

甘肃阳山金矿田载金矿物特征及金赋存状态研究*

毛世东^{1,2,3} 杨荣生⁴ 秦艳^{1**} 郭俊华²

MAO ShiDong^{1,2,3}, YANG RongSheng⁴, QIN Yan^{1**} and GUO JunHua²

1. 中国科学院广州地球化学研究所 成矿动力学重点实验室, 广州 510640

2. 中国人民武装警察部队黄金第十二支队, 成都 610036

3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

4. 北京大学造山带与地壳演化重点实验室, 北京 100871

1. KLMD, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. 12th Gold Team of Chinese People's Armed Police, Chengdu 610036, China

3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Key Laboratory of Orogen and Crust Evolution, Peking University, Beijing 100871, China

2009-04-10 收稿, 2009-09-12 改回.

Mao SD, Yang RS, Qin Y and Guo JH. 2009. Characteristics of gold-bearing mineral and occurrence of gold in the Yangshan gold field, Gansu Province. Acta Petrologica Sinica, 25(11):2776–2790

Abstract In this paper we use electron microprobe analyzer (EMPA) to insight the distribution and concentration of gold, arsenium, sulfur, iron in the gold-bearing minerals of different ore-forming stages of the Yangshan Carlin-like gold field, Gansu province, China. Arsenian pyrite and arsenopyrite are recognized as the most important gold-bearing minerals in this deposit. Pyrites of different ore-forming stages have distinct features and element contents. The framboidal and colloidal pyrite formed in sedimentary diagenesis have the lowest contents of As (0.10%) and Au (0.08%); and the coarse-grain pyrite (0.40~1.00mm) formed in early-stage hydrothermal metallogenesis, which were crystallized slowly at relatively high temperature (270~300°C), is the next, with As and Au contents of 0.27% and 0.09%, respectively. The fine-grain arsenian pyrite (0.05~0.20mm) rapidly precipitated in middle (main) hydrothermal stage at temperature of 210~270°C, contains maximum As and Au (3.45% As and 0.11% Au for M1 substage; and 3.88% As and 0.14% Au for M2 substage). In As-poor pyrites formed in sedimentary diagenesis and early hydrothermal stage gold mainly occurs as nanometer-sized particles of native Au (Au⁰), whereas gold in middle-stage arsenian pyrite mainly presents as Au⁺. Because of the absorption of S-bearing Au complex (Au(HS)⁰) on pyrite, the content of Au⁺ in arsenian pyrite has a strong dependence on the availability of vacant sites and/or defects on the surface, which results from the increase of As activity. The loss of H₂S during sulfidation and fluid-boiling causes gold deposition and formation of arsenian pyrite in the main hydrothermal stage.

Key words Gold-bearing mineral; Gold occurrence; EMPA; Arsenian pyrite; Arsenopyrite, Yangshan gold field

摘要 采用电子探针分析,详细研究了甘肃阳山类卡林型金矿田原生矿石中不同成矿阶段载金矿物的 Au、As、S、Fe 等元素含量及其分布规律,确定含砷黄铁矿和毒砂是最重要的载金矿物,发现不同成矿阶段的黄铁矿具有不同的成分特点:沉积成岩期黄铁矿为草莓状、胶状,砷和金含量最低,分别为 0.10% 和 0.08%;热液成矿期早阶段黄铁矿粒度较粗(0.40~1.00 mm),是较高温度(270~300°C)下缓慢结晶的产物,其砷和金含量较低,分别为 0.27% 和 0.09%;热液成矿期主阶段(包括 M1, M2 和 M3 亚阶段)黄铁矿粒度微细(0.05~0.20mm),是 210~270°C 条件下快速结晶的产物,砷和金含量最高,M1 亚阶

* 国家 973 项目(2006CB403508)、国家自然科学基金项目(40703010,40730421,40425006)、国家危机矿山项目(20089934)、科学院百人计划项目和武警黄金部队科研项目资助。

第一作者简介:毛世东,男,1978 年生,博士研究生,矿床学方向, E-mail: maoshidong78@163.com

** 通讯作者:秦艳, E-mail: qinyan0222@126.com

段分别为 3.45% As 和 0.11% Au, M2 亚阶段分别为 3.88% As 和 0.14% Au。在含砷黄铁矿中, 金可能有自然金和离子金两种存在方式。沉积成岩期和热液成矿期早阶段低砷黄铁矿中金主要以纳米级自然金(Au^0)颗粒形式分布, 而在热液成矿期主阶段含砷黄铁矿中金主要以 Au^+ 的形式存在。当热液中 As 活度高时, 含砷黄铁矿在快速生长条件下, 其生长面的空穴和缺陷较多, 有利于热液中 $Au(HS)^0$ 络合物通过吸附反应直接进入含砷黄铁矿生长表面。此外, 主阶段流体的硫化和沸腾作用均可导致 H_2S 的减少, 有利于形成砷黄铁矿和 Au 沉淀富集。

关键词 载金矿物; 金赋存状态; 电子探针分析; 含砷黄铁矿; 毒砂; 阳山金矿田

中图法分类号 P618.51

1 引言

在造山型、斑岩型、浅成低温热液型、卡林-类卡林型的主要类型的热液金矿系统中(陈衍景等, 2007), 金往往富集在含砷黄铁矿中(李晶等, 2004a, b), 且多可发现明金(肉眼可见金), 只有矽卡岩型金矿(Chen, 1996; Chen *et al.*, 2007)和卡林-类卡林型金矿床(陈衍景等, 2004 及其引文)以缺乏明金为特征之一。由于卡林-类卡林型金矿床的重要性, 其“不可见”金的赋存形式倍受关注, 但长期未能较好解决(Wells and Mullens, 1973; 苏欣栋, 1991; 王奎仁等, 1992; Arehart *et al.*, 1993; 韦龙明和刘鸾玲, 1995; 李九玲等, 2002)。

Wells and Mullens(1973)用电子探针分析(EMPA)研究了 Carlin 和 Cortez 浸染状金矿床的金赋存状态, 发现 Au 存在于微细粒($<5\mu m$)含砷黄铁矿和大颗粒黄铁矿的含砷边缘。虽然 EMPA 和扫描电镜(SEM)研究暗示金以固溶体形式参与矿物结构和以亚微细粒自然金包裹体形式存在(Radtke *et al.*, 1972; Wells and Mullens, 1973), 但直到 1989 年亚微细粒自然金($5\sim 20\mu m$)的存在才被高分辨透射电子显微镜(HRTEM)研究证实(Bakken *et al.*, 1989)。Simon *et al.*(1999a)通过 X 射线吸收近边结构(XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)微束分析技术研究认为, 含砷黄铁矿中的金存在 Au^+ 和 Au^0 两种形式, Au^0 (自然金)不占据黄铁矿晶格位置, 以微细包裹体形式存在, 而 Au^+ 则参与到含砷黄铁矿的晶格构造中。Reich *et al.*(2005)通过总结美国 10 个卡林型和 4 个低温热液型金矿床中含砷黄铁矿二次离子探针(SIMS)和 EMPA 测试数据, 结合 HRETM 观察和前人 XANES-EXAFS 结果, 确定 Au 在含砷黄铁矿中的溶解度极限为 $C_{Au} = 0.02 \cdot C_{As} + 4 \times 10^{-5}$ (式中 C_{Au} 和 C_{As} 均为 mol%), 与 As 含量正相关; 而且, 当含砷黄铁矿 Au/As 摩尔比大于 0.02 时, Au 主要以纳米级自然金形式存在, 当该比值小于 0.02 时, Au 主要以固溶体或离子金形式存在; 多数卡林型金矿之含砷黄铁矿的 Au/As 摩尔比值小于 0.02。张弘强等(2008)采用电子探针分析(EPMA)、背散射电子图像(BSE)、波谱(WDS)和能谱(EDS)分析技术研究了贵州水银洞卡林型金矿床的含砷黄铁矿, 推测金以 Au^+ 形式进入含砷黄铁矿的结构, 或以显微-次显微金颗粒($0.1\sim 6\mu m$)分布在含砷黄铁矿的边缘。

西秦岭是仅次于美国西部的世界第二大卡林-类卡林型金矿省, 其金矿床与美国的卡林-类卡林型金矿存在很多共同点, 但也有显著差异(陈衍景等, 2004, 2009)。其中, 阳山金矿田探明黄金储量超过 300 t, 是我国最大的金矿, 世界第五大卡林型-类卡林型金矿, 也是西秦岭金矿省的代表性矿床(郭俊华等, 2009; 刘红杰等, 2008; 李晶等, 2007, 2008; Yan and Li, 2008)。本文采用电子探针分析(EMPA)研究了阳山金矿田黄铁矿、毒砂和自然金等矿物中 Au、As、S、Fe 等元素含量及其变化和分布规律, 探讨了含砷黄铁矿中 Au 的赋存状态, 金沉淀与含砷黄铁矿形成的成因联系, 为认识西秦岭金成矿规律和矿石选冶工艺提供依据。

2 矿田地质特征

阳山金矿田位于陕甘川“金三角”地区的文县境内, 地理坐标为东经 $104^{\circ}30' \sim 104^{\circ}50'$, 北纬 $33^{\circ}00' \sim 33^{\circ}08'$ 。大地构造上处于西秦岭造山带的秦岭微陆块、松潘褶皱带(隐伏的阿坝地块)和碧口地体的三联点(图 1), 即勉略构造混杂带(张国伟等, 2001)北缘。属于典型碰撞造山带地区的类卡林型金矿床(李晶等, 2007), 其构造背景显著不同于活动大陆边缘的弧后盆岭省(Kerrick *et al.*, 2000)的美国卡林型金矿床(Zhang *et al.*, 2000, 2006; 张静等, 2002; 陈衍景等, 2004)。控制阳山金矿田产出的主要构造为文县弧形构造, 它由一系列近 EW 向断裂及褶皱构成。其中, 安昌河-观音坝断裂(含主干断裂和次级断裂)为含矿构造, 由一系列次级断裂及强变形带构成。

区域地层主要有元古界碧口群、上古生界(泥盆系和石炭系)和中生界的三叠系及白垩系, 新生界主要为第四系黄土和陆相冲积物。就西秦岭卡林-类卡林型金矿省而言, 泥盆系和三叠系是最主要的赋矿地层(陈衍景等, 2004)。矿田的泥盆系三河口群发生了强烈构造变形和不均匀的低级变质, 主要由(碳质、泥质、粉砂质)千枚岩、薄层灰岩、砂岩和硅质岩等组成。阳山金矿田多数金矿体定位于断裂构造与三河口群泥质、粉砂质千枚岩的复合部位, 少数定位于花岗斑岩脉及其接触带(郭俊华等, 2009)。

区域岩浆活动与重要构造时间关系密切, 勉略缝合带以北发育多时期的花岗岩类(Li *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2002; 弓虎军等, 2009a, b; 许成等, 2009), 特别是晚古生代和中生代的花岗岩类; 勉略带以南

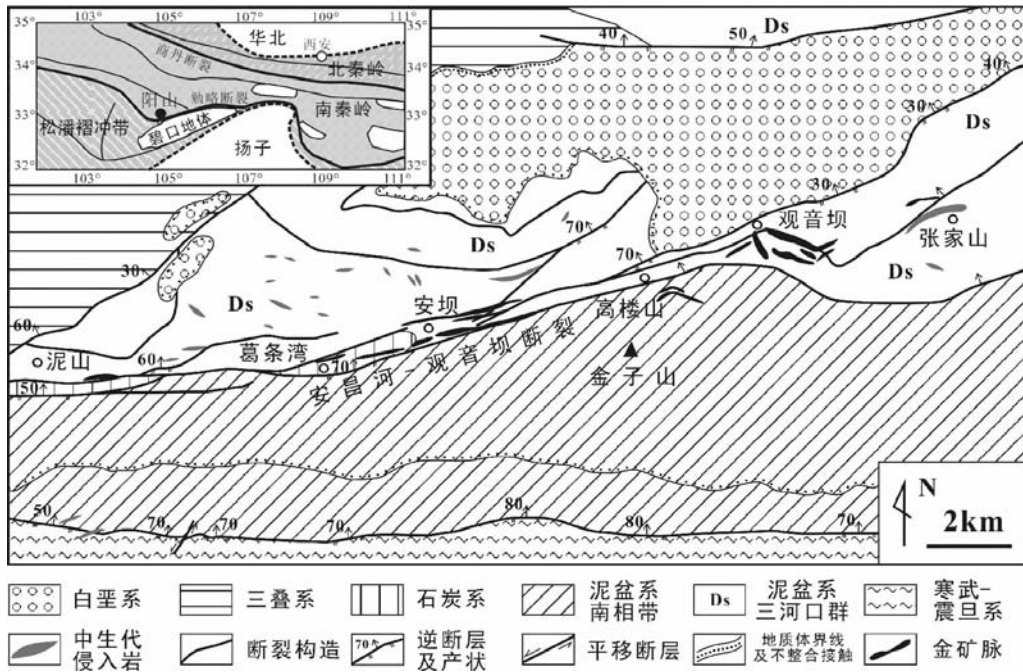


图1 甘肃阳山金矿田地质构造简图

Fig. 1 Schematic map showing geology and structures of the Yangshan gold field, Gansu Province

花岗岩类较少,仅见少量中生代小岩脉和小岩株。阳山金矿田主要发育花岗斑岩和花岗细晶岩脉,部分岩脉破碎、蚀变,个别岩脉蚀变矿化而构成金矿体。对金矿化花岗斑岩脉中黄铁矿的独居石 U-Th-Pb 年龄电子探针测年(杨荣生等, 2006)显示,花岗斑岩的侵入年龄为 $220 \pm 3\text{Ma}$,蚀变矿化年龄为 $190 \pm 3\text{Ma}$,与前人(陈衍景和富士谷,1992; 杜子图和吴淦国,1998; Li *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2002)确定的同碰撞构造-岩浆事件时间相一致,也与卡林-类卡林型金矿省发育时间(陈衍景等,2004; 雷时斌和齐金忠, 2007)相吻合。

阳山金矿田从西到东,长近 60km,包括泥山、葛条湾、安坝、高楼山、观音坝(狭义的阳山)、张家山 6 个矿段。矿脉在平面上呈舒缓波状,在剖面上呈脉状、似板状、大透镜体状,矿脉多呈近平行雁列展布,矿体与围岩界限模糊,主要依靠化学分析确定矿体边界。矿石按氧化程度可分为原生矿石和氧化矿石,以原生矿石为主。原生矿石主要为各类蚀变岩,按原岩类型可分为蚀变砂岩型、蚀变灰岩型、蚀变千枚岩型和蚀变花岗斑岩型,最主要矿石类型是微细浸染状黄铁矿化、毒砂矿化千枚岩及花岗斑岩。围岩蚀变主要为去碳酸盐化、硅化、绢云母化、黄铁矿化、毒砂化、褐铁矿化、高岭土化及碳酸盐化等,以绢云母化、高岭土化和碳酸盐化最广泛,围岩蚀变和热液成矿作用具有多期、多阶段特点。

矿石中脉石矿物主要有石英、绢云母、粘土类矿物(高岭石、蒙脱石等)、方解石、白云石、长石。矿石中的金属矿物种类较多,有自然金、银金矿、黄铁矿、毒砂、辉锑矿。矿石矿物以黄铁矿分布最广泛,呈星点状、浸染状、细脉状分布;毒砂是仅次于黄铁矿的矿石矿物,多呈浸染状、细脉状分布在蚀

变千枚岩和蚀变花岗斑岩中。武警黄金研究所对矿田内主要金属矿物单矿物含金性分析结果表明,毒砂中金含量最高,达 143.48×10^{-6} ;其次为黄铁矿,为 53.01×10^{-6} ;而辉锑矿中金含量最低,为 20.41×10^{-6} ,表明黄铁矿和毒砂为主要载金矿物。

3 成矿阶段及矿物特征

根据脉体之间的穿切关系,矿石标本、光薄片观察到的矿石组构、矿物组合及其特征并结合前人资料,阳山金矿田的成矿作用可分为沉积成岩期、热液成矿期和表生氧化期。沉积成岩期主要形成少量草莓状、胶状黄铁矿(图 2A, 2B),它们零星产出或局部呈团块状分布于沉积地层千枚岩中,而在蚀变花岗斑岩及灰岩地层中则没有发现。单个草莓黄铁矿多由 $n \times (10 \sim 100)$ 个黄铁矿莓粒组成,莓粒直径约为 $0.008 \sim 0.025\text{mm}$ 。表生氧化期主要是热液期黄铁矿、含砷黄铁矿和毒砂在表生条件下氧化为褐铁矿及臭葱石等矿物的过程,除局部导致金次生富集外,总体对金矿化没有贡献。热液期是最关键的成矿期,可进一步分为早、中(主)、晚 3 个阶段,具体说明如下:

(1) 早阶段。主要形成石英-绢云母-黄铁矿组合。黄铁矿(图 3A, 3B)以自形、半自形立方体、五角十二面体为主;粒度较粗,粒径一般为 $0.40 \sim 1.00\text{mm}$;呈中-细粒星点状、浸染状广泛分布于各岩性层位中,局部可富集成黄铁矿细脉。本阶段黄铁矿不具有环带结构,部分破碎构成主阶段含砷环带状黄铁矿的核心。石英中的包裹体主要为含 CO_2 包裹体,

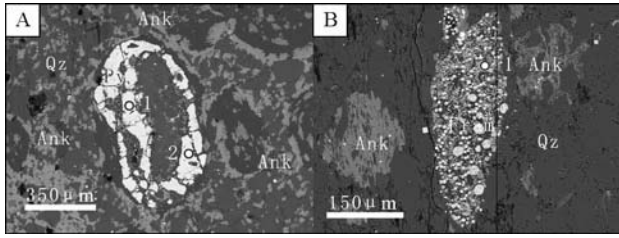


图2 沉积成岩期黄铁矿背散射图像及电子探针打点位置(结果见表1)

(A) 胶状黄铁矿, 安坝矿段样品 Y-P-19; (B) 草莓状黄铁矿, 安坝矿段样品 32-1

Ank-铁碳酸盐, Qz-石英, Fram-草莓状黄铁矿, Py-黄铁矿

Fig. 2 BSE image of and EMPA position on pyrites of sedimentary diagenesis (results listed in appendix table 1)

(A) colloidal pyrite, sample Y-P-19 from the Anba area; (B) framboidal pyrite, sample 32-1 from Anba area

Ank, ankerite; Qz, quartz; Fram, framboidal pyrite; Py, pyrite

CO₂ 含量为 10 ~ 18.5mol%; 包裹体完全均一温度介于 240 ~ 326℃, 多数集中于 270 ~ 300℃ (李晶等, 2007)。

(2) 主阶段(或中阶段)。形成多金属硫化物组合, 为主要的金矿化阶段。具体包括 M1、M2 和 M3 亚阶段。M1 和 M2 亚阶段生成的黄铁矿均为环带状含砷黄铁矿(图 3C, 3D, 3E, 3F), 呈自形-半自形晶, 晶形以五角十二面体为主, 连晶较少; 镜下切面呈五边形、六边形、多边形或不规则形状; 晶体粒径较小, 0.05 ~ 0.20mm。含砷黄铁矿环带极其发育, 环带反射率呈韵律变化, 为铁、砷等元素含量不同所致。M1 亚阶段形成含砷黄铁矿-石英组合, 以大量发育细-微细粒的环带状含砷黄铁矿为特征, 其核心多为早阶段形成的黄铁矿碎块。M2 亚阶段形成毒砂-含砷黄铁矿-石英组合, 以毒砂大量发育为特征; 含砷黄铁矿多具有环带结构, 且多以先成黄铁矿为核心增生形成, 可见少量无环带含砷黄铁矿; 毒砂(图 3G)晶体呈银白色, 自形-他形针状为主, 次为菱柱状、锥柱状, 切面呈板状、条状、或为三角形、菱形、不规则四边形等, 晶体粒度小于黄铁矿, 约为 0.004 ~ 0.02mm。M1 和 M2 亚阶段形成的含砷黄铁矿和毒砂呈浸染状、网脉状、细脉状和微细粒集合体分布于各种矿化蚀变岩中。

M3 亚阶段以局部发育自然金-辉锑矿-石英-碳酸盐网脉为特征, 主要金属矿物为自然金、辉锑矿、辉锑铅矿、脆硫锑矿、车轮矿、黝铜矿、方铅矿、雄黄和雌黄等矿物。迄今, 阳山矿田范围内只有 3 处发现了自然金(图 3H), 见于安坝和阳山矿段的蚀变千枚岩或花岗斑岩内的石英脉中, 自然金呈浑圆状、不规则粒状, 粒径 0.10 ~ 0.50mm, 个别可达 1.0 ~ 2.0mm, 局部沿石英脉裂隙充填, 呈不规则状(安坝矿段 ZK178)。

主阶段包裹体组合的特征是大量水溶液型和纯 CO₂ 包裹体共存, 均一温度变化范围为 179 ~ 284℃, 主要介于 210 ~ 270℃ 之间, 在 230 ~ 240℃ 出现高峰; 流体盐度为 1.4wt%

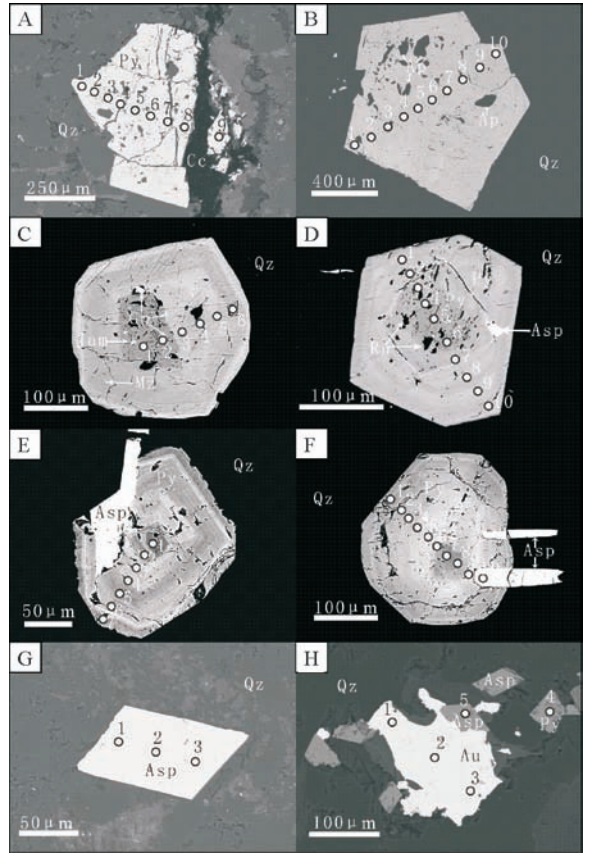


图3 热液期代表性黄铁矿、毒砂和自然金背散射图像及电子探针打点位置(结果见表1)

(A) 早阶段黄铁矿, 安坝样品 48-1; (B) 早阶段黄铁矿, 葛条湾样品 YM621-1; (C) 早阶段黄铁矿核心和 M2 亚阶段含砷环带状黄铁矿, 安坝矿段样品 44-2; (D) 早阶段黄铁矿核心和 M1、M2 亚阶段含砷环带状黄铁矿及毒砂, 葛条湾样品 GT402-1; (E) 早阶段黄铁矿核心和 M1、M2 亚阶段含砷环带状黄铁矿及其中的毒砂, 安坝样品 PD112-12-4; (F) M1、M2 亚阶段含砷环带状黄铁矿和毒砂, 安坝矿段样品 L305-2-2; (G) M2 亚阶段菱形毒砂, 安坝样品 ZK1716-10-2; (H) M3 亚阶段自然金包裹早阶段黄铁矿和 M2 亚阶段毒砂, 安坝矿段样品 28-1

Qz-石英, Cc-方解石, Ap-磷灰石, Py-黄铁矿, Asp-毒砂, Ru-金红石, Gn-方铅矿, Jam-脆硫锑铅矿, Mz-独居石, Au-自然金

Fig. 3 BSE image of and EMPA position on representative pyrite, arsenopyrite and native gold formed in hydrothermal mineralization (results listed in appendix Table 1)

(A) early-stage pyrite, sample 48-1, Anba; (B) early-stage pyrite, sample YM621-1, Getiaowan; (C) early-stage pyrite core armored with M2-substage oscillatory zoning arsenian pyrite, sample 44-2, Anba; (D) early-stage pyrite core armored with oscillatory zoning arsenian pyrite, with arsenopyrite intergrowth, formed in M1- and M2-substages, sample GT402-1, Getiaowan; (E) early-stage pyrite core armored with M1-substage oscillatory zoning arsenian pyrite and M2-substage arsenopyrite, sample PD112-12-4, Anba; (F) arsenopyrite and oscillatory zoning arsenian pyrite formed in M1- and M2-substages, sample L305-2-2, Anba; (G) the M2-substage arsenopyrite, sample ZK1716-10-2, Anba; (H) the early-stage pyrite and M2-substage arsenopyrite replaced and partly enveloped by the M3-substage native gold, sample 28-1, Anba

Qz, quartz; Cc, calcite; Ap, apatite; Py, pyrite; Asp, arsenopyrite; Ru, rutile; Gn, galena; Jam, jamesonite; Mz, monazite; Au, native gold

表1 阳山金矿田黄铁矿、毒砂和自然金电子探针分析结果

Table 1 EMPA data of pyrite, arsenopyrite and native gold of the Yangshan gold field

样品编号	样品描述	点号	成矿阶段	S/%	Se/%	As/%	Fe/%	Ag/%	Co/%	Te/%	Ni/%	Au/%	总量/%
Y-P-19	胶状黄铁矿	1	沉积成岩期	52.49	0	0	47.37	0	0.06	0.02	0	0.21	100.15
Y-P-19	胶状黄铁矿	2	沉积成岩期	53.34	0	0.05	46.58	0	0.09	0	0	0.02	100.08
32	草莓状黄铁矿	1	沉积成岩期	52.48	0	0.1	46.61	0	0.17	0.04	0.03	0.01	99.44
ZK1716-10-3	草莓状黄铁矿	5	沉积成岩期	52.79	0.03	0.15	46.64	0	0.17	0	0.04	0	99.82
ZK1716-10-3	黄铁矿	1	热液期早阶段	53.41	0.06	0.23	47.32	0	0.07	0	0	0	101.09
ZK1716-10-3	黄铁矿	2	热液期早阶段	52.57	0	0.4	46.95	0	0.07	0.01	0	0	100
ZK1716-10-3	黄铁矿	3	热液期早阶段	53.54	0	0.4	47.4	0.01	0.08	0.03	0	0.23	101.7
ZK1716-10-3	黄铁矿	4	热液期早阶段	51.71	0	1.27	46.55	0.03	0.06	0.03	0	0.01	99.65
48-1	黄铁矿	1	热液期早阶段	53.25	0.04	0.01	46.48	0	0.06	0.02	0.01	0.05	99.91
48-1	黄铁矿	2	热液期早阶段	53.33	0.06	0.02	46.26	0.05	0.1	0	0	0.14	99.94
48-1	黄铁矿	3	热液期早阶段	53.36	0.03	0	46.2	0.03	0.06	0	0	0	99.69
48-1	黄铁矿	4	热液期早阶段	53.44	0.07	0.02	46.82	0	0.08	0	0	0.24	100.67
48-1	黄铁矿	5	热液期早阶段	53.52	0.02	0	46.72	0.03	0.07	0	0	0.15	100.51
48-1	黄铁矿	6	热液期早阶段	52.58	0.07	0.01	46.48	0	0.09	0.02	0	0.01	99.26
48-1	黄铁矿	7	热液期早阶段	53.42	0	0.06	46.4	0	0.06	0.09	0	0.01	100.04
48-1	黄铁矿	8	热液期早阶段	53.68	0.01	0.04	46.29	0	0.08	0.03	0.01	0.1	100.23
48-1	黄铁矿	9	热液期早阶段	52.79	0	0.03	46.82	0	0.07	0	0	0	99.71
48-2	黄铁矿	1	热液期早阶段	53.52	0	0	46.78	0	0.09	0	0	0.1	100.48
48-2	黄铁矿	2	热液期早阶段	52.51	0	0.1	46.31	0.06	0.09	0	0.11	0.14	99.32
48-2	黄铁矿	3	热液期早阶段	53.29	0	0.02	46.61	0	0.08	0.01	0	0.04	100.04
48-2	黄铁矿	4	热液期早阶段	52.85	0	0	46.33	0.1	0.08	0.01	0	0	99.37
48-2	黄铁矿	5	热液期早阶段	53.13	0.05	0	46.64	0.07	0.06	0.01	0	0	99.95
48-2	黄铁矿	6	热液期早阶段	53.27	0	0	46.68	0	0.09	0.04	0.02	0.05	100.15
GT402-3	黄铁矿	1	热液期早阶段	53.35	0.04	0	47.31	0.02	0.05	0	0	0	100.76
GT402-3	黄铁矿	2	热液期早阶段	52.89	0.01	0	46.61	0.02	0.06	0.02	0	0	99.61
GT402-3	黄铁矿	3	热液期早阶段	51.63	0	0	46.84	0.06	0.09	0	0	0.04	98.65
GT402-3	黄铁矿	4	热液期早阶段	52.94	0.04	0.03	46.8	0	0.08	0	0.02	0	99.9
GT402-3	黄铁矿	5	热液期早阶段	52.94	0.04	0	47.31	0.01	0.06	0	0	0.16	100.52
YM621-1	黄铁矿	1	热液期早阶段	54.2	0	0.04	46.98	0	0.04	0	0	0.17	101.44
YM621-1	黄铁矿	2	热液期早阶段	53.6	0.05	0.03	46.84	0	0.07	0.01	0	0.12	100.72
YM621-1	黄铁矿	3	热液期早阶段	53.5	0.09	0	47.14	0	0.08	0.01	0	0.06	100.88
YM621-1	黄铁矿	4	热液期早阶段	53	0	0.15	47	0.03	0.09	0	0	0.08	100.35
YM621-1	黄铁矿	5	热液期早阶段	53.24	0.06	0.11	47.32	0.01	0.06	0	0	0	100.79
YM621-1	黄铁矿	6	热液期早阶段	53.18	0.02	0.09	47.61	0	0.06	0	0	0.18	101.13
YM621-1	黄铁矿	7	热液期早阶段	53.8	0.01	0.04	46.84	0.07	0.09	0	0	0.15	100.99
YM621-1	黄铁矿	8	热液期早阶段	53.1	0.01	0.04	47.18	0	0.07	0.05	0	0.02	100.45
YM621-1	黄铁矿	9	热液期早阶段	53.53	0	0.21	47.16	0.01	0.06	0	0	0	100.97
YM621-1	黄铁矿	10	热液期早阶段	53.26	0	0.06	47.22	0.01	0.08	0.05	0	0	100.66
YM621-2	黄铁矿	1	热液期早阶段	53.42	0	0.2	46.81	0.03	0.05	0.03	0.04	0.3	100.88
YM621-2	黄铁矿	2	热液期早阶段	53.18	0	0.01	46.99	0.03	0.07	0	0.01	0.1	100.38
YM621-2	黄铁矿	3	热液期早阶段	52.84	0	1.15	46.54	0	0.12	0	0	0.09	100.74
YM621-2	黄铁矿	4	热液期早阶段	53.72	0.05	0.03	47.39	0	0.07	0.04	0	0.21	101.5
YM621-2	黄铁矿	5	热液期早阶段	53.34	0	0.09	46.9	0	0.35	0	0.02	0	100.7
ZK1732-3	黄铁矿	1	热液期早阶段	52.7	0	0.79	47.36	0	0.07	0.06	0	0.02	100.99
ZK1732-3	黄铁矿	2	热液期早阶段	52.69	0	1.01	47.52	0	0.08	0	0	0	101.3
ZK1732-3	黄铁矿	3	M1 亚阶段	50.53	0	3.95	46.62	0	0.06	0	0	0.19	101.36
ZK1732-3	黄铁矿	4	M1 亚阶段	50.94	0	3.55	46.49	0	0.07	0	0	0	101.05

续表 1

Continued Table 1

样品编号	样品描述	点号	成矿阶段	S/%	Se/%	As/%	Fe/%	Ag/%	Co/%	Te/%	Ni/%	Au/%	总量/%
ZK1732-3	黄铁矿	5	M2 亚阶段	49.88	0	4.55	46.07	0.03	0.07	0	0	0.27	100.86
ZK1732-3	黄铁矿	6	M2 亚阶段	51.83	0	2.31	46.71	0	0.09	0	0	0.18	101.12
PD112-12-3	黄铁矿	1	热液期早阶段	51.62	0.03	0.45	47.04	0.04	0.08	0	0	0.10	99.35
PD112-12-3	黄铁矿	2	热液期早阶段	52.42	0.01	0.52	46.79	0	0.07	0.04	0.03	0	99.87
PD112-12-3	黄铁矿	3	M1 亚阶段	50.74	0	3.14	46.26	0.01	0.08	0.02	0	0	100.24
PD112-12-4	黄铁矿	1	热液期早阶段	53.52	0	0.21	46.83	0.02	0.42	0.03	0	0.03	101.06
PD112-12-4	黄铁矿	2	M1 亚阶段	51.9	0	1.44	46.92	0.06	0.07	0	0	0	100.39
PD112-12-4	黄铁矿	3	M2 亚阶段	50.25	0	4.24	45.75	0	0.04	0.02	0	0.02	100.32
PD112-12-4	黄铁矿	4	M2 亚阶段	50.83	0	3.09	46.08	0.07	0.07	0	0	0.11	100.26
PD112-12-4	黄铁矿	5	M2 亚阶段	53.02	0.02	0.67	46.69	0	0.06	0.03	0	0	100.49
PD112-12-4	黄铁矿	6	M2 亚阶段	51.95	0	2.13	46.6	0	0.07	0.07	0	0	100.81
PD112-12-4	黄铁矿	7	M2 亚阶段	53.14	0	1.11	46.2	0	0.08	0	0	0.04	100.58
30-1	黄铁矿	1	M1 亚阶段	52.47	0	0.84	46.88	0.01	0.09	0.04	0.02	0.03	100.37
30-1	黄铁矿	2	M2 亚阶段	51.51	0	2.95	46.17	0	0.06	0	0.02	0	100.71
30-1	黄铁矿	3	M2 亚阶段	52.77	0.03	0.99	47.24	0.02	0.07	0	0.03	0	101.15
30-1	黄铁矿	4	M2 亚阶段	52.87	0	0.74	47.25	0.01	0.06	0.01	0	0	100.94
GT402-1	黄铁矿	1	M1 亚阶段	50.91	0	3.92	45.67	0	0.14	0.08	0	0.32	101.04
GT402-1	黄铁矿	2	M1 亚阶段	50.01	0	3.64	45.91	0	0.1	0	0.06	0	99.7
GT402-1	黄铁矿	3	M1 亚阶段	51.07	0	3.56	46.03	0	0.08	0	0	0.03	100.77
GT402-1	黄铁矿	4	热液期早阶段	52.7	0	0.67	46.92	0	0.06	0.01	0	0.13	100.48
GT402-1	黄铁矿	5	热液期早阶段	52.21	0	0.93	46.78	0	0.09	0	0	0	100.01
GT402-1	黄铁矿	6	M1 亚阶段	52.68	0	1.28	47.01	0	0.07	0	0.01	0	101.05
GT402-1	黄铁矿	7	M1 亚阶段	50.61	0	3.45	46.06	0	0.08	0	0	0.04	100.24
GT402-1	黄铁矿	8	M2 亚阶段	50.13	0	3.52	46.28	0	0.07	0.03	0.01	0	100.03
GT402-1	黄铁矿	9	M2 亚阶段	50.71	0	2.94	46.13	0	0.07	0	0	0	99.84
GT402-1	黄铁矿	10	M2 亚阶段	50.34	0	3.65	45.89	0.06	0.04	0	0	0.22	100.2
1309-310	黄铁矿	1	M2 亚阶段	51.24	0	3.18	46.5	0.01	0.06	0.06	0.01	0	101.07
1309-310	黄铁矿	2	M2 亚阶段	51.21	0	2.81	46.41	0	0.1	0	0	0.20	100.74
PD112-12-1	黄铁矿	1	M2 亚阶段	50.23	0	3.96	46.08	0	0.08	0	0	0.18	100.53
PD112-12-1	黄铁矿	2	M2 亚阶段	50.35	0	2.76	46.54	0	0.1	0	0	0.12	99.86
PD112-12-1	黄铁矿	3	M2 亚阶段	51.54	0	2.45	46.59	0.04	0.06	0.03	0.02	0.16	100.89
PD112-12-1	黄铁矿	4	M2 亚阶段	50.48	0	3.24	46.13	0.04	0.07	0.05	0.01	0	100.01
PD112-12-1	黄铁矿	5	M2 亚阶段	52.37	0	1.15	47.05	0	0.07	0.06	0.01	0	100.71
PD112-12-1	黄铁矿	6	M2 亚阶段	52.84	0	0.81	46.56	0	0.07	0.04	0	0.23	100.54
44-1	黄铁矿	1	M2 亚阶段	49.75	0	5.25	45.72	0.01	0.07	0.03	0.02	0.12	100.96
44-1	黄铁矿	2	M2 亚阶段	50.96	0	3.53	46.16	0.01	0.1	0.02	0	0	100.78
44-1	黄铁矿	3	M2 亚阶段	50.85	0	2.97	46.45	0.02	0.09	0.01	0	0	100.38
44-1	黄铁矿	4	M2 亚阶段	50.28	0	3.09	45.94	0	0.07	0.03	0	0	99.41
44-1	黄铁矿	5	M2 亚阶段	51.14	0	2.49	46.23	0	0.06	0	0	0.25	100.17
44-1	黄铁矿	6	M2 亚阶段	51.2	0	2.21	45.98	0	0.06	0	0.01	0.16	99.62
44-2	黄铁矿	1	热液期早阶段	52.61	0	0.01	46.01	0.04	0.08	0.04	0	0	98.77
44-2	黄铁矿	2	热液期早阶段	52.57	0	0	47.04	0	0.06	0.02	0	0.08	99.77
44-2	黄铁矿	3	M2 亚阶段	49.34	0	3.56	46.05	0	0.08	0.04	0	0	99.07
44-2	黄铁矿	4	M2 亚阶段	50.15	0	3.02	46.19	0	0.08	0.03	0	0	99.46
44-2	黄铁矿	5	M2 亚阶段	50.25	0	3.13	46.02	0	0.07	0	0	0.15	99.62
44-2	黄铁矿	6	M2 亚阶段	50.37	0	1.77	46.24	0.01	0.07	0.04	0	0.03	98.52

续表 1

Continued Table 1

样品编号	样品描述	点号	成矿阶段	S/%	Se/%	As/%	Fe/%	Ag/%	Co/%	Te/%	Ni/%	Au/%	总量/%
49-2	黄铁矿	1	M2 亚阶段	49.86	0	4.16	45.84	0	0.05	0.01	0	0.17	100.08
49-2	黄铁矿	2	M2 亚阶段	50.79	0	3.19	46.34	0.05	0.09	0.04	0	0	100.48
49-2	黄铁矿	3	M2 亚阶段	51.46	0	2.62	46.48	0	0.06	0	0	0	100.62
49-2	黄铁矿	4	M2 亚阶段	50.75	0	2.66	46.65	0.01	0.05	0	0.02	0	100.14
49-2	黄铁矿	5	M2 亚阶段	50.16	0	4.27	46.05	0.03	0.06	0	0	0.07	100.65
49-2	黄铁矿	6	热液期早阶段	53	0.02	0.19	47.01	0.06	0.05	0.06	0	0	100.41
49-2	黄铁矿	7	M2 亚阶段	49.78	0	4.22	46.24	0	0.06	0	0	0.17	100.47
49-2	黄铁矿	8	M2 亚阶段	51.53	0	2.33	46.64	0.02	0.07	0.06	0.01	0	100.66
L305-2-1	黄铁矿	1	M2 亚阶段	49.32	0	4.86	45.43	0.05	0.07	0	0	0.21	99.95
L305-2-1	黄铁矿	2	M2 亚阶段	47.65	0	7.49	44.91	0	0.06	0.04	0	0	100.16
L305-2-1	黄铁矿	3	M2 亚阶段	45.19	0	9.88	43.58	0.01	0.07	0	0	0.03	98.75
L305-2-1	黄铁矿	4	热液期早阶段	52.41	0	0.05	47.27	0	0.07	0	0.02	0.05	99.86
L305-2-1	黄铁矿	5	M2 亚阶段	46.61	0	8.28	43.64	0	0.66	0	0.22	0.04	99.44
L305-2-1	黄铁矿	6	M2 亚阶段	46.34	0	8.47	44.75	0	0.06	0.02	0.02	0.15	99.79
L305-2-1	黄铁矿	7	M2 亚阶段	48.73	0	5.33	45.81	0	0.09	0.03	0	0	99.99
L305-2-1	针状毒砂	8	M2 亚阶段	22.09	0	40.5	36.35	0.04	0.07	0	0	0	99.06
L305-2-2	黄铁矿	1	M2 亚阶段	50.56	0	2.88	45.66	0	0.04	0.04	0	0	99.17
L305-2-2	黄铁矿	2	M2 亚阶段	49.17	0	4.82	45.19	0	0.06	0	0	0	99.23
L305-2-2	黄铁矿	3	M2 亚阶段	48.96	0	5.13	45.48	0.02	0.07	0	0	0.23	99.89
L305-2-2	细粒毒砂	4	M2 亚阶段	23.53	0	39.5	36.56	0	0.05	0.04	0.02	0	99.69
L305-2-2	黄铁矿	5	M2 亚阶段	45.77	0	9.47	44.25	0	0.05	0	0	0.10	99.64
L305-2-2	黄铁矿	6	M1 亚阶段	52.13	0	1.4	46.36	0.02	0.07	0	0.01	0	99.98
L305-2-2	黄铁矿	7	M1 亚阶段	51.38	0	2.15	46.36	0.01	0.07	0.07	0	0	100.05
L305-2-2	黄铁矿	8	M2 亚阶段	46.07	0	9.9	43.88	0	0.08	0.01	0	0.22	100.14
L305-2-2	黄铁矿	9	M2 亚阶段	48.46	0	6.14	45.08	0.02	0.07	0.07	0.02	0	99.86
L305-2-2	长条状毒砂	10	M2 亚阶段	21.66	0	41.3	36.45	0	0.06	0	0	0	99.41
PD112-12-2	长条状毒砂	1	M2 亚阶段	22.75	0	41.1	37.02	0.11	0.06	0	0	0.02	101.02
PD112-12-2	黄铁矿	2	M2 亚阶段	51.51	0	1.93	46.66	0.01	0.08	0	0	0	100.19
PD112-12-2	黄铁矿	3	M1 亚阶段	50.86	0	1.55	46.57	0	0.1	0.04	0.01	0	99.12
PD112-12-2	黄铁矿	4	M2 亚阶段	51.49	0	1.95	46.31	0	0.08	0	0	0.05	99.87
PD112-12-2	黄铁矿	5	M2 亚阶段	51.66	0.02	1.83	46.35	0	0.08	0.03	0.01	0	99.98
26	黄铁矿	1	M2 亚阶段	49.64	0	4.3	45.61	0	0.07	0	0	0.10	99.71
26	黄铁矿	2	M2 亚阶段	46.6	0	8.57	44.6	0	0.07	0	0	0.09	99.93
26	黄铁矿	3	M1 亚阶段	48.05	0	6.92	45.05	0.02	0.04	0.02	0	0	100.1
26	黄铁矿	4	M1 亚阶段	48.33	0	6.95	45.03	0	0.08	0.02	0	0	100.41
26	黄铁矿	5	热液期早阶段	52.37	0	0.66	46.11	0	0.27	0.02	0.1	0	99.53
26	黄铁矿	6	热液期早阶段	53.46	0	0.56	46.98	0.03	0.06	0	0	0.07	101.16
26	黄铁矿	7	热液期早阶段	52.79	0.02	0.3	46.83	0	0.09	0	0	0.18	100.21
26	黄铁矿	8	M1 亚阶段	47.59	0	7.49	44.26	0.01	0.07	0	0	0.02	99.45
26	黄铁矿	9	M2 亚阶段	46.19	0	9.51	43.96	0.01	0.08	0.03	0	0	99.78
26	针状毒砂	10	M2 亚阶段	22.58	0	42	36.49	0	0.05	0	0	0	101.13
26	针状毒砂	11	M2 亚阶段	21.83	0	42.8	36.07	0	0.06	0	0	0.01	100.74
26	针状毒砂	12	M2 亚阶段	22.77	0	41.8	35.54	0.02	0.05	0	0	0.29	100.44
26	针状毒砂	13	M2 亚阶段	22.65	0	41.3	35.96	0.01	0.05	0	0	0	100.02
57	长条状毒砂	1	M2 亚阶段	21.4	0	42.2	35.53	0	0.1	0	0.35	0	99.59
57	黄铁矿	2	M2 亚阶段	46.44	0	6.82	44.44	0.02	0.07	0.09	0	0.15	98.05

续表 1

Continued Table 1

样品编号	样品描述	点号	成矿阶段	S/%	Se/%	As/%	Fe/%	Ag/%	Co/%	Te/%	Ni/%	Au/%	总量/%
57	长条状毒砂	3	M2 亚阶段	21.87	0	41.5	35.97	0.02	0.07	0	0.15	0.26	99.87
ZK1716-10-2	细粒毒砂	1	M2 亚阶段	22.49	0	41.8	36.57	0.01	0.07	0	0.02	0.23	101.21
ZK1716-10-2	细粒毒砂	2	M2 亚阶段	21.12	0	43	35.98	0.02	0.06	0	0.02	0.12	100.32
ZK1716-10-2	细粒毒砂	3	M2 亚阶段	21.63	0	42.1	36.54	0	0.05	0	0.02	0	100.3
26'	细粒毒砂集合体	1	M2 亚阶段	21.79	0	41.5	36.48	0.04	0.07	0	0	0.29	100.19
26'	细粒毒砂集合体	2	M2 亚阶段	21.48	0	41.1	36.65	0	0.05	0	0	0.02	99.29
28	自然金	1	M3 亚阶段	0.05	0.08	0.02	0.07	6.37	0	0.04	0	90.2	96.81
28	自然金	2	M3 亚阶段	0	0.03	0.02	0	6.27	0.01	0	0	93	99.35
28	自然金	3	M3 亚阶段	0.04	0	0.01	0	6.45	0.02	0.1	0.02	91.9	98.58
28	黄铁矿	4	热液期早阶段	52.55	0	0	46.78	0	0.08	0.06	0.01	0	99.48
28	毒砂	5	M2 亚阶段	23.6	0	40.1	36.17	0	0.07	0	0.03	0.77	100.7

表 2 阳山金矿田不同成矿阶段载金矿物特征

Table 2 Characteristics of gold-bearing minerals of different metallogenic stages

矿物组合	矿物形态	粒径/mm	As 含量/%	Au 含量/%	温度/°C
沉积成岩期黄铁矿	草莓状、胶状	0.008 ~ 0.025	0.05 ~ 0.15 平均 0.10	0.01 ~ 0.21 平均 0.08	
热液早阶段黄铁矿	自形-半自形立方体、五角十二面体, 无环带	0.40 ~ 1.00	0.01 ~ 1.27 平均 0.27	0.01 ~ 0.30 平均 0.09	270 ~ 300
M1 亚阶段黄铁矿	自形-半自形五角十二面体为主, 环带状	0.05 ~ 0.20	0.84 ~ 7.49 平均 3.45	0.02 ~ 0.32 平均 0.11	210 ~ 270
M2 亚阶段黄铁矿	自形-半自形五角十二面体为主, 环带状	0.05 ~ 0.20	0.67 ~ 9.90 平均 3.88	0.03 ~ 0.27 平均 0.14	210 ~ 270
M2 亚阶段毒砂	自形针状、菱形及细粒集合体	0.004 ~ 0.02	39.5 ~ 42.99 平均 41.5	0.01 ~ 0.77 平均 0.22	210 ~ 270
M3 亚阶段自然金	浑圆状、不规则粒状	0.10 ~ 0.50 个别 1.0 ~ 2.0		90.18 ~ 93.02 平均 91.71	210 ~ 270

~5wt% NaCl. eqv, 略高于早阶段, 可能缘于大量 CO₂ 从流体中逃逸。此外, 与早阶段流体的另一差异是, 盐度直方图上略显 <3wt% NaCl. eqv 和 >3wt% NaCl. eqv 的双峰现象, 指示早阶段流体演变为中阶段的非均一流体, 即流体发生相分离或沸腾(李晶等, 2007)。

(3) 晚阶段。以发育透明度较高的碳酸盐-石英网脉为特征, 它们多沿裂隙充填, 充填于张性裂隙者具有梳状或晶簇构造, 基本无矿化显示。晚阶段只发育水溶液型包裹体 (L_{H2O} + V_{H2O}), 拉曼光谱测试等未检测到 CO₂ 的存在, 表明流体不含 CO₂ 或 CO₂ 含量非常低; 包裹体均一温度为 160 ~ 210°C, 明显低于早阶段和主成矿阶段(李晶等, 2007)。

4 电子探针分析结果

在野外系统采样和镜下观察研究的基础上, 对安坝矿段(21 件)、葛条湾矿段(4 件)和阳山矿段(1 件)地层千枚岩、蚀变千枚岩、灰岩、矿化石英英脉以及蚀变花岗斑岩、花岗细晶岩中不同成矿期次和类型的黄铁矿(131 个测点)、毒砂

(16 个测点)和自然金(3 个测点)进行 EPMA 研究(测试数据见表 1, 数据总结见表 2)。所用仪器为北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 JXA-8100。分析条件: 加速电压 20KV, 束流 1×10⁻⁸ 安培, 束斑 1μm, 修正方法 ZAF。标样为美国 SPI 公司 53 种矿物。

4.1 沉积成岩期黄铁矿

在草莓状、胶状黄铁矿 4 个测点中, 一个测点 As 含量低于检测限, 3 个 As 含量数据为 0.05% ~ 0.15%, 平均 0.10%, 表明黄铁矿 As 含量较低或不含砷。S 含量 52.48% ~ 53.34%, 平均 52.78%; Fe 含量 46.58% ~ 47.37%, 平均 46.80%。与黄铁矿理论值(53.45% S, 46.55% Fe, S/Fe 原子比 = 2)相近, 轻微富铁亏硫。4 个测点中, 3 个测点的含量为 0.01% ~ 0.21%, 平均 0.08%, 显示了金初始富集的信息。

付绍洪等(2004)认为, 在还原沉积环境中, 通过细菌作用形成胶状黄铁矿, 在成岩作用阶段, 胶状黄铁矿重结晶而形成草莓状黄铁矿; 徐国风和邵洁涟(1980)认为沉积成因黄铁矿的 S、Fe 含量与 FeS₂ 理论值相近或 S 略多。阳山金矿

田千枚岩地层中胶状、草莓状黄铁矿成分与黄铁矿的理论成分相近,应属沉积成因。

4.2 热液期早阶段黄铁矿

本阶段黄铁矿以中-细粒为主,晶粒相对粗大,不发育环带,本文测试了54个点。41个测点As含量变化与0.01%~1.27%,平均0.27%,表明砷含量较低或不含砷。54组数据的S含量为51.62%~54.20%,平均53.03%;Fe含量46.01%~47.61%,平均46.85%。Fe和S含量均与黄铁矿理论值相近,略显富铁亏硫的特征。34个测点有金显示,金含量为0.01%~0.30%,平均0.09%,显示了金矿化现象。

4.3 热液期主阶段矿物

本阶段包括了3个亚阶段(M1、M2和M3亚阶段)的多种矿物,分述于下:

M1亚阶段环带状含砷黄铁矿16个测点中,As含量0.84%~7.49%,平均3.45%;S含量47.59%~52.68%,平均50.64%;Fe含量44.26%~47.01%,平均46.09%。与黄铁矿理论值相比,具有砷富集、硫强亏损、铁弱亏损的特征。有6个测点的金含量高于检测限,变化于0.02%~0.32%,平均为0.11%,金矿化明显。

M2亚阶段形成的环带状含砷黄铁矿和少量无环带含砷黄铁矿的57组分析数据中,As含量为0.67%~9.90%,平均3.88%;S含量46.19%~53.02%,平均50.08%;Fe含量43.58%~47.25%,平均45.89%。与黄铁矿理论值相比,富砷强亏硫弱亏铁。而且,与M1阶段相比,As含量有进一步增高的趋势,而S、Fe含量有降低趋势。在57个检测点中,有30个测点具金显示,金含量0.03%~0.27%,平均0.14%,证明金矿化普遍和强烈。

毒砂是M2亚阶段的标志性矿物,依此区别于M1和M3

亚阶段,它自形程度较高,可独立存在,也可与含砷黄铁矿共生或呈包裹关系。16个EPMA测点数据显示,毒砂中As含量39.50%~42.99%,平均41.47%;S含量21.12%~23.60%,平均22.20%;Fe含量35.53%~37.02%,平均36.27%;As/S介于1.68~2.04,平均1.87;Fe/(S+As)原子比0.50~0.54,平均0.52。与毒砂理论成分(S 19.69%;As 46.01%;Fe 34.30%;As/S=2.34)相比,As/S均远小于2.34,显示砷相对亏损。16个检测点中的9个显示金存在,含量为0.01%~0.77%,平均0.22%,同样证明了金矿化普遍而强烈。

显微镜观察表明,自然金颗粒包裹、交代了热液早阶段的黄铁矿和M2亚阶段的毒砂等矿物(图3H),说明其形成晚于M2亚阶段。考虑到自然金仅是局部发育,且见于矿区罕见的含辉锑矿石英脉体中,将其作为M3亚阶段。因此,自然金仅发育于M3亚阶段,也是M3亚阶段的划分依据。自然金的3个EPMA测点显示自然金的金含量为90.18%~93.02%,平均91.71%;Ag含量为6.27%~6.45%,平均6.36%。可见,自然金成色和Au/Ag比值较高,高于多数卡林型金矿床,类似于造山型金矿(Kerrich *et al.*, 2000)。

5 讨论

5.1 矿物学特征与成矿作用演化

热液期早阶段流体温度为270~300℃,形成大量晶粒相对粗大(0.40~1.00mm)的无环带、低砷或无砷黄铁矿,说明本阶段流体物理化学条件相对稳定,使得黄铁矿在相对较长的时间内充分结晶。热液早阶段黄铁矿S、Fe元素组成与沉积成岩期草莓状、胶状黄铁矿极为相似,Au、As含量均略有增高,显示两者之间可能存在一定的继承演化关系,早阶段流体已经富集Au、As等成矿物质。

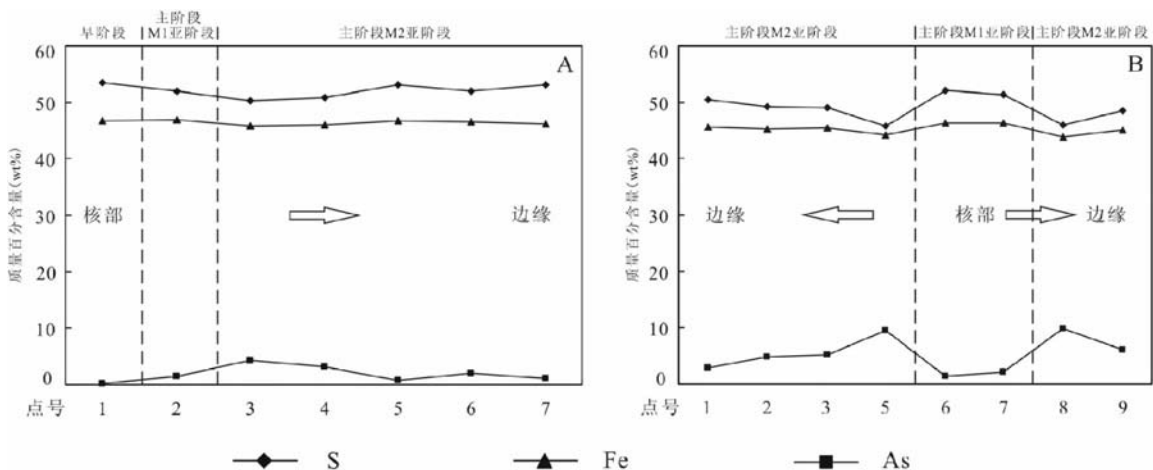


图4 代表性黄铁矿颗粒在不同成矿阶段S、Fe、As元素含量变化情况及相对关系

(A) 样品 PD112-12-4; (B) 样品 L305-2-2, 未在图中标注的4、10号点为毒砂

Fig. 4 Relative change and correlation of S, Fe and As contents in representative pyrites of different stages

(A) sample PD112-12-4; (B) sample L305-2-2, analyses for arsenopyrite (Nos. 4 and 10) are not shown

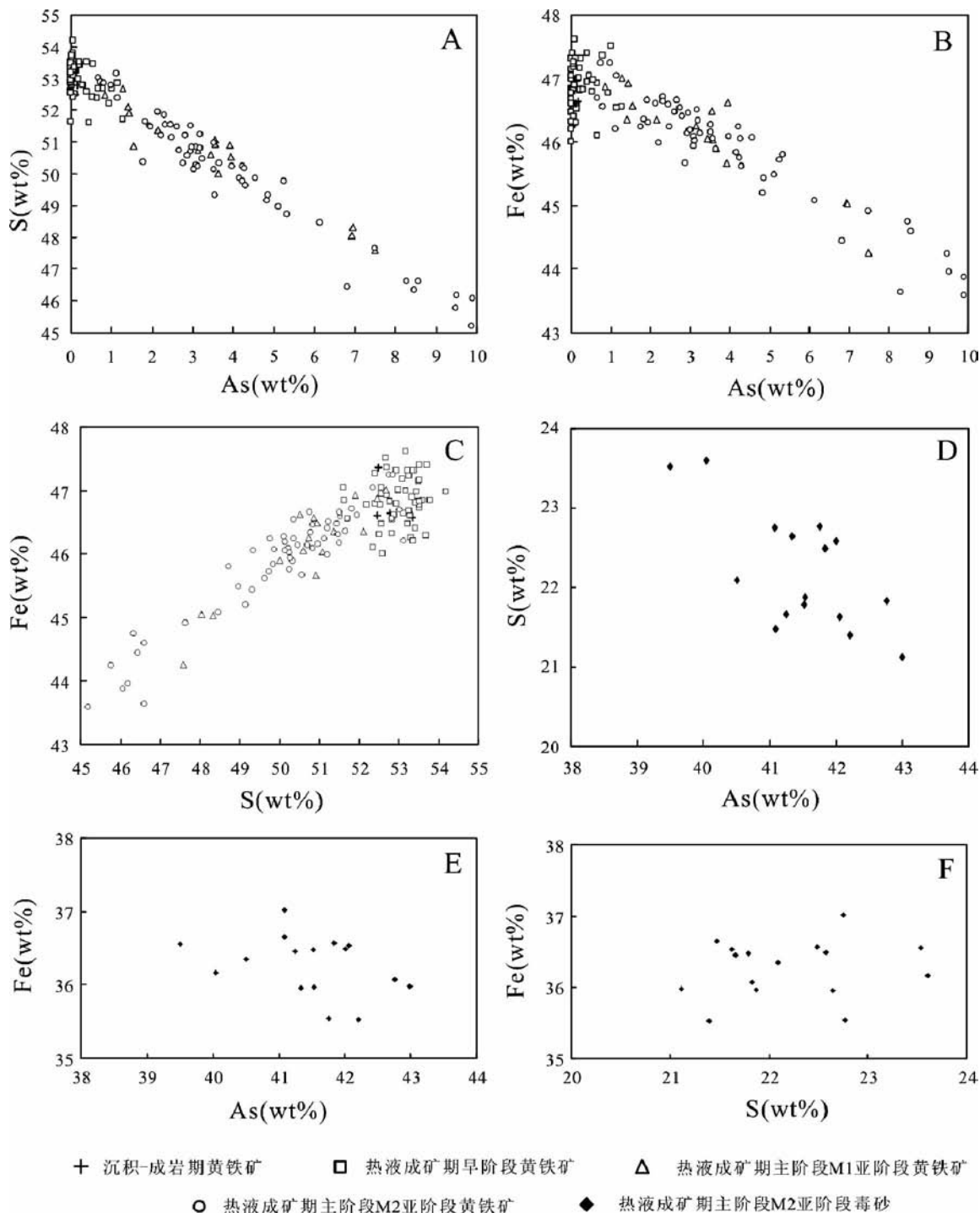


图5 阳山金矿田不同阶段黄铁矿(A, B, C)和毒砂(D, E, F)中As、S、Fe含量及其关系(数据见表1)
Fig.5 The contents and correlations of As, S and Fe in different stages' pyrite and arsenopyrite of the Yangshan gold field (data listed in appendix table 1)

热液期主阶段流体温度为210~270℃,以发育微细粒含砷黄铁矿(0.05~0.20mm)、毒砂和自然金为主要特点。本阶段含砷黄铁矿晶体粒度较小、环带发育,同一晶粒不同环带中金及其他元素的含量变化较大(图4A, 4B),显示是在物理化学条件不断变化情况下快速结晶的产物。其中,M1

亚阶段主要以早阶段形成的黄铁矿碎块构成核心,发育大量含砷环带状黄铁矿,砷含量由中心向边缘逐渐升高。M2亚阶段含砷黄铁矿则是在M1亚阶段含砷黄铁矿基础上继续形成增生环带,同时共生少量无环带含砷黄铁矿和大量毒砂,说明流体系统中S活度进一步降低,As活度进一步增高。

事实上, M2 亚阶段初期形成的增生环带 As 含量往往达到最大值, 可见在砷含量最高的测点附近有毒砂生成, 并被含砷黄铁矿增生环带包裹(图 3D, 3E, 3F)。之后, 由于毒砂的大量结晶, 造成热液中砷元素的快速消耗, 使其后形成的黄铁矿含砷环带(向边缘部位)砷含量开始逐步波动下降(图 4A, 4B)。

毒砂的 As/S 比值与形成温度有关: 高温形成的毒砂 As/S 比值较高, 低温形成的毒砂 As/S 比值较低(孟繁聪等, 1999)。阳山金矿的毒砂化学成份属低温型毒砂化学组成, 与成矿主阶段流体包裹体均一温度 210 ~ 270°C (李晶等, 2007)的结果一致。同一颗毒砂晶体上, 不同位置测点也表现出元素含量不断变化。主成矿阶段 M2 亚阶段黄铁矿富砷亏硫亏铁, 同期形成的毒砂则富硫高铁亏砷, 说明结晶速度可能较快, 二者沉淀时没有达到平衡。这进一步表明主成矿阶段成矿流体的物理化学条件处于不断变化之中, 矿物结晶时间较短。

主阶段形成的含砷黄铁矿 Au、As、S、Fe 含量与成矿期早阶段形成的黄铁矿差别明显, 表现为 Au、As 含量进一步提高, 反映本阶段成矿流体中的 Au、As 等元素开始大量进入新生成的矿物中。将表 1 中 131 个黄铁矿测点数据和 16 个毒砂测点数据分别投入 S-As、Fe-As 和 Fe-S 关系图(图 5)中, 可以看出随着成矿演化, 黄铁矿的 Fe 和 S 含量逐渐降低, As 含量则逐渐升高。总体上 S、Fe 均与 As 呈强烈的负相关, Fe、S 则具明显正相关。而且, 同一颗黄铁矿内部不同成矿阶段的测点也显示出同样的相关性(图 4A, 4B)。M2 亚阶段毒砂的 S、Fe 也与 As 呈负相关, Fe 与 S 则正相关, 说明成矿流体中的 As、Au 以某种形式进入了黄铁矿和毒砂中, 导致矿物中 Fe、S 含量降低。

前人(Cook and Chryssoulis, 1990; Simon *et al.*, 1999b; Savage *et al.*, 2000)通过 SIMS, EMPA 和 XANES-EXAFS 研究证实, As 在含砷黄铁矿中取代 S 的位置。杨荣生(2006)通过 X 射线光电子能谱(XPS)研究显示, 含砷黄铁矿中的 As 以 As⁻ 状态占据了 S 的位置。这也与 EMPA 分析显示的 S 与 As 含量负相关的特点相一致, 说明含砷黄铁矿(富砷亏硫亏铁型)中硫亏损主要缘于 As 替代 S。

许多研究者认为黄铁矿的金含量与砷含量密切相关(Wells and Mullens, 1973; Arehart *et al.*, 1993; Fleet and Mumin, 1997; Simon *et al.*, 1999b; Cline, 2001; Pals *et al.*, 2003; 李晶等, 2004a, b)。Tauson *et al.* (1998)在 500°C 和 1kbar 条件下合成黄铁矿的金溶解度为 $3 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-6}$ 。Johan *et al.* (1989)认为含砷黄铁矿的最大含金量为 1.5%; Wu and Delbove(1989)和 Fleet and Mumin(1997)分别取得人工合成的含砷黄铁矿含金量为 1.7% (500°C 和 2kbar) 和 3% (400°C 和 1.5kbar)。Simon *et al.* (1999b)认为, 金的沉淀与 As 的存在和含砷黄铁矿的形成密切相关。阳山金矿不同成矿阶段黄铁矿电子探针分析数据显示, 主成矿阶段的微细粒含砷黄铁矿含金量要高于沉积成岩期草莓状、胶状黄铁矿和

成矿早阶段粗粒无砷或低砷黄铁矿, 而毒砂中的含金量最高, 说明阳山金矿田的主要载金矿物为含砷黄铁矿和毒砂, 载金矿物中 Au 含量与 As 含量有密切关系。

5.2 黄铁矿中的金赋存状态

最近 30 年, 运用高分辨率分析和多种光谱技术的研究结果显示, Au 在含砷黄铁矿中可以 Au⁺ 和 Au⁰ 两种形式存在(Bakken *et al.*, 1989; Cook and Chryssoulis, 1990; Fleet *et al.*, 1993; Arehart *et al.*, 1993; Friedl *et al.*, 1995; Simon *et al.*, 1999a, b; Savage *et al.*, 2000; Cline, 2001; Emsbo *et al.*, 2003; Palenik *et al.*, 2004; Reich *et al.*, 2005)。

Reich *et al.* (2005)将 10 个美国卡林型金矿床和 4 个低温热液型金矿中赋金含砷黄铁矿 EMPA 和 SIMS 分析数据投入 logAu-logAs 图中, 发现大部分数据落入一个楔形区, 少部分点位于楔形区上部, 楔形区的上限为一条线, 可近似地表示为 $C_{Au} = 0.02C_{As} + 4 \times 10^{-5}$ (式中 C_{Au} 和 C_{As} 均为 mol%), 被称为溶解度限制线。对两个区域的代表性样品进行 HRTEM 观察表明, 位于溶解度限制线以上的含砷黄铁矿中的金为纳米级自然金(Au⁰), 位于溶解度限制线下部(楔形区域)的含砷黄铁矿中的金主要以固溶体(Au⁺)形式存在。

在图 6 中, 阳山金矿田含砷黄铁矿 EMPA 分析数据点位于金溶解度限制线两侧。沉积成岩期草莓状、胶状黄铁矿和热液期早阶段的粗粒低砷黄铁矿样品点绝大部分落在溶解度限制线的上部, 反映这两期低砷黄铁矿中的 Au 主要以纳米级自然金形式存在。主成矿阶段 M1 和 M2 亚阶段的微细粒含砷黄铁矿分析点则主要落于限制线下部, 反映主阶段含砷黄铁矿中 Au 主要以 Au⁺ 的形式存在, 部分 Au 以纳米级自然金形式赋存。

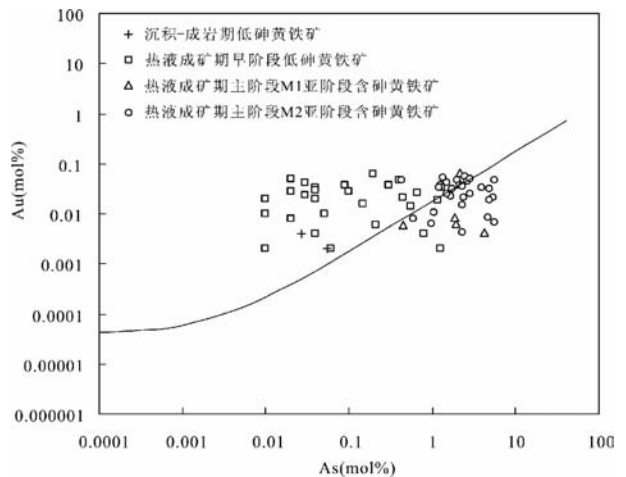


图 6 阳山金矿田不同成矿阶段含砷黄铁矿 Au-As 关系图(底图据 Reich *et al.*, 2005)

Fig. 6 Correlation of Au and As contents in arsenian pyrites of different stages from the Yangshan gold field (The base map is from Reich *et al.*, 2005)

Simon *et al.* (1999b)研究了美国 Twin Creek 卡林型金矿中黄铁矿形态、粒度、结构和成份,确定了4种类型的赋金含砷黄铁矿。较早形成的含砷黄铁矿具有较大的粒度(10~30 μm),较低的As和Au含量(<1% As, $17 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ Au),是在较高的温度(~250 $^{\circ}\text{C}$)和相对稳定的物理化学条件下缓慢结晶形成的;XANES分析显示这些样品中 Au^0/Au^+ 为0.052,表明 Au^+ 远多于 Au^0 ;通过透射电子显微镜观察,也没有发现自然金颗粒存在。较晚形成的含砷黄铁矿的粒度较小(约2 μm),As和Au含量最高(1.05%~2.43% As, $595 \times 10^{-6} \sim 1465 \times 10^{-6}$ Au),是低温(120~200 $^{\circ}\text{C}$)条件下快速结晶的产物;XANES分析显示这些样品的 Au^0/Au^+ 为1.17~1.78,表明60%的金为 Au^0 ,40%为 Au^+ 。显然,Twin Creek矿床含砷黄铁矿的类型、特征与阳山金矿田内含砷黄铁矿相似,但不同阶段含砷黄铁矿内金的赋存状态却与阳山金矿明显不同,甚至恰恰相反。我们认为,造成这种差异的原因是阳山金矿的含砷黄铁矿的形成温度条件远高于Twin Creek矿床,而阳山金矿田M3亚阶段已有可见自然金发现的事实似乎也可佐证我们的认识。

5.3 含砷黄铁矿富集金的机制

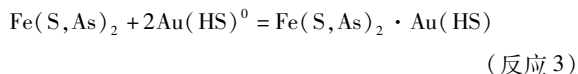
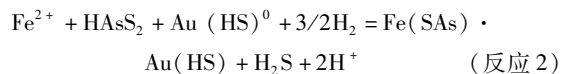
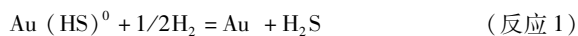
关于Au在含砷黄铁矿中的位置和替代机制尚有争议。部分研究者(Johan *et al.*, 1989; Wu and Delbove, 1989; Tarnocai *et al.*, 1997; Cabri *et al.*, 2000)根据Au与Fe的负相关关系以及XANES分析结果,认为固溶体形式的金在砷黄铁矿中以 Au^+ 的形式替代 Fe^{2+} 。Friedl *et al.* (1995)根据Mössbauer光谱研究,认为Au替代Fe进入黄铁矿晶格,与6个S构成八面体。Simon *et al.* (1999a, b)通过对Twin Creek金矿中含砷黄铁矿XANES-EXAFS研究,认为Au以 Au^0 和 Au^+ 两种形式存在; Au^0 在含砷黄铁矿中可能是以亚显微颗粒的形式存在,不占据结构位置; Au^+ 位于含砷黄铁矿扭曲的晶格位置,空穴或是存在一种可能是目前还不清楚的Au-As-S组合方式存在。在热液条件下,以Au络合物(如 $\text{Au}(\text{HS})^0$ 或 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$)被吸附至富砷黄铁矿表面,是金进入富砷黄铁矿的一种可行的机制(Fleet and Mumin, 1997; Wilder and Seward, 2002)。Au在含砷黄铁矿中的最大溶解度与黄铁矿表面的As含量、空穴或晶格缺陷有关(Reich *et al.*, 2005)。实验研究表明(Seward, 1973),在含硫热液中Au主要以 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ 或 $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ 的形式运移, $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ 在中性和碱性条件下较稳定,而 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ 在酸性条件下稳定并在溶液中占据主导地位(Renders and Seward, 1989)。Wilder and Seward(2002)实验研究发现,四方硫铁矿表面吸附 Au^0 ,黄铁矿表面吸附 Au^+ ,提出早期黄铁矿晶核是类似四方硫铁矿的单硫化物时(如 FeS),黄铁矿表面吸附 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$, Au^+ 将被还原成 Au^0 ,黄铁矿表面形成复杂硫化物(surface polysulphide)。晶体继续生长时,这种多硫化物则成为晶核的一部分,其表面将直接吸附 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$,形成新的表面络合物(FeSS-Au-SH)。

阳山金矿田流体包裹体气相成分分析显示(李晶等, 2007),包裹体中 CO_2 含量为7.4~21.5mol%,成矿流体显弱酸性(Hofstra and Cline, 2000),热液中的Au主要以 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ 的形式迁移。早阶段的物理化学条件相对稳定,温度较高,黄铁矿等矿物的结晶较为缓慢,以自形-半自形粗粒黄铁矿为特征,这种相对高温的缓慢结晶条件和过程使黄铁矿晶核为类似四方硫铁矿的单硫化物的可能性增大(Wilder and Seward, 2002),导致黄铁矿表面倾向于吸附 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$,并将之还原为 Au^0 。在热液期主阶段,物理化学条件多变,结晶速度较快,形成微细粒含砷黄铁矿。根据黄铁矿表面吸附金的实验结果(Wilder and Seward, 2002),含砷黄铁矿表面可吸附 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$,并形成新的表面络合物。由于含砷黄铁矿是As活度较高而低温(<250 $^{\circ}\text{C}$)条件下快速形成的亚稳定状态,加之不均衡的As对S的替换,导致矿物表面存在较多的空穴和缺陷(Reich *et al.*, 2005),有利于热液中 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ 直接进入含砷黄铁矿表面空穴和缺陷等位置,使金以 Au^+ 的形式保存下来。如此,可以解释阳山金矿田热液期主阶段含砷黄铁矿亏损铁的现象,Au与Fe之间相关性不明显的现象,以及M1和M2阶段含砷黄铁矿含不可见金的现象。

5.4 黄铁矿富集金的化学过程

地层千枚岩中胶状、草莓状黄铁矿所含的纳米级自然金(Au^0)可能缘于胶体吸附作用(李德忍,1995),即在沉积成岩过程中纳米级自然金混入并包裹于黄铁矿中。

前人研究(Seward, 1973; Spycher and Reed, 1989)表明,热液中 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ 被黄铁矿表面吸附、沉淀而形成纳米级自然金的化学过程如反应式1所示;含As溶液中,金以 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ 与 (HAS_2) 共同存在和运移,含砷黄铁矿吸附 $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ 的反应式有两种(反应式2和3):



阳山金矿田热液成矿期早阶段流体温度相对较高(270~300 $^{\circ}\text{C}$),物理化学条件较为稳定,金主要通过反应1进入黄铁矿,并被还原为自然金。

热液成矿期主阶段流体物理化学条件不稳定,主要进行反应2。环带状含砷黄铁矿以早阶段黄铁矿为核心而生长,热液中的 $\text{Au}(\text{HS})^0$ 络合物通过吸附反应在含砷黄铁矿环带生长表面形成复杂的表面络合物,并进入晶格缺陷和/或空穴位置。而M2亚阶段时,由于含砷黄铁矿已大量存在, $\text{Au}(\text{HS})^0$ 与已形成的含砷黄铁矿表面进行吸附反应,以反应3为主。因此,主成矿阶段主要发生反应2和3,反应生成物中的Au都以 Au^+ 形式存在。此外,由于含砷黄铁矿的局部存在不稳定的单硫化物区域,反应1也可局部发生。总之,

热液期主阶段含砷黄铁矿中 Au 主要为 Au^{+1} , 次为 Au^0 。

由上述反应式可以看出, 金从成矿热液中以 $Au(HS)^0$ 络合物被吸附沉淀的过程, 即 Au 以 Au^0 和 Au^+ 形式进入载金矿物的反应过程, 强烈依赖于 H_2S 的行为或 Fe^{2+} 的活度。导致 H_2S 等气体逃逸的流体沸腾作用, 以硫化物沉淀为特征的硫化作用, 以及以黄铁矿化为代表的铁沉淀作用等, 均有利于 Au 富集于含砷黄铁矿和含砷黄铁矿的形成 (Simon *et al.*, 1999b; Reich *et al.*, 2005)。流体包裹体研究显示 (李晶等, 2007), 热液成矿期主阶段流体沸腾作用普遍而强烈, 这必然导致 H_2S 大量散逸, 直接促进反应 1 和反应 2 发生, 间接促进反应 3 发生, 使大量 $Au(HS)^0$ 吸附、富集在含砷黄铁矿和毒砂中。此认识与阳山金矿含砷黄铁矿和毒砂普遍具有较高的金含量的事实相吻合, 也与众多大型-超大型卡林-类卡林型金矿区具有 As-Au 复合异常的事实相一致。显然, 上述反应机制或其一, 可以导致阳山金矿田的金矿化, 特别是大量不可见金富集于含砷黄铁矿中。

6 结论

(1) 阳山金矿田载金矿物电子探针研究表明, 含砷黄铁矿和毒砂是最重要的载金矿物。阳山矿田至少发育 3 种黄铁矿: 沉积成岩期发育草莓状、胶状黄铁矿, 砷和金含量最低, 分别为 0.10% 和 0.08%; 热液期早阶段黄铁矿粒度较粗 (0.40 ~ 1.00mm), 其砷和金含量较低, 分别为 0.27% 和 0.09%; 热液期主阶段 (包括 M1, M2 和 M3 亚阶段) 黄铁矿粒度微细 (0.05 ~ 0.20mm), 是 210 ~ 270°C 条件下快速结晶的产物, 砷和金含量最高。

(2) 阳山金矿沉积成岩期和热液期早阶段发育低砷黄铁矿, 含有少量纳米级自然金; 热液期主阶段发育含砷黄铁矿和毒砂, 金含量普遍较高, 金的赋存状态以离子金 (Au^+) 为主, 自然金为次。

(3) As 活度较高的成矿热液在相对低温、不稳定的物理化学条件下, 快速沉淀形成的含砷黄铁矿, 其表面具有较多的空穴和缺陷, 有利于吸附 $Au(HS)^0$ 络合物, 使 Au 以 Au^+ 的形式进入含砷黄铁矿, 导致 Au 富集于含砷黄铁矿, 是为卡林型-类卡林型金矿成矿的重要机制和控制因素, 也是众多大型-超大型卡林-类卡林型金矿产于 As-Au 复合异常带的主要原因之一。

(4) 在阳山金矿田的热液成矿过程中, 流体中 S 和 As 的活度或 S/As 比值呈现规律性变化, S/As 比值在 M2 阶段最低, 此前从中阶段经 M1 亚阶段到 M2 亚阶段逐渐增高, 此后从 M2 亚阶段经 M3 亚阶段到晚阶段逐渐降低。M2 亚阶段是流体性质演化的拐点, 期间形成的黄铁矿和毒砂含金最高。

致谢 研究工作是在陈衍景教授和阎凤增、李强之高级工程师的指导下完成, 野外工作得到武警黄金部队第十二支队官

兵的帮助和支持, 两位审稿人提出了宝贵的修改建议, 在此致以诚挚的感谢!

References

- Arehart GB, Chryssoulis SL and Kesler SE. 1993. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: Implications for depositional processes. *Economic Geology*, 88: 171 - 185
- Bakken BM, Hochella MF Jr, Marshall AF and Turner AM. 1989. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin Mine, Nevada. *Economic Geology*, 84: 171 - 179
- Cabri LJ, Newville M, Gordon RA, Crozier ED, Sutton SR, McMahon G and Jiang D. 2000. Chemical speciation of gold in arsenopyrite. *Can. Mineral.* 38: 1265 - 1281
- Chen YJ. 1996. Skarn gold deposits in China. *Resource Geology*, 46 (6): 369 - 376
- Chen YJ and Fu SG. 1992. Gold Mineralization in West Henan, China. Beijing: Seismological Press, 234 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Chen HY, Zaw K, Pirajno F and Zhang ZJ. 2007. Geodynamic settings and tectonic model of skarn gold deposits in China: An overview. *Ore Geology Review*, 31: 139 - 169
- Chen YJ, Ni P, Fan HR, Pirajno F, Lai Y, Su WC and Zhang H. 2007. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 23(9): 2085 - 2108 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Zhai MG and Jiang SY. 2009. Significant achievements and open issues in study of orogenesis and metallogenesis surrounding the North China continent. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2695 - 2726 (in Chinese with English abstract)
- Chen YJ, Zhang J, Zhang FX, Pirajno F and Li C. 2004. Carlin and Carlin-like gold deposits in Western Qinling Mountains and their metallogenic time, tectonic setting and model. *Geological Review*, 50: 134 - 152 (in Chinese with English Abstract)
- Cline JS. 2001. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at the Getchell Carlin-type gold deposit, north-central Nevada. *Economic Geology*, 96: 75 - 89
- Cook NJ and Chryssoulis SL. 1990. Concentrations of invisible gold in the common sulfides. 1990. *Can. Mineral*, 28: 1 - 16
- Du ZT and Wu GG. 1998. Tectonic dynamics and tectono-metallogenic dynamics of gold deposits in West Qinling. Beijing: Geological Publishing House, 145 (in Chinese with English Abstract)
- Emsbo P, Hofstra AH, Lauha EA, Griffin GL, Hutchinson RW, John DA and Theodore TG. 2003. Origin of high-grade gold ore, source of ore fluid components and genesis of the Meikle and neighboring Carlin-type deposits, northern Carlin Trend, Nevada. *Economic Geology*, 98: 1069 - 1105
- Fleet ME, Chryssoulis SL, MacLean PJ, Davidson R and Weisener CG. 1993. Arsenian pyrite from gold deposits; Au and As distribution investigated by SIMS and EMP and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. *Can. Mineral.* 31: 1 - 17
- Fleet ME and Mumin AH. 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. *Am. Mineral*, 82: 182 - 193
- Friedl J, Wagner FE and Wang N. 1995. On the chemical state of combined gold in sulfidic ores; Conclusions from Mössbauer source experiments. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 169: 279 - 290
- Fu SH, Gu XX, Wang Q, Xia Y and Zhang XC. 2004. The typomorphic characteristics of gold-bearing pyrites from Shuiyindong gold deposit,

- SW Guizhou. *Acta Mineralogica Sinica*, 24 (1): 75 – 80 (in Chinese with English Abstract)
- Gong HJ, Zhu LM, Sun BY, Li B and Guo B. 2009a. Zircon U-Pb ages and Hf isotope characteristics and their geological significance of the Shahewan, Caoping and Zhashui granitic plutons in the South Qinling orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 25 (2): 248 – 264
- Gong HJ, Zhu LM, Sun BY, Li B, Guo B and Wang JQ. 2009b. Zircon U-Pb ages and Hf isotopic composition of the Dongjiangkou granitic pluton and its mafic enclaves in the South Qinling terrain. *Acta Petrologica Sinica*, 25 (11): 3029 – 3042 (in Chinese with English Abstract)
- Guo JH, Mao SD, Chen YJ, Qin Y, Yang FL, Li JZ and Nan ZL. 2009. Geological features and ore controlling factors of the Yangshan gold field in Wen County, Gansu Province. *Geotectonica et Metallogenia*, 33 (2): 244 – 253 (in Chinese with English Abstract)
- Hofstra AH and Cline JS. 2000. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. *Reviews in Economic Geology*, 13: 163 – 220
- Johan Z, Marcoux E and Bonnemaïson M. 1989. Arsenopyrite aurifere: Mode de substitution de Au dans la structure de FeAsS. Auriferous arsenopyrite; Substitution of Au in the Fe-As-S structure. *Comp. Rend. Acad. Sci., Serie 2* (308): 185 – 191
- Kerrick R, Goldfarb R, Groves D, Garwin S and Jia YF. 2000. The characteristics, origins and geodynamic settings of super giant gold metallogenic provinces. *Science in China (Series D)*, 43 (supp.): 1 – 68
- Lei SB and Qi JZ. 2007. Geodynamics system and multi-factor coupling mineralization in the Yangshan gold belt, Gansu. *Geology and Prospecting*, 43 (2): 33 – 39 (in Chinese with English Abstract)
- Li C, Chen YJ and He SD. 2001. East Qinling-Dabiehan lithosphere delaminating age, mechanism and direction-petrological evidences and stipulation. *Chinese Journal of Geochemistry*, 20 (1): 59 – 72
- Li DR. 1995. A study on zonal pyrite and its growth and evolution in gold deposits, Southern Guizhou. *Acta Mineralogica Sinica*, 15 (4): 428 – 432 (in Chinese with English Abstract)
- Li J, Chen YJ, Li QZ, Lai Y, Yang RS and Mao SD. 2007. Fluid inclusion geochemistry and genetic type of the Yangshan gold deposit, Gansu, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23 (9): 2144 – 2154 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Chen YJ, Li QZ, Mao SD, Guo JH, Nan ZL and Yang RS. 2008. The C-H-O isotope systematics of the Yangshan gold deposit, Gansu and its implication for the ore-fluid origin. *Acta Petrologica Sinica*, 24 (4): 817 – 826 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Chen YJ, Li QZ and Tang GJ. 2004a. Hydrothermal metallogeny of the Shangong gold deposit: Evidence from mineralogical study. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24 (3): 28 – 35 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Chen YJ and Liu YX. 2004b. Typomorphic characteristics of pyrite from lode gold deposits in North China craton; Implications for fluid mineralization. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24 (3): 93 – 102 (in Chinese with English abstract)
- Li JL, Yuan F and Xu QS. 2002. Re-study on structural bond Au in arsenopyrite and arsenian pyrite-negative valence gold. *Progress in Natural Science*, 12 (9): 952 – 958 (in Chinese)
- Liu HJ, Chen YJ, Mao SD, Zhao CH and Yang RS. 2008. Element and Sr-Nb-Pb isotope geochemistry of granite-porphry dykes in the Yangshan gold belt, western Qinling Orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 24 (5): 1101 – 1111 (in Chinese with English abstract)
- Meng FC, Sun DS and Li SR. 1999. Characteristics of arsenopyrite and its genetic significance in the Nanzhangjia gold deposit, Yantai. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 8 (2): 113 – 117 (in Chinese with English abstract)
- Palenik CS, Utsunomiya S, Reich M, Kesler SE and Ewing RC. 2004. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *Am. Mineral.*, 89: 1359 – 1366
- Pals DW, Spry PG and Chryssoulis SL. 2003. Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the Emperor gold deposit, Fiji: Implications for gold distribution and deposition. *Economic Geology*, 98: 479 – 493
- Radtke AS, Heropoulos C, Fabbri BP, Scheiner BJ and Essington M. 1972. Data on major and minor elements in host rocks and ores, Carlin Gold Deposit, Nevada. *Economic Geology*, 67: 975 – 978
- Reich M, Kesler SE, Utsunomiya S, Palenik CS, Chryssoulis SL and Ewing RC. 2005. Solubility of gold in arsenic pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (11): 2781 – 2796
- Renders PJ and Seward TM. 1989. The adsorption of thio gold (I) complexes by amorphous As₂S₃ and Sb₂S₃ at 25 and 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 255 – 267
- Savage KS, Tingle TN, O’Day PA, Waychunas GA and Bird DK. 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode gold district, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.*, 15: 1219 – 1244
- Seward TM. 1973. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 37: 379 – 399
- Simon G, Huang H, Penner-Hahn JE, Kesler SE and Kao LS. 1999a. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *Am. Mineral*, 84: 1071 – 1079
- Simon G, Kesler SE and Chryssoulis SL. 1999b. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada; implications for deposition of gold in Carlin-type deposits. *Economic Geology*, 94: 405 – 421
- Spycher NF and Reed MH. 1989. As (III) and Sb (III) sulfide complexes; an evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2185 – 2194
- Su XD. 1991. Occurrence of gold in some gold-bearing minerals at fine disseminated gold deposit in China. *Gold Geology*, (4): 57 – 62 (in Chinese)
- Sun WD, Li SG, Chen YD and Li YJ. 2002. Timing of synorogenic granitoids in the South Qinling, Central China: Constraints on the evolution of the Qinling-Dabie orogenic belt. *Journal of Geology*, 110: 457 – 468
- Tarnocai CA, Hattori K and Cabri LJ. 1997. “Invisible” gold in sulfides from the Campbell mine, Red Lake greenstone belt, Ontario: Evidence for mineralization during the peak of metamorphism. *Can. Mineral.*, 35: 805 – 815
- Tauson VL, Pastushkova TM and Bessarabova OI. 1998. On limit concentration and manner of incorporation of gold in hydrothermal pyrite. *Russ. Geol. Geophys.*, 39: 932 – 940
- Wang KR, Zhou YQ and Li FQ. 1992. SPM and SEM study on the occurrence of micrograined in the Jinya gold deposit, Guangxi. *Chinese Science Bulletin*, 9: 832 – 835
- Wei LM and Liu LL. 1995. Gold occurrence state of Carlin-type gold deposits in China. *Geology and Exploration*, 31 (6): 31 – 35 (in Chinese with English Abstract)
- Wells JD and Mullens TE. 1973. Gold-bearing arsenian pyrite determined by microprobe analysis, Cortez and Carlin gold mines, Nevada. *Economic Geology*, 68: 187 – 201
- Widler AM and Seward TM. 2002. The adsorption of gold (I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 383 – 402
- Wu X and Delbove F. 1989. Hydrothermal synthesis of gold-bearing arsenopyrite. *Economic Geology*, 84: 2029 – 2032
- Xu C, Song WL, Qi L and Wang LJ. 2008. Geochemical Characteristics and Tectonic Setting of Ore-bearing Carbonatite in Hunglongpu Mo Ore Field. *Acta Petrologica Sinica*, 25 (2): 422 – 430
- Xu GF and Shao JL. 1980. Typomorphic characteristics of pyrites and their geological significance. *Geological Review*, 26 (6): 541 – 546 (in Chinese)

- Yan FZ and Li QZ. 2008. Yangshan gold deposit: The largest Carlin and Carlin-like type gold deposit in China. *Acta Geologica Sinica*, 82 (4): 804–810
- Yang RS. 2006. *Geology, Geochemistry and Genesis of Yangshan Gold Deposit, Gansu Province*, Ph. D degree thesis of Peking University, 179 (in Chinese with English Abstract)
- Yang RS, Chen YJ, Zhang FX, Li ZH, Mao SD, Liu HJ and Zhao CH. 2006. The chemical Th-U-Pb ages of monazite from the Yangshan gold deposit, Gansu province and their geologic and metallogenic implications. *Acta Petrologica Sinica*, 22 (10): 2603–2610 (in Chinese with English Abstract)
- Zhang HT, Su WC, Tian JJ, Liu YP, Liu JZ and Liu CQ. 2008. The occurrence of gold at Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou. *Acta Mineralogica Sinica*, 28 (1): 17–24 (in Chinese with English Abstract)
- Zhang GW, Zhang BR, Yuan XC and Xiao QH. 2001. *Qinling orogenic belt and continental dynamics*. Beijing: Science Press, 855 (in Chinese)
- Zhang FX, Chen YJ, Li C, Zhang J and Ma JQ. 2000. Geological and geochemical character and genesis of the Jinlongshan-Qiuling gold deposits in Qinling orogen: Metallogenic mechanism of the Qinling-pattern Carlin-type gold deposits. *Science in China (Series D)*, 43 (Supp.): 95–107
- Zhang J, Chen YJ, Zhang FX and Li C. 2006. Ore fluid geochemistry of the Jinlongshan Carlin-type gold deposit ore belt in Shaanxi Province, China. *Chinese J. Geochem.*, 25: 23–32
- Zhang J, Chen YJ, Zhang FX and Li C. 2002. Geochemical study of Ore Fluid in Jinlongshan Carlin-type gold ore belt in southwestern Shanxi province. *Mineral Deposits*, 21 (3): 283–291 (in Chinese with English abstract)
- Zhang J, Chen YJ, Shu GM, Zhang FX, Li C. 2002. Compositional study of minerals within the Qinlingiang granite, southwestern Shanxi Province and discussions on the related problems. *Science in China (Series D)*, 45 (7): 662–672
- 附中文参考文献**
- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金矿成矿规律. 北京: 地震出版社, 234
- 陈衍景, 倪培, 范洪瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 2007. 不同类型热液金矿床的流体包裹体特征. *岩石学报*, 23 (9): 2085–2108
- 陈衍景, 翟明国, 蒋少涌. 2009. 华北大陆边缘造山过程与成矿研究的重要进展和问题. *岩石学报*, 25 (11): 2695–2726
- 陈衍景, 张静, 张复新, Pirajno F., 李超. 2004. 西秦岭地区卡林-类卡林金矿床及其成矿时间、构造背景和模式. *地质论评*, 50: 134–152
- 杜子图, 吴淦国. 1998. 西秦岭地区构造体系及金成矿构造动力学. 北京: 地质出版社, 145
- 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 夏勇, 张兴春. 2004. 黔西南水银洞金矿床载金黄铁矿标型特征. *矿物学报*, 24 (1): 75–80
- 弓虎军, 朱赖民, 孙博亚, 李犇, 郭波. 2009a. 南秦岭沙河湾、曹坪、柞水岩体锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素特征及其地质意义. *岩石学报*, 25 (2): 248–264
- 弓虎军, 朱赖民, 孙博亚, 李犇, 郭波, 王建其. 2009. 南秦岭地体东江口花岗岩及其基性包体的锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素组成. *岩石学报*, 25 (11): 3029–3042
- 郭俊华, 毛世东, 陈衍景, 秦艳, 杨福立, 李建忠, 南争路. 2009. 甘肃文县阳山金矿田地质特征及控矿地质因素分析. *大地构造与成矿学*, 33 (2): 244–253
- 雷时斌, 齐金忠. 2007. 甘肃阳山金矿带地球动力学机制与多因耦合成矿作用. *地质与勘探*, 43 (2): 33–39
- 李德忍. 1995. 金矿床中环带状黄铁矿及其生长演化过程的研究. *矿物学报*, 15 (4): 428–432
- 李晶, 陈衍景, 李强之, 赖勇, 杨荣生, 毛世东. 2007. 甘肃阳山金矿流体包裹体地球化学和矿床成因类型. *岩石学报*, 23 (9): 2144–2154
- 李晶, 陈衍景, 李强之, 毛世东, 秦艳, 郭俊华, 南争路, 杨荣生. 2008. 甘肃阳山金矿碳氢氧同位素与成矿流体来源. *岩石学报*, 24 (4): 817–826
- 李晶, 陈衍景, 李强之, 唐国军. 2004a. 东秦岭上宫金矿流体成矿作用: 矿物学研究. *矿物岩石*, 24 (3): 28–35
- 李晶, 陈衍景, 刘迎新. 2004b. 华北克拉通若干脉状金矿的黄铁矿标型特征与流体成矿过程. *矿物岩石*, 24 (3): 93–102
- 李九玲, 元锋, 徐庆生. 2002. 矿物中呈负价态之金-毒砂和含砷黄铁矿中“结合金”化学状态的进一步研究. *自然科学进展*, 12 (9): 952–958
- 刘红杰, 陈衍景, 毛世东, 赵成海, 杨荣生. 2008. 西秦岭阳山金矿带花岗斑岩元素及 Sr-Nd-Pb 同位素地球化学. *岩石学报*, 24 (5): 1101–1111
- 孟繁聪, 孙岱生, 李胜荣. 1999. 烟台南张家金矿毒砂的标型特征. *有色金属矿产与勘查*, 8 (2): 113–117
- 苏欣栋. 1991. 我国微细浸染型金矿某些载金矿物中金的赋存状态. *黄金地质*, (4): 57–62
- 王奎仁, 周有勤, 李凡庆. 1992. 广西金牙金矿微细粒金赋存状态的质子探针和扫描电镜研究. *科学通报*, 9: 832–835
- 韦龙明, 刘鸾玲. 1995. 中国卡林型金矿床金的赋存状态研究. *地质与勘探*, 31 (6): 31–35
- 徐国风, 邵洁涟. 1980. 黄铁矿标型特征及其实际意义. *地质论评*, 26 (6): 541–546
- 许成, 宋文磊, 漆亮, 王林均. 2009. 黄龙铺铜矿田含矿碳酸岩地球化学特征及其形成构造背景. *岩石学报*, 25 (2): 422–430
- 杨荣生, 陈衍景, 张复新, 李志宏, 毛世东, 刘红杰, 赵成海. 2006. 甘肃阳山金矿独居石 Th-U-Pb 化学年龄及其地质和成矿意义. *岩石学报*, 22 (10): 2603–2610
- 杨荣生. 2006. 甘肃阳山金矿地质地球化学特征及成因研究. 北京大学博士学位论文, 69–76
- 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 肖庆辉. 2001. 秦岭造山带与大陆动力学. 北京: 科学出版社, 855
- 张弘毅, 苏文超, 田建吉, 刘玉平, 刘建中, 刘川勤. 2008. 贵州水银洞卡林型金矿床金的赋存状态初步研究. *矿物学报*, 28 (1): 17–24
- 张静, 陈衍景, 张复新, 李超. 2002. 陕西金龙山卡林型金矿带成矿流体地球化学研究. *矿床地质*, 21: 283–291