

浙江安吉多金属矿床金银赋存状态及 银矿物特征研究

唐燕文¹, 谢玉玲¹, 李应栩¹, 王爱国², 贺菊瑞², 邱立明¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 安吉矿区是以热液型铅锌铜为主的多金属矿床, 工程样化验结果显示, 各类矿石均含有高品位的银, 可以独立划分银矿体。岩矿显微鉴定、SEM/EDS及EPMA分析结果表明, 矿区中的Pb、Zn和Cu主要以方铅矿、闪锌矿、黄铜矿形式存在, 银与这些硫化物有密切的依存关系。对数十个典型矿石光薄片进行了研究, 发现矿区多数铅锌铜矿石中金、银主要以类质同像形式存在于方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿等硫化物中, 金、银含量分别达0.03%~0.57%和0.02%~3%。而热液脉型铅锌矿石中的银主要以两种独立银矿物(硫锑铜银矿和银锑黝铜矿)的形式, 在方铅矿之中呈粒状、短柱状、叶片状、树枝状、不规则状发育, 单颗粒粒度多在10~60 μm之间, 少数可达100 μm, 集合体粒度可达200 μm。另外这两种独立银矿物之中还存在类质同像形式的金, 据统计, 金、银含量分别达0.14%~0.35%和10.98%~69.12%。因此, 方铅矿为银独立矿物的主要载体之一, 且富方铅矿的矿石中更容易发现独立银矿物。

关键词: 浙江安吉 银赋存状态 独立银矿物 电子探针 扫描电镜/能谱

中图分类号: P572; P575; P616

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)03-0393-10

A study of the modes of occurrence of silver and gold and the characteristics of silver minerals in the Anji polymetallic deposit of Zhejiang Province

TANG Yan-wen¹, XIE Yu-ling¹, LI Ying-xu¹, WANG Ai-guo², HE Ju-rui² and QIU Li-ming¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)

Abstract: There exists a lead-zinc-copper polymetallic deposit of hydrothermal type in the Anji mining area. The ore samples from prospecting trenches and bore holes were analyzed and tested, and the results indicate that all kinds of ores contain high grade of silver, and hence the silver ore body can be distinguished from other ore bodies. Based on microscopic examination, SEM/EDS and EPMA analysis, the authors found that Cu, Pb and Zn occur respectively in chalcopyrite, galena and sphalerite, and silver may be closely coexistent with Pb-Zn-Cu sulfides. Based on studying tens of typical thin sections by using microscopic examination, SEM/EDS and EPMA, the authors also found that in most lead-zinc and copper ores, gold and silver exist as isomorphism in galena, chalcopyrite, sphalerite and pyrite, with the content of 0.03%~0.57% and 0.02%~3% respectively. In the hydrothermal filling type lead-zinc ores, silver exists mainly in the form of independent silver-bearing minerals, such as Ag-tetrahedrite and polybasite, which carry small amounts of isomorphic gold and occur mainly in galena

收稿日期: 2011-09-30; 修订日期: 2012-03-06

基金项目: 科技部公益性行业基金资助项目(201011011); 十二五国家科技计划资助项目(2011BAB04B00)

作者简介: 唐燕文(1983-), 男, 博士研究生, 矿山地质工程专业, E-mail: tyw_xt@tom.com

as micro-inclusions in the subhedral crystal, short prismatic, blade, lath-shaped, dendritic and irregular forms. Actually, single particle sizes of Ag-tetrahedrite and polybasite are generally in the range of 10~60 μm , with only a few grains reaching 100 μm . In addition, the silver mineral aggregates can be up to 200 μm in size. The silver and gold in the independent silver-bearing minerals can reach 10.98%~69.12% and 0.14%~0.35% respectively. The results obtained show that galena is a very important silver-carrying mineral, and the ores with rich galena are especially likely to contain independent silver-bearing minerals.

Key words: Anji of Zhejiang; mode of occurrence of silver; independent silver-bearing minerals; EPMA; SEM/EDS

安吉多金属矿床位于浙西北地区,区内的天荒坪“天下银坑”举国闻名,另外区内也有银坊、银山等以银而命名的自然村,并见多处古银采坑。这些历史记录显示,银曾是本研究区及附近的重要矿产资源。南京地质矿产研究所于 2010 年完成了对安吉多金属矿的阶段普查工作,积累了丰富的矿区基础地质、矿化、蚀变等资料,已圈定出数条多金属矿体。且普查过程中发现,除 Pb、Zn、Cu 之外,Ag 也是重要成矿元素之一。但由于目前矿床地质研究还较薄弱,对银在矿石中的赋存状态、银矿物的类型尚未进行详细工作。本文在野外地质调研基础上,结合工程样化验结果对银与硫化物依存关系进行探讨,通过矿区主要矿物的岩矿相鉴定、SEM/EDS 和 EPMA 等手段对矿区多金属矿石中银、金的赋存状态进行研究,为银、金的综合回收提供依据。

1 区域及矿床地质概况

安吉多金属矿床位于钦杭成矿带东段北缘(杨明桂等,1997),夹持于天目山、莫干山火山盆地之间,大地构造上属扬子地块皖南-浙西地向斜(杨松生,1991)。结合南京所 2010 年完成的阶段性普查^①及课题组多次踏勘的成果,矿区出露地层除第四系外,主要为寒武系和奥陶系(图 1b),区域上这些地层之间均为整合接触,大致呈北西走向。其中奥陶系仅出露印渚埠组(O_{1y})粉砂质泥岩、泥岩,寒武系出露的地层由老到新包括荷塘组(ϵ_{1h})炭质、泥质、硅质页岩,大陈岭组(ϵ_{1d})灰岩,杨柳岗组(ϵ_{2y})泥质白云质灰岩、灰岩、硅质泥岩、炭质页岩,华严寺组(ϵ_{3h})灰岩、泥质白云质灰岩以及西阳山组(ϵ_{3x})白云质泥质灰岩、灰岩。矿区内主要发育 3 条断裂构造带:叙石坞-俞家坞近 EW 向断裂带、港口-俞家

坞 NW 向断裂带和坞山关 NE 向断裂带。矿区出露的燕山期岩浆岩主要为坞山关复式岩体,由花岗闪长岩、黑云母二长花岗岩和钾长花岗岩等多个岩基-岩株构成,另外还有辉绿岩、石英二长花岗斑岩、霏细岩等岩脉。

矿区矿化类型多样,与银赋存相关的矿化形式按赋矿围岩、矿化形态及矿物组合分为:矽卡岩型铁铅锌铜矿化、大理岩或矽卡岩化大理岩型(碳酸盐交代型)铅锌铜矿化和热液脉状充填型方铅矿(少量闪锌矿)矿化。

矿石构造主要有块状构造、细脉状、脉状-网脉状构造、浸染状构造等。矿石中金属矿物主要有方铅矿、铁闪锌矿、闪锌矿、黄铜矿、磁铁矿、磁黄铁矿、辉钼矿、黄铁矿,其次为斑铜矿、黑钨矿等。脉石矿物主要有石榴石、绿帘石、透闪石、透辉石、方解石、石英、绿泥石、蛇纹石、硅灰石。至于矿物组合,在大理岩、矽卡岩化大理岩型矿化中常见的为方解石(-绿帘石)-绿泥石-方铅矿-闪锌矿-黄铁矿(图 2e),以及铜矿化中的黄铜矿-斑铜矿(少量)-方铅矿(少量)-闪锌矿(少量)组合(图 2d);在热液脉状充填型矿化中为方铅矿-闪锌矿-黄铜矿-石英(图 2a);在杂岩体中可见方铅矿-闪锌矿-黄铁矿组合(图 2f);在矽卡岩型铁铅锌铜矿化中常见的组合为石榴石-磁铁矿-铁闪锌矿-方铅矿-黄铜矿(少量)(图 2c)、石榴石-磁铁矿-闪锌矿、石榴石-磁铁矿-磁黄铁矿-黄铜矿-闪锌矿(少量)-方铅矿(少量)、石榴石-绿帘石-闪锌矿-方铅矿-黄铁矿(图 2b)。

矿区矿石结构有他形-半自形晶粒状结构、自形晶粒状结构、填隙结构、交代结构、固溶体分离结构(包括乳滴状结构和叶片状结构)、交代熔蚀结构、交代残余结构、交错结构、包含结构等(图 3)。

① 王爱国,贺菊瑞,唐燕文,等. 2010. 浙江省安吉县港口地区金多金属矿地质报告. 南京地质矿产研究所(内部资料).

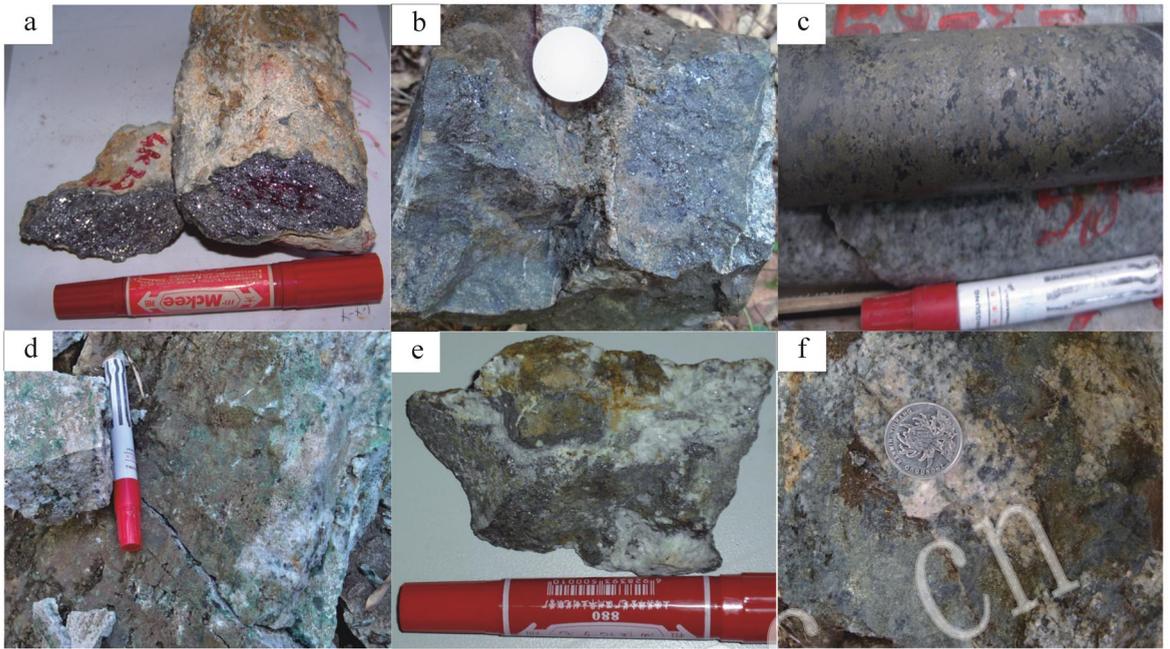


图 2 安吉矿区铅锌铜矿化类型

Fig. 2 Lead-zinc and copper mineralization types in the Anji mining area

- a—脉状热液充填型方铅矿矿石；b—绿帘石榴石砂卡岩型块状铅锌矿石；c—石榴石砂卡岩型块状铁闪锌矿矿石；d—大理岩、砂卡岩型浸染状、细脉状黄铜矿，表面风化孔雀石；e—大理岩型脉状、块状铅锌矿石；f—花岗岩岩体中的细脉状、浸染状铅锌矿石
a—massive lead ore of hydrothermal filling type; b—massive lead-zinc ore of epidote garnet skarn type; c—massive marmatite ore of garnet skarn type; d—veinlet and disseminated chalcopyrite ore of marble and skarn type, with malachite on the surface; e—massive and veinlet lead-zinc ore of marble type; f—veinlet and disseminated lead-zinc ore of granitic mass type

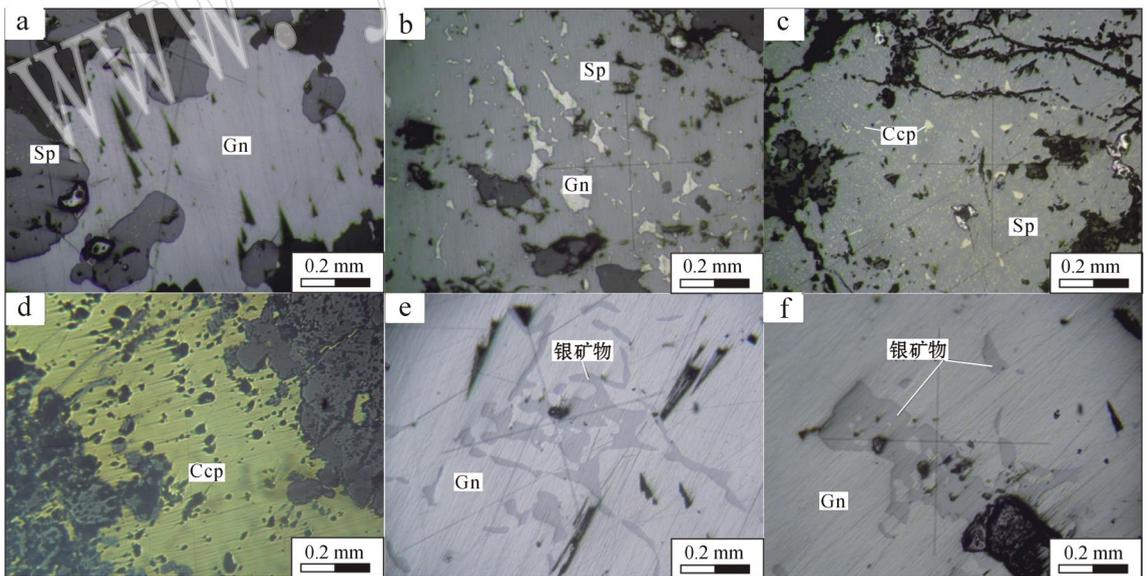


图 3 矿区典型矿石的矿相照片

Fig. 3 Mineragraphic photographs of typical ores in the Anji mining area

- a—方铅矿和闪锌矿，来源于大理岩型铅锌矿矿石；b—闪锌矿中发育星状结构的方铅矿，来源于大理岩型铅锌矿矿石；c—铁闪锌矿中乳滴状黄铜矿，固溶体出溶结构，来源于石榴石砂卡岩型铁闪锌矿矿石；d—发育于脉石矿物之间的黄铜矿(Ccp)，来源于大理岩、砂卡岩型黄铜矿矿石；e, f—方铅矿中发育的粒状、短柱状、树枝状银矿物，来源于脉状热液充填型脉状方铅矿矿石
a—galenite and sphalerite, from lead-zinc ores of marble type; b—galenite with starry structure in sphalerite, derived from lead-zinc ores of marble type; c—chalcopyrite with milk-drop in marmatite, having exsolution texture of chalcopyrite solid solution, derived from massive marmatite ore of garnet skarn type; d—chalcopyrite between gangue minerals, derived from veinlet disseminated chalcopyrite ore of marble and skarn type; e, f—independent silver-bearing minerals in the subhedral granular, short prismatic, blade, lath-shaped, dendritic and irregular forms, derived from massive lead ore of hydrothermal filling type

表1 安吉矿区部分化学样 Cu-Pb-Zn-Ag 含量分析结果

Table 1 Analytical results of Cu-Pb-Zn-Ag content of samples from the Anji mining area

工程编号	样品编号	样长/m	化学样分析结果(品位)			
			Pb/%	Zn/%	Cu/%	Ag/ 10^{-6}
五 TC56-1	H7	1.50	3.03	0.52		612.1
	H11	1	3.32	1.35		140.5
	H12	1.1	3.08	1.26		108.7
五 TC07-1	H13	1	1.01	0.63		54.7
	H14	1.05	6.10	0.74		454.2
	H15	0.90	2.34	0.42		163.2
五 ZK15-2	H8	1.44	5.08	12.15		357.1
	H9	1.44	1.45	11.74		380.2
观 CK15-1	H1	1.70	低值	6.19		125.0
观 ZK05-1	H5	1.41	低值	2.32		60.8
	H2	1.20	0.10	0.05	2.07	48.4
坞 TC52-1	H3	1.3	0.23	0.05	2.43	138.9
	H4	1.10	0.10	0.06	1.52	140.9
坞 TC70-1	H3	1.20	8.21	4.85	0.47	194.7
坞 BT19-2	H5	1.20	17.53	2.67	0.89	215.2
	H7	1.30	18.77	1.92	0.80	228.2
坞 TC66-1	H5	1.6	3.37	2.25	0.02	67.49

注:数据来自王爱国等(2010)^①。化学样/工程样是按《固体矿产勘查原始地质编录规程》进行的刻槽、岩心采样,刻槽样宽度×厚度通常为5 cm×2 cm~10 cm×3 cm,岩心样为1:2劈样,岩心半径也只有规定几种,这些指标不影响矿体研究,而样长决定矿体厚度。分析结果均以比值表示,其中,铅锌铜以百分含量表示,金、银含量以 10^{-6} 为单位,等同于ppm或克/吨。

要进一步研究。

针对工程化验结果,从上述工程点分别采集矿石标本进行银赋存状态研究。光薄片显微镜岩矿相分析在北京科技大学资源工程系进行,所用显微镜型号为Olympus BH2偏反两用显微镜,配以Olympus E330数码照相系统。通过岩、矿相学观察后,将光薄片内目标矿物做好标识,并进行喷碳处理,为SEM/EDS和EPMA分析作准备。

3 银矿物赋存状态研究

3.1 样品及分析测试方法概述

SEM/EDS测试实验主要在北京科技大学新金属材料国家重点实验室进行,包括背散射扫描(BSE)和元素能谱面扫描(X-ray mapping),仪器型号为ZEISS EVO18,光学系统参数:低真空背散射电子像分辨率为4.0 nm,最大放大倍数为100万倍,加速电

压200 V~30 kV,10 V步进连续可调,探针电流范围0.5 pA~5 μ A,连续可调,电子束气体路径长度<2 mm。X射线能谱仪探测器采用电制冷型及硅漂移探头,有效探测面积 ≥ 10 mm²,分辨率F Ka ≤ 66 eV,C Ka ≤ 56 eV,其余 ≤ 133 eV,工作电压为20 keV,探测元素范围为Y(5)~Am(95)。通过背散射电子图像,对主要硫化物以及标识区的可疑矿物相,用能谱查明其元素组成。

为定量了解银赋存状态以及对独立银矿物进行了EPMA定量分析。EPMA分析实验在北京核地院三所完成,所用仪器为日本生产的JEOL JXA-8100。主要技术指标为发叉式钨灯丝,加速电压0~30 kV,发射电流 10^{-6} ~ 10^{-12} A,放大倍数 $\times 40$ ~ $\times 300\ 000$,元素探测范围5B~92U,波普能量分辨率10 eV,能谱能量分辨率136 eV。

3.2 分析结果

3.2.1 独立银矿物

本次测试在热液充填型方铅矿中发现了两种独立银矿物。

(1) 银锑黝铜矿

为银硫盐矿物,属银黝铜矿或含银黝铜矿族(黄典豪,2000),该含银矿物成分较为复杂,Ag、Fe、Zn、Sb、Pb等均以类质同像置换Cu,并且Ag、Cu含量变化较大,故对该类含银矿物的具体命名还存在争议,但总体上归于黝铜矿族(卢静文等,2010;王濮等,1982)。就其含银量来说,比闪锌矿、黄铜矿、方铅矿和黄铁矿中的类质同像银要明显偏高,故常有研究者将其归至独立银矿物(郑榕芬,2006;李占轲等,2010),为叙述方便,本文采用此种处理方式。本次所测含银黝铜矿族矿物,主要组成元素为Ag、Cu、Sb、S,其次为Fe、Zn、Cd、Au、As、Pb、Bi,甚至还有Co、Ni、Mn和Se等元素。据统计,金银含量分别为0.14%~0.35%和10.98%~16.11%。为计算平均化学分子式,将该矿物9个电子探针结果进行平均化处理:Ag 15.04%、S 23.28%、Fe 2.45%、Sb 27.37%、Zn 2.95%、Cu 25.89%、Cd 2.42%。换算得到平均化学分子式:(Ag_{2.48}Cu_{7.23})_{9.81}(Fe_{0.78}Zn_{0.8}Cd_{0.38})_{1.96}Sb₄S_{12.92},该式与黝铜矿族化学分子式吻合,参考1982版系统矿物学和2010版金属矿物显微鉴定手册,统称为银锑黝铜矿。岩矿相显微分析和背散射电子图相显示(图3e、3f,图5中a₂~a₄

① 王爱国,贺菊瑞,唐燕文,等. 2010. 浙江省安吉县港口地区金多金属矿地质报告. 南京地质矿产研究所(内部资料).

标识的矿物), 该类矿物多以粒状、叶片状、短柱状、假五方状、树枝状、不规则状以及成薄板状发育于方铅矿之中, 另外, 其单颗粒可以嵌入方铅矿, 甚至包含方铅矿颗粒。矿物粒度一般 8~20 μm , 集合体可

达 200 μm , 背散射条件下, 颜色较方铅矿深。对方铅矿中的银锑黝铜矿进行能谱扫描, 其矿物主要组成元素 Ag、Sb、Cu 在目标矿物范围明显富集(图 4)。

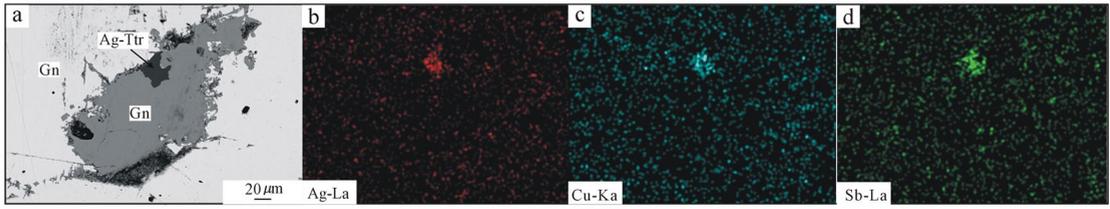


图 4 银锑黝铜矿主要元素 Ag-Cu-Sb 能谱面扫图

Fig. 4 X-ray image of Ag-Cu-Sb in silver-bearing tetrahedrite

a—方铅矿(白色)及略有氧化的方铅矿(灰色)中的银锑黝铜矿(黑色); b、c、d—Ag、Cu、Sb 元素分布情况, 在银锑黝铜矿部位, 三种元素明显富集; Ag-Tr—银锑黝铜矿; Gn—方铅矿
a—Ag-tetrahedrite (black) in galena (white and gray); b, c, d—Ag, Cu and Sb elements concentrated obviously in the area of Ag-tetrahedrite; Ag-Tr—Ag-tetrahedrite; Gn—galena

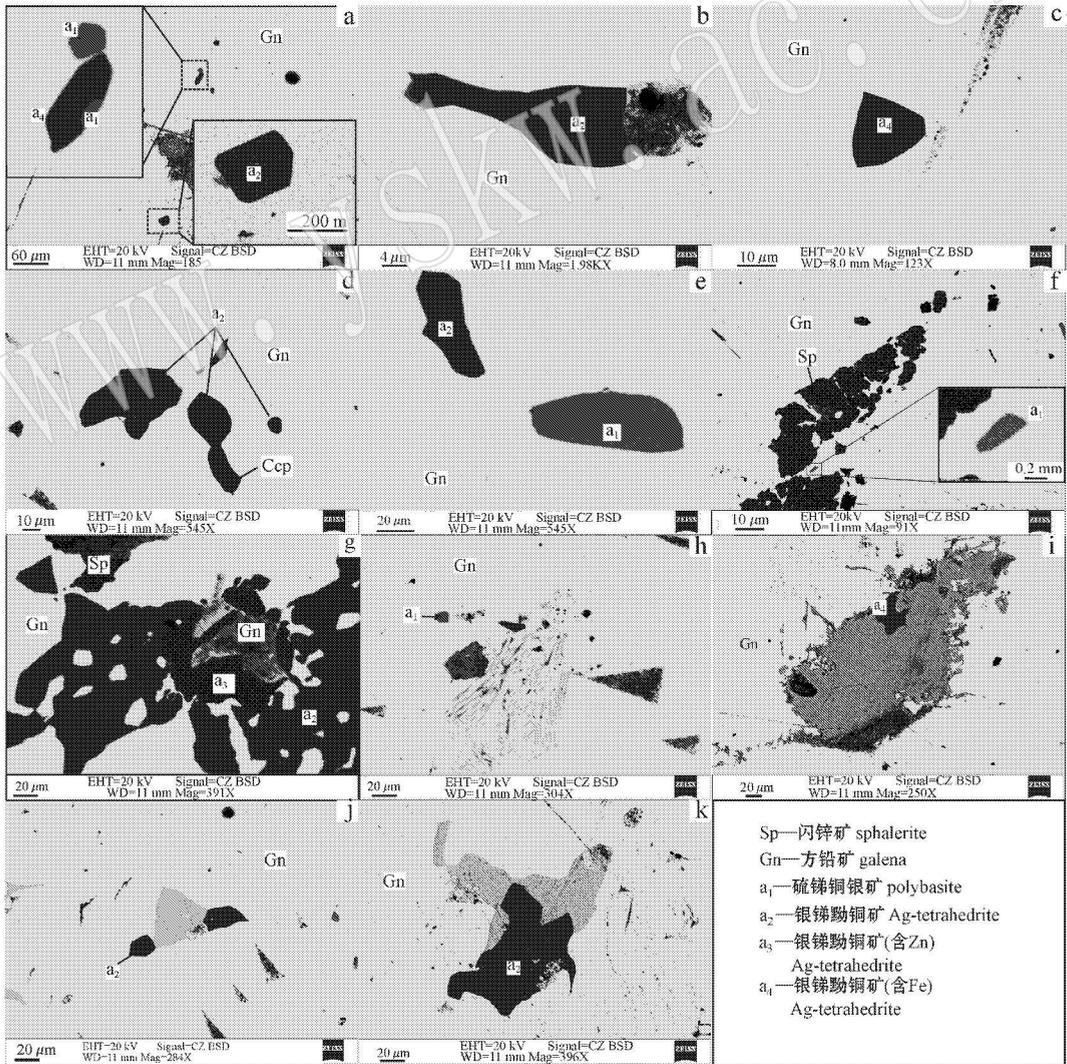


图 5 独立银矿物背散射电子图像及矿物形态

Fig. 5 BSE images and mineral forms of independent silver-bearing minerals

(2) 硫锑铜银矿

4 个电子探针结果显示(表 2),除主元素 Ag、Cu、Sb、S 外,还有 Te、Pb、Zn、Au 和 Bi,银含量为 63.16%~69.12%,金含量可达 0.22%。4 个探针结果进行平均化处理后大致为 Ag 65.75%、S 12.76%、Sb 9.95%、Cu 4.66%、Te 6.05%、Pb

0.25%、Zn 0.09%,对应化学分子式为 $(Ag_{14.91}Cu_{1.64})_{16.55}Sb_2(S_{9.74}Te_{1.16})_{10.9}$,该式与硫锑铜银矿化学分子式吻合。硫锑铜银矿呈假六方-薄板状、叶片状、短柱状发育于方铅矿中,有时与银锑铜矿伴生,粒度多在 20~60 μm ,个别可达 200 μm ,背散射条件下,其颜色比银锑铜矿浅。

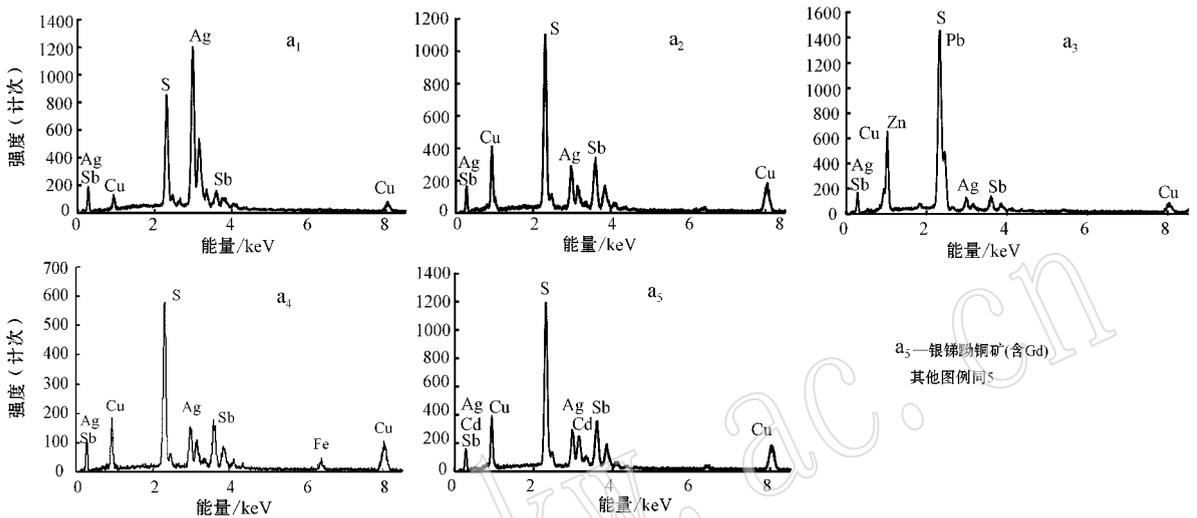


图 6 独立银矿物能谱图

Fig. 6 Energy spectra of independent silver-bearing minerals

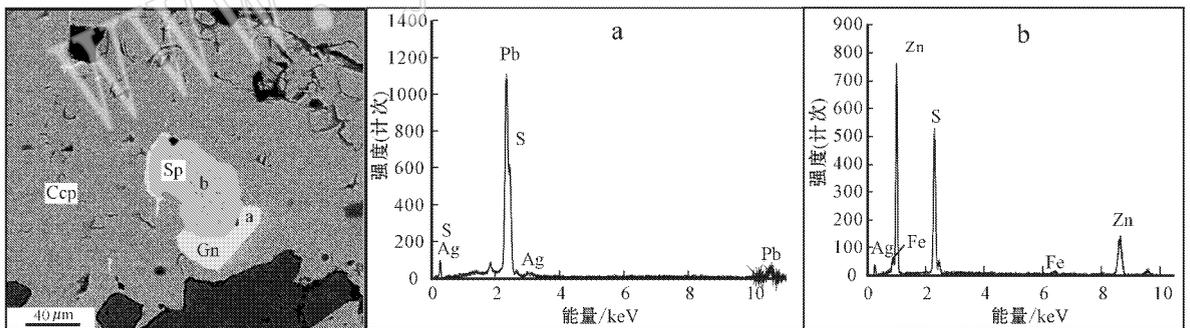


图 7 银呈类质同像形式存在于黄铜矿中包裹的闪锌矿、方铅矿中

Fig. 7 Silver existent in ZnS and PbS in the form of isomorphism

3.2.2 类质同像金和银

如表 2 所示,在方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿中金银含量较低,金为 0.14%~0.57%,银为 0.02%~0.03%,银在铅辉铋矿中达 3%。在对矽卡岩型磁铁矿-黄铜矿矿石、大理岩-矽卡岩化大理岩型铅锌、铜矿石光薄片进行扫面电镜测点和能谱扫面分析(图 8~图 9),除在黄铜矿包裹的方铅矿、闪锌矿内检测到银外(图 8),闪锌矿、方铅矿中金、银呈明显富集趋势,且分布均匀,未显示超显微包体形态

(图 9)。因此,金、银在矽卡岩、大理岩或矽卡岩化大理岩型铅锌铜矿石中是以类质同像形式存在的。

4 讨论与结论

(1) 矿区化学分析样结果显示,矿区以铅、锌、铜为主的各类矿石中,银含量普遍在边界品位以上,尤其在富铅的矿石中,银含量通常在其工业品位的 4 倍以上。结合野外踏勘、手标本观察、矿石岩相鉴

表 2 安吉矿区铅锌铜多金属矿银矿物的电子探针分析结果
Table 2 EPMA data of silver minerals from the Anji Cu-Pb-Zn-Ag polymetallic deposit

样号	As	Se	Ag	S	Fe	Pb	Sb	Zn	Cu	Au	Te	Cd	Ni	Co	Mn	Bi	总量	矿物	化学分子式	$w_B/\%$	
6-1	0.07	0.03	33.91	31.48	0.08	0.03	0.03	33.97	0.40	0.31	0.01	0.06				0.09	99.65	黄铜矿	$Cu_{1.06}Fe_{1.12}S_{2.12}$		
6-2	0.07		32.24	1.15			63.78	0.40	0.31			0.77	0.03	0.04	0.06	0.26	99.12		$Zn_{0.98}S_{1.01}$		
9-2	0.09		32.93	1.61			64.63	0.16	0.16			0.74			0.28	0.11	100.4		$Zn_{0.99}S_{1.03}$		
5-1	0.09		32.68	1.94			63.59	0.31	0.31			0.67		0.04	0.22	0.17	99.71	闪锌矿	$Zn_{0.97}S_{1.02}$		
7-1			32.76	1.85	0.09		56.83	4.28	0.33	0.02	1.39	0.76		0.04	0.23	97.82		$Zn_{0.87}S_{1.02}$			
0-2		0.11	32.88	2.26			62.58	0.57	0.57			0.76		0.09		99.25		$Zn_{0.96}S_{1.03}$			
00-2			33.21	1.39	0.11		63.91	0.27	0.27		1.03			0.41	0.23	100.5		$Zn_{0.98}S_{1.04}$			
5-2	1.25	3.00	14.21	0.13	32.95		6.34				0.25			0.04	42.72	100.8	铅铋铋矿	$(Bi_{2.04}Pb_{1.59}Fe_{0.02}Zn_{0.97}Ag_{0.28}S_{2.05}Te_{0.02}Se_{0.16}S_{1.4}I_{4.88})$			
0-1	0.05	0.02	54.29	41.76			0.65					0.02		2.68	0.20	99.67		$Fe_{0.89}S_2$			
0-3	0.09		52.54	45.64	0.12		0.21		0.03	0.41			0.20	1.65	0.21	101.1		FeS_2			
4-1	0.04	0.06	53.60	45.55	0.19		0.30		0.12				0.03	0.06	0.16	100.1	黄铁矿	$Fe_{0.98}S_2$			
00-1	0.28	0.02	52.97	47.01			0.07							0.04	0.16	100.5		$Fe_{1.02}S_2$			
6-1		0.02	53.53	45.94				0.18						0.08	99.75			$Fe_{0.98}S_2$			
9-1	0.78	0.02	52.45	45.96										0.11	99.55			FeS_2			
8-1	0.04	69.12	12.52		0.13	9.33	0.10	4.70	0.22	2.83					0.16	99.16	硫铋铜银	$(Ag_{16.72}Cu_{1.93})_{18.65}Sb_2(Te_{0.59}S_{1.0})_{10.78}$			
8-3	0.09	64.63	12.71		0.36	10.17	0.08	3.74		8.13					0.12	100.0		$(Ag_{14.33}Cu_{1.41})_{15.74}Sb_2(Te_{1.52}S_{1.49})_{11.01}$			
8-5	0.05	63.16	12.99		0.18	10.46		3.89	0.22	8.13					0.10	99.17		$(Ag_{13.62}Cu_{1.42})_{15.04}Sb_2(Te_{1.48}S_{1.42})_{10.9}$			
8-10		66.10	12.83		0.33	9.82		4.66		5.11					0.23	98.85		$(Ag_{15.19}Cu_{1.82})_{17.01}Sb_2(Te_{0.99}S_{0.92})_{10.91}$			
8-2	0.06	15.97	22.94	2.79	0.09	26.65	0.77	24.60		4.84					0.11	98.81		$(Ag_{2.7}Cu_{0.07})_{7.77}(Fe_{0.91}Zn_{0.22}Cd_{0.79})_{1.92}(Sb_4Bi_{0.01})_{4.13}S_{10.7}$			
8-4		15.54	23.55	3.07	0.21	26.82	1.85	25.26		3.01					99.30			$(Ag_{2.61}Cu_{0.22})_{9.85}(Fe_1Pb_{0.02}Zn_{0.51}Cd_{0.49})_{1.12}Sb_4S_{7.3}$			
8-6	0.05	15.22	22.85	3.88	0.13	27.07	0.79	25.22		2.99					98.21			$(Ag_{2.54}Cu_{0.14})_{9.68}(Fe_{1.25}Pb_{0.01}Zn_{0.22}Cd_{0.48})_{1.96}Sb_4S_{12.82}$			
8-7	0.09	14.60	23.33	0.95	0.14	27.45	6.33	26.55	0.24	0.18					99.85		银铋黝铜	$(Ag_{2.4}Cu_{0.41})_{9.81}(Fe_{0.3}Pb_{0.01}Zn_{1.72}I_{2.05}Sb_4S_{12.9}$			
8-8	0.14	12.56	23.63	2.79		27.64	2.75	27.69	0.31	2.11				0.03	0.08	0.13	99.86		$(Ag_{2.65}Cu_{0.68})_{9.75}(Fe_{0.88}Zn_{0.74}Cd_{0.33})_{1.95}Sb_4S_{12.58}$		
8-9		15.38	23.14	0.34		27.93	6.66	26.05	0.14	0.44					100.0			$(Ag_{2.48}Cu_{0.15})_{9.65}(Fe_{0.11}Zn_{1.78}Cd_{0.07})_{1.96}Sb_4S_{12.58}$			
8-11	0.19	14.93	23.29	2.94	0.03	28.04	2.38	26.42	0.29	2.36				0.05	0.13	101.0		$(Ag_{2.4}Cu_{0.22})_{9.62}(Fe_{0.91}Zn_{0.63}Cd_{0.36})_{1.95}Sb_4S_{12.61}$			
8-12	0.10	0.03	16.11	23.50	2.81		27.34	2.07	25.32	3.44				0.04	0.16	100.9		$(Ag_{2.66}Cu_{0.1})_{9.76}(Fe_{0.93}Zn_{0.56}Cd_{0.54})_{2.9}Sb_4S_{13.05}$			
8-13	0.09	10.98	23.83	1.54		28.08	5.25	29.49	0.35	0.51				0.13	100.3			$(Ag_{1.78}Cu_{0.05})_{9.81}(Fe_{0.49}Zn_{1.39})_{1.88}Sb_4S_{12.89}$			

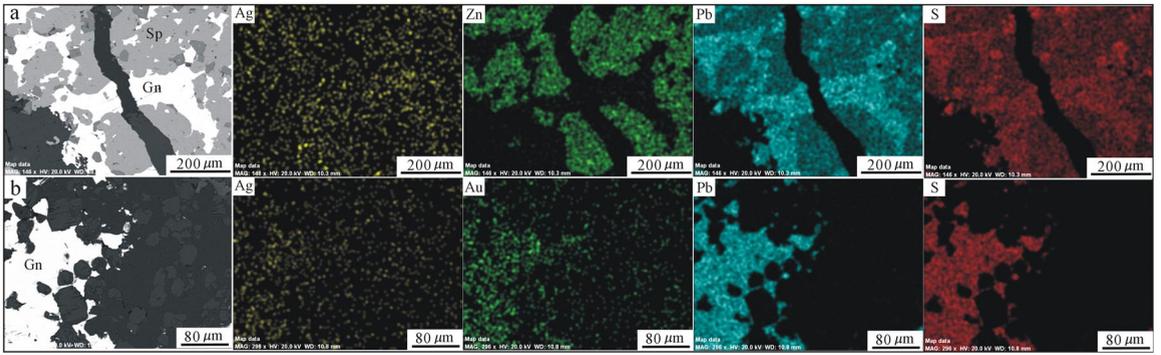


图8 银以类质同像形式存在于方铅矿、闪锌矿中(图例同图4、图5)

Fig. 8 Silver exists as isomorphism in PbS and ZnS

a—银以类质同像赋存于方铅矿、闪锌矿之中,但与闪锌矿相比,银更倾向于在方铅矿中富集;b—金、银以类质同像形式富集在方铅矿中
a—silver exists as isomorphism in PbS and ZnS; relative to ZnS, Ag is easier to concentrate in PbS; b—Au and Ag concentrated obviously in the area of PbS

定、SEM/EDS 和 EPMA 分析,确认矿区 Pb、Zn 和 Cu 主要以方铅矿、闪锌矿、黄铜矿形式存在,故银与这几种硫化物有密切的依存关系。事实上,银跟铅锌矿床密切伴生或共生早有报道(Zeng *et al.*, 2000; Voudouris *et al.*, 2008; Bouabdellah *et al.*, 2009),而银与铜矿床伴生、共生的现象也有发现(刘德利等, 2008)。已有研究证实,银能以独立银矿物和类质同像形式赋存于黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿、黝铜矿、方铅矿和闪锌矿中,尤其方铅矿中含银矿物最为多见(Foord and Shawe, 1989; 李九玲等, 1990; 江鑫培, 1994; 高合明, 1994; Luech *et al.*, 2000; Zeng *et al.*, 2000; Costagliola *et al.*, 2003; 陈穗, 2007)。独立银矿物元素组合中常见有 Ag-Cu-Pb-Bi-S (Foord and Shawe, 1989; Mladenova *et al.*, 2001)、Ag-Pb-Bi-S (Foord and Shawe, 1989)、Ag-Sb-Pb-S (Sharp and Buseck, 1993; Luech *et al.*, 2000)、Ag-Sb (As)-S (Zeng *et al.*, 2000)、Ag-Bi-Cu-Pb-As-Sb-S (Voudouris *et al.*, 2008)等等。SEM/EDS 和 EPMA 分析表明,矿区独立银矿物元素组合中 Bi、As 不发育,主要为硫锑铜银矿的 Ag-Cu-Te-Sb-S 和银锑黝铜矿系列的 Ag-Cu-Sb-S,且两种均发育于脉状热液充填型方铅矿中。

(2) 虽然方铅矿与单质银可稳定共生(Costagliola *et al.*, 2003),矿区的各种硫化物经过多次测点、面扫分析并未发现自然银,而热液充填型方铅矿矿石中发现的 Ag、S、Sb、Cu 元素组合,表明矿区成矿流体中 S、Sb、Cu 高度活跃,故而使单质银存在的可能性大大降低(Costagliola *et al.*, 2003)。综合研究

表明,矿区多数铅锌铜矿石中的金和银主要以类质同像形式存在于方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿等硫化物中,金银含量分别达 0.03% ~ 0.57% 和 0.02% ~ 3%。在热液脉型方铅矿矿石中,银主要以硫锑铜银矿和银锑黝铜矿两种形式存在,并多呈粒状、短柱状、叶片状、树枝状、不规则状发育;独立银矿物单颗粒粒度多在 10~60 μm 之间,少数可达 100 μm ,集合体粒度可达 200 μm 。另外这两种独立银矿物中还存在类质同像形式的金,据统计,其中金银含量分别达 0.14% ~ 0.35% 和 10.98% ~ 69.12%。

(3) 方铅矿为银独立矿物主要载体之一,且富方铅矿的矿石中更容易发现独立银矿物。总的来说,矿区含铋矿物不发育,银矿物组合以银硫盐为主,不含或含有少量 Bi 元素,同时方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿中 Bi 元素含量也较低,据相关研究(李九玲等, 1990),金、银这种赋存状态有利于综合回收。

致谢 为验证石英脉中烟灰状石英是否为银的载体,得到港口普查项目组成员的热心帮助;在进行扫描电镜/能谱和电子探针实验过程中,得到北京科技大学薛润东老师、核三所刘牧老师和实验室相关人员以及同门王泉丽、张欣欣、周俊杰、郭翔等人帮助,在此一并致谢!

References

Bouabdellah M, Beaudoin G, Leach D L, *et al.* 2009. Genesis of the Assif El

- Mal Zn-Pb(Cu, Ag) vein deposit. An extension-related Mesozoic vein system in the High Atlas of Morocco. Structural, mineralogical, and geochemical evidence [J]. *Miner Deposita*, 44 : 489~704.
- Chen Sui. 2007. Modes of occurrence of sulfosalt minerals and silver in Houpo 'ao Sn-Pb-Zn West-Ag deposit [J]. *China Exploration Engineering*, (1): 93~95 (in Chinese).
- Costagliola P, Benedetto F D, Benvenuti M, *et al.* 2003. Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy [J]. *Mineralogical Society of America*, 88(8~9): 1 345~1 350.
- Foord E E and Shawe D R. 1989. The Pb-Bi-Ag-Cu(Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: a review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania [J]. *Canadian Mineralogist*, 27 : 363~382.
- Gao Heming. 1994. A preliminary study on cosalite, polybasite and zinc, silver-, stibium-bearing tetrahedrite in the Gejiu ore field, Yunnan [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 14(4): 357~360 (in Chinese with English abstract).
- Huang Dianhao. 2000. Characteristics of silver sulphosalt minerals of the tetrahedrite group in silver polymetallic deposits and their significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(1): 78~84 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Xinpei. 1994. Modes of occurrence of silver and characteristics of silver minerals in the Baniuchang silver-polymetallic deposit [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 13(3): 278~284 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiuling and Li Shuyan. 1990. The occurrence state of silver in Galena in relation to antimony and bismuth in the Baiyino deposit, inner Mongolia [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 9(4): 365~370 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhanke, Li Jianwei, Chen Lei, *et al.* 2010. Occurrence of silver in the shagou Ag-Pb-Zn deposit, Luoning county, Henan province: implications for mechanism of silver enrichment [J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 35(4): 621~636 (in Chinese with English abstract).
- Liu DeLi, Liu Jishun, Zhang Caihua, *et al.* 2008. Characteristics of ore minerals and modes of occurrence of silver in Guanfang copper deposit, Yunnan Province [J]. *Mineral Deposits*, 27(6): 695~704 (in Chinese with English abstract).
- Lu Jingwen and Peng Xiaolei. 2010. *Metal Mineral Microscope Identification Manual* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Lueth V W, Megaw P K M and Pingitore N E. 2000. Systematic variation in galena solid-solution compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico [J]. *Economic Geology*, 95(8): 1 673~1 687.
- Mladenova V, Kerestedjian T and Dimitrova D. 2001. Ag-Cu-Pb-Bi mineralization from the Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria [J]. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 38 : 55~66.
- Sharp T G and Buseck P R. 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: Inclusions versus solid solution [J]. *American Mineralogist* 78 : 85~95.
- Voudouris P, Melfos V, Spry P G, *et al.* 2008. Carbonate-replacement Pb-Zn-Ag ± Au mineralization in the Kamariza area, Lavrion, Greece: Mineralogy and thermochemical conditions of formation [J]. *Miner. Petrol.*, 94 : 85~106.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1982. *System Mineralogy (the first volume)* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Yang Minggui and Mei Yongwen. 1997. Characteristics of geology and metallization in the Qinzhou -Hangzhou paleo plate juncture [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, (3): 52~59 (in Chinese with English abstract).
- Yang Songsheng. 1991. A preliminary analysis on metallogenic conditions of polymetallic ore deposits in southern Anhui-western Zhejiang area [J]. *Geology and Exploration*, (5): 13~17 (in Chinese with English abstract).
- Zeng N S, Izawa E, Motomura Y, *et al.* 2000. Silver minerals and paragenesis in the Kangjiawan Pb-Zn-Ag-Au deposit of the Shuikoushan mineral district, Hunan Province, China [J]. *Canadian Mineralogist*, 38 : 11~22.
- Zheng Rongfen. 2006. Study on the Geologic Characteristics, Mineral Associations and Enrichment Regularity of Silver in the Silver-Lead-Zinc Ore Deposit of Shagou, Xiong 'er Shan District, Henan Province [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈 穗. 2007. 厚婆娑锡铅锌银矿床硫盐类矿物与银赋存状态 [J]. *西部探矿工程*, (1): 93~95.
- 高合明. 1994. 云南个旧矿区斜方辉铅秘矿、硫锑铜银矿和含锌、银锑铜矿矿物学初步研究 [J]. *矿物学报*, 14(4): 357~360.
- 黄典豪. 2000. 银多金属矿床中铜矿床银硫盐矿物的特征及其意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 19(1): 78~87.
- 江鑫培. 1994. 白牛厂银多金属矿床银的赋存形式及银矿物特征 [J]. *岩石矿物学杂志*, 13(3): 278~284.
- 李九玲, 李树岩. 1990. 内蒙白音诺等矿床中方铅矿中银的赋存形式及其与伴生元素锑、铋的关系 [J]. *岩石矿物学杂志*, 9(4): 365~370.
- 李占轲, 李建威, 陈 蕾, 等. 2010. 河南洛宁沙沟 Ag-Pb-Zn 矿床银的赋存状态及成矿机理 [J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 35(4): 621~636.
- 刘德利, 刘继顺, 张彩华, 等. 2008. 云南官房铜矿床矿石矿物特征及银的赋存状态 [J]. *矿床地质*, 27(6): 695~704.
- 卢静文, 彭晓蕾. 2010. *金属矿物显微镜鉴定手册* [M]. 北京: 地质出版社.
- 王 濮, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 1982. *系统矿物学(上册)* [M]. 北京: 地质出版社.
- 杨明桂, 梅勇文. 1997. 钦-杭古板块结合带与成矿带的主要特征 [J]. *华南地质与矿产*, (3): 52~59.
- 杨松生. 1991. 皖南浙西地区多金属矿成矿条件浅析 [J]. *地质与勘探*, (5): 13~17.
- 郑榕芬. 2006. 河南省熊耳山沙沟银铅锌矿床地质特征、矿物组合及银的富集规律研究 [D]. 北京: 中国地质大学.