文章编号:0258-7106 (2008) 06-0695-10

云南官房铜矿床矿石矿物特征及银的赋存状态*

刘德利,刘继顺,张彩华,韩海涛,周余国
(中南大学地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要 通过显微镜鉴定、电子探针(EPMA)及扫描电镜能谱分析(SEM/EDS)等方法,首次对官房铜矿的矿物组合和银的赋存状态进行了研究。初步查明,矿石矿物为中-低温热液成因,并受火山机构及断裂构造的控制;银矿物主要为碲银矿和辉银矿。矿石中银与铜呈明显正相关关系,而方铅矿中不含银。银主要以类质同象的形式赋存于含铜矿物或黄铁矿中;银的独立矿物含量低,且多呈包裹体的形式存在于黄铜矿、斑铜矿及黄铁矿中,或以微细粒状赋存于矿物颗粒间和斑铜矿的表面。

关键词 地质学;银矿物;矿物特征;赋存状态;官房铜矿;云南
中图分类号: P618.41 **文献标志码**:A

Characteristics of ore minerals and modes of occurrence of silver in Guanfang copper deposit, Yunnan Province

LIU DeLi, LIU JiShun, ZHANG CaiHua, HAN HaiTao and ZHOU YuGuo

(School of Geoscience and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract

Based on mineral observation by means of microscope, EPMA and SEM/EDS, the authors studied modes of occurrence of silver and mineral associations in the Guanfang copper deposit of Yunnan Province. The deposit is controlled by structures. Ores are characterized by mesothermal-epithermal mineral constituents. Two kinds of silver minerals, namely hessite and argentite, have been found. Silver is positively correlated with copper in ores and is absent in galena. Silver occurs predominantly in the form of isomorphism in cupreous minerals and pyrite. Silver rarely occurs as independent argentiferous minerals, and is mainly existent as inclusions in chalcopyrite, bornite and pyrite. It is also present in fissures and intergranular space of minerals or at the surface of bornite.

Key words: geology, silver mineral, mineral characteristics, mode of occurrence, Guanfang copper deposit, Yunnan

云南官房铜矿是与澜沧江弧火山岩(P-T_3)有关的以铜为主伴生银的金属矿床。该矿床地处南澜沧江弧火山岩的北段,夹持于澜沧花岗岩基的云县岩体与澜沧江深大断裂之间。许多学者对其成矿地质背景、成矿物质来源及成因等方面进行了较深入的探讨(叶庆同等,1992;莫宣学等,1993; 1998;李兴振等,1999;张彩华等,2006a;2006b)。官房铜矿是该成矿带中最具代表性的铜矿床。笔者首次通过对该矿床中主要矿石矿物黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、黄铁矿、方铅矿等所做的镜下鉴定、电子探针和扫描电

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号: 40072032)及云南省省院省校合作项目(编号: 2003UDBEA00Q021)的联合资助
第一作者简介 刘德利,男,1966 年生,高级工程师,博士生,主要从事有色金属矿床地质找矿与预测研究。E-mail:deeliliu@163.com
收稿日期 2008-02-14;改回日期 2008-10-14。许德焕编辑。

镜能谱分析工作，重点对该矿床的矿石矿物组合特征及银在矿石中的赋存状态进了行研究。

1 矿床地质概况

官房铜矿床位于云南省云县栗树乡。该矿区主要出露中生代以来的弧火山岩建造，含矿岩系主要为上三叠统小定西组(T_3x)中基性火山岩系，次为中三叠统芒怀组中酸性火山岩系(见于钻孔深部)。小定西组中基性火山岩系在官房铜矿区共有 5 个大的喷发旋回，可分为 3 段 6 个亚段，主要为一套高钾玄武岩-钾质粗玄岩-钾玄岩-安粗岩组合(图 1)。在每一个喷发旋回的顶部，发育气孔杏仁构造和火山角砾岩，岩石为紫红色或砖红色，到中、下部则过渡为青灰色致密块状熔岩，以溢流相为主，主要为海陆交互相火山喷发环境。岩石类型较复杂，主要有钾玄

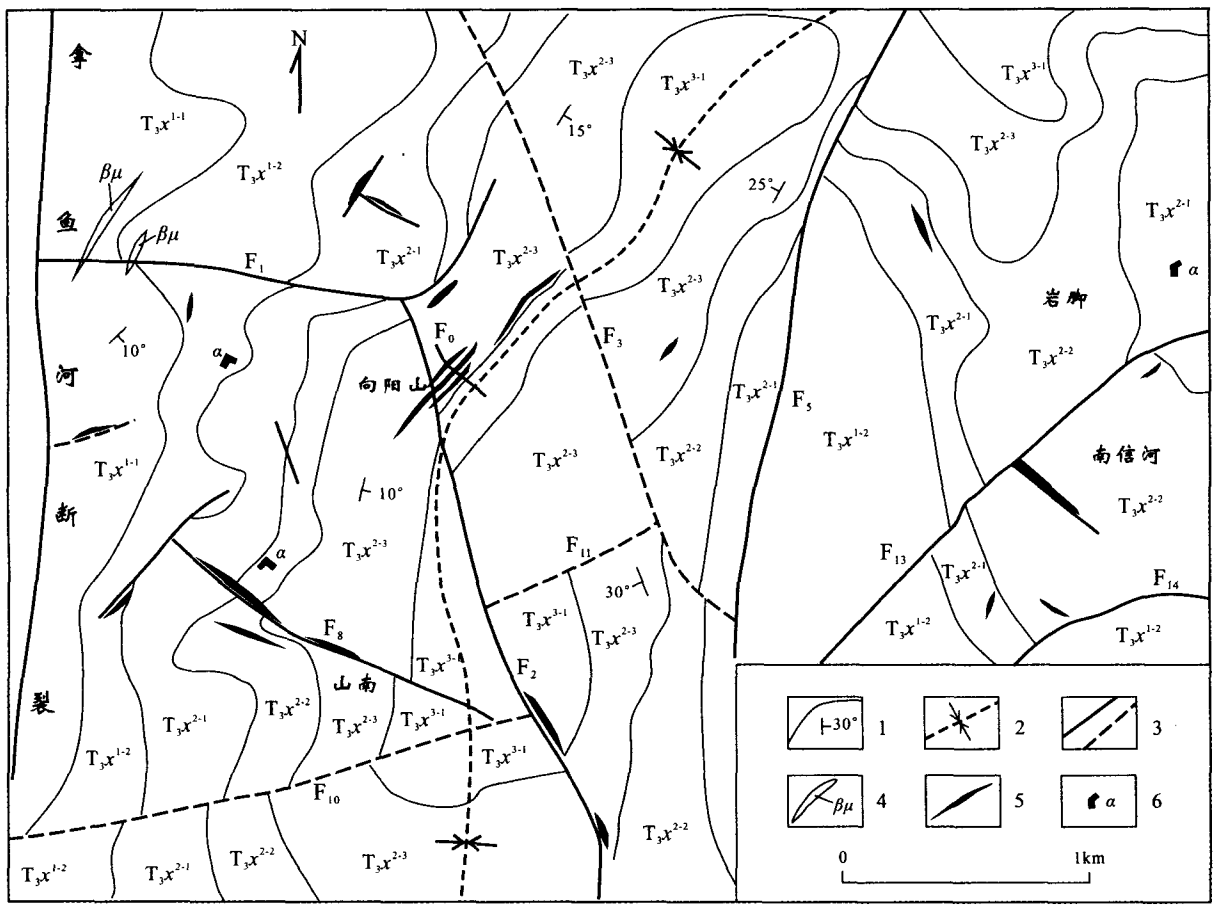

图 1 云县官房铜矿床地质图

T_3x^{1-1}—上三叠统小定西组第 1 段第 1 亚段玄武岩、玄武质凝灰岩夹火山角砾岩；T_3x^{1-2}—小定西组第 1 段第 2 亚段玄武岩局部夹火山集块岩；T_3x^{2-1}—小定西组第 2 段第 1 亚段玄武岩；T_3x^{2-2}—小定西组第 2 段第 2 亚段玄武岩和粗玄岩；T_3x^{2-3}—小定西组第 2 段第 3 亚段玄武岩、玄武质角砾凝灰岩、钾玄岩；T_3x^{3-1}—小定西组第 3 段第 1 亚段玄武岩、玄武质角砾凝灰岩夹凝灰质粉砂岩；1—地质界线和岩层产状；2—向斜轴；3—断层和推测断层；4—辉绿岩脉；5—铜矿体；6—火山集块岩

Fig. 1 Geological map of Guanfang copper deposit in Yunxian

T_3x^{1-1}—Basalt and basaltic tuff intercalated with volcanic breccia of 1st Submember of 1st Member of Upper Triassic Xiaodingxi Formation; T_3x^{1-2}—Basalt intercalated with volcanic agglomerate of 2nd Submember of 1st Member of Xiaodingxi Formation; T_3x^{2-1}—Basalt of 1st Submember of 2nd Member of Xiaodingxi Formation; T_3x^{2-2}—Basalt and dolerite of 2nd Submember of 2nd Member of Xiaodingxi Formation; T_3x^{2-3}—Basalt, basaltic rubble-tuff, shoshonite of 3rd Submember of 2nd Member of Xiaodingxi Formation; T_3x^{3-1}—Basalt, basaltic rubble-tuff intercalated with tuffaceous siltstone of 1st Submember of 3rd Member of Xiaodingxi Formation; 1—Geological boundary and attitude; 2—Synclinal axis; 3—Fault and inferred fault; 4—Diabase dike; 5—Copper ore body; 6—Volcanic agglomerate

岩、辉斑玄武岩、橄榄玄武岩、钾质粗玄岩、玄武质岩屑凝灰岩、玄武质角砾凝灰岩和少量安山玄武质集块岩、火山角砾岩和熔岩等。

官房铜矿床受火山机构与断裂破碎带的控制，其矿体主要受 NE 向与 NW 向断裂构造的控制，并以向阳山为中心呈似放射状分布。绝大多数矿体赋存于上三叠统小定西组(T_3x)，主要产在火山喷发旋回顶部的紫红色杏仁状玄武岩、玄武质角砾岩的断裂破碎带内，其次产在安山玄武玢岩中，呈似层状、透镜状、囊状或陡倾脉状。在平面和剖面上，矿体的蚀变矿化分带特征明显。矿石矿物种类比较复杂，主要为黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、方铅矿、孔雀石和铜蓝等，铜矿物中均富含银，金含量则很低。该矿床的主要蚀变类型有硅化、黄铁矿化、碳酸盐化、绿泥石化、绿帘石化、沸石化和绢云母化等，其中的硅化和黄铁矿化与成矿的关系最为密切。随 1650 中段向下至 1288 中段，黄铜矿化和黄铁绢英岩化明显增强，并出现含铜闪长岩脉。

矿石的主要化学成分与多项元素含量(表 1)表明，有用组分主要为 Cu、Ag、Pb、S。矿床的成矿元素主要为 Cu，平均含量为 1.48%；此外，还伴生有丰富的 Ag，其最高品位可达 1 306 g/t(滑坡体打块样，以斑铜矿为主的矿石)，一般为 20～80 g/t。总体上，Ag 与 Cu 呈正相关关系，且相关程度高，相关系数为 0.9277。

2 矿石矿物特征

官房铜矿床内，金属矿物的粒度细小，其粒径大多为 10～50 μm。矿物组成比较复杂，主要为一套中-低温热液成因的矿物组合。按主要矿物的相对含量，矿石可分为氧化矿石和原生矿石 2 类。氧化矿石主要由孔雀石、硅孔雀石、蓝铜矿、铜蓝、斑铜矿和辉铜矿组成。原生矿石可据金属矿物组合细分为如下几种自然类型：①斑铜矿矿石；②斑铜矿-黄铜矿矿石；③斑铜矿-黄铜矿-方铅矿矿石；④黄铜矿-斑铜矿-辉铜矿矿石；⑤黄铜矿矿石；⑥黄铜矿-黄铁矿矿石；⑦黄铁矿-方铅矿矿石；⑧方铅矿矿石。无论是在平面上还是在剖面上，矿石类型都显示出一定的分带特征。

经大量光薄片的观察鉴定和电子探针及扫描电镜能谱分析，已查明矿石中的矿物多达 20 余种。金属矿物主要有黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿、方铅矿，其次为孔雀石、硅孔雀石、自然铜、赤铁矿、铜蓝、辉铜矿、磁铁矿、硫镉矿、碲银矿、辉银矿等，偶见含钨矿物(疑为黑钨矿，成因有待查明)；脉石矿物主要有斜长石、绿泥石、石英、方解石，含少量辉石、磷灰石、绿帘石和沸石等。

矿石的主要结构有他形粒状结构、自形-半自形结构、溶蚀结构、反应边结构和包裹结构等；其构造主要有浸染状、稠密浸染状、星点状、细脉状、块状、杏仁状、气孔状和角砾状等。

表 1 官房铜矿床组合矿石样多元素分析结果

Table 1 Chemical composition of composite sample for beneficiation in Guanfang copper deposit

分析项目	w(B)/%	分析项目	w(B)/%	分析项目	w(B)/%
Cu	1.48	Ag	$49.37/10^{-6}$	Au	$8.85/10^{-9}$
TFe	6.03	S	1.89	SiO_2	50.30
Al_2O_3	14.54	CaO	3.83	MgO	3.25
TiO_2	1.08	MnO	0.13	K_2O	2.66
Na_2O	5.30	Pb	0.42	Zn	0.02

3 主要硫化物特征

该矿床中的硫化物主要是黄铜矿、斑铜矿、方铅矿和黄铁矿。

黄铜矿　为矿石中主要的硫化铜矿物，也是矿床中含量最高的金属硫化物，呈暗铜黄色，金属光泽，镜下反射色为亮黄色，反射率为 47%，弱非均质体。黄铜矿分布不均匀，多呈他形粒状，一般粒度为 0.005～0.3 mm，最小的小于 0.005 mm，最大达 1 mm。其产出方式有浸染状和细脉状 2 种。呈浸染状的黄铜矿，充填于岩石及斑铜矿的空隙中，或长于斑铜矿的边缘，或沿黄铁矿颗粒充填并包裹交代黄铁矿，偶见于辉铜矿的空隙中。呈细脉状产出的黄铜矿，其脉宽大的有 4～5 mm，长 25 mm；小的宽 1 mm，甚至更细。常见有黄铜矿呈细脉状分布于黄铁矿中，说明其形成晚于黄铁矿。

黄铜矿与斑铜矿关系密切，前者呈微粒状分布于后者内，属固溶体分离物。总体特征是，黄铜矿与斑铜矿、方铅矿、辉铜矿相互包裹、毗连镶嵌，与脉石矿物长石、辉石及硅质等紧密伴生，含量为 1%～10%。据电子探针分析结果(表 2)计算出其分子式(平均值)为 $Cu_{0.999}Fe_{0.968}S_2$(王濮等，1982)。其 Ag 含量相对较低(0～0.054%)，主要混入物有 Zn、

表 2 官房铜矿床矿石矿物的电子探针分析结果

Table 2 Electron microscopic analyses of ore minerals from Guanfang copper deposit

样品号	点位	w(B)/%												合计
		As	Zn	Au	Cu	Ni	Fe	Co	Pb	Ag	S	Cr	Te	
方铅矿														
65-3	06ED-106	0.00	0.125	0.00	0.018	0.00	0.041	0.00	86.38	0.00	13.41	0.036	0.051	100.06
65-3	06ED-107	0.00	0.00	0.00	0.00	0.037	0.018	0.009	86.53	0.00	13.31	0.088	0.023	100.02
48-1	06ED-110	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.055	85.99	0.00	13.22	0.03	0.00	99.31
48-1	06ED-111	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.007	0.034	85.73	0.00	13.20	0.116	0.00	99.09
黄铜矿														
65-1	06ED-100	0.00	0.10	0.013	34.20	0.016	29.90	0.00	0.00	0.054	35.64	0.024	0.00	99.95
65-1	06ED-101	0.00	0.05	0.00	34.80	0.00	29.66	0.00	0.028	0.00	35.53	0.00	0.00	100.07
48-3	06ED-114	0.007	0.04	0.00	35.63	0.089	30.00	0.00	0.053	0.00	35.61	0.00	0.012	101.44
48-3	06ED-115	0.00	0.008	0.224	35.18	0.00	29.91	0.00	0.009	0.015	35.19	0.00	0.00	100.54
48-4	06ED-116	0.00	0.121	0.00	35.01	0.065	29.46	0.00	0.03	0.023	34.83	0.002	0.00	99.54
48-4	06ED-117	0.00	0.18	0.08	35.16	0.00	29.76	0.00	0.051	0.00	35.2	0.01	0.00	100.44
斑铜矿														
65-2	06ED-104	0.00	0.039	0.449	62.06	0.073	10.68	0.004	0.00	0.084	26.01	0.004	0.048	99.45
65-2	06ED-105	0.00	0.104	0.00	62.38	0.00	10.59	0.00	0.00	0.069	26.04	0.192	0.011	99.39
48-2	06ED-112	0.00	0.059	0.00	63.73	0.00	11.08	0.113	0.092	0.19	26.08	0.00	0.00	101.34
48-2	06ED-113	0.00	0.062	0.00	64.02	0.00	11.09	0.072	0.045	0.22	25.91	0.049	0.00	101.47
48-5	06ED-118	0.02	0.148	0.00	65.19	0.00	10.24	0.09	0.06	0.13	25.99	0.01	0.00	101.88
48-5	06ED-119	0.00	0.074	0.04	65.06	0.05	10.81	0.00	0.00	0.15	25.09	0.03	0.04	101.34
黄铁矿														
65-1	06ED-102	0.00	0.012	0.00	0.00	0.088	46.21	0.08	0.00	0.023	54.11	0.02	0.137	100.68
65-1	06ED-103	0.00	0.005	0.01	0.056	0.00	46.01	0.06	0.09	0.00	54.81	0.00	0.05	101.09
48-1	06ED-108	0.00	0.026	0.40	0.00	0.00	45.85	0.084	0.015	0.01	53.97	0.01	0.00	100.37
48-1	06ED-109	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	45.88	0.00	0.00	0.00	54.44	0.008	0.00	100.73

测试仪器：JXA-733 电子探针仪；测试条件：WDS 出射角 40°，电压 25 kV，束流 50 nA，束斑 3 μm，修正方式 ZAF，标准 GB/T15246-2002；测试环境条件：室温 21℃，湿度 50%；测试单位：西安地质矿产研究所实验检测中心。Ag 的检测限为 100×10^{-6}。

Au、Ni、Pb、Cr 等。

斑铜矿 为矿石中仅次于黄铜矿的主要硫化铜矿物，呈暗铜(棕)红色，金属光泽，镜下反射色呈玫瑰红色，反射率为 21%，均质体或弱非均质体。多呈他形粒状，其粒度一般为 0.005～0.2 mm，最大达 0.5 mm，最小为小于 0.005 mm。主要呈浸染状嵌布于斑状、杏仁状玄武岩中。呈浸染状的斑铜矿充填于岩石空隙或脉石颗粒间隙中，也有呈细脉状的，个别斑铜矿由于压力的作用而出现揉皱状。此外，在方铅矿的边缘见有斑铜矿分布，或被包于方铅矿中，为固溶体分离物。斑铜矿与黄铜矿、方铅矿、辉铜矿、铜蓝等矿物相互包裹、毗连镶嵌，含量为 1%～9%。据电子探针分析(表 2)，其银含量相对较高(0.069%～0.220%)，分布较为均匀，说明银主要以类质同象形式存在于该矿物中。斑铜矿的分子式(平均值)为 $Cu_{4.975}Fe_{0.955}S_4$，主要混入物有 Zn、Au、Co、Pb、Cr、Te 等。

方铅矿 呈铅灰色，强金属光泽，立方体解理，镜下反射色为亮灰白色，反射率为 43%，晶体中常见有黑色三角坑，均质体。方铅矿呈浸染状和细脉状产出，有一些则分布于黄铜矿边缘或被包于黄铜矿中(为固溶体分离的产物)。浸染状方铅矿，呈微粒状(<0.1 mm)，分布于脉石矿物颗粒间隙中，或填于黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿的空隙中。细脉状方铅矿，沿裂隙充填，有的呈脊柱状，还见有与辉铜矿组成的细脉。含量一般为 1%～10%。电子探针分析结果(表 2) 显示，方铅矿中不含 Ag，其分子式(平均值)为 $Pb_{1.003}S$，混入物有 Zn、Cu、Ni、Fe、Co、Cr、Te。

黄铁矿 是各类矿石和围岩中常见的矿物，呈自形-半自形晶，大多为微粒(<0.1 mm)，呈稠密浸染状，其晶形以立方体为主，五角十二面体少见，也有呈细脉状者，细粒状黄铁矿常聚集在一起。黄铁矿的反射率为 53%，均质体。该矿区的黄铁矿有 3 种不同的赋存形式：①呈星散状、浸染状分布在矿体附近的气爆角砾岩的胶结物中和强蚀变带中，岩石松散且基本不含铜，结晶细小，含量为 3%～10%，此

种黄铁矿为重要的找矿标志；②呈脉状、细脉状产出，晶粒粗大，结晶较好，主要分布在破碎带附近的节理带中；③呈星散状、浸染状与黄铜矿共生，分布在矿体的外围，结晶细小，含量为 2 %～5 %。电子探针分析结果（表 2）显示，其 Ag 含量较低（0～0.023%），其分子式（平均值）为 $Fe_{0.972}S_2$，主要混入物有 Zn、Au、Co、Pb、Cr、Te 等。

4 银赋存状态研究

对该矿床内各种矿石和银的载体矿物，通过岩矿鉴定、单矿物分析、扫描电镜能谱分析、电子探针分析等多种手段，进行了综合研究。在镜下观察矿石样品的光片和薄片，未发现银的独立矿物。薄片的电子探针分析则发现斑铜矿、黄铜矿和黄铁矿中含银（表 2），斑铜矿中 Ag 含量最高，黄铜矿和黄铁矿次之，方铅矿中未检测出 Ag。

经单矿物电子探针分析，对 Ag 的具体赋存状态还不是很清楚，因此，进一步选取了 8 件矿石样品的光片进行扫描电镜能谱分析。分析时将样品放入扫描电镜后，首先在低倍镜下观察，寻找寄主矿物中的亮点，有亮点的地方可提高放大倍数，确定亮点是否为银矿物包裹体，发现有银矿物后，先观察照相，然后进行能谱分析。

通过扫描电镜能谱分析，查明了矿石中银的赋存形式主要有 2 种：①独立银矿物；②以类质同象存在于矿物中，即 Ag 以离子置换的方式进入矿物晶格中。

以独立矿物形式存在的银，现已查明的为碲银矿和辉银矿。碲银矿呈乳滴状包裹于斑铜矿和黄铜矿中（表 4，图 3），与铜矿物同时或稍晚晶出；黄铁矿中发现有极少量的辉银矿包裹体；还发现在矿物颗粒间及斑铜矿表面，存在纳米级至微米级的含银独立矿物辉银矿（表 5，图 4）。这些特征说明辉银矿形成于铜矿化的晚期阶段。

以类质同象形式产出的银，分布于硫化铜矿物（斑铜矿和黄铜矿）的晶格内，特别是在斑铜矿中，银的平均含量超过 1%（表 3 和图 2）。

官房铜矿床内的银大部分呈类质同象赋存在铜矿物中，可在选冶过程中综合回收，其中，斑铜矿和黄铜矿是最重要的载银矿物。铜矿石中 Ag 与 Cu 呈明显正相关关系，说明矿石的银含量取决于寄主矿物斑铜矿和黄铜矿的含量。另一部分银呈独立矿物产出，但因其粒度细小，含量低微，不是官房铜矿床内银的主要赋存状态。

表 3　官房铜矿床内斑铜矿的扫描电镜能谱分析结果

Table 3　SEM/EDS analytical results of bornite from Guanfang copper deposit

点号	w(B)/%						合计
	O	Si	S	Fe	Cu	Ag	
2#-1	–	0.77	28.83	10.40	59.99	–	99.99
2#-5	–	–	27.38	10.41	62.21	–	100.00
4#-1	1.59	0.73	24.79	6.51	65.61	0.77	100.00
4#-2	–	–	26.78	9.42	62.86	0.95	100.01
4#-4	2.48	0.63	25.15	7.46	63.24	1.04	100.00
4#-5	–	0.30	26.95	9.88	62.87	–	100.00
4#-6	–	–	27.18	10.06	61.97	0.79	100.00
5#-7	0.67	1.16	29.46	10.93	56.36	1.42	100.00
5#-8	2.26	1.08	28.62	10.83	55.32	1.39	99.50
5#-9	–	1.28	29.52	11.12	55.87	1.88	99.67
5#-12	1.95	0.74	29.54	11.54	55.09	1.15	100.01
5#-13	2.83	0.65	25.60	11.86	56.50	1.54	98.98
8#-1	–	–	29.63	12.33	57.68	–	99.64
8#-5	–	0.96	29.85	11.75	57.00	–	99.56
8#-8	–	0.55	27.10	10.40	54.50	6.43	98.98
8#-20	–	–	28.57	10.82	59.09	1.52	100.00
合计	11.78	8.85	444.95	165.72	946.16	18.88	
平均	0.74	0.55	27.81	10.36	59.14	1.18	99.78

测试仪器及测试条件：扫描电镜型号为 S-4800 型，加速电压 35 kV，束电流 10 μA，分辨率 15 kV/nm，最高放大倍数为 80 万倍；能谱仪型号为 OXFORD 250 型，工作电压 1～25 kV，精度为 0.1%～0.3%（周期表中 11 号元素后）；测试单位：国土资源部西南矿产资源监督检测中心。

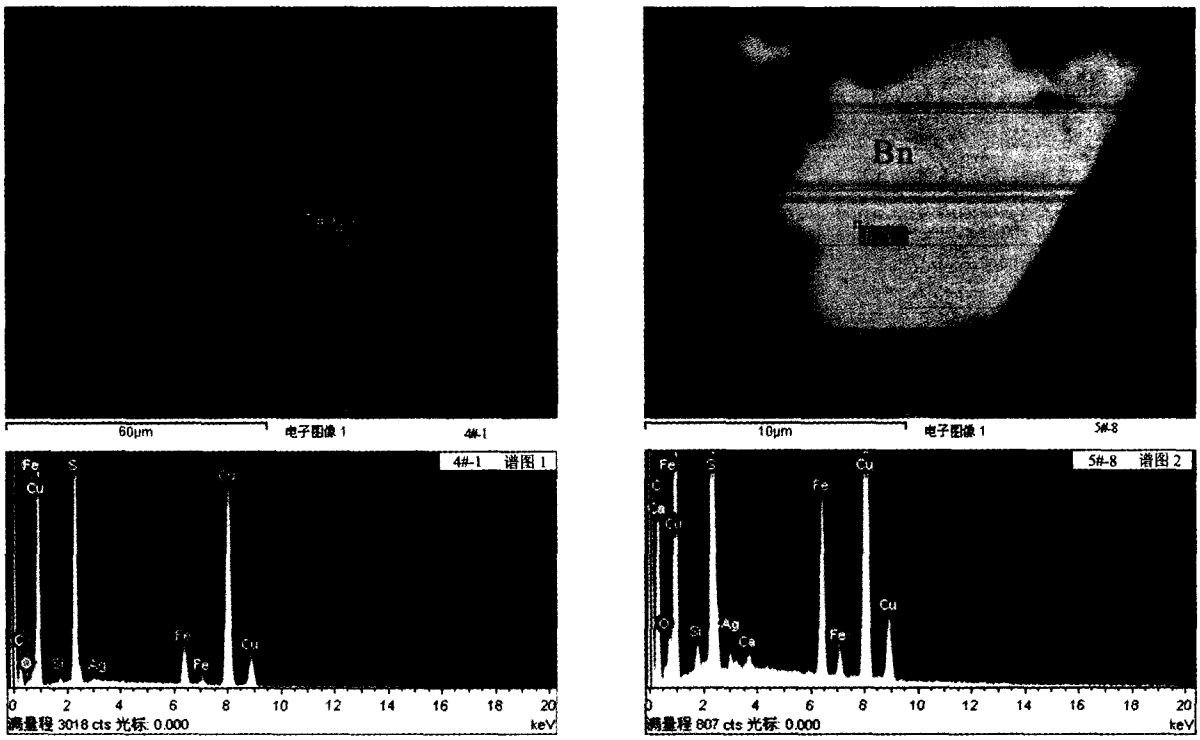

图 2 斑铜矿的扫描电镜电子图像及能谱图

银以类质同象的形式赋存在斑铜矿中。左. 斑铜矿(Bn)4#-1 测试点能谱成分; 右. 斑铜矿(Bn)5#-8 测试点能谱成分

Fig. 2 SEM images and EDS spectra of bornite

Silver occurs in bornite as isomorphism. Left. Bornite (Bn) 4#-1 testing point EDS; Right. Bornite (Bn) 5#-8 testing point EDS

表 4 官房铜矿床内碲银矿的扫描电镜能谱分析结果

Table 4 SEM/EDS analytical results of hessite from Guanfang copper deposit

点号	w(B)/%					合计
	S	Fe	Cu	Ag	Te	
6#-3	26.81	19.89	23.90	21.90	7.04	99.54
6#-4	31.04	23.22	27.69	14.21	3.84	100.00
8#-3	27.77	11.89	50.11	3.78	1.55	95.10
8#-21	1.08	1.02	4.38	57.95	35.58	100.01
8#-22	1.30	1.08	4.41	58.14	34.33	99.26
8#-23	7.67	4.46	20.38	40.83	26.66	100.00

5 讨 论

经研究发现,银的产出主要集中在热液阶段,特别是中、低温热液阶段。Ag 通常以微细的银矿物颗粒或类质同象赋存于矿石的其他矿物中,最普遍的主要载银矿物有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、毒砂和氧化锰矿物。前 5 种载银金属硫化物的平均含银量由大到小顺序为:方铅矿→闪锌矿→黄铜矿→黄铁矿→毒砂(黄崇轲等,2002)。但在官房铜矿床的载银矿物中却出现了例外情况,其载银矿物主要为斑铜矿、黄铜矿和黄铁矿,而方铅矿中却未检测到 Ag 的存在。造成这一现象的原因还需要进一步研究和探讨。

(1) 官房铜矿床的成矿作用主要为岩浆期后热液活动,且矿液活动是多次的,具有脉动性,金属矿物主要形成于岩浆期后热液阶段。自然界矿床中,银矿物很少,只形成于单一成矿阶段,不同阶段由于成矿温度等物理化学条件的差异,会产生不同的银矿物组合(王雁宾,1983;朱锡涛,1988)。银在矿石中的分配受银矿化强度、银矿物粒度、嵌布特征和矿化组合类型的制约。

根据官房铜矿床矿石矿物的共生组合及相互穿插关系等特征,可将该矿床划分为热液期和表生期 2 类。其热液期可进一步划分为 3 个成矿阶段,各阶段所形成的铜矿及其伴生银具有不同的控制因素和富集规律。

黄铁矿阶段 该阶段生成第 1 期他形粒状石英、黄铁矿。由于受后期构造应力的影响,石英和黄

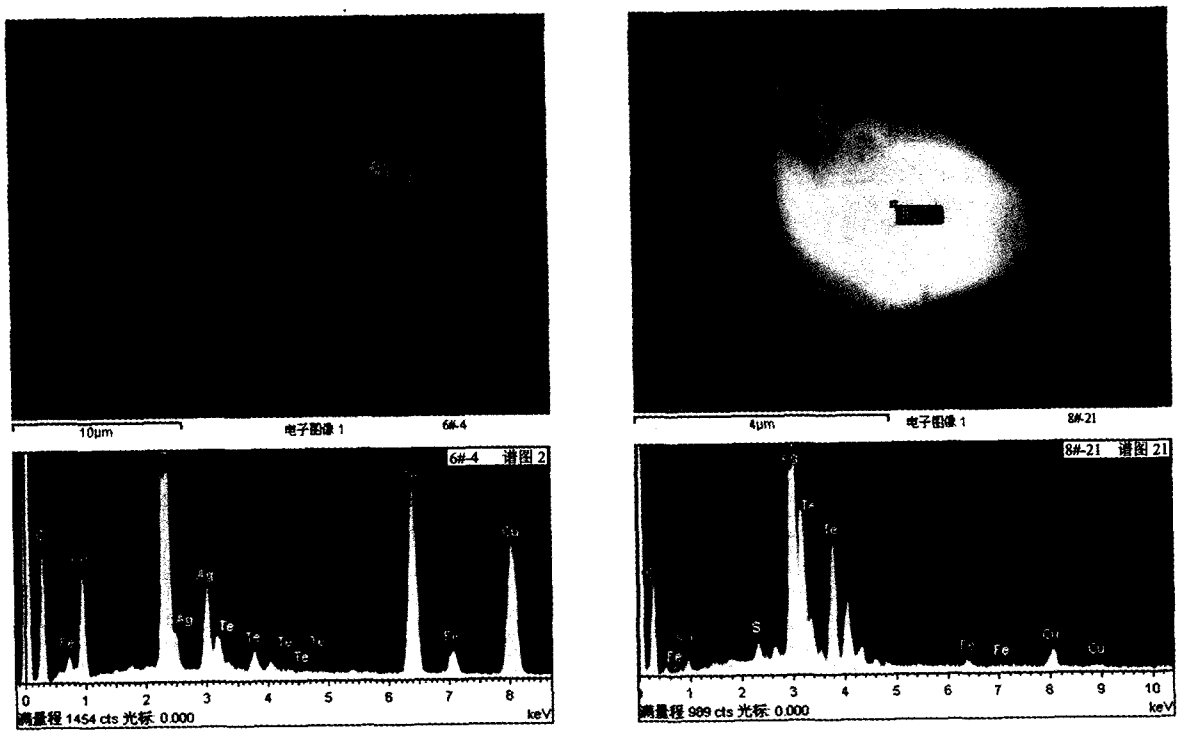

图 3　黄铜矿和斑铜矿的扫描电镜电子图像及能谱图

碲银矿以包裹体的形式赋存在黄铜矿和斑铜矿中。左. 黄铜矿(Cp)6#-4 测试点能谱成分；右. 斑铜矿(Bn)8#-21 测试点能谱成分

Fig. 3　SEM images and EDS spectra of chalcopyrite and bornite

Hessite occurs in chalcopyrite and bornite as inclusion. Left. Chalcopyrite (Cp) 6#-4 testing point EDS; Right. Bornite (Bn) 8#-21 testing point EDS

表 5　官房铜矿床内辉银矿的扫描电镜能谱分析结果

Table 5　SEM/EDS analytical results of argentite from Guanfang copper deposit

点号	w(B)/%									合计
	O	Si	Al	S	Ca	Cr	Fe	Cu	Ag	
6#-5	30.56	6.79	4.26	4.34	4.21	1.24	7.13	12.55	27.69	98.77
6#-6	26.29	13.36	7.48	4.04	12.73	–	6.96	6.16	21.23	98.25
6#-8	36.61	13.07	5.29	10.34	2.29	0.71	3.08	10.73	16.83	98.95
6#-9	–	0.88	–	42.38	–	–	29.22	2.24	25.28	100.00
8#-6	7.23	3.42	1.99	15.93	4.35	3.71	4.70	22.96	35.71	100.00
8#-7	5.52	5.00	2.85	9.39	11.81	3.13	9.03	21.54	31.73	100.00
8#-8	–	0.55	0.52	27.1	0.49	–	10.40	54.50	6.43	99.99
8#-10	15.64	3.62	2.47	14.63	2.01	6.29	8.34	38.46	8.53	99.99
8#-11	18.70	6.55	4.19	6.83	8.07	8.01	8.00	18.82	20.82	99.99
8#-12	4.55	3.01	1.88	4.56	4.20	6.54	12.36	54.51	8.38	99.99
8#-13	16.93	4.32	2.61	13.98	2.22	–	1.74	19.86	38.34	100.00
8#-14	0.66	1.03	0.51	25.66	0.75	–	10.44	51.87	9.07	99.99
8#-15	20.12	6.64	2.58	11.89	0.48	–	0.31	12.95	42.04	97.01

铁矿常出现碎裂，稍晚期的金属矿物充填于其中，这是成矿热液活动的开始，相应的蚀变以硅化为主。共生矿物较简单，金属矿物以黄铁矿为主，主要矿物组合为石英＋黄铁矿。

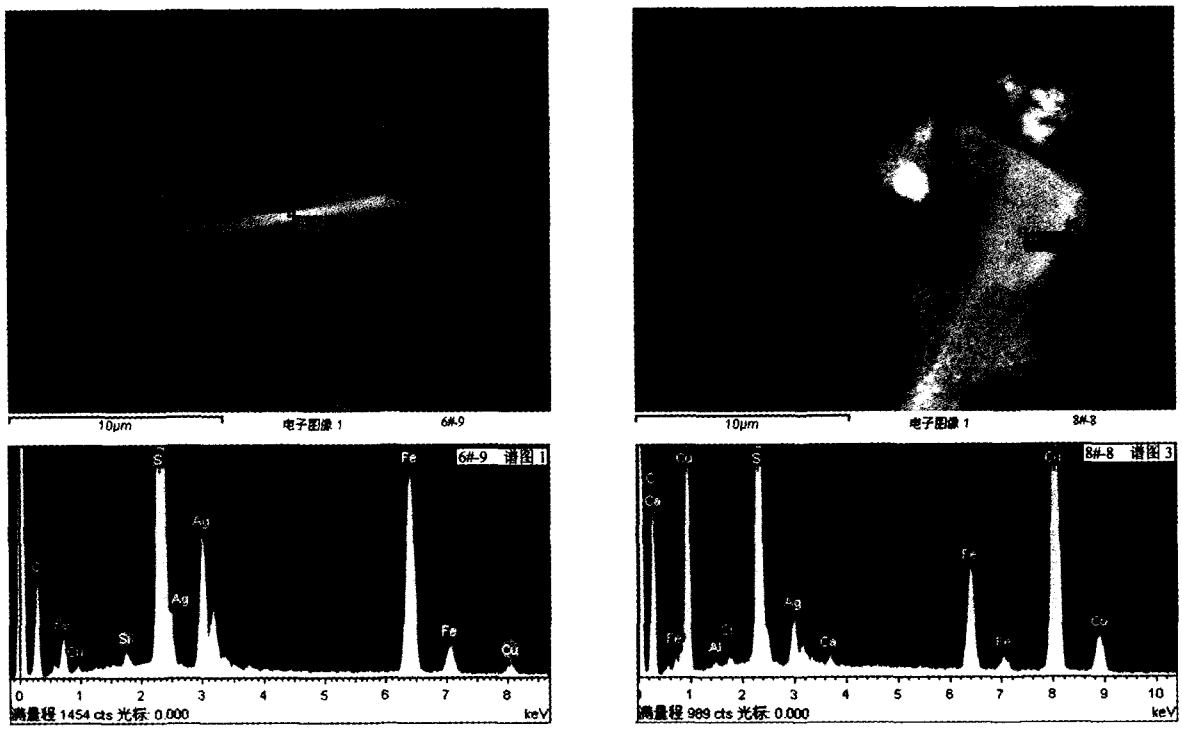

图 4 黄铁矿和斑铜矿的扫描电镜电子图像及能谱图

辉银矿赋存在黄铁矿中和吸附于斑铜矿的表面。左. 黄铁矿(Py)6#-9 测试点能谱成分; 右. 斑铜矿(Bn)8#-8 测试点能谱成分

Fig. 4 SEM images and EDS spectra of pyrite and bornite

Argentite occurs in pyrite and adsorpbed matter at the surface of bornite. Left. Pyrite (Py) 6#-9 testing point EDS; Right. Bornite (Bn) 8#-8 testing point EDS

铜银金属硫化物阶段 该阶段是成矿热液活动的主要阶段,也是铜银矿化的主要阶段,产出大量斑铜矿、黄铜矿等。金属矿物组成相对简单,主要有斑铜矿、黄铜矿、黄铁矿、银的碲化物和硫化物等。银以类质同象的形式与斑铜矿、黄铜矿共生,少部分银呈独立矿物产出,以碲银矿和辉银矿存在于斑铜矿、黄铜矿和黄铁矿中或矿物表层和颗粒间,但是粒度细小,含量甚微。银在矿体中产出具有明显的规律性,银的含量随铜含量的增高而增高,呈明显的正相关关系,因而,可利用铜的含量直观地判断银的贫富。该阶段仍有少量石英出现。主要矿物组合为:黄铁矿+黄铜矿;斑铜矿+黄铜矿+石英;黄铜矿+石英+绿帘石;斑铜矿+黄铜矿+透闪石+绿帘石+石英;斑铜矿+黄铜矿+绿泥石+石英。

方铅矿、辉铜矿阶段 以出现方铅矿、辉铜矿、硫镉矿为特征,属热液活动叠加改造成矿阶段。可见辉铜矿和方铅矿呈细脉状及浸染状充填在早期矿物与岩石裂隙中,或穿插早期形成的矿物。在该阶段的成矿热液中,银的含量可能甚微,基本上不形成银的独立矿物。主要矿物组合为方铅矿+辉铜矿+硫镉矿。

表生期,铜、银等组分通过表生淋滤作用从被氧化分解的金属硫化物等矿物中析离出来,并在裂隙及溶蚀孔洞中形成氧化物、碳酸盐等次生矿物,主要矿物为孔雀石、硅孔雀石、蓝铜矿、辉铜矿、褐铁矿等。

硫化物形成的基本顺序为:黄铁矿→黄铜矿、斑铜矿→方铅矿、辉铜矿。在硫化物中,银主要富集于铜的硫化物相,而含铁硫化物相的银含量则很低,可能是银的亲铜性促使其富集于铜的硫化物中的缘帮故。

由此可见,该矿区的银矿物主要形成于铜银金属硫化物成矿阶段,银主要以类质同象形式存在于斑铜矿和黄铜矿中,其次以银的独立矿物(碲银矿和辉银矿)存在,银矿物的组合较为简单。碲银矿和辉银矿是在成矿温度较低的条件下,按不同的比例相互结合的产物。据统计,中国的含碲银矿物的矿床,多数属陆相火山-次火山型矿床,可见碲化物与岩浆

热液作用关系密切(黄崇轲等,2002),这同时也印证了官房铜矿床的成因类型(张彩华等,2006a)。

与多数矿床以方铅矿为主要载银矿物不同的是,官房铜矿床的方铅矿并不含 Ag,这主要是因为方铅矿的形成阶段和含银铜矿物的形成阶段与热液流体演化期次的不同有关。官房铜矿床中,方铅矿是晚期成矿产物,与铜矿体的边部、外围及上部所出现的退色化一样,都形成于含银铜矿物之后。方铅矿以伴生矿物的形式出现,其本身未能构成矿体,只能作为找铜的标志矿物。热液中的银主要在铜矿物结晶时就已沉淀,到方铅矿形成时,热液中的银已微乎其微,此时所形成的方铅矿中,已无银的存在。

(2) 在绝大多数矿床中,方铅矿虽然是含银较高的矿物,但对各类银矿床中方铅矿内银的赋存状态进行研究后发现,银绝大部分是以独立矿物形式存在的,只是由于粒度细小而不易识别。仅有极少量的银,在极有限的地球化学条件下,才能代替方铅矿中的铅进入方铅矿的晶格中(王静纯等,1996)。从本次研究的测试分析结果可以看出,官房铜矿床矿石中的银主要以类质同象进入铜硫化矿物的晶格,而独立矿物稀少。由于铜与银在原子结构和地球化学行为上具有许多相似之处,彼此可成有限类质同象替代。伴生的银往往与铜具有同源性,银的亲铜性促使其富集于铜的硫化物中。同时,银在矿石中的分布具有明显的选择性,矿石中 Ag 含量的差异主要取决于矿床的金属组合类型和矿石矿物的组成,其次是结构构造。银迁移时,热液的化学成分、热液中所形成的络合物的种类以及与热液中所含的其他化学成分的关系,是控制官房铜矿区银矿物沉淀形成的主要机制。总体上看,在官房铜矿区,产于矿体上部的以斑铜矿为主的铜矿石,其银含量高于产在矿体下部的以黄铜矿为主的铜矿石,矿石内银含量的分布范围与矿石类型的分带特征是一致的,这也与斑铜矿单矿物的银含量高于黄铜矿单矿物的事实相吻合。

(3) 在矿液富含铜的条件下,Cu^+ 与 Ag^+ 发生类质同象置换,析出银硫化物和银碲化物,而不易呈独立矿物进入方铅矿内。这是由于 Ag^+ 对矿物中某元素的置换是在复杂多变的矿化系统中进行的,需要有地球化学性质与两者相似的元素的参与,来补偿由于两种元素的置换所造成的电价不平衡,还需要那些有利于银沉淀的矿化剂元素的存在,这是促进银进入矿物晶格形成类质同象银,甚至直接形成独立银矿物的不可或缺的重要条件(王静纯等,1996)。另据研究(黄崇轲等,2002),方铅矿中几乎不能溶入硫化银,这是由于 Ag 虽与 Pb 的离子半径相近,但电价不同,在没有电价补偿的情况下,Ag^+ 不易取代 Pb^{2+};但在有 Sb^{3+} 或 Bi^{3+} 存在的情况下,Ag^+ 可以下列形式取代方铅矿中的 Pb^{2+}:$Ag^+ + Sb^{3+}$ 取代 $2Pb^{2+}$,$Ag^+ + Bi^{3+}$ 取代 $2Pb^{2+}$,使晶格电荷达到平衡,从而使晶体处于稳定状态。这时,由于物理化学条件的不同,银在方铅矿中既可形成类质同象替换,也可在方铅矿中形成独立的银的硫盐矿物。但是,在官房铜矿床的成矿热液中,Sb、Bi 含量甚微,这也是银不易进入方铅矿内的另一原因。

由此可得出,在一个矿床中,矿物的银含量变化较大,其主要原因是成矿的多期次。官房铜矿床伴生银,这符合热液矿床中铜、银的地球化学性质。在热液矿床中,铜与银具有相同的习性,即在低温条件下,因 E_h、pH 值的变化及氯化络合物的作用,在氧化条件下迁移,在还原环境中富集,这导致铜与银一起富集,呈类质同象或独立矿物产出。成矿阶段早期所形成的矿物,其银含量相对较低,中期矿物的银含量相对较高,而晚期矿物则几乎不含银。

6 结 论

(1) 官房铜矿床受火山机构及断裂破碎带的控制,以一套中-低温热液矿物组合为特征。

(2) 官房铜矿床中的伴生银主要以类质同象形式存在于斑铜矿及黄铜矿内,其次是以独立矿物碲银矿和辉银矿的形式存在。

(3) 官房铜矿床中的银在矿石中的分布有较明显的选择性,多以类质同象的形式赋存在含铜硫化矿物中,而方铅矿中不含银,说明该矿床中银的产出与成矿阶段的热液演化有关。

References

Huang C K, Zhu Y S, et al. 2002. Time and space distribution of silver deposits in China[M]. Beijing: Seismic Press. 19-20(in Chinese).

Li X Z, Liu W J, Wang Y Z, Zhu Q W, Du D X, Shen G F, Liu C J, Que M Y, Yang S H, Li D M and Feng Q L. 1999. The tectonice volution and metallogenesis in the Tethys of the Nujiang-Lancangjiang-Jinshajiang area, southwestern China [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 122-145 (in Chinese with English abstract).

Mo X X, Lu F X, Shen S Y, Zhu Q W, Hou Z Q, Yang K H, Deng J F,

Liu X P and He C X. 1993. Sanjian Tethyan volcanism and related mineralization[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 267p (in Chinese).

Mo X X, Shen S Y, Zhu Q W, Xu T R, Wei Q R, Tan J, Zhang S Q and Cheng H L. 1998. Volcanics-ophiolite and mineralization of middle-southern part in Sanjiang area of Southwestern China[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 5-46 (in Chinese with English abstract).

Wang J C and Jian X Z. 1996. On occurrence of silver[J]. Geological Exploration for Non-Ferrous Metals, 5(2): 89～93 (in Chinese with English abstract).

Wang P, Pan Z L and Weng L B. 1982. System mineralogy (Vol. 1)[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 666p (in Chinese).

Wang Y B. 1983. A preliminary study of the mode of occurrence of silver in No. I orebody of the Wubu Pb-Zn deposit[J]. Geological Review, 29(6): 534-537 (in Chinese with English abstract).

Ye Q T, Hu Y Z and Yang Y Q. 1992. Regional geochemical background and gold, silver and lead-zinc mineralization in the Nujiang-Lancangjiang-Jinshajiang area[M]. Beijing: Geol. Pub. House. 141-412, 279 (in Chinese with English abstract).

Zhang C H, Liu J S and Liu D L. 2006a. Genesis and metallogenic model for Guanfang copper deposit in South Lancangjiang belt[J]. Geotectonica et Metallogenia, 30(3): 369-380 (in Chinese with English abstract).

Zhang C H, Liu J S and Liu D L. 2006b. Geological and geochemical characteristics and tectonic setting of Triassic volcanic suite in Guanfang area along South Lancangjiang belt[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 25(5): 377-386 (in Chinese with English abstract).

Zhu X T. 1988. Silver mineralization in Tanshan galena-sphalerite-pyrite deposit, Suzhou[J]. Geological Review, 34(5): 414-421 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

黄崇轲,朱裕生,等. 2002. 中国银矿床及其时空分布[M]. 北京:地震出版社. 19-20.

李兴振,刘文均,王义昭,朱勤文,杜德勋,沈敢富,刘朝基,阙梅英,杨时惠,李定谋,冯庆来. 1999. 西南三江地区特提斯构造演化与成矿[M]. 北京:地质出版社. 122-145.

莫宣学,路凤香,沈上越,朱勤文,侯增谦,杨开辉,邓晋福,刘祥品,何昌祥. 1993. 三江特提斯火山作用与成矿[M]. 北京: 地质出版社. 267 页.

莫宣学,沈上越,朱勤文,须同瑞,魏启荣,谭 劲,张双全,程惠兰. 1998. 三江中南段火山岩-蛇绿岩与成矿[M]. 北京:地质出版社. 5-46.

王静纯,简晓忠. 1996. 银的赋存状态研究[J]. 有色金属矿产与勘探,5(2): 89-93.

王 濮,潘兆橹,翁玲宝. 1982. 系统矿物学(上册)[M]. 北京: 地质出版社. 666 页.

王雁宾. 1983. 五部铅锌矿床 I 号矿体中银的赋存状态的初步研究[J]. 地质论评, 29(6): 534-537.

叶庆同,胡云中,杨岳清. 1992. 三江地区区域地球化学背景和金银铅锌成矿作用[M]. 北京:地质出版社. 141-142, 279.

张彩华,刘继顺,刘德利. 2006a. 滇西南澜沧江带官房铜矿矿床成因与成矿模式探讨[J]. 大地构造与成矿学,30(3): 369-380.

张彩华,刘继顺,刘德利. 2006b. 滇西南澜沧江带官房地区三叠纪火山岩地质地球化学特征及其构造环境[J]. 岩石矿物学杂志,25(5):377-386.

朱锡涛. 1988. 苏州潭山方铅矿-闪锌矿-黄铁矿矿床中银的成矿作用[J]. 地质论评,34(5): 414-421.