

# 粤北石英脉型钨多金属矿床中钨锡 铋银钼的赋存状态研究

王小飞<sup>1, 2, 3)</sup>, 戚华文<sup>1)</sup>, 胡瑞忠<sup>1)</sup>, 毕献武<sup>1)</sup>, 彭建堂<sup>1)</sup>

1) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002;

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100049; 3) 中铁资源地质勘查有限公司, 北京, 100039

**内容提要:** 本文对粤北红岭、石人嶂、梅子窝、锯板坑等四个石英脉型钨矿的矿石样品进行了详细的矿相学和电子探针分析, 在红岭钨矿中观察到黑钨矿与白钨矿共生或交代现象, 并发现铋锰矿、(含) 钨铋锰矿晶体。在石人嶂、梅子窝、锯板坑钨矿中发现较多黝锡矿, 分布在黄铜矿、闪锌矿边缘, 或呈乳滴状分布在黄铜矿中, 部分黝锡矿中包裹锡石。红岭、石人嶂、梅子窝钨矿床中有不同程度的银矿化, 根据(含) 银矿物的能谱成分分析, 区分出富硫铋铅矿、块辉铋铅银矿(第 1、2、3 亚种)、硫铋铋矿、淡红银矿、脆银矿、硫铜银矿, 并有含银 4.78%~13.25% 的硫铅铋盐、含银 2.9%~12.19% 的硫铜银盐、含银 71.01%~90.74% 的硫铋银盐及含银 9.3% 的硫铋铅铜盐等多种未定名矿物。红岭钨矿中含银矿物多以不规则粒状分散在铁闪锌矿、硅酸盐矿物中, 含银矿物与主硫化物同时形成; 石人嶂钨矿床中含银矿物主要为含银硫铜盐、硫铜银盐, 在黄铜矿边缘形成含银矿物闪锌矿的交代反应边, 局部有含银硫铅铋盐、硫铋银盐; 梅子窝钨矿床中主要为独立银矿物和少量自然银, 多分布在方铅矿中或充填在硫化物裂隙中, 含银硫铅铋盐、硫铋盐、硫铋铅银矿物较少。石人嶂、梅子窝钨矿床中银矿物种类丰富且含量较高, 具有综合利用前景, 两矿床部分样品中发育细脉型或边缘交代型的(含) 银矿物, 表明晚期热液叠加银矿化作用较强。四个矿床中的铋矿物主要为辉铋矿和自然铋, 部分矿床中多含银铅铋硫盐类, 在红岭钨矿中发现与辉铋矿共生的楚碲铋矿, 石人嶂钨矿中有细脉状未定名铋铜硫盐。四个矿床的闪锌矿成分不同, 石人嶂、梅子窝钨矿的含 Cd、红岭、锯板坑钨矿的基本不含 Cd, 红岭钨矿闪锌矿中 Fe 含量变化较大。

**关键词:** 粤北石英脉型钨矿; 白钨矿交代黑钨矿; 黝锡矿; (钨) 铋锰矿; 含银矿物; 楚碲铋矿

粤北地区是我国重要的钨锡多金属产地, 在粤北城口—九连钨多金属成矿带内, 分布有凡口铅锌矿、大宝山多金属矿、锯板坑钨锡多金属矿等大型矿床及大尖山铅锌矿、石人嶂钨矿、梅子窝钨矿和红岭钨矿等 12 处中型矿床和数十处钨锡多金属矿点, 钨、铅、铜、银资源储量占粤北地区已探明资源储量的 95% 以上, 锡、锑资源储量占 50% 左右(罗汉民等, 2006)。该区的钨锡矿化以石英脉型黑钨矿矿化为主, 并有矽卡岩型白钨矿化和蚀变花岗岩型白钨矿化。石英脉型钨矿中矿物种类丰富, 近年来又在石人嶂钨矿发现较大范围的银矿化(韦龙明, 2008)。系统研究矿床中金属、非金属矿物的组成及其共生关系, 对认识该区石英脉型钨矿的矿床成因及指导矿区生产都具有重要意义。

20 世纪 60 到 80 年代开展的粤北各钨矿床勘探工作, 较详细地研究了各矿床的金属和非金属矿物组成, 对石人嶂钨矿中黑钨矿单晶体光谱分析, 初步查明含铋较高<sup>①</sup>, 并对锯板坑钨矿中银、金及分散元素钼、镉、钽、锆、镓的赋存形态进行了电子探针研究<sup>②</sup>, 发现了含银辉铋矿、含银辉铅铋矿、硫铋铋矿、辉铋矿等含银矿物, 区分了两期不同形态的闪锌矿、黄铜矿。近年来开展的石人嶂钨矿危机矿山项目对该矿床中伴生的银矿化进行了研究, 发现了碲银矿、银硫铋矿等独立银矿物及铋铅银矿、斜方辉铋铅矿、辉铅铋矿、硫铋锑铅矿、斜方硫铋铅矿等含银铅铋硫盐矿物(朱文凤等, 2009)。而红岭、梅子窝、瑶岭等钨矿床尚未开展显微矿物学研究工作。

本文选取了红岭、石人嶂、梅子窝、锯板坑等粤

注: 本文为国家重点基础研究发展计划(编号 2007CB411401)和中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室自主创新课题“华南地区和西南‘三江’地区花岗岩成矿作用对比研究”项目的成果。

收稿日期: 2010-06-02; 改回日期: 2010-12-27; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 王小飞, 男, 1984 年生, 硕士。矿物学岩石学矿床学专业。Email: wangxf1003@126.com。通讯作者: 戚华文, 男, 1973 年生, 博士。副研究员, 矿床地球化学专业。Email: qihuawen@vip.gyig.ac.cn。

北地区四个典型的石英脉型钨矿为研究对象,系统采集了四个矿区石英脉中的矿石样品切制光片,通过偏光显微镜下鉴定,选取部分具有代表性的光片进行电子探针分析,重点开展矿石中 W、Sn、Mo、Bi 和 Ag 等元素的赋存形态研究,详细研究了矿床矿物组成及共生关系,并初步探讨了部分矿物的共生意义。

该区大地构造位置处于华南加里东褶皱带之闽粤加里东隆起区与湘南粤北海西-印支拗陷过渡地带,大东山-贵东-九连山 EW 向构造岩浆岩带两侧(地矿部南岭项目花岗岩专题组,1989),其中红岭钨矿位于该岩浆岩带中部南侧的热水岩体中,SN 向断裂构造与 NE 向断裂构造复合部位<sup>①</sup>;石人嶂钨矿和梅子窝钨矿位于该岩浆岩带中部北缘,粤北山字形构造东弧内侧的东西向构造带——瑶岭复背斜东段的近南北向次级构造石人嶂复式背斜的两翼<sup>②③</sup>;锯板坑钨矿位于隆起区的边缘,该岩浆岩带东端南缘与北东向九连山复式褶皱带的复合部位<sup>④</sup>。区域上出露的地层主要有寒武系、奥陶系浅变质碎屑岩与泥盆系碎屑岩夹碳酸盐岩。该成矿带经历了加里东期、海西期、印支期和燕山期等多期次的岩浆活动,加里东期、海西期及印支期侵入岩分布较少,燕山期花岗岩广泛出露,多期断裂构造发育。矿集区均位于区域性构造带交汇区域(罗汉民等,2006)。

## 1 矿区地质概况

### 1.1 红岭钨矿

红岭钨矿位于广东省韶关市翁源县红岭镇,为产于复式岩体中的中型热液钨多金属矿床。矿区有两种钨矿化类型:石英脉型黑钨矿和蚀变花岗岩型白钨矿。两者在时空和成因上关系密切,石英脉赋存于中-细粒花岗岩体中,多呈单脉稀疏分布,花岗岩型矿床赋存于细粒白云母花岗岩的顶部,向上过渡到石英脉型矿床<sup>⑤</sup>。

含矿石英脉有 NW、NNW、NE、NNE、SN 向等五组,各脉组发育程度悬殊,全区以 NNW、NW 组最发育,次为 NNE、SN 组,NE 组发育最差,矿区中部各组矿脉发育较为完整。圈定矿脉 129 条,矿脉长 300~1000m,延深 300~500m,脉宽 0.18~0.35m。矿石平均含  $WO_3$  1.85%。围岩蚀变主要有云英岩化、萤石化、绿泥石化、钾化<sup>⑥</sup>。

石英脉型钨矿床中的矿物有 20 种以上。金属矿物主要为黑钨矿、白钨矿、辉钼矿、辉铋矿、黄铜矿、黄铁矿,次为闪锌矿、磁黄铁矿、毒砂、黝铜矿、斑

铜矿、绿柱石、日光榴石等。脉石矿物主要有石英、长石、云母、萤石,并有少量方解石、黄玉、绿泥石、电气石、磷灰石等。矿石构造主要为块状、浸染状、条带状构造<sup>⑦</sup>。

蚀变花岗岩型白钨矿为隐伏矿体,矿化主要产于细粒白云母花岗岩( $\gamma_3^{2(3+4)}$ )凸出部位,主要蚀变类型为云英岩化、钠化。矿体长 1500m,宽 500m,最大厚度 > 500m,呈透镜状、似层状产出。含钨石英脉进入到蚀变岩体后逐渐尖灭<sup>⑧</sup>。蚀变花岗岩型矿体中主要金属矿物为白钨矿、辉钼矿,呈浸染状较均匀分布于蚀变花岗岩中,部分呈脉状,矿石平均含  $WO_3$  0.13%,伴生 Bi、Mo<sup>⑨</sup>。

### 1.2 石人嶂、梅子窝钨矿

石人嶂钨矿位于韶关市始兴县深渡水乡,梅子窝钨矿位于始兴县罗坝镇,两矿区处于相似的构造单元,均出露有寒武系、奥陶系浅变质砂岩、砂质板岩与泥盆系碎屑岩、碳酸盐岩,石人嶂矿区西部出露侏罗纪火山岩、火山碎屑岩等。两矿区内断裂构造发育,较大断裂主要为北西西向与北东向两组,北西向断裂微裂隙带为主要成矿裂隙,北东-北北东向断裂对矿体起破坏作用。石人嶂、梅子窝钨矿区矿脉成群成带、成组出现,垂向上分带明显,彼此间相互过渡,呈典型的“五层楼”分布<sup>⑩⑪</sup>。

石人嶂钨矿包括官坑-石人嶂-柑子园矿脉带和黄草山矿脉带。矿化范围为 NW—SE 向延长 3.9 km,南北宽 660m,呈一狭长带状。矿脉长 70~1130m,脉厚 0.14~1.40m,延深 70~660m。与矿床有成因联系的花岗岩为隐伏燕山期花岗岩小岩株。石人嶂矿床主要工业矿物为黑钨矿,矿床上部有少量锡石可综合利用,局部多锡石、毒砂、黄铜矿、辉钼矿、白钨矿、辉铋矿等。脉石矿物为石英及少量的萤石、白云母、绢云母。矿石为浸染状和块状构造。围岩蚀变主要有硅化、云英岩化,其次有绢云母化、电气石化、萤石化、毒砂化、黄铁矿化等。地表蚀变带石英细脉或微细裂隙具有规模大、延伸稳定,密度大,含挥发分的白云母和电气石等矿物含量高,矿化(锡石、黑钨矿)强烈<sup>⑫</sup>。

梅子窝矿区的含钨锡石英脉赋存于经受强烈褶皱的寒武系、奥陶系浅变质碎屑岩及花岗闪长岩体中,受北西向断裂带控制,形成半隐伏状矿床。矿化面积 3.2km<sup>2</sup>,矿化带长 2550m,呈北西南东向展布。矿石类型为石英黑钨矿型和少量白钨矿化,主要金属矿物为黑钨矿,局部富集白钨矿、锡石、毒砂、黄铜矿、辉钼矿等,脉石矿物主要为石英,次为长石、

绿柱石、萤石、电气石、白云母等。近矿脉的围岩蚀变以云英岩化、硅化为主, 次为绢云母化、叶腊石化、萤石化等<sup>①</sup>。

### 1.3 锯板坑钨多金属矿

锯板坑钨多金属矿位于广东省连平县城东北 23km 处, 是一个规模巨大的以脉带为主的具“五层楼”式垂向形态分带规律的石英脉型钨锡多金属矿床, 是我国目前保有储量最大的黑钨矿矿床, 伴生的银金属储量远景规模为大型矿山。

矿床主要围岩为寒武系八村群和中泥盆统老虎坳组。除成矿前的次闪辉绿岩脉及云斜煌斑岩脉之外, 矿区内尚未揭露出与成矿有关的花岗岩类侵入体<sup>②</sup>。

矿区矿脉按走向可分为四组: 东西向、北西向、北东向和南北向, 可分为单脉型和脉带型两类矿床。其东西向石英脉带黑钨矿为重要的工业矿体, 在地表延长 1500m 以上, 宽一般 200m。容矿裂隙构造共有北东、北西、北北西、北北东、北西西、东西向等六组, 均集中交汇于矿区中心部位, 呈似“米”字型展布。各组矿脉中, 以东西组规模最大, 北东东组、北北西组及北西组次之, 北东及北西西组规模最小<sup>③</sup>。

该矿区石英脉中已经发现共生矿物 33 种, 在石英脉型钨矿中属于矿物组合比较复杂的矿床之一。主要金属矿物有: 黑钨矿、锡石、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、毒砂和锰菱铁矿; 次要金属矿物有磁黄铁矿、辉钼矿、辉铋矿、黝铜矿、自然铋。非金属矿物除

石英外, 尚有绿柱石、黄玉、黑黝云母和含锂白云母、氟磷酸铁锰矿、萤石、方解石、绿泥石等。本矿床矿化作用以富锡石、硫化物和含氟、含锂矿物为特征<sup>④</sup>。

矿体围岩蚀变类型有硅化、黄玉化、萤石化、绿泥石化、黄铁矿化、碳酸盐化、电气化和氟镁石化。其中硅化范围广阔, 强度较大。黄玉化、萤石化、绿泥石化、黄铁矿化和碳酸盐化比较强, 主要限于脉侧一定范围内。与成矿关系密切, 与矿化强度同步消长的蚀变是黄玉化、萤石化和绿泥石化<sup>⑤</sup>。

## 2 钨矿床中钨、锡、铋、银、钼的赋存状态

本次利用矿床地球化学国家重点实验室的 1600 型电子探针 (EPMA) 对采自 4 个矿区的矿石样品 (表 3-1) 进行了详细的成分分析。由于实验室缺少 Ag、Nb、Ta、Te、W、Cd 等元素标样, 本次主要对矿石矿物进行了详细的能谱分析, 只对少量黄铜矿、黄铁矿、铁闪锌矿等较大颗粒硫化物矿物进行了波谱定量分析。以下分类介绍各类矿物。

### 2.1 钨的赋存形态

4 个石英脉型钨矿床中的钨矿物主要为黑钨矿, 黑钨矿呈板条状、块状。红岭钨矿矿石样品 HLQ-7-1、HLQ-7-2 中存在白钨矿交代黑钨矿现象, 白钨矿呈细脉状、浸染状穿插黑钨矿团块 (图 1a) 或沿黑钨矿晶体边部分布 (图 1b), 部分共生方解石 (图 1c, d)。在偏光显微镜反光及背散射图像下, 黑钨矿均较白钨矿亮, 在偏光显微镜下两者容

表 1 红岭、石人嶂、梅子窝、锯板坑钨矿矿石电子探针分析样品的采样位置及描述

Table 1 Sampling locations and descriptions of the ore samples analyzed by EPMA of Hongling, Shirenzhang, Meiziwo and Jubankeng tungsten deposits

矿床	样品号	采样位置	手标本描述
红岭钨矿床	HLQ-4-1	282 中段 25 号脉	含萤石、白云母、黑钨矿及硫化物的石英脉
	HLQ-7-1	282 中段 25 号脉	含黑/白钨矿、黄铜矿及少量辉钼矿的石英脉
	HLQ-7-2	282 中段 25 号脉	含黑钨矿、黄铜矿及少量辉钼矿的石英脉
	HLQ-9-2	282 中段 22 号脉	石英脉, 含细脉状产出的硫化物及黑钨矿
	RH-5	282 中段 124 号脉	含辉钼矿等硫化物的石英脉
石人嶂钨矿床	SR-11-1	500 中段 14 号脉 2 支脉, 0~2 线间	闪锌矿、黄铁矿团块, 有少量水晶晶洞
	SR-11-2	500 中段 14 号脉 2 支脉, 0~2 线间	闪锌矿、毒砂、方铅矿等硫化物团块
	SR-14	500 中段 14 号脉 2 支脉, 0~2 线间	黄铁矿、毒砂、闪锌矿等硫化物大团块
梅子窝钨矿床	Mz-20-1	680 中段 59 号脉, 斜井石堆	含黄铜矿、黄铁矿等硫化物的石英脉
	Mz-40	选场废石堆, 760 中段或以上	含毒砂大颗粒的石英脉
锯板坑钨多金属矿床	Jlr-1-1	330 中段 320 脉 6 线, 掌子面	含黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿等硫化物团块
	Jlr-1-2	330 中段 320 脉 6 线, 掌子面	含黄铜矿、黄铁矿、方铅矿等硫化物团块
	Jlr-8-2	330 中段 330 号脉 8 线	含团块状及细脉状硫化物及方解石的石英脉
	Jlr-9	330 中段 330 号脉 4 线	含黄铜矿、闪锌矿、毒砂团块石英脉
	Jlr-11-1	330 中段 342 号脉 2 线	含黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿石英脉
	Jlr-15-1	380 中段 320 号脉 0 线	黄铜矿、铁闪锌矿硫化物团块
	Jlr-25	380 中段 430 号脉 0~2 线间	含少量方铅矿、黄铁矿、闪锌矿的石英脉

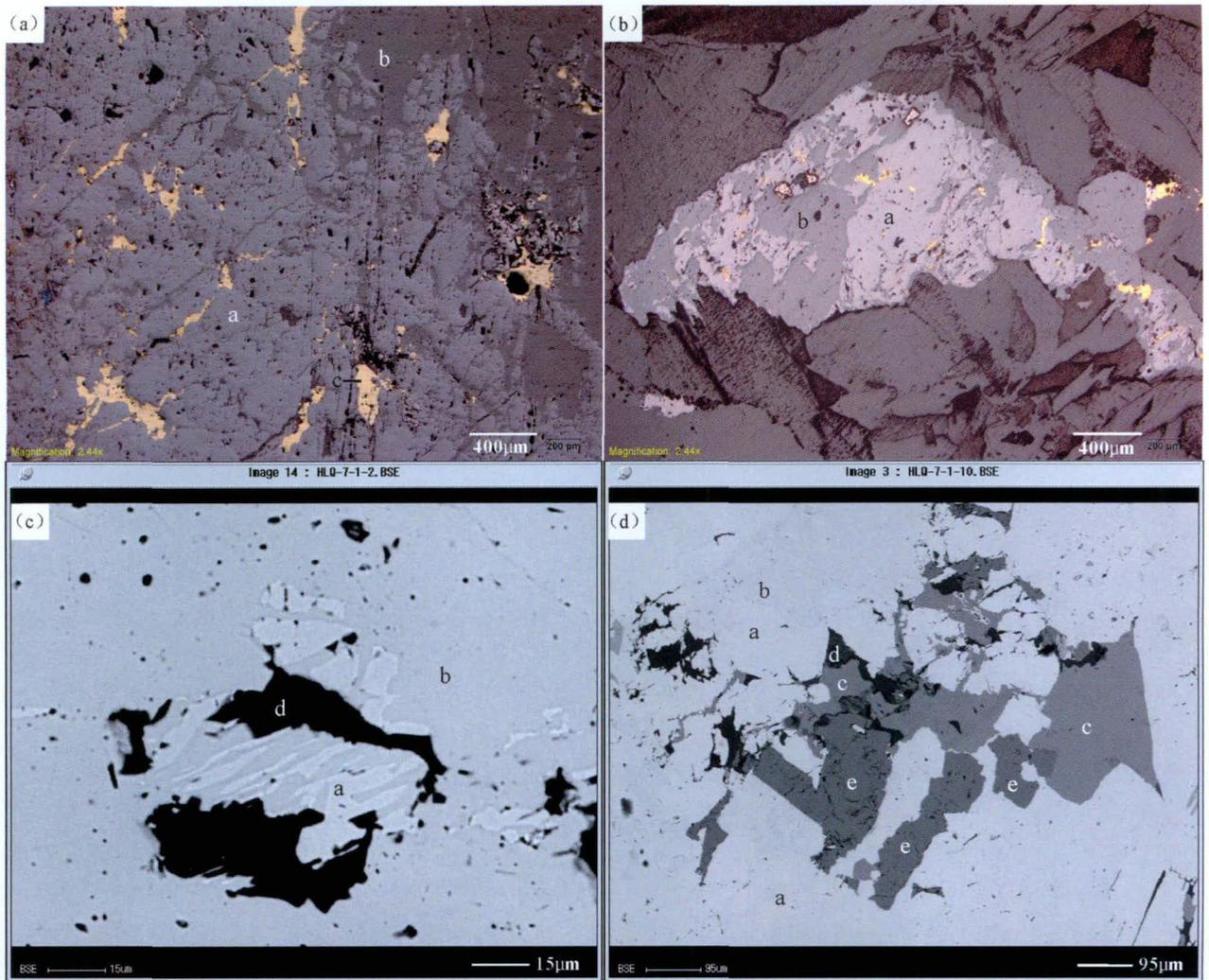


图 1 红岭钨矿床中白钨矿交代黑钨矿

Fig. 1 Metasomatism of scheelite to wolframite in Hongling tungsten deposit

(a) 一白钨矿穿插交代黑钨矿(反光照片); (b) 一白钨矿在黑钨矿晶体边部发育(反光照片); (c) 一白钨矿团块中的黑钨矿、方解石;  
(d) 一黑钨矿白钨矿团块中的磁铁矿晶体; a—黑钨矿; b—白钨矿; c—黄铜矿; d—方解石; e—磁铁矿

(a) —Intercalary metasomatism of scheelite to wolframite; (b) —Scheelite at the edge of wolframite crystal; (c) —Wolframite and calcite in the scheelite; (d) —The magnetite crystals in the mass of wolframite and scheelite; a—wolframite; b—scheelite; c—chalcopyrite; d—calcite; e—magnetite

易区分。黑钨矿白钨矿团块中分布有少量磁铁矿, 呈长柱状或不规则粒状, 多共生黄铜矿(图 1d)。

锯板坑钨矿中见一粒钨锰矿, 不规则粒状, 与锡石、黝锡矿共生, 能谱分析结果为  $MnO$  21.36%、 $WO_3$  78.64%。

本次在红岭钨矿矿石中发现数粒钨锰矿、含钨钨锰矿、钨钨锰矿(wolframoixiolite), 颗粒较少, 各矿物成分见表 2。钨锰矿呈自形或半自形柱状晶形, 在白钨矿中或在白钨矿与硅酸盐矿物边界生长, 与方解石、萤石共生, 其晶体中有钨钨锰矿共生(图 2a, b)。

表 2 红岭钨矿钨锰矿、含钨钨锰矿及钨钨锰矿能谱(去氧)分析点数据

Table 2 EDX analysis (without oxygen) of manganocolumbite and wolframoixiolite from Hongling tungsten deposit

能谱点	元素含量 (%)						矿物名称
	Ti	Mn	Ta	Nb	W	Fe	
HLQ-7-1-6	1.34	15.53	4.56	78.57			钨锰矿
HLQ-7-1-7	1.91	15.11	6.95	67.09	8.94		含钨钨锰矿
HLQ-7-1-11	2.58	14.88	5.51	67.17	9.87		含钨钨锰矿
HLQ-7-1-13	2.18	14.49	7.64	70.75		4.94	钨锰矿
HLQ-7-1-20	2.02	16.62	6.96	74.39			钨锰矿
HLQ-7-1-21	1.01	17.91		50.7	26.4	3.98	钨钨锰矿

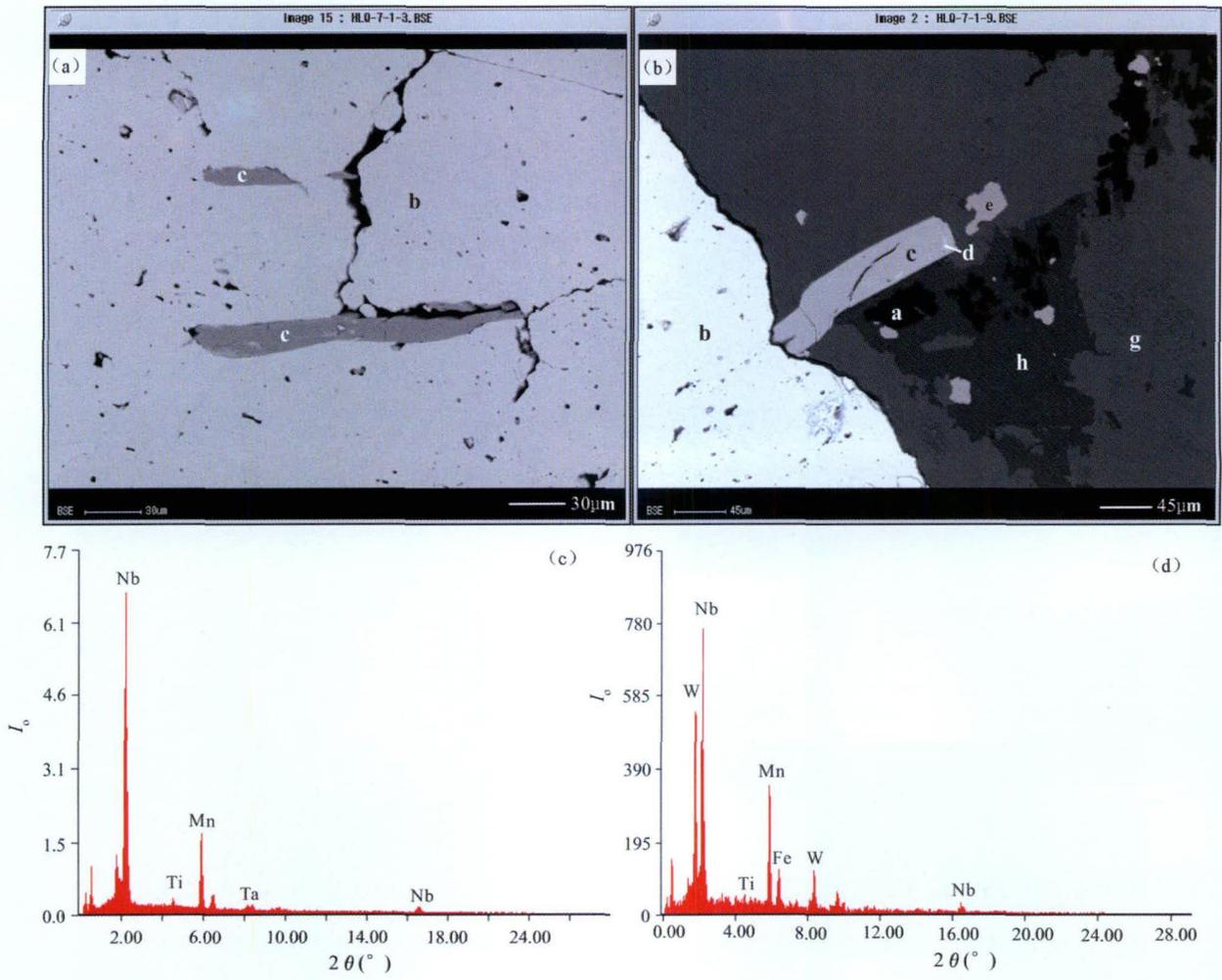


图 2 红岭钨矿中铋锰矿与钨铋锰矿

Fig. 2 Manganocolumbite and wolframioxiolite and its EDX spectra in Hongling tungsten deposit

(a) 一白钨矿团块中的铋锰矿; (b) 一白钨矿边缘部铋锰矿晶体及其中包裹得钨铋锰矿; (c) 一铋锰矿能谱图; (d) 一钨铋锰矿能谱图; a—石英; b—白钨矿; c—铋锰矿; d—钨铋锰矿; e—铁闪锌矿; g—铁铅榴石; h—方解石

(a) —Manganocolumbite in scheelite; (b) —Manganocolumbite crystal and wolframioxiolite included at the edge of scheelite; (c) —EDX spectra of manganocolumbite; (d) —EDX spectra of wolframioxiolite; a—quartz; b—scheelite; c—manganocolumbite; d—wolframioxiolite; e—sphalerite; g—alm andine; h—calcite

### 2.2 锡的赋存状态

四个矿床中含锡矿物为锡石和黝锡矿, 锯板坑钨矿中锡石、黝锡矿含量较高, 石人嶂、梅子窝钨矿中黝锡矿、锡石较少, 红岭钨矿中未见锡矿物。

锡石在石人嶂、梅子窝、锯板坑钨矿中分布广泛, 多呈不规则粒状星散分布或呈细粒集合体、细脉状分布在铁闪锌矿、黄铜矿等硫化物和硅酸盐矿物中, 锯板坑钨矿中多见自形柱状锡石晶体(图 3(a)), 偏光显微镜反光下呈暗褐色。

本次用电子探针在石人嶂、梅子窝、锯板坑钨矿矿石中发现较多黝锡矿(Stannite)。黝锡矿分布不

均匀, 多沿黄铜矿、铁闪锌矿边缘分布, 呈交代结构或环带状产出, 部分与锡石共生(图 3(b), (c), (d), (e)), 石人嶂钨矿部分黄铜矿中见细粒乳滴状黝锡矿均匀分布, 较大黝锡矿颗粒中包裹不规则晶形锡石(图 3(f))。含黝锡矿细颗粒的黄铜矿团块的面扫描图像(图 4)显示 Sn 的分布与 Cu、Fe 分布具有负相关性, Sn 高含量处对应 Cu、Fe 分布的低值, 与 O 的分布相关性不明显。黄铜矿中的黝锡矿颗粒中锡分布不均匀, 颗粒核部 Sn 含量明显高于边部。能谱半定量分析黝锡矿中 Sn 含量在 26.04% ~ 28.09%, 计算其分子式为  $FeSnCu_2S_4$ 。

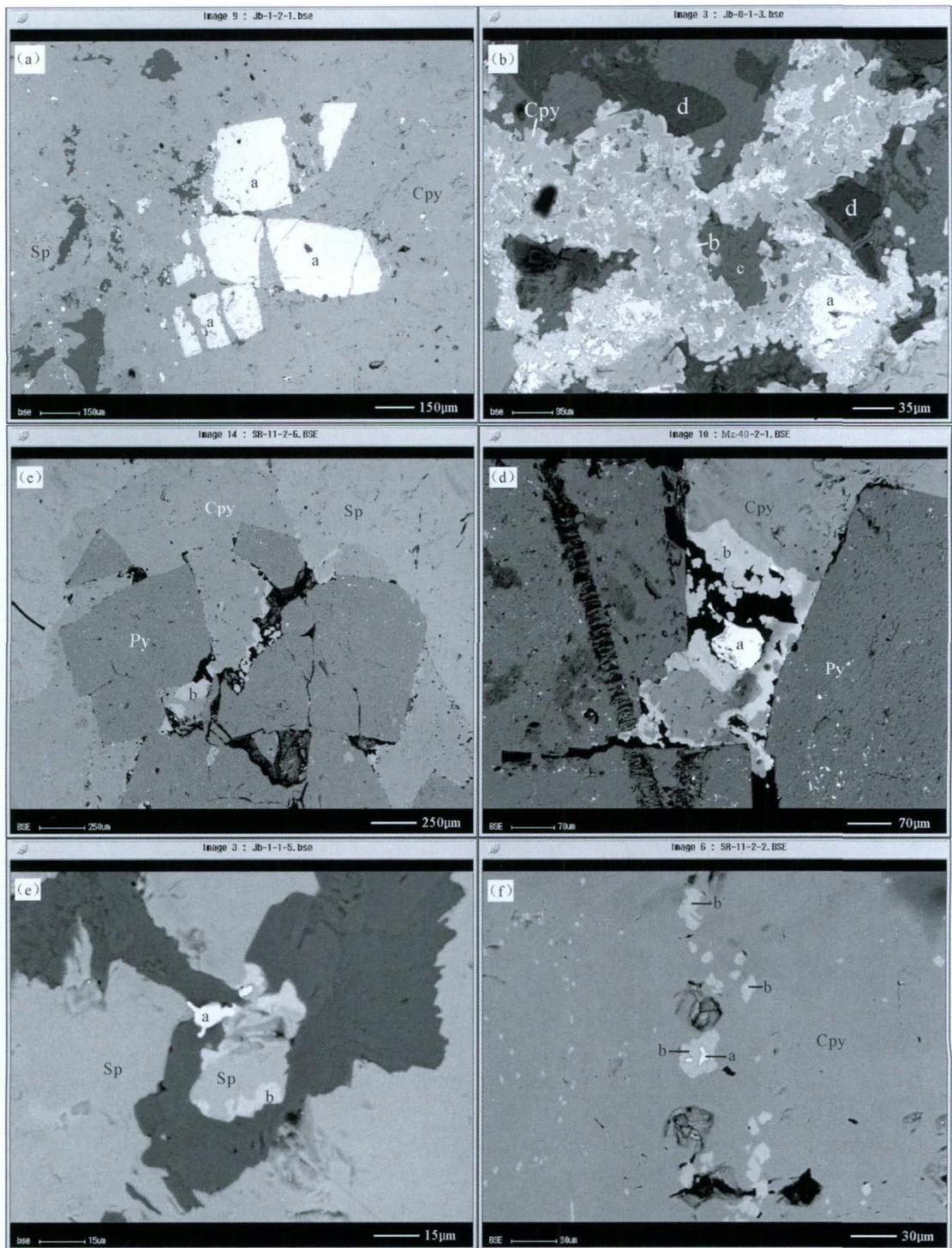


图3 锡石与黝锡矿

Fig. 3 Cassiterite and stannite

(a) 一锯板坑钨矿黄铜矿中锡石自形颗粒; (b) 一锯板坑钨矿中黄铜矿及边部黝锡矿与锡石共生; (c) 一石人嶂钨矿黄铜矿边部黝锡矿; (d) 一梅子窝钨矿黄铜矿包裹锡石与接触边缘黝锡矿; (e) 一锯板坑钨矿中黝锡矿与铁闪锌矿共生; (f) 一石人嶂钨矿黄铜矿中浸染状黝锡矿包裹锡石; a—锡石; b—黝锡矿; c—铁铝榴石; d—黄玉; Cpy—黄铜矿; Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿

(a) —Cassiterite grains in the chalcopyrite from Jubankeng tungsten deposit; (b) —Intergrowth of chalcopyrite and stannite and cassiterite from Jubankeng tungsten deposit; (c) —Stannite at the edge of chalcopyrite from Shirenzhang tungsten deposit; (d) — Intergrowth of chalcopyrite and stannite and cassiterite from Meiziwo tungsten deposit; (e) —Intergrowth of stannite and sphalerite from Jubankeng tungsten deposit; (f) —The disseminated stannite in chalcopyrite from Shirenzhang deposit, some of which include cassiterite; a—cassiterite; b—stannite; c—almandine; d—topaz; Cpy—chalcopyrite; Py—pyrite; Sp—sphalerite

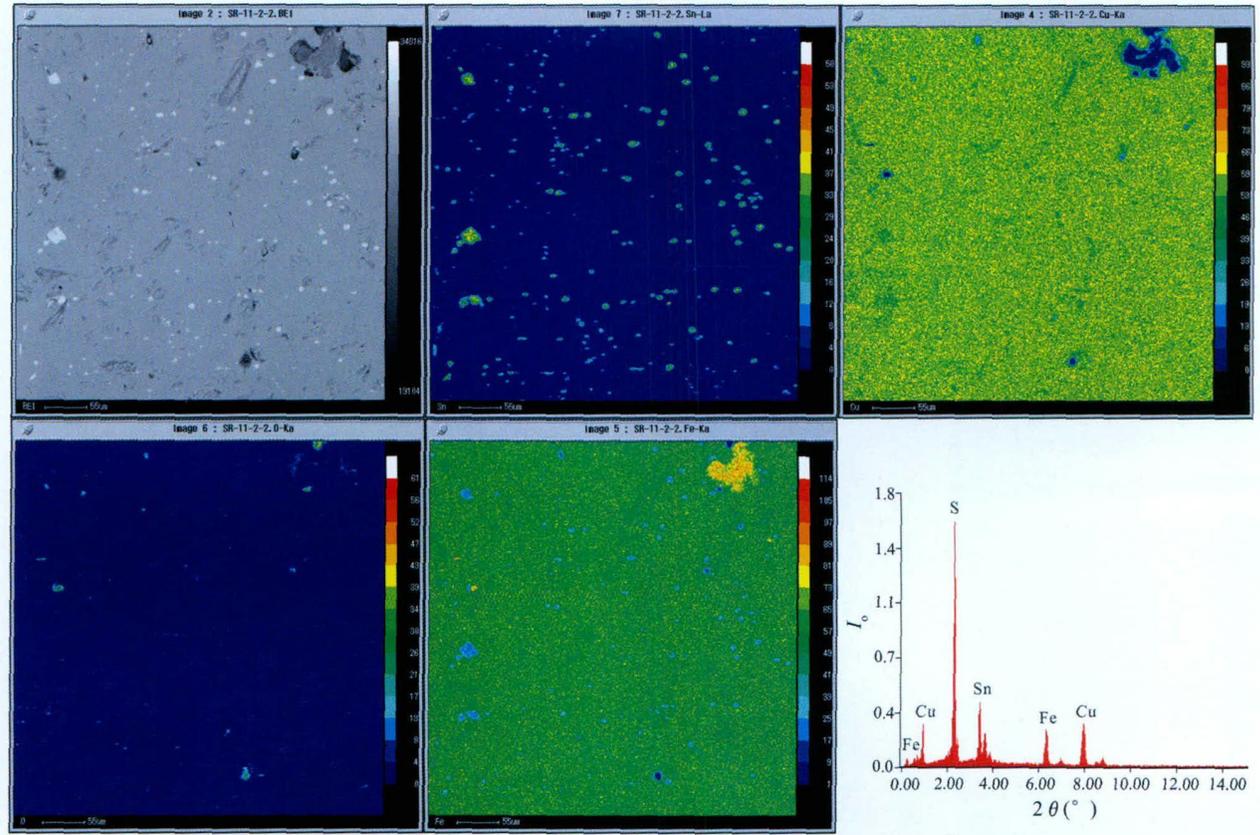


图 4 黄铜矿中黝锡矿面扫描图像及黝锡矿能谱图

Fig. 4 Area scanning of stannite in chalcopyrite and its EDX spectra

### 2.3 银的赋存状态

红岭、石人嶂、梅子窝钨矿中含银矿物种类丰富, 银多以(含)银硫铅铋盐及(含)银硫铜盐的形式产出, 并有银的独立矿物相及自然银, 多种含银矿物共生现象普遍, 能谱分析含银矿物的银含量从 2.11%~90.74% 不等。参考 Mineralogy Database (webmineral.com) 及 mindat.org (www.mindat.org) 矿物学网站及系统矿物学(王濮等, 1982) 的含银矿物分类命名, 根据含银矿物中 Ag、Pb、Bi、Cu、As、Sb、S 等主要元素组成及其相对含量计算矿物分子式, 划分出(含)银硫铅铋盐类、硫银铋盐类、硫铜银盐类、硫铜银盐、硫砷(锑)银盐类矿物类等几种类型。以下按照银含量从低到高分类介绍各类(含)银矿物。

#### 2.3.1 (含)银硫铅铋盐类矿物

根据该类矿物中 Pb、Bi、S 的相对含量, 大致区分出富硫铋铅矿(Heyrovskyite)、块辉铋铅银矿(第 1、2、3 亚种)(Schirmerite)等矿物类型及多种未定名矿物。

富硫铋铅矿见于红岭钨矿, 与自然铋、方铅矿及其他未定名银矿物呈不规则细粒零散分布于铁闪锌矿中(图 5(a)), 银含量 2.11%。

块辉铋铅银矿为一化学组成比较复杂的矿物, 可以从理论化学式上分出三个亚种(任英忱等, 1998): (1)  $Ag_3 Pb_3 Bi_9 S_{18} \sim Ag_3 Pb_6 Bi_7 S_{18}$ ; (2)  $AgPb_2 Bi_3 S_7$ ; (3)  $Ag_4 PbBi_4 S_9$ 。根据能谱分析结果, 石人嶂钨矿见亚种(2), 梅子窝钨矿见三个亚种。

石人嶂钨矿中的块辉铋铅银矿亚种(2)与含银方铅矿在自形黄铁矿颗粒中或晶隙间分布, 不规则粒状或细脉状产出。由于颗粒多较小, 其能谱分析结果多有周围矿物影响, 能谱分析其银含量在 5.5%~6.89%, 其中一粒较大矿物近椭圆形粒状分布于方铅矿中, 能谱分析结果见表 3 能谱点 SR-11-2-18, 计算其分子式为  $AgPb_{2.4} Bi_{3.5} S_{6.9}$ , 名称未定。梅子窝钨矿中的块辉铋铅银矿亚种(1)与自然铋共生于方铅矿中, 长柱状晶形(图 5(b))。块辉铋铅银矿亚种(3)为不规则晶形, 与方铅矿共生分布在黄铁矿等早期硫化物中(图 5(c))。



图5 含银铅铋硫矿物类

Fig. 5 Silver bearing Pb-Bi-S minerals

(a) 一红岭钨矿铁闪锌矿中零星分布的富硫铋铅矿及未定名含银铅铋硫矿物; (b) 一梅子窝钨矿中块辉铅铋银矿亚种(1)、方铅矿与自然铋共生; (c) 一梅子窝钨矿黄铁矿中块辉铅铋银矿亚种(3)与方铅矿共生; (d) 一石人嶂钨矿方铅矿中浸染状未定名含银矿物; (e) 一石人嶂钨矿黄铜矿边缘含银方铅矿脉; (f) 一石人嶂钨矿中硫铋银矿、未定名铋铜硫盐、辉铋矿细脉; a—方铅矿; b—富硫铋铅矿; c—块辉铅铋银矿亚种(1); d—块辉铅铋银矿亚种(3); e, k, l, n—未定名含银铅铋硫盐矿物; f—硫铋银矿; g—淡红银矿; h—自然铋; i—辉铋矿; j—未定名铋铜硫盐; m—含银方铅矿; Apy—毒砂; Py—黄铁矿; Cpy—黄铜矿; Sp—闪锌矿

(a) —Scattered unnamed silver bearing S-Pb-Bi minerals and heyrovskyite in spalerite from Hongling tungsten deposit; (b) —Intergrowth of schirmerite (No. 1 subspecies) and galena and bismuth in Meiziwo tungsten deposit; (c) —Intergrowth of schirmerite (No. 3 subspecies) and galena in pyrite from Meiziwo tungsten deposit; (d) —Disseminated unnamed silver bearing minerals in galena from Shirenzhang tungsten deposit; (e) —Silver bearing galena vein at the edge of chalcopyrite from Shirenzhang tungsten deposit; (f) —Veins of matildite and unnamed Bi-Cu-S mineral and bismuthinite in spalerite from Shirenzhang tungsten deposit; a—galena; b—heyrovskyite; c—schirmerite (No. 1 subspecies); d—schirmerite (No. 3 subspecies); e, k, l, n—unnamed silver bearing Pb-Bi-S minerals; f—matildite; g—proustite; h—bismuth; i—bismuthinite; j—wittichenite; m—silver bearing galena; Apy—arsenopyrite; Py—Pyrite; Cpy—chalcopyrite; Sp—spalerite

表 3 红岭、石人嶂、梅子窝钨矿中未定名含银硫铅钼矿物部分能谱分析点数据  
Table 3 Part of EDX analysis data of unnamed silver bearing Pb Bi S minerals of Hongling, Shirenzhang and Meiziwo tungsten deposits

能谱点号	元素含量 (%)						分子式	定名
	Ag	Pb	Bi	S	Fe	Zn		
图 5(a). b	2.11	61.32	22.88	9.75		3.94	$AgPb_{3.7}Bi_{1.4}S_{3.8}$	富硫铋铅矿
HLQ-4-F2	6.26	25.66	52.27	10.18	1.79	3.84	$AgPb_{2.1}Bi_{4.3}S_{5.3}$	未定名
图 5(a). k	6.74	26.14	51.03	9.62		6.47	$AgPb_2Bi_4S_5$	未定名
图 5(a). n	7.53	22.18	55.25	10.16	1.47	3.41	$Ag_2Pb_3Bi_{7.6}S_9$	未定名
图 5(a). l	4.78	31.23	53.42	10.57			$AgPb_{3.4}Bi_{5.8}S_{7.4}$	未定名
图 6. a	7.97	23.19	57.76	11.08			$Ag_2Pb_3Bi_{7.4}S_{9.3}$	未定名
HLQ-4-F20	6.07	26.89	61.07	2.38		3.60	$AgPb_{2.3}Bi_{5.2}S_{1.3}$	未定名
SR-11-2-18	6.89	32.21	46.9	14			$AgPb_{2.4}Bi_{3.5}S_{6.9}$	块辉铋铅银矿亚种(2)
图 5(b). c	9.92	26.17	46.41	17.5			$Ag_3Pb_4Bi_7S_{18}$	块辉铅铋银矿亚种(1)
图 5(c). d	27.47	11.81	45.31	15.4			$Ag_5PbBi_4S_9$	块辉铅铋银矿亚种(3)
图 5(d). e	13.25	19.37	54.11	13.27			$Ag_{1.3}PbBi_{2.8}S_{4.4}$	未定名

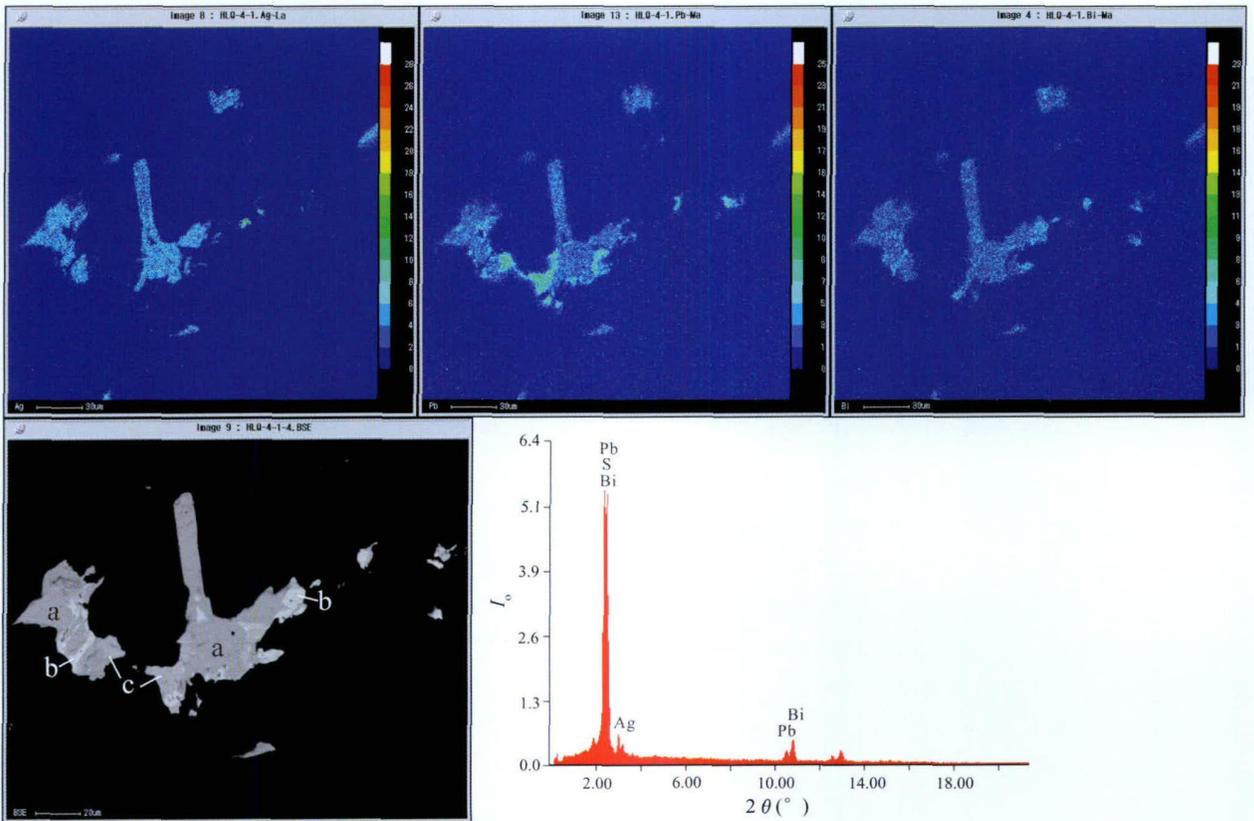


图 6 未定名含银铅钼硫矿物面扫描图像、对应背散射图像及该矿物能谱图

Fig. 6 Area scanning of unnamed silver bearing Pb-Bi-S mineral and its BSE image and EDX spectra

a—未定名含银铅钼硫盐; b—自然铋; c—方铅矿

a—U nnamed silver bearing Pb Bi S mineral; b—bismuth; c—galena

石人嶂钨矿中的未定名含银矿物呈浸染状分布于方铅矿中(图 5d), 一粒较大颗粒的能谱分析见表 3 能谱点图 5d. e, 具体名称未定。红岭钨矿中未定名含银硫铅钼盐类矿物多呈不规则粒状, 与方铅矿、

自然铋共生于铁闪锌矿中或硅酸盐矿物中(图 5a), 少量发育柱状晶形(图 6), 该类矿物能谱分析结果见表 3, 矿物中 Ag、Pb 含量变化较大, Ag 含量在 4.78% ~ 7.97%。其中一处柱状晶形矿物的面扫描

图像对比背散射图像(图6)显示矿物中Ag、Pb、Bi均匀分布,Ag与Pb、Bi具有良好的相关性。

石人嶂钨矿床中部分细粒方铅矿中也含少量银(含银2.16%~2.74%),含银方铅矿呈细脉状、粒状分布在黄铁矿边部或交代黄铜矿边部呈细脉状产出(图5(e))。大颗粒自形方铅矿中不含银。

### 2.3.2 硫银铋盐类矿物

该类矿物仅发现硫银铋矿(Matildite),见于石人嶂钨矿,与辉铋矿、辉铋铜矿共生,呈细脉状产于铁闪锌矿中(图5f)。由于粒度较细,能谱成分中有周围矿物的影响,其能谱半定量分析成分为Ag 24.58%、Bi 53.94%、S 17.71%、Zn 4.31%,计算矿物分子式为 $AgBi_{1.1}S_{2.35}$ 。

辉铋铜矿与硫银铋矿共生于细脉中,晶形不明,能谱分析其成分为Cu 32.53%、Bi 47.29%、S 20.18%,计算其分子式为 $Bi_2Cu_{4.5}S_{5.6}$ 。

### 2.3.3 硫铜银盐类矿物

硫铜银盐类仅见于石人嶂钨矿,本次发现的该类矿物有硫铜银矿(Stromeyerite)、含银吉硫铜矿(Geerite),并有未定名的含氯硫铜银矿物。

硫铜银矿沿黄铜矿边界呈细脉状分布(图7a, b),接触边外部并有闪锌矿呈细脉状与硫铜银矿平行分布,呈现硫铜银矿(未定名含银矿物)-闪锌矿的交代反应边结构现象(图7c, d),在毒砂、黄铁矿、铁闪锌矿边部未见分布,其能谱图如图8e。接触边外侧分布破碎矿物(毒砂、方铅矿、黄铜矿等)颗粒,表明银矿化为晚期构造作用使早期形成的矿石破碎,热液沿破碎裂隙运移,与黄铜矿反应形成接触反应边银、锌矿化。

含银反应边由多种矿物组成,从背散射图像下(图7d)可分辨出,颜色较亮的硫铜银矿与较暗的含银硫铜银盐类矿物共生形成细脉状环带。硫铜银矿能谱分析成分如表4,银含量在29.31%~31.4%,计算其分子式为 $AgCuS$ 。较暗的含银矿物由于脉幅细小,能谱分析成分多有周围矿物影响,多个能谱点分析表明其银含量变化较大,在2.9%~12.19%之间,其中脉较宽部位的能谱分析结果为Ag 4.83%、Cu 71.37%、S 23.80%,计算其分子式为 $AgCu_{25.1}S_{16.6}$ ,名称未定。张文兰(2004)在研究漂塘钨矿的矿石矿物组合时,新发现一种化学式大致为 $(AgCuFe)S_3$ 的含银矿物,定名为“银黄铜矿”。银黄铜矿与本次发现的硫铜银盐类矿物,表明铜银硫化物类矿物在南岭地区石英脉型钨矿床中可能具有较广泛的种类和分布。

另外石人嶂矿石中发现有Ag、Pb、Fe、S、Cu、Cl组成的矿物,呈近正方形不规则粒状,能谱图如图7(f),其大致矿物组成为Ag 9.30%、Pb 36.79%、Fe 4.02%、S 13.47%、Cu 29.69%、Cl 6.72%,计算其分子式 $AgPb_2Fe_{0.83}Cu_{5.35}S_{4.8}Cl_{2.2}$ ,名称未定。

表4 石人嶂钨矿中硫铜银矿能谱分析数据

Table 4 EDX analysis of stromeyerite in Shirenzhang tungsten deposit

能谱点	元素含量 (%)				分子式
	Ag	Cu	S	Fe	
SR-14-F-2	50.32	33.28	15.2	1.2	$AgCu_{1.02}S_{1.12}$
SR-14-F-9	48.06	35.3	16.65		$AgCu_{1.17}S_{1.25}$
SR-14-F-10	49.31	33.39	16.29	1.01	$AgCu_{1.11}S_{1.15}$

### 2.3.4 硫砷(锑)银盐类矿物

该类矿物见于梅子窝钨矿,含银66.74%~90.74%。梅子窝钨矿中含银矿物种类丰富,银矿物中银含量高,并有自然银分布(图8c)。根据能谱分析结果(表5)发现淡红银矿(Proustite)、脆银矿(Stephanite)等银的独立矿物相,还有多种名称未确定的银矿物。图8为在同一块矿石样品中发现的多种银矿物,这些银矿物主要呈不规则粒状、片状、浸染状等分布在方铅矿晶体中,部分呈细脉状分布在黄铁矿或毒砂、铁闪锌矿裂隙中,与自然铋、方铅矿、黄铜矿、方解石共生。

表5 梅子窝钨矿中银含量66.74%~90.74%的银矿物能谱分析数据

Table 5 EDX analysis of silver minerals that contain silver 66.74%~90.74% from Meiziwo tungsten deposit

能谱点	元素含量 (%)					分子式	矿物名称
	Ag	S	As	Fe	Sb		
图8-F.a	66.74	18.48	13.35	1.43		$Ag_{3.5}AsS_{3.2}$	淡红银矿
图5-C.g	68.06	17.7	14.24			$Ag_{3.3}AsS_{2.9}$	淡红银矿
图8-C.b	71.01	17.09	11.9			$Ag_{4.15}AsS_{3.36}$	未定名
图8-D.c	73.93	14.25	11.82			$Ag_{4.3}AsS_{2.85}$	未定名
图8-B.d	78.1	11.65	8.92	1.33		$Ag_{6.08}AsS_3$	未定名
图8-B.d	77.28	13.41	9.32			$Ag_{5.76}AsS_{3.36}$	未定名
图8-E.e	82.2	8.25	8.15	1.4		$Ag_7AsS_{2.4}$	未定名
图8-E.f	90.74	4.01	3.22	2.03		$Ag_{19.6}AsS_{2.9}$	未定名
图8-C.g	68.58	16.84	2.79		11.8	$Ag_5(Sb, As)S_4$	脆银矿?
图8-C.g	77.9	12.19			9.91	$Ag_9SbS_5$	脆银矿?

## 2.4 铋的赋存状态

四个矿床中铋矿物分布广泛,铋除了以上所述的与Ag、Pb、(Cu)S等元素形成(含)银硫铋铅盐及

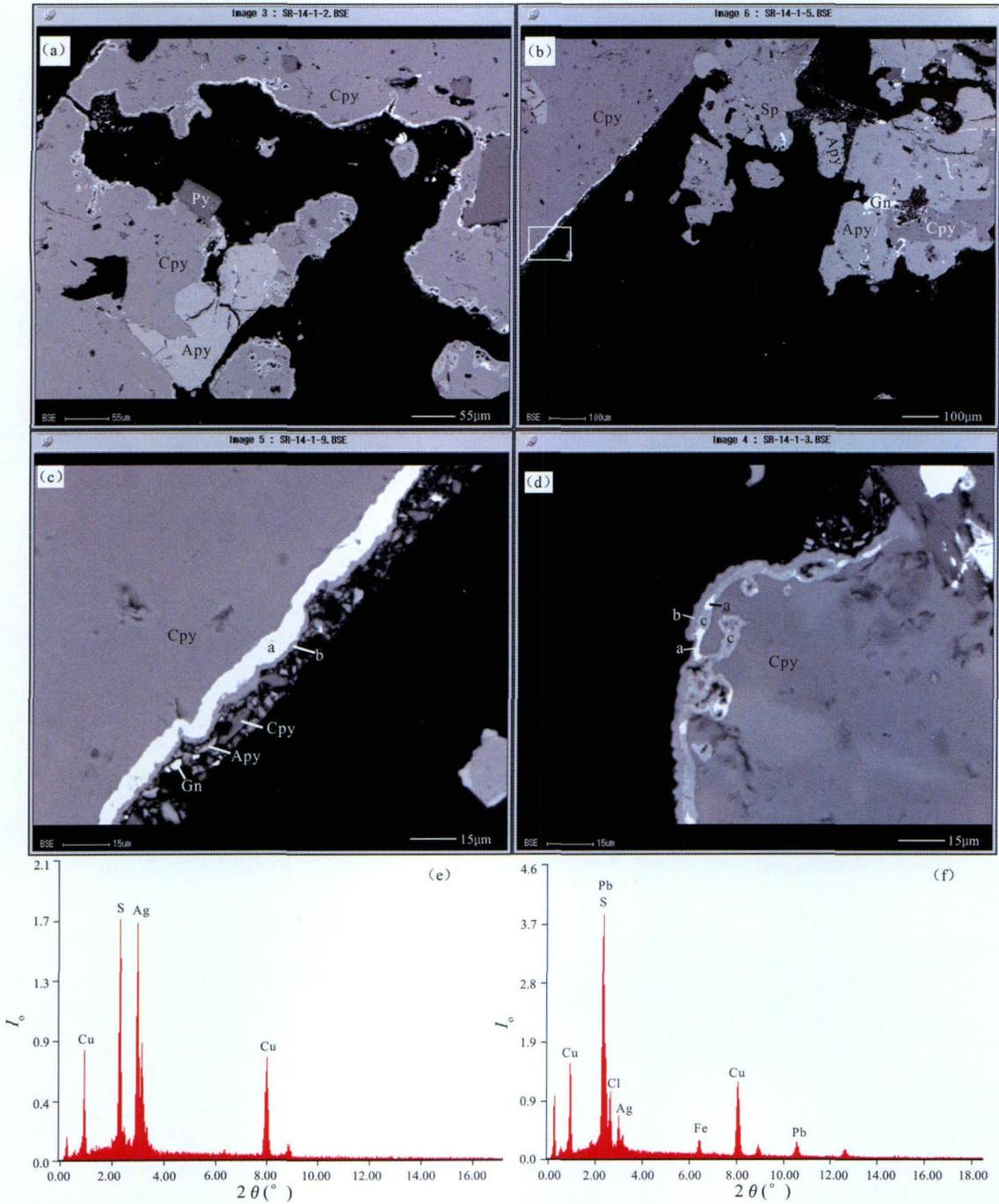


图 7 石人嶂钨矿中硫铜银矿物及能谱图

Fig. 7 S-Cu-Ag minerals and its EDX spectra from Shirenzhang tungsten deposit

(a) —黄铜矿边缘硫铜银矿环带; (b) —黄铜矿边缘硫铜银矿环带; (c) —黄铜矿边缘硫铜银矿-闪锌矿环带; 图 B 左侧框放大; (d) —黄铜矿边缘硫铜银矿(未定名硫铜银矿物)-闪锌矿环带; (e) —硫铜银矿能谱谱图; (f) —含氯银矿物能谱图; a—硫铜银矿; b—闪锌矿; c—未定名硫铜银矿物; Gn—方铅矿; Apy—毒砂; Py—黄铁矿; Cpy—黄铜矿

(a) —Stromeyerite belt at the edge of chalcopyrite; (b) —Stromeyerite belt at the edge of chalcopyrite; (c) —Belt of stromeyerite and spalerite at the edge of chalcopyrite; (d) —Stromeyerite(unnamed Ag-Cu-S minerals)-spalerite belt at the edge of chalcopyrite; (e) —EDX spectra of stromeyerite; (f) —EDX spectra of chlorine bearing silver mineral; a—stromeyerite; b—spalerite; c—unnamed Ag-Cu-S minerals; Gn—galena; Apy—arsenopyrite; Py—pyrite; Cpy—chalcopyrite

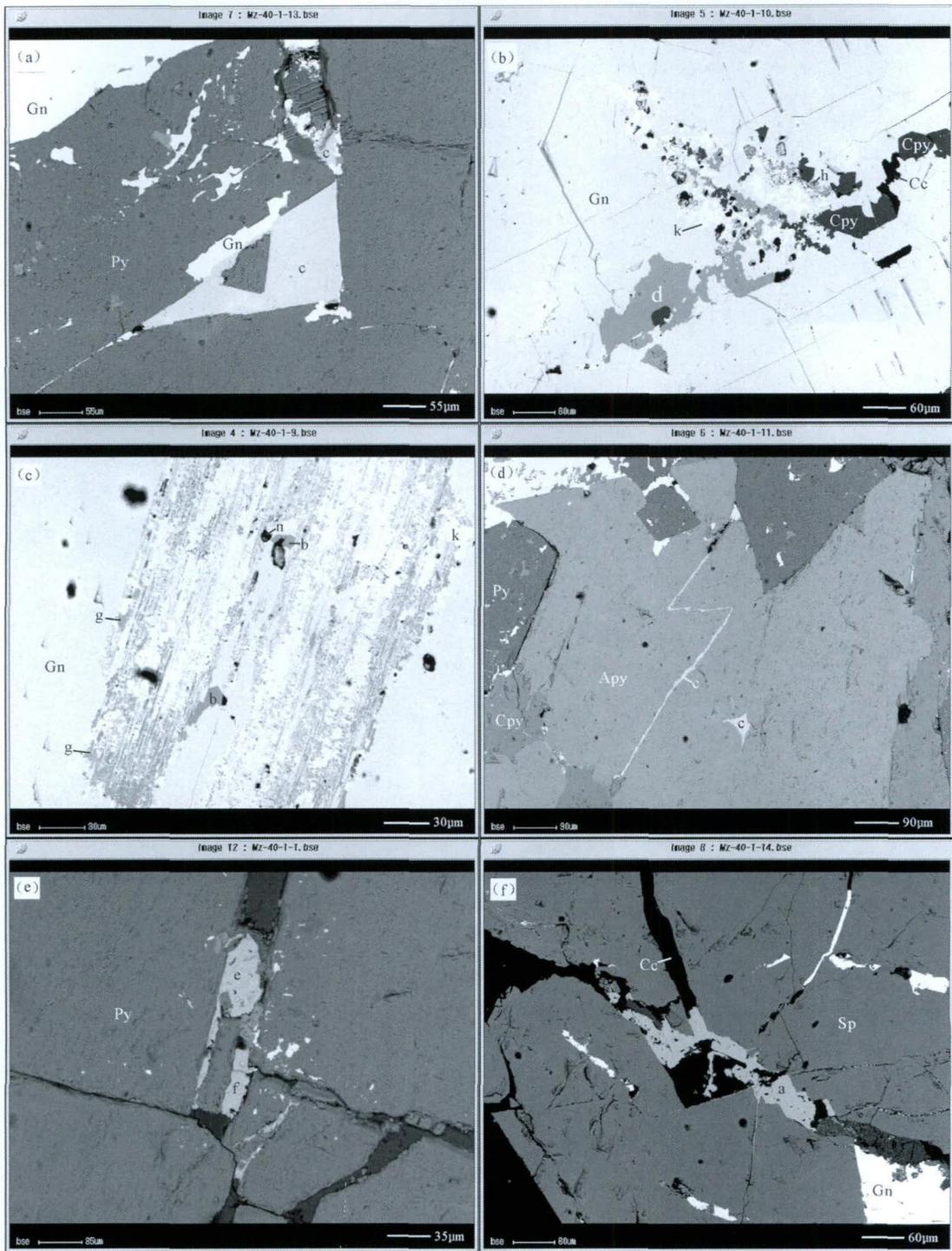


图8 梅子窝钨矿中独立银矿物

Fig. 8 Independent silver minerals in Meiziwo tungsten deposit

(a) 一黄铁矿中未定名银矿物与方铅矿共生; (b) 一方铅矿中自然银、未定名银矿物与自然铋共生; (c) 一方铅矿中未定名银矿物、脆银矿、自然铋共生; (d) 一毒砂中未定名银矿物细脉; (e) 一黄铁矿裂隙中未定名银矿物; (f) 一铁闪锌矿裂隙中淡红银矿、方解石细脉; h—自然银; k—自然铋; n—硫镉矿; Gn—方铅矿; Apy—毒砂; Py—黄铁矿; Cpy—黄铜矿; Cc—方解石

(a) —Intergrowth of unnamed silver minerals and galena in pyrite; (b) —intergrowth of silver and bismuth and unnamed silver minerals in galena; (c) —intergrowth of Stephanite and unnamed silver minerals and bismuth in galena; (d) —unnamed silver mineral veinlet in arsenopyrite; (e) —unnamed silver minerals in cracks of pyrite; (f) —veinlet of proustite and calcite in cracks of spalerite; h—silver; k—bismuth; n—xanthochroite; gn—galena; apy—arsenopyrite; py—pyrite; cpy—chalcopyrite; cc—calcite

少量硫铋铜盐外, 主要以辉铋矿、自然铋的形式存在。辉铋矿、自然铋常与方铅矿、含银辉铅铋矿类矿物等共生, 呈不规则粒状、细脉状或片状分布于其他矿物中或晶隙、裂隙中。

红岭钨矿中自然铋少, 多见辉铋矿, 部分辉铋矿中可能含少量银。自然铋与辉铋矿、方铅矿、含银硫铋铅盐共生或呈细粒零散分布, 辉铋矿呈团块状、浸染状产于黄铁矿、黄铜矿等硫化物中或裂隙间(图 9a), 在白钨矿中亦见一粒辉铋矿, 黑钨矿中未见铋矿物分布。

锯板坑钨矿中自然铋较多, 均与方铅矿交生(图 9b)。在不规则粒状、浸染状分布的方铅矿中, 多有自然铋与其交生, 且自然铋较方铅矿多, 与大颗粒自形方铅矿差别明显, 后者边部也有少量自然铋小团块或细脉穿插, 但未见交生现象。

石人嶂、梅子窝钨矿中铋矿物较少。石人嶂钨矿中除自然铋、辉铋矿及含银硫铋铅盐外, 还有一种未定名的硫铋铜盐, 与自然铋、辉铋矿、方铅矿等共生于细脉中(图 5f), 其中较大颗粒的能谱分析成分为 Cu 32.53%, Bi 47.29%, S 20.18%, 计算其分子式为

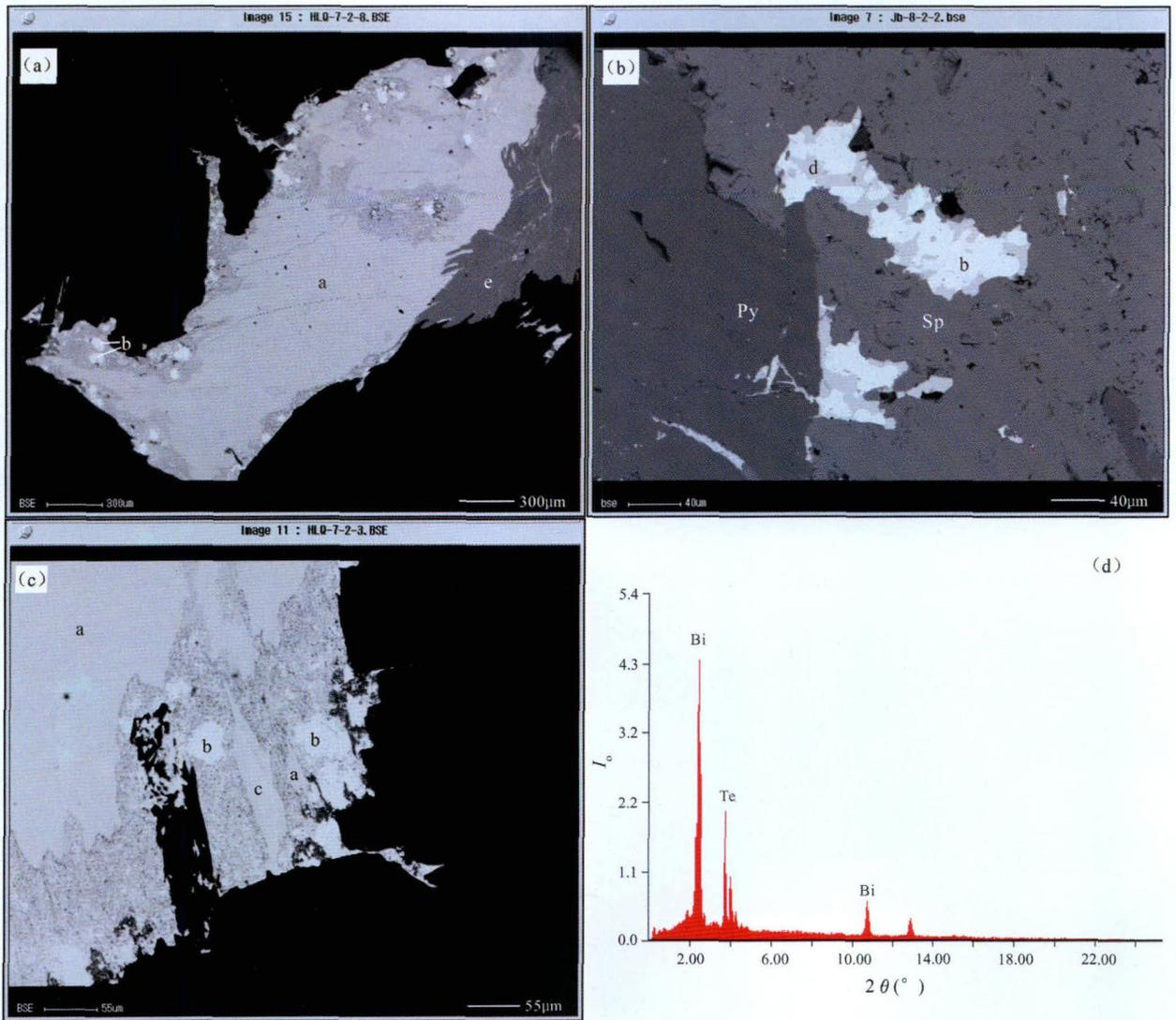


图 9 辉铋矿、自然铋及楚碲铋矿

Fig. 9 Bismuthinite and bismuth and tsumoite

(a) 一红岭钨矿辉铋矿团块及其边部自然铋晶体; (b) 一锯板坑钨矿中自然铋与方铅矿共生; (c) 一红岭钨矿辉铋矿边部楚碲铋矿晶体; (d) 一楚碲铋矿能谱图; a—辉铋矿; b—自然铋; c—楚碲铋矿; d—方铅矿; e—辉钼矿; Py—黄铁矿; Sp—铁闪锌矿

(a) —Bismuthinite and bismuth crystals from Hongling tungsten deposit; (b) —Intergrowth of bismuth and galena from Jubankeng tungsten deposit; (c) —Tsumoite at the edge of bismuthinite from Hongling tungsten deposit; (d) —EDX spectra of tsumoite; a—bismuthinite; b—bismuth; c—tsumoite; d—galena; e—molybdenite; Py—pyrite; Sp—salerite

$\text{Cu}_{2.25}\text{BiS}_{2.77}$ 。梅子窝钨矿中自然铋零星分布在铁闪锌矿等硫化物晶体中(图 5a),或呈浸染状产于方铅矿晶体中(图 5b),与含银硫铋铅盐共生。

此外,笔者在红岭钨矿的一块矿石样品中发现数粒楚碲铋矿,细长柱状,在辉铋矿团块边缘生长,与辉铋矿、自然铋等共生(图 9(c)),能谱分析两粒较大矿物 Te、Bi 含量分别为 34.44%、65.56% 和 35.77%、64.23%,分子式为  $\text{TeBi}_{1.1-1.16}$ ,定名为楚碲铋矿(Shimazaki et al., 1978),可能形成于贫硫环境(钱汉东等,2000)。

## 2.5 钼的赋存状态

钼在四个矿床中主要以辉钼矿的形式产出,与各种硫化物、黑钨矿、白钨矿等均有共生(图 9(c),图 10(a))。红岭、石人嶂、梅子窝钨矿的辉钼矿较多,在手标本上可见,锯板坑钨矿手标本中未发现辉钼矿,电子探针背散射图像下发现较多,呈细小片状集合体或团块产出(图 10(b)),粒径 < 0.5mm。红岭钨矿辉钼矿波谱分析成分为 Mo 33.052%、S 40.941%、Fe 0.050%、Zn 0.022%、Mn 0.016%,总量 101.597%。

另外对红岭、石人嶂、梅子窝钨矿中的黄铜矿、黄铁矿、铁闪锌矿、毒砂、方铅矿等硫化物的波谱定量分析表明,除方铅矿外其他硫化物中含有 0.155%~0.461% 不等的 Mo,各矿物之间没有显著的变化。

## 2.6 其他

四个矿床中的铁闪锌矿成分不同,红岭钨矿铁闪锌矿成分变化较大,能谱分析 Fe 含量从 1.84%~9.16% 不等,多不含 Mn,只有一个点 Mn 含量 0.93%;石人嶂钨矿铁闪锌矿成分变化小,Fe 含量从 2.59%~4.49%,Cd 含量从 2.29%~3.19%;梅子窝钨矿铁闪锌矿中 Fe、Cd 含量高,Fe 含量在 9.34%~10.6%,Cd 含量在 4.23%~7.42%;锯板坑钨矿中铁闪锌矿丰富,其 Fe 含量在 7.24%~12.18%,大多不含 Mn、Cd,少量 Mn 含量在 0.82%~1.71%,Cd 含量在 0.78%~0.83%。红岭、石人嶂钨矿铁闪锌矿波谱成分如表 6。梅子窝钨矿矿石光片中见一粒硫镉矿(图 8(c)),呈圆粒状产于方铅矿中,为分散元素 Cd 的独立矿物相。锯板坑钨矿光片中见数粒辉铋矿,粒径 10~30 $\mu\text{m}$ ,呈不规则粒状分布在铁闪锌矿中。

表 6 红岭、石人嶂钨矿中铁闪锌矿电子探针波谱分析数据

Table 6 Spectrum analysis of spalerite from Hongling and Shirenzhang tungsten deposits

波谱点	元素含量 (%)							
	S	Fe	Ni	Zn	As	Mo	Mn	Total
HLQ 4 1 4	32.49	8.647		55.269	0.183	0.345		96.935
SR 14 2 2	32.693	2.989	0.014	61.301	0.039	0.383	0.454	97.873

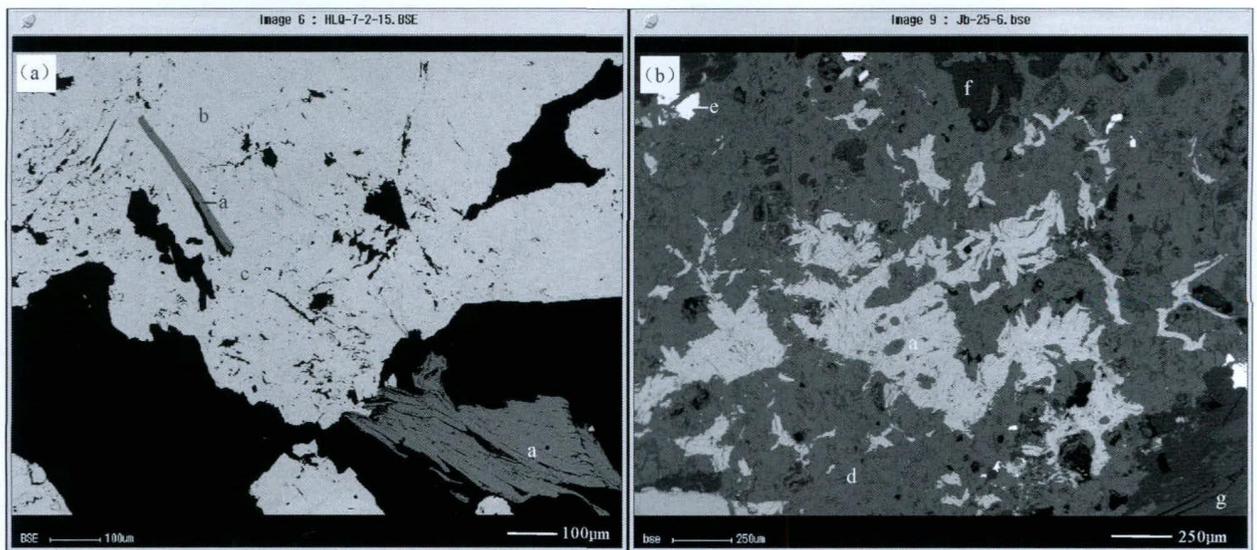


图 10 辉钼矿

Fig. 10 Molybdenite

(a) 一红岭钨矿中辉钼矿与黑钨矿、白钨矿团块共生; (b) 一锯板坑钨矿硅酸盐矿物中辉钼矿; a—辉钼矿;

b—黑钨矿; c—白钨矿; d—铁铝榴石; e—方铅矿; f—黄玉; g—石英

(a) —Intergrowth of molybdenite and wolframite and scheelite from Hongling tungsten deposit; (b) —molybdenite in silicates

from Jubankeng tungsten deposit; a—molybdenite; b—wolframite; c—scheelite; d—almandine; e—galena; f—topaz; g—quartz

### 3 部分矿物组合及理论、实践意义

#### 3.1 白钨矿交代黑钨矿

张文兰等(2003)曾报道大吉山钨矿中存在广泛的钨铋钨矿与富钨铋钨矿共生现象,认为由早期形成的钨铋钨矿被晚期细粒白云母花岗岩成矿流体携带的 Nb、Ta 交代所形成。Higgins (1980) 认为 CO<sub>2</sub> 对钨铋钨矿的溶解起了重要作用,当流体中富含 CO<sub>2</sub> 时, W 被溶解迁移,当 CO<sub>2</sub> 浓度降低时 W 发生沉淀。

红岭钨矿床中白钨矿交代黑钨矿现象及白钨矿内部或边缘的铋钨矿、(含)钨铋钨矿晶体可能表明,较晚期的碳酸盐化发生时,富 Nb 等微量元素及 CO<sub>2</sub> 挥发分的流体沿着早期形成的黑钨矿边缘或裂隙流动,溶解早期形成的黑钨矿,随着流体中的 CO<sub>2</sub> 与 Ca<sup>2+</sup> 结合形成方解石而浓度降低,含 W 的矿物发生沉淀,溶解的 W<sup>6+</sup> 大部分与 Ca<sup>2+</sup> 结合形成了白钨矿,以网格状形式交代钨铋钨矿,少量的 W<sup>6+</sup> 则与 Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Nb<sup>5+</sup> 结合而形成富钨铋钨矿和钨铋钨矿。白钨矿中 Ca 的来源可能与矿床底部细粒白云母花岗岩体的钠长石化释放出的 Ca 有关,过剩的 Ca 与流体中的 CO<sub>2</sub> 结合形成方解石晶洞或碳酸盐脉(谭运金,1999)。矿石中黑钨矿白钨矿交生处多共生方解石(图 1(b)),也说明碳酸盐化可能与形成这种共生现象有关。黑钨矿白钨矿共生矿石中少见萤石、黄玉等含氟矿物,表明晚期的成矿流体中 F 浓度较低,对 Ca 的浓度控制不显著(谭运金,1999)。

#### 3.2 黝锡矿、黄铜矿与锡石共生

石人嶂钨矿中呈细粒乳滴状分布在黄铜矿中的部分较大颗粒黝锡矿中包裹锡石(图 3(f)),锯板坑、梅子窝钨矿中部分具黝锡矿交代边的黄铜矿与锡石共生(图 3(b),(d)),暗示部分黝锡矿可能为黄铜矿与锡石反应形成,锡石晶体较大未完全反应而残留。

#### 3.3 含银矿物

红岭钨矿中含银矿物多以不规则粒状分散在铁闪锌矿、硅酸盐矿物中,银含量在 2.11%~7.97% 之间,Ag 主要以类质同像替代硫铅铋盐中的 Pb 存在,含银矿物与主要硫化物同期形成。

石人嶂钨矿含银矿物有含银铅铋硫盐(含银 5.6%~13.25%)、硫铋银盐(含银 24.58%)、含银硫铜盐(含银 2.9%~12.19%)、硫银铜盐(含银 16.78%~28.5%)、硫铜银盐(含银 34.5%~

50.32%)等。含银铅铋硫盐、硫铋银盐和硫银铜盐分布在黄铜矿、黄铁矿、铁闪锌矿等硫化物中或边部,部分含银硫铅铋盐分布在方铅矿中,呈不规则粒状、细脉状分散分布,应与硫化物同期形成。含银硫铜盐、硫铜银盐在黄铜矿边缘形成交代反应边,应为成矿晚期叠加的较强银矿化。

梅子窝钨矿中主要为独立银矿物(含银 66.74%~90.74%),多在方铅矿中或与方铅矿共生在其他硫化物裂隙中呈粒状、细脉状产出,局部银矿物多,应为晚期银矿化热液叠加充填形成。矿床中有少量硫铋盐类(含银 27.47%~28.69%)、硫铋铅银矿(含银 39.84%、54.1%)及含银 9.92% 的银硫铅铋盐,与方铅矿共生或包裹在方铅矿中与独立银矿物共生,应与方铅矿同期形成。

红岭钨矿局部铁闪锌矿中有零散分布的含银辉铅铋矿物,总体含量较低。石人嶂、梅子窝钨矿床中银矿物种类丰富,银矿化分布广泛,具有综合利用前景。两个矿区开采过程中均将各种硫化物当废石抛弃,建议两矿区进行银矿化分布区段的系统勘探和研究,有效回收利用银。本次在锯板坑钨矿采集的矿石中未发现含银、金矿物,采样的 330m、380m 中段为矿床中下部,为富硫化物大脉段,可能不发育银、金矿化。

#### 3.4 铋矿物共生

铋具有明显的亲硫性,因此南岭钨矿床中的铋矿化常形成于成矿作用稍晚期(温度也较低)的硫化物阶段,一般以辉铋矿或其他硫化物、铋盐矿物形式出现。但在成矿流体铋浓度较高和贫硫的情况下,在温度较高的成矿作用早-中期铋也能以自然铋的形式出现,并与黑钨矿共生于石英脉中(华仁民等,2008)。李岩等(1990)研究赣南漂塘大龙山钨矿中自然铋的特征,发现在含钨石英脉中存在与黑钨矿、辉铋矿共生呈粗大自形晶的早阶段自然铋和与硫化物共生的晚阶段自然铋集合体,认为该矿床的形成经历了较完整、持续的高温到低温的过程。红岭钨矿中辉铋矿多自然铋少,且多与硫化物共生,并有少量与白钨矿共生的辉铋矿,表明在石英脉型白钨矿化的较高温阶段即有少量的铋矿化,成矿流体中铋浓度较高,到与硫化物同期的铋矿物形成后,流体中逐渐贫铋,形成自然铋和楚碲铋矿。而石人嶂、梅子窝、锯板坑钨矿中自然铋较多辉铋矿少,且均与硫化物共生,铋矿化主要发生在硫化物结晶阶段,成矿流体贫铋。

### 3.5 含镉铁闪锌矿

本次研究表明, 镉在四个钨矿中主要分布于铁闪锌矿中, 极少量以硫镉矿的形式存在, 石人嶂、梅子窝钨矿的闪锌矿中镉含量均较高, 矿区的矿石开采及选冶过程中需注意闪锌矿的回收, 防止镉的扩散污染。

## 4 结 论

(1) 钨主要以黑钨矿的形式存在于四个石英脉型钨矿中, 红岭钨矿中存在白钨矿交代黑钨矿现象, 并有铋锰矿、(含) 钨铋锰矿晶体。

(2) 锡以锡石和黝锡矿的形式存在, 石人嶂、梅子窝、锯板坑钨矿中发现黝锡矿, 在黄铜矿、铁闪锌矿边缘分布或呈不规则细粒状散布于黄铜矿中, 部分黝锡矿中包裹锡石。

(3) 红岭、石人嶂、梅子窝钨矿中银矿物种类丰富, 银多以(含) 银硫铅铋盐及(含) 银硫铜盐的形式产出, 并有银的独立矿物相及自然银, 区分出富硫铋铅矿、块辉铋铅矿(第 1、2、3 亚种)、硫银铋矿、淡红银矿、脆银矿、硫铜银矿, 并有含银 4.78% ~ 13.25% 的未定名硫铅铋盐、2.9% ~ 12.19% 的硫铜银盐、71.01% ~ 90.74% 的硫铋银盐、9.3% 的硫氯铅铜盐等多种未定名矿物。红岭钨矿中含银矿物多以不规则粒状分散在铁闪锌矿、硅酸盐矿物中, 认为以类质同像替代硫铅铋盐类矿物中的 Pb 存在, 含银矿物与主硫化物同时形成; 石人嶂钨矿含银矿物主要为含银硫铜盐、硫铜银盐, 在黄铜矿边缘形成交代反应边, 为晚期热液矿化产物, 局部有硫铅铋盐、硫铋银盐; 梅子窝钨矿中含银硫铅铋盐及硫铋盐、硫铋银矿较少, 应与方铅矿同期形成, 主要为独立银矿物, 并有自然银产出, 多在方铅矿中或与方铅矿充填在其他硫化物裂隙中。石人嶂、梅子窝钨矿银矿物种类丰富且含量较高, 具有综合利用前景, 两矿床部分样品中发育边缘交代型或细脉充填型的(含) 银矿物, 表明矿床中局部热液叠加银矿化作用较强。

(4) 铋主要以辉铋矿、自然铋以及众多含银铅铋硫矿物形式存在, 在红岭钨矿中发现数粒楚碲铋矿, 石人嶂钨矿中有细脉状未定名铋铜硫矿物, 锯板坑钨矿床中多有自然铋与方铅矿共生呈浸染状分布。

(5) 钼主要以辉钼矿的形式产出, 部分硫化物中亦含有少量钼。

(6) 四个矿床之间闪锌矿的成分变化较大, 石人嶂、梅子窝钨矿床的闪锌矿中 Cd 含量高。

致谢: 在野外地质考察及样品采集过程中, 我们得到了红岭、石人嶂、梅子窝、锯板坑钨矿矿山的大力支持, 核工业 290 研究所朱捌总工程师为我们提供了诸多帮助, 广东冶金地质 932 队提供了部分矿山地质资料, 电子探针分析工作得到刘世荣研究员、郑文勤高级工程师、周国富研究员的指导帮助, 在此一并致以深深的谢意。

## 注 释

- ① 冶金工业部广东冶金地质九三七队. 1982. 广东省翁源县红岭钨矿区补充详细勘探地质报告.
- ② 广东冶金地质勘探公司九三二队. 1968. 广东始兴石人嶂钨矿区勘探总结报告书.
- ③ 广东冶金地质勘探公司九三二队. 1970. 广东始兴梅子窝钨矿区地质勘探总结报告.
- ④ 冶金工业部广东冶金九三二队. 1983. 广东省连平县锯板坑钨锡多金属矿区第一期勘探地质报告.

## 参 考 文 献

- 地矿部南岭项目花岗岩专题组. 1989. 南岭花岗岩地质及其成因和成矿作用. 北京: 地质出版社: 177, 336~ 338.
- 华仁民, 张文兰, 李光来, 胡东泉, 王旭东. 2008. 南岭地区钨矿床共(伴)生金属特征及其地质意义初探. 高校地质学报, 14(4): 527~ 538.
- 李岩, 盛继福. 1990. 江西大龙山钨矿床自然铋研究. 地质论评, 36(4): 364~ 369.
- 罗汉民, 肖光铭, 唐铿. 2006. 粤北城口九连钨多金属成矿带特征及找矿方向. 资源调查与环境, 27(2): 127~ 135.
- 钱汉东, 陈武, 谢家东, 黄瑾. 2000. 碲矿物综述. 高校地质学报, 6(2): 178~ 187.
- 任英忱. 1998. 江西盘古山黄沙黑钨矿石英脉矿床铋硫盐矿物再研究. 地质找矿丛论, 13(4): 1~ 17.
- 谭运金. 1999. 华南地区内生钨矿床的钨矿物成分特征及其控制因素. 中国钨业, 14(5~ 6): 84~ 89.
- 王濮, 潘兆橧, 翁玲宝. 1982. 系统矿物学. 北京: 地质出版社, (上)244~ 397, (下)503~ 507.
- 韦龙明, 汪劲草, 朱文凤, 林锦富, 金凌志, 冯日照, 周莉莉, 何勇华, 张少琴, 邓红卫. 2008. 广东石人嶂梅子窝钨矿研究新进展. 桂林工学院学报, 28(2): 151~ 156.
- 张文兰, 华仁民, 王汝成. 2003. 大吉山钨矿中钨铋锰矿与富铜铋锰矿的共生现象及其成因探讨. 矿床地质, 22(2): 158~ 166.
- 张文兰. 2004. 赣南大吉山和漂塘花岗岩特征及成矿作用研究. 南京大学博士学位论文.
- Higgins N C. 1980. Fluid inclusion evidence for the transport of tungsten by carbonate complexes in hydrothermal solutions. Can. J. Earth Science, 17: 823~ 830.
- Shimazaki H, Ozawa T. 1978. Tsumoite, BiTe, new mineral from the Tsumo Mine, Japan. American Mineralogist, 63(11-12): 1162~ 1165.

# Occurrence Modes of Tungsten, Tin, Bismuth, Silver and Molybdenum from the Vein Type Tungsten Polymetallic Deposits in Northern Guangdong, China

WANG Xiaofei<sup>1,2,3</sup>, QI Huawen<sup>1</sup>, HU Ruizhong<sup>1</sup>, BI Xianwu<sup>1</sup>, PENG Jiantang<sup>1</sup>

1) State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002; 2) Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049; 3) China Railway Resources Geological Exploration Co., Ltd, Beijing, 100039

## Abstract

Detailed mineragraphy and electron probe analysis were carried out on the samples from Hongling, Shirenzhang, Meiziwo and Jubankeng vein type tungsten deposits in northern Guangdong, China. We found several grains of manganocolumbite and wolframoixiolite and observed a wide range of intergrowth phenomenon of wolframite and scheelite in the Hongling deposit. A large amount of stannite found in Shirenzhang, Meiziwo and Jubankeng tungsten deposits are distributed along the edges of chalcopyrite and sphalerite or occurs as disseminated drops in chalcopyrite. Some stannites even include cassiterite. Silver mineralization to some extent occurs in the Hongling, shirenzhang and Meiziwo tungsten deposits. Based on the EDX analysis of Ag-bearing minerals, Ag-bearing heyrovskyite, schirmerite (No. 1, 2, 3 subspecies), matildite, proustite, stephanite, an stromeyerite have been identified with minor unnamed  $Pb-Bi-S$  minerals (4.78% ~ 13.25% Ag),  $Ag-Cu-S$  minerals (2.9% ~ 12.19% Ag),  $As-S-Ag$  minerals (71.01% ~ 90.74% Ag), and  $Cd-Pb-Cu-S$  mineral (9.3% Ag). Silver-bearing minerals in the Hongling deposit are mainly scattered as irregular grains in sphalerite and silicate minerals, and formed simultaneously as the main sulfides did. Ag-bearing minerals in the Shirenzhang deposit mainly contain Ag-bearing  $Cu-S$  minerals and  $Ag-Cu-S$  minerals, which form Ag-bearing mineral sphalerite belt at the edge of chalcopyrite, while Ag-bearing  $Pb-Bi-S$  and  $Bi-Ag-S$  minerals distribute locally. Meiziwo deposit contains less Ag-bearing  $Pb-Bi-S$ ,  $Bi-S$  and  $As-Pb-Ag$  minerals but independent silver minerals and small amount of natural silver occurring in galena and filling the fractures of sulfides. There are various Ag-bearing minerals with high contents in the Shirenzhang, Meiziwo tungsten deposits indicating good prospect of development. Metasomatic Ag-bearing minerals developed and filling along fractures of the samples from two deposits indicate a strong silver mineralization imposed by late stage hydrothermal fluid. Bismuth minerals in the four deposits are mainly bismuthinite and bismuth and part of the deposits are dominated by  $Ag-Pb-Bi$  sulfosalt. Several grains of tsumoite were found in the Hongling deposit and are paragenetic with bismuthinite; unnamed  $Cu-Bi-S$  minerals were found in the Shirenzhang deposit. Compositions of the sphalerites from the four deposits are different, Hongling and Jubankeng deposits containing no Cd and the Shirenzhang and Meiziwo deposits containing higher Cd content. But iron content in the Hongling tungsten deposit varies greatly.

**Key words:** tungsten deposits in northern Guangdong; Stannite; manganocolumbite and wolframoixiolite; silver bearing mineral; tsumoite