

内蒙某锡多金属矿床银 的硫盐矿物初步研究

谢玉华 张家荫

(华北有色金属地质勘探公司综合普查大队)

内蒙某锡多金属矿床中,银为重要共生组份,均以独立矿物存在。已查出11种含银的硫盐矿物,主要赋存于黄铜矿、方铅矿和铁闪锌矿等载体矿物中。成矿主要在中高温阶段,少数产于中低温阶段。

关键词: 内蒙; 锡多金属矿床; 银的硫盐矿物



岩矿工作

内蒙某锡多金属矿床是我国北方现有唯一产锡矿山,矿石除主元素Ag、Sn、Cu、Pb、Zn外,还有多种元素可综合利用,

取得了较好的经济效益。笔者在以往工作的基础上,采用多种测试手段,较系统的研究了矿床中的硫盐矿物,初步查定出11种银的硫盐矿物(前人发现4种)。现将这些银的硫盐矿物研究的初步成果概述如下,以飨同好。

矿床地质概述

该矿床处于大兴安岭南段天山—兴安海西褶皱带东端燕山期活化带中;在黄岗梁—甘珠尔庙构造—岩浆隆起带濒临中生代火山断陷带的东南边缘部。矿区广覆第四系,出露地层简单,均为上二叠统林西组陆相碎屑岩系。其岩性以灰色、深灰色—黑色粉砂岩为主,夹有砂岩、板岩及泥灰岩的薄层或透镜体。由下而上可分为暗色砂、板岩段和杂色泥灰岩板岩段两个岩段,并可进一步分为两个岩带。

区域构造线呈北东向。矿区位于轴面向北西倾斜的桑木沟—官地倒转向斜南东翼(正常翼)。矿区范围内,由于燕山期构造叠加,形成了轴向近南北、向北倾伏的挠曲向斜及更次级小挠曲。构造断裂甚发育,表现为由小断层、破裂带、裂隙带以及层间滑动等构成的断裂—破裂带。主要走向为北西和近东西,向北和北东倾斜(两组常发育成追踪断裂—破裂带),其次为走向北东和近南北、向西和北西倾斜(图)。

矿区及其邻区,未发现深成岩浆岩体。但区内发育有大量呈岩墙、岩株产出的多种次火山岩体。除煌斑岩外,有英安斑岩、安山玢岩、安山质隐爆角砾熔岩、玄武玢岩、玄武质隐爆角砾岩等。应该指出,次火山隐爆作用,促使断裂—破裂带进一步强化和张开、从而形成了有利于储集成矿物质的空间。

矿体产出严格受构造控制,呈单脉、复脉状或网脉状成群成带沿断裂—破裂带发育,以走向北西(及近东西向的追踪状),向北东陡倾为主;次为走向近东西,向北较缓倾斜;北东向和南北向者少见。矿体数量众多,达200条以上;规模不等,长数十至数

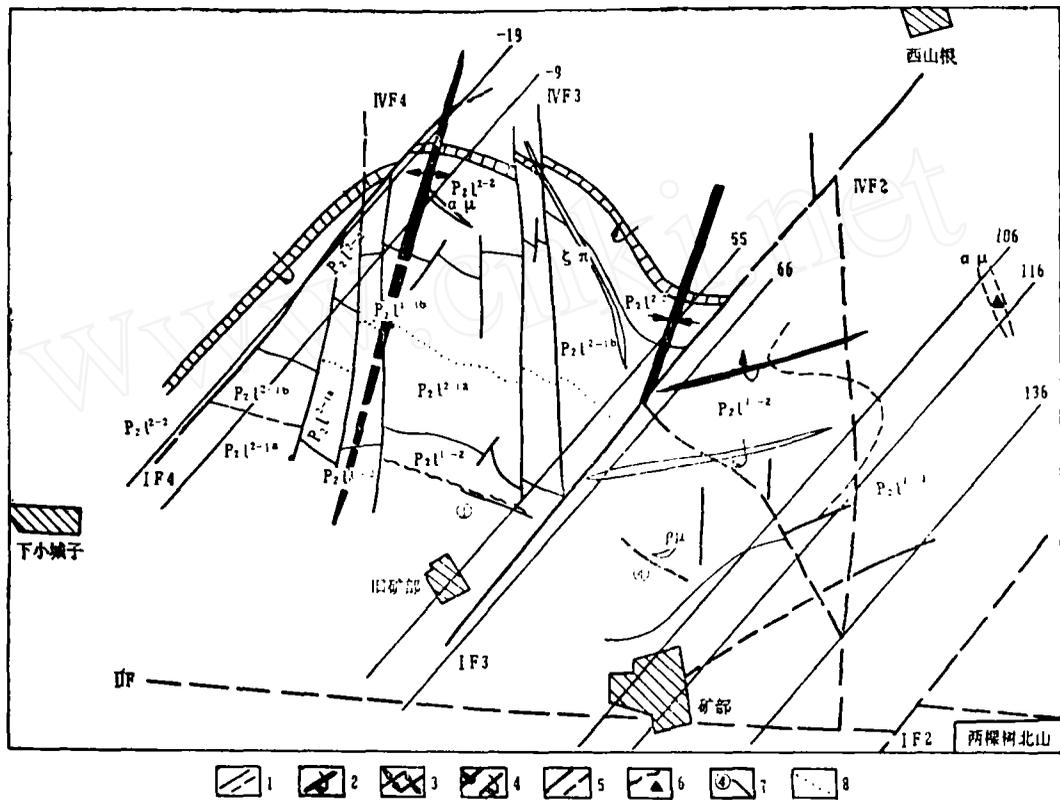


图 矿床构造纲要略图

P_2l^{2-2} —林西组第二段第二带, P_2l^{2-1b} —林西组第一带上亚带, P_2l^{2-1a} —林西组第二段第一带下亚带, P_2l^{1-2} —林西组第一段第二带, P_2l^{1-1} —林西组第一段第一带, $\zeta\pi$ —英安斑岩; $\alpha\mu$ —安山玢岩; $\beta\mu$ —玄武玢岩; 1—实测、推测地质界线; 2—区域倒转向斜轴; 3—主要背斜、向斜轴; 4—次级倒转背斜、向斜轴; 5—实测、推测断裂及编号; 6—糜棱岩带、火山构造位置; 7—矿体及编号; 8—亚带界线

百米, 最长千余米; 厚0.4~2m, 延深数十至数百米。组成矿体的矿脉均由硫化物(占85~95%以上)构成, 其单体长数厘米至近百米, 脉幅由<1mm至2m不等。

矿石的矿物成分较为复杂, 现已发现的矿物有40多种。主要为黄铜矿、黄铁矿、铁闪锌矿、方铅矿、毒砂、锡石、磁黄铁矿、石英、菱铁矿等。按工业利用对矿石组份的要求及矿物共生组合特点, 矿石大致可划分7种类型。主要为锡石—黄铜矿矿石; 方铅矿—铁闪锌矿—锡石—黄铜矿—银锑黝铜矿矿石; 方铅矿—铁闪锌矿—多种银矿物矿石。矿石中主要有用元素为Cu、Sn、Ag、Pb、Zn; S、Co、In等可综合利用; As和

微量Au可回收。

围岩蚀变微弱, 范围较小, 主要发育于矿脉两侧。以绢云母化、绿泥石化为主; 次为碳酸盐化、硅化; 局部见萤石化、电气石化。电气石化、硅化、绿泥石化及绢云母化一般在矿化的早期, 与铜锡矿化关系密切; 碳酸盐化一般较晚, 与铅锌矿化关系密切。该矿床属于与深成岩浆活动有关的、次火山岩有成因联系的高—中低温热液裂隙充填矿床。

银的硫盐矿物特征

硫盐矿物可以化学通式 $AmTnXp$ 表示, 式中A代表Cu、Pb、Ag; T代表As、Sb、

Bi; X代表S。按阳离子成分主要可分为铜的含硫盐、铅的含硫盐和银的含硫盐。其晶体结构复杂,至今尚未完全阐明。通常以结构中由3个硫原子配位形成一个以T原子为顶点、以3个硫原子为基底三角形的三角锥(TS₃),3价原子的存在,是硫盐矿物区别于硫化物的主要标志。

该区矿石中银的硫盐矿物数量较少且晶粒细小,难以取得结构分析数据,给正确鉴定带来一定困难。笔者经过反复镜下工作,并利用扫描电镜、能谱和电子探针进行微区分析,取得了较好的效果。现将含银的硫盐矿物列于表1,其主要特征分述如下。

1. 黝铜矿的含银亚种

黝铜矿的含银亚种,为该区重要的工业含银独立矿物。前人资料仅分出银黝铜矿、笔者在该区还发现有银锑黝铜矿、含砷银锑黝铜矿、黝锑银矿等。它们产于黄铜矿矿石、锡石黄铜矿矿石及方铅矿铁闪锌矿矿石中,共生伴生矿物主要有黄铜矿、黄铁矿、毒砂、锡石、方铅矿、铁闪锌矿,其次为白铁矿、胶黄铁矿、磁黄铁矿、螺状硫银矿等。多在黄铜矿、方铅矿中呈显微等向粒状、串珠状、不规则状包裹体。粒度2~

20μ,一般为10μ,大者可达150μ。其次沿黄铜矿、方铅矿的裂隙呈细脉状、网脉状或细丝条状充填,脉宽1~9μ,长10~500μ。局部呈细脉状穿插于铁闪锌矿中。

反射色呈浅灰微带橄榄棕色^[1],随着矿物含银量的增高,有略微加深的趋势,均质体,内反射无或呈棕红色。电子探针分析结果列于表2。

黝铜矿族矿物的化学式可用Me₁₂X₄S₁₃表示^[2]。Me包括一价和二价阳离子。其中一价阳离子主要是Cu⁺,有时为部份Ag⁺,它们往往占Me₁₂中的10个原子,而二价阳离子主要为Cu²⁺,有时为Fe²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺,共占Me₁₂中的2个原子,在少数情况下,则可以为2.5或3个。因此本族化合物的化学式,应为(Cu⁺、Ag⁺)₁₀(Cu²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺)₂X₄S₁₃。X为Sb、As,有时有部分Bi。

从表2中可看出,各矿物中S的含量比较稳定,Sb的含量变化也不大,仅一个样品(8520)有As呈类质同象替代Sb,形成含砷银锑黝铜矿。Ag、Fe、Zn则普遍以类质同象替换Cu,因而Cu的含量变化幅度较大。Ag、Fe、Zn含量的相对变化为Ag>Fe>Zn,当Fe、Zn含量较高时,可进一步命名

银的硫盐矿物一览表

表 1

矿物类别	矿物名称	理论分子式	实际计算分子式
银、铜-锑硫盐系列	银锑黝铜矿	(Cu,Ag) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	(Cu ₇ Ag ₅ Fe,Zn) ₁₂ Sb _{3.8} S ₁₃
	含砷银锑黝铜矿*	(Cu,Ag) ₁₂ (Sb,As) ₄ S ₁₃	(Ag _{1.91} Cu _{7.05} Zn _{0.75} Fe _{0.99}) _{11.5} (Sb _{2.47} As _{1.56}) _{4.03} S ₁₃
	黝锑银矿*	(Ag,Cu) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	(Cu _{8.54} Ag _{3.92} Fe _{1.54} Zn _{0.7}) _{12.7} Sb _{4.31} S ₁₃
	脆银矿*	Ag ₂ AgSb ₄ S ₄	Ag ₄ AgSb _{1.01} S _{4.16}
	辉锑银矿	AgSbS ₂	(Ag _{1.05} Cu _{.05} Fe _{0.04}) _{1.14} Sb _{0.94} S ₂
	深红银矿	3Ag ₂ S·Sb ₂ S ₃	(Ag ₃ Fe _{0.12}) _{3.12} Sb _{0.96} S ₃
	硫锑铜银矿	(Ag·Cu) ₁₆ Sb ₂ S ₁₁	(Ag _{7.12} Cu _{8.77} Fe _{1.84} Zn _{0.87}) _{16.4} Sb _{1.91} S ₁₁
银、铅-锑硫盐系列	柱硫锑铅银矿*	AgPbSbS ₃	Ag _{1.27} Pb ₁ Sb _{1.19} S _{2.58}
银、铅-铋硫盐系列	铜银铅铋矿*	Pb ₂ (Ag·Cu) ₂ Bi ₄ S ₉	(Pb _{2.18} Zn _{0.12}) _{2.30} (Ag _{1.84} Cu _{0.33} Fe _{0.21}) _{2.36} Bi _{3.59} S ₉
	铋硫铅银矿*	Ag _{1.25} Pb ₂ Bi _{3.25} S _{7.5}	Ag _{1.83} Pb _{2.07} Bi _{3.06} S _{7.5}
银-铋硫盐系列	针铅铋银矿*	AgBiS ₂	(Ag _{0.55} Cu _{0.08} Fe _{0.04} Zn _{0.04}) _{0.72} Bi _{0.96} S ₂

* 为该矿床首次发现的矿物。

银锑铜矿、铜锑银矿分析结果

表 2

矿物名称	测点号	电子探针分析值 (重量%)						实际计算矿物分子式	
		Cu	Ag	Fe	Zn	As	Sb		S
银锑铜矿	8520-2	37.03	3.11	3.38	3.13		27.14	26.21	$(Ag_{0.46}Cu_{9.27}Zn_{2.72}Fe_{1.96})_{13.41}Sb_{7.71}S_{13}$
	8520	30.35	12.53	3.36	2.99	7.09	18.32	25.35	$(Ag_{1.9}Cu_{7.75}Zn_{2.75}Fe_{0.99})_{11.5}(As_{0.55}Sb_{2.17})_{4.72}S_{13}$
	8565	30.15	13.22	2.82	3.97		25.17	24.67	$(Ag_{2.77}Cu_{8.72}Zn_{1.93}Fe_{1.85})_{11.97}Sb_{7.45}S_{13}$
	59 B	25.81	17.59	7.81	3.64		22.33	23.44	$(Ag_{1.7}Cu_{7.15}Zn_{0.99}Fe_{1.19})_{13.43}Sb_{3.26}S_{13}$
	214A	26.55	18.77	3.08	3.39		25.06	23.16	$(Ag_{3.13}Cu_{7.52}Zn_{0.93}Fe_{0.99})_{12.57}Sb_{3.70}S_{13}$
	8560	24.75	19.75	4.14	2.94		24.44	23.99	$(Ag_{3.18}Cu_{6.77}Zn_{0.78}Fe_{1.29})_{12.02}Sb_{3.49}S_{13}$
铜锑银矿	3-2	21.66	22.03	4.55	2.39		27.35	22.02	$(Cu_{6.54}Ag_{3.92}Fe_{1.54}Zn_{0.7})_{12.70}Sb_{4.31}S_{13}$

为铁银锑铜矿、锌银锑铜矿，当 $Ag > Cu$ 时，则称铜锑银矿。

2. 脆银矿

首次发现于矿床浅部的方铅矿铁闪锌矿矿石中，呈极小的细脉状（宽 8μ ，长 300μ ）穿插铁闪锌矿及其相毗邻的方铅矿，其他共生伴生矿物还有黄铁矿。

反射色呈灰白微带蓝紫色，双反射微弱，反射多色性灰白色至粉红白色、非均质性显著，偏光色深紫至灰绿色，内反射无。经电子探针分析（%），Ag 67.29~68.33、Sb 12.58~18.29、S 14.42~19.09，计算矿物分子式为 $Ag_4AgSb_{1.01}S_{4.16}$ ，与理论分子式相符。

3. 辉锑银矿

为该区次要的银的硫酸盐矿物，产于锡石黄铜矿矿石中。共生伴生矿物主要有黄铜矿、锡石，其次为毒砂、黄铁矿、白铁矿及少量黝铜矿、铜银铅铋矿等。呈显微粒状集合体分布在黄铜矿颗粒间，粒度 $20 \times 30\mu$ 。

反射色灰白微带蓝灰色、双反射清楚，多色性灰白至蓝灰，非均质性显著，偏光色浅灰至棕色，内反射深红色。电子探针分析（%）Ag 38.03、Cu 1.08、Fe 0.69、Sb 38.37、S 21.55。计算矿物分子式为 $(Ag_{1.05}Cu_{0.05}Fe_{0.04})_{1.14}Sb_{0.94}S_2$ ，与理论分子式基本相符。

4. 深红银矿

为矿区较为常见的银的硫酸盐矿物之一，分布于块状铅锌矿石中。共生伴生矿物有铁闪锌矿、方铅矿、黄铁矿及少量毒砂、黄铜矿、磁黄铁矿等。该矿物多在方铅矿中呈不规则状和乳滴状显微包裹体，或与方铅矿构成蠕虫状连晶，少数呈不规则显微粒状分布于方铅矿附近的碳酸盐矿物中，粒度 $15 \times 15 \sim 15 \times 60\mu$ 不等。

反射色呈浅蓝灰白色，内反射显著，为洋红色，双反射清楚，非均质性显著，偏光色淡灰至深灰。电子探针分析（%）Ag 61.38、Sb 21.54、S 17.08，计算分子式为 $Ag_{3.2}SbS_3$ 。

5. 硫锑铜银矿

也是该矿床较常见的含银硫酸盐矿物，分布于块状黄铜矿矿石中，共生伴生矿物主要有黄铜矿、黄铁矿、白铁矿，其次有少量锡石。该矿物多呈半自形薄板状、脉状，与黄铜矿连生或交代黄铜矿。一般粒度 $5 \sim 20\mu$ ，大者达 40μ ，少数呈针状与针铅铋银矿共生。

反射色呈浅灰色微带绿色，双反射微弱，非均质性清楚，偏光色蓝灰至深紫色，内反射为深红色。电子探针分析结果列于表 3。

从表 3 可看出，该区硫锑铜银矿中的 S、Sb 含量比较稳定；而 Ag 含量变化幅度较大，往往被含量不等的 Cu 或 Fe、Zn 替代，

硫锑铜矿分析结果

表 3

测点号	电子探针分析值 (重量%)						实际计算矿物分子式
	Ag	Cu	Zn	Fe	Sb	S	
8561	39.79	22.27	2.27	5.33	12.04	18.26	$(Ag_{7.12}Cu_{6.77}Fe_{1.84}Zn_{0.67})_{16.4}Sb_{1.9}S_{11}$
8571	65.07	9.67			10.19	15.07	$(Ag_{14.11}Cu_{3.56})_{17.67}Sb_{1.96}S_{11}$
8564	69.41	5.57			9.94	15.09	$(Ag_{15.24}Cu_{2.05})_{17.09}Sb_{1.9}S_{11}$

而使其成分更为复杂。

6. 柱硫锑铅银矿

首次发现于该矿床深部的块状方铅矿铁闪锌矿矿石中，在方铅矿中呈细小乳滴状包裹体，粒度 $10 \times 20\mu$ 。其他共生伴生矿物有铁闪锌矿、黄铁矿及少量毒砂、磁黄铁矿、深红银矿。

反射色为灰白色，双反射弱，非均质性显著，无颜色效应，内反射无。电子探针分析 (%) Ag 23.99、Pb 36.28、Sb 25.26、S 14.47，计算分子式为 $Ag_{1.27}PbSb_{1.18}S_{2.58}$ ，与理论分子式较为接近。

7. 铜银铅锑矿

在锡石黄铜矿矿石中首次发现，共生伴生矿物主要有黄铜矿、锡石，其次为毒砂、黄铁矿、白铁矿及少量黝铜矿等。呈不规则显微粒状分布于黄铜矿中，粒度 $2 \sim 60\mu$ 不等。

反射色为白微带黄色，双反射弱，非均质性显著，偏光色蓝至浅棕色，内反射无。电子探针分析 (%) Ag 11.36、Cu 1.12、Zn 0.45、Fe 0.67、Pb 25.81、Bi 42.97、S 16.51，其计算分子式为 $(Pb_{2.18}Zn_{0.12})_{2.30}(Ag_{1.84}Cu_{0.33}Fe_{0.21})_{2.38}Bi_{3.59}S_9$ ，与理论分子式基本相符。

8. 维硫锑铅银矿

首次发现于矿床深部的块状锡石黄铁矿矿石中，共生伴生矿物有黄铜矿、毒砂、锡石、黄铁矿等。呈显微粒状在黄铜矿脉中呈分散分布，粒度 $2 \times 2 \sim 30 \times 100\mu$ 不等。

反射色为灰白色，非均质性显著。电子

探针分析 (%) Ag 10.91、Pb 26.58、Bi 47.61、S 14.89，计算分子式为： $Ag_{1.63}Pb_{2.07}Bi_{3.66}S_{7.5}$ ，接近理论分子式。

9. 针铅锑银矿

首次发现于方铅矿铁闪锌矿锡石黄铜矿矿石中，在黄铜矿中呈显微粒状分布，与硫锑铜银矿共生一处。

反射色呈白色，双反射弱，非均质性清楚，无明显偏光色，内反射无。电子探针分析 (%) 含 Ag 17.79、Cu 1.54、Fe 0.74、Zn 0.86、Bi 59.84、S 19.22，其分子式为： $(Ag_{0.55}Cu_{0.08}Fe_{0.04}Zn_{0.04})_{0.72}Bi_{0.96}S_2$ ，与理论分子式接近。

银的硫盐矿物的产出特征及形成条件

银的硫盐矿物主要赋存于黄铜矿、方铅矿、铁闪锌矿等硫化物载体矿物中。从银的地球化学特征看，铜、银同属IB副族，皆为亲硫元素，这就决定了二者之间在成矿中的密切关系。因此，该区银的硫盐矿物主要在黄铜矿中呈显微包裹体或细脉分布；由于银与铅的晶体化学性质比较相近，可互为类质同象取代，所以该区有数种银的硫盐矿物呈显微包裹体或超显微包裹体嵌布于方铅矿中，或呈不规则状分布在方铅矿的边缘，以及靠近方铅矿一侧的脉石矿物中，此外，还可呈细脉穿插铁闪锌矿。

银的硫盐矿物的形成除受元素地球化学性质的影响外，还受矿床形成过程的物理化

学条件、区域地质背景及成矿环境等因素的制约。据研究,该矿床的矿脉充填后,经历了持续缓慢的冷却过程,成矿温度所跨区间较大(120~420℃),可划分为三个矿化阶段:高温锡石—毒砂—石英阶段;高中温锡石—硫化矿物阶段;中低温铅锌矿—碳酸盐矿化阶段。除高温矿化阶段外,高中温及中低温矿化阶段都有银的硫盐矿物存在,其生成温度在120~320℃间。

矿床中的闪锌矿,均为铁闪锌矿,指示着高温浅成环境。而矿床中共生或伴生的黝铜矿、银黝铜矿、硫黝铜矿、深红银矿、车轮矿、维硫铋铅银矿、柱硫铋铅银矿、辉铋银矿等矿物,一般来说属典型的浅成矿物组合,这说明该矿床银的硫盐矿物生成于浅成—超浅成环境。

据10件硫($\delta^{34}\text{S} = +3.4 \sim -2.5\%$)、铅($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.30 \sim 18.50$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.04 \sim 38.62$)、氧($\delta^{18}\text{O} = +2.12 \sim 14.67\%$ [SMOW])同位素组成的测定结果等资料,认为绝大部分成矿物质(包括银)可能来自幔源。

该区地层由富含S、Fe及有机碳的强还原性岩石组成,地层中所含炭质在成矿过程中均未发生变化,而矿脉由硫化矿物组成,说明成矿时处于还原条件。据研究,成矿深

度不大, $<2.5\text{km}$ 、压力 $<0.57\text{kb}$,属浅—超浅成环境,这种浅—超浅成还原环境,为锡石硫化物矿物的沉淀、银的硫盐矿物的形成,提供了必要的条件。

研究银的硫盐矿物的意义

该矿床中银的硫盐矿物含量不高,但种类较多、分布较广,随着工作的不断深入,还会继续有所发现。因此对银的硫盐矿物的研究具有重要的矿物学意义,为研究银的地球化学行为、矿床成因和形成环境等提供信息。更为重要的是银为该矿床中主要的共生有用元素,具有含量高分布广的特点,连同伴生的银,已达大型银矿床的规模。而银的硫盐矿物为该区主要含银独立矿物,对它的研究可为银的赋存状态、矿床工业评价、矿石综合利用、选矿冶炼等提供不可缺少的资料,具有重要的工业意义。

本文电子探针分析数据是由北京矿冶研究总院莫峰同志帮助完成的,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 中国地质科学院地质矿产所,《金属矿物显微镜鉴定》,地质出版社,1978年,p.476.
- [2] 南京大学地质系岩矿教研室,《结晶学与矿物学》,地质出版社,1978年,p.321.

A Preliminary Study on Sulfosalt Minerals of Silver in a Sn-bearing Polymetallic Ore Deposit, Inner Mongol

Xie Yuhua Zhang Jiayin

Being an important associated constituent, silver in a Sn-bearing polymetal ore deposit in Nei Mongol is occurred as independent minerals, totalled eleven and chiefly associated with carrier sulfide minerals of pyrite, galena and marmatite. Most of them are formed in hypothermal to mesothermal stage and a few in epithermal stage.