

文章编号: 1000-4734(2024)01-0122-11

滇东南茶花寨金矿床载金黄铁矿 LA-ICPMS 原位微量元素组成与地质意义

陈威鸿^{1,2}, 刘玉平^{1*}, 杨昌毕³, 叶霖¹, 刘仕玉⁴, 苏文超¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 云南省地质矿产勘查开发局 第二地质大队, 云南 文山 663000; 4. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 右江盆地是世界上卡林型金矿床最集中的地区之一, 盆地南缘的滇东南地区是其重要组成部分。茶花寨金矿床为滇东南地区产于印支运动不整合面附近的代表性金矿床, 黄铁矿为主要的载金矿物, 其环带特征明显, 为认识该区卡林型金矿成矿作用提供了理想的实例。本文在野外考察及镜下观察的基础上, 通过 LA-ICPMS 分析技术, 对茶花寨金矿床中不同期次黄铁矿开展了原位微量元素组成分析, 以总结不同成矿阶段金的富集特征与关键控制因素。研究表明, 该矿床黄铁矿存在 3 个期次: 沉积成因的 Py1, 包括草莓状黄铁矿 Py1a 和环带状黄铁矿核部 Py1b, 交代成因的中间环带 Py2, 热液成因最外侧环带 Py3。其中, Py1b 富集 Sb、Pb、Zn 等元素, Py2 富集 As、Co、Ni, Py3 则具有较高的 Au、As、Cu、Sb 含量和稍高的 Se、Hg、Tl 含量。三者对比显示, Py2 中 As 含量最高, Py1b 和 Py2 除 As 以外的其他微量元素含量接近或 Py2 中含量稍低, 二者 Co/Ni 比值均在 0.1 附近, 表明 Py2 为 Py1b 受热液交代改造形成; 而 Py3 中微量元素组成与 Py1b 和 Py2 差异明显, 指示其热液成因, 且 Py3 中 Co、Ni 含量相较 Py1b 和 Py2 更低, Co/Ni 比值在 0.01~0.1 之间, 表明成矿流体温度较低且不富集 Co、Ni, Py3 中 Co、Ni 主要继承自 Py1b 和 Py2。该矿床 Au 主要以晶格金的形式赋存在 Py3 中, 其进入黄铁矿晶格与 As、Sb、Cu、Se 等元素相关。综上所述, 茶花寨金矿床成矿流体为富集 Au、As、Cu、Sb、Se、Tl 等元素的低温热液流体, 在到达赋矿地层后, 交代 Py1b 形成高砷的中间环带 Py2, 流体中 Au 受高砷的 Py2 吸附聚集, 在 Py3 形成过程中沉淀下来, 最终以固溶体的形式赋存其中。

关键词: 黄铁矿; LA-ICPMS; 微量元素; 茶花寨金矿床; 滇东南

中图分类号: P579; P618.51

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.065

第一作者: 陈威鸿, 男, 1997 年生, 硕士研究生, 地质工程专业. E-mail: chenweihong012@126.com

The in-situ LA-ICPMS analyses of trace element compositions of gold-bearing pyrites in the Chahuazhai gold deposit, SE Yunnan and their geological significances

CHEN Weihong^{1,2}, LIU Yuping^{1*}, YANG Changbi³, YE Lin¹, LIU Shiyu⁴, SU Wenchao¹

(1. State Key Laboratory of Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Yunnan Geological and Mineral Exploration and Development Bureau second geological team, Wenshan 663000, China;

4. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The Youjiang Basin is one of the most concentrated areas of Carlin-type gold deposits in the world, and the SE Yunnan area on the southern margin of the basin is its important part. The Chahuazhai gold deposit is a representative gold deposit which occurred near the unconformity of Indosinian movement in the SE Yunnan. Pyrite is the main gold-bearing

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 云南省地质矿产勘查开发局第二地质大队项目 (编号: E1FP003000)

* 通信作者, E-mail: liuyuping@vip.gyig.ac.cn

mineral with obvious zoning characteristics. This deposit provides an ideal example for understanding the Carlin-type gold mineralization in this area. In this paper, based on the field investigation and optical microscopy observation, and application of the in-situ laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) analytical technique, trace element compositions of pyrites in different stages have been analyzed, in order to summarize gold enrichment characteristics and key controlling factors of the gold mineralization in different stages of the Chahuazhai gold deposit. The results show that there are three types of pyrites in the deposit. They include the sedimentary originated pyrite (Py1), including framboidal pyrite (Py1a) and the core of zonal pyrite (Py1b), the middle zone of zonal pyrite (Py2) with the metasomatic origin and the rim of zonal pyrite (Py3) with the hydrothermal origin. Especially, the Py1b is enriched in Sb, Pb, Zn and other elements, whereas the Py2 is enriched in As, Co, and Ni. The Py3 has high contents of Au, As, Cu, and Sb, with relative slightly high contents of Se, Hg, and Tl. The comparison of those three types of pyrites shows that the Py2 has the highest As content, while the Py1b has similar or relative slightly low contents of trace elements comparing to the Py2 with the exception of As. The Py1b and Py2 have Co/Ni ratios around 0.1, indicating that the Py2 was formed by hydrothermal metasomatic transformation of the Py1b. The Py3 has significantly different trace element compositions to those of the Py1b and Py2, indicating its hydrothermal origin. Moreover, the Py3 has relatively low Co and Ni contents comparing to the Py1b and Py2, with Co/Ni ratios ranging from 0.01 to 0.1, indicating that the ore-forming fluid has relatively low temperature without enriched Co and Ni. Co and Ni in the Py3 were mainly inherited from the Py1b and Py2. Au mainly occurred in lattice of the Py3 of the deposit in association with As, Sb, Cu, Se and other elements. In summary, the ore-forming fluid of the Chahuazhai gold deposit is a low-temperature hydrothermal fluid enriched in Au, As, Cu, Sb, Se, Tl and other elements. After this ore-forming fluid reached the ore-bearing strata, the fluid had metasomatized with the Py1b to have formed the high arsenic Py2 on surface of the Py1b. Then Au was adsorbed from the fluid, onto surface of the Py2 in association with the formation of Py3, which enriched in solid solution stated Au, in the metallogenic process.

Keywords: pyrite; LA-ICPMS; trace elements; the Chahuazhai gold deposit; the southeastern Yunnan

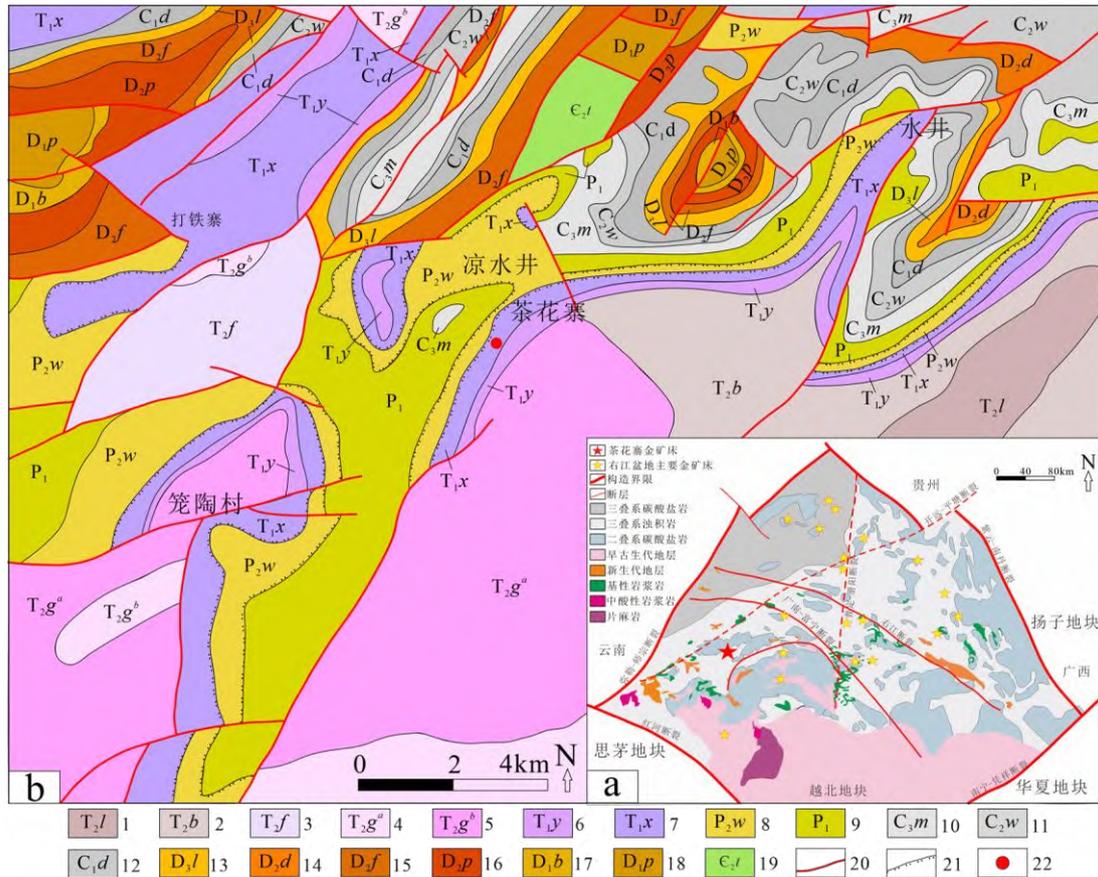
右江盆地是我国最重要的 4 个金矿集区之一, 超过 200 个不同规模卡林型金矿床(点)广布其中, 目前累计查明金资源储量超过 920 t, 是世界上卡林型金矿床最集中的地区之一^[1-3]。我国自 1978 年发现贵州板其卡林型金矿床以来, 针对右江盆地该类型金矿地质地球化学研究长期是地学研究热点之一, 在金的赋存形式、成矿温度、成矿流体性质、成矿物质来源、成矿时代等方面积累了丰硕的成果^[4-9]。相较于黔西南卡林型金矿床而言, 同属于右江盆地“金三角”的滇东南地区, 卡林型金矿床相关研究却相对较薄弱, 金成矿作用与成矿理论依然缺少实际地质地球化学依据, 难以建立统一的成矿模型, 制约了该区金矿床找矿地质勘探的深入。

黄铁矿是自然界常见的硫化物矿物, 也是卡林型金矿中金的主要赋存载体矿物^[10-12]。已有的研究普遍认为该类型矿床中金主要以晶格金(Au⁺)的形式赋存在黄铁矿中^[13-15], 也有研究者借助电子成像技术观测到纳米级自然金(Au⁰)^[15-16]。此外, 黄铁矿中还含有多种微量元素, 可能与金共同运移并影响金的沉淀^[11-12, 17]。因此, 运用激光剥蚀电子耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)方法, 以载金黄铁矿为研究对象, 分析其微量元素组成, 是揭示卡林型金矿成矿元素迁移-富集机理及矿床成因等相关问题的重要途径。

滇东南地区已发现较多的卡林型金矿床(点), 前人研究表明, 该区金成矿作用多受地层、岩性、构造变形等因素的综合控制, 不同岩性交替部位、区域主干断裂附近、不整合面附近等均是成矿的有利部位^[18-19]。茶花寨金矿床位于开远—平塘断裂和文山—富宁—广南弧形逆冲推覆构造之间的三叠纪盆地相区, 金矿化主要产出在不整合面之上的三叠系洗马塘组细碎屑岩中, 为滇东南地区产于印支运动不整合面附近的代表性卡林型金矿床。本文以该矿床不同期次黄铁矿为研究对象, 利用 LA-ICPMS 开展黄铁矿原位微量元素点分析和面扫描(Mapping), 以期查明该矿床黄铁矿中微量元素组成及分布特征, 并与右江盆地卡林型金矿床中黄铁矿进行对比, 从而探讨该矿床金的富集沉淀机制, 为认识该矿床金成矿作用提供地质地球化学依据。

1 区域及矿床地质特征

右江盆地位于滇黔桂三省交界，地处扬子地块西南缘，整体轮廓呈菱形，南接越北古陆，西北、东北、东南边界分别为弥勒—师宗—盘县深大断裂、紫云—南丹深大断裂、凭祥—南宁断裂（图 1a）。盆地大致经历早期裂陷沉积海相地层，晚期造山挤压及造山后拉张伸展的过程^[20]。区内以二叠系、三叠系海相地层出露面积最广。右江盆地在晚二叠世受古特提斯洋闭合影响，整体被北东向断裂控制，发育北西及南北向断裂。区内广泛发育金、锑、汞、砷矿床及矿化点，是我国重要的低温成矿域之一^[21-22]。



1—中三叠统兰木组；2—中三叠统法郎组；3—中三叠统纳纳组；4—中三叠统版个旧组一段白云岩；5—中三叠统版个旧组二段灰岩；6—下三叠统永宁镇组；7—下三叠统洗马塘组；8—上二叠统吴家坪组；9—下二叠统灰岩；10—上石炭统马平组；11—中石炭统威宁组；12—下石炭统大塘组；13—上泥盆统榴江组；14—中泥盆统东岗岭组；15—中泥盆统分水岭组；16—中泥盆统坡折落组；17—下泥盆统芭蕉箐组；18—下泥盆统坡脚组；19—寒武系中统田蓬组；20—断层；21—不整合面；22—采样点；a. 据李金翔^[7]修改；b. 据 1 : 20 万地质矿产图文山幅、丘北幅修改

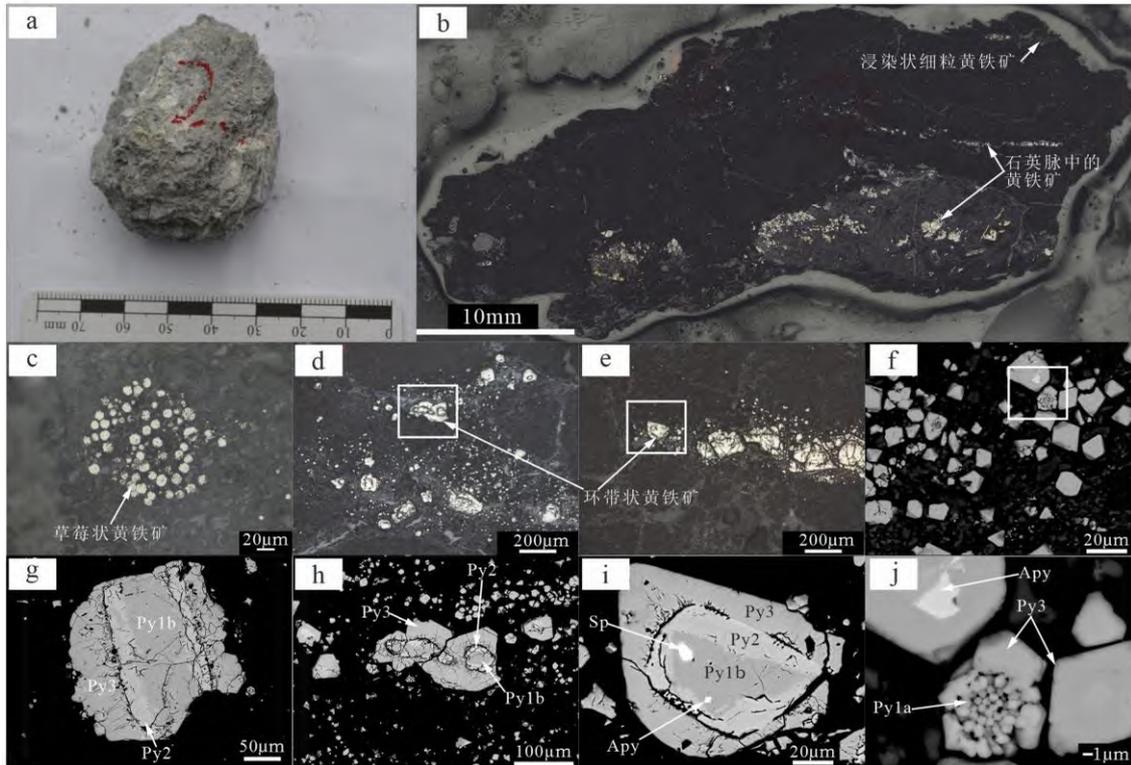
图 1 茶花寨金矿床大地构造位置 (a) 及矿区地质简图 (b)

Fig. 1. The tectonic map with location (a) and the geological map (b) for the Chahuazhai deposit.

茶花寨金矿床位于右江盆地南缘三叠系复理石相区（图 1b），出露地层主要为下三叠统泥岩、砂质泥岩、粉砂岩，局地出露上二叠统灰岩、白云岩、白云质灰岩。矿体主要赋存于印支期不整合面之上的下三叠统洗马塘组（T_{1x}）地层中，洗马塘组普遍发生硅化、黄铁矿-褐铁矿化等热液蚀变，为滇东南地区金矿化主要层位之一^[19]。

矿石平均品位 1 g/t 左右，目前探明金储量约 307 kg，属于小型金矿床。该矿床矿石类型分泥岩型和破碎角砾岩型两种，前者分布较广，后者仅分布在断裂破碎带附近，因此本文以泥岩型金矿石为对象展开分析测试（图 2a）。该类样品矿石矿物主要为黄铁矿，见少量毒砂、闪锌矿，脉石矿物主要有石英、萤石、粘土矿物等。黄铁矿在赋矿围岩中呈细粒浸染状分布或在穿切围岩的热液石英脉中呈条带

状分布(图 2b), 前者粒径较小, 多在 10~30 μm 之间, 扫描电镜观察显示为草莓状黄铁矿集合体(图 2c, g), 为沉积期形成; 后者粒径一般较大, 在 20~200 μm 之间, 呈现核-环特征(图 2d, e), 结合扫描电镜进一步观察, 主要为砷含量不同的多期次环带所致(图 2h, i)。根据黄铁矿形貌特征及扫描电镜能谱分析结果, 将其划分为 3 个期次(图 2): 1) 沉积成岩期形成的黄铁矿 Py1, 包括草莓状黄铁矿 Py1a 和环带状黄铁矿核部 Py1b, 扫描电镜能谱分析显示砷含量较低, 普遍小于 0.5%。2) 高砷中间环带 Py2, 能谱分析显示其砷含量多在 4% 左右。3) 最外侧增生环带 Py3, 能谱分析显示其砷含量多在 2% 左右。环带状黄铁矿核部 Py1b 和中间环带 Py2 过渡连续, 中间环带 Py2 和最外侧环带 Py3 之间过渡不连续。



Py-黄铁矿; Apy-毒砂; Sp-闪锌矿;

a. 泥岩型金矿石样品; b. 样品薄片整体形貌(反射光); c~e. 黄铁矿光学显微镜下照片(反射光); f~j. 黄铁矿 BSE 微观形貌及期次划分; Py1a-草莓状黄铁矿, Py1b-环带状黄铁矿核部, Py2-环带状黄铁矿中间环带, Py3-环带状黄铁矿最外侧环带

图 2 茶花寨金矿床矿石样品及黄铁矿形貌特征

Fig. 2. Morphological characteristics of pyrites in ore samples from the Chahuazhai gold deposit.

2 分析测试方法

样品在光学显微镜下观察, 选定后续微束分析区域, 然后利用扫描电镜背散射电子成像(BSE)进行矿物微观形貌观察, 再利用 LA-ICPMS 开展黄铁矿原位微区微量元素组成分析测试。上述分析测试均在中国科学院地球化学研究所矿床国家重点实验室完成。

其中, 热场发射扫描电子显微镜型号为 JSM7800F, 测试电压为 10~15 kV, 电流为 10 nA, 束斑直径为 1 μm 。观察黄铁矿微观形貌时, 调整仪器亮度、对比度, 以显示黄铁矿成分结构, 利用能谱分析初步确定不同环带部位砷含量。

黄铁矿 LA-ICPMS 原位微区微量元素组成点分析, 激光剥蚀系统为澳大利亚 Resolution 公司生产的 193 nm LR-S155 型准分子激光系统, ICP-MS 为 Agilent 7700x 电感耦合等离子质谱仪, 激光束斑直径为 26 μm , 频率为 5 Hz, 能量密度为 3 J/cm², 氦气(350 mL/min)与氩气(900 mL/min)在剥蚀池

混合后与剥蚀出的气溶胶共同进入 ICP 中。每次分析包括大约 30 s 的背景采集（空白气体）和 60 s 的数据采集时间。主要测试元素包括： ^{34}S 、 ^{57}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{77}Se 、 ^{107}Ag 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{197}Au 、 ^{205}Tl 、 ^{208}Pb 、 ^{209}Bi 。分析测试过程中标样 STDGL3 用于测定亲铜元素和亲铁元素的含量，实验室内标准天然纯的黄铁矿 Py 用于校准 S，标样 GSD-1G 用于校准亲石元素，硫化物国际标准物质 MASS-1 与样品同时测定，用于评估数据质量。黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素面扫描，依据 BSE 观测结果，选择环带清晰明显的黄铁矿颗粒，微量元素的分布由一系列平行的线扫描结果组成并呈现。根据待测样品的大小，线扫描激光束斑的直径选择为 $6\ \mu\text{m}$ ，线扫描行距与束斑直径一致。激光发射频率为 10Hz，线扫描速率为 $2\ \mu\text{m/s}$ ，

微量元素图像分析时间在 1~2 h 之间。主要测试元素与点分析一致。

3 分析结果

该矿床黄铁矿 LA-ICPMS 原位微量元素点分析结果见表 1，其微量元素以 Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Au、Ag、Sn 等亲铜、亲铁元素和 As、Se、Sb、Tl 等低温矿床常见元素为主。不同期次黄铁矿微量元素含量对比如图 3 所示。结合面扫描分析结果（图 4），对黄铁矿中主要微量元素含量范围及分布特征简述如下：

Au，Py1b 中含量 $w(\text{Au})$ 在 $<0.035\times 10^{-6}\sim 0.200\times 10^{-6}$ 之间，均值 0.078×10^{-6} ($n=9$)；Py2 中含量在 $0.073\times 10^{-6}\sim 0.178\times 10^{-6}$ 之间，均值 0.112×10^{-6} ($n=5$)；Py3 中含量在 $3.71\times 10^{-6}\sim 18.39\times 10^{-6}$ 之间，均值 10.12×10^{-6} ($n=12$)。Py1b 和 Py2 中 Au 含量均较低，与 Py3 中 Au 含量存在明显差异。整体来看，Au 含量由核部向外侧环带呈现增加趋势，由 Py2 至 Py3 增加明显，Au 主要分布在 Py3 中。

As，Py1b 中含量在 $1703\times 10^{-6}\sim 8372\times 10^{-6}$ 之间，均值 4032×10^{-6} ($n=9$)；Py2 中含量在 $22233\times 10^{-6}\sim 28369\times 10^{-6}$ 之间，均值 25107×10^{-6} ($n=5$)；Py3 中含量在 $5715\times 10^{-6}\sim 34865\times 10^{-6}$ 之间，均值 18292×10^{-6} ($n=12$)。As 含量分布与 BSE 显示的含砷环带特征一致，Py1b 中 As 含量最低，Py2 中 As 含量最高，Py3 中 As 含量相对 Py1b 高，相对 Py2 低。As 含量由核部向外侧环带呈现显著升高后逐渐降低的趋势。

Cu，Py1b 中含量在 $361\times 10^{-6}\sim 1089\times 10^{-6}$ 之间，均值 834×10^{-6} ($n=9$)；Py2 中含量在 $456\times 10^{-6}\sim 608\times 10^{-6}$ 之间，均值 547×10^{-6} ($n=5$)；Py3 中含量在 $927\times 10^{-6}\sim 3119\times 10^{-6}$ 之间，均值 2139×10^{-6} ($n=12$)。Py1b 中 Cu 含量较高，含量范围介于 Py2 与 Py3 之间，Py2 中含量最低，Py3 中含量最高。整体来看，由核部向外侧环带，Cu 含量呈现先降低后显著升高的趋势。与 Au 的分布情况类似，Cu 主要分布在最外侧环带 Py3 中。

Sb，Py1b 中含量在 $89.42\times 10^{-6}\sim 330\times 10^{-6}$ 之间，均值 220×10^{-6} ($n=9$)；Py2 中含量在 $34.90\times 10^{-6}\sim 105\times 10^{-6}$ 之间，均值 65.01×10^{-6} ($n=5$)；Py3 中含量在 $23.55\times 10^{-6}\sim 216\times 10^{-6}$ 之间，均值 91.52×10^{-6} ($n=12$)。Py1b 中 Sb 含量最高且分布较均匀，Py2 中 Sb 含量较低，Py3 中 Sb 含量分布不均匀，在与 Py2 接近区域 Sb 含量较高，其他区域含量相对较低。

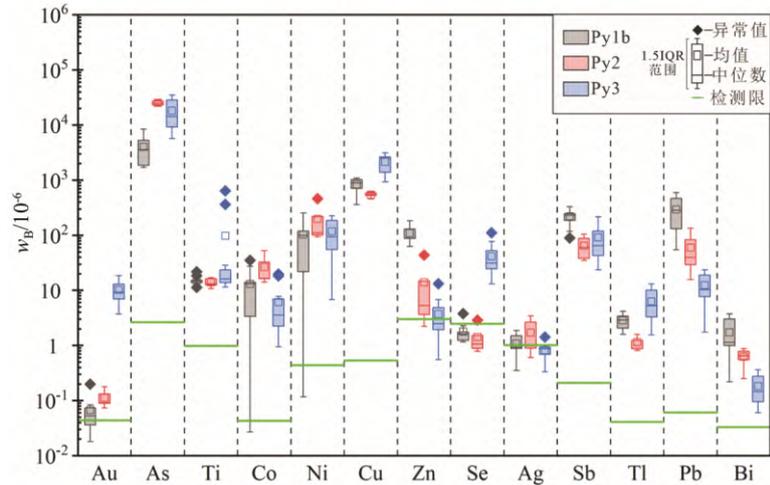


图 3 茶花寨金矿床各期次黄铁矿主要微量元素含量箱型图

Fig. 3. Box plot for main trace element contents in pyrites of various stages from the Chahuazhai gold deposit.

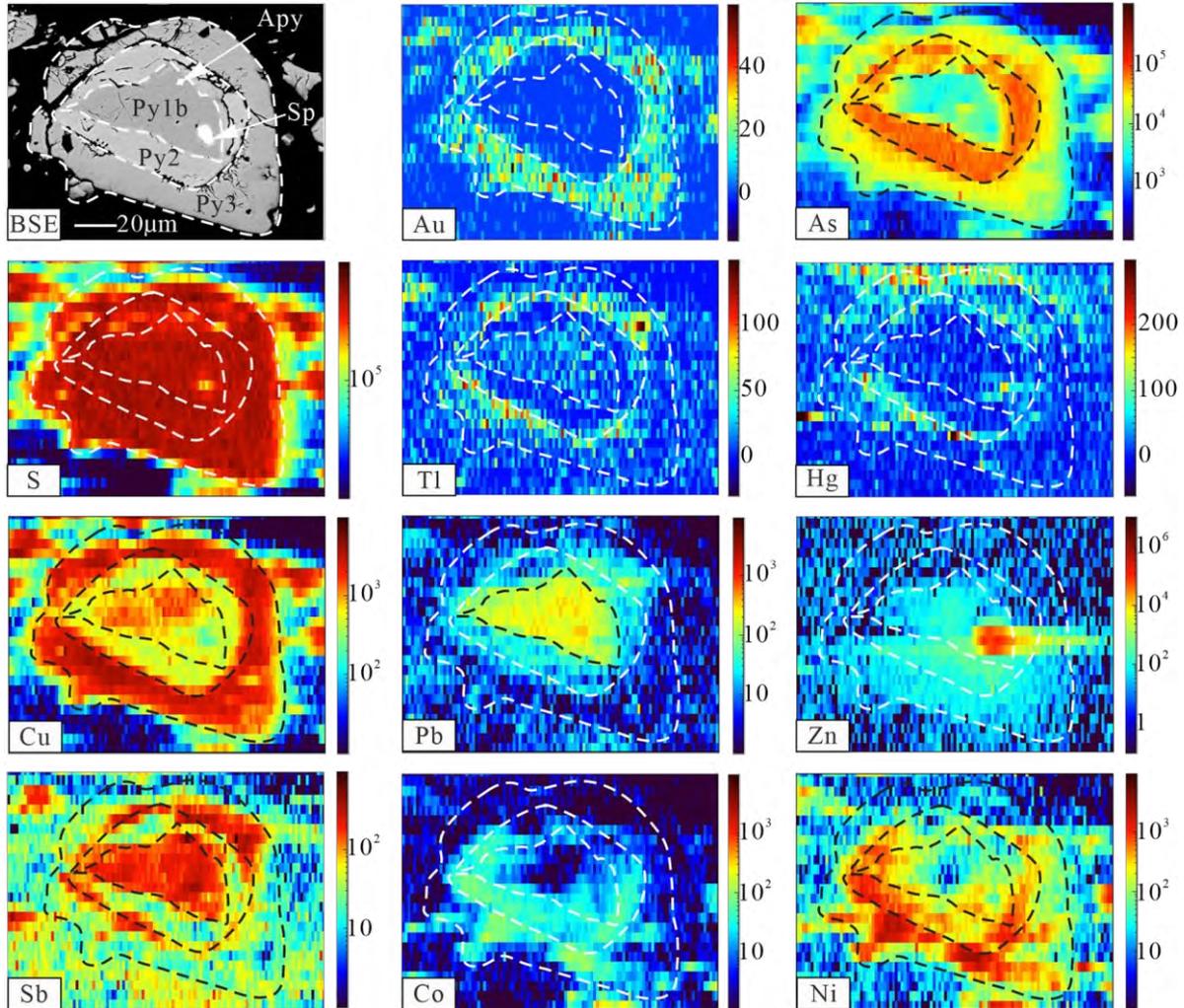


图 4 茶花寨金矿床黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素面扫描 (含量数据为 $w_B/10^{-6}$)

Fig. 4. LA-ICPMS trace element mapping images for pyrites from the Chahuazhai gold deposit.

Co, Py1b 中含量在 $<0.054 \times 10^{-6} \sim 35.08 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 14.66×10^{-6} ($n=9$); Py2 中含量在 $1.12 \times 10^{-6} \sim 52.59 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 26.43×10^{-6} ($n=5$); Py3 中含量在 $0.94 \times 10^{-6} \sim 19.75 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 5.42×10^{-6} ($n=12$)。Py1b 中 Co 含量较低, Py2 中 Co 含量较高, Py3 中 Co 分布不均匀, 与 Py2 连续过渡区域含量稍高, 其他区域均较低。

Ni, Py1b 中含量在 $<0.234 \times 10^{-6} \sim 254 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 117×10^{-6} ($n=9$); Py2 中含量在 $94.04 \times 10^{-6} \sim 463 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 197×10^{-6} ($n=5$); Py3 中含量在 $6.79 \times 10^{-6} \sim 226 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 68.51×10^{-6} ($n=12$)。Ni 的分布特征与 Co 的分布特征一致。

Pb, Py1b 中含量在 $54.26 \times 10^{-6} \sim 591 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 293×10^{-6} ($n=9$); Py2 中含量在 $15.61 \times 10^{-6} \sim 134 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 60.32×10^{-6} ($n=5$); Py3 中含量在 $1.74 \times 10^{-6} \sim 23.53 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 12.40×10^{-6} ($n=12$); Py1b 中 Pb 含量最高, Py3 中含量最低, Py2 中含量在二者之间。整体来看, 由核部向外侧环带, Pb 含量呈现逐渐降低的趋势。

Zn, Py1b 中含量在 $62.93 \times 10^{-6} \sim 185 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 109×10^{-6} ($n=9$); Py2 中含量在 $2.22 \times 10^{-6} \sim 43.68 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 13.89×10^{-6} ($n=5$); Py3 中含量在 $<1.103 \times 10^{-6} \sim 6.02 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 3.39×10^{-6} ($n=12$); Py1b 中含量较高, 高值点为扫描电镜下观测到的闪锌矿, Zn 在 Py2 和 Py3 中含量较低。由核部向外侧环带, Zn 呈现逐渐降低的趋势, 主要分布在 Py1b 中。

Tl, Py1b 中含量在 $1.59 \times 10^{-6} \sim 4.17 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 2.84×10^{-6} ($n=9$); Py2 中含量在 $0.81 \times 10^{-6} \sim 1.59 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 1.15×10^{-6} ($n=5$); Py3 中含量在 $1.55 \times 10^{-6} \sim 12.99 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 6.33×10^{-6} ($n=12$)。Py1b 中含量稍高, Py2 中含量较低, Py3 中含量较高, 由核部向外侧呈现先降低后升高, 显示较弱的环带特征。

Se, Py1b 中含量在 $1.16 \times 10^{-6} \sim 3.76 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 1.89×10^{-6} ($n=9$); Py2 中含量在 $0.78 \times 10^{-6} \sim 2.88 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 1.42×10^{-6} ($n=5$); Py3 中含量在 $13.1 \times 10^{-6} \sim 111 \times 10^{-6}$ 之间, 均值 41.66×10^{-6} ($n=12$)。Py1b 与 Py2 中 Se 含量接近且均较低, Py3 中 Se 含量明显升高。

表 1 茶花寨金矿床黄铁矿原位微量元素分析结果 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. In situ analytical results of trace elements of pyrites from the Chahuazhai gold deposit

期次	点号	Au	As	Ti	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Ag	Sn	Sb	Tl	Pb	Bi
Py1b ($n=9$)	1	<0.092	5295	21.75	35.08	254	781	87.42	<4.550	1.82	1.99	186	3.39	132	0.99
	3	0.083	4544	18.49	7.12	59.41	361	88.44	<2.484	<0.965	1.30	89.42	1.94	54.26	0.61
	4	0.064	8372	14.62	13.95	116	709	89.03	3.76	0.88	4.04	330	2.05	570	3.73
	8	<0.035	1816	14.64	<0.054	<0.234	997	185	<2.442	<0.703	2.46	118	2.88	92.70	0.22
	10	0.073	3575	15.16	3.30	15.82	885	110	1.61	1.50	5.58	248	4.14	284	1.47
	15	0.034	1703	11.77	12.98	99.11	1089	80.13	1.32	0.99	3.41	230	1.59	466	3.01
	18	0.036	2427	13.74	27.56	248	1023	149	1.75	1.86	4.05	321	2.37	591	3.44
	22	0.053	1867	14.23	3.35	21.70	1024	130	1.75	0.92	6.14	243	4.17	317	1.13
	24	0.200	6688	11.29	13.94	119	640	62.93	1.16	0.93	1.01	213	3.02	131	1.00
	Min	<0.035	1703	11.29	<0.054	<0.234	361	62.93	1.16	<0.703	1.01	89.42	1.59	54.26	0.22
	Max	0.200	8372	21.75	35.08	254	1089	185	3.76	1.86	6.14	330	4.17	591	3.73
Mean	/	4032	15.08	/	/	834	109	/	/	3.33	220	2.84	293	1.73	
S.D.	/	1949	2.26	/	/	188	30.46	/	/	1.46	60.63	0.76	171	1.11	
Py2 ($n=5$)	11	0.131	23071	16.29	16.44	110	553	43.68	0.88	2.63	1.56	105	1.59	83.26	0.78
	12	0.089	24594	12.49	14.12	94.04	529	2.22	0.78	0.98	0.28	60.21	0.81	39.82	0.65
	17	0.073	22233	13.09	32.81	219	588	14.65	1.06	0.60	0.66	87.56	1.24	134	0.87
	21	0.178	28369	16.95	16.17	101	456	5.28	2.88	0.89	0.20	34.90	0.87	15.61	0.25
	25	0.091	27268	10.74	52.59	463	608	3.60	1.52	3.43	0.27	37.89	1.23	29.36	0.55
	Min	0.073	22233	10.74	14.12	94.04	456	2.22	0.78	0.60	0.20	34.90	0.81	15.61	0.25
	Max	0.178	28369	16.95	52.59	463	608	43.68	2.88	3.43	1.56	105	1.59	134	0.87
	Mean	0.112	25107	13.91	26.43	197	547	13.89	1.42	1.71	0.59	65.01	1.15	60.32	0.62
	S.D.	0.034	2169	2.17	13.02	115	43.35	12.22	0.62	1.06	0.41	24.82	0.25	38.46	0.17
Py3 ($n=12$)	2	3.71	26181	15.44	18.35	186	1383	<1.103	25.75	0.72	<0.081	214	11.95	16.01	0.15
	5	6.12	11390	17.32	1.93	184	927	<1.257	77.36	<0.724	<0.094	23.55	1.60	1.74	0.06
	6	15.97	32710	364	3.93	73.69	2541	1.80	111	0.93	0.12	216	12.24	20.18	0.36
	7	12.55	34865	16.46	1.95	35.92	2209	6.02	69.17	1.42	0.28	73.95	6.52	10.98	0.27
	9	7.62	30913	13.54	0.94	6.79	962	2.34	13.10	<0.658	<0.103	34.54	1.55	9.59	0.07
	13	18.39	10382	15.38	3.57	110	2583	2.72	35.84	0.94	0.23	131	12.99	23.53	0.24
	14	8.18	22954	18.47	6.05	70.27	2467	6.80	24.07	0.87	0.18	101	5.99	19.90	0.28
	16	13.11	17183	13.90	19.75	226	3119	13.13	29.95	0.66	0.30	106	8.24	17.88	0.30
	19	10.15	8857	28.59	3.04	184	2690	2.61	32.42	0.84	0.22	55.54	4.47	6.94	0.12
	20	6.31	5715	644	7.77	219	1375	2.20	24.96	0.92	0.34	47.02	3.81	8.42	0.14
	23	11.48	8971	11.39	2.56	77.82	2846	2.06	33.63	0.87	0.15	38.92	3.06	4.91	0.10
	26	7.88	9378	12.64	3.54	39.86	2562	3.68	22.58	0.98	0.19	56.22	3.53	8.71	0.09
Min	3.71	5715	11.39	0.94	6.79	927	<1.103	13.10	<0.658	<0.081	23.55	1.55	1.74	0.06	
Max	18.39	34865	644	19.75	226	3119	13.13	111	1.42	0.34	216	12.99	23.53	0.36	
Mean	10.12	18292	97.62	6.11	118	2139	/	41.66	/	/	91.52	6.33	12.40	0.18	
S.D.	3.49	9361	136	4.59	68.51	651	/	22.11	/	/	51.82	3.38	5.92	0.09	

注: Min-最小值; Max-最大值; Mean-平均值; S.D.-方差; /-未计算

4 讨论

4.1 不同期次黄铁矿微量元素组成特征

研究表明, 卡林型金矿中黄铁矿常发育含砷环带, 其他微量元素组成也随之变化^[4, 23-24]。茶花寨金矿床黄铁矿微量元素面扫描结果 (图 4) 显示, 核部 Py1b 呈现高 Sb、Pb、Zn 含量, 其他元素含量相对较低; 中间环带 Py2 呈现高 As、Co、Ni 含量, 其他微量元素含量均较低; 最外侧环带 Py3 则具有较高含量的 Au、As、Cu、Se、Sb, 稍高的 Hg、Tl 和较低 Pb、Zn。Co、Ni 在各期次黄铁矿中分布不均匀, 但总的来说两种元素由核部向外侧环带, 表现出先升高后降低的趋势, 且二者协同性较好。

黄铁矿微量元素点分析结果 (表 1、图 3) 显示该矿床黄铁矿 Py1b 主要富集 Sb、Pb、Zn 等元素, Py2 主要富集 As、Co、Ni, Py3 中主要富集 Au、As、Cu、Sb、Se、Tl 等元素, Pb、Zn 元素含量较低。对比 Py1b 和 Py2 中微量元素含量, Py2 中 As 含量显著高于 Py1b, 除 As 以外, 两期黄铁矿多种微量元素含量接近或 Py2 中含量稍低 (图 5), 结合矿相学观察, Py2 通常为包围 Py1b 的较窄环带, 与 Py1b 连续过渡, 表明 Py2 为富 As 的成矿流体进入后改造 Py1b 形成。Py3 中微量元素组成与 Py1b、Py2 差异明显, 部分元素如 Au、Cu、Se 含量明显增加 (均值分别为 10.12×10^{-6} 、 2139×10^{-6} 、 41.66×10^{-6}), 表明 Py3 直接形成于成矿流体。

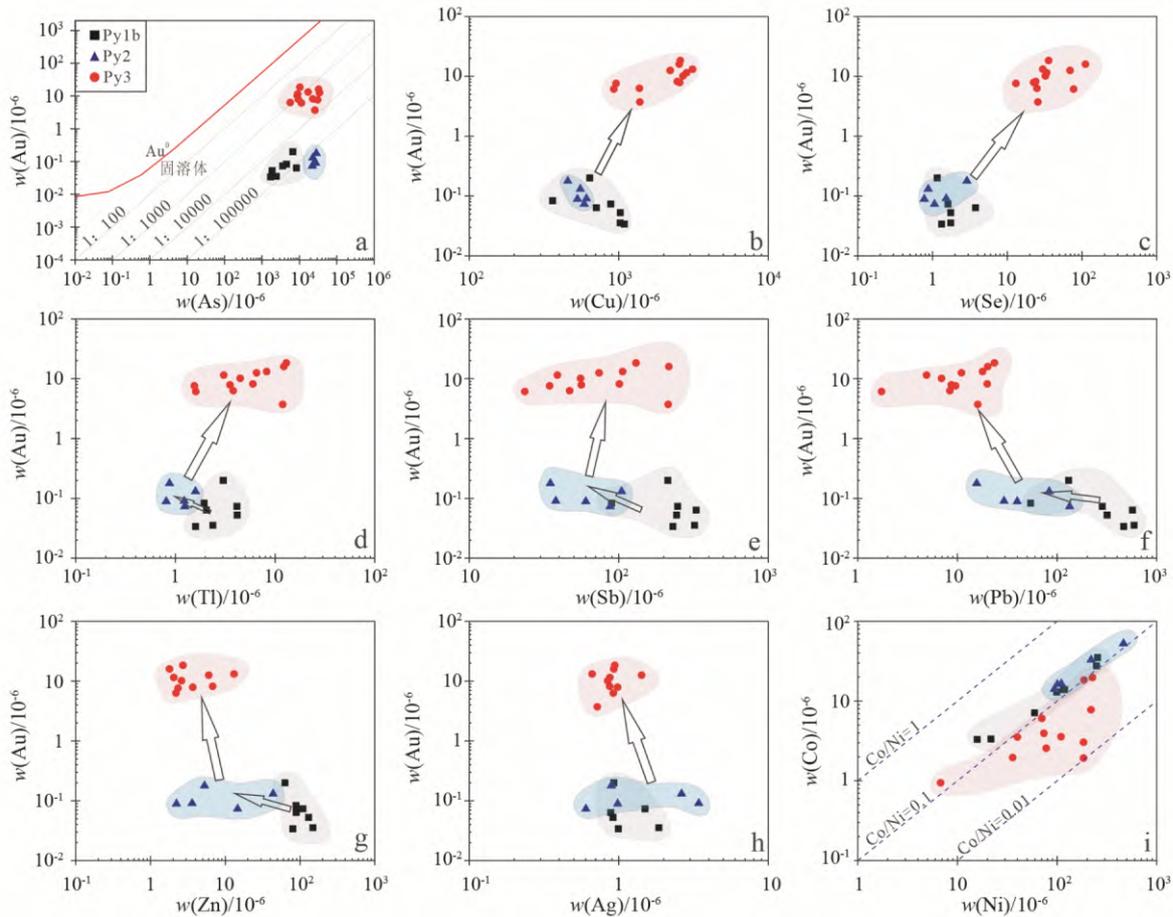


图 5 茶花寨金矿床元素相关性图解

Fig. 5. Correlation diagrams for elements of various pyrites from the Chahuazhai gold deposit.

黄铁矿 Co、Ni 含量与形成时物理化学条件关系密切, Co/Ni 比值可用来判断其形成环境, 通常认为 $Co/Ni < 1$ 表示黄铁矿为沉积成因^[12, 25]。该矿床黄铁矿 Co/Ni 比值图解 (图 5i) 显示, Py1b 的 Co/Ni

比值在 0.1 附近, 与其沉积成因相符; Py2 为 Py1b 被流体改造形成, 其 Co/Ni 比值也在 0.1 附近; Py3 中 Co、Ni 含量相较 Py1b 和 Py2 稍低, 其 Co/Ni 比值在 0.01~0.1 之间, 与 Py1b 和 Py2 中 Co/Ni 比值接近, 在数值上表现为沉积成因, 暗示成矿流体温度较低且不富集 Co、Ni。面扫描结果显示黄铁矿中 Co、Ni 分布并不均匀, Py1b 中心部位 Co、Ni 含量很低, 向外逐渐升高, 至 Py2 中含量最高, 由 Py2 向外至 Py3 又随之降低, 表明黄铁矿中 Co、Ni 受成矿流体影响由 Py1b 向外迁移至 Py2 与 Py3。上述现象表明成矿流体并不富集 Co、Ni, Py3 中 Co、Ni 主要继承自沉积成因的 Py1b。

因此, 茶花寨金矿床成矿流体为富含 Au、As、Cu、Sb、Se、Tl 等微量元素的低温热液流体, 在到达赋矿地层(洗马塘组细碎屑岩)后, 流体交代成岩期黄铁矿 Py1b, 在其外围形成高砷环带 Py2, 之后形成富含上述微量元素的热液期黄铁矿 Py3, Py3 中 Co、Ni、Pb、Zn 等元素主要来源于 Py1b, 而非成矿流体。

4.2 金的赋存

LA-ICPMS 激光剥蚀信号曲线可以有效揭示黄铁矿中微量元素的赋存形式^[17, 26]。随剥蚀时间的增加, 某种微量元素的信号始终保持平缓或近近平缓, 一般认为该元素可能以固溶体或纳米级包裹体的形式存在于黄铁矿中, 若有明显峰值出现则认为其存在较大的微包体。茶花寨金矿床黄铁矿 LA-ICPMS 激光剥蚀信号曲线(图 6)显示, Py1b 与 Py2 中各微量元素在剥蚀过程中信号平滑过渡, 其变化幅度与黄铁矿主量元素 Fe 基本保持一致, 偶有较小的峰值出现, Au 信号较少被捕捉到, 表明 Py1b 与 Py2 中微量元素主要赋存在黄铁矿晶格中或以纳米级包裹体存在。Py3 中 Au、As、Cu 曲线过渡相对平滑, 无明显波动, 且三者趋势一致, 表明 Au、As、Cu 以固溶体或纳米级包裹体形式赋存在黄铁矿中。

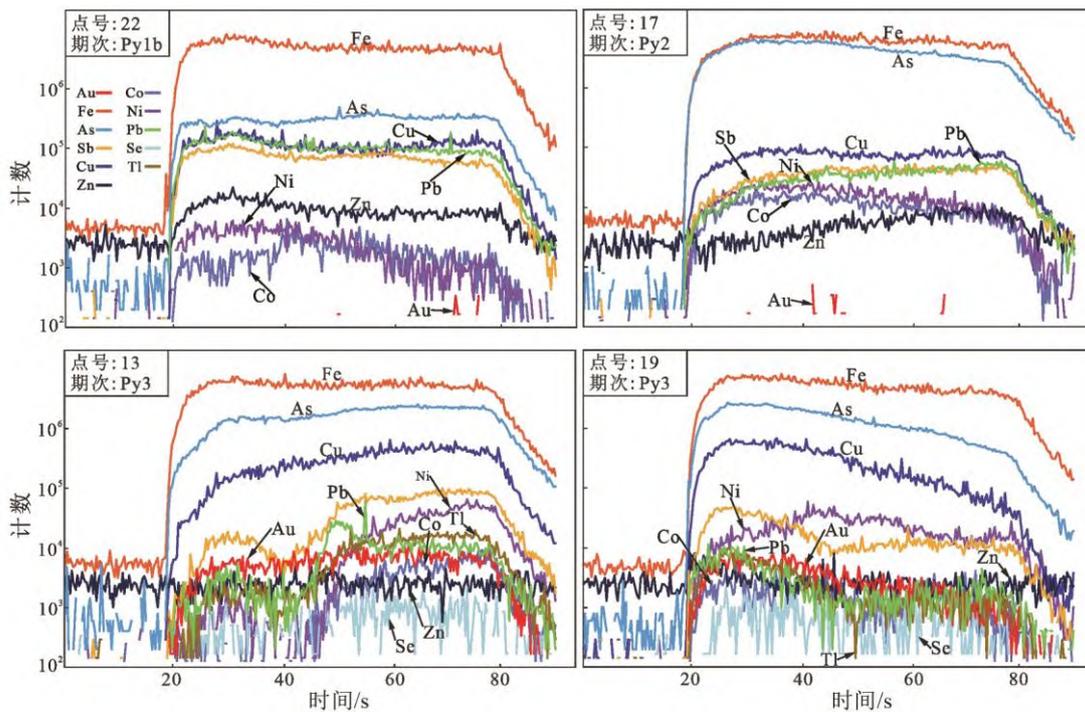
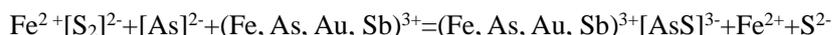


图 6 茶花寨金矿床黄铁矿微量元素 LA-ICPMS 剥蚀信号曲线

Fig. 6. The laser ablation signal curves for trace elements in various pyrites from the Chahuazhai gold deposit.

茶花寨金矿床 Au 主要赋存在黄铁矿 Py3 中, 矿相学观察未发现自然金存在, 点分析中 Au 剥蚀信号曲线相对平稳, 面扫描显示 Au 的分布也相对均匀, 暗示 Au 主要以晶格金形式存在。Au 在黄铁矿中的赋存状态, 与黄铁矿中的砷含量相关, 还可通过 Au-As 溶解度曲线可对其赋存形式进行判断^[6, 27-28]。该矿床黄铁矿 Au-As 溶解度图解显示(图 5a), 各测点均落于金极限溶解度曲线下方, 表明该矿床黄

铁矿中的 Au 主要以晶格金的形式赋存在黄铁矿外侧含砷环带 Py3 中。As 的离子半径比 S 的离子半径大, As 置换 S 会引起黄铁矿晶格在局部发生畸变, 使得金离子 ($\text{Au}^+ + \text{Au}^{3+}$) 能替代铁离子 (2Fe^{2+}) 而进入黄铁矿的晶格内, 导致含砷黄铁矿晶格金含量增高^[10]。Cook 和 Chryssoulis^[29]推测 Au 进入黄铁矿晶格中, 与 As、Sb 等元素有关, 对应的置换反应为:



茶花寨金矿床黄铁矿点分析和面扫描结果显示的 Au-As-Sb 之间的相关关系, 暗示该矿床 Au 进入黄铁矿晶格中的过程与之类似。此外, Cu 在各期次黄铁矿中的分布情况与 Au 的分布情况类似, 均匀分布在 Py3 中, 元素相关性图解 (图 5b) 及剥蚀信号曲线 (图 6 中点号 13、点号 19) 表现出的一致性共同显示出 Cu-Au 呈现正相关, 这与右江盆地多数金矿床黄铁矿原位微量元素分析结果一致^[7, 14, 30], 暗示 Cu 在 Au 进入黄铁矿晶格过程中同样起到重要作用。

4.3 金的富集沉淀机制

相较于造山型金矿床和斑岩型矿床, 卡林型金矿流体中金含量更低, 需要更高效的富集沉淀机制, 才能使黄铁矿富集较高的金含量^[31-32]。茶花寨金矿床黄铁矿矿相学、原位微量元素分析结果等均表明 Au 主要以固溶体形式赋存在黄铁矿 Py3 中, 而非以自然金形式产出。Au 以固溶体形式进入黄铁矿中, 相应的富集沉淀机制主要有 2 种^[31-34]: 1) 流体与岩石相互作用 (围岩的硫化), 流体中 H_2S 浓度降低, Au-S 络合物失稳, 导致 Au 过饱和沉淀, Au 在硫化物中富集; 2) 含砷黄铁矿对 Au 的吸附作用, Au 在成矿期黄铁矿与热液流体中的分配系数随黄铁矿中 As 含量的增加而增大, 黄铁矿的形成与金的沉淀同时发生。

茶花寨金矿床黄铁矿中间环带 Py2 高 As 贫 Au, 外侧环带 Py3 低 As 富 Au, 两期次环带表现出明显的 Au-As 及其他微量元素含量差异。前人在研究右江盆地卡林型金矿时同样观察到黄铁矿这种中间环带高 As 贫 Au, 外侧环带低 As 富 Au 的差异现象^[14, 30, 35]。与之不同的是, He 等^[36]在林旺金矿的研究中, 黄铁矿外侧两期环带由内向外 As 含量逐渐降低, Au 含量逐渐升高, 其内侧环带也相对富集 Au ($w(\text{Au}) > 1 \times 10^{-6}$)。结合对茶花寨金矿床的研究, 我们认为这可能与 Au 的富集沉淀机制相关: 若流体中 Au 含量相对较高, 金的富集沉淀机制以硫化为主, 黄铁矿环带连续过渡, 均为热液期形成, 在最外侧环带形成时, 流体中 H_2S 浓度降低导致 Au-S 络合物失稳, Au 因过饱和大量沉淀, 表现为由内向外形成 As 含量逐渐降低、Au 含量逐渐升高的两期环带; 若流体中 Au 含量相对较低, 则金的富集沉淀机制以含砷黄铁矿的吸附作用为主, 成矿流体改造成岩期黄铁矿形成一个高砷环带, 改造后的黄铁矿表面对 Au 络合物有较强的吸附能力^[33], 在热液期黄铁矿形成过程中, Au 从流体中分配进入热液期含砷黄铁矿中并沉淀下来, 表现为差异明显的高 As 贫 Au 中间环带和低 As 富 Au 外侧环带。

此外, 该矿床金成矿期除黄铁矿和少量毒砂外, 并未发现其他硫化物大量出现, Py3 中 As/Au 比值也集中在 100 : 1 ~ 10000 : 1 之间 (图 5a), 未出现大范围变化。因此, 茶花寨金矿床 Au 富集沉淀机制以含砷黄铁矿对 Au 的吸附作用为主, 成矿流体中 Au 含量相对较低, 首先改造 Py1b 形成高砷环带 Py2, 高 As 含量的 Py2 对流体中的 Au 具有较强的吸附能力, 使流体中的 Au 向改造后的黄铁矿附近汇聚, 在热液期黄铁矿 Py3 形成过程中, Au 从流体中分配进入其中, 并以晶格金的形式沉淀下来。

5 结论

1) 茶花寨金矿床黄铁矿可分为 3 个期次: 分别是沉积成岩期形成的 Py1, 包括草莓状黄铁矿 Py1a, 环带状黄铁矿 Py1b; 黄铁矿中间高砷环带 Py2; 黄铁矿最外侧增生环带 Py3。

2) Py1b 为沉积形成, 富集 Sb、Pb、Zn 等元素; Py2 为 Py1b 受热液改造形成, 富集 As、Co、Ni; Py3 为成矿热液期形成, 具有较高含量 Au、As、Cu、Sb, 稍高的 Se、Hg、Tl 和较低含量 Pb、Zn。Au 主要以晶格金 (Au^+) 形式赋存在 Py3 中, As、Sb、Cu 在 Au 进入黄铁矿晶格过程中起到重要作用。

3) 该矿床成矿流体为富 Au、As、Cu、Sb、Se、Tl 等微量元素的低温热液流体, 在到达赋矿地层后, 首先交代 Py1b 形成高砷环带 Py2, 流体中的 Au 受高砷的 Py2 吸附聚集, 最终在热液期黄铁矿 Py3 形成过程中以晶格金形式沉淀其中。含砷黄铁矿对 Au 的吸附作用为 Au 主要富集沉淀机制。

参考文献:

- [1] 陈军, 黄智龙, 杨瑞东, 等. 南盘江-右江盆地金、锑共生分异机制[C]//首届全国矿产勘查大会论文集, 2021: 1067-1071.
- [2] 刘建中, 王泽鹏, 杨成富, 等. 中国南方卡林型金矿多层次构造滑脱成矿系统[J]. 中国科技成果, 2020, 21(14): 49-51.
- [3] 薛建玲, 庞振山, 叶天竺, 等. 中国金矿床成矿规律与找矿预测研究[J]. 地学前缘, 2017, 24(6): 119-132.
- [4] 陈懋弘, 毛景文, 陈振宇, 等. 滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究[J]. 矿床地质, 2009, 28(5): 539-557.
- [5] 高伟. 桂西北卡林型金矿成矿年代学和动力学 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2018.
- [6] 梁庆林. 金属硫化物中贵金属元素赋存状态的纳米地球化学研究——以岩浆硫化物矿床和卡林型金矿床为例 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2020.
- [7] 李金翔. 卡林型金矿成矿物质来源、流体演化研究-以右江盆地两种沉积相金矿黄铁矿原位硫同位素及微量元素为例 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2019.
- [8] 刘寅. 右江盆地卡林型金矿成矿流体性质与成矿模式研究 [D]. 南京: 南京大学, 2015.
- [9] Huang Y, Hu R Z, Bi X W, et al. Low-temperature thermochronology of the Carlin-type gold deposits in southwestern Guizhou, China: Implications for mineralization age and geological thermal events [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115.
- [10] 高振敏, 杨竹森, 李红阳, 等. 黄铁矿载金的原因和特征[J]. 高校地质学报, 2000 (2): 156-62.
- [11] 高永伟, 王志华, 黎卫亮, 等. 热液型金矿床中的黄铁矿矿物学研究综述[J]. 西北地质, 2019, 52(3): 58-69.
- [12] 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 等. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. 地学前缘, 2012, 19(4): 214-226.
- [13] 盛响元. 黔西南泥堡卡林型金矿床金赋存状态、矿物学和成因机制研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2016.
- [14] 靳晓野. 黔西南泥堡、水银洞和丫他金矿床的成矿作用特征与矿床成因研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2017.
- [15] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(10): 1359-1366.
- [16] Su W C, Xia B, Zhang H T, et al. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong carlin-type gold deposit, Guizhou, China; implications for the environment and processes of ore formation [J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33(3/4): 667-679.
- [17] 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 等. LA-(MC)-ICPMS 和(Nano)SIMS 硫化物微量元素和硫同位素原位分析与矿床形成的精细过程[J]. 岩石学报, 2018, 34(12): 3479-3496.
- [18] 周余国. 滇东南卡林型金矿地质地球化学与成矿模式 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [19] 李志伟, 钱祥贵, 田敏, 等. 滇东南地区金矿区域成矿条件及成矿模式[J]. 大地构造与成矿学, 2000 (S1): 20-30.
- [20] 杨成富, 刘建中, 顾雪祥, 等. 南盘江-右江盆地构造演化与金锑成矿作用[J]. 地球学报, 2020, 41(2): 280-292.
- [21] 胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞, 华南大规模低温成矿的主要科学问题[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3239-3251.
- [22] 钟宏, 宋谢炎, 黄智龙, 等. 近十年来中国矿床地球化学研究进展简述[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(4): 819-844+1001.
- [23] 张锦让, 侯林, 邹志超, 等. 泥堡金矿床载金含砷黄铁矿的微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的指示意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(3): 493-505.
- [24] 陆顺富. 黔西南卡林型金矿成矿流体实验研究——以水银洞、泥堡金矿为例 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2019.
- [25] Bralía A, Sabatini G, Troja F. Reevaluation of the co/ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems — Evidences from southern Tuscany pyritic deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 1979, 14(3): 353-374.
- [26] 刘仕玉, 刘玉平, 叶霖, 等. 滇东南都龙超大型锡锌多金属矿床黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素组成研究[J]. 岩石学报, 2021, 37(4): 1196-1212.
- [27] Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, et al. Solubility of gold in arsenian pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781-2796.
- [28] Liang Q L, Xie Z J, Song X Y, et al. Evolution of invisible au in arsenian pyrite in Carlin-type Au deposits [J]. *Economic Geology*, 2021, 116(2): 515-526.
- [29] Cook N J, Chryssoulis S L. Concentrations of invisible gold in the common sulfides [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1990, 28(1): 1-16.
- [30] 颜军. 黔西南烂泥沟卡林型金矿成矿流体来源及演化机制 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2017.
- [31] Kusebauch C, Gleeson S A, Oelze M. Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits [J]. *Science Advances*, 2019, 5(5).
- [32] 邱正杰, 范宏瑞, 丛培章, 等. 造山型金矿床成矿过程研究进展[J]. 矿床地质, 2015, 34(1): 21-38.
- [33] 纳米金在含砷黄铁矿表面吸附的实验及微观机制研究[C]//中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文集, 2019: 76-77.
- [34] P.Deditius A, Reich M, Kesler S E, et al. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140(140): 644-670.
- [35] 谢卓君. 中国贵州卡林型金矿与美国内华达卡林型金矿对比研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2016.
- [36] He X H, Su W C, Shen N P, et al. In situ multiple sulfur isotopes and chemistry of pyrite support a sedimentary source-rock model for the Linwang Carlin-type gold deposit in the Youjiang basin, southwest China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139.