

福建碧田铜金银矿床的 金属矿物研究*

陈殿芬

那建国 钟通德

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037) (核工业总公司华南 295 队, 福建龙岩 364000)

主题词 金属矿物 成矿阶段 物理化学条件 铜金银矿床 福建

提 要 碧田矿床是成因上与燕山晚期次火山岩有关的以银为主的大型铜金银矿床。金属矿物种类复杂,除常见的黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿外,还有多种铜铋硫盐矿物(锌砷黝铜矿、铋砷黝铜矿、铋锑黝铜矿、针硫铋铅矿、硫铋铜矿)、钨锡硫化物(硫铁锡铜矿、硫钨锡铜矿)及多金属硫化物。金银矿物除辉银矿外,主要是 Au-Ag 系列的自然金、银金矿、金银矿及自然银。这些矿物形成于不同的物理化学条件下,大多数铜矿物、铜铋硫盐矿物和钨锡硫化物是在中高温(260—380℃)条件下、硫逸度较高($\lg fS_2 = -8.74 \sim -12.06$)、流体盐度高并处于沸腾的状况下形成的;而多金属硫化物和金银矿物则主要是在中低温(120—260℃)条件下,硫逸度较低($\lg fS_2 = -11.6 \sim -19.5$),流体盐度也较低的状况下形成的。

1 地质概况

碧田矿床位于紫金山金铜矿床之西。大地构造上属闽西南上古生代拗陷带。区内出露地层主要是下白垩统石帽山群中酸性火山岩,仅在矿区西南及北部有少量上白垩统沙县组红色碎屑岩及震旦系下统楼子坝群浅变质岩出露。按断裂走向,区内断裂可分为 NW、NEE 及 NE 向三组,以 NW 向为最发育。区域内岩浆活动频繁,先后有印支-海西期中粗粒似斑状黑云母二长花岗岩、燕山早期中细粒黑云母花岗岩及细粒花岗岩侵入。燕山晚期的花岗斑岩、石英斑岩及浅成-超浅成的次英安岩、次闪长岩、英安玢岩等次火山岩呈岩枝、岩脉侵入于上述花岗岩中。

伴随区域火山喷发活动而发生的隐爆作用强烈,常沿岩性接触界面等构造薄弱部位形成隐爆角砾岩和震碎岩。金、银、铜矿体呈产状平缓的脉状、透镜状、似层状分布于隐爆角砾岩和震碎岩蚀变带中。与矿化关系密切的蚀变作用有硅化、绢云母化、水云母化、迪开石化等,矿石具浸染状、细脉状、块状构造。矿石有用组份以铜、金、银为主,伴有铅锌及铋。有关资料表明^②,本矿床属成因上与燕山晚期次火山岩类有关的火山热液矿床。

* 本文为中国地质科学院资助项目

本文于 1997 年 5 月 6 日收到,6 月 5 日改回。

② 那建国,福建上杭县碧田地区金属矿化特征及成矿作用初步探讨,1992。

2 金属矿物的矿物学特征

2.1 金银矿物

金银矿物主要是 Au—Ag 系列矿物和辉银矿。在 Au—Ag 系列矿物中,通常按“四分法”将此系列矿物分为:自然金(Au>80%,Ag<20%)、银金矿(Au 50%—80%,Ag 20%—50%)、金银矿(Au 20%—50%,Ag 50%—80%)、自然银(Au<20%,Ag>80%)。目前查明本矿床金—银系列矿物有:自然金、银金矿、金银矿及自然银,以后三者为主(表1)。

自然金的反射色呈金黄色,但很快氧化成深黄色。自然金粒度细小,大多小于 1 μm ,大者 4—10 μm ,常呈不规则粒状、片状、椭圆状包裹于方铅矿、闪锌矿、黄铜矿中,有时分布于方铅矿、闪锌矿与黄铜矿接触处。自然金成分较纯。银金矿和金银矿较自然金常见,反射色比自然金稍淡,呈亮黄色,常呈不规则粒状分布于硫化物中或石英与硫化物接触处。银金矿和金银矿粒度多在 1—4 μm 之间,含微量 Fe、S 等杂质。银金矿的成色为 538,结晶化学式:Ag_{0.61}Au_{0.39}。金银矿的成色为 395,结晶化学式:Ag_{0.74}Au_{0.26}。银金矿和金银矿的反射率分别是 78.4% 和 80.6% (546nm,用德国莱兹 MPV—1 型显微光度计测定,以下同)。

表1 金—银系列矿物电子探针分析(%)

Table 1 Electron microprobe analyses of minerals of gold-silver series(%)

样品号	矿物	Au	Ag	Cu	Fe	Mo	Zn	Sn	S	总量	成矿阶段
1901-1-4①	自然金	100.000								100.000	金银多金属硫化物
13B/7	银金矿	52.760	44.996		0.095				0.149	98.000	
13B/5	金银矿	38.712	59.175		0.018				0.210	98.115	
13B/6	自然银		99.137		0.025				0.155	99.317	
13B/8	自然银		98.716			0.032			0.185	98.933	
14B/1	自然银	0.081	98.973	0.025					0.329	99.408	
14B/2	自然银		99.276						0.245	99.521	
19A/1	自然银		99.815	0.446					0.142	100.403	自然银—石英
19A/2	自然银	0.024	99.478	0.206					0.144	99.852	
19A-1	自然银		99.054	0.308	0.128		0.552	0.349		100.391	
19A-2	自然银		99.649	0.386	0.085		0.569	0.344		101.033	
19A-3	自然银		96.592	0.515	0.132		0.508	0.307	0.041	98.095	
19A-4	自然银		96.490	0.547	0.087		0.416	0.423	0.081	98.044	
19D/1	自然银	0.129	99.695	0.317	0.102				0.047	100.290	

分析者:中国科学院地质研究所 韩秀伶

自然银是金—银系列中分布最广泛的矿物。主要呈不规则粒状、片状分布于石英或黄铁矿等硫化物中(照片1、2)。自然银粒度多在 5—20 μm 之间,大者可达 50 μm 。自然银较纯,Ag 含量在 96.490%—99.815% 之间,仅含微量杂质元素。金银多金属硫化物阶段的自然银含微量 S(0.155%—0.329%)。自然银—石英阶段的自然银含微量 Cu、Fe、Zn、Sn、S,尤其以 Cu 的较高含量为特征,6 个电子探针样品中,Cu 含量变化在 0.206%—0.547% 之

① 张永琼,碧田地区金铜矿化控制因素研究(岩矿报告),1992

间。Cu在自然银中的分布是不均匀的。当自然银与含银黄铜矿连生时,在靠近含银黄铜矿一端(表1样品号19A—3,19A—4)的Cu含量较远离含银黄铜矿一端(表1样品号19A—1,19A—2)高。显微镜下观察,自然银的反射色为亮白色带乳黄色色调,在空气中极易氧化,稍不注意很容易忽略。用新鲜磨光面测定自然银的反射率 $R=91.4\%$ (546nm),显微硬度 $H_V=55\text{kg}/\text{mm}^2$ (负荷20g,3次平均)。

辉银矿也是分布普遍的银矿物。多呈他形粒状(2—20 μm),与自然银、闪锌矿共生,或沿石英裂隙分布,形成宽约0.01—0.05mm的网脉。辉银矿中除主元素S、Ag外,常含微量Au、Fe。自然银—石英阶段的辉银矿还含微量Cu,且Au、Fe含量也比金银多金属硫化物阶段的辉银矿高(表2)。辉银矿的结晶化学式为 $\text{Ag}_{1.75}\text{S}$ 和 $\text{Ag}_{1.85}\text{S}$ 。它的反射色为灰白色,带明显绿色,均质性。反射率 $R=28.6\%$ (546nm),显微硬度 $H_V=50\text{kg}/\text{mm}^2$ (负荷20g,2次平均)。另外,在自然银—石英阶段形成的单一银矿石中还有少量含铜辉银矿,Cu平均含量为7.383%(表2)。

表2 辉银矿和含铜辉银矿的电子探针分析(%)

Table 2 Electron microprobe analyses of argentite and cupreous argentite(%)

矿物	样品数	S	Ag	Au	Fe	Cu	Zn	Sn	As	Sb	Mn	总量	成矿阶段
辉银矿	3	14.424	84.966	0.024	0.047							99.461	金银多金属硫化物
辉银矿	2	13.582	84.397	0.131	0.195	0.176						98.481	自然银—石英
含铜辉银矿	4	14.119	76.694		0.294	7.383	0.185	0.065	0.037	0.043	0.035	98.855	

分析者:中国科学院地质研究所 韩秀伶

2.2 铜铁硫化物

黄铜矿是本矿床最主要的铜矿物,多呈他形粒状与黄铁矿、斑铜矿、方铅矿、闪锌矿、铜铋硫盐等矿物共生。粒度变化在0.005—0.7mm之间。早期黄铜矿(黄铜矿—斑铜矿—黄铁矿阶段)成分比较纯,含微量Au、Ag, $\text{Ag}/\text{Au}=1.11$ 。金银多金属硫化物阶段的黄铜矿除含Au、Ag外,还含微量W、Sn, $\text{Ag}/\text{Au}=11.08$ 。自然银—石英阶段的黄铜矿Zn含量较高(2.293%—2.294%),晚期蓝辉铜矿—铜蓝阶段的黄铜矿仅含微量银(表3)。黄铜矿的平均化学成分(%)是:S 34.715,Fe 29.906,Cu 34.475,Zn 0.655,Sn 0.006,W 0.005,Au 0.021,Ag 0.147,总量99.93, $\text{Ag}/\text{Au}=7$;其结晶化学式为 $\text{CuFe}_{1.01}\text{S}_2$ (7个电子探针分析结果平均)。黄铜矿的反射率 $R=42.8\%$ (546nm),显微硬度 $H_V=202\text{Kg}/\text{mm}^2$ (负荷50g,3次平均)。

在这次研究工作中,在成矿作用晚期形成的金银多金属矿石和单一银矿石中发现一种含Ag较高的含银黄铜矿。据24个电子探针分析结果,含银黄铜矿中Ag含量变化在1.045%—14.273%范围内,大多数含Ag3%—5%,平均值4.37%,其结晶化学式为 $(\text{Cu}_{0.961}\text{Fe}_{0.935}\text{Ag}_{0.073})_{1.969}\text{S}_2$ 。含银黄铜矿呈他形粒状(25—50 μm),与自然银、银金矿、金银矿、辉银矿共生,或沿辉银矿边缘交代,形成宽约5—10 μm 的“镶边”。与黄铜矿比较,含银黄铜矿的颜色稍淡,在空气中极易氧化,很快形成五颜六色的氧化薄膜,从而与黄铜矿明显不同。

斑铜矿仅次于黄铜矿的重要铜矿物,多呈他形粒状集合体,粒度在0.01—1mm之间,

与黄铜矿、黄铁矿、硫盐矿物共生。斑铜矿形成于成矿作用早期的黄铜矿—斑铜矿—黄铁矿阶段,有两个世代。斑铜矿_I成分较纯,不含黄铜矿出溶物(照片3),是成矿溶液缓慢冷却的产物。斑铜矿_{II}含微量 Au、Ag(表3),且常与黄铜矿形成格状、片状出溶结构(照片4),是成矿溶液快速冷却时的产物。据4个电子探针分析结果计算,斑铜矿的平均化学成分(%)是:S 26.151, Fe 11.374, Cu 62.578, Au 0.020, Ag 0.046,总量 100.169, Ag/Au=2.3;其结晶化学式为 $Cu_{4.83}FeS_4$ 。斑铜矿反射色为粉红棕色,均质性, $R=20.1\%$ (546nm), $H_V=105kg/mm^2$ (负荷 50g, 3次平均)。

黄铁矿是本矿床含量最多,分布最广的金属矿物,多呈他形粒状,或立方体、五角十二面体等自形晶与黄铜矿、斑铜矿、金银及多金属硫化物共生。不同成矿阶段,黄铁矿的结晶习性不同。黄铁矿含微量 Mo(0.220%—0.311%)和 Ag(0.316%—0.330%),不含 Au(表3)。据2个电子探针分析结果计算,黄铁矿的结晶化学式为 $Fe_{1.02}S$ 。黄铁矿的反射率(%) : 47.4(480nm)、52.4(546nm)、53.5(589nm)、54.4(656nm)。在早期成矿作用形成的中粗粒黄铁矿中,常含许多细粒磁黄铁矿。磁黄铁矿成分较纯(表3),其结晶化学式为 $Fe_{0.90}S$ 。

蓝辉铜矿和铜蓝多是黄铜矿和斑铜矿的交代产物。它们常沿黄铜矿、斑铜矿的裂隙交代;或沿后二者边缘交代,形成交代环状构造。蓝辉铜矿和铜蓝中均含微量 Ag(表3),其结晶化学式分别为: $Cu_{8.4}S_5$ 和 $Cu_{1.02}S$ 。

2.3 铅锌硫化物

方铅矿呈他形粒状与黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿及金银矿物共生。粒度 0.01—0.5mm。方铅矿解理发育,粗粒者常见立方体解理剥落形成的黑三角孔。方铅矿有两种,一种是黄铜矿—斑铜矿—黄铁矿阶段形成的少量含铜方铅矿,呈细粒或细脉状分布于斑铜矿_{II}中。含铜方铅矿中 Cu 含量变化在 3.924%—4.591%之间,比一般方铅矿的 Cu 含量大约高 7—9 倍(表4)。含铜方铅矿的平均化学成分(%)是:S 13.649, Pb 82.102, Cu 4.188, Fe 0.296,总量 100.235(3个电子探针分析结果平均),其结晶化学式为 $(Pb_{0.94}Cu_{0.15})_{1.09}S$ 。高含量 Cu 对方铅矿的光学性质有些影响。镜下观察含铜方铅矿的反射色为浅乳黄色,与一般含 Cu 低的方铅矿有较大区别,后者的反射色为白色。另一种为金银多金属硫化物阶段和自然银—石英阶段形成的方铅矿,含 Se、Cu、Zn、W 等多种微量元素, Cu 含量比含铜方铅矿低得多。据3个电子探针分析结果计算,方铅矿的结晶化学式为 $Pb_{1.02}S$, Co/Ni=0.7, Ag/Au=1.05。

闪锌矿以贫 Fe 为特征, Fe 含量变化在 0.128%—0.259%之间(表4),平均值为 0.204%。这类闪锌矿通常是在较低温和较低硫逸度的环境下形成的。与前述许多硫化物不同,它不含 Ag 或 Ag 含量很低,但却相对富含 Au, Au、Ag 平均值相应为 0.24% 和 0.002%, Ag/Au=0.008。闪锌矿的结晶化学式为 $Zn_{1.02}S$ (7个电子探针分析结果计算)。由于闪锌矿中 Fe 含量很低,其内反射呈白—浅黄褐色,透射光下能清楚见到 $//(110)$ 解理,板状双晶,环状结构。闪锌矿呈他形粒状(0.01—0.5mm)与方铅矿、黄铜矿、黄铁矿、金银矿物共生。

2.4 铜铋硫盐矿物

黝铜矿族矿物 目前发现的黝铜矿族变种有锌砷黝铜矿、铋砷黝铜矿及铋砷黝铜矿。锌砷黝铜矿呈他形粒状(照片3)与斑铜矿、黄铜矿、黄铁矿、硫铁锡铜矿共生。据5个电子

表3 铜铁硫化物的电子探针分析(%)
Table 3 Electron microprobe analyses of copper-iron sulfides (%)

样品号	矿物	组份含量 (%)										成矿阶段				
		S	Fe	Cu	Mo	Sn	W	Zn	Sb	Au	Ag		总量			
23B-2	黄铜矿	35.069	30.179	34.237										99.485	黄铜矿-蓝铜矿-黄铁矿	
11-18-2	黄铜矿	34.967	29.891	35.013										99.967		
11-18-2	黄铜矿	35.003	29.748	35.414						0.096				100.291		
22A-1	斑铜矿 I	25.811	11.519	61.743						0.010			0.116	99.073		
11-2A-1	斑铜矿 II	26.089	11.064	61.784						0.050			0.030	99.017		
11-8B-1	斑铜矿 III	26.253	11.409	63.785						0.020			0.036	101.503		
11-8B	斑铜矿 IV	26.452	11.504	63.002						0.010			0.119	101.087		
23A-4	黄铁矿	53.857	47.807		0.311								0.330	102.305		
11-3-1	磁黄铁矿	39.185	61.400	0.129										100.714		
13B-2	黄铜矿	34.173	30.081	34.963		0.035	0.038						0.432	99.761		金矿多金属硫化物
13B-1	黄铁矿	53.766	47.286		0.220								0.316	101.588		
19B-5	黄铜矿	34.560	29.871	33.514										100.238		自然银-石英
19B-6	黄铜矿	34.723	29.401	33.525		0.006				2.293	0.067		0.043	100.061		
11-20	黄铜矿	34.508	30.168	34.662										99.460	蓝辉铜矿-铜蓝	
11-2A	蓝辉铜矿	24.706	0.180	75.206									0.122	100.175		
11-20	蓝辉铜矿	21.879	2.600	74.724						0.135			0.083	100.216		
11-2A	铜蓝	33.544	0.489	67.266									0.878	101.366		

分析者:中国科学院地质研究所韩秀传

表 4 铅锌硫化物电子探针分析 (%)
Table 4 Electron microprobe analyses of lead-zinc sulfides (%)

样品号	矿物	组 份 含 量 (%)											成矿阶段					
		S	Se	Pb	Cu	Zn	Fe	Co	Ni	Au	Ag	W		Sr	Bi	Mo	总量	
11-8B-5	含铜方铅矿	13.687		83.222	4.591		0.391										101.891	黄铜矿-斑铜矿-黄铁矿
11-8B-6	含铜方铅矿	13.539		81.190	3.924		0.247										98.900	
11-8B-7	含铜方铅矿	13.722		81.895	4.049		0.249										99.915	
13B-3	方铅矿	13.569	0.913	82.002	0.583	0.819	0.206	0.304	0.409	0.280	0.216	0.476	0.222	0.884			100.883	金银多金属硫化物
13A-1	方铅矿	13.424	0.021	84.671	0.234	0.297	0.143	0.098	0.184	0.037	0.193			0.755		0.507	100.564	
13B-4	闪锌矿	32.419	0.087		0.158	66.847	0.259		0.012	0.126	0.014	0.044	0.016				99.982	
13A-2	闪锌矿	32.078				65.827	0.208									0.769	98.882	
11-8B-13	闪锌矿	32.901			0.941	66.995	0.267		0.429								101.533	
11-8B-10	闪锌矿	32.925			1.828	66.644	0.154		0.429								101.980	
11-8B-11	闪锌矿	32.492			2.052	66.599	0.128		0.327								101.594	
11-8B-12	闪锌矿	32.501			1.985	65.537	0.237		0.368								100.621	
11-8B-9	闪锌矿	33.594			0.882	66.770	0.175										101.42	自然银-石英
19A-3*	方铅矿	13.260	0.004	84.234	0.060	0.104	0.082	0.019		0.118	0.093						98.054	

分析者：中国科学院地质研究所熊秀传

* 含 As 0.034%，Sb 0.046%

探针分析结果计算, 铋砷黝铜矿的平均化学成分(%)是: S 27.844, Se 0.054, As 20.506, Sb 0.105, Fe 0.245, Cu 43.295, Zn 7.682, Ag 0.133, 总量 99.864(分析者: 中国科学院地质研究所韩秀伶, 以下同); 结晶化学式为 $(\text{Cu}_{10.19}\text{Zn}_{1.76}\text{Fe}_{0.06}\text{Ag}_{0.02})_{12.03}(\text{As}_{4.09}\text{Sb}_{0.01})_{4.10}\text{S}_{13}$ 。富铋黝铜矿是比较稀少的矿物, 特别是铋锑黝铜矿更为少见。本矿床的铋锑黝铜矿呈自形晶, 镜下观察为五边形, 分布于针硫铋铅矿中。铋锑黝铜矿的电子探针分析结果(%): S 24.183, Te 0.044, As 2.896, Sb 18.263, Bi 9.441, Cu 36.635, Fe 0.141, Zn 6.729, Ag 0.013, 总量 98.345; 其结晶化学式为 $(\text{Cu}_{9.93}\text{Zn}_{1.77}\text{Fe}_{0.04})_{11.74}(\text{Sb}_{2.59}\text{Bi}_{0.77}\text{As}_{0.67})_{4.03}\text{S}_{13}$ 。本矿床的富铋黝铜矿主要是铋砷黝铜矿, 多呈自形晶与硫铋铜矿、斑铜矿共生(照片 4), 粒度在 20—40 μm 之间, Bi 含量变化在 12.446%—17.704% 范围内。据 4 个电子探针分析结果计算, 铋砷黝铜矿的平均化学成分(%)如下: S 25.418, Se 0.091, Te 0.051, As 12.831, Sb 0.845, Bi 14.581, Sn 0.020, Fe 0.247, Cu 39.033, Zn 7.724, Au 0.054, Ag 0.120, W 0.037, Co 0.026, Ni 0.073, 总量 101.151, $\text{Ag}/\text{Au}=2.22$, $\text{Co}/\text{Ni}=0.36$; 其结晶化学式为 $(\text{Cu}_{10.05}\text{Zn}_{1.93}\text{Fe}_{0.07}\text{Ag}_{0.02})_{12.07}(\text{As}_{2.80}\text{Bi}_{1.14}\text{Sb}_{0.11})_{4.05}\text{S}_{13}$ 。

显微镜下观察, 3 个黝铜矿变种的反射色都为灰白色微带蓝色, 但带色的程度略有不同。从铋砷黝铜矿—铋锑黝铜矿—铋砷黝铜矿, 它们的反射色相应从灰白微带蓝色色调—灰白微带蓝色—蓝灰色, 其反射率(546nm)分别是 30.3%, 31.8%, 29.7%。此外, 铋砷黝铜矿有明显的鲜红色内反射, 富铋的两个黝铜矿变种却无内反射, 从而很易将铋砷黝铜矿与后者区别。

针硫铋铅矿 产于细粒花岗岩的富铜矿石中, 呈他形粒状与黄铜矿和铋锑黝铜矿共生。针硫铋铅矿的平均化学成分(%)是: S 16.738, Se 0.178, Te 0.117, Bi 37.466, Cu 10.967, Pb 32.987, Fe 0.055, Ge 0.041, Zn 0.031, Co 0.01, W 0.07, Au 0.03, 总量 98.69(5 个电子探针分析结果平均), 与其理想成分^[1]比较, Pb 含量略低。针硫铋铅矿的结晶化学式: $\text{Cu}_{0.99}\text{Pb}_{0.93}\text{Bi}_{1.02}\text{S}_3$, 简化后为 CuPbBiS_3 。针硫铋铅矿的反射色为奶油白色, 具强非均性, 双反射明显, 反射率 $R'_g=47.5\%$ (546nm), $R'_p=40.5\%$ (546nm)。

硫铋铜矿 多呈针状、柱状自形晶或他形晶与斑铜矿、黄铜矿共生(照片 4)。硫铋铜矿的电子探针分析结果(%): S 19.470, Se 0.015, Te 0.022, Cu 39.016, Bi 42.248, Ag 0.059, Sn 0.02, Zn 0.074, Fe 0.073, Au 0.003, W 0.058, Ni 0.048, Co 0.007, 总量 101.113(6 个样平均), $\text{Ag}/\text{Au}=19.7$, $\text{Co}/\text{Ni}=0.15$ 。硫铋铜矿的结晶化学式: $\text{Cu}_{3.04}\text{Bi}_{1.01}\text{S}_3$, 简化后为 Cu_3BiS_3 。硫铋铜矿的反射色为灰白微带乳白色, 强非均质性, 反射率 $R'_g=32.4\%$ (546nm), $R'_p=29.7\%$ (546nm)。

2.5 两个少见的钨锡硫化物

硫铁锡铜矿 常呈他形粒状与黄铜矿、铋砷黝铜矿、硫钨锡铜矿共生。硫铁锡铜矿的化学成分(%)是: S 29.545, Se 0.110, Te 0.252, Sn 13.980, Fe 13.289, Cu 43.221, Au 0.043, Ag 0.049, Sb 0.065, As 0.049, Ge 0.211, Zn 0.057, W 0.05, Co 0.015, Ni 0.031, 总量 100.967(3 个电子探针分析结果平均), $\text{Ag}/\text{Au}=1.14$, $\text{Co}/\text{Ni}=0.48$, 其结晶化学式为 $\text{Cu}_{5.93}\text{Fe}_{2.06}\text{Sn}_{1.02}\text{S}_8$, 与理论分子式 $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ 接近。硫铁锡铜矿的反射色为特征的橙红色, 强非均质性, 反射多色性显著, 反射率 $R'_e=23.7\%$ (546nm), $R_o=25.6\%$ (546nm)。

硫钨锡铜矿 加拿大凯德克里克矿山和美国毕斯比矿床曾发现过硫钨锡铜矿^[2]。这次研究工作中,在 ZK1701 钻孔和 BT-1 露头的富铜矿石内见细小的硫钨锡铜矿呈他形粒状(粒度 1—9 μm)与硫铁锡铜矿共生。硫钨锡铜矿的化学成分(%)如下: S 27.654, Se 0.521, Te 0.217, As 0.074, Sn 12.696, Cu 41.614, W 16.222, Ge 0.533, Fe 0.875, Sb 0.140, Ag 0.104, Au 0.03, Zn 0.280, Ni 0.084, Co 0.043, 总量 101.087, Co/Ni=0.51, Ag/Au=3.47; 结晶化学式: $\text{Cu}_{6.01}\text{Sn}_{1.04}\text{W}_{1.03}\text{S}_8$, 与理论分子式 Cu_6SnWS_8 接近。

3 成矿阶段及矿物组合

据不同的矿物共生组合及其相互关系可知,总的成矿过程大致分为五个成矿阶段,从早至晚它们是:

I 成矿前硅化阶段 出现于隐爆作用早期,主要形成粗粒石英集合体,伴有少量粗粒黄铁矿,无明显矿化。

II 斑铜矿-黄铜矿-黄铁矿阶段 出现于隐爆作用晚期,金属矿物呈细脉状、脉状胶结早期硅化阶段形成的硅化角砾。大量黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿及铜铋硫盐、钨锡硫化物形成于此阶段。黄铁矿多呈自形晶,横切面为六边形、八边形,粒度较粗(0.01—1.25mm),有时被溶蚀呈浑园状(照片 3)。黄铁矿中常含许多细小的磁黄铁矿。本阶段是形成铜矿石的主成矿阶段,也可称铜矿化阶段。铜矿化的同时伴有 Bi、W、Sn 矿化。共生脉石矿物主要是中粗粒石英,少量绢云母等。

III 金银多金属硫化物阶段 出现于次火山热液作用早期,形成金银多金属矿物组合。主要金属矿物有自然金、银金矿、金银矿、自然银、辉银矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿及黄铁矿。黄铁矿主要呈五角十二面体或立方体自形晶,细粒(0.01—0.5mm)。这些矿物有时呈细脉穿插交代早期形成的矿物。大量金银(铅锌)矿石形成于此阶段。共生脉石矿物主要是绢云母、水云母、细粒石英。本阶段又可称金银多金属矿化阶段。

IV 自然银-石英阶段 出现于次火山热液作用晚期,主要金属矿物是自然银。硫化物极少,它们主要是微粒(0.005—0.075mm)的立方体自形晶黄铁矿(照片 5)、辉银矿、闪锌矿及含银黄铜矿等(照片 6)。共生脉石矿物主要是结晶完好的微粒透明石英,它常交代 II、III 阶段形成的早期石英和绢云母。此阶段形成单一银矿石,故又称银矿化阶段。

V 铜蓝-蓝辉铜矿阶段 出现于主要成矿作用结束以后,形成铜蓝、蓝辉铜矿组合,是斑铜矿、黄铜矿的蚀变产物。

显然,上述五个基本成矿阶段中,II、III、IV 三个阶段是本矿床最重要的成矿阶段,它们相应形成区内的铜矿石、金银矿石及银矿石,同时也表明成矿作用是沿着 $\text{Cu}(\text{Bi}, \text{W}, \text{Sn}) \rightarrow \text{Au}, \text{Ag}(\text{Pb}, \text{Zn}) \rightarrow \text{Ag}$ 方向演化的,在演化过程中相应形成了不同的金属矿物。

4 金属矿物形成的物理化学条件

为查明金属矿物形成的物理化学条件,笔者选择了与金属矿物共生的石英进行流体包

裹体研究。研究表明,本矿床成矿温度在 105—525℃ 范围内,流体盐度为 1.51 $W_{\text{NaCl}}\%$ —49 $W_{\text{NaCl}}\%$,最低成矿压力是 20—55MPa(测试者:中国地质科学院矿床地质研究所李荫清,以下同)。参考张永琼的资料(成矿压力为 18.8—53MPa)^①,本矿床最低成矿压力为 18.8—55MPa。不同成矿阶段,成矿物理化学条件是不同的。

成矿前硅化阶段 石英中包裹体大而发育。主要是多相包裹体和富气态包裹体(气液比 85%)。石英均一温度 >380℃,多在 421—525℃ 之间。流体为高盐度(33.48 $W_{\text{NaCl}}\%$ —49 $W_{\text{NaCl}}\%$),有明显沸腾现象。此阶段无明显矿化。

铜矿化阶段 石英中包裹体大而发育,包裹体大小在 7—28 μm 之间。多种包裹体共存,其类型有气液包裹体(气液比 10%—40%)、富气包裹体(气液比 >80%)及含 NaCl 子晶的多相包裹体。石英均一温度为 260—380℃。流体盐度高且变化大,其盐度在 3.4 $W_{\text{NaCl}}\%$ —33.26 $W_{\text{NaCl}}\%$ 范围内,流体处于沸腾状态。Toulmin 和 Barton (1964)的研究表明,当磁黄铁矿与黄铁矿共生时,它的成分与温度和硫逸度有关。若已知磁黄铁矿的成分和温度,可采用他们提出的公式^[3]计算硫逸度。前已述及,铜矿化阶段磁黄铁矿与黄铁矿紧密共生,磁黄铁矿的成分为 $\text{Fe}_{0.90}\text{S}$ 。经计算,本阶段的 $\lg f\text{S}_2 = -8.74 - -12.06$ 。

金银多金属矿化阶段 石英中包裹体发育但细小,其大小多在 6—10 μm 之间。包裹体类型以气液包裹体(气液比 10%—25%)为主,偶见单一相的液相包裹体。石英均一温度为 180—260℃。流体盐度低(2.4 $W_{\text{NaCl}}\%$ —4.8 $W_{\text{NaCl}}\%$)。据 Barton 和 Tolmin(1964)研究,在 Au—Ag—S 体系中,当银金矿(Au—Ag 系列矿物)与辉银矿平衡时,银金矿(Au—Ag 系列矿物)的脱色与温度和硫逸度有关。若已知 Au—Ag 系列矿物的成分和温度,就可按他们提出的公式^[4]计算硫逸度。本阶段 Au—Ag 系列矿物与辉银矿共生,其成分见表 1。经计算,其硫逸度 $\lg f\text{S}_2 = -11.6 - -16.56$ 。

银矿化阶段 石英中包裹体发育但细小,其大小多在 5—10 μm 之间。包裹体类型以气液包裹体(气液比 10%—20%)为主,见个别单一相的液相包裹体。石英均一温度为 120—180℃。流体盐度低(1.5 $W_{\text{NaCl}}\%$ —2.7 $W_{\text{NaCl}}\%$)。前已述及,本阶段自然银与辉银矿共生,成分见表 1。按 Barton 和 Toulmin 提出的公式^[4]计算,银矿化阶段硫逸度 $\lg f\text{S}_2 = -16.56 - -19.52$ 。

铜蓝—蓝辉铜矿阶段 石英均一温度 <120℃。

以上研究表明,碧田矿床的矿石、金属矿物是在压力不太大的环境下形成的。若按地深增压率 27MPa/km^[5]计算,当最低成矿压力为 18.8—55MPa 时,最低矿化深度大致是 0.7—2km。成矿过程中随着温度的降低,流体的盐度和硫逸度也趋于降低。总的来讲,铜矿化阶段的大量黄铜矿、斑铜矿、铜铋硫盐矿物及钨锡硫化物是在中—高温条件下,硫逸度较高,流体盐度高并处于沸腾的环境下形成的。金银多金属矿化阶段和银矿化阶段的金—银系列矿物、辉银矿、闪锌矿等则主要是在中低温及低温条件下,硫逸度较低,流体盐度也较低的状况下形成的,这与闪锌矿的矿物学特征一致。

① 张永琼,碧田地区金铜矿化控制因素研究(岩矿报告),1992。

5 结语

(1)碧田矿床是以银为主的大型铜金银矿床。矿物成分复杂,除金-银系列矿物、铜铁银及铅锌硫化物外,还含较多铜铋硫盐矿物和钨锡硫化物,这表明成矿作用是在比较复杂的环境中进行的。

(2)金属矿物的初步研究为矿床提供了有用的成因信息。W、Sn、Bi是花岗岩的典型元素。本矿床的一些金属矿物常含W、Sn等微量元素,而且在富铜矿石中发现了较多的钨锡铋矿物,这说明燕山早期花岗岩不仅是成矿围岩,而且有可能还为成矿提供了部分物质来源。

成矿阶段和矿物组合的研究可清楚地看出,成矿作用是沿着 $\text{Cu}(\text{Bi}, \text{Sn}, \text{W}) \rightarrow \text{Au}, \text{Ag}(\text{Pb}, \text{Zn}) \rightarrow \text{Ag}$ 这一方向演化的,不同的演化阶段,形成了不同的矿物组合。

磁黄铁矿与黄铁矿的共生关系, Au-Ag系列矿物与辉银矿的共生关系能很方便地了解到三个主要成矿阶段硫逸度的变化状况。

(3)许多金属矿物中都含有微量Au和Ag。除闪锌矿外,大多数矿物均是Ag含量大于Au, Ag/Au比值从1.05至19.7,这说明成矿溶液富含Au,更富含Ag。在成矿作用晚期,Ag发生第二次富集,形成“自然银-石英”组合。该组合的发现表明,原来只把产于英安岩、安山岩中的铅锌硫化物脉作为银(金)矿的标志是不够的。今后应对广泛分布于细粒花岗岩中的硅化带予以注意。虽然在这些硅化带中肉眼见不到硫化物,但有可能发现由“自然银-石英组合”形成的新的银矿体。

(4)流体包裹体的初步研究表明,成矿流体大致有两种主要演化途径:1)沸腾趋势。这种趋势发生于隐爆作用期,高温低盐度流体进入裂隙密集带(隐爆角砾岩地段)后,流体沸腾,导致气相不断分出,促使流体盐度增大。流体沸腾是导致铜富集及大量铜(铁)硫化物、铜铋硫盐矿物、钨锡硫化物沉淀的主要途径。2)稀释趋势。由于对流循环,流体中雨水成分愈来愈多,导致较高温的低盐度流体向晚期低温,更低盐度流体演化。流体的稀释促使大量金、银及多金属硫化物沉淀。

(5)铋锑黝铜矿、铋砷黝铜矿、针硫铋铅矿、硫铋铜矿等多种铋矿物的发现表明,在碧田地区这种以银为主的大型铜金银矿床中,铋亦有一定富集。因此,应注意对铋的赋存状态进行研究,查明是否能综合利用。

参 考 文 献

- 1 王 濮,潘兆枢,翁玲宝等. 系统矿物学(上册). 地质出版社, 1982, 318.
- 2 Harris D C et al. Kiddcreekite, A new mineral species from the Kidd Creek mine, Timmins, Ontario and from the Campbell orebody, Bisbee, Arizona. The Canadian Mineralogist, 1984, 22: 227—232.
- 3 Toulmin P, Barton P B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrotite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(5): 641—671.
- 4 Barton P B, Toulmin P. The electrom-tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory systems. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1964, 28(5): 619—640.
- 5 李荫清. 吉林正岔铅锌矿床成矿流体地球化学. 中国地质科学院院报, 1994, 第29号: 34.

Studies of Metallic Minerals from the Bitian Copper – Gold – Silver Deposit in Fujian Province

Chen Dianfen

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

Na Jianguo Zhong Tongde

(South China No. 295 Geological Party, China Corporation of
Nuclear Industry, Longyan 364000)

Key words: metallic mineral; ore – forming stage; physicochemical condition; copper – gold – silver deposit; Fujian

Abstract

The Bitian ore deposit is a silver – dominant large – size copper – gold – silver deposit related to Late Yanshanian subvolcanic rocks. Species of metallic deposits are quite complicated: Besides commonly – seen pyrite, chalcopyrite and bornite, there exist varied copper – bismuth sulfosalt minerals (sandbergerite, Bi – tennantite, Bi – tetrahedrite, aikinite, wittichenite), tungsten – tin sulfides (mawsonite, kiddcreekite) and polymetallic sulfides. In addition to argentite, gold – silver minerals mainly include native gold, electrum, kiistelite and native silver of gold – silver series. These minerals were formed at bornite – chalcopyrite – pyrite stage, gold – silver polymetallic sulfide stage and native silver – quartz stage respectively under different physicochemical conditions. Most chalcopyrite, bornite, copper – bismuth sulfosalt minerals and tungsten – tin sulfides were formed under the conditions of medium – high temperature (260 – 380°C), relatively high sulfur fugacity ($\lg fS_2 = -8.74 - -12.06$), high salinity of fluids and boiling, whereas polymetallic sulfides and gold – silver minerals were formed under the conditions of medium – low temperature (120 – 260°C), comparatively low sulfur fugacity ($\lg fS_2 = -11.6 - -19.5$) and also relatively low salinity of fluids.

The discovery of varied types of copper – bismuth sulfosalt minerals indicates a certain degree of bismuth enrichment in the Bitian silver – dominant large – size copper – gold – silver deposit. Therefore, importance should be attached to the study of the mode of occurrence of bismuth.