

黑龙江省嫩江县三矿沟铁铜矿床矿石特征及意义

李运^{1,2},曾辉¹,乔子鉴³,王泽东³,赵元艺²,符家骏¹,陈龙¹,杨波¹

(1. 中国地质大学,北京 100083; 2. 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用和资源评价重点实验室,
北京 100037; 3. 黑龙矿业集团股份有限公司,黑龙江 哈尔滨 150036)

摘要: 三矿沟矿床位于黑龙江省嫩江县多宝山矿集区西北部,为小型矽卡岩型铁铜矿床。在野外地质调查与ICP-MS测试的基础上,通过显微观察、扫描电镜与电镜能谱分析,对三矿沟矿床的矿石特征进行了研究。在矿石中新识别出钨铁矿、白钨矿、锡石、自然铋、碲铋矿、辉铋矿、硫铜铋矿、硫铋铜矿、碲银矿、金银矿、自然金、钴黄铁矿、辉砷钴矿、含锌硫砷铜矿等金属矿物。矿石有用金属元素为Cu、Fe、Zn、W、Co、In、Bi,建议对这些元素展开进一步的研究,并在开采时进行综合评价。详细的矿石镜下研究结果显示,矿床形成过程分为内生成矿期与表生期,其中内生成矿期分为干矽卡岩阶段、湿矽卡岩阶段、氧化物阶段(主要的铁矿化阶段)和低热液-硫化物阶段这4个阶段(主要的铜矿化阶段),表生期只包含表生阶段。其中铁矿化形成于高温阶段,铜矿化系中温热液交代形成。

关键词: 三矿沟铁铜矿床;矽卡岩;矿石特征;成矿阶段;综合利用

中图分类号: P618.2; P611

文献标识码:A

文章编号: 1000-6524(2016)01-0097-14

Ore characteristics of the Sankuanggou iron-copper ore deposit in Nenjiang County, Heilongjiang Province, and their significance

LI Yun^{1,2}, ZENG Hui¹, QIAO Zi-jian³, WANG Ze-dong³, ZHAO Yuan-yi², FU Jia-jun¹, CHEN Long¹ and YANG Bo¹

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. Heilongjiang Heilong Mining Group Co., Ltd., Harbin 150036, China)

Abstract: Located in the Duobaoshan ore concentration area of Nenjiang County, Heilongjiang Province, the Sankuanggou deposit is a small skarn type iron-copper deposit. On the basis of field geological investigation, ICP-MS test, indoor rock ore appraisal, scanning electron microscopy (SEM) and energy spectrum analysis, the authors studied ore characteristics of the Sankuanggou deposit. Numerous minerals such as emperials, ferberite, scheelite, cassiterite, native Bi, tellurobismuthite, wittichite, cobalt-pyrite, hessite, ellurobismuthite, elec-trum, zinc-bearing enargite, native gold, and kustelite were newly discovered. Useful metals such as copper, iron, zinc, tungsten, cobalt, indium and bismuth should be evaluated so as to understand the characteristics of these elements. In this way, the comprehensive utilization of these elements and the improvement of the economic values can be realized. The formation process of the Sankuanggou deposit can be divided into five stages, in which the endogenous ore-forming period can be divided into four phases, i.e., ① the dry skarn phase, ② the wet skarn phase, ③ the oxide phase, ④ the hydrothermal-sulfide phase, whereas the supergene period only has the supergene phase (phase 5). The iron mineralization occurred at the high temperature stage, whereas the

收稿日期: 2015-01-21; 接受日期: 2015-11-19

基金项目: 973国家科技计划课题(2013CB429805)“多宝山矿集区成矿潜力评估与战略新区预测”专题; 地质调查子项目(12120115066201)

作者简介: 李运(1990-),男,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: lywait@126.com; 通讯作者: 赵元艺(1966-),男,研究员,从事矿床地球化学研究工作, E-mail: yuanizhao2@sina.com。

copper mineralization was produced by hydrothermal metasomatism under the medium temperature condition.

Key words: Sankuanggou deposit; skarn; ore characteristics; metallogenetic stage; comprehensive utilization

Fund support: The Thematic named “Metallogenetic Potential Assessment for Duobaoshan Deposit Cluster and New Strategic District Prediction” of the fifth Subject of National 973 Project (2013CB429805); The Sub-project of the Geological Survey Project (12120115066201)

三矿沟矿床,位于黑龙江省嫩江县多宝山矿区,大地构造位置处于天山-兴蒙造山区大兴安岭岛弧系扎兰屯-多宝山岛弧上的三矿沟-多宝山北西向构造造成矿带的西北端(图1a、1b),属于小型矽卡岩型矿床(黑龙江省地质局第四地质队,1975)。自1958年发现以来,前人已开展构造背景(李德荣等,2010,2011b)、地质特征(李之彤等,2008;王洪瑜等,2008)、年代学(褚少雄等,2012;吕鹏瑞等,2012)、地球化学(李德荣等,2011a;赵元艺等,2011)、流体包裹体(刘军等,2009;吕鹏瑞等,2011)等多方面的研究(李之彤等,2008;王洪瑜等,2008;刘军等,2009;李德荣等,2010,2011a;赵元艺等,2011;褚少雄等,2012;吕鹏瑞等,2011,2012),但却缺少对矿石特征的研究。本项目结合矿石元素含量分析结果,通过对矿石薄片的显微镜下观察与扫描电镜鉴定,重新划分矿物生成顺序,厘清成矿作用阶段,进一步解释矿床的成因,并期望能指导该矿床在开采时其他元素的综合利用。

1 区域地质特征

区内主要地层有奥陶系、志留系、泥盆系及少量分布的石炭-二叠系、三叠系。奥陶系的铜山组为凝灰砂岩、粉砂岩、砂砾岩、凝灰岩和结晶灰岩;多宝山组为安山岩、英安岩及其火山碎屑岩,夹大理岩、板岩,属细碧角斑岩系(李之彤等,2008),其中铜元素含量高,是区内铜矿的矿源岩(层)。志留系下、中、上统均有分布,主要是砂岩、粉砂岩、砂砾岩、板岩,局部夹中基性火山岩,属海相复理石沉积。泥盆系主要是下中统,岩性变化较大,有砂岩、粉砂岩、泥质板岩、板岩夹灰岩透镜体、安山岩、英安岩及凝灰熔岩和细碧岩等。石炭-二叠系分布局限,为砂岩、粉砂岩、砾岩、板岩和中酸性火山岩及其碎屑岩。下三叠统为粉砂岩、钙质粉砂岩、板岩,底部为变质砾岩。

区内主要褶皱构造为鸡冠山-三峰山复背斜,呈北东向展布,主轴方向在 $40^{\circ}\sim50^{\circ}$ 之间,长度大于54 km,核部由奥陶系构成,翼部为志留系及泥盆系。

在此基础上发育3个横跨褶皱带,以三矿沟-裸河横跨褶皱带最为重要,它呈 $300^{\circ}\sim310^{\circ}$ 方向延展,长约25 km,多宝山铜钼矿床、铜山铜矿床、三矿沟铁铜矿床以及育宝山、小多宝山铜铁矿点等均产在此褶皱带内。断裂构造有两个方向,一组北东向的压性-压扭性断裂,如三矿沟断裂、鸡冠山断裂,对地层展布和岩体定位均有控制作用;另一组为北西向的张性断裂,如窝理河断裂、三峰山断裂,它们将区内古生代地层分割错断。

三矿沟-多宝山成矿带岩浆活动强烈,具多旋回、多期、多阶段、继承演化的特点,先后经历了奥陶纪中加里东期岛弧型花岗闪长岩成矿作用、石炭纪造山型花岗闪长斑岩成矿作用、早三叠世基性-中酸性小岩体的成矿作用、晚三叠世-中侏罗世中性-中酸性侵入岩体的成矿作用、晚侏罗世-早白垩世岩浆成矿作用(李德荣等,2010)。区内晚印支-燕山中期构造-岩浆-成矿作用最为强烈,侵入岩为印支晚期-燕山早期的三矿沟复式英云闪长岩体(吕鹏瑞等,2012)。

2 矿床地质特征

2.1 矿床地质概况

矿区出露地层为中奥陶统多宝山组,主要为安山岩、英安岩及其火山碎屑岩,夹大理岩透镜体。地层走向 $300^{\circ}\sim310^{\circ}$,倾向北东,倾角 $45^{\circ}\sim60^{\circ}$,局部发生倒转。矿区主要发育花岗闪长岩、钾长花岗岩及细晶闪长岩3种侵入岩,其中花岗闪长岩体与成矿关系密切,该岩体侵入于多宝山组地层中,并在接触带部位形成角岩、矽卡岩和矿石(图1c,图2a、2b)。矿体的产出受北西向和北东向构造控制(图1b),北西向断裂构造或层间破碎带控制了区内大约75%的矿体,而北东向的次级断裂带或层间破碎带控制了其余矿体(见于IV号矿体中)控制。

2.2 矿体特征

矿床发育有①、②、③号矿化带,其中①号矿带位于矿床的南部,与北西向褶皱断裂构造相关,走向 $310^{\circ}\sim320^{\circ}$,长1 400 m,宽180 m,延深200~350 m,

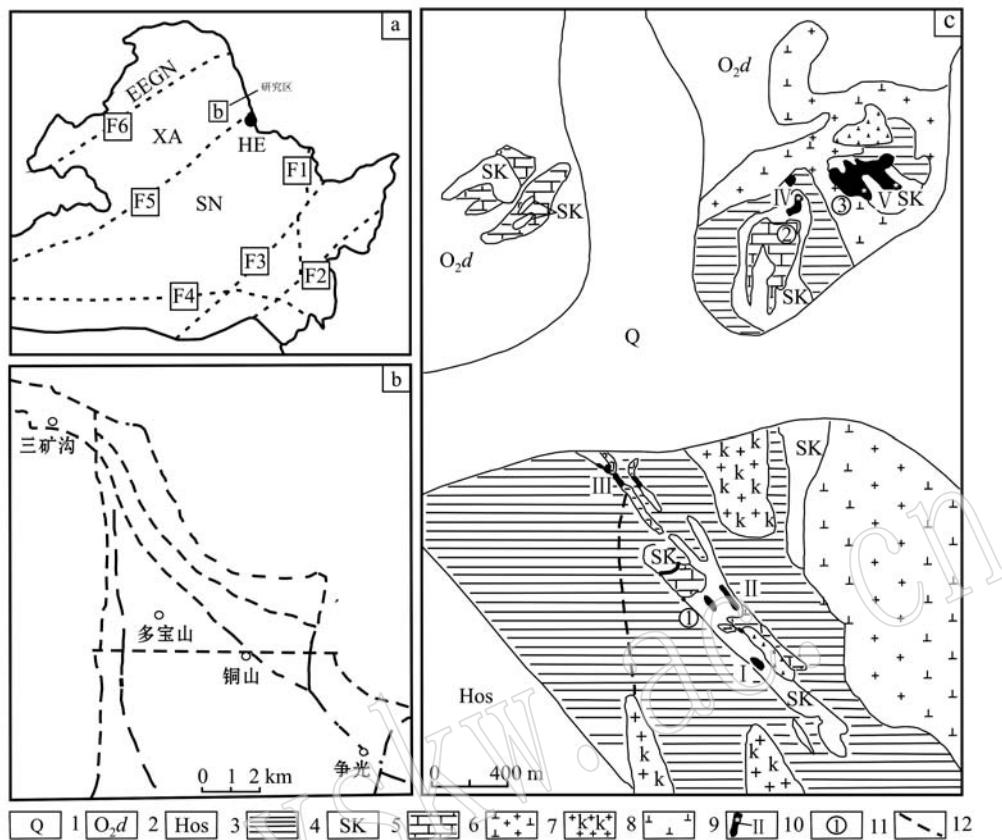


图1 多宝山矿集区地理位置图(a)、多宝山矿集区三矿沟-多宝山成矿带分布图(b)和三矿沟矿床地质略图(c) [据杜琦等(1988)、李之彤等(2008)和张莹芬等(2011)修改]

Fig. 1 Geographical location of Duobaoshan (a), geological sketch map of the Sankuanggou-Duobaoshan metallogenic belt (b) and geological sketch map of the Sankuanggou deposit (c) (modified after Du Qi *et al.*, 1988; Li Zhitong *et al.*, 2008; Zhang Yingfen *et al.*, 2011)

I—第四系; 2—中奥陶统多宝山组; 3—角岩化砂岩; 4—角岩; 5—矽卡岩; 6—大理岩; 7—华力西晚期花岗闪长岩、英云闪长岩; 8—钾长花岗岩; 9—细晶闪长岩; 10—矿体及编号和采样位置; 11—矿带编号; 12—断裂; EEGN—额尔古纳地块; XA—兴安地块; SN—松嫩地块; HE—黑河市; F1—牡丹江断裂; F2—敦化-密山断裂; F3—伊通-依兰断裂; F4—西拉木伦-长春断裂; F5—嫩江断裂; F6—塔源-喜桂图断裂

1—Quaternary; 2—Middle Ordovician Duobaoshan Formation; 3—hornfelsed sandstone; 4—hornfels; 5—skarn; 6—marble; 7—Late Variscan granodiorite and tonalite; 8—moyite; 9—aplite diorite; 10—orebody and its serial number; 11—serial number of ore belt; 12—fault; EEGN—Eerguna Block; XA—Xingan Block; SN—Songnen Block; HE—Heihe; F1—Mudanjiang Fault; F2—Dunhua-Mishan Fault; F3—Yitong-Yilan Fault; F4—Xilamulun-Changchun Fault; F5—Nenjiang Fault; F6—Tayuan-Xiguitu Fault

存在3个矿体群,分别是Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ,共有64条矿体;②号矿带位于矿床的中间部位,③号矿带位于矿床的北部,均与南北向短轴箱状向斜褶皱构造相关,其中②号矿带长1 250 m,向下延深50~230 m,赋存Ⅳ号矿体,而③号矿带为短轴状,长轴约180 m,短轴约100 m,最大延深70 m,赋存Ⅴ号矿体(褚少雄等,2012)。

2.3 矿石类型

根据有用元素的种类与矿石的构造,将矿石分

为稀疏浸染状铜矿石(包括以黄铜矿为主的矿石和以黄铜矿与斑铜矿为主的矿石)、稠密浸染状铜铁矿石(以黄铜矿和磁铁矿为主的矿石)、稠密浸染状铁矿石(包括以磁铁矿为主的矿石和以镜铁矿为主的矿石)以及表生氧化铜矿石(薄膜状蓝铜矿矿石、豆状孔雀石矿石)。

(1) 稀疏浸染状铜矿石

矿石为他形粒状结构、稀疏浸染状构造(图2c),主要金属矿物有黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿(图3e);次

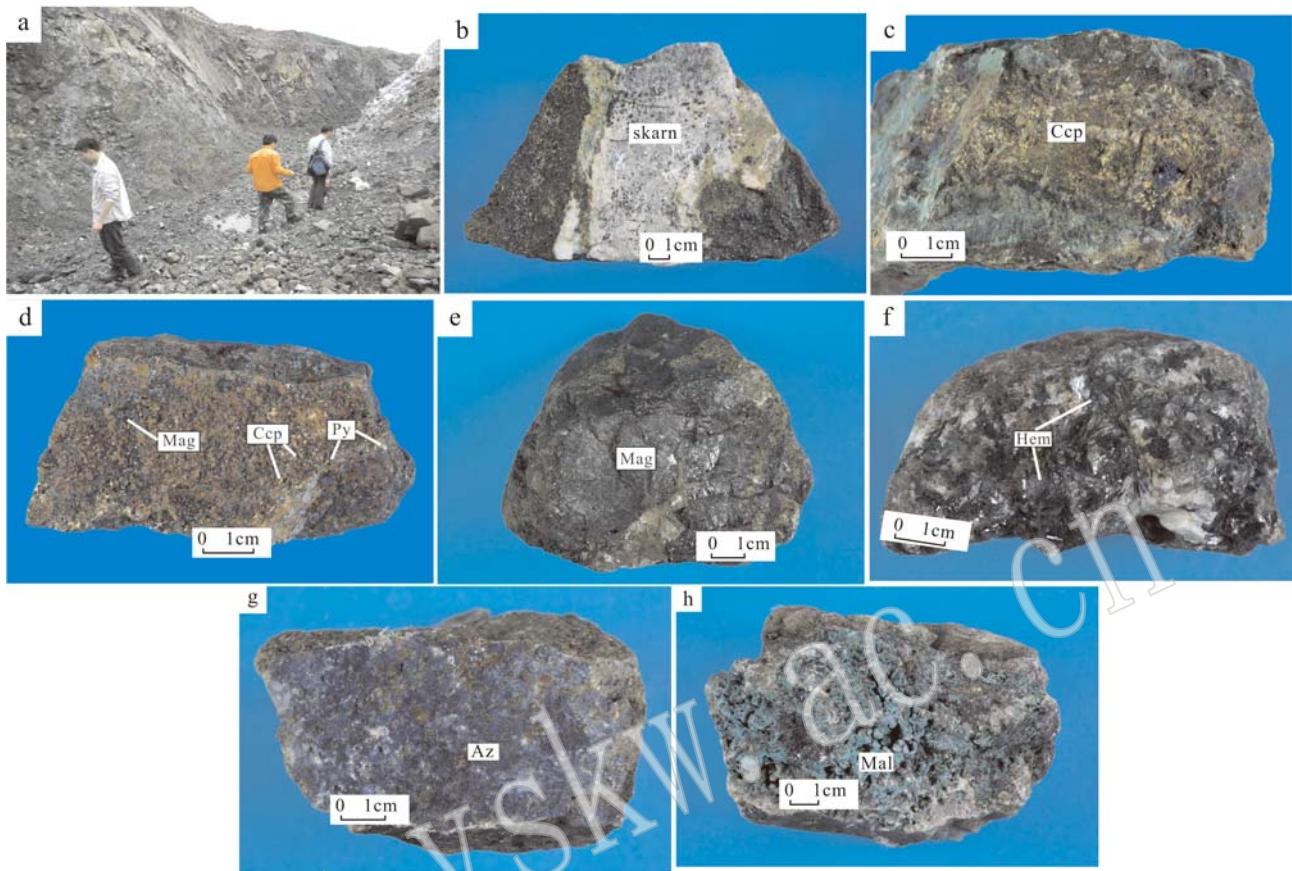


图2 三矿沟典型野外与标本照片

Fig. 2 Typical field and specimen photographs of the Sankuanggou deposit

a—三矿沟采坑; b—矽卡岩(样号 SKG-2-14); c—稀疏浸染状铜矿石(样号 SKG-6-8); d—稠密浸染状铜铁矿石(样号 SKG-5-5); e—稠密浸染状铁矿石(样号 SKG-3-11); f—稠密浸染状铁矿石(样号 SKG-1-1); g—次生块状铁铜矿石(样号 SKG-2-7-1); h—次生薄膜状铁铜矿石(样号 SKG-2-2); Pl—斜长石; Kfs—钾长石; Bt—黑云母; Ccp—黄铜矿; Mag—磁铁矿; Py—黄铁矿; Hem—镜铁矿; Az—蓝铜矿; Mal—孔雀石

a—Sankuanggou mining pit; b—skarn (SKG-2-14); c—sparse disseminated copper ore (SKG-6-8); d—dense disseminated iron and copper ore (SKG-5-5); e—dense disseminated iron ore (SKG-3-11); f—dense disseminated iron ore (SKG-1-1); g—secondary massive iron and copper ore (SKG-2-7-1); h—secondary flaggy iron and copper ore (SKG-2-2); Pl—plagioclase; Kfs—K-feldspar; Bt—biotite; Ccp—chalcopyrite; Mag—magnetite; Py—pyrite; Hem—specularite; Az—azurite; Mal—malachite

要矿物为赤铜矿、铜蓝与孔雀石,还有少量磁铁矿、褐铁矿、黄铁矿以及闪锌矿等,脉石矿物主要为石榴子石、石英与方解石。

(2) 稠密浸染状铜铁矿石

矿石为他形粒状结构、稠密浸染状构造(图2d),主要金属矿物有黄铜矿、磁铁矿,可见碲银矿、硫铋铜矿与硫铜铋矿存在于黄铜矿中,形成交生结构;次要矿物为黄铁矿与褐铁矿,脉石矿物主要有石榴子石、石英与方解石。

(3) 稠密浸染状铁矿石

矿石为自形粒状结构,稠密浸染状构造(图2e、2f)。主要金属矿物有磁铁矿,穿插在早期形成的石榴子石与透辉石中,自然铋、辉铋矿呈条带状或粒状

分布于磁铁矿之中,构成交生结构,镜铁矿集合体呈放射状,穿插在早期形成的截面为六边形的自形石英和半自形方解石中或者交代磁铁矿(图3b、3c);次要矿物有黄铜矿、闪锌矿与黄铁矿等,脉石矿物有石榴子石、石英与方解石等。

(4) 表生氧化铜矿石

孔雀石矿石结构为豆状结构,块状构造(图2g),蓝铜矿矿石为粒状结构,薄膜状构造(图2h),由黄铜矿与斑铜矿氧化而成。主要金属矿物有孔雀石,单体粒状或短柱状,集合体豆状、薄膜状,蓝铜矿,单体粒状,集合体薄膜状;次要的金属矿物有黄铜矿、辉铜矿,斑铜矿以及黄铁矿与褐铁矿(图3f),脉石矿物有石榴石、石英、方解石等。

2.4 矿石的矿物组成

2.4.1 主要矿物

不同类型矿石中的金属矿物有不同组合, 铜矿石中主要是黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、赤铜矿、铜蓝、孔雀石、硅孔雀石、磁铁矿、黄铁矿、闪锌矿、辉钼矿、

褐铁矿等, 铜铁矿石中主要有黄铜矿、磁铁矿、磁黄铁矿、毒砂、孔雀石、硅孔雀石、蓝铜矿、褐铁矿等, 铁矿石中主要有磁铁矿、赤铁矿、黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿等。脉石矿物主要有石榴石、石英、透辉石、硅灰石、绿泥石、方解石等。

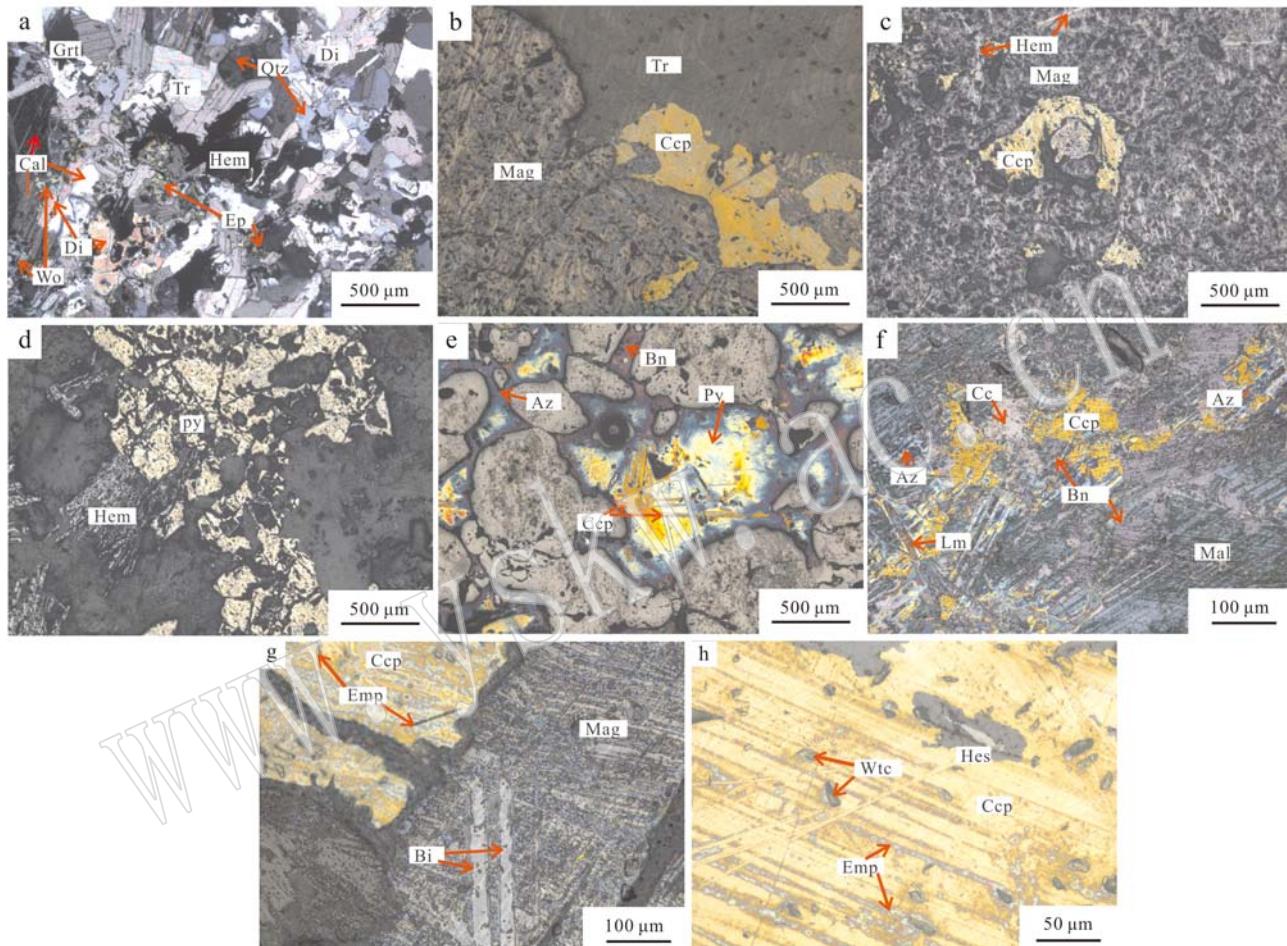


图3 三矿沟矿石典型显微镜下照片

Fig. 3 Typical microphotographs of the Sankuanggou deposit

a—灰绿色铁矿石(样号 SKG-1-1), 可见典型矽卡岩矿物组合, 镜铁矿交代矽卡岩矿物, 其中透闪石(Tr)与方解石(Cal)或透辉石(Di), 绿帘石(Ep)交代硅灰石(Wo)与方解石; b—铁矿石(样号 SKG-3-10), 磁铁矿(Mag)交代透闪石, 黄铜矿(Ccp)切割磁铁矿(Mag); c—铁矿石(样号 SKG-3-11), 镜铁矿(Hem)切割磁铁矿, 黄铜矿切割磁铁矿; d—铁铜矿化矽卡岩(样号 SKG-1-5), 黄铁矿(Py)切割镜铁矿; e—铜矿石(样号 SKG-2-10), 细脉浸染状黄铜矿与黄铁矿、斑铜矿(Bz); f—铁铜矿石(样号 SKG-4-1), 黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿(Cc)共生, 黄铁矿氧化成褐铁矿(Lm), 黄铜矿氧化为蓝铜矿(Az)与孔雀石(Mal); g—绿帘石化矽卡岩型铁铜矿石(样号 SKG-2-7), 磁铁矿中的自然铋(Bi), 黄铜矿中的硫铜铋矿(Emp); h—绿帘石化矽卡岩型铁铜矿石(样号 SKG-2-7), 黄铜矿中的硫铋铜矿(Wtc)、硫铜铋矿(Emp)与银矿(Hes)

a—grayish green iron ore (SKG-1-1) in a typical skarn mineral assemblage, tremolite (Tr) replacing garnet (Grt) and calcite (Cal) or diopside (Di), epidote (Ep) replacing wollastonite (Wo) and calcite, specularite replacing skarn minerals; b—iron ore (SKG-3-10), magnetite (Mag) replacing tremolite, chalcopyrite (Ccp) cutting magnetite (Mag); c—iron ore (SKG-3-11), specularite (Hem) cutting magnetite, chalcopyrite cutting magnetite; d—iron and copper mineralization skarn (SKG-1-5), pyrite (Py) cutting specularite; e—copper ore (SKG-2-10), veinlet disseminated pyrite, chalcopyrite and bornite (Bz); f—iron and copper ore (SKG-4-1), association of pyrite, chalcopyrite, bornite, chalcocite (Cc), pyrite oxidized into limonite (Lm), chalcopyrite oxidized into azurite (Az) and malachite (Mal); g—epidotized skarn type iron and copper ore (SKG-2-7), natural bismuth (Bi) of magnetite, empties of chalcocite (Emp); h—epidotized skarn type iron and copper ore (SKG-2-7), empties (Emp), wittichite (Wtc) and hessite (Hes) in chalcocite

2.4.2 新发现金属矿物及特征

本次工作在该矿床的矿石中新发现一些金属矿物,它们是钨铁矿、白钨矿、锡石,自然铋、碲铋矿、辉铋矿、硫铜铋矿、硫铋铜矿,碲银矿、金银矿、金银矿、自然金,钴黄铁矿、辉砷钴矿、含锌硫砷铜矿。

(1) 钨铁矿、白钨矿、锡石

钨铁矿 $[(\text{Mn}_{0.2\sim0.0}, \text{Fe}_{0.8\sim1.0})\text{WO}_4]$,反射色呈灰白色,由黑钨矿中Mn元素与Fe元素的类质同像置换形成,颗粒极其细小,仅有一种产出状态,即分布在矽卡岩型镜铁矿矿石中(图4a)。矿石中的钨铁矿中除

Fe、W、O等元素外,还含有少量的Mn,含量1.01%,电镜能谱分析结果见表1(序号12)。白钨矿,Ca[WO₄],主要在钙铁榴石矽卡岩中发育,主要为他形粒状,部分以菱柱状晶体形态存在(图4b),矿物分布不均匀,粒度也较细小,一般小于0.1 mm,常以微粒在局部富集出现,电镜能谱测试结果见表1(序号48)。锡石(SnO₂)主要产于石榴子石矽卡岩型金属硫化物矿石中,镜下颜色为棕黄色,观察其晶体主要为自形-半自形粒状,且其颗粒很小,一般粒径要小于0.1 mm(图4c),电镜能谱分析结果见表1(序号21)。

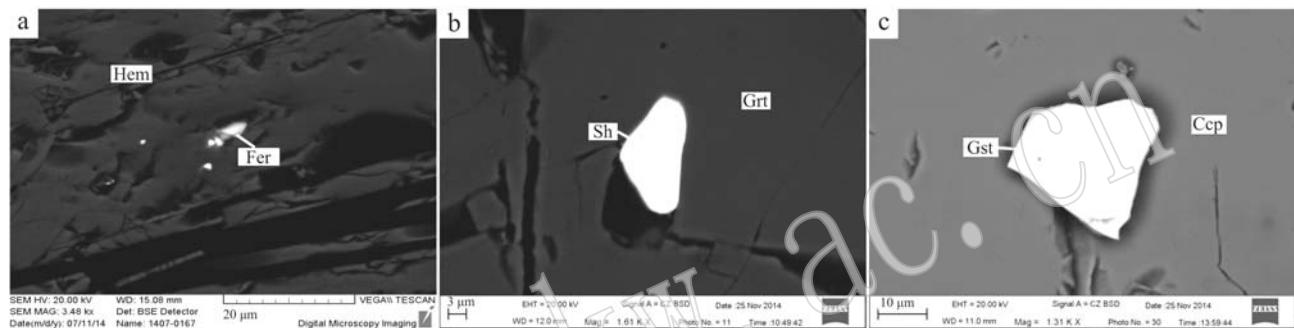


图4 钨铁矿、白钨矿、锡石的扫描电镜图像与电镜能谱分析谱线

Fig. 4 SEM images and energy spectral patterns of ferberite, andradite and cassiterite

a—铁铜矿石(样号SKG-2-2-2),钨铁矿(Fer)的周围为镜铁矿(Hem);b—氧化铜矿石(样号SKG-2-18-1-7),白钨矿(Sh)的周围为钙铁榴石(And);c—铁矿矽卡岩(样号SKG-1-3-18),锡石(Cst)的周围为黄铜矿(Ccp)
a—iron and copper ore (SKG-2-2-2), specularite (Hem) around ferberite (Fer); b—oxidized copper ore (SKG-2-18-1-7), andradite (And) around scheelite (Sh); c—iron mineralization skarn (SKG-1-3-18), chalcopyrite (Ccp) around cassiterite (Cst)

(2) 锗矿物

包括自然铋、硫铜铋矿、硫铋铜矿、碲铋矿、辉铋矿。自然铋(Bi),反射色为灰白色微带粉红色,呈极细的长条状或粒状分布于磁铁矿中,构成交生结构,表明自然铋与磁铁矿同时形成(图5a),这种结构仅在稠密浸染状镜铁矿矿石中发现。另外,有部分自然铋分布在黄铜矿中(图5h),可能由黄铜矿交代磁铁矿而进一步包裹了自然铋,电镜能谱分析结果见表1(序号14、18、19、23、31、44、52、59、62)。碲铋矿,六方晶系,分布在镜铁矿之中(图5b),电镜能谱分析结果见图5c、表1(序号25、26、27、32、43)。辉铋矿,斜方晶系,颗粒细小(<0.05 mm),分布在自然铋的外围与碲铋矿共生(图5d),电镜能谱分析结果见图5e、表1(序号20)。硫铋铜矿(Cu₃BiS₃),斜方晶系,反射色微带蓝灰白色,常呈粒状集合体,与硫铜铋矿共生,常见其包裹在黄铜矿中(图5f),矿物中除含有Cu、Bi、S,还含有少量的Fe类质同像替代Cu,电镜能谱分析结果见图5g、表1(序号13、46)。

硫铜铋矿(CuBiS₂),斜方晶系,反射色为淡黄白色或奶油色,矿物中除了Cu、Bi、S外,还有Zn类质同像替代Cu,与硫铋铜矿等共生,主要包裹于黄铜矿中(图5h),电镜能谱分析结果见图5i、表1(序号2、36、53、60、61、63)。硫铜铋矿和硫铋铜矿只出现在稠密浸染状黄铜矿斑铜矿石中,分布在黄铜矿的裂隙中。

(3) 金、银矿物

包括碲银矿、金银矿、金银矿、自然金。碲银矿(Ag₂Te),反射色灰白色略带淡蓝色调,分布于黄铜矿中(图6a),椭圆粒状,在以镜铁矿为主的铁矿石、铜矿石中均有产出,矿石中碲银矿除Ag、Te外,几乎不含其他元素,电镜能谱分析结果见表1(序号3、8、42、51)。银金矿(Ag, Au)和金银矿(Au, Ag)都是属于Au-Ag系列矿物的亚种,当含Au范围在20%~50%,而含Ag范围在50%~80%时,称之为金银矿,反之便称之为银金矿(图6b、6c),均为等轴晶系。银金矿的反射色为浅黄色或淡黄色,椭圆粒状集合体;金银矿反射色为乳黄白色,集合体呈粒状、

表1 三矿沟矿床矿石能谱分析结果

Table 1 Analytical results of energy spectrum patterns of ores from the Sankuanggou deposit

序号	样号	矿物名称	Fe	Cu	Pb	Zn	Ag	Bi	W	Te	O	S	其他	化学式	$w_B/\%$
1	SKG-2-18-1-1	金银矿 ^a				4.39	24.39			7.84				(C ₆ O _{0.05} ,Zn _{0.11} ,Ag _{0.35} ,Au _{0.49})	
2	SKG-2-18-1-2	硫铜铋矿 ^b	0.64	13.03	5.68	62.76	58.97	23.78	34.37	6.02	18.52			(Zn _{0.30} ,Cu _{0.1})Bi _{1.03} S _{2.00}	
3	SKG-2-18-1-3	碲银矿 ^c			1.07									(Fe _{0.02} Ag _{1.01}) _{2.00} Te	
4	SKG-2-18-1-4	金银矿 ^d												(Cu _{0.01} ,Ag _{0.36} ,Au _{0.62})	
5	SKG-2-10-1-2	黄铜矿 ^e	30	34.09										Cu _{0.96} Fe _{0.06} S _{2.00}	
6	SKG-2-10-1-3	锑铁矿 ^f	77.73											FeO	
7	SKG-2-10-1-4	闪锌矿 ^g	4.58				60.33							(Fe _{0.08} Zn _{0.84})S _{1.00}	
8	SKG-2-10-2-1	碲银矿 ^h						60.42						Ag _{1.96} Te	
9	SKG-2-10-2-2	金银矿 ⁱ	2	2.84					26.87					(Fe _{0.05} ,Cu _{0.07} ,Ag _{0.38} ,Au _{0.50})	
10	SKG-2-10-2-3	自然金 ^j						6.07						Au	
11	SKG-2-2-1	锑铁矿 ^k	77.73											FeO	
12	SKG-2-2-2	钨铁矿 ^l	36.33											Au	
13	SKG-4-1-1	硫铍铜矿 ^m	0.65	39.66					39.9					(Mn _{0.05} ,Ca _{0.07} ,Fe _{1.93})W _{0.65} O _{4.00}	
14	SKG-4-1-2	自然铋 ⁿ	1.59	5.23					77.71					(Fe _{0.02} ,Cu _{1.0}) _{3.00} Bi _{0.93} S _{3.00}	
15	SKG-4-1-3	金銀矿 ^o				80								Bi	
16	SKG-1-3-2	方铅矿 ^p			85.14									(Au _{0.12} ,Ag _{0.88})	
17	SKG-1-3-4	氧化锆												Ph _{0.99} S _{3.01}	
18	SKG-1-3-5	自然铋												Zr _{46.34} O _{53.66}	
19	SKG-1-3-16	自然铋												Bi	
20	SKG-1-3-17	辉铋矿 ^q												Bi	
21	SKG-1-3-18	锡石 ^r	5.74											Bi _{47.89} S _{51.20}	
22	SKG-1-3-19	方铅矿 ^s					87.5							Sn _{28.86} Fe _{4.89} O _{66.25}	
23	SKG-1-3-20	自然铋												Pb _{51.99} S _{48.07}	
24	SKG-1-5-1	锑铁矿 ^t	78.05											Bi	
25	SKG-1-5-2	碲铋矿 ^u												Fe _{51.76} O _{48.24}	
26	SKG-1-5-3	碲铋矿 ^v												Bi _{52.68} Te _{47.32}	
27	SKG-1-5-4	碲铋矿 ^w												Bi _{47.89} Te _{50.13}	
28	SKG-1-5-5	黄铁矿 ^x	55.14											Bi _{50.86} Te _{49.14}	
29	SKG-1-5-6	锑铁矿 ^y	81.1											Fe _{41.38} S _{58.62}	
30	SKG-1-5-7	锑铁矿 ^z	81.32											Fe _{55.5} O _{44.85}	
31	SKG-1-5-8	自然铋												Fe _{55.49} O _{44.51}	
32	SKG-1-5-9	碲铋矿 ^{aa}												Bi	
33	SKG-1-5-10	磁铁矿 ^{ab}	82.79											Bi _{51.66} Te _{48.34}	
34	SKG-2-7-1	蓝铜矿 ^{ac}	8.64	66.42										Fe _{57.96} O _{42.04}	
35	SKG-2-7-2	蓝铜矿 ^{ad}				80.54								Cu ₃ [CO ₃] ₂ (OH) ₂	
														Cu ₃ [CO ₃] ₂ (OH) ₃	

续表 1
Continued Table 1

序号	样号	矿物名称	Fe	Cu	Pb	Zn	Ag	Bi	W	Te	O	S	其他	化学式
36	SKG-2-10-1-6	硫铜矿	25.92				55.93				18.15			$\text{Cu}_{32.67}\text{Bi}_{21.56}\text{S}_{45.75}$
37	SKG-2-10-1-7	黄铜矿	33.76	34.83		0.07					31.33			$\text{Fe}_{28.35}\text{Cu}_{25.59}\text{Bi}_{0.02}\text{S}_{46.04}$
38	SKG-2-10-1-8	辉砷钴矿	3.91								20.99			$\text{Fe}_{3.88}\text{Co}_{28.14}\text{As}_{31.51}\text{S}_{36.47}$
39	SKG-2-10-1-9	钴黄铁矿	36.09								48.33			$\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{26.75}\text{S}_{62.33}$
40	SKG-2-10-1-10	斑铜矿	3.45	69.31							27.24			$\text{Cu}_{54.48}\text{Fe}_{3.09}\text{S}_{42.44}$
41	SKG-2-10-1-11	自然铜	3.18	92.27										Cu
42	SKG-2-10-1-12	碲银矿					63.3		60.46	36.7				$\text{Ag}_{67.11}\text{Te}_{2.89}$
43	SKG-2-10-1-13	碲矿	3.6						35.94					$\text{Bi}_{45.60}\text{Fe}_{0.14}\text{Te}_{44.26}$
44	SKG-2-10-1-14	自然铋	4.75				1.41	93.83						Bi
45	SKG-2-10-1-15	磷灰石												$\text{Ca}_{23.59}\text{P}_{15.15}\text{O}_{61.25}$
46	SKG-2-18-1-5	硫铋铜矿	50.71						27.59					$\text{Cu}_{49.67}\text{Bi}_{8.22}\text{S}_{42.12}$
47	SKG-2-18-1-6	含锌硫砷铜矿	46.65		8.96						30			$\text{Zn}_{6.86}\text{Cu}_{36.75}\text{As}_{9.61}\text{S}_{46.81}$
48	SKG-2-18-1-7	白钨矿							63.90		24.01			$\text{Ca}_{14.07}\text{W}_{16.12}\text{O}_{69.81}$
49	SKG-2-18-1-8	含锌硫砷铜矿	42.68		7.66					36.13				$\text{Zn}_{5.78}\text{Cu}_{33.33}\text{As}_{11.46}\text{S}_{49.63}$
50	SKG-2-18-1-9	碲银矿	2.89				60.98				21.7			$\text{Ag}_{6.80}\text{Cu}_{5.06}\text{Te}_{31.65}$
51	SKG-2-18-1-10	碲银矿	3.26		3.28		58.38				30			$\text{Ag}_{58.49}\text{Cu}_{5.86}\text{Fe}_{6.29}\text{Te}_{29.66}$
52	SKG-2-18-1-11	自然铋	5.16	7.33			70.94				32.26			$\text{As} 17.41$
53	SKG-2-18-1-12	硫铜铋矿	30.34				45.57							Bi
54	SKG-2-18-14	斑铜矿	12.01	61.41										$\text{Cu}_{32.81}\text{Bi}_{15.08}\text{S}_{52.14}$
55	SKG-2-18-1-13	闪锌矿					69.62							$\text{Cu}_{49.09}\text{Fe}_{10.92}\text{Au}_{0.41}\text{S}_{39.58}$
56	SKG-3-11-1	磁铁矿	81.64							18.36				$\text{Zn}_{2.91}\text{S}_{47.09}$
57	SKG-3-11-3	黄铜矿	34.83	33.62							31.56			$\text{Fe}_{56.63}\text{O}_{43.07}$
58	SKG-3-11-4	辉铜矿	78.47								21.53			$\text{Fe}_{29.18}\text{Cu}_{24.76}\text{S}_{46.06}$
59	SKG-4-1-4	自然铋	3.02								7.14			$\text{Cu}_{64.57}\text{S}_{35.43}$
60	SKG-4-1-5	硫铜铋矿	28.76											Bi
61	SKG-4-1-6	硫铜铋矿	28.25											$\text{Cu}_{32.45}\text{Bi}_{16.62}\text{S}_{50.93}$
62	SKG-4-1-7	自然铋												$\text{Cu}_{31.79}\text{Bi}_{16.62}\text{S}_{51.56}$
63	SKG-4-1-8	硫铜铋矿	28.58											Bi
64	SKG-4-1-9	黄铜矿	31.13	33.47										$\text{Cu}_{31.12}\text{Bi}_{16.62}\text{S}_{51.23}$
														$\text{Fe}_{25.47}\text{Cu}_{24.07}\text{S}_{50.46}$

注: 序号 1~15 测点石油勘探研究院进行测试, 16~64 测点在北京科技大学进行测试; 序号 6、11、24、29、30、33、34、35、56 的氧含量由于系统误差均偏高, 序号 34、35 碳含量无法准确测定(探针片已喷碳); 矿物名称的确定结合显微鉴定。

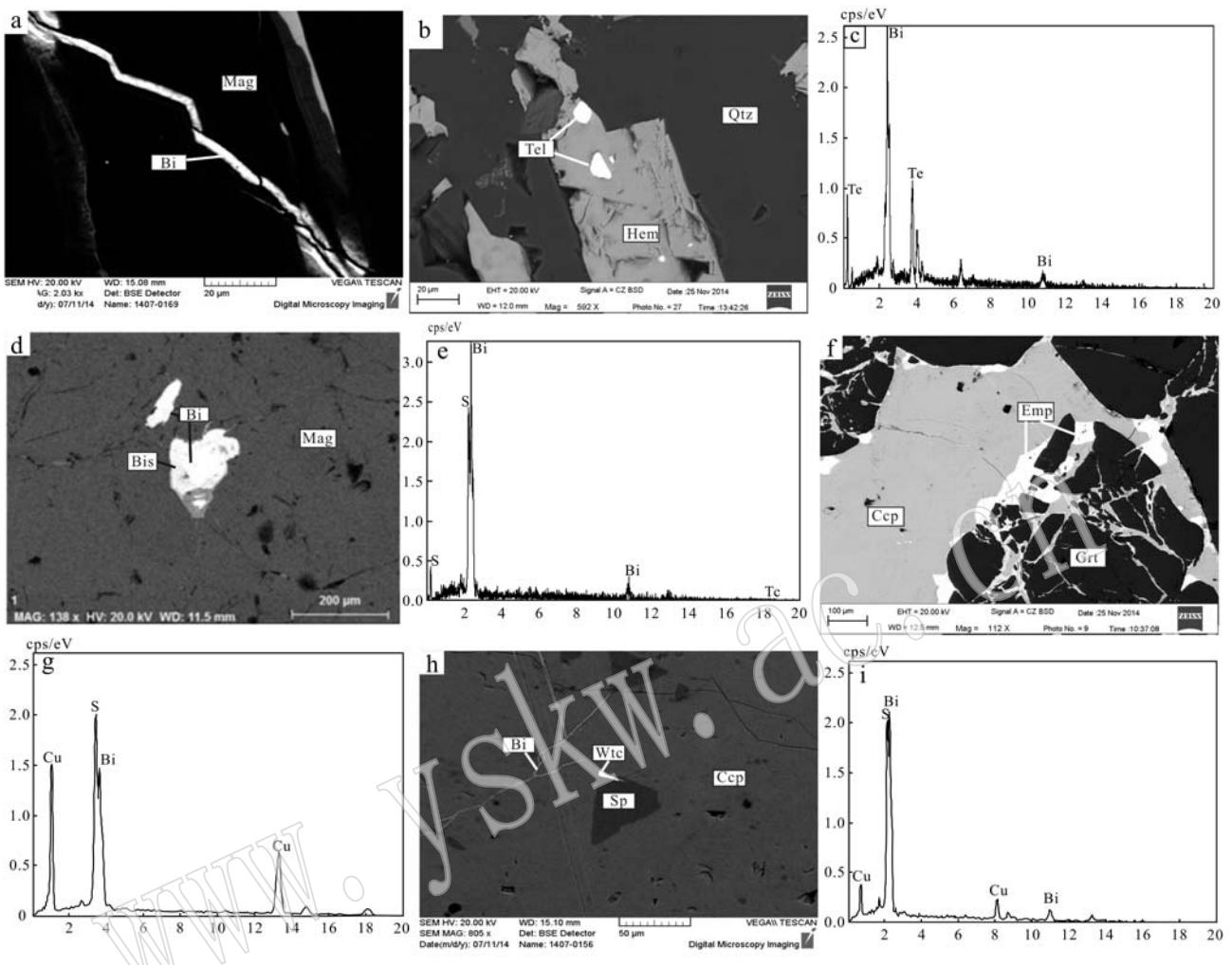


图 5 铋矿物的扫描电镜图像与电镜能谱分析谱线

Fig. 5 SEM images and energy spectral patterns of Bi minerals

a—铁矿化矽卡岩(样号 SKG-1-5-7)中自然铋(Bi)周围的磁铁矿(Mag); b—铁矿化矽卡岩(样号 SKG-1-5-4)中碲铋矿(Tel)的周围为镜铁矿(Hem); c—铜矿化矽卡岩(样号 SKG-1-5-4)中碲铋矿电镜能谱图; d—铁矿化矽卡岩(样号 SKG-1-3-17)中自然铋边缘是辉铋矿(Bis); e—铁矿化矽卡岩(样号 SKG-1-3-17)中辉铋矿电镜能谱图; f—氧化铜矿石(样号 SKG-2-18-1-5)中硫铋铜矿(Emp)周围黄铜矿(Ccp)与石榴子石(Grt); g—氧化铜矿石(样号 SKG-2-18-1-5)中硫铋铜矿电镜能谱图; h—氧化铜矿石(样号 SKG-2-18-1-2)中硫铜铋矿(Wtc); i—氧化铜矿石(样号 SKG-2-18-1-2)中硫铜铋矿电镜能谱图

a—copper mineralization skarn (SKG-1-5-7), magnetite (Mag) around native bismuth (Bi); b—copper mineralization skarn (SKG-1-5-4), specularite (Hem) around tellurobismuthite (Tel), black for quartz (Qtz); c—copper mineralization skarn (SKG-1-5-4), energy spectral patterns of tellurobismuthite; d—iron mineralization skarn (SKG-1-3-17), white for native bismuth, bismuthinite (Bis) along the edges; e—iron mineralization skarn (SKG-1-3-17), energy spectral patterns of bismuthinite; g—oxidized copper ore (SKG-2-18-1-5), gray for chalcopyrite (Ccp), white for empties (Emp), black for garnet (Grt); h—oxidized copper ore (SKG-2-18-1-2), wittichite (Wtc); i—oxidized copper ore (SKG-2-18-1-2), energy spectral patterns of wittichite

棒状。银金矿和金银矿主要分布在黄铁矿中,偶见分布在黄铜矿之中,并与碲银矿共生。矿石中的银金矿除 Ag 和 Au 外,往往还含有一定的 Cu(1.07% ~2.84%)、Cr(1.67%)、Zn(4.39%)等元素类质同像替代 Ag、Au,而金银矿则较为纯净,不含其它杂质元素。银金矿和金银矿电镜能谱分析结果见表 1(序

号 1、4、9、15)。自然金 Au,等轴晶系,反射色为金黄色或亮黄色,均质性,他形粒状(图 6d),矿物中 Ag 含量为 6.07%,Co 为 4.52%,电镜能谱分析结果见表 1(序号 10)。

(4) 钴黄铁矿、辉砷钴矿、含锌硫砷铜矿

钴黄铁矿与辉砷钴矿共生(图 7a),辉砷钴矿与

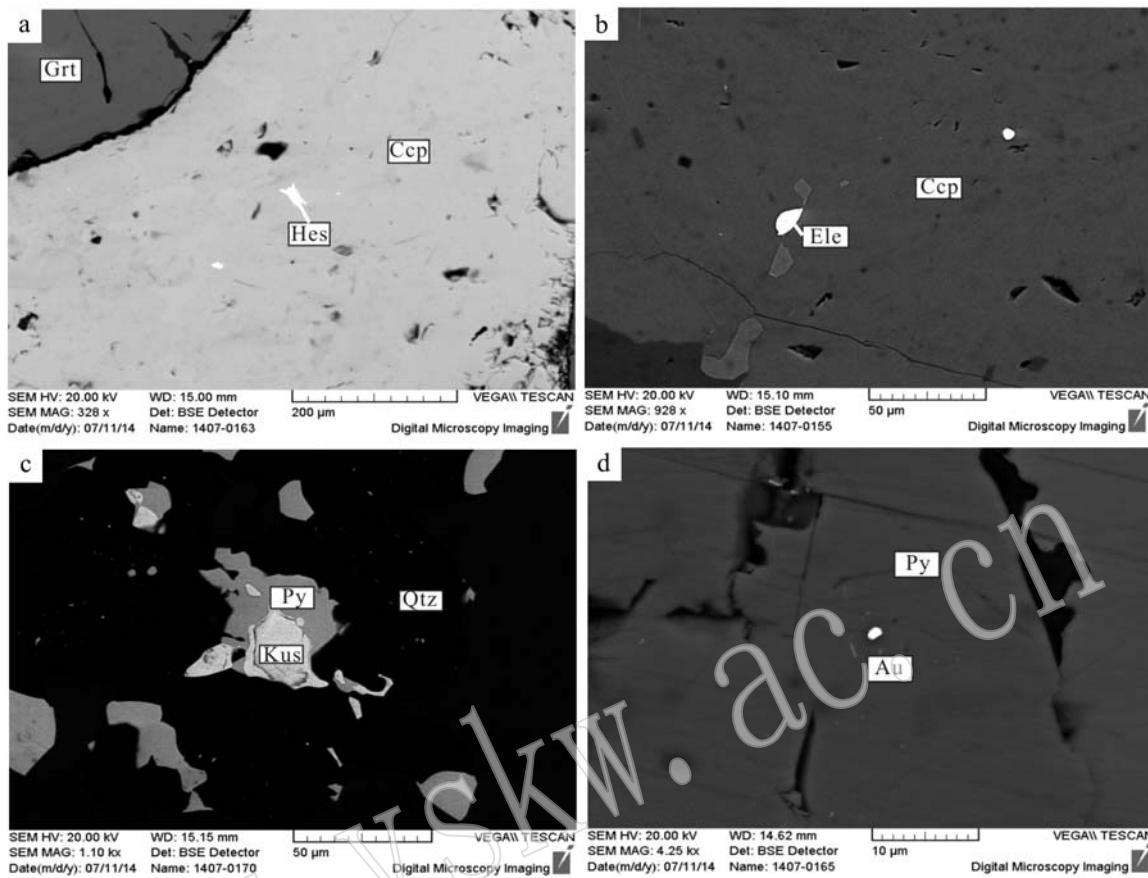


图6 金、银矿物的扫描电镜图像与电镜能谱分析谱线

Fig. 6 SEM images and energy spectral patterns of Au, Ag minerals

a—铜矿石(样号 SKG-2-10-2-1), 硒银矿(Hes)的周围为黄铜矿(Ccp); b—氧化铜矿石(样号 SKG-2-18-1-1), 银金矿(Ele)的周围为黄铜矿; c—铁铜矿石(样号 SKG-4-1-3), 金金矿(Kus)的周围为黄铁矿(Py); d—铜矿石(样号 SKG-2-10-3), 自然金(Au)的周围为黄铁矿
a—copper mineralization skarn (SKG-2-10-2-1), chalcopyrite (Ccp) around hessite (Hes); b—oxidized copper ore (SKG-2-18-1-1), chalcopyrite around electrum (Ele); c—iron and copper ore (SKG-4-1-3), pyrite (Py) around kustelite (Kus); d—copper mineralization skarn (SKG-2-10-3), pyrite around native gold (Au)

含锌硫砷铜矿都是硫砷互化物，并被石榴子石晶体所包裹(图7a、7c)，电镜能谱分析结果见图7b、7d和表1(序号38、47、49)。

2.5 矿物生成顺序与成矿阶段

矿石的显微镜下观察可发现其中矿物的生成顺序为石榴子石+透辉石+硅灰石→绿帘石+透闪石→磁铁矿→镜铁矿→黄铁矿+黄铜矿→斑铜矿→蓝铜矿+孔雀石+褐铁矿，并根据脉石矿物绿帘石→绿泥石→碳酸盐矿物的生成顺序以及矿石中金属矿物自然铋(图5a)+辉铋矿(图5d)→硒银矿(图6a)的生成顺序，推断矿石的形成经历了高温→低温的演化过程(刘妍等, 2010, 2011; 周起凤等, 2011; Stephan *et al.*, 2012)，符合流体包裹体均一温度

152~478℃(王洪瑜等; 2008; 刘军等, 2009; 武广等, 2009; 吕鹏瑞等, 2011)的范围。

三矿沟铁铜矿床的形成先后经历了早期的岩浆侵入热变质作用(致使围岩地层形成大理岩和角岩)、岩浆早期的高温岩浆流体交代作用(形成矽卡岩)及岩浆期后中低温热液充填交代作用(形成绿泥石、方解石脉)。矽卡岩及之后的蚀变岩的形成过程影响着矿化作用。根据上述野外观察到的岩石之间的接触关系、显微镜下观察到的矿物生成顺序以及脉体相互之间的穿插关系，可以将该矿床形成过程按时间顺序划分为内生成矿期与表生期。其中内生成矿期分为4个阶段：①干矽卡岩阶段，矿物组合为石榴子石、透辉石、硅灰石等无水矽卡岩矿物

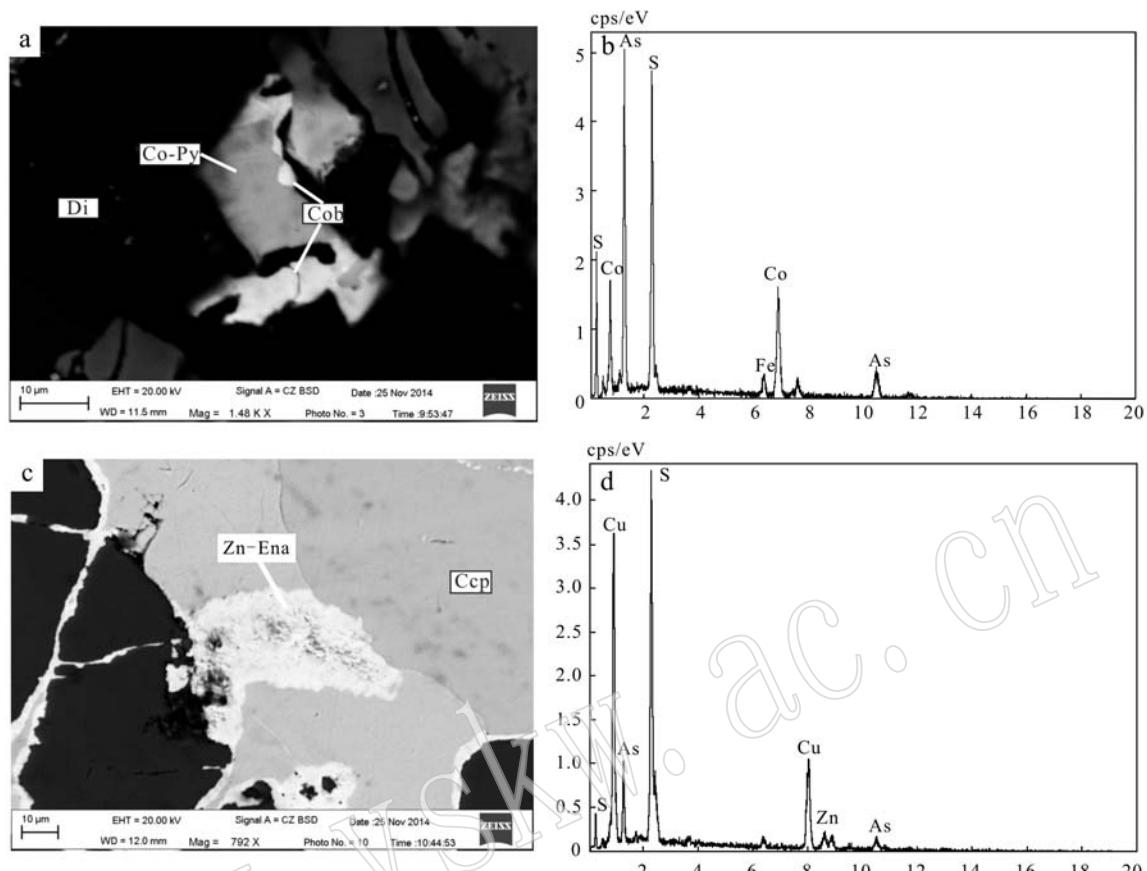


图 7 钴黄铁矿、辉砷钴矿、含锌硫砷铜矿的扫描电镜图像与电镜能谱分析谱线

Fig. 7 SEM images and energy spectral patterns of cobalt pyrite, cobaltite, zinc-bearing enargite

a—铜矿石(样号 SKG-2-10-1-8),白点为辉砷钴矿(Cob),周围是钴黄铁矿(Co-Py); b—铜矿石(样号 SKG-2-10-1-8),辉砷钴矿电能谱图;c—氧化铜矿石(样号 SKG-2-18-1-6),含锌硫砷铜矿(Zn-Ena),周围是黄铜矿(Ccp); d—氧化铜矿石(样号 SKG-2-18-1-6),含锌硫砷铜矿电能谱图

a—copper mineralization skarn (SKG-2-10-1-8), white spots for cobaltite (Cob), black for diopside (Di), cobalt-pyrite (Co-Py) around; b—copper mineralization skarn (SKG-2-10-1-8), energy spectral patterns of cobaltite; c—oxidized copper ore (SKG-2-18-1-6), chalcopyrite (Ccp) around zinc-bearing enargite (Zn-Ena), black for andradite (And); d—oxidized copper ore (SKG-2-18-1-6), energy spectral patterns of zinc-bearing enargite

(图 3a);②湿矽卡岩阶段,矿物组合为透闪石、绿帘石等湿矽卡岩矿物以及少量磁铁矿,镜下见透闪石交代石榴子石与方解石或透辉石,绿帘石交代硅灰石与方解石(图 3a),而在石榴石晶体中有辉砷钴矿、含锌硫砷铜矿(图 7a、7c)与白钨矿(图 4b),说明成矿作用已经开始;③氧化物阶段,该阶段矿物为石英、磁铁矿、镜铁矿,矿区内地质发育,镜下见磁铁矿交代透闪石(图 3b),磁铁矿中发现自然铋(图 3g、5a)、辉铋矿(图 5d),镜铁矿切割磁铁矿(图 3c),镜铁矿中发现钨铁矿(图 4a)与碲铋矿(图 5b),先期形成的矽

卡岩矿物与方解石蚀变形成绿泥石;④热液-硫化物阶段,该阶段矿物有黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、黄铁矿、钴黄铁矿、闪锌矿等,镜下见黄铜矿切割磁铁矿(图 3c),黄铁矿切割镜铁矿(图 3d);黄铜矿常与斑铜矿,辉铜矿以及黄铁矿等共生,充填在磁铁矿缝隙或切断镜铁矿(图 3d、3e、3f),黄铜矿中包裹着锡石、硫铜铋矿、硫铋铜矿和碲银矿(图 3h、4c、5f、5h、6a),黄铁矿中包裹着金银矿、金银矿、自然金(图 6c、6d)。表生期只划分有⑤表生阶段,形成蓝铜矿、孔雀石、褐铁矿等表生矿物(图 3f)。

3 有用元素综合利用

通过对三矿沟矿床铁(铜)矿石化学分析,发现三矿沟矿石超过边界品位的金属元素除Cu、Fe外,还有Zn、W、Co、In、Bi,其中Zn含量为0.91%,W含量为0.068%,Co含量为0.016%~0.022%,Bi含量为0.056%~0.057%,In含量为 10.70×10^{-6} ~ 21.90×10^{-6} (表2)。Cu的主要赋存矿物是黄铜矿,其次还有较常见的斑铜矿与辉铜矿以及蓝铜矿与孔雀石等(表1,序号5、34、54、58),黄铜矿已成为矿山开采的主要对象。Fe的主要赋存矿物是磁铁矿与镜铁矿(表1,序号6、24),它们均是主要的开采对象。Zn的主要赋存矿物为闪锌矿(黄铜矿矿石中)(表1,序号7)。W的主要赋存矿物为钨铁矿(镜铁矿矿石

中)、白钨矿(磁铁矿矿石中)(表1,序号12、48)。Co的赋存矿物主要为含辉砷钴矿、钴黄铁矿(磁铁矿矿石中)(表1,序号38、39)。值得注意的是,除了2件样品Bi达到边界品位(分别为0.056%和0.057%)外,其余样品Bi虽然没有达到边界品位,但有关的铋矿物却较多(表1,序号2、13、18、20、25),如自然铋、碲铋矿、辉铋矿(镜铁矿矿石)、硫铜铋矿、硫铋铜矿(黄铜矿斑铜矿矿石),应当引起重视。至于In,大多数情况下赋存于闪锌矿中,并且这类闪锌矿常存在于富锡硫化物矿石中,In则以类质同像的形式存在于矿物中(张乾等,2003;朱笑青等,2006;郭春丽等,2006;李晓峰等,2007;Erik Jonsson *et al.*, 2013; Cheng and Peng, 2014),所以,虽然本次工作测试中有12件样品达到边界品位,其中6件样品In含量超过工业品位,但也未观察到铟的独立矿物。

表2 三矿沟矿区样品中达到边界品位的有用金属元素统计表

Table 2 Statistics of useful metallic elements that can meet the minimum industrial grade in the Sankuanggou deposit

序号	样品号	样品名称	Fe	Cu	Zn	W	Co	In	Bi
1	SKG-1-2	灰绿色矽卡岩型铁矿石	23.0					7.89	
2	SKG-1-3	灰绿色铁矿化矽卡岩			9 074			11.60	
3	SKG-2-4	灰绿-深褐铁铜矿石		42 940		678.00	222.0	7.06	
4	SKG-2-5	灰绿色铁铜矿石	31.6	14 440					
5	SKG-2-8	灰绿色铁铜矿石			8 098			10.70	
6	SKG-3-10	绿黑-黑色铜铁矿石	59.8	2 931			161.0		
7	SKG-3-12	绿黑-黑色铜铁矿石	59.9	16 385			173.5	14.25	
8	SKG-5-3	铁铜矿石	20.7	29 272				8.48	559
9	SKG-5-6	铁铜矿石	20.9	26 534				11.4	
10	SKG-5-11	铁铜矿石	57.6	22 842			165	5.75	
11	SKG-6-8	铜矿石			22 633			21.9	
12	SKG-6-9	铁铜矿石	24.5	50 924				20.9	
13	SKG-6-10	铜铁矿石	32.3	8 017				8.85	
14	SKG-7-1	铁铜矿石			19 554			8.84	574
	边界品位		20	3 000	5 000	600	100	5	500
	工业品位			25	5 000	10 000	1 200	300	10
									1 000

注:核工业北京地质研究院分析测试中心,品位要求据吴良士等(2008)、全国矿产储量委员会办公室(1987)、何周虎等(2004)。其中Fe含量单位为 $w_B/\%$,其余元素含量单位为 $w_B/10^{-6}$ 。

总之,三矿沟矿床可以将Cu、Fe、Zn、W、Co、In、Bi等作为有用金属元素,其中Cu、Fe含量较高,以独立矿物的形式存在于矿石中,而Zn、W、Co、Bi也有部分样品达到边界品位,也是以独立矿物的形式存在于矿石中;未发现有In以独立矿物形式存在于矿石中,但其含量却达到边界品位。因此,可采用刻槽等手段对上述元素的价值进行综合评估,开采生产时也要考虑综合利用,最大化增加经济价值。

4 结论

(1)在三矿沟矿床新发现金属矿物有钨铁矿、白钨矿、锡石,自然铋、碲铋矿、辉铋矿、硫铜铋矿、硫铋铜矿,碲银矿、银金矿、金银矿、自然金,钴黄铁矿、辉砷钴矿、含锌硫砷铜矿。

(2)三矿沟矿床形成过程分为2期5个阶段:内

生成矿期分为4个阶段:干矽卡岩阶段、湿矽卡岩阶段、氧化物阶段(形成主要的铁矿化)和低热液-硫化物阶段(形成主要的铜矿化),表生期只包含表生阶段。其中铁矿化形成于高温阶段,铜矿化系中温热液交代形成。

(3) 矿石中有用元素为Cu、Fe、Zn、W、Co、In和Bi,其中Cu含量为0.80%~5.09%,平均为2.38%,Fe含量为31.6%~55.9%,平均为48.24%,Zn含量为0.91%,W含量为0.068%,Co含量为0.016%~0.022%,平均0.018%,In含量为 10.70×10^{-6} ~ 21.90×10^{-6} ,平均为 15.13×10^{-6} ,Bi元素只有2件样品达到边界品位,分别为0.056%和0.057%,但发现不少铋有关矿物,值得继续研究,需对这些元素进一步研究评价,建议在开采时进行综合利用。

References

- Chu Shaohiong, Liu Jianming, Xu Juhua, et al. 2012. Zircon U-Pb dating, petrogenesis and tectonic significance of the granodiorite in the Sankuanggou skarn Fe-Cu deposit, Heilongjiang Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 28(2): 433~450(in Chinese with English abstract).
- Cheng Yongsheng and Peng Cheng. 2014. Research status of the enrichment regularity of dispersed element indium[J]. Acta Geologica Sinica(English edition), 88(z2): 419~420.
- Du Qi, Zhao Yuming, Lu Binggang, et al. 1988. Porphyry Copper Deposit Duobaoshan[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~344(in Chinese).
- Jonsson E, Höggdahl K, Majka J, et al. 2013. Roquesite and associated indium-bearing sulfides from a paleoproterozoic carbonate-hosted mineralization: lindbom's prospect, bergslagen, sweden[J]. The Canadian Mineralogist, 51(4): 629~641.
- Geological Survey Geological Team 4 of Heilongjiang Province. 1975. Sankuanggou skarn deposit, Heilongjiang Province[A]. Institute of Geology Chinese Academy of Geological Sciences. The Fourth Set of Iron and Copper Mineral Album[C]. Beijing: Geological Publishing House, 101~109(in Chinese).
- Guo Chunli, Wang Denghong, Fu Xiaofang, et al. 2006. Discovery of indium-rich ores in Chahe tin deposits, Huili, Sichuan, and its significances[J]. Geological Review, 52(4): 550~556(in Chinese).
- He Zhouhu, Li Shiqian and Hu Zhike. 2004. Discussion on industrial index of bismuth deposit[J]. Geology and Mineral Resources of South China, (2): 32~34(in Chinese).
- Li Derong, Lü Fulin, Liu Suying, et al. 2011a. Geological features and prospecting orientation of the Sankuanggou Cu-Mo-Au deposit in Nenjiang County, Heilongjiang Province[J]. Geology in China, 38(2): 415~426(in Chinese).
- Li Derong, Xie Qingcheng, Lü Jun, et al. 2011b. Characteristics and mineralization of huaduoshan ring structure in Nenjiang county, Heilongjiang Province[J]. Resources & Industries, 13(S1): 154~158(in Chinese).
- Li Derong, Zhu Chaoli, Lü Jun, et al. 2010. Structural-magmatic mineralization of Sankuanggou-Duobaoshan metallogenetic belt, Heilongjiang[J]. China Mining Magazine, 19(S1): 142~146(in Chinese).
- Li Xiaofeng, Watanabe Yasushi and Mao Jinwen. 2007. Research situation and economic value of indium deposits[J]. Mineral Deposits, 26(4): 475~480(in Chinese).
- Li Zhitong, Wang Xijin, Wang Hongbo, et al. 2008. Geology of the Sankuanggou gold-bearing iron-copper deposit in Nenjiang County, Heilongjiang Province[J]. Geology and Resources, 17(3): 170~174(in Chinese).
- Liu Jun, Wu Guang, Zhong Wei, et al. 2009. Fluid inclusions study of the Sankuanggou skarn Fe-Cu deposit, Heilongjiang Province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(10): 263~641(in Chinese with English abstract).
- Liu Yan, Zhao Yuanyi, Cui Yubin, et al. 2011. Characteristics of faciesology and mineragraphy of copper polymetallic ore deposit in She-suo, Tibet[J]. Acta Petrologica Sinica, 27(7): 2109~2131(in Chinese with English abstract).
- Liu Yan, Zhao Yuanyi, Wang Ruijiang, et al. 2010. Faciesology and mineragraphy characteristics of Lawu zinc-copper polymetallic ore deposit in Tibet and their significance[J]. Mineral Deposits, 29(6): 1054~1078(in Chinese with English abstract).
- Lü Pengrui, Gu Xuexiang, Li Derong, et al. 2011. Ore-forming fluid characteristics and mineralization mechanism of the Sankuanggou skarn-type Cu-Fe-Mo polymetallic deposit in Nenjiang area of Heilongjiang Province[J]. Geological Bulletin of China, 30(10): 1563~1574(in Chinese).
- Lü Pengrui, Li Derong, Peng Yiwei, et al. 2012. S-Pb isotopic characteristics of ore sulfides and U-Pb dating of zircon from The Sankuanggou skarn-type Cu-Fe-Mo deposit in Heilongjiang Province[J]. Geology in China, 39(3): 717~728(in Chinese).
- Office of National Mineral Reserves Committee. 1987. Reference Manual of Mineral Industries Requirements[M]. Beijing: Geol. Pub. House, 197~198(in Chinese).
- Voudouris P C, Spyri P G, Mavrogonatos C, et al. 2013. Bismuthinite derivatives, lillianite homologues, and bismuth sulfotellurides as indicators of gold mineralization in the Stanos shear-zone related deposit, Chalkidiki, northern Greece[J]. The Canadian Mineralogist, 51(1): 119~142.
- Stephan K, Ambre L, Jean P L, et al. 2012. Selenium and tellurium

- wystematics of the earth's mantle from high precision analyses orogenic of ultra-depleted peridotites [J]. *J. Geochemical et Cosmochimica Acta*, 86: 354~366.
- Wang Hongyu, Ma Liling and Wang Zhuo. 2008. Geological character and genesis of Sankuanggou copper (Iron) mineral deposit, Duobaoshan area, Heilongjiang Province [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 38(S1): 214~218 (in Chinese).
- Wu Liangshi, Bai Ge and Yuan Zhongxin. 2008. Manual of Mineral Raw [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1~502 (in Chinese).
- Wu Guang, Liu Jun, Zhong Wei, et al. 2009. Fluid inclusion study of the Tongshan porphyry copper deposit, Heilongjiang Province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2 995~3 006 (in Chinese).
- Zhang Qian, Liu Zhihao, Zhan Xinzhi, et al. 2003. Specialization of ore deposit types and minerals for enrichment of indium [J]. *Mineral Deposits*, 22(1): 309~316 (in Chinese).
- Zhang Yingfen, Li Guodong, Yan Bingchao, et al. 2011. Geologic features and genesis of Zhengguang gold deposit, Heilongjiang Province [J]. *Jilin Geology*, 30(1): 41~43 (in Chinese).
- Zhao Yiming and Lin Wenwei. 2012. Skarn Deposits in China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~354 (in Chinese).
- Zhao Yuanyi, Wang Jiangpeng, Zhao Guangjiang, et al. 2011. Metallogenetic regularity and prospecting direction of Duobaoshan ore field, Heilongjiang Province [J]. *China Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 41(6): 1 676~1 688 (in Chinese).
- Zhou Qifeng, Li Shengrong, Chen Haiyan, et al. 2011. Discovery and geological significance of telluride minerals in the Yinggezhuang gold deposit, Rushan, Jiaodong [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(6): 1 847~1 856 (in Chinese).
- Zhu Xiaoqing, Zhang Qian, He Yuliang, et al. 2006. Relationships between indium and tin, zinc and lead in ore-forming fluid from the indium-rich and indium-poor deposits in China [J]. *Geochimica*, 35(1): 6~12 (in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 褚少雄, 刘建明, 徐九华, 等. 2012. 黑龙江三矿沟铁铜矿床花岗闪长岩锆石 U-Pb 定年、岩石成因及构造意义 [J]. *岩石学报*, 28(2): 433~450.
- 杜琦, 赵玉明, 卢秉刚, 等. 1988. 多宝山斑岩铜矿床 [M]. 北京: 地质出版社, 1~334.
- 郭春丽, 王登红, 付小方, 等. 2006. 四川岱河锡矿区富铟矿石的发现及其找矿意义 [J]. *地质评论*, 52(4): 550~556.
- 何周虎, 李时谦, 胡志科. 2004. 关于铋矿床工业指标的讨论 [J]. *华南地质与矿产*, (2): 32~34.
- 黑龙江省地质局第四地质队. 1975. 黑龙江省三矿沟矽卡岩铜矿床地质特征和找矿方向 [A]. 地质科学研究院地质矿产所. 铁铜矿产专辑第四集 [C]. 北京: 地质出版社, 101~109.
- 李德荣, 吕福林, 刘素颖, 等. 2011a. 黑龙江省嫩江县三矿沟矿区地质特征及找矿方向 [J]. *中国地质*, 38(2): 415~426.
- 李德荣, 谢清城, 吕军, 等. 2011b. 黑龙江省嫩江县花朵山环形构造特征及成矿 [J]. *资源与产业*, 13(S1): 154~158.
- 李德荣, 朱朝利, 吕军, 等. 2010. 黑龙江三矿沟-多宝山成矿带构造-岩浆成矿作用 [J]. *中国矿业*, 19(S1): 142~146.
- 李晓峰, Watanabe Yasushi, 毛景文. 2007. 钨矿床研究现状及其展望 [J]. *矿床地质*, 26(4): 475~480.
- 李之彤, 王希今, 王宏博, 等. 2008. 黑龙江省嫩江县三矿沟含金铁铜矿床地质特征 [J]. *地质与资源*, 17(3): 170~174.
- 刘妍, 赵元艺, 崔玉斌, 等. 2011. 西藏舍索铜多金属矿床岩相学、矿相学特征及其成因意义 [J]. *岩石学报*, 27(7): 2 109~2 131.
- 刘妍, 赵元艺, 王瑞江, 等. 2010. 西藏拉屋锌铜多金属矿床岩相学特征及意义 [J]. *矿床地质*, 29(6): 1 054~1 078.
- 吕鹏瑞, 顾雪祥, 李德荣, 等. 2011. 黑龙江嫩江地区三矿沟矽卡岩型铜-铁-钼多金属矿床的成矿流体特征与成矿机制 [J]. *地质通报*, 30(10): 1 563~1 574.
- 吕鹏瑞, 李德荣, 彭义伟, 等. 2012. 黑龙江三矿沟矽卡岩型 Cu-Fe-Mo 矿床矿石硫化物硫、铅同位素特征及锆石 U-Pb 定年 [J]. *中国地质*, 39(3): 717~728.
- 刘军, 武广, 钟伟, 等. 2009. 黑龙江省三矿沟矽卡岩型铁铜矿床流体包裹体研究 [J]. *岩石学报*, 25(10): 2 631~2 641.
- 全国矿产储量办公室. 1987. 矿产工业要求参考手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1~187.
- 王洪瑜, 马丽玲, 王卓. 2008. 黑龙江省嫩江县三矿沟铜(铁)矿床地质特征及成因探讨 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 38(S1): 214~218.
- 吴良士, 白鸽, 袁忠信. 2008. 矿产原料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1~502.
- 武广, 刘军, 钟伟, 等. 2009. 黑龙江省铜山斑岩铜矿床流体包裹体研究 [J]. *岩石学报*, 25(11): 2 995~3 006.
- 张乾, 刘志浩, 战新志, 等. 2003. 分散元素铟富集的矿床类型和矿物专属性 [J]. *矿床地质*, 22(1): 309~316.
- 张莹芬, 李国栋, 颜秉超, 等. 2011. 黑龙江省争光金矿床地质特征及成因探讨 [J]. *吉林地质*, 30(1): 41~43.
- 赵一鸣, 林文蔚. 2012. 中国矽卡岩矿床 [M]. 北京: 地质出版社, 1~342.
- 赵元艺, 王江朋, 赵广江, 等. 2011. 黑龙江多宝山矿集区成矿规律与找矿方向 [J]. *吉林大学学报*, 41(6): 1 676~1 688.
- 周起凤, 李胜荣, 陈海燕, 等. 2011. 胶东乳山英格庄金矿碲化物的发现及其意义 [J]. *岩石学报*, 27(6): 1 847~1 856.
- 朱笑青, 张乾, 何玉良, 等. 2006. 富铟及贫铟矿床成矿流体中铟与锡铅锌的关系研究 [J]. *地球化学*, 35(1): 6~12.