

doi: 10.3969/j.issn.1009-0479.2016.03.001

云南都龙锡锌多金属矿床自然铋 和自然银矿物学特征研究

王金良¹, 刘玉平², 廖震², 苏航¹

(1. 云南华联矿产勘探有限责任公司, 云南 曲靖 655000;

2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 都龙锡锌多金属超大型矿床是我国三大锡石硫化物矿床之一, 该矿床产出于燕山晚期老君山花岗岩外接触带, 矿石矿物以铁闪锌矿、锡石、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等中高温矿物为主。自然铋和自然银为该矿床新发现的 2 种自然元素矿物, 利用光学显微镜, 通过电子探针背散射分析、面扫描分析和能谱分析, 借助激光拉曼光谱, 对它们的矿物学特征进行了研究。研究表明, 自然铋和自然银纯度较高, 原子百分比均大于 90%, 多呈不规则状微细粒, 与黄铜矿、方铅矿等共生, 赋存于硫化物矿物内部或之间的微细孔隙, 形成晚于黄铜矿和方铅矿。在此基础上, 认为该矿床存在多阶段矿化, 自然铋和自然银形成于岩浆热液晚期阶段的中低温、贫硫环境, 并指示夕卡岩型锌锡矿化外围具有找寻银铋矿的潜力。

关键词: 自然铋; 自然银; 矿物学

中图分类号: P575; P611

文献标志码: A

文章编号: 1009-0479-(2016)03-0001-07

Study on the Mineralogical Characteristics of Natural Bismuth and Natural Silver in Yunnan Dulong Sn-Zn Polymetallic Deposits

WANG Jinliang¹, LIU Yuping², LIAO Zhen², SU Hang¹

(1. Yunan Hualian Mineral Resource Exploration Co., Ltd., Qujing, Yunnan 655000, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The Dulong Sn-Zn polymetallic deposit is one of China's three large cassiterite sulfide deposits, which occurs in the outer contact zones of the later Yanshan Laojunshan Granites. Ore minerals such as ferrosphalerite, cassiterite, pyrrhotite, pyrite and chalcopyrite, were formed in intermediate and high temperatures. Native bismuth and native silver, two kinds of native element minerals, have been discovered recently in this deposit. Their mineralogical features have been studied with an optical microscope, BSE, X-Ray scan, EDS and Laser-Raman spectrum. Both of native bismuth and native silver, most as irregularly shape fine grains occurred in inner and fine pores of sulfide minerals, have high purity with greater than 90%, which co-exist with chalcopyrite and galena, etc. Based on these studies mentioned above, it was suggested that there might be multi-stages during the magmatic hydrothermal mineralization, and native bismuth and native silver might formed in the last stage with low-middle temperatures and poor sulfur condition. This study also suggested that there might find the Ag-Bi mineralization on the outside of the skarn Zn-Sn mineralization.

Key words: native bismuth; native silver; mineralogy

收稿日期: 2016-03-09

基金项目: 云南锌铅股份有限公司委托项目: 云南省马关县老君山西部锡锌多金属成矿作用研究与找矿预测 (KY20120910)。

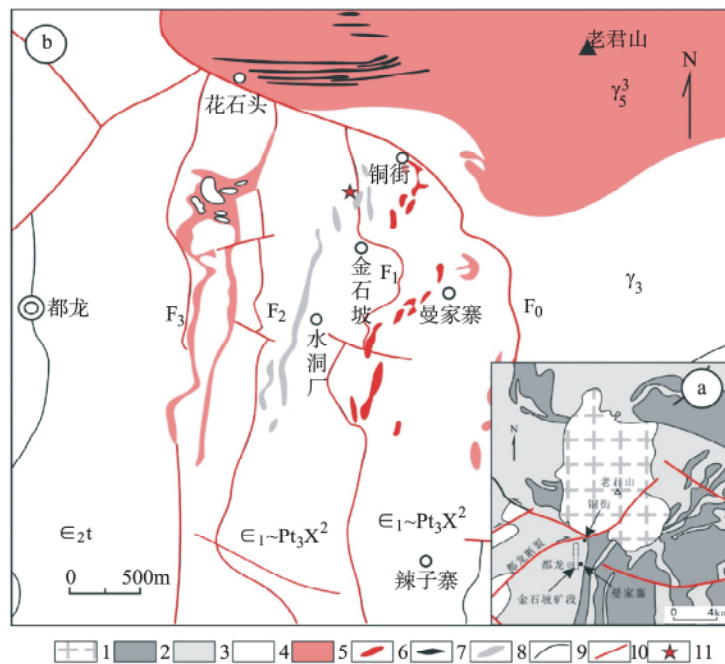
作者简介: 王金良 (1971-), 男, 云南曲靖人, 工程师, 工程硕士, 主要从事矿产地质勘查工作。

都龙锡锌多金属矿床，位于滇东南老君山锡锌钨矿集区南部，是我国三大锡石硫化物矿床之一，成矿元素以 Sn 和 Zn 为主，其金属储量已达到超大型规模，并伴生铅、银、铜、钼、镉等多种有益组分^[1]，长期以来备受地质工作者所关注^[2-10]。该矿床的矿石矿物以铁闪锌矿、锡石、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等中高温矿物为主，而自然银和自然铋等中低温矿物未见报道。本文主要研究该矿床新发现的自然铋和自然银的矿物学特征，并探讨其对成矿温度及矿床成因的意义。

1 区域及矿床地质概况

都龙锡锌多金属矿床产于老君山变质-岩浆穹窿或南温河变质核杂岩之南西翼^[2,10]，大地构造位于华南褶皱系西端与扬子地块、哀牢山褶皱系等三大构造单元交接部位。

老君山地区岩浆活动强烈，主要为加里东期 (γ_3) 和燕山晚期 (γ_5^3) 花岗岩 (图 1a)。加里东期南温河花岗岩，广泛出露于矿区东侧，形成于 440 Ma ~ 420 Ma^[11]，并经历了印支期区域动力变质改造，发育片麻状-眼球状构造。燕山晚期老君山花岗岩，主体出露于矿区北侧，南北长约 17 km，东西宽约 9 km，面积约 153 km²，并向南北两侧倾伏延伸形成隐伏岩体。该期岩体与区域矿产关系密切，一系列锡钨锌多金属矿床分布于其周缘或内部，都龙锡锌多金属矿床即产于岩体南侧 (图 1)。根据该岩体的产状、岩石结构构造特征及同位素年龄差异可以划分为 3 期^[2,11-14]：第一期 (γ_5^{3a}) 为中-粗粒含斑二云二长花岗岩，呈岩基状产出，主要分布于复式岩体边缘，其形成时代为 106.86 Ma ~ 118.08 Ma；第二期 (γ_5^{3b}) 为中细粒含斑二云母花岗岩，呈岩株状侵入第一期岩体中，主要出露于复式岩体中心，其形成时代为 89.0 Ma ~ 101.38 Ma；第三期 (γ_5^{3c}) 为花岗斑岩、石英斑岩及细晶岩，其形成时代为 75.9 Ma ~ 86.9 Ma，呈岩脉状-岩墙状侵入上述两期岩体及围岩地层之中。经钻孔揭露，矿区铜街-曼家寨-辣子寨一带之深部，发育近南北向延伸的隐伏岩脊，其主体岩性与老君山第一期中-粗粒含斑二云二长花岗岩 (γ_5^{3a}) 相似，结合地球物理资料，指示其为老君山花岗岩第一期向南倾伏部分，隐伏岩体上方正是矿区富厚矿体集中产出的部位。



1-老君山花岗岩；2-南温河花岗岩；3-寒武系；4-泥盆系；5-老君山花岗岩；6-夕卡岩型Sn-Zn矿体；7-热液脉状W-Sn-Cu-Mo矿体；8-夕卡岩；9-地质界线；10-断层；11-采样点

图1 都龙矿区地质简图
Fig.1 Simplified geological map of the Dulong Sn-Zn polymetal ore area

矿区及周边断裂构造发育。区域性的马关—都龙大断裂 (F_0) 呈 NW—近 EW 向弧型展布于矿区北东侧。矿区内主要的控矿构造为一组大致平行排列的 SN 向层间剥离断裂 ($F_1 \sim F_3$), 这些 SN 向断裂可能为矿液主要运输通道, 而在其旁侧的次级张性断裂是矿质沉淀有利场所^[4]。EW 向、NE 向、NW 向等断层规模均较小, 常错断近 SN 向断裂及 Sn—Zn 矿体。

依据近年完成的 1:500 00 区域地质矿产调查 (都龙幅)^[10], 矿区出露地层主要为下寒武统—新元古界新寨岩组 ($\epsilon_1 \sim \text{Pt}_3\text{X}$) 和中寒武统田蓬组 ($\epsilon_2\text{t}$)。新寨岩组 ($\epsilon_1 \sim \text{Pt}_3\text{X}$) 与下伏加里东期南温河片麻状—眼球状花岗岩呈断层 (F_0) 接触, 与其上覆中寒武统田蓬组 ($\epsilon_2\text{t}$) 呈断层 (F_2) 接触。新寨岩组 ($\epsilon_1 \sim \text{Pt}_3\text{X}$) 是矿区 Sn、Zn、Cu 工业矿体最主要的赋存层位, 总体上为绿片岩相变质的碎屑岩与碳酸盐岩互层, 岩性复杂, 为石英云母片岩、大理岩、砂卡岩、变粒岩及少量片麻岩组成的复合岩性段。根据岩性特征又可划分上、下 2 段, 呈层间断层 (F_1) 接触。上段为石英云母片岩夹钙质、泥质大理岩及似层状砂卡岩扁豆体, 是 Sn、Zn 工业矿体赋存层位; 下段浅部为灰绿色石英云母片岩、夹少量薄层砂卡岩透镜体, 向深部过渡为中厚层状细至粗晶钙质、白云质大理岩夹石英云母片岩, 在大理岩与片岩接触部位, 形成厚大的似层状砂卡岩, 富厚 Sn、Zn、Cu 矿体赋存于这些砂卡岩内及旁侧。中寒武统田蓬组 ($\epsilon_2\text{t}$) 为钙质大理岩夹石英云母片岩或千枚岩, 其下部赋存少量 Pb、Zn、Ag、Sn 矿化, 部分地段富集成扁豆状或囊状工业矿体。

矿区 Sn—Zn 矿体主要呈似层状、透镜状、囊状及网脉状, 宏观上与围岩产状基本一致, 局部可见矿体穿切围岩现象。矿体在平面上呈南北向带状分布, 剖面上具叠瓦状排列特征。其矿石类型以夕卡岩型锡石硫化物矿石为主, 铜街—曼家寨—辣子寨主矿带南侧的南当厂还发育了铅锌碳酸盐型矿化^[15]。矿床中金属矿物主要为铁闪锌矿、磁黄铁矿、锡石、磁铁矿、黄铜矿、黄铁矿、毒砂、白钨矿和辉钼矿等, 脉石矿物主要为石英、绿泥石、阳起石、透闪石、石榴石、透辉石、绿帘石、绢云母、斜长石等。矿石中广泛发育变晶结构、交代结构和固溶体出溶结构, 偶见残留鲕状结构。矿石构造主要为纹层状—条带状构造、块状构造、片状—片麻状构造、斑点状—斑杂状构造、浸染状构造和脉状—网脉状构造等。

2 自然铋和自然银的矿物学特征

本文所研究的自然银和自然铋为该矿区这 2 种自然元素矿物的首次公开报道, 主要产出于该矿床的金石坡矿段及铜街矿段西部。采样点位于金石坡矿段, 附近有燕山晚期老君山花岗岩第三期花岗斑岩脉出露。在矿相鉴定的基础上, 在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行了电子探针背散射与面扫描图像分析、电子探针能谱分析及激光拉曼光谱分析。

2.1 样品地质特征

样品为晚期碳酸盐—石英脉穿插交代的夕卡岩型锡锌矿石, 呈顺层产出的透镜状赋存新寨岩组第二段 ($\epsilon_1 \sim \text{Pt}_3\text{X}^2$) 下部大理岩、石英云母片岩互层所夹的似层状夕卡岩之中。样品的金属矿物主要为闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、黄铜矿及少量锡石, 脉石矿物主要为绿泥石、石英、方解石、黑云母、阳起石及少量透辉石、石榴石, 主要呈结晶结构、交代结构, 斑块状构造、细脉状构造。矿化蚀变类型主要为夕卡岩化、硅化及碳酸盐化。夕卡岩化的矿物组合主要为绿泥石、阳起石、透辉石及石榴石, 变晶结构、交代—残留结构, 放射状构造、块状构造, 闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿等硫化物及锡石, 常呈星点状—斑点状—斑块状交代夕卡岩矿物。硅化及碳酸盐化, 主要表现为石英与方解石组成细脉, 脉体内部及其附近, 常有少量黄铜矿、方铅矿, 他形晶—半自形晶结构, 脉状构造。自然铋和自然银粒度极其细小, 肉眼不可见。

2.2 矿相学特征

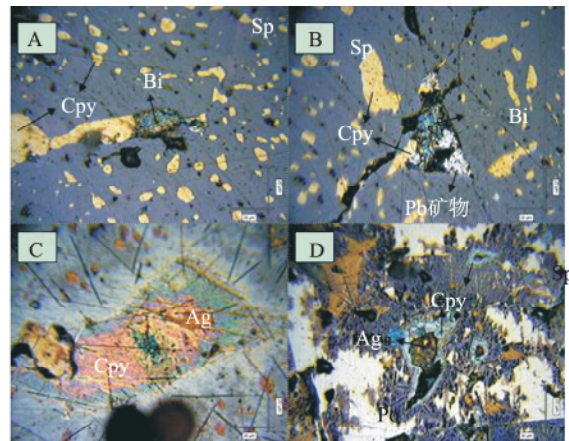
矿相显微镜下, 自然铋多呈不规则的粒状、片状, 粒度一般 $< 20 \mu\text{m}$ 。反色率较高, 新鲜面反射色呈银白色, 因易氧化而常呈灰绿带粉红的锈色, 非均质性 (图 2A、B)。自然铋常与黄铜矿、方铅矿、锡石、银矿物 (包括自然银) 共生。自然银主要呈他形粒状、交叉树枝状或细脉状 (图 2C、D), 粒度一般 $< 20 \mu\text{m}$ 。反色率极高, 新鲜面反射色呈亮银白色, 因极易氧化而常显示红、黄、绿等斑杂锈色。自然银多赋

存于黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿等寄主矿物内部或边缘的微细孔隙中。

2.3 电子探针背散射与面扫描图像特征

电子探针背散射与面扫描图像分析显示，自然铋与黄铜矿的共生最为普遍，两者常相伴出现。自然铋与其他矿物的共生现象如图 3 所示。自然铋及其共生矿物，常沿铁闪锌矿微裂隙或孔隙分布。

电子探针 X 射线面分析发现 (图 4)，银矿物多呈微细粒浸染状分布于黄铜矿中，银含量高的位置为自然银，含量低的位置为与黄铜矿交生在一起的含银矿物；银还可以分布在黄铜矿和脉石矿物颗粒的边缘，呈现漂亮的“镶边结构”(图 4B)；少量自然银颗粒还可与黄铜矿、锡石、方铅矿、自然铋形成共生体。自然银及其他银矿物呈细脉状穿切其他矿物，以及交代黄铜矿形成含银矿物等特征，表明 Ag 的成矿较 Sn、Cu、Pb、Bi 稍晚。



Ag-自然银；Bi-自然铋；Cpy-黄铜矿；Po-磁黄铁矿；Sp-闪锌矿

图2 自然银和自然铋的光学显微镜下特征 (反射光10×60)

Fig.2 Micrographs of native silver and native bismuth (reflected light 10×60)

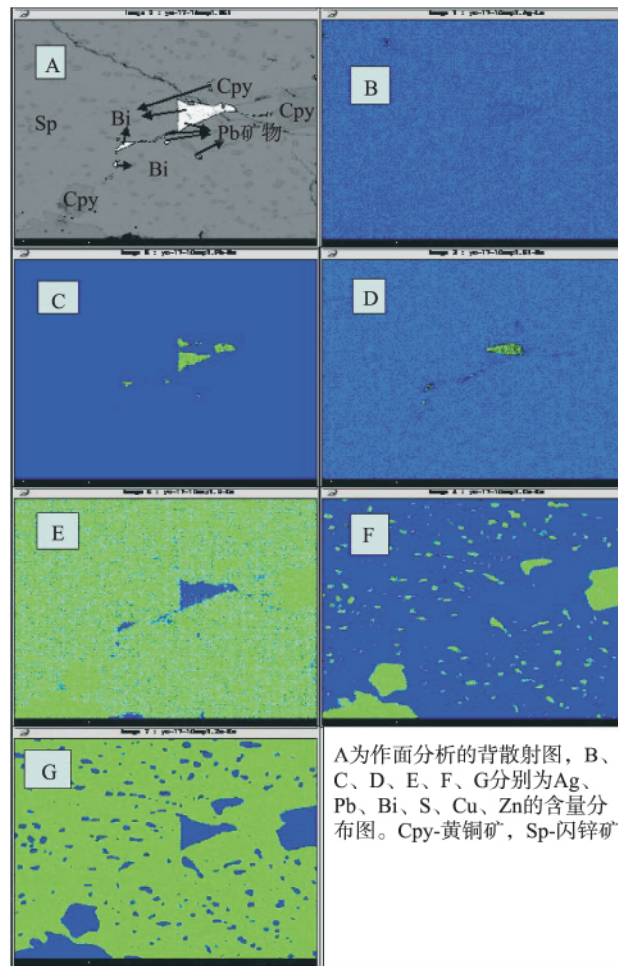
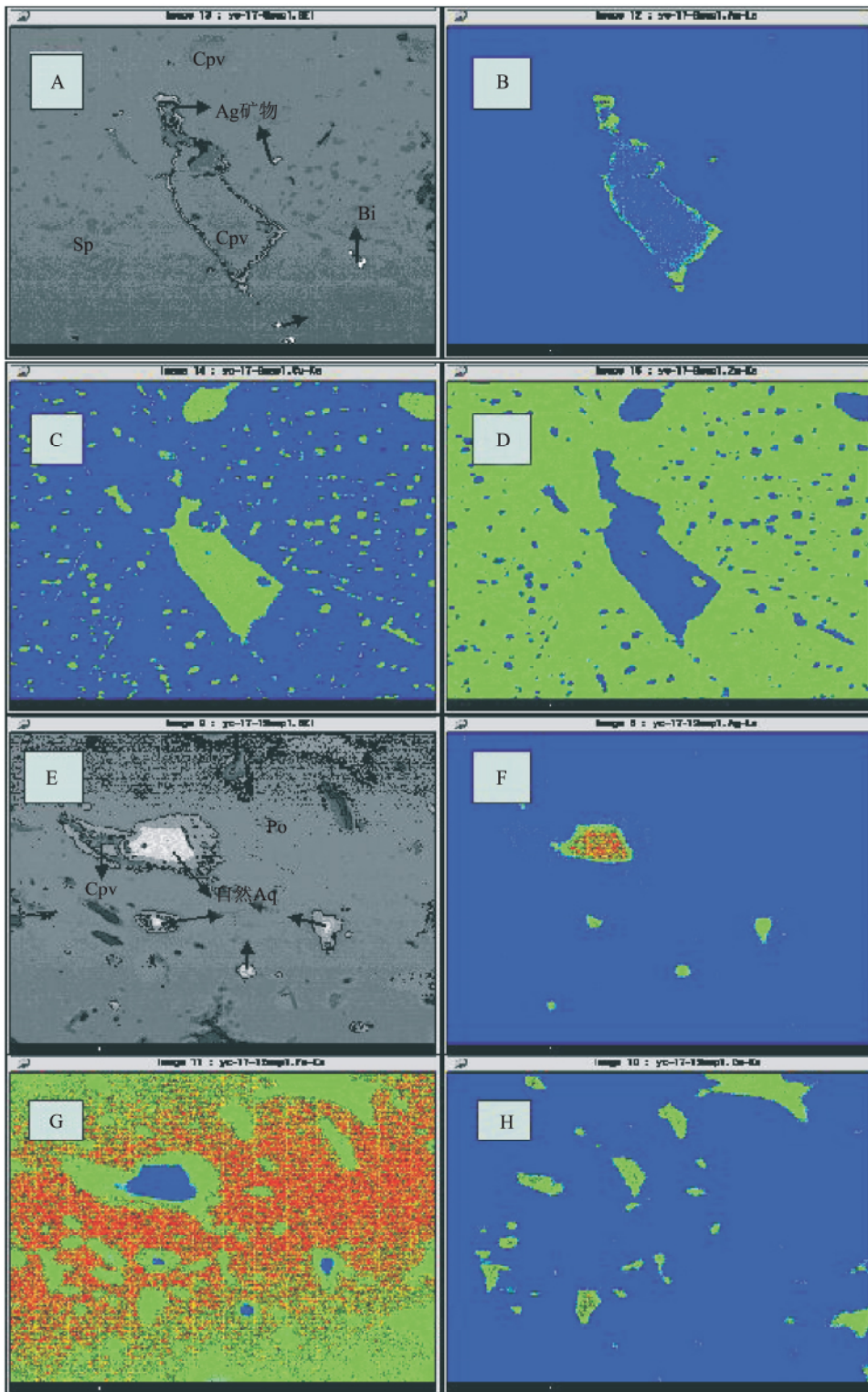


图3 自然铋及其共生矿物的电子探针X射线面分析图像

Fig.3 Photographs of BSE (A) and X-Ray scan (B-G) with EMPA of native bismuth and co-exist minerals



(A、E为背散射图, 其余为面分析图。其中, B、F-Ag含量, C、F-Cu含量, D-Zn含量, G-Fe含量)

图4 自然银及其共生矿物的电子探针背散射和X射线面分析图像

Fig.4 Photographs of BSE (A、E) and X-Ray scan (B-D, F-H) with EMPA of native silver and co-exist minerals

2.4 电子探针能谱分析结果

电子探针能谱分析显示, 自然铋的成分比较纯净, Bi 的质量百分比达 97.42%、原子百分比为 92.19%; 主要杂质元素为 Zn, 质量百分比为 2.58%、原子百分比为 7.81%。自然铋的谱线特征, 显

示出最强峰为 $\sim 2.5\text{KeV}$ 、次强峰为 $\sim 10.8\text{KeV}$ 、 $\sim 1.3\text{KeV}$ 和 $\sim 13.0\text{KeV}$ (图5A),与于萍报道的江西盘古山钨矿自然铋的谱线特征^[16]一致。自然Ag成分也比较纯净,Ag的质量百分比达96.86%、原子百分比为92.78%;主要杂质元素为Fe和S,质量百分比分别为2.12%和1.02%、原子百分比分别为3.92%和3.30%。自然银的谱线特征,显示出最强峰为 $\sim 3.0\text{KeV}$ 、次强峰为 $\sim 3.15\text{KeV}$ (图5B),与刘妍等报道的内蒙古拜仁达坝—维拉斯托银多金属矿床自然银的谱线特征^[17]一致。

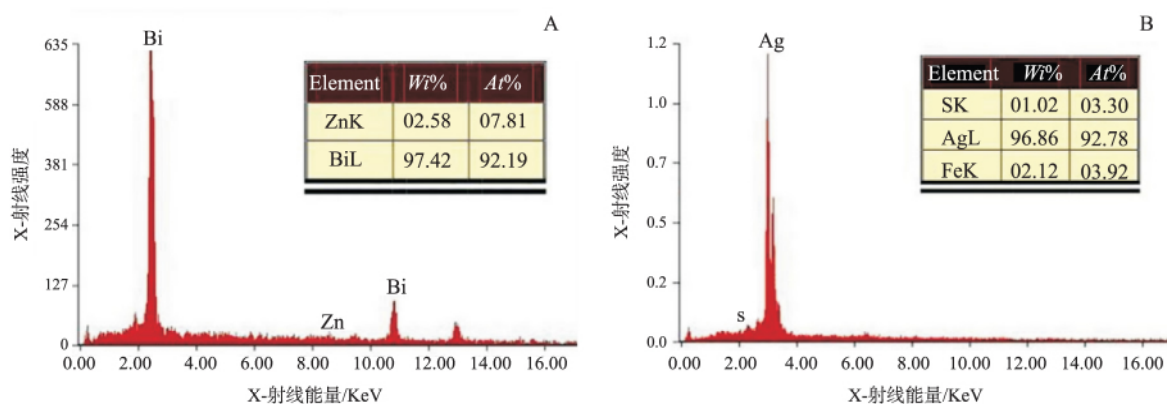


图5 自然铋、自然银电子探针能谱分析图像 (A-自然铋, B-自然银)
Fig.5 EDS-EPMA photographs of native silver (A) and native bismuth (B)

2.5 激光拉曼光谱分析结果

激光拉曼光谱分析显示(图6),自然铋在 1534cm^{-1} 有一个强度计数为1402的特征峰,于萍对江西盘古山钨矿的矿物学研究也显示自然铋存在 1535cm^{-1} 的特征峰^[16];自然银在 1567cm^{-1} 有一个强度计数高达4346的特征峰,这与丁丽对银纳米粒子岛膜的拉曼光谱研究获得的 1577cm^{-1} 特征谱带基本一致^[17]。

3 讨论

铋属于亲硫元素,其熔点为 $273.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。自然界自然铋的产出主要有2种情况:高温热液产物,常与锡石、黑钨矿、辉铋矿、电气石和绿柱石等共生;在缺硫环境中,自然铋也可与方铅矿、黄铜矿等中低温热液矿物共生^[19-21]。都龙锡锌多金属矿床的自然铋,主要与方铅矿、黄铜矿、磁黄铁矿等共生,应属于中低温热液产物。

银在富硫和较高温度条件下($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$),主要以 $\text{Ag}(\text{HS})^{-2}$ 的形式迁移^[22-23],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^[24]。因此,自然银大多形成于中低温环境。

本文所研究样品展现出的矿物生成关系表明,都龙锡锌多金属矿床的成矿作用具有多阶段特征。自然铋、自然银的存在,显示都龙锡锌多金属矿床岩浆热液成矿作用经历了低硫、中低温的还原环境。自然铋、自然银、黄铜矿、方铅矿等共生矿物,应为岩浆热液期晚成矿阶段的特征产物。矿物学特征显示,这些矿物的

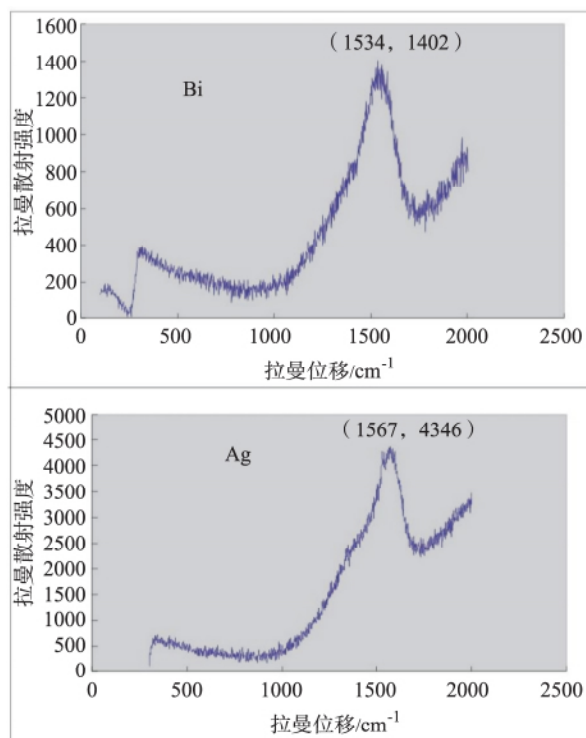


图6 自然铋和自然银的激光拉曼光谱分析图
Fig.6 Laser-Raman spectrum photograph of native bismuth and native silver

共生体广泛存在,表明岩浆热液期晚阶段的成矿元素组合,主要为 $Ag + Bi + Cu + Pb$,其中 Ag 成矿较其他元素稍晚。结合近年来的勘查工作,都龙矿区已在铜街、曼家寨、金石坡等矿段深部发现了具有一定规模的石英脉型锡钨矿化和夕卡岩型钨矿化,在矿区南部辣子寨矿段发现了碳酸盐岩型铅锌银矿化^[15]。这些新的矿化类型与主要的夕卡岩型锡钨多金属矿化,随着与隐伏花岗岩距离增加,成矿元素组合显示出 $Fe + W + Sn$ (内带) $\rightarrow Zn + Sn + Cu$ (中带) $\rightarrow Pb + Zn + Ag + Bi$ (外带) 的变化规律,构成了一个比较完整的与燕山晚期花岗岩有关的随温度递减的成矿元素分带。因此,该矿床应主要属于与燕山晚期老君山花岗岩有关的夕卡岩型—岩浆热液型矿床。基于上述讨论,可以推测在铜街—曼家寨主矿段外围、特别是西侧的金石坡—水洞厂一带新寨岩组中—上部及田蓬组下部地层,具有较好的寻找银矿和铋矿的潜力。自然铋、自然银在都龙锡锌多金属矿床的研究中属首次发现,本文对其矿物学特征及地质意义开展了初步的研究,其具体的形成过程及成矿—找矿意义值得进一步研究。

参考文献:

- [1] 周祖贵. 都龙矿区资源总价值[J]. 云南冶金, 2002, 31(5): 62-64.
- [2] 云南省地质矿产局. 云南省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1990.
- [3] 范承钧. 云南锡矿带之划分及其区域成矿地质特点[J]. 云南地质, 1988, 7(1): 1-12.
- [4] 宋焕斌. 云南东南部都龙锡石—硫化物型矿床的成矿特征[J]. 矿床地质, 1989, 8(4): 29-38.
- [5] 周建平, 徐克勤, 华仁民, 等. 滇东南锡多金属矿床成因商榷[J]. 云南地质, 1997, 16(4): 309-349.
- [6] 周建平, 徐克勤, 华仁民, 等. 滇东南喷流沉积硫化物块状硫化物特征与矿床成因[J]. 矿物学报, 1998, 18(2): 158-168.
- [7] 刘玉平. 一个受后期改造和热液叠加的块状硫化物矿床—都龙超大型锡锌多金属矿床[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(1): 22-24.
- [8] 刘玉平, 李朝阳, 刘家军. 都龙矿床含矿层状夕卡岩成因的地质地球化学证据[J]. 矿物学报, 2000, 20(4): 378-384.
- [9] 缪应理, 张世奎, 韦文彪, 等. 云南都龙锡多金属矿床金石坡矿段钨铜钼矿化特征及地质意义[J]. 矿物学报, 2013, 33(4): 510-514.
- [10] 张世涛, 冯明刚, 吕伟. 滇东南温河变质核杂岩解析[J]. 中国区域地质, 1998, 17(4): 390-397.
- [11] 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 等. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩成矿事件[J]. 岩石学报, 2007, 23(5): 967-976.
- [12] 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 等. 云南瓦渣钨矿区老君山花岗岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年、地球化学特征及成因探讨[J]. 岩石学报, 2010, 26(3): 845-857.
- [13] 张斌辉, 丁俊, 任光明, 等. 云南马关老君山花岗岩的年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 地质学报, 2012, 86(4): 587-601.
- [14] 刘玉平, 叶霖, 李朝阳, 等. 滇东南发现新元古代岩浆岩: SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学和岩石地球化学证据[J]. 岩石学报, 2006, 22(4): 916-926.
- [15] 张世奎, 缪应理, 郭跃进. 云南马关都龙辣子寨碳酸盐岩型铅锌矿体的发现及其地质意义[J]. 矿物学报, 2013, 33(4): 456-461.
- [16] 于萍. 江西盘古山钨矿矿物学研究[D]. 西安: 长安大学, 2012.
- [17] 丁丽, 张建奇, 郭浩, 等. 激光刻蚀银纳米粒子岛膜的 SERS 特性[J]. 光散射学报, 2007, 19(2): 102-107.
- [18] 刘妍, 江思宏, 张志刚, 等. 内蒙古拜仁达坝—维拉斯托银多金属矿床的矿相学特征[J]. 矿床地质, 2011, 30(5): 837-854.
- [19] 李岩, 盛继福. 江西大龙山钨矿床自然铋研究[J]. 地质论评, 1990, 36(4): 364-369.
- [20] 钟长华, 徐九华, 丁汝福, 等. 阿尔泰萨热阔布金矿床的自然铋及其与金矿化关系[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2): 130-134.
- [21] 郑波, 安芳, 朱永峰. 新疆包古图金矿中发现的自然铋及其找矿勘探意义[J]. 岩石学报, 2009, 25(6): 1426-1436.
- [22] GAMMOS C H, BAMERS H L. The solubility of Ag_2S in near-neutral aqueous sulfide solutions in 25 to 300°C [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1989, 53(2): 279-290.
- [23] SEWARD T M. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350 °C [J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1976, 40(7): 1329-1341.
- [24] 涂光炽, 王秀璋, 陈先沛, 等. 中国层控矿床地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.