

银多金属矿床中黝铜矿族 银硫盐矿物的特征及其意义

黄典豪

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

主题词 银多金属矿床 黝铜矿族银硫盐矿物 化学成分特征

提要 在国内外几个不同成因类型的银多金属矿床内产出的黝铜矿族银硫盐矿物中,除朗达矿床见有砷黝铜矿和含银砷黝铜矿外,较普遍共同发育有黝铜矿、含银黝铜矿和银黝铜矿,而后两者则是最主要或主要的工业银矿物之一。按国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会的矿物命名原则,黝铜矿族矿物所含的Fe、Zn、Hg、Cd、Mn等不可作为矿物种的命名元素。蔡家营矿床的含银黝铜矿和银黝铜矿以Fe、Zn含量近似而有别于其余矿床的富Fe、贫Zn特征。这些矿床的矿石矿物组合和银硫盐矿物多在主要硫化物之后晶出的产状特征及其化学成分的近似性,反映出成矿溶液成分及成矿作用演化的相似性。因此,这些银硫盐矿物对矿床成因类型的判别没有指示意义,而其赋存状态和种属的查明,则为矿床经济评价和矿石选矿流程的确定及银的合理回收,提供了重要依据。

1 引言

L. Pauling 和 E. W. Neuman (1934)^[1]首先确定了砷黝铜矿的结构为立方体心格子,空间群为 $I43m$ 。这为后来 B. J. Wuensch^[2]对黝铜矿、R. Kalbskopf 对银黝铜矿^[3]和碲黝铜矿^[4]的结构测定所证实。M. Fleischer 和 J. A. Mandarino (1995)^[5]认为黝铜矿族矿物包括有:银砷黝铜矿(Argentotennantite)、银黝铜矿(Freibergite)、硒砷黝铜矿(Giraudite)、碲黝铜矿(Goldfieldite)、硒黝铜矿(Hakite)、砷黝铜矿(Tennantite)和黝铜矿(Tetrahedrite)。目前,普遍采用的黝铜矿族矿物的分子式或结构分子式为 ${}^{\text{III}}\text{Cu}, \text{Ag} {}^{\text{TRG}}\text{I}_6 \text{Cu}_{2/3}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb})_{1/3} {}^{\text{TET}}\text{I}_6 {}^{\text{III}}\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi} {}^{\text{SM}}\text{I}_4 (\text{S}, \text{Se})_{13}$ ^[6-8]。这相当于每个晶胞有208个价电子,在有13个S的分子式中,6个三角面(TRG)、6个四面体(TET)和4个半金属(SM)的位置完全被有关元素的原子所占据。

国内一些“矿物学”出版物对黝铜矿族矿物的命名不甚规范,主要问题是将该族矿物四面体位置普遍呈类质同象存在的Fe、Zn、Cd、Hg、Ni等作为矿物种命名元素之一,如《系统矿物学》(上册)将通用的黝铜矿改称为锑黝铜矿后,又据其有一定含量的Fe、Zn、Ni等而称之为铁锑黝铜矿、镍锑黝铜矿、锌锑黝铜矿等^[9]。李锡林等在《大厂矿田矿物学》^[10]中,对拉么4号矿体鉴定出锌黝铜矿。按国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会(IMA-CNMMN)确定的矿物命名原则和这些矿物的化学成分及结构特征,它们实质上都是黝铜矿。

第一作者简介 黄典豪,男,1937年生,研究员,主要从事矿床地质和地球化学研究。

收稿日期 1999-10-11, 改回日期 1999-10-31

据上所述,按 IMA-CNMMN 确立的黝铜矿族矿物种命名原则看:(1) 对砷黝铜矿来说,若其化学分子式中 $Ag > Cu$ 的称银砷黝铜矿, $Cu > Ag$ 和 $Se > S$ 的称硒砷黝铜矿,(2) 对黝铜矿而言,若其化学分子式中 $Ag > Cu$ 的称银黝铜矿, $Cu > Ag$ 和 $Se > S$ 的称硒黝铜矿, $Cu > Ag$ 和 $Te > S$ 的称碲黝铜矿,(3) 黝铜矿族矿物种的命名不考虑其 Fe、Zn、Mn、Cd、Hg 等的含量,如有人命名的汞黝铜矿 [Schwazite, $(Cu_{4.4}Hg_{1.6})_6Cu_6Sb_4S_{13}$]^[11]、镉黝铜矿 [$(Cu_{6.86}Ag_{3.12}Cd_{0.96}Zn_{0.73}Fe_{0.15})_{11.82}(Sb_{3.98}As_{0.17})_4.15(S_{12.97}Se_{0.02})_{12.99}$]^[12] 和镉银黝铜矿 [$(Cu_{6.95}Ag_{3.03})_{9.98}(Cd_{1.85}Zn_{0.15}Fe_{0.15})_{2.15}(Sb_{4.09}As_{0.25})_{4.34}S_{13}$]^[13] 都不被 IMA-CNMMN 所承认^[14]。

本文所述银多金属矿床中黝铜矿族银硫盐矿物,其银含量变化很大。F. J. Riley^[15] 曾提出按含 Ag 20wt% 作为划分黝铜矿和银黝铜矿的界线,笔者在研究蔡家营矿床的黝铜矿族银硫盐矿物时采用过这一标准,但现在看来这一标准未被 IMA-CNMMN 所认可。笔者考虑到对矿床中银评价的需要,对本文所涉及矿床内的黝铜矿族银硫盐矿物,按其分子式中 $Ag > Cu$ 的称银黝铜矿, $Cu > Ag \geq 1.0$ 的称含银黝铜矿, $Cu > Ag < 1.0$ 的称黝铜矿; $Cu > Ag < 1.0, As > Sb$ 的称砷黝铜矿, $Cu > Ag \geq 1.0, As > Sb$ 的称含银砷黝铜矿。通过所述矿床的银矿物的对比,指出含银黝铜矿和银黝铜矿是最主要或主要的工业银矿物之一。同时指出了这些银硫盐矿物产出方式的共性和差异性,其与矿石矿物组合的关系,它们的化学成分特征,为矿床的经济评价和银的选冶回收提供了重要依据。

2 银多金属矿床矿石矿物组合和黝铜矿族银硫盐矿物产出方式

现将有关银多金属矿床的矿石矿物组合和黝铜矿族银硫盐矿物产状等综合于表 1。表 1 表明,尽管这 5 个矿床的成因类型不尽相同或不同,但矿石矿物组成却大同小异,它们都广泛发育有铁、铅、锌、铜的硫化物和毒砂,银矿物除大多含有银硫化物或银锑化物外,共同的特征是含银黝铜矿和银黝铜矿普遍发育。(含)银黝铜矿除有的产于硅酸盐和碳酸盐矿物内以外,以其被包裹于或沿微裂隙产于主要硫化物尤其是方铅矿中最为常见,而且,黝铜矿族银硫盐矿物与其他硫化物呈各种交生关系,并多溶蚀硫化物。这些矿床的主要共同矿石矿物组合为黄铁矿+磁黄铁矿+方铅矿+闪锌矿(具不同含铁量)+黄铜矿+毒砂+黝铜矿族银硫盐矿物。随成矿作用演化,主要硫化物自成矿溶液晶出后,溶液中尚剩余有 Fe、Cu、Zn、Pb、Sb、As、S 等离子,同时,主要呈硫氢络合物 $Ag(HS)_2^-$ 形式的 Ag^{+} ^[16] 浓度增大,故在中低温和硫逸度相对较高的还原条件下,较晚期形成的 Cu-Ag-Sb(As) 系列的银矿物,其成分中都含有不同数量的呈类质同象的 Fe、Zn、Pb、As 等。上述这种矿物组合与黝铜矿族银硫盐矿物是整个成矿作用相对较晚期产物的关系,说明成矿溶液演化和硫化物矿物与银硫盐矿物形成的继承、发展密切联系。

3 黝铜矿族银硫盐矿物特征

所述矿床中产出的黝铜矿族矿物粒度较小,且沿硫化物微裂隙分布或被包裹于其中,抑或与硫化物紧密交生,因此,仅据镜下光学性质难以将其矿物种正确区分和定名。目前,国内外大多是据这些矿物的成分并结合光学性质来命名的。

表 1 银多金属矿床的矿石矿物组合及银硫酸盐矿物产状

Table 1 Ore mineral assemblage and modes of occurrences of silver sulphosalts in silver polymetallic ore deposits

矿床	矿石矿物组合	(含)银矿物		黝铜矿族银硫酸盐矿物产出方式	资料来源
		银硫酸盐矿物	银硫(锑)化物及其他矿物		
河北蔡家营热液脉型铅-锌-银矿床	富铁闪锌矿+贫铁闪锌矿+方铅矿+黄铁矿+毒砂+黄铜矿+磁黄铁矿+银硫酸盐矿物+自然金+银金矿+自然铋等	含银黝铜矿、银黝铜矿、深红银矿、脆银矿、辉铋铅矿、富硫铋铅矿等	螺旋状硫银矿、自然银等	1. 包裹于或沿微裂隙产于方铅矿、富铁闪锌矿或黄铁矿中 2. 常与深红银矿伴生 3. 溶蚀交代富铁闪锌矿、方铅矿和深红银矿	黄典豪等 (1992) ^[17]
川西夏塞热液脉型银多金属矿床	方铅矿+富铁闪锌矿+黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿+毒砂+黄锡矿+脆硫铋铅矿+硫铋铅矿+银硫酸盐矿物+自然铋等	黝铜矿、含银黝铜矿、银黝铜矿、深红银矿、辉铋银矿等	螺旋状硫银矿	主要包裹于或沿微裂隙产于方铅矿中	本文
广西大厂拉么夕卡岩型铅-铜-银矿床	磁黄铁矿+黄铁矿+富铁闪锌矿+毒砂+黄铜矿+方铅矿+黄锡矿+脆硫铋铅矿+银硫酸盐矿物+自然铋等	黝铜矿、含银黝铜矿、银黝铜矿、深红银矿、辉铋银矿、铋银矿等	铋银矿	1. 包裹于或沿微裂隙产于方铅矿、黄铜矿、黄铁矿等中 2. 呈粒状产于脆硫铋铅矿内 3. 与车轮矿、富铁闪锌矿连生 4. 少量呈粒状分布于方解石中	黄民智等 (1988) ^[18] ; 李锡林等 (1994) ^[10]
澳大利亚昆士兰西北部芒特艾萨喷流沉积铅-锌-银矿床	草莓状和自形黄铁矿+磁黄铁矿+方铅矿+闪锌矿+黄铜矿+白铁矿+毒砂+硫铋铅矿+银硫酸盐矿物等	黝铜矿、含银黝铜矿、银黝铜矿		1. 常包裹于方铅矿中 2. 往往产于与闪锌矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿或脉石的接触处	J. F. Riley (1974) ^[15]
瑞典北部布利登地区朗达受变质的海底喷气成因银多金属矿床	黄铁矿+方铅矿+闪锌矿+黄铜矿+毒砂+斑铜矿+磁黄铁矿+车轮矿+约硫砷铅矿+银硫酸盐矿物等	含银黝铜矿、银黝铜矿、砷黝铜矿、含银砷黝铜矿、深红银矿等	铋银矿、六方铋银矿等	1. 包裹于方铅矿内 2. 与硫化物呈复杂共生 3. 砷黝铜矿与铋银矿、六方铋银矿、车轮矿、黄铜矿伴生 4. 孤立产于硅酸盐矿物中	S. Karup-Møller 等 (1989) ^[19]

3.1 物理光学性质

黝铜矿、含银黝铜矿、银黝铜矿等多呈他形粒状、板条状等形态产出, 粒度通常为 10~30 μm 或更小。粒状最大者为 500 μm × 700 μm (拉么矿床)^[10], 板条状最大者为 60 μm × 380 μm (蔡家营矿床)^[17]。在反光镜下, 其反射色为灰微带棕或橄榄黄棕色。无反射多色性。均质体。

3.2 化学成分

3.2.1 化学成分特征

所述矿床中产出的黝铜矿族银硫盐矿物的电子探针分析结果列于表2。由表2可见,在这5个矿床中:(1) 含银黝铜矿含Ag 10.44%~27.90%, Ag平均值以蔡家营矿床的最高,为24.44%,朗达矿床的最低,为12.86%,而夏塞、拉么和芒特艾萨矿床的则介于22.21%至20.64%之间。银黝铜矿含Ag 29.5%~49.76%, Ag平均值以拉么矿床的最高,为42.0%,芒特艾萨矿床的最低,为25.37%,夏塞、蔡家营和朗达矿床的则介于32.23%至25.50%之间。(2) 含银黝铜矿的平均Cu含量,除朗达矿床较高(31.20%)外,其余矿床的很接近(20.1%~22.13%)。银黝铜矿的平均含Cu量,除拉么矿床的较低(6.65%)外,其余矿床的较近似(13.49%~15.52%)。含银黝铜矿和银黝铜矿的平均含Sb量,除朗达矿床的含银黝铜矿为21.56%外,其余矿床的变化不大(23.7%~26.87%)。(3) 朗达矿床以砷黝铜矿和含银砷黝铜矿较常见,而不同于其余矿床。砷黝铜矿平均含Ag 2.38%,含银砷黝铜矿平均含Ag 12.86%(较表2中黝铜矿含Ag 4.23%~6.01%高),比这些矿床中含银黝铜矿和银黝铜矿的Ag含量低得多,说明Ag趋向于聚集在富砷的黝铜矿而不是富砷的砷黝铜矿中。(4) 虽然朗达矿床的含银黝铜矿含As 4.82%~5.57%,但其余矿床的含银黝铜矿和银黝铜矿的含As量都很低(<1.0%)。上述矿床中黝铜矿族银硫盐矿物的化学成分特征和表1中矿石矿物组合及银硫盐矿物产出的近似性,反映出这些银多金属矿床的成矿溶液成分和成矿作用演化过程中物理化学条件的相似性。

尚须指出的是,在目前电子探针分析水平的情况下,表2所列有关矿物分子式中三角面和四面体位置元素的原子数与黝铜矿族矿物理想分子式的不完全一致,可能是由于(Cu, Ag)₂⇌(Fe, Zn)或Cu⇌(Zn, Fe)交换作用、矿物本身条带引起的不均匀性、来自邻近闪锌矿的Zn荧光或上述因素的综合影响所致^[7]。

3.2.2 类质同象置换关系

已有的合成的和天然产出的黝铜矿族矿物,普遍存在三角面中Ag对Cu的置换和四面体中(Cu, Ag)₂⇌(Fe, Zn)或Cu⇌Zn、Hg、Cd...与Fe的相互置换,半金属位置中As、Bi对Sb的置换以及Te、Se对S的置换。

所研究矿床内黝铜矿族银硫盐矿物的Cu-Ag-(Fe+Zn)投绘图(图1)表明:(1) 在这些矿物三角面和四面体的金属原子数为12的情况下,Cu、Ag可被二价元素所置换,这可排除每个分子式单位中填隙的Cu+Ag超过12个原子。(2) 投绘点呈明显的线性排列,反映出砷黝铜矿→含银砷黝铜矿和黝铜矿→含银黝铜矿→银黝铜矿,Ag与Cu呈负相关。这与J. F. Riley^[15]的黝铜矿族矿物Ag含量随Cu含量的变化情况相当。(3) 这些矿物的(Fe+Zn)原子百分数都很稳定(在17%左右),可说明它们与Ag含量高低无关。

Ag对Sb/(Sb+As)投绘图(图2)表明:(1) 除朗达矿床的砷黝铜矿、含银砷黝铜矿外,其余矿床的黝铜矿、含银黝铜矿和银黝铜矿的投绘点,均落在平行于Ag纵坐标的直线上,说明这些矿物的含Ag量高低与Sb/(Sb+As)比值无关,而且它们的Sb/(Sb+As)≈1,反映出贫As的特点。(2) 朗达矿床的砷黝铜矿投绘点靠近直角坐标的原点,表明As高Ag低,而含银黝铜矿的投点反映出它比其他矿床的同一矿物相对富As的特征。两个含银砷黝铜矿的Sb/(Sb+As)比值分别为0.46和0.49,很相近,但两者的Ag含量相差近1倍,这可用Ag置换Cu来解释。

表2 黝铜矿族银硫盐矿物的电子探针分析数据(%)

Table 2 Microprobe data of silver sulphosalts of the tetrahedrite group (%)

矿床	样号	矿物	Ag	Cu	Pb	Fe	Zn	Mn	Cd	Sb	Bi	As	Se	S	总和
夏塞热液脉型很多金属矿床	IIB-1	含银黝铜矿	17.16	26.58		5.70	0.93			27.14		0.29		23.17	100.97
	IIB-2	含银黝铜矿	17.88	26.28		5.66	0.88			27.00		0.10		22.78	100.58
	YM5b	黝铜矿	4.23	36.25	0.14	5.46	1.30			26.97		0.21		24.90	99.46
	YM1补2-7	银黝铜矿	33.22	13.59		3.28	0.99			25.81	0.03	0.10		22.20	99.22
	YM4b6-2-9	银黝铜矿	32.69	13.23		5.25				25.70		0.34		22.38	99.59
	G2(1)	银黝铜矿	30.79	15.70		5.38				27.04				22.21	101.12
	G1(2)	含银黝铜矿	26.26	18.80		5.26				27.25				23.00	100.57
	YM4-19	含银黝铜矿	26.01	18.59		5.58	1.73			24.66				23.03	99.60
	G31A	含银黝铜矿	25.87	18.69		5.37	0.70			26.49				22.08	99.20
	G2(2)	含银黝铜矿	23.70	19.53		5.21	0.60			26.13		0.88		23.50	99.55
III7-1	含银黝铜矿	19.98	23.30		6.90				27.16				22.62	99.96	
蔡家营矿床 [17]	ch V-36	含银黝铜矿	20.98	23.06		2.90	3.84			27.43		0.92		22.47	101.60
	ch III-118	含银黝铜矿	27.90	17.10		3.89	3.30			25.60		0.83		21.16	99.78
	ch V-36-2	银黝铜矿	30.69	15.52		3.51	2.63			26.84		0.74		20.49	100.42
大厂拉么卡银岩型矿床 [10]	W1510	黝铜矿	5.59	34.81		1.72	5.41		0.05	27.51		0.23	0.04	24.70	100.06
	W1510(2)	黝铜矿	6.01	34.49	0.56	1.66	5.63		0.14	27.03		0.62		23.94	100.08
	W725	含银黝铜矿	15.34	28.17	0.06	2.68	4.18	0.02		25.80	0.10	0.45		23.24	100.04
	85890(1)	含银黝铜矿	22.09	19.55	0.17	6.50	1.17	0.11		26.93		0.25		23.17	99.94
	85890(2)	含银黝铜矿	24.50	18.66	0.02	6.34	1.19			26.62				22.48	99.81
	85895	银黝铜矿	29.58	15.58	2.46	6.44	0.70			23.56	0.08	0.16		21.37	99.93
	85895-8	银黝铜矿	34.11	14.04	0.89	5.60	0.45	0.02		25.03	0.31			19.69	100.14
	85895(1)	银黝铜矿	47.15	0.87	1.93	6.32	0.11	0.03		23.75	0.05			19.59	99.80
	85895-6	银黝铜矿	49.38	1.47		5.58	0.43			23.12		0.15		19.95	100.08
	85895-6(1)	银黝铜矿	49.76	1.28		5.27	0.43			23.04	0.02			20.24	100.04
矿床	样号	矿物	化学分子式												
夏塞热液脉型很多金属矿床	IIB-1	含银黝铜矿	(Cu _{3.24} Ag _{2.86}) _{6.10} [Cu _{4.28} (Fe _{1.84} Zn _{0.25}) _{2.09}] _{6.37} (Sb _{4.00} As _{0.07}) _{4.07} S ₁₃												
	IIB-2	含银黝铜矿	(Cu _{3.27} Ag _{3.03}) _{6.30} [Cu _{4.30} (Fe _{1.85} Zn _{0.25}) _{2.10}] _{6.40} (Sb _{4.06} As _{0.02}) _{4.08} S ₁₃												
	YM5b	黝铜矿	(Cu _{5.34} Ag _{0.66}) _{6.00} [Cu _{4.21} (Fe _{1.64} Zn _{0.33}) _{1.97}] _{6.18} (Sb _{3.71} As _{0.05}) _{3.76} S ₁₃												
	YM1补2-7	银黝铜矿	(Ag _{5.78} Cu _{0.02}) _{5.80} [Cu _{4.00} (Fe _{1.10} Zn _{0.28}) _{1.38}] _{5.38} (Sb _{3.98} As _{0.02}) _{4.00} S ₁₃												
	YM4b6-2-9	银黝铜矿	Ag _{5.64} [Cu _{3.88} Fe _{1.65}] _{5.63} (Sb _{3.93} As _{0.08}) _{4.01} S ₁₃												
	G2(1)	银黝铜矿	(Ag _{5.35} Cu _{0.64}) _{5.99} [Cu _{4.00} Fe _{1.81}] _{5.81} Sb _{4.17} S ₁₃												
	G1(2)	含银黝铜矿	(Ag _{4.41} Cu _{1.36}) _{5.77} [Cu _{4.00} Fe _{1.71}] _{5.71} Sb _{4.06} S ₁₃												
	YM4-19	含银黝铜矿	(Ag _{4.36} Cu _{1.64}) _{6.00} [Cu _{3.84} (Fe _{1.81} Zn _{0.48}) _{2.29}] _{6.13} Sb _{3.66} S ₁₃												
	G31A	含银黝铜矿	(Ag _{4.52} Cu _{1.48}) _{6.00} [Cu _{4.07} (Fe _{1.81} Zn _{0.20})] _{6.08} Sb _{4.10} S ₁₃												
	G2(2)	含银黝铜矿	(Ag _{3.90} Cu _{1.80}) _{5.70} [Cu _{3.65} (Fe _{1.65} Zn _{0.16}) _{1.81}] _{5.46} (Sb _{3.81} As _{0.21}) _{4.02} S ₁₃												
III7-1	含银黝铜矿	(Ag _{3.41} Cu _{2.59}) _{6.00} [Cu _{4.16} Fe _{2.27}] _{6.43} Sb _{4.11} S ₁₃													
蔡家营矿床 [17]	ch V-36	含银黝铜矿	(Ag _{3.61} Cu _{2.39}) _{6.00} [Cu _{4.34} (Zn _{1.09} Fe _{0.96}) _{2.05}] _{6.39} (Sb _{4.18} As _{0.21}) _{4.41} S ₁₃												
	ch III-118	含银黝铜矿	(Ag _{5.09} Cu _{0.91}) _{6.00} [Cu _{4.39} (Fe _{1.37} Zn _{0.99}) _{2.36}] _{6.75} (Sb _{4.14} As _{0.22}) _{4.36} S ₁₃												
	ch V-36-2	银黝铜矿	(Ag _{5.79} Cu _{0.21}) _{6.00} [Cu _{4.76} (Fe _{1.28} Zn _{0.82}) _{2.10}] _{6.86} (Sb _{4.49} As _{0.20}) _{4.69} S ₁₃												
大厂拉么卡银岩型矿床 [10]	W1510	黝铜矿	(Cu _{5.13} Ag _{0.87}) _{6.00} [Cu _{4.11} (Zn _{1.39} Fe _{0.52} Cd _{0.01}) _{1.92}] _{6.03} (Sb _{3.81} As _{0.05}) _{3.86} (S _{12.99} Se _{0.01}) ₁₃												
	W1510(2)	黝铜矿	(Cu _{5.03} Ag _{0.97}) _{6.00} [Cu _{4.43} (Zn _{1.50} Fe _{0.52} Pb _{0.05} Cd _{0.02}) _{2.09}] _{6.52} (Sb _{3.87} As _{0.14}) _{4.01} S ₁₃												
	W725	含银黝铜矿	(Cu _{3.45} Ag _{2.55}) _{6.00} [Cu _{4.51} (Zn _{1.15} Fe _{0.86} Mn _{0.01} Pb _{0.01}) _{2.03}] _{6.54} (Sb _{3.80} As _{0.11} Bi _{0.01}) _{3.92} S ₁₃												
	85890(1)	含银黝铜矿	(Ag _{3.68} Cu _{2.32}) _{6.00} [Cu _{3.21} (Fe _{2.09} Zn _{0.32} Mn _{0.04} Pb _{0.01}) _{2.46}] _{5.67} (Sb _{3.98} As _{0.06}) _{4.04} S ₁₃												
	85890(2)	含银黝铜矿	(Ag _{4.21} Cu _{1.79}) _{6.00} [Cu _{3.66} (Fe _{2.11} Zn _{0.34}) _{2.45}] _{6.11} Sb _{4.05} S ₁₃												
	85895	银黝铜矿	(Ag _{5.34} Cu _{0.78}) _{6.12} [Cu _{4.00} (Fe _{2.25} Pb _{0.23} Zn _{0.21}) _{2.69}] _{6.69} (Sb _{3.77} As _{0.04} Bi _{0.01}) _{3.82} S ₁₃												
	85895-8	银黝铜矿	Ag _{6.70} [Cu _{4.68} (Fe _{2.12} Zn _{0.15} Pb _{0.09} Mn _{0.01}) _{2.37}] _{7.05} (Sb _{4.35} Bi _{0.03}) _{4.38} S ₁₃												
	85895(1)	银黝铜矿	Ag _{6.00} [(Ag _{3.30} Cu _{0.29}) _{3.59} (Fe _{2.41} Pb _{0.20} Zn _{0.04} Mn _{0.01}) _{2.66}] _{6.25} Sb _{4.15} S ₁₃												
	85895-6	银黝铜矿	Ag _{6.00} [(Ag _{3.56} Cu _{0.48}) _{4.04} (Fe _{2.08} Zn _{0.14}) _{2.22}] _{6.26} (Sb _{3.96} As _{0.04}) _{4.00} S ₁₃												
	85895-6(1)	银黝铜矿	Ag _{6.00} [(Ag _{3.51} Cu _{0.41}) _{3.92} (Fe _{1.94} Zn _{0.14}) _{2.08}] _{6.00} Sb _{3.90} S ₁₃												

续表 2

矿床	样号	矿物	Ag	Cu	Pb	Fe	Zn	Sb	Bi	As	Te	S	总和
朗达成因变质银多金属海底矿床喷气 [19]	92/84-3	砷黝铜矿	1.28	40.92	0.12	6.78	0.60	6.54	0.02	15.88		27.99	100.13
	4601-3	砷黝铜矿	1.94	41.34	0.08	5.90	1.67	2.55	0.06	18.16		28.04	99.74
	4601-5	砷黝铜矿	2.13	40.35	0.23	5.82	1.43	2.41	0.14	18.39		27.58	98.48
	95/84-0	砷黝铜矿	4.16	39.76	0.11	6.18	1.13	0.40	0.20	20.08		28.85	100.87
	4601-4	含银砷黝铜矿	7.15	34.63	0.09	5.60	1.34	14.34	0.09	9.18		25.33	97.75
	92/84-7	含银砷黝铜矿	10.44	31.96	0.02	5.57	0.23	22.65	0.22	4.82		25.01	100.92
	92/84-8	含银砷黝铜矿	13.63	30.45	0.04	5.07	1.72	20.47	0.04	5.57		24.97	101.96
	92/84-4	含银砷黝铜矿	18.58	27.68	0.09	6.24	0.48	13.64	0.21	9.94		24.84	101.70
	91/84-Al	银黝铜矿	33.57	13.79	0.14	5.12	0.88	26.15	0.19	0.16		21.23	101.23
	91/84-T	银黝铜矿	35.80	13.38	0.02	4.91	0.84	24.94	0.00	0.09	0.17	20.25	100.40
3835-Al	银黝铜矿	36.39	13.29	0.11	5.10	0.82	25.42	0.00	0.22	0.16	20.37	101.88	
芒特铅艾萨-喷银流矿床沉积 [15]	1	黝铜矿	0.4	37.8		3.7	3.9	26.7		1.7		25.5	99.7
	3	黝铜矿	2.9	37.6		3.4	3.2	29.3		未测		25.5	101.9
	1'	含银黝铜矿	18.4	23.9		5.7	0.9	26.7		0.5		23.2	99.3
	2	含银黝铜矿	20.3	21.3		5.5	1.0	27.3		0.5		23.7	99.6
	6	含银黝铜矿	24.3	19.8		5.1	0.8	26.6		0.5		22.8	99.9
	13	银黝铜矿	29.5	16.9		5.3	0.5	24.8		0.6		21.9	99.5
	20	银黝铜矿	33.5	12.6		5.3	0.1	26.2		0.6		21.7	100.0
21	银黝铜矿	36.0	12.4		4.1	0.6	25.1		0.5		21.8	100.5	
矿床	样号	矿物	化学分子式										
朗达成因变质银多金属海底矿床喷气 [19]	92/84-3	砷黝铜矿	$(Cu_{5.82}Ag_{0.18})_{6.00}[Cu_{3.78}(Fe_{1.81}Zn_{0.14}Pb_{0.01})_{1.96}]_{5.74}(As_{3.16}Sb_{0.80})_{3.96}S_{13}$										
	4601-3	砷黝铜矿	$(Cu_{5.73}Ag_{0.27})_{6.00}[Cu_{3.94}(Fe_{1.57}Zn_{0.38}Pb_{0.01})_{1.96}]_{5.90}(As_{3.60}Sb_{0.31})_{3.91}S_{13}$										
	4601-5	砷黝铜矿	$(Cu_{5.70}Ag_{0.30})_{6.00}[Cu_{3.89}(Fe_{1.57}Zn_{0.33}Pb_{0.02})_{1.92}]_{5.81}(As_{3.71}Sb_{0.31})_{4.02}S_{13}$										
	95/84-0	砷黝铜矿	$(Cu_{5.44}Ag_{0.56})_{6.00}[Cu_{3.60}(Fe_{1.60}Zn_{0.25}Pb_{0.01})_{1.96}]_{5.46}(As_{3.87}Sb_{0.05}Bi_{0.01})_{3.93}S_{13}$										
	4601-4	含银砷黝铜矿	$(Cu_{4.91}Ag_{1.09})_{6.00}[Cu_{4.05}(Fe_{1.65}Zn_{0.34}Pb_{0.01})_{2.00}]_{6.05}(As_{2.01}Sb_{1.94}Bi_{0.01})_{3.96}S_{13}$										
	92/84-7	含银砷黝铜矿	$(Cu_{4.39}Ag_{1.61})_{6.00}[Cu_{3.99}(Fe_{1.66}Zn_{0.06})_{1.72}]_{5.71}(Sb_{3.10}As_{1.07}Bi_{0.02})_{4.19}S_{13}$										
	92/84-8	含银砷黝铜矿	$(Cu_{3.89}Ag_{2.11})_{6.00}[Cu_{4.11}(Fe_{1.52}Zn_{0.44})_{1.96}]_{6.07}(Sb_{2.18}As_{1.24})_{4.05}S_{13}$										
	92/84-4	含银砷黝铜矿	$(Cu_{3.11}Ag_{2.89})_{6.00}[Cu_{4.20}(Fe_{1.87}Zn_{0.12}Pb_{0.01})_{2.00}]_{6.20}(As_{2.23}Sb_{1.88}Bi_{0.02})_{4.13}S_{13}$										
	91/84-Al	银黝铜矿	$Ag_{6.11}[Cu_{4.26}(Fe_{1.80}Zn_{0.26}Pb_{0.01})_{2.07}]_{6.33}(Sb_{4.22}As_{0.04}Bi_{0.02})_{4.28}S_{13}$										
	91/84-T	银黝铜矿	$Ag_{6.81}[Cu_{4.32}(Fe_{1.80}Zn_{0.26})_{2.06}]_{6.38}(Sb_{4.20}As_{0.02})_{4.22}(S_{12.97}Te_{0.03})_{13}$										
3835-Al	银黝铜矿	$Ag_{6.88}[Cu_{4.27}(Fe_{1.86}Zn_{0.25}Pb_{0.01})_{2.12}]_{6.39}(Sb_{4.26}As_{0.06})_{4.32}(S_{12.98}Te_{0.02})_{13}$											
芒特铅艾萨-喷银流矿床沉积 [15]	1	黝铜矿	$(Cu_{5.94}Ag_{0.06})_{6.00}[Cu_{3.78}(Fe_{1.08}Zn_{0.97})_{2.05}]_{5.83}(Sb_{3.58}As_{0.37})_{3.95}S_{13}$										
	3	黝铜矿	$(Cu_{5.56}Ag_{0.44})_{6.00}[Cu_{4.11}(Fe_{0.99}Zn_{0.80})_{1.79}]_{5.90}Sb_{3.93}S_{13}$										
	1'	含银黝铜矿	$(Ag_{3.07}Cu_{2.93})_{6.00}[Cu_{3.83}(Fe_{1.83}Zn_{0.25})_{2.08}]_{5.91}(Sb_{3.94}As_{0.12})_{4.06}S_{13}$										
	2	含银黝铜矿	$(Ag_{3.31}Cu_{2.69})_{6.00}[Cu_{3.21}(Fe_{1.73}Zn_{0.27})_{2.00}]_{5.21}(Sb_{3.95}As_{0.12})_{4.07}S_{13}$										
	6	含银黝铜矿	$(Ag_{3.35}Cu_{2.65})_{6.00}[Cu_{3.05}(Fe_{1.67}Zn_{0.22})_{1.89}]_{4.94}(Sb_{3.99}As_{0.12})_{4.11}S_{13}$										
	13	银黝铜矿	$(Ag_{5.21}Cu_{0.79})_{6.00}[Cu_{4.28}(Fe_{1.81}Zn_{0.14})_{1.95}]_{6.23}(Sb_{3.88}As_{0.15})_{4.03}S_{13}$										
	20	银黝铜矿	$(Ag_{5.96}Cu_{0.04})_{6.00}[Cu_{3.77}(Fe_{1.82}Zn_{0.03})_{1.85}]_{5.62}(Sb_{4.13}As_{0.15})_{4.28}S_{13}$										
21	银黝铜矿	$Ag_{6.38}[Cu_{3.73}(Fe_{1.40}Zn_{0.18})_{1.58}]_{5.31}(Sb_{3.94}As_{0.13})_{4.07}S_{13}$											

* 夏塞矿床中, 本文笔者的样品 YM1 补 2-7 和 YM4b6-2-9 由中国地质科学院矿床地质研究所陈克樵分析; 其余样品分析结果引自: 胡世华等. 川西义敦夏塞银多金属矿床及外围成矿特征、富集条件、找矿远景及靶区优选. 1996(科研报告)。这些样品原定名如下: IIB-1、IIB-2、II7-1 为铁银黝铜矿; YM5b 为银铁黝铜矿; G1(2)、G2(1)、G2(2)、G31A 为铁银黝铜矿; YM4-19 为锌铁银黝铜矿。

Fe/(Fe+Zn) 与 As/(As+Sb) 关系图(图 3)表明: (1) 朗达矿床砷黝铜矿、含银砷黝铜矿的投绘点说明, 它们的 Fe/(Fe+Zn) 值为 0.77~0.94, 呈现相对富 Fe 贫 Zn, 该比值变化与 As/(As+Sb) 比值无明显相关关系。(2) 其余矿床的黝铜矿、含银黝铜矿和银黝铜矿的大多

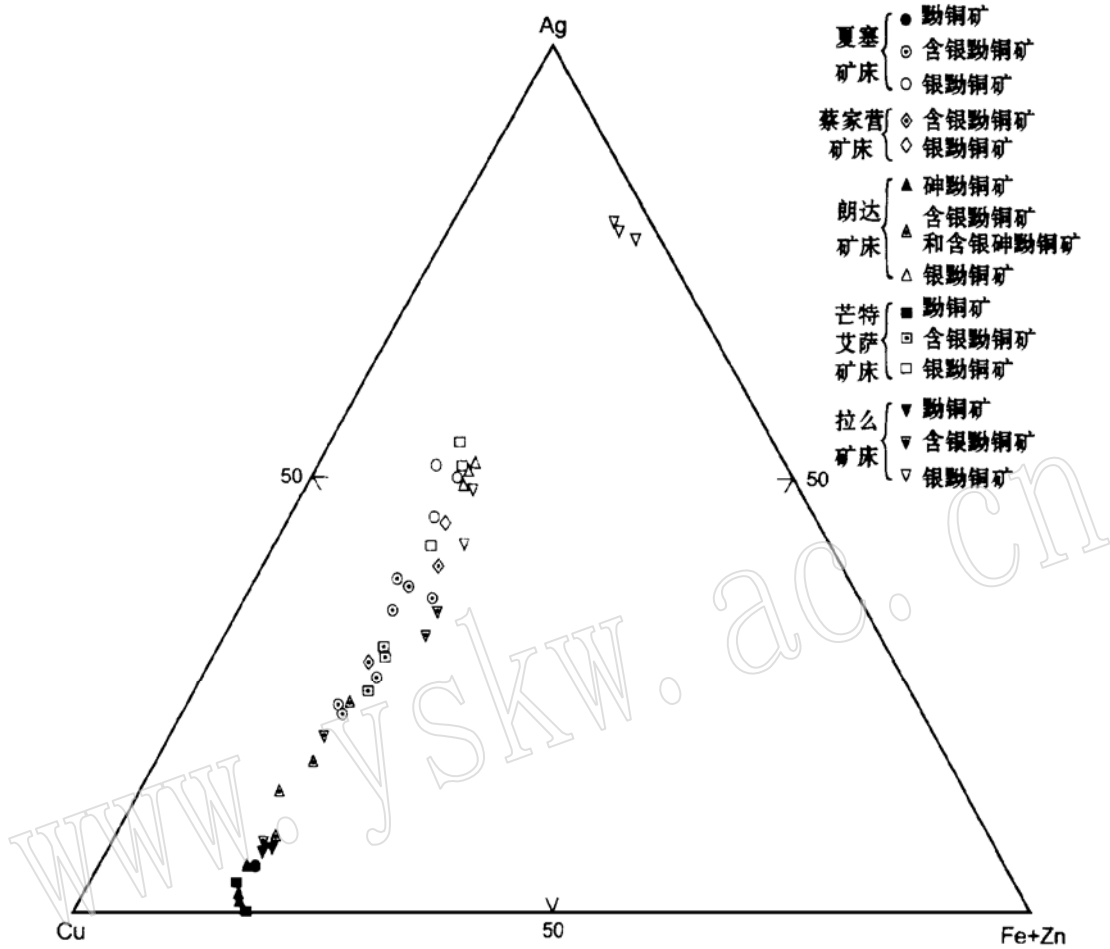


图 1 所研究矿床黝铜矿族银硫盐矿物的 Cu- Ag- (Fe+ Zn) 成分投绘图(按原子比)

Fig. 1 Compositional plot of Cu- Ag- (Fe+ Zn) in silver sulphosalts of the tetrahedrite group from the studied deposits (atomic proportions)

数投绘点落在纵坐标线上或其右侧附近, $Fe/(Fe+Zn)$ 比值为 0.8~1.0, 是富 Fe 贫 Zn 的表现, 其中蔡家营矿床的含银黝铜矿、银黝铜矿和芒特艾萨矿床的黝铜矿的 $Fe/(Fe+Zn)$ 比值为 0.47~0.61, 说明 Fe/Zn 含量相近。而拉么矿床黝铜矿和个别含银黝铜矿的 $Fe/(Fe+Zn)$ 比值为 0.43~0.26, 显示富 Zn 贫 Fe。同时, 这些矿床绝大多数银硫盐矿物的 $As/(As+Sb)$ 比值 < 0.1 , 表明它们贫 As 富 Sb 的特征。

4 结论及意义

(1) 所述不同成因类型银多金属矿床的矿石矿物组合、黝铜矿族银硫盐矿物种属及其赋存状态的近似性表明, 这些银硫盐矿物对矿床成因类型没有指示意义, 但揭示出成矿溶液成分和成矿作用演化的类同性。

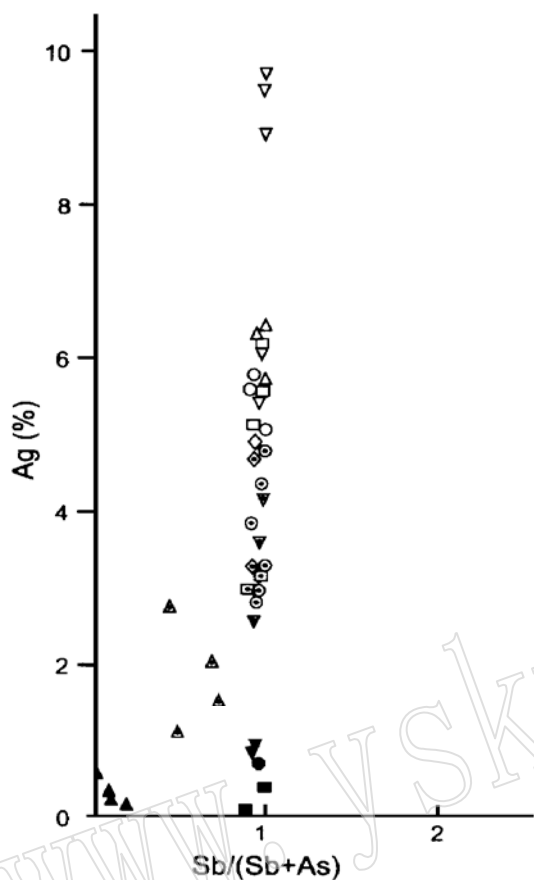


图 2 所研究矿床黝铜矿族银硫盐矿物的 Ag 对 Sb/(Sb+As) 成分投绘图[原子比按(Sb+As)=4.0] (图例同图 1)

Fig. 2 Compositional plot of Ag versus Sb/(Sb+As) for silver sulphosalts of the tetrahedrite group from the studied deposits [atomic proportions based on (Sb+As)=4.0] (Symbols as for Fig. 1)

(2) 这些银多金属矿床的砷黝铜矿即使含银,其含银量也远不及富锑的黝铜矿。因此,含银黝铜矿和银黝铜矿是最主要或主要的工业银矿物之一。

(3) 按 IMA-CNMMN 的矿物命名原则,黝铜矿族矿物所含的 Fe、Zn、Hg、Cd、Mn 等不可作为矿物种的命名元素。

(4) 蔡家营矿床的(含)银黝铜矿以 Fe、Zn 含量相近而不同于夏塞、拉么、芒特艾萨和朗达矿床的(含)银黝铜矿的富 Fe 贫 Zn 特征。

(5) 这些矿床的黝铜矿族银硫盐矿物中 Cu 与 Ag 呈负相关,Ag 含量的高低与 (Fe+Zn) 原子百分数 Sb/(Sb+As) 比值无关,而且绝大多数 Cu-Ag-Sb 系列银硫盐矿物的 As/(As+Sb) 比值 < 0.1, 表明其富 Sb 贫 As 的特征。

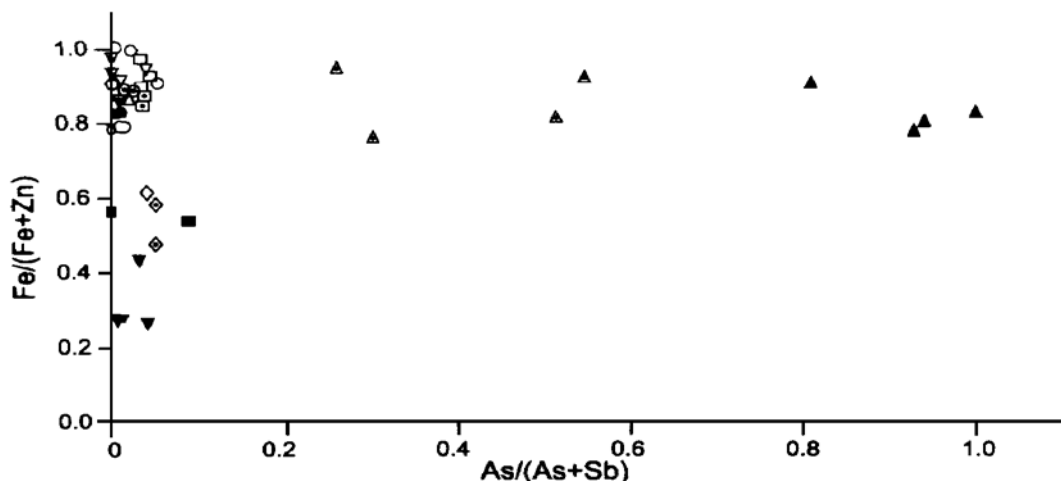


图 3 所研究矿床黝铜矿族银硫盐矿物的 Fe/(Fe+Zn) 对 As/(As+Sb) 成分投绘图(图例同图 1)

Fig. 3 Compositional plot of Fe/(Fe+Zn) versus As/(As+Sb) for silver sulphosalts of the tetrahedrite group from studied deposits (Symbols as for Fig. 1)

(6) 所述矿床中银赋存状态的查明, 为矿床的合理经济评价和银的选冶回收提供了重要依据。

参 考 文 献

- 1 Pauling L and Neuman E W. The structure of binnite (Cu, Fe)₁₂As₄S₁₃, and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group. *Z. Kristallogr.*, 1934, 88: 54~ 62.
- 2 Wuensch B J. The crystal structure of tetrahedrite, Cu₁₂Sb₄S₁₃. *Z. Kristallogr.*, 1964, 119: 437~ 453.
- 3 Kalbskopf R. Strukturverfeinerung des freibergites. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1972, 18: 147~ 155.
- 4 Kalbskopf R. Synthese und kristallstruktur von Cu_{12-x}Te₄S₁₃, dem Tellur_Endglied der Fahlerze. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1974, 21: 1~ 10.
- 5 Fleischer M and Mandarino J A. Glossary of Mineral species. The Mineralogical Record Inc. Tucson, 1995.
- 6 Sack R O and Loucks R R. Thermodynamic properties of tetrahedrite_tennantites: constraints on the interdependence of the Ag- Cu, Fe- Zn, Cu- Fe, and As- Sb exchange reactions. *American Mineralogist*, 1985, 70: 1270~ 1271.
- 7 O'Leary M J and Sack R O. Fe- Zn exchange reaction between tetrahedrite and sphalerite in natural environments. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1987, 96: 415~ 425.
- 8 Johnson N E, Craig J R, Rimstidt J D. Crystal chemistry of tetrahedrite. *American Mineralogist*, 1988, 73: 389~ 397.
- 9 王 澐, 潘兆棹, 翁玲宝等. 系统矿物学(上册). 北京: 地质出版社, 1982, 315~ 316.
- 10 李锡林, 赵汝松. 大厂矿田矿物学. 北京: 科学出版社, 1994.
- 11 Kaplunnik L N, Pobedinskaya E A and Belov N V. Crystal structure of schwazite, (Cu_{4.4}Hg_{1.6})₆Cu₆Sb₄S₁₂. *Soviet Physics Doklady*, 1980, 25: 508~ 509.
- 12 Voropayev A V, Spridonov E M, Shibrik V I. Tetrahedrite_Cd —— First discovery in the U. S. S. R. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 300: 1446~ 1448.
- 13 贾殿武, 符增有, 张惠文等. 我国首次发现的镉银黝铜矿. *矿物学报*, 1988, 8: 136~ 137.
- 14 Jambor J L, Vanko D A. New mineral names. *American Mineralogist*, 1990, 75: 710.
- 15 Riley J F. The tetrahedrite_freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb- Zn- Ag orebody. *Mineralium Deposita*, 1974, 9: 117~ 124.
- 16 Gammons C H and Barnes H L. The solubility of Ag₂S in near_neutral aqueous sulfide solutions at 25 °C to 300 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 269~ 278.
- 17 黄典豪等. 蔡家营铅- 锌- 银矿床. 北京: 地质出版社, 1992.
- 18 黄民智等. 大厂矿石学. 北京: 地质出版社, 1988.
- 19 Karup_Møller S, Makovicky E and Pilstrom G. Mineralogy of the sulphosalt zone at the Langdal deposit, Boliden district, northern Sweden. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, 1989, 160: 299~ 327.

Characteristics of Silver Sulphosalt Minerals of the Tetrahedrite Group in Silver Polymetallic Deposits and Their Significance

Huang Dianhao

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037)

Key words: silver polymetallic deposit; silver sulphosalts of the tetrahedrite group; characteristics of chemical composition

Abstract

Comparative studies of some silver polymetallic deposits (Caijiaying, Xiasai, Lamo, Mount Isa and Langdal) with different genetic types show that they have almost the same ore mineral assemblages such as pyrite+ pyrrhotite+ galena+ Fe_{rich} and Fe_{poor} sphalerite+ chalcopyrite+ arsenopyrite+ silver sulphosalt minerals of the tetrahedrite group, and the formation of the main silver-bearing tetrahedrite and freibergite is often later than that of the main ore minerals. Therefore, it may be considered that the silver sulphosalts have not an indicating significance with regard to genetic types of these ore deposits, but reveal the similarity of the ore-forming solution and the ore-forming evolution of the ore deposits. Investigation of silver minerals in these ore deposits shows that the silver-bearing tetrahedrite and freibergite are among the most important or main industrial silver minerals. It must be pointed out that the silver-bearing tetrahedrite and freibergite of the Caijiaying deposit have about the same iron and zinc content, but differ from the Fe_{rich} and Zn_{poor} tetrahedrite and freibergite in the Xiasai, Lamo, Mount Isa and Langdal deposits. Moreover, copper and silver in silver sulphosalts of the tetrahedrite group show negative correlation, and their high or low silver content bears no relation to (Fe+ Zn) at atomic proportion and Sb/(Sb+ As) ratio. However, for the silver sulphosalts of the majority of Cu_{Ag}Sb series, As/(As+ Sb) ratios are exclusively lower than 0.1, suggesting that these minerals are characterized by richness of Sb and impoverishment of As. Identification of the mode of occurrence of silver in these ore deposits provides an important basis for economic evaluation of the deposits and the flotation of silver minerals in ores.