

硫铟铜矿在福建紫金山铜金矿床的发现 及深部找矿意义

王少怀¹, 何 升^{1,2}, 黄宏祥¹

WANG Shao-huai¹, HE Sheng^{1,2}, HUANG Hong-xiang¹,

1. 福州大学紫金矿业学院, 福建 福州 350108;

2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029

1. *Zijin College of Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China;*

2. *Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China*

摘要: 硫铟铜矿(CuInS₂)是一种罕见的铟独立矿物,在中国未曾报道过。在研究福建紫金山铜金矿床深部矿石矿物组成时,首次发现了硫铟铜矿。硫铟铜矿通常见于中高温热液矿床,紫金山铜金矿床东南矿段铜矿体中出现了硫钨锡铜矿、硫钼锡铜矿、硫铁锡铜矿、硫砷锡铜矿、锡砷硫钨铜矿、似黄锡矿、辉钼矿等高温矿物,指示紫金山矿床深部成矿温度较高,成矿流体中In、Sn、Pb、Zn、Mo、W含量较高,具有斑岩型等中高温热液成矿系统的找矿潜力。

关键词: 硫铟铜矿;紫金山铜金矿床;紫金山矿田;斑岩型;深部找矿

中图分类号: P618.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2014)09-1425-05

Wang S H, He S, Huang H X. Discovery of roquesite in the Zijinshan Cu-Au deposit, Fujian Province, and its implications for deep exploration. *Geological Bulletin of China*, 2014,33(9):1425-1429

Abstract: As a rarely observed mineral, roquesite (CuInS₂) has not been reported in China yet. During the investigation of the mineral assemblages of the Zijinshan epithermal Cu-Au deposit at the depth, the authors discovered roquesite through electron microprobe analysis. Its chemical composition is Cu_{1.01}In_{0.91}S_{2.00}, resembling the ideal formula Cu_{1.00}In_{1.00}S_{2.00} of roquesite. As roquesite is usually existent in the mesothermal to hypothermal ore-forming system, the discovery of such hypothermal minerals as kidecreekite, hemusite, mawsonite, colusite, stannoidite and molybdenite in the deep orebody of southeast Zijinshan Cu-Au deposit suggests that the ore-forming temperature might have been much higher at the depth than estimated before. The authors have also come to the conclusion that the content of In, Sn, Pb, Zn, Mo, W in the ore-forming fluid was high. It can also be inferred that there probably existed a porphyry-like ore-forming system beneath the present high sulfidation-style epithermal Zijinshan Cu-Au deposit.

Key words: roquesite; Zijinshan Cu-Au deposit; Zijinshan orefield; porphyry type; deep exploration

硫铟铜矿(CuInS₂)是一种较罕见的铟独立矿物,于1962年获得国际矿物学协会批准,可在该协会的网站(<http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmmc/>)上查询到详细信息。1963年Picot等^[1]在法国Charrier富含硫化物的锡矿床中首次发现了硫铟铜矿,随后在日本Akenobe次火山岩型铜多金属脉型矿床^[2-4]、加拿大Mount Pleasant与花岗岩有关的脉状—

网脉状锡—钨矿床和斑岩锡矿床^[5-6]、瑞典Långban含铜硫化物矽卡岩型磁铁矿矿床^[6-7]、韩国Ulsan Fe-W-As矽卡岩型矿床^[4]、日本Omodani、Fukoku、Iku-no三个铜多金属脉型矿床^[3]和芬兰Wiborg岩基^[8]中均发现了硫铟铜矿。此外,硫铟铜矿在英国、保加利亚、印度、玻利维亚、美国、巴西等国也有发现,但在中国一直未见报道。

收稿日期:2014-06-23;修订日期:2014-07-27

资助项目:国家自然科学基金项目(批准号:41172041)和国土资源部典型金属矿科学基地研究项目(编号:200911007)

作者简介:王少怀(1965-),男,博士,教授,研究生导师,从事矿产地质学科研究与教学工作。E-mail:wangsh@fzu.edu.cn

笔者在对中国著名的福建紫金山浅成低温热液型铜金矿床的矿物学研究中,首次发现了硫铜铜矿。由于硫铜铜矿较为罕见,形成于较高的温度,因此紫金山矿床的成因类型还值得商榷,或者深部具有高温热液矿床的找矿潜力,因此专文报道。

1 In的地质学意义

1.1 In的地球化学性质

In为亲Cu型元素,属于典型的分散元素,常在矿物中以类质同象形式存在。在自然界中,In以强亲硫性为特征。在硫化物矿物中,In与Zn、Sn关系密切,闪锌矿是In的主要载体矿物^[9]。

In的独立矿物有自然铟(In)、硫铜铁矿(FeIn_2S_4)、硫铜铜矿(CuInS_2)、硫铜铜锌矿 $[(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_3(\text{In}, \text{Sn})\text{S}_4]$ 和水铟石 $[\text{In}(\text{OH})_3]$,这些矿物在自然界中都很少见,往往发育在中高温岩浆热液矿床或其风化带中。

1.2 In含量与形成温度的关系

In含量的多少和热液温度的高低具有明显的正相关关系,高温有利于In的集中。因此,铟矿物或矿物的铟含量成为研究矿床成矿温度的标志。

Shimizu等^[3]运用流体包裹体测温的方法,确定了日本Akenobe和Omodani矿床含硫铜铜矿的锡矿形成温度为285~310℃,根据Ikuno和Fukoku矿床的闪锌矿、砷黝铜矿—黝铜矿、似黄锡矿和黄铜矿中的In含量高于Akenobe和Omodani矿床,认为Ikuno和Fukoku矿床的成矿温度更高。刘英俊等^[9]也指出,在大多数情况下,高温条件有利于In富集。

2 矿床地质特征

2.1 地质背景

福建紫金山矿田包括紫金山铜金矿床、五子骑龙铜矿、二庙沟铜矿、龙江亭铜矿、悦洋银铜铅锌矿床、迳美铜铅矿床、罗卜岭铜铅矿床等(图1),其地处华南褶皱系东部、东南沿海火山活动带的西部亚带,闽西南晚古生代拗陷之西南部,北西向云霄—上杭深断裂带北西段与北东向宣和复背斜南西倾伏端交会部位,上杭北西向白垩纪陆相火山—沉积盆地东北边缘^[10-12]。

矿区出露岩石主要为燕山早期的紫金山复式花岗岩体。花岗岩沿北东向宣和复背斜轴部侵入,成为紫金山矿区最主要的地质体和矿化围岩^[13]。与

之有成因联系的次火山岩极为发育,燕山晚期的火山—侵入活动是导致紫金山铜金矿化的主要地质作用^[11]。

2.2 矿床地质特征

紫金山铜金矿床是典型的高硫化型浅成低温热液矿床,发育超过1000m厚的铜矿体,分布在海拔+650~-400m范围内,目前铜矿体勘查工作尚未见底。

据矿区资料显示,该矿床中的铜矿物复杂多样。较为常见的铜矿物有铜蓝、蓝辉铜矿、硫砷铜矿、斑铜矿、黄铜矿。前人研究表明,在紫金山铜金矿床铜矿体中存在比较特殊的含铜矿物,主要包括斜方蓝辉铜矿^[14]、久辉铜矿^[15]等Cu-S体系矿物,硫钨锡铜矿、硫钼锡铜矿、锡砷硫钒铜矿、硫铁锡铜矿、硫砷锡铜矿、似黄锡矿等钨钼锡矿物组合^[9]。此外,矿区的北东边缘和西部27~35线的蚀变带中发育闪锌矿、方铅矿、辉钼矿等中高温金属硫化物。

矿化作用与蚀变作用密切相关,矿区蚀变矿物气液包裹体均一温度测定结果表明,蚀变矿化温度在100~420℃范围内^①,反映了与矿化作用密切相关的热液蚀变作用持续时间长、强度大、分布广的特点。

3 样品和测试

本次工作对紫金山铜金矿床东南矿段钻孔DZK403、DZK802和西南矿段钻孔ZK1216、ZK2711、ZK3511共5个钻孔,进行了自上而下按分层全面的岩心样采集,共采集样品104个,制作光片69件。用于电子探针分析的光片53件,共分析了233个点位。

电子探针分析由中国地质科学院矿产资源研究所矿物学与微束分析实验室承担。电子探针仪器型号为JXA-8230,实验条件为:加速电压20kV(硫化物),电流20nA。束斑直径5μm或1μm(视矿物颗粒大小而定),标样为天然矿物国家标样。

4 测试结果

在电子探针数据处理过程中,于东南矿段钻孔样品DZK403-37中发现了硫铜铜矿(表1)。样品DZK403-37上共测定6个点位,其中2个为硫铜铜矿、1个为黄铜矿、2个为铜蓝,还有1个矿物名称待定。经计算得出它们的平均晶体化学简式分别为

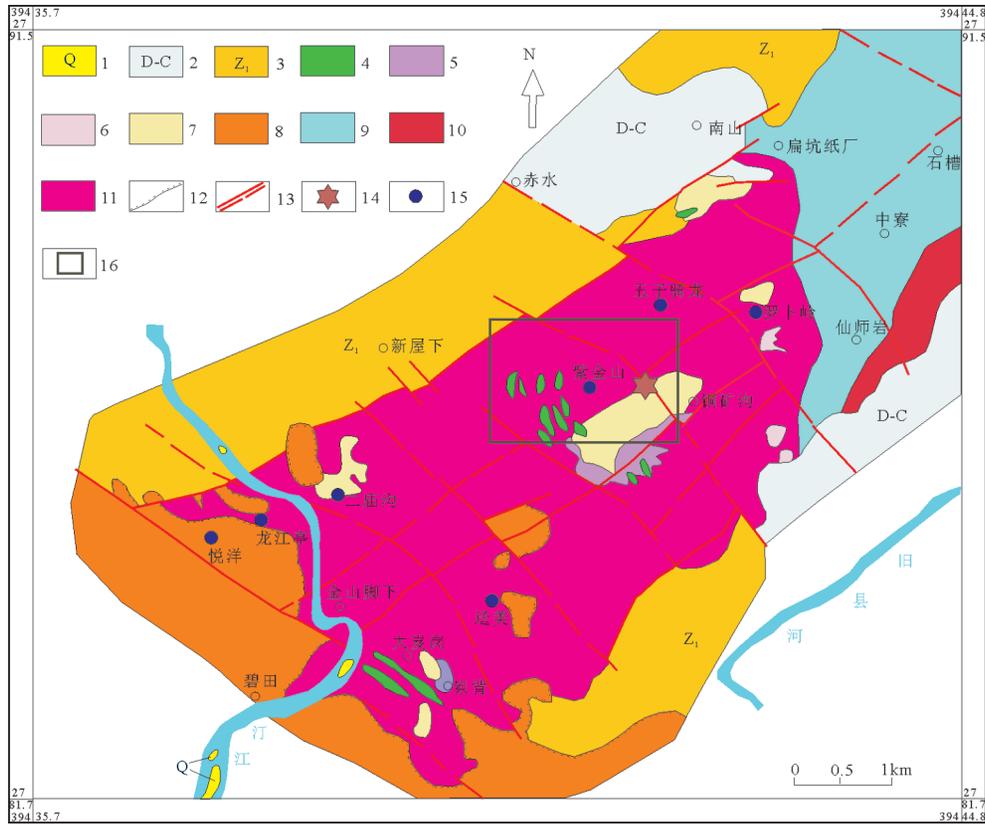


图 1 紫金山矿田矿床(点)分布

Fig. 1 Distribution of ore deposits (ore spots) in the Zijinshan orefield

- 1—第四系; 2—泥盆系-石炭系; 3—震旦系; 4—热液角砾岩; 5—隐爆角砾岩; 6—花岗闪长斑岩; 7—英安玢岩;
- 8—下白垩统中酸性火山岩; 9—燕山晚期花岗闪长岩; 10—燕山早期二长花岗岩; 11—燕山早期花岗岩;
- 12—不整合接触; 13—断层; 14—火山口; 15—矿床或矿点; 16—研究区范围

$Cu_{1.01}In_{0.91}S_{2.00}$ 、 $Cu_{1.11}Fe_{0.82}S_{2.00}$ 、 $Cu_{1.01}S$ 。其中硫铜铜矿的平均晶体化学简式与标准硫铜铜矿(1962年)晶体化学简式 $Cu_{1.00}In_{1.00}S_{2.00}$ 相近。

结合样品 DZK403-37 的背散射图像及电子探针点位 1~6(图 2), 可见硫铜铜矿、黄铜矿和铜蓝共生在一起, 根据它们的接触关系及成分特征, 可以推断有 2 期成矿作用。其中早期成矿作用的早阶段形成了硫铜铜矿, 晚阶段含 Fe 热液交代硫铜铜矿, 使得 Fe^{2+} 置换 In^{2+} 而形成黄铜矿, $Cu_{1.19}In_{0.66}Fe_{0.12}S_{2.00}$ (DZK403-37-1) 是置换不完全的产物; 晚期成矿作用形成了铜蓝, 交代早期的硫铜铜矿和黄铜矿, 呈交代残余结构。

5 讨论

5.1 硫铜铜矿形成的物理化学条件

韩国 Ulsan 矿床中出现硫铜铜矿和含 Cu-In 的

闪锌矿, Imai 等^[4]认为原因在于成矿流体 In 浓度较高。Imai 等^[4]又根据黄铜矿—闪锌矿固溶体的出现, 认为硫铜铜矿的形成温度较高。Kato 等^[2]对比

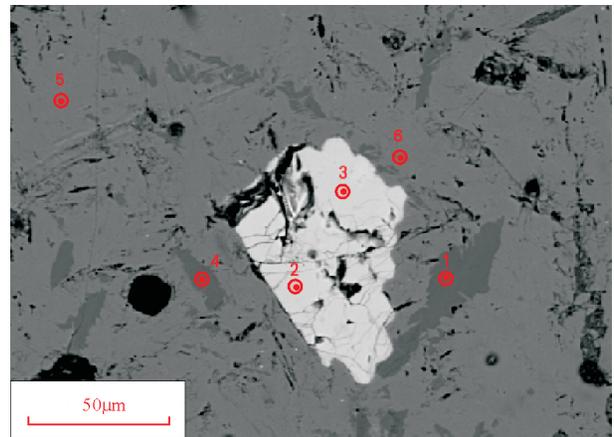


图 2 样品 DZK403-37 背散射图像

Fig. 2 BSE image of sample DZK403-37

表1 硫铜矿的电子探针分析结果及晶体化学简式
Table 1 Electron microprobe data and chemical formula of roquesite

点位号	DZK403-37-1	DZK403-37-2	DZK403-37-3	DZK403-37-4	DZK403-37-5	DZK403-37-6	%
标高/m							-176
S	28.710	27.035	27.251	35.265	33.180	32.860	
Pb	0.000	0.000	0.004	0.046	0.000	0.181	
Bi	0.009	0.000	0.002	0.000	0.000	0.026	
Fe	3.112	0.092	0.096	25.336	0.349	0.616	
Cu	33.912	27.193	26.921	38.913	66.543	66.037	
Zn	0.123	0.133	0.103	0.096	0.049	0.063	
Mo	0.063	0.043	0.039	0.000	0.000	0.042	
Sb	0.317	0.405	0.408	0.000	0.000	0.000	
In	33.687	44.256	44.418	----	----	----	
W	0.000	0.021	0.076	0.000	0.075	0.000	
V	0.009	0.004	0.012	0.004	0.002	0.000	
Total	99.942	99.182	99.330	99.660	100.198	99.825	
平均晶体化学简式	$Cu_{1.19}In_{0.66}Fe_{0.12}S_{2.00}$	$Cu_{1.01}In_{0.91}S_{2.00}$		$Cu_{1.11}Fe_{0.82}S_{2.00}$		$Cu_{1.01}S$	
矿物定名	待定	硫铜矿 [*]		黄铜矿 [*]		铜蓝	

了日本和法国含硫铜矿矿石的形成条件,认为法国 Charrier 富含硫化物锡矿床中的硫铜矿形成时的氧化程度更高^[1]。

笔者发现的硫铜矿出现在紫金山铜金矿床标高-167m的位置,预示燕山晚期更早阶段存在富含In的热液作用,推断该矿物形成于300℃左右的热液环境中。电子探针分析结果表明,在标高-200m左右还同时出现久辉铜矿、黄铜矿、斑铜矿等铜矿物,这可能反映了硫铜矿形成于相对还原的环境和中高温条件。

综上可知,硫铜矿的形成与成矿流体In浓度、成矿温度、氧化程度等因素相关。

5.2 硫铜矿的找矿意义

在含硫铜矿的许多矿床中,存在银(针硫铅铜矿、硫铜银矿、碲银矿)矿化、铋(硫铋铜矿、自然铋)矿化和多金属(锌、铅)矿化。通过对芬兰 Wiborg 花岗岩中In成矿作用的研究, Cook等^[8]认为,闪锌矿、黄铜矿等矿石矿物中In浓度的升高可以作为一个地球化学标志,指示可能存在高温且接近热源的早阶段复成分成矿作用。

硫铜矿虽见于不同地质条件和不同成分的矿床中,但是它们可以归纳为2类:①具锡矿化(锡石、黄锡矿、硫锡铁铜矿和似黄锡矿)的矿床,例如

加拿大 Mount Pleasant 矿床^[5-6]和日本 Akenbobe、Omodani、Ikuno 矿床^[2-3];②铜—黄铁矿和黄铁矿—多金属矿床,例如瑞典 Långban 矿床^[7]和韩国 Ulsan 矿床^[4]。这2类矿床均为含In较高的热液成矿系统。

紫金山铜金矿床具明显的“上金下铜”垂直矿化特征,虽然其铜矿体中以铜矿物、黄铁矿等金属矿物为主,但是也出现了硫钨锡铜矿、硫钼锡铜矿、硫铁锡铜矿、硫砷锡铜矿、锡硫砷钒铜矿、似黄锡矿等指示锡矿化的矿物,因此可以将紫金山铜矿床归纳为以铜—黄铁矿为主、具微弱锡矿化的矿床。据 Cook等^[8]关于矿石矿物中In浓度可以作为一个地球化学标志的研究成果,以及黄铜矿等矿物中In浓度的升高可以判断,在该矿床深部存在类似于斑岩的具微弱钨钼锡等高温元素矿化的成矿作用系统,或许是燕山晚期早阶段的产物,这对于指导进一步找矿勘查具有十分重要的现实意义。

梁清玲等^[16]、陈静等^[17]和钟军等^[18]在研究紫金山矿田的五子骑龙铜矿和罗卜岭铜钼矿床时,都获得了大量高于300℃的包裹体均一温度。这2个矿床均与紫金山铜金矿床在空间上相连,但出露标高低于后者,分别被解释为斑岩—浅成低温热液过渡型矿床和斑岩型矿床,也指示着紫金山深部存在斑岩型矿床的找矿潜力。

致谢:样品采集中得到紫金矿业学院2008级饶万祥、陈昱、陈叶隆同学的帮助,电子探针分析得到中国地质科学院矿产资源研究所江思宏、陈振宇老师的帮助;成文过程中得到南京大学王汝成教授、北京大学陈衍景教授的悉心指导,在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] Picot P, Pierrot R. La roquesite, premier minéral d'indium: CuIn_2S_4 [J]. Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1963, 86: 7-14.
- [2] Kato A, Shinohara K. The occurrence of roquesite from the Akenobe mine, Hyogo prefecture, Japan [J]. Mineral Journal, 1968, 5: 276-284.
- [3] Shimizu M, Kato A. Roquesite-bearing tin ores from the Omodani, Akenobe, Fukoku and Ikuno polymetallic vein deposits in the Inner Zone of southwestern Japan [J]. Canadian Mineralogist, 1991, 29: 207-215.
- [4] Imai N, Choi S G. The first Korean occurrence of roquesite [J]. Mineralogical Journal, 1984, 12: 162-172.
- [5] Sutherland J K, Boorman R S. A new occurrence of roquesite at Mount Pleasant, New Brunswick [J]. American Mineralogist, 1969, 54: 1202-1203.
- [6] Schwarz-Schampera U, Herzig P M. Indium: Geology, Mineralogy, and Economics [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2002: 1-263.
- [7] Burke E A J, Kieft C. Roquesite and Cu-In -bearing sphalerite from Långban, Bergslagen, Sweden [J]. Canadian Mineralogist, 1980, 18: 361-363.
- [8] Cook N J, Sundblad K, Valkama M, et al. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals [J]. Chemical Geology, 2011, 284: 62-73.
- [9] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论 [M]. 北京: 地质出版社, 1987: 211-227.
- [10] 陶建华, 许春林. 福建上杭紫金山铜金矿床控岩控矿构造分析 [J]. 福建地质, 1992, 11(3): 186-203.
- [11] 王少怀. 紫金山铜金矿集区大比例尺成矿预测研究: 紫金山矿田及外围找矿 [D]. 北京: 中国地质科学院博士学位论文, 2007.
- [12] 王少怀, 裴荣富, 曾宪辉, 等. 再论紫金山矿田成矿系列与成矿模式 [J]. 地质学报, 2009, 83(2): 145-157.
- [13] 薛纪越, 孙涛, 张文兰, 等. 斜方蓝辉铜矿在我国的发现及其微结构 [J]. 矿物学报, 2000, 20(1): 9-12.
- [14] 刘羽, 刘文元, 王少怀. 紫金山金铜矿二元铜硫化物成分特点的初步研究 [J]. 矿床地质, 2011, 30(4): 735-741.
- [15] 刘文元, 刘羽, 邱小平. 硫铜锡铜矿在中国的首次发现及矿物学特征 [J]. 矿物学报, 2012, 32(4): 493-497.
- [16] 梁清玲, 江思宏, 王少怀, 等. 福建紫金山矿田罗卜岭斑岩型铜钼矿床辉钼矿 Re-Os 定年及地质意义 [J]. 地质学报, 2012, 86(7): 1113-1118.
- [17] 陈静, 陈衍景, 钟军, 等. 福建省紫金山矿田五子骑龙矿床流体包裹体研究 [J]. 岩石学报, 2011, 27(5): 1425-1438.
- [18] 钟军, 陈衍景, 陈静, 等. 福建省紫金山矿田罗卜岭斑岩型铜钼矿床流体包裹体研究 [J]. 岩石学报, 2011, 27(5): 1410-1424.
- ① 福建紫金矿业股份有限公司. 福建省上杭县紫金山矿区西北矿段铜矿勘探报告. 2001.