

不同成因类型矿化中黄铁矿微量元素地球化学记录

——以广东大宝山多金属矿床为例

傅晓明¹, 张德贤¹, 戴塔根¹, 高剑峰²

(1.中南大学 地球科学与信息物理学院; 有色金属成矿与环境监测(教育部)重点实验室, 湖南 长沙 410083;

2.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)

摘要: 位于南岭成矿带的大宝山多金属矿床发育 W-Mo-Cu-Pb-Zn 多金属矿化, 主要由斑岩 W-Mo 矿化、矽卡岩 Mo-W 矿化和矿床成因存在争议的层状似层状硫化物矿化 3 种类型组成, 在这 3 类矿化中广泛发育黄铁矿。本文通过电子探针面扫描分析和 LA-ICP-MS 点分析, 调查了 3 种类型矿化中黄铁矿的微量元素含量特征和元素 Co、Ni、As 的赋存状态。电子探针面扫描分析表明, 除了层状似层状硫化物矿化中的黄铁矿具弱的 As 不均匀分布外, 其余两类矿化中黄铁矿的微量元素分布均匀, 无明显环带构造; LA-ICP-MS 分析表明 3 类矿化中黄铁矿的微量元素含量很低, 但在误差范围内依然体现出明显差异, 斑岩矿化中的微量元素 Co、Ni、As 和 Se 主要以类质同像替代存在, 而 Cu、Zn、Sn、Sb 则分别以黄铜矿、闪锌矿、锡石和辉锑矿的微细粒矿物包裹体形式赋存; 矽卡岩矿化中的黄铁矿富集 Co、Ni、As、Se、Mo 和微量的 Cu 和 Zn; Ni 和 Ag 则在层状似层状硫化物矿化中的黄铁矿中相对富集。研究结果表明大宝山多金属矿床中的黄铁矿微量元素特征一方面可以用于研究黄铁矿中微量元素的赋存状态, 另一方面可以用于指示成矿过程中的物理化学条件和示踪区域成矿物质来源, 厘定成矿过程。矿床成因存在争议的层状似层状矿化经历了泥盆纪海底火山喷发, 在断陷盆地处形成的矿胚受到燕山期深源物质和多期次成矿流体的叠加改造。

关键词: 大宝山; LA-ICP-MS; 黄铁矿; 微量元素; 矿床成因

中图分类号: P571; P595; P611 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2018)03-0505-015

0 引言

矿物在结晶过程中记录了成矿流体成分和物理化学条件等的变化(Large et al., 2009; Ye et al., 2011, 2014; Keith et al., 2016)。近年来, 随着现代分析测试技术的进步, 尤其是 LA-ICP-MS 原位测试在矿物微区微量元素方面分析技术的成熟, 利用矿物微区微量元素进行精细成矿过程研究得到了迅速的发展(Large et al., 2009; 周涛发等, 2010; Ye et al., 2011; 张德贤, 2011; Reich et al., 2013; Franchini et al., 2015;

Gao et al., 2015; 张德贤等, 2016)。黄铁矿是各种矿床中常见的矿物之一, 越来越多的研究表明, 不同时期、不同条件形成的黄铁矿往往记录了多期次多阶段多世代成因信息(Craig et al., 1998; 周涛发等, 2010; Deditius et al., 2014; Large et al., 2014; Franchini et al., 2015; 叶甜和李诺, 2015; 周栋等, 2015), 黄铁矿复杂的内部结构、形貌特征和多阶段生长现象常对应其微量元素分布和组成。因此, 黄铁矿微量元素特征可以用于研究成矿过程和限定矿床成因(Craig et al., 1998; Large et al., 2009; 周涛发

收稿日期: 2017-09-28; 改回日期: 2018-01-23

项目资助: 国家自然科学基金项目(41672082、41472301)、中南大学创新驱动计划(2015CX008)和中国科学院百人计划项目联合资助。

第一作者简介: 傅晓明(1963-), 男, 博士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: fxm63@163.com

通信作者: 张德贤(1978-), 男, 博士, 讲师, 主要从事矿床微量元素地球化学方面研究。Email: dexian.zhang@csu.edu.cn

等, 2010; 严育通等, 2012; Reich et al., 2013; Zhang et al., 2014; Chen et al., 2015; Franchini et al., 2015; Wang and Zhu, 2015; 叶甜和李诺, 2015; 周栋等, 2015)。

粤北地区存在一系列“层控型”硫化物矿床(陈学明, 1992), 这些矿床的成因一直存在争议(庄明正, 1983, 1986; 古菊云等, 1984; 黄书俊等, 1987; 宋世明, 2011; 邱世强, 2012; 瞿泓滢等, 2014; 伍静等, 2014; 戴塔根等, 2015), 争论的焦点主要集中于成矿过程中是否经历了火山喷流沉积作用以及这种沉积作用对于矿床形成的相对贡献(姚德贤, 1983; 古菊云等, 1984; 刘孝善和周顺之, 1985; 瞿泓滢等, 2014; 伍静等, 2014)。大宝山多金属矿床中的层状似层状硫化物矿化即属于这种成因类型不明的矿化, 此外, 大宝山多金属矿床中还包括斑岩 W-Mo 矿化、矽卡岩 Mo-W 矿化(刘孝善和周顺之, 1985; 姚德贤和曾令初, 1996; 戴塔根等, 2015; 毛伟等, 2015)。在该矿床不同类型的矿化中黄铁矿均十分发育, 本文拟以大宝山不同类型黄铁矿作为研究对象, 通过研究其形貌特征和微量元素特征(面分布和含量特征),

探讨和限定大宝山多金属矿床中成因类型有争议的层状似层状硫化物矿化的成因, 进而为区域硫化物矿床成因研究奠定基础。

1 地质背景

大宝山地区地处南岭成矿带中部粤北矿集区中心部位, 曲仁构造盆地东南缘, NE 向吴川-四会深大断裂带北江断裂与近 EW 向大东山-贵东构造岩浆带的交汇处(陈学明, 1992; 祝新友等, 2011)。

矿区出露的地层自下而上主要为寒武系八村群高滩组、中下泥盆统桂头群、中泥盆统东岗岭组、上泥盆统天字岭组、上泥盆统帽子峰组、下侏罗统金鸡组以及第四系(图 1)。区内构造以断裂为主, 褶皱不发育。从构造形迹的展布规律来看, 以 NNW 和 NEE 向构造最为发育, NNE、NE 及 EW 向构造次之; 形成时间上, EW 向构造形成最早, NNE 向次之, 二者均为成矿前构造, NNW、NEE 向构造形成较晚, 构造活动主要结束于燕山期。大宝山地区岩浆岩十分发育, 主要侵入体有大宝山次英安斑岩、大宝山

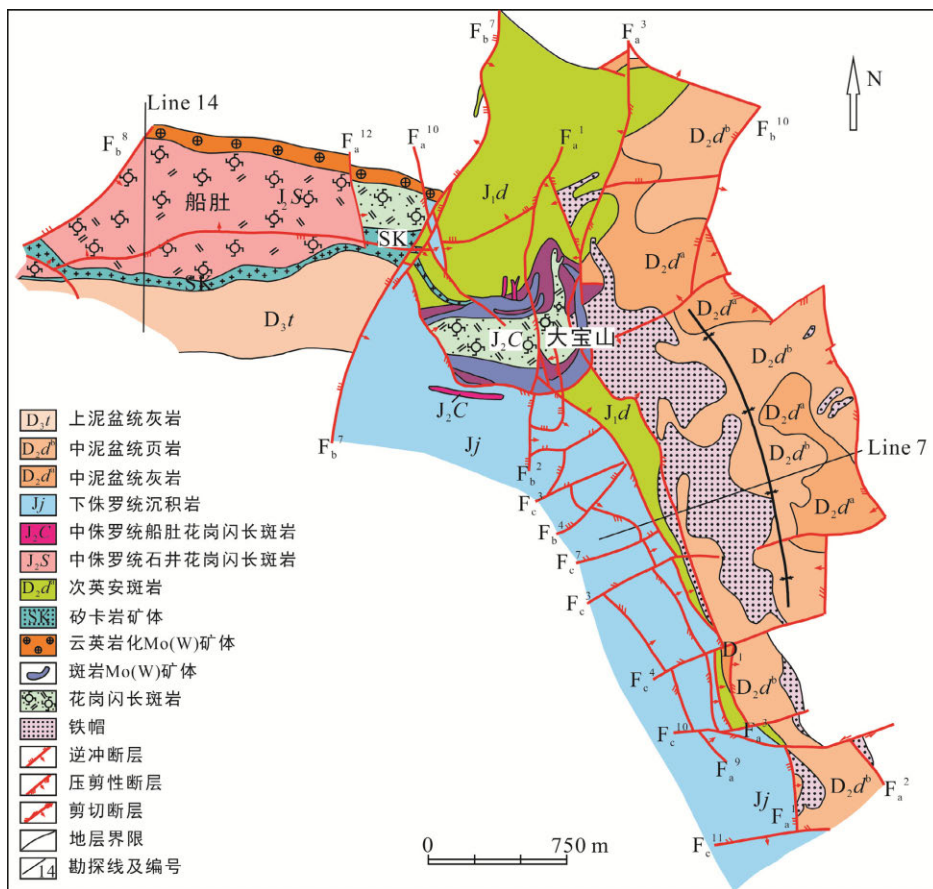


图 1 大宝山多金属矿床地质简图(据 Wang et al., 2011)

Fig.1 Simplified geological map of the Dabaoshan polymetallic deposit, northern Guangdong

花岗闪长斑岩、船肚花岗闪长斑岩、北部九曲岭花岗岩、东部丘坝次英安斑岩和南部徐屋次英安斑岩等(毛伟等, 2013; 伍静等, 2014; Wang and Zhu, 2015; 傅晓明等, 2016)。

大宝山多金属矿床矿种多, 矿体多而大, 形态与成份复杂。其中: 斑岩 W-Mo 矿体主要产于大宝山及船肚花岗闪长斑岩体接触带附近, 经历了岩浆期后的自变质钾化、云英岩化、硅化、绢云母化、水云母化、绿泥石化和绿帘石化等蚀变作用。产于接触带中的钼矿化主要与石英绢云母化密切相关, 矿体分布受花岗闪长斑岩体控制, 主要赋存于石英绢云母化带中, 以花岗闪长斑岩体为中心呈同心环状分布; 矽卡岩 Mo-W 矿化主要产于船肚花岗闪长斑岩体南缘与天子岭组灰岩接触交代形成的石榴子石矽卡岩带中, 矿体多呈透镜状、囊状和不规则状; 似层状 Cu-Pb-Zn 矿体赋存于九曲岭-大宝山次英安斑岩体两侧东岗岭下亚组地层中, 矿体多呈层状、似层状、透镜状, 沿走向和倾向均可见明显的分枝复合特征(图 2a), 且具有明显的垂向分带(图 2b)。矿床蚀变具有明显的空间分布, 自西向东, 蚀变不断减弱。其中: 西部矽卡岩矿床蚀变主要以矽卡岩化、角岩化为主, 主要蚀变矿物有钾长石、绢云母、石榴子石、辉石、绿泥石和绿帘石等; 中部斑岩 W-Mo 矿化主要以硅化、钾化和绢云母化为主, 主要蚀变矿物为钾长石、黑云母、石英、绢云母、透闪石、绿泥石和绿帘石等; 东部矿床成因存在争议的层状似层状矿床蚀变相对较弱。

2 样品准备和分析方法

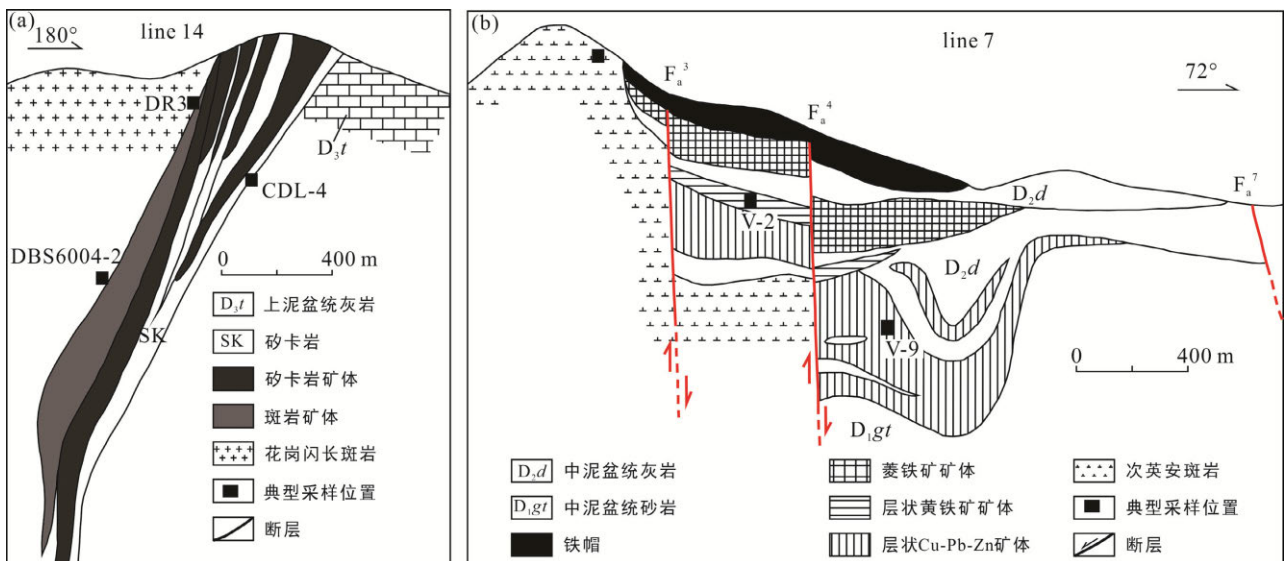
2.1 样品准备

本次研究选取了 8 个钻孔及地表共计 55 件样品, 其中 17 件用于磨制光薄片(100 μm 厚)。所取样品涵盖了 3 种类型矿化, 其中: 斑岩 W-Mo 矿化中的矿体样品 9 件、矽卡岩 Mo-W 矿化中的矿体 4 件、层状似层状矿化中的矿体 4 件, 详细位置及样品描述见表 1。在显微镜下进行了矿相学初步鉴定, 基于不同赋存形态和矿物共生组合, 对 17 件样品中的黄铁矿应用 LA-ICP-MS 进行了 114 个点的分析, 并选择 4 块光薄片 10 个单独的黄铁矿颗粒进行了电子探针面扫描分析以查定不同类型黄铁矿是否具有环带结构和生长世代。

2.2 分析方法

2.2.1 电子探针

黄铁矿电子探针分析在澳大利亚 James Cook 大学高级测试中心(Advanced Analytical Centre)的 JEOL(型号: SM5410LV)电子探针上进行, 包括面扫描和点分析, 其中对六个黄铁矿颗粒进行了点分析, 测定了 Fe 含量, 在 LA-ICP-MS 分析时用作内标。为了查明黄铁矿颗粒中的元素分布状态, 对每种类型的黄铁矿选择两个颗粒进行波谱和能谱面扫描分析。束斑大小在 1~5 μm 之间, 加速电压为 20 kV, 驻留时间 100 ms, 单个黄铁矿颗粒大小在 100 μm×150 μm 至 400 μm×500 μm, 主要查定黄铁矿中 Co、



(a) 14 线: 矽卡岩 Mo-W 和斑岩 W-Mo 矿化; (b) 7 线: 矿床成因存在争议的层状似层状硫化物矿化及其纵向分带。

图 2 大宝山多金属矿床典型剖面图(据 Wang et al., 2011; 毛伟等, 2013)

Fig.2 Typical cross section of the Dabaoshan polymetallic deposit

表 1 大宝山多金属矿床中含黄铁矿矿石手标本描述及采样位置
Table 1 Location and hand specimen description of pyrite from the Dabaoshan polymetallic deposit

编号	样品号	矿体	采样位置	样品描述
1	DR1-2	斑岩	Zk5809-899 m	次英安斑岩中多期辉钼矿硫化物脉
2	DR2	斑岩	Zk5809-632m	次英安斑岩中浸染状黄铁矿
3	DR3	斑岩	Zk5809-120 m	花岗闪长斑岩中多期石英硫化物脉
4	5407-1	斑岩	Zk5407-362 m	次英安斑岩中黄铁矿呈脉状
5	5606-17	斑岩	Zk5606-860 m	斑岩底部碳质砂页岩中的黄铁矿细脉
6	5606-18	斑岩	Zk5606-840 m	辉钼矿+黄铁矿脉在斑岩底部碳质页岩中
7	6004-2	斑岩	Zk6004-473m	斑岩矿体中与辉钼矿平行的黄铁矿脉
8	6004-3	斑岩	Zk6004-380 m	多期次黄铁矿脉相互切割
9	6004-12	斑岩	Zk6004-980 m	浸染状及脉状黄铁矿均匀分布, 见辉钼矿
10	CDL-4	砂卡岩	船肚矿龙	砂卡岩中黄铁矿+黄铜矿+方铅矿
11	CDL-5	砂卡岩	船肚矿龙	砂卡岩中黄铁矿+黄铜矿+磁黄铁矿
12	CDL-6	砂卡岩	船肚矿龙	砂卡岩中层状黄铁矿+磁黄铁矿脉
13	CDL-7	砂卡岩	船肚矿龙	砂卡岩中块状黄铁矿+磁黄铁矿
14	V-2	层状矿	凡洞	块状黄铁矿+磁黄铁矿+黄铜矿
15	V-3	层状矿	凡洞	块状黄铁矿+磁黄铁矿+黄铜矿
16	V-4	层状矿	凡洞	块状黄铁矿+磁黄铁矿+黄铜矿
17	V-9	层状矿	凡洞	块状黄铁矿+磁黄铁矿+黄铜矿

Ni 和 As 元素的分布。电子探针 Co、Ni 和 As 的检测限分别为 110×10^{-6} , 85×10^{-6} , 120×10^{-6} 。

2.2.2 激光剥蚀耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)

黄铁矿微量元素化学成分主要采用 LA-ICP-MS 在澳大利亚 James Cook 大学高级测试中心测定, 采用 GeoLas 193 ArF 激光与 Varian 820 四极杆激光联用, 用 He 作为载气。首先, 将所采集的样品磨制光薄片, 然后在 Leica-2700 显微镜下进行详细的岩相学观察, 按不同类型黄铁矿选择光薄片, 并在光薄片上圈定要分析的颗粒。之后将光薄片置于 LA-ICP-MS 样品室内进行元素含量的测定。在测试过程中, 标样采用 USGS 的 GSE-1, NIST SRM610 为质量控制样品; USGS MASS-1 样品被用做盲样进行实时监测, 应用 GSE-1 测得的相对误差 $<5\%$, 仪器

工作条件和相关设置参数见表 2, 具体测试方法参考 Large et al.(2007)和 Hou et al.(2016)。测试结果使用 GLITTER 4.4.4 进行处理(Jackson, 2001)。

3 结 果

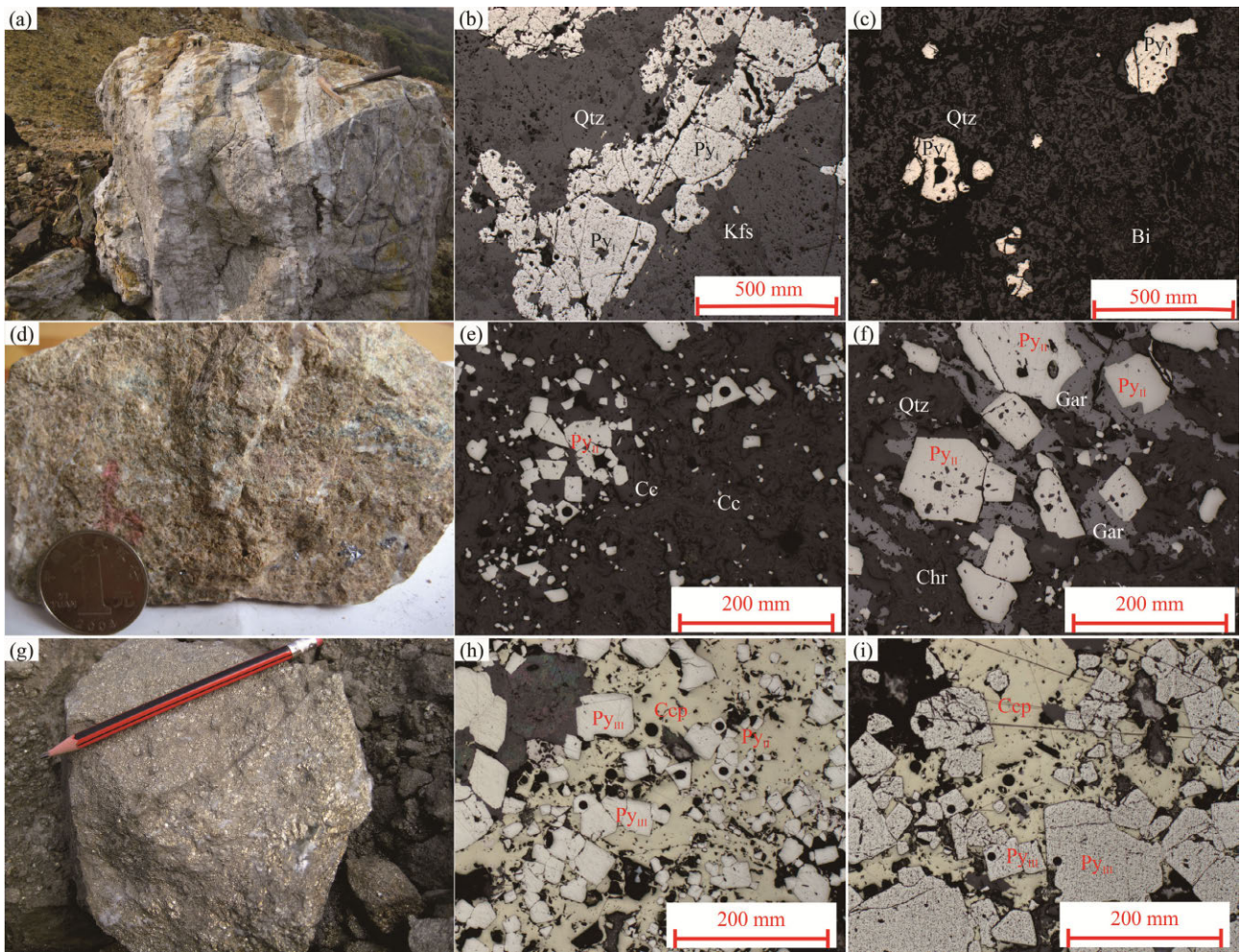
3.1 矿石结构

大宝山多金属矿床不同类型矿化的含黄铁矿典型矿石结构如图 3 所示。

斑岩 W-Mo 矿化中金属硫化物主要为辉钼矿、黄铁矿和少量黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等。非金属矿物主要为硅酸盐矿物和碳酸盐矿物, 如钾长石、斜长石、石英和少量绿泥石、绢云母、方解石等。黄铁矿大都呈浸染状和石英硫化物细脉状产出

表 2 黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析仪器条件和技术参数
Table 2 Instrumental parameters for LA-ICP-MS trace element analyses

激光参数	ICP-MS 参数
激光源: Coherent GeoLas 200 Excimer	ICP-MS 系统: Varian-Bruker 820-MS
激光剥蚀系统	功能: 1250 W
波长: 193 nm	冷却(Plasma)Ar: 15 L/min
脉冲宽度: 3 ns	辅助 Ar 气流: 0.8 L/min
激光束: Equalization flat beam	Sample transfer He flow: 0.235 L/min
脉冲能量: 0.01~0.1 mJ/pulse	Sample transfer Ar flow: 0.95 L/min
能量密度: 6 J/cm^2	Scanning model: 跳峰模式, 1 point/peak
焦点: 表面; 束斑大小: 5~160 μm	Acquire mode: Time-resolved analyzes
光栅扫描速度: 10 Hz	Continue analyzing time: 65 s (25~30 s 背景, 40~35 s 信号)



(a) 斑岩矿化手标本照片; (b) 斑岩矿化中黄铁矿呈脉状(样品 6004-12); (c) 斑岩矿化中黄铁矿呈浸染状(样品 DR-2); (d) 砂卡岩矿化手标本照片; (e) 砂卡岩矿化中它形粒状集合体黄铁矿呈浸染状产出(样品 CDL-4); (f) 半自形-自形黄铁矿颗粒与石榴子石共生(样品 CDL-6); (g) 层状似层状硫化物矿化手标本照片; (h) 层状似层状硫化物矿化中细粒半自形-自形黄铁矿与黄铜矿共生(样品 V-9); (i) 层状似层状硫化物矿化中半自形-它形粗粒黄铁矿与黄铜矿共生(样品 V-6)。矿物代号: Py. 黄铁矿; Qtz. 石英; Kfs. 钾长石; Ce. 方解石; Ccp. 黄铜矿; Gar. 石榴子石; Bi. 黑云母; Chr. 绿泥石。

图 3 不同类型矿化中黄铁矿的产状和镜下特征

Fig.3 The occurrence and characteristics of pyrite from various mineralization of the Dabaoshan polymetallic deposit

(图 3a), 镜下多呈它形-半自形浸染状分散于脉石矿物如石英、钾长石和黑云母等矿物的间隙, 或以细脉状充填于脉石矿物间, 细脉无明显定向(图 3b, c), 颗粒大小为 0.01~1 mm。

砂卡岩 Mo-W 矿化中矿石矿物主要为辉钼矿、黄铁矿和黄铜矿等, 脉石矿物主要为石英、长石、方解石和一些砂卡岩矿物, 如石榴子石、透辉石、透闪石等, 其中黄铁矿多以角砾状、细脉状和浸染状等出现(图 3d), 或产于砂卡岩晶洞及石英脉两侧, 与黄铜矿、辉钼矿和石榴子石共生(图 3e, f), 黄铁矿颗粒以立方体晶形常见, 少见有五解十二面体, 多呈半自形-自形晶集合体, 颗粒大小在 0.01~2 mm 左右。

层状似层状硫化物矿化中矿石矿物有黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿, 次要矿石矿物有毒砂、白钨矿、黑钨矿、黑黝铜矿、碲金矿、辉铋矿、辉银矿等; 脉石矿物有石英、绢云母、钾长石、黑云母、透闪石、透辉石、阳起石、绿泥石、石榴子石等。矿石构造主要为角砾松散土状、角砾团块胶结土状、松散粉土状、含块松散粉土状、致密块状构造(图 3g), 其次还有斑点构造、网状构造、交错构造及角砾构造等, 其中的黄铁矿大部分呈粗粒自形立方体或部分碎裂状, 通常和磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿共生, 这种类型的黄铁矿通常具有典型的交生结构, 即晚期黄铜矿充填在早期黄铁矿裂隙和粒间(图 3h, i), 黄铁矿颗粒大小 0.1~5 mm。

3.2 电子探针分析结果

本次研究对采自 3 种矿化类型的 4 个代表性样品中 10 个黄铁矿颗粒进行了电子探针元素 Co、Ni 和 As 面扫描分析, 结果如图 4。

从图中可见斑岩 W-Mo 矿化中黄铁矿 PyI(样品 DR3)中 Co、Ni、As 分布较均匀, 无明显元素环带(图 4 a-2, a-3, a-4);

砂卡岩 Mo-W 矿化中黄铁矿 PyII(样品 CDL6)的 As 和 Ni 分布十分均匀(图 4 b-2, b-4), 而 Co 在此种类型的黄铁矿边缘具有弱的不规则分布(图 4 b-3), 但整体未见明显的元素环带;

层状似层状矿化中黄铁矿 PyIII(样品 V-9)具有弱的 As 不均匀性分布(图 4c-2), Co 和 Ni 分布较均匀(图 4 c-3, c-4)。

3.3 LA-ICP-MS 分析结果

大宝山多金属矿床中黄铁矿微量元素含量如表 3 所示, 其中相对富集的微量元素有 Co、Ni、Cu、Zn、

As、Se、Mo、Ag、In、Sn 和 Sb, 针对这些元素, 本次测试的检测限分别为 Co(0.02×10^{-6})、Ni(0.05×10^{-6})、Cu(0.07×10^{-6})、Zn(0.11×10^{-6})、As(0.06×10^{-6})、Se(0.34×10^{-6})、Mo(0.01×10^{-6})、Ag(0.01×10^{-6})、In(0.01×10^{-6})、Sn(0.02×10^{-6})和 Sb(0.01×10^{-6}), 这些元素的变化通常从 $n \times 10^{-6}$ 至 851×10^{-6} , 尤其是 Co、Ni、As 和 Se 大都大于检测限且变化范围较大, 而其他元素含量较低, 部分低于检测限(如 Cu、Zn、Mo、Ag、In、Sn 和 Sb)且具有相对较窄的变化范围。

3 种类型矿化中黄铁矿微量元素含量明显不同:

斑岩 W-Mo 矿化 8 件黄铁矿样品 76 个点的微量元素含量变化范围及其平均值分别为 Co(3.95×10^{-6} ~ 851.67×10^{-6} , 平均 141.32×10^{-6})、Ni(1.25×10^{-6} ~ 338.98×10^{-6} , 平均 44.78×10^{-6})、Cu(0.22×10^{-6} ~ 20.33×10^{-6} , 平均 4.11×10^{-6})、Zn(0.12×10^{-6} ~ 21.51×10^{-6} , 平均 2.57×10^{-6})、As(0.07×10^{-6} ~ 186.44×10^{-6} , 平均 9.94×10^{-6})和

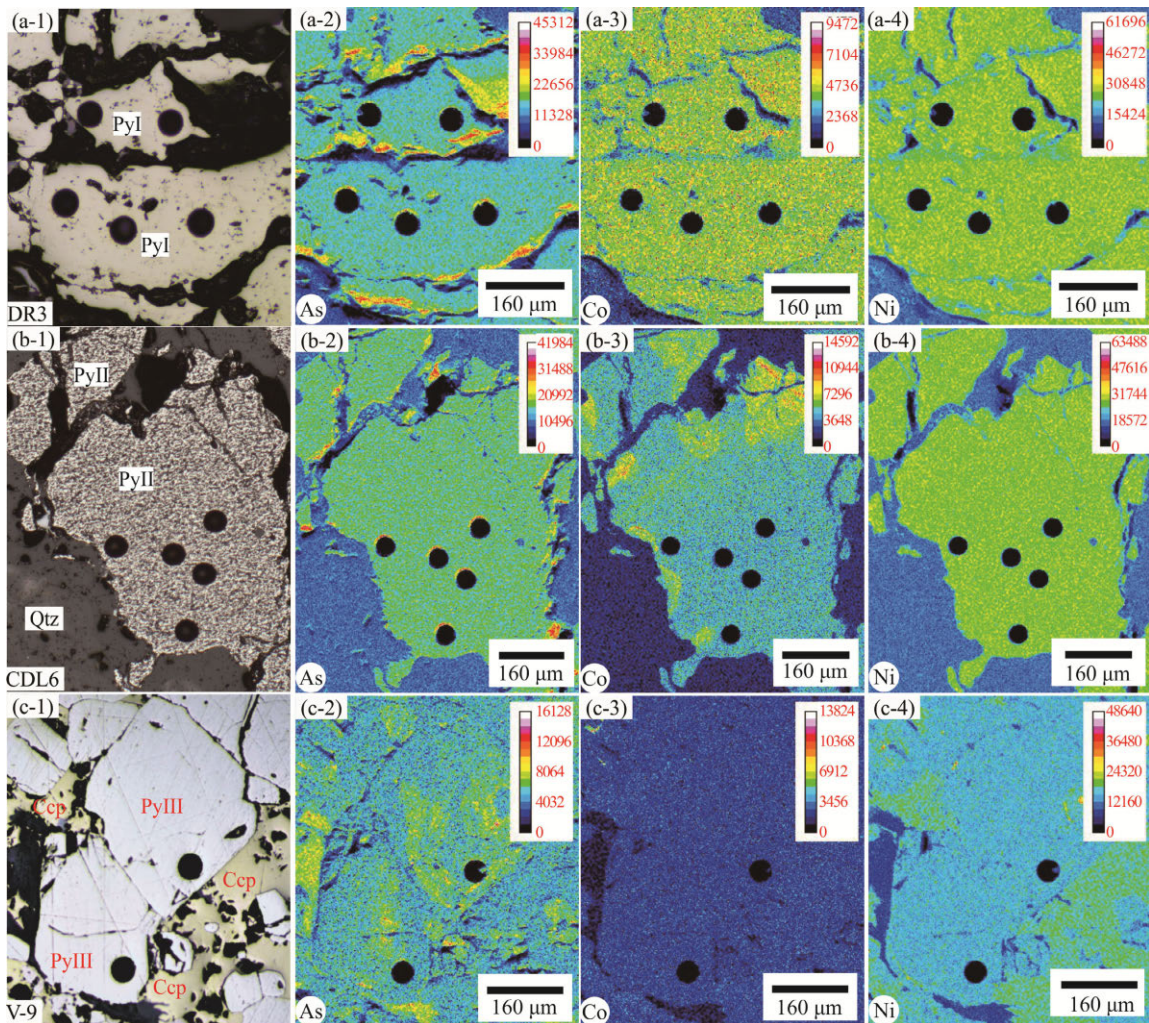


图 4 大宝山多金属矿床不同类型黄铁矿镜下特征和相应的 mapping 图像

Fig.4 Microscopic images and mapping images of pyrite from various mineralization of the Dabaoshan polymetallic deposit

表 3 不同类型矿化中黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 分析结果($\times 10^{-6}$)Table 3 LA-ICP-MS trace element compositions($\times 10^{-6}$) of pyrite from different mineralization of the Dabaoshan polymetallic deposit

样品点号	类型	期次	^{59}Co	^{60}Ni	^{65}Cu	^{66}Zn	^{75}As	^{77}Se	^{97}Mo	^{107}Ag	^{115}In	^{118}Sn	^{121}Sb	Co/Ni
DR1-2-1	斑岩	Py _I	851.67	338.98	2.28	b.d.	47.55	b.d.	0.20	0.15	b.d.	0.09	1.53	2.512
DR1-2-2	斑岩	Py _I	427.08	73.80	6.37	2.87	33.95	b.d.	b.d.	0.90	b.d.	0.13	9.27	5.787
DR1-2-3	斑岩	Py _I	260.34	38.30	5.36	b.d.	14.98	b.d.	0.25	1.09	b.d.	b.d.	4.78	6.797
6004-12-01	斑岩	Py _I	216.53	57.42	13.07	1.78	12.86	22.16	b.d.	0.72	b.d.	0.06	0.64	3.771
6004-12-02	斑岩	Py _I	46.17	15.51	18.66	4.57	8.99	38.87	0.12	b.d.	b.d.	0.13	0.44	2.977
6004-12-03	斑岩	Py _I	201.52	106.31	b.d.	2.09	9.65	43.72	0.01	0.16	b.d.	0.10	0.27	1.896
6004-12-04	斑岩	Py _I	49.65	16.61	7.86	2.96	12.47	53.51	b.d.	0.07	0.02	0.14	0.25	2.989
6004-12-05	斑岩	Py _I	144.28	116.10	16.65	b.d.	14.41	30.13	0.02	0.69	b.d.	0.08	1.48	1.243
6004-12-06	斑岩	Py _I	370.04	135.85	b.d.	4.43	13.16	31.64	b.d.	0.11	0.01	0.11	0.93	2.724
6004-12-07	斑岩	Py _I	340.50	91.46	0.97	1.42	16.00	63.67	b.d.	b.d.	b.d.	0.11	0.26	3.723
6004-12-08	斑岩	Py _I	86.29	85.26	3.44	2.17	13.92	40.33	b.d.	0.40	b.d.	0.05	0.86	1.012
6004-12-09	斑岩	Py _I	73.50	68.40	3.73	2.98	3.46	18.45	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.45	1.075
6004-12-10	斑岩	Py _I	104.99	22.78	2.90	1.54	8.22	29.75	0.03	b.d.	b.d.	0.12	0.21	4.609
6004-12-11	斑岩	Py _I	150.86	109.94	6.15	2.56	4.87	20.93	b.d.	1.01	0.00	0.08	0.66	1.372
6004-12-12	斑岩	Py _I	96.35	53.08	10.25	2.99	3.67	17.02	0.01	0.13	b.d.	0.12	0.91	1.815
6004-2-01	斑岩	Py _I	75.39	11.76	2.08	1.71	0.38	56.87	b.d.	0.04	b.d.	0.09	0.53	6.411
6004-2-02	斑岩	Py _I	15.10	7.36	2.43	0.79	0.69	56.94	b.d.	0.33	0.02	0.04	0.09	2.052
6004-2-03	斑岩	Py _I	9.76	7.83	1.44	1.66	b.d.	63.92	0.02	0.04	0.01	0.11	b.d.	1.246
6004-2-04	斑岩	Py _I	94.67	17.40	0.42	1.59	b.d.	19.69	3.75	b.d.	0.17	0.07	b.d.	5.441
6004-2-05	斑岩	Py _I	15.00	6.44	2.74	2.73	0.18	62.65	1.90	1.07	b.d.	0.05	0.37	2.329
6004-2-06	斑岩	Py _I	75.99	21.31	2.53	1.67	0.49	27.04	b.d.	0.03	b.d.	0.06	0.34	3.566
6004-2-07	斑岩	Py _I	49.28	48.20	8.93	2.57	0.17	25.18	0.14	0.03	0.01	0.16	0.33	1.022
6004-2-08	斑岩	Py _I	34.23	30.16	2.87	1.44	b.d.	24.03	b.d.	b.d.	0.00	0.14	0.09	1.135
6004-2-09	斑岩	Py _I	68.25	13.63	5.69	2.49	3.33	19.98	0.04	0.06	0.00	0.11	0.62	5.007
6004-2-10	斑岩	Py _I	65.05	15.48	1.10	1.16	b.d.	17.72	0.03	b.d.	b.d.	0.14	b.d.	4.202
6004-2-11	斑岩	Py _I	323.13	96.91	4.21	2.01	0.17	9.34	b.d.	0.07	0.00	0.48	0.37	3.334
6004-2-12	斑岩	Py _I	137.86	107.40	1.95	5.32	0.54	36.49	b.d.	b.d.	b.d.	0.60	b.d.	1.284
6004-3-01	斑岩	Py _I	76.19	21.45	2.78	3.80	8.32	36.51	b.d.	b.d.	b.d.	0.07	0.37	3.552
6004-3-02	斑岩	Py _I	65.64	12.51	7.36	2.83	9.45	22.30	0.02	0.30	0.00	0.11	1.05	5.247
6004-3-03	斑岩	Py _I	42.42	11.16	2.07	2.48	0.39	23.61	b.d.	0.16	0.07	0.05	0.06	3.801
6004-3-04	斑岩	Py _I	17.16	5.82	3.54	2.43	b.d.	22.63	b.d.	b.d.	0.01	0.10	1.46	2.948
6004-3-05	斑岩	Py _I	335.29	179.05	0.99	1.89	0.76	27.13	b.d.	0.05	b.d.	0.21	0.05	1.873
6004-3-06	斑岩	Py _I	26.99	19.17	0.88	1.47	0.36	13.70	0.04	b.d.	b.d.	0.13	b.d.	1.408
6004-3-07	斑岩	Py _I	36.77	15.67	1.60	1.99	0.81	31.98	0.05	b.d.	0.00	0.12	0.57	2.347
6004-3-08	斑岩	Py _I	17.85	13.11	1.12	1.82	b.d.	16.65	0.96	b.d.	0.00	0.09	0.08	1.362
6004-3-09	斑岩	Py _I	54.53	9.12	b.d.	1.42	0.67	16.87	b.d.	b.d.	0.00	0.04	0.10	5.979
6004-3-10	斑岩	Py _I	25.12	3.36	11.89	2.17	0.29	24.30	b.d.	0.30	0.02	0.07	0.06	7.476
6004-3-11	斑岩	Py _I	87.41	17.07	b.d.	1.63	17.63	18.78	b.d.	0.14	b.d.	0.07	0.93	5.121
6004-3-12	斑岩	Py _I	26.20	8.07	7.18	0.82	4.64	17.86	0.11	0.16	0.00	0.18	1.41	3.247
DR2-01	斑岩	Py _I	4.00	2.03	0.85	0.38	0.07	18.80	0.51	b.d.	0.01	0.16	b.d.	1.970
DR2-02	斑岩	Py _I	4.75	2.65	0.45	0.39	0.22	25.89	0.63	0.01	b.d.	0.22	0.06	1.794
DR2-03	斑岩	Py _I	5.59	2.36	0.50	0.63	b.d.	18.86	0.47	0.02	0.01	0.11	b.d.	2.369
DR2-04	斑岩	Py _I	4.89	2.15	1.91	1.76	0.29	23.63	b.d.	0.01	0.00	0.06	0.08	2.274
DR2-05	斑岩	Py _I	3.95	3.21	10.70	2.45	4.55	18.13	b.d.	0.02	b.d.	0.08	b.d.	1.231
DR2-06	斑岩	Py _I	631.17	64.39	2.28	1.12	0.37	23.03	0.01	0.05	b.d.	0.12	b.d.	9.802

续表 3:

样品点号	类型	期次	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁷ Mo	¹⁰⁷ Ag	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	Co/Ni
DR2-07	斑岩	Py _I	588.05	64.42	0.65	3.88	0.21	20.89	0.04	b.d.	0.00	0.11	0.09	9.128
DR2-08	斑岩	Py _I	320.21	39.99	0.64	1.37	0.26	18.39	0.16	b.d.	0.01	0.07	b.d.	8.007
DR2-09	斑岩	Py _I	95.73	31.51	1.03	21.51	0.31	20.61	b.d.	b.d.	b.d.	0.10	0.15	3.038
DR2-10	斑岩	Py _I	314.35	40.48	1.49	2.32	0.60	23.06	0.02	0.05	b.d.	0.04	b.d.	7.766
DR2-11	斑岩	Py _I	255.47	28.21	1.04	1.66	0.23	15.67	b.d.	b.d.	b.d.	0.12	0.08	9.056
DR2-12	斑岩	Py _I	236.65	51.98	1.65	7.77	0.28	29.94	0.06	b.d.	0.01	0.13	0.29	4.553
DR2-13	斑岩	Py _I	261.67	53.15	1.52	1.84	0.31	18.77	b.d.	b.d.	b.d.	1.83	b.d.	4.923
DR2-14	斑岩	Py _I	360.27	61.54	5.21	9.51	0.44	31.03	0.08	0.05	0.04	0.10	0.05	5.854
DR2-15	斑岩	Py _I	121.54	64.96	4.50	5.53	0.32	35.87	b.d.	0.10	0.00	0.16	b.d.	1.871
DR3-01	斑岩	Py _I	12.78	8.12	0.22	0.45	b.d.	20.28	0.57	0.02	0.01	0.32	b.d.	1.574
DR3-02	斑岩	Py _I	24.83	12.81	1.59	0.35	6.20	26.84	0.66	0.20	b.d.	0.17	1.43	1.938
DR3-03	斑岩	Py _I	16.11	10.74	0.33	0.66	0.44	32.33	0.43	0.01	0.01	0.19	0.04	1.500
DR3-04	斑岩	Py _I	6.59	2.91	5.02	2.12	b.d.	17.14	b.d.	1.66	0.03	0.09	b.d.	2.265
DR3-05	斑岩	Py _I	4.58	2.23	1.15	1.35	0.31	33.16	b.d.	0.29	0.68	0.13	b.d.	2.054
DR3-06	斑岩	Py _I	4.86	1.51	5.55	3.17	b.d.	42.24	b.d.	0.12	b.d.	0.11	0.16	3.219
DR3-07	斑岩	Py _I	115.20	21.61	1.82	10.40	b.d.	26.97	b.d.	0.12	0.01	0.10	b.d.	5.331
DR3-08	斑岩	Py _I	39.81	6.36	2.07	3.56	b.d.	25.23	1.07	0.07	b.d.	0.16	b.d.	6.259
DR3-09	斑岩	Py _I	10.58	1.25	4.81	2.64	8.57	30.30	0.03	0.55	0.02	0.12	1.47	8.464
DR3-10	斑岩	Py _I	4.55	4.06	13.72	4.54	b.d.	18.36	0.03	b.d.	0.02	0.05	0.05	1.121
DR3-11	斑岩	Py _I	9.18	7.88	1.97	b.d.	0.17	12.94	0.08	0.02	0.01	b.d.	0.15	1.165
DR3-12	斑岩	Py _I	37.33	28.87	1.03	1.36	0.35	27.11	b.d.	0.02	b.d.	0.06	b.d.	1.293
DR3-13	斑岩	Py _I	56.83	11.58	1.38	2.61	0.21	19.15	b.d.	b.d.	0.02	0.12	b.d.	4.908
DR3-14	斑岩	Py _I	9.14	5.43	1.00	1.26	b.d.	14.47	0.02	b.d.	0.00	0.10	0.07	1.683
5407-1-01	斑岩	Py _I	92.88	22.02	0.62	0.34	2.91	14.20	0.51	0.01	0.00	0.19	b.d.	4.218
5407-1-02	斑岩	Py _I	99.95	19.82	0.87	0.51	2.75	8.73	0.36	0.11	0.00	0.29	0.10	5.043
5407-1-03	斑岩	Py _I	50.86	9.01	0.67	0.12	0.15	7.35	0.42	b.d.	0.00	0.11	b.d.	5.645
5407-1-04	斑岩	Py _I	94.46	47.89	1.09	0.76	1.91	8.93	0.45	0.04	b.d.	0.21	0.01	1.972
5407-1-05	斑岩	Py _I	92.67	81.16	1.89	0.52	3.82	6.01	0.43	0.05	0.06	2.80	0.42	1.142
5606-17-04	斑岩	Py _I	463.35	157.10	6.35	1.19	186.44	21.72	6.47	0.64	0.00	0.30	1.62	2.949
5606-18-01	斑岩	Py _I	558.07	255.68	20.33	1.51	106.55	30.92	0.28	1.01	0.04	0.38	1.52	2.183
5606-18-03	斑岩	Py _I	532.25	142.96	14.55	1.28	19.32	44.79	0.57	0.45	b.d.	0.18	0.23	3.723
	最大值		851.67	338.98	20.33	21.51	186.44	63.92	6.47	1.66	0.68	2.80	9.27	9.802
	最小值		3.95	1.25	0.22	0.12	0.07	6.01	0.01	0.01	0.00	0.04	0.01	1.012
	平均值		141.32	44.78	4.11	2.57	9.94	26.49	0.51	0.27	0.03	0.19	0.74	3.539
CDL4-1	砂卡岩	Py _{II}	30.31	38.49	0.99	3.00	9.68	1.92	0.53	0.03	0.01	0.28	0.12	0.787
CDL4-2	砂卡岩	Py _{II}	1.91	5.17	1.49	0.91	8.42	6.07	0.96	0.55	0.00	0.12	0.75	0.369
CDL4-3	砂卡岩	Py _{II}	33.48	86.09	0.48	0.70	10.67	17.89	0.25	0.26	b.d.	0.13	b.d.	0.389
CDL4-4	砂卡岩	Py _{II}	7.79	23.73	2.03	2.65	4.50	5.03	0.60	0.15	0.02	0.10	b.d.	0.328
CDL5-1	砂卡岩	Py _{II}	3.43	18.16	0.63	1.35	31.01	10.08	0.45	b.d.	b.d.	0.18	0.01	0.189
CDL5-2	砂卡岩	Py _{II}	2.49	44.90	0.54	0.60	61.96	10.34	0.44	0.02	0.00	0.32	0.09	0.055
CDL5-3	砂卡岩	Py _{II}	0.34	101.03	0.79	0.62	b.d.	8.33	0.90	0.54	0.00	0.21	0.07	0.003
CDL5-4	砂卡岩	Py _{II}	0.75	165.29	0.32	0.77	40.97	8.08	0.53	0.66	0.02	0.62	0.38	0.005
CDL5-5	砂卡岩	Py _{II}	0.68	79.20	b.d.	b.d.	0.13	8.55	0.50	0.39	b.d.	0.13	0.02	0.009
CDL6-2	砂卡岩	Py _{II}	0.11	0.35	1.39	0.59	3.25	55.06	0.37	0.07	0.01	0.39	b.d.	0.316
CDL6-3	砂卡岩	Py _{II}	0.81	2.92	1.25	0.53	22.67	46.22	0.45	0.29	0.01	0.54	b.d.	0.277
CDL6-4	砂卡岩	Py _{II}	0.10	0.22	0.59	0.35	6.19	27.80	0.52	-	b.d.	0.20	b.d.	0.450

续表 3:

样品点号	类型	期次	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁹⁷ Mo	¹⁰⁷ Ag	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	Co/Ni
CDL6-5	砂卡岩	Py _{II}	1.50	2.70	1.06	0.20	6.21	46.41	0.61	0.03	b.d.	0.11	b.d.	0.556
CDL7-1	砂卡岩	Py _{II}	0.11	0.35	1.39	0.59	12.50	45.06	0.37	0.07	0.01	0.29	0.82	0.316
CDL7-2	砂卡岩	Py _{II}	0.81	2.92	1.25	0.53	22.67	46.22	0.45	0.29	0.02	0.37	b.d.	0.277
CDL7-3	砂卡岩	Py _{II}	0.10	0.22	0.59	0.35	6.19	27.80	0.52	0.17	0.01	0.36	0.68	0.450
CDL7-4	砂卡岩	Py _{II}	1.50	2.70	1.06	0.20	6.21	46.41	0.61	0.03	0.00	0.18	0.04	0.556
	最大值		33.48	165.29	2.03	3.00	61.96	55.06	0.96	0.66	0.02	0.62	0.82	0.787
	最小值		0.10	0.22	0.32	0.20	0.13	1.92	0.25	0.02	0.00	0.10	0.01	0.003
	平均值		5.07	33.79	0.99	0.87	15.83	24.55	0.53	0.24	0.01	0.27	0.30	0.314
V2-2-01	层状似层状	Py _{III}	0.17	8.61	0.21	b.d.	0.12	2.99	0.17	0.30	b.d.	0.16	0.05	0.020
V2-2-02	层状似层状	Py _{III}	0.12	8.43	b.d.	0.80	b.d.	3.63	0.03	0.74	0.06	0.20	b.d.	0.014
V2-2-03	层状似层状	Py _{III}	0.26	9.08	b.d.	0.44	b.d.	2.59	0.23	0.34	b.d.	0.30	0.07	0.029
V2-2-04	层状似层状	Py _{III}	0.27	8.86	b.d.	0.79	b.d.	2.35	0.16	0.64	0.00	0.21	b.d.	0.030
V2-2-05	层状似层状	Py _{III}	0.34	8.94	0.50	1.32	b.d.	3.89	0.07	0.60	0.00	0.24	0.14	0.038
V2-2-06	层状似层状	Py _{III}	0.16	8.80	0.37	0.69	0.31	2.89	0.15	0.74	0.08	0.14	0.06	0.019
V2-3-01	层状似层状	Py _{III}	0.20	8.10	0.38	3.84	b.d.	3.36	0.08	0.47	0.01	0.24	b.d.	0.024
V2-3-02	层状似层状	Py _{III}	0.81	8.33	0.62	3.81	b.d.	3.51	0.02	0.61	0.03	0.34	0.13	0.097
V2-3-03	层状似层状	Py _{III}	0.40	8.16	0.50	3.92	b.d.	3.32	0.04	0.50	0.07	0.55	0.09	0.049
V2-3-04	层状似层状	Py _{III}	0.29	8.51	0.70	1.82	b.d.	2.34	b.d.	0.29	0.00	0.29	b.d.	0.034
V2-3-05	层状似层状	Py _{III}	0.16	7.40	b.d.	b.d.	b.d.	11.29	0.63	0.31	b.d.	0.24	b.d.	0.021
V2-3-06	层状似层状	Py _{III}	0.25	7.08	b.d.	1.25	b.d.	7.86	0.30	0.33	b.d.	0.22	b.d.	0.035
V4-2	层状似层状	Py _{III}	0.15	8.97	0.45	0.21	b.d.	11.88	0.43	0.21	b.d.	0.15	0.20	0.017
V4-3	层状似层状	Py _{III}	0.13	9.65	0.51	0.89	b.d.	7.04	0.06	0.88	0.01	0.36	0.07	0.013
V4-4	层状似层状	Py _{III}	0.06	10.65	b.d.	3.28	b.d.	8.15	0.07	0.16	0.36	0.37	0.10	0.005
V4-7	层状似层状	Py _{III}	0.24	11.27	0.46	4.41	b.d.	8.09	0.18	0.24	b.d.	0.18	b.d.	0.021
V4-8	层状似层状	Py _{III}	0.04	11.91	1.27	2.32	b.d.	10.21	0.24	0.11	0.00	0.09	0.07	0.004
V9-2	层状似层状	Py _{III}	0.35	11.09	1.32	1.00	b.d.	10.38	0.11	b.d.	0.01	0.08	0.09	0.032
V9-3	层状似层状	Py _{III}	0.15	11.59	b.d.	0.95	b.d.	9.99	0.12	0.33	0.00	0.31	b.d.	0.013
V9-4	层状似层状	Py _{III}	0.08	11.37	0.77	3.48	b.d.	7.39	0.19	0.74	0.04	0.21	b.d.	0.007
V9-5	层状似层状	Py _{III}	0.82	11.08	b.d.	b.d.	b.d.	4.92	0.55	0.81	b.d.	b.d.	0.95	0.074
	最大值		0.82	11.91	1.32	4.41	0.31	11.88	0.63	0.88	0.36	0.55	0.95	0.097
	最小值		0.04	7.08	0.21	0.21	0.12	2.34	0.02	0.11	0.00	0.08	0.05	0.004
	平均值		0.26	9.42	0.62	1.96	0.21	6.10	0.19	0.47	0.05	0.24	0.17	0.028

注: b. d. 指测量值低于仪器检测限。

Se(6.01×10^{-6} ~ 63.92×10^{-6} , 平均 26.49×10^{-6})、Sn(0.04×10^{-6} ~ 2.80×10^{-6} , 平均 0.19×10^{-6})、Sb(0.01×10^{-6} ~ 9.27×10^{-6} , 平均 0.74×10^{-6}), 而 Mo、Ag、In 大多低于检测限, 这种黄铁矿的 Co/Ni 值为 1.012~9.802, 平均为 3.539。

砂卡岩 Mo-W 矿化 4 件黄铁矿样品 17 个点的微量元素含量变化范围及其平均值分别为 Co(0.10×10^{-6} ~ 33.48×10^{-6} , 平均 5.07×10^{-6})、Ni(0.22×10^{-6} ~ 165.29×10^{-6} , 平均 33.79×10^{-6})、As(0.13×10^{-6} ~ 61.96×10^{-6} , 平均 15.83×10^{-6})、Se(1.92×10^{-6} ~ 55.06×10^{-6} , 平均 24.55×10^{-6})、Mo(0.25×10^{-6} ~ 0.96×10^{-6} , 平均 $0.19 \times$

10^{-6}), 而 Cu、Zn、Ag、In、Sn、Sb 的含量则较低且部分低于检测限, 这种黄铁矿的 Co/Ni 值为 0.003~0.787, 平均为 0.314。

层状似层状硫化物矿化中的 4 件黄铁矿样品 21 个点的微量元素含量变化范围及其平均值分别为 Co(0.04×10^{-6} ~ 0.82×10^{-6} , 平均 0.26×10^{-6})、Ni(7.08×10^{-6} ~ 11.91×10^{-6} , 平均 9.42×10^{-6})、Se(2.34×10^{-6} ~ 11.88×10^{-6} , 平均 6.10×10^{-6})、Ag(0.11×10^{-6} ~ 0.88×10^{-6} , 平均 0.47×10^{-6}), 其他微量元素(如 Cu、Zn、Mo、In、Sn 和 Sb)含量低且部分低于检测限。

4 讨论

4.1 黄铁矿中微量元素赋存状态

众所周知,黄铁矿具有简单的立方体结构,其分子式为 FeS_2 , 其中 Fe^{2+} 常被 Co^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Pb^{2+} 和 Bi^{2+} 离子所替代,而元素 S^{2-} 通常被 Se^{2-} 、 Te^{2-} 、 As^{3-} 和 Sb^{3-} 离子替代(Deer, 1992; Craig et al., 1998)。本次研究中,测定了黄铁矿中 ^{34}S 、 ^{49}Ti 、 ^{51}V 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{72}Ge 、 ^{75}As 、 ^{77}Se 、 ^{97}Mo 、 ^{107}Ag 、 ^{111}Cd 、 ^{115}In 、 ^{118}Sn 、 ^{121}Sb 、 ^{122}Te 和 ^{208}Pb 。在这些元素中,大宝山多金属矿床中最富集的为 Co 、 Ni 、 As 、 Se (通常大

于 10×10^{-6}), 而其他元素如 Cu 、 Zn 、 Mo 、 Sb 、 Sn 含量相对较低(许多低于 1×10^{-6})。

从表 3、黄铁矿微量元素时间分辨率剖面图(图 5)、黄铁矿微量元素双变量图解(图 6)可以看出,斑岩矿化中无论浸染状(如样品 DR-2)还是细脉状黄铁矿(如样品 6004-12), Co 、 Ni 、 As 、 Se 与 Fe 具有一致的变化趋势(图 5a, c), 说明这些元素是以类质同像的形式赋存于黄铁矿晶格中。据前人(Deer, 1992; Craig et al., 1998)的研究, Co 和 Ni 替代黄铁矿中的 Fe , 而 As 、 Se 和 Sb 可以替代黄铁矿中的 S 。斑岩矿化中 Cu 、 Zn 和 Sn 多以局部“峰”出现(图 5b, d), 由于 Cu 、 Pb 、 Zn 为亲铜元素, 很难与 Fe 进行类质

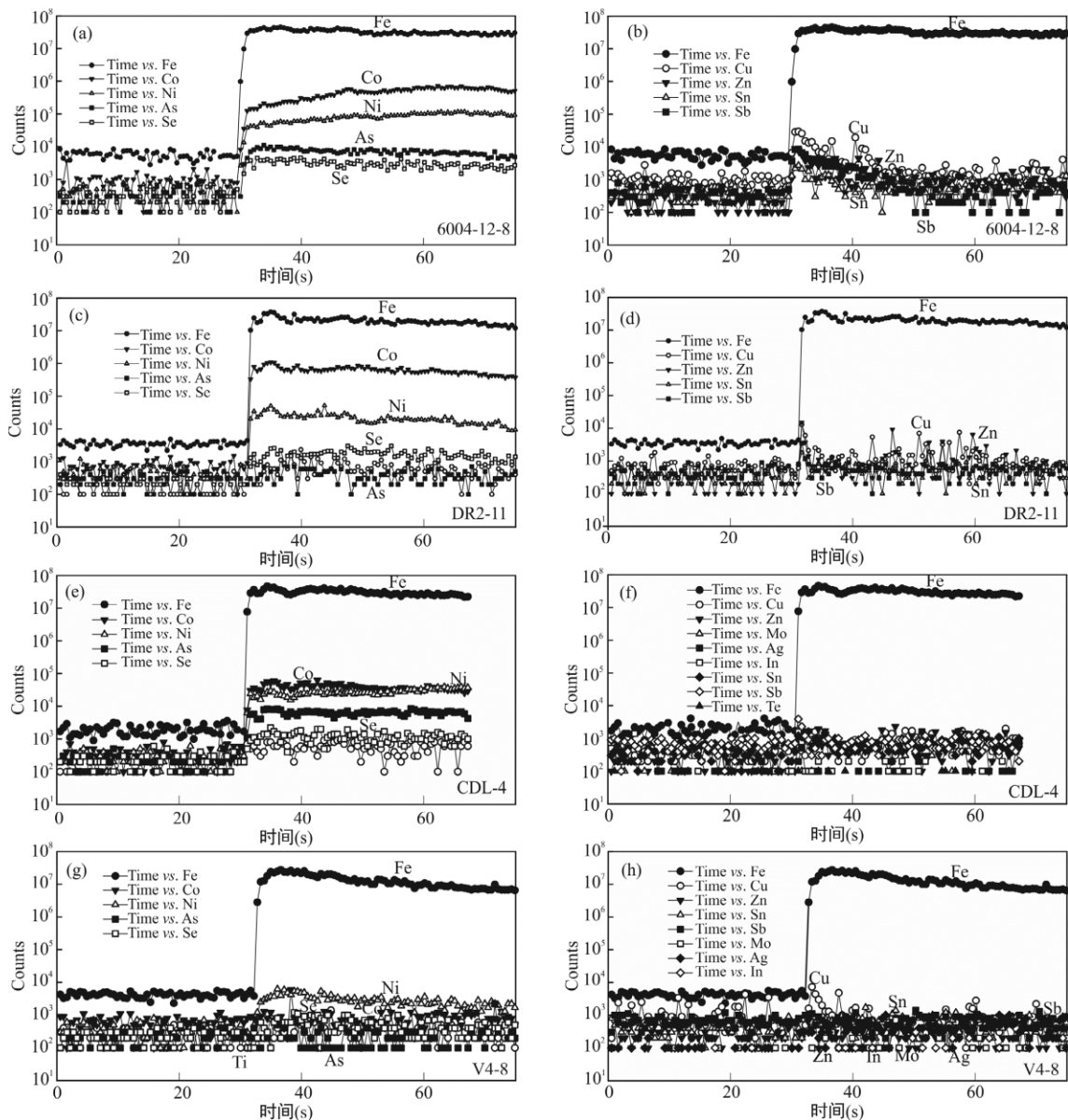


图 5 黄铁矿微量元素时间分辨率剖面图
Fig.5 Time-resolved depth profiles of pyrite

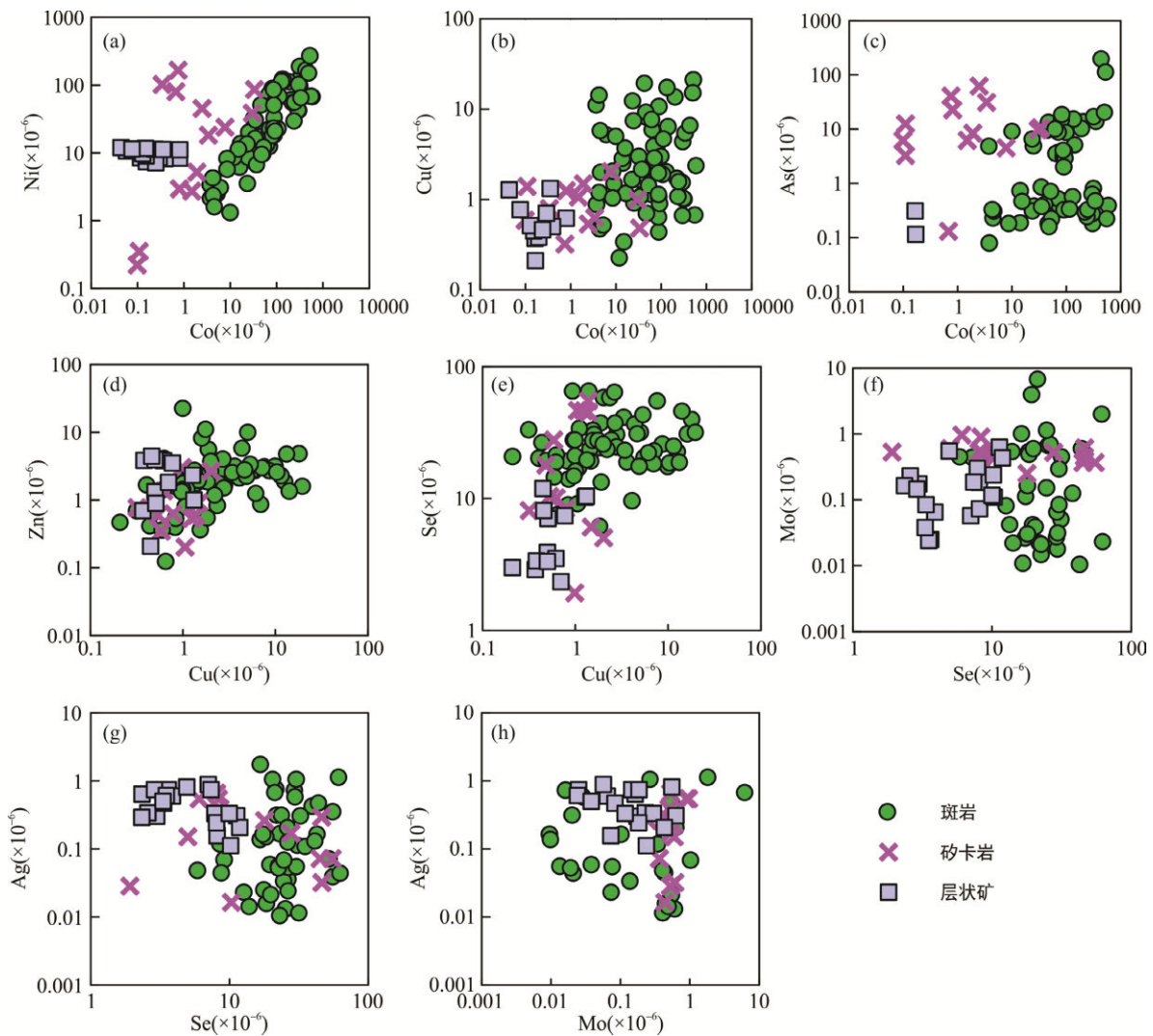


图 6 大宝山多金属矿床不同类型矿化中黄铁矿微量元素双变量图解

Fig.6 Binary plots of trace elements in pyrite from different mineralization types of the Dabaoshan polymetallic deposit

同象替代, 表明其主要以微细粒矿物包裹体形式(结合矿物共生情况, 可能为黄铜矿、闪锌矿和锡石, 如图 6)赋存于黄铁矿中。

矽卡岩矿化中的黄铁矿(图 5e, f, 样品 CDL4)Co、Ni、As、Se、Mo 变化趋势和 Fe 一致, 而 Cu、Zn、In、Sb 大多低于检测限。此类矿化中 Co、Ni、Mo 主要替代黄铁矿中的 Fe, 而 As、Se 主要替代黄铁矿中的 S。

层状似层状硫化物矿化中只有 Ni、Se 与 Fe 的趋势一致(如图 5g, h, 样品 V4-8), 其他元素如 Co、Cu、Zn、Mo、Ag 含量较低, Sn、As、In、Sb 大多低于检测限。值得注意的是, 这种矿化的黄铁矿中 Ag 的含量虽低, 但变化相对比较均匀, 这可能与 Ag 大多赋存于方铅矿中, 而该种矿化中见有黄铁矿与方铅矿共存的现象(古菊云等, 1984; 杨振强, 1997)。

4.2 对成矿过程物理化学环境的指示

温度控制了黄铁矿中微量元素的种类和含量, 一般来说, 形成温度越高, 黄铁矿中所含微量元素种类越多, 且其含量均较高, 而相反温度越低, 所含微量元素种类则相对较少, 其含量亦会降低(Craig et al., 1998; Large et al., 2007; Keith et al., 2016)。Co 和 Ni 在黄铁矿中可类质同像替代 Fe 而形成 CoS_2 和 NiS_2 , 由于 Co-S 键和 Ni-S 键键距大于 Fe-S 键键距, 导致黄铁矿晶胞参数加大, 形成 FeS_2 - CoS_2 的连续固溶体系列和 FeS_2 - NiS_2 的不连续固溶体系列, 高温则有利于类质同像的进行(严育通等, 2012)。如图 6a~c 斑岩矿化黄铁矿中 Co 明显高于其他两种矿化类型的黄铁矿中 Co, 说明其成矿温度较高, 同时 Ni 在成因存在争议的层状似层状硫化物矿化中具有较窄的变化范围, 是由于 NiS_2 - FeS_2 形

成的是不连续固溶体系列,因此 Ni 类质同像替代有限。宋学信和张景凯(1986)对中国各种成因的黄铁矿的微量元素特征研究后,认为 Se 从斑岩铜矿床→矽卡岩热液矿床→沉积和层控矿床呈降低趋势,这与本次研究结果基本一致(如图 6e~g),这也可能反映了 3 种类型成矿时温度呈降低的趋势。

除此之外,斑岩矿化中的黄铁矿的微量元素种类较多,且部分微量元素含量在这 3 种类型矿化中相比亦较高(如 Co、Ni、Cu、As 和 Se),而在层状似层状矿化中黄铁矿的微量元素只有 Ni 和 Se 含量仍在 $(n-10) \times 10^{-6}$,其他元素如 Co、Cu、Zn、Mo、Ag 和 Sn 含量相对较低,甚至 As、In 和 Sb 低于检测限。因此,相比而言,斑岩矿化中黄铁矿的形成温度要明显高于层状似层状矿化中黄铁矿的形成温度。

4.3 对区域成矿的指示

如上所述,大宝山多金属矿床中,不同矿化类型中黄铁矿微量元素组成整体具有递变的趋势。但斑岩矿化中黄铁矿的微量元素地球化学特征明显可以与矿床成因存在争议的层状似层状矿化中的黄铁矿微量元素区分,和近些年报道的应用 LA-ICP-MS 分析的来自其他如斑岩型矿床(Reich et al., 2013; Cioacă et al., 2014)、黑色页岩型矿床(Mukherjee and Large, 2017)、太古宙金矿床(Agangi et al., 2015; Gao et al., 2015)、沉积矿床(Large et al., 2014)、VHMS 矿床(Belousov et al., 2016)和造山带型金矿床(Belousov et al., 2016)中黄铁矿均值的对比,大宝山多金属矿床黄铁矿中微量元素明显偏低;其次,和本区热水喷流沉积和叠加改造成矿的大降坪黄铁矿床相比,仍有明显的不同,这也说明尽管二者均显示与热水沉积作用有关(葛朝华和韩发, 1986; 宋世明, 2011; Ye et al., 2014),但二者地质背景以及控矿模式仍存在不同,显示了该区域矿床的特殊性。

该区位于中国东南部加里东隆起区之间的拗陷带中,受泥盆、石炭纪地层控制,分布了一系列层状硫化物矿床(葛朝华和韩发, 1986; 顾连兴等, 2003),如江西城门山、武山、东乡、永平,安徽马山、铜官山、新桥、冬瓜山和广东大降坪、西牛、大宝山等,该类层状似层状矿体的赋矿围岩大多为一套巨厚陆源碎屑岩和碳酸盐岩系,而矿体大多赋存于碎屑岩向碳酸盐岩的过渡部位。这种过渡部位一般出现在断陷作用初期阶段,断陷带中火山活动相对较弱。加上底板围岩大多为砂岩(如大宝山地区,主要为泥盆系桂头群和金鸡岭群的紫红色砂岩),不利于热液交代,矿床大多受同熔型花岗岩的改造和叠加,

形成层状似层状矿化、矽卡岩矿化和斑岩矿化在小范围内共存的现象。据顾连兴等(2003)研究,从成矿地质背景来看,这种层状似层状与同时代的海相火山岩有关,尽管有些火山岩已有确凿证据确认(如新桥、武山和东乡等),而有的尚未见到(如铜官山、马山)。

因此,大宝山多金属矿床的成矿过程至少经历了两个阶段:

- (1) 泥盆纪:海底火山喷发,在断陷盆地处形成了层状似层状矿化的最初矿胚;
- (2) 燕山期:深源物质在地壳深部发生部分熔融,且受到陆壳物质强烈混染,成矿流体多期次对原生矿体叠加和改造,在岩体内及接触带形成斑岩型钼(钨)矿床,与灰岩接触处形成矽卡岩型钨(钼)矿床,并对层状似层状矿体进行叠加改造。

5 结 论

(1) 大宝山多金属矿床黄铁矿中相对富集的微量元素为 Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、In、Sn、Sb。不同类型矿化中的黄铁矿具有不同的微量元素特征:斑岩矿化中的黄铁矿相对富集 Co、Ni、As、Se,主要以类质同像替代黄铁矿中的 Fe 和 S,而含量较低的 Cu、Zn、Sn、Sb 则以微细粒矿物包裹体形式赋存;矽卡岩矿化中的黄铁矿相对富集 Co、Ni、As、Se、Mo 以及较低含量的 Cu、Zn;层状似层状硫化物矿化中的黄铁矿则相对富 Ni 和 Ag。

(2) 大宝山多金属矿床中黄铁矿微量元素特征可以用于 a)研究黄铁矿中微量元素的赋存状态;b)指示成矿过程中物理化学条件;c)示踪区域成矿特质来源和成矿过程。

(3) 大宝山多金属矿床中黄铁矿微量元素特征不同于近年来报道的应用 LA-ICP-MS 所研究的其他硫化物矿床,说明了该区成矿的特殊性。同时,又有别于区域上热水喷流沉积和叠加改造成矿的大降坪黄铁矿床。大宝山多金属矿床中斑岩矿化、矽卡岩矿化和层状似层状矿化共存于小范围内,说明其成矿过程的特殊性,层状似层状矿化经历了泥盆纪海底火山喷发,在断陷盆地处形成的层状似层状矿胚,后又受到燕山期深源物质和多期次成矿流体的叠加改造。

致谢:感谢中国科学院广州地球化学研究所陈华勇研究员和中国科学院地球化学研究所叶霖研究员在审稿过程中提出的建设性意见;感谢大宝山矿业有

限公司陈克琴、杨富初和王要武等在野外工作中给予的大力支持;感谢澳大利亚 James Cook 大学 AAC 中心胡毅、Kevin Blake 博士的有益讨论以及 Shane Askew 和 Jen Whan 博士在实验过程中的热情帮助。

参考文献(References):

- 陈学明. 1992. 粤北地区层控矿床的构造演化成矿模式和找矿预测. 北京: 地质出版社: 3-7.
- 戴塔根, 张德贤, 卜建才. 2015. 大宝山多金属矿床成因再议. 矿物学报, (S1): 198.
- 傅晓明, 张德贤, 戴塔根. 2016. 粤北大宝山北部九曲岭花岗岩锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素特征. 大地构造与成矿学, 40(6): 1299-1309.
- 葛朝华, 韩发. 1986. 大宝山铁-多金属矿床的海相火山热液沉积成因特征. 矿床地质, 5(1): 1-12.
- 古菊云, 吴琼英, 廖雪苹. 1984. 大宝山大陆次火山-火山活动和矿床成因的初步研究. 地质与勘探, 20(3): 2-8.
- 顾连兴, 胡文瑄, 倪培, 何金祥, 徐跃通, 陆建军, 林春明, 李伟强. 2003. 再论大陆地壳断裂拗陷带中的华南型块状硫化物矿床. 高校地质学报, 8(4): 592-608.
- 黄书俊, 曾永超, 贾国相, 陈远荣. 1987. 论广东大宝山多金属矿床的成因. 地球化学, 15(1): 27-35.
- 刘孝善, 周顺之. 1985. 广东大宝山中泥盆世火山岩与层状菱铁矿、多金属矿床成矿机制分析. 南京大学学报(自然科学版), 21(2): 348-360.
- 毛伟, 李晓峰, Brian Rusk. 2015. 广东大宝山斑岩钼矿热液体系演化研究. 矿物学报, (S1): 49.
- 毛伟, 李晓峰, 杨富初. 2013. 广东大宝山多金属矿床花岗岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年及其地质意义. 岩石学报, 27(12): 4104-4120.
- 邱世强. 2012. 关于大宝山层状多金属矿床成因的初步探讨. 地质论评, 27(4): 333-340.
- 瞿泓滢, 陈懋弘, 杨富初, 高志辉, 王要武, 赵海杰, 余长发. 2014. 粤北大宝山铜多金属矿床中层状铜矿体的成矿时代及其成因意义. 岩石学报, 28(1): 152-162.
- 宋世明. 2011. 广东大降坪和大宝山硫化物矿床多元同位素与稀土元素地球化学示踪研究. 南京: 南京大学博士学位论文: 1-153.
- 宋学信, 张景凯. 1986. 中国各种成因黄铁矿的微量元素特征 // 中国地质科学院矿床地质研究所文集: 1-10.
- 伍静, 王广强, 梁华英, 黄文婷, 林书平, 邹银桥, 孙卫东, 王要武. 2014. 粤北大宝山矿区加里东期火山岩的厘定及其地质意义. 岩石学报, 30(4): 1145-1154.
- 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 张娜, 闫丽娜. 2012. 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. 地学前缘, 19(4): 214-226.
- 杨振强. 1997. 大宝山块状硫化物矿床成因: 泥盆纪海底热事件. 华南地质与矿产, 12(1): 7-17.
- 姚德贤. 1983. 大宝山——海底火山沉积多金属矿床. 中国地质, 10(7): 18-21.
- 姚德贤, 曾令初. 1996. 论大宝山矿床成因. 南方钢铁, 17(5): 17-21.
- 叶甜, 李诺. 2015. 黄铁矿原位 LA-ICP-MS 微量元素分析在金矿床中应用. 地质科学, 50(4): 1178-1199.
- 张德贤. 2011. 澳大利亚昆士兰州北部 Ernest Henry 铁氧化物型铜金 (IOCG) 矿床物理化学特征及磁铁矿微量元素地球化学特征——对全球 IOCG 矿床成因的启示. 长沙: 中南大学博士学位论文: 1-373.
- 张德贤, 曹汇, 曾敏, 许明珠, 李广旭, 星显宏. 2016. 新疆“帕米尔式”铁矿床成因与成矿背景分析. 岩石学报, 32(12): 3847-3864.
- 周栋, 包志伟, 姚军明, 曾令君, 赵太平. 2015. 豫西卢氏八宝山铁铜多金属矿床黄铁矿成分研究. 大地构造与成矿学, 39(1): 128-138.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 范裕, David R Cooke. 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.
- 祝新友, 韦昌山, 王艳丽, 廖震, 蔡锦辉, 高志辉. 2011. 广东大宝山钼钨多金属矿床成矿系统与找矿预测. 矿产勘查, 2(6): 661-668.
- 庄明正. 1983. 大宝山多金属矿田矿床类型及成矿作用探讨. 地质与勘探, 19(8): 9-16.
- 庄明正. 1986. 大宝山多金属矿床成矿条件及矿床成因探讨. 地质与勘探, 22(5): 27-31.
- Agangi A, Przybyłowicz W and Hofmann A. 2015. Trace element mapping of pyrite from Archean gold deposits—A comparison between PIXE and EPMA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 348: 302-306.
- Belousov I, Large R R, Meffre S, Danyushevsky L V, Steadman J and Beardmore T. 2016. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. *Ore Geology Reviews*, 79: 474-499.
- Chen L, Li X H, Li J W, Hofstra A H, Liu Y and Koenig A E. 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. *Mine-*

- ralium Deposita*, 50(6): 643–656.
- Cioacă M E, Munteanu M, Qi L and Costin G. 2014. Trace element concentrations in porphyry copper deposits from Metaliferi Mountains, Romania: A reconnaissance study. *Ore Geology Reviews*, 63(1): 22–39.
- Craig J R, Vokes F M and Solberg T N. 1998. Pyrite: Physical and chemical textures. *Mineralium Deposita*, 34(1): 82–101.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Chrysosoulis S L, Walshe J and Ewing R C. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644–670.
- Deer W A. 1992. An Introduction to Rock-Forming Minerals. Longman Scientific & Technical: 509–517.
- Franchini M, Mcfarlane C, Maydagán L, Reich M, Lentz D R, Meinert L and Bouhier V. 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(2): 366–387.
- Gao J, Jackson S, Dubé B, Kontak D and Souza D. 2015. Genesis of the Canadian Malartic, Cote Gold, and Musselwhite gold deposits: Insights from LA-ICP-MS element mapping of pyrite // Dubé B and Mercier-Langevin P. Targeted Geoscience Initiative 4: Contributions to the Understanding of Precambrian Lode Gold Deposits and Implications for Exploration. Geological Survey of Canada, Open File 7852: 157–175.
- Hou L, Peng H, Ding J, Zhang J, Zhu S, Wu S, Wu Y and Ouyang H. 2016. Textures and in Situ Chemical and Isotopic Analyses of Pyrite, Huijiabao Trend, Youjiang Basin, China: Implications for Paragenesis and Source of Sulfur. *Economic Geology*, 111(2): 331–353.
- Jackson S. 2001. The application of Nd: YAG lasers in LA-ICP-MS principles and applications of laser ablation-mass spectrometry in the earth. Mineralogical Association of Canada Short Course Series 29. Canada, Quebec: 29–45.
- Keith M, Häckel F, Haase K M, Schwarz-Schampera U and Klemd R. 2016. Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents. *Ore Geology Reviews*, 72(11): 728–745.
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P and Thomas H. 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.
- Large R R, Halpin J A, Danyushevsky L V, Maslennikov V V, Bull S W, Long J A, Gregory D D, Lounejeva E, Lyons T W and Sack P J. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 389(1): 209–220.
- Large R R, Maslennikov V V, Robert F, Danyushevsky L V and Chang Z. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena Gold Province, Russia. *Economic Geology*, 102(7): 1233–1267.
- Mukherjee I and Large R. 2017. Application of pyrite trace element chemistry to exploration for Sedex style Zn-Pb deposits: McArthur Basin, Northern Territory, Australia. *Ore Geology Reviews*, 81: 1249–1270.
- Reich M, Deditius A, Chrysosoulis S, Li J W, Ma C Q, Parada M A, Barra F and Mittermayr F. 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104(1): 42–62.
- Wang L, Hu M G, Yang Z, Qu W J, Xia J L and Chen K X. 2011. U-Pb and Re-Os geochronology and geodynamic setting of the Dabaoshan polymetallic deposit, northern Guangdong Province, South China. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 40–49.
- Wang L and Zhu Y. 2015. Multi-stage pyrite and hydrothermal mineral assemblage of the Hatu gold district (west Junggar, Xinjiang, NW China): Implications for metallogenic evolution. *Ore Geology Reviews*, 69: 243–267.
- Ye L, Cook N J, L C C, Liu Y, Zhang Q, Liu T, Gao W, Yang Y and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188–217.
- Ye L, Liu T, Yang Y, Gao W, Pan Z and Bao T. 2014. Petrogenesis of bismuth minerals in the Dabaoshan Pb-Zn polymetallic massive sulfide deposit, northern Guangdong Province, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 82(3): 1–9.
- Zhang J, Deng J, Chen H Y, Yang L Q, Cooke D, Danyushevsky L and Gong Q J. 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.

Trace Element Record of Pyrite from Diverse Deposits—Examples from the Dabaoshan Polymetallic Deposit of Northern Guangdong, South China

FU Xiaoming¹, ZHANG Dexian¹, DAI Tagen¹ and GAO Jianfeng²

(1. MOE Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitor, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China)

Abstract: The Dabaoshan polymetallic deposit, located in the middle Nanling metallogenic belt, is an important and representative W-Mo-Cu-Pb-Zn deposit in the northern Guangdong. The deposit is characterized by a complex combination of ore-forming elements, containing 0.86 Mt Cu, 0.85 Mt Zn, 0.31 Mt Pb, 0.14 Mt WO₃ at grades of 0.86%, 12%, 1.77% and 0.12%, respectively. Due to different mineral association and occurrence, mineralization at Dabaoshan can be defined as three types: porphyry W-Mo mineralization, skarn Mo-W mineralization and strata-bound sulfide mineralization. Pyrite from the three-mineralization types has different textures and element compositions. EMPA mapping analysis suggested that distribution of Co, Ni, and As is nearly homogeneous, whilst As in pyrite from the stratabound sulfides shows weak irregular zoning. LA-ICP-MS analyses of pyrite suggested that the three type have distinctive trace element characteristics even though the concentrations of the trace elements are relatively low. Cobalt, Ni, As and Se substitutes Fe and S in pyrite respectively while Cu, Zn, Sn Sb are mainly represented by chalcopyrite, sphalerite, cassiterite and stibnite inclusions enclosed in pyrite. Ni and Ag are rich in the pyrite from the stratabound mineralization. The results suggested that the trace element characteristic of pyrite can be used to: a) study the occurrence of trace element in pyrite; b) imply the chemical-physical conditions; c) trace the regional ore-forming substance and ore forming process. The stratabound mineralization is formed during the volcano eruption during the Devonian then and overprinted by the deep source material and multiple ore-forming fluids in the Yanshanian period.

Keywords: Dabaoshan; LA-ICP-MS; pyrite; trace element; metallogeny

《大地构造与成矿学》2018年(第42卷)第4期预目

(2018年8月15日出版发行)

地幔柱影响大陆板块漂移速率的数值模拟研究——对印度板块晚白垩世快速漂移的启示

..... 周永智, 王岳军, 皇甫鹏鹏, 李忠海

江西相山打鼓顶期流纹英安岩火山通道研究

黎广荣, 王 哲, 郭福生, 吴昌志, 杨庆坤, 张万良

北大别穹隆变形组构一期或多期形成: 来自韧性变形组构叠加数值模拟的证据

..... 高丽敏, 向必伟, 程 泓, 徐 晨, 孔令竹, 王润芳, 李 媛

饶阳凹陷中部地区古近纪构造变形及控制因素 ... 王余泉, 漆家福, 郑荣华, 苗全芸, 牛新杰, 陈 石, 高 园

粤东塌山斑岩型锡多金属矿床锆石及锡石 U-Pb 年代学、Hf 同位素组成及其地质意义

..... 闫庆贺, 王 核, 丘增旺, 王 敏, 慕生禄, 汪礼明, 卜 安, 李莎莎, 魏小鹏, 李 沛

滇东北乐红铅锌矿床构造成生发展及其控矿作用

崔峻豪, 韩润生, 王加昇, 任 涛, 吴永涛, 赵 冻