

斑岩型铜钼矿床重要共(伴)生元素 赋存状态与分布规律

曹冲¹, 赵元艺², 水新芳¹, 常玉虎¹, 申维¹, 杨永强¹

(1. 中国地质大学(北京), 北京 100083;

2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要: 斑岩型铜钼矿床除主要成矿元素 Cu, Mo 外, 还往往共(伴)生 Re, Co, Au, Ag 等重要元素, 综合回收利用共(伴)生金属具有重大资源及环境效益。通过研究斑岩型铜钼矿床中共(伴)生元素 Re, Co, Au, Ag 的品位、储量、赋存状态及分布规律, 认为 Co 主要以类质同象形式赋存于黄铁矿中, 其分布与黄铁矿密切相关, 通常浓集于绢英岩化带外侧; Au, Ag 主要以自然金、银与金银系列矿物的形式产出, Au, Ag 在不同硫化物中的含量、颗粒粒度以及赋存形式差异很大, Au 在各蚀变带均有可能富集, 但主要浓集区域是钾化带与石英-绢云母化带; Ag 在早期主要以 Cu-Ag-Au 的形式富集于绢英岩化带, 晚期以 Pb-Zn-Ag 形式赋存于青磐岩化带; Re 的分布与绢云母化带的辉钼矿密切相关。

关键词: 斑岩型铜钼矿床; 共(伴)生元素; 赋存状态; 分布规律

中图分类号: P595; P618.4 **文献标识码:** A

0 引言

斑岩型矿床是指在时间、空间和成因上与钙碱性的浅成或超浅成相的中酸性斑岩体有关的细脉浸染型矿床的通称, 又称细脉浸染型铜(钼)矿床, 以斑岩型铜(钼)矿床为主。斑岩型铜钼矿以品位低、储量大、埋藏浅、形成时代较晚为主要特征, 是目前最重要的铜矿床和钼矿床类型, 占世界已探明铜矿储量的 50%, 钼矿储量的 1/3, 美国、智利、秘鲁 3 个主要产铜国家铜矿储量的 80%~90% 来自斑岩型铜矿^[1]。斑岩型铜钼矿床也是我国主要有色金属矿床之一, 如我国江西德兴斑岩型铜钼矿床全矿田已探明表内铜储量 850×10^4 t, 计表外矿在内, 铜金属总量逾 900×10^4 t, 居全国铜矿床之冠, 是亚洲最大的斑岩型矿床, 亦为世界上屈指可数的几个特大型斑

岩铜矿之一^[2]。

斑岩型铜钼矿床除主要成矿元素 Cu, Mo 外, 还往往共(伴)生 Re, Co, Au, Ag 等重要元素。目前我国斑岩型铜钼矿资源综合利用率还不是很高, 矿产开发中“重主(金属)轻副(共伴生金属)”现象依然普遍存在。多数大、中型选矿厂都很重视价值较大的共(伴)生元素与矿物的综合回收, 而其他的共(伴)生元素或有用矿物却被当作废弃物丢弃或随尾矿流失, 造成资源的严重浪费; 废弃尾矿中含有大量未被利用的金属, 还可能对环境造成严重污染, 因此, 对资源的综合回收利用不仅能够带来可观的经济效益, 还具有重大的生态与环境意义。研究典型斑岩型铜钼矿床重要共(伴)生元素的赋存状态与分布规律, 对其共(伴)生元素的综合回收利用具有重要的意义。

收稿日期: 2013-09-02; **改回日期:** 2013-12-13; **责任编辑:** 赵庆

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项“德兴铜矿生产过程中 Re 等元素分布规律研究”(编号:201311072-01)及“江西德兴斑岩铜矿科学基地研究”(编号:200911007-01)共同资助。

作者简介: 曹冲(1987-), 男, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。E-mail: caochong1016@163.com

通信作者: 赵元艺(1966-), 男, 研究员, 从事矿床学、地球化学研究。E-mail: yuanyizhao2@sina.com

1 国内外典型斑岩型铜钼矿床 Re, Co, Au, Ag 的品位与储量

斑岩型矿床是产出有色金属的主要矿床类型。斑岩型类矿床几乎提供了世界上近 75% 的铜、50% 的钼、约 20% 的金,以及大部分铼和少量其他金属 (Ag, Pd, Te, Se, Bi, Zn 和 Pb)。智利中部 Los Bronces-Rio Blanco 是已探明的世界上最大的铜聚集带,铜金属储量达到 203×10^6 t;最大的钼聚集带是智利中部的 El Teniente, $w(\text{Mo}) = 0.02\%$, 钼金属储量达到 2.5×10^6 t;印度尼西亚的 Grasberg 是世界第二大金聚集带,金储量达到 4 012 t (129 Moz^[3])。

在斑岩型铜钼矿床中, Re, Co, Au, Ag 元素的赋存相当普遍,但其含量在不同斑岩型铜矿床中相差很大(图 1,图 2,图 3,图 4)。

在世界著名的富金银斑岩型铜钼矿床中,印度

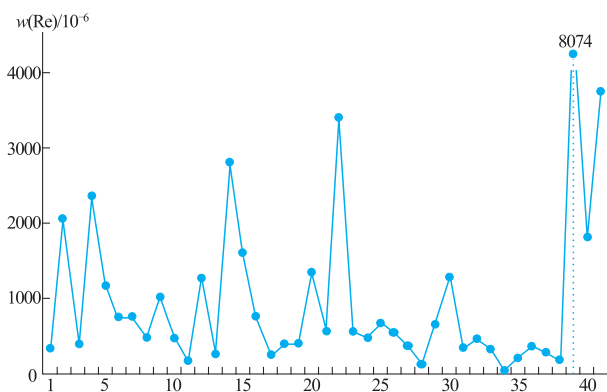


图 1 世界典型斑岩型铜矿床辉钼矿中 Re 的质量分数
(据文献[8-9,18-38])

Fig. 1 Rhenium content of molybdenites in typical porphyry copper deposits in the world

1—8. 美国: 1. Bingham; 2. Ajo; 3. Bagdad; 4. Copper Creek; 5. Morenci; 6. San Manuel; 7. Santa Rita; 8. Silver Bell; 9. 加拿大 Island; 10. 俄罗斯 Aksug; 11. 蒙古 Erdenetu-Obo; 12. 保加利亚 Elatsite; 13. 墨西哥 Maria; 14. 哈萨克斯坦巴尔喀什成矿带西部 Borly 铜矿; 15. 伊朗 Sar Cheshmeh; 16—21. 智利: 16. El Salvador; 17. Chuquicamata; 18. El Teniente; 19. Collahuasi; 20. Escondida; 21. Los Pelambres; 22. 秘鲁 Cerro Verde; 23. 秘鲁 Tintaya; 24—41. 中国: 24. 多宝山; 25. 铜山; 26. 铜矿峪; 27. 宝山; 28. 石炭; 29. 德兴; 30. 德兴铜厂; 31. 德兴富家坞; 32. 德兴朱砂红; 33. 云南普朗; 34. 江西城门山; 35. 安徽沙溪; 36. 西藏驱龙; 37. 西藏朱诺; 38. 西藏冲江; 39. 西藏雄村I号矿体; 40. 西藏雄村II号矿体; 41. 西藏雄村III号矿体

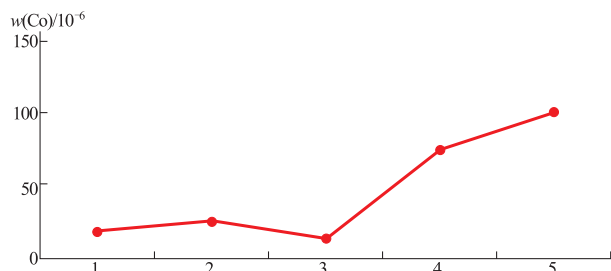


图 2 我国斑岩型铜矿石中 Co 的质量分数
(据文献[12,39-40])

Fig. 2 Cobalt content of principal porphyry copper deposits in China

1. 江西德兴铜厂; 2. 富家坞铜矿; 3. 黑龙江多宝山铜矿; 4. 山西恒曲县铜矿峪铜矿; 5. 甘肃金塔县白山堂铜矿

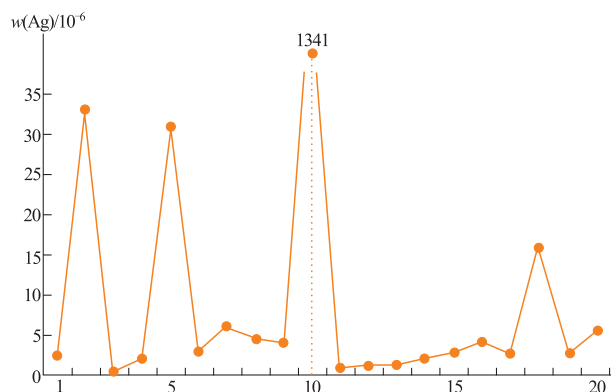


图 3 世界主要斑岩铜矿矿石中伴生 Ag 的质量分数
(据文献[9,12-13,24,34,41-54])

Fig. 3 Silver content of major porphyry copper deposits in the world

1. 菲律宾德宋; 2. 多米尼加 Pueblito Jo 铜矿的泥岩化带; 3. 菲律宾塔皮安; 4. 菲律宾迪兹; 5. 美国内华达 Copper Canyon; 6. 美国内华达 Bingham; 7. 印度马兰克汉; 8. 印尼格拉斯贝格; 9. 印尼中苏拉威西波龙谷; 10. 哈萨克斯坦巴尔喀什 Borly; 11. 江西德兴; 12. 江西德兴铜厂; 13. 云南普朗; 14. 黑龙江多宝山; 15. 西藏冲江; 16. 西藏驱龙; 17. 西藏朱诺; 18. 西藏玉龙; 19. 新疆包古图; 20. 新疆莫斯早特

尼西亚 Grasberg 富金银的斑岩型铜矿床是世界上最大的铜金矿,该矿拥有世界最大储量的单体金矿和一个储量占世界第二位的铜矿,2004 年产铜 92.3×10^4 t,金 64.54 t,银 60.96 t,铜、金产量分别占当年世界矿山总产量的 62% 和 35%^[4]。该矿 Cu 与 Au 共生, $w(\text{Cu}) = 1.13\%$, 铜储量 28.02×10^4 t; $w(\text{Au}) = 1.05 \times 10^{-6}$, 金储量 2 604 t; $w(\text{Ag}) = 3.74 \times 10^{-6}$, 银储量 7 208 t。此外,蒙古国的 Oyu Tolgoi 斑岩型铜金矿床金储量 790 t,平均 $w(\text{Au}) = 0.32 \times 10^{-6}$; 美国的 Bingham 斑岩型铜矿为世界第

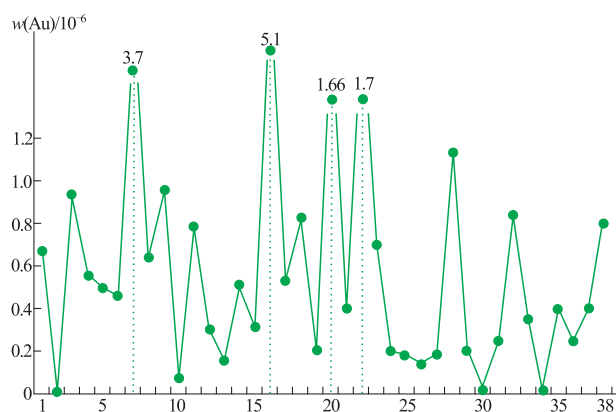


图 4 世界主要斑岩铜矿矿石中伴生 Au 的质量分数
(据文献[9,13,24,34,36,38,41-48,51-52,54-67])

Fig. 4 The by-product Au content of porphyry copper deposits in the world

1. 阿根廷 Bajo de la Alumbrera; 2. 哈萨克斯坦巴尔喀什成矿带 Borly 铜矿; 3. 哈萨克斯坦巴尔喀什成矿带 Kounrad; 4. 巴布亚新几内亚 Penguna; 5. 巴布亚新几内亚 OkTedi; 6. 巴基斯坦 Saindak; 7. 多米尼加 Pueblo Jo 铜矿泥岩化带; 8. 菲律宾圣托马斯 (Santo Tomas) II 铜矿; 9. 菲律宾德米; 10. 菲律宾塔皮安; 11. 菲律宾迪兹; 12. 加拿大不列颠哥伦比亚 Bell; 13. 加拿大 Granisle; 14. 马来西亚沙巴马姆特 (Saba Mame) 富金铜矿; 15. 美国 Bingham; 16. 美国 Copper Canyon; 17. 蒙古 Oyu Togoi; 18. 乌兹别克斯坦阿尔马雷克 (Al Marek); 19. 印度马兰克汉 (Malankhand); 20. 印尼中苏拉威西 Polonggu 矿石; 21. 印尼中苏拉威西 Batu Hijau; 22. 印尼中苏拉威西 Grasberg 铜金矿; 23. 智利 Cerro Casale; 24. 德兴铜矿; 25. 德兴铜厂; 26. 多宝山; 27. 云南普朗; 28. 安徽沙溪; 29. 西藏多不杂; 30. 西藏多霞松多铜矿花岗闪长斑岩; 31. 西藏冲江; 32. 西藏雄村; 33. 西藏玉龙; 34. 新疆莫斯早特; 35. 新疆希勒克特哈腊苏地表矿石; 36. 新疆包古图; 37. 台湾奇美闪长斑岩; 38. 兰屿岛铜矿

四大斑岩型铜矿床,金储量达到 1 603 t, $w(\text{Au}) = 0.5 \times 10^{-6}$; 菲律宾的 Lepanto-Far South East 斑岩型铜金矿床 $w(\text{Au}) = 1.42 \times 10^{-6}$, 金储量 973 t, $w(\text{Ag}) = 10.8 \times 10^{-6}$; 菲律宾 Atlas 富金银斑岩铜矿金储量 82 t, Santo Tomas II 富金银斑岩铜矿金储量 140 t; 智利的 Cerro Casale 斑岩型铜金矿床金储量 900 t, $w(\text{Au}) = 0.7 \times 10^{-6}$; 巴布亚新几内亚的 Ok Tedi, Panguna 富金银斑岩型铜钼矿床金储量分别为 93 t 和 450 t, $w(\text{Au})$ 分别为 3.1×10^{-6} 和 0.81×10^{-6} [5-7]。而关于伴生元素 Re, 美国的亚利桑那州阿霍斑岩铜钼矿床辉钼矿中 $w(\text{Re}) = 2\,000 \times 10^{-6}$, 美国宾厄姆斑岩型铜钼矿的辉钼矿中 $w(\text{Re}) = 300 \times 10^{-6} \sim 350 \times 10^{-6}$; 伊朗的 Sar Cheshmeh 斑岩铜钼矿床辉钼矿中 $w(\text{Re}) = 1\,400 \times 10^{-6} \sim 1\,800 \times 10^{-6}$; 智利的 2 个特大型斑岩铜钼矿床, El Salva-

dor 产的辉钼矿和 Chuquicamata 铜钼矿中辉钼矿 $w(\text{Re})$ 分别为 $700 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$ 和 $200 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$, 智利铜和铼金属年产量居全球第一; 哈萨克斯坦的杰兹卡兹甘铜矿 $w(\text{Re}) = 400 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$, 是目前世界上唯一未与辉钼矿共生的铼矿物[8]。

我国德兴铜矿是亚洲最大的斑岩型铜钼矿, 拥有铜厂、富家坞、朱砂红 3 个矿床, 铜金属工业储量 900×10^4 t 以上, 属特大型斑岩铜钼矿床。矿石有用组分除 Cu, S, Fe 外, 伴生元素 Mo, Au, Ag, Re, Co 等均可综合利用。矿床已探明钼金属工业储量 28×10^4 t, $w(\text{Re}) = 0.03 \times 10^{-6}$, 金属工业储量 1 000 余 t, 为大型铼矿床, 约占世界的 10%; $w(\text{Co}) = 50 \times 10^{-6}$, 储量为中型; 平均 $w(\text{Au}) = 0.06 \times 10^{-6} \sim 0.25 \times 10^{-6}$, 储量 270 t, 占全国伴生金产量的 30%, 为特大型金矿床; $w(\text{Ag}) = 0.8 \times 10^{-6} \sim 3.4 \times 10^{-6}$, 储量 3 000 t, 约占全国银产量的 5%[9-11]。按 2006 年平均市场价格计算, 德兴铜矿伴生元素资源的潜在经济价值占资源总价值的 25% 以上。

西藏玉龙铜矿的铜金属储量居中国第二位, 矿床经济价值巨大。矿石类型与矿物种类复杂, 已发现矿物达 70 余种。伴生元素较多, Mo, Au, Ag, Co, W, Bi, Pb, Zn, Pt, Re 等多种有益组分达到利用价值。 $w(\text{Au}) = 0.3 \times 10^{-6} \sim 0.4 \times 10^{-6}$, 金远景储量 28 t; $w(\text{Ag}) = 4 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$, 银储量达 3 181 t[12]; 另外, 钴储量达到 2.2×10^4 t, 钨储量 5.98×10^4 t, 铋储量 8.17 t[7]。西藏冲江斑岩型铜矿伴生元素 $w(\text{Au}) = 0.116 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ag}) = 4.01 \times 10^{-6}$, 金储量 4.28 t, 控制银的 333+334₁ 储量 400.1 t, 已达到大型规模。西藏驱龙斑岩型铜钼矿伴生银相当丰富, $w(\text{Ag}) = 4.08 \times 10^{-6}$, 根据 2002 年数据, 其控制的 333+334₁ 储量已为 6 217 t, 达超大型规模[13]。多不杂斑岩型铜矿床伴生银很丰富, 其储量达到 168.8 t, $w(\text{Au}) = 0.15 \times 10^{-6} \sim 0.26 \times 10^{-6}$ [14-15]。

黑龙江省多宝山斑岩型铜矿始建于 1958 年, 是目前探明可开采的国内第三大铜矿, D 级铜储量 242.5×10^4 t, $w(\text{Cu}) = 0.47\%$; 钼储量 11×10^4 t, $w(\text{Mo}) = 0.016\%$ [16]; 金储量 73.4 t, $w(\text{Au}) = 0.144 \times 10^{-6}$ [17]; 银储量 1 046 t, $w(\text{Ag}) = 2.059 \times 10^{-6}$; 平均 $w(\text{Re}) = 0.000\,14 \times 10^{-6}$; 平均 $w(\text{Co}) = 0.001\,2 \times 10^{-6}$ [12]。除铜和钼已构成工业矿体外, Ag, Au, Co, Re 和 Pt 族元素均已达到伴生元素的

工业指标。

2 Re, Co, Au, Ag 的赋存状态及其矿物形态特征

2.1 Re 的赋存状态以及矿物形态特征

Re 是重要的稀散难熔金属元素之一。稀散是指 Re 在地壳中含量稀少、高度分散。有关含 Re 矿物的资料很少, Re 几乎没有独立矿物, 多以微量伴生于钼铜铅锌等矿物中。Re 主要赋存在辉钼矿中, 辉铜矿与斑铜矿中也含少量 Re。在辉钼矿晶格中, Re 与 Mo 的离子半径相近, Re 可取代 Mo 呈类质同象形式赋存, 如 ReS_2 ; 在斑岩铜钼矿床的黄铜矿中, Re 呈 CuReS_2 形式赋存^[8]。

我国江西德兴斑岩型铜钼矿床赋存 Re 的辉钼矿有 2 种类型: 早期的六方晶系(2H)及晚期的三方晶系(3R)与六方晶系(2H)混合型。早期形成的 2H 型辉钼矿一般呈自形鳞片状或花瓣状集合体, 片径 0.05~0.1 mm; 晚期形成的混合型辉钼矿一般呈被膜状、细脉状, 结晶细小^[49]。德兴铜厂矿床中早期辉钼矿 $w(\text{Re}) = 125 \times 10^{-6}$, 晚期辉钼矿 $w(\text{Re}) = 859 \times 10^{-6}$ ^[39], 因而辉钼矿中 Re 的含量与辉钼矿矿物形态关系密切。德兴斑岩铜矿 Re 少量赋存于赤铁矿、镜铁矿、黄铁矿、黄铜矿等矿物中^[2]。

Re 还少量存在于钨矿物中, 很可能含于非常稀少的 WS_2 矿物中, 因 W^{4+} 与 Re^{4+} 结晶化学性质也很相似^[68]。最新研究发现 Re 赋存于白钨矿与钨铁矿中, 这 2 种矿物紧密共生, 白钨矿 $w(\text{Re}) = 2.17\%$, 钨铁矿 $w(\text{Re}) = 4.55\% \sim 5.06\%$ ^[69], 表明在含钨矿物的斑岩型铜矿中, 钨矿物也可能含 Re。

综上所述, Re 主要赋存形式为类质同象, 赋存矿物除辉钼矿外, Re 还可能以微量赋存的矿物有: 铜矿物(黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿等), 铁的硫化物与氧化物(黄铁矿、赤铁矿、镜铁矿等), 钨矿物(钨的硫化物及白钨矿、钨铁矿等)。

2.2 Co 的赋存状态以及矿物形态特征

钴矿物和含钴矿物多达数十种, 主要以化合物和类质同象 2 种不同属性的晶体化学状态产出。呈化合物态的钴矿物主要为硫化物和类硫元素(As, Se, Te) 化合物, 如硫钴矿(Co_3S_4)、砷钴矿(CoAs_{3-2})、辉砷钴矿(CoAsS) 等; 呈类质同象状态的 Co 均以载体矿物的副成分有选择地进入盐类矿物和氧化矿物晶格^[70]。

在斑岩型铜矿中, 钴矿石的矿物组合通常为黄铜矿、磁黄铁矿、辉钴矿和含钴镍黄铁矿^[40]。Co 在黄铁矿中可能以类质同象和独立钴矿物形式存在。我国山西恒曲斑岩型铜矿以类质同象形式赋存于黄铁矿中的 Co 占矿石总量的 24.98%, 黄铁矿平均 $w(\text{Co}) = 0.458\%$, 而独立矿物辉钴矿只占 3.73%, 硫铜钴矿更少; 甘肃白堂山斑岩铜矿含钴黄铁矿中 $w(\text{Co}) = 0.216\%$, 含钴黄铁矿中的 Co 几乎占矿石钴总量的 43.5%^[71]; 西藏雄村斑岩型矿床中 Co, Ni 主要以类质同象形式赋存于磁黄铁矿中, 少量赋存于其他矿物中^[72]; 江西德兴斑岩铜钼矿床中 Co 的分布和富集主要与金属硫化物有关, Co 的主要载体是黄铁矿, 其次是黄铜矿, Co 的富集规律与 S 基本吻合^[2], Co 元素大部分以类质同象形式进入到黄铁矿的晶体结构, 少部分呈独立矿物, 独立矿物包括硫铜钴矿、硫钴镍矿。芮宗瑶等^[39]通过研究国内多个斑岩铜矿认为, 斑岩型铜钼矿床中 Co 和 Ni 主要赋存于黄铁矿中, 而不是黄铜矿。此外, 美国阿拉斯加西南部佩布尔(Pebble)斑岩型铜矿床中, Co 的主要赋存矿物是黄铁矿, 其他硫化物(黄铜矿、斑铜矿等)中含 Co 相当少(表 2)。

上述表明, Co 在斑岩型铜矿中的赋存状态主要是类质同象, 其次是独立矿物; Co 以类质同象形式主要赋存于黄铁矿中, 其次是磁黄铁矿、黄铜矿等, 而独立矿物主要有辉钴矿、辉砷钴矿、硫铜钴矿等。

2.3 Au 的赋存状态以及矿物形态特征

Au 的赋存状态包括矿物金和分散金, 矿物金包括自然金(明金和显微金)和金化合物, 分散金包括亚显微金、类质同象金和吸附金^[73]。金矿物的粒径、形态以及嵌布特征是决定回收工艺及影响回收效果的关键因素。自然金的嵌布特征是指金矿物在矿石中的存在方式、存在位置及与其他矿物颗粒间的相互关系。自然金可分为裂隙金、粒间金、包裹金 3 类。前两者多为交代充填产物, 形成时间较其他矿物晚; 后者成因多为出溶体或由分散金归并而成。

总体上, 金几乎可能产于斑岩型矿床的每个蚀变矿化带内。Arif 等^[61]对印尼 Batu Hijau 斑岩型铜金矿床研究表明, 金主要以自然金和银金矿的形式出现, 从早期到晚期, 金的主要嵌入位置由硫化物逐渐向脉石矿物过渡。早期金主要以亚显微金(不可见金)和自然金的形式赋存于富斑铜矿-黄铜矿等矿体中, 其中自然金主要以包裹金的形式出现, 粒度一般较小; 晚期金主要以自然金颗粒形式赋存于富黄铜矿-黄铁矿矿体中, 很少有不可见金存在, 自然

金主要以粒间金与裂隙金的形式出现,粒度明显增大,且游离金的比例越来越高(表 1)。

金的赋存矿物主要有黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、辉铜矿、砷黝铜矿、黝铜矿、铜蓝等,各矿物含金量相差很大。在相同物理化学条件下,斑铜矿的容金能力要比黄铜矿高很多,两者成矿温度越高,容金能力越大^[74]。尽管斑铜矿容金能力较强,但发现在许多斑岩型铜矿中,如 Island Copper, Pebble, Bajo de Alumbraera 以及我国新疆包古图富金斑岩铜矿等,斑铜矿含量毕竟很少,因此金含量主要与黄铜矿和黄铁矿有关。Gregory^[75] 对美国 Pebble 斑岩型铜矿的研究进一步证明了这一点。通过 323 个金粒的统计,赋存于黄铜矿中的金占 62.5%,黄铁矿中的金占 26.6%,游离金占 10%,仅有 5 个金粒赋存于斑铜矿、砷黝铜矿与黝铜矿中且粒度一般较小;其次,还发现金的粒度与它所赋存的矿物有一定的关系:323 个金粒粒径为 $0.6 \times 10^{-6} \sim 74.5 \times 10^{-6}$ m, 96% 的金粒粒径 $< 15 \times 10^{-6}$ m, 平均 3.8×10^{-6} m; 赋存于黄铜矿中的金粒粒度范围较大,而赋存于黄铁矿中的金粒和游离金的粒度变化较小(图 5)。此外,仅有 12 个金粒粒度 $> 15 \times 10^{-6}$ m, 主要赋存于黄铜矿(10 粒), 次为黄铁矿(2 粒), 但这 12 个金粒体积分数却占所研究金粒的 65%, 且仅非常大的一个金粒体积分数就占总量的 29%。

综合上述,从早期到晚期,金的赋存矿物顺序一般为:斑铜矿→黄铜矿→黄铁矿。早期金主要以不

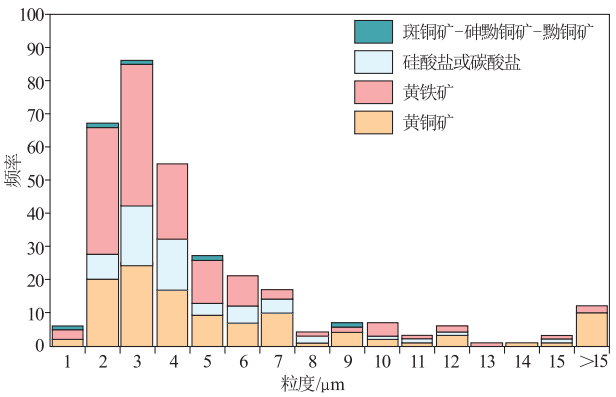


图 5 美国西南部佩布尔(Pebble)斑岩型
铅金钼矿床金在各种矿物中的粒度直方图
(据文献[75],改绘)

Fig. 5 Histograms showing gold grain size of various host minerals in Pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit in southwest Alaska of America

可见金或自然金形式赋存于斑铜矿、辉铜矿、黄铜矿中,自然金以粒度较小的包裹金形式出现,但早期这些矿物的单矿物含金量普遍较高;晚期金主要以自然金形式赋存于黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等,且自然金以粒间金和裂隙金为主,金的粒度比早期明显增大,游离金的比例逐渐增加,但单矿物中金含量较早期低。

2.4 Ag 的赋存状态以及矿物形态特征

依据矿物显微尺度的大小,Ag 在载体矿物中的主要赋存形式为可见银和不可见银。可见银可分为

表 1 印尼巴都希贾乌与细脉共生的金的赋存状态^[61]
Table 1 Summary of gold occurrence at Batu Hijau in relation to number
of veinlets with varied mineral paragenesis

石英脉类型	硫化物	细脉数量	金粒数量	平均粒度/ μm	游离金体积分数(游离金/总金)
A	斑铜矿、辉铜矿、黄铜矿	75	556	6.9	0.23
B	斑铜矿、黄铜矿	54	123	7.8	0.41
C	黄铜矿、黄铁矿	24	20	10.2	0.54
D	黄铁矿、黄铜矿	21	0	N/a	N/a

表 2 美国阿拉斯加西南部 Pebble 斑岩型 Cu-Au-Mo 矿床硫化物中 Au, Ag, Co, Cu 的质量分数^[75]
Table 2 Contents of Au, Ag, Co and Cu of Sulfides from Pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit
in southwest Alaska of America (analyzed by) LA-ICP-MS)

硫化物	黄铁矿-1	黄铁矿-2	黄铁矿-3	黄铁矿-4	黄铜矿	斑铜矿-辉铜矿-铜蓝
$w(\text{Au})/10^{-6}$	0.37	0.03	0.40	1.1	0.13	2.6
$w(\text{Ag})/10^{-6}$	2.2	0.53	0.12	0.66	57	398
$w(\text{Co})/10^{-6}$	168	1063	872	573	0.27	x
$w(\text{Cu})/10^{-6}$	877	87	33	380	x	x

注: x 为无意义数据。

独立矿物银($>50 \times 10^{-6}$ m)和显微包裹银($1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ m)^[76-77];不可见银主要有类质同象银和次显微包裹银,而次显微包裹银多包含在与银矿化密切相关的硫化物中。

在斑岩型铜钼矿床中,从早期到晚期,银矿物建造主要有 Cu-Mo-Au-Ag, Pb-Zn-Ag, Au-Ag 等。矿石结构主要为粒状、交代、压碎、固熔体分离等。主要银矿物有碲银矿、自然银、银黝铜矿、银金矿、金银矿、硫银锡矿、硫银铋矿等;主要载银矿物为早期的黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿、黄铁矿,晚期的方铅矿、闪锌矿以及脉石矿物。伴生银的斑岩铜矿银品位较低,矿石中除偶见银黝铜矿外,银矿物主要是银金矿和金银矿,这些银矿物大多数为粒间银,主要产于黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿及黝铜矿等矿物颗粒之间^[78]。

德兴斑岩型铜钼矿床伴生银矿物主要有碲银矿、碲金银矿、硫银铋矿和自然银,主要赋存于黄铜矿、黄铁矿、黝铜矿、砷黝铜矿、石英等矿物中^[11]。西藏玉龙铜矿的银除了以自然银、辉银矿、角银矿、硫酸银、氧化银形态独立存在外,还以微细粒结构赋存于黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、砷黝铜矿、锑银矿、硅酸盐等矿物中,大部分以矿物包裹银形式存在^[79]。另外,银在黄铜矿中的含量明显高于黄铁矿(表 2)。如云南普朗斑岩铜矿矿物光、薄片几乎看不见独立银矿物的存在,银主要赋存在黄铜矿中且 $w(\text{Ag})$ 高达 110×10^{-6} ,证明存在类质同象银^[50]。芮宗瑶等^[39]通过对比国内铜厂、玉龙等多个斑岩型铜矿中黄铜矿和黄铁矿的含银量,发现黄铜矿含银量普遍高于黄铁矿。

综上所述,在斑岩型铜矿中,银主要以自然银、碲银矿、金银系列矿物等形式存在,主要赋存矿物是早期的黄铜矿、黄铁矿、黝铜矿等和晚期的方铅矿、闪锌矿,其次是石英、方解石等脉石矿物。银在硫化物中的赋存形式一直是研究的难点。主要有可见银

(独立银矿物与显微包裹银)、次显微包裹银、类质同象银几种情况,但在不同斑岩型矿床中银的主要赋存形式可能有较大差异。此外,在单矿物中,黄铜矿相对于黄铁矿,含银量可能更高。

3 斑岩铜钼矿床中 Re, Co, Au, Ag 在各蚀变矿化带的分布规律

3.1 Re 在蚀变带中的含量特征

Re 绝大部分赋存于辉钼矿中,Re 和 Mo 的分布关系相当密切。Grabazhev 通过研究乌拉尔 Tarutino 矿床,发现在矿床的不同深度,Re 与 Mo 的含量呈高度正相关关系^[80],因此研究 Re 的分布规律,必须要研究辉钼矿的分布规律以及 Re 在不同成矿期辉钼矿中的含量特征。

美国宾厄姆斑岩型铜钼矿床的辉钼矿中 Re 的空间分布比较清楚,向斑岩体内部和深部,辉钼矿 Re 含量逐渐降低,斑岩体周围的辉钼矿中 Re 最为富集^[39];而斑岩体内部一般发育钾硅酸盐化带,斑岩体周围一般发育绢云母化带,这可能说明早期的钾硅酸盐化带不适于 Re 在辉钼矿中的积累,随着岩浆继续上侵,绢云母化带的辉钼矿可能含有更多的 Re。Berzina 等^[21]通过研究中亚造山带斑岩型铜钼矿中 Re 的含量,认为在 Aksug, Erdenetuin Obo, Sora 等斑岩型铜钼矿床中,在绢英岩化带中辉钼矿 Re 含量普遍比钾化带等其他蚀变带高;Aminzadeh 等^[81]评价了伊朗 Sar Cheshmeh 斑岩型铜钼矿床辉钼矿脉中 Re 含量的影响因素(表 3),从表 3 可见,Re 在辉钼矿中的含量与辉钼矿成矿的高度呈正相关,他认为成矿高度的增加增强了地下水体系对含矿热液的影响,从而导致热液温度的降低;此外,绢云母化蚀变带及其附近,Re 在辉钼矿中的积累程度较高,硅化与绢云母化相比,Re 的含量较低。

表 3 伊朗 Sar Cheshmeh 斑岩型铜钼矿床 $w(\text{Re})$ 的影响因素

Table 3 Factors influencing Re content in Sar Cheshmeh porphyry Cu-Mo deposit in Iran

序号	辉钼矿来源	绢云母化	硅化	成矿高度	$w(\text{Re})/10^{-6}$
1	辉钼矿细脉(石英少)	强	弱	2240	373
2	辉钼矿细脉(石英少)	强	弱	2387.5	474
3	辉钼矿细脉(石英少)	强	弱	2400	517
4	石英-辉钼矿细脉	中等	中等	2300	245
5	石英-辉钼矿细脉	弱	强	2080	10.85
6	石英-辉钼矿细脉	弱	强	2220	91.6
7	石英-辉钼矿细脉	弱	强	2387.5	123.5

据文献^[81],有改动。

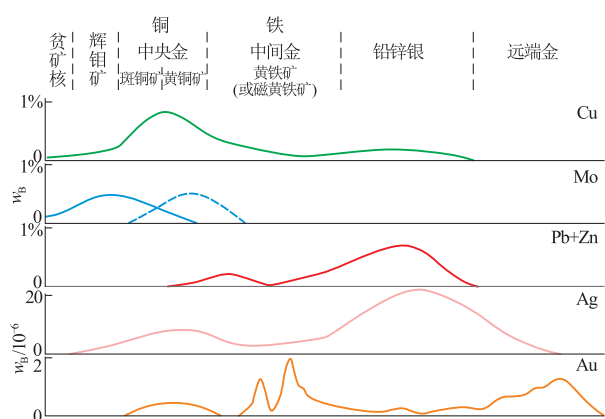


图 6 斑岩型铜矿中金属分带现象

(据文献[82], 改绘)

Fig. 6 Metal zoning in porphyry copper deposits

量的单位: $w(\text{Au}, \text{Ag})/10^{-6}$, $w(\text{Cu}, \text{Mo}, \text{Pb}+\text{Zn})/\%$

综合上述观点,较高的温度可能不利于 Re 的积累,在矿化早期的钾硅化带由于温度较高,不利于 Re 的积累,Re 的浓集部位主要位于温度较低的绢云母化带。

3.2 Mo(Re), Au, Ag, Co 元素在各蚀变矿化带中的含量特征

在斑岩型矿床中, Au 与 Ag 的分布规律研究较为成熟, Janes 等^[44]总结出了斑岩型铜矿床体系中 Au 的分布规律(图 6): ①中央 Cu-Au 矿带(主要在钾化带内): Au 主要处于中央 Cu-Au 矿带的有加拿大不列颠哥伦比亚 Bell 和 Granisle 矿区, 巴布亚新几内亚的 Panguna 和 Ok Tedi 矿区; ②中间 Au 矿带(主要在绢英岩化带与泥化带): Au 处于中间 Au 矿带的有美国亚利桑那州 San Manuel-Kalamazoo 矿区、美国内华达州 Copper Canyon 矿区与 Robinson 矿区, 加拿大不列颠哥伦比亚的 Milligan 山矿区以及我国的德兴矿区等; ③远端 Au 矿带(主要在青磐岩化带): Au 处于远端 Au 矿带的有秘鲁的 Yauricocha 矿区等; ④多层 Au 矿带(各个蚀变带都含金): Au 处于多层 Au 矿带的矿床是美国犹他州的 Bingham Canyon 矿区和菲律宾的 Lepanto 矿区。

研究表明, 美国犹他州的 Bingham Canyon 矿区和菲律宾的 Lepanto 矿区属同一个富金体系, Atkinson 和 Einaudi 将 Bingham 矿区金属分带划分为: 中央无矿核→辉钼矿带→斑铜矿-金→黄铜矿-金→黄铁矿-金→铅-锌-银-金→金-银矿脉, 在每个矿带中均发现了 Au^[83]。根据该金属分带, 总结出 Bingham 矿区元素分带特点为: Mo(Re)→Cu(Au)

→Fe(Au)→Pb, Zn(Ag, Au)→Au, Ag。同样, 菲律宾的 Lepanto 矿区也具有多层金的分布结构, Lowell 注意到金主要分布在 3 个不同的带内: ①与斑铜矿共生的浸染状斑岩矿床; ②与硫铜矿共生的青磐岩化带; ③低温热液石英网状脉^[84]。Sillitoe^[3]通过研究斑岩型矿床中金属矿化分带也得出类似的结论, 他认为 Cu±Mo±Au 金属矿化广泛发育在钾蚀变带、石英-绢云母-绿泥石带, 钾化带自然铜与金两种金属关系密切, 常以固溶体形式分布在斑铜矿与黄铜矿中; 相反, 由于成矿过程中 Cu 与 Mo 被带入时间的不同, 两者成矿关联性很小, 两者在空间上的分布往往是分开的, 例如智利的 Los Pelambres 斑岩型铜矿床^[86]。Cu-Au-Mo 矿化核心常被上千米规模的 Pb, Zn 和 Ag 的异常含量带包围, 它反映了这些金属成矿时为低温热液环境, 在部分斑岩铜钼矿系统中, Mn(±Ag) 等元素在这个异常带外部也相当丰富, 例如美国的 Butte 斑岩铜矿床^[87]。在空间上, Ag 与 Pb, Zn, Mn 等元素通常同时出现在青磐岩化带, 而沿着斑岩矿化晕边缘也有可能富 Au, 在美国 Mineral Park 矿边缘带 Pb-Zn 矿化与 Au-Ag 矿化都相当显著。可见, Au, Ag 在斑岩型矿床各蚀变带中的分布具有多样性的特点。

我国德兴斑岩铜矿铜厂矿区微量元素在平面上表现为环状水平分带。矿床中 Cu, Mo(Re), Au, Ag, Co 等成矿元素高浓度部位主要在石英-绢云母带附近, 且元素含量与矿化强度呈正相关, 具体表现为: Mo(Re) 主要分布于钾化带和石英-绢云母化带 2 个蚀变带内; Au 主要分布于接触带内侧的斑岩体内, 其浓集中心在钾化带与石英绢云母化带之间; Ag 在接触带内外分布较广泛, 但主要浓集在石英-绢云母化带内外, 且在接触带外侧 Ag 含量明显较 Au 丰富; Co 主要分布在石英-绢云母化带外侧以及伊利石-水白云母化带(表 4)。总体上, Mo(Re), Co, Au, Ag 四种元素从中心向外的分布顺序为: Mo(Cu, Re)→Cu, Au→Cu, Ag→Co。伊朗的 Sar Cheshmeh 斑岩型铜钼矿床中元素分带现象与我国德兴铜矿类似, Cu, Mo 矿化主要在矿化较强的绢英岩化带, 其次是钾蚀变带; Au, Ag 矿化与 Cu 矿化关系十分密切, 而在早期的弱钾化带以及青磐岩化带中矿化较弱(表 5)。我国西藏谢通门县雄村斑岩型铜金矿 Au, Ag, Co 的分布规律为: ①Au 与 Ag 的矿化分为 2 期: 早期成矿阶段主要发生在钾化带与石英绢云母化带, 形成 Cu-Au-Ag 的主矿体, 且 Cu 与 Au, Ag 呈显著正相关关系; 晚期成矿阶段主要发生

表 4 德兴铜厂斑岩型铜钼矿床微量元素在不同蚀变带中的质量分数^[2]

Table 4 Contents of trace elements in different alteration zones
in Tongchang porphyry Cu-Mo deposit in Dexing

原岩	花岗闪长斑岩				千枚岩、变质沉凝灰岩			
蚀变岩带	微变质 ($\gamma\delta\pi$)	Kf-Chl-Il 化带($\gamma\delta\pi^1$)	Chl-HmS 化带($\gamma\delta\pi^2$)	Q-Ser 化带($\gamma\delta\pi^3$)	Q-Ser 化带(H^3)	HmS-Chl 化带(H^2)	Il-Chl 化带(H^1)	微变质 (H)
变质强度	微	弱	中	强	强	中	弱	微
$w(\text{Cu})/\%$	0.023	0.153	0.330	0.321	0.580	0.165	0.034	0.006
$w(\text{Mo})/\%$	0.00037	0.0065	0.0110	0.0052	0.0128	0.0019	0.00062	0.00018
$w(\text{Au})/10^{-6}$	0.04	0.225	0.323	0.308	0.181	0.181	0.130	0.012
$w(\text{Ag})/10^{-6}$	0.41	0.46	0.93	1.46	1.28	0.76	0.42	0.37
$w(\text{Co})/10^{-6}$	14	18	22	29	39	41	25	18

注: $\gamma\delta\pi$. 花岗闪长斑岩; H. 变质岩; Kf. 钾长石; Ser. 绢云母; HmS. 水白云母; Il. 伊利石; Chl. 绿泥石。

表 5 伊朗 Sar Cheshmeh 斑岩型铜钼矿床不同蚀变带中 Cu, Mo, Au, Ag 的质量分数^[87]

Table 5 Contents of Cu, Mo, Au and Ag in different alteration zones
in Sar Cheshmeh iporphyry Cu-Mo deposit in Iran

蚀变带	弱钾化带	强钾化带	钾化-绢英岩化带	强绢英岩化带	青磐岩化带
$w(\text{Cu})/\%$	0.26	1.00	0.35	1.21	0.26
$w(\text{Mo})/\%$	0.003	0.035	0.037	0.067	0.004
$w(\text{Au})/10^{-6}$	0.021	0.068	0.025	0.062	0.025
$w(\text{Ag})/10^{-6}$	0.66	1.31	0.73	1.81	0.792

在青磐岩化带,形成 Pb-Zn-Cu-Au-Ag 矿化,对 Au, Ag 的富集起了叠加作用;② Co 主要存在于早期成矿阶段的黄铁矿与磁黄铁矿中^[67]。

4 斑岩铜钼矿床 Re, Co, Au, Ag 的迁移演化与成矿过程

元素在各蚀变带中的含量多少是成矿流体与围岩在特定的物理化学条件下相互作用的结果,这个过程必定会有元素的迁移(即带入与带出)。前人通过多种方法,对元素的定量迁移规律做了大量研究,但主要集中在 Cu, Mo, S 等主要成矿元素,而对于 Re, Co, Au, Ag 元素的迁移演化与成矿的研究不很充分。

在斑岩型铜矿床中,金属元素在热液中常以络合物形式迁移^[88],而金属元素络合物的稳定性影响着其迁移的远近。Re, Co, Au, Ag 元素在流体中的迁移演化与成矿受温度、压力、pH 等因素的共同影响,温度降低、不同来源流体混合、水岩反应等在成矿元素沉淀析出过程中起着重要的作用^[89]。一般认为,当氧气不充足时 Mo 与 Re 均处于+4 价,Mo 与 Re 晶体化学的近似性制约着 Re 进入辉钼矿的晶格^[68];含矿流体中 Re 的浓度与成矿过程中物理

化学条件(氧逸度, pH, p , t 等)的变化有关^[21],普遍认为热流体的温度和 pH 的降低有利于 Re 在辉钼矿中的聚集。有研究表明,Re 于成矿早期较高温度(350~650 °C)下在热流体中趋向转移,而在成矿晚期较低温度(150~350 °C)下,大量 Re 进入辉钼矿晶格沉淀下来^[39]。Cu, Au, Ag, Fe, Pb, Zn 等元素有相似的迁移与沉淀机制,在岩浆演化过程中也萃取了地壳中成矿组分,逐渐趋于富集。和其他元素相比, Cu, Mo 与 Au 的络合物形式不稳定,随着温度的降低及 pH 升高, Cu, Mo, Au 首先从热液中沉淀,主要形成黄铜矿、斑铜矿、辉钼矿等硫化物。Au 很难与 S 形成化合物, Au 常在热液演化早期以固溶体或独立矿物形式与黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿等密切共生,形成斑岩型铜矿的 Cu-Mo-Au 矿化中心;到热液晚期,由于硫化物结晶锐减,溶液中过饱和的 Au 主要以自然金的形式沉淀。Ag 与 Au 的活动性不同,它可与氯离子形成稳定的络离子或络合物,也可形成多硫或硫氢络离子等形式搬运、迁移, Ag 可与溶液内离子直接结合沉淀,还可以交代早期形成的黄铜矿、斑铜矿等硫化物;由于 Ag 的络合物比 Cu, Mo, Au 稳定, Ag 通常可在热液演化晚期阶段富集,表现为 Ag, Pb, Zn, Mn 经常一起产出于离矿化中心较远的位置。Co, Ni 作为亲铁元素,主要赋存在深成岩浆早期结晶的橄榄石、辉石等矿物中,当

上侵性流体与之作用、蚀变,它们就从矿物晶格中释放出来,热液中的 Co 主要以硫代硫酸盐络合物和 HS 络合物形式搬运^[68],艾金彪等^[90]通过内蒙古乌努格吐山斑岩型铜钼矿床元素定量迁移的研究得出结论,Co 元素在石英-钾长石化带表现明显带出,在石英-绢云母化带带带量最大,这表明 Co 元素的沉淀成矿位置主要发生在外接触带,位于 Cu-Au-Mo 矿化中心与 Pb-Zn-Ag 矿化边缘之间。当然,这只是 Re,Co,Au,Ag 元素迁移演化与成矿的一般规律,对于不同斑岩型矿床而言,具体的成矿过程还要受矿床其他因素的制约。

5 结论

(1)斑岩型铜矿中 Re,Co,Au,Ag 等共伴生元素的价值是相当高的,对其综合利用具有重大的战略意义,掌握它们在矿石中赋存状态以及在蚀变带中的分布规律是相一当必要的。

(2)在斑岩型铜钼矿中,Re 除了主要赋存于辉钼矿中,也以微量赋存黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿等矿物中,此外在钨矿物(白钨矿与钨铁矿)中也可能有富集;Co 在斑岩型铜钼矿床中主要以类质同象形式赋存于黄铁矿中,独立矿物形式很少;Au 主要以自然金以及金银系列的独立矿物产出,Au 在斑岩铜钼矿中主要以自然金以及固溶体的形式赋存于黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿等硫化物以及脉石矿物中;Ag 在斑岩型铜钼矿中主要形成自然银矿、碲银矿、金银矿、银金矿等矿物,Ag 通常以独立银矿物包裹体、次显微银或类质同象银的形式赋存于黄铜矿、黄铁矿、黝铜矿、方铅矿、闪锌矿等硫化物中。

(3)Re,Co,Au,Ag 等在成矿热液中的迁移与演化取决于热液的物理化学条件(t , p , pH, 氧逸度等)、水岩反应(蚀变)和元素形成络合物的稳定性等多种因素。一般认为首先大量沉淀成矿的是 Cu, Mo, Re, Au, 其次是 Co, 晚期析出的是 Ag, Pb, Zn。与之相对应,Re 主要赋存于绢云母化带,钾硅化不利于 Re 的积累;Co 主要赋存于石英-绢云母化带外侧,与黄铁矿关系密切;Au 的分布较分散,但普遍赋存早期钾化带与石英-绢云母化带,有时在泥化带与青磐岩化带也较富集;Ag 主要赋存于石英-绢云母化带内外,其次 Ag 与 Pb, Zn, Mn 等元素一同产出于青磐岩化带也相当普遍。

参考文献:

- [1] 姚凤良,孙丰月. 矿床学教程[M]. 北京:地质出版社,2006.
- [2] 朱训,黄崇轲,芮宗瑶,等. 德兴斑岩铜矿[M]. 北京:地质出版社,1983.
- [3] Sillitoe R H. Porphyry copper systems[J]. *Economic Geology* [J]. 2010,105(1):3-41.
- [4] 张莓. 世界最大的铜金矿[J]. *资源再生*,2007(2):70-71.
- [5] Sillitoe R H. Styles of high-sulphidation gold, silver and copper mineralisation in porphyry and epithermal environments [C]//Weber G. Pacrim '99 Congress, Bali, Indonesia, 1999, Proceedings; Parkville, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1999: 29-44.
- [6] Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls[J]. *Economic Geology*. 2005, 100(5): 801-818.
- [7] 王登红,陈毓川,徐钰. 中国新生代成矿作用:上[M]. 北京:地质出版社,2005.
- [8] 张文钰. 铼的生产与应用研究进展[J]. *中国钼业*,2008,32(4):5-12.
- [9] 王诚华. 德兴铜矿伴生有价元素回收的生产实践[J]. *金属矿山*,2006,32(5):77-79.
- [10] 龚益彬. 新技术公司钼精矿加工生产综述及发展对策[J]. *铜业工程*,2008(4):18-20.
- [11] 张红华. 德兴铜矿伴生稀贵元素综合回收及分离技术 [J]. *中国矿业*,2011,20(专刊):27-31.
- [12] 黄崇轲,白治,朱裕生,等. 中国铜矿床:上册[M]. 北京:地质出版社,2001.
- [13] 郑有业,高顺宝,樊子琛,等. 西藏雅江成矿区东段铜多金属矿勘查项目找矿取得重大突破[G]. “十五”地质行业重大找矿成果资料汇编,2006:67-68.
- [14] 吴德新,赵元艺,刘朝强,等. 西藏多不杂矿集区斑岩铜矿地球化学指标研究[J]. *地球学报*,2012,33(2): 185-196.
- [15] 祝向平,陈华安,马东方,等. 西藏多不杂斑岩铜金矿床地质与蚀变[J]. *地质与勘探*,2012,48(2):199-206.
- [16] 刘军,武广,钟伟,等. 黑龙江省多宝山斑岩型铜(钼)矿床成矿流体特征及演化[J]. *岩石学报*,2010,26(5): 1450-1464.
- [17] 赵忠海,郑卫政,曲晖,等. 黑龙江多宝山地区铜金成矿作用及成矿规律[J]. *矿床地质*,2012,31(3):601-614.
- [18] 吴贤,李来平,张文钰,等. 铼的性质及铼资源分布[J]. *矿业快报*,2008(11):67-69.
- [19] Barra F, Ruiz J, Mathur R, et al. A Re-Os study of sulfide minerals from the Bagdad porphyry Cu-Mo deposit, northern Arizona, USA[J]. *Mineralium Deposita*, 2003, 38(5): 585-596.
- [20] McCandless T E, Ruiz J, Campbell A R. Rhenium behavior in molybdenite in hypogene and near-surface environments: Implications for Re-Os geochronometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(4): 889-905.
- [21] Berzina A N, Sotnikov V I, Economou-Eliopoulos M, et al. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia[J]. *Ore Geology Reviews*, 2005, 26(1/2): 91-113.

- [22] Zimmerman A, Stein H, Markey R, et al. Re-Os ages for the Elatsite Cu-Au deposit, Srednegorie zone, Bulgaria [C] // Eliopoulos E. Mineral exploration and sustainable development. Millpress Science Publishers, Rotterdam, 2003: 1253 - 1256.
- [23] 陈宣华, 屈文俊, 韩淑琴, 等. 巴尔喀什成矿带 Cu-Mo-W 矿床的辉钼矿 Re-Os 同位素年龄测定及其地质意义[J]. 地质学报, 2010, 84(9): 1333 - 1348.
- [24] 赵恒乐, 陈宣华, 屈文俊, 等. 巴尔喀什成矿带博尔雷斑岩铜矿床地质特征与成矿时代[J]. 地质力学学报, 2010, 16(4): 340 - 348.
- [25] Mathur R, Ruiz J R, Munizaga F M. Insights into Andean metallogenesis from the perspective of Re-Os analyses of sulfides [C] // Sernageomin, South American Isotope Conference, Pucon, Chile, 2001: 4.
- [26] 赵一鸣, 毕承思, 邹晓秋, 等. 黑龙江多宝山、铜山大型斑岩铜(钼)矿床中辉钼矿的铼-钨同位素年龄[J]. 地球学报, 1997, 18(1): 61 - 67.
- [27] 陈文明, 李树屏. 中条山铜矿峪斑岩铜矿金属硫化物的铼-钨同位素年龄及地质意义[J]. 矿床地质, 1998, 17(3): 224 - 228.
- [28] 王亮亮, 莫宣学, 李冰, 等. 西藏驱龙斑岩铜矿含矿斑岩的年代学与地球化学[J]. 岩石学报, 2006, 22(4): 1001 - 1008.
- [29] 郑有业, 张刚阳, 许荣科, 等. 西藏冈底斯朱诺斑岩铜矿床成矿时代约束[J]. 科学通报, 2007, 52(21): 2542 - 2548.
- [30] 侯增谦, 曲晓明, 王淑贤, 等. 西藏高原冈底斯斑岩铜矿带辉钼矿 Re-Os 年龄: 成矿作用时限与动力学背景应用[J]. 中国科学: D 辑, 2003, 33(7): 609 - 618.
- [31] 郎兴海, 唐菊兴, 陈毓川, 等. 西藏冈底斯成矿带南缘新特提斯洋俯冲期成矿作用: 来自雄村矿集区 I 号矿体的 Re-Os 同位素年龄证据[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2012, 37(3): 515 - 525.
- [32] 郎兴海, 唐菊兴, 陈毓川, 等. 西藏通门县雄村斑岩型铜金矿集区 II 号矿体中辉钼矿 Re-Os 年代学及地质意义[J]. 矿物岩石, 2010, 30(4): 55 - 61.
- [33] 黄勇, 唐菊兴, 丁俊, 等. 西藏雄村斑岩铜矿床辉钼矿 Re-Os 同位素体系[J]. 中国地质, 2003, 40(1): 302 - 311.
- [34] 张寿庭, 赵鹏大. 斑岩型矿床: 非传统矿产资源研究的重要对象[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2011, 36(2): 247 - 254.
- [35] Guo Shuo, Zhao Yuanyi, Qu Huanchun, et al. Geological Characteristics and Ore-forming Time of the Dexing Porphyry Copper Ore Mine in Jiangxi Province[J]. Acta Geologica Sinica-English Edition, 2012, 86(3): 691 - 699.
- [36] 曾普胜, 侯增谦, 李丽辉, 等. 滇西北普朗斑岩铜矿床成矿时代及其意义[J]. 地质通报, 2004, 23(11): 1127 - 1131.
- [37] 吴良士, 邹晓秋. 江西城门山铜矿铼-钨同位素年龄研究[J]. 矿床地质, 1997, 16(4): 376 - 381.
- [38] 季汝清, 周文雅, 张仕兰. 安徽沙溪斑岩铜矿床中伴生金的赋存状态[J]. 岩石矿物学杂志, 1987, 6(1): 64 - 71.
- [39] 芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明, 等. 中国斑岩铜(钼)矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1984.
- [40] 潘彤. 我国钴矿矿产资源及其成矿作用[J]. 矿产与地质, 2003, 17(4): 516 - 517.
- [41] 杨志达, 李晓明. 含金斑岩铜矿床的成矿特征及找矿方向[J]. 黄金地质参考资料, 1984(4): 5 - 17.
- [42] 石原舜三, 刘燕华. 菲律宾金矿床的类型及成矿模式[J]. 地质地球化学, 1988, 32(11): 1 - 10.
- [43] Imai A. Evolution of hydrothermal system at the Dizon porphyry Cu-Au deposit, Zambales, Philippines[J]. Resource Geology, 2005, 55(2): 73 - 90.
- [44] Jones B K. Application of metal zoning to gold exploration in porphyry copper systems[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1992, 43(2): 127 - 155.
- [45] 甘经超. 美国科珀顿铜选厂及其铜钼分离工艺[J]. 国外金属矿选矿, 2001(4): 44 - 46.
- [46] Sikka D, 吴素珍. 印度中央邦马尔汉克汉元古宙斑岩铜矿床[J]. 国外前寒武纪地质, 1990(4): 65 - 67.
- [47] 柯人, 谢凤琴. 印度尼西亚格拉斯拉格铜矿[J]. 世界采矿快报, 1991(27): 4 - 7.
- [48] 何熙琦, 刘应忠, 跃连红, 等. 印尼中苏拉威西波龙谷金矿地质特征——一种斑岩型金-银、铅、锌多金属矿床[J]. 贵州地质, 2011, 28(4): 272 - 276.
- [49] 尹启华, 张红华. 德兴铜矿伴生元素综合回收方案确定[C] // 中国有色金属学会. 复杂难处理矿石选矿技术: 全国选矿学术会议论文集. 2009: 97 - 102.
- [50] 范玉华, 李文昌. 云南普朗斑岩铜矿床地质特征[J]. 中国地质, 2006, 33(2): 352 - 362.
- [51] 郑有业, 高顺宝, 程力军, 等. 西藏冲江大型斑岩铜(钼金)矿床的发现及意义[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2004, 29(3): 333 - 339.
- [52] 唐菊兴. 西藏玉龙斑岩铜(钼)矿成矿作用与矿床定位预测研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2003.
- [53] 宋会侠, 郭国林, 焦学军, 等. 新疆包古图斑岩铜矿伴生元素金和银赋存状态初步研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(4): 329 - 334.
- [54] 赵振华, 熊小林, 王强, 等. 新疆西天山莫斯早特石英钠长斑岩铜矿床: 一个与埃达克质岩石有关的铜矿实例[J]. 岩石学报, 2004, 20(2): 249 - 258.
- [55] Proffett J M. Geology of the Bajo de la Alumbrera Porphyry Copper-Gold Deposit, Argentina [J]. Economic Geology, 2003, 98(8): 1535 - 1574.
- [56] 李智明, 薛春纪, 王剑辉, 等. 中国新疆及周边国家和地区典型矿床特征对比研究[J]. 中国地质, 2006, 33(1): 160 - 168.
- [57] 杨培章. 巴布亚新几内亚的金矿床[J]. 黄金科技动态, 1989, 32(2): 32 - 34.
- [58] 孙培基. 巴布亚新几内亚金矿地质考察记[J]. 地质科技情报, 1988, 7(3): 90 - 94.
- [59] 罗明强. 菲律宾斑岩型铜矿成矿背景[J]. 河南理工大学学报: 自然科学版, 2011, 30(1): 47 - 54.
- [60] 乌统旦. 新疆周边国家的金矿化[J]. 西北地质, 1988(1): 46 - 60.
- [61] Arif J, Baker T. Gold paragenesis and chemistry at Batu Hijau, Indonesia: Implications for gold-rich porphyry copper de-

- posits[J]. *Mineralium Deposita*, 2004, 39(5): 523–535.
- [62] Palacios C, Hérail G, Townley B, et al. The composition of gold in the Cerro Casale gold-rich porphyry deposit, Maricunga Belt, northern Chile [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2001, 39(3): 907–915.
- [63] 张丽, 黄勇, 郎兴海, 等. 西藏谢通门雄村铜金矿床金的赋存状态研究[J]. *矿床地质*, 2010, 29(增刊): 1025–1026.
- [64] 李金祥, 秦克章, 李光明, 等. 西藏班公湖带多不杂富金斑岩铜矿床中金红石的特征及其意义[J]. *矿床地质*, 2008, 27(2): 209–219.
- [65] 周宜吉. 砂金——含金斑岩铜矿的找矿线索[J]. *地质与勘探*, 1982(6): 12.
- [66] 杨文平, 张招崇, 周刚, 等. 阿尔泰铜矿带南缘希勒克特哈腊苏斑岩铜矿的发现及其意义[J]. *中国地质*, 2005, 32(1): 107–114.
- [67] 高振敏, 李朝阳. 台湾含金斑岩铜矿床[J]. *地质地球化学*, 2000, 28(1): 87–91.
- [68] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. *元素地球化学*[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [69] 定立, 赵元艺, 刘妍, 等. 江西永平铜矿外围护架山钻孔 ZK725 岩矿相学特征及意义[J]. *地质学报*, 2013, 87(11): 1715–1730.
- [70] 陈彪, 戚长谋. 钴的赋存状态及其在找矿和资源评估中的意义[J]. *长春科技大学学报*, 2001, 31(3): 217–218.
- [71] 梁有彬. 含钴黄铁矿特征及其工业意义的研究[J]. *矿物岩石*, 1984(3): 66–72.
- [72] 郎兴海, 陈毓川, 唐菊兴, 等. 西藏谢通门县雄村斑岩型铜金矿床成因讨论: 来自元素的空间分布特征的证据[J]. *地质论评*, 2010, 56(3): 384–402.
- [73] 丁俊华, 许文渊, 吴厚泽, 等. *中国伴生金矿床*[M]. 北京: 地质出版社, 1996.
- [74] Kesler S E, Chrysosoulis S L, Simon G. Gold in porphyry copper deposits: its abundance and fate[J]. *Ore Geology Reviews*, 2002, 21(1/2): 103–124.
- [75] Gregory M J, Lang J R, Gilbert S, et al. Geometallurgy of the Pebble porphyry copper-gold-molybdenum deposit, Alaska: Implications for gold distribution and paragenesis[J]. *Economic Geology*, 2013, 108(3): 463–482.
- [76] Sharp T G, Buseck P R. The distribution of Ag and Sb in Galena: Inclusions Versus Solid Solution[J]. *American Mineralogist*, 1993, 78(1/2): 85–95.
- [77] 胡正华, 唐菊兴, 丁枫, 等. 西藏甲玛铜多金属矿富银矿体地质特征、银赋存状态及富集机理研究[J]. *地球学报*, 2011, 32(6): 668–680.
- [78] 李绥远, 李艺, 赖来仁, 等. *中国伴生银矿床银的工艺矿物学*[M]. 北京: 地质出版社, 1996.
- [79] 吴萍, 马宠. 西藏玉龙铜矿伴生银的综合回收[J]. *矿产综合利用*, 2000(6): 10–13.
- [80] Grabezhev A I. Rhenium in porphyry copper deposits of the urals[J]. *Geology of Ore Deposits*, 2013, 55(1): 13–26.
- [81] Aminzadeh B, Shahabpour J, Maghami M. Variation of rhenium contents in molybdenites from the Sar Cheshmeh porphyry Cu-Mo deposit in Iran[J]. *Resource Geology*, 2011, 61(3): 290–295.
- [82] Emmons W H. Relations of metalliferous lode systems to igneous intrusives[J]. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgy and Engineering*, 1927, 74: 29–70.
- [83] Atkinson W W, Einaudi M T. Skarn formation and mineralization in the contact aureole at Carr Fork, Bingham, Utah [J]. *Economic Geology*, 1978, 73(7): 1326–1365.
- [84] Lowell J D. Gold mineralization in porphyry copper deposits [C]. *Soc. of Min. Eng. Preprint*, 1988: 88–117, 17.
- [85] Atkinson W W, Jr, Souvireu A, et al. Geology and mineral zoning of the Los Pelambres porphyry copper deposit [C] // Chile: Society of Economic Geologists Special Publication 5, 1996: 131–156.
- [86] Meyer C, Shea E P, Goddard C C, et al. Ore deposits at Butte, Montana [C] // Ridge J D. Ore deposits of the United States, 1933–1967, 2AIMS, 1968: 1373–1416.
- [87] Shafiei B, Shahabpour J. Geochemical aspects of molybdenum and precious metals distribution in the Sar Cheshmeh porphyry copper deposit, Iran[J]. *Economic Geology*, 2012, 47(5): 535–543.
- [88] 唐菊兴, 黄勇, 李志军, 等. 西藏谢通门县雄村铜金矿床元素地球化学特征[J]. *矿床地质*, 2009, 28(1): 15–28.
- [89] 梁华英, 莫济海, 胡光黔. 斑岩型铜(金)矿床成矿元素析出新机制及找矿意义[J]. *矿床地质*, 2010, 29(增刊): 233–234.
- [90] 艾金彪, 马生明, 樊连杰. 内蒙古乌努格吐山斑岩型铜钼矿床元素迁移定量探讨[J]. *地球学报*, 2013, 34(2): 193–202.

Occurrence and distribution regularity of by-product elements in porphyry Cu-Mo deposits

CAO Chong¹, ZHAO Yuanyi², SHUI Xinfang¹, CHANG Yuhu¹, SHEN Wei¹, YANG Yongqiang¹

(1. *China University of Geosciences(Beijing)*, Beijing 100083, China;

2. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*)

Abstract: In addition to Cu, Mo the by-product elements, such as Re, Co, Au, Ag etc. could be recovered from Cu-Mo porphyry deposits. Recovery of the by-product elements is significant to both mineral resources and environment. Study on their grade and reserves, occurrence and distribution regularity draws a conclusion as follows: Co occurs mainly as isomorphs in pyrite which is often enriched along the outside of phyllic zone; Au and Ag as native gold, native silver or electrum, and content, grain size and occurrence varied greatly in different sulfides, Au enriched in different alteration zones but mainly in the potassic zones and quartz-sericitization zones, Ag enriched mainly in phyllic zone in the form of Cu-Ag-Au in the early stage and in the propylitic zone in the form of Pb-Zn-Ag in the late stage; Re closely related to molybdenite of the phyllic zone.

Key Words: the porphyry deposit; by-product elements; occurrence; distribution regularity