

文章编号:0258-7106 (2002) 04-0399-09

呷村银多金属块状硫化物矿床银的赋存状态*

朱维光^{1,2} 李朝阳¹ 邓海琳¹ 张文兰³ 侯国富⁴ 许远平⁴ 李金忠⁴ 李静⁴

(1 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点研究实验室, 贵州 贵阳 550002; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3 南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 4 四川省地质矿产局 403 队, 四川 峨眉 614200)

摘要 通过大量岩石、矿石光(薄)片观察鉴定、电子探针分析,首次查明呷村海相火山岩型银多金属块状硫化物矿床有硫砷铜银矿和硫砷铜矿两种硫盐矿物。研究表明,除硫化物外(主要为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿,其次为黄铜矿、毒砂、斑铜矿、硫铜银矿、螺硫银矿、磁黄铁矿等),硫盐矿物十分发育,主要有黝铜矿、车轮矿、硫砷铜矿、硫砷铜银矿等。该矿床中的银主要在喷流-沉积成矿阶段富集。

关键词 矿物学 呷村 银多金属矿床 银的赋存状态

中图分类号:P618.52;P578.2;P578.2⁺94

文献标识码:A

火山岩型块状硫化物矿床是世界上 Cu、Pb、Zn、Ag、Au 等金属的主要来源之一。产于赠科—乡城矿带的呷村含金富银多金属矿床是我国有代表性的大型海相火山岩型块状硫化物矿床,它的矿物种类繁多,近 50 种(金庆民等,1992;徐明基等,1993)。呷村矿床银、铜、铅、锌均达到工业品位,并伴有金和镉。前人工作多认为银主要赋存于黝铜矿中,银的独立矿物以硫铜银矿、螺硫银矿为主,且认为该矿床中银的空间分布与方铅矿无成因联系(金庆民等,1992;徐明基等,1993)。作者着重研究该矿床银的赋存状态(银矿物和载银矿物),同时对矿床中主要矿石矿物黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、车轮矿、毒砂、斑铜矿等也做了镜下鉴定和电子探针成分分析工作。

1 矿床地质概述

呷村矿床位于四川省白玉县麻邛乡。地理坐标:东经 99°32′10″,北纬 31°10′32″。该矿床产于义敦古岛弧主弧带北段的昌台火山-沉积盆地中。该盆地中上三叠统自下而上分为根隆组、呷村组和勉戈组,相应形成 3 个火山旋回(叶庆同等,1992)。成

矿作用发生在每个火山旋回末期。在根隆旋回中,由基性火山岩演化到酸性火山岩阶段,形成了由措阿郎巴等矿床(点)组成的铜矿带;呷村旋回,是流纹质火山活动末期,形成了呷村、嘎衣穷等银多金属矿床;勉戈旋回,流纹质火山活动末期,发生汞矿化作用。

矿床含矿岩系由呷村组第二段(T_3g^2)酸性火山岩和第三段(T_3g^3)沉积岩组成(图 1)。第二段在矿区以酸性火山岩为主,是组成呷村矿床含矿岩系下部的岩石。地层产状为走向南北、倾向西的近乎直立的单斜地层。层状块状硫化物矿体,夹重晶石矿层、浸染状硫化物矿层(简称上矿带:1、2、6、7、8 号矿体)产于呷村组第三段地层,银矿体赋存于该层位;矿体产状与地层一致,显示明显的金属分带。呈脉状、网脉状的铅锌矿体(简称下矿带:3、4、5 号矿体)产于呷村组第二段酸性火山岩中(图 1)。可见,该矿床与典型的“黑矿型”矿床的双层结构类似,具有“层状矿席+层控网脉状砂带式”的矿床结构(侯增谦等,2001),脉状、网脉状矿体和层状硫化物矿体两者处于统一的成矿热液系统中,是该系统于不同环境下成矿的产物(侯增谦等,1995)。矿床的主要蚀变类型有硅化、绢云母化、钡冰长石化、绿泥石化等详细的矿床地质情况可参阅文献(徐明基等,1993;

* 本文受国家科技部攀登计划(95-预-25-02-15)和南京大学地球科学系内生金属矿床成矿机制国家重点实验室项目资助

第一作者简介 朱维光,男,1968 年生,博士研究生,主要从事矿床地球化学研究。Email:wgzhu-gy@hotmail.com。

收稿日期 2002-01-24;改回日期 2002-08-26。张绮玲编辑。

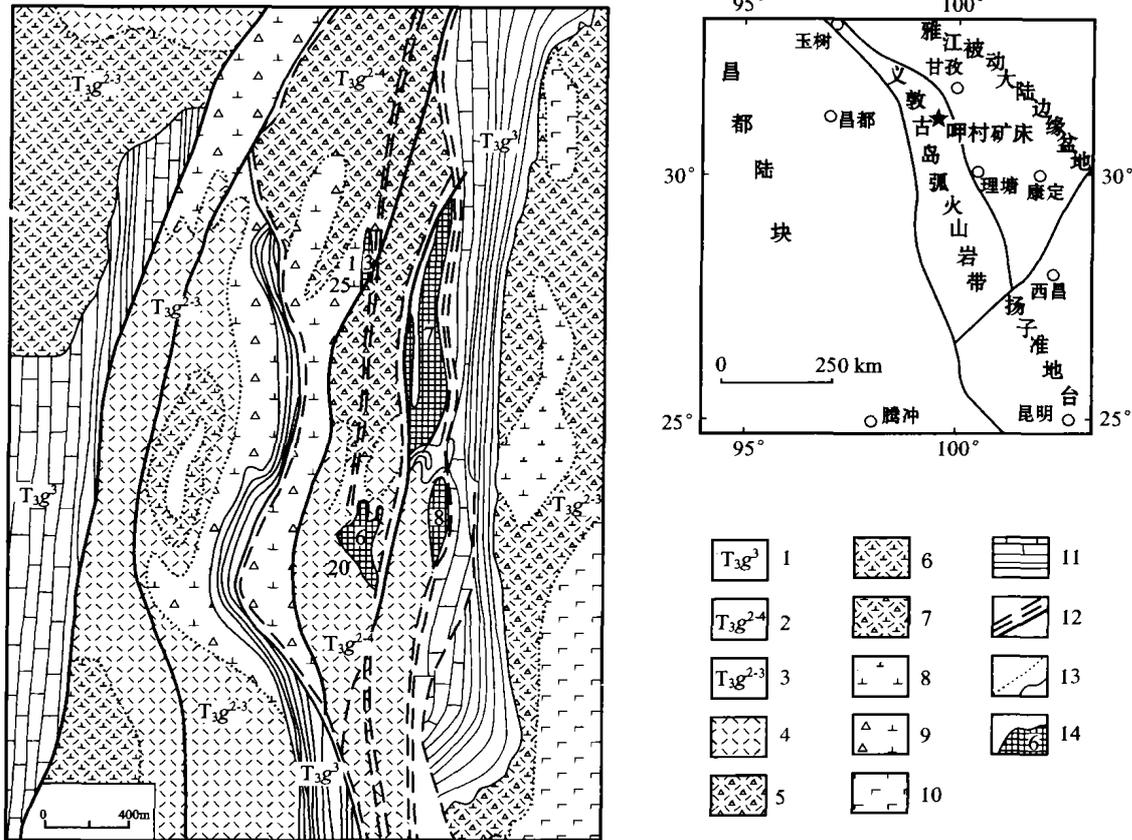


图 1 呷村银多金属矿床地质略图(据傅德明等,1996 修改)

1~3—上三叠统呷村组(1—第三段钙质千板岩和碳酸盐岩;2—第二段第四层流纹岩、流纹质角砾熔岩;3—第二段第三层安山岩、英安岩、流纹英安岩);4—流纹岩;5—流纹质角砾熔岩;6—流纹英安岩;7—流纹英安质角砾熔岩;8—英安岩;9—英安质角砾熔岩;10—安山岩;
11—板岩、千枚岩和灰岩;12—断层和剪切带;13—地层界限和岩相界限;14—矿体和编号

Fig. 1 Geological sketch map of the Gacun silver-polymetallic ore deposit

1~3—Upper Triassic Gacun Formation (1—3rd Member: Calcareous phyllite and carbonate rock; 2—4th layer of 2nd Member: rhyolite, rhyolitic breccia lava; 3—3rd layer of 2nd Member: andesite, dacite, rhyolitic dacite); 4—Rhyolite; 5—Rhyolitic breccia lava; 6—Rhyolitic dacite; 7—Rhyolitic-dacitic breccia lava; 8—Dacite; 9—Dacitic breccia lava; 10—Andesite; 11—Slate, phyllite and limestone; 12—Fault and shear zone; 13—Stratigraphic and lithofacies boundary; 14—Orebody and serial number

傅德明等,1996;侯增谦等,2001)。

2 矿石物质成分及结构构造

呷村矿床的矿石中的金属矿物粒度细小,大多数粒径为 10~50 μm。矿床的矿物组成比较复杂。根据主要矿物的相对含量,可将本矿床的矿石分为方铅矿-闪锌矿-黝铜矿-黄铁矿-黄铜矿-硫锑铅矿-毒砂矿石和闪锌矿-方铅矿-黄铁矿矿石两类,它们分别对应上、下矿体产出的层状矿石和脉状矿石。

层状矿石的容矿围岩为热水沉积岩,多呈块状构造,其次为浸染状、条纹状、条带状构造,以产出大量黝铜矿为特点,是主要的赋银矿石;脉状矿石产于

蚀变的流纹岩中,为闪锌矿-方铅矿-黄铁矿组合。

经大量光薄片的观察,查明主要矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黝铜矿,含少量黄铜矿、车轮矿、硫锑铅矿、毒砂、斑铜矿、硫砷铜矿、铜蓝、铅矾、白铅矿等,银矿物有硫砷铜银矿、硫锑铜银矿。脉石矿物有石英、重晶石、绢云母、钡冰长石、方解石、白云石等。主要副矿物为锐钛矿。

矿石结构主要有自形-半自形晶结构,交代残余结构,填隙结构,草莓状结构,似斑状结构,交代乳浊状、蠕虫状、似文象结构和叶片状结构等。矿石构造以块状构造、浸染状构造、条纹条带状构造、层纹状构造、角砾状构造、脉状和网脉状构造等为主。

3 硫化物及复硫化物特征

呷村矿床的硫化物以黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿为主,并含少量斑铜矿、毒砂。

(1)黄铁矿 该矿物是各类矿石和围岩中常见的矿物。多呈自形-半自形粒状结构,粒度一般为 $30\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \text{mm}$,个别达 $2\ \text{mm}$;部分呈胶状、草莓状结构。胶状、草莓状黄铁矿的广泛分布,可能反映当时封闭还原的成矿环境,可作为海相火山同生沉积成因的一种证据。黄铁矿还含少量的 As、Bi(表 1)。

(2)方铅矿 该矿物在层状矿石中含量较多,在脉状矿石中含量较少。多呈半自形-他形粒状结构,次为压碎结构。除晚期黄铜矿脉外,方铅矿比大多

数矿物形成晚,表现为多数矿物被方铅矿交代、溶蚀等现象(照片 1a,2a)。经电子探针扫描,发现方铅矿的裂隙中及其边缘银相对富集(照片 1b),但其本身的成分较纯(表 1),银在其中分布不均匀。前人工作也证实该矿床方铅矿含银较高(表 2),说明它是重要的载银矿物。由于银主要在方铅矿的裂隙和边缘呈微细粒矿物或包体形式产出,因此银的分布与方铅矿的空间分布和成因有关。

(3)闪锌矿 该矿物是矿床中含量最多的金属硫化物,层状矿石和脉状矿石均有分布。粒度相差很大,层状矿石中闪锌矿 $1\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \text{mm}$;脉状矿石中闪锌矿一般为 $15\ \mu\text{m}\sim 0.2\ \text{mm}$,个别可达 $4.0\ \text{mm}$ 。该矿物在矿床中明显有早、晚两期。早期闪锌矿多呈半自形-他形粒状结构,次为交代溶蚀状、残

表 1 呷村常见硫化物电子探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of the main sulfides in the Gacun deposit

矿物名称及样号	$w_B/\%$												总计
	Ag	Au	Cu	Zn	Fe	Sn	Cd	Pb	Sb	As	Bi	S	
黄铁矿													
7GCD-2	0	0	0.14	0.01	48.33	0	-	0.07	0.02	0.80	0.31	51.68	101.36
7GCD-2	0.02	0	0.02	0.13	46.27	0	-	0.05	0	0.52	0.26	51.98	99.26
方铅矿													
GCD0-7	0	0	0	0	0	-	-	86.65	0.01	0	0	13.49	100.15
GCD0-7	0	0	0.09	0.13	0.01	-	-	87.22	0	0	0.06	13.50	101.01
GCD2-9	0.10	0	0.81	0.46	0	-	-	86.30	0	0	0.16	13.82	101.65
GCD1-7	0.01	0	0	0.24	0.08	-	-	87.57	0	0	0.18	10.44	98.51
GCD0-6	0	0	0.02	0.06	0	-	-	88.07	0	0	0	13.82	101.96
GC-53	0.01	0	1.11	0.19	0.14	-	-	86.15	0.03	0	0.32	10.34	98.28
GCD1-5	0.03	0	0.77	0.03	0.41	-	-	84.24	0	0	0.56	14.25	100.29
GCD0-7A	0.14	0	1.45	0.07	0.49	0.01	-	83.08	0	0	1.44	13.80	100.47
GC-14	0	0	1.94	0.31	0.02	-	0.09	86.44	0.12	0	0	10.45	99.36
闪锌矿													
GC-15	0.05	0	0	64.77	1.45	0.01	-	0.29	0	0	0.06	33.58	100.21
GCD0-6	0	0	0.01	66.27	0.31	0	-	0.20	0	0.03	0.23	33.84	100.89
GC-13	0.03	0	0.07	60.69	3.32	0	-	0.07	0	0.07	0.22	34.71	99.17
GC-13	0.01	0	0.03	61.44	3.03	0	-	0	0	0.18	0.24	35.35	100.27
GCD2-7	0.06	0.04	0	63.70	0.80	0	-	0.13	0.01	0	0.17	35.62	100.53
GCD2-6	0	0	0.84	62.98	0.71	-	-	0.06	0	0	0.05	35.47	100.11
GCD2-6	0	0	0.58	64.03	0.75	-	0.28	0.14	0	0	0.21	33.86	99.83
GC-14	0	0	0.21	62.88	1.65	-	0.23	0.01	0	0	0.13	34.44	99.55
GC-14	0	0	0.03	62.82	2.00	-	0.22	0	0	0.04	0.13	34.44	99.69
黄铜矿													
GCD0-7	0.02	0	34.72	0	30.65	-	-	0.51	0	0	0.19	32.12	98.20
斑铜矿													
GCD0-7A	2.84	0	56.66	0	10.48	0.01	-	0.14	0	0	0.13	28.61	98.87
GCD0-7A	2.35	0.03	56.00	0.03	12.52	0	-	0.21	0	0	0.16	28.90	100.20
毒砂													
GC-53	0	0.03	1.16	0.11	35.42	0.02	-	0.15	0.12	44.56	0.16	17.03	98.76
GCD1-5	0.08	0	0.89	0.32	35.97	0.03	-	0.02	0	45.60	0.24	17.37	100.52

注:由南京大学成矿机制研究国家重点实验室张文兰分析,仪器型号 JXA-8800M 电子探针。“-”代表未定量。

表2 呷村矿床主要硫化物的含银量

Table 2 Silver content of the main sulfides in the Gacun deposit

矿物	黄铁矿	方铅矿	闪锌矿	黄铜矿	资料来源
$w_{Ag}/10^{-6}$	170	400	20		①
含银量范围/ 10^{-6}	38~102	97~3600	43~820	69~1095	叶庆同等,1992
平均 $w_{Ag}/10^{-6}$ (样品数)	63.3(14)	308(21)	114(35)	89.8(12)	
$w_{Ag}/10^{-6}$	16.3	1500	130	0.02	②

余状、压碎状结构等,与黝铜矿共生。显微镜下常见金红石分布在早期闪锌矿、黝铜矿的裂隙中或它们的接触部位。在早期闪锌矿中往往有大小不等的黄铜矿,呈浑圆状、长条状定向排列,它们是早期闪锌矿的固溶体分离产物。晚期闪锌矿多呈星点状、小团块状、斑点状等分布于黝铜矿裂隙和方铅矿表面。

闪锌矿中 Fe 含量为 0.31%~3.32%,按 Fe 含量可分为含铁闪锌矿(w_{Fe} 2%~8%)、贫铁闪锌矿($w_{Fe}<2%$)两种(黄典豪,1999)(表1)。经计算,该矿床中闪锌矿中 $w(FeS)$ 为 0.47%~4.82%,FeS 分子为 0.531%~5.49%,均指示其形成于中低温热液条件。

该矿床中闪锌矿均富含 Cd,只测了 3 个矿物中的 Cd 含量, w_{Cd} 为 0.22%~0.28%,说明闪锌矿 Cd 含量比较稳定,是矿床主要载 Cd 矿物。

(4)黄铜矿 该矿物在层状矿石中常见,在下矿段亦有少量产出。矿物多呈他形粒状结构。它主要以晚期脉状产出,次以闪锌矿中细小的固溶体形式出现。该矿物还含有少量 Pb、Bi(表1)。

(5)斑铜矿 主要见于黄铜矿脉体边缘的脉石矿物中,往往被黄铜矿包围,呈自形粒状结构。该矿物含一定数量 Ag, w_{Ag} 为 2.35%~2.84%(表1),电子探针镜下扫描显示,其中银分布均匀,说明银在其中以类质同象形式存在。该矿物中含有少量的 Pb、Bi 等。

(6)毒砂 在层状矿石中常见,多呈自形粒状结构。该矿物中含有少量的 Cu、Zn、Bi 等(表1)。

4 硫盐矿物

呷村矿床的硫盐矿物主要有黝铜矿,常见车轮矿、硫锑铅矿。本研究首次查明有硫砷铜矿、硫砷铜矿以及蠕虫状微细粒含银矿物存在。

4.1 黝铜矿族矿物

黝铜矿是呷村矿床最重要的载银矿物。它含量高,在块状银铅锌矿石中的含量一般可达 5%~10%,在高品位富银矿石中的含量甚至可达 20%~30%,故黝铜矿具有成因意义和工业价值。根据国际矿物学协会及矿物命名委员会规定(黄典豪,2000),该矿床的黝铜矿族矿物按成分可分为黝铜矿和砷黝铜矿两种,以前者为主(表3)。通过对黝铜矿的化学成分进行 R 型聚类分析,发现其中 Ag 与 Sb 呈正相关。当然,在成矿的不同阶段沉淀出来的黝铜矿的成分取决于成矿流体的化学成分(其中的 Cu、Ag、Sb 和 As 的比值)以及液相与固相的分配系数,而后者又取决于温度、压力和组分的活度(Hackbarth et al.,1984)。

4.2 硫砷铜矿或四方硫砷铜矿

硫砷铜矿的反射色呈玫瑰棕色或玫瑰棕色带红色,非均质性显著,反射率小于黄铜矿的反射率,硬度大于黄铜矿而小于闪锌矿。玫瑰棕色矿物呈自形晶结构,颗粒较大,粒径多为 20~40 μm ;玫瑰棕色带红色矿物为他形粒状结构,粒径为 6~14 μm 。电子探针分析结果表明,玫瑰棕色带红色的硫砷铜矿(表4中序号9、10)比玫瑰棕色(表4中序号7、8)的含锡量高。因此分别定名为不含锡硫砷铜矿和含锡硫砷铜矿。含锡硫砷铜矿经电子探针面上扫描,锡呈均匀分布,说明锡在矿物中很可能以类质同象形式存在。同时,个别矿物含有一定数量的 Ag、Sb。不含锡硫砷铜矿多产于脉石矿物的边缘,与早期闪锌矿、黝铜矿共生,被后期方铅矿穿插。含锡硫砷铜矿多与黄铜矿共生,或漂浮在方铅矿表面,是与黄铜矿同时形成的,很可能是晚期成矿热液交代闪锌矿或黝铜矿形成的。硫砷铜矿产于层状矿化的 7 号矿体中,与其伴生的矿石矿物主要有闪锌矿、方铅矿、

① 王静纯. 1992. 中国银矿. 中国有色金属工业总公司北京矿产地质研究所. 116~122.

② 四川地矿局 403 地质队. 1993. 四川白玉县呷村银多金属矿区银矿勘察地质报告.

表 3 黝铜矿族矿物电子探针分析结果及化学成分式

Table 3 Electron microprobe analyses and chemical formulae of the tetrahedrite group minerals

序号	样号	$w_B/\%$												总计
		Ag	Au	Cu	Zn	Fe	Sn	Cd	Pb	Sb	As	Bi	S	
1	GC-15	1.82	0.02	39.67	3.94	3.07	-	-	0.07	22.94	3.05	0.17	26.38	101.13
2	GC-15	1.85	0	37.79	4.39	3.23	-	-	0.11	23.68	2.83	0.14	26.78	100.81
3	GC-15	1.72	0	37.61	6.22	3.39	-	-	0.18	22.3	3.11	0.22	26.33	100.91
4	GCD2-9	0.96	0	39.56	6.62	0.91	-	-	0.21	18.78	5.59	0.06	26.23	98.91
5	GCD1-7	1.18	0	39.92	4.39	3.16	-	-	0.21	19.35	5.30	0.11	26.53	100.14
6	GCD0-6	0.68	0	40.72	6.12	2.33	-	-	0.11	14.86	9.22	0.16	27.83	102.01
7	GC-53	1.08	0.03	39.61	4.82	3.08	-	-	0.17	20.11	4.61	0.09	27.96	101.55
8	8GCD-2	1.62	0	40.20	4.87	2.87	-	-	0.22	19.60	5.51	0.08	26.63	101.59
9	8GCD-2	0.89	0	38.84	4.65	2.98	-	-	0.45	20.19	5.11	0.14	25.65	98.91
10	GCD1-5	0.76	0	39.17	3.61	3.98	-	-	0.09	18.67	7.78	0.11	27.65	101.81
11	GCD1-5	0.22	0	40.01	3.78	3.92	-	-	0	19.63	6.05	0.23	27.02	100.87
12	GCD1-5	1.04	0	38.51	3.40	4.06	-	-	0	19.39	7.47	0.18	27.19	101.25
13	GCD0-7A	0.06	0.03	43.60	5.28	0.35	-	-	0.03	3.05	20.28	0.26	28.77	101.71
14	GC-13	2.06	0	36.91	2.43	4.36	-	-	0	23.90	2.83	0.17	26.88	99.54
15	GC-13	2.70	0	35.48	3.42	3.72	0.01	-	0.21	26.00	1.14	0.07	25.59	98.34
16	GCD2-7	1.02	0.02	40.83	5.39	0.74	0.01	-	0.01	19.23	6.84	0.22	26.77	101.08
17	GCD2-6	2.44	0.06	39.07	4.33	2.62	-	0.09	0.11	19.46	5.98	0.08	26.65	100.87
18	GCD2-6	2.54	0.01	39.12	4.54	2.69	-	0.07	0.06	20.45	5.70	0.14	26.62	101.93
19	GC-14	1.88	0.04	38.55	3.62	3.38	-	0.06	0.01	20.95	3.84	0.12	26.21	98.66
20	GC-14	1.71	0	39.05	4.16	3.28	-	0.06	0.08	21.35	3.95	0.14	25.94	99.71

序号	化学成分式	矿物名称
1	$(Cu_{9.87}Ag_{0.27})_{10.14}(Zn_{0.95}Fe_{0.87})_{1.82}(Sb_{2.98}As_{0.64}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
2	$(Cu_{9.26}Ag_{0.27})_{9.53}(Zn_{1.05}Fe_{0.90})_{1.95}(Sb_{3.03}As_{0.59}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
3	$(Cu_{9.37}Ag_{0.25})_{9.62}(Zn_{1.51}Fe_{0.96})_{2.47}(Sb_{2.88}As_{0.66}Bi_{0.02})_3S_{13.00}$	黝铜矿
4	$(Cu_{9.89}Ag_{0.14})_{10.03}(Zn_{1.61}Fe_{0.26})_{1.87}(Sb_{2.45}As_{1.19})_3S_{13.00}$	黝铜矿
5	$(Cu_{9.87}Ag_{0.17})_{10.04}(Zn_{1.06}Fe_{0.89})_{1.95}(Sb_{2.50}As_{1.11}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
6	$(Cu_{9.60}Ag_{0.09})_{9.69}(Zn_{1.40}Fe_{0.62})_{2.02}(Sb_{1.83}As_{1.84}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	砷黝铜矿
7	$(Cu_{9.29}Ag_{0.15})_{9.44}(Zn_{1.10}Fe_{0.82})_{1.92}(Sb_{2.46}As_{0.92}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
8	$(Cu_{9.90}Ag_{0.24})_{10.14}(Zn_{1.17}Fe_{0.80})_{1.97}(Sb_{2.52}As_{1.15}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
9	$(Cu_{9.94}Ag_{0.13})_{10.07}(Zn_{1.16}Fe_{0.87})_{2.03}(Sb_{2.70}As_{1.11}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
10	$(Cu_{9.29}Ag_{0.11})_{9.40}(Fe_{1.08}Zn_{0.83})_{1.91}(Sb_{2.31}As_{1.57}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
11	$(Cu_{9.72}Ag_{0.03})_{9.75}(Fe_{1.08}Zn_{0.89})_{1.97}(Sb_{2.49}As_{1.25}Bi_{0.02})_3S_{13.00}$	黝铜矿
12	$(Cu_{9.29}Ag_{0.15})_{9.44}(Fe_{1.12}Zn_{0.80})_{1.92}(Sb_{2.44}As_{1.53}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
13	$(Cu_{9.94}Ag_{0.01})_{9.95}(Zn_{1.17}Fe_{0.09})_{1.26}(As_{3.92}Sb_{0.36}Bi_{0.02})_4S_{13.00}$	砷黝铜矿
14	$(Cu_{9.01}Ag_{0.30})_{9.31}(Fe_{1.21}Zn_{0.58})_{1.79}(Sb_{3.05}As_{0.59}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
15	$(Cu_{9.10}Ag_{0.41})_{9.51}(Fe_{1.08}Zn_{0.85})_{1.93}(Sb_{3.48}As_{0.25}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
16	$(Cu_{10.00}Ag_{0.15})_{10.15}(Zn_{1.28}Fe_{0.21})_{1.49}(Sb_{2.46}As_{1.42}Bi_{0.02})_3S_{13.00}$	黝铜矿
17	$(Cu_{9.62}Ag_{0.35})_{9.97}(Zn_{1.04}Fe_{0.73})_{1.77}(Sb_{2.50}As_{1.25}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
18	$(Cu_{9.64}Ag_{0.37})_{10.01}(Zn_{1.09}Fe_{0.75})_{1.84}(Sb_{2.63}As_{1.19}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
19	$(Cu_{9.65}Ag_{0.28})_{9.93}(Fe_{0.96}Zn_{0.88})_{1.84}(Sb_{2.74}As_{0.82}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿
20	$(Cu_{9.88}Ag_{0.25})_{10.13}(Zn_{1.02}Fe_{0.94})_{1.96}(Sb_{2.82}As_{0.85}Bi_{0.01})_3S_{13.00}$	黝铜矿

注：南京大学成矿机制研究国家重点实验室张文兰分析，仪器型号 JXA-8800M 电子探针。“-”代表未定量。

黝铜矿、黄铁矿，次为黄铜矿，脉石矿物主要有重晶石、石英。

4.3 硫砷铜银矿

硫砷铜银矿的反射色呈浅灰色、微带棕红色，非均质性清楚，反射率略大于黝铜矿，硬度小于黝铜矿，略大于方铅矿。呈它形粒状，分布在黝铜矿与方

铅矿的粒间(照片 2a, b)。根据矿物产出特征，硫砷铜银矿形成于方铅矿之后，与晚期黄铜矿脉共生。

4.4 蠕虫状微细粒含银矿物

此种含银矿物反射色呈浅灰黄色，非均质性清楚，反射率近似于黝铜矿，硬度小于黝铜矿，而略大于方铅矿。多呈 0.1~2μm 宽的蠕虫状集合体，分

表4 车轮矿、硫砷铜矿、硫砷铜银矿、硫锑铜银矿电子探针分析及化学成分式

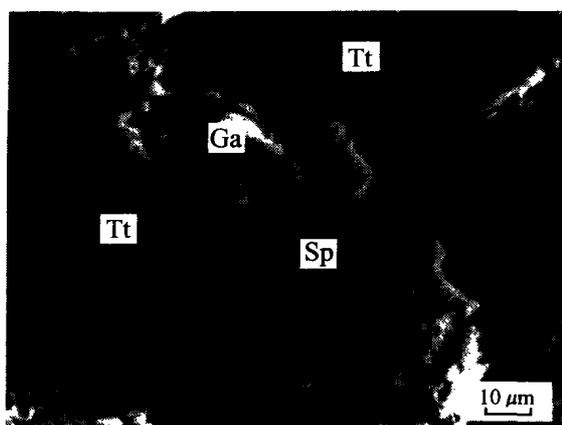
Table 4 Electron microprobe analyses and chemical formulae of bournonite, enargite, pearceite and polybasite

序号	矿物名称及样号	$\omega_B/\%$											总计
		Ag	Au	Cu	Zn	Fe	Sn	Pb	Sb	As	Bi	S	
车轮矿													
1	GC-15	0	-	13.07	0.19	0.03	0.19	47.34	25.85	-	-	13.41	100.09
2	GC-15	0.07	-	13.54	0.05	0.17	0.10	48.43	26.76	-	-	12.18	101.29
3	GC-15	0	-	13.60	0	0.06	0	47.82	26.01	-	-	13.99	101.47
4	GC-15	0	-	13.96	0	0	0	47.92	26.19	-	-	13.65	101.72
5	GC-13	0.03	-	14.30	0	0.07	0.25	46.83	25.72	-	-	12.29	99.49
6	GC-13	0.05	-	13.94	0	0.02	0.13	47.90	27.67	-	-	11.86	101.58
硫砷铜矿													
7	GCD0-7D	0.07	0	51.58	0	0.08	0.96	0	0	15.11	-	30.83	98.63
8	GCD0-7B	2.24	0	52.31	0	0.02	0.16	0	0.12	14.74	-	30.39	99.99
9	GCD0-7C	0	0	46.15	0	0	3.87	0	1.45	14.27	-	32.82	98.56
10	GCD0-7A	0.16	0	50.43	0	0.97	4.74	0	0.17	14.19	-	30.25	100.92
硫砷铜银矿													
11	GCD0-7*	51.15	0	23.72	0.01	0.10	-	0.10	0.65	7.08	0.08	18.67	101.56
12	GCD0-7*	50.63	0.02	24.05	0	0.02	-	0.21	0.70	7.99	0.13	14.28	98.03
13	GCD0-7*	52.12	0	21.47	0	0.13	-	0.35	0.42	7.40	0.11	18.91	100.91
矿物		样品										化学成分式	
车轮矿		1~6 平均										$Cu_{1.62}Pb_{1.72}Sb_{1.62}S_3$	
硫砷铜矿		7~8 平均(含锡少)										$(Cu_{3.43}Ag_{0.05})_{3.48}As_{0.84}S_4$	
		9~10 平均(含锡高)										$Cu_{3.10}(As_{0.77}Sb_{0.03})_{0.80}S_4$	
硫砷铜银矿		11~13 平均										$(Ag_{0.86}Cu_{7.57})_{17.43}(As_{2.09}Sb_{0.10})_2_{19}S_{11}$	

注：由中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室王明再分析，仪器型号 JCSA-733 电子探针。* 由南京大学成矿机制研究国家重点实验室张文兰分析，仪器型号 JXA-8800M 电子探针。“-”代表未定量。

布在黝铜矿的边缘、裂隙中，与黝铜矿关系比较密切，与黄铜矿共生。由于该类矿物颗粒细小，无法进行精确的电子探针定量分析，通过电子探针定性及扫描，发现该系列矿物有的含银，有的不含银(照片 3b)，推测属于含银的硫盐矿物。这种蠕虫状含银矿物的形成有两种可能性：①由黝铜矿固溶体分解产物；②为成矿晚期热液交代黝铜矿产生。由于方铅

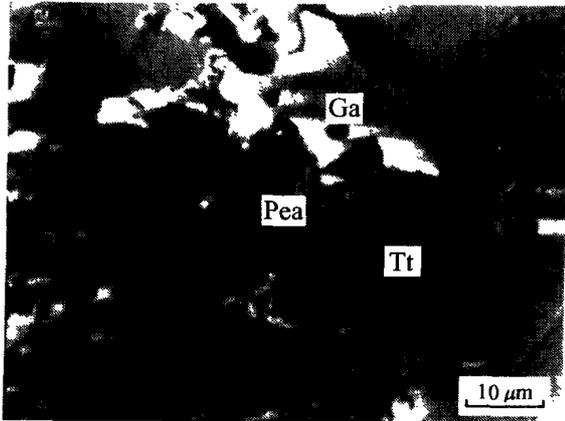
矿交代黝铜矿现象明显，且蠕虫状含银矿物往往包围有黝铜矿的残留体(照片 3a)。因此，第二种可能性比较大，即银的硫盐矿物和黄铜矿很可能是由成矿晚期的热液交代黝铜矿产生的。该系列矿物产于层状矿带的 7 号矿体中，伴生的矿石矿物主要有闪锌矿、方铅矿、黝铜矿、黄铜矿，少量黄铁矿，脉石矿物主要为重晶石、石英。



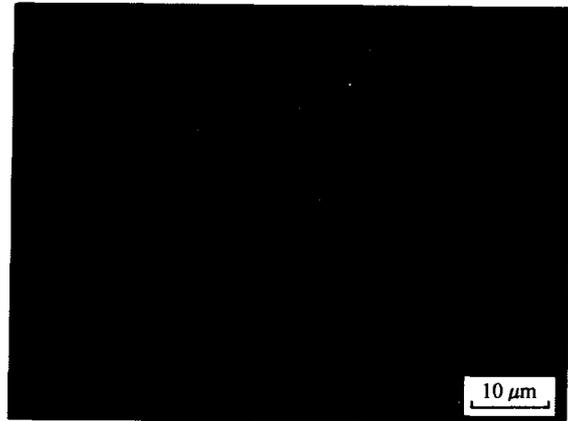
照片 1a 背射电子成分像。Ga 为方铅矿，Sp 为闪锌矿，Tt 为黝铜矿(GCD0-7C)



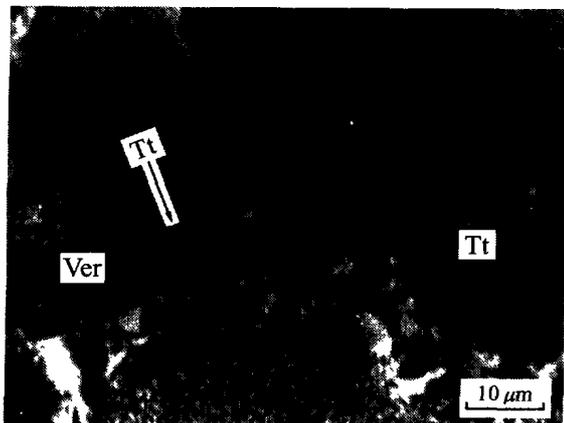
照片 1b 与照片 1a 对应的 Ag 的 X 射线面分布图。显示方铅矿(Ga)的边缘银相对富集(GCD0-7C)



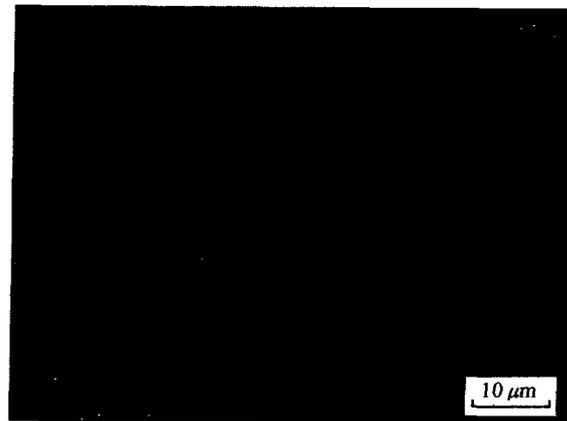
照片 2a 硫砷铜银矿(Pea)分布在黝铜矿(Tt)与方铅矿(Ga)的接触部位(GCD0-7C)



照片 2b 与照片 2a 对应的 Ag 的 X 射线面分布图(GCD0-7C)



照片 3a 蠕虫状含银矿物(Ver)分布于黝铜矿(Tt)的边缘和裂隙中(GCD0-7B)



照片 3b 与照片 3a 对应的 Ag 的 X 射线面分布图(GCD0-7B)

5 讨论及结论

5.1 银的赋存状态

(1) 主要以类质同象形式存在

银在载银矿物黝铜矿、斑铜矿中以类质同象形式存在。黝铜矿是该矿床中最重要的载银矿物。在层状银铅锌铜矿石中 Ag 与 Cu 呈明显正相关关系(表 5, 图 2), 从另一侧面可以说明层状矿石中银含量可能主要受其中所含的黝铜矿的数量决定。

(2) 以独立银矿物形式存在

目前在矿床找到的银的独立矿物除硫铜银矿、螺硫银矿外, 还有硫砷铜银矿, 它们均产于黝铜矿与方铅矿粒间。总的说来银的独立矿物含量少, 不是银的主要赋存形式。

(3) 以微细粒含银矿物或包体形式存在

在方铅矿的边缘和裂隙中往往富集一定量的

银, 且发现了大量的蠕虫状微细粒含银矿物。它们是在方铅矿形成晚期在热液作用下富集形成的。

可见, 在呷村矿床中, 银主要赋存于黝铜矿中, 其次赋存于银的独立矿物中。的镜下仔细观察及电子探针分析, 已基本查明了主要硫化物和硫盐矿物。

5.2 对成矿过程的认识

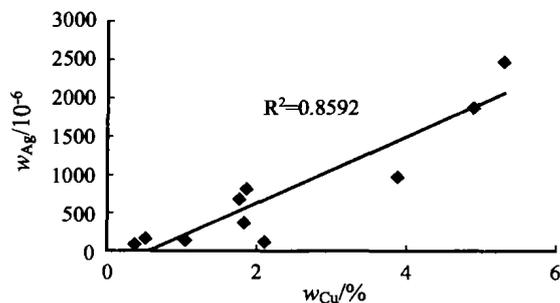


图 2 层状矿石中 Ag 与 Cu 的相关性

Fig. 2 Relationship of copper and silver in stratiform ores and tetrahedrite group minerals

表5 呷村矿床中代表性矿石的主要成矿元素含量

Table 5 The contents of main metal elements in ores of the Gacun deposit

序号	样号	样品名称	$w_B/\%$			$w_B/10^{-6}$				
			Cu	Pb	Zn	Ag	Au	As	Sb	Cd
1	GC-53	浸染状矿石	1.04	3.00	7.11	120.7	0.24	2681.24	2612.05	161.37
2	GC-13	块状矿石	5.31	14.46	25.70	2483.0	4.15	2362.86	28576.80	560.01
3	GC-14	浸染状矿石	1.84	4.46	6.26	817.0	0.64	1000.26	11041.50	163.74
4	GC-15	块状矿石	4.88	15.84	23.86	1876.0	1.48	1557.45	11491.60	505.96
5	GCD2-9	块状矿石	3.87	20.15	23.63	987.0	0.32	3584.75	14222.70	622.19
6	7GCD-2	浸染状矿石	0.36	3.61	6.76	83.2	0.07	715.60	997.93	186.64
7	GCD1-5	浸染状矿石	2.08	8.69	9.57	134.0	0.42	649.25	1111.61	272.12
8	GCD1-7	块状矿石	1.82	13.69	25.21	367.0	1.06	828.54	3287.49	623.01
9	GCD0-7	重晶石型矿石	0.51	0.76	1.40	162.0	0.85	572.29	130.77	4.93
10	8GCD-2	块状矿石	1.76	24.00	34.35	677.0	0.17	920.09	3463.67	778.88
11	GCD2-4	灰色蚀变流纹岩(矿化)	0.59	0.62	-	16.50	0.40	116.39	134.47	4.80
12	GCD2-8	绢云母化流纹岩(矿化)	-	2.49	6.40	29.49	0.01	49.41	72.12	194.15

注:序号1~10为层状矿石,11-12为脉状、网脉状矿石。Cu、Pb、Zn由中国科学院地球化学研究所李荪蓉分析。Au、Ag由中国科学院地球化学研究所资源与环境分析测试中心用原子吸收光谱方法分析;其余由中国科学院地球化学研究所漆亮用ICP-MS方法分析。

通过对本矿床矿石硫化物及不同硫盐系列矿物硫化物生成顺序为毒砂→黄铁矿、(毒砂_{II}世代)→含铁闪锌矿→闪锌矿、方铅矿→黄铜矿。硫盐矿物中黝铜矿、硫砷铜矿与闪锌矿共生,车轮矿与方铅矿共生,其它硫盐多在方铅矿以后形成,与黄铜矿共生。

综上所述,方铅矿的形成晚期存在热液交代现象,尤其是对黝铜矿的交代比较明显,在热液作用下银发生了进一步的富集,但此时期银的富集程度总体上较低,在此阶段形成的含银矿物的数量少。该矿床中的银主要在喷流-沉积成矿阶段富集。

致谢 对四川地矿局骆耀南总工程师、侯立炜高工、付德明高工的帮助,四川地矿局403队一分队在川西高原野外工作中同甘共苦的大力支持和帮助,藏族同胞加落等在野外的协助,四川省白玉县人民政府的支持,中国地质科学院矿床所侯增谦研究员和曲晓明博士的协助表示作者的感谢。样品测试工作得到了南京大学张文兰教授、王汝成教授的大力支持和帮助,在室内工作中得到战新志研究员、刘家军研究员、张乾研究员、方维萱博士的帮助,在此一并致以衷心的感谢。

References

Fu D M and Xu M J. 1996. The geological characteristics of Gacun silver polymetallic deposit in Sichuan Province, China and the analogy between it and Kuroko deposits in Japan [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 16:67~71 (in Chinese).

Hackbarth C J and Petersen U A. 1984. A fractional crystallization model for the deposition of argentian tetrahedrite [J]. *Econ. Geol.*, 79(3):448~460.

Hou Z Q, Hou L W, Ye Q T, et al. 1995. Tectono-magmatic evolution of the Yidun island-arc and volcanogenic massive sulfide deposits in the Sanjiang region, S. W. China [M]. Beijing: Earthquake Press. 133~152 (in Chinese with English abstract).

Hou Z Q, Qu X M, Xu M G, et al. 2001. The Gacun VHMS deposit in Sichuan Province: from field observation to genetic model [J]. *Mineral Deposits*, 20(1):44~56 (in Chinese with English abstract).

Huang D H. 1999. Genesis of sulfide inclusions in iron-rich sphalerite from hydrothermal vein-type lead-zinc-silver deposits [J]. *Mineral Deposits*, 18(3):244~252 (in Chinese with English abstract).

Huang D H. 2000. Characteristics of silver sulphosalt minerals of the tetrahedrite group in silver polymetallic deposits and their significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(1):78~87 (in Chinese with English abstract).

Jin Q M, Xie G H and Wang W G. 1992. Studies of genetic mineralogy of Gacun polymetallic deposit, Sichuan [J]. *Volcanology and Mineral Resources*, 13(2):48~58 (in Chinese with English abstract).

Wang X C and Zhang Z R. 1999. Tetrahedrite-group minerals in gold deposits of Shimian, Sichuan [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(4):470~474 (in Chinese with English abstract).

Xu M J, Fu D M, Yin X M, et al. 1993. Gacun Ag-rich polymetallic deposit in Sichuan Province, China [M]. Chengdu: Publishing House of Chengdu University of Science and Technology. 1~164 (in Chinese with English abstract).

Ye Q T, Hu Y Z and Yang Y Q. 1992. The geochemical background and the mineralization of gold-silver-lead-zinc of Sanjiang region [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 144~173 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 傅德明, 徐明基. 1996. 四川呷村银多金属矿床地质特征及其与日本黑矿的类比[J]. 四川地质学报, 16: 67~71.
- 侯增谦, 侯立伟, 叶庆同, 等. 1995. 三江地区义敦岛弧构造-岩浆演化与火山成因块状硫化物矿床[M]. 北京: 地震出版社. 133~152.
- 侯增谦, 曲晓明, 徐明基, 等. 2001. 四川呷村 VHMS 矿床: 从野外观察到成矿模型[J]. 矿床地质, 20(1): 44~56.
- 黄典豪. 1999. 热液脉型铅-锌-银矿床富铁闪锌矿中硫化物包裹体成因探讨[J]. 矿床地质, 18(3): 244~252.
- 黄典豪. 2000. 银多金属矿床中黝铜矿族银硫盐矿物的特征及其意义[J]. 岩石矿物学杂志, 19(1): 78~87.
- 金庆民, 谢光华, 王文岗. 1992. 四川呷村多金属矿床成因矿物学研究[J]. 火山地质与矿产, 13(2): 48~58.
- 王小春, 张哲儒. 1999. 四川石棉金矿床的黝铜矿族矿物[J]. 矿物学报, 19(4): 470~474.
- 徐明基, 傅德明, 尹裕明, 等. 1993. 四川呷村银多金属矿床[M]. 成都: 成都科技大学出版社. 1~164.
- 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. 144~173.

Modes of Occurrence of Silver in Gacun Silver-Polymetallic Massive Sulfide Deposit

Zhu Weiguang^{1,2}, Li Chaoyang¹, Deng Hailin¹, Zhang Wenlan³, Hou Guofu⁴,
Xu Yuanping⁴, Li Jinzhong⁴ and Li Jing⁴

(1 Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3 Department of Earth Sciences, State Key Laboratory of Mineral Deposit Research, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China; 4 No. 403 Geological Party, Sichuan Bureau of Geology and Exploration, Emei 614200, Sichuan, China)

Abstract

Located in Baiyu County of western Sichuan Province, the Gacun silver-polymetallic deposit is a typical marine volcanics-hosted massive sulfide deposit in Late Triassic (T₃) Yidun volcanic belt. The strata in this deposit are composed of marine volcanic rocks (andesite and rhyolite) and upper sedimentary rocks, and the ore occurs in marine rhyolites. The attitude of the ore is parallel to that of marine rhyolites. The authors studied ore minerals by observation under microscope and electron microprobe analysis. Samples included about 100 sections of polished ores and rocks. The ore minerals of Gacun deposit comprise mainly sulfides and sulfosalts. Three sorts of sulfosalts were first identified, namely pearceite, polybasite, enargite. Then ore minerals were determined, which turn out to be mainly galena, sphalerite, pyrite and subordinately chalcopyrite, arsenopyrite, bornite, stromeyerite, acanthite, pyrrhotite as well as many kinds of sulfosalts. Tetrahedrite, pearceite, enargite, boulangerite and bournonite are main sulfosalts. Silver mainly occurring or scattered in sulfosalts was found, being spread mostly in tetrahedrites, and partly in silver-minerals (pearceite, stromeyerite, acanthite, etc.) as well as a series of Ag-bearing fine vermiform minerals. Silver minerals and vermiform minerals were also found to be mainly existent along the margins or fissures of sulfosalts (tetrahedrite). It is therefore considered that the ore-forming process of the Gacun deposit can be divided into two stages. The sulfides and sulfosalts belong to early stage, whereas silver-minerals and vermiform minerals are of late stage. The results are of significance in understanding mineralization process, and provide an important information for the evaluation of the deposit.

Key words: mineralogy, Gacun, silver-polymetallic deposit, mode of occurrence of silver