

文章编号:1000-4734(2002)02-0169-06

银矿与萤石的时空关系

刘铁庚¹ 叶霖¹ 李乙雨¹ 曾明果²

(1.中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开放实验室, 贵州 贵阳 550002;

2.贵州省地质科学研究所, 贵州 贵阳, 550001)

摘要:银矿床,特别是大型-超大型银矿床多分布于萤石矿密集区,一些银成矿带与萤石成矿带基本一致。银矿中一般共生或伴生萤石化,萤石矿中多含有很高的Ag,甚至形成银-萤石矿床。银矿化的时代通常与萤石矿化时代相似或接近,说明一些银矿床与萤石有着密切的时空关系和成因联系。因而萤石可以成为寻找银矿的重要标志之一。

关键词:银矿;萤石;时空分布;成因联系;找矿标志

中图分类号:P612;P618.52 **文献标识码:**A

作者简介:刘铁庚,男,1942年生,研究员,矿床地球化学专业。

金属矿床与萤石共生或伴生是很普遍的现象^[1-3],由于过去白银主要来源于有色金属矿山的副产品,目前对银矿床的勘查和研究程度都还很低,但从近年来陆续发现的一大批独立银矿床看,银矿床与萤石也显示有密切的联系。

1 银矿与萤石矿的空间分布

1.1 银矿多分布于萤石矿密集区

我国的萤石矿床分布很广(图1),除天津、上

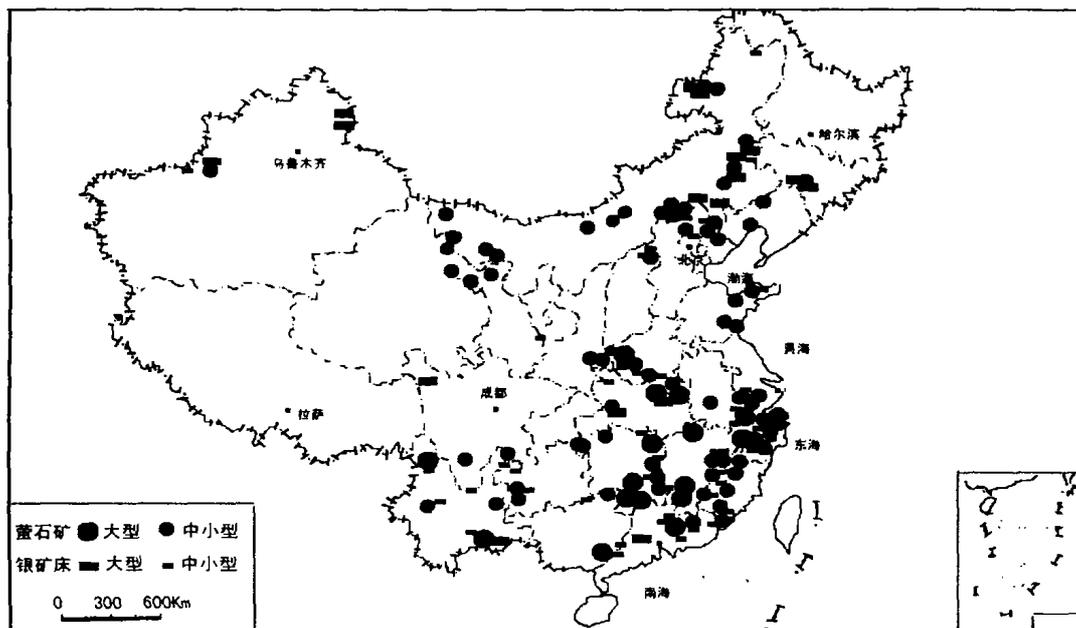


图1 中国银矿和萤石矿的分布图

Fig. 1. Map showing the distribution of silver and fluorite deposits in China.

收稿日期:2001-10-30

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:49772116);

攀登预选项目(编号95-预-25-02-03)

海、西藏和宁夏等市、自治区尚未发现有经济价值的萤石矿外,其余省、市、自治区均有萤石矿的分布。全国现已查明萤石矿床(点)874个,其中大型矿床33处,探明储量 1.3×10^8 t。它们主要集中在我国东南沿海、中、华北和西南地区。其中东南沿海地区是我国最重要的萤石产地,已探明大型矿床22处,占我国已查明大型萤石矿床数的66.67%^[4],仅浙江省就发现359个萤石矿床(点),占全国萤石矿床(点)总数的41.08%^[5]。这些萤石矿床常伴生有色金属、贵金属和稀有稀土金属矿化。

从图1可以看出,银矿与萤石矿分布地区基本一致。经过近二十年的寻找和研究,我国已查明上百处银矿床(点)。其中有四处超大型独立银矿床(即江西冷水坑银矿、四川呷村银矿、广东长坑银矿和云南白牛厂银矿等),三十多处大型银矿床。这些银矿床主要分布在我国东南沿海地区,秦岭—大别地区,天山—大兴安岭地区 and 三江地区等。根据1993年的统计数据^[6],其中东南沿海地区是我国最重要的白银产地,其银储量约占我国银总储量的70%(包括伴生银)。

1.2 银成矿带与某些萤石成矿带吻合

在上述四大银矿、萤石矿的密集区中,某些银成矿带与萤石成矿带一致,如河南南部地区,既是河南省最重要的银矿基地(银产量和储量均占河南省银产量和储量的90%以上),同时又是河南省重要的萤石产地,河南省工业用的萤石几乎都来自该区。该区有两条近东西的成矿带,即南召—方城—确山成矿带和桐柏—罗山成矿带。它们既是银成矿带,又是萤石成矿带,而且二者的矿化强度相辅相成。南召—方城—确山成矿带的银矿化和萤石矿化都比较差。银仅是一些小的伴生矿床(点),萤石也只是一些小矿床或矿点。桐柏—罗山成矿带是河南最重要的银和萤石成矿带。在该矿带上已探明破山和银洞林两个大型银矿床,银洞坡大型金—银矿床,尖山大型萤石矿床,还有白石坡,城皇庙,胜利等中小型银矿床和魏沟等小型萤石矿床。再如浙中隆起区是中国东南沿海萤石矿化最密集地带,同时也是浙江金(银)矿化最为发育的地区^[7]。张家口—锦州成矿带上已探明十多处银矿床和8~9个大中型萤石矿床。因而,耿文辉^[8]指出:在银矿床分布地区,区域上经常发育萤石化、粘土化和重晶石化。

在银矿床,特别是大型-超大型银矿床附近常有萤石矿分布,如江西冷水坑银矿床,它位于江西与福建两省交界的江西一侧,在江西境内有永丰南坑萤石矿,上饶怀玉山和黑松洋萤石矿,在邻近的福建一侧有常口、洄潭、南山下、牛古庵等大型萤石矿床。再如额仁套勒盖、查干布拉根和甲乌拉等大型银矿床位于中俄边境的中国一侧,在中国一侧有海尔敏萤石矿,而在相毗邻的俄罗斯一侧有高尔索努依、乌尔图依和卡兰古依等超大型萤石矿床。河南破山大型银矿床附近分布有尖山和魏沟萤石矿,浙江毫石银矿附近有毫石萤石矿等。

1.3 银矿床中常共生萤石化,萤石矿床中有很高的Ag含量

据笔者对国内外100多个银矿床的统计,40%以上的银矿床中含萤石或发育萤石化,特别是陆相火山岩-次火山岩型银矿床。如浙江省的银矿床基本都与陆相火山岩-次火山岩有一定关系,几乎都存在萤石化。我国华北板块北缘的蔡家营、兰闫、孟家沟、秃力马、查干布拉根,甲乌拉和小青沟等银矿床,东南沿海的毫石、冶岭头、冷水坑、茶洞、七树、厚婆坳、庞西洞和金石嶂等银矿床,秦岭—大别地区的破山、银洞沟、银洞坡、白石坡、胜利和城皇庙等银矿床都存在萤石化或含萤石。在有的银矿床中,萤石成为肉眼鉴别是不是银矿石的重要标志之一,如河北潘家沟银矿床肉眼只要看见萤石、剪切裂隙、粘土化、铁锰质和岩石碎块等现象都存在,肯定是银矿石^[9]。

萤石矿中常常有较高的Ag含量,如浙江毫石萤石矿蚀变围岩中银的平均含量 $> 150 \times 10^{-6}$,现已成为银-萤石矿床^[7];河南魏沟萤石矿脉两侧萤石-多金属矿石的Ag含量通常 $> 100 \times 10^{-6}$,最高达 523×10^{-6} ,可以圈出小的银矿体;河南尖山萤石矿的Ag含量一般 $> 80 \times 10^{-6}$,最高达 513×10^{-6} 。此外,湖南衡东银矿冲萤石矿中Ag可以综合利用,内蒙海尔敏萤石矿以前曾评价过Ag、Pb和Zn。因而,张国柱等^[10]指出,一些与铅锌矿共生的萤石矿床可以回收Ag和Cu等。

当银矿中萤石化强烈时,或者是萤石矿中银含量达到或超过工业品位,并具有一定规模时,就形成银-萤石矿床。过去人们对这一概念认识不足,就是发现了银-萤石矿床也认识不到。如浙江大岭口银矿床过去曾开采过萤石^[8],现在正在开

采银,说明它们可能是银-萤石矿床。近几年在浙江发现了武义金银-萤石矿床^[11,12],第一次提出金银-萤石矿床的新概念。前面述及的浙江毫石银-萤石矿床,河南尖山萤石矿和魏沟萤石矿也可能成为银-萤石矿。

2 萤石中的 Ag 含量较高

我们通过对河南魏沟和尖山等萤石矿床,内蒙白云鄂博超大型铌-稀土-铁-萤石矿床的萤石分析,发现其中有较高的 Ag 含量,一般为 $2.8 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-6}$,比地壳克拉克值(0.07×10^{-6})高 2 个数量级,是地壳各类岩石平均含量($0.02 \times 10^{-6} \sim 0.68 \times 10^{-6}$)的几十到几百倍。此外,在电镜下还观察到魏沟萤石矿萤石晶体表面生长有头发丝状的自然银。四川冕宁稀土-萤石矿萤石的 Ag 含量稍低,一般为 $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.4 \times 10^{-6}$,最高达 2.025×10^{-6} (由中国科学院地球化学研究所许成提供),也比地壳克拉克值高几到几十倍。

3 银矿中 F 与 Ag 有密切关系

众所周知,自然界中分布最广、最常见的氟化物是萤石。F 含量的变化可以间接反映萤石含量的变化。不少银矿床中有较高的 F 含量,如西天山石炭系和二迭系火山沉积岩中的一些银矿床(即托斯巴,特铁达坂和克孜克藏等银矿)含 F 一般为 $480 \times 10^{-6} \sim 1\,590 \times 10^{-6}$,最高为 $29\,800 \times 10^{-6}$,为地壳克拉克值的 1.2 ~ 74.5 倍,且 F 与 Ag 呈很好的正相关关系,12 个样品的相关系数为 0.761 8^[13]。内蒙额仁套勒盖银矿的 F 含量一般为 $400 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6}$,最高可达 $2\,900 \times 10^{-6}$,明显比地壳克拉克值高,而且与 Ag 呈明显的负相关关系(图 2)^[14]。再如江西冷水坑斑岩型银矿,含 F 并不是很高,一般为 $400 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$,等于或稍低于地壳克拉克值。但 F 与 Ag 却有明显的负相关关系,如横切 II 号矿体的剖面上 Ag 与 F 关系(图 3),相关系数为 -0.980 9 ($N = 5$)。河南破山银矿床产于元古代变质火山-沉积岩中,岩性比较复杂,不同岩石 F 的背景值变化也大,从 130×10^{-6} 到 $2\,500 \times 10^{-6}$,因而热液迭加后岩石的 F 含量乃然明显不同。从全区看,Ag 与 F 无明显关系。但是,就同一种围岩(如煌斑岩)而论,Ag 与 F 有极好的相关性,三个样品的相关系数为 -0.957 6。

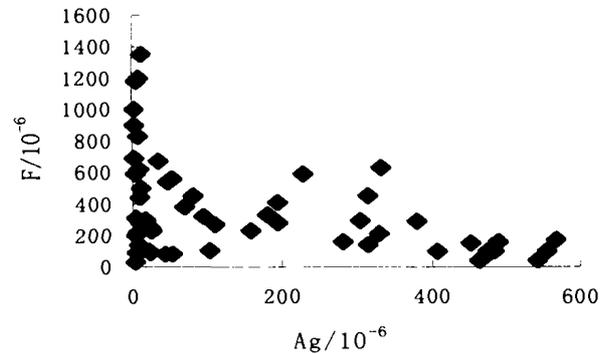


图 2 额仁套勒盖银矿床 Ag-F 图

Fig. 2. F-Ag plot of the Ermdaolegai silver deposit.

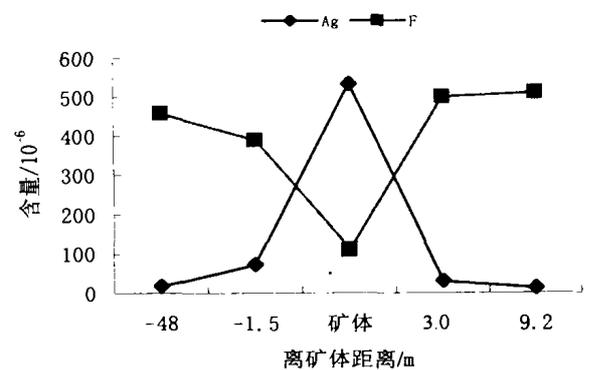


图 3 冷水坑银矿矿体断面上的 Ag-F 含量变化图

Fig. 3. Curves showing variations in Ag and F contents in the cross section of a orebody.

4 银矿和萤石矿的时间分布

4.1 赋矿岩石以古生代和中-新生代为主

我国乃至全世界的银矿和萤石矿赋矿围岩的时代跨度非常大,从太古代到中-新生代。但以古生代和中生代为主。产于古生代地层中银矿的银储量约占全国银总储量的 54%,与中生代地层有关的约占 33%,与元古代地层有关的约占 10%,与太古代地层有关的约占 3%^[15]。曹俊臣认为我国萤石矿床主要集中在奥陶纪,二迭纪和中生代地层中^[2]。

4.2 银矿晚于围岩形成

全世界 60% ~ 70% 的银矿是脉状银矿,脉状银矿的形成时间一定比围岩晚。涂光炽等^[16]指

出,产于元古代和中-新生代地层中脉状银矿的成矿时代比赋矿围岩年轻得多。如江西虎家尖脉状银矿床产于中元古代双桥山群浅变质火山-沉积岩中,而矿化形成于加里东期。庞西洞银矿产在震旦纪沉积岩和海西-印支期混合岩化的岩石中,而矿化形成于燕山期等。萤石矿的矿化年龄也晚于围岩。浙江萤石的矿化年龄总比容矿围岩约晚 60 Ma 左右^[17],如庚村萤石矿矿化年龄为 81.8 ± 7.97 Ma,容矿火山岩的年龄为 142 Ma,约晚 60 Ma 年,芦塘萤石矿的矿化年龄是 85.64 Ma,火山围岩的形成年龄为 148 Ma,晚 63 Ma 年等。曹俊臣认为即使赋矿岩层是古老变质岩,萤石的成矿时代也比较晚^[2]。

4.3 矿化时代以中-新生代为主

矿化年龄的确定是个难题,一是许多银矿和萤石矿还没有同位素年龄数据,二是有些矿床虽已有同位素年龄,但是不是矿化年龄还存在争议。下面主要根据容矿围岩的时代讨论银矿或萤石矿的形成年龄。

萤石矿成矿年龄以中-新生代为主。世界上工业萤石矿床全都形成于 500 Ma 以后,其中 53% 的工业萤石矿床形成于 90 Ma 以后^[5]。我国约有 90% 的萤石矿床与燕山期(特别是燕山晚期)构造岩浆活动有关^[4]。如我国东南沿海地区将乐常口、建阳南山下、邵武羊古庵等大型萤石矿床,华南地区河源到吉、乐昌两江和张姑岭等大型萤石矿床和日本列岛的萤石矿床都是中代矿床。豫南地区有 50 处萤石矿床(点),130 多条萤石矿脉,其中 85% 的与燕山期构造岩浆活动有关。

银矿,特别是陆相火山岩-次火山岩型银矿主要形于中-新生代。陆相火山岩-次火山岩银矿床是世界上最重要的银矿床,目前全世界发现的 12 个万吨以上的超大型银矿床中 7 个属于此类矿床。此类矿床以品位高,规模大,开采历史悠久为特点。它主要分布在环太平洋(包括我国东部)地区,形成时间以中-新生代为主。地中海-喜马拉雅褶皱系东南部与构造岩浆活动有关的银矿床,天山-大兴安岭成矿带东部与火山岩浆作用有关的银矿床形成时代基本都是中生代。如我国的毫石银矿形成于 104 Ma,冶岭头银矿为 127 Ma,冷水坑银矿的矿化年龄 < 136 Ma,山门银矿的 < 158 Ma,额仁套勒盖银矿的 < 210 Ma,呷村银矿的矿化年龄为 190 ~ 197 Ma。此外,内蒙的甲乌拉

银矿,查干布拉根银矿和潘家沟银矿,河北的蔡家营银矿,牛圈子银矿和营房银矿,河南的白石山银矿,胜利银矿和城皇庙银矿,广东的金石嶂银矿,芒饿岭银矿和锯木坑银矿以及山东十里铺银矿等均在中-新生代形成。

在小的区域范围内银的矿化年龄与萤石矿化年龄非常接近。如浙中隆起区的银矿床和萤石矿床基本都形成于白垩纪^[18]。周新华等^[19]测得浙东地区的萤石矿,叶腊石矿和膨润土矿等的形成年龄为 110 ~ 135 Ma,该区冶岭头金银矿和毫石银矿的铷-锶等时年龄分别为 127 ± 6.8 Ma 和 104 ± 1.5 Ma^[20]。豫南萤石矿基本都是呈脉状产出,与燕山期构造岩浆活动有密切关系。该区域城皇庙,白石坡和胜利等银矿床都产于中生代火山中。破山银矿床成矿时代虽有争议,但是矿床中的燕山期皇斑岩也有很好的银矿化,表明在燕山期也有含银热液的活动。

5 银矿与萤石关系机理探讨

萤石是由 Ca 和 F 组成的矿物。F 是所有元素中电负性最强的元素,对电子有非常强的亲和能力,因此与其它元素,特别是金属元素化合形成离子化合物或络合物,如络阴离子 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{BeF}_3]^-$ 等。李兆麟认为 F 还容易与 Au, Pt 等贵金属形成络合物^[21]。这些化合物或络合物一般都有很高的溶解度,可以进行长距离的运移,是非常好的矿化剂。如 AgF 的溶解度比 Ag_2O , Ag_2S , AgCNS , AgCN 和 Ag_2SO_4 的溶解度高 3 ~ 7 个数量级。对金属元素的活化、溶解、迁移和沉淀富集成矿起着重要作用。Ag 是极化性能较强的元素,容易与 F 等卤族元素结合,形成易溶于水的化合物或络合物,特别是银的氟化物。

银矿床和萤石矿床一般为后生的中低温热液型矿床。成矿热液主要是大气降水与岩浆水的混合热液,其中不少是以大气降水为主^[10,12,22,23]。大气降水不含或含非常微量的成矿元素,只有在沿着裂隙或孔隙下渗的过程中,才能从周围岩石中获取成矿物质。极容易溶解于水的 F 可以加强下渗大气水从围岩中萃取 Ag 的能力,从而使下渗的大气降水含丰富的 F 和 Ag 等。加上岩浆水本身可能含有大量 F 和 Ag 等,如 1906 年维苏威火山喷发时喷出大量的氟化物和氯化物,美国万烟谷在 77 km² 范围内一年喷出 2×10^5 t 的 HF ^[24],在岩浆水上升过程中,还会从围岩进一步萃取 F

和 Ag 等,提高热液中 Ag 的浓度,当矿液上升到一定高度,物理化学条件发生变化,银的氟化物或络合物产生分解,Ag 与 S 结合形成硫化物沉淀或成自然银沉淀,F 可能在原地或运移一定距离后与 Ca 结合形成 CaF 沉淀,故而银矿与萤石有着密切的时空关系。

6 结论

(1)银矿多分布在萤石矿密集区,一些银成矿带与萤石成矿带基本吻合。

(2)不少银矿床中共伴生萤石化,特别是大型-超大型银矿床四周常有萤石矿分布,许多萤石矿

床中有很高的银含量,萤石本身也有较高的银含量,现已发现了银-萤石矿床。

(3)银矿床往往有较高的 F 含量,有的矿床 Ag 与 F 正相关,多数矿床为负相关,暗示萤石化与 Ag 有密切的关系,萤石可以作为银矿的重要找矿标志之一。

(4)多数银矿床或萤石矿床的形成时代晚于围岩,银的矿化时代与萤石矿的矿化时代相似。在小的区域范围内银矿的成矿年龄与萤石矿的成矿年龄更为接近,加之二者有密切的空间关系,说明它们之间可能存在成因联系。

参 考 文 献

- [1] Dissanayake C B and Weerasooriya V R. Fluorine as an indicator of mineralization-hydrogeochemistry of a Precambrian mineralized belt in Sri Lanka [J]. *Chemical Geology*, 1986, 56: 257-270.
- [2] 曹俊臣. 中国萤石矿床分类及其成矿规律[J]. *地质与勘探*, 1987, (3): 13-17.
- [3] 刘铁庚, 叶霖. 寻找紧缺的银矿资源——地质工作者急迫使命[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(3): 53-61.
- [4] 朱训. 中国矿情(第三编: 非金属矿产)[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 43-77.
- [5] 地质出版社, 中国地质矿产信息研究院, 中国地质科学院矿床地质研究所. 中国矿产资源图说明书(1:500 000)[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 14-17.
- [6] 古菊云. 中国银矿的分状况、成矿机理和找矿标志[J]. *有色金属矿产勘查*, 1993, 2(1): 14-23.
- [7] 李长江. 有关萤石矿床成矿预测及其与金银矿化的若干问题[J]. *浙江地质科技情报*, 1991, (2): 1-5.
- [8] 耿文辉. 浙江东南部中生代陆相火山岩浅成低温银-贱金属矿床地质地球化学特征[A]. 全国第四届矿物岩石地球化学学术讨论会论文(摘要)汇编[C]. 北京: 地震出版社, 1992. 334-335.
- [9] 张士高. 内蒙潘家沟银矿床特征与找矿标志[J]. *内蒙有色地质*, 1990, (1): 6-11.
- [10] 张国柱, 贾文仲, 赵存威. 矿产资源战略分析(单矿种分析系列)课题成果[J]. *萤石*, 1987, 34: 9-44.
- [11] 大可. 浙东南萤石-金银矿床的发现[J]. *成都理工大学学报*, 1996, 33(1): 70.
- [12] 张寿庭, 徐旒, 沈军逸. 中国首例金(银)-萤石矿床的成矿期与成矿阶段发育特征[J]. *成都理工学院学报*, 1999, 26(2): 113-114.
- [13] 刘铁庚, 叶霖. 新疆银矿资源现状和找矿前景[J]. *新疆地质科技*, 1996, (1): 1-6.
- [14] 刘铁庚, 叶霖. 卤素在银成矿中的作用——以额仁套勒盖大型银矿床为例[J]. *中国地质*, 2002, (1): 76-81.
- [15] 蒋志, 孙书山. 我国银矿床的主要成矿物征[J]. *贵金属地质*, 1988, (1-2): 24-29.
- [16] 涂光炽, 等. 低温地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 15-33.
- [17] 李长江, 蒋叙良. 浙江萤石矿床的裂变径迹年龄测定及有关问题[J]. *地球化学*, 1989, (2): 181-188.
- [18] 李长江. 有关萤石矿床成矿预测及其与金银矿化的若干问题[J]. *浙江地质科技情报*, 1991, (2): 1-5.
- [19] 周新华, 任胜利, 储著根, 等. 浙江东部大型-超大型典型非金属矿床的地球化学特征及同位素年代学[J]. *中国科学(B)*, 1998, 28(增刊): 15-23.
- [20] 陈好寿, 徐步台. 浙江和要金银矿同位素示踪与找矿研究[J]. *地质学报*, 1997, 71(1): 55-63.
- [21] 李兆麟. 实验地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988. 131-134.
- [22] 朱熙道, 刘昭平, 文斐成, 等. 闽浙沿海火山岩地区银矿成矿规律及成矿预测研究(报告)[R]. 杭州: 浙江省地矿厅, 1994. 91-100.
- [23] 中国有色金属工业总公司矿产地质研究院, 广东地质勘查局, 华东地质勘查局, 浙江省地质勘查局. 浙闽粤中生代火山岩型金银成矿环境分析与成矿预测(报告)[R]. 北京: 中国有色金属工业总公司矿产地质研究院, 1993. 159-188.
- [24] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 360-422.

THE TEMPORAL-SPATIAL RELATIONSHIP BETWEEN SILVER AND FLUORITE

Liu Tiegeng¹ Ye Lin¹ Li Yiyu¹ Zeng Mingguo²

(1. *Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;*

2. *Research Institute of Geology, Guizhou Province, Guiyang 550001*)

Abstract: Silver deposits, especially super-large silver deposits, generally occur in the densely distributed district of fluorite deposits. Some mineralization belts of silver overlap some mineralization belts of fluorite. Silver mineralization is closely associated with fluoritization, even forming silver-fluorite deposits. Similarity is found in mineralization age for silver and fluorite. It is summed up that the close relationship in time and space between silver and fluorite and the mineralization of fluorite are the exploring markers of silver ores.

Key words: silver deposit; fluorite; relationship; exploring marker