19.	Benleonardite	1986	$Ag_8(Sb,As)Te_2S_3$
20.	Cameranite	1986	$Cu_{7.10}Ag_{1.09}Te_{10}$
21.	Zoubekite	1986	$AgPb_4Sb_4S_{10}$
22.	Perroudite	1987	$Hg_{5-x}Ag_{4+x}S_{5-x}(Cl,I,Br)_{4+x}(-1.4<x<1.4)$
23.	Polkovicite		$Pb_{24.0}Sn_{8.78}Fe_{3.74}Ag_{0.16}$
24.	Vikingite		$Ag_{1.00}Pb_{2.5}Bi_{3.00}S_{7.50}$
25.	Cupropavonite		$Cu_{1.8}AgBi_5Pb_{1.2}S_{10}$
26.	*Treasurite*		$Ag_{1.75}Pb_{1.50}Bi_{3.75}S_8$
27.	Eugenite		$Ag_{11}Hg_2$
28.	γ-Goldmalgam		(Au、Ag)Hg
29.	Criddleite		$TlAg_2Au_3Sb_{10}S_{10}$
30.	*Dalielsite*		$(Cu,Ag)_{14}HgS_8$
31.	Eskimoite		$Ag_{1.5}Pb_{3.00}Bi_{3.5}S_9$
32.	Ourayite		$Ag_{12.5}Pb_{15}Bi_{20.5}S_{52}$
33.	Perroundite		$Hg_5Ag_4S_5(Cl,I,Br)_4$

第二节　银的分析测试技术

分析测试工作是整个地质与地球化学工作是基础，也是研究地壳中元素的存在和化学形态及其活动变化规律必不可少的手段。银的分析测试发展较快,测试方法日臻成熟,尤其是近年来高分辨等离子质谱、电子显微镜、电子探针、离子探针等技术的发展，使得银的测试向高灵敏度、检测限低、良好的精度与准确度、高效率、高速度及低成本方向发展，已取得可喜的进展。分析银主要有如下一些方法：

1、 经典化学分析方法

滴定法，适用范围：银含量达到点 50g/t 以上， H_2O,Cl^- 等 阴离子干扰测定，是分析高含量银较好的方法。

2、 光度分析法

该法适用于 3g/t 以上银的测定，其检测限低于经典化学分析法。主要流程如下：用 HNO_3,HCl 分解，加入大量的 NaCl 使 Ag 与 Cl 形成络阴离子，在 EDTA 存在的条件下，用双硫腙-苯萃取 Ag 和 Hg^{2+}，使之与 Pb、Zn、Cu 分离，有机相以 $C_{(HCl)}$=0.1MNaCl 溶液反萃取银，使其与 Hg 分离，反萃取液在 PH 值=4.5 时，有 EDTA 存在下以双硫腙-四氯化碳萃取，在有机相中测定反应的双硫腙吸光度。

3、 离子选择电极法

适用于 1g/t 以上的 Ag 的测定，对于含硅高的试样可用 HNO_3,HF 溶解，残渣溶于含 HNO_3 和 HCl 的溶液中，用 FFAS 法进行测定，本法适用于 3g/t～1g/t 的银的测定。

4、 原子吸收光谱

主要有石墨炉原子吸收光谱法（GFAAS）和火焰原子发射光谱分析。

①石墨炉原子吸收光谱法（GFAAS）

本法先用王水溶解试样，必要时加 HF，以硫脲及$(NH4)_3PO_4$ 为基体改造剂，直接用 GAFFS 方法测定。主要适用于 0.01g/t～2g/t 的银的测定。该法的主要步骤及部分参

数见表 2.4。

表 2.4 GFAAS 法的主要步骤及一些参数

步　　骤	干　燥	灰　化	原子化	净化
温　　度	100	120	700	2200
升温时间,s	5	5	10	1
保持时间,s	15	10	20	3
氩气流量 ml/s	300	300	300	300

②火焰原子发射光谱分析

火焰原子吸收光谱法—试样用王水分解。对于含硅高的可用 HNO_3、HF 分解，其残渣用含 HNO_3 的 HCl 溶液溶解，采用 FFAS 的方法测试。本法适用于含银量介于 0.0003%～0.01%范围的样品的测定。具体过程为：试样磨制成 0.04mm，与基体缓冲剂混匀，双高频雾化粉末进样。仪器工作条件：31W-1 型米平面光栅摄谱仪，光栅 1200 条每刻线/mm，三透镜照明系统，遮光板车 5×10mm,狭缝隙 14μm,国产 GP3.5-D1 型自由振荡型高频发生器，35Hz,3.5KW.阳极电压为 4500 伏，阳极电流为 1A,栅流为 120mmA，灯丝电压为 12.5V。三重同轴石英炬管，外管直径为 18mm,中管外径为 16mm，内管喷口为 1.5mm,冷却气、等离子气和载气量为分别为 15,1.5 和 1.4L/min。均用氩气。固体粉末进样也采用高频雾化装置，观察区为离炬管口 2mm 上方，预燃 2s ,曝光 12s，国产 I 型感光板，与试样 1:1 混合。

5、 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）

电感耦合等离子体（ICP）原子发射光谱自从被引入到分析领域中以来，表现了它的一系列的优点，如检测限低、精密度高、基体干扰少、分析动态范围宽以及可同时测量多个元素，因而得到了广泛的应用。几乎所有的元素都可用 ICP 测试。但 ICP 法要求液体进样，因而，给分析带来不便。ICP-AES 测 Ag 的流程如下：

试样磨制成 0.04mm，与基体缓冲剂混匀，双高频雾化粉末进样，仪器工作条件：31W-1 型米平面光栅摄谱仪，光栅 1200 条每刻线/mm，三透镜照明系统，遮光板车 5×10mm,狭缝隙 14μm,国产 GP3.5-D1 型自由振荡型高频发生器，35Hz,3.5KW，阳极电压为 4500 伏，阳极电流为 1A,栅流为 120mmA，灯丝电压为 12.5V。三重同轴石英炬管，外管直径为 18mm,中管外径为 16mm,内管喷口为 1.5mm,冷却气、等离子气和载气量为分别为 15,1.5 和 1.4L/min。均用氩气。固体粉末进样也采用高频雾化装置，观察区为离炬管口 2mm 上方，预燃 2s ,曝光 12s，国产 I 型感光板，与试样 1:1 混合。标样必须用人工合成的硅酸盐基体，加入一定量的待测的氧化物，以逐次释稀的方法配制。Ag 检出限为 7ng/ml。

6、 等离子质谱法（ICP-MS）

质谱是一种测定离子质量与电荷的比值，按离子质量与电荷的比值大小排列的谱

线，它对于测定银的分子、原子及其同位素的组成、含量、分布等方面应用较广泛。主要原理是先将试样在离子源中离化成离子束，通过质量分析器使它们按不同的质荷比分离，随后记录谱线。而电感耦合等离子质谱（ICP-MS）则采用高度电离的 ICP 与高分辨率、高灵敏度的四极质谱计联用。

ICP 是近年来的一种较好的的等离子质谱技术，将等离子体作为质谱分析的离子源，保留了光谱法的优点。但其分析的灵敏度高出等离子光谱法 1～2 数量级。其分析过程对样品量的要求不高，对低含量的样品分析具有较理想的效果，主要流程简单，分析过程较快，并且一次能进行多个元素的分析。

ICP-MS 对测试低含量银来说主要特点有①检测限低，Ag 的检测限为 0.04ng/mL，②分析效率高，试样经雾化后，分析系统可在数秒内达到平衡。响应快，1 分钟即可记录全谱，进入等离子柜后的试样，2 分钟可以完成一样品的测度。③精密度高，对高浓度的试样，能够达到 0.1%。④受前后样品的干扰较少，几乎可忽略不计。Ag 的检出限为 0.1ng/ml。本次分析中稀土元素与微量元素的分析采用 ICP-MS 法。

7、电子探针（EPMA）与离子探针法（SIMS）

电子探针法是 60 年代引进的一较为复杂的表面微区分析技术，该法运用聚焦电子束（直径约 1μm）作为 X 射线的激发源进行显微 X 射线光谱分析，为 X 射线与电子显微镜技术的结合，对分析矿物微区的化学成分、结构、分布等方面有较好的效果。但该法导致误差的因素较多、如光斑的大小、表面污染、划痕、抛光剂的引入、镀膜厚度，表面的不平等因素，均可使结果出现一定的偏差。其绝对灵敏度高达 10^{-14}～10^{-15}g。

离子探针法是一种用一定束径的并有一定的能量的离子束轰击待测试样后，发射的在次离子分析器进行质谱分析的方法，它是电子探针与电子显微镜、质谱等现代分析方法的联用。与 EPMA 一样，属近年来发展的固体表面微区分析技术，但它具有更高的分辨率及更高的灵敏度，它对微量矿物中的成分含量，立体分析，表面分析，同位素分析方面有较好的优势，尤其对显微矿物的赋存状态，化学成分等分析具有重要的意义。其绝对灵敏度高达 10^{-15}～10^{-19}

8、中子活化分析

利用元素核性质的不同，将样品和标样进行中子流照射，使其发生核反应一由稳定的原子核转变放射击性原子核，测量转变后的原子核的 γ 射线强度进行定量分析的方法。Ag 的检测限为 0.1～1×10^{-9}g。

9、X 射线荧光光谱法（XRF）

每种元素均有自己特征的 X 射线，其波长与元素的原子序数的平方成正比，一定条件下，某元素的 X 射线的强度与其浓度成正比。利用该原理可以进行元素的定量分析。对高含量的样品的分析测试具有较好的效果，银的检测限为 0.05%～100%。

10、同位素释稀质谱法

是一种加入一定量的同位素释稀剂用质谱测量其同位素组成的变化来获取样品中同位素含量的方法，其中同位素释稀剂组成与天然同位素的组成有明显区别。此法具最高的灵敏度，且不受其它元素的干扰，但分析时间长，每个样品至少需 1～2 小时。

第三节　银矿床分类

2.3.1 银矿床的分类

关于银矿床的分类，国内外一些学者做了许多工作，不同的学者划分的类型各不相同，主要有以下一些典型划分方案。

（1）涂光炽教授（1987）将层控银矿床按成因划分为沉积改造型、沉积变质、沉积改造加后成、沉积改造加叠加共五类；将超大型银矿床按成因划分为五类：火山沉积型、沉积岩型、变质岩型、侵入岩型、沉积改造型。

（2）王静纯（1990）等根据赋矿围岩与矿体产出特征将银矿床划分为八类：脉型、斑岩型、矽卡岩型、火山岩型、岩浆岩型、变质岩型、沉积岩型、铁锰帽型等，见表 2.5。

（3）中国贵金属学组（1981）年把银矿床划分为六类：即岩浆热液型、火山-次火山热液型、变质热液型、热卤水溶滤型、沉积改造型、沉积型共六类。

（4）徐恩寿等按矿床成因划分为五种类型：火山-沉积类型、沉积类型、变质类型、侵入岩型、沉积-改造型共五类。

（5）董振生等人（1998）将低温银矿床划分为六类：火山岩型脉状低温银矿床、中酸性侵入岩及围岩中的银矿床、浅变质细碎屑岩型脉状低温银矿床、黑色页岩型层状低温银钒矿床、陆相砂岩型层状低温铜银矿床、碳酸盐岩型层状低温银矿床。

（6）前苏联学者库Φ·兹涅佐夫按矿石中主要矿石建造划分为四类：Ag-As、Ag-Au、Ag-Pb、Ag-Sn 组合，主要突出了矿床中的元素组合。

2.3.2 银矿床分类存在的问题

从已有的银矿床的分类来看，各研究者以不同的角度划分了不同的类型，划分方案日渐成熟，但也可以看出，上述这些划分方案多数欲突出了矿床的成因类型，事实上，矿床类型的划分要体现矿床的成因并非易事，一些矿床的成因至今仍有争议（涂光炽,1990）。另外，对一些矿床的成因认识，也是随研究的进展状况而使研究者对其成成因的认识发生变化，导致划分的方案的不确定性（涂光炽，1997）。由于银矿床产出的地质条件的复杂性，银矿床的类型划分仍为时尚早。