

河北金家庄金矿床矿物 化学及金银赋存状态研究

马配学

(中国科学院高能物理所, 北京)

提 要: 河北金家庄金矿是一产在透辉石岩体中的矿床。本文用多种方法对该矿床中的主要矿石矿物进行了矿物化学、矿物标型和金、银赋存状态等方面的研究。不仅发现了含铂、钯的黄铜矿和闪锌矿, 而且还找到了针镍矿。为探讨此金矿床的成矿特点提供了一些矿物学依据。

主题词: 超基性岩型金矿 矿物化学 金银赋存状态 河北金家庄

矿石矿物是成矿作用的具体表现之一。不同条件下形成的金矿床, 不仅矿物组合不同, 就是同种矿物, 其化学成分, 内部晶体结构及晶体形态上也有一定的差异。金家庄金矿, 其赋矿围岩为透辉石岩。作者研究得知其矿物组合及矿物学特征等方面具有独特之处^[1,2]。

为了了解与透辉石岩有关金矿床的矿物学特征, 我们对金家庄金矿床的主要矿石矿物进行了化学成分及晶体结构分析, 分析的方法包括单矿物化学光谱分析、电子探针分析、X 射线粉晶衍射分析等。现将有关资料介绍如下。

1 矿床地质概况

金家庄金矿位于华北地台北缘, 燕山沉降带与内蒙地轴的过渡部位。在空间上金矿床与小张家口岩体密切相关, 赋矿围岩为蚀变透辉石岩。矿体的形态以脉状为主, 局部呈扁豆状及囊状, 与围岩的界限通常较清楚。矿石类型比较简单。原生矿石主要为破碎蚀变岩型和含金石英细脉型。破碎蚀变岩型金矿石分布广泛。根据矿物组合可进一步分为: 石英-多金属硫化物蚀变岩型和绢云母-碳酸盐化蚀变岩型。

石英-多金属硫化物蚀变岩型金矿石, 矿物组合比较复杂, 金属矿物以黄铁矿、方铅矿、磁铁矿为主。闪锌矿、黄铜矿、黝铜矿、赤铁矿次之。此外还有钛铁矿、铜蓝及菱锰矿等。矿石品位 10 g/t 左右。值得一提的是, 除了上述矿物外, 本区金矿床中还发现了其它类型金矿中不常见的针镍矿(NiS)。脉石矿物主要为绿泥石、石英(蛋白石)、方解石、菱镁矿、蛇纹石等。均由超基性岩遭受水热蚀变而成。

马配学, 男, 37 岁, 硕士, 讲师, 从事中子活化分析及其在地球化学与宇宙化学中的应用研究。邮政编码: 100080
1994-4-29 收稿, 1994-12-21 修改回。由徐川、刘浩龙编辑

绢云母-碳酸盐化蚀变岩型矿石,矿物组合相对比较简单,以碳酸盐矿物为主,菱锌矿、白铅矿常见,金属硫化物含量较少。脉石矿物以菱镁矿、方解石和绢云母为主,石英次之。矿石品位不及前者高。平均在4~8 g/t之间。

石英细脉型矿石主要见于岩体内部的矿脉中,矿物组合属石英-硫化物型,含有多种金属矿物,主要有黄铁矿、磁铁矿、方铅矿和闪锌矿等。自然金、银金矿、脆银矿、深红银矿等含金、银矿物常见。脉石矿物主要为石英。

矿石结构以自形、半自形粒状结构为主,其次有交代作用形成的骸晶结构,交代残余结构、溶蚀结构,还有晶体连生,包含结构、出溶结构以及动力作用形成的碎裂结构等。矿石构造主要有充填作用形成的充填脉状构造,交代作用形成的块状构造,稠密或稀疏浸染状构造,团块状构造,以及构造作用形成的角砾状构造①。

2 矿物学及矿物化学特征

2.1 黄铁矿

2.1.1 晶体形态 黄铁矿是矿石中分布最广的金属矿物,在各种类型的金矿石中都有一定的含量。多则可达40%~50%,少则不到1%。其晶体形态以他形粒状为主。有时为半自形、自形的立方体或五角十二面体。黄铁矿的粒度在0.01~0.5 mm之间,以细粒为主(0.02~0.05 mm)。在矿石中呈浸染状或细脉状产出。

黄铁矿的形成时期较长,在整个成矿过程中自始至终都有生成。可以和多种矿物共生。最常见是和磁铁矿、方铅矿等共生,并可见到磁铁矿交代黄铁矿的现象,有时也发现有黄铁矿被方铅矿及菱锌矿交代。

2.1.2 晶体结构特征 X射线分析结果表明(表1),本区金矿中黄铁矿的晶胞参数, $a_0 = 5.424 \sim 5.431 \text{ \AA}$,较其理论值($a_0 = 5.4170 \text{ \AA}$)明显偏大。此外,与其它类型金矿中的黄铁矿相比也显著偏大。

表 1 黄铁矿晶胞参数对比表^[3]
Table 1. Unit cell parameters of pyrite from various deposits

矿床名称 及样号	金家庄				陕西二台子		浙江 银坑山	河北 平泉	纯理论 黄铁矿
	103	105	107	124	富 Au	贫 Au			
晶胞参数 $a_0 (\text{\AA})$	5.424	5.426	5.427	5.428	5.4175 { 5.4179}	5.4171 { 5.4172}	5.4179 { 5.4182}	5.4175 { 5.5179}	5.4170

河北地质学院测试中心X射线分析室分析

2.1.3 黄铁矿的化学成分特征 黄铁矿的化学成分如表2,其中S、Fe由吉林省地质科学研究所采用电镜分析确定。其它元素由河北地质学院测试中心采用化学光谱法及光谱半定量测定。电子探针分析由中国地质大学(北京)电子探针室完成。

① 彭岚、马配学、李红阳、陈安国,1993,冀北与基性超基性岩有关的金矿床地质特征(科研报告)

分析结果表明,黄铁矿 S 的含量为 50.26%~52.27%,低于其标准值(53.45%),而 Fe 的含量为 47.73%~53.06%,高于标准值(46.55%)。从分析结果还可看出,黄铁矿中金的含量较低,为几十 ppb。其中以他形细粒状黄铁矿含金最富,但也不到 1 g/t,黄铁矿中银的含量也不高,多为几 g/t,最高 40 g/t。

表 2 黄铁矿单矿物成分分析结果

Table 2. Chemical analyses of individual pyrite grains

样品 编号	晶形特征	(%)					(10 ⁻⁶)			Ag (g/t)	Au (10 ⁻⁹)
		S	Fe	Cu	Pb	Zn	Cr	Co	Ni		
103	细粒他形	50.26	49.74	0.02	0.025	0.07	22	188	118	7	352.9
107	五角二十面体	51.35	48.65	0.006	0.15	0.01	—	—	—	40	—
120	中细粒集合体	46.94	53.06	0.008	0.0015	<0.01	—	—	—	1	—
121	中粒半自形立方体	50.70	49.30	0.03	<0.001	<0.01	20	30	30	1.5	53.7
122	粗粒半自形立方体	52.27	47.73	0.20	0.0025	0.01	15	26	20	1.5	66.1

矿物中的微量元素的含量是其形成环境和结晶物理化学条件函数。不同环境,不同条件下形成的黄铁矿晶体中,微量元素的含量及其元素对的比值势必有着显著的差别(表 3)。典型岩

表 3 不同类型金矿中黄铁矿的微量元素比值^[4,5]

Table 3. Minor element ratios of pyrite from different types of gold deposits

金矿类型	混合岩化 热液型	太古宙 绿岩型	火山岩型	蛇绿岩型	超基性岩型
产地	胶东	夹皮沟	浙江八宝山	萨尔托海	金家庄
Co/Ni	13		39	0.25	1~1.59
Au/Ag	0.39~2.69	0.17~5.70	0.47	4.9	0.036~0.044

浆热液型金矿床中的黄铁矿以含硒、碲、锑、砷较高(Se 14~62, Te 9.5~3.3, Sb 144, As 2637~7670, 单位为 10⁻⁶), Co/Ni 比值大于 1 为特征。电子探针分析结果;本区黄铁矿中 As、Sb、Se、Te 含量都很高。黄铁矿单矿物成分分析表明,Co/Ni 比值为 1%~1.59%。这些特征与岩浆热液成因的金矿床有些相似。

黄铁矿的 Au/Ag 比值与成矿条件也密切相关。刘英俊指出,凡受过中酸性火成岩侵入或喷发事件强烈影响的金矿床,无论其成矿物质来源如何,黄铁矿的 Au/Ag 比值均以低值和变化范围大为特征;而与后期中酸性岩浆作用无关的层控金矿床则以高 Au/Ag 值为特征。本区金矿中黄铁矿的 Au/Ag 值较低,为 0.036~0.076,显然,其成矿作用与燕山期的酸性及碱性岩浆活动有关。

2.2 方铅矿

方铅矿也是矿石中普遍存在的金属矿物。多数呈他形粒状集合体,粒度为 0.2~1 mm,在矿石中呈脉状分布,有时与闪锌矿连生,或交代溶蚀黄铁矿晶体。

X 射线粉晶衍射分析结果,方铅矿的晶胞参数 $a_0 = 5.937 \sim 5.941 \text{ \AA}$ 。较标准值稍偏低。方

表 4 方铅矿电子探针分析结果(%)

Table 4. Electron microprobe analyses of galena (in percentage)

样品号	S	Pb	Cu	As	Se	Te	Sb	Zn	Co	Ni	Fe	Au	Ag
WJ-15	12.25	88.08	—	0.2	—	0.25	0.07	—	0.01	—	0.12	—	0.29
WJ-20	12.08	88.54	0.24	0.21	—	0.14	—	—	0.07	0.08	0.08	—	0.09
B6-1	12.72	88.08	—	0.20	—	0.25	0.07	—	0.01	—	0.12	—	0.29

铅矿的化学成分如表 4。可以看出,方铅矿 S 的含量为 12.08%~12.72%,较理论值低。而 Pb 含量大于 88%,高于理论值。As 和 Te 的含量较高,一般都大于 0.2%,Ag 在方铅矿中的含量较高。三个样品有两个含银 0.29%,单矿物光谱分析也证实,银在方铅矿中的含量大于 1000 g/t。显微镜下观察,经常能见到深红银矿及脆银矿呈条带状分布在方铅矿晶体中。电子显微镜散点扫描结果,银在方铅矿中呈均匀密布和星云状分布,并有局部集中现象。这些事实充分说明,方铅矿是银的载体矿物。

2.3 其它金属矿物

其它金属矿物(如黄铜矿、闪锌矿、磁铁矿、针镍矿等)虽不如黄铁矿和方铅矿分布广泛,但在矿石中也都有一定的含量。为了了解这些矿物与金矿化的关系,也对其进行了观察研究和电子探针分析。各种金属矿物的电子探针分析结果如表 5。

表 5 一些金属矿物的电子探针分析结果(%)

Table 5. Electron microprobe analyses of some metallic minerals (in percentage)

矿物名称	黄铁矿	黄铜矿		闪锌矿	铜蓝		针镍矿
样 号	B6-1	WJ-20	B6-1	WJ-15	WJ-15	B6-1	WJ-15
S	52.96	34.65	32.92	31.50	32.10	31.11	34.05
Fe	45.50	30.23	27.53	4.53	0.17	3.25	0.31
Cu	0.17	34.76	32.15	0.76	65.79	62.33	0.56
As	0.10	0.36	0.23	0.16	0.96	0.22	—
Se	0.09	0.34	0.28	1.60	0.66	0.52	0.15
Te	0.08	0.22	—	0.05	0.01	0.18	—
Zn	—	0.10	0.02	60.31	0.2	0.58	—
Sb	0.27	—	0.04	0.12	—	—	—
Co	—	—	—	—	0.2	0.07	1.44
Ni	0.29	0.09	0.02	0.07	—	—	62.99
Pt	—	0.65	3.10	—	—	—	—
Pd	—	0.09	0.44	0.17	—	—	0.20
Au	—	—	2.73	—	—	—	—
Ag	0.15	—	0.26	0.18	—	0.15	0.10
Cd	0.12	—	0.33	0.57	—	0.12	0.22
总 量	99.73	101.49	100.05	100.02	100.09	98.53	100.02

中国地质大学(北京)电子探针分析室分析

2.3.1 黄铜矿 黄铜矿也是矿石中的常见矿物。在矿石中的分布方式主要有两种,一是呈细

小的乳滴状分布在闪锌矿中,系固溶体分解的产物;另一种则是呈他形粒状和方铅矿及闪锌矿接触连生,呈脉状产出,有时呈浸染状或与黄铁矿连生并被其包裹。粒度 0.025 mm,个别颗粒 <0.001mm。在矿石中的含量一般小于 1%。

电子探针分析结果,WJ-20 样品中黄铜矿主元素含量与标准接近(S=34.65%,Fe=30.23%,Cu=34.76%)。B6-1 号样品中黄铜矿的主元素含量与标准值偏离显著(S=32.92%,Fe=27.53%,Cu=32.15%)。说明后者中杂质含量较多。值得注意是,黄铜矿中都含有较多的 Pt、Pd、Ni 和 Au 等深源元素,B6-1 号样品的黄铜矿含 Pt 为 3.10%,Pd 0.44%,Ni 0.02%,Au 2.73%。这种情况在其它类型的金矿中实为罕见。恐怕也只能在与超基性岩有关的矿床之中才会出现。此种现象也充分表明,该金矿床的形成与超基性岩有着密切的成因联系。

2.3.2 闪锌矿 矿石中闪锌矿的分布量一般较少,多呈他形粒状集合体,粒度在 0.06 mm 左右,常常和方铅矿连生并交代方铅矿。有时在闪锌矿中见乳滴状黄铜矿晶体。

从电子探针分析结果可以看出,闪锌矿中铁的含量较高(4.53%),其闪锌矿的化学式可写为 $Zn_{0.908} Fe_{0.08} S_{0.977} Se_{0.02}$ 。此外,闪锌矿中也含有一定量的 Ni、Pd 等深源元素。其中 Pd 的含量为 0.17%,Ag 为 0.18%。

2.3.3 针镍矿 针镍矿在矿石中属微量矿物,颗粒较小,一般为 0.002 mm,常和黄铁矿、黄铜矿及磁铁矿连生或被这些矿物所包裹。针镍矿在其它类型金矿床中少见,属于此类金矿床的特征矿物。探针分析结果,针镍矿中 S 的含量为 34.04%,Ni 的含量为 62.99%,均低于其标准值。Co 的含量为 1.44%,Fe 为 0.31%,Cu 为 0.56%。同其它金属硫化物一样,针镍矿也含有一定量的 Pd。

2.3.4 磁铁矿 磁铁矿是矿石中普遍存在的矿物,一般为他形粒状,呈浸染状分布,磁铁矿的形成具有多期次性。早期磁铁矿颗粒较大,在 0.2 mm 左右。和黄铁矿接触,有时被黄铁矿溶蚀交代、穿插。晚期磁铁矿粒度较小,在 0.04 mm 左右,在矿石中的含量一般小于 1%。

电子探针分析结果,磁铁矿中 TiO_2 的含量平均为 1.395%,显著低于岩浆成因磁铁矿的 TiO_2 含量(12%~16%),属于热液成因。

3 金的赋存状态及金银矿物学特征

3.1 金、银的赋存状态

研究表明,金、银在矿石中的赋存状态主要有以下几种:

(1)呈显微矿物(银金矿、脆银矿、深红银矿等)被其它矿物(黄铁矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿和石英等)所包裹。

(2)呈独立的金、银矿物(银金矿、自然金等)形式沿矿物裂隙或晶体间隙充填,并与其它矿物连生。

分析还表明,有部分金、银以类质同象方式分散在金属矿物晶格中,但所占比例很小。

3.2 金在各种矿物中的分配

由于矿物性质的差异,金在不同矿物中的分配量是不同的。查明金在各主要矿物中分配及赋存状态,不仅对了解矿床特征,解释矿床成因有益;而且对于指导选矿,提高金的回收率有着

重要的意义。

为此,对矿石中的主要矿物做了微金分析,或探针分析,以及电子显微镜散点扫描。

单矿物微金分析结果表明(表6),主要矿物中金的含量都较低。各种矿物含量都不到1 g/t。电子探针分析除黄铜矿中含金较高外,其它矿物中均未发现有金。这种情况表明,金主要呈独立矿物形式存在,而极少进入矿物晶格。

表 6 金在各主要矿物中的含量(g/t)
Table 6. Gold content of various main minerals (g/t)

矿物名称	黄铁矿	方铅矿	石英
Au	0.06~0.3	0.1	0.035~0.24
Ag	1~40	21000	100

金在矿物中呈微矿物形式存在这一事实也被电子显微镜散点扫描结果所证实。从金的扫描图像可以看出,Au 在各种矿物中多呈不均匀分布。黄铁矿中 Au 的扫描图为成团的星云状,说明金没有进入晶格,而是呈矿物形式存在。相对而言,金在方铅矿中的扫描图则呈稀疏星点状分布,表明金的含量较黄铁矿低。

银在矿石中的赋存状态与 Au 相仿。镜下经常见到银的独立矿物(脆银矿、深红银矿等)呈条状分布在方铅矿晶体之中,电子显微镜散点扫描结果,银在方铅矿中的扫描图像为均匀密布的星云状,并有局部集中。在黄铁矿中的扫描图像为均匀稀疏和星点状。表明银主要与方铅矿有关。

3.3 金、银矿物学特征

矿床中已发现的金、银矿物主要有银金矿、自然金、脆银矿、深红银矿,螺状硫银矿和碲银矿等。下面简单介绍银金矿和自然金的嵌布特征及元素组成:

(1) 银金矿和自然金的形态特征 无论是在氧化矿石还是原生矿石中,都见有银金矿和自然金颗粒。据矿石光片观察,在 04-1 原生矿石中发现有 25 粒左右的金矿物。这些金矿物(银金矿或自然金)主要以三种形式赋存在矿石中。其一是银金矿呈他形粒状沿矿物晶体间隙分布,并与各种矿物连生,统计表明,银金矿和方铅矿连生占 10%,与黄铁矿连生占 10%;和闪锌矿连生占 36%,与脉石矿物连生占 44%。其二是银金矿沿矿物(黄铁矿为主)裂隙分布。其三是呈微粒被黄铁矿、闪锌矿和石英所包裹。银金矿在矿石中呈各种形态,有他形粒状、月牙状、树枝状和浑圆状等。粒度在 0.02 mm 左右。最大 0.065 mm;最小的小于 0.001mm。

(2) 银金矿和自然金的化学成分 分析结果表明^[1],矿石中的金矿物以银金矿为主,约占 70%,自然金占 30%。而且,原生矿石中金的成色低,氧化矿石中金的成色高。本区金矿床金的成色在 524~993 之间,平均不到 800,相对偏低。此外,金矿物中还含有一定的 S、Cu、Fe 等杂质元素,其含量与金的成色变化不具明显的规律性。

本项研究得到地质矿产部金矿专项研究资金资助。河北地质学院彭岚教授、李红阳、陈安国讲师参加了野外地质工作,并对文章提出了修改意见。在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 彭岚,马配学.冀北超基性岩区金矿床地质特征及找矿方向.北京:地质出版社,1992
- 2 马配学等.河北金家庄金矿床地质特征及矿床成因探讨.河北地质学院学报,1992,5
- 3 邵洁莲.金矿找矿矿物学.武汉:中国地质大学出版社,1990
- 4 甘源明等.新疆萨尔托海金矿床矿石物质成分研究,见:金矿地质论文选集,第一集.北京:地质出版社,1990
- 5 刘英俊,马东升.金的地球化学.北京:科学出版社,1991

MINERALOGICAL CHEMISTRY AND MODES OF OCCURRENCE OF GOLD AND SILVER IN THE JINJIA-ZHUANG GOLD DEPOSIT, HEBEI PROVINCE

Ma Peixue

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Key words: gold deposit associated with ultrabasic rocks, mineralogical chemistry, modes of occurrence of gold and silver, Jinjiazhuang of Hebei Province

Abstract

The Jinjiazhuang gold deposit is located in the transitional belt between Inner Mongolia geoaxis and Yanshan subsidence zone on the northern margin of North China platform. Orebodies mostly occur in fractural shatter zones within Xiaozhangjiakou altered diopsidite body. Gold ores are mainly of shattered altered rock type and subordinately auriferous quartz veins. The shattered altered rock type ores have rather complex mineral assemblage: besides large quantities of metallic sulfides and oxides (pyrite, galena, sphalerite, chalcopyrite and magnetite), there are commonly carbonaceous minerals (smithsonite, cerussite and rhodochrosite). Millerite was also found in this deposit.

X-ray diffraction analyses show that unit cell parameters of pyrite ($a_0 = 5.424 \sim 5.431 \text{ \AA}$) in this gold deposit is obviously larger than the theoretical value ($a_0 = 5.417 \text{ \AA}$) and its unit cell parameters in other types of gold deposits ($a_0 = 5.417 \sim 5.418 \text{ \AA}$). The unit cell parameters of galena ($a_0 = 5.037 \sim 5.491 \text{ \AA}$) are slightly smaller than the standard value.

Chemical analyses of individual minerals indicate that gold content of major minerals seems very low, being $0.06 \times 10^{-9} \sim 0.35 \times 10^{-9}$ in pyrite and 0.1×10^{-9} in galena. This suggests that gold in ores rarely enters crystal lattices, and occurs mainly in the form of independent minerals, such as electrum and native gold.

With the help of electron microprobe analysis, the author not only detected millerite, but also found that platinum group elements are extremely abundant in chalcopyrite ($\text{Pt} = 0.65\% \sim 3.1\%$, $\text{Pd} = 0.09\% \sim 0.44\%$). All these characteristics may show some relationship with diopside.