

doi:10.3799/dqkx.2012.107

# 陕西镇安丘岭卡林型金矿的赋存状态和富集机理

华曙光<sup>1,2</sup>, 王力娟<sup>3</sup>, 贾晓芳<sup>4</sup>, 陈 蕾<sup>1,5</sup>, 李建威<sup>1,5\*</sup>

1. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074
2. 中国人民武装警察部队黄金第五支队, 陕西西安 710100
3. 吉林大学地球科学学院, 吉林长春 130061
4. 内蒙古自治区第四地质矿产勘查院, 内蒙古集宁 012000
5. 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

**摘要:** 丘岭金矿床是西秦岭地区重要的卡林型金矿之一, 金矿化赋存于上泥盆统南阳山组和下石炭统袁家沟组地层中, 容矿岩石的岩性为钙质粉砂岩、粉砂质页岩和泥质灰岩。金矿石中主要金属矿物为黄铁矿和毒砂, 非金属矿物则以石英、方解石和绢云母为主。通过对矿石矿物黄铁矿和毒砂的扫描电镜-能谱分析、电子探针分析和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析, 对丘岭金矿床金的赋存形式和富集机理进行了较为详细的研究。结果表明, 丘岭金矿床中金主要以次显微不可见金的形式存在, 其次为显微可见金。次显微金包括:(1)固溶体金( $Au^+$ ), 主要存在于环带状细粒黄铁矿的含砷增生边区域和毒砂中, 少量存在于环带状黄铁矿的核部不含砷区域;(2)纳米级自然金颗粒( $Au^0$ ), 存在于粗晶黄铁矿中。环带状细粒黄铁矿核部的次显微金可能主要以胶体吸附的形式存在, 暗示容矿岩石在沉积成岩过程中有金的初步富集, 而环带状黄铁矿幔部和毒砂中的Au则主要来源于成矿流体, 以S和As的络合物形式搬运。显微可见金主要分布在细粒黄铁矿的晶体边缘和热液蚀变绢云母、石英及方解石中, 粒径通常小于3~5  $\mu m$ , 其形成可能与成矿流体中金的局部过饱和及成矿流体对细粒黄铁矿和毒砂中次显微金的活化和再次富集有关。

**关键词:** 丘岭金矿; 卡林型金矿; 固溶体金; 不可见金; 西秦岭。

中图分类号: P578.1

文章编号: 1000-2383(2012)05-0989-14

收稿日期: 2011-11-08

## Occurrence and Enrichment Mechanism of Gold in the Qiuling Carlin-Type Gold Deposit, Zhen'an County, Shaanxi Province, China

HUA Shu-guang<sup>1,2</sup>, WANG Li-juan<sup>3</sup>, JIA Xiao-fang<sup>4</sup>, CHEN Lei<sup>1,5</sup>, LI Jian-wei<sup>1,5\*</sup>

1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. No. 5 Gold Geological Party of Chinese Armed Police Force, Xi'an 710100, China
3. College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun 130061, China
4. No. 4 Institute of Geology and Mineral Exploration of Inner Mongolia, Jining 012000, China
5. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Located in the western Qinling orogen, the Qiuling gold deposit is a typical Carlin-type gold deposit. Gold mineralization is hosted in calcareous siltstones, silty shales, and argillaceous limestones of the Upper Devonian Nanyangshan Formation and the Lower Carboniferous Yuanjiagou Formation. Pyrite and arsenopyrite dominate the metallic minerals, whereas quartz, calcite, and sericite are the main non-metallic alteration minerals. An integration of optical microscopy, scanning electron microscopy equipped with energy dispersive system, electron microprobe, and laser ablation ICP-MS was used to study the occurrence, distribution, and enrichment mechanism of gold in the Qiuling gold deposit. The results indicate that gold occurs as submicroscopic and, less significantly, microscopic species. The submicroscopic gold is present as nanoparticles of native gold ( $Au^0$ ) in the coarse-grained pyrite and solid solution ( $Au^+$ ) in the arsenian rims of zoned pyrite and arsenopyrite, with lesser

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos. 41072057, 40821061); 中央高校基本科研业务费专项资金(No. CUG090102); 地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项基金(No. MSFGPMR201205)。

**作者简介:** 华曙光(1970—), 男, 博士, 高级工程师, 矿床学和矿产普查与勘探专业, 长期从事金矿成矿规律和找矿预测的研究。

\* 通讯作者: 李建威, E-mail: jwli@cug.edu.cn; jwli-cug@hotmail.com

amount of gold nanoparticles in the As-deficient core of zoned pyrite. The sub-microscopic gold particles in the core of zoned pyrite were likely formed during the diagenesis of the host rocks through adsorption, while the structure-bounded Au ( $\text{Au}^0$  and  $\text{Au}^+$ ) in fine-grained zoned pyrite and arsenopyrite may have been transported as sulfur and arsenic complexes in ore-forming fluids of the main hydrothermal stage. Microscopic gold grains are mostly less than 3 to 5  $\mu\text{m}$  in size and are contained in the marginal areas fine-grained pyrite and included in hydrothermal sericite, quartz, and calcite. They formed likely due to local saturation of gold in the ore fluids or as a result of leaching of the submicroscopic gold by late-stage fluids and subsequent reprecipitation.

**Key words:** Qiuling gold deposit; Carlin-type gold deposit; gold solid solution; invisible gold; Qinling orogen.

卡林型金矿又称微细浸染型金矿,是世界范围内最重要的金矿类型之一,因 20 世纪 60 年代初在美国西部内华达州的卡林镇首次发现而得名(Radtke *et al.*, 1974)。金的赋存状态研究对于认识卡林型金矿的成矿作用、矿床成因及指导金的选冶等具有重要的理论和现实意义。大量研究表明,卡林型金矿中金主要以不可见金的形式存在于含砷黄铁矿、毒砂和白铁矿中(王奎仁等,1992; Simon *et al.*, 1999; Hofstra and Cline, 2000; Cline, 2001; Palenik *et al.*, 2004; Zachariáš *et al.*, 2004; Su *et al.*, 2008; 陈懋弘等,2009; 毛世东等,2009)。Fleet *et al.*(1989)、Fleet and Mumin(1997)和 Arehart *et al.*(1993)较早提出金主要以固溶体  $\text{Au}^{3+}$  形式赋存于黄铁矿中。Wang *et al.*(1992)和李九玲等(2002)通过对贵州金牙金矿和烂泥沟金矿中金赋存状态的研究,认为金主要以  $\text{Au}^-$  形式占据毒砂和含砷黄铁矿晶格 $[\text{AsS}]^{3-}$  中 S 的位置。在系统总结前人工作的基础上,Reich *et al.*(2005)提出卡林型金矿中金主要以固溶体  $\text{Au}^+$  形式赋存于载金矿物的晶格中,并且 Au 与 As 存在较为密切的关系。显然,卡林型金矿中金主要以固溶体形式存在的认识已得到普遍认可(Simon *et al.*, 1999),但近年来在一些金矿中也陆续发现了自然金颗粒,如内华达的 Post Betze 和 Screamer 金矿(Kesler *et al.*, 2003; Palenik *et al.*, 2004)及黔西南的水银洞金矿(Su *et al.*, 2008; 张弘弢等,2008)等。

卡林型金矿也是我国最重要的金矿类型之一,主要分布在西秦岭和滇黔桂地区(刘东升等,1994; 王可勇,2000; 向才富等,2002; 胡明安,2003; 陈衍景等,2004)。西秦岭地区的卡林型金矿主要产于古生代滨—浅海相沉积地层中,已探明大中型矿床 50 多处,包括甘肃阳山金矿、寨上金矿、大水金矿、陕西庞家河金矿、金龙山—丘岭金矿等大型—超大型矿床(王靖华等,2002; 马光等,2004)。丘岭金矿床位于陕西省镇安县,由武警黄金部队十四支队于 20 世纪 80 年代末发现,是西秦岭地区典型和重要的卡

林型金矿之一。前人对丘岭金矿床的矿物组成、矿床地球化学特征和矿床成因等进行了详细研究(中国人民武装警察部队黄金指挥部,1997; 张复新等,1999; 2000; 赵利青等,2000; Zhao and Feng, 2000; 张静等,2002)。本文在矿床地质特征和矿石研究的基础上,利用扫描电子显微镜—能谱分析、电子探针分析和激光剥蚀 ICP-MS 微区原位成分分析等手段,对丘岭金矿主要载金矿物的结构、Au、As 和 Fe 等元素的含量与分布及显微可见金的产状等进行了较为详细的研究,在此基础上总结了丘岭金矿中金的赋存形式,并讨论了金的富集机理。

## 1 区域地质背景

秦岭造山带是我国中央造山带的重要组成部分,从北向南可分为华北克拉通南缘、北秦岭、南秦岭和扬子克拉通北缘 4 个构造单元;丘岭金矿位于南秦岭东部。秦岭造山带是由多次碰撞拼合作用形成的大陆造山带:泥盆纪时期秦岭微板块向华北板块俯冲,商丹洋闭合,形成商丹缝合带;三叠纪时期秦岭微板块和扬子板块聚合、勉略洋关闭并形成勉略缝合带(刘东升等,1994)。泥盆纪至三叠纪期间,秦岭微板块发育了巨厚的陆缘沉积(张复新等,1999),形成一套由细碎屑岩(局部富含碳)、碳酸盐岩和部分硅质岩组成的浅海相沉积建造,构成了西秦岭地区卡林型金矿主要的赋矿地层(王建业和刘鸾玲,1995)。中生代印支期为全面碰撞、隆升造山时期,扬子板块再次向华北板块汇聚,秦岭微板块与扬子板块、华北板块全面对接,开始强烈的陆陆碰撞(Meng and Zhang, 2000; 张国伟等,2004),形成大量近东西向褶皱和断裂构造,同时伴随着强烈的中酸性岩浆侵入活动(胡建民等,2004; 王娟等,2008),为西秦岭卡林型金矿的形成提供了重要的构造和岩浆条件(陈衍景等,2004; 朱赖民等,2009)。

## 2 矿床地质特征

### 2.1 矿区地质与矿体特征

丘岭金矿床矿区出露地层从下至上依次为上泥盆统南阳山组和冷水河组、下石炭统袁家沟组和中石炭统四峡口组。南阳山组和袁家沟组是丘岭金矿的含矿地层,主要为具复理石沉积特征的浅海相碎屑岩—碳酸盐岩和滨海相陆源碎屑岩,主要岩性为钙质粉砂岩、泥质粉砂岩、粉砂质页岩、泥质灰岩和薄层泥质灰岩(图 1)。这套岩石在三叠纪造山过程中遭受不同程度的低级变质作用。

矿区构造总体为一宽缓短轴背斜,呈近东西向展布(图 1)。背斜核部由南阳山组下段和中段组成,两翼由南阳山组上段和袁家沟组组成,背斜南翼发生部分倒转,形成次一级褶皱和断裂构造。断裂构造有近东西向、近南北向、北西向和北东向四组(图 1)。近东西向断裂是主要的控矿断裂,以压扭性为主;南北向、北西向和北东向高角度正断层明显晚于成矿阶段,对矿体具有破坏作用。矿区及其附近均未发现岩浆岩体,但遥感解译结果表明矿区外围可能存在隐伏岩体(中国人民武装警察部队黄金指挥部,1997)。

丘岭金矿已圈定 301 号、302 号、303 号、304 号和 308 号矿体,它们都赋存于丘岭短轴背斜的轴部及两翼的矿化蚀变带中,其中 301 号和 304 号矿体为丘岭金矿的主要矿体(图 1)。矿体形态主要有帚状、透镜状、层状、不规则状等,在走向和倾向上均呈舒缓波状,具有分支复合现象。矿体的矿化强度和规

模受构造和岩性的双重控制,在断裂两侧的粉砂岩中矿化增强,品位升高,而灰岩中的矿化较弱。

301 号和 304 号矿体是丘岭金矿的主矿体,分布于矿床中部。301 号矿体位于丘岭短轴背斜核部北侧,矿体长 340 m,厚 2.55~45.63 m,平均厚 13.1 m,金品位  $(0.45\sim8.92)\times10^{-6}$ ,平均  $3.63\times10^{-6}$ (中国人民武装警察部队黄金指挥部,1997)。矿体主要由浸染状黄铁矿—毒砂型金矿石及浸染状黄铁矿型金矿石组成,其次为细脉浸染状黄铁矿—毒砂型金矿石,局部出现角砾状锑金矿石。304 号矿体位于 301 号矿体北部,赋存于丘岭背斜核部北侧。矿体长 700 m,平均厚 22.28 m,金品位  $(1.05\sim14.36)\times10^{-6}$ ,平均  $4.2\times10^{-6}$ (中国人民武装警察部队黄金指挥部,1997)。304 号矿体的主要矿石为浸染状黄铁矿—毒砂型金矿石、条带状黄铁矿—毒砂型金矿石,偶见网脉—细脉状黄铁矿—毒砂型金矿石。

### 2.2 矿化与蚀变特征

根据矿物组成及元素地球化学组合特征将丘岭金矿床的原生矿石类型划分为金矿石、锑金矿石和锑矿石(中国人民武装警察部队黄金指挥部,1997)。金矿石是丘岭金矿床产出最多、分布最广的矿石类型,也是本文研究的主要对象。根据含金矿物的组合,金矿石可进一步分为黄铁矿型金矿石和黄铁矿—毒砂型金矿石。锑金矿石类型仅在多阶段递进变形破碎带及角砾岩化带出现,可分为辉锑矿—黄铁矿型金矿石和辉锑矿—黄铁矿—毒砂型锑金矿石。锑矿石类型可进一步分为锑矿石和汞锑矿石。

金矿石中金属矿物主要为黄铁矿和毒砂,非金

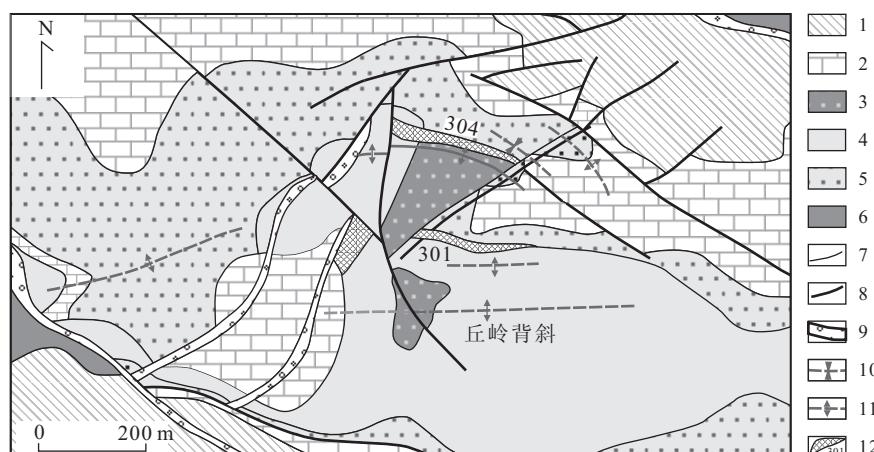


图 1 丘岭卡林型金矿床矿区地质图(张复新和申萍,1996)

Fig. 1 Geological map of the Qiuling gold deposit (modified from Zhang and Shen, 1996)

1. 中石炭统四峡口组;2. 下石炭统袁家沟组;3. 上泥盆统南阳山组下段;4. 上泥盆统南阳山组中段;5. 上泥盆统南阳山组上段;6. 上泥盆统冷水河组;7. 地层界线;8. 断层;9. 破碎带;10. 向斜;11. 背斜;12. 矿体及编号

表1 金矿石—锑金矿石化学分析结果

Table 1 Elemental concentrations in Au ores and Au-Sb ores of the Qiuling gold deposit

样品号	As	Au	S	Fe	Ag	Sb	Hg	Zn	Cu	Pb
QL31-2	1.130	0.023	1.95	3.40	<0.2	8	1	63	33	13
QL31-3	3.340	5.120	3.02	3.91	0.4	19	1	100	48	12
QL31-5	2.120	3.540	3.12	4.00	0.3	16	1	67	80	11
QL58	3.980	3.870	2.93	4.55	0.4	18	1	42	52	3
QL61	0.040	0.765	1.90	1.67	<0.2	10	1	48	21	12
QL35	5.440	0.612	4.00	6.06	<0.2	21	<1	48	24	4
QL40	1.760	6.050	3.12	3.76	<0.2	11	1	43	42	9
QL26	0.380	0.553	0.88	1.25	<0.2	9	<1	21	30	6
QL52	1.100	0.090	2.47	4.75	<0.2	12	1	65	46	6
QL59	2.790	6.940	4.67	5.42	<0.2	14	1	67	45	10
QL47	0.007	0.011	<0.01	0.74	<0.2	3	<1	6	2	7
QL60	0.040	0.474	2.40	1.89	<0.2	7	<1	27	18	12

注: As, S, Fe 的单位为 wt. %, 其余元素的单位为  $10^{-6}$ . 样品分析在澳实分析(广州)检测有限公司完成. 其中金和银用火试金重量法分析, 铅和锌用滴定法分析, 其余元素用四酸消解法电感耦合等离子体发射光谱测定.

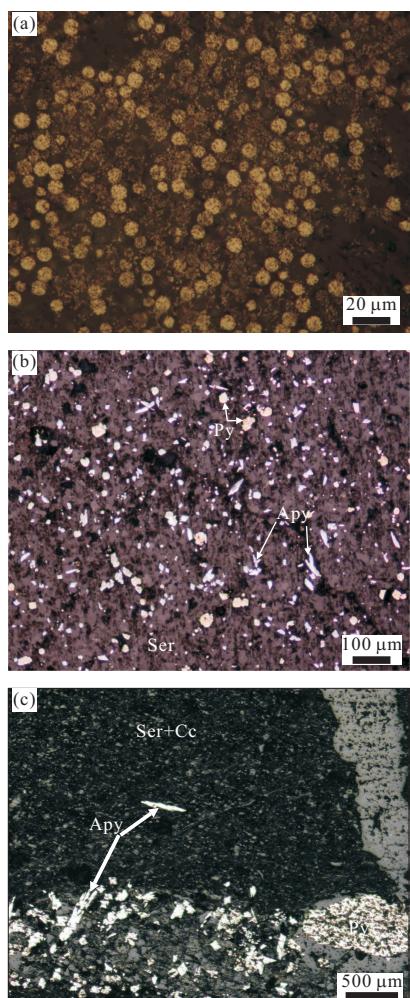


图2 丘岭金矿床矿石中黄铁矿及毒砂的形态和结构特征

Fig. 2 Photomicrographs and SEM images of pyrite and arsenopyrite in the Qiuling gold deposit

a. 草莓状黄铁矿;b. 细粒黄铁矿和毒砂共生;c. 粗晶黄铁矿与毒砂和石英共生并形成细脉; Py. 黄铁矿; Apy. 毒砂; Ser. 绢云母; Cc. 方解石; Qtz. 石英

属矿物为石英、方解石、铁白云石、绢云母等. 黄铁矿是丘岭金矿床中分布最广、出现最多的一种硫化物. 镜下观察表明, 矿石中的黄铁矿包括沉积成岩期的草莓状黄铁矿(图2a)、主成矿阶段的细粒黄铁矿(图2b)和成矿晚阶段的粗晶黄铁矿(图2c). 草莓状黄铁矿常呈集合体形式产出, 集合体形态有纺锤状、肠状、脉状等, 单个球粒直径 $<10\text{ }\mu\text{m}$ (图2a). 主成矿阶段的热液黄铁矿包括细粒黄铁矿和环带状黄铁矿, 两者多为自形一半自形晶, 主要呈五角十二面体晶型, 粒径一般 $20\sim100\text{ }\mu\text{m}$ , 在矿石中呈微细浸染状或细脉浸染状分布(图2b). 粗晶黄铁矿( $>0.1\sim0.5\text{ mm}$ )多呈半自形—自形结构, 通常产于晚期石英脉或方解石脉中, 常包裹早期细粒黄铁矿和毒砂, 是成矿晚阶段的产物(图2c). 毒砂是黄铁矿—毒砂型矿石的主要矿石矿物之一, 主要为自形一半自形结构, 呈针状、矛状、菱形产出, 粒度一般为 $0.01\text{ mm}\times0.03\text{ mm}\sim0.01\text{ mm}\times0.3\text{ mm}$ ; 可单独出现, 也可与热液期主成矿阶段黄铁矿共生(图2b, 2c). 对304号矿体和301号矿体金矿石和锑金矿石的化学分析结果(表1)表明, 矿石中富集Au(平均 $2.33\times10^{-6}$ )、Ag( $<0.4\times10^{-6}$ )、As(平均 $18440\times10^{-6}$ )、Sb(平均 $12.33\times10^{-6}$ )、Hg( $<1\times10^{-6}$ ),  $\text{Au}/\text{Ag}>1\sim10$ ; Au与As、Sb、Ag、Hg等元素存在明显的正相关性, 其中尤以Au与As的相关性强, 表明金可能主要赋存在含砷黄铁矿和毒砂中.

与金矿化密切相关的围岩蚀变主要为硅化、去碳酸盐化、绢云母化、黄铁矿化、毒砂化、方解石化等. 其中去碳酸盐化是最早期的围岩蚀变, 主要表现为容矿岩石中的碳酸盐类矿物被富硅、硫等组分的酸性流体溶蚀或交代而形成石英和黄铁矿等蚀变矿

物。硅化分布广泛且强烈,按蚀变矿物组合及交代顺序可分为两种类型:第一类硅化形成的石英多呈微细粒状,他形结晶,呈均匀浸染状或细脉状交代围岩,与金矿化关系密切(图 3a);第二类硅化与方解石共生,多呈网脉状切割原岩或早期蚀变岩,此类蚀变分布普遍,但与金矿化关系不大(图 3b)。绢云母化与金矿化关系密切(图 3c),绢云母化的强度与矿石品位高低有较好的正相关关系。绢云母结晶较好,粒度较大,多呈浸染状分布,其中有时可见显微可见金(见下文)。

根据野外地质观察、矿物共生组合及结构构造

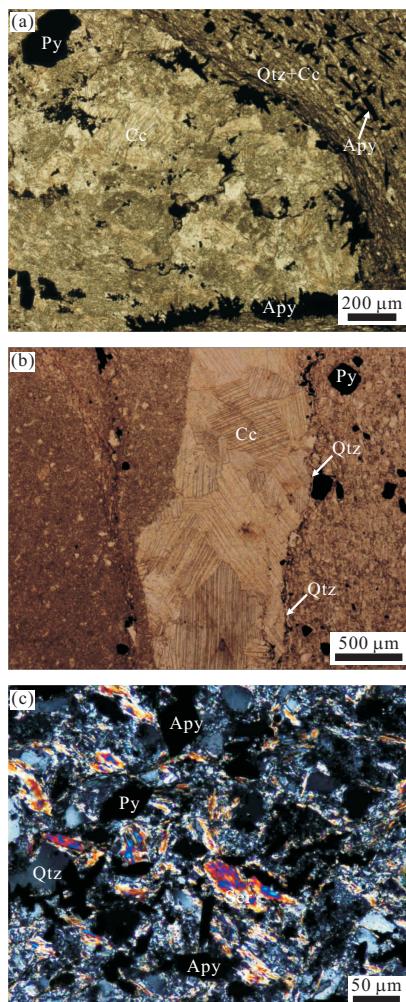


图 3 丘岭金矿床围岩蚀变类型

Fig. 3 Photomicrographs showing main alterations in the Qiuling gold deposit

a. 与金矿化密切相关的硅化,与之密切共生的蚀变有碳酸盐化和黄铁矿化和毒砂化;b. 与金矿化无关的硅化,仅局部有少量黄铁矿与之共生;c. 与大量毒砂和黄铁矿共生的绢云母化,与金矿化的关系密切;Py. 黄铁矿;Apy. 毒砂;Ser. 绢云母;Cc. 方解石;Qtz. 石英

等特征,可将丘岭金矿的成矿作用划分为沉积成岩期和热液成矿期,其中热液成矿期又可进一步划分为细粒黄铁矿阶段、细粒黄铁矿—毒砂阶段和粗晶黄铁矿阶段。

### 3 分析方法

本次研究的扫描电镜分析在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,电子探针和激光剥蚀 ICP-MS 在美国地质调查局丹佛联邦中心完成。研究样品采自丘岭金矿 301 和 304 号主矿体。首先通过透—反偏光显微镜对矿石样品进行详细、系统的岩相学和矿相学研究,查明矿石的矿物组合、结构、构造及生成顺序等。然后用 Quanta200 环境扫描电子显微镜对代表性样品进行含金矿物的形貌观察和能谱半定量分析。分析条件为加速电压 20 kV,最大束流 20 nA,束斑<1 μm。利用 JEOL 8900 电子探针分析载金矿物黄铁矿和毒砂的化学组成,分析条件为:加速电压 20 kV,电流 15 nA,探针束斑 1 μm。所采用的标样为:FeS<sub>2</sub>(Fe, S), CoAsS(As), Au(Au), Ag<sub>2</sub>Te(Ag), PbS(Pb), CuFeS<sub>2</sub>(Cu), ZnO(Zn), CoS(Co) 和 NiS(Ni)。电子探针的检出限分别为:Fe( $215 \times 10^{-6}$ ), S( $219 \times 10^{-6}$ ), As ( $362 \times 10^{-6}$ ), Au ( $140 \times 10^{-6}$ ), Ag( $203 \times 10^{-6}$ ), Pb( $1\ 014 \times 10^{-6}$ ), Cu ( $988 \times 10^{-6}$ ), Zn( $1\ 362 \times 10^{-6}$ ), Co( $180 \times 10^{-6}$ ) 和 Ni ( $199 \times 10^{-6}$ )。

利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)对环带状细粒黄铁矿和毒砂的微量元素组成进行原位分析。激光剥蚀系统为 Cetac LSX-500, 四级杆 ICP-MS 为 PerkinElmer ELAN 6000。激光剥蚀采用 213 nm 激光器(New Wave Research),单脉冲的能量强度 5 J/cm<sup>2</sup>,脉冲频率为 2 Hz,剥蚀孔径为 32 μm,剥蚀时间为 60 s,以单点扫描方式剥蚀样品及标样。利用 He (0.8~0.9 L/min) 和 Ar(0.4 L/min) 的混合气体作为剥蚀物质的载气。标样为 USGS 硫化物标样 MASS-1(Wilson *et al.*, 2002)。各分析元素的检出限分别为:Au( $1 \times 10^{-6}$ );As( $58 \times 10^{-6}$ );Ag( $3 \times 10^{-6} \times 10^{-6}$ );Sb( $6 \times 10^{-6}$ );Pb( $3 \times 10^{-6}$ );Bi( $2 \times 10^{-6}$ );Co( $5 \times 10^{-6}$ ) 和 Ni( $23 \times 10^{-6}$ )。对分析数据的离线处理采用 Longenrich *et al.* (1996) 的软件完成。

## 4 分析结果

### 4.1 扫描电子显微镜—能谱分析

扫描电镜观察结果表明,主成矿阶段细粒黄铁矿普遍具有环带状结构(图 4),其中核部为沉积成岩期的草莓状黄铁矿,呈深灰色,直径多 $<5\text{ }\mu\text{m}$ ;幔部为主成矿阶段形成的热液黄铁矿,呈浅灰色,直径一般 $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 。能谱分析结果显示,核部区域一般不含砷或者砷的含量很低,而幔部区域砷的含量一般较高,可达 $6\%\sim8\%$ 。另外,主成矿阶段形成的黄铁矿也可能以含砷或不含砷黄铁矿的形式单独存在,不具有环带结构。环带状黄铁矿和不具有环带结构的含砷黄铁矿均常与毒砂共生(图 4)。

扫描电镜观察还发现,丘岭金矿床中存在大量显微可见金,呈它形粒状和卵球状产出,粒径 $0.3\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 。显微自然金的赋存方式可分为包裹金和粒间金两种,包裹金主要为包裹于细粒黄铁矿和石英中的自然金颗粒(图 5a, 5b),而粒间金则一般分布在蚀变绢云母或方解石矿物颗粒之间(图 5c)。

### 4.2 电子探针分析

不同成矿阶段黄铁矿和毒砂的电子探针成分分析结果见表 2。由于丘岭金矿中黄铁矿和毒砂的颗粒普遍很小,环带状黄铁矿的增生边区域也很微细( $<5\sim10\text{ }\mu\text{m}$ )。这种细微的区域在制样过程中非常难抛光,导致测试过程中高能电子束不易聚焦到平整的矿物表面,所以部分电子探针的测试结果具有较低的总量( $<95\text{ wt. \%}$ )。

电子探针分析结果显示,草莓状黄铁矿中 Fe 的含量为 $43.57\%\sim45.32\%$ ,S 的含量为 $50.37\%\sim$

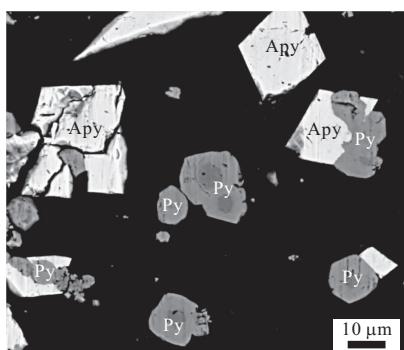


图 4 丘岭金矿床矿石中环带状细粒黄铁矿(灰色)和毒砂(白色)共生

Fig. 4 SEM image of Fine-grained zoned pyrite and arsenopyrite

Py. 黄铁矿; Apy. 毒砂

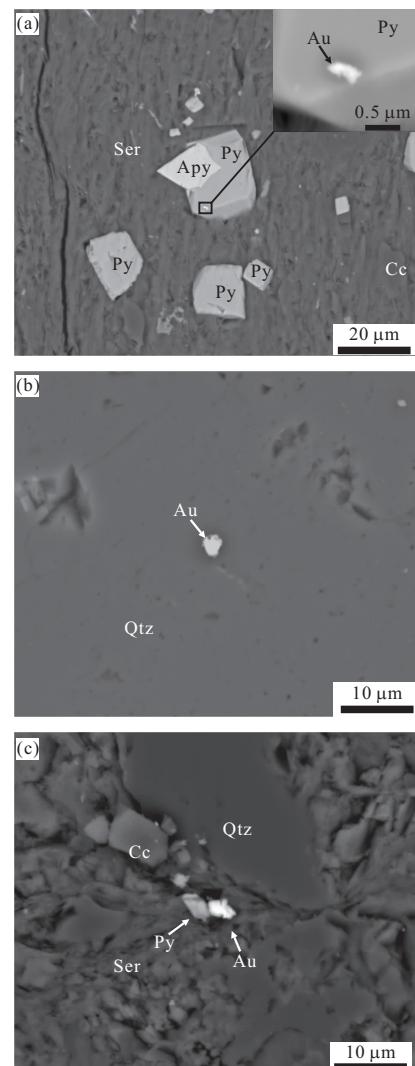


图 5 丘岭卡林型金矿床中显微可见金的赋存形式

Fig. 5 Occurrence of microscopic gold grains in the Qiuling gold deposit

a. 黄铁矿中的包裹金;b. 石英中的包裹金;c. 绢云母中的粒间金;Au. 自然金;Py. 黄铁矿;Apy. 毒砂;Ser. 绢云母;Qtz. 石英;Cc. 方解石

$54.25\%$ ,但不含 As。一个分析点给出金的含量为 $213\times10^{-6}$ ,而其余分析点则均未检测到金的存在。热液期细粒黄铁矿中 Fe 的含量为 $41.57\%\sim44.94\%$ ,S 的含量为 $42.11\%\sim53.80\%$ 。样品 QL100 中的细粒黄铁矿普遍含 As,含量为 $1.09\%\sim8.81\%$ ,金的含量不均一,最高可达 $800\times10^{-6}$ ,最低为 $144\times10^{-6}$ ,但大部分测试点金的含量低于电子探针的检出限;说明黄铁矿中金的分布极不均匀。热液晚阶段的粗晶黄铁矿中 Fe 的含量为 $43.48\%\sim45.34\%$ ,S 的含量为 $50.10\%\sim53.84\%$ ,基本不含 As,偶见金的含量为 $(167\sim214)\times10^{-6}$ 。热液期毒砂中 Fe 的含量为 $34.72\%\sim37.12\%$ ,S 的

表2 黄铁矿和毒砂的电子探针分析结果

Table 2 Electron microprobe analysis results of arsenopyrite and pyrite

样品号	矿物	Fe	S	Au	As	Cu	Zn	Pb	Co	Ni	Total
QL61-11	草莓状黄铁矿	45.08	53.96	—	—	—	—	0.17	bdl	0.06	99.29
QL61-11		45.32	53.91	—	—	—	—	0.17	bdl	0.25	99.68
QL61-13		44.04	50.37	—	—	—	bdl	0.20	—	—	94.67
QL61-13		45.15	54.25	213	—	bdl	0.13	0.27	—	—	99.85
QL61-13		44.08	50.48	—	—	bdl	0.19	0.21	bdl	bdl	95.00
QL61-13		43.57	50.56	—	—	—	bdl	0.12	bdl	0.04	94.36
QL61-1	细粒黄铁矿	44.64	51.30	bdl	—	0.11	—	0.24	0.10	0.14	96.54
QL61-1		44.94	51.45	bdl	—	bdl	—	0.18	bdl	—	96.61
QL61-4		43.21	51.98	—	—	bdl	—	0.12	bdl	0.06	95.42
QL61-6		44.41	53.27	202	—	—	—	0.15	—	0.02	97.87
QL61-6		44.43	53.80	—	—	bdl	—	0.22	0.08	0.12	98.65
QL61-6		44.55	51.97	—	—	—	—	0.24	bdl	—	96.77
QL61-6		44.47	52.96	—	—	bdl	—	0.27	bdl	0.03	97.78
QL61-6		43.54	51.32	164	—	—	bdl	0.22	—	bdl	95.14
QL61-6		44.23	53.26	—	—	0.14	—	0.26	0.03	0.12	98.04
QL100-2		42.49	44.70	—	5.67	—	—	0.18	bdl	—	93.07
QL100-2		42.04	43.72	800	5.01	—	—	0.13	bdl	0.04	91.02
QL100-2		42.03	47.52	—	1.09	0.45	—	0.26	0.41	0.16	91.95
QL100-2		41.89	42.68	—	8.81	0.50	—	0.31	0.82	5.47	100.48
QL100-2		41.57	42.11	144	6.21	bdl	—	0.19	bdl	0.02	90.19
QL100-2		43.60	43.04	—	4.98	bdl	—	bdl	bdl	0.03	91.74
QL100-2		44.20	47.99	—	4.08	bdl	—	0.27	0.12	0.36	97.05
QL100-2		43.22	47.64	—	3.30	—	—	0.25	0.70	1.60	96.71
QL61-7	粗晶黄铁矿	44.80	51.43	167	0.56	bdl	—	0.13	bdl	—	96.94
QL61-7		45.08	50.99	—	—	—	—	0.16	—	—	96.24
QL61-7		44.71	50.10	—	0.11	—	—	0.06	—	—	94.98
QL61-7		43.48	50.61	241	—	bdl	bdl	0.20	—	—	94.42
QL61-7		45.34	51.53	—	—	bdl	bdl	0.16	bdl	—	97.17
QL61-7		45.17	51.66	—	—	—	bdl	0.18	bdl	—	97.12
QL61-8		44.13	53.84	178	—	—	—	bdl	—	1.50	99.56
QL100-1	毒砂	36.19	19.29	421	36.81	—	—	bdl	—	—	92.34
QL100-1		35.97	19.52	407	39.46	—	—	bdl	bdl	—	95.04
QL100-1		35.52	17.76	401	38.73	—	—	0.20	—	—	92.25
QL100-1		35.11	18.01	300	40.08	—	—	0.11	bdl	—	93.35
QL100-1		35.74	17.37	462	37.72	bdl	—	bdl	bdl	—	90.99
QL100-1		37.12	20.08	254	37.35	bdl	—	0.12	bdl	—	94.74
QL100-1		36.55	18.81	160	33.88	bdl	—	bdl	bdl	—	89.32
QL100-1		34.72	15.96	930	38.99	bdl	—	bdl	bdl	—	89.82
QL100-1		35.70	16.80	835	37.15	bdl	—	bdl	—	—	89.78

注:“bdl”表示低于检出限;“—”表示不存在;Au的单位为 $10^{-6}$ ;其他元素的单位为wt.%。

含量为15.96%~20.08%,As的含量为33.88%~10.08%。毒砂中普遍含金,所有分析点都检测到金的存在,其中最高含量为 $930 \times 10^{-6}$ ,最低为 $160 \times 10^{-6}$ ,平均含量为 $463 \times 10^{-6}$ ;反映毒砂中金的分布更为均匀。

电子探针分析结果表明细粒含砷黄铁矿中As和S呈负相关关系(图6a),表明As进入黄铁矿的晶格替代S。然而,黄铁矿和毒砂中Fe和Au的相关关系并不明显(图6b)。另外,不论是草莓状黄铁矿还是热液黄铁矿,其中都含一定量的Pb(一般

0.3%~0.1%)、Co(最低0.03 wt.%,最高0.82 wt.%)和Ni(可高达5.47 wt.%,但多数情况下小于0.1 wt.%).相反,毒砂中一般不含Pb,Co,Ni。草莓状黄铁矿还含有微量的Zn(<0.19 wt.%),而热液黄铁矿则含有一定量的Cu(<0.5 wt.%).

#### 4.3 LA-ICP-MS分析

环带状细粒黄铁矿核部和幔部的LA-ICP-MS分析结果见表3。由于LA-ICP-MS比电子探针的检出限低很多,所以可以更加准确和全面地揭示黄铁矿中Au的含量和分布。但另一方面,由于激光的束

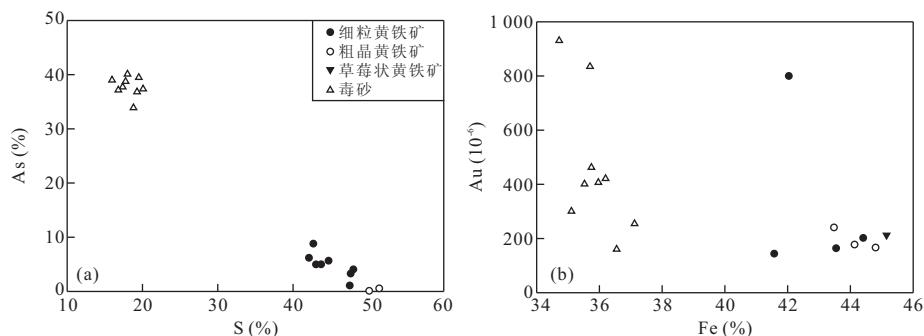


图 6 丘岭金矿不同成矿期次的黄铁矿和毒砂中 As-S(a) 和 Au-Fe(b) 的关系

Fig. 6 Correlation of As-S (a) and Au-Fe (b) in arsenopyrite and pyrite of different stages from the Qilong gold deposit

表 3 黄铁矿的 LA-ICP-MS 分析结果( $10^{-6}$ )

Table 3 LA-ICP-MS analysis results of pyrite

矿物	位置	Co	Ni	Au	As	Ag	Sb	Pb	Bi
黄铁矿 1	幔部	5.20	38.76	83.05	48 404	—	128.88	36.70	—
	核部	—	—	12.08	46 127	12.66	491.86	53.20	—
	幔部	9.47	117.20	77.74	46 917	13.32	1 162.49	49.60	—
黄铁矿 2	幔部	—	—	17.56	60 121	—	59.70	32.48	—
	幔部	—	—	16.76	89 742	—	31.50	15.55	—
	核部	—	—	—	18 143	3.14	192.05	255.12	2.99
黄铁矿 3	幔部	30.50	176.80	6.34	87 775	—	84.20	32.29	3.27
	幔部	8.98	67.58	21.06	73 401	3.81	63.92	25.55	2.94
	幔部	8.22	71.35	1.56	79 652	—	43.87	14.84	3.45
	幔部	—	—	2.60	83 164	—	81.36	32.70	3.51
黄铁矿 4	幔部	9.18	50.41	66.33	41 519	—	453.43	24.28	—
	幔部	—	35.56	4.30	47 402	4.64	373.41	48.82	2.56
黄铁矿 5	幔部	17.89	145.26	10.51	75 161.21	—	46.95	14.69	—
	幔部	—	—	7.31	83 203.51	—	35.85	14.45	2.25
黄铁矿 6	整体	5.07	55.15	6.71	83 649.77	—	46.23	19.26	2.40

注：“—”表示不存在。

斑较大( $32 \mu\text{m}$ ),导致对环带状黄铁矿的 LA-ICP-MS 分析的难度增加。

LA-ICP-MS 结果显示,环带状黄铁矿中 As 的含量为  $1.81\% \sim 8.97\%$ ,与电子探针的分析结果一致。环带状黄铁矿中 Au 的平均含量为  $23.85 \times 10^{-6}$ ,其中核部含 Au 非常低,而幔部含 Au 比核部高但不均一,可达  $83.05 \times 10^{-6}$ (图 7,表 3)。利用激光对样品 QL17 的探针片以  $0.015 \text{ mm}$  为间隔做长约  $1.5 \text{ cm}$  的连续点扫描, $^{197}\text{Au}$ 、 $^{57}\text{Fe}$  和  $^{75}\text{As}$  的瞬态信号强度如图 8a 所示。选取 Au 信号显著的 A 和 B 两个区域分别放大,放大的信号曲线分别如图 8b 和图 8c 所示。图 8b 显示 A 区域两个 Au 的峰值,α 峰代表剥蚀的黄铁矿颗粒区域,β 峰代表黄铁矿周边的方解石颗粒区域。通过 SEM 对剥蚀路线的观察发现峰 β 对应粒度为  $300 \text{ nm}$  的自然金颗粒,而峰 α 对应着一个残留在硫化物表面的剥蚀坑,可能代表了硫化物表面吸附的自然金颗粒(现已被剥蚀掉):

由于纳米级自然金颗粒极小,在激光剥蚀过程中容易被击穿。图 8c 为图 8a 中 B 区域信号的放大,反映毒砂中 Au 的信号强度整体高于围岩中 Au 的信号强度,且 Au 在毒砂中的分布并不均匀,为不可见金,这与 LA-ICP-MS 的点分析和电子探针分析结果一致。

## 5 讨论

### 5.1 金的赋存状态

金的赋存状态是卡林型金矿研究的重要内容,这方面的成果对于正确理解金的富集机制、矿床成因及制定合理有效的矿石选冶工艺等都具有十分重要的意义。对丘岭金矿主要金属矿物黄铁矿和毒砂的电子探针和 LA-ICP-MS 分析结果表明,毒砂和细粒环带状黄铁矿中金的含量较高,有明显的金的

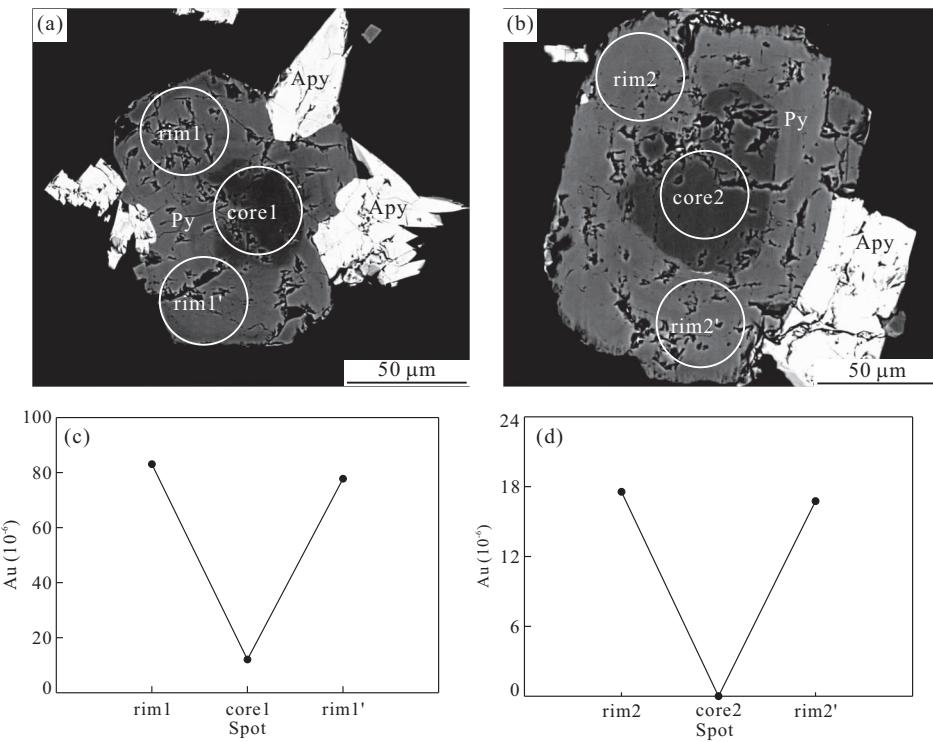


图 7 丘岭金矿床中环带状细粒黄铁矿(Py)和毒砂(Apy)的 SEM 图像及 LA-ICP-MS 分析区域

Fig. 7 The spots of LA-ICP-MS analyses of fine-grained pyrite from the Qilin gold deposit

白色圆圈为 LA-ICP-MS 剥蚀位置; rim. 带部; core. 核部

富集。其中环带状黄铁矿中的金主要赋存在含砷的增生边区域,含量可高达  $800 \times 10^{-6}$ ,相反,其核部区域则基本不含金;毒砂中也普遍出现金的富集,平均含量高达  $n \times 100 \times 10^{-6}$ ,局部可达  $900 \times 10^{-6}$  以上(表 3)。粗粒黄铁矿的含金性比细粒环带状黄铁矿略差,金的最高含量为  $240 \times 10^{-6}$ 。尽管毒砂、细粒环带状黄铁矿和粗粒黄铁矿中均有显著的金的富集,但详细的扫描电镜观察在上述矿物中均未发现可见金的存在,证明金在这些硫化物矿物中主要以次显微不可见金的形式存在。

Reich *et al.* (2005)基于对美国 10 个卡林型金矿床中含砷黄铁矿的电子探针、离子探针和高分辨率透射电子显微镜分析数据提出,不可见金有两种赋存状态,即固溶体金( $\text{Au}^+$ )和纳米级自然金颗粒( $\text{Au}^0$ ),认为固溶体金在含砷黄铁矿(及毒砂)中的溶解度具有以下关系: $C_{\text{Au}} = 0.02 \times C_{\text{As}} + 4 \times 10^{-5}$ 。这一关系式在 Au-As 对数图解中表现为一条曲线(即 Au 在毒砂和砷黄铁矿中的最大溶解度曲线)。如果矿物中金的含量在该曲线之上,说明金以纳米级自然金颗粒形式存在,反之金以固溶体形式存在于含砷黄铁矿和毒砂中(Reich *et al.*, 2005)。丘岭金矿床中黄铁矿和毒砂的电子探针分析数据分布在

溶解度曲线两侧(图 9),其中粗粒黄铁矿分布在金的最大溶解度曲线以上,而细粒环带状黄铁矿和毒砂则位于该曲线的下方,说明金在粗晶黄铁矿中以纳米级自然金( $\text{Au}^0$ )颗粒形式存在,而在细粒环带状黄铁矿和毒砂中则以固溶体  $\text{Au}^+$  的形式存在。丘岭金矿的 Au-As 关系图解还说明,毒砂及细粒黄铁矿中 Au 与 As 密切相关,说明砷对金的搬运和沉淀具有重要作用(Pals *et al.*, 2003)。

对典型矿石样品的扫描电镜观察发现,丘岭金矿床中同时发育有显微可见金颗粒(图 5),但金的粒度非常小,一般  $< 5 \mu\text{m}$ 。显微可见金多被包裹于石英中或分布在绢云母的解理面之间,其次分布在黄铁矿的晶体边缘。国内外其他一些卡林型金矿中也陆续发现有大量显微可见金的存在:如内华达 Getchell 金矿中可见金颗粒粗达  $80 \mu\text{m}$  (Bowell *et al.*, 1999)。最近 Su *et al.* (2008) 在贵州水银洞卡林型金矿中也发现了大量显微可见金,其中粗粒自然金主要存在于含砷黄铁矿表面或边缘,而细粒自然金则分布于含砷与不含砷黄铁矿的接触边界。

综上所述,丘岭金矿床中金主要以次显微不可见的形式赋存于环带状黄铁矿、毒砂和粗粒黄铁矿中,其次以显微可见金的形式存在于石英、绢云母、

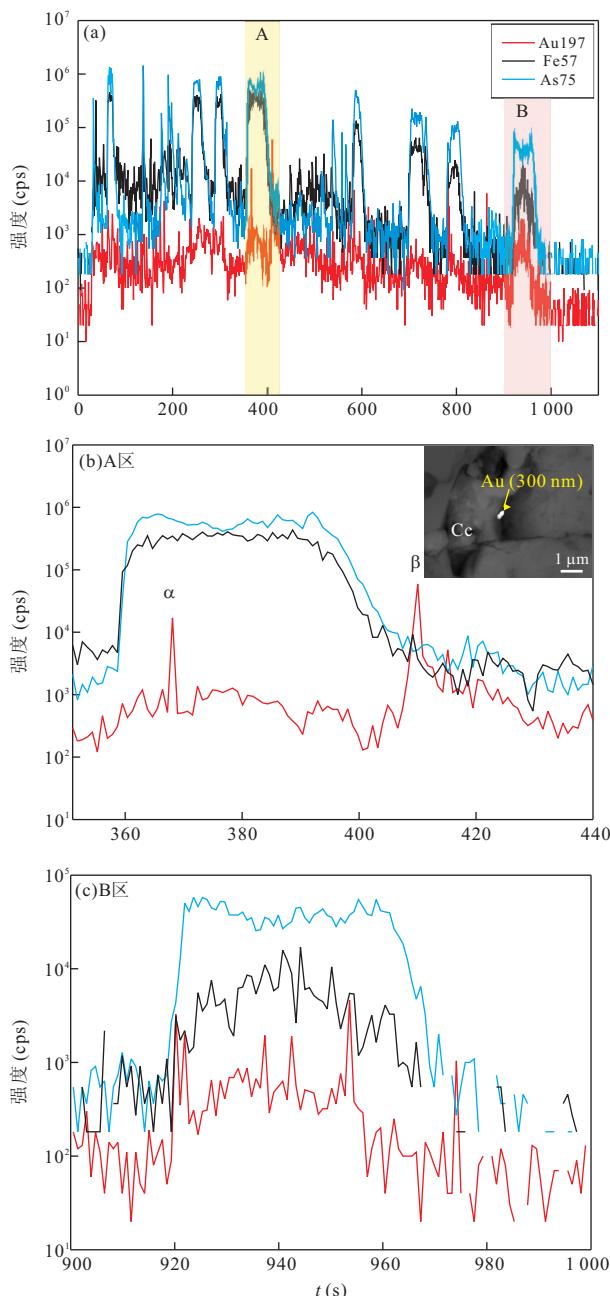


图 8 丘岭金矿床 QL17 样品的 LA-ICP-MS 连续点分析图解  
Fig. 8 The line scan of sample QL17 from Qiuling gold deposit  
红线代表<sup>197</sup>Au 信号, 黑线代表<sup>57</sup>Fe 信号, 蓝线代表<sup>75</sup>As

方解石和黄铁矿等矿物中。固溶体金是次显微不可见金最主要的存在形式, 广泛分布于细粒黄铁矿和毒砂中, 而纳米级自然金颗粒仅局部出现于粗粒黄铁矿中。

## 5.2 金的富集机理与成矿作用

实验研究表明(Seward, 1973), 金在富硫的成矿热液中主要以  $\text{Au}(\text{HS})^0$  或  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  形式迁移。 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  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主导。当热

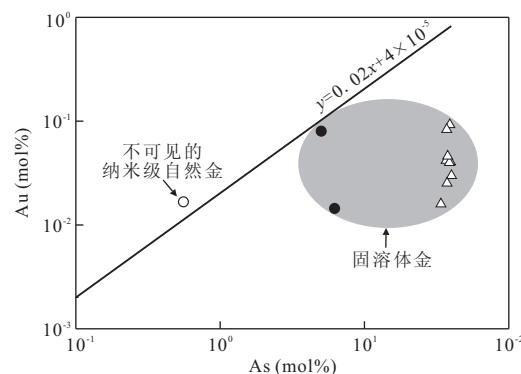


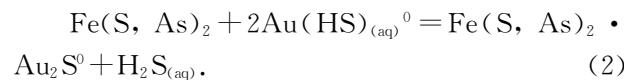
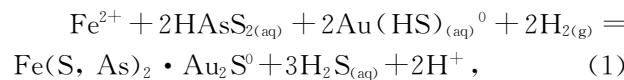
图 9 丘岭金矿床不同期次黄铁矿和毒砂中 Au-As 的相关性图解(图例同图 6)  
Fig. 9 Correlation of Au-As in arsenopyrite and pyrite of different stages from the Qiuling gold deposit

阴影区域表示固溶体金

液中 As 的含量较高时, As 将以类质同象的机制代替黄铁矿和毒砂晶格中的 S, 形成  $\text{Fe}(\text{As}_x\text{S}_{1-x})$ 。由于 As 的离子半径大于 S, As 的替代将导致黄铁矿和毒砂的晶格发生畸变, 晶体结构上出现空位, 从而增强含砷黄铁矿和毒砂容纳金的能力(Fleet *et al.*, 1989; Zacharias *et al.*, 2004), 这可能是丘岭金矿中毒砂和含砷黄铁矿中金的含量比不含砷黄铁矿高得多的原因。另一方面, 由于含铁硫化物(主要是黄铁矿)表面对金具有较强的吸附能力(Cardile *et al.*, 1993), 当金在黄铁矿中局部达到过饱和时,  $\text{Au}^+$  将从亚稳相黄铁矿中析出并聚集在黄铁矿表面; 黄铁矿表面吸附的  $\text{Au}^+$  可以逐渐聚集生长形成自然金颗粒(Scaini *et al.*, 1998; Reich *et al.*, 2005), 从而导致黄铁矿中出现显微可见金(图 5a)。

丘岭金矿中草莓状黄铁矿及部分细粒环带状黄铁矿的核部不含砷、区域局部含金  $(10 \sim 200) \times 10^{-6}$  (表 2, 3), 说明泥盆纪时期的沉积成岩作用可能在容矿地层造成了金的局部富集。热液期早阶段细粒黄铁矿的元素组成与沉积成岩期形成的草莓状黄铁矿较为相似, 也显示两者之间存在一定的继承演化关系。这一认识得到环带状细粒黄铁矿结构特征的支持: 热液黄铁矿经常环绕草莓状黄铁矿增生形成含砷的生长边, 而核部的草莓状黄铁矿则多发生重结晶。环带状黄铁矿增生边的 Au、As、S、Fe 含量与核部区域差别明显, 尤其表现为 As 和 Au 的含量显著增加, 反映本阶段成矿流体是一种富 As、Au、Fe 等成矿元素的热液。流体包裹体的成分分析结果显示(张静等, 2002), 丘岭金矿的成矿流体呈弱酸性, 说明 Au 可能以  $\text{Au}(\text{HS})^0$  形式迁移。成矿

流体中的  $\text{Au}(\text{HS})^0$  与二价铁离子和硫化物等发生反应(Seward, 1973),将导致金从成矿流体中析出并以固溶体  $\text{Au}^+$ 形式进入载金矿物的晶格中(如以下反应式(1)和(2)所示). 大量环带状黄铁矿的发育及同一晶粒不同环带或同一环带不同部位中金及其他元素含量变化较大的事实显示主成矿阶段成矿流体的物理化学条件曾发生过较大的变化,这种变化导致硫化物中  $\text{Au}$ 、 $\text{As}$  的不均匀沉淀,使金以  $\text{Au}^+$ 的形式(固溶体)存在于毒砂和含砷黄铁矿中.



随着成矿作用的进行,细粒黄铁矿和毒砂大量结晶沉淀;细粒黄铁矿和毒砂中的固溶体金( $\text{Au}^+$ )局部过饱和并从载金矿物中析出,形成自然金吸附在硫化物的表面并最终形成显微可见金(图 5a). 由于硫氢络合物是成矿流体中金的主要搬运形式(Render and Seward, 1989),成矿早阶段硫化物的大量沉淀可能导致金的硫氢络合物迅速解体,从而使流体中金发生局部过饱和,直接从流体中析出形成显微可见金颗粒并被绢云母等吸附或包裹在石英或方解石等矿物中(图 5b,5c).

热液期晚阶段黄铁矿晶粒相对粗大,不发育环带状结构,主要沿张性裂隙产于石英脉或方解石脉中,表明粗晶黄铁矿形成于物理化学条件相对稳定的开阔环境中,成矿流体沿裂隙运移,在相对较长的时间内充分结晶. 此时流体中的砷和金已消耗殆尽,金只可能在黄铁矿沉淀过程中在其颗粒的局部位置富集,形成纳米级包体金. 粗晶黄铁矿中金的含量很低,只有局部产出纳米级包体自然金,表明此时成矿作用已趋近结束.

## 6 结论

(1) 丘岭卡林型金矿床中载金矿物主要为热液期的细粒黄铁矿和毒砂,其中毒砂的载金能力最强,金的分布较为均匀,而细粒黄铁矿中金的含量变化范围大,矿化较不均匀.

(2) 环带状黄铁矿的核部富  $\text{S}$ 、 $\text{Fe}$ ,贫  $\text{As}$ 、 $\text{Au}$ ,而幔部区域则富  $\text{As}$ 、 $\text{Au}$ ,贫  $\text{S}$ 、 $\text{Fe}$ ,表明环带状细粒黄铁矿核部与其幔部为不同成矿阶段产物,金的富集与  $\text{As}$  的关系密切.

(3) 丘岭卡林型金矿床中金以次显微不可见金

和显微可见金两种形式存在,其中次显微不可见金是最主要的存在形式. 次显微不可见金以纳米级自然金颗粒( $\text{Au}^0$ )和固溶体( $\text{Au}^+$ )形式存在. 纳米级自然金颗粒主要出现在环带状黄铁矿的晶体边缘,固溶体金则赋存在毒砂、细粒黄铁矿和环带状黄铁矿的幔部.  $\text{As}$  类质同象替代黄铁矿和毒砂中的  $\text{S}$ ,使其晶体结构发生畸变,增强了容纳金的能力,是丘岭金矿床次显微不可见金的主要富集机制. 显微可见金以包裹金和粒间金的形式赋存在热液蚀变绢云母和石英中及细粒黄铁矿的晶体边缘,可能由细粒黄铁矿和毒砂中的次显微固溶体  $\text{Au}^+$ 发生过饱和而析出的,或直接从含金流体中过饱和沉淀并被粘土矿物吸附或被石英包裹.

致谢:野外工作得到武警黄金部队第五支队李根民工程师的大力支持和帮助;张素新研究员在 SEM 分析方面给予指导;审稿专家对论文内容修改提出了宝贵意见,在此一并表示衷心感谢.

## References

- Arehart, G. B., Chryssoulis, S. L., Kesler, S. E., 1993. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment hosted disseminated gold deposits: implications for depositional processes. *Economic Geology*, 88(1): 171–185. doi: 10.2113/gsecongeo.88.1.171
- Bowell, R. J., Baumann, M., Gingrich, M., et al., 1999. The occurrence of gold at the Getchell mine, Nevada. *Journal of Geochemical Exploration*, 67(1–3): 127–143. doi: org/10.1016/S0375-6742(99)00062-X
- Cardile, C. M., Cashion, J. D., McGrath, A. C., et al., 1993. <sup>197</sup>Au Mössbauer study of  $\text{Au}_2\text{S}$  and gold adsorbed onto  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  substrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(11): 2481–2486. doi: 10.1016/0016-7037(93)90411-O
- Chen, M. H., Mao, J. W., Chen, Z. Y., et al., 2009. Mineralogy of arsenian pyrites and arsenopyrites of Carlin type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi “golden triangle” area, southwestern China. *Mineral Deposits*, 28(5): 539–557 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y. J., Zhang, J., Zhang, F. X., et al., 2004. Carlin and Carlin-like gold deposit in western Qinling mountains and their metallogenetic time, tectonic setting and model. *Geological Review*, 50(2): 134–152 (in Chinese with English abstract).
- Cline, J. S., 2001. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at the Getchell Carlin type gold deposit, North-Central Nevada. *Economic Geology*, 96(1): 75–

89. doi: 10.2113/gsecongeo.96.1.75
- Fleet, M. E., Maclean, P. J., Barbier, J., 1989. Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from strata-bound and stratiform gold deposits; an indicator of ore fluid evolution. *Economic Geology Monographs*, 6: 356—362.
- Fleet, M. E., Mumin, A. H., 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82(1—2): 182—193.
- Gold Command of Chinese People's Armed Police Force. 1997. Geology of Jinlongshan microscopic disseminated gold deposit in Shaanxi Province. Earthquake Publishing House, Beijing, 5—114 (in Chinese).
- Hofstra, A. H., Cline, J. S., 2000. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. *Reviews in Economic Geology*, 13: 163—220.
- Hu, J. M., Cui, J. T., Meng, Q. R., et al., 2004. The U-Pb age of zircons separated from the Zhashui granite in Qinling orogen and its significance. *Geological Review*, 50(2): 323—329 (in Chinese with English abstract).
- Hu, M. A., 2003. Tracer significance of normal alkane for gold mineralization of Gaolong Carlin-type gold deposit. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 28(3): 301—305 (in Chinese with English abstract).
- Kesler, S. E., Fortuna, J., Ye, Z., et al., 2003. Evaluation of the role of sulfidation in deposition of gold, screamer section of the Betze-Post Carlin-type deposit, Nevada. *Economic Geology*, 98(6): 1137—1157. doi: 10.2113/gsecongeo.98.6.1137
- Li, J. L., Qi, F., Xu, Q. S., 2002. The negative valence gold in mineral: a further study on the chemical state of “bound gold” in arsenian pyrites and arsenopyrites. *Progress in Natural Science*, 12(9): 952—958 (in Chinese).
- Liu, D. S., Tan, Y. J., Wang, J. Y., et al., 1994. Carlin-type (fine-grain disseminated) gold deposits in China. Nanjing University Press, Nanjing (in Chinese).
- Longerich, H. P., Jackson, S. E., Günther, D., 1996. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11: 899—904. doi: 10.1039/JA9961100899
- Ma, G., Liu, J. S., Gong, L., 2004. Geological feature of Carlin-type gold deposit in the Qinling area. *Gold*, 25(3): 8—11 (in Chinese with English abstract).
- Mao, S. D., Yang, R. S., Qin, Y., et al., 2009. Characteristics of gold-bearing mineral and occurrence of gold in the Yangshan gold field, Gansu Province. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2776—2790 (in Chinese with English abstract).
- Meng, Q. R., Zhang, G. W., 2000. Geologic framework and tectonic evolution of the Qinling orogen, central China. *Tectonophysics*, 323(1—3): 183—196. doi: /10.1016/S0040-1951(00)00106-2
- Palenik, C. S., Utsunomiya, S., Reich, M., et al., 2004. “Invisible” gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *American Mineralogist*, 89(10): 1359—1366.
- Pals, D. W., Spry, P. G., Chryssoulis, S., 2003. Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the emperor gold deposit, Fiji: implications for gold distribution and deposition. *Economic Geology*, 98(3): 479—493. doi: 10.2113/gsecongeo.98.3.479
- Radtke, A. S., Taylor, C. M., Dickson, F. W., et al., 1974. Thallium-bearing orpiment, Carlin gold deposit, Nevada. *Journal of Research of the U. S. Geological Survey*, 2(3): 341—342.
- Reich, M., Kesler, S. E., Utsunomiya, S., et al., 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2781—2796. doi: /10.1016/j.gca.2005.01.011
- Renders, P. J., Seward, T. M., 1989. The adsorption of thio gold (I) complexes by amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  at 25 and 90 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 255—267. doi: 10.1016/0016-7037(89)90378-5
- Scaini, M. J., Bancroft, G. M., Knipe, S. W., 1998. Reactions of aqueous  $\text{Au}^{(\text{super}1+)}$  sulfide species with pyrite as a function of pH and temperature. *American Mineralogist*, 83(3—4): 316—322.
- Seward, T. M., 1973. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3): 379—399. doi: 10.1016/0016-7037(73)90207-X
- Simon, G., Kesler, S. E., Chryssoulis, S., 1999. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits. *Economic Geology*, 94(3): 405—422. doi: 10.2113/gsecongeo.94.3.405
- Su, W. C., Xia, B., Zhang, H. T., et al., 2008. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuyindong Canlin-type gold deposit, Guizhou, China: implications for the environment and processes of ore formation. *Ore Geology Reviews*, 33(3—4): 667—679. doi: /10.1016/j.oregeorev.2007.10.002

- Wang, J. H., Zhang, F. X., Yu, Z. P., et al., 2002. Minerogenetic series of metallic ore deposits in the Qinling mountains and tectodynamic background of the continental orogenic belts. *Geology in China*, 29(2): 192—196 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J., Jin, Q., Lai, S. C., et al., 2008. Research of geochemistry and petrogenesis of the Wulong granites in the Fuping region, south Qinling mountains. *J. Mineral Petrol.*, 28(1): 79—87 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. Y., Liu, L. L., 1995. Mineralization model of Carlin-type gold deposits in Qinling area. *Mineral Resources and Geology*, 9(4): 243—246 (in Chinese).
- Wang, K. R., Zhou, Y. Q., Li, F. Q., et al., 1992. SPM and SEM study on the occurrence of micrograined gold in the Jinya gold deposit, Guangxi. *Chinese Science Bulletin*, 37(22): 1906—1910.
- Wang, K. Y., 2000. The geological conditions of formation and mineralization features of micro-fine disseminated gold deposits in China. *Journal of Precious Metallic Geology*, 9(3): 160—165 (in Chinese with English abstract).
- Wilson, S. A., Ridley, W. I., Koenig, A. E., 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17: 406—409. doi: 10.1039/B108787H
- Xiang, C. F., Zhuang, X. G., Lu, Y. M., et al., 2002. Formation of Carlin-type gold deposit by hydrocarbon fluid and its correlation to accumulation and dispersion of petroleum in Youjiang basin, South China. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 27(1): 35—39 (in Chinese with English abstract).
- Zachariáš, J., Frydá, J., Paterová, B., et al., 2004. Arsenopyrite and As-bearing pyrite from the Roudný deposit, Bohemian Massif. *Mineralogical Magazine*, 68(1): 31—46. doi: 10.1180/0026461046810169
- Zhang, F. X., Chen, Y. J., Li, C., et al., 2000. Geological and geochemical character and genesis of the Jinlongshan-Qinling gold deposits in Qinling orogen: metallogenetic mechanism of the Qinling-pattern Carlin-type gold deposits. *Science in China (Series D)*, 43(Suppl. 1): 95—107. doi: 10.1007/BF02911936
- Zhang, F. X., Ma, J. Q., Chen, Y. J., 1999. The study on geochemistry of gold and arsenic mineralization in Carlin type gold deposits, Qinling region. *Geochimica*, 28(5): 453—463 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. X., Shen, P., 1996. Study on metallogenetic physico-chemical conditions and metallogenetic mechanism of the Qiuling micro-disseminated gold deposit in Zhen'an county, Shannxi Province. *Geology and Prospecting*, 32(5): 8—15 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, G. W., Guo, A. L., Yao, A. P., 2004. Western Qinling-Songpan continental tectonic node in China's continental tectonics. *Earth Science Frontiers*, 11(3): 23—32 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H. T., Su, W. C., Tian, J. J., et al., 2008. The occurrence of gold at shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou. *Acta Mineralogical Sinica*, 28(1): 17—24 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J., Chen, Y. J., Zhang, F. X., et al., 2002. Geochemical study of ore Fluid in Jinlongshan Carlin-type gold ore belt in southwestern Shaanxi Province. *Mineral Deposits*, 21(3): 283—291 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, L. Q., Chen, X., Zhou, H., et al., 2000. Characteristics of pyrites and arsenopyrites of Jinlongshan sediment-hosted gold deposit, southern Qinling mountain. *Journal of Precious Metallic Geology*, 9(4): 193—199 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, L. Q., Feng, Z. Y., 2000. Control of favorable lithology on Jinlongshan micro-fine disseminated gold deposits, southern Qinling mountains. *Science in China (Series D)*, 45(2): 123—132. doi: 10.1007/BF02879789
- Zhu, L. M., Zhang, G. W., Liu, J. J., et al., 2009. Carlin-type and Carlin-like gold deposits in the western Qinling orogen and the Songpan-Ganzi tectonic terrain: tectonic setting, problems, and future research. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(S1): 201—204 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 陈懋弘,毛景文,陈振宇,等,2009.滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究. 矿床地质, 28(5): 539—557.
- 陈衍景,张静,张复新,等,2004.西秦岭地区卡林一类卡林型金矿床及其成矿时间、构造背景和模式. 地质论评, 50(2): 134—152.
- 胡建民,崔建堂,孟庆任,等,2004.秦岭柞水岩体锆石U-Pb年龄及其地质意义. 地质论评, 50(3): 323—329.
- 胡明安,2003.正构烷烃的成矿意义——以广西田林高龙卡林型金矿为例. 地球科学——中国地质大学学报, 28(3): 301—305.
- 李九玲,亓锋,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.
- 刘东升,谭运金,王见业,等,1994.中国卡林型(微细浸染型)

- 金矿.南京:南京大学出版社.
- 马光,刘继顺,宫丽,2004.秦岭地区卡林型金矿地质特征.黄  
金,25(4):8—11.
- 毛世东,杨荣生,秦艳,等,2009.甘肃阳山金矿田载金矿物特  
征及金赋存状态研究.岩石学报,25(11):1—15.
- 王靖华,张复新,于在平,等,2002.秦岭金属矿床成矿系列与  
大陆造山带构造动力学背景.中国地质,29(2):  
192—196.
- 王娟,金强,赖绍聪,等,2008.南秦岭佛坪地区五龙花岗质岩  
体的地球化学特征及成因研究.矿物岩石,28(1):  
79—87.
- 王建业,刘莺玲,1995.秦岭地区卡林型金矿成矿模式.矿产  
与地质,9(4):243—246.
- 王可勇,2000.我国微细浸染型金矿床的形成条件及成矿作  
用特征.贵金属地质,9(3):160—165.
- 王奎仁,周有勤,李凡庆,等,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,37(9):  
832—835.
- 向才富,庄新国,陆友明,等,2002.有机流体成矿作用与古油  
藏成藏作用相互耦合.地球科学——中国地质大学学  
报,27(1):35—39.
- 张复新,申萍,1996.陕西镇安丘岭微细浸染型金矿床成矿物  
理化学条件及成矿机制研究.地质与勘探,32(5):  
8—15.
- 张复新,马建泰,陈衍景,1999.秦岭卡林型金矿床金、砷地球  
化学探讨.地球化学,28(5):453—463.
- 张复新,陈衍景,李超,等,2000.金龙山—丘岭金矿床地质地  
球化学特征及成因:秦岭式卡林型金矿成矿动力学机  
制.中国科学(D辑:地球科学),30(S1):73—81.
- 张国伟,郭安林,姚安平,2004.中国大陆构造中的西秦岭—  
松潘大陆构造结.地学前缘,11(3):23—32.
- 张弘弢,苏文超,田建吉,等,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,等,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(3):283—291.
- 中国人民武装警察部队黄金指挥部,1997.陕西省金龙山微  
细浸染型金矿地质.北京:地震出版社,5—114.
- 赵利青,陈祥,周红,等,2000.南秦岭赋存于沉积岩中的金龙  
山金矿带主要载金矿物黄铁矿、毒砂研究.贵金属地  
质,9(4):193—199.
- 朱赖民,张国伟,刘家军,等,2009.西秦岭—松潘构造结中的  
卡林型一类卡林型金矿床:成矿构造背景、存在问题和  
研究趋势.矿物学报,29(S1):201—204.