

白牛厂银多金属矿床银的赋存 形式及银矿物特征

江鑫培

(云南省地质矿产局第二地质大队, 文山 663000)

主题词 银锡铅锌复合矿床 银硫酸盐矿物 云南

提要 矿床产在燕山期花岗岩外接触带,受北西向层间滑动构造破碎带控制。含矿热液沿构造破碎带充填,形成规模很大的、连续性极好的、银锡铅锌均分别达到大型的复合矿体。成矿具多成因、多期、多阶段的特点。银主要呈银矿物形式存在,银矿物又主要是多阶段的银锑—银铜锑—银铅锑等硫酸盐矿物。银矿物粒度很细,多呈包嵌形式存在,与方铅矿关系特别密切。经矿相配合能谱系统研究,辅以部分单矿物分析,初步查明其分布、富集、相互关系及矿物物性特征。

矿区位于云南蒙自县东北,西邻个旧锡矿,东近马关都龙锡多金属矿,三者构成滇东南多金属成矿带。本矿床是近年来经地质普查—勘探确定为大型银锡铅锌多金属矿的,且矿床远景还在不断扩大。

1 矿区地质概况

矿床产在以寒武系为核心的隆起带内。中—下寒武统碳泥质岩及碎屑岩中具有准同生沉积的铅锌银硫化物及黄铁矿的浸染状矿化,为矿床的形成提供了部分物质来源。中寒武统田蓬组是主要赋矿层位。北西向构造为矿区主要构造,也是花岗岩浆和成矿溶液活动的通道。断裂与层间滑移构造重合部位及次级羽状、放射状断裂部位是矿液运移、沉淀的有利空间,形成多来源、多期、多阶段成矿的银锡铅锌厚大矿体。其下,隐伏花岗岩正接触带附近尚有单独的铜矿体。

燕山期花岗岩对沉积围岩中矿质的活化、迁移、改造及对驱动矿液运移、叠加、富集等起着主要作用。矿区内已揭露出隐伏花岗岩及其脉岩,岩体边缘具接触变质现象,发育有钙质和镁质砂卡岩、角岩和大理岩。以花岗岩为中心,出现钨、钼、铜、锡→银、锡、铅、锌→铅、锌、银→银或锑成矿元素的分带现象。

2 矿石组构特征

目前已控制的主矿体位于隐伏花岗岩的上部外接触带。矿体常充填在泥岩、粉砂岩与碳

酸盐岩层间滑移挤压破碎带内,连续性好、规模大,主要由热液充填为主的硫化矿石组成。矿化具有多期多阶段穿插叠加的特点。矿石构造主要有块状、脉状、角砾状、斑杂状、稠密-稀疏浸染状、细脉-网脉状、压碎眼球状-条带状等。矿石结构有粒状结构、包嵌结构、熔蚀结构、交代结构、固溶体分泌结构等。

矿床中发现的矿物达83种,以原生矿物为主。其中,主要金属矿物8种,银矿物和含银矿物28种,锡矿物5种(表1)。

表1 白牛厂银多金属矿床的矿物组合
Table 1 Mineral assemblage of the Bainiuchang silver-polymetallic deposit

相对含量	主要	次要	微量
金属氧化物	锡石	磁铁矿	白钨矿(含氧盐)
原生硫化物	黄铁矿,白铁矿,磁黄铁矿,铁闪锌矿,闪锌矿,方铅矿,毒砂,黄铜矿	黄锡矿,银黄锡矿,硫锡铅矿,辉铋矿,硫铜银矿,硫银铜矿	辉银矿,辉铋矿,辉钼矿,含银硫锡铅矿
原生硫酸盐矿物	硫铋铅矿(Boulangerite),银黝铜矿,黝铋银矿(Freibergite),深红银矿,辉铋银矿	脆硫铋铅矿,车轮矿,硫铋锡铅矿(Incarate),辉铋锡铅矿(Franckeite),硫铋铜矿(Skinnerite),硫铜铋矿(Chalcostibite),硫铋铜矿(Wittichenite),辉铋铅银矿(Ramdohrite),含银硫铋锡铅矿(Ag-Kobellite),脆银矿,硫铋铜银矿(Polybasite),硫银铋铅矿(Andorite),含银斜辉铋铅矿(Ag-Meneghinite),含银硫铋铅矿(Ag-Boulangerite)	砷斜辉铋铅矿(As-Meneghinite),斜辉铋铅矿(Meneghinite),硫铋银矿(Matildite),柱硫铋铅银矿(Freieslebenite),硫铋锡铅矿(Tintinaite),硫铋铋铅矿(Kobellite),脆硫铋银铅矿(Owyheite),砷硫铋铅矿(As-Boulangerite),硫银铋锡铅矿(Ag-Tintinaite)
自然元素			自然铂,自然铋,自然铊
脉石矿物	石英,方解石,铁白云石,绢云母,绿泥石	透辉石,透闪石,符山石,石榴子石,黑云母,黝帘石,斧石,硅灰石,长石	萤石,黄玉,电气石
表生矿物	铁锰质粘土	褐铁矿,白铅矿,铅矾,辉铜矿,辉银矿,蓝辉铜矿,铅铁矾,自然银	水铝矿,菱锌矿,胶态锡,低砷铋银矿,含银低砷铋铅矿

3 银的赋存形式及银矿物特征

3.1 银的赋存形式

银主要以独立银矿物形式产出,且主要是银硫酸盐矿物(表1)。有一部分银呈类质同象混入方铅矿、闪锌矿、黄铁矿及磁黄铁矿中。

银主要呈银铜锌锑、银锑和银锡铅锑的复硫酸盐或硫酸盐矿物。这些矿物的组成元素含量变化不定,形成一系列过渡类型矿物,可分为三类:

- (1) 银黝铜矿-黝锑银矿-硫锑铜银矿系列;
- (2) 辉锑银矿-深红银矿-脆银矿系列;
- (3) 硫银锑铅矿-辉锑铅银矿系列。

这三个系列形成于不同的成矿阶段。第一系列是矿床中最早出现的复硫酸盐矿物,形成于铅锌及银的主要成矿阶段,常与方铅矿共生。第二系列形成于银铅锌的补充成矿阶段,常与方铅矿和磁黄铁矿共生,与白铁矿、闪锌矿、硫锑铅矿、脆硫锑铅矿等伴生。这一阶段以磁黄铁矿和锑铅硫酸盐矿物的大量出现为特征。第三系列形成于银铅锌补充成矿阶段的中-晚期。它们种类繁多,但含量不多,有辉锑铅银矿、柱硫锑铅银矿、脆硫锑银铅矿、硫银锑铅矿、硫银铋锑铅矿等,常与硫锑铅矿、脆硫锑铅矿、辉锑锡铅矿、硫锡锑铅矿、硫铋锑铅矿等共生。硫酸盐矿物较为集中,呈充填、穿插形式分布在磁黄铁矿及其它早期阶段生成的硫化矿石中,形成锑的局部富集。

银存在的另一种形式是呈类质同象混入一些硫化物或锑铅硫酸盐矿物中。其中,方铅矿是主要的含银矿物,低铁的闪锌矿、磁黄铁矿和黄铁矿是次要的含银矿物。

3.2 银矿物特征

部分银矿物的电子探针能谱分析结果见表2。

银黝铜矿

为矿床中最常见且含量最多的银矿物。呈半自形—他形粒状、乳滴状或细脉状、网脉状、环边状。主要与方铅矿共生,常与黄铜矿、车轮矿连生,与黄锡矿、深红银矿、硫锑铜银矿、黝锑银矿、硫锑铜矿、硫铜银矿等交生。往往形成化学成分过渡系列。当受到锑铅硫酸盐矿物交代时,可见与辉锑铅银矿、硫银锑铅矿共生。更常见的是呈乳滴状、叶片状、纺锤状在方铅矿和铁闪锌矿中成不混溶连晶。粒度 $1-50\mu\text{m}$ 。在显微镜下,反射色为橄榄绿灰色,均质,内反射为棕红色。

黝锑银矿

呈他形粒状、乳滴状、细脉状。与方铅矿共生,常在方铅矿中呈不混溶连晶,或在方铅矿边缘呈粒状、环边状。两者多呈细脉或不规则状穿插、充填在铁闪锌矿、毒砂、黄铁矿及磁黄铁矿的解理和裂隙中。有时与黄锡矿、银黄锡矿混杂产出。可见被锑铅硫酸盐矿物交代。有时与深红银矿、辉锑银矿伴生。粒度 $1-50\mu\text{m}$ 。在显微镜下,反射色为带棕的灰色,均质。与银黝铜矿的物性相近。

硫锑铜银矿

呈板状、条状、乳滴状,常与银黝铜矿、黝锑银矿一起和方铅矿共生,其产出特征与银黝铜矿、黝锑银矿相同,但含量不多。在显微镜下,反射色为带淡绿黄的浅灰色,非均质,内反射为深红色。

深红银矿

是矿床中常见的银矿物。呈半自形—他形粒状、板状、乳滴状、纺锤状、叶片状、发状及细脉状。主要与方铅矿共生,或单独包于磁黄铁矿中,或与方铅矿组成细脉穿切铁闪锌矿、毒砂、黄铁矿及脉石矿物。粒度 $1-60\mu\text{m}$ 。在显微镜下,反射色为蓝灰色,强非均质。

表2 白牛厂银多金属矿床内银矿物的化学成分(wt%)
Table 2 Chemical composition of silver minerals in the Bainiuchang
silver-polymetallic deposit (wt%)

样品号	矿物名称	Ag	S	Sb	Cu	Zn	Fe	Sn	Pb	As
1	银黝铜矿	9.30	20.17	30.94	32.37	7.22				
2	银黝铜矿	11.93	20.06	29.78	30.38	7.27	0.57			
3	银黝铜矿	13.14	22.33	27.56	28.22	6.15	0.71			1.23
4	银黝铜矿	15.52	20.53	33.04	26.48		4.43			
5	银黝铜矿	22.65	22.17	26.95	19.69	2.13	6.00			0.41
6	银黝铜矿	17.48	24.22	20.65	30.38	7.35				
7	银黝铜矿	19.52	22.16	26.69	24.04	1.78	5.81			
8	黝铋银矿	29.15	19.02	29.01	17.71		5.11			
9	黝铋银矿	23.04	22.57	26.35	20.36	1.36	5.92			0.36
10	黝铋银矿	24.54	21.70	27.29	18.64	1.62	6.00			
11	黝铋银矿	26.34	22.29	27.22	16.52	1.09	5.20			1.34
12	黝铋银矿	30.08	20.84	25.22	14.42	2.93	6.42			0.09
13	黝铋银矿	32.50	20.57	26.32	13.71	1.54	5.36			
14	黝铋银矿	33.26	18.58	28.59	13.36	0.83	5.38			
15	硫铋铜银矿	67.79	11.73	11.57	8.91					
16	硫铋铜银矿	71.24	10.89	11.07	6.04	0.75				
17	硫铋铜银矿	72.37	11.52	10.54	5.57					
18	硫铋铜银矿	74.54	9.39	10.36	5.04	0.66				
19	深红银矿	57.46	17.80	24.84	0.07					
20	深红银矿	58.90	18.71	23.19						
21	深红银矿	60.59	12.95	22.26	1.64	1.78	0.78			
22	深红银矿	62.19	14.42	23.38						
23	深红银矿	62.55	17.30	20.12	0.12					
24	辉铋银矿	43.77	19.96	35.03			1.24			
25	辉铋银矿	43.07	21.94	35.03						
26	辉铋银矿	42.24	18.80	27.58	5.60	0.79	5.60			
27	辉铋银矿	40.00	19.90	27.59	6.84	0.68	6.84			
28	脆银矿	72.16	9.87	17.89	0.08					
29	脆银矿	68.28	16.10	15.64		0.12				
30	脆银矿	67.97	11.97	19.84		0.12				
31	柱硫铋铅银矿	20.56	12.38	24.16					42.91	
32	柱硫铋铅银矿	18.84	17.25	22.57					41.33	
33	柱硫铋铅银矿	17.83	18.46	23.26					39.60	
34	辉铋铅银矿	20.17	19.01	25.68	0.62		0.71		33.61	
35	脆硫铋银铅矿	7.82	21.21	37.01					23.51	
36	低硫铋银矿	87.82	5.17	7.81						
37	辉银矿	80.57	12.86	4.59			1.98			
38	辉银矿	89.01	10.91							
39	辉银矿	82.43	13.66	2.33	1.31		0.27			
40	硫铜银矿	55.85	12.30		31.85					
41	硫铜银矿	39.44	14.58		45.98					
42	硫铜银矿	49.19	13.20		37.61					
43	硫铜银矿	51.70	12.95		35.35					

续表

样品号	矿物名称	Ag	S	Sb	Cu	Zn	Fe	Sn	Pb	As
44	硫铜银矿	41.22	17.52		41.27					
45	自然银	99.59			0.31					0.10
46	自然银	99.24	0.24		0.52					
47	银黄锡矿	37.26	24.01		1.51	5.07	9.06	23.09		
48	银黄锡矿	38.61	24.54		0.31		13.14	23.80		
49	银黄锡矿	39.28	24.49		1.16	2.25	8.79	24.03		
50	硫银铋锑铅矿	6.09	20.77	32.98			0.17		32.64	Bi 7.34

测试单位：云南省地质矿产局测试中心

内反射为深红—桔红色，与辉锑银矿类似，不易区别。

辉锑银矿

呈板条状、他形粒状、乳滴状。与黝锑银矿或闪锌矿连生。主要包于方铅矿中，两者呈脉穿切分布，亦可包于磁黄铁矿中。粒度 $(5-0.3) \times 25\mu\text{m}$ 。在显微镜下，反射色为带蓝的白色，非均质性强，偏光色亮灰、蓝灰、淡棕。内反射为深红色，与深红银矿不易区分。

脆银矿

呈短柱状、板条状。与方铅矿或黝锑银矿连生，包于方铅矿中。粒度 $1-15\mu\text{m}$ ，含量少且分布不普遍。在显微镜下，反射色为紫罗兰灰色，非均质。

脆硫锑银铅矿

呈纤维状、针状、束状。分布在铁闪锌矿、辉锑锡铅矿中，常与脆硫锑铅矿共生。在显微镜下，反射色为浅灰白色带灰绿色或橄榄绿色调，双反射显著，强非均质，无内反射。在矿石中分布较普遍，但含量少。

自然银

呈片状、结核状、蜂窝状、树枝状、丝状、刨屑状、环状。分布在蓝辉铜矿、辉铜矿、方铅矿、铅矾、褐铁矿及脉石中。可见包裹硫铜银矿、辉铜矿。在双目镜下，氧化表面呈灰黑色，新鲜断面呈银白色或淡黄白色，金属光泽，富延展性。在显微镜下，反射色为奶黄白色，均质，反射率大于黄铁矿。粒度 $0.005 \times 0.08-0.88 \times 0.43\text{mm}$ 。产在氧化或半氧化矿石中，常与次生和残留硫化物相伴产出。是原生含银硫化物经氧化分解，在还原条件下生成。与之相伴的还有含硫自然银、含硫锑银矿、次生辉银矿等。

辉银矿

产于氧化矿石中。在疏松氧化矿石的重砂中呈不规则粒状，钢灰—铁黑色，新鲜断口为金属光泽，具挠性和延展性。为原生银硫酸盐矿物经表生氧化生成。常与低硫锑银矿、辉铜矿、蓝辉铜矿、褐铁矿等伴生。粒度 $10-20\mu\text{m}$ 。

硫铜银矿

呈细粒状、发状、针状、环状，分布在辉铜矿和方铅矿中。为表生氧化带中出现的矿物。铜、银含量变化大，可变为硫银铜矿。粒度 $0.01 \times 0.005-0.03 \times 0.01\text{mm}$ 。在显微镜下，反射色为紫罗兰灰色调，强非均质。

银黄锡矿

为黄锡矿的含银变种。呈不规则粒状、乳滴状。主要与黄锡矿共生或呈连晶,并与银黝铜矿伴生。多分布在铁闪锌矿内或其边缘,或作为铁闪锌矿的固溶体分泌物产出。可见与锡石交生,并常与黄铜矿、方铅矿、黄铁矿、辉锑锡铅矿、硫锑铅矿等伴生。在显微镜下,反射色为带橄榄绿色调的灰白色,非均质性显著。粒度1—70 μm 。

辉锑铅银矿

呈微细粒状、纤条状。与方铅矿交生,呈细脉分布于黄铁矿和铁闪锌矿裂纹中,亦见与黝锑银矿连生。粒度(1—0.1) \times 18 μm 。在显微镜下,反射色为灰白色,非均质性弱至中等,偏光色为棕灰至暗绿紫灰,反射率近于方铅矿。

硫银铋锑铅矿

呈不规则状包于硫锑铅矿中,与方铅矿相伴。在显微镜下,反射色为灰白色,非均质性强,反射率略高于方铅矿。

柱硫锑铅银矿

呈不规则粒状,包于方铅矿中,与硫锑铅矿伴生,粒度1—5 μm 。在显微镜下,反射色为白灰色,非均质性显著。

低硫锑银矿

呈他形不规则状分布于硫锑铅矿中,与含银低硫锑铅矿共生。粒度2—5 μm 。属表生作用下的残余硫酸盐矿物。

3.3 含银矿物特征

含银的方铅矿

矿床中的方铅矿分为两个世代。早世代结晶较粗,多呈不规则状,与铁闪锌矿紧密共生;包裹体测温为280 $^{\circ}\text{C}$;含类质同象的银,含量为0.30%—1.66%,但变化较大;常见银黝铜矿呈滴状、粒状分泌物晶出在方铅矿中或其边缘。晚世代方铅矿结晶较细,与低铁的铁闪锌矿、黄铁矿相伴;包裹体测温为170 $^{\circ}\text{C}$;不含银或偶含少量的银(0.12%);常与银黝铜矿、黝锑银矿、深红银矿、辉锑银矿等主要银矿物共生;多呈细脉状或不规则集晶状充填、穿插分布。

含银的闪锌矿

闪锌矿存在两个世代。晚世代含铁较低的闪锌矿含银,早世代的铁闪锌矿则不含银或含银很低。从已有资料可看出,闪锌矿的含银量随生成温度和含铁量的降低而升高(表3)。

表3 闪锌矿含银量与其生成温度及含铁量的关系

Table 3 Relationship of silver content of sphalerite with its formation temperature and iron content

矿物亚种	生成温度($^{\circ}\text{C}$)	FeS(分子%)	含银量(%)	生成时期
铁闪锌矿	>400	15.5—24.58	0—0.01	主成矿阶段
含铁的闪锌矿	200	6	0.49	主成矿阶段末期
闪锌矿	<200	0	1.21	晚期穿插细脉

由于含银的闪锌矿主要形成于成矿晚期，且含量不多，因而它对矿石的银含量而言并不重要。

含银的磁黄铁矿

磁黄铁矿存在两个世代。早世代者主要呈单粒或细小集晶，散布于铁闪锌矿或方铅矿内，含量很少，且不含银。晚世代者则构成单独成矿阶段的主要矿物，常包嵌深红银矿、辉锑银矿。据电子探针分析，有一些磁黄铁矿含银可达0.04%—0.05%，说明亦存在少量类质同象银。

除上述重要的含银矿物之外，尚有含银的黄铁矿、含银的硫铋锑铅矿、含银的低硫锑铅矿、含银的硫锡铅矿、含银的蓝辉铜矿、含银的辉铜矿等。这些含银矿物仅少量存在，故对矿石的银含量影响很小。

综上所述，本矿床的银主要呈独立银矿物存在，有一部分则呈类质同象存在于一些矿物中。银矿物又以银黝铜矿、黝锑银矿、硫锑铜银矿、深红银矿、辉锑银矿、脆银矿和辉锑铅银矿等7种硫酸盐矿物为主，含银量约占银矿物和含银矿物含银总量的80%以上。银矿物粒度在0.001—0.09mm之间，以0.005—0.05mm为主。银主要赋存在晚期方铅矿中，分布率为53.24%，其中90%以上呈独立矿物存在。

Modes of Occurrence of Silver and Characteristics of Silver Minerals in the Bainiuchang Silver-Polymetallic Deposit

Jiang Xinpei

(No. 2 Geological Party, Yunnan Bureau of Geology and Mineral
Resources, Wenshan 663000)

Key words: silver-tin-lead-zinc composite deposit; silver sulfosalt mineral; Yunnan

Abstract

The ore deposit occurs at the exocontact zone of Yanshanian granite, controlled by a NW-trending interlayer-gliding structural shatter zone. Ore-bearing hydrothermal solutions filled along the structural shatter zone, forming large-scale and well-continued composite orebodies, with silver, tin, lead and zinc all reaching the reserves of large deposits. The ore-forming process exhibits polygenetic, multiphase and polystage features. Silver mainly occurs as silver minerals which are sulfosalt minerals of silver-antimony, silver-copper-antimony, and silver-lead-antimony. Silver minerals are extremely fine-grained and exist mostly in the mosaic form, associated especially closely with galena. Through ore microscopic and systematic energy spectral studies with the help of individual mineral analysis, the authors have preliminarily found out the distribution, enrichment, interrelationship and physical properties of these silver minerals.