

DOI: 10.12401/j.nwg.2023030

山东蓬莱石家金矿床含金黄铁矿微量元素 地球化学特征及其对成矿流体的约束

冯李强^{1,2}, 顾雪祥^{2,3,*}, 章永梅^{2,3}, 张英帅², 王鹏飞¹, 颜宏伟¹, 王大伟¹

(1. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 3. 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 石家金矿床是位于胶东蓬莱-栖霞成矿带北段的一个石英脉型金矿床, 其成矿过程大致可以分为石英-黄铁矿-绢云母阶段(I)、石英-多金属硫化物-金阶段(II)和石英-方解石-萤石阶段(III)。为探讨石家金矿床成矿流体的性质, 采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)技术, 对石英-多金属硫化物-金阶段与自然金共生的黄铁矿开展微量元素分析。结果表明, 黄铁矿富集 Cu、Pb、Zn 等亲硫元素, 并且主要以矿物包裹体的形式赋存于黄铁矿中。稀土元素总量较低 (ΣREE 值为 $2.55 \times 10^{-6} \sim 20.94 \times 10^{-6}$), 呈现出轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的配分模式, LREE/HREE 与 $(\text{La/Yb})_N$ 值分别为 $16.15 \sim 52.12$ 和 $18.26 \sim 481.62$ 。黄铁矿表现出显著的 Eu 负异常 (δEu 值为 $0.16 \sim 0.62$) 而无明显 Ce 异常 (δCe 值为 $0.89 \sim 1.33$), Hf/Sm 、 Th/La 、 Nb/La 值均小于 1。结合前人流体包裹体的研究, 认为黄铁矿是在流体不混溶的作用下, 从富 Cl 的还原性流体中沉淀的。Y/Ho、Zr/Hf、Nb/Ta 值变化范围大, 暗示成矿过程中热液体系受到了干扰, 可能有大气降水的加入。Co、Ni 含量和 Co/Ni 值显示黄铁矿为热液成因, 成矿流体具有变质热液的特点, 可能与富集岩石圈地幔的去挥发分作用有关。

关键词: 黄铁矿; 稀土元素; 微量元素; 成矿流体; 石家金矿床; 胶东

中图分类号: P618.51; P578.2+92 文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)05-0262-16

Trace Element Geochemical Characteristics of Gold-Bearing Pyrite from the Shijia Gold Deposit in Penglai, Shandong Province and Its Constraints on Ore-Forming Fluids

FENG Liqiang^{1,2}, GU Xuexiang^{2,3,*}, ZHANG Yongmei^{2,3}, ZHANG Yingshuai²,
WANG Pengfei¹, YAN Hongwei¹, WANG Dawei¹

(1. Command Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Beijing 100055, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The Shijia gold deposit is a quartz-vein type gold deposit located in the north of the Penglai-Qixia gold belt in Jiaodong. The mineralization process of Shijia can be roughly divided into quartz-pyrite-sericite (I),

收稿日期: 2022-12-24; 修回日期: 2023-02-23; 责任编辑: 姜寒冰

基金项目: 国家自然科学基金重点项目“新疆西天山北缘晚古生代斑岩-矽卡岩型铜钼铁多金属成矿与岩浆-热液作用过程”(42130804), 中国地质调查局地质调查专项“全国金矿勘查成果集成与战略选区”(DD20230374)联合资助。

作者简介: 冯李强(1991-), 男, 工程师, 主要从事矿床学及矿床地球化学研究。E-mail: fengliqiang_yes@126.com。

* 通讯作者: 顾雪祥(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿床学与矿床地球化学研究。E-mail: xuexiang_gu@cugb.edu.cn。

quartz-polymetallic sulfide-gold (II) and quartz-calcite-fluorite (III) stages. The rare earth element (REE) and trace elements of pyrite coexisting with natural gold in the quartz-polymetallic sulfide-gold stage was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to discuss the properties of ore-forming fluids in the Shijia gold deposit. Results show that pyrite is relatively enriched in sulphophile elements such as Cu, Pb, Zn, and mainly occurs in pyrite in the form of mineral inclusions. The contents of REE in pyrite are relatively low, enriched in LREE, and depleted in HREE, with ΣREE , LREE/HREE values and $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$ values of $2.55 \times 10^{-6} \sim 20.94 \times 10^{-6}$, 16.15~52.12 and of 18.26~481.62, respectively. Pyrite shows significant negative Eu anomalies ($\delta\text{Eu}=0.16 \sim 0.62$) but no obvious Ce anomalies ($\delta\text{Ce}=0.89 \sim 1.33$), and Hf/Sm, Th/La, Na/La ratios are all less than 1. Combined with previous studies of fluid inclusions, it is indicating that pyrite is precipitated from a reducing fluid dominated by Cl-enriched under the mechanism of fluid immiscibility. The wide variation range of Y/Ho, Zr/Hf, and Nb/Ta ratios suggests that the hydrothermal system was disturbed during the mineralization process, which may be related to the addition of meteoric water. The contents of Co and Ni and the Co/Ni values indicate that the pyrite is of hydrothermal origin, and the ore-forming fluids are presumed to be similar to the metamorphic fluid which may be associated with the devolatilization of the enriched lithospheric mantle.

Keywords: pyrite; rare-earth elements; trace elements; ore-forming fluids; Shijia gold deposit; Jiaodong

位于华北克拉通东南缘的胶东半岛是中国最重要的金矿集区和黄金产地, 目前已发现大小金矿床百余处, 探明的黄金储量超过 5 000 t, 约占全国的 1/3 (宋明春等, 2020)。目前, 针对胶东的金矿床已开展了诸多研究, 但在成矿流体性质和来源等方面还未达成统一认识。前人根据流体包裹体、同位素等方法探讨了胶东金矿床成矿流体的来源, 提出成矿流体来源于古太平洋板块及其上覆沉积物变质脱水、岩浆水、富集岩石圈地幔去挥发分等认识 (Goldfarb et al., 2014; Li et al., 2015; Deng et al., 2020)。上述争议在一定程度上导致了对胶东金矿床成因认识的不同。因此, 开展成矿流体性质的研究, 对于阐明胶东地区金矿床的成因机制具有重要的理论价值。

黄铁矿是地壳中最丰富的金属硫化物, 也是绝大多数金属矿床中最为常见的矿石矿物, 尤其是在金矿床中常作为载金矿物出现。通常, 黄铁矿中会含有 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、As、Sb 等多种微量元素。这些微量元素主要以类质同象或者机械混入物的形式存在于黄铁矿中, 并且往往是在黄铁矿结晶过程中从流体中捕获的, 其含量受控于成矿流体的成分和物理化学条件 (申俊峰等, 2013)。对现代海底热液系统的研究则表明硫化物具有与热液流体相似的稀土元素特征 (Mills et al., 1995)。因此, 黄铁矿中的微量元素和稀土元素特征在确定矿床成因、限定成矿物质来源、探讨流体演化以及找矿勘查等方面意义重大

(Bralia et al., 1979; Large et al., 2009)。目前, 黄铁矿微量元素已成为探讨金矿成矿机制的有效地球化学工具, 并在胶东金矿床成矿流体研究中得到广泛应用 (郭林楠等, 2019; 李杰等, 2020; 邱志伟等, 2022)。

位于胶东蓬莱-栖霞成矿带北段的石家金矿床是一个储量大于 10 t 的中型石英脉型金矿床。前人在矿床地质、成矿时代和成矿预测等方面对石家金矿床开展了相关研究 (Feng et al., 2020; 张英帅等, 2021), 但在成矿流体方面还较为薄弱。黄铁矿是石家金矿床最主要的载金矿物, 与自然金关系密切。笔者在野外地质调查和矿相学观察的基础上划分成矿阶段, 利用电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 技术对主成矿阶段与自然金共生的黄铁矿开展了微量元素分析, 探讨成矿流体性质与来源, 以期胶东金矿集区成矿流体研究提供一定的资料。

1 区域地质背景

胶东半岛在大地构造位置上位于华北克拉通东南缘 (图 1a), 西侧与鲁西地体相毗邻, 两者之间以 NNE 向的郯庐断裂为界 (范宏瑞等, 2016)。以五莲-烟台断裂为界, 胶东半岛可以划分为胶北地体和苏鲁地体两个构造单元 (图 1b), 其中胶北地体由胶北隆起和胶莱盆地组成。在岩石建造上, 胶北隆起主要由前寒武纪变质基底和中生代的岩浆岩组成 (Tang et al.,

图 1 胶东半岛大地构造位置图(a)(据 Zhao et al., 2005 修改)、胶东金矿集区金矿床分布图(b)
(据 Deng et al., 2020 修改)、大柳行地区地质简图(c)(据 Feng et al., 2020 修改)

Fig. 1 (a) Tectonic location of the Jiaodong Peninsula, (b) geological map showing the distribution of gold deposits in the Jiaodong Peninsula and (c) regional geological map of the Daliuhang area.

2007; Jahn et al., 2008), 胶莱盆地则是中生代形成的裂陷盆地, 被白垩纪的陆相碎屑沉积岩和火山沉积序列所覆盖(任凤楼等, 2008)。苏鲁地体是秦岭-桐柏-大别山造山带的东延部分, 出露的主体岩性为超高压变质岩(以花岗片麻岩为主)和中生代未变质的花岗岩(孔庆波, 2009; 刘福来等, 2009; 续海金等, 2013)。侵位于前寒武纪变质基底和超高压变质带中的花岗岩在时代上以晚侏罗世和早白垩世为主, 此外还有少量的晚三叠世花岗岩(范宏瑞等, 2016)。

石家金矿床所处的大柳行地区在大地构造位置上处于华北克拉通东南缘的胶北隆起(图 1b), 区内出露的地层以前寒武纪变质基底为主, 由老到新包括新太古界胶东群(Ar_3J)斜长角闪岩、黑云变粒岩以及磁铁石英岩, 古元古界荆山群(Pt_j)二云片岩、黑云片岩夹黑云变粒岩、透辉岩, 粉子山群(Pt_f)黑云变粒岩、白云大理岩、片岩, 以及新元古界蓬莱群(Pt_p)板岩、千枚岩、大理岩。中生界仅在南部小面积分布, 由下白垩统莱阳群(K_1l)和青山群(K_1q)组成, 岩性组合分别为长石砂岩、粉砂岩、砾岩和安山质角砾岩夹凝灰岩、砾岩(图 1c)。

区内断裂构造发育, 以 NNE、NE 走向为主, 次为 NW 向和 NWW 向。其中, NNE、NE 向断裂是区内最主要的控矿构造, 控制区内金矿床(点)的分布。虎路线断裂是区内规模最大的断裂, 全长为 25 km, 宽数米至数十米, 走向为 $20^\circ \sim 25^\circ$, 倾向 SE, 倾角为 $48^\circ \sim 79^\circ$ 。其余规模较大的断裂包括 NNE 向肖古家断裂、NW 向西礮断裂以及近 NWW 向西林断裂等。

区内岩浆岩广布, 以中生代侵入岩为主, 包括晚侏罗世玲珑花岗岩和早白垩世郭家岭花岗岩。玲珑花岗岩夹持于虎路线断裂与肖古家断裂之间, 岩性包括含斑粗中粒二长花岗岩和弱片麻状细中粒含石榴二长花岗岩; 郭家岭花岗岩出露于虎路线断裂以西, 主要岩性包括斑状粗中粒含角闪石花岗闪长岩、似斑状中细粒含角闪石二长花岗岩和似斑状中细粒含黑云二长花岗岩。年代学研究表明, 玲珑花岗岩与郭家岭花岗岩分别侵位于 165~150 Ma 和 130~126 Ma (Yang et al., 2012, 2014)。新太古代和古元古代侵入岩在研究区南部呈小范围的岩株出露, 岩性分别为细粒变辉长岩、含角闪黑云英云闪长质片麻岩和细粒变辉长岩、细粒黑云二长花岗岩。中生代脉岩亦较发育, 包括花岗伟晶岩脉、煌斑岩脉、辉绿岩脉以及花岗斑岩脉, 主要侵位于 130~120 Ma (Feng et al., 2020)。

2 矿床地质特征

整个石家矿区被中生代花岗岩所覆盖, 并且以发育一系列近平行展布的 NNE 向断层为特征(图 2a)。1、326 和 334 号矿脉是石家矿区内规模最大的 3 条矿脉, 占矿石储量的 98% 以上。3 条矿脉近平行、等间距赋存于郭家岭二长花岗岩之中, 并且由于矿化不连续又可以分成多个支矿体(图 2b、图 2c)。这些矿体长为 250~1 010 m, 宽为 0.15~2.30 m, 矿石 Au 品位为 1.0~273.9 g/t, 平均为 6.74 g/t。矿体的产出受 NNE 向断裂严格控制, 走向为 $20^\circ \sim 345^\circ$, 倾向 E, 倾角陡立, 为 $56^\circ \sim 90^\circ$ 。此外, 在 -555 m 标高以下, 还存在 2 条盲矿体(M1、M2), 整体产状与 1、326、334 号脉相似。

矿石类型包括石英脉型和蚀变岩型两类。石英脉型矿石是最主要的矿石类型, 表现为宽 10~20 cm 的石英硫化物脉(图 3a、图 3b); 蚀变岩型矿石分布于石英脉型矿石的两侧, 厚度几厘米至数十厘米不等, 主要由黄铁绢英岩化花岗岩组成(图 3c)。矿石中主要金属矿物包括黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿以及自然金, 非金属矿物主要包括石英、钾长石、方解石以及少量的萤石、绿泥石、绿帘石等。常见的矿石构造包括脉状、角砾状、块状、浸染状、条带状、梳状及晶洞状等构造; 矿石结构为结晶结构、交代结构、包含结构以及固溶体分离结构(图 3)。

围岩蚀变发育, 主要蚀变类型包括硅化、硫化物化、钾长石化、绢云母化、碳酸盐化以及少量的绿泥石化、绿帘石化等(图 4a~图 4e), 并且在空间上表现出一定的分带性。通常矿体部位为石英-硫化物脉, 两侧为宽度不大的蚀变花岗岩, 其中可见弱硅化、硫化物化、钾化、绿泥石化以及绿帘石化, 再往外逐渐过渡成未蚀变的花岗岩(图 4f)。根据矿石组构、矿物共生组合以及不同脉体间的穿插关系, 可将石家金矿床的形成过程划分为 3 个阶段(图 5), 从早到晚分述如下。

石英-黄铁矿-绢云母阶段(I): 主要矿物包括石英、黄铁矿以及绢云母等, 黄铁矿含量较少, 自形-半自形, 呈浸染状分布于蚀变花岗岩之中(图 3c、图 3d)。

石英-多金属硫化物-金阶段(II): 为主成矿阶段。主要矿物包括石英、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿及少量的黄铜矿和自然金。石英呈烟灰色和乳白色, 黄铁矿、闪锌矿、方铅矿以及黄铜矿呈星散状、稠密浸染状、脉状分布于矿石之中, 自然金呈粒状、不规则状分布于石英或黄铁矿中(图 3b、图 3f~图 3o)。

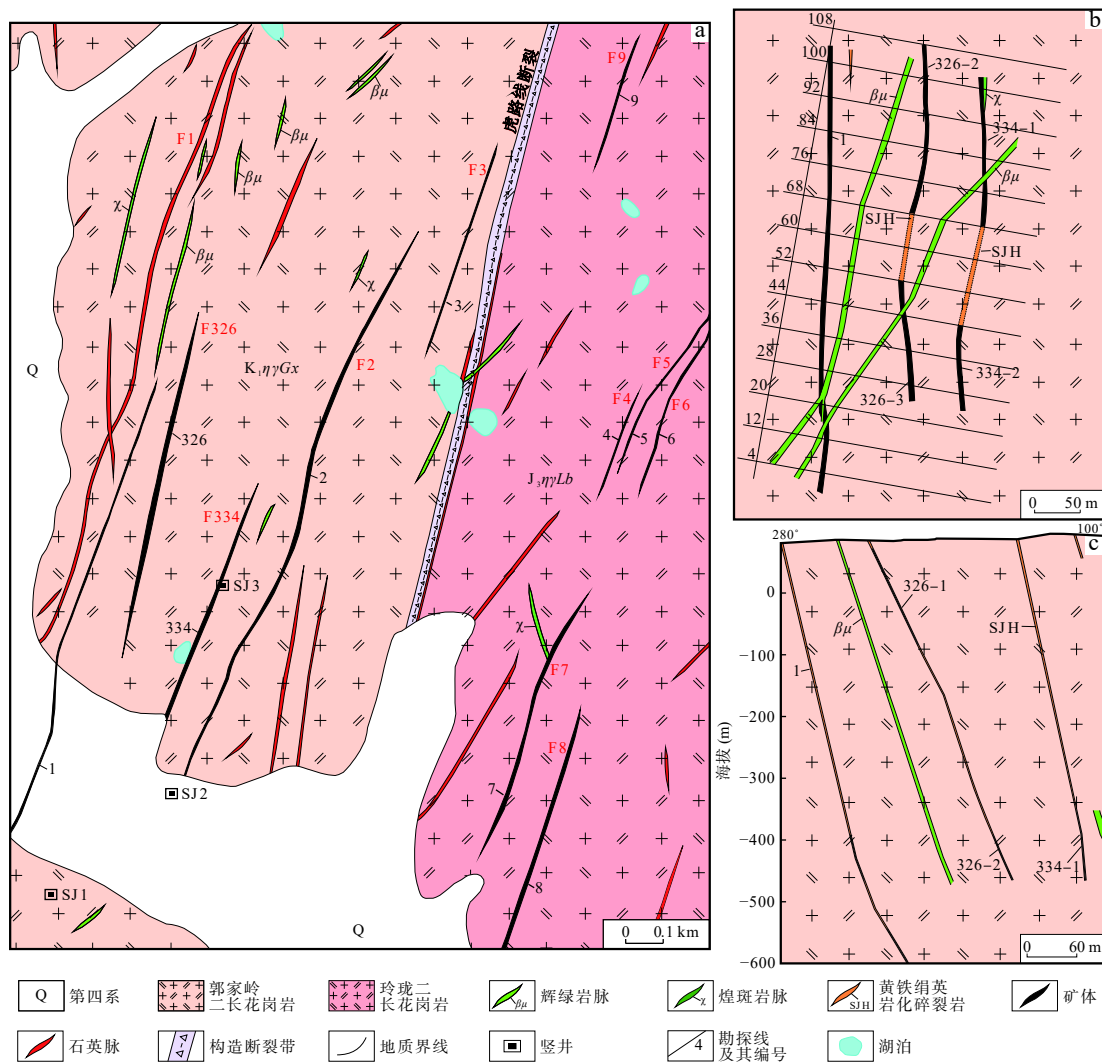


图2 石家金矿区地质图(a)、-400 m中段平面图(b)与84号勘探线剖面图(c)

Fig. 2 (a) Schematic geology of the Shijia gold deposit, (b) plan view of -400 m level and (c) cross-section of prospecting line 84

石英-方解石-萤石阶段(Ⅲ): 主要矿物包括方解石、石英以及少量的萤石。方解石呈脉状充填于后期形成的张裂隙之中, 并切割早期的蚀变岩和含金石英-硫化物脉(图4e)。局部可见浅绿-墨绿色与白色方解石共生(图3e)。

3 分析方法与结果

3.1 样品采集与分析测试

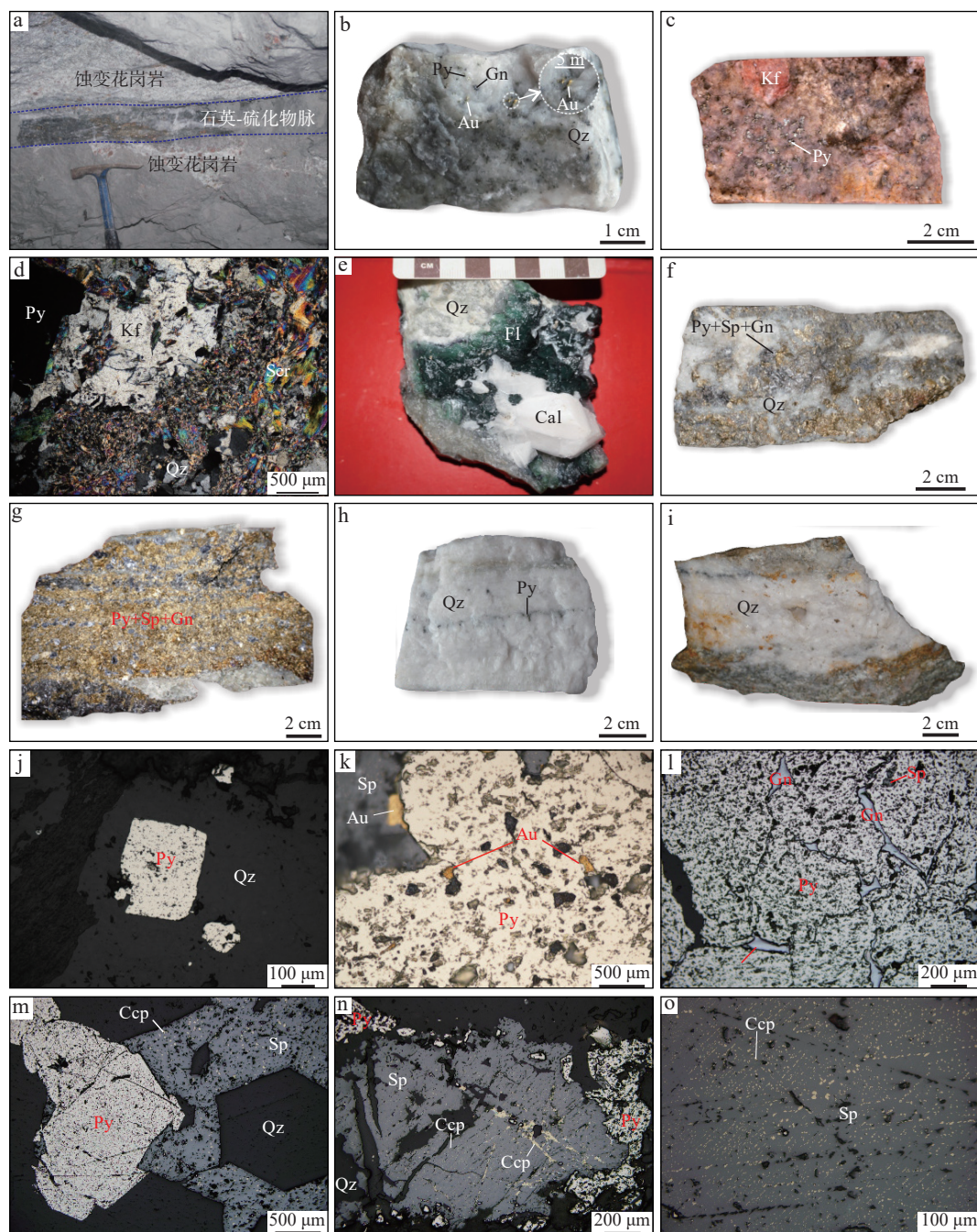
主成矿阶段石英-硫化物脉型矿石样品采自石家金矿床326和M2号矿脉, 详细的采样位置见表1。经挑选后, 共计16件石英-硫化物脉型矿石被用于挑选黄铁矿单矿物。样品经过清洗、粉碎、过筛后, 在双目镜下挑选60~80目、纯度大于99%的黄铁矿单矿物样品。黄铁矿的微量元素测试在核工业北京地质

研究所分析测试中心完成, 测试仪器为PE NexION 300D电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS), 测试方法依据国家标准GB/T 14506.30-2010, 分析温度为21℃, 相对湿度为21%, 各元素检出限为 0.002×10^{-6} 。

3.2 测试结果

3.2.1 稀土元素特征

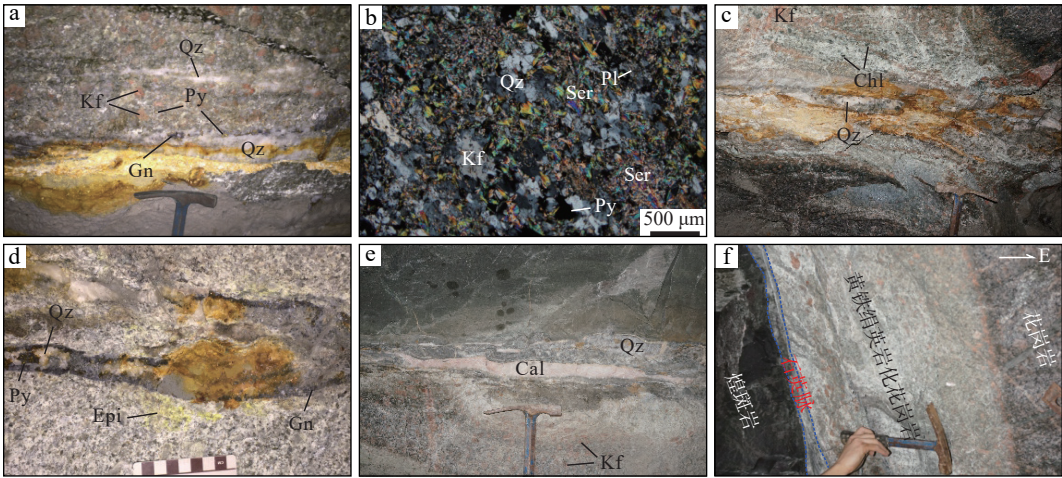
石家金矿床主成矿阶段黄铁矿稀土元素含量及其特征值见表2, 其中部分黄铁矿样品的重稀土元素(Tb、Ho、Lu)含量低于检测限。主成矿阶段黄铁矿的总稀土含量较低($\Sigma\text{REE}=2.55 \times 10^{-6} \sim 20.94 \times 10^{-6}$), LREE/HREE值与 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值分别为16.15~52.12(平均为32.77)和18.26~481.62(平均为149.88), 表明轻、重稀土元素之间存在强烈的分馏。在球粒陨石标准化稀土元素组成模式图中呈轻稀土富集、重稀土亏损的右倾模式(图6)。 δEu 值为0.16~0.62, 具有明显的Eu



a. 含金石英硫化物脉, 两侧为蚀变的花岗岩; b. 石英脉型矿石, 石英中呈浸染状分布的黄铁矿、闪锌矿、方铅矿以及自然金; c. 蚀变岩型矿石, 见浸染状分布的黄铁矿和弥散状分布的石英; d. 黄铁绢英岩化, 绢云母呈片状、鳞片状(正交偏光); e. 墨绿色萤石、方解石以及灰白色石英共生; f. 黄铁矿、闪锌矿以及方铅矿呈稠密浸染状分布于石英中; g. 块状硫化物矿石; h. 梳状石英, 可见少量硫化物分布其中; i. 晶洞状石英; j. 自形黄铁矿(反射光); k. 他形自然金充填于黄铁矿裂隙以及黄铁矿和闪锌矿空隙中(反射光); l. 方铅矿与闪锌矿充填于黄铁矿裂隙中(反射光); m. 黄铁矿与闪锌矿呈共生边结构(反射光); n. 黄铜矿沿裂隙交代闪锌矿(反射光); o. 黄铜矿固溶体呈格状分布于闪锌矿中(反射光); Au. 自然金; Cal. 方解石; Ccp. 黄铜矿; Fl. 萤石; Kf. 钾长石; Gn. 方铅矿; Py. 黄铁矿; Qz. 石英; Ser. 绢云母; Sp. 闪锌矿

图 3 石家金矿床矿体与矿石特征图

Fig. 3 Orebody and ore characteristics of the Shijia gold deposit



a. 石英脉两侧为硅化、钾化、黄铁矿化花岗岩；b.黄铁绢英岩化；c. 石英脉两侧蚀变花岗岩中黑云母、角闪石等暗色矿物蚀变为绿泥石；d. 石英硫化物脉两侧见绿帘石呈粒状分布于花岗岩中；e. 粉红色方解石脉切割与石英脉；f. 石英脉向外变为黄铁绢英岩化花岗岩和未蚀变花岗岩；Cal. 方解石；Chl. 绿泥石；Epi. 绿帘石；Gn. 方铅矿；Kf. 钾长石；Pl. 斜长石；Py. 黄铁矿；Qz. 石英

图 4 石家金矿床围岩蚀变特征图

Fig. 4 Hydrothermal alteration characteristics of the Shijia gold deposit

矿化阶段	石英-绢云母-黄铁矿阶段 (I)	石英-多金属硫化物-金阶段 (II)	石英-方解石-萤石阶段 (III)
石英			
绢云母			
黄铁矿			
闪锌矿			
方铅矿			
自然金			
黄铜矿			
绿泥石			
绿帘石			
方解石			
萤石			
矿石构造	脉状、浸染状	脉状、条带状、浸染状、块状、梳状、晶洞状	脉状
矿石结构	自形、半自形	自形、半自形、填隙、共生边、交代	自形、半自形

图 5 石家金矿床矿物生成顺序图

Fig. 5 Mineral paragenetic sequence of the Shijia gold deposit

负异常; δCe 值为 0.89~1.33, 无明显 Ce 异常。

3.2.2 其他微量元素特征

黄铁矿其他微量元素分析结果列于表 3 中。以中国东部大陆地壳(高山等, 1999)为标准对石家金矿区黄铁矿微量元素进行标准化, 结果见图 7。相较于中国东部大陆地壳, 石家金矿主成矿阶段黄铁矿亏损 Li、Sc、Y、Zr、Nd、Hf、V、Cr、Mo、W、Cd、Th、U、Sr、Ba 等元素, 富集系数小于 1; 整体上富集 Cu、Zn、Pb

等亲硫元素, 富集系数大于 1; Co 和 Ni 的变化范围较大, 并且呈现不同的富集状态。Co、Ni 含量分别为 $1.45\times10^{-6}\sim295\times10^{-6}$ 和 $2.75\times10^{-6}\sim629\times10^{-6}$, Co/Ni 值为 0.47~4.25, 平均为 1.52。Hf/Sm、Nb/La、Th/La、Zr/Hf 以及 Nb/Ta 值分别为 0.01~0.48、0.01~0.11、0.01~0.77、16.2~46.8 以及 1.50~22.4。大部分样品的 Ho 含量低于检测限, 仅得到 5 个黄铁矿样品的 Y/Ho 值, 为 22.8~84.0。

表1 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿微量元素分析品采样位置统计表

Tab. 1 Location of trace element analysis sample of ore-main stage pyrite from the Shijia gold deposit

序号	样品编号	矿体编号	勘探线编号	采样深度(m)	样品类型
1	SJ-1Py	326	28线	-595	含黄铁矿石英脉
2	SJ-2Py	326	28线	-555	含黄铁矿石英脉
3	SJ-3Py	326	28线	-515	含黄铁矿石英脉
4	SJ-4Py	326	28线	-475	含黄铁矿石英脉
5	SJ-5Py	326	28线	-435	含黄铁矿石英脉
6	SJ-6Py	326	28线	-395	多金属硫化物石英脉
7	SJ-7Py	326	28线	-355	乳白色石英-多金属硫化物脉
8	SJ-8Py	326	32线	-315	乳白色石英-多金属硫化物脉
9	SJ-9Py	326	40线	-280	乳白色石英-多金属硫化物脉
10	SJ-10Py	326	40线	-240	乳白色石英硫化物脉
11	SJ-11Py	326	52~56线	-205	乳白色石英硫化物脉
12	SJ-12Py	326	56线	-165	乳白色石英硫化物脉
13	SJ-13Py	M2	12线	-745	石英硫化物脉
14	SJ-14Py	M2	4线	-635	石英硫化物脉
15	SJ-15Py	M2	4线	-595	含黄铁矿石英脉
16	SJ-16Py	M2	4线	-555	石英硫化物脉

表2 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿稀土元素含量(10^{-6})及其特征值统计表Tab. 2 REE content (10^{-6}) and characteristic values of the ore-main stage pyrite from the Shijia gold deposit

样品 编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE/HREE	(La/Yb) _N	δEu	δCe
SJ-1Py	1.09	2.11	0.23	0.84	0.11	0.005	0.087	0.003	0.029	—	0.004	0.003	0.005	—	4.51	33.42	156.37	0.16	1.04
SJ-2Py	1.73	2.95	0.29	1.09	0.14	0.019	0.102	0.006	0.018	—	0.011	0.002	0.005	—	6.36	43.19	248.19	0.48	1.02
SJ-3Py	4.7	10.1	0.99	3.56	0.28	0.04	0.285	0.017	0.082	—	0.039	0.003	0.007	—	20.11	45.44	481.62	0.43	1.15
SJ-4Py	1.03	1.91	0.21	0.73	0.08	0.004	0.052	—	0.015	—	0.005	0.002	0.002	—	4.04	52.12	369.41	0.19	1.01
SJ-5Py	1.55	2.41	0.28	1.04	0.1	0.006	0.096	—	0.039	—	0.005	0.006	0.02	—	5.56	32.49	55.59	0.18	0.89
SJ-6Py	1.64	4.33	0.39	1.47	0.13	0.017	0.127	0.008	0.043	—	0.015	0.003	0.014	—	8.19	37.98	84.03	0.4	1.33
SJ-7Py	3.38	6.75	0.77	3.09	0.44	0.028	0.32	0.027	0.092	—	0.027	0.003	0.014	—	14.93	29.92	173.18	0.23	1.03
SJ-8Py	4.11	7.57	0.85	3.24	0.48	0.04	0.342	0.035	0.143	0.005	0.042	0.006	0.05	0.003	16.92	26.02	58.96	0.3	0.99
SJ-9Py	0.64	1.19	0.12	0.45	0.07	0.003	0.045	—	0.014	—	0.007	0.003	0.011	—	2.55	30.9	41.73	0.17	1.05
SJ-10Py	0.56	1.09	0.12	0.54	0.09	0.012	0.067	0.003	0.043	—	0.009	0.005	0.022	—	2.56	16.15	18.26	0.48	1.03
SJ-11Py	4.32	7.34	0.81	3.2	0.49	0.057	0.367	0.033	0.159	0.014	0.061	0.01	0.054	0.006	16.92	23.03	57.38	0.41	0.96
SJ-12Py	1.05	2.21	0.26	1.07	0.18	0.013	0.106	0.01	0.056	—	0.02	0.003	0.014	0.003	4.99	22.54	53.8	0.29	1.05
SJ-13Py	15.5	26.7	3.06	11.7	1.74	0.291	1.17	0.122	0.46	0.032	0.117	0.019	0.06	0.017	60.99	29.54	185.30	0.62	0.95
SJ-14Py	1.37	2.45	0.268	1.04	0.162	0.01	0.117	0.012	0.046	0.004	0.032	0.008	0.03	0.005	5.55	20.87	32.76	0.22	0.99
SJ-15Py	4.72	9.1	1.11	4.4	0.766	0.089	0.485	0.05	0.171	0.003	0.028	0.004	0.017	—	20.94	26.63	199.16	0.45	0.97
SJ-16Py	1.07	1.86	0.196	0.74	0.081	0.01	0.068	—	0.014	—	—	0.003	0.004	—	4.05	44.46	191.88	0.41	1.00

注: —表示低于检测限。

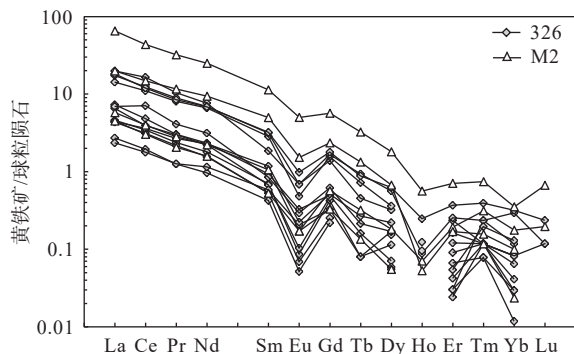


图6 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿稀土元素配分曲线
(球粒陨石 REE 数据据 Sun et al., 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized rare earth element patterns for ore-main stage pyrite from the Shijia gold deposit

4 讨论

4.1 黄铁矿中微量元素赋存形式

石家金矿床主成矿阶段黄铁矿富集 Cu、Zn、Pb 等亲硫元素, 亏损 Th、U、Zr、Nd、Hf 等高场强元素和 Sr、Ba 等大离子亲石元素(图 7), 结合矿石中除黄铁矿外, 还存在黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等矿物, 认为成矿流体中富集 Cu、Zn、Pb 等亲硫元素。

微量元素在黄铁矿中的赋存形式主要包括固溶体形式、纳米级不可见包裹体、微米级可见包裹体 3 种形式(范宏瑞等, 2018)。黄铁矿中 Zn 与 Cd、Pb 与 Sb 存在着明显的正相关关系(图 8a), 表明 Cu、Zn、Pb 等元素主要以闪锌矿和方铅矿包体形式存在于黄铁矿之中(Voute et al., 2019), 这也与镜下可见黄铁矿裂隙中存在闪锌矿和方铅矿的现象一致(图 31)。此外, Ce 与 La 具有明显的正相关(图 8c), 表明黄铁矿中可能存在独居石(甄世民等, 2020)。

4.2 成矿流体性质

稀土元素因其不活泼的化学性质, 可以用来有效地揭示成矿流体的来源和成矿过程中的水-岩反应(Henderson, 1984)或者解释矿床成因(Schade et al., 1989; Zhao et al., 2007)。除 Ce 和 Eu 两个变价元素外, 稀土元素通常以 REE^{3+} 形式存在, 而且相较于 Fe^{2+} , REE^{3+} 具有更大的离子半径(Shanon, 1976)。因此, 稀土元素并不能通过类质同象的方式进入黄铁矿晶格, 而是主要赋存于流体包裹体或者晶体缺陷中(毕献武等, 2004)。因此, 黄铁矿的稀土元素特征可以代表热液体系的稀土元素组成(李厚民等, 2003;

Mao et al., 2009)。

Ce 和 Eu 是稀土元素中存在变价的元素, 这两种元素的异常可以反映成矿流体的氧化还原状态。氧化条件下, Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} , 与其他元素分离, 导致 Ce 异常(陈炳翰等, 2014)。在较高温度($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$)和还原条件下, 溶液中的 Eu 主要以 Eu^{2+} 的形式存在; 在低温($\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)和相对氧化条件下更多以 Eu^{3+} 的形式存在; 在中等温度($100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)和中等还原条件下, 溶液中 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 各占相当的比例(Sverjensky, 1984; Bau, 1991; 顾雪祥等, 2005)。石家金矿床主成矿阶段黄铁矿无明显 Ce 异常($\delta\text{Ce}=0.89\sim 1.33$), 并且该阶段黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等硫化物发育, 未见硫酸盐矿物, 表明成矿流体为还原性流体。同时, 流体包裹体研究表明石家金矿主成矿阶段成矿流体具有中高温特征($187\sim 386\text{ }^{\circ}\text{C}$)(冯李强, 2022), 成矿流体中的 Eu 应主要以 Eu^{2+} 的形式存在。在此种条件下, 黄铁矿通常呈现为 Eu 正异常, 然而这与石家金矿主成矿阶段黄铁矿表现为明显的 Eu 负异常($\delta\text{Eu}=0.15\sim 0.48$)的现象相反。造成这种现象的可能原因包括以下 3 点。①黄铁矿的 Eu 负异常继承自成矿流体, 即成矿流体亏损 Eu。②矿石形成后, 后续的流体导致 Eu 与相邻稀土元素分异(马玉波等, 2013)。③ Eu^{2+} 以类质同象形式替代 Ca^{2+} 进入方解石晶格, 造成溶液中 Eu^{2+} 的流失(王立强等, 2012)。当 Eu 主要以 Eu^{2+} 形式存在于矿石中时, 较大的离子半径和较小的电荷数使得 Eu^{2+} 相较于其他三价稀土元素在后期流体作用下更容易被带出矿石, 从而导致 Eu 负异常的出现, 但流体的淋滤也会使矿石的稀土元素的配分模式朝着 LREE 相对亏损的方向发展, 而不会出现 LREE 富集的特征(丁振举等, 2003)。石家金矿床矿石中黄铁矿呈现出明显的 LREE 富集的特征, 并且也没有明显的流体改造痕迹, 因此石家金矿床黄铁矿的 Eu 负异常可能与后期流体的淋滤无关。由于方解石的生成晚于黄铁矿, 可以排除第③种可能。综合以上分析, 认为石家金矿床成矿流体本身是亏损 Eu 的, 进而造成黄铁矿的 Eu 负异常, 黄铁矿是从以 Eu^{2+} 离子为主的还原性流体中沉淀的。

高场强元素(HFSE)在不同的热液中富集程度不同, 因对成矿流体性质具有一定的标识作用。在富 Cl 的热液中, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般小于 1, 而富 F 的热液富集 HFSE, 以上参数一般大于 1(Oreskes et al., 1990)。石家金矿主成矿阶段黄铁矿 Hf/Sm、

表 3 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿微量元素含量(10^{-6})及其特征值统计表Tab. 3 Trace elements content (10^{-6}) and characteristic values of the ore-main stage pyrite from the Shijia gold deposit

样品 编号	SJ- 1Py	SJ- 2Py	SJ- 3Py	SJ- 4Py	SJ- 5Py	SJ- 6Py	SJ- 7Py	SJ- 8Py	SJ- 9Py	SJ- 10Py	SJ- 11Py	SJ- 12Py	SJ- 13Py	SJ- 14Py	SJ- 15Py	SJ- 16Py
Li	0.32	0.278	0.319	0.319	0.537	0.801	0.386	0.291	0.325	0.396	0.854	0.242	0.55	0.185	0.33	0.268
Be	0.004	0.011	0.009	—	0.002	0.014	—	0.033	0.008	0.006	0.024	0.004	0.022	0.003	0.003	0.005
Sc	0.275	0.23	0.252	0.371	0.036	0.293	0.374	0.495	0.435	0.268	0.39	0.28	0.429	0.275	0.229	0.29
V	0.263	0.197	0.303	0.256	0.453	0.37	0.26	0.745	0.479	0.329	1.29	0.28	0.429	0.442	0.217	0.239
Cr	0.726	—	1.92	1.89	0.745	0.008	2.25	3.47	1.06	0.215	2.16	0.08	1.55	1.07	—	—
Co	88.2	46.8	19.6	4.72	3.01	1.45	9.97	110	30.8	45.9	41.7	53.9	209	196	295	46.4
Ni	88.7	43.9	11.9	5.55	2.96	2.75	8.33	88.8	11.3	10.8	74.8	34.5	50.1	193	629	43.7
Cu	157	133	186	231	293	198	179	27.9	125	147	263	67.8	21.5	85.6	184	131
Zn	858	419	5 316	3 292	> 10 000	3 426	8 811	185	576	1871	1979	1 230	51.4	632	1 245	425
Ga	0.447	0.398	0.913	0.914	1.2	1.1	0.917	0.562	0.405	0.657	0.673	0.403	0.425	1.36	0.38	0.408
Rb	0.416	0.299	0.421	0.351	0.585	0.447	0.521	2.42	0.787	0.737	1.43	0.394	0.804	0.472	0.272	0.31
Sr	3.24	1.01	4.05	2.14	4.34	4.55	3.05	3.35	2.95	5.06	4.31	1.27	0.871	1.01	1.15	1.04
Y	0.069	0.074	0.135	0.584	0.116	0.203	0.191	0.403	0.085	0.217	0.425	0.153	0.719	0.194	0.252	0.055
Mo	0.013	0.294	0.158	0.006	0.028	—	—	0.048	0.229	0.59	0.43	0.502	0.083	0.055	0.832	0.276
Cd	5.63	3.59	30.5	20.3	63.7	19.9	45.2	1.01	3.79	13.7	11.2	6	0.22	3.93	6.1	3.49
In	0.844	6.2	2.23	1.92	2.04	0.467	0.155	0.039	0.173	0.176	0.057	0.021	0.008	0.247	0.216	6.11
Sb	4.14	2.04	6.75	10.9	14.9	19.5	8.52	4.26	6.93	10.4	76.8	6.75	3.74	32.8	6.44	2.06
Cs	0.009	0.007	0.005	0.007	0.008	0.017	0.007	0.046	0.011	0.015	0.026	0.007	0.025	0.009	0.006	0.002
Ba	1.33	1.05	2.19	1.39	1.99	1.35	1.74	6.75	2.48	2.93	6.25	2.16	1.87	1.72	1.84	1.32
La	1.09	1.73	4.7	1.03	1.55	1.64	3.38	4.11	0.644	0.558	4.32	1.05	15.5	1.37	4.72	1.07
Sm	0.107	0.143	0.284	0.081	0.103	0.13	0.436	0.481	0.065	0.089	0.492	0.18	1.74	0.162	0.766	0.081
Ho	—	—	—	—	—	—	—	0.005	—	—	0.014	—	0.032	0.004	0.003	—
W	0.007	0.026	0.018	0.005	—	—	—	0.044	0.009	0.017	0.128	—	0.026	0.072	0.008	0.024
Pb	616	268	4 661	6 342	9 802	5 189	4 136	298	3 511	7 095	>10 000	2 647	117	4 737	947	265
Bi	1.67	16.7	1.43	0.892	0.174	—	—	4.68	0.199	0.489	0.309	0.253	2.95	1.19	2.64	16
Th	0.039	0.131	0.122	0.009	0.057	0.057	0.132	1.54	0.243	0.046	1.17	0.667	0.517	1.06	0.083	0.068
U	0.014	0.105	0.033	0.015	0.01	0.04	0.056	0.306	0.056	0.076	0.125	0.539	0.07	0.394	0.044	0.025
Nb	0.009	0.024	0.029	0.02	0.023	0.022	0.018	0.447	0.024	0.009	0.086	0.013	0.015	0.062	0.003	0.011
Ta	0.003	0.004	0.004	—	0.005	0.006	0.003	0.02	0.005	0.006	0.007	0.005	0.005	0.013	0.002	0.004
Zr	0.368	0.4	0.406	0.374	0.407	0.335	0.488	1.89	0.581	0.443	1.33	1.4	0.513	1.69	0.356	0.359
Hf	0.008	0.01	0.022	0.008	0.012	0.018	0.021	0.117	0.017	0.016	0.056	0.086	0.022	0.054	0.018	0.012
Sn	3.76	11.6	11.8	20.8	7.49	8.06	10.5	0.541	2.73	3.22	1.32	0.613	0.17	2.81	0.53	11.4
Co/Ni	0.99	1.07	1.65	0.85	1.02	0.53	1.20	1.24	2.73	4.25	0.56	1.56	4.17	1.02	0.47	1.06
Hf/Sm	0.07	0.07	0.08	0.10	0.12	0.14	0.05	0.24	0.26	0.18	0.11	0.48	0.01	0.33	0.02	0.15
Nb/La	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.11	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.05	0.00	0.01
Th/La	0.04	0.08	0.03	0.01	0.04	0.03	0.04	0.37	0.38	0.08	0.27	0.64	0.03	0.77	0.02	0.06
Y/Ho	—	—	—	—	—	—	—	80.60	—	—	30.36	—	22.47	48.50	84.00	—
Zr/Hf	46.00	40.00	18.45	46.75	33.92	18.61	23.24	16.15	34.18	27.69	23.75	16.28	23.32	31.30	19.78	29.92
Nb/Ta	3.00	6.00	7.25	—	4.60	3.67	6.00	22.35	4.80	1.50	12.29	2.60	3.00	4.77	1.50	2.75

注：—表示低于检测限。

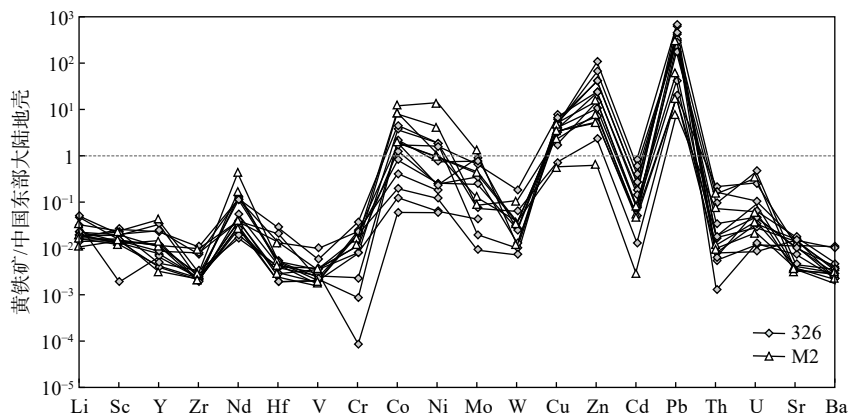
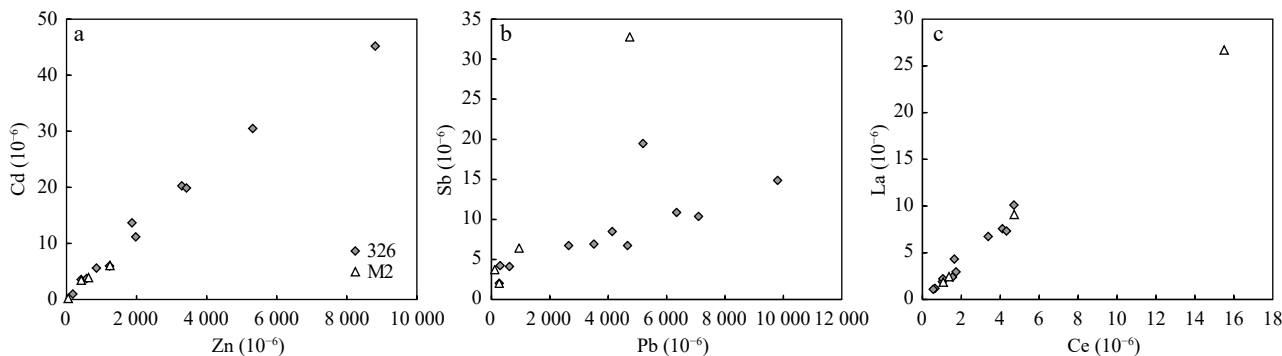


图7 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿中国东部大陆地壳标准化微量元素蛛网图

Fig. 7 Continental crust in eastern China-normalized trace elements spider diagram of the ore-main stage pyrite from the Shijia gold deposit



a. Zn-Cd 图解; b. Pb-Sb 图解; c. Ce-La 图解

图8 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿微量元素二元图解

Fig. 8 Binary diagram of trace elements in ore-main stage pyrite from the Shijia gold deposit

Nb/La、Th/La 值均小于1(表3),表明成矿流体主要为富Cl的热液,这与胶东其他金矿床一致(陈炳翰等, 2014; 郭林楠等, 2019; 李杰等, 2020)。尽管中温、弱酸性、还原性的物理化学条件表明成矿过程中Au主要以硫氢络合物的形式迁移,但在成矿早期也可能以 AuCl_2^- 的形式运移(杨立强等, 2014)。

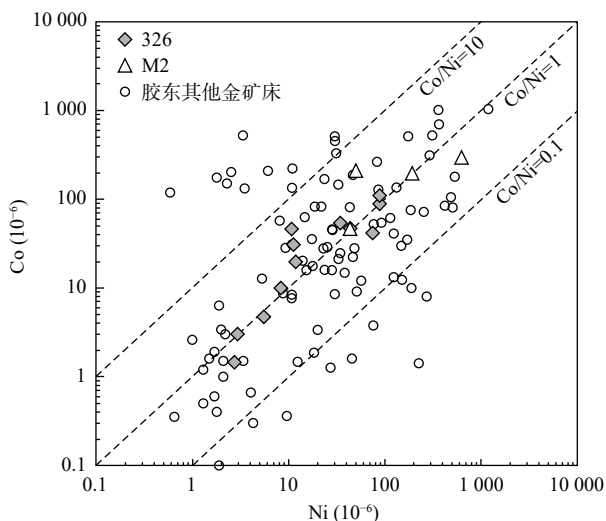
Y-Ho、Zr-Hf以及Nb-Ta具有相似的离子半径与电价,Y/Ho、Zr/Hf和Nb/Ta值在同一热液体系中通常保持稳定,但如果发生了水-岩反应、流体活动等作用,原本稳定的体系会被打破,进而造成这些比值在不同样品间呈现出较大的变化范围(Bau et al., 1995; Yaxley et al., 1998; Douville et al., 1999)。因此,利用这些特征值可以判别流体的演化过程。石家金矿床主成矿阶段黄铁矿样品的Zr/Hf、Nb/Ta和Y/Ho值分别为16.2~46.8、1.5~22.4和22.8~84.0,以上比值都具有较大的变化范围,表明成矿过程中热液体系受到了

干扰,可能发生了外来流体加入。考虑到含金石英脉与围岩具有截然的分界线(图3a)。因此认为,成矿过程中水-岩反应较弱,热液体系的扰动更可能与大气降水的加入有关。

4.3 成矿流体来源

黄铁矿的Co、Ni含量和Co/Ni值是最具成因意义的参数。对不同成因黄铁矿Co、Ni含量的研究表明,沉积成因黄铁矿Co/Ni值通常小于1,平均为0.63;热液成因黄铁矿Co、Ni含量变化较大,Co/Ni值为1.17~5,平均值约为1.7;与火山成因的黄铁矿Co/Ni值通常大于5,典型Co/Ni值为5~50,平均为8.7(Bralia et al., 1979)。区域上,焦家、罗山、台上、望儿山、黑岚沟等金矿床的Co/Ni值变化范围较大(0.01~200),主要为0.1~10(图9),表明黄铁矿的成因与热液作用和沉积作用有关(陈炳翰等, 2014; 郭林楠等, 2019; 李杰等, 2020; Hu et al., 2022; 李秀章等, 2022)。

与区域上其他金矿床相似, 石家金矿主成矿阶段黄铁矿 Co/Ni 值变化于 0.47~4.25, 平均为 1.52, 样品点主要分布于 Co/Ni=1 的线附近(图 9), 同样显示出热液和沉积成因黄铁矿的特征。对于热液成因黄铁矿而言, 其 Co/Ni 值同样也可以小于 1(Bralia et al., 1979)。同时, 石家金矿床矿石中硫化物狭窄的 S 同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}=4.3\text{‰}\sim 7.3\text{‰}$)(冯李强, 2022)指示了统一的成矿物质来源, 并且胶北隆起区岩石组成主要为中生代中-酸性侵入岩和少量中-基性脉岩及火山-次火山岩(郭林楠等, 2019)。因此, 推测石家金矿床的黄铁矿应属于热液成因。



胶东其他金矿床 Co-Ni 数据引自陈炳翰等(2014), 郭林楠等(2019)、李杰等(2020), Hu et al.(2022)、李秀章等(2022)

图 9 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿 Co-Ni 判别图解

Fig. 9 Co vs. Ni discrimination diagram for ore-main stage pyrite from the Shijia gold deposit

Co/Ni 值也可指示黄铁矿形成的温度。在高温条件下, Co 相较于 Ni 优先进入黄铁矿晶格, 使得黄铁矿富集 Co, Co/Ni>1, 而在低温条件下, Ni 比 Co 更易进入黄铁矿晶格, Co/Ni<1(顾雪祥等, 2019)。石家金矿床黄铁矿的 Co/Ni 值变化范围较大, 可能反映了成矿过程中流体温度的波动。

有关胶东地区金矿床的成矿流体来源, 一直都存在着变质流体与岩浆流体的争论(Deng et al., 2022)。石家金矿床主成矿阶段黄铁矿 Co、Ni 含量及 Co/Ni 值均低于岩浆热液型黄铁矿($\text{Co}=587.3\times 10^{-6}$, $\text{Ni}=659.4\times 10^{-6}$, $\text{Co/Ni}=8.16$), 而更接近于变质热液型黄铁矿($\text{Co}=58.8\times 10^{-6}$, $\text{Ni}=130.0\times 10^{-6}$, $\text{Co/Ni}=0.60$)(严育通等, 2012), 表明石家金矿床主成矿阶段成矿流体性质

与变质热液相似。然而, 胶东地区在早白垩世并未发生与这些金矿床在时空上有成因联系的区域变质作用。Goldfarb 等(2014)提出成矿流体与俯冲的古太平洋板块及其上覆沉积物的脱水和脱碳有关, 但该模式很难解释为何胶东地区会在短期内发生如此大规模的金矿化事件, 同时成矿流体能否穿越厚达 400 km 的地幔楔也有待商榷(Wang et al., 2022)。因此成矿流体可能与区域变质作用和俯冲板片的去挥发分作用无关。

胶东成矿流体具有明显的幔源流体同位素特征(Mao et al., 2008; 李杰等, 2020), 表明成矿流体来源于深部, 可能与地幔或幔源岩石有关。结合成矿流体的变质热液属性, 认为其可能来源富集岩石圈地幔的去挥发分作用。扬子克拉通于三叠纪向华北克拉通之下俯冲(Ames et al., 1996)。在此过程中, 扬子克拉通北缘的新元古代沉积物参与了对胶东之下的岩石圈地幔被交代, 不仅形成了具有正 $\delta^{34}\text{S}$ 值的富集岩石圈地幔(Deng et al., 2020), 也导致了矿石中黄铁矿呈现出沉积成因的特点。此后, 古太平洋板块的回撤与软流圈的上涌, 导致富集岩石圈地幔去挥发分形成成矿流体, 并沿着岩石圈规模的断裂运移, 最终在地壳浅部形成金矿床(Deng et al., 2022)。

4.4 黄铁矿的形成与金的沉淀富集

当成矿流体刚进入开放空间时, 压力的骤降会导致流体不混溶作用的发生(赛盛勋等, 2020), 造成 H_2S 、 CO_2 等气体的逃逸与硫金络合物失稳分解, 从而引发黄铁矿等金属矿物发生沉淀。石家金矿床主成矿阶段石英-多金属硫化物脉沿着裂隙充填, 表明其形成于开放环境。同时, 在主成矿阶段石英中, 原生的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 包裹体、 H_2O 包裹体以及纯 CO_2 包裹体共存, 这证实成矿过程中发生了流体不混溶(冯李强, 2022)。因此, 黄铁矿等矿物的沉淀与流体不混溶有关。此外, 黄铁矿的晶胞参数大于标准晶胞参数, 热电导型以 P 为主, 指示 As 等元素以类质同象的形式进入了黄铁矿晶格(冯李强, 2022), 这使得黄铁矿晶格发生畸变并出现晶格缺陷, 从而极大提高了黄铁矿对 Au 的吸附效率(张红雨等, 2022), 因此推测黄铁矿中还存在不可见金。

5 结论

(1) 石家金矿床主成矿阶段黄铁矿富集 Cu、Pb、

Zn 等亲硫元素,表明成矿流体也富集这些元素。同时,Zn 与 Cd、Pb 与 Sb、Ce 与 La 之间存在明显的正相关,表明黄铁矿中存在闪锌矿、方铅矿以及独居石等矿物包体。

(2)主成矿阶段黄铁矿样品呈现明显的轻稀土富集、重稀土亏损的稀土配分模式, Eu 负异常显著,无明显 Ce 异常,并且 Hf/Sm、Th/La、Nb/La 值均小于 1,结合流体包裹体研究,认为黄铁矿是在流体不混溶的作用下,从富 Cl 的还原性流体沉淀的。黄铁矿 Y/Ho、Nb/Ta、Zr/Hf 值变化范围大,表明成矿热液体系受到了干扰,成矿过程中可能有大气降水混入。

(3)Co/Ni 值表明黄铁矿主要为热液成因,并且成矿过程中流体温度发生了波动。成矿流体性质与变质热液相似,可能与富集岩石圈地幔的去挥发分作用有关。

致谢:研究工作得到了中国地质大学(北京)王佳琳实验师、葛战林博士、何宇硕士的帮助,野外工作得到了山东蓬莱万泰矿业有限公司李思野、赵刘雍等相关工作人员的大力支持,审稿专家提出了宝贵的修改意见,在此一并致以诚挚的感谢!

参考文献(References):

- 毕献武,胡瑞忠,彭建堂,等.黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示[J].矿物岩石地球化学通报,2004,23(1):1-4.
- BI Xianwu, HU Ruizong, PENG Jiantang, et al. REE and HFSE geochemical characteristics of pyrites in Yao'an gold deposit: Tracing ore forming fluid signatures[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, 23(1): 1-4.
- 陈炳翰,王中亮,李海林,等.胶东台上金矿床成矿流体演化:载金黄铁矿稀土元素和微量元素组成约束[J].岩石学报,2013,30(9):2518-2532.
- CHEN Binghan, WANG Zhongliang, LI Hailin, et al. Evolution of ore fluid of the Taishang gold deposit, Jiaodong: Constraints on REE and trace element component of auriferous pyrite[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 30(9): 2518-2532.
- 丁振举,刘丛强,姚书振,等.东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J].岩石学报,2003,19(4):792-798.
- DING Zhenju, LIU Congqiang, YAO Shuzhen, et al. The Characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: evidence from ore's REE composition[J]. Acta Petrologica Sinica, 2003, 19(4): 792-798.
- 范宏瑞,冯凯,李兴辉,等.胶东-朝鲜半岛中生代金成矿作用[J].岩石学报,2016,32(1):3225-3258.
- FAN Hongrui, FENG Kai, LI Xinghui, et al. Mesozoic gold mineralization in the Jiaodong and Korean peninsula[J]. Acta Petrologica Sinica, 2016, 32(1): 3225-3258.
- 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.
- FAN Hongrui, LI Xinghui, ZUO Yabin, et al. In-situ LA-(MC)-ICPMS and (Nano)SIMS trace elements and sulfur isotope analyses on sulfides and application to confine metallogenic process of ore deposit[J]. Acta Petrologica Sinica, 2018, 34(12): 3479-3496.
- 冯李强.山东蓬莱石家金矿床成因与找矿方向[D].北京:中国地质大学(北京),2022.
- FENG Liqiang. Genesis and prospecting direction of the Shijia gold deposit, Penglai, Shandong Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2022.
- 高山,骆庭川,张本仁,等.中国东部地壳的结构和组成[J].中国科学(D辑),1999,29(3):204-213.
- GAO Shan, LUO Tingchuan, ZHANG Benren, et al. The structure and composition of the crust in eastern China[J]. Science in China (Series D), 1999, 29(3): 204-213.
- 顾雪祥,刘建明,Osakar S,等.湖南沃溪金-锑-钨矿床成因的稀土元素地球化学证据[J].地球化学,2005,34(5):428-437.
- GU Xuexiang, LIU Jianming, Oskar S, et al. REE geochemical evidence for the genesis of the Woxi Au-Sb-W deposit, Hunnan Province[J]. Geochimica, 2005, 34(5): 428-437.
- 顾雪祥,李葆华,章永梅,等.矿床学研究方法及应用[M].北京:地质出版社,2019.
- GU Xuexiang, LI Baohua, ZHANG Yongmei, et al. Methods and Applications of Ore Deposit Study[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2019.
- 郭林楠,黄春梅,张良,等.胶东罗山金矿床成矿流体来源:蚀变岩型和石英脉型矿石载金黄铁矿稀土和微量元素特征约束[J].现代地质,2019,33(1):121-136.
- GUO Linlan, HUANG Chunmei, ZHANG Liang, et al. Source of ore-forming fluids in the Luoshan gold deposit, Jiaodong: Constraints from REE and trace element features of auriferous pyrite in the altered-rock type and auriferous quartz vein type ores[J]. Geoscience, 2019, 33(1): 121-136.
- 孔庆波.苏鲁地体古元古代花岗质片麻岩锆石的 U-Pb 定年、REE 和 Lu-Hf 同位素特征[J].地质通报,2009,28(1):51-62.

- KONG Qingbo. Zircon U-Pb dating, REE and Lu-Hf isotopic characteristics of Paleoproterozoic orthogneiss in Sulu UHP terrane, eastern China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2009, 28(1): 51–62.
- 李厚民, 沈远超, 毛景文, 等. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家式金矿为例[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 267–274.
- LI Houmin, SHEN Yuanchao, MAO Jingwen, et al. REE features of quartz and pyrite and their fluids inclusions: an example of Jiaojia-type gold deposits, northwestern Jiaodong peninsula[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(2): 267–274.
- 李杰, 宋明春, 梁金龙, 等. 焦家深部金矿床成矿流体来源: 来自黄铁矿微量元素及 S-He-Ar 同位素的约束[J]. *岩石学报*, 2020, 36(1): 297–313.
- LI Jie, SONG Mingchun, LIANG Jinlong, et al. Source of ore-forming fluids of the Jiaojia deeply-seated gold deposit: Evidences from trace elements and sulfur-helium-argon isotopes of pyrite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(1): 297–313.
- 李秀章, 王勇军, 李衣鑫, 等. 胶东蓬莱黑岚沟金矿床黄铁矿微区地球化学特征及对成矿流体的启示[J]. *地质通报*, 2022, 41(6): 1023–1038.
- LI Xiuzhang, WANG Yongjun, LI Yixin, et al. Micro-geochemical characteristic of pyrites in the Heilangou gold deposit of penglai area and its implications for ore-forming fluid, Jiaodong gold province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(6): 1023–1038.
- 刘福来, 薛怀明, 刘平华. 苏鲁超高压岩石部分熔融时间的准确限定: 来自含黑云母花岗岩中锆石 U-Pb 定年、REE 和 Lu-Hf 同位素的证据[J]. *岩石学报*, 2009, 25(5): 1039–1055.
- LIU Fulai, XUE Huaiming, LIU Pinghua. Partial melting time of ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Sulu UHP terrane: Contrained by zircon U-Pb ages, trace elements and Lu-Hf isotope compositions of biotite-bearing granite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(5): 1039–1055.
- 马玉波, 杜晓慧, 张增杰, 等. 青城子层状/脉状铅锌矿床稀土元素地球化学特征及地质意义[J]. *矿床地质*, 2013, 32(6): 1236–1248.
- MA Yubo, DU Xiaohui, ZHANG Zengjie, et al. REE geochemical characteristics of Qingchengzi stratiform/veined Pb-Zn ore district[J]. *Mineral Deposits*, 2013, 32(6): 1236–1248.
- 任凤楼, 柳忠泉, 邱连贵, 等. 胶莱盆地莱阳期原型盆地恢复[J]. *沉积学报*, 2008, 26(2): 221–233.
- REN Fenglou, LIU Zhongquan, QIU Liangui, et al. The prototype character of Jiaolai basin in Cretaceous Laiyang Period[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2008, 26(2): 221–233.
- 邱志伟, 李占轲, 袁中正. 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[J]. *地球科学*, 2022, 47(1): 290–308.
- QIU Zhiwei, LI Zhanke, YUAN Zhongzheng. Microstructure and trace elements of pyrite from Sanshandao gold deposit in Jiaodong district: Implications for mechanism of gold enrichment[J]. *Earth Science*, 2022, 47(1): 290–308.
- 赛盛勋, 邱昆峰. 胶东乳山金矿床成矿过程: 周期性压力波动诱发的流体不混溶[J]. *岩石学报*, 2020, 36(5): 1547–1566.
- SAI Shengxun, QIU Kunfeng. Ore-forming processes of the Rushan gold deposit, Jiaodong: Fluid immiscibility induced by episodic fluid pressure fluctuations[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(5): 1547–1566.
- 申俊峰, 李胜荣, 马广钢, 等. 玲珑金矿黄铁矿标型特征及其大纵深变化规律与找矿意义[J]. *地学前缘*, 2013, 20(3): 55–75.
- SHEN Junfeng, LI Shengrong, MA Guanggang, et al. Typomorphic characteristics of pyrite from the Linglong gold deposit: Its vertical variation and prospecting significance[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(3): 55–75.
- 宋明春, 林少一, 杨立强, 等. 胶东金矿成矿模式[J]. *矿床地质*, 2020, 39(2): 215–236.
- SONG Mingchun, LIN Shaoyi, YANG Liqiang, et al. Metallogenic model of Jiaodong Peninsula gold deposits[J]. *Mineral Deposits*, 2020, 39(2): 215–236.
- 王立强, 程文斌, 罗茂澄, 等. 西藏蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物、石英稀土元素组成特征及其成因研究[J]. *中国地质*, 2012, 39(3): 740–749.
- WANG Liqiang, CHENG Wenbin, LUO Maocheng, et al. A study of metallic sulfides, quartz REE composition characteristics and genesis of the Mengya's lead-zinc deposit[J]. *Geology in China*, 2012, 39(3): 740–749.
- 续海金, 宋衍茹, 叶凯. 苏鲁超高压地体部分熔融时间的厘定: 荣成花岗质片麻岩中浅色条带的锆石 U-Pb 定年、微量元素和 Lu-Hf 同位素证据[J]. *岩石学报*, 2013, 29(5): 1594–1606.
- XU Haijin, SONG Yanru, YE Kai. Partial melting time of the Sulu UHP terrane: Constraints from zircon U-Pb age, trace element and Lu-Hf isotope composition of leucosome in Rongcheng granitic gneiss[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(5): 1594–1606.
- 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.
- YAN Yutong, LI Shengrong, JIA Baojian, et al. Composition typomorph

- morphic characteristics and statistic analysis of pyrite in gold deposits of different genetic types[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(4): 214–226.
- 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.
- YANG Liqiang, DENG Jun, WANG Zhongliang, et al. Mesozoic gold metallogenic system of the Jiaodong gold province, eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(9): 2447–2467.
- 张红雨, 赵青青, 赵刚, 等. LA-ICP-MS 原位微区分析黄铁矿微量元素技术方法及其在金矿床研究中的应用[J]. *矿床地质*, 2022, 41(6): 1–18.
- ZHANG Hongyu, ZHAO Qingqing, ZHAO Gang, et al. In situ LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite and its application in study of Au deposit[J]. *Mineral Deposits*, 2022, 41(6): 1–18.
- 张英帅, 顾雪祥, 章永梅, 等. 山东蓬莱石家金矿原生晕地球化学特征及深部找矿预测[J]. *现代地质*, 2021, 35(1): 258–269.
- ZHANG Yingshuai, GU Xuexiang, ZHANG Yongmei, et al. Geochemical characteristics of primary halos and deep prospecting prediction of the Shijia gold deposit in Penglai, Shandong Province[J]. *Geosciences*, 2021, 35(1): 258–269.
- 甄世民, 庞振山, 朱晓强, 等. 山西梨园金矿黄铁矿微量元素及 S-Pb-He-Ar 同位素地球化学特征及其地质意义[J]. *地学前缘*, 2020, 27(2): 373–390.
- ZHEN Shimin, PANG Zhenshan, ZHU Xiaoqiang, et al. The characteristics of trace elements and S, Pb, He and Ar isotopes in the Liyuan gold deposit in Shanxi Province, and their significance[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(2): 373–390.
- Ames L, Zhou G Z, Xiong B C. Geochronology and isotopic character of ultrahigh-pressure metamorphism with implications for collision of the Sino-Korean and Yangtze cratons, central China[J]. *Tectonics*, 1996, 15: 472–89.
- Bau M. REE mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93: 219–230.
- Bau M, Dulskip. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 119(2): 213–223.
- Bralia A, Sabatini G, Troja F. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems[J]. *Mineralium Deposita*, 1979, 14(3): 353–374.
- Deng J, Yang L Q, Groves D I, et al. An integrated mineral system model for the gold deposits of the giant Jiaodong province, eastern China[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 208: 103274.
- Deng J, Wang Q F, Liu X F, et al. The formation of the Jiaodong gold province[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2022, 96(6): 1801–1820.
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L. Yttrium and rare-earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(5): 627–643.
- Feng L Q, Gu X X, Zhang Y M, et al. Geology and geochronology of the Shijia gold deposit, Jiaodong Peninsula, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 120: 103432.
- Goldfarb R J, Santosh M. The dilemma of the Jiaodong gold deposits: Are they unique?[J]. *Geoscience Frontiers*, 2014, 5(2): 139–153.
- Henderson P. Rare earth element geochemistry[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984: 123–125.
- Hu H L, Fan H R, Santosh M, et al. Ore-forming processes in the Wang’ershan gold deposit (Jiaodong, China): Insight from microtexture, mineral chemistry and sulfur isotope compositions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 123: 103600.
- Jahn B M, Liu D Y, Wan Y S, et al. Archean crustal evolution of the Jiaodong peninsula, China, as revealed by zircon SHRIMP geochronology, elemental and Nd-isotope geochemistry[J]. *American Journal of Science*, 2008, 308: 232–269.
- Large R R, Danyushevsky L V, 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.
- Li L, Santosh M, Li S R. The ‘Jiaodong type’ gold deposits: Characteristics, origin and prospecting[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 589–611.
- Mao G Z, Hua R M, Gao J F, et al. Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China[J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(6): 1079–1087.
- Mao J W, Wang Y T, Li H M, et al. The relationship of mantle-derived fluids to gold metallogenesis in the Jiaodong Peninsula: evidence from D-O-C-S isotope systematics[J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33: 361–381.
- Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17): 3511–3524.
- Oreskes N, Einaudi M T. Origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia[J]. *Economic Geology*, 1990, 85:

- 1–28.
- Tang J, Zheng Y F, Wu Y B, et al. Geochronology and geochemistry of metamorphic rocks in the Jiaobei terrane: Constraints on its tectonic affinity in the Sulu orogeny[J]. *Precambrian Research*, 2007, 152(1–2): 48–82.
- Schade J, Cornell D H, Theart H F J. Rare-earth element and isotopic evidence for the genesis of the Prieska massive sulfide deposit, South Africa[J]. *Economic Geology*, 1989, 84(1): 49–63.
- Shanon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica*, 1976, A32: 751–767.
- Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: Implications for composition and process[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1989, 42(1): 313–345.
- Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 67: 70–78.
- Voute F, Hagemann S G, Evans N J, et al. Sulfur isotopes, trace element, and textural analyses of pyrite, arsenopyrite and base metal sulfides associated with gold mineralization in the Patay-Parcoy district, Peru: implication for paragenesis, fluid source, and gold deposition mechanisms[J]. *Mineralium Deposita*, 2019, 54: 1077–1100.
- Wang H, Lan T G, Fan H R, et al. Fluid origin and critical ore-forming processes for the giant gold mineralization in the Jiaodong Peninsula, China: Constraints from in situ elemental and oxygen isotopic compositions of quartz and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *Chemical Geology*, 2022, 608: 121027.
- Yang K F, Fan H R, Santosh M, et al. Reactivation of the Archean lower crust: Implications for zircon geochronology, elemental and Sr-Nd-Hf isotopic geochemistry of late Mesozoic granitoids from northwestern Jiaodong Terrane, the North China Craton[J]. *Lithos*, 2012, 146–147: 112–127.
- Yang Q Y, Santosh M, Shen J F, et al. Juvenile vs. recycled crust in NE China: Zircon U-Pb geochronology, Hf isotope and an integrated model for Mesozoic gold mineralization in the Jiaodong Peninsula[J]. *Gondwana Research*, 2014, 25(4): 1445–1468.
- Yaxley G M, Green D H, Kamenetsky V. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere[J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39: 1917–1930.
- Zhao G C, Sun M, Wilde S A, et al. Late Archean to Paleoproterozoic evolution of the North China Craton: Key issues revisited[J]. *Precambrian Research*, 2005, 136(2): 177–202.
- Zhao K D, Jiang S Y. Rare-earth element and yttrium analyses of sulfides from the Dachang Sn-polymetallic ore field, Guangxi Province, China: Implication for ore genesis[J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41(2): 121–134.