

柿竹园钨锡钼铋多金属矿主要矿石矿物扫描电镜分析

史维鑫, 魏雪芳, 王瑞红

(国土资源实物地质资料中心, 河北 三河 065201)

摘 要: 柿竹园钨锡钼铋多金属矿位于南岭东西向构造带的中段北侧, 是东坡矿田中重要的多金属矿床之一。通过显微观察和扫描电镜能谱分析研究手段, 对该矿床的主要矿石的物质组成、矿物成分特征及微观特征进行了探讨。扫描电镜能谱分析显示柿竹园主要矿石矿物包括白钨矿、辉钼矿、辉铋矿、黑钨矿等; 柿竹园矽卡岩型矿石中的部分白钨矿具有环带结构特征, 每个环带的化学成分渐变且变化较大, Mo 含量的不同是造成环带的主要因素。辉钼矿、辉铋矿等矿物分布广泛且紧密共生, 主要以细粒浸染状分布于萤石、石英、长石颗粒间, 形成晚于磁铁矿和白钨矿。黑钨矿呈它形粒状结构分布, 被白钨矿包裹呈包含结构, 具有定向性, 与非金属矿脉方向一致。

关键词: 柿竹园钨锡钼铋矿体; 显微观察; 扫描电镜能谱分析

中图分类号: P575 文献标识码: A 文章编号: 1004-4051(2017)01-0156-05

The scanning electron microscopy analysis of main ore minerals from the Hunan Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetallic deposit

SHI Weixin, WEI Xuefang, WANG Ruihong

(Cores and Samples Center of Land and Resources, China Geological Survey, Sanhe 065201, China)

Abstract: Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetallic deposit is located in the north side of the Nanling E-W direction tectonic belt midpiece, and it is one of the important ore deposit in Dongpo ore field. With the microscopic observation and scanning electron microscopy analysis, we discuss the characteristics of main ore components and mineral compositions. The results of scanning electron microscopy analysis show that the main ore minerals include scheelite, molybdenite, bismutinite and wolframite etc; some scheelites in the skarn-type ores of Shizhuyuan deposit develop girdle structure and the chemical components of each girdle varies greatly. The different content of Mo is the main reason that results in this phenomenon. Molybdenite, bismutinite and other minerals are widely distributed and closely associated, mainly to fine-grained disseminated distribution in fluorite, quartz and feldspar, formed later than the magnetite and scheelite. Wolframite is shaped granular structure distribution, and wrapped in a containing structure by scheelite, with directionality, and non-metallic mineral veins in the same direction.

Keywords: Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi deposit; microscopic observation; scanning electron microscopy analysis

柿竹园钨锡钼铋多金属矿为世界罕见的超大型云英岩-矽卡岩型钨多金属矿床, 前人对柿竹园钨多金属矿的矿床地质特征、矿床成因、成矿过程等进行大量的研究^[1-7], 但利用扫描电镜配合能谱分析进行微观方面的研究不多, 对环带白钨矿的研究较为薄弱。扫描电镜(SEM)可以将样品放大几千倍, 同

时配合 X 射线能量散射能谱仪(EDS), 可以快速完成对被测试样品的微区原位分析, 目前这一方法在矿物学研究中得到了广泛应用^[6,8]。本文利用扫描电镜和能谱分析对柿竹园钨锡钼铋多金属矿主要矿石矿物进行了微观分析, 查明了主要矿物及赋存状态, 了解了主要矿物白钨矿的特征, 为矿物成因研究、采矿、选矿等提供重要依据。

1 地质概况及矿床地质特征

柿竹园钨锡钼铋多金属矿床位于南岭东西向构造带的中段北侧, 区内地层褶皱强烈, 岩浆活动

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 地质调查项目“地质资料信息化与社会化服务”子项目“全国实物地质资料汇聚整理与服务”资助(编号: 121201013000150002)

频繁,断裂构造复杂。已查明的矿种主要有钨、锡、钼、铋、铜、铅、锌等,享有“有色金属博物馆”之美誉^[1]。

区内出露有震旦系浅变质泥沙质沉积岩,中泥盆统马洞组石英砂岩,棋梓桥组白云质灰岩夹灰岩,上泥盆统余田桥组条带灰岩、泥质灰岩,锡矿山组灰岩、白云质灰岩^[5]。断裂构造高度发育,主要受近南北向(包括北北东向)、北东向($40\sim 60^\circ$)、北西向($300\sim 330^\circ$)、东西向4组断层及大量的节理、裂隙等构造控制^[2,5]。该矿床中W、Sn、Mo、Bi等矿化有关的主要蚀变是矽卡岩化、云英岩化以及萤石化,其次为钾长石化、斜长石化、电气石化和绿泥石化等^[3]。

矿区内矿体自上而下可以分为网脉状大理岩锡矿、矽卡岩钨铋矿、云英岩网脉-矽卡岩钨钼铋矿和云英岩型钨锡钼铋矿^[2]。其中云英岩网脉-矽卡岩钨铋矿是柿竹园矿床中分布最广、规模最大的矿体,其矿体主要表现为密集发育在矽卡岩上的复杂的“云英岩网脉”系统^[4]。矿石具有半自形-他行粒状结构、内部环带结构、包含结构、交代残余结构、溶蚀结构、交代环边结构、固溶体分离结构和受压结构等。矿石构造主要为浸染状构造、网脉状构造、条带状构造和块状构造。

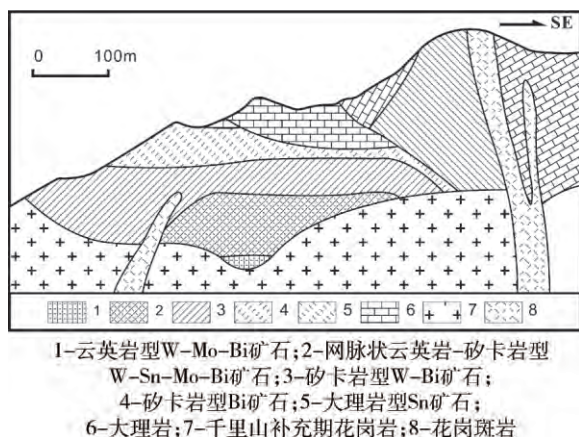


图1 柿竹园钨锡钼铋多金属矿成矿地质剖面图

(据程细音^[5]修编)

2 采样及分析方法

样品主要采自柿竹园490中段(Ⅲ矿带),为产于正接触带下部紧贴花岗岩一侧的云英岩网脉-矽卡岩中的钨钼铋矿体。样品经手工挑选,磨制成薄片和光片,并选取了云英岩化钨钼矿石、矽卡岩型白钨矿、网脉状大理岩型矿石共8块进行了扫描电镜能谱分析。扫描电镜能谱分析采用捷克FEI公司生产的QEMSCAN650F型矿物定量分析电镜,整

套系统包括一台带样品室的扫描电镜,两部X射线能谱分析仪,以及一套能够自动获取并分析处理数据的专用软件包。分辨率为 $25\mu\text{m}$,加速电压为25kV,束流值为10nA。实验过程如下:在扫描电镜测试分析之前,将样品钻取直径 $25\sim 30\text{mm}$ 、高度 $3\sim 5\text{mm}$ 的柱栓,进行机械抛光,确保测试面无划痕、气泡和凹痕,并清洗抛光面,进行干燥。在机械抛光的基础上再进行氩离子抛光,在处理完成的样品表面镀碳膜,增加样品的导电性,防止荷电现象。将样品放入样品室中,从样品中心开始扫描,逐步向中心点之外延伸,直至全部区域扫描结束。

3 矿石矿物显微观察和扫描电镜能谱分析

3.1 显微观察

显微观察表明(图2),柿竹园矿石中的矿石矿物含量较多,主要为白钨矿、辉钼矿、辉铋矿,其次为黑钨矿、磁铁矿、黄铁矿、自然铋等。

白钨矿:四方晶系,呈不规则粒状结构,细粒集合体呈脉状分布于萤石中,半透明,油脂光泽,可见其交代黑钨矿呈细脉-网脉状结构(图2(a)),可见白钨矿包裹辉钼矿颗粒呈包含结构,局部被辉铋矿、金银矿等沿颗粒间隙及裂隙充填交代呈尖角状结构(图2(b))。嵌布粒度粗细不均匀,赋存于碱交代脉中的白钨矿粒径在 $0.1\sim 1\text{mm}$ 之间,细粒集合体中的白钨矿粒径主要在 $0.01\sim 0.2\text{mm}$ 之间。钨矿的嵌布粒度粗细不均匀,选矿难度较大。

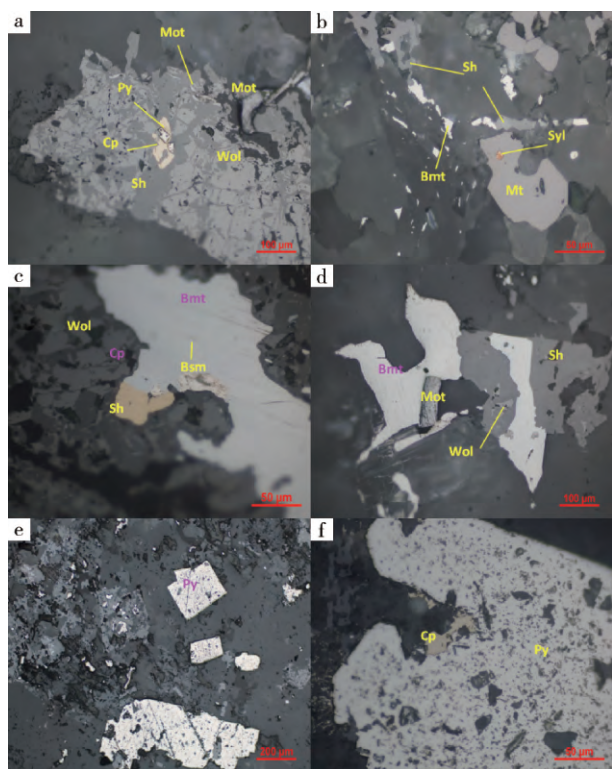
辉钼矿:六方晶系,呈自形-半自形片状结构分布于石英、长石等透明矿物颗粒中,可见黑钨矿、白钨矿交代包裹其矿物颗粒呈包含结构(图2(a)),辉铋矿沿其颗粒解理裂隙或颗粒间隙交代,颗粒粒径为 $0.01\sim 0.8\text{mm}$ 。晶体内部解理结构明显,可见其应力作用下揉皱结构特征。

辉铋矿:斜方晶系,呈不规则纤维结构或板状半自形粒状结构(图2(b)),局部集合体呈细脉状穿插分布于石英、萤石、长石等透明矿物颗粒中;可见其与自然铋、黄铜矿颗粒接触边缘平直舒缓呈共结边结构(图2(c));辉铋矿沿白钨矿、黑钨矿及辉钼矿颗粒间隙及裂隙填隙交代(图2(c)、(d)),矿物颗粒粒径为 $0.001\sim 0.3\text{mm}$ 。矿物的交代结构、紧密共生组合及嵌布粒度细使得原矿复杂难选。

黑钨矿:呈它形、不规则粒状结构分布于透明矿物颗粒中,被白钨矿呈脉状-网脉状交代(图2(a)),局部交代较为完全呈残余结构(图2(d));可见黑钨矿交代包裹黄铁矿颗粒,并被黄铜矿、辉铋矿沿裂隙呈尖角状交代(图2(c)),矿物颗粒粒径为 $0.001\sim 0.2\text{mm}$ 。

磁铁矿:呈半自形-它形粒状结构,部分为自形粒状结构分布于透明矿物颗粒中,可见白钨矿沿边缘呈尖角状交代,局部交代包裹呈包含结构,或被硫砷铜钨矿、金银矿及辉钨矿沿裂隙交代呈尖角状结构等(图2(b)),矿物颗粒粒径大小不一,为0.002~1mm之间。

黄铁矿:多半自形-它形粒状结构分布于透明矿物颗粒中,可见其五角十二面体及立方体自形粒状晶体截面形态,被后期交代溶蚀呈残余结构,或保留其晶体形态呈骸晶结构等(图2(e)),可见其被黄铜矿、磁黄铁矿等呈尖角状交代(图2(f)),矿物颗粒粒径为0.05~0.8mm。



Sh-白钨矿; Mot-辉钨矿; Bmt-辉钨矿; Mt-磁铁矿; Wol-黑钨矿; Py-黄铁矿; Bsm-自然铋; Cp-黄铜矿; Mt-磁铁矿; Syl-金银矿; A-白钨矿交代黑钨矿呈细脉-网脉状结构,黑钨矿、白钨矿交代包裹辉钨矿矿物颗粒呈包含结构; B-辉钨矿呈不规则粒状结构或板状半自形粒状结构分布于透明矿物颗粒中; C-辉钨矿与自然铋、黄铜矿颗粒接触边缘平直舒缓呈共结边结构,黑钨矿交代包裹黄铁矿颗粒,并被黄铜矿、辉钨矿沿裂隙呈尖角状交代; D-辉钨矿沿白钨矿、黑钨矿及辉钨矿颗粒间隙及裂隙填隙交代; E-黄铁矿多半自形-它形粒状结构分布于透明矿物颗粒中,可见其五角十二面体及立方体自形粒状晶体截面形态,被后期交代溶蚀呈残余结构,或保留其晶体形态呈骸晶结构等; F-黄铁矿被黄铜矿、磁黄铁矿等呈尖角状交代

图2 柿竹园钨锡钼多金属矿矿石显微照片

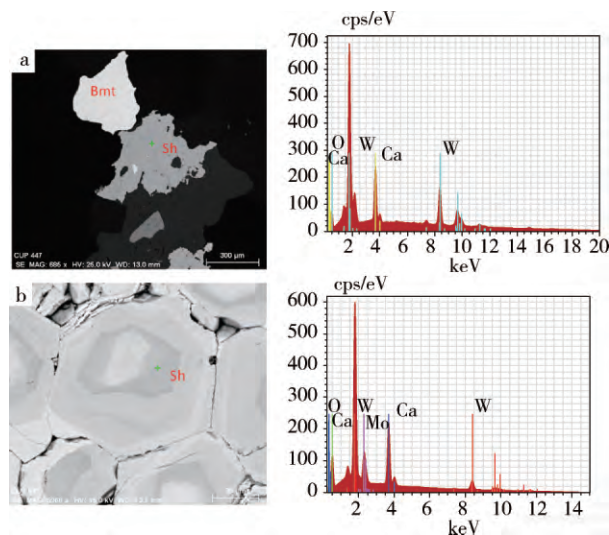
3.2 扫描电镜能谱分析

本文分别对柿竹园矿床主要矿石矿物白钨矿、辉钨矿、辉钨矿、黑钨矿和磁铁矿进行了单矿物

分析。

3.2.1 白钨矿电镜能谱分析

白钨矿多呈不规则粒状产出,细-中粒结构,局部交代较为完全呈残余结构特征(图3(a)),可见白钨矿包裹辉钨矿颗粒呈包含结构,辉钨矿、沿白钨矿颗粒间隙交代。白钨矿能谱分析结果显示(表1),柿竹园白钨矿中主要成分的质量百分比为: W, 38.57%~77.49%; O, 0.00%~27.82%; Ca, 16.65%~23.19%; Mo, 0.00%~14.01%。在矽卡岩型白钨矿石中还发现环带白钨矿细粒集合体呈脉状产出,粒状集合体为短条带状,整体具有定向性(图3(b))。对其中两个环带白钨矿做了扫描电镜分析,环带从核部到边部的扫描电镜数据为核部亮区(W, 49.86%~59.35%; O, 19.95%~25.93%; Ca, 19.69%~21.46%; Mo, 0%~4.52%)→环带暗区(W, 38.57%~41.77%; O, 22.38%~27.82%; Ca, 20.35%~21.84%; Mo, 12.21%~14.01%)→边部暗区(W, 43.65%~48.74%; O, 20.98%~26.59%; Ca, 19.95%~21.18%; Mo, 9.10%~9.81%)。环带白钨矿普遍还有 Mo 元素,每个环带的化学成分不渐变且变化较大,Mo 含量表现出明显的起伏变化,特别是环带暗区 Mo 含量明显增高,且呈现 Mo 高 W 低,Mo 低 W 高,说明钼以类质同象形式存在于白钨矿中,Mo 含量的不同是造成白钨矿环带的主要因素,与前人研究结果一致^[9]。



a-白钨矿呈不规则粒状产出,局部交代较为完全呈残余结构特征;b-环带白钨矿细粒集合体呈脉状产出

图3 白钨矿 SEM 图像及 EDS 能谱图

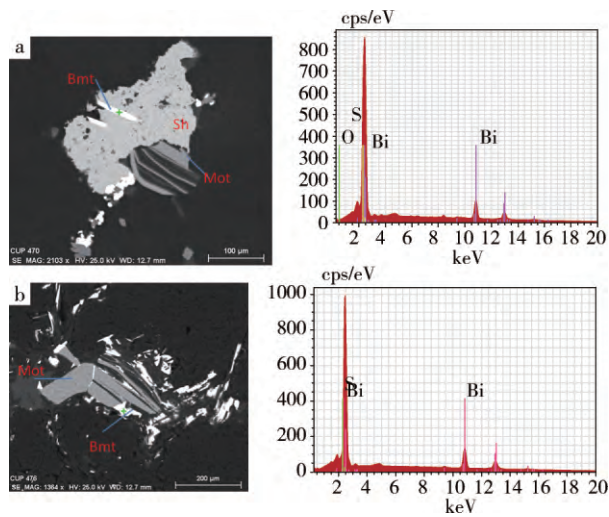
3.2.2 辉钨矿电镜能谱分析

辉钨矿在样品含量较少,但分布广泛,主要以细粒浸染状分布。可见其呈尖角状沿白钨矿、黑钨矿、

辉钼矿颗粒裂隙及间隙分布(图 4(a)、图 4(b))。辉钼矿能谱结果显示(表 2), 柿竹园辉钼矿中主要成分的质量百分比为: Bi, 47.74%~84.72%; S, 14.16%~46.04%; O, 0.00%~3.87%。样品 SZY32 矽卡岩型白钨矿中含有 Cu, 表明 Bi 被 Cu 类质同象替代。

表 1 白钨矿成分分析测试结果

编号	样品号 (点号)	重量百分比(%)			
		W	O	Ca	Mo
1	SZY2-4	58.89	23.70	17.4	—
2	SZY7-3	65.43	17.92	16.65	—
3	SZY8-1	49.86	25.93	19.69	4.52
4	SZY8-2	38.57	27.82	20.35	13.25
5	SZY8-3	48.74	20.98	21.18	9.10
6	SZY8-4	55.96	24.87	19.17	—
7	SZY8-5	59.35	19.95	20.70	—
8	SZY8-6	58.22	20.32	21.46	—
9	SZY8-7	41.77	22.38	21.84	14.01
10	SZY8-8	43.65	26.59	19.95	9.81
11	SZY8-9	39.79	27.29	20.71	12.21
12	SZY8-11	57.14	23.28	19.58	—
13	SZY15-6	76.81	—	23.19	—
14	SZY15-7	77.49	—	22.51	—
15	SZY22-1	62.49	19.47	18.04	—
16	SZY22-5	63.80	18.79	17.41	—
17	SZY22-6	64.34	18.79	16.86	—
18	SZY29-1	64.97	18.14	16.89	—



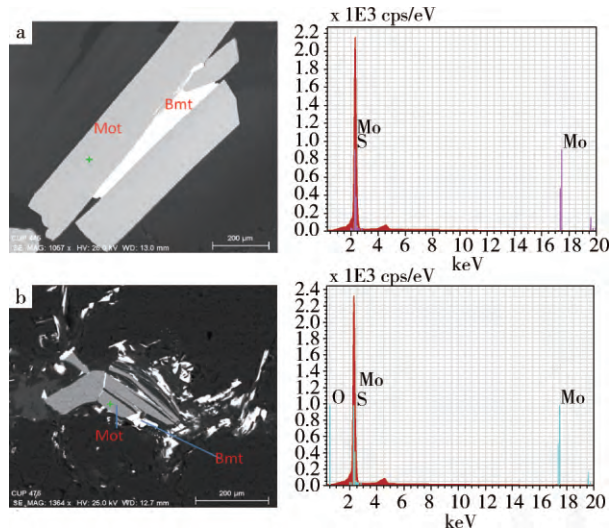
a-辉钼矿呈细粒浸染状分布;b-辉钼矿呈尖角状分布
白钨矿、黑钨矿、辉钼矿颗粒裂隙及间隙分布
图 4 辉钼矿 SEM 图像及 EDS 能谱图

3.2.3 辉钼矿电镜能谱分析

辉钼矿主要呈自形-半自形片状结构分布(图 5(a)), 辉钼矿沿其颗粒解理裂隙或间隙交代, 局部集合体呈脉状分布, 可见应力作用下的揉皱结构特征(图 5(b))。辉钼矿能谱结果显示(表 3), 柿竹园辉钼矿中主要成分的质量百分比为: Mo, 63.35%~84.77%; S, 15.23%~34.22%; O, 0%~4.89%。

表 2 辉钼矿成分分析测试结果

编号	样品号 (点号)	重量百分比(%)			
		Bi	S	O	Cu
1	SZY2-1	71.34	26.59	2.07	—
2	SZY2-3	71.17	26.73	2.09	—
3	SZY8-5	84.72	14.16	1.12	—
4	SZY15-5	76.54	23.46	—	—
5	SZY15-8	76.59	23.41	—	—
6	SZY15-9	76.39	23.61	—	—
7	SZY22-3	73.21	24.57	2.22	—
8	SZY22-7	73.20	24.56	2.23	—
9	SZY24-7	73.77	24.13	2.10	—
10	SZY29-2	60.91	36.35	2.74	—
11	SZY32-2	47.74	46.04	3.87	2.35



a-辉钼矿呈自形-半自形片状结构分布;b-辉钼矿集合体
呈脉状分布, 可见应力作用下的揉皱结构特征

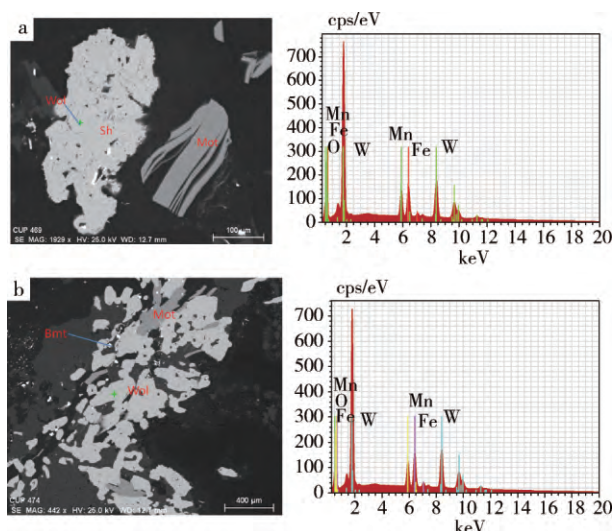
图 5 辉钼矿 SEM 图像及 EDS 能谱图

表 3 辉钼矿成分分析测试结果

编号	样品号 (点号)	重量百分比(%)		
		Mo	S	O
1	SZY-2-2	63.35	32.70	3.95
2	SZY-8-10	67.78	32.22	—
3	SZY-8-12	65.78	34.22	—
4	SZY8-13	66.37	33.63	—
5	SZY-24-2	69.75	25.36	4.89
6	SZY24-6	84.77	15.23	—

3.2.4 黑钨矿电镜能谱分析

黑钨矿呈它形粒状结构分布,被白钨矿包裹呈包含结构(图6(a)),黑钨矿被强烈的白钨矿化。程细音^[6]也提到柿竹园块状矽卡岩中,大部分黑钨矿被交代成白钨矿,少量保留有黑钨矿的板状晶形,大部分呈微细粒状残留于白钨矿中,共生矿物还有黄铁矿、辉钼矿以及辉铋矿等。黑钨矿产出具有定向性,与非金属矿物脉方向一致(图6(b))。黑钨矿能谱结果显示(表4),柿竹园黑钨矿中主要成分的质量百分比为:W,60.70%~61.46%;O,18.20%~19.75%;Fe,9.99%~11.64%;Mn,8.49%~10.34%。



a-黑钨矿呈它形粒状结构分布,被白钨矿包裹呈包含结构;
b-黑钨矿产出具有定向性,与非金属矿物脉方向一致

图6 黑钨矿 SEM 图像及 EDS 能谱图

表4 黑钨矿成分分析测试结果

编号	样品号 (点号)	重量百分比(%)			
		W	O	Fe	Mn
1	SZY22-2	60.70	19.53	10.59	9.18
2	SZY24-1	60.12	19.75	11.64	8.49
3	SZY24-3	61.46	18.20	9.99	10.34

4 结论

1)显微观察和扫描电镜能谱分析结果显示,柿竹园矿石矿物种类较多,主要由白钨矿、辉钼矿、辉

铋矿、黑钨矿、磁铁矿、黄铁矿和自然铋等构成。

2)柿竹园白钨矿呈不规则粒状产出,局部交代较为完全呈残余结构特征,矽卡岩中的环带白钨矿普遍还有 Mo 元素,每个环带的化学成分不渐变且变化较大,Mo 含量表现出明显的起伏变化,特别是环带暗区 Mo 含量明显增高,且呈现 Mo 高 W 低,Mo 低 W 高,说明钼以类质同象形式存在于白钨矿中,Mo 含量的不同是造成白钨矿环带的主要因素。

3)辉铋矿、辉钼矿等矿物分布广泛且紧密共生,主要以细粒浸染状分布于萤石、石英、长石颗粒间,形成晚于磁铁矿和白钨矿。

4)黑钨矿呈它形粒状结构分布,被白钨矿包裹呈包含结构,黑钨矿产出具有定向性,与非金属矿脉方向一致。

5)柿竹园中钨矿物、辉铋矿、辉钼矿等有用矿物的结构、成分、粒度特征都使选矿难度较大,应采用强磁分选等新工艺,提高柿竹园多金属矿的综合利用率。

参考文献

- [1] 毛景文,李艳红,B Guy,等. 湖南柿竹园矽卡岩-云英岩型 W-Sn-Mo-Bi 矿床地质和成矿作用[J]. 矿床地质,1996,15(1):1-15.
- [2] 王昌烈,罗仕徽,胥有志,等. 柿竹园钨多金属矿床地质[M]. 北京:地质出版社,1987:116-141.
- [3] 成永生,谭若发,王勇. 湘南柿竹园钨多金属矿集区矽卡岩石学与地球化学[C]. 中国矿物岩石地球化学学会学术年会,2015,45.
- [4] 程细音,祝新友,王艳丽,等. 柿竹园钨锡多金属矿床矽卡岩中“云英岩网脉”成因浅析[J]. 矿物学报,2011(zk):943-944.
- [5] 程细音,祝新友,王艳丽,等. 柿竹园钨锡多金属矿床矽卡岩中碱交代脉研究[J]. 中国地质,2012,39(4):1023-1033.
- [6] 程细音. 湖南柿竹园钨锡多金属矿床矽卡岩形成机制研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2012.
- [7] 王谦,盛丹,查道函. 柿竹园矿床成矿温度研究-以 490 中段为例[J]. 国土资源导刊,2015,12(1):15-19.
- [8] 马驰,卞孝东,王守敬. 某钨钼矿中白钨矿-钼钙矿系列矿物的矿物学特征[J]. 中国钨业,2013,28(3):12-14.
- [9] 孙一虹,任湘眉. 柿竹园钨钼铋矿床主要矿石矿物研究[J]. 矿物学报,1986,6(2):179-188.