

河南嵩县松里沟金矿床中碲化物的发现 及其地质意义

王 鹏¹, 叶会寿², 抄尉尉¹, 张兴康³, 陈小丹², 石建喜⁴, 窦志明⁴, 党国良⁴

(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与资源评价重点实验室, 北京 100037; 3 河北省地质调查院, 河北 石家庄 050081; 4 嵩县金牛有限责任公司, 河南 洛阳 471400)

摘 要: 松里沟金矿位于华北陆块南缘熊耳山地区, 已探明金资源储量 26 t。矿体产于中新太古界-古元古界太华群片麻岩 NWW 向的断裂带中。其热液成矿过程包括 4 个成矿阶段: 黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段、金-碲化物阶段和石英-碳酸盐阶段。显微镜下发现金-碲化物阶段存在大量与金共生的碲化物。利用电子探针和能谱分析查明碲化物的种类、共生关系和形成条件, 确认的碲化物有碲铅铋矿、碲铅矿、碲铋矿、碲金矿、碲金银矿、硫碲铋铅金矿、辉碲铋矿, 此外还有大量的自然金和少量的辉铋矿。该矿床为一与岩浆作用有关的碲金矿床。Au 主要以自然金和金银碲化物的形式存在。Au、Ag 以硫氢络合物的形式发生迁移, $\text{Te}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ 冷凝进入含贵金属的氯化物溶液是碲化物沉淀主要机制。相图及化学反应方程式分析表明, 金-碲化物阶段受温度、碲逸度、硫逸度、氧逸度和酸碱度控制, 其中, 黄铁矿-石英阶段和石英-黄铁矿阶段形成于 $\log f_{\text{Te}_2} < -14.4$ 和 $\log f_{\text{S}_2} = -11.1 \sim -6.5$ 的环境。金-碲化物阶段形成于温度为 $110 \sim 313^\circ\text{C}$ 、 $\log f_{\text{Te}_2} = -15.2 \sim -9.4$ 和 $\log f_{\text{S}_2} = -16.5 \sim -14.6$ 、 f_{O_2} 升高和 pH 值降低的环境。碲化物的发现为探讨该矿床成因和熊耳山地区寻找同类型的矿床提供了依据。

关键词: 金矿床; 碲化物; 自然金; 松里沟; 河南

中图分类号: P578.2; P618.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)04-0627-20

The discovery of tellurides in the Songligou gold deposit in Songxian County, Henan Province, and its geological significance

WANG Peng¹, YE Hui-shou², CHAO Wei-wei¹, ZHANG Xing-kang³, CHEN Xiao-dan², SHI Jian-xi⁴,
DOU Zhi-ming⁴ and DANG Guo-liang⁴

(1. China University of Geoscience, 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. Hebei Institute of Geological Survey, Shijiazhuang 050081, China; 4. Songxian Gold Bull Limited Liability Company, Luoyang 471400, China)

Abstract: The Songligou gold deposit (26 t Au) which is confined in NWW-trending fracture of Meso-Neoproterozoic to Paleoproterozoic Taihua Group gneiss is located in the Xiong'er Mountain area, forming a part of the southern margin of the North China Craton. The ore-forming hydrothermal processes can be divided into four stages: pyrite-quartz stage, quartz-pyrite stage, gold-tellurides stage, and quartz-carbonate stage. Microscopic observation reveals that large amounts of tellurides display affinity with gold. In order to clarify mineralogy, intergrowth relationships and ore-forming conditions, the authors conducted electron microprobe and energy spectrum analyses. The results show that there are many subtypes of tellurides such as rucklidgeite, altaite, tel-

收稿日期: 2016-01-31; 接受日期: 2016-06-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272104, 41573036); 中国地质调查局项目(1212011220869, 12120114035401)

作者简介: 王 鹏(1991-), 男, 汉族, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: 377591409@qq.com; 通讯作者: 叶会寿(1964-), 男, 汉族, 研究员, 矿床学专业, 长期从事矿床研究与资源勘查评价工作, E-mail: yehuishou@163.com

lurobismuthite, calaverite, petzite, buckhornite and tetradyomite. Additionally, abundant native gold and a little bismuthinite were also detected. The Songligou gold deposit is a Te-Au gold deposit related to magmatism. Gold mainly exists in the forms of native gold and Au-Ag-telluride. Au and Ag were transported by the bisulfide complexing. Condensation of $\text{Te}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ into chloride solution containing noble metals seems to have been the main mechanism for telluride precipitation. Furthermore, phase diagrams and chemical reaction equations suggest that gold and tellurides formation was mainly controlled by the t , f_{Te_2} , f_{S_2} , f_{O_2} and pH value. Pyrite-quartz stage and quartz-pyrite stage formed under the conditions $\log f_{\text{Te}_2} < -14.4$, and $\log f_{\text{S}_2} = -11.1 \sim -6.5$. Gold-tellurides stage formed under the conditions $t = 110 \sim 313^\circ\text{C}$, $\log f_{\text{Te}_2} = -15.2 \sim -9.4$, and $\log f_{\text{S}_2} = -16.5 \sim -14.6$, with increasing f_{O_2} and reducing pH value. Overall, the discovery of telluride in the Songligou gold deposit provides an ideal basis for deciphering the genesis of this deposit, and also offers useful information for exploration of the similar gold deposits in this area.

Key words: gold deposit; tellurides; native gold; Songligou; Henan

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41272104, 41573036); China Geological Survey Project (1212011220869, 12120114035401)

碲金矿床是指一定比例的金以金银碲化物的形式出现,或者是自然金紧密地与其它元素(尤其是铋)的碲化物共生,或者是指出现了能够提供成因信息的碲化物的金矿床(Cook *et al.*, 2009a)。中国的碲金矿床主要分布在大兴安岭东北部和华北陆块边缘,如黑龙江三道湾子金矿(Liu *et al.*, 2013; Zhai and Liu, 2014)、河北东坪金矿(Cook *et al.*, 2009b; Gao *et al.*, 2015)、山东乳山金矿(胡文璋等, 2005; 刘建朝等, 2010; 周起凤等, 2011)和归来庄金矿(Xu *et al.*, 2014)、小秦岭杨寨峪金矿(Jian *et al.*, 2014)和大湖金矿(Jian *et al.*, 2015)。它们具有巨大的经济价值和重要的成因意义,是我国一种重要的金矿类型。

华北陆块南缘熊耳山地区具有形成碲金矿床的可能性。上宫、祁雨沟、北岭、栾灵等金矿早在1999年就被报道存在碲化物(陈翠华等, 1999),其中,北岭、栾灵金矿已被证实为碲金矿床(赵嘉农等, 1999; 王君宪等, 2011; 抄尉尉等, 2016)。松里沟金矿是熊耳山地区最近发现的一个大型构造蚀变岩型金矿床,前人在矿床地质特征、硫同位素和流体包裹体方面做了一些工作(韩志伟, 2010),但金的赋存状态及其共生组合尚不清楚,极大地限制了对矿床成因的理解和今后的找矿勘查工作。笔者在研究松里沟金矿时,首次发现了大量与金共生的碲化物,确认其为本区具代表性的碲金矿床。本文通过显微观察、电子探针和能谱分析,研究了碲化物的种类、共生关系、形成条件,探讨矿床成因,欲为本区寻找同类型

矿床提供依据。

1 成矿地质背景

河南嵩县松里沟金矿地处华北陆块南缘熊耳山牛头沟矿区(图1)。区域地层具有结晶基底和盖层的双层结构,二者呈角度不整合接触。结晶基底为中新太古界-古元古界太华群斜长角闪(片麻)岩、黑云斜长(二长)片麻岩和片麻状花岗岩。盖层包括中元古界熊耳群中基性-中酸性火山岩和官道群碎屑岩和碳酸盐岩。NE向的洛宁山前断裂带和EW向的马超营断裂带为熊耳山矿集区的北边界和南边界。区内发育一系列NE向断裂带,主要有铁炉坪断裂带、康山-上宫断裂带、红庄-青岗坪断裂带、陶村-马元断裂带,为本区的控矿断裂带。区内岩浆岩包括晚侏罗世五丈山和早白垩世花山、嵩坪、金山庙和斑竹寺岩体以及众多的岩枝及岩脉。区内发育多种类型的金矿,如构造蚀变岩型金矿(上宫、崔香洼、前河、庙岭、松里沟)、隐爆角砾岩型金矿(祁雨沟、店房)、石英脉型金矿(公峪)、钾长石-石英型金矿(栾灵)等。

2 区域地质特征

牛头沟矿区位于熊耳山中部,地理坐标:东经 $111^\circ 41' 42'' \sim 111^\circ 46' 7''$,北纬 $34^\circ 10' 2'' \sim 34^\circ 13' 31''$ 。矿区东西长约7km,南北宽约4.5km,面积约32

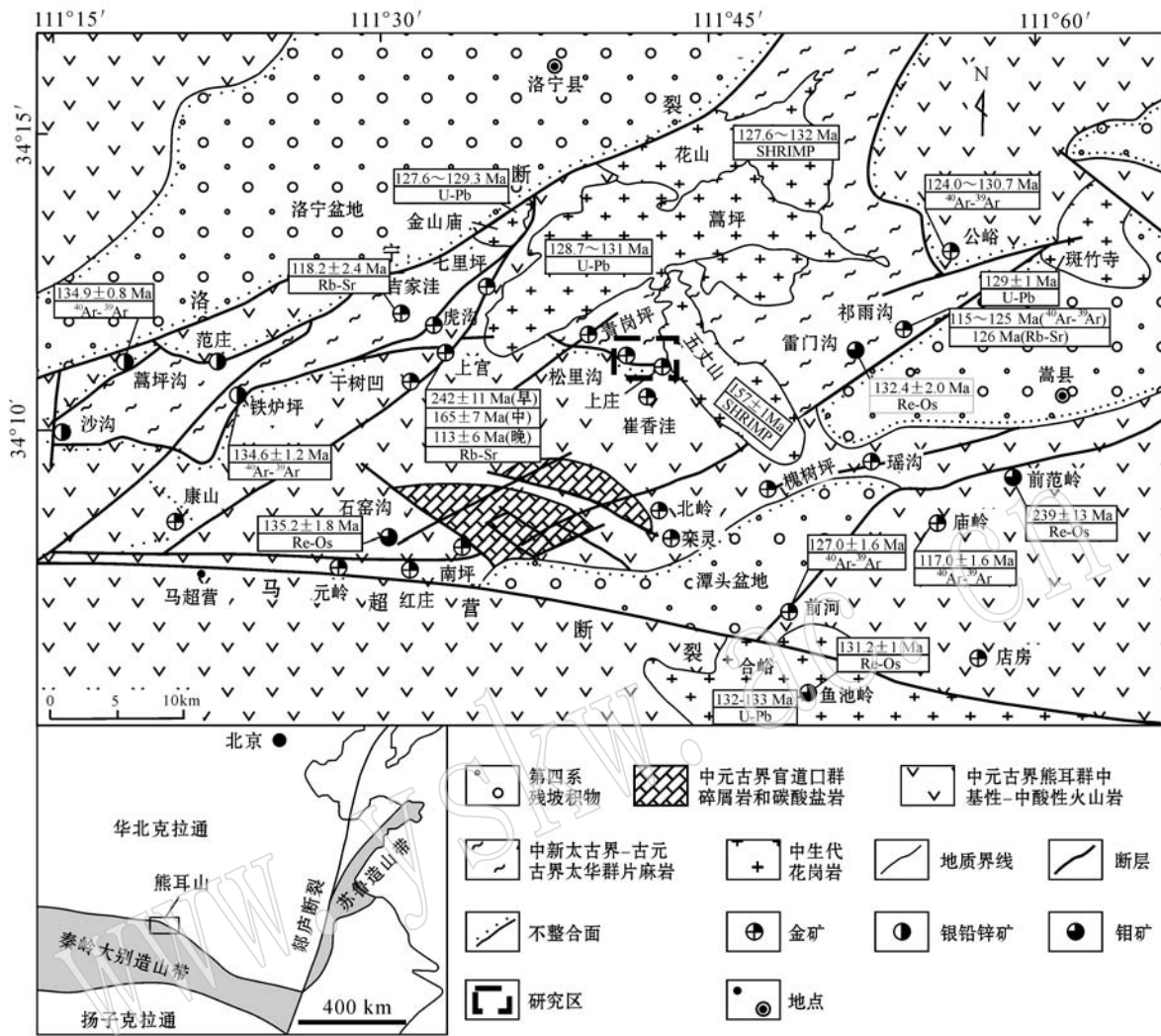


图 1 熊耳山金钼矿集区地质图(修改自郭保健等, 2005)

Fig. 1 Geological map of the Xiong'er shan Au-Mo ore district (modified after Guo Baojian *et al.*, 2005)

km²。区内出露上庄蚀变岩型金矿床、陈吴子沟蚀变岩型金矿床(点)、松里沟蚀变岩型金矿床、小岭石英脉型金矿床、木耳沟角砾岩型金矿床(点)(J23)和沙土凹角砾岩型金矿床(点)(J26),查明总金资源储量大于 30 t(Deng *et al.*, 2014),其中松里沟蚀变岩型金矿床资源量最大,是本次研究的主要对象。

矿区内出露的地层为中新太古界-古元古界太华群斜长角闪片麻岩、片麻状花岗岩和中元古界熊耳群许山组大斑晶玄武安山岩,两者呈角度不整合接触(图 2)。区内断裂构造按走向不同可分为 NWW 向、SN 向和 NE 向 3 组。其中,NWW 向断裂根据倾向不同可分为 2 组:第 1 组北倾断裂带,如 F₁₀₁,倾向 36~50°,倾角 32~50°,由数条产状一致的断裂组成,控制松里沟金矿产出;第 2 组南倾断裂

带,倾向 190~210°,倾角 22~36°,由 F₃₀₁~F₃₀₅共 5 条平行断裂组成,控制上庄和小岭金矿产出。SN 向断裂根据倾向不同也分为 2 组:第 1 组东倾断裂带,如 F₂₀₁,倾向 80~100°,倾角 70~75°,控制陈吴子沟金矿产出;第 2 组西倾断裂带,如 F₂₀₂,倾向 250~260°,倾角 35~40°,控制木耳沟金矿产出。NE 向断裂带,倾向 310~330°,倾角 65~85°,由 F₄₀₁~F₄₀₆共 6 条产状一致的断裂组成,为破矿构造。五丈山岩体分布在矿区东部,岩性为二长花岗岩和花岗闪长岩,形成于 157 ± 1 Ma(SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄,Mao *et al.*, 2010),地化特征显示其为高 Ba-Sr 的 I 型花岗岩(Han *et al.*, 2007a)。沙土凹隐爆角砾岩体分布在矿区中部,角砾为太华群片麻岩和熊耳群玄武安山岩,被岩石碎屑或热液形成的石英硫化物脉胶

结。二长花岗斑岩脉侵入角砾岩体中,推测隐爆角砾岩体可能由其引起。矿区自下庄到松里沟发育多条石英斑岩脉,与金矿化具有密切的空间关系

(Wang *et al.*, 2012),其中,上庄石英斑岩脉 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄为 159.7 ± 1 Ma(Wang *et al.*, 2012),形成于晚侏罗世。

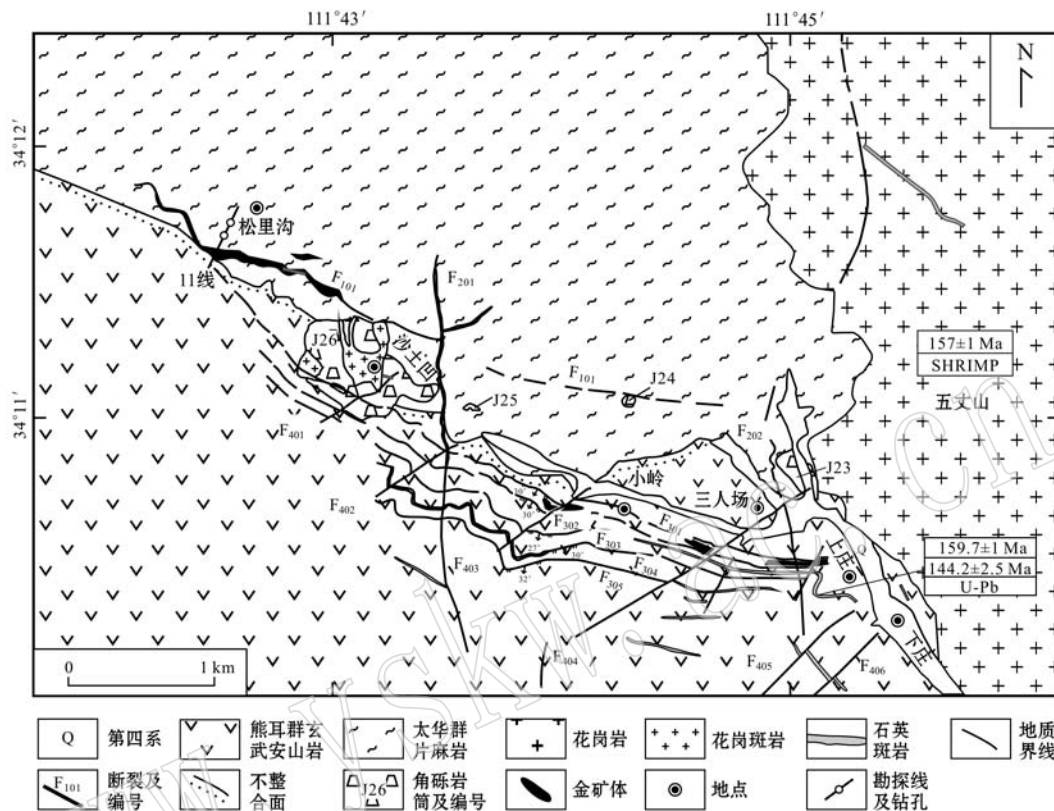


图2 牛头沟矿区地质图(修改自 Deng *et al.*, 2014)

Fig. 2 Geological map of the Niutougou ore district (modified after Deng *et al.*, 2014)

3 松里沟金矿床地质特征

3.1 矿体特征

松里沟金矿床赋存于 F_{101} 矿脉中(图3),已查明 Au 资源储量为 26 t,为大型规模(Deng *et al.*, 2014)。 F_{101} 矿脉走向 NWW 向,倾向 $36^\circ \sim 50^\circ$,倾角 $32^\circ \sim 50^\circ$,长度大于 1 400 m,由碎裂片麻岩和矿化蚀变片麻岩组成。矿体呈透镜状产出,长约 1 320 m,最大斜深为 717 m,平均厚度 1.45~16.60 m,最大厚度 67.58 m。矿体在走向上和倾向上具有分支复合的特点,在 1 280~1 395 m 中段矿体厚度较为稳定,平均厚度 16.60 m。矿体由蚀变岩型金矿石组成,大致以海拔标高 1 416 m 为界,上部为氧化-混合型矿石,下部为原生矿石。金矿石的单样品最高品位 75.41 g/t,最低品位 0.5 g/t,平均品位 1.13 g/t。其中高品位矿石的金属量为 16 t,平均品位 1.46 g/t,

低品位矿石的金属量为 10 t,平均品位 0.84 g/t。

位于 1 343 m 中段的金矿体不仅厚度较为稳定,而且品位最富,单样品品位一般为 1.03~2.82 g/t,最高品位为 75.41 g/t。1 280 m 中段和 1 395 m 中段的金矿体相对于 1 343 m 中段的金矿体品位略有下降,但以 1 280、1 395 m 中段为界向上向下品位下降较大。

3.2 矿石特征

松里沟矿石类型主要为原生蚀变岩型金矿石。蚀变岩型金矿石(图 4a、4d、4f、4h、4j、4k、4l)由明显的两部分组成:一部分为石英-硫化物和石英-碳酸盐呈细脉状或胶结物的形式产出;另一部分为发生钾长石化、硅化、黄铁绢英岩化、绿泥石化、萤石化和碳酸盐化等蚀变的片麻岩,推测这些蚀变是由邻近的石英-硫化物和石英-碳酸盐细脉或胶结物引起的。矿石中的金属矿物主要有黄铁矿,次要矿物有黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉铋矿、碲化物、自然金、磁铁矿和赤铁矿;脉石矿物主要有石英、钾长石、方解

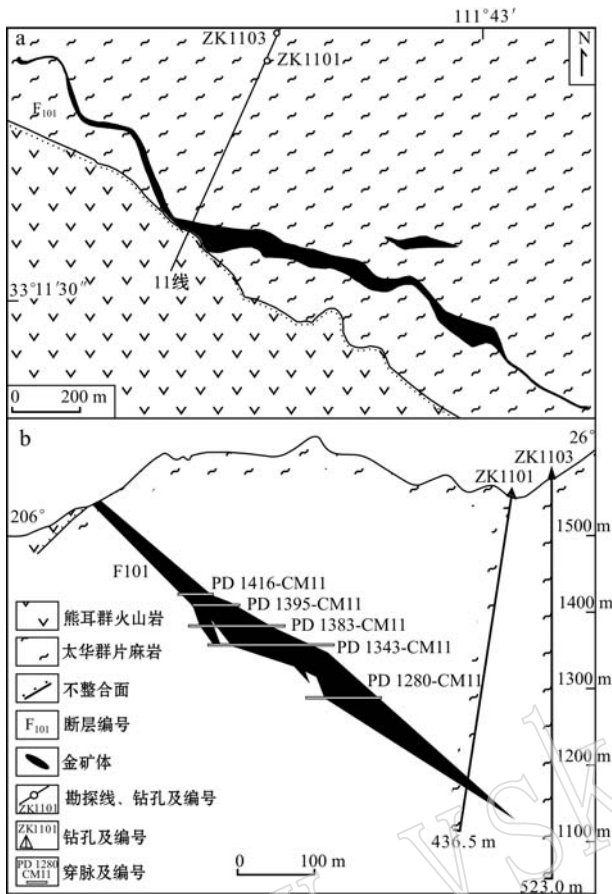


图 3 松里沟矿区地质图(a)和松里沟金矿第 11 线矿体剖面图(b)(北京金有地质勘查有限责任公司, 2008)^①

Fig. 3 Geological map (a) and cross-section along No. 11 exploration line (b) of the Songligou gold deposit(Beijing Jinyou Geology and Exploration Limited Liability Company, 2008)^①

石、绿泥石, 次要矿物有萤石、重晶石。矿石具有中细粒自形-半自形粒状结构、细粒半自形-它形粒状结构或它形碎裂结构, 具浸染状构造、脉状构造等。

矿区工作人员长期的工作经验指出, 矿石品位的高低与石英-硫化物细脉及其胶结物的多少呈正比, 1 343 m 中段的石英-硫化物细脉及其胶结物较其它中段多, 这可能是其品位较高的原因。本研究工作在石英-硫化物细脉及其胶结物中发现了大量的自然金和金银砷化物, 但各种蚀变的片麻岩中至今却未能发现自然金和金银砷化物(图 4), 也证实了这个观点。

3.3 围岩蚀变

矿区蚀变类型有钾长石化、硅化、黄铁绢英岩

化、绿泥石化、萤石化和碳酸盐化等(图 4)。其中, 硅化、黄铁绢英岩化、萤石化与金矿化关系密切。围岩蚀变主要分布在断裂带的两侧, 宽数厘米到数米不等, 与围岩呈渐变过渡关系。围岩蚀变从内向外逐渐减弱, 金品位降低。

3.4 成矿阶段

根据穿切关系和矿物组合(图 4), 热液成矿过程可划分为 4 个成矿阶段(表 1): 黄铁矿-石英阶段(I)、石英-黄铁矿阶段(II)、金-砷化物阶段(III)、石英-碳酸盐阶段(IV)。

表 1 松里沟金矿矿物生成顺序表
Table 1 Mineral-forming paragenesis in the Songligou gold deposit

矿物	热液成矿阶段			
	黄铁矿-石英	石英-黄铁矿	金-砷化物	石英-碳酸盐
石英	—	—	—	—
萤石	—	—	—	—
重晶石	—	—	—	—
方解石	—	—	—	—
黄铁矿	—	—	—	—
方铅矿	—	—	—	—
黄铜矿	—	—	—	—
闪锌矿	—	—	—	—
辉铋矿	—	—	—	—
自然金	—	—	—	—
硫砷铋金矿	—	—	—	—
辉铋矿	—	—	—	—
砷铅矿	—	—	—	—
砷铋矿	—	—	—	—
砷金银矿	—	—	—	—
砷金矿	—	—	—	—
磁铁矿	—	—	—	—
赤铁矿	—	—	—	—

黄铁矿-石英阶段(I): 片麻岩发生钾长石化、硅化、黄铁矿化, 形成黄铁矿-石英细脉、胶结物。主要矿物为石英, 次要为黄铁矿、钾长石和少量萤石。黄铁矿呈中粗粒自形-半自形粒状结构、碎裂结构。蚀变片麻岩中的黄铁矿呈稀疏浸染状分布, 黄铁矿-石英细脉或胶结物中的黄铁矿呈稀疏浸染状或团块状分布。

石英-黄铁矿阶段(II): 片麻岩发生黄铁绢英岩化、绿泥石化, 形成石英-黄铁矿细脉、胶结物。主要矿物有黄铁矿, 还有少量的石英、萤石、绿泥石、绢云母和自然金。黄铁矿呈细粒半自形-它形粒状结构、碎裂结构。蚀变片麻岩中的黄铁矿呈稀疏浸染状分

① 北京金有地质勘查有限责任公司, 2008. 河南省嵩县牛头沟金矿区松里沟矿段勘探地质报告.

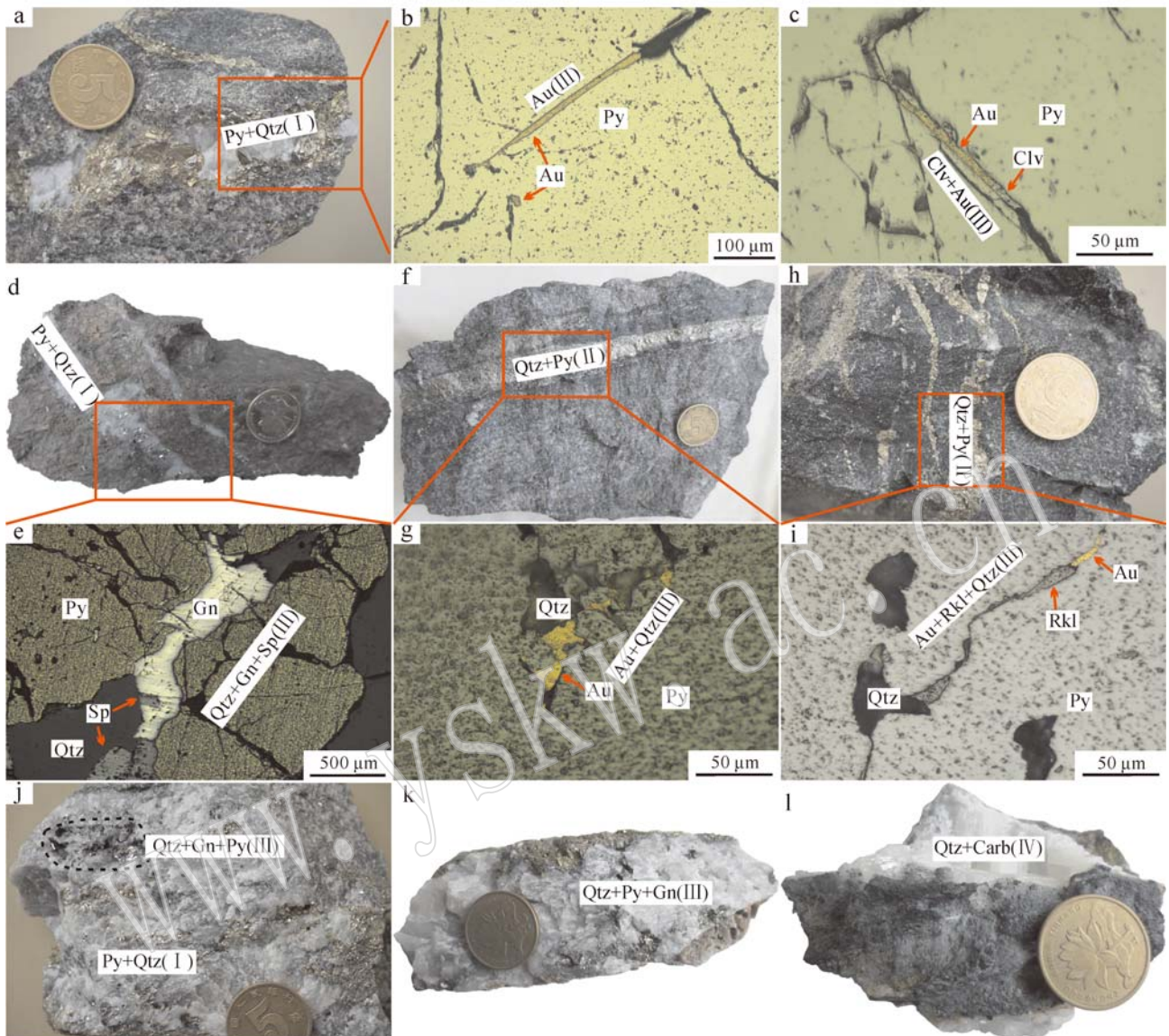


图4 松里沟金矿4个成矿阶段矿化特征

Fig. 4 Characteristics of the four ore-forming stages in the Songligou gold deposit

a—黄铁矿-石英脉(I), 围岩发生弱钾长石化; b, c—金-碲化物(III)充填于黄铁矿(I)裂隙中(反射光); d—黄铁矿-石英脉(I), 围岩发生钾长石化; e—石英-方铅矿-闪锌矿脉(III)充填于黄铁矿(I)裂隙中(反射光); f—石英-黄铁矿脉(II), 围岩发生黄铁绢英岩化; g—石英-石英(III)充填于黄铁矿(II)裂隙中(反射光); h—石英-黄铁矿脉(II), 围岩发生黄铁矿化、绿泥石化; i—金-碲化物-石英(III)充填于黄铁矿(II)裂隙中(反射光); j—黄铁矿-石英脉(I)中的石英-方铅矿-黄铁矿晶洞(III); k—石英-黄铁矿-方铅矿脉(III); l—石英-碳酸盐脉(IV);

Au—自然金; Carb—碳酸盐; Clv—碲金矿; Gn—方铅矿; Py—黄铁矿; Qtz—石英; Rkl—碲铅铋矿; Sp—闪锌矿

a—pyrite-quartz vein (I), weak K-feldspar alteration in wall rock; b, c—gold-telluride (III) cement crack of pyrite (I) (reflected light); d—pyrite-quartz vein (I), K-feldspar alteration in wall rock; e—quartz-galena-sphalerite vein (III) cementing crack of pyrite (I) (reflected light); f—quartz-pyrite vein (II), beresitization in wall rock; g—gold-quartz (III) cementing crack of pyrite (II) (reflected light); h—quartz-pyrite vein (II), pyritization and chloritization in wall rock; i—gold-telluride-quartz (III) cementing crack of pyrite (II) (reflected light); j—quartz-galena-pyrite geode (III) in pyrite-quartz vein (I); k—quartz-pyrite-galena vein (III); l—quartz-carbonate vein (IV); Au—native gold; Carb—carbonate; Clv—calaverite; Gn—galena; Py—pyrite; Qtz—quartz; Rkl—rucklidgeite; Sp—sphalerite

布, 石英-黄铁矿细脉、胶结物中的黄铁矿呈稠密浸染状分布。

金-碲化物阶段(III): 蚀变片麻岩裂隙中充填细小方铅矿, 形成石英-多金属硫化物细脉、胶结物, 并

在前两阶段的黄铁矿裂隙或边缘中充填金、碲化物等细小充填物。主要矿物有石英、黄铁矿、方铅矿等。充填于蚀变岩中的方铅矿呈它形粒状结构、微细浸染状构造。分布于石英-多金属硫化物细脉、胶

结物中的黄铁矿和方铅矿呈中细粒半自形-它形粒状结构、浸染状构造。金、碲化物等细小充填物多沿早期黄铁矿裂隙充填,少部分与方解石、石英、萤石一起胶结黄铁矿颗粒,常见石英-自然金、萤石-自然金、重晶石-自然金、方解石-石英-自然金-碲化物、方解石-萤石-自然金-碲化物、黄铜矿-碲化物-自然金、碲化物-磁铁矿-自然金、方铅矿-自然金、方铅矿-碲化物、闪锌矿-黄铜矿、方铅矿-闪锌矿-黄铜矿等共生组合。

石英-碳酸盐阶段(IV): 形成石英-碳酸盐脉、团块和胶结物。矿物主要有方解石,其次为石英和少量的萤石。基本无金矿化。

4 样品采集及分析方法

本次工作系统采集了1 280~1 395 m中段的样品,在1 280和1 343 m中段采集的样品中发现了自然金和碲化物。考虑到PD1343中段的样品更为典型,所以用于电子探针和能谱分析的样品来自PD1343平硐,其中样品204-1CM-B2采自PD1343平硐204-1穿脉,样品PD1343-B8(1)、PD1343-B8(2)和PD1343-B9采自PD1343平硐,均为含碲化物黄铁矿化蚀变岩。这些样品特征能代表松里沟金矿富矿段的样品特征。

碲化物和自然金的化学成分由电子探针和能谱分析确定。分析测试在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成,仪器为JXA-8230,加速电压20 kV,电流20 nA,束斑直径约为1 μm。Au以Pd/Au、Ag以AgS、Te以HgTe、Fe-Cu-S以CuFeS₂、As以FeAsS、Sb以Sb₂S₃、Pb以PbS、Zn以ZnS为标样。主量元素测试精度优于2%。

5 矿物组成

本次工作鉴定出了7种碲化物、辉铋矿(Bi₂S₃)和自然金(Au),碲化物包括:碲铅铋矿(PbBi₂Te₄)、碲铅矿(PbTe)、碲铋矿(Bi₂Te₃)、碲金矿(AuTe₂)、碲金银矿(AuAg₃Te₂)、硫碲铋铅金矿(AuPb₂BiTe₂S)、辉碲铋矿(Bi₂Te₂S)。

5.1 碲化物

(1) 碲铅铋矿(PbBi₂Te₄)

碲铅铋矿是在碲化物总量中占较高含量的碲化物。反射色呈钢灰色,表面略显麻点(交代方铅矿时

除外),反射率略强于碲铅矿而弱于碲铋矿,呈板条或不规则状产于黄铁矿裂隙中,粒径为40~200 μm,以50 μm为主。10粒碲铅铋矿Te含量41.47%~46.04%(质量分数,下同),平均44.85%;Bi含量38.05%~43.90%,平均39.89%,Pb含量12.44%~13.83%,平均12.85%,含有少量的Fe、Ag,平均分别为1.10%、0.51%(表2)。其以碲铅铋矿(图5l)、碲铅铋矿+自然金(图5g、5k、6a、6c)、碲铅铋矿+碲铅矿(图5d)、碲铅铋矿+闪锌矿或者呈碲铅铋矿反应边+方铅矿(图5b、5c)的形式产出。

(2) 碲铅矿(PbTe)

碲铅矿是在碲化物总量中占中等含量的碲化物。反射色多样,如钢灰色、浅钢灰色、淡绿色,表面麻点较多,反射率低于碲铅铋矿,呈不规则状条状或粒状产于黄铁矿裂隙中,粒径20~70 μm,以30 μm为主。6粒碲铅矿的Pb含量为59.86%~62.57%,平均60.91%;Te含量36.07%~39.33%,平均37.89%;含有少量的Fe、Ag,平均含量分别为0.70%和0.16%(表3)。其以碲铅矿、碲铅矿+碲铋矿(图5d)、碲铅矿+碲铋矿固溶体(图5j)、碲铅矿+自然金(图5h)、碲铅矿+碲金矿(图6c)和碲铅矿+碲金银矿+自然金(图6e)或者呈碲铅矿反应边+方铅矿(图5b、5c)的形式产出。

(3) 碲铋矿(Bi₂Te₃)

碲铋矿是在碲化物总量中占较低含量的碲化物。反射色为钢灰色,与碲铅矿共生时偶见麻点,反射率高于碲铅铋矿,呈不规则状产出或呈板条状充填在黄铁矿裂隙中。粒径20~50 μm,少数可达150~500 μm。本次分析的7粒碲铋矿中4粒为标准分子碲铋矿,2粒为含铅碲铋矿,1粒为高铋碲铋矿(表3)。4粒正常碲铋矿Bi含量50.27%~52.89%,平均51.44%;Te含量46.46%~48.56%,平均47.46%,含少量的Fe、Ag(平均0.73%和0.24%)和微量的Au。其以碲铋矿(图5a)、碲铋矿+碲铅矿的固溶体(图5j)、碲铋矿+自然金(图8b)的形式产出。2粒含铅碲铋矿的Bi含量分别为50.46%和45.83%,Te含量分别为45.36%和45.87%,Pb含量分别为2.15%和5.47%,Fe含量分别为1.09%和1.48%,Ag含量分别为1.47%和0.26%,还有少量的Au。这可能是碲铋矿中少量的Pb与Bi发生了类质同像替换。含铅碲铋矿形成了含铅碲铋矿+碲金银矿(图6b)和含铅碲铋矿+自然金(图8c)组合。1粒高Bi碲铋矿的Bi含量57.30%,Te含量42.35%,

表 2 松里沟金矿碲铅铋矿电子探针分析结果
Table 2 Electron microprobe analyses of rucklidgeite from the Songligou gold deposit

编号	1-18	1-23	1-26	1-29	1-30	1-54	1-58	1-65	1-88	2-6
$w_B/\%$										
Pb	12.57	12.49	12.86	13.18	12.62	12.58	12.44	12.74	13.83	13.17
Bi	39.49	40.07	40.06	39.42	39.12	43.90	40.84	38.21	38.05	39.76
Ag	0.33	0.49	0.68	0.47	0.63	0.80	0.43	0.58	0.42	0.25
Au	—	—	0.06	—	—	0.50	—	0.01	—	—
Te	45.55	43.41	44.81	46.04	45.02	41.47	44.97	45.70	45.47	46.02
Cu	0.04	—	—	—	0.01	—	0.02	—	—	—
Fe	1.82	2.11	1.28	0.28	1.65	0.48	0.79	1.77	0.74	0.04
Total	99.80	98.57	99.75	99.39	99.05	99.74	99.49	99.00	98.51	99.23
apfu										
Pb	0.66	0.67	0.68	0.72	0.67	0.69	0.67	0.67	0.75	0.72
Bi	2.06	2.12	2.11	2.12	2.06	2.39	2.18	2.00	2.05	2.16
Ag	0.03	0.05	0.07	0.05	0.06	0.08	0.04	0.06	0.04	0.03
Au	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
Te	3.89	3.75	3.88	4.06	3.88	3.70	3.94	3.92	4.01	4.09
Cu	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0.35	0.42	0.25	0.06	0.32	0.10	0.16	0.35	0.15	0.01
Total	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

备注：“—”表示 $w_B < 0.01\%$ 或 $apfu < 0.01$ 。

表 3 松里沟金矿碲铅矿和碲铋矿电子探针分析结果
Table 3 Electron microprobe analyses of altaite and tellurobismuthite from the Songligou gold deposit

编号	碲铅矿						碲铋矿						
	1-46	1-59	1-86	1-89	2-7	4-15	1-11	1-72	1-34	1-70	1-82	1-79	3-10d
$w_B/\%$													
Pb	62.57	60.98	59.86	60.53	60.28	61.26	2.15	5.47	—	—	—	—	—
Bi	—	—	—	—	—	—	50.46	45.83	52.29	52.89	50.31	50.27	57.30
Ag	0.17	0.07	0.06	0.11	0.22	0.35	1.47	0.26	0.21	0.13	0.55	0.09	0.01
Au	—	—	—	—	—	—	0.07	0.04	—	—	0.03	0.06	0.04
Te	36.07	39.33	37.51	38.34	38.92	37.19	45.36	45.87	46.46	47.01	47.84	48.56	42.35
Cu	0.02	—	—	0.01	0.07	—	—	0.03	—	—	—	—	0.04
Fe	0.64	0.39	1.70	0.82	0.08	0.61	1.09	1.48	0.69	0.15	1.00	1.08	0.14
Total	99.46	100.78	99.13	99.81	99.55	99.42	100.60	98.98	99.64	100.17	99.73	100.05	99.88
apfu													
Pb	1.01	0.96	0.94	0.96	0.97	0.98	0.08	0.21	—	—	—	—	—
Bi	—	—	—	—	—	—	1.88	1.73	1.99	2.02	1.88	1.87	2.25
Ag	0.01	—	—	—	0.01	0.01	0.11	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Te	0.95	1.01	0.96	0.99	1.02	0.97	2.77	2.83	2.90	2.95	2.93	2.97	2.72
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01
Fe	0.04	0.02	0.10	0.05	—	0.04	0.15	0.21	0.10	0.02	0.14	0.15	0.02
Total	2	2	2	2	2	2	5	5	5	5	5	5	5

备注：“—”表示 $w_B < 0.01\%$ 或 $apfu < 0.01$ 。

含少量的 Fe、Au、Ag，分子式介于碲铋矿和碲碲铋矿 (BiTe) 之间，形成了高铋碲铋矿 + 自然金 (图 5i) 组合。

(4) 碲金矿 (AuTe₂)

碲金矿是在碲化物总量中占较高含量的碲化

物。反射色呈黄色，有时呈钢灰色，反射率高于黄铁矿，呈子弹头状或不规则状产于黄铁矿中。矿物粒径为 10~30 μm ，少数可达 80 μm 。12 粒碲金矿 Te 含量 54.43%~57.04%，平均 55.97%，Au 含量 39.00%~43.12%，平均 41.43%，含少量的 Fe、Ag、

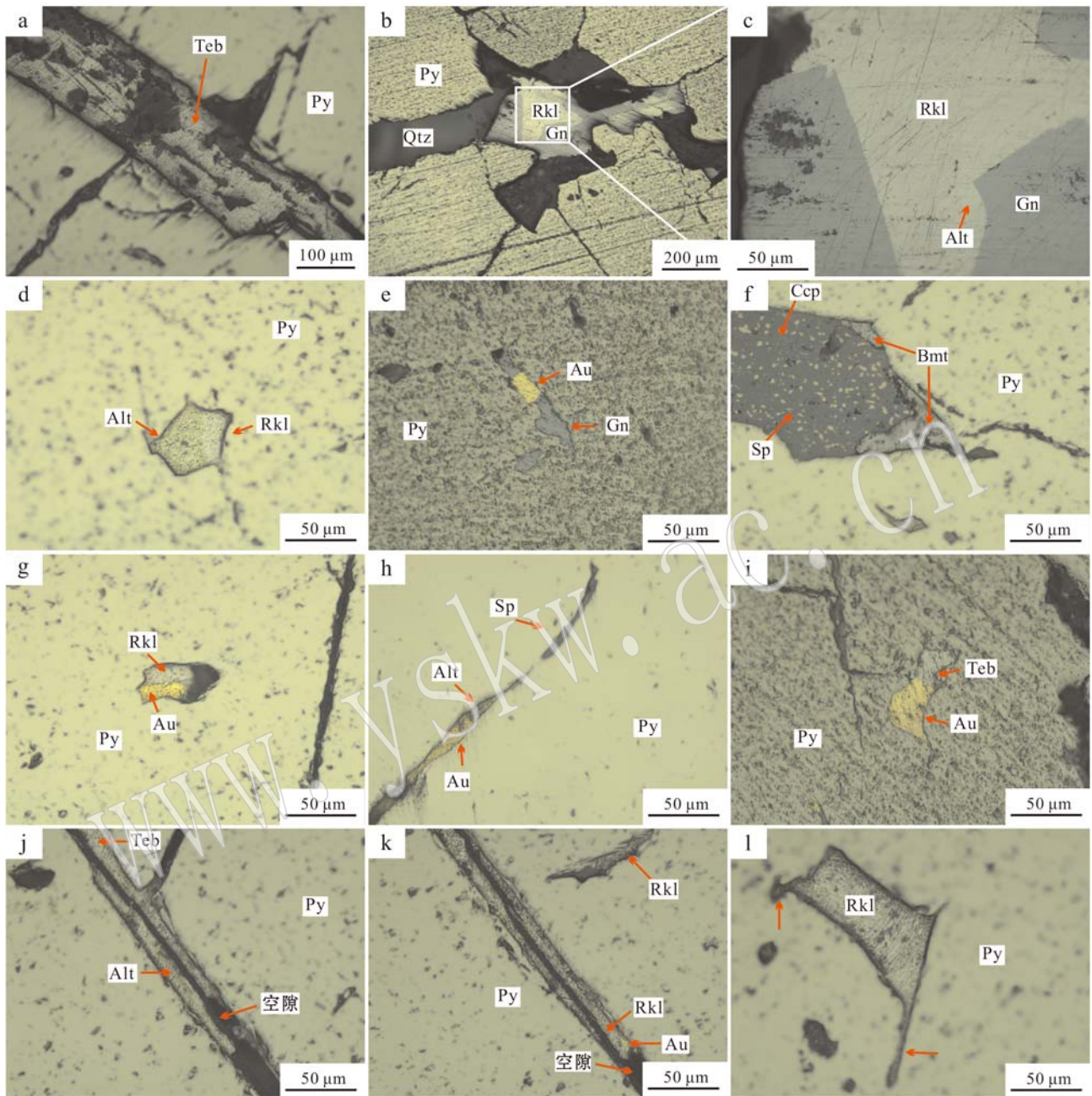


图 5 松里沟金矿黄铁矿裂隙中的 Te-Pb-Bi 矿物(反射光)

Fig. 5 Te-Pb-Bi minerals cementing crack of pyrite in the Songligou gold deposit (reflected light)

a—碲铋矿；b—石英、方铅矿和碲化物；c—碲铅铋矿和碲铅矿交代方铅矿；d—碲铅铋矿和碲铅矿共生；e—方铅矿和自然金；f—辉铋矿交代黄铜矿和闪锌矿；g—碲铅铋矿和自然金；h—闪锌矿、碲铅矿和自然金；i—自然金和碲铋矿共生；j—碲铅矿和碲铋矿的固溶体分离结构；k—自然金与碲铅铋矿；l—碲铅铋矿；Alt—碲铅矿；Au—自然金；Bmt—辉铋矿；Ccp—黄铜矿；Gn—方铅矿；Py—黄铁矿；Qtz—石英；Rkl—碲铅铋矿；Sp—闪锌矿；Teb—碲铋矿

a—tellurobismuthite；b—rucklidgeite, altaite and galena；c—quartz, galena and tellurides；d—intergrowth aggregate of rucklidgeite and altaite；e—intergrowth aggregate of galena and native gold；f—bismuthinite replacing chalcopyrite and sphalerite；g—intergrowth aggregate of rucklidgeite and native gold；h—intergrowth aggregate of sphalerite, altaite and native gold；i—intergrowth aggregate of tellurobismuthite and native gold；j—solid solution of altaite infolded with tellurobismuthite；k—intergrowth aggregate of gold, rucklidgeite；l—rucklidgeite；Alt—altaite；Au—native gold；Bmt—bismuthinite；Ccp—chalcopyrite；Gn—galena；Py—pyrite；Qtz—quartz；Rkl—rucklidgeite；Sp—sphalerite；Teb—tellurobismuthite

表4 松里沟金矿碲金矿电子探针分析结果

Table 4 Electron microprobe analyses of calaverite from the Songligou gold deposit

编号	1-1	1-4b	1-9	1-12	1-36	1-40d	1-42d-1	1-47	1-56	1-84	1-92	4-13
$w_B/\%$												
Pb	0.37	0.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	0.53	0.50	0.38	0.37	0.29	0.34	0.38	0.32	0.49	0.37	—	—
Ag	1.55	0.86	0.58	0.59	0.72	0.57	2.72	0.54	0.62	0.51	0.66	0.69
Au	42.34	41.86	41.73	43.12	41.31	42.69	39.00	41.01	41.76	39.30	40.65	42.44
Te	55.52	54.43	56.10	56.31	56.26	56.33	56.44	56.23	56.44	54.48	57.04	56.08
Cu	—	—	0.08	0.02	0.02	0.06	0.17	0.06	0.01	—	0.07	0.04
Fe	0.73	1.40	0.64	0.51	1.49	0.32	0.74	1.54	0.08	4.02	1.04	0.69
Total	101.03	99.76	99.52	100.91	100.09	100.31	99.45	99.71	99.40	98.68	99.46	99.94
apfu												
Pb	0.01	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—
Ag	0.06	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.11	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03
Au	0.95	0.94	0.95	0.97	0.92	0.97	0.87	0.91	0.96	0.85	0.91	0.96
Te	1.91	1.89	1.96	1.96	1.93	1.97	1.94	1.93	2.00	1.82	1.97	1.96
Cu	—	—	0.01	—	—	0.01	0.01	—	—	—	0.01	—
Fe	0.06	0.11	0.05	0.04	0.12	0.03	0.06	0.12	0.01	0.31	0.08	0.05
Total	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

备注：“—”表示 $w_B < 0.01\%$ 或 $apfu < 0.01$ 。

Bi, 平均含量分别为 1.10%、0.89%、0.33% (表 4)。其以碲金矿 (图 6g、6i)、碲金矿 + 自然金 ± 黄铜矿 ± 磁铁矿 (图 6b、6d、6f、6h)、碲金矿 + 碲金银矿 (图 6b)、碲金矿 + 碲铅矿 (图 6c) 等共生形式产出。

(5) 碲金银矿 ($AuAg_3Te_2$)

碲金银矿是在碲化物总量中占较低含量的碲化

物。反射色呈暗钢灰色, 反射率低于黄铁矿, 呈板条状产于黄铁矿中, 粒径较小, 为 10~20 μm 。5 粒碲金银矿 Ag 含量 40.34%~44.05%, 平均 42.00%; Te 含量 30.73%~33.41%, 平均 32.37%; Au 含量 22.74%~24.96%, 平均 23.00%, 含有少量的 Fe、Bi、Cu, 平均分别为 1.16%、0.14%、0.11% (表 5)。

表5 松里沟金矿碲金银矿、硫碲铋铅金矿、辉碲铋矿、辉铋矿电子探针分析结果

Table 5 Electron microprobe analyses of petzitte, buckhornite, tetradymite and bismuthinite from the Songligou gold deposit

编号	碲金银矿				硫碲铋铅金矿		辉碲铋矿		辉铋矿
	1-10	1-40	1-67	1-69	4-14	1-24	1-25	1-42d-2	1-64
$w_B/\%$									
S	—	—	—	—	—	8.72	4.59	4.28	17.74
Pb	—	—	—	—	—	36.14	—	—	—
Bi	0.35	0.18	—	0.19	—	14.61	58.36	61.65	79.58
Ag	40.61	44.05	42.64	40.34	42.38	—	0.04	0.04	—
Au	24.19	23.40	24.71	22.74	24.96	17.90	—	0.04	—
Te	32.60	30.73	32.35	33.41	32.74	22.03	36.05	32.54	0.34
Cu	—	0.16	0.05	0.21	—	0.15	—	0.02	1.49
Fe	1.45	0.85	0.90	1.82	0.77	0.43	0.72	0.92	0.65
Zn	—	—	—	—	—	0.00	0.07	0.03	0.81
Total	99.20	99.37	100.65	98.71	100.84	99.98	99.83	99.52	100.60
apfu									
S	—	—	—	—	—	3.10	1.00	0.95	2.80
Pb	—	—	—	—	—	1.99	—	—	—
Bi	0.01	0.01	—	0.01	—	0.80	1.94	2.10	1.93
Ag	2.89	3.11	3.00	2.85	2.98	—	—	—	—
Au	0.94	0.91	0.95	0.88	0.96	1.03	—	—	—
Te	1.96	1.84	1.92	1.99	1.95	1.97	1.96	1.82	0.01
Cu	—	0.02	0.01	0.03	—	0.03	—	—	0.14
Fe	0.20	0.12	0.12	0.25	0.10	0.09	0.09	0.12	0.06
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06
Total	6	6	6	6	6	9	5	5	5

备注：“—”表示 $w_B < 0.01\%$ 或 $apfu < 0.01$ 。

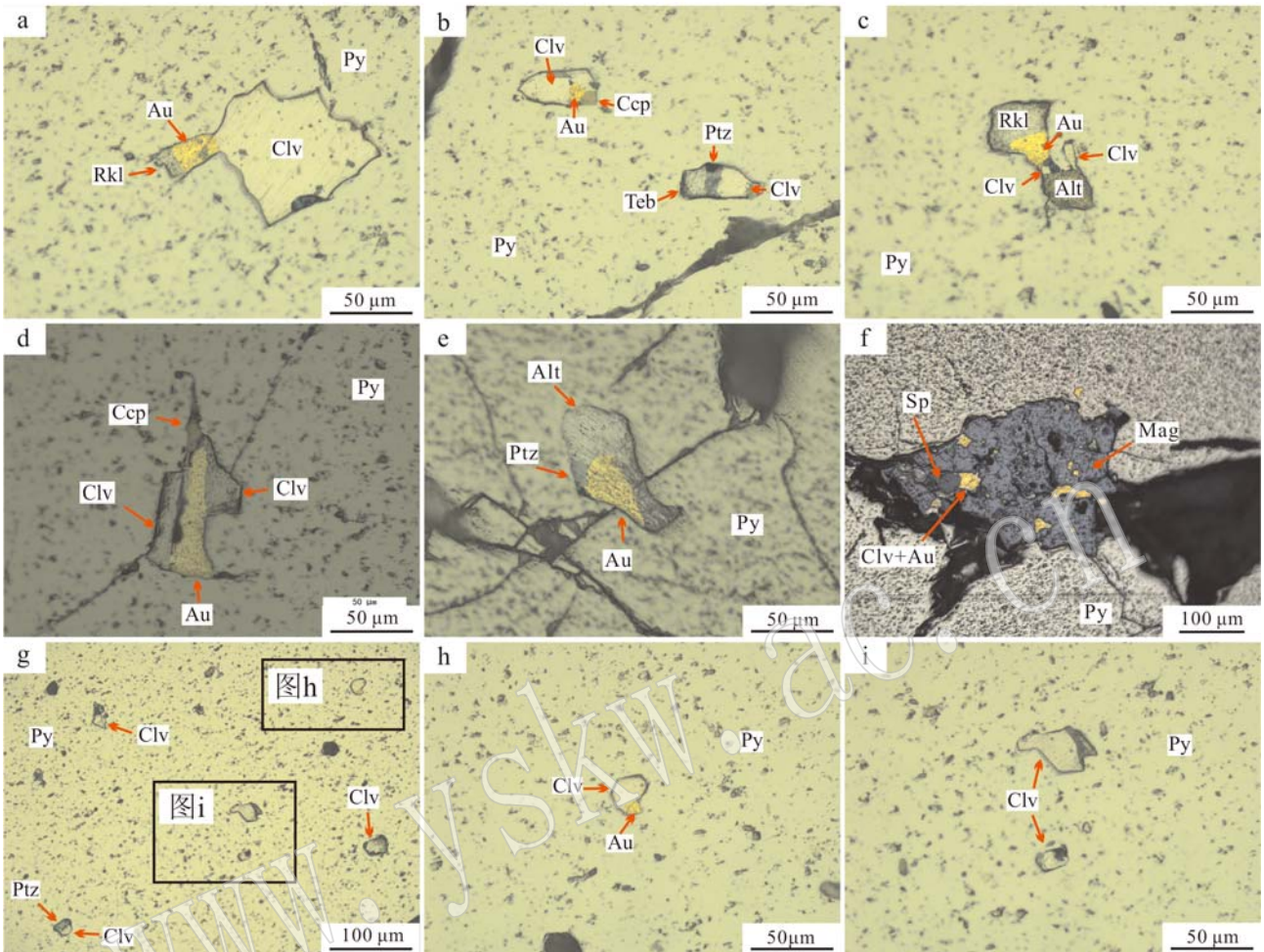


图 6 松里沟金矿黄铁矿裂隙中的 Te-Au-Ag 矿物(反射光)

Fig. 6 Te-Au-Ag minerals cementing crack of pyrite in the Songligou gold deposit (reflected light)

a—碲铅铋矿、自然金、碲金矿连生；b—碲铋矿、碲金银矿、碲金矿连生，黄铜矿、碲金矿、自然金共生；c—碲铅铋矿、自然金、碲金矿、碲铅矿连生；d—黄铜矿、碲金矿、自然金共生；e—碲铅矿、碲金银矿、自然金共生；f—自然金、碲金矿、磁铁矿和闪锌矿共生；g—碲金矿；h—碲金矿与自然金共生；i—碲金矿；Alt—碲铅矿；Au—自然金；Ccp—黄铜矿；Clv—碲金矿；Mag—磁铁矿；Py—黄铁矿；Ptz—碲金银矿；Rkl—碲铅铋矿；Sp—闪锌矿；Teb—碲铋矿

a—aggregate of rucklidgeite, native gold and calaverite; b—aggregate of tellurobismuthite, petzite and calaverite, and intergrowth aggregate of chalcopyrite, calaverite and native gold; c—aggregate of rucklidgeite, native gold, calaverite and altaite; d—intergrowth aggregate of chalcopyrite, calaverite and native gold; e—intergrowth aggregate of altaite, petzite and native gold; f—intergrowth aggregate of native gold, calaverite, magnetite and sphalerite; g—calaverite; h—intergrowth aggregate of native gold, calaverite; i—calaverite; Alt—altaite; Au—gold; Ccp—chalcopyrite; Clv—calaverite; Mag—magnetite; Py—pyrite; Ptz—petzite; Rkl—rucklidgeite; Sp—sphalerite; Teb—tellurobismuthite

其以碲金矿 + 碲金银矿 + 含铅碲铋矿(图 6b)、碲金银矿 + 自然金 + 碲铅铋矿、自然金 + 碲金银矿 + 黄铜矿(图 7c)、碲金银矿 + 碲铅矿 + 自然金(图 6e)、碲金银矿 + 碲金矿(图 6g)的共生组合产出。

(6) 硫碲铋铅金矿(AuPb₂BiTe₂S₃)

矿石仅发现 1 粒硫碲铋铅金矿，反射色呈暗钢灰色，反射率低于碲金银矿。呈不规则状产于黄铁矿中，粒径约为 50 μm。硫碲铋铅金矿 Pb 含量

36.14%，Te 含量 22.03%，Au 含量 17.90%，Bi 含量 14.61%，S 含量 8.72%，还含有少量的 Fe、Cu(表 5)，形成了硫碲铋铅金矿 + 辉碲铋矿共生组合(图 7a)，与小秦岭杨砦峪和大湖金矿中的硫碲铋铅金矿的成分基本一致(Jian *et al.*, 2014, 2015)。

(7) 辉碲铋矿(Bi₂Te₂S)

矿石中仅发现 2 粒辉碲铋矿，反射色呈暗钢灰色，反射率低于碲铋矿。呈不规则状产于黄铁矿中，

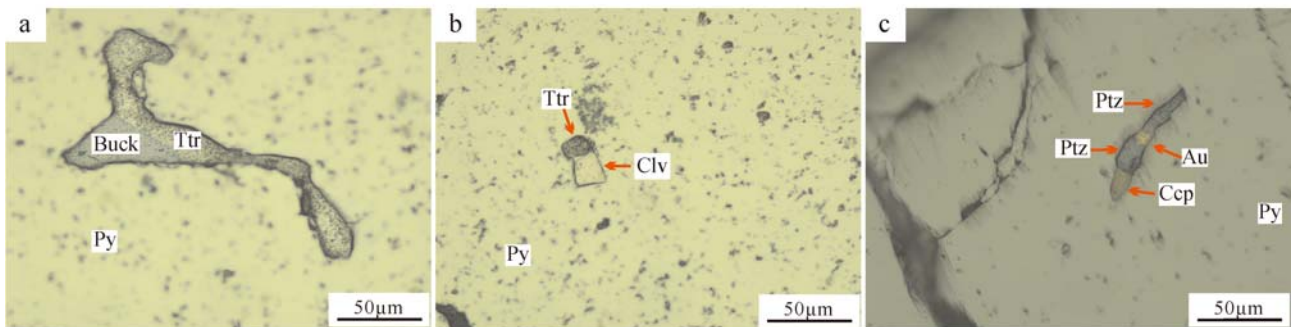


图 7 松里沟金矿黄铁矿裂隙中的含 S 矿物(反射光)

Fig. 7 Sulfur-bearing minerals cementing crack of pyrite in the Songliugu gold deposit (reflected light)

a—硫碲铋铅金矿和辉碲铋矿共生; b—辉碲铋矿和碲金矿共生; c—黄铜矿、碲金银矿、自然金连生; Au—自然金; Buck—硫碲铋铅金矿; Ccp—黄铜矿; Clv—碲金矿; Py—黄铁矿; Ptz—碲金银矿; Ttr—辉碲铋矿

a—intergrowth aggregate of buckhornite and tetradymite; b—intergrowth aggregate of tetradymite and calaverite; c—aggregate of chalcopyrite, petzite and native gold; Au—native gold; Buck—buckhornite; Ccp—chalcopyrite; Clv—calaverite; Py—pyrite; Ptz—petzite; Ttr—tetradymite

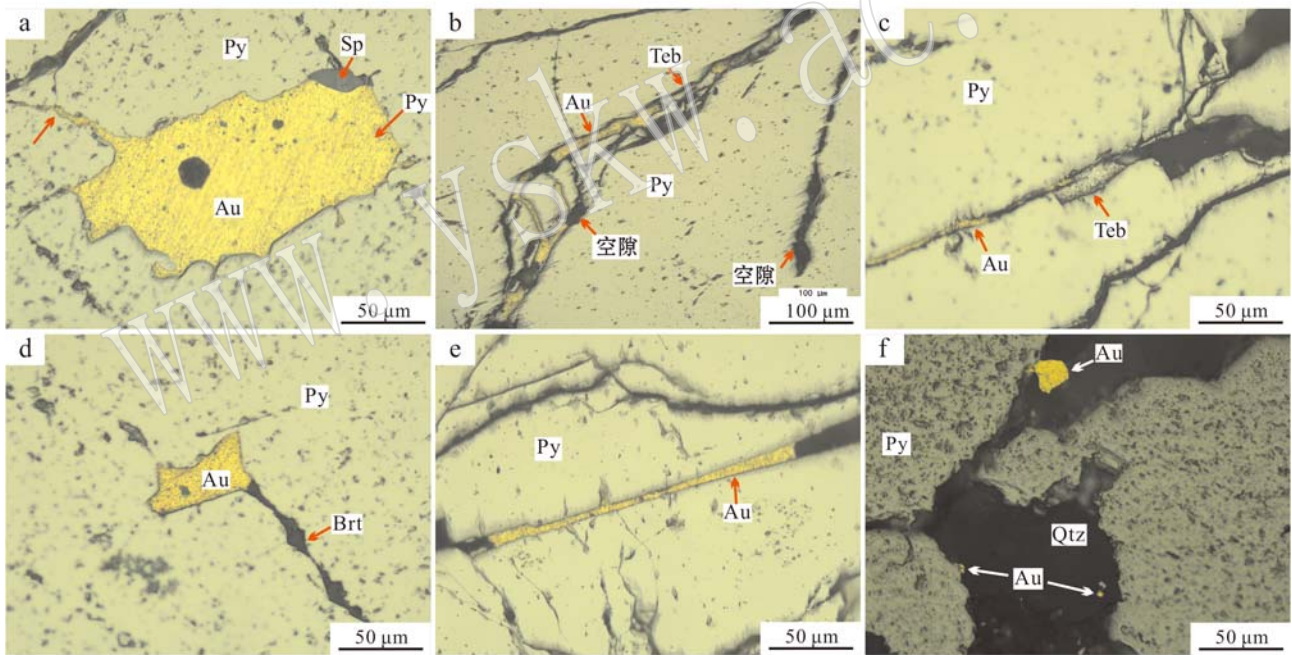


图 8 松里沟金矿的自然金(反射光)

Fig. 8 Native gold in the Songliugu gold deposit (reflected light)

a—自然金包裹黄铁矿、与闪锌矿共生, 充填黄铁矿裂隙; b、c—自然金与碲铋矿呈脉状产于黄铁矿裂隙中; d—自然金与重晶石共生, 呈脉状产于黄铁矿裂隙中; e—自然金呈裂隙状产出; f—自然金石英充填于黄铁矿颗粒间; Au—自然金; Brt—重晶石; Py—黄铁矿; Qtz—石英; Sp—闪锌矿; Teb—碲铋矿

a—intergrowth aggregate of native gold and sphalerite, and native gold containing pyrite cementing crack of pyrite; b, c—intergrowth aggregate of native gold and tellurobismuthite vein cementing crack of pyrite; d—intergrowth aggregate of native gold and barite vein cementing crack of pyrite; e—native gold cementing crack of pyrite; f—native gold filling somewhere between pyrite particles; Au—gold; Brt—barite; Py—pyrite; Qtz—quartz; Sp—sphalerite; Teb—tellurobismuthite

粒径约为 150 和 20 μm。1 粒标准分子辉碲铋矿 Bi 含量 58.36%, Te 含量 36.05%, S 含量 4.59%, 含微

量的 Zn、Ag(表 5), 形成了辉碲铋矿 + 硫碲铋铅金矿组合(图 7a)。1 粒高 Bi 辉碲铋矿 Bi 含量 61.65%, Te

含量 32.54%，S 含量 4.28%，含微量的 Fe、Ag、Au、Zn，形成了高 Bi 辉铋矿 + 碲金矿组合(图 7b)。

5.2 辉铋矿(Bi₂S₃)

辉铋矿反射色呈带浅灰色调的锡白色，反射率高于闪锌矿而低于黄铁矿。呈不规则状产出，粒径为 10~50 μm。1 粒辉铋矿 Bi 含量为 79.58%，S 含量为 17.74%，还含有少量的 Cu(表 5)，这与其含有细小黄铜矿(显微镜能观察到)有关。辉铋矿交代呈固溶体分离结构的闪锌矿-黄铜矿并在辉铋矿中形成细小黄铜矿残余(图 5f)。

5.3 自然金(Au)

自然金是矿石中产出最广的贵金属矿物，常与碲铅铋矿、碲金矿共生或呈单颗粒产于黄铁矿裂隙中，偶与碲铅矿、碲金银矿、碲铋矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、萤石、重晶石共生。形态多样，呈三角形、方形、长条状、细脉状、点状和不规则状产出。粒度均为显微可见，一般以 30~70 μm 为主，最大可达 300 μm，最小 < 5 μm。产出状态有呈共生金产出、呈裂隙金产出和呈独立颗粒的金产出 3 种。

自然金的共生产出包括连生、三角共生和简单共生 3 种，金及其共生矿物充填于黄铁矿裂隙中。自然金常与黄铜矿、碲金矿、碲铅铋矿、碲铋矿呈连生产出，连生产出有黄铜矿-自然金-碲金矿(图 6d)、碲铅铋矿-自然金-碲金矿(图 6a)、碲铋矿-自然金(图 8b)、碲铅铋矿-自然金-碲金矿-碲铅矿(图 6c)、黄铜矿-碲金银矿-自然金(图 7c)。三角共生有碲铅矿-自然金-碲金银矿(图 6e)、黄铜矿-自然金-碲金矿(图 6b)。金与闪锌矿(图 8a)、方铅矿(图 5e)、碲金矿(图 6h)、碲铋矿(图 5i)、碲铅铋矿(图 5g)、重晶石(图 8d)、萤石呈简单共生产出。

裂隙金为金产出的主要形式之一，主要分布在黄铁矿的裂隙中(图 8e)，金颗粒较大，常 > 100 μm。

独立颗粒的金分布在黄铁矿颗粒的边缘(图 8f)和内部，粒径较小，常 < 30 μm。

24 粒自然金的 Au 含量为 89.98%~96.35%，Ag 含量为 2.40%~8.32%，以 1 000 Au/(Au + Ag) (ω_B/%) 计算其成色在 915~976 之间，平均 936(表 6)，为高纯度自然金。

表 6 松里沟金矿自然金电子探针分析结果

Table 6 Electron microprobe analyses of native gold from the Songligou gold deposit

编号	ω _B /%					原子						
	Bi	Ag	Au	Fe	Total	1 000 Au/(Au + Ag)	Bi	Ag	Au	Fe	Total	N _{Ag}
1-2	0.63	5.68	92.03	0.87	99.21	942	0.01	0.10	0.87	0.03	1	0.101
1-14	0.58	5.66	91.93	0.43	98.59	942	0.01	0.10	0.88	0.01	1	0.101
1-27	0.56	5.80	92.00	0.74	99.10	941	0.01	0.10	0.87	0.02	1	0.103
1-37	0.54	5.83	92.27	1.03	99.67	941	-	0.10	0.86	0.03	1	0.103
1-39	0.89	5.61	91.66	0.59	98.75	942	0.01	0.10	0.87	0.02	1	0.101
1-42	0.55	6.16	93.03	0.18	99.92	938	-	0.11	0.88	0.01	1	0.108
1-44	0.58	5.89	92.99	0.36	99.82	940	0.01	0.10	0.88	0.01	1	0.104
1-49	0.61	6.10	92.44	0.02	99.17	938	0.01	0.11	0.89	-	1	0.107
1-55	0.74	5.46	92.67	0.37	99.24	944	0.01	0.10	0.89	0.01	1	0.097
1-60	-	2.40	96.35	0.82	99.57	976	-	0.04	0.93	0.03	1	0.044
1-71	-	7.14	92.44	1.10	100.68	928	-	0.12	0.85	0.04	1	0.124
1-73	0.46	6.98	89.98	1.65	99.07	928	-	0.12	0.83	0.05	1	0.124
1-76	-	6.42	92.88	0.61	99.91	935	-	0.11	0.87	0.02	1	0.112
1-77	-	6.85	91.78	1.16	99.79	931	-	0.12	0.85	0.04	1	0.120
1-81	-	7.02	92.07	0.45	99.54	929	-	0.12	0.86	0.01	1	0.122
1-85	0.57	6.32	92.03	0.82	99.74	936	-	0.11	0.86	0.03	1	0.111
2-4	-	5.72	92.99	0.26	98.97	942	-	0.10	0.89	0.01	1	0.101
2-11	-	6.31	92.37	0.70	99.38	936	-	0.11	0.87	0.02	1	0.111
3-1	-	6.72	93.10	0.89	100.71	933	-	0.11	0.86	0.03	1	0.116
3-7	-	6.14	92.85	0.53	99.51	938	-	0.11	0.88	0.02	1	0.108
3-10	-	5.68	93.73	0.30	99.70	943	-	0.10	0.89	0.01	1	0.100
4-6	-	7.63	90.94	0.65	99.21	923	-	0.13	0.85	0.02	1	0.133
4-12	-	8.32	90.00	0.83	99.15	915	-	0.14	0.83	0.03	1	0.144
4-16	-	8.26	90.69	0.32	99.26	917	-	0.14	0.85	0.01	1	0.143

备注：N_{Ag}为自然金中 Ag 的原子分数，计算公式为 N_{Ag} = Ag_{mol} / (Ag + Au)_{mol}；“-”表示 ω_B < 0.01% 或 apfu < 0.01。

6 讨论

6.1 松里沟金矿类型

本次鉴定出松里沟金矿中含有7种碲化物,包括碲铅铋矿(PbBi_2Te_4)、碲铅矿(PbTe)、碲铋矿(Bi_2Te_3)、碲金矿(AuTe_2)、碲金银矿(AuAg_3Te_2)、硫碲铋铅金矿($\text{AuPb}_2\text{BiTe}_2\text{S}$)、辉碲铋矿($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$)。碲化物与自然金、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、萤石、重晶石共生,形成了多种共生组合,如碲金矿+自然金±黄铜矿±磁铁矿、碲金矿+碲金银矿+碲铋矿、碲金银矿+自然金+碲铅铋矿、碲金银矿+自然金+黄铜矿、碲铅铋矿+自然金、碲铅铋矿+自然金+碲金矿+碲铅矿、碲铅铋矿+闪锌矿、碲铅矿+自然金、碲铅矿+碲铅铋矿、碲铋矿+自然金、硫碲铋铅金矿+辉碲铋矿。碲化物除上述简单共生及连生组合外,少数呈三方共生(如碲金矿+自然金+黄铜矿、碲铅矿+碲金银矿+自然金)和具固溶体分离结构(如碲铅矿+碲铋矿)的矿物组合。在这些共生关系中大量的金、银以其碲化物的形式产出(图9),或与(含铋的)碲化物紧密共生,因此松里沟金矿为典型的碲金矿床,这符合Cook等(2009a)对于碲金矿床的定义。

小秦岭-熊耳山-外方山地区的金矿成因存在造山型金矿和与岩浆作用有关的金矿之争(Mao *et al.*,

2002; 蒋少涌等,2009; Li *et al.*, 2012a)。但最近有关小秦岭金矿的系统研究表明,这些金矿集中形成于119~154 Ma,与岩浆作用有关(Wang *et al.*, 2002; 李厚民等,2007; Li *et al.*, 2012a, 2012b; 强山峰等,2013)。即使以前认为与印支期造山作用有关的大湖金矿,目前也认为是与燕山期岩浆作用有关的金成矿作用叠加在印支期的钼成矿作用之上(Li *et al.*, 2011; Jian *et al.*, 2015)。熊耳山-外方山地区与小秦岭地区同属于华北陆块南缘,具有相同的构造演化史和相似的金成矿作用。尽管还未能获得松里沟金矿的成矿时代,但大量测年数据表明熊耳山-外方山地区的金成矿时代集中在115~135和163 Ma(上宫金矿除外)(Han *et al.*, 2007b; Chen *et al.*, 2008; 姚军明等,2009; 翟雷等,2012; 唐克非,2014; 张兴康,2015; 抄尉尉等,2016),这与该地区燕山期岩浆作用的时间(112~157 Ma)(Mao *et al.*, 2010)基本一致。松里沟碲金矿床与小秦岭大湖碲金矿床(矿区中未见岩浆岩)具有相似的矿物组成,后者已被证实与岩浆作用有关(Jian *et al.*, 2015)。Voudouris等(2013)认为希腊东北部的基州金矿(矿区中未见岩浆岩)的含Cu、Pb、Mo、Au、Ag、Te等的流体亦源于岩浆。松里沟金矿中含有Cu、Pb、Au、Ag、Te等元素组成的矿物,特别是辉碲矿,显示岩浆来源的特点。秦岭造山作用在220 Ma后结束(刘福来等,2007),之后转化为陆内演化阶段。综上,本文认为松里沟金矿为一与岩浆作用有关金矿而非造山型金矿。

6.2 金的赋存状态分析

松里沟金矿出现了大量的自然金和金银碲化物,它们是该金矿金的主要赋存矿物。

Cook等(2009b)认为,即使在卡林型金矿中,含量较低但异常富集的Te、Sb能代替As,或者与As一起进入黄铁矿,导致黄铁矿晶格发生形变,从而导致Au进入晶格。当然黄铁矿中也可能因为存在细小的金银碲化物而载金。

金矿中,除了自然金、金银碲化物、含金黄铁矿等可以作为金的主要载体外,Ciobanu等(2009)认为与 Bi_2X_3 具有相似的分子结构的碲铋矿、碲铅铋矿和辉碲矿也可以载金。 Pb^{2+} 和 Ag^+ 的相关性指示 Pb^{2+} 和 Ag^+ 进入碲铋矿和碲铅铋矿的八面体替代 Bi^{3+} (置换反应为 $\text{Pb}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Bi}^{3+}$),金以 Au^+ 的形式也常伴随 Ag^+ 进入此类矿物。同样, Ag 可以进入碲铅矿Pb的八面体(Ciobanu *et al.*, 2009),所以

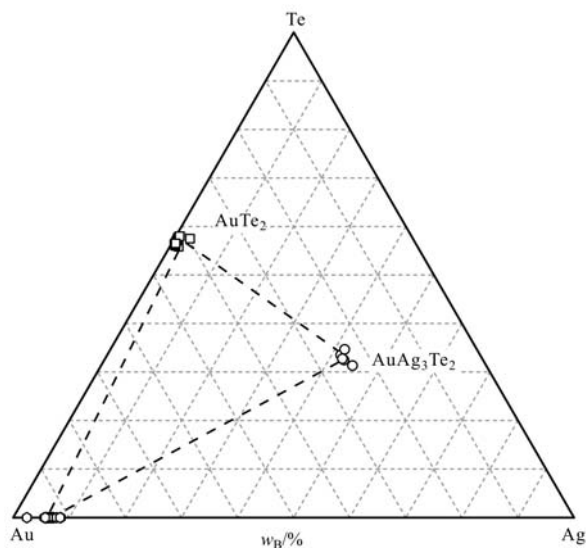


图9 松里沟金矿 Au-Ag-Te 系统(据 Markham, 1960; Cabri, 1965)

Fig. 9 The ternary system Au-Ag-Te of the Songligou gold deposit (after Markham, 1960; Cabri, 1965)

碲铅矿也可以载金(Cook *et al.*, 2009a)。

松里沟金矿发育大量的自然金、金银碲化物、黄铁矿、Bi 的碲化物、Pb 的碲化物(尽管有些矿物中 Au 的含量低于检测限),这些矿物均为松里沟金矿重要的载金矿物。

6.3 碲化物的形成机理

Bi 具有低熔点(271℃),在含 Bi 元素矿物的金矿床中,Bi-熔体的收集作用形成 Au-Bi 熔体的共熔合金是金富集的有效机制,如 Au-Bi 熔体的共熔合金在 241℃ 下含有约 19% 的 Au,比在任何温度下的流体相中含金量还要多,化学反应方程式为: $4 \text{Au}(\text{HS})_2^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 4 \text{Au}^0(\text{Bi 熔体中}) + 8 \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq})$ (Tooth *et al.*, 2008),能使流体中 Au 的富集程度增加几个数量级(Ciobanu and Cook, 2005; Tooth *et al.*, 2008, 2009)。但相关实验表明 Bi-熔体对 Au 的收集作用后会形成大量的球状 Bi 和 Au 及自然金+自然铋+黑铋金矿(maldonite)组合(Tooth *et al.*, 2008, 2009, 2011)。尽管松里沟金矿发现了辉铋矿、碲铋矿、碲铅铋矿,但并没发现自然铋和黑铋金矿,看来 Bi-熔体的收集作用在松里沟金矿是有限的。

Reed 和 Palandri(2006)认为在自然体系的特定温度下,液相中金属与 Cl^- 和 HS^- 络合物(metal complexing)在决定矿物溶解度方面有很强的作用,因为溶液中的配体(如 Cl^- 和 HS^-)能包裹好金属,阻止金属以硫化物的形式沉淀。在 25~550℃ 液相中(没有强调 pH 值),Fe、Zn 常以氯化物的形式存在,而 Cu、Pb、Ag、Au 可以呈氯化物或者硫氢络合物的形式存在。Pb、Zn、Fe 的氯络合物在高温下是稳定的,温度下降时显著解体,形成 Pb、Zn、Fe 的硫化物。Au、Ag、Cu、Pb 的双硫氢络合物在低温下较为稳定,具有较为一致的性质,适合在溶液中迁移;而 Au、Ag、Cu 的氯的络合物在 25~550℃ 液相中稳定性较低,不适合在溶液中迁移。Pal'yanova(2008)认为,在金-碲、金-砷和金-铋矿床中,自然金均可能是在早阶段碱性流体到晚阶段的中性-弱酸性的流体的演化过程中沉淀的,高纯度金的形成亦可以解释为 Au 元素是由碱性流体迁移的[碱性流体中 $(\text{Au}/\text{Ag})_{\text{aq}}$ 值较大,容易形成高纯度自然金;在弱酸性或中性流体中 $(\text{Au}/\text{Ag})_{\text{aq}}$ 值较小,形成金的纯度较低(Pal'yanova, 2008)]。松里沟矿区从第 I 阶段的钾长石化到第 II 阶段的黄铁绢英岩化也证明了流体从碱性向酸性演化的观点。形成云母和石英的化学

反应方程式为: $3 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{s}) + \text{K}^+(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{s}) + 6 \text{SiO}_2(\text{s}) + 3 \text{Na}^+(\text{aq})$ 和 $3 \text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{s}) + 6 \text{SiO}_2(\text{s}) + 3 \text{KOH}(\text{aq})$ 。Pal'yanova(2008)通过相图研究还指出溶液的 pH 值决定了 Au、Ag 络合物的种类,在 200~500℃ 的碱性流体中,Au、Ag 的迁移形式以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ 为主。

Cooke 和 Mcphail(2001)和 Ciobanu 等(2006)认为,在地质温度(geothermal)环境和浅成低温热液环境下,虽然冷却、持续多阶段的沸腾、流体混合、水岩反应、气体逃逸、气体冷凝进入流体是矿物沉淀的重要因素,但 $\text{Te}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ 冷凝进入含贵金属的氯化物溶液是碲化物沉淀的唯一可能机制。形成金银碲化物可能的化学反应方程式为: $\text{Au}(\text{HS})_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 1/2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Au}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 1/4 \text{O}_2(\text{g})$, $\text{Ag}(\text{HS})_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 1/2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Ag}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 1/4 \text{O}_2(\text{g})$, $\text{Au}(\text{s}) + \text{Te}_2(\text{g}) = \text{AuTe}_2(\text{s})$, $\text{Au}(\text{s}) + 3 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Te}_2(\text{g}) = \text{AuAg}_3\text{Te}_2(\text{s})$ 。

在松里沟金矿中,黄铁矿-石英脉和石英-黄铁矿脉中的碲化物、自然金等沉淀于黄铁矿裂隙中,表明黄铁矿早形成,碲化物、自然金等晚形成。这一现象亦能说明,在黄铁矿-石英阶段和石英-黄铁矿阶段,随着温度的降低,Fe 络合物解体,与硫结合形成黄铁矿。矿区自然金均为高纯度自然金(表 6),早阶段围岩发生了钾化蚀变,指示含金热液通过碱性流体运移,结合 Reed 和 Palandri(2006)的实验结果,推测 Au、Ag 的迁移形式以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ 为主。黄铁矿的大量沉淀导致了硫逸度的降低,同时碲逸度相对升高。 $\text{Te}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ 冷凝进入含贵金属元素的氯化物溶液,使得大量碲化物及其共生矿物沉淀于黄铁矿裂隙中。

6.4 成矿条件分析

(1) 成矿温度

碲化物的共生关系可以指示其形成温度(Borthikov *et al.*, 1988)。松里沟金矿的碲金矿+碲金银矿(图 6b)和自然金+碲金银矿(图 6e)指示其共生组合的稳定温度小于 313℃。自然金($N_{\text{Ag}} = 0.116$, 表 6) + 碲金矿(图 6f、表 6)、自然金($N_{\text{Ag}} = 0.101$, 表 6) + 碲金矿(图 6b、6d)组合,其形成温度可能分别为 140℃ 和约 110℃(图 10)。松里沟金矿 N_{Ag} 的最大值为 0.143(N_{Ag} 为自然金中 Ag 的原子分数)。Borthikov 等(1998)指出,当自然金中的 N_{Ag}

<0.070 时,其温度不会低于 75℃,所以本文推测松里沟金矿碲化物可能形成于 110~313℃ 的温度范围(图 10)。

(2) 硫逸度-碲逸度($f_{Te_2} - f_{S_2}$)

Afifi 等(1988a)指出,在重要的地质温度范围内, $Te_{2(g)}$ 相对于其它 $TeX_{(g)}$ (X=1 或者 5)分子来说

是最丰富的,所以, Te_2 的理想气体是确定碲化物形成环境中碲逸度的最合适参考状态。韩志伟(2010)对松里沟金矿石英脉中的流体包裹进行了显微测温研究,其均一温度均匀分布在 131.1~280.7℃ 之间,代表了黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段和金-碲化物阶段的成矿温度的下限。考虑到金-碲化物阶段碲化物共生组合显示的形成温度为 110~313℃,可能代表了金-碲化物阶段成矿温度的上下限。为了考查黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段到金-碲化物阶段 f_{Te_2} 和 f_{S_2} 的变化,本文选择两者的高温部分(300℃)作为黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段的成矿温度,选择高温和低温的中间值(200℃)作为金-碲化物阶段的成矿温度,并以此计算黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段和金-碲化物阶段的 f_{Te_2} 和 f_{S_2} (图 11)。用于计算的化学反应方程式参考 Afifi 等(1988b),吉布斯自由能参考 Simon 和 Essene(1996)。

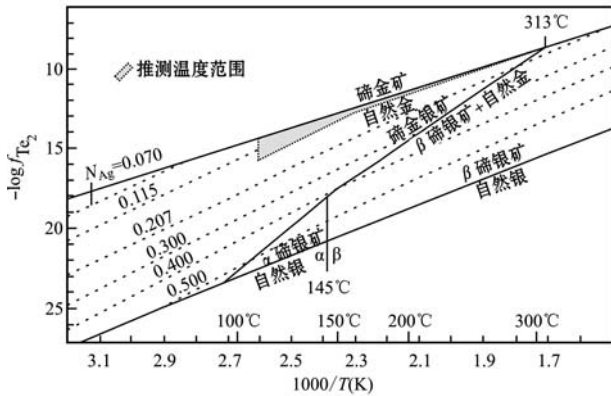


图 10 松里沟金矿 Au-Ag-Te 系统 Te 活度-温度图(据 Borthikov 等, 1988)

Fig. 10 Diagram of tellurium activity versus temperature for the system Au-Ag-Te of the Songligou gold deposit (after Borthikov et al., 1988)

黄铁矿-石英阶段和石英-黄铁矿阶段的 $\log f_{Te_2} < -14.4$, $\log f_{S_2} = -11.1 \sim -6.5$ (图 11a)。这两个阶段的 f_{S_2} 受磁黄铁矿-黄铁矿反应线及黄铜矿-斑

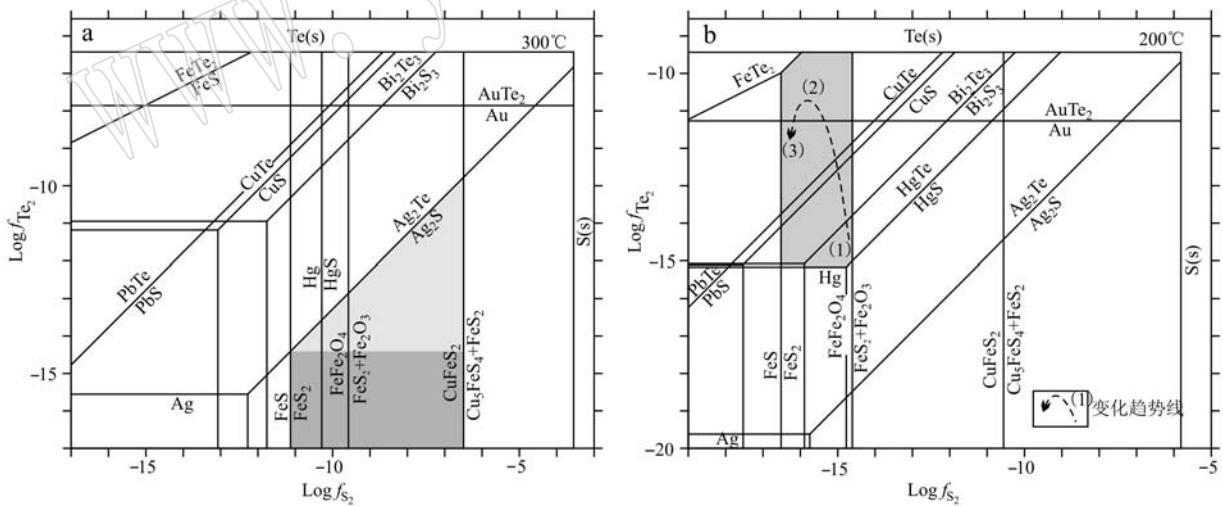


图 11 松里沟金矿黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段(a)和金-碲化物阶段(b)的 $\log f_{Te_2} - \log f_{S_2}$ 图(修改自 Afifi 等, 1988b)

Fig. 11 Relative variations of $\log f_{Te_2}$ and $\log f_{S_2}$ in pyrite-quartz, quartz-pyrite (a) and gold-tellurides (b) stages of the Songligou gold deposit (modified after Afifi et al., 1988b)

阴影部分代表松里沟黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段和金-碲化物阶段的 $\log f_{Te_2} - \log f_{S_2}$ 条件,a 图中的浅灰色和深灰色区域为理论区域,深灰色区域为实际可能区域

Shaded areas represent the conditions of $\log f_{Te_2} - \log f_{S_2}$ of the pyrite-quartz, quartz-pyrite and gold-telluride stages of the Songligou gold deposit.

For Fig. a, the light gray and the dark gray areas are the theoretical areas, whereas the dark gray area is the more possible practical area

铜矿+黄铁矿的反应线控制。两阶段发育大量的黄铁矿,没有发现黄铜矿和磁黄铁矿,所以 f_{S_2} 的顶界在黄铜矿-斑铜矿+黄铁矿的反应线的左边,底界在磁黄铁矿-黄铁矿反应线的右边。两阶段的 f_{Te_2} 受碲银矿-辉银矿的反应线控制。碲银矿的缺失控制了左上界。虽然其碲逸度可能为 $\log f_{Te_2} < -9.8$ (浅灰色区域和深灰色区域),但因为这两阶段在硫化物的形成的过程中并没有发现碲化物,碲逸度的最高值不应该随着硫逸度最高值的降低而有明显的降低(反而可能是略有升高),所以Te逸度的最高值可能在磁黄铁矿-黄铁矿反应线与碲银矿-辉银矿反应线的交点处。因此认为这两阶段的碲逸度更有可能为 $\log f_{Te_2} < -14.4$ (深灰色区域)。

金-碲化物阶段的 $\log f_{Te_2} = -15.2 \sim -9.4$ 、 $\log f_{S_2} = -16.5 \sim -14.6$ (图11b)。由于本阶段形成了大量的碲化物及其共生矿物(如碲铋矿、碲铅矿、自然金、碲金矿),没有发现自然碲、自然铋和自然汞,所以 f_{Te_2} 的顶界在Te(s)(Te饱和线)之下,底界在碲铋矿-自然铋和碲汞矿-自然汞反应线之上。本阶段的 f_{S_2} 受磁黄铁矿-黄铁矿反应线及磁铁矿-黄铁矿+赤铁矿的反应线控制。由于本阶段发育磁铁矿、黄铁矿,没有发现磁黄铁矿及与黄铁矿共生的赤铁矿,所以 f_{S_2} 的顶界在磁铁矿-黄铁矿+赤铁矿反应线的左边,底界在磁黄铁矿-黄铁矿反应线的右边。碲铁矿的缺失控制了左上界、辉铋矿的出现和碲汞矿的缺失控制了右下界。

在金-碲化物阶段,多种共生组合,尤其是碲铅矿和碲铋矿的固溶体分离结构,均指示该阶段的多种矿物几乎同时形成。但碲化物与部分硫化物(如方铅矿、辉铋矿)的形成存在着先后关系。方铅矿被碲铅矿和碲铋矿交代,碲铅矿和碲铋矿均与自然金共生,说明部分方铅矿早于碲化物和自然金形成(也存在部分自然金与方铅矿共生);辉铋矿交代闪锌矿,闪锌矿与自然金共生,所以辉铋矿晚于自然金形成。Afifi等(1988b)提出碲铅矿交代方铅矿的化学反应方程式为: $2PbS + Te_2 = 2PbTe + S_2$,代表硫化物形成后 f_{Te_2} 相对于 f_{S_2} 增加,使得碲化物能交代硫化物;碲金矿的出现说明本阶段存在过较高的碲逸度;而重晶石的形成能代表碲化物沉淀后 f_{Te_2} 相对于 f_{S_2} 降低的后碲化物过程(Afifi *et al.*, 1988b)。综上,方铅矿/自然金/辉铋矿(1)→硫化物

+碲化物+自然金(2)→自然金+重晶石(3)代表了本阶段中 f_{Te_2}/f_{S_2} 值先升高后降低的过程(图11b)。

碲化物、自然金及少量硫化物产于早阶段的黄铁矿裂隙中,其形成时间晚于黄铁矿。在黄铁矿-石英阶段和石英-黄铁矿阶段,大量黄铁矿的形成使得 f_{S_2} 降低, f_{Te_2} 相对升高,金-碲化物阶段,虽然有少量的辉铋矿、方铅矿形成,但主要为碲与金属元素结合生成大量碲化物、少量碲化物±自然金±黄铜矿±闪锌矿组合及自然金;随着碲化物的大量形成, f_{Te_2} 降低,碲化物再难形成,便形成了自然金+重晶石组合。所以 f_{Te_2}/f_{S_2} 值的变化是控制松里沟金矿沉淀的关键因素。

(3) 氧逸度(f_{O_2})和酸碱度(pH值)

硫化物、氧化物和硫酸盐类矿物的关系可以指示 f_{O_2} 和pH值的变化。松里沟金矿金-碲化物阶段生成了磁铁矿和重晶石,可能的化学反应方程式为: $3FeS_2(s) + 11O_2(g) + 6H_2O(l) = Fe_3O_4(s) + 6H_2SO_4(l)$ 、 $H_2SO_4(l) = 2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ 和 $BaS(s) + 2O_2(g) = BaSO_4(s)$ (Simon and Essene, 1996)。松里沟金矿从黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段到金-碲化物阶段,氧逸度升高,pH值降低。

7 结论

松里沟金矿的热液成矿过程包括4个成矿阶段:黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段、金-碲化物阶段和石英-碳酸盐阶段。首次发现并确定了7种碲化物以及辉铋矿和自然金,碲化物包括碲铅矿(碲铋矿)、碲铋矿、碲铅矿(PbTe)、碲铋矿(Bi_2Te_3)、碲金矿($AuTe_2$)、碲金银矿($AuAg_3Te_2$)、碲铋铋金矿($AuPb_2BiTe_2S$)、辉碲铋矿(Bi_2Te_2S)。金主要以自然金和金银碲化物的形式存在。松里沟矿床为一与岩浆作用有关的碲金矿床。Au、Ag以硫氢络合物的形式发生迁移, $Te_2(g)$ 和 $H_2Te(g)$ 冷凝进入含贵金属的氯化物溶液是碲化物沉淀主要机制。黄铁矿-石英阶段和石英-黄铁矿阶段形成于 $\log f_{Te_2} < -14.4$ 的碲逸度和 $\log f_{S_2} = -11.1 \sim -6.5$ 的硫逸度环境;金-碲化物阶段形成于温度为 $110 \sim 313^\circ C$ 、碲逸度为 $\log f_{Te_2} = -15.2 \sim -9.4$ 和 $\log f_{S_2} = -16.5 \sim -14.6$ 的硫逸度环境,并伴随着 f_{O_2} 的升高和pH值的降低。 f_{Te_2} 、 f_{O_2} 的升高及 f_{S_2} 、pH值的降低控制了

该矿床的形成。

致谢 中国地质科学院矿产资源研究所陈振宇副研究员在实验过程给予了帮助,简伟助理研究员在显微鉴定过程中给予了极大的帮助并对本文提出了详细的修改意见,中国地质大学(北京)刘家军教授在相图制作方面给予了详细的讲解,翟德高副教授和王长明副教授对本文提出了宝贵的修改意见,在此一并感谢!

References

- Afifi A M, Kelly W C and Essene E J. 1988a. Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria[J]. *Economic Geology*, 83: 377~394.
- Afifi A M, Kelly W C and Essene E J. 1988b. Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: II. Applications to telluride-bearing ore deposits[J]. *Economic Geology*, 83: 395~404.
- Borthikov N S, Kramer K H, Genkin A D, *et al.* 1988. Parageneses of gold and silver tellurides in the Florencia gold deposit, Cuba[J]. *International Geology Review*, 30(3): 294~306.
- Cabri L J. 1965. Phase relations in the Au-Ag-Te system and their mineralogical significance[J]. *Economic Geology*, 60(8): 1569~1606.
- Chao Weiwei, Ye Huihou, Tian Ye, *et al.* 2016. Re-Os isotopic dating of molybdenite from Luannling gold deposit in Xiong'er Mountain ore concentration area of western Henan Province and its geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 35(1): 103~116(in Chinese with English abstract).
- Chen Cuihua, Cao Zhimin, Hou Xiuping, *et al.* 1999. The distributive law and main minerogenic conditions of gold-telluride deposits in the world[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 26(3): 241~248(in Chinese with English abstract).
- Chen Yanjing, Pirajno Franco and Qi Jinping. 2008. The Shanggong gold deposit, Eastern Qinling Orogen, China: Isotope geochemistry and implications for ore genesis[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 33: 252~266.
- Ciobanu C L and Cook N J. 2005. Pring Allan. Bismuth tellurides as gold scavengers[A]. *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*[C]. 1381~1386.
- Ciobanu C L, Cook N J, Pring A, *et al.* 2009. 'Invisible gold' in bismuth chalcogenides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 1970~1999.
- Ciobanu C L, Cook N J and Spry P G. 2006. Preface- special issue: telluride and selenide minerals in gold deposits- how and why? [J]. *Mineralogy and Petrology*, 87: 163~169.
- Cook N J, Ciobanu C L, Spry P G, *et al.* 2009a. Understanding gold-(silver)-telluride-(selenide) mineral deposits[J]. *Episodes*, 4(32): 249~263.
- Cook N J, Ciobanu C L and Mao J W. 2009b. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China) [J]. *Chemical Geology*, 264: 101~121.
- Cooke D R and Mcphail D C. 2001. Epithermal Au-Ag-Te mineralization, Acupan, Baguio District, Philippines: Numerical simulations of mineral deposition[J]. *Economic Geology*, 96: 109~131.
- Deng Jun, Gong Qingjie, Wang Changning, *et al.* 2014. Sequence of late Jurassic-Early cretaceous magmatic-hydrothermal event in the Xiong'er shan region, central China: An overview with new zircon U-Pb geochronology data on quartz porphyries[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79: 161~172.
- Gao Shen, Xu Hong, Zhang Deshen, *et al.* 2015. Ore petrography and chemistry of the tellurides from the Dongping gold deposit, Hebei Province, China[J]. *Ore Geology Review*, 64: 223~34.
- Guo Baojian, Li Yongfeng, Wang Zhiguang, *et al.* 2005. Type, metallogenetic regularities mineralization model and prospecting proposal in the Xiong'er shan district[J]. *Geology and Prospecting*, 41(5): 43~47(in Chinese with English abstract).
- Han Yigui, Li Xianghui, Zhang Shihong, *et al.* 2007b. Single grain Rb-Sr dating of euhedral and cataclastic pyrite from the Qiyugou gold deposit in western Henan, central China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(13): 1820~1826.
- Han Yigui, Zhang Shihong, Franco Pirajno, *et al.* 2007a. Evolution of the Mesozoic granites in the Xiong'er shan-Waifangshan region, western Henan Province, China, and its tectonic implications[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(2): 253~265.
- Han Zhiwei. 2010. Geology and Geochemistry of Niutougou Gold Deposit, Xiong'er shan Area, West Henan Province[D]. China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Hu Wenxuan, Sun Guoxi, Zhang Wenlan, *et al.* 2005. Au-Ag telluride minerals and their precipitation mechanism in the Rushan gold deposit, Shandong[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 25(2): 177~182(in Chinese with English abstract).
- Jian Wei, Lehmann Bernd, Mao Jingwen, *et al.* 2014. Telluride and Bi-sulfosalt mineralogy of the Yangzhaiyu gold deposit, Xiaoqinling region, central China[J]. *The Canadian Mineralist*, 52: 883~898.

- Jian wei, Lehmann Bernd, Mao Jingwen, *et al.* 2015. Mineralogy, fluid characteristics, and Re-Os age of the late Triassic Dahu Au-Mo deposit, Xiaoqinling region, central China: Evidence for a magmatic-hydrothermal origin[J]. *Economic Geology*, 100: 119~145.
- Jiang Shaoyong, Dai Baozhang, Jiang Yaohui, *et al.* 2009. Jaodong and Xiaoqinling: Two orogenic gold provinces formed in different tectonic settings[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2 727~2 738(in Chinese with English abstract).
- Li Houmin, Ye Huishou, Mao Jingwen, *et al.* 2007. Re-Os dating of molybdenites from Au(-Mo) deposits in Xiaoqinling gold ore district and its geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 26(4): 417~423(in Chinese with English abstract).
- Li Jianwei, Bi Shijian, Selby Dabid, *et al.* 2012a. Gaint Mesozoic gold provinces related to the destruction of the North China craton[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 349~350: 26~37.
- Li Jianwei, Li Zhanke, Zhou Meifu, *et al.* 2012b. The early Cretaceous Yangzhaiyu lode gold deposit, North China Craton: A link between craton reactivation and gold veining[J]. *Economic Geology*, 107: 43~79.
- Li Nuo, Chen Yanjing, Fletcher I R, *et al.* 2011. Triassic mineralization with Cretaceous overprint in the Dahu Au-Mo deposit, Xiaoqinling gold province: Constraints from SHRIMP monazite U-Th-Pb geochronology[J]. *Gondwana Research*, 20: 543~552.
- Liu Fulai and Xue Huaimin. 2007. Review and prospect of SHRIMP U-Pb dating on zircons from Sulu-Dabie UPH metamorphic rocks[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2 737~2 756(in Chinese with English abstract).
- Liu Jianchao, Li Xufen, Liu Yafei, *et al.* 2010. Mineralogical characteristics of telluride and their precipitation mechanism in the Jingqingding gold deposit, east Shandong, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 29(9): 1 309~1 428(in Chinese with English abstract).
- Liu Junlai, Zhao Shengjin, Cook N J, *et al.* 2013. Bonanza-grade accumulations of gold tellurides in the Early Cretaceous Sandaowanzi deposit, northeast China[J]. *Ore Geology Review*, 54: 110~126.
- Mao Jingwen, Goldfarb Richard J, Zhang Zhengwei, *et al.* 2002. Gold deposits in the Xiaoqinling-Xiong'ershan region, Qinling Mountains, central China[J]. *Mineralium Deposita*, 37: 306~325.
- Mao J W, Xie G Q, Pirajno F, *et al.* 2010. Late Jurassic-Early Cretaceous granitoid magmatism in eastern Qinling, central-eastern China: SHRIMP zircon U-Pb ages and tectonic implications[J]. *Australian Journal of Earth Science*, 1(57): 51~78.
- Markham N L. 1960. Synthetic and natural phases in the system Au-Ag-Te; Part I [J]. *Economic Geology*, 55(6): 1 148~1 178.
- Pal'yanova G. 2008. Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: Gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications[J]. *Chemical Geology*, 255: 399~413.
- Qiang Shanfeng, Bi Shijian, Deng Xiaodong, *et al.* 2013. Monazite U-Th-Pb ages of the Qinnan gold deposit, Xiaoqinling district: Implications for regional metallogensis and tectonic setting[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 38(1): 43~56(in Chinese with English abstract).
- Reed M H and Palandri J. 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 61: 609~631.
- Simon G and Essene Eric J. 1996. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria[J]. *Economic Geology*, 91: 1 183~1 208.
- Tang Kefei. 2014. Characteristics, Genesis, and Geodynamic Setting of Representative Gold Deposits in the Xiong'ershan District South Margin of the North China Craton[D]. China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Tooth B, Brugger J and Ciobanu C L. 2009. Experimental observation of gold scavenging bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 101: 104.
- Tooth B, Brugger J, Ciobanu C, *et al.* 2008. Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids[J]. *Geology*, 36(10): 815~818.
- Tooth B, Ciobanu C L., Green L, *et al.* 2011. Bi-melt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: An experimental study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 5 423~5 443.
- Voudouris P C, Spry P G, Mavrogenatos 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: 119~142.
- Wang Junxian, Du Hechuan, Liu Xinhui, *et al.* 2011. The ore mineralogy characteristics and genetic significance of Luanling gold deposit, Henan Province[J]. *Gold Science & Technology*, 19(6): 12~17 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yitian, Mao Jingwen, Lu Xinxiang, *et al.* 2002. ^{40}Ar - ^{39}Ar dating and geological implication of auriferous altered rocks from the middle deep section of Q875 gold-quartz vein in Xiaoqinling area, Henan, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 47(20): 1 750~1 755.

- Wang Zhongliang, Gong Qingjie, Sun Xiang, *et al.* 2012. LA-ICP-MS zircon U-Pb geochronology of quartz porphyry from the Niutougou gold deposit in Songxian county, Henan Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86(2): 370~382.
- Xu Wenguang, Fan Hongrui, Hu Fangfang, *et al.* 2014. Gold mineralization in the Guilaizhuang deposit, southwestern Shandong Province, China: Insight from phase relations among sulfides, tellurides, selenides and oxides[J]. *Ore Geology Review*, 56: 276~291.
- Yao Junming, Zhao Taiping, Li Jing, *et al.* 2009. Molybdenite Re-Os age and zircon U-Pb age and Hf isotope geochemistry of the Qiyugou gold system, Henan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(2): 374~384(in Chinese with English abstract).
- Zhai Degao and Liu Jiajun. 2014. Gold-telluride-sulfide association in the Sandaowanzi epithermal Au-Ag-Te deposit, NE China: Implications for phase equilibrium and physicochemical conditions[J]. *Miner. Petrol.*, 108: 853~871.
- Zhai Lei, Ye Huishou, Zhou Ke, *et al.* 2012. Geological characteristics and K-feldspar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Miaoling gold deposit in Songxian County, Henan Provinces[J]. *Geological Bulletin of China*, 31(4): 569~576(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xingkang. 2015. Geology, Geochemistry and Genesis of the Jiji-awa Au Deposit, Western Henan Province[D]. China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Zhao Jianong, Ren Fugen, Li Zenghui, *et al.* 1999. A study of sylvanite from the Beiling gold deposit, Henan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 16(1): 75~80(in Chinese with English abstract).
- 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): 1847~1856(in Chinese with English abstract).
- 陈翠华, 曹志敏, 侯秀萍, 等. 1999. 全球金-碲化物型矿床的分布规律和主要成矿条件[J]. *成都理工学院学报*, 26(3): 241~248.
- 郭保健, 李永峰, 王志光, 等. 2005. 熊耳山 Au-Ag-Pb-Mo 矿集区成矿模式与找矿方向[J]. *地质与勘探*, 41(5): 43~47.
- 韩志伟. 2010. 豫西熊耳山地区牛头沟金矿地质地球化学[D]. 中国地质大学(北京).
- 胡文瑄, 孙国曦, 张文兰, 等. 2005. 山东乳山金矿中金-银碲化物的矿物学特征与沉淀机理[J]. *矿物学报*, 25(2): 177~182.
- 蒋少涌, 戴宝章, 姜耀辉, 等. 2009. 胶东和小秦岭: 两类不同构造环境中的造山型金矿省[J]. *岩石学报*, 25(11): 2727~2738.
- 李厚民, 叶会寿, 毛景文, 等. 2007. 小秦岭金(钼)矿床辉钼矿铼-钨定年及其地质意义[J]. *矿床地质*, 26(4): 417~423.
- 刘福来, 薛怀民. 2007. 苏鲁-大别超高压岩石中锆石 SHRIMP U-Pb 定年研究——综述和最新进展[J]. *岩石学报*, 23(11): 2737~2756.
- 刘建朝, 李旭分, 刘亚非, 等. 2010. 胶东牟平-乳山金矿带金青顶金矿碲化物矿物的特征及沉淀机制[J]. *地质通报*, 29(9): 1309~1428.
- 强山峰, 毕诗健, 邓晓东, 等. 2013. 豫西小秦岭地区秦南金矿热液独居石 U-Th-Pb 定年及其地质意义[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 38(1): 43~56.
- 唐克非. 2014. 华北克拉通南缘熊耳山地区金矿床的时空演化、矿床成因及成矿构造背景[D]. 中国地质大学(武汉).
- 王君宪, 杜河川, 刘新会, 等. 2011. 河南栾灵金矿矿石矿物特征及成因分析[J]. *黄金科学与技术*, 19(6): 12~17.
- 姚军明, 赵太平, 李晶, 等. 2009. 河南祁雨沟金成矿系统辉钼矿 Re-Os 年龄和锆石 U-Pb 年龄及 Hf 同位素地球化学[J]. *岩石学报*, 25(2): 347~384.
- 翟雷, 叶会寿, 周珂, 等. 2012. 河南嵩县庙岭金矿地质特征与钾长石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年[J]. *地质通报*, 31(4): 569~576.
- 张兴康. 2015. 豫西吉家洼金矿床地质地球化学及成因研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 赵嘉农, 任富根, 李增慧, 等. 1999. 北岭金矿中的针碲银金矿的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 16(1): 75~80.
- 周起凤, 李胜荣, 陈海燕, 等. 2011. 胶东乳山英各庄金矿碲化物的发现及其意义[J]. *岩石学报*, 27(6): 1847~1856.

附中文参考文献

- 抄尉尉, 叶会寿, 田野, 等. 2016. 豫西熊耳山矿集区栾灵金矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其地质意义[J]. *矿床地质*, 35(1): 103~116.