

doi:10.3799/dqkx.2016.093

小秦岭东桐峪金矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征及其成矿意义

毕诗健¹, 李占轲¹, 唐克非², 高凯³

1. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

2. 成都理工大学地球科学学院, 四川成都 610051

3. 河南省地矿局第一地质矿产调查院, 河南洛阳 471023

摘要:位于华北克拉通南缘的小秦岭地区是我国仅次于胶东的大型金矿床集中区,但金矿床的成矿物质来源及成因问题一直存在较大争议。以华北南缘小秦岭矿集区东桐峪金矿床中的黄铁矿作为研究对象,在黄铁矿显微结构研究的基础上利用 LA-ICP-MS 对黄铁矿的微量元素进行原位分析,为进一步认识东桐峪金矿床及区内其他同类型矿床的成因提供新的资料和制约。东桐峪金矿床的黄铁矿从早到晚依次划分为 3 个世代(PyI、PyII 和 PyIII)。PyI 主要形成于粗粒黄铁矿—石英阶段,颗粒粗大且自形程度高,呈星点状或斑点状赋存于乳白色石英脉中。PyII 主要形成于石英—中细粒黄铁矿阶段,呈半自形—他形结构且裂隙发育,常被晚期石英、多金属硫化物、自然金等矿物充填。PyIII 主要形成于多金属硫化物阶段,常呈他形粒状结构与黄铜矿、方铅矿及闪锌矿等硫化物密切共生。LA-ICP-MS 分析结果显示,PyI 中 As 平均含量为 16.63×10^{-6} , Au、Ag 和 Te 含量较低且常位于检测限以下;相较而言,PyII 中 As 含量稍低,而 Au、Ag 和 Te 含量略高(其中 Au 含量为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 0.59 \times 10^{-6}$);PyIII 中 Au、Ag 和 Te 含量差异较大且显著升高,其中 Au、Te 含量最高可达 35.58×10^{-6} 和 79.79×10^{-6} ,而 As 含量较低且大部分数值低于检测限;不同世代黄铁矿的 Co/Ni 比值基本上大于 1,且 PyIII 的 Co、Ni 含量和 Co/Ni 比值明显低于 PyII 和 PyI。以上结果表明,东桐峪金矿床的载金矿物黄铁矿中 As 的含量很低,金的富集与 As 无关;不同世代的黄铁矿中 Au、Ag 和 Te 之间存在显著且稳定的线性正相关关系,暗示金矿化与 Te 关系密切。另外,第 3 世代黄铁矿(PyIII)中 Au、Ag 及 Te 存在显著富集,指示 Te(而不是 As)在金和银的迁移、搬运、富集、沉淀等过程中具有重要作用。华北克拉通南缘小秦岭地区晚中生代大规模的金成矿作用及金矿床中普遍存在 Te-Au-Ag 矿物,且黄铁矿中 As 含量低、Te 含量高等特征,暗示该区金矿床的成矿物质/成矿流体可能来自深部岩浆的脱挥发分或地幔脱气作用,而与区域变质作用的关系不大。

关键词:LA-ICP-MS; 黄铁矿; 硒; 东桐峪金矿床; 小秦岭; 微量元素; 矿床地质。

中图分类号: P61

文章编号: 1000-2383(2016)07-1121-20

收稿日期: 2015-09-25

LA-ICP-MS In Situ Trace Element Analysis of Pyrite from Dongtongyu Gold Deposit and Its Metallogenetic Significance, Xiaoqinling Gold District

Bi Shijian¹, Li Zhanke¹, Tang Kefei², Gao Kai³

1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610051, China

3. No.1 Institute of Geological & Mineral Resources Survey of Henan, Luoyang 471023, China

Abstract: Situated in the southern margin of the North China craton, the Xiaoqinling district is one of the most important gold metallogenetic belts and has been the second largest gold producer in China. Although most gold deposits have been extensively studied, issues related to the source of the ore materials and fluids remain debated. This paper presents a study of the distribution characteristics of trace elements in gold-bearing pyrite to explore the source of ore-forming materials, the precipitation

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.41202052, 91514303); 基本科研业务费专项资金项目(No.CUG120102)。

作者简介:毕诗健(1982—),男,讲师,博士,主要从事矿床学研究。E-mail: Shijianbi_1982@163.com

引用格式:毕诗健,李占轲,唐克非,等,2016.小秦岭东桐峪金矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征及其成矿意义.地球科学,41(7): 1121-1140.

mechanism and ore genesis. The Dongtongyu lode gold deposit is the important deposit in Xiaoqinling and pyrite is the predominant sulfide mineral. Three generations of pyrite were identified, broadly corresponding to the three mineralization stages, and termed as the first generation, second generation and third generation (PyI, PyII and PyIII). The first generation (PyI) is mainly present as isolations or as aggregate masses dispersed in milky quartz veins, consisting of coarse-grained, euhedral to subhedral crystals. The second generation (PyII) pyrite occurs as veins or veinlets generally associated with light gray quartz or cutting milky quartz. Many grains are porous and contain abundant micro-fractures that are usually filled with later-stage quartz, other sulfide minerals and free gold. The third generation (PyIII) pyrite is commonly intergrown with other sulfide minerals including chalcopyrite, sphalerite, and galena. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) results show that the average content of As in PyI is 16.63×10^{-6} , and the contents of Au, Ag and Te are low and often below detection limit. In contrast to PyI, the content of As in PyII is relatively lower, and that of Au, Ag and Te are slightly higher. Particularly, the stage PyIII exhibits distinguished compositions and significantly enriched in Au (up to 35.58×10^{-6}), Ag and Te (up to 79.79×10^{-6}), but with most of the content of As below the detection limits. Moreover, The Co/Ni ratios of pyrite in different generations are basically >1 , and the contents of Co, Ni and Co/Ni in PyIII are much lower than those in PyII and PyI. The results show that As is always below or only marginally higher than the detection limits, and plays an insignificant role in gold mineralization. There is prominently positive correlation relationship between Au, Ag, and Te in the third generation of pyrite (PyIII), indicating that tellurium is closely related with gold and silver. Moreover, significant Au, Ag and Te are enriched in the PyIII, highlighting the role of Te as important scavengers in transfer, transport, enrichment and precipitation of gold and silver. An intimate Te-Au-Ag association has been widely noticed in widespread gold mineralization in Xiaoqinling gold district, and low-As, high-Te in pyrite, suggesting that the ore-forming materials and ore-forming fluids of the gold deposits may have come from the deep magma devolatilization or mantle degassing, rather than being involved with the regional metamorphism.

Key words: LA-ICP-MS; pyrite; tellurium; Dongtongyu gold deposit; Xiaoqinling; trace element; ore geology.

0 引言

大多数脉状金矿床以简单的硫化物共生组合为特征,通常以黄铁矿为主,另有少量或微量毒砂、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿及磁黄铁矿等。金多以可见金或不可见金的形式赋存于黄铁矿和毒砂中(Oberthür *et al.*, 1997; Groves *et al.*, 1998; Goldfarb *et al.*, 2001)。其中,不可见金主要以极细小的微粒分散在载金矿物中,或以 Au^+ 或 Au^{3+} 通过类质同象的方式存在载金矿物的晶格中(Cabri *et al.*, 1989; Cook and Chryssoulis, 1990; Oberthür *et al.*, 1997; Vaughan and Kyin, 2004)。实验研究表明,在富硫的成矿热液中 Au 主要以 $\text{Au}(\text{HS})^0$ 或 $\text{Au}(\text{HS})^{2-}$ 形式迁移(Seward, 1973),不可见金与富 As 黄铁矿或毒砂的关系尤为密切(Pals *et al.*, 2003; Reich *et al.*, 2005)。对世界范围内金矿床中黄铁矿的研究发现(Genkin *et al.*, 1998; Vaughan and Kyin, 2004; Zachariáš *et al.*, 2004),Au 与 As 普遍存在明显的正相关关系,表明金在含砷黄铁矿中的富集、沉淀与 As 的关系密切(Cook and Chryssoulis, 1990; Ashley *et al.*, 2000; 卢焕章等, 2013)。如南非的 Fairview 金矿床,黄铁矿中含有 1400×10^{-6} 的 Au 和 9.6% 的 As(Fleet *et al.*, 1993)。但也有许多金

矿床的黄铁矿中 As 含量很低,而 Te 含量较高,如 Golden Mile 金矿床(Shackleton *et al.*, 2003)、津巴布韦 Commoner 和 Viceroy 金矿田(Twemlow, 1984; Oberthür and Weiser, 2008)、澳大利亚 Maldon 金矿床(Ciobanu *et al.*, 2010)、西班牙 Rro Nareca 金矿田(Cepedal *et al.*, 2006)等。这些矿床中 Au 与 Te 往往存在明显的正相关关系(Cook *et al.*, 2009; Ciobanu *et al.*, 2010; Bi *et al.*, 2011),表明在某些情况下碲对金的迁移、搬运、富集、沉淀等同样具有重要的作用(Thompson *et al.*, 1985; Ahmad *et al.*, 1987; Afifi *et al.*, 1988a, 1988b; Ciobanu *et al.*, 2006, 2010; Bi *et al.*, 2011; Grundler *et al.*, 2013; Zhai and Liu, 2014; Bristol *et al.*, 2015)。

近年来,硫化物的 LA-ICP-MS 微区原位分析已越来越受到研究者们的重视并得到较广泛的应用(Baker *et al.*, 2006; Wagner *et al.*, 2007; Morey *et al.*, 2008; Cook *et al.*, 2009; Large *et al.*, 2009; Sung *et al.*, 2009; Maslennikov *et al.*, 2009; Koglin *et al.*, 2010; 周涛发等, 2010; Bi *et al.*, 2011; Steadman *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014; Franchini *et al.*, 2015)。对硫化物微量元素地球化学的研究,不仅有助于理解硫化物沉淀的物理化学条件并探讨矿床成因,而且对矿床勘查、矿石选冶等具有重要的

指导意义。然而,由于矿物的原位分析通常具有较为明显的基体效应,需要相同化学组成、结构的标准样品作为外标对数据结果进行校正(Dewaele *et al.*, 2007)。因此,标样是制约 LA-ICP-MS 技术在硫化物微量元素分析方面应用的主要因素(Norman *et al.*, 2003; Danyushevsky *et al.*, 2012)。近年来,国内外学者利用澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床学研究中心中硫化物标样 STDGL-2b2 及美国地调局合成硫化物标样 MASS-1 对黄铁矿、闪锌矿等硫化物开展了众多研究,取得了一系列新的研究成果(Cook *et al.*, 2009; Ciobanu *et al.*, 2009; Large *et al.*, 2009; Steadman *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014)。如 Cook *et al.*(2009)通过对华北克拉通北缘东坪、黄土梁和后沟金矿床中的载金矿物进行 LA-ICP-MS 微量元素分析,发现黄铁矿中存在大量呈纳米颗粒赋存在黄铁矿晶格中的不可见金,且 Au 与低熔点亲铜元素 Te、Bi 具显著的正相关关系,认为 Au-Te 和 Au-Bi 络合形式对于金的搬运和富集沉淀具有重要作用。田广等(2014)对与金沙江—哀牢山新生代富碱斑岩关系密切的长安 Au 矿床、铜厂 Cu-Mo-Au 矿床和长安冲 Cu-Mo-Au 矿床中黄铁矿展开研究,发现黄铁矿中成矿元素随 Co/Ni 比值的下降而上升,呈一定的负相关性;围岩中呈微小球状黄铁矿中的 Au、As 含量相比角砾状矿石中的黄铁矿颗粒较低,而 Co/Ni 比值和 Se、Sb 含量较高,指示成矿物质可能主要来源于岩浆或变质作用(Zhang *et al.*, 2014)。

位于华北克拉通南缘的小秦岭地区是我国仅次于胶东的第二大金矿集区,已发现含金石英脉近 1 200 余条,大中型金矿床 40 多处(Mao *et al.*, 2002)。众多学者及研究单位对该区开展了详细的矿床学研究,积累了大量丰富的地质与地球化学资料,较系统的总结了区域矿床地质特征、控矿条件、成矿规律等(黎世美等,1996;张国伟等,1996;罗铭玖等,2000;冯建之等,2009)。然而,关于小秦岭地区金矿床成矿物质来源及矿床成因等问题的讨论一直存在较大争议,主要有以下 4 种观点:(1)成矿物质来源于太古代太华群变质岩(姜能,1995;Zhao *et al.*, 2011);(2)成矿物质来自于小秦岭以南官道口群的俯冲变质脱水(陈衍景和富士谷,1992);(3)成矿物质主要来自于燕山期花岗岩,岩浆热液演化过程中可能与太华群变质岩发生了物质交换(聂凤军等,2001);(4)成矿物质来源于地幔(王团华等,2008)。前人工作表明,小秦岭地区众多石英脉型金矿床含

有大量碲、铋化物(田澎章等,1989;罗镇宽等,1992;薛良伟等,2004;Bi *et al.*, 2011;Jian *et al.*, 2014),查明这些碲化物、铋化物的分布特征、来源及其与金的迁移和富集的关系,可对区内金矿床的成矿物质来源及矿床成因认识提供有意义的资料和新的制约。本文报道了小秦岭矿集区西矿带东桐峪大型金矿床黄铁矿的激光剥蚀等离子体耦合质谱(LA-ICP-MS)分析结果,在此基础上讨论黄铁矿中碲、金、银、砷等元素的赋存状态、分布规律及迁移富集机制,并结合已有地质、地球化学和年代学研究资料进一步分析成矿物质/成矿流体来源和矿床成因。

1 区域地质背景

小秦岭地区处于华北克拉通南缘,南与秦岭造山带相邻,属于中生代秦岭造山带后陆冲断褶皱带的重要构造单元(张国伟等,1996)。其地理位置西起陕西华山,东至河南灵宝—朱阳盆地西北边缘,南北两侧分别以巡马道—小河断裂带和太要—故县断裂带为界(胡正国,1994)。区内地层主要由早前寒武纪结晶基底和古元古代以来的盖层组成(张国伟等,2000)。基底主要由太古界—古元古界太华群(约 2.8 Ga)中深变质火山—沉积岩系组成(Liu *et al.*, 2009),盖层主要出露于小河断裂以南和洛南—栾川断裂以北的广大地区,主要由中元古界官道口群滨海相碳酸盐岩(约 1.4 Ga)(叶会寿,2006)、零星出露的白垩系以及大面积新生代地层组成。太华群是区内金矿床最主要的赋矿地层,岩性以斜长角闪岩、黑云斜长片麻岩等为主(图 1),于新太古代晚期和古元古代等时期经历了角闪岩相变质作用(局部达到麻粒岩相)(倪志耀等,2003;朱越等,2015)。

区内岩浆活动频繁,自元古代到中生代均有岩浆岩发育,分布广泛,具多类型、多成因、多期活动等特点。其中出露面积较大的岩体分别有古元古代小河花岗岩(锆石 U-Pb 年龄为 $2\ 328 \pm 14$ Ma;李春麟,2011)、中元古代桂家峪角闪二长花岗岩(全岩 Rb-Sr 等时线年龄为 $1\ 557 \pm 30$ Ma;黎世美等,1996)、中生代华山黑云母二长花岗岩(晚三叠世(204.7 ± 1.6 Ma)及早白垩世(131.9 ± 0.8 Ma~ 146 ± 15 Ma)(郭波等,2009;Mao *et al.*, 2010;Hu *et al.*, 2012)、文峪和娘娘山花岗岩体(SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄分别为 138.0 ± 2.4 Ma~ 141.0 ± 1.6 Ma 和 127.7 ± 0.6 Ma~ 141.7 ± 2.5 Ma)(李永峰,2005;Mao *et al.*, 2010;Li *et al.*, 2012)。其南侧还发

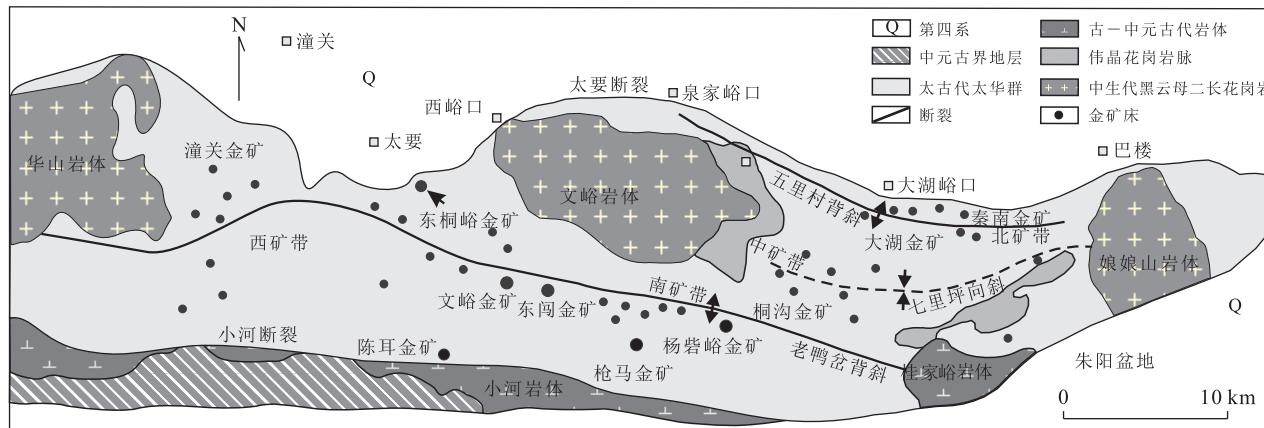


图 1 华北克拉通南缘小秦岭金矿区域地质和金矿床分布

Fig.1 The regional geology and distribution of gold deposits in the Xiaoqinling district, southern margin of the North China Craton
据黎世美等(1996)

育有蓝田—牧户关岩体(147 ± 2 Ma 和 149 ± 1 Ma; Liu *et al.*, 2013; 刘锐等, 2014)、蟒岭花岗岩基($157 \sim 124$ Ma; 杨阳等, 2014)和东侧熊耳山地区的五丈山岩体(157 Ma; Mao *et al.*, 2010)。此外, 小秦岭及以西的邻近地区广泛发育古元古代 1.8 Ga(毕诗健等, 2011)和晚中生代 $152 \sim 149$ Ma(Ding *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013)的中一基性岩脉(辉绿岩、辉长岩、辉绿玢岩及煌斑岩等), 以东的洛南—卢氏地区发育众多中酸性斑岩($158 \sim 149$ Ma; 胡浩等, 2011)。

区内经历了长期的地质演化及多期变形作用, 地质构造复杂, 其宏观构造要素可归结为“一核、二界、三拆离”(胡正国, 1994), 即变质核杂岩体、南北边界断裂和界面拆离(滑脱)构造。其中, 小秦岭变质核杂岩的核部主要由太华群变质岩系和燕山期花岗岩基组成, 拆离断层为分布于其南北两侧的小河—巡马道断裂和太要—故县断裂。构造特征及运动学研究显示, 小秦岭地区变质核杂岩发育有两套伸展构造体系, 一套为典型的变质核杂岩周缘拆离断层体系, 另一套则为变质核杂岩内部构造伸展体系(胡正国, 1994)。被拆离断层切割的娘娘山花岗岩体侵位年龄(127.7 ± 0.6 Ma \sim 141.7 ± 2.5 Ma; 李永峰, 2005; Mao *et al.*, 2010)可代表拆离断层活动的年龄下限, 沿拆离断层侵位且未被改造的周家山闪长岩和花岗质脉岩的年龄(127.1 ± 2.5 Ma 和 123.2 ± 1.8 Ma)可作为拆离断层活动时间的上限或后阶段伸展时间的下限, 内部构造伸展体系中退变质作用形成的糜棱岩带的绢云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄约 116 Ma(张进江等, 1998)。因此, 小秦岭变质核杂岩

早期区域性伸展可能发生在 $141.7 \sim 123.2$ Ma, 后期伸展垮塌在 116 Ma 左右(张进江等, 1998)。

小秦岭地区已探明大中型金矿床 40 多处, 包括文峪和东闯特大型金矿, 杨砦峪大型金矿, 枪马、东桐峪、陈耳等中型金矿, 累计探明黄金储量超过 500 t(Mao *et al.*, 2002)。含金石英脉主要呈近东西向成群成带分布, 黎世美等(1996)将区内金矿脉划分为 4 个矿带: 金罗斑—潼峪口矿带(西矿带)、老鸦岔—杨砦峪矿带(南矿带)、七树坪—雷家坡矿带(中矿带)及五里村—灵湖矿带(北矿带)(图 1)。位于河南境内老鸦岔主背形轴部的南矿带规模最大, 探明黄金储量最多, 包括文峪、东闯、杨砦峪等特大型和大—中型金矿床。矿脉主要呈东西向成群密集展布, 单条矿脉沿走向延伸可达几公里甚至十几公里。中矿带分布于七树坪—金渠沟一带, 呈近东西向沿七树坪向斜展布, 包括红土岭和桐沟等金矿床。北矿带分布于五里村—大湖一带, 呈近东西向沿五里村背斜展布, 包括大湖、秦南等金矿床。西矿带主要分布在陕西境内的潼峪和嵩峪, 包括东桐峪、陈耳等金矿床。

2 东桐峪矿床地质特征

东桐峪金矿床位于小秦岭金矿集区西段陕西境内桐峪一大西岔一带, 矿区面积约 6.4 km^2 , 地理坐标为 $110^{\circ}20'34'' \sim 110^{\circ}22'00''\text{E}$, $34^{\circ}26'00'' \sim 34^{\circ}27'00''\text{N}$ 。矿区出露地层为太华群中深变质岩系大月坪组、板石山组及洞沟组, 主要呈近东西向展布, 各组间均为整合接触, 岩石类型主要为黑云(角闪)斜长片麻岩夹斜长角闪岩等。大月坪组上段混合岩化作

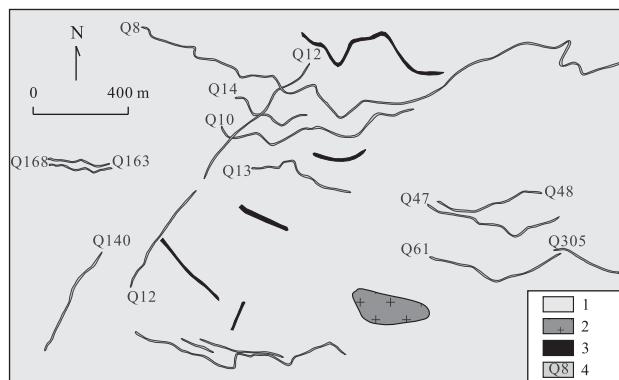


图 2 东桐峪金矿床地质特征及金矿脉分布

Fig.2 Geological map showing the distribution of the gold ore-bodies and simplified geology of the Dongtongyu gold deposit

1.太华群斜长角闪片麻岩;2.黑云母花岗岩;3.基性岩脉;4.含金石英脉及编号

用较弱,岩石颜色较深,中段混合岩作用普遍且强烈,形成各种混合岩,岩石颜色较浅,是矿区主要的赋矿层位。区内构造发育,由太华群深变质岩系组成的杨砦峪一大月坪—金罗斑复式背斜横贯全区,呈近东西向展布,褶皱形态较为复杂,后期叠加北东向次级褶皱及韧—脆性剪切带。矿区断裂明显具多期次构造活动特点(钱壮志和胡正国,1992),可分为近东西向、北东向、北西及近南北向4组,其中以近东西向断裂最为发育,多被含金石英脉及辉绿岩脉等充填(图2)。

东桐峪矿区已发现27条含金石英脉,规模较大

的有Q8、Q1及Q8501等,均严格受控于脆—韧性断裂构造带(图2),矿体走向以近东西—北西向为主,空间上密集成群近平行分布,矿脉间距多为200~300 m,矿脉产状为 $170^{\circ}\sim200^{\circ}/35^{\circ}\sim50^{\circ}$ 。矿体主要赋存于含金石英脉中,由达到工业品位的含金石英脉和部分构造蚀变岩组成,后者多位于含金石英脉的两侧或其延长部分。矿体多呈脉状、透镜状及条带状,在走向和倾向上均具有灭再现、分枝复合等特征(图3a~3c),常包含糜棱岩、构造蚀变岩及碎裂岩等(图3d~3f)。矿体内常见不同期次的石英脉相互穿插,可见黄铁矿细脉沿石英脉的裂隙充填(图3a),反映成矿期构造活动的多期性及成矿作用的多期多阶段特征。

矿床围岩蚀变发育,主要蚀变类型有钾化、硅化、绢云母化、黄铁矿化、碳酸盐化、绿泥石化等(图4),分布范围多在含金石英脉上下盘或石英脉体之间,蚀变宽度为0.5~3.0 m,最宽达5 m左右。与成矿密切相关的围岩蚀变主要为硅化、绢云母化和黄铁矿化(黄铁绢英岩化),其中,硅化多以呈斑点状、团块状、脉状或网脉状石英等形式产出(图4a~4f);黄铁矿化多呈浸染状(图4b)、稠密浸染状(图4c)或团块状、条带状、脉状等形式分布于硅化、绢云母化等蚀变岩中(图4e);绢云母化常与硅化密切相伴,延续时间较长,其中绢云母多呈矿物集合体的形式分布于蚀变岩中、或被黄铁矿所包裹(图4e)、或早期的绢云母化蚀变岩被后期石英脉所穿插(图4f),与含金黄铁矿的关系十分密切,因此是一种重要的

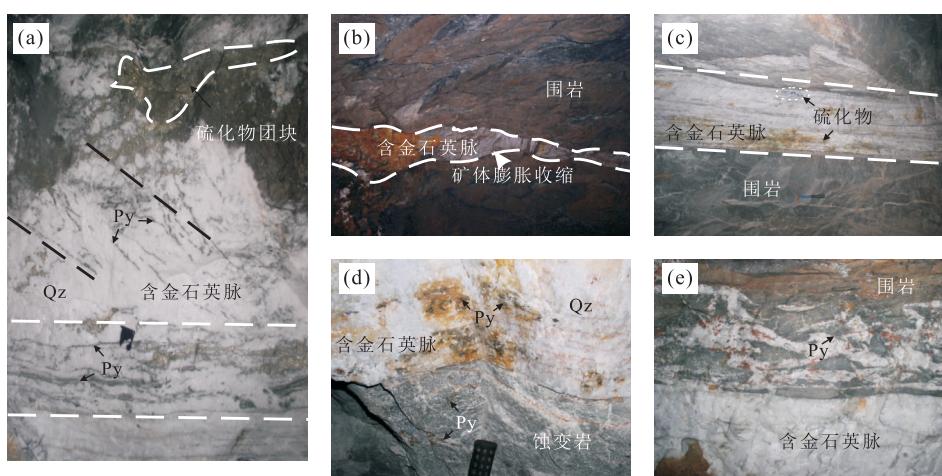


图 3 东桐峪金矿床矿体地质特征

Fig.3 The geological characteristics of ore bodies from Dongtongyu gold deposit

a.含金石英脉矿体,包括硫化物团块及不同产状的细脉状、网脉状黄铁矿沿石英脉裂隙充填;b.矿体呈舒缓波状,局部膨大狭窄;c.含金石英脉呈条带状展布,矿化连续稳定;d.含金石英脉下盘发生强烈的围岩蚀变作用,黄铁矿呈浸染状分布在蚀变岩型矿体中;e.大量碎裂的围岩团块被石英胶结,局部发生强烈的热液蚀变作用,黄铁矿主要分布在蚀变围岩与石英的接触部位.Qz.石英;Py.黄铁矿

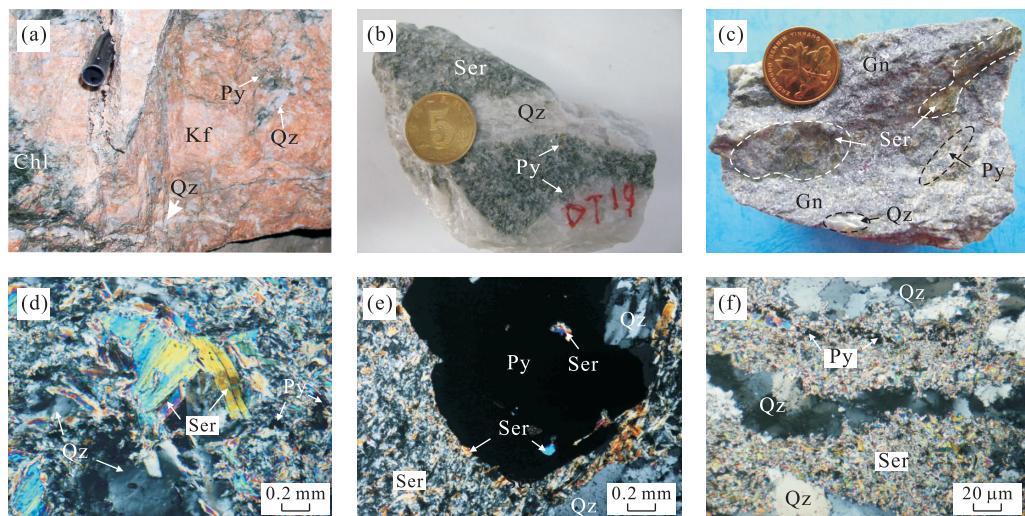


图 4 东桐峪金矿床围岩蚀变特征

Fig.4 The characteristics of wall rock alteration in Dongtongyu gold deposit

a. 围岩发生强烈的钾长石化，并有晚期石英脉体穿插，局部有绿泥石化、黄铁矿化等蚀变作用；b. 捕虏的围岩角砾发生强烈的绢云母化、黄铁矿化；c. 黄铁矿、方铅矿等矿物呈稠密浸染状分布在强烈绢云母化、硅化的蚀变岩石中；d. 黄铁绢英岩，经过强烈的黄铁矿化、绢云母化及硅化，绢云母颗粒较粗；e. 强烈绢云母化蚀变，绢云母与黄铁矿密切共生，局部并见黄铁矿颗粒包裹绢云母集合体、石英等矿物；f. 绢云母化、硅化及黄铁矿化蚀变作用，存在晚期石英脉穿插早期绢云母集合体。Kf. 钾长石；Chl. 绿泥石；Ser. 绢云母；Qz. 石英；Py. 黄铁矿；Gn. 方铅矿

找矿标志。前人对与金矿化关系密切相关的绢云母进行了⁴⁰Ar/³⁹Ar 年代学研究，3 个样品给出了很好的坪年龄，分别为 143.5±1.4 Ma、125.1±1.0 Ma 和 118.9±1.2 Ma(2σ; Li *et al.*, 2012)，暗示蚀变矿化具有多期多阶段性，与野外地质关系吻合。

矿石中金属矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等，体积含量约占矿石总量的 7%~10%；非金属矿物以石英为主，方解石、绢云母、绿泥石、绿帘石等次之，体积含量占 90% 以上。矿石构造特征简单，根据不同矿物集合体的形态及空间分布特征等，可分为致密块状构造、细脉状、网脉状构造或条带状构造、斑杂状构造等。矿石结构以自形、半自形—他形粒状结构、压碎结构、充填结构和包含结构等为主。基于对矿物共生组合、矿石结构构造及围岩蚀变的野外和岩相学观察，将成矿作用从早到晚划分为 4 个阶段：(I) 粗粒黄铁矿—石英阶段：早期热液沿断裂充填形成石英脉，脉体较宽但金矿化较弱，主要矿物为石英+黄铁矿+自然金。石英呈乳白色，致密块状，零星分布有粗粒自形、立方体状的黄铁矿；(II) 石英—中细粒黄铁矿阶段：以发育烟灰色石英及大量黄铁矿并含少量黄铜矿为特征。此阶段黄铁矿多为半自形—他形中细粒状，呈条带状或细脉状平行充填于 I 阶段的石英脉中。金矿物为自然金、金银矿等，金矿化较好，为主要的成矿阶段。主要矿物共生组合为石英+黄铁矿+自然金、石英+黄铁矿+黄铜矿+自然金；(III) 多金属硫化物阶段：含矿热液主要以裂隙充填及交代方式叠加于 I、II 阶段两期石英脉体或构造岩中，大量黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等硫化物呈浸染状或网脉状分布于烟灰色石英脉中或多金属硫化物沿裂隙穿插早期黄铁矿、石英等矿物。自然金多呈浑圆状包裹于硫化物中或分布于金属矿物粒间；(IV) 碳酸盐—石英阶段：晚期梳状石英和碳酸盐以胶结物形式充填于前 3 个阶段形成的构造角砾岩之间或呈碳酸盐—石英细脉充填于矿体外围的围岩中，伴生矿物有方解石、白云石、玉髓状石英等，黄铁矿等硫化物含量较少。

根据黄铁矿的形态和产状特征及矿物共生关系，可将东桐峪金矿床的黄铁矿划分为 3 个世代，即 PyI、PyII 和 PyIII(图 5)。第 1 世代黄铁矿(PyI)颗粒粗大(粒径一般>2 mm，多为厘米级)，自形程度高，以立方体和五角十二面体晶形为主，呈星点状或斑点状赋存于乳白色石英脉中(图 5a~5c)；该世代黄铁矿(PyI)主要形成于粗粒黄铁矿—石英阶段。第 2 世代黄铁矿(PyII)多为中细粒(0.02~2.00 mm)、半自形—他形，呈细脉状、网脉状等沿早阶段粗大石英脉的裂隙充填(图 5d~5f)。该世代黄铁矿颗粒内部的裂隙尤为发育，并常被石英、多金属硫化物和自然金等矿物充填，主要形成于石英—中细粒黄铁矿阶段。第 3 世代黄铁矿(PyIII)多为自形—半自形，中细粒(0.05~1.50 mm)，与黄铜矿、方铅矿及闪锌矿等硫化物密切共生(图 5h~5j)。该阶段黄铁矿颗粒中

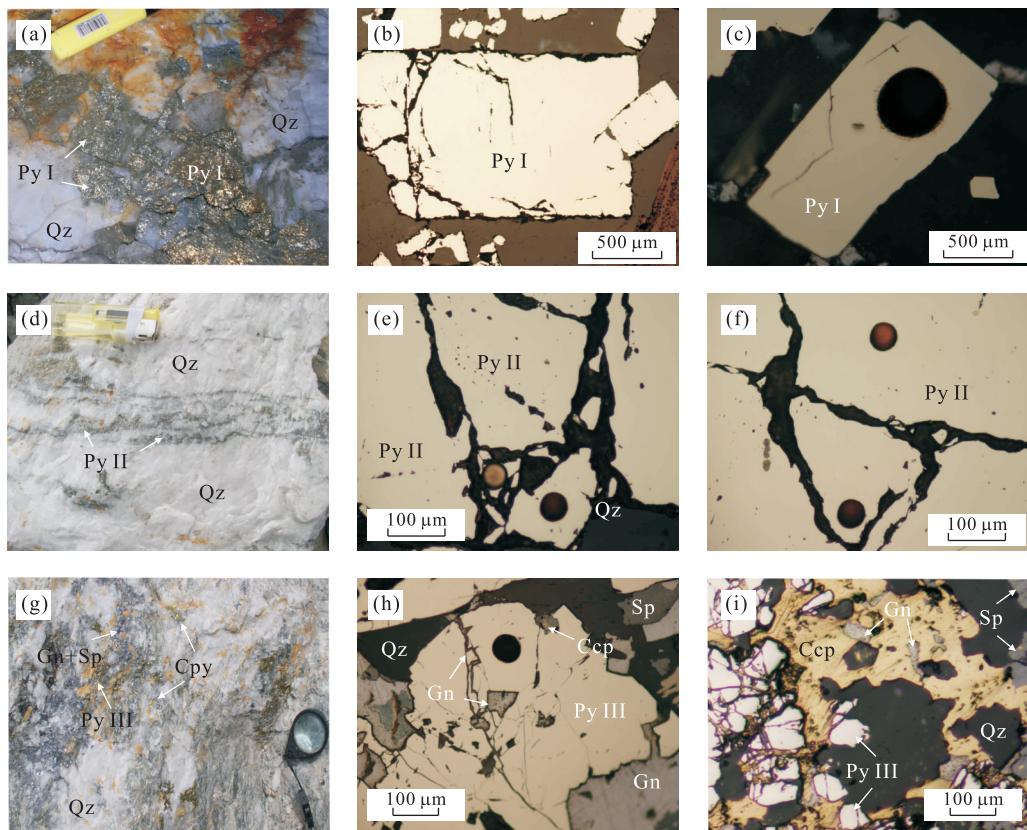


图 5 东桐峪金矿床中不同世代黄铁矿的结构、形态及分布特征

Fig.5 Photographs and reflected-light photomicrographs showing different textures and morphologies of different generations of pyrites from Dongtongyu gold deposit

a~c.粗粒第1世代黄铁矿(PyI)晶体,以自形、立方体晶形呈斑点状散布于乳白色石英中;d~f.中细粒第2世代黄铁矿(PyII)呈半自形—他形,细脉状、网脉状等分布于烟灰色石英脉中,该世代黄铁矿碎裂尤为发育,形成众多裂隙被石英等矿物胶结;g~i.中细粒第3世代黄铁矿(PyIII)与黄铜矿、方铅矿及闪锌矿等硫化物密切共生,黄铁矿颗粒中常存在其他硫化物的包裹体,如方铅矿、黄铜矿等;图c,e,f,i中位于黄铁矿颗粒内的圆圈为激光剥蚀产生的剥蚀坑;Py.黄铁矿;PyI.第1世代黄铁矿;PyII.第2世代黄铁矿;PyIII.第3世代黄铁矿;Cpy.黄铜矿;Ccp.黄铜矿;Gn.方铅矿;Sp.闪锌矿;Qz.石英

常发育有其他硫化物的包裹体,如闪锌矿、黄铜矿等(图 5i~5j).该世代黄铁矿(PyIII)主要形成于多金属硫化物阶段.

3 样品描述及分析方法

将样品磨制成光片和探针片(厚度约为100 μm),利用偏光显微镜进行详细的矿相学观察,查明样品的矿物组成、结构构造及共生关系.本文在国内外两个不同的实验室利用激光剥蚀等离子体耦合质谱仪(LA-ICP-MS)对黄铁矿的微量元素组成进行原位半定量和定量分析.

黄铁矿微量元素的半定量分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成.前人研究表明,LA-ICP-MS 单点剥蚀信号的强度与

样品中微量元素的组成和含量有很好的对应关系(Koglin *et al.*, 2010),因此剥蚀信号曲线能较好地反映样品中微量元素的相对含量及相关关系(Ciobanu *et al.*, 2009; Sung *et al.*, 2009).本文采用激光剥蚀瞬态信号强度(counts per second,简称 cps)随剥蚀时间变化及不同微量元素的 cps 相关关系来分析不同硫化物样品中 Au、Ag、Te、As 等元素的相对含量及分布特征.激光剥蚀标样采用 NIST610.激光剥蚀系统为德国 MicroLas 公司生产的 GeoLas 2005,四级杆 ICP-MS 为 Agilent 7500a.激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合.在等离子体中心气流(Ar+He)中加入了少量氮气,以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度(Hu *et al.*, 2008).激光剥蚀采用 193 nm ArF 准分子激光器,单脉冲的能量强度为 48 mJ,脉冲频率为

8 Hz,剥蚀孔径分别为 $32 \mu\text{m}$ 与 $44 \mu\text{m}$,以单点扫描方式剥蚀样品及标样。每个时间分辨分析数据包括大约 20~30 s 的空白信号和 50 s 的样品信号。详细的仪器操作条件见 Liu *et al.*(2008)。检测的元素包括 ^{49}Ti 、 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{56}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{61}Ni 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{72}Ge 、 ^{75}As 、 ^{82}Se 、 ^{85}Rb 、 ^{88}Sr 、 ^{95}Mo 、 ^{109}Ag 、 ^{115}In 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{126}Te 、 ^{197}Au 、 ^{202}Hg 、 ^{205}Tl 、 ^{208}Pb 、 ^{209}Bi 。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正等)采用软件 ICPMSDataCal(Liu *et al.*, 2008, 2010)完成。

黄铁矿微量元素的定量分析在澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床学研究中心进行。激光剥蚀标样采用 STDGL-2b2(Danyushevsky *et al.*, 2012)。实验分析仪器为配备 213 nm 激光探针的 Agilent 4500 型四级杆质谱仪。激光剥蚀过程中通入纯的氮气(0.7 L/min)，氮气运载剥蚀物质离开剥蚀舱后与氩气(1.23 L/min)均匀混合，之后进入质谱仪进行元素含量测定。激光剥蚀实验为点分析，采用激光斑束直径为 $35\text{--}50 \mu\text{m}$ ，频率为 5 Hz，激光能量约为 $4\text{--}5 \text{ J/cm}^2$ 。每个剥蚀点的分析时间为 90 s，其中包括 30 s 的空白背景值测定和 60 s 的激光剥蚀样品

信号测定。具体实验条件可参考 Large *et al.*(2009)。测试元素包括 ^{49}Ti 、 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{56}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{61}Ni 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{72}Ge 、 ^{75}As 、 ^{82}Se 、 ^{85}Rb 、 ^{88}Sr 、 ^{95}Mo 、 ^{109}Ag 、 ^{115}In 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{125}Te 、 ^{197}Au 、 ^{202}Hg 、 ^{205}Tl 、 ^{208}Pb 、 ^{209}Bi 。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的数据图谱选择等)依据 Longerich *et al.*(1996)标准方法采用 SILLS 软件进行处理。

4 分析结果

东桐峪金矿床不同阶段黄铁矿的 LA-ICP-MS 微量元素分析结果列于表 1 中(其中 DT43 为 PyI 黄铁矿, DT65 为 PyII 黄铁矿, DT42 为 PyIII 黄铁矿)。在所分析的微量元素中,除成矿元素(Au、Ag、Cu、Pb、Zn)和部分亲铜、亲铁元素(Co、Ni、As、Te)的含量普遍高于检测限以外,其他元素如 ^{49}Ti 、 ^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{56}Fe 、 ^{72}Ge 、 ^{85}Rb 、 ^{88}Sr 、 ^{95}Mo 、 ^{115}In 、 ^{118}Sn 、 ^{202}Hg 、 ^{205}Tl 、 ^{209}Bi 均部分或者大多数低于检测限,对这些极低含量的微量元素将不作进一步讨论分析。

表 1 小秦岭东桐峪金矿床不同世代黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析结果

Table 1 Trace elements analysis for different generations of pyrites from Dongtongyu gold deposit, Xiaoqinling

样品编号	黄铁矿世代	微量元素含量(10^{-6})								
		Co	Ni	As	Au	Ag	Te	Cu	Pb	Zn
DT43-1	PyI	112.15	9.33	0.68	0.06	0.15	0.20	0.33	0.14	—
DT43-2	PyI	301.58	39.62	1.01	—	—	0.06	0.28	0.04	—
DT43-3	PyI	12.60	1.17	39.20	—	—	0.48	—	0.05	—
DT43-4	PyI	0.17	0.06	40.40	—	—	0.15	—	0.02	0.19
DT43-5	PyI	1.17	1.08	—	0.01	0.03	0.43	2.68	0.08	0.28
DT43-6	PyI	0.61	0.39	—	—	—	0.78	0.62	0.01	—
DT43-7	PyI	7.81	4.40	1.86	0.04	0.05	0.02	0.64	1.21	—
DT65-1	PyII	134.26	9.69	0.98	0.40	0.66	0.65	0.37	0.36	0.22
DT65-2	PyII	1.21	1.11	—	0.30	0.64	1.41	38.56	0.38	0.29
DT65-3	PyII	150.76	15.04	21.08	0.59	48.05	0.17	57.13	5.35	2.27
DT65-4	PyII	72.67	60.11	0.99	0.16	3.54	1.49	2.72	1.29	0.39
DT65-5	PyII	13.31	10.08	—	0.18	0.96	0.85	3.79	0.15	—
DT65-6	PyII	126.13	18.59	12.97	0.10	0.89	—	4.58	0.10	0.20
DT65-7	PyII	77.80	47.88	10.94	0.12	1.11	—	23.15	8.78	—
DT42-1	PyIII	3.65	3.26	0.80	35.58	109.94	79.79	38.45	16.17	4.96
DT42-2	PyIII	3.47	3.24	0.72	13.30	39.20	29.18	121.68	8.72	3.21
DT42-3	PyIII	1.47	0.82	—	1.33	3.79	2.43	3.82	1.15	0.30
DT42-4	PyIII	5.87	5.71	—	4.36	14.26	6.98	11.90	2.10	3.91
DT42-5	PyIII	0.59	0.40	—	5.84	127.16	17.81	48.34	0.98	2.68
DT42-6	PyIII	1.21	1.33	—	13.76	6.43	23.82	2.22	20.70	—
DT42-7	PyIII	1.24	1.15	—	3.57	9.11	7.84	1.93	30.31	—

注:—代表检测限以下。

4.1 不同世代黄铁矿中元素的 LA-ICP-MS 剥蚀信号曲线分析

不同世代黄铁矿(PyI、PyII 及 PyIII)中代表性元素的 LA-ICP-MS 剥蚀信号曲线如图 6 所示。可以看出,不同成矿阶段的黄铁矿颗粒中,Au、Ag、Te、As 等微量元素的含量明显不同。第 1 世代黄铁矿(PyI)颗粒的 Au、Ag 和 Te 信号强度均很低,与背景值接近(图 6a),显示早阶段粗粒黄铁矿中 Au、Ag 和 Te 含量较低,但含有少量 As(图 6a)。第 2 世代黄铁矿(PyII)的 Au、Ag 及 Te 元素的信号强度略有升高,而 As 的信号强度较低且与 Au、Ag 及 Te 的信号曲线无关联,暗示有微量或少量的 Au、Ag 和 Te,但 As 与 Au、Ag 无相关性(图 6b)。第 3 世代黄铁矿(PyIII)颗粒的 LA-ICP-MS 剥蚀图像与前两个世代黄铁矿(PyI、PyII)显著不同(图 6c~f),该世代黄铁矿中金的剥蚀信号强度很高,Ag 及 Te 信号强度也很高且与 Au 的信号曲线近于平行,说明第 3 世代黄铁矿(PyIII)中 Au、Ag 和 Te 具有密切的相关关系。此外,As 的信号强度均很低,基本上都在本底附近变化,表明黄铁矿中基本不含 As。

黄铁矿中不同微量元素信号强度相关图解进一步揭示了 Au 与 Ag、Te、As 的相关关系(图 7)。东桐峪金矿床中 PyIII 黄铁矿中 As 的信号强度较弱,但 Au、Ag 和 Te 均强烈富集,且 Au 与 Te、Ag 之间存在显著且稳定的线性正相关,而与 As 没有一致的

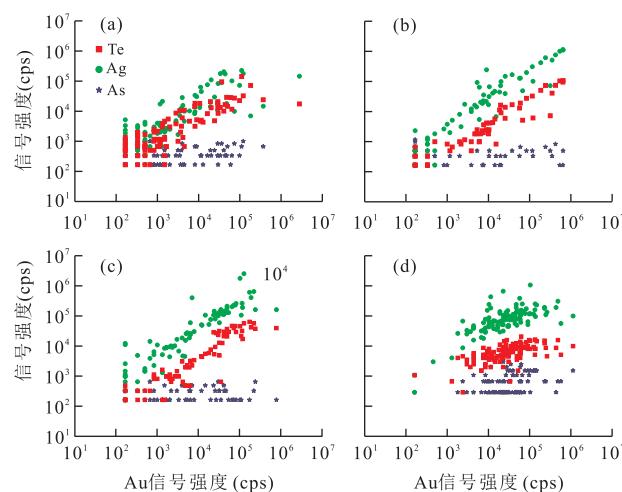


图 7 东桐峪金矿床第 3 世代(PyIII)黄铁矿中 Au 与 Ag-Te-As 的相关关系

Fig.7 Au, Ag, Te, and As absolute cps values for the third generation (PyIII) pyrites from Dongtongyu gold deposit

正相关关系。

4.2 不同世代黄铁矿中微量元素含量

东桐峪金矿床中 3 种不同类型黄铁矿的微量元素含量分布差异显著(表 1, 图 8)。第 1 世代黄铁矿(PyI)中 Co 的含量为 $0.17 \times 10^{-6} \sim 301.58 \times 10^{-6}$, 平均值为 62.30×10^{-6} ; Ni 的含量为 $0.06 \times 10^{-6} \sim 39.62 \times 10^{-6}$, 平均值为 8.01×10^{-6} ; Co/Ni 比值为 1.08~12.02。该阶段黄铁矿具有较高的 As 含量(图

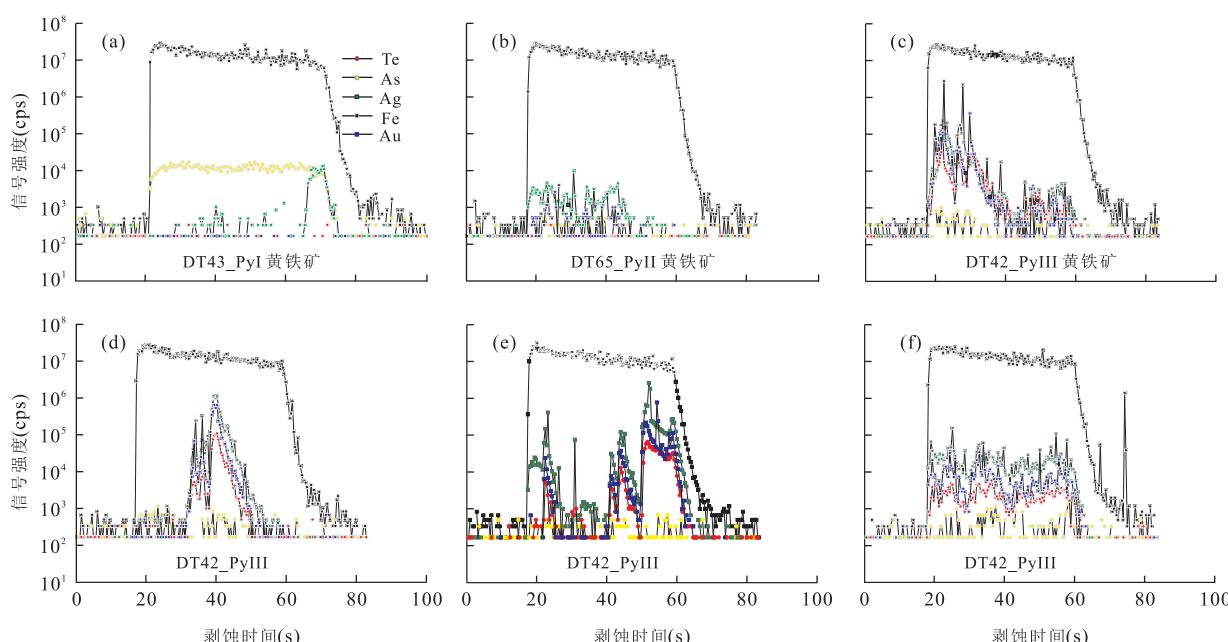


图 6 东桐峪金矿床不同世代黄铁矿中微量元素的 LA-ICP-MS 剥蚀曲线

Fig.6 Time-resolved laser ablation depth-profiles of representative grains of different stage pyrites from Dongtongyu gold deposit

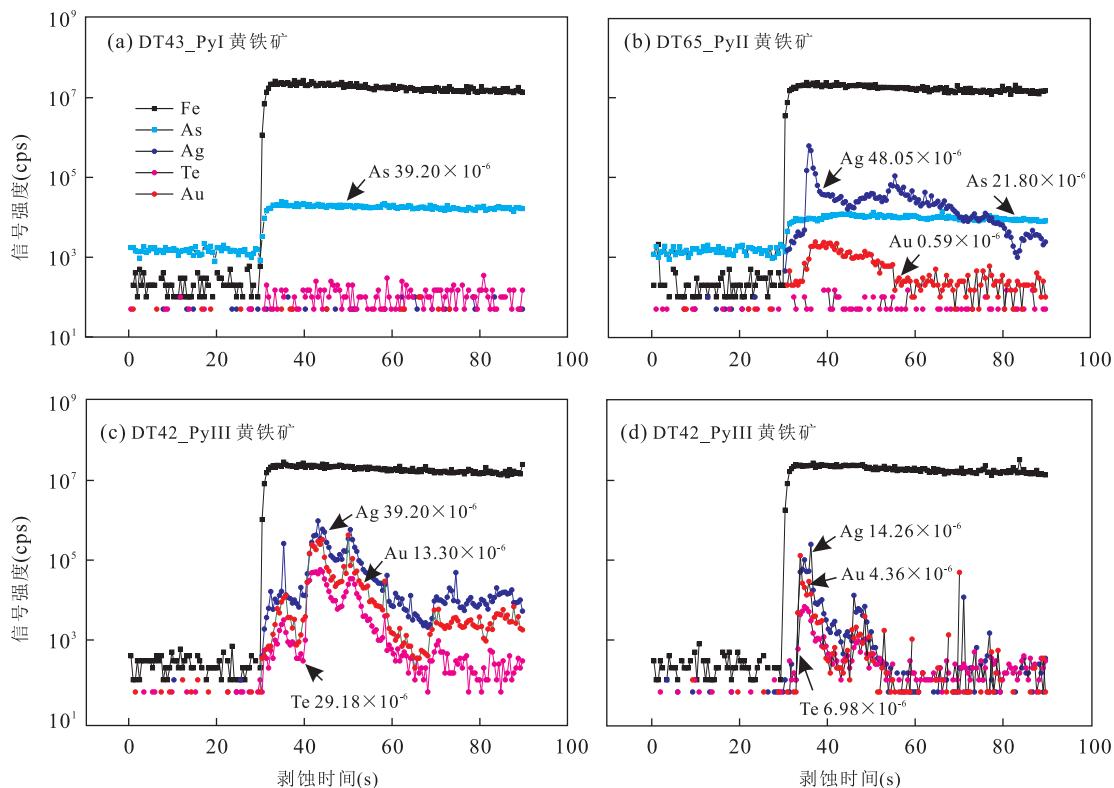


图 8 东桐峪金矿床不同世代黄铁矿中不同元素的 LA-ICP-MS 图解

Fig.8 Time-resolved laser ablation depth-profiles of representative grains of pyrites

8a),除两个点的 As 含量低于检测限外,其他测点获得的 As 含量范围为 $0.68 \times 10^{-6} \sim 40.40 \times 10^{-6}$,平均值为 16.63×10^{-6} .Au、Ag、Te、Cu、Pb 和 Zn 含量较低且大多数情况下低于检测限,其中,Au 含量仅 3 个点高于检测限,为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.06 \times 10^{-6}$,平均值为 0.04×10^{-6} ;Ag 含量为 $0.03 \times 10^{-6} \sim 0.15 \times 10^{-6}$,平均值为 0.08×10^{-6} ;Te 含量为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.78 \times 10^{-6}$,平均值为 0.30×10^{-6} ;Cu 含量为 $0.28 \times 10^{-6} \sim 2.68 \times 10^{-6}$,平均值为 0.91×10^{-6} ;Pb 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 1.21 \times 10^{-6}$,平均值为 0.22×10^{-6} ;Zn 含量为 $0.19 \times 10^{-6} \sim 0.28 \times 10^{-6}$,平均值为 0.23×10^{-6} .

第 2 世代黄铁矿(PyII)的 Co、Ni 含量较高且较稳定,其中 Co 的含量为 $1.21 \times 10^{-6} \sim 150.76 \times 10^{-6}$,平均值为 82.30×10^{-6} ;Ni 的含量为 $1.11 \times 10^{-6} \sim 60.11 \times 10^{-6}$,平均值为 23.21×10^{-6} ;Co/Ni 比值为 $1.09 \sim 13.86$.该阶段黄铁矿除两个点中 As 含量低于检测限,其他测点获得 As 含量范围为 $0.98 \times 10^{-6} \sim 21.08 \times 10^{-6}$,平均值为 9.39×10^{-6} (图 8b).与 PyI 相比,PyII 的 Au、Ag、Te、Cu、Pb 和 Zn 含量明显升高,其中 Au 含量为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 0.59 \times 10^{-6}$,平均值为 0.26×10^{-6} ;Ag 含量为

$0.64 \times 10^{-6} \sim 48.05 \times 10^{-6}$,平均值为 7.98×10^{-6} ;除两个点的 Te 含量低于检测限外,其他测点获得的 Te 含量为 $0.17 \times 10^{-6} \sim 1.49 \times 10^{-6}$,平均值为 0.91×10^{-6} ;Cu 含量为 $0.37 \times 10^{-6} \sim 57.13 \times 10^{-6}$,平均值为 18.61×10^{-6} ;Pb 含量为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 8.78 \times 10^{-6}$,平均值为 2.34×10^{-6} ;Zn 含量为 $0.20 \times 10^{-6} \sim 2.27 \times 10^{-6}$,平均值为 0.68×10^{-6} .

第 3 世代黄铁矿(PyIII)的 Co 和 Ni 含量均较低,其中 Co 含量为 $0.59 \times 10^{-6} \sim 5.87 \times 10^{-6}$,平均值为 2.50×10^{-6} ;Ni 含量为 $0.40 \times 10^{-6} \sim 5.71 \times 10^{-6}$,平均值为 2.27×10^{-6} ;Co/Ni 比值为 $0.91 \sim 1.80$.黄铁矿中 As 的含量大部分数值低于检测限,仅两个点略高,含量分别为 0.72×10^{-6} 和 0.80×10^{-6} .PyIII 最显著的特征是 Au、Ag、Te、Cu、Pb 和 Zn 的含量均较高(图 8c~8d):其中 Au 含量为 $1.33 \times 10^{-6} \sim 35.58 \times 10^{-6}$,平均值为 11.11×10^{-6} ;Ag 含量为 $3.79 \sim 127.16 \times 10^{-6}$,平均值为 44.27×10^{-6} ;Te 含量为 $2.43 \times 10^{-6} \sim 79.79 \times 10^{-6}$,平均值为 23.98×10^{-6} ;Cu 含量为 $1.93 \times 10^{-6} \sim 121.68 \times 10^{-6}$,平均值为 32.62×10^{-6} ;Pb 含量为 $0.98 \times 10^{-6} \sim 30.31 \times 10^{-6}$,平均值为 11.45×10^{-6} ;Zn 含量为 $0.30 \times 10^{-6} \sim 4.96 \times 10^{-6}$,平均值为 3.01×10^{-6} .

5 讨论

5.1 黄铁矿的微量元素组成特征

如前所述,东桐峪金矿床中不同世代黄铁矿(PyI、PyII 及 PyIII)Co、Ni、Au、Ag、Te、As 含量及其分布特征具有显著差异。从 LA-ICP-MS 元素剥蚀信号图像上可见,所有黄铁矿的 Co、Ni 信号较为平坦,而且与 Fe 的谱线近乎平行(图 9),表明亲铁元素 Co、Ni 主要以类质同象的形式赋存于黄铁矿中。不同世代黄铁矿的 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值也具有规律性变化,黄铁矿的 Co/Ni 比值基本上都大于 1(均值为 3.9;图 10a),且 PyIII 的 Co、Ni 含量和 Co/Ni 比值明显低于 PyII 和 PyI,与 PyIII 的形成温度较低导致 Co、Ni 在黄铁矿中的类质同像能力降低有关。

实验研究表明(Seward, 1973),在温度 $<350^{\circ}\text{C}$ 、pH 值近中性的富硫成矿热液中 Au 主要以络合物 $\text{Au}(\text{HS})^0$ 的形式存在,由于富砷黄铁矿对 Au 离子的吸附及 As^- 以类质同像的形式替代黄铁矿中的 S^- ,成矿流体中的金常以固溶体(Au^+)形式进入含砷黄铁矿中,因此含砷黄铁矿中 Au 与 As 常存在显著的线性关系(Cook and Chrysoulis, 1990; Ashley et al., 2000; Pals et al., 2003; Reich et al., 2005)。东桐峪金矿床中 PyI 的 As 含量较高但 Au 含量却很低,PyII 的 As 含量较 PyI 偏低而金含量却偏高,PyIII 的 Au 含量最高却几乎不含 As。以上分析结果表明,东桐峪金矿床黄铁矿中 Au 的富集与 As 无关(图 10b)。这种情况也出现在小秦岭矿集区杨砦峪金矿床中,不同世代黄铁矿的 LA-ICP-MS 分析信号曲线显示 As 的信号强度均较低,尤其是第 3 世代黄铁矿中仅一个颗粒出现 As 略高

于背景值的信号(Bi et al., 2011)。

另一方面,黄铁矿中 Au 和 Ag、Te 之间存在较强的正相关关系,其中尤以 PyIII 最为明显(图 10c~10d)。PyI 的 Au、Ag、Te 含量常低于检测限,仅少数分析点略高(Au、Ag 和 Te 的平均含量分别为 0.03×10^{-6} 、 0.06×10^{-6} 和 0.60×10^{-6}),PyII 的 Au、Ag 和 Te 平均含量依次为 0.30×10^{-6} 、 8.00×10^{-6} 和 1.10×10^{-6} ,均比 PyI 的相应元素含量高。PyIII 的 Au、Ag 和 Te 含量显著增加,其中 Au 含量为 $1.30 \times 10^{-6} \sim 35.60 \times 10^{-6}$ 、Ag 含量为 $3.80 \times 10^{-6} \sim 109.90 \times 10^{-6}$ 和 Te 含量为 $2.40 \times 10^{-6} \sim 79.80 \times 10^{-6}$,且 Au 与 Te 之间存在显著且稳定的线性正相关关系。据此可以认为,Te(而不是 As)对东桐峪金矿床形成过程中金的搬运和富集具有重要作用(Afifi et al., 1988a, 1988b; Ciobanu et al., 2006, 2010; Bi et al., 2011; Grundler et al., 2013; Bristol et al., 2015)。

5.2 黄铁矿中碲的沉淀机制

碲是地壳中典型的分散元素(丰度为 $1 \times 10^{-9} \sim 16 \times 10^{-9}$),它与硫的地球化学性质相似,因此主要在硫化物中富集(涂光炽, 2000)。已有研究显示,碲的地球化学性质比传统的认识要活跃得多,它不仅可以形成独立的碲化物矿物(涂光炽, 2000),还可以发生大规模富集形成伴生或独立的矿床(陈毓川等, 1994)。如斐济的 Emperor(Ahmad et al., 1987)、美国的 Cripple Creek(Thompson et al., 1985; Ahmad et al., 1987)、西澳的 Golden Mile(Shackleton et al., 2003)等金矿床中都发现有大量种类丰富的碲化物。华北北缘的东坪(张佩华, 2000; 毛景文等, 2003)和三道湾子(Zhai and Liu, 2014)、胶东乳山(刘建朝等, 2010)、小秦岭杨砦峪(Jian et al., 2014)、樊岔(任志媛等, 2011)等石英脉型金矿床也

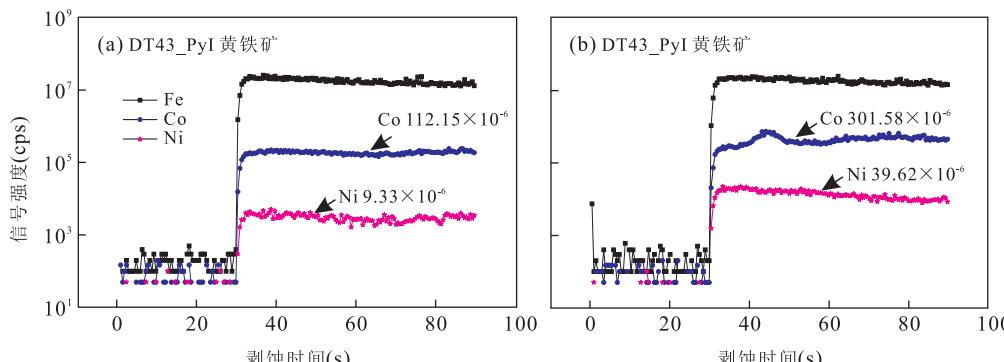


图 9 东桐峪金矿床第 1 世代(PyI)黄铁矿中 Co、Ni 元素在黄铁矿颗粒中的分布及含量

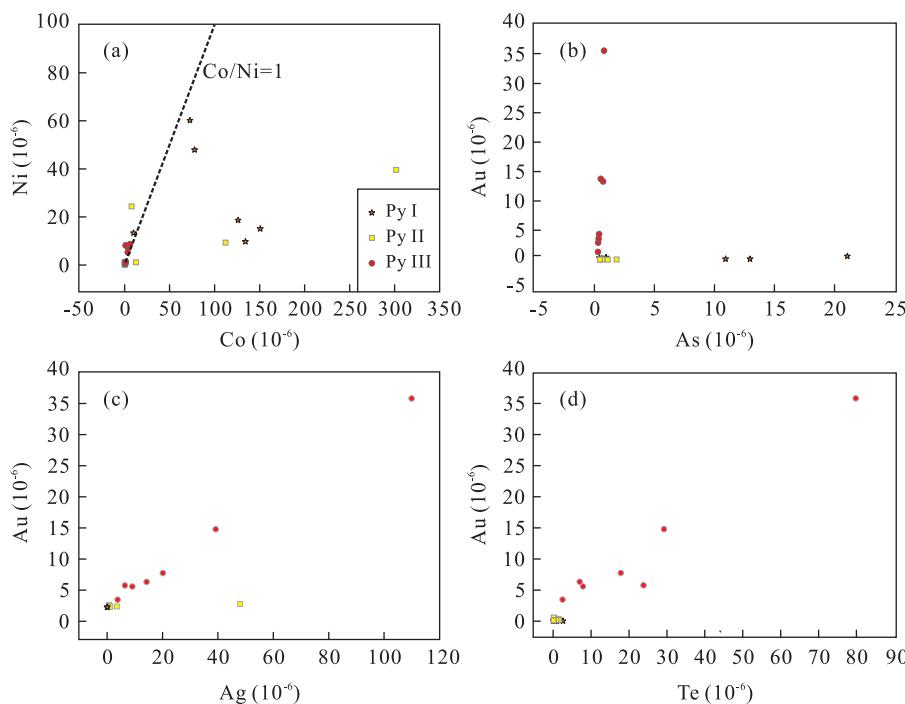


图 10 东桐峪金矿床不同世代黄铁矿中 Co-Ni、Au-Ag、Au-Te、Au-As 含量及相关性

Fig.10 The absolute contents and correlation between Co and Ni, Au and Ag, Au and Te, Au and As from the different generations of pyrites in the Dongtongyu gold deposit

相继发现大量含 Au-Ag 碲化物,金一碲系列矿物是仅次于金一银矿物的一种重要的金矿物种类(Bi *et al.*, 2011);小秦岭金渠金矿床 S16 号脉中 Te 含量高达 1 565 g/t(薛良伟等,2004)。

碲的迁移和沉淀受成矿流体的温度、硫逸度、碲逸度等综合因素的影响,因此对碲化物的研究可为金矿床的成矿作用及成矿机制提供重要信息(Barton and Skinner, 1979; Afifi *et al.*, 1988a; Cook and Ciobanu, 2004; Cepedal *et al.*, 2006)。一般认为,只有在硫的浓度(或逸度)较低而碲逸度较高的条件下,才有可能形成独立的碲化物矿物(涂光炽, 2000)。东桐峪金矿床中 PyI 和 PyII 不含或含有很低的 Te 和 Au,显示成矿早阶段流体的硫逸度很高而碲逸度很低,因而形成大量贫碲贫金的黄铁矿。PyIII 富集 Te、Au 及 Ag 等微量元素,且 Te 与 Au、Ag 存在显著的正相关性,显示 Au、Ag 可能与 Te 以熔融态的微细粒固溶体共同迁移、富集与沉淀(Seward, 1973; McPhail, 1995)。类似的现象也见于小秦岭地区南矿带的杨砦峪大型金矿床:该矿床的黄铁矿沉淀也分为 3 个阶段(PyI、PyII 和 PyIII),其中 PyIII 阶段未见碲化物,但 LA-ICP-MS 分析显示黄铁矿中 Te 的含量很高且与 Au、Ag 之间存在显著的正相关关系,表明晚期黄铁矿中存在不可见的

次显微含金、银碲化物包裹体,PyIII 之后则沉淀大量可见金、银碲化物,后者主要分布在石英和硫化物的显微裂隙中(Bi *et al.*, 2011)。基于此,我们将东桐峪金矿床(以及小秦岭地区其他富碲的金矿床)的碲化物富集过程划分为两个阶段:早阶段主要在黄铁矿中形成次显微不可见的含金碲化物,与多金属硫化物阶段的黄铁矿近于同时形成,可能与成矿流体物理化学条件的局部改变导致碲逸度短暂或局部升高有关;晚阶段可能主要呈可见的碲金化物赋存在石英或硫化物的裂隙中,很少或未见共存的硫化物(Bi *et al.*, 2011)。

碲化物在不同成矿阶段的含量和赋存形式的差异主要反映了成矿流体中硫逸度(f_{S_2})和碲逸度(f_{Te_2})的相对变化,这是因为碲化物通常形成于 f_{S_2} 较低而 f_{Te_2} 较高的流体体系(Barton and Skinner, 1979; Afifi *et al.*, 1988a)。东桐峪金矿床的成矿早阶段主要形成大量硫化物(黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿及方铅矿等),这些硫化物的大量沉淀将消耗成矿流体中的硫,使流体的 f_{S_2} 迅速降低而 f_{Te_2} 相对升高,并最终在成矿晚阶段沉淀大量碲化物。如果这种机制可能(碲化物的形成严格受控于硫逸度和碲逸度),则说明成矿流体体系中碲的初始浓度就较高,只是早期成矿流体的高温高硫逸度条件抑制了碲化物的

沉淀,因为如果不是这样,成矿流体即使演化到成矿作用晚阶段碲也难以达到饱和而形成碲化物。另一种可能是早期成矿流体中碲的含量本来就很低,在成矿晚期或晚阶段因外部富 Te 流体加入到成矿热液中导致碲含量和逸度的升高和碲化物的沉淀。毕诗健(2011)的流体包裹体研究表明,包括东桐峪在内的小秦岭地区金矿床的流体混合并非金矿化的主要机制,暗示这些金矿床的初始成矿流体富碲。

5.3 黄铁矿中碲的来源及对矿床成因的指示

查明碲的来源对于探讨东桐峪金矿床的成矿金属元素来源和矿床成因具有重要意义。然而,目前还未有合适、有效的方法对金矿床中碲的物质来源进行限定,部分学者认为碲化物的 Te 同位素有可能成为成矿物质来源的示踪剂(Ciobanu *et al.*, 2006; Fornadel *et al.*, 2014),但迄今为止国际上还未见相关的成果报道。但一个值得注意的事实是,目前所报道的富含碲化物的矿床大多数出现在与岩浆作用有关的矿床类型中。这些矿床包括浅成低温热液型金矿床(Pals *et al.*, 2003; Plotinskaya *et al.*, 2006; Yuningsih *et al.*, 2012; Zhai and Liu, 2014)、块状硫化物矿床(Törmänen and Koski, 2005)、矽卡岩型铜金矿床(Cepedal *et al.*, 2006)、斑岩型金矿床(Ciobanu *et al.*, 2006)、岩浆铜镍硫化物矿床(Helmy, 2005)、与碱性岩有关的金矿床(张佩华, 2000; 毛景文等, 2003; Cook *et al.*, 2009)等。上述各类矿床均直接与岩浆岩相关。某些产于前寒武纪克拉通的脉状金矿床或造山型金矿床也发育碲化物(Shackleton *et al.*, 2003; Oberthür and Weiser, 2008; Ciobanu *et al.*, 2010)。虽然这类矿床与岩浆岩的关系还存在争议,但至少其中一部分矿床的成因与岩浆活动有关,如北美科迪勒拉造山带北部的 Tintina 金成矿带中发育的脉状金矿床及韩国 Cheonan 成矿带的 Yuryang Au-Te 矿床(Sillitoe *et al.*, 1998; Pak *et al.*, 2006)。

早在 30 多年前,Boyle(1979)在总结世界上碲化物型金矿床的矿化特征时就强调了碲化物与火成岩的关系。Fulignati and Sbrana(1998)在意大利 La Fossa 现代火山喷气口附近的蚀变岩中发现大量自然碲、自然金颗粒和异常高的 Bi、Pb、Te 和 Tl 含量,认为 Te 和 Bi 主要来自岩浆脱气。Rubin(1997)对夏威夷 Loihi 海山喷气口的热液组分研究也显示,Te 和其他挥发性金属主要来源于深部岩浆的脱气。邵克忠和栾文楼(1989)发现华北克拉通南缘祁雨沟爆破角砾岩型金矿床中存在大量 Au-Ag-Te 系列矿物;流体包裹体和

稳定同位素特征已经证明祁雨沟金矿床的成矿物质(包括碲)来自岩浆和/或地幔(Chen *et al.*, 2009; Fan *et al.*, 2011)。据此可以初步推断,东桐峪金矿床中的碲可能主要来源于岩浆或地幔的脱气作用,这与 Li *et al.*(2012)的认识一致。

最近的区域成岩成矿研究也支持东桐峪金矿床的成矿物质来自岩浆。最新年代学研究结果表明,小秦岭地区绝大多数金矿床形成于晚侏罗至早白垩世(154~118 Ma; Li *et al.*, 2012)。这一时间与小秦岭变质核杂岩及同一地区和邻近地区的中酸性—中基性侵入岩形成时间一致,如小秦岭变质核杂岩形成于 142~123 Ma(张进江等, 1998);小秦岭地区及其南侧的老牛山侵入杂岩、蓝田、牧户关、蟒岭岩体等中酸性岩基含有大量暗色微粒包体并有基性岩脉的侵入,这些基性岩脉和暗色微粒包体的锆石 U-Pb 年龄为 150 Ma 左右(Ding *et al.*, 2011; 胡浩等, 2011; Liu *et al.*, 2013);小秦岭地区东侧太山庙铝质 A 型花岗岩的侵位年龄为 115±2 Ma(叶会寿等, 2008)和嵩县—宝丰盆地中的钾玄质火山岩的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄为 117±2 Ma(谢桂青等, 2007)。变质核杂岩、双峰式岩浆活动以及 A 型花岗岩等广泛发育均表明晚侏罗—早白垩世时期华北克拉通南缘广大地区受岩石圈伸展的构造背景控制(Mao *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012)。在同一时期,区内晚中生代金矿床含金石英脉中石英 H-O 同位素组成位于岩浆水范围内、或岩浆水与大气降水线之间,表明成矿流体主要来自于岩浆体系(朱日祥等, 2015)。另外,不同金矿床中 C 同位素组成主要为 $-7 \times 10^{-3} \sim -3 \times 10^{-3}$ (毕诗健, 2011),与花岗岩类侵入岩和玄武岩中的高温碳同位素组成一致(Hoefs, 2009),暗示部分成矿热液可能来自岩浆冷却过程中的脱挥发份或地幔脱气过程。毕诗健(2011)通过含金黄铁矿及有关脉石矿物的稀有气体同位素(He、Ne、Ar)研究,揭示小秦岭金矿成矿流体中有大量地幔组分($>25\%$ 的地幔源 He 和以地幔来源为主的 Ne)和岩浆组分,进一步说明由幔源和壳源岩浆发生脱挥发分作用形成的热液是小秦岭地区金矿成矿流体的重要组成部分(Li *et al.*, 2012)。区内不同金矿床硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围较为集中($2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$),暗示其硫的来源具有深源性(毕诗健, 2011; Li *et al.*, 2012),可能的来源包括太华群变质岩、中生代岩浆和地幔。赋存于前寒武纪变质地体中的金矿床其硫源可能主要与赋矿岩石的绿片岩相或角闪岩相变质作用有关,变质脱挥发分

被认为是基性火山岩中大量硫进入成矿流体的重要机制(Phillips and Powell, 2010).但小秦岭地区赋矿围岩—太华群的变质作用发生于晚太古代至古元古代早期(倪志耀等,2003),而金矿床形成于晚中生代(Li et al., 2012).显然,成矿流体中的硫不可能来自太华群,最可能的来源为岩浆和/或地幔脱挥发分(卢欣祥等,2003).综上所述认为,东桐峪及小秦岭其他金矿床中普遍存在的 Te-Au-Ag 富集特征,可能反映成矿物质/成矿流体可能来自深部岩浆的脱挥发分或地幔脱气,而与区域变质作用的关系不大.

6 结论

(1)东桐峪石英脉型金矿床中的黄铁矿可依次划分成 3 个世代(PyI、PyII 和 PyIII),且不同世代的黄铁矿具有不同的矿物结构及矿物共生组合特征.

(2)小秦岭东桐峪金矿床中的 Te(而不是 As)对金的搬运和富集具有重要作用.不同世代黄铁矿中 Au、Ag、Te、As 等微量元素的含量及其分布特征具有较显著的差异性,主要表现为第 3 世代黄铁矿中 Au 与 Te 尤为富集且两者存在显著和稳定的线性正相关关系,而与 As 没有一致的相关性.

(3)东桐峪金矿床中不同成矿阶段碲化物的富集沉淀过程对应于成矿流体中(f_{S_2})和碲逸度(f_{Te_2})的相对变化.富含碲化物的矿床与岩浆作用存在密不可分的成因联系,东桐峪金矿床的成矿流体/成矿物质可能来自深部岩浆的脱挥发分或地幔脱气.

致谢:感谢塔斯马尼亚大学国家优秀矿床学研究中心 David Cooke 教授和 Leonid Danyushevsky 教授在 LA-ICP-MS 实验中提供帮助.

References

- Afifi, A.M., Kelly, W.C., Essene, E.J., 1988a. Phase Relations among Tellurides, Sulfides, and Oxides: I. Thermochemical Data and Calculated Equilibria. *Economic Geology*, 83(2):377–394. doi:10.2113/Gsecongeo.83.2.377
- Afifi, A.M., Kelly, W.C., Essene, E.J., 1988b. Phase Relations among Tellurides, Sulfides, and Oxides: II. Applications to Telluride-Bearing Ore Deposits. *Economic Geology*, 83(2):395–404. doi:10.2113/Gsecongeo.83.2.395
- Ahmad, M., Solomon, M., Walsh, J. L., 1987. Mineralogical and Geochemical Studies of the Emperor Gold Telluride Deposit, Fiji. *Economic Geology*, 82(2):345–370. doi:10.2113/Gsecongeo.82.2.345
- Ashley, P.M., Creagh, C.J., Ryan, C.G., 2000. Invisible Gold in Ore and Mineral Concentrates from the Hillgrove Gold-Antimony Deposits, Nsw, Australia. *Mineralium Deposita*, 35 (4): 285 – 301. doi: 10.1007/S001260050242
- Baker, T., Mustard, R., Brown, V., et al., 2006. Textural and Chemical Zonation of Pyrite at Pajingo: A Potential Vector to Epithermal Gold Veins. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 6(4):283–293. doi:10.1144/1467-7873/05-077
- Barton, P.B., Skinner, B.J., 1979. Sulfide Mineral Stabilities. In: Barnes, H. L., ed., *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley Interscience, New York, 278–403.
- Bi, S.J., 2011. The Mesozoic Large-Scale Mineralization in the Xiaoqinling Gold District: A Relationship with the Destruction of the North China Craton (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan, 15–74 (in Chinese with English abstract).
- Bi, S.J., Li, J. W., Li, Z. K., 2011. Geological Significance and Geochronology of Paleoproterozoic Mafic Dykes of Xiaoqinling Gold District, Southern Margin of the North China Craton. *Earth Science*, 36(1):17–32 (in Chinese with English abstract).
- Bi, S.J., Li, J. W., Zhou, M. F., et al., 2011. Gold Distribution in As-Deficient Pyrite and Telluride Mineralogy of the Yangzhaiyu Gold Deposit, Xiaoqinling District, Southern North China Craton. *Mineralium Deposita*, 46 (8): 925–941. doi:10.1007/S00126-011-0359-2
- Boyle, R.W., 1979. The Geochemistry of Gold and Its Deposits. Geological Survey of Canada, Ottawa, 280–584.
- Bristol, S.K., Spry, P.G., Voudouris, P. C., et al., 2015. Geochemical and Geochronological Constraints on the Formation of Shear-Zone Hosted Cu-Au-Bi-Te Mineralization in the Stanos Area, Chalkidiki, Northern Greece. *Ore Geology Reviews*, 66: 266 – 282. doi: 10.1016/J.Oregeorev.2014.11.001
- Cabri, L.J., Chryssoulis, S. L., Devilliers, J., et al., 1989. The Nature of ‘Invisible’ Gold in Arsenopyrite. *The Canadian Mineralogist*, 27(3):353–362.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., et al., 2006. Tellurides, Selenides and Bi-Mineral Assemblages from the Rio Narcea Gold Belt, Asturias, Spain: Genetic Implications in Cu-Au and Au Skarns. *Mineralogy and Petrology*, 87 (3 – 4): 277 – 304. doi: 10.1007/S00710006-0127-7
- Chen, L., Cheng, C., Wei, Z. G., 2009. Seismic Evidence for Significant Lateral Variations in Lithospheric Thickness beneath the Central and Western North China Craton.

- Earth and Planetary Science Letters*, 286(1–2):171–183.doi:10.1016/J.Epsl.2009.06.022
- Chen, Y. C., Yin, J. Z., Zhou, J. X., et al., 1994. Geological Characteristics of Dashuigou Tellurium Ore Deposit in Shimian County, Sichuan Province, China. *Scientia Geologica Sinica*, 29(2):165–167 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y. J., Fu, S. G., 1992. Gold Metallogeny of Western Henan Province. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Ciobanu, C. L., Birch, W. D., Cook, N. J., et al., 2010. Petrogenetic Significance of Au-Bi-Te-S Associations: The Example of Maldon, Central Victorian Gold Province, Australia. *Lithos*, 116(1–2):1–17.doi:10.1016/J.Lithos.2009.12.004
- Ciobanu, C. L., Cook, N. J., Pring, A., et al., 2009. ‘Invisible Gold’ in Bismuth Chalcogenides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7):1970–1999.doi:10.1016/J.Gca.2009.01.006
- Ciobanu, C. L., Cook, N. J., Spry, P. G., 2006. Preface–Special Issue: Telluride and Selenides Minerals in Gold Deposits—How and Why? *Mineralogy and Petrology*, 87(3–4):163–169.doi:10.1007/S00710–006–0133–9
- Cook, N. J., Chryssoulis, S. L., 1990. Concentrations of Invisible Gold in the Common Sulfides. *The Canadian Mineralogist*, 28(1):1–16.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., 2004. Bismuth Tellurides and Sulphosalts from the Large Hydrothermal System, Metalliferi Mts, Romania: Paragenesis and Genetic Significance. *Mineralogical Magazine*, 68(2):301–321.doi:10.1180/0026461046820188
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Mao, J. W., 2009. Textural Control on Gold Distribution in As-Free Pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou Gold Deposits, North China Craton (Hebei Province, China). *Chemical Geology*, 264(1–4):101–121.doi:10.1016/J.Chemgeo.2009.02.020
- Danyushevsky, L., Robinson, P., Gilbert, S., 2012. Routine Quantitative Multi-Element Analysis of Sulphide Minerals by Laser Ablation ICP-MS: Standard Development and Consideration of Matrix Effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1):51–60.doi:10.1144/1467–7873/09–244
- Dewaele, S., Muchez, P., Hertogen, J., 2007. Production of a Matrix-Matched Standard for Quantitative Analysis of Iron Sulphides by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry by Welding: A Pilot Study. *Geologica Belgica*, 10(1–2):109–119.
- Ding, L. X., Ma, C. Q., Li, J. W., et al., 2011. Timing and Genesis of the Adakitic and Shoshonitic Intrusions in the Laoniushan Complex, Southern Margin of the North China Craton: Implications for Post-Collisional Magmatism Associated with the Qinling Orogen. *Lithos*, 126(7):212–232.doi:10.1016/J.Lithos.2011.07.008
- Fan, H. R., Hu, F. F., Wilde, S. A., et al., 2011. The Qiyugou Gold-Bearing Breccia Pipes, Xiong’ershan Region, Central China: Fluid-Inclusion and Stable-Isotope Evidence for an Origin from Magmatic Fluids. *International Geology Review*, 53(1):25–45. doi:10.1080/00206810902875370
- Feng, J. Z., Yue, Z. S., Xiao, R. G., et al., 2009. Metallogeny and Prediction of Deep-Sited Gold Deposits in Xiaoqinling Area. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Fleet, M. E., Chryssoulis, S. L., Maclean, P. J., 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. *The Canadian Mineralogist*, 31:1–17.
- Fornadel, A. P., Spry, P. G., Jackson, S. E., et al., 2014. Methods for the Determination of Stable Te Isotopes of Minerals in the System Au-Ag-Te by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(29):623–637.doi:10.1039/C3ja50237f
- Franchini, M., McFarlane, C., Maydagani, L., et al., 2015. Trace Metals in Pyrite and Marcasite from the Agua Rica Porphyry-High Sulfidation Epithermal Deposit, Catamarca, Argentina: Textural Features and Metal Zoning at the Porphyry to Epithermal Transition. *Ore Geology Reviews*, 66:366–387.doi:10.1016/J.Oregeorev.2014.10.022
- Fulignati, P., Sbrana, A., 1998. Presence of Native Gold and Tellurium in the Active High-Sulfidation Hydrothermal System of the La Fossa Volcano (Vulcano, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 86(1–4):187–198.doi:10.1016/S0377–0273(98)00078–X
- Genkin, A. D., Bortnikov, N. S., Cabri, L. J., et al., 1998. A Multidisciplinary Study of Invisible Gold in Arsenopyrite from Four Mesothermal Gold Deposits in Siberia, Russian Federation. *Economic Geology*, 93(4):463–487.doi:10.2113/Gsecongeo.93.4.463
- Goldfarb, R. J., Groves, D. I., Gardoll, S., 2001. Orogenic Gold and Geologic Time: A Global Synthesis. *Ore Geology Reviews*, 18(1–2):1–73.doi:10.1016/S0169–1368(01)00016–6
- Groves, D. I., Goldfarb, R. J., Gebre-Mariam, S. G., et al., 1998. Orogenic Gold Deposits: A Proposed Classification

- in the Context of Their Crustal Distribution and Their Relationship to Other Gold Deposit Types. *Ore Geology Reviews*, 13(1–5): 7–27. doi: 10.1016/S0169–1368(97)00012–7
- Grundler, P. V., Brugger, J., Etschmann, B. E., et al., 2013. Speciation of Aqueous Tellurium(Iv) in Hydrothermal Solutions and Vapors, and the Role of Oxidized Tellurium Species in Te Transport and Gold Deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120: 298–325. doi: 10.1016/J.Gea.2013.06.009
- Guo, B., Zhu, L.M., Li, B., et al., 2009. Zircon U-Pb Age and Hf Isotope Composition of the Huashan and Heyu Granite Plutons at the Southern Margin of North China Craton: Implications for Geodynamic Setting. *Acta Petrologica Sinica*, 25 (2): 265–281 (in Chinese with English abstract).
- Helmy, H. M., 2005. Melonite Group Minerals and Other Tellurides from Three Cu-Ni-PGE Prospects, Eastern Desert, Egypt. *Ore Geology Reviews*, 26 (3–4): 305–324. doi: 10.1016/J.Oregeorev.2005.04.001
- Hu, H., L.J.W., Deng, X.D., 2011. LA-ICP-MS Zircon U-Pb Dating of Granitoid Intrusions Related to Iron-Copper Polymetallic Deposits in Luonan-Lushi Area of Southern North China Craton and Its Geological Implications. *Mineral Deposits*, 30 (6): 979–1001 (in Chinese with English abstract).
- Hu, J., Jiang, S.Y., Zhao, H.X., et al., 2012. Geochemistry and Petrogenesis of the Huashan Granites and Their Implications for the Mesozoic Tectonic Settings in the Xiaoqinling Gold Mineralization Belt, NW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 56: 276–289. doi: 10.1016/J.Jseas.2012.05.016
- Hu, Z.C., Gao, S., Liu, Y.S., et al., 2008. Signal Enhancement in Laser Ablation ICP-MS by Addition of Nitrogen in the Central Channel Gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 (8): 1093–1101. doi: 10.1039/B804760j
- Hu, Z.G., 1994. Complex Structure of the Small Qinling Metamorphic Core. *Geotectonica et Metallogenesis*, 18 (2): 147–154 (in Chinese with English abstract).
- Hoefs, J., 2009. Stable Isotope Geochemistry. Springer, Berlin.
- Jian, W., Lehmann, B., Mao, J.W., et al., 2014. Telluride and Bi-Sulfosalt Mineralogy of the Yangzhaiyu Gold Deposit, Xiaoqinling Region, Central China. *The Canadian Mineralogist*, 52(5): 883–898.
- Jiang, N., 1995. The Source of Ore-Forming Materials in Xiaoqinling Gold Deposits. *Journal of Precious Metallic Geology*, 4 (4): 269–274 (in Chinese with English abstract).
- abstract).
- Koglin, N., Frimmel, H. E., Minter, W. E. L., et al., 2010. Trace-Element Characteristics of Different Pyrite Types in Mesoarchaean to Palaeoproterozoic Placer Deposits. *Mineralium Deposita*, 45 (3): 259–280. doi: 10.1007/S00126–009–0272–0
- 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. *Economic Geology*, 104 (5): 635–668. doi: 10.2113/Gsecongeo.104.5.635
- Li, C.L., 2011. The Geochronology and Tectonic Implications of Granite Gneiss and Xiaohe Granite in Taihua Group of Xiaoqinling Area (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing, 22–23 (in Chinese with English abstract).
- Li, J.W., Bi, S.J., Selby, D., et al., 2012. Giant Mesozoic Gold Provinces Related to the Destruction of the North China Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 349–350: 26–37. doi: 10.1016/J.Epsl.2012.06.058
- Li, S.M., Qu, L.Q., Su, Z.B., et al., 1996. Geology and Metallogenetic Prediction of Gold Ore in Xiaoqinling Area. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Li, Y.F., 2005. The Temporal-Spatial Evolution of Mesozoic Granitoids in the Xiong'ershan Area and Their Relationships to Molybdenum-Gold Mineralization (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing, 15–17 (in Chinese with English abstract).
- Liu, D.Y., Wilde, S.A., Wan, Y.S., et al., 2009. Combined U-Pb, Hafnium and Oxygen Isotope Analysis of Zircons from Meta-Igneous Rocks in the Southern North China Craton Reveal Multiple Events in the Late Mesoarchean-Early Neoarchean. *Chemical Geology*, 261 (1–2): 139–153. doi: 10.1016/J.Chemgeo.2008.10.041
- Liu, J.C., Li, X.F., Liu, Y.F., et al., 2010. Mineralogical Characteristics of Telluride and Their Precipitation Mechanism in the Jinqingding Gold Deposit, Eastern Shandong, China. *Geological Bulletin of China*, 29 (9): 1319–1328 (in Chinese with English abstract).
- Liu, R., Chen, M., Tian, X.S., et al., 2014. Geochemical, Zircon SIMS U-Pb Geochronological and Hf Isotopic Study on Lantian and Muhuguan Plutons in Eastern Qinling, China: Petrogenesis and Tectonic Implications. *Acta Mineralogica Sinica*, 34 (4): 469–480 (in Chinese with English abstract).
- Liu, R., Li, J.W., Bi, S.J., et al., 2013. Magma Mixing Re-

- vealed from In Situ Zircon U-Pb-Hf Isotope Analysis of the Muhuguan Granitoid Pluton, Eastern Qinling Orogen, China: Implications for Late Mesozoic Tectonic Evolution. *International Journal of Earth Sciences*, 102 (6): 1583—1602. doi:10.1007/S00531-013-0900-X
- Liu, Y.S., Gao, S., Hu, Z.C., et al., 2010. Continental and Oceanic Crust Recycling-Induced Melt-Peridotite Interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb Dating, Hf Isotopes and Trace Elements in Zircons from Mantle Xenoliths. *Journal of Petrology*, 51: 537—571. doi:10.1093/Petrology/Egp082
- Liu, Y.S., Hu, Z.C., Gao, S., et al., 2008. In Situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard. *Chemical Geology*, 257(1—2): 34—43. doi:10.1016/J.Chemgeo.2008.08.004
- 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(9): 899—904. doi:10.1039/Ja9961100899
- Lu, H. Z., Zhu, X. Q., Shan, Q., et al., 2013. Hydrothermal Evolution of Gold-Bearing Pyrite and Arsenopyrite from Different Types of Gold Deposits. *Mineral Deposits*, 32 (4): 823—842 (in Chinese with English abstract).
- Lu, X.X., Yu, X.D., Yu, Z.P., et al., 2003. Characteristics of Ore-Forming Fluids in Gold Deposits of Xiaoqinling-Xiong'ershan Area. *Mineral Deposits*, 22(4): 377—385 (in Chinese with English abstract).
- Luo, M.J., Li, S.M., Lu, X.X., et al., 2000. The Main Mineral of Mineralization and Metallogenetic Series in Henan Province. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Luo, Z.K., Guan, K., Wang, M.Z., 1992. Studies of Au-Ag-Ti-Bi Minerals of the Xiaoqinling Gold Mine. *Geology and Prospecting*, 28(2): 31—35 (in Chinese with English abstract).
- Mao, J.W., Goldfarb, R.J., Zhang, Z., et al., 2002. Gold Deposits in the Xiaoqinling-Xiong'ershan Region, Qinling Mountains, Central China. *Mineralium Deposita*, 37 (3): 306—325. doi:10.1007/S00126-001-0248-1
- Mao, J.W., Xie, G.Q., Pirajno, F., et al., 2010. Late Jurassic-Early Cretaceous Granitoid Magmatism in Eastern Qinling, Central-Eastern China: SHRIMP Zircon U-Pb Ages and Tectonic Implications. *Australian Journal of Earth Sciences*, 57 (1): 51—78. doi: 10.1080/08120090903416203
- Mao, J. W., Zhang, Z. H., Yu, J. J., et al., 2003. Geodynamic Settings of Mesozoic Large-Scale Mineralization in North China and Adjacent Areas—Implication from the Highly Precise and Accurate Ages of Metal Deposits. *Science in China (Series D)*, 33 (4): 289—299 (in Chinese).
- Maslennikov, V. V., Maslennikova, S. P., Large, R. R., et al., 2009. Study of Trace Element Zonation in Vent Chimneys from the Silurian Yaman-Kasy Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposit (Southern Urals, Russia) Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Economic Geology*, 104 (8): 1111—1141. doi:10.2113/Gsecongeo.104.8.1111
- McPhail, D.C., 1995. Thermodynamic Properties of Aqueous Tellurium Species between 25 °C and 350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (5): 851—866. doi: 10.1016/0016-7037(94)00353-X
- Morey, A. A., Tomkins, A. G., Bierlein, F. P., et al., 2008. Bimodal Distribution of Gold in Pyrite and Arsenopyrite: Examples from the Archean Boorara and Bardoc Shear Systems, Yilgarn Craton, Western Australia. *Economic Geology*, 103 (3): 599—614. doi: 10.2113/Gsecongeo.103.3.599
- Ni, Z.Y., Wang, R.M., Tong, Y., et al., 2003. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb Age of Zircon and ⁴⁰Ar/³⁹Ar of Amphibole from Plagioclase Amphibolite in the Taihua Group, Luoning, Henan, China. *Geological Review*, 49 (4): 361—366 (in Chinese with English abstract).
- Nie, F.J., Jiang, S.H., Zhao, Y.M., 2011. Lead and Sulfur Isotopic Studies of the Wenyu and the Dongchuang Quartz Vein Type Gold Deposits in Xiaoqinling Area, Henan and Shaanxi Provinces, Central China. *Mineral Deposits*, 20 (2): 163—173 (in Chinese with English abstract).
- Norman, M., Robinson, P., Clark, D., 2003. Major- and Trace-Element Analysis of Sulfide Ores by Laser-Ablation ICP-MS, Solution ICP-MS, and XRF: New Data on International Reference Materials. *The Canadian Mineralogist*, 41(2): 293—305.
- Oberthür, T., Weiser, T., Amanor, J. A., et al., 1997. Mineralogical Siting and Distribution of Gold in Quartz Veins and Sulfide Ores of the Ashanti Mine and Other Deposits in the Ashanti Belt of Ghana: Genetic Implications. *Mineralium Deposita*, 32 (1): 2—15. doi: 10.1007/S001260050068
- Oberthür, T., Weiser, T. W., 2008. Gold-Bismuth-Telluride-Sulphide Assemblages at the Viceroy Mine, Harare-Bindura-Shamva Greenstone Belt, Zimbabwe. *Minera-*

- logical Magazine*, 72(4): 953—970. doi: 10.1180/Minnmag.2008.072.4.953
- Pak, S.J., Choi, S.G., Oh, C.W., et al., 2006. Genetic Environment of the Intrusion-Related Yuryang Au-Te Deposit in the Cheonan Metallogenic Province, Korea. *Resource Geology*, 56(2): 117—132.
- 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
- Phillips, G.N., Powell, R., 2010. Formation of Gold Deposits: A Metamorphic Devolatilization Model. *Journal of Metamorphic Geology*, 28: 689—718. doi: 10.1111/j.1525—1314.2010.00887.X
- Plotinskaya, Y. O., Kovalenker, V. A., Seltmann, R., et al., 2006. Te and Se Mineralogy of the High-Sulfidation Kochbulak and Kairagach Epithermal Gold Telluride Deposits (Kurama Ridge, Middle Tien Shan, Uzbekistan). *Mineralogy and Petrology*, 87(3—4): 187—207. doi: 10.1007/S00710—006—0130—Z
- Qian, Z.Z., Hu, Z.G., 1992. The Characteristics of the Metallogenic Fractured Structures in Tongyu Mining Area, Shaanxi. *Journal of Xi'an College of Geology*, 14(3): 5—11 (in Chinese with English abstract).
- 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
- Ren, Z.Y., Li, J.W., Tang, K.F., 2011. Mineralization Characteristic of the Fancha Gold Deposit in the Xiaoqinling District and Genesis of Telluride. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(Suppl.1): 89—90 (in Chinese).
- Rubin, K., 1997. Degassing of Metals and Metalloids from Erupting Seamount and Mid-Ocean Ridge Volcanoes: Observations and Predictions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17): 3525—3542. doi: 10.1016/S0016—7037(97)00179—8
- Seward, T.M., 1973. Thio Complexes of Gold and Transport of Gold in Hydrothermal Solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(3): 379—399. doi: 10.1016/0016—7037(73)90207—X
- Shackleton, J. M., Spry, P. G., Bateman, R., 2003. Telluride Mineralogy of the Golden Mile Deposit, Western Australia. *The Canadian Mineralogist*, 41(6): 1503—1524.
- Shao, K. Z., Luan, W. L., 1989. Bi-Sulfosalts and Bi-Tellurides—Genetic and Exploration Criteria for the Explosive-Collapsed Breccia Gold Ore Deposits, Qiyu-gou Area. *Journal of Hebei College of Geology*, 12(3): 299—305 (in Chinese with English abstract).
- Sillitoe, R. H., Thompson, J., 1998. Intrusion-Related Vein Gold Deposits: Types, Tectono-Magmatic Settings and Difficulties of Distinction from Orogenic Gold Deposits. *Resource Geology*, 48(4): 237—250. doi: 10.1111/j.1751—3928.1998.Tb00021.X
- Steadman, J.A., Large, R.R., Davidson, G.J., et al., 2014. Paragenesis and Composition of Ore Minerals in the Randles Bif-Hosted Gold Deposits, Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for the Timing of Deposit Formation and Constraints on Gold Sources. *Precambrian Research*, 243: 110—132. doi: 10.1016/J.Precamres.2014.01.002
- Sung, Y. H., Brugger, J., Ciobanu, L., et al., 2009. Invisible Gold in Arsenian Pyrite and Arsenopyrite from a Multi-stage Archaean Gold Deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 44(7): 765—791. doi: 10.1007/S00126—009—0244—4
- Thompson, T.B., Trippel, A.D., Dwelley, P.C., 1985. Mineralized Veins and Breccias of the Cripple Creek District, Colorado. *Economic Geology*, 80(6): 1669—1688. doi: 10.2113/Gsecongeo.80.6.1669
- Tian, G., Zhang, C. Q., Peng, H. J., et al., 2014. Petrogenesis and Geodynamic Setting of the Chang'an Gold Deposit in Southern Ailaoshan Metallogenic Belt. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 125—138 (in Chinese with English abstract).
- Tian, P.Z., Chen, J.Y., Li, X.M., et al., 1989. The Exploration and Research of the Gold in Au-Hg Series Minerals, Lead Tellurium Bismuth Compound of Gold and Maldonite. *Gold Geological Technology*, (1): 59—70 (in Chinese).
- Törmänen, T.O., Koski, R.A., 2005. Gold Enrichment and the Bi-Au Association in Pyrrhotite-Rich Massive Sulfide Deposits, Escanaba Trough, Southern Gorda Ridge. *Economic Geology*, 100(6): 1135—1150. doi: 10.2113/Gsecongeo.100.6.1135
- Tu, G.C., 2000. Primary Study of Ti Metallogeny. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(4): 211—214 (in Chinese).
- Twemlow, S.G., 1984. Archean Gold-Telluride Mineralization of the Commoner Mine, Zimbabwe. In: Foster, R. P., ed., *Gold'82, the Geology, Geochemistry and Genesis of Gold Deposits*. Geological Society of Zimbabwe Special Publication, Rotterdam, Bakema, 469—492.
- Vaughan, J. P., Kyin, A., 2004. Refractory Gold Ores in Archaean Greenstones, Western Australia: Mineralogy,

- Gold Paragenesis, Metallurgical Characterization and Classification. *Mineralogical Magazine*, 68(2): 255—277.doi:10.1180/0026461046820186
- Wagner, T., Klemd, R., Wenzel, T., et al., 2007. Gold Upgrading in Metamorphosed Massive Sulfide Ore Deposits: Direct Evidence from Laser-Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Analysis of Invisible Gold. *Geology*, 35(9): 775—778.doi:10.1130/G23739a.1
- Wang, T. H., Mao, J. W., Xie, G. Q., et al., 2008. Sr, Nd, Pb Isotopic Composition of the Meso-Basic Dykes in the Xiaoqinling-Xiong'ershan Area, Henan Province, Central China and Its Tectonic Significance. *Acta Geologica Sinica*, 82(11): 1580—1591 (in Chinese with English abstract).
- Xie, G. Q., Mao, J. W., Li, R. L., et al., 2007. SHRIMP Zircon U-Pb Dating from Volcanic Rocks of the Daying Formation from Baofeng Basin in Eastern Qinling, China and Its Implications. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2387—2396 (in Chinese with English abstract).
- Xue, L. W., Chai, S. G., Zhu, J. W., et al., 2004. Study on Accompanying Tellurium Resources in Xiaoqinling Gold Deposit. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, (2): 42—45 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Y., Wang, X. X., Ke, C. H., et al., 2014. Zircon U-Pb Ages, Geochemistry and Evolution of Mangling Pluton in North Qinling Mountains. *Mineral Deposits*, 33(1): 14—36 (in Chinese with English abstract).
- Ye, H. S., 2006. The Mesozoic Tectonic Evolution of Pb-Zn-Ag Metallogeny in South Margin of North China Craton. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Ye, H. S., Mao, J. W., Xu, L. G., et al., 2008. SHRIMP Zircon U-Pb Dating and Geochemistry of Taishanmiao Aluminous A-Type Granite in Western Henan Province. *Geological Review*, 54(5): 699—711 (in Chinese with English abstract).
- Yuningsih, E. T., Matsueda, H., Setyaraharja, E. P., et al., 2012. The Arinem Te-Bearing Gold-Silver-Base Metal Deposit, West Java, Indonesia. *Resource Geology*, 62: 140—158.doi:10.1111/J.1751—3928.2012.00185.X
- Zachariás, J., Frýda, J., Paterová, B., et al., 2004. Arsenopyrite and As-Bearing Pyrite from the Roundý Deposit, Bohemian Massif. *Mineralogical Magazine*, 68(1): 31—46.doi:10.1180/0026461046810169
- Zhai, D. G., Liu, J. J., 2014. Gold-Telluride-Sulfide Association in the Sandawanzi Epithermal Au-Ag-Te Deposit, NE China; Implications for Phase Equilibrium and Physico-chemical Conditions. *Mineralogy and Petrology*, 108(6): 853—871.doi:10.1007/S00710—014—0334—6
- Zhang, G. W., Guo, A. L., Liu, F. T., et al., 1996. Analysis of Three Dimensional Structures and Dynamics of Qinling Orogen. *Science in China (Series D)*, 26(Suppl.): 1—6 (in Chinese).
- Zhang, G. W., Yu, Z. P., Dong, Y. P., et al., 2000. On Precambrian Framework and Evolution of the Qinling Belt. *Acta Petrologica Sinica*, 16(1): 11—21 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J., Deng, J., Chen, H. Y., et al., 2014. LA-ICP-MS Trace Element Analysis of Pyrite from the Chang'an Gold Deposit, Sanjiang Region, China: Implication for Ore-Forming Process. *Gondwana Research*, 26(2): 557—575.doi:10.1016/J.Gr.2013.11.003
- Zhang, J. J., Zheng, Y. D., Liu, S. W., 1998. Characteristic, Formation Mechanism and Evolution of Tectonic Systems of Metamorphic Core Complexes in Xiaoqinling Area. Ocean Press, Beijing, 17—63 (in Chinese).
- Zhang, P. H., Zhao, Z. H., Bao, Z. W., et al., 2000. New Advances in Studies of Tellurium Metallogenesis. *Geological Science and Technology Information*, 19(2): 55—58 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, H. X., Frimmel, H. E., Jiang, S. Y., et al., 2011. LA-ICP-MS Trace Element Analysis of Pyrite from the Xiaoqinling Gold District, China: Implications for Ore Genesis. *Ore Geology Review*, 43(1): 142—153.doi:10.1016/J.Oregeorev.2011.07.006
- Zhou, T. F., Zhang, L. J., Yuan, F., et al., 2010. LA-ICP-MS In Situ Trace Element of Pyrite of from the XinQiao Cu-As-S Deposit in Tongling, Anhui, and Its Constraints on the Ore Genesis. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 306—319 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, R. X., Fan, H. R., Li, J. W., et al., 2015. Decratonic Gold Deposits. *Science in China (Series D)*, 45(8): 1153—1168 (in Chinese).
- Zhu, Y., Zhou, H. W., Li, S. L., et al., 2015. Late Paleoproterozoic Crustal Anatexis and Its Tectonic Significance: Evidence from Petrology and Zircon U-Pb Ages of Magmatite from Xiaoqinling Area, West Henan. *Earth Science*, 40(5): 824—839 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 毕诗健,2011.小秦岭金矿集中区中生代成矿作用及与华北克拉通破坏的关系(博士学位论文).武汉:中国地质大学,15—74.
- 毕诗健,李建威,李占轲,2011.华北克拉通南缘小秦岭金矿区基性脉岩时代及地质意义.地球科学,36(1):17—32.
- 陈毓川,银剑钊,周剑雄,等,1994.四川石棉县大水沟独立碲

- 矿床地质特征.地质科学,29(2):165—167.
- 陈衍景,富士谷,1992.豫西金矿成矿规律.北京:地质出版社.
- 冯建之,岳铮生,肖荣阁,等,2009.小秦岭深部金矿成矿规律与成矿预测.北京:地质出版社.
- 郭波,朱赖民,李舜,等,2009.华北陆块南缘华山和合峪花岗岩岩体锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素组成与成岩动力学背景.岩石学报,25(2):265—281.
- 胡浩,李建威,邓晓东,2011.洛南—卢氏地区与铁铜多金属矿床有关的中酸性侵入岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义.矿床地质,30(6):979—1001.
- 胡正国,1994.小秦岭陕西段变质杂岩核构造与金矿.大地构造与成矿学,18(2):147—154.
- 姜能,1995.小秦岭金矿床的成矿物质来源.贵金属地质,4(4):269—274.
- 李春麟,2011.小秦岭太华群花岗片麻岩与小河花岗岩形成时代及构造意义(硕士学位论文).北京:中国地质大学,22—23.
- 黎世美,瞿伦全,苏振邦,等,1996.小秦岭金矿地质和成矿预测.北京:地质出版社.
- 李永峰,2005.豫西熊耳山地区中生代花岗岩类时空演化与钼(金)成矿作用(博士学位论文).北京:中国地质大学,15—17.
- 刘建朝,李旭芬,刘亚非,等,2010.胶东牟平—乳山金矿带金青顶金矿碲化物矿物的特征及沉淀机制.地质通报,29(9):1319—1328.
- 刘锐,陈觅,田向盛,等,2014.东秦岭蓝田和牧护关岩体地球化学、锆石 SIMS U-Pb 年龄及 Hf 同位素特征:岩石成因及构造意义.矿物学报,34(4):469—480.
- 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.矿床地质,32(4):823—842.
- 卢欣祥,尉向东,于在平,等,2003.小秦岭—熊耳山地区金矿的成矿流体特征.矿床地质,22(4):377—385.
- 罗铭玖,黎世美,卢欣祥,等,2000.河南省主要矿产的成矿作用及矿床成矿系列.北京:地质出版社.
- 罗镇宽,关康,王曼祉,1992.小秦岭金矿金银碲铋矿物研究.地质与勘探,28(2):31—35.
- 毛景文,张作衡,余金杰,等,2003.华北及邻区中生代大规模成矿的地球动力学背景:从金属矿床年龄精测得到启示.中国科学(D辑),33(4):289—299.
- 倪志耀,王仁民,童英,等,2003.河南洛宁太华岩群斜长角闪岩的锆石²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 和角闪石⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄.地质论评,49(4):361—366.
- 聂凤军,江思宏,赵月明,2001.小秦岭地区文峪和东闯石英脉型金矿床铅及硫同位素研究.矿床地质,20(2):163—173.
- 钱壮志,胡正国,1992.潼峪金矿区成矿断裂构造特征.西安地质学院学报,14(3):5—11.
- 任志媛,李建威,唐克非,2011.小秦岭樊岔金矿床地质特征及碲化物成因.矿物学报,31(增刊 1):89—90.
- 邵克忠,栾文楼,1989.Bi-硫盐、Bi-碲化物—祁雨沟爆发—坍塌角砾岩型金矿床成因及找矿标志.河北地质学院学报,12(3):299—305.
- 田广,张长青,彭惠娟,等,2014.哀牢山长安金矿成因机制及动力学背景初探:来自 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年和黄铁矿原位微量元素测定的证据.岩石学报,30(1):125—138.
- 田澎章,陈静渝,李秀梅,等,1989.金—汞系列两种矿物、铅金碲铋化物、黑铋金矿等金矿物的发现和研究.黄金地质科技,(1):59—70.
- 涂光炽,2000.初论碲的成矿问题.矿物岩石地球化学通报,19(4):211—214.
- 王团华,毛景文,谢桂青,等,2008.小秦岭—熊耳山地区中基性岩墙的 Sr、Nd、Pb 同位素组成及其大地构造意义.地质学报,82(11):1580—1591.
- 谢桂青,毛景文,李瑞玲,等,2007.东秦岭宝丰盆地大营组火山岩 SHRIMP 定年及其意义.岩石学报,23(10):2387—2396.
- 薛良伟,柴世刚,朱嘉伟,等,2004.小秦岭金矿伴生碲资源研究.矿产保护与利用,(2):42—45.
- 杨阳,王晓霞,柯昌辉,等,2014.北秦岭麟岭岩体的锆石 U-Pb 年龄、地球化学及其演化.矿床地质,33(1):14—36.
- 叶会寿,2006.华北陆块南缘中生代构造演化与铅锌银成矿作用(博士学位论文).北京:中国地质科学院.
- 叶会寿,毛景文,徐林刚,等,2008.豫西太山庙铝质 A 型花岗岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地球化学特征.地质论评,54(5):699—711.
- 张国伟,郭安林,刘福田,等,1996.秦岭造山带三维结构及其动力学分析.中国科学(D辑),26(增刊):1—6.
- 张国伟,于在平,董云鹏,等,2000.秦岭区前寒武纪构造格局与演化问题探讨.岩石学报,16(1):11—21.
- 张进江,郑亚东,刘树文,1998.小秦岭变质核杂岩的构造特征、形成机制及构造演化.北京:海洋出版社,17—63.
- 张佩华,赵振华,包志伟,等,2000.碲成矿机制研究新进展.地质科技情报,19(2):55—58.
- 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.地学前缘,17(2):306—319.
- 朱日祥,范宏瑞,李建威,等,2015.克拉通破坏型金矿床.中国科学(D辑),45(8):1153—1168.
- 朱越,周汉文,李少林,等,2015.豫西小秦岭地区晚古元古代地壳深熔作用及构造意义:岩石学和锆石 U-Pb 年代学证据.地球科学,40(5):824—839.