doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2022.06.011

## 胶状黄铁矿成因类型与鉴别特征

张宏睿<sup>1</sup>,杨立强<sup>1,2\*</sup> ZHANG Hongrui<sup>1</sup>, YANG Liqiang<sup>1,2\*</sup>

1.中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,北京100083;

2.自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室/山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室/山东省地质科学研究院,山东济南250013

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Ministry of Natural Resources Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization/Key Laboratory of Metallogenic-Geologic Processes and Comprehensive Utilization of Minerals Resources in Shandong Province/Shandong Institute of Geological Sciences, Ji' nan 250013, Shandong, China

摘要:胶状黄铁矿广泛分布在多种地质体中,对其成分标型进行深入研究可以获得大量成因信息。通过分析胶状黄铁矿的矿物形态、晶体结构,并利用 Fe-S、Co-Ni、S-Se、Se-Te 和 8<sup>34</sup>S 图解,对胶状黄铁矿的组成特征进行对比研究,可以有效区分其成因类型。沉积成因的胶状黄铁矿多呈球形、椭球状和团块状的聚合形态,Co/Ni<I,S/Se>2.5×10<sup>4</sup>,Se/Te<0.45,8<sup>34</sup>S 值变化范围较宽(-13‰~+13‰),显微镜下常具有鲕粒替代的假象结构。热液成因的胶状黄铁矿多呈不规则的脉状,微观结构常具有一定的定向性,1<Co/Ni<5,S/Se<2.5×10<sup>4</sup>,Se/Te>0.45,其中岩浆热液成因的胶状黄铁矿 Co/Ni、S/Se 和 Se/Te 均高于变质热液成因,8<sup>34</sup>S 值范围较窄,通常集中于 0~5‰。沉积成因的胶状黄铁矿成核和晚期环带生长的过程主要发生在厌氧的早期成岩阶段,在硫酸盐还原菌的作用下结晶出纳米粒级的微晶黄铁矿,H<sub>2</sub>S 存在的厌氧环境中,Cu、Zn、Mo 等金属元素以硫化物固溶体的形式进入结晶的纳米级黄铁矿颗粒而富集。而热液成因的胶状黄铁矿可作为一种载体矿物,Au、As 等元素按层状-岛状生长模型赋存在胶状黄铁矿的生长环带中;中低温条件下可相变为磁黄铁矿等矿物,进一步促进 Cu 等元素沉淀。 关键词:胶状黄铁矿;热液成因;沉积成因;地球化学特征;成矿指示

**中图分类号:**P578.2<sup>+</sup>92 文献标志码:A 文章编号:1671-2552(2022)06-1039-14

## Zhang H R, Yang L Q. Genetic types and identification characteristics of colloform pyrite. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(6):1039–1052

**Abstract:** Colloform pyrite is widely distributed in various geological bodies and the genetic information can be obtained by in-depth study of its classification type. By comparing and analyzing the morphology, the internal structure and geochemical features, the hydrothermal and sedimentary colloform pyrite can be effectively distinguished. In combination with the mapping method of Fe-S, Co-Ni, S-Se, Se-Te and sulfur isotope mapping proposed in this paper, the trace characteristics of colloform pyrite of various genetic types were compared. The colloform pyrite of sedimentary origin is mostly spherical, ellipsoidal and agglomerated, with Co/Ni < 1, S/Se >  $2.5 \times 10^4$ , Se/Te <0.45, and a wide-ranging  $\delta^{34}$ S ratio(-13‰ ~ +13‰). Under the microscope, mineral isomorphism of clay are often observed. The colloform pyrite of hydrothermal origin mostly occurs as irregular veins and has a certain orientation, with 1 < Co/Ni < 5,

收稿日期:2021-06-27;修订日期:2021-08-04

资助项目:国家重点研发计划项目《克拉通典型地区岩石圈三维物质架构的示踪方法》(编号:2019YFA0708603)、高等学校学科创新引智 计划项目《成矿动力学》(编号:BP0719021)和中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室专项基金《岩浆→热液矿床》 (编号:MSFGPMR201804)

作者简介:张宏睿(1997-),男,在读硕士生,矿床学专业。E-mail:2601498017@qq.com

<sup>\*</sup>通信作者:杨立强(1971-),男,教授,博士生导师,从事矿床学及矿产普查与勘探的教学和科研工作。E-mail:lqyang@cugb.edu.cn

lower S/Se ratio(  $< 2.5 \times 10^4$ ), and the Se/Te ratio more than 0.45, as well as a narrow range of <sup>34</sup>S ratio(0 ~ 5‰). Among them, the colloform pyrite Co/Ni, S/Se and Se/Te of magmatic hydrothermal origin are all higher than the metamorphic hydrothermal origin. The nucleated and growing process of sedimentary colloform pyrite origin is under the anaerobic condition. In the bacterial sulfate reduction zone with the H<sub>2</sub>S, metal elements such as Cu, Zn and Mo are enriched in the crystalline nano-sized pyrite particles in the form of sulfide melt. The colloform pyrite of hydrothermal origin can be used as a mineral carrier. Au, As and other elements occur in the zone of colloform pyrite as a consequence of heteroepitaxial Stranski-Krastanov growth. The mineralogical phase can be changed into pyrrhotite under the lower temperature, which promotes the precipitation of copper.

Key words: colloform pyrite; sedimentary origin; hydrothermal origin; geochemistry features; mineralization mechanism

胶状黄铁矿属于黄铁矿的一种,分子式为 FeS<sub>2</sub>,形态通常较复杂,因在成矿过程中发生不同成 分的胶体物质的周期性沉淀,生成平行的同心条 带。随着成岩成矿活动的温度降低,发生收缩,形 成弯曲、皱纹和裂缝,使表面呈肾状、葡萄状、球状、 结核状等形态,而内部依旧保持同心条带状,这种 形态的黄铁矿通常称为胶状黄铁矿<sup>[1-5]</sup>。

胶状黄铁矿在矿体中是一种非常常见的硫化物,有许多不同的存在形式,包括立方体形{100}、 五角十二面体形{210}、八面体{111}及它们的集合体等<sup>[6-8]</sup>。受环境影响,通常具有多种不同的生长现象,例如扁平的晶形<sup>[9]</sup>、棱角状晶形<sup>[10]</sup>和胶状结构<sup>[4]</sup>。胶状黄铁矿的微晶颗粒极细小,粒度在纳米 至亚微米级别,因其具有极易氧化的特点,较难进行单矿物的分离和挑选<sup>[11-13]</sup>。

Lebedev<sup>[14]</sup>最早提出沉积成因的胶状黄铁矿概 念,指出胶状结构的黄铁矿可能由碳酸盐鲕状或鲕 绿泥石鲕粒假象替代形成,其球粒和肾状单矿物集 合体都能从真溶液和胶体溶液中结晶<sup>[15-16]</sup>。此后, 许多学者研究了不同层状区域胶状黄铁矿的形态、 组成和优先增长方向<sup>[17-18]</sup>,并针对胶状结构同心环 带的形成过程进行了高分辨率成像和连续原位定 量分析,提出了过饱和和过冷条件下结晶,以及与 成岩成矿环境的物理化学条件变化有关的热液 成因<sup>[19-22]</sup>。

前人通过矿物学观察、地球化学等方法对不同 地质体中的胶状黄铁矿进行了研究<sup>[19,23-25]</sup>,但在胶 状黄铁矿成因类型的矿物学特征、指标判别等方面 仍存在较大争议<sup>[25-28]</sup>,制约了对胶状黄铁矿成因及 矿床成因机制的研究。本文对前人数据进行了整 理统计,将胶状黄铁矿的成因划分为同生沉积和热 液成因 2 种类型,并进一步揭示胶状黄铁矿成因类 型在矿物成因、沉积环境、成矿机制等方面的指示 意义。

## 1 胶状黄铁矿成因类型及矿物学特征

## 1.1 沉积成因矿物学特征

沉积成因的胶状黄铁矿主要呈稳定的层状分 布于岩石中,黑褐色,致密块状,不透明,硬度为6~ 6.5,常与菱铁矿、白铁矿等铁氧化物共同构成同生 沉积胚胎矿层(表1)。沉积成因的胶状黄铁矿主要 赋存在太古宇或奥陶系中,岩性主要包括砂页岩、 泥岩、白云岩等,年代主要集中在 2500~3200 Ma 或 445~780 Ma 之间<sup>[2,8-12]</sup>,形态上常具有同心环带状、 透镜状、扇形环状、似叠层石状等(图版 I-a),部分 具有球状构造、皮壳状等生物作用的现象,部分在 同心环中可见微粒黄铜矿等金属矿物颗粒[16,19,38] (图版 I-b)。部分学者发现,胶状黄铁矿的形态与 远古时期沉积岩中的碳酸盐鲕粒或绿泥石鲕粒近 似,两者均具有一个核部及同心环带结构,因此从 矿物形态上认为,早期沉积形成的鲕粒颗粒为经过 后期的硫化作用,被假象代替而成<sup>[30]</sup>(图版 I-a)。 沉积成因胶状黄铁矿的胶状结构和团球状的黄铁 矿虽然都是由黄铁矿纳米颗粒聚合而成,但后者由 典型的球状或椭球状构成,生长环带并不发育,颗 粒的形态和边缘清晰可见[31]。

透射电子显微镜显示,沉积成因的胶状黄铁矿 具有明显的结晶特征,颗粒主要呈片状,少量呈他 形粒状(图版 I -c、d),颗粒连续具有渐变过渡的同 心环带结构特征。成分上,沉积成因的胶状黄铁矿 组成元素主要为 Si、O、Al、K、C、Mg 等<sup>[37]</sup>(图版 I e),表明沉积成因的胶状黄铁矿颗粒主要为晶体结 构立方体的微晶黄铁矿聚合而成,并带有伊利石等 粘土微颗粒和有机质复合颗粒<sup>[39]</sup>。

### 1.2 热液成因矿物学特征

热液成因的胶状黄铁矿主要分布于构造裂隙 中,呈不规则团块状、脉状(图版Ⅱ-a、b),反映其形 成时处于较强的构造脉动中<sup>[2,22]</sup>。热液成因的胶状



a.沉积成因胶状黄铁矿手标本照片<sup>[30]</sup>;b.胶状黄铁矿具细小的同心环带<sup>[36]</sup>;c.同心叠层状胶状黄铁矿替代碳酸盐鲕粒<sup>[30]</sup>;d.胶状 黄铁矿同心环带中含有银金矿等金属矿物<sup>[12]</sup>;e.TEM 照片显示主要为片状和他形粒状结构的颗粒组成<sup>[37]</sup>;f.e 图中方框区域的 TEM 照片和g 区域 EDS 分析<sup>[37]</sup>。Qtz—石英;Py—黄铁矿;el—银金矿

黄铁矿有时略早于石英-多金属硫化物阶段,呈单 独阶段出现,但多数情况下形成于热液成矿期的石 英-多金属硫化物阶段的后期,其同心环状的环带 中可见银金矿、黄铜矿等金属矿物(图版Ⅱ-c),核 部黄铁矿结晶较好,热液结晶晚期黄铁矿通常受构 造应力、热液多期活动等影响定向结晶,方向通常 垂直于环带方向(图版Ⅱ-d),反映出多期热液活动 对黄铁矿晶形的改造作用[41]。

产出于 VMS 矿床中的胶状黄铁矿常赋存在镁 铁质火山碎屑岩中,手标本上具有环状、层状结构, 镜下显示似胶状的核部和韵律环状的外围,外层黄 铁矿微晶存在重结晶现象,有时被黝铜矿、方铅矿, 或少量黄铜矿替代<sup>[8,23-24,33]</sup>;产出于 SEDEX 矿床中 的胶状黄铁矿常赋存在细碎屑岩或碳酸盐岩中,区

#### 表1 胶状黄铁矿在不同地区的产状及成因类型

 Table 1
 Occurrence and genetic types of colloform pyrite in different areas

成因类型	1 矿床类型	产地	胶状黄铁矿特征	资料来源
沉积成因		南非太古界威特沃特斯兰德盆 地中砾岩	形状近球形,直径1~5 mm;同心环、胶状、放射状 结构,裂隙较多;含有石英、白云母等杂质	[12,30]
	古沉积岩	美国东部上泥盆统黑色页岩	鲕粒结构,并有黄铁矿化皮壳;被粗晶黄铁矿生长 胶结;含铁粘土矿物纹层	[19]
		加拿大萨斯克切温省奥陶纪温 尼伯组中前海砂岩	鲕粒结构,直径 0.2~10 m,存在黄铁矿和白铁矿的 交替纹层	[20]
		新西兰南部古近系—新近系砂 金矿	胶状、羽状结构;核部为黄铁矿微球粒,外围为大 量多圈层同心环放射状白铁矿	[31]
	SEDEX 矿床	澳大利亚新南威尔士州布罗肯 希尔型型矿床	同心环带状结构;层间夹杂有铁氧化物	[29]
	MVT 铅锌矿	美国密苏里州东南部 Casteel 矿床	胶状或同心环状结构;黄铜矿通过放射状裂隙贯 穿颗粒	[16]
<b>热液</b> 成因	矽卡岩型矿床	铜陵上泥盆统层状铜-金矿床	胶状结构,共中心分布,呈脉状分布	[32]
		土耳其东北部上白垩统 VMS 矿床	胶状结构,具有同心生长纹;黄铁矿部分替代黄铜 矿和闪锌矿	[24]
		新布伦维克省卢维考 VMS 矿床	环状、胶状结构;黄铁矿存在重结晶现象,并被黝 铜矿、方铅矿,或少量的黄铜矿替代	[16]
	VMS世床	俄罗斯南乌拉尔志留系 Yaman- Kasy VMS 矿床	层状或球状结构;黄铁矿存在破碎、重结晶的现象;局部被黄铜矿替代	[23]
		塞尔维亚 CokaMarinpolymetallic 矿床	结构由似胶状的核部和韵律环状的外围组成,外 层黄铜矿微粒	[33]
	(VMS)- SEDEX 矿床	南阿拉斯加州 Greens Crack 多 金属硫化物矿床	黄铁矿层不连续,核部黄铁矿结晶较好,外围呈拉 长状结晶,垂直于环带方向	[2]
	斑岩−浅成低温矿床	阿根廷 Agua Rica 斑岩-高硫低 温矿床	同心环状、胶状结构;核部富钴;核部存在金红石 和黄铜矿杂质	[34]
	现代海底热液硫化物 矿床	海底块状硫化物,帕纳雷阿岛	纹理呈放射状和似针状结构;白铁矿被明矾石和 蛋白石包裹	[35]

域尺度上黄铁矿层不连续,镜下显示核部黄铁矿结 晶较好,外围呈拉长状结晶,垂直于环带方向<sup>[2]</sup>;产 出于斑岩-低温浅成低温热液矿床中的胶状黄铁矿 常赋存在石英-绢云母化带,手标本上常呈亮黄白 的浸染状,镜下显示核部存在金红石和黄铜矿杂 质,微量元素显示其核部富钴<sup>[34]</sup>;产出于现代海底 热液硫化物矿床中的胶状黄铁矿常赋存在与热水 接触的内带,手标本纹理呈放射状和似针状结构, 镜下显示常被明矾石和蛋白石包裹<sup>[35]</sup>;产出于砂卡 岩型矿床中的胶状黄铁矿常呈脉状分布,且与黄铜 矿共生<sup>[32]</sup>。 扫描电镜照片显示,热液成因的胶状黄铁矿为 结晶成纳米粒级的极小矿物集合体松散堆积(图版  $\Pi -d$ ),构成复杂曲面的平行条带或同心圆状条带, 条带间界线不清,呈渐变过渡关系,并常在条带上 具有凝胶的收缩裂纹<sup>[3,39]</sup>。因此,热液成因的胶状 黄铁矿具有复杂的外表,且相比沉积成因的胶状黄 铁矿而言,核部的颗粒更细小(小于 0.1  $\mu$ m),颗粒 结合更紧密,常具有定向性的排布,矿物纳米级别 颗粒生长方向指向孔隙,既可作为资源,有重要的 价值,也能为研究提供有关贵金属的迁移、富集和 成矿元素<sup>[18]</sup>(图版  $\Pi -d$ )。



a.块状黄铁矿(Py1)和热液成因胶状黄铁矿(Py3)手标本照片<sup>[9]</sup>;b.块状黄铁矿(Py1)和热液成因胶状黄铁矿(Py3)镜下照片,边缘有自然金(箭头所指)<sup>[9]</sup>;c.胶状黄铁矿块状核部和同心环带中分布有定向的空隙<sup>[24]</sup>;d.胶状黄铁矿同心环带含有放射状排列的黄铁矿颗粒 (箭头所指)<sup>[34]</sup>;e.SEM照片显示胶状黄铁矿纳米粒级颗粒常与菱铁矿颗粒、自然金等矿物共生<sup>[37]</sup>;f.SEM照片显示晶体生长方向指向 孔隙,排布具定向性<sup>[40]</sup>

Table 2	Mineralogical	characteristics	of colloform	pyrite	with	different	origins
---------	---------------	-----------------	--------------	--------	------	-----------	---------

技术	沉积成因	热液成因				
SEM	纳米级黄铁矿微晶黄铁矿紧密聚合,带有伊利石等粘	纳米级黄铁矿微晶黄铁矿松散堆积,常与自然金、黄铜矿、菱铁矿等颗粒				
SEM	土颗粒和有机质复合颗粒	共生				
TEM	多数片状,少量呈他形粒状	粒状,排布呈定向性				
EDS	Si、O、Al、K、C、Mg等	Fe、O、C、Au、S等				

## 2 胶状黄铁矿地球化学特征

### 2.1 沉积成因胶状黄铁矿地球化学特征

胶状黄铁矿在形成过程中,受到流体物理化学 条件改变或环境因素的影响,大多数含有少量微量 元素,很少具有理想的 FeS<sub>2</sub>化学组成<sup>[42]</sup>。因此,对 胶状黄铁矿中微量元素进行研究,可以更好地揭示 不同成因类型条件下胶状黄铁矿的区别。黄铁矿 中 Fe/S 的理论值为 0.875,微量元素 Co、Ni、Se 和 Te 以类质同象的形式进入黄铁矿晶格中,无论是沉 积成因的胶状黄铁矿还是热液成因的胶状黄铁矿, 其 Fe/S 值都偏离 0.875 的理论值,黄铁矿实际值与 理论值的对比具有可靠的指示岩石和矿物成因意 义<sup>[23,43]</sup>(图 1-a)。

沉积成因的胶状黄铁矿在沉积过程中, Co和 Ni 元素由二价氧化成三价, 晶体场稳定能随之增长, 但 Co氧化的稳定能相比 Ni高, 表明前者的氧化反应比 后者更易发生,Co<sup>2+</sup>既易被氧化成Co<sup>3+</sup>,又可呈钴土 矿沉淀,从而使成矿溶液中的Co<sup>2+</sup>降低,Ni<sup>2+</sup>相对富 集,使沉积成因的胶状黄铁矿Co/Ni值小于1,平均 值为0.63(图1-b)。Se含量能很好地记录高温条件 下的沉淀作用<sup>144</sup>,因此Se/Te值对黄铁矿的成因也 具有指示意义。沉积成因的胶状黄铁矿中S/Se值大 于2×10<sup>4</sup>,Se/Te值小于0.45(图1-c、d)。

沉积成因的胶状黄铁矿的稳定同位素 δ<sup>34</sup>S 值 范围较宽(-13‰~+13‰),相邻颗粒间硫同位素组 成也存在明显的差别,通常由多种价态的硫组 成<sup>[46-47]</sup>。针对胶状黄铁矿的环带,δ<sup>34</sup>S 值从核部到 外层通常呈增加趋势,单薄层的 δ<sup>34</sup>S 值通常较均 一,指示成矿流体的化学组成在特定的时空中保持 不变<sup>[48]</sup>。生物沉积作用可为胶状黄铁矿的形成提 供物源,此作用对结晶过程起到了重要作用,与母 体硫酸盐流体相比,胶状黄铁矿更富集<sup>32</sup>S 而不是 <sup>34</sup>S,δ<sup>34</sup>S 值范围较宽、峰值较低,指示其形成过程可能



# Fig. 1 Comparison of geochemical characteristics of colloform pyrite with different genesis 1-古沉积岩;2-SEDEX型;3-MVT型;4-火山热液型;5-次火山热液型;6-岩浆热液型;7-变质热液型;8-卡林型

与微生物活动降解硫酸盐和大气的氧化作用有关。

## 2.2 热液成因胶状黄铁矿地球化学特征

热液成因的胶状黄铁矿引起微量元素变化的 主要原因,取决于熔浆中过渡金属离子进入结晶八 面体场的难易程度,即其八面体择位能<sup>[33,49]</sup>。以 Co 和Ni元素为例,Ni<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>的八面体择位能分别为 20.6 kCal/g 和 7.4 kCal/g,因此 Ni<sup>2+</sup>远比 Co<sup>2+</sup>易进 入结晶八面体场中导致 Ni 在岩浆岩中富集,加之 Ni 在地壳中的丰度(5.8×10<sup>-6</sup>)比 Co(1.8×10<sup>-6</sup>)高, 使岩浆岩中 Co/Ni<1,Ni 主要赋存在岩浆岩中,岩 浆期后热液中 Ni 含量减少, 而 Co 自然相对富集, 故以此作为成矿物质来源的岩浆期后热液矿床的 胶状黄铁矿,其Co和Ni含量变化较大(表3),Co/ Ni 值通常大于 1<sup>[43]</sup>(图 1-b)。此外,高温形成的胶 状黄铁矿中 Se 含量高于低温形成的胶状黄铁矿中 的 Se 含量,通常岩浆-热液成因的胶状黄铁矿中 Se 含量(20×10<sup>-6</sup>~50×10<sup>-6</sup>)高于沉积成因胶状黄铁矿 中的 Se 含量(0.5×10<sup>-6</sup>~2×10<sup>-6</sup>),所以热液成因的 胶状黄铁矿 S/Se 值偏低,通常低于2.5×10<sup>4[21]</sup> (图 1-c)。根据胶状黄铁矿形成过程中的流体来源 可划分为岩浆热液、火山热液、次火山热液、变质热 液和卡林型5类,其中岩浆热液主要为闪长岩等中 性岩浆演化而成,变质热液主要为混合岩化作用形 成的建造水和变质水[1,50],火山热液和次火山热液 主要与火山作用有关,卡林型与碳酸盐岩的成岩作 用有关。由于变质热液和卡林型成因的胶状黄铁 矿在成岩和变质共同作用下形成,温度低于岩浆热 液,Co发生类质同象也很弱,且含量也较低,因此 变质热液的 Co/Ni 平均值为 0.452 和0.669,低于岩 浆热液成因中的 Co/Ni 值(1.992)。同理,岩浆热 液成因中的 S/Se 值为 6.24×10<sup>-4</sup>左右,Se/Te 值为 0.4766,低于变质热液的 S/Se 值(11.7×10<sup>-4</sup>)和 Se/ Te 值(0.83),而火山热液和次火山热液成因中的 Co/Ni(1.47~2.95)和 S/Se 值(1.32)较高,与岩浆 热液成因的比值相近。微量元素含量和比值可以 较准确地判别胶状黄铁矿的成因类型和生长环境, 但也需要考虑地质体的成岩矿化作用、同位素地球 化学等。

热液成因的胶状黄铁矿硫同位素  $\delta^{34}$ S 平均值 较低,集中于 0~5‰,因为地幔  $\delta^{34}$ S(平均值为 0)和 海水  $\delta^{34}$ S(平均值为+20‰)为 2 个重要硫同位素组 成均一的地球化学库。热液成因胶状黄铁矿的形 成需要围岩含铁矿物的硫化作用,消耗大量的 S 降 低金属硫络合物的溶解度而产生金沉淀,在矿物形 成过程中与岩浆过程(花岗岩、玄武岩等岩浆岩)具 有相近的硫源(图 2),因此硫同位素  $\delta^{34}$ S 值 偏低<sup>[9,51]</sup>。

## 3 胶状黄铁矿的指示意义

#### 3.1 沉积环境和成矿指示

沉积成因的胶状黄铁矿通常形成于同生作用 和成岩作用阶段,保存的矿物学和地球化学特征能 记录其结晶生长的物理化学条件,环带上不同薄层 的结晶特性记录了形成过程中环境条件的改变,为 地质过程的研究提供了重要信息<sup>[4,7,13]</sup>(表 4)。在 局限海盆或半封闭的陆缘海环境中,有机物质富 集、厌氧型微生物增加,使海水等沉积环境中氧气 含量降低,这种还原环境为微生物提供了长期充足

成因	类型 -	Fe/%		S/%		Co/10 <sup>-6</sup>		Ni/10 <sup>-6</sup>		Te/10 <sup>-6</sup>		Se/10 <sup>-6</sup>	
		AVG	S.D.	AVG	S.D.	AVG	S.D.	AVG	S.D.	AVG	S.D.	AVG	S.D.
沉积 成因	古沉积岩型	46.9	1.07	52.67	0.51	15.53	5.83	133.7	22.9	28.9	24.5	8.4	1.7
	SEDEX	47.16	0.84	53.31	0.93	15.59	4.66	128.8	5.1	19.59	15.1	4.8	3.1
	MVT	46.1	0.42	53.3	0.73	14.7	6.3	127.3	6.4	22.9	7.3	9.2	2.0
热液 成因	火山热液型	46.24	0.54	52.85	0.58	233.0	274.6	78.9	63.4	68.1	90.4	40.0	69.9
	次火山热液型	46.54	0.50	52.57	0.67	628.8	399.9	428	1630			240	165
	岩浆热液型	46.35	0.99	52.74	1.23	587.3	623.1	294.8	659.4	177.3	530.5	84.5	254.9
	变质热液型	46.82	0.86	52.69	0.74	58.8	73.8	130.0	116.0	5.4	1.7	4.5	3.9
	卡林型	45.09	1.70	51.25	2.99	603.3	836.6	902.0	1699	30.3	81.9	65.5	245.1

表 3 不同成因胶状黄铁矿主量和微量平均质量分数<sup>[45]</sup> Table 3 Geochemistry parameters of colloform pyrite from different areas and of different origins



图 2 不同成因胶状黄铁矿硫同位素特征值与不同岩性硫同位素值对比(数据来源同图 1)

Fig. 2 The sulfur isotope characteristic values of the different origins' colloform pyrites, compared with the different lithology

的电子供体<sup>[52]</sup>。还原性水体流动过程中,一方面还 原陆源碎屑中的三价铁为可溶性二价铁,另一方面 有机物质还原活化底部下伏围岩中的铁,在海盆中 成为沉积成因胶状黄铁矿的重要铁源(公式(1))。 硫酸盐还原菌在还原条件下,以聚集的有机质还原 海水硫酸盐,产生原始的生物硫化氢或硫离子(公 式(2)),海水沉积环境中较难直接结晶黄铁矿,硫 化氢离子与亚铁离子反应生成硫化亚铁(公式 (3)),硫化亚铁通过微生物电子传导作用或硫源加 入形成黄铁矿(公式(4)(5)),此时结晶形成的纳 米级颗粒状黄铁矿构成了胶状黄铁矿块状的核部。 硫化氢不足时,Fe<sup>2+</sup>易与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等离子反应形成菱铁 矿等共生金属矿物,这受海水中 S<sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup> 等比值影响<sup>[37,52]</sup>。

 $CH_2O + 2Fe_2O_3 + 7H^+ \rightarrow HCO_3^- + 4Fe^{2+} + 4H_2O$ (1)

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^{-} + HS^{-} + H^{+} \quad (2)$$

$$\operatorname{Fe}^{2^+} + \operatorname{HS}^- \to \operatorname{FeS}^+ + \operatorname{H}^+$$
 (3)

$$FeS + S \to FeS_2 \tag{4}$$

$$2\text{FeS} \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{e} + \text{Fe}^{2+} \tag{5}$$

一些变价元素(如 Fe、Mn)由于底水静滞还原 条件,可以由高价氧化物向低价态转变,此过程中 Fe、Mn 等氧化物形成氢氧化物的结晶矿物,沉积成 因的胶状黄铁矿此时主要进行核部成核过程(图 3a)<sup>[53]</sup>。有机物和硫酸根离子在沉积物细菌等作用 下发生硫酸盐还原作用,转化为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 HS<sup>-</sup>,此 过程通常发生在同生作用阶段,产生的 HS<sup>-</sup>会还原 FeS 形成 FeS<sub>2</sub>,同生作用阶段较短,沉积物相转变和 结构构造的变化主要发生在成岩阶段。成岩作用 阶段伴随排挤出沉积物中的水,成矿元素迁移到适 宜的环境中再沉淀<sup>[5]</sup>,其中同心环状的鲕粒结构后



图 3 沉积成因胶状黄铁矿化学反应示意图(a)及其成因模式(b)<sup>[30,37]</sup>

Fig. 3 Chemical reaction diagram(a) and its genesis model(b) of sedimentary colloform pyrite

期可能发生胶状结构的假象替代。细菌硫酸盐还 原带在 H<sub>2</sub>S 存在的缺氧环境下,Cu、Zn、Mo 等金属 元素以硫化物固溶体的形式进入结晶的纳米级黄 铁矿颗粒而富集<sup>[30]</sup>(图 3-b)。胶状黄铁矿的同心 环状、似花瓣状的形态,与生物活动、热液物理化学 条件等有密切关系,指示了一种高程度的硫过饱 和<sup>[38]</sup>。这种条件有利于成核,晶体成核速率比生长 速率快,低程度的硫过饱和会促进环带上微晶的 生长。因此,胶状黄铁矿外层中放射状细长的晶体 形态指示了低程度过饱和条件。前人针对沉积成 因胶状黄铁矿做了大量的研究,发现胶状黄铁矿的 外层同心环带较中心部分更富集 Mn、Mo、Au、Ag、 Sb、Pb、Cu 等微量元素,且富集的区域通常呈结晶 的纳米级粒状分布(图 4)<sup>[2,54]</sup>。晶粒大小的变化可



图 4 胶体黄铁矿反射光(a)、拉曼图像(b)和激光消融 ICP-MS 组成图(c)(利用炭质物质、石英的 1660 cm<sup>-1</sup>(G 峰) 和 463 cm<sup>-1</sup>特征光谱位置生成二维强度拉曼图像;注意银屑夹杂物的存在(方框所示)<sup>[30]</sup>)

Fig. 4 Reflected light image(a), Raman images(b) and laser ablation ICP-MS compositional maps(c) of colloform pyrite

Table 4 The genetic types and metallogenic mechanism of colloform pyrite with different origins

要素	沉积成因	热液成因
环境	沉积厌氧还原环境,半封闭的大陆边缘海盆	低温浅部地下环境或热液喷口喷出的高温流体与周围海水的快速混合
来源	富含铁氧化物的沉积层溶解进入相应沉积环境,铁氧 化物经过生物化学还原作用,即可成为溶解度较大的 亚铁离子在厌氧环境中迁移进入海水中	Fe和S的过度饱和溶液使胶状黄铁矿成核生长率大于结晶生长率;S(单质)和O <sub>2</sub> 会增加微晶黄铁矿浓度,使胶状黄铁矿环带自形微晶生 长速率加快
电子供体	滨海生物质衍生的有机质	深部地质过程释放的甲烷和氢气
成矿机理	晚期H <sub>2</sub> S存在的缺氧环境下,Cu、Zn、Mo等金属元 素以硫化物固溶体的形式,进入结晶的纳米级黄铁矿 颗粒而富集	Au、As等金属元素按照异质外延层状-岛状生长模型生长,中温条件 下可相变为磁黄铁矿等矿物,Cu等元素溶液遇到铁硫化物易反应转 化为铜硫化物
典型矿床	南非太古宙威特沃特斯兰德盆地古沉积岩型锰矿、加 拿大萨斯克切温省奥陶纪温尼伯组中前海砂岩型铁 矿、中国伊犁盆地蒙其古尔铀矿床	阿根廷阿瓜瑞卡斑岩-高硫低温铜矿、新布伦维克省卢维考海底热液 型金矿床、中国长江中下游地区黄狮涝矿床、中国贵州水银洞金矿床

能是在成核过程中过饱和条件急剧变化的反映。 正常情况下,高程度的过饱和热液中,没有明显的 条件变化也会导致形态改变<sup>[13,39]</sup>。因此综合考虑 环境条件对晶体形态和颗粒大小的影响是有必 要的。

## 3.2 热液活动和成矿的指示

热液形成胶状黄铁矿的硫源多为非生物作用 的硫酸盐降解,热液在骤然冷却或强过饱和条件 下,可直接结晶形成,主要见于低温的浅部地下环 境[18,36]。这种情况下,胶状黄铁矿的环带结构记录 了成矿流体成分。物理化学条件的突然改变,导致 含矿热液的过饱和结晶或温度骤降,形态和成分特 征是深入理解热液活动的重要指标<sup>[33,55]</sup>。现代海 底热液中的胶状黄铁矿通常是冷却结晶的结果,由 于热液喷口喷出的高温流体与周围海水的快速混 合,且结晶形态随冷却程度的减小而改变[14]。以海 底黑烟囱形成的块状硫化物沉积为例,胶状黄铁矿 的同心环带结构通常形成于黑烟囱最外面的区域, 先形成早期黄铁矿的核部,随后晚期生长黄铁矿的 同心环带,后期的同心环带黄铁矿结晶形成于流体 沸腾或与大气水混合的区域,指示温度小于 240℃, 高硫逸度和高氧逸度,pH<5。海底热液矿床形成 时,热液流体与周围海水混合,组成硫化物矿物通 常被解释为非生物沉淀。近期冲绳海槽中部伊泽 那孔和伊平谷北丘钻探研究,结合二次离子质谱 法,测定了东海沉积物中黄铁矿颗粒的 $\delta^{34}$ S值,为 海底硫化物成矿初期阶段提供了有力证据,与微生 物硫酸盐还原密切相关。在硫化物成熟过程中,黄 铁矿结构由草莓状到胶状再到自形。胶状黄铁矿 和自形黄铁矿中δ<sup>31</sup>S为正值(+3.1‰~+3.7‰)。胶 状黄铁矿通常被黄铜矿、方铅矿和闪锌矿取代,出 现在其他硫化矿物的起始阶段(核部)。因此,笔者 认为,胶状还原硫黄铁矿通常形成于海底热液冷却 的成矿阶段<sup>[56]</sup>。

地质体中发育的胶状黄铁矿可作为一种载金 矿物,通常认为Au元素来源于周围热液流体,这种 金的富集通常为微米或纳米尺度,成分环带与流体 成分的快速变化有关,后者可能受构造作用等造成 的动荡流体环境影响。而在单一成分环带内部,主 要受控于黄铁矿不同晶面的结构特征。Au、As 等金 属元素受黄铁矿晶格位错等影响。前人研究发现, 按照异质外延层状-岛状生长(S-K)模型生长,其 外层环带富集 As、Au、Co、Pb、Zn 等微量元素,且含 量是中心部分的2倍以上,印证了这种生长模 型<sup>[54, 57, 59]</sup>(图 5、图 6-c~e)。此外,胶状黄铁矿在中 低温条件下可相变为磁黄铁矿等矿物,含Cu等金 属元素溶液遇到铁硫化物,易发生交换反应转化为 铜硫化物,导致黄铜矿交代现象普遍,成为含铜成 矿流体中铜的沉淀剂[61]。任云生等[32]在长江中下 游地区的黄狮涝矿床中发现胶状黄铁矿含有不规 则粒状的纳米金,并认为胶状黄铁矿是热液类型金 矿化的重要标志之一。Ohfuji 等<sup>[10]</sup> 发现,在贵州水 银洞金矿床中有大量 Au、K 元素富集在胶状黄铁矿 外层,认为胶体黄铁矿的成核和生长过程对金的富 集有较大的促进作用。胶状黄铁矿作为一种晚阶 段形成的含金低温热液矿物,可作为区别矿物形成 阶段的标型矿物,更好地为理解矿化过程提供基础<sup>[61]</sup>。Zhang等<sup>[9]</sup>对胶状黄铁矿的扫描电子显微镜(SEM)成像研究表明,它们是立方微晶黄铁矿聚集体;EDS和 XRD数据显示部分环带中含有少量菱铁矿杂质。电子探针分析和 LA-ICP-MS 地球化学数据表明,Fe/S 值和 Mn、Cu、As 浓度明显偏高,且具有更高的 Pb、Bi、Ag、Co、Ni、Se、Cd、Te、Au 含量较低。Fe/S(0.837 ~ 0.906)、Se/Te(2.39 ~ 14.50)和 Co/Ni(0.67 ~ 4.67)指示典型的热液型黄铁矿特征。 $\delta^{34}$ S<sub>CDT</sub>值为-0.6‰~+2.7‰,表明成因上与燕山期(侏罗纪—白垩纪)岩浆热液事件有关,可能反映了岩浆热液事件流体混合过程中的快速结晶<sup>[9,43]</sup>。

热液成因的胶状黄铁矿化学反应过程与沉积 成因类似,但是其电子供体和晚期同心环带的形成 与沉积成因有很大区别<sup>[62]</sup>。低温热液结晶形成胶 状黄铁矿的过程中,电子供体主要为深部地质过程 释放的甲烷和氢气,同心环带的生长主要取决于 Fe 和 S 的过饱和程度,其程度越高越有利于微晶黄铁 矿的形成<sup>[58,63]</sup>,即胶状黄铁矿环带自形微晶生长速 率越快。在开放和封闭系统下,SO<sub>2</sub><sup>4-</sup>能否得到热液 持续的补充,对硫同位素值有一定的影响,开放系统 下成矿热液的补充使 SO<sub>2</sub><sup>4-</sup>的硫同位素值基本保持不 变,产生亏损<sup>34</sup>S 的 H<sub>2</sub>S,同位素分馏较大(图 6-a);与 之相反,封闭的成岩系统内,SO<sub>2</sub><sup>4-</sup>浓度得不到及时补 充,更富集硫同位素较重的 SO<sub>2</sub><sup>4-</sup>(图 6-b)。

## 4 结 论

(1)不同成因的胶状黄铁矿具有不同的矿物形



图 5 澳大利亚 Bendigo 金矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素丰度分布图像<sup>[54,57]</sup>

(Py1 核部比 Py2 富含 Au、Ag、As、Bi、Te、Cu、Pb、Mo、V、Zn 等微量元素, Py3 外边富含 Au、As, Py2 和 Py3 边界富含 Ti、V,指示金红石包裹体的存在)
 Fig. 5 LA-ICP-MS images of trace elements in pyrite of Bendigos gold deposit, Australia





态、微观结构和地球化学特征,沉积成因胶状黄铁 矿通常呈椭球状和团块状聚合,微观结构可见粘土 矿物等,而热液成因胶状黄铁矿常呈不规则脉状, 微观结构下核部颗粒更细小(<0.1 μm),具有定 向性。

(2)通过统计典型不同成因胶状黄铁矿的地球 化学数据,提出 Fe-S、Co-Ni、S-Se、Se-Te 的投图 方法和硫同位素投图对比分析,沉积成因的胶状黄 铁矿 Co/Ni<1,S/Se>2.5×10<sup>4</sup>,Se/Te<1.0, $\delta^{34}$ S 值 变化范围较宽(-13‰~+13‰),而热液成因的胶状 黄铁矿 1<Co/Ni<5,S/Se<2×10<sup>5</sup>,Se/Te>1.0,其中 岩浆热液成因的胶状黄铁矿 Co/Ni、S/Se 略高于变 质热液成因,Se/Te 值范围略宽, $\delta^{34}$ S值范围较窄,通 常集中于 0~5‰。 (3)沉积成因胶状黄铁矿的形成主要与半封闭 厌氧的大陆边缘海盆有关,晚期 H<sub>2</sub>S 存在的缺氧环 境下,Cu、Zn、Mo 等金属元素以硫化物固溶体的形 式,进入结晶的纳米级黄铁矿颗粒而富集。热液成 因胶状黄铁矿的形成可能与浅部低温或热液喷流 环境有关,Au 和 As 按层状-岛状生长模型赋存在胶 状黄铁矿的生长环带中;中低温条件下可相变为磁 黄铁矿等矿物,进一步促进 Cu 等金属元素沉淀。

致谢:论文的完成得益于西澳大学的 David I. Groves 教授、科罗拉多矿业学院的 Richard Goldfarb 教授和中国地质大学(北京)和文言副教授的指导; 感谢中国地质大学(北京)高雪博士后和王偲瑞、张 少颖、魏瑜吉博士等在文献查阅等方面给予的帮助和 建议;感谢审稿专家提出的建设性评审意见。

### 参考文献

- Deng J, Yang L Q, Sun Z S, et al. A metallogenic model of gold deposits of the Jiaodong granite –greenstone Belt[J]. Acta Geologica Sinica, 2003, 77(4): 537–546.
- [2] Barrie C D,Boyce A J,Boyle A P.Growth controls in colloform pyrite[J]. American Mineralogist, 2009, 94(4): 415-429.
- [3] Zhang Y J, Du Y P, Xu H R, et al. Diverse shaped iron sulfide nanostructures synthesized from a single source precursor approach[J]. Cryst Eng Comm, 2011, 12(11): 3658–3663.
- [4] Gao S, Huang F, Gu X P, et al. Growth pattern and its indication of spheroidal nano-micro crystal aggregates of pyrite in the Baiyunpu Pb-Zn polymetallic deposit, Central Hunan [J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(6): 1770-1783.
- [5] Yang L Q, Deng J, Guo L N, et al. Origin and evolution of ore fluid, and gold – deposition processes at the giant Taishang gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72: 585–602.
- [6] Gao S, Huang F, Wang Y H, et al. A review of research progress in the genesis of colloform pyrite and its environmental indications[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(4): 1353–1369.
- [7] Yang L Q, Deng J, Wang Z L, et al. Relationships between gold and pyrite at the Xincheng gold deposit, Jiaodong Peninsula, China: Implications for gold source and deposition in a brittle epizonal environment[J]. Economic Geology, 2016, 111(1): 105–126.
- [8] Deng J, Wang C M, Bagas L, et al. Crustal architecture and metallogenesis in the south –eastern North China Craton [J]. Earth – Science Reviews, 2018, 182: 251–272.
- [9] Zhang Y, Shao Y J, Chen H Y, et al. A hydrothermal origin for the large Xinqiao Cu-S-Fe deposit, Eastern China: Evidence from sulfide geochemistry and sulfur isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 534–549.
- [10] Ohfuji H, Boyle A P, Prior D J, et al. Structure of framboidal pyrite: An electron backscatter diffraction study [J]. American Mineralogist, 2005,90(11/12): 1693–1704.
- [11] McKibben M A, Eldridge C S.Microscopic sulfur isotope variations in ore minerals from the viburnum trend, southeast Missouri; A SHRIMP study[J].Economic Geology, 1995, 90(2): 228-245.
- [12] Koglin N, Frimmel H E, Lawrie Minter W E, et al. Trace element characteristics of different pyrite types in Mesoarchaean to Palaeoproterozoic placer deposits [J]. Mineralium Deposita, 2010, 45 (3): 259–280.
- [13] Yang L Q, Deng J, Li N, et al. Isotopic characteristics of gold deposits in the Yangshan Gold Belt, West Qinling, central China: Implications for fluid and metal sources and ore genesis[J].Journal of Geochemical Exploration, 2016, 168: 103–118.
- [14] Lebedev L M.Metacolloids in Endogenic Deposits [M]. New York: Plenum Press, 1967: 162–196.
- [15] Freitag K, Boyle A P, Nelson E, et al. The use of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging as tools for sulphide textural studies: Example from the Greens Creek deposit(Alaska) [J]. Mineralium Deposita, 2004, 39(1): 103–113.
- [16] McClenaghan S H, Lentz D R, Beaumont-Smith C J. The gold-rich

Louvicourt volcanogenic massive sulfide deposit, New Brunswick: A Kuroko analogue in the Bathurst Mining Camp[J]. Exploration and Mining Geology, 2006, 15(3/4): 127–154.

- [17] Wohlgemuth- Ueberwasser C C, Viljoen F, Petersen S, et al. Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in-situ LA-ICP-MS study[J].Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 159: 16–41.
- [18] Yang L Q, Deng J, Guo R P, et al. World class Xincheng gold deposit: An example from the giant Jiaodong Gold Province [J]. Geoscience Frontiers, 2016, 7(3): 419–430.
- [19] Schieber J, Riciputi L. Pyrite ooids in Devonian black Shales record intermittent sea – level drop and shallow – water conditions [J]. Geology, 2004, 32(4): 305–308.
- [20] Schieber J, Riciputi L. Pyrite and marcasite coated grains in the Ordovician Winnipeg Formation, Canada: An intertwined record of surface conditions, stratigraphic condensation, geochemical "Reworking," and microbial activity [J]. Journal of Sedimentary Research, 2005, 75(5): 907–920.
- [21] Barrie C D, Boyce A J, Boyle A P, et al. On the growth of colloform textures: A case study of sphalerite from the Galmoy ore body, Ireland[J]. Journal of the Geological Society, 2009, 166(3): 563–582.
- [22] Deng J, Qiu K F, Wang Q F, et al. In-situ dating of hydrothermal monazite and implications on the geodynamic controls of ore formation in the Jiaodong gold province, eastern China[J]. Economic Geology, 2020, 115(3): 671–685.
- [23] Maslennikov V V, Maslennikova S P, Large R R, et al. Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit(Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) [J]. Economic Geology, 2009, 104(8): 1111–1141.
- [24] Revan M K, Genç Y, Maslennikov V V, et al. Mineralogy and traceelement geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper – Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt(NE Turkey)[J]. Ore Geology Reviews, 2014, 63: 129–149.
- [25] Deng J, Wang Q F. Gold mineralization in China: Metallogenic provinces, deposit types and tectonic framework [J]. Gondwana Research, 2016, 36: 219–274.
- [26] Yuan B X, Luan W L, Tu S T, et al. One-step synthesis of pure pyrite FeS<sub>2</sub> with different morphologies in water [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(5): 3571–3577.
- [27] Zhang J, Deng J, Chen H Y, et al.LA–ICP–MS trace element analysis of pyrite from the Chang'an gold deposit, Sanjiang region, China: Implication for ore – forming process[J]. Gondwana Research, 2014, 26(2): 557–575.
- [28] Yang L Q, Deng J, Wang Z L, et al. Thermochronologic constraints on evolution of the Linglong Metamorphic Core Complex and implications for gold mineralization: A case study from the Xiadian gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China [J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72: 165–178.
- [29] Marinova I, Ganev V, Titorenkova R. Colloidal origin of colloformbanded textures in the Paleogene low-sulfidation Khan Krum gold deposit, SE Bulgaria[J]. Mineralium Deposita, 2014, 49(1): 49–74.
- [30] Agangi A, Hofmann A, Rollion-Bard C, et al. Gold accumulation in

the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa – Evidence from concentrically laminated pyrite [J]. Earth – Science Reviews, 2015, 140: 27–53.

- [31] Falconer D M, Craw D, Youngson J H, et al. Gold and sulphide minerals in Tertiary quartz pebble conglomerate gold placers, Southland, New Zealand [J]. Ore Geology Reviews, 2006, 28(4): 525–545.
- [32]任云生,刘连登.铜陵地区热液成因胶状黄铁矿及其成矿意义[J].矿 床地质,2006,25(S1):95-98.
- [33] Pacevski A, Moritz R, Kouzmanov K, et al. Texture and composition of Pb – bearing pyrite from the Coka Marin polymetallic deposit, Serbia, controlled by nanoscale inclusions [J]. Canadian Mineralogist, 2012,50(1): 1–20.
- [34] Franchini M, McFarlane C, Maydagán L, et al. 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 [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 66: 366–387.
- [35] Dekov V M, Kamenov G D, Abrasheva M D, et al. Mineralogical and geochemical investigation of seafloor massive sulfides from Panarea Platform(Aeolian Arc, Tyrrhenian Sea) [J]. Chemical Geology, 2013, 335: 136–148.
- [36] 徐亮,谢巧勤,周跃,等.安徽铜陵矿集区铜官山矿田胶状黄铁矿矿物 学特征及其对成矿作用的制约[J].岩石学报,2019,35(12):3721-3733.
- [37] 徐亮.铜陵新桥矿床胶状黄铁矿成因及其纳米矿物学特性[D]. 肥工业大学硕士学位论文,2017.
- [38]谢巧勤,陈天虎,范子良,等.铜陵新桥硫铁矿床中胶状黄铁矿微 尺度观察及其成因探讨[J].中国科学:地球科学,2014,44(12): 2665-2674.
- [39] Deng J, Wang C M, Bagas L, et al. Cretaceous Cenozoic tectonic history of the Jiaojia Fault and gold mineralization in the Jiaodong Peninsula, China: Constraints from zircon U – Pb, illite K – Ar, and apatite fission track thermochronometry [J]. Mineralium Deposita, 2015,50(8): 987–1006.
- [40] Li Y, Selby D, Li X H, et al. Multisourced metals enriched by magmatic-hydrothermal fluids in stratabound deposits of the Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt, China[J]. Geology, 2018, 46 (5): 391–394.
- [41] Deditius A P, 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: 644–670.
- [42] Blanchard M, Alfredsson M, Brodholt J, et al. Arsenic incorporation into FeS<sub>2</sub> pyrite and its influence on dissolution: A DFT study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(3): 615–630.
- [43] 张宇,邵拥军,周鑫,等.安徽铜陵新桥铜硫铁矿床胶状黄铁矿成因分析[J].矿床地质,2012,31(S1):167-168.
- [44] Genna D, Gaboury D. Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS System by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: An example from the Bracemac-McLeod Deposits, Abitibi, Canada, and implications for exploration [J]. Economic Geology, 2015, 110 (8): 2087-2108.
- [45] 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.
- [46] 肖鑫,周涛发,范裕,等.安徽铜陵新桥铜硫金矿床的成因:来自两

类黄铁矿微形貌学、地球化学特征的证据[J].岩石学报,2016,32 (2):369-376.

- [47] Yang L Q, Deng J, Dilek Y, et al. Structure, Geochronology, and Petrogenesis of the Late Triassic Puziba Granitoid Dikes in the Mianlue Suture Zone, Qinling Orogen, China [J]. Geological Society of America Bulletin, 2015, 127(11/12): 1831–1854.
- [48] Zhang L, Weinberg R F, Yang L Q, et al. Mesozoic orogenic gold mineralization in the Jiaodong Peninsula, China: A focused event at 120±2 Ma during cooling of pregold granite intrusions[J]. Economic Geology, 2020, 115(2): 415–441.
- [49] 张宇,邵拥军,周鑫,等.安徽铜陵新桥铜硫铁矿床胶状黄铁矿主、 微量元素特征[J].中国有色金属学报,2013,23(12):3492-3502.
- [50] Yang L Q. Editorial for special issue "Polymetallic Metallogenic system" [J]. Minerals, 2019, 9(7): 435.
- [51] 汪在聪,刘建明,刘红涛,等.稳定同位素热液来源示踪的复杂性和多解性评述——以造山型金矿为例[J].岩石矿物学杂志, 2010,29(5):577-590.
- [52] Deng J, Wang Q F, Santosh M, et al.Remobilization of metasomatized mantle lithosphere: A new model for the Jiaodong gold province, eastern China[J].Mineralium Deposita, 2020, 55(2): 257–274.
- [53] Marinova I, Ganev V, Titorenkova R. Colloidal origin of colloformbanded textures in the Paleogene low-sulfidation Khan Krum gold deposit, SE Bulgaria[J]. Mineralium Deposita, 2014, 49(1): 49–74.
- [54] 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.
- [55] Yang L Q, Guo L N, Wang Z L, et al. Timing and mechanism of gold mineralization at the Wang' ershan gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China[J].Ore Geology Reviews, 2017, 88: 491–510.
- [56] Tatsuo Nozaki, Toshiro Nagase, Takayuki Ushikubo, et al. Microbial sulfate reduction plays an important role at the initial stage of subseafloor sulfide mineralization[J].Geology, 2021, 49(2): 222–227.
- [57] Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, et al. 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[J].Economic Geology, 2009, 104(5): 635–668.
- [58] 杨立强,邓军,王中亮,等.胶东中生代金成矿系统[J].岩石学报, 2014,30(9):2447-2467.
- [59] Wu Y F, Fougerouse D, Evans K, et al. Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics[J]. Geology, 2019, 47(7): 641–644.
- [60] Groves D I, Santosh M, Deng J, et al. A holistic model for the origin of orogenic gold deposits and its implications for exploration [J]. Mineralium Deposita, 2020, 55(2): 275–292.
- [61] 徐亮,谢巧勤,陈天虎,等.铜陵矿集区层状硫化物矿床成因—— 来自胶状黄铁矿-菱铁矿型矿石矿物学制约[J].地质论评,2017, 63(6):97-108.
- [62] Liu X T, Fike D, Li A C, et al. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: Evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene [J]. Chemical Geology, 2019, 505: 66–75.
- [63] 刘喜停,李安春,马志鑫,等.沉积过程对自生黄铁矿硫同位素的 约束[J].沉积学报,2020,38(1):124-137.