

内蒙古东珉铅锌银矿床 Ag 和 Pb-Bi-Cu 硫盐矿物学研究及其对成矿温度的指示意义*

张中俭¹ 杨天瑶² 杨赛红³ 陈莉⁴ 毛骞³ 马玉光³ 何万通³ 丁奎首^{3**}

ZHANG ZhongJian¹, YANG TianYao², YANG SaiHong³, CHEN Li⁴, MAO Qian³, MA YuGuang³, HE WanTong³ and DING KuiShou^{3**}

1. 中国地质大学,北京 100083

2. 宝金矿业集团有限公司,额尔古纳 022250

3. 中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029

4. 北京大学物理学院电镜实验室,北京 100871

1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Bao Jin Mining Group Co., Ltd, Erguna 022250, China

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

4. LSEM, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

2015-09-25 收稿, 2016-11-17 改回.

Zhang ZJ, Yang TY, Yang SH, Chen L, Mao Q, Ma YG, He WT and Ding KS. 2017. Sulfosalt minerals of Ag and Pb-Bi-Cu, and its directing significance for minerogenic temperature in Dongjun Pb-Zn-Ag deposit of Erguna district, Inner Mongolia, China. *Acta Petrologica Sinica*, 33(6):1827–1840

Abstract Dongjun Pb-Zn-Ag deposit discovered in recent few years is located in Erguna district of Inner Mongolia, China. On the basis of open-air investigation, the mineralogical composition in the deposit and the contents of Ag, Au were determined by using EMP, SEM attached EDS, Atomic Absorption Spectra, ICPMS, etc. These minerals mainly include argentite, pyrostilpnite, freibergite, pyrrargyrite, polybasite and stephanite. Moreover, some rare minerals such as tellurobismuthite, skinnerite, aikinite, krupkaite and certain unnamed Pb-Bi phase mineral were also discovered in rock. In order to estimate temperature of mineralize of the deposit, the chemical composition of tetrahedrite-Ag series in ore was analyzed. According to the value of $\text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Cu})$ and $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Fe})$, plotted on Sack's isothermal curves. It is considered that Dongjun deposit should be an epithermal genesis, many non-silver sulfosalt and tellurobismuthite arose in deep orebody may be an important collateral evidence. This paper emphasized that the silver sulfosalt mineral with large grain in Dongjun deposit is beneficial. It is favorable for technological process and utilization of mine. However, the gold is only meaningful for geochemistry due to low production-grade.

Key words Erguna district; Inner Mongolia; Epithermal deposit; Dongjun Pb-Zn-Ag deposit; Fractional crystallization

摘 要 东珉矿床是近年在内蒙古额尔古纳地区陆相火山岩系内新发现的一处脉状 Pb-Zn-Ag 矿床,其以富含多量 Ag 及微量 Au 为特征。在野外考察的基础上,本文以电子探针、能谱-扫描电镜及多项光谱分析等方法查明了其矿石中 Au、Ag 的赋存状态及矿物组成,其主要矿物包括辉银矿、火硫锑银矿、黝锑银矿、深红银矿、硫锑铜银矿及脆银矿。除此,还发现了一些罕见的矿物,如碲铋矿、硫锑铜矿的锌变种、针硫铋铅矿、库辉铋铜铅矿以及某些未知的 Pb-Bi 相金属矿物。为了估算本矿床的成矿温度,着重对矿床中的银锑黝铜矿系列的组成做了分析,并将其 $\text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Cu})$ 及 $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Fe})$ 数值投至 Sack 等温曲线图上,由其结果可判断出本矿床应属于浅成低温成因,而深部矿体中碲铋矿及无 Ag 硫盐的出现亦可视为一重要旁证。东珉矿床丰富的银矿物及其粗大粒度对于矿山工艺流程选定以及开发利用将会大有裨益,而本矿床 Au 含量过低,仅具有地球化学

* 本文受宝金矿业集团项目资助。

第一作者简介: 张中俭,男,1981 年生,博士,讲师,工程地质专业,E-mail: zzjcas@126.com

** 通讯作者: 丁奎首,男,1936 年生,副研究员,结晶矿物及矿床矿物学专业,E-mail: 315212853@qq.com

的理论意义。

关键词 内蒙古额尔古纳;浅成低温;东珣 Pb-Zn-Ag 矿床;分馏结晶作用

中图法分类号 P616; P618.52

1 引言

内蒙古大兴安岭为我国重要的银矿床分布区(李鹤年等, 1993)。额尔古纳市东珣矿床(图 1)为近年来新发现的一处伴生有微量 Au 的 Pb-Zn-Ag 矿床,该矿床银品位较高,矿石可选性良好,经济价值较大。近年来,有关学者从东珣矿床的地质特征、成矿机制以及矿物标型特征等不同角度做了研究(田世良等, 1995; 梁玉伟等, 2014; 张荣庆和温守钦, 2014; 张斌, 2011; 张斌等, 2011; 佟双等, 2013)。

笔者考察后,认为该矿床与大兴安岭的额仁陶勒盖、查干布拉根等 Pb-Zn-Ag 矿床颇为类似,均属于陆相火山岩中热液充填型脉状 Pb-Zn-Ag 矿床。经研究,本矿床矿物组合颇复杂,其中包括辉银矿、火硫锑银矿、银锑黝铜矿-黝锑银

矿系列、深红银矿、硫锑铜银矿及脆银矿。除此还发现碲铋矿、硫锑铜矿的锌变种以及未知的 Pb-Bi-S 等金属矿物,本文均对其做了较深入细致的研究,并应用“银锑黝铜矿固溶体系列组成与成矿温度的关系”讨论了本矿床的成矿温度,对同类矿床具有一定的借鉴意义。

2 地质概况

东珣矿区地处内蒙古呼伦贝尔地区额尔古纳市东北约 20km 处,其大地构造处于额尔古纳兴凯地槽褶皱带北东段之东缘、紧邻得尔布干深大断裂南东侧(图 1)。区内岩浆活动自燕山早期以来始为发育。至晚侏罗纪受太平洋板块对欧亚板块的俯冲作用,导致岩浆侵入与陆相火山喷发日趋强烈(内蒙古自治区地质矿产局, 1991; 李鹤年等, 1993)。

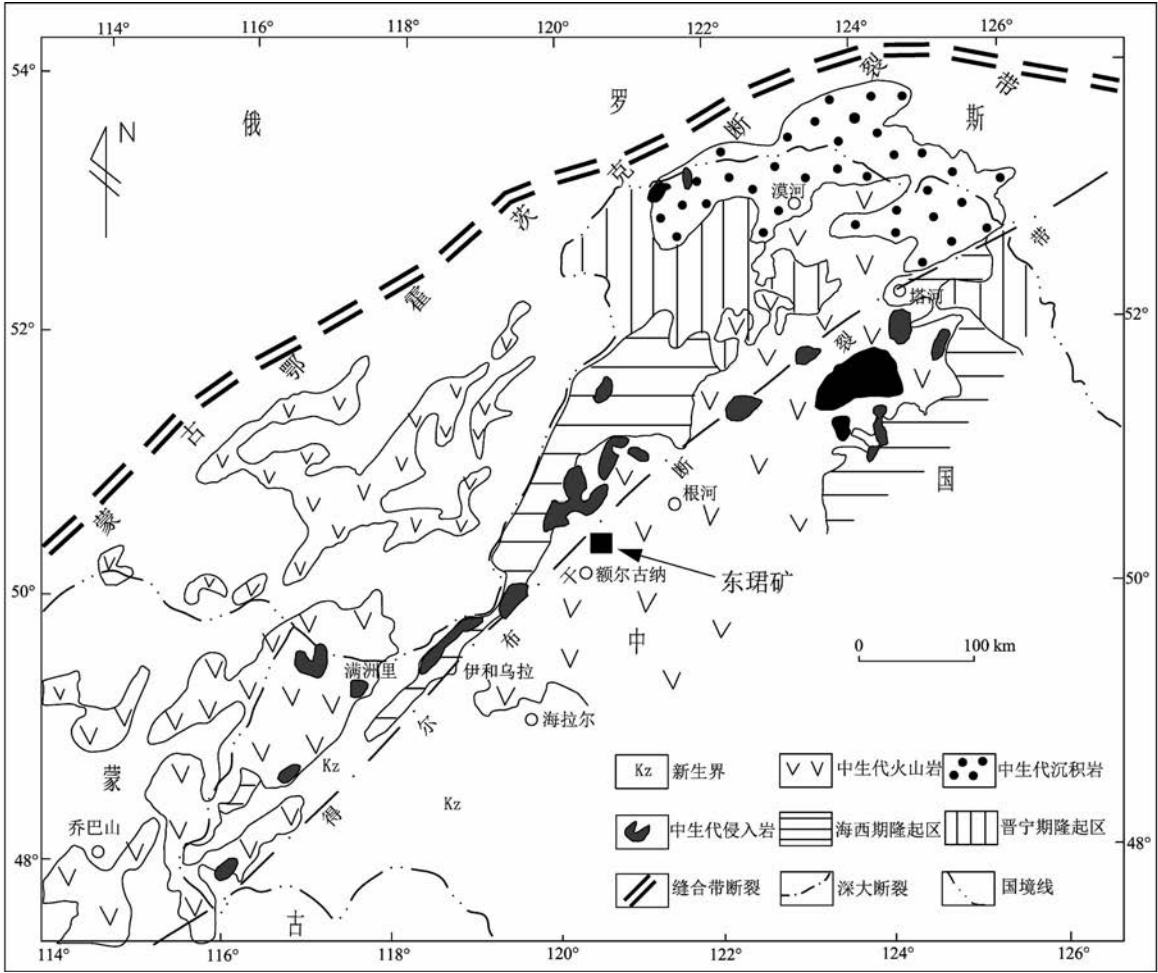


图 1 额尔古纳东珣矿床与临区的区域地质简图(据权恒等, 2002; 郑常青等, 2009)

Fig. 1 The geological sketch of Dongjun deposit and near district in Erguna (after Quan *et al.* , 2002; Zheng *et al.* , 2009)

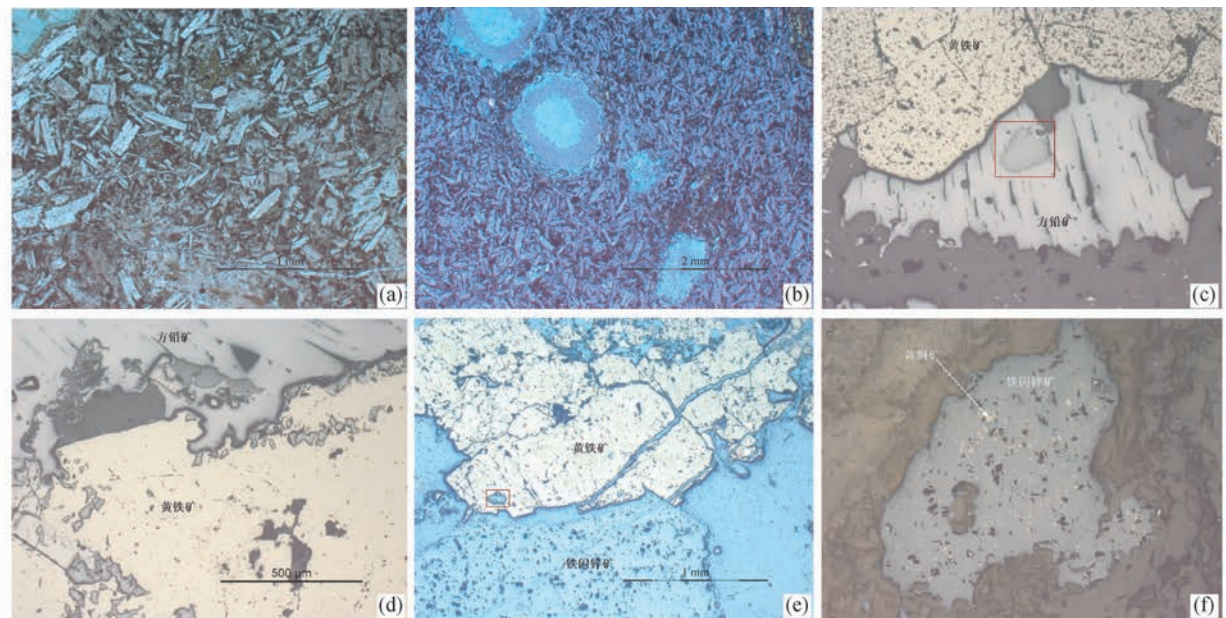


图2 东塔矿床中的火山岩及银的载体矿物显微照片

(a) 容矿岩石-安山玄武岩; (b) 安山玄武岩中的杏仁状构造; (c) 方铅矿与黄铁矿共生以及含银矿物包裹体(方框)(放大倍数 10×10); (d) 方铅矿交代黄铁矿; (e) 黄铁矿中含银矿物包裹体(方框); (f) 铁闪锌矿中的黄铜矿(即微细包裹体)(放大倍数 10×10)

Fig.2 Micrograph of volcanic rock and carrier mineral of Ag in Dongjun deposit

(a) ore-bearing rock (andesite basalt); (b) texture of almond-like occurred in andesite basalt; (c) assemblage of galena and pyrite, the Ag-bearing mineral inclusion occurred in galena (in squareframe); (d) galena replaced pyrite; (e) inclusion of Ag-bearing occurred in pyrite (in squareframe); (f) microinclusion of chalcopyrite disseminated in marmatite

矿区出露地层即为侏罗系中统(J_3)塔木兰沟组火山岩系,主要由安山玄武岩、流纹岩晶屑凝灰岩、凝灰角砾岩、安山质英安岩及英安质凝灰岩等组成,与区域上额仁陶勒盖大型铅锌银矿的赋矿地层一致。矿区构造多和北东东向的根河大断裂有关,其所派生的NW向及近乎NS向两组次生断裂构成矿区的主要控矿断裂(共6条,即 F_1 - F_6)(内蒙古第六地质矿产勘查开发有限责任公司,2009^①)。

经探查,本矿区已圈定9条矿带,可提供储量计算者有8条。所有矿带均分布在塔木兰沟组地层之中。矿体多呈现为薄层或透镜状,长度变化在50~600m之间,厚2.62~3.27m。矿体从近地表处向下逐渐变薄,呈楔形之势,深度一般均不超过600m。东塔矿床安山玄武岩中含有相当数量的Cu、Pb、Zn、Ag,其值不仅高出区域地层的平均含量,甚至比满洲里其它有关矿区同类火山岩中同一微量元素高出一倍多,据此认为,塔木兰沟组可作为地区成矿的丰富物质基础(舒广龙等,2003)。

3 矿物共生组合及结构、构造

3.1 矿物共生组合

据野外工作与镜下鉴定,东塔矿床与成矿有关的矿物生成顺序大体上为:毒砂→黄铁矿→磁黄铁矿→闪锌矿→方铅矿→黄铜矿→银的硫酸盐→辉银矿→银金矿。表1给出了东

塔矿床矿物共生组合关系。图2给出了塔木兰沟组火山岩及矿石中银矿物的显微照片。

3.2 矿石结构与构造

矿石最常见的为条带状及细脉浸染状构造,其次有致密块状构造,富矿石多呈结核状或矿囊状。块状方铅矿矿石含Ag最高可达数kg/t以上。此外,还有细粒浸染状(如贫矿石)和角砾状构造。

按矿石中矿物颗粒大小,其结构可分为全自形、半自形及他形三种。早期形成的硫化物(如毒砂、方铅矿等)多呈自形结构,而银矿物、黄铜矿及其它硫酸盐类多为它形结构。交代结构较为常见,如辉银矿交代方铅矿(图3所示),方铅矿交代早期黄铁矿(图2d),银锑黝铜矿强烈交代黄铁矿。包含结构在本矿石中最为普遍,如绝大多数银矿物均以显微细粒状被包含在以方铅矿、闪锌矿为主的硫化物内部。还有微粒他形黄铜矿被包裹在铁闪锌矿之中(图2f),如本文及其它多金属矿床中常见的“乳滴状”结构黄铜矿(黄典豪,1999)。出溶结构在东塔铅锌矿石中表现得最为特色,主要银矿物均属于此,且均以包裹体形式散布在其“载体”硫化物内部。

① 内蒙古第六地质矿产勘查开发有限责任公司. 2009. 内蒙古自治区额尔古纳市东塔矿区铅银矿详查报告. 1-155

表1 东珣矿床矿物共生组合

Table 1 Mineral assemblage of the Dongjun deposit

金矿物	银矿物	硫化物	氧化物	副矿物	无银硫盐与碲化物	次生矿物
银金矿	辉银矿、深红银矿、脆银矿、砷-火硫锑银矿、硫锑铜银矿、银锑黝铜矿、黝锑银矿	黄铁矿、毒砂、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、辉锑矿	金红石、赤铁矿、含锰赤铁矿、硬锰矿、磁铁矿、褐铁矿	磷灰石、磷锑镧矿	库辉铋铜铅矿、硫锑铜矿、针硫铋铅矿、未知铋铅系列矿物、碲铋矿	白铅矿、(菱铅矿)、方解石、褐铁矿、绿泥石、粘土类

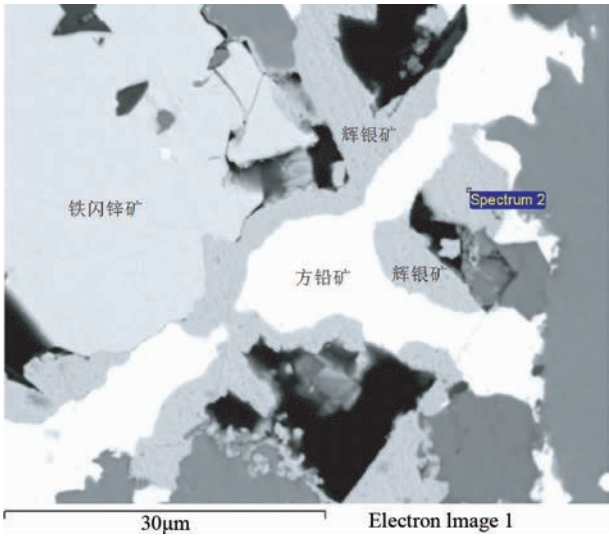


图3 东珣矿床中辉银矿交代方铅矿的背散射电子扫描图
Fig.3 The BSE map of argentite replaced galena in Dongjun deposit

4 矿床中主要金属矿物的成分分析

在常规显微镜鉴定下,矿石中大部分金属矿物已得以确认。其化学成分利用电子探针(EMP)或配有能谱的扫描电镜测定。实验在中国科学院地质与地球物理研究所电子探针实验室完成。所用仪器型号:JXA-8100。测试条件:加速电压 20kV,束流 10nA。以下为本矿床中最常见的硫化物 EMP 分析数据。

据表 2 数据,其黄铁矿的 Co/Ni 比值约为 2.75 ~ 10,按 Braliala *et al.* (1979)判别法,应属于火山喷气成因产物。又据潘家永等(1993)、魏元柏和陈武(1992),其亦符合陆相火山岩中黄铁矿的标型特征。值得指出的是,东珣矿床中的富铁闪锌矿富含镉,其含量最高可达 $3300 \times 10^{-6} \sim 5600 \times 10^{-6}$ 。与我国夏塞超大型银矿床的镉含量相当,超过综合利用的规定值,具有一定经济价值。

5 矿石中银矿物学研究

经研究,东珣矿床中 Ag 主要存在于铅锌矿石中的方铅矿、其次闪锌矿内。文中所研究银矿物都采自平峒中 1[#]、2[#]、

4[#]矿体,其深度距地表不足 100m。迄今人们一致认为内生 Pb-Zn-Ag 矿床中方铅矿系最重要的载 Ag 矿物,据有关资料,有些方铅矿中含 Ag 可达 8000×10^{-6} (刘英俊等, 1984)。除 Ag 以外,方铅矿中尚可含其他微量元素,如 Bi、Sb、Cu、Zn、Se、Te 及 Tl 等,总量可达 1% 以上 (Fleischer, 1955; Samsoni, 1996; Hall and Heyl, 1968; Foord and Shawe, 1989)。尤为近年来,涉及对含 Ag 方铅矿的研究更显得有增无减之势 (Sharp *et al.*, 1990; Sharp and Buseck, 1993; Lueth *et al.*, 2000; Sack and Goodell, 2002; Chutas *et al.*, 2008)。然而对此不可同一而论,如江西冷水坑下鲍方铅矿不含或含很少量的 Ag,而矿床中的 Ag 则和 Fe、Mn 碳酸盐矿物关系密切 (卢燃等, 2012)。又如河南沙沟矿床中的 Ag 与黄铜矿等有关,内蒙查干矿床的 Ag 赋存在褐铁矿中。以上表明,此均取决于有关矿床的各自不同地质背景及 Ag 的赋存状态。

5.1 辉银矿 (argentite)

该矿物在自然界常以显微包裹体出现在各种含银的铅锌矿石中,矿物颗粒多呈他形粒状,晶形完整者极少,而在本矿床中则不然。如本文图 2 即为典型的单斜菱面形板状晶体,粒径约 $5 \times 10 \mu\text{m}$ 。由能谱测定其组成为: Ag 92.84%, S 7.16%。自然界的辉银矿通常有两种变体:高温相变体属等轴晶系,在 179℃ 以上生成;低温相属单斜晶系,在 179℃ 以下形成,又称之螺状硫银矿 (Acanthite),自然界所见的辉银矿习惯均称之螺状硫银矿 (王濮等, 1982)。图 4a 中辉银矿的典型标型特征也表明东珣矿床应属于低温成因。

5.2 深红银矿 (pyragyrite)

为国内外大型银矿床中常见的主要组成矿物,在本矿区含量丰富。矿物化学式: Ag_3SbS_3 , 组成由能谱测定: Ag 58.5%, Sb 42.11%, S 17.32%。本矿物 (图 4b) 与淡红银矿 (Proustite) Ag_3AsS_3 可构成一种完全类质同象系列,故在深红银矿中经常含有一定量的 As。由于本矿床于成矿较早阶段 As 大部分参与并形成了以毒砂为代表的硫砷化合物,而在稍晚期 Ag 的成矿阶段中其已退居到极次要地位,此时所形成的深红银矿基本不含 As。

5.3 脆银矿 (stephanite)

为一较少见的高含量 Ag 的硫盐矿物,矿物化学式: $\text{Ag}_4\text{AgSbS}_4$, 属斜方晶系,晶体多呈斜方板状或柱状。本文拍

表 2 东塔铅锌银矿床硫化物电子探针分析结果 (wt%)

Table 2 The EMP analysis of sulfide in Dongjun Pb-Zn-Ag deposit (wt%)

样品号	矿物	S	As	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	Sb	Total
ZK80701-455-1	黄铁矿	53.67	0.00	47.34	0.09	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	101.14
ZK80701-455-2		53.33	0.00	47.29	0.11	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	100.79
2-D-2-2-4		51.97	1.40	47.36	0.09	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.86
2-D-2-2-5		52.91	0.56	47.45	0.09	0.01	0.00	0.07	0.00	0.00	0.02	0.06	101.17
1-116-2-3		52.81	0.90	47.63	0.10	0.01	0.00	0.03	0.00	0.05	0.01	0.00	101.55
2-3-5	毒砂	52.65	0.21	46.76	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	99.77
4-2-5		21.06	43.10	36.84	0.05	0.00	0.02	0.05	0.11	0.00	0.04	0.11	101.37
4-2-6		20.46	42.67	36.65	0.08	0.00	0.05	0.17	0.00	0.00	0.00	0.07	100.14
1-116-2-1		20.46	43.35	36.49	0.08	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	100.44
1-116-2-10		21.00	44.61	36.50	0.07	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	102.23
2-2-1	铁闪锌矿	33.17	0.00	6.11	0.02	0.00	0.04	58.90	0.00	0.00	0.41	0.00	98.65
2-3-3		33.49	0.00	4.40	0.02	0.00	0.00	60.84	0.00	0.04	0.56	0.00	99.34
4-1-1		33.36	0.00	6.17	0.02	0.00	0.00	58.47	0.00	0.04	0.41	0.02	98.48
4-1-2		33.49	0.00	5.85	0.00	0.02	0.00	59.43	0.00	0.02	0.42	0.07	99.30
4-2-7		33.54	0.00	3.84	0.01	0.05	0.37	61.14	0.00	0.00	0.41	0.01	99.35
2-2-2	闪锌矿	33.47	0.00	0.20	0.02	0.00	0.02	65.75	0.00	0.04	0.33	0.00	99.81
4-2-4	方铅矿	13.47	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00	0.06	89.08	0.01	0.11	0.10	103.15
2-3-1		13.54	0.03	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	87.05	0.01	0.08	0.05	100.80
2-3-2		13.42	0.00	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	87.78	0.01	0.08	0.07	101.42
2-D-2-1-3		13.45	0.00	0.11	0.00	0.00	0.01	0.00	86.73	0.05	0.04	0.00	100.39
2-D-2-1-4		13.53	0.00	0.14	0.00	0.01	0.00	0.04	87.52	0.07	0.06	0.04	101.40
2-D-2-2-7	方铅矿	13.51	0.00	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	87.29	0.03	0.11	0.00	101.01
2-D-2-2-8		13.56	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	86.88	0.00	0.08	0.00	100.57
2-D-2-2-11		13.59	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	88.74	0.11	0.12	0.13	102.72
2-D-2-2-12		13.47	0.06	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	86.90	0.08	0.15	0.00	100.79
2-D-2-2-13		13.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	89.66	0.10	0.06	0.10	103.52
2-D-2-2-14	黄铜矿	13.36	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	88.43	0.05	0.04	0.22	102.15
1-116-2-5		34.64	0.00	31.19	0.04	0.00	33.49	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	99.40
1-116-2-6		34.47	0.00	31.17	0.03	0.00	33.32	0.05	0.00	0.00	0.04	0.01	99.08
1-116-2-7		34.56	0.00	31.32	0.07	0.00	33.46	0.04	0.00	0.00	0.00	0.11	99.56

摄到两种不同晶体形态的脆银矿,一种为具有完美晶形的斜方板面体(图 4c);另一为长柱状晶体,颇似镶嵌在方铅矿(载体矿物)之内(图 4d)。经能谱测定,图 4c 和图 4d 所示脆银矿的化学组成分别为:S 16.94%、Ag 63.35%、Sb 19.71%;S 15.20%、Ag 69.14%、Sb 15.66%。后一组数值和王濮等(1982)中同种矿物甚是吻合。本矿物在江西银山、辽宁八家子、河北蔡家营 Pb-Zn-Ag 矿床及云南白牛厂银矿床中均有发现(李绥远等, 1996; 江鑫培, 1994; 黄典豪等,1991)。

5.4 硫锑铜银矿 (polybasite)

本矿物属于硫锑铜银矿-硫砷铜银矿完全类质同象系列中的端员组成矿物,矿物化学式:(AgCu)₁₆Sb₂S₁₁。能谱分析其化学组成为 S 14.39%、Cu 6.28%、Ag 72.33%、Sb 6.99%。与国外同种矿物相比,Ag、Cu 含量略高。图 4e 为采自东塔矿 1 号矿体钻孔 11602 深度为 149m 样品的扫描电镜照片。

该矿物在河南洛宁沙沟银矿床中亦有所发现(李占轲

等, 2010),而硫砷铜银矿和淡红银矿则在江西冷水坑下鲍家矿田中同时出现(卢燃等, 2012),反映了不同类型矿床在物质组成上会出现的某些差异。

5.5 砷-火硫锑银矿 (As-pyrostilpnite)

又名火红银矿,在矿区亦时有发现(图 4f 所示),经能谱分析其组成为: S 17.27%、As 4.22%、Ag 62.42%、Sb 16.09%。与深红银矿既为相近但略有差别。应属于前者的低温变体。砷-火硫锑银矿和辉银矿一样,也存在两种变体,其相变温度为 197℃,即本矿物在 <198℃ 时为低温单斜相,当温度升至 198℃ 以上时,进入高温相,则转变为三方晶系的深红银矿。有关火硫锑银矿在国内各银矿中报道甚少,除本文以外,在内蒙古恩套勒盖的银铅锌矿床中亦有发现(李鹤年等, 1993)。

5.6 银锑黝铜矿-黝锑银矿系列 (tetrahedrite-Ag-freibergite)

对于黝铜矿系列定名与划分原则至今仍欠统一,甚至在

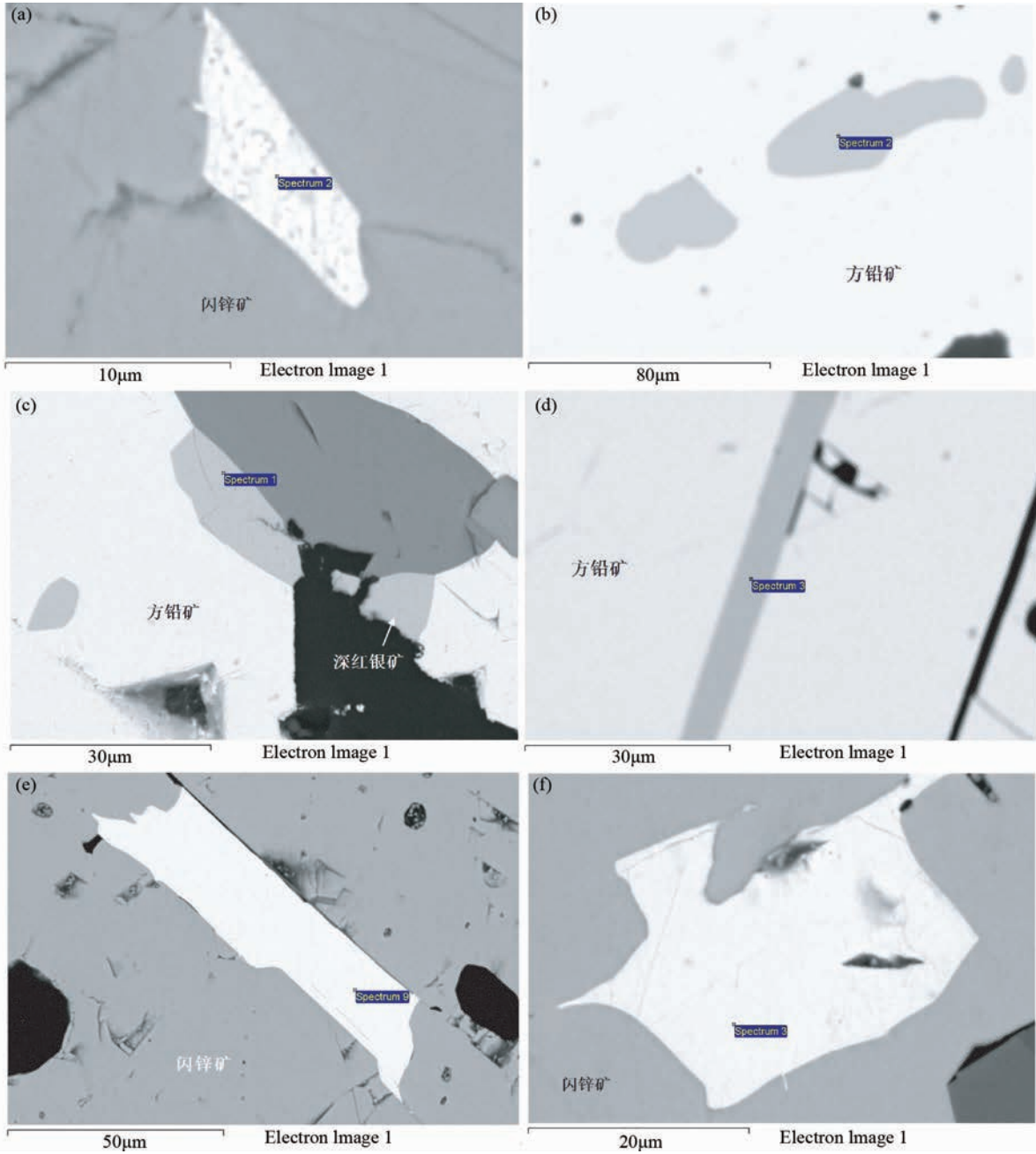


图 4 东珣矿床中矿物特征背散射电子扫描图
(a) 闪锌矿中辉银矿;(b) 方铅矿中深红银矿;(c) 脆银矿与深红银矿、方铅矿共生;(d) 充填于方铅矿之内的柱状脆银矿;(e) 闪锌矿中硫锑铜银矿;(f) 闪锌矿中砷-火硫锑银矿

Fig.4 The BSE map of mineral characteristics from Dongjun deposit
(a) argentite in sphalerite; (b) pyragryite in galena; (c) assemblage of stephanite with pyragrit and galena; (d) prism stephanite-like filled in galena; (e) polybasite in sphalerite; (f) pyrostilpnite in sphalerite

正式书刊亦有合混不清之处。本文基本沿用 Riley (1974) 所倡导的法则,将 Tetrahedrite 矿物系列中 Ag 含量 >20% 者称之为黝锑银矿,而 Ag 为 6.3% ~ 23.4% 时称之为银锑黝铜矿, <6.3% 者则称之为含 Ag 锑黝铜矿(李绥远等, 1996)。鉴于此类矿物居文中银硫盐之首,含 Ag 量变化幅度又大,故以此法命名为宜。本系列大多以显微镜包裹体形式散布在 Pb-

Zn 硫化物(尤为铁闪锌矿和方铅矿)之中,其代表矿物背散射电子扫描图像如图 5 所示。有趣的是,在该铁闪锌矿中银锑黝铜矿分布较少或不出现之部位普遍存在有细粒浸染状黄铜矿,相反,银锑黝铜矿分布密集之部位则很少有黄铜矿包裹体出现。本文认为,此可能系含 Ag 成矿溶液与早期生成闪锌矿中黄铜矿相互反应的结果。Huston *et al.* (1996) 对

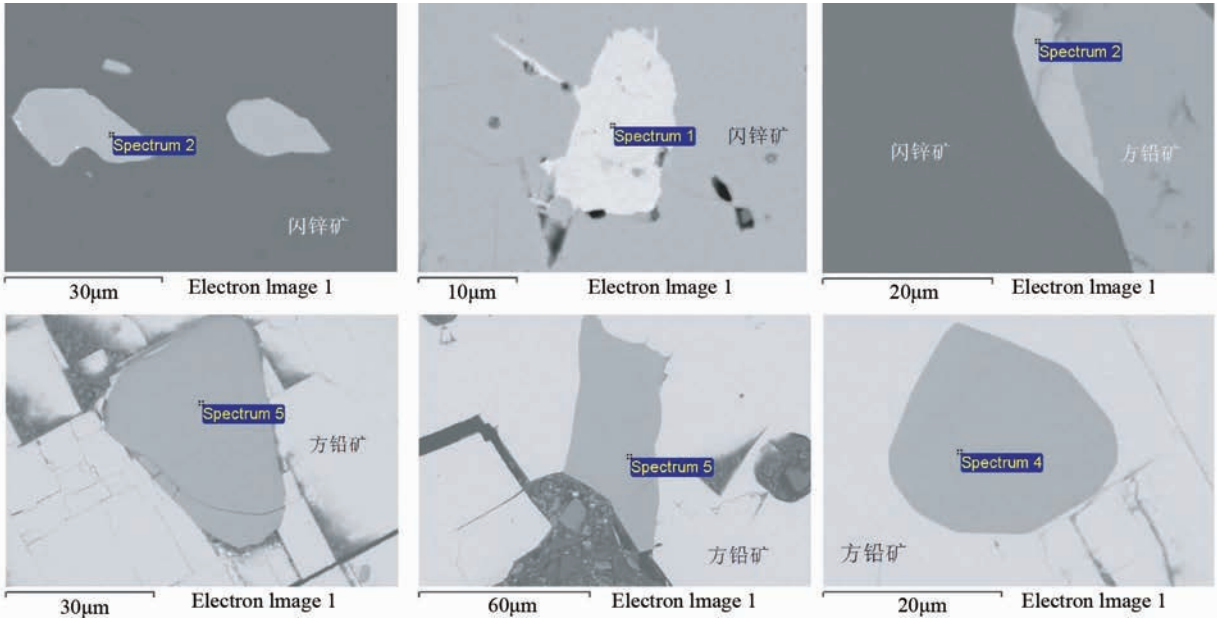


图 5 东塔矿床部分含 Ag 锑黝铜矿的背散射电子扫描图像
Fig. 5 The BSE map of partial tetrahedrite-Ag in DongJun deposit

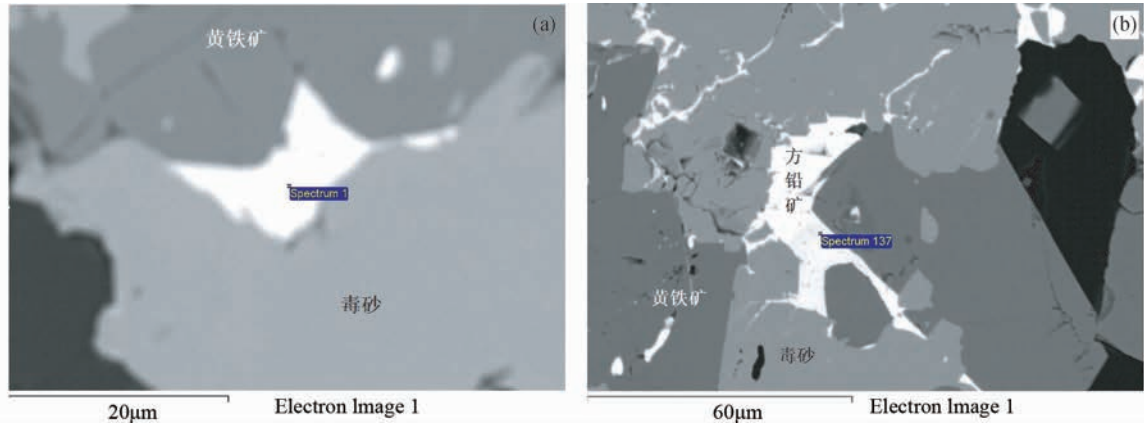


图 6 东塔铅锌矿床中的银金矿背散射电子扫描图像
(a) 分布在黄铁矿与毒砂晶体表面上的银金矿自形晶; (b) 与方铅矿定向连生的半自形银金矿
Fig. 6 The BSE map of electrum in Dongjun deposit
(a) euhedral electrum distributed on the intercrystal gap surface of pyrite and arsenopyrite; (b) semi-euhedral Electrum Intergrowth with Galena

此曾提出如下反应： $8\text{AgSbS}_2(\text{ss}) + 12\text{CuFeS}_2 + 4\text{ZnS} + 6\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 3\text{O}_2 = 2\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} + 12\text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

现象在江西冷水坑矿田下鲍 Ag-Pb-Zn 矿床中也有所发生(卢燃等, 2012)。除此,在我国众多陆相火山岩型银矿床中亦有更多例证,如大兴安岭地区,川西夏塞,河北蔡家营等矿床。

5.7 银金矿

东塔矿床中 Au 元素主要赋存于含量极少的银金矿中,于多数金矿床中一般固有的组成矿物自然金从未发现。本银金矿粒径约 10~15μm,形状不规则,有时呈自形或半自形(如图 6)。

据能谱分析,本银金矿与自然界同类银金矿组成完全相当。图 6a 的组成为 Ag 47.41%, Au 52.59%。图 6b 的组成为 Ag 42.75%, Au 57.25%。本银金矿产状最大的特征是同黄铁矿、毒砂及方铅矿关系密切,往往同后者形成“连生结构”。此

6 碲铋矿、硫碲铜矿

6.1 碲铋矿(tellurobismuthite)

碲铋矿为 Bi-Te 二元系四个矿物中最富 Te 的端元矿物。东塔碲铋矿镜下呈蠕虫状(如图 7a 所示中间呈亮色的矿物),粒度约 40×8μm,与文中针硫铋铅矿、库辉铋铜铅矿及未名 Pb-Bi 相金属矿物均共生于 ZK80710 钻孔孔深 648m 的

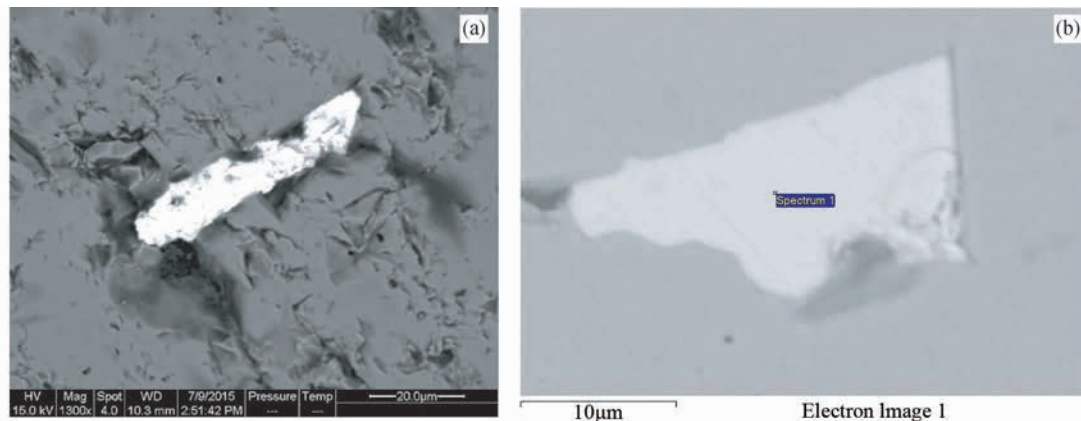


图7 东珣矿床中的碲铋矿(a)和硫碲铜矿(b)背散射电子扫描图像

Fig.7 The BSE map of tellurobismuthite in the pyrite (a) and semi-euhedral skinnerite (b) of Dongjun deposit

黄铁矿中。经扫描电镜能谱定量测定,其颗粒平均组成:Bi 49.09%,Te 45.61%,S 1.69%,Fe 3.71%,总计100.10%,与国内近期发现的同种矿物无异(肖渊甫等,2012;孔德鑫等,2013;刘亚非等,2015)。前人指出,本矿物是在成矿溶液中Te逸度增高条件所形成,其反应过程为: $4\text{BiTe} + \text{Te}_{2(g)} = 2\text{Bi}_2\text{Te}$ (Afifi *et al.*, 1988)。尚需指出,Afifi *et al.* (1988)所提到的反应本来是为了阐述Bi-Te二元系矿物产生的复杂过程,然其反应产物并非为 Bi_2Te_3 ,而是在新矿物碲铋矿基础上衍生出另一种新的未知项矿物 Bi_2Te 。迄今为止,仅在中国河北蔡家营Pb-Zn-Ag矿床(黄典豪等,1991)与前苏联东北部Ergelyakh矿床产出,亦无相应的人工合成物出现。

本文还注意到,Bi-Te系列各矿物的形成温度与其组成Te/Bi比值有关,如富Bi端碲铋矿266℃时生成,而富Te端的碲铋矿则形成于413℃,最高可达其熔点588℃以下,此可作为东珣矿床初始成矿温度的主要依据。

6.2 硫碲铜矿(skinerite)

此矿物亦发现于钻孔ZK80710孔深95m处的黄铁矿内,扫描电镜下其颗粒呈 $20 \times 10 \mu\text{m}$ 的半自形晶(图7b),组成:Fe 3.11%,Zn 7.86%,Sb 23.39%,Cu 42.95%,S 22.70%,计算后化学式: $(\text{Cu}_{2.858}\text{Zn}_{0.508})_{3.366}(\text{Sb}_{0.812}\text{Fe}_{0.235})_{1.047}\text{S}_3$ 。作为一种新矿物Skinnerite,原发现于丹麦格陵兰南部某碱性岩的硫化物中,组成:Ag 2.10%,Cu 46.08%,Sb 29.06%,S 22.79%,计算化学式: $\text{Cu}_{3.0}\text{Ag}_{0.1}\text{Sb}_{1.0}\text{S}_{2.9}$ (Karup-Møeller and Makovicky, 1974),可以看出本矿物与丹麦同一矿物的化学式均符合其理论式 Cu_3SbS_3 。据现有资料,东珣硫碲铜矿应系自然界的再次发现,亦属一富锌的变种($\text{Cu}_3\text{SbS}_3\text{-Zn}$),为我国硫盐矿物学研究,增添了一个新内容。

7 Cu-Bi-Pb-S 矿物系列

通过对矿区各钻孔不同深度样品的分析显示,随矿体深

度的增加,其成矿元素组合逐渐由矿体浅部的Pb-Zn-Ag-Sb演变为以Cu-Bi-Pb组合为主,相应的代之以针硫铋铅矿族,碲铋矿及其他未知的Pb-Bi相金属矿物出现在矿石中。银矿物基本消失,预示着银的成矿作用趋于结束。

在矿区ZK80710孔深648m安山玄武岩样品的黄铁矿之中同时发现了针硫铋铅矿-库辉铋铜铅矿(aikinite-krupkaite)。前者含量较为丰富,后者稀少,在我国应属首次发现,其组成分别示于图8。

针硫铋铅矿-库辉铋铜铅矿为自然界辉铋矿($\text{Bi}_2\text{-S}_3$)-针硫铋铅矿(CuBiPbS_3)系列中最主要的两成员,该系列矿物晶体结构均由辉铋矿所推导得出(Pring, 1989)。由于在该系列中Bi被Pb的有序化置换及被Cu的无序化置换使得矿物化学式复杂而不固定(Harris and Chen, 1976),现一般常以 CuPbBiS_3 、 $\text{CuPbBiS}_3\text{S}_6$ 分别代表针硫铋铅矿与库辉铋铜铅矿。本文此两矿物均产自东珣ZK80710钻孔648m深处,与碲铋矿形成共生组合,具有同一产状,均为赋矿安山玄武岩中黄铁矿的包裹体中。

Mumme *et al.* (1976)、Pring and Hyde (1987)、Pring (1989)不仅从理论方面且又根据高分辨电镜的观察结果,论述了针硫铋铅矿族各矿物之间在晶体化学上的紧密关系,后又提出在此系列中经常有“定向互生”(Intergrowth)现象的产生。无独有偶,本文在研究东珣针硫铋铅矿背散射电子图像时亦发现在同一个针硫铋铅矿颗粒上下两端显示出两种不同的矿物化学组成(图8a右下),即针硫铋铅矿与库辉铋铜铅矿的定向互生体,再一次验证了硫盐晶体化学方面一个热点议题。

本文初衷原在于从上述无银硫盐矿物的生成温度入手,加深了对东珣矿床成因机制的进一步认识。关于碲铋矿,前已提及,形成于413℃,上限温度不超过588℃(Afifi *et al.*, 1988)。至于针硫铋铅矿-库辉铋铜铅矿等矿物的生成温度一直有人在不断研究,包括相图的建立及人工合成实验,其结果均一致认为,针硫铋铅矿族矿物应在450~500℃之间形成(Mumme *et al.*, 1976; Harris and Chen, 1976; Bente, 1980; Mariolacos, 1980; Chang *et al.*, 1980)。Mumme and

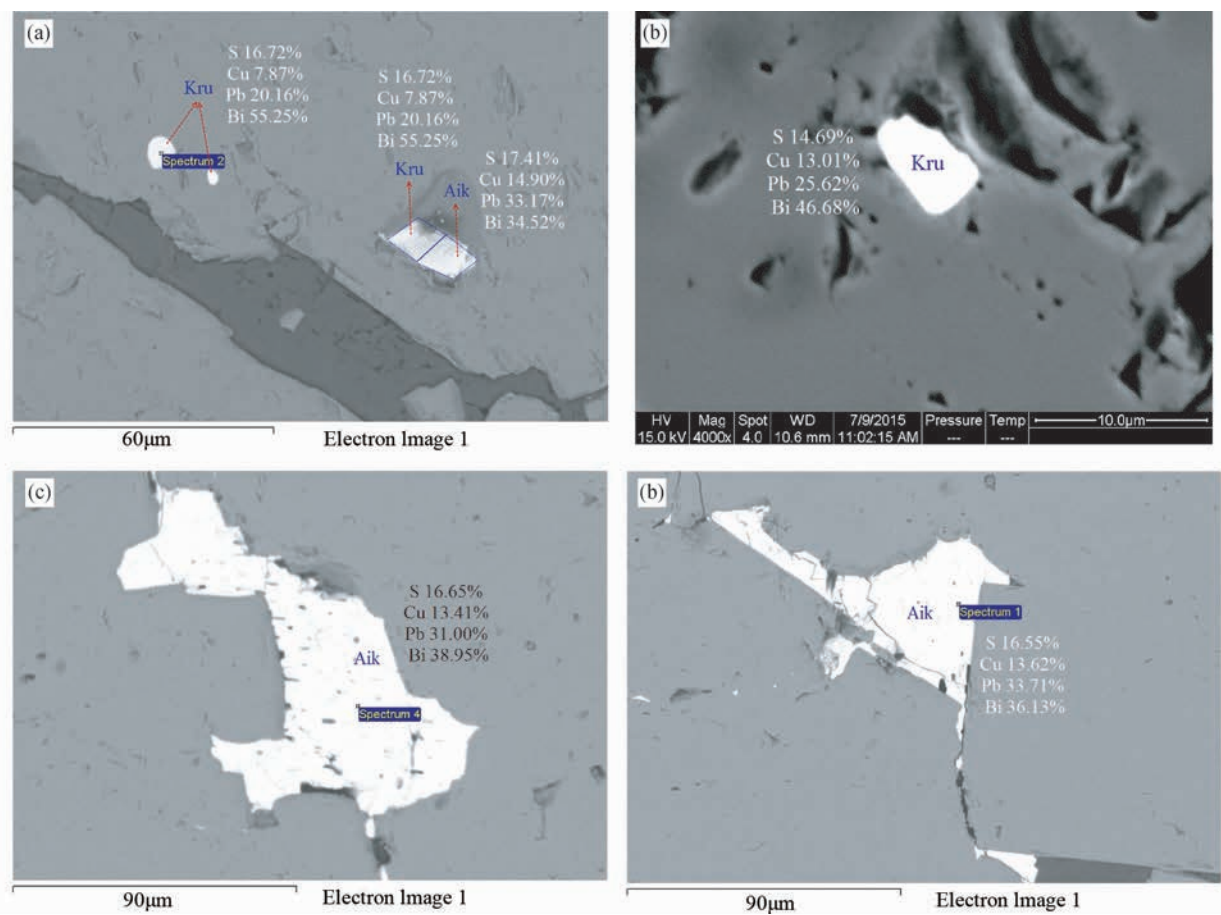


图 8 东塔矿床中库辉铋铜铅矿(a、b)和针硫铋铅矿(c、d)
Fig. 8 Aikinite-krupkaite and their chemical composition in Dongjun deposit

Watts (1976)曾在 470 ~ 500℃ 温度梯度条件下,在室内人工合成了皮硫铋铜铅矿、库辉铋铜铅矿及针硫铋铅矿等矿物的单晶体,并以此与自然界的同种矿物相对比,以详实的矿物结构分析数据肯定了它们之间的一致性。Mumme and Watts (1976)、Harris and Chen (1976)还以 Bi₂S₃ 分子含量为依据,对上述系列各矿物在 600℃ 以下所生成范围及相关关系作出图 9。

时隔数年,Bente (1980)和 Mariolacos (1980)用同样方法在 450 ~ 500℃ 条件下,又对 Bi₂S₃-Aikinite 系列进行了人工合成实验,肯定了前人的工作。

根据前人对 Pb-Bi-Cu-S 系列成矿温度的研究,结合本文的工作,可以推知东塔矿床在初始应和来自壳源深处的一复杂多金属矿源体有关,当成矿流体由深运移至较浅部位时,因介质物理化学条件及环境的骤变,使流体产生一种明显“分异作用”,导致 Ag 的硫氢络合物率先从溶液中分离,进而在 < 200℃ 的中-低温条件下沉淀成矿,而适合于稳定在较高温条件下的 Pb-Bi-Cu 硫化物及 Te 的金属互化物则多滞留在矿体较深处。

除此之外,本文还发现在上述样品中出现若干未知的主要成分为 Bi 和 Pb 且含少量 Cu 的硫化物或硫化物,四个未知矿物相的组成为 Cu (0.29% ~ 1.08%)、Pb (22.41% ~

35.14%)、Bi (53.59% ~ 56.14%) 和 S (9.74% ~ 20.49%),在所分析的钻孔样品中银矿物基本消失,预示银的成矿作用趋于结束。

8 成矿温度讨论

8.1 银铋黝铜矿固溶体系列温度计

有关 Ag 进入方铅矿的机理一直备受关注,起初曾有一种简单的 $Ag \rightleftharpoons Pb$ 置换方式的提出,但其弊端在于无法平衡其电价,而且此置换相当有限,须在 700℃ 以上高温下进行 (Karup-Møeller, 1977)。此后,Jeppsson (1987)发现,在许多富 Sb 的银矿床中,Ag⁺很容易和 Sb³⁺ (Bi³⁺) 结伴形成银铋黝铜矿的事实提出了“双置换”(Double Substitution)模式,即 $Ag^+ + Sb^{3+} \rightleftharpoons 2Pb^{2+}$ 。此模式至今仍为世人所接受 (Gaspar et al., 1987)。本文认为,“双置换”可作为解释东塔矿床成矿作用的一把重要钥匙。

对于含银的铋黝铜矿-砷黝铜矿二元系列,Hackbarth and Petersen (1984)研究认为,在此系列中 Ag、Sb 和 Cu、As 之间存在一种“分馏结晶作用”模式关系(fractional crystallization

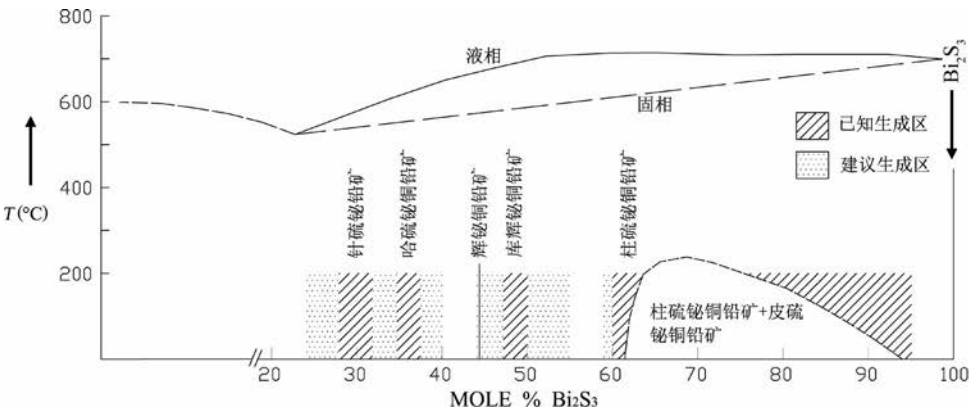


图9 Cu₂S-PbS-Bi₂S₃ 系列中以 mole% Bi₂S₃ 表示的已知组成范围及所建议区内亚固溶体相范围之间的关系(据 Harris and Chen, 1976; Mumme and Watts, 1976)

Fig. 9 The known composition ranges, in terms of mole% Bi₂S₃ and suggested subsolidus phase relations in the system Cu₂S-PbS-Bi₂S₃ (after Harris and Chen, 1976; Mumme and Watts, 1976)

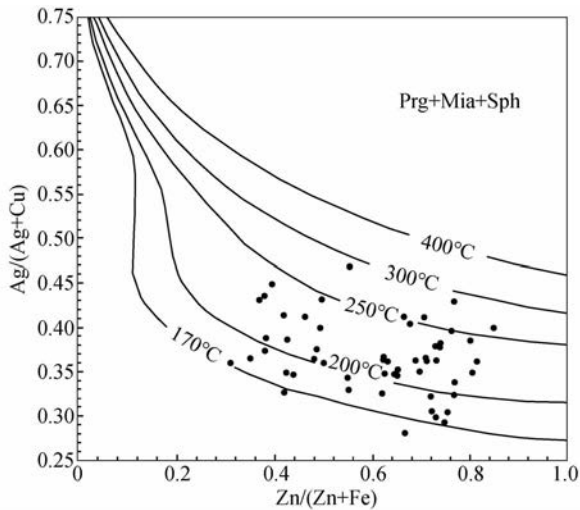


图10 东珣铅锌矿床银黝铜矿系列组成与其成矿温度的关系(等温曲线引自 Chutas and Sack, 2004)

Fig. 10 Relation between chemical composition and ore-forming temperature of tetrahedrite-Ag series in Dongjun Pb-Zn-Ag deposit (curve after Chutas and Sack, 2004)

model), Ag 和 Sb 呈现强烈的正相关。在较早高温成矿阶段 Cu、As 易优先进入溶液内砷黝铜矿之中,而晚期低温阶段 Ag、Sb 则更有利于进入黝铜矿。随后,Sack and Loucks (1985)、Ebel and Sack (1989)、Sack *et al.* (2003)、Sack and Brackebusch (2004)、Chutas and Sack (2004)通过实验不仅支持了 Hackbarth 的理论模式,并且又按此系列中 Ag、Cu、Zn、Fe 及 As、Sb 诸元素相互交换的原则制作出一整套的等温曲线作为研究该系列矿物成矿温度的指示计(甚至用于鉴别金的成色)。本文初衷意在探讨东珣矿床银黝铜矿系列的成矿温度,此前曾拍摄了 55 个该矿物的背散射电子图象,并作了分析,图 5 所示为其代表。后又将 $Ag/(Ag + Cu)$ 、 $Zn/$

(Zn + Fe) 的比值(见表 3)分别投至 Sack 的等温曲线,如图 10 所示。由图 10 可以看出大部分投影点均落在 170 ~ 250℃ 范围。这表明东珣铅锌矿床应属于中、低温成因。

张斌(2011)通过东珣矿床石英、方解石矿物中流体包裹体均一温度测试表明,成矿温度在 117 ~ 500℃ 之间,峰值集中在 160 ~ 280℃,均值为 220℃。本文的研究结果与之非常接近。

8.2 其它讨论

据前人研究 (Godovikov and Nenasheva, 1969; Hoda and Chang, 1975; Amcoff, 1976; Amcoff, 1984; Sharp and Buseck, 1993; Chutas *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2015), Ag、Sb (或 Bi) 能和方铅矿一起组成一种完全的固溶体系列 PbS (方铅矿) + matildite (硫铋银矿) + miargyrite (辉铋银矿),而高温有利于 PbS + matildite + miargyrite 固溶体的形成与稳定,但当溶液温度下降至 < 300℃ 甚至在 200℃ 左右时,方铅矿晶体结构处于极不稳定状态下,上述共生的三相固溶体系列随之相继分离,Sb 转化为 $[Sb_2S_2(OH_2)]$ 或 $[Sb(OH_3)]$ 等 Sb 的络合物 (Krupp, 1988), Ag 则以 Ag^+ 自由离子态出现。随着成矿溶液温度的下降和 H₂S 浓度的增加,Ag 随之与 Sb、Cu、Zn 等金属参与反应,形成本矿区主要成矿期中一系列重要的银硫盐矿物,如深红银矿、脆银矿、硫铋铜银矿及银黝铜矿、以及辉银矿。此后,当温度进一步下降至 150℃ 以下时,其溶液中 Ag 的浓度降至最低,只能与溶液中少或微量的 Au (HS)₂⁻ 结合,形成银金矿 (Honma *et al.*, 1991a, b; Gammons and Williams-Jones, 1995)。本文认为,东珣矿床中的银金矿的形成温度可能比 150℃ 更低,甚至近于常温 25℃。从其和矿石中黄铁矿、方铅矿紧密连生的背散射扫描电子图所显示(本文;李占轲等, 2010),可以看出此种银金矿应是附生在上述二者硫化物的表面。对此,隧道扫描电镜及高分辨电镜做了很有益的研究 (Sharp *et al.*, 1990; 张世柏等, 1996),其结果也支持了本文的设想。除此, Scaini *et al.* (1995) 根据化学

表 3 东塔铅锌(银)矿床中银锑黝铜矿系列矿物化学组成(数据来自扫描电镜-能谱仪)

Table 3 The chemical composition of tetrahedrit-Ag series in Dongjun Pb-Zn (Ag) deposit (data from SEM-EDS)

测点号	S	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Ag/(Ag + Cu)	Zn/(Zn + Fe)
2-D-1-1	21.72	1.97	27.26	7.33	2.03	15.44	24.26	0.362	0.788
2-D-1-2	19.88	1.9	24.19	5.49		18.17	26.24	0.429	0.743
2-D-1-3	21.13	2.05	26.63	5.77	1.84	17.44	25.14	0.396	0.738
2-D-1-4	21.51	2.42	27.23	5.81		16.61	26.41	0.379	0.706
2-D-1-5	20.86	2.43	26.68	6.09		16.2	27.74	0.378	0.715
2-D-1-6	21.12	1.72	27.85	6.05		14.94	28.32	0.349	0.779
2-D-1-7	22.46	3.01	28.48	4.54		13.74	27.78	0.325	0.601
2-D-1-8	21.87	3.99	26.69	3.56		16.02	27.87	0.375	0.472
2-D-1-9	22.06	3.15	27.42	5.24		14.57	27.57	0.347	0.625
2-D-1-10	22.19	2.5	27.83	5.2		14.98	27.29	0.350	0.675
2-D-1-11	21.25	4.02	29.96	2.98		15.88	25.9	0.346	0.426
2-D-1-12	21.18	4.74	27.97	4.15		16.04	25.93	0.364	0.467
2-D-1-13	21.94	3.95	27.94	2.77		14.96	28.43	0.349	0.412
2-D-1-14	21.71	4.13	25.79	2.92		16.22	29.23	0.386	0.414
2-D-1-15	22.33	4.18	25.51	2.48		16.16	29.34	0.388	0.372
2-D-1-16	21.91	3.34	27.71	3.16		15.58	28.3	0.360	0.486
2-D-1-17	22.43	2.12	29.07	4.87	2.87	13.81	24.82	0.322	0.697
2-D-1-18	21.93	2.47	27.58	5.43	1.92	15.89	24.79	0.366	0.687
2-D-1-19	22.2	2.38	27.83	4.77	2.29	15.83	24.7	0.363	0.667
2-D-1-20	21.85	2.05	29.08	5.96	1.77	14.84	24.46	0.338	0.744
2-D-1-21	22.55	2.73	29.19	4.67	1.83	15.41	24.63	0.346	0.631
2-D-1-22	21.34	2.69	27.92	5.96	1.58	15.85	?	0.362	0.689
2-D-1-23	21.74	2.2	29.63	5.96		12.97	27.49	0.304	0.730
2-D-1-24	22.02	1.91	30.33	5.51		14.53	25.7	0.324	0.743
2-D-1-25	21.4	2.94	31.02	5.37	1.35	12.12	25.81	0.281	0.646
2-D-1-26	21.48	2.64	30.92	6.38		13.16	25.41	0.299	0.707
2-D-1-27	21.57	2.44	29.68	5.67		13.04	27.6	0.305	0.699
2-D-1-28	21.33	4.55	25.76	2.55		19.49	26.32	0.431	0.359
11602-149-1	20.9	3.68	29.3	6.31	3.75	15.95	20.12	0.352	0.632
11602-149-2	21.02	4.04	28.4	6.37	3.43	16.08	20.66	0.362	0.612
11602-149-3	21.36	4.55	29.23	5.23	2.94	14.36	22.33	0.329	0.535
11602-149-4	20.88	2.44	26.49	6.14		16.38	24.55	0.382	0.716
11602-149-5	20.55	2.35	27.76	5.71	1.63	15.79	26.21	0.363	0.708
2-1-1	21.51	4.64	26.67	3.18		18.83	25.19	0.414	0.407
2-1-2	20.7	5.38	29.92	3.71	4.88	14.5	20.91	0.326	0.408
2-1-3	22.45	3.14	29.47	3.59	4.43	15.4	21.52	0.343	0.533
2-1-4	21.7	3.03	28.12	4.62	1.77	16.28	24.47	0.367	0.604
2-1-5	19.65	2.43	18.72	5.02		28.33	25.85	0.602	0.674
2-1-6	21.14	1.7	25.36	7.8		16.85	27.15	0.399	0.821
2-1-7	20.69	2.54	26.21	4.85		17.76	27.95	0.404	0.656
2-1-8	20.41	2.84	26.18	5.13		18.34	27.1	0.412	0.644
2-1-9	21.73	3.65	28.31	5.61	3.35	15.09	22.26	0.348	0.606
2-1-10	20.88	4.86	27.24	2.86		16.25	27.91	0.374	0.370
2-1-11	22.25	5.49	28.05	2.37	3.93	15.75	22.16	0.360	0.302
2-1-12	21.75	4.96	28.46	2.57	3.23	16.34	22.68	0.365	0.341
2-1-13	21.55	4.93	24.68	3.07		20.07	25.7	0.448	0.384
2-1-14	20.88	4.46	25.88	4.15	2.6	19.61	22.41	0.431	0.482
2-1-15	21.7	4.06	24.91	2.37	1.94	19.21	25.81	0.435	0.369
2-1-16	21.35	4.45	26.29	3.62	3.52	18.43	22.35	0.412	0.449
2-1-17	20.74	2.25	30.92	5.89		12.82	27.38	0.293	0.724
2-1-18	20.62	1.77	27.39	6.08		17.16	26.98	0.385	0.775
2-1-19	21.32	3.16	28.03	4.81		16.11	26.59	0.365	0.604
2-D-2-1	22.26	6.76	21.3	7.84	2.77	18.72	20.36	0.468	0.537
2-D-2-2	21.68	3.14	24.96	6.79		17.46	25.98	0.412	0.684
2-D-2-3	21.94	3.48	25.85	3.2		17.2	27.82	0.400	0.479

实验反应结果从另一方面也证明了此种吸附作用的合理性。吴大青等(1996)等通过硫化物对银的表面吸附作用的研究,论证了天然硫化物和硫盐类中 Ag 与 Sb 的密切关系,对于探讨浅成低温型银矿床的成矿作用具有一定的实际意义。

9 结论

(1)东珣 Pb-Zn-Ag 矿床虽属中型规模,但为一高品位的伴生银矿床,其发现对在内蒙古纳成矿带中扩大寻找银矿资源具有重要意义。该矿床中银矿物含量丰富,颗粒粗大而易选,系矿山制定选矿工艺的主要依据。

(2)内生成因的银矿床无论其规模,Ag 与 Sb 的关系至密,尤为“双置换”模式 $\text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+} (\text{Bi}^{3+}) \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{2+}$ 。以东珣矿床为例,该模式可作为探讨矿床成因的一把重要钥匙。

(3)东珣矿床系初始来自壳源深处的中-高温成矿溶液在运移过程中经分异作用而演变成一个浅成低温(170 ~ 250℃)型 Pb-Zn-Ag 矿床。

致谢 翟明国院士给本文以大力支持和指导;刘建明研究员和另一位匿名审稿专家审查原稿,并提出有价值的修改意见;闫欣高级工程师协助扫描电镜分析;本作者特向上述诸位深表谢意。

References

Afifi AM, Kelly WC and Essene EJ. 1988. Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides; I, thermochemical data and calculated equilibria. *Economic Geology*, 83(2): 377–394

Amcoff Ö. 1976. The solubility of silver and antimony in galena. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 6: 247–261

Amcoff Ö. 1984. Distribution of silver in massive sulfide ores. *Mineralium Deposita*, 19(1): 63–69

Bente VK. 1980. Experimental investigations of Cu-Pb-Bi-sulfosalts in the system CuS-Cu₂S-PbS-Bi₂S₃. *Neues Jahrbuch für Mineralogical Monatsch*, 9: 385–395

Bralia A, Sabatini G and Troja F. 1979. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems; Evidences from southern tuscany pyritic deposits. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353–374

Bureau of Geology and Mineral Resource of Inner Mongolia. 1991. The Region Geological Annals of Inner Mongolia. Beijing: Geological Publishing House, 7–458 (in Chinese)

Chang LLY, Walia DS and Knowles CR. 1980. Phase relations in the systems PbS-Sb₂S₃-Bi₂S₃ and PbS-FeS-Sb₂S₃-Bi₂S₃. *Economic Geology*, 75(2): 317–328

Chutas NI and Sack RO. 2004. Ore genesis at La Colorada Ag-Zn-Pb deposit in Zacatecas, Mexico. *Mineralogical Magazine*, 68(6): 923–937

Chutas NI, Kress VC, Ghiorso MS and Sack RO. 2008. A solution model for high-temperature PbS-AgSbS₂-AgBiS₂ galena. *American Mineralogist*, 93(10): 1630–1640

Ebel DS and Sack RO. 1989. Ag-Cu and As-Sb exchange energies in tetrahedrite-tennantite fahlores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(9): 2301–2309

Fleischer M. 1955. Minor elements in some sulfide minerals. *Economic Geology*, 50: 970–1024

Foord EE and Shawe DR. 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 CH and Williams-Jones AE. 1995. Hydrothermal geochemistry of electrum; Thermodynamic constraints. *Economic Geology*, 90(2): 420–432

Gaspar O, Bowles JFW and Shepherd TJ. 1987. Silver mineralization at the Vale Das Gatas tungsten mine, Portugal. *Mineralogical Magazine*, 51(360): 305–310

Godovikov AA and Nenasheva SN. 1969. The AgSbS₂-PbS system above 480°C. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 185: 159–162 (translated from Russian)

Hackbarth CJ and Petersen U. 1984. A fractional crystallization model for the deposition of argentian tetrahedrite. *Economic Geology*, 79(3): 448–460

Hall WE and Heyl AV. 1968. Distribution of minor elements in ore and host rock, Illinois-Kentucky fluorite district and upper Mississippi Valley zinc-lead district. *Economic Geology*, 63(6): 655–670

Harris DC and Chen TT. 1976. Crystal chemistry and re-examination of nomenclature of sulfosalts in the aikinite-bismuthinite series. *Canadian Mineralogist*, 14(2): 194–205

Hoda SN and Chang LLY. 1975. Phase relations in the system PbS-Ag₂S-Sb₂S₃ and PbS-Ag₂S-Bi₂S₃. *American Mineralogist*, 60(7): 621–633

Honma H, Shikazono N and Nakata M. 1991a. Dissolution and precipitation of gold and silver in the system 6N HCl solution-Au-Ag alloys at 150°C over 120 days. *Mining Geology*, 41(227): 147–150

Honma H, Shikazono N and Nakata M. 1991b. Hydrothermal synthesis of gold, electrum and argentite. *Canadian Mineralogist*, 29(2): 217–221

Huang DH, Ding XS, Wu CY and Zhang CJ. 1991. Mineral characteristics and occurrence of gold, silver and bismuth of the Caijiaying lead-zinc-silver deposit, Hebei Province. *Acta Geologica Sinica*, 65(2): 127–140 (in Chinese with English abstract)

Huang DH. 1999. Genesis of sulfide inclusions in iron-rich sphalerite from hydrothermal vein-type lead-zinc-silver deposits. *Mineral Deposits*, 18(3): 244–252 (in Chinese with English abstract)

Huston DL, Jablonski W and Sie SH. 1996. The distribution and mineral hosts of silver in eastern Australian volcanogenic massive sulfide deposits. *The Canadian Mineralogist*, 34(3): 529–546

Jeppsson ML. 1987. Mineral chemistry of silver in antimony and Bismuth rich sulphide ore in Bergslagen, central Sweden. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 5: 205–216

Jiang XP. 1994. The Ag existence form and mineralogy of Bainiuchang Ag multi-metallic deposit, Mengzi. *Yunnan Geology*, 13(1): 74–85 (in Chinese with English abstract)

Karup-Møller S and Makovicky E. 1974. Skinnerite Cu₃SbS₃: A new sulfosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland. *American Mineralogist*, 59: 889–895

Karup-Møller S. 1977. Mineralogy of some Ag-(Cu)-Pb-Bi sulphide associations. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 26: 41–68

Kong DX, Yin JW, Hu JZ, Li J, Guo Y, Yang HT, Shao XK, Hu B and Tian LJ. 2013. Mineralogical characteristics of metallic minerals in Yuerya gold deposit of eastern Hebei Province and their combination significance. *Mineral Deposits*, 32(2): 436–452 (in Chinese with English abstract)

Krupp RE. 1988. Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25 to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12): 3005–3015

Li HN, Duan GZ, Hao LB, Zhang PP, Zhu ZX and Li DC. 1993. The Silver Deposits in Great Xing'an Range. Changchun: Science and Technology Press, 4–232 (in Chinese)

Li SY, Li Y, Lai LR, Zhou WN and Yang SD. 1996. The Process Mineralogy of Silver Para Genesis in Deposits of China. Beijing: Geological Publishing House, 2–153 (in Chinese)

- Li ZK, Li JW, Chen L, Zhang SX and Zheng S. 2010. Occurrence of silver in the Shagou Ag-Pb-Zn deposit, Luoning County, Henan Province; Implications for mechanism of silver Enrichment. *Earth Science*, 35(4): 621–636 (in Chinese with English abstract)
- Liang YW, Zhang B, Tian J, Li JW, She HQ and Yang YC. 2014. Geological characteristics and genesis of the Dongjun Pb-Zn-Ag deposit in Inner Mongolia. *Geoscience*, 28(6): 1112–1121 (in Chinese with English abstract)
- Liu YF, Zhou NC, Wei XY and Yao S. 2015. Discovery and genesis of telluride in a gold deposit from the Danghenanshan area of Gansu Province. *Northwestern Geology*, 48(2): 112–120 (in Chinese with English abstract)
- Liu YJ, Cao LM, Li ZL, Wang HN, Chu TQ and Zhang JR. 1984. *The Geochemistry of Elements*. Beijing: Science Press, 320–487 (in Chinese)
- Lu R, Mao JW, Gao JJ, Su HM and Zheng JH. 2012. Geological characteristics and occurrence of silver in Xiabao Ag-Pb-Zn deposit, Lengshuikeng ore field, Jiangxi Province, East China. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 105–121 (in Chinese with English abstract)
- Lueth VW, Megaw PKM, Pingitore NE and Goodell PC. 2000. Systematic variation in Galena solid-solution compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico. *Economic Geology*, 95(8): 1673–1687
- Mariolacos VK. 1980. Phase relation in the system Bi_2S_3 - PbS - Cu_2S at 440°C. *Neues Jahrbuch fur Mineralogical Monatsch*, 9: 396–400
- Mumme WG and Watts JA. 1976. Pekoite, $\text{CuPbBi}_{11}\text{S}_{18}$, a new member of the bismuthinite-aikinite mineral series; Its crystal structure and relationship with naturally- and synthetically-formed members. *Canadian Mineralogist*, 14(3): 322–333
- Mumme WG, Welin E and Wuensch BJ. 1976. Crystal chemistry and proposed nomenclature for sulfosalts intermediate in the system bismuthinite-aikinite (Bi_2S_3 - CuPbBiS_3). *American Mineralogist*, 61(1–2): 15–20
- Pan JY, Zhang Q and Rui ZY. 1993. Geochemical characteristics and genetic study of the Caijiaying Pb-Zn-Ag deposit, Hebei. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 8(3): 52–62 (in Chinese with English abstract)
- Pring A and Hyde BG. 1987. Structural disorder in lindstroemite: A bismuthinite-aikinite derivative. *Canadian Mineralogist*, 25(3): 393–399
- Pring A. 1989. Structural disorder in aikinite and krupkaite. *American Mineralogist*, 74(1–2): 250–255
- Quan H, Zhang JF, Wu G and Zhu HC. 2002. Division of derbugan metallogenic provinces and belts of nonferrous and precious metals. *Geology and Resources*, 11(1): 38–42 (in Chinese with English abstract)
- Sack RO and Loucks RR. 1985. Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites; Constraints on the interdependence of the $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Cu}$, $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Zn}$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Fe}$, and $\text{As} \rightleftharpoons \text{Sb}$ exchange reactions. *American Mineralogist*, 70(11–12): 1270–1289
- Sack RO and Goodell PC. 2002. Retrograde reactions involving galena and Ag-sulfosalts in a zoned ore deposit, Julcani, Peru. *Mineralogical Magazine*, 66(6): 1043–1062
- Sack RO, Lynch JGV and Foit Jr F. 2003. Fahlore as a petrogenetic indicator: Keno hill Ag-Pb-Zn district, Yukon, Canada. *Mineralogical Magazine*, 67(5): 1023–1038
- Sack RO and Brackebusch FW. 2004. Fahlore as an indicator of mineralization temperature and gold fineness. *CIM Bulletin*, 97(1081): 78–83
- Samsoni Z. 1996. Analysis of trace elements in some galena and sphalerite samples from Hungary. *Fold-tani Kazlany*, 96: 387–402 (in Hungarian)
- Scaini MJ, Bancroft GM, Lorimer JW and Maddox LM. 1995. The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(13): 2733–2747
- Sharp TG, Zheng NJ, Tsong IST and Buseck PR. 1990. Scanning tunneling microscopy of defects in Ag- and Sb-bearing galena. *American Mineralogist*, 75(11–12): 1438–1442
- Sharp TG and Buseck PR. 1993. The distribution of Ag and Sb in galena; Inclusions versus solid solution. *American Mineralogist*, 78(1–2): 85–95
- Shu GL, Liu JS, Wang L and Ming JX. 2003. Characteristics of trace element geochemistry field and their relations to mineralization in the Eerguna metallogenic belt. *Geology and Prospecting*, 39(5): 18–21 (in Chinese with English abstract)
- Sun WL, Niu YL, Ma YX, Liu Y, Zhang GR, Hu ZX, Zhang ZW, Chen S, Li JY, Wang XL and Gong HM. 2015. Petrogenesis of the Chagangnuoer deposit, NW China: A general model for submarine volcanic-hosted skarn iron deposits. *Science Bulletin*, 60(3): 363–379
- Tian SL, Jin LF and Shuang B. 1995. The relationship between vein type Ag (PbZn) deposits and volcanic rocks of the Tamulangou Formation in the Ergun ore belt. *Geological Exploration for Non-Ferrous Metals*, 4(6): 334–340 (in Chinese with English abstract)
- Tong S, Wen SQ, Ye JW and Yuan QJ. 2013. Mineral scale characteristic of the Dongjun Pb-Zn-Ag deposit in Inner Mongolia. *Acta Mineralogica Sinica*, (Suppl.): 48–49 (in Chinese)
- Wang P, Pan ZL and Weng LB. 1982. *System Mineralogy*. Beijing: Geological Publishing House, 312–337 (in Chinese)
- Wei YB and Chen W. 1992. Typomorphic peculiarities of major sulfides in the Dalingkou Ag-Pb-Zn deposit, Zhejiang Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 12(3): 251–260 (in Chinese with English abstract)
- Wu DQ, Peng JL and Chen GX. 1996. Adsorption of silver ions onto sulfide minerals and its significance in mineralization. *Geochimica*, 25(4): 372–378 (in Chinese)
- Xiao YF, Wang Q, Li ZJ, He JL, Gong TT, Wang YL and Zhang SM. 2012. Discovery of bismuth mineral of the Garqiong copper-gold ore deposits in Tibet and its significance. *Acta Geologica Sinica*, 86(7): 1106–1112 (in Chinese with English abstract)
- Zhang B. 2011. The geological features and genesis of the Dongjun lead-zinc-silver deposit in Inner Mongolia, China. Master Degree Thesis. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English summary)
- Zhang B, Li JW, Zhang DQ, Zhu GR, She HQ, Dong YJ and Tan G. 2011. Geochemical features of Dongjun lead-zinc-silver deposit, Hailar Basin, Inner Mongolia. *Geological Review*, 57(2): 253–260 (in Chinese with English abstract)
- Zhang RQ and Wen SQ. 2014. Study on ore-controlling factors, metallogenic regularity and the genesis of Dongjun Pb-Zn-Ag deposit in Inner Mongolia. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 29(1): 79–83 (in Chinese with English abstract)
- Zhang SB, Xie XD, Wu DQ, Zhang PC and Bai CL. 1996. STM study of the interaction between pyrite surface and $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ solution. *Acta Mineralogica Sinica*, 16(1): 28–32 (in Chinese with English abstract)
- Zheng CQ, Zhou JB, Jin W, Ji JQ, Zhang XZ, Ma ZH and Ding X. 2009. Geochronology in the north segment of the Derbugan fault zone, Great Xing'an Range, NE China. *Acta Petrologica Sinica*, 25(8): 1989–2000 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 黄典豪, 丁孝石, 吴澄宇, 张长江. 1991. 河北蔡家营铅-锌-银矿床矿物特征和金、银、铋赋存状态的研究. *地质学报*, 65(2): 127–140
- 黄典豪. 1999. 热液脉型铅-锌-银矿床富铁闪锌矿中硫化物包裹体成因探讨. *矿床地质*, 18(3): 244–252
- 江鑫培. 1994. 蒙自白牛厂银多金属矿床银赋存形式及其矿物特征. *云南地质*, 13(1): 74–85
- 孔德鑫, 尹京武, 胡建中, 李娇, 郭媛, 杨海涛, 邵兴坤, 胡兵, 田录

- 军. 2013. 冀东峪耳崖金矿床金属矿物特征及其组合意义. 矿床地质, 32(2): 436–452
- 李鹤年, 段国正, 郝立波, 张培萍, 朱钟秀, 李殿超. 1993. 中国大兴安岭银矿床. 长春: 吉林科技出版社, 4–7, 162–232
- 李绥远, 李艺, 赖来仁, 周卫宁, 杨树德. 1996. 中国伴生银矿床银的工艺矿物学. 北京: 地质出版社, 2–153
- 李占轲, 李建威, 陈蕾, 张素新, 郑曙. 2010. 河南洛宁沙沟 Ag-Pb-Zn 矿床银的赋存状态及成矿机理. 地球科学, 35(4): 621–636
- 梁玉伟, 张斌, 田京, 李进文, 余宏全, 杨郎城. 2014. 内蒙古东珣铅锌银矿床地质特征及成因探讨. 现代地质, 28(6): 1112–1121
- 刘亚非, 周宁超, 魏小燕, 姚珊. 2015. 甘肃党河南山某金矿碲化物的发现及其成因探讨. 西北地质, 48(2): 112–120
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 320–487
- 卢燃, 毛景文, 高建京, 苏慧敏, 郑佳浩. 2012. 江西冷水坑矿田下鲍 Ag-Pb-Zn 矿床地质特征及银的赋存状态研究. 岩石学报, 28(1): 105–121
- 内蒙古自治区地质矿产局. 1991. 内蒙古自治区区域地质志. 北京: 地质出版社, 7–458
- 潘家永, 张乾, 芮宗瑶. 1993. 河北蔡家营铅-锌-银矿床地球化学特征及成因探讨. 地质找矿论丛, 8(3): 52–62
- 权恒, 张炯飞, 武广, 祝洪臣. 2002. 得尔布干有色、贵金属成矿区、带划分. 地质与资源, 11(1): 38–42
- 舒广龙, 刘继顺, 王力, 明晋祥. 2003. 额尔古纳成矿带成矿元素地球化学场特征及其与成矿的关系. 地质与勘探, 39(5): 18–21
- 田世良, 金力夫, 双宝. 1995. 额尔古纳成矿带脉状银(铅锌)矿床与塔木兰沟组火山岩的成矿关系. 有色金属矿产与勘查, 4(6): 334–340
- 佟双, 温守钦, 叶吉文, 袁秋菊. 2013. 内蒙古东珣铅锌(银)矿床矿物标型特征研究. 矿物学报, (增): 48–49
- 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝. 1982. 系统矿物学(上册). 北京: 地质出版社, 312–337
- 魏元柏, 陈武. 1992. 浙江大岭口银铅锌矿床主要硫化物的标型特征. 矿物学报, 12(3): 251–260
- 吴大清, 彭金莲, 陈国玺. 1996. 硫化物矿物对银的表面吸附作用及其成矿意义. 地球化学, 25(4): 372–378
- 肖渊甫, 王强, 李志军, 何佳乐, 龚婷婷, 王瑜亮, 张世铭. 2012. 西藏尕尔穷铜金矿床矿铋矿物的发现及意义. 地质学报, 86(7): 1106–1112
- 张斌. 2011. 内蒙古东珣铅锌银矿床地质特征及其成因研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质科学院
- 张斌, 李进文, 张德全, 朱广仁, 余宏全, 董英君, 谭刚. 2011. 内蒙古海拉尔盆地东珣铅锌银矿床地球化学特征. 地质论评, 57(2): 253–260
- 张荣庆, 温守钦. 2014. 内蒙古东珣银铅锌矿控矿因素、成矿规律及矿床成因. 地质找矿论丛, 29(1): 79–83
- 张世柏, 谢先德, 吴大清, 张平城, 白春礼. 1996. 黄铁矿表面及其与 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 溶液作用的 STM 研究. 矿物学报, 16(1): 28–32
- 郑常青, 周建波, 金巍, 李建清, 张兴洲, 马志红, 丁雪. 2009. 大兴安岭地区德尔布干断裂带北段构造年代学研究. 岩石学报, 25(8): 1989–2000