

鄂东南鸡笼山矽卡岩型金铜矿床金、银、碲、铋的 赋存状态及其对成矿条件的制约

韩颖霄¹, 谢桂青²

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 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)

摘要: 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床是长江中下游成矿带典型的矽卡岩矿床, 矿体主要赋存于下三叠统大冶组碳酸盐岩与花岗闪长斑岩接触带内。根据野外观察和镜下鉴定, 将成矿过程划分为进矽卡岩阶段、退化蚀变阶段、石英-硫化物阶段和碳酸盐阶段, 其中石英-硫化物阶段为金和铜的主要成矿阶段。鸡笼山金铜矿床中不同类型矿石的矿相学观察和电子探针微区成分分析(EPMA)表明, 金、银主要以自然金、银金矿、碲银矿、硫银碲矿等形式产出, 主要载金矿物为黄铜矿和黄铁矿; 同时发现鸡笼山金铜矿床中发育大量碲-铋矿物(如辉碲铋矿、针硫碲铅矿等)。成矿流体物理化学性质研究表明, 鸡笼山金铜矿床中金银元素在高温热液中主要以氯络合物的形式运移, 随着温度降低和流体进一步的演化, 金银元素转变为以硫络合物、碲铋化物熔体等形式运移。在石英-硫化物阶段, 由于硫化作用与流体的沸腾作用, 流体中硫逸度降低, 碲逸度升高; 当流体处于黄铁矿-磁黄铁矿氧逸度范围、酸碱性呈中性-弱碱性、碲逸度($\log f_{\text{Te}_2}$)为 $-10.7 \sim -8.4$ 、硫逸度($\log f_{\text{S}_2}$)为 $-11.4 \sim -10.6$ 时, 金、银、铜元素近于同时沉淀, 碲、铋和砷元素对金和银元素运移和富集起到了重要作用, 最终形成了鸡笼山矽卡岩型金铜矿床。

关键词: 鸡笼山; 矽卡岩型金铜矿床; 金(银)赋存状态; 碲-铋矿物组合; 成矿机理

中图分类号: P618.5; P618.69; P618.83

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)04-0655-22

Modes of occurrence of Au, Ag, Te and Bi elements and their constraint on the ore-forming physicochemical conditions of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit, southeast Hubei Province

HAN Ying-xiao¹ and XIE Gui-qing²

(1. Faculty of Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment of MLR, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The Jilongshan skarn Au-Cu deposit is a representative skarn deposit in southeastern Hubei Province. Its orebodies are mainly hosted in the contact zone between the carbonate of the Lower Triassic Daye Group and the granite diorite porphyry. The ore-forming process can be divided into four stages, namely prograde skarn stage, retrograde skarn stage, quartz-sulfides stage and carbonate stage, and the precipitation of Au and Cu occurred at the quartz-sulfides stage. Microscopic observation and electron microprobe analysis suggest that Au and

收稿日期: 2016-03-23; 接受日期: 2016-06-24

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(K1203); 国土资源部公益性行业科研专项项目(201311136); 国家自然科学基金资助项目(41372090, 41573042, 41573036)

作者简介: 韩颖霄(1992-), 男, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业, E-mail: 348422218@qq.com; 通讯作者: 谢桂青(1975-), 男, 研究员, 主要从事矿床学研究, E-mail: guiqingxie@sohu.com。

Ag occur mainly as visible Au minerals (native gold, electrum) and visible Ag minerals (hessite, matildite), respectively, and Au minerals occur mainly as inclusions in chalcopyrite and tetrahedrite or micro-fracture fillings in pyrite. Abundant Te-Bi minerals, such as tetradymite and aikinite, were observed in the Jilongshan Au-Cu deposit. In high temperature hydrothermal fluids, Au and Ag elements were probably transported as chloride complexes. With the decreasing temperature of the fluid and the variation of compositions, Au and Ag elements might have been transported as sulfide complexes and bismuth-telluride melts or complexes. At the quartz-sulfides stage, fluid boiling and sulfurization resulted in the decrease of f_{S_2} and the increase of f_{Te_2} . When fluids lay in the oxygen fugacity range of pyrite-pyrrhotite buffer, pH values assumed neutral-to-alkaline nature, $-10.7 < \log f_{Te_2} < -8.4$ and $-11.4 < \log f_{S_2} < -10.6$, there existed the transfer and enrichment of Au by Te, Bi and As elements, which resulted in the formation of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit.

Key words: Jilongshan; skarn Au-Cu deposit; modes of occurrence of Au (Ag); Te-Bi mineral assemblages; metallogenic mechanism

Fund support: Basic Scientific Research Operation Cost of State-Leveled Public Welfare Scientific Research Courtyard (K1203); Public Welfare Scientific Research Project of Ministry of Land and Resources (201311136); National Natural Science Foundation of China (41372090, 41573042, 41573036)

矽卡岩型金矿床是金矿床的重要类型之一。根据成矿元素组合和成分,将矽卡岩型金矿床划分为独立金矿床和伴生金矿床两类;其中,独立金矿床包括高品位(5~10 g/t)还原型矽卡岩型金矿床和低品位(1~5 g/t)氧化型矽卡岩型金矿床;伴生金矿床的金品位较低,一般为0.01~1 g/t(Meinert, 1989; Meinert *et al.*, 2005)。目前国外学者建立了 Nickel Plate-Fortitude 式(还原型)矽卡岩型金矿的矿床模型(Myers and Meinert, 1991; Ettlinger *et al.*, 1992)。我国矽卡岩型金矿床主要分布于长江中下游成矿带,鄂东南地区又是长江中下游成矿带中矽卡岩型金矿床最为集中的区域(Zhao *et al.*, 1999; 陈衍景等, 2004)。Zhao 等(1999)将该地区的矽卡岩型金矿床与国外 Nickel Plate-Fortitude 式(还原型)矽卡岩型金矿床进行对比,发现两者在含矿岩体和矽卡岩矿物等方面存在明显的差异,因此认为我国长江中下游成矿带的矽卡岩型金矿床为氧化型矽卡岩型金矿床。

金矿床中伴生碲-铋矿物的现象较常见,如造山型金矿、浅成低温热液金矿等金矿床类型均有报道(Kovalenker *et al.*, 1997; Hagemann and Cassidy, 2000),这些矿物组合与金矿物的富集沉淀过程密切相关,因此可以通过碲-铋矿物组合对成矿流体的物理化学条件进行约束,并对矿床的形成机理进行探究(Afifi *et al.*, 1988a, 1988b; Douglas *et al.*, 2000; Ciobanu *et al.*, 2006; Jian and Lehmann, 2014)。

尽管有学者认为热液金-碲矿床与碱性岩有密切成因联系,是与碱性岩有关的热液金矿床的重要特征之一(Richards, 1995; Jensen and Barton, 2000),但最近研究表明部分与钙碱性岩体有关的金矿床中也发育大量的碲化物,因此金-碲矿物组合可能并不是与碱性岩相关金矿床所独有的特征(Cooke and McPhail, 2001; Cook and Ciobanu, 2005; Liu *et al.*, 2013)。

鸡笼山矽卡岩型金铜矿床位于长江中下游成矿带西端九瑞矿集区的丰山矿田内,大地构造位置处于扬子板块北缘的下扬子凹陷带内,北与大别造山带相接(谢桂青等, 2006; 毛景文等, 2009),是该区域内典型的与钙碱性斑岩体相关的矽卡岩型金铜矿床。目前,已有多名学者对鸡笼山金铜矿床开展了成岩成矿时代、矽卡岩矿物组合、稳定同位素和成矿流体演化等方面的研究(张轶男, 1999; 贾宝剑, 2012; 王建等, 2014a, 2014b, 2014c),但对于鸡笼山金铜矿床中金赋存状态的研究相对薄弱,而金的赋存状态是矿床学研究的重要内容(Cook and Chrysosoulis, 1990)。本文在系统矿相学观察的基础上,利用电子探针微区成分分析(EPMA),对鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中的金、银、碲和铋元素的赋存状态进行分析研究,并通过碲-铋矿物组合对成矿流体的物理化学条件进行约束,探讨碲、碲和铋元素在成矿过程中的作用。

1 地质背景

长江中下游成矿带属于二级构造单元下扬子台褶带和江汉断拗，是我国重要的矽卡岩铁、铜、金成矿带(张铁男, 1999)。矽卡岩型金矿床主要集中于鄂东、九瑞和铜陵矿集区。鸡笼山矽卡岩型金铜矿床位于九瑞矿集区的丰山矿田(王建等, 2014a)。丰山矿田主要由东部的丰山大型斑岩-矽卡岩型铜矿

床、西部的鸡笼山大型矽卡岩型金铜矿床和北部的李家湾中型矽卡岩型铜金矿床 3 个矿床组成; 同时丰山铜矿外围分布有多个赋存于沉积岩中的类卡林型金矿床, 主要有曹家山金矿和竹林塘金矿等(图 1)(舒广龙, 2004)。丰山矿田内的成岩成矿作用有从南东向北西方向演化的趋势, 构成一个与燕山期花岗闪长斑岩有关的由斑岩型铜(钼)矿化、矽卡岩型铜矿床、矽卡岩型(铜)金矿床和矽卡岩型金铜矿床组成的铜-金-钼成矿系列(赵一鸣等, 1999)。

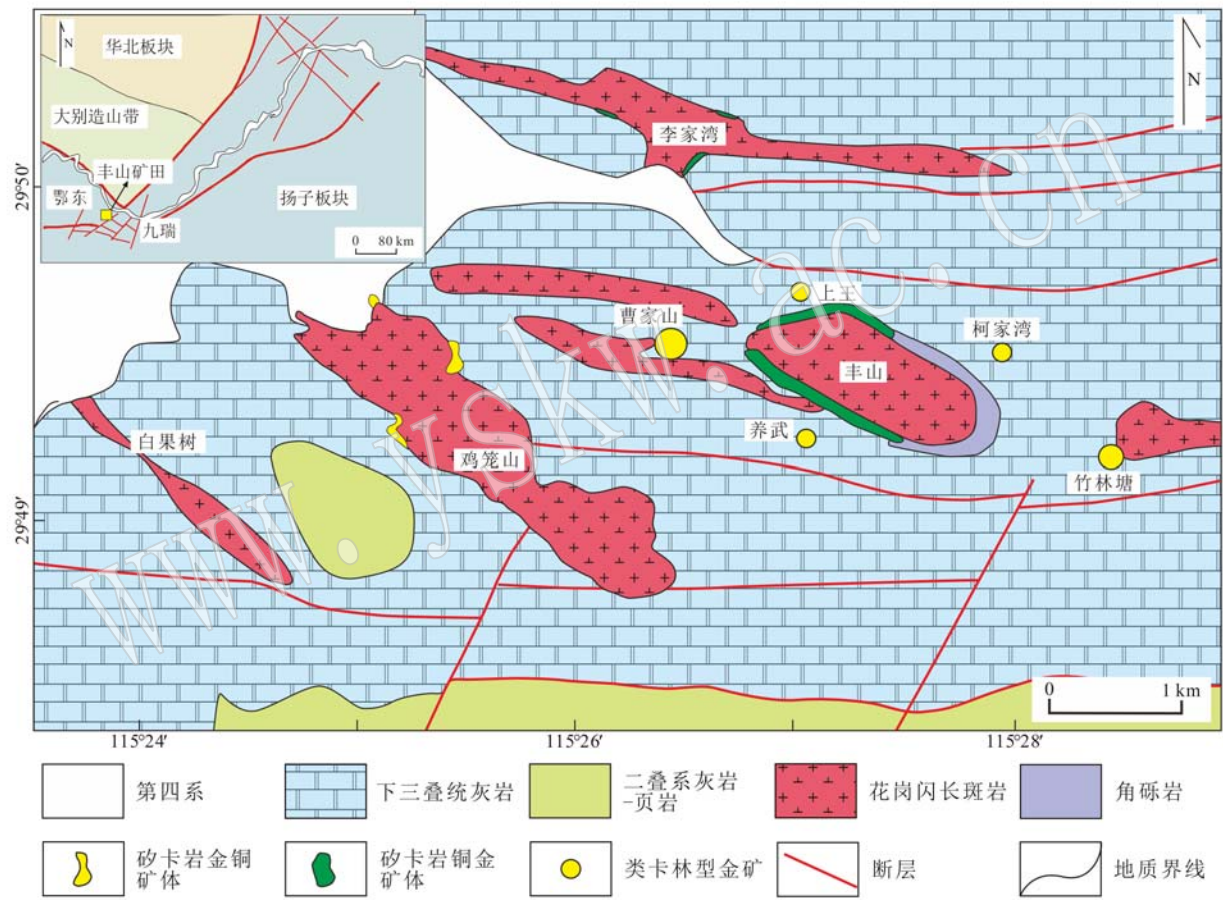


图 1 丰山矿田地质简图(据舒广龙, 2004 修改)

Fig. 1 Geological sketch map of the Fengshan orefield (modified from Shu Guanglong, 2004)

鸡笼山岩体是鸡笼山金铜矿床的成矿母岩, 位于丰山矿田中部, 呈岩筒状产出, 为准铝质高钾钙碱性 I 型花岗闪长斑岩, 主要受北西向压扭-张扭性断裂控制, 岩体 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄为 151 ± 1 Ma(王建等, 2014b), 且鸡笼山岩体的形成与岩石圈减薄密切相关(谢桂青等, 2008)。矿区内出露地层较简单, 与成矿有关的围岩主要是三叠系大冶组灰岩与白云质灰岩; 成矿岩体与围岩的接触带形态复

杂多样, 接触带有较强烈的矽卡岩化, 并常有金、铜等矿体产出。鸡笼山矽卡岩型金铜矿床主要由北缘接触带的 I 号铜-金矿体和南缘接触带的 II 号铜-金带状矿体组成, 其他矿体多是沿接触带呈北西向分布。矿石类型主要有矽卡岩型矿石、斑岩型矿石和大理岩型矿石等类型。

鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中发育多种类型蚀变, 这些蚀变具有明显的分带性; 岩体中的蚀变类型

主要有矽卡岩化、钾化、硅化和方解石-沸石化;接触带主要发育矽卡岩化,其中石榴子石属于钙铝-钙铁系列,辉石主要为透辉石(Zhao *et al.*, 1999; 张轶男, 1999; 王建等, 2014a);地层中主要发育矽卡岩化、硅化等。鸡笼山金铜矿床的成矿元素在垂向和水平方向上具有一定的分带性,具体表现为随着与岩体距离的增大,金属元素呈现出铜-钼-金→铜-金

→铅-锌-金/锑-金的变化趋势(图 2),金属矿化与成矿元素分带相对应,呈现出从高温到低温的演化趋势(黄亚南, 1993; 赵一鸣等, 1999)。根据前人总结和野外室内研究,可以将成矿作用划分为进矽卡岩阶段、退化蚀变阶段、石英-硫化物阶段和碳酸盐阶段,其中金矿化主要发生在石英-硫化物阶段。

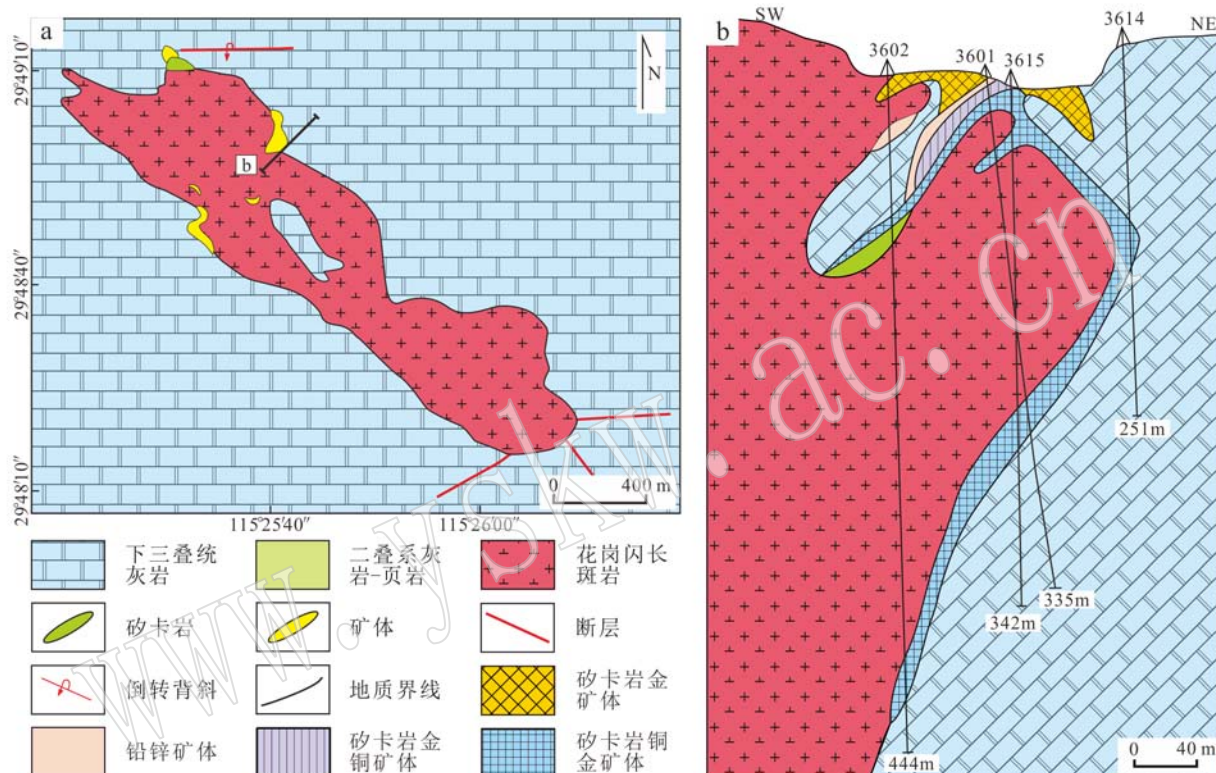


图 2 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床地质简图(a)和剖面图(b)(据 Zhao *et al.*, 1999)

Fig. 2 Geological sketch map (a) and geological section (b) of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit (after Zhao *et al.*, 1999)

2 样品制备与测试方法

本文研究的样品为鸡笼山金铜矿床不同类型的矿石(表 1)。首先,根据野外和室内观察,选择有代表性的样品和切面制成标准探针片,利用透射光-反射光显微镜对探针片进行矿相学研究,初步查明样品中的矿物类型、共生组合以及结构构造;然后挑选出需要测试的代表性样品,喷上碳层;最后,对目标矿物进行电子探针(EPMA)分析。电子探针测试在中国地质科学院矿产资源研究所进行,仪器型号为 JXA-8230,元素定量分析的测试条件为:加速电压 20 kV,电流 20 nA;束斑大小为 5 μm ,颗粒较小时可缩小

至 1 μm 。所用标准样品主要为: Au-(Au-Ag)(测试时间 20 s)、Ag-(AgSbS₂)(测试时间 20 s)、Fe-(FeS₂)(测试时间 10 s)、Cu-(CuFeS₂)(测试时间 10 s)、S-(FeS₂)(测试时间 10 s)、As-(FeAsS)(测试时间 10 s)等。

3 矿物的矿相学特征

鸡笼山矽卡岩型金铜矿床发育大量的矽卡岩矿物,包括钙铝榴石-钙铁榴石、透辉石、硅灰石、钙角闪石、绿帘石和金云母等(王建等, 2014a);退化蚀变阶段形成的矿物主要有磁铁矿和赤铁矿等金属氧化物;石英-硫化物阶段形成的矿物主要有石英、萤石、黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿、方铅矿、闪锌矿和

表 1 样品一览表
Table 1 List of samples

样品号	描述	采样位置
JL002	大理岩	竖井南侧 200 m 露天采坑
JL006	大理岩型矿石	南 4ZK3 219.2 m
JL009	黄铁矿化大理岩	南 4ZK1 224 m
JL015	大理岩型矿石	- 340 m 中段 3203 穿脉
JL016	花岗闪长斑岩	- 340 m 中段 3602 穿脉
JL020	矽卡岩型矿石	- 290 m 中段 14 穿脉
JL025	矽卡岩型矿石	南 0ZK1 124.3 m
JL030	石榴子石矽卡岩	- 490 m 中段 512 采场
JL032	矽卡岩型矿石	- 490 m 中段 512 采场
JL033	矽卡岩型矿石	- 490 m 中段 512 采场
JL034	矽卡岩型矿石	- 490 m 中段 512 采场
JL037	矽卡岩型矿石	- 490 m 中段 261 穿脉
JL039	铅锌矿石	- 90 m 中段 38 线沿脉
JL045	斑岩型矿石	- 90 m 中段 35-5 采场
JL058	矽卡岩型矿石	- 540 m 中段 161 采场
JL075	斑岩型矿石	- 90 m 中段 35-5 采场
JL076	斑岩型矿石	- 90 m 中段 35-5 采场
JL080	大理岩	竖井南侧 200 m 露天采坑
JL083	大理岩型矿石	- 390 m 中段 184-1 采场
J271	大理岩型矿石	- 490 m 中段 21012 穿脉

雄黄等；碳酸盐阶段形成的矿物主要为方解石、重晶石，同时包含少量黄铁矿、雄黄和雌黄等矿物。对主要的硫化物和含金、银、碲、铋等元素的主要矿物描述如下。

3.1 硫化物

根据黄铁矿的不同产状，可划分为 4 个世代：第 1 世代黄铁矿(Py1)，早于金矿物和黄铜矿的形成，为石英-硫化物阶段早期矿物，自形程度较高，粗大颗粒的集合体呈脉状产于矽卡岩和大理岩中，常被后期矿物交代和穿插，其交代残余部分可被第 2 和第 3 世代黄铁矿包裹，作为环带状黄铁矿的核部(图 3c、3d)；第 2 世代黄铁矿(Py2)，与黄铜矿和金银矿物共生，自形程度较差，可形成环带状黄铁矿的边部(图 3c)；第 3 世代黄铁矿(Py3)，晚于黄铜矿和金矿物的形成，自形程度较差，可呈细脉状穿插黄铜矿或沿黄铜矿或第 1 世代黄铁矿的边部生长(图 3b、3d、3g)；第 4 世代黄铁矿(Py4)，常以他形粒状产出于大理岩中，与雄黄、雌黄、重晶石等晚期低温矿物共生(图 3f)。

黄铜矿呈他形粒状，是鸡笼山金铜矿床中最主要的硫化物，常交代或包裹早期形成的氧化物和硫化物，可充填于矽卡岩矿物的晶体间隙中，常与石英、方解石、金银矿物、方铅矿、闪锌矿和碲-铋-铅-银矿物等矿物共生(图 3a、3c、3e、3g)。

黝铜矿族矿物主要有黝铜矿、锑黝铜矿、砷黝铜矿等，它们之间成分变化较大，镜下反射色呈现灰色-蓝灰色，较难区分其种类，与黄铜矿紧密共生(图 3e)。

闪锌矿可分为 2 个世代：早世代闪锌矿(Sp1)产于矽卡岩和大理岩中，他形粒状或条带状(图 3g、4g、4h)，单偏光镜下呈黄褐色，内部常发育大量黄铜矿“乳滴”，早世代闪锌矿(Sp1)与黄铜矿呈共生关系，偶见黝铜矿和方铅矿(Gn1)沿其边界生成；晚世代闪锌矿(Sp2)呈自形粒状，单偏光镜下呈红褐色，环带较发育，内部偶见黄铜矿“乳滴”，晚于黄铜矿形成(图 3i)。

方铅矿可分为 2 个世代：早世代方铅矿(Gn1)与碲-铋-银硫化物关系较为密切，常见方铅矿和碲-铋硫化物的矿物集合体以不规则粒状、脉状充填在黄铁矿(Py1)裂隙中或沿其边界生长(图 5a)，偶见碲银矿与碲-铋硫化物以叶片状或不规则片状从方铅矿(Gn1)中出溶(图 5k)；晚世代方铅矿(Gn2)与晚世代闪锌矿(Sp2)的集合体常以不规则的弯曲脉产于大理岩中，包裹早期形成的硫化物(图 3i)，在金铜矿体外围的大理岩中形成局部铅锌矿化。

3.2 金矿物

鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中金矿物主要为自然金和银金矿。其中，自然金呈金黄色，以球粒状、不规则粒状为主，粒径为 10~30 μm(图 4a)；银金矿呈亮黄色，颜色随着含银量的增高而变浅，粒径 1~30 μm(图 4c)；显微金矿物以不规则粒状赋存于黄铜矿、黄铁矿和黝铜矿等金属硫化物中，偶见硫铜钴矿包裹金矿物(图 4g)，金矿物主要以包裹金、裂隙金等可见金的形式产出(图 4)，且铜、金之间相关性较好。

3.3 碲-铋-银矿物

在镜下观察过程中发现鸡笼山金铜矿床在石英-硫化物阶段形成大量的碲-铋-银矿物，主要矿物类型有辉碲铋矿、碲铋矿、碲银矿、硫银铋矿、针硫铋铅矿、碲汞矿、硫铜铋矿、含银斜方辉铅铋矿、含银富硫铋铅矿和未命名碲铋铅硫化物“Phase C”(Cook and Ciobanu, 2007)等，粒径为 1~20 μm。其中 Phase C 在反射光下为银白色，各向均一，与碲银矿共同以叶片状出溶于方铅矿(Gn1)中(图 5j、5k)，其产出状态与 Cook 等(2007)的描述相似，暗示这些矿物初始相互熔融的关系。鸡笼山金铜矿床中存在不同的碲-铋-银-铅矿物组合，不同矿物组合的产状也有所差异，如辉碲铋矿 + 针硫铋铅矿 + 碲铋矿 + 方铅矿

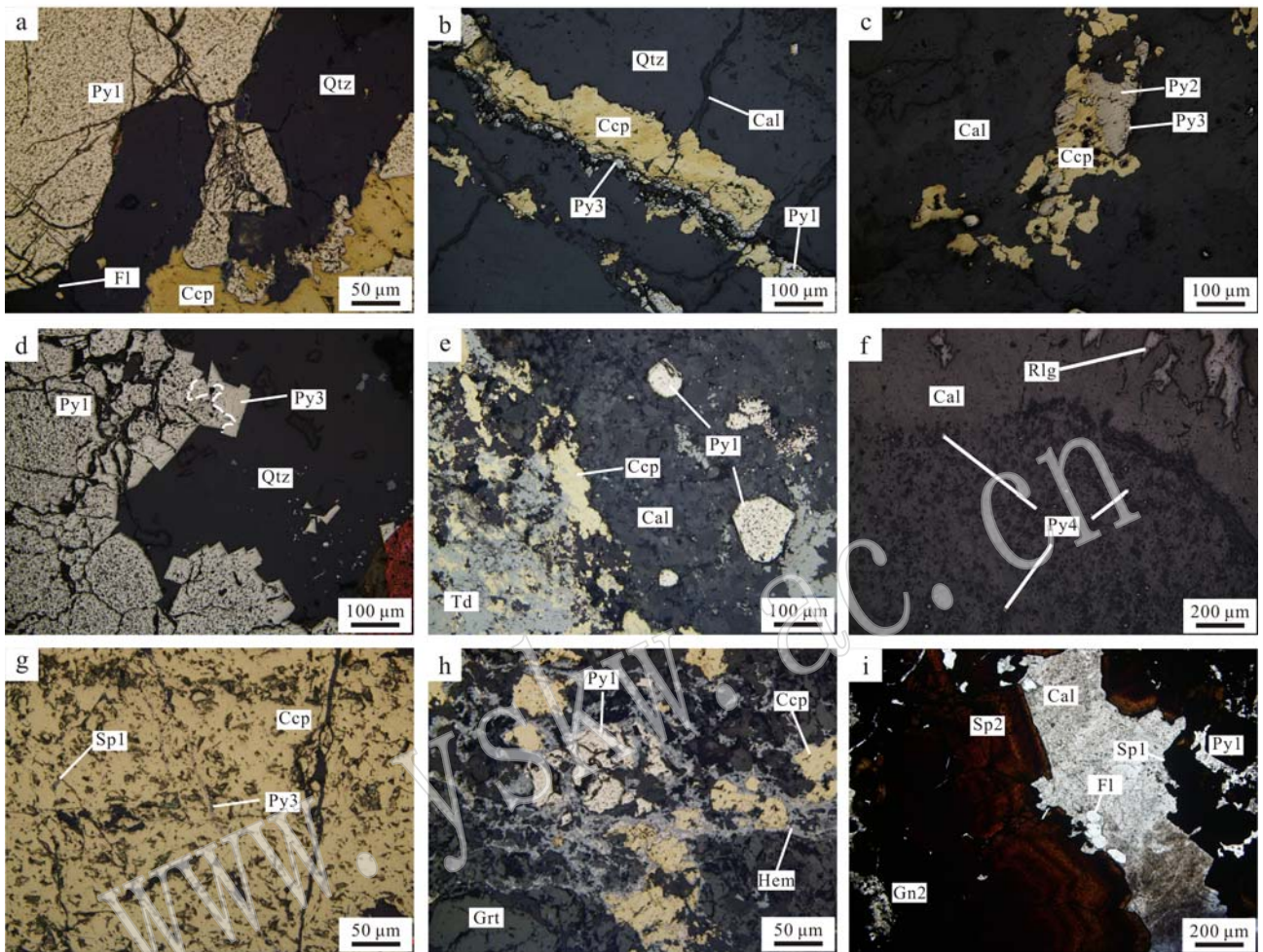


图 3 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床典型硫化物(i 为单偏光,其他为反射光)

Fig. 3 Typical sulfides in the Jilongshan skarn Au-Cu deposit (i is photo of plainlight, others are photos of reflective light)

a—第 1 世代黄铁矿被黄铜矿-石英-萤石脉穿插和交代; b—第 3 世代黄铁矿沿黄铜矿边部生长; c—黄铜矿与第 2 世代黄铁矿呈共生关系; d—第 3 世代黄铁矿沿第 1 世代黄铁矿边部生长; e—黝铜矿与黄铜矿呈共生关系; f—方解石-雄黄脉穿插灰岩,第 4 世代黄铁矿呈浸染状分布于灰岩中; g—第 3 世代黄铁矿细脉穿插黄铜矿; h—黄铜矿和第 1 世代黄铁矿被赤铁矿交代; i—晚世代闪锌矿晶型较好; Cal—方解石; Ccp—黄铜矿; Fl—萤石; Gn—方铅矿; Hem—赤铁矿; Py—黄铁矿; Qtz—石英; Rlg—雄黄; Sp—闪锌矿; Td—黝铜矿

a—chalcopyrite-quartz-fluorite veins replacing and cutting the first generation of pyrite; b—the third generation of pyrite growing along the edge of chalcopyrite; c—the third generation of pyrite coexisting with chalcopyrite; d—the third generation of pyrite growing along the edge of the first generation of pyrite; e—tetrahedrite coexisting with chalcopyrite; f—calcite-realgar veins cutting the limestone, the fourth generation of pyrite disseminated in the limestone; g—the third generation of pyrite veins cutting chalcopyrite; h—hematite replacing the first generation of pyrite and chalcopyrite; i—the late generation of euhedral sphalerite; Cal—calcite; Ccp—chalcopyrite; Fl—fluorite; Gn—galena; Hem—hematite; Py—pyrite; Qtz—quartz; Rlg—realgar; Sp—sphalerite; Td—tetrahedrite

(Gn1)组合常以单独矿物颗粒充填于黄铁矿(Py1)裂隙中或沿其边界生长(图 5a、5c、5h); 碲银矿 + 方铅矿(Gn1) + 硫银碲矿 + 碲-铋硫化物(含银富碲碲铅矿、Phase C 等)组合常以相互连生或相互出溶的矿物集合体沿黄铜矿边界生长(图 5d、5e、5f、5g); 碲银矿 + 方铅矿(Gn1?)常以相互连生的断续细脉穿插

黄铜矿(图 5d、5f、5g); 而不同碲-铋-银-铅矿物组合之间的关系尚未观察到。碲汞矿主要产于矽卡岩型矿体外围的破碎大理岩中,与雄黄、方解石等低温矿物共生(图 5i); 因此,鸡笼山金铜矿床中碲-铋矿物一般形成于成矿期或成矿晚期,符合前人得出的规律(Afifi *et al.*, 1988a)。

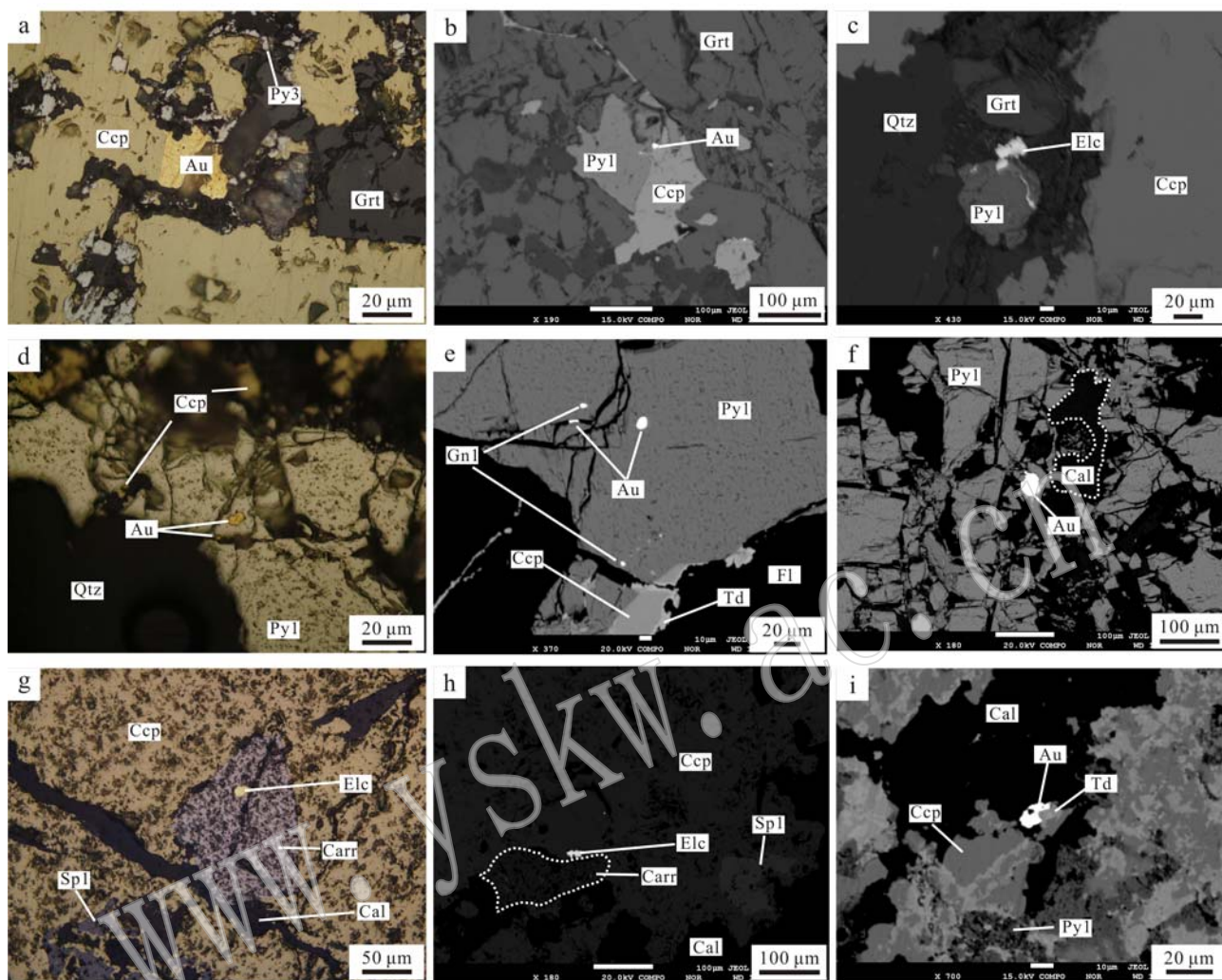


图4 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床典型矿石类型和金矿物

Fig. 4 Typical ore types and Au minerals of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit

a,b,c 为矽卡岩型矿石的照片,d,e,f 为斑岩型矿石的照片,g,h,i 为大理岩型矿石的照片;a,d,g 为反射光,其余为背散射照片;a—自然金与黄铜矿共生;b—硫化物充填石榴子石裂隙,自然金与黄铜矿共生;c—银金矿充填第1世代黄铁矿裂隙;d—黄铜矿-自然金-石英脉交代第1世代黄铁矿;e—第1世代黄铁矿裂隙中自然金和方铅矿;f—第1世代黄铁矿裂隙中的圆粒状自然金;g,h—银金矿与硫铜钴矿和黄铜矿呈共生关系;i—自然金与黝铜矿、黄铜矿共生;Au—自然金;Cal—方解石;Carr—硫铜钴矿;Ccp—黄铜矿;Ele—银金矿;Fl—萤石;

Grt—石榴子石;Hem—赤铁矿;Py—黄铁矿;Qtz—石英;Sp—闪锌矿;Td—黝铜矿

a, b, c are photos of skarn type ore; d, e, f are photos of porphyry type ore; g, h, i are photos of marble type ore; a, d, e are photos of reflective light, others are photos of BSE; a—native gold coexistent with chalcopyrite; b—sulfides filling the fractures of garnet and native gold coexistent with chalcopyrite; c—electrum filling the fractures of the first generation of pyrite; d—chalcopyrite-native gold-quartz veins replacing and cutting the first generation of pyrite; e—native gold and galena filling the fractures of the first generation of pyrite; f—granular native gold filling the fractures of the first generation of pyrite; g, h—electrum coexistent with chalcopyrite and carrollite; i—native gold coexistent with chalcopyrite and tetrahedrite; Au—native gold; Cal—calcite; Carr—carrollite; Ccp—chalcopyrite; Ele—electrum; Fl—fluorite; Grt—garnet; Hem—hematite;

Py—pyrite; Qtz—quartz; Sp—sphalerite; Td—tetrahedrite

3.4 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床矿物生成顺序

通过野外观察和镜下鉴定,将各类矿物、不同世代硫化物的特征进行归纳,总结出鸡笼山矽卡岩型金铜矿床的矿物共生组合及矿物生成顺序(图6)。从图中可看出鸡笼山金铜矿床中与金矿物相关的矿

物组合主要包括黄铜矿、第2世代黄铁矿(Py2)、碲银矿、碲-铋硫化物、黝铜矿族矿物、辉钼矿、早世代方铅矿(Gn1)、早世代闪锌矿(Sp1)、萤石、石英及少量方解石等。

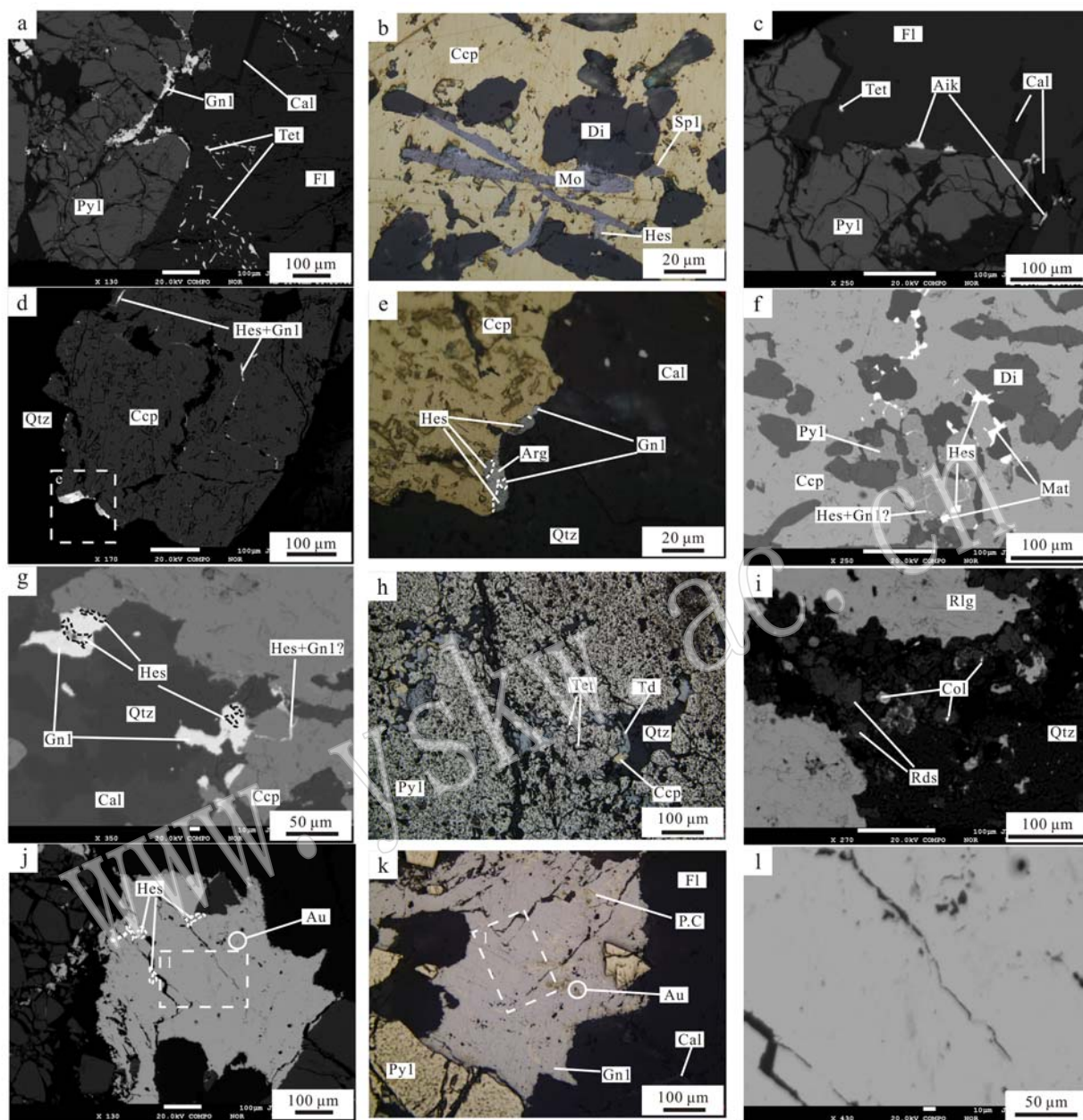


图 5 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中的碲-铋-银矿物

Fig. 5 Te-Bi-Ag minerals of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit

b, e, h, k 为反射光, 其余为背散射照片; a—包裹于萤石中的辉碲铋矿, 早世代方铅矿沿、第 1 世代黄铁矿边界生长或充填于其裂隙中; b—碲银矿、辉钼矿和早世代闪锌矿与黄铜矿共生; c—与萤石共生的针硫铋铅矿; d—沿黄铜矿边界形成的碲-铋-银-铅矿物组合和以断续脉状穿插黄铜矿的碲-银-铅矿物组合; e—d 中的局部放大图, 可见沿黄铜矿边部生长的方铅矿 + 碲银矿 + 含银富硫碲铅矿矿物组合; f—沿黄铜矿边部生长的碲银矿和硫碲银矿; g—沿黄铜矿边部连生的碲银矿和方铅矿, 碲-铋-银-铅矿物细脉穿插黄铜矿; h—共生的辉碲铋矿、黄铜矿、黝铜矿充填于第 1 世代黄铁矿晶体间隙中; i—与雄黄共生的碲汞矿; j—方铅矿内部以叶片状出溶的碲银矿; k—方铅矿内部以叶片状出溶的 Phase C; l—j 图中 Phase C 的局部放大照片; Aik—针硫铋铅矿; Au—自然金; Arg—含银富硫碲铅矿; Cal—方解石; Col—碲汞矿; Ccp—黄铜矿; Di—透辉石; Fl—萤石; Gnl—方铅矿; Hes—碲银矿; Mat—硫碲银矿; Mo—辉钼矿; P.C—Phase C; Py—黄铁矿; Qtz—石英; Rds—菱锰矿; Rlg—雄黄; Sp—闪锌矿; Tet—辉碲铋矿; Td—黝铜矿

b, e, h, k are photos of reflective light, others are photos of BSE; a—tetradyte wrapped in the fluorite, the early generation of galena growing along the edge of the first generation of pyrite or filling the fractures of the first generation of pyrite; b—hessite, molybdenite and the early generation of sphalerite coexisting with chalcopyrite; c—aikinite coexisting with fluorite; d—Te-Bi-Ag-Pb minerals growing along the edge of the chalcopyrite, Te-Ag-Pb minerals veins cutting the chalcopyrite; e—close-up view of a part of photo d, galena + hessite + argentogonarrite growing along the edge of the chalcopyrite; f—hessite and matildite growing along the edge of the chalcopyrite; g—hessite and galena growing along the edge of the chalcopyrite, Te-Ag-Pb mineral veins cutting the chalcopyrite; h—tetradyte, chalcopyrite and tetrahedrite filling the gap between the first generation of pyrite particles; i—coloradoite coexisting with realgar; j, k—lamellar bands of hessite and Phase C in host galena; l—close-up view of Phase C from photo j; Aik—aikinite; Au—native gold; Arg—argentogonarrite; Cal—calcite; Col—coloradoite; Ccp—chalcopyrite; Di—diopside; Fl—fluorite; Gnl—galena; Hes—hessite; Mat—matildite; Mo—molybdenite; P.C—Phase C; Py—pyrite; Qtz—quartz; Rds—rhodochrosite; Rlg—realgar; Sp—sphalerite; Tet—tetradyte; Td—tetrahedrite

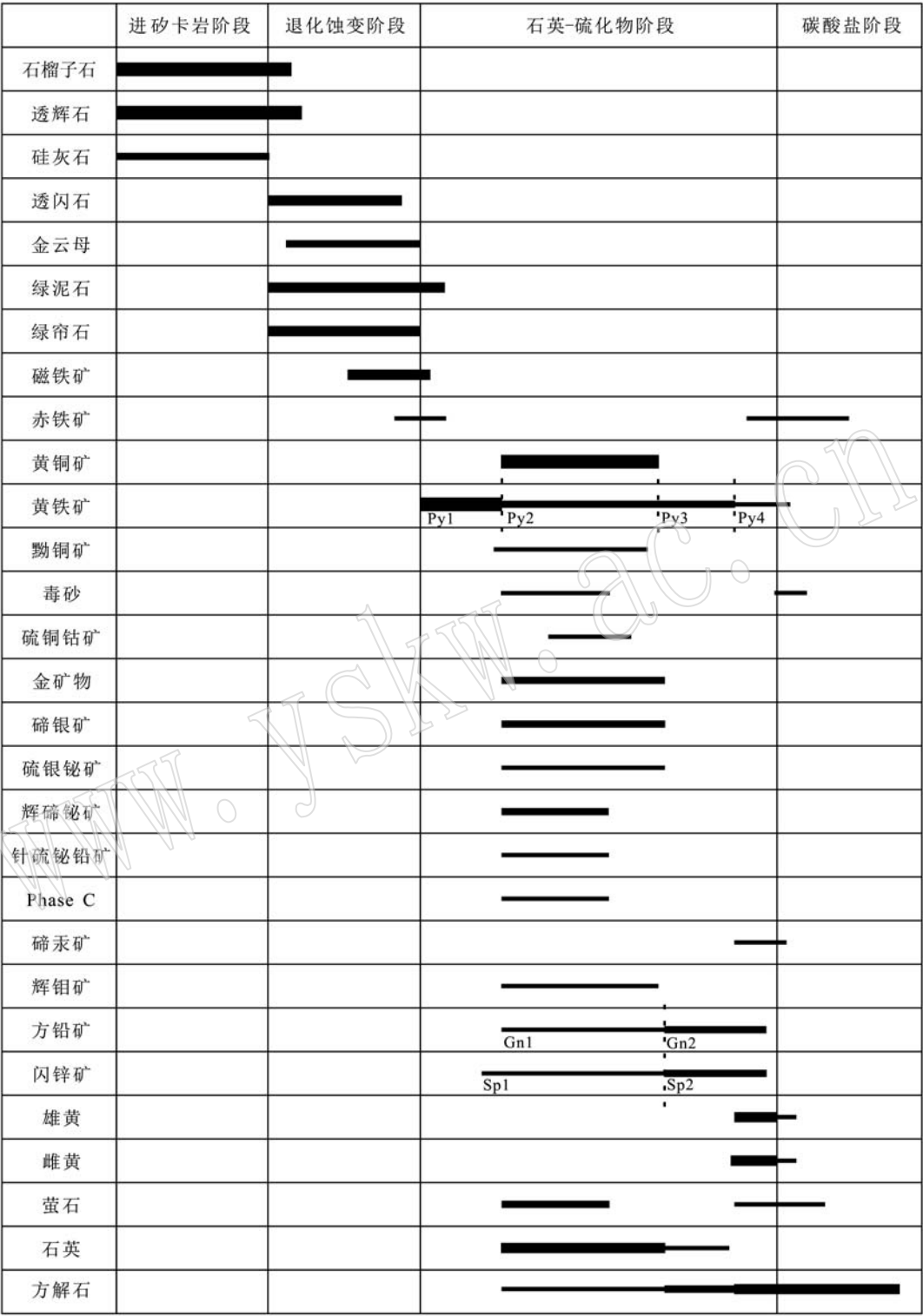


图 6 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床矿物生成顺序表

Fig. 6 Mineral-forming sequence of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit

4 矿物电子探针分析结果

4.1 主要硫化物

黄铁矿具有多个世代,对不同世代黄铁矿进行探针分析发现黄铁矿内部含金,但是不同世代的黄铁矿含金量并没有明显规律,而且同一世代黄铁矿的含金量变化较大,说明在电子探针的分析精度下,金在黄铁矿中分布是不均匀的。不同世代黄铁矿中砷元素含量变化较大,且砷元素含量与硫元素含量具有明显的反比关系(表2),其中第4世代黄铁矿(Py4)的砷元素含量最高(1.11%~7.03%),其次是第2世代黄铁矿(Py2, 0.19%~1.71%),而第1、第3世代黄铁矿(Py1、Py3)中砷含量最低(0.02%~0.16%)。

黄铜矿与金矿物紧密共生,而且在背散射图像(BSE)中发现黄铜矿内部常分布有细小的($<2\ \mu\text{m}$)金矿物颗粒(图4b、4h),但是黄铜矿本身含金量较低(最高仅为0.08%),且分布十分不均匀(表3);因此推测在成矿过程中,由于某种(些)作用对金元素产生聚集作用,而导致鸡笼山金铜矿床中黄铜矿虽与金矿物共生,但其本身含金量却较低;同时探针数据中发现黄铜矿内部可能包裹有碲-银元素的聚集点(表3的JL083-5)。

黝铜矿族矿物种类较多,成分变化较大,根据黝铜矿中砷、锑、铋和铁元素的含量不同,可将黝铜矿族矿物划分为黝铜矿、砷黝铜矿和锑黝铜矿等不同矿物。黝铜矿族矿物的含金量较低(最高仅为0.07%),但是矿物的铋、银元素含量较高(Bi 0.03%~2.24%, Ag 最高达 0.56%),且铋元素和银元素具有较好的相关性,暗示黝铜矿内部可能含有铋-银元素的聚集点。

早世代的方铅矿(Gn1)中碲、硒、银元素的含量均高于晚世代方铅矿(Gn2),可能与早世代方铅矿(Gn1)在矿物组合上与碲-铋-银矿物紧密共生有关。不同世代闪锌矿中铁元素含量差别较大,其中晚世代闪锌矿(Sp2)中铁元素含量较高(5.78%~7.55%);早世代闪锌矿中金含量也略高于晚世代闪锌矿。

4.2 金矿物

电子探针分析结果表明金矿物以自然金(含金量为 89.48%~95.18%)、银金矿(含金量为 66.03%~89.07%)为主,金矿物成色较好,不同矿石类型中金矿物成色变化不大;同时发现鸡笼山金

铜矿床中金矿物都含一定量铋元素(0.22%~0.63%),而且相对于银金矿,自然金中所含铋元素更高(表4),金矿物成色与铋含量近似呈正相关关系,暗示铋元素在金矿物形成过程中可能发挥聚集作用(Douglas *et al.*, 2000)。

4.3 碲-铋-银矿物

对鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中出现的碲-铋-银矿物进行电子探针分析(表4),并对其分子式进行确定,发现该类矿物内部常含有硒元素,同时铋的硫化物中常含有碲、铅和铜元素,形成碲-铋-铅-银-铜的矿物组合。

4.3.1 碲银矿

本次研究测得碲银矿中银元素含量为 58.29%~61.48%,碲元素含量为 32.25%~37.49%,含有微量的铁、铜和金元素,部分碲银矿中含有较高的铋元素(4.67%)和硒元素(最高达 1.30%),而且所有的碲银矿中都含有一定量的镉元素(约 1.10%)。与标准碲银矿(Ag_2Te : Ag 62.86%, Te 37.14%)化学成分对比,相对贫碲。

4.3.2 硫银铋矿

本次研究测得硫银铋矿中铋元素含量为 46.63%~59.98%,银元素含量为 19.72%~31.12%,硫元素含量为 13.18%~17.29%,内部常含硒元素(最高达 3.45%)和铜元素,含有微量的镉元素和金元素;部分测点中检测出较高含量的碲元素(约 5.70%),可能是由于含碲矿物与硫银铋矿紧密共生的原因,因此与标准硫银铋矿(AgBiS_2 : Ag 28.34%, Bi 54.86%, S 16.80%)化学成分对比,有些偏差。

4.3.3 辉碲铋矿

本次研究测得辉碲铋矿中铋元素含量为 56.93%~63.64%,碲元素含量为 32.20%~35.49%,硫元素含量为 3.67%~5.89%,内部含硒元素较高(0.93%~2.39%),含有微量的银元素和铁元素。与标准辉碲铋矿($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$: Bi 59.21%, Te 36.26%, S 4.53%)相比,相对贫碲。

4.3.4 针硫铋铅矿

本次研究测得针硫铋铅矿中铜元素含量为 11.24%~12.65%,铅元素含量为 27.09%~29.16%,铋元素含量为 38.41%~39.26%,硫元素含量为 16.70%~17.78%,部分测点含有较高的银元素和锑元素。与标准针硫铋铅矿(PbCuBiS_3 : Pb 35.94%, Cu 11.11%, Bi 36.28%, S 16.67%)相比,

表 2 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床(部分)黄铁矿电子探针分析结果

$w_B/\%$

Table 2 Part of electron microprobe analyses of pyrites from the Jilongshan skarn Au-Cu deposit

矿物	分析点号	Fe	S	As	Au	Ag	Ni	Co	Se	Bi	Te	Total
Py1	JL006-1-19	46.30	53.47	0.03	0.02	0	0	0.10	0	0	0	100.00
	JL009-1-5	46.21	53.71	0.03	0.01	0	0.02	0.07	0	0	0.02	100.12
	JL015-4-1	46.91	53.23	0.05	0.03	0.01	0.03	0.05	0.02	0	0	100.47
	JL016-2-1	46.43	53.66	0.02	0.07	0	0	0.05	0	0	0.02	100.30
	JL020-4-3	46.10	53.12	0.02	0.04	0	0	0.06	0.03	0	0	99.63
	JL030-2-2	47.15	52.32	0.02	0	0	0	0.04	0.02	0	0	99.69
	JL032-1-2	46.07	53.27	0.03	0.07	0	0	0.06	0.02	0	0.04	99.68
	JL037-6	45.71	53.71	0.06	0.03	0.01	0	0.64	0	0	0.03	100.28
	JL039-2-4	46.35	53.27	0.05	0.02	0	0	0.06	0.01	0	0	99.82
	JL045-5-3	46.39	52.98	0.03	0	0	0	0.07	0.02	0	0	99.56
	JL058-14	46.64	53.38	0.03	0.10	0	0.04	0.09	0	0.09	0	100.46
	JL075-16	46.67	53.89	0.05	0.04	0.03	0.04	0.07	0.02	0	0.02	100.89
Py2	JL020-1-4	46.49	53.22	0.19	0.03	0	0	0.04	0	0	0	100.31
	JL020-1-3	46.56	53.12	1.01	0.01	0	0	0.04	0	0	0	100.91
	JL020-4	46.70	51.32	1.58	0.08	0	0	0.04	0	0	0.02	99.84
	JL025-2-2	45.75	51.67	1.71	0.02	0	0.03	0.06	0	0	0	99.52
	JL025-2-7	46.25	51.69	1.19	0.02	0	0	0.06	0	0	0.04	99.44
	JL075-1	45.27	52.66	1.18	0.01	0.02	0.01	0.08	0	0	0	99.94
	JL075-2	45.86	52.38	1.26	0.04	0.02	0	0.05	0	0.06	0	100.55
	JL075-7	42.79	52.25	1.28	0.10	0.03	0.02	0.07	0	0	0	100.12
	JL075-11	45.15	52.21	1.48	0.06	0.07	0.02	0.12	0	0	0	100.55
Py3	JL009-1-1	46.46	52.54	0.05	0.01	0	0.02	0.10	0.02	0	0	99.35
	JL009-1-14	45.88	52.97	0.07	0.02	0	0	0.05	0	0	0.01	99.18
	JL025-2-4	46.50	53.30	0.05	0.03	0	0.02	0.09	0.01	0.03	0.01	100.12
	JL025-2-10	46.61	52.85	0.16	0.01	0	0	0.06	0	0	0	99.73
	JL034-4-1	46.72	53.15	0.03	0.06	0.03	0	0.06	0.01	0	0	100.11
	JL034-4-2	45.81	53.30	0.08	0.01	0.01	0	0.05	0	0	0.02	99.32
	JL037-1-8	45.51	51.84	0.17	0.02	0.20	0.07	0.45	0.03	0.08	0	99.09
	JL037-1-9	45.78	52.33	0.08	0.05	0.10	0.07	0.26	0.03	0	0	99.38
	JL058-12	45.88	53.31	0.09	0.10	0.03	0	0.06	0	0	0	99.61
	JL058-16	46.73	53.48	0.07	0.03	0	0	0.07	0.01	0	0	100.44
Py4	JL002-1-7	46.30	46.50	7.03	0.03	0	0.01	0.06	0	0	0	100.09
	JL002-1-9	45.45	51.61	2.80	0.07	0	0	0.07	0	0	0.01	100.04
	JL006-1-18	46.13	50.44	1.16	0.01	0	0.01	0.05	0	0	0	98.18
	JL033-1-6	44.23	51.64	1.11	0.04	0.04	0	0.06	0.01	0	0	99.91
	JL080-3	46.00	51.78	1.20	0	0.01	0.05	0.07	0	0	0	99.21
	JL080-5	46.15	51.55	1.70	0.05	0	0	0.04	0	0.04	0	99.55
	JL080-6	46.30	49.61	3.78	0.02	0	0.01	0.07	0	0	0	99.89

表 3 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床(部分)硫化物电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 3 Part of electron microprobe analyses of sulfides from the Jilongshan skarn Au-Cu deposit

矿物	分析点号	Cu	Fe	S	As	Au	Ag	Se	Te	Sn	Co	Total
黄铜矿	JL006-1-3	35.47	30.25	35.13	0	0.05	0.01	0	0	0.01	0.02	100.98
	JL015-1-4	35.27	30.26	34.37	0	0	0.02	0	0	0.01	0.05	100.15
	JL016-4-6	34.52	29.48	35.14	0.01	0.01	0.05	0.01	0	0	0.04	99.38
	JL016-4-7	34.09	29.78	35.05	0.05	0	0.03	0	0	0	0.04	99.13
	JL034-2-3	34.64	29.91	35.12	0	0	0.03	0.04	0	0.02	0.04	99.89
	JL037-5	34.36	29.88	34.60	0	0	0.02	0	0.02	0	0.06	99.05
	JL037-1-12	35.12	30.51	34.90	0	0.06	0.04	0	0	0.02	0.03	100.92
	JL037-1-20	35.70	30.10	33.92	0.04	0	0.04	0	0.03	0.01	0.06	100.08
	JL045-4-2	34.61	29.85	34.93	0.02	0.02	0.02	0	0.01	0.02	0.04	99.58
	JL083-5	30.33	26.12	28.57	0	0	8.43	0.12	2.94	0	0.05	99.40
	J271-11	34.51	30.58	34.42	0.01	0.08	0.02	0.03	0	0.04	0.04	99.82
矿物	分析点号	Cu	As	Sb	Zn	S	Fe	Au	Ag	Te	Bi	Total
砷黝铜矿	JL006-1-6	41.37	11.45	11.36	6.05	27.90	2.92	0.04	0.02	0	0	101.22
	JL006-1-13	42.22	14.18	7.03	4.38	28.17	4.40	0	0.04	0	0	100.56
	JL009-1-9	43.46	19.21	0.77	3.61	29.47	4.54	0.02	0	0	0	101.12
	JL009-1-10	43.07	20.02	0.68	3.32	29.42	4.32	0.01	0	0	0	100.90
	JL009-1-11	43.63	19.22	0.75	3.80	28.81	3.36	0.07	0	0	0	99.67
	JL009X-3-5	44.22	17.48	0.39	3.12	27.71	6.27	0	0	0	0.03	99.29
	JL009X-3-6	41.20	13.68	7.72	5.77	27.37	4.46	0.02	0.01	0	0	100.24
	JL016-4-1	43.06	18.28	0.07	5.07	28.31	3.43	0	0	0.09	0.61	98.98
	JL016-4-2	43.71	18.33	0.05	5.07	28.78	3.76	0	0.01	0	0.45	100.23
	JL016-4-3	43.36	18.49	0	4.83	28.74	3.83	0	0	0.15	0.72	100.17
	JL076-9	43.93	11.82	2.63	8.51	27.27	0.23	0.02	0.05	2.62	2.22	99.35
	JL076-10	43.25	10.35	7.60	8.91	27.10	0.35	0.01	0.04	0	2.24	99.92
	JL076-11	42.69	10.87	8.41	8.75	26.62	0.42	0	0.05	0	1.71	99.56
锑黝铜矿	JL009-1-8	39.73	10.65	12.27	6.03	27.97	4.26	0	0	0	0.09	101.14
	JL020-4-1	42.75	8.86	13.43	4.68	26.23	3.41	0	0.12	0	0.92	100.45
	JL020-4-7	42.78	8.66	13.06	4.12	26.42	3.58	0.01	0.19	0	1.38	100.22
	JL020-5-2	41.43	8.86	13.85	4.09	26.78	3.44	0	0.56	0	0.90	99.97
	JL076-28	43.08	9.96	11.43	6.97	26.77	0.30	0	0.04	0	1.09	99.71
矿物	分析点号	Pb	S	Ag	Au	Fe	Cu	Te	Se	Sb	Ni	Total
方铅矿 (Gn1)	JL076-8	83.73	13.32	0.03	0	0.05	0.75	0	0.07	0	0	99.88
	JL076-21	83.83	13.48	0.56	0	0.01	0.07	0.71	0.81	0	0.01	99.66
	JL076-22	85.08	13.45	0.44	0	0.11	0.11	0.12	0.71	0	0	100.10
	JL076-29	86.17	13.27	0.34	0	0.02	0.19	0.13	0.53	0.03	0	100.95
方铅矿 (Gn2)	JL039-2-1	85.80	13.37	0.17	0	0	0.03	0	0	0.18	0	99.76
	JL039-2-2	85.86	13.33	0.06	0	0.03	0.01	0	0	0.24	0.04	99.68
矿物	分析点号	Zn	S	Fe	Cd	Pb	Bi	Sb	Cu	Au	Mo	Total
闪锌矿 (Sp1)	JL020-1	64.22	32.92	2.68	0.21	0	0.08	0	0.06	0.11	0.01	100.32
	JL020-2	62.52	33.34	3.64	0.07	0.04	0.06	0	0.17	0.03	0.01	100.13
	JL076-6	64.76	33.62	0.39	0.16	0	0.04	0.03	0.94	0.05	0.01	100.01
	JL076-7	65.20	33.48	0.31	0.09	0	0	0	0.73	0.04	0.01	99.93
闪锌矿 (Sp2)	JL039-2-7	60.23	33.81	5.78	0.12	0	0.07	0.01	0.01	0.03	0.03	100.13
	JL039-2-9	59.43	33.24	7.33	0.13	0.03	0.03	0.04	0	0	0.03	100.36
	JL039-2-10	58.95	33.76	7.41	0.32	0	0.11	0	0	0	0.03	100.60
	JL039-2-11	59.08	33.51	7.55	0.17	0.20	0	0.02	0.03	0	0.03	100.58
矿物	分析点号	Co	Cu	S	Ni	Au	Ag	Bi	Te	Cd	Se	Total
硫铜钴矿	J271-2	38.47	18.24	40.48	1.54	0.03	0.01	0	0	0	0	99.22
	J271-3	39.27	18.06	39.87	1.49	0	0	0.04	0	0.01	0	99.26
	J271-4	38.96	18.22	40.56	1.68	0	0.02	0	0.03	0.02	0	99.80
	J271-6	37.61	18.31	40.50	2.78	0.02	0	0.04	0	0	0	99.57
	J271-7	37.84	18.19	40.28	2.77	0	0	0.02	0.02	0.01	0.01	99.50
	J271-8	37.76	18.30	40.15	2.75	0.09	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	99.45
	J271-9	37.58	18.70	40.87	2.32	0.01	0	0	0.03	0.01	0.03	99.94
	J271-10	38.05	18.22	39.91	2.08	0.08	0	0.04	0.07	0	0	98.78
	J271-12	38.06	18.31	41.22	1.78	0.05	0	0	0.04	0	0.03	99.85

表 4 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床金-银-碲-铋矿物电子探针分析结果

Table 4 Electron microprobe analyses of Au-Ag-Te-Bi minerals from the Jilongshan skarn Au-Cu deposit

$\omega_B/\%$

矿物	分析点号	Au	Ag	S	Te	Bi	As	Se	Ni	Co	Total	X_{Ag}
自然金	JL037-1	89.48	7.93	0	0	0.52	0.01	0	0	0	99.30	0.14
	JL037-1-8	90.85	7.10	0.04	0	0.56	0.01	0.03	0.05	0	99.89	0.12
	JL037-1-10	92.04	6.61	0.15	0	0.55	0	0.02	0	0	99.93	0.12
	JL037-1-11	92.07	7.09	0.06	0.04	0.56	0.05	0.02	0.08	0	100.37	0.12
	JL074-1	95.18	1.78	0.08	0	0.50	0	0	0	0.03	100.15	0.03
	JL075-18	90.96	0.90	5.88	0	0.47	0	0.01	0.03	0	102.27	0.02
	JL075-19	92.06	6.77	0.03	0.01	0.59	0.02	0	0	0	99.75	0.12
银金矿	JL037-1-7	89.07	9.11	0.05	0	0.56	0	0	0	0.01	99.02	0.16
	JL037-2	87.07	10.41	0	0.08	0.37	0	0	0	0	99.31	0.18
	JL037-1-15	85.85	10.78	0.43	0.04	0.63	0	0	0	0	99.74	0.19
	JL037-1-22	70.62	25.97	0.08	0.07	0.39	0	0	0.02	0.01	99.35	0.40
	JL037-4-1	80.65	15.30	0.14	0	0.48	0	0.02	0	0.01	100.39	0.26
	JL058-2	73.12	20.14	0.05	0.12	0.22	0	0.01	0.01	0	99.28	0.33
	J271-1	79.14	13.40	0.06	0.07	0.48	0	0.03	0.04	0.30	99.44	0.24
	J271-5	66.03	30.03	0.02	0	0.34	0.01	0	0	0.18	100.32	0.45
矿物	分析点号	Te	Bi	Ag	S	Au	Cu	Fe	Zn	Se	Cd	Total
碲银矿	JL034-1-1	37.49	0.05	61.41	0.18	0	0.08	0	0.07	0.50	1.04	100.81
	JL034-1-2	36.35	0.52	61.48	0.35	0	0.10	0.10	0	0.81	1.07	100.93
	JL034-1-3	32.25	4.67	59.11	0.91	0	0.02	0.02	0	1.30	1.12	99.57
	JL034-1-4	36.76	0.15	61.40	0.20	0.02	0.09	0.07	0.02	0.50	1.16	100.36
	JL033-8	37.02	0.70	58.29	0.23	0	0.73	0.22	0.06	0.73	1.16	99.14
硫银铋矿	JL034-2-1	5.70	46.63	31.12	13.18	0.05	0.64	0.54	0	1.44	0.67	100.08
	JL034-2-2	1.09	48.75	26.19	14.33	0	1.39	4.70	0	1.99	0.50	99.13
	JL033-7	0.03	50.38	30.38	14.93	0.04	1.29	0.25	0.06	3.45	0.55	101.43
	JL033-9	0.06	59.98	19.72	17.29	0	1.23	0.39	0.14	0.03	0.72	99.55
辉碲铋矿	JL076-5	33.28	60.07	0.05	3.67	0	0.03	0	0.05	2.39	0.16	99.68
	JL076-13	32.20	56.93	0.24	5.89	0	1.94	0.19	0.03	1.44	0.17	99.51
	JL020-2-1	34.62	58.22	0.04	4.35	0	0.02	0.42	0.04	1.52	0.14	99.40
	JL020-2-2	35.49	57.62	0.08	4.54	0	0	0.37	0.05	0.93	0	99.07
	JL020-4-5	34.97	57.38	0.16	4.20	0	0.02	0.72	0	1.65	0.17	99.28
	JL076-30	35.14	63.64	0.07	4.28	0	0.01	0.28	0.09	1.31	0.03	104.86
矿物	分析点号	Te	Bi	Ag	S	Au	Cu	Sb	Pb	Se	Cd	Total
针硫铋铅矿	JL076-15	0	38.79	0.05	17.78	0	11.54	2.34	27.30	0.24	0.04	99.06
	JL076-17	0	38.41	0.02	17.62	0	12.65	2.85	27.09	0.16	0.08	99.75
	JL020-1-6	0.47	39.26	1.62	16.70	0	11.24	0	29.16	0.06	0.02	99.22
硫铜铋矿	JL016-4-5	4.75	54.34	5.33	16.43	0.00	16.26	0.00	0.00	1.28	0.12	99.69
phase C	JL076-19	29.58	51.92	0.03	5.95	0	0.02	0	10.82	0.82	0.16	99.44
	JL076-20	30.99	55.08	0	5.63	0	0	0	7.14	0.72	0.15	99.74
	JL076-24	30.43	53.40	0.02	5.79	0	0	0	8.84	0.80	0.01	99.34
	JL076-31	30.24	55.35	0.03	5.04	0.04	0.00	0	7.12	1.32	0	99.25
含银斜方辉铅铋矿	JL020-5-1	2.95	44.19	11.02	14.38	0.01	7.52	0	16.07	2.69	0.22	99.45
	JL020-5-2	1.31	43.75	7.98	16.51	0	12.24	1.33	14.14	1.23	0.18	100.86
含银富硫铋铅矿	JL083-4	0.06	34.28	23.50	15.35	0	0.58	0	23.19	1.42	0.37	99.89

贫铅富铜。

4.3.5 硫铜铋矿

本次研究测得硫铜铋矿中铜元素含量为 16.26%, 铋元素含量为 54.34%, 硫元素含量为 16.43%, 并且含有一定的硒元素(1.28%)和碲元素(4.75%)。与标准硫铜铋矿(CuBiS_2 : Cu 18.99%, Bi 62.01%, S 18.99%)对比, 贫硫富铋。

4.3.6 未命名碲铋铅硫化物(Phase C)

一种未命名的碲-铋-铅硫化物, 该矿物由 Cook 等(2007)发现, 以叶片状出溶于方铅矿中, 其经验分子式为 $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$ (Pb 12.54%, Bi 50.64%, Te 31.01%, S 5.81%)(Cook and Ciobanu, 2007), 鸡笼山金铜矿床中发现的 Phase C 与共生的碲银矿、方铅矿之间具有稳定界线, 并且在背散射图像下显示出成分的均一性(图 5l), 说明鸡笼山金铜矿床中发现的 Phase C 并非多种矿物的混合数据。本次研究测得 Phase C 对比相对于经验式, 富铋贫铅(表 3)。

4.3.7 含银斜方辉铅铋矿

该矿物英文名为 Argentocosalite, 是斜方辉铅铋矿(Cosalite, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$)含银的衍生矿物, 其分子式为 $\text{Pb}_{2-x}(\text{Ag}, \text{Cu})_{2x}\text{Bi}_2\text{S}_5$, 而本次测试矿物的分子式分别为 $\text{Pb}_{0.86}(\text{Ag}_{1.14}\text{Cu}_{1.3})\text{Bi}_{2.36}\text{S}_5$ 、 $\text{Pb}_{0.66}(\text{Ag}_{0.72}\text{Cu}_{1.85})\text{Bi}_{2.02}\text{S}_5$, 根据元素组成及矿物分子式判断其为含银斜方辉铅铋矿。

4.3.8 含银富硫铋铅矿

该矿物英文名为 Argentogoongarrite, 是富硫铋铅矿(Heyrovskyite, $\text{Pb}_{10}\text{AgBi}_5\text{S}_{18}$)的衍生矿物, 其分子式为 $(\text{Pb}, \text{Ag})_5\text{Bi}_3\text{S}_8$, 而本次测试矿物的分子式为 $(\text{Pb}_{1.87}\text{Ag}_{3.63})\text{Bi}_{2.74}\text{S}_8$, 根据元素组成及矿物分子式判断其为含银富硫铋铅矿。

5 讨论

5.1 金、银、碲、铋元素的赋存状态

5.1.1 金的赋存状态

根据显微镜和电子探针研究表明鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中金矿物主要以可见金形式存在, 另外有少量不可见金赋存在硫化物中。可见金主要是以独立金矿物的形式产出, 包括自然金和银金矿, 金矿物粒度大小为 $1 \sim 30 \mu\text{m}$, 属显微可见金, 金矿物与黄铜矿、黝铜矿关系密切; 主要载金矿物为黄铜矿和黄铁矿; 不同矿石类型中金矿物赋存状态存在差异。

斑岩型矿石主要赋存于矿床浅部花岗闪长斑岩

中, 斑岩体呈灰白色, 未见明显的矽卡岩化, 内部角闪石、黑云母等矿物蚀变严重, 手标本可见硫化物-萤石以网状脉穿插花岗闪长斑岩, 矿石中金属矿物主要为黄铁矿、黄铜矿, 非金属矿物包括萤石和石英。矿石中黄铁矿属第 1 世代黄铁矿(Py1), 萤石与黄铜矿共生, 金矿物主要以不规则粒状充填于第 1 世代黄铁矿(Py1)裂隙中; 部分金矿物颗粒包裹于第 1 世代黄铁矿(Py1)内, 像与其共生的包裹金, 但对于这种包裹有金矿物的第 1 世代黄铁矿进行仔细观察发现: ① 附近其他金矿物充填于黄铁矿裂隙中, 属裂隙金; ② 黄铁矿都被石英和黄铜矿穿插交代; ③ 黄铁矿的其他部位可见黄铜矿、方铅矿(Gn1)圆粒也包裹于黄铁矿中; 据此判断, 虽然金矿物包裹在第 1 世代黄铁矿(Py1)的内部, 但并非与其共生, 而是与黄铜矿共生, 第 1 世代黄铁矿(Py1)中的金矿物属裂隙金(图 4d、4e、4f)。

矽卡岩型矿石作为鸡笼山矽卡岩型金铜矿床主要的矿石类型, 分布于岩体与围岩接触部位的矽卡岩中。硫化物以脉状-浸染状分布于矽卡岩中, 穿插交代矽卡岩矿物, 形成矽卡岩型矿石; 矽卡岩型矿石中金属矿物主要包含黄铜矿、黝铜矿、黄铁矿和碲-铋矿物等, 非金属矿物主要为石榴子石、透辉石、石英和方解石等。金矿物主要以不规则粒状或小圆粒状($< 1 \mu\text{m}$)赋存于黄铜矿中, 与黄铜矿呈紧密的共生关系, 金矿物属包裹金(图 4a、4b、4c)。

大理岩型矿石主要分布在矽卡岩与大理岩的接触部位。石英-硫化物脉穿插灰岩(大理岩)或胶结其角砾, 形成大理岩型矿石。矿石中金属矿物主要包括黝铜矿、黄铜矿和黄铁矿等, 非金属矿物主要为石英和方解石等。金矿物主要以不规则粒状赋存于黄铜矿和黝铜矿的内部, 金矿物属包裹金(图 4h、4i)。除此以外, 部分早世代方铅矿(Gn1)内部偶见金元素的聚集点(图 5k); 金矿物也可赋存于硫铜钴矿内部, 组成银金矿、硫铜钴矿和黄铜矿的矿物组合(图 4g、4h)。

在各类金矿床中金也常以不可见金的形式存在, 如含砷黄铁矿内部的纳米金颗粒和晶格金(Reith *et al.*, 2005, 2013)。电子探针数据分析表明鸡笼山矽卡岩型金铜矿床不同世代的黄铁矿内部存在金的富集点, Reith 等(2005)通过对含砷黄铁矿的各类型数据进行总结, 限定了金元素在含砷黄铁矿中的溶解度极限, 据此可以判断含砷黄铁矿中金的赋存状态; 本文对不同世代(含砷)黄铁矿探针数据进行了

投图分析(图7),其中第2世代黄铁矿和第4世代黄铁矿(Py2, Py4)的大部分投点位置位于溶解饱和和曲线的下方区域,表明金在黄铁矿中赋存状态为固溶体金(Au^{+1});而第1世代和第3世代黄铁矿(Py1, Py3)的大部分投点位置位于溶解饱和区线的上方区域,表明这两个世代黄铁矿中金含量超出黄铁矿中晶格金的溶解上限,因此除了固溶体金(Au^{+1})的存在形式,金在黄铁矿中还会以纳米金颗粒(Au^0)的形式产出。

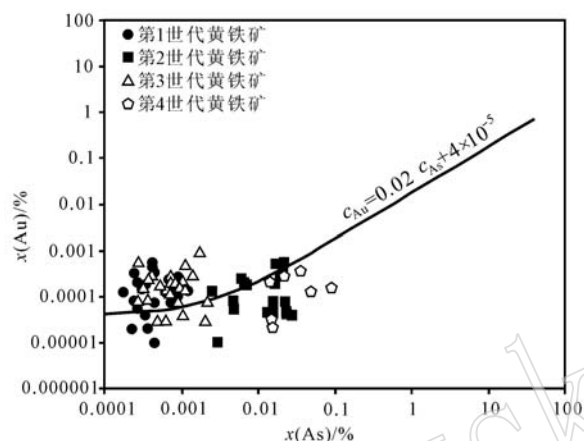


图7 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床不同世代黄铁矿 Au-As 关系图(据 Reith *et al.*, 2005)

Fig. 7 Au-As plot of EMPA analysis results of different generations of pyrites from the Jilongshan skarn Au-Cu deposit (after Reith *et al.*, 2005)

综上,鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中金的赋存状态主要为独立金矿物,包括自然金和银金矿,金矿物粒度大小为 $1 \sim 30 \mu m$,属于显微可见金,且金矿物与黄铜矿、黝铜矿等铜硫化物关系较密切,金矿物主要有2种形式产出:①金矿物呈粒状或不规则状包裹于黄铜矿和黝铜矿内部,即包裹金(图4a、4b、4g、4h、4i);②金矿物呈粒状或不规则粒状产于第1世代黄铁矿(Py1)裂隙中,即裂隙金(图4d、4e、4f);而主要载金矿物为黄铜矿和黄铁矿。

5.1.2 银、碲、铋的赋存状态

鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中银元素常与碲、铋元素结合并形成不同的矿物,如碲银矿、硫银铋矿以及一些含银的碲-铋-铅硫化物(如含银斜方辉铅铋矿、含银富硫铋铅矿等),其中硫银铋矿常以不规则粒状分布于黄铜矿内部和边部;而碲银矿既可以以单独矿物颗粒分布于黄铜矿内部和边部(图5b、5f),也可以与其他碲-铋-铅矿物(如含银斜方辉铅铋矿、

含银富硫铋铅矿等)连生组成复杂矿物相穿插其他硫化物(图5e、5g),偶见碲银矿以叶片状出溶于方铅矿(Gn1)中(图5j、5k);除了可见(含)银矿物,电子探针分析表明黄铜矿、黝铜矿等硫化物内部可能存在银元素的富集点。

鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中碲、铋元素主要以石英-硫化物阶段形成的碲-铋矿物为主要赋存状态,如辉碲铋矿、碲铋矿、碲银矿、硫银铋矿、针硫铋铅矿、硫铜铋矿、碲汞矿、含银斜方辉铅铋矿、含银富硫铋铅矿和“Phase C”(Cook and Ciobanu, 2007)等(图5)。其中辉碲铋矿、针硫铋铅矿以柱、针状产于紫色萤石内部,或以不规则粒状分布于黄铁矿(Py1)边部或充填于裂隙中(图5a、5h);“Phase C”以叶片状出溶成矿期方铅矿(Gn1)中(图5j、5k),或以柱状与辉碲铋矿形成于成矿期萤石中;碲汞矿常呈粒状分布于矽卡岩外围的大理岩中,与雄黄、方解石等晚期低温矿物共生(图5i)。

综上所述,鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中可见金矿物主要以包裹金、裂隙金赋存于黄铜矿、黄铁矿和黝铜矿中,金矿物主要为自然金、银金矿;鸡笼山金铜矿床中银矿物主要以金银矿、碲银矿、硫银铋矿、含银的碲-铋-铅硫化物等可见银矿物形式产出;同时也有部分不可见金、不可见银赋存于硫化物中。而碲、铋元素主要以石英-硫化物阶段发育的大量碲-铋矿物为主要赋存状态。

5.2 成矿阶段物理化学条件约束

张铁男(1999)通过对鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中流体包裹体进行测温研究,将流体的演化大致划分了3个阶段:第1阶段相当于进化矽卡岩阶段,温度范围为 $400 \sim 680^\circ C$,平均 $509^\circ C$;第2阶段相当于退化蚀变阶段,温度范围为 $300 \sim 450^\circ C$;第3阶段相当于石英-硫化物阶段,其中石英中包裹体均一温度为 $126 \sim 386^\circ C$,平均 $286^\circ C$,方解石中包裹体均一温度比石英略低,为 $95 \sim 328^\circ C$,平均 $222^\circ C$ (张铁男, 1999)。石英作为石英-硫化物阶段的主要脉石矿物,在不同类型矿石中常与黄铜矿等组成石英-硫化物脉,因此石英中包裹体的均一温度可近似代表成矿温度;同时前人在石英中观察到沸腾包裹体群,均一温度为 $298 \sim 305^\circ C$ (张铁男, 1999; 贾宝剑, 2012),结合斑岩型矿石中发育的大量萤石,暗示成矿流体在大约 $300^\circ C$ 的温度条件下发生的流体沸腾作用是鸡笼山金铜矿床中金元素沉淀的主要原因之一。

流体氧逸度条件的变化可以根据矿物组合来判

断,鸡笼山矽卡岩型金铜矿床在退化蚀变阶段形成磁铁矿和赤铁矿等氧化物,而几乎没有硫化物的形成,说明此时流体处于高氧逸度的磁铁矿-赤铁矿缓冲区;石英-硫化物阶段生成大量的硫化物,主要为黄铜矿和黄铁矿,结合矿石中黄铁矿-辉碲铋矿的矿物组合以及少量的斑铜矿和磁黄铁矿,判断金矿物形成过程中流体的氧逸度条件为磁黄铁矿-黄铁矿缓冲区,属相对还原的低氧逸度环境(温春齐等, 2002);石英-硫化物阶段的晚期,大量赤铁矿交代早期形成的硫化物(图 3h),说明此时流体属赤铁矿-黄铁矿缓冲区,氧逸度再次升高。

碲-铋矿物组合对于化学条件变化比较敏感,因此可用来指示成矿流体的物理化学条件(毛景文等, 1995; Xu *et al.*, 2014; 张伟等, 2016)。Afifi 等(1988a)通过共生的碲银矿和银金矿来计算流体中的碲逸度条件(图 8),该计算要求体系中不能出现其他的金-银碲化物,以排除早期矿物相在低温状态下分解出碲金银矿、碲金矿和碲银矿的情况;鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中碲银矿均没有与其他碲-金-银矿物相互共生和连生,同时鸡笼山金铜矿床中不同碲化物所指示的成矿环境并未出现矛盾或不平衡现象(Cabri, 1965; Afifi *et al.*, 1988a),因此本文认为所观察到的碲-金-银矿物组合均是由成矿流体直接结晶形成。根据鸡笼山金铜矿床中银金矿的银的物质

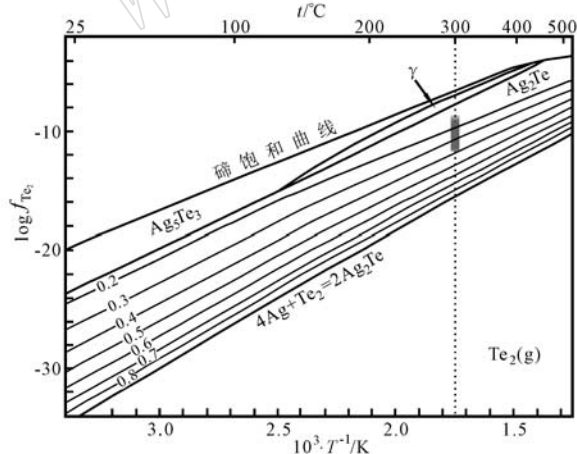


图 8 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床 $\log f_{Te_2} - 1000/T$ 关系图(据 Afifi *et al.*, 1988a)

Fig. 8 $\log f_{Te_2} - 1000/T$ diagram of the Jilongshan skarn

Au-Cu deposit (after Afifi *et al.*, 1988a)

γ 相— $Ag_{2-x}Te$ ($x = 0.08 \sim 0.12$); Ag_2Te —碲银矿;

Ag_5Te_3 —六方碲银矿

γ — $Ag_{2-x}Te$ ($x = 0.08 \sim 0.12$); Ag_2Te —hessite;

Ag_5Te_3 —stutzite

的量分数(表 4)和成矿温度(300℃),推测出成矿期流体碲逸度为 $-11.6 < \log f_{Te_2} < -8.6$ (图 8)。

鸡笼山矽卡岩型金铜矿床成矿流体性质也可以采用 Afifi 等(1988a)建立的 300℃ 条件下的碲-硫逸度关系图进行约束(图 9)。根据与金矿物共生的黄铜矿、黄铁矿、银金矿、方铅矿、辉碲铋矿及少量碲铋矿等矿物,而没有出现辉铋矿、碲金矿等矿物,初步判断鸡笼山金矿成矿期流体的碲逸度为 $-10.7 < \log f_{Te_2} < -7.9$,硫逸度为 $-11.4 < \log f_{S_2} < -8.7$ (图 9 中深色和浅色区域)。除此之外,本文尝试通过成矿期出现的少量硫铜钴矿和毒砂(图 10)对逸度条件进行进一步限定(在实验过程中观察到仅有样品 J271 具有硫铜钴矿-银金矿-黄铜矿的矿物组合)。硫钴矿与硫铜钴矿都具有尖晶石型结构, Craig 等(1979)提出硫铜钴矿(Carrollite, $CuCo_2S_4$)—硫钴矿(Linnaeite, $Co^{2+}Co_2^{3+}S_4$)固溶体常与铜硫化物共生;在流体温度低于 880℃ 时铜元素就可进入钴-硫体系, Cu^{2+} 在四面体位置替代 Co^{2+} 出现固溶体($Cu_{0.5}Co_{0.5}S_4$);随着温度的降低,固溶体中铜元素的最大质量分数会不断增长,当温度降至 500℃ 左右,就会出现完全的硫钴矿—硫铜钴矿固溶体($CuCo_2S_4$)。而方硫钴矿(Cattierite, CoS_2)常作为较高硫逸度下硫铜钴矿-硫钴矿固溶体的分解产物,而且即使处于亚稳定状态,方硫钴矿颗粒也是难熔(Craig *et al.*, 1979)。据图 11 可以看出,硫铜钴矿(carr)比方硫钴矿(catt)更易在鸡笼山成矿期的条件(温度约为 300℃,硫化物主要为黄铁矿与黄铜矿)下形成;而且硫钴矿-硫铜钴矿固溶体在含大量铜元素的流体中较难形成硫钴矿(无铜元素的端员组分)。以此推测,硫钴矿-硫铜钴矿固溶体在鸡笼山成矿流体中只能形成高铜含量的端员组分,即硫铜钴矿,同时由于较低的硫逸度,所以形成方硫钴矿的可能性并不大。因此,鸡笼山金铜矿床成矿期的硫逸度条件更有可能属于硫钴矿(硫铜钴矿)所限定区域,而不是方硫钴矿所限定区域(图 9)。结合大理岩型矿石中偶见与黄铜矿共生的毒砂(图 10c),最终限定鸡笼山金铜矿床成矿期流体的碲逸度为 $-10.7 < \log f_{Te_2} < -8.4$,硫逸度为 $-11.4 < \log f_{S_2} < -10.6$ (图 9 中深色区域),所得结果与图 8 中所得结果一致。

5.3 金的运移富集机理

许多化学实验和模拟计算表明金元素在不同性

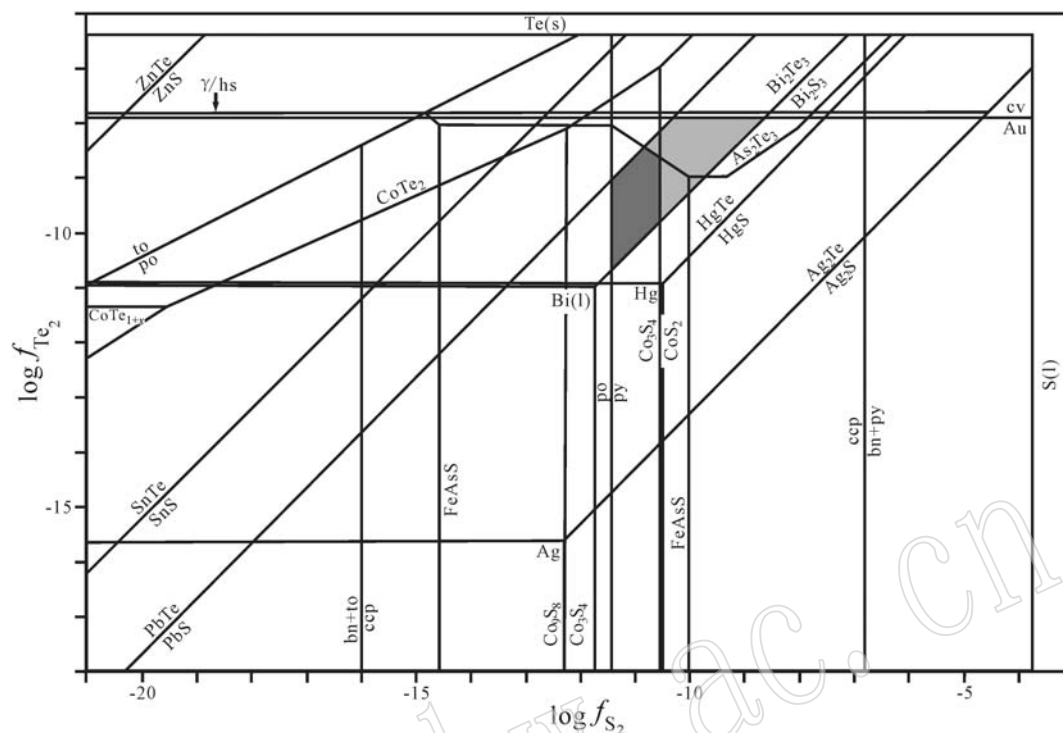


图9 鸡笼山砂卡岩型金铜矿床矿物 $\log f_{Te_2}$ - $\log f_{S_2}$ 关系图(300°C)(据 Afifi *et al.*, 1988a)

Fig. 9 The fugacities S_2 and Te_2 at 300°C determined by tellurides-sulfides of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit (after Afifi *et al.*, 1988a)

Ag_2Te —碲银矿; Ag_2S —辉银矿; Au—自然金; Bi_2Te_3 —碲铋矿; Bi_2S_3 —辉铋矿; bn—斑铜矿; Co_3S_4 —硫钴矿; CoS_2 —方硫钴矿; cv—碲金矿; ccp—黄铜矿; FeAsS—毒砂; PbS—方铅矿; PbTe—碲铅矿; py—黄铁矿

Ag_2Te —hessite; Ag_2S —argentite; Au—natural gold; Bi_2Te_3 —tellurobismuthite; Bi_2S_3 —bismuthinite; bn—bornite;

Co_3S_4 —linnaeite; CoS_2 —cattierite; cv—calaverite; ccp—chalcopyrite; FeAsS—arsenopyrite; PbS—galena; PbTe—altaite; py—pyrite

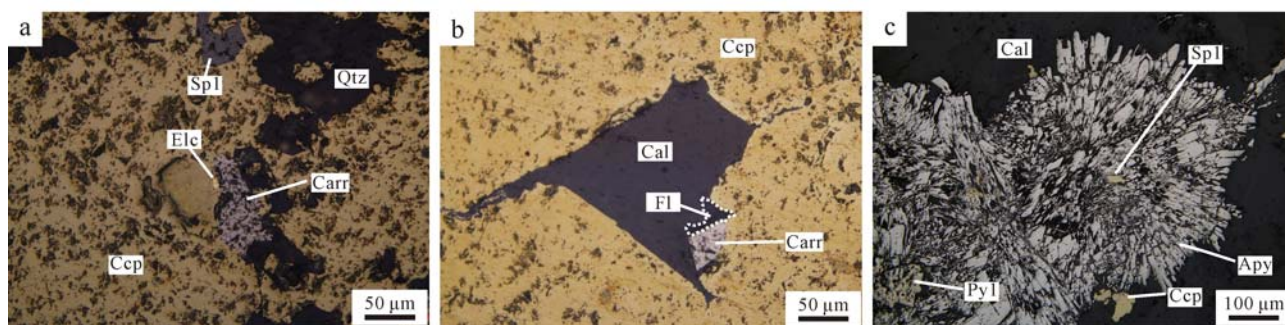


图10 鸡笼山砂卡岩型金铜矿床中的硫铜钴矿和毒砂(反射光)

Fig. 10 Carrollite and arsenopyrite of the Jilongshan skarn Au-Cu deposit (reflective light)

a—黄铜矿与硫铜钴矿呈共生关系; b—黄铜矿边部共生的硫铜钴矿; c—毒砂与黄铜矿呈共生关系; Apy—毒砂; Cal—方解石; Carr—硫铜钴矿; Ccp—黄铜矿; Di—透辉石; Elc—金银矿; Fl—萤石; Q—石英; Sp—闪锌矿

a, b—carrollite coexistent with chalcopyrite; c—arsenopyrite coexistent with chalcopyrite; Apy—arsenopyrite; Cal—calcite;

Carr—carrollite; Ccp—chalcopyrite; Di—diopside; Elc—electrum; Fl—fluorite; Q—quartz; Sp—sphalerite

质的成矿流体中主要以氯络合物或硫氢络合物的形式运移,目前已取得以下共识:在高温(>300°C)、

富氯($NaCl > 10\%$)、较强酸性($pH < 3$)和强氧化性(氧逸度高于赤铁矿-磁铁矿缓冲区)的条件下,金-

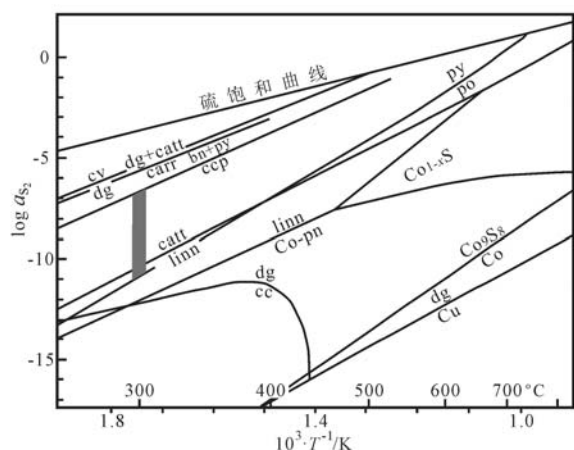


图 11 Cu-Co-S 体系 $\log a_{S_2} - 1000/T$ 关系图(据 Craig *et al.*, 1979)

Fig. 11 $\log a_{S_2} - 1000/T$ diagram of the Cu-Co-S system

(after Craig *et al.*, 1979)

bn—斑铜矿; catt—方硫钴矿; carr—硫铜钴矿; cc—辉铜矿; Co-pn—含钴的镍黄铁矿; ccp—黄铜矿; cv—铜蓝; dg—方辉铜矿;

lenn—硫钴矿; po—磁黄铁矿; py—黄铁矿

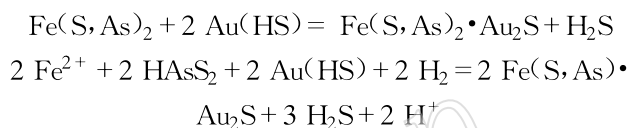
bn—bornite; catt—catterite; carr—carrollite; cc—chalcocite; Co-pn—cobalt pentlandite; ccp—chalcopyrite; cv—covellite; dg—digenite; lenn—linnaeite; po—pyrrhotite; py—pyrite

氯络合物为热液中主要的金络合物形式;而金-硫络合物通常在中低温(<250~300℃)、富 H_2S 、中性或碱性($pH > 6 \sim 7$)的热液条件下成为热液中主要的金络合物(Pokrovski *et al.*, 2015)。结合前人对鸡笼山金铜矿床的流体盐度和酸碱度变化的研究[早期矽卡岩阶段具有高温高盐度特征,盐度平均 43.2% ($NaCl_{eq}$, 质量分数);石英-硫化物阶段,盐度范围为 3.1%~10.0%,平均 6.8%;随着成矿温度的逐渐降低,成矿流体有酸性向中性至弱碱性转变;其中 369℃ 时 pH 值为 4.474;300℃ 时 pH 值为 5.962;290℃ 时 pH 值为 6.138(张铁男, 1999; 伍超群等, 1993)],判断鸡笼山矽卡岩型金铜矿床中金元素在成矿早期高温热液中主要以氯络合物的形式运移,而在石英-硫化物阶段金元素主要以硫氢络合物的形式运移。

金矿床中伴生碲-铋矿物、(含)砷矿物是较常见的现象,前人也有研究表明碲、铋、砷元素对于金矿形成具有重要意义,在此结合鸡笼山金铜矿床出现的碲-铋矿物、(含)砷矿物阐述碲、铋、砷元素可能对于鸡笼山金铜矿床形成所发挥的作用。

砷元素是含金热液体系的组分之一,热液中的

砷主要赋存于毒砂和含砷黄铁矿中,当热液温度较低、硫逸度和砷逸度较高时会形成雄黄和雌黄,当硫逸度较低而砷逸度较高时会形成自然砷(Heinrich and Eadington, 1986);金在含砷热液中可能会形成一些砷-金络合物促进金的运移(陈丰, 1991),实验研究表明,在碱性热液中金溶解度随热液中砷含量升高而增大(Göd and Zemmann, 2000)。而且 Simon 等(1999)等发现砷可通过如下反应(Reith *et al.*, 2005)大大增加含砷黄铁矿从金不饱和流体中吸附金的能力:



上述 2 个反应的强度都取决于 H_2S 活度, H_2S 活度的减低会促进含砷黄铁矿结晶和金的进入。鸡笼山金铜矿床石英-硫化物阶段由于硫化物大规模沉淀和沸腾作用可导致 H_2S 活度减低,促进金的沉淀和含砷黄铁矿的结晶,致使第 2 世代黄铁矿(Py2)中砷含量较高。

铋-硫族化合物(硫族元素主要为 S 和 Te)在浅成低温热液型、矽卡岩型、与侵入岩有关的以及造山型金矿床中较常见,同时通过实验发现 400℃ 条件下的各二相体系中铋熔体中可包含一定量的金元素(37%, 体积分数,下同)、碲元素(18%)和硫元素(18%);铋-碲化合物代表了一组硫族化合物,铋端员的固熔点(266℃)接近自然铋(271℃),而碲端员的固熔点(413℃)与自然碲(450℃)接近,但如果铋-碲体系中有金元素的加入,其熔点可降低至 235℃(Ciobanu *et al.*, 2006; 安芳等, 2011)。鸡笼山金铜矿床成矿期形成大量(含)铋矿物,且金和铋有一定相关性,暗示“铋熔体捕获机制”对鸡笼山金铜矿床的形成具有重要意义(Douglas *et al.*, 2000; Tooth *et al.*, 2008),铋熔体在沉淀前可对流体和早期硫化物中金元素进行不断聚集,随着温度的降低,铋熔体可沿硫化物的边界形成一系列的(含)铋矿物。

碲是少数可与金形成金化合物的元素中最重要的一种,金和碲在热液矿化中通常有密切关系(陈翠华等, 1999),即使碲元素在成矿热液中含量很低,但其也是金、银和铂族元素重要的携带者(Afifi *et al.*, 1988a)。Zhang 等(1994)通过实验以及相关的热力学计算,建立了不同温度条件下 Te-O-H 体系的图解,在该体系中碲化合物的溶解类型有多种,而类型差别与流体性质有关,例如氧逸度较高(高于赤铁

矿-磁铁矿缓冲区)的流体中以 HTeO_3^- 为主,而 HTe^- 主要存在于还原性流体中(低于 Ni-NiO 缓冲区),氧化还原性介于两者之间的流体以 Te_2^{2-} 为主;与此同时,不同类型的碲络合物导致矿物组合也不同,如碲金矿在氧逸度较高流体(磁铁矿-赤铁矿缓冲区)中稳定,即碲金矿更易从富含 H_2TeO_3 、 HTeO_3^- 、 Te_2^{2-} 的流体中沉淀出;而碲银矿却与碲金矿的形成条件相反(Zhang and Spry, 1994);据张招崇(1997)研究,当成矿溶液中银元素达到一定的浓度,碲元素会优先与银元素形成碲银矿,因此成矿流体中存在的碲元素会提高金矿物的成色。

综上所述,鸡笼山金铜矿床成矿流体自岩浆中分离之后,对围岩进行交代,经过进化矽卡岩阶段、退化蚀变阶段,形成一系列矽卡岩矿物、氧化物和少量硫化物,此时流体呈酸性,且氧逸度较高(磁铁矿-赤铁矿缓冲区),流体中铜元素主要以氯络合物(CuCl^0 、 CuCl_2^-)为主,而金、银元素也主要以氯络合物(Au_2Cl^- 、 Ag_2Cl^-)等为主;随着成矿流体温度下降、pH 值升高、交代作用对氯离子消耗以及氧逸度的降低(磁黄铁矿-黄铁矿缓冲区),金、银元素转变为以硫络合物、碲络合物和碲-铋化物熔体等为主要运移形式 $[\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{HAu}(\text{HS})_2^0$ 、 $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{HTe}^-]$;进入石英-硫化物阶段,由于硫化物大规模沉淀以及成矿流体的沸腾作用,使流体硫逸度降低,碲逸度升高, CO_2 等酸性气体逸出导致流体酸性降低,致使铜硫化物、金银矿物、含砷黄铁矿和碲-铋硫化物开始沉淀,硫钴矿-硫铜钴矿固溶体因为硫逸度较低而未形成方硫钴矿;碲元素优先与银元素结合成为碲银矿,而碲金矿由于碲逸度较低以及流体的还原性而较难形成;伴随成矿过程中铋熔体对体系中金、银元素不断的活化和富集,最终形成了鸡笼山金铜矿床以可见金矿物、可见银矿物为金、银的主要赋存状态;随着流体温度的继续降低,最终在矽卡岩外部的大理岩中形成了第4世代黄铁矿(Py4)、碲汞矿、雄黄、雌黄、赤铁矿、重晶石等低温矿物组合。

6 结论

鸡笼山金铜矿床是长江中下游成矿带典型的矽卡岩型金铜矿床,该矿床金与铜的成矿关系较为密切,金矿物以自然金和银金矿为主,主要以包裹金、裂隙金等显微可见金的形式赋存于黄铜矿、黄铁矿

和黝铜矿中;主要载金矿物为黄铁矿和黄铜矿,不可见金主要赋存于含砷黄铁矿中,包括纳米级金颗粒与晶格金。银矿物以金银矿、碲银矿和硫银铋矿为主,主要沿硫化物的边界生长或充填早期矿物的裂隙中,也有部分不可见银赋存于黄铜矿等硫化物中。鸡笼山金铜矿床成矿过程中形成大量碲-铋矿物,如辉碲铋矿、碲铋矿等,碲、铋、砷元素对金的运移、富集和成矿具有重要意义。根据矿物组合对鸡笼山金铜矿床成矿流体(300℃)的物理化学条件进行约束,其中碲逸度为 $-10.7 < \log f_{\text{Te}_2} < -8.4$,硫逸度为 $-11.4 < \log f_{\text{S}_2} < -10.6$,氧逸度属黄铁矿-磁黄铁矿缓冲区。

致谢 野外地质工作期间得到了中国黄金集团鸡笼山金矿总工龚运吉、地测部部长熊伟、地质组王昆、张阳、王晶等同志以及中国冶金总局中南地质勘查院丰山项目部余万明工程师等的大力支持和帮助;实验期间得到中国地质科学院矿产资源研究所的陈振宇老师、李厚民老师和简伟老师的帮助和指导;朱乔乔、王建、李伟和张志远对论文的写作提供了帮助;同时审稿人认真审阅本文并提出宝贵的修改意见,编辑亦对本文付出辛勤劳动,在此一并致谢。

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(2): 377~394.
- Afifi A M, Kelly W C and Essene E J. 1988b. Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides; Pt. II, Applications to telluride-bearing ore deposits[J]. *Economic Geology*, 83(2): 395~404.
- An Fang and Zhu Yongfeng. 2011. Geochemistry of hydrothermal gold mineralization[J]. *Mineral Deposits*, 30(5): 799~814(in Chinese with English abstract).
- Cabri L J. 1965. Phase relations in the Au-Ag-Te system and their mineralogical significance[J]. *Economic Geology*, 60: 1 569~1 606.
- 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 Feng. 1991. Geochemistry of gold in hydrothermal deposit[J].

- Geology Geochemistry, 3: 1~8(in Chinese).
- Chen Yanjing, Chen Huayong, Zaw K, *et al.* 2004. The geodynamic setting of large-scale metallogenesis in mainland China, exemplified by skarn type gold deposits[J]. Earth Science Frontiers, 11: 58~82 (in Chinese with English abstract).
- Ciobanu C L, Cook N J and Damian G. 2006. Gold scavenged by bismuth melts: An example from Alpine shear-remobilizes in the Highis Massif, Romania[J]. Mineralogy and Petrology, 87: 351~384.
- Cook N J and Chrysosoulis S L. 1990. Concentrations of invisible gold in the common sulfides[J]. The Canadian Mineralogist, 28(1): 1~16.
- Cook N J and Ciobanu C L. 2005. Tellurides in Au Deposits: Implications for Modeling[M]. Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge, 1 387~1 390.
- Cook N J and Ciobanu C L. 2007. Compositional data for Bi-Pb telluro-sulfides[J]. The Canadian Mineralogist, 45(3): 417~435.
- Cooke D R and McPhail D C. 2001. Epithermal Au-Ag-Te mineralization, Acupan, Baguio Philippines: numerical simulations of mineral deposition[J]. Economic Geology, 96: 109~131.
- Craig J R, Vaughan J D and Higgins J B. 1979. Phase relations in the Cu-Co-S system and mineral associations of the carrollite-linnæite series[J]. Economic Geology, 74: 657~671.
- Douglas N, Mavrogenes J, Hack A, *et al.* 2000. The liquid bismuth collector model: An alternative gold deposition mechanism. In: Understanding planet earth: searching for a sustainable future: on the starting blocks of the third millennium[J]. Geological Society of Australia, 59: 135.
- Ettlinger A D, Meinert L D and Ray G E. 1992. Gold skarn mineralization and fluid evolution in the Nickel Plate deposit, Hedley district, British Columbia[J]. Economic Geology, 87: 1 541~1 565.
- Göd R and Zemann J. 2000. Native arsenic-realgar mineralization in marbles from Saualpe, Carinthia, Austria [J]. Mineralogy and Petrology, 70(1~2): 37~53.
- Hagemann S G and Cassidy K F. 2000. Archean orogenic lode gold deposits[J]. Reviews in Economic Geology, 13: 9~68.
- Heinrich C A and Eadington P J. 1986. Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits[J]. Economic Geology, 81: 511~522.
- Huang Yanan. 1993. Jilongshan symbiotic type gold deposit metallogenic regularity[J]. Geology and Prospecting, 6: 19~26 (in Chinese).
- Jensen E P and Barton M D. 2000. Gold deposits related to alkaline magmatism[J]. Reviews in Economic Geology, 13: 279~314.
- Jia Baojian. 2012. Research on the Genesis and Prospecting Direction of Jilongshan Au-Cu Deposit in Yangxin Country of Hubei Province (Dissertation for Master Degree)[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Jian W and Lehmann B. 2014. Telluride and bi-sulfosalt mineralogy of the Yangzhaiyu gold deposit, Xiaoqinling region, central China[J]. The Canadian Mineralogist, 52: 883~898.
- Kovalenker V A, Safonov Y G, Naumov V B, *et al.* 1997. The epithermal gold-telluride Kochbulak deposit[J]. Geology of Ore Deposits, 39: 107~128.
- Liu J J, Zhao S J, Cook N J, *et al.* 2013. Bonanza-grade accumulations of gold tellurides in the Early Cretaceous Sandaowanzi deposit, north-east China[J]. Ore Geology Reviews, 54: 110~126.
- Mao Jingwen, Chen Yuchuan, Zhou Jianxiong, *et al.* 1995. Geology, mineralogy and geochemistry of the Dashuigou tellurium deposit in Shimian country, Sichuan[J]. Acta Geoscientia Sinica, (3): 276~290(in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Shao Yongjun, Xie Guiqing, *et al.* 2009. Mineral deposit model for porphyry-skarn polymetallic copper deposits in Tongling ore dense district of Middle-Lower Yangtze Valley metallogenic belt[J]. Mineral Deposits, 28(2): 109~119(in Chinese with English abstract).
- Meinert L D. 1989. Gold skarn deposits-geology and exploration criteria [J]. Economic Geology Monograph, 6: 537~552.
- Meinert L D, Dipple G M and Niculescu S. 2005. World skarn deposits [A]. Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, *et al.* Economic Geology 100th Anniversary Volume[C]. Society of Economic Geologists, 299~336.
- Myers G L and Meinert L D. 1991. Alteration, mineralization, and gold distribution in the Fortitude gold skarn[A]. Raines G L, Lisle R E, Schafer R W, *et al.* Geology and Ore Deposits of the Great Basin, Reno[C]. Geological Society of Nevada, 1: 407~418.
- Pokrovski G S, Kokh M A, Guillaume D, *et al.* 2015. Sulfur radical species form gold deposits on Earth[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112(44): 13 484~13 489.
- Reich M, Deditius A, Chrysosoulis S, *et al.* 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 104: 42~62.

- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, *et al.* 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2781~2796.
- Richards J R. 1995. Alkaline-type epithermal gold deposits-A review[A]. Thompson. *Magma, Fluids, and Ore Deposits*[J]. MAC Short Course, 23: 367~400.
- Simon G, Huang H, Penner Hahn J E, *et al.* 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite[J]. *American Mineralogist*, 84: 1071~1079.
- Shu Guanglong. 2004. The Geological Setting of Mineralization and Porphyry Metallogenic Series with Micro-disseminated Gold Deposits in Fengshan Orefield of Hubei[D]. Changsha: Central South University (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Wang Jian, Xie Guiqing, Chen Fenghe, *et al.* 2014c. Re-Os dating of molybdenite from the Jilongshan skarn Au deposit in southeast Hubei province, Middle-Lower Yangtze belt and its tectonic significance [J]. *Acta Geologica Sinica*, 88: 1539~1548 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jian, Xie Guiqing, Yao Lei, *et al.* 2014b. Petrogenesis of granodiorite porphyry in Jilongshan skarn Au deposit of southeast Hubei Province: Geochemical and zircon U-Pb dating constraints[J]. *Mineral Deposits*, 33: 137~162 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jian, Xie Guiqing, Yu Changfa, *et al.* 2014a. Geological and skarn mineral characteristics of the Jilongshan skarn Au deposit in southeastern Hubei Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33: 149~162 (in Chinese with English abstract).
- Wen Chunqi, Cao Zhimin, Li Baohua, *et al.* 2002. Sources of ore-forming elements and fluid of the Dashuigou tellurium deposit, Sichuan[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 29(5): 526~532 (in Chinese with English abstract).
- Wu Chaoqun and Yang Hongzhi. 1993. The geochemical characteristics and metallogenic model in the Jilongshan skarn gold-copper deposit [J]. *Geology and Prospecting*, 29(8): 52~57 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Li Ruiling, Jiang Guohao, *et al.* 2008. Geochemistry and petrogenesis of Late Mesozoic granitoids in southeastern Hubei Province constrains on the timing of lithospheric thinning, Middle-Lower Reaches of the Yangtze River, eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8): 1703~1714 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Mao Jingwen, Li Ruiling, *et al.* 2006. Metallogenic epoch and geodynamic framework of Cu-Au-Mo-(W) deposits in Southeastern Hubei Province: Constraints from Re-Os molybdenite ages[J]. *Mineral Deposits*, 25(1): 43~52 (in Chinese with English abstract).
- Xu W G, Fan H R, Hu F F, *et al.* 2014. Gold mineralization in the Guilaizhuang deposit, southwestern Shandong Province, China: Insights from phase relations among sulfides, tellurides, selenides and oxides[J]. *Ore Geology Reviews*, 56: 276~291.
- Zhang Wei, Wang Hongqiang, Deng Xiaodong, *et al.* 2016. Mineralogy of the Au-Ag-Bi-Te-Se assemblages in the Jiguanzui Cu-Au skarn deposit, Daye District, southeastern Hubei Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(2): 456~470 (in Chinese with English abstract).
- Zhang X M and Spry P G. 1994. Calculated stability of aqueous tellurium species calaverite and hessite at elevated temperatures[J]. *Economic Geology*, 89: 115~166.
- Zhang Yanan. 1999. *Geology and Geochemistry of Main Gold(copper)-Bearing Skarn Deposits in the Middle and Lower Yangtze River Valley and Adjacent Region of China* (dissertation for doctor degree) [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhaochong. 1997. Influence of telluride fugacity in the mineralization fluid on fineness of native gold[J]. *Gold Geology*, 3(4): 9~13 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Y M, Zhang Y N and Bi C S. 1999. Geology of gold-bearing skarn deposits in the middle and lower Yangtze River Valley and adjacent regions[J]. *Ore Geology Reviews*, 14: 227~249.
- Zhao Yiming, Zhang Yanan and Bi Chengsi. 1999. Tectonic environment and geological-geochemical evaluation criteria of Au-bearing skarn deposits[J]. *Earth Science Frontiers* (China University of Geosciences, Beijing), 6(1): 181~193 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 安芳, 朱永峰. 2011. 热液金矿成矿作用地球化学研究综述[J]. *矿床地质*, 30(5): 799~814.
- 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.
- 陈丰. 1991. 热液矿床中金的地球化学[J]. *地质地球化学*, 3: 1~8.

- 陈衍景, 陈华勇, Zaw K, 等. 2004. 中国陆区大规模成矿的地球动力学: 以夕卡岩型金矿为例[J]. 地学前缘, 11: 58~82.
- 黄亚南. 1993. 鸡笼山式共生金矿床成矿规律[J]. 地质与勘探, 6: 19~26.
- 贾宝剑. 2012. 湖北省阳新县鸡笼山金铜矿床成因与找矿方向研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 毛景文, 陈毓川, 周剑雄, 等. 1995. 四川省石棉县大水沟碲矿床地质、矿物学的地球化学[J]. 地球学报, (3): 276~290.
- 毛景文, 邵拥军, 谢桂青, 等. 2009. 长江中下游成矿带铜陵矿集区铜多金属矿床模型[J]. 矿床地质, 28(2): 109~119.
- 舒广龙. 2004. 湖北丰山矿田成矿地质背景及斑岩成矿系列与微细浸染型金矿[D]. 长沙: 中南大学.
- 王建, 谢桂青, 陈风河, 等. 2014c. 鄂东南地区鸡笼山矽卡岩金矿床的辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其构造意义[J]. 地质学报, 88: 1539~1548.
- 王建, 谢桂青, 余长发, 等. 2014a. 鄂东南地区鸡笼山矽卡岩型金矿床地质特征与矽卡岩矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 33: 149~162.
- 王建, 谢桂青, 姚磊, 等. 2014b. 鄂东南地区鸡笼山花岗闪长斑岩成因: 地球化学和锆石 U-Pb 年代学约束[J]. 矿床地质, 33: 137~162.
- 温春齐, 曹志敏, 李保华, 等. 2002. 四川大水沟碲矿床成矿物质来源研究[J]. 成都理工学院学报, 29(5): 526~532.
- 伍超群, 杨洪之. 1993. 鸡笼山矽卡岩型金铜矿床地球化学特征及成矿模式[J]. 地质与勘探, 29(8): 52~57.
- 谢桂青, 李瑞玲, 蒋国豪, 等. 2008. 鄂东南地区晚中生代侵入岩的地球化学和成因及对岩石圈减薄时限的制约[J]. 岩石学报, 24(8): 1703~1714.
- 谢桂青, 毛景文, 李瑞玲, 等. 2006. 鄂东南地区 Cu-Au-Mo-(W)矿床的成矿时代及其成矿地球动力学背景探讨: 辉钼矿 Re-Os 同位素年龄[J]. 矿床地质, 25(1): 43~52.
- 张伟, 王宏强, 邓晓东, 等. 2016. 鄂东南地区鸡冠嘴铜金矿床 Au-Ag-Bi-Te-Se 矿物学研究及金银富集机理[J]. 岩石学报, 32(2): 456~470.
- 张铁男. 1999. 长江中下游及其邻区重要含金(铜)矽卡岩矿床地质地球化学特征[D]. 中国地质科学院.
- 张招崇. 1997. 成矿流体中碲逸度对自然金成色的影响[J]. 黄金地质, 3(4): 9~13.
- 赵一鸣, 张铁男, 毕承思. 1999. 含金夕卡岩矿床产出构造环境和地质地球化学评价标志[J]. 地学前缘, 6(1): 181~193.