

doi:10.3799/dqkx.2010.077

河南洛宁沙沟 Ag-Pb-Zn 矿床银的赋存状态及成矿机理

李占轲^{1,2}, 李建威^{1,2*}, 陈 蕾^{1,2}, 张素新¹, 郑 曙¹

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

摘要: 位于河南洛宁境内的沙沟热液脉型 Ag-Pb-Zn 矿床是熊耳山地区近年来新发现的大型矿床。野外观察和矿相学研究表明成矿过程包含 4 个阶段, 分别为石英—菱铁矿阶段(I)、石英—闪锌矿阶段(II)、石英—银矿物—方铅矿阶段(III)和石英—碳酸盐阶段(IV), 其中 II、III 阶段为主成矿阶段。扫描电子显微镜—能谱分析(SEM-EDS)和电子显微探针微区成分分析(EMP)结果显示, 沙沟矿床中的银以不可见银和可见银两种形式存在, 但以可见银为主。不可见银主要以次显微包体($<1 \mu\text{m}$)的形式被包裹在黄铜矿和闪锌矿等硫化物中, 而可见银通常以各种银的独立矿物形式交代方铅矿和黄铜矿等硫化物或充填在硫化物和石英的显微裂隙内。结合本文研究和前人对沙沟矿床流体包裹体的研究认为, 银和铅、锌等金属离子在成矿早期高温阶段以氯络合物的形式搬运, 随着成矿热液温度和氧逸度的降低以及 pH 值的升高, 氯络合物因稳定性降低而解体, 硫氢络合物成为银、铅、锌的主要迁移形式。随着成矿热液温度的继续降低, 铅、锌等金属硫氢络合物开始分解, 方铅矿、黄铜矿和闪锌矿等硫化物得以沉淀, 此时部分银以显微和次显微包体银的形式被包裹于这些硫化物中。铅锌硫化物的大量沉淀引起成矿热液组成和性质的显著变化, 最终导致银从硫氢络合物中彻底解体, 并与 Cu^+ 、 Sb^{3+} 等离子结合形成大量独立银矿物(如含银黝铜矿、硫锑铜银矿和辉铜银矿等), 而溶液中过饱和的银则以自然银的形式沉淀。

关键词: 熊耳山矿区; 银铅锌矿床; 矿物学; 银的赋存状态; 成矿机理。

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2010)04-0621-16

收稿日期: 2010-03-08

Occurrence of Silver in the Shagou Ag-Pb-Zn Deposit, Luoning County, Henan Province: Implications for Mechanism of Silver Enrichment

LI Zhan-ke^{1,2}, LI Jian-wei^{1,2*}, CHEN Lei^{1,2}, ZHANG Su-xin¹, ZHENG Shu¹

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The Shagou Ag-Pb-Zn vein-type deposit, located in the Luoning county of Henan Province, is hosted in amphibolite facies metamorphic rocks of the Archean Taihua Group and consists of four stages of mineralization: the quartz-siderite stage (I), the quartz-spalerite stage (II), the quartz-silver minerals-galena stage (III), and the quartz-carbonate stage (IV), with stages II and III being the main mineralization stages. Scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry (SEM-EDS) and electron microprobe (EMP) analysis suggests that both visible and invisible Ag are present in the ores. Invisible Ag occurs mainly as sub-micron inclusions ($<1 \mu\text{m}$) within chalcopyrite, sphalerite and other sulphide minerals, whereas visible Ag occurs as silver minerals that replaced galena, chalcopyrite and other sulphides, or fills microfractures in sulphides and quartz. Combined with existing fluid inclusion data, our results indicate that Ag^+ , Pb^+ , Zn^+ and other metal ions were transported as chloride complexes at the early high-temperature stage. When temperature and oxygen fugacity of the fluids descended, coupled with increasing pH, chloride complexes started to decompose to liberate Ag^+ , Pb^+ , Zn^+ to form HS^- complexes. Continuous drop of temperature and likely degassing of ore fluids, led to separation of Pb^+ and Zn^+ from HS^- to form ga-

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划(No. 90814004); 创新群体基金(No. 40821061); 中央高校基本科研业务费专项资金(No. CUG090102); 教育部和国家外专局高等学校学科创新引智计划(No. B07039); 地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项资金。

作者简介: 李占轲(1985—), 男, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。* 通讯作者: 李建威, E-mail: jwli@cug.edu.cn

lena 和 sphalerite, into which some amounts of Ag^+ were incorporated, forming sub-microscopic to microscopic silver inclusions. With the changes of composition and property of ore-forming fluids caused by precipitation of voluminous sulfide, Ag^+ was released from HS^- complex to combine with Cu^+ and Sb^{3+} , forming silver minerals (e.g. polybasite, jalpaite and native silver).

Key words: Xiong'er mineral district; Ag-Pb-Zn deposit; mineralogy; occurrence of silver; enrichment mechanism.

贵金属元素(Au、Ag、PGE)赋存状态的研究对深入理解金属矿床的成矿作用和成矿机理具有重要意义,同时可以为贵金属元素的综合回收利用提供理论依据,因而一直是矿物学和矿床学研究的热点(Cabri, 1987, 1992; Sharp and Buseck, 1993; Costagliola *et al.*, 2003). 同其他贵金属元素相比,银可形成种类繁多的银矿物,并且经常同铅锌矿床密切伴生或共生(Zeng *et al.*, 2000; Voudouris *et al.*, 2008; Bouabdellah *et al.*, 2009). 随着电子显微探针微区成分分析(EMP)、扫描电子显微镜—能谱分析(SEM-EDS)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)以及电子顺磁共振(EPR)等分析仪器和技术的发展,有关银的矿物学和银在铅锌矿床中赋存状态的研究取得了许多重要进展(Gasparrini and Lowell, 1985; Sharp and Buseck, 1993; Costagliola *et al.*, 2003). 研究表明,银既可以独立银矿物(如硫锑铅银矿、硫锑铜银矿、深红银矿等)的形式存在(Zeng *et al.*, 2000; Voudouris *et al.*, 2008),又可呈晶格银和次显微包体银等不可见银的形式分布于金属硫化物尤其是方铅矿内(Sharp and Buseck, 1993; Lueth *et al.*, 2000). 查明矿床中银的赋存状态,有助于揭示矿质沉淀的物理化学条件和成矿机理(Sharp and Buseck, 1993).

沙沟矿床位于华北克拉通南缘熊耳山地区铁炉坪银铅锌矿田西部(陈旺等,1996;陈衍景等,2003),是该地区近年来新发现的大型银铅锌矿床。毛景文等(2006)测得近矿蚀变岩中绢云母和铬云母的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄为147~145 Ma,认为中国东部中生代构造体制大转折是沙沟银铅锌矿床的成矿地球动力学背景。郑榕芬(2006)和郑榕芬等(2006)详细研究了矿石中硫化物和银矿物的矿物学特征,并总结了银的富集规律。高建京(2007)开展了系统的流体包裹体研究,认为沙沟矿床的形成与岩浆流体有关。但迄今为止有关沙沟矿床银的赋存状态、搬运形式和沉淀机制等的综合研究还不系统。本文通过扫描电子显微镜—能谱分析(SEM-EDS)和电子显微探针微区成分分析(EMP),重点研究了沙沟矿床中银的赋存状态和分布情况,进而讨论了银的成矿机理。

本文所获得的认识不仅有助于对沙沟矿床及同类矿床中贵金属元素赋存状态和富集机理的理解,而且对该类矿床矿石选冶工艺的制定和伴生金属元素的综合回收利用也具有重要的指导作用。

1 区域地质背景

熊耳山矿集区位于华北克拉通南缘,北抵洛宁山前断裂,南接马超营断裂带,中部发育近NE向隆起的变质核杂岩构造。区内地层大致分为新太古界太华群中深变质岩系、古元古界熊耳群浅变质火山岩系和中元古界官道口群滨—浅海相沉积建造以及中—新生代陆相碎屑沉积岩(王志光等,1997)。熊耳山地区断裂构造发育,南部的马超营区域性深大断裂经历了漫长的地质演化历史,是熊耳山矿集区的一级控矿构造(胡受奚等,1988;燕建设等,2000)。区内广泛发育的NE-NNE向断裂带则控制了大多数热液脉型矿床的形成和分布(胡受奚等,1988;郭保健等,2005)。

熊耳山地区的岩浆岩主要为古元古代熊耳群火山岩和晚中生代侵入岩。最新的 SHRIMP 和 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年结果表明,熊耳群火山岩的喷发时代约为 1.78~1.75 Ga(赵太平等,2004; He *et al.*, 2009)。晚中生代侵入岩侵位于太华群变质岩和熊耳群火山岩中,以花岗岩体和五丈山岩体为主,其次是一些小的斑岩体(如雷门沟)、岩株(如祁雨沟)和岩脉,其侵位时代集中在晚侏罗世和早白垩世(157~131 Ma)(Mao *et al.*, 2010),与该地区的矿化作用关系密切(毛景文等,2005;李永峰等,2006)。

2 矿区地质和矿化特征

2.1 矿区地质及矿体特征

矿区出露的地层主要为新太古界太华群草沟组和石板沟组的黑云斜长(角闪)片麻岩、混合岩化黑云斜长(角闪)片麻岩及古元古界熊耳群中基性—中酸性火山岩。区内构造以断裂为主,尤以 NE-NNE 向断裂最为发育,常成群成带出现,控制着几乎所有

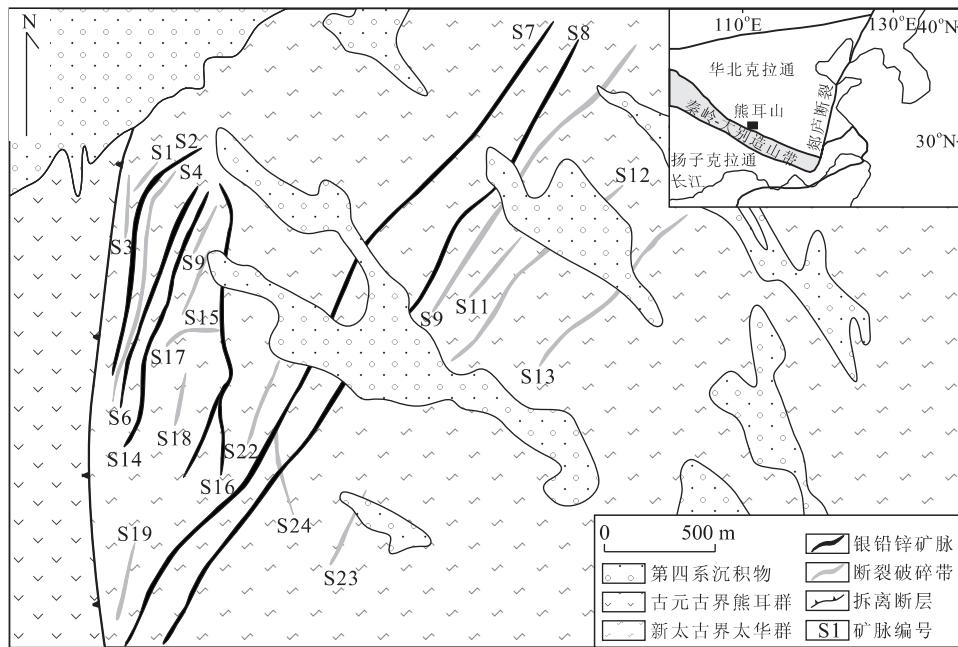


图1 沙沟 Ag-Pb-Zn 矿床地质构造简图(据毛景文等,2006,略有简化)

Fig. 1 Geological and tectonic map of the Shagou Ag-Pb-Zn deposit

银铅锌矿体的产出和分布(图1). 矿区出露的岩浆岩较少,仅在东北部有一小型斑岩体出露,斑岩体内尚未发现矿化。

沙沟矿床的矿体呈脉状、透镜状或囊状产出,主要集中在NE-NNE向断裂破碎带中。矿区已圈出20多个矿体,主要集中在S2、S6、S14、S16、S7及S8六条矿脉内。矿体产状沿走向和倾向变化较大,分枝复合、膨大收缩现象明显。在断裂产状较稳定且破碎程度较弱的地段,矿体多呈薄脉状产出,与蚀变带及围岩接触界限较为明显(图2a);而在破碎程度较强或是多阶段矿化相互叠加穿插的地段,矿体一般较厚,且与围岩接触关系复杂(图2e)。同一个矿体内部,矿石类型一般在走向和倾向上变化不大,矿石组成和结构构造较稳定;不同矿体之间,矿石的矿物组合及结构构造往往有所差异(图3a~3d)。

2.2 矿化与蚀变特征

沙沟银铅锌矿床为典型的热液脉型矿床,以充填成矿作用为主,在破碎带两侧围岩中也不同程度地发育交代成矿作用的特征,主要的矿化类型有闪锌矿化和方铅矿化,其次为黄铜矿化和银矿化。常见金属矿物有闪锌矿、方铅矿、菱铁矿、黄铁矿、黄铜矿及黝铜矿,次要金属矿物为各类银矿物、毒砂、磁铁矿、辉砷镍矿等。非金属矿物主要是石英、绢云母及各类碳酸盐,其次为绿泥石、黑云母、斜长石、角闪石等。

闪锌矿化为矿区的主要矿化类型之一,闪锌矿主要有3种产状:(1)在石英脉中呈浸染状或团块状分布并与方铅矿共生(图2b, 2c),一般颗粒较小;(2)呈细脉状充填在菱铁矿脉(图2a)或石英脉(图2e)的裂隙中;(3)呈粗大脉状充填于断裂带内(图2c, 3b)。其中浸染状闪锌矿化最为发育,而粗大闪锌矿脉多分布在矿区西侧S6、S14及S16脉中。方铅矿化也有3种类型:(1)石英脉中与闪锌矿共生的团块状中—细粒方铅矿(图2b, 2c);(2)在破碎带中呈脉状充填的中—细粒方铅矿(图2d, 3d);(3)呈脉状充填或切割其他矿脉的中—粗粒方铅矿(图2b, 2e)。中粗粒方铅矿脉在S6和S14脉内比较发育,而中—细粒方铅矿脉在S7和S8脉中比较常见。

银矿化在各矿脉内普遍发育,尤以中—细粒块状方铅矿矿石和多金属硫化物矿石中最为发育,并经常形成多种独立银矿物(图4)。银矿物通常呈集合体弥散状分布于方铅矿和黄铜矿等硫化物的颗粒表面或粒间。在某些矿脉的边部,可见自然银呈细小毛发状附着于多金属硫化物集合体的表面。独立银矿物主要有含银黝铜矿、硫锑铜银矿、辉铜银矿、辉银矿及自然银等,其中含银黝铜矿和硫锑铜银矿为最常见的银矿物。含银黝铜矿往往呈不规则状产于方铅矿中(图3h, 3i),或是同方铅矿一起呈细脉状充填于各种裂隙内(图3h, 4c)。硫锑铜银矿往往与含银黝铜矿共生,常交代含银黝铜矿(图4a)乃至将

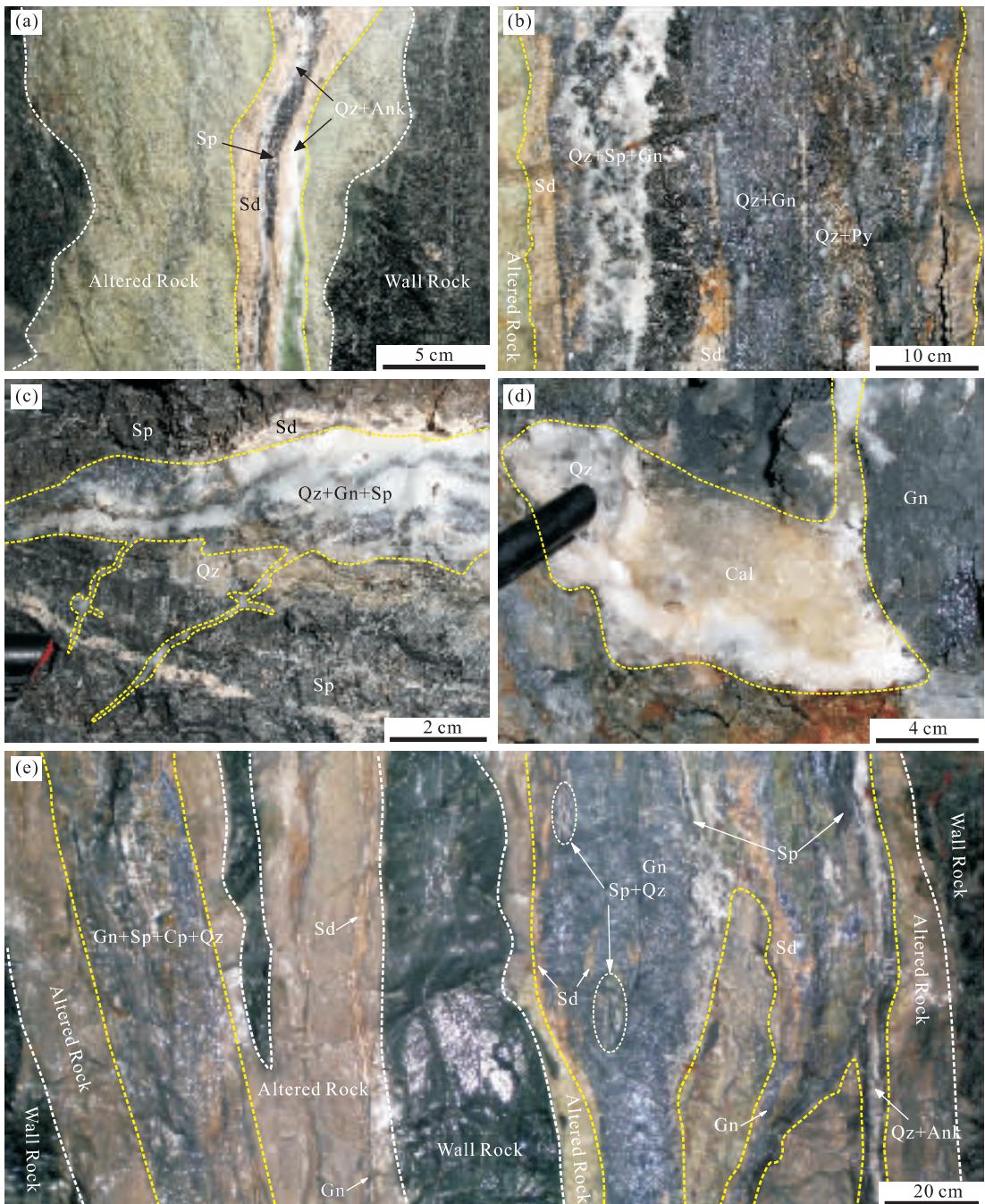


图 2 沙沟矿床 Ag-Pb-Zn 矿脉野外产状特征

Fig. 2 Field attitudes of Ag-Pb-Zn lodes in the Shagou deposit

a. 典型矿脉及其外围的围岩蚀变。其中矿脉自内向外依次为石英、铁白云石、闪锌矿、菱铁矿，呈细脉状对称分布；b. 宽厚的条带状矿脉中多期矿化叠加；c. 含硫化物石英脉切割早期含菱铁矿粗晶闪锌矿脉；d. 石英和方解石晶簇充填在方铅矿脉的裂隙中；e. 矿脉及叠加矿化特征，围岩被分支复合的矿脉捕获并发生蚀变。菱铁矿常分布于矿脉边部，闪锌矿与石英关系密切。方铅矿呈细脉充填菱铁矿脉，或是呈宽厚脉体将菱铁矿、闪锌矿捕获至其内部；Sd. 菱铁矿；Ank. 铁白云石；Sp. 闪锌矿；Gn. 方铅矿；Py. 黄铁矿；Cp. 黄铜矿；Cal. 方解石；Qz. 石英

其包裹(图 4b)。辉铜银矿与自然银关系密切，多呈镶边状包裹自然银(图 4e, 4f)。辉银矿通常呈乳滴状包裹于方铅矿中，或呈脉状产于硫化物的裂隙内。自然银往往同辉银矿、辉铜银矿一起交代黝铜矿、黄铜矿等硫化物或充填在其显微裂隙中(图 4d~4f)。

与矿化有关的围岩蚀变较发育，主要有硅化、绢云母化、绿泥石化和碳酸盐化(包括铁白云石化、白云石化及方解石化)。蚀变的分带性较明显，从矿脉中心向外，依次为硅化、绢云母化、绿泥石化(图 2a, 2e)。局部也可见硅化和碳酸盐化出现在矿脉内部或

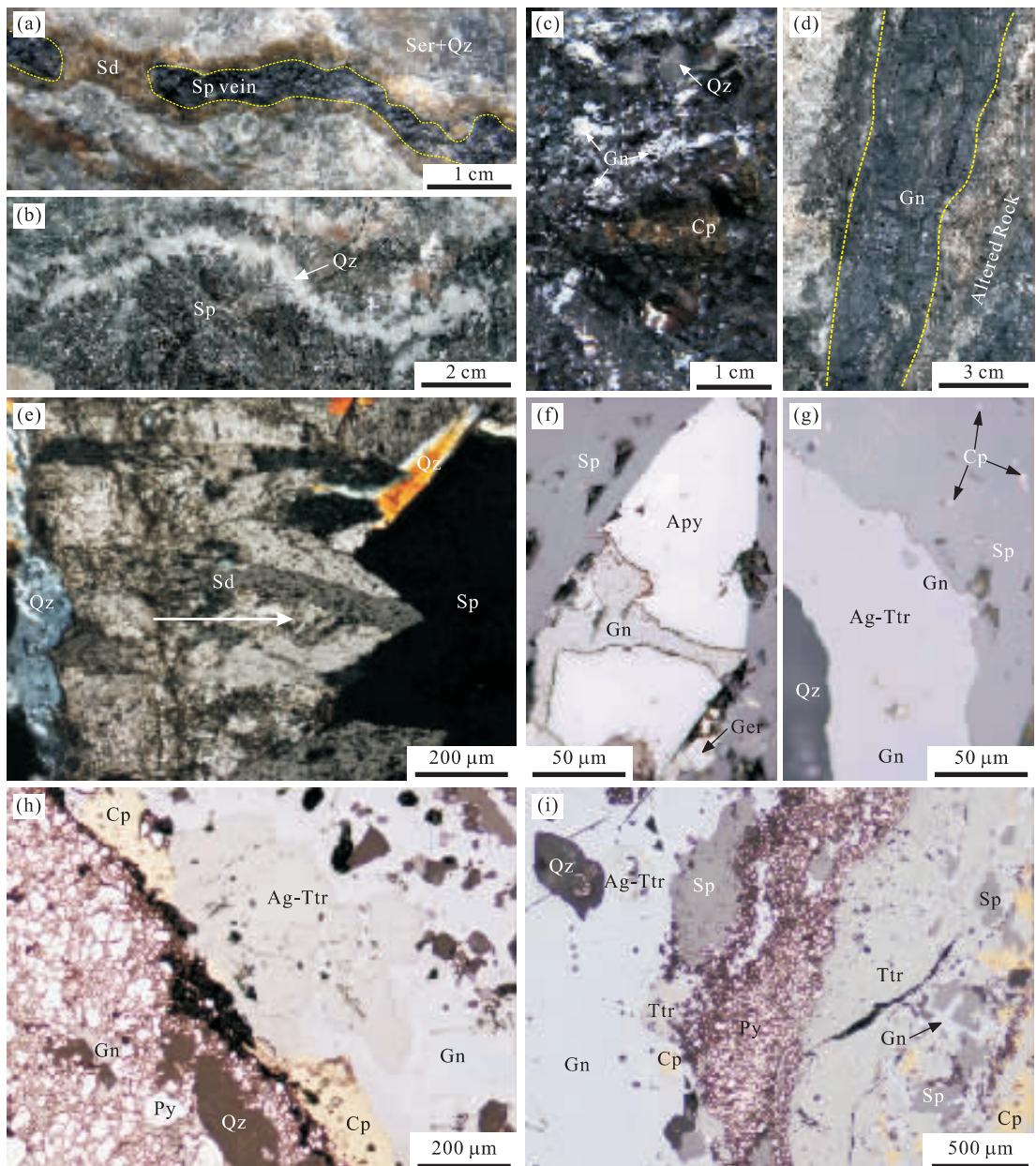


图3 银铅锌矿石的矿物组成和结构构造

Fig. 3 Mineral compositions and structures of the sulfide ores

a. 菱铁矿脉穿插绢英变岩,前者又被闪锌矿细脉充填;b. 块状粗粒闪锌矿脉被石英细脉穿插;c. 黄铜矿、石英和粗晶方铅矿的共生关系;d. 细粒致密块状方铅矿呈脉状充填蚀变带;e. 菱铁矿沿脉壁向中心生长(箭头所示),闪锌矿紧随菱铁矿生长(透射光,正交偏光);f. 毒砂被包裹于闪锌矿中并被方铅矿切割,在其周围有辉砷镍矿呈自形晶粒产出(反射光,单偏光);g. 方铅矿被含银黝铜矿交代,二者共同产于闪锌矿与石英的接触裂隙内,黄铜矿呈乳滴状分布于闪锌矿中(反射光,单偏光);h. 含银黝铜矿交代黄铜矿和方铅矿(反射光,单偏光);i. 方铅矿和黝铜矿交代闪锌矿,方铅矿也可被黝铜矿交代;含银黝铜矿呈包裹体产出在方铅矿中(反射光,单偏光);Ger. 辉砷镍矿;Apy. 毒砂;Ttr. 黜铜矿;Ag-Ttr. 含银黝铜矿;Ser. 绢云母;其他矿物代号缩写同图2

边部(图2d)。

2.3 成矿期与成矿阶段

对矿脉产状和矿石结构构造的观察表明,不同类型的矿物组合在局部地段呈条带状叠加(图2b)或是相互穿插(图2c, 2e),表现出比较复杂的特征。矿化现象在同一断裂带的复杂性及在不同断裂带的

差异性,体现了成矿流体多期多阶段活动的特点。结合野外和室内观察,将该矿床的成矿过程划分为热液期和表生期。其中表生期主要表现为褐铁矿、孔雀石等表生矿物在矿脉浅部及地表露头的局部富集,矿化规模较小。热液期作为主成矿期,可划分为以下4个阶段(图5):

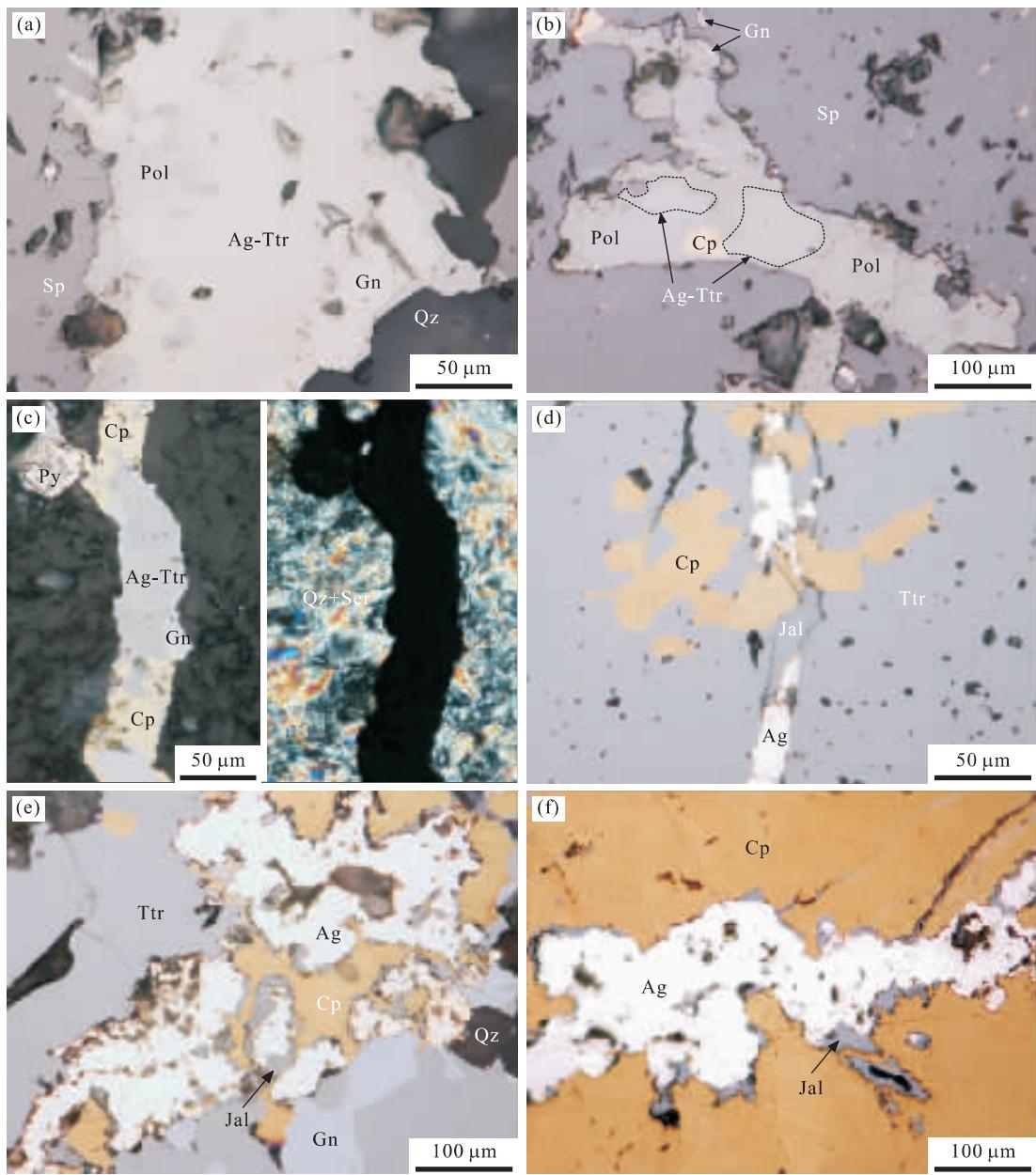


图 4 主要银矿物组成和产状及其与硫化物的结构关系

Fig. 4 Compositions and attitudes of the silver minerals and their relations with sulfides

a. 含银黝铜矿和硫锑铜银矿交代方铅矿,三者共同产于闪锌矿与石英之间的显微裂隙内(反射光,单偏光);b. 硫锑铜银矿交代黄铜矿和含银黝铜矿,三者共同产于闪锌矿裂隙内(反射光,单偏光);c. 黄铜矿、含银黝铜矿及方铅矿呈细脉状充填在绢英岩蚀变带内(左侧反射光,单偏光;右侧透射光,正交偏光);d. 黄铜矿呈不规则状分布于黝铜矿内,自然银及辉铜银矿呈细脉状穿插二者(反射光,单偏光);e. 辉铜银矿呈镶嵌状包裹自然银,二者交代黄铜矿、黝铜矿及方铅矿(反射光,单偏光);f. 自然银及其外侧镶嵌辉铜银矿共同呈脉状穿插交代黄铜矿(反射光,单偏光);Pol. 硫锑铜银矿;Jal. 辉铜银矿;Arg. 辉银矿;Ag. 自然银;矿物代号缩写同图 2 和图 3

第Ⅰ阶段:石英—菱铁矿阶段.该阶段以断裂带内菱铁矿脉的出现为特征,代表了成矿作用的开始.粗粒自形菱铁矿一般位于矿脉两侧且呈对称分布(图 2a, 2b),晶体从脉壁向中心生长,常伴有硅化作用(图 3e).早期的石英—菱铁矿细脉可被后期的硫化物脉充填或作为角砾包裹在后期矿脉中(图 2e).该阶段仅发育少量硫化物(黄铁矿、方铅矿及闪锌

矿),多呈浸染状与石英和菱铁矿共生.沙沟矿床成矿早期阶段大量菱铁矿的沉淀表明早期高温流体为富含 CO₂ 的酸性溶液.

第Ⅱ阶段:石英—闪锌矿阶段.该阶段为主矿化阶段之一,以粗晶闪锌矿的大量沉淀及闪锌矿脉体的产出为标志,并伴随有黄铁矿、方铅矿等硫化物及少量银矿物的沉淀.特征矿物组合为粗晶闪锌矿—

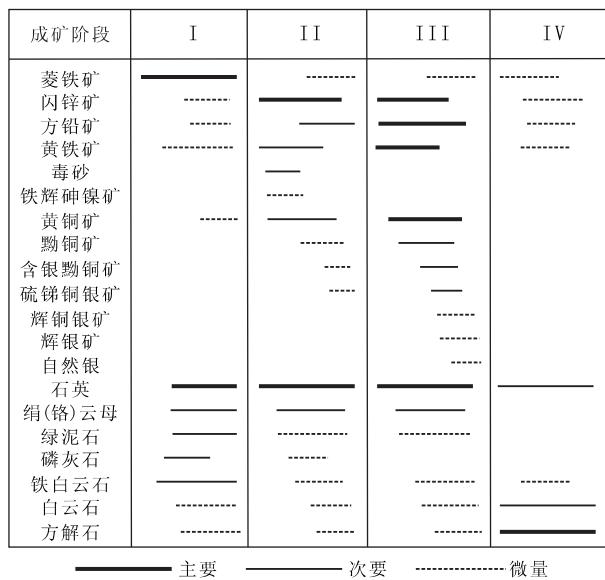


图 5 热液期成矿阶段及矿物生成顺序

Fig. 5 Stages of hydrothermal mineralization and corresponding mineral sequences

方铅矿—自形黄铁矿—黄铜矿—毒砂—(银矿物)—石英。闪锌矿脉通常沿菱铁矿脉和石英脉的裂隙充填(图 2a, 2b, 3a), 已沉淀的闪锌矿脉也可被方铅矿脉穿插或包裹在后期方铅矿脉体中(图 2e)。本阶段的闪锌矿多呈黑褐色, 局部呈黑色, 颗粒一般较粗(图 2b, 3b), 其中常见黄铜矿呈乳滴状分布, 并有后期方铅矿和含银黝铜矿等硫化物沿其裂隙充填(图 3g), 部分闪锌矿中包裹有毒砂及辉砷镍矿的自形晶(图 3f)。

第Ⅲ阶段:石英—银矿物—方铅矿阶段。这一阶段表现为大量中—细粒方铅矿的沉淀, 与石英和银矿物等一起构成不规则的脉体并经常穿插早期矿脉(图 2c, 2e)。在矿化围岩蚀变强烈部位, 方铅矿往往呈细粒致密块状产出(图 3d)。除方铅矿外, 该阶段也有其他硫化物及银矿物的大量沉淀, 主要的矿物组合为方铅矿—细粒闪锌矿—黄铁矿—黄铜矿—黝铜矿—银矿物—石英。银矿物常呈不规则状, 交代方铅矿和黄铜矿等硫化物(图 3g~3i, 4a~4f), 在多金属硫化物矿石内大量富集。局部可见铁白云石与方铅矿共生, 反映本阶段向第Ⅳ阶段的过渡。

第Ⅳ阶段:石英—碳酸盐阶段。该阶段为热液成矿作用的最后阶段, 表现为大量碳酸盐类矿物(铁白云石、白云石及方解石)与石英一起呈脉状充填(图 2a), 或是呈晶簇状沉淀在各种开放空间内(图 2d)。该阶段矿化微弱, 仅有少量硫化物的沉淀, 主要的矿物组合为石英—铁白云石和石英—方解石等。

以上 4 个成矿阶段中, 第Ⅱ、Ⅲ阶段为主成矿阶段, 是银、铅、锌等金属元素的主要沉淀期。其中第Ⅱ阶段闪锌矿化最为强烈, 第Ⅲ阶段方铅矿化最为强烈, 而银矿物主要在第Ⅲ阶段后期大量富集。

3 样品及分析方法

本次研究的 8 个样品分别采自沙沟矿床 S6、S8、S14 和 S16 四条矿脉(图 1), 均为主成矿阶段的矿石样品, 具体采样位置及样品描述列于表 1。其中样品 SG39 和 SG43 采自 S14 脉 450 中段的闪锌矿脉体, 代表了第Ⅱ阶段的矿化作用; 样品 SG37、SG40 与 SG68、SG80 分别采自 S14 脉 450 中段和 S6 脉 570 中段方铅矿脉体, 代表了第Ⅲ阶段的矿化作用。

首先将样品磨制成标准探针片(厚度约 100 μm), 通过偏光显微镜对探针片进行详细的矿相学观察, 大致查明样品的矿物组成、结构构造和共生关系; 然后在探针片表面喷上碳层, 在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行 SEM-EDS 和 EMP 分析。SEM-EDS 分析(包括背散射扫描(BSE)和元素能谱面扫描(X-ray mapping))所用仪器为 JEOL JSM-35CF 环境扫描电子显微镜, 实验条件为电压 20 kV, 束斑直径小于 1 μm , 元素能谱面扫描为单幅 8 帧。EMP 分析所用仪器为 JEOL JXA-8100 电子显微探针仪, 实验条件为加速电压 20 kV, 电流 20 nA, 束斑直径 5 μm , 检测限优于 100×10^{-6} , 测试元素及所用标样为 Fe(FeS)、Cu(Cu)、Pb(PbS)、Zn(PbS)、S(FeS)、As(KAs)、Sb(Sb)、Se(Se)、Te(Te)、Sn(Sn)、Co(Co)、Ni(Ni) 和 Ag(Ag)。

4 分析结果

4.1 SEM-EDS 分析

代表性样品的背散射电子图像如图 6 和图 7 所示。样品 SG80 的典型矿物组合为闪锌矿—方铅矿—含银黝铜矿—硫锑铜银矿, 其中含银黝铜矿和硫锑铜银矿往往交代方铅矿和闪锌矿(图 6a, 6b)。样品 SG68 中的银矿物主要为硫锑铜银矿, 通常以不规则脉状充填于闪锌矿的显微裂隙内(图 6c), 或者同含银黝铜矿及石英一起呈裂隙充填的形式产于闪锌矿中(图 6d); 也可见一些微小银矿物呈星点状

表 1 沙沟矿床 SEM-EDS 和 EMP 研究样品简要描述

Table 1 Brief description of the samples for SEM-EDS and EMP from the Shagou deposit

样品号	矿脉	中段(m)	阶段	位置	样品描述
SG37	S14	450	III	CM105 南沿脉 50 m 处方铅矿脉中部	伴有硅化的块状细粒方铅矿
SG39	S14	450	II	CM105 南沿脉 80 m 处闪锌矿脉中部	被后期石英脉充填的粗粒闪锌矿
SG40	S14	450	III	CM105 南沿脉 80 m 处方铅矿脉中部	中—细粒方铅矿呈脉状充填细粒闪锌矿脉
SG43	S14	450	II	CM105 南沿脉 90 m 处闪锌矿脉边部	沿菱铁矿脉内侧生长的粗粒闪锌矿
SG68	S6	570	III	CM102 北沿脉 25 m 处方铅矿脉边部	细粒方铅矿交代闪锌矿脉
SG80	S6	570	III	CM102 北沿脉 120 m 处矿脉中部	条带状多金属硫化物矿石
SG17	S16	490	—	CM105 南沿脉 30 m 处矿脉边部	与石英共生的粗粒方铅矿集合体
SG88	S8	570	—	CM102 北沿脉上山 15 m 处矿脉边部	细粒多金属硫化物矿石

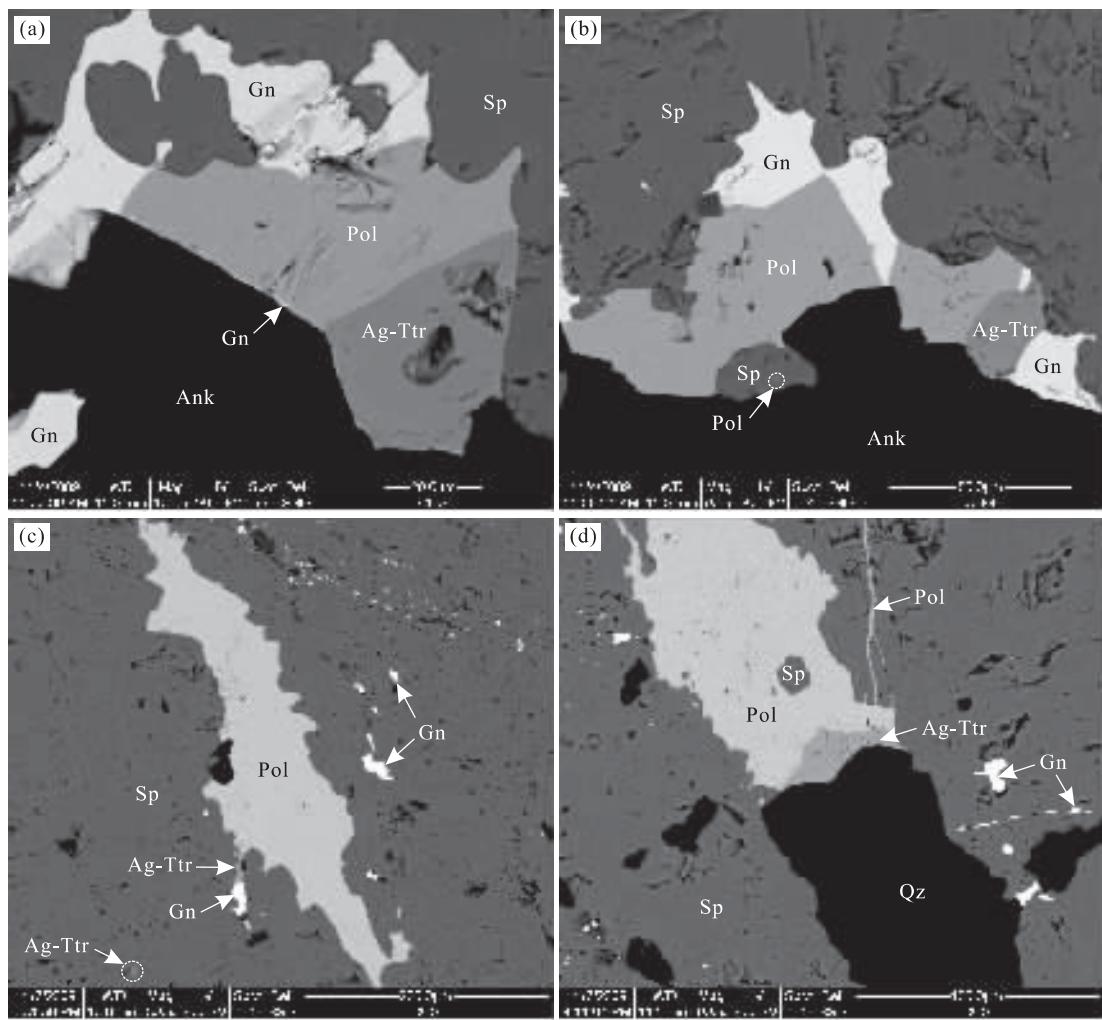


图 6 代表性样品 SG80(a,b)和 SG68(c,d)中主要银矿物的背散射电子图像

Fig. 6 BSE images of silver minerals from the representative samples SG80 (a, b) and SG68 (c, d)

a. 含银黝铜矿和硫锑铜银矿呈共结边结构, 它们共同交代方铅矿, 三者呈集合体状共同产于闪锌矿与铁白云石之间的裂隙内; b. 含银黝铜矿和硫锑铜银矿交代或切割方铅矿和闪锌矿, 闪锌矿中可见硫锑铜银矿的显微包体; c. 硫锑铜银矿呈不规则状产于闪锌矿裂隙内, 含银黝铜矿交代方铅矿或呈显微包体分布于闪锌矿内; d. 硫锑铜银矿、含银黝铜矿和石英呈脉状充填在闪锌矿的显微裂隙内。矿物代号缩写同图 2、图 3 和图 4

散布在闪锌矿中。样品 SG88 的典型矿物组合为方铅矿—黄铜矿—辉铜银矿—自然银, 其中自然银多呈不规则状集合体和空洞充填的形式产出, 其外侧常有辉铜银矿呈镶边状分布, 后者多交代黄铜矿(图

7a)。样品 SG40 中主要银矿物为含银黝铜矿和硫锑铜银矿, 它们与方铅矿一起呈裂隙充填的形式产于闪锌矿中(图 7b, 7c)。含银黝铜矿多被硫锑铜银矿交代, 后者常交代方铅矿和黄铜矿(图 7b), 辉银矿

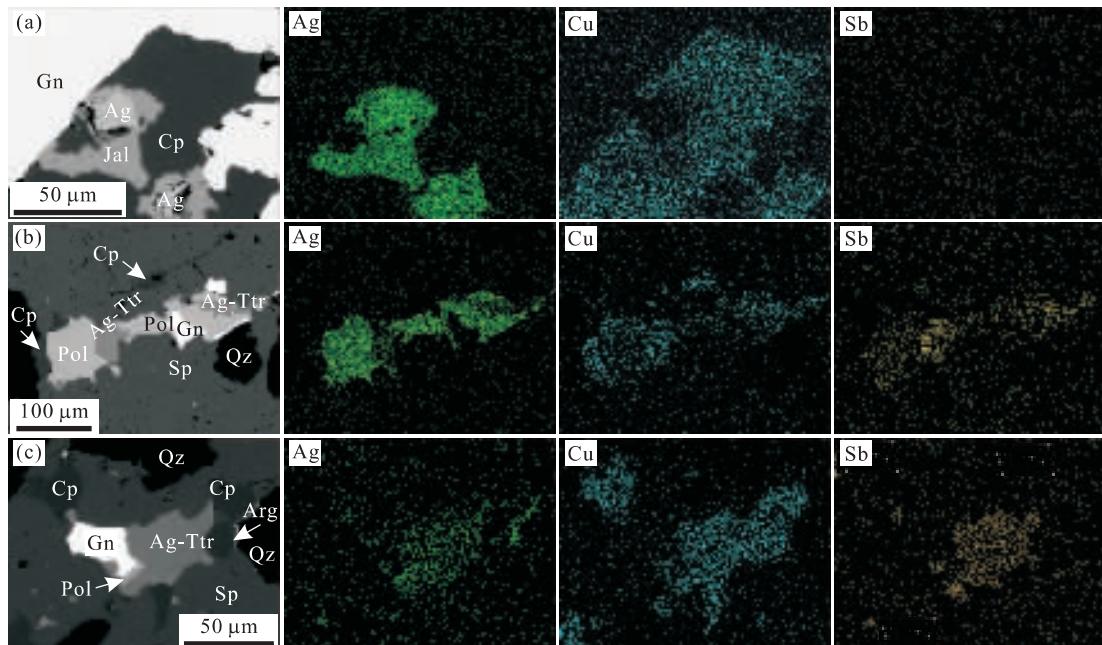


图 7 代表性样品 SG88(a) 和 SG40(b,c) 中主要银矿物的背散射电子图像及主要元素(Ag、Cu 和 Sb)的能谱面扫描图像(矿物代号缩写同图 2、图 3 和图 4)

Fig. 7 BSE images and element X-ray mappings of silver minerals from the representative samples SG88 (a) and SG40 (b, c)

也呈细脉状交代黄铜矿(图 7c). 矿物共生组合及结构关系表明, 银矿物从早到晚的沉淀顺序依次为含银黝铜矿→硫锑铜银矿→辉铜银矿→辉银矿→自然银。

图 7 背散射电子图像右侧为相应元素的能谱面扫描图像, 显示了银矿物中 3 种主要元素 Ag(绿色)、Cu(蓝色)、Sb(棕色)的分布及含量变化情况。元素的含量与能谱面扫描图像中该元素的色度有关, 同一图像内色度越强的区域, 相应元素的含量越高。由能谱面扫描图像可以看出, Ag 元素在自然银中含量最高, 可达 99.9% (元素能谱分析结果, 下同), 随着能谱图像色度的下降, Ag 在其他银矿物中的含量依次减少, 具体为辉银矿(85%~87%)、辉铜银矿(69%~72%)、硫锑铜银矿(66%~68%)和含银黝铜矿(15%~17%)。随着 Ag 元素色度的降低, Cu 和 Sb 两种元素的色度逐渐升高, 代表其含量逐渐增加。

从样品背散射电子图像及相应的 Ag 元素能谱面扫描图像上可以看出, 各种银矿物与其他矿物的接触边界清晰, 没有明显的过渡区域。此外, 在主要银矿物集合体的周围, 可见微小的银矿物包体分布于黄铜矿和闪锌矿中(图 7b, 7c)。这些银矿物包体大小不一, 形状也不规则; 相反, 在与银矿物共生的方铅矿内没有类似的显微包体银出现, 说明微包

体银与闪锌矿和黄铜矿关系密切, 而与方铅矿无明显关系。

4.2 EMP 分析

沙沟矿床主要硫化物和银矿物的 EMP 分析结果见表 2、表 3 和图 8。由于黝铜矿中银的含量比其他硫化物要高得多, 因此后文将黝铜矿归入银矿物一类进行讨论。

银在各硫化物矿物内含量差别较大。方铅矿中银的含量最低, 9 个分析点(涉及图 6 和图 7 所示的与银矿物密切相关的方铅矿)中只有一个高出检测限(0.08%); 毒砂和黄铁矿中银的含量也较低, 12 个分析点结果都低于 0.05%, 其均值约为 0.01%; 闪锌矿内银的含量相对较高, 但表现出不均匀性, 6 个分析点有 3 个高出检测限, 其均值为 0.11%; 黄铜矿中银的含量最高, 7 个分析点有 6 个高出检测限, 平均含量达 0.60%, 其中 2 个点的含量甚至超过 1.0%。主要硫化物矿物 Ag 含量的 EMP 分析结果表明, 银在硫化物矿物中分布是不均一的(图 8a), 反映了银矿化强度的不均一性。这种不均一性很可能与成矿流体的演化及其物理化学条件变化有关(见后文讨论)。除黄铜矿外, 其他硫化物也普遍含一定量的 Cu, 尤以闪锌矿和方铅矿中含量最高。闪锌矿、黄铜矿和毒砂中 Sb 的含量也较高, 但不均匀。

与毒砂共生的自形辉砷镍矿 Fe 含量可达 10%

表2 沙沟矿床硫化物的电子探针分析结果(%)

Table 2 EMP data of sulfides from the Shagou deposit

矿物	分析点号	Ag	Fe	Cu	Zn	Pb	S	As	Sb	Co	Ni	Total
闪锌矿	SG37-1-3	b. d.	0.20	0.21	66.31	n. d.	32.53	0.04	b. d.	n. d.	n. d.	99.28
	SG39-1-5	b. d.	2.18	0.45	64.36	n. d.	32.01	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.00
	SG43-1-3	0.02	3.59	0.78	62.54	n. d.	32.76	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.69
	SG40-2-4	0.59	0.52	1.37	63.98	n. d.	32.17	0.10	0.85	n. d.	n. d.	99.58
	SG68-1-3	0.04	0.43	0.18	66.86	n. d.	32.31	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.82
	SG88-1-4	b. d.	0.15	0.16	66.73	n. d.	32.68	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.72
方铅矿	SG37-1-2	b. d.	0.07	0.14	0.44	86.49	12.36	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.50
	SG37-2-4	b. d.	0.07	0.14	0.22	87.22	12.18	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.82
	SG39-1-4	b. d.	0.67	0.14	1.01	85.97	12.09	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.88
	SG40-2-3	b. d.	0.09	0.23	0.59	86.55	12.46	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.92
	SG17-1-2	b. d.	0.07	0.15	0.23	86.85	12.41	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.71
	SG17-2-3	b. d.	0.08	0.24	0.27	86.61	12.53	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.72
	SG17-3-2	b. d.	0.11	0.18	0.19	87.03	12.31	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.82
	SG88-1-5	b. d.	0.08	0.14	0.21	86.89	12.32	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.63
	SG88-2-6	0.08	0.08	0.17	0.19	86.83	12.44	b. d.	b. d.	n. d.	n. d.	99.79
	SG37-2-3	0.01	46.54	0.07	0.08	n. d.	52.29	0.19	b. d.	0.10	0.04	99.32
黄铁矿	SG37-3-2	b. d.	46.36	0.35	0.06	n. d.	52.45	b. d.	b. d.	0.09	0.06	99.38
	SG39-2-2	0.03	46.05	0.04	0.45	n. d.	52.12	0.02	b. d.	0.30	0.44	99.45
	SG39-3-1	b. d.	45.45	0.06	0.33	n. d.	52.35	0.95	b. d.	0.32	0.32	99.78
	SG80-5-2	b. d.	46.45	0.06	0.08	n. d.	52.23	b. d.	b. d.	0.10	0.13	99.05
	SG88-3-3	0.04	45.73	0.24	0.08	n. d.	53.60	b. d.	b. d.	0.08	0.03	99.79
	SG37-2-2	b. d.	30.95	33.82	0.09	n. d.	34.88	b. d.	b. d.	0.05	0.05	99.83
黄铜矿	SG37-3-1	0.01	30.93	33.32	0.12	n. d.	35.46	b. d.	b. d.	0.06	0.03	99.93
	SG40-2-5	1.12	28.26	32.78	0.86	n. d.	35.09	0.03	1.57	0.08	0.03	99.82
	SG68-1-5	0.08	29.57	32.48	2.05	n. d.	35.51	0.00	b. d.	0.06	0.06	99.81
	SG17-4-1	0.37	30.01	32.96	0.41	n. d.	35.44	b. d.	0.02	0.07	0.03	99.30
	SG88-1-2	0.90	30.74	33.37	0.10	n. d.	34.49	b. d.	b. d.	0.07	0.04	99.72
	SG88-2-2	1.74	29.74	33.54	0.14	n. d.	34.00	b. d.	b. d.	0.06	0.03	99.25
毒砂	SG39-1-1	0.01	35.70	0.05	0.59	n. d.	22.85	39.90	0.13	0.12	0.10	99.45
	SG39-3-2	0.03	34.15	0.05	0.74	n. d.	20.15	43.37	0.14	0.55	0.41	99.59
	SG39-3-4	b. d.	35.75	0.08	0.49	n. d.	24.45	38.30	0.00	0.24	0.20	99.51
	SG39-3-5	b. d.	34.94	0.09	1.58	n. d.	22.70	40.45	0.08	0.08	0.05	99.97
	SG39-4-1	b. d.	35.81	0.08	0.62	n. d.	23.80	39.08	0.23	0.13	0.05	99.78
	SG43-2-1	0.02	35.87	0.10	0.09	n. d.	22.67	40.57	b. d.	0.14	0.08	99.53
铁辉砷镍矿*	SG39-1-6	b. d.	10.84	b. d.	1.14	n. d.	19.98	41.41	b. d.	3.64	21.38	98.39
	SG39-1-7	b. d.	10.31	b. d.	0.53	n. d.	20.53	43.04	b. d.	3.21	21.70	99.32

注：“b. d.”表示低于检测限，“n. d.”表示未进行检测；* 矿物命名据於晓晋等(1997)。

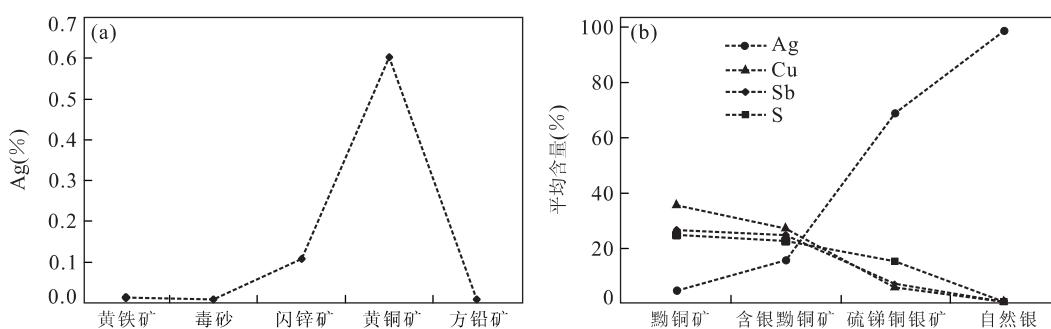


图8 主要硫化物矿物中Ag的平均含量(%)对比(a)和主要银矿物中Ag、Cu、Sb、S的平均含量(%)变化(b)

Fig. 8 Contrastive diagram of Ag (%) in different sulfides (a) and variation diagram of Ag, Cu, Sb, S (%) in different silver minerals (b)

表3 沙沟矿床银矿物的电子探针分析结果(%)

Table 3 EMP data of silver minerals from the Shagou deposit

矿物	分析点号	Ag	Fe	Cu	Zn	S	As	Sb	Se	Te	Sn	Co	Ni	Total
自然银	SG88-1-1	99.13	n. d.	0.28	n. d.	0.20	b. d.	b. d.	n. d.	99.61				
	SG88-2-1	99.26	n. d.	0.21	n. d.	0.11	b. d.	b. d.	n. d.	99.58				
	SG88-2-4	99.10	n. d.	0.23	n. d.	0.11	b. d.	b. d.	n. d.	99.44				
硫锑铜银矿	SG40-2-1	69.44	0.06	6.12	0.51	14.73	2.35	5.92	b. d.	0.04	b. d.	0.06	0.08	99.30
	SG43-1-2	70.70	0.69	4.31	0.47	14.89	1.98	6.36	b. d.	0.03	b. d.	0.06	0.06	99.55
	SG68-1-1	66.98	0.07	5.12	1.92	15.63	2.18	7.36	b. d.	0.02	b. d.	0.07	0.08	99.42
	SG68-2-1	70.21	0.05	4.89	0.77	14.37	1.31	7.76	b. d.	b. d.	b. d.	0.05	0.08	99.49
含银黝铜矿*	SG37-1-1	11.80	1.40	29.38	5.99	23.75	1.61	25.41	b. d.	b. d.	0.21	0.04	0.06	99.65
	SG37-2-1	13.49	1.32	28.18	6.12	23.19	0.69	26.45	b. d.	b. d.	0.18	0.05	0.06	99.73
	SG40-1-1	15.32	1.74	26.88	6.10	23.20	2.27	23.50	b. d.	b. d.	0.33	0.05	0.05	99.45
	SG40-2-2	15.42	2.01	27.09	5.93	23.49	2.63	22.96	b. d.	b. d.	0.17	0.04	0.08	99.81
	SG40-3-1	15.46	1.90	26.07	7.66	22.84	1.78	24.03	b. d.	b. d.	0.20	0.05	0.06	100.05
	SG43-1-1	16.88	2.33	25.41	5.83	23.36	3.24	22.15	b. d.	b. d.	0.18	0.04	0.07	99.49
	SG68-1-2	17.04	2.45	24.45	6.02	23.02	1.33	24.85	b. d.	b. d.	0.24	0.02	0.08	99.51
	SG80-5-1	16.05	1.59	26.40	5.62	23.34	1.21	25.14	b. d.	b. d.	0.23	0.07	0.07	99.71
黝铜矿*	SG17-1-1	4.52	0.82	34.64	6.89	24.42	1.56	25.77	b. d.	b. d.	0.28	0.05	0.06	99.00
	SG17-3-3	3.05	0.78	36.23	6.94	25.12	3.18	24.02	b. d.	b. d.	0.24	0.05	0.06	99.66
	SG88-1-3	3.29	0.45	35.97	7.38	24.18	0.85	26.84	b. d.	b. d.	0.25	0.07	0.07	99.33
	SG88-2-3	3.58	0.51	35.99	7.39	24.01	0.59	27.15	b. d.	b. d.	0.23	0.06	0.07	99.58
	SG88-2-5	4.88	0.44	35.28	7.18	24.19	1.19	26.02	b. d.	b. d.	0.23	0.07	0.08	99.55
	SG88-3-1	5.78	0.38	33.61	7.28	24.14	1.13	26.78	b. d.	b. d.	0.21	0.07	0.06	99.43
	SG88-3-2	6.02	0.38	34.30	7.22	24.34	1.38	25.69	b. d.	b. d.	0.24	0.04	0.07	99.69
	SG88-3-4	2.09	0.44	36.60	7.43	24.38	0.87	27.23	b. d.	b. d.	0.26	0.06	0.06	99.41

注:“b. d.”表示低于检测限;“n. d.”表示未进行检测;* 矿物命名据黄典豪(2000)。

以上,根据 Fe、Co、Ni 含量的对比,可将其命名为铁辉砷镍矿(於晓晋等,1997)。第Ⅱ阶段(样品 SG39 和 SG43)的闪锌矿脉体中,闪锌矿内 Fe 的含量较高(>2%),属于富铁闪锌矿。进入第Ⅲ阶段,闪锌矿的 Fe 含量开始下降,黄铁矿的 Zn、Co 和 Ni 含量也远低于第Ⅱ阶段,体现了主成矿阶段流体成分的演化。

各种银矿物中 Ag 的含量也具有一定的变化规律。黝铜矿内银的含量相对较低(2%~7%),均值为 4.15%;含银黝铜矿内银的含量开始增加(11%~18%),均值为 15.18%;硫锑铜银矿内银的含量高达 66%~71%,均值为 69.33%;自然银内银的含量为 99%~100%;自然银中未检测到金的存在。从黝铜矿、含银黝铜矿、硫锑铜银矿到自然银,随着银含量的逐渐升高,Cu、Sb 和 S 的含量逐渐降低(图 8b)。这些元素在不同银矿物内的含量变化趋势,与能谱面扫描分析结果(图 7)一致。

5 讨论

5.1 银的赋存状态

矿相学观察和扫描电子显微镜研究结果表明,沙沟银铅锌矿床内发育有大量的独立银矿物(图 4,

6, 7),主要有含银黝铜矿、硫锑铜银矿、辉铜银矿、辉银矿及自然银等,说明可见银是沙沟矿床中银的主要赋存形式之一。这些银矿物与方铅矿和黄铜矿等硫化物关系密切,表现为 3 种产状:(1)呈不规则状包裹于方铅矿等硫化物内部;(2)呈集合体状交代方铅矿和黄铜矿等硫化物;(3)在显微尺度上以不规则脉的形式充填在其他矿物的裂隙中。这些独立银矿物的颗粒大小一般都在 50 μm 以上。同时,在黄铜矿和闪锌矿等硫化物内常发育一些显微包体银矿物(图 6b, 6c, 7b, 7c),它们的形态多不规则,粒径一般小于 10 μm。

对沙沟矿床主要硫化物的 SEM-EDS 和 EMP 分析结果显示,一些在显微尺度上(>1 μm)未能观察到银矿物包体的区域,电子探针分析却显示有银的富集,说明沙沟矿床的硫化物中存在不可见银(<1 μm 的银)。一般而言,不可见银的赋存状态主要有两种,即晶格银和次显微包体银(Sharp and Buseck, 1993; Costagliola *et al.*, 2003)。其中晶格银通常以类质同像的形式赋存于方铅矿中,次显微包体银则多包含在同银矿化密切相关的硫化物内。已有研究表明,高温条件下 Ag 通常和 Sb(Bi)一起置换 Pb(如 $\text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+} = 2\text{Pb}^{2+}$),从而大量进入方

铅矿的晶格形成晶格银(Chang *et al.*, 1988; Foord and Shawe, 1989)。当温度降低到固溶体线以下时, Ag 倾向于同 Sb(Bi) 形成银的硫盐矿物(如硫锑铅银矿)沿方铅矿解理出溶(Gasparrini and Lowell, 1985; Lueth *et al.*, 2000), 此时 Ag 对 Pb 的类质同像替代大大减少, 方铅矿中难以有晶格银出现。

SEM-EDS(图 7) 和 EMP 分析结果(图 8a, 表 2) 均显示, 沙沟矿床中方铅矿几乎不含银, 说明晶格银不是本矿床不可见银的主要存在形式。背散射电子图像和元素能谱面扫描图像(图 7b, 7c) 显示, 黄铜矿和闪锌矿中含有较多显微矿物包体(一般 $<10 \mu\text{m}$), 其银的含量很高。电子探针分析结果(图 8a, 表 2) 显示, 黄铜矿和闪锌矿中银的含量比方铅矿等其他硫化物要高得多, 且银在这两种矿物内的分布较不均匀。由此可知, 沙沟矿床中不可见银主要以次显微包体银的形式存在于黄铜矿和闪锌矿中。这些次显微包体银往往和显微包体银共生, 且同时含有一定的 Cu 和 Sb(图 7b, 7c, 表 2), 表明其成分可能为硫锑铜银矿等银的硫盐矿物。高分辨率透射电子显微镜(HRTEM) 和高倍纤维光栅电子显微镜(CREM) 研究显示(Sharp and Buseck, 1993; Bonnev, 2007), 墨西哥 La Paz 和 Zacatecas 银矿及保加利亚 Rhodope 铅锌矿的方铅矿中也未出现晶格银, 不可见银以纳米尺度次显微包体银的形式存在, 呈均匀定向的长条状、杆状或者椭球状分布。这些次显微包体银的周围出现一些体积稍大、形状不规则的显微包体银($1\sim5 \mu\text{m}$), 它们的形成要略晚于次显微包体银。

综上所述, 沙沟矿床中银主要以可见银的形式产出。依据矿物在显微尺度上的大小, 又可分为独立银矿物($>50 \mu\text{m}$) 和显微包体银($1\sim10 \mu\text{m}$) 两类。不可见银的含量较少, 以次显微包体银($<1 \mu\text{m}$) 的形式为主, 极少出现晶格银。显微包体银和次显微包体银主要分布在黄铜矿和闪锌矿中, 而独立银矿物通常交代方铅矿和黄铜矿等硫化物呈较粗的集合作用产出或在显微尺度上以不规则的脉状产出。

5.2 银的成矿机理

研究表明, 成矿金属元素主要呈易溶络合物的形式在热液中迁移, 其中氯络合物和硫氢络合物是两种最重要的搬运金属元素的络合物形式(Barnes, 1979)。大量实验证明, 金属离子(如 Ag^+ 、 Pb^+ 、 Zn^+ 等) 在高温高氧逸度偏酸性条件下易以氯络合物形式运移(Seward, 1976, 1984; Ruaya and Seward, 1986), 而在中温高硫逸度偏碱性的环境中易形成硫

氢络合物运移(Giordano and Barnes, 1979; Gammons and Barnes, 1989; Hayashi *et al.*, 1990; Stefansson and Seward, 2003)。不同的络合物其稳定性不同, 对成矿热液物理化学条件变化的响应也有差异。当温度、压力和酸碱度等物理化学条件变化超出某络合物的稳定范围时, 金属离子就将以新的络合物形式稳定存在或发生饱和而沉淀。

沙沟矿床多种硫化物及银矿物的产出表明, 成矿流体是一种富含 Pb 、 Zn 、 Ag 、 Cu 、 As 和 Sb 等成矿元素的热液。成矿早期阶段大量菱铁矿的沉淀(图 2a, 2b, 2e, 3e) 进一步说明早期流体为富含 CO_2 的酸性热液(pH 值较低)。高建京(2007)对沙沟矿床不同成矿阶段石英中流体包裹体的研究进一步显示, 沙沟矿床的成矿流体为高盐度、富含 CO_2 的 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ 体系, 表明成矿热液内含有大量 Cl^- 。在成矿早期的高温条件下($>360^\circ\text{C}$)(高建京, 2007), 热液中的 Ag^+ 、 Pb^+ 、 Zn^+ 等金属离子将与 Cl^- 络合呈氯络合物形式运移(Seward, 1976, 1984; Ruaya and Seward, 1986)。当成矿热液进入矿区的断裂构造带时, 流体压力快速减小导致 CO_2 气体的大量释放, 热液与富铁镁质太华群围岩的交代反应导致成矿早阶段菱铁矿的形成, 同时使热液的氧逸度降低和 pH 值升高。成矿热液温度和氧逸度的降低以及 pH 值的升高, 促使 Ag^+ 、 Pb^+ 、 Zn^+ 等金属离子的氯络合物解体并与 HS^- 络合呈硫氢络合物的形式运移(图 9a 箭头①所示)。

随着成矿热液继续向上运移和温度的进一步降低, Pb^+ 、 Zn^+ 等金属离子的硫氢络合物开始解体, 铅锌硫化物得以逐渐沉淀。构造的多次脉动(图 2) 及成矿热液物理化学条件的动荡变化可使银的硫氢络合物局部解体, 分解出的 Ag^+ 与热液内大量存在的 Cu^+ 、 Sb^{3+} 等离子结合形成次显微和显微包体银并被捕获于同期沉淀的硫化物内(如黄铜矿、闪锌矿)。

方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和黄铁矿等硫化物的大量沉淀将导致成矿热液中 S^{2-} 急剧减少, 促使水解反应 $\text{HS}^- = \text{S}^{2-} + \text{H}^+$ 向右进行, 热液的 pH 值减小; 加之温度持续降低, 导致 $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ 的大量解体, 成矿流体中开始出现较多的自由 Ag^+ 并逐渐达到饱和。当温度降低至 200°C 附近(均值为 194°C)(高建京, 2007), Ag^+ 开始与溶液内的 Cu^+ 、 Sb^{3+} 等离子结合直接沉淀或交代早期硫化物(如方铅矿、黄铜矿)形成大量独立银矿物(图 9a 箭头②所示)。银矿物的种类和沉淀顺序与成矿流体中 S^{2-} 和各种金

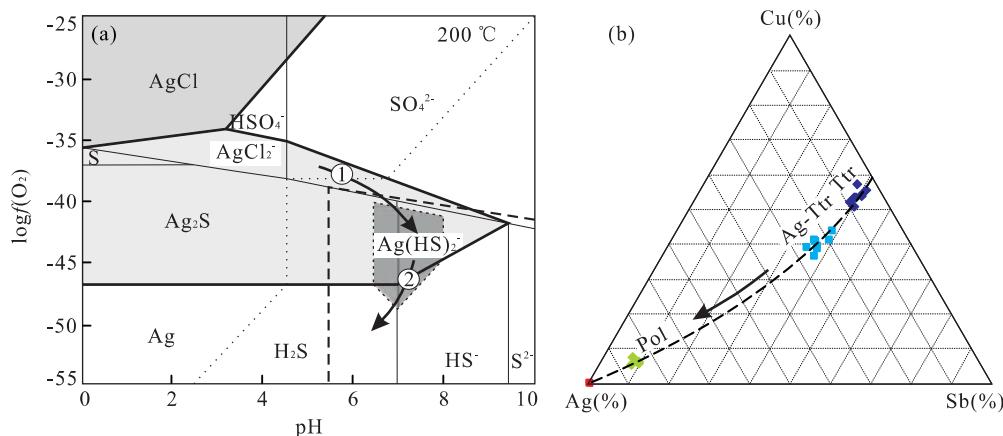


图 9 银的氯络合物和硫氢络合物及主要银矿物的 $\log f(O_2)$ -pH 稳定场(据尚林波等,2004,略有修改)(a)和沙沟矿床部分银矿物的 Ag-Cu-Sb 三角图解及银矿物的生成顺序和演化趋势(b)

Fig. 9 $\log f(O_2)$ -pH predominance area of Ag-complexes and major silver minerals at 200 °C (a) and Ag-Cu-Sb triangular diagram indicating the deposit sequence and evolutionary tendency of silver minerals in the Shagou deposit (b)

图 a 中粗实线区分 Ag 、 Ag_2S 、 $AgCl$ 固相稳定场; 细实线区分各种溶解硫稳定场; 虚线区分 $AgCl_2^-$ 和 $Ag(HS)_2^-$ 的稳定场; 点线表示 $AgCl_2^-$ 和 $Ag(HS)_2^-$ 的溶解度等值线, 浓度均为 10^{-6} mol/L。实验和热力学计算表明(尚林波等,2003, 2004), 在相同的环境中 $Ag(HS)_2^-$ 在中低温条件下比 Pb^+ 、 Zn^+ 硫氢络合物的溶解度要高。随着温度的降低, 铅、锌硫化物发生饱和并沉淀, 银则以硫氢络合物形式继续稳定存在于热液中, 从而造成银与铅、锌的分离。当物理化学条件超出 $Ag(HS)_2^-$ 的稳定场, Ag^+ 可直接从溶液中沉淀形成辉银矿和自然银等独立银矿物; 图 b 的数据来源于主要银矿物的电子探针分析

属离子的浓度有关, 随着 Cu^+ 、 Sb^{3+} 等离子浓度逐渐降低, 依次沉淀的银矿物为含银黝铜矿、硫锑铜银矿、辉铜银矿、辉银矿和自然银(图 9b)。自然银的大量出现标志着银的沉淀过程和沙沟矿床成矿作用趋于结束。以上表明, 成矿流体演化和物理化学条件变化及铅、锌、银络合物在不同物理化学条件下的稳定性差异, 可能是沙沟矿床铅锌硫化物和独立银矿物在成矿过程中先后沉淀的主要原因。成矿流体的物质组成和物理化学条件决定了银的赋存状态和银矿物种类及其沉淀顺序。

6 结论

沙沟矿床为典型的热液脉型银铅锌矿床, 热液成矿作用可划分为 4 个成矿阶段, 依次为石英—菱铁矿阶段(I)、石英—闪锌矿阶段(II)、石英—银矿物—方铅矿阶段(III)和石英—碳酸盐阶段(IV), 其中银矿化主要集中第 III 阶段。沙沟矿床中银主要以可见银的形式存在, 其次为不可见银。可见银有独立银矿物和显微包体银两种形式, 而不可见银主要表现为次显微包体银, 晶格银在沙沟矿床含量甚微。独立银矿物按银的硫盐矿物、银的硫化物及银单质的顺序依次沉淀, 形成含银黝铜矿、硫锑铜银矿、辉铜银矿、辉银矿和自然银。显微和次显微包体银通常围

绕银矿物集合体分布于黄铜矿和闪锌矿等硫化物内, 两者近于同时形成。沙沟矿床的银在早期高温阶段主要以氯的络合物形式搬运, 随着温度的降低, 银的硫氢络合物占主导地位。成矿热液温度的降低和水—岩相互作用导致大量铅锌硫化物的沉淀和银的硫氢络合物解体, Ag^+ 与热液中的 Cu^+ 、 Sb^{3+} 、 S^{2-} 等结合形成独立银矿物并交代早期硫化物; Ag^+ 达到过饱和时则形成自然银。沙沟矿床缺少晶格银, 银主要以可见银(独立银矿物)形式存在的事实为矿石选治性能分析和银的有效回收利用提供了重要参考和依据。

致谢: 野外工作得到河南省洛阳市国土资源局赵振军总工程师的大力支持以及河南省发恩德矿业有限公司沙沟矿区李国平和李祥友两位工程师的热情帮助。研究生隋吉祥参加了部分野外工作。毛景文研究员对论文提出了宝贵意见。在此一并致以衷心感谢!

References

- Barnes, H. L. , 1979. Solubilities of ore minerals. In: Barnes, H. L. , ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (2nd ed.). Wiley-Interscience, New York, 404–460.
- Bonev, I. K. , 2007. Crystal habit of Ag-, Sb- and Bi-bearing galena from the Pb-Zn ore deposits in the Rhodope Mountains. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology* •

- Sofia, 45: 1—18.
- 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. *Miner. Deposita*, 44(6): 689—704. doi:10.1007/s00126-009-0232-8
- Cabri, L. J., 1987. The mineralogy of precious metals: new developments and metallurgical implications. *Canadian Mineralogist*, 25(1): 1—7.
- Cabri, L. J., 1992. The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products. *Mineralogical Magazine*, 56(384): 289—308.
- Chang, L., Wu, D. Q., Knowles, C. R., 1988. Phase relations in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$. *Economic Geology*, 83(2): 405—418. doi:10.2113/gsecongeo.83.2.405
- Chen, W., Guo, S. R., Cui, H., 1996. Isotopic geochemistry of the Tieluping and Haopinggou deposits in the Mount Xiong'er area, western Henan. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 5(4): 213—218 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y. J., Sui, Y. H., Pirajno, F., 2003. Exclusive evidences for CMF model and a case of orogenic silver deposits: isotope geochemistry of the Tieluping silver deposit, East Qinling orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 19(3): 551—568 (in Chinese with English abstract).
- Costagliola, P., Di Benedetto, F., Benvenuti, M., et al., 2003. Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy. *American Mineralogist*, 88(8—9): 1345—1350.
- Foord, E. E., 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. *Canadian Mineralogist*, 27(3): 363—382.
- Gammons, C. H., Barnes, H. L., 1989. The solubility of Ag_2S in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25 to 300 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 279—290. doi:10.1016/0016-7037(89)90380-3
- Gao, J. J., 2007. Geology and ore-forming fluid of silver-lead-zinc lode deposit of Shagou, western Henan Province (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing, 1—91 (in Chinese with English abstract).
- Gasparini, C., Lowell, G. R., 1985. Silver-bearing inclusions in “argentiferous” galena from the Silvermine district in southeastern Missouri. *Canadian Mineralogist*, 23(1): 99—102.
- Giordano, T. H., Barnes, H. L., 1979. Ore solution chemistry VI. PbS solubility in bisulfide solutions to 300 °C. *Economic Geology*, 74(7): 1637—1646. doi:10.2113/gsecongeo.74.7.1637
- Guo, B. J., Li, Y. F., Wang, Z. G., et al., 2005. Type, metallogenetic regularities, mineralization model and prospecting proposal in the Xiong'ershan district. *Geology and Prospecting*, 41(5): 43—47 (in Chinese with English abstract).
- Hayashi, K., Sugaki, A., Kitakaze, A., 1990. Solubility of sphalerite in aqueous sulfide solutions at temperatures between 25 and 240 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3): 715—725. doi:10.1016/0016-7037(90)90367-T
- He, Y. H., Zhao, G. C., Sun, M., et al., 2009. SHRIMP and LA-ICP-MS zircon geochronology of the Xiong'er volcanic rocks: implications for the Paleo-Mesoproterozoic evolution of the southern margin of the North China craton. *Precambrian Research*, 168(3—4): 213—222. doi:10.1016/j.precamres.2008.09.011
- Hu, S. X., Lin, Q. L., Chen, Z. M., et al., 1988. Geology and metallogeny of the collision belt of the North and the South China plates. Nanjing University Press, Nanjing, 16—73 (in Chinese).
- Huang, D. H., 2000. Characteristics of silver sulphosalt minerals of the tetrahedrite group in silver polymetallic deposits and their significance. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(1): 78—87 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. F., Mao, J. W., Liu, D. Y., et al., 2006. SHRIMP zircon U-Pb and molybdenite Re-Os datings for the Leimengou porphyry molybdenum deposit, western Henan and its geological implication. *Geological Review*, 52(1): 122—131 (in Chinese with English abstract).
- Lueth, V. W., Megaw, P. K. M., Pingitore, N. E., et al., 2000. Systematic variation in galena solid-solution compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico. *Economic Geology*, 95(8): 1673—1687. doi:10.2113/95.8.1673
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Zhang, Z. H., et al., 2005. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 169—188 (in Chinese with English abstract).
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Pirajno, F., et al., 2010. Late Jurassic-Early Cretaceous granitoid magmatism in eastern Qinling, central-eastern China: SHRIMP zircon U-Pb ages and tectonic implications. *Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia*, 57(1): 51—78.

doi:10.1080/08120090903416203

Mao, J. W. , Zheng, R. F. , Ye, H. S. , et al. , 2006. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of fuchsite and sericite from altered rocks close to ore veins in Shagou large-size Ag-Pb-Zn deposit of Xiong'ershan area, western Henan Province, and its significance. *Mineral deposits*, 25(4): 359—368 (in Chinese with English abstract).

Ruaya, J. R. , Seward, T. M. , 1986. The stability of chlorozinc (II) complexes in hydrothermal solutions up to 350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(5): 651—661. doi:10.1016/0016-7037(86)90343-1

Seward, T. M. , 1976. The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(11): 1329—1341. doi:10.1016/0016-7037(76)90122-8

Seward, T. M. , 1984. The formation of lead (II) chloride complexes to 300 °C: a spectrophotometric study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1): 121—134. doi:10.1016/0016-7037(84)90354-5

Shang, L. B. , Fan, W. L. , Deng, H. L. , 2003. An experimental study on paragenesis and separation of silver, lead and zinc in hydrothermal solutions. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(1): 31—36 (in Chinese with English abstract).

Shang, L. B. , Fan, W. L. , Hu, R. Z. , et al. , 2004. A thermodynamic study on paragenesis and separation of silver, lead and zinc in hydrothermal solutions. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(1): 81—86 (in Chinese with English abstract).

Sharp, T. G. , Buseck, P. R. , 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: inclusions versus solid solution. *American Mineralogist*, 78(1—2): 85—95.

Stefansson, A. , Seward, T. M. , 2003. Experimental determination of the stability and stoichiometry of sulphide complexes of silver (I) in hydrothermal solutions to 400 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(7): 1395—1413. doi:10.1016/S0016-7037(02)01093-1

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. *Mineralogy and Petrology*, 94(1—2): 85—106. doi:10.1007/s00710-008-0007-4

Wang, Z. G. , Cui, H. , Xu, M. L. , et al. , 1997. The tectonic evolution and mineralization in the south margin of North China block. Metallurgical Industry Press, Beijing, 1—296 (in Chinese).

Yan, J. S. , Wang, M. S. , Yang, J. C. , et al. , 2000. Tectonic

evolution of the Machaoying fault zone in western Henan and its relationship with Au polymetallic mineralization. *Regional Geology of China*, 19(2): 166—171 (in Chinese with English abstract).

Yu, X. J. , Chen, K. Q. , Zhang, L. Y. , 1997. Study on electron probe analysis of ferric-gersdorffite. *Rock and Mineral analysis*, 16(3): 211—216 (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. *Canadian Mineralogist*, 38(1): 11—22. doi:10.2113/gscanmin.38.1.11

Zhao, T. P. , Zhai, M. G. , Xia, B. , et al. , 2004. Study on the zircon SHRIMP ages of the Xiong'er Group volcanic rocks: constraints on the starting time of covering strata in the North China craton. *Chinese Science Bulletin*, 49(22): 2342—2349 (in Chinese).

Zheng, R. F. , 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 (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing, 1—87 (in Chinese with English abstract).

Zheng, R. F. , Mao, J. W. , Gao, J. J. , 2006. Characteristics of sulfide and silver minerals in Shagou silver-lead-zinc deposit of Xiong'er Shan, Henan Province, and their significance. *Mineral Deposits*, 25(6): 715—726 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈旺,郭时然,崔毫,1996.豫西熊耳山铁炉坪、蒿坪沟矿床银铅矿石稳定同位素研究.有色金属矿产与勘查,5(4): 213—218.
- 陈衍景,隋颖慧,Pirajno,F.,2003.CMF模式的排他性依据和造山型银矿实例:东秦岭铁炉坪银矿同位素地球化学.岩石学报,19(3): 551—568.
- 高建京,2007.豫西沙沟脉状Ag-Pb-Zn矿床地质特征和成矿流体研究(硕士学位论文).北京:中国地质大学,1—91.
- 郭保健,李永峰,王志光,等,2005.熊耳山Au-Ag-Pb-Mo矿集区成矿模式与找矿方向.地质与勘探,41(5): 43—47.
- 胡受奚,林潜龙,陈泽铭,等,1988.华北与华南古板块拼合带地质与成矿.南京:南京大学出版社,16—73.
- 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.岩石矿物学杂志,19(1): 78—87.
- 李永峰,毛景文,刘敦一,等,2006.豫西雷门沟斑岩钼矿

- SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 测年及其地质意义. 地质论评, 52(1): 122—131.
- 毛景文, 谢桂青, 张作衡, 等, 2005. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景. 岩石学报, 21(1): 169—188.
- 毛景文, 郑榕芬, 叶会寿, 等, 2006. 豫西熊耳山地区沙沟银铅锌矿床成矿的⁴⁰Ar-³⁹Ar 年龄及其地质意义. 矿床地质, 25(4): 359—368.
- 尚林波, 樊文苓, 邓海琳, 2003. 热液中银、铅、锌共生分异的实验研究. 矿物学报, 23(1): 31—36.
- 尚林波, 樊文苓, 胡瑞忠, 等, 2004. 热液中铅、锌、银共生分异的热力学探讨. 矿物学报, 24(1): 81—86.
- 王志光, 崔毫, 徐孟罗, 等, 1997. 华北地块南缘地质构造演化与成矿. 北京: 冶金工业出版社, 1—296.
- 燕建设, 王铭生, 杨建朝, 等, 2000. 豫西马超营断裂带的构造演化及其与金等成矿的关系. 中国区域地质, 19(2): 166—171.
- 於晓晋, 陈克樵, 张丽彦, 1997. 铁辉砷镍矿的电子探针研究. 岩矿测试, 16(3): 211—216.
- 赵太平, 翟明国, 夏斌, 等, 2004. 熊耳群火山岩锆石 SHRIMP 年代学研究: 对华北克拉通盖层发育初始时间的制约. 科学通报, 49(22): 2342—2349.
- 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(硕士学位论文). 北京: 中国地质大学, 1—87.
- 郑榕芬, 毛景文, 高建京, 2006. 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. 矿床地质, 25(6): 715—726.