

胶东焦家金成矿带 2420~3206 m 垂深金矿物 和黄铁矿微量元素特征*

刘鹏瑞, 杨德平, 宋英昕, 舒 磊, 刘继梅

(山东省地质科学研究所, 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013)

摘要 在胶东莱州吴一村地区完成的 3266.06 m 深钻, 是目前焦家金成矿带最深见矿钻孔, 研究钻孔揭露的深部矿石中金矿物及黄铁矿微量元素特征, 对探讨深部成矿作用演化具有重要意义。笔者采取深钻中 2420~3206 m 垂深的岩(矿)芯样品进行了详细的岩相学和矿相学研究, 结合扫描电镜和电子探针微区分析, 研究了矿石中金矿物的赋存状态和成分。对不同成矿阶段形成的黄铁矿进行了 LA-ICPMS 微量元素分析。研究结果表明, 深部矿石中载金矿物主要为黄铁矿, 其次为石英、黄铜矿、方铅矿, 可见金主要以自然金和银金矿的形式存在, 以晶隙金和裂隙金为主, 其次为包体金。与浅部金矿床比较, 深部金的成色较高。黄铁矿分为 6 种类型, 第 I 成矿阶段形成富 Co 型黄铁矿 Py1, 第 II 成矿阶段形成富 Ni 型黄铁矿 Py2a 和 Py2b, 第 III 成矿阶段形成富 Au、As 型黄铁矿 Py3a 和富 Au、Ag、Pb、Bi 型黄铁矿 Py3b, 第 IV 成矿阶段形成贫微量元素黄铁矿 Py4。其中, Py1 和 Py2a 发生强烈破碎, 裂隙表面对热液中的 Au 络合物产生吸附作用, 对金沉淀富集起重要作用。黄铁矿中 Co、Ni、As 等微量元素主要以类质同象形式赋存, 而 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi 等主要以纳米级、微米级矿物包体形式赋存。Pb+Bi、Cu+Pb+Zn、Te+Bi 与 Au+Ag 呈明显正相关, 而 Au 与 As 相关性较差。黄铁矿中 Co、Ni 含量较低, 而 Au+Ag+As 或 Au+Ag+Pb+Bi+Cu 含量较高指示成矿有利。另外, 黄铁矿中 Co、Ni 含量较高, 并且破碎强烈, 成矿相关元素含量较高也指示成矿有利。

关键词 金的赋存状态; 黄铁矿; LA-ICPMS; 微量元素特征; 焦家金成矿带深部; 胶东

中图分类号: P618.51

文献标志码: A

Characteristics of trace elements of gold minerals and pyrite in 2420~3206 m vertical depth in Jiaojia gold metallogenic belt, Jiaodong

LIU PengRui, YANG DePing, SONG YingXin, SHU Lei and LIU JiMei

(Shandong Institute of Geological Sciences, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resource, Utilization of Ministry of Natural Resources, Key Laboratory of Metallogenic Geological Processes and Resource Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, Shandong, China)

Abstract

The 3266.06 m deep drilling completed in Wuyi Village, Laizhou, Jiaodong is the deepest ore-finding borehole in Jiaojia metallogenic belt at present. It holds great significance in studying the occurrence of gold and the composition of trace elements of pyrite in the deep ore revealed by the borehole, revealing insights into deep mineralization evolution. Detailed petrographic and mineralogical studies were carried out on rock core samples obtained from 2420 to 3206 m vertical depth in deep drilling. The occurrence and composition of gold minerals in ores

* 本文得到国家重点研发计划项目(编号:2016YFC0600600)和山东省地质勘查项目(编号:鲁勘字(2014)11号)联合资助
第一作者简介 刘鹏瑞, 1963年生, 研究员, 主要从事岩石矿物学研究, Email: 1062319799@qq.com
收稿日期 2023-05-15; 改回日期 2023-08-21。秦思婷编辑。

were examined using scanning electron microscope(SEM) and electron probe micro analysis(EPMA). LA-ICPMS analysis was performed on trace elements in pyrite from different ore-forming stages. The results indicate that the main gold-bearing minerals are pyrite, followed by quartz, chalcopyrite, galena. The visible gold mainly exists in the form of natural gold and electrum, mainly in the form of crystal interface gold and fissure gold, secondly inclusion gold in the deep Jiaojia metallogenic belt. Compared with the shallow areas of the metallogenic belt, the deep gold exhibits higher fineness. Pyrite can be classified into six types: Co-rich Py1 formed in the first ore-forming stage, Ni-rich Py2a and Py2b formed in the second ore-forming stage, and Au, As-rich Py3a and Au, Ag, Pb, Bi-rich Py3b formed in the third ore-forming stage, Py4 with poor trace elements was formed in the fourth ore-forming stage. Py1 and Py2a are strongly crushed and the fracture surfaces adsorb Au complexes in the hydrothermal solution, which plays a crucial role in gold precipitation and enrichment. Trace elements such as Co, Ni and As in pyrite are primarily in the form of isomorphism, while Au, Ag, Cu, Pb, Zn and Bi mainly exist as nano-scale and micron scale mineral inclusions. Pb+Bi, Cu+Pb+Zn, Te+Bi are positively correlated with Au+Ag, while Au shows a weak correlation with As. The trace element characteristics of pyrite indicate the multi-origin of ore-forming hydrothermal fluid and ore-forming materials which are mixed sources of Precambrian metamorphic basement rocks, Mesozoic magmatites and a small amount of mantle materials. The content of Co and Ni in pyrite is low, while the content of Au+Ag+As or Au+Ag+Pb+Bi+Cu is high, indicating favorable mineralization. In addition, the content of Co and Ni in pyrite is high, and the crushing is strong, and the content of ore-forming related elements is high, indicating that the mineralization is favorable.

Key words: gold occurrence, pyrite, LA-ICPMS, characteristics of trace elements, deep Jiaojia gold metallogenic belt, Jiaodong

胶东受焦家断裂控制的焦家金成矿带是中国重要的金成矿带之一,发育破碎带蚀变岩型金矿。近年来对该成矿带的深部探矿取得了系列重要成果,在-2200~-1000 m深部相继发现了寺庄深部、焦家深部、朱郭李家深部、沙岭、招贤等多个大型、特大型金矿床(宋明春等,2008; 2010; 2011; 宋国政等,2017; 王英鹏等, 2022)。为进一步探索研究焦家金矿带深部地质特征及资源潜力,2018年山东省地质科学研究院在莱州吴一村地区成功实施了深度3266.06 m的科研深钻(ZK01),并在深部发现金矿体(于学峰等, 2019),为开展深部成矿作用研究提供了新的重要依据。

前人对焦家金成矿带中浅部蚀变岩型金矿中金矿的赋存状态做过许多研究,确定黄铁矿是主要载金矿物,其次为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、石英。矿石中的金可分为裂隙金、晶隙金和包体金等形式的可见金及不可见金。对不可见金的赋存形式还有争议,有学者认为以晶格金为主,有学者认为以纳米金形式为主(叶先贤等, 1991; Yang et al., 2011; 宋国政等, 2017; 张博等, 2018; 王英鹏等, 2022)。

热液矿床的形成,普遍经历了多阶段蚀变矿化作用,在水岩反应过程中流体成分的变化会在蚀变矿

物中留下痕迹。黄铁矿中的微量元素特征蕴含了丰富的矿床成因信息,对成矿物质来源、成矿流体演化和成矿过程具有指示作用。因此,金矿形成过程中黄铁矿特征变化及指示意义一直是人们感兴趣的课题。前人对焦家金矿带浅部金矿中黄铁矿的成因矿物学特征做过大量的研究工作,总结了黄铁矿的形态、成分、物理性质等标型特征,为研究金矿形成条件和成矿作用提供了大量有用信息(陈光远等, 1987; 李胜荣等, 1996; 赵利青等, 1997)。近年来,硫化物激光剥蚀等离子质谱(LA-ICPMS)微区原位分析得到了广泛应用,为精准测试黄铁矿的成分提供了有利条件,也为研究黄铁矿中不可见金的赋存状态、成矿精细过程提供了有效手段(范宏瑞等, 2018)。如Cook等(2009)通过对华北克拉通北缘东坪、黄土梁和后沟金矿床中的载金黄铁矿的LA-ICPMS微量元素分析,发现黄铁矿中存在大量呈纳米颗粒的不可见金,且Au与亲Cu元素Te、Bi具显著的正相关关系,认为Au-Te和Au-Bi络合物对于金的搬运和富集沉淀具有重要作用(毕诗健等, 2016)。林祖菁等(2019)采用LA-ICPMS分析了胶东三山岛金矿不同阶段黄铁矿中微量元素组成,发现黄铁矿晶格中 $w(\text{Au})$ 很低,大部分小于 1×10^{-6} ,认为金主要以可见金形式存在,早期形成的黄铁矿中

Co+Ni 含量很高,反映可能来源于岩浆岩源区,后期 Co/Ni 值逐渐降低,暗示了成矿流体温度逐渐降低(林祖菁等, 2019)。

目前,对焦家金成矿带-2000 m 以深矿化蚀变特征、金矿物及黄铁矿微量元素特征还缺乏系统研究,对金成矿热液成分演化、成矿过程的研究还不够深入。本文基于吴一村科研深钻 ZK01,对岩芯样品进行了详细的岩相学、矿相学研究,对黄铁矿进行了 LA-ICPMS 微区原位微量元素测试,研究了金矿物特征及赋存状态,黄铁矿类型,黄铁矿中主要微量元素的赋存状态、相关性及其含量变化特征,黄铁矿成分对成矿的指示,探讨了成矿物质来源及成矿热液演化和成矿过程,丰富了对胶东深部金成矿规律的认识。

1 区域地质背景

胶东地区位于华北克拉通东南缘,西临郯庐断裂,东南侧为大别-苏鲁超高压变质带,是一个主要由前寒武纪基底岩石组成、中生代构造-岩浆作用发育的区域。

胶西北矿集区是胶东金矿资源最丰富的地区,区内地表第四系广泛分布,基岩除零星分布的新生代古近纪五图群沉积岩和古元古代荆山群变质岩外,广泛分布有中生代燕山早期玲珑序列二长花岗岩(160~150 Ma)和燕山晚期郭家岭序列斑状花岗闪长岩(132~126 Ma),并有新太古代马连庄序列变辉长岩和栖霞序列片麻状英云闪岩分布(图 1)。脉岩主要有闪长玢岩、辉绿岩和煌斑岩。金矿床主要受招-平断裂、焦家断裂、三山岛断裂 3 条主干断裂构造控制,构成胶西北 3 条主要金矿带。焦家断裂长约 60 km 左右,走向 30°~50°,近地表倾角为 30°~50°,局部可达 80°,为一上陡、下缓的铲式断裂,断裂构造的主要形成期与金矿的主成矿期同步(宋明春等, 2010)。目前,学者普遍认为区内金矿床的形成与中生代构造-岩浆热液活动或碰撞造山作用有密切的联系(翟明国等, 2004; 毛景文等, 2005; 杨立强等, 2014)。

2 ZK01 深钻揭示的地质和深部矿化蚀变特征

2.1 地质特征

ZK01 深钻位于山东省莱州市吴一村东南,焦家断裂地表露头西侧,控制焦家断裂及金成矿带南段深部(图 1)。

由上到下揭露的主要地质体为第四系,新太古代马连庄序列栾家河单元变辉长岩和栖霞序列新庄单元片麻状英云闪长岩,燕山晚期玲珑序列崔召单元黑云二长花岗岩,黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩、碎裂状二长花岗岩、断层泥和构造角砾岩、黄铁绢英岩化碎裂状黑云二长花岗岩,玲珑序列二长花岗岩。断裂带深部构造岩由韧性变形为主的糜棱岩和以脆性变形为主的碎裂岩组成,韧性变形在断裂活动的早期形成,常被矿化蚀变掩盖,脆性变形特征表现为花岗岩的多次碎裂岩化作用,形成碎裂状花岗岩或花岗质碎裂岩(于学峰等, 2019)。断裂多期活动特征明显,表现为成矿前的左行压扭性活动,成矿期的右行张扭或右行张剪活动,成矿后断裂以压性为主兼扭性(苗来成等, 1997; 李厚民等, 2002; 李俊建等, 2005; 宋明春等, 2010)。

钻孔深度在 2416.29~3234.16 m 控制焦家断裂带,破碎蚀变带厚度大于 800 m; 于 2700.89~2854.59 m 处发现金矿层 6 个,总厚度 20.87 m,平均品位 1.85×10^{-6} ,最高品位 13.65×10^{-6} ,是由 320ZK01、ZK740、ZK717、ZK714、ZK712 等钻孔控制的寺庄、纱岭金矿主矿体向深部的延伸(图 2)(山东省地质科学研究院, 2018)。

2.2 深部蚀变类型及矿石特征

2416.29~3234.16 m 深度破碎蚀变带的蚀变类型主要为钾化、硅化、绢英岩化、黄铁矿化、黄铁绢英岩化、碳酸盐化。深部矿石中的金属矿物主要为黄铁矿、方铅矿、黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿、自然金、银金矿、局部见碲铋矿、辉碲铋矿及自然铋等;脉石矿物主要为斜长石、钾长石、石英、黑云母、绢云母、碳酸盐矿物、绿泥石、水云母等。其中黄铁矿是主要载金矿物,其次为黄铜矿和方铅矿、石英。根据蚀变和破碎程度分为 3 种矿石类型:① 黄铁绢英岩化碎裂状花岗岩型:矿石呈淡肉红色-灰白色,花岗岩特征清楚,早期钾化现象明显(图 3a、b)。矿石结构主要为变余花岗结构、压碎结构及填隙结构。金属矿物以黄铁矿为主,偶见黄铜矿,脉石矿物以长石、石英为主,少量绢云母、绿泥石等。黄铁石英脉或黄铁绢英岩脉较发育,充填于花岗岩的裂隙中,构成细脉、枝杈脉、网脉状构造,矿石品位变化较大,黄铁矿脉发育的地方金品位高;② 黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩型:矿石呈灰色、灰白色-淡肉红色。黄铁绢英岩化蚀变不均匀,较弱,常残留花岗岩外貌(图 3c、d)。黄铁石英细脉或黄铁绢英岩细脉、枝杈脉充填于岩石裂隙中构成脉状构

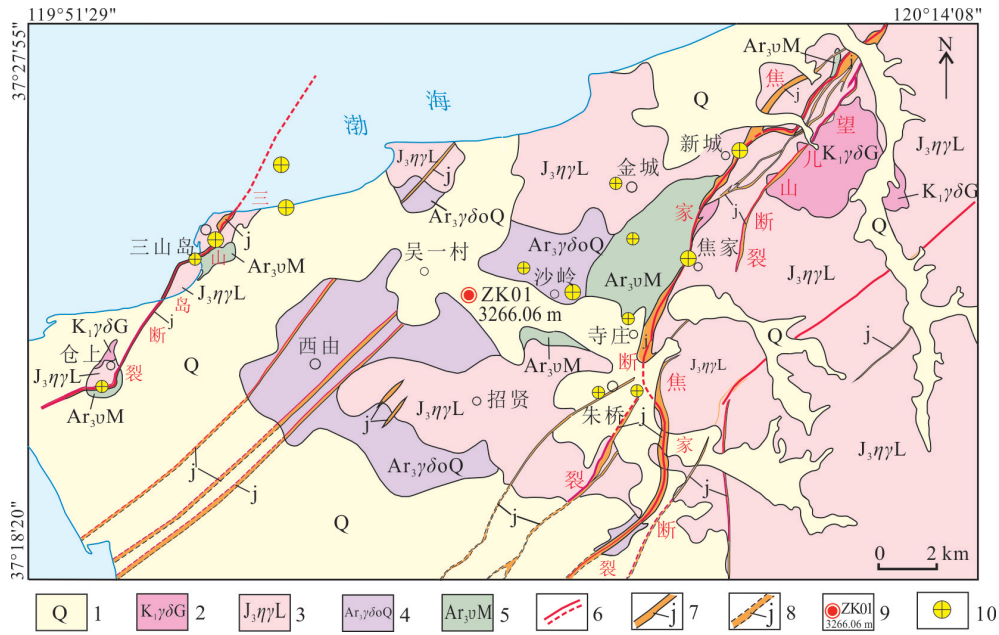


图1 焦家金矿带区域地质简图(据于学峰等, 2019)

1—第四系;2—白垩纪郭家岭序列花岗岩闪长岩;3—侏罗纪玲珑序列黑云二长花岗岩;4—新太古代栖霞序列片麻状英云闪长岩;5—新太古代马连庄序列变辉长岩;6—实测及推测断层;7—实测蚀变带;8—推测蚀变带;9—ZK01深钻位置及孔深;10—金矿床

Fig.1 The regional geological map of the Jiaojia gold metallogenic belt(after Yu et al., 2019)

1—Quaternary; 2—Cretaceous granodiorite of Guojialing sequence; 3—Jurassic biotite monzonitic granite of Linglong sequence; 4—Neoproterozoic gneissic tonalite of Qixia sequence; 5—Neoproterozoic metagabbro of Malian Zhuang sequence; 6—Measured and inferred fault; 7—Measured alteration zone; 8—Inferred alteration zone; 9—Position and depth of ZK01 deep hole; 10—Gold deposits

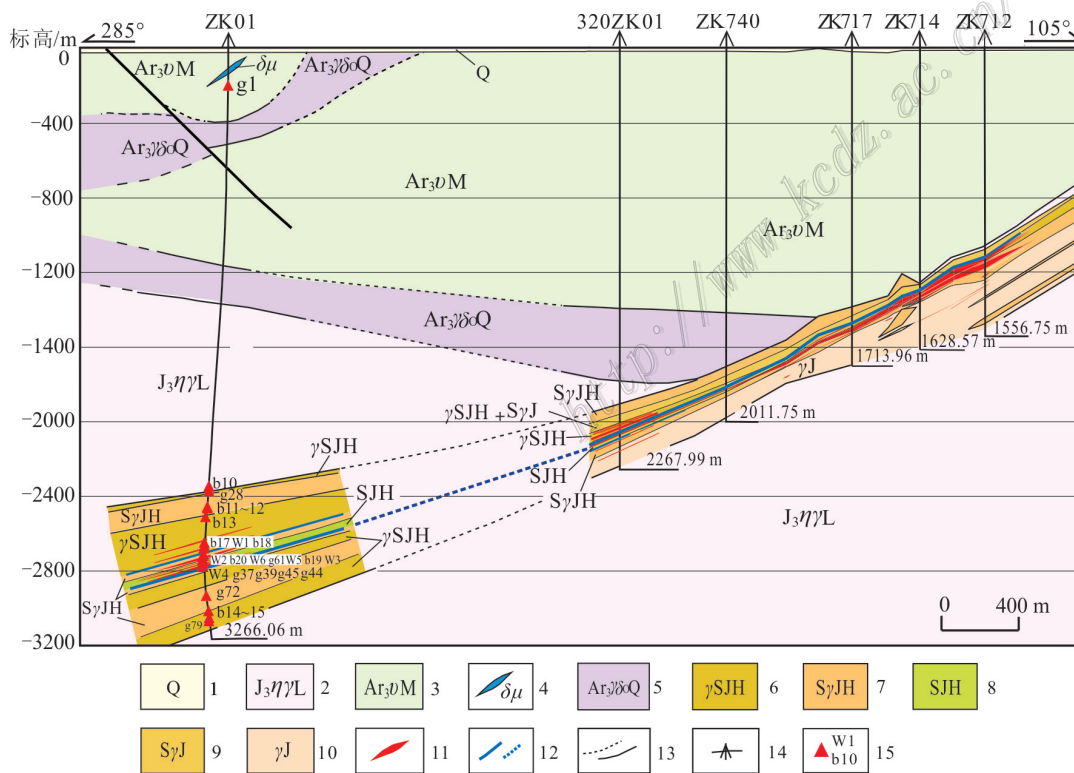


图2 吴一村地区ZK01深孔地质剖面及采样位置图

1—第四系;2—侏罗纪玲珑序列黑云二长花岗岩;3—新太古代栖霞序列片麻状英云闪长岩;4—新太古代马连庄序列变辉长岩;5—闪长玢岩;

6—黄铁绢英岩化碎裂状花岗岩;7—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩;8—黄铁绢英岩化碎裂岩;9—绢英岩化花岗质碎裂岩;10—绢英岩化花岗岩;11—金矿体;12—主断裂面;13—实测及推测地质界线;14—钻孔;15—采样点及编号

Fig.2 The geological section and sampling position of deep hole ZK01 in Wuyi Village area

1—Quaternary; 2—Jurassic biotite monzonitic granite of Linglong sequence; 3—Neoproterozoic gneissic tonalite of Qixia sequence; 4—Neoproterozoic metagabbro of Malian Zhuang sequence; 5—Diorite porphyrite; 6—Beresitized cataclastic granite; 7—Beresitized granitic cataclasite; 8—Beresitized cataclasite; 9—Phyllic granitic cataclasite; 10—Phyllic granite; 11—Gold orebody; 12—Main fracture surface; 13—Measured and inferred geological boundary; 14—Borehole; 15—Sampling point and number

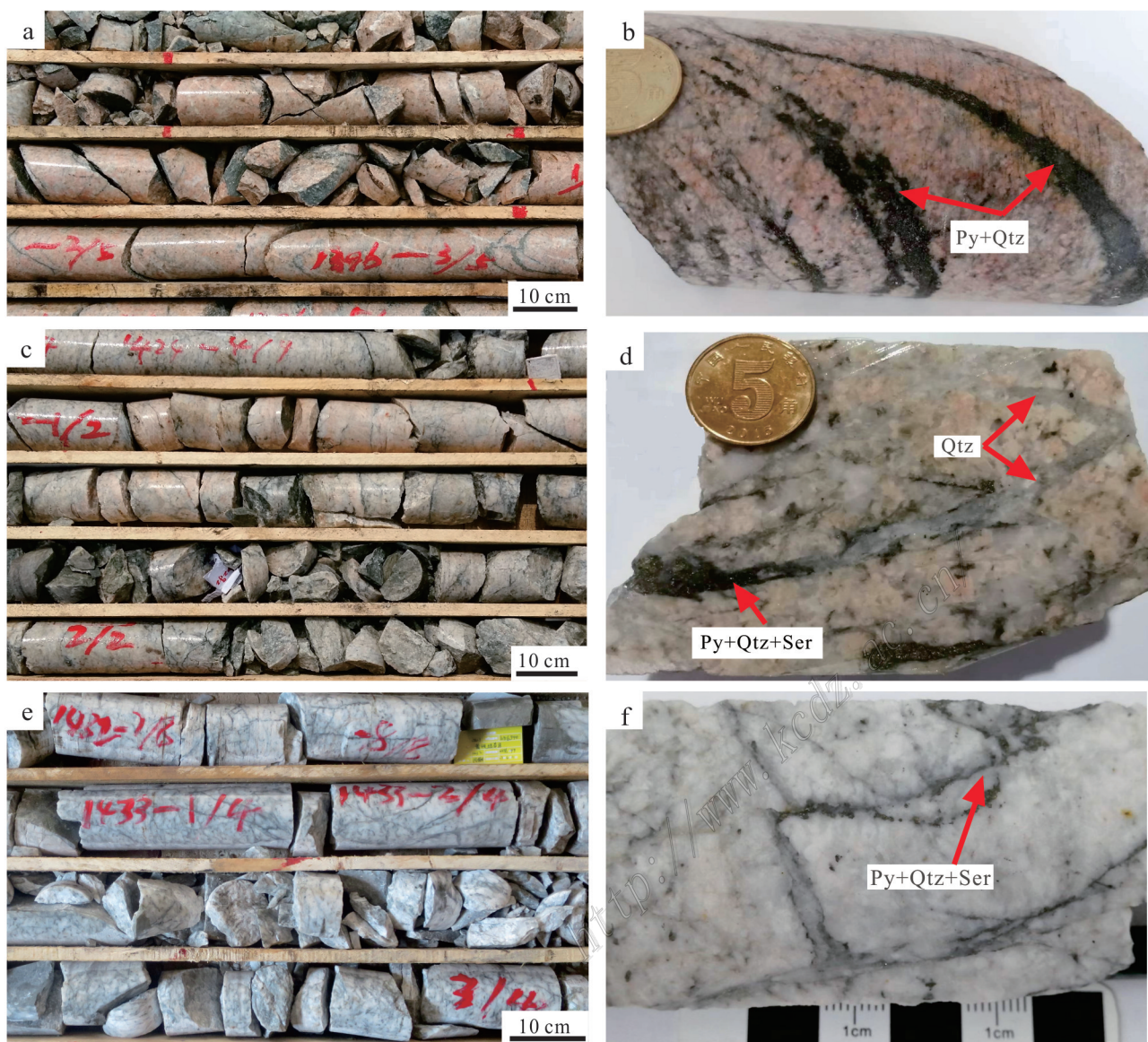


图 3 吴一村地区 ZK01 深孔中的金矿石类型

a, b. 黄铁绢英岩化碎裂状花岗岩,黄铁矿细脉发育,金赋存于黄铁矿细脉中;c, d. 黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩;e, f. 黄铁绢英岩化碎裂岩,岩石呈灰白色,破碎强烈形成碎粒岩、碎粉岩,发生黄铁绢英岩化,石英、黄铁矿呈网脉状分布

Py—黄铁矿;Qtz—石英;Ser—绢云母

Fig.3 Types of gold ore in ZK01 deep hole in Wuyi Village area

a, b. Beresitized cataclastic granite, pyrite veinlets develop and gold occurs in them; c, d. Beresitized granitic cataclasite; e, f. Beresitized cataclasite The rock is grayish white, broken strongly to form granulitic rock, and powdery rock, beresitized, quartz and pyrite are distributed in net veinlets

Py—Pyrite; Qtz—Quartz; Ser—Sericite

造,矿石品位变化较大;③黄铁绢英岩化碎裂岩(碎斑岩、碎粒岩、碎粉岩)型:矿石呈灰绿色-灰黑色,主要产于蚀变带中心,随着破碎程度升高,蚀变矿化增强,颜色变深(图3e、f)。矿石结构以他形-半自形粒状结构为主。金属矿物以黄铁矿为主,少量黄铜矿、方铅矿、闪锌矿,脉石矿物主要为长石、石英、绢云母、水云母。黄铁矿呈细粒浸染状或与石英、绢云母、水云母一起呈细脉、网脉充填于岩石裂隙中,构成细脉浸染状构造,局部形成稠密浸染状构造。上述深部矿化蚀变特征与浅部没有明显区别。

2.3 成矿阶段

根据岩石的破碎蚀变、矿化特征、矿物共生组合及相互穿插关系,将ZK01钻孔金矿化过程划分为4个阶段(图4):

(I)黄铁矿-石英阶段:在蚀变矿化作用早期,花岗质岩石发生红化、绿泥石化、硅化和绢英岩化蚀变,局部形成黄铁矿石英脉。主要蚀变矿物为石英、绢云母,少量绿泥石、黄铁矿等。

(II)金-石英-黄铁矿阶段(图5a~c、g、i):为早期主成矿阶段,发生较强的黄铁矿化及黄铁绢英岩化蚀变作用,主要蚀变矿物为黄铁矿、绢云母、石英、金矿物,局部见碲铋矿、辉碲铋矿。

(III)金-石英-多金属硫化物阶段(图5d、e、f、h):为晚期主成矿阶段,发生黄铁绢英岩化、硅化及水云母化蚀变作用,主要蚀变矿物为黄铁矿、绢云母、石英、水云母、方铅矿、黄铜矿、银金矿,少量闪锌矿及碳酸盐矿物等,局部见自然铋与方铅矿、黄铜矿共生。

(IV)重晶石-石英-碳酸盐矿物阶段:为成矿后阶段,蚀变矿物以石英和方解石为主,其次为重晶石,局部见黄铁矿、方铅矿。

3 样品采集与测试

3.1 样品采集

研究样品主要采集于吴一村地区ZK01钻孔深部的焦家破碎蚀变带内,深度从2420 m到3206 m(图

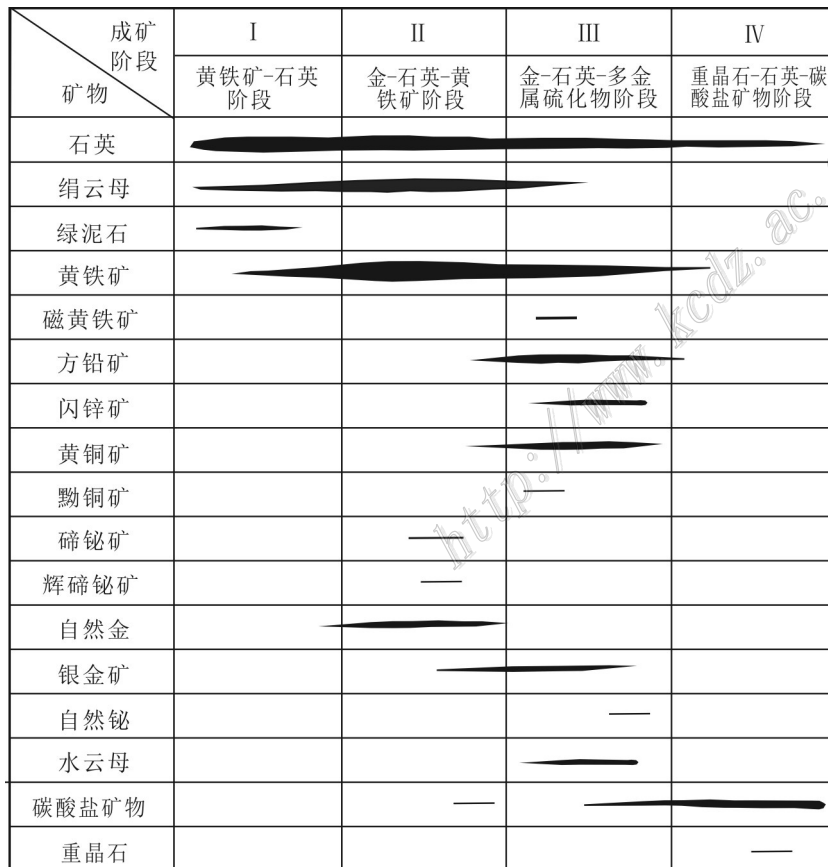


图4 吴一村地区深部金矿成矿阶段

Fig. 4 Gold metallogenic stage in deep in Wuyi Village area

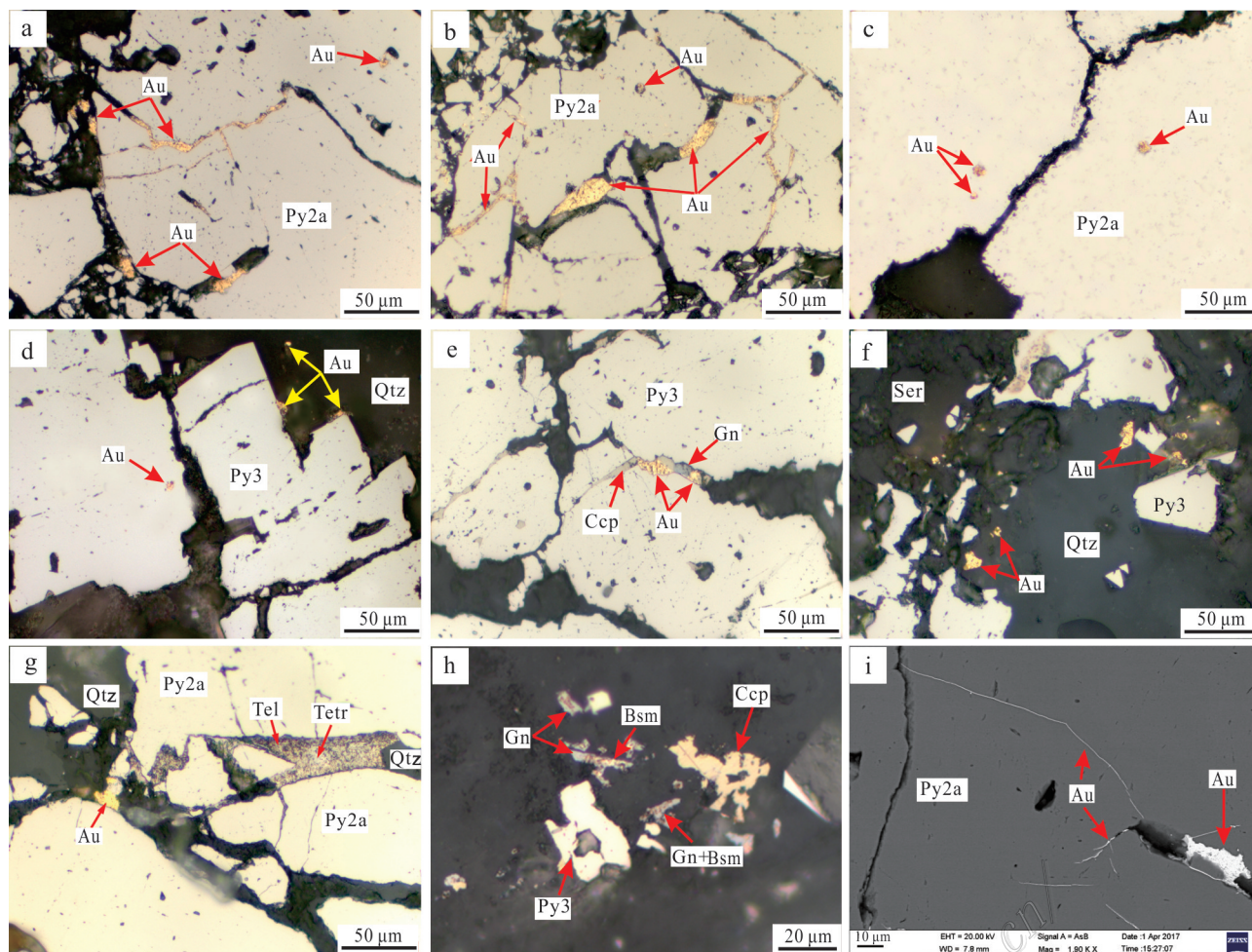


图5 吴一村地区ZK01深孔金矿石中金矿物显微分布特征

a. 第Ⅱ成矿阶段的金矿物呈角粒状、片状分布于黄铁矿裂隙中及裂隙中的石英、绢云母中；b. 第Ⅱ成矿阶段的金矿物呈片状、枝杈状、麦粒状分布于黄铁矿裂隙中，照片上部见圆粒状包体金；c. 第Ⅱ成矿阶段的黄铁矿中的圆角粒状包体金；d. 第Ⅲ成矿阶段的黄铁矿及石英中的角粒状包体金和分布在黄铁矿、石英间的晶隙金；e. 第Ⅲ成矿阶段的金矿物与黄铜矿、方铅矿连生，分布于黄铁矿颗粒间；f. 第Ⅲ成矿阶段的金矿物分布于石英和绢云母中；g. 第Ⅱ成矿阶段的金矿物呈角粒状与石英、绢云母一起分布于黄铁矿裂隙中，碲铋矿和辉碲铋矿连晶分布于黄铁矿裂隙中；h. 自然铋与方铅矿、黄铜矿、石英共生；i. 第Ⅱ成矿阶段金矿物呈片状或线状分布于黄铁矿裂隙中，线状金宽度小于1 μm

a~h为反射光显微照相；i为扫描电镜背散射成分像

Py—黄铁矿；Ccp—黄铜矿；Gn—方铅矿；Au—金矿物；Tel—碲铋矿；Tetr—辉碲铋矿；Bsm—自然铋；Qtz—石英

Fig.5 Microscopic distribution characteristics of gold minerals in gold ore in ZK01 deep hole in Wuyi Village area

a. The gold minerals of stage II mineralization are distributed in the cracks of pyrite in the form of horn-granular and flake and in the aggregates of quartz and sericite in the cracks of pyrite; b. The gold minerals of stage II mineralization are distributed in the cracks of pyrite in the form of flake, branch and wheat grain, and the round granular inclusion gold can be seen in the upper part of the photo; c. The rounded granular inclusion golds in pyrite of stage II mineralization; d. Horn-granular inclusion gold in pyrite and quartz, crystal interface gold between pyrite and quartz grains of stage III mineralization; e. The gold minerals of stage III mineralization are associated with chalcopyrite and galena and distributed among pyrite particles; f. The gold minerals of stage III mineralization are distributed in quartz and sericite; g. The gold minerals of stage II mineralization are horn-granular, along with quartz and sericite, distributed in the cracks of pyrite, and the tellurbismuthite and tetradymite are intercrystalline in the cracks of pyrite; h. Natural bismuth intergrowth with galena, chalcopyrite and quartz; i. The gold minerals of stage II mineralization are distributed in the form of flake and linear gold with width less than 1 μm in the cracks of pyrite

a~h—Micrograph under reflected light; i—SEM backscattered component image

Py—Pyrite; Ccp—Chalcopyrite; Gn—Galena; Au—Gold mineral; Tel—Tellurbismuthite; Tetr—Tetradymite; Bsm—Natural bismuth; Qtz—Quartz

2), 选择不同深度的矿石、矿化岩石及蚀变围岩中的黄铁矿样品,另有少量浅部黄铁矿样品,共102件。

对采集到的样品磨制了薄片、光片及光薄片,利用偏光显微镜进行了详细的岩相学和矿相学观察,

表1 吴一村地区ZK01深孔金矿石中金矿物的赋存特征统计表

Table 1 Statistics of occurrence characteristics of gold minerals in ZK01 deep hole in Wuyi Village area

对比项目	赋存特征	颗粒数/个	百分数/%	合计/%
裂隙金	独立分布在黄铁矿裂隙中	88	25.7	28.6
	与方铅矿黄铜矿连生,分布在黄铁矿裂隙中	10	2.9	
晶隙金	黄铁矿晶隙中	120	35.1	58.2
	黄铜矿与黄铁矿晶隙中	22	6.4	
	黄铜矿方铅矿与黄铁矿晶隙中	2	0.6	
	方铅矿与黄铁矿晶隙中	15	4.4	
	黄铁矿与非金属矿物粒间	18	5.3	
包体金	石英与绢云母粒间	22	6.4	13.2
	黄铁矿中	19	5.6	
	石英中	17	2.6	
	黄铜矿中	9	5	
合计		342	100	100

表2 吴一村地区ZK01深孔不同成矿阶段金矿物电子探针分析结果

Table 2 The EPMA analysis results of gold minerals in difference mineralization stages in deep hole ZK01 in Wuyi

样品 编号	成矿 阶段	Village area												Au成 色/%	名称
		w(B)/%													
		Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	Bi	S	Te	总和		
g35-1	II	89.07	8.43	0	0	0	0.37	0	0	0.84	0	0	98.70	902	自然金
g35-2	II	87.27	9.38	0.02	0	0	1.09	0.05	0	0.78	0.05	0.04	98.68	884	自然金
g35-3	II	88.75	8.11	0	0	0	1.57	0.03	0	0.57	0.09	0.00	99.12	895	自然金
g45-1	II	85.13	11.28	0.01	0	0	2.99	0	0	0.60	0.03	0.21	100.25	849	自然金
g45-2	II	88.01	7.41	0	0	1.36	0	0.03	0.77	0	0.09	0	97.67	901	自然金
g45-3	II	90.20	6.58	0.01	0	1.48	0	0	0.63	0.01	0.28	0	99.19	909	自然金
g45-4	II	86.37	10.82	0	0	2.89	0	0	0.62	0.01	0.74	0	101.45	851	自然金
g61-1	II	86.97	10.07	0.07	0	0.03	0.80	0	0	0.78	0.04	0.03	98.79	880	自然金
g61-2	II	87.39	10.47	0	0	0.02	0.77	0	0	0.81	0.05	0.03	99.54	878	自然金
g61-3	II	86.19	11.00	0	0	0	1.24	0	0	0.72	0.09	0.04	99.29	868	自然金
g61-4	II	86.30	10.24	0	0	0.04	1.04	0.02	0	0.73	0.13	0.03	98.53	876	自然金
g61-5	II	86.68	10.77	0.01	0	0	1.68	0.01	0	0.81	0.15	0.03	100.14	866	自然金
g37-1	III	80.02	16.14	0.06	0	1.41	0	0	0.72	0	0.07	0	98.43	813	自然金
g37-2	III	79.10	17.86	0.46	0	0	3.13	0.01	0.01	0.66	0.19	0.02	101.44	780	银金矿
g37-3	III	77.90	18.94	0.02	0	0	2.78	0	0	0.61	0.65	0.11	101.00	771	银金矿
g37-4	III	79.98	17.95	0.08	0	0	2.28	0	0	0.62	0.14	0.06	101.10	791	银金矿

注:据于学峰等(2019)按不同成矿阶段修改。

研究矿石物质组成、结构构造、矿物共生组合关系及金矿物的赋存状态。利用电子探针仪对金矿物进行了成分分析,共16个测点。选取黄铁矿样品进行LA-ICPMS微量元素测试,共92个测点。

3.2 测试方法

岩相学、矿相学研究及电子探针、扫描电镜测试工作在自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室进行。使用的偏光显微镜型号为ZEISS Axio-

ScopeA1,电子探针分析仪型号为JXA-8230,分析条件为加速电压20 kV,束流 2×10^{-8} A,束斑直径1 μm ,检出限0.01%,采用加拿大产ASTIMEX系列标准样;扫描电镜型号为ZEISS SUPRA55型场发射扫描电镜,分析条件为加速电压20 kV,束流 1×10^{-9} A。

黄铁矿LA-ICPMS微量元素测试工作在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成。分析仪器为Thermo Element II型质谱仪和New Wave UP213型

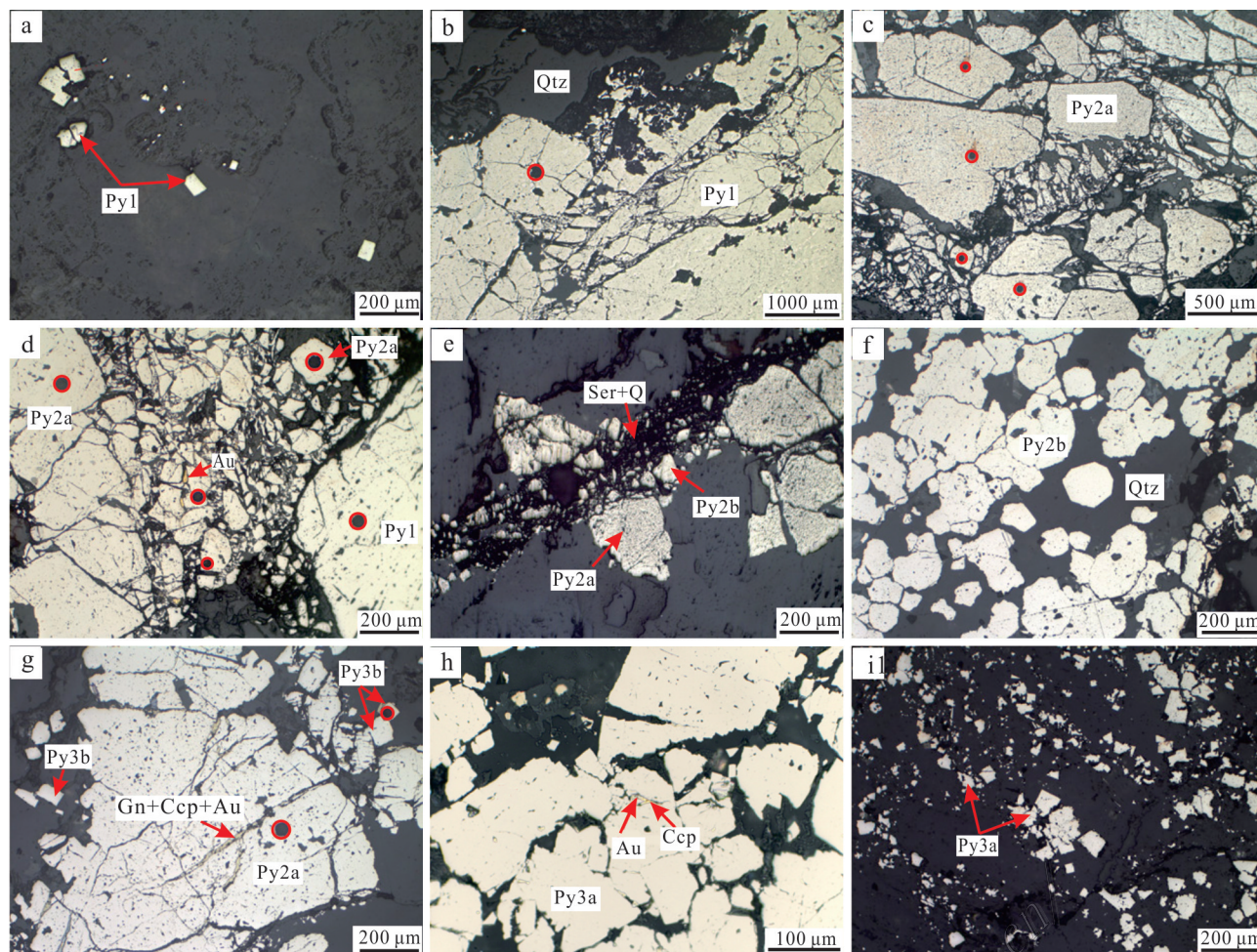


图 6 吴一村地区 ZK01 深孔各世代黄铁矿特征

a. 第 I 成矿阶段的黄铁矿(Py1),呈细粒浸染状分布于黄铁矿绢英岩中;b. 第 I 成矿阶段的黄铁矿(Py1)受后期应力作用形成碎裂结构;c. 第 II 成矿阶段早期的黄铁矿(Py2a),受应力作用形成碎裂结构;d. 第 I 成矿阶段的黄铁矿(Py1)和第 II 成矿阶段早期的黄铁矿(Py2a),受应力作用形成碎裂结构,遭受后期蚀变作用改造,见较多裂隙金;e. 第 II 成矿阶段早期的黄铁矿(Py2a)受应力作用形成碎裂结构,被第 II 成矿阶段晚期的黄铁矿绢英岩细脉(Py2b)穿插;f. 第 II 成矿阶段晚期的黄铁矿(Py2b),轻微破碎,粒度细,常见五角十二面体颗粒,含晶隙金;g. 第 II 成矿阶段的黄铁矿(Py2a)受应力破碎,裂隙中充填第 III 阶段的黄铜矿、方铅矿、闪锌矿及金矿物,周围分布第 III 阶段细粒自形黄铁矿(Py3b);h. 第 III 成矿阶段的自形粒状黄铁矿(Py3a),颗粒间分布有黄铜矿和银金矿;i. 第 III 成矿阶段形成的自形粒状黄铁矿(Py3a),呈细粒集合体,与水云母共生,分布在碎粒岩中

Py—黄铁矿;Ccp—黄铜矿;Gn—方铅矿;Au—金矿物;Qtz—石英;Ser—绢云母;红色圈—激光剥蚀坑

Fig.6 Characteristics of pyrites of different generations in deep hole ZK01 in Wuyi Village area

a. The pyrite(Py1) of the first ore-forming stage is distributed in the beresite in the form of fine grain dissemination; b. Pyrite(Py1) formed in the first mineralization stage was subjected to late stress to form cataclastic structure; c. Pyrite(Py2a) formed in the early second mineralization stage was subjected to stress to form cataclastic structure; d. Pyrite(Py1) formed in the first mineralization stage and pyrite(Py2a) formed in the early second mineralization stage formed cataclastic structure under the stress and was superimposed by late alteration, containing more fissure gold; e. The pyrite(Py2a) formed in the early second mineralization stage was subjected to stress to form cataclastic structure, which was cross cut by beresite veinlets(Py2b) formed in the late second mineralization stage; f. Pyrites(Py2b) formed in the second mineralization stage are slightly broken, fine grained, common pentagonal dodecahedral crystal, and contain interstitial gold; g. The pyrite(Py2a) formed in the second mineralization stage is broken by stress, and the cracks are filled with chalcopyrite, galena, sphalerite and gold minerals formed in the third mineralization stage, surrounded by the fine grained euhedral pyrite(Py3b) of the third mineralization stage; h. The euhedral granular pyrite(Py3a) formed in the third mineralization stage, there are chalcopyrite and electrum among the pyrite particles; i. The euhedral granular pyrites(Py3a) formed in the third mineralization stage are in the form of fine aggregate, and is symbiotically distributed in granulitic rock with hydromica

Py—Pyrite; Ccp—Chalcopyrite; Gn—Galena; Au—Gold mineral; Qtz—Quartz; Ser—Sericite; Red circles—Laser denudation pit

激光剥蚀系统,采用He作为剥蚀物质的载气。激光斑束直径40 μm ,频率10 Hz,样品表面能量密度约为15 J/cm^2 ,分析采用低分辨模式。每个样品分析点的分析时间为80 s,包括20 s的剥蚀前背景值测定,40 s的样品分析和20 s的吹扫时间。所有的分析数据都用标准样品进行校正,黄铁矿用NIST610和MASS-1标准样,Fe做内标。其中,MASS-1用于校准S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ga、Ge、As、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb,其余元素采用NIST610校准,分析误差小于10% (胡明月等,2008;袁继海,2011;赵令浩等,2018)。

4 分析结果

4.1 金矿物及碲铋矿物特征

(1) 结构特征

对25件样品,342个“可见金”颗粒的形态、粒度及赋存特征进行了统计。结果表明,金矿物形态以角粒状为主,片状、麦粒状、长角粒状、针状、线状次之,少量呈枝杈状、圆粒状、哑铃状(图5)。金矿物粒度多介于0.001~0.070 mm,按金矿物粒度分级标准。其中, ≤ 0.01 mm的微粒金占47.6%,0.01~0.037 mm的细粒金占43.7%,0.037~0.074 mm的中粒金占6.0%,粒度0.074~0.295 mm的粗粒金占2.7%,未见大于0.295 mm的巨粒金,扫描电镜下可见宽度小于1 μm 的线状金(图5i)。矿石中的金矿物主要分布于黄铁矿晶隙及裂隙中(图5a、b、d、g、i),包体金较少(图5b~d);其次与黄铜矿、方铅矿连生分布于黄铁矿晶隙及裂隙中(图5e),少量分布于石英粒间或包含于石英中(图5d、f)。其中,晶隙金、裂隙金、包体金分别占58.2%、28.6%、13.2%(表1)。

笔者研究发现,矿石中除金矿物外,还可见碲铋矿物,主要为碲铋矿、辉碲铋矿及自然铋。其中,碲铋矿多呈板条状微小颗粒分布在早期黄铁矿中,有的样品中可见碲铋矿与辉碲铋矿呈不混溶连晶,并与金矿物、石英、绢云母共生,充填于早期的黄铁矿裂隙中(图5g),形成于金-石英-黄铁矿阶段。自然铋较少见,多呈蠕虫状与方铅矿交生,有的与金矿物连生(图5h),主要分布在黄铁绢英岩化碎裂岩中,形成于金-石英-多金属硫化物阶段。

(2) 成分特征

主成矿阶段金矿物的电子探针分析结果显示,深部矿石中多数金矿物金含量(质量分数) $> 80\%$,少数 $\leq 80\%$,金成色771~909,平均857,普遍含微量

Fe、Bi、Zn、Cu、S、As、Sb、Te等元素。第Ⅱ成矿阶段的金矿物多为自然金,成色较高,第Ⅲ成矿阶段的金矿物多为银金矿,成色较低(表2)。

4.2 黄铁矿微量元素特征

(1) 黄铁矿类型

不同成矿阶段形成的黄铁矿,虽然可以表现出不同结构和分布特征,但由于多期热液活动的叠加,使这种差异不明显。笔者根据详细的岩相学及矿相学观察,将深部矿石中的黄铁矿划分为6种类型:

Py1:形成于成矿早期的黄铁矿-石英阶段,由于后期蚀变作用的叠加,矿石中多不明显或被改造。主要见于充填于钾化花岗岩及绢英岩化花岗岩裂隙中的黄铁石英脉中,呈半自形粒状,常为立方体晶形,稀疏浸染状分布,常受后期应力作用呈碎裂结构(图6a、b)。

Py2a:形成于金-石英-黄铁矿阶段,大部分与石英组成团块或脉状,脉宽一般5 mm~2 cm,主要分布于黄铁绢英岩化碎裂状花岗岩中,其次为黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中,呈粗粒他形集合体,常受后期应力作用呈碎裂结构,裂隙被后期成矿物质充填,含较多裂隙金,局部见包体金(图6c~e、g)。

Py2b:形成于金-石英-黄铁矿阶段,多与石英、绢云母组成脉状或斑点状集合体,分布特征与Py2a相似,黄铁矿多呈细粒集合体,晶型复杂,常见五角十二面体晶形或五角十二面体与立方体的聚形,有轻微碎裂现象,含较多晶隙金,其次为包体金(图6e、f)。

Py3a:形成于金-石英-多金属硫化物阶段,主要分布于黄铁绢英岩中,呈细粒集合体,常与黄铜矿共生,局部与闪锌矿、方铅矿共生,含晶隙金较多(图6h、i)。

Py3b:形成于金-石英-多金属硫化物阶段,呈浸染状分布于早期粗粒黄铁矿的边部(图5h,图6g)常与方铅矿共生,局部与黄铜矿、自然铋共生。

Py4:形成于重晶石-石英-碳酸盐阶段,常分布在成矿晚期的石英、方解石脉中,含量较少。

(2) 黄铁矿中微量元素含量

利用LA-ICPMS对吴一村地区深部不同深度及不同成矿阶段的黄铁矿进行了测试。共分析了92个测点,获得了62种主微量元素的含量,其中金成矿相关元素Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi、Co、Ni、As、Sb、Se、Te等元素含量普遍高于检出限,而V、Cr、Ga、Ge、Mo、Cd、In、Sn、Ba、W等含量多低于或接近检出

表 3 吴一村地区 ZK01 深孔不同世代黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素分析结果

Table 3 LA-ICPMS analysis results of trace elements in different generations of pyrite in deep hole ZK01 in Wuyi

世代	样品编号	Village area												
		$w(B)/10^{-6}$												
		Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Bi	Se	Te	Co	Ni	
Py1	g79-1-1	<	3.86	19.04	46.95	1.87	7.11	0.43	23.64	<	0.57	2168.58	101.09	
	g79-1-4	<	2.83	20.47	25.00	2.19	7.02	<	25.42	30.49	1.81	2859.34	221.33	
	g79-1-3	0.14	0.05	<	0.60	6.51	9.89	<	3.10	4.38	0.29	2098.24	82.15	
	g79-1-2	0.03	<	5.96	0.23	5.40	0.64	<	0.04	<	<	1817.29	97.55	
	b10-2-3	0.02	0.02	<	<	3.14	16.76	0.01	0.04	4.77	0.16	2283.78	28.08	
	b13-1	0.21	0.68	3.87	4.58	8.83	57.65	0.18	17.35	3.54	<	162.39	45.97	
	b13-2	0.07	0.56	0.63	14.44	1.38	114.52	0.07	13.93	16.22	<	745.82	65.20	
	b14-1-1	0.02	<	0.67	0.23	5.18	41.09	<	0.05	<	0.18	657.12	13.83	
	g44-3-1	0.13	0.49	5.54	36.38	<	11.02	0.34	20.43	5.62	0.91	235.93	174.32	
	b18-0-1	<	0.04	1.16	2.13	4.15	197.22	0.08	2.56	<	0.18	663.88	79.84	
	g39-1-6	<	<	1.48	0.36	6.58	185.59	0.03	0.07	11.87	<	309.10	23.50	
	w5-1-1	0.15	0.22	7.97	13.32	0.58	39.33	0.01	19.27	4.38	0.23	1648.24	509.60	
	w6-2-1	0.17	0.26	10.37	45.98	0.03	42.71	3.37	10.61	9.44	0.02	2220.70	771.25	
	w6-3-1	3.81	5.20	8.42	520.16	0	127.64	0.09	46.42	4.98	0.93	1211.95	467.20	
	w6-3-2	0.75	2.94	7.58	144.95	0	86.23	0.10	49.25	4.57	1.15	1360.33	552.12	
	g1-1-1*	0.04	<	<	0.21	3.59	14.63	0.04	0.01	<	<	4804.28	68.66	
	g1-1-2*	0.35	14.51	27.09	3295.90	2.64	28.11	0.23	60.79	101.25	0.93	1194.60	1404.24	
	g1-2-1*	<	0.09	5.05	2.56	1.82	5.24	0.14	0.25	44.26	<	3524.02	1059.69	
	Py2a	w6-1-2	0.03	0.00	0.25	0.64	0.35	29.50	0.02	3.69	4.62	0.17	204.11	148.62
		w5-1-2	4.12	155.92	11.48	10.57	0	17.55	0.03	32.71	8.27	2.06	266.14	248.90
w5-1-3		0.28	2.09	3.88	10.37	0.20	45.03	0.02	12.73	7.76	0.28	171.67	974.35	
w2-3-1		0.08	0.86	6.91	1.98	0	52.19	0.02	3.69	10.32	0.83	204.41	345.23	
w2-1		0.05	0.19	7.94	1.71	0	21.68	0.03	17.56	1.67	0.64	448.99	457.59	
w2-3-2		0.02	0.26	0.27	0.47	0.27	10.15	0.01	0.13	7.20	0.17	123.66	304.47	
b20-1-1		0.45	3.65	41.59	8.14	0	26.48	0.03	38.01	0.28	0.75	460.25	426.31	
b20-1-2		0.28	1.25	6.73	8.63	0.30	99.43	0.01	3.93	4.36	0.09	896.31	524.92	
b20-2-4		0.12	0.00	4.30	6.36	0.84	38.41	0	5.21	9.13	0.32	118.49	714.48	
w4-3-1		2.55	17.24	182.82	68.93	4.14	43.96	0.37	39.39	1.36	0.86	318.32	509.24	
w4-1		0.20	3.99	10.72	26.46	0	52.63	0.27	12.58	5.93	0.16	202.36	301.19	
g37-1-1		0.40	4.37	10.45	30.11	<	27.40	0.24	12.07	<	1.05	423.10	410.35	
g37-2-2		0.62	0.35	8.86	3.27	1.68	80.83	0.05	51.50	9.41	1.31	506.35	350.01	
b19-1-1		1.12	15.12	29.73	901.09	0.34	72.25	0.42	67.26	1.85	0.72	503.27	163.24	
b14-1-2		0.12	0.52	2.71	30.77	<	528.28	0.45	8.22	10.86	<	342.82	144.51	
b20-2-1		1.57	8.81	76.56	71.81	0.35	62.00	0.50	62.72	13.49	3.69	62.81	385.67	
b20-2-2		0.45	1.53	20.94	26.22	7.95	50.26	0.20	40.46	7.57	2.36	25.81	406.00	
b20-2-3		0.12	0.47	9.51	17.36	0	41.49	0.66	8.37	15.11	1.11	10.64	107.22	
g61-1-2		0.44	2.03	11.73	36.84	16.65	20.49	0.16	30.82	43.37	2.53	39.39	284.12	
g61-1-1		<	<	4.73	0.01	4.89	38.79	<	<	<	2.61	22.99	132.74	
g61-2-1	0.64	2.90	9.40	20.66	4.92	48.80	0.13	13.96	11.85	3.89	25.19	158.38		
g61-2-2	7.92	25.88	78.09	458.97	<	49.73	0.64	276.26	<	8.85	220.97	921.96		
w1-3-1	0	0.13	0.80	0.81	0.52	514.24	0.06	2.98	0	0.85	293.76	213.51		
w5-1-4	0.05	0.02	1.76	1.73	0	10.66	0.01	0.62	5.77	0.22	79.83	260.62		
g39-2-1	0.52	12.75	6.12	211.08	3.04	262.59	0.22	9.30	<	<	68.46	457.60		
g39-2-2	<	1.07	6.46	34.13	1.86	336.64	1.80	2.54	<	0.27	115.07	374.58		
w6-2-2	0.82	1.56	3.83	36.65	0	451.65	0.01	7.50	0.16	0.16	400.37	398.67		
w6-3-3	0.12	0.32	2.52	12.13	0.87	249.37	0.10	6.13	0.80	0.14	465.77	686.48		

续表 3
Continued Table 3

世代	样品编号	$w(B)/10^{-6}$											
		Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Bi	Se	Te	Co	Ni
Py2b	b15-1-1	<	0.03	2.98	1.64	1.30	78.29	0.01	0.09	1.11	0.10	55.41	<
	g39-1-1	0.09	0.57	1.24	2.23	0.54	113.76	<	0.29	4.24	<	7.77	<
	g39-1-2	0.71	2.57	16.81	44.62	3.56	68.23	0.27	6.79	4.29	0.31	7.53	30.91
	b19-1-2	0.17	0.98	7.12	16.22	0.31	121.50	0.24	7.85	1.24	0.10	59.42	121.05
	b17-2	0.01	0.12	1.48	4.85	0	205.90	0.08	0.92	0.91	0.04	3.63	2.75
	b17-3	0.16	0.70	139.25	14.86	0	206.65	0.11	11.48	1.88	0.23	6.10	4.51
	b18-2-1	0.43	0.84	31.31	59.81	0.24	85.25	3.89	11.35	7.13	0.43	137.97	30.08
	g44-1-1	0.05	0.61	2.97	37.53	<	13.65	0.10	25.49	30.44	0.82	24.14	78.64
	g44-1-2	0.05	0.02	1.06	0.70	5.86	29.60	0.14	2.56	<	0.06	45.12	124.26
	g44-1-3	0.03	0.10	0.19	0.66	<	7.28	<	1.02	6.97	<	4.87	27.88
	g44-2	1.12	0.12	0.67	8.34	3.44	<	0.03	5.04	<	0.26	9.37	79.40
	g45-1	0.46	2.14	9.85	89.32	2.75	14.90	0.07	34.38	3.24	0.36	25.89	30.91
	g72-2-1	<	0.09	<	1.13	3.94	10.68	<	2.09	9.73	0.22	61.83	58.47
	g72-2-2	0.06	0.66	4.46	28.72	3.97	8.04	<	7.71	7.98	0.25	96.49	85.67
	g28-2	<	0.22	6.25	24.48	6.51	<	0.66	<	<	0.35	45.58	69.91
Py3a	g39-1-3	1.71	8.61	39.81	71.41	5.19	246.26	0.39	11.60	<	1.87	160.10	<
	g39-1-4	1.04	1.87	21.82	43.59	7.81	272.81	0.32	27.65	<	0.41	62.74	69.88
	g39-1-5	<	0.16	7.86	8.61	8.42	690.85	<	1.34	9.19	0.61	41.46	61.46
	w1-3-2	0.01	0.24	0.83	0.63	0	438.96	0.06	0.06	2.31	0.25	26.12	6.97
	b17-1-1	0.02	0.38	1.05	4.83	0	192.19	0.26	3.12	7.40	0.00	71.96	10.95
	b17-1-2	0.00	0.57	1.78	1.61	0	369.40	0.03	3.74	3.67	0.04	64.74	1.92
	b18-2	0.08	0.14	1.54	4.81	0	239.71	0.24	11.59	6.45	0.37	31.59	14.35
	g37-2-1	0.08	0.17	2.05	8.39	4.52	1759.96	0.18	5.68	<	<	6.72	19.94
	g37-2-3	0.18	1.74	5.04	34.82	<	1392.54	<	10.82	3.40	<	83.81	24.72
	g37-2-4	0.69	3.42	149.46	25.56	5.20	637.83	0.59	1.05	14.16	0.49	5.52	<
	g37-2-5	<	0.05	<	0.58	4.02	506.19	0.07	14.27	<	0.10	3.00	12.76
	g37-2-7	<	<	0.10	1.94	2.32	273.49	0.16	5.68	8.39	0.51	151.73	137.62
	g37-2-6	0.12	1.60	9.23	30.33	3.90	2170.63	0.31	10.82	<	0.15	0.21	35.42
	g37-3-1	<	0.12	2.06	2.20	2.83	1051.70	0.03	1.05	3.45	0.01	0.74	66.08
	g37-3-2	0.11	0.47	3.37	8.63	2.36	1743.77	0.25	14.27	4.51	0.30	0.98	29.09
	w3-1-1	0.03	0.04	0.45	1.33	0.00	322.35	0.00	1.16	2.05	0.40	7.35	7.94
	w3-1-2	0.17	3.22	10.08	35.62	0.04	320.00	0.56	27.84	1.50	0.21	9.72	20.72
	w4-3-2	0.08	0.52	126.01	43.53	0	1307.82	0.25	5.48	0.00	0.00	43.65	375.82
	b15-1-2	<	<	0.88	<	2.05	1716.02	0.12	0.26	<	1.40	37.41	<
	b12-2-1	0.56	4.90	1105.01	171.94	34.28	329.94	12.65	0.53	1.63	0.09	0.01	<
	b12-2-2	2.36	12.19	43.93	314.97	7.49	6289.85	8.14	1.57	<	0.37	65.33	139.12
	b12-3	0.03	0.43	38.57	7.74	<	339.87	0.48	1.43	12.11	0.20	23.69	1.82
	Py3b	w6-1-1	0.36	2.77	3.46	190.06	1.02	31.03	0.16	563.08	7.89	16.66	84.60
g45-3		0.97	7.71	16.70	701.61	2.09	23.65	0.00	70.37	<	1.09	44.33	11.25
g45-4		0.51	2.48	11.96	249.87	4.30	10.19	0.73	78.17	16.73	0.65	54.94	<
g28-1-2		0.21	2.20	45.45	510.42	2.03	9.17	20.13	18.00	6.65	0.55	6.00	<
b18-0-2*		1.07	7.08	291.80	2098.86	1.98	297.27	5.46	47.18	17.80	0.51	127.91	63.26
Py4	b14-2	<	0.91	<	25.95	1.16	99.74	<	6.75	<	0.12	95.58	76.96
	b11-2	0.06	0.29	11.86	73.41	<	<	0.22	0.67	<	0.07	2.90	<
	g45-2	<	<	2.81	0.74	4.76	4.71	0.26	0.07	<	<	48.98	27.29
	g1-3-1*	<	0.07	<	0.17	4.07	1.80	<	0.10	32.40	<	35.75	246.87
检出限		0.02	0.18	3.18	0.02	0.89	0.19	0.11	0.01	9.68	0.01	0.02	1.03

注：“<”代表低于检出限；“*”代表未参加参数统计测点。

表 4 吴一村地区 ZK01 深孔不同世代黄铁矿微量元素含量统计参数

Table 4 Statistical parameters of trace element content of pyrite in different generations in deep hole ZK01 in Wuyi

世代	参数	Village area												Co/Ni	Pb/Bi
		$w(B)/10^{-6}$													
		Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Bi	Se	Te	Co	Ni		
Py1 n=15	最小值	0.01	0.02	0.63	0.01	0	0.64	0.01	0.04	3.54	0	162.39	13.83	1.35	0.19
	最大值	3.81	5.20	20.47	520.16	8.83	197.22	3.37	49.25	30.49	1.81	2859.34	771.25	81.33	11.21
	平均值	0.37	1.16	6.42	57.02	3.09	62.96	0.33	15.48	7.97	0.43	1362.85	215.54	17.09	2.84
	中位值	0.07	0.26	5.54	13.32	2.19	41.09	0.07	13.93	4.84	0.18	1360.33	97.55	11.44	1.78
	标准方差	0.97	1.68	6.28	133.49	2.86	65.30	0.85	16.04	7.14	0.54	866.56	239.18	21.61	3.04
	变异系数	2.63	1.45	0.98	2.34	0.93	1.04	2.59	1.04	0.90	1.26	0.64	1.11	1.26	1.07
Py2a n=28	最小值	0	0	0.25	0.01	0	10.15	0	0.01	0	0	10.64	107.22	0.06	0.06
	最大值	7.92	155.92	182.82	901.09	16.65	528.28	1.80	276.26	43.37	8.85	896.31	974.35	3.08	22.71
	平均值	0.82	9.41	20.04	72.78	1.80	117.23	0.23	27.51	7.33	1.29	250.76	386.11	0.77	3.20
	中位值	0.28	1.39	7.42	14.75	0.39	49.27	0.08	10.68	5.30	0.73	204.26	362.29	0.61	1.71
	标准方差	1.65	29.40	37.65	186.31	3.51	156.10	0.37	52.44	8.15	1.84	207.43	221.83	0.74	5.06
	变异系数	2.00	3.13	1.88	2.56	1.95	1.33	1.58	1.91	1.11	1.43	0.83	0.57	0.96	1.58
Py2b n=15	最小值	0.01	0.02	0.19	0.66	0	0.10	0.01	0.01	0.91	0	3.63	0.52	0.12	0.27
	最大值	1.12	2.57	139.25	89.32	6.51	206.65	3.89	34.38	30.44	0.82	137.97	124.26	107.60	4896.23
	平均值	0.23	0.65	15.15	22.34	2.22	64.26	0.39	7.80	6.25	0.24	39.41	49.70	9.02	330.19
	中位值	0.06	0.57	2.98	14.86	1.30	29.60	0.08	5.04	4.84	0.23	25.89	30.91	0.84	2.60
	标准方差	0.32	0.77	35.30	26.02	2.21	70.93	0.98	9.94	7.19	0.21	38.84	42.09	27.53	1263.16
	变异系数	1.44	1.18	2.33	1.16	1.00	1.10	2.54	1.27	1.15	0.90	0.99	0.85	3.05	3.83
Py3a n=22	最小值	0	0.04	0.10	0.01	0	192.19	0	0.06	0	0	0.01	0.52	0.01	0.04
	最大值	2.36	12.19	1105.01	314.97	34.28	6289.85	12.65	27.84	14.16	1.87	160.10	375.82	310.88	326.11
	平均值	0.33	1.86	71.48	37.41	4.15	1027.82	1.15	7.32	5.19	0.35	40.84	47.21	21.01	27.48
	中位值	0.08	0.45	4.21	8.50	2.34	472.58	0.24	4.61	4.84	0.23	28.86	17.14	0.91	1.84
	标准方差	0.62	3.11	234.28	72.79	7.28	1328.72	3.08	8.17	3.40	0.46	45.80	83.86	66.80	78.94
	变异系数	1.86	1.67	3.28	1.95	1.75	1.29	2.69	1.12	0.65	1.31	1.12	1.78	3.18	2.87
Py3b n=4	最小值	0.21	2.20	3.46	190.06	1.02	9.17	0	18.00	4.84	0.55	6.00	0.52	1.81	0.34
	最大值	0.97	7.71	45.45	701.61	4.30	31.03	20.13	563.08	16.73	16.66	84.60	46.71	106.67	28.36
	平均值	0.51	3.79	19.39	412.99	2.36	18.51	5.25	182.40	9.03	4.73	47.47	14.75	31.02	10.47
	中位值	0.44	2.62	14.33	380.14	2.06	16.92	0.44	74.27	7.27	0.87	49.64	5.88	7.80	6.58
	标准方差	0.33	2.62	18.22	237.42	1.38	10.64	9.92	255.19	5.29	7.95	32.47	21.90	50.61	12.60
	变异系数	0.64	0.69	0.94	0.57	0.59	0.57	1.89	1.40	0.59	1.68	0.68	1.49	1.63	1.20
Py4 n=3	最小值	0.01	0.09	1.59	0.74	0.45	0.10	0.06	0.07	4.84	0	2.90	0.52	1.24	3.85
	最大值	0.06	0.91	11.86	73.41	4.76	99.74	0.26	6.75	4.84	0.12	95.58	76.96	5.63	110.27
	平均值	0.03	0.43	5.42	33.37	2.12	34.85	0.18	2.49	4.84	0.07	49.15	34.92	2.89	41.67
	中位值	0.01	0.29	2.81	25.95	1.16	4.71	0.22	0.67	4.84	0.07	48.98	27.29	1.79	10.90
	标准方差	0.03	0.43	5.61	36.90	2.31	56.24	0.11	3.70	0.00	0.06	46.34	38.79	2.39	59.51
	变异系数	1.07	0.99	1.04	1.11	1.09	1.61	0.61	1.48	0.00	0.94	0.94	1.11	0.83	1.43
全部 n=87	最小值	0.00	0	0.10	0.01	0	0.10	0	0.01	0	0	0.01	0.52	0.01	0.04
	最大值	7.92	155.92	1105.01	901.09	34.28	6289.85	20.13	563.08	43.37	16.66	2859.34	974.35	310.88	4896.23
	平均值	0.48	4.00	29.32	66.71	2.73	321.63	0.74	23.19	6.71	0.84	336.68	183.81	11.59	67.32
	中位值	0.12	0.57	6.12	14.44	1.16	68.23	0.10	7.71	4.84	0.27	71.96	79.84	1.10	2.07
	标准方差	1.09	17.00	121.26	152.99	4.48	782.24	2.68	67.28	6.54	2.08	606.01	224.35	38.29	525.41
	变异系数	2.29	4.25	4.14	2.29	1.64	2.43	3.65	2.90	0.98	2.48	1.80	1.22	3.30	7.81

注:比值单位为1;低于检出限数据用1/2检出限数据代替参与统计。

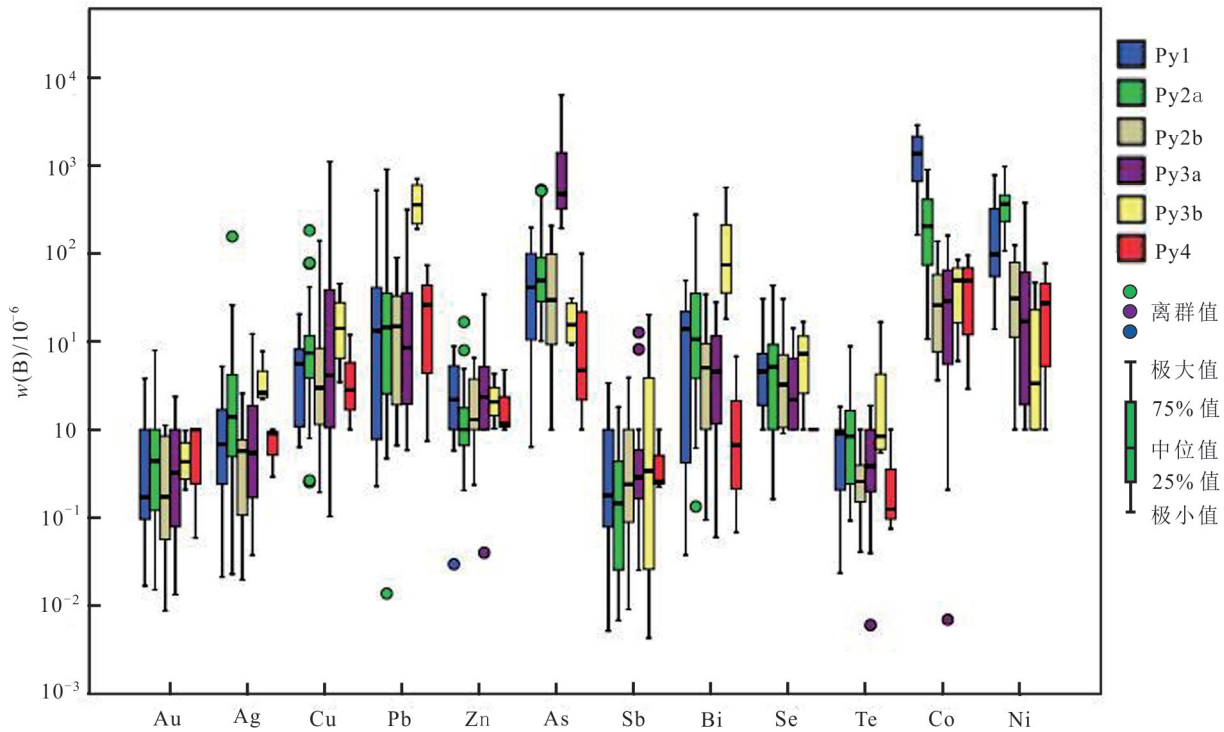


图7 吴一村地区ZK01深孔不同成矿阶段黄铁矿微量元素含量箱线图

Fig.7 Box plot of trace element content of pyrite in different mineralization stages of deep hole ZK01 in Wuyi village area

限,本文对这些含量极低的微量元素及与金成矿关系不大的元素不作讨论(表3),分黄铁矿类型统计了元素地球化学参数,并制作了箱线图(表4,图7)。

表3和图7显示,黄铁矿-石英阶段的黄铁矿Py1中Co在各类黄铁矿中的平均含量最高,其次是Ni,而Cu、As、Bi平均含量较低,Co/Ni值高,Pb/Bi值低。其中, $w(\text{Co})$ 为 $162.39 \times 10^{-6} \sim 2859.34 \times 10^{-6}$, 平均 1362.85×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 为 $13.83 \times 10^{-6} \sim 771.25 \times 10^{-6}$, 平均 215.54×10^{-6} , $w(\text{As})$ 为 $0.64 \times 10^{-6} \sim 197.22 \times 10^{-6}$, 平均 62.96×10^{-6} , $w(\text{Pb})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 520.16 \times 10^{-6}$, 平均 57.02×10^{-6} , $w(\text{Bi})$ 为 $0.04 \times 10^{-6} \sim 49.25 \times 10^{-6}$, 平均 15.4×10^{-6} , $w(\text{Au})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 3.81 \times 10^{-6}$, 平均 0.30×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 5.20 \times 10^{-6}$, 平均 1.16×10^{-6} , Co/Ni 为 $1.35 \sim 81.33$, 平均 17.09 , Pb/Bi 为 $0.19 \sim 11.21$, 平均 2.84 。Au、Pb 含量变化大,可能与后期成矿热液改造有关。

金-石英-黄铁矿阶段,黄铁矿分为2个亚类,Py2a中Co、Ni的平均含量较高且比较接近,Co平均含量明显低于Py1,Ni平均含量在各类中最高,Au、Ag、Cu、Pb、Bi等元素平均含量较高,Co/Ni值、Pb/Bi值低。其中, $w(\text{Co})$ 为 $10.64 \times 10^{-6} \sim 896.31 \times 10^{-6}$, 平均

250.76×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 为 $107.22 \times 10^{-6} \sim 974.35 \times 10^{-6}$, 平均 386.11×10^{-6} , $w(\text{As})$ 为 $10.15 \times 10^{-6} \sim 528.28 \times 10^{-6}$, 平均 117.23×10^{-6} , $w(\text{Pb})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 901.09 \times 10^{-6}$, 平均 72.78×10^{-6} , $w(\text{Bi})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 276.26 \times 10^{-6}$, 平均 27.51×10^{-6} , $w(\text{Au})$ 为 $0.00 \times 10^{-6} \sim 7.92 \times 10^{-6}$, 平均 0.82×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 为 $0.00 \times 10^{-6} \sim 155.92 \times 10^{-6}$, 平均 9.41×10^{-6} , Co/Ni 为 $0.06 \sim 3.08$, 平均 0.77 , Pb/Bi 为 $0.06 \sim 22.71$, 平均 3.20 。Ag、Au、Pb、Zn、Bi 含量变化较大,可能与后期成矿热液改造有关。

Py2b中Co、Ni平均含量明显较Py2a低,As平均含量较高,成矿元素平均含量较Py2a低,Co/Ni值较高,而Pb/Bi值在各类中最高。其中, $w(\text{Co})$ 为 $3.63 \times 10^{-6} \sim 137.97 \times 10^{-6}$, 平均 39.41×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 为 $0.52 \times 10^{-6} \sim 124.26 \times 10^{-6}$, 平均 49.70×10^{-6} , $w(\text{As})$ 为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 206.65 \times 10^{-6}$, 平均 64.26×10^{-6} , $w(\text{Pb})$ 为 $0.66 \times 10^{-6} \sim 89.32 \times 10^{-6}$, 平均 22.34×10^{-6} , $w(\text{Bi})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 34.38 \times 10^{-6}$, 平均 7.80×10^{-6} , $w(\text{Au})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 1.12 \times 10^{-6}$, 平均 0.23×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 2.57 \times 10^{-6}$, 平均 0.65×10^{-6} , Co/Ni 为 $0.12 \sim 107.60$, 平均 9.02 , Pb/Bi 为 $0.27 \sim 4896.00$, 平均 330.19 。

金-石英-多金属硫化物阶段黄铁矿也分为2个

亚类,Py3a中Co、Ni平均含量较低,As、Cu、Zn平均含量在各类中最高,Ag含量较高,Co/Ni值、Pb/Bi值较高。其中, $w(\text{Co})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 160.10 \times 10^{-6}$,平均 40.84×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 为 $0.52 \times 10^{-6} \sim 375.82 \times 10^{-6}$,平均 47.21×10^{-6} , $w(\text{As})$ 为 $192.00 \times 10^{-6} \sim 6289.85 \times 10^{-6}$,平均 1027.82×10^{-6} , $w(\text{Pb})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 314.97 \times 10^{-6}$,平均 37.41×10^{-6} , $w(\text{Bi})$ 为 $0.06 \times 10^{-6} \sim 27.84 \times 10^{-6}$,平均 7.32×10^{-6} , $w(\text{Au})$ 为 $0.00 \times 10^{-6} \sim 2.36 \times 10^{-6}$,平均 0.33×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 为 $0.04 \times 10^{-6} \sim 12.19 \times 10^{-6}$,平均 1.86×10^{-6} ,Co/Ni为0.01~310.88,平均21.01,Pb/Bi为0.04~326.11,平均27.48。

Py3b中Pb、Bi含量明显高于Py3a,也明显高于其他黄铁矿类型,Cu、Zn、As含量明显低于Py3a。其中, $w(\text{Co})$ 为 $6.00 \times 10^{-6} \sim 84.60 \times 10^{-6}$,平均 47.47×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 为 $0.52 \times 10^{-6} \sim 46.71 \times 10^{-6}$,平均 14.75×10^{-6} , $w(\text{As})$ 为 $9.17 \times 10^{-6} \sim 31.03 \times 10^{-6}$,平均 18.51×10^{-6} , $w(\text{Pb})$ 为 $190.06 \times 10^{-6} \sim 701.61 \times 10^{-6}$,平均 412.99×10^{-6} , $w(\text{Bi})$ 为 $18.00 \times 10^{-6} \sim 563.08 \times 10^{-6}$,平均 182.40×10^{-6} , $w(\text{Au})$ 为 $0.21 \times 10^{-6} \sim 0.97 \times 10^{-6}$,平均 0.51×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 为 $2.20 \times 10^{-6} \sim 7.71 \times 10^{-6}$,平均 3.79×10^{-6} ,Co/Ni为1.81~106.67,平均31.02,Pb/Bi为0.34~28.36,平均10.47。

重晶石-石英-碳酸盐矿物阶段,黄铁矿Py4中无明显富集元素。其中, $w(\text{Co})$ 为 $2.90 \times 10^{-6} \sim 95.58 \times 10^{-6}$,平均 49.15×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 为 $0.52 \times 10^{-6} \sim 76.96 \times 10^{-6}$,平均 34.92×10^{-6} , $w(\text{As})$ 为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 97.74 \times 10^{-6}$,平均 34.85×10^{-6} , $w(\text{Pb})$ 为 $0.74 \times 10^{-6} \sim 73.41 \times 10^{-6}$,平均 33.37×10^{-6} , $w(\text{Bi})$ 为 $0.07 \times 10^{-6} \sim 6.75 \times 10^{-6}$,平均 2.49×10^{-6} , $w(\text{Au})$ 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.06 \times 10^{-6}$,平均 0.03×10^{-6} , $w(\text{Ag})$ 为 $0.09 \times 10^{-6} \sim 0.91 \times 10^{-6}$,平均 0.43×10^{-6} ,Co/Ni为1.24~5.63,平均2.89,Pb/Bi为3.85~110.27,平均41.67。

5 讨论

5.1 可见金赋存状态

本文研究表明,焦家金成矿带深部与中浅部相似,黄铁矿是主要载金矿物,金主要以自然金和银金矿的形式存在。另外,矿石中发现少量碲铋矿、硫碲铋矿和自然铋,一般认为Te、Bi来源于地幔,这些矿物的出现,指示可能有少量幔源物质参与成矿。

显微镜下可见金常以晶隙金、裂隙金、包体金等形式分布于黄铁矿中。第Ⅱ成矿阶段存在较多裂隙金,黄铁矿破碎强烈并常伴随金品位明显升高,说明

强烈的构造活动使早期形成的黄铁矿发生破碎,使其比表面积大幅增加,成矿流体压力得以释放,Au从流体中沉淀,并充填于黄铁矿裂隙中,形成裂隙金,并伴随新黄铁矿的形成。第Ⅲ成矿阶段,随着流体温度的降低,流体中的成矿元素相对富集,形成细粒黄铁矿及方铅矿、黄铜矿、闪锌矿等多金属硫化物和细粒石英,形成晶隙金和包体金。

由表2可知,第Ⅱ成矿阶段形成的金矿物主要为自然金,金的成色较高,成矿温度相对较高,第Ⅲ成矿阶段形成的金矿物主要为银金矿,金的成色较低,表明成矿流体演化到后期成矿温度降低,金的成色也降低。

在焦家金成矿带的焦家、马塘、寺庄等矿区,-500 m标高以浅矿体金矿物成色为532~842,平均值670;-500~-1000 m标高矿体的金矿物成色为727~903,平均值827(宋明春等,2011);招贤矿区主矿体赋存标高-1260~-2170 m,金矿物成色为538~951,平均值794(王英鹏等,2022);而吴一村深孔控制的矿体赋存于2700.89~2854.59 m深度范围,其金矿物成色平均为857。由此可见,焦家金成矿带控制的蚀变岩型金矿,由浅部向深部金矿物成色逐渐升高。因金的成色与形成的温度正相关,指示深部金矿的成矿温度较高。

5.2 黄铁矿中微量元素的赋存状态及元素相关性

近年来,基于激光剥蚀方法对不同类型热液矿床中的黄铁矿进行了大量的研究,结果表明微量元素在黄铁矿中主要有3种赋存形式:①类质同象形式;②纳米矿物包裹体(直径 $<0.1 \mu\text{m}$)形式;③微米级的矿物包裹体。其中,Co、Ni、As、Se等元素常以类质同象形式进入黄铁矿的晶格,Au、Ag、Cu、Zn、Sb、Te、Pb、Bi、Cr、Sn、W等元素常以自然金、自然银、银金矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、铋矿物等矿物的纳米(直径 $<0.1 \mu\text{m}$)、微米矿物包体的形式存在于黄铁矿中(周涛发等,2010;Thomas et al., 2011;范宏瑞等,2018)。以类质同象或纳米矿物包体形式赋存的元素在激光束斑尺度(25 μm)下引起的剥蚀曲线一般近似为平直曲线,而以微米矿物包体形式赋存的元素则表现为尖峰样曲线。晶体化学参数(离子半径、电负性等)差异大,不具备类质同象赋存条件的元素表现为平直剥蚀曲线,可推断为以纳米矿物包体形式存在。

吴一村深钻中黄铁矿的LA-ICPMS激光剥蚀曲线显示Au多数为尖峰曲线,且Au与Ag信号常呈现

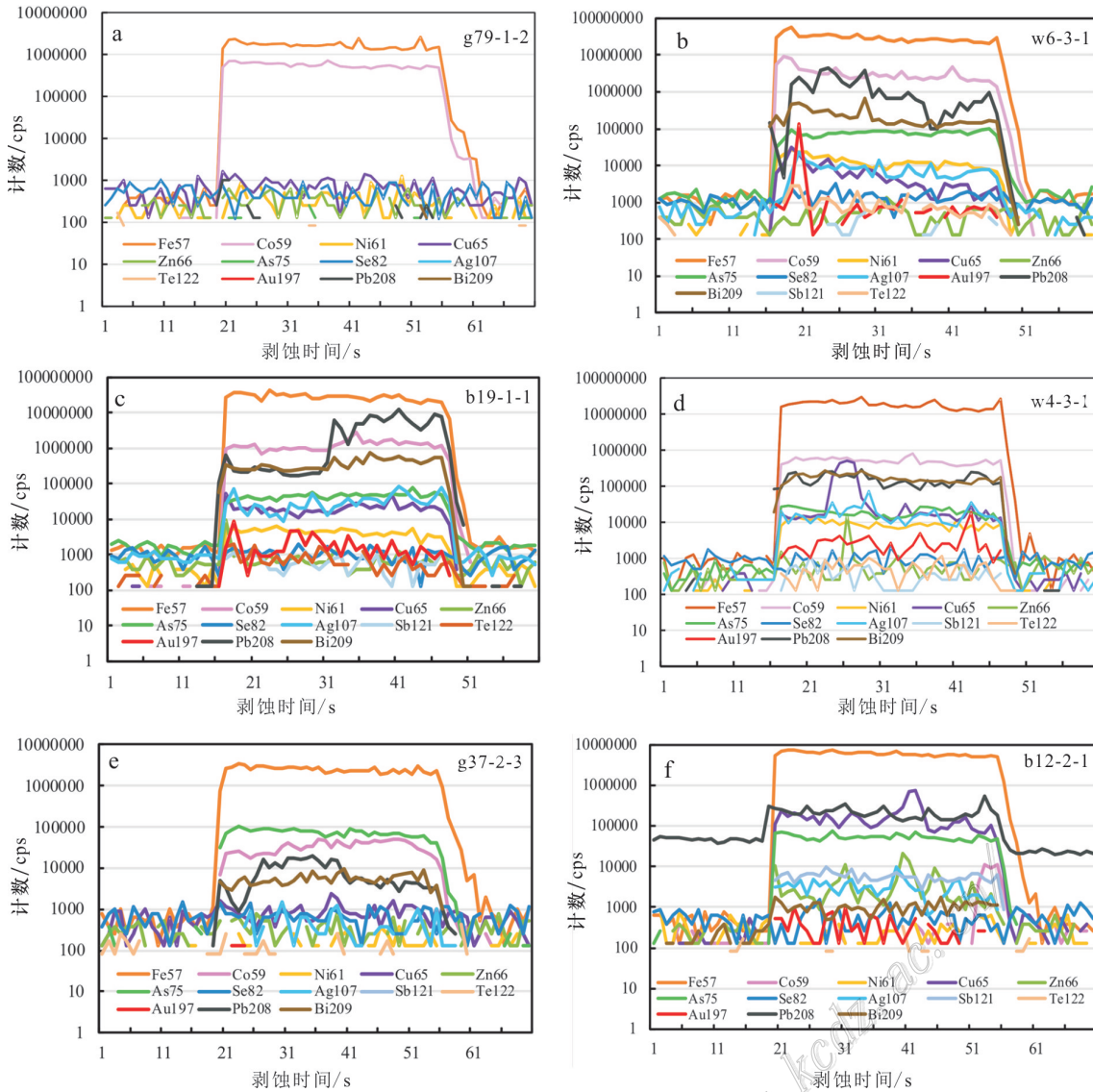


图8 吴一村地区ZK01深孔黄铁矿微量元素的LA-ICPMS激光剥蚀曲线

a. 第Ⅰ成矿阶段的黄铁矿, Co含量较高, 呈平直曲线, 表明以类质同象形式赋存; b, c. 第Ⅱ成矿阶段早期的黄铁矿, 碎裂, Co、Ni、As呈平直曲线, 表明以类质同象形式赋存, Au、Ag、Cu、Pb、Bi呈尖峰曲线, 表明以微米级矿物包体形式赋存, 成矿元素富集; d. 第Ⅱ成矿阶段早期的黄铁矿, 裂隙中有第Ⅲ成矿阶段的成矿物质充填, Co、Ni、As呈平直曲线, 以类质同象形式赋存, Ag、Cu、Zn呈尖峰曲线, 表明以微米级矿物包体形式赋存, Pb、Bi为平直曲线, 表明以纳米级矿物包体形式赋存, 成矿元素富集; e. 第Ⅲ成矿阶段的黄铁矿, As含量较高且呈平直曲线, 以类质同象形式赋存, Cu、Ag、Pb、Bi呈尖峰曲线, 以微米级矿物包体形式赋存, Zn、Au含量低; f. 第Ⅲ成矿阶段的黄铁矿, As含量较高且呈平直曲线, 以类质同象形式赋存, Cu、Pb、Zn、Sb、Ag、Au呈尖峰曲线, 以微米级矿物包体形式赋存, Co含量较低, 成矿元素富集

Fig.8 LA-ICPMS laser denudation curve of trace elements of pyrites in deep hole ZK01 in Wuyi Village area

a. The pyrite of the first mineralization stage has a high Co content and a flat curve, indicating that it exists in the form of isomorphism; b, c. The pyrite of the early second mineralization stage, cataclastic, Co, Ni and As show a flat curves, indicating that they exist in the form of isomorphism, while Au, Ag, Cu, Pb and Bi show a peak curve, indicating that they exist in the form of micron-level mineral inclusions and are enriched in ore-forming elements; d. The pyrite of the early second mineralization stage, ore-forming materials of the third mineralization stage filled the fissures. Co, Ni and As show flat curves and occur in the form of isomorphism; Ag, Cu and Zn show peak curves, indicating the occurrence of micron-level mineral inclusions, Pb and Bi show flat curves, indicating the occurrence of nano-level mineral inclusions and enrichment of ore-forming elements; e. The pyrite of the third mineralization stage, As has high content and shows a flat curve, indicating that it occurs in the form of isomorphism, Cu, Ag, Pb and Bi show a peak curve, indicating that they occur in the form of micron-level mineral inclusions, and Zn and Au content is low; f. The pyrite of the third mineralization stage has a high content of As and a flat curve, indicating As occurs in the form of isomorphism, Cu, Pb, Zn, Sb, Ag and Au show a peak curve which occurs in the form of micron-level mineral inclusions, with low content of Co and rich of matallogenic elements

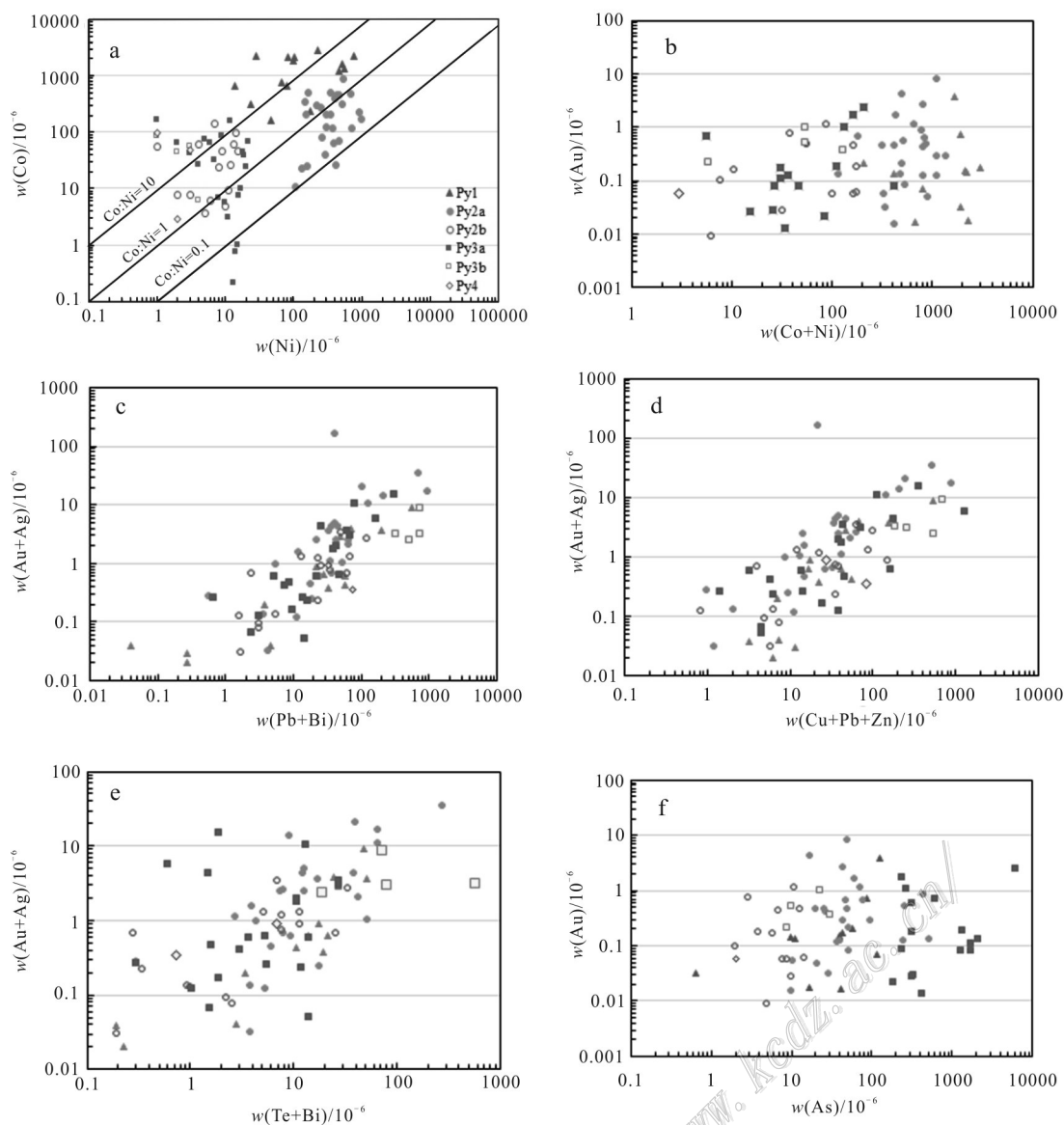


图9 吴一村地区 ZK01 深孔中黄铁矿微量元素相关性图解

Fig.9 Correlation diagram of trace elements of pyrite in deep hole ZK01 in Wuyi village area

一致的变化趋势,显示以微米级以上金银矿物包体形式赋存。少数黄铁矿颗粒中 Au 表现为平直曲线,可能呈纳米颗粒或类质同象形式赋存。黄铁矿 Au 含量大部分低于 1×10^{-6} ,有相当多测点含量低于检出限,而矿石中有较多的可见金颗粒,含包体金及晶隙金的黄铁矿(如 g44、g45)本身 Au 含量常很低,说明 Au 主要是以可见金的形式存在。一些 Au 高含量样品(如 g61、w5、w2)常与裂隙金的存在有关,应是受后期成矿热液叠加改造的影响。这些样品常具有碎裂结构,Au 含量变化大,表明黄铁矿中 Au 主要以细小矿物包体的形式赋存(图 5i,图 8b~d、f)。激光

剥蚀曲线显示 As、Se、Co、Ni 等元素常表现为平直曲线,表明它们呈类质同象或纳米矿物包裹体的形式存在,而 Cu、Pb、Zn、Bi 多表现为尖峰样曲线,表明其主要以微米以上矿物包裹体的形式存在(图 8a~f)。Pb、Bi 常呈一致的信号变化趋势,表明以铅铋矿物包体的形式赋存(图 8b、c)。

吴一村深孔黄铁矿微量元素相关图显示,Co 与 Ni 之间呈明显正相关(图 9a),Co+Ni 和 Au 之间呈较弱的正相关(图 9b),Pb+Bi 与 Au+Ag、Cu+Pb+Zn 与 Au+Ag 之间呈明显正相关(图 9c、d),Te+Bi 与 Au+Ag、Au 与 As 之间呈弱的正相关(图 9e、f),大部分

Py3a类黄铁矿As的含量较高,但Au的含量不高,只有b12-2-2测点出现了高Au、高As的特征,说明晚阶段成矿流体As的含量虽然明显升高,但Au在黄铁矿中却不以纳米矿物包体或晶格金形式赋存,而以裂隙金、晶隙金和包体金等可见金形式存在,这与卡林型金矿中的黄铁矿明显不同(胡瑛等,2009)。元素之间的相关性反映了在金成矿过程中热液成分的变化,Co、Ni在热液活动早阶段含量高,随着成矿作用的演化,两者含量降低;Co+Ni与Au相关性弱,反映两者关系复杂,可能受到成矿晚阶段热液的影响;而Pb、Bi、Cu、Pb、Zn、Te等元素与金成矿有密切关系,大致表现为从早到晚含量升高的趋势,各阶段是渐变过渡关系;As与Au呈弱正相关,明显不及上述元素与Au关系密切,影响因素较多。

5.3 黄铁矿微量元素对金成矿的指示

(1) Co/Ni值指示的成矿物质来源

研究表明不同成因类型的黄铁矿具有不同的Co/Ni值,其中沉积型黄铁矿Co/Ni值显著小于1,与火山作用相关的黄铁矿Co/Ni值大于5,岩浆热液型黄铁矿Co/Ni值集中在1~5之间,变质热液型黄铁矿接近于沉积型黄铁矿(王奎仁,1989; Thomas et al., 2011)。另外,黄铁矿中Co、Ni含量也可指示成矿物质来源,如小秦岭地区车仓峪钼矿中与辉钼矿共生的黄铁矿中的 $w(\text{Ni})$ 较低,一般介于 $4.5 \times 10^{-6} \sim 76.1 \times 10^{-6}$,平均 17.4×10^{-6} ,表明辉钼矿成矿与燕山期的娘娘山花岗岩基有关,小秦岭其他金矿区的黄铁矿 $w(\text{Ni})$ 高达 $>8000 \times 10^{-6}$ 以上,表明基性成矿流体来源(赵海香等,2015)。这是因为Co、Ni具有强烈的亲硫性和亲铁性,倾向进入黄铁矿晶格代替Fe,富Co型和富Ni型黄铁矿一般形成于岩浆成岩晚期和热液活动早期,比较而言Co亲S性较强,一般比Ni优先进入黄铁矿晶格(刘英俊等,1984),黄铁矿具有高含量Co、Ni,以及Co/Ni高比值特征。严育通等(2012)和姚希柱(2019)认为,CoS₂与FeS₂可形成连续固溶体,NiS₂与FeS₂则形成不连续固溶体,在高温下Co更有利于呈类质同象进入黄铁矿,在浅成低温热液型和岩浆热液型金矿床中,热液来源是岩浆水和大气水的混合,岩浆热液由于温度较高,Co比Ni优先以类质同象形式进入黄铁矿晶格替代Fe,具有高Co/Ni比值。变质热液型金矿床是在成岩和变质作用下形成的,热液来自于建造水和变质水,形成温度低于岩浆热液,Co以类质同象形式进入黄铁矿较弱,Co/Ni值较低,一般小于1或近于1,含量也较低

(严育通等,2012;姚希柱,2019)。

吴一村地区深部黄铁矿有效测点共87个, $w(\text{Co})$ 平均值 336.68×10^{-6} , $w(\text{Co})$ 中位值 71.96×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 平均值 183.81×10^{-6} , $w(\text{Ni})$ 中位值 79.84×10^{-6} (表3)。参与统计Co/Ni值的有效数据个数共78个,比值范围0.01~310.87,变化较大,平均值11.48,Co/Ni值<1的测点数占47.44%,介于1%~5%的测点数占41.03%,>5%的测点数占11.53%(图9a)。

许多学者对胶东地区蚀变岩型金矿的硫、铅、锶同位素和氢氧同位素的研究表明,成矿物质是混合来源,存在多期成矿作用的叠加,矿石中硫及其他成矿物质最初的来源是胶东群变质基底,即来自于中生代活化再造的前寒武纪增生变质杂岩,并混入了少量浅部地壳和深部地幔组分(邓军等,2001;翟明国等,2001;杨立强等,2014)。成矿流体的碳、氢、氧、硫和氮、氩同位素的研究表明胶东金矿成矿流体来自于壳-幔相互作用过程中的流体系统,可能是原始岩浆水、变质水与大气降水等的混合流体,以壳源变质流体为主(Hu et al., 2006; Shen et al., 2013; 杨立强等,2014)。

吴一村地区深部黄铁矿Co/Ni值不同于典型的沉积型、火山型、岩浆热液型和变质热液型黄铁矿,与前人研究的成矿物质和成矿热液的多源性结论相吻合,成矿物质是前寒武纪变质基底岩石,中生代岩浆岩和少量幔源物质的混合来源;成矿热液属变质热液、岩浆热液和大气降水的混合热液成因。胶东沉积变质地层(太古界胶东岩群、古元古代荆山群、粉子山群)及新太古代基性、酸性岩浆岩(新太古代马连庄序列变辉长岩、新太古代栖霞序列片麻状英闪长岩)广泛分布,晚侏罗世一早白垩世有玲珑系列黑云母二长花岗岩、郭家岭序列花岗闪长岩、伟德山序列花岗岩等酸性岩浆岩大规模侵入,具有成矿物质和成矿流体混合来源的前提条件。

(2) 黄铁矿微量元素变化指示的金成矿过程

黄铁矿中的微量元素主要是在其形成过程中捕获的,其含量的多少直接与成矿热液成分和物理化学条件相关。不同成矿阶段形成的黄铁矿,由于其形成的物理化学条件不同,微量元素特征存在明显差异。

富Co型和富Ni型黄铁矿一般形成于岩浆和变质成岩期和热液活动早期,而此时Au、Ag等成矿元素一般还未达到饱和,因此,黄铁矿中Au、Ag等成矿元素含量较低。前人的研究表明,一般黄铁矿形成

温度越高,Co、Ni含量越高,高温型黄铁矿 $w(\text{Co}) > 1000 \times 10^{-6}$,中温型 $w(\text{Co})$ 为 $100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$,低温型 $w(\text{Co}) < 100 \times 10^{-6}$ (盛继福等, 1999)。

有学者认为,胶东蚀变岩型金成矿作用从“红化”开始,形成大量Fe、Ti氧化物,随之是钾化蚀变,即斜长石的钾长石化过程(陈光远等,1997)。在热液成矿阶段,水岩作用使原岩中的黑云母、角闪石等富铁矿物蚀变释放出 Fe^{2+} ,与热液中的(HS)⁻结合形成黄铁矿、绢云母,同时斜长石经钾交代形成绢云母和石英,发生绢英岩化、黄铁绢英岩化蚀变,即

$$\text{K}(\text{MgFe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{黑云母}) + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2(\text{绢云母}) + 6\text{H}_2\text{O} + 3(\text{FeMg})^{2+}$$

(张炳林, 2018)

$$(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)(\text{斜长石}) + 2\text{H}^+ + \text{K}^+ \rightarrow \text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$$

(凌洪飞等, 2002)

黑云母、角闪石等铁镁硅酸盐矿物含较丰富的Co、Ni等亲铁元素,在蚀变过程中释放进入热液,并进入黄铁矿晶格(Liu et al., 2018),形成富Co型黄铁矿(Py1),对应黄铁矿-石英阶段。随着构造作用加强,成矿空间形成,温度压力降低,热液中的 Fe^{2+} 与 $\text{Au}(\text{HS})^0$ 或 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 逐渐富集,并形成黄铁矿和金,即 $\text{Fe}^{2+} + \text{Au}(\text{HS})_2^- \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{Au} + \text{H}_2$ (凌洪飞等, 2002)。Au、Ag元素形成细小矿物颗粒,在黄铁矿的晶隙中沉淀或被黄铁矿包裹,形成富含Au、Ag和富Ni型黄铁矿(Py2a、Py2b),对应金-石英-黄铁矿阶段。温度压力进一步降低,热液中As、Cu、Pb、Zn浓度升高,进入金-石英-多金属硫化物阶段,形成富含As、Cu、Pb、Zn、Au、Ag的黄铁矿(Py3a)。一般认为,As可以取代黄铁矿晶格中的S,引起晶格畸变,使Au取代Fe而进入黄铁矿晶格,黄铁矿中As与Au正相关,而且较低温度下形成的黄铁矿中As含量较高(卢焕章等, 2013; Deditius et al., 2014),但吴一村钻孔深部黄铁矿中As、Au关系较复杂,相关性不好(图9f),表明在热液演化过程中As、Au浓度同时较高时,Au在黄铁矿中以类质同象形式赋存,当Au达到析出条件,而As浓度较低时,Au在黄铁矿中以纳米矿物包体的形式赋存,当Au浓度低,而As浓度高时则形成富As贫Au的黄铁矿。吴一村钻孔深部黄铁矿中Pb+Bi与Au+Ag呈明显正相关关系(图9c),表明金-石英-多金属硫化物阶段后期形成富含Pb、Bi、Au、Ag的黄铁矿(Py3b)。有学者认为一般从成矿早阶段到晚阶段黄铁矿中Pb含量相对升高,Bi含量相对降

低,Pb/Bi值升高(林祖苇等, 2019),Au、Ag一般也在热液演化晚阶段富集(Wu et al., 2021)。至成矿作用基本结束,热液中成矿元素含量大幅降低,形成的黄铁矿微量元素含量低,形成“洁净”的黄铁矿(Py4),对应重晶石-石英-碳酸盐矿物阶段。

早阶段形成的黄铁矿受到变质作用和晚阶段热液活动的改造,表现为黄铁矿成分上发生改变,有时形成环带结构(焦家金成矿带少见),同一部位产出的黄铁矿可能形成于不同阶段,属不同类型。不同类型的黄铁矿并非与成矿阶段严格对应,而是渐变过渡关系。矿相学的研究表明,金矿物常赋存于破碎黄铁矿的裂隙中,而这些黄铁矿通常是富Co、Ni型黄铁矿(Py1、Py2a),可能的原因是Co、Ni在黄铁矿中以类质同象形式替代Fe原子时,形成电子导电型黄铁矿,表面产生多余电荷,在其形成后很可能发生了强烈的构造活动,使其强烈破碎,甚至被碾碎成粉末,比表面积大幅增加,对热液中的Au、Ag等配合物产生吸附作用,促使其分解,Au在裂隙中沉淀(曾贻善等, 1996; Kusebauch et al., 2019)。实际上富As黄铁矿破碎后在裂隙中也会吸附Au,但因富As型黄铁矿(Py3a)和富Pb、Bi型黄铁矿(Py3b)形成于构造强烈活动之后,破碎较弱,裂隙对Au的吸附现象不及Py1、Py2a明显。如w6号样品采自孔深2818.89 m,赋存于黄铁绢英岩化花岗岩碎裂岩中,靠近矿体,破碎,见晶隙金,黄铁矿呈网脉状或呈自形粒状集合体,测试的7个测点分属3个类型:① w6-2-1、w6-3-1和w6-3-2测点属富Co型黄铁矿Py1,受后期成矿热液影响Au、Ag、As含量较高;② w6-1-2、w6-2-2和w6-3-3测点属富Ni型黄铁矿Py2a,受后期成矿热液影响Au、Ag、As含量较高;③ w6-1-1属富Pb、Bi型黄铁矿Py3b。表现出从Py1、Py2a向Py3a、Py3b的转变(表3)。因此,在金成矿作用过程中除温度、压力下降、流体混合、液相分异等因素外,黄铁矿的表面吸附作用引起热液中金配合物分解使金沉淀可能也起重要作用。

(3) 黄铁矿微量元素对金富集成矿的指示

本文研究表明主成矿阶段形成的黄铁矿具有Co、Ni含量低,Au+Ag+As或Au+Ag+Pb+Bi+Cu含量高,Pb/Bi值高的特征,并常见这些元素的矿物微细包裹体。而岩浆、变质成岩期或热液活动早期形成的黄铁矿一般Co、Ni含量高,Au、Ag等成矿元素含量低,当后期断裂活动使其发生破碎,含矿热液沿裂隙充填,其表面吸附热液中的金配合物,促使其分

解,金沉淀,其Au、Ag、Pb、Bi等成矿元素含量升高,此种类型黄铁矿以Au含量高和裂隙发育为标志。因此,黄铁矿微量元素特征对金富集成矿具有明显的指示作用。如g1号样品采自孔深98.14 m,为斜长角闪岩中的黄铁矿脉及斑点状、浸染状黄铁矿,其中g1-1-2测点,为黄铁矿集合体边部小颗粒,有Ag、Pb、Bi矿物包体,Co、Ni、Ag、Au、Pb、Bi、As、Se含量较高,属富Co型黄铁矿Py1,受到后期成矿热液影响,指示成矿有利;g1-1-1测点为团块状黄铁矿,g1-2-1测点为浸染状小颗粒黄铁矿,属富Co型黄铁矿Py1,Au、Ag、As、Pb、Bi含量低,不破碎,为成矿期前形成,g1-3-1测点为浸染状大颗粒黄铁矿,含磁铁矿、黄铜矿包体,Co、Ni、Au、Ag、As、Pb、Bi、Cu等元素含量低,代表成矿期后黄铁矿Py4。总体上,该样品由于有g1-1-2测点,指示有成矿可能。

6 结 论

(1) 焦家金成矿带深部金主要以自然金和银金矿的形式赋存于黄铁矿中。可见金以晶隙金和裂隙金为主,其次为包体金。黄铁矿微量元素中的Au常呈微米级以上金银矿物包体赋存,少数呈纳米颗粒或类质同象形式赋存。第II成矿阶段以裂隙金为主,其次为晶隙金,金的成色较高,以自然金为主;第III成矿阶段以晶隙金和包体金为主,金的成色较低,以银金矿为主。深部金的成色高于浅部,说明深部成矿温度较高。

(2) 黄铁矿微量元素中,Co与Ni、Co+Ni与Au呈较弱的正相关;Pb+Bi与Au+Ag、Cu+Pb+Zn与Au+Ag呈明显正相关;Te+Bi与Au+Ag、Au与As呈弱的正相关,表明金成矿伴有Ag、Cu、Pb、Bi、As、Te等元素富集。

(3) 根据黄铁矿的微量元素组成将其分为6种类型:第I成矿阶段的黄铁矿(Py1),微量元素成分较简单,Co、Ni含量较高,成矿元素不富集;第II成矿阶段早期的黄铁矿(Py2a),Co含量降低、Ni含量升高,Co/Ni接近1,普遍遭受碎裂作用,被晚阶段成矿物质充填改造;第II成矿阶段晚期的黄铁矿(Py2b),Co、Ni和成矿元素含量较Py2a低,As含量和Co/Ni值较高,Pb/Bi值高;第III成矿阶段早期的黄铁矿(Py3a),粒度较小,常与黄铜矿、方铅矿共生,Co、Ni含量较低,As的含量较高,明显富集Cu、Pb、Zn;第III成矿阶段晚期的黄铁矿(Py3b),Au、Ag、Pb、

Bi含量进一步升高;第IV成矿阶段,热液中成矿元素浓度大幅降低,形成“干净”的黄铁矿(Py4)。黄铁矿微量元素特征指示了成矿热液成分的演化和成矿过程。在金成矿作用过程中破碎的富Co、Ni型黄铁矿的表面吸附作用对金沉淀和富集可能起重要作用。

(4) 深部黄铁矿微量元素特征及Co/Ni比值的变化与成矿热液和成矿物质的多源性结论吻合,指示成矿热液属变质热液、岩浆热液、大气降水的混合热液成因,成矿物质是前寒武纪变质基底岩石、中生代岩浆岩和少量幔源物质的混合来源。

(5) 黄铁矿类型及微量元素含量是金成矿的良好指示剂。

致 谢 衷心感谢国家地质测试中心詹秀春研究员、赵令浩博士、孙冬阳博士在黄铁矿LA-ICPMS测试过程中给予的指导和帮助!衷心感谢两位匿名审稿专家提出的宝贵意见及对论文的悉心修改!

References

- Bi S J, Li Z K, Tang K F and Gao K. 2016. LA-ICP MS in situ trace element analysis of pyrite from Dongtongyu gold deposit and its metallogenic significance, Xiaoqinling gold district[J]. *Earth Science*, 41(7): 1121-1140(in Chinese with English abstract).
- Chen G Y, Sun D S and Yin H A. 1987. Genesis mineralogy and prospecting mineralogy[M]. Chongqing: Chongqing Press. 697-702(in Chinese).
- Chen G Y, Sun D S and Shao W. 1997. Essence of reddening in wall alteration of Jiaodong gold deposits and its genetic and prospecting significance[A]. *Collected works of Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences (29-30)* [C]. Beijing: Geological Publishing House. 146-153(in Chinese).
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Chrystoulis S L, Walshe J and Ewing R C. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644-670.
- Deng J, Yang L Q, Liu W, Sun Z S and Li X J. 2001. The origin of huge amount of gold and the effect of fluid mineralization in Jiaodong Zhaoye ore concentration area[J]. *Chinese Journal of Geology*, 36(3): 257-268(in Chinese with English abstract).
- Fan H R, Li X H, Zuo Y B, Chen L, Liu S, Hu F F and Feng K. 2018. In-situ LA-(MC)-ICPMS and (Nano) SIMS trace elements and sulfur isotope analyses on sulfides and application to confine metallogenic process of ore deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3479-3496(in Chinese with English abstract).
- Hu F F, Fan H R, Zhai M G, Jin C W, Samson I M, Cioppa M T and Symons D T A. 2006. Fluid evolution in the Rushan lode gold de-

- posit of Jiaodong peninsula, eastern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1-3): 161-164.
- Hu M Y, He H L, Zhan X C, Fan X T, Wang G and Jia Z R. 2008. Matrix normalization for in-situ multi-element quantitative analysis of zircon in laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 36(7): 947-953(in Chinese with English abstract).
- Hu Y, Chen M H, Dong Q J and Huang Q W. 2009. Trace elements features of the vein quartzs, arsenian pyrites and their fluid inclusions in Jinfeng (Lannigou) gold deposit, Guizhou Province, China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 15(4): 506-516(in Chinese with English abstract).
- Kusebauch C, Gleeson S A and Oelze M. 2019. Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits[J]. *Science Advances*, 5(5).
- Li H M, Shen Y C and Liu T B. 2002. Genetic relationship between Jiaojia-type and Linglong-type gold deposits in northwestern Jiaodong district, Shandong Province[J]. *Mineral Deposits*, 21(Supp.): 621-624(in Chinese with English abstract).
- Li J J, Luo Z K, Liu X Y, Xu W D and Luo H. 2005. Geodynamic setting for formation of large-superlarge gold deposits and mesozoic granites in Jiaodong area[J]. *Mineral Deposits*, 24(4): 361-372(in Chinese with English abstract).
- Li S R, Chen G Y, Shao W and Sun D S. 1996. Genesis mineralogy in Rushan gold field, Jiaodong[M]. Beijing: Geological Press. 1-24 (in Chinese).
- Lin Z W, Zhao X F, Xong L and Zhu Z X. 2019. In-situ trace element analysis characteristics of pyrite in Sanshandao gold deposit in Jiaodong peninsula: Implications for ore genesis[J]. *Advances in Earth Science*, 34(4): 399-413(in Chinese with English abstract).
- Ling H F, Hu S X, Sun J G, Ni P and Shen K. 2002. Geochemical study of granitic wall rock alteration in Dayingezhuang gold deposit of alteration rock type and Jinqingding gold deposit of quartz-vein type[J]. *Mineral Deposits*, 21(2): 187-199(in Chinese with English abstract).
- Liu Y J, Cao L M, Li Z L, Wang H N, Chu T Q and Zhang J R. 1984. Elemental geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 50-336(in Chinese).
- Liu Z K, Mao X C, Deng H, Li B, Zhang S G, Lai J Q, Bayless R C, Pan M, Li L J and Shang Q H. 2018. Hydrothermal processes at the Axi epithermal Au deposit, western Tianshan: Insights from geochemical effects of alteration, mineralization and trace elements in pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 102: 368-385.
- Lu H Z, Zhu X Q, Dan Q and Wang Z G. 2013. Hydrothermal evolution of gold-bearing pyrite and arsenopyrite from different types of gold deposits[J]. *Mineral Deposits*, 32(4): 824-843(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Li H M, Wang Y T, Zhang Z Q and Wang R T. 2005. The relationship between mantle-derived fluid and gold ore-formation in the eastern Shandong peninsula evidences from D-O-C-S isotopes[J]. *Acta Geologica Sinica*, 79(6): 839-857(in Chinese with English abstract).
- Miao L C, Luo Z K, Guan K and Huang J Z. 1997. The evolution of the ore-controlling faults in the Zhaoye gold belt, eastern Shandong Province[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 12(1): 26-35(in Chinese with English abstract).
- Shandong Institute of Geological Sciences. 2018. Survey report of gold deposit in Wuyi Village, Laizhou City, Shandong Province[R]. Jinan: Shandong Institute of Geological Sciences. 1-121(in Chinese).
- Sheng J F, Li Y and Fan S Y. 1999. A study of minor elements in minerals from polymetallic deposits in the Central part of the Daxingan mountains[J]. *Mineral Deposits*, 18(2): 153-160(in Chinese with English abstract).
- Shen J F, Li S R, Santosh M, Meng K, Dong G C, Wang Y J, Yin N, Ma G G and Yu H J. 2013. He-Ar isotope geochemistry of iron and gold deposits reveals heterogeneous lithospheric destruction in the North China Craton[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 78: 237-247.
- Song G Z, Yan C M, Cao J, Guo Z F, Bao Z Y, Liu G D, Li S, Fan J M and Liu C J. 2017. Breakthrough and significance of exploration at depth more than 1000 m in Jiaojia metallogenic belt, Jiaodong: A case of Shaling mining area[J]. *Gold Science and Technology*, 25(3): 19-27(in Chinese with English abstract).
- Song M C, Cui S X, Yang Z L, Jiang H L, Yang C H and Jiao X M. 2008. Great progress and far-reaching significance of deep exploration in the Jiaojia metallogenic belt, Shandong Province[J]. *Geology and Prospecting*, 44(1): 1-8(in Chinese with English abstract).
- Song M C, Cui S X, Zhou M L, Jiang H L, Yuan W H, Wei X F and Lu G X. 2010. The deep oversize gold deposit in the Jiaojia field, Shandong Province and its enlightenment for the Jiaojia-type gold deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(9): 1349-1358(in Chinese with English abstract).
- Song M C, Song Y X, Cui S X, Jiang H L, Yuan W H and Wang H J. 2011. Characteristic comparison between shallow and deep-seated gold ore bodies in Jiaojia superlarge gold deposit, northwestern Shandong Peninsula[J]. *Mineral Deposits*, 30(5): 923-932(in Chinese with English abstract).
- Thomas H V, Large R R, Bull S W, Maslennikov V, Berry R F, Fraser R, Froud S and Moye R. 2011. Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia; insights for ore genesis[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 106(1): 1-31.
- Wang K R. 1989. Earth and cosmogenic mineralogy[M]. Hefei: Anhui Education Press(in Chinese).
- Wang Y P, Zhu P G, Zhang W, Wang L G, Wang J H, Peng G F, Wang Y B and Li S B. 2022. Geological significances and geochemical compositions of gold and gold-bearing minerals from Zhaoxian deeply-seated gold deposit, Jiaodong area[J]. *Mineral Deposits*, 41(2): 255-272(in Chinese with English abstract).

- Wu Q, Zhao T P, Chen W T, Gao X Y, Meng L and Qiu W J. 2021. Origin of the Qiyugou gold deposit in the southern margin of the North China Craton: Insights from trace elements of pyrite and mineralogy of Bi-minerals[J]. *Ore Geology Reviews*, 133: 104085.
- Yan Y T, Li S R, Jia B J, Zhang N and Yan L N. 2012. Composition typomorphic characteristics and statistic analysis of pyrite in gold deposits of different genetic types[J]. *Earth Science Frontiers*, 19(4): 214-226(in Chinese with English abstract).
- Yang H Y, Wang S H, Song X L, Pan H D and Ma P C. 2011. Gold occurrence of Jiaojia gold mine in Shandong Province[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(9): 2072-2077.
- Yang L Q, Deng J, Wang Z L, Zhang L, Guo L N, Song M C and Zheng X L. 2014. Mesozoic gold metallogenic system of the Jiaodong gold province, eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(9): 2447-2467(in Chinese with English abstract).
- Yao X Z. 2019. Genetic types of the Xitieshan Pb-Zn deposit in Qinghai Province: evidence of trace elements and sulfur isotopes by LA-ICP-MS[D]. Nanjing: Nanjing University. 81p(in Chinese with English abstract).
- Ye X X, Sun Z Y, Chen T and Yin J W. 1991. Study on the occurrence of ultramicro gold in ore[J]. *Gold*, 12(7): 1-5(in Chinese with English abstract).
- Yu X F, Yang D P, Li D P, Dan W, Xiong Y X, Chi N J, Liu P R and Yu L H. 2019. Mineralization characteristics and geological significance in 3000 m depth of Jiaojia gold metallogenic belt, Jiaodong peninsula[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(9): 2893-2910(in Chinese with English abstract).
- Yuan J H. 2011. Application research of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in in-situ microanalysis of minerals[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. 63p (in Chinese with English abstract).
- Zeng Y S and Jiang S J. 1996. The experimental study of the precipitation mechanism of gold on pyrite surface[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 31(1): 90-96(in Chinese with English abstract).
- Zhai M G, Yang J H and Liu W J. 2001. Large-scale gold deposit and large-scale mineralization in Jiaodong[J]. *Science in China(Series D)*, 31(7): 545-552(in Chinese with English abstract).
- Zhai M G, Fan H R, Yang J H and Miao L C. 2004. Large scale cluster of gold deposits in east Shandong: Anorogenic metallogenesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 85-98(in Chinese with English abstract).
- Zhang B, Li N and Chen Y J. 2018. Occurrence state of gold in hydrothermal deposits and related research methods[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(5): 251-265(in Chinese with English abstract).
- Zhang B L. 2018. Pyrite-sericite-quartz alteration and gold mineralization mechanism of the Dayingezhuang-Xiadian gold-field, Jiaodong peninsula, China[D]. Beijing: China University of Geosciences. 133p(in Chinese with English abstract).
- Zhao H X, Dai B Z, Li B and Zhu Z Y. 2015. Genesis of the Checangyu molybdenum deposit in the Xiaoqinling district: Constraints from the Re-Os dating of molybdenite and in situ trace element analysis of pyrite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(3): 784-790 (in Chinese with English abstract).
- Zhao L H, Sun D Y, Hu M Y, Zhan X C and Ceng L S. 2018. Line scanning quantitative analysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with small laser beam[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 46(6): 931-937(in Chinese with English abstract).
- Zhao L Q, Wang X H, Li Z J and Yuan B Q. 1997. Typomorphic characteristics of pyrite from the Chengjia-Fujia gold deposits along the Wangershan fault, eastern Shandong[J]. *Mineral Deposits*, 16(1): 72-79(in Chinese with English abstract).
- Zhou T F, Zhang L J, Yuan F, Fan Y and David R C. 2010. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S deposit and its constraints on the ore genesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 306-319(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 毕诗健, 李占轲, 唐克非, 高凯. 2016. 小秦岭东桐峪金矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征及其成矿意义[J]. *地球科学*, 41(7): 1121-1140.
- 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 1987. 成因矿物学与找矿矿物学[M]. 重庆: 重庆出版社. 697-702.
- 陈光远, 孙岱生, 邵伟. 1997. 胶东金矿红化蚀变的实质与成因及其找矿意义[A]. 中国地质科学院地质研究所文集(29-30)[C]. 北京: 地质出版社. 146-153.
- 邓军, 杨立强, 刘伟, 孙忠实, 李新俊. 2001. 胶东招掖矿集区巨量金质来源和流体成矿效应[J]. *地质科学*, 36(3): 257-268.
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 陈蕾, 刘尚, 胡芳芳, 冯凯. 2018. LA-(MC)-ICPMS 和(Nano)SIMS 硫化物微量元素和硫同位素原位分析与矿床形成的精细过程[J]. *岩石学报*, 34(12): 3479-3496.
- 胡明月, 何红蓼, 詹秀春, 樊兴涛, 王广, 贾泽荣. 2008. 基体归一化技术在激光烧蚀-等离子体质谱法锆石原位多元素分析中的应用[J]. *分析化学*, 36(7): 947-953.
- 胡瑛, 陈懋弘, 董庆吉, 黄庆文. 2009. 贵州锦丰(烂泥沟)金矿床含砷黄铁矿和脉石英及其包裹体的微量元素特征[J]. *高校地质学报*, 15(4): 506-516.
- 李厚民, 沈远超, 刘铁兵. 2002. 胶东西北部焦家式与玲珑式金矿的成因联系[J]. *矿床地质*, 21(增): 621-624.
- 李俊建, 罗镇宽, 刘晓阳, 徐卫东, 骆辉. 2005. 胶东中生代花岗岩及大型-超大型金矿床形成的地球动力学环境[J]. *矿床地质*, 24(4): 361-372.
- 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 1996. 胶东乳山金矿田成因矿物学[M]. 北京: 地质出版社. 1-24.
- 林祖苇, 赵新福, 熊乐, 朱照先. 2019. 胶东三山岛金矿床黄铁矿原位微区微量元素特征及对矿床成因的指示[J]. *地球科学进展*, 34(4): 399-413.
- 凌洪飞, 胡受奚, 孙景贵, 倪培, 沈昆. 2002. 胶东金青顶和大尹格庄金矿床花岗质围岩的蚀变地球化学研究[J]. *矿床地质*, 21(2):

- 187-199.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣.1984.元素地球化学[M].北京:科学出版社.50-336.
- 卢焕章,朱笑青,单强,王中刚.2013.金矿床中金与黄铁矿和毒砂的关系[J].矿床地质,32(4):824-843.
- 毛景文,李厚民,王义天,张长青,王瑞廷.2005.地幔流体参与胶东金矿成矿作用的氢氧碳硫同位素证据[J].地质学报,79(6):839-857.
- 苗来成,罗镇宽,关康,黄佳展.1997.胶东招掖金矿带控矿断裂演化规律[J].地质找矿论丛,12(1):26-35.
- 山东省地质科学研究所.2018.山东省莱州市吴一村地区金矿普查报告[R].济南:山东省地质科学研究所.1-121.
- 盛继福,李岩,范书义.1999.大兴安岭中段铜多金属矿床矿物微量元素研究[J].矿床地质,18(2):153-160.
- 宋国政,闫春明,曹佳,郭志峰,鲍中义,刘国栋,李山,范家盟,刘彩杰.2017.胶东焦家成矿带超千米深部金矿勘查突破及意义——以纱岭矿区为例[J].黄金科学技术,25(3):19-27.
- 宋明春,崔书学,杨之利,姜洪利,杨承海,焦秀美.2008.山东焦家金矿带深部找矿的重大突破及其意义[J].地质与勘探,44(1):1-8.
- 宋明春,崔书学,周明岭,姜洪利,袁文花,魏绪峰,吕古贤.2010.山东省焦家矿区深部超大型金矿床及其对“焦家式”金矿的启示[J].地质学报,84(9):1349-1358.
- 宋明春,宋英昕,崔书学,姜洪利,袁文花,王化江.2011.胶东焦家特大型金矿床深、浅部矿体特征对比[J].矿床地质,30(5):923-932.
- 王奎仁.1989.地球与宇宙成因矿物学[M].合肥:安徽教育出版社.
- 王英鹏,祝培刚,张文,王立功,王金辉,彭观峰,王永彬,李慎斌.2022.胶东地区招掖深部金矿床金和载金矿物化学成分及其地质意义[J].矿床地质,41(2):255-272.
- 严育通,李胜荣,贾宝剑,张娜,闫丽娜.2012.中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J].地学前缘,19(4):214-226.
- 杨立强,邓军,王中亮,张良,郭林楠,宋明春,郑小礼.2014.胶东中生代金成矿系统[J].岩石学报,30(9):2447-2467.
- 姚希柱.2019.青海锡铁山铅锌矿床的矿床成因类型研究:LA-ICP-MS微量元素及硫同位素证据[D].南京:南京大学.81页.
- 叶先贤,孙振亚,陈全,尹京武.1991.超微金赋存状态的研究[J].黄金,12(7):1-5.
- 于学峰,杨德平,李大鹏,单伟,熊玉新,迟乃杰,刘鹏瑞,于雷亨.2019.胶东焦家金矿带3000 m深部成矿特征及其地质意义[J].岩石学报,35(9):2893-2910.
- 袁继海.2011.激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱在矿物原位微区分析中的应用研究[D].中国地质科学院.63页.
- 曾贻善,姜士军.1996.金在黄铁矿表面沉淀机理的实验研究[J].地质科学,31(1):90-96.
- 翟明国,杨进辉,刘文军.2001.胶东大型黄金矿集区及大规模成矿作用[J].中国科学(D辑:地球科学),31(7):545-552.
- 翟明国,范宏瑞,杨进辉,苗来成.2004.非造山带型金矿——胶东型金矿的陆内成矿作用[J].地学前缘,11(1):85-98.
- 张博,李诺,陈衍景.2018.热液矿床金的赋存状态及研究方法[J].地学前缘,25(5):251-265.
- 张炳林.2018.胶东大尹格庄-夏甸金矿田黄铁矿英岩化蚀变与金成矿机理[D].北京:中国地质大学.133页.
- 赵海香,戴宝章,李斌,朱志勇.2015.小秦岭车仓峪钼矿成因研究:辉钼矿 Re-Os 年龄及黄铁矿微量元素制约[J].岩石学报,31(3):784-790.
- 赵利青,王小华,李自杰,苑保钦.1997.胶东望儿山断裂带陈家-付家金矿床黄铁矿标型特征研究[J].矿床地质,16(1):72-79.
- 赵令浩,孙冬阳,胡明月,詹秀春,曾令森.2018.激光剥蚀电感耦合等离子体质谱小激光斑束线扫描定量分析技术[J].分析化学,46(6):931-937.
- 周涛发,张乐骏,袁峰,范裕,David R C.2010.安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的制约[J].地学前缘,17(2):306-319.