

山东莱州曲家金矿黄铁矿微量元素对成矿过程的指示

杨德平, 刘鹏瑞, 宋英昕, 舒磊, 熊玉新, 刘继梅

(山东省地质科学研究院 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013;
山东省地质科学研究院 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:曲家金矿位于我国重要的蚀变岩型金矿集区之焦家金矿带的中段,矿床赋存标高为-726~-1 334 m。为研究黄铁矿的演化及其对金成矿过程的指示,运用LA-ICP-MS分析黄铁矿原位微量元素含量,结合岩相学观察和点群分析对黄铁矿进行了分类。发现黄铁矿中Co、Ni、As等微量元素主要以类质同像形式赋存,而Au、Ag、Cu、Zn、Pb、Bi等元素主要以纳米级、微米级矿物包裹体形式赋存。黄铁矿主要分为5种类型:富Co型Py1,富Ni型Py2,富Au、As型Py3,富Au、Ag、Pb、Bi型Py4及“干净”型Py5。黄铁矿微量元素特征指示成矿物质可能主要来源于前寒武纪变质基底岩石和中生代岩浆岩,少量来源于地幔,成矿热液可能属变质热液、岩浆热液和浅部大气降水的混合成因。不同类型黄铁矿反映成矿热液由富Co、Ni经富As、Au向富Pb、Bi、Au、Ag演化。Py1和Py2形成后受构造活动影响发生强烈破碎,裂隙表面热液中金络合物增强的吸附作用促使金在裂隙中沉淀,对金的富集成矿可能起重要作用。Co、Ni含量较低,同时Au、Ag、As、Pb、Bi等元素含量较高的黄铁矿与成矿作用有密切关系。另外,黄铁矿中Co、Ni含量较高,但破碎强烈,成矿相关元素含量较高为黄铁矿在早期形成并被后期成矿作用改造的特征。

关键词:山东;曲家金矿;黄铁矿;微量元素;成矿过程

中图分类号: P578.2⁺92; P575.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)06-0788-21

Trace element characteristics of pyrite in Qujia gold deposit, Laizhou, Shandong Province, and its implication on metallogenic process

YANG De-ping, LIU Peng-rui, SONG Ying-xin, SHU Lei, XIONG Yu-xin and LIU Ji-mei

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

Abstract: The Qujia gold deposit is located in the central part of the Jiaoja gold metallogenic belt, which is an important concentrated area of altered-type gold deposits in China. The elevation of the deposit ranges from -726 m to -1 334 m. To study the evolution of pyrite and its indicative role in gold mineralization processes, in-situ trace element analysis of pyrite was conducted using LA-ICP-MS. The pyrites were categorized through petrographic observation and cluster analysis. It is revealed that trace elements such as Co, Ni, and As in pyrite mainly in the form of isomorphism, while elements such as Au, Ag, Cu, Zn, Pb, and Bi predominantly exist as mineral inclusions at the nano- and micron-scale. Pyrite is classified into five main types: Co-rich Py1, Ni-rich Py2, Au- and As-rich Py3, Au-, Ag-, Pb-, and Bi-rich Py4, and “clean” Py5. The trace element characteristics of pyrite indicate that ore-forming materials may have primarily originated from Precambrian metamorphic basement rocks and Mesozoic

收稿日期: 2023-06-14; 接受日期: 2023-10-15; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600606)

作者简介: 杨德平(1963-), 研究员, 主要从事岩石矿物地球化学研究, E-mail: 1062319799@qq.com。

magmatic rocks, with a lesser contribution from the mantle. Ore-forming hydrothermal fluids likely resulted from a complex mix of metamorphic hydrothermal fluids, magmatic hydrothermal fluids, and shallow atmospheric precipitation. The different types of pyrite reflect the evolution of ore-forming hydrothermal fluids from Co- and Ni-rich to As- and Au-rich, and finally to Pb-, Bi-, Au-, and Ag-rich compositions. After the formation of Py1 and Py2, intense tectonic activities caused significant disturbance and enhanced the adsorption of gold complex compounds onto fracture surfaces, promoting gold precipitation within the fractures. This process likely played an important role in gold enrichment and mineralization. Pyrite with low Co and Ni contents but high fragmentation levels, as well as elevated concentrations of Au, Ag, As, Pb, and Bi, is closely associated with mineralization. In addition, the content of Co and Ni in pyrite is high, the crushing is strong, and the content of ore-forming elements is high, which is the characteristics of pyrite formed in the early stage and transformed by the later mineralization.

Key words: Shangdong; Qujia gold deposit; pyrite; trace element; ore-forming process

Fund support: National Key Research & Development Program of China (2016YFC0600606)

蚀变岩型金矿是胶东矿集区最重要的金矿类型,曲家金矿位于焦家成矿带中段,为新城金矿和东季矿床的向深部的延伸,向深部与近年来发现的招贤金矿相联,空间上承上启下,是典型的蚀变岩型金矿,具有很好的代表性。黄铁矿是胶东蚀变岩型金矿常见的蚀变矿物,也是重要的载金矿物,其形成具有多期性和复杂性,时间上贯穿整个成矿期,与金矿形成有密切关系。黄铁矿的微量元素特征与金矿成矿过程中热液成分演化及物理化学条件有关,在不同成矿阶段和成矿空间形成的黄铁矿微量元素特征具明显差异,对黄铁矿微量元素特征的研究能够提供重要的矿床成因信息。

前人对胶东金矿黄铁矿微量元素进行了较多研究,主要通过黄铁矿中金及其他微量元素的赋存形式和不同成矿阶段黄铁矿微量元素变化特征的研究来探讨成矿物质来源、成矿过程、热液演化、矿床成因及金的富集成矿影响因素等(林祖苇等, 2019; 李瑞红等, 2019; 朱照先等, 2020; 李杰等, 2020)。但邻近地区已有的研究成果有些是基于非原位测试的,虽然在取样时区分了成矿阶段,但不可避免地存在不同阶段黄铁矿的混染问题;更重要的是蚀变岩型金矿不同于石英脉型金矿,不同成矿阶段的产物叠加改造现象普遍,成矿阶段的准确划分更为困难,这就产生了黄铁矿形成阶段或类型划分不统一的问题(杨溢, 2019; 李瑞红等, 2019),影响了对黄铁矿的精细研究和对成矿过程的认识;对黄铁矿微量元素特征所表征的成矿物质、成矿热液来源和成矿过程演化还存在许多争议;金的富集是黄铁矿中不可见金的活化再沉淀引起的还是黄铁矿裂隙对金络合物吸附引起的还有不同认识;另外以往黄铁矿的研

究多集中于矿体和成矿带,围岩中是否存在成矿期的黄铁矿,它们与成矿作用是否存在联系等问题还缺少研究;对黄铁矿类型划分及特征分析还鲜有多元统计方法的应用。目前关于胶东金矿的矿床成因还有许多争论,主要包括①认为是造山型金矿;②认为与华北克拉通破坏,地幔与地壳的相互作用有关;③认为与新太古代基底活化有关;④认为是中低温岩浆热液脉状金矿床——“胶东型金矿”(翟明国等, 2004; 毛景文等, 2005; 宋明春等, 2010; 杨立强等, 2014)。

因此,本文通过对山东莱州曲家金矿中黄铁矿的空间分布、矿相学特征、LA-ICP-MS 原位测试,结合点群分析划分了黄铁矿类型和形成阶段,研究了蚀变岩型金矿不同赋存空间、不同成矿阶段以及不同类型黄铁矿的金及微量元素赋存状态和微量元素含量变化特征,从而探讨了成矿物质来源及成矿作用的演化过程,金富集成矿的影响因素及成矿有关的黄铁矿微量元素特征,为研究区矿床成因和找矿预测提供了资料。

1 区域地质和矿床地质特征

焦家金矿带及附近地区地表第四系广泛分布,新生代古近纪五图群沉积岩和古元古代荆山群变质岩零星分布,大面积出露中生代燕山早期玲珑序列二长花岗岩和燕山晚期郭家岭序列斑状花岗闪长岩,并有较多新太古代马连庄序列变辉长岩和栖霞序列片麻状英云闪长岩(图 1)。控矿的焦家断裂是胶西北最重要的成矿构造带,长约 60 km,走向 30°~50°,倾角 25°~50°,局部可达 80°,为一上陡下缓的

铲式断裂。断裂宽度一般80~500 m,最宽处可达1 000 m,随深度的增加而加大。以主裂面为界,构造岩对称分带,中心部位发育黑色断层泥,向两侧对称发育黄铁绢英岩、黄铁绢英岩化碎裂岩、黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩、绢英岩化碎裂岩、碎裂状二长花岗岩、钾化二长花岗岩带。各带呈渐变过渡关系,无明显界线,金矿体主要赋存于断裂下盘的前三个带中。在焦家成矿带浅部已探明寺庄、焦家、马塘、东季、新城、河西、河东等金矿床,近年来又探明了寺庄深部、焦家深部、朱郭李家、南吕-欣木、纱岭、前陈等深部大型-超大型金矿床,目前已累计查明金资源量近1 400吨,多个浅部独立金矿床在深部连为一体构成了千吨级超巨型金矿床(宋明春等,2010,2011,2019;于学峰等,2016)。

曲家金矿(图1)位于焦家金成矿带的中段,是新城、东季金矿向深部的延伸,受焦家断裂控制。曲家金矿腾家矿段TⅡ号主矿体发育于断裂主裂面以下,主要赋存在黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩带内,矿体呈似层状、大脉状产出,具膨胀、夹缩、分支、复合及尖灭再现现象,矿体产状与主裂面基本一致,走向10°~65°,倾向北西,倾角15°~25°,矿体赋存标高为-726~-1 334 m,走向长度90~580 m,倾向长度

245~1 180 m。浅部矿体厚度较大,向深部逐渐变薄,矿体厚度1.15~44.73 m,平均9.50 m,属厚度稳定型矿体。曲家金矿成矿作用从早到晚划分为4个阶段:I 黄铁矿-石英-绢云母阶段:热液交代花岗岩形成绢英岩化碎裂状花岗岩,沿裂隙可见少量黄铁绢英岩化细脉,黄铁矿呈半自形或自形粗粒状。主要矿物共生组合为黄铁矿、石英、绢云母等。在断裂带不同部位形成不同的蚀变类型,包括花岗岩的钾长石化(红化)、硅化、绢英岩化等。该阶段产物在远离主裂面的外带显示较清楚,内带多被后期成矿阶段产物掩盖;II 金-石英-黄铁矿阶段:为成矿中早期,黄铁矿及毒砂呈它形细粒状,交代或充填于早期黄铁矿裂隙中。金矿物主要为银金矿和自然金,充填于黄铁矿和毒砂的裂隙中或包含于黄铁矿中。矿物组合为黄铁矿、毒砂、绢云母、绿泥石、金矿物等。主要表现为细粒黄铁矿相关的金矿化;III 金-石英-多金属硫化物阶段:为成矿中晚期,多金属硫化物以它形细粒状为主,呈细脉状和浸染状分布,矿物间交代作用较强,矿物组合为黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、磁黄铁矿、闪锌矿、黝铜矿、金银矿、金银矿、石英等。金矿物充填于黄铁矿裂隙或包含于石英中,矿化主要发生在主裂面之下的黄铁绢英岩化花岗质

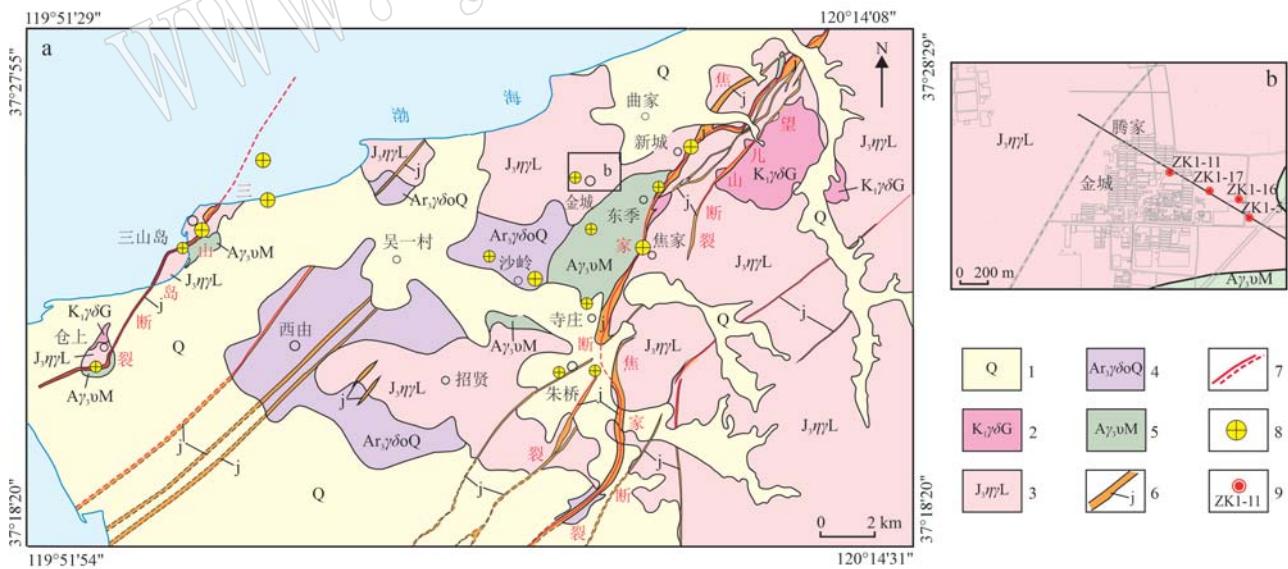


图1 焦家金矿带及附近地质和采样钻孔分布图

Fig. 1 Geological and sampling hole distribution map of Jiaoja gold deposit belt and surrounding area

1—第四系;2—白垩纪郭家岭序列花岗闪长岩;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—蚀变带;7—实测及推断断层;8—金矿床;9—采样钻孔位置及编号

1—Quaternary; 2—Cretaceous granodiorite of Guojialing sequence; 3—Jurassic biotite monzonitic granite of Linglong sequence; 4—Neoarchean gneissic tonalite of Qixia sequence; 5—Neoarchean metagabbro of Malianzhuang sequence; 6—alteration zone; 7—measured and inferred fault; 8—gold deposits; 9—sampling hole location and number

碎裂岩带和黄铁绢英岩化碎裂岩带内,其次发生于黄铁绢英岩化花岗岩带内,该阶段持续时间长,矿质沉淀充分,是主成矿阶段;IV石英-碳酸盐阶段:为成矿作用的结尾阶段,石英、方解石、菱铁矿等矿物多呈脉体穿插于矿石之中,无金矿化。4个阶段逐渐过渡,无截然界限,一般不同时出现,晚阶段对早阶段产物有改造和掩盖现象(山东黄金地质矿产勘查有限公司,2016)。

2 样品采集与测试

2.1 样品采集

选取曲家金矿区1号勘探线上的4个钻孔(ZK1-5、ZK1-16、ZK1-17、ZK1-11)的岩心采集黄铁矿

样品80件,分析89个测点,采样深度203.85~1166.30 m(图2)。采集了焦家断裂蚀变带内部黄铁绢英岩,黄铁绢英岩化碎裂岩,黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩,黄铁绢英岩化花岗岩中的黄铁矿样品。黄铁绢英岩(图3e,3f)一般强烈破碎,呈碎斑状,见透镜状及眼球状碎斑,碎斑间黄铁矿、绢云母、碳酸盐矿物呈条纹状定向分布。黄铁绢英岩化碎裂岩(图3g)常呈条纹条带状构造,石英被压扁拉长,黄铁矿、黄铜矿、石英、方解石呈网脉状或微粒浸染状分布。黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩(图3d,3h,3i),常强烈破碎,黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、绢云母、石英等充填于裂隙中或呈浸染状分布,局部被后期石英脉穿插。另外采集了焦家断裂上盘绢英岩化花岗岩、绢英岩化碎裂状花岗岩等围岩中的黄铁矿

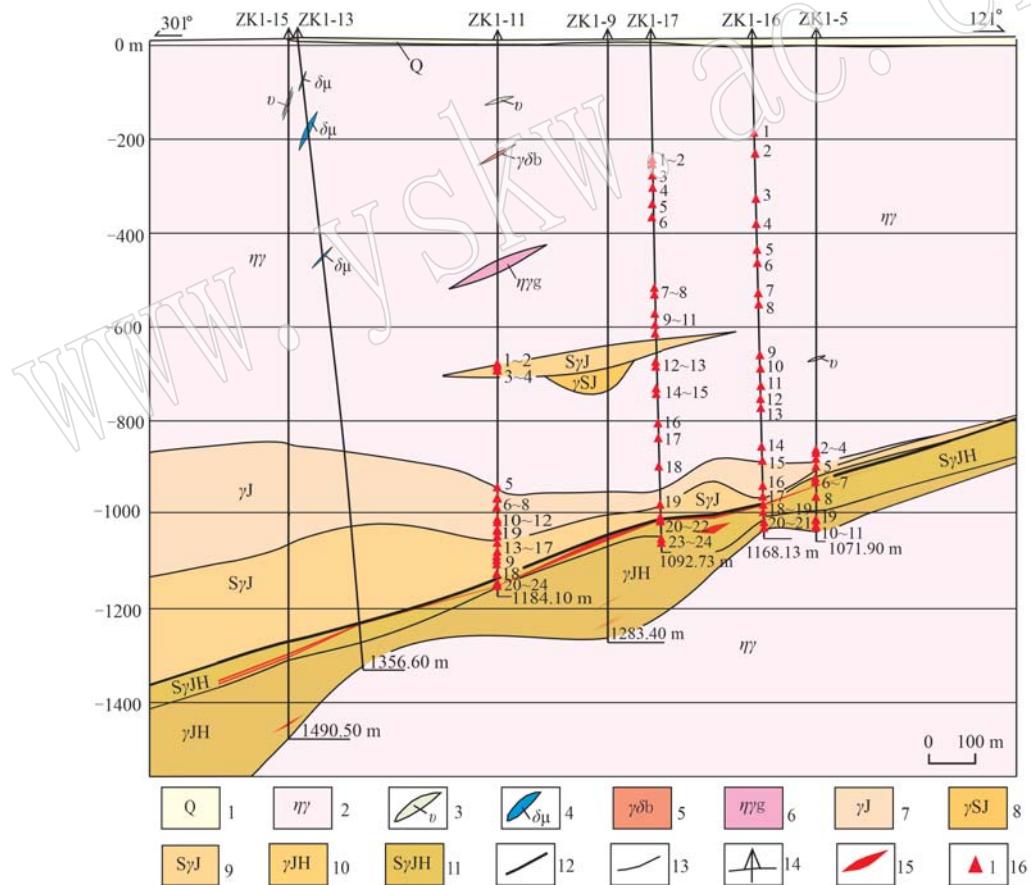


图2 曲家金矿1号勘探线黄铁矿采样点位图

Fig. 2 Pyrite sampling location of No. 1 geological section in Qujia gold deposit

1—第四系;2—二长花岗岩;3—变辉长岩;4—闪长玢岩;5—斑状花岗闪长岩;6—高岭土化二长花岗岩;7—绢英岩化花岗岩;8—绢英岩化碎裂状花岗岩;9—绢英岩化花岗质碎裂岩;10—黄铁绢英岩化花岗岩;11—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩;12—主断裂面;13—地质界线;14—钻孔;15—金矿体;16—采样点位置及编号

1—Quaternary; 2—monzonitic granite; 3—metagabbro; 4—diorite porphyrite; 5—porphyritic granodiorite; 6—kaolinized monzonitic granite;

7—phyllitic granite; 8—phyllitic cataclastic granite; 9—phyllitic granitic cataclasite; 10—beresitized granite; 11—beresitized granitic cataclasite;

12—main fracture surface; 13—geological boundary; 14—borehole; 15—gold orebody; 16—sampling point and number



图3 曲家金矿含黄铁矿的岩(矿)石标本照片

Fig. 3 Photos of pyrite-bearing rock (ore) samples in Qujia gold deposit

a—黑云变粒岩包体中的斑点状黄铁矿；b—绢英岩化碎裂状花岗岩中的黄铁矿细脉；c—绢英岩化花岗岩中的浸染状黄铁矿；d—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中的黄铁矿；e、f—黄铁绢英岩中的黄铁矿；g—黄铁绢英岩化碎裂岩中的石英黄铁矿脉；h、i—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中的黄铁矿

a—speckled pyrite in biotite granulite inclusions; b—pyrite veins in sericitic cataclastic granite; c—disseminated pyrite in sericitic granite; d—pyrite in beresitized granitic cataclasite; e, f—the pyrite in the beresite; g—the quartz pyrite veins in the beresitized cataclasite; h, i—the pyrite in the beresitized granitic cataclasite

石英脉、石英黄铁矿脉、黄铁绢英岩脉和浸染状黄铁矿样品(图3b、3c)及个别花岗岩中含斑点状黄铁矿的黑云变粒岩包体样品(图3a)。

2.2 样品测试

黄铁矿微量元素分析在国家地质实验测试中心 LA-ICP-MS 实验室完成。所用激光剥蚀-电感耦合

等离子体质谱仪 LA-ICP-(SF) MS 由 New Wave UP213 激光剥蚀系统和 Thermo-Finnigan Element II 质谱仪组成, 具有高分辨率和高灵敏度性能(胡明月等, 2008; 袁继海, 2011; 赵令浩等, 2018)。激光剥蚀系统以 He 作为传输载气, 激光束斑直径 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, 检测黄铁矿样品中主、微量元素/同位素共计 64 个, 每个质量峰分析 10 个测点, 每点分析时间 2 ms。分析前剥蚀 NIST612 标样进行仪器调谐, 使 ^{139}La 和 ^{232}Th (含量分别为 35.8×10^{-6} 和 37.8×10^{-6}) 剥蚀信号大于 2×10^5 cps, 监测调谐 ThO^+/Th^+ 氧化物产率低于 0.2%。每个点剥蚀分析进行 80 s, 包括背景值采集 20 s, 样品信号采集 40 s 及吹扫 20 s。每 10 个测点插入分析 1 组标准样, 采用多外标结合内标基体归一定量技术, 以 Fe 作为内标元素, 标准样品包括 NIST610 和 MASS-1, 其中, MASS-1 用于校准 S、Se、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ga、Ge、As、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb, 其余元素采用 NIST610 校准定量, 分析误差小于 10%。

3 分析结果

3.1 黄铁矿及金矿物岩相学特征

黄铁矿为曲家金矿矿石中最主要的载金矿物, 含量达 1%~10%, 粒度一般在 0.01~0.3 mm。呈浸染状、斑点状、团块状、脉状、细脉状、网脉状不均匀分布于矿石中。呈它形、半自形、自形粒状结构(图 4a~4d、4h), 碎裂结构, 碎斑结构等(图 4c~4e、4g), 偶见环边结构(图 4i)。

早期黄铁矿 Py1、Py2 多为星点状分布, 粒度较粗, 多呈自形或半自形立方体晶形, 构成浸染状构造或沿构造片理形成条纹条带状构造(图 4a、4h), 含绢云母、石英包体较多, 呈“孔洞状”(图 4b、4h), 这可能与黄铁矿的结晶速度较快有关, Py2 常分布于 Py1 粒间, 粒度较小, 晚于 Py1 形成(图 4b、图 5a)。Py1 粒度较大, 较破碎, Py3 粒度较小, 晚于 Py1 形成(图 4c、4h)。在成矿带内早期黄铁矿常见强烈碎裂和磨圆现象(图 4g), 表明曾受到后期构造活动影响。受后期成矿作用影响, Py1、Py2 发生破碎, Au、Ag、As、Cu、Pb、Bi 元素含量升高(图 4a、4c)。在黄铁矿裂隙中可见微粒自然金、银金矿、黄铜矿、方铅

矿、闪锌矿、辉钼矿、碳酸盐矿物等充填, 表明这些矿物形成较晚(图 4、图 5)。

中早期黄铁矿 Py3 一般粒度较小, 自形程度较低, 多呈半自形-它形立方体和五角十二面体聚形, 可与毒砂共生, 可见到 Py3 在自形粒状 Py1 或破碎 Py2 的粒间分布, 表明 Py3 晚于 Py1、Py2 形成(图 4h、图 5g);

中晚期黄铁矿 Py4 粒度较小, 呈它形粒状, 多呈聚斑状或致密块状产出, 与黄铜矿、方铅矿、闪锌矿共生, 常分布于 Py1、Py2 的裂隙中(图 4d、4f, 图 5d、5e、5f), 可见小颗粒聚集成大颗粒的现象(图 4f), 表明结晶速度较快。或在破碎 Py3 边缘的裂隙中分布(图 4e), 局部聚集。部分斑点状 Py4 中部测点 Pb、Bi、As、Au、Ag 含量明显高于边缘测点(图 4i), Py3 裂隙中还常充填黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、石英等, 表明 Py4 晚于 Py2、Py3 形成。

晚期黄铁矿 Py5 呈自形立方体晶形, 一般与石英、方解石一起呈脉状分布, 含量少, 可见其在 Py4 颗粒的边缘分布(图 4i), 表明其晚于 Py4 形成。不同成矿阶段的黄铁矿可分布于相同的空间。

未见到黄铁矿的环带结构, 与其他学者对焦家金成矿带的研究结果一致(李瑞红等, 2019), 表明黄铁矿结晶速度较快。

金品位与黄铁矿含量一般呈正相关关系。金矿物常出现于黄铁矿的裂隙中(图 5a、5b、5d、5e、5g) 和晶隙间(图 5h), 常见黄铁矿裂隙或边缘吸附金矿物的现象。少数以包体金(图 5f)形式出现或在黄铁矿边缘分布(图 5c、5i), 也可包裹于石英中。金的形态为粒状、片状或细脉状, 粒度在 0.04~0.05 mm 之间。金矿物的成色大多在 439~883 之间, 平均为 699.8, 主要为银金矿、少数自然金。

3.2 黄铁矿微量元素含量

共测试了 89 个黄铁矿测点的主要元素含量, 计算了全部及各类黄铁矿元素含量的算术平均值、标准差、极小值、极大值、中位数等参数(表 1)。检查黄铁矿的分析数据, 若主要组成元素 Fe、S 含量数据与理论值(Fe: 46.55%, S: 53.45%)相比偏离过多, 则将该测点数据剔除。引起偏离的原因可能是打到了黄铁矿的边缘, 或是打到黄铁矿中的绢云母、石英及其他矿物小包体上, 混入了其他矿物成分, 这些数据的 Fe、S 含量明显偏低, SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、Pb、

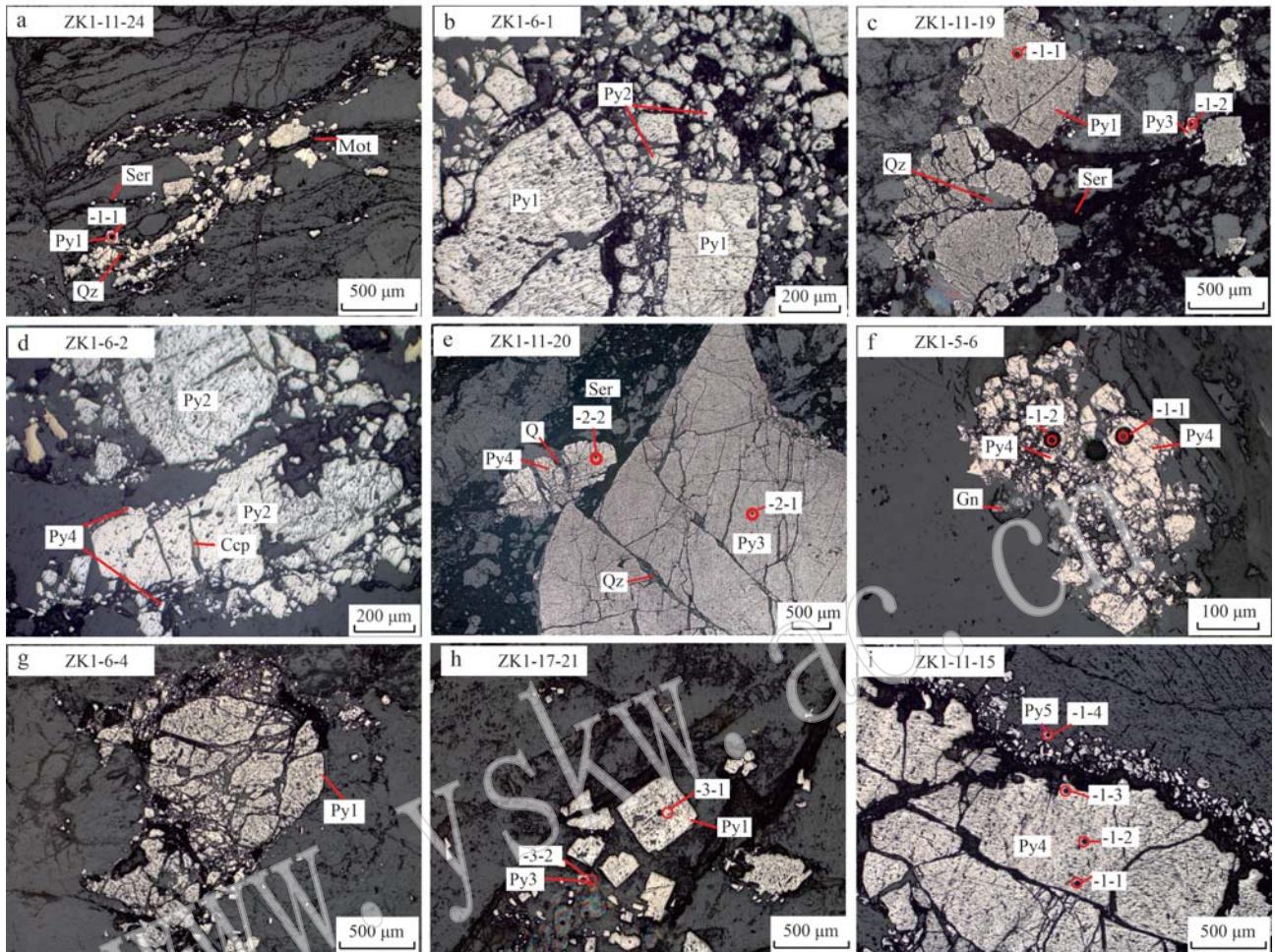


图4 曲家金矿黄铁矿显微特征(反射光)

Fig. 4 Microscopic characteristics of pyrite in Qujia gold deposit (reflected light)

a—黄铁绢英岩化碎裂岩中的黄铁矿Py1,沿构造片理和裂隙呈细脉分布; b—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中黄铁矿Py2晚于Py1形成; c—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中的Py1粒度较大,受到后期成矿热液改造,Ag含量高,Py3粒度较小,晚于Py1形成; d—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中的Py2,较破碎,边缘为Py4,晚于Py2形成; e—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中的Py4在Py3边缘分布,晚于Py3形成; f—黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中的黄铁矿Py4,显示小颗粒聚集成大颗粒; g—Py1受到后期成矿作用改造,破碎、磨圆; h—黄铁绢英岩化碎裂岩中Py3晚于Py1形成,Py1受后期成矿作用影响,Au、Ag、Pb、Bi、As含量较高; i—绢英岩化花岗质碎裂岩中的斑点状黄铁矿Py4,边部Py5晚于Py4形成; ZK1-5-6-1-1—ZK勘查线号—钻孔号—样品号—测圈号—测点号,照片中只标测圈号和测点号; Py1~Py5—黄铁矿类型;

Au—金矿物; Ccp—黄铜矿; Mot—辉钼矿; Gn—方铅矿; Ser—绢云母; Qz—石英; 红圈—测点

a—the pyrite Py1 in the beresitized cataclasite is distributed in veinlets along structural schistosity and fissures; b—Py2 formed later than Py1 in beresitized granitic cataclasite; c—Py1 in beresitized granitic cataclasite has a larger size, which is reformed by the late ore-forming hydrothermal fluid and has a high Ag content. Py3 has a smaller size and is formed later than Py1; d—Py2 in beresitized granitic cataclasite is relatively broken, and Py4 is located on the margin of Py2, which is formed later than Py2; e—Py4 in beresitized granitic cataclasite is distributed at the margin of Py3 and formed later than Py3; f—Py4 in beresitized granitic cataclasite, showing that small particles aggregate into large particles; g—Py1 was reformed by late mineralization, crushed and rounded; h—Py3 was formed later than Py1 in beresitized cataclasite, and Py1 was affected by late mineralization, with higher content of Au, Ag, Pb, Bi and As; i—spotted pyrite Py4 in Phyllitic granitic cataclasite, the edge is surrounded by Py5, which is formed later than Py4; ZK1-5-6-1-1—ZK exploration line No., drilling hole No., sample No., cycle No. and analytical point No.; Only cycle No. and analytical point No. are marked in the photo; Py1~Py5—pyrite type; Au—gold mineral; Ccp—chalcopyrite; Mot—molybdenite; Gn—galena; Ser—sericite; Qz—quartz; red circle—analytical point

Bi、Cu等含量偏高。

分析结果(表1)表明,黄铁矿中含量平均值>

100×10^{-6} 的元素有Pb、As、Co、Ni,平均值 $10 \times 10^{-6} \sim$

100×10^{-6} 的元素有Bi、Cu、Ag,平均值 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$

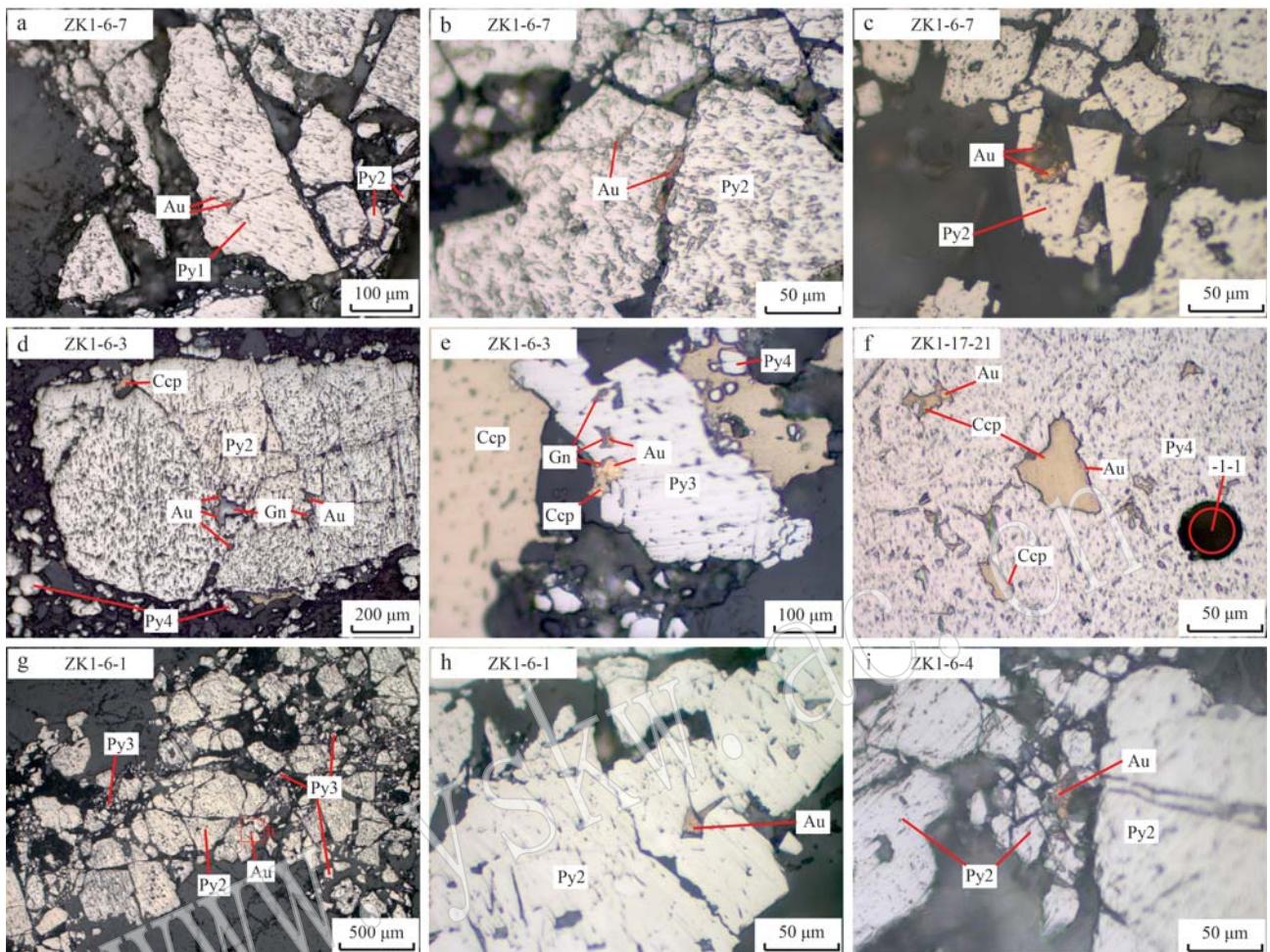


图 5 曲家金矿金矿物赋存特征(反射光)

Fig. 5 Occurrence characteristics of gold minerals in Qujia gold deposit (reflected light)

a—Py1 中的麦粒状裂隙金,Py1 破碎,周围小颗粒黄铁矿为 Py2,Py2 晚于 Py1 形成; b—破碎黄铁矿 Py2 中的脉状裂隙金; c—Py2 边缘吸附的粒状金; d—Py2 中的裂隙金,围绕 Py2 的小颗粒黄铁矿为 Py4,晚于 Py2 形成; e—黄铁矿 Py3 裂隙中的麦粒状金,Py4 与金矿物、方铅矿同时,并晚于 Py3 形成; f—Py4 中的粒状包体金; g—黄铁矿 Py2 中的晶隙金,Py3 在破碎 Py2 颗粒的粒间分布,晚于 Py2 形成; h—照片 g 的局部放大,黄铁矿 Py2 中的晶隙金,与 Py2 同时形成; i—破碎的 Py2 小颗粒吸附粒状金; 图上注释同图 4

a—wheat-grained fissure gold in pyrite Py1, Py1 is broken, and the surrounding small pyrite particles are Py2, which is formed later than Py1; b—vein fissure gold in crushed pyrite Py2; c—gold particles adsorbed by pyrite Py2 edge; d—the fissure gold in Py2 and the small pyrite particles around Py2 are Py4, which formed later than Py2; e—wheat grained gold in Py3 fissure, Py4 is formed at the same time as gold ore and galena and later than Py3; f—granular inclusion gold in Py4, formed simultaneously with chalcopyrite; g—the crystalline gap gold in pyrite Py2, Py3 is distributed among crushed Py2 particles and formed later than Py2; h—the crystalline gap gold in pyrite Py2 is formed simultaneously with Py2 (photo h is the local magnification of photo g); i—crushed Py2 small particles adsorb granular gold; the comments on the figure are the same as in Fig. 4

的元素有 Cr、Zn、Ge、Se, Au 元素含量平均值较低, 为 0.46×10^{-6} 。中位数不受数列的极大或极小值影响, 代表元素的背景含量, 中位数在 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 的元素有 Co、Ni、As、Pb, 中位数在 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 的元素有 Zn、Cu、Ge、Bi、Se, 中位数 $< 1 \times 10^{-6}$ 的元素有 Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、Au。变异系数反映元素含量的变化程度, 与成矿热液中元素含量和元

素在黄铁矿中的赋存形式有关, 主要以类质同像形式赋存的元素变异系数较小, 而以较粗矿物包裹体形式赋存的元素变异较大, 以纳米矿物包裹体形式赋存的元素变异居中。测试的黄铁矿除主成分 Fe、S 外, 含量数据变异较大、变异系数 > 5 的元素有 Mo、W, 变异系数 3~5 的元素有 Cu、As、Ag、Au、Pb、Sb, 变异系数 1~3 的元素有 Cr、Co、Ni、Zn、Se、Cd、In、Sn、

表 1 曲家金矿黄铁矿微量元素含量数据统计结果
Table 1 Statistical results of trace elements content data of pyrite in Qujia gold deposit

类型	参数	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	W	Au	Pb	Bi	Co/Ni	
检出限		1.68	0.02	1.03	3.18	0.89	0.55	0.19	9.68	0.05	0.18	0.28	0.01	0.26	0.11	0.01	0.02	0.02	0.01			
$n(Co/Ni)=28$	MIN	<	19.51	<	<	1.92	0.38	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	1.79		
	AVE	5.61	525.71	88.19	13.89	12.09	3.90	26.36	3.76	1.91	1.83	0.15	0.02	0.35	0.25	0.28	0.03	0.06	37.40	9.71	31.08	
	MD	3.19	352.19	34.31	3.48	5.65	3.27	8.05	0.83	0.06	0.34	0.00	0.01	0.14	0.06	0.26	0.00	0.00	18.25	2.66	5.06	
	MAX	17.71	3167.37	951.23	178.77	235.37	8.80	204.63	29.65	58.63	20.82	1.09	0.08	1.95	1.41	0.91	0.20	0.57	398.30	84.86	597.35	
	S	5.43	619.06	165.40	31.73	39.62	1.74	44.90	5.96	10.03	4.27	0.24	0.02	0.47	0.41	0.26	0.06	0.13	81.24	18.50	111.58	
	C _V	0.97	1.18	1.88	2.28	3.28	0.44	1.70	1.58	5.24	2.34	1.59	1.38	1.34	1.60	0.94	2.22	2.03	2.17	1.91	3.59	
$n(Co/Ni)=11$	MIN	<	27.20	58.54	<	3.74	2.19	1.15	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.14	
	AVE	0.83	337.71	687.98	10.88	6.40	3.48	63.69	4.37	0.06	0.82	0.26	0.01	0.13	0.11	0.75	0.32	0.10	11.08	27.60	0.80	
	MD	0.00	329.41	398.41	2.98	6.35	3.66	11.58	2.88	0.00	0.57	0.00	0.00	0.00	0.02	0.46	0.03	0.05	9.64	14.66	0.83	
	MAX	2.67	809.18	2260.39	88.27	9.92	4.97	467.97	13.91	0.28	3.85	1.22	0.06	0.54	0.52	3.21	2.98	0.29	24.47	100.64	1.48	
	S	1.12	212.15	722.28	25.75	1.96	0.87	135.80	4.83	0.10	1.17	0.46	0.02	0.19	0.16	0.93	0.89	0.11	8.97	35.08	0.47	
	C _V	1.35	0.63	1.05	2.37	0.31	0.25	2.13	1.11	1.57	1.43	1.75	2.31	1.48	1.44	1.23	2.76	1.13	0.81	1.27	0.59	
$n(Co/Ni)=12$	MIN	<	0.02	<	<	0.59	0.12	9.05	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.08	< 0.00	
	AVE	3.46	44.01	63.88	5.11	8.47	2.61	948.55	5.05	0.08	9.68	0.41	0.01	0.32	0.85	0.30	0.48	0.37	47.23	7.94	0.50	
	MD	1.13	8.17	25.25	3.76	6.10	2.56	317.88	1.59	0.00	0.95	0.29	0.00	0.35	0.40	0.22	0.00	0.05	6.18	0.67	0.21	
	MAX	12.85	317.53	405.17	19.04	41.28	8.87	4.670.60	17.92	0.35	144.11	1.53	0.04	1.04	7.50	1.01	8.95	4.64	698.72	55.26	2.07	
	S	4.15	79.91	103.26	4.97	9.00	2.05	1.516.16	5.82	0.11	32.88	0.48	0.01	0.32	1.70	0.30	2.05	1.05	158.29	15.82	0.63	
	C _V	1.20	1.82	1.62	0.97	1.06	0.78	1.60	1.15	1.45	3.40	1.16	1.79	0.98	1.99	0.98	4.32	2.80	3.35	1.99	1.26	
$n(Co/Ni)=17$	MIN	<	0.46	<	4.13	<	<	2.41	<	<	0.54	<	<	<	<	<	<	<	<	17.69	0.31	0.03
	AVE	10.81	118.37	69.35	116.01	7.31	3.68	272.39	5.85	0.16	41.34	0.08	0.03	0.37	2.00	1.12	0.21	1.45	1749.88	71.57	11.13	
	MD	2.86	16.02	21.30	22.73	7.03	3.36	46.96	1.85	0.00	8.84	0.00	0.01	0.15	0.52	0.13	0.00	0.38	561.84	32.93	0.32	
	MAX	122.76	849.83	461.31	1532.87	19.62	10.42	4280.05	18.94	0.87	264.53	0.70	0.16	1.46	23.43	8.05	3.72	11.70	8135.41	276.25	84.31	
	S	26.42	223.82	114.39	332.50	5.32	2.04	921.84	6.38	0.26	65.46	0.19	0.05	0.45	5.02	2.01	0.81	2.98	2287.58	86.22	26.03	
	C _V	2.44	1.89	1.65	2.87	0.73	0.35	3.38	1.09	1.61	1.58	2.31	1.88	1.24	2.51	1.80	3.85	2.06	1.31	1.20	2.34	
$n(Co/Ni)=2$	MIN	<	<	<	<	3.09	0.60	<	<	<	<	<	<	0.18	0.04	<	<	<	0.14	0.02	0.00	
	AVE	4.48	4.15	1.18	0.64	7.14	2.90	1.56	1.68	0.11	0.07	0.05	0.01	0.36	0.15	0.10	0.00	0.02	0.70	0.18	1.26	
	MD	4.45	4.51	0.65	0.59	6.28	3.61	0.55	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.36	0.14	0.00	0.00	0.00	0.55	0.14	1.26	
	MAX	9.02	7.58	3.40	1.36	12.91	3.78	5.13	6.73	0.44	0.26	0.19	0.03	0.54	0.27	0.38	0.00	0.06	1.57	0.43	2.52	
	S	5.18	3.28	1.60	0.57	4.16	1.54	2.42	3.36	0.22	0.13	0.10	0.02	0.15	0.10	0.19	0.00	0.03	0.65	0.18	1.79	
	C _V	1.15	0.79	1.36	0.89	0.58	0.53	1.56	2.00	2.00	1.77	2.00	1.22	0.43	0.67	2.00	2.00	0.92	1.01	1.42		
$n(Co/Ni)=70$	MIN	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	< 0.00		
	AVE	5.74	280.08	148.78	35.14	9.26	3.48	284.78	4.51	0.80	12.62	0.21	0.02	0.32	0.77	0.53	0.20	0.46	438.66	25.71	15.38	
	MD	2.34	82.43	34.81	4.71	6.10	3.23	27.00	1.46	0.00	0.88	0.00	0.00	0.18	0.16	0.24	0.00	0.05	18.38	4.74	1.40	
	MAX	122.76	3167.37	260.39	1532.87	235.37	10.42	4670.60	29.65	58.63	264.53	1.53	0.16	1.95	23.42	8.05	8.95	11.70	8135.41	276.24	597.35	
	S	13.59	454.95	341.34	166.26	24.86	1.83	892.70	5.79	6.21	38.35	0.34	0.03	0.40	2.63	1.09	1.06	1.60	1316.85	52.04	72.19	
	C _V	2.37	1.62	2.29	4.73	2.68	0.53	3.13	1.28	7.77	3.04	1.70	1.91	1.25	3.41	2.05	5.29	3.50	3.00	2.02	4.69	

n 表示测点数, (Co/Ni) 表示计算 Co/Ni 的数据数, MIN 表示最小值, MAX 表示最大值, AVE 表示算术平均值, MD 表示中位值, C_V 表示标准偏差, S 表示变异系数, < 表示低于检出限。

Te、Bi, 变异系数<1 的元素只有 Ge。

4 讨论

4.1 黄铁矿中微量元素赋存形式

近年来, 基于激光剥蚀方法对热液矿床中黄铁矿的研究表明 Co、Ni、As、Se 等元素常以类质同像形式赋存, 而 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Te、Bi 等元素则常以自然金、自然银、银金矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、碲铋矿物等的纳米级(直径<0.1 μm)、微米级矿物包裹体的形式存在(Belousov *et al.*, 2016; Large *et al.*, 2007, 2009; 范宏瑞等, 2018)。以类质同像形式或以纳米矿物包裹体形式赋存的元素在激光剥蚀束斑尺度(40 μm)下的剥蚀曲线一般近似表现为平直曲线, 而以微米级矿物包裹体形式赋存

的元素则表现为尖峰样曲线。晶体化学性质(离子半径、电负性等)差异大, 不具备类质同像替代关系的元素表现为平直剥蚀曲线, 可推断为以纳米矿物包裹体形式赋存。

关于 Au 在黄铁矿中的赋存形式, 有学者认为以类质同像为主, 因为 As 可以进入黄铁矿晶格, 引起晶格变化, 使 Au 以类质同像形式进入黄铁矿晶格, 发生如 $\text{Au}^{3+} + \text{Cu}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}$ 的类质同像替代, Au^+ 也可以直接与 As^- 结合到黄铁矿晶格中(Kusebauch *et al.*, 2019)。但也有学者认为以可见金为主(林祖莘等, 2019; 王英鹏等, 2022)。

本次测试黄铁矿的激光剥蚀曲线中, As、Se、Co、Ni 等元素多表现为平直曲线, 表明它们主要以类质同像形式赋存(图 6b~6f); Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi 多表现为尖峰样曲线, 表明这些元素多以微米级以上

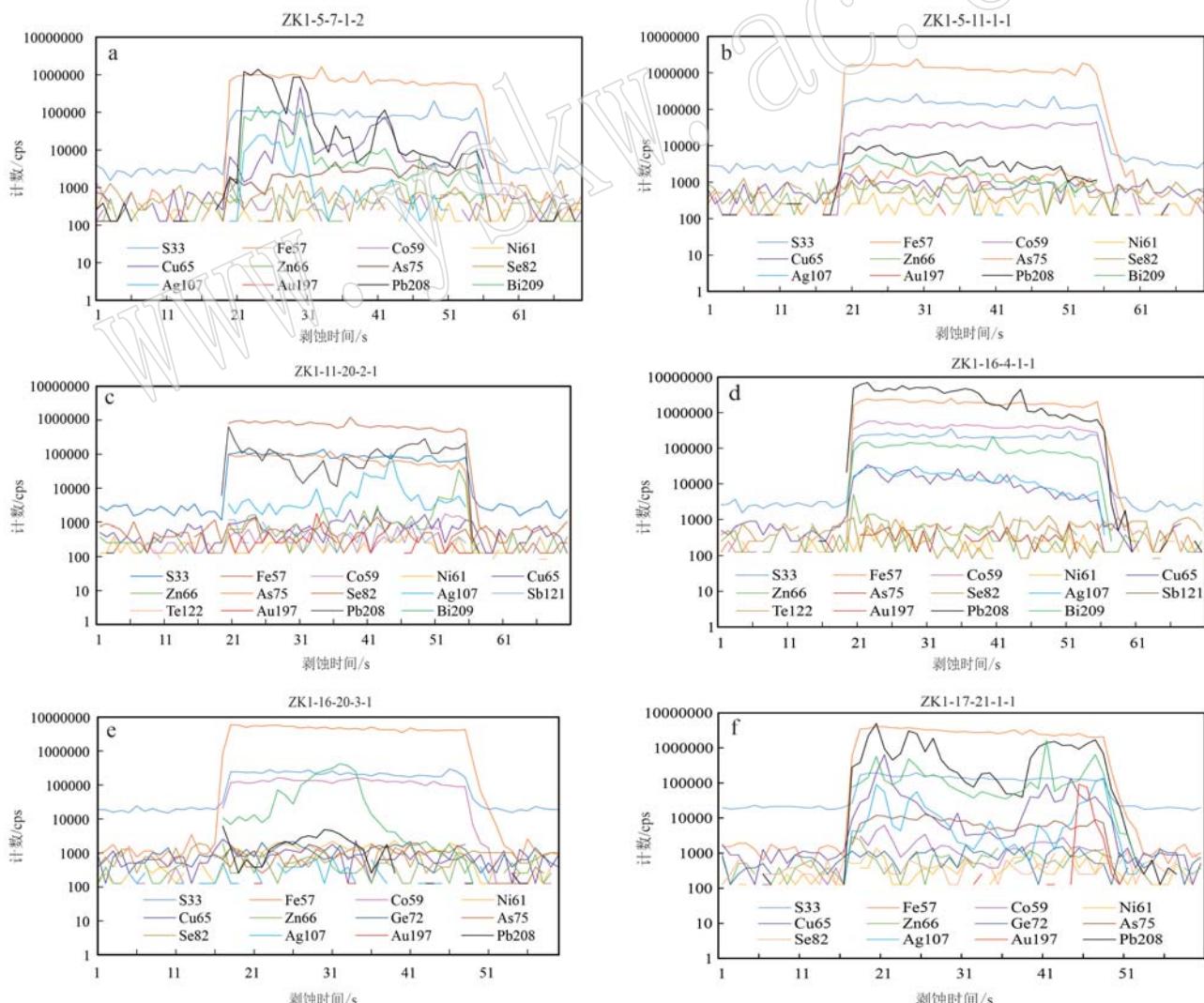


图 6 曲家金矿黄铁矿的激光剥蚀曲线
Fig. 6 Laser denudation curve of pyrites in Qujia gold deposit

矿物包裹体的形式赋存(图6a、6c、6e、6f);少数测点Ag、Pb、Cu、Bi等元素也呈平直曲线(图6b、6d),表明可能以纳米矿物包裹体形式赋存。综合显微观察和LA-ICP-MS测试结果,曲家金矿中黄铁矿Au含量低,变化大,常见晶隙金、裂隙金和包体金,说明Au在黄铁矿中以可见金形式为主,没有明显的纳米金显示,少数As含量高的黄铁矿中Au可能呈类质同像形式赋存。测试的黄铁矿微量元素含量变化较大,主要由元素赋存形式的复杂性所引起,即当元素主要以纳米或微米级矿物包体形式赋存时,分布上的不均匀引起含量数据的较大变异;另外,目前的测试方法一般采用的束斑直径为20~40 μm,而矿物包裹体大小常只有几个微米,甚至几个纳米,测点内包裹体的多少、大小会引起测试数据的较大变化。

4.2 黄铁矿的微量元素相关性及微量元素分类

4.2.1 黄铁矿微量元素相关性

黄铁矿所含微量元素种类多,含量变化大,组合复杂,选取黄铁矿中微量元素V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Mo、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、Au、Hg、Pb、Bi含量进行R型点群分析,分析元素间的相关性。参与点群分析的元素均与金成矿作用有较密切关系。据岩相学观察,黄铁矿中常存在石英、绢云母等矿物包裹体,因此,Si、Al、K、Na、Ca、Mg等杂质元素,与成矿关系小的元素及多数数据低于检出限的元素和常量元素S、Fe等不参与计算,少数低于检出限的数据用检出限的1/2代替(Dmitrijeva *et al.*, 2020)。黄铁矿中不同微量元素含量往往差异较大,首先对数据进行了标准化处理,即将每个元素的数据转化为均值为0,方差为1的标准化变量,将各不同含量范围的元素含量数值置于统一的度量尺度之下,采用相关系数衡量元素间的亲疏。使用微软公司的SPSS软件进行相关性分析和计算。

结果(图7)表明,黄铁矿中有密切关系的元素组合为Au+Bi+Te、Ag+As+Sb、Pb+Zn+Cd。说明Au、Ag元素并不总以金银矿物形式存在,还可能以类质同像形式进入方铅矿中。元素含量散点图(图8)显示,Co与Ni呈较弱的正相关,Au与Co+Ni呈弱负相关,Au与As呈弱正相关,Pb+Bi与Au+Ag,Cu+Zn与Au+Ag,Sb+Te与Au+Ag呈明显正相关,表明区内金成矿伴有Ag、Pb、Bi、Cu、Zn、As、Sb、Te等元素的富集。

4.2.2 黄铁矿微量元素分类

黄铁矿的元素组合与成矿物质来源、成矿过程

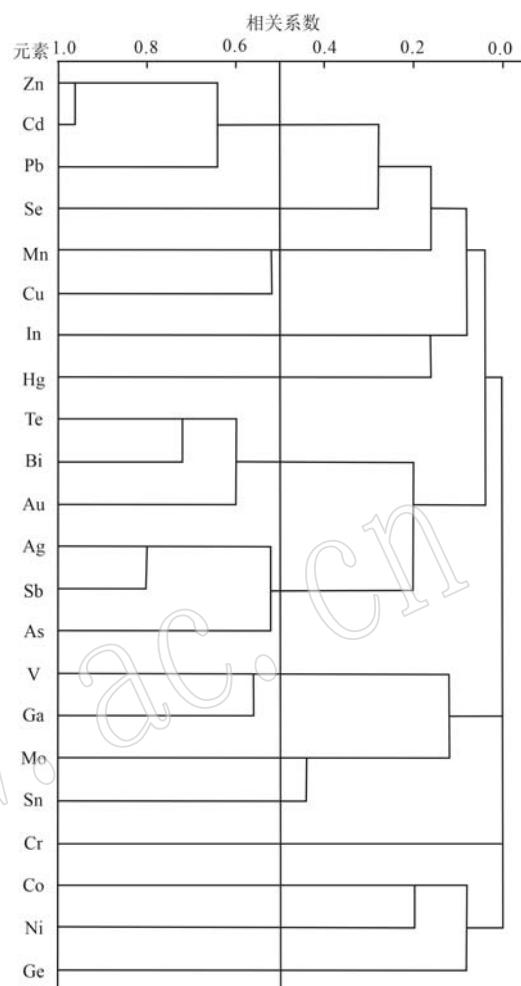


图7 曲家金矿黄铁矿微量元素R型点群分析谱系图

Fig. 7 R-type cluster analysis pedigree of trace elements in pyrite in Qujia gold deposit

和后期改造等因素有关,不同类型黄铁矿微量元素含量的变化在一定程度上能反映成矿过程的演化。本文尝试采用岩相学特征结合Q型点群分析方法进行黄铁矿分类。选取微量元素V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Mo、Ag、Sn、Sb、Te、Au、Pb、Hg、Bi、Cd、In含量作为分类指标,采用相关系数来衡量样品间的亲疏。点群分类的原则是:点群间应能清楚地分开,某一点群不应包含绝大部分样品,而应给出若干点群,所给出的点群应有合理的地质解释(於崇文等,1980)。据此将89个测点分为5类(图9),各类黄铁矿主要微量元素的含量及变化情况见表1、图10、图11。同类型黄铁矿富集的元素及含量间的比例关系相似;不同类型黄铁矿分布(表2)与成矿规律相符,即成矿相关元素含量高的黄铁矿Py3、Py4主要分布于成矿带内,而含量低的Py1、Py2、Py5主

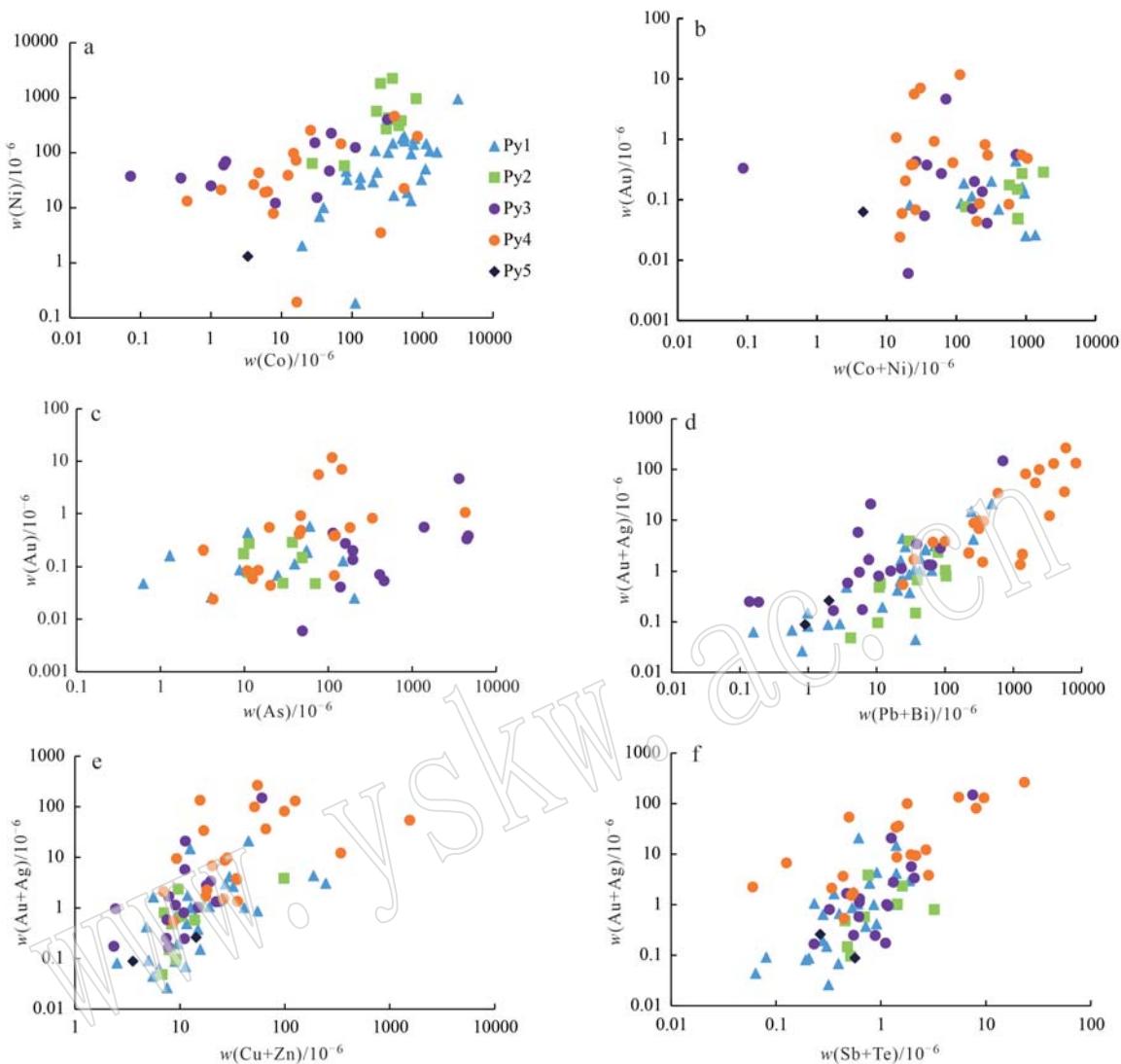


图 8 曲家金矿黄铁矿元素散点图

Fig. 8 Element scatter diagram of pyrites in Qujia gold deposit

要分布于成矿带外;各类黄铁矿形成先后关系与岩相学观察相吻合。

5类黄铁矿(Py1~Py5)的主要特征如下:Py1: Co、Zn、Mo元素平均含量在该类中最高,其次是Ni、Au、Ag平均含量低;Pb、Bi含量变化较大;Co/Ni值高、Pb/Bi值低(表1、图10)。主要赋存于焦家断裂带上下盘围岩中,即钾化花岗岩、绢英岩化花岗岩中充填的黄铁绢英岩脉和石英黄铁矿脉中,或呈浸染状分布于围岩中,少数赋存于下盘矿化带黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩中,其中的黑云变粒岩包体中的斑点状黄铁矿也属此类。可能主要是热液作用早期钾化(红化)阶段产物,也可能有少量岩浆作用晚期或变质成岩期的产物。在成矿带内受构造活动影响

常强烈破碎,Au在其裂隙中或颗粒边缘沉淀(图5)。受成矿热液改造,Au、Ag、Cu、Pb、Bi等成矿元素含量升高,Co含量降低。含石英、绢云母包裹体较多(图4b、4h),表明早期热液S浓度较低,黄铁矿结晶较充分。

Py2: Ni元素在该类中平均含量最高,其次是Co、Bi;Au、Ag平均含量低;Co/Ni值低、Pb/Bi值低;除Au、Bi含量变化较大外,其他成矿相关元素含量变化小,表明热液成分较均一,外来混入物质较少(表1、图10)。主要赋存于矿化带和围岩中的黄铁绢英岩化花岗岩、二长花岗岩、绢英岩化碎裂状花岗岩裂隙中充填的黄铁绢英岩细脉中,可能主要是石英-黄铁矿-绢英岩化阶段产物。黄铁矿自形程度较

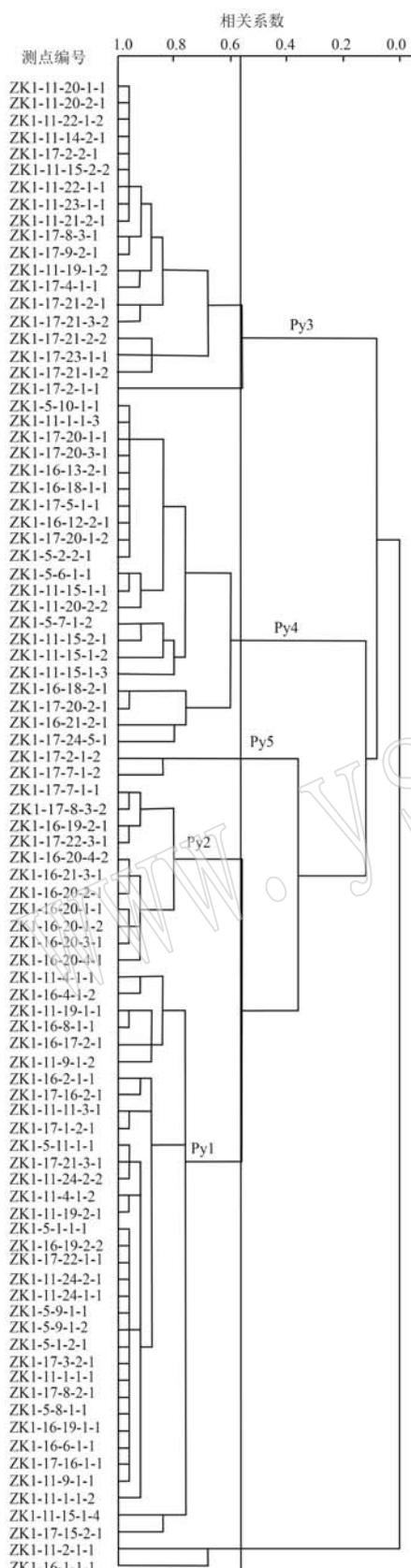


图 9 曲家金矿黄铁矿 Q 型点群分析谱系图

Fig. 9 Q-type cluster analysis pedigree diagram of pyrites in Qujia gold deposit

高,粒度较粗,结晶较充分,石英、绢云母包裹体较少,表明结晶速度较慢,Au、Ag 等成矿元素含量较低。在成矿带内受构造活动影响常强烈破碎,Au 在裂隙中沉淀(图 5),受后期成矿热液影响,Au、Ag、Cu、Pb、Bi 等成矿元素含量升高,Ni 含量降低。

Py3: As、Sb、Cd 元素在该类中平均含量最高,其次是 Au、Ag、Pb;Co、Ni 平均含量低;Co/Ni 值低、Pb/Bi 值较高;Co、Ni 元素含量变化大,As 含量变化小(表 1、图 10)。主要赋存于成矿带内黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩、黄铁绢英岩、黄铁绢英岩化碎裂岩中,或赋存于绢英岩化花岗岩裂隙中充填的石英黄铁矿脉、黄铁绢英岩细脉中,少数赋存于钾化碎裂状花岗岩裂隙中充填的黄铁绢英岩细脉中。可能主要是金-石英-黄铁矿阶段产物,As 元素含量明显升高,出现较多含 As 黄铁矿和毒砂,裂隙中可见金矿物、黄铜矿、闪锌矿、金红石、碳酸盐矿物等,与金成矿关系密切。

Py4: Au、Ag、Pb、Bi、Cu 元素在该类中平均含量最高,其次是 As;Co、Ni 平均含量低;Co/Ni 值较高、Pb/Bi 值高;Au、Ag、Pb、Bi 含量变化大,Co、Ni 含量变化较大。主要赋存于成矿带内黄铁绢英岩化花岗质碎裂岩、黄铁绢英岩及矿石中,少数赋存于钾化碎裂状花岗岩、二长花岗岩裂隙中充填的黄铁矿细脉、黄铁绢英岩细脉中。可能主要是金-石英-多金属硫化物阶段的产物,与金成矿关系密切。常见小颗粒聚集成大颗粒的现象(图 4f),自形程度低,表明热液中 S 浓度较高,结晶速度较快。

Py5: 元素含量普遍较低,较“干净”的黄铁矿。Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi、Co、Ni、As 等主要微量元素平均含量低;Co/Ni 值低、Pb/Bi 值较低(表 1、图 10)。主要赋存于围岩二长花岗岩裂隙中的黄铁矿石英脉和绢英岩化碎裂状花岗岩裂隙中充填的黄铁绢英岩细脉中,与成矿关系不大,主要属于石英-碳酸盐阶段产物。实际上石英-碳酸盐阶段在成矿带内也存在。

4.3 黄铁矿成因及成矿流体演化

4.3.1 黄铁矿成因

前人研究表明黄铁矿中某些微量元素的特征能够指示矿床成因,沉积成因黄铁矿的 Co/Ni 值<1,岩浆成因黄铁矿的 Co/Ni 值>5,岩浆热液成因黄铁矿的 Co/Ni 值介于 1~5 之间,变质热液成因黄铁矿的 Co/Ni 值接近沉积成因的黄铁矿,与火山岩有关矿床中黄铁矿的 Co、Ni 含量较高,Co/Ni 值一般>5(Thomas

表 2 曲家金矿各类黄铁矿测点数的空间分布统计
Table 2 Spatial distribution statistics of pyrite measuring points in Qujia gold deposit

个

类型	测点位置						合计
	上盘围岩	上盘矿化带	矿体及附近	下盘矿化带	下盘围岩	包体中	
Py1	21			4	5	4	34
Py2	2			7	2		11
Py3	5	2	11	1			19
Py4	5	4	9	3			21
Py5	4						4
小计	37	6	20	15	7	4	89

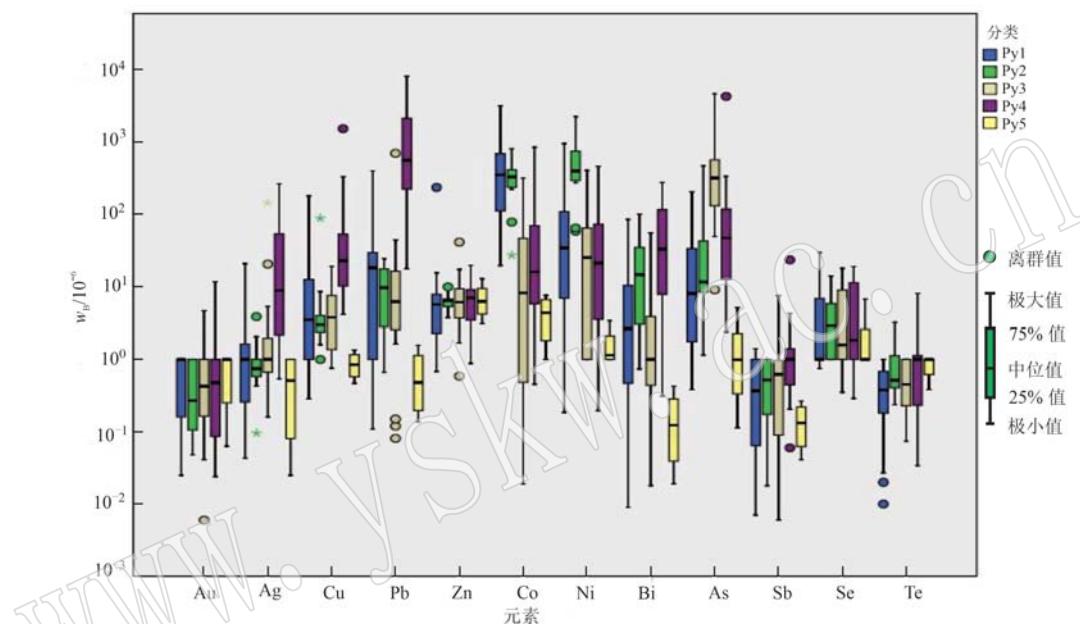


图 10 曲家金矿黄铁矿微量元素含量分布箱形图

Fig. 10 Box diagram of trace element content distribution of pyrite in Qujia gold deposit

et al., 2011)。黄铁矿微量元素特征还可以指示成矿物质的物源,如小秦岭地区车仓峪钼矿中与辉钼矿共生的黄铁矿中 Ni 含量较低,一般 4.5×10^{-6} ~ 76.1×10^{-6} ,平均 17.4×10^{-6} ,表明成矿流体来源于酸性岩浆,而小秦岭金矿区主成矿阶段的黄铁矿 Ni 含量可以高达 8.245×10^{-6} ,平均 800×10^{-6} ,表明成矿流体来源于基性岩浆(赵海香等, 2015)。

本次黄铁矿有效测点共 89 个,Co 含量平均值为 280.08×10^{-6} ,中位值为 82.43×10^{-6} ,Ni 含量平均值为 148.78×10^{-6} ,中位值为 34.81×10^{-6} (表 1)。统计 Co/Ni 值的有效数据个数共 70 个,比值范围 0.00~597.35,平均值 15.38,Co/Ni 值 < 1 的测点数占 44.3%,1%~5% 的测点数占 31.4%,>5% 的测点数占 24.3%。不同类型黄铁矿 Co/Ni 值差异明显(表 1、图 10、图 11a),Py1: Co+Ni 含量高,Co/Ni 平均值最高,为 31.08;Py2: Co+Ni 含量高,Co/Ni 值较

Py1 明显降低,为 0.80;Py3: Co+Ni 含量明显降低,Co/Ni 平均值较 Py2 略微降低,为 0.50;Py4: Co+Ni 含量较 Py3 升高,Co/Ni 值升高,为 11.13;Py5: Co+Ni 较其他类型黄铁矿明显降低,Co/Ni 平均值较低,为 1.26。Co、Ni 含量和 Co/Ni 平均值总体降低的趋势反映成矿热液的演化,数值的波动可能反映成矿热液的多源性。

众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成果表明,成矿物质是混合成因。一般认为,成矿物质总体来源于中生代活化再造的前寒武纪变质基底岩石,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, 2006, 2014)。成矿流体的碳、氢、氧、硫和氦、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、变质水与大气降水的混合流体,以壳

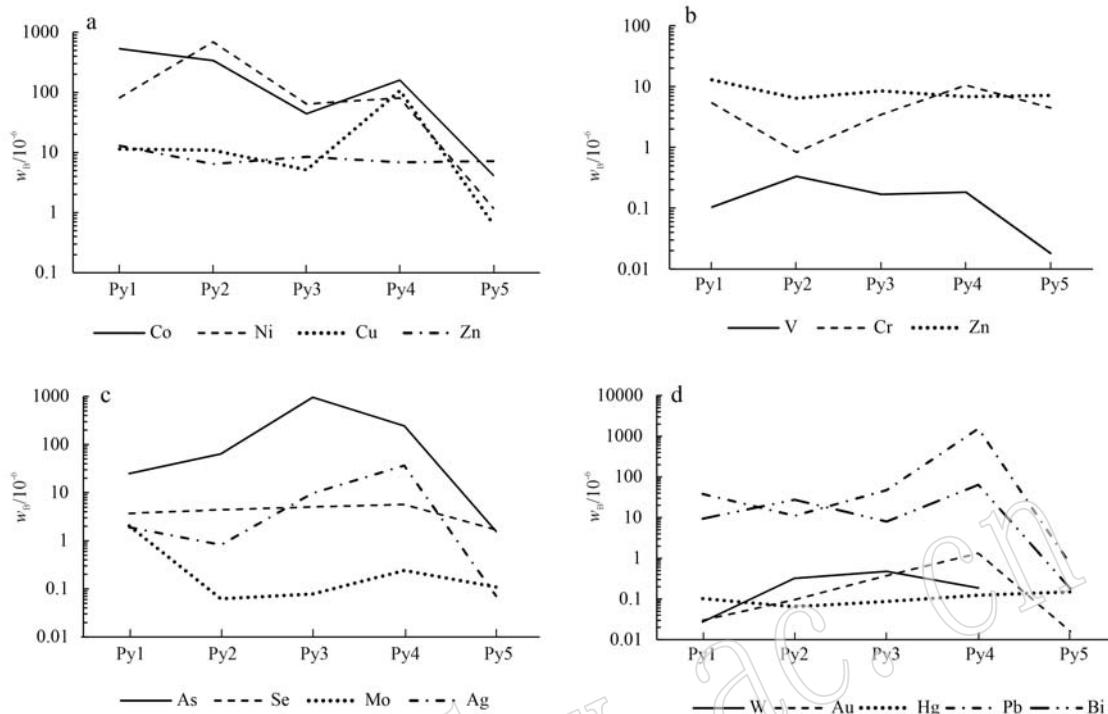


图 11 曲家金矿各类黄铁矿元素含量变异图

Fig. 11 Variation of element contents of various pyrite types in Qujia gold deposit

源变质流体为主 (Hu *et al.*, 2006; Shen *et al.*, 2013), 部分流体来自于地幔 (杨立强等, 2014)。

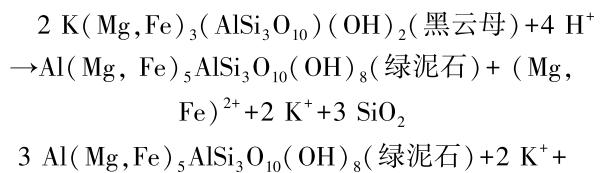
曲家金矿黄铁矿的 Co/Ni 值变化范围大, 不同于典型的沉积成因、岩浆成因或变质成因黄铁矿, 与前人对胶东金矿成矿物质和成矿热液的多源性认识吻合, 即成矿物质可能主要来源于前寒武纪变质基底岩石和中生代岩浆岩, 少量来源于地幔; 成矿热液可能属变质热液、岩浆热液、浅部大气降水的混合成因。黄铁矿中 Co/Ni 含量及 Co/Ni 值可能会受到成矿作用演化的影响 (Liu *et al.*, 2018)。

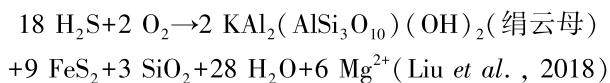
4.3.2 黄铁矿微量元素对成矿过程的指示

黄铁矿可以在成岩过程中形成, 原始岩浆成分中当 S 和 Fe 较丰富时, 由于 Fe 有强烈的亲硫性, 可优先形成黄铁矿。热液成矿过程中水岩作用使黑云母、角闪石等富铁矿物蚀变释放出 Fe, 与热液中的 S 结合也可形成黄铁矿。黄铁矿中的微量元素主要是在其形成过程中捕获的, 其含量的多少与形成时热液成分和物理化学条件有关, 如果黄铁矿形成温度高, 则 Co/Ni 含量较高 (盛继福等, 1999)。一般高温型黄铁矿 $w(\text{Co}) > 1000 \times 10^{-6}$, 中温型 $w(\text{Co})$ 为 $100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$, 低温型 $w(\text{Co}) < 100 \times 10^{-6}$ (丁坤等, 2018)。这主要是由于 Co/Ni 具有亲 Fe 亲 S

双重性, 比较而言 Co 亲 S 性更强, 一般比 Ni 能优先进入黄铁矿晶格。在热液中元素的活动性按 $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Hg}$ 的顺序依次增大, 也大致以这样的顺序析出 (刘英俊等, 1984)。早期高温热液阶段黄铁矿中 Co 含量高, Co/Ni 值高, Au 含量低, 随着成矿作用演化早期黄铁矿沉淀带走大量 Co , 新生成的黄铁矿中 Co/Ni 含量及 Co/Ni 值降低, Pb 、 Bi 、 As 、 Au 、 Ag 含量升高 (周涛发等, 2010)。

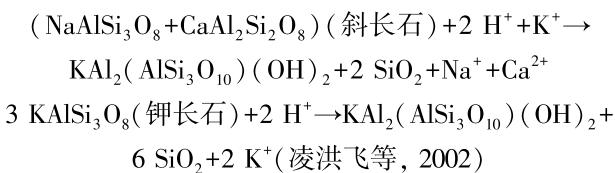
以往的研究表明, 胶东金矿成矿作用从“红化”和钾长石化开始, 随后是绢英岩化和黄铁绢英岩化, 进入黄铁矿-石英-绢云母阶段。显微镜下常可观测到绢云母呈钾长石和黑云母的假像, 黄铁矿细小颗粒分布在退色黑云母边部或零星分布于蚀变岩中, 这是由水岩作用过程中黑云母二长花岗岩等围岩中的黑云母、角闪石蚀变为绿泥石、绢云母、石英, 同时析出 Fe 与热液中的 S 化合形成黄铁矿产生的, 反应式为:





暗色矿物中较丰富的 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，形成富 Co、富 Ni 型黄铁矿 Py1、Py2。

同时，斜长石经钾交代和水解形成绢云母和石英，在酸度进一步升高的条件下，钾长石也蚀变为绢云母、石英与黄铁矿共生，其反应式为：



随着温度压力的降低和热液中 Au、As、S 浓度的升高，Au 开始沉淀，进入金-石英-黄铁矿阶段，形成富 As 型黄铁矿 Py3。黄铁矿中 As 与 Au 是否富集与热液中两者浓度和温度、压力、酸碱度等物理化学条件有关（卢焕章等，2013）。一般认为 As 可以取代 S 进入黄铁矿晶格，引起晶格畸变，使 Au 取代 Fe 而进入黄铁矿晶格，形成富 As、Au 型黄铁矿，较低温度下形成的黄铁矿中 As 含量较高（Deditius et al., 2014）。但当 Au 达到析出条件而 As 浓度低时，Au 在黄铁矿中以纳米级矿物包裹体的形式赋存，当 Au 含量低而 As 浓度高时，则只有 As 在黄铁矿中赋存。随着 Cu、Pb、Zn、Bi 等元素浓度升高，金矿物、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、铋矿物开始沉淀，进入金-石英-多金属硫化物阶段，黄铁矿中这些元素的含量升高（李胜荣等，1996；马广刚，2011），形成富 Pb、Bi 型

黄铁矿 Py4。一般从成矿早阶段到晚阶段热液中 Pb 含量升高，Bi 含量降低，黄铁矿中 Pb/Bi 值升高（林祖莘等，2019），Au、Ag 也趋向在晚阶段富集（Wu et al., 2021）。成矿期最后进入石英-碳酸盐阶段，热液中成矿元素浓度降至最低，形成“干净型”黄铁矿 Py5。

黄铁矿结晶后还可能受到后期变质作用或热液作用的改造，其成分会发生变化或形成交代环边结构。同一部位产出的黄铁矿可能形成于不同阶段，形成的物理化学条件可能不同，成分会存在差异。如 ZK1-11-19-1-1、ZK1-11-19-1-2、ZK1-11-19-2-1 为同一样品中的 3 个测点，采自孔深 1 049.2 m 的绢英岩化花岗岩。图 4c 显示，ZK1-11-19-1-1 粒度较大，破碎较明显，早于裂隙形成，ZK1-11-19-2-1 为视域外的另一测点，形态、成分与 ZK1-11-19-1-1 相似，为富 Co 型黄铁矿 Py1，受后期成矿热液改造，Pb、Bi 含量明显升高，而 ZK1-11-19-1-2 测点粒度较细，沿裂隙分布，晚于裂隙形成，为富 As 型黄铁矿 Py3，表现为 Py1 向 Py3、Py4 的转变（表 3）；图 4e 显示，ZK1-11-20-1-1、ZK1-11-20-2-1、ZK1-11-20-2-2 为另一样品的 3 个测点，采自孔深 1 159.5 m，为成矿带内带的黄铁绢英岩化花岗岩质碎裂岩，靠近矿体。ZK1-11-20-2-1 测点粒度较大，较破碎，早于裂隙形成，ZK1-11-20-1-1 为视域外另一测点，形态、成分与 ZK1-11-20-2-1 相似，属富 As 型黄铁矿 Py3，而 ZK1-11-20-2-2 测点粒度较细，沿裂隙分布，并依附于 ZK1-11-20-2-1 边缘，属富 Pb 黄铁矿 Py4，形成较晚（表 3）。

表 3 具有空间叠加和改造关系的黄铁矿元素含量

 $w_{\text{B}}/10^{-6}$

Table 3 Element content of pyrites with spatial superposition and transformation relationship

测点号	采样深度/m	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Bi	As	Te
ZK1-11-19-1-1	1 049.20	0.07	4.07	17.14	250.70	12.45	389.84	16.72	10.20	25.04	0.18
ZK1-11-19-1-2	1 049.20	0.07	1.05	5.28	20.72	3.77	171.06	0.00	2.25	411.38	0.00
ZK1-11-19-2-1	1 049.20	0.00	0.64	3.56	19.32	5.45	127.44	0.00	2.79	0.38	0.28
ZK1-11-20-1-1	1 159.50	0.33	20.47	7.59	8.13	3.64	0.09	0.00	0.00	4 491.68	0.35
ZK1-11-20-2-1	1 159.50	0.38	5.32	7.51	5.32	3.60	0.07	37.82	0.00	4 670.60	0.19
ZK1-11-20-2-2	1 159.50	1.06	264.53	53.00	5 829.96	1.80	0.46	13.32	0.31	4 280.04	0.00

另外，显微镜下金矿物常赋存于黄铁矿的裂隙、晶隙中，而这些黄铁矿常是富 Co、Ni 型黄铁矿，说明黄铁矿对 Au 的沉淀有吸附作用（曾贻善等，1996；Liu et al., 2018）。出现这种现象的原因可能是 Co、Ni 在黄铁矿中呈类质同像形式替代 Fe 时，由于 Co、Ni 电子壳层结构分别是 $3d^74s^2$ 和 $3d^84s^2$ ，次外层比

Fe 的电子壳层结构 $3d^64s^2$ 分别多 1 个和 2 个电子，形成电子导电型黄铁矿，使成矿热液中金络合物如 $\text{Au}(\text{HS})^-$ 中的 Au^+ 获得电子还原为 Au^0 ，即 $\text{Au}(\text{HS})^- + e \rightarrow \text{Au} \downarrow + [\text{HS}]^-$ 。这类黄铁矿在强烈破碎情况下，比表面积大幅增加，对金络合物的吸附作用增强，Au 在裂隙中沉淀，赋存量增加。当 As 代替 S

进入黄铁矿晶格时,由于As原子电子壳层结构($4s^24p^3$)外层较S($3s^23p^4$)少一个电子,形成空穴导电型黄铁矿,在黄铁矿表面产生正电荷,使热液中的金络合物 $\text{Au}(\text{HS})^0$ 、 $\text{Au}(\text{HS})^{2-}$ 被吸附,Au⁺直接与As⁻结合到黄铁矿结构中,热液中的 Fe^{2+} 与 HS^- 结合,形成新的黄铁矿,使络合物分解,热液中Au在未达到饱和的情况下沉淀(Kusebach *et al.*, 2019)。表明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,可能黄铁矿因含Co、Ni、As等微量元素使其破碎表面能够吸附金络合物,并促其分解使金沉淀也起重要作用。富As型黄铁矿Py3和富Pb、Bi型黄铁矿Py4形成于断裂构造强烈活动之后的“愈合”阶段,一般破碎较弱,裂隙中Au的吸附沉淀现象不及Py1和Py2明显。

考虑上述规律,得出曲家金矿各类黄铁矿的演化顺序为Py1(富Co型) \rightarrow Py2(富Ni型) \rightarrow Py3(富As型) \rightarrow Py4(富Pb、Bi型) \rightarrow Py5(干净型)。Au、Ag沉淀主要对应Py3、Py4,最强成矿作用发生在Py4形成的第Ⅲ成矿阶段。Zn、Se、Te在各类黄铁矿中含量变化小,显示在整个成矿期热液中的浓度变化小。在Py1、Py2形成后有强烈的张剪构造活动(杨立强等,2014),使其强烈破碎,甚至成为粉末状。破碎黄铁矿吸附主成矿阶段的含金络合物,使金在其裂隙中沉淀,形成裂隙金。被改造的早期黄铁矿Pb、Bi、Au、Ag、As等元素含量升高,Co、Ni元素含量降低,这可解释Py1、Py2富集并且碎裂构造发育的矿石常伴有品位升高的现象,即由Ⅱ、Ⅲ阶段金矿物充

填于早期黄铁矿裂隙中引起。

4.4 黄铁矿微量元素的成矿指示

本次研究表明,根据黄铁矿的微量元素特征可以判断其是否为成矿期黄铁矿,从而指示采样位置及周边区域有无成矿前景,成矿期黄铁矿较多的区域显然是成矿较好的位置。

成矿期黄铁矿的主要微量元素标志是:Co、Ni含量较低,Co/Ni值低,Pb/Bi值高,且Au、Ag、Cu、Pb、Bi或Au、Ag、As元素含量高,常见这些元素的矿物微小包裹体;Co、Ni含量较高但强烈破碎,且Au、Ag、Cu、Pb、Bi、As元素含量高是早期黄铁矿受后期成矿作用改造后的特征。本文ZK1-11-4-1-2、ZK1-16-4-1-2、ZK1-17-16-2-1测点(表4)黄铁矿,采样深度分别为707.30 m、398.63 m、821.93 m,采于绢英岩化花岗岩、碎裂状二长花岗岩裂隙中充填的黄铁绢英岩脉,属于富Co型黄铁矿Py1,较破碎,Ag、Pb、Bi或As、Cu含量高,受到晚阶段成矿热液改造;ZK1-17-8-3-1测点黄铁矿,采样深度547.83 m,采于绢英岩化花岗岩裂隙中充填的黄铁绢英岩脉,属于富As型黄铁矿Py3,为成矿期黄铁矿;ZK1-17-5-1-1测点黄铁矿,采样深度355.03 m,采于绢英岩化钾化花岗岩裂隙中充填的绢英岩脉中,属富Pb、Bi型黄铁矿Py4,为成矿期黄铁矿;ZK1-17-16-1-1测点黄铁矿,采样深度821.93 m,采于二长花岗岩裂隙中充填的黄铁绢英岩脉,属富Co型黄铁矿Py1,不破碎,成矿相关元素含量低,为非成矿期黄铁矿。上述成矿期黄铁矿的分布为金矿找矿提供了重要的指示。

表4 浅部指示深部成矿的黄铁矿元素含量
Table 4 Element content of shallow pyrite that can indicate deep mineralization

$w_{\text{B}}/10^{-6}$

测点号	采样深度/m	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Bi	As	Te
ZK1-11-4-1-2	707.30	0.00	14.70	12.54	172.82	0.00	687.59	13.48	71.02	3.72	0.67
ZK1-16-4-1-2	398.63	0.00	20.82	38.79	398.30	6.28	325.52	101.28	84.86	0.68	0.62
ZK1-17-5-1-1	355.03	0.82	35.40	59.00	5 530.52	6.78	255.32	3.53	62.12	334.90	0.07
ZK1-17-8-3-1	547.83	0.55	2.82	10.78	37.71	8.90	317.53	405.17	1.01	1 388.15	0.44
ZK1-17-8-3-2	547.83	0.00	0.10	2.54	9.64	6.65	27.20	64.53	0.74	1.15	0.52
ZK1-17-16-2-1	821.93	0.02	4.29	178.76	21.27	8.96	963.52	32.64	2.53	204.63	0.09
ZK1-17-16-1-1	821.93	0.00	1.00	4.63	25.07	7.98	1 097.52	50.77	11.84	27.00	0.80

5 结论

(1) 曲家金矿黄铁矿中Co、Ni、As等元素一般以类质同像形式赋存,Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi等元素常以微米级或更大粒级矿物包裹体形式赋存。Au

在黄铁矿的赋存形式以可见金为主。黄铁矿中元素间的相关性表明金成矿伴生Ag、Pb、Bi、Cu、Zn、As、Sb、Te等元素的富集。

(2) 曲家金矿黄铁矿主要分为5种类型:Py1为富Co型,Py2为富Ni型,Py3为富As型,Py4为富Pb、Bi型,Py5为干净型,指示了成矿热液成分的演

化, 分别对应不同的成矿阶段。Py1、Py2 形成后经受了强烈的构造活动, 破碎表面吸附热液中的金络合物, 并促使其分解, 对金的富集成矿起重要作用。同一地质部位存在多阶段黄铁矿的叠加, 早期黄铁矿可受到后期成矿作用的改造。

(3) 曲家金矿黄铁矿微量元素特征与成矿物质和成矿热液的多源性相吻合, 成矿物质可能主要来源于前寒武纪变质基底岩石和中生代岩浆岩, 少量来源于地幔; 成矿热液可能属变质热液、岩浆热液、浅部大气降水的混合成因。

(4) 曲家金矿成矿期黄铁矿的微量元素特征为 Co、Ni 含量较低, Au、Ag、As 元素或 Au、Ag、Pb、Bi、Cu、Zn 元素含量较高, 并常见这些元素的矿物微细包裹体; 另外当黄铁矿中 Co、Ni 含量较高, 但破碎强烈, Au、Ag、Cu、Pb、Bi、As 等成矿元素含量较高, 也与成矿作用有关。

致谢 在样品采集过程中山东黄金地质矿产勘查有限公司的王林刚高级工程师和胡跃亮工程师给予了大力帮助, 样品测试过程中国家地质测试中心詹秀春研究员、赵令浩博士、孙冬阳博士给予了指导和帮助, 匿名审稿专家和编辑提出了宝贵的修改意见, 在此一并致谢!

References

- Belousov I, Large R R, Meffre S, et al. 2016. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration [J]. *Ore Geology Reviews*, 79: 474~499.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, et al. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644~670.
- Deng Jun, Yang Liqiang, Liu Wei, et al. 2001. Gold origin and fluid ore-forming effect of Zhao-Ye ore deposits concentrating area in Jiaodong, Shandong, China [J]. *Chinese Journal of Geology*, 36(3): 257~268(in Chinese with English abstract).
- Ding Kun, Wang Ruiting, Qian Zhuangzhi, et al. 2018. Geochemical characteristics of trace elements and sulfur isotopes of sulfides from the Chenjiaba Cu-Pb-Zn polymetallic deposit, Lveyang County, Shaanxi Province [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(2): 326~333(in Chinese with English abstract).
- Dmitrijeva M, Cook N J, Ehrig K, et al. 2020. Multivariate statistical analysis of trace elements in pyrite: Prediction, bias and artefacts in defining mineral signatures [J]. *Minerals*, 10(1): 1~22.
- Fan Hongrui, Li Xinghui, Zuo Yabin, et al. 2018. In-situ LA-(MC)-ICP-MS 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): 3 479~3 496 (in Chinese with English abstract).
- Hu Fangfang, Fan Hongrui, Zhai Mingguo, et al. 2006. Fluid evolution in the Rushan lode gold deposit of Jiaodong Peninsula, eastern China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1-3): 161~164.
- Hu Mingyue, He Hongliao, Zhan Xiuchun, et al. 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).
- 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): 1~8.
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, et al. 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and carlin-style sediment-hosted deposits [J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 104(5): 635~668.
- Large R R, Maslennikov V V, Robert F, et al. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log Deposit, Lena gold province, Russia [J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 102(7): 1 233~1 267.
- Li Jie, Song Mingchun, Liang Jinlong, et al. 2020. Source of ore-forming fluids of the Jiaojiai deeplyseated gold deposit: Evidences from trace elements and sulfur-helium-argon isotopes of pyrite [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 36(1): 297~313 (in Chinese with English abstract).
- Li Ruihong, Yang Liqiang, Yun Menghe, et al. 2019. Genetic relationship between micro-deformation and gold enrichment of gold-bearing pyrite in Jiaodong: Constraint from EBSD fabrics and geochemistry [J]. *Mineral Deposites*, 38(2): 303~318 (in Chinese with English abstract).
- Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei, et al. 1996. *Genesis Mineralogy in Rushan Gold Field, Jiaodong* [M]. Beijing: Geological Press, 1~24 (in Chinese).
- Lin Zuwei, Zhao Xinfu, Xiong Le, et al. 2019. In-situ trace element

- analysis characteristics of pyrite in Sanshandao gold deposit in Jiadong Peninsula: Implications for ore genesis [J]. Advances in Earth Science, 34(4): 399~413 (in Chinese with English abstract).
- Ling Hongfei, Hu Shouxi, Sun Jinggui, et al. 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 Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. 1984. Elemental Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 101~342 (in Chinese).
- Liu Zhankun, Mao Xiancheng, Deng Hao, et al. 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 Huanzhang, Zhu Xiaoqing, Shan Qiang, et al. 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).
- Ma Guanggang. 2011. Genetic Mineralogy and Deep Prospects of Linglong Gold Deposit in Zhaoyuan, East Shandong Province [D]. China University of Geosciences (Beijing), 1~113 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Li Houmin, Wang Yitian, et al. 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).
- Shandong Gold Geology and Mineral Exploration Co., Ltd. 2016. Report on gold exploration in Qujia gold deposit, Laizhou city, Shandong Province [R]. Laizhou: Shandong Gold Geology and Mineral Exploration Co., Ltd., 11~69 (in Chinese).
- Shen Junfeng, Li Shengrong, Santosh M, et al. 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.
- Sheng Jifu, Li Yan and Fan Shui. 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).
- Song Mingchun, Cui Shuxue, Zhou Mingling, et al. 2010. The deep oversize gold deposit in the Jiaoja Field, Shandong Province and its enlightenment for the Jiaoja-type gold deposits [J]. Acta Geologica Sinica, 84(9): 1 349~1 358 (in Chinese with English abstract).
- Song Mingchun, Song Yingxin, Cui Shuxue, et al. 2011. Characteristic comparison between shallow and deep-seated gold ore bodies in Jiaoja superlarge gold deposit, northwestern Shandong peninsula [J]. Mineral Deposits, 30(5): 923~932 (in Chinese with English abstract).
- Song Mingchun, Song Yingxin, Ding Zhengjiang, et al. 2019. The discovery of the Jiaoja and the Sanshandao giant gold deposits in Jiadong Peninsula and discussion on the relevant issues [J]. Geotectonica et Metallogenesis, 43(1): 92~110 (in Chinese with English abstract).
- Thomas H V, Large R R, Bull S W, et al. 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 Yingpeng, Zhu Peigang, Zhang Wen, et al. 2022. Geological significances and geochemical compositions of gold and gold-bearing minerals from Zhaoxian deeply-seated gold deposit, Jiadong area [J]. Mineral Deposits, 41(2): 255~272 (in Chinese with English abstract).
- Wu Qiang, Zhao Taiping, Chen W T, et al. 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.
- Yang Liqiang, Deng Jun, Ge Liangsheng, et al. 2006. Review on metallogenetic age and genesis of Jiadong gold deposit [J]. Progress in Natural Science, 16(7): 797~802 (in Chinese with English abstract).
- Yang Liqiang, Deng Jun, Wang Zhongliang, et al. 2014. Mesozoic gold metallogenetic system of the Jiadong gold province, eastern China [J]. Acta Petrologica Sinica, 30(9): 2 447~2 467 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yi. 2019. Multistage Pyrite's In-situ Analysis and its Constraints on Gold Metallogenetic Fluid Evolution in Xinli Gold Deposit, Northwestern Jiadong Peninsula, Shandong Province [D]. China University of Geosciences (Beijing), 1~82 (in Chinese with English abstract).
- Yu Chongwun, et al. 1980. Methods and Applications of Mathematical Geology: Multivariate Analysis in Geological and Geochemical Exploration [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 78~199 (in Chinese).
- Yu Xuefeng, Song Mingchun, Li Dapeng, et al. 2016. Prospecting breakthroughs and prospect of gold deposits in Shandong Province [J]. Acta Geologica Sinica, 90(10): 2 847~2 862 (in Chinese with English abstract).

- Yuan Jihai. 2011. Application research of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in in-situ microanalysis of minerals [J]. Chinese Academy of Geological Sciences, 1~54 (in Chinese).
- Zeng Yishan and Jiang Shijun. 1996. Experimental study of the deposition mechanism of Au on pyrite surface [J]. Scientia Geologica Sinica, 31 (1): 90~96 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo, Yang Jinhui and Liu Wenjun. 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 Mingguo, Fan Hongrui, Yang Jinhui, et al. 2004. Large scale cluster of gold deposits in east Shandong: Anorogenic metallogenesis [J]. Earth Sicience Frontiers, 11(1): 85~98 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Haixiang, Dai Baozhang, Li Bin, et al. 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 Linghao, Sun Dongyang, Hu Mingyue, et al. 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).
- Zhou Taofa, Zhang Lejun, Yuan Feng, et al. 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).
- Zhu Zhaoxian, Zhao Xinfu, Lin Zuwei, et al. 2020. In situ trace elements and sulfur isotope analysis of pyrite from Jinchiling gold deposit in the Jiaodong region: Implications for ore genesis [J]. Earth Science, 45(3): 945~959 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- 李杰, 宋明春, 梁金龙, 等. 2020. 焦家深部金矿床成矿流体来源: 来自黄铁矿微量元素及 S-He-Ar 同位素的约束 [J]. 岩石学报, 36(1): 297~313.
- 李瑞红, 杨立强, 恽孟河, 等. 2019. 胶东黄铁矿显微构造变形与富集关系: 黄铁矿 EBSD 结构和地球化学约束 [J]. 矿床地质, 38(2): 303~318.
- 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 等. 1996. 胶东乳山金矿田成因矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1~24.
- 林祖苇, 赵新福, 熊乐, 等. 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, 等. 2002. 胶东金青顶和大尹格庄金矿床花岗岩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, 等. 1984. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社.
- 卢焕章, 朱笑青, 单强, 等. 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.
- 马广刚. 2011. 胶东玲珑金矿成因矿物学与深部远景研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1~113.
- 山东黄金地质矿产勘查有限公司. 2016. 山东省莱州市曲家矿区金矿勘探报告 [R]. 莱州: 山东黄金地质矿产勘查有限公司, 11~69.
- 毛景文, 李厚民, 王义天, 等. 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.
- 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.
- 宋明春, 崔书学, 周明岭, 等. 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, 等. 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.
- 宋明春, 宋英昕, 丁正江, 等. 2019. 胶东焦家和三山岛巨型金矿床的发现及有关问题讨论 [J]. 大地构造与成矿学, 43(1): 92~110.
- 王英鹏, 祝培刚, 张文, 等. 2022. 胶东地区招贤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.
- 杨立强, 邓军, 葛良胜, 等. 2006. 胶东金矿成矿时代和矿床成因研究述评 [J]. 自然科学进展, 16(7): 797~802.

附中文参考文献

- 邓军, 杨立强, 刘伟, 等. 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.
- 丁坤, 王瑞廷, 钱壮志, 等. 2018. 陕西略阳陈家坝铜铅锌多金属矿床硫化物微量元素和硫同位素地球化学特征 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 37(2): 326~333.
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 等. 2018. LA-(MC)-ICP MS 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, 等. 2008. 基体归一定量技术在激光烧蚀

- 杨立强, 邓军, 王中亮, 等. 2014. 胶东中生代金成矿系统[J]. 岩石学报, 30(9): 2 447~2 467.
- 杨溢. 2019. 胶西北新立金矿多阶段黄铁矿原位分析对金成矿流体演化的约束[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1~82.
- 於崇文, 等. 1980. 数学地质的方法与应用——地质与化探工作中的多元分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 78~199.
- 于学峰, 宋明春, 李大鹏, 等. 2016. 山东金矿找矿突破进展与前景[J]. 地质学报, 90(10): 2 847~2 862.
- 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]. 北京: 中国地质科学院, 1~54.
- 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, 等. 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.
- 赵海香, 戴宝章, 李斌, 等. 2015. 小秦岭车仓峪钼矿成因研究: 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.
- 赵令浩, 孙冬阳, 胡明月, 等. 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, 等. 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.
- 朱照先, 赵新福, 林祖苇, 等. 2020. 胶东金翅岭金矿床黄铁矿原位微量元素和硫同位素特征及对矿床成因的指示[J]. 地球科学, 45(3): 945~959.