

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2023.164>



早子沟金矿黄铁矿原位微量元素和硫同位素特征对矿床成因的指示

董子良¹, 胡新露^{2*}

1. 中国地质科学院, 北京 100037

2. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

摘要: 早子沟金矿是西秦岭造山带的一个代表性金矿床, 其成矿物质来源和矿床类型存在较大争议. 对该矿床不同类型的黄铁矿进行了详细的显微结构观察, 并开展了 LA-ICP-MS 原位微量元素和硫同位素分析, 以探讨成矿物质来源, 深化对矿床成因的认识. 黄铁矿至少可以分为 3 个世代 (Py1、Py2 和 Py3), 其中 Py2 和 Py3 为主要的载金矿物. Py1 具有高 Pb 与低 Ag、Au、W、Tl 的特点, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -7.4‰ ~ -5.8‰ ; Py2 的 Au、As、Ag、W 含量较高, Tl 含量较低, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -16.6‰ ~ -4.2‰ , Au 主要以固溶体金 (Au^+) 的形式存在; Py3 具有高 Sb、Tl 与低 W、Bi 的特征, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -25.2‰ ~ -20.1‰ . Au 以固溶体金、纳米粒子金的形式存在. 研究结果表明, 早子沟金矿金的沉淀富集可能与水-岩反应以及流体沸腾作用相关, 早子沟金矿应该属于造山型金矿床.

关键词: 黄铁矿结构; 微量元素; S 同位素; 早子沟金矿; 矿床学.

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2024)12-4385-19

收稿日期: 2023-04-27

In Situ Trace Elements and Sulfur Isotope Analysis of Pyrite from Zaozigou Gold Deposit: Implications for Ore Genesis

Dong Ziliang¹, Hu Xinlu^{2*}

1. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

2. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Zaozigou is a representative gold deposit in West Qinling orogenic belt. The source of ore-forming materials and the genetic type of the deposit are still in debate. The microstructure, trace elements and sulfur isotopes of gold-bearing pyrite were analyzed by LA-ICP-MS to constrain the source of ore-forming materials and ore genesis. Pyrite can be divided into at least three generations (Py1, Py2 and Py3), of which Py2 and Py3 are the main gold-bearing minerals. Py1 is characterized by high Pb and low Ag, Au, W, and Tl contents. The $\delta^{34}\text{S}$ values of Py1 range from -7.4‰ to -5.8‰ . The Au, As, Ag, and W contents of Py2 are relatively high, while the Tl content is relatively low. The $\delta^{34}\text{S}$ values of Py2 range from -16.6‰ to -4.2‰ , and Au mainly exists in the form of solid solution (Au^+). Py3 has high contents of Sb and Tl, and low contents of W and Bi. The $\delta^{34}\text{S}$ values of Py3 vary from -25.2‰ to -20.1‰ . The gold occurs as structurally bound gold and nanoparticles. The study indicates that the precipitation and enrichment of gold in the Zaozigou gold deposit may be related to water-rock interactions and fluid

基金项目: 湖北省自然科学基金创新发展联合基金 (No. 2023AFD210); 国家自然科学基金 (Nos. 41902310, 42072091).

作者简介: 董子良 (1995-), 男, 助理工程师, 从事矿床学研究. ORCID: 0009-0002-1006-7703. E-mail: 1121851381@qq.com

* **通讯作者:** 胡新露, 副教授, 从事矿床学研究. E-mail: huxinlu00@foxmail.com

引用格式: 董子良, 胡新露, 2024. 早子沟金矿黄铁矿原位微量元素和硫同位素特征对矿床成因的指示. 地球科学, 49(12): 4385-4403.

Citation: Dong Ziliang, Hu Xinlu, 2024. *In Situ* Trace Elements and Sulfur Isotope Analysis of Pyrite from Zaozigou Gold Deposit: Implications for Ore Genesis. *Earth Science*, 49(12): 4385-4403.

boiling. The Zaozigou gold deposit should be classified as an orogenic type gold deposit.

Key words: pyrite texture; trace element; sulfur isotope; Zaozigou gold deposit; ore deposit.

夏河—合作多金属成矿带位于西秦岭造山带的西部,是近年来新发现的金成矿富集区之一.自1996年发现早子沟金矿后,该地区相继发现了加甘滩、拉布在卡、老豆、岗岔、桑曲等金矿床,其中早子沟金矿和加甘滩金矿均为超大型,金储量超过了100 t,显示出巨大的找矿潜力.区内查明矿床点47处,其中大型及以上规模金矿床3处,中型3处,小型41处,早子沟和加甘滩超大型金矿的资源量都超过了100 t,成为秦岭造山带内又一重要的金矿密集区,显示出巨大的找矿潜力(李卫红等, 2015; 刘晓林, 2011; 胡新露等, 2021).

根据区域化探异常、矿床地质特征以及地层和岩浆岩的分布特征,可将该区域以夏河合作断裂划分为南北两个成矿带(周会武等, 2003):夏河—合作断裂南侧为Au-As-Hg-Sb中低温矿化异常带,以早子沟、加甘滩金矿为代表,主要赋存于三叠系地层中,矿石以浸染状、细脉状为主,岩浆岩出露较少;断裂北侧为Cu-W-Mo-Au-Sb-Bi中高温矿化异常带,以老豆、岗岔金矿为代表,赋存于岩体中,严格受断裂控制,还有以德乌鲁铜金矿为代表的矽卡岩型矿床,矿床与岩浆岩关系密切.

早子沟金矿赋存于三叠系地层中,前人对早子沟金矿的地质地球化学特征开展了较多研究,但对其成矿物质来源和矿床类型还存在很多争议,制约了下一步找矿勘查工作的开展. Sui *et al.* (2020)认为早子沟金矿是与还原性侵入岩有关的金成矿系统的远端产物,成矿流体为岩浆流体或岩浆流体与变质流体的混合; Qiu *et al.* (2020)认为早子沟金矿成矿时间晚于岩浆岩成岩,为浅成造山型金锑矿床; Du *et al.* (2021)认为早子沟金矿为卡林型金矿,成矿物质主要与岩浆流体相关.

本文通过对矿区各阶段黄铁矿详细的矿物学研究,结合黄铁矿微量元素变化特征,以及原位S同位素特征,探讨成矿物质来源、成矿过程、金富集机制,从而提出对早子沟金矿的成因认识.

1 区域地质背景

西秦岭造山带晚古生代—早中生代构造演化主要受阿尼玛卿—勉略洋的控制,从石炭纪开始阿

尼玛卿—勉略洋逐渐打开,形成了一系列洋壳记录.晚二叠世时期,阿尼玛卿—勉略洋开始向北俯冲,三叠纪以来俯冲作用逐渐增强,在西秦岭西部形成了一系列与弧相关的岩体(Hu *et al.*, 2021).而中晚三叠世发育的大量碰撞型花岗岩,表明阿尼玛卿—勉略洋大致于中晚三叠世闭合(韦萍等, 2013),西秦岭与松潘—甘孜地块拼合碰撞,西秦岭总体构造轮廓在此次运动中基本完成.

夏河—合作多金属成矿带位于甘南藏族自治州,大地构造位置属于西秦岭造山带的西部.出露的主要地层有石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系、新近系及第四系.区内矿床多分布于二叠系—三叠系地层中.二叠系地层主要为厚层状砾屑灰岩、砾岩与中细粒石英砂岩、粉砂岩与板岩互层、板岩夹细粒砂岩和深灰色板岩,上部出露少量火山岩.三叠系广泛出露于夏河—合作西南部,包括下统果木沟组、下统江里沟组和中—上统古浪提组,与二叠系地层呈断层接触.主要岩性为长石石英砂岩、钙质板岩和薄层泥灰岩互层,表现出陆源碎屑浊积岩建造特征.

区域侵入岩十分发育,多分布在夏河—合作断裂以北,规模较大的岩基包括夏河、达尔藏、德乌鲁和美武等,受区域性深大断裂控制,多呈串珠状沿NW向分布(图1).岩性主要为花岗闪长岩、石英闪长岩、石英闪长斑岩及黑云母花岗岩等.区内还广泛分布着各种类型的岩脉,主要为闪长岩脉、闪长玢岩脉、石英闪长岩脉、花岗闪长岩脉、花岗斑岩脉及少量辉绿岩脉,多分布于夏河—合作断裂以南.前人获得的锆石U-Pb年龄表明,这些岩体主要形成于印支早期(靳晓野等, 2013; 韦萍等, 2013; Hu *et al.*, 2021).

区域构造以NNW向压扭性断裂为主,其次有NE向和近SN向次级断裂.夏河—合作断裂将夏河—合作地区划分为两部分,北部属于礼县—夏河逆冲推覆构造带,南部属于碌曲—成县逆冲推覆构造带.NNW向断裂包括麦来梁—早仁道断裂、扎油梁—早子沟断裂、桑曲—地娑塘断裂和索拉贡玛—纳合迪断裂,控制着早子沟、加甘滩两个超大型金矿床以及南格加、桑曲等一系列小矿床的分布.

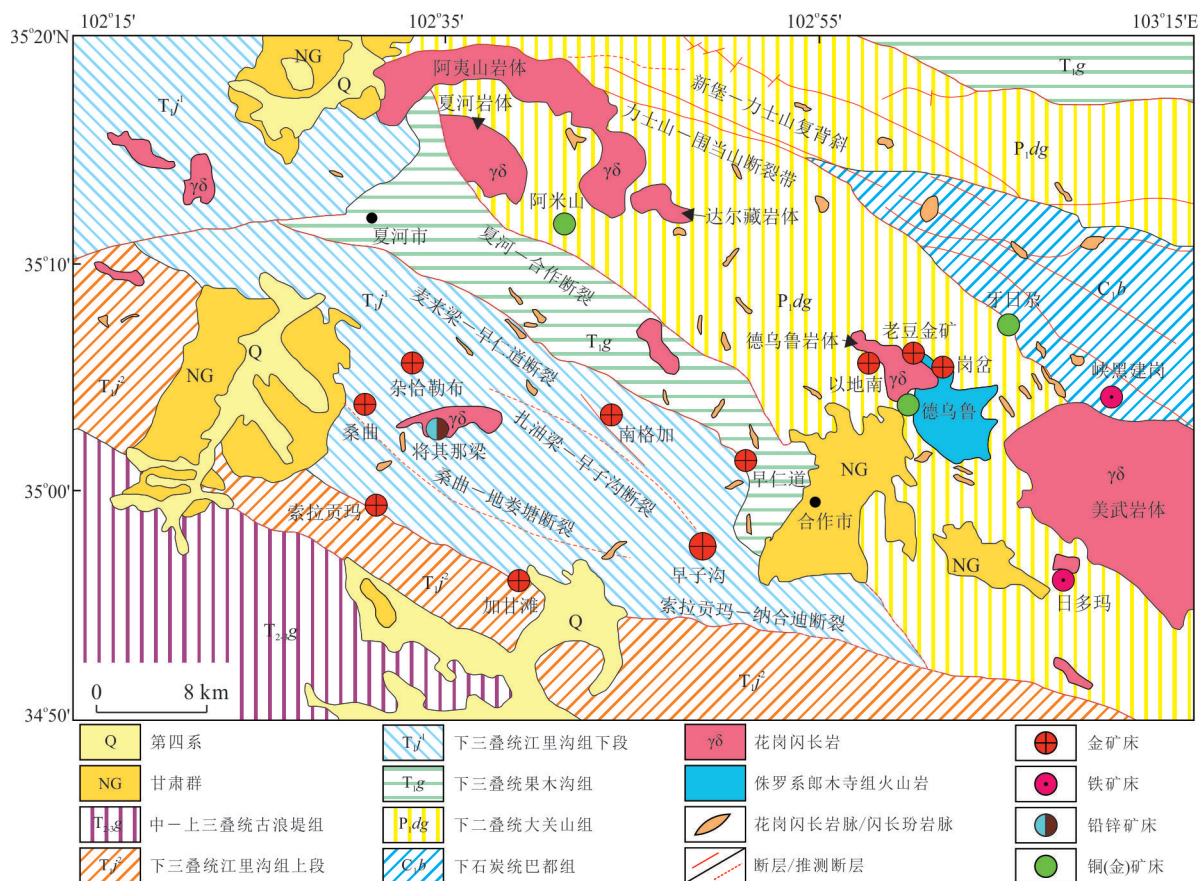


图1 夏河—合作地区区域地质矿产图

Fig.1 Geological and mineral map of Xiahe-Hezuo region

据刘春先等(2011)修改

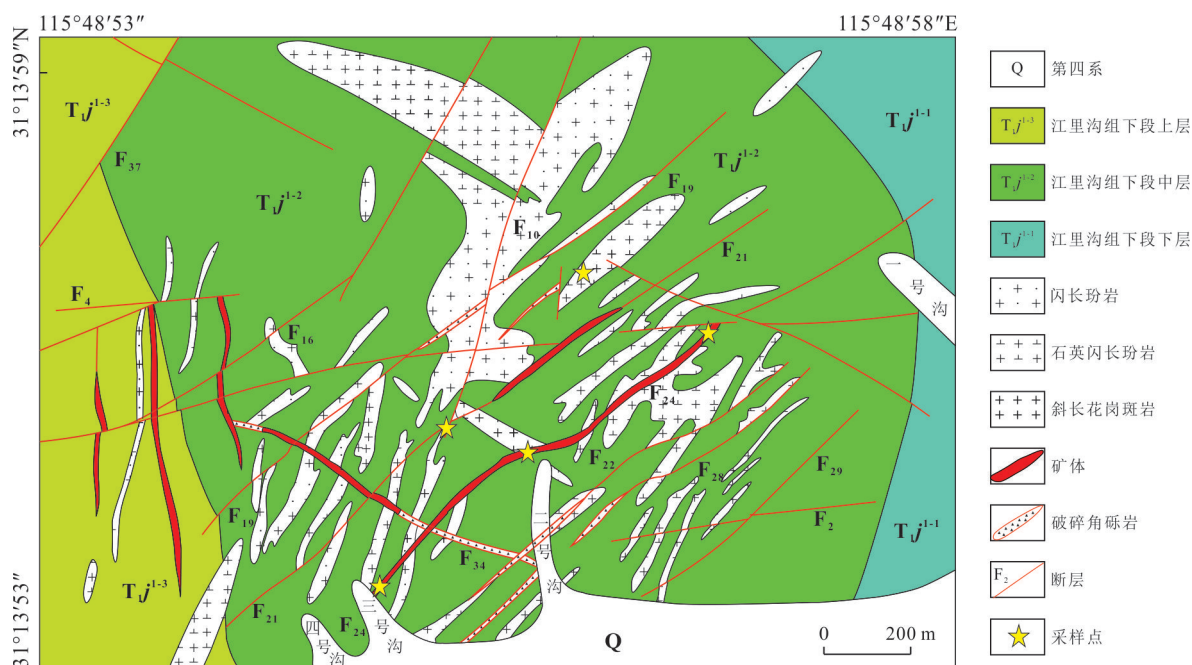


图2 早子沟金矿地质简图

Fig.2 Simplified geological map of the Zaozigou gold deposit

2 矿床地质特征

早子沟金矿出露地层简单,仅有三叠系和第四系.地层总体呈近SN向展布,倾向西,倾角普遍较陡.含矿地层为下三叠统江里沟组,是一套钙质、硅质、粉砂质、泥质板岩,属于大陆斜坡半深海浊积岩相、陆棚浅海相沉积产物,岩性为由深灰—灰绿色硅质板岩、灰褐—灰绿色薄—厚层岩屑长石细砂岩夹粉砂质板岩、泥质板岩组成的细碎屑岩.

矿区内不同级别、方向的断裂构造非常发育,矿体与岩体的分布均受到断裂构造的控制.区内断裂构造可按不同的走向大致分为近EW、近NS、NW-NWW、NE、NNE向5组.矿区广泛分布各类岩脉,尤以南部最为发育,主要为闪长岩脉、闪长玢岩脉、石英闪长玢岩脉、花岗闪长岩脉、花岗斑岩脉、细晶岩脉、石英斑岩脉及少量辉绿岩脉、煌斑岩脉等.岩脉明显受断裂构造控制,主要呈NNE-NE向展布,在矿区西矿段偏转为近SN向,少数为NW向.单条脉体规模不大,但产出非常集中,部分岩脉由地表向深部逐渐变大,而且在深部往往是相互贯通的.岩脉一般边界平整,与围岩界线清晰,且延伸较长.构造总体上为一单斜构造,展布方向近南北

向,局部由于受断层的影响,层间褶皱较为发育.

按原岩及矿石矿物组成的不同,可划分为3种矿石类型:蚀变板岩型矿石、蚀变脉岩型矿石和石英辉锑矿型矿石.前两种类型主要产于近SN向和NE向的陡倾角矿体中,最后一种类型主要产于NW向的缓倾角矿体中.蚀变板岩型矿石矿石矿物主要为黄铁矿、毒砂,脉石矿物主要为石英(图3a).板岩发生明显硅化,石英脉较为发育.黄铁矿与毒砂主要有两种赋存形式,呈浸染状分布在板岩中,受地层控制较为明显;或与石英呈脉状、网脉状发育(图3b).蚀变脉岩型矿石矿石矿物主要为黄铁矿、毒砂,脉石矿物主要为石英、黑云母、斜长石、绢云母、绿泥石和方解石(图3c).围岩主要为发生褪色的石英闪长玢岩,黑云母多发生绿泥石化、碳酸盐化,斜长石多发生绢云母化,围岩整体硅化强烈,石英脉较为发育.黄铁矿、毒砂多沿绿泥石化的黑云母解理间发育,少量呈团块状分布在基质中.石英辉锑矿型矿石主要呈脉状沿张性断裂分布,主要矿石矿物为辉锑矿,含少量黄铁矿,脉石矿物为石英、方解石(图3e).早子沟金矿与矿化有关的围岩蚀变较为发育,蚀变有一定的分带性,由含矿脉体向两侧围岩依次为绢云母化、绿泥石化和硅化.

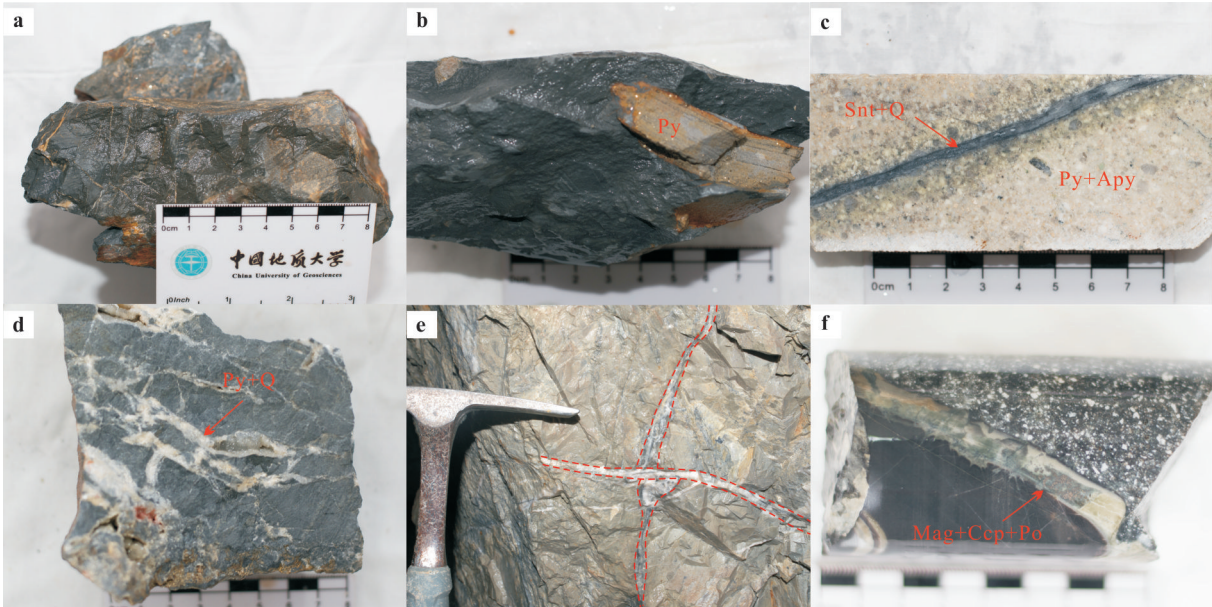


图3 早子沟金矿典型野外及手标本照片

Fig.3 Typical field and hand specimen photos of Zaozigou gold deposit

a. 蚀变板岩型矿石;b. 板岩沿层理发生团块状硅化,硅化部位发育有自形黄铁矿;c. 蚀变脉岩型矿石中发育有石英辉锑矿细脉,脉岩内含有黄铁矿、毒砂;d. 板岩中发育有黄铁矿石英脉,脉体局部膨大,发育有石英晶洞;e. 板岩中的石英辉锑矿脉被晚期较为纯净的晚期石英脉切穿;f. 石英闪长玢岩与板岩接触带,其中发育有磁铁矿、磁黄铁矿与黄铜矿脉.矿物代号:Py. 黄铁矿;Apy. 毒砂;Snt. 辉锑矿;Mag. 磁铁矿;Po. 磁黄铁矿;Ccp. 黄铜矿

根据野外地质调研、手标本和显微镜下观察,查明了早子沟金矿的矿脉穿插关系和矿物共生组合,在此基础上将早子沟金矿的成矿过程划分为热液期和表生期,其中热液期可进一步划分为4个阶段:石英—黄铁矿阶段(I);黄铁矿—毒砂—石英阶段(II);辉锑矿—黄铁矿—石英阶段(III);石英—方解石阶段(IV)。

此外早子沟金矿还发育有磁铁矿、磁黄铁矿和黄铜矿等金属矿物,形成时间早于金成矿作用,发育在石英闪长玢岩与板岩发生强烈硅化的接触带上(图3f)。磁铁矿产出较少,多呈脉状分布于多金属脉边部,或呈不规则块状零星分布;磁黄铁矿产出较多,以不规则块状为主,可见其充填于磁铁矿周围,且多发育于多金属脉核部,穿插于磁铁矿中;黄铜矿形成较晚,在多金属脉中可见其包裹早期磁铁矿、磁黄铁矿。

3 样品和分析方法

为查明早子沟金矿床不同成矿阶段、不同世代硫化物的显微结构及矿物共生组合特征,本次研究分别选取了第I、II、III阶段的矿石样品磨制成光薄片进行显微镜下观察和鉴定。其中第I阶段样品为青灰色板岩ZZG-1-6,采自矿区地表Au-1矿体处;第II阶段样品包括青灰色板岩ZZG-1-5、蚀变板岩ZZGJ-4和蚀变的石英闪长玢岩ZZK8531-1,分别来自矿区地表Au-1矿体处、3010中段77线Au-9矿体处和ZK8531钻孔19 m处;第III阶段样品包括张性黄铁矿石脉ZZGJ-7和石英辉锑矿脉ZZGJ-1-1,分别来自2760中段105线Au-1矿体东部和3010中段63线Au-1矿体。

在进行详细的显微镜下观察和鉴定之后,对各类黄铁矿分别开展LA-ICP-MS微量元素微区分析和LA-MC-ICP-MS硫同位素分析。

黄铁矿原位微区主微量元素含量在武汉上谱分析科技有限责任公司利用LA-ICP-MS完成。GeolasPro激光剥蚀系统由COMPexPro 102 ArF 193 nm准分子激光器和MicroLas光学系统组成,ICP-MS型号为Agilent 7700e。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。本次分析的激光束斑和频率分别为32 μm 和6 Hz。单矿物微量元素含量处理中采用玻璃标准物质NIST 610, NIST 612进行多外标无内标校正,USGS的硫化物标准物质MASS-1作为监控标样验证校正方法的

可靠性。每个时间分辨分析数据包括20~30 s空白信号和50 s样品信号。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以及元素含量计算)采用软件ICPMSDataCal(Liu *et al.*, 2008)完成。

黄铁矿S同位素采用激光剥蚀—多接收电感耦合等离子质谱(LA-MC-ICP-MS)进行分析测试,该分析测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成;其激光剥蚀系统为RES-olution S-155, MC-ICP-MS为Nu Plasma II。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,激光波长193 nm,束斑33 μm 脉冲10 Hz,密度3~5 mJ,测试过程中首先遮挡激光束进行30 s空白采集,然后进行样品连续40 s剥蚀采集。测试采用标样—样品交叉法进行样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值测定和校正,采用的标样为实验室内部黄铁矿标样WS-1,分析精度为 $\pm 0.5\text{‰}$ 。

4 分析结果

4.1 黄铁矿类型及显微结构

根据野外观察和显微镜下综合研究,早子沟金矿床中的黄铁矿至少可以分为3个世代,分别为第I阶段Py1、第II阶段Py2和第III阶段Py3,现将其特征分述如下:Py1:产出于第I阶段,沿地层层理发育,呈自形多孔状,粒径为0.1~2.0 mm,常呈团块状发育,周围地层发生强烈硅化(图4a);Py2:产出于第II阶段,呈自形一半自形,粒径为50~200 μm ,其中蚀变强烈的样品中黄铁矿颗粒较大,最高可达800 μm ,呈细脉浸染状分布,多与毒砂共生,可见毒砂交代黄铁矿。

Py2包括3种类型,分别为Py2a、Py2b、Py2c。Py2a多发育在蚀变板岩中,为他形多孔状,多被Py2b包裹形成环带结构(图4b,4c),背散射条件下颜色较暗。Py2b多发育在蚀变板岩中,呈自形一半自形,表面相对平滑,背散射条件下可见明暗交替的韵律环带,环带宽度0.5~10.0 μm ,可见其中包含有少量细粒毒砂(图4b,4c)。反光镜下Py2a与Py2b界线不明显,背散射条件下暗色Py2a与Py2b亮色环带接触带多呈波状,可见Py2b亮色环带插入暗色Py2a中,表明其可能发生熔蚀交代作用。Py2c自形程度较高,表面平滑,多发育在蚀变脉岩中,沿蚀变黑云母解理发育,背散射条件下内部结构均匀,多被毒砂穿插(图4d,4e);毒砂与黄铁矿Py2、石英等

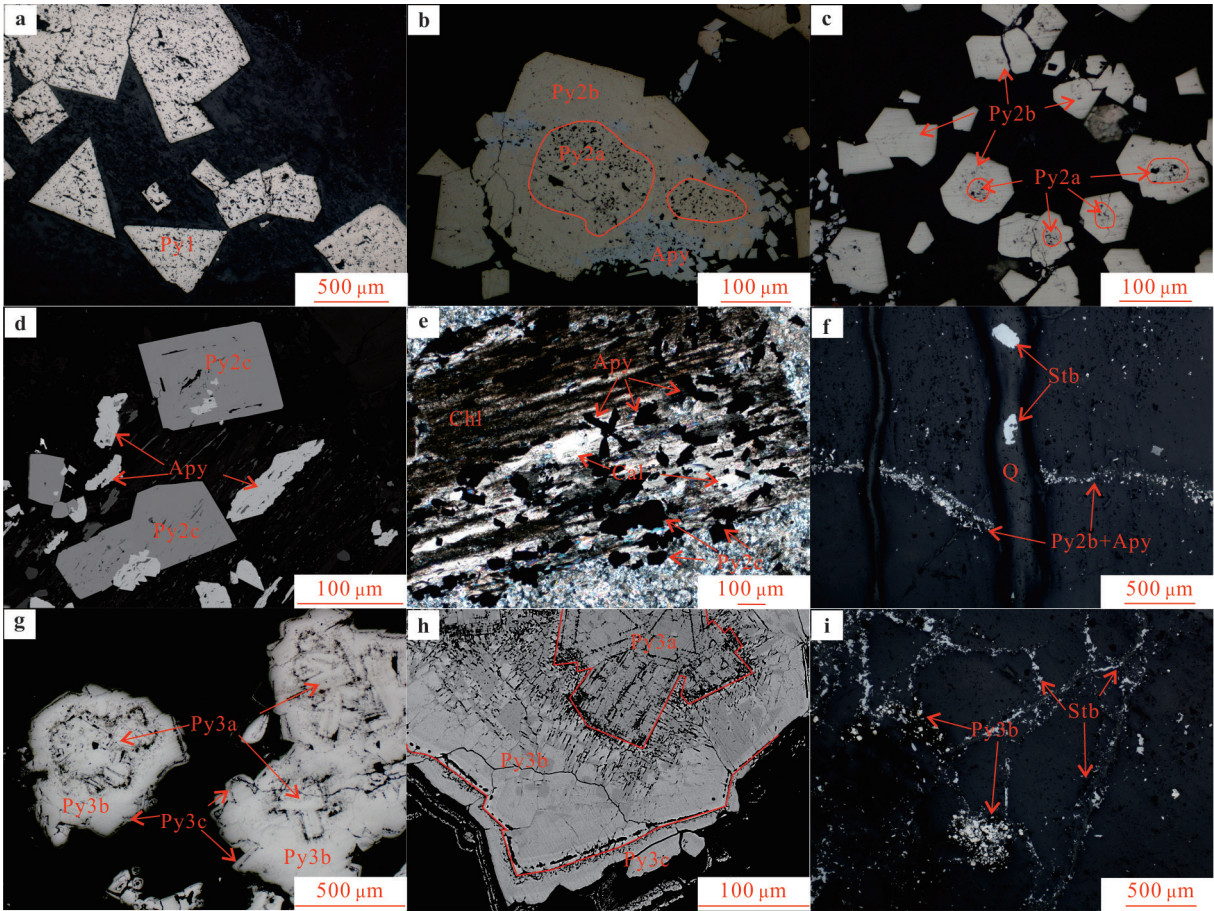


图4 不同阶段典型黄铁矿的显微结构

Fig.4 Reflective microscope characteristics of typical pyrite in Zaozigou gold deposit

a. 黄铁矿 Py1 呈自形多孔状, 粒径为 0.1~2.0 mm, 常呈团块状发育, 周围地层发生强烈硅化; b. 黄铁矿 Py2a 呈他形多孔状, 被表面相对平滑, 呈自形一半自形的黄铁矿 Py2b 包围, 可见后期毒砂插入黄铁矿颗粒; c. 黄铁矿 Py2 呈浸染状分布, 部分黄铁矿发育有多孔状核部 (Py2a); d. 石英闪长玢岩内发育在蚀变黑云母中的黄铁矿 Py2c 未见明显环带; e. 黑云母发生绿泥石化、方解石化, 沿解理发育有黄铁矿, 毒砂; f. 石英辉锑矿脉穿插早期毒砂黄铁矿脉; g. 发育在石英脉中的半自形黄铁矿 Py3 中可见明显的增生环带, 多由核部黄铁矿 Py3a、幔部黄铁矿 Py3b 与边部宽为 10~50 μm 的黄铁矿增生环带 Py3c 组成; h. 核部黄铁矿 Py3a 多呈自形集合体产出, 各颗粒边界较为清晰, 幔部黄铁矿呈半自形; i. 发育在石英脉中的网脉状黄铁矿、辉锑矿。矿物代号: Py. 黄铁矿; Apy. 毒砂; Snt. 辉锑矿; Q. 石英; Chl. 绿泥石; Cal. 方解石

矿物共生, 呈细脉浸染状分布于蚀变板岩与蚀变脉岩中, 粒径为 10~50 μm, 蚀变板岩多呈特征性的菱形、长柱形、矛头状等自形晶, 可见其交代黄铁矿。蚀变脉岩中的毒砂多呈半自形, 沿蚀变黑云母解理发育 (图 4b, 4d)。

Py3: 产出于第Ⅲ阶段 (图 4g~4i), 呈半自形粒状发育在石英脉中, 粒径为 100~1 000 μm, 明显发育有多世代的生长环带 (图 4g), 周围可见石英与微粒黄铁矿交替生长形成的环带 (图 4h)。Py3 可划分为 Py3a、Py3b 和 Py3c。核部自形黄铁矿 Py3a 多呈集合体产出, 各颗粒边界清晰, 与表面光滑, 内部结构均匀的幔部黄铁矿 Py3b 界线清晰, Py3b 与边部 Py3c 接触带多发育粒径 1~5 μm 的微粒黄铁矿, 被

边部黄铁矿 Py3c 胶结。

4.2 黄铁矿微量元素特征

早子沟不同阶段黄铁矿微区微量元素分析见表 1, 共包括 20 个 Py1 测点、28 个 Py2 测点 (10 个 Py2a、15 个 Py2b、3 个 Py2c) 和 20 个 Py3 测点 (7 个 Py3a、8 个 Py3b 和 5 个 Py3c) (图 5)。Py1 通常具有高 Pb ($12.1 \times 10^{-6} \sim 609.0 \times 10^{-6}$, 均值 354.86×10^{-6}) 与低 Ag ($0.07 \times 10^{-6} \sim 0.60 \times 10^{-6}$, 均值 0.25×10^{-6})、Au ($0.01 \times 10^{-6} \sim 0.22 \times 10^{-6}$, 均值 0.06×10^{-6})、W ($0 \sim 2.88 \times 10^{-6}$, 均值 0.26×10^{-6})、Tl ($0 \sim 0.54 \times 10^{-6}$, 均值 0.11×10^{-6}) 的特点。

Py2a 具有高 Co ($21.4 \times 10^{-6} \sim 441 \times 10^{-6}$, 均值 176×10^{-6})、Ni ($163 \times 10^{-6} \sim 2\,082 \times 10^{-6}$, 均值 $762 \times$

表 1 早子沟金矿不同世代黄铁矿的 LA-ICP-MS 微量元素微区分析结果(10⁻⁶)

Table 1 LA-ICP-MS trace element microanalysis results of pyrite of different generations in Zaozigou gold deposit (10⁻⁶)

样品 类型	样品号	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	Bi	Tl	W	Co/ Ni
Py1	ZZG-1-6-01	41.3	7.40	13.0	0.66	10.6	3.49	0.26	0.07	0.00	17.5	0.06	79.7	5.32	0.02	0.04	5.57
	ZZG-1-6-02	125	15.3	136	1.15	20.2	0.00	0.23	0.19	0.00	27.9	0.09	146	12.5	0.03	0.00	8.21
	ZZG-1-6-03	0.00	0.13	570	207	7.97	2.26	0.44	0.23	0.00	7.86	0.04	33.7	0.52	0.00	0.00	0.03
	ZZG-1-6-04	47.4	17.5	19.0	0.47	18.5	0.00	0.73	0.14	0.00	21.8	0.05	182	8.25	0.03	0.00	2.72
	ZZG-1-6-05	10.9	15.4	141	6.87	701	9.01	0.09	0.60	0.12	89.6	0.22	473	1.63	0.34	0.38	0.71
	ZZG-1-6-06	99.8	53.9	44.1	7.03	367	0.00	0.21	0.35	0.33	143	0.14	471	1.65	0.54	0.79	1.85
	ZZG-1-6-07	105	30.7	36.9	6.08	316	3.49	0.00	0.42	0.36	88.7	0.06	419	1.62	0.23	0.44	3.44
	ZZG-1-6-08	239	261	26.9	5.66	119	0.54	0.08	0.26	0.28	55.1	0.06	385	1.45	0.20	0.45	0.92
	ZZG-1-6-09	0.00	1.10	23.6	1.71	8.16	0.00	0.63	0.01	0.03	3.54	0.01	12.1	0.18	0.00	0.00	0.00
	ZZG-1-6-10	136	96.5	38.6	8.15	343	0.00	0.00	0.21	0.04	86.5	0.11	363	2.05	0.25	0.24	1.41
	ZZG-1-6-11	39.4	15.1	23.6	1.07	295	0.00	0.01	0.23	0.08	61.5	0.05	355	1.57	0.06	0.07	2.61
	ZZG-1-6-12	33.6	100	23.6	1.08	459	0.30	0.03	0.21	0.11	51.0	0.09	310	2.64	0.03	0.06	0.33
	ZZG-1-6-13	2.91	2.93	31.7	2.28	353	14.6	0.00	0.26	0.00	84.6	0.04	578	0.48	0.02	0.08	0.99
	ZZG-1-6-14	56.9	35.4	37.3	2.96	212	11.2	0.01	0.36	0.17	87.3	0.11	610	0.44	0.11	0.11	1.61
	ZZG-1-6-15	35.2	25.5	24.2	3.03	118	20.6	0.00	0.20	2.71	55.3	0.08	434	0.30	0.14	2.88	1.38
	ZZG-1-6-16	6.28	3.05	38.3	1.17	433	19.2	0.01	0.28	0.09	87.6	0.13	410	0.81	0.03	0.00	2.06
	ZZG-1-6-17	48.9	26.5	36.2	0.63	323	12.5	0.04	0.34	0.01	79.6	0.13	400	1.08	0.04	0.00	1.85
	ZZG-1-6-18	7.04	5.58	29.7	1.39	161	0.00	0.00	0.29	0.11	82.2	0.09	593	0.10	0.04	0.02	1.26
	ZZG-1-6-19	764	595	38.2	0.97	464	7.07	0.03	0.30	0.00	83.6	0.13	441	10.2	0.08	0.11	1.28
	ZZG-1-6-20	5.08	8.93	23.2	0.79	301	2.95	0.00	0.14	0.00	59.3	0.06	403	0.34	0.01	0.02	0.57
	平均值	90.3	65.9	67.7	13.0	251	5.36	0.14	0.25	0.22	63.7	0.09	355	2.66	0.11	0.28	1.37
Py2a	ZZG-1-5-01	90.4	1 454	56.3	132	8 575	13.9	0.02	0.20	0.34	45.4	0.11	81.0	5.33	0.17	11.7	0.06
	ZZG-1-5-04	21.5	842	57.5	3.30	6 473	27.0	0.53	0.85	0.01	67.8	0.39	110	5.45	0.15	1.05	0.03
	ZZG-1-5-08	54.7	1 187	47.5	45.8	4 556	56.7	0.07	0.56	0.29	74.9	0.13	92.5	6.85	0.13	1.64	0.05
	ZZG-1-5-10	80.4	2082	47.5	16.7	7 099	0.00	0.26	0.56	0.00	52.1	0.34	90.0	7.93	0.14	1.98	0.04
	ZZG-1-5-13	98.1	399	92.1	4.44	25 780	0.00	0.07	0.73	0.19	44.4	0.04	147	2.63	0.15	9.09	0.25
	ZZG-1-5-15	26.4	164	52.5	37.0	25 786	0.00	0.03	0.26	0.08	29.9	0.25	41.4	0.55	0.08	10.9	0.16
	ZZGJ-4-02	442	346	232	1.17	27 775	2.70	4.41	8.70	0.77	388	8.15	193	8.60	1.81	3.08	1.27
	ZZGJ-4-03	387	207	67.1	3.70	5 749	25.5	0.41	3.10	0.30	71.7	2.47	642	23.3	0.07	0.12	1.87
	ZZGJ-4-04	120	399	104	1.47	6 487	20.1	0.13	4.78	0.10	112	5.89	490	4.74	0.42	1.11	0.30
	ZZGJ-4-10	436	537	404	1.67	51 070	6.25	6.30	15.0	5.13	1 188	6.45	434	14.5	5.34	15.2	0.81
	平均值	176	762	116	24.7	16 935	15.2	1.22	3.47	0.72	207	2.42	232	7.99	0.85	5.58	0.23
Py2b	ZZG-1-5-02	31.6	80.6	154	38.4	13 605	0.00	0.02	0.25	0.00	15.0	0.66	17.2	0.28	0.03	15.4	0.39
	ZZG-1-5-03	41.5	105	193	1.58	14 508	0.00	0.00	0.36	0.04	12.5	1.57	27.0	0.50	0.04	41.6	0.39
	ZZG-1-5-05	3.60	8.66	111	4.41	10 433	0.00	0.00	0.17	0.11	19.1	1.26	16.6	0.15	0.02	6.56	0.42
	ZZG-1-5-06	22.7	48.2	132	0.87	18 639	0.00	0.01	0.29	0.01	25.3	1.06	29.7	0.34	0.04	26.0	0.47
	ZZG-1-5-07	18.2	30.3	144	1.15	10 244	2.56	0.00	0.67	0.00	17.6	1.06	19.0	0.37	0.03	18.1	0.60
	ZZG-1-5-09	27.8	68.0	139	1.64	16 254	0.00	0.02	0.63	0.03	26.5	0.49	31.0	1.13	0.06	5.03	0.41
	ZZG-1-5-11	19.8	66.5	32.9	1.01	17 041	11.7	0.16	1.15	0.00	40.1	0.66	78.4	0.58	0.05	6.67	0.30
	ZZG-1-5-12	14.3	89.6	46.3	12.2	18 573	0.00	0.00	0.33	0.10	36.2	0.51	49.4	0.57	0.11	12.7	0.16
	ZZG-1-5-14	7.68	35.0	36.5	1.51	15 669	0.00	0.03	0.15	0.06	20.4	0.39	27.0	0.25	0.06	17.1	0.22
	ZZGJ-4-01	57.9	73.4	109	1.22	11 375	16.6	1.66	1.71	0.38	194	1.29	63.4	1.53	0.85	2.36	0.79
	ZZGJ-4-05	409	404	296	1.26	57 351	12.0	53.6	5.32	0.16	291	7.02	400	8.90	1.76	2.88	1.01
	ZZGJ-4-06	8.14	13.4	698	0.71	27 375	0.22	0.44	2.10	3.01	257	1.84	90.6	1.71	0.38	68.4	0.61

续表 1

样品 类型	样品号	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	Bi	Tl	W	Co/ Ni
	ZZGJ-4-07	0.45	0.72	530	0.44	23 332	0.00	0.05	2.35	0.42	106	8.33	66.0	0.86	0.11	0.26	0.62
	ZZGJ-4-08	91.2	142	483	0.69	49 846	4.80	2.65	5.96	0.59	123	12.1	175	5.49	0.55	0.65	0.64
	ZZGJ-4-09	25.2	30.9	512	0.62	24 622	2.78	0.45	2.41	0.64	130	4.34	63.5	1.63	0.35	1.24	0.82
	平均值	51.9	79.8	241	4.51	21 924	3.37	3.94	1.59	0.37	87.5	2.84	76.9	1.62	0.30	15.0	0.65
Py2c	ZZK8531-1-01	112	105	16.4	1.57	7 129	0.00	0.09	0.53	0.16	84.6	2.10	52.5	0.47	0.19	3.72	1.07
	ZZK8531-1-02	16.7	14.4	2.23	0.63	6 063	0.00	0.00	0.08	0.06	5.52	2.16	1.73	0.08	0.02	0.01	1.16
	ZZK8531-1-03	44.7	32.4	11.5	0.97	5 555	0.00	0.03	0.57	1.42	70.1	2.82	39.1	1.71	0.16	35.6	1.38
	平均值	57.9	50.6	10.0	1.06	6 249	0.00	0.04	0.39	0.55	53.4	2.36	31.1	0.75	0.12	13.1	1.14
Py3a	ZZGJ-7-01	63.6	174	63.5	6.84	2 235	28.4	0.07	0.17	0.07	961	0.21	35.6	0.06	34.7	0.03	0.36
	ZZGJ-7-02	59.5	143	43.8	6.08	1 086	14.4	0.04	0.12	0.03	713	0.20	30.6	0.08	29.4	0.02	0.41
	ZZGJ-7-03	58.5	51.0	75.0	3.37	1 854	24.6	0.07	0.25	0.00	994	0.11	39.3	0.02	41.8	0.03	1.15
	ZZGJ-7-04	23.7	63.2	25.4	2.30	1 034	0.00	0.01	0.03	0.01	721	0.04	13.7	0.01	33.7	0.02	0.38
	ZZGJ-7-11	1.54	0.25	1.76	0.35	120	66.4	0.01	0.00	0.02	29.4	0.00	1.09	0.00	1.38	0.01	6.24
	ZZGJ-7-12	3.32	192	4.08	0.10	179	19.1	0.00	0.02	0.00	19.2	0.03	1.72	0.00	0.45	0.00	0.02
	ZZGJ-7-13	0.10	0.83	0.20	0.66	189	14.9	0.00	0.01	0.00	11.6	0.01	0.05	0.00	0.17	0.00	0.12
	平均值	30.0	89.3	30.5	2.81	957	24.0	0.03	0.09	0.02	493	0.09	17.4	0.02	20.2	0.02	0.34
Py3b	ZZGJ-7-05	8.05	47.6	12.8	2.01	6 132	14.0	0.01	0.05	0.02	968	0.08	13.7	0.02	22.4	0.00	0.17
	ZZGJ-7-06	10.2	56.3	13.4	1.77	6 307	1.82	0.01	0.04	0.00	857	0.07	13.1	0.02	19.5	0.00	0.18
	ZZGJ-7-07	11.0	121	11.0	1.25	5 860	15.7	0.01	0.04	0.05	854	0.12	14.6	0.01	23.6	0.01	0.09
	ZZGJ-7-08	3.31	15.9	14.7	1.32	5 699	6.85	0.03	0.05	0.00	792	0.05	8.67	0.00	21.3	0.00	0.21
	ZZGJ-7-09	2.21	0.61	11.0	1.07	3 582	0.00	0.04	0.02	0.00	521	0.02	3.39	0.00	10.7	0.00	3.59
	ZZGJ-7-10	4.67	9.02	11.7	1.44	5 285	90.9	0.03	0.04	0.00	789	0.03	6.74	0.00	19.6	0.00	0.52
	ZZGJ-7-14	7.20	1.91	12.6	1.41	5 268	0.00	0.04	0.04	0.00	877	0.00	3.87	0.00	16.4	0.00	3.77
	ZZGJ-7-16	7.21	2.10	14.9	1.61	5 483	3.84	0.00	0.04	0.09	1 098	0.02	3.76	0.00	21.2	0.00	3.44
	平均值	6.73	31.8	12.7	1.49	5 452	16.6	0.02	0.04	0.02	844	0.05	8.48	0.01	19.3	0.00	0.21
Py3c	ZZGJ-7-15	3.07	4.21	4.15	1.50	8 381	0.00	0.01	0.01	0.00	931	0.00	6.68	0.00	16.2	0.01	0.73
	ZZGJ-7-17	1.30	0.27	3.69	2.25	10 589	0.00	0.04	0.00	0.04	1 275	0.01	5.56	0.00	20.7	0.00	4.84
	ZZGJ-7-18	7.47	4.76	9.75	2.22	8 852	10.2	0.01	0.04	0.14	1 093	0.01	6.47	0.00	21.1	0.00	1.57
	ZZGJ-7-19	0.29	0.40	0.71	2.32	10 844	0.00	0.00	0.00	0.00	1 268	0.00	4.78	0.00	25.2	0.00	0.71
	ZZGJ-7-20	6.03	3.76	7.46	1.68	10 009	7.54	0.02	0.02	0.07	1 181	0.00	7.22	0.00	21.3	0.00	1.60
	平均值	3.63	2.68	5.15	1.99	9 735	3.55	0.02	0.01	0.05	1 150	0.00	6.14	0.00	20.9	0.00	1.36

10^{-6})、Zn ($1.17\times 10^{-6}\sim 132\times 10^{-6}$ ，均值 24.7×10^{-6})、Ag ($0.20\times 10^{-6}\sim 15.0\times 10^{-6}$ ，均值 3.47×10^{-6})、Au ($0.04\times 10^{-6}\sim 8.15\times 10^{-6}$ ，均值 2.42×10^{-6})、W ($0.12\times 10^{-6}\sim 15.2\times 10^{-6}$ ，均值 5.58×10^{-6})、Bi ($0.55\times 10^{-6}\sim 23.3\times 10^{-6}$ ，均值 7.99×10^{-6})、Pb ($41.4\times 10^{-6}\sim 641\times 10^{-6}$ ，均值 232×10^{-6})与低 Tl ($0.07\times 10^{-6}\sim 5.34\times 10^{-6}$ ，均值 0.85×10^{-6}) 的特征。Py2b 具有高 Cu ($32.9\times 10^{-6}\sim 698\times 10^{-6}$ ，均值 241×10^{-6})、Au ($0.39\times 10^{-6}\sim 12.10\times 10^{-6}$ ，均值 2.84×10^{-6})、W ($0.26\times 10^{-6}\sim 68.40\times 10^{-6}$ ，均值 15.0×10^{-6})与低 Zn ($0.44\times 10^{-6}\sim 38.40\times 10^{-6}$ ，均值 4.51×10^{-6})、Tl ($0.03\times 10^{-6}\sim 0.35\times 10^{-6}$ ，均值

0.29×10^{-6}) 的特征。Py2c 具有较高的 Au 含量 ($2.10\times 10^{-6}\sim 2.82\times 10^{-6}$ ，均值 2.36×10^{-6})与较低的 Tl 含量 ($0.02\times 10^{-6}\sim 0.19\times 10^{-6}$ ，均值 0.12×10^{-6})。

Py3 中各类型黄铁矿均具有低 Ag ($0\sim 0.25\times 10^{-6}$ ，均值 0.05×10^{-6})、Au ($0\sim 0.21\times 10^{-6}$ ，均值 0.05×10^{-6})、W ($0\sim 0.03\times 10^{-6}$ ，均值为 0.01×10^{-6})、Bi ($0\sim 0.08\times 10^{-6}$ ，均值为 0.01×10^{-6})、Pb ($0.05\times 10^{-6}\sim 39.3\times 10^{-6}$ ，均值为 11.0×10^{-6})与 Sb ($11.6\times 10^{-6}\sim 1\,275.0\times 10^{-6}$ ，均值为 798×10^{-6})、Tl ($0.17\times 10^{-6}\sim 41.8\times 10^{-6}$ ，均值为 20.0×10^{-6}) 的特征。

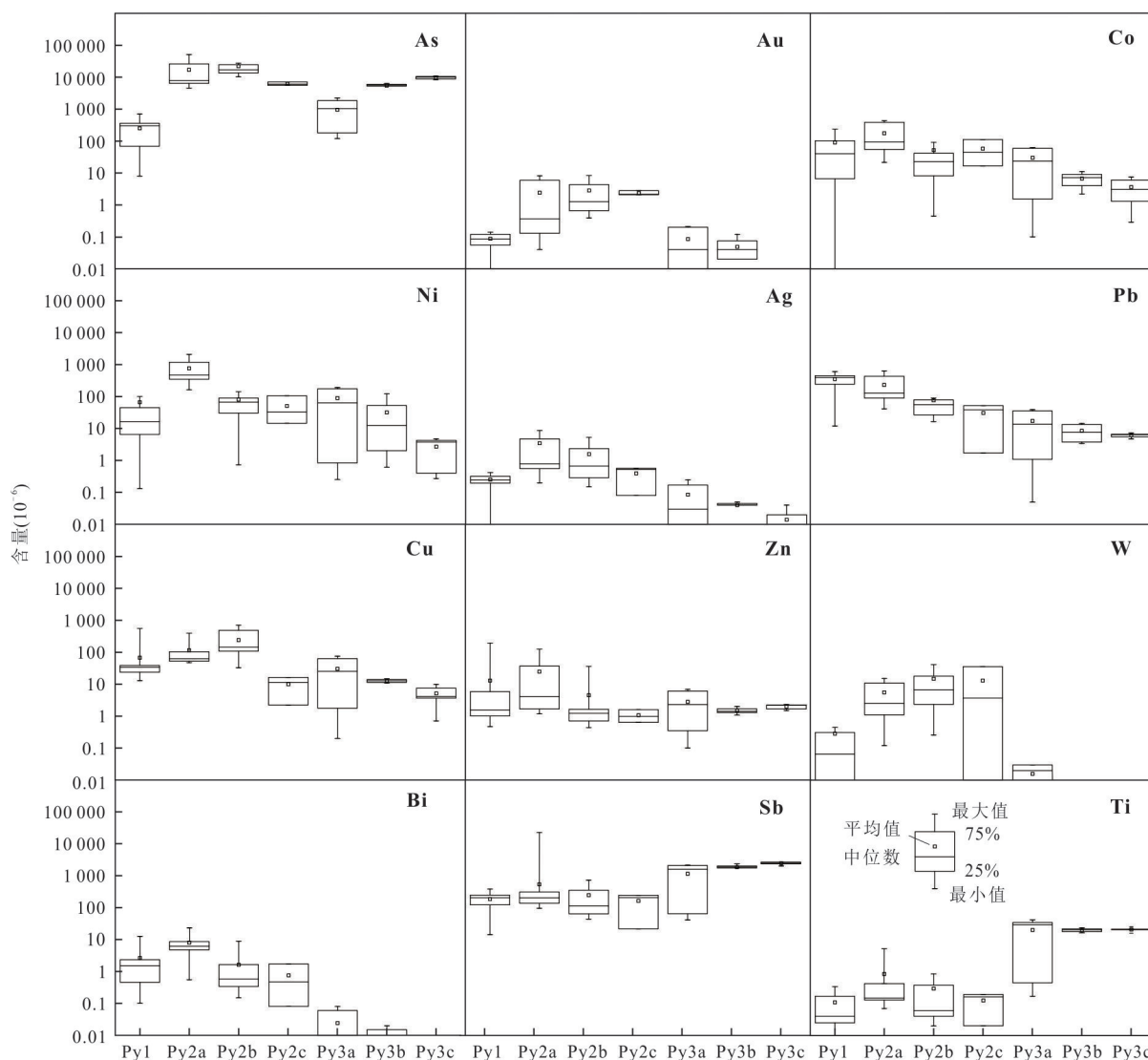


图5 早子沟金矿不同阶段黄铁矿 As、Au、Co、Ni、Ag、Pb、Cu、Zn、W、Bi、Sb、Tl 元素箱型图

Fig.5 As, Au, Co, Ni, Ag, Pb, Cu, Zn, W, Bi, Sb, Tl element box diagrams of pyrite in different stages of Zaozigou gold deposit

综上所述,第Ⅱ阶段(Py2a、Py2b 和 Py2c)的黄铁矿 Au 含量较高,同时含有高含量的 As、Ag、W。地层中的黄铁矿(Py1、Py2a 和 Py2b)具有高 Cu、Bi、Pb 的特征,而晚期石英脉中的黄铁矿(Py3a、Py3b 和 Py3c)具有高 Sb、Tl 与低 W、Bi 的特征。

4.3 黄铁矿 S 同位素特征

早子沟金矿不同阶段黄铁矿微区 S 同位素测试结果见表 2。早子沟金矿床黄铁矿 S 同位素组成范围变化很大,为 $-25.2\text{‰} \sim -4.2\text{‰}$ (图 6)。其中地层中发育的团块状自形黄铁矿 Py1 ($-7.4\text{‰} \sim -5.8\text{‰}$, 均值为 -6.7‰)、地层中多孔状黄铁矿 Py2a ($-13.0\text{‰} \sim -9.1\text{‰}$, 均值为 -11.0‰) 和发育韵律环带的黄铁矿 Py2b ($-11.2\text{‰} \sim -5.0\text{‰}$, 均值为

-9.6‰) 变化范围较窄,在直方图中呈塔式分布。岩体中的自形黄铁矿 Py3c 中 S 同位素差异较大 ($-16.6\text{‰} \sim -4.2\text{‰}$, 均值为 -10.7‰), 数据分别集中于 $-17\text{‰} \sim -18\text{‰}$ 与 $-6\text{‰} \sim -4\text{‰}$ 两个区间。石英脉中的黄铁矿相对富集 ^{32}S , S 同位素表现为较低的负值,其中 Py3a 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-22.6\text{‰} \sim -21.9\text{‰}$, 均值为 -22.2‰ ; Py3b 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-23.2\text{‰} \sim -20.1\text{‰}$, 均值为 -21.7‰ ; Py3c 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-25.2\text{‰} \sim -24.5\text{‰}$, 均值为 -24.9‰ 。

整体看来,早子沟金矿 S 同位素组成范围变化较大,形成了 $-26\text{‰} \sim -16\text{‰}$ 与 $-13\text{‰} \sim -4\text{‰}$ 两组不同的 S 同位素组成变化区间,石英脉中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较低,而地层中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高。除

表 2 早子沟金矿硫化物 S 同位素微区分析结果
Table 2 Sulfide S isotope microanalysis results of Zaozigou gold deposit

硫化物类型	点号	³⁴ S/ ³² S	2σ(10 ⁻⁶)	δ ³⁴ S(‰)
Py1	ZZG-1-6-1	0.046 546	5	-6.5
	ZZG-1-6-2	0.046 558	5	-6.3
	ZZG-1-6-3	0.046 546	5	-6.5
	ZZG-1-6-4	0.046 517	5	-7.1
	ZZG-1-6-5	0.046 503	5	-7.4
	ZZG-1-6-6	0.046 493	5	-7.3
	ZZG-1-6-7	0.046 524	5	-6.6
	ZZG-1-6-8	0.046 524	5	-6.6
	ZZG-1-6-9	0.046 561	5	-5.8
	ZZG-1-6-10	0.046 492	5	-7.3
	ZZG-1-6-11	0.046 524	5	-6.6
	平均值	0.046 526	5	-6.7
Py2a	ZZG-1-5-1	0.046 416	7	-11.5
	ZZG-1-5-2	0.046 445	5	-10.2
	ZZG-1-5-3	0.046 314	16	-13.0
	ZZG-1-5-4	0.046 366	4	-11.9
	ZZG-1-5-5	0.046 379	6	-11.6
	ZZG-1-5-13	0.046 358	5	-11.0
	ZZG-1-5-14	0.046 432	7	-9.4
	ZZG-1-5-15	0.046 378	7	-10.6
	ZZGJ-4-1	0.046 281	8	-11.2
	ZZGJ-4-2	0.046 287	6	-11.1
	ZZGJ-4-3	0.046 269	539	-11.5
	ZZGJ-4-4	0.046 259	6	-11.7
	ZZGJ-4-5	0.046 270	5	-11.5
	ZZGJ-4-6	0.046 267	6	-11.5
	ZZGJ-4-16	0.046 330	7	-9.1
	ZZGJ-4-17	0.046 279	5	-10.2
	平均值	0.046 333	40	-11.0
Py2b	ZZG-1-5-6	0.046 431	6	-9.8
	ZZG-1-5-7	0.046 444	6	-9.6
	ZZG-1-5-8	0.046 378	5	-11.0
	ZZG-1-5-9	0.046 403	6	-10.4
	ZZG-1-5-10	0.046 387	5	-10.8
	ZZG-1-5-11	0.046 430	4	-9.4
	ZZG-1-5-12	0.046 452	5	-9.0
	ZZG-1-5-16	0.046 412	5	-9.5
	ZZG-1-5-17	0.046 412	5	-9.5
	ZZG-1-5-18	0.046 425	6	-9.2
	ZZG-1-5-19	0.046 394	9	-9.9
	ZZG-1-5-20	0.046 392	5	-9.9
	ZZGJ-4-7	0.046 544	4	-5.0

硫化物类型	点号	³⁴ S/ ³² S	2σ(10 ⁻⁶)	δ ³⁴ S(‰)
Py2c	ZZGJ-4-8	0.046 276	6	-10.7
	ZZGJ-4-9	0.046 255	6	-11.2
	ZZGJ-4-10	0.046 321	7	-9.8
	ZZGJ-4-11	0.046 275	5	-10.7
	ZZGJ-4-12	0.046 371	9	-8.7
	ZZGJ-4-13	0.046 380	8	-8.1
	ZZGJ-4-14	0.046 270	5	-10.4
	ZZGJ-4-15	0.046 316	8	-9.4
	平均值	0.046 379	6	-9.6
Apy	ZZG8531-2	0.048 279	8	-4.2
	ZZG8531-3	0.048 208	9	-5.7
	ZZG8531-5	0.047 668	9	-16.6
	ZZG8531-8	0.047 696	8	-16.1
	平均值	0.047 963	9	-10.7
	ZZG8531-1	0.047 492	7	-20.4
	ZZG8531-4	0.047 567	5	-18.9
Py3a	ZZG8531-6	0.047 679	6	-16.4
	ZZG8531-7	0.047 444	5	-21.3
	平均值	0.047 546	6	-19.2
Py3b	ZZGJ-7-1	0.046 039	4	-21.9
	ZZGJ-7-2	0.046 030	4	-22.1
	ZZGJ-7-3	0.046 025	3	-22.2
	ZZGJ-7-4	0.045 996	4	-22.6
	ZZGJ-7-5	0.045 996	4	-22.6
	ZZGJ-7-6	0.046 021	4	-22.1
	平均值	0.046 018	4	-22.2
	ZZGJ-7-7	0.046 060	7	-21.2
	ZZGJ-7-8	0.046 067	6	-21.1
	ZZGJ-7-9	0.046 012	4	-22.3
	ZZGJ-7-10	0.045 947	5	-22.9
Py3c	ZZGJ-7-11	0.045 933	5	-23.2
	ZZGJ-7-12	0.046 047	6	-20.8
	ZZGJ-7-13	0.045 990	6	-22.0
	ZZGJ-7-14	0.045 975	6	-21.6
	ZZGJ-7-15	0.045 959	6	-21.9
	ZZGJ-7-18	0.045 917	4	-22.1
	ZZGJ-7-19	0.045 980	5	-20.7
	ZZGJ-7-21	0.046 008	5	-20.1
	平均值	0.045 991	5	-21.7
	ZZGJ-7-16	0.045 804	29	-25.2
Py3c	ZZGJ-7-17	0.045 820	31	-24.8
	ZZGJ-7-20	0.045 801	27	-24.5
	平均值	0.045 808	29	-24.9

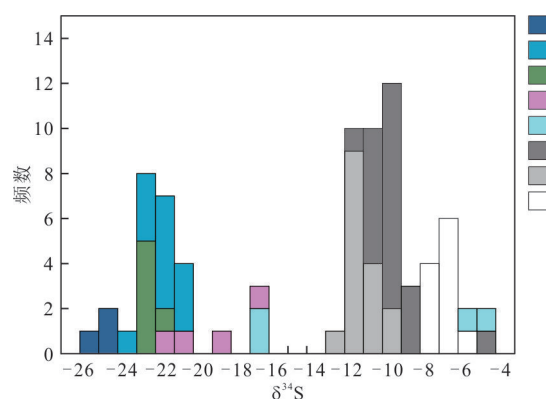


图6 早子沟金矿床黄铁矿和毒砂S同位素值

Fig.6 Frequency histogram of S isotope composition for pyrite and arsenopyrite from the Zaozigou gold deposit

岩体中的黄铁矿 Py2c 外,各类型黄铁矿 S 同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值较为集中,变化范围相对较小,在直方图上整体呈塔式分布。

5 讨论

5.1 成矿物质来源

Stefánsson and Seward (2003) 研究表明,在热液中 HS^- 、 Cl^- 和 OH^- 易与 Au 形成络合物的配位体,含量较高的络合物形式有 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Au}(\text{HS})_{(\text{aq})}^0$ 、 $\text{Au}(\text{OH})_{(\text{aq})}^0$ 、 AuCl_2^- 、 $\text{AuCl}_{(\text{aq})}^0$ 等 (Su *et al.*, 2008; Hurtig *et al.*, 2014). 在中高温热液中 ($>300^\circ\text{C}$), Au 主要以 AuCl_2^- 的形式迁移,而在中低温热液中 ($<300^\circ\text{C}$), Au 主要以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 络合物的形式迁移 (Shenberger and Barnes, 1989; 毛华海和张哲儒, 1997). 早子沟金矿流体包裹体测温结果表明矿区流体包裹体均一温度为 $123.5\sim 372.7^\circ\text{C}$ (陈瑞莉等, 2018; 刘东晓等, 2019), 为中低温热液, Au 主要与 HS^- 结合以 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 络合物的形式迁移,黄铁矿、毒砂等硫化物的 S 同位素组成可以指示成矿物质来源、Au 的富集机制以及金矿床的成因。

早子沟金矿区内未发现重晶石等硫酸盐矿物,硫化物中 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以指示热液流体中的 S 同位素组成 (Nevolko *et al.*, 2019; 刘文泉等, 2022). 黄铁矿、毒砂 S 同位素组成范围变化较大,形成了 $-26\text{‰}\sim -16\text{‰}$ 与 $-13\text{‰}\sim -4\text{‰}$ 两组不同的 S 同位素组成变化区间 (图 7), 其中石英脉中的黄铁矿与蚀变岩体中的毒砂 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较低,而蚀变板岩中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高. 除蚀变岩体中的黄铁矿 Py2c 外,各类型黄铁矿 S 同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值较为集中,变化范围较小,在直方图上多呈塔式分布,且随

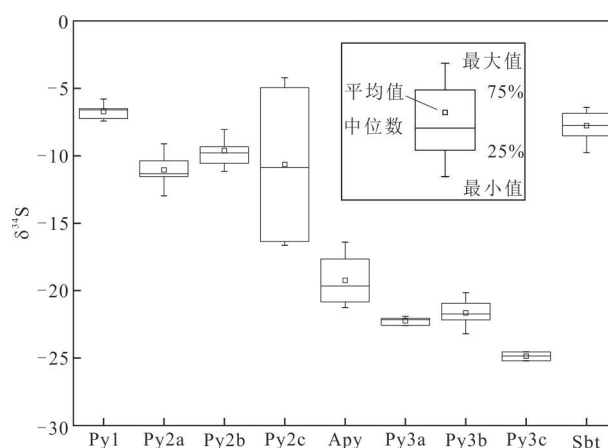


图7 早子沟金矿黄铁矿、毒砂S同位素箱型图

Fig.7 S isotope box diagram of pyrite and arsenopyrite in Zaozigou gold deposit

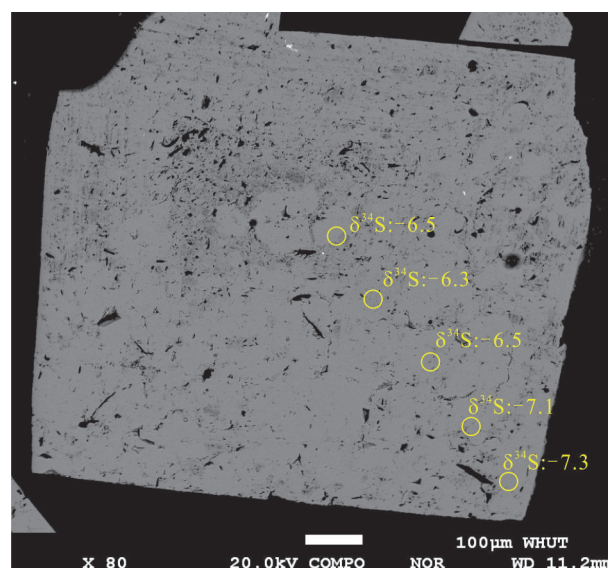


图8 早子沟金矿黄铁矿 Py1 S 同位素测试点位及测试结果

Fig.8 Py1 S isotope test points and results of Zaozigou gold deposit

着流体演化黄铁矿 S 同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低,这一点也体现在第 I 阶段黄铁矿原位的 S 同位素测试结果上, Py1 由内向外 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈逐渐降低的趋势 (图 8)。

前人对早子沟金矿黄铁矿 S 同位素的测试结果较为一致,矿区硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值均为负值,但存在围岩来源 (吕新彪等, 2009)、岩浆来源 (刘勇等, 2012; 陈瑞莉等, 2018; 李建威等, 2019; 刘东晓等, 2019) 和变质来源 (Qiu *et al.*, 2020) 这 3 种不同的解释。

由于形成过程中不断变化的温度、pH 值和微生

物还原速率以及储库效应(Ohmoto, 1972), 沉积来源的黄铁矿的硫同位素值通常具有较大的变化范围, Du *et al.* (2021) 在早子沟金矿江里沟组黑色页岩中发现的成岩期草莓状黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-31.1\text{‰} \sim -20.8\text{‰}$, 可能与成矿热液发生了 S 同位素的交换. 但早子沟金矿中第一阶段和第二阶段黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值明显高于该值, 表明初始成矿流体中的硫不太可能源于江里沟组地层.

早子沟金矿矿体严格受 NE、NW 和近 SN 向断裂构造控制, 矿化主要分布在断裂带附近的岩浆岩及地层中. 控矿的断裂构造切穿了岩体(图 2), 表明成矿时代应该晚于岩浆岩的成岩时代. 此外, 矿体产状与岩体产状明显不一致, 而且远离控矿断裂的岩体中矿化明显减弱或无矿化出现, 这些证据都表明金的成矿作用应该与岩浆岩无关. 早子沟金矿床的 S 同位素组成也与典型的岩浆岩 S 同位素不符(Qiu *et al.*, 2020; Hu *et al.*, 2021).

根据前人研究, 西秦岭地区泥盆系黑色页岩和粉砂岩中沉积成因黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-27.1\text{‰} \sim -7.6\text{‰}$ (Chen *et al.*, 2015), 寒武系黑色页岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高, 为 $-10.0\text{‰} \sim 46.9\text{‰}$, 平均为 13.1‰ (刘家军等, 2000). 通过对比可知, 早子沟金矿区第一阶段和第二阶段黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 ($-16.6\text{‰} \sim -4.2\text{‰}$, 平均 -9.5‰) 与泥盆系地层相似, 因此推测初始成矿流体中的硫可能来源于矿区深部泥盆系地层的变质作用. Qiu *et al.* (2020) 通过对早子沟金矿岩浆岩独居石和热液独居石的对比, 发现两种独居石的形成时间和 Th 含量存在显著差异, 热液独居石的形成可能与变质热液相关. 因此, 早子沟金矿的形成可能与区域变质作用有关, 该矿床的成因类型为造山型金矿.

早子沟金矿床第三阶段黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值明显降低, 变化于 $-25.2\text{‰} \sim -20.1\text{‰}$, 与江里沟组黑色页岩中成岩期黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近 (Du *et al.*, 2021), 表明在第三阶段, 围岩物质的混入较多, 水岩反应更为强烈. 矿区内石英脉两侧的围岩普遍发生强烈的硅化、绢云母化, 表明其与热液流体发生了水-岩反应.

综上所述, 早子沟金矿床中第一阶段和第二阶段成矿物质主要来源于深部泥盆系地层的变质作用. 随着水岩反应的持续进行, 在第三成矿阶段, 围岩中成矿物质加入明显增多.

5.2 成矿流体演化

早子沟金矿第 I 阶段发育的团块状黄铁矿 (Py1) 呈自形多孔状, 这种与热液作用相关的多孔状黄铁矿可能是快速结晶的结果 (Simon *et al.*, 1999). 第 I 阶段黄铁矿 (Py1) Au 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.22 \times 10^{-6}$, 均值 0.06×10^{-6} , 表现出低 Au、As 等元素含量的特征.

第 II 阶段蚀变板岩中的黄铁矿 (Py2a 和 Py2b) 可见环带结构, 核部黄铁矿 Py2a 呈他形多孔状, 与边部自形黄铁矿 Py2b 结构差别明显. Py2a 具有高 Co、Ni、Zn、Ag、Au、W、Bi、Pb 与低 Tl 的特征. Py2b 与毒砂共生, 具有高 Cu、Ag、Au、W 与低 Zn、Tl 的特征, 与 Py2a 相比, 除 Co、Ni 和 Bi 元素含量较少外, 微量元素组合特征基本相似(图 5), 表明两者形成原因相似. 黄铁矿 Py2a 中含量较高的 Co、Ni、Bi 可能与其多孔状结构相关, 黄铁矿快速结晶过程中会产生较多的晶格空缺与表面缺陷, 有利于 Co、Ni、Bi 等微量元素的并入 (Reich *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2018). 实验表明流体中 Co 与 Ni 氯配合物 (CoCl_4^{2-} 和 NiCl_3^-) 的溶解度对温度与盐度的变化较为敏感, 温度降低与盐度下降均会导致 Co 与 Ni 离子的沉淀 (Liu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2012), Py2a 中富集的 Co 和 Ni 可能与流体温度下降关系密切 (Sui *et al.*, 2020). Py2b 中 Au 含量 ($0.39 \times 10^{-6} \sim 12.1 \times 10^{-6}$, 均值 2.84×10^{-6}) 略高于 Py2a (Au 含量 $0.04 \times 10^{-6} \sim 8.15 \times 10^{-6}$, 均值 2.42×10^{-6}). 发育在蚀变脉岩中的黄铁矿 Py2c 内部结构均匀, Py2c 具有较高的 Au 含量 ($2.10 \times 10^{-6} \sim 2.82 \times 10^{-6}$, 均值 2.36×10^{-6}) 与较低的 Tl 含量, 除 Cu 含量差距较为明显外, 其元素含量特征与 Py2b 一致, 表明其形成同一热液流体. Py2b 和 Py2c 中含金较高的颗粒往往具有较高的 As 含量, 可能表明 Au 与 As 以耦合的关系进入黄铁矿晶格中, 这种现象也常见于卡林型金矿、浅成低温热液型金矿、造山型金矿中 (Deditius *et al.*, 2014). 第 II 阶段不同类型黄铁矿均表现出高 As、Ag、Au、W、Bi 与低 Tl 的特点, 表明早子沟金矿第 II 阶段成矿流体中出现了 Au 的富集. 相对于赋存于蚀变脉岩中的黄铁矿 Py2c, 发育在蚀变板岩中的黄铁矿 Py2a 和 Py2b 具有更高的 Cu、Pb 含量, 与黑色页岩中同沉积或与成岩作用相关的黄铁矿类似, 表明 Py2a 和 Py2b 可能更多受到了赋矿围岩的影响. 研究表明流体与围岩发生的水-岩反应会释放围岩中的微量元素, 并在热液黄铁矿形成过程中进入黄

铁矿的晶格(Sung *et al.*, 2009; Sui *et al.*, 2020). 张发荣等(2001)对夏河地区地层岩石地球化学进行了测试分析,表明该地区三叠系 Pb 含量约为中国陆壳平均值的 2 倍,矿区内岩浆岩侵位时发生了磁铁矿—磁黄铁矿—黄铜矿矿化,岩浆热液蚀变带来的 Cu 元素与地层中富集的 Pb 元素经过水—岩反应进入蚀变板岩中的 Py2a 与 Py2b.

第 III 阶段中各类型黄铁矿(Py3a、Py3b 和 Py3c)均具有低 Ag、Au、W、Bi、Pb 和高 As、Sb、Tl 的特征,与第 I 阶段、第 II 阶段黄铁矿微量元素具有显著差异,结合镜下观察到的黄铁矿增生环带现象,表明其形成于同一热液流体并依次沉淀结晶. 这种元素组合与经历过沸腾作用的流体中亏损 Ag、Au、Cd、Cu 和 Pb,富集 Te、As、Mn、Mo、Ni、Sb、Tl 的特点相似(Simmons *et al.* 2016; Du *et al.* 2021), Py3a、Py3b 和 Py3c 中的 As 含量逐渐升高,而 Au 元素含量逐渐降低,与常见的卡林型金矿、浅成低温热液型金矿、造山型金矿中 Au 与 As 以耦合的关系进入黄铁矿晶格中的现象不符(Deditius *et al.*, 2014),说明在该阶段流体中缺乏 Au 元素.

陈瑞莉等(2018)和刘东晓等(2019)对成矿阶段石英脉进行了流体包裹体的测试工作,发现包裹体类型以气液两相包裹体为主,其中富液相包裹体居多,属中低盐度成矿流体,流体包裹体随着压力的降低,盐度也随之降低,气液两相包裹体、含 CO₂ 三相包裹体、纯液相和纯气相包裹体共存现象表明捕获时成矿流体发生了相分离. 钱建平等(2020)发现在金成矿阶段区域 NNE 向挤压应力场转变为拉张,成矿流体减压沸腾,发生相分离.

综上所述,第一阶段 Py1 沿板岩层理呈团块状快速结晶,周围伴随有强烈的硅化,该阶段 Cu、Pb 含量较高, $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低,反映出热液流体与围岩发生了水岩反应,Au、As 含量较低表明早期热液流体可能缺乏 Au、As 元素;第二阶段热液流体中 Au、As、Ag、Cu、W 元素逐渐富集,Py2 中 Au、As 含量较高. 发育在地层 Py2 可见环带结构,核部 Py2a 表现出快速结晶的特征,产生的晶格空缺与表面缺陷有利于 Co、Ni、Bi 等微量元素的并入富集. 地层中黄铁矿 Cu、W 含量的逐渐增加也可能表明随着流体演化越来越多地层中的物质加入流体中. Pb 含量可能与黄铁矿结构相关,在多孔状的黄铁矿 Py1 和 Py2a 中具有最高 Pb 含量;第三阶段黄铁矿主要受流体沸腾作用影响,均具有低 Ag、Au、W、Bi、Pb 和高 As、Sb、

Tl 的特征,而这种富 Sb 的特征也与辉锑矿共生的现象相符.

在黄铁矿 Au-As 图解中(图 9a),各类型黄铁矿均分布于金饱和曲线以下,Py1、Py2a、Py2b、Py2c 和 Py3a 中 Au 与 As 表现出较好的正相关性,而 Py3b 在 As 含量变化范围有限的情况下 Au 含量迅速降低,随后 Py3c 中 As 虽然有所提高,但 Au 含量基本都低于检测线,表明在 Py2b 形成阶段 Au 元素含量迅速下降,流体中 Au 元素可能发生分离. 此外,早子沟金矿内各类型黄铁矿 Ag 与 Au、Cu 与 Au、Pb 与 Au、Co 与 Ni 均表现出显著的正相关性. Ag 与 Au 良好的相关性表明 Ag 可能以银金矿的形式赋存于黄铁矿中. Cu 和 Pb 与 Au 的正相关可能表明强烈的水岩反应可能会促使 Au 的沉淀富集,有利于 Au 的富集.

5.3 金的赋存状态和富集机制

在金矿床中,金可以呈可见金或者不可见金存在于硫化物中,不可见金包括纳米粒子金(Au⁰)和固溶体金(Au⁺) 2 种形式(Reich *et al.*, 2005; Hu *et al.* 2018). 本次研究中在各成矿阶段的矿石中均未发现金矿物,但曹晓峰等(2012)和陈瑞莉等(2018)观察到有自然金赋存于石英裂隙和硅酸盐矿物颗粒间隙,表明自然金可能形成于辉锑矿—黄铁矿—石英阶段.

在 Au-As 图解中(图 9a),当数据点落入金饱和度曲线上方的区域时,Au 主要以纳米级自然金颗粒(Au⁰)形式赋存于黄铁矿中;当数据点落入溶解度极限曲线下方的区域时,Au 可能以固溶体金(Au⁺)的形式存在(Reich *et al.*, 2005).

黄铁矿微量元素测试结果显示,早子沟金矿 Py2 含有较高含量的 Au,在早子沟金矿黄铁矿 Au-As 二原关系图解中(图 9a),Py2 数据均分布于金饱和度曲线以下,且 LA-ICP-MS 信号剥蚀图像显示,大部分的 Py2 黄铁矿分析点中 Au 的信号较为平稳(图 10),表明 Py2 中金主要以固溶体金的形式赋存于黄铁矿中,未出现纳米级金矿物包裹体(邱志伟等, 2022).

Py3 虽然 Au 含量较低,但 LA-ICP-MS 信号剥蚀图像显示在 Py3b 中出现了 Au 的信号峰,并伴出现有 Cu 与 Ni 的信号峰,说明 Py3b 中 Au 以纳米粒子金的形式出现. Palenik *et al.* (2004)研究表明黄铁矿中的纳米粒子金可能有两种形成机制:(1) Au 含量超出黄铁矿溶解度极限;(2) 黄铁矿中的 Au 受

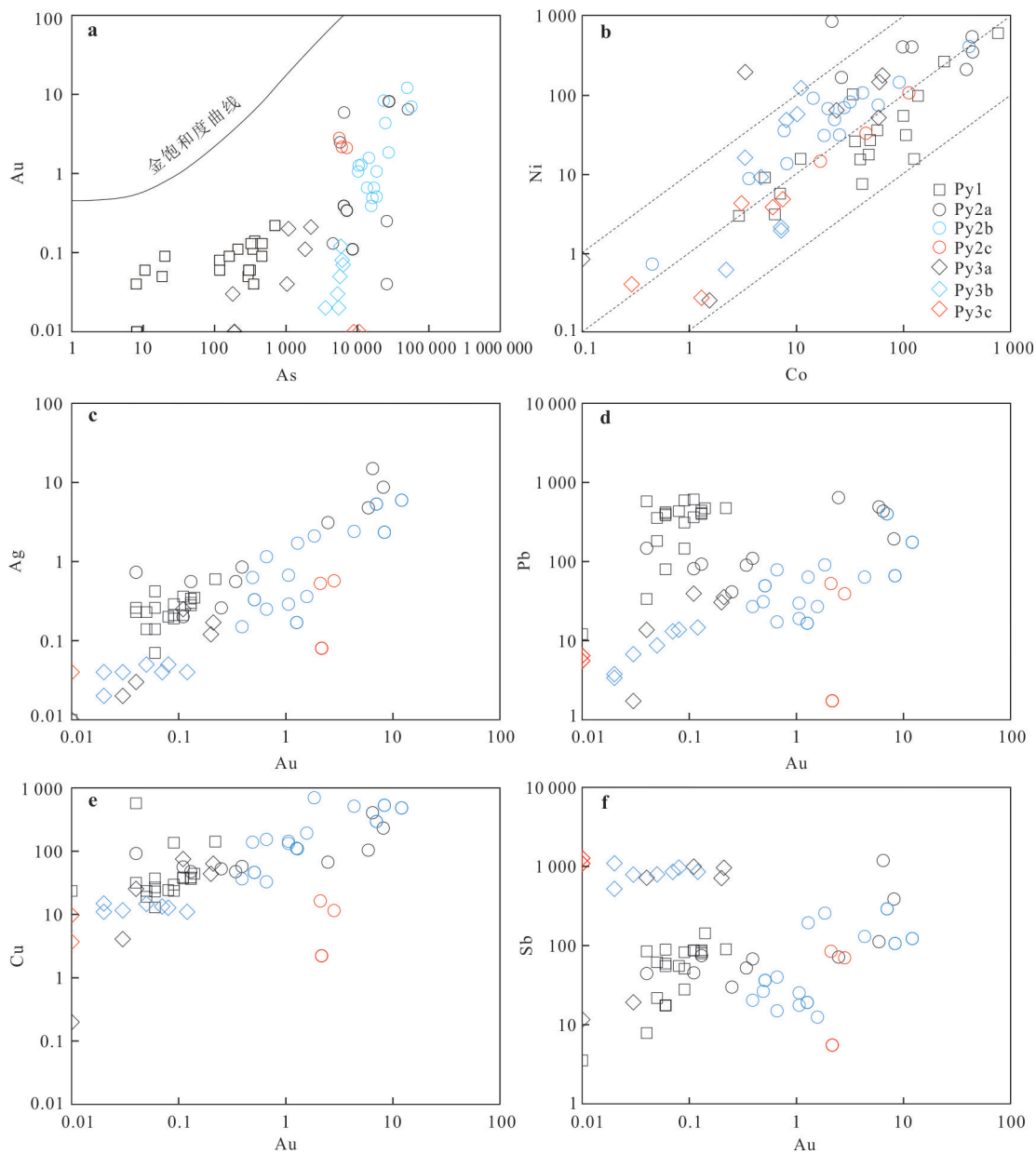


图9 早子沟金矿不同世代黄铁金的微量元素相关图解

Fig. 9 Correlation diagrams of trace elements of pyrite of different generations in Zaozigou gold deposit

a. Au-As; b. Ni-Co Ag-Au; c. Ag-Au; d. Pb-Au; e. Cu-Au; f. Sb-Au; Au在黄铁矿中的饱和度曲线引自 Reich *et al.* (2005)

后期事件影响而出溶. Py3b中 Au 含量较低, 远低于黄铁矿 Au 饱和度曲线, 排除超过溶解度极限的可能性; 这种与 Py3b 中类似的 Au 的信号峰在 Py3a 与 Py3c 中并未发现, 结合 Py3b 中 Au 与 As 解耦并迅速降低的现象, 表明金矿物包裹体更可能与 Py3b 同时形成. Au 与热液流体的分离导致流体中 Au 含量降低, 最终导致 Py3b 中 Au 含量的迅速降低.

成矿过程中导致 Au 沉淀的机制较多, 包括水-岩反应、流体温度下降、压力降低、氧逸度降低等 (Williams-Jones *et al.*, 2009). Sui *et al.* (2020) 认

为矿区内三叠系富含炭质的地层在含金热液流体的作用下发生蚀变, 这种水-岩反应消耗了流体中的 H_2S , 导致 $Au(HS)_2^-$ 络合物分解, 引起 Au 的沉淀 (Su *et al.*, 2009). 这种水-岩反应会导致流体温度、氧逸度 f_{O_2} 和盐度的迅速降低, 使流体中 Co 和 Ni 元素溶解度下降, 造成黄铁矿 Py2a 的快速沉淀以及 Au、Co、Ni 元素的富集. Py2b 中 Co、Ni 元素含量的下降以及其自形且表面较为平整的特征指示该阶段水-岩反应可能发生减弱, 热液流体处于相对稳定的环境中. 赋存于蚀变岩体中的黄铁矿 Py3c 与发

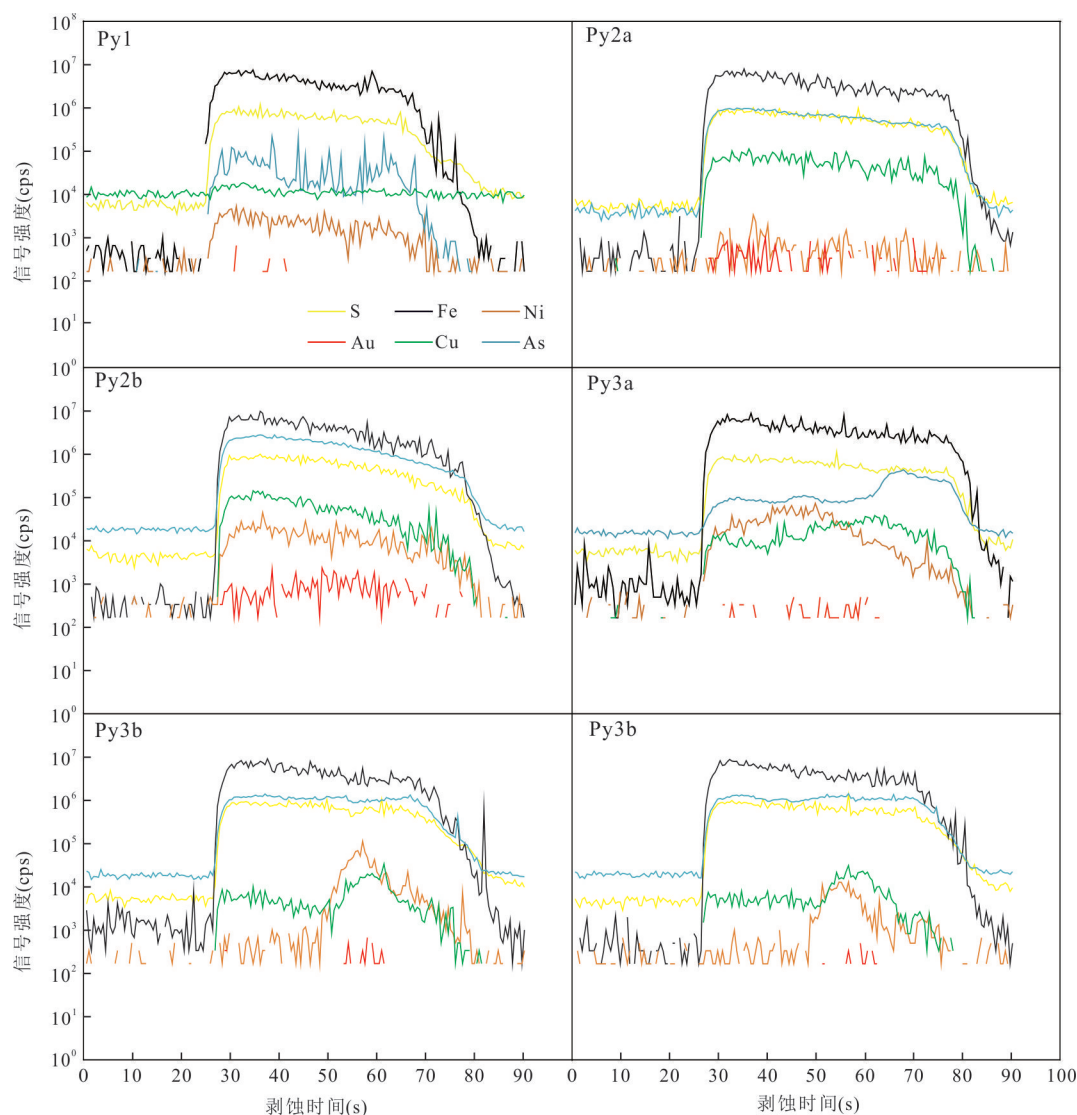


图 10 早子沟金矿黄铁矿 LA-ICP-MS 剥蚀曲线

Fig.10 Time resolved laser ablation depth profiles of pyrite in Zaozigou gold deposit

生蚀变的黑云母关系密切,常沿黑云母的解理或矿物边界分布,表明黄铁矿的形成与黑云母具有一定的联系.石英闪长玢岩的黑云母中普遍发育绿泥石化表明其与热液发生了水-岩反应,而黑云母中富含的 Fe^{2+} 易与 HS^- 结合,导致 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 络合物分解,引起 Au 的沉淀(Sung *et al.*, 2009).

第Ⅲ阶段黄铁矿 Py3 赋存于张性石英脉中.流体包裹体显微测温 and 临界应力分析表明,这种张性脉体中的矿物常被认为是流体沸腾与成矿流体的循环波动引起的(Ohmoto, 1972; Wu *et al.*, 2019).结合流体包裹体岩相学中观察到的富气相包裹体与富液相包裹体共同出现,表明该阶段流体可能发生沸腾作用.这种沸腾作用使得流体中的 H_2S 大量逃逸,从而降低了 HS^- 的活度,造成 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 络合

物的分解,导致 Au 的沉淀(Naden and Shepherd, 1989; Cox *et al.*, 1995).

6 结论

通过对早子沟金矿黄铁矿的研究,得到以下认识.

(1)早子沟金矿床中的黄铁矿至少可以分为 3 个世代,分别为 Py1、Py2、Py3. Py1 呈自形多孔状,具有高 Pb 与低 Ag、Au、W、Tl 的特点. Py2 发育在蚀变板岩和脉岩中,呈半自形-自形,具有较高的 Au、As、Ag、W 含量, Tl 含量较低. Py3 发育在石英脉中,可见环带结构,具有高 Sb、Tl 与低 W、Bi 的特征.

(2) Py2 中的 Au 主要以固溶体金的形式存在,

Au 的沉淀富集与水—岩反应关系密切。Py3 中的 Au 以纳米粒子金的形式存在, Au 的沉淀富集主要与流体沸腾相关。

(3) 黄铁矿的 S 同位素由于水—岩反应导致 $\delta^{34}\text{S}$ 值降低。根据野外观察、黄铁矿 S 同位素特征及变化趋势, 表明早子沟金矿可能为造山型金矿。

致谢: 野外工作过程中得到了丁振举老师和宫勇军老师的指导, 硫同位素分析过程中得到了杨健的帮助, 两位匿名审稿人和编委老师对论文提出了宝贵的修改建议, 在此一并表示衷心感谢!

References

- Cao, X. F., Mohamed, L. S. S., Lü, X. B., et al., 2012. Ore-Forming Process of the Zaozigou Gold Deposit: Constraints from Geological Characteristics, Gold Occurrence and Stable Isotope Compositions. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 42(4): 1039—1054 (in Chinese with English abstract).
- Chen, L., Li, X. H., Li, J. W., et al., 2015. Extreme Variation of Sulfur Isotopic Compositions in Pyrite from the Qiuling Sediment-Hosted Gold Deposit, West Qinling Orogen, Central China: An in Situ SIMS Study with Implications for the Source of Sulfur. *Mineralium Deposita*, 50(6): 643—656. <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0597-9>
- Chen, R. L., Chen, Z. L., Wu, J. J., et al., 2018. Fluid Inclusions and S-Pb Isotopes in Zaozigou Gold Deposit, Hezuo in Gansu Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 48(1): 87—104 (in Chinese with English abstract).
- Cox, S. F., Sun, S. S., Etheridge, M. A., et al., 1995. Structural and Geochemical Controls on the Development of Turbidite-Hosted Gold Quartz Vein Deposits, Wattle Gully Mine, Central Victoria, Australia. *Economic Geology*, 90(6): 1722—1746. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.6.1722>
- Du, B. S., Shen, J. F., Santosh, M., et al., 2021. Textural, Compositional and Isotopic Characteristics of Pyrite from the Zaozigou Gold Deposit in West Qinling, China: Implications for Gold Metallogeny. *Ore Geology Reviews*, 130: 103917. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103917>
- Deditius, A. P., Reich, M., Kesler, S. E., et al., 2014. The Coupled Geochemistry of Au and As in Pyrite from Hydrothermal Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644—670. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.045>
- Hu, X. L., Ding, Z. J., Gong, Y. J., et al., 2021. Ore-Hosting Igneous Rocks in the Xiahe-Hezuo District, West Qinling Orogen, China, and Their Relationships with Gold Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 133: 104127. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104127>
- Hu, X. L., Gong, Y. J., Zeng, G. P., et al., 2018. Multistage Pyrite in the Getang Sediment-Hosted Disseminated Gold Deposit, Southwestern Guizhou Province, China: Insights from Textures and In Situ Chemical and Sulfur Isotopic Analyses. *Ore Geology Reviews*, 99: 1—16. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.05.020>
- Hu, X. L., Yao, S. Z., He, M. C., et al., 2021. An Overview of Advances in Tellurium Mineralization in Telluride-Rich Gold Deposits. *Earth Science*, 46(11): 3807—3817 (in Chinese with English abstract).
- Hurtig, N. C., Williams-Jones, A. E., 2014. An Experimental Study of the Transport of Gold through Hydration of Au-Cl in Aqueous Vapour and Vapour-Like Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 127: 305—325. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.029>
- Jin, X. Y., Li, J. W., Sui, J. X., et al., 2013. Geochronological and Geochemical Constraints on the Genesis and Tectonic Setting of Dewulu Intrusive Complex in Xiahe-Hezuo District of Western Qinling. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 35(3): 20—38 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. W., Sui, J. X., Jin, X. Y., et al., 2019. The Intrusion-Related Gold Deposits in the Xiahe-Hezuo District, West Qinling Orogen: Geodynamic Setting and Exploration Potential. *Earth Science Frontiers*, 26(5): 17—32 (in Chinese with English abstract).
- Li, W. H., Liu, J. H., Li, T. G., et al., 2015. Analysis on Resource Potential of Xiahe-Hezuo Au Enrichment Area, Gansu: Taking Geochemical Blocks of Au, Ag and Sb as an Example. *Northwestern Geology*, 48(2): 121—127 (in Chinese with English abstract).
- Liu, C. X., Li, L., Sui, J. X., 2011. Mineralization Characteristics and Ore Genesis of the Zaozigou Gold Deposit, Gansu Province. *Geological Science and Technology Information*, 30(6): 66—74 (in Chinese with English abstract).
- Liu, D. X., Di, P. F., Zhang, X., et al., 2019. Genesis of the Zaozigou Gold Deposit in Gansu Province: Evidences from Fluid Inclusions and H-O-S Isotopes. *Journal of*

- Lanzhou University (Natural Sciences)*, 55(2): 168—175 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J.J., Zheng, M.H., Liu, J.M., et al., 2000. Sulfur Isotopic Composition and Its Geological Significance of the Cambrian Gold Deposits in Western Qinling, China. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 30(2): 150—156(in Chinese with English abstract).
- Liu, X.L., 2011. A Study on the Geology Feature and Minerals Exploration Sign of Structure-Metamorphosis-Type Gold-Bearing Deposit in Gansu Xiahe-Hezuo Region. *Gansu Metallurgy*, 33(2): 99—103(in Chinese with English abstract).
- Liu, W.H., Borg, S.J., Testemale, D., et al., 2011. Speciation and Thermodynamic Properties for Cobalt Chloride Complexes in Hydrothermal Fluids at 35—440 °C and 600 bar: An In-Situ XAS Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(5): 1227—1248. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.002>
- Liu, W.H., Migdisov, A., Williams-Jones, A., 2012. The Stability of Aqueous Nickel (II) Chloride Complexes in Hydrothermal Solutions: Results of UV-Visible Spectroscopic Experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94: 276—290. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.055>
- Liu, W.Q., Liu, B., Luo, Q., et al., 2022. In-Situ Trace Element and Sulfur Isotope of Pyrite Constrain Ore Genesis in Shulouqi Uranium Deposit, North Guangdong. *Earth Science*, 47(1): 178—191(in Chinese with English abstract).
- Liu, Y., Liu, Y.H., Dong, F.C., et al., 2012. Accurate Dating of Mineralogenetic Epoch and Its Geological Significance in Zaozigou Gold Deposit, Gansu Province. *Gold*, 33(11): 10—17(in Chinese with English abstract).
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.004>
- Lü, X.B., Cao, X.F., Mohamed, L.S.S., et al. 2009. Discussion on Geological Characteristics, Ore Control Structure and Material Source of Zaozigou Gold Deposit. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(Suppl. 1): 447—448(in Chinese with English abstract).
- Mao, H.H., Zhang, Z.R., 1997. An Overview Physicochemical Conditions and Mechanisms of Au Deposition from hydrothermal solutions. *Geology-Geochemistry*, 25 (2): 89—92(in Chinese with English abstract).
- Naden, J., Shepherd, T.J., 1989. Role of Methane and Carbon Dioxide in Gold Deposition. *Nature*, 342: 793—795. <https://doi.org/10.1038/342793a0>
- Nevolko, P.A., Pham, T.D., Fominykh, P.A., et al., 2019. Origin of the Intrusion-Related Lang Vai Gold-Antimony District (Northeastern Vietnam): Constraints from Fluid Inclusions Study and C-O-S-Pb Isotope Systematics. *Ore Geology Reviews*, 104: 114—131. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.10.019>
- Ohmoto, H., 1972. Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551—578. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.67.5.551>
- 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. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1002>
- Qian, J.P., Zhang, G., Qi, W.B., et al., 2020. Composition, Pattern, and Evolution of Compound Metallogenic Structural System and Their Controls on Mineralization of Zaozigou Gold Deposit, Gansu Province. *Geotectonica et Metallogenia*, 44(5): 913—936(in Chinese with English abstract).
- Qiu, K.F., Yu, H.C., Deng, J., et al., 2020. The Giant Zaozigou Au-Sb Deposit in West Qinling, China: Magmatic or Metamorphic-Hydrothermal Origin? *Mineralium Deposita*, 55(2): 345—362. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00937-w>
- Qiu, Z.W., Li, Z.K., Yuan, Z.Z., 2022. Microstructure and Trace Elements of Pyrite from Sanshandao Gold Deposit in Jiaodong District: Implications for Mechanism of Gold Enrichment. *Earth Science*, 47(1): 290—308(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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.011>
- Shenberger, D.M., Barnes, H.L., 1989. Solubility of Gold in Aqueous Sulfide Solutions from 150 to 350 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 269—278. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90379-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90379-7)
- Simmons, S.F., Brown, K.L., Tutolo, B.M., 2016. Hydrothermal Transport of Ag, Au, Cu, Pb, Te, Zn, and Other Metals and Metalloids in New Zealand Geothermal Sys-

- tems: Spatial Patterns, Fluid-Mineral Equilibria, and Implications for Epithermal Mineralization. *Economic Geology*, 111(3): 589—618. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.3.589>
- Simon, G., Kesler, S. E., Chrysosoulis, 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—421. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.94.3.405>
- Su, W. C., Xia, B., Zhang, H. T., et al., 2008. Visible Gold in Arsenian Pyrite at the Shuiyindong Carlin-Type Gold Deposit, Guizhou, China: Implications for the Environment and Processes of Ore Formation. *Ore Geology Reviews*, 33(3/4): 667—679. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.10.002>
- Su, W., Heinrich, C. A., Pettke, T., et al., 2009. Sediment-Hosted Gold Deposits in Guizhou, China: Products of Wall-Rock Sulfidation by Deep Crustal Fluids. *Economic Geology*, 104(1): 73—93. <https://doi.org/10.2113/gseccongeo.104.1.73>
- Sui, J. X., Li, J. W., Hofstra, A. H., et al., 2020. Genesis of the Zaozigou Gold Deposit, West Qinling Orogen, China: Constraints from Sulfide Trace Element and Stable Isotope Geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 122: 103477. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103477>
- Sung, Y. H., Brugger, J., Ciobanu, C. 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. <https://doi.org/10.1007/s00126-009-0244-4>
- Stefánsson, A., Seward, T. M., 2003. The Hydrolysis of Gold (I) in Aqueous Solutions to 600 °C and 1 500 Bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9): 1677—1688. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(02\)01131-6](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)01131-6)
- Williams-Jones, A., Howell, R., Migdisov, A. A., 2009. Gold in Solution. *Elements*, 5: 281—287. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.5.281>
- Wei, P., Mo, X. X., Yu, X. H., et al., 2013. Geochemistry, Chronology and Geological Significance of the Granitoids in Xiahe, West Qinling. *Acta Petrologica Sinica*, 29(11): 3981—3992 (in Chinese with English abstract).
- Wu, Y. F., Li, J. W., Evans, K., et al., 2018. Ore-Forming Processes of the Daqiao Epizonal Orogenic Gold Deposit, West Qinling Orogen, China: Constraints from Textures, Trace Elements, and Sulfur Isotopes of Pyrite and Marcasite, and Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material. *Economic Geology*, 113(5): 1093—1132. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4583>
- Wu, Y. F., Evans, K., Li, J. W., et al., 2019. Metal Remobilization and Ore-Fluid Perturbation during Episodic Replacement of Auriferous Pyrite from an Epizonal Orogenic Gold Deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 98—117. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.10.031>
- Zhang, F. R., Feng, X. M., Zhou, H. W., 2001. Geochemical Characteristic and Ore-Search Prospects of Gold Deposit in Xiahe Area. *Acta Geologica Gansu*, 10(1): 54—62 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, H. W., Wang, W., Zhang, F. R., 2003. Features of Gold Deposits and Suggestions for Ore Prospecting in Xiahe-Hezuo Area of Gansu Province. *Acta Geologica Gansu*, 12(1): 63—69 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

- 曹晓峰, Mohamed, L. S. S., 吕新彪, 等, 2012. 甘肃枣子沟金矿床成矿过程分析: 来自矿床地质特征、金的赋存状态及稳定同位素证据. *吉林大学学报(地球科学版)*, 42(4): 1039—1054.
- 陈瑞莉, 陈正乐, 伍俊杰, 等, 2018. 甘肃合作早子沟金矿床流体包裹体及硫铅同位素特征. *吉林大学学报(地球科学版)*, 48(1): 87—104.
- 胡新露, 姚书振, 何谋慈, 等, 2021. 富碲化物金矿床中碲的成矿作用研究进展. *地球科学*, 46(11): 3807—3817.
- 靳晓野, 李建威, 隋吉祥, 等, 2013. 西秦岭夏河—合作地区德乌鲁杂岩体的侵位时代、岩石成因及构造意义. *地球科学与环境学报*, 35(3): 20—38.
- 李卫红, 刘建宏, 李通国, 等, 2015. 甘肃夏河—合作金富集区资源潜力分析: 以金、银、锑地球化学块体为例. *西北地质*, 48(2): 121—127.
- 李建威, 隋吉祥, 靳晓野, 等, 2019. 西秦岭夏河—合作地区与还原性侵入岩有关的金成矿系统及其动力学背景和勘查意义. *地质前缘*, 26(5): 17—32.
- 刘春先, 李亮, 隋吉祥, 2011. 甘肃枣子沟金矿的矿化特征及矿床成因. *地质科技情报*, 30(6): 66—74.
- 刘家军, 郑明华, 刘建明, 等, 2000. 西秦岭寒武系金矿床中硫同位素组成及其地质意义. *吉林大学(自然科学版)*, 30(2): 150—156.
- 刘勇, 刘云华, 董福辰, 等, 2012. 甘肃枣子沟金矿床成矿时代精确测定及其地质意义. *黄金*, 33(11): 10—17.
- 刘东晓, 第鹏飞, 张鑫, 等, 2019. 甘肃早子沟金矿床成因:

- 来自流体包裹体及 H-O-S 同位素的证据. 兰州大学学报(自然科学版), 55(2):168—175.
- 刘晓林, 2011. 甘肃夏河—合作一带构造蚀变岩型金矿地质特征及找矿标志. 甘肃冶金, 33(2):99—103.
- 刘文泉, 刘斌, 罗强, 等, 2022. 粤北书楼丘铀矿床黄铁矿原位微量元素、硫同位素组成及矿床成因指示. 地球科学, 47(1):178—191.
- 吕新彪, 曹晓峰, Mohamed, L.S.S., 等, 2009. 枣子沟金矿地质特征、控矿构造及物质来源探讨. 矿物学报, 29(增刊 1):447—448.
- 毛华海, 张哲儒, 1997. 热液中金的沉淀机理研究综述. 地质地球化学, 25(2):89—92.
- 钱建平, 张果, 漆炜博, 等, 2020. 甘肃早子沟金矿复合成矿构造系统的构成、样式、演化和控矿规律. 大地构造与成矿学, 44(5):913—936.
- 邱志伟, 李占轲, 袁中正, 2022. 胶东三山岛金矿床黄铁矿显微结构和微量元素特征:对金富集机制的指示. 地球科学, 47(1):290—308.
- 韦萍, 莫宣学, 喻学惠, 等, 2013. 西秦岭夏河花岗岩的地球化学、年代学及地质意义. 岩石学报, 29(11):3981—3992.
- 张发荣, 冯小明, 周会武, 2001. 夏河地区金矿地球化学特征及找矿前景. 甘肃地质学报, 10(1):54—62.
- 周会武, 王伟, 张发荣, 2003. 甘肃夏河—合作地区金矿特征及找矿思路. 甘肃地质学报, 12(1):63—69.