

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2019.03.006

热液型金矿床中的黄铁矿矿物学研究综述

高永伟,王志华,黎卫亮,张振亮

(中国地质调查局西安地质调查中心/西北地质科技创新中心,自然资源部岩浆作用成矿与
找矿重点实验室,陕西 西安 710054)

摘 要:黄铁矿是热液金矿化体系中较为重要的矿物。黄铁矿精细矿物学研究是热液金矿床成矿机制研究的一个重要课题。黄铁矿的矿物学特征主要包括物理结构和化学成分特征。笔者综述了黄铁矿的形态、晶胞参数及热电性等物理结构特征和地球化学成分特征在热液金矿床的应用及其研究进展。黄铁矿的物理特征及其时空变化规律,可以定性约束成矿物理化学条件的演化过程。黄铁矿的微量和稀土元素组成、分布及演化特征,可以示踪成矿物质及成矿流体来源,进而获得有关矿床成因及金属沉淀机制等方面的信息。此外,近年来发展迅速的黄铁矿单矿物 Re-Os 同位素定年及原位微区稳定同位素(S、Pb)分析可以对确定金矿床精确成矿年代及精细成矿过程提供重要的参考信息。

关键词:黄铁矿矿物学;物理化学特征;Re-Os 同位素定年;原位 S、Pb 同位素;热液金矿

中图分类号:P578.2

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2019)03-0058-12

A Review of Pyrite Mineralogy Research in Hydrothermal Gold Deposits

GAO Yongwei, WANG Zhihua, LI Weiliang, ZHANG Zhenliang

(Key Laboratory for the Study of Focused Magmatism and Giant Ore Deposits, MNR, Xi'an Center of China Geological Survey/Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: Pyrite is one of the most important minerals in hydrothermal gold mineralization systems. The research on detailed mineralogy of pyrite has become a key topic in the study of metallogenic mechanism. The mineralogical characteristics of pyrite mainly include physical structure and chemical composition features. In this paper, the application and progress on the physical characteristics (such as crystal morphology, cell parameters, thermoelectricity) and geochemical characteristics of pyrite in hydrothermal gold deposits have been reviewed. The physical features of pyrite and its time-space variation law can be used to constrain qualitatively the evolution process of mineralization physicochemical conditions. The composition, distribution and evolution characteristics of REE and trace elements are effective tools for tracing the source of ore-forming

收稿日期:2019-02-03;**修回日期:**2019-04-12

基金项目:国家自然科学基金项目“西天山卡特巴阿苏金矿床黄铁矿特征研究及其对成矿机制的指示”(41602096)、“西天山智博火山岩型铁矿床矿化蚀变机制研究”(41402079),中国地质调查局项目“商丹—大柴旦地区区域地质调查”(DD20190069)

作者简介:高永伟(1986-),男,硕士,高级工程师,矿床学专业,主要从事西北地区区域地质矿产调查及综合研究工作。
E-mail:gaoyw21033@126.com

materials and fluids, and then obtaining information on the genesis of the deposit and the mechanism of metal precipitation. Moreover, with the rapid innovation of analysis techniques, pyrite Re-Os isotopic dating and in situ S-Pb isotope analyses also provide important reference information on determining the precise metallogenic age and specific ore-forming process of hydrothermal gold deposits.

Keywords: pyrite mineralogy; physical and chemical features; Re-Os isotopic dating; in situ S-Pb isotope analyses; hydrothermal gold deposits

黄铁矿(FeS_2)是地壳中最为常见的硫化物,是多种热液金矿化体系(斑岩型铜金矿床、造山型金矿、浅成低温热液型金矿、卡林型金矿、IOCG型铜金矿床等)的主要产物(Reich et al., 2013)。统计结果显示,出现黄铁矿载金和以黄铁矿为主要载金矿物的金矿床分别约占总数的98%和85%(高振敏等, 2000)。究其原因,可能是由于黄铁矿具有独特的地球化学性质、矿物结构和矿物结晶行为(Boyle, 1979)。黄铁矿的矿物学特征主要包括黄铁矿的形态特征、晶胞参数特征、热电性特征及地球化学成分特征等。通过对黄铁矿矿物学的精细研究,识别出黄铁矿的类型与成因,可以获得有关矿床成矿期次、成矿物质及流体来源、成矿时代、矿床成因及金属沉淀机制等方面的重要信息,已成为金矿成矿作用研究的热点领域(Craig et al., 1998; Henkelman, 2004; 周涛发等, 2010; 严育通等, 2012; Cook et al., 2009, 2013; Large et al., 2007, 2009, 2014)。

1 黄铁矿物理结构特征

1.1 黄铁矿的形态特征

黄铁矿的形态特征可以较好的反映成矿流体理化性质的变化规律,不同成矿阶段的黄铁矿晶体形态具有明显差异。在金矿床中,常见的黄铁矿的晶型主要有立方体{100}、五角十二面体{210}、八面体{111}及复杂聚形等。不同的晶体形态受其化学成分、内部结构及地质环境(温度、压力、硫逸度、氧逸度)的制约,记录了晶体成长及变化的全部历史(邵洁涟, 1988; Taubson et al., 2015)。当成矿流体中硫逸度低,氧逸度高、高温或低温环境时,利于立方体{100}单晶的发育,而五角十二面体{210}则反映了成矿流体为硫浓度较高的中温环境(胡楚雁, 2001)。此外,由于成矿热液中硫逸度的逐渐增大,

早期成矿阶段形成的黄铁矿晶体较为粗大,多为厘米级,多为{100}及{210}单晶,含Au性较差;主成矿阶段形成的黄铁矿晶体多为较细的{210}、{111}单晶或由其组成的复杂聚晶,多为半自形-他形状,含Au性较好。薛建玲等(2013)通过对胶东邓格庄金矿的黄铁矿晶体形态研究发现{210}和{111}的聚形主要在主成矿阶段出现,而{111}单晶则只出现在成矿的早期和晚期阶段,空间上{100}+{210}与Au的品位呈正相关关系,利用此种变化特征从而预测深部矿体变化特征。伊朗ChahZard低温热液金矿床发育4个阶段黄铁矿。一阶段黄铁矿(Py1)呈中-粗粒(<1-几mm),多孔,自形-半自形立方体或五角十二面体单晶或聚晶,脉状产出;二阶段黄铁矿(Py2)多呈脉状或浸染状产出,多呈自形-半自形、中-细粒状,多被含砷黄铁矿和白铁矿围绕,呈环带状;三阶段黄铁矿(Py3)发育于含有胶状硫化物的石英脉内,黄铁矿呈自形-半自形,不含其他矿物包裹体;四阶段黄铁矿(Py4)多与其他硫化物共生(黄铜矿、方铅矿、闪锌矿),呈半自形-他形状,粒度多为0.05~2 mm,裂隙发育,黄铁矿晶体内多包裹有其他硫化物及自然金。黄铁矿成分分析显示早期成矿流体中结晶的Py1仅含有少量的Au,而随着热液流体运移,Au沿着Py2增生环带及Py4微小裂隙发生沉淀,导致Py2和Py4含有最高的Au含量为 $161 \times 10^{-6} \sim 166 \times 10^{-6}$ (Kouhestani et al., 2017)。

1.2 黄铁矿的晶胞参数及热电性特征

晶胞参数是晶体重要物理标型特征之一,晶胞参数会随着晶体化学组成和外界环境的某些改变而发生有规律的微小变化。黄铁矿属于等轴晶系,其晶胞参数理论值 a_0 为0.541 76 nm。黄铁矿微量元素(发生类质同象)和S/Fe值的变化是引起 a_0 改变的主要因素。Co、Ni、As含量的增加会使 a_0 增大。而S离子亏损,S/Fe<2时, a_0 会减小,这可能是由于黄铁矿S空位的形成导致Fe-S共价键增

加, Fe-S 键长减小, 致使 a_0 值减小(曹焯等, 2010)。此外, a_0 与黄铁矿含 Au 性有一定的关系, 黄铁矿中晶格 Au 的存在会对 a_0 产生直接影响。这是由于晶格 Au(固溶体金) (Au^+) 的半径远大于 Fe^{2+} 的半径, 所以黄铁矿中的 Au^+ 存在必然使黄铁矿的 a_0 增大(贾建业, 1996)。代鸿章等(2014)测得云南者桑金矿载 Au 黄铁矿的晶胞参数 a_0 为 $5.430\ 0\sim 5.432\ 5\text{\AA}$, 成矿 I 阶段至 II 阶段, 黄铁矿 a_0 逐渐增大, 与成矿热液逐渐富集 As 相一致。广西龙头山金矿不同世代黄铁矿的晶胞参数为 $5.411\ 86\sim 5.415\ 52\text{\AA}$, 均大于所测定的标准黄铁矿的 a_0 值 ($5.408\ 80\text{\AA}$), 并且从成矿 I 阶段→V 阶段, 晶胞参数呈现出增大→减小→增大的变化趋势, 与黄铁矿中 Co 含量的变化特征相似。而第 IV 成矿阶段(主成矿阶段) a_0 值小幅度增大, 显示出黄铁矿晶胞参数与含 Au 性具有密切关系, 并且与黄铁矿中的 Co 含量呈相关(陶诗龙, 2017)。

热电性是金属在温差条件下产生热电效应的反应, 它主要受温度和微量元素组成等条件的制约 (ABRAITIS et al., 2004)。热电性包括热电系数 (α) 和导电类型。热电系数是指处在温差条件下的半导体矿物, 由于温差形成的非平衡载流子由高温向低温区扩散, 从而在半导体内形成电场, 对外表现为温差热电势 $E/\mu\text{V}$ 。温差一定时, E 达到一平衡值。热电系数 α 即为单位温差 $\Delta t/^\circ\text{C}$ 时的热电动势(陈光远, 1989; 杨赞中等, 2007)。其计算公式如下。

$$\alpha = E / (t_H - t_L) = E / \Delta t$$

式中: α ——热电系数 ($\mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$);

E ——热电动势 (mV);

Δt ——冷/热极之间的温差 ($t_H - t_L$)。

黄铁矿的导电类型有 2 种, 分别为电子型导电 (N 型) 和空穴型导电 (P 型)。两者以所测电动势值的正负特征判定, 正值为 P 型, 反之为 N 型。蔡元吉等(1999)采用实验矿物学方法人工合成各种特征的黄铁矿晶体, 探讨物化条件对黄铁矿热电性质的影响程度。通过实验得出, 对于不含或微含杂质的黄铁矿, 其热电性主要与 S/Fe 值有关, 在硫逸度 ($f\text{S}_2$) 和氧逸度 ($f\text{O}_2$) 较低环境下形成的黄铁矿 S/Fe < 2, 为 N 型导电; 反之, $f\text{S}_2$ 、 $f\text{O}_2$ 较高, 形成的黄铁矿 S/Fe > 2, 则为 P 型导电。此外, 高温下利于 Co、Ni、Cr、Ti 等元素置换 Fe, 低温下利于 As、Sb、

Se、Te 等元素置换 S, 因此高温下形成的黄铁矿为 N 型, 低温下常为 P 型。孟繁聪等(2001)测得南张家金矿黄铁矿的热电导型主要为 P 型, 认为其形成于中低温环境。要梅娟等(2008)则通过黄铁矿热电系数计算出前河金矿黄铁矿形成温度集中于 $222\sim 360^\circ\text{C}$, 说明该矿床为中温矿床。陈海燕等(2010)通过研究金青顶金矿床不同标高的黄铁矿热电导型变化特征, 得出了成矿温度在垂向上的变化特征, 从而间接指示出成矿流体的运移方向。此外, 对于脉状矿体, 上部形成的黄铁矿主要为 P 型, 中部为 N-P 型和 P-N 型, 下部则主要为 N 型, 具有较为明显的垂向分带性, 故可以利用黄铁矿的热电性在垂向上的变化规律(黄铁矿热电系数填图)判断脉状矿体的原始产出位置, 进而估算矿体剥蚀程度及深部延伸情况(高永伟等, 2009; 刘冲昊等, 2013; XUE et al., 2014; 张文媛等, 2014)。

2 黄铁矿化学成分特征

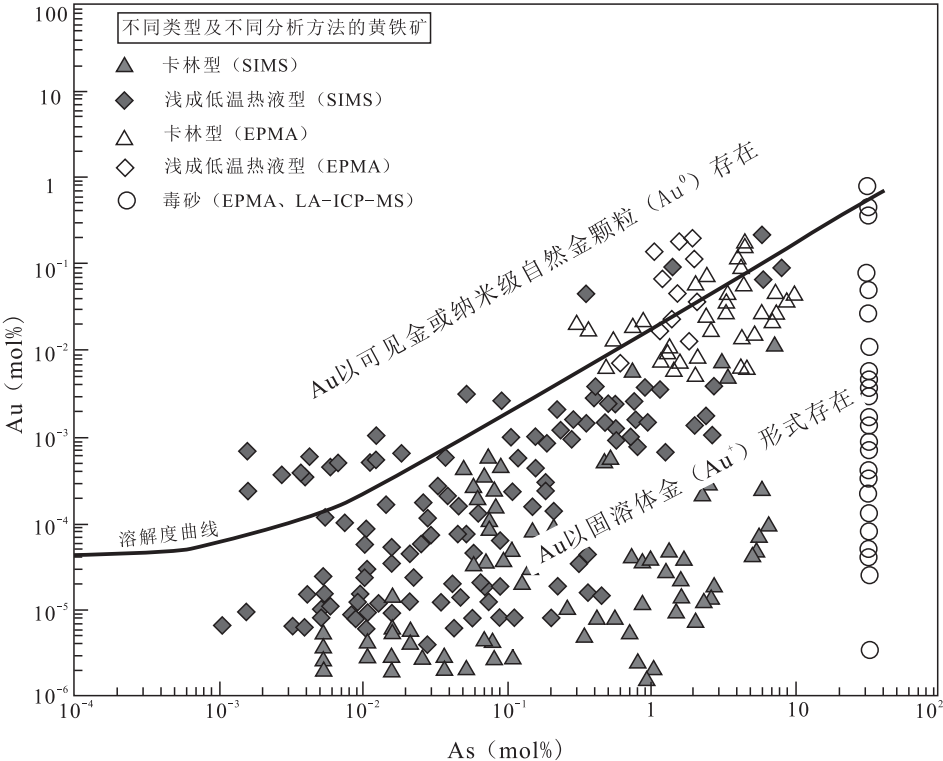
黄铁矿是热液活动的产物, 其内常含有大量的稀土和微量元素 (Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Cr、As、Sb、Se、Hg、Te、Tl、Bi 等)。黄铁矿中的微量元素可能以下列形式出现: ①以固溶体形式存在于黄铁矿晶格中。②存在于其他矿物中的不可见的纳米级包裹体内。③存在于其他硫化物中的可见的微小包裹体内。④存在于硅酸盐和碳酸盐矿物中的可见的微小包裹体内 (BELOUSOV et al., 2016)。黄铁矿地球化学成分的变化能反映成矿热液的成分、成矿物理化学环境以及流体的演化规律, 可以提高对矿物形成过程中的元素分配机理和元素迁移富集机制的理解。一直以来, 黄铁矿微量元素分析方法以传统的 X 射线荧光及电子探针为主。前者常因矿物分选过程中不同期次和阶段单矿物的混染导致数据失真, 进而影响对矿物成因的分析。电子探针法的微量元素测试精度有限, 且检出限较高, 尤其是对含量较低的微量元素的测试可信度较低 (REICH et al., 2005)。目前, 矿物原位微区微量元素组成研究已经成为当今地质科学研究的前沿领域。LA-ICP-MS 原位微区分析作为近年来发展的新测试技术, 具有抗干扰能力强、灵敏度高、检出限低等优势。黄铁矿的微量元素能够被原位、实时、快速测定。同时结合黄铁矿电子探针背散射 (BSE)、LA-

ICP-MS 单元素扫描,了解微量元素组成、含量及分布特征,可以获得有关矿床中成矿元素行为、流体迁移演化过程、成矿物质来源、矿床成因等方面的信息。有关这方面的研究成果已经在热液金矿床中成矿机制研究中得到越来越多的应用(COOK et al., 2009; LARGE et al., 2007, 2009; KOGLIN et al., 2010; DEDITIUS et al., 2009, 2011, 2014; REICH et al., 2013; MAKOUNDI et al., 2014)。

黄铁矿微量元素组成特征可大致反映成矿热液的性质。通常火山热液型黄铁矿富含 Mo、Sn 中温元素;岩浆热液型富含 Ti、Cr、Mo、Hg 等高中低温元素;而变质热液型黄铁矿则富含 Ti、Cr 高温元素(严育通等, 2012)。黄铁矿 Co、Ni 的含量变化受沉淀时流体物理化学条件的控制。黄铁矿的 Co/Ni 值可以反映成矿物质的源区性质,是国内外有关黄铁矿微量元素研究最多的课题之一(HAWLEY et al., 1961; BRALIA et al., 1979; CAMPBELL et al., 1984; COOK, 1996; CRAIG et al., 1998)。国内外学者通过对大量矿床的黄铁矿微量元素 Co/Ni 值总结后认为,火山成因的黄铁矿的 Co/Ni 值显著大于 1,沉积成因的黄铁矿 Co/Ni 值一般小于 1(LOFUS - HILLS et al., 1967; CLARK et al., 2004),而与热液有关的黄铁矿 Co/Ni 变化范围较宽,且一般大于 1(COOK, 1996; ZHAO et al., 2011)。此外,由于 Ni 的沉淀速率小于 Fe, Ni 更容易进入黄铁矿的晶格,并且在还原环境下活动性差,热液重结晶时不容易发生活化迁移。Ni 是亲铁元素,在基性、超基性岩中强烈富集,而在高分异的花岗质岩浆含量很低,致使与花岗质岩浆期后热液有关的金矿床中黄铁矿的 Ni 含量通常较低。因此,黄铁矿中 Ni 的含量可以提供成矿物质来源的信息(HUERTA - DIAZ et al., 1992; TRIBOVILLARD et al., 2006; LARGE et al., 2009, KOLIN et al., 2010; ULRICH et al., 2011)。对大部分热液金矿床,特别是以沉积岩为主要容矿岩石的卡林型金矿,黄铁矿中的 Au 与 As 含量通常具有正相关关系。此类金矿床中, Au 常以“不可见金”或“纳米级金”存在于黄铁矿(含砷黄铁矿)或毒砂中。REICH et al. (2005)认为黄铁矿中以固溶体形式存在的 Au 最大含量取决于黄铁矿中 As 的含量,不含 As 的黄铁矿中 Au 的溶解度非常低。当然,也有少数金矿床内的黄铁矿呈现出富 Au 贫 As 的特点。如阿根廷

Agua Rica 大型斑岩-高硫低温热液铜金矿床中成矿期黄铁矿 As 含量较低($<30 \times 10^{-6}$),但 Au 含量最高达 6.7×10^{-6} (FRANCHINI et al., 2015)。热液流体中的 Au 的析出过程为: Au 吸附在富 As 表面位 $\rightarrow$ 呈固溶体形式(Au^+)溶解在黄铁矿结构中 $\rightarrow$ Au 超出(含砷)黄铁矿的溶解极限, Au 呈纳米级颗粒(Au^0)沉淀。Au 的溶解实验及热力学计算表明,热液体系中 Au 主要以金氯络合物和金硫络合物进行迁移。在高温、酸性及盐度较大的流体体系下, Au 主要以氯络合物(AuCl_2^- 、 AuCl_4^-)进行迁移。(HENLEY, 1973; JEAN et al., 1985),而在低温、中性-弱酸性的流体中 Au 主要以硫络合物 $\text{Au}(\text{HS})^{2-}$ 和 $\text{Au}(\text{HS})^0$ 的形式迁移(SIMON et al., 1999)。黄铁矿对金络合物的吸附作用(adsorption)被认为是 Au 从含 Au 热液流体中沉淀的重要机制。水溶液中金络合物被吸附在硫化物表面产生化学还原作用, Au^+ 被还原为 Au^0 。 Au^0 产生于黄铁矿表面后,将导致更大量的 Au^+ 从流体中被吸附(SCAINI et al., 1998; WIDLER et al., 2002)。而在此过程中 As 起到了重要的作用。CLARK(1960)通过实验得到人工合成黄铁矿中 As 的最大含量为 0.53%,但自然黄铁矿中含量却高达 8%(CLINE et al., 2005)。当 As 置换 S 进入黄铁矿后,黄铁矿晶体结构发生畸变,使得较大的 Au^+ 离子更易进入。REICH et al. (2005)提出了含砷黄铁矿 $[\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2]$ 含有 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ 级的 As 中 Au 和 As 含量的相互关系是: $C_{\text{Au}} = 0.02 \times C_{\text{As}} + 4 \times 10^{-5}$, 认为 Au/As(摩尔含量)值最大为 50,并据此作出 Au 在含砷黄铁矿中的溶解度曲线图(对数坐标)(图 1)。当 Au 在黄铁矿中的实际含量超出此关系式计算的理论含量时(即位于溶解度曲线之上), Au 发生过饱和而沉淀,黄铁矿中存在纳米级金自然微粒(Au^0);反之, Au 在黄铁矿中主要以“不可见”的固溶体金(Au^+)形式存在。

此外,黄铁矿的化学成分也蕴含矿床在后期经历的变质变形过程中的微观信息,通过化学成分的变化特征可以探讨后期岩浆构造活动对不同矿化元素活化迁移的影响。黄铁矿在变质变形过程中可以发生脆性-韧性变形、变质、溶解-再沉淀甚至重熔,黄铁矿内所含有的 Au 也可以发生活化-迁移。因此,黄铁矿的微量元素记录着变质变形作用发生前后的信息(COOK et al., 1993; CRAIG et al., 1998;



(图中黑线代表根据 As 含量计算的 Au 溶解度理论极限)

图 1 含砷黄铁矿中 Au - As 对数关系图(据 REICH et al. ,2005 修改)

Fig. 1 Logarithmic relationship diagram between Au and As in arsenian pyrite

STEADMAN et al. ,2014;ZHANG et al. ,2014)。严育通等(2013)采用黄铁矿的主量元素 $\delta\text{Fe}-\delta\text{S}$ (分别表示样品中元素 Fe 和 S 偏离理论值的程度)对胶东石英脉型和蚀变岩型矿化的主量元素进行统计,发现蚀变岩型矿化由于成矿环境为微裂隙发育地段,黄铁矿的 Fe 和 S 来不及重组成理想晶体就已经结晶,因此混有大量杂质,导致 δFe 和 δS 的值明显大于石英脉型矿化。TARNOCAL et al. (1997)通过采用 SIMS(离子探针)和 SEM(扫描电镜)对 Campell 金矿内的黄铁矿和毒砂的微量元素进行了分析,发现 Au 和 As 的含量随着 S 元素含量的减少而增加,同时 Au、As、S 等元素含量在矿物内部出现的分带现象反映了含 Au 成矿流体的活动时间是与区域变质作用从高级绿片岩相向低级角闪岩相的转变过程相一致。DEOL et al. (2012)在 Bhukia - Jagpura 金矿床划分出 4 种类型的黄铁矿和 2 种类型的毒砂,并采用 LA - ICP - MS(激光剥蚀等离子质谱)和 EPMA(电子探针)详细研究了 2 种载金矿物的地球化学成分,并结合矿床发育的 3 期构造变形作用(D1 - D3),探讨了在不同期次构造

变形过程中黄铁矿和毒砂微量元素的变化特征,认为在不同的构造阶段,Au 可以从硫砷化物中释放并且重新活化富集。Sunrise Dam 金矿发育有 4 期构造活动(D1 - D4),相应划分出 4 期黄铁矿,通过采用 LA - ICP - MS 方法对黄铁矿的微量元素进行了分析,D1 和 D2 阶段的黄铁矿只含有极少量的 Au, D4 阶段是主要的成矿阶段,成矿机制为水岩反应和对早期黄铁矿的溶解-再沉淀,黄铁矿微量元素上具有高 Au、Te、Cr、Ni、Co 的特征(SUNG et al. ,2009)。

在热液体系中,利用黄铁矿稀土元素地球化学特征可以对成矿流体来源进行有效的示踪。稀土元素属于不活泼元素,虽然由于 REE^{3+} 的半径与 Fe^{2+} 的半径存在较大差异,但已有研究认为稀土元素可能存在于黄铁矿流体包裹体或晶格缺陷内(赵葵东, 2005;MAO et al. ,2009),成矿热液流体在演化过程中与围岩的反应不影响流体本身的稀土元素特征(LOTTERMOSER,1992;GERMAN et al. ,1999;GU et al. ,2007)。因此,通过电感耦合等离子质谱(ICP - MS)方法分析热液金矿床内不同成矿期次及阶段的黄铁矿的 REE 组成特征可以反映成矿物质

来源以及成矿流体的演化特征(李厚民等,2003;陈华勇等,2013;赵岩等,2015)。

3 黄铁矿单矿物定年

确定成岩成矿的精确年龄是当前矿床学研究中的一个重要课题。早期金矿成矿时代的确定多采用间接的地质推断方法,如根据地层、侵入岩及矿体间的穿插关系来确定不同地质体间的相对早晚关系,从而获取近似的成矿时代(魏俊浩等,2003)。同位素地球化学的方法的应用极大地提高了金矿定年的准确性。目前,在金矿床的成矿定年中应用较为广泛的同位素方法有石英流体包裹体或蚀变矿物 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法、热液锆石 U-Pb 法、黄铁矿和石英流体包裹体 Rb-Sr 法。但上述方法主要是用脉石矿物或蚀变矿物的形成时代来近似代表成矿年龄,因此存在较大的局限性。流体包裹体法的难点在于无法有效区分原生、次生包裹体。此外,由于金一般赋存于金属硫化物中,因此形成石英的流体一般与成矿流体有一定的时差。锆石法则因在热液金矿中的锆石含量较少,且锆石的成因类型复杂,难于准确区分岩浆锆石、热液锆石及继承锆石等。对于黄铁矿 Rb-Sr 法,由于 Rb 和 Sr 不能进入黄铁矿的晶格之中,其主要是赋存于其内部的长石、云母等包裹体或流体包裹体中,因此其实质是对矿物包裹体的测定。此外,黄铁矿中 Rb 和 Sr 含量通常很低,化学处理过程难度较大,致使黄铁矿 Rb-Sr 法常常难以获得有效的数据(魏俊浩等,2003;杨进辉等,2000)。Re 和 Os 都是高度亲铁和亲铜元素,易富集于硫化物中,并且 Re-Os 同位素体系封闭性较好,不易受到构造热事件的改造。近 20 年以来,Re-Os 同位素研究活跃,尤以辉钼矿 Re-Os 同位素定年应用最为广泛,这主要是由于辉钼矿具有非常高的 Re 含量(达 $\times 10^{-6}$ 级),几乎不含普通 Os(黄小文等,2016)。但由于热液金矿床内辉钼矿的数量较少,限制了该方法的应用。因此,作为热液金矿内最为普遍发育的黄铁矿逐渐成为定年的最佳对象。随着 Re-Os 同位素分析技术的不断改进,黄铁矿 Re-Os 定年成为近年来兴起的能限定热液金矿床精确成矿时代的新手段。此外,由于地壳相对富集 Re,地壳物质的加入将会导致放射性成因 ^{187}Os 含量增加,相应的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始值也会变高,因此 Re-

Os 同位素体系也可以有效示踪成矿物质来源(李侃等,2012)。赵晓波等(2014)获得塔乌尔别克金矿床载金黄铁矿 Re-Os 等时线年龄为 $(323 \pm 11)\text{Ma}$,金成矿晚于赋矿围岩约 40Ma,认为成矿发生于洋陆俯冲向陆-陆碰撞转换的动力学背景,黄铁矿 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始加权平均值为 (0.17 ± 0.19) ,显示成矿物质为壳幔混合来源且以幔源岛弧岩浆为主。张朋等(2016)获得辽东裂谷白云金矿载金黄铁矿 Re-Os 等时线年龄为 $(225.3 \pm 7.0)\text{Ma}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始值为 (2.1 ± 2.8) ,认为白云金矿是与印支期岩浆活动有关的热液矿床,成矿物质主要为壳源,从而为区域找矿提供了依据。

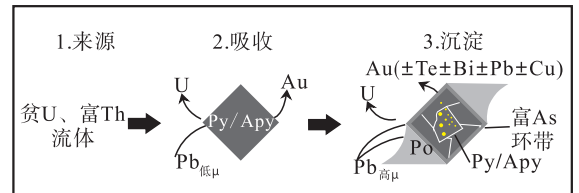
值得重视的是,尽管 Re-Os 同位素定年应用已比较成熟,但要实现实验测试的成功并且获取有地质意义的年龄,在样品采集及室内研究中还要对有关方面给以重视。对于热液金矿床往往发育多个成矿期次及阶段,因此研究的样品必须是同一成矿期次(阶段)的黄铁矿样品。此外,很多黄铁矿常发育环带结构(特别是卡林型金矿),通常代表了多期次流体的叠加,此类黄铁矿并不适合 Re-Os 定年(黄小文等,2016)。同时由于黄铁矿中 Re、Os 含量通常较低,因此在正式测试开始前,可对待测黄铁矿中的 Re 和 Os 含量值进行初测,从而确保下一步精确测定的有效进行。虽然黄铁矿 Re-Os 同位素体系的封闭温度较高($>500^\circ\text{C}$),但在受到后期高温热液、变形及变质作用时也可能表现出开放行为(XIONG et al., 2006),因此在数据处理过程中,对普通 Os 含量较高,并且偏移等时线的数据点应该注意是否是同位素体系发生重置作用的结果,从而对数据进行取舍,以获取可靠的成矿年龄信息。

4 黄铁矿原位稳定同位素(S、Pb)

稳定同位素是指质子数相同、中子数不同且无可测放射性的元素的同位素。在矿床地球化学研究中应用较为广泛的稳定同位素包括 C、N、O、H、S 及 Pb 等。对于热液金矿床来说,黄铁矿 S、Pb 同位素方法在成矿物质及流体来源示踪、成矿地球化学机理研究等领域得到了广泛的应用,其对深入认识热液成矿作用、查明矿床形成机理等具有重要意义。传统的 S、Pb 同位素分析多采用单矿物粉末样品(群体分析, bulk analysis),很难保证单矿物颗粒纯

度,对于不同成因形成的单矿物样品也难以有效分离,同时对于发育环带结构的硫化物因难以精细区分不同条件下形成的环带,使得测试结果常为多来源的混合值,导致存在多解性(汪在聪等,2010;金中国等,2016)。近年来,激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)和二次离子质谱仪(SIMS)等分析方法实现了对单个硫化物颗粒不同微区的原位同位素分析(in situ analysis),已广泛应用于矿床地球化学研究中。甘肃阳山卡林型金矿床的载金黄铁矿普遍发育环带结构,显示出多期热液活动的特点,赵静等(2016)采用纳米二次离子质谱分析技术(Nano-SIMS)对不同阶段的黄铁矿开展了原位 S 同位素分析。结果显示,斜长花岗斑岩脉中黄铁矿环带结构发育,具有成岩期黄铁矿的核心及围绕其生长的 2 期次环带。S 同位素分布具有核部高、环带低的特点,核部的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $0 \sim 1.3\text{‰}$,为岩浆 S,而环带的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-4.50\text{‰} \sim -1.3\text{‰}$,指示 S 主要来源于岩浆,可能还混有部分沉积 S,与阳山地区的 3 次岩浆成矿事件相对应,从而说明岩浆活动控制了矿床的形成。甘肃大桥金矿发育 4 个成矿硫化物阶段(S1-S4),LA-MC-ICP-MS 原位 S 同位素分析显示,S1 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-30.9\text{‰} \sim -6.7\text{‰}$,其形成于硫酸盐的生物还原作用(BSR);S2 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-7.7\text{‰} \sim -22\text{‰}$,S 可能来于变质沉积岩石;S3 黄铁矿(主成矿阶段) $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-13.9\text{‰} \sim -1.4\text{‰}$,暗示此阶段内存在不同 S 同位素组成的流体混入或者成矿作用的发生导致了 S 同位素的分馏,其产生原因可能包括温压降低、流体氧逸度或 pH 的增加,从而导致 Au 大规模沉淀;S4 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-27.8\text{‰} \sim -19.5\text{‰}$,可能是由于持续的流体氧化作用和(或)古生代黑色页岩发生 BSR 作用产生的 S 的加入而形成。结合黄铁矿结构及化学成分分析,认为大桥金矿发育 2 类金的沉淀作用。早期(S2)与构造角砾岩相关,变质流体与三叠纪浊积岩及碳质沉积物反应形成大范围硅化及浸染状黄铁矿化,发育弱金矿化;主成矿期(S3),热液流体持续流动引起流体超压,导致成矿流体出现相分离及氧化,形成过饱和状态,从而发生金和其他微量元素的快速沉淀(WU et al., 2018)。LAWLEY et al. (2017)研究了加拿大 Meliadine 造山型金矿不同结构硫化物(毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿)的 LA-ICP-MS 原位 Pb 铅同位素组成,认为早期形

成的筛状结构的毒砂和黄铁矿富 Au,具有较高的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值,说明此类残余结构的硫化物未受后期改造作用发生完整的重结晶;而晚期增生形成的不含包裹体的毒砂和黄铁矿具有较高的放射性成因 Pb 同位素组成,具有较低的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值,并且 Au 含量非常低。早期和晚期活化形成的硫化物原位 Pb 同位素组成记录了 Au 从源区吸收到后期沉淀的完整过程,难熔 Au 和低 μ 值($\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$)的 Pb 初始富集于早期呈筛状结构的毒砂中。由于后期改造作用,Au 被释放并且以自然金的形式从晚期更富集放射性成因 Pb(高 μ 值)的热液流体中再次沉淀(图 2)。因此,晚期变形及变质过程中所发生的黄铁矿向磁黄铁矿的转变作用,使得 Au 及其他金属物质从赋存的绿岩带或早期硫化物中释放出来,是造山型金矿床高品位矿化形成的重要机制。



Py. 黄铁矿; Po. 磁黄铁矿; Apy. 毒砂

图 2 基于 Pb 同位素研究的加拿大 Meliadine 金矿区成因模型(据 LAWLEY et al., 2017)

Fig. 2 Genetic model for the Meliadine gold district suggested by Pb isotope

5 结论

黄铁矿矿物学特征对于热液金矿床成矿机制研究具有重要的科学意义,在勘查实践方面也具有重要的应用价值。近年来,黄铁矿精细矿物学研究受到了广泛的重视。但要注意的是不同成因类型的金矿床产出的黄铁矿特征也不尽一致,因此应重点关注对形成条件最为敏感、蕴藏地质信息最为丰富的单矿物特征的研究。此外,对黄铁矿单矿物特征的应用必须建立在细致的野外调研和微观观察工作之上,必须详细了解区域地质特征,查明矿床产出的地质背景,厘清控制矿床形成的地质要素。通过上述工作,对矿床成矿期次进行划分,并结合细致的微观矿物学研究,准确识别出形成于不同成矿期次、不同成矿阶段(世代)的黄铁矿。在此基础上,通过对黄

铁矿单矿物物理、化学标型特征的精细研究,才可以获得热液金矿床成矿物理化学条件和金属沉淀机制等方面的有效信息。

致谢:论文撰写过程中与西安地质调查中心钱兵助理研究员进行了有益的探讨;审稿专家及责任编辑为完善本文提出了细致宝贵的建议,在此一并致以诚挚的谢意。

参考文献(References):

蔡元吉,周茂. 金矿床黄铁矿晶形标型特征实验研究[J]. 中国科学(B辑),1993, 23(9):972-978.

CAI Yuanji, ZHOU Mao. Experimental study on Typomorphic characteristics of pyrite crystal in gold deposit [J]. Science in China(Series B),1993, 23(9):972-978.

曹烨,李胜荣,张华锋,等. 冀西石湖金矿黄铁矿和石英的晶胞参数特征及其地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报,2010,29(2):185-191.

CAO Ye, LI Shengrong, ZHANG Huafeng, et al. Characteristics of cell parameters of pyrite and quartz and their geological significance at Shihu gold deposit in Western Hebei, North China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2010,29(2):185-191.

陈光远,邵伟,孙岱生. 胶东金矿成因矿物学与找矿[M]. 重庆:重庆出版社,1989.

CHEN Guangyuan, SHAO Wei, SUN Daisheng. Genetic mineralogy and prospecting in Jiaodong gold deposits [M]. Chongqing:Chongqing Press,1989.

陈海燕,李胜荣,张秀宝,等. 胶东金青顶金矿床黄铁矿热电性标型特征及其地质意义[J]. 矿床地质,2010,29(6):1125-1137.

CHEN Haiyan, LI Shengrong, ZHANG Xiubao, et al. Thermoelectric character of pyrite from Jinqingding glod deposit in eastern Shandong Province and its significance [J]. Mineral Deposits,2010,29(6):1125-1137.

陈华勇,张莉,李登峰,等. 南天山萨瓦亚尔顿金矿床稀土微量元素特征及其成因意义[J]. 岩石学报,2013,29(1):159-166.

CHEN Huayong, ZHANG Li, LI Dengfeng, et al. Characteristics of rare earth and trace elements of the Sawayaerdun gold deposit, Southwest Tianshan: Implications for ore genesis[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013,29(1):159-166.

代鸿章,陈翠华,顾雪祥,等. 云南省桑金矿床载金矿物标型特征研究[J]. 矿床地质,2014,33(1):70-86.

DAI Hongzhang, CHEN Cuihua, GU Xuexiang, et al. Typomorphic characteristics of gold-bearing minerals in Zhesang gold deposit, Yunnan Province[J]. Mineral Deposits,2014,33(1):70-86.

高永伟,曹新志,赵明. 新疆金窝子金矿床4号含金石英脉矿化特征及深部找矿前景探讨[J]. 黄金,2009,30(6):8-13.

GAO Yongwei, CAO Xinzhi, ZHAO Ming. Discussion on the mineralization characteristics and deep prospecting potential of No.4 auriferous quartz vein of the Jinwozi gold deposit in Xinjiang[J]. Gold,2009,30(6):8-13.

高振敏,杨竹森,李红阳,等. 黄铁矿载金的原因和特征[J]. 高校地质学报,2000,6(2):156-162.

GAO Zhenmin, YANG Zhusen, LI Hongyang, et al. Genesis and Characteristics of gold hosted by pyrite[J]. Geological Journal of China Universities,2000, 6(2):156-162.

胡楚雁. 黄铁矿的微量元素及热电性和晶体形态分析[J]. 现代地质,2001,15(2):238-241.

HU Chuyan. Characteristics of trace elements, thermoelectricity and crystal form of pyrite[J]. Geoscience,2001, 15(2):238-241.

黄小文,漆亮,高剑峰,等. 关于硫化物 Re-Os 同位素定年的一些思考[J]. 矿物岩石地球化学通报,2016,35(3):432-440.

HUANG Xiaowen, QI Liang, GAO Jianfeng, et al. Some thoughts on sulfide Re-Os isotope dating[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2016,35(3):432-440.

金中国,周家喜,黄智龙,等. 贵州普定纳雍枝铅锌矿矿床成因:S和原位 Pb 同位素证据[J]. 岩石学报,2016,32(11):3441-3455.

JIN Zhongguo, ZHOU Jiaxi, HUANG Zhilong, et al. Ore genesis of the Nayongzhi Pb-Zn deposit, Puding city, Guizhou Province, China: Evidences from S and in situ Pb isotopes[J]. Acta Petrologica Sinica, 2016,32(11):3441-3455.

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 fluid inclusions: an example of Jianjia-type gold deposits, northwestern Jiaodong peninsula[J]. Acta Petrologica Sinica, 2003, 19(2):267-274.

李侃,张照伟,高永宝,等. 青海省化隆县沙加含铜镍矿基性杂岩体地质特征及 Re-Os 同位素研究[J]. 西北地质,

- 2012, 45(4):314-320.
- LI Kan, ZHAO Zhaowei, GAO Yongbao, et al. Geological characteristics and Re-Os isotopic analysis of Shajia Cu-Ni ore-bearing basic complex in Hualong County, Qinghai Province[J]. *Northwestern Geology*, 2012, 45(4): 314-320.
- 刘冲昊, 刘家军, 王建平, 等. 陕西省铍厂沟金矿床主矿带黄铁矿热电性特征及其地质意义[J]. *地学前缘*, 2013, 20(4):264-272.
- LIU Chonghao, LIU Jiajun, WANG Jianping, et al. Thermoelectric characteristics of pyrite from the main ore zone of the Huachanggou gold deposit[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(4):264-272.
- 孟繁聪, 孙岱生, 李胜荣, 等. 山东烟台南张家金矿黄铁矿的标型特征[J]. *现代地质*, 2001, 15(2):231-237.
- MENG Fancong, SUN Daisheng, LI Shengrong, et al. Typomorphic characteristic of pyrite in the Nanzhangjia gold mineral deposit, Shandong province[J]. *Geoscience*, 2001, 15(2):231-237.
- 邵洁涟. 金矿找矿矿物学[M]. 武汉:中国地质大学出版社, 1988.
- SHAO Jielian. *Prospecting mineralogy of gold ore*[M]. Wuhan:China University of Geosciences Press, 1998.
- 陶诗龙, 赖健清, 张建东, 等. 广西龙头山金矿床黄铁矿标型特征及其地质意义[J]. *地质找矿论丛*, 2017, 32(1): 33-41.
- TAO Shilong, LAI Jianqing, ZHANG Jiandong, et al. Typomorphic features of pyrites from the Longtoushan gold deposit, Guangxi Province and the geological significance[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2017, 32(1):33-41.
- 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.
- WANG Zaicong, LIU Jianming, LIU Hongtao, et al. Complexity and uncertainty of tracing fluid sources by means of H-O, C, S, N isotope systems: a case study of orogenic lode gold deposits[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2010, 29(5):577-590.
- 魏俊浩, 刘丛强, 刘国春. 金矿测年方法讨论及定年中存在的问题[J]. *地学前缘*, 2003, 10(6):319-326.
- WEI Junhao, LIU Congqiang, LIU Guochun. Method of dating of gold deposit and the related problems[J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(6):319-326.
- 薛建玲, 李胜荣, 孙文燕, 等. 胶东邓格庄金矿黄铁矿成因矿物学特征及其找矿意义[J]. *中国科学:地球科学*, 2013, 43(11):1857-1873.
- XUE Jianling, LI Shengrong, SUN Wenyan, et al. Characteristics of the genetic mineralogy of pyrite and its significance for prospecting in the Denggezhuang gold deposit, Jiaodong Peninsula, China[J]. *Science China (Earth Sciences)*, 2014, 57(4):644-661.
- 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 typomorphic characteristics and statistic analysis of pyrite in gold deposits of different genetic types[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(4):214-226.
- 严育通, 张娜, 李胜荣, 等. 胶东各类型金矿床黄铁矿化学成分标型特征[J]. *地学前缘*, 2013, 20(3):88-93.
- YAN Yutong, ZHANG Na, LI Shengrong, et al. Compositional typomorphic characteristics of pyrite in each type of gold deposit of Jiaodong[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(3):88-93.
- 杨进辉, 周新华. 胶东地区玲珑金矿矿石和载金矿物 Rb-Sr 等时线年龄与成矿时代[J]. *科学通报*, 2000, 45(14): 2272-2277.
- YANG Jinhui, ZHOU Xinhua. The Rb-Sr isochron of ore and pyrite sub-samples from Linglong gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China and their geological significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(24): 1547-1553.
- 杨赞中, 石学法, 于洪军, 等. 矿物热电性标型及其在大洋地质找矿中的应用[J]. *矿物岩石*, 2007, 27(1):11-17.
- YANG Zanzhong, SHI Xuefa, YU Hongjun, et al. Typomorphic characteristic of mineral thermoelectricity and its application to oceanic prospecting[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2007, 27(1):11-17.
- 要梅娟, 申俊峰, 李胜荣, 等. 河南嵩县前河金矿黄铁矿的热电性、热爆特征及其与金矿化的关系[J]. *地质通报*, 2008, 27(5):649-656.
- YAO Meijuan, SHEN Junfeng, LI Shengrong, et al. Thermoelectric and thermal decrepitation characteristics of pyrite in the Qianhe gold deposit, Songxian county, Henan, China and their relationships with gold mineralization[J]. *Geological Bulletin of China*, 2008, 27(5): 649-656.
- 张朋, 李斌, 李杰, 等. 辽东裂谷白云金矿载金黄铁矿 Re-Os 定年及其地质意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2016, 40(4):731-738.
- ZHANG Peng, LI Bin, LI Jie, et al. Re-Os isotopic dating

- and its geological implication of gold bearing pyrite from the Baiyun gold deposit in Liaodong rift[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2016, 40(4): 731-738.
- 张文媛, 王翠芝. 紫金山铜金矿黄铁矿热电性特征及其地质意义[J]. *地质学报*, 2014, 88(7): 1288-1298.
- ZHANG Wenyuan, WANG Cuizhi. Thermoelectric characteristics of pyrite in zijinshan copper-gold deposit and its significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 88(7): 1288-1298.
- 赵静, 梁金龙, 倪师军, 等. 甘肃阳山金矿载金黄铁矿硫同位素 Nano-SIMS 原位分析[J]. *矿床地质*, 2016, 35(4): 653-662.
- ZHAO Jing, LIANG Jinlong, NI Shijun, et al. In situ sulfur isotopic composition analysis of Au-bearing pyrites by using Nano-SIMS in Yangshan gold deposit, Gansu Province[J]. *Mineral Deposits*, 2016, 35(4): 653-662.
- 赵葵东. 华南两类不同成因锡矿床同位素地球化学及成矿机理研究—以广西大厂和湖南芙蓉锡矿为例[D]. 南京: 南京大学, 2005.
- ZHAO Kuidong. Isotope geochemistry and genetic models of two types of tin deposits; Case studies from the Dachang and the Furong tin deposits[D]. Nanjiag: Nanjing University, 2005.
- 赵晓波, 薛春纪, 门启浩, 等. 西天山塔乌尔别克金矿成矿作用: Re-Os 年龄和 S-Pb 同位素示踪[J]. *地学前缘*, 2014, 21(5): 176-186.
- ZHAO Xiaobo, XUE Chunji, MEN Qihao, et al. Origin and metallogenesis of the Tawuerbieke gold deposit, western Tianshan: Insight from Re-Os geochronology and S-Pb isotope compositions[J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(5): 176-186.
- 赵岩, 黄钰涵, 梁坤, 等. 西南三江地区镇沅金矿载金黄铁矿稀土与微量元素特征[J]. *岩石学报*, 2015, 31(11): 3297-3308.
- ZHAO Yan, HUANG Yuhan, LIANG Kun, et al. Rare Earth Element and trace element features of auriferous pyrite in the Zhenyuan gold deposit, Sanjiang region, Yunnan Province, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 31(11): 3297-3308.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 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[J]. *地学前缘*, 2010, 17(2): 306-319.
- ZHOU Taofa, ZHANG Lejun, YUAN Feng, et al. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S deposit in Tongling, Anhui, and its constraints on the ore genesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(2): 306-319.
- ABRAITIS P K, PATTRICK R A D, VAUGHAN D J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74: 41-59.
- BELOUSOV I, LARGE R R, MEFFRE S, et al. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: implications for gold and copper exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 79: 474-499.
- BOYELE R W. The geochemistry of gold and its deposits [J]. *Bulletin of Geological Survey of Canada*, 1979, 280: 1-154.
- BRALIA A, SABATINI G, TROJA F. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems[J]. *Mineral Deposita*, 1979, 14(3): 353-374.
- CAMPBELL F A, ETHIER V G. Nickel and cobalt in pyrrhotite and pyrite from the Faro and Sullivan orebodies [J]. *Canadian Mineralogist*, 1984, 22(8): 503-506.
- CLARK C, GRGURIC B, MUMM A S. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olary Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia[J]. *Ore Geology Reviews*, 2004, 25(3): 237-257.
- CLARK L A. The Fe-As-S system: Phase relations and applications [J]. *Economic Geologists*, 1960, 55(7): 1345-1381.
- CLINE J S, HOFSTRA A H, MUNTEAN J L, et al. Carlin-type gold deposits in Nevada: Critical geologic characteristics and viable models[J]. *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume, 2005, 451-484.
- COOK N J, HALLS C, BOYLE A P. Deformation and metamorphism of massive sulfides at Sltitjelma, Norway[J]. *Mineralogical Magazine*, 1993, 57: 67-81.
- COOK N J. Mineralogy of the sulphide deposits at Sulitjelma, northern Norway[J]. *Ore Geology Reviews*, 1996, 11(5): 303-338.
- COOK N J, CIOBANU C L, MAO J W, et al. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China)[J]. *Chemical Geology*, 2009, 264(1-4): 101-121.
- COOK N J, CIOBANU C L, MERIA D, et al. Arsenopyrite-Pyrite Association in an Orogenic Gold Ore: Tracing Mineralization History from Textures and Trace Elements[J]. *Economic Geology*, 2013, 108(6): 1273-1283.

- CRAIG J R, VOKES F M, SOLBERG T N. Pyrite: physical and chemical textures[J]. *Mineralium Deposita*, 1998, 34(1): 82-101.
- DEDITIUS A P, UTSUNOMIYA S, EWING R C, et al. Decoupled geochemical behavior of As and Cu in hydrothermal systems[J]. *Geology*, 2009, 37(8): 707-710.
- DEDITIUS A P, UTSUNOMIYA S, REICH M, et al. Trace metal nanoparticles in pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 42(1): 32-46.
- 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.
- DEOL S, DEB M, LARGE R R, et al. LA-ICP-MS and EP-MA studies of pyrite, arsenopyrite and loellingite from the Bhukia-Jagpura gold prospect, southern Rajasthan, India: implications for ore genesis and gold remobilization[J]. *Chemical Geology*, 2012, 326-327(11): 72-87.
- FRANCHINI M, MCFARLANE C, MAYDAGÁN L, et al. Trace metals in pyrite and marcasite from the Auga 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.
- GERMAN C R, HERGT J, PALMER M R, et al. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21° N East Pacific Rise[J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1-1): 65-75.
- GU X X, SCHULZ O, VAVTAR F, et al. Rare earth element geochemistry of Woxi W-Sb-Au deposit, Hunan province, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 31(1-4): 319-336.
- HAWLEY J E, NICHOL I. Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores[J]. *Economic Geology*, 1961, 56: 467-487.
- HENKELMAN CA. Pyrite geochemistry across the Betzpost deposit, Northern Carlin Trend, Nevada[D]. Master Degree Thesis. Las Vegas: University of Nevada, 2004, 65-86.
- HENLEY R W. Solubility of gold in hydrothermal chloride solutions[J]. *Chemical Geology*, 1973, 11(2): 73-87.
- HUERTA-DIAZ M A, MORSE J W. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(7): 2681-2702.
- JEAN G E, BANCROFT M. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration of gold by adsorption/reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(4): 979-987.
- KOGLIN N, FRIMMEL H E, MINTER W E L, et al. Trace element characteristics of different pyrite types in Mesoproterozoic to Palaeoproterozoic placer deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 2010, 45(3): 259-280.
- LARGE R R, MASLENNIKOV V V, Robert F. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia [J]. *Economic Geology*, 2007, 102(7): 1233-1267.
- 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.
- LARGE R R, HALPIN J A, DANYUSHEVSKY L, et al. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 389(1): 209-220.
- LAWLEY C J M, JACKSON S, YANG Z P, et al. Tracing the transition of gold from source to sponge to sink[J]. *Economic Geology*, 2017, 112(1): 169-183.
- LOFTUS-HILLS G, SOLOMON M. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 1967, 22: 228-242.
- LOTTERMOSER B G. Rare earth element and hydrothermal ore formation processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 1992, 7(1): 25-41.
- MAKOUDI C, ZAW K, LARGE R R, et al. Geology, Geochemistry and metallogenesis of the Selingsing gold deposit, central Malaysia[J]. *Gondwana Research*, 2014, 26: 241-261.
- 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.
- REICH M, KESLER S E, UTSUNOMIYA, et al. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781-2796.
- REICH M, DEDITIUS A, CHRYSSOULIS S, et al. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 104(1):

- 42-62.
- SCAINI M J, BANCROFT G M, KNIPE S W. Reactions of aqueous Au^{1+} sulfide species with pyrite as a function of pH and temperature[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83:316-322.
- SIMON G, KESLER S E, CHRYSSOULIS S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada; Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits[J]. *Economic Geology*, 1999, 94: 405-422.
- STEADMAN J A, LARGE R R, DAVIDSON G J, et al. Paragenesis and composition of ore minerals in the Randall's bif-hosted gold deposits, Yilgarn craton, western Australia; implications for the timing of deposit formation and constraints on gold sources[J]. *Precambrian Research*, 2014, 243(4):110-132.
- SUNG Y H, BRUGGER J, CIOBANU C L, et al. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multi-stage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, eastern goldfields province, western Australia[J]. *Mineralium Deposita*, 2009, 44(7):765-791.
- TARNOCAI C A, HATTOR K, CABRI L J. Invisible gold in sulfides from the Campbell mine, Red Lake Greenstone Belt, Ontario: Evidence for mineralization during the peak of metamorphism[J]. *Canadian Mineralogist*, 1997, 35:805-815.
- TAUSON V L, AKIMOV V V, LIPKO S V, et al. Typomorphism of pyrite of the Sukhoi Log deposit (East Siberia)[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 2015, 56: 1394-1413.
- TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232:12-32.
- ULRICH T, LONG D G F, KAMBER B S, et al. In situ trace element and sulfur isotope analysis of pyrite in a Paleoproterozoic gold placer deposit, Pardo and Clement townships, Ontario, Canada [J]. *Economic Geology*, 2011, 106(4):667-686.
- WIDLER A M, SEWARD T M. The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66 (3): 383-402.
- WU Y H, LI J W, EVANS K, et al. Ore-forming processes of the Daqiao epizonal orogenic gold deposit, West Qinling Orogen, China; Constraints from textures, trace elements, and sulfur isotopes of pyrite and marcasite, and Raman spectroscopy of carbonaceous material[J]. *Economic Geology*, 2018, 113(5): 1093-1132.
- XIONG Y, WOOD S, KRUSZEWSKI J. Hydrothermal transport and deposition of rhenium under subcritical conditions revisited[J]. *Economic Geology*, 2006, 101(2):471-478.
- XUE J L, LI S R, SUN W Y, et al. Characteristics of the genetic mineralogy of pyrite and its significance for prospecting in the Denggezhuang gold deposit, Jiaodong Peninsula, China [J]. *Science China Earth Science*, 2014, 57(4):644-661.
- 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.
- ZHAO H X, FRIMMEL H E, JIANG S Y, et al. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Xiaoqinling gold district, China; Implications for ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 43(1):142-153.