

文章编号 0258-7106 (2006) 06-0715-12

河南熊耳山沙沟银铅锌矿床中硫化物和银矿物的 矿物学特征及其意义*

郑榕芬^{1,2}, 毛景文^{1,3}, 高建京¹

(1 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083 ; 2 中海石油(中国)有限公司湛江分公司, 广东 湛江 524057 ;
3 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘 要 河南熊耳山沙沟矿床是新探明的一个大型银铅锌矿床。文章首次对其矿石矿物进行了系统的研究, 通过对大量矿石光薄片观察、等离子质谱和电子探针分析, 表明具有工业意义的硫化物主要有方铅矿、贫铁闪锌矿、黄铜矿, 银矿物主要有自然银、深红银矿、辉银矿、硫锑铜银矿、含银黝铜矿, 它们与硫化物共生, 多沿方铅矿、贫铁闪锌矿等颗粒间或者裂隙产出。这些研究结果不仅有助于了解矿化作用过程, 而且为矿床评价、组分综合利用和选冶提供重要依据。

关键词 银铅锌矿床, 硫化物, 银矿物, 沙沟, 熊耳山

中图分类号: **文献标识码:** A

Characteristics of sulfide and silver minerals in Shagou silver-lead-zinc deposit of Xiong'er Shan, Henan Province, and their significance

ZHENG RongFen^{1,2}, MAO JingWen^{1,3} and GAO JianJing¹

(1 Faculty of Geosciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 CNOOC Ltd. of Zhanjiang, Zhanjiang 524057, Guangdong, China; 3 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

The Shagou ore deposit is a large-size silver-lead-zinc deposit in west Henan Province. Based on a systematic study of a considerable number of polished ore sections as well as ICP-MS and electron microprobe analyses, the authors have found that the main sulfide minerals include galena, iron-poor sphalerite and chalcopyrite, whereas silver minerals are composed chiefly of native silver, pyrargyrite, argentite, polybasite, and argentiferous freibergite. Associated with sulfides, these silver-bearing minerals occur in cleavages, fissures or intergranular space of galena. The data obtained by the authors are of great significance in understanding the ore-forming process, and also provide important information for integrated evaluation of the deposit and for ore dressing and smelting.

Key words: silver-lead-zinc deposit, sulfide, silver mineral, Shagou; Xiong'er Shan

熊耳山是河南省重要的金银铅矿化集中区之一, 位于熊耳山北坡西段的沙沟矿床, 是近些年来先

后由河南省有色地质勘查局、河南发恩德矿业有限公司查明的大型银铅锌矿床, 目前主要矿段的勘查

* 本文得到国家自然科学基金重点项目(编号: 40434011)和河南发恩德矿业有限公司科研基金的联合资助

第一作者简介: 郑榕芬, 女, 1980 年生, 金属矿床专业硕士研究生。

收稿日期 2006-06-08 ; 改回日期 2006-08-20。张绮玲编辑。

程度已达详查,所控制的矿化规模表明银和铅锌为大型,矿石量 154 万吨,银品位 767g/t;铅品位 13.24%、锌品位 4.31%(发恩德矿业有限公司内部资料)。矿石的矿物组合以及银的赋存状态是开发利用银矿床的重要基础,本文从这方面进行了系统的研究,旨在揭示硫化物和银矿物在本矿床中的特征,提高矿床的经济价值。

1 矿床地质概况

沙沟银铅锌矿床为薄脉型陡倾斜多金属硫化物矿床,大地构造位置处于华北地台南缘熊耳山变质核杂岩构造的西段(图 1)。区内出露的主要地层为新太古界太华群草沟组、石板沟组的黑云(角闪)斜长片麻岩、混合岩化黑云(角闪)斜长片麻岩及中元古界熊耳群的流纹斑岩、安山玢岩、火山角砾岩等。古近系主要分布于矿区西北端,呈零星产出;第四系零星出露,多分布于地势较高处。矿区主要构造走向 NE 或 NNE 向,个别近南北向及东西向,延展规模最大达 3 000 m;NE 向、NNE 向的断裂带内蚀变

强烈,银铅锌矿化明显,局部存在富矿段。在沙沟矿区东北端,有一个花岗斑岩体出露,地球物理勘查表明,在该岩体南东侧 2 km 处的寨凹是隐伏岩体的中心。

区内已发现有含矿构造破碎带 20 多条,密集平行分布于南北长 3.5 km、东西宽 3 km 的范围内的太华群结晶基底高级变质岩中;其中规模较大、具工业意义的含矿破碎带有 6 条,自西向东依次为 S₂、S₆、S₁₄、S₁₆、S₇、S₈(图 2,表 1),总体走向 NEE 或 NE 向,倾向多为 NW,倾角一般为 50~80°。含矿构造破碎带以压扭性为主,走向及倾向上具舒缓波状,在挤压强烈、产状突变或构造复合交汇处矿化富集,形成工业矿体。

沙沟矿床以原生矿为主,约占全部矿石的 95%;氧化程度较低,氧化矿石较少,且多分布在地表,约占全部矿石的 1%;混合矿石主要分布在浅部,约占全部矿石的 4%。原生矿主要类型可分为 3 类:块状含银铅锌矿(照片 1)、网脉状含银铅锌矿及糜棱岩化泥化含银铅锌矿(照片 2)。矿石中 Ag 品位大多为 $40 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6}$,最高达 $10\,000 \times 10^{-6}$ 。

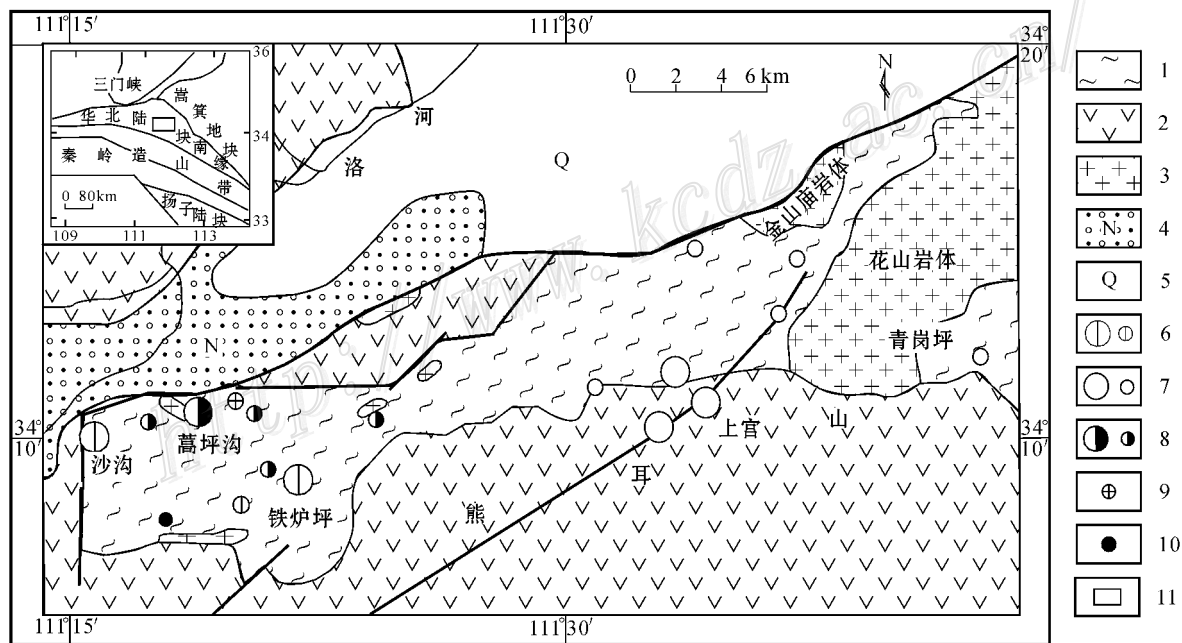


图 1 熊耳山地区地质矿床简图(据河南发恩德矿业有限公司 2005)

1—太华群高级变质岩;2—熊耳群火山岩;3—中酸性岩浆岩;4—古近系砂砾岩;5—第四系砾石;6—银铅矿床(点);7—金矿床(点);8—银金铅矿床(点);9—铜矿点;10—钼矿点;11—研究区

Fig. 1 Geological sketch map of the Xiong'er Shan area, showing distribution of ore deposits

1—Archean gneisses; 2—Proterozoic volcanic rock; 3—Mesozoic granite; 4—Tertiary sediments; 5—Quaternary sediments; 6—Ag-Pb deposit(ore spot); 7—Au deposit(ore spot); 8—Ag-Au-Pb deposit(ore spot); 9—Cu deposit(ore spot); 10—Mo deposit(ore spot); 11—Study area

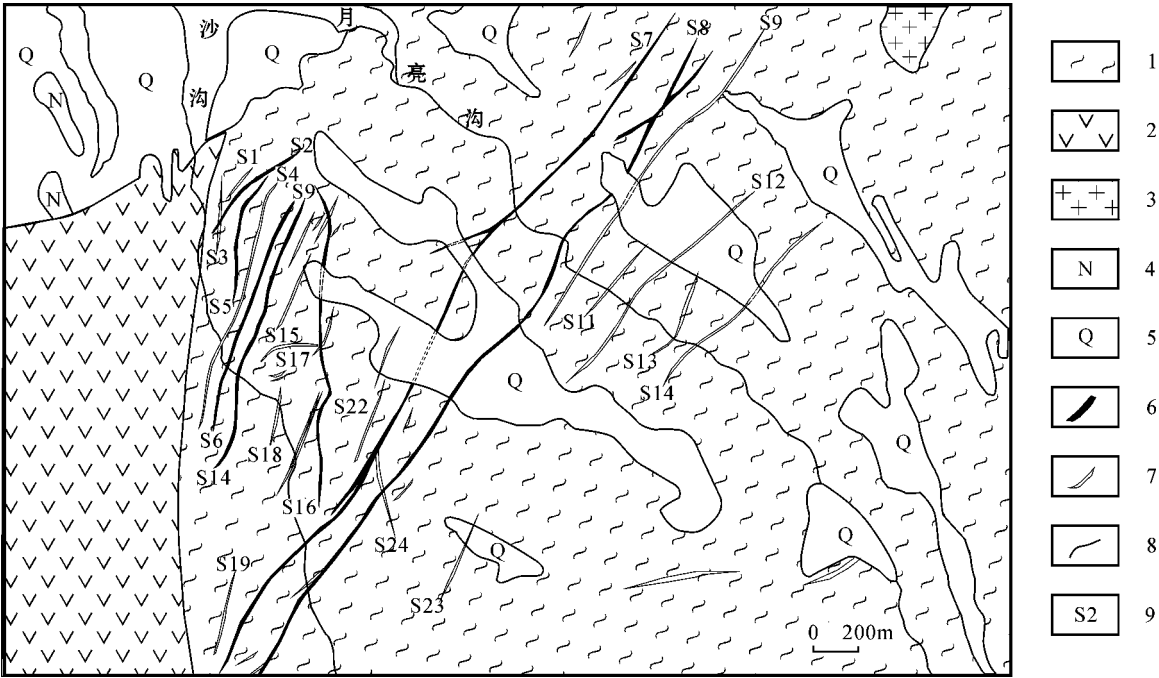


图 2 沙沟银铅锌矿床主要矿脉分布简图(据河南发恩德矿业有限公司 2005)

1—太华群高级变质岩 2—熊耳群火山岩 3—中酸性岩浆岩 4—古近系砂砾岩 5—第四系砾石 6—矿脉 7—未发现矿体的蚀变带；8—岩性界线 9—矿脉编号

Fig. 2 Distribution of Ag-Pb-Zn ore veins in the Shagou ore deposit

1—Archean gneisses ;2—Proterozoic volcanic rock ;3—Mesozoic granite ;4—Tertiary sediments ;5—Quaternary sediments ;6—Ore vein ;7—Barren alteration zone ;8—Lithologic boundary ;9—Serial number of ore vein

表 1 沙沟银铅锌矿区矿脉特征一览表(支凤歧等 2004)

Table 1 Characteristics of ore veins in the Shagou silver-lead-zinc orefield(after Zhi et al. , 2004)

编号	产状	矿脉长/m	矿脉宽/m	含矿段长/m	含矿段厚度/m		含矿段平均品位		
					范围	平均	Ag/ 10^{-6}	Pb/%	Zn/%
S2	285~315°∠60~90°	370	3.0~6.0	220	0.10~2.50	0.35	371.36	8.53	2.63
S6	285~310°∠60~80°	1080	0.7~3.0	970	0.20~1.20	0.3	328.95	6.88	4.01
S14	282~320°∠57~90°	1400	2.0~10.0	820	0.20~1.80	0.35	361.84	5.84	1.41
S16	60~100°∠46~72°	1600	5.0~15.0	490	0.20~2.20	0.5	380.20	2.95	4.49
S7	285~315°∠75~84°	3000	2.5~15.0	1400	0.1~1.50	0.5	215.31	3.80	3.28
S8	298~325°∠65~85°	3000	2.5~8.0	2850	0.2~1.50	0.6	228.53	6.17	

经光片、薄片综合鉴定,矿石中主要金属矿物有方铅矿、闪锌矿,其次为黄铜矿、黄铁矿、含银黝铜矿、硫锑铜银矿、自然银、黝铜矿、菱铁矿、磁铁矿、斑铜矿等。脉石矿物主要有石英、绢云母、白云石、方解石,其次有角闪石、绿泥石、黑云母、斜长石、钾长石等。

原生矿石矿物结构有结晶结构、交代结构、固熔体分离结构(照片3)、揉皱结构、斑状压碎结构、镶边结构(照片4)、生长环带结构等。矿石构造主要有块状构造、脉状、网脉状构造、角砾状构造、浸染状构造、条带状构造、晶洞构造、梳状构造等。

矿区蚀变为典型的中低温热液蚀变。蚀变类型

有硅化、绢云母化、碳酸盐化、绿泥石化、黄铁矿化等,其中硅化、碳酸盐化、绢云母化与银矿化关系最密切。各类围岩蚀变在空间上呈较明显的分带特点,从矿体至围岩依次为硅化→碳酸盐化→绢云母化→绿泥石化。蚀变带严格受断裂构造控制,围绕矿体分布,硅化带是成矿热液活动的中心,厚数十厘米至数米不等,是矿化最强部位。

2 主要硫化物特征

本矿床中硫化物主要是方铅矿、贫铁闪锌矿、黄

铁矿和黄铜矿。

2.1 方铅矿

是主要的矿石矿物之一,在 2 号、14 号、16 号脉尤为常见。多呈半自形-自形晶体,常形成块状、团块状集合体产出。反射色纯白,无内反射,均质体,因受应力影响发生塑性变形,其三角孔穴呈弯曲线状分布。

分粗、中、细粒 3 种,粗粒方铅矿粒径达 1~1.5 cm,中粒为 2~5 mm,细粒为 0.1~1.5 mm,以中、细粒为主。中、细粒方铅矿往往呈脉状、网脉状、浸染状产出,粗粒方铅矿则呈囊状、透镜状产出。方铅矿溶蚀交代闪锌矿、黄铁矿、含银黝铜矿(照片 5)或者与闪锌矿共生。

方铅矿单矿物微量元素化学分析(表 2)平均含 Cu(ω_B,下同)0.10%,Sb 0.23%,Fe 0.06%,Zn 0.34%,细粒方铅矿含 Ag 0.21%,中粒方铅矿平均含 Ag 0.18%,粗粒方铅矿含 Ag 0.21%,方铅矿不论颗粒粗细均含有银。另外,分散元素 Cd、Ga 和 Ge 的含量更低,因此可见方铅矿对 Cd、Ga 和 Ge 的富集程度均较低,此外 Se 含量亦低。

方铅矿的 7 个电子探针分析(表 3)结果为:Pb 83.96%~86.70%,平均值 85.80%,S 12.92%~13.61%,平均值 13.30%,Ag 0.10%~0.40%,平均值 0.19%,Fe 0.01%~0.22%,平均值 0.05%,Ni 0.02%~0.21%,平均值 0.08%,Sb 0.05%~0.36%,平均值 0.11%,含有微量的 Cu、Zn、Sn、Sb,

化学式为 PbS₉₆。

2.2 闪锌矿

呈浅黄或浅褐色。反射色灰带棕,内反射黄棕色,均质体,他形粒状,粒径 1.4×1.5~0.7×1.2 mm²。浅黄色闪锌矿呈生长环带结构。

闪锌矿常与黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等共生,有时被后期含银黝铜矿穿插交代(照片 6)。浅褐色闪锌矿中常见黄铜矿呈固溶体分离的乳滴状结构。

闪锌矿的 6 个电子探针分析(表 3)结果为:Zn 63.89%~68.02%,平均值 66.63%,S 32.65%~33.60%,平均值 33.22%,Fe 0.03%~0.78%,平均值 0.51%,Cu 0.12%~0.73%,平均值 0.43%,此外还含有少量的 Sb、Sn、Ni,化学式为(Zn_{0.98}Fe_{0.01}Cu_{0.01})S,从探针分析看,闪锌矿中的银低于检测限。

一般将 Fe≥8% 以及 Fe 2%~8% 的闪锌矿统称为富铁闪锌矿,Fe≤2% 的闪锌矿为贫铁闪锌矿(黄典豪,1999),黄民智等(1988)和李锡林等(1994)常将 Fe≥8% 的闪锌矿称为铁闪锌矿,按国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会 Nickel E. H. 和 Grice J. D.(1999)的意见,“铁闪锌矿”与闪锌矿均为等轴晶系,具有相同的空间群和类似的晶胞参数,应仍视为同一矿物种,原因是两者的阳离子结构位置均主要为 Zn 占据,故“铁闪锌矿”名称不能成立,而只是闪锌矿的含铁变种,因此,闪锌矿应该分为富铁闪锌矿(Fe≥8% 及 Fe 2%~8%)和贫铁闪锌矿(Fe≤2%),本矿区的闪锌矿含铁量 0.03%~0.78%,平均值 0.51%,属于贫铁闪锌矿,简称为闪锌矿。

表 2 方铅矿微量元素分析结果

Table 2 Trace element analyses of galena from the Shagou ore deposit											
样号	产地					粒度	w _B /%				
							Fe	Zn	Sb	Ag	Cu
27	CM102-S16W-NYM-570 中段 - 190m 处					细粒	0.09	0.076	0.27	0.21	0.16
161	CM102-S16W					中粒	0.04	0.42	0.13	0.15	0.07
23	CM102-S16W-NYM-570 中段 - 190m 处					中粒	0.09	0.85	0.32	0.21	0.11
71	CM103-S14					粗粒	0.04	0.01	0.20	0.21	0.05
样号	w _B /10 ⁻⁶										
	Mn	Bi	Ba	Cd	In	Ga	Tl	As	Te	Ge	Se
27	2.92	0.49	<1	36.00	0.92	0.06	0.50	94.80	0.51	<0.1	0.23
161	6.42	4.62	<1	36.40	1.70	0.12	0.23	22.20	0.51	<0.1	12.30
23	2.57	0.50	<1	59.40	10.10	0.25	0.71	12.20	0.29	<0.1	0.88
71	17.6	2.30	<1	15.70	0.57	0.04	0.28	39.40	0.73	<0.1	3.04

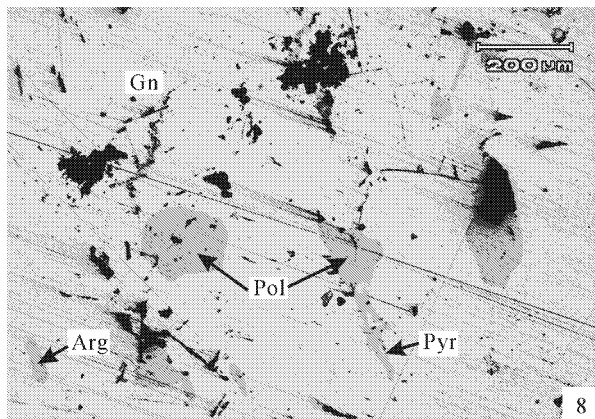
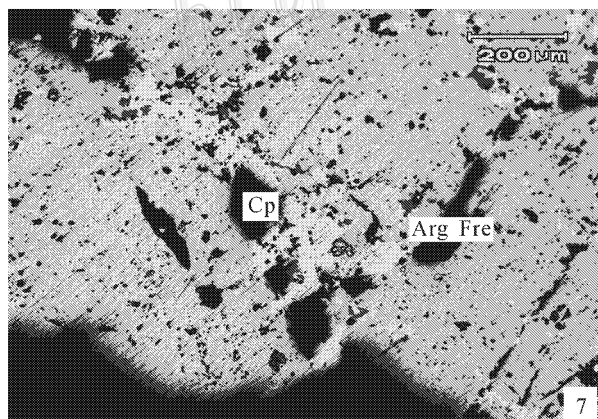
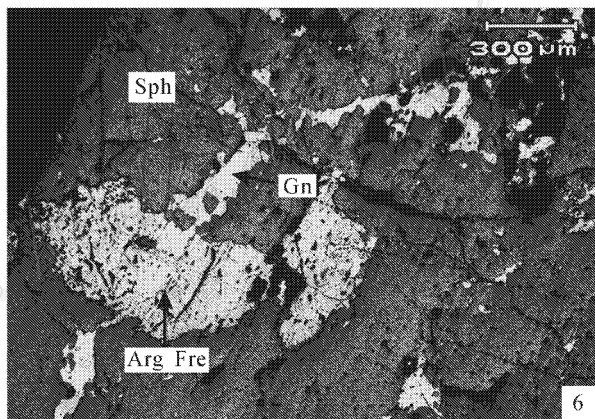
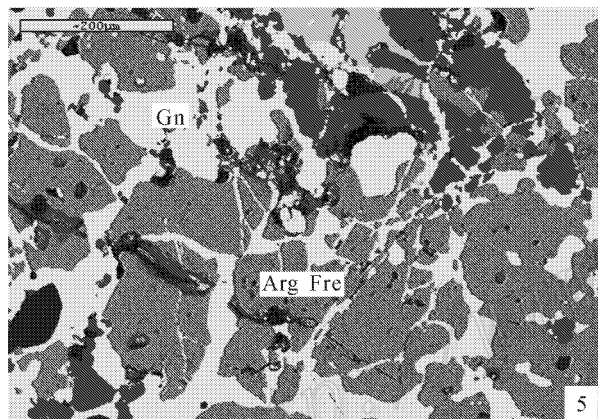
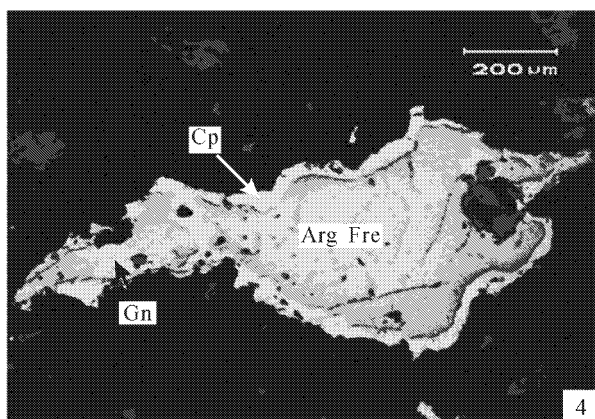
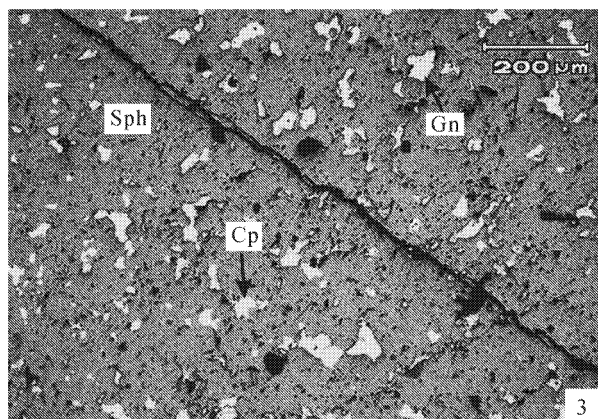
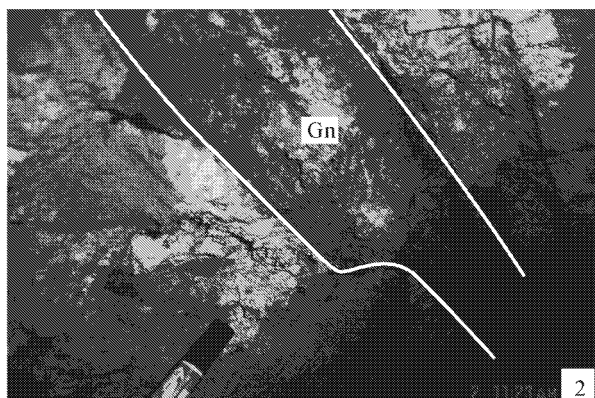
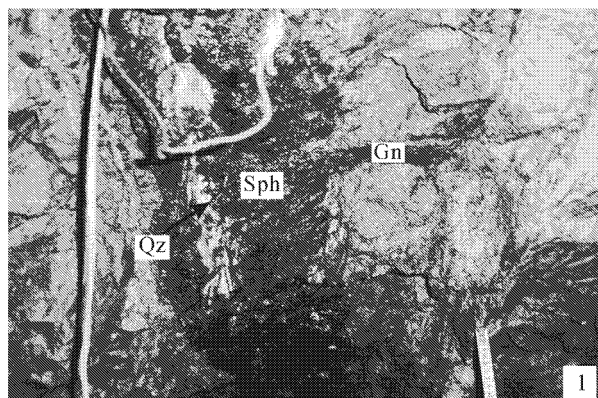
注:由国家地质实验测试中心分析,分析方法:Mn、Zn、Ag、Bi、Cd、In、Ga、Tl、Te、Ba、Ge 为等离子质谱,Fe、Cu、As、Sb 为等离子光谱,Se 为原子荧光。

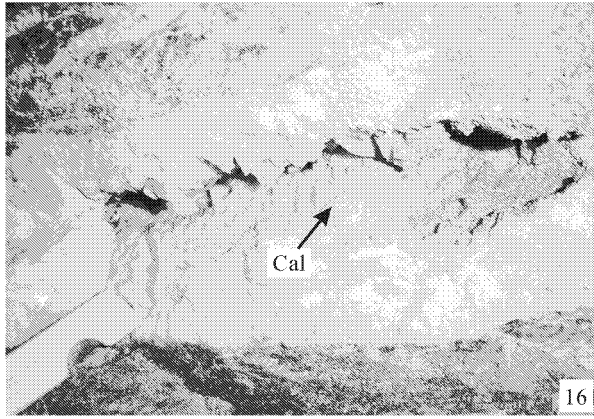
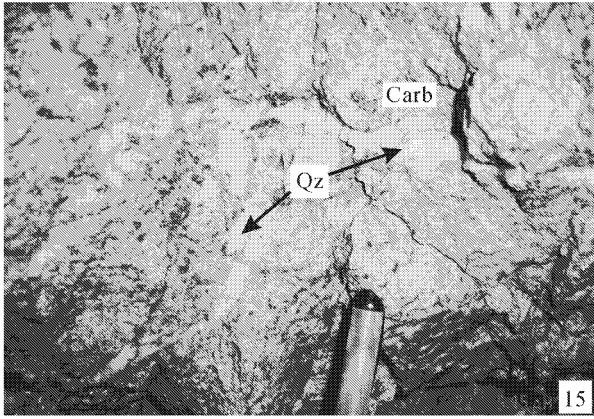
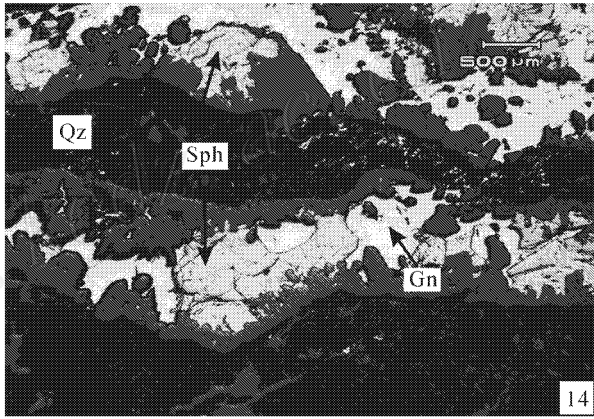
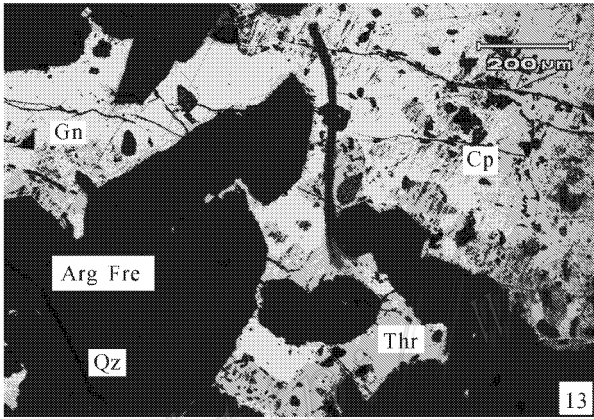
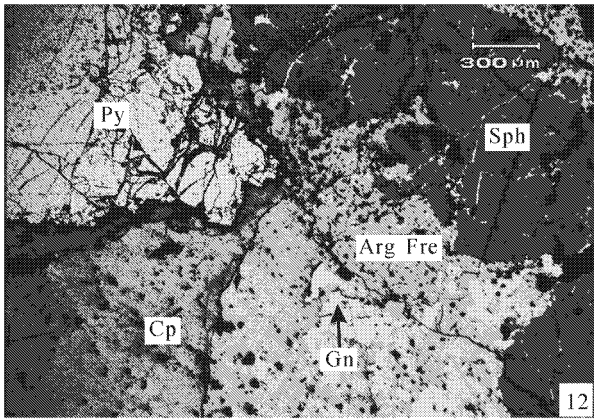
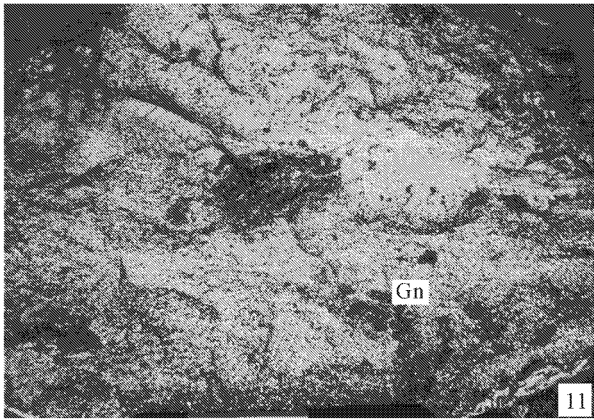
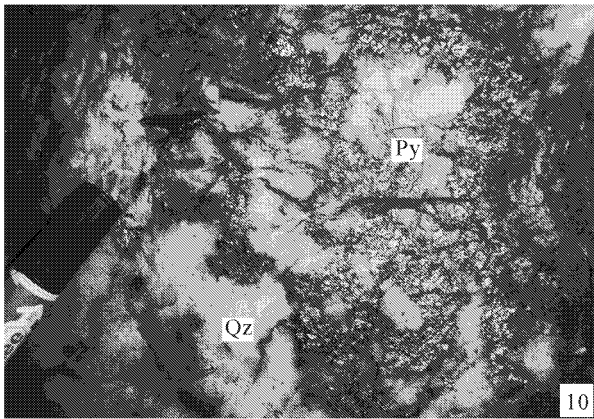
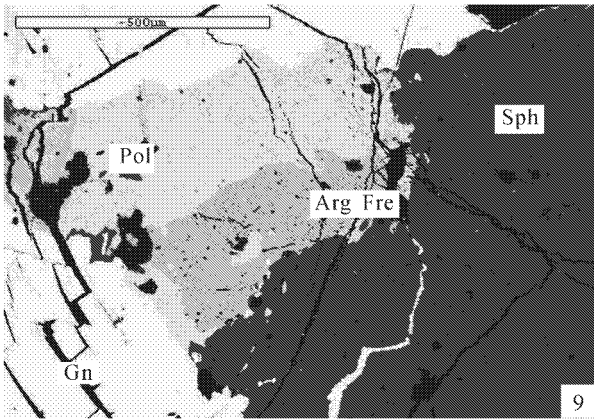
表 3 沙沟矿床主要硫化物的电子探针分析结果

Table 3 Electron microprobe analyses of main sulfides from the Shagou deposit

矿物	样号	粒度	wt/%										总和	计算化学分子式
			S	Cu	Pb	Zn	Fe	Ag	Sb	Ni	Sn	Co		
方铅矿	6-2*	中粒	12.92	-	86.49	-	0.22	0.12	0.36	-	-	-	100.11	Pb _{1.05} S
方铅矿	27-1	细粒	13.32	-	85.68	-	0.03	0.11	0.05	0.06	-	-	99.24	PbS
方铅矿	8-5*	细粒	13.45	-	85.25	-	-	0.40	-	-	-	-	99.10	(Pb _{0.98} Ag _{0.01}) _{0.99} S
方铅矿	23-2*	中粒	13.61	1.03	83.96	-	0.10	0.29	-	0.21	-	-	99.20	(Pb _{0.95} Cu _{0.04} Ni _{0.01})S
方铅矿	X-1-2	细粒	13.16	-	86.00	0.02	-	0.13	0.04	0.02	0.01	-	99.38	Pb _{1.01} S
方铅矿	85-2-4	中粒	13.19	0.03	86.51	-	0.01	0.15	-	0.06	-	-	99.95	Pb _{1.01} S
方铅矿	72-1	粗粒	13.43	0.03	86.70	-	0.09	0.10	0.11	0.02	-	-	100.47	PbS
闪锌矿	X-2-1	细粒	33.37	0.44	-	66.50	0.54	-	-	-	0.08	-	100.91	(Zn _{0.98} Cu _{0.005} Fe _{0.008}) _{0.99} S
闪锌矿	SG-1-1-2	细粒	32.90	0.16	-	67.07	0.75	-	0.04	0.02	-	-	100.93	(ZnFe _{0.01}) _{1.01} S
闪锌矿	184-2-2	细粒	32.65	-	-	68.02	0.03	-	-	-	0.02	-	100.72	Zn _{1.02} S
闪锌矿	26-2*	细粒	33.59	0.73	-	63.89	0.78	-	-	0.33	-	-	99.32	(Zn _{0.93} Cu _{0.04} Fe _{0.01}) _{0.95} S
闪锌矿	43-1	粗粒	33.60	0.12	-	67.68	0.43	-	0.01	0.02	0.03	-	101.88	(Zn _{0.99} Fe _{0.01})S
黄铁矿	184-1-1	中粒	53.54	-	-	0.01	46.74	0.03	-	0.01	0.01	-	100.34	FeS ₂
黄铁矿	1-1	中粒	53.32	0.02	-	-	46.72	-	-	0.03	-	-	100.09	Fe _{1.01} S ₂
黄铁矿	18-2	中粒	52.44	-	-	-	46.50	0.01	-	0.01	-	-	99.09	Fe _{1.02} S ₂
黄铁矿	201-1-1	中粒	52.60	-	-	0.46	46.42	-	0.09	0.01	-	-	99.95	Fe _{1.01} S ₂
黄铜矿	201-1	细粒	35.43	33.58	-	0.16	29.71	0.17	0.06	-	0.01	0.01	99.13	Cu _{0.96} Fe _{0.96} S ₂
黄铜矿	14-1-1	中粒	35.13	34.36	-	-	30.57	0.10	-	-	0.01	0.04	100.22	Cu _{0.99} FeS ₂
黄铜矿	14-1-2	中粒	34.38	34.34	-	0.03	30.50	0.07	-	-	0.02	0.01	99.34	Cu _{1.01} Fe _{1.02} S ₂
黄铜矿	179-1	粗粒	34.60	33.92	-	-	30.43	0.24	-	0.03	0.03	-	99.25	Cu _{0.99} Fe _{1.01} S ₂
黄铜矿	179-2-1	中粒	34.88	34.60	-	-	30.26	0.47	0.02	0.03	-	0.03	100.28	(CuAg _{0.01}) _{1.01} FeS ₂
黄铜矿	179-2-2	中粒	34.95	34.10	-	-	30.69	0.31	-	-	0.01	0.01	100.07	(Cu _{0.98} Ag _{0.01}) _{0.99} Fe _{1.01} S ₂

* 样品由中国地质大学地质学实验中心电子探针室尹京武 郝金华分析,其余样品由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针组陈振宇分析。“-”表示低于检测限。





照片说明

1. 102 穿脉 534 中段 16 号脉北沿脉矿脉宽 43 cm,可见闪锌矿脉(Sph)和方铅矿脉(Gn)界线明显,闪锌矿脉中有后期乳白色石英细脉(Qz)穿插,方铅矿细粒,近脉围岩是石英-碳酸盐岩-云母带
2. 102 穿脉 570 中段 7 号脉的泥状方铅矿矿石,不能观察到方铅矿的矿物颗粒
3. 黄铜矿呈乳滴状分布于闪锌矿(灰色)中。光片,样品编号 6,单偏光
4. 后期的黄铜矿(Cp)(铜黄色)呈镶边结构包围含银黝铜矿(灰色带浅蓝色调)。含银黝铜矿与方铅矿(Gn)(白色)共生。光片,样品编号 8,取样位置 102 穿脉 16 号脉 570 中段北沿脉 63 m 处,单偏光
5. 含银黝铜矿被方铅矿(Gn)交代成网脉状。样品编号 85,背散射电子图像
6. 早期闪锌矿(Sph)被含银黝铜矿交代,而后者又被后期的方铅矿(Gn)穿插交代。光片,单偏光
7. 后期黄铜矿(Cp)细脉穿插含银黝铜矿(Ag-bearing)。光片,单偏光
8. 辉银矿(Arg)硫锑铜银矿(Pol)和深红银矿(Pyr)呈他形赋存于方铅矿(Gn)中。光片,单偏光
9. 硫锑铜银矿(Pol)和含银黝铜矿界线明显,前者包含后者。样品编号 6,背散射电子图像
10. 成矿的第一阶段石英-黄铁矿阶段,只由粗粒石英(Qz)和黄铁矿(Py)组成
11. 成矿第二阶段的典型方铅矿矿石。方铅矿(Gn)细粒,粒径 0.1~1.5 mm,呈块状构造,矿石直径 400 mm,方铅矿早期闪锌矿(Sph)呈角砾状构造残留其中,长 70 mm
12. 黄铁矿(Py)、黄铜矿(Cp)、闪锌矿(Sph)、方铅矿(Gn)以及含银黝铜矿均出现。含银黝铜矿交代闪锌矿,方铅矿交代黄铜矿。光片,样品编号 79,取于 102 穿脉 8 号脉掌子面,单偏光
13. 黄铜矿(Cp)、方铅矿(Gn)、黝铜矿(Thr)和含银黝铜矿共生。光片,样品编号 179,取于 102 穿脉 8 号脉掌子面,单偏光
14. 石英晶洞中充填有后期的闪锌矿和方铅矿。光片,样品编号 39,取样位置 102 穿脉 570 中段 16 号脉南沿脉 156 m 处,单偏光
15. 成矿第三阶段:石英-碳酸盐阶段,碳酸盐(Carb)包括有方解石、白云石、菱铁矿
16. 自形方解石(Cal)晶洞,见于 102 穿脉 S16 号脉 570 中段 325 m 处

2.3 黄铁矿

反射色淡黄白色,均质体。呈不规则状或中、细粒晶体产在方铅矿集合体或脉石矿物中。黄铁矿分布广泛,形成于热液阶段的始终。遍及整个矿床产出而且贯穿整个成矿过程,与闪锌矿、方铅矿、黄铜矿等共生。在 8 号脉中常见,16 号脉次之。黄铁矿的产出方式有:①在近矿脉蚀变围岩中,多呈中粗粒($4\times4\sim0.5\times0.45$ mm)半自形—自形晶体嵌布于脉石矿物中;②矿石中的黄铁矿多呈中细粒($0.02\times0.02\sim1.3\times1.0$ mm²)集合体,常与其他主要硫化物矿物伴生。③呈黄铁矿-闪锌矿-石英脉(或细脉),产于强烈硅化、绢英岩化或碳酸盐化蚀变岩中。

黄铁矿有的与闪锌矿平衡共生,有的则被闪锌矿、方铅矿溶蚀交代,呈骸晶结构,粒径大小:0.2×0.2~0.02×0.03 mm²。早期黄铁矿呈自形—半自形晶,有的具压碎结构,或者边缘受溶蚀交代而成港湾状,晚期黄铁矿常呈细脉状穿插于方铅矿或闪锌矿中。

黄铁矿的 4 个电子探针(表 3)分析结果:Fe 44.42%~47.74%,S 52.44%~53.54%,Ag 0.01%~0.03%,Ni 0.01%~0.03%,含有微量的 Cu、Zn、Sb,化学式为 FeS_x(表 3)。

2.4 黄铜矿

铜黄色,多色性微弱,呈弱的非均质性。它的产

出方式:①呈乳滴状固溶体分布于闪锌矿中,粒径 $0.01\times0.01\sim0.002\times0.002$ mm²;②与方铅矿、含银黝铜矿等共生,呈他形粒状集合体分布于闪锌矿、方铅矿和脉石矿物颗粒之间,粒径 $0.2\times0.15\sim1.5\times1.0$ mm;③呈不规则细脉穿插含银黝铜矿(照片 7)。8 号脉中常见黄铜矿,在 14 号、16 号脉局部也可见到。黄铜矿可含有少量的含银黝铜矿细脉和包裹体。

黄铜矿的 6 个电子探针分析结果为:Cu 33.58%~34.60%,平均值 34.15%,Fe 29.71%~30.69%,平均值 30.36%,S 34.38%~35.43%,平均值 34.90%,Ag 0.07%~0.47%,平均值 0.23%,含有微量的 Ni、Zn、Sn、Sb、Co,化学式为 Cu_{0.99}FeS₂(表 3)。

3 银矿物的矿物学特征及产出方式

沙沟银铅锌矿床是典型的低温热液型银矿床。根据反光镜下特征、电子探针成分测定等方法,发现该矿床主要的独立银矿物有自然银、深红银矿、辉银矿、硫锑铜银矿、含银黝铜矿,它们呈细粒包裹体形式嵌布在方铅矿、黄铜矿和黄铁矿中,主要被包裹在方铅矿中,少量含银黝铜矿在方铅矿和闪锌矿晶粒

之间。另外,可见少量硫锑铜银矿充填交代在方铅矿裂隙中呈裂隙银。银矿物的电子探针分析结果见表 4。

沙沟银铅锌矿床银矿物可明显地划分为 5 个成分系列:自然元素系列,Ag-S 系列,Sb-Ag-S 系列,Ag-Cu(Sb,As)-S 系列和 Cu-Sb-Ag-S 系列,这 5 个系列矿物分别为自然银、辉银矿、深红银矿、硫锑铜银矿、含银黝铜矿。

各银矿物的成分、矿物学特征及分布规律如下:

(1) 自然银 亮白色、高反射率、性软。沙沟矿区铅锌银矿石中的自然银多呈填穴状分布在原生矿石碎裂的脉石矿物之间,硫锑铜银矿中也可见极少的自然银。2 号脉矿石中常见自然银。

(2) 辉银矿 在显微镜下呈灰白色,低反射率,若与方铅矿相伴呈现一种浅的淡蓝绿色调,均质体。镜下可见其多在方铅矿中形成不混溶乳滴状包裹体(照片 8),少量沿方铅矿的解理或微裂隙产出。呈不规则细小粒状,粒径一般为 0.02~0.08 mm。电子探针分析(表 4)获得辉银矿的成分为:Ag 84.80%,S 12.94%,Cu 0.31%,Zn 0.79%,As 0.18%,化学式为 $(\text{Ag}_{1.95}\text{Zn}_{0.03}\text{Cu}_{0.01})_{1.99}\text{S}_2$ 。

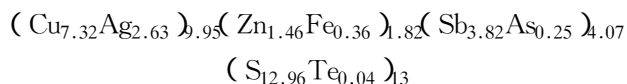
(3) 深红银矿 浅蓝灰白色,多色性不明显,非均质。内反射深红色,常与硫锑铜银矿、辉银矿紧密共生包含在方铅矿之中(照片 8)或沿方铅矿解理裂隙分布。粒径为 $0.2 \times 0.08 \text{ mm}^2 \sim 0.07 \times 0.06 \text{ mm}^2$ 。深红银矿的电子探针分析(表 4)结果为:平均含 Ag 59.49%,Sb 22.15%,S 17.32%,Cu 0.13%,Sn 0.08%,Ni 0.02%,Fe 0.02%,As 0.37%,计算得出的化学式为 $(\text{Ag}_{3.07}\text{Cu}_{0.01})_{3.08}(\text{Sb}_{1.01}\text{As}_{0.02})_{1.03}\text{S}_3$ 。

(4) 含银黝铜矿 是本区矿石内分布最广泛也是最重要的银矿物,反射色灰白色,带浅橄榄绿色调,内反射色呈深红色,均质。与方铅矿、黄铜矿、闪锌矿密切共生。呈半自形—他形粒状、乳滴状和细粒状分布在方铅矿内部或者方铅矿和闪锌矿的接触部位,粒度变化很大,经统计,<0.1 mm 的占 4.3%,0.1~0.5 mm 占 26.0%,0.5~1.0 mm 占 26.0%,1.0~2.0 mm 占 26.0%,2~5 mm 占 13.3%,>5 mm 占 4.3%。微粒占 4.3%,细粒占 52.0%,中粒 39.3%,粗粒 4.3%。

含银黝铜矿发育于热液成矿的石英-多金属硫化物阶段,有时单粒分布在方铅矿中,有时成群分布在方铅矿之中或闪锌矿、石英的边缘,中粒和细粒的

方铅矿中常见含银黝铜矿,而粗粒方铅矿中几乎未见。含银黝铜矿穿插闪锌矿(照片 5),又被黄铜矿穿插(照片 7)。包裹有含银黝铜矿的方铅矿脉经常分布在石英矿脉中,所以银矿化与硅化和碳酸盐化紧密相关,只有很少的含银黝铜矿单独分布在脉石矿物之中。

含银黝铜矿的 8 个探针(表 4)分析结果为:Ag 9.05%~18.55%,平均值 15.94%,Cu 23.89%~31.41%,平均值 26.11%,Sb 24.35%~28.03%,平均值 26.09%,S 22.66%~24.25%,平均值 23.31%,Fe 0.26%~3.20%,平均值 1.16%,As 0.05%~2.20%,平均值 1.11%,Zn 3.49%~6.25%,平均值 5.38%,Te 0.18%~1.80%,平均值 0.26%,还含有少量的 Sn、Se、Co。化学分子式为:



虽然 Ag 和 Cu 的含量变化较大,但是 Ag + Cu 40.46%~43.98%,平均 42.04%,Zn + Fe 5.43%~7.36%,平均 6.54%,Ag 和 Cu 完全类质同像,Zn 和 Fe 完全类质同像,贫 Fe 而富 Zn。

(5) 硫锑铜银矿 灰白色带绿色调,多色性微弱,非均质,内反射深红色,但微弱,可沿方铅矿颗粒裂隙呈细小板状,主要在方铅矿中呈他形粒状包裹体(照片 8),粒径为 $0.4 \times 0.05 \text{ mm}^2$,也可见硫锑铜银矿包含含银黝铜矿(照片 9)。硫锑铜银矿的 2 个电子探针分析结果为(表 4):平均含 Ag 69.37%,Sb 10.10%,S 15.48%,Cu 4.44%,Sn 0.03%,Zn 0.02%,As 0.14%,其化学分子式为 $(\text{Ag}_{14.67}\text{Cu}_{1.58})_{16.25}(\text{Sb}_{1.88}\text{As}_{0.03})_{1.91}\text{S}_{11}$ 。

4 矿物共生组合及成矿阶段的划分

根据矿物的共生组合及相互穿插关系特征,可将本矿床划分为热液期和表生期。热液期进一步划分出 3 个成矿阶段,银矿物主要产在第 2 阶段。

4.1 石英-黄铁矿阶段

本阶段生成第一期他形粒状石英、钾长石和少量黄铁矿和绢云母。由于受后期构造应力影响,石英和黄铁矿常出现碎裂,稍晚期金属矿物充填其中。这是成矿热液活动的开始。相应的蚀变以硅化为主。共生矿物简单,金属矿物以黄铁矿为主。主要矿物组合:石英+黄铁矿(照片 10)。

表 4 沙沟矿床银矿物的电子探针分析结果

Table 4 Quantitative electron microprobe analyses of silver minerals from the Shagou deposit

计算化学分子式														
wt/%														
	S	Cu	Ag	Sb	Fe	Zn	Ni	As	Sn	Te	Se	Co	总和	
辉银矿*	12.94	0.31	84.80	-	0.79	0.02	0.18	-	-	-	-	99.29	(Ag _{1.95} Zn _{0.03} Cu _{0.01}) _{1.99} S	
深红银矿	17.43	0.13	58.94	22.05	0.02	0.01	0.43	0.07	-	-	-	99.09	(Ag _{3.02} Cu _{0.01}) ^{3.03} (Sb _{1.00} As _{0.03}) ^{1.03} S ₃	
	17.20	0.12	60.03	22.24	0.01	-	0.31	0.08	-	-	-	100.02	(Ag _{3.11} Cu _{0.01}) ^{3.12} (Sb _{1.02} As _{0.02}) ^{1.04} S ₃	
硫锑铜银矿	15.20	2.58	71.60	9.89	0.01	0.01	-	0.16	0.04	-	-	99.49	(Ag _{15.40} Cu _{0.94}) ^{16.34} (Sb _{1.88} As _{0.05}) ^{1.93} S ₁₁	
	15.76	6.30	67.14	10.31	-	0.03	0.06	0.11	0.01	-	-	99.72	(Ag _{13.93} Cu _{2.22}) ^{16.15} (Sb _{1.88} As _{0.02}) ^{1.90} S ₁₁	
含银黝铜矿	1 *	22.99	25.67	18.31	25.75	0.93	5.75	-	0.68	-	-	100.08	(Cu _{7.32} Ag _{3.08}) ^{10.40} (Zn _{1.59} Fe _{0.30}) ^{1.89} (Sb _{3.84} As _{0.16}) ^{4.00} S ₁₃	
	2 *	23.09	24.37	18.34	24.35	0.26	5.79	0.65	1.38	-	0.04	100.07	(Cu _{6.79} Ag _{3.01}) ^{9.80} (Zn _{1.57} Fe _{0.08} Ni _{0.20}) ^{1.86} (Sb _{3.54} As _{0.32}) ^{3.86} (S _{12.74} Te _{0.26}) ¹³	
	3 *	22.66	24.14	17.75	24.91	0.70	5.78	0.37	1.59	-	0.01	99.16	(Cu _{6.89} Ag _{2.99}) ^{9.88} (Zn _{1.60} Fe _{0.23} Ni _{0.11}) ^{1.94} (Sb _{3.71} As _{0.38}) ^{4.09} (S _{12.82} Te _{0.18}) ¹³	
	4	22.79	24.55	16.25	28.03	0.52	6.25	0.21	0.05	0.42	0.5	99.67	(Cu _{7.03} Ag _{2.75} Sn _{0.06}) ^{9.84} (Zn _{1.74} Fe _{0.17} Ni _{0.07}) ^{1.98} (Sb _{4.19} As _{0.01}) ^{4.20} (S _{12.93} Te _{0.07}) ¹³	
	5	24.25	28.95	12.27	26.52	0.56	6.80	-	1.90	0.45	0.27	101.97	(Cu _{7.80} Ag _{1.94} Sn _{0.05}) ^{9.79} (Zn _{1.77} Fe _{0.17}) ^{1.94} (Sb _{3.72} As _{0.43}) ^{4.15} (S _{12.97} Te _{0.03}) ¹³	
6 *	24.09	31.41	9.05	27.16	0.31	5.12	0.52	0.87	-	0.22	0.39	99.14	(Cu _{8.53} Ag _{1.44}) ^{9.97} (Zn _{1.37} Fe _{0.10} Ni _{0.15} Co _{0.11}) ^{1.73} (Sb _{3.86} As _{0.2}) ^{4.06} (S _{12.95} Se _{0.05}) ¹³	
7	23.88	25.86	16.98	25.19	2.78	4.08	-	2.20	-	0.34	-	101.31	(Cu _{7.07} Ag _{2.74}) ^{9.81} (Zn _{1.10} Fe _{0.86}) ^{1.96} (Sb _{3.60} As _{0.51}) ^{4.11} (S _{12.95} Te _{0.05}) ¹³	
8	22.72	23.89	18.55	26.83	3.20	3.49	-	0.20	0.42	0.18	-	0.03	99.56	(Cu _{6.87} Ag _{3.14} Sn _{0.06}) ^{10.07} (Zn _{0.98} Fe _{1.05}) ^{2.03} (Sb _{4.03} As _{0.05}) ^{4.08} (S _{12.97} Te _{0.03}) ¹³

* 样品由中国地质大学地质实验中心电子探针室尹京武、郝金华分析,其余样品由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针组陈震宇分析。“-”表示低于检测限。

4.2 石英-多金属硫化物阶段

该阶段为成矿热液活动的主要阶段,也是银铅锌矿化的主要阶段,产出大量方铅矿、含银黝铜矿和自然银等。金属矿物组成复杂,主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、黝铜矿、银的硫化物和硫盐等。方铅矿和银矿共生,而闪锌矿在某些矿脉呈角砾状残留在方铅矿中(照片11)。本阶段仍大量出现石英,呈粒度粗大的灰白色石英细脉-网脉穿插早期石英。石英晶形较为完整,说明其形成时有较大的空间,成矿期构造应处于张性应力状态。有些石英晶洞充填有方铅矿和闪锌矿(照片14)。主要矿物组合:石英+黄铁矿+方铅矿+闪锌矿+含银黝铜矿(照片12);石英+方铅矿+深红银矿+硫锑铜银矿+辉银矿(照片8);石英+方铅矿+黄铜矿+含银黝铜矿+黝铜矿+自然银(照片13);石英+黄铜矿+方铅矿+闪锌矿。

4.3 石英-碳酸盐化阶段

以出现方解石、铁白云石为特征(照片15、16),标志进入热液成矿期尾声。本阶段有少量细粒状石英出现。可见黄铁矿呈稀疏细脉穿插早期矿物及石英脉中或者包含在石英脉内。常见方解石形成晶洞(照片16)。主要矿物组合:石英+铁白云石+方解石;石英+铁白云石+菱铁矿;石英+方解石+黄铁矿。

表生期以强烈的褐铁矿化为特征。银、铅等组分通过表生淋滤作用从被氧化分解的金属硫化物等矿物中析离出来,并在裂隙及溶蚀孔洞中形成氧化物、硫酸盐等次生矿物。

5 意义及结论

通过对本矿床矿石硫化物及银矿物的镜下观察及电子探针分析研究,已查明主要硫化物、银矿物可以分为自然元素系列、Ag-S系列、Sb-Ag系列、Ag-Cu(Sb,As)-S系列、Cu-Sb-Ag系列。硫化物形成的基本顺序为毒砂→黄铁矿、贫铁闪锌矿→方铅矿→黄铜矿,银矿物的形成通常比硫化物晚。银矿物中,相对早形成的是Cu-Sb-Ag-S系列矿物,接着是Sb-Ag-S系列矿物,而后是Ag-S系列矿物,最晚的是自然元素系列矿物。这为了解本矿床的矿化过程,确定矿石矿物形成期次和生成秩序打下了基础。

本矿床主要可利用金属是Pb、Zn、Ag、Cu。方铅矿、贫铁闪锌矿、黄铜矿为主要矿石矿物。关于Ag

的赋存状态,其主要是呈含银黝铜矿、深红银矿、辉银矿、自然银产出,呈细粒包裹体形式嵌布在方铅矿。这些资料为本矿床的综合评价和矿石的选冶回收有用金属提供了重要基础。

致谢 野外及室内研究工作得到了河南发恩德矿业有限公司冯锐董事长、高建国总经理、刘灵恩和王建文总工程师及其他工程师大力支持与资助,在此特表感谢!

References

- Nickel E H and Grice J D. 1997. The degree and principle of mineral names, International Mineralogical Association, Commission New Minerals and Mineral Names[J]. Wang L B, translated. 1999. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(3): 273~285.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. 2002. Quantitative analysis of sulfide minerals by electron probe microanalysis[J]. Beijing: Standards Press of China. 1~3(in Chinese).
- Huang D H and Hu S H. 2000. Characteristics of sulfide and sulfosalt minerals from the Xiasai silver-polymetallic deposit and their significance[J]. Mineral Deposits, 19(4): 363~375(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).
- Huang M Z and Tang S H. 1998. Introduce of dachang tin ore study[M]. Beijing: Beijing Sci. & Tech. Pub. House. 21~24(in Chinese).
- Li X L and Zhao R S. 1994. Mineralogy of Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi[M]. Beijing: Science Press. 39~147(in Chinese).
- Mao S H. 1992. The EPMA research of tetrahedrite tehnantite minerals[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 12(2): 1~6(in Chinese).
- Shang J and Lin J Q. 1989. Identify and study of mode of occurrence of silver ores[J]. Geology of World, 8(2): 108~123(in Chinese with English abstract).
- Zhi F Q, Liu L G and Suo Y. 2004. Geologic characteristics and ore-potential of Shagouxi Ag-Pb deposit in west section of Xiong'er Shan region, Henan Province[J]. Mineral Resources and Geology, 18(1): 35~38(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- Nickel E H, Grice J D. 王立本译. 1999. 国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会关于矿物命名的程度和原则(1997年)[J]. 岩

- 石矿物学杂志,18(3):273~285.
- 黄典豪,胡世华. 2000. 夏塞银多金属矿床中硫化物和硫盐系列矿物特征及其意义[J]. 矿床地质,19(4):363~375.
- 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.
- 黄民智,唐绍华. 1988. 大厂锡矿石学概论[M]. 北京:科学技术出版社. 21~24.
- 李锡林,赵汝松. 1994. 大厂矿田矿物学[M]. 北京:科学出版社. 39~147.
- 毛水和. 1992. 黝铜矿族矿物的 EPMA 研究[J]. 矿物岩石,12(2):1~6.
- 尚 浚,林金泉. 1989. 银矿物鉴定及其赋存状态研究[J]. 世界地质,8(2):108~123.
- 支凤岐,刘灵恩,索 勇. 2004. 河南省熊耳山西段沙沟西银铅矿区地质特征及找矿前景分析[J]. 矿产与地质,18(1):35~38.
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2002. 硫化物矿物的电子探针定量分析方法[J]. 北京:中国标准出版社. 1~3.

<http://www.kcdz.ac.cn/>