

## MINERALIZACJA POLIMETALICZNA Z KOPALNI BEIYI W OKRĘGU RUD ŻELAZA SHILU NA WYSPIE HAJNAN W POŁUDNIOWYCH CHINACH

### THE POLYMETALLIC MINERALIZATION FROM THE BEIYI MINE, SHILU IRON ORES DISTRICT, HAINAN ISLAND (SOUTHERN CHINA)

STANISŁAW Z. MIKULSKI<sup>1</sup>, NONNA BAKUN-CZUBAROW<sup>2</sup>, DERU XU<sup>3</sup>, ZHILIN WANG<sup>3</sup>

**Abstrakt.** W regionie górniczym Shilu posiadającym olbrzymie zasoby rud żelaza typu BIF (*Banded Iron Formation*), oprócz mineralizacji tlenkami Fe (głównie hematyt), występuje lokalnie w spągu 6 poziomu stratygraficznego grupy Shilu, bogata polimetaliczna mineralizacja siarczkowa Cu–Co. W regionie górniczym Shilu występują słabo zmetamorfizowane skały wulkanoklastyczne i węglanowe zaliczane do mezo- i neoproterozoiku, w które intrudowały różnego wieku granitoidy. Przedmiotem badań mikroskopowych w świetle odbitym i w mikroskopie elektronowym CAMECA SX 100, wyposażonym w przystawkę EDS i WDS, była polimetaliczna mineralizacja kruszcowa z kopalni Beiyi i jej okolic. Mineralizacja kruszcowa, głównie pirotynowo-chalkopirytowa oraz kobaltonośny piryt (do ok. 11% wag. Co), występuje w zmienionych skałach węglanowo-krzemianowych i silnie okwarcowanych skałach diopsydowo-tremolitowych w postaci impregnacji, żyłek i masywnych agregatów ziarnistych. Pirotyt i chalkopiryt zawierają liczne wrostki oraz tworzą przerosty z innymi minerałami (sfaleryt, galena, glaukodot, costibit, kobaltyn, arsenopiryt, ullmannit, siegenit, tytanit, Co-bravoit i kasyteryt). Niewielkie kryształy (10–20 µm średnicy) tworzą minerały Bi (matyldyt i cosalit) i argentyt. W paragenezie z barytem, kalcytem i chlorytem pojawiają się amalgamaty Ag–Hg oraz cynober. Wyniki prac pozwoliły rozpoznać nowe, dotychczas nieopisywane ze złoża minerały. Rezultaty badań wskazują na krystalizację minerałów kruszczowych podczas 4–5 oddzielnych etapów precypitacji kruszców z roztworów hydrotermalnych, w zakresie od temperatur średnich do niskich. Wstępne wyniki oznaczeń wieku izotopowego metodą Re–Os młodszej generacji pirytów (pozbawionych domieszek kobaltu) wskazują na ich precypitację w interwale 240–260 mln lat.

**Słowa kluczowe:** kruszce, rudy siarczkowe miedzi i kobaltu, rudy żelaza, amalgamat Ag–Hg, analizy w mikroobszarze, kopalnia Beiyi, złożo Shilu, Wyspa Hajnan, Chiny.

**Abstract.** The famous Shilu iron-polymetallic ore mining district located in western Hainan Island, South China, occurs within Meso- and Neoproterozoic low-grade metamorphosed volcanoclastics and carbonates, that belong to the 6th sequence of the Shilu Group. Granitoid intrusions of different ages occur in the surroundings of the mining area. The Shilu deposit is considered to be a structurally reworked as well as hydrothermally altered and enriched ore deposit of a Banded Iron Formation type. The deposit is a very important iron producer from hematite (and minor magnetite) ores. Our work focused on the polymetallic sulfide mineralization that underlies the iron oxide ores. We selected several samples of sulfide ores from the Shilu deposit of the Beiyi mine and its close vicinity. We performed detailed ore microscopic studies as well as electron microprobe analyses using the CAMECA SX 100 equipped with EDS and WDS systems. Pyrrhotite, chalcopyrite and Co-bearing pyrite (up to 11 wt% Co) dominated among ore sulfides in the studied samples. These ore minerals occur in calc-silicate rocks and strongly silicified diopside, tremolite-bearing rocks, either as disseminated grains, sometimes in veinlets, or in aggregates that may form massive ores. Pyrrhotite and chalcopyrite may contain numerous solid inclusions, overgrowths and intergrowths of subordinate sulfides (sphalerite, galena), sulfosalts (glaukodot, costibite, cobaltite, arsenopyrite, ullmannite), sulfospinel

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl

<sup>2</sup> Instytut Nauk Geologicznych, Polska Akademia Nauk, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa

<sup>3</sup> Guangzhou Instytut Geochemiczny Chińskiej Akademii Nauk, Guangzhou, Chiny

(siegenite) and cassiterite that belong to the minerals crystallizing at medium to low temperatures. Among these minerals, siegenite and Co-bravoite dominate. Tiny crystals (10–20  $\mu\text{m}$  in size) of Bi-minerals (matildite, cosalite) and argentite are also present. Moreover, in association with barite, calcite and chlorite, Ag-Hg amalgamate and cinnabar can occur. The results of our study point to the multistage medium- to low-temperature hydrothermal precipitation of ore sulfides during 4–5 separate stages. Preliminary results of Re-Os isotope datings indicate that pyrites of younger generation (lack of significant Co admixture) crystallized during 240–260 Ma.

**Key words:** ore mineralogy, ores, copper-cobalt sulfides, iron oxide, Ag-Hg amalgamate, microprobe analyses, Beiyi mine, Shilu deposit, Hainan Island, China.

## WSTĘP

Złoże żelaza Shilu zlokalizowane w zachodniej części Wyspy Hajnan w południowych Chinach jest eksploatowane już od lat 50. ubiegłego stulecia i zaliczane do jednego z najważniejszych okręgów górniczych w Azji, nie tylko ze względu na olbrzymie zasoby rud Fe, ale również na obecność takich metali jak: Cu, Co, Ni, Ag, Zn i Pb oraz kopalin skalnych. Udokumentowane zasoby rud żelaza (głównie hematytu) wynoszą ponad  $4,6 \cdot 10^8$  Mg rudy Fe (o średniej koncentracji – 51% Fe), 3,52 mln Mg rud kobaltu (średnia zawartość ok. 0,31% Co) i 2,08 mln Mg rud Cu (średnia zawartość 1,58%) (Xu i in., w druku).

Rezultaty prac prospekcyjnych, geologicznych, metalogenicznych, geochemicznych i kruszcowych z rejonu złoża Shilu zawierają liczne publikacje (np. Wang, 1985; Lu, 1998; Pen, 1990; Fang i in., 1994; Li i in., 2002; Xu i in. 2006; Xu i in. 2007a, b; Xu i in., w druku).

Przedstawione w artykule materiały zostały opracowane w ramach tematu badawczego pt. „Metalogeneza Fe-Co-Cu złoża Shilu w Changjiang, na wyspie Hajnan, w świetle badań strukturalnych i ewolucji metamorficznej złoża i skał ościennych”, kierowanego przez prof. dr hab. Nonnę Bakun-Czubarow. Ponadto projekt realizowano w ramach umowy pomiędzy Instytutem Nauk Geologicznych PAN i Instytutem Geochemii Chińskiej Akademii Nauk w Guangzhou oraz prac kooperacyjnych przeprowadzonych w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym oraz na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Przedmiotem prac mikroskopowych były próbki okruszczonych siarczkami skał, które zostały zebrane przez N. Bakun-Czubarow w 2010 r. w kopalni Beiyi i jej okolicach oraz kilka próbek dostarczonych przez stronę chińską.

## ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ REJONU ZŁOŻA SHILU

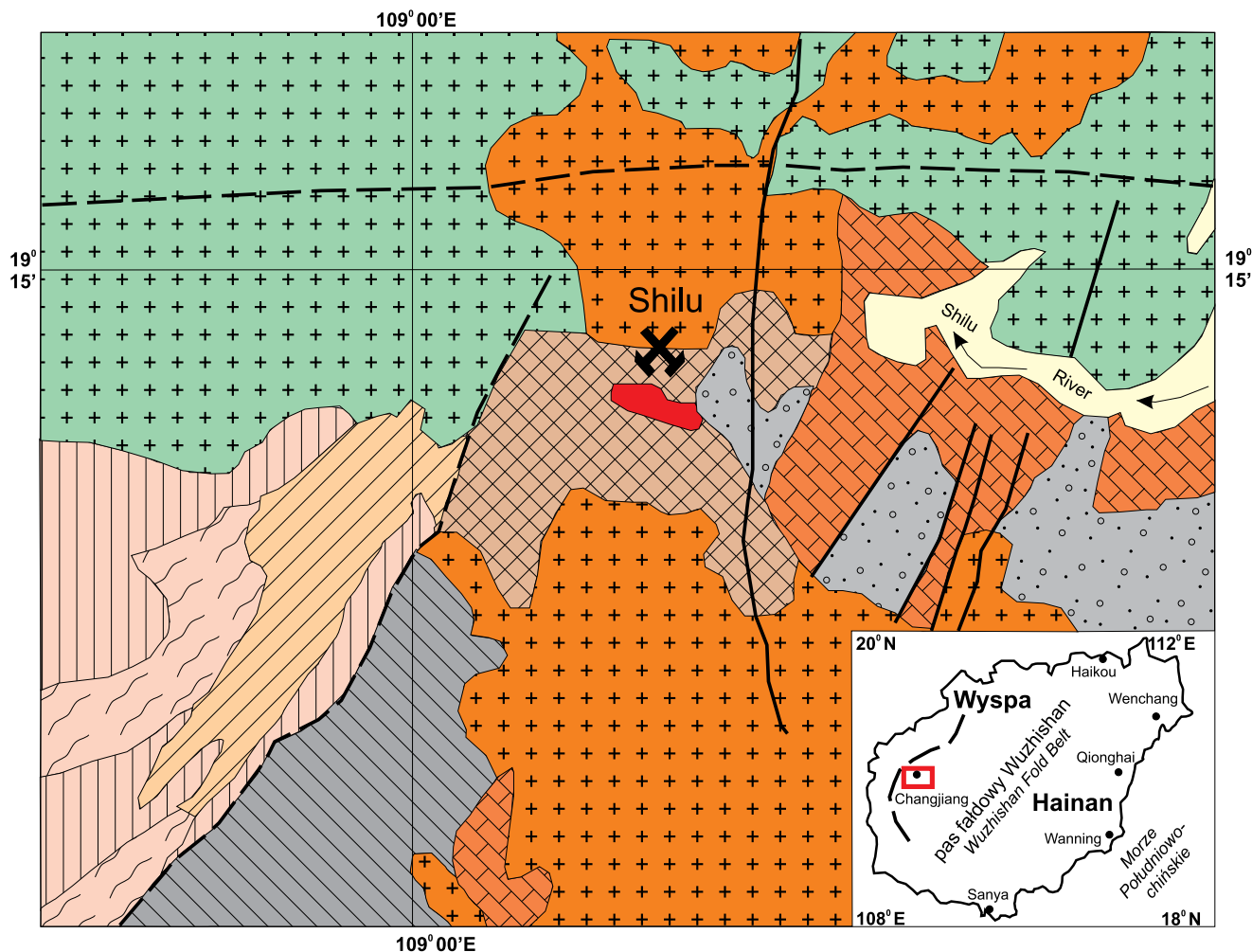
Wyspa Hajnan leży na Morzu Południowochińskim, na połączeniu trzech płyt: euro-azjatyckiej, indyjsko-australijskiej i pacyficznej (Pen, 1990). Region rudny Shilu jest położony w zachodniej części pasa fałdowego Wuzhishan, który zajmuje powierzchnię ok. 50 km<sup>2</sup>, biegnąc ze wschodu na zachód na odcinku około 11 km, pasem szerokości około 5 km (fig. 1). W rejonie tym stwierdzono wiele złóż różnych metali, np. Fe, Cu, Zn-Pb, W, Sn i Au. Do najważniejszych zalicza się złożo złota Gezhen występujące w skałach paleo-mezoproterozoicznych, złożo złota Baolun (ok. 73 Mg Au; Ding i in., 2005b) w obrębie skał sylurskich i karbońskich oraz złożo rud żelaza Shilu. W rejonie górniczym Shilu obecnie działa ok. 38 kopalń Fe, 17 kopalń Co i 41 kopalń Cu, na powierzchni ok. 11 km<sup>2</sup>. Wśród nich do największych należą kopalnie: Beiyi, Nanliu, Fengshuxia, Zhengmei i Baoxiu. Posiadają one ponad 90% całkowitych zasobów rud metali (Xu i in., w druku).

Regionalne struktury geologiczne przebiegają w przybliżeniu wzdłuż kierunku W–E. Skały goszczące mineralizacje rudne (głównie z grupy Shilu) są również ściśle kontrolowane przez równoleżnikowy kierunek synklinorium, które od północy ku południowi składa się z synkliny Beiyi, antykliny Hongfangshan i synkliny Shihuiding. Ciało rud żelaza i Co-Cu występują w rowach synklin i/lub w strefach przejściowych od skrzydeł ku rowom w synklinorium (Wang, 1985).

Przyjmując oś synklinorium wzdłuż kierunku W–E jako środek, to położenie kopalń rud Fe i Co-Cu można podzielić na 3 pasy rudne: północny Baoxiu-Zhengmei-Hongtoushan, środkowy Beiyi (Shiluling) i południowy Nanliu-Fengshuxia.

Obszar górniczy Shilu występuje w obrębie mezo-neoproterozoicznych (ok. 0,85–1,30 mld lat) skał zaliczanych do grupy Shilu, która obejmuje głównie zespół słabo zmetamorfizowanych (tylko lokalnie do facji amfibolitowej), żelazonośnych, wulkaniczno-klastycznych skał osadowych i węglanowych (Xu i in., w druku). Skały wulkaniczne występują powszechnie w grupie Shilu i są reprezentowane przez Bi-modalne wulkanity (ryolitowe ignimbryty, potasowe ryolitowe porfiry i spility, Xu i in., 2007a). Laminowane skały diopsydowo-tremolitowe, tzw. itabiryty amfibolitowe, są bezpośrednio skałami goszczącymi rudy żelaza (Fang i in., 1994). Występują one w centralnej części szóstej sekwencji grupy Shilu. Hematyt o pokroju mikropłytkowym jest głównym składnikiem rud Fe, podczas gdy magnetyt jest podrzędny i stwierdzony głównie jako relikty w kryształach hematytu. Siarczkowe ciała rudne Co-Cu są obecne poniżej rud Fe, głównie w spągu 6. sekwencji, w obrębie laminowanych dolomitów zawierających tremolit i diopsyd oraz w dolomitycznych itabirytach.

Skały intruzyjne w rejonie złoża są szeroko rozprzeszczone i reprezentowane głównie przez granitoidy hercyńsko-indochińskie i janszaniańskie (fig. 1). Ich wieki izoto-



- |   |  |
|---|--|
| <p> pokrywa kenozoiczna<br/><i>Cenozoic cover</i></p> <p> późnojanszańskie granitoidy (<math>K_2-T_2</math>; 180–134 mln lat)<br/><i>Late Yanshanian granites (<math>K_2-T_2</math>; 180–134 Ma)</i></p> <p> hercyńsko-indochińskie granity (<math>T_1-P</math>; 190–320 mln lat)<br/><i>Hercynian-Indosinian (<math>T_1-P</math>; 190–320 Ma)</i></p> <p> perm — mułowce, iłowce, arkozy, piaskowce kwarcowe, argilite, skały krzemianowe, wapienie (mikrytyczne, bioklastyczne i stromatolitowe)<br/><i>Permian — mudstones, siltstones, arkoses, quartz sandstones, argillite, siliceous rocks, limestones (micritic, bioclastic and stromatolithic)</i></p> <p> karbon — zlepienie, piaskowce kwarcowe, arkozy, argilite i wapienie krystaliczne<br/><i>Carboniferous — conglomerates, quartz sandstones, arkoses, argillites and crystalline limestones</i></p> <p> sylur dolny — kwarcyty, serycytowo-kwarcowe piaskowce, serycytowe argilite, wapienie krystaliczne, mułowce, fylity (węglanowe)<br/><i>Lower Silurian — quartzites, sericite-quartz sandstones, sericite argillites, crystalline limestones, siltstones, phyllites (carbonaceous)</i></p> | <p> sinian — hematytoneśne piaskowce kwarcowe, kwarcyty, mułowce i iłowce<br/><i>Sinian — hematite-bearing quartz sandstones, quartzites, siltstones and mudstones</i></p> <p> mezo-neoproterozoik — grupa Shilu (0,85–1,30 mld lat)<br/><i>Meso-Neoproterozoic Shilu Group (0.85–1.30 Ga)</i></p> <p> mezoproterozoiczne zgnejsowane monogranity i granodiority<br/><i>Mesoproterozoic gneissic monogranites and granodiorites</i></p> <p> formacja Ewenling — górna część grupy Baoban (1,8–1,4 mld lat): łupki tyszczkowe, łupki kwarcowo-muskowitowe, kwarcyty skalenkowe, lokalnie z warstwami kopaliny grafitowej<br/><i>Ewenling formation of the upper Baoban Group (1.8–1.4 Ga): mica-schists, quartz mica schists, feldspar quartzites, locally with graphite ore beds</i></p> <p> formacja Gezhencun — dolna część grupy Baoban: gnejsy biotytowo-plagioklazowe, gnejsy amfibolitowe i leptynity<br/><i>Gezhencun formation of the lower Baoban Group: biotite plagioclase gneisses, amphibolitic gneisses and leptynites</i></p> <p> uskoki pewne i przypuszczalne<br/><i>measured and presumed faults</i></p> |
|---|--|

Fig. 1. Schematyczna mapa geologiczna obszaru górniczego rud żelaza Shilu na Wyspie Hajnan w Południowych Chinach (wg Xu i in., w druku)

Schematic geological map of the Shilu iron-ore mining district in Hainan Island, Southern China (after Xu *et al.*, in press)

powe mieszczą się odpowiednio w zakresie 190–320 mln lat i 180–134 mln lat (Ding i in., 2005a; Xu i in., 2007a, b). Ponadto różne typy dajek granitowo-porfirowych, kwarcowo-porfirowych, diorytów, lamprofirów i diabazów stwierdzono w rejonie złożowym Shilu. Dajki te (o wieku 97–100 mln

lat) tworzą niewielkie s-kształtne soczewki, w obrębie skał z okruszczeniem (6. sekwencja) powyżej lub poniżej ciał rud Fe (Xu i in., w druku). Na południowy wschód od rejonu złoża występują granitoidy mezoproterozoiczne.

## METODYKA

Szczegółowe badania petrograficzne mineralizacji kruszcowych przeprowadzono na kilkunastu preparatach obustronnie polerowanych. Do wykonania preparatów użyto past diamentowych. Badania mikroskopowe przeprowadzono w PIG-PIB na mikroskopie polaryzacyjnym firmy NIKON ECLIPSE LV100 POL produkcji japońskiej, a zdjęcia wykonano z zastosowaniem kamery NIKON oraz licencyjnego oprogramowania NIS-ELEMENTS. Ze względu na obecność różnorodnych faz mineralnych z grupy siarkosoli Sb i As oraz siarczków i faz pośrednich z grupy FeS-CoS-NiS

przeprowadzono szczegółowe badania preparatów na mikroskondzie elektronowej CAMECA, na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego oraz w PIG-PIB na nowoczesnej mikroskondzie elektronowej CAMECA SX 100, wyposażonej w spektrometr EDS z serii XFLASH firmy Bruker, 5 spektrometrów WDS oraz na skaningowym mikroskopie elektronowym firmy Leo z detektorem EDS firmy Oxford Instruments Ltd. Wyniki analiz uzyskane na mikroskondach elektronowych zostały omówione przy opisie poszczególnych minerałów i zawarte w tabelach.

## CHARAKTERYSTYKA MINERAŁÓW KRUSZCOWYCH

Próbki do badań pochodziły z kopalni Beiyi i z jej okolic. Przedmiotem prac analitycznych były wyłącznie próbki okruszczonych skał oraz rud siarczkowych reprezentowane głównie przez pirotyn, chalkopiryt i piryty. Tego typu siarczkowe rudy Co i Cu wydobywane są głównie w kopalni Beiyi. Jest to największa kopalnia w okręgu rud żelaza Shilu i zawiera ponad 80% udokumentowanych zasobów Fe i Co-Cu tego okręgu. Zlokalizowana jest w środkowym pasie rudnym zalegającym w rowie synklinorium. W profilu pionowym ciała rud żelaza zalegają powyżej ciał rud siarczkowych Co-Cu i są od siebie oddzielone skałami płonnymi o miąższości 30–60 m (Xu i in., w druku). Horyzontalnie ciała rud Cu wydają się być liczniejsze w zachodniej części obszaru

górniczego, podczas gdy ciała rud kobaltu są częstsze w wschodniej części regionu górniczego (Fang i in., 1994).

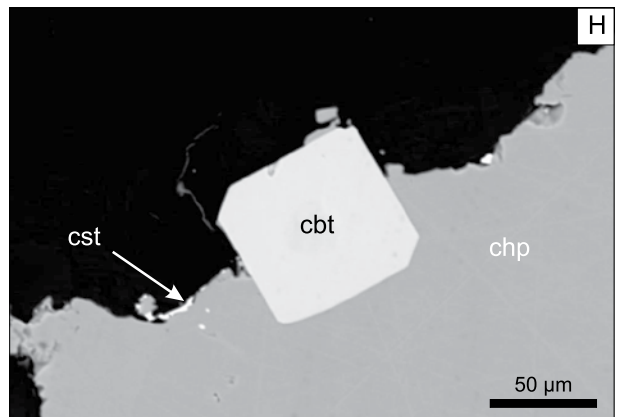
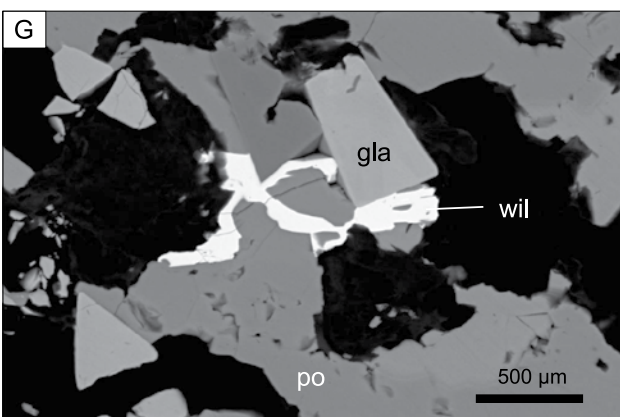
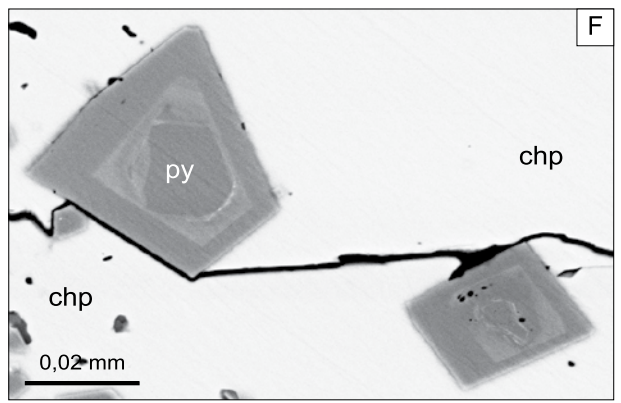
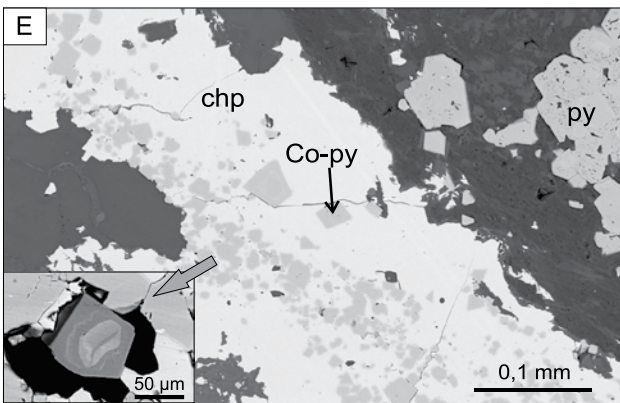
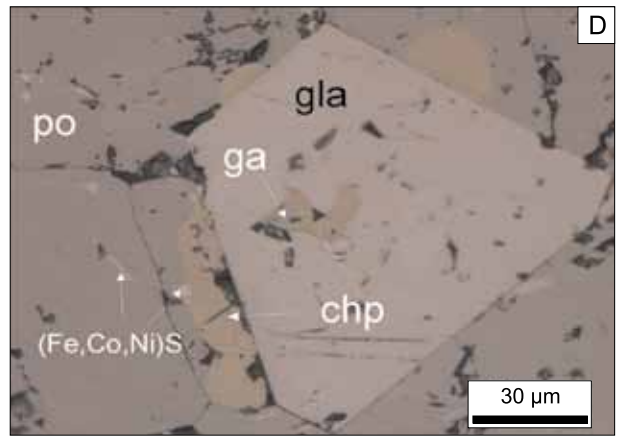
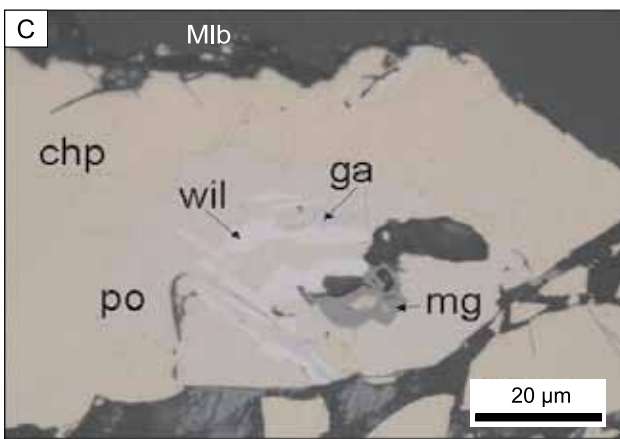
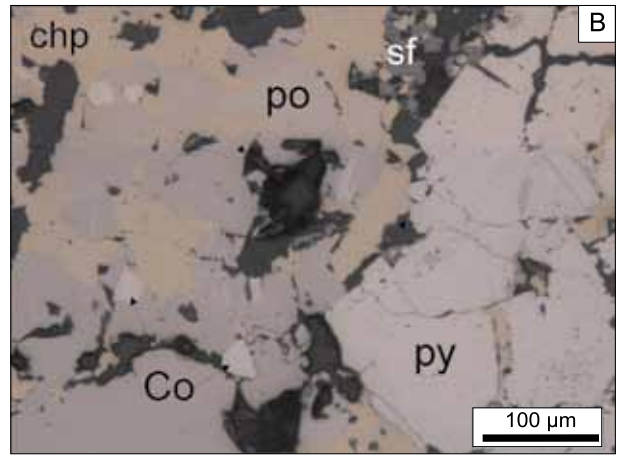
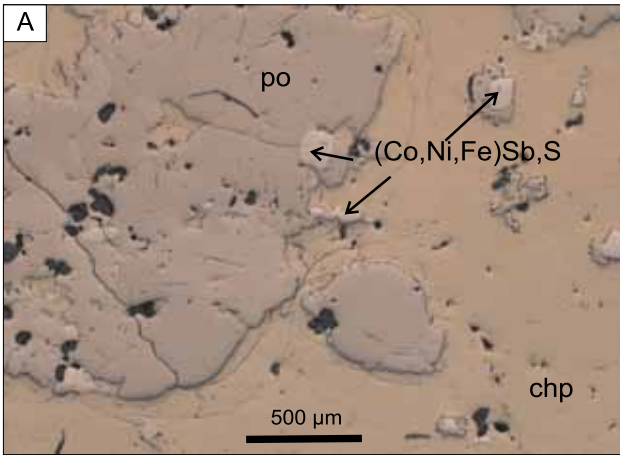
Rudę kobaltową stanowią kobaltonośne piryty i pirotyny oraz kobaltyn, a rudę miedzi głównie chalkopiryt. Bornit i chalkozyn są także obecne. Ponadto, minerały wietrzeniowe takie jak malachit występują licznie w niektórych partiach złoża w kopalni Beiyi (np. pole rudne nr 1). Na podstawie badań w mikroobszarze Xu i inni (w druku) wykazali, że ok. 25% kobaltu zawarte jest w kobaltynie, ok. 65% stanowią domieszki izomorficzne w kobaltonośnym pircyie, pirotynie i chalkopirycie, a pozostałe ok. 10% w magnetycie i minerałach płonnych. Rudy Co-Cu mają skomplikowane formy, najczęściej są laminowane o teksturze kolomorfczej, struk-

**Fig. 2. Siarczkowa mineralizacja kruszczowa w próbkach skał z kopalni Beiyi i jej okolic**

**A** – przerosty chalkopiryty (chp) z pirotynem (po) w asocjacji z siarkospinelami; próbka N20-08; **B** – typowe formy wystąpień siarczkowych rud polimetalicznych – przerosty chalkopiryty (chp) z pirotynem (po) w asocjacji z pirytem (py), sfaleritem (sf) i minerałami kobaltu (Co); próbka N20-08; **C** – pasemkowe wystąpienia williamitu (wil) i galeny (ga) w pirotynie (po); chp – chalkopiryt; mg – magnetyt; próbka N20-09; **D** – euhedralne ziarenko glaukodotu (gla) z wrostkami galeny (ga) i chalkopiryty (chp) w pirotynie (po). W pirotynie widoczne są siarkosole Fe, Co, Ni; próbka L4-08; **E** – charakterystyczne formy wystąpień piryty (py) z wysoką domieszką Co – automorficzne kryształy Co-piryty (w lewym dolnym rogu powiększony obraz) i kryształy o strukturze poikilitowej, chp – chalkopiryt; próbka nr 0906Sh; **F** – jasnoszare strefy w kryształach piryty (py) wskazują na wysoką domieszkę Co i/lub As; obraz BEI; próbka N20-09; **G** – willyamit (wil) i glaukodot (gla) w pirotynie (po); próbka L4-08; **H** – euhedralny kryształ kobaltyny (cbt) narasta na chalkopirycie (chp), cst – costibit; próbka L4-11

### Sulphide ore mineralization in samples from the Beiyi mine and its vicinities

**A** – intergrowths of chalcopyrite (chp) with pyrrhotite (po) associated with sulfospinel; sample N20-08; **B** – typical form of the polymetallic ore – intergrowths of chalcopyrite (chp) with pyrrhotite (po) associated with pyrite (py), sphalerite (sf) and Co-minerals (Co); sample N20-08; **C** – flake-like occurrence of willyamite (wil) and galena (ga) in pyrrhotite (po); chp – chalcopyrite; mg – magnetite; sample N20-09; **D** – euhedral glaucodote (gla) with inserts of galena (ga) and chalcopyrite (chp) within pyrrhotite (po). Sulfosalts occur in pyrrhotite; sample L4-08; **E** – characteristic forms of pyrite occurrence, with high admixture of Co – automorphic crystals (Co-py) (magnified image in the left corner) and with crystals of poikilitic structure (py); chp – chalcopyrite; sample 0906Sh; **F** – light-grey zones in pyrite crystals (grey) indicating a high admixture of Co and/or As; BSEI; sample N20-09; **G** – willyamite (wil) and glaucodote (gla) in pyrrhotite (po); sample L4-08; **H** – cobaltite euhedral crystal (cbt) overgrowth on chalcopyrite (chp). Tiny white crystals along chalcopyrite margin – costibite (cst); sample L4-11



turze skrytokrystalicznej lub mikrokrystalicznej. Ponadto występują w postaci zbitych i masywnych siarczoków oraz w formie nieregularnych żyłek tworzących struktury sieciowe. Obecne są również rudy o teksturach różnoziarnistych, porfirowatych i brekcjowatych. Dodatkowo występują rudy galenowo-sfalerytowe w postaci żyłek zgodnych z foliacją skał oraz impregnacji w dolomitach i silnie okwarcowanych skałach diopsydowo-tremolitowych.

W zbadanych w PIG-PIB, w świetle odbitym, kilkunastu próbkach okruszczonych skał i rud polimetalicznych dominują zdecydowanie pirotyn oraz chalkopiryt. Minerale te stanowiły ilościowo od około 70 do 95% wszystkich kruszców w preparatach. W ilości do 20% obecny jest Co-piryt. Oprócz nich podrzędne są siarczki Co, Ni, Fe, minerały z grupy siarkosoli Sb i As, siarczki (As, Fe, Pb, Zn), tlenki Fe (magnetyt, hematyt), kasyteryt oraz śladowo siarkosole Bi i amalgamaty Ag-Hg. Chalkopiryt z pirotynem występują głównie w postaci impregnacyjno-żyłkowej, agregatów ziarnistych przybierających miejscowo charakter masywnych wydzieleni oraz w formie niewielkich kseromorficznymi ziarenek. Minerale z grupy siarkosoli antymonowych i arsenowych często tworzą drobnoziarniste, automorficzne ziarenka.

#### SIARCZKI MIEDZI I ŻELAZA

**Chalkopiryt** ( $\text{CuFeS}_2$ ) – jest głównym obok pirotynu minerałem kruszczowym stanowiącym w zbadanych próbkach z reguły ok. 40–60% rudy siarczkowej (fig. 2A, B). Występuje w 2–3 generacjach. Dominują jego impregnacyjno-żyłkowe wystąpienia oraz przerosty z pirotynem, które osiągają do kilku cm długości. Chalkopiryt tworzy również stosunkowo liczne ksenomorficzne pojedyncze, drobnoziarniste wydzielenia (do 30–50  $\mu\text{m}$ ). Zawiera wrostki innych faz mineralnych takich jak pirotyn, Co-piryt, siarkosole As i Sb (fig. 2C, D), siarczki Fe-Co-Ni  $\pm$ As, glaukodot, sfaleryt, kasyteryt, galena, cosalit, matyldyt czy amalgamat Ag-Hg. Skład chemiczny chalkopirytytu: Cu – 33–35% wag., Fe – ok. 31% wag., S – ok. 35% wag. oraz domieszki Pb (0,13% wag.), Bi (0,014% wag.), Co (<0,2% wag.) i Ni (<0,15% wag.).

**Pirotyn** ( $\text{FeS}$ ) – tworzy masywne agregaty ziarniste o strukturze szkieletowej na powierzchniach do kilkunastu  $\text{cm}^2$ . W zewnętrznych partiach agregatów pirotyn przeraża się z chalkopirytem (fig. 2A–D), zawiera liczne wrostki chalkopirytytu oraz minerały z grupy siarkosoli antymonowych, arsenowych oraz siarczoków Fe-Co-Ni. Liczne są również drobne (około 10–50  $\mu\text{m}$  średnicy) kseromorficzne wydzielenia pirotynu w interstycjach. Skład chemiczny pirotynu wskazuje na niewielkie domieszki: Co (0,4% wag.), Ni (0,06% wag.) oraz Cu (0,007–0,4% wag.). Wyjątkiem jest pojedyncze ziarno pirotynu (próbka N20-11), w którym oznaczono w mikroobszarze domieszkę kobaltu wynoszącą 20,97% wag. Pirotyny na ogół są splekane i zastępowane od krawędzi zewnętrznych i wzdłuż szczelin łupliwości przez minerały z grupy siegenitu, bravoitu oraz tlenki i wodorotlenki Fe.

**Piryt** ( $\text{FeS}_2$ ) – w zbadanych próbkach stanowi ilościowo od 5 do 25% wśród kruszców. Występuje w co najmniej 3 generacjach w postaci auto- i ksenomorficznymi ziarenek (10  $\mu\text{m}$  do 2 mm średnicy) oraz agregatów ziarnistych o rozmiarach do kilku mm. Większe ziarna pirytytu (ok. 100  $\mu\text{m}$  średnicy) wykazują poikilitowe przerosty z minerałami płonnymi (kalcyt) oraz są splekane. Piryt może tworzyć lokalnie tekstury smużyste. Charakterystyczne są również strefowe narastania pirytytu (szkieletowego) na automorficzne masywne centra kryształów. Piryt może zawierać wrostki innych kruszców, np. chalkopirytytu czy sfalerytu. Charakterystyczną cechą pirytytu automorficznych jest niejednorodność składu chemicznego i strefowość domieszek Co (do ok. 11% wag.) i As (tab. 1). Domieszki niklu są zróżnicowane, na ogół <0,1% wag. W mikroobszarze stwierdzono silną pozytywną korelację pomiędzy dystrybucją Co i As w pirytych. Kobaltonośne piryty charakteryzują się silną refleksyjnością i białym odcieniem żółtawej barwy. Dobrze się polerują. Co-piryty tworzą automorficzne wydzielenia w centralnych partiach agregatów chalkopirytytowych (fig. 2E, F). Pozostałe piryty wykazują jednorodność składu chemicznego i stosunkowo niewielką ilość domieszek Co, As i Ni. Koncentracje Co w tego typu pirytych są w zakresie od 0,013 do 0,026% wag. Domieszki arsenu są od 0,035 do 0,14 % wag. Domieszki niklu są śladowe <0,01% wag. (tab. 1).

#### SIARCZKI KOBALTU I NIKLU

**Siegenit** [ $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{S}_4$ ] – występuje w asocjacji z pirotynem i rzadziej z chalkopirytem. Najczęściej tworzy wydłużone lub nieregularne wydzielenia wzdłuż płaszczyzn łupliwości pirotynu, w obrębie jego splekań lub w jego zewnętrznych partiach. Listewkowate wydzielenia siegenitu zastępującego pirotyn mogą osiągać do 1–2 mm długości. Stwierdzono również wypełnianie splekań przez siegenit w obrębie niewielkich ziarenek willyamitu. Siegenit obecny jest również na granicy pomiędzy pirotynem, chalkopirytem i/lub pirytem (fig. 5A). Wśród siarczoków hydrotermalnych średnich i niskich temperatur krystalizacji dominuje siegenit i Co-bravoit. Siegenit charakteryzuje się barwą białoniebieskawą, jest izotropowy, nie wykazuje dwójodbicia, ani refleksów wewnętrznych. Jego refleksyjność jest wyższa od pirytytu. Skład chemiczny oznaczony w mikroobszarze wskazuje na następujące zawartości pierwiastków: Ni – ok. 34–36% wag., Co – 18–23% wag. Fe – 2–4% wag. i S – 41–43% wag. (fig. 3). W mikroobszarze stwierdzono również niewielkie domieszki Cu (<0,5% wag.).

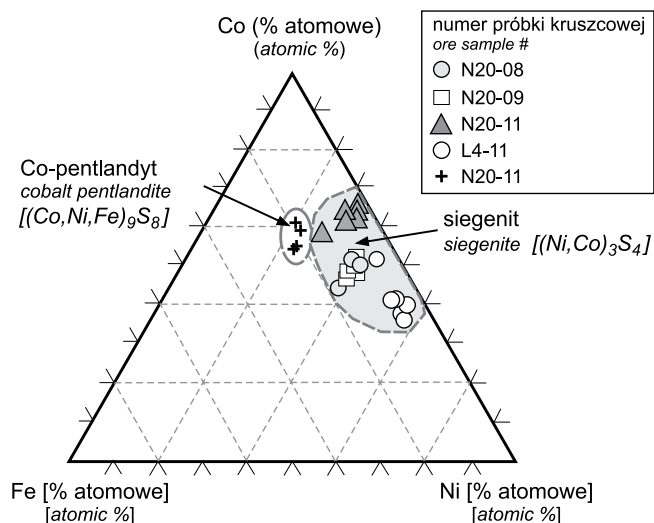
**Bravoit** [ $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})\text{S}_2$ ] i inne minerały (roztwory stałe) w systemie Fe-Co-Ni-S – występują w obrębie pirotynu, który zastępują od jego krawędzi zewnętrznych, szczelin i splekań w głąb kryształów. Charakterystyczna jest niejednorodność budowy wewnętrznej bravoitu, wskazująca na dużą niejednorodność jego składu chemicznego, przejawiająca się różną zawartością Co, Fe i Ni. Bravoit może przechodzić w siegenit. Różnice w refleksyjności i odcieniach barw wskazują na obecność – bravoitu-Co oraz bravoitu-Fe. Badania wykazały

Tabela 1

## Skład chemiczny Co-piryty i pirytu na podstawie badań w mikroobszarze (w % wag.) próbek z kopalni Beiyi i okolic

Chemical composition of Co-pyrite and pyrite based on microprobe investigation (in wt %) of rock samples from the Beiyi mine and its surroundings

Pierwiastek	N20-09				N20-08				N20-08			L4-08			L4-11			N20-08			
	43,50	39,96	38,16	40,01	38,79	38,67	37,34	39,60	45,41	47,07	46,79	37,95	60,68	60,33	60,226	47,933	47,669	37,34	36,49	45,41	46,79
Fe	0,00	0,06	0,00	0,06	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00												
Mn	0,03	7,11	8,44	7,12	8,26	8,34	10,39	7,74	1,46	0,69	0,55	9,80	0,18	0,30	0,144	0,058	0,077	10,39	11,16	1,46	0,55
Co	3,76	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,24	0,08	0,00	0,00	0,06	0,13	0,060	0,006	0,150				
Ni	0,00	0,00	0,00	0,26	0,32	0,52	0,00	0,95	0,12	0,00	0,00	0,27	0,08	0,07	0,387	0,104	0,034	0,00	0,68	0,12	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,07	0,09	0,00	0,06	0,00	0,12	0,14	0,00	0,00									
Zn	0,00	0,00	0,04	0,11	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00												
Te	0,01	0,01	0,05	0,01	0,02	0,03	0,03	0,11	0,09									0,03	0,03	0,09	
As	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,02												
Se	51,52	51,46	52,30	52,44	52,76	54,95	54,45	54,06	54,67	54,67	54,46	53,76	39,39	39,44	39,206	54,152	54,438	54,45	55,30	54,67	54,46
S	0,03	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,06	0,04	0,00												
Sb	0,00	0,05	0,01	0,00	0,07																
Au		0,00	0,05	0,00	0,00																
Hg																					
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00												
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00												
Ag	0,08	0,06	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00												
Cd	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00					0,01	0,00	0,01									
Suma	98,94	98,71	99,1	100,21	100,39	102,65	102,33	102,59	102,13	102,66	101,8	101,79	100,39	100,27	100,023	102,253	102,368	102,21	103,66	101,75	101,80



**Fig. 3.** Skład chemiczny siarkospinelu w trójkącie Fe-Co-Ni

Chemical composition of sulfospinel in the triangle diagram of Fe-Co-Ni

obecność również i innych faz mineralnych z grupy niskotemperaturowych minerałów FeS-CoS-NiS. Charakteryzują się one wysoką refleksyjnością, która w obrębie kryształów wykazuje zmienne odcienie barw anizotropowych ze względu na zmienny skład chemiczny. Ich identyfikacja jest utrudniona. W mikroobszarze ich skład zmienia się: Fe 3–16% wag., Co 16–32% wag., Ni 15–24% wag. i S 38–42% wag. (tab. 2).

## SIARKOSOLE ARSENOWE

**Glaukodot** [(Co,Fe)AsS] – występuje w postaci pojedynczych nieregularnych lub automorficznych ziarenek o pokroju słupkowym, od 30 do 200 μm długości, jak również w formie gniazdowych ziarnistych wydzieleni w obrębie przerostów pirotynowo-chalkopirytowych (fig. 2D). Współwystępuje również z innymi siarczkami Fe, Co, Ni (siegenitem) oraz minerałami z grupy siarkosoli Sb (wilyamitem) w obrębie masywnych wydzieleni chalkopirytu z pirotynem (fig. 2G). Drobno- i średnioziarniste glaukodoty tworzą gniazdowe wydzielenia do ok. 1 mm średnicy. Jego ziarenka

**Tabela 2**

**Skład chemiczny minerałów (roztworów stałych) w systemie Fe-Co-Ni-S na podstawie badań w mikroobszarze (w % wag.).**  
**Próbka nr N20-09, kopalnia Beiyi**

Chemical composition of minerals (solid solution) in the Fe-Co-Ni-S system based on microprobe investigation (in wt %).  
Sample N20-09, Beiyi mine

Pierwiastek	Skład chemiczny										
Fe	6,30	8,20	15,54	6,71	6,36	6,43	6,20	6,47	6,83	7,01	6,93
Mn	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	30,11	27,60	18,10	29,18	28,77	30,04	31,02	30,66	30,17	29,84	29,48
Ni	23,91	22,85	15,11	23,11	23,56	22,66	23,10	23,12	22,94	22,84	23,49
Cu	0,06	0,01	12,36	0,00	0,04	0,00	0,20	0,16	0,07	0,19	0,01
Zn	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Te	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,04
Se	0,05	0,03	0,00	0,01	0,04	0,03	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
S	40,75	40,84	38,38	41,18	41,73	41,15	41,72	42,01	41,66	41,75	41,73
Sb	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,04	0,01
Au	0,00	0,00	0,13	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,08	0,00	0,00
Hg							0,06	0,00	0,05	0,00	0,07
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03
Cd	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,09	0,00	0,00	0,09	0,07	0,00
Suma	101,22	99,56	99,81	100,26	100,55	100,45	102,41	102,52	101,89	101,78	101,79



mogą być spękanne. Skład chemiczny glaukodotu jest zmienny i wskazuje na obecność innych faz mineralnych bogatszych w Fe i/lub As. Można wydzielić glaukodot, glaukodot żelazowy oraz glaukodot niskoarsenowy. Skład glaukodotów jest następujący: Co 25–32% wag., Fe 6–15% wag., As 28–33% wag., S 29–34% wag. oraz domieszki Ni <0,6% wag. i Cu <0,2% wag. (fig. 4, tab. 3). Współwystępuje z innymi minerałami Ni i Co (siegenitem) w obrębie przerostów chalkopiryty z pirotynem.

**Kobaltyn** (CoAsS) – tworzy idiomorficzne kryształy o rozmiarach od 30 do 100  $\mu\text{m}$  średnicy w strefach brzeżnych chalkopiryty (fig. 2H). Skład chemiczny: Co 28–36% wag., As 43–47% wag., Ni 0,3–5% wag., Fe 1–3% wag. W obrębie kryształów kobaltynu strefy centralne wykazują niską zawartość Ni (ok. 0,3% wag.).

**Arsenopiryty** (FeAsS) – zaobserwowano nieliczne jego ziarenka, wykazujące charakterystyczne automorficzne przekroje romboidalne do ok. 0,2 mm średnicy. Może zawierać wrostki piryty, chalkopiryty oraz galeny.

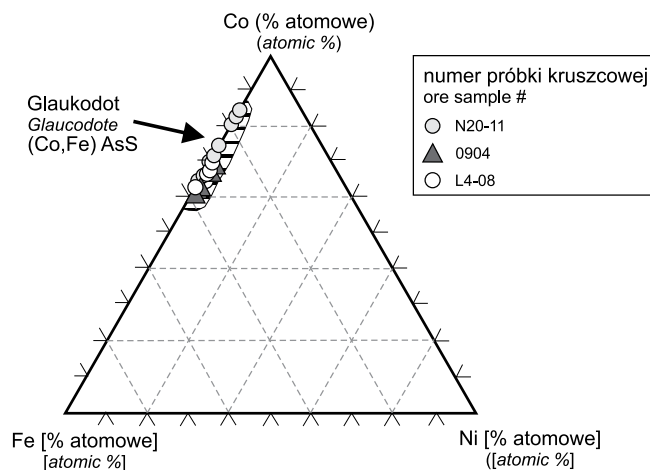


Fig. 4. Skład chemiczny glaukodotu w trójkącie Fe-Co-Ni

Chemical composition of glaucodote in the triangle diagram of Fe-Co-Ni

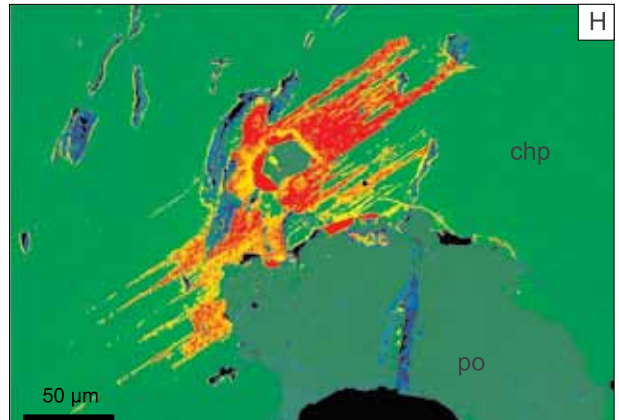
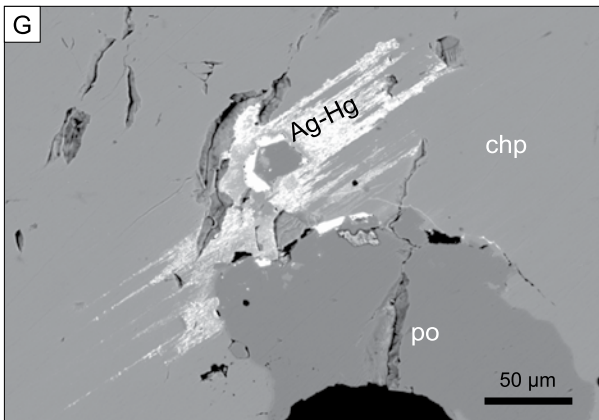
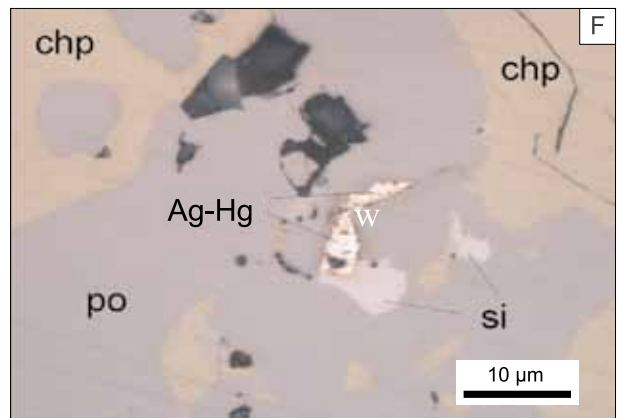
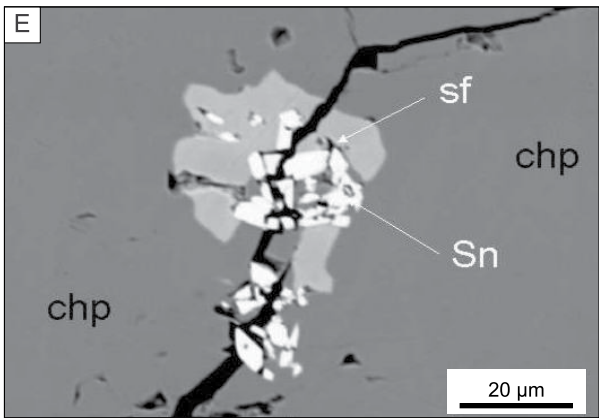
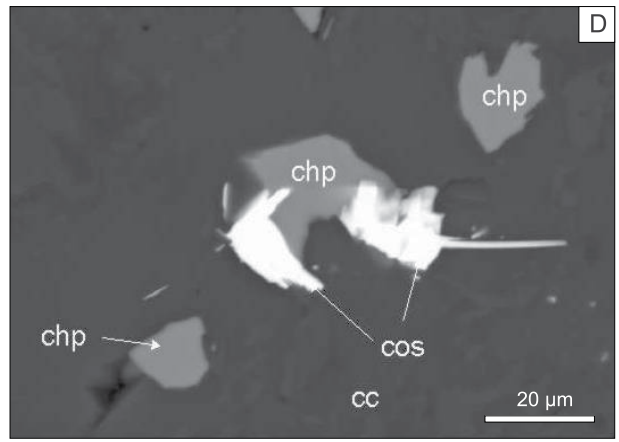
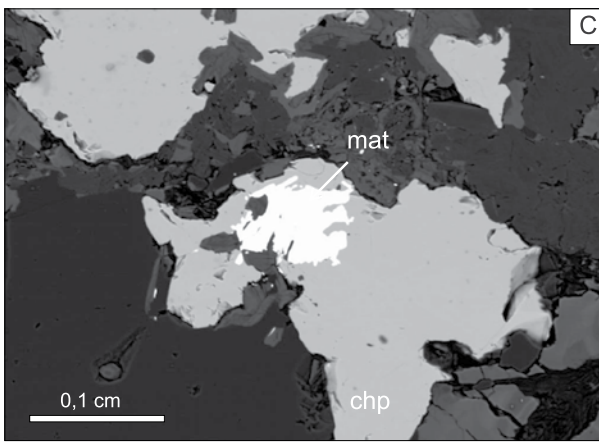
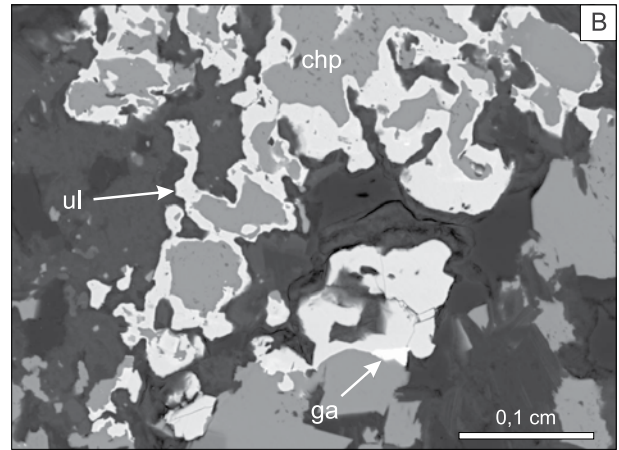
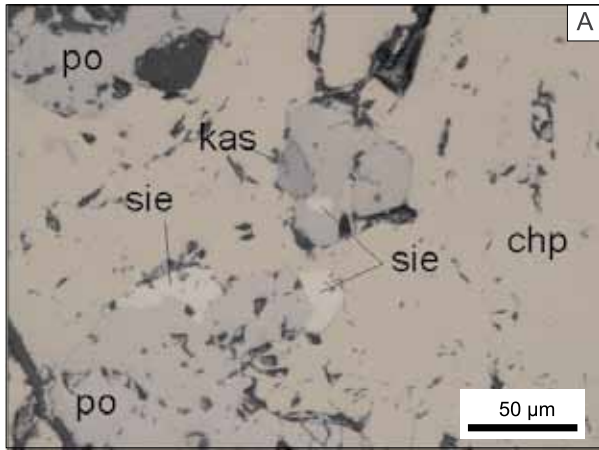
Tabela 3

Skład chemiczny glaukodotu i kobaltynu na podstawie badań w mikroobszarze (w % wag.) w różnych próbkach z kopalni Beiyi i okolic

Chemical composition of glaucodote and cobaltite based on microprobe investigation (in wt %) in variable samples from the Beiyi mine and its surroundings

Pierwiastek	L4-08					N20-11		0904						
	1	2	3	4	5	1*	2	1	2	3	4	5	6	7
Fe	11,31	14,61	12,27	11,63	13,33	5,98	13,27	14,65	11,57	12,44	13,82	12,16	13,92	11,31
Mn	0,04	0,01	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Co	27,78	25,36	27,18	27,75	26,66	31,95	26,57	24,32	26,31	26,35	25,32	26,46	25,08	26,54
Ni	0,49	0,37	0,61	0,42	0,55	0,15	0,09	0,46	0,46	0,52	0,54	0,46	0,49	0,57
Cu	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,04	0,16	0,07	0,02
Zn	0,10	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Te	0,21	0,06	0,06	0,00	0,00			0,09	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,00
As	32,23	27,78	31,02	32,22	29,26	39,32	31,16	27,95	32,51	31,18	29,59	31,01	29,25	32,04
Se	0,08	0,11	0,06	0,00	0,12	0,17	0,11	0,12	0,11	0,10	0,13	0,13	0,11	0,14
S	29,98	33,16	31,01	30,35	32,06	24,42	30,10	32,71	29,85	29,98	31,30	29,92	31,28	28,90
Sb	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,03	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00							
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,01	0,06	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00			0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01
Au								0,00	0,14	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01
Cd						0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
Hg								0,03	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	0,00
Suma	102,22	101,5	102,35	102,63	101,98	102,07	101,35	100,39	101,03	100,65	100,96	100,46	100,22	99,54

\* kobaltyn  
cobaltite



## SIARKOSOLE ANTYMONOWE

Siarkosole antymonowe występują w postaci drobnoziarnistych automorficznych ziarenek lub agregatów ziarnistych w siarczku lub w skale węglanowo-krzemianowej. Stwierdzono costibit, willyamit oraz ullmannit w obrębie pirotynu lub na granicy pomiędzy pirotynem a chalkopirytem (fig. 2C, G, H; 5B). Współwystępują również z siegenitem. Rozmiary pojedynczych ziarenek od 20 do 100  $\mu\text{m}$  średnicy.

**Costibit** (pisownia polska wg Manecki i in., 2011), ( $\text{CoSbS}$ ) oraz **willyamit** [ $(\text{Co},\text{Ni})\text{SbS}$ ] – występują w postaci charakterystycznych listewkowych lub blaszkowatych kryształów o rozmiarach od 20 do 150  $\mu\text{m}$  długości w pirotynie, chalkopirycie lub w skale (fig. 2C, G, H). Współwystępują z innymi minerałami siarczowymi Fe, Co, Ni oraz z siegenitem i glaukodotem. Mogą również przerastać się z galeną w spękanych pirotynach lub w chalkopirycie, lub zawierać wrostki galeny. Rozmiary ziarenek są od kilkudziesięciu do ok. 100  $\mu\text{m}$  średnicy. Willyamit charakteryzuje się barwą białą z odcieniem lekko niebieskawym, wysoką refleksyjnością ( $R < \text{od } R \text{ galeny}$ ), jest izotropowy, dobrze się poleruje. Skład chemiczny tych siarkosoli Sb cechuje zmienna zawartość Ni i Fe, która dla willyamitu wynosi do 4,5% wag. Ni, a dla costibitu do 1,9% wag. Ni (tab. 4). Skład chemiczny willyamitu: Sb 55–58% wag., Co ok. 24% wag., S ok. 15% wag. oraz zmienne domieszki Fe <1,5% wag. i Cu do <0,5% wag. Zmienność składu chemicznego costibitu przedstawiono na wykresie trójkątnym Co-Fe-Ni (fig. 6).

**Ullmannit** ( $\text{NiSbS}$ ) – występuje w postaci agregatów ziarnistych oraz charakterystycznych obwódek na krawędziach chalkopiryty, który zastępuje (fig. 5B). Rozmiary jego drobnoziarnistych kryształów są od 5 do 50  $\mu\text{m}$  średnicy, obwódek na chalkopirycie od 1 do 30  $\mu\text{m}$  grubości, a agregatów ziarnistych od 50 do 150  $\mu\text{m}$  długości. W świetle odbitym jest biały z lekko kremowym odcieniem, izotropowy oraz cechuje go brak refleksów wewnętrznych. Kryształy wykazują budowę strefową. W agregatach ullmannitu zaobserwowano wrostki galeny oraz minerałów Bi (<3  $\mu\text{m}$

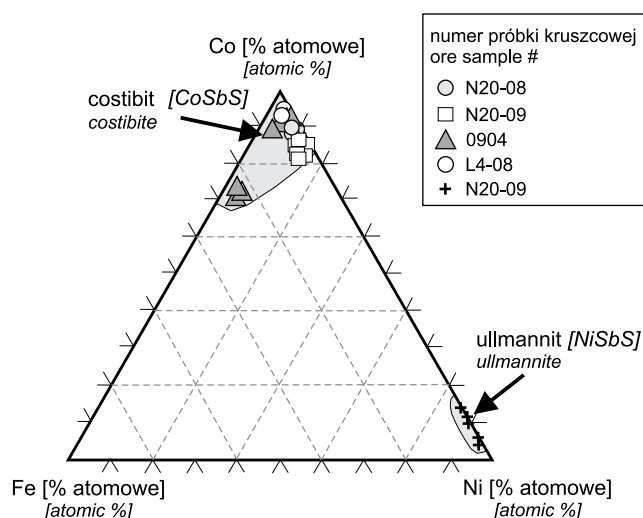


Fig. 6. Skład chemiczny antymonowych siarkospinelni w trójkącie Fe-Co-Ni

Chemical composition of Sb-sulfospinel in the triangle diagram of Fe-Co-Ni

średnicy). Skład chemiczny ullmannitu: Sb ok. 55–57% wag., Ni 24–26% wag., S – ok. 15% wag. oraz domieszki Co (<4% wag.) i Fe <0,8% wag. (tab. 4; fig. 6).

## SIARKOSOLE BIZMUTOWE

**Matyldyt** [ $(\text{Ag},\text{Bi})\text{S}_2$ ] – występuje w postaci bardzo drobnych samodzielnych ziarenek (2–10  $\mu\text{m}$ ), wrostków w chalkopirycie (do 50  $\mu\text{m}$  średnicy) oraz ksenomorficznych narostów (do 100  $\mu\text{m}$  długości) na innych siarczku (głównie chalkopiryt, rzadziej drobnoziarnisty sfaleryt) (fig. 5C). Skład chemiczny matyldytu: Bi 55–56% wag., Ag 27–28% wag., S ok. 16% wag. Drobnoziarnisty matyldyt współwystępuje z galeną, sfalerytem oraz galenobizmutem.

Fig. 5. Polimetaliczna mineralizacja kruszcowa w próbkach skal z kopalni Beiyi i jej okolic

A – przerosty chalkopiryty (chp) z pirotynem (po) w asocjacji z kasyterytem (kas) i siegenitem (sie); próbka N20-08; B – ullmannit (ul) zastępujący chalkopiryt (chp), lokalnie pojawia się galena (ga); próbka N20-09; C – matyldyt (mat) w chalkopirycie (chp); próbka L4-11; D – drobnoziarnisty cosalit (cos) narośnięty na chalkopirycie (chp); cc – kalcyt; próbka N20-09; E – drobnoziarnisty sfaleryt (sf) i kasyteryt (Sn) w spękanych chalkopirycie (chp); próbka N20-08; F – wrostki amalgamatu Ag-Hg i siegenitu (si) w agregacie pirotynu (po) i chalkopiryty (chp); próbka L4-08; G – wrostki amalgamatu Ag-Hg i cynobru w chalkopirycie (chp) i pirotynie (po); obraz BSE; próbka 0904; H – kolorowy obraz wrostków amalgamatu Ag-Hg (żółto-pomarańczowy) i cynobru (czerwony) w chalkopirycie (chp) i pirotynie (po); obraz BSE; próbka 0904

Polymetalic ore mineralization in samples from the Beiyi mine and its vicinities

A – intergrowths of chalcopyrite (chp) with pyrrhotite (po) associated with cassiterite (cas) and siegenite (sie); sample N20-08; B – ullmannite (ul) replacing chalcopyrite (chp). Galena locally appears (ga); sample N20-09; C – matildite (mat) within chalcopyrite (chp); sample L4-11; D – fine-grained cosalite (cos) overgrowths on chalcopyrite (chp), cc – calcite; sample N20-09; E – fine-grained sphalerite (sf) and cassiterite (Sn) in fractured chalcopyrite (chp); sample N20-08; F – inserts of Ag-Hg amalgamate and siegenite (si) within pyrrhotite (po) and chalcopyrite (chp) aggregate; sample L4-08; G – inserts of Ag-Hg amalgamate and cinnabar within chalcopyrite (chp) and pyrrhotite (po); BSE; sample 0904; H – colour image of Ag-Hg amalgamate (yellow-orange) and cinnabar (red) inserts within chalcopyrite (chp) and pyrrhotite (po, green); BSE; sample 0904

Tabela 4

**Skład chemiczny wilyamitu (60–66, 20, 21), ullmannitu (74–77) i costibitu (1, 2, A, B) na podstawie badań w mikroobszarze (w % wag.) w różnych próbkach z kopalni Beiyi i okolic**

Chemical composition of wilyamite (60–66, 20, 21), ullmanite (74–77) and costibite (1, 2, A, B) based on microprobe investigation (in wt %) in variable samples from the Beiyi mine and its surroundings

Pierwiastek	N20-09				N20-08		N20-09				L4-08		0904	
	60	62	64	66	20	21	74	75	76	77	1	2	ziarno A	ziarno B
Fe	0,56	1,47	0,45	0,57	0,39	0,34	0,36	0,34	0,32	0,76	0,44	0,62	0,20	0,49
Mn	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
Co	24,34	24,98	24,22	23,65	25,60	23,64	3,99	1,97	3,61	1,19	26,64	26,42	24,49	24,24
Ni	3,31	3,32	3,70	4,26	2,35	3,41	24,00	26,19	24,57	26,45	1,26	1,25	1,45	1,90
Cu	0,09	0,04	0,04	0,46	0,09	0,39	0,02	0,23	0,11	0,29	0,00	0,00	0,02	0,17
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Te	0,00	0,13	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00
As	0,07	0,06	0,11	0,12	0,32	0,29	0,13	0,11	0,13	0,10	0,17	0,27	0,12	0,20
Se	0,02	0,00	0,01	0,03	0,00	0,03	0,01	0,04	0,00	0,06	0,06	0,05	0,00	0,05
S	14,72	14,79	14,64	14,80	15,19	15,18	14,56	14,73	14,57	14,52	15,12	15,08	14,79	14,79
Sb	55,72	55,61	55,52	54,66	57,61	58,07	55,59	55,17	55,49	55,60	57,70	58,33	56,62	56,46
Au	0,03	0,00	0,09	0,03			0,00	0,01	0,02	0,16			0,00	0,09
Hg	0,00	0,04	0,00	0,00			0,00	0,00	0,00	0,08			0,09	0,00
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00
Bi	0,05	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,04	0,05	0,02	0,00	0,08
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	0,00	0,00	0,00			0,00	0,00
Suma	98,91	100,44	98,88	98,61	101,58	101,39	98,72	98,95	98,86	99,31	101,62	102,19	97,83	98,47

**Cosalit**  $[(Pb, Bi)_2S_5]$  – występuje w postaci drobnych ziarenek (10–20  $\mu m$ ), narastających na niewielkich ziarenkach chalkopiryty (fig. 5D) lub na krawędziach, czy w wypełnionych kalcytem interstycjach pomiędzy pirotynem i chalkopirytem. Skład chemiczny cosalitu: Bi 40–41% wag., Pb 39–40% wag., S ok. 17% wag. Drobnodziarnisty cosalit współwystępuje i tworzy zrosty z galeną, wilyamitem, ullmannitem, sfalerytem oraz kalcytem.

#### SIARCZKI CYNKU I OŁOWIU

**Sfaleryt** (ZnS) – występuje w postaci niewielkich (od kilkudziesięciu mikrometrów do 0,3 mm średnicy) ksenomorficznych ziarenek narastających na chalkopiryt lub rzadziej piryty lub pirotyn. Tworzy również wrostki w/w siarczkach, głównie w chalkopirycie. Większe wydzielienia sfalerytu zawierają odmieszania chalkopiryty. We wrostkach sfalerytu w chalkopirycie stwierdzono bardzo drobne wy-

dzielenia kasyteryty (2–5  $\mu m$ ), (fig. 5E). Zaobserwowano również nieliczne jego kseromorficzne wydzielienia (do 30  $\mu m$  średnicy) w asocjacji z siegenitem. Sfaleryt współwystępuje również z tytanitem oraz rzadkimi minerałami, takimi jak matyldyt czy galenobizmutyn oraz z chlorytami. Ze względu na skład chemiczny można wydzielić sfaleryt oraz sfaleryt wysoko kadmowy. Skład chemiczny zwykłego sfalerytu jest następujący: Zn – 67% wag., S – 32% wag. oraz Co <0,001% wag. Z kolei sfaleryt występujący w chalkopirycie wykazuje wysoką domieszkę kadmu 0,6–8% wag. Jego skład jest następujący: Zn 57–64% wag., S ok. 33% wag. oraz domieszki: Fe 0,3–4,6% wag. i Cu <2,5% wag. (tab. 5).

**Galena** (PbS) – obserwowana była w formie niewielkich wrostków (2–20  $\mu m$  średnicy) w chalkopirycie (fig. 2D), pi-rycie oraz w siarczkach (Fe, Co, Ni). W próbce o symbolu N20-08 w paragenezie z galeną występują minerały Bi, m.in. galenobizmutyn. Galena wykazuje niewielkie domieszki Te i Se (tab. 5).

Tabela 5

**Skład chemiczny galeny, chalkopirytu i sfalerytu na podstawie badań w mikroobszarze (w % wag.).  
Próbka nr 0906, kopalnia Beiyi**

Chemical composition of galena, chalcopyrite and sphalerite based on microprobe investigation (in wt %).  
Sample 0906, the Beiyi mine

Pierwiastek	Galena		Chalkopiryt		Sfaleryt					
Fe	0,04	0,14	30,15	30,24	0,33	1,22	2,07	3,15	0,27	0,72
Mn	0,01	0,00	0,00	0,00						
Co	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00
Cu	0,00	0,00	31,64	32,23	0,00	0,43	1,15	2,38	0,02	0,28
Zn	0,00	0,04	0,07	0,01	62,75	62,42	61,84	59,56	63,42	63,54
Te	0,21	0,00	0,10	0,05						
As	0,02	0,03	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00
Se	0,08	0,06	0,03	0,00						
S	12,87	13,21	34,35	35,29	32,52	32,20	32,47	32,63	32,56	32,70
Sb	0,00	0,00	0,00	0,05						
Sn	0,01	0,02	0,02	0,04						
Pb	87,56	86,91	0,00	0,00						
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00						
Ag	0,00	0,01	0,00	0,09						
Cd	0,01	0,06	0,00	0,00	1,13	0,83	0,87	0,84	0,80	0,64
Suma	100,81	100,48	96,42	98,01	96,75	97,15	98,46	98,57	97,10	97,88

**MINERAŁY I AMALGAMATY RTEŃCI  
I SREBRA**

**Amalgamaty Ag-Hg** – występują jako wrostki monomineralne (o rozmiarach od 5 do 30  $\mu\text{m}$  średnicy) w paragenezie z galeną i siarkosolami Sb (willyamit) w pirotyynie (fig. 5F–H), chalkopirycie i siegenicie. Tworzą również, wraz z kalcylem oraz barytem, wydzielenia w obrębie spękań w pirotyynie i chalkopirycie. Charakteryzują się wysoką refleksyjnością i jasnożółtą barwą. Skład w mikroobszarze wskazuje na zawartości Ag w zakresie ok. 35–42 % wag. i zawartości rtęci od 54–56 % wag. oraz domieszki Co, Ni, Cu, Fe z siarczków z otoczenia (tab. 6).

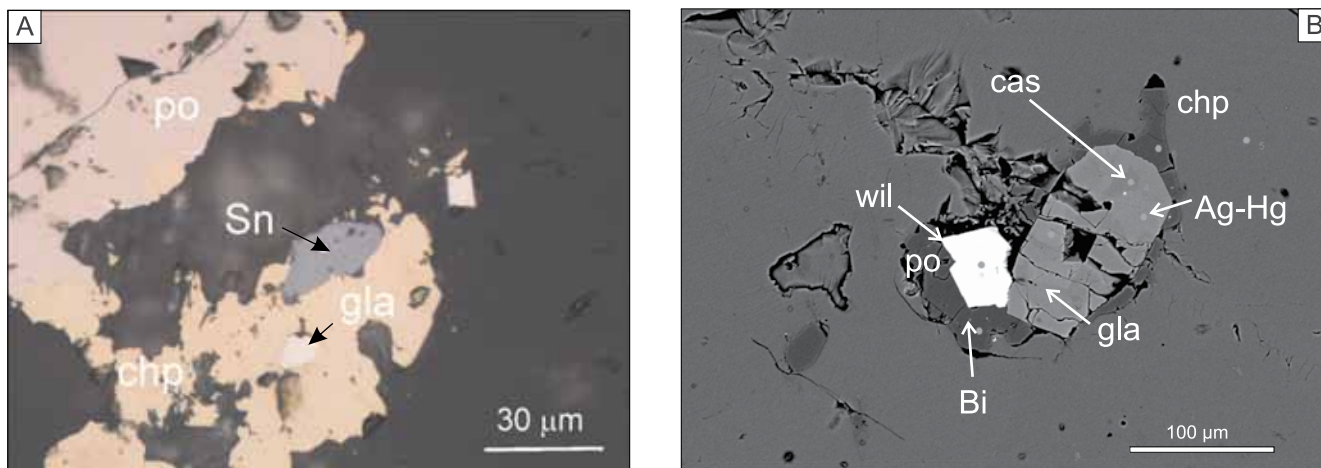
**Cynober** ( $\text{Hg}_2\text{S}$ ) – pojedyncze ziarenka tego minerału (o rozmiarach do ok. 10  $\mu\text{m}$  średnicy) stwierdzono w asocjacji z barytem oraz amalgamatem Ag-Hg i siarkosolami Co-Fe-Ni wraz z minerałami chlorytowymi w gniazdowych wystąpieniach w obrębie przerostów chalkopirytowo-pirotynowych. Skład chemiczny cynobru: Hg 79,4% wag., S ok. 13% wag. (tab. 6).

Tabela 6

**Skład chemiczny amalgamatu Ag-Hg oraz cynobru (pkt 1b)  
na podstawie badań w mikroobszarze (w % wag.).  
Próbka nr L4-08, kopalnia Beiyi**

Chemical composition of Ag-Hg amalgamate and cinnabar (point 1b) based on microprobe investigation (in wt %).  
Sample L4-08, the Beiyi mine

Pierwiastek	2a	2b	1	2c	1b
Co	0,458	0,458	1,360	1,450	0,207
Ni	0,328	0,328	0,755	0,880	0,121
Cu	0,596	0,596	0,451	0,410	1,646
Fe	2,909	2,909	1,266	0,957	2,112
S	1,180	1,180	1,028	0,147	13,279
Hg	55,744	55,744	54,745	55,888	79,422
Ag	34,810	34,810	39,591	39,176	0,123
Suma	96,025	96,025	99,196	98,908	96,910



**Fig. 7. Mineralizacja kasyterytowa w próbkach skal z kopalni Beiyi i okolic**

**A** – kasyteryt (Sn) narośnięty na chalkopirycie (chp), w którym widoczny jest kryształ glaukodotu (gla); po – pirotyt; próbka L4-08; **B** – przerosty willyamitu (wil) z glaukodotem (gla) w agregacie chalkopirytowo-pirotynowym (chp, po). Drobne wydzielenia kasyterytu (cas), bizmutu rodzimego (Bi) i amalgamatu Ag-Hg; obraz BSEI; próbka N20-11

Cassiterite mineralization in samples from the Beiyi mine and its vicinities

**A** – cassiterite (Sn) overgrowth on chalcopyrite (chp) with a glaucodot (gla) crystal; po – pyrrhotite; sample L4-08; **B** – intergrowth of willyamite (wil) (with glaucodot (gla) within chalcopyrite-pyrrhotite (chp, po) aggregate. Note: fine inserts of cassiterite (cas), native bismuth (Bi) and Ag-Hg amalgamate; BSEI; sample N20-11

**Tabela 7**

**Skład chemiczny kasyterytu na podstawie badań w mikroobszarze (w % wag.) Próbkę nr N20-08, kopalnia Beiyi**

Chemical composition of cassiterite based on microprobe investigation (in wt %). Sample N20-08, the Beiyi mine

Związek chemiczny	Skład chemiczny				
WO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,06	0,19	0,08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,00	0,10	0,01	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,32	0,00	0,07	0,02
SnO <sub>2</sub>	99,95	98,67	98,82	100,45	99,12
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,01	0,07	0,05	0,08
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,10	0,02	0,14	0,06
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,04	0,06	0,00	0,03
MnO	0,00	0,00	0,05	0,08	0,00
FeO	0,70	0,92	1,04	0,53	1,31
CuO	0,52	0,47	0,22	0,16	0,06
GdO	0,04	0,00	0,00	0,09	0,00
Suma	101,47	100,53	100,44	101,77	100,76

**Argentyt** (Ag<sub>2</sub>S) – został stwierdzony (próbka 0904) w postaci pojedynczego mikroziarenka (ok. 15 μm średnicy) narastającego na chalkopirycie. W asocjacji z tymi minerałami występują pirotyt, glaukodot, pirit, kasyteryt, costibit oraz siarczki z szeregu Fe-Co-Ni.

**TLENKI I WODOROTLENKI**

**Kasyteryt** (SnO<sub>2</sub>) – obserwowany w postaci niewielkich nieregularnych przerostów (5–50 μm długości) z kwarcem lub chlorytem w obrębie chalkopiryty lub na jego krawędziach oraz w postaci bardzo drobnych ziarenek (ok. 2–10 μm średnicy) w sfalerycie oraz w obrębie chalkopiryty lub pirotytu (fig. 5A, 5E, 7A, B). Skład chemiczny: SnO<sub>2</sub> 98–99,9% wag., FeO 0,4–1,8% wag. oraz domieszki MnO (<0,1% wag.), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<0,14% wag.), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (<0,1% wag.), TiO<sub>2</sub> (<0,32% wag.) i WO<sub>3</sub> (<0,2% wag.)

**Magnetyt** (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) – występuje w kilku postaciach. Jego drobne ziarenka (do ok. 30 μm średnicy) stwierdzono w pirotycie lub w interstycjach pomiędzy chalkopirycem i pirotytem w asocjacji z willyamitem i galeną (fig. 2D). Zastępują również pirotyt, tworząc niewielkie (<50 μm średnicy) wydzielenia na krawędziach pirotytu.

Minerały z grupy uwodnionych tlenków i wodorotlenków Fe zastępują pirotyt od jego krawędzi zewnętrznych. Również mogą tworzyć cienkie żyłki, tnące inne siarczki.

## DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

W artykule przedstawiono wyniki szczegółowych badań mikroskopowych w świetle odbitym oraz w mikroskopie elektronowym (CAMECA SX 100 wyposażonym w przystawkę EDS i WDS) kilkunastu próbek skał z polimetaliczną mineralizacją kruszcową z kopalni Beiyi oraz z jej okolic. Kopalnia Beiyi jest największą kopalnią rud hematytowych oraz siarczokowych rud Cu-Co występujących w obszarze górniczym rud żelaza Shilu w zachodniej części wyspy Hajnan w Południowych Chinach. Przedmiotem prac były tylko rudy siarczokowe, występujące poniżej bogatych rud Fe (tzw. itabiryty amfibolitowe), w spagowej partii mezo- i neoproterozoicznych, głównie słabo zmetamorfizowanych skał wulkanoklastycznych i osadowych, zaliczanych do grupy Shilu.

Mineralizacja kruszcowa reprezentowana jest głównie przez fragmenty rud pirotynowo-chalkopirytowych oraz kobaltonośnych pirytów (maks. domieszki izomorficzne do ok. 11% wag. Co), występujących głównie w zmienionych skałach węglanowo-krzemianowych i silnie kwarcowych skałach diopsydowo-tremolitowych, w postaci mniej lub bardziej masywnych agregatów ziarnistych, impregnacji i/lub żyłek o grubości do kilku-kilkunastu mm. Oprócz silnie kobaltonośnego pirytu, również pirotyn i chalkopiryt powszechnie zawierają różne domieszki metali (Co, Ni, Sb), głównie w postaci wrostków innych faz mineralnych. Chalkopiryt i pirotyn, oprócz licznych wrostków, tworzą również przerosty z innymi minerałami, takimi jak: glaukodot, costibit, kobaltyn, arsenopiryt, ullmannit, siegenit, sfaleryt, galena, tytanit, Co-bravoit, Fe-bravoit i kasyteryt. Wyniki prac pozwoliły udokumentować w złożu również dotychczas nie opisywane minerały kruszcowe (Bakun-Czubarow i in., 2011). Niewielkie kryształy (10–20  $\mu\text{m}$  średnicy) tworzą minerały Bi (matyldyt, cosalit i galenobizmutyn). W paragenezie z barytem, kalcytem i chlorytem pojawiają się amalgamaty Ag-Hg, cynober oraz argentyt. Obecność tak różnych grup minerałów siarczokowych (Fe, Co, Ni, Sb, Cu, Pb, Zn, As) oraz minerałów Bi, Pb i Ag, czy amalgamatów Ag-Hg wskazuje na różnorodność źródeł metali oraz rozwój wieloetapowych procesów hydrotermalnych w zakresie temperatur, co najmniej od średnich do niskich. Niektóre z powyższych minerałów, np. piryt, chalkopiryt czy sfaleryt występują w 2–3 generacjach.

Główna mineralizacja siarczkami Cu-Co-Fe występuje w skałach węglanowo-krzemianowych, np. skarnach diopsydowo-tremolitowych, wskazujących także na obecność w pobliżu kwaśnych intruzji i rozwój procesów skarnizacji nie tylko podczas metamorfizmu regionalnego, ale również w wyniku procesów metasomatyczno-kontaktowych (np. Kwak, 1986; Mikulski, 1996; Mainert i in., 2005; Bakun-Czubarow i in., 2010).

Dotychczasowe prace geologów chińskich wskazują na różnorodne procesy metalogeniczne, które doprowadziły do mineralizacji rudami Fe i Co-Cu w okręgu górniczym Shilu. Można je podzielić na kilka grup: (1) rudy Fe i Co-Cu powstały w wyniku działalności wysokotemperaturowych hydrotermalnych kontaktowo-metasomatycznych roztworów;

(2) rudy Fe powstały w wyniku procesów sedymentacyjno-metamorficznych, a rudy polimetaliczne z magmowych roztworów hydrotermalnych; (3) rudy Fe i Co-Cu powstały z solanek w wyniku procesów sedymentacyjno-metamorficznych; (4) obydwie typy rud uformowały się podczas metamorfizmu utworów wulkaniczno-osadowych i późniejszych procesów (np. Fang i in., 1994). Na podstawie badań inkluzji fluidalnych określono temperatury krystalizacji minerałów powstałych w wyniku procesów hydrotermalnych w zakresie od 400 (kwarc) – 340°C (hematyt) do około 220°C (piryt, baryt), (Yu, Lu, 1983).

Według Xu i in. (w druku) złoża rud żelaza i rud polimetalicznych Co-Cu zostały zaklasyfikowane do złóż tlenkowych Fe z Cu(Au) i Co (tzw. Shilu-type iron oxide-copper-(gold)-cobalt ore deposit). Tego typu złoża są ściśle kontrolowane litostratygraficznie, litologicznie i strukturalnie. Złoże Shilu powstało w wyniku wieloetapowych procesów metalogenicznych, obejmujących: proterozoiczną syngenezytyczną sedymentację metali, regionalny metamorfizm w epoce kaledońskiej (ok. 450 mln lat, Wang i in., 1992; Xu i in., 2007a), który doprowadził do powstania zmetamorfizowanych ubogich rud żelaza. Później podczas epoki hercyńsko-indochińskiej (ok. 330–240 mln lat; Li i in., 2002; Xu i in., 2007a, b) wskutek intruzji granitoidów doszło do skarnizacji skał i powstania stratyfikowanych tlenkowych rud Fe oraz rud siarczokowych Co-Cu. Następnie podczas epoki późnojanszańskiejskiej (90–130 mln lat) uformowały się niewielkie dąki wskutek rejuwenizacji starszych uskoków, co spowodowało powstanie najmłodszej generacji kruszców wskutek utlenienia i ługowania pierwotnej mineralizacji.

Niewielka liczba zbadanych próbek pochodzących z kopalni Beiyi ogranicza możliwość dokładnego określenia sukcesji mineralnych reprezentatywnych dla całego obszaru górniczego złóż rud żelaza i siarczków Cu-Co Shilu w Chinach. Tym niemniej przeprowadzone obserwacje wskazują na obecność 4–5 etapów okruszcowania w próbkach pochodzących z kopalni Beiyi i jej okolic. Można je zdefiniować następująco: (1) hematyt, magnetyt; (2) pirotyn, chalkopiryt, Co-piryt, sfaleryt; (3–4) piryt, glaukodot, kobaltyn, willyamit, ullmannit, chalkopiryt, galena, sfaleryt, tytanit, kasyteryt, arsenopiryt, amalgamat Ag-Hg, cosalit, costibit, galenobizmutyn, niezidentyfikowane fazy mineralne z grupy FeS-CoS-NiS oraz siegenit, Co-bravoit i Fe-bravoit; (5) uwodnione tlenki i wodorotlenki Fe.

Przeprowadzone w Uniwersytecie Stanowym w Kolorado (USA) wstępne badania wieku pirytów z silnie okwarcowanej skały diopsydowo-tremolitowej z okolic kopalni Beiyi, wykazały wiek izotopowy Re-Os młodszej generacji pirytu (etap 3–4) w granicach 240–260 mln lat.

Dla dokładnego odtworzenia sukcesji mineralizacji Fe oraz rud polimetalicznych Cu-Co konieczne są dalsze badania izotopowe i geochronologiczne rud i skał goszczących okruszcowanie.

**Podziękowania:** Autorzy serdecznie dziękują dr Piotrowi Dzierżanowskiemu i mgr Lidii Jeżak z Instytutu Geoche-

mii, Mineralogii i Petrografii Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego oraz dr Grzegorzowi Zielińskiemu z Laboratorium Analiz w Mikroobszarze Państwowego Instytutu Geologicznego-Państwowego Instytutu Badawcze-

go w Warszawie za wykonanie prac analitycznych. Prace badawcze wykonane zostały w ramach tematu (NB-C) sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki 590/2/CHI-NY/09/10/11/2012/0.

## LITERATURA

- BAKUN-CZUBAROW N., KUSIAK M., XU D., WANG ZH., KONECY P., KUSY D., 2010 — The Shilu iron-polymetallic ore deposits on Hainan Island, South China: origin of andradite and chemical dating of metallogenic processes. *Acta Univ. Szeged., Acta Min.*, **6**: 452.
- BAKUN-CZUBAROW N., MIKULSKI S.Z., XU D., KUSY D., WANG ZH., 2011 — A new ore mineral assemblages from the Shilu iron-polymetallic deposit, Hainan Island, South China. *Mineral. Mag.*, **75**, 3: 472.
- YU C., LU H., 1983 — An investigation into genesis of the Shilu iron deposit with special reference to its fluid inclusions. *Geochemistry*, **2**, 2: 127–145.
- DING S.J., HU J.M., SONG B., CHEN M.L., XIE S.Z., FAN Y., 2005a — U-Pb dating on zircons in deep-melted granites emplacing along the Baoban Group in Hainan Island, and its tectonic implication. *Sci. China (Series D)*, **35**, 10: 937–948.
- DING S., FU J., ZHOU T., DONG G., 2005B — The high-grade Baolum gold deposit, Hainan Island, China. *Mineral Deposit Research: Meeting the global challenge* (red. Jingwen Mao, Frank P. Bierlein): 1521–1522. Springer.
- FANG Z., XU S., CHEN K., XIA B., ZHAO J., MCCULLOCH M.T., 1994 — Minerogenesis of Shilu iron ores with special reference to Sm-Nd isotope geochemical characteristics of Shilu Group bimodal volcanic rocks in Hainan Island. *Chinese J. Geochem.*, **13**, 3: 223–235.
- KWAK T.A.P., 1986 — Fluid inclusions in skarns (carbonate replacement deposits). *J. Metamorphic Geol.*, **4**: 363–384.
- LI X.H., ZHOU H.W., CHUNG S.L., DING S.J., LIU Y., LEE C.Y., GE W.C., ZHANG Y.M., ZHANG R.J., 2002 — Geochemical and Sm-Nd isotopic characteristics of metabasites from central Hainan Island, South China and their tectonic significance. *The Island Arc*, **11**: 193–205.
- LU Y.F., CHEN K.X., ZHAN M.G., 1998 — Geochemical evidences for sedimentation-exhalation genesis of the Lilong strata-bound copper ore deposit in the western Yunnan Province. *Min. Dep.*, **17** (suppl.): 705–708 [abstrakt po angielsku].
- MANECKI A., ŁODZIŃSKI M., WRZAK J., 2011 — Glosariusz minerałów. Mineralpress, Kraków.
- MEINERT L.D., DIPPLE G.M., NICOLESCU S., 2005 — World skarn deposit. *Economic Geology*, **100** (anniversary volume): 299–336.
- MIKULSKI S.Z., 1996 — Gold mineralization within contact-metamorphic and shear zones in the “Golden Creek” quarry – the Złoty Stok Au-As deposit area (Sudetes). *Geol. Quart.*, **40**, 3: 407–442.
- PEN G.L., 1990 — Characteristics of sedimentary formations and some geotectonic problems on Hainan Island, China. *Geotect. Metallog.*, **14**, 4: 293–303 [abstrakt po angielsku].
- WANG H.Z., 1985 — The research of quartz in Shilu iron deposits of Hainan Island and its significance. *Earth Sci.*, **10**, 2: 77–83 [abstrakt po angielsku].
- XU D.R., XIA B., BAKUN-CZUBAROW N., MA C., LI P.C., ROBERT B., CHEN G.H., 2006 — Metamorphic characteristics of the Chenxing metabasite massif in Tunchang area, Hainan Island, South China and its tectonic implication. *Acta Petrol. Sinica*, **22**, 12: 2987–3006 [abstrakt po angielsku].
- XU D.R., XIA B., LI P.C., CHEN G., MA C., ZHANG Y.Q., 2007a — Protolith natures and U-Pb sensitive high mass-resolution ion microprobe (SHRIMP) zircon ages of the metabasites in Hainan Island, South China: Implications for geodynamic evolution since the late Precambrian. *The Island Arc*, **16**, 4: 575–597.
- XU D.R., MA C., LI P.C., XIA B., ZHANG Y.Q., 2007b — U-Pb SHRIMP-dating of zircon domains from metaclastic sedimentary rocks in Hainan Island, South China, and its geological significance. *Acta Geol. Sinica*, **81**, 3: 383–391 [abstrakt po angielsku].
- XU D., XIAO Y., BAKUN-CZUBAROW N., GUO F., WANG Z., WANG L., LIU Z., FU Q., HUANG J. (w druku) — The Shilu iron ore deposit in Hainan Province, South China: A hydrothermal iron oxide-copper-cobalt-(gold) deposit-type? *Ore Geol. Rev.*

## SUMMARY

The paper presents the results of detailed microscopic investigation and electron microprobe analyses of several ore samples from the Beiyi mine and its vicinities, using the CAMECA SX 100 equipped with EDS and WDS systems. The Beiyi mine is the largest one in terms of hematite and sulfide Co-Cu ore resources in the iron ore mining district of the Shilu deposit located in the western part of Hainan Island in Southern China. Our work focused only on sulfide ores that occur below the hematite ores (amphibolite itabirites), in the bottom part of the 6th sequence of the Shilu Group,

which consists of Meso- and Neoproterozoic weakly metamorphosed (only partially to amphibolitic facies) volcanoclastic and sedimentary rocks (Xu *et al.*, in press).

The ores are represented mainly by fragments of pyrrhotite-chalcopyrite and Co-bearing pyrites (up to 11 wt. % Co admixtures) hosted mainly by altered calc-silicate rocks and strongly silicified diopside-tremolite rocks as more or less massive coarse aggregates, dissemination and/or veinlets up to several mm in thickness. Besides, Co-bearing pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite commonly contain metallic admixtures



res (Co, Ni, and Sb) mainly as inserts of different ore minerals. Chalcopyrite and pyrrhotite may contain numerous solid inclusions, overgrowths and intergrowths of subordinate sulfides, such as: glaucodot, costibite, cobaltite, arsenopyrite, ullmannite, siegenite, sphalerite, galena, titanite, Co-bravoite, Fe-bravoite and cassiterite. Results of our investigation also allowed describing new minerals unknown yet from the Shilu deposit (Bakun-Czubarow *et al.*, 2011). Tiny crystals (10–20 µm in size) of Bi minerals (matildite, cosalite and galeno-bismutite) are also present. Moreover, in association with barite, calcite and chlorite, Ag-Hg amalgamate, cinnabar and argentite can occur. The presence of variable sulfides (Fe, Co, Ni, Sb, Cu, Pb, Zn and As) as well as minerals of Bi, Pb and Ag and Ag-Hg amalgamate indicates different sources of metals and precipitation of multistage ore minerals from medium to low temperature hydrothermal fluids. Some of minerals, such as pyrite, chalcopyrite or sphalerite, occur in 2–3 generations.

The main ore mineralization represented by Cu-Co-Fe sulfides occur in calc-silicate rocks, e.g. diopside-tremolite skarns, strongly suggests the near presence of a granitoid intrusion and development of skarnization processes not only during regional metamorphism but rather for intrusive contact-metasomatic alteration (e.g. Kwak, 1986; Mikulski, 1996; Mainert *et al.*, 2005; Bakun-Czubarow *et al.*, 2010; Xu *et al.*, in press).

At present, Xu *et al.* (in press) classified the Fe and polymetallic Co-Cu ores to the Shilu-type iron oxide-copper-(gold)-cobalt ore deposit (IOCG). IOCG deposits are strongly lithostratigraphically, lithologically and structurally controlled. The Shilu deposit formed in multistage metallogenic processes: from Proterozoic syngenetic sedi-

mentation of metals, through regional metamorphism in the Caledonian epoch (ca. 450 Ma, Wang *et al.*, 1992; Xu *et al.*, 2007a), which caused formation of metamorphosed poor iron ores, and later, during the Hercynian-Indosinian orogenesis (ca. 330–240 Ma; Li *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2007a, b), underwent granitoids intrusion that caused skarnization of rocks and formation of stratiform-type iron oxide and Co-Cu sulfide ores. Subsequently, during the Late Yanshanian epoch (90–130 Ma), small dykes formed and there was a crystallization of the younger generation of ores in the form of veinlets, as results of oxidation and leaching of primary IOCG mineralization.

Small number of samples from the Beiyi mine strongly limited our possibility for recognition of the mineral succession representative for the Shilu mining district in China. However, our results suggest 4–5 stages of ore precipitation recorded in the samples from the Beiyi mine and its vicinities. In general, they are as follows: (1) hematite, magnetite; (2) pyrrhotite, chalcopyrite, Co-pyrite, sphalerite; (3–4) pyrite, glaucodot, cobaltite, cobalt pentlandite, willyamite, ullmannite, chalcopyrite, galena, sphalerite, cassiterite, arsenopyrite, Ag-Hg amalgamate, cosalite, costibite, native bismuth, matildite, cinnabar, galenobismuthite, undefined mineral phases of the FeS-CoS-NiS group, siegenite, Co-bravoite and Fe-bravoite; (5) Fe-hydroxides.

The preliminary results of Re-Os isotope datings, carried out in co-operation with CSU (USA) on younger generation pyrite (without Co-admixtures; stage 3–4) hosted by strongly silicified diopside-tremolite rocks from the Beiyi mine revealed pyrite crystallization during the time interval from 240 to 260 Ma.

