

热液金矿成矿作用地球化学研究综述*

安 芳, 朱永峰**

(北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘 要 文章总结了热液金矿成矿地球化学研究进展, 其中包括含金热液来源、控制岩浆热液中金浓度的因素、金在热液中的富集和沉淀机制以及热液金矿成矿地球化学环境。含金岩浆演化早期, 磁铁矿、磁黄铁矿和钛铁尖晶石结晶分异会影响岩浆演化形成热液型金矿的能力。与金成矿有关的地热流体中 $\alpha(\text{Au})$ 为 $1 \times 10^{-9} \sim 80 \times 10^{-6}$, 岩浆热液中 $\alpha(\text{Au})$ 在 $1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ 之间变化。金主要以 Au-Cl 和 Au-HS 络合物形成运移富集, 当热液体系的压力较高 ($>20 \text{ MPa}$) 时, Au-HS 或 Au-Cl 络合物在热液气相中富集。流体混合、沸腾、不混溶和水岩反应等引起的热液物理化学条件变化会导致金络合物的溶解度降低, 发生金矿化。在含非晶质 As_2S_3 和 Sb_2S_3 溶胶的热液中, As_2S_3 和 Sb_2S_3 溶胶可以吸附金硫络合物并携带其随热液运移, Au 最终随着溶胶沉淀而沉淀。在硫逸度较低 [$\log f(\text{S}_2) < -12$] 而砷浓度较高的热液中, As 可以增大 Au 的溶解度, As 溶解度降低引起含砷矿物和金矿物沉淀, 形成含砷黄铁矿-毒砂-自然金/银金矿或自然砷-自然金/银金矿矿物组合。在温度高于自然铋 (271.4°C) 或铋碲化物 (富 Bi 端 266°C , 富 Te 端 413°C) 熔点的热液中, 自然铋和铋-碲化物以熔融状态与热液共生, 并吸附热液中的 Au , 当热液温度降低至 Au-Bi (241°C) 或 Au-Bi-Te (235°C) 熔体的熔点时, 结晶形成自然铋-自然金-黑铋金矿或自然铋-自然金-铋碲化物组合。含金成矿热液沿着有利热液通道运移过程中, 与围岩反应导致围岩发生硅化、绢云母化、碳酸盐化以及硫化等蚀变。中-碱性热液体系中, 绢云母化会导致金矿化发生。热液蚀变矿物组合反应了成矿体系的物理化学条件, 可以用于推断金矿成矿地球化学环境。

关键词 地球化学 热液型金矿 富集形式 成矿作用 综述

中图分类号: P618.51

文献标志码: A

Geochemistry of hydrothermal gold mineralization

AN Fang and ZHU YongFeng

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education; School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract

Recent advances in the study of hydrothermal gold mineralization are reviewed in this paper, which include the source, transportation form and precipitation mechanism of gold. Pyrrhotite and magnetite fractionated from gold-bearing mantle-derived magma will decrease the potential for forming magmatic hydrothermal gold deposits. Gold is always transported as complex species, such as AuCl_2^- , AuCl_4^- , $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, $\text{Au}(\text{HS})^0$, $\text{HAu}(\text{HS})^0$ and $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}_2^{2-}$. The complex species of gold will concentrate in vapor when the pressure of the hydrothermal system is higher than $200 \times 10^5 \text{ Pa}$. The change of hydrothermal physico-chemical conditions such as temperature, composition and pressure induced by fluid mixing, boiling, immiscibility and water-rock reaction is the major mechanism leading to the decomposition of gold complex and the formation of gold deposits. Noncrys-

* 本文得到国家自然科学基金创新群体项目(批准号: 40821002)资助

第一作者简介 安 芳, 女, 1984 年生, 博士研究生, 矿床地球化学专业。Email: anfang-China@163.com

** 通讯作者 朱永峰, 教授, 博士生导师。Email: yfzhu@pku.edu.cn

收稿日期 2010-05-17; 改回日期 2011-05-25。张绮玲编辑。

talline As_2S_3 and Sb_2S_3 can serve as gold scavengers in the hot spring. Gold will precipitate with the deposition of noncrystalline As_2S_3 and Sb_2S_3 . In hydrothermal fluid with low sulfur fugacity ($\log f(\text{S}_2) < -12$) and high arsenic concentration, arsenic plays an important role in increasing gold solubility. Crystallization of As-bearing mineral induces the precipitation of gold, and forms the arsenian pyrite-arsenopyrite-native gold/electrum or native arsenic-native gold/electrum assemblage. Native bismuth or bismuth-telluride melt coexisting with hydrothermal fluid is also an important gold scavenger in hydrothermal fluid with temperature higher than 271.4°C (melting point of native bismuth) or 400°C (melting point of bismuth-telluride). The decrease of temperature is the most effective mechanism for gold precipitation. Gold co-precipitates with native bismuth or Bi-telluride, and forms the native bismuth-native gold-maldonite or native gold-native bismuth-Bi-telluride mineral assemblage. These mechanisms make it possible for the gold undersaturated hydrothermal fluid to form economic gold deposits. The hydrothermal geochemistry of gold mineralization can be reconstructed based on mineral assemblages formed during alteration.

Key words: geochemistry, hydrothermal gold deposit, transportation form, mineralization, review

热液金矿成矿作用研究主要包括以下问题:成矿流体和成矿物质来源、金在流体中的迁移形式和沉淀机制、金的赋存形式。参与热液金矿成矿作用的热液主要来源于岩浆水、变质水和大气降水,只有在这些热液中含有较高浓度的成矿物质,并发生有效沉淀的情况下才能形成热液型金矿。大气降水主要在后期演化过程中通过围岩蚀变从围岩中萃取成矿物质,并最终形成成矿流体,其中 $w(\text{Au})$ 可高达 3×10^{-6} (Muller et al., 2002; Brown et al., 2003)。含金岩浆是否能演化形成热液金矿,取决于岩浆演化过程中磁铁矿、钛铁尖晶石以及磁黄铁矿等矿物的分离结晶和挥发分的出溶效率,具有金矿化潜力的岩浆热液中平均 $w(\text{Au})$ 为 $1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ (Ulrich et al., 1999; Heinrich et al., 1999; Halter et al., 2002)。大量研究认为,金主要以 Au-Cl 和 Au-HS 络合物形式在热液中富集 (Gammons et al., 1995; 1997; Benning et al., 1996; Widler et al., 2002; Williams-Jones et al., 2009), 当热液体系压力较高 ($>20 \text{ MPa}$) 时, Au-Cl 或 Au-HS 络合物在气相中富集 (Archibald et al., 2001), 流体物理化学条件变化引起的金溶解度降低是导致金沉淀的主要机制。胶体吸附机制 (Renders et al., 1989; Seward, 1991; Pope et al., 2005), As 对金的富集作用 (God et al., 2000; Simon et al., 1999a; 1999b; An et al., 2009) 以及铋熔体捕获机制 (Douglas et al., 2000; Cook et al., 2004; Tooth et al., 2008) 在金不饱和的热液金矿床中起重要作用。含金成矿流体通常会沿着围岩中的孔隙、裂隙或断裂运移,与围岩反应导致围岩蚀变并伴随金矿化发生,热液蚀变矿物

组合反映了成矿体系的地球化学特征。本文综述了热液金矿流体和成矿物质来源、金的富集形式和沉淀机制方面的研究进展,并总结了根据蚀变矿物成分、结构、包体特征或矿物组合确定金成矿的物理化学条件(如温度、压力、硫逸度、氧逸度和 pH)的方法。

1 热液流体和成矿物质来源

与岩浆作用有关的金矿床(如斑岩型、与侵入岩有关的金矿),成矿元素大部分来源于从岩浆中分异出的岩浆水。对于成矿流体组成主要为变质水或大气降水的热液型金矿床(如造山型金矿),其成矿物质可能部分来自于蚀变围岩,而热液从围岩中淋滤出成矿物质的多少主要受围岩中成矿物质的含量、热液的物理化学条件以及水岩反应的强度(水岩比和反应时间)所控制。研究表明,大部分热液型金矿床的成矿作用都有岩浆流体的参与,如早期认为成矿流体主要为大气降水的卡林型金矿,成矿物质主要来自于盆地中的沉积地层 (Arehart, 1996; Ilchik et al., 1997; Tosdal et al., 2003),但是 Kesler 等 (2005) 获得的内华达地区 Betze-Post-Screamer 金矿硫同位素组成表明,参与成矿的硫主要为岩浆成因。大量稳定同位素研究均表明,低硫型浅成低温热液金矿的成矿流体主要为深循环的大气降水,成矿物质来源于蚀变围岩 (Taylor, 1979; Sherlock et al., 1995),但是 Kamenov 等 (2007) 通过研究 Bonanza 低硫型浅成低温热液金矿中自然金的铅同位素组成,发现该类型金矿中的金部分来自于地幔,金通过

地幔岩浆作用带入热液成矿体系。

在夏威夷碱性玄武岩和中国峨眉山苦橄岩中自然金的陆续发现表明,地幔岩浆中含一定浓度的金(Sisson, 2003; Zhang et al., 2006)。这类含金岩浆是否能演化形成含金热液,则受岩浆和岩浆-热液演化过程中的多个因素影响(Simon et al., 2003, 2008)。实验研究表明,在 $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $p = 140\text{ MPa}$ 、 $f(\text{O}_2) = \text{NNO}(\text{Ni-NiO})$ 条件下,金在流纹质岩浆和磁铁矿之间的分配系数($D_{\text{Au}}^{\text{Mf/melt}}$)为4。玄武质岩浆经结晶分异形成流纹质岩浆的过程中,磁铁矿结晶会导致岩浆损失14%~54%的金(依据玄武岩中磁铁矿含量为1%~5%, Simon et al., 2003);在 $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $p = 140\text{ MPa}$ 、 $\log f(\text{O}_2) = \text{NNO} - 0.25 \sim \text{NNO}$ 、 $\log f(\text{S}_2) = -1.5 \sim -3.0$ 含水条件下,金在钛铁尖晶石-磁铁矿固溶体和岩浆之间的分配系数($D_{\text{Au}}^{\text{Usp/melt}}$)为 50 ± 31 。在 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、无水、其他条件相似的情况下,金在磁黄铁矿和岩浆之间的分配系数($D_{\text{Au}}^{\text{Po/melt}}$)为 120 ± 50 。无水条件下,岩浆经历25%分离结晶($F = 0.75$)过程中,磁铁矿和磁黄铁矿(含量很低)结晶会损失岩浆中37%的金,而在含水条件下,磁铁矿和磁黄铁矿结晶只能带走岩浆中约10%的金,但是如果结晶的磁铁矿中钛含量较高(钛铁尖晶石),那么它们的结晶会导致岩浆中60%的金丢失(Simon et al., 2008)。以上实验结果表明,磁黄铁矿和磁铁矿特别是钛铁尖晶石在含金岩浆演化早期结晶,会大大降低岩浆演化形成岩浆热液型金矿的能力(Simon et al., 2003, 2008)。钛铁尖晶石对体系氧逸度反应比较灵敏,氧逸度升高会导致其分解形成磁铁矿和钛铁矿,释放其中的金进入岩浆中(Simon et al., 2008)。

成矿物质从岩浆向流体的聚集通过岩浆挥发分出溶来实现,从熔体中分凝出的挥发分由于比周围熔体和晶体密度小,可以从熔体中吸取成矿元素(Hedenquist et al., 1994; Candela, 1997)。岩浆减压与结晶会导致挥发分达到饱和,并从熔体中出溶出高盐度岩浆流体(Harris et al., 2003)。热液演化过程控制着金的有效沉淀,通常流体二次沸腾、流体混合以及水岩作用所引起的物理化学条件变化均可导致金沉淀。斑岩型矿床常与浅成低温热液型金矿伴生,斑岩体系演化晚期从熔体中出溶的岩浆挥发分组成了高硫型浅成低温热液金矿的成矿流体,成矿流体沿着早期斑岩 Cu-Au 矿化过程中形成的石英-绢云母-黄铁矿脉向上运移,并在有利区域成矿(Pu-

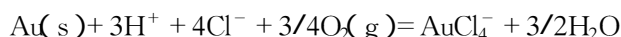
dack et al., 2009)。

含金岩浆由于演化过程中磁铁矿、磁黄铁矿等发生分异、硫化物熔体的过早出溶、挥发分含量低或未发生出溶等原因,未能最终演化形成岩浆热液型金矿,金呈分散状分布于岩体和火山岩或者在它们经风化剥蚀形成的碎屑岩中,这种含金岩石可能为周围热液型金矿提供丰富的成矿物质,如位于峨眉山大火成岩省边缘的贵州水银洞和泥堡金矿,其成矿物质可能来源于峨眉山含金苦橄岩(Zhang et al., 2006)。

2 金的富集形式和沉淀机制

2.1 金氯络合物

金氯络合物通常在富氯热液中对金运移起作用(Gammons et al., 1995; 1997)。在含 S^{2-} 富氯热液中($\sum \text{Cl} = 1$, $\sum \text{S} = 0.01$)金氯络合物只在低 pH、高氧逸度条件下才可能稳定存在(图 1a、1b)。常见的金氯络合物为 AuCl_2^- 和 AuCl_4^- ,在热液中它们主要通过如下反应形成(Mann, 1984; Gammons et al., 1997):



AuCl_4^- 仅在氧化性强、酸性且低温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)的富氯热液中才会成为主要的金富集形式,而在中性富氯热液中, AuCl_2^- 占主导地位(Gammons et al., 1997)。当 AuCl_4^- 和 AuCl_2^- 共存时, AuCl_2^- 相对于 AuCl_4^- 的溶解度随热液温度升高而升高(图 2; Gammons et al., 1997)。金矿热液体系的温度通常高于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此 AuCl_2^- 是富氯热液中主要的金富集形式。

AuCl_2^- 的溶解度主要受热液体系的温度、氧逸度和 pH 值影响。温度、氧逸度升高或 pH 降低有利于 AuCl_2^- 溶解度增大,反之则会引起金沉淀(图 1a、1b, Gammons et al., 1995; 1997; Gibert et al., 1998)。压力对金氯络合物溶解度的影响还不太确定。温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,压力对 AuCl_2^- 的溶解度影响不大;低于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, AuCl_2^- 的溶解度与压力有关(Gammons et al., 1995)。热液中 Cl^- 浓度是决定 AuCl_2^- 能否稳定的最主要因素,在 AuCl_2^- 稳定的热液体系中, Cl^- 浓度减小会大大降低 AuCl_2^- 的稳定性,并导致其分解形成 Au^0 。

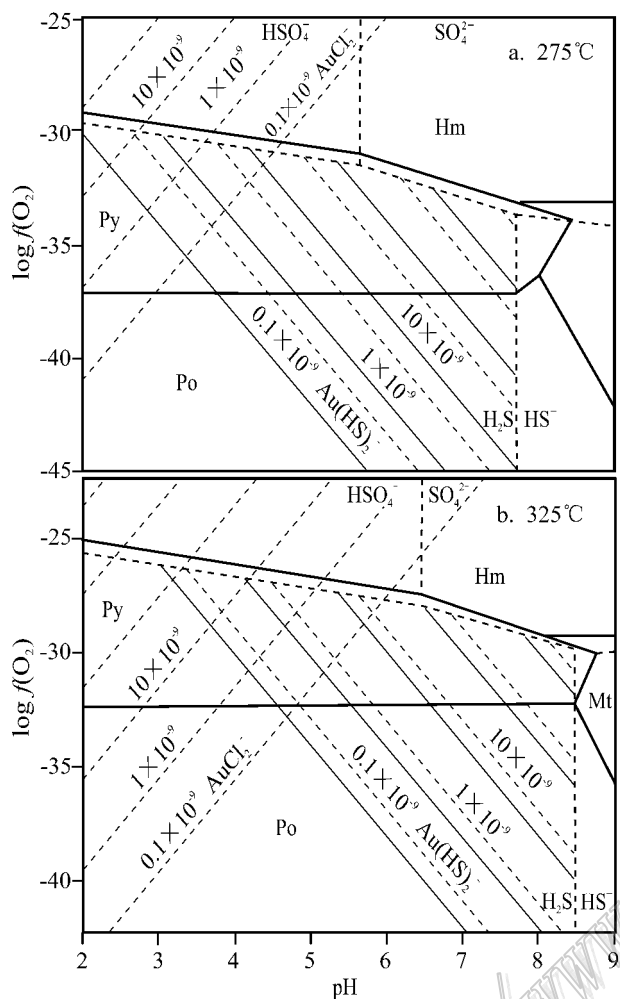


图 1 275°C(a)和 325°C(b)在不同 $f(\text{O}_2)$ -pH 条件下,金的溶解度和运移形式,Fe-S-O 矿物的稳定区域。 $m_{\text{Cl}} = 0.5$, $\log a_{\text{H}_2\text{S}} = -2.5$, AuCl_2^- 溶解度数据来自 Gammons 等 (1995); $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 溶解度数据根据 Benning 等 (1996) (虚线) 和 Gibert 等 (1998) (实线)。Hm—赤铁矿, Mt—磁铁矿, Po—磁黄铁矿, Py—黄铁矿

Fig. 1 Log $f(\text{O}_2)$ -pH diagrams showing the solubility of gold and stability fields of Fe-S-O minerals at (a) 275°C and (b) 325°C. $m_{\text{Cl}} = 0.5$, $\log a_{\text{H}_2\text{S}} = -2.5$. Data of AuCl_2^- from Gammons et al. (1995). Solid and dashed contour lines for gold solubility are based on Benning et al. (1996) and Gibert et al. (1998), respectively. Abbreviations: Hm—hematite; Mt—magnetite; Po—pyrrhotite; Py—pyrite

2.2 金硫络合物

在含硫化氢和氯化钠的热液中,金溶解度与 Cl^- 活度无关,但是会随着热液中 H_2S 活度的增大而增大 (Berndt et al., 1994; Hayashi et al., 1991; Ben-

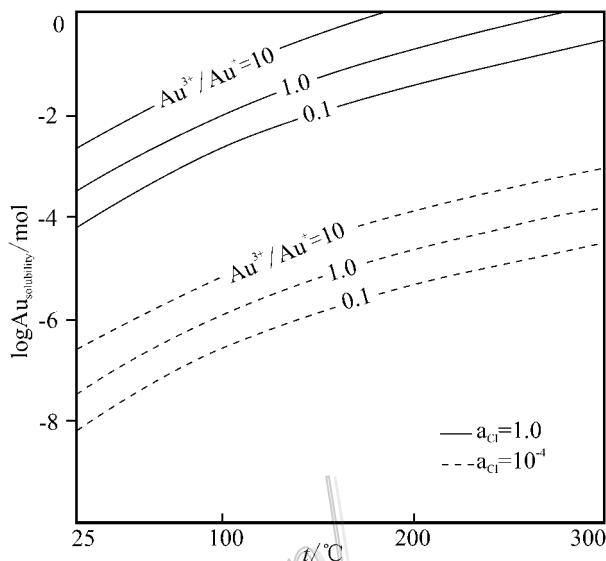
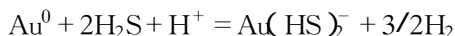


图 2 金溶解度、温度以及 $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$ 比值关系图 (数据来自 Gammons et al., 1997)

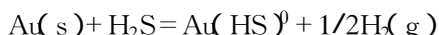
Fig. 2 Diagram summarizing the relationship between gold solubility, temperature and aqueous $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$ ratio (after Gammons et al., 1997)

ning et al., 1996; Widler et al., 2002), 说明在含还原性硫的热液中, 氯络合剂 (Cl^-) 对金的运移不重要 (除非热液中还原性硫的浓度很低, 且热液处于强酸性或强氧化条件, 图 1a、1b)。在硫过饱和的热液中, 金溶解度与多硫化物有很强的相关性, 说明金的多硫化物络合物 (AuSnS^-) 是主要的金富集及运移形式 (Berndt et al., 1994)。当金主要以多硫化物络合物富集时, 单纯的流体冷却或者加热不能引起金沉淀 (Hayashi et al., 1991), 而流体被稀释或者水岩反应 (多种物理化学条件同时发生变化) 可能会引起金沉淀。特别在高温条件下, 这种导致金沉淀的机制将更加有效 (Ilchik et al., 1997)。随着硫浓度逐渐降低, 热液体系向硫不饱和状态转变, 金在其中的富集形式也将随之发生变化。在硫不饱和的热液中, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Au}(\text{HS})$ 、 $\text{HAu}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{AuHS}(\text{H}_2\text{S})_2$ 或者 $\text{Au}(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ 都可以成为金的富集形式 (Seward, 1973; Shenberger et al., 1989; Hayashi et al., 1991; Benning et al., 1996; Loucks et al., 1999; Williams-Jones et al., 2009)。

在 150~300 °C、硫不饱和的碱性 ($\text{pH} > 9$) 热液中, $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$ 是金的主要运移形式 (Webster, 1986), 在中等 pH (5~8) 条件下, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 占主导地位:



在酸性($\text{pH} < 5.5$)、高温($> 350^\circ\text{C}$)条件下, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 是主要的金富集形式, 溶解反应如下:



中低温($250 \sim 350^\circ\text{C}$)条件下, 金主要以 $\text{HAu}(\text{HS})_2^-$ 的形式富集(Hayashi et al., 1991):



$\text{AuHS}(\text{H}_2\text{S})_2$ 仅在超临界态且金、磁铁矿、铁硫化物、正长石以及白云母饱和的热液中出现, 其溶解度可高达 100×10^{-6} (Loucks et al., 1999)。

温度、压力、pH、氧逸度以及还原性硫浓度变化直接影响金硫络合物在热液中的溶解度。在温度 $> 150^\circ\text{C}$ 、中等 pH 的含硫热液体系中, 压力降低有利于金溶解; 在酸性条件下, 温度为 150°C 时, 压力和金溶解度呈负相关性, 但是随着温度升高到 200°C , 它们之间的关系转变为正相关; 在硫浓度较高的热液中, 金溶解度随温度升高而升高, 而热液体系硫浓度较低时, 金溶解度基本不受温度影响(Benning et al., 1996)。温度、压力对超临界态且铁硫化物饱和热液中金溶解度的影响尤为明显, 温度降低 100°C 或者压力降低 100 MPa 均能导致其中 90% 以上的金沉淀, 是导致造山型金矿中金沉淀的主要机制(Loucks et al., 1999)。含硫热液体系在低于 400°C 的任何温度和压力下, 金在 $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 平衡点附近的溶解度最大(图1), 热液氧逸度、温度升高、pH 降低会促进金沉淀。热液中还原性硫浓度升高有利于金溶解(Wood et al., 1998), 如岩浆中磁铁矿结晶可以导致岩浆热液中 S^{2-} 浓度增大, 并促进金以硫络合物形式进入岩浆热液发生富集(Sun et al., 2004)。在矿石沉淀环境中, 热液温度、压力、氧逸度、pH、还原性硫浓度的变化通过热液与围岩反应、被氧化(如与大气水或海水混合)、沸腾丢失挥发分以及硫化物沉淀来实现。

2.3 胶体吸附作用

金的胶体吸附和共沉淀机制由 Renders 等(1989)和 Seward(1991)提出, 用于解释地热流体中用络合物无法解释的金运移和沉淀方式。由于流体采样和准确测量金浓度在当时比较困难, 缺乏热泉或浅成热液中金溶解度数据, 导致该理论在最初未得到广泛认同。Pope 等(2004, 2005)通过分析新西兰 Waiotapu 地区热泉及其沉积物中金和相关元素的浓度, 确定地热流体中确实存在吸附和共沉积作

用。

新西兰 Waiotapu 地区金浓度高的热泉中硫浓度低, 表明硫络合物并非区内热泉中金的主要富集形式。对热泉进行的元素浓度分析表明, 其中溶解金的浓度($109 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)明显低于金的总浓度($362 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 而假设其中所有金都是溶解金, 那么热泉中溶解的金将达到饱和状态, 因此 Pope 等(2004, 2005)认为热泉中金不饱和可能是与其通过吸附、聚集在胶体相中有关。热泉沉积物中金浓度与 As、Sb 和 Tl 浓度密切相关, 而与 Fe、Mo 等微量元素相关性不大, 因此, 推断 As_2S_3 、 Sb_2S_3 是主要的吸附剂。金多以杂质存在于含 As 或 Sb 的热液矿物中(比如 As_2S_3 、 Sb_2S_3 , Renders et al., 1989; FeAsS , Cathelineau et al., 1989; FeAs_2 , Tomkins, 2001), 也是热液系统中存在吸附或共沉淀作用的证据之一。

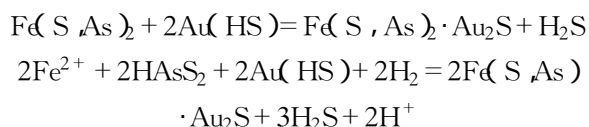
As_2S_3 和 Sb_2S_3 溶胶对金的吸附率取决于热液的温度和 pH 值, 在 25°C 或 90°C 、 $\text{pH} < 4.5$ 的热液体系中, 溶胶对金的吸附率可以达到 100%, 而当 pH 为中性或者碱性时, 吸附率降低至 25% 以下。在 25°C 、pH 值为 2~6 的热液中, As_2S_3 和 Sb_2S_3 对金的吸附率在不同 NaCl 浓度条件下不变, 说明热液中的离子强度对金的吸附率没有明显影响(Renders et al., 1989)。 As_2S_3 和 Sb_2S_3 溶胶吸附金的能力不同, 在相同的 pH 条件下, As_2S_3 的吸附能力较强; 在 $\text{pH} < 6$ 的热液中, Sb_2S_3 的吸附能力随着 pH 值的升高而升高。被 As_2S_3 和 Sb_2S_3 溶胶吸附的金可以随着 As_2S_3 和 Sb_2S_3 溶胶沉淀而沉淀(Renders et al., 1989; Pope et al., 2005)。通常流体冷却、稀释、氧化或者 pH 值降低是导致 As_2S_3 和 Sb_2S_3 溶胶沉淀的主要机制。当吸附和同沉积机制成为金主要的富集和沉淀机制时, 金在不饱和的状态下就能发生沉淀。

2.4 As 对金的富集作用

砷元素是含金热液体系的组分之一, $w(\text{As})$ 通常为 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$, 部分高达 50×10^{-6} (Ballantyne et al., 1988)。热液金矿中的砷主要赋存于毒砂和含砷黄铁矿中, 当热液温度较低、硫逸度和砷浓度较高时会形成雌黄和雄黄, 而当硫逸度较低而砷浓度较高时可形成自然砷(Heinrich et al., 1986)。实验研究表明, 在碱性热液中, 金溶解度随热液中砷含量升高而增大(God et al., 2000)。一些热液金矿中金含量与含砷矿物含量(含砷黄铁矿、毒砂和自然砷)正相关(God et al., 2000; 刘家军等, 2007; An et al., 2009), 因此认为热液体系中的砷可

能对金的富集起重要作用。

卡林型金矿中的金主要以显微包裹金赋存于含砷黄铁矿和毒砂中,形成含金含砷黄铁矿-毒砂-黄铁矿-自然金组合(Wells et al., 1973; Arehart, 1996)。Simon 等(1999a)对 Twin Creeks 卡林型金矿中含 Au 砷黄铁矿进行了 X 射线吸收近边结构(XANES)、边缘 X 射线吸收微细结构(EXAFS)和二次离子质谱仪(SIMS)分析,发现砷可以大大增加含砷黄铁矿从金不饱和流体中吸附金的能力,通过如下反应(Reich et al., 2005):



上述反应的强度都取决于 H_2S 活度,由硫化或沸腾作用导致的 H_2S 活度降低将促进含砷黄铁矿结晶和金的进入。卡林型矿床的热液通常金不饱和,而含砷黄铁矿中的砷从金不饱和热液中吸附金的能力是形成卡林型金矿的关键。

新疆西准噶尔地区的包古图金矿是与侵入岩有关的石英脉型金矿床,其热液成矿期从早到晚依次为:黄铁矿-毒砂阶段(I)、银金矿-自然砷-辉锑矿阶段(II)以及辉锑矿-方解石阶段(III),其中阶段 II 是主要的金矿化阶段形成银金矿呈浑圆状($1 \sim 10 \mu\text{m}$)被自然砷包裹(图 3a),或呈细粒他形($10 \sim 100 \mu\text{m}$)与自然砷(图 3b)、辉锑矿和石英共生。矿石中自然砷含量与金含量正相关,对银金矿的统计分析表明,以自然砷为主要载体矿物(存在于自然砷中或与自然砷共生)的银金矿约占一半(其他银金矿与梳状石英共生)。该矿成矿流体从阶段 I 到阶段 II 硫逸度显著降低($\log f(\text{S}_2)$ 值从 -12.1 降低至 -16.6),伴随成矿流体中 S^{2-} 浓度降低。阶段 I 流体中 S^{2-} 浓度显著降低并未引起金沉淀,金与自然砷在阶段 II 同时结晶,形成银金矿被自然砷包裹或与自然砷紧密共生的现象(图 3a、3b),说明成矿流体中 S^{2-} 浓度强烈降低后,溶解于其中的砷开始增大金的溶解度,随着成矿流体物理化学条件的变化(如温度降低、pH 值变化),砷溶解度降低结晶出自然砷,引起金溶解度降低,结晶形成银金矿(An et al., 2009)。

2.5 铋熔体捕获富集机制

在浅成低温热液型、矽卡岩型、与侵入岩有关的以及造山型金矿床中,铋-硫族化合物较常见(硫族元素主要为 S 和 Te),这些化合物中的金含量 $w(\text{Au})$

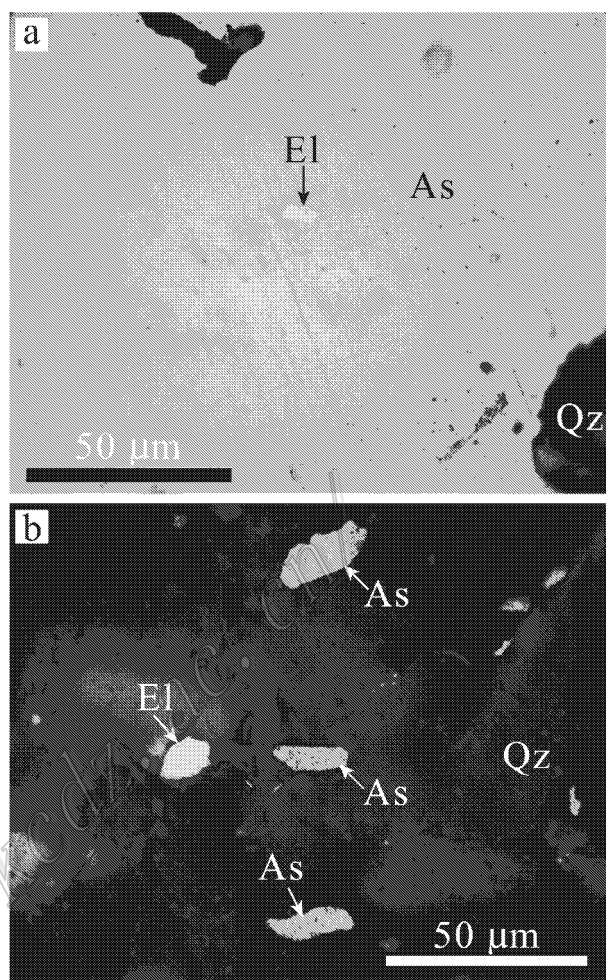


图 3 包古图金矿石英脉型矿石中共生的自然砷和银金矿

a. 自然砷包裹银金矿; b. 自然砷和银金矿共生
As—自然砷; El—银金矿; Qz—石英

Fig. 3 Coexisting native arsenic and electrum in quartz veins of the Baogutu gold deposit

a. Electrum inclusion in native arsenic; b. Electrum coexisting with native arsenic in quartz vein Mineral abbreviation:
As—native arsenic, El—electrum, Qz—quartz

可以高达 2.527×10^{-6} (Ciobanu et al., 2009)。在各类含铋-硫族化合物的金矿中,铋-硫族化合物通常与金紧密伴生,被作为金富集的指示性矿物;与侵入岩有关的金矿中,金和铋的相关系数为 $0.7 \sim 0.9$,如阿拉斯加 Tintina 金矿省中一些金矿的金-铋相关系数为 $0.73 \sim 0.89$ (Baker et al., 2005)。造山型金矿以及矽卡岩型金矿也同样表现为强烈的金-铋相关性,如塔吉克斯坦的 Jilau 金矿 (Cole et al., 2000) 和乌兹别克斯坦的穆龙套巨型金矿,都具有明显的铋-硫族化合物富集特征。常见的金-铋-硫族化合物矿物组合为硫铋铋矿 (Bi_4TeS_2 或 $\text{Bi}_4\text{Te}_2\text{S}$)、赫铋铋矿

(Bi_7Te_3) 脆硫铋矿 (Bi_4S_3) 原硫铋矿 (Bi_3TeS) 辉铋矿 (Bi_2S_3) 自然铋-自然金-黑铋金矿 (Au_2Bi) 硫铋金矿 (AuBi_5S_4) 金主要与铋-硫族化合物一起呈熔滴状产于常见的矿石矿物中 (Cook et al., 2004; Tormanen et al., 2005; Oberthur et al., 2008), 说明它们在熔融状态下发生沉淀。

基于以上地质事实开展的实验研究和热力学模拟计算表明, 与热液共生的铋熔体/铋-硫族化合物熔体在完全结晶之前, 可以持续捕获流体中的金, 当温度低于铋-金-硫族化合物 (S 或 Te) 熔点时, 含金铋熔体结晶形成自然金 + 自然铋 + 铋-硫族化合物 ± 黑铋金矿 (该机制称为“铋熔体捕获机制”, Douglas et al., 2000; Tooth et al., 2008; 郑波等, 2009, 图 4a、4b), 铋熔体捕获机制是金不饱和成矿流体中金发生沉淀的机制之一。自然铋的熔点较低 (271°C), 当成矿体系的温度大于 271.4°C 时, 自然铋呈熔融态存在于成矿流体中并吸附其中的金, 当温度降低至 $241\sim 271^\circ\text{C}$ 时, 铋-金熔体 ($w(\text{Au}) < 13\%$) 固结形成自然铋和含金铋熔体; 当铋-金熔体中 $w(\text{Au}) > 13\%$ 较高时, 形成黑铋金矿和含金铋熔体; 241°C 时, 含金自然铋 ($w(\text{Bi}) 87\%$, $w(\text{Au}) 13\%$) 与黑铋金矿开始形成, 当温度低于 116°C 时, 黑铋金矿发生分解形成自然金和自然铋 (图 5), 在矿石中通常表现为自然铋出溶自然金的现象 (Oberthur et al., 2008; Tooth et al., 2008)。

铋-碲化物代表了一组硫族化合物, 铋端员的固熔点 (266°C) 接近自然铋 (271°C), 而碲端员的固熔点 (413°C) 与自然碲 (450°C) 的接近, 铋-碲化物的熔点 ($> 312^\circ\text{C}$) 整体高于自然铋 (Ciobanu et al., 2005), 但如果铋-碲体系中有金加入, 其熔点可降低至 235°C (Ciobanu et al., 2006)。因此, 对于铋-碲熔体起主要吸附作用的体系, 其成矿流体初始温度应达到 350°C 以上 (Ciobanu et al., 2006)。铋熔体捕获机制可用于解释与岩浆热液作用有关的金-铋矿化, 例如与侵入体有关的金矿 (阿拉斯加 Tintina 带的 Poga 矿), 浅成低温-斑岩过渡型金矿 (如罗马尼亚阿普塞尼山南部的 Larga 矿床, Cook et al., 2004), 矽卡岩型金矿 (如西班牙 Ortosa 和 El Valle 金矿, Cepedal et al., 2006), VMS 型金矿 (如戈尔达山南部埃斯卡纳海沟中的矿床, Tormanen et al., 2005) 以及造山型金矿 (如法国 Salsigne Au-As-Bi-Ag-Cu 矿, Demange et al., 2006)。

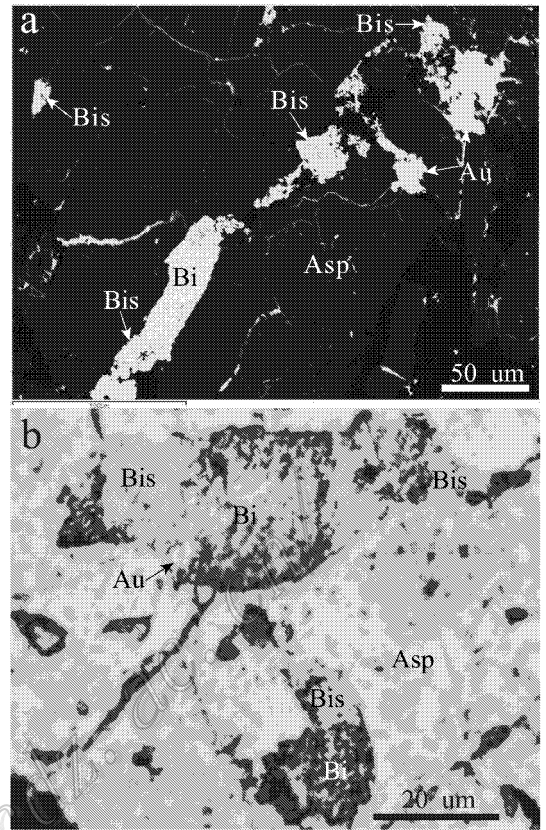


图 4 包古图 XI 号金矿点硫化物脉型矿石中含金铋熔体结晶形成的自然金-自然铋-辉铋矿组合 (a-b)

Asp—毒砂; Au—自然金; Bi—自然铋; Bis—辉铋矿

Fig. 4 Native gold-native bismuth-bismuthinite formed by crystallization of Au-Bi melts (a-b) in ore of Baogutu gold deposit

Asp—Arsenopyrite; Au—Native gold; Bi—Native bismuth; Bis—Bismuthinite

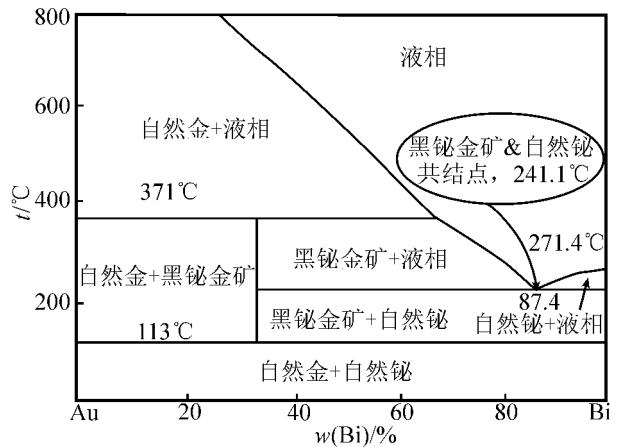


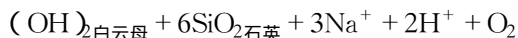
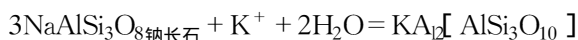
图 5 金-铋合金相图 (据 Okamoto et al., 1983)

Fig. 5 Au-Bi phase diagram (after Okamoto et al., 1983)

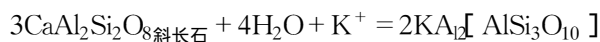
3 热液蚀变及成矿地球化学环境

含金热液流体通常会沿着有利通道运移,并与围岩发生反应,致使围岩中原来的矿物组合转变为另一种更加稳定的矿物组合,即热液蚀变。热液运移通道以围岩中的孔隙、裂隙和断裂为主;在富含挥发分的岩浆中,由挥发分气泡联成的通道非常有利于岩浆热液流体的迁移(Lowenstern, 1994),与侵入岩有关以及斑岩型矿床中可能存在这种迁移通道。影响热液蚀变产物的主要因素包括:①流体与围岩的温度梯度;②成分梯度;③发生的化学反应类型;④发生反应过程中进入围岩的热液量(通常用水岩比表示)。围岩中具体矿物和热液之间的反应非常复杂,不同类型矿床中的蚀变反应不同。常见的蚀变反应包括水合-水解作用[如 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 叶腊石 + $\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 高岭石 + 2SiO_2 石英],氧化-还原反应[$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 铁云母 + $\text{O}_2 = \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 钾长石 + $2\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁铁矿 + $2\text{H}_2\text{O}$],碳酸化-去碳酸反应[(Fe, Mg) $_2\text{SiO}_4$ 橄榄石 + $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}^{2+} = 2\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3$ 白云石 + H_4SiO_4],阳离子交换反应[$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 钠长石 + $\text{K}^+ = \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 钾长石 + Na^+]和硫化反应等[$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 铁云母 + $3\text{S}_2 = \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 钾长石 + 3FeS_2 黄铁矿 + $\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2$]。热液蚀变过程中,流体成分、温度、压力等物理化学条件随着时间或与岩石反应程度发生变化,在不同的物理化学条件下热液蚀变的类型有很大差别,这使得很多矿床中的热液蚀变呈带状分布。例如斑岩型矿床,尽管其蚀变带比较复杂(Cooke et al., 2005; Sillitoe 2010),但总体上表现为从斑岩体内部向外部依次出现钾质蚀变带、绢云母化带、泥质蚀变带和青磐岩化带。

热液金矿床中常见的蚀变类型为硅化、绢云母化、钾化、碳酸盐化、绿泥石化、绿帘石化以及赤铁矿化等,通常金矿化与硅化和绢云母化关系比较密切,例如西准噶尔地区的哈图金矿(安芳等, 2007)和包古图金矿(An et al., 2010)等。硅化主要矿物组合为石英 + 黄铁矿。绢云母化通常集中于长石中,形成的主要矿物组合为绢云母 + 石英 + 黄铁矿,并常有高岭石、方解石以及硬石膏等矿物伴生。钠长石绢云母化需要 K 加入、Na 的迁出:



斜长石绢云母化需要 K 加入并会有 Ca 丢失:



在斜长石绢云母化过程中,如果流体能够提供 CO_2 , 岩石中丢失的 Ca 将以方解石的形式产出,但是在能提供 SO_4^{2-} 的氧化性流体中,可能会形成硬石膏。从以上蚀变反应可以看出,在中-碱性热液体系中,绢云母化会导致流体 pH 降低,而成矿流体中金溶解度随着流体 pH 降低而降低(图 1),这是为什么热液金矿床中金矿化常伴随绢云母化发生的主要原因,也是导致津巴布韦 Midlands 绿岩带中 Au-Sb 矿化发生的主要机制(Buchholz et al., 2007)。

热液蚀变对金矿勘探具有指导作用,如低硫型浅成低温热液金矿中的冰长石-绢云母化以及高硫型浅成低温热液金矿床中的石英-明矾石化。热液蚀变出现并不能保证矿床存在,但它是在区内开展矿床勘查的有利信号。热液蚀变是热液演化的产物,蚀变矿物组合反映成矿流体的地球化学特征,而流体的地球化学环境(即成矿流体的物理化学条件)可以通过温度、硫逸度、pH 值、氧逸度等参数来模拟。

3.1 温度

流体包裹体是应用比较广泛的一种确定金矿成矿流体温度的方法(Zhu et al., 2001)。毒砂是热液金矿床中很普遍的热液矿物,也是主要的载金矿物之一,毒砂成分温度计(Kretschmar et al., 1976)是另一种测定温度的方法。另外,低温热液金矿中常见绿泥石、伊利石等蚀变矿物,绿泥石(Cathelineau, 1988; Jowett, 1991)和伊利石(Battaglia, 2004)成分温度计也得到了广泛应用。

毒砂成分温度计最早由 Kretschmar 等(1976)提出,他们发现毒砂中 As 原子摩尔百分比与其形成体系的温度有关,体系温度越高,形成毒砂中的 As 含量越高。根据 Kretschmar 等(1976)的研究成果,Scott(1983)建立了 Fe-Zn-As-S 体系的平衡相图,其中毒砂和闪锌矿的成分分别被用来确定体系的温度和硫逸度。之后,Sharp 等(1985)对该毒砂温度计做了相应的校正,确定了压力对该温度计精度的影响。研究表明,对于温度高于 300°C 的体系,毒砂温度计给出的成矿温度精度较高,温度低于 300°C 的体系,毒砂温度计可以帮助确定成矿流体温度的变化趋势。

et al., 1978; Hutchison et al., 1981) 和理论基础, 在各类矿床测压中获得了可靠的数据。闪锌矿中 FeS 摩尔百分比与压力之间的关系式最早由 Lusk 等 (1978) 提出, 之后, Hutchison 等 (1981) 对该关系式进行了修正, 获得简化公式为:

$$P = 42.30 - 32.10 \log(x_{\text{FeS}} \%) \pm 0.3 \quad (1)$$

适用于温度为 300~700 °C, 压力小于 5 kbar 的体系, 用于计算压力的闪锌矿需与黄铁矿和磁黄铁矿平衡共生, 判断共生的标准为: a. 形成六方磁黄铁矿; b. 闪锌矿、黄铁矿和磁黄铁矿同时结晶; c. 闪锌矿成分均匀。Bryndzia 等 (1988) 研究发现闪锌矿的 γ_{FeS} ($\gamma_{\text{FeS}} = a_{\text{FeS}}/X_{\text{FeS}}$, 其中 a_{FeS} 为闪锌矿中 FeS 活度, x_{FeS} 为闪锌矿中 FeS 的摩尔百分比) 与体系的压力关系更加密切, 且不受温度影响, 具体关系式为:

$$P(\text{kbars}) = 15.040 \log \gamma_{\text{FeS}} - 2.672 \pm 0.5 \quad (2)$$

该关系式适用于温度为 450~750 °C、压力小于 6 kbar 的体系, 在此基础上, Bryndzia 等 (1990) 对该关系式进行了矫正:

$$P(\text{kbar}) = 27.982 \log \gamma_{\text{FeS}} - 8.549 \pm 0.5 \quad (3)$$

陈德兴等 (1986) 采用公式 (1) 计算了陕西柞水银洞子银铅矿床沉积成岩 (闪锌矿 FeS 摩尔百分比为 18.64, 压力 1.32 kbar) 和后期热液改造 (闪锌矿 FeS 摩尔百分比为 17.76, 压力 1.99 kbar) 阶段的压力。丁存根等 (2009) 分别采用公式 (1) 和 (2) 计算了江苏宁镇山脉中段砂卡岩型铁铜矿床的成矿压力, 其中矿物组合和产出形式符合闪锌矿压力计的使用条件, 计算结果表明, 用公式 (1) 和 (2) 计算出的压力在误差范围内一致。

3.3 硫化状态

很多学者采用实验研究了与黄铁矿-磁黄铁矿共生的闪锌矿中 FeS 的含量, 并试图通过实验来确定闪锌矿中 FeS 含量与其形成温度之间的关系 (Scott et al., 1971), 但是研究结果表明, 在其他条件固定的体系中, 温度从 550 °C 降低至 300 °C, 闪锌矿中 FeS 的摩尔百分比不变, 至此利用闪锌矿中 FeS 的摩尔百分比来作为温度计的实验以失败告终。但是这些学者的研究表明, 在温度高于 250 °C、硫活度高于 10^{-12} 、其他条件固定的体系中, 闪锌矿中 FeS 的摩尔百分比与体系的硫逸度有关。Czamanske (1974) 进一步通过实验确定了黄铜矿-斑铜矿-黄铁矿稳定区内闪锌矿 FeS 摩尔百分比随硫逸度变化的情况, 实验温度为 200~530 °C, 压力为 100 MPa, 并根

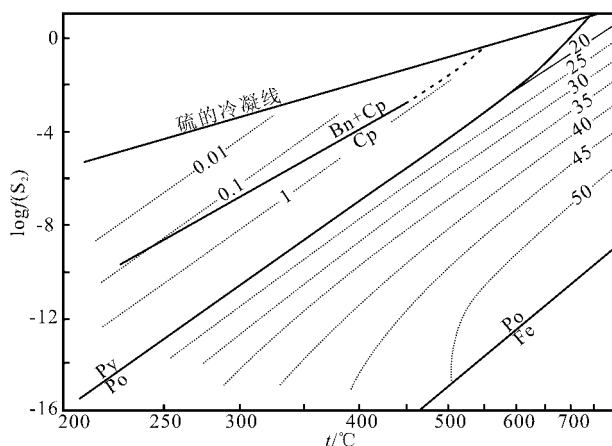


图 7 根据闪锌矿 FeS 摩尔百分比在黄铁矿、磁黄铁矿稳定区域投影确定体系的硫逸度 (Czamanske, 1974)

Bn—斑铜矿; Cp—黄铜矿; Fe—自然铁; Po—磁黄铁矿;
Py—黄铁矿

Fig. 7 Estimated sulfur fugacity based on mol percentage of FeS in sphalerites (after Czamanske, 1974)

Bn—Bornite; Cp—Chalcopyrite; Fe—Iron; Po—Pyrrhotite,
Py—Pyrite

据实验结果给出了闪锌矿中 FeS 摩尔百分比随硫逸度和温度变化的图解 (图 7)。之后, 很多学者用闪锌矿中 FeS 摩尔百分比结合其形成温度来推断成矿流体的硫逸度 (Bendezu et al., 2009)。

金属硫化物组合是反应体系硫逸度的最好证据, 如新西兰科罗曼德火山岩带内斑岩-浅成低温热液系统 (Christie et al., 2007) 中发育一系列 Cu-Pb-Zn-Au-Ag 矿化, 矿床类型包括斑岩型、浅成低温热液型以及斑岩-浅成低温热液过渡型, 成矿时间顺序为斑岩型-过渡型-浅成低温热液型, 其中早期斑岩铜矿化温度 450~600 °C、矿物组合黄铜矿+黄铁矿+磁铁矿+辉钼矿; 斑岩-浅成低温热液过渡型铜金矿化温度 300~400 °C、矿物组合黄铁矿+黄铜矿或黄铁矿+银金矿+硫砷铜矿+黄铜矿; 浅成低温 Zn-Pb-Cu 矿化温度 220~320 °C、矿物组合为黄铁矿+黄铜矿+闪锌矿+方铅矿; 浅成低温 Au-Ag 矿化温度为 180~250 °C、矿物组合为黄铁矿+银金矿, 部分矿床中有少量磁黄铁矿形成。根据各类矿化的温度和矿物组合, 推断出从早期斑岩型 Cu-Au 矿化到晚期浅成低温热液型 Au-Ag 矿化, 成矿体系的硫逸度逐渐降低, 但是各类型成矿作用均发生于中等硫化条件下, 含磁黄铁矿的浅成低温热液型 Au-Ag 形成于低硫化环境 (图 8)。

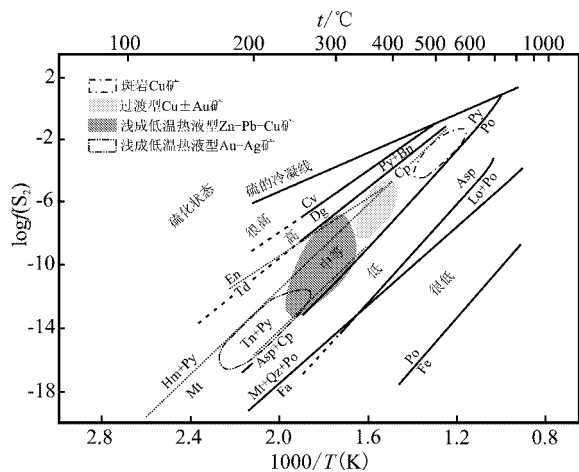


图 8 新西兰科罗曼德火山岩带内斑岩-浅成低温热液系统中不同类型矿化在 $\log f(\text{S}_2)$ -温度图中的稳定区域 据

Christie et al., 2007)

Asp—毒砂; Bn—斑铜矿; Cp—黄铜矿; Cv—铜蓝; Dg—蓝辉铜矿; En—硫砷铜矿; Fa—铁橄榄石; Fe—铁; Lo—斜方砷铁矿; Hm—赤铁矿; Mt—磁铁矿; Py—黄铁矿; Po—磁黄铁矿; Qz—石英; Td—黝铜矿; Tn—砷黝铜矿

Fig. 8 $\log f(\text{S}_2)$ -T diagram showing fields of the porphyry-epithermal system in Coromandel volcanic zone, New Zealand (after Christie et al., 2007)

Asp—Arsenopyrite; Bn—Bornite; Cp—Chalcopyrite; Cv—Covelite; Dg—Digenite; En—Enargite; Fa—Fayalite; Fe—Iron; Lo—Lollingite; Hm—Hematite; Mt—Magnetite; Py—Pyrite; Po—Pyrrhotite; Qz—Quartz; Td—Tetrahedrite; Tn—Tennantite

3.4 氧化状态

常见的氧逸度缓冲剂有 QFM(石英-铁橄榄石-磁铁矿, Fe_2SiO_5 铁橄榄石 + $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁铁矿 + SiO_2 石英) 赤铁矿-磁铁矿 (Fe_3O_4 磁铁矿 + $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 赤铁矿) 磁铁矿-自然铁 (Fe 自然铁 + $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁铁矿) $\text{C}-\text{CO}_2$ ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) CO_2-CH_4 ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), 温度越高, 这些氧逸度缓冲剂所指示的氧逸度越高。热液金矿化不同热液演化阶段的矿物组合直接反应其结晶时体系的氧逸度条件。如法国 Massif Central 地区 Le Chatelet 金-毒砂矿主要由含金毒砂组成, 金矿化阶段矿物组合为毒砂-磁黄铁矿-斜方砷铁矿-黄铁矿-白铁矿, 温度为 $250 \sim 280^\circ\text{C}$, 据此确定该矿主成矿阶段处于较低氧化状态条件下 ($\log f(\text{O}_2) = -40 \sim -45$), 成矿晚期形成含自然砷石英脉, 温度为 $180 \sim 200^\circ\text{C}$, 体系 $\log f(\text{O}_2)$ 降低至 -50 (Piantone et al., 1994)。西准噶尔地区包古图金矿阶段 I 形成的矿物组合为毒砂-黄铁矿, 温度为 $325 \sim 365^\circ\text{C}$, 由此可以确定该阶段的氧逸度 $\log f(\text{O}_2)$ 为 $-26 \sim -32$, 阶段 II 的矿物组合为黄铁矿-毒砂-自然金-辉锑矿, 矿

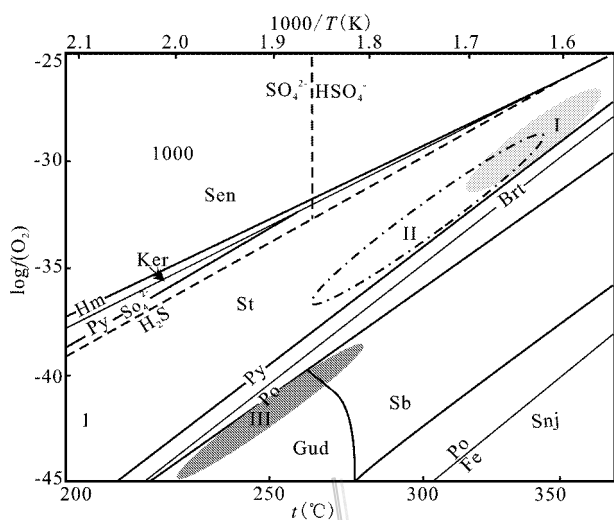


图 9 Fe-Sb-S-O 矿物在 $\log f(\text{O}_2)$ -温度图中的稳定区域

(据 Williams-Jones et al., 1997)

Brt—辉铁锑矿; Fe—铁; Gud—硫锑铁矿; Hm—赤铁矿; Ker—红锑矿; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿; Sen—方锑矿; Snj—斜方铁锑矿

Fig. 9 $\log f(\text{O}_2)$ -T diagram of the Fe-Sb-S-O system showing antimony species and formation of antimony minerals in the Baogutu ore district, at neutral pH and $\Sigma \text{aS} = 0.01$, contours of antimony solubility in ppm (fine dotted line) (after Williams-Jones et al., 1997)

The predominant species of Sb is $\text{Sb}(\text{OH})_3$, but at intermediate $f(\text{O}_2)$ and temperatures between 185°C and 280°C , the predominant species is $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{OH})_2$

Brt—Berthierite; Fe—Iron; Gud—Gudmundite; Hm—Hematite; Ker—Kermesite; Po—Pyrrhotite; Py—Pyrite; Sen—Senarmonite; Snj—Seinajokite

化温度为 $265 \sim 345^\circ\text{C}$, 对应的氧逸度 $\log f(\text{O}_2)$ 为 $-30 \sim -38$, 阶段 III 的矿物组合为磁黄铁矿-自然锑-锑硫镍矿, 温度为 $220 \sim 280^\circ\text{C}$, 氧逸度为 $-39 \sim -45$ (图 9)。

3.5 酸碱条件

热液蚀变矿物中, 常用的酸碱条件缓冲剂为高岭石-白云母, 白云母 (绢云母) + 石英-钾长石。在 350°C 条件下, 高岭石在 $\text{pH} < 3.5$ 的热液中才能形成, 而绢云母 + 石英在 $\text{pH} = 3.5 \sim 5$ 时稳定存在, 钾长石形成于中性-碱性环境, 这些矿物稳定存在的 pH 条件随着温度降低向酸性环境移动 (Rose et al., 1979)。如新西兰 Hauraki 金矿田的浅成低温热液型 Au-Ag 矿, 在主要成矿期形成伊利石 + 冰长石, 而成矿晚期在近地表环境下形成大量高岭石, 说明该矿

主成矿阶段的流体为近中性条件,晚期流体向酸性条件演化(Christie et al., 2007)。韩国 Samhwanghak 中温热液金矿区,早期热液演化过程中形成大量的绢云母,对应 pH 值为 3.4~4.8(350℃ 条件下),硫化物主要为磁黄铁矿,少量黄铁矿(Seo et al., 1997)。

4 结 论

大气降水、变质水和岩浆水是主要的成矿流体来源,其中的成矿元素主要通过岩浆作用过程和水岩反应获得。成矿物质在岩浆挥发分出溶过程中聚集进入岩浆流体。地幔岩浆中含一定浓度的 Au(Sisson, 2003; Zhang et al., 2006),但含金岩浆演化早期磁铁矿、磁黄铁矿和钛铁尖晶石的分离结晶会降低岩浆演化形成热液型金矿的潜力(Simon et al., 2003; 2008)。变质水和大气降水沿着有利裂隙迁移过程中可以通过水岩反应萃取围岩中的成矿物质,并最终成为具有金成矿潜力的含金热液流体(如部分低硫型浅成低温热液金矿、造山型金矿以及卡林型金矿)。

当热液中成矿物质的含量达到一定浓度后才能具有相应的矿化潜力,热液金矿成矿流体中 $\alpha(\text{Au})$ 通常为 $0.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,部分高达 63×10^{-6} (Ulrich et al., 1999; Heinrich et al., 1999; Halter et al., 2002; Brown et al., 2003; Pope et al., 2005; Landtwing et al., 2005; Simmons et al., 2007)。金在成矿热液中主要以 Au-Cl 或 Au-HS 络合物运移(Gammons et al., 1997; Benning et al., 1996),金浓度达到饱和时发生沉淀。近几年的研究又提出了胶体吸附理论(Seward, 1991; Pope et al., 2005)。As 对 Au 的富集作用(Simon et al., 1999a; 1999b; An et al., 2009)和铋熔体吸附机制(Cook et al., 2004; Tormanen et al., 2005; Oberthur et al., 2008),当金以这些形式富集时,金沉淀不需要热液中金浓度达到饱和就能发生。

成矿热液物理化学条件变化是最终导致金矿化的主要原因,这些条件变化由流体混合、沸腾、不混溶、围岩蚀变等过程引起。热液型金矿中常见的围岩蚀变包括硅化、绢云母化、青磐岩化以及碳酸盐化等,其中绢云母化常与金矿化伴生(如斑岩型和浅成低温热液型金矿),因为在中-碱性体系中,绢云母化会导致热液 pH 值降低(Buchholz et al., 2007)。浅

成低温热液型金矿中热液角砾岩型矿石被认为是成矿流体沸腾的结果(Bissig et al., 2002; Davies et al., 2008a, 2008b),构成了该类金矿中矿体的主体部分(如中国的阿希金矿、印度尼西亚的 Kelian 金矿),因此,在以热液角砾岩为主要矿石类型的金矿床中,流体沸腾是导致金矿化发生的机制。造山型金矿的矿体主要产于韧性剪切带中脆-韧性转换部位,因为成矿流体在流经脆-韧性转换部位时压力会降低至少 200 MPa,这会导致流体中 90% 的金发生沉淀(Loucks et al., 1999)。热液金矿的演化过程最终通过不同热液蚀变矿物组合表现出来,因此,可以通过热液蚀变矿物组合来重建热液演化过程中的地球化学环境(温度、氧化状态、硫化状态以及酸碱条件等)。

志 谢 两位审稿专家和《矿床地质》主编提出的修改意见对于完善本文具有重要帮助,特此感谢。

References

- An F and Zhu Y F. 2007. Studies on geology and geochemistry of alteration-type ore in Hatu gold deposit (western Junggar), Xinjiang, NW China [J]. *Mineral Deposits*, 26: 621-633 (in Chinese with English abstract).
- An F and Zhu Y F. 2009. Significance of native arsenic in the Baogutu gold deposit, Western Junggar, Xinjiang, NW China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 54(10): 1744-1749.
- An F and Zhu Y F. 2010. Native antimony in the Baogutu gold deposit (west Junggar, NW China): Its occurrence and origin [J]. *Ore Geology Reviews*, 37: 214-223.
- Archibald S M, Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2001. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 4413-4423.
- Arehart G B. 1996. Characteristics and origin of the sediment-hosted disseminated gold deposits: A review [J]. *Ore Geology Review*, 11: 383-403.
- Baker T, Pollard P J, Mustard R, Mark G and Graham J L. 2005. A comparison of granite-related tin, tungsten, and gold-bismuth deposits: Implications for exploration [J]. *SEG Newsletter*, 61(5): 10-17.
- Ballantyne J M and Mook W J N. 1988. Arsenic geochemistry systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 474-483.
- Battaglia S. 2004. Variations in the chemical composition of illite from five geothermal fields: A possible geothermometer [J]. *Clay Mine-*

- rals, 39:501-510.
- Benning L G and Seward T M. 1996. Hydrosulphide complexing of Au (I) in hydrothermal solutions from 150-400°C and 500-1 500 bar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(11):1849-1871.
- Bendezu R and Fontbote L. 2009. Cordilleran epithermal Cu-Zn-Pb-(Au-Ag) mineralization in the Colquijirca District, Central Peru: deposit-scale mineralogical patterns[J]. *Econ. Geol.*, 104:905-944.
- Berndt M E, Buttram T, Earley D and Seyfried W E. 1994. The stability of gold polysulfide complexes in aqueous sulfide solutions: 100 to 150°C and 100 bars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2):587-594.
- Bissig T, Clark A H, Lee J K, Hodgson C J. 2002. Miocene landscape evolution and geomorphologic controls on epithermal processes in the El Indio-Pascua Au-Ag-Cu belt, Chile and Argentina[J]. *Econ. Geol.*, 97:971-996.
- Brown K L and Simmons S F. 2003. Precious metals in high-temperature geothermal systems in New Zealand[J]. *Geothermics*, 32:619-625.
- Bryndzia L T, Scott S D and Spry P G. 1988. Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer: experimental calibration and application to the metamorphosed sulfide ores of Broken Hill, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 83:1193-1204.
- Bryndzia L T, Scott S D and Spry P G. 1990. Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer: Correction in calibration and application [J]. *Econ. Geol.*, 85:408-411.
- Buchholz P and Oberthur T. 2007. Multistage Au-As-Sb mineralization and crustal-scale fluid evolution in the Kwekwe District, Midlands Greenstone belt, Zimbabwe: A combined geochemical, mineralogical, stable isotope, and fluid inclusion study[J]. *Econ. Geol.*, 102:347-378.
- Candela P A. 1997. A review of shallow, ore-related granites: Texture, volatiles and ore metal[J]. *Journal of Petrology*, 38:1619-1633.
- Cathelineau M and Nieva D. 1985. A chlorite solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 91:235-244.
- Cathelineau M. 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature[J]. *Clay Minerals*, 23:471-485.
- Cathelineau M, Boiron M C, Holloeger P, Marion P and Denis M. 1989. Gold in arsenopyrites, crystal chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition[J]. *Economic Geology (Monograph)*, 6:328-341.
- Cepedal A, Fuertes-Fuente M, Martin-Izard A, Gonzalez-Nistal S and Rodriguez-Pevida L. 2006. Tellurides, selenides and Bi-mineral assemblages from the Rio Narcea Gold Belt, Asturias, Spain: Genetic implications in Cu-Au and Au skarns [J]. *Mineralogy and Petrology*, 87:277-304.
- Chen D X, Zhou L Y and Li F L. 1986. The study of physico-chemical conditions of mineralization of Ag-Pb ore deposit in Yindongzi, Shanxi Province [J]. *Earth Science*, 11:367-374 (in Chinese with English abstract).
- Choi S G and Youm S J. 2000. Composition variation of arsenopyrite and fluid evolution at the Ulsan deposit, southeastern Korea: A low-sulfidation porphyry system[J]. *The Canadian Mineralogist*, 38:567-583.
- Christie A B, Simpson M P and Brathwaite R L. 2007. Epithermal Au-Ag and related deposits of the Hauraki goldfield, Coromandel volcanic zone, New Zealand [J]. *Econ. Geol.*, 102:785-816.
- Ciobanu C L, Cook N J and Pring A. 2005. Bismuth tellurides as gold scavengers [A]. In: Mao J W and Bierlein, eds. *Mineral deposit research: Meeting the global challenge* [C]. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1383-1386.
- Ciobanu C L, Cook N J, Damian F and Damian G. 2006. An example from Alpine shear-remobilizates in the Highis Massif, Romania [J]. *Mineralogy and Petrology*, 87:351-384.
- Ciobanu C L, Cook N J, Pring A, Brugger J, Danyushevsky L V and Shimizu M. 2009. 'Invisible gold' in bismuth chalcogenides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73:1970-1999.
- Cole A, Wilkinson J J, Halls C and Serenko T J. 2000. Geological characteristics, tectonic setting and preliminary interpretations of the Jilau gold-quartz vein deposit, Tajikistan [J]. *Mineralium deposita*, 35:600-618.
- Cook N L and Ciobanu C L. 2004. Bismuth tellurides and sulphosalts from the Larga hydrothermal system, Metaliferi Mts., Romania: Paragenesis and genetic significance [J]. *Mineralogical Magazine*, 68:301-321.
- Cooke D R, Hollings P and Walshe J L. 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls [J]. *Econ. Geol.*, 100:801-818.
- Czamaske G K. 1974. The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite-pyrite-bornite sulfur fugacity buffer [J]. *Econ. Geol.*, 69:1328-1334.
- Davies A G, Cooke D R, Gemmell J B and Simpson K A. 2008a. Diatreme breccias at the Kelian gold mine, Kalimantan, Indonesia: Precursors to epithermal gold mineralization [J]. *Econ. Geol.*, 103:689-716.
- Davies A G, Cooke D R, Gemmell J B, Leeuwen T, Cesare P and Hartshorn G. 2008b. Hydrothermal breccias and veins at the Kelian gold mine, Kalimantan, Indonesia: Genesis of a large epithermal gold deposit [J]. *Econ. Geol.*, 103:717-757.
- Demange M, Pascal M L, Rimbault L, Armand J, Forette M C, Serment R and Touil A. 2006. The Salsigne Au-As-Bi-Ag-Cu deposit, France [J]. *Econ. Geol.*, 101:199-234.
- Ding C G, Zhang S G, Ma C and Xu Z F. 2009. Genetic mineralogical properties of sphalerite and discussions on its geobarometer application in skarn ore deposits in middle Ningzhen region [J]. *Journal of*

- Geology, 33 : 124-129 (in Chinese with English abstract).
- Douglas N, Mavrogenes J, Hack A and England R. 2000. The liquid bismuth collector model : An alternative gold deposition mechanism. In : Understanding planet earth ; searching for a sustainable future ; on the starting blocks of the third millennium [J]. Geological Society of Australia, 59 : 135.
- Gammons C H and Williams-Jones A E. 1995. The solubility of Au-Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solutions at 300°C : New data on the stability of Au(I) chloride complexes in hydrothermal fluids [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(17) : 3453-3468.
- Gammons C H, Yu Y M and Williams-Jones A E. 1997. The disproportionations of gold (I) chloride complexes at 24 to 200°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(10) : 1971-1983.
- Gibert F, Pascal M L and Pichavant M. 1998. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions : Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold (AuHSO) at 350-450°C and 500 bars [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(17) : 2931-2947.
- God R and Zemann J. 2000. Native arsenic-realgars mineralization in marbles from Saualpe, Carinthia, Australia [J]. Mineralogy and Petrology, 70 : 37-53.
- Halter W E, Pettke T and Heinrich C A. 2002. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits [J]. Science, 296 : 1844-1846.
- Harris A C, Kamenetsky V S, White N C, Achterbergh E and Ryan C G. 2003. Melt inclusions in veins : Linking magmas and porphyry Cu deposits [J]. Science, 302 : 2109-2111.
- Hayashi K and Ohmoto H. 1991. Solubility of gold in NaCl- and H₂S-bearing aqueous solutions at 250-350°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(8) : 2111-2126.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits [J]. Nature, 370 : 519-527.
- Heinrich C A and Eadington P J. 1986. Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits [J]. Econ. Geol., 81 : 511-522.
- Heinrich C A, Gunther D, Audetat A, Ulrich T and Frischknecht R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions [J]. Geology, 27 : 755-758.
- Hutchison M N and Scott S D. 1981. Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system [J]. Econ. Geol., 76 : 143-153.
- Ilchik R P and Barton M D. 1997. An amagmatic origin of carlin-type gold deposits [J]. Econ. Geol., 92 : 269-288.
- Jowett E C. 1991. Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chalorite geothermometer [C]. Geological Association of Canada, Annual Meeting, Toronto, Abstract, 16 : 62.
- Kamenov G D, Saunders J A, Hames W E and Unger D L. 2007. Mafic magmas as sources for gold in Middle Miocene epithermal deposits of the Northern Great Basin, United State : Evidence from Pb isotope compositions of native gold [J]. Econ. Geol., 102 : 1191-1195.
- Kesler S E, Riciputi L C and Ye Z J. 2005. Evidence for a magmatic origin for Carlin-type gold deposits : Isotopic composition of sulfur in the Betze-Post-Screamer deposit, Nevada, USA [J]. Mineralium Deposita, 40 : 127-136.
- Kretschmar U and Scott S D. 1976. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application [J]. Canadian Mineralogist, 14 : 364-386.
- Landtwing M R, Heinrich C A, Pettke T, Halter W E, Redmond P B, Einaudi M T and Kunze K. 2005. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids : The Bingham porphyry [J]. Earth and Planetary Science Letters, 235 : 229-243.
- Liu J J, Yang D, Liu J M, Liu Z J, Yang Y, Mao G J and Zheng M H. 2007. Mineralogical characteristics of native arsenic and tracing the metallogenic physicochemical condition in Carlin-type gold deposit [J]. Earth Science Frontier, 14 : 158-166 (in Chinese with English abstract).
- Loucks R R and Mavrogenes J A. 1999. Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions [J]. Science, 284 : 2159-2163.
- Lowenstern J B. 1994. Dissolved volatile concentrations in an ore-forming magma [J]. Geology, 22 : 893-896.
- Lusk J and Ford C E. 1978. Experimental extension of the sphalerite geobarometer to 10 kbar [J]. American Mineralogist, 63 : 516-519.
- Mann A W. 1984. Mobility of gold and silver in lateritic weather profiles : Some observations from Western Australia [J]. Econ. Geol., 79 : 38-49.
- Muller D, Kaminski K, Uhlig S, Graupner T, Herzig P M and Hunt S. 2002. The transition from porphyry- to epithermal-style gold mineralization at Ladolam, Lihir Island, Papua New Guinea : A reconnaissance study [J]. Mineralium Deposita, 37 : 61-74.
- Oberthur T and Weiser T. 2008. Gold-bismuth-telluride-sulphide assemblages at the Viceroy mine, Harare-Bindura-Shamva greenstone belt, Zimbabwe [J]. Mineralogical Magazine, 72 : 953-970.
- Okamoto H and Massalski T B. 1983. The Au-Bi (gold-bismuth) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 4 : 401-407.
- Piantone P, Wu X and Touray J. 1994. Zoned hydrothermal alteration and genesis of the gold deposit at Le Chatelet (French Massif) [J]. Econ. Geol., 89 : 757-777.
- Pope J G, McConchie D M, Clark M D and Brown K L. 2004. Diurnal variations in the chemistry of geothermal fluids after discharge, Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand [J]. Chemical Geology, 203 : 253-272.
- Pope J G, Brown K L and McConchie D M. 2005. Gold concentrations in springs at Waiotapu, New Zealand : Implications for precious

- metal deposition in geothermal systems [J]. *Econ. Geol.* , 100 : 677-687.
- Pudack C , Halter W E , Heinrich C A and Pettke T. 2009. Evolution of magmatic vapor to gold-rich epithermal liquid : The porphyry to epithermal transition at Nevadita de Famatina , Northwest Argentina [J]. *Econ. Geol.* , 104 : 449-477.
- Reich M , Kesler S E , Utsunomiya S , Palenik C S , Chrysosoulis S L and Ewing R C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 69 : 2781-2796.
- Renders P J and Seward T M. 1989. The adsorption of thio gold (I) complexes by amorphous As_2S_3 and Sb_2S_3 at 25 and 90°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 53 : 255-267.
- Rose A W and Burt D M. 1979. Hydrothermal alteration [A]. In : Barnes H L , ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* [C]. New York : Wiley-Interscience Publication. 173-228.
- Scott S D and Barnes H L. 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry [J]. *Econ. Geol.* , 66 : 653-669.
- Scott S D. 1973. Experimental calibration of the sphalerite geobarometer [J]. *Econ. Geol.* , 68 : 466-474.
- Scott S D. 1983. Chemical behavior of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments [J]. *Mineralogical Magazine* , 47 : 427-435.
- Seward T M. 1973. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 37 (3) : 379-399.
- Seward T M. 1991. The hydrothermal geochemistry of gold [A]. In : Foster R P , ed. *Gold metallogeny and exploration* [C]. Glasgow : Blackie and Son. 37-62.
- Sharp Z D , Essene E J and Kelly W C. 1985. A re-examination of the arsenopyrite geothermometer : Pressure considerations and applications to natural assemblages [J]. *Canadian Mineralogist* , 23 : 517-534.
- Shenberger D M and Barnes H L. 1989. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 53 (2) : 269-278.
- Sherlock R L , Tosdal R M , Lehrman N J , Graney J R , Losh S , Jowett E C and Kesler S E. 1995. Origin of the McLaughlin mine sheeted vein complex : Metal zoning , fluid inclusion , and isotopic evidence [J]. *Econ. Geol.* , 90 : 2156-2181.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems [J]. *Econ. Geol.* , 105 : 3-41.
- Simon G , Kesler S E and Chrysosoulis S. 1999a. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite , Twin Creeks , Nevada : Implications for deposition of gold in carlin-type deposits [J]. *Econ. Geol.* , 94 : 405-422.
- Simon G , Huang H , Penner-Hahn J E , Kesler S E and Kao L S. 1999b. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite [J]. *American Mineralogist* , 84 : 1071-1079.
- Simon A C , Pettke T , Candela P A , Piccoli P M and Heinrich C A. 2003. Experimental determination of Au solubility in rhyolite melt and magnetite : Constraints on magmatic Au budgets [J]. *American Mineralogist* , 88 : 1644-1651.
- Simon A C , Candela P A , Piccoli P M , Mengason M and Englander L. 2008. The effect of crystal-melt partitioning on the budgets of Cu , Au , and Ag [J]. *American Mineralogist* , 93 : 1437-1448.
- Simmons S F and Brown K L. 2007. The flux of gold and related metals through a volcanic arc , Taupo Volcanic Zone , New Zealand [J]. *The Geological Society of America* , 35 : 1099-1102.
- Sisson T W. 2003. Native gold in a Hawaiian alkalic magma [J]. *Econ. Geol.* , 98 : 643-648.
- So C S and Yun S T. 1997. Jurassic mesothermal gold mineralization of the Samhwanghak Mine , Youngdong Area , Republic of Korea : Constraints on hydrothermal fluid geochemistry [J]. *Econ. Geol.* , 92 : 60-80.
- Sun W D , Arculus R J , Kamenetsky V S and Binns R A. 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas promoted by magnetite crystallization [J]. *Nature* , 431 : 975-977.
- Taylor H P. 1979. Oxygen and hydrogen isotope relations in hydrothermal ore deposits [A]. In : Barnes H L , ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* [C]. New York : Wiley , p. 236-277.
- Timon S M , Moro M C and Cembranos M L. 2009. Mineralogical and physicochemical evolution of the Los Santos scheelite skarn , Salamanca , NW Spain [J]. *Econ. Geol.* , 104 : 961-995.
- Tomkins A G. 2001. Redistribution of gold within arsenopyrite and lollingite during pro and retrograde metamorphism : Application to timing of mineralization [J]. *Econ. Geol.* , 96 : 525-534.
- Tooth B , Brugger J , Ciobanu C and Liu W H. 2008. Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids [J]. *Geology* , 36 (10) : 815-818.
- Tormanen T O and Koski R A. 2005. Gold enrichment and the Bi-Au association in pyrrhotite-rich massive sulfide deposits , Escanaba Trough , Southern Gorda Ridge [J]. *Econ. Geol.* , 100 : 1135-1150.
- Tosdal R M , Cline J S , Fanning C M and Wooden J L. 2003. Lead in the Getchell-Turquoise Ridge Carlin-type gold deposits from the perspective of potential igneous and sedimentary rock sources in Northern Nevada : Implications for fluid and metal source [J]. *Econ. Geol.* , 98 : 1198-1211.
- Ulrich T , Gunther D and Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. *Nature* , 399 : 676-679.
- Webster J G. 1986. The solubility of gold and silver in the system Au-Ag-S-O₂-H₂O at 25°C and 1 atm [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 50 (9) : 1839-1845.
- Wells J D and Mullens T E. 1973. Gold-bearing arsenian pyrite determined by microprobe analysis , Cortez and Carlin gold mine , Nevada

- da[J]. *Econ. Geol.* , 68 : 187-201.
- Widler A M and Seward T M. 2002. The adsorption of gold(I) hydro-sulphide complexes by iron sulphide surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 66 : 383-402.
- Williams-Jones A E and Normand C. 1997. Controls of mineral parageneses in the system Fe-Sb-S-Cl[J]. *Econ. Geol.* , 92 : 308-324.
- Williams-Jones A E , Bowell R J and Migdisov A A. 2009. Gold in solution[J]. *Element* , 5 : 281-287.
- Wood S A and Samson I M. 1998. Solubility of ore minerals and complexations of ore metals in hydrothermal solutions[A]. In : Richards J and Larson P , eds. *Techniques in hydrothermal ore deposits geology*[C]. *Reviews in Economic Geology* , 33-80.
- Zacharias J , Paterova B and Pudilova M. 2009. Mineralogy , fluid inclusion , and stable isotope constraints on the genesis of Roudny Au-Ag deposit , Bohemian Massif[J]. *Econ. Geol.* , 104 : 53-72.
- Zhang Z C , Mao J W , Wang F S and Pirajno F. 2006. Native gold and native copper grains enclosed by olivine phenocrysts in a picrite lava of the Emeishan large igneous province , SW China[J]. *American Mineralogist* , 91 : 1178-1183.
- Zheng B , An F and Zhu Y F. 2009. Native bismuth found in Baogutu gold deposit and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica* , 25 : 1426-1436 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y F , Zeng Y S and Jiang N. 2001. Geochemistry of the ore-forming fluids in gold deposits from the Taihang Mountains , Northern China[J]. *International Geology Review* , 43 : 457-473.

附中文参考文献

- 安 芳,朱永峰. 2007. 新疆哈图金矿蚀变岩型矿体地质和地球化学研究[J]. *矿床地质* , 26 : 621-633.
- 陈德兴,周乐尧,李方林. 1986. 陕西柞水银铜子银铅矿床成矿物理化学条件研究[J]. *地球科学* , 11 : 367-374.
- 丁存根,张术根,马 春,徐忠发. 2009. 宁镇中段矽卡岩型矿床的闪锌矿及其地质压力计应用讨论[J]. *地质学刊* , 33 : 124-129.
- 刘家军,杨 丹,刘建明,柳振江,杨 艳,毛光剑,郑明华. 2007. 卡林型金矿床中自然砷的特征与成矿物理化学条件示踪[J]. *地学前缘* , 14(5) : 158-166.
- 郑 波,安 芳,朱永峰. 2009. 包古图金矿中发现的自然铋及其找矿勘探意义[J]. *岩石学报* , 25 : 1426-1436.