

Geochemical Features of Gold-Bearing Pyrite at the Quxi Gold Deposit, Jiangnan Orogen

Shenggang Wu¹, Peng Qi², Jiuyi Wang², Lei Gao¹, Ronghua Li², Lanling Yuan³, Ziwen Ning¹, Peng Fan³

¹Hunan Huangjindong Mining Co. Ltd., Yueyang Hunan

²China University of Geosciences, Beijing

³The 402th Geological Brigade, Hunan Geology and Mineral Exploration and Development Bureau, Changsha Hunan

Email: 513592323@qq.com

Received: Jul. 31st, 2020; accepted: Aug. 13th, 2020; published: Aug. 20th, 2020

Abstract

Quxi gold deposit of the Huangjindong goldfield is located in the northeast Hunan province in the central part of the Jiangnan orogenic belt. It is hosted by the Neoproterozoic slate of the Lengjiaxi Group and controlled by the Chang-Ping Fault and its secondary faults. Three mineralization styles include quartz-sulfide veins, altered breccia, and disseminated and stockworks. Ore minerals are mainly native gold, pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, galena, and sphalerite. Gangue minerals are mainly quartz, calcite, chlorite, and sericite. Gold occurs in the form of native gold and invisible gold. The invisible gold is in the form of “solid solution gold” and “nanometer native gold” in sulfides. Based on the cross-cutting relationships and assemblage associations, mineralization stages at the Quxi deposit could be divided into: I. quartz-arsenopyrite-pyrite-sericite stage; II. quartz-gold-polymetallic sulfide stage; III. quartz-chlorite-calcite stage. The electron probe analysis shows that the pyrite at Quxi gold deposit is arsenic bearing pyrite with arsenic content of 0.008~2.92 wt%. The arsenic in pyrite shows a negative relationship with sulfur, which means minor arsenic replaced the sulfur in pyrite by isomorphism. This improved the opportunity that gold incorporates into pyrite. Besides, gold and copper show a weak positive correlation, and silver content is very low in pyrite. The values of Co and Ni content and their ratio fluctuate remarkably, and the Co/Ni ratio is <1 in the hydrothermal pyrite, which indicates intense material exchange occurred between fluid and sedimentary rocks. Together with the geological features, textures of pyrite and its elemental compositions, it is suggested that sulfidation resulted in the instability of the sulfur hydrogen complex and deposition of invisible gold while the fluid immiscibility caused by fluid pressure fluctuation resulted in the deposition of native gold.

Keywords

Gold-Bearing Pyrite, Elemental Compositions, Precipitation Mechanism of Gold, Quxi Gold Deposit, Jiangnan Orogen

江南造山带曲溪金矿床载金黄铁矿地球化学特征

吴圣刚¹, 梁 鹏², 王久懿², 高 磊¹, 李荣华², 袁兰陵³, 宁子文¹, 范 鹏³

¹湖南黄金洞矿业有限责任公司, 湖南 岳阳

²中国地质大学(北京), 北京

³湖南省地质矿产勘查开发局四零二队, 湖南 长沙

Email: 513592323@qq.com

收稿日期: 2020年7月31日; 录用日期: 2020年8月13日; 发布日期: 2020年8月20日

摘要

湘东北曲溪金矿床位于江南造山带中段黄金洞金矿田, 其赋存于新元古界冷家溪群浅变质岩系中, 受NNE-NE向长平断裂及其次级断裂控制; 主要发育石英-硫化物型、破碎蚀变角砾岩型和蚀变岩型三种矿化。金属矿物主要为自然金、黄铁矿、毒砂、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等; 非金属矿物主要为石英、方解石、绿泥石与绢云母等。金以自然金和不可见金两种形式产出, 其中不可见金主要为赋存于金属硫化物中的“固溶体金”和“纳米级自然金”。根据脉体穿插关系和矿物共生组合, 将曲溪金矿床成矿作用划分为: I. 石英-毒砂-黄铁矿-绢云母阶段; II. 石英-金-多金属硫化物-绢云母阶段; III. 石英-绿泥石-方解石阶段。电子探针分析表明, 曲溪金矿床黄铁矿中As含量达0.008~2.92 wt%, 为含砷黄铁矿。砷与硫具有一定负相关关系, 表明少量砷取代硫进入黄铁矿晶格, 这增加了Au进入黄铁矿的机率。除此以外, 铜与金具有较弱的正相关性, 银含量偏低。热液黄铁矿中钴、镍含量及其比值波动较大, 部分Co/Ni比值小于1, 说明在热液运输或沉淀过程中, 流体与沉积地层发生了强烈的物质交换。曲溪金矿床地质、硫化物组构特征以及元素地球化学数据指示: 硫化作用导致流体中硫氢络合物分解是不可见金的主要沉淀机制; 流体压力波动导致的流体不混溶是可见金的主要形成机制。

关键词

载金黄铁矿, 主微量元素, 金沉淀机制, 曲溪金矿床, 江南造山带

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

胶东、秦岭与江南造山带是我国最重要的三大黄金产区[1][2][3][4]。其中江南造山带金储量>970 t, 是华南地区最重要的产金区; 江南造山带湖南段产出250余个金及金多金属矿床(点)[3]。湘东北曲溪造山型金矿床位于江南造山带中部黄金洞金矿田北部, 赋存于新元古代浅变质岩系中, 受控于NNE-NE向长沙-平江(长平)断裂及其次级断裂(图1和图2[5][6])。截至目前, 该矿床内共发现矿脉14条, 1号和3号矿体是主要矿体。前人对曲溪金矿床地质与地球化学特征开展了初步研究: [7]通过岩石地化剖面测量, 查清了距矿脉不同距离围岩中Au元素含量, 围岩和矿石中黄铁矿硫(³⁴S)同位素, 石英流体包裹体

H-O 同位素, 以及岩体、地层、蚀变围岩和矿石的稀土元素地球化学特征; 并据此进一步推断认为: 1) 新元古界冷家溪群为主要矿源岩, 花岗岩株为成矿提供了热动力和部分成矿物质; 2) 成矿流体为变质水, 并有大气水加入。^[8]通过花岗岩元素地球化学分析, 查明矿区内地层内外带均具明显 Mo 矿化, 且岩体内部 Mo 含量局部达工业品位。^[9]通过构造填图、岩石地学和遥感解译等方法, 总结了该矿床成矿规律, 并圈定出沙锅里、鸡洞坑和 1 号脉深部 3 个找矿靶区。如上所述, 曲溪金矿床虽已有初步研究, 但其成矿过程与机制不清, 这严重制约了该区成矿理论的发展和找矿勘查的开展。

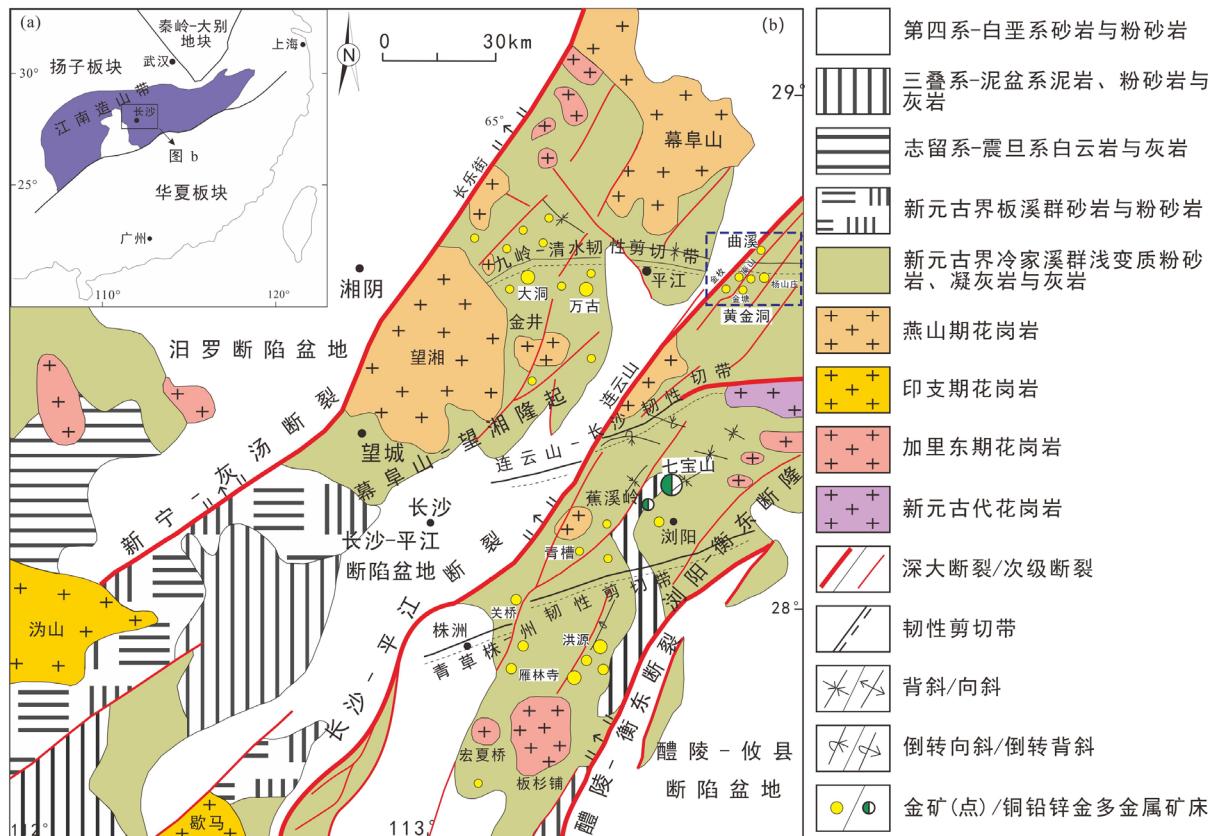


Figure 1. Regional geological map of the northeastern Hunan Province (modified after [3])

图 1. 湘东北区域地质图(据[3]修编)

金成矿过程与沉淀机制对于理解矿床成因, 厥定主控矿因素与构建勘查模型具有重要作用; 造山型金矿床成矿作用过程与机制研究进展与发展趋势详见^{[1] [2] [4] [5]}。在查清矿床蚀变矿化组合、成矿阶段、载金矿物组构与金赋存状态的基础上, 开展原位地球化学测试工作可以精细限定成矿过程与机制^{[2] [10] [11] [12]}。蚀变矿化组合、成矿阶段与载金矿物组构主要基于不同尺度(野外露头 - 手标本 - 光学显微镜下矿物)的地质研究; 金赋存状态往往需要通过岩相学和微区原位地球化学分析共同厘定。在热液脉状金矿床中, 金以主要以可见金和不可见金的形式赋存于黄铁矿和毒砂中^{[2] [13]}。^[10]运用 X 射线吸收近边结构(XANES)、X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)、二次离子质谱(SIMS)和电子探针(EPMA)对全球范围内卡林型金矿床中含砷黄铁矿 Au、As 含量关系进行了研究, 计算出 250°C~150°C 温度范围内金溶解度曲线: $C_{Au} = 0.02 \times C_{As} + 4 \times 10^{-5}$; 并认为在该曲线上方的点($Au/As > 0.02$)代表的金为纳米级金(Au^0), 曲线下方的点($Au/As < 0.02$)为固溶体金(Au^+)。^[11]通过类似研究发现, 造山型金矿床中 Au、As 投点区域与卡林型金矿床相似, 且绝大部分数据点($Au/As < 1:400$)包含于卡林型数据范围内, 并推测造山型金矿床黄铁矿中金

可能的溶解度线为: $C_{Au} = 0.004 \times C_{As} + 2 \times 10^{-7}$ 。

因此,本文拟通过详细的野外构造-蚀变-矿化填图,查清曲溪造山型金矿床蚀变矿化组合;通过详细的岩相学与矿相学工作,划分成矿阶段,并查清载金矿物组构特征;在此基础上,通过电子探针分析,进一步确认金的赋存状态和金矿物种属。最终综合上述研究,限定曲溪金矿床成矿作用过程与成矿机制,并进一步探讨该矿床找矿勘查方向。

2. 区域与矿床地质

2.1. 区域地质

自新元古代华夏板块与扬子板块碰撞形成江南造山来以来,该造山带经历了多期构造-岩浆事件,形成现今盆-岭构造格架(图 1 [3])。湘东北地区位于江南造山带中段,该区出露新元古界冷家溪群浅变质岩系,石炭系、二叠系与白垩系地层及第四系沉积物[14] [15] [16] [17] [18]。武陵期、雪峰期、加里东期和燕山期岩体在湘东北地区均有出露,其中燕山期岩浆岩最为广布,占湘东北地区岩体出露面积的 75% [19] [20] [21]。湘东北地区主要发育近 EW 向和 NE 向两组构造;近 EW 向构造主要由紧闭褶皱,倒转褶皱,九岭-清水、连云山-长沙和青草-株洲三条韧性剪切带以及断裂组成。NE 向构造主要发育新宁-灰汤、长平与醴陵-衡东一级断裂及其次级断裂(图 1(b))。

湘东北地区主要发育黄金洞、万古和醴陵三个金矿田,累计探明黄金资源储量 200 余吨[3] [12] [22]。该区金矿床主要沿 NNE-NE 向长平断裂展布,往往发育于 NE 向深大断裂与近 EW 向韧性剪切带或断裂构造交汇处[21] [23] [24] [25]。

2.2. 矿床地质

曲溪金矿床位于黄金洞金矿田北部,紧靠长平断裂。矿床内长平断裂上盘为白垩系戴家坪组红色砂岩、粉砂岩、砂砾岩,断裂下盘为新元古界冷家溪群沉积变质岩系,主要岩性为板岩。矿区新元古界板岩中发育近 EW 向褶皱。长平断裂是该矿床一级控矿断裂,主要起到导矿作用;矿体主要受控于长平断裂的次级 NE 向断裂,矿体局部走向多变。矿区内地质构造复杂,主要发育燕山早期中细粒二云斜长花岗岩株(图 2)。

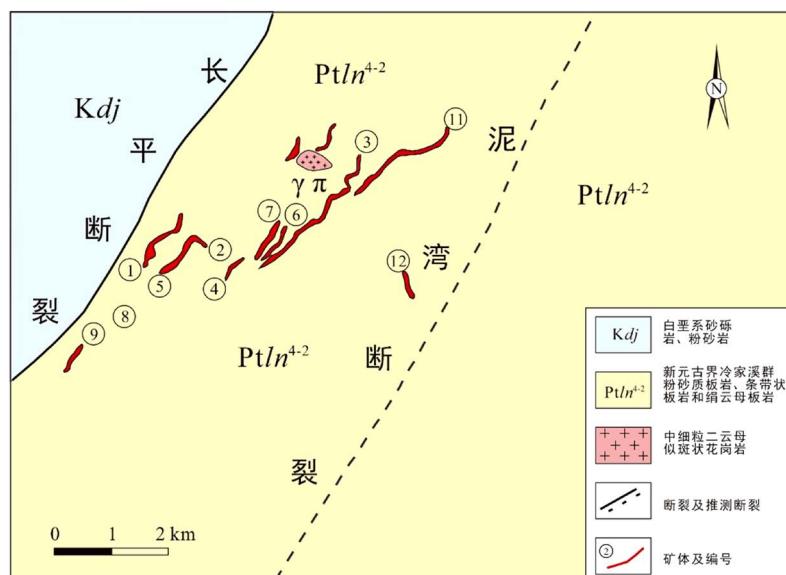


Figure 2. Geological map of the Quxi gold deposit (modified after [9])

图 2. 曲溪金矿床矿区地质图(据[9]修编)

矿区目前已探获矿脉 14 条，均赋存在冷家溪群第四岩性组第二岩性段内的浅变质绢云母粉砂质板岩中。除 2 号脉局部走向近 EW 和 12 号矿体走向 NW 外，其余均走向 NE；其中 1 号和 3 号矿脉规模较大；1 号脉长约 800 m，走向 NE，倾向 SE，倾角 $35^{\circ}\sim 50^{\circ}$ ，品位 $1.0\sim 10.1 \text{ g/t}$ ；3 号矿脉长约 1800 m，走向 NE，倾向 SE，倾角 $26^{\circ}\sim 55^{\circ}$ ，品位 $1.0\sim 9.0 \text{ g/t}$ 。曲溪金矿床矿体主要呈板状、脉状、细脉状等(图 3(a)~(c))。围岩蚀变主要有硅化、毒砂化、黄铁矿化、绢云母化、绿泥石化、碳酸盐化等。其中硅化、绢云母化、黄铁矿化、毒砂化与金矿化关系密切。

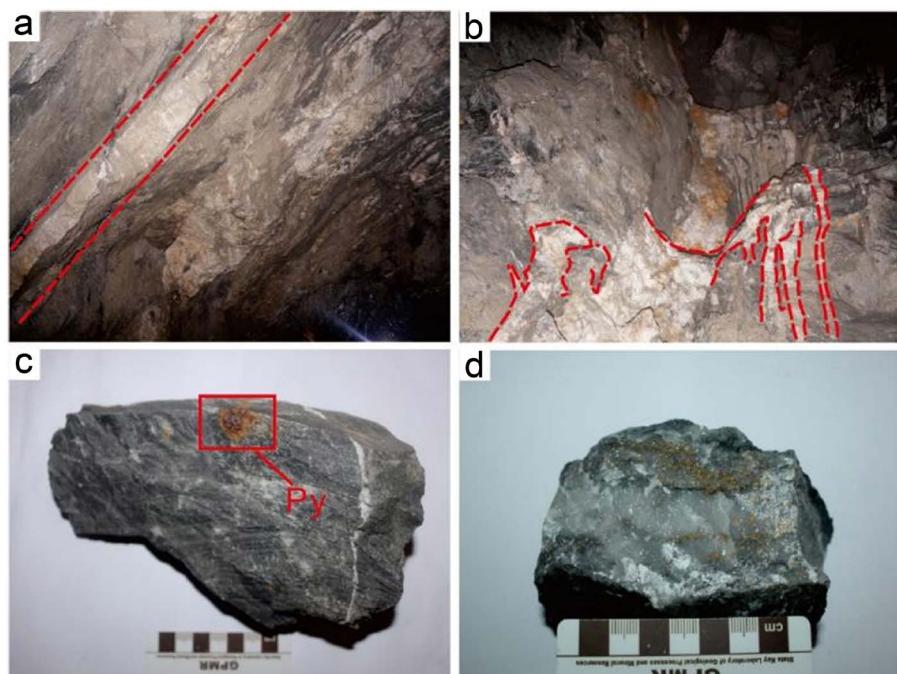


Figure 3. Characteristics of ore bodies and types of ore. (a) Arsenopyrite-pyrite-sericite-quartz altered-style orebody; (b) Quartz-sulfide vein-style orebody; (c) Weak disseminated mineralized slate; (d) Grey quartz-sulfide vein-style ores; Py-pyrite
图 3. 矿体类型和矿石特征。(a) 毒砂黄铁绢英岩型矿体；(b) 石英 - 硫化物脉型矿体；(c) 弱浸染状矿化板岩；(d) 烟灰色石英 - 硫化物脉型矿石；Py-黄铁矿

3. 矿石矿物组合与成矿阶段划分

曲溪金矿床矿体呈脉状展布(图 3(a)~(b)), 主要发育含金石英 - 硫化物脉和浸染状矿化板岩(毒砂黄铁绢英岩)两类(图 3(c)~(d))。金属矿物主要有自然金、银金矿、黄铁矿、毒砂、黄铜矿、方铅矿与闪锌矿等(图 4)。其中，黄铁矿是曲溪金矿床中分布最为广泛的金属硫化物(图 4(a)~(b)), 在蚀变围岩和石英脉中均有分布；其次是毒砂。黄铁矿自形 - 半自形或它形，呈团块或浸染状分布，粒径约为 $0.05\sim 1.5 \text{ mm}$ 。受后期应力作用，部分毒砂、黄铁矿碎裂(图 4(a)~(b))。自然金与方铅矿共生，金颗粒粒径可达几十至数百微米(图 4(e))；此外，还能以“固溶体金”和“纳米级自然金”的不可见金形式发育在毒砂与黄铁矿中(见后续讨论)。闪锌矿、黄铜矿与磁黄铁矿多呈它形赋存在黄铁矿、毒砂裂隙与孔隙中，或于边部包裹早形成的黄铁矿与毒砂(图 4(b)~(e))。脉石矿物主要为石英、绿泥石、绢云母与方解石等。

根据野外和显微镜下脉体穿插关系及矿物共生组合，将曲溪金矿床成矿作用划分为 3 个阶段：I. 石英 - 毒砂 - 黄铁矿 - 绢云母，石英为乳白色，黄铁矿和毒砂呈自形 - 半自形浸染状分布(图 3(d), 图 4(a))；II. 石英 - 金 - 多金属硫化物 - 绢云母，金与方铅矿共生(图 4(b)~(e))；III. 石英 - 绿泥石 - 方解石阶段，绿泥石和方解石包裹或穿切主阶段绢云母脉(图 4(f)与图 5)。

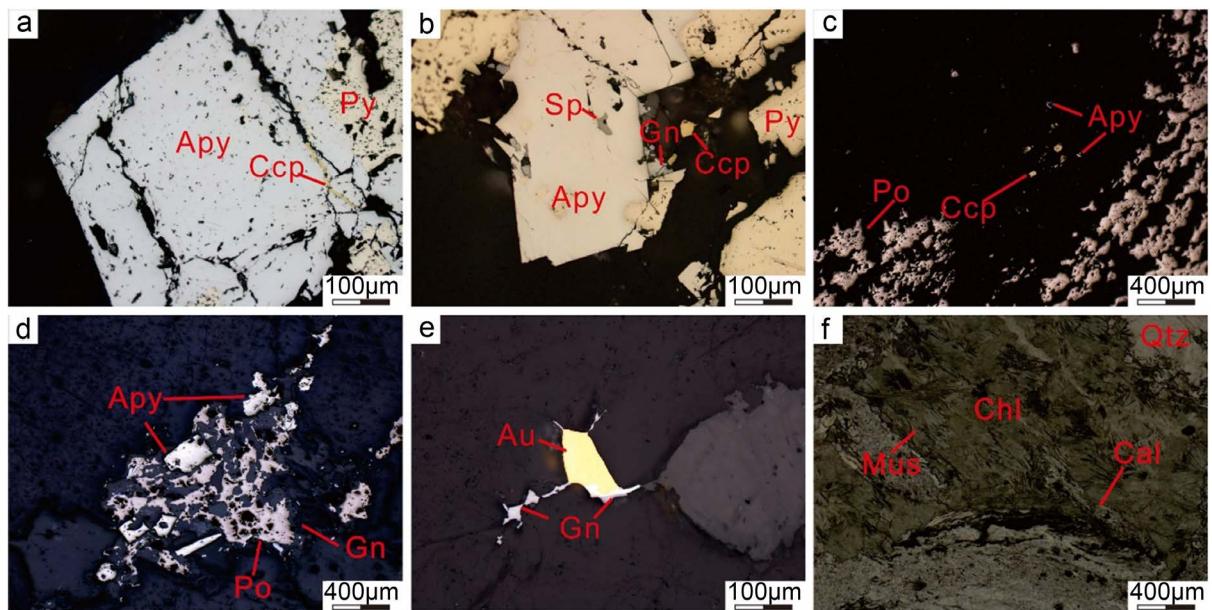


Figure 4. Photomicrographs of ore samples from the Quxi gold deposit. (a) (b) Euhedral-subhedral cataclastic arsenopyrite associated with pyrite, with fractures filled by minor chalcopyrite; (c) Disseminated pyrrhotite, arsenopyrite and chalcopyrite in mineralized slate; (d) Euhedral-subhedral arsenopyrite included by galena in quartz-sulfide veins; (e) Native gold associated with galena; (f) Early muscovite included by late chlorite and calcite vein (Sun *et al.*, 2019). Au-gold; Apy-arsenopyrite; Cal-calcite; Ccp-Chalcopyrite; Chl-chlorite; Gn-galena; Mus-muscovite; Py-pyrite

图4. 曲溪金矿床矿石镜下特征。(a) (b) 自形 - 半自形破碎毒砂，与黄铁矿共生，其裂隙被少量黄铜矿充填；(c) 矿化板岩中发育浸染状磁黄铁矿、毒砂与黄铜矿；(d) 石英 - 硫化物脉中含有少量自形 - 半自形粒状或针状毒砂，被磁黄铁矿与方铅矿包裹；(e) 自然金与方铅矿共生；(f) 成矿晚阶段绿泥石 - 方解石脉包裹早阶段白云母[5]。Au-金，Apy-毒砂，Cal-方解石，Ccp-黄铜矿，Chl-绿泥石，Gn-方铅矿，Mus-白云母，Py-黄铁矿

矿物	I 阶段	II 阶段	III 阶段
石英			
毒砂			
黄铁矿			
绢云母			
金			
磁黄铁矿			
黄铜矿			
方铅矿			
闪锌矿			
绿泥石			
方解石			

Figure 5. Paragenetic assemblage and sequence of minerals in the Quxi gold deposit
图5. 曲溪金矿床成矿阶段划分及矿物生成顺序

4. 分析方法与结果

本次对曲溪金矿床主矿体3件矿石样品多颗主成矿(II)阶段载金黄铁矿进行电子探针分析。黄铁矿多为半自形至自形颗粒，粒径约为10~200 μm，黄铁矿发生一定的构造变形，导致矿物内部发育有大量孔隙、裂隙。电子探针实验于中国地质科学院电子探针实验室完成，仪器型号：JXA-8230电子探针分析仪；

执行标准：GB/T 15074-2008《电子探针定量分析方法通则》；加速电压20 kV、加速电流20 nA。本次实验共测试黄铁矿23个点。详细实验方法与流程参见[26]。

黄铁矿电子探针测试结果显示(表1)，23个点中铁、硫、钴三种元素均被检出，其余元素中均有部分点位含量低于检出限，未被检出。

Table 1. The compositions of pyrites in the Quxi gold deposit analyzed by electron microprobe (EMPA)

表1. 曲溪金矿床黄铁矿电子探针组分数据

样品编号	矿石类型	As	S	Pb	Sb	Ag	Fe	Cu	Au	Ni	Co	Zn	Total	Co/Ni
QX16D02B1-1-1	石英硫化物	0.1	52.126	/	0.013	/	46.949	0.009	0.027	0.107	0.094	/	99.72	0.88
QX16D02B1-1-2	石英硫化物	0.733	51.354	/	/	0.012	47.1	0.005	0.003	/	0.119	/	99.51	/
QX16D02B1-1-3	石英硫化物	0.015	52.062	/	/	0.009	46.445	/	/	0.492	0.076	/	99.42	0.15
QX16D02B1-1-4	石英硫化物	0.111	51.797	/	/	0.012	46.078	0.018	0.002	0.017	0.12	/	98.39	7.06
QX16D02B1-1-5	石英硫化物	/	51.322	/	/	0.006	45.919	/	/	0.047	0.108	/	98.61	2.30
QX16D02B1-1-6	石英硫化物	0.27	50.672	0.092	0.016	/	45.308	/	0.03	/	0.077	/	98.73	/
QX16D02B1-1-7	石英硫化物	2.916	51.275	/	/	0.011	45.429	0.014	/	0.01	0.092	/	99.97	9.2
QX16D02B1-1-8	石英硫化物	1.154	53.106	/	/	0.007	45.859	/	0.001	0.008	0.065	/	100.20	8.13
QX16D02B1-1-15	石英硫化物	/	53.449	/	0.009	/	45.999	0.054	0.053	/	0.059	/	99.64	/
QX16D02B1-1-16	石英硫化物	0.264	54.165	/	0.06	/	46.713	/	0.04	0.001	0.068	0.007	101.32	68
QX16D02B1-1-17	石英硫化物	0.436	53.876	0.068	0.011	0.005	47.07	/	/	/	0.02	0.061	101.55	/
QX16D02B1-1-24	石英硫化物	/	49.779	/	0.047	/	41.395	0.096	/	0.759	0.026	/	92.10	0.03
QX16D02B1-1-25	石英硫化物	/	52.891	0.019	0.058	/	45.01	0.069	0.036	0.19	0.097	/	98.37	0.51
QX16D02B1-1-26	石英硫化物	0.331	54.251	/	/	/	46.526	/	/	/	0.023	0.128	101.26	/
QX16D02B1-1-27	石英硫化物	0.508	54.004	0.08	0.11	/	46.682	/	/	/	0.054	0.071	101.51	/
QX16D02B1-1-28	石英硫化物	0.005	54.121	/	/	/	46.857	0.008	0.024	0.016	0.039	/	101.11	2.43
QX16D02B1-1-29	石英硫化物	0.063	53.241	/	0.054	/	45.741	/	0.026	/	0.055	0.044	99.22	/
QX16D02B1-1-30	石英硫化物	0.025	54.425	/	0.058	0.014	47.244	0.01	0.029	/	0.06	/	101.87	/
QX16D02B1-1-31	石英硫化物	0.008	53.766	/	/	/	45.161	0.086	/	/	0.034	0.022	99.10	/
QX16D02B1-1-52	石英硫化物	0.355	54.264	/	/	/	46.236	0.01	/	/	0.021	0.022	100.91	/
QX18D2B1-2-41	石英硫化物	/	53.993	/	/	/	46.009	/	/	/	0.065	/	100.08	/
QX18D2B1-2-42	石英硫化物	/	54.2	/	/	/	46.294	/	0.005	/	0.052	0.02	100.57	/
QX18D2B1-2-43	石英硫化物	/	53.938	0.068	0.002	/	46.495	/	0.008	0.05	0.054	/	100.62	1.08

“/”表示该元素在黄铁矿中未达到检出限。单位wt%。

5. 讨论

5.1. 元素相关性

黄铁矿中元素含量变化能够在一定程度上反映元素富集机制与矿物成因(图6)。黄铁矿主要由 Fe^{2+} 与 S^{2-} 离子通过离子键结合，其Fe原子与S原子重量百分比分别在41.4~47.2 wt%与49.8~54.3 wt%间(图6(a))，并且具有一定的正相关性。砷是黄铁矿中重要的微量元素，曲溪金矿床中黄铁矿砷含量可达0.005~2.92 wt%，被定义为含砷黄铁矿。黄铁矿中的砷与硫具有一定的负相关性，指示砷与黄铁矿中的硫发生类质同象，并进入黄铁矿晶格内(图6(b))。同时，黄铁矿是金的重要载金矿物，曲溪金矿床主阶段黄铁矿含有0~0.11 wt%

的金, 23个测试点中, 金含量较高的点, 银含量偏低, 甚至低于检出限(表1; 图6(c)), 说明曲溪金矿床中金并不以银金矿形式产出。图6(d)中显示铜与金也分别趋于坐标横轴与纵轴, 仅见较弱的正相关性, 这与宏观观察到金与黄铜矿具有较强的时空关系一致。银与铜无明显相关性, 且在曲溪矿床中未见含银矿物的发育, 说明该矿床低熔点元素中, 银元素的含量极低(图6(e))。

前人系统统计不同成因金矿床黄铁矿元素含量, 发现含砷黄铁矿砷含量与金溶解度具有相关性[27] [28] [29], 例如造山型金矿床金溶解度曲线为 $C_{Au} = 0.004 \times C_{As} + 2 \times 10^{-7}$ [10], 卡林型金矿床金溶解度曲线为 $C_{Au} = 0.02 \times C_{As} + 4 \times 10^{-5}$ [11]。黄铁矿23个电子探针数据点中, 同时高于金、砷检出限的共8个点(表1), 但 Au/As 比值差异较大(图6(f)), 零散分布于卡林型金矿与造山型金矿床金溶解度曲线两侧, 说明金以纳米级金颗粒与固溶体形式赋存于黄铁矿中。因此, 冶炼过程中, 不仅要提炼可见金, 还需要注意不可见金的选冶[30] [31]。

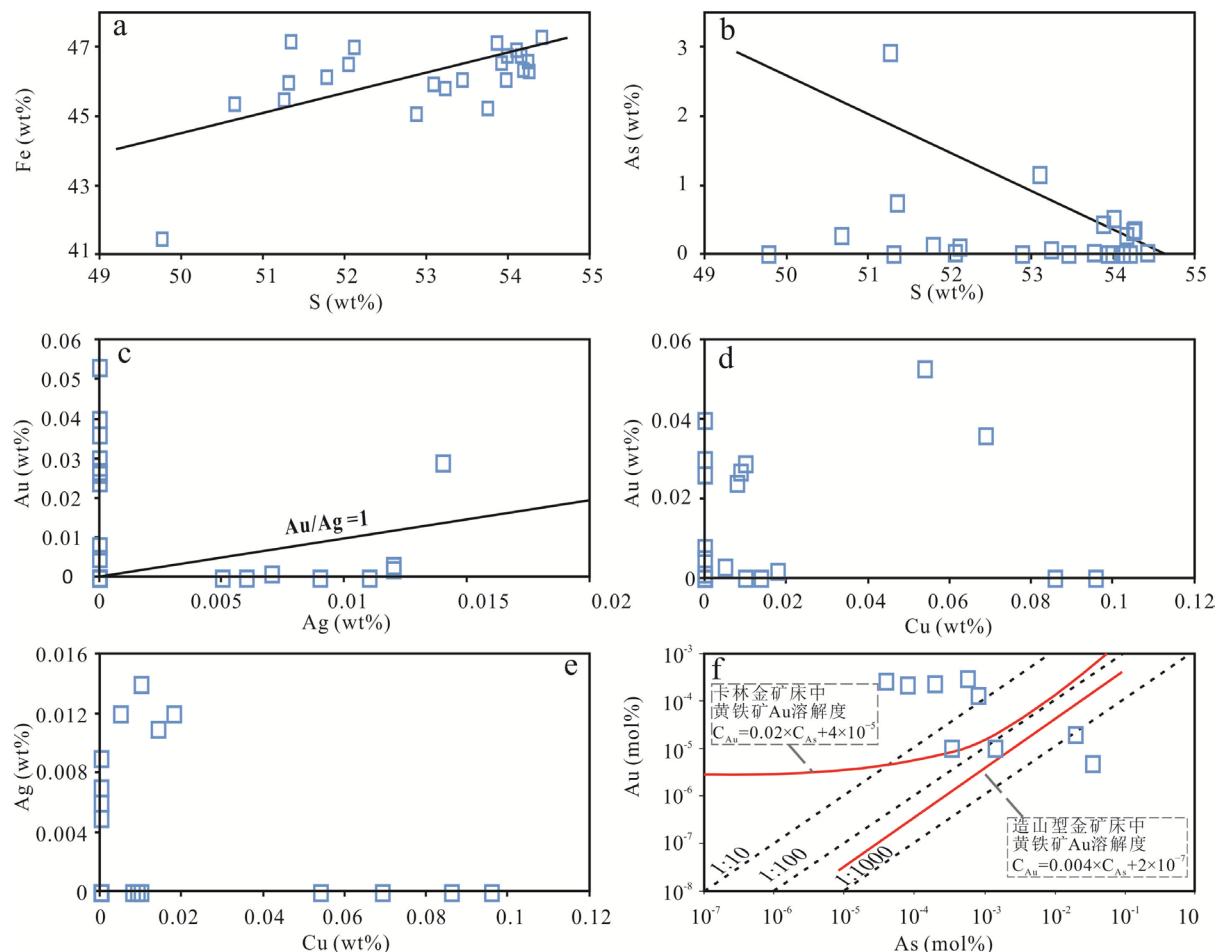


Figure 6. Correlation between major and trace elements in pyrite from Quxi gold deposit. (a) Fe shows a positive relationship with S; (b) Negative correlation between Au and Ag; (c) Au and Ag spots are plotted along the vertical axis and horizontal axis, respectively; (d) Most of Au and Cu spots are plotted along vertical axis and horizontal axis, respectively, with weak positive correlation; (e) Most of Ag and Cu spots are plotted along vertical axis and horizontal axis, respectively, with weak negative correlation; (f) Proportion diagram of Au and As (mol %) and the gold solubility lines for orogenic and Carlin-type gold deposits by [10] and [11]

图6. 曲溪金矿床黄铁矿中微量元素相关性。(a) Fe与S具有正相关性; (b) As与S具有负相关性; (c) Au与Ag分别趋于纵轴与横轴; (d) Au与Cu多数趋于纵轴与横轴, 少量呈正相关; (e) Ag与Cu分别趋于纵轴与横轴, 少量呈负相关性; (f) Au与As(mol%)比例图与As对Au的溶解度曲线, 造山型金矿床溶解度曲线来源于[10]; 卡林型金矿床溶解度曲线来源于[11]

钴镍比值是黄铁矿成因判别的重要依据。黄铁矿中 23 个分析点 Co 含量为 0.02~0.119 wt%，有 11 个分析点中 Ni 含量高出检出限，范围为 0.001~0.759 wt%（表 1），对应的 Co/Ni 比值为 0.03~7.06。钴镍比值部分小于 1 且变化较大，说明沉积地层可能为曲溪黄铁矿的形成提供了钴与镍。

本次测试结果检测到曲溪黄铁矿内含有一定量的锑、锌、钴、镍等多金属元素，其中，锑有 17 个点高于检出限，含量为 0.002~0.11 wt%，12 个点分析锌含量为 0.005~0.13 wt%（表 1）。

5.2. 金沉淀机制

前人研究表明曲溪金矿床成矿流体为中温、中低盐度富 CO₂ 流体，矿物组合主要为石英、绢云母、方解石、黄铁矿和毒砂[32] [33]，据此推断成矿流体中金主要以金的硫氢络合物的形式存在。曲溪金矿床自然金发育于石英脉裂隙中（图 4(e)），不可见金主要赋存于黄铁矿中。本次岩相学与电子探针数据揭示的不可见金形成伴随着黄铁矿的沉淀，金主要以金-砷固溶体或纳米级颗粒赋存于黄铁矿中；黄铁矿中 Co、Ni 含量及其比值波动较大，且在热液黄铁矿中出现 Co/Ni 比值小于 1，说明在热液运输或沉淀过程中，势必与沉积地层发生了强烈的物质交换[2] [12]。水岩反应过程中，硫化作用消耗了流体中的硫氢根，导致硫氢络合物分解，金在含砷流体中伴随着砷元素共同进入黄铁矿中，但金、砷在黄铁矿中并非均匀分布。因此，硫化作用是导致该矿床不可见金沉淀的主要因素。除此之外，石英裂隙中的自然金（图 4(e)）周边未见黄铁矿发育，其可能是由于构造作用导致先形成的石英脉破碎，流体压力波动导致的流体不混溶作用形成的[12] [22]。

6. 结论

- 1) 曲溪金矿床热液期成矿阶段可划分为：I. 石英-毒砂-黄铁矿-绢云母阶段；II. 石英-金-多金属硫化物-绢云母阶段；III. 石英-方解石-绿泥石阶段。
- 2) 黄铁矿中 As 含量可达 0.005~2.92 wt%，为含砷黄铁矿。砷与硫具有一定的负相关关系，砷以类质同象的形式进入黄铁矿晶格取代硫，这提升了 Au 进入载金矿物的机率。铜与金具有较弱的负相关性，银含量较低。
- 3) Co、Ni 是曲溪成矿阶段黄铁矿中重要的微量元素，其含量及其比值波动较大，且在热液黄铁矿中出现 Co/Ni 比值小于 1，说明在热液运输或沉淀过程中，势必与沉积地层发生了强烈的物质交换。
- 4) 曲溪金矿床黄铁矿中金砷关系指示黄铁矿中不可见金可分为纳米级金颗粒与固溶体金；这进一步说明硫化作用导致流体中硫氢络合物失稳分解，金以离子形式进入黄铁矿中，形成不可见金。冶炼过程中需注意不可见金的提炼。
- 5) 曲溪金矿床中自然金与石英、毒砂、方铅矿与黄铜矿等共生，多赋存于石英裂隙中；这可能是由于构造活动促使早阶段石英脉破碎，流体压力波动导致流体不混溶，进而诱发自然金沉淀。

致 谢

野外考察与样品采集得到了曲溪金矿床相关工作人员的帮助；论文完成得益于与中国地质大学（北京）相关研究人员的探讨；匿名审稿人为文章提出了宝贵的修改意见，在此一并表示感谢！

基金项目

本文受湖南黄金集团地质找矿项目与地质过程与矿产资源国家重点实验室专项经费联合资助。

参考文献

- [1] Deng, J. and Wang, Q.F. (2016) Gold Mineralization in China: Metallogenic Provinces, Deposit Types and Tectonic

- Framework. *Gondwana Research*, **36**, 219-274. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2015.10.003>
- [2] Yang, L.Q., Deng, J., Wang, Z.L., Guo, L.N., Li, R.H., Groves, D.I., Danyushevsky, L., Zhang, C., Zheng, X.L. and Zhao, H. (2016) Relationships between Gold and Pyrite at the Xincheng Gold Deposit, Jiaodong Peninsula, China: Implications for Gold Source and Deposition in a Brittle Epizonal Environment. *Economic Geology*, **111**, 105-126. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.1.105>
- [3] Xu, D.R., Deng, T., Chi, G.X., Wang, Z.L., Zou, F.H., Zhang, J.L. and Zou, S.H. (2017) Gold Mineralization in the Jiangnan Orogenic Belt of South China: Geological, Geochemical and Geochronological Characteristics, Ore Deposit Type and Geodynamic Setting. *Ore Geology Reviews*, **88**, 565-618. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.004>
- [4] Deng, J., Yang, L.Q., Groves, D.I., Zhang, L., Qiu, K.F. and Wang, Q.F. (2020) An Integrated Mineral System Model for the Gold Deposits of the Giant Jiaodong Province, Eastern China. *Earth-Science Reviews*, **208**, Article ID: 103274. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103274>
- [5] 孙思辰, 张良, 吴圣刚, 等. 江南造山带黄金洞金矿床成矿机制: 矿物形成环境与金成矿物理化学条件制约[J]. *岩石学报*, 2018, 34(5): 1469-1483.
- [6] Zhang, L., Yang, L.Q., Groves, D.I., Sun, S.C., Liu, Y., Wang, J.Y., Li, R.H., Wu, S.G., Gao, L., Guo, J.L., Chen, X.G. and Chen, J.H. (2019) An Overview of Timing and Structural Geometry of Gold, Gold-Antimony and Antimony Mineralization in the Jiangnan Orogen, Southern China. *Ore Geology Reviews*, **115**, Article ID: 103173. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103173>
- [7] 李太兵, 李永光, 易建春. 湖南曲溪金矿床成矿作用及成矿物质来源探讨[J]. 黄金科学技术, 2012, 20(4): 104-108.
- [8] 赵亮, 李己华. 湘东北曲溪矿区花岗岩中钼矿化的发现及其找矿意义[J]. 甘肃冶金, 2016, 38(2): 76-79.
- [9] 李己华, 吴继承. 湖南曲溪金矿成矿规律与成矿预测[J]. 黄金科学技术, 2013, 20(5): 16-21.
- [10] Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chrysoulis, S.L. and Ewing, R.C. (2005) Solubility of Gold in Arsenian Pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2781-2796. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.011>
- [11] Deditius, A.P., Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Chrysoulis, S.L., Walshe, J. and Ewing, R.C. (2014) The Coupled Geochemistry of Au and As in Pyrite from Hydrothermal Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **140**, 644-670. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.045>
- [12] Sun, S.C., Zhang, L., Li, R.H., Wen, T., Xu, H., Wang, J.Y., Li, Z.Q., Zhang, F., Zhang, X.J. and Guo, H. (2019) Process and Mechanism of Gold Mineralization at the Zhengchong Gold Deposit, Jiangnan Orogenic Belt: Evidence from the Arsenopyrite and Chlorite Mineral Thermometers. *Minerals*, **9**, 133. <https://doi.org/10.3390/min9020133>
- [13] 卢焕章, 朱笑青, 单强, 等. 金矿床中金与黄铁矿和毒砂的关系[J]. 矿床地质, 2013, 32(4): 823-842.
- [14] 刘亮明, 彭省临, 吴延之. 湘东北地区脉型金矿床成矿构造特征及构造成矿机制[J]. 大地构造与成矿学, 1997, 21(3): 197-204.
- [15] 毛景文. 湖南万古地区金矿地质与成因[M]. 北京: 原子能出版社, 1997.
- [16] 关绍曾. 湖南衡阳盆地东塘组的时代及白垩系与第三系的界线[J]. 地质学报, 1989, 63(1): 59-72.
- [17] 唐晓珊. 湖南冷家溪群岩石地层的研究[J]. 湖南地质, 1989, 8(2): 1-9.
- [18] 孙海清, 黄建中, 郭乐群, 等. 湖南冷家溪群划分及同位素年龄约束[J]. 华南地质与矿产, 2012, 28(1): 20-26.
- [19] 张录秀, 金维群. 湘东北燕山期花岗岩[J]. 华南地质与矿产, 1999(4): 1-9.
- [20] 肖拥军, 陈广浩. 湘东北大洞-万古地区金矿构造成矿定位机制的初步研究[J]. 大地构造与成矿学, 2004, 28(1): 38-44.
- [21] 文志林, 邓腾, 董国军, 等. 湘东北万古金矿床控矿构造特征与控矿规律研究[J]. 大地构造与成矿学, 2016, 40(2): 281-294.
- [22] Zhang, L., Groves, D.I., Yang, L.Q., Sun, S.C., Weinberg, R.F., Wang, J.Y., Wu, S.G., Gao, L., Yuan, L.L. and Li, R.H. (2020) Utilization of Pre-Existing Competent and Barren Quartz Veins as Hosts to Later Orogenic Gold Ores at Huangjindong Gold Deposit, Jiangnan Orogen, Southern China. *Mineralium Deposita*, **55**, 363-380. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00904-5>
- [23] 贺转利, 许德如, 陈广浩, 等. 湘东北燕山期陆内碰撞造山带金多金属成矿地球化学[J]. 矿床地质, 2004, 23(1): 39-51.
- [24] 刘东升. 湘东北地区脉型金矿床成矿构造特征及构造成矿机制[J]. 低碳世界, 2014(24): 191-192.
- [25] Zhang, L., Yang, L.Q., Groves, D.I., Liu, Y., Sun, S.C., Qi, P., Wu, S.G. and Peng, J.S. (2018) Geological and Isotopic Constraints on Ore Genesis, Huangjindong Gold Deposit, Jiangnan Orogen, Southern China. *Ore Geology Reviews*, **99**, 264-281. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.06.013>
- [26] 曾毅. 扫描电镜和电子探针的基础及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2009.

-
- [27] 杨立强, 李瑞红, 高雪, 等. 胶东金矿床中关键金属超常富集特征与机理初探[J]. 岩石学报, 2020, 36(5): 1285-1314.
 - [28] Yang, L.Q., Deng, J., Guo, L.N., Wang, Z.L., Li, X.Z. and Li, J.L. (2016) Origin and Evolution of Ore Fluid and Gold Deposition Processes at the Giant Taishang Gold Deposit, Jiaodong Peninsula, Eastern China. *Ore Geology Reviews*, **72**, 585-602. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.08.021>
 - [29] Yang, L.Q., Guo, L.N., Wang, Z.L., Zhao, R.X., Song, M.C. and Zheng, X.L., (2017) Timing and Mechanism of Gold Mineralization at the Wangershan Gold Deposit, Jiaodong Peninsula, Eastern China. *Ore Geology Reviews*, **88**, 491-510. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.06.027>
 - [30] Deng, J., Qiu, K.F., Wang, Q.F., Goldfarb, R.J., Yang, L.Q., Zi, J.W., Geng, J.Z. and Ma, Y. (2020a) In-Situ Dating of Hydrothermal Monazite and Implications on the Geodynamic Controls of Ore Formation in the Jiaodong Gold Province, Eastern China. *Economic Geology*, **115**, 671-685. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4711>
 - [31] Deng, J., Wang, C.M., Bagas, L., Santosh, M. and Yao, E. (2018) Crustal Architecture and Metallogenesis in the South-Eastern North China Craton. *Earth-Science Reviews*, **182**, 251-272. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.05.001>
 - [32] Deng, J., Wang, Q.F., Santosh, M., Liu, X.F., Liang, Y.Y., Yang, L.Q., Zhao, R. and Yang, L. (2020) Remobilization of Metasomatized Mantle Lithosphere: A New Model for the Jiaodong Gold Province, Eastern China. *Mineralium Deposita*, **55**, 257-274. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00925-0>
 - [33] Deng, J., Yang, L.Q., Groves, D.I., Zhang, L., Qiu, K.F. and Wang, Q.F., (2020) An Integrated Mineral System Model for the Gold Deposits of the Giant Jiaodong Province, Eastern China. *Earth-Science Reviews*, **208**, Article ID: 103274. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103274>