Cu)$ 来表示, 铁与锌的替代关系用铁的占有率 $A_{Fe} = 100Fe / (Fe + Zn)$ 表示, 砷锑之间的替代关系用锑的占有率 $A_{Sb} = 100Sb / (As + Sb)$ 来表示, 三个端元之间相互替代关系见图 1。可以看出, A_{Ag} 的占有率与 A_{Sb} 的占有率呈明显的正相关, 与 Ebel 和 Sack^[8] 报导的一致, 与铁的占有率 A_{Fe} 呈负相关。三个端元组分 Ag-Cu, Fe-Zn, As-Sb 之间, Ag-Cu 交换率与 A_{Sb}

Sb, Fe-Zn 的交换率关系密切, Fe-Zn 的交换与 A_{Sb} 交换关系不明显(图 1d)。

由上可见, 银厂坡矿床出现的银矿物显示如下特征: ①银主要有三种独立银矿物, 螺硫银矿、银黝铜矿及自然银; ②银矿物颗粒十分细小, 多数介于 2~3 μ m 间; ③螺硫银矿广泛分布于两类矿石中, 是区内主要的银矿物; ④虽然区内出现的银矿物种类不多, 但却有较好的代表性——即出现了一套银的自然金属矿物、银的硫化物、银的硫

盐矿物组合。从表 2 可以看出, 几乎每种银矿物都或多或少地含有一定量的铜、锑和硫, 组成一套银的砷-锑-硫盐矿物的低温银矿物组合。这些银矿物是银在不同的形成期所表现的不同矿物形式, 早期以银黝铜矿为主, 中期以螺硫银矿为主, 并伴有少量的银黝铜矿, 晚期则以螺硫银矿和自然银为主, 它们之间有一定的继承性, 是典型的产在沉积碳酸盐中的银矿床的银矿物特征组合。

3.3 银矿物演化及分布规律

根据各矿物的穿插关系, 矿物的共生组合, 矿物的野外地质产状, 划分了矿物生成的先后顺序。共划分了三个期和四个阶段: 三个期为成岩期、热液期和表生期。四个成矿阶段为同生沉积阶段、硫化物阶段、铁锰碳酸盐化阶段和硫化物氧化阶段(表 3)。

表 3 银厂坡银矿床矿物生成顺序表

Table 3. The genetic order of several minerals in the Yinchangpo silver deposit

	成岩期	热液期	表生期	
	同生沉积阶段	硫化物阶段	铁锰碳酸盐化阶段	硫化物氧化阶段
黄铁矿	+++++	+++++	+++++	
方铅矿	+++++	+++++	+++++	
闪锌矿		+++++	+++++	
黄铜矿		+++++		
自然银				++++
螺硫银矿		+++++		+++++
黝铜矿		+++++		
银黝铜矿		+++++		
菱锰矿			++++	
菱锌矿			++++	
菱铁矿			++++	
孔雀石				+++++
褐铁矿				++++
白铅矿				++++
软锰矿				++++
方解石	++++	+++++	+++++	
白云石	++++	+++++	+++++	

成岩期: 主要以出现少量的闪锌矿和黄铁矿及少量的菱铁矿组合为特征。

热液期: 可划分为两阶段, 硫化物阶段和铁锰碳酸盐岩化阶段。硫化物阶段以出现金属硫化物方铅矿为特征, 其次为少量的黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、黝铜矿族矿物。铁锰碳酸盐化阶段则以出现大量的铁、锰的碳酸盐矿物——菱铁矿、菱锰矿、菱锌矿等矿物组合, 并出现团块状的白云石和方解石为特征。矿石主要呈浸染状构造。

表生期: 为硫化物氧化阶段, 此阶段以出现大量的金属氧化矿物为其特征, 形成了褐铁矿、孔雀石、白铅矿、蓝铜矿等共生矿物组合。矿石呈土壤状。

银矿物的形成主要集中在热液期的硫化物阶段和表生氧化阶段, 早期银矿物主要有银黝铜矿及含银黝铜矿, 其形成温度相对较高。银在富硫和较高温度条件下 ($> 200^{\circ}\text{C}$), 主要以 $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ 的形式迁移^{11, 12}, 实验也证明, 无论反应初始物是 Ag_2S 、 AgCl 还是 Ag , 最终都能在 Fe_2S 、 FeS 缓

冲下以银硫络合物活化出来^[13]。因而, 早期银硫氢络合物在迁移过程中, 随着成矿温度的降低, 压力和 S 逸度的减小, 热液 pH 等物化条件的变化, 银硫络合物的平衡体系被破坏, 部分银从热液中沉淀出来。黝铜矿是沉淀较早的矿物, 甚至早于方铅矿, 由于银离子与铜离子地球化学性质的相似性, 部分银能够进入黝铜矿的晶格, 替代铜的位置, 形成含银较低的银黝铜矿。接着, 到硫化物中晚期, 随着温度、压力的急剧下降, 与围岩的反应等, 大量的铅, 少量锌、铁、铜等金属元素也与硫结合形成金属硫化物——方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等沉淀下来。被方铅矿捕获的部分银也以固溶体分离结构的银硫化物形式从方铅矿中析出, 形成银含量高的银矿物。到硫化物氧化期, 早期形成的银的硫盐矿物或硫化物被氧化成银的硫化物或自然银, 被吸附或包裹于胶状硫化物的氧化物中。

银矿物组成的变化有自早到晚按银黝铜矿→黝锑银矿→辉银矿→深红银矿→脆银矿→螺硫银

矿→自然银的序列排列^[14]①,总的演化趋势是银的硫盐矿物→银的硫化物→银的自然金属。矿物组分由复杂向简单,由低银向高银演化,并有从高温向低温转化的趋势。

对银厂坡独立银矿床的银矿物成分及穿插顺序可以得出,银矿物的演化是按含银黝铜矿→银黝铜矿→螺硫银矿→自然银的顺序演化的。

4 银的赋存状态

银在方铅矿中的含量高是为大家熟悉的^[14],大量的光片鉴定可以看出,银多数以细粒银的独立矿物的形式存在于方铅矿中。矿石的化学分析表明,银在 Pb-Zn-Ag 型矿石中的含量最高,银铅呈明显的正相关(表 4,图 2)。

表 4 Pb-Zn-Ag 型银矿石中 Ag、Cu、Pb、Zn 含量对比表

Table 4. Contents of Ag, Cu, Pb and Zn in argentiferous ores

	Ag/10 ⁻⁶	Cu/10 ⁻⁶	Pb/10 ⁻⁶	Zn/10 ⁻⁶
PD6-19	344.214	1121.1	610.256	3924
PD6-20	504.451	239.5	605.128	7152
PD6-21	409.496	368.4	523.077	68.276
PD6-22	528.19	600.0	651.282	2.658
PD6-23	635.015	167.7	748.718	4.493
PD6-24	350.148	71.0	600.000	54.430
PD6-25	456.973	75.7	692.308	5.862
PD6-26	531.157	65.2	738.461	2.911
PD3T-B	120.07	106.000	315.500	7.300
PD3T-C	121.13	115.000	215.200	7.700

注: Ag、Cu、Zn 用 ICP-MS 法,由中国科学院地球化学研究所漆亮高级工程师测定; Pb 用原子吸收光谱法,由中国科学院地球化学研究所李荪蓉高级实验师测试

从单矿物的分析来看,方铅矿中银的含量多数较其它矿物高^[3],况且宏观上,矿床内主要的金属矿物以方铅矿为主,闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿量少,不能充当主要的载银矿物(电子探针扫描银的面分布图上显示银呈密集的点)分布于方铅矿中。这些都表明方铅矿是银的主要载体矿物。银除以独立银矿物的形式存在,有少量的银以类质同象的形式存在于黝铜矿和方铅矿中,这种形式存在的银较少。因银与铜的地球化学学习性的相似性,加上黝铜矿中有 10 个 Cu⁺ 空位,可以进行不同程度的替代。银与黝铜矿中的铜发生类质同象替代而形成含银的黝铜矿,较早从热液中析出,而随着方铅矿沉淀,虽然大部分银以固溶体分离结构的形式从中析出,但仍然有少量早期被方铅矿俘获的银占据铅的位置,形成含银的方铅矿。

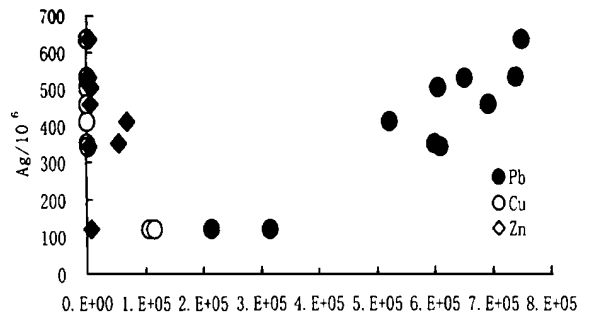


图 2 Ag 与 Pb、Zn、Cu 相关图

Fig. 2. Correlations between Ag and Pb, Zn, Cu.

银矿物在两类不同矿石中的赋存形式也不一样,如前所述,独立银矿物主要分布于 Pb-Zn-Ag 和 Pb-Cu-Ag 两类矿石中,在第一类矿石中,独立银矿物主要为螺硫银矿和银黝铜矿,螺硫银矿以固溶体分离结构分布于方铅矿中,银黝铜矿则充填于方铅矿的解理和裂隙中;在第二类银矿石中,主要独立银矿物有螺硫银矿和自然银,均被包于褐铁矿或其它铁、铅的氧化矿物中(照片 II-a, II-a', II-b, II-b', II-c, II-c')。

5 结论与讨论

(1) 银以三种独立矿物即自然银、螺硫银矿、银黝铜矿的形式存在,螺硫银矿是区内最主要的银矿物。其中,含银黝铜矿-银黝铜矿中的 Ag 与 Sb、Zn 成明显的正相关关系,而与 Cu、As 呈明显的负相关。Ag 的交换率 $100\text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Cu})$ 与 Sb 的交换率 $100\text{Sb}/(\text{As} + \text{Sb})$ 呈正相关性。

(2) 独立银矿物是银的主要存在形式,在 Pb-Zn-Ag 矿石中,银主要以两种独立银矿物(银黝铜矿和螺硫银矿)存在于方铅矿中,而在 Pb-Cu-Ag 矿石中,独立银矿物(螺硫银矿和自然银)被包裹于铁、铜、铅的氧化物矿石中,尤其是褐铁矿中。

(3) 有少量 Ag 替代方铅矿中的 Pb 或黝铜矿中的 Cu 而形成类质同象。

(4) 矿区银的演化朝银黝铜矿-螺硫银矿-自然银的趋势演化,矿物成分有由复杂向简单,由低银向高银、由高锶向低锶的方向转化的趋势。

(5) 由于银矿物粒度太小,多数介于 3~7 μm ,部分银矿物未能探明其成分,尚待进一步测定。

① 王静纯,中国银矿,中国有色金属总公司北京地质研究所,1990.

致谢: 贵州省地矿局 103 地质队罗时聪、冉雪松、陈建华、袁良军等同志, 中国科学院地球化学研究所战新志研究员、王明再副研究员、黄智龙研究员、温汉捷博士为本文提

供了热情的帮助。中国科学院广州地球化学研究所的王秀璋研究员详细评审了本文, 在此向以上同志表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 李朝阳. 中国低温热液矿床集中分布区的一些地质特征. 地学前缘, 1999, 6(1): 163 ~ 170
- 2 杨国高, 李启津. 云南会泽麒麟厂原生铅锌矿石银的赋存状态. 矿山地质, 1992, 13(3): 212 ~ 218
- 3 王林江, 郑传仑. 贵州西北部伴生银的赋存状态. 桂林冶金地质学院学报, 1992, 12(1): 335 ~ 341
- 4 王璞, 潘兆鲁, 翁玲宝. 系统矿物学(上、中、下册), 北京: 地质出版社, 1982.
- 5 Tsepina A I and Brestkovska V V, *et al.* About the correlations of the elements in tetrahedrite-tennantite series. *Abstracts and Program of 14th IMA General Meeting*, 13 ~ 18, July, Stanford, Calif. U. S. A.; IMA, 1996. 252
- 6 Miller J W and Craig J R. Tetrahedrite-tennantite series compositions variations in the Cofer deposit, Mineral district, Virginia; *Amer. Miner.*, 1983, 68: 227 ~ 234
- 7 Ebel D S and Sack R O. Ag-Cu and As-Sb exchange energies in tetrahedrite in tetrahedrite-tennantite fahlores; *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 2301 ~ 2309
- 8 Hackbarth C J and Petersen U. A fractional crystallization model for the deposition of argentian tetrahedrite. *Econ. Geol.*, 1984, 79: 448 ~ 460
- 9 Petersen E U, Petersen U and Hackbarth C J. Ore zoning and Tetrahedrite compositional variation at Orocampa Peru. *Econ. Geol.*, 1990, 3: 1491 ~ 1503
- 10 Sack R O and Loucks R R. Thermodynamic properties of tetrahedrite and tennantite; Constraints establishing an internally on the interdependence of the Cu=Ag, Fe=Zn, Cu=Fe and As=Sb exchange reactions. *Amer. Miner.*, 1985, 70: 1270 ~ 1289
- 11 Gamos C H and Barnes H L. The solubility of Ag₂S in near-neutral aqueous sulfide solutions in 25 to 300 °C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1989, 53(2): 279 ~ 290
- 12 Seward T M. The stability of chloridic complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350 °C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1976, 40(7): 1329 ~ 1341
- 13 程景平, 王秀璋, 樊文苓. 层控银矿床地球化学. 见: 涂光炽, 等著, 中国层控矿床地球化学, 第 2 卷, 北京: 科学出版社, 1987. 1 ~ 42
- 14 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984. 320 ~ 326

ON OCCURRENCE OF SILVER AND CHARACTERISTICS OF ARGENTIFEROUS MINERALS FROM YINCHANGPO PRIMARY SILVER DEPOSIT IN GUIZHOU PROVINCE

Hu Yaoguo Li Chaoyang

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: On the basis of the results of mineral's EMS, chemical analysis and microscopic observation of minerals microscope, combined with ore's field occurrence, physical character, ingredient property of silver the occurrence of silver in the Yinchangpo primary silver deposit in Northwest Guizhou were examined. Three silver minerals including freibergite, native silver and argentite have been found. There is a strongly positive linear correlation between the mole numbers of antimony and silver in freibergite. Silver occurs predominantly as independent argentiferous minerals in two different ores: Pb-Zn-Ag-type and Pb-Cu-Ag-type ores.

Key words: Yinchangpo silver deposit; silver mineral; freibergite; occurrence