

Analysis on Ore Composition and the Occurring States of Ag of Shijiangshan Mining Area, Inner Mongolia

Shuting Cheng^{1,2}, Jianjin Cao^{1,2*}

¹School of Earth Science and Geological Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou Guangdong

²Guangdong Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resources Exploration, Guangzhou Guangdong
Email: chengshut@mail2.sysu.edu.cn, *eescjj@mail.sysu.edu.cn

Received: Jul. 29th, 2016; accepted: Aug. 15th, 2016; published: Aug. 18th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Although the average grade of silver is high in Shijiangshan mining area, lacking basic geological works and states of Ag in the ore, it is really difficult to recover Ag in the ore. In order to get rid of this situation, necessary basic geological researches are of great importance for the next stage exploration to recover Ag. This paper is based on field investigation, data of eight deep ore samples analyzed by partial reflective microscope and EPMA, aiming to discuss features of sulfide minerals, states of Ag and the genetic type of this mineral deposit. The experiment result shows that deep ore samples are composed of galena, sphalerite, arsenopyrite, chalcopyrite and pyrite as its main occurring states. More importantly, further study shows that there are two forms of silver in the samples belonged to invisible silver, which are the silver of microscopic inclusions and in the form of isomorphism. Specifically, microscopic inclusion is tetrahedritedyscrasite with hypidiomorphic granular texture in pyrite and the other form silver exists mainly in the form of isomorphism in the galena with a tendency that silver content reduces from the edge to the interior. The size of the inclusion is less than 1 μ m, and the content of silver in galena is over 0.08 percent.

Keywords

Polymetallic Deposit, Shijiangshan Mining Area, EPMA, The Occurring States of Ag

内蒙古石匠山矿区矿石特征及银赋存状态

程书婷^{1,2}, 曹建劲^{1,2*}

*通讯作者。

¹中山大学地球科学与地质工程学院, 广东 广州

²广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州

Email: chengsht@mail2.sysu.edu.cn, *eescjj@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2016年7月29日; 录用日期: 2016年8月15日; 发布日期: 2016年8月18日

摘要

石匠山多金属矿床为热液脉状裂隙充填矿床, 其伴生银品位较高, 由于基础地质工作缺乏, 银赋存形式未知, 导致银的综合回收利用存在一定困难。因此, 矿床基础地质及银赋存形态研究对于下一阶段勘探和银的回收具有十分重要的指示意义。本文在野外调研的基础上, 采集了8个矿石样品, 通过偏反光显微镜观察和电子探针分析, 研究了矿石中金属硫化物矿物特征以及银的赋存形式。石匠山矿区深部矿石以方铅矿、闪锌矿、毒砂、黄铜矿、黄铁矿等为主要硫化物而矿石中的银大部分以不可见银形式存在。含银矿物为铁锑银黝铜矿, 主要呈半自形包裹体存在于黄铁矿等硫化物内部, 粒径小于1 μm 。大多数方铅矿中含银超过0.08%, 含量从晶粒边部向内部逐渐降低, 表现为晶格银形式。

关键词

多金属矿床, 石匠山矿区, 电子探针分析, 银赋存形态

1. 引言

石匠山多金属矿床地处大兴安岭南段晚古生代增生造山带中, 隶属突泉-林西成矿带[1]。该矿床处于突泉-林西成矿带的南东段, 与大井铜锡银矿床相邻[2]。矿区处于普查阶段, 所用地质资料仍是 20 世纪 70 年代的区域地质调查报告以及 1992 年的林西县新林镇幅 1:5 万区域地质调查资料。2005 年林西县新林镇南部地区 1/5 万水系沉积物测量工作, 表明 Au、Ag、As、Cu、Pb、Zn、Hg、Sb、Bi、Mo、W、Sn 等 12 个元素均存在异常, 具有明显的浓集中心¹。根据内蒙古龙旺地质勘探有限责任公司对矿区一号脉的地下坑道揭露控制, 银平均含量超过 150 g/t¹。然而相较于成矿带中其他矿床, 石匠山多金属矿床的矿床地质研究较为薄弱, 缺乏矿石样品分析以及银赋存形式的讨论, 给银的综合回收利用带来了一定的困难。因此有必要结合野外地质调研和室内综合分析, 讨论银在矿石中的赋存形式。不仅能为揭示矿床成因提供一定参考, 也能提高生产中银的回收利用率。

2. 地质背景

石匠山多金属矿床位于大兴安岭西南段黄岗梁山系, 隶属内蒙古自治区赤峰市林西县官地镇¹。区域大地构造环境处于内蒙古中部地槽褶皱系, 锡林浩特地块南缘, 大兴安岭中生代岩浆岩带南段西侧²。区域内主要出露晚元古代、早古生代、中生代地层、第四系冲洪积物[3]。矿区内地层从老到新主要为哲斯组(P₁ZS)、于家北沟组(P₂y)、林西组(P₂l)、第四系全新统(图 1)³。哲斯组为一套灰黑色板岩、变质粉砂岩, 分布在石匠山矿区的西北部; 于家北沟组发育深灰色的变质粉砂岩夹安山质凝灰岩、变质流纹质凝灰岩, 分布在矿区西部、西南部; 林西组发育一套黑色板岩、砂岩夹灰岩, 分布在矿区东南部。区内岩浆岩分

¹赵志勋, 李伟, 刘勇智。2013。内蒙古自治区林西县西石匠山铅锌银矿区二矿段普查报告。内蒙古龙旺地质勘探有限责任公司赤峰分公司(内部资料)。

²王猷, 陈绍起, 等。1986。昭乌达盟矿产志。内蒙古自治区第二区域地质调查队(内部资料)。

³董景超, 陈杨, 白玉祥, 等。内蒙古自治区林西县石匠山矿区 2012 年度物探工作报告。内蒙古龙旺地质勘探有限责任公司赤峰分公司(内部资料)。

布十分广泛, 主要出露燕山早期的石匠山花岗岩体、四力本花岗斑岩体、大莫古吐花岗斑岩体及花岗斑岩脉岩[4]。石匠山花岗岩体在区内中东部、西南部广泛出露, 为一套斑状、似斑状钾长花岗岩-黑云母花岗岩-黑云二长花岗岩; 西南部有较晚期的大莫古吐花岗斑岩体、花岗斑岩脉、石英脉侵入。矿区西南部有北东向、北西向断裂。其中北西向断裂为本区的主要控矿断裂, 走向 $323^{\circ}\sim 343^{\circ}$, 倾向北东, 倾角 $65^{\circ}\sim 75^{\circ}$, 为压扭性断裂, 硅化蚀发育⁴。

本文样品取自石匠山矿区西南部一号铅锌矿脉(图2), 矿体发育在石匠山花岗岩与于家北沟组的接触带上, 呈北西向展布。石匠山花岗岩体北东、南西两翼倾向不同, 北东翼倾向北东, 倾角约为 60° , 南西翼倾向南西, 倾角普遍在 70° 以上。岩体局部可见黄铁矿化、硅化、绿泥石化、绿帘石化、碳酸盐化等围岩蚀变, 其中矿脉两侧的硅化、绿泥石化和蚀变岩的连续性良好。铅锌矿普遍赋存在斑状花岗岩中的花岗斑岩脉与石英脉中, 其中石英脉为区内重要的找矿标志。石匠山一号矿体铅锌银矿脉, 主要为隐伏矿脉, 空间分布呈脉状、透镜状, 主矿体走向 323° 左右, 倾向 30° , 倾角 $75^{\circ}\sim 85^{\circ}$ ⁴。矿石主要为块状构造和角砾状构造, 自形、半自形、他形结构、固溶体分离结构、交代熔蚀结构均有出现(图3)。矿石所含金属矿物有方铅矿、闪锌矿、毒砂、黄铁矿、黄铜矿等, 颜色以灰黑色为主; 脉石矿物主要为石英和方解石, 偶见绿帘石和绿泥石。刻槽取样品位可达: Ag 248.88 g/t、CuO 0.383%、Pb 3.996%、Zn 3.598%, 矿体平均厚 1.1 m^4 。

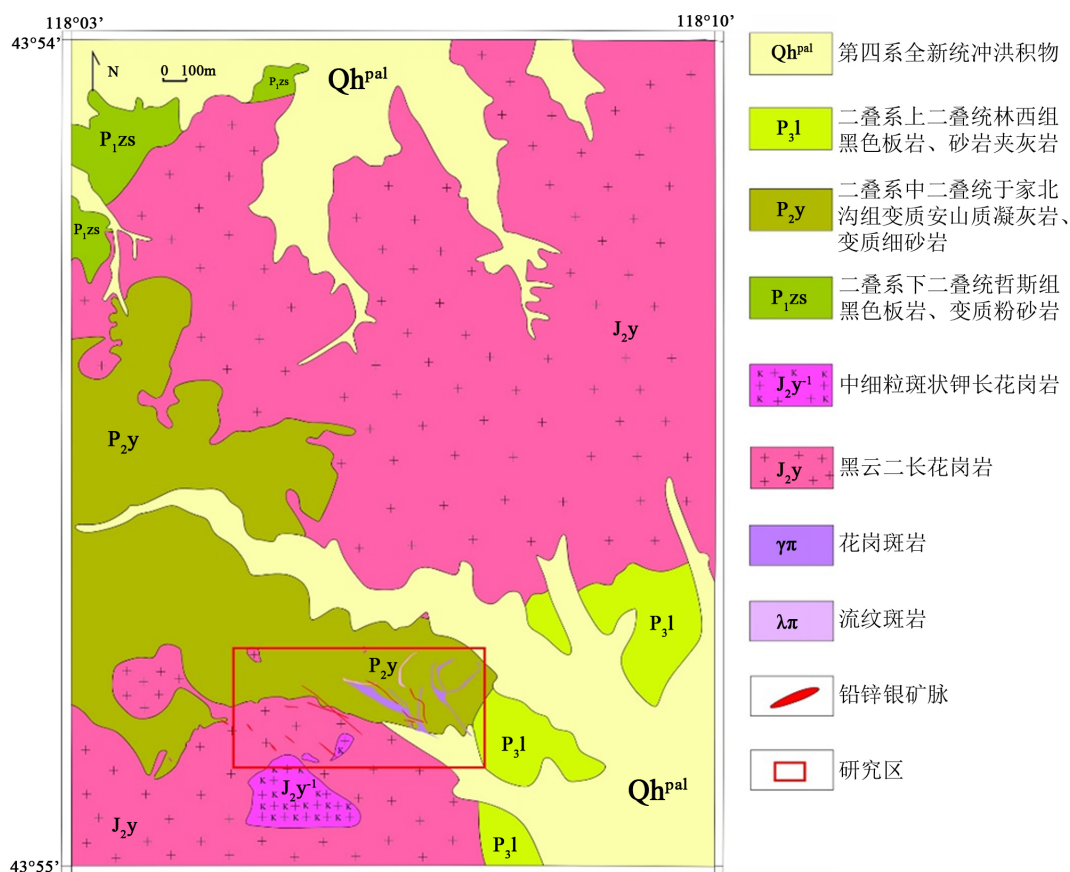


Figure 1. The simple mining geological map of Shijiashan mining area (according to data from Inner Mongolia Long Wang Exploration Company)

图1. 内蒙古石匠山矿区地质简图(据内蒙古龙旺勘探公司测探资料修改)

⁴贾兴洲, 杨立强, 李伟, 等。2013。内蒙古自治区林西县西石匠山矿区铅锌银矿补充详查报告。内蒙古龙旺地质勘探有限责任公司(内部资料)。

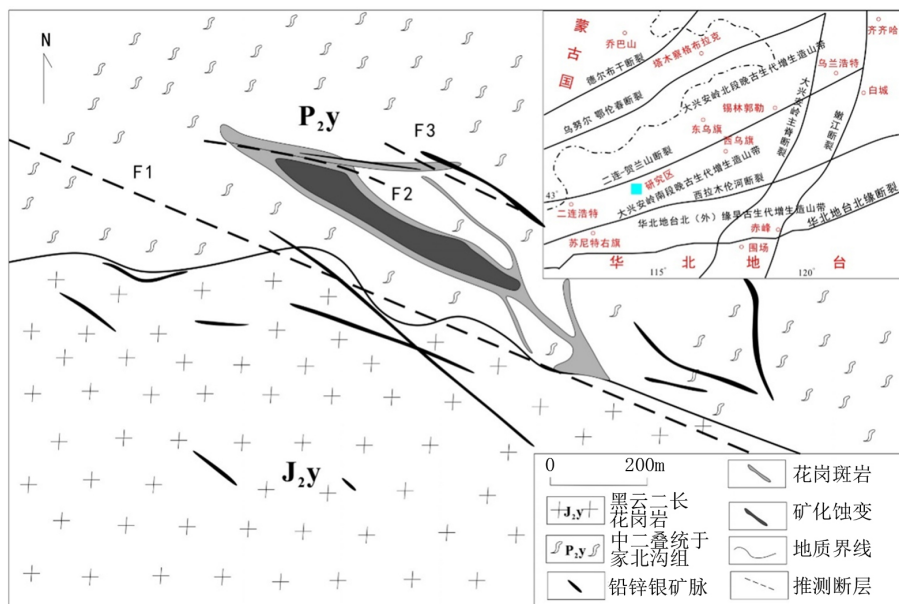


Figure 2. Sampling locations of ore samples: No.1 Pb-Zn vein (according to data from Inner Mongolia Long Wang Exploration Company)

图 2. 矿石样品采样位置: 1 号铅锌矿脉(据内蒙古龙旺勘探公司测探资料修改)

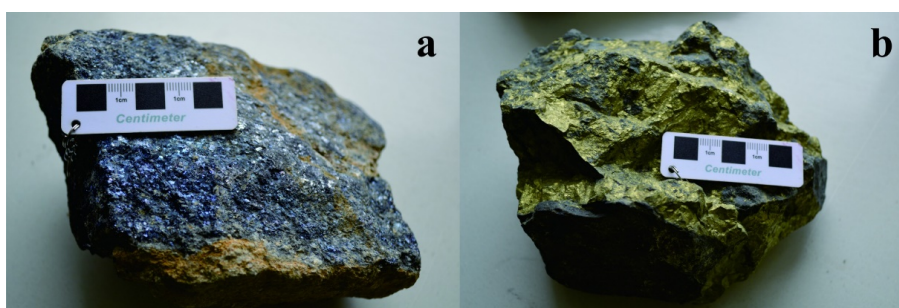


Figure 3. Ore hand specimen a: Gray-black-Pb-Zn-bearing ore; b: chalcopyrite-bearing ore

图 3. 矿石手标本 a-灰黑色含铅锌矿石; b-含黄铜矿矿石

3. 样品分析方法

本文对八个取自 1 号铅锌矿脉平硐 PD1 第一中段第三巷道的矿石样进行相关实验研究。样品编号依次为 14SL01~14SL08, 对应具体采样方向从西北到东南, 样品采样间隔 20~30 m。14SL01 样品取自含矿花岗岩母岩的石英脉中, 14SL02~14SL05 样品取自平硐新鲜矿脉处, 14SL06~14SL08 样品则取自略遭受风化的矿脉处。选取样品新鲜面制片, 在中山大学岩矿鉴定室利用 Olympus-BX51 偏反光显微镜观察待测区域矿物特征。并利用中山大学测试中心 JXA-8800R 的电子探针测试仪进行分析。由于波谱仪拥有相较能谱伪峰干扰小, 谱峰相对简单, 分辨率较高[5]等优点, 实验选用波谱仪进行测试。JXA-8800R 分辨率为 6 nm, 可检测元素范围序号 5~92, 波长 0.087~9.3 nm, 实验条件良好。选取的硫化物标样设置合理, 测试结果总量在 100%左右, 证明实验方法可行, 结果可靠。部分结果含量不足 100%, 也在后文对原因进行了说明。

4. 数据结果

矿石样镜下观察显示主要为硅酸盐矿物, 零星散布有硫化物晶体, 硫化物自形程度高。新鲜矿石样

品中硫化物单晶较大, 主要矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂。风化矿石样品中的硫化物出现了磁黄铁矿, 但仍以方铅矿、闪锌矿、毒砂等为主。

样品 14SL01 采自含铅锌硫化物—石英脉, 呈灰白色, 块状构造, 金属硫化物呈带状侵入石英脉裂隙中。其中矿物种类复杂, 金属硫化物有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等, 碳酸盐类矿物有方解石、菱铁矿等。其余大部分透明矿物为石英。

样品 14SL02-05 为含砷—铅锌铜硫化物矿石, 块状构造; 交代结构、包含结构, 碎粒结构等产于石英脉、石匠山花岗岩与于家北沟组碳酸盐岩接触带上。矿石呈灰黑色夹杂黄褐色, 金属硫化物占 70%~90%, 其中方铅矿含量大于闪锌矿 + 黄铜矿 + 黄铁矿的矿物组合。脉石矿物占 10%~30%, 主要为钾长石、斜长石、石英、绿帘石、绿泥石等。

样品 14SL06-08 为遭受风化的含砷—铅锌铜硫化物矿石, 产于石英脉和石匠山花岗岩与于家北沟组碳酸盐岩接触带中, 表面风化强烈。矿石呈灰黑色带红、黄褐色调, 金属硫化物占 70%~90%, 其中方铅矿超过 60%, 其余为闪锌矿、毒砂、黄铜矿、黄铁矿和磁黄铁矿。同时, 在方铅矿边缘和解理裂隙可见蓝辉铜矿。脉石矿物占 10%~30%, 除硅酸盐类矿物以外还有少量粘土矿物。

电子探针波谱数据, 根据原子—分子计算法计算硫化物的化学式, 对 8 件样品(14SL01-08)综合分析所得结果见附录。

下面针对不同采样部位的样品分别进行描述。

4.1. 石英脉中硫化物

14SL01 样品取自含矿花岗岩母岩的石英脉中, 金属硫化物零星散布在石英和其他硅酸盐中。其中较为典型的硫化物矿物有毒砂、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿等。镜下观察显示, 毒砂呈长条粒状, 呈亮白色, 具有较高的反射率, 含椭圆形包裹体以及一些透明矿物分布在裂隙中(图 4a)。闪锌矿与方铅矿共生, 呈

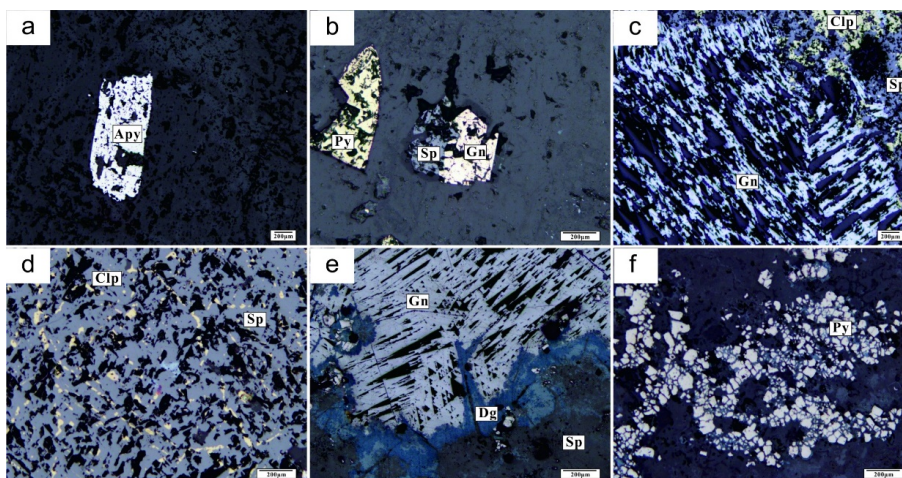


Figure 4. Metal mineral characteristics under polarized and reflected light microscope a: Arsenopyrite under microscope with plane-polarized light; b: Galena and sphalerite under microscope with plane-polarized light; c: Galena crumpled under microscope with plane-polarized light; d: The exsolution texture of sphalerite-chalcopyrite solid solution under microscope with plane-polarized light; e: Digenite distributed on the edge of the galena and the crack under microscope with plane-polarized light; f: Pyrite under microscope with plane-polarized light

图 4. 偏反光显微镜下金属矿物特征 a-单偏光下毒砂; b-单偏光下方铅矿和闪锌矿; c-单偏光下方铅矿发生揉皱; d-单偏光下黄铜矿呈乳滴状在闪锌矿中出溶; e-单偏光下方铅矿边缘、裂隙中蓝辉铜矿; f-单偏光下黄铁矿

正六边形假象, 伴有锯齿状黄铁矿(图 4b)。

结合偏反光显微镜下观察, 圈定六个形态特征在镜下差别较大的硫化物矿物的点位进一步做电子探针实验分析, 各个点位所得的实验数据如下表 1。

根据原子数配比对该样品中电子探针实验数据进行分析, 1 号点百分含量 As(43.648%)、Fe(35.331%)、S(21.146%), 由此计算矿物化学式 $Fe_{0.96}As_{0.88}S$, 简式 FeAsS [6], 主要矿物为毒砂。同理 2~6 号点计算出矿物的化学式为 $Fe_{1.02}As_{1.14}S$ 、 $Cu_{0.95}Fe_{0.98}S_2$ 、 $Zn_{0.87}S$ 、 $Fe_{1.01}S_2$ 、 $Fe_{0.95}As_{0.89}S$, 依次为毒砂、黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿、毒砂。其中, 1-3 号点均含银, 但含量很低, 偏反光显微镜下未见独立的银矿物。

4.2. 原生矿石样中硫化物的特征

14SL02-05 样品取自平硐新鲜矿脉处, 在偏反光显微镜反射光下观察, 大面积、大范围出现 Cu、Pb、Zn 等金属硫化物。其中硫化物有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂等。方铅矿解理裂隙发育, 硅酸盐矿物充填在方铅矿解理裂隙中。电子探针 EDS 分析含碳量很高, 方铅矿受应力作用发生揉皱(图 4c)。闪锌矿中常见呈固溶体分离结构的乳滴状黄铜矿(图 4d)。14SL02-05 样品 28 个点位所得的实验数据如下表 2。

根据原子数配比对 14SL02-05 样品中 28 个点位进行数据分析, 主要硫化物矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿等。其中 14SL02-1, 百分含量 Pb(87.099%)、S(13.208%), 由此计算矿物化学式 $Pb_{1.02}S$, 简式 PbS, 为方铅矿。同时存在有闪锌矿等硫化物矿物。其中, 各个硫化物中 Ag 平均含量整理如图 5 所示。Ag 在各个硫化物中含量差别很大, 只有在方铅矿中 Ag 平均含量高过检测限(0.08%) [7], 但方铅矿中 Ag 含量呈现不均一性, 闪锌矿中基本不含 Ag, 毒砂、黄铁矿中 Ag 平均含量均低于 0.05%, 分别为 0.027%、0.016%, 黄铜矿中 Ag 平均含量超过 0.05%, 为 0.063%。

4.3. 半氧化矿石样中硫化物

14SL06-08 样品取自平硐遭受半氧化的矿脉处, 在偏反光显微镜反射光下观察, 区别于原生矿石样。在方铅矿、闪锌矿边部, 沿方铅矿解理裂隙可见蓝辉铜矿和黄铜矿(图 4e), 黄铁矿(图 4f)。黄铁矿微晶自形程度较高, 但部分颗粒较多破碎, 可能是后期遭受了挤压作用形成的。14SL06~08 样品 22 个点位所得的实验数据如下表 3。

根据原子数配比对 14SL06-08 样品中 22 个点位进行数据分析, 但波谱用硫化物标定, 对于其中的金属氧化物并未进行测试。部分硫化物遭受氧化形成的含 Pb、Zn、As 的氧化物, 其测定总量有部分未到 100%。其中 14SL07-6, 百分含量 Fe(46.972%)、S(53.498%), 由此计算矿物化学式 $Fe_{1.01}S_2$, 简式 FeS_2 , 为黄铁矿。同理计算其余各点, 还出现方铅矿、闪锌矿、毒砂等矿物。点 14SL08-8 检测出百分含量

Table 1. Electron microprobe analysis data of sulfide ore in quartz vein samples

表 1. 石英脉样品电子探针硫化物含量百分比(%)

No.	As	Fe	S	Co	Pb	Ni	Ag	Cu	Cd	Zn	Sb	化学式	Total
14SL01-1	43.648	35.331	21.146	0.207	-	0.003	0.027	-	-	-	0.185	$Fe_{0.96}As_{0.88}S$	100.547
14SL01-2	47.129	31.526	17.651	2.677	-	0.196	0.016	-	0.007	0.04	-	$Fe_{1.02}As_{1.14}S$	99.242
14SL01-3	0.002	30.65	36.026	0.039	-	-	0.02	33.844	-	0.062	-	$Cu_{0.95}Fe_{0.98}S_2$	100.643
14SL01-4	0.004	5.315	33.751	0.031	-	-	-	1.033	0.401	59.606	-	$Zn_{0.87}S$	100.141
14SL01-5	0.003	46.299	52.702	0.091	-	-	-	0.225	0.003	0.05	0.007	$Fe_{1.01}S_2$	99.38
14SL01-6	44.321	35.042	21.21	0.088	-	-	-	0.033	0.002	0.022	0.039	$Fe_{0.95}As_{0.89}S$	100.757

Table 2. Electron microprobe analysis data of sulfide ore in primary ore samples
表 2. 原生矿石样品电子探针硫化物含量百分比(%)

No.	As	Fe	S	Co	Pb	Ni	Ag	Cu	Cd	Zn	Sb	化学式	Total
14SL02-1	-	0.045	13.208	-	87.099	0.018	0.039	-	0.056	-	-	Pb _{1.02} S	100.465
14SL02-2	0.002	7.072	33.849	0.013	-	-	-	0.172	0.206	58.157	0.016	Zn _{0.84} S	99.487
14SL02-3	43.692	35.279	21.146	0.04	0.05	0.023	0.027	0.023	0.019	0.109	0.11	Fe _{0.96} As _{0.88} S	100.518
14SL02-4	0.038	9.182	33.423	0.006	0.047	0.007	-	-	0.21	56.185	0.003	Zn _{0.82} S	99.101
14SL02-5	-	9.398	33.648	-	-	0.005	-	0.011	0.264	56.442	0.026	Zn _{0.82} S	99.794
14SL02-6	0.026	30.169	34.802	0.044	-	-	0.089	30.955	-	2.949	-	Cu _{0.90} FeS ₂	99.034
14SL03-1	-	0.01	13.16	-	84.884	0.012	-	0.051	0.085	-	-	PbS	98.202
14SL03-2	-	-	11.991	-	87.684	0.058	0.138	-	0.071	-	0.19	Pb _{1.13} S	100.132
14SL03-3	-	0.056	12.662	-	86.912	0.027	-	-	-	-	0.06	Pb _{1.06} S	99.717
14SL03-4	0.07	46.172	53.192	0.018	-	-	-	-	0.079	-	-	FeS ₂	99.531
14SL03-5	0.056	46.356	52.741	0.061	-	-	0.045	0.041	-	0.142	0.033	Fe _{1.01} S ₂	99.475
14SL03-6	-	-	13.112	0.067	87.116	0.135	0.108	0.119	0.213	-	-	Pb _{1.03} S	100.87
14SL03-7	-	29.397	35.992	0.124	-	-	0.101	34.24	0.038	-	0.094	Cu _{0.96} Fe _{0.94} S ₂	99.986
14SL03-8	0.028	47.44	52.149	0.112	-	0.075	0.06	-	-	-	-	Fe _{1.04} S ₂	99.864
14SL03-9	-	9.18	34.447	0.008	-	-	-	0.157	0.212	55.304	0.011	Zn _{0.79} S	99.319
14SL04-1	-	-	13.211	-	86.095	-	0.42	0.02	0.051	-	0.478	Pb _{1.01} S	100.275
14SL04-2	-	10.869	34.638	0.033	-	-	-	-	0.243	54.702	0.002	Zn _{0.77} S	100.487
14SL04-3	-	10.926	34.582	0.022	-	-	-	0.396	0.237	54.262	-	Zn _{0.77} S	100.425
14SL04-4	-	31.212	35.709	0.053	-	-	-	33.764	-	0.06	0.001	Cu _{0.95} FeS ₂	100.799
14SL04-5	-	0.011	13.525	-	86.995	0.029	0.08	0.027	0.068	-	0.162	PbS	100.897
14SL04-6	0.001	46.335	53.275	0.06	-	-	-	0.053	-	0.023	-	FeS ₂	99.747
14SL05-1	-	0.086	13.882	-	85.32	0.067	0.2	-	-	0.029	0.31	Pb _{0.95} S	99.894
14SL05-2	-	0.016	13.538	0.092	84.795	0.049	0.077	-	0.071	0.128	0.322	Pb _{0.97} S	99.088
14SL05-3	-	-	13.69	0.03	86.876	0.04	-	-	-	0.031	-	Pb _{0.98} S	100.667
14SL05-4	-	4.39	33.568	0.012	0.026	0.001	-	0.548	0.397	60.133	-	Zn _{0.88} S	99.075
14SL05-5	-	46.733	53.933	0.095	0.015	-	0.008	-	0.017	0.067	0.023	Fe _{0.99} S ₂	100.891
14SL05-6	0.022	4.776	33.835	-	-	0.091	-	0.529	0.466	59.992	-	Zn _{0.87} S	99.711
14SL05-7	0.095	47.068	53.584	0.086	-	-	-	-	-	-	0.046	Fe _{1.01} S ₂	100.879

As(0.102%)、Fe(7.179%)、S(22.383%)、Ag(31.287%)、Cu(15.174%)、Zn(1.466%)、Sb(25.748%)，计算矿物化学式如下：

$(\text{Cu}_{4.45}\text{Ag}_{5.40}\text{Fe}_{2.39}\text{Zn}_{0.42})_{12.37}(\text{Sb}_{3.94}\text{As}_{0.03})_{4.39}\text{S}_{13}$ ，为铁锑银黝铜矿。该独立银矿物呈半自形包裹体赋存在黄铁矿内部，如下图 6。

虽然除此之外没有发现其它独立银矿物，但方铅矿等硫化物内银含量较高，主要以不可见银形式赋存在方铅矿中，少量赋存于黄铁矿等硫化物中。此外，闪锌矿、毒砂含银较低。各硫化物中 Ag 平均含量整理如图 7。银基本只存在方铅矿晶格中，且平均含量低于原生矿石样品中 Ag 平均含量。半氧化样品

Table 3. Electron microprobe analysis data of sulfide ore in semi-oxidized ore samples
表 3. 半氧化矿石样品电子探针硫化物含量百分比(%)

No.	As	Fe	S	Co	Pb	Ni	Ag	Cu	Cd	Zn	Sb	化学式	Total
14SL06-1	-	0.13	13.376	-	86.303	0.013	-	0.256	0.101	-	0.062	PbS	100.241
14SL06-2	-	0.066	13.386	-	87	-	0.017	0.181	0.061	-	0.044	Pb _{1.01} S	100.755
14SL06-3	-	0.411	13.275	-	85.862	0.006	0.012	0.691	0.082	0.004	-	Pb _{0.97} S	100.343
14SL06-4	-	-	13.611	0.001	87.086	-	0.009	0.013	0.053	-	0.056	Pb _{0.99} S	100.829
14SL06-5	-	46.886	52.097	0.079	-	-	0.014	0.028	-	0.049	-	Fe _{1.03} S ₂	99.153
14SL06-6	-	-	13.558	-	85.641	-	0.482	0.05	0.102	-	0.584	Pb _{0.98} S	100.417
14SL07-1	17.04	0.183	-	-	73.639	-	-	-	0.098	0.354	0.067		91.381
14SL07-2	17.403	0.094	-	-	74.899	0.05	-	-	0.171	0.315	-		92.932
14SL07-3	-	0.005	13.148	-	86.022	-	0.011	0.012	0.055	-	0.018	Pb _{1.01} S	99.271
14SL07-4	-	0.017	13.35	-	85.019	-	0.091	0.037	0.104	-	0.211	Pb _{0.99} S	98.829
14SL07-5	-	-	13.654	-	85.696	-	0.116	0.117	0.071	-	0.186	Pb _{0.97} S	99.84
14SL07-6	-	46.972	53.498	0.089	-	-	0.003	-	-	0.065	0.01	Fe _{1.01} S ₂	100.637
14SL07-7	8.395	21.921	5.449	0.041	24.119	-	-	2.089	0.016	1.841	0.093		63.964
14SL08-1	-	9.946	34.255	0.033	-	-	-	0.028	0.257	55.728	-	Zn _{0.87} S	100.247
14SL08-2	-	10.127	33.508	0.011	-	-	-	0.029	0.239	56.022	-	Zn _{0.88} S	99.936
14SL08-3	-	0.058	0.097	-	62.68	-	-	0.169	0.115	0.006	-		63.125
14SL08-4	44.626	35.626	19.446	0.03	-	-	-	0.067	0.027	0.075	0.167		100.064
14SL08-5	45.469	35.558	18.979	0.062	-	-	-	0.06	-	-	0.224		100.352
14SL08-6	-	46.719	53.786	0.097	-	-	0.029	0.023	0.018	0.101	-	Fe _{1.01} S ₂	100.773
14SL08-7	0.007	47.575	55.256	0.068	-	-	-	0.088	0.02	0.063	-	Fe _{1.01} S ₂	103.077
14SL08-8	0.102	7.179	22.383	0.016	-	-	31.287	15.174	0.128	1.466	25.748	(Cu _{4.45} Ag _{5.40} Fe _{2.39} Zn _{0.42}) _{12.37} (Sb _{3.94} As _{0.03}) _{4.39} S ₁₃	103.483
14SL08-9	-	11.858	24.256	0.03	66.078	0.006	0.028	0.147	0.128	0.164	0.091		102.786

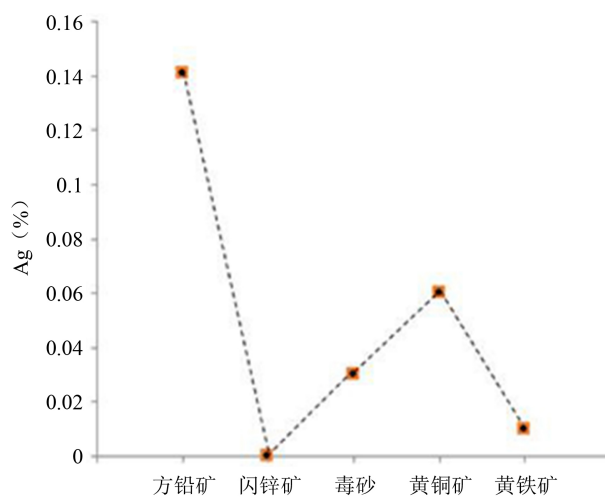


Figure 5. The line chart of average content of Ag in primary ore samples

图 5. 原生矿石样中硫化物 Ag 平均含量折线图

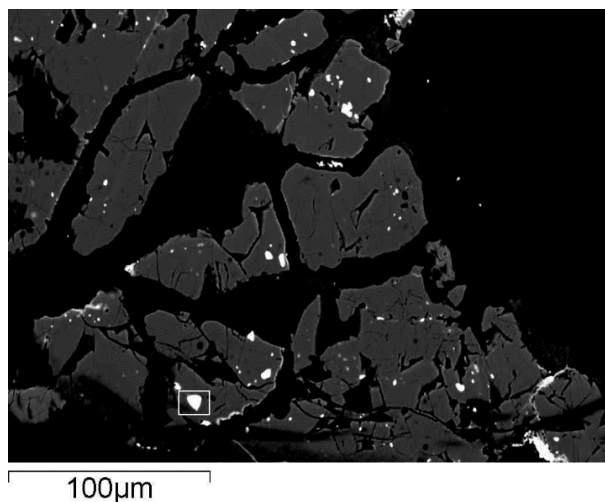


Figure 6. Tetrahritedyscrasite with hypidiomorphic granular texture in pyrite

图 6. 铁锑银黝铜矿在黄铁矿中呈半自形包裹体

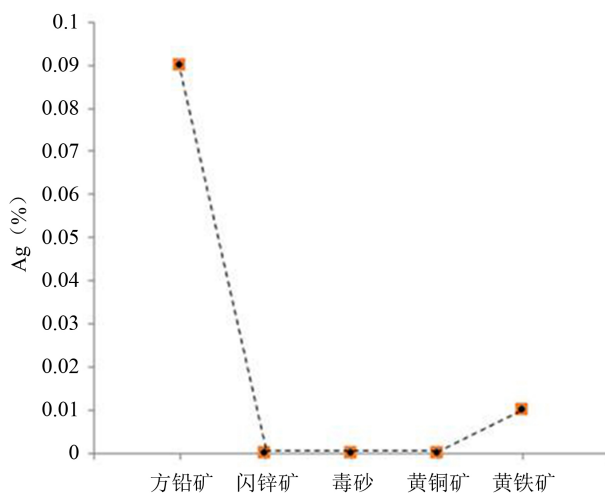


Figure 7. The line chart of average content of Ag in semi-oxidized ore samples

图 7. 半氧化矿石样中硫化物 Ag 平均含量折线图

方铅矿 Ag 平均含量 0.09%，方铅矿中少见黄铜矿固溶体分离，独立的黄铜矿不含晶格银，仅在次生的黄铁矿中见少量的 Ag，平均含量 0.01%。

5. 讨论

5.1. 硫化物矿石样品特征

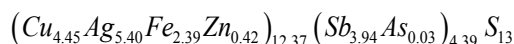
石匠山矿区铅锌银矿体金属矿物主要由方铅矿、闪锌矿、毒砂、黄铜矿、黄铁矿等硫化物组成，矿石的金属矿物电子探针的化学计算式接近理论式。镜下各硫化物晶体裂隙普遍发育。通过对比，从含矿石英脉、新鲜矿石、风化矿石，毒砂逐渐减少，方铅矿与闪锌矿逐渐增多。

毒砂边部含 Cd 和 Zn，而中部未达检出限，Co 元素的含量中部比边部略高。方铅矿的边部到中部，含 Ag 量从 0.2% 逐渐降低到 0.077%，中心处未达检测限，说明方铅矿中 Ag 含量从边部向内部减少。黄铜矿中 As、Sb 含量不一。闪锌矿中 Ag 含量较低。综上所述，Ag 主要赋存于方铅矿晶格中。

5.2. 银的赋存形式

一般银的赋存形式有独立银矿物、类质同象银、离子吸附银、非晶态银这四种[7]。其中, 以大小尺度划分, 又分为不可见银(<1 μm)和可见银(>1 μm)。不可见银根据赋存形式又可分为次显微包体银和晶格银。可见银 1~10 μm 者为显微包体银, >50 μm 者为独立银矿物[8]-[12]。

根据矿相学镜下观察, 结合 EPMA, 石匠山矿区铅锌银矿中银大部分以不可见银形式存在, 不可见银绝大多数存在于方铅矿中。在电子探针对方铅矿裂隙进行分析, 虽未见含银的硫盐矿物, 但大多数方铅矿中含银超过 0.08%, 且含量具有从边部向中部逐渐降低的特征。因此根据银的赋存形式与观察实际推测银以类质同象替代形式存在于方铅矿晶格中, 表现为晶格银形式[9]。此外, 在次生的黄铁矿内部发现了含 Cu-Ag-Sb-As 矿物, 铁锑银黝铜矿, 化学式为:



铁锑银黝铜矿呈半自形包裹体存在于黄铁矿内部, 粒径小于 1 μm, 属于不可见银中的次显微包体银。

晶格银主要赋存于方铅矿中。发生固溶体分离的闪锌矿中的黄铜矿也存在晶格银, 独立黄铜矿矿物、毒砂和闪锌矿中基本不含银, 偶见含银 0.02%左右, 低于检测限; 黄铁矿中含银量在 0.02%左右, 也低于检测限。

5.3. 矿床成因

该矿床处于普查阶段, 对于矿床成因的研究程度较低。赋矿母岩大多为石匠山花岗岩中的花岗斑岩脉和石英脉, 脉体大都沿裂隙充填。石匠山花岗岩与于家北沟组安山质凝灰岩中均见矿化蚀变带, 指示花岗斑岩脉与石英脉有着十分重要的控矿作用。推测在燕山期的岩浆-热液活动中, 于家北沟组安山质凝灰岩中高丰度的化学元素(如 Pb、Zn、As、Ag 等)被活化进入热液系统。在岩浆上侵过程中, 含矿岩浆热液流体沿早期构造断裂运移, 并与围岩发生交代、萃取等反应, 在构造有利部位成矿物质逐步富集沉淀, 形成热液脉状裂隙充填矿床。

6. 结论

内蒙古石匠山矿区矿石的硫化物主要是由方铅矿、闪锌矿、毒砂、黄铜矿、黄铁矿等组成, 硫化物形成先后顺序为毒砂-黄铁矿-黄铜矿-富铁闪锌矿(有黄铜矿固溶体分离的类别)-闪锌矿(独立矿物)-方铅矿-II 期黄铁矿-II 期黄铜矿-含银硫盐矿物(铁锑银黝铜矿)。

银的赋存形式主要有两种: 方铅矿中晶格银形式和黄铁矿中独立银矿物形式。方铅矿中晶格银含量可达 0.08%, 独立银矿物铁锑银黝铜矿呈半自形包裹体形式, 粒径小于 1 μm, 为次显微包裹体银。含银硫盐矿物中 Cu-Ag-Sb-As 体系银矿物的形成要伴随着后期的成矿热液温度下降与硫逸度升高才可能形成[13]。

石匠山多金属矿床成因类型可能为热液脉状裂隙充填矿床。

致 谢

感谢内蒙古龙旺地质勘探有限责任公司赤峰分公司对本文野外工作提供大力帮助, 感谢中山大学测试中心赵文霞老师、董亚林同学实验指导, 最后感谢编辑部的耐心、热忱工作!

基金项目

国家自然科学基金重点项目(编号: 41030425)。

参考文献 (References)

- [1] 邵积东, 王守光, 赵文涛, 等. 大兴安岭地区成矿地质特征及找矿前景分析[J]. 地质与资源, 2007, 16(4): 252-256.
- [2] 毛景文, 周振华, 武广, 等. 内蒙古及邻区矿床成矿规律与成矿系列[J]. 矿床地质, 2013, 32(4): 715-729.
- [3] 内蒙古自治区地质矿产局. 内蒙古自治区岩石地层[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1996.
- [4] 内蒙古自治区地质矿产局. 内蒙古自治区区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 1-725.
- [5] 徐乐英, 刘志东, 尚玉华. 波谱仪与能谱仪性能的比较[J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(2): 115-119.
- [6] 张丽彦, 陈克樵, 於晓晋. 硫化物矿物电子探针能谱快速定量分析[J]. 地质与勘探, 1997, 33(4): 21-27.
- [7] 李占轲, 李建威, 陈蕾, 等. 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, 2010, 35(4): 621-636.
- [8] Costagliola, P., Di Benedetto, F. and Benvenuti, M. (2003) Chemical Speciation of Ag in Galena by EPR Spectroscopy. *American Mineralogist*, **88**, 1345-1350. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2003-8-918>
- [9] Sharp, T.G. and Buseck, P.R. (1993) The Distribution of Ag and Sb in Galena: Inclusions versus Solid Solution. *American Mineralogist*, **78**, 85-95.
- [10] Zheng, 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. *Canadian Mineralogist*, **38**, 11-22. <http://dx.doi.org/10.2113/gscanmin.38.1.11>
- [11] 王静纯, 余大良. 我国氧化矿石银的赋存状态研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(2): 129-132.
- [12] 胡正华, 唐菊兴, 丁枫, 等. 西藏甲玛铜多金属矿富银矿体地质特征, 银赋存状态及富集机理研究[J]. 地球学报, 2011, 32(6): 668-680.
- [13] 尚林波, 樊文苓, 胡瑞忠, 等. 热液中铅, 锌, 银共生分异的热力学探讨[J]. 矿物学报, 2004, 24(1): 81-86.

附录

Annexed table: Electron microprobe analysis data of sulfide ore of Shijiangshan

附表: 石匠山硫化物矿石样电子探针分析数据(%)

样号	矿物	As	Fe	S	Co	Pb	Ni	Ag	Cu	Cd	Zn	Sb	总量	化学式
14SL01-1	毒砂	43.648	35.331	21.146	0.207	-	0.003	0.027	-	-	-	0.185	100.547	Fe _{0.96} As _{0.88} S
14SL01-2	毒砂	47.129	31.526	17.651	2.677	-	0.196	0.016	-	0.007	0.04	-	99.242	Fe _{1.02} As _{1.14} S
14SL01-6	毒砂	44.321	35.042	21.21	0.088	-	-	-	0.033	0.002	0.022	0.039	100.757	Fe _{0.95} As _{0.88} S
14SL02-3	毒砂	43.692	35.279	21.146	0.04	0.05	0.023	0.027	0.023	0.019	0.109	0.11	100.518	Fe _{0.96} As _{0.88} S
14SL08-4	毒砂	44.626	35.626	19.446	0.03	-	-	-	0.067	0.027	0.075	0.167	100.064	Fe _{0.96} As _{0.88} S
14SL08-5	毒砂	45.469	35.558	18.979	0.062	-	-	-	0.06	-	-	0.224	100.352	Fe _{0.96} As _{0.88} S
14SL02-1	方铅矿	-	0.045	13.208	-	87.099	0.018	0.039	-	0.056	-	-	100.465	Pb _{1.02} S
14SL03-1	方铅矿	-	0.01	13.16	-	84.884	0.012	-	0.051	0.085	-	-	98.202	PbS
14SL03-2	方铅矿	-	-	11.991	-	87.684	0.058	0.138	-	0.071	-	0.19	100.132	Pb _{1.13} S
14SL03-3	方铅矿	-	0.056	12.662	-	86.912	0.027	-	-	-	-	0.06	99.717	Pb _{1.06} S
14SL03-6	方铅矿	-	-	13.112	0.067	87.116	0.135	0.108	0.119	0.213	-	-	100.87	Pb _{1.03} S
14SL04-1	方铅矿	-	-	13.211	-	86.095	-	0.42	0.02	0.051	-	0.478	100.275	Pb _{1.01} S
14SL04-5	方铅矿	-	0.011	13.525	-	86.995	0.029	0.08	0.027	0.068	-	0.162	100.897	PbS
14SL05-1	方铅矿	-	0.086	13.882	-	85.32	0.067	0.2	-	-	0.029	0.31	99.894	Pb _{0.95} S
14SL05-2	方铅矿	-	0.016	13.538	0.092	84.795	0.049	0.077	-	0.071	0.128	0.322	99.088	Pb _{0.97} S
14SL05-3	方铅矿	-	-	13.69	0.03	86.876	0.04	-	-	-	0.031	-	100.667	Pb _{0.98} S
14SL06-1	方铅矿	-	0.13	13.376	-	86.303	0.013	-	0.256	0.101	-	0.062	100.241	PbS
14SL06-2	方铅矿	-	0.066	13.386	-	87	-	0.017	0.181	0.061	-	0.044	100.755	Pb _{1.01} S
14SL06-3	方铅矿	-	0.411	13.275	-	85.862	0.006	0.012	0.691	0.082	0.004	-	100.343	Pb _{0.97} S
14SL06-4	方铅矿	-	-	13.611	0.001	87.086	-	0.009	0.013	0.053	-	0.056	100.829	Pb _{0.99} S
14SL06-6	方铅矿	-	-	13.558	-	85.641	-	0.482	0.05	0.102	-	0.584	100.417	Pb _{0.98} S
14SL07-3	方铅矿	-	0.005	13.148	-	86.022	-	0.011	0.012	0.055	-	0.018	99.271	Pb _{1.01} S
14SL07-4	方铅矿	-	0.017	13.35	-	85.019	-	0.091	0.037	0.104	-	0.211	98.829	Pb _{0.99} S
14SL07-5	方铅矿	-	-	13.654	-	85.696	-	0.116	0.117	0.071	-	0.186	99.84	Pb _{0.97} S
14SL01-5	黄铁矿	0.003	46.299	52.702	0.091	-	-	-	0.225	0.003	0.05	0.007	99.38	Fe _{1.01} S ₂
14SL03-4	黄铁矿	0.07	46.172	53.192	0.018	-	-	-	-	0.079	-	-	99.531	FeS ₂
14SL03-5	黄铁矿	0.056	46.356	52.741	0.061	-	-	0.045	0.041	-	0.142	0.033	99.475	Fe _{1.01} S ₂
14SL03-8	黄铁矿	0.028	47.44	52.149	0.112	-	0.075	0.06	-	-	-	-	99.864	Fe _{1.04} S ₂
14SL04-6	黄铁矿	0.001	46.335	53.275	0.06	-	-	-	0.053	-	0.023	-	99.747	FeS ₂
14SL05-5	黄铁矿	-	46.733	53.933	0.095	0.015	-	0.008	-	0.017	0.067	0.023	100.891	Fe _{0.99} S ₂
14SL05-7	黄铁矿	0.095	47.068	53.584	0.086	-	-	-	-	-	-	0.046	100.879	Fe _{1.01} S ₂
14SL06-5	黄铁矿	-	46.886	52.097	0.079	-	-	0.014	0.028	-	0.049	-	99.153	Fe _{1.03} S ₂
14SL07-6	黄铁矿	-	46.972	53.498	0.089	-	-	0.003	-	-	0.065	0.01	100.637	Fe _{1.01} S ₂

续表

14SL08-6	黄铁矿	-	46.719	53.786	0.097	-	-	0.029	0.023	0.018	0.101	-	100.773	$\text{Fe}_{1.01}\text{S}_2$
14SL08-7	黄铁矿	0.007	47.575	55.256	0.068	-	-	-	0.088	0.02	0.063	-	103.077	$\text{Fe}_{1.01}\text{S}_2$
14SL01-3	黄铜矿	0.002	30.65	36.026	0.039	-	-	0.02	33.844	-	0.062	-	100.643	$\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_2$
14SL02-6	黄铜矿	0.026	30.169	34.802	0.044	-	-	0.089	30.955	-	2.949	-	99.034	$\text{Cu}_{0.90}\text{FeS}_2$
14SL03-7	黄铜矿	-	29.397	35.992	0.124	-	-	0.101	34.24	0.038	-	0.094	99.986	$\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{S}_2$
14SL04-4	黄铜矿	-	31.212	35.709	0.053	-	-	-	33.764	-	0.06	0.001	100.799	$\text{Cu}_{0.95}\text{FeS}_2$
14SL01-4	闪锌矿	0.004	5.315	33.751	0.031	-	-	-	1.033	0.401	59.606	-	100.141	$\text{Zn}_{0.87}\text{S}$
14SL02-2	闪锌矿	0.002	7.072	33.849	0.013	-	-	-	0.172	0.206	58.157	0.016	99.487	$\text{Zn}_{0.84}\text{S}$
14SL02-4	闪锌矿	0.038	9.182	33.423	0.006	0.047	0.007	-	-	0.21	56.185	0.003	99.101	$\text{Zn}_{0.82}\text{S}$
14SL02-5	闪锌矿	-	9.398	33.648	-	-	0.005	-	0.011	0.264	56.442	0.026	99.794	$\text{Zn}_{0.82}\text{S}$
14SL03-9	闪锌矿	-	9.18	34.447	0.008	-	-	-	0.157	0.212	55.304	0.011	99.319	$\text{Zn}_{0.79}\text{S}$
14SL04-2	闪锌矿	-	10.869	34.638	-0.33	-	-	-	-	0.243	54.702	0.002	100.487	$\text{Zn}_{0.77}\text{S}$
14SL04-3	闪锌矿	-	10.926	34.582	0.022	-	-	-	0.396	0.237	54.262	-	100.425	$\text{Zn}_{0.77}\text{S}$
14SL05-4	闪锌矿	-	4.39	33.568	0.012	0.026	0.001	-	0.548	0.397	60.133	-	99.075	$\text{Zn}_{0.88}\text{S}$
14SL05-6	闪锌矿	0.022	4.776	33.835	-	-	0.091	-	0.529	0.466	59.992	-	99.711	$\text{Zn}_{0.87}\text{S}$
14SL08-1	闪锌矿	-	9.946	34.255	0.033	-	-	-	0.028	0.257	55.728	-	100.247	$\text{Zn}_{0.87}\text{S}$
14SL08-2	闪锌矿	-	10.127	33.508	0.011	-	-	-	0.029	0.239	56.022	-	99.936	$\text{Zn}_{0.88}\text{S}$
14SL08-8	黝锑银矿	0.102	7.179	22.383	0.016	-	-	31.287	15.174	0.128	1.466	25.748	103.483	$(\text{Cu}_{4.45}\text{Ag}_{5.40}\text{Fe}_{2.39}\text{Zn}_{0.42})_{12.37}(\text{Sb}_{3.94}\text{As}_{0.03})_{4.39}\text{S}_{13}$
14SL07-7	砷铁铅	8.395	21.921	5.449	0.041	24.119	-	-	2.089	0.016	1.841	0.093	63.964	
14SL08-3	铅	-	0.058	0.097	-	62.68	-	-	0.169	0.115	0.006	-	63.125	
14SL07-1	铅、砷	17.04	0.183	-	-	73.639	-	-	-	0.098	0.354	0.067	91.381	
14SL07-2	铅、砷	17.403	0.094	-	-	74.899	0.05	-	-	0.171	0.315	-	92.932	

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>