

安徽宣城茶亭斑岩铜金矿床金的赋存状态及 金铜成因联系

徐晓春¹, 季珂¹, 白茹玉^{1,2}, 钱仕龙³, 杨前国³, 谢祖军³

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省地质调查院, 安徽 合肥 230001;
3. 安徽省地质矿产勘查局322地质队, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 安徽宣城茶亭铜金矿床是长江中下游成矿带中新发现的一个大型斑岩型矿床。本文在矿相学观察和研究的基础上, 开展了矿石组成矿物的成矿金属元素化学分析和电子探针(EPMA)分析, 以了解矿床矿石中金的赋存状态, 确定金与铜的成因联系。茶亭铜金矿床的热液成矿期可以划分为4个阶段, 应用单矿物火试金法化学分析显示, 第2阶段黄铁矿(PyII)和第3阶段黄铁矿(PyIII)以及相应阶段的黄铜矿均富含金, 各阶段石英及第3阶段硬石膏基本不含金。矿相学观察发现“可见金”, 金的嵌布形式主要为包裹金、粒间金, 少量裂隙金。电子探针分析表明这些“可见金”主要为银金矿, 其次为自然金。“不可见金”以不均匀形式分布于黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、斑铜矿等硫化物矿物中, “不可见金”主要为纳米级自然金。金与铜的相关性以及金的赋存状态表明, 金与铜具有密切的成因联系。Simon实验研究结果表明高温环境下铜-铁硫化物中Au的溶解度更大, 结合矿物共生组合及流体包裹体均一温度测定结果可以推测, 茶亭铜金矿床的成矿作用经历了从较高温度到较低温度的演化过程, 随着温度的降低部分Au从铜-铁硫化物中出溶并富集为“可见金”, 而另一部分金仍然以“不可见金”形式分散保存于黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿以及其他含铜硫化物矿物中。

关键词: 斑岩铜金矿床; 金的赋存状态; 金铜成因联系; 电子探针分析; 安徽宣城茶亭

中图分类号: P618.51; P618.41

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)04-0575-15

Modes of occurrence of gold and genetic connection between gold and copper in the ores from the Chating porphyry copper-gold deposit, Xuancheng City, Anhui Province

XU Xiao-chun¹, JI Ke¹, BAI Ru-yu^{1,2}, QIAN Shi-long³, YANG Qian-guo³ and XIE Zu-jun³

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Geological Survey of Anhui Province, Hefei 230001, China; 3. No. 322 Geological Party, Anhui Bureau of Geology and Mineral Exploration, Ma' anshan 243000, China)

Abstract: The Chating copper-gold deposit in Xuancheng City of Anhui Province is a large porphyry deposit newly discovered in the middle and lower reaches of the Yangtze River metallogenic belt. Based on detailed ore mineralogical research, the authors carried out the measurement of ore-forming element concentrations of main minerals from the ores by EMPA and chemical analysis, with the purpose of studying the modes of occurrence of gold and the genetic connection between gold and copper in this deposit. The hydrothermal mineralization period of the Chating

收稿日期: 2017-11-15; 接受日期: 2018-06-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600209); 国家自然科学基金(41472066); 安徽省国土资源科技项目(2014-K-3)

作者简介: 徐晓春(1961-), 男, 汉族, 教授、博士生导师, 主要从事岩浆岩石学和矿床学教学和研究, E-mail: xuxiaoch@sina.com.

copper-gold deposit was divided into 4 stages. The fire assay analysis results of single mineral show that the pyrites at the second stage (PyII), the pyrites at the third stage (PyIII) and the chalcopyrites at these two stages are rich in gold, whereas the quartzes at all stages and anhydrites at the third stage contain almost no gold. “Visible gold” was found in the ores and they are mainly embedded as inclusion gold and interparticle gold, with a small amount of fissure gold. The major minerals of the “visible gold” are electrum, followed by native gold. “Invisible gold” is distributed unregularly in the sulfide minerals such as chalcopyrite, pyrite, sphalerite and bornite. And the “invisible gold” exhibits nanoparticle native gold in pyrite. The correlation between gold and copper and the modes of occurrence of gold show that gold and copper have a close genetic connection. Simon’s experimental study reveals that the solubility of Au in Cu-Fe sulfide is very high at high temperature. The mineralization of the Chating copper-gold deposit underwent the evolution from high temperature to low temperature. As the temperature decreased, part of gold was exsolved from Cu-Fe sulfides and became enriched as “visible gold”; while the other part remained in the form of “invisible gold” preserved in chalcopyrite, pyrite, sphalerite and other copper-bearing sulfide minerals.

Key words: porphyry copper-gold deposit; modes of occurrence of gold; genetic connection between gold and copper; electron microprobe analysis; Xuancheng City, Anhui Province

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2016YFC0600209); National Natural Science Foundation of China (41472066); Land and Resources Science and Technology Foundation of Anhui Province (2014-K-03)

安徽宣城茶亭斑岩铜金矿床是长江中下游铁-铜-硫-金成矿带中的一个新发现的矿床,现已控制矿(化)体在平面上的大致范围为 $1\,000\text{ m} \times 500\text{ m}$,深度小于190 m;已探获最大累计矿体厚度578.27 m,最大单层矿体厚度109.62 m;工业矿体Cu品位0.40%~1.29%,平均0.50%,平均Au品位0.85 g/t;单孔低品位矿(化)体最大累计厚度761.35 m,平均Cu品位0.29%,Au品位0.44 g/t。初步估算工业Cu金属量53万吨,平均品位0.52%;共生/伴生Au金属量79吨,平均品位0.77 g/t。根据我国矿床规模划分标准,该矿床金属资源量已达到大型规模。该矿床发现于2009年,目前仍在勘探进程中,相关理论研究尚未全面开展,尤其是金的赋存状态以及金与铜的成因联系缺乏系统认识。前人研究认为,斑岩铜金矿床中的金常常与斑铜矿、黄铜矿、铜蓝等铜矿物密切相关(黄勇等,2014),而黄铁矿也是金矿床中普遍而重要的载金矿物(Boyle, 1979; 陈光远等,1989; 李胜荣等,1996)。金的赋存状态以及金与其它成矿金属元素之间的关系,不仅是探讨成矿物质来源和矿床成因的重要手段之一,也是制定更加合理科学的选矿工艺、降低选矿成本、提高金的回收率的必要前提。根据提取金的工艺及其复杂程度通常可将金的赋存状态分为“可见金”和“不可见金”两种。“可见金”主要指手标本和借助光学显微镜等工具可以肉眼识别的金矿物,“不可见金”主要

指在高倍光学显微镜下也无法识别金的含金矿物。“可见金”依据其不同的产出状态又分为包裹金、粒间金和裂隙金;“不可见金”又可细分为“次显微金”($0.2\text{ }\mu\text{m}$)、胶体金和晶格金(马建秦等,1999)。为了研究“不可见金”的赋存状态,前人采用了多种微束分析测试方法,例如,利用电子探针(EPMA)分析得出金主要以不可见金形式存在于含砷黄铁矿和毒砂中(陈懋弘等,2009; 华曙光等,2012);利用激光剥蚀等离子质谱(LA-ICP MS)分析载金矿物中金主要以次显微不可见金形式存在(Emsbo *et al.*, 2003; 谢玉玲等,2010; 华曙光等,2012);二次离子质谱(SIMS)分析因其精度高(低至微米及纳米级尺度),且可微区原位直接分析微量元素含量,也被用来研究金的赋存状态(Simon *et al.*, 1999; Kesler *et al.*, 2003; Barker *et al.*, 2009)。虽然电子探针精度不如激光探针和离子探针,但由于其具有制样简单、对样品无损且视域大等优点而成为研究“不可见金”的重要手段(李增胜等,2013)。本文拟在矿石及单矿物化学分析和显微矿相学观察研究的基础上,采用电子探针(EPMA)点分析、元素面扫描、背散射电子成像分析(BSE)、能谱分析(EDS)等方法,综合研究茶亭斑岩铜金矿床中金的赋存状态及金与铜的相关性,为确定该矿床金与铜的成因联系及矿石选矿工艺提供理论依据。

1 矿床地质特征

安徽宣城茶亭斑岩铜金矿位于长江中下游构造-岩浆-成矿带东段的南陵-宣城盆地中,矿区大部为第四系覆盖,南部出露有白垩系陆相火山岩。距离矿区2 km以上的东南部是由古生代地层构成的新河庄复式背斜,后者又是区域北东向九连山-新河庄-茅山推覆/滑覆体的组成部分,其上发育众多的铜、铅、锌、铁、锰及硫铁矿床(图1)。

茶亭矿区钻孔揭露显示,在第四系覆盖之下为

白垩系陆相红色盆地沉积和火山碎屑堆积,深部为赋矿中酸性浅成侵入岩体。根据钻孔控制,隐伏赋矿浅成侵入岩体大致呈不规则椭圆柱形岩株状,平面上呈北东向延伸,延长大于3 000 m,矿区东北和西南部边界处均可见该岩体侵位于三叠纪以灰岩为主的沉积地层中,接触带大理岩化。岩体中发育隐爆角砾岩筒,矿化范围与隐爆角砾岩分布范围大体一致(图2)。根据矿石品位圈定的工业矿体总体走向北东,北东端扬起;倾向南东,倾角10°~30°。赋矿侵入岩体的岩性为石英闪长玢岩,其中见有闪长

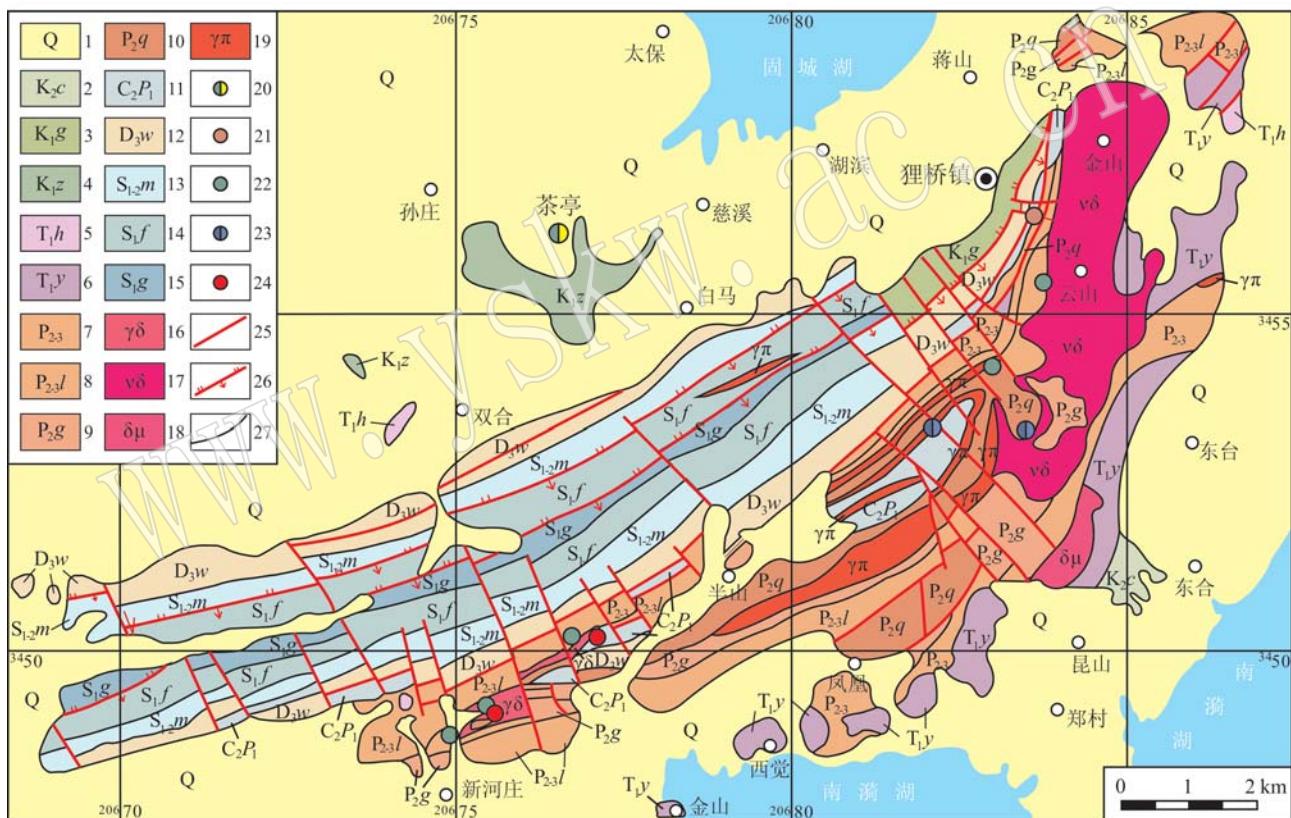


图1 宣城茶亭斑岩铜金矿床区域地质图

Fig. 1 Regional geological map of the Chating porphyry copper-gold ore deposit, Xuancheng City

1—第四系; 2—白垩系上统赤山组; 3—白垩系下统葛村组; 4—白垩系下统中分村组; 5—三叠系下统和龙山组; 6—三叠系下统殷坑组;

7—二叠系中-上统; 8—二叠系中-上统龙潭组; 9—二叠系中统孤峰组; 10—二叠系中统栖霞组; 11—炭系上统-二叠系下统; 12—泥盆系

上统五通组; 13—志留系中-下统茅山组; 14—志留系下统坟头组; 15—志留系下统高家边组; 16—花岗闪长岩; 17—辉长闪长岩;

18—闪长玢岩; 19—花岗斑岩; 20—铜金矿; 21—锰矿; 22—铜矿; 23—铅锌矿; 24—铁矿; 25—断层; 26—逆断层; 27—整合或

假整合地质界线

1—Quaternary; 2—Upper Cretaceous Chishan Formation; 3—Lower Cretaceous Gecun Formation; 4—Lower Cretaceous Zhongfencun Formation; 5—Lower Triassic Helongshan Formation; 6—Lower Triassic Yinkeng Formation; 7—Middle-Upper Permian; 8—Middle-Upper Permian Longtan Formation; 9—Middle Permian Gufeng Formation; 10—Middle Permian Qixia Formation; 11—Upper Carboniferous-Lower Permian; 12—Upper Devonian Wutong Formation; 13—Middle-Lower Silurian Maoshan Formation; 14—Lower Silurian Fentou Formation; 15—Lower Silurian Gaojiabian Formation; 16—granodiorite; 17—gabbro diorite; 18—diorite porphyrite; 19—granite porphyry; 20—copper-gold deposit; 21—manganese deposit; 22—copper deposit; 23—lead-zinc deposit; 24—iron deposit; 25—fault; 26—reversed fault; 27—geological boundary

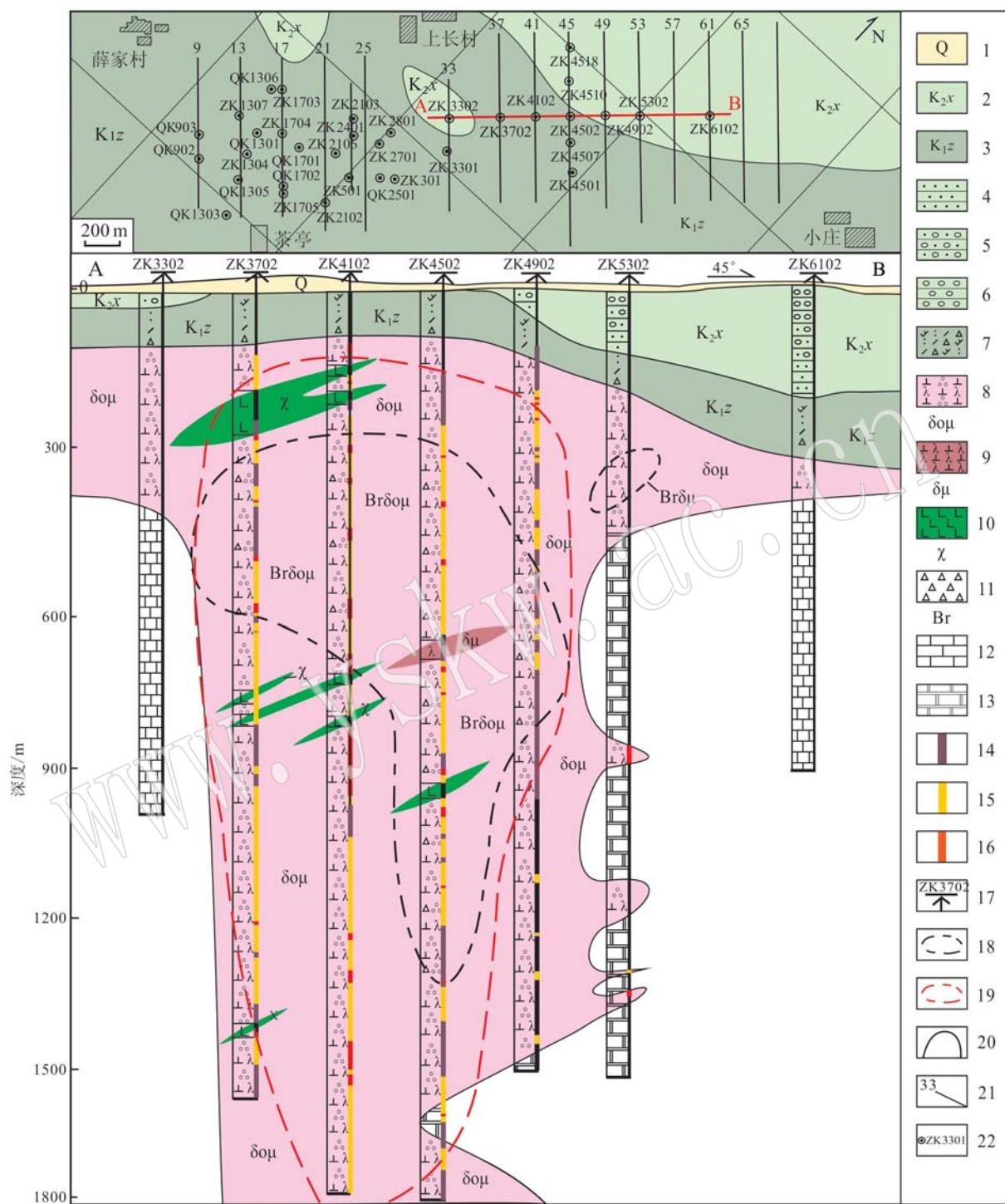


图2 宣城茶亭斑岩铜金矿床基岩地质图及勘探剖面图

Fig. 2 Simplified bedrock geological map and exploration profile of the Chating porphyry copper-gold deposit, Xuancheng City
 1—第四系; 2—白垩系上统宣南组; 3—白垩系下统中分村组; 4—粉砂岩; 5—砂砾岩; 6—砾岩; 7—英安质火山角砾岩; 8—石英闪长玢岩; 9—闪长玢岩; 10—煌斑岩; 11—隐爆角砾岩; 12—灰岩; 13—大理岩; 14—铜品位 0.1% ~ 0.2%; 15—铜品位 0.2% ~ 0.4%; 16—铜品位 ≥ 0.4%; 17—钻孔及编号; 18—隐爆角砾岩体界线; 19—矿化范围; 20—地质界线; 21—勘探剖面及编号; 22—钻孔位置及编号
 1—Quaternary; 2—Upper Cretaceous Xuanan Group; 3—Lower Cretaceous Zhongfencun Formation; 4—siltstone; 5—glutenite; 6—conglomerate;
 7—volcanic breccia; 8—quartz diorite porphyrite; 9—diorite porphyrite; 10—lamprophyre; 11—cryptoexplosive breccia; 12—limestone;
 13—griotte; 14—copper grade 0.1% ~ 0.2%; 15—copper grade 0.2% ~ 0.4%; 16—copper grade ≥ 0.4%; 17—drill hole and its serial
 number; 18—cryptoexplosive breccia boundary; 19—mineralization range; 20—geological boundary; 21—exploration profile and its serial
 number; 22—drill hole location and its serial number

玢岩和煌斑岩等脉岩穿切。岩体中发育强烈的钾长石化、钠长石化、硅化、黑云母化、绢云母化、黄铁矿化、硬石膏化等热液蚀变,局部见矽卡岩化、绿泥石化、绿帘石化、方解石化、高岭土化和石膏化等,隐爆角砾岩常为热液充填和交代作用形成的矿物所胶结。矿石中金属矿物主要为黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿和闪锌矿,少量斑铜矿、辉钼矿、方铅矿等,通过电子探针分析还发现了砷黝铜矿、黝铜矿及菱铁矿。脉石矿物有石英、长石、硬石膏、石膏、方解石等。矿石结构主要有自形-半自形粒状结构、它形粒状结构、填隙结构、碎裂结构、交代结构、包含结构、固溶体分离结构。矿石构造以细脉浸染状、细脉-网脉状和细粒浸染状为主,局部见大脉状和团块状构造。

通过对矿脉穿切关系和矿石组构的系统观察与研究,发现茶亭斑岩铜金矿床的成矿作用具有明显的多阶段的特点,热液成矿期可划分为4个阶段,每个阶段均有黄铁矿产出,但特征有所不同。第1阶段为矽卡岩-磁铁矿阶段,石榴子石透辉石矿物组合呈团块状、磁铁矿呈团粒状或稀疏浸染状分布于钾-硅化岩体中,见有黄铁矿与乳白色石英共生,呈脉状产出(图3a),黄铁矿颗粒较大,颜色为黄白色,自形-半自形粒状,大多数具有碎裂结构(图3d);第2阶段为石英-硫化物阶段,是矿床主成矿阶段,主要为硫化物矿物黄铁矿与黄铜矿,呈细脉-网脉状、细粒-稀疏浸染状分布于硅化脉中(图3b),黄铁矿颗粒较细,颜色为黄色,自形-半自形粒状(图3e),黄铜矿为它形粒状,石英颜色常呈透明度较差的烟灰色,该阶段黄铁矿和黄铜矿均含金,可见自然金颗粒(图3g);第3阶段为石英-多金属硫化物阶段(图3c),也是矿床主成矿阶段,金属矿物种类增多,主要有黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、斑铜矿、黝铜矿(图3h)等,黄铁矿颜色比第2阶段暗,反射率明显变低,为暗铜黄色,半自形-它形粒状,常呈细脉状或细粒浸染状产出,颗粒较细(图3f),共生的脉体中石英减少,主要脉石矿物为硬石膏,局部以方解石为主,有时见绿泥石、菱铁矿等,该阶段黄铜矿和黄铁矿中的金含量普遍较高,有独立金矿物出现;第4阶段是石膏-黄铁矿阶段,为成矿最晚阶段,无明显铜金矿化,黄铁矿含量大幅度减少,颜色为黄白色,石膏脉或石膏-黄铁矿脉穿切早期各阶段矿脉(图3i)。

2 样品采集与分析

分别在ZK3702和ZK4502钻孔中Cu和Au含量高的岩心段采取矿石样品,一部分样品用于分选单矿物黄铁矿、黄铜矿、石英和硬石膏,另一部分样品磨制光片和探针片。在矿相学研究的基础上开展电子探针分析、能谱分析和元素面扫描。单矿物黄铁矿、黄铜矿、石英和硬石膏中的金含量采用火试金法化学分析,实验在澳实分析检测(广州)有限公司完成,黄铁矿中Au含量的检测限为0.000 1~10 g/t,黄铜矿、石英和硬石膏中Au含量的检测限为0.001~10 g/t。矿相分析在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床学实验室进行,所用显微镜型号为Nikon ECLIPSE Ci-POL偏光显微镜。EPMA分析在合肥工业大学探针实验室进行,EPMA型号为JEOL JXA-8230,最大放大倍数30万,探针电流20 nA,测试Au的加速电压为20 kV,测试硫化物的加速电压为15 kV,束斑尺寸3~5 μm,Au元素的检测限为 779×10^{-6} ;能谱仪型号为Oxford 51-XMX1033,工作电压15 kV,分辨率5.9 keV。为开展金与铜的相关性分析,作者收集了安徽省地质矿产勘查局322地质队采自ZK3702、ZK4502和ZK4510等3个钻孔的岩(矿)石样品分析数据。样品长度一般为2 m,铜含量分析采用原子吸收分光光度法,检出限为0.01%;金含量分析采用火焰原子吸收光度法,检出限为0.01 g/t。样品分析工作在安徽省地质矿产勘查局322地质队中心实验室完成。

3 分析结果

3.1 化学分析

根据前述矿石结构构造和矿物组成特征,宣城茶亭斑岩铜金矿床的主要金属硫化物矿物是黄铁矿和黄铜矿,主要脉石矿物是石英和硬石膏,因此本次工作选取了不同阶段黄铁矿、黄铜矿、石英和硬石膏进行了单矿物铜和金及其它金属元素含量的化学分析。由于矿石中第2阶段(PyII)和第3阶段(PyIII)黄铁矿不易分选,因此将这两个阶段黄铁矿合并分析(表1)。结果显示,在4个黄铁矿样品中,3号和4

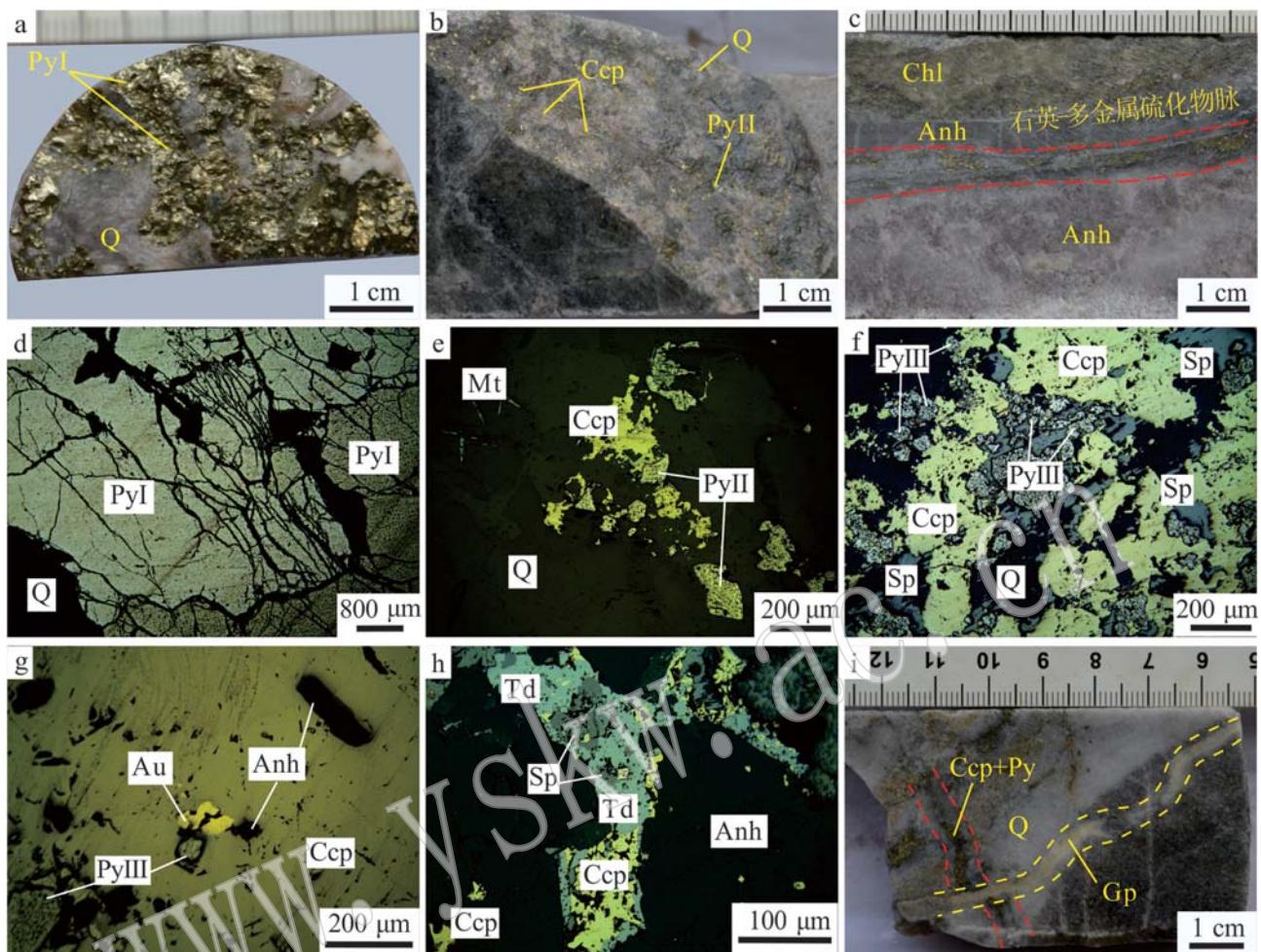


图3 宣城茶亭铜金矿床矿石显微照片

Fig. 3 Microphotographs of the ores from the Chating porphyry copper-gold deposit, Xuancheng City

a—PyI与乳白色石英共生; b—黄铜矿与PyII呈浸染状产出; c—石英—多金属硫化物脉与硬石膏共生; d—粗粒PyI具压碎结构; e—自形—半自形PyII与黄铜矿共生; f—黄铜矿与闪锌矿交代PyIII; g—黄铜矿中包裹自然金颗粒; h—与黄铜矿共生的黝铜矿和闪锌矿; i—石膏脉穿切早期的硫化物石英脉; Anh—硬石膏; Au—自然金; Ccp—黄铜矿; Chl—绿泥石; Gp—石膏; Mt—磁铁矿; PyI—第1阶段黄铁矿; PyII—第2阶段黄铁矿; PyIII—第3阶段黄铁矿; Q—石英; Sp—闪锌矿; Td—黝铜矿

a—PyI associated with milky quartz; b—disseminated chalcopyrite and PyII; c—quartz polymetallic sulfide veins and anhydrite association; d—coarse grain PyI with crushed structure; e—euhehedral-subhedral texture PyII; f—chalcopyrite metasomatic PyIII; g—native gold particles in chalcopyrite; h—chalcopyrite and tetrahedrite association; i—early sulphide quartz veins cut by gypsum veins; Anh—anhydrite; Au—native gold; Ccp—chalcopyrite; Chl—chlorite; Gp—gypsum; Mt—magnetite; PyI—first stage pyrite; PyII—second stage pyrite; PyIII—third stage pyrite; Q—quartz; Sp—sphalerite; Td—tetrahedrite

表1 单矿物成矿金属元素化学分析结果
Table 1 Analyzed multi-metal content in different minerals from the ores

 $w_B/10^{-6}$

样品序号	矿物名称	Au	Ag	Cu	Fe	Co	Ni	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb
1	PyI	0.000 2	<0.5	50	44.8	300	10	<2	6	<0.5	<5	6
2	PyI	0.003 6	5	243	44.8	150	13	50	75	<0.5	<5	61
3	PyII + PyIII	>10.0	28.5	2 610	44.4	519	82	620	22	4.6	18	14
4	PyII + PyIII	>10.0	16.3	1 285	44.4	606	60	141	201	1.3	<5	103
5	Ccp	>10.0	42.6	>100 000	26.2	87	18	2 310	16.5	19.5	20.8	46
6		8.74	43.3	>100 000	23.7	36	5	1 350	44.2	19.5	2.9	100
7	QI	0.014	<0.5	128	0.9	1	1	13	28	<0.5	<5	4
8	QII	0.031	<0.5	177	0.9	1	1	9	65	<0.5	<5	<2
9	QIII	0.006	<0.5	65	1.0	<1	2	4	4	<0.5	<5	<2
10	Anh	0.007	<0.5	1 400	0.3	1	1	24	21	<0.5	<5	2

号(PyII + PyIII)样品中Au含量超出检测上限(大于10 g/t),而1号和2号(PyI)样品中Au含量却很低,并且Au含量高的黄铁矿样品中的Ag、Cu、Ni、Zn元素含量也相应地明显较高,显示出第2阶段和第3阶段黄铁矿是Au、Ag、Cu、Ni、Zn等金属元素的富集矿物。黄铜矿样品中有1个样品Au含量高出检测限(大于10 g/t),还有1个样品Au含量(8.74 g/t)和Ag含量(42.6~43.3 g/t)也较高。而且,黄铜矿的锌含量很高,与显微镜下见到的黄铜矿与闪锌矿的固溶体分离结构相对应,显示出铜与锌的密切关系。各阶段石英和硬石膏中的Au(0.006~0.031 g/t)和Ag(0.5 g/t)含量都较低。由此可以确定,第1阶段黄铁矿含金低,第2阶段与第3阶段黄铁矿和黄铜矿含金量较高,黄铁矿和黄铜矿是主要的载金矿物,石英和硬石膏中基本不含金。

3.2 电子探针 EPMA/BSE 分析

3.2.1 金矿物

当金的粒度达到或大于电子探针微束的分辨率时,可以直接看到金的高亮点(刘建中等,2007)。在光学显微镜观察基础上开展BSE分析,结果显示,茶亭斑岩铜金矿床钻孔ZK3702的矿石中金矿物呈粒度大小2~120 μm不等的它形颗粒,具团粒状、树枝

状、长棒状等不规则形状。本次显微观察共发现49颗独立金矿物,其中30颗呈包裹金形式包裹于黄铜矿和黄铁矿中(图4a,4b),6颗金矿物呈裂隙金形式产于PyII裂隙中(图4c),13颗金矿物呈粒间金形式充填于黄铁矿、绿泥石等矿物颗粒之间(图4d),或分布于黄铁矿、闪锌矿等矿物颗粒边缘(图4e,4f)。对不同嵌布形式的可见金矿物颗粒的大小进行统计分析发现,其中显微极微粒金(5 μm)占8.16%,显微微粒金(5~10 μm)占46.94%,显微细粒金(10~20 μm)占32.65%,显微中粒金(20~50 μm)占10.21%,显微粗粒金(50 μm)占2.04%。因此,金矿物的嵌布粒度以显微微粒和显微细粒金为主。

在光学显微镜下,金矿物颗粒大多数较为细小,难以区分是自然金还是银金矿,本次工作挑选了14颗粒度较大的金矿物开展了电子探针EPMA定量分析(表2),结果显示,约80%(11颗)为银金矿,20%(3颗)为自然金,因此,茶亭斑岩铜金矿床矿石中的金矿物主要为银金矿和自然金。银金矿中Au的质量分数为52.94%~80.36%,平均为70.56%,Ag的质量分数为19.06%~37.63%,平均为24.57%,部分测点含有少量的S、Cu、Fe;自然金中Au的质量分数为89.28%~90.26%,平均为89.72%,Ag的

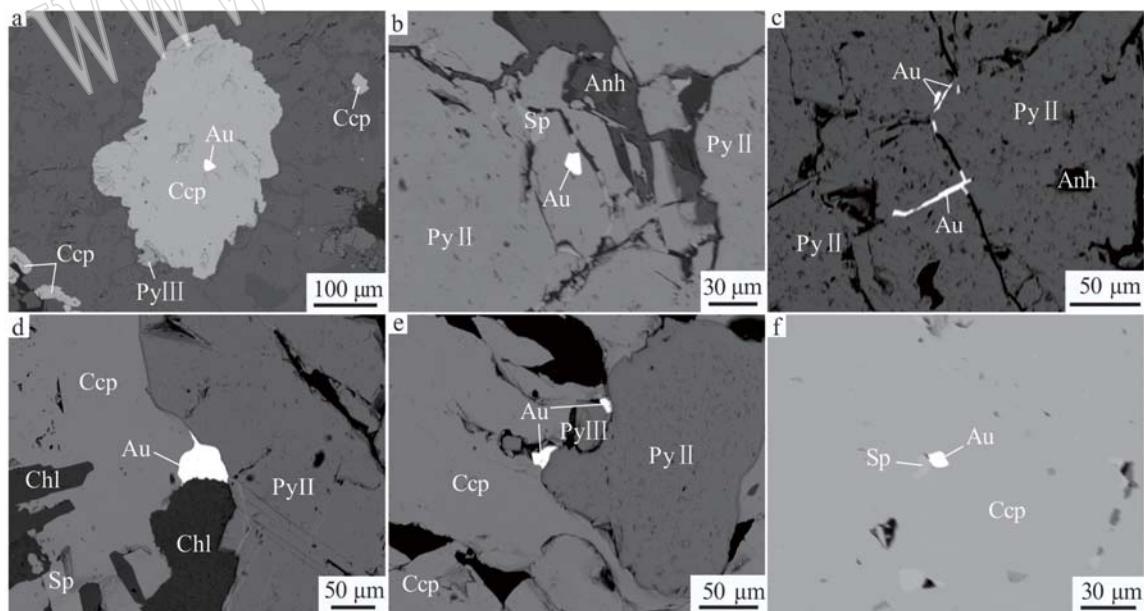


图4 金矿物嵌布形式的BSE图像

Fig. 4 Backscattered electron images of the distribution of the gold minerals

Anh—硬石膏; Au—金矿物; Ccp—黄铜矿; Chl—绿泥石; PyII—第2阶段黄铁矿; PyIII—第3阶段黄铁矿; Sp—闪锌矿
Anh—anhydrite; Au=native gold; Ccp=chalcopyrite; Chl=chlorite; PyII=second stage pyrite; PyIII=third stage pyrite; Sp=sphalerite

表2 金矿物的电子探针分析结果
Table 2 Analyzed composition of different gold minerals by EMPA

 $w_B/\%$

矿物名称	样号	Au	Ag	S	As	Cu	Fe	Co	Ni	Zn	Cd	金的成色
自然金	558-1g	89.281	9.898	0.189	—	0.158	0.269	0.036	—	0.05	0.023	900
	558-1A1	90.262	8.441	0.198	0.026	0.098	0.128	—	—	—	—	914
	558-1B1	89.619	9.290	0.109	0.046	0.104	0.131	—	0.028	0.189	0.059	906
银金矿	558-1a	77.245	19.852	0.199	—	1.566	0.909	—	0.075	0.101	—	796
	558-1b	80.361	19.059	0.273	0.022	0.126	0.135	—	0.005	0.019	—	808
	558-1c	74.783	21.053	1.24	—	0.064	2.811	0.019	—	—	0.030	780
	558-1d	79.046	19.652	0.252	—	—	0.858	0.006	—	—	0.101	801
	558-1e	75.822	21.537	0.264	—	0.928	1.386	0.015	0.048	—	—	779
	558-1f	77.863	20.165	0.321	—	0.203	1.423	—	—	0.026	—	794
	589B1	56.348	37.629	1.097	—	1.297	3.297	—	0.013	0.123	0.104	600
	752A1	68.505	28.814	0.145	0.039	1.077	0.553	0.024	0.006	0.113	0.148	704
	752B1	61.741	29.512	5.110	—	0.246	3.243	—	—	—	0.048	677
	752C1	52.939	27.995	6.610	—	6.233	5.422	0.059	—	0.552	0.138	654
	808A1	71.494	25.007	0.182	0.022	1.967	1.247	0.004	—	0.018	—	741

质量分数为 8.44% ~ 9.90%，平均为 9.21%。计算出两类金矿物金的成色为 600 ~ 914，平均 775，可见金矿物的成色和 Au/Ag 比值变化范围较大。银金矿呈淡黄色，反射率高，树枝状或不规则粒状，粒度大小 2 ~ 20 μm ；自然金呈金黄色，反射率较银金矿略低，一般呈不规则粒状，粒径普遍比银金矿大，最大可达 120 μm ，表面常具擦痕。银金矿和自然金主要赋存在第 2 阶段和第 3 阶段黄铜矿和黄铁矿内部及其与其它矿物晶粒之间。

3.2.2 硫化物矿物

(1) 电子探针点分析

金属硫化物矿物的 EPMA 分析结果显示(表 3)，PyI 中 Au 的质量分数为 0 ~ 0.079%，平均为 0.014%；PyII 中 Au 的质量分数为 0 ~ 0.286%，平均为 0.070%；PyIII 中 Au 的质量分数为 0 ~ 0.221%，平均为 0.105%，各阶段黄铁矿中的 As 含量都比较低；黄铜矿中 Au 的质量分数为 0 ~ 0.258%，平均为 0.058%，Ag 的质量分数为 0 ~ 0.195%，平均为 0.044%；斑铜矿中 Au 的质量分数为 0 ~ 0.035%，平均为 0.017%，Ag 的质量分数为 0.039% ~ 0.220%，平均为 0.129%。电子探针分析还发现其它含铜矿物，如黝铜矿和砷黝铜矿，它们均含有 Au。闪锌矿中 Au 的质量分数为 0 ~ 0.090%，平均为 0.028% (表 4)。上述分析结果表明，茶亭矿床中的金属硫化物矿物黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿及闪锌矿中均含有金。但这些被检测样品的 BSE 图像中均未见到明显的金亮点，所以这部分金是以“不可见金”形式分布在上述矿物中的。同一颗黄铜矿

颗粒不同测点的电子探针分析结果显示金含量差别较大，因此黄铜矿中不可见金的分布是不均匀的。黄铁矿核部与边部的 Au 含量也没有明显变化规律。在光学显微镜下观察 Au 含量高的闪锌矿时发现有黄铜矿的固溶体出溶矿物或者闪锌矿包裹在黄铜矿内部，反映含金闪锌矿与黄铜矿密切相关，是黄铜矿固溶体出溶矿物。

(2) 电子探针元素面扫描

茶亭斑岩铜金矿床主要金属硫化物矿物黄铜矿、黄铁矿的电子探针元素面扫描见图 5。黄铜矿中的 S、Fe、Cu 元素分布较均匀，且有高亮的密集点分布，而 As 值非常低，扫描图像中几乎看不见亮点，而 Au 明显比周围的非金属矿物有更多的高亮密集点分布(图 5a ~ f)。BSE 图像中的黄铁矿(图 5h 灰白色部分)与对应区域的电子探针面扫描(图 5i)中 Au 的富集范围刚好吻合，说明黄铁矿是载金矿物。黄铁矿晶体中 Au 色调明显比基质高，且为均质结构，没有明显的团块富集。

4 讨论

4.1 金的赋存状态

本次研究发现，茶亭斑岩铜金矿床中的“可见金”大部分赋存在黄铜矿以及 PyII 和 PyIII 中，金矿物主要为银金矿，其次为自然金。关于金矿物与形成条件之间的关系，张振儒等(1986)认为金矿物的成色与成矿温度、形成深度等有明显正相关关系。金的结晶温度大于银的结晶温度，因此自然金的结

表3 不同成矿阶段黄铁矿的电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 3 Electron microprobe analytical results of the pyrites at different ore-forming stages

样号	Au	As	S	Fe	Ag	Cu	Pb	Ni	Zn	Sb	Co	Total
PyI												
86803b1	—	—	52.859	47.006	—	0.014	—	—	—	—	0.014	99.893
63002a4	0.048	—	53.041	46.305	0.023	—	0.024	0.020	0.097	—	—	99.559
63002a3	—	—	53.625	46.246	—	—	0.073	—	—	—	—	99.944
63002a2	0.079	0.006	53.328	46.218	—	0.037	—	—	0.154	0.008	0.037	99.866
63002a1	—	—	53.610	46.104	0.066	0.005	—	—	0.051	0.006	0.005	99.847
62803b2	—	0.006	52.439	47.010	—	0.088	0.252	0.044	0.036	0.007	0.088	99.969
62803a2	—	—	53.088	46.578	0.023	—	—	0.041	0.087	0.022	—	99.840
62801a3	—	0.018	53.839	45.779	0.038	0.020	0.187	—	—	—	0.020	99.903
62801a2	—	—	53.895	45.686	—	0.109	0.100	—	0.037	0.017	0.109	99.954
PyII												
9730a4	0.160	—	52.785	46.497	0.099	0.065	0.098	—	0.160	—	0.065	99.931
9730a1	0.032	0.017	52.723	46.711	0.084	0.016	—	—	0.293	—	0.016	99.893
886a3	0.016	—	52.889	46.737	0.009	0.093	0.048	0.040	—	0.056	0.093	99.983
886a1	0.159	0.006	52.482	47.062	—	0.028	—	—	—	0.031	0.028	99.795
8683a1	0.080	—	52.649	47.002	0.057	—	—	—	0.041	0.015	—	99.845
808C3	0.063	—	52.171	47.167	0.060	0.138	0.180	0.046	—	0.028	0.138	99.992
808C2	0.047	—	52.602	47.082	0.080	—	0.012	—	—	0.025	—	99.849
752b2	0.048	0.068	52.622	47.006	—	0.048	—	0.038	—	—	0.048	99.879
750b2	0.016	—	53.069	46.508	0.005	—	0.024	0.223	—	0.008	—	99.853
750a3	0.048	—	52.632	47.117	—	0.011	—	—	0.005	—	0.011	99.825
750a1	0.113	0.023	52.915	46.620	—	—	0.196	0.003	0.063	0.004	—	99.937
748e2	0.111	0.014	52.655	46.621	0.023	0.212	0.048	0.159	—	—	0.212	100.056
748c1	0.079	—	52.705	46.687	—	0.072	0.012	—	0.134	0.030	0.072	99.791
748a3	0.048	0.023	53.337	46.187	0.130	0.054	—	—	0.041	0.017	0.054	99.891
748a1	0.127	—	52.834	46.842	—	0.067	—	—	0.046	—	0.067	99.983
7151b2	0.064	—	53.340	46.408	0.005	—	0.024	0.009	0.093	—	—	99.943
6611a3	0.179	0.047	52.683	46.751	—	0.034	—	0.029	0.047	0.032	0.034	99.835
6471a3	0.113	—	52.576	46.812	—	0.093	—	—	0.134	—	0.093	99.820
6471a1	0.080	—	52.726	46.629	0.037	0.165	—	—	0.128	0.015	0.165	99.945
589b2	0.064	1.171	51.903	46.713	—	—	—	—	0.020	—	—	99.871
589a3	0.016	—	53.102	46.710	0.023	0.023	—	—	—	—	0.023	99.897
1065a1	0.081	0.029	52.585	46.727	—	0.105	—	0.066	—	0.006	0.105	99.704
1015c2	0.128	—	52.938	46.581	—	—	0.036	—	0.154	0.004	—	99.841
1015b1	0.175	—	52.906	46.523	—	0.032	—	0.044	0.077	—	0.032	99.790
5581B2	0.286	0.003	51.552	47.898	—	0.065	0.022	—	—	0.047	0.065	99.937
752A2	0.159	—	51.525	47.675	0.060	0.399	—	0.019	0.045	—	0.399	100.280
440A1	0.063	0.074	51.578	47.713	—	0.236	—	—	0.059	0.108	0.236	100.069
9201A1	0.032	—	52.269	47.437	—	0.019	0.213	0.018	—	—	0.019	100.007
PyIII												
9931a1	0.114	—	52.496	47.231	—	—	—	—	—	0.023	—	99.865
9201c3	0.113	0.023	51.747	46.069	—	1.778	—	—	0.099	—	1.778	101.607
9201c1	0.016	0.055	52.699	46.342	—	0.723	0.012	0.011	0.036	—	0.723	100.617
8681b1	0.221	0.014	52.605	46.899	—	0.044	—	0.031	—	0.008	0.044	99.867
752c21	0.065	—	52.678	46.493	0.023	0.244	0.074	—	0.109	0.030	0.244	99.962
752c22	0.048	—	52.654	46.859	—	0.062	—	0.033	0.078	0.044	0.062	99.842
752c06	0.113	—	52.890	46.575	—	0.059	—	0.014	0.015	0.006	0.059	99.732
752c07	0.160	—	52.539	46.729	0.052	0.011	—	0.083	0.093	—	0.011	99.677
6612a2	0.128	—	52.768	46.697	0.090	—	0.036	0.075	—	0.019	—	99.814
6612a1	0.111	0.017	52.476	46.928	0.097	—	0.145	0.027	0.025	—	—	99.826
440a05	0.162	0.099	52.954	46.536	0.048	0.019	—	—	—	0.008	0.019	99.846
440a06	0.016	0.152	52.644	46.975	0.090	—	0.036	—	0.026	—	—	99.940
440a08	0.162	0.225	52.404	46.807	—	0.019	0.197	0.020	0.047	0.026	0.019	99.927
440a010	0.112	—	53.247	46.220	—	0.032	0.085	0.085	0.015	0.034	0.032	99.863
20139A4	0.114	0.030	52.213	47.433	—	0.050	0.049	0.057	—	—	0.050	99.996
10351a1	0.130	0.038	52.286	46.921	—	—	0.184	0.044	0.010	0.012	—	99.626
5581A2	0.111	0.003	51.518	47.698	—	0.327	—	0.011	0.059	0.004	0.327	100.059
577A2	0.194	—	51.668	47.818	0.014	0.052	—	—	0.084	—	0.052	99.883

表4 金属硫化物(除黄铁矿外)电子探针分析结果
Table 4 Electron microprobe analytical results of the metal sulfides with the exception of pyrites

 $w_{\text{B}}/\%$

矿物名称	点号	Au	As	S	Fe	Ag	Cu	Pb	Ni	Zn	Sb	Co	Total
黄铜矿	1	—	0.051	34.647	31.447	—	33.530	0.163	—	0.074	0.007	0.078	99.996
	2	0.017	—	34.835	31.661	0.110	33.223	—	—	0.098	0.015	0.003	99.961
	3	—	—	34.282	31.927	—	33.624	—	—	0.134	—	0.055	100.021
	4	—	0.014	34.001	32.096	—	33.628	0.050	—	0.049	—	0.056	99.895
	5	0.185	—	34.737	31.482	0.026	33.204	0.089	0.047	0.162	—	0.005	99.937
	6	0.153	0.014	34.567	31.730	0.040	33.394	—	—	0.029	—	0.036	99.964
	7	—	0.027	34.103	31.939	0.040	33.625	—	—	0.179	0.017	0.017	99.948
	8	0.258	—	33.364	31.899	0.103	33.865	0.107	—	0.183	—	0.058	99.838
	9	—	0.003	34.297	31.597	—	33.791	0.095	—	0.027	0.032	0.084	99.927
	10	0.068	—	33.455	31.647	0.045	34.207	0.261	—	0.129	0.035	0.060	99.907
	11	—	0.017	34.808	31.235	—	33.629	0.047	—	0.153	—	0.068	99.957
	12	—	—	34.800	31.963	—	33.074	0.023	0.004	0.054	0.017	0.033	99.969
	13	0.135	—	34.669	32.121	0.048	32.978	—	—	0.018	—	0.007	99.975
	14	—	—	34.080	31.566	—	33.909	0.225	—	0.221	0.011	0.007	100.019
	15	0.085	—	34.358	31.517	0.048	33.812	0.023	—	0.056	0.028	0.036	99.964
	16	0.135	0.044	34.702	31.449	0.026	33.526	—	0.009	0.023	—	0.051	99.967
	17	—	—	34.433	31.442	0.026	33.519	0.222	0.016	0.151	0.045	0.121	99.976
	18	0.220	0.034	34.439	31.504	0.004	33.574	—	—	0.128	0.024	0.070	99.996
斑铜矿	1	—	0.016	26.659	11.640	0.039	60.912	—	0.032	0.053	—	0.055	99.406
	2	0.035	—	26.143	12.297	0.220	60.163	0.026	—	0.109	—	0.057	99.050
砷黝铜矿	1	0.054	20.600	27.858	3.381	0.022	43.145	—	—	3.791	0.551	0.108	99.510
黝铜矿	1	0.103	6.535	24.701	1.096	0.080	38.678	—	—	7.929	19.567	0.009	98.698
闪锌矿	1	0.090	—	31.046	2.225	—	1.803	0.049	0.004	63.780	—	0.001	98.998
	2	0.053	—	33.806	5.290	—	5.535	—	—	55.404	—	0.039	100.127

晶温度高于银金矿。茶亭矿床中金矿物的成色变化范围较大,为600~914,平均775,反映茶亭斑岩铜金矿床的金矿物结晶温度范围较大。矿石光片的显微观察以及金矿物的BSE图像分析表明,茶亭斑岩铜金矿床中“可见金”的赋存状态以包裹金为主,其次为粒间金和裂隙金。通过对不同嵌布形式的金矿物颗粒大小统计可知,矿石中金矿物的嵌布粒度以显微颗粒金(5~10 μm)和显微细粒金(10~20 μm)为主。

金属硫化物的电子探针分析显示,黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿中都含金。不同成矿阶段的黄铁矿中金含量的频率分布直方图显示(图6),PyI中金的含量较少,PyII和PyIII中金含量明显增多。黄铜矿也是重要的载金矿物,并且常与黄铜矿共生的斑铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿中也含有金。但是,这些矿物测点的BSE图像中都未见到Au的高亮点,因此主要载金矿物黄铁矿和黄铜矿中也有“不可见金”。

“不可见金”有纳米级显微金颗粒(0.2 μm)和晶格金等形式(Sharp and Buseck, 1993),王奎仁等

(1992)、付绍洪等(2004)、苏文超等(2006)认为主要载金矿物黄铁矿、毒砂等矿物中的“不可见金”主要以微细粒(1 μm)金颗粒形式赋存。李九玲等(1997)、胡文瑄等(2001)则认为“不可见金”主要以晶格金的形式赋存在硫化物中,Simon等(1999)通过X射线吸收边结构(XANES)和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)微束分析技术证明了有Au⁺占据黄铁矿晶格。金在含砷黄铁矿中的溶解度极限为 $C_{\text{Au}} = 0.02 \times C_{\text{As}} + 4 \times 10^{-5}$,由此可以判断黄铁矿中Au的赋存形式(Reich et al., 2005)。将黄铁矿EPMA点分析数据投在金赋存状态判别图Au-As图解上,数据点均位于金的溶解度曲线之上(图7),表明黄铁矿中的“不可见金”多以纳米级自然金而非晶格金的形式存在。晶格金一般以Au⁺或Au³⁺占据黄铁矿Fe³⁺或S的位置(胡文瑄等, 2001; 李九玲等, 2002)。但本次EPMA点分析结果显示黄铁矿中Au与Fe、S并没有明显的负相关关系,因此进一步证明化学结合态赋存的晶格金不是主要的赋存形式。

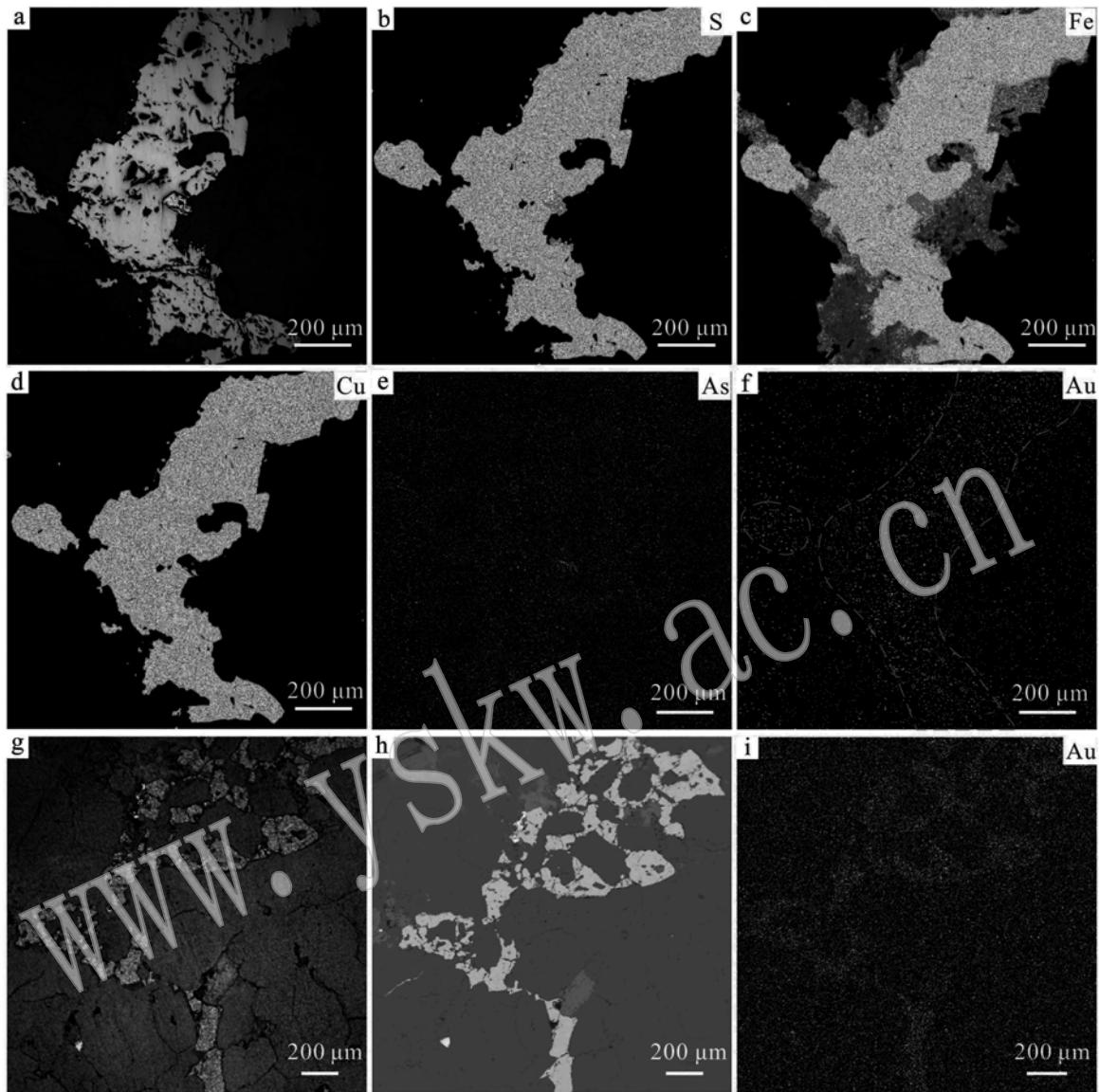


图 5 主要载金矿物黄铜矿和黄铁矿的 EPMA 元素面扫描

Fig. 5 Element map by EPMA for pyrite and chalcopyrite of the main gold-bearing minerals

a—黄铜矿的光学显微镜下照片; b、c、d、e、f—黄铜矿相应区域的电子探针 S、Fe、Cu、As、Au 元素扫描图; g—黄铁矿的光学显微镜下照片;

h—黄铁矿相应区域的 BSE 图像; i—电子探针 Au 元素扫描图

a—the photomicrograph of chalcopyrite; b—S element scanning map of chalcopyrite; c—Fe element scanning map of chalcopyrite; d—Cu element scanning map of chalcopyrite; e—As element scanning map of chalcopyrite; f—Au element scanning map of chalcopyrite; g—photomicrograph of pyrite; h—backscatter image of pyrite; i—Au element scanning map of pyrite

主要载金矿物黄铜矿与黄铁矿的电子探针元素面扫描结果显示,整个黄铁矿与黄铜矿颗粒的 Au 元素色调明显高于周围矿物,这与电子探针点分析含金的结果相吻合。Au 元素扫描图中并未发现明显的 Au 富集点,呈现良好的均质结构,似乎说明金是均匀地分布在这些载金矿物中的。但同一颗黄铁矿或者黄铜矿颗粒中不同测点的点分析结果显示,部

分测点含 Au,部分测点不含 Au,因此点分析“不可见金”又是不均匀分布于黄铁矿和黄铜矿中的。这与面扫描呈现的均质结构似乎不吻合,但考虑到元素面扫描分析精度要比点分析低,本次实验的 EPMA 微束斑尺寸约为 3~5 μm,说明当金的粒级小于 EPMA 的束斑分辨率时,金的分布是不均匀的,并且有金的富集点。当 Au 的粒度大于 EPMA 束斑的分

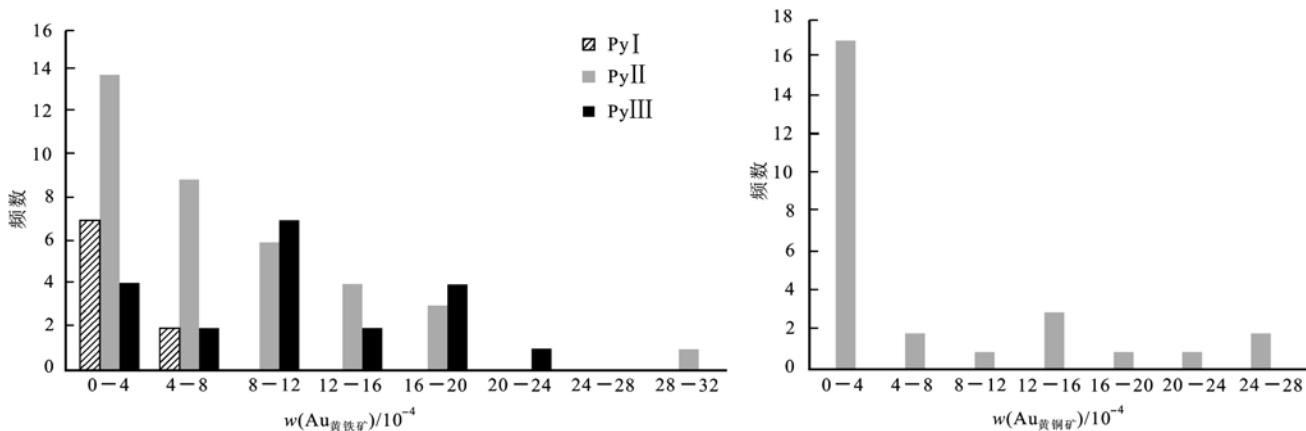
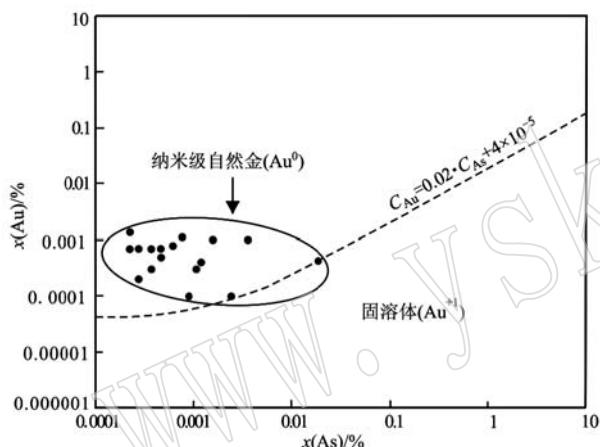


图 6 黄铁矿(a)和黄铜矿(b)的金含量频数分布直方图

Fig. 6 Frequency distribution histogram of gold content of pyrites (a) and chalcopyrites (b)

图 7 黄铁矿的 Au-As 关系图(据 Reich *et al.*, 2005)Fig. 7 The Au-As plots of the EPMA analytical results of pyrite (after Reich *et al.*, 2005)

分辨率时,且在矿物尺度上均匀分布时,可出现元素面扫描图像呈均质结构的假像(陈懋弘等,2009)。据此推测,茶亭斑岩型铜金矿床中的“不可见金”主要以纳米级自然金形式不均匀地赋存于载金矿物中。

4.2 金与铜的相关性

茶亭铜金矿床 ZK3702、ZK4502、ZK4510 等 3 个钻孔岩(矿)石总样品数 2278 个,单个样品长度以 2 m 为主。所有样品的化学分析结果显示,铜含量介于 0.01% ~ 2.28% 之间,平均 0.22%,其中部分岩(矿)石样品含金,金平均品位 0.26 g/t,最高品位达 3.1 g/t。

分别对这 3 个钻孔中的所有分析样品中的铜和金含量分析数据进行了皮尔森相关系数计算,得出茶亭铜金矿床 ZK3702、ZK4502 和 ZK4510 等 3 个钻孔铜与金的皮尔森相关系数分别为 0.81、0.45、0.59(图 8)。皮尔森相关系数是用来反映两个变量线性相关程度的统计量,相关系数用 r 表示($-1 \leq r \leq 1$)。若 $r > 0$,表明两个变量是正相关,若 $r < 0$,表明两个变量是负相关,若 $r = 0$,表示零相关。 r 的绝对值越接近于 1,表明相关性越强。计算结果表明,ZK3702 钻孔的金含量与铜含量有较高的相关性,其余两个钻孔呈中度相关关系。统计计算还表明,ZK3702 钻孔样品中铜的含量大于 0.2% 时,金与

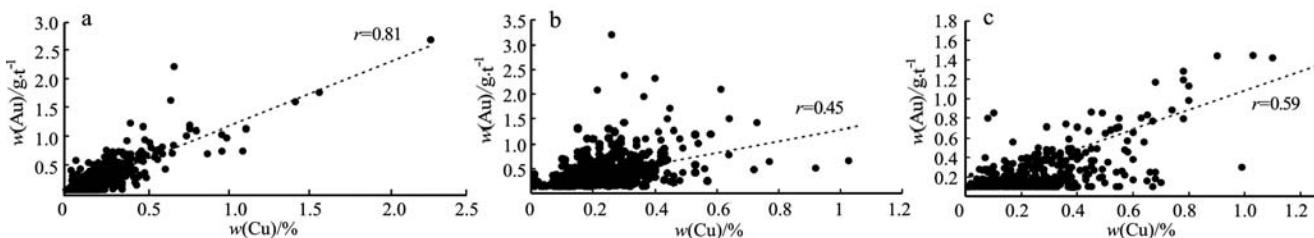


图 8 钻孔 ZK3702(a)、ZK4502(b) 和 ZK4510(c) 铜金含量关系图

Fig. 8 Scatter diagram showing the relations between copper content and gold content of the ores from ZK3702 (a), ZK4502 (b) and ZK4510 (c)

铜的相关性更高, $r=0.86$ 。在富集斑铜矿的斑岩铜矿床中, 如印度尼西亚的 Grasberg 矿床, 大部分金被发现与斑铜矿有关(Rubin and Kyle, 1997)。在斑铜矿较少或缺失的斑岩铜矿床中, 金与黄铜矿密切相关(Ulrich *et al.*, 2002)。茶亭矿床最主要的载金矿物为黄铜矿和黄铁矿, BSE 图像也显示金矿物常呈包裹金形式被包裹于黄铜矿中或紧贴黄铜矿颗粒边缘。基于宣城茶亭斑岩铜金矿床中的含铜矿物主要是黄铜矿而斑铜矿较少的事实, 可以认为黄铜矿对该矿床矿石中金含量的高低具有重要的影响。

4.3 金铜成因联系

Simon(2000)实验研究表明, 在温度为 400~700℃的 Cu-Fe-S-Au 系统中, 斑铜矿中的金含量比中等固溶体[ISS (intermediate solid solution), 这里假设黄铜矿等同于 ISS]中的金多出一个数量级, 并且斑铜矿和黄铜矿中金的含量随着结晶温度的降低而减少, 铜铁硫化物中金的含量也随着铜含量的降低而减少。Kesler 等(2002)将 Simon(2000)实验中的数据拟合出在斑铜矿和中等固溶体(ISS)共存条件下温度与金含量的最佳曲线, 结果表明, 当温度每增加 200℃时, 上述两种 Cu-Fe 硫化物中的金含量就增加一个数量级, 因此认为, 斑岩型铜金矿床中最大的金赋存量可能由矿床形成最高温度时进入 Cu-Fe 硫化物中金的数量决定。

在斑岩铜矿床中, 若 Au 的含量大于 0.4 g/t (Sillitoe, 1979), 或者矿石中 Cu/Au 原子比值小于 40 000(Kesler *et al.*, 2002), 则可统称为富金型斑岩铜矿床。茶亭矿床矿石 Cu/Au 原子比值平均为 20 436, 因此为富金型斑岩铜矿床。ZK3702 矿体中 Au 的平均含量为 0.42 g/t, 假设 ZK3702 矿体中的金全部赋存于黄铜矿中, 由拟合曲线计算出金的饱和温度是 348℃(图 9), 实际拟合的 Au 饱和温度还需考虑黄铁矿与其它含铜矿物的金含量, 因此实际 Au 的饱和温度要比计算出的饱和温度低 50~100℃。这一温度值比通常大多数斑岩铜矿床矿石形成时的温度(350~450℃)要低很多, 因此推测, 在茶亭矿床形成过程中, 部分金是温度下降时从 Cu-Fe 硫化物中出溶的。茶亭矿床石英流体包裹体显微测温表明, 成矿第 2 阶段的均一温度为 260~310℃, 平均 300℃, 第 3 阶段均一温度为 160~220℃, 平均 205℃(王蒙, 2017)。成矿温度的降低有利于含金矿物中金的出溶。

依据上述金饱和温度的计算结果, Au 在高温阶

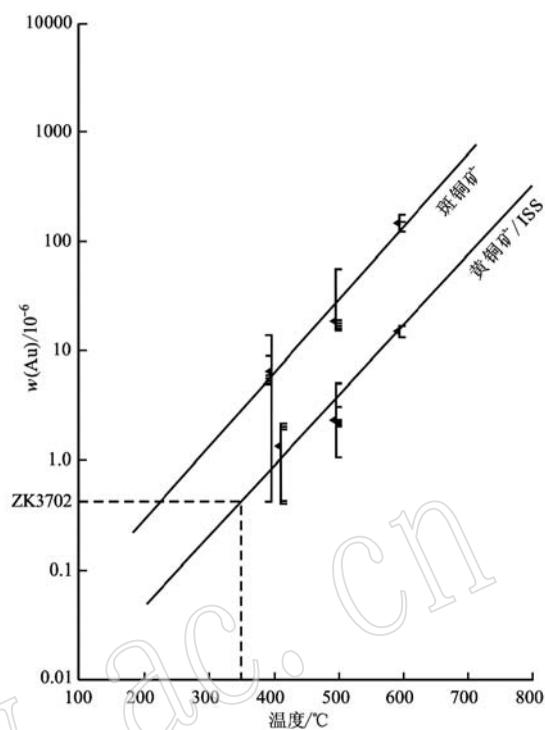


图 9 斑铜矿与中等固溶体(ISS)共存条件下温度与 Au 含量拟合图解(引自 Kesler *et al.*, 2002)

Fig. 9 Plots of temperatures versus Au contents showing gold concentrations in coexisting bornite solid solution and intermediate solid solution (ISS or chalcopyrite) (after Kesler *et al.*, 2002)

段进入铜-铁硫化物中, 随着温度的降低以及后期的热液作用, Au 逐渐饱和并且从 Cu-Fe 硫化物中出溶。茶亭矿床包裹于黄铜矿中的金矿物正是由于高温阶段无限混溶的 Au 在后期矿床成矿温度下降过程中从黄铜矿中出溶并富集形成金矿物的。Tomkins 等(2001)指出, 金在高温热液中的溶解度非常高, 以至于不太可能饱和, 所以高温环境下黄铜矿中的金可能以固溶体形式赋存, 随着后期温度的下降, 从铜铁硫化物中出溶。由于矿床形成时温度足够高并且金的溶解度非常大, 因此金可能直接来源于矿床最初形成时进入铜-铁硫化物的金而没有后期外来金的加入。随着 Au 的出溶可能会发生迁移, 这也是黄铁矿以及从黄铜矿中出溶的闪锌矿含金的原因。

5 结论

茶亭斑岩铜金矿床的热液成矿期可以划分为 4 个阶段, 矿石中的金主要赋存于成矿第 2 阶段和第 3 阶段的黄铁矿和黄铜矿中, 石英和硬石膏中基本不

含金。

茶亭斑岩铜金矿床金的赋存状态可分为“可见金”与“不可见金”两种形式。“可见金”矿物种类主要为银金矿，其次是自然金；赋存形式以包裹金为主，其次为粒间金和裂隙金；嵌布粒度以显微微粒金(5~10 μm)和显微细粒金(10~20 μm)为主。电子探针EPMA分析显示黄铁矿、黄铜矿以及与黄铜矿共生的闪锌矿、斑铜矿、黝铜矿等硫化物矿物含有“不可见金”，主要以纳米级自然金形式不均匀分布于这些载金矿物中。

茶亭斑岩铜金矿床的矿石中铜含量和金含量具有明显的正相关关系，显示出铜与金具有密切的成因联系。结合矿床地质、矿石组构及矿物流体包裹体等特征可以认为，成矿过程中携带成矿金属元素的岩浆热液充填交代赋矿的浅成石英闪长玢岩并沉淀出矿石矿物时，Au在高温阶段无限溶融于铜-铁硫化物矿物中，随着成矿温度的下降，金部分地从其中出溶并富集形成独立金矿物。

References

- Barker S L L, Hickey K A, Cline J S, et al. 2009. Uncloaking invisible gold: Use of NanoSIMS to evaluate gold, trace elements, and sulfur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits[J]. Economic Geology, 104(7): 897~904.
- Boyle R W. 1979. The geochemistry of gold and its deposits[J]. Geological Survey Bulletin, 280: 1~584.
- Chen Maohong, Mao Jingwen, Chen Zhenyu, et al. 2009. Mineralogy of arsenian pyrites and arsenopyrites of Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi “golden triangle” area, southwestern China [J]. Mineral Deposits, 28(5): 539~557(in Chinese).
- Chen Guangyuan, Shao Wei and Sun Daisheng. 1989. Genetic Mineralogy of Gold Deposits in Jiaodong Region with Emphasis on Gold Prospecting[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1~452(in Chinese).
- Emsbo P, Hofstra A H, Lauha E A, et al. 2003. Origin of high-grade gold ore, source of ore fluid components, and genesis of the Meikle and Neighboring Carlin-Type Deposits, Northern Carlin Trend, Nevada[J]. Economic Geology, 98(6): 1 069~1 105.
- Fu Shaohong, Gu Xuexiang, Wang Qian, et al. 2004. The typomorphic characteristics of gold-bearing pyrites from Shuiyindong gold deposit, SW Guizhou[J]. Acta Mineralogica Sinica, 24(1): 75~80(in Chinese).
- Hu Wexuan, Zhang Wenlan, Hu Shouxi, et al. 2001. Determination of structural gold in Au-bearing arsenopyrite and its formation mechanism[J]. Acta Geologica Sinica, 75(3): 410~418(in Chinese).
- Hua Shuguang, Wang Lijuan, Jia Xiaofang, et al. 2012. Occurrence and enrichment mechanism of gold in the Qiuling Carlin-Type gold deposit, Zhen'an County, Shanxi Province, China[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 37(5): 989~1 002(in Chinese).
- Huang Yong, Tang Juxing and Zhang Li. 2014. Gold in the Xiongcon porphyry copper-gold deposit, Tibet: its distribution and significance [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(3): 551~560(in Chinese).
- Kesler S E, Chrysoulis S L and Simon G. 2002. Gold in porphyry copper deposits: its abundance and fate[J]. Ore Geology Reviews, 21(1~2): 103~124.
- Kesler S E, Fortuna J, Ye Z J, et al. 2003. Evaluation of the role of sulfidation in deposition of gold, screamer section of the Betze-Post Carlin-Type Deposit, Nevada[J]. Economic Geology, 98(6): 1 137~1 157.
- Li Jiuling, Zhang Guilan, Qi Feng, et al. 1997. Experimental research on the migration regularity of Au in the “Fe-Au-Sb-S” System[J]. Mineral Deposits, 16(1): 79~85(in Chinese).
- Li Jiuling, Qi Feng, Xu Qingsheng, et al. 2002. Ascertainment of chemically bound gold and its valence state in arsenopyrite and arsenian pyrite from Jinya Mine, Guangxi, China[J]. Mineral Deposits, 21(s1): 1 160~1 163(in Chinese).
- Li Zengsheng, Zhu Xiaoqing, Lu Huanzhang, et al. 2013. Advances and current problems in the study of the occurrence of “Invisible Gold” in sulfides[J]. Geological Science and Technology Information, 33(3): 81~86(in Chinese).
- Liu Jianzhong, Xia Yong, Deng Yiming, et al. 2007. Re-study on modes of gold occurrence in the Shuiyindong super-large-sized gold deposit [J]. Guizhou Geology, 24(3): 165~169(in Chinese).
- Ma Jianqin, Li Chaoyang and Wen Hanjie. 1999. The status quo of research on the occurrence of Invisible Gold[J]. Acta Mineralogica Sinica, 19(3): 335~342(in Chinese).
- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, et al. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(11): 2 781~2 796.
- Rubin and Kyle. 1997. Precious metal mineralogy in porphyry-, skarn-,

- and replacement-type ore deposits of the Ertsberg (Gunung Bijih) District, Irian Jaya, Indonesia [J]. Economic Geology, 92(5): 535.
- Sharp T G and Buseck P R. 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: inclusions versus solid solution [J]. American Mineralogist, 78 (1~2): 85~95.
- Sillitoe R H. 1979. Some thoughts on gold-rich porphyry copper deposits [J]. Mineralium Deposita, 14(2): 161~174.
- Simon G. 1999. Geochemical and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-Type deposits [J]. Economic Geology, 94(3): 405~421.
- Simon G. 2000. Gold in porphyry copper deposits: experimental determination of the distribution of gold in the Cu-Fe-S system at 400 to 700°C [J]. Economic Geology, 95(2): 259~270.
- Simon G, Huang H, Pennerhahn J E, et al. 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite [J]. American Mineralogist, 84(7~8): 1 071~1 079.
- Su Wenchao, Zhang Hongtao, Xia Bin, et al. 2006. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin-Type gold deposit, Guizhou, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 26(3): 257~260 (in Chinese).
- Tomkins A G and Mavrogenes J A. 2001. Redistribution of gold within arsenopyrite and lollingite during Pro- and retrograde metamorphism: application to timing of mineralization [J]. Economic Geology, 96 (3): 525~534.
- Ulrich T, Gunther D and Heinrich C A. 2002. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit, Based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina [J]. Economic Geology, 97(8): 1 889~1 920.
- Wang Kuiren, Zhou Youqin, Li Fanqing, et al. 1992. Gold mine of Guangxi Microgranular gold occurrence of proton probe and scanning electron microscopy study [J]. Chinese Science Bulletin, 37(9): 832~835 (in Chinese).
- Wang Meng. 2017. A study on the geological and geochemical characteristics and genesis of the Chateng Cu-Au ore deposit in Xuancheng City, Anhui Province [D]. Hefei: Master Thesis of Hefei University of Technology, 1~70 (in Chinese).
- Xie Yuling, Chen Wei, Li Lamei, et al. 2010. Mineral assemblage, gold and silver occurrence and process properties of Nongrui Gold Deposit of Tibet [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 32(5): 543~551 (in Chinese).
- Zhang Zhenru and Yang Sixue. 1986. The study of the fineness of gold [J]. Geology and Prospecting, 22(11): 38~39 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈懋弘, 毛景文, 陈振宇, 等. 2009. 滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究 [J]. 矿床地质, 28(5): 539~557.
- 陈光远, 绍伟, 孙岱生. 1989. 胶东金矿成因矿物学与找矿 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1~452.
- 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 等. 2004. 黔西南水银洞金矿床载金黄铁矿标型特征 [J]. 矿物学报, 24(1): 75~80.
- 胡文瑄, 张文兰, 胡受奚, 等. 2001. 含金毒砂中晶格金的确定及其形成机理研究 [J]. 地质学报, 75(3): 410~418.
- 华曙光, 王力娟, 贾晓芳, 等. 2012. 陕西镇安丘岭卡林型金矿金的赋存状态和富集机理 [J]. 地球科学——中国地质大学学报, 37(5): 989~1 002.
- 黄勇, 唐菊兴, 张丽. 2014. 西藏雄村斑岩铜金矿床金的赋存状态及其意义 [J]. 岩石矿物学杂志, 33(3): 551~560.
- 李九玲, 张桂兰, 亓锋, 等. 1997. “Fe-Au-Sb-S”体系中金迁移规律的实验研究 [J]. 矿床地质, 16(1): 79~85.
- 李九玲, 亓锋, 徐庆生, 等. 2002. 广西金牙金矿毒砂和黄铁矿中晶格金的确认及其价态研究 [J]. 矿床地质, 21(s1): 1 160~1 163.
- 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 等. 1996. 胶东乳山金矿田成因矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1~116.
- 李增胜, 朱笑青, 卢焕章, 等. 2013. 硫化物中“不可见金”的赋存状态研究进展 [J]. 地质科技情报, 33(3): 81~86.
- 刘建中, 夏勇, 邓一明, 等. 2007. 贵州水银洞超大型金矿床金的赋存状态再研究 [J]. 贵州地质, 24(3): 165~169.
- 马建秦, 李朝阳, 温汉捷. 1999. 不可见金赋存状态研究现状 [J]. 矿物学报, 19(3): 335~342.
- 苏文超, 张弘弢, 夏斌, 等. 2006. 贵州水银洞卡林型金矿首次发现大量次显微-显微可见自然金颗粒 [J]. 矿物学报, 26(3): 257~260.
- 王奎仁, 周有勤, 李凡庆, 等. 1992. 广西金牙金矿微细粒金赋存状态的质子探针和扫描电镜研究 [J]. 科学通报, 37(9): 832~835.
- 王蒙. 2017. 安徽宣城茶亭铜金矿床地质和地球化学特征及成因研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学硕士论文, 1~70.
- 谢玉玲, 陈伟, 李腊梅, 等. 2010. 西藏弄如日金矿石矿物组成、金银赋存状态及工艺特性 [J]. 北京科技大学学报, 32(5): 543~551.
- 张振儒, 杨思学. 1986. 金的成色研究 [J]. 地质与勘探, 22(11): 38~39.