

上黑龙江盆地砂宝斯金矿黄铁矿地球化学特征及其成矿意义

王远超^{1, 2)}, 谭 伟^{3, 4)}, 赵元艺^{4)*}, 刘金龙¹⁾, 何 理¹⁾,
陈 行¹⁾, 黄军海¹⁾, 巩 鑫⁵⁾

1)中国地质调查局军民融合地质调查中心, 四川成都 610036; 2)成都理工大学地球科学学院, 四川成都 610059;
3)中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 4)中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;
5)贵州省有色金属和核工业地质勘查局地质矿产勘查院, 贵州贵阳 550005

摘 要: 砂宝斯金矿床是上黑龙江盆地内唯一的大型岩金矿床, 但其成矿物质来源和矿床成因仍然存在争议。为此, 在详细的矿相学和黄铁矿显微结构研究基础上, 对不同世代黄铁矿开展 LA-ICP-MS 微量元素和 S、Pb 同位素分析。结果表明, 砂宝斯金矿床从成矿早期到主成矿阶段, 黄铁矿可划分为 3 个世代, 不同世代黄铁矿微量元素组成差异明显。PyII 为金的主成矿期, 其中 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi、Co、Ni、As、Mn、Sb、Sn、Ga 等元素含量较高。Co、Ni、As 以类质同象的形式进入黄铁矿晶格, Cu、Pb、Zn、Sb、Bi 元素以金属硫化物矿物包裹体的形式赋存于黄铁矿中。Au 元素以 Au⁺、银金矿、铜金矿矿物包裹体微粒和亚微米的包体金形式存在于黄铁矿中。As⁻置换 S⁻, 形成 Au(HAs)⁻, 对 Au 的迁移及沉淀具有重要的作用。砂宝斯金矿床黄铁矿 Co/Ni 比值大多数小于 1, 大部分点落入沉积成因范围, 少部分落入火山成因和热液成因范围, 表明黄铁矿并非单一来源。综合 S、Pb 同位素及黄铁矿微量元素特征, 砂宝斯金矿床成矿物质既来源于具上地壳和地幔混源特征的深部岩浆, 又来源于二十二站组围岩。结合区域成矿构造背景, 认为蒙古—鄂霍茨克洋闭合后, 早白垩世陆壳拆沉引发岩浆作用形成的初始成矿流体形成 PyI 型黄铁矿, Cu、Pb、Zn、Ag、Au、Bi 含量较少, Co、Ni 含量相对较高; 由于大气降水的加入, 成矿流体运移过程中萃取二十二站组围岩中成矿物质, 富含 As、Cu、Pb、Bi、Au、Ag, 形成沉积成因的 PyII 型黄铁矿; 成矿晚期由于大气降水的减少, 形成既有沉积成因又有热液成因的 PyIII 型黄铁矿。砂宝斯金矿床成因类型为岩浆热液型金矿床。

关键词: 黄铁矿; 原位微量元素; 硫-铅同位素; 砂宝斯金矿床; 上黑龙江盆地

中图分类号: P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2023.121901

Geochemical Characteristics of Pyrite from the Shabaosi Gold Deposit in the Upper Heilongjiang Basin and Its Mineralization Significance

WANG Yuanchao^{1, 2)}, TAN Wei^{3, 4)}, ZHAO Yuanyi^{4)*}, LIU Jinlong¹⁾, HE Li¹⁾,
CHEN Hang¹⁾, HUANG Junhai¹⁾, GONG Xin⁵⁾

1) Civil-Military Integration Center, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan 610036;
2) College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059;
3) School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083;
4) Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;
5) Geological and Mineral Exploration Institute, Non-ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang, Guizhou 550005

Abstract: The Shabaosi gold deposit is the only large-scale rock gold deposit in the Upper Heilongjiang Basin,

本文由中国地质调查局项目(编号: DD20220985)和国家重点研发计划项目(编号: 2017YFC0601303)联合资助。

收稿日期: 2023-10-14; 改回日期: 2023-12-10; 网络首发日期: 2023-12-20。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 王远超, 男, 1992 年生。博士研究生, 工程师。主要从事地质找矿及研究工作。E-mail: wycv@foxmail.com。

*通信作者: 赵元艺, 男, 1966 年生。博士, 研究员。主要从事矿床学、地球化学研究。E-mail: yuanyizhao2@sina.com。

but the source of ore-forming materials and ore genesis of this deposit remain controversial. Therefore, based on detailed ore mineralogy and pyrite microstructure analysis, LA-ICP-MS trace elements and S, Pb isotopic analysis were carried out on different generations of pyrite. The results showed that pyrite in Shabaosi gold deposit can be divided into three generations (i.e., PyI, PyII and PyIII) from early mineralization to the main mineralization stage, and different phases of pyrite have obviously different trace element compositions. PyII is the main metallogenic stage of the deposit, in which elements such as Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Co, Ni, As, Mn, Sb, Sn, and Ga had relatively high contents. Co, Ni, and As in the three generations of pyrite occur as homo-isomorphs form in the overall pyrite. Cu, Pb, Zn, Sb, Bi elements occur in Pyrite in the form of metallic Sulfide mineral inclusions. Au occurs as Au^+ , silver-gold, copper-gold mineral particles and submicron-sized Au particles in pyrite. As replaces S to form $\text{Au}(\text{HAS})^-$, which plays an important role in the migration and precipitation of Au. The majority of Co/Ni ratio is less than 1, most of which fall within the category of sedimentary area. While some points of PyI and PyIII type Pyrite Co/Ni fall into hydrothermal area and volcanic area. These indicate that Pyrites from the deposit is not a single source. Combining the S and Pb isotopic characteristics and trace elements of pyrite, the source of ore-forming materials of the deposit was derived from deep magma source with a mixture of upper crust and mantle characteristics and the surrounding strata Ershierzhan Formation. Combined with the regional metallogenic background, it is believed that the initial ore-forming fluids formed by Early Cretaceous magmatism formed PyI type Pyrite. And the Early Cretaceous magmatism was triggered by the continental crust delamination after the closure of the Mongolia Okhotsk Ocean. The content of Cu, Pb, Zn, Ag, Au and Bi from PyI type Pyrite is relatively low, and the content of Co and Ni is relatively high. Due to the addition of meteoric water, the ore-forming fluids extracted the ore-forming material in the Ershierzhan Formation, rich in As, Cu, Pb, Bi, Au, Ag, forming the sedimentary PyII type Pyrite. PyIII type Pyrite of both sedimentary and hydrothermal origin was formed due to the reduction of meteoric water in the late stage of mineralization. Therefore, the Shabaosi gold deposit is considered to be a magmatic hydrothermal gold deposit.

Key words: pyrite; in situ trace elements; S-Pb isotopes; Shabaosi gold deposit; Upper Heilongjiang Basin

上黑龙江 Au-Cu-Mo 成矿带, 是我国重要的金属成矿带之一, 总体呈北西西向展布, 长约 310 km, 宽约 85 km, 总面积约 24 000 km^2 (李庆录等, 2010)。该成矿带中已经发现多处矿产, 研究区西部发现了砂宝斯、砂宝斯林场、虎拉林、老沟、八里房等金矿床, 东部发现了二十一站、二十一站河、宝兴沟、十五里桥等多处大中小型金矿床, 中部发现了二根河小型金矿床(图 1b)(武广等, 2006; 张纯歌等, 2012; 孙彦峰, 2015; 王献忠等, 2015; 李孝敏, 2016; 秦桂生等, 2019)。砂宝斯金矿床是大兴安岭北部唯一的大型岩金矿床, 前人主要对其矿床地质特征(赵春荣等, 2000; 刘涛等, 2008)、成矿流体特征(贾伟光等, 2004; 胡琴霞等, 2007; 李良等, 2015)、成矿年龄(刘军等, 2013)、成矿物质来源(孙琦等, 2016)等方面开展了初步的研究工作。然而由于缺乏合适的研究手段, 对砂宝斯矿床成因类型的认识还存在较大争议, 主要争论的焦点是中低温热液型金矿床和造山型金矿床。

随着激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析技术的广泛应用, 近年来在金矿床成因研究中发挥着越来越重要的作用(Large et al., 2011; Agangi et al., 2013; Chen et al., 2015)。与传统分析方法(如湿化学分析、X 射线荧光分析等)相比, 原位分析技术具有空间分辨率高和检出限低两大突出优点,

尤其重要的是原位分析技术可以即时地了解微量元素在硫化物中的赋存状态(张红雨等, 2022)。作为重要的载金矿物, 黄铁矿广泛发育于众多热液型金矿床中, 如造山型金矿、浅成低温热液型金矿、矽卡岩型金矿、卡林型金矿、斑岩型金矿等(周涛发等, 2010; Yang et al., 2022)。成矿作用过程中, 热液流体活动为黄铁矿带来丰富的与金矿化具有密切成因联系的微量元素(Au、Ag、Pb、Zn、Cu、Mo、Co、Ni、As、Sb、Se、Te、Bi、Tl 和 Hg 等), 因而通过对成矿阶段黄铁矿原位微量元素组成信息的研究不仅能够弄清其赋存状态, 同时也能够反演成矿流体的演化过程、示踪成矿物质来源, 对约束矿床成因、指导找矿勘查具有重要意义(Zhang et al., 2014; 范宏瑞等, 2018; Mavrogenatos et al., 2020)。同时, 利用同位素地球化学示踪也是探讨矿床成矿物质来源最为有利的工具之一, 并在矿床学研究中得到了广泛的应用(吕立娜等, 2011; 陈永清等, 2014; 黎心远等, 2018; 刘瑞麟等, 2018)。本文通过联合黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素和 S、Pb 同位素分析, 综合报道了砂宝斯金矿床中黄铁矿微量元素分析结果和金属硫化物 S、Pb 同位素分析结果, 探讨黄铁矿成因及其中微量元素赋存状态, 并结合已有地质、地球化学和年代学资料, 分析成矿物质来源, 约束矿床成因。

1 成矿地质背景

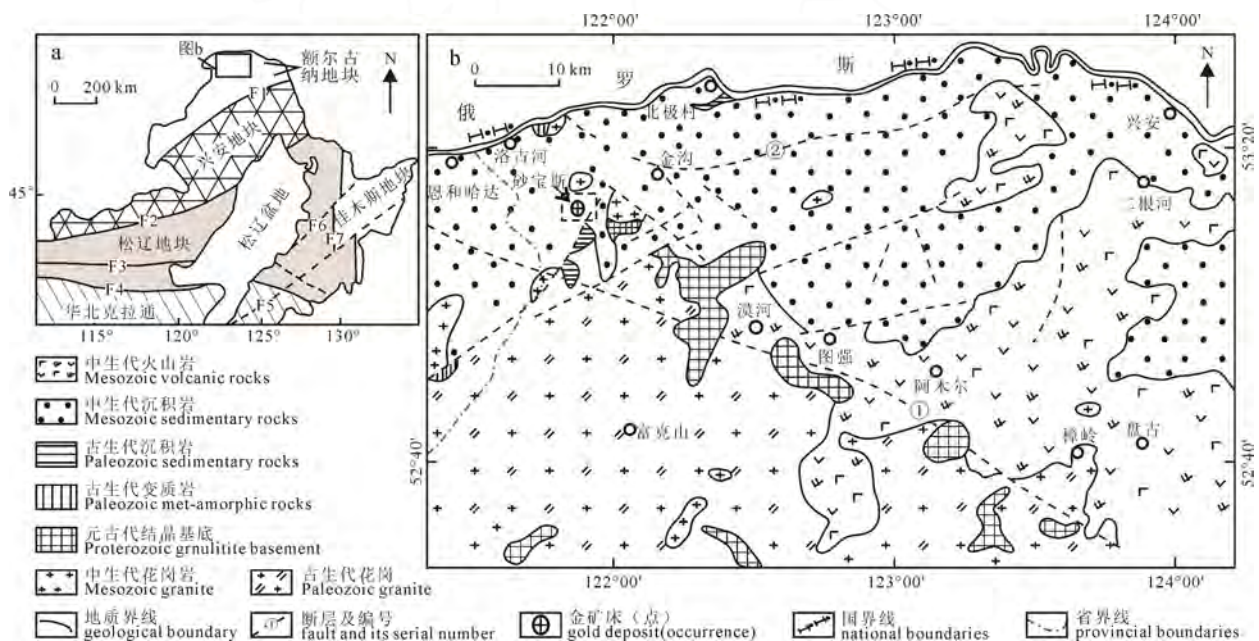
上黑龙江 Au-Cu-Mo 成矿带位于黑龙江省漠河—呼玛之间,属于大兴安岭成矿带的一个Ⅲ级成矿带,对应的大地构造单元是上黑龙江盆地,大地构造位置位于额尔古纳地块的东北部,蒙古—鄂霍茨克造山带的东部(图 1a)(马玉波等, 2016)。上黑龙江盆地先后经历了基底形成、古亚洲洋的形成和演化、蒙古—鄂霍茨克洋的闭合以及滨太平洋板块俯冲等构造演化阶段(李向文, 2015)。

该区地层广泛出露,前中生代地层为盆地基底,主要有古元古界兴华渡口岩群片岩、片麻岩、斜长角闪岩、变粒岩、混合岩、大理岩和早寒武统额尔古纳组大理岩、板岩及兴凯—萨拉伊尔期花岗岩类(武广等, 2006)。中生代盖层主要为上侏罗统陆相碎屑岩和白垩纪火山岩,由下至上地层层序依次为上侏罗统绣峰组、二十二站组、额木尔河组和开库康组,下白垩统塔木兰沟组、上库力组和伊力克得组,新近系中新统一上新统金山组和第四系(吴河勇等, 2004; 侯伟等, 2010)。上侏罗统绣峰组、二十二站组、额木尔河组和开库康组沉积厚度大,分布范围广泛。

上黑龙江盆地广泛发育不同时期的花岗岩类侵入体,晋宁期早—中奥陶世和燕山期晚侏罗世—早白垩世岩浆活动最盛,并伴有大规模的火山活动,其中晋宁期花岗闪长岩主要分布在盆地南部,仅少量呈捕虏体出露于中生代沉积岩内,主要岩性为似

斑状二长花岗岩、花岗闪长岩(图 1b)。燕山期岩浆活动多以浅成侵入体为主,多呈岩株或岩枝(脉)状零星出露,其岩性主要为(花岗)正长斑岩、闪长玢岩、花岗斑岩、闪长岩、花岗岩等,与区内金矿成矿关系密切。盆地内的燕山期晚侏罗世—早白垩世火山活动呈北北东向沿得尔布干北延深大断裂分布,并与盆地南部的大兴安岭中生代火山岩带相连,侵入岩浆作用受蒙古—鄂霍茨克造山作用控制,呈近东西向展布(图 1b)。此外,还有一系列的脉岩,如伟晶岩、细晶岩、花岗斑岩、闪长岩及霏细岩等。

盆地内断裂构造较为发育,呈北东、北西、近东西和近南北向展布,从韧性到脆性各种类型的断裂构造均有发育,主要有蒙古—鄂霍茨克断裂、得尔布干深大断裂、漠河推覆构造、韧性剪切带、上黑龙江盆地南缘断裂。其中,漠河推覆构造西起洛古河,经漠河、北红、马伦、东达西尔根气河口子岛,全长大约 220 km,宽大约 70 km,总体呈北东东向展布,其推覆作用方向自北向南,推覆作用时间推测为晚侏罗世,在中生代碎屑岩中形成多条韧性-脆脆性变形带,并造成泥盆系结晶灰岩、泥灰岩呈飞来峰形式覆盖在中生代碎屑岩之上,控制了砂宝斯、砂宝斯林场、老沟、二根河、八里房等金矿床(点)的产出(武广等, 2006; 王晓勇等, 2008)。另外,研究区还发育不同级别的穹隆-环状构造,是另一重要的控矿条件,主要的穹隆构造分布在砂宝斯、门都里、二根河等地。



F1—塔源—喜桂图断裂; F2—贺根山—黑河断裂; F3—西拉木伦—长春断裂; F4—赤峰—开原断裂; F5—敦化—密山断裂;

F6—依兰—伊通断裂; F7—佳木斯—牡丹江断裂; ①—西林吉—塔河断裂; ②—漠河韧性剪切带。

F1—Tayuan—Xiguitu fault; F2—Hegenshan—Heihe fault; F3—Xilamulun—Changchun fault; F4—Chifeng—Kaiyuan fault; F5—Dunhua—Mishan fault; F6—Yilan—Yitong fault; F7—Jiamusi—Mudanjiang fault; ①—Xilinji—Tahe fault; ②—Mohe ductile shear zone.

图 1 上黑龙江盆地大地构造位置图(a, 据任纪舜等, 1999 改绘)及区域地质简图(b, 据武广等, 2006 改绘)

Fig. 1 Geotectonic units (a, modified from REN et al., 1999) and sketch regional geological map (b, modified from WU et al., 2006) of the Upper Heilongjiang Basin

2 矿床地质特征

砂宝斯金矿床出露地层主要有以石英大理岩、大理岩夹片岩为主的元古界下寒武统额尔古纳河组; 以板岩、结晶灰岩和泥岩为主的泥盆纪泥鳅河组; 以砾岩、砂岩、粉砂质砂岩及泥岩为主的晚侏罗世二十二站组以及由河漫滩、沙砾、黏土等组成的第四系全新统, 其主要分布在山间河谷及山口处, 地貌上表现呈扇状台地和河流阶地, 多为现代河床冲洪积物, 成层性较好(赵春荣等, 2000)。其中晚侏罗世二十二站组在研究区内分布最为广泛, 是砂宝斯金矿床的主要赋矿岩层(图 2a, b)。

砂宝斯矿段断裂构造较为发育(图 2b)。二十二站组与下伏额尔古纳河组之间存在的大型拆离断层是矿区内最大的断裂构造, 与一般的拆离断层不同,

该断裂构造具韧性剪切带特征(李良等, 2015)。矿区主要的控矿与容矿构造为一发育在拆离断层之上的次级张性断裂, 近平行分布, 在地表呈现出近南北、北北东向的蚀变与矿化广泛发育的蚀变破碎带(图 2b)。砂宝斯矿段内零星出露一些岩脉, 主要为花岗斑岩, 其次为少量的石英斑岩和闪长玢岩等, 花岗闪长岩脉未在地表出露(武广等, 2008; 图 2b)。砂宝斯矿段内共圈出 5 条金矿体, 长 260~500 m, 宽 1~34 m, 矿体之间相距 200~400 m, 各矿体走向大致相同, 为近 SN—NNE 向, 受构造破碎带控制(图 2b), 矿石最高品位为 15.3 g/t, 最低品位为 0.4 g/t, 平均品位 2.7 g/t(赵元艺等, 2023)。

三十二站矿段内构造以断裂构造为主, 褶皱构造不发育(图 2c)。根据走向及分布特征, 区内断裂构造可大致分为北北西、北北东和近南北向三组,

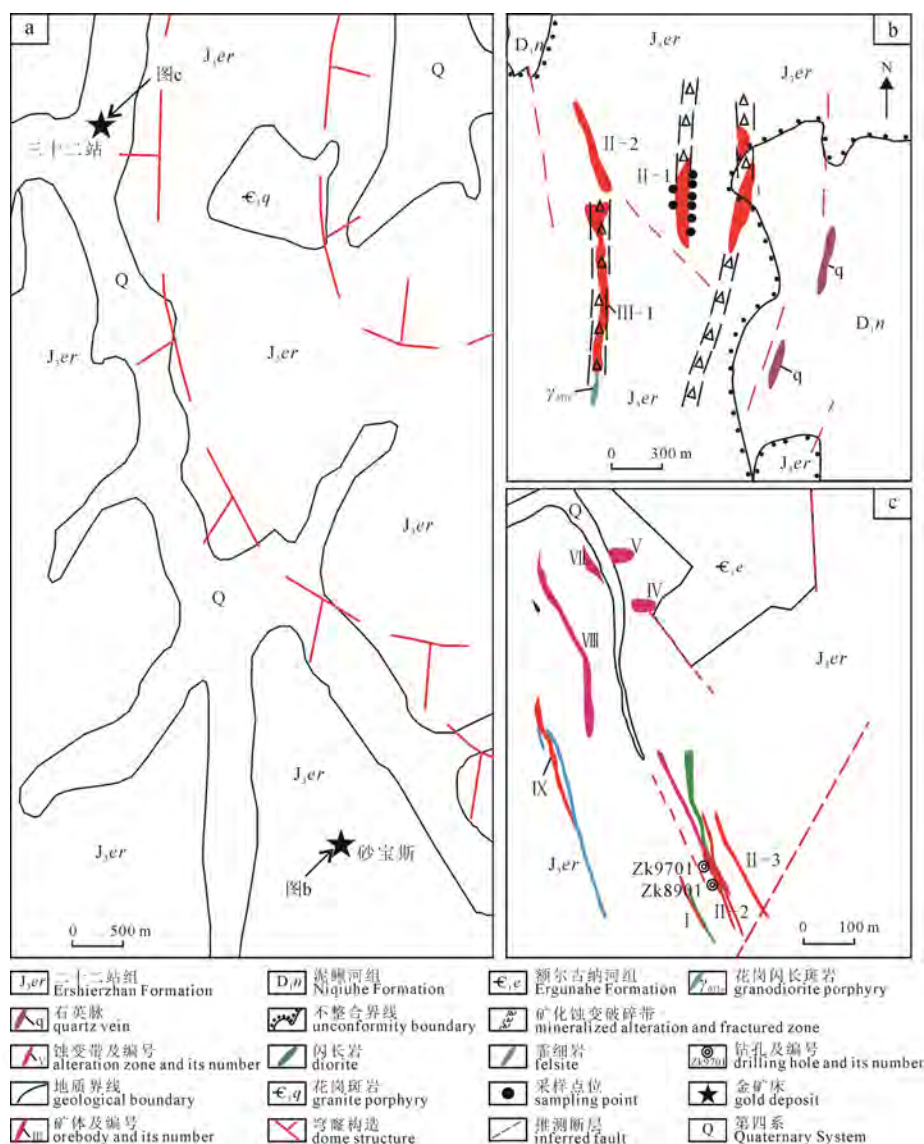


图 2 砂宝斯金矿床地质简图(a, 据武警黄金部队第三支队, 2010)、砂宝斯矿段地质简图(b, 据齐金忠等, 2000 改绘)和三十二站矿段地质简图(c, 据侯晓光, 2014 改绘)

Fig. 2 Geological sketch map of the Shabaosi gold deposit (a, modified from the Third Gold Team of China Armed Police Force, 2010), Shabaosi mining Area (b, modified from QI et al., 2000), and Sanshierzhan mining area (c, modified from HOU, 2014)

主要的控矿构造为北北西向、北北东向断裂,控制着区内矿体的产出与分布(侯晓光, 2014)。三十二站矿段主要出露花岗岩、闪长岩和霏细岩(图 2c)。花岗岩呈岩株状产出,呈灰白色、肉红色,花岗质结构,块状构造,主要矿物为石英、斜长石和钾长石,云母含量较少。该矿段共发现 9 条矿体,长 150~1 800 m,宽 1~30 m,矿石最高品位为 5.2 g/t,最低品位为 0.1 g/t,平均品位 1.5 g/t(侯晓光, 2014; 赵元艺等, 2023)。

根据手标本及镜下矿物组合特征,将成矿期划分为三个阶段,分别为浸染状黄铁矿-石英阶段、多金属硫化物-石英阶段与石英-方解石阶段,其中多金属硫化物-石英阶段是矿床的主成矿期,主要金属矿物组合为黄铁矿、方铅矿等,一般呈浸染状、细脉浸染状(李向文, 2015)。

3 样品描述与分析方法

本文分析测试样品分别采自砂宝斯金矿段Ⅱ号矿坑与三十二站矿段 Zk9701 钻孔(采样平面位置见图 2)成矿早期浸染状黄铁矿-石英阶段和主成矿期多金属硫化物-石英阶段。将样品磨制成光片和探针片,利用偏光显微镜进行详细的矿相学观察,查明矿物的组成、结构构造以及共生关系。

3.1 黄铁矿 LA-ICP-MS 分析

激光剥蚀电感耦合等离子质谱(仪)(LA-ICP-MS)分析在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成,使用 Element XR 质谱仪和 New Wave(213 nm)型激光剥蚀系统。激光束斑直径设置为 50 μm ,采用 He 作为载气,频率调整为 10 Hz,能量输出 2 mJ/s。测试过程中每个测点共用时 80 s,其中进行 20 s 空白背景值测定、40 s 元素含量测定、最后 20 s 用 He 吹扫清洗进样系统,每剥蚀 10 个样品点,分析 2 个 NIST610 和 2 个 MASS-1 标准物质来校正质量和仪器灵敏度漂移。测试元素包括 Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Rb、Sr、Mo、Ag、In、Sn、Sb、Te、Au、Hg、Tl、Pb、Bi,对分析数据的离线处理(包括样品和空白信号选择、仪器灵敏度漂移校正等)依据 ICPMSDataCal 软件完成(Liu et al., 2008)。

3.2 硫、铅同位素分析

矿石样品直接由人工捣碎并经机器粗磨、细磨之后,在双目镜下挑选 40~60 目、纯度大于 99%的金属硫化物单矿物(黄铜矿、黄铁矿、毒砂),研磨至 200 目以下,送实验室测试。选取 5 件金属硫化物单矿物分别进行硫、铅同位素测试。硫、铅同位素测试均在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。其中,硫同位素测试是将金属硫化物单矿物

与氧化亚铜按一定比例研磨、混合均匀后进行氧化反应,生成 SO_2 并用冷冻法收集,然后使用 MAT251 气体同位素质谱仪测定硫同位素组成,测量结果以 V-CDT 为标准表示,测试精度优于 $\pm 0.2\text{‰}$;铅同位素样品先用混合酸分解,然后用树脂交换法分离出铅,蒸干后用 ISOPROBE-T 热表面电离质谱计测试铅同位素组成,对 1 μg 铅, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的精度一般不大于 0.005%。

4 分析结果

4.1 黄铁矿的类型及结构

根据黄铁矿形态和产状特征,将砂宝斯金矿床中的黄铁矿划分为三个世代。

第 1 世代黄铁矿(PyI),颗粒较小(0.2~0.8 mm)多为立方体状和五角十二面体晶形,星点状分布于石英或长石颗粒的晶(间)隙或裂隙中(图 3a~c)。该世代黄铁矿主要形成于成矿早期浸染状黄铁矿-石英阶段,呈浸染状分布于早白垩世花岗岩中(图 3a)。

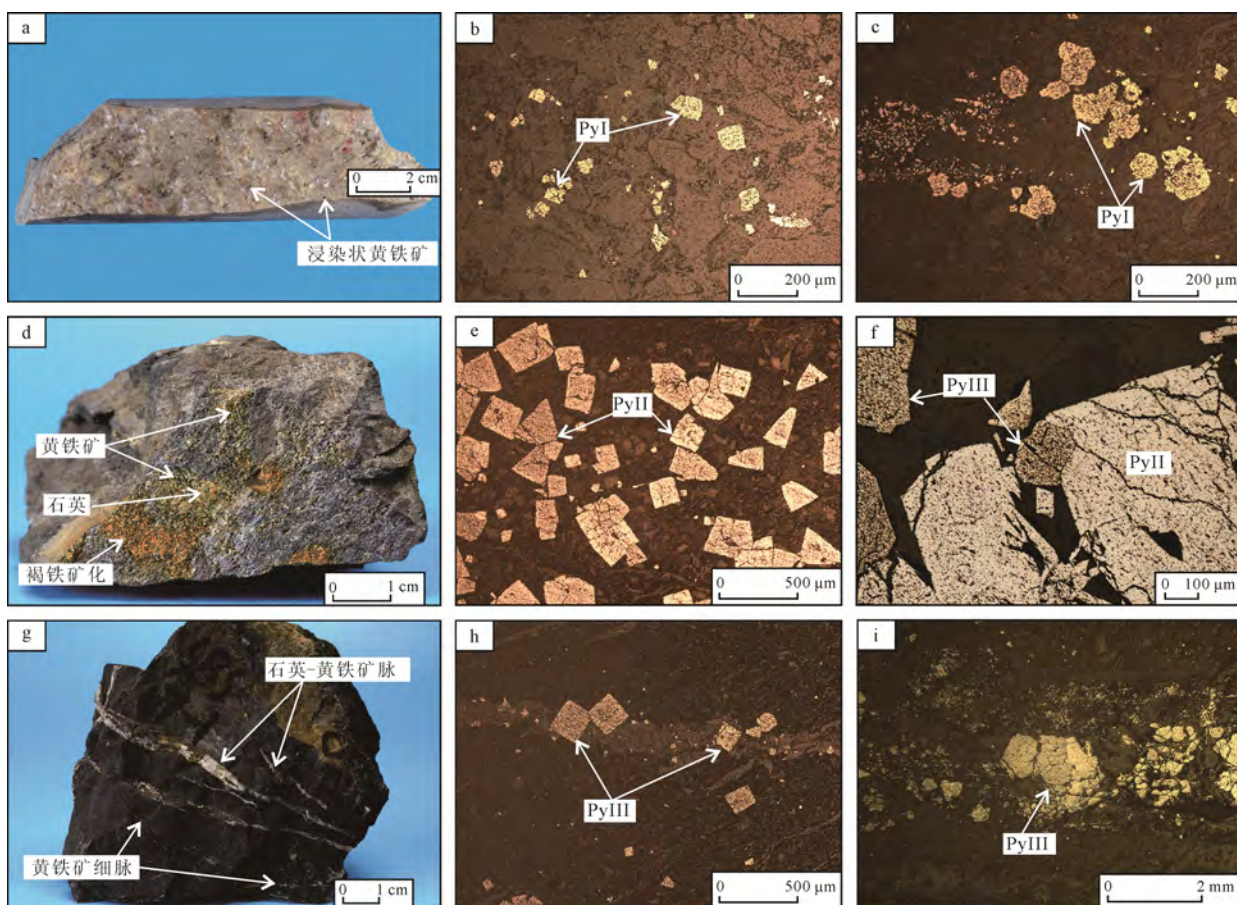
第 2 世代黄铁矿(PyII)多为中粗粒半自形-自形粒状(0.5~3 mm),内部裂隙尤为发育,粗大的黄铁矿晶体具明显的压裂结构(图 3d~f)。该世代黄铁矿形成于主成矿期多金属硫化物-石英阶段早期,手标本可见厘米级黄铁矿浸染状-团块状分布于砂岩中(图 3d)。

第 3 世代黄铁矿(PyIII)多为细粒(0.2~1 mm)半自形-自形结构为主,也可见他形结构,多发育充填于围岩构造裂隙中的石英-黄铁矿脉或黄铁矿细脉中,少部分呈浸染状分布(图 3g~i)。该阶段黄铁矿形成于主成矿期多金属硫化物-石英阶段晚期,石英-黄铁矿脉中黄铁矿呈单体或集合体沿石英脉产出,也可交代 PyII 黄铁矿(图 3f)。

4.2 不同世代黄铁矿微量元素含量

砂宝斯金矿床不同成矿阶段黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析结果见表 1。分析结果中 PyII 型黄铁矿测点中所有元素均高于检出限,PyI、PyIII 型黄铁矿测点中 Cu、Pb、Zn、Ag、Au 等大部分元素含量在检出限以上,而对于大部分测点中低于检出限的稀土元素及 Ba、Hf、W、Th、U 等元素本文不作讨论。

PyI 中 Au 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.03 \times 10^{-6}$,均值 0.014×10^{-6} ,As 含量为 $4 \times 10^{-6} \sim 249.6 \times 10^{-6}$,均值为 80.17×10^{-6} ,Ag 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.35 \times 10^{-6}$,均值 0.20×10^{-6} ,Cu 含量为 $0.33 \times 10^{-6} \sim 41.8 \times 10^{-6}$,均值 7.68×10^{-6} ,Zn 含量为 $1.58 \times 10^{-6} \sim 52.8 \times 10^{-6}$,均值 8.30×10^{-6} ,Co 含量为 $7.09 \times 10^{-6} \sim 159.6 \times 10^{-6}$,均值 57.45×10^{-6} ,Ni 含量为 $11.77 \times 10^{-6} \sim 267.6 \times 10^{-6}$,



a—早白垩世岩体中浸染状黄铁矿化(PyI); b—PyI自形-半自形粒状结构的黄铁矿; c—PyI五角十二面体黄铁矿;
d—二十二站组中黄铁矿化呈浸染状-团块状集合体(PyII); e—PyII自形-半自形粒状结构的黄铁矿, 粗粒黄铁矿具压裂结构;
f—PyII黄铁矿被 PyIII黄铁矿交代; g—二十二站组中石英-黄铁矿脉和黄铁矿细脉(PyIII);
h—石英-黄铁矿脉中 PyIII自形呈立方体晶形黄铁矿; i—黄铁矿细脉中 PyIII它形结构黄铁矿。

a—disseminated pyrite in Early Cretaceous rock mass (PyI); b—PyI pyrite with self-shaped to semi-self-shaped granular structure;
c—PyI pyritohedron pyrite; d—pyrite mineralization in Ershierzhan Formation as infected-agglomerated aggregates (PyII); e—PyII pyrite with self-shaped to semi-self-shaped granular structure, coarse-grained pyrite with pressure solution structures; f—PyII pyrite replaced by PyIII pyrite; g—quartz-pyrite veins and pyrite stringers in Ershierzhan Formation (PyIII); h—PyIII pyrite in quartz-pyrite veins with self-shaped cubic crystals; i—PyIII pyrite with other forms in pyrite veinlets.

图3 砂宝斯金矿床不同成矿阶段矿石及不同世代黄铁矿结构、形态及分布特征

Fig. 3 Photographs and reflected-light photomicrographs showing different textures and morphologies of different generations of pyrites from Shabaosi gold deposit

均值 101.13×10^{-6} , Sb 含量为 $0.25 \times 10^{-6} \sim 8.54 \times 10^{-6}$, 均值 2.91×10^{-6} 。其中 Au 的剥蚀信号曲线可见异常峰值(图 4a, b), As 的剥蚀信号曲线较为平稳, 无异常峰值出现。

PyII 中除 Ga、Te、Sn 各有一个测点含量低于检出限, 其余元素均高于检出限, 其中 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi、Co、Ni、As、Mn、Sb 等元素含量较高。Au 含量为 $0.03 \times 10^{-6} \sim 10.38 \times 10^{-6}$, 平均含量为 0.74×10^{-6} ; Ag 含量均高于检出限, 为 $0.47 \times 10^{-6} \sim 13.68 \times 10^{-6}$, 平均含量为 4.46×10^{-6} ; Cu 含量均高于检出限, 为 $70.38 \times 10^{-6} \sim 404.84 \times 10^{-6}$, 平均含量为 145.12×10^{-6} ; Zn 含量均高于检出限, 为 $0.58 \times 10^{-6} \sim 33.87 \times 10^{-6}$, 平均含量为 4.19×10^{-6} ; Pb 含量均高于检出限, 为 $31.07 \times 10^{-6} \sim 406.49 \times 10^{-6}$, 平均含量为 200.86×10^{-6} 。Bi、Mo、Sb、Au、As、Hg 元素较 PyI 与 PyIII 均显著富集。V、Cr、Mn、Co、

Ni、Ga、Se、Sn、Te 等元素含量平均值均低于 I、III 阶段, 平均含量分别为 0.46×10^{-6} 、 10.97×10^{-6} 、 1.66×10^{-6} 、 20.94×10^{-6} 、 105.74×10^{-6} 、 0.26×10^{-6} 、 2.88×10^{-6} 、 0.18×10^{-6} 、 0.12×10^{-6} 。LA-ICP-MS 信号强度曲线上出现 Co 和 Ni 异常峰(图 4c, d)。

PyIII 中 Cu、Zn、As、Mo、Pb、Bi 等元素的含量, 相较 PyII 均表现出下降趋势。10 个测点中有 5 个测点的 Au 含量未达检出限、1 个测点的 Ag 含量未达检出限、2 个测点的 Sb 含量未达检出限、1 个测点的 Bi 含量未达检出限。Cu 含量为 $0.54 \times 10^{-6} \sim 27.87 \times 10^{-6}$, 平均含量为 7.32×10^{-6} ; Au 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.03 \times 10^{-6}$, 平均含量为 0.014×10^{-6} ; Ag 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.14 \times 10^{-6}$, 平均含量为 0.06×10^{-6} ; Zn 含量为 $1.40 \times 10^{-6} \sim 2.76 \times 10^{-6}$, 平均含量为 2×10^{-6} ; Pb 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 29.69 \times 10^{-6}$, 平均含量为 5.43×10^{-6} 。As、Mo、Sb、Bi 元素的平均

表 1 砂宝斯金矿床成矿阶段黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析结果/ 10^{-6}
Table 1 Trace element results/ 10^{-6} for the mineralization stage of pyrites from the Shabaosi gold deposit

测点号	Py 产状	Cu	Pb	Zn	Ag	Au	Bi	Co	Ni	As	Se	Te	Mo	V	Cr	Mn	Sb	Sn	Ga
9701-1_1	PyI	2.19	19.70	2.28	0.22	0.01	1.22	23.90	40.70	4.00	34.34	0.21	5.14	0.64	3.58	1.80	2.03	0.09	<
9701-1_2		2.76	1.21	52.80	<	<	0.12	11.40	57.10	10.10	<	1.40	12.40	269.60	221.30	645.80	1.67	4.10	34.60
9701-5_1		41.80	3.48	1.58	0.01	0.03	0.41	159.60	267.60	8.10	3.67	0.14	4.95	0.14	3.12	3.33	0.86	0.17	<
9701-5_2		1.12	29.10	1.99	0.35	<	0.62	109.40	11.80	246.90	0.36	0.12	7.25	0.08	1 143.20	1.00	3.73	0.11	0.09
SBS-7-3_1		0.33	2.17	1.60	0.07	<	0.25	52.97	14.40	166.20	<	0.13	5.59	0.42	10.16	0.95	0.37	0.36	<
SBS-7-3_2		0.86	0.31	1.62	<	0.01	0.32	7.09	173.40	60.10	7.70	0.06	5.35	0.03	2.02	0.81	0.25	0.25	0.01
SBS-7-3_3		10.20	40.50	2.27	0.32	0.01	2.57	71.47	203.50	142.00	11.79	0.16	12.50	1.42	2.98	2.01	8.54	0.19	0.36
SBS-7-2_1	PyII	258.70	406.50	2.11	9.13	0.21	16.10	139.30	771.60	7 542.90	9.40	0.20	12.20	0.27	30.30	2.85	47.70	0.37	0.27
SBS-7-2_2		164.80	367.40	0.58	13.00	0.32	11.20	50.70	106.80	13 614.10	4.95	0.32	13.50	0.33	10.60	1.16	107.90	0.29	0.23
SBS-7-2_3		85.10	135.40	3.84	2.26	0.03	9.69	0.82	1.73	29 645.70	2.23	0.04	19.80	0.18	4.30	0.93	42.70	0.14	0.25
SBS-7-2_4		92.00	216.40	1.67	5.41	0.12	16.00	4.22	10.70	28 376.50	2.00	0.17	25.80	0.58	10.50	1.18	68.70	0.23	0.69
SBS-7-4_1		103.00	213.00	1.39	4.73	0.10	16.80	8.39	18.00	30 151.80	1.45	0.14	9.42	0.17	4.86	1.11	77.30	0.03	0.09
SBS-7-4_2		110.00	205.80	1.58	2.04	0.06	13.00	5.54	20.00	17 522.90	6.95	0.13	23.10	0.26	8.54	0.89	44.90	0.24	0.20
SBS-7-4_3		171.00	267.40	1.52	5.65	0.10	7.46	14.20	17.10	11 412.00	3.81	0.09	7.83	0.21	3.35	0.66	43.20	0.21	0.33
SBS-7-5_1		124.00	313.80	1.56	8.88	0.12	25.30	1.24	2.04	28 484.10	1.01	0.28	27.30	0.94	9.85	1.02	108.50	0.29	0.21
SBS-7-5_2		94.30	181.50	33.90	5.47	0.05	11.10	2.74	5.22	29 710.40	4.12	0.07	9.94	0.05	4.79	0.80	46.70	0.02	0.20
SBS-7-5_3		126.60	339.30	2.52	13.70	0.18	20.50	6.90	27.90	16 977.70	6.16	0.16	35.80	0.43	10.20	1.03	106.90	0.17	0.20
SBS-1-11_1	PyIII	138.10	143.00	3.59	1.02	0.49	8.38	40.80	273.30	39 245.50	3.14	0.15	16.20	0.20	22.30	1.41	25.50	0.07	<
SBS-1-11_2		109.30	88.00	2.64	2.08	0.06	6.84	15.60	102.20	40 329.90	0.30	0.07	29.30	0.14	24.40	1.23	30.20	0.04	0.20
SBS-1-11_3		404.80	136.20	12.20	4.15	0.05	5.68	16.70	97.00	37 178.80	4.14	0.11	6.74	0.63	10.40	0.96	87.00	0.27	0.31
SBS-1-11_4		80.40	71.40	1.87	0.47	0.05	5.94	22.50	86.90	36 518.80	0.53	<	17.30	1.36	5.72	2.62	21.20	0.16	0.45
SBS-1-12_1		98.90	31.10	2.00	0.68	0.39	2.94	19.00	86.70	40 196.30	0.13	0.09	18.00	0.25	5.84	0.89	13.40	0.11	0.46
SBS-1-12_2		211.80	39.90	2.29	2.26	10.40	3.10	5.41	61.00	33 502.60	1.26	0.05	7.40	0.06	24.30	1.21	18.10	0.24	0.01
SBS-1-12_3		260.90	431.60	2.42	3.95	2.02	6.86	34.00	249.10	29 315.00	3.43	0.14	21.00	0.46	8.75	8.36	141.80	0.12	0.17
SBS-1-13_1		92.60	194.30	1.98	1.48	0.03	10.30	10.00	63.20	34 301.50	0.49	0.08	34.00	0.28	9.09	1.20	33.60	0.09	0.07
SBS-1-13_2		70.40	84.20	2.21	0.47	0.03	3.42	4.46	24.24	35 947.40	0.39	0.02	8.11	0.47	4.39	1.15	10.56	<	0.32
SBS-1-13_3		106.40	151.10	2.00	2.22	0.04	10.37	16.12	89.86	36 192.40	1.68	0.03	21.31	1.86	6.95	2.65	47.09	0.28	0.29
9701-7_1	PyIII	0.81	0.01	1.96	0.05	<	0.01	1 064.8	122.60	5.40	252.70	0.18	5.11	0.04	3.95	1.42	<	0.35	<
9701-7_2		27.90	16.90	1.40	0.13	0.01	1.35	204.40	124.10	35.30	6.95	<	13.40	0.78	9.71	1.45	1.34	0.25	0.00
9701-7_3		5.25	2.54	2.71	0.14	0.03	0.05	10.70	20.30	479.80	7.97	0.23	6.52	1.42	3.98	5.26	12.10	3.11	0.15
9701-8_1		0.54	0.01	1.84	0.02	<	0.00	44.30	141.80	7.50	10.10	0.07	5.61	<	3.06	0.86	<	0.49	<
9701-8_2		1.32	0.10	1.79	<	<	0.01	56.60	208.40	461.40	80.60	0.00	5.10	0.04	2.56	0.96	0.02	0.30	0.02
9701-8_3		0.59	0.10	2.22	0.01	<	<	0.55	6.33	0.30	16.40	0.09	4.74	<	2.42	1.03	0.21	0.22	<
SBS-7-6_1		8.07	29.70	1.62	0.11	0.01	1.23	103.70	277.00	152.00	16.62	0.05	6.23	<	2.19	1.51	2.49	0.10	<
SBS-7-6_2		25.60	0.20	1.50	0.03	<	0.01	167.70	369.00	70.80	4.23	0.32	4.85	0.03	192.40	1.15	0.01	0.81	<
SBS-7-6_3		0.59	0.28	2.27	0.03	0.02	0.01	5.85	114.20	33.40	15.50	0.11	4.29	0.05	3.85	1.00	0.04	0.46	0.04
SBS-7-6_4		2.61	4.52	2.76	0.01	0.00	1.97	379.50	218.70	1 031.40	25.00	0.19	4.80	1.25	8.34	8.84	0.55	<	0.15

注:“<”表示低于检出限。

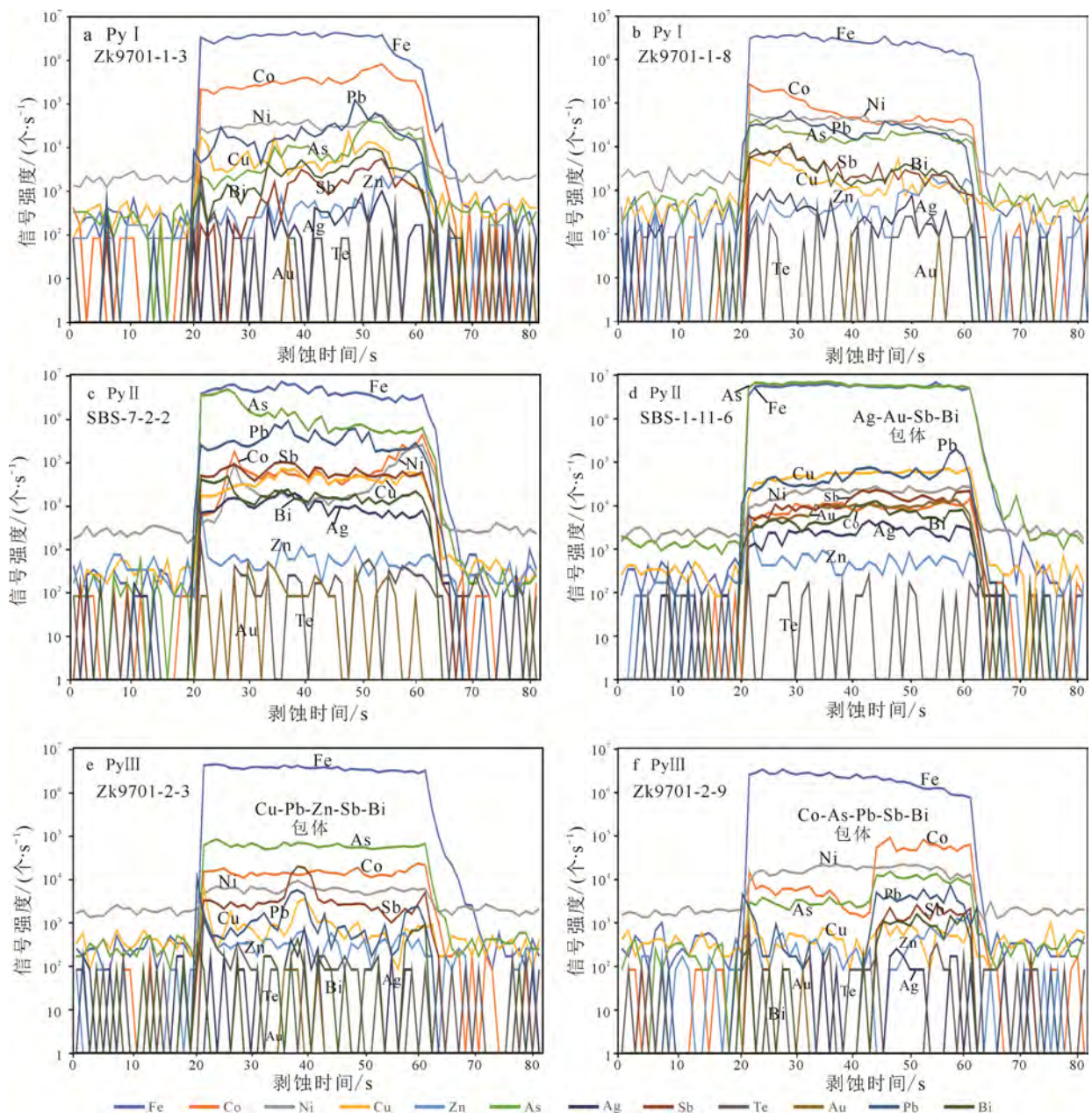


图4 砂宝斯金矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 剥蚀曲线

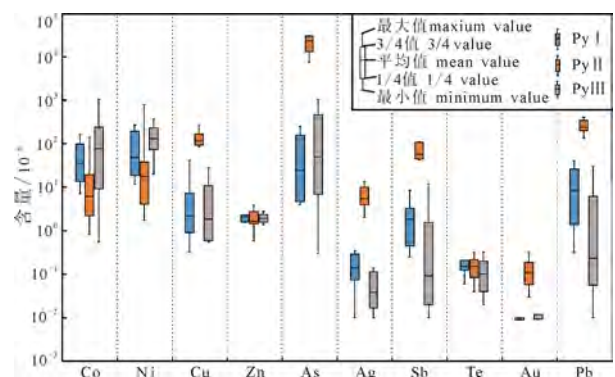
Fig. 4 Time resolved laser ablation depth profiles of representative grains of mineralization stage of pyrites from the Shabaosi gold deposit

含量分别为 227.73×10^{-6} 、 6.60×10^{-6} 、 2.09×10^{-6} 、 0.52×10^{-6} 。其中 V、Ga、Se、Sn、Te 分别有 1 到 3 个测点未达检出限。V、Cr、Mn、Co、Ni、Ga、Se、Sn、Te 元素的平均含量分别为 0.52×10^{-6} 、 23.24×10^{-6} 、 2.35×10^{-6} 、 203.81×10^{-6} 、 160.25×10^{-6} 、 0.07×10^{-6} 、 43.60×10^{-6} 、 0.68×10^{-6} 、 0.14×10^{-6} 。LA-ICP-MA 剥蚀曲线上出现 Cu、Pb、Zn 的异常峰(图 4e, f)。

整体上, PyI 和 PyIII 中相对富集 Co 和 Ni, PyII 中相对富集 Cu、As、Ag、Sb、Au、Pb, 而 Zn 和 Te 含量无明显变化(图 5)。

4.3 硫同位素组成

本文及收集前人用于硫、铅同位素分析的黄铁矿样品均来自于各成矿阶段脉体中的黄铁矿。

图5 砂宝斯金矿床成矿阶段黄铁矿微量元素含量变化
Fig. 5 Comparative box plot of trace element concentrations in the mineralization stage of pyrites from the Shabaosi gold deposit

本文及前人测得硫同位素组成见表 2。砂宝斯金矿金属硫化物硫同位素分布直方图表明(图 7), 23 个样品中有 19 个样品都落入 $-2\text{‰} \sim +6\text{‰}$ 的范围内, 分布较为集中, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值以零值为中心分布, 且呈塔式分布(图 7), 显示岩浆硫特征, 表明硫来自深部岩浆。

4.4 铅同位素组成

本文及前人测得黄铁矿铅同位素组成见表 2。综合前人研究数据, 11 件金属硫化物的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.111\ 3\sim 18.442\ 8$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.435\ 4\sim 15.503\ 6$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.938\ 4\sim 38.526\ 7$, 铅同位素 μ 值为 $9.30\sim 9.69$, $\Delta\beta$ 值为 $14.93\sim 24.46$, $\Delta\gamma$ 值为 $25.03\sim 41.30$ 。

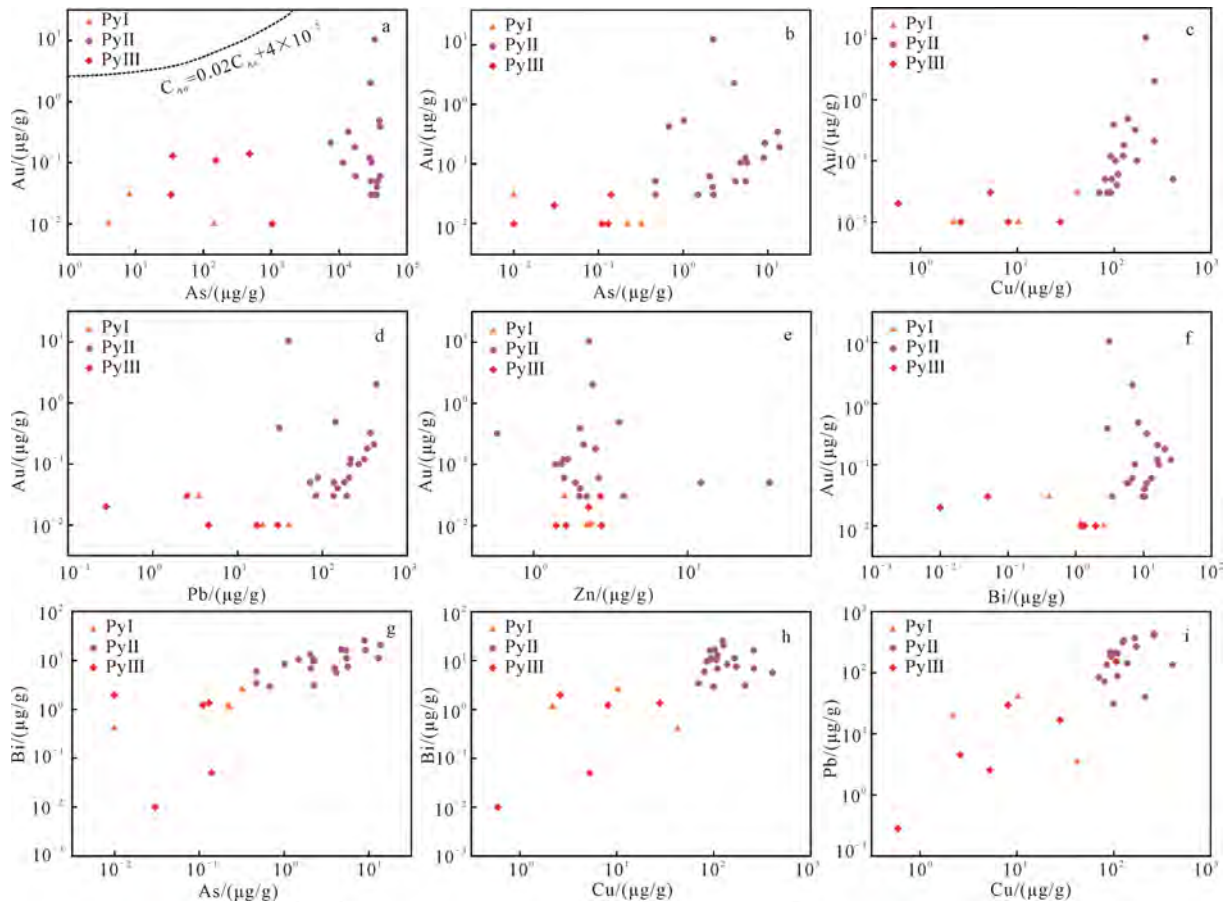


图 6 砂宝斯金矿床不同成矿阶段黄铁矿微量元素相关性图解

Fig. 6 Binary plots of trace elements of pyrites in mineralization stages from the Shabaosi gold deposit

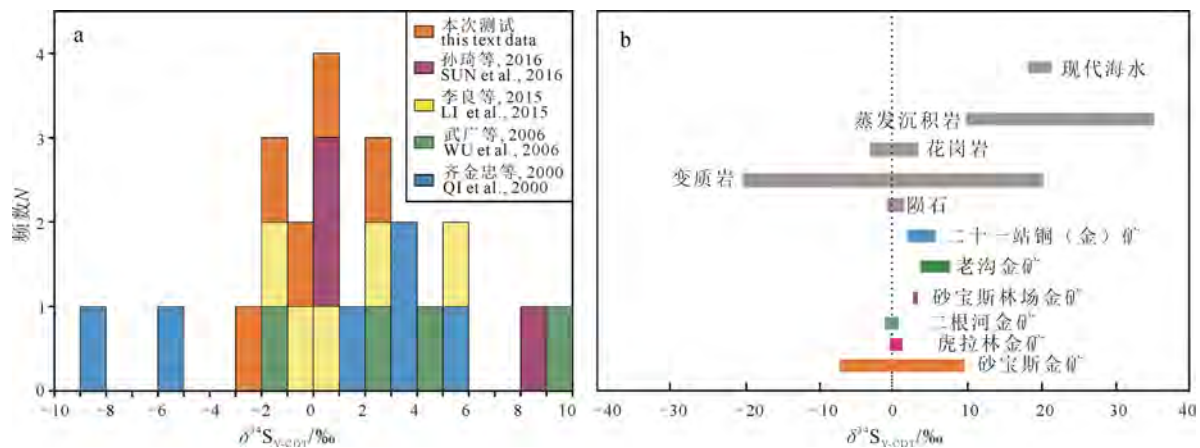


图 7 砂宝斯金矿床金属硫化物的硫同位素频率直方图(a)和硫同位素组成对比图(b, 老沟金矿、砂宝斯林场金矿、二根河金矿数据引自武广等, 2006; 二十一站铜(金)矿数据引自王远超, 2020; 虎拉林金矿数据引自巩鑫等, 2020; 底图据何鹏等, 2018)

Fig. 7 Frequency histogram showing $\delta^{34}\text{S}$ values (a) and contrast chart of S isotope compositions in the Shabaosi gold deposit (b, the data of the Laogou gold deposit, Shabaosi Forest Farm gold deposit and Ergenhe gold deposit from WU et al., 2006; the data of the Ershiyizhan Cu(Au) deposit from WANG, 2020; the data of the Hulalin gold deposit from GONG et al., 2020; basemap from HE et al., 2018)

Table 2

注: $\mu=^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $\beta=^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $\gamma=^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $\Delta\beta=(\beta/\beta\text{M}(t)-1)\times 1000$, $\Delta\gamma=(\gamma/\gamma\text{M}(t)-1)\times 1000$; $\beta\text{M}(t)$ 、 $\gamma\text{M}(t)$ 为 t 时地幔值。

5 讨论

5.1 黄铁矿中微量元素赋存状态与金沉淀机制

作为热液活动最常见的产物和载金矿物,黄铁矿含有大量的微量元素,它们主要有三种赋存形式:(1)以固溶体形式存在于矿物晶格中;(2)以纳米级的不可见包裹体存在;(3)以微米级的可见包裹体存在(Large et al., 2011; 朱照先等, 2020)。成矿元素与微量元素在黄铁矿中的赋存状态可以通过观察激光剥蚀曲线来判断。若某元素以类质同象的形式替换矿物晶格中的其他元素,则该元素的激光剥蚀曲线与Fe元素的激光剥蚀曲线形状相似,是一条平稳的直线,不会有突出的上扬或下沉;若某元素以可见微粒或不可见纳米微粒的形式赋存于黄铁矿中,则该元素的激光剥蚀曲线会表现出多处“尖峰”或“利谷”(毕诗健等, 2016; 冷成彪, 2017)。此外,激光剥蚀过程中不可避免地会剥蚀到黄铁矿中的矿物包裹体,从而使剥蚀曲线呈现出突然变高的情况(林祖苇等, 2019)。PyII型黄铁矿中存在Ag-Au-Sb-Bi包体,PyIII型黄铁矿 LA-ICP-MS 信号图(图 4e, f)中发育Cu-Pb-Zn-Sb-Bi包体和Co-As-Pb-Sb-Bi包体。

由黄铁矿激光剥蚀曲线可知,Co、Ni、As元素剥蚀曲线与Fe元素剥蚀曲线走势相似,基本为平稳的直线,表明Co、Ni作为强亲铜元素以类质同象的形式替代黄铁矿晶格中的Fe;As以类质同象的形式进入黄铁矿晶格中替代S。而Cu与Pb、Bi剥蚀信号具有“尖峰”或“利谷”的特征,且在相关性图解上呈明显的正相关性(图 6h, i),因此,Cu、Pb、Bi元素以矿物包裹体的形式(黄铜矿、方铅矿、辉铋矿)赋存于黄铁矿中,且Pb、Bi元素还可能以含Cu矿物包裹体形式存在。Ag信号,在3个世代的黄铁矿中均表现出“尖峰”或“利谷”的特征,但是在PyII型黄铁矿中最高也最稳定。同时,在图 6b和图 6g表现出,Ag与Au、Bi的正相关性,说明Ag元素以银金矿和硫铋银矿微粒赋存于黄铁矿裂隙中。对于Zn、Sb元素,其在3个世代的黄铁矿中剥蚀信号均表现出相似特征,说明黄铁矿很可能包裹了细小的闪锌矿、辉铋矿矿物包裹体。

Au主要以可见Au与不可见Au的形式存在于矿物之中,其中可见Au主要以嵌布的形式存在矿物中,主要有四种形式:粒间、包裹、连生和裂隙,不可见金主要赋存于矿物的晶格中(Bralia et al., 1979)。根据前人研究,砂宝斯金矿床中可见Au以脉石粒间金为主,少量为银金矿(王献忠等, 2015)。本次研究Au的LA-ICP-MS信号在3类黄铁矿中均出现明显的峰值特征(图 4a, c, e),与Ag、Cu、Pb、

Zn、Bi剥蚀信号的相似性,微量元素关系图中Au也表现出与Ag、Cu、Pb、Zn、Bi含量明显的正相关性(图 6b, f),指示Au可能以银金矿、铜金矿矿物包裹体微粒和亚微米的包体金赋存于黄铁矿中。Reich et al.(2005)通过对卡林型金矿和浅成热液型金矿的研究,提出了Au在含As黄铁矿中的最大溶解度曲线,即 $C_{Au}=0.02C_{As}+4\times 10^{-5}$ (其中 C_{Au} 、 C_{As} 分别为Au、As的摩尔浓度)。砂宝斯金矿中Au与As含量呈正相关关系(图 6a),且数据点均分布在最大溶解度曲线之下,指示不可见金在黄铁矿中以晶格金(Au^+)形式存在(朱照先等, 2020; 张红雨等, 2022)。此外,LA-ICP-MS信号平稳曲线在PyII型黄铁矿中出现而峰值曲线在3类黄铁矿中均有出现(图 4),表明砂宝斯金矿中既有可见金也存在不可见金(林祖苇等, 2019)。

砂宝斯金矿床中PyI和PyIII型黄铁矿中As元素含量低,但是Au含量高的PyII型黄铁矿中As元素含量很高,说明成矿流体中As对Au的沉淀发挥着重要作用。砂宝斯金矿床成矿流体为盐水- CO_2 - N_2 - CH_4 体系,处于还原环境中(武广等, 2008),可以推断在富As条件下,As⁻置换S⁻形成 HAs^{2-} ,Au以 $Au(HAs)$ 形式运移,在一定的条件下与其他金属离子结合而沉淀(张红雨等, 2022)。As离子与S离子具有相似的化学性质,因而常与黄铁矿中的S离子发生类质同象作用。而Au与Cu、Pb、Zn、Bi等相似,以微粒形式赋存于黄铁矿颗粒及间隙中。上述有关Au以矿物包裹体形式赋存于黄铁矿中的讨论也证明了这一结论(图 6b~f)。综上表明,砂宝斯金矿床形成过程中As对Au的迁移、富集、沉淀等过程具有重要的作用。

5.2 黄铁矿成因

由于Co、Ni会以类质同象的方式替代黄铁矿晶格中的Fe、Co、Ni沉淀时的物理化学条件也会影响其在黄铁矿中的含量变化(Bralia et al., 1979),因此通常利用Co、Ni在黄铁矿中的含量来判断黄铁矿的形成环境。不同的Co/Ni比代表不同黄铁矿的成因类型,Co/Ni比值小于1的黄铁矿通常是同生沉积成因,Co/Ni比值在1.17~5.00之间的黄铁矿为热液成因,火山成因黄铁矿Co/Ni为5.00~50.00(Bralia et al., 1979; Koglin et al., 2009; 周涛发等, 2010; 赵晓燕等, 2019)。将砂宝斯矿床中不同世代黄铁矿的Co、Ni数据投图(图 8),发现除5个点的Co/Ni比大于1外,其余点的Co/Ni值全部<1,大部分点均落入沉积成因范围,少部分落入岩浆成因和热液成因范围,表明黄铁矿并非单一来源。PyI型黄铁矿投点分布范围较广,部分位于沉积成因区,部分位于

岩浆成因和热液成因范围附近, 表现出成因较复杂的特征。PyII型黄铁矿全部分布于沉积改造区, PyIII型黄铁矿投点落入沉积成因、热液成因和岩浆成因范围。前人研究表明(宋学信等, 1986), 利用黄铁矿Co/Ni 比值探讨热液成因矿床, 表生热液或变质热液的加入均可能使黄铁矿微量元素具有沉积成因特征。此外, 通过对砂宝斯金矿床流体包裹体显微测温、石英氢氧同位素等研究, 认为砂宝斯金矿床成矿流体早期以岩浆水为主, 后期主要为大气降水(李良等, 2015; 李向文, 2015)。因此, 砂宝斯金矿床Co/Ni 比值投图结果可能是成矿过程中大气降水的加入致使大部分黄铁矿偏离热液成因, 表现出沉积成因的特征。

5.3 成矿物质来源

热液矿床中, 金属硫化物中的硫是成矿热液在一定的物理化学环境下发生沉淀而形成的, 因此关于其硫的来源的探讨, 首先应该考虑的因素是含矿热液中总硫同位素的组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$), 同时还应该考虑金属硫化物迁移和发生沉淀时含矿热液的物理化学条件(温度、pH 值、氧逸度以及离子浓度)(Ohmoto, 1972)。

一般认为, 当成矿热液温度大于 400 °C 时, 其中的硫主要以 H_2S 和 SO_2 形式存在, 当温度小于 350 °C 时, 硫元素主要表现为硫酸盐和 H_2S 。当成矿热液的氧逸度较低时, 其中的硫主要为 S^{2-} 、 HS^- , 此条件下形成的金属硫化物中的 $\delta^{34}\text{S}$ 与含矿热液中总硫同位素组成相近($\delta^{34}\text{S}_{\text{ss}}$); 当氧逸度较高时, 成矿热液中的硫主要为 SO_2 , 此条件下会导致含矿热液总硫同位素亏损 ^{34}S (Ohmoto, 1972)。

砂宝斯金矿床中矿石矿物组合简单, 仅为金属硫化物, 主要为黄铁矿, 有少量的毒砂、闪锌矿等, 几乎没有硫酸盐类矿物, 说明矿床是在低氧逸度

条件下形成的, 成矿热液体系中的硫以 H_2S 为主, 金属硫化物中硫同位素组成可以近似代表成矿流体中总硫同位素组成, 进而可以指示其来源(Ohmoto, 1972)。砂宝斯金矿床中 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围为 $-8.3\text{‰} \sim 9.6\text{‰}$, 平均 1.25‰, $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较大, 但 23 个样品中有 19 个样品都落入 $-2\text{‰} \sim 6\text{‰}$ 的范围内, 分布较为集中, $\delta^{34}\text{S}$ 值以零值为中心分布, 且呈塔式分布(图 7a), 显示岩浆硫特征, 表明硫来自于深部岩浆。上述关于黄铁矿成因的分析表明其大多黄铁矿表现出沉积改造的特征, 说明砂宝斯金矿床中的硫既有深部岩浆的来源又受到围岩地层的影响, 呈现出混合硫的特征。上黑龙江盆地发育众多具有典型深源岩浆特征的金矿床, 如二十一站铜(金)矿多金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1.1‰~5.3‰(王远超, 2020), 老沟金矿金属硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 4‰~7.8‰(武广等, 2006), 砂宝斯林场金矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.9‰~3.1‰(武广等, 2006), 二根河金矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-0.7\text{‰} \sim 0.6\text{‰}$ (武广等, 2006), 虎拉林金矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-0.2\text{‰} \sim 2.2\text{‰}$ (巩鑫等, 2020), 砂宝斯金矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 分布范围均与这些矿床重叠。因而, 认为砂宝斯金矿床中硫既有深源岩浆来源, 又来自于二十二站组围岩地层。

砂宝斯金矿床的铅同位素组成均一稳定, 变化范围较小, 具普通铅特征, 说明该矿床的铅来自较稳定的铅源。通常铅同位素中 μ 值能提供所经历地质过程的信息, 低 μ 值和低 ω 值铅一般为上地幔源(Kamona et al., 1999), 低 μ 值和高 ω 值铅则为典型的下地壳来源(吴开兴等, 2002), 高 μ 值($\mu > 9.58$)的铅或者位于零等时线右侧的放射性成因铅一般来自 U、Th 相对富集的上地壳(Zartman et al., 1981; 吴开兴等, 2002)。砂宝斯金矿床矿石铅同位素样品 μ 值分布范围为 9.30~9.69, 平均值为 9.51(表 2), 表现出大于原始地幔铅 μ 值(8.92), 小于上地壳铅 μ 值(9.58)。此外, 砂宝斯金矿床中矿石铅的 Th/U 比值为 3.62~3.78, 平均值为 3.72, 高于地幔铅的 Th/U 值(3.45), 低于地壳铅的 Th/U 值(约为 4)。综合以上矿石铅同位素参数特征, 指示砂宝斯金矿床中的铅为壳幔混合来源特征。

在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 构造模式图解上, 砂宝斯金矿床铅同位素组成数据点均较为集中地落在造山带两侧地幔和上地壳过渡区, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 构造演化模式图解上, 样品点均投影在造山带演化线附近区域, 表明砂宝斯金矿床铅同位素具有造山带铅同位素特征。研究表明, 铅同位素特征值 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 能消除时间的影响, 可利用铅同位素特征值 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 图解对成矿物质来源进行有效示踪, 能更精准的判断铅同位素的成因

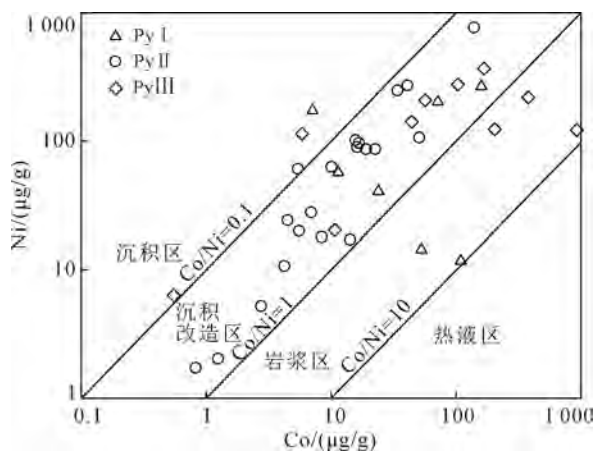


图 8 砂宝斯金矿床黄铁矿 Co-Ni 成因图解
(底图据 Bralía et al., 1979)

Fig. 8 Correlation of Co and Ni in pyrite from the Shabaosi gold deposit (after Bralía et al., 1979)

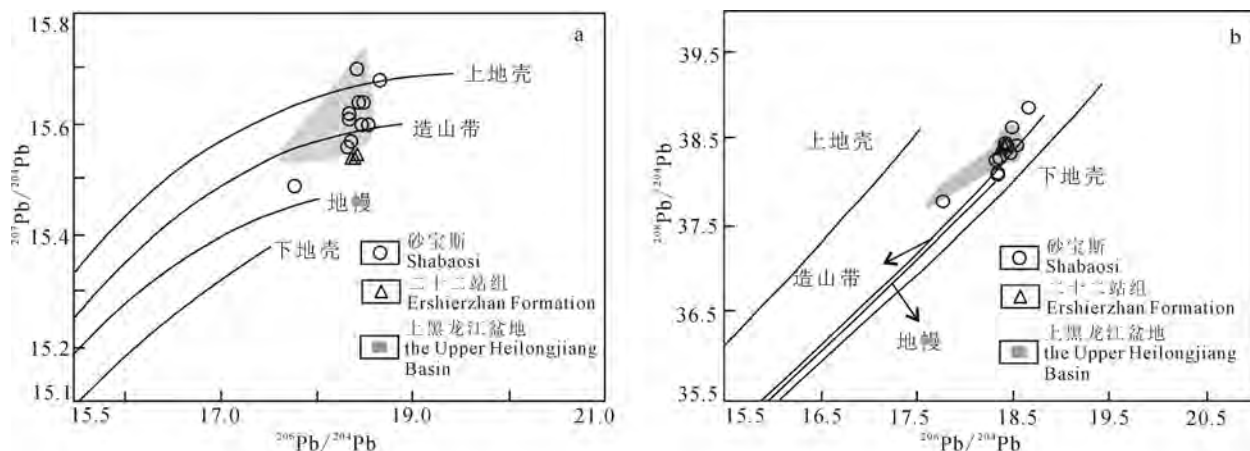


图9 砂宝斯金矿床矿石硫化物Pb同位素构造模式图
(底图据 Zartman et al., 1981; 上黑龙江盆地金矿床数据来源同图 7)

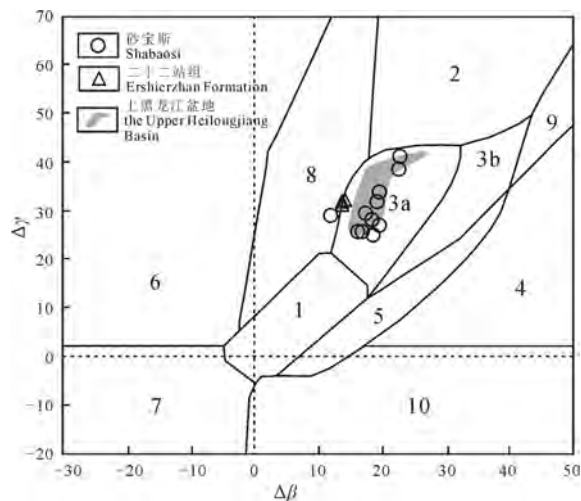
Fig. 9 Plumbotectonic plots for the ore sulfides from the Shabaosi gold deposit
(basemap from Zartman et al., 1981; the data sources of Au deposits in the Upper Heilongjiang Basin are the same as Fig. 7)

类型(朱炳泉, 1998)。根据砂宝斯金矿床铅同位素数据, 通过软件计算得出矿石铅的相对偏差 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$ 数值(表 2), 将其投到铅同位素 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 成因分类图解中(图 10), 只有一个样品的数据投点落入造山带铅(8)区域且靠近与岩浆作用(3a)区域的分界线, 其余样品数据投点均落于岩浆作用(3a)区域内。以上结果表明, 砂宝斯金矿床铅主要来源于俯冲带岩浆作用下上地壳与地幔的混合铅。

同时, 砂宝斯金矿床铅同位素分布与上黑龙江盆地中金矿床铅同位素分布范围具有高度的一致性(图 9, 图 10), 指示砂宝斯金矿床成矿物质与区域上其他金矿床具有相似的成矿物质来源。王远超(2020)通过对二十一站铜(金)矿床的研究认为, 铅为壳幔混源, 且流体演化过程中萃取了成矿前形成的岩浆岩和二十二站组围岩中的铅; 巩鑫等(2020)提出, 虎拉林金矿床铅同位素具有造山带铅特征, 主要来自深部岩浆, 同时混有上地壳部分熔融物质的参与。此外, 本次研究中含金黄铁矿样品的铅同位素特征与二十二站组砂岩的 Pb 同位素特征较为相近(图 9)。因此认为成矿流体在运移过程中萃取了二十二站组围岩中的金属元素, 导致黄铁矿中保存了围岩的信息, 显出沉积成因的特点(图 8)。综合以上证据, 砂宝斯金矿床成矿物质既来源于具上地壳和地幔混源特征的深部岩浆, 又来源于二十二站组围岩中的成矿物质。

5.4 矿床成因探讨

前人研究表明, 蒙古—鄂霍茨克洋在晚古生代—中生代呈“剪刀式”闭合, 蒙古—鄂霍茨克洋闭合后, 早白垩世早期(~137 Ma)加厚的陆壳拆沉形成伸展的构造环境(许文良等, 2013; 唐杰, 2016)。砂宝斯金矿床成矿时代为早白垩世(130 Ma, 刘军等, 2013), 与二十一站铜(金)矿床成矿年龄



1—地幔源铅; 2—上地壳铅; 3—上地壳与地幔混合的俯冲带铅
(3a—岩浆作用; 3b—沉积作用); 4—化学沉积型铅;
5—海底热水作用铅; 6—中深变质作用铅;
7—深变质下地壳铅; 8—造山带铅;
9—古老页岩上地壳铅; 10—退变质铅。

1—lead from the mantle; 2—lead from the upper crust; 3—lead of subduction zone mixed with the upper crust and the mantle
(3a—magmatism; 3b—sedimentation); 4—lead of chemical deposition;
5—lead of submarine hydrothermal activities; 6—lead of intermediate metamorphism; 7—lead of high-grade metamorphism in the lower crust; 8—lead from orogenic belt; 9—lead of shale in the upper crust; 10—metamorphic lead.

图 10 砂宝斯金矿床矿石硫化物铅同位素 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 成因分类图解(底图据朱炳泉, 1998; 上黑龙江盆地金矿床数据来源同图 7)

Fig. 10 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ diagram of the Pb isotopic compositions from Shabaosi gold deposits (after ZHU, 1998; the data sources of Au deposits in the Upper Heilongjiang Basin are the same as Fig. 7)

((131.21±0.52) Ma, 王远超, 2020)高度一致, 暗示上黑龙江盆地从西部的砂宝斯金矿床到东部的二十一站铜(金)矿床均形成于蒙古—鄂霍茨克洋闭合后加厚陆壳拆沉形成的伸展环境。同时, 上文有关成矿物质来源的探讨也说明了二十二站组围岩对成矿物质的贡献。综合以上分析, 认为蒙古—鄂霍茨克

洋闭合后, 早白垩世加厚陆壳的拆沉导致岩浆作用的发生为砂宝斯金矿床的形成带来了最初的热源和流体, 成矿流体运移过程中萃取二十二站组围岩中的成矿物质, 从而在围岩有利部位成矿。

结合本次对不同成因黄铁矿及成矿物质来源研究, 将砂宝斯金矿床成矿过程概括为以下 3 个阶段: 蒙古—鄂霍茨克洋闭合后加厚的陆壳拆沉, 上涌的壳幔混源深部岩浆带来了最初的热源和流体, 形成 PyI 型黄铁矿, 浸染状分布于岩体中, 成矿流体 Cu、Pb、Zn、Ag、Au、Bi 含量较少, Co、Ni 含量相对较高; 伴随大气降水的加入, 在深部热源的驱使下不断循环, 成矿流体在运移过程中萃取二十二站组地层中成矿物质, 使热液中富含 As、Cu、Pb、Bi、Au、Ag, 形成均表现出沉积成因特征的 PyII 型黄铁矿, 浸染状-团块状分布于二十二站组砂岩中, 且 Au 与 As、Ag、Cu、Pb、Bi 的正相关关系, Au 以 Au⁺、银金矿、铜金矿矿物包裹体微粒和亚微米包体金的形式赋存于黄铁矿晶体或裂隙中, Cu、Pb、Zn、Sb、Bi 等则以金属矿物包裹体赋存于黄铁矿颗粒或裂隙中。同时, 矿床中先形成的 PyI 型黄铁矿受到后期大气降水流体的叠加改造, 被抹掉了大部分早期岩浆热液成矿信息, 致使 PyI 型黄铁矿也表现出沉积成因特征。主成矿阶段晚期, 随着大气降水循环、淋滤作用的降低, 形成既有沉积成因又有热液成因的 PyIII 型黄铁矿, 呈细脉状充填于二十二站组围岩的构造裂隙中, 黄铁矿微量元素特征也同初始成矿流体相似(图 5)。综合砂宝斯金矿床地质特征、黄铁矿成因及成矿物质来源等, 认为砂宝斯金矿床为岩浆热液型金矿床。

6 结论

(1) 根据黄铁矿的形态和产状特征, 砂宝斯金矿中黄铁矿划分为 PyI、PyII、PyIII 三个世代, PyII 为主要成矿期, PyI 和 PyIII 中相对富集 Co 和 Ni, PyII 中相对富集 Cu、As、Ag、Sb、Au、Pb, 而 Zn 和 Te 含量无明显变化。

(2) 黄铁矿中 Co、Ni 以类质同象的形式替代黄铁矿晶格中的 Fe, As 以类质同象的形式进入黄铁矿晶格中替代 S。Cu、Pb、Bi 分别以黄铜矿、方铅矿、辉铋矿矿物包裹体的形式赋存于黄铁矿中, 且 Pb、Bi 元素还以含 Cu 矿物包裹体形式存在。Zn、Sb 以细小的闪锌矿、辉铋矿矿物包裹体微粒赋存于黄铁矿晶体裂隙中。黄铁矿中 Au 以银金矿、铜金矿矿物包裹体微粒和亚微米的包体金及不可见金存在。

(3) 黄铁矿并非单一来源, PyII 型黄铁矿为沉积成因, PyI 和 PyIII 型黄铁矿部分为沉积成因, 部分为热液成因。最初的岩浆热液形成 PyI 型黄铁矿, Cu、

Pb、Zn、Ag、Au、Bi 含量较少, Co、Ni 含量相对较高, 受后期成矿热液叠加形成沉积改造成因黄铁矿; 在大气降水参与下, 成矿流体运移过程中萃取二十二站组围岩中成矿物质, 形成均表现出沉积成因的 PyII 型黄铁矿; 随着大气降水淋滤作用的减少, 形成既有沉积成因又有热液成因的 PyIII 型黄铁矿。

(4) 砂宝斯金矿成矿物质既来源于上地壳和地幔混源特征的深部岩浆, 又来自于二十二站组围岩, 矿床成因类型为岩浆热液型金矿床。

致谢: 野外工作得到了黑龙江省第四地质勘察院赵广江高级工程师、黑龙江矿业集团股份有限公司梁海军高级工程师的帮助及大力支持; 岩石标本照片由中国地质科学院矿产资源研究所沙俊生工程师完成; 黄铁矿微量元素测试得到了中国地质科学院国家地质实验测试中心孙冬阳老师的帮助; 编辑部及匿名审稿专家对本文提出了宝贵的意见, 在此一并表示感谢!

Acknowledgements:

This study was supported by China Geological Survey (No. DD20220985), and National Key Research & Development Program of China (No. 2017YFC0601303).

参考文献:

- 毕诗健, 李占轲, 唐克非, 等, 2016. 小秦岭东桐峪金矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征及其成矿意义[J]. 地球科学, 41(7): 1121-1140.
- 陈永清, 周顶, 郭令芬, 2014. 内蒙古花敖包特铅锌银多金属矿床成因探讨: 流体包裹体及硫、铅、氢、氧同位素证据[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 44(5): 1478-1491.
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 等, 2018. 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, 34(12): 3479-3496.
- 巩鑫, 赵元艺, 水新芳, 等, 2020. 上黑龙江盆地虎拉林金矿床硫、铅同位素特征及其成因探讨[J]. 地球学报, 41(3): 395-406.
- 何鹏, 郭硕, 张天福, 等, 2018. 大兴安岭中南段扎木钦铅锌银多金属矿床成矿物质来源及矿床成因: 来自 S、Pb 同位素的制约[J]. 岩石学报, 34(12): 3597-3610.
- 侯伟, 刘招君, 何玉平, 等, 2010. 漠河盆地上侏罗统沉积特征与构造背景[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 40(2): 286-297.
- 侯晓光, 2014. 黑龙江三十二站金矿床成矿条件及找矿方向[D]. 长春: 吉林大学.
- 胡琴霞, 赵春荣, 宋丙剑, 等, 2007. 黑龙江省砂宝斯金矿床成矿流体地球化学[J]. 黄金科学技术, 15(3): 5-10.
- 贾伟光, 王晓勇, 张春辉, 等, 2004. 黑龙江省砂宝斯金矿床成矿流体性质研究[J]. 地质与资源, 13(3): 148-151.
- 冷成彪, 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. 地学前缘, 24(6): 162-175.
- 黎心远, 陈伟, 曲晓明, 等, 2018. 西藏申扎县雄梅铜矿床的硫、铅同位素特征及其成矿意义[J]. 矿床地质, 37(3): 643-655.

- 李良, 孙丰月, 李碧乐, 等, 2015. 黑龙江省漠河县砂宝斯金矿床流体特征及矿床成因[J]. 地球科学, 40(7): 1163-1176.
- 李庆录, 张秀琴, 徐伦先, 等, 2010. 上黑龙江成矿带区域成矿特征[J]. 黄金科学技术, 18(5): 20-24.
- 李向文, 2015. 上黑龙江成矿带金矿床成矿规律与找矿预测研究[D]. 长春: 吉林大学.
- 李孝敏, 2016. 黑龙江省塔河县二十一站河铜、金矿床地质特征及成矿预测[D]. 长春: 吉林大学.
- 林祖苇, 赵新福, 熊乐, 等, 2019. 胶东三山岛金矿床黄铁矿原位微区微量元素特征及对矿床成因的指示[J]. 地球科学进展, 34(4): 399-413.
- 刘军, 武广, 邱华宁, 等, 2013. 大兴安岭北部砂宝斯金矿床含金石英脉 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄及其构造意义[J]. 地质学报, 87(10): 1570-1579.
- 刘瑞麟, 武广, 陈公正, 等, 2018. 大兴安岭南段维拉斯托锡多金属矿床流体包裹体和同位素特征[J]. 矿床地质, 37(2): 199-224.
- 刘涛, 闫永生, 2008. 黑龙江砂宝斯矿田三十二站金矿地质特征及区域成矿条件分析[J]. 黄金科学技术, 16(2): 33-36.
- 吕立娜, 赵元艺, 宋亮, 等, 2011. 西藏班公湖-怒江成矿带西段富铁矿与铜(金)矿 C、Si、O、S 和 Pb 同位素特征及地质意义[J]. 地质学报, 85(8): 1291-1304.
- 马玉波, 邢树文, 肖克炎, 等, 2016. 大兴安岭 Cu-Mo-Ag 多金属成矿带主要地质成矿特征及潜力分析[J]. 地质学报, 90(7): 1316-1333.
- 齐金忠, 李莉, 郭晓东, 2000. 大兴安岭北部砂宝斯蚀变砂岩型金矿地质特征[J]. 矿床地质, 19(2): 116-125.
- 秦桂生, 裴嬴政, 王博超, 等, 2019. 内蒙古虎拉林金矿地质特征及成因分析[J]. 西部资源, (5): 1-6.
- 任纪舜, 牛宝贵, 刘志刚, 1999. 软碰撞、叠覆造山和多旋回缝合作用[J]. 地学前缘, 6(3): 85-93.
- 宋学信, 张景凯, 1986. 中国各种成因黄铁矿的微量元素特征[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所所刊, (2): 166-175.
- 孙琦, 任云生, 李德新, 等, 2016. 黑龙江省砂宝斯金矿床同位素地球化学特征与成矿物质来源[J]. 黄金, 37(5): 10-15.
- 孙彦峰, 2015. 黑龙江省塔河县十五里桥金矿床地质特征及矿床成因探讨[D]. 北京: 中国地质大学.
- 唐杰, 2016. 额尔古纳地块中生代火成岩的年代学与地球化学: 对蒙古-鄂霍茨克缝合带构造演化的制约[D]. 长春: 吉林大学.
- 王献忠, 刘洪利, 刘忠田, 等, 2015. 黑龙江省砂宝斯金矿床矿石矿物与金矿物特征研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(1): 101-109.
- 王晓勇, 梁海军, 金同和, 等, 2008. 黑龙江省漠河推覆构造特征及其与金成矿的关系[J]. 大地构造与成矿学, 32(2): 218-225.
- 王远超, 2020. 上黑龙江盆地二十一站铜(金)矿床成因研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 吴河勇, 王世辉, 杨建国, 等, 2004. 大庆外围盆地勘探潜力[J]. 中国石油勘探, (4): 23-30.
- 吴开兴, 胡瑞忠, 毕献武, 等, 2002. 矿石铅同位素示踪成矿物质来源综述[J]. 地质地球化学, 30(3): 73-81.
- 武广, 李忠权, 糜梅, 等, 2008. 大兴安岭北部砂宝斯金矿床成矿流体特征及矿床成因[J]. 矿物岩石, 28(1): 31-38.
- 武广, 孙丰月, 朱群, 等, 2006. 上黑龙江盆地金矿床地质特征及成因探讨[J]. 矿床地质, 25(3): 215-230.
- 武警黄金部队第三支队, 2010. 黑龙江省漠河县砂宝斯矿田和三十二站矿区岩金普查地质报告[R]. 哈尔滨: 武警黄金部队第三支队.
- 许文良, 王枫, 裴福萍, 等, 2013. 中国东北中生代构造体制与区域成矿背景: 来自中生代火山岩组合时空变化的制约[J]. 岩石学报, 29(2): 339-353.
- 张纯歌, 李庆录, 宋贵斌, 等, 2012. 黑龙江二十一站—宝兴沟(铜)金矿床特征及其热液成矿系统[J]. 世界地质, 31(3): 505-514.
- 张红雨, 赵青青, 赵刚, 等, 2022. 黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位微区分析方法及其在金矿床研究中的应用[J]. 矿床地质, 41(6): 1182-1199.
- 赵春荣, 赵淑华, 梁海军, 2000. 黑龙江砂宝斯金矿地质特征及找矿方向[J]. 黄金地质, 6(4): 28-32.
- 赵晓燕, 杨竹森, 张雄, 等, 2019. 邦布造山型金矿床黄铁矿原位微量元素特征及其成矿意义[J]. 地球科学, 44(6): 2052-2062.
- 赵元艺, 王远超, 巩鑫, 等, 2023. 上黑龙江盆地铜(金)成矿系统物质组成与过程[M]. 北京: 地质出版社: 36-45.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等, 2010. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的制约[J]. 地学前缘, 17(2): 306-319.
- 朱炳泉, 1998. 地球科学中同位素体系理论与应用: 兼论中国大陆壳幔演化[M]. 北京: 科学出版社: 220-230.
- 朱照先, 赵新福, 林祖苇, 等, 2020. 胶东金翅岭金矿床黄铁矿原位微量元素和硫同位素特征及对矿床成因的指示[J]. 地球科学, 45(3): 945-959.

References:

- AGANGI A, HOFMANN A, WOHLGEMUTH-UEBERWASSER C C, 2013. Pyrite Zoning as a Record of Mineralization in the Ventersdorp Contact Reef, Witwatersrand Basin, South Africa[J]. Economic Geology, 108(6): 1243-1272.
- BI Shijian, LI Zhanke, TANG Kefei, et al., 2016. LA-ICP-MS In Situ Element Analysis of Pyrite from Dongtongyu Gold Deposit and Its Metallogenic Significance, Xiaolinling Gold District[J]. Earth Science, 41(7): 1121-1140(in Chinese with English abstract).
- BRALIA A, SABATINI G, TROJA F, 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems-Evidences from southern Tuscany pyritic deposits[J]. Mineralium Deposita, 14(3): 353-374.
- CHEN Liemeng, SONG Xieyan, DANYUSHEVSKY L V, et al., 2015. A Laser Ablation ICP-MS Study of Platinum-Group and Chalcophile Elements in Base Metal Sulfide Minerals of the Jinchuan Ni-Cu Sulfide Deposit, NW China[J]. Ore Geology Reviews, 65(4): 955-967.
- CHEN Yongqing, ZHOU Ding, GUO Lingfen, 2014. Genetic Study on the Huaabaote Pb-Zn-Ag Polymetallic Deposit in Inner Mongolia: Evidence from Fluid Inclusions and S, Pb, H, O Isotopes[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 44(5): 1478-1491(in Chinese with English abstract).
- FAN Hongrui, LI Xinghui, ZUO Yabin, et al., 2018. 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,

- 34(12): 3479-3496(in Chinese with English abstract).
- GONG Xin, ZHAO Yuanyi, SHUI Xinfang, et al., 2020. A Study of Sulfur and Lead Isotope Characteristics and Genesis of the Hulalin Gold Deposit in Upper Heilongjiang Basin[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 41(3): 395-406(in Chinese with English abstract).
- HE Peng, GUO Shuo, ZHANG Tianfu, et al., 2018. The sources of ore-forming materials and genesis of the Zhamuqin Pb-Zn-Ag polymetallic deposit in the middle-southern segment of Da Hinggan Mountains: Constrains from S, Pb isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3597-3610(in Chinese with English abstract).
- HOU Wei, LIU Zhaojun, HE Yuping, et al., 2010. Sedimentary Characteristics and Tectonic Setting of the Upper Jurassic Mohe Basin[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 40(2): 286-297(in Chinese with English abstract).
- HOU Xiaoguang, 2014. Metallogenic Condition and Prospecting Target of Gold Deposit in Sanshi'erzhan, Heilongjiang Province[D]. Changchun: Jilin University(in Chinese with English abstract).
- HU Qinxia, ZHAO Chunrong, SONG Bingjian, et al., 2007. Study on Characteristics of Ore-Forming Fluid in Shabaosi Gold Deposit, Heilongjiang Province[J]. *Gold Science and Technology*, 15(3): 5-10(in Chinese with English abstract).
- JIA Weiguang, WANG Xiaoyong, ZHANG Chunhui, et al., 2004. Study on the Characteristics of Ore-Forming Fluid in Shabaosi Gold Deposit, Heilongjiang Province[J]. *Geology and Resources*, 13(3): 148-151(in Chinese with English abstract).
- KAMONA A F, LÉVÊQUE J, FRIEDRICH G, et al., 1999. Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulfide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lufilian fold belt of Central Africa[J]. *Mineralium Deposita*, 34(3): 273-283.
- KOGLIN N, FRIMMEL H E, MINTER W E L, et al., 2009. Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoarchaeon to Palaeoproterozoic placer deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 45(3): 259-280.
- LARGE R R, BULL S W, MASLENNIKOV V V, 2011. A Carbonaceous Sedimentary Source-Rock Model for Carlin-Type and Orogenic Gold Deposits[J]. *Economic Geology*, 106(3): 331-358.
- LENG Chengbiao, 2017. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan: constraints from LA-ICPMS trace elements of pyrite and pyrrhotite[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(6): 162-175(in Chinese with English abstract).
- LI Liang, SUN Fengyue, LI Bile, et al., 2015. Ore-Forming Fluid Features and Genesis of Shabaosi Gold Deposit in Mohe Country, Heilongjiang Province[J]. *Earth Science*, 40(7): 1163-1176(in Chinese with English abstract).
- LI Qinglu, ZHANG Xiuqin, XU Lunxian, et al., 2010. The Regional Metallogenic Characteristics of Upper Heilongjiang Minerogenetic Units[J]. *Gold Science & Technology*, 18(5): 20-24(in Chinese with English abstract).
- LI Xiangwen, 2015. Metallogenic regularities of gold deposits in upper Heilongjiang metallogenic belt and its prospecting[D]. Changchun: Jilin University(in Chinese with English abstract).
- LI Xiaomin, 2016. Geological characteristic and metallogenic prognosis of copper and gold deposit in Twenty-one Station, Tahe, Heilongjiang Province[D]. Changchun: Jilin University(in Chinese with English abstract).
- LI Xinyuan, CHEN Wei, QU Xiaoming, et al., 2018. S, Pb isotopic characteristics of Xiongmei porphyry copper deposit in Tibet and their metallogenic significance[J]. *Mineral Deposits*, 37(3): 643-655(in Chinese with English abstract).
- LIN Zuwei, ZHAO Xinfu, XIONG Le, et al., 2019. In-situ trace element analysis characteristics of pyrite in Sanshandao Gold Deposit in Jiaodong Peninsula: Implications for ore genesis[J]. *Advances in Earth Science*, 34(4): 399-413(in Chinese with English abstract).
- LIU Jun, WU Guang, QIU Huaning, et al., 2013. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Gold-Bearing Quartz Vein from the Shabaosi Gold Deposit at the North End of the Great Xing'an Range and Its Tectonic Significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(10): 1570-1579(in Chinese with English abstract).
- LIU Ruilin, WU Guang, CHEN Gongzheng, et al., 2018. Characteristics of fluid inclusions and H-O-C-S-Pb isotopes of Weilasituo Sn-polymetallic deposit in southern Da Hinggan Mountains[J]. *Mineral Deposits*, 37(2): 199-224(in Chinese with English abstract).
- LIU Tao, YAN Yongsheng, 2008. Geological Characteristics and Analysis of the Regional Mineralizing Conditions of Sanshierzhan Gold Deposit in Shabaosi Gold Field, Heilongjiang Province[J]. *Gold Science and Technology*, 16(2): 33-36(in Chinese with English abstract).
- LIU Yongsheng, HU Zhaochu, GAO Shan, et al., 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43.
- LU Lina, ZHAO Yuanyi, SONG Liang, et al., 2011. Characteristics of C, Si, O, S and Pb Isotopes of the Fe-rich and Cu (Au) Deposits in the Western Bangong-Nujiang Metallogenic Belt, Tibet, and Their Geological Significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(8): 1291-1304(in Chinese with English abstract).
- MA Yubo, XING Shuwen, XIAO Keyan, et al., 2016. Geological Characteristics and Mineral Resource Potential of the Cu-Mo-Ag Metallogenic Belt in Daxinganling Mountains[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(7): 1316-1333(in Chinese with English abstract).
- MAVROGONATOS C, VOUDOURIS P, ZACCARINI F, et al., 2020. Multi-stage introduction of precious and critical metals in pyrite: A case study from the Konos Hill and Pagoni Rachi porphyry/epithermal prospects, NE Greece[J]. *Minerals*, 10(9): 784.
- OHMOTO H, 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. *Economic Geology*, 67(5): 551-578.
- QI Jinzhong, LI Li, GUO Xiaodong, 2000. Geological Characteristics of the Shabaosi Altered Sandstone type Gold Deposit in North Da Hinggan Mountains[J]. *Mineral Deposits*, 19(2): 116-125(in Chinese with English abstract).
- QIN Guisheng, PEI Yingzheng, WANG Bochao, et al., 2019. Geo-

- logical characteristics and genesis of Hulalin gold deposit in Inner Mongolia[J]. *Western Resources*, (5): 1-6(in Chinese with English abstract).
- REICH M, KESLER S E, UTSUNOMIYA S, et al., 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2781-2796.
- REN Jishun, NIU Baogui, LIU Zhigang, 1999. Soft collision, superposition orogeny and polycyclic suturing[J]. *Earth Science Frontiers*, 6(3): 85-93(in Chinese with English abstract).
- SONG Xuexin, ZHANG Jingkai, 1986. Minor elements in pyrites of various genetic types from China[J]. *Bulletin of the Institute of Mineral Deposits Chinese Academy of Geological Sciences*, (2): 166-175(in Chinese with English abstract).
- SUN Qi, REN Yunsheng, LI Dexin, et al., 2016. Isotopic geochemistry and metallogenic material source of Shabaosi Gold Deposit in Heilongjiang Province[J]. *Gold*, 37(5): 10-15(in Chinese with English abstract).
- SUN Yanfeng, 2015. Geological Characteristics and Metallogenesis of the Shiwuliqiao Gold Deposits in Tahe, Heilongjiang province[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- TANG Jie, 2016. Geochronology and geochemistry of the Mesozoic igneous rocks in the Erguna Massif, NE China: Constraints on the tectonic evolution of the Mongol-Okhotsk suture zone[D]. Changchun: Jilin University(in Chinese with English abstract).
- The Third Gold Team of China Armed Police Force, 2010. Geological report on rock gold survey in Shabaosi Mine and Thirty-two Station Mining Area in Mohe County, Heilongjiang Province[R]. Harbin: The Third Gold Team of China Armed Police Force(in Chinese).
- WANG Xianzhong, LIU Hongli, LIU Zhongtian, et al., 2015. Characteristics of Ore Minerals and Gold-Bearing Minerals in the Shabaosi Gold Deposit, Heilongjiang Province[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(1): 101-109(in Chinese with English abstract).
- WANG Xiaoyong, LIANG Haijun, JIN Tonghe, et al., 2008. Mohe Nappe Structure, Heilongjiang and its Control to Gold Mineralization[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 32(2): 218-225(in Chinese with English abstract).
- WANG Yuanchao, 2020. Genesis of the Ershiyizhan Copper (Gold) Deposit in the Upper Heilongjiang Basin[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- WU Guang, LI Zhongquan, MI Mei, et al., 2008. Characteristics of Ore-forming fluid and Genesis of the Shabaosi Gold Deposit in the Northern Dahinggan Mountain[J]. *Mineralogy and Petrology*, 28(1): 31-38(in Chinese with English abstract).
- WU Guang, SUN Fengyue, ZHU Qun, et al., 2006. Geological characteristics and genesis of gold deposits in Upper Heilongjiang Basin[J]. *Mineral Deposits*, 25(3): 215-230(in Chinese with English abstract).
- WU Heyong, WANG Shihui, YANG Jianguo, et al., 2004. Analysis of Exploration Potential in Surrounding Basins of Daqing Oilfield[J]. *China Petroleum Exploration*, (4): 23-30(in Chinese with English abstract).
- WU Kaixing, HU Ruizhong, BI Xianwu, et al., 2002. Ore Lead Isotopes as a Tracer for Ore-forming Material Sources: A Review[J]. *Geology-Geochemistry*, 30(3): 73-81(in Chinese with English abstract).
- XU Wenliang, WANG Feng, PEI Fuping, et al., 2013. Mesozoic tectonic regimes and regional ore-forming background in NE China: Constraints from spatial and temporal variations of Mesozoic volcanic rock associations[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(2): 339-353(in Chinese with English abstract).
- YANG Lin, WANG Qingfei, LARGE R R, et al., 2022. Texture and geochemistry of pyrite from the Jinya, Nakuang and Gaolong gold deposits in the Youjiang Basin: Implications for basin-scale gold mineralization[J]. *Mineralium Deposita*, 57: 1367-1390.
- ZARTMAN R E, DOE B R, 1981. Plumbotectonics—The Model[J]. *Tectonophysics*, 75(1): 135-162.
- ZHANG Chungu, LI Qinglu, SONG Guibin, et al., 2012. Characteristics of the 21 site-Baoxinggou (Cu)-Au deposit and its hydrothermal ore-forming system of Heilongjiang[J]. *Global Geology*, 31(3): 505-514(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Hongyu, ZHAO Qingqing, ZHAO Gang, et al., 2022. In situ LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite and its application in study of Au deposit[J]. *Mineral Deposits*, 41(6): 1182-1199(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Jing, DENG Jun, CHEN Huayong, et al., 2014. 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*, 26(2): 557-575.
- ZHAO Chunrong, ZHAO Shuhua, LIANG Haijun, 2000. Geologic characteristics and exploration direction of Shabaosi gold deposit, Heilongjiang[J]. *Gold Geology*, 6(4): 28-32(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Xiaoyan, YANG Zhusen, ZHANG Xiong, et al., 2019. In Situ Trace Element Analysis of Pyrite from Bangbu Orogenic Gold Deposit and Its Metallogenic Significance[J]. *Earth Science*, 44(6): 2052-2062(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yuanyi, WANG Yuanchao, GONG Xin, et al., 2023. Material composition and process of Cu (Au) mineralization system in the Upper Heilongjiang Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House: 36-45(in Chinese).
- ZHOU Taofa, ZHANG Lejun, YUAN Feng, et al., 2010. 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*, 17(2): 306-319(in Chinese with English abstract).
- ZHU Bingquan, 1998. Theory and application of isotope system in Earth Science-Crust-Mantle evolution of continent in China[M]. Beijing: Science Press: 220-230(in Chinese).
- ZHU Zhaoxian, ZHAO Xinfu, LIN Zuwei, et al., 2020. In Situ Trace Elements and Sulfur Isotope Analysis of Pyrite from Jinchiling Gold Deposit in the Jiaodong Region: Implications for Ore Genesis[J]. *Earth Science*, 45(3): 945-959(in Chinese with English abstract).