

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

# 广西德保铜-锡矿床氧化带磷酸盐矿物组合特征及其成因的初步研究

李 艺 赖来仁

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院, 桂林)



笔者通过对广西德保铜-锡矿床氧化带次生矿物的研究, 发现了 14 种磷酸盐矿物, 其中多数为国内首次发现。这些磷酸盐矿物主要是铜的磷酸盐矿物, 次为铜和铅的磷酸盐矿物, 还有少量铁、铅、钡的磷酸盐矿物。根据这些矿物的共生组合关系, 把它们划分为如下组合系列: (1) 光线石-橄榄铜矿-墨绿砷铜石-羟砷铜石-德保石-硅砷铜石组合; (2) 臭葱石-砷铅铁矿-砷菱铅矾-乳砷铅铜石-砷铜铅石组合; (3) 臭葱石-含钡毒铁石-绿砷钡铁石组合。

磷酸盐矿物一般形成于温湿多雨的热带-亚热带, pH 为 6-8, 并有大量毒砂和碳酸盐岩存在的硫化物矿床氧化带中。

广西德保夕卡岩型铜-锡矿床氧化带十分发育, 次生矿物种类众多, 其中磷酸盐类矿物之多, 更为我国硫化物矿床氧化带中所罕见。笔者在该矿床氧化带次生矿物中, 共发现了 14 种磷酸盐矿物, 其中多数为国内首次发现。我们对这些矿物均作了较系统的矿物学研究, 其中有些已公开报道<sup>[1,2,3]</sup>。本文仅就磷酸盐类矿物的组合特征及其成因进行讨论。

## 一、矿床地质概况

该矿床位于广西德保山字型构造东翼前弧内侧, 产于钦甲花岗岩体北侧的外接触带。容矿岩石为中、上寒武统灰岩, 普遍角岩化、大理岩化和夕卡岩化。该矿床属高温热液交代夕卡岩型硫化物矿床。

矿床中主要有用组分为铜和锡, 伴生有铁、硫、砷及镓、铟、锗、金等有益元素。矿石中的矿物成分复杂, 其中硫化物矿物有黄铜矿、毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿、辉铋矿、碲铜铋矿、辉碲铋矿、铁闪锌矿, 斑铜矿、辉铜矿和铜蓝, 还有微量方铅矿等。

该矿床中的黄铁矿、磁黄铁矿以及毒砂等常呈浸染状分布于矿体的上部, 但毒砂分布很不均匀, 局部可形成块状毒砂矿体。

矿床氧化带中的次生矿物成分复杂, 种类繁多。氧化带矿石构造主要有多孔状构造、网格状构造、胶状环带构造、葡萄状构造、皮壳状构造和土状构造等。多孔状、网格状和土状构造的氧化矿石较有利于磷酸盐矿物的吸附生成。氧化带矿石结构主要为胶状结构和

放射纤维状结构等。

## 二、矿床氧化带的矿物组成及其分类

### 1. 次生矿物成分

各种矿物成分列示下表。

广西德保铜-锡矿床氧化带矿物成分及其分类表  
Mineral composition and classification of the oxidized zone  
of the Debao Cu-Sn deposit, Guangxi

		氧化物类
褐铁矿	Ferrosiderite	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
针铁矿	Adlerstein	$\alpha-FeO(OH)$
石英	Quartz	$SiO_2$
		硫酸盐类
铅矾	Anglesite	$PbSO_4$
(硬石膏)	Anhydrite	$CaSO_4$
胆矾	Chalcanthite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
水胆矾	Konigite	$Cu_2(SO_4)_2(OH)_2$
黄钾铁矾	Jarosite	$(K, Na)_2 \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_4 \cdot 6H_2O$
		碳酸盐类
白铅矿	Cerussite	$PbCO_3$
菱锌矿	Bonamite	$ZnCO_3$
水锌矿	Cegamite	$5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$
孔雀石	Malachite	$2CuO \cdot CO_2 \cdot H_2O$
蓝铜矿	Armenite	$3CuO \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$
方解石	Calcite	$CaCO_3$
		硅酸盐类
硅孔雀石	Chalcostaktite	$Cu_2(SiO_4) \cdot nH_2O$
		砷酸盐类
光线石	Clinoclasite	$Cu_3(AsO_4)(OH)_2$
橄榄铜矿	Olivenite	$Cu(AsO_4)(OH)$
墨绿砷铜石	Cornwallite	$Cu_3(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot H_2O$
羟砷铜石	Cornubite	$Cu_3(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot H_2O$
砷铅矿	Mimetesite	$Pb_3(AsO_4)_2Cl$
德保石(?)	Debaoite	$Cu_{10}(AsO_4)_2(SO_4)(CO_3)(OH)_{10} \cdot 5H_2O$
砷铜铅石	Duftite	$CuPb(AsO_4)(OH)$
乳砷铜石	Bayldonite	$PbCu_3(AsO_4)_2(OH)_2$
砷铅铁矿	Carminite	$PbFe_2(AsO_4)_2(OH)_2$
砷菱铅矾	Beudantite	$PbFe_2(AsO_4)(SO_4)(OH)_2$
硅砷铜石(?)	(copper silicarsenate)	$Cu_3(AsO_4)_2SiO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$
含钡毒铁石	Ba-bearing pharmacosiderite	$Ba_{0.5}Fe_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 7H_2O$
绿砷钡铁石	Dussertite	$BaFe_3(AsO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
臭葱石	Scorodite	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$
		其它类
辉铜矿	Chalcocite	$Cu_2S$
磷铜矿	Chinoite	$Cu_2(OH)(PO_4)$

## 2. 磷酸盐矿物的分类

该矿床氧化带产出的磷酸盐矿物主要为铜-铅-铁系列的矿物, 有简单磷酸盐和复杂磷酸盐。按系统矿物学的分类原则, 可把它们分为水合正磷酸盐、含羟基或卤素的磷酸盐、水合磷酸盐及复合磷酸盐矿物 4 大类。

(1) **水合正磷酸盐矿物** 本研究发现的, 有属于  $A(XO_4) \cdot XH_2O$  型的臭葱石等。

(2) **含羟基或卤素的磷酸盐矿物** 属于该类矿物的有  $A_3(XO_4)Z_q$  型的光线石、 $AB(XO_4)Z_q$  型的砷铜铅石;  $A_2(XO_4)Z_q$  型的橄榄铜矿;  $A_3(XO_4)_3Z_q$  型的砷铅矿;  $(AB)_3 \cdot (XO_4)_2Z_q$  型的砷铅铁矿、乳砷铅铜石等。

(3) **水合磷酸盐矿物** 属于该类矿物的有  $(AB)_5(XO_4)_2Z_q \cdot XH_2O$  型的墨绿砷铜石、羟砷铜石、硅砷铜石(?);  $(AB)_m(XO_4)_pZ_q \cdot XH_2O$  型的含钡毒铁石和绿砷钡铁石等。

(4) **复合磷酸盐矿物** 该类矿物有  $AB(XO_4)Z_q$  型的德保石(?)和砷菱铅矾等。

## 三、磷酸盐矿物的共生关系和组合特征

该矿床的硫化矿物在其特定的氧化环境中, 按以下序列转化成不同等级的次生矿物:

黄铜矿→胆矾、水胆矾→孔雀石、硅孔雀石、蓝铜矿→铜的磷酸盐矿物;

磁黄铁矿、黄铁矿→黄钾铁矾→褐铁矿;

毒砂→臭葱石→褐铁矿、磷酸盐类矿物;

方铅矿→铅矾→白铅矿→铅的磷酸盐矿物。

该矿床由于黄铜矿、毒砂含量高, 故在氧化带中出现的磷酸盐矿物主要是铜的磷酸盐矿物, 次为铜-铅的磷酸盐, 还有少量铁、铅、钡的磷酸盐矿物。在一定的氧化介质中, 由于多种盐类的相互作用, 还生成有砷酸铜、硫酸铜、碳酸铜、硅酸铜的复合盐类矿物, 如德保石和硅砷铜石(?)等。上述这些磷酸盐矿物常产在铁帽的表面或裂隙面中, 形成放射状、纤维状、葡萄状、肾状、球粒状、玫瑰花状集合体。这些矿物多数具有胶体结晶的特征。根据这些磷酸盐矿物的产出特征和共生关系, 可把它们划分为以下 3 个矿物共生组合:

A. 光线石-橄榄铜矿-墨绿砷铜石-羟砷铜石-德保石-硅砷铜石;

B. 臭葱石-砷铅铁矿-砷菱铅矾-乳砷铅铜石-砷铜铅石;

C. 臭葱石-含钡毒铁石-绿砷钡铁石。

上述共生矿物组合, 若从颜色上区分, 则又可把 A 组称为“绿色系列”矿物, C 组称为“黄色系列”矿物, 而 B 组则介于 A 和 C 两组之间, 称为过渡的“杂色系列”矿物。在氧化带中, 绿色系列矿物最为发育, 杂色系列矿物次之, 黄色系列的磷酸盐矿物则较少见到。在绿色系列矿物中, 最常见的伴(共)生矿物为孔雀石、硅孔雀石、蓝铜矿、臭葱石及少量的胆矾、水胆矾等矿物。

## 四、磷酸盐矿物的成因探讨

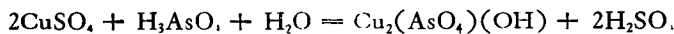
磷酸盐矿物绝大部分为氧化带中表生矿物, 它们既与原生矿石的矿物成分有着密切的内在联系, 又与诸多影响矿石氧化的因素有着决定性的成生联系。因此, 磷酸盐矿物的

形成条件是极为复杂的。已发现的这些矿物虽然有百余种之多,但它们在自然界中并不多见。它们具有独特的复杂的形成条件。笔者就此作如下粗浅的讨论。

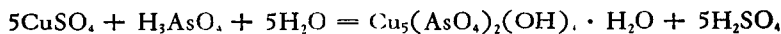
### 1. 原生硫化物矿物的氧化

该矿床原生矿石中富含黄铜矿、毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿及少量的方铅矿等硫化物矿物,其中特别是毒砂十分发育,局部矿段还呈块状毒砂矿体产出。众所周知,这些硫化物在有游离氧和水的条件下是十分容易氧化的,特别是当这些矿物共生或伴生在一起时,高电位的矿物常促进低电位的矿物的氧化和溶解,而这些硫化物初始氧化后,最先形成的游离硫酸和硫酸盐如  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  等,对硫化物又起着更强烈的氧化作用,从而加速了原生硫化物的氧化。上述这些矿物氧化的先后顺序是磁黄铁矿→黄铜矿→毒砂→黄铁矿。

由硫化物矿物氧化形成的硫酸盐在与围岩等介质作用过程中,还可进一步形成碳酸盐、硅酸盐等盐类以及氧化物和氢氧化物等,并且它们常相互作用发生置换交代反应。特别是在硫酸盐中,活性较大的  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  等金属阳离子与砷酸发生作用,在适宜的氧化介质环境中,就可生成大量的砷酸盐矿物。这些矿物形成的化学反应式如下:



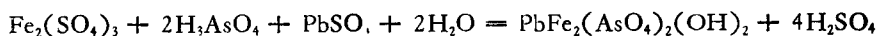
橄榄铜矿



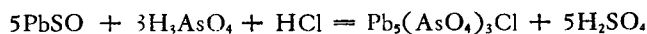
墨绿砷铜石



光线石

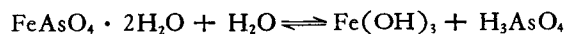


砷铅铁矿



砷铅矿

由上述化学反应可见,砷酸盐矿物的生成,是由砷酸和硫酸盐作用的结果。而砷酸则是首先由毒砂氧化形成臭葱石,再由臭葱石在酸性介质中水解而形成的,其化学反应如下:



臭葱石

砷酸

因此,广西德保矿床原生矿石中的毒砂的大量存在是形成砷酸盐矿物的决定性的内在因素。

此外,在该矿床氧化带中,铁帽异常发育。由于不断遭受淋滤而形成疏松多孔状的构造,这就大大有利于砷酸盐类矿物的吸附和保存。因此,在铁帽之孔隙中,常见有砷酸盐类矿物的产出,而在较为致密的褐铁矿石中则较少见。由此可见,砷酸盐矿物的发育与铁帽的发育程度及其结构构造密切相关。

### 2. 气候条件因素

气候条件是决定氧化带发育的主要因素。广西德保矿区位于温湿多雨的亚热带区

域,雨水充足,一方面对硫化矿体露头不断淋滤氧化;另一方面又使氧化环境酸度降低,有利于介质由酸性→中性→弱碱性的转变,使氧化带得到较充分的发育。在该矿区氧化带中,产出的少量的胆矾、水胆矾极不稳定,是氧化带的硫酸盐发育阶段向碳酸盐、硅酸盐、砷酸盐阶段发展的过渡性产物,形成于酸性介质环境中,并与干燥气候有密切关系,在酸性→弱碱性介质过渡环境中,常随生随灭。因此,它们在该区的出现,一方面说明它们属于上述过渡性产物或该区气候可能曾经历过较干旱的时期;另一方面也说明该区氧化带仍在继续向纵深发育,并且有许多砷酸盐矿物仍在缓慢生成,如在较潮湿的褐铁矿石的孔隙中,常可见到吸附有较多绿色或黄绿色的胶状结构的砷酸盐及其微小毛发纤维状的矿物微晶体。

### 3. 细菌对砷酸盐形成的影响因素

据近年的实验研究<sup>[9]</sup>表明,细菌对硫化物氧化的影响也是十分明显的。如在自然界中分布极广的氧化亚铁硫杆菌(*Th. ferrooxidans*),在有自由氧存在的条件下,可把硫化矿物氧化为游离硫酸和硫酸盐,并且它们在氧化硫化物过程中,又获得其生长能量而加速繁殖,使氧化环境不断增强。因此,氧化硫杆菌的氧化能力可超过相同条件下的化学氧化能力的10多倍以上。该矿区温湿多雨的亚热带气候条件和氧化带发育初期的硫酸盐阶段的酸性环境,是十分有利于氧化硫杆菌等细菌的生长发育的(其生长最佳温度为28—35℃,pH为4.5—1.8)。硫化矿物在化学营力和氧化细菌的共同作用下,大大加速了氧化进程,这对在其后期形成的砷酸盐类矿物,有着十分重要的意义。

在这里值得指出的是,钡的砷酸盐在砷酸盐族矿物中是十分稀有的,而在该矿区却发育有绿砷钡铁石、含钡毒铁石等多种钡的砷酸盐矿物。其中的钡可能主要来源于原生矿石中的重晶石( $\text{BaSO}_4$ )。此外,含有少量或微量钡的长石族等矿物,也提供了少量钡的来源。而重晶石在酸性介质中是很稳定的,只有在碱性介质中,才会增大其溶解度。因此,在原生硫化物氧化的硫酸盐阶段,要使重晶石中的钡离子( $\text{Ba}^{2+}$ )转入溶液中是很困难的,而在实际中的钡离子的大量出现,则可能是细菌对重晶石及含微量钡的长石族矿物等发生强烈的氧化作用所致。

### 4. pH 与 Eh 的影响

介质的酸碱度(pH值)决定了砷酸盐矿物的生成与存亡。根据苏联B.И.斯米尔诺夫的研究<sup>[9]</sup>,砷酸盐矿物只形成于中性—弱碱性(pH 6—8)的介质环境中。据有关资料报道<sup>[1]</sup>,在半干旱的内蒙古地区,也见有砷酸盐矿物的产出。其所在的矿坑水的pH测定值为6.8—7.2。人工合成乳砷铅铜石的pH值为5—8。根据广西德保矿区的黄铜矿→胆矾、水胆矾(pH ≤ 3)→孔雀石、硅孔雀石、蓝铜矿(pH ≥ 6)→铜的砷酸盐矿物(pH 6—8)和方铅矿→铅矾(pH ≤ 6.5)→白铅矿(pH ≥ 6.5)→铅的砷酸盐矿物等氧化序列的演化及其它氧化带矿物的共(伴)生组合特征,可见氧化带的介质环境是由酸性→中性→弱碱性发展的。并且在中性—弱碱性介质环境中形成了大量的砷酸盐矿物。此外,氧

1) 藏瑾安,1981,内蒙古敖林达铅锌硫化矿床氧化带矿物组合特征及其成因探讨。全国矿物学术会议材料。

化还原电位 (Eh) 对砷酸盐矿物的形成也有一定的影响。根据  $Eh = Eh_0 - \frac{0.059}{n} pH$  的关系式,可知介质中的氧化电位 Eh 是随着 pH 值的增大而降低的。这说明在介质的氧化电位相同时,同一氧化反应在碱性溶液中比在酸性环境中容易进行;而在介质的 pH 值相同时,氧化电位小的化学反应较易进行。一般地说,在碱性溶液中,砷酸盐矿物发生氧化反应的 Eh 值,较其它矿物反应的 Eh 值小,而当在 pH 值较大时, Eh 值又随着降低。因此,在 pH 值为 6—8 及 Eh 值相对较小的介质环境中,特别有利于砷酸盐矿物的生成。

### 5. 围岩介质的影响因素

围岩岩性对砷酸盐矿物的形成也起着十分重要的作用。化学性质较活泼的碳酸盐岩有利于砷酸盐在氧化带中的生成并长时间被保存下来<sup>[1]</sup>。广西德保矿床围岩以碳酸盐岩为主,矿体中也常含有较多的方解石、白云石等碳酸盐脉石矿物。大量的碳酸盐介质的存在,中和了硫化物氧化过程中的硫酸和溶液中的酸度,使氧化不断进行,促进硫化物中的金属阳离子更多地转入介质中,与砷酸结合沉淀出砷酸盐矿物。

### 6. 地形因素

野外观察发现,该矿区砷酸盐矿物群几乎都是产在由陡变缓的山坡上的铁帽中,表明砷酸盐矿物多形成于潜水面和地表面的相交点附近。在该处常是各种氧化矿液流聚的地方,因而有利于砷酸盐等次生矿物的大量生成和发育。

本文在成文过程中曾承蒙本院梁有彬、傅金宝、庞春勇三位专家的审阅与修改,在此谨向他们致以衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 赖来仁、李艺,1988,广西德保矿区发现的光线石和橄榄铜矿。矿物学报,第8卷,第3期,第282—288页。
- [2] 赖来仁、李艺,1989,在广西德保发现的墨绿砷铜石和羟砷铜石。岩石矿物学杂志,第8卷,第1期,第72—78页。
- [3] 赖来仁,1987,在我国南方夕卡岩锡矿氧化带中,新发现十六种砷酸盐矿物。矿产与地质,第2期,第27页。
- [4] 吴厚泽等,1983,细菌在层控铅锌矿形成中作用的初步研究。冶金工业部地质研究所所报,第83—88页。
- [5] 斯米尔诺夫, C.C., 1955, 硫化矿床氧化带。地质出版社。

## PRELIMINARY STUDY OF THE CHARACTERISTICS AND THE GENESIS OF ARSENATE MINERALS IN THE OXIDIZED ZONE OF THE DEBAO SKARN-TYPE Cu-Sn ORE DEPOSIT IN GUANGXI

Li Yi and Lai Lairen

*(Institute of Geology and Mineral Resources, China National Nonferrous Metals Industry Corporation)*

### Abstract

Through the study of the oxidized zone of the Dabao skarn-type Cu-Sn deposit in Guangxi by the authors, 14 arsenate minerals have been found and most of them are for the first time reported in China. They are mainly Cu-arsenate minerals with subordinate Cu-Pb arsenate minerals and Fe-Pb-Ba arsenate minerals.

Based on the relationship of mineral associations the minerals may be divided into the following series: (1) the clinoclase-olivine-cornwallite-cornubite-debaoite-copper silicarsenate association; (2) the scorodite-carminite-beudantite-bayldonite-duftite association, and (3) the scorodite-Ba-bearing pharmacosiderite-dussertite association.

Arsenate minerals are formed generally in the oxidized zone of the sulfide-type deposits where in the warm, humid and rainy torrid-subtropical zone with pH 6—8 and a medium of the neutral-weak alkalinity, a large amount of arsenic pyrite and carbonatite exist.

### 作 者 简 介

李艺,生于1955年9月,1982年毕业于中山大学地质系地质专业,现任中国有色金属工业总公司矿产地质研究院工程师,从事矿床地质及矿床氧化带等研究。通讯处:广西桂林市中国有色金属工业总公司矿产地质研究院,邮政编码:541004。