

文章编号 10258-7106 (2009) 05-0539-19

滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究*

陈懋弘^{1,2}, 毛景文^{1,2}, 陈振宇², 章伟¹

(1 中国地质大学, 北京 100083 ; 2 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘 要 滇黔桂“金三角”卡林型金矿不同矿床亚类的典型矿床硫化物显微镜下观察和电子探针显微分析(EPMA)表明, 含砷黄铁矿和毒砂是主要的载金矿物。载金黄铁矿主要以环带状含砷黄铁矿、细粒自形含砷黄铁矿为主。环带状黄铁矿核部贫 As、Au, 富 S、Fe, 而环带则相反, 且 Au 与 As 具有正相关关系。核部贫 As 的黄铁矿成因复杂, 既有成矿早阶段的热液成因, 又有受热液蚀变交代的沉积成因。核部和环带是不同成矿阶段的产物。元素的相关关系表明环带中 As 主要取代 S 的位置。多环带的特点还表明, 热液活动是脉动式的, 含矿流体化学成分也是在不断变化的。不论是核部还是环带, 均有 Au 含量高检出限的测点, 但环带是主要的载金部位。细粒含砷黄铁矿为均质结构, 具有高 As、Au, 低 S、Fe 的特点, 类似环带状黄铁矿的环带特征, 推测与富砷环带是同期热液活动形成的。毒砂-黄铁矿集合体中的黄铁矿分为环带结构和均质结构 2 种, 并分别具有上述 2 种黄铁矿的特点。载金毒砂可以细分为 3 个世代, 具均质结构, 热液成因。各世代毒砂 Au 含量均有高出检出限的测点, 同时 Au、As、S、Fe 的含量变化不大, 均为主成矿阶段的产物。载金矿物的结晶顺序为: 贫砷的沉积成因或早阶段热液成因黄铁矿→富砷的细粒黄铁矿颗粒和富砷黄铁矿环带→毒砂。黄铁矿和毒砂中的 Au 在 EPMA 微束的分辨率下均显示分布是不均匀的, 环带状黄铁矿中 Au 元素图出现的均匀结构可能为一种假象, 说明金主要以“不可见”的纳米级超显微包裹金形式存在, 少量为“不可见”晶格金和微米级显微“可见金”。整个滇黔桂“金三角”卡林型金矿不同亚类矿床之间的载金矿物特征和金的赋存状态没有本质区别, 说明它们具有相同的成矿作用过程和成矿背景。

关键词 地质学, 含砷黄铁矿, 毒砂, 金的赋存状态, 卡林型金矿, 滇黔桂“金三角”

中图分类号: P618.51

文献标志码: A

Mineralogy of arsenian pyrites and arsenopyrites of Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi “golden triangle” area, southwestern China

CHEN MaoHong^{1,2}, MAO JingWen^{1,2}, CHEN ZhenYu² and ZHANG Wei¹

(1 China University of Geosciences, Beijing 100083, China ; 2 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China)

Abstract

Petrographic observations and electron-probe micro-analysis (EPMA) of sulfides from different subclasses of typical Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi “golden triangle” area show that both arsenian pyrites and arsenopyrites are major gold-bearing minerals. Gold-bearing pyrites are dominated by zoned arsenic pyrites and fine-grained euhedral arsenian pyrites. Zoned arsenian pyrites are characteristics by As-poor and S, Fe-rich cores mantled by later-formed As-rich and S, Fe-poor rims, and there is a positive correlation between Au and As. Pyrites with As-poor cores have complex origin, with some being hydrothermal pyrites pre-

* 本文得到“中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金”(K2007-1-2)、“中国博士后科学基金”(20080430456)和“国家重点基础研究发展计划”(973 计划)(2007CB411407)的联合资助

第一作者简介 陈懋弘, 男, 1971 年生, 在站博士后, 副研究员, 矿床学专业。Email: mhchen666@163.com

收稿日期 2009-02-23 ; 改回日期 2009-03-17。李岩编辑。

precipitated in the early metallogenic stage and the others being syngenetic pyrites altered by hydrothermal fluid. Core pyrite and rim pyrite were formed in different metallogenic stages. The correlation between element contents indicates S was replaced by As in rims. The characteristics of multi-rims suggest that the hydrothermal fluid acted pulsatorily and the components of hydrothermal fluid varied constantly. Even if Au of some analytical spots from the cores exceeds the detection limit, rims can serve as the primary gold-bearing location. The fine-grained euhedral arsenian pyrites with homogeneous texture are similar to the rims of zoned pyrite with characteristics of high As, Au and low S, Fe, indicating that the As-rich mantles of zoned pyrite were probably formed synchronously with the As-rich tiny euhedral arsenian pyrite. The pyrites from the aggregation of pyrite-arsenopyrite are classified into two groups, which are of zoned texture and homogeneous texture and have the characteristics of the above two types of pyrites respectively. Arsenopyrites are subdivided into three generations, all having homogeneous texture and belonging to hydrothermal precipitation. There are some analytical spots from every generation whose Au exceeds the detection limit and whose contents of Au, As, S, Fe are different insignificantly in different generations, indicating they were deposited in the main metallogenic stage. The arsenopyrites have higher Au abundances than pyrites in the aggregation of pyrite-arsenopyrite. The precipitation order of gold-bearing sulfides is as follows: As-poor sedimentary pyrites or early metallogenic stage pyrites $\rightarrow$ As-rich zoned arsenian pyrites and fine-grained euhedral arsenian pyrites $\rightarrow$ arsenopyrites. The distribution of Au in all types of pyrites and all generations of arsenopyrites is heterogeneous under the resolution of EPMA microbeam, and the homogeneous texture of Au map from zoned arsenic pyrites is likely to be a pseudomorph. The major modes of occurrence for gold are "invisible" nanometer-size sub-microscopic inclusion gold grains, with minor ones being "invisible" lattice gold and "visible" micrometer-size microscopic native gold. The gold-bearing minerals and the gold modes of occurrence have no essential difference in different subclasses of Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi "golden triangle" area, suggesting that they had the same ore-forming process and setting.

Key words: geology, arsenian pyrites, arsenopyrites, gold occurrence, Carlin-type gold deposit, Yunnan-Guizhou-Guangxi "golden triangle" area

大量的研究表明,卡林型金矿原生矿石中主要载金矿物是含砷黄铁矿,其次是毒砂,金以“不可见金”形式赋存于载金矿物中(Bowell et al., 1999; Simon et al., 1999; Palenik et al., 2004; Reich et al., 2005; Cline et al., 2005; 张复新等, 1999)。滇黔桂“金三角”的主要矿床,如黔西南的板其(叶先贤等, 1994)、丫他(朱笑青等, 2000)、烂泥沟(吴秀群, 1992)、紫木幽(王立全等, 1999)、水银洞(刘建中等, 2007; 张弘等, 2008; Su et al., 2008)、桂西北的高龙、金牙等矿床(李凡庆等, 1995; 李福春等, 1996)均进行过金的赋存状态等方面的研究,大多得出了基本相同的结论,但也有部分矿床不同的研究者得出完全不同的结论。例如水银洞金矿,刘建中等(2007)认为金在砷黄铁矿环带中以亚微米至纳米级的颗粒状不均匀分布,而张弘等(2008)则认为 Au 以晶格金进入含砷黄铁矿的结构。目前人们对载金矿物的类型和特征的认识基本达成了共识,但对于是否存在可见金,以及“不可见金”究竟是以显微-超显微颗粒金存在,还是以固溶体或晶格金形式存在等问题一直存在争论(王玉明等, 1996; 李九玲等, 2002)。鉴于前人一般以单一矿床为研究对象,为了系统地了解整个滇黔桂“金三角”卡林型金矿载金矿物的特点和金的赋存状态,本文重点对该矿集区不同矿床亚类中典型矿床的含砷黄铁矿和毒砂进行了统一的对比研究,以确定是否存在可见金,以及“不可见金”的形式,为今后进一步提高该类型金矿的选冶技术及正确认识卡林型金矿的成矿作用过程提供基础资料。

为便于讨论,本文将“不可见金”定义为高倍显微镜下不能发现的金。“不可见金”又可细分为 2 种:一种是以微米

(μm)或纳米(nm)级颗粒存在的,称之为“显微金”,或者是小于几纳米的更细小颗粒金,称为“次显微金”;另外一种则是以固溶体或者晶格金形式存在。

1 滇黔桂“金三角”卡林型金矿主要地质特征

滇黔桂“金三角”处于贵州、云南和广西三省区的接壤地带(图 1),是中国著名的卡林型金矿矿集区之一。区内已发现的矿床、矿点近百个,其中超大型矿床(Au 储量 $\geq 100 \text{ t}$)1 个(贵州烂泥沟),大型矿床(Au 储量 $20 \sim 100 \text{ t}$)7 个,其余均为中小型矿床或矿点,目前已查明的资源储量超过 500 t。

由于受区域成构造背景的制约,区内矿床具有成带分布的特点。表现为以黔西南坡坪逆冲推覆构造为界,南东的右江盆地内部矿床绕孤立台地成环状分布,而北西的扬子被动大陆边缘则沿大型背斜核部线状分布。

滇黔桂“金三角”卡林型金矿按容矿岩石不同可进一步细分为含钙陆源碎屑岩型、不纯碳酸盐岩型和火山(碎屑)岩型等 3 个亚类。

含钙陆源碎屑岩型亚类广布于右江盆地内部,主要沿孤立碳酸盐岩台地周缘分布。赋矿地层以中三叠统边阳组(T_2by)、许满组(T_2xm)、板纳组(T_2b)和百逢组(T_2bf)为主,容矿岩石为浊积岩系中的钙质细砂岩、粉砂岩及粘土岩。矿体多呈高角度陡立状产于断层破碎带中,或赋存于不同方向断裂的交汇处,呈大透镜状或脉状产出。典型矿床如贵州的烂泥沟、板其、丫他金矿,广西的高龙、金牙金矿,云南的堂上、

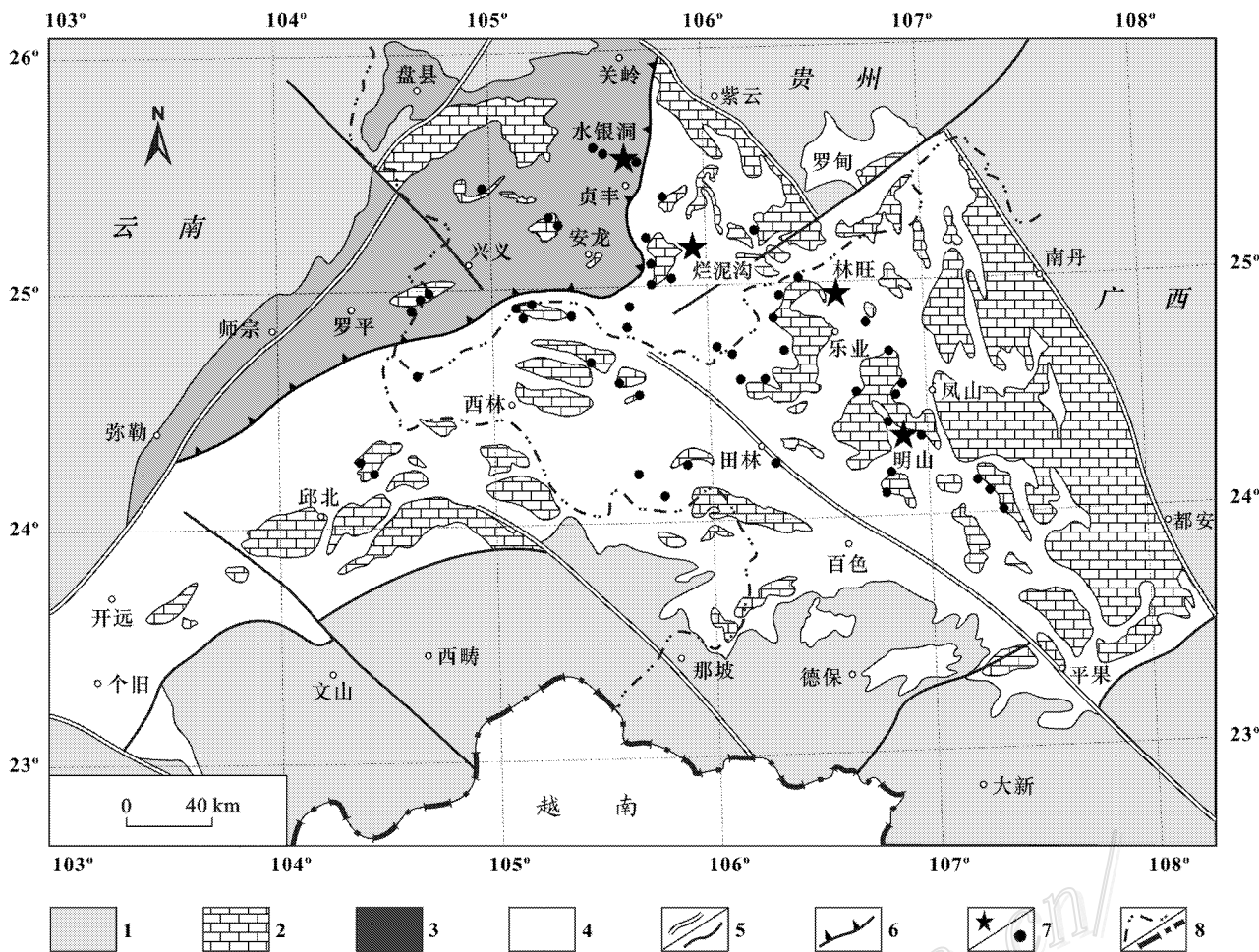


图 1 滇黔桂“金三角”卡林型金矿分布图

1—前三叠系; 2—晚古生代孤立碳酸盐岩台地; 3—三叠系台地相碳酸盐岩; 4—三叠系盆地相浊积岩; 5—区域大断层/一般断层;
6—逆冲推覆构造; 7—采样金矿床/其他金矿床; 8—省界/国界

Fig. 1 Sketch map showing the distribution of Carlin-type gold deposits in Guizhou-Yunnan-Guangxi "Golden Triangle" area

1—Pre-Triassic; 2—Late Paleozoic carbonate rock of isolated platform; 3—Triassic carbonate rock of platform phase; 4—Triassic turbidite of basin phase; 5—Regional fault/fault; 6—Nappe structure; 7—Sampled gold deposit/other gold deposit;

8—Province boundary/National boundary

那能金矿等。

不纯碳酸盐岩型亚类主要分布于扬子被动大陆边缘的黔西南地区, 已知有灰家堡矿田(包含紫木幽大型和水银洞大型金矿)及戈塘矿田等。右江盆地内部孤立碳酸盐岩台地上产于不同时代不整合面上的矿床(如桂西的隆或、果提、板利金矿)也大致可以归于此类型。矿体位于大型背斜核部, 大致沿上、下二叠统平行不整合面之间的区域性滑脱面顺层分布, 主要赋矿层位为大厂组(P_2d)、龙潭组(P_2l)至夜郎组第一段(T_{1y})不纯碳酸盐岩(泥质灰岩以及生物碎屑灰岩)。矿床呈现典型的“三层楼”模式(王砚耕等, 1995)。

火山(碎屑)岩型亚类又可细分为 2 小类, 其中以二叠系基性熔岩、凝灰岩为主岩的凝灰岩型小类分布于矿集区西北部的扬子陆块峨眉山玄武岩尖灭地区, 已知有泥堡矿田、莲花

山矿田(刘巽锋等, 2001)。赋矿层位为茅口灰岩顶部上覆的峨眉山玄武岩第一段($P_2\beta^1$)。容矿岩石为玄武质凝灰岩、粘土质凝灰岩、凝灰质火山角砾岩、沉凝灰岩等, 矿体受北东向逆(冲)断裂及背斜轴部控制, 矿体形态既有脉状、透镜状, 也有层状及似层状。另一种为以三叠系中酸性熔岩、凝灰岩为主岩的熔岩型小类, 分布在矿集区南东边缘的凭祥市一带(黄启勋等, 1998)。矿床主要分布在凭祥-东门大断裂旁侧的次级断层上, 赋矿层位和含矿围岩为下三叠统北泗组中酸性火山岩, 包括英安岩、流纹岩及沉凝灰岩等。矿体赋存于高角度断裂带的压碎熔岩中。

上述矿床若按矿体的产状划分, 则可归纳为断控型(切层)和层控型(顺层)2 类。

滇黔桂“金三角”卡林型金矿尽管各矿床容矿岩石、赋矿

层位和矿体产状不同,但它们在矿化蚀变特征和成矿物理化学条件上是基本一致的,反映出具有相同的成矿作用过程 (Hu et al. 2002)。

2 样品特征和测试方法

2.1 样品位置和矿石特征

针对滇黔桂“金三角”卡林型金矿的不同矿床亚类,分别挑选断裂控矿的含钙陆源碎屑岩型矿床(贵州烂泥沟金矿)和层位控矿的不纯碳酸盐岩型矿床(贵州水银洞金矿)进行载金矿物的矿物学研究。同时,考虑到桂西明山金矿是唯一一个与燕山期岩浆岩空间上相关的矿床,而桂西林旺金矿是近年新发现的中型矿床,具有层控和断控的双重特点,也同时采样进行对比研究。各矿床在矿集区中的位置见图 1。

烂泥沟金矿是滇黔桂“金三角”目前已知最大的矿床,资源储量超过 150 t (Sino Gold Mining Limited, 2008)。矿床位于赖子山碳酸盐岩孤立台地边缘,矿体呈脉状或板状赋存于高角度的北西向 F_3 断层,以及 F_3 与北东向断层 F_2 的交接位置,赋矿层位为中三叠统边阳组、许满组,容矿岩石为钙质砂岩夹泥岩。矿床特征详见罗孝桓(1993)和陈懋弘(2007)的文章。除 LNG-5 样品位于冗半矿段以外,其余 4 个样品均采于磺厂沟矿段露采剥离的 F_3 主矿体上。黄铁矿主要为浸染状分布的环带状黄铁矿、细粒自形黄铁矿(图 2 中的 LNG0106)以及毒砂-黄铁矿集合体中的黄铁矿(图 2 中的 LNG2)。毒砂只有一个世代,大部分为浸染状分布(图 2 中的 LNG4-1, LNG5),少部分组成毒砂-黄铁矿集合体中的放射状毒砂(图 2 中的 LNG2)。

水银洞金矿是滇黔桂“金三角”目前已知最大的层状矿床,资源储量达到大型(刘建中等, 2006)。矿床位于近东西向灰家堡背斜轴部高点,赋矿层位为二叠系龙潭组,容矿岩石为生物碎屑灰岩,局部夹凝灰质。矿体顺岩层呈层状、似层状产出,根据矿体在龙潭组中的位置,可分为 3 层矿体,组成典型的“多层楼”样式。矿床特征详见刘建中等(2006)。样品采于井下巷道揭露的矿体中。黄铁矿除浸染状分布的环带状黄铁矿(图 2 中的 SYD9-1)、细粒自形黄铁矿以及毒砂-黄铁矿集合体中的黄铁矿外,还存在草莓状黄铁矿。毒砂也是只有一个世代,大部分为浸染状分布,少部分组成毒砂-黄铁矿集合体中的放射状毒砂(图 2 中的 SYD8 和 SYD9-2)。

明山金矿是该区唯一一个与燕山期岩浆岩空间上相关的矿床,资源储量达到大型(王立德, 1998)。矿床位于巴合碳酸盐岩孤立台地南西翼,矿体主要赋存于北西西向 F_1 断层中,赋矿层位为中三叠统百逢组,容矿岩石为钙质砂岩夹泥岩。矿床特征详见王立德(1998)和黄永全等(2001)。样品采于井下巷道揭露的矿体中。黄铁矿主要为浸染状分布的环带状黄铁矿(图 2 中的 MS4-2-1, MS21-1)和细粒自形黄铁矿。毒砂可分为 3 个世代,第一世代为浸染状分布的毒砂,第二世代为充填于石英脉中的粒度较粗的毒砂(图 2 中的 MS4-1-

1),第三世代为粒度较细的脉状毒砂,切割第二世代的毒砂-石英脉(图 2 中的 MS4-2-1)。

林旺金矿是近年新发现的中型矿床。矿床位于乐业碳酸盐岩孤立台地东缘,矿体主要赋存于近南北向的 F_1 断层及其上盘褶皱地层中,赋矿层位为中三叠统百逢组,容矿岩石为钙质砂岩夹泥岩。样品主要采于露采剥离的 F_1 主矿体上。黄铁矿主要为浸染状分布的环带状黄铁矿(图 2 中的 LW014, LW007-6)和细粒自形黄铁矿。毒砂只有一个世代,为粒度较粗的浸染状分布的毒砂(图 2 中的 LW102, LW021)。

各样品的采样位置及简要特征见表 1。

2.2 测试方法

将岩石样品磨制成长 46 mm 的抛光光片,先在普通光学显微镜下观察并确定待测矿物,然后将光片喷上碳层,放到电子探针显微分析仪的样品室中,对目标矿物进行 EPMA 测试。

前 2 个样品(LNG0105 和 LNG0106)送澳大利亚阿德雷德大学(University of Adelaide, South Australia)进行 EPMA 分析,仪器型号为 CAMECA SX-51 型,点分析时的测试条件为电压 20 kV,电流 20 nA,分析元素、计数时间和检出限见表 2。其余样品在中国地质科学院矿产资源研究所进行测试,仪器型号为 JEOL JXA-8800R,点分析时的测试条件为电压 20 kV,电流 20 nA,束斑直径 1 μm ,分析元素、计数时间和检出限见表 2。点分析时沿矿物横截面由一端向另一端逐点进行,并对典型矿物进行 S、Fe、As、Au 元素的面分析。

3 黄铁矿 EPMA 分析

3.1 主要元素含量特征

环带黄铁矿及细粒自形黄铁矿分析结果见表 3,环带状黄铁矿元素含量由核部向环带的变化曲线见图 3。

由表 3 可知,各矿床环带状黄铁矿元素含量略有差异,但变化特征是一致的,特点如下:

(1)黄铁矿核部普遍表现为低 As 高 S、Fe。各元素平均含量为 w_{As} 0.19%, w_{S} 53.64%, w_{Fe} 46.78%。将样品 LNG0105 和 LNG0106 分析结果换算成原子数后,均显示矿物的 Fe:S 比值接近黄铁矿(FeS_2)的理论值 1:2(表 4),说明核部矿物为普通黄铁矿。前人研究认为核部黄铁矿为沉积成因黄铁矿(刘建中等, 2007),但本次研究表明 Co/Ni 比值均大于 1,一般为 1.5~3.76,说明这种黄铁矿或者不是沉积成因(一般认为沉积成因黄铁矿 Co/Ni 比值小于 1,王秀璋等, 1992),或者是受到热液蚀变交代的沉积成因黄铁矿。在 15 个测点中有 5 个点的 Au 含量高检出限, w_{Au} 为 0.003%~0.05% 暗示核部也含金。其他微量元素平均含量为 w_{Cu} 0.01%, w_{Ag} 0.01%, w_{Co} 0.06%。

值得注意的是,部分黄铁矿(如 MS4-2-1, MS21-1 和 SYD9-1)核部 As 含量明显偏高,平均 w_{As} 为 2.40%。S 和 Fe 偏低, w_{S} 、 w_{Fe} 平均值分别为 50.84% 和 43.78%; Cu 偏高, w_{Cu} 平均值为 0.14%, 类似环带的测点值 $w_{\text{Co}}/w_{\text{Ni}}$ 比值部分

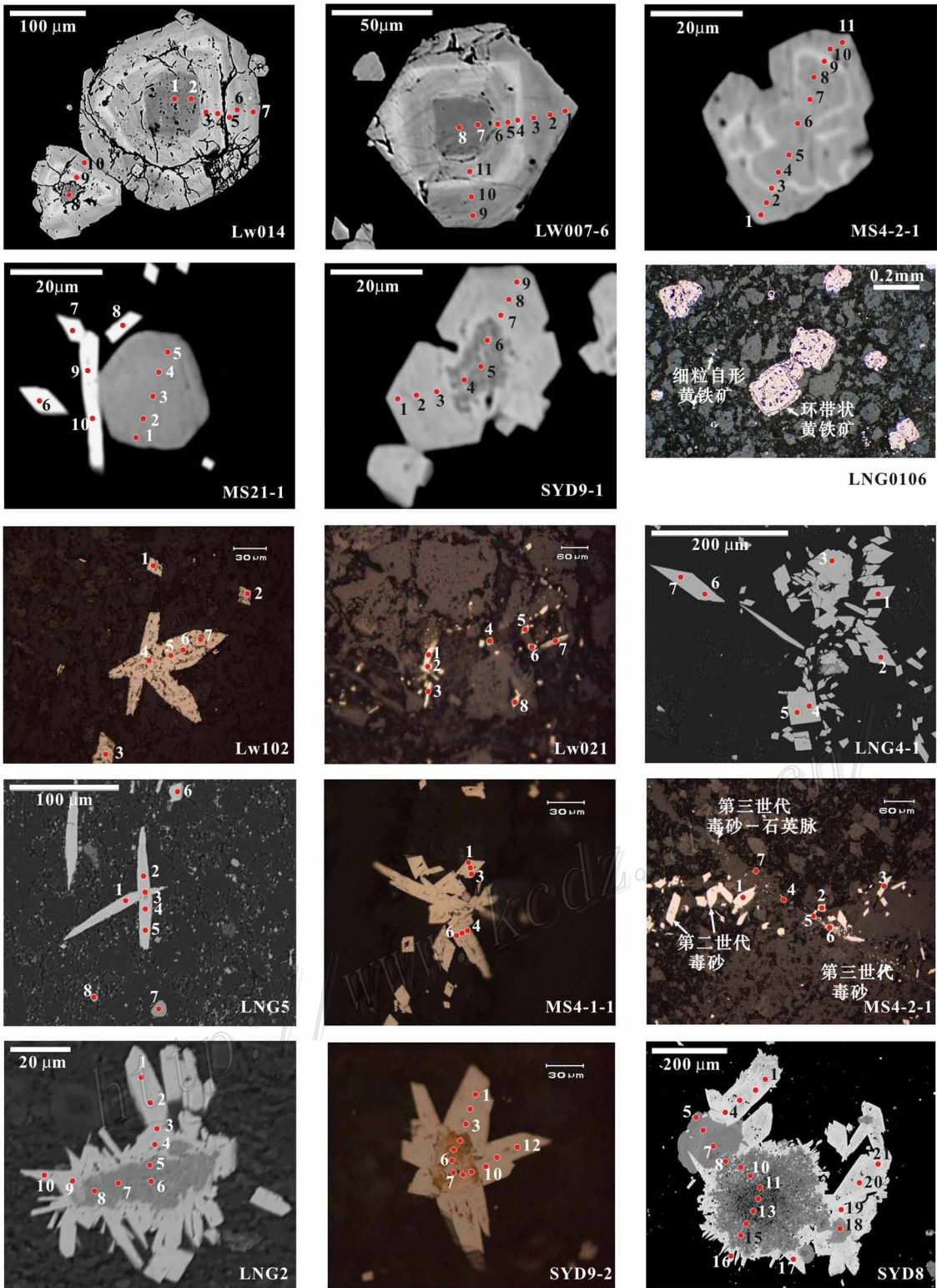


图 2 矿物显微构造及其 EPMA 测点位置

黑白图片为背反射(BSE)照片,彩色图片为单偏光反光显微照片;红色圆点为 EPMA 测点位置,数字代表测点号

Fig. 2 Microstructure of arsenian pyrites and arsenopyrites in samples showing the analyzed spots of EPMA

Black and white pictures are BSE photos, color pictures are reflected plane polarized light photos; Red dots are the location of analyzed spots of EPM, figure represents serial number of analyzed spot

表 1 样品简要特征一览表

Table 1 Summary of characteristics of the samples

矿床名称及地层	样品编号及岩性	样品位置
烂泥沟金矿中三叠统边阳组(T_2by)	LNG0105 蚀变砂岩矿石	F ₃ 矿段 钻孔 LNG0105 96.8 m
	LNG0106 蚀变砂岩矿石	F ₃ 矿段 钻孔 LNG0106 45.4 m
	LNG2 泥质粉砂岩矿石	F ₃ 矿段 660 m 中段北西端
	LNG4-1、LNG4-2 蚀变砂岩	F ₃ 矿段 675 m 中段南东端
	LNG5 粉砂质砂岩	冗半矿段 F ₁₂ 中
水银洞金矿二叠系龙潭组(P_2l^3)	SYD7 白云岩矿石	1 280 m 中段 8-1 采场 矿体底部
	SYD8 白云岩矿石	1 220 m 中段 2 线 2-4 采场 矿体底部
	SYD9-1、SYD9-2 含泥白云岩矿石	1 220 m 中段 4 线距 206 天井 35 m 附近 矿体底部
明山金矿中三叠统百逢组(T_2bf)	MS4-1-1、MS4-2-1、MS4-2-2 泥质粉砂岩	700 m 中段 2 穿 F ₂ 矿体上盘
	MS21-1、MS21-2 粉砂岩夹细砂岩	700 m 中段 8 穿 F ₂ 矿体中
林旺金矿中三叠统百逢组(T_2bf)	LW7-6 硅化砂岩矿石	矿山矿段 1 号露天采场北部 F ₁
	LW14 硅化砂岩矿石	矿山矿段 1 号露天采场中部
	LW21 硅化砂岩矿石	矿山矿段 1 号露天采场中部 F _{1.3}
	LW102 硅化砂岩矿石	矿山矿段 F ₇ 断层中

表 2 含砷黄铁矿和毒砂的 EPMA 测试条件

Table 2 EPMA analytical conditions of arsenian pyrites and arsenopyrites

分析元素	中国地质科学院矿床资源研究所 JEOL JXA-8800R 型仪器			澳大利亚阿德雷德大学 CAMECA SX-51 型仪器		
	峰值计数时间/s	背景计数时间/s	检出限/ 10^{-6}	峰值计数时间/s	背景计数时间/s	检出限/ 10^{-6}
Au	40	20	350	120	20	600
Ag	30	15	80	10	5	1500
As	30	15	250	10	5	1100
S	10	5	70	10	5	600
Fe	10	5	200	10	5	500
Se	30	15	350	10	5	900
Cu	10	5	200	10	5	800
Te	30	15	100	10	5	800
Co	40	20	200	10	5	400
Pb	20	10	600			
Ni	40	20	80			
Bi	20	10	850			
Zn	10	5	200			
Sb	20	10	100			

大于 1 ,部分小于 1 ,反映这种黄铁矿的核部可能是热液成因的早期黄铁矿。

因此 核部黄铁矿成因比较复杂 ,既可能存在早期热液成因 ,也可能存在受成矿期热液蚀变改造的沉积成因。

(2) 中部环带的特征与核部基本相反 ,表现为高 As 低 S 和 Fe。其中 w_{As} 平均 3.26% ,明显比核部高一个数量级 ; w_s 平均 50.82% ; w_{Fe} 平均 45.54%。将样品 LNG0105、LNG0106 的分析结果换算成原子数后 ,显示矿物的 S 原子降低 1% ,但 Fe 原子数基本不变(表 4) ,暗示 As 主要取代 S 的位置。 w_{Co}/w_{Ni} 比值除一个点外 ,其余均大于 1 ,平均 5.11 ,

表明为热液成因。在 15 个测点中有 7 个点的 Au 含量高出检出限 , w_{Au} 为 0.024% ~0.15% ,高值点明显多于核部 ,说明环带是主要的载金部位。 w_{Cu} 平均值 0.11% ,高于核部一个数量级 ,其他微量元素与核部相比变化不大。

(3) 外部环带的特征与中部环带基本类似 ,其中 w_{As} 平均 3.94% ,略高于中部 ; w_s 平均 50.26% ; w_{Fe} 平均 45.13%。 w_{Co}/w_{Ni} 比值平均 2.63。在 24 个测点中有 11 个点的 Au 含量高出检出限 , w_{Au} 为 0.013% ~0.15% ,也反映 Au 在黄铁矿外部环带中明显富集。

(4) 一般来说 ,如果黄铁矿环带多且宽度较大 ,则由核部

表 3 黄铁矿的电子探针(EPMA)点分析结果表($w_B/\%$)
Table 3 EPMA spots analytical results of pyrites($w_B/\%$)

样号及测点位置	测点	Au	As	S	Fe	Se	Ag	Cu	Pb	Ni	Bi	Zn	Sb	Co	Te	总量	Co/Ni**
LW014																	
颗粒 1-核部	1	0	0.17	53.66	46.59	0	0	0.03	0	0.06	0	0.033	0.01	0.09	0	100.64	1.5
颗粒 1-核部	2	0	0.36	53.08	45.95	0	0.006	0.03	0	0.031	0	0	0.01	0.07	0	99.54	2.3
颗粒 1-中环	3	0	5.33	49.36	45.06	0	0	0.053	0	0	0	0.008	0.019	0.077	0	99.91	>1
颗粒 1-中环	4	0.024	4.44	50.10	44.67	0	0	0.006	0	0.01	0	0.002	0.004	0.094	0.01	99.36	9.4
颗粒 1-中环	5	0.05	4.11	50.26	44.84	0	0	0.139	0	0	0	0	0.002	0.07	0.011	99.49	>1
颗粒 1-外环	6	0.019	1.37	52.48	45.84	0	0.004	0.073	0	0.003	0	0	0	0.047	0	99.83	15.7
颗粒 1-外环	7	0	3.22	51.33	45.16	0	0	0.017	0	0.005	0	0	0.01	0.046	0.008	99.8	9.2
颗粒 2-核部	8	0	0.06	53.54	47.04	0	0	0	0	0.021	0	0	0	0.079	0.011	100.75	3.8
颗粒 2-中环	9	0.039	3.43	50.25	45.95	0	0	0.046	0	0.004	0	0	0.002	0.051	0	99.77	12.8
颗粒 2-外环	10	0.093	2.20	51.55	45.89	0	0.001	0.032	0	0.009	0	0.021	0.029	0.079	0.006	99.91	8.8
LW007-6																	
颗粒 1-外环	1	0.003	2.10	52.00	45.62	0	0.005	0.185	0	0.209	0	0.024	0	0.089	0	100.24	0.4
颗粒 1-外环	2	0.013	2.36	51.75	46.41	0	0.01	0.098	0	0	0	0.026	0.007	0.066	0	100.74	>1
颗粒 1-外环	3	0	2.98	50.56	45.41	0	0.002	0.19	0	0.016	0	0	0	0.073	0.01	99.24	4.6
颗粒 1-中环	4	0	6.91	47.93	44.72	0	0.024	0.221	0	0	0	0	0	0.05	0.007	99.86	>1
颗粒 1-中环	5	0.036	3.57	50.55	45.62	0	0	0.055	0	0	0	0	0	0.049	0	99.88	>1
颗粒 1-中环	6	0	3.74	50.16	45.87	0	0.009	0	0	0	0	0.01	0	0.1	0.002	99.89	>1
颗粒 1-核部	7	0.03	0.03	53.59	47.04	0	0.004	0.015	0	0	0	0	0.001	0.068	0.016	100.79	>1
颗粒 2-核部	8	0	0.34	53.41	47.46	0	0	0	0	0.001	0	0	0	0.072	0.001	101.28	72.0
颗粒 2-外环	9	0.035	3.92	49.69	46.10	0	0.013	0.084	0	0.002	0	0.025	0.001	0.075	0	99.95	37.5
颗粒 2-外环	10	0	5.25	48.58	44.96	0	0.014	0.203	0	0.004	0	0	0	0.077	0	99.09	19.3
颗粒 2-中环	11	0	3.73	49.93	45.96	0	0	0.051	0	0	0	0.008	0.011	0.073	0	99.76	>1
MS4-2-1																	
上-外环	1	0.025	3.14	49.62	45.24	0	0	0.207	0	0	0	0.046	0	0.096	0.015	98.39	>1
上-外环	2	0	3.15	50.09	45.40	0	0	0.179	0	0	0	0	0	0.061	0	98.88	>1
上-中环	3	0.069	3.46	50.17	45.16	0	0	0.311	0	0.016	0	0	0.016	0.084	0.005	99.29	5.3
上-内环	4	0	2.38	51.28	45.41	0	0	0.29	0	0	0	0.004	0.004	0.071	0	99.44	>1
上-内环	5	0	2.71	52.21	45.35	0	0	0.145	0	0	0	0	0	0.073	0	100.49	>1
下-内环	6	0	3.59	51.23	45.37	0	0	0.202	0	0	0	0	0	0.053	0.021	100.46	>1
下-内环	7	0	2.78	51.34	45.69	0	0.015	0.076	0	0.013	0	0.048	0.001	0.101	0	100.06	7.8
下-内环	8	0	2.23	52.16	45.29	0	0	0.152	0	0.017	0	0	0	0.075	0	99.92	4.4
下-中环	9	0	3.85	50.68	44.25	0	0.007	0.255	0	0.014	0	0	0	0.06	0.008	99.12	4.3
下-外环	10	0	5.09	48.52	44.23	0	0	0.33	0	0	0	0.031	0.003	0.061	0.007	98.27	>1
下-外环	11	0	3.25	50.92	44.28	0	0	0.178	0	0.005	0	0	0.029	0.093	0	98.76	18.6
MS21-1																	
上-外环	1	0.068	1.69	52.64	46.33	0	0	0.248	0	0.071	0	0.011	0.033	0.154	0	101.25	2.2
上-中环	2	0.081	1.01	52.29	46.26	0	0	0.122	0	0.059	0	0.038	0.005	0.101	0	99.97	1.7
核部	3	0.005	1.34	51.68	45.72	0	0.002	0.168	0	0.008	0	0	0.011	0.073	0	99.01	9.1
下-中环	4	0	1.87	51.11	45.85	0	0.002	0.301	0	0.036	0	0	0.012	0.018	0.016	99.22	0.5
下-外环	5	0.053	1.93	50.81	45.58	0	0	0.306	0	0.035	0	0.011	0.002	0.093	0	98.82	2.7
LNG5																	
颗粒 1	7	0	7.02	47.28	43.60	0	0	0.234	0	0.034	0	0	0.042	0.076	0	98.29	2.2
颗粒 2	8	0.017	9.47	45.54	42.15	0	0.007	0.185	0	0.275	0	0.009	0.051	0.139	0	97.84	0.5
SYD9-1																	
上-外环	1	0	5.59	48.60	44.50	0	0.002	0.098	0	0.008	0	0	0	0.054	0	98.85	6.8
上-外环	2	0	6.11	47.78	43.96	0	0	0.084	0	0.032	0	0	0.027	0.039	0	98.03	1.2
上-外环	3	0	6.61	48.88	45.06	0	0	0.054	0	0	0	0.011	0.008	0.098	0	100.72	>1
中-核部	4	0	1.17	50.48	40.66	0	0.003	0.097	0	1.085	0	0	0.083	1.055	0	94.63	1.0
中-核部	5	0	2.71	48.43	39.87	0	0	0.083	0	1.297	0	0	0.101	1.042	0	93.53	0.8
中-核部	6	0	2.68	48.71	40.71	0	0.005	0.063	0	1.14	0	0	0.073	0.92	0	94.3	0.8

续表 3

Cont. Table 3

样号及测点位置	测点	Au	As	S	Fe	Se	Ag	Cu	Pb	Ni	Bi	Zn	Sb	Co	Te	总量	Co/Ni**
下-外环	7	0	5.65	49.22	43.97	0	0.024	0.07	0	0.029	0	0.042	0.012	0.081	0	99.1	2.8
下-外环	8	0	4.75	50.55	45.85	0	0	0.007	0	0.025	0	0	0.002	0.059	0.013	101.26	2.4
下-外环	9	0.049	4.44	51.57	45.34	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0.022	0	101.43	2.2
LNG0106*																	
颗粒 1-核部	1	0.04	0.05	53.86	46.93	0.01	0	0.02						0	0	100.91	
颗粒 1-核部	2	0	0.02	54.21	46.66	0.03	0	0						0.07	0	100.99	
颗粒 1-核部	3	0	0.00	54.25	47.10	0.01	0.01	0						0	0.06	101.43	
颗粒 1-近环带	4	0	2.63	52.02	46.61	0.03	0	0.06						0	0.05	101.4	
颗粒 1-环带	5	0	2.09	52.39	46.10	0	0.05	0.01						0	0	100.64	
颗粒 1-环带	6	0.05	1.93	52.50	46.35	0	0	0						0	0	100.83	
细粒黄铁矿 2	7	0.11	5.04	49.70	44.84	0.05	0	0.03						0	0	99.77	
细粒黄铁矿 3	8	0	4.43	44.17	40.55	0	0	0						0	0	89.15	
细粒黄铁矿 4	9	0	4.67	38.49	35.60	0.03	0	0.06						0	0	78.85	
细粒黄铁矿 5	10	0.08	4.30	50.41	44.69	0	0	0.09						0	0	99.57	
LNG0105*																	
核部	1	0.05	0.12	53.53	47.10	0	0.05	0						0.01	0	100.86	
核部	2	0	0.52	53.35	46.40	0	0.09	0.02						0	0.12	100.5	
核部	3	0.05	0.47	53.54	46.26	0.03	0	0.04						0.19	0.06	100.64	
近环带	4	0	0.36	53.64	46.04	0	0	0						0.02	0	100.06	
近环带	5	0.15	0.38	53.92	46.19	0.06	0.09	0.02						0.04	0	100.85	
环带	6	0	7.39	48.16	43.71	0	0	0.4						0	0	99.66	
环带	7	0.15	8.35	46.07	41.79	0.08	0.12	0.2						0	0	96.76	

注:带*者为澳大利亚阿德雷德大学分析,其余为中国地质科学院矿产资源研究所分析。 **单位为 1。

至中环到外环,元素含量表现为波状起伏,中间环带为波峰或者波谷。如林旺金矿(LW014, LW007-6), w_{As} 由低(0.02%~0.3%)至高(3.5%~6.9%)到次高(2.1%~2.9%); w_s 由高(53.5%)至低(47.9%~50.5%)到次高(50.5%~51.9%);Fe的变化情况同S一致。说明中部环带的As最高,S和Fe最低(图3)。但如果黄铁矿环带少且宽度较窄,则表现为由核部往外到环带,元素含量呈线状变化,即S、Fe、Co含量降低,As、Au、Cu含量升高,如烂泥沟金矿(LNG0105, LNG0106)(图3)。

(5) 细粒自形黄铁矿为均匀结构,浸染状分布于基质中。烂泥沟金矿部分样品(LNG0106, LNG5)的EPMA点分析平均值(w_B)为As 5.82%, S 45.93%, Fe 41.91%, Au高达800~1100) $\times 10^{-6}$,类似环带发育的大颗粒黄铁矿的中部环带特征,具高As、Au,低S、Fe特点。

3.2 EPMA 元素分布图

为了解元素在矿物中的整体分布状况,对部分颗粒进行了S、As、Fe和Au面扫描,扫描结果见图4。

元素图特征如下。

(1) 黄铁矿环带发育者,如林旺金矿(LW014, LW007-6)、水银洞金矿(SYD9-1)和明山金矿(MS4-2-1)等,As都具有高亮的中间环带,以及次亮的内部和外部环带,除明山金矿(MS4-2-1)外,其余都具有一个接近背景值的暗色核部,反映As值非常低。S则相反,具有高亮的核部,次亮的内部和外

部环带,以及暗色的中间环带。Fe与S类似,但对比度要明显低于S图。上述特征与点分析的结果吻合,即由核部到中环至外环,As由低至高到次高,S、Fe由高至低到次高。

明山金矿(MS4-2-1)的As图上核部色调明显高于暗色的基质背景色,与点分析结果(2.23%~3.59%)相吻合,反映该颗粒内核为热液成因黄铁矿。

(2) 黄铁矿环带较窄者,如烂泥沟金矿(LNG0105、LNG0106),元素图比较简单,即As具有窄的高亮环带和很宽的接近背景值的暗色核部。S、Fe则相反,具有宽的亮色核部及窄的次亮环带,这个特征与点分析的结果吻合。

(3) 所有样品的Au图不显示环带结构,但整个黄铁矿晶体Au色调明显比基质高,反映黄铁矿的核部和环带均含金,而基质不含金,这与点分析时核部也有高于检出限的结果相吻合。刘建中等(2007)曾获得水银洞金矿含砷黄铁矿中Au环带比较明显的元素图,但本次实验没有获得类似的图像,且一些很宽大的低As高S、Fe核部也显示与环带一样的色调(如LNG0106)。不过,点分析时高含量的测点均位于环带中,反映环带中金的含量确实高于核部。

(4) 烂泥沟金矿(LNG0106)和林旺金矿(LW007-6)中的细粒自形黄铁矿在As、Au图中表现为基质中的细小高亮点,其色调与大颗粒的环带接近,与点分析结果吻合。

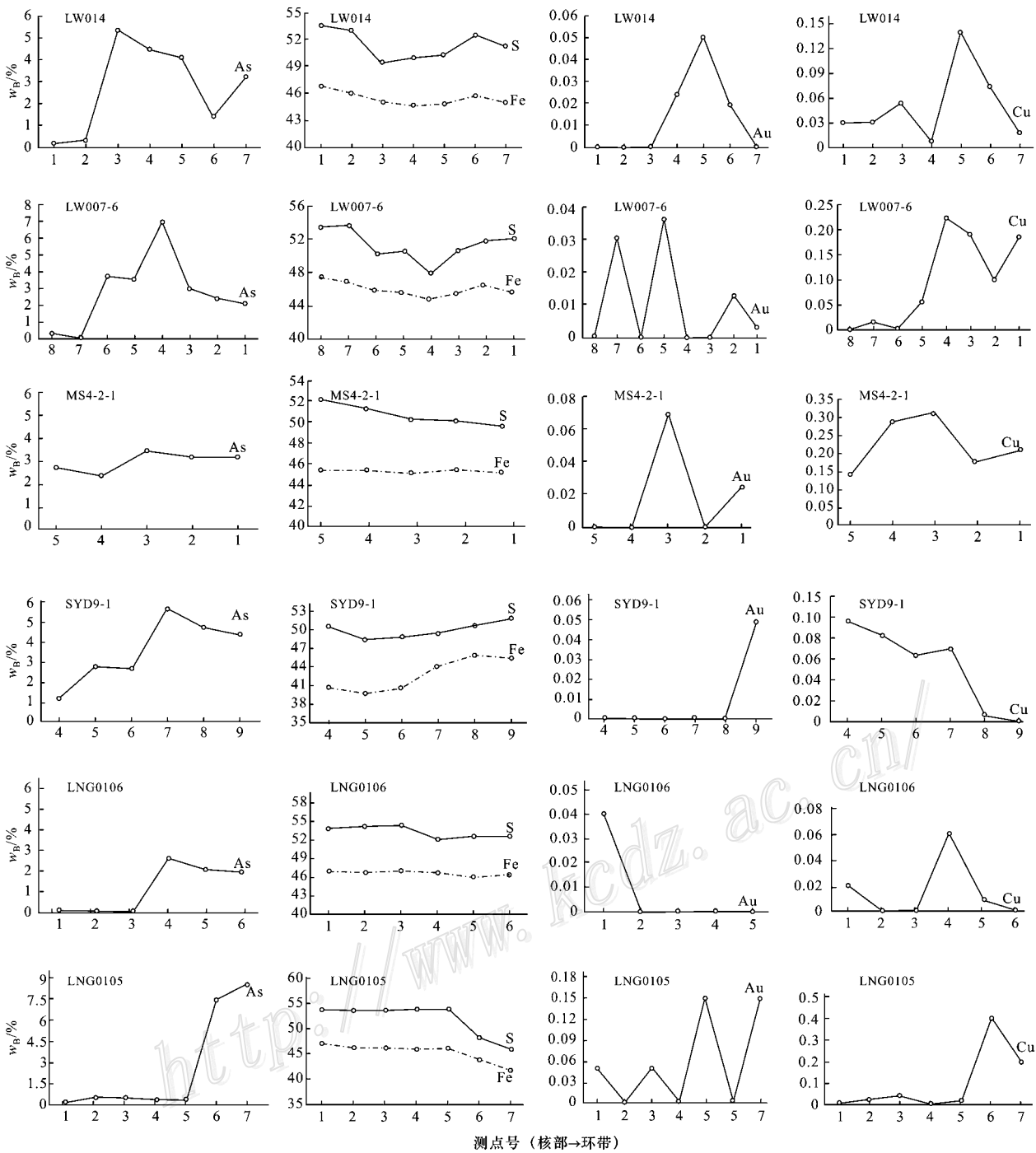


图 3 环带状黄铁矿 As、S、Fe、Au、Cu 含量变化曲线图
样品号和测点号与图 2、表 3 一致

Fig. 3 Graphs of As, S, Fe, Au, Cu contents in zoned arsenic pyrites
Sample number and spot number as for Fig. 2 and Table 3

4 毒砂 EPMA 分析

毒砂点分析结果见表 5, 各世代毒砂平均值见表 6, 各世代毒砂成分的平均变化曲线见图 5。

(1) 第一世代毒砂各元素的平均含量 (w_B) 为: As 40.63% S 22.47% Fe 35.56% 在 27 个测点中共有 10 个点测得 Au 含量一般为 0.001%~0.076%, 反映毒砂也是载金矿物之一, 但金含量明显比环带黄铁矿中的含砷环带低。

表 4 烂泥沟金矿(LNG0105 LNG0106)环带状黄铁矿原子数换算表
Table 4 Atom(%) of zoned arsenian pyrites from Lannigou gold deposit(LNG0105 LNG0106)

样号测点位置	原子数百分比/%									
	S	Fe	As	Se	Te	Co	Cu	Ag	Au	总量
LNG0106										
晶体 1 核部	66.620	33.326	0.024	0.005	0	0	0.015	0.002	0.008	100
晶体 1 核部	66.875	33.05	0.012	0.015	0	0.048	0	0	0	100
晶体 1 核部	66.718	33.256	0.001	0.003	0.018	0	0	0.005	0	100
晶体 1 近环带	65.056	33.469	1.406	0.016	0.016	0	0.037	0	0	100
晶体 1 环带	65.677	33.179	1.120	0.001	0	0	0.006	0.017	0	100
晶体 1 环带	65.664	33.288	1.035	0	0	0	0.002	0	0.011	100
晶体 Ⅰ 细粒黄铁矿 Ⅰ 10 μm)	64.001	33.151	2.778	0.026	0	0.001	0.021	0	0.022	100
晶体 Ⅲ 细粒黄铁矿 Ⅲ 8 μm)	63.695	33.573	2.731	0	0	0	0	0	0	100
晶体 Ⅳ 细粒黄铁矿 Ⅳ 5 μm)	63.125	33.528	3.278	0.017	0	0	0.052	0	0	100
晶体 Ⅴ 细粒黄铁矿 Ⅴ 10 μm)	64.655	32.909	2.360	0	0	0	0.059	0	0.017	100
LNG0105										
核部	66.370	33.530	0.065	0	0	0.008	0	0.017	0.010	100
核部	66.454	33.186	0.276	0	0.038	0	0.013	0.033	0	100
核部	66.543	33.011	0.251	0.013	0.019	0.130	0.023	0	0.011	100
近环带	66.848	32.945	0.193	0	0	0.013	0	0	0	100
近环带	66.808	32.853	0.203	0.030	0	0.029	0.015	0.033	0.030	100
环带	62.854	32.753	4.129	0	0	0	0.264	0	0	100
环带	62.400	32.499	4.839	0.043	0	0	0.135	0.050	0.034	100

(2) 粒径较大的第一世代毒砂单颗粒多测点分析结果表明,由内至外,As、Cu 含量增高,而 S、Fe、Sb 略有降低,这种变化特征与环带状黄铁矿类似,但含量变化的幅度却小得多。

(3) 石英脉中第二世代毒砂各元素平均含量(w_B)为:As 41.09%,S 22.19%,Fe 36.47%。在 9 个测点中有 1 个点获得 Au 含量。石英脉中第三世代毒砂各元素平均含量(w_B)为:As 40.75%,S 21.56%,Fe 36.13%。在 4 个测点中有 1 个点获得 w_{Au} 为 0.025%。

(4) 由第一世代到第三世代,主要元素的含量变化不大,仅表现为 S 略微降低,As、Fe 略有升高,但微量元素 Cu、Sb 升高较明显(图 5)。各世代毒砂均含金,但无高含量的点。因此,可以认为各世代的毒砂没有本质上的差别,应该是同一成矿阶段的产物,明显不同于环带状黄铁矿的多成矿阶段成因。

5 毒砂-黄铁矿集合体 EPMA 分析

5.1 主要元素含量特征

在烂泥沟金矿和水银洞金矿还发现有部分毒砂呈放射状生长在黄铁矿上。毒砂属于第一世代,粒度较粗。黄铁矿既有具环带结构的,也有均匀的结构。集合体点分析结果见表 7,各矿床矿物成分的平均值见表 8。

(1) 烂泥沟金矿毒砂-黄铁矿集合体:内部的黄铁矿为均质结构,各元素平均含量(w_B)为:As 1.17%,S 51.77%,Fe 45.38%。在 4 个测点中仅 1 个点获得 Au 为 0.01%。Ni 含

量较高,平均 0.15%, w_{Co}/w_{Ni} 比值为 0.52。从 As 的含量来看,该黄铁矿类似环带状黄铁矿的内部环带,但比高砷的中部环带要低,暗示这种黄铁矿或者是早期热液成因,或者是遭受热液改造的沉积成因。

外部毒砂各元素平均含量(w_B)为:As 40.52%,S 22.59%,Fe 35.34%。在 6 个测点中仅 1 个点获得 Au 为 0.03%。相比内部的黄铁矿,毒砂 Ni 含量较低,平均 0.05%, w_{Co}/w_{Ni} 比值为 0.98。与前述的各世代毒砂相比,元素含量基本相似。

(2) 水银洞金矿毒砂-黄铁矿集合体:内部黄铁矿有的具环带结构,有的为均质结构。具均质结构的黄铁矿各元素平均含量(w_B)为:As 6.11%,S 48.28%,Fe 44.42%。在 12 个测点中有 3 个测点获得 Au 含量。Ni 含量较低,平均 0.01%, Co/Ni 比值平均为 23.58。高 As 含量及高的 w_{Co}/w_{Ni} 值说明这种黄铁矿类似于前述环带状黄铁矿的环带,为热液成因。具环带结构的黄铁矿具低 As(平均 2.55%)核部和高 As(平均 7.63%)环带,变化情况与前述浸染状分布的环带黄铁矿类似,但 S、Fe 也表现为核部低环带高,有较大的差别,这可能与该颗粒内部杂质较多,或者与受到蚀变改造有关。核部 4 个测点中有 2 个测点获得 Au 含量,但环带没有高出检出限的点。核部的 $Co、Ni$ 值均高于环带, w_{Co}/w_{Ni} 比值均大于 1。上述特征与浸染状分布的环带状黄铁矿十分类似。

外部毒砂各元素平均含量(w_B)为:As 37.37%,S 24.30%,Fe 36.46%。在 21 个测点中有 12 个测点获得 Au 含量,一般为 0.015%~0.232%,平均 0.04%。Ni 含量也较低,

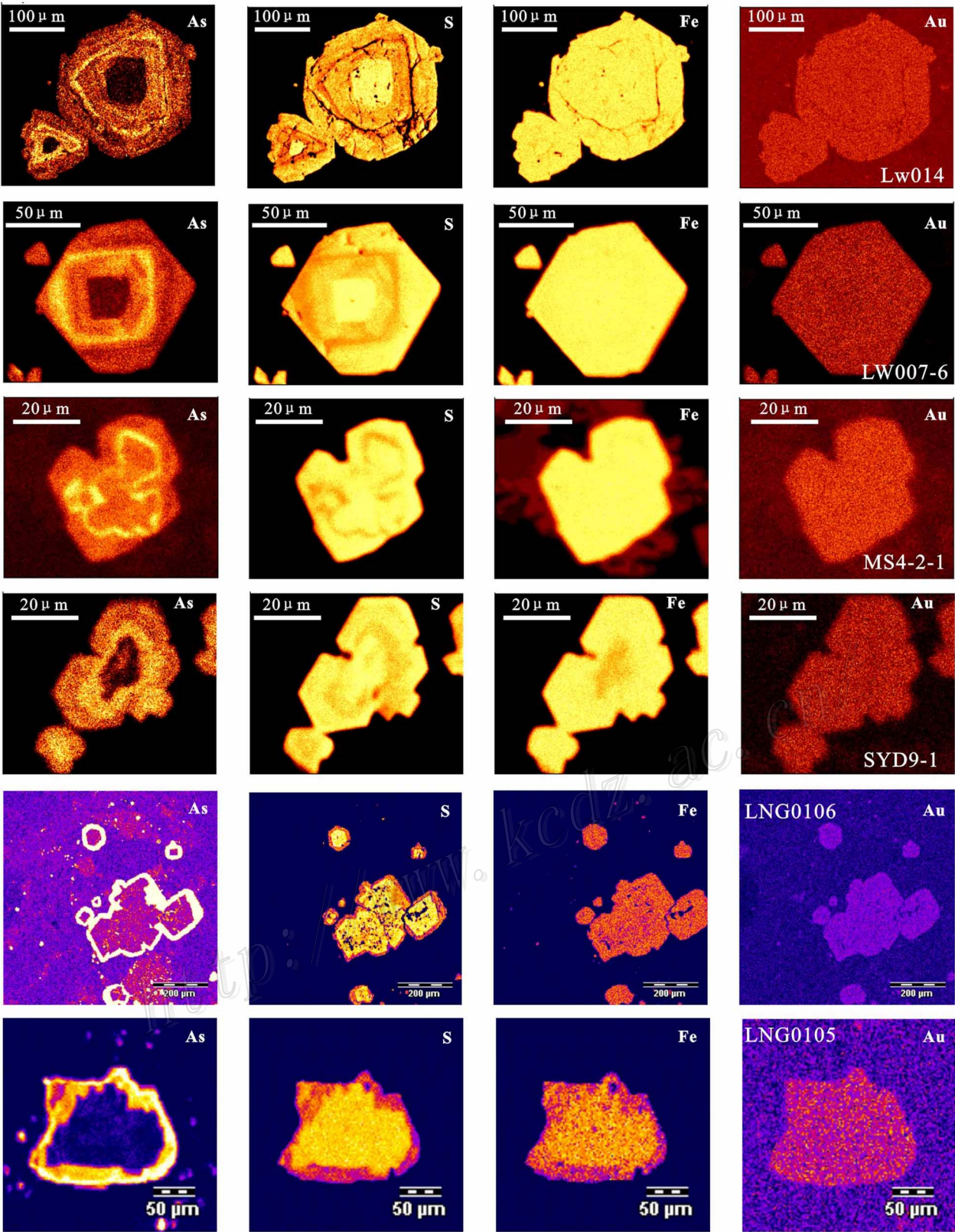


图 4 含砷黄铁矿的 EPMA 元素图(其中 LNG0105 和 LNG0106 由 Douglas R Mason 分析)
Fig. 4 Element maps by EPMA for arsenian pyrites (LNG0105, LNG0106 from Douglas R Mason)

表 5 毒砂的电子探针(EPMA)点分析结果表($w_B/\%$)

Table 5 EPMA spots analytical results of arsenopyrites($w_B/\%$)

样号测点位置	测点号	Au	As	S	Fe	Se	Ag	Cu	Pb	Ni	Bi	Zn	Sb	Co	Te	总量
LW102																
颗粒 1	1	0	43.13	20.90	34.94	0	0.019	0.018	0	0.006	0	0	0.032	0.048	0.002	99.1
颗粒 2	2	0.013	38.67	23.23	35.88	0	0.001	0	0	0.005	0	0.016	0.048	0.036	0	97.9
颗粒 3	3	0.07	37.80	24.68	36.45	0	0.007	0.047	0	0	0	0.048	0.041	0.032	0	99.18
颗粒 4-核	4	0	37.34	24.40	36.47	0	0	0	0	0.008	0	0	0.083	0.034	0	98.34
颗粒 4-中	5	0	39.37	23.84	36.07	0	0.001	0.021	0	0.008	0	0	0.039	0.022	0	99.37
颗粒 4-中	6	0.053	42.24	21.28	35.62	0	0	0.022	0	0.014	0	0.027	0.039	0.014	0	99.31
颗粒 4-外	7	0	40.97	21.77	35.76	0	0	0.023	0	0	0	0.017	0.028	0.073	0	98.64
LW021																
颗粒 1	1	0.017	42.37	22.75	35.73	0	0	0.012	0	0.003	0	0	0	0.062	0	100.94
颗粒 2	2	0.021	37.50	24.96	36.15	0	0	0	0	0.269	0	0	0.061	0.089	0	99.05
颗粒 3	3	0	36.61	25.20	35.58	0	0.018	0	0	0.005	0	0.004	0.03	0.053	0	97.49
颗粒 4	4	0	41.18	22.31	35.51	0	0.006	0	0	0.02	0	0.001	0.013	0.075	0	99.12
颗粒 5	5	0	38.72	23.36	36.06	0	0	0	0	0.01	0	0	0.004	0.012	0	98.17
颗粒 6	6	0	39.33	23.27	35.69	0	0.002	0	0	0	0	0	0	0.04	0	98.33
颗粒 7	7	0	45.66	20.14	34.00	0	0.003	0.024	0	0.052	0	0.039	0.013	0.043	0	99.97
颗粒 8	8	0	38.58	23.95	36.39	0	0.007	0	0	0.012	0	0	0.02	0.073	0.004	99.04
LNG5																
颗粒 1-外	1	0	38.37	23.52	35.50	0	0	0.042	0	0.005	0	0	0.022	0.076	0	97.54
颗粒 1-中	2	0.041	38.49	23.95	35.98	0	0	0.044	0	0.039	0	0	0	0.073	0	98.62
颗粒 1-核	3	0	18.83	36.82	39.12	0	0	0.058	0	0.201	0	0.016	0.058	0.074	0	95.18
颗粒 1-中	4	0	38.96	23.28	35.57	0	0	0.097	0	0.041	0	0.009	0.001	0.091	0	98.05
颗粒 1-外	5	0	39.22	23.28	35.65	0	0	0.054	0	0	0	0	0	0.048	0	98.25
颗粒 2	6	0.003	38.31	23.68	35.62	0	0.014	0.052	0	0.014	0	0.009	0.018	0.059	0	97.78
LNG4-1																
颗粒 1	1	0	40.81	22.34	35.71	0	0.011	0.069	0	0	0	0.037	0.041	0.045	0	99.06
颗粒 2	2	0	41.43	22.04	35.26	0	0.013	0.032	0	0.537	0	0.068	0.049	0.022	0.014	99.47
颗粒 3	3	0	41.50	21.60	35.36	0	0	0.048	0	0.077	0	0.026	0.029	0.036	0	98.68
颗粒 4	4	0.012	41.12	21.97	35.46	0	0	0.111	0	0	0	0.015	0.035	0.051	0.003	98.78
颗粒 5	5	0	39.88	22.94	35.50	0	0.009	0.012	0	0.023	0	0.002	0.077	0.06	0	98.5
颗粒 6	6	0	38.67	23.15	36.26	0	0	0.017	0	0	0	0.004	0.01	0.042	0	98.15
颗粒 7	7	0.001	41.12	22.14	35.78	0	0	0.006	0	0	0	0	0.025	0.059	0	99.13
LNG4-2																
颗粒 1	1	0.037	42.58	21.64	34.96	0	0	0.03	0	0.011	0	0	0.015	0.024	0	99.3
颗粒 2	2	0	43.00	21.75	34.97	0	0	0.015	0	0.139	0	0	0.036	0.088	0	99.99
颗粒 3	3	0.022	41.62	22.44	35.53	0	0.01	0	0	0.007	0	0.012	0.035	0.069	0	99.75
颗粒 4	4	0	39.57	21.98	34.52	0	0	0	0	0.211	0	0.008	0.04	0.07	0	96.4
颗粒 5	5	0.008	40.67	22.88	35.38	0	0.001	0.024	0	0.011	0	0.001	0.025	0.048	0.003	99.05
颗粒 6	6	0.002	40.76	22.04	34.60	0	0	0.042	0	0.06	0	0	0.021	0.067	0	97.59
MS4-2-2																
颗粒 1-外	1	0.064	40.58	22.15	34.85	0	0.005	0.065	0	0.015	0	0	0.009	0.064	0	97.8
颗粒 2-中	2	0	37.87	24.54	36.29	0	0.002	0.067	0	0	0	0.05	0	0.027	0	98.85
颗粒 3-核	3	0	39.06	23.61	36.03	0	0.013	0.071	0	0.007	0	0	0.029	0.037	0	98.86
颗粒 4-中	4	0	41.57	21.90	35.52	0	0.006	0.095	0	0.032	0	0.002	0	0.047	0	99.17
颗粒 5-外	5	0	40.51	22.43	35.49	0	0	0.068	0	0.015	0	0.011	0.037	0.078	0	98.64
MS-4-1-1																
世代 2-颗粒 1																
	1	0.035	42.79	22.18	36.16	0	0.012	0.098	0	0	0	0.012	0.009	0.061	0	101.36

续表 5

Cont. Table 5

样号测点位置	测点号	Au	As	S	Fe	Se	Ag	Cu	Pb	Ni	Bi	Zn	Sb	Co	Te	总量
世代 2-颗粒 2	2	0	38.70	23.99	37.01	0	0.009	0	0	0	0	0	0.048	0.097	0	99.85
	3	0	42.16	20.67	35.51	0	0	0.084	0	0	0	0.002	0	0.077	0	98.5
	4	0	43.12	20.73	36.11	0	0	0.067	0	0.019	0	0	0	0.025	0.001	100.07
	5	0	41.17	21.81	36.58	0	0.001	0.047	0	0.051	0	0	0.072	0	0	99.73
	6	0	44.79	20.20	35.83	0	0	0.09	0	0.03	0	0	0.026	0.001	0.004	100.97
MS-4-2-1																
世代 2-颗粒 1	1	0	40.25	23.02	37.10	0	0.008	0.082	0	0.009	0	0	0.103	0.065	0	100.64
世代 2-颗粒 2	2	0	38.46	23.25	36.43	0	0	0.05	0	0.025	0	0	0.054	0.035	0	98.3
世代 2-颗粒 3	3	0	38.41	23.89	37.49	0	0	0	0	0	0	0.031	0.03	0.036	0	99.89
世代 3-颗粒 1	4	0	40.70	21.85	36.16	0	0.003	0.06	0	0.025	0	0.006	0.079	0.071	0.002	98.96
世代 3-颗粒 2	5	0.025	39.03	22.99	36.31	0	0	0.062	0	0.019	0	0	0.079	0.03	0	98.55
世代 3-颗粒 3	6	0	41.62	20.85	35.97	0	0	0.07	0	0.037	0	0.018	0.103	0.085	0.033	98.79
世代 3-颗粒 4	7	0	41.63	20.55	36.08	0	0.004	0.087	0	0.041	0	0.024	0.073	0.043	0	98.53
MS21-2																
颗粒 1	6	0	41.55	21.82	35.75	0	0.02	0.022	0	0	0	0.004	0.014	0.022	0	99.2
颗粒 2	7	0	41.30	21.72	35.46	0	0.002	0.025	0	0	0	0	0.015	0.077	0	98.6
颗粒 3	8	0	41.13	22.23	36.68	0	0	0.022	0	0	0	0	0.042	0.031	0	100.14
颗粒 4	9	0	44.38	20.53	35.53	0	0.006	0.077	0	0.026	0	0.035	0.034	0.087	0	100.71
颗粒 4	10	0.076	40.65	21.81	36.65	0	0	0.056	0	0	0	0	0.027	0.047	0	99.32

表 6 各世代毒砂的平均含量($w_B/\%$)

Table 6 Average contents of different generations of arsenopyrites($w_B/\%$)

类型	Au	As	S	Fe	Cu	Ni	Sb	Co
第一世代单颗粒毒砂	0.02	39.63	23.05	35.75	0.05	0.01	0.03	0.05
第一世代普通毒砂	0.01	40.74	22.47	35.56	0.03	0.06	0.03	0.05
第二世代毒砂	0.00	41.09	22.19	36.47	0.06	0.01	0.04	0.04
第三世代毒砂	0.01	40.75	21.56	36.13	0.07	0.03	0.08	0.06
平均	0.01	40.48	22.52	35.80	0.04	0.03	0.03	0.05

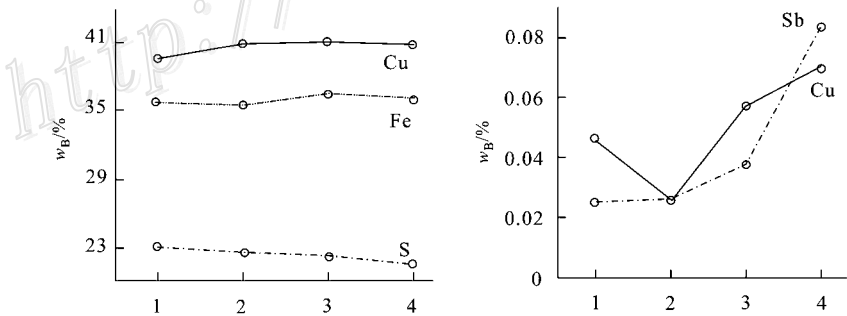


图 5 不同世代毒砂的元素含量变化曲线图

横坐标代表毒砂的世代：1 为第一世代单颗粒粗大毒砂，2 为第一世代普通毒砂，3 为第二世代毒砂，4 为第三世代毒砂

Fig. 5 Graphs of As, S, Fe, Sb, Cu contents in different generations of arsenopyrites

Abscissa is the generation of arsenopyrites: 1 is No. 1 generation single large-grained arsenopyrites, 2 is No. 1 generation common arsenopyrites, 3 is No. 2 generation arsenopyrites, 4 is No. 3 generation arsenopyrites

表 7 毒砂-黄铁矿集合体的电子探针(EPMA)点分析结果($w_B/\%$)

Table 7 EPMA spots analytical results of the aggregation of pyrite-arsenopyrites($w_B/\%$)

样号及测点位置	测点号	Au	As	S	Fe	Se	Ag	Cu	Pb	Ni	Bi	Zn	Sb	Co	Te	总量	Co/Ni*
LNG2																	
毒砂 1-外	1	0	41.51	22.02	34.91	0	0.003	0.001	0	0.018	0	0.012	0.007	0.028	0	98.51	1.6
毒砂 1-外	2	0	40.40	22.10	35.15	0	0.005	0.02	0	0.092	0	0.012	0.009	0.068	0	97.86	0.7
毒砂 1-中	3	0	39.02	23.02	35.73	0	0.011	0.075	0	0.066	0	0	0.035	0.06	0	98.02	0.9
毒砂 1-内	4	0.03	41.77	22.09	35.78	0	0.019	0.038	0	0.01	0	0.019	0.054	0.061	0	99.87	6.1
黄铁矿-外	5	0	1.23	52.22	45.12	0	0	0.057	0	0.097	0	0.016	0.098	0.073	0	98.91	0.8
黄铁矿-核	6	0	1.66	52.02	45.41	0	0.006	0.062	0	0.239	0	0.013	0.05	0.1	0	99.56	0.4
黄铁矿-核	7	0	0.19	52.30	45.94	0	0.01	0.069	0	0.046	0	0.029	0.018	0.055	0	98.66	1.2
黄铁矿-外	8	0.01	1.61	50.56	45.04	0	0.015	0.021	0	0.227	0	0.009	0.077	0.09	0	97.66	0.4
毒砂 2-内	9	0	38.74	24.99	35.82	0	0.002	0.058	0	0.074	0	0.033	0.094	0.044	0	99.86	0.6
毒砂 2-外	10	0	41.66	21.32	34.64	0	0.001	0.082	0	0.046	0	0	0.075	0.04	0	97.86	0.9
SYD9-2																	
毒砂 1-外	1	0	39.37	23.75	36.44	0	0	0	0	0	0	0	0.012	0.044	0	99.62	>1
毒砂 1-中	2	0	40.13	23.05	36.33	0	0	0.012	0	0.044	0	0	0.028	0.079	0	99.67	1.8
毒砂 1-内	3	0.038	41.64	22.01	36.41	0	0	0.002	0	0.027	0	0	0	0.069	0.01	100.21	2.6
黄铁矿-外	4	0	6.86	48.56	44.66	0	0	0.074	0	0.007	0	0.003	0	0.086	0.002	100.25	12.3
黄铁矿-中	5	0	7.26	47.98	44.34	0	0.002	0.086	0	0	0	0.004	0	0.044	0	99.72	>1
黄铁矿-核	6	0	7.21	47.82	44.19	0	0.004	0.088	0	0.008	0	0	0.029	0.088	0	99.44	11.0
黄铁矿-核	7	0	7.83	47.73	43.88	0	0	0.097	0	0.001	0	0	0.005	0.116	0.017	99.68	116.0
黄铁矿-中	8	0	5.62	49.09	45.44	0	0	0.096	0	0	0	0	0.01	0.068	0	100.32	>1
黄铁矿-外	9	0	9.24	46.54	43.17	0	0	0.061	0	0.014	0	0	0.006	0.049	0.008	99.09	3.5
毒砂 2-内	10	0	41.73	21.89	35.48	0	0.022	0.057	0	0	0	0.012	0.02	0.084	0.015	99.31	>1
毒砂 2-中	11	0	35.01	25.76	37.11	0	0.006	0	0	0	0	0.035	0.002	0.018	0	97.94	>1
毒砂 2-外	12	0.017	37.83	24.71	36.41	0	0	0.041	0	0.005	0	0	0.014	0.066	0	99.09	13.2
SYD7																	
毒砂 1	1	0.184	41.95	21.80	35.35	0	0	0.024	0	0.006	0	0.032	0.027	0.084	0	99.46	14.0
毒砂 2	2	0	42.32	21.58	35.03	0	0	0.015	0	0.015	0	0	0.013	0.049	0	99.02	3.3
毒砂 3	3	0.031	38.55	19.75	34.01	0	0.003	0.041	0	0	0	0.015	0	0.057	0	92.46	>1
黄铁矿-核	4	0	4.50	47.78	42.84	0	0	0.006	0	0.012	0	0.02	0.013	0.083	0	95.25	6.9
毒砂 2-内	5	0	38.72	22.32	33.88	0	0.009	0	0	0	0	0	0.075	0.083	0	95.09	>1
毒砂 2-中	6	0.097	41.39	20.39	34.70	0	0	0.053	0	0	0	0	0.022	0.039	0	96.69	>1
毒砂 2-外	7	0.232	40.17	22.03	35.08	0	0	0.074	0	0	0	0	0.001	0.079	0.003	97.67	>1
黄铁矿-核	8	0	0.33	50.63	45.22	0	0.002	0.017	0	0	0	0.045	0.003	0.086	0.009	96.34	>1
SYD8																	
毒砂 1-外	1	0	28.71	31.18	38.94	0	0	0	0	0.009	0	0	0.023	0.105	0.008	98.98	11.7
毒砂 1-外	2	0.015	36.52	25.78	37.25	0	0.003	0	0	0.006	0	0	0.045	0.024	0.006	99.65	4.0
毒砂 1-中	3	0	36.13	26.36	38.05	0	0.005	0.013	0	0.001	0	0.006	0.028	0.063	0	100.66	63.0
毒砂 1-内	4	0.074	38.71	24.42	36.77	0	0.007	0	0	0.008	0	0.054	0.024	0.057	0.003	100.13	7.1
黄铁矿 1-外	5	0.028	4.98	49.65	45.22	0	0	0.019	0	0	0	0.029	0.008	0.057	0	99.99	>1
黄铁矿 1-核	6	0.087	7.75	46.91	44.33	0	0.014	0.017	0	0.009	0	0.027	0.015	0.071	0.005	99.24	7.9
黄铁矿 1-外	7	0.061	5.09	49.70	45.49	0	0.009	0.108	0	0.01	0	0.03	0.006	0.075	0.007	100.59	7.5
黄铁矿 2-外	8	0	9.79	44.98	42.96	0	0.001	0.019	0	0.156	0	0.039	0.048	0.169	0	98.16	1.1
黄铁矿 2-外	9	0	8.17	46.07	42.67	0	0	0.008	0	0.152	0	0.017	0.049	0.27	0	97.41	1.8
黄铁矿 2-中	10	0	6.29	45.08	42.02	0	0.003	0.034	0	0.34	0	0.012	0.048	0.392	0	94.22	1.2
黄铁矿 2-核	11	0.024	2.69	44.38	40.31	0.008	0	0.009	0	0.496	0	0	0.054	0.743	0	88.71	1.5
黄铁矿 2-核	12	0	2.93	44.56	37.77	0	0.004	0.006	0	0.703	0	0	0.108	1.353	0	87.43	1.9
黄铁矿 2-核	13	0	1.98	47.20	40.71	0	0.002	0.029	0	0.492	0	0.01	0.053	0.876	0	91.35	1.8
黄铁矿 2-中	14	0.035	2.62	48.80	42.95	0	0	0.006	0	0.323	0	0.209	0.028	0.479	0	95.45	1.5
黄铁矿 2-外	15	0	6.26	46.70	43.13	0	0	0.049	0	0.21	0	0.034	0.051	0.348	0	96.78	1.7
毒砂-2	16	0	34.65	27.71	37.85	0	0	0	0	0.006	0	0	0.037	0.068	0	100.32	11.3
毒砂-3	17	0.072	36.75	25.27	36.94	0	0.002	0	0	0.006	0	0	0.027	0.022	0	99.09	3.7
黄铁矿 3	18	0	6.68	47.03	44.28	0	0.005	0.056	0	0	0	0.004	0	0.059	0	98.11	>1
毒砂 4-内	19	0.096	34.71	26.11	37.37	0	0.003	0	0	0.017	0	0.006	0.061	0.098	0	98.47	5.8
毒砂 4-中	20	0.035	33.47	27.81	38.55	0	0	0	0	0	0	0.024	0.023	0.064	0	99.98	>1
毒砂 4-外	21	0.019	34.74	26.55	37.67	0	0	0	0	0	0	0	0.035	0.068	0	99.08	>1

* 单位为 1。

表 8 毒砂-黄铁矿集合体中元素含量平均值($w_B/\%$)

Table 8 Average contents of the aggregation of pyrite-arsenopyrites ($w_B/\%$)

矿床及矿物	As	S	Fe	Cu	Ni	Sb	Co	Co/Ni*
烂泥沟(LNG)								
毒砂	0.01	40.52	22.59	35.34	0.05	0.05	0.05	0.98
黄铁矿	0.00	1.17	51.77	45.38	0.05	0.15	0.08	0.52
水银洞(SYD)								
毒砂	0.04	37.77	24.30	36.46	0.02	0.01	0.06	8.80
均质黄铁矿	0.01	6.11	48.28	44.42	0.06	0.01	0.07	23.58
环带黄铁矿核部	0.00	7.63	45.71	42.69	0.03	0.21	0.29	1.42
环带黄铁矿环带	0.01	2.55	46.23	40.44	0.01	0.50	0.86	1.67

* 单位为 1。

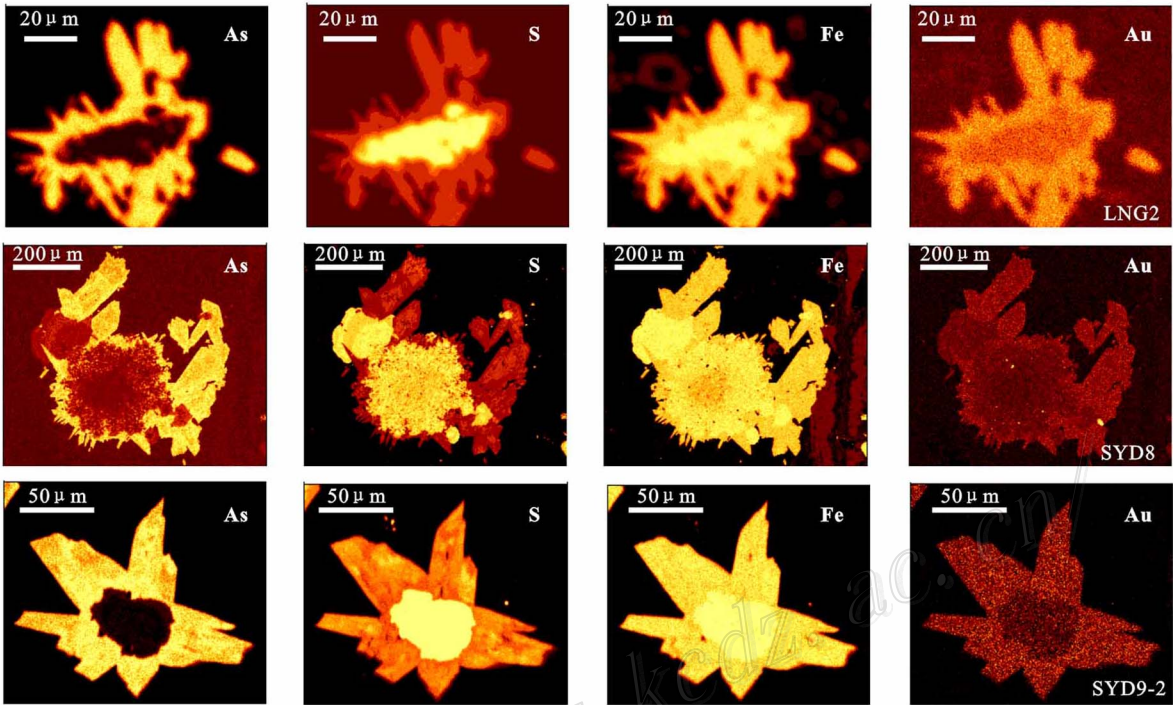


图 6 毒砂-黄铁矿集合体的 EPMA 元素图

Fig. 6 Element maps by EPMA of the aggregation of pyrite-arsenopyrite

平均 0.01%, Co/Ni 值为 8.8。与烂泥沟金矿相比,除 Au、S、Fe 升高外,其余均稍有降低。这类毒砂在所有各类矿物中 Au 含量最高,可达 $(1\ 840\sim2\ 320)\times10^{-6}$ 。

5.2 EPMA 元素分布图

毒砂-黄铁矿集合体的 S、As、Fe 和 Au 元素的 EMA 分布图见图 6。在元素分布图中,毒砂与黄铁矿的分界线十分清楚,这与点分析中 As、S、Fe 等元素含量呈跳跃式变化相吻合。

(1) As 元素图中,集合体外部的毒砂呈现高亮色,而内部的黄铁矿则呈现出略高于背景值的暗色,反映两者的 As 含量差别很大。S 则相反,内部的黄铁矿呈现高亮色,外部的毒砂为次亮色,明显高于背景色。Fe 与 S 类似,但色调对比度要明显低于 S 图。上述特征与点分析的结果吻合,即两者的 As 含量差别很大,且黄铁矿相对含量较低,接近背景值;S 含量差别不大,Fe 含量的差别更小。此外,集合体内部不具

环带的黄铁矿各元素图均为均质结构,但具环带结构的黄铁矿表现为环带比核部更明亮的色调(图 6 中的 SYD8),与点分析相吻合。

(2) Au 元素图中,内部的黄铁矿为相对暗色,而外部的毒砂为相对亮色,反映毒砂 Au 含量高于黄铁矿,这与点分析中毒砂含 Au 高达 $(1\ 840\sim2\ 320)\times10^{-6}$,而内部黄铁矿仅 $(300\sim870)\times10^{-6}$ 的特征相吻合。同样,集合体内部的环带黄铁矿也显示均质结构,这与浸染状分布的环带状黄铁矿相同,即 Au 图均不显示环带结构。

6 讨 论

6.1 载金矿物的性质和特征

6.1.1 黄铁矿

众多的研究表明,黄铁矿是卡林型金矿矿石中含量最多的硫化物,一般为 3%~5% 左右,浸染状分布于矿石中(Cline et al., 2005; 张复新等, 1999; 吴秀群, 1992; 刘建中等, 2007)。黄铁矿类型多样,成因复杂(付绍洪等, 2004; 陈懋弘, 2007)。主要载金黄铁矿大多为具环带结构的含砷黄铁矿(Zhang, 1997; 吴秀群, 1992; 刘建中等, 2007)。此外还存在细粒自形黄铁矿、毒砂-黄铁矿集合体等其他特征的黄铁矿,矿物性质和特征如下:

(1) 环带状含砷黄铁矿: 大小不一,一般为 10~200 μm ,有时可达 1 mm 左右。晶形多样,既有五角十二面体,也有立方体和不规则球状。环带状结构在显微镜下大多可以识别。

EPMA 点分析表现为核部低 As 高 S、Fe。 w_{As} 一般低于 0.5%,且 Fe:S 原子比接近黄铁矿(FeS_2)理论值 1:2,说明为普通黄铁矿; $w_{\text{Co}}/w_{\text{Ni}}$ 值多数大于 1,说明除部分为受热液蚀变交代的沉积成因黄铁矿外,可能大部分为成矿早阶段的热液成因黄铁矿,这可用矿体中黄铁矿含量远远多于围岩来解释,即单从数量上,沉积成因黄铁矿不可能提供所有环带状黄铁矿的核部,必定还有其他成因的黄铁矿来弥补。另外,部分黄铁矿核部 As 含量明显偏高,平均 2.40%,接近内环的含量,也进一步反映出其为热液成因黄铁矿。可见,核部黄铁矿成因比较复杂,部分为受热液蚀变交代的沉积成因黄铁矿,但大多数为成矿早阶段的热液成因黄铁矿。

环带一般表现为高 As 低 S、Fe。其中 w_{As} 一般高于 2%~3%,可高达 6%~10%,明显比核部含量大一个数量级。与普通黄铁矿相比,S 原子数降低 1%,但 Fe 原子数基本不变,暗示 As 主要取代 S 的位置。绝大多数 Co/Ni 值远大于 1,说明为热液成因。上述各种特征表明,环带和核部黄铁矿是不同成矿阶段的产物,环带是主成矿期形成的。

一般说来,从核部到环带,S、Fe、Co 含量降低,As、Au、Cu 含量升高。如果环带发育且宽度大时,表现为中间环带 As、Au 最高,而 S、Fe 最低,这说明热液活动是脉动式的,成矿流体成分也是在不断变化的。

至于 Au 的含量,则不论是核部还是环带,均表现为部分测点(36%~46%)高出检出限,部分低于检出限。这至少说明 2 个问题:一是核部的黄铁矿也含金,即使是在砷含量很低(0.02%~0.05%)的情况下(如 LNG0106 的测点 1、LW007-6 的测点 7)也如此;二是不论在核部还是环带,Au 的分布在 EPMA 微束分辨率下都是不均匀的,暗示存在金的富集点。不过,Au 的高含量点(w_{Au} 0.08%~0.15%)均出现在环带中,而核部 Au 含量一般在检出限上下(w_{Au} 0.03%),说明环带是主要的载金部位。

EPMA 面分析中,As、S、Fe 元素图均表现为明显的环带结构,其明暗变化特征与点分析结果吻合,即低 As 高 S、Fe 的核部和高 As 低 S、Fe 的环带,多环带者中间环带最亮或者最暗。As 元素图中部分核部色调明显高于基质背景色,与点分析结果(w_{As} 2.23%~3.59%)相吻合,进一步证实核部存在热液成因黄铁矿。所有样品的 Au 元素图在 EPMA 微束分辨

率下不显示环带结构,但整个黄铁矿晶体(包括核部)Au 色调明显比基质高,说明黄铁矿是载金矿物。

(2) 细粒含砷黄铁矿: 相比前述环带状黄铁矿,这类黄铁矿粒度细小,直径多在 10 μm 以下,不具环带结构。EPMA 点分析表明其具高 As(w_{As} 5.82%)、Au(w_{Au} 0.11%)、低 S、Fe 特点,类似环带状黄铁矿的环带特征。面分析中也有清晰的表现,为典型的含砷黄铁矿。根据元素含量特点,可以推测这类细小的富 As 黄铁矿晶体与前述环带状黄铁矿中的环带是同期热液活动形成的。

(3) 毒砂-黄铁矿集合体中的黄铁矿: 这类黄铁矿均位于集合体的核部,粒径较大,一般为 50~200 μm ,多为球状或长椭球状,多数为均质结构,也有少量具环带结构。由于毒砂生长于环带状黄铁矿的外围,可以证明毒砂在成矿阶段中最晚沉淀。

EPMA 点分析表明,不具环带结构的黄铁矿 As、Ni 含量较高; $w_{\text{Co}}/w_{\text{Ni}}$ 值大部分大于 1,部分测点的 Au 高出检出限,甚至高达 0.087%。这些特点类似前述浸染状环带含砷黄铁矿的环带。面分析中各元素图均表现为均质结构。具环带结构的黄铁矿具有低 As 核部和高 As 环带的特点,不过核部的 S、Fe 含量也较环带低,可能与核部杂质较多有关。 $w_{\text{Co}}/w_{\text{Ni}}$ 值均大于 1。面分析中 As、S、Fe 均表现为环带结构,但 Au 仍表现为均质结构,与前述环带状含砷黄铁矿特点十分类似。无论是否具有环带结构,这类黄铁矿的 As 含量均明显高于成矿前的贫砷黄铁矿,说明这类黄铁矿大多为热液成因的载金黄铁矿。

6.1.2 毒砂

毒砂也是矿石中的主要矿物之一,但与黄铁矿相比,其分布较为局限,主要分布在热液通道附近的矿石中。含量较低,一般少于 0.5%(特别的,桂西金牙金矿毒砂含量约为 1.28%,为最主要的载金矿物)(李福春等, 1996),成因比较简单,均为热液成因。根据手标本和显微镜下观察,可划分为 3 个世代。

第一世代为浸染状分布的毒砂,自形-半自形针状、毛发状,纵向长约 10~100 μm ,横向菱形截面宽约 2~10 μm 。该世代毒砂是最主要的,占整个毒砂总量的 95% 以上,呈较均匀的浸染状分布于矿石中,为明显的交代成因。毒砂大多呈单体分布(图 2 中的 MS21-1、LW021、LNG4-1),但也有部分聚集呈放射状(图 2 中的 LW102 和 LNG5)。矿石中还可以见到以黄铁矿为核呈放射状生长,形成特殊的毒砂-黄铁矿集合体(图 2 中的 LNG2、SYD8、SYD9-1)。

第二世代为粒度较粗的脉状毒砂,形状、粒度与第一世代相同,但产状不同,表现为沿石英脉充填(图 2 中的 MS4-1-1)。共生矿物为黄铜矿。

第三世代为粒度较细的脉状毒砂,粒度极细小,仅 2~5 μm ,呈脉状充填且切割第二世代的毒砂-石英脉(图 2 中的 MS4-2-1)。

上述 3 个世代的毒砂,形态基本相同,只是粒度、产状不同而已,其中第一世代是主要的形成期。

EPMA点分析表明,上述各世代毒砂As、S、Fe的含量变化不大。各世代毒砂均有Au含量高检出限的测点,但在EPMA微束分辨率下分布不均匀,暗示存在金的富集点。由第一世代到第三世代,Cu含量升高,与毒砂-石英脉中出现黄铜矿的特点相吻合。第一世代毒砂-黄铁矿集合体中的毒砂EPMA面分析还表明Au元素图的亮度明显高于基质背景色,且为均质结构,没有明显的高亮点,也不存在明显的环带,说明Au较均匀地分布于整个毒砂中。

上述分析表明,毒砂虽然可划分为3个世代,但各世代毒砂均含金,元素含量差别不大。同时考虑到毒砂均形成于晚成矿阶段不含金的辉锑矿-辰砂-雌黄-雄黄等矿物组合之前,可以判断各世代毒砂均为主成矿阶段的产物。由于毒砂成因较为简单,明显不同于环带状黄铁矿的多阶段成因,因而在示踪成矿物质和成矿流体来源、探讨成矿时代和成矿作用过程等方面的研究具有重要的意义。

根据上述矿物特征,载金黄铁矿、毒砂的结晶顺序为:贫砷的沉积成因或早阶段热液成因黄铁矿→富砷的细粒黄铁矿颗粒和富砷黄铁矿环带→毒砂。

6.2 金的赋存状态

卡林型金矿的一大特点是金呈“不可见金”存在。但是否存在可见金,以及“不可见金”究竟是以显微或超显微颗粒金存在,还是以固溶体或晶格金形式存在的问题一直没有解决。本次研究对主要载金矿物含砷黄铁矿和毒砂的系统EPMA分析结果表明:

(1)点分析方面,无论是环带状含砷黄铁矿的核部和环带,还是毒砂,都存在部分测点含金(可高达 $1\ 500\times 10^{-6}\sim 2\ 300\times 10^{-6}$),部分测点不含金的现象,说明在EPMA光束的分辨率下($1\ \mu\text{m}$),金的分布是不均匀的,存在金的富集点,但还没有形成“可见金”,暗示这部分Au以机械混入的“不可见”显微-超显微包裹体存在。前人在部分矿床所做的EPMA点分析也都证明金在毒砂、黄铁矿中局部富集并不均匀分布(李福春等,1996;刘建中等,2007)。同时,大量的化学物相法分析(如电渗析试验、化学溶解试验)也表明金不是以离子状态存在,而是以显微-超显微颗粒状产出(李福春等,1996;朱笑青等,2000;张琦,2000;吴秀群,1992)。同时,环带状黄铁矿高As环带中Au含量明显高于低As核部,说明金主要赋存在含砷黄铁矿环带中。

(2)面分析表明,环带状黄铁矿的Au图不存在明显的环带,也没有明显的高亮点,而显示良好的均质结构。毒砂-黄铁矿集合体上各矿物也显示均质结构,但毒砂含金量要高于黄铁矿。这似乎又说明金的分布是均匀的,暗示金有可能以晶格金形式存在。同时,EPMA点分析显示含砷黄铁矿中Au与As呈正相关关系,与Fe、S呈负相关关系,这种规律也暗示金以化学结合态赋存于黄铁矿颗粒中。此外,前人还利用二次离子质谱、穆斯鲍尔谱、XPS分析和高分辨透射电子(HRTEM)分析技术,发现了黄铁矿和毒砂中存在晶格金的证据(李九玲等,2002;李福春等,1996;胡文宣等,2001)。

不过,考虑到EPMA面分析的精度要比点分析低,同时,EPMA微束斑大小约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,因此,当金的粒度小于电子探针微束的分辨率,且在矿物的尺度上均匀分布时,则可出现面元素图具均匀结构的假象,但这并不一定说明金以晶格金的形式均匀存在。当金的粒度达到或大于电子探针微束的分辨率时,则可以直接看到金的高亮点(刘建中等,2007)。因此,滇黔桂金三角卡林型金矿中金主要还是以显微-超显微颗粒金为主,且粒度大部分小于EPMA微束的分辨范围($1\ \mu\text{m}$),少量可能还存在晶格金。

(3)就目前的研究程度来看,部分品位较高的矿床存在显微镜下或EPMA下可以识别的微米级自然金颗粒,即所谓的“可见金”。如贵州水银洞金矿(张弘等,2008;Su et al., 2008)、板其和丫他金矿(叶先贤等,1994)及桂西金牙金矿(李凡庆等,1995)等。不过“可见金”所占比重很低。首先是仅在部分金品位较高($10\sim 50\ \text{g/t}$)的矿床中(如水银洞金矿)才能普遍发现有微米级自然金,其他绝大多数的矿床基本很难发现可见金;其次即使是在发现有可见金的矿床中(如水银洞金矿),可见金所占的比例也不会超过5%,占绝大多数的还是“不可见金”。这种特征与美国卡林型矿床及中国陕甘川“金三角”卡林型矿床类似(Bowell et al., 1999; Simon et al., 1999; 张复新等,1999)。因此,矿床中出现少量微米级“可见金”并没有改变卡林型金矿以“不可见金”为主的特征。

(4)目前贵州烂泥沟金矿已建立了采用细菌预氧化-氰化工艺的选冶厂。细菌预氧化的作用是将硫化物在金粒尺度上破碎或分解,并使包裹在硫化物中的微细、超微细粒单质金充分暴露,以利于后续氰化流程中浸出液与金粒直接接触。细菌预氧化的结果是As、S、Fe进入溶液,而Au主要富集在氧化渣中(郑存江等,2002),即使溶液中含有较高的Au,也是由于金是以极微细的颗粒状态而非离子状态悬浮于菌液中(张辉等,2000)。因此,生产实践反证了金主要以单质金形式存在,呈物理状态而不是化学状态包裹于含砷黄铁矿和毒砂中。

因此,卡林型金矿金的赋存状态最主要的(80%以上)是呈显微-超显微包裹体存在的“不可见金”,少量为晶格金和微米级显微“可见金”。“不可见”晶格金、包裹金与显微“可见金”之间的关系需要进一步研究,是否以连续状态存在值得关注。

7 结 论

(1)滇黔桂“金三角”卡林型金矿不同亚类的矿床中,含砷黄铁矿和毒砂都是主要的载金矿物。含砷黄铁矿主要包括环带状黄铁矿、细粒自形黄铁矿,毒砂则可以划分为3个世代,毒砂和黄铁矿还可以形成集合体。载金矿物结晶顺序为:贫砷的沉积成因或早阶段热液成因黄铁矿→富砷的细粒黄铁矿颗粒和富砷黄铁矿环带→毒砂。

(2)环带状黄铁矿的核部贫As,富S、Fe,环带则相反,且Au、As具有正相关关系。核部贫As黄铁矿既有成矿早阶段的

热液成因,又有受热液蚀变交代的沉积成因。核部和环带是不同成矿阶段的产物。元素含量变化特点表明环带中 As 主要取代 S 的位置,多环带的特点还表明热液活动是脉动式的,流体成分也是不断变化的。不论是核部还是环带,均有 Au 含量高检出限的测点,但环带是主要的载金部位。细粒含砷黄铁矿为均质结构,具有高 As 、 Au 低 S 、 Fe 特点,类似环带状黄铁矿的环带特征,推测与富砷环带是同期热液活动形成的。

(3) 载金毒砂可以细分为 3 个世代,具均质结构,热液成因。各世代毒砂 Au 含量均有高出检出限的测点,且各世代间 Au 、 As 、 S 、 Fe 的含量变化不大,均为主成矿阶段的产物。

(4) 所有黄铁矿和毒砂在 EPMA 微束的分辨率下金的分布是不均匀的,环带状黄铁矿中 Au 元素图出现的均匀结构可能为一种假象。金主要以“不可见”的纳米级超显微包裹金形式存在,少量为“不可见”晶格金和微米级显微“可见金”。

(5) 整个滇黔桂“金三角”卡林型金矿不同亚类矿床之间的载金矿物特征和金的赋存状态没有本质区别,说明他们具有相同的成矿作用过程和成矿背景。

志 谢 野外采样期间,得到了贵州锦丰矿业有限公司方策、宋正刚、刘军胜、陈文斌同志和其他员工,贵州紫金矿业有限公司郑兴华同志和其他员工、广西明山金矿陈明同志,广西凌云县国土资源局黄永全同志,广西林旺金矿领导和广大员工的大力支持,特此表示衷心感谢!同时还要感谢澳华黄金有限公司 Tony Noman 博士在送样过程中的帮助,以及 Douglas R Mason 博士帮助分析了部分样品。两位审稿人对本文提出了富有建设性的意见,谨致谢忱!

References

- Bowell R J, Baumann M, Gingrich M, Tretbar D, Perkins W F and Fisher P C. 1999. The occurrence of gold at the Getchell mine, Nevada [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 67: 127-143.
- Chen M H. 2007. The genetic model of Jinfeng (Lannigou) gold deposit based on the coupling of metallotectonics and ore-forming fluid [dissertation for Doctor degree] [D]. Supervisor: Mao J W and Phillip J U. Beijing: Chinese Academy of Geological Science, 37-75 (in Chinese with English abstract).
- Cline J S, Hofstra A H, Muntean J L, Tosdal R M and Hickey K A. 2005. Carlin-type gold deposit in Nevada: Critical geologic characteristics and viable model [M]. *Econ. Geol. 100th Anniversary Volume*, 451-484.
- Fu S H, Gu X X, Wang Q, Xia Y, Zang X C and Tao Y. 2004. The typomorphic characteristics of gold-bearing pyrites from Shuiyindong gold deposit, SW Guizhou [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 24 (1): 75-80 (in Chinese with English abstract).
- Hu R Z, Su W C, Bi X W, Tu G C and Hofstra A. 2002. Geology and geochemistry of Carlin-type gold deposits in China [J]. *Mineralium Deposita*, 37 (3): 378-392.
- Hu W X, Zhang W L, Hu S X, Hua R M and Zhu J M. 2001. Determination of structural gold in Au-bearing arsenopyrite and its formation mechanism [J]. *Acta Geologica Sinica*, 75 (3): 410-418 (in Chinese with English abstract).
- Huang Q X and Wei Y M. 1998. The geological feature and prospecting criteria of Pingxiang gold-ore deposit [J]. *Guangxi Geol.*, 11 (2): 21-24 (in Chinese with English abstract).
- Huang Y Q and Cui Y Q. 2001. The relationship between magmatic rocks and gold mineralization of Mingshan gold deposit of Lingyun, Guangxi [J]. *Guangxi Geol.*, 14 (4): 22-28 (in Chinese with English abstract).
- Li F C and Ye R. 1996. Gold-carrying minerals and occurring state of gold in the Jinya gold deposit [J]. *Mineral Resources and Geology*, 10 (5): 300-305 (in Chinese with English abstract).
- Li F Q, Lu J, Mao Z W, Tan S, Zhang S Y, Zhou Y Q, Hong J A and Wang K R. 1995. The study on gold occurrence of micrograined gold in the Jinya gold deposit from Guangxi using electron probe [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 15 (6): 107-110 (in Chinese with English abstract).
- Li J L, Qi F and Xu Q S. 2002. The negative valence gold in mineral: A further study on the chemical state of “bound gold” in arsenian pyrites and arsenopyrites [J]. *Progress in Natural Science*, 12 (9): 952-958 (in Chinese with English abstract).
- Liu J Z, Deng Y M, Liu C Q, Zhang X C and Xia Y. 2006. Metallogenic conditions and model of the superlarge Shuiyindong stratabound gold deposit in Zhenfeng County, Guizhou Province [J]. *Geol. in China*, 33 (1): 169-177 (in Chinese with English abstract).
- Liu J Z, Xia Y, Deng Y M, Zhang X C and Qiu L. 2007. Re-study on modes of gold occurrence in the Shuiyindong super-large-sized gold deposit [J]. *Guizhou Geol.*, 24 (3): 165-169 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y F and Tao P. 2001. Geological characteristics of volcanic-tuff-type gold deposit in Guizhou and its prospecting significance [J]. *Geol. in China*, 28 (1): 30-35 (in Chinese with English abstract).
- Luo X H. 1993. The features of F_3 fault controlling gold deposit and the study of mechanism of tectonic mineralization in Lannigou gold orefield [J]. *Guizhou Geol.*, 10 (1): 26-34 (in Chinese with English abstract).
- Palenik C S, Utsunomiya S and Reich M. 2004. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type gold deposit [J]. *American Mineralogist*, 89: 1359-1366.
- Reich M, Kesler S, Utsunomiya S, Palenik C S, Chrysosoulis S L and Ewing R C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 (11): 2781-2796.
- Simon G, Kesler S and Chrysosoulis S. 1999. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-type deposit [J]. *Econ. Geol.*, 94: 405-422.
- Sino Gold Mining Limited. 2008. Media release: Jinfeng resource increased to over 5 million ounces [EB/OL]. <http://sinogold.com.au>, 14/April/2008.
- Su W C, Xia B, Zhang H T, Zhang X C and Hu R Z. 2008. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: Implications for the environment and processes of ore formation [J]. *Ore Geol. Rev.*, 33: 667-679.
- Wang L D. 1998. Geological characteristics and indicators of Mingshan microfine-grained disseminated type gold deposit, Guangxi [J].

- Guangxi Geol., 11(3):21-25(in Chinese with English abstract).
- Wang L Q, Mu Z L and Lou X Y. 1999. Gold-bearing minerals and gold-existing states at Zimudang gold deposit[J]. Mineral. Petrol., 19(3):77-81(in Chinese with English abstract).
- Wang Y G, Wang L T, Zhang M F and Wang L L. 1995. Texture of the upper crust and pattern of the disseminated gold deposits distributed in Nanpanjiang area[J]. Guizhou Geol., 12(2):91-183(in Chinese with English abstract).
- Wang Y M, Ji S Y and Qiu D R. 1996. No negative valence gold in Au-bearing sulfide[J]. Geol. Rev., 42(5):405-409(in Chinese with English abstract).
- Wang X Z, Cheng J P and Zhang B G. 1992. Geochemistry of reformation-type gold deposit in China[M]. Beijing:Sci. Press. 20-80(in Chinese with English abstract).
- Wu X Q. 1992. Study on the occurrence of gold and its specific technological property in Lannigou gold mine[J]. Gold, 13(6):11-16(in Chinese with English abstract).
- Ye X X, Wang G Q, Sun Z Y, Liu Y K, Zhou L L, Liu S R, Xue D J, Rivers L and Jones K W. 1994. Study on microbeam analysis of ultramicro gold in Carlin-type gold deposit in SW Guizhou[J]. Sci. in China(Series B), 24(8):883-889(in Chinese).
- Zhang F X, Ma J Q and Chen Y J. 1999. The study on geochemistry of gold and arsenic mineralization in Carlin-type gold deposits, Qinling region[J]. Geochimica, 28(5):453-463(in Chinese with English abstract).
- Zhang H T, Su W C, Tian J J, Liu Y P, Liu J Z and Liu C Q. 2008. The occurrence of gold at Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou[J]. Acta Mineralogica Sinica, 28(1):17-24(in Chinese with English abstract).
- Zhang H, Feng M S, Zheng C J, Xiong Y and Bai Q J. 2000. Study on reasons of existence of gold in bacterial leaching solution used in biological pre-oxidation process for extraction of gold from refractory gold concentrates and its control[J]. Rock and Mineral Analysis, 19(4):307-310(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q. 2000. Study on occurrence of fine-grained disseminated gold deposit[J]. Gold, 21(3):5-8(in Chinese with English abstract).
- Zhang X C. 1997. The Geology and hydrothermal evolution of sediment-hosted gold deposits in Southwestern Guizhou Province, PRC[dissertation for Doctor degree][D]. Supervisor: Christopher Halls and Baruch Spiro. London:University of London, 60-120.
- Zheng C J, Bai Q J, Xiong Y, Lin B L and Hu J P. 2002. Study on the technology of bacterial pre-oxidation of a certain refractory gold concentrate[J]. Gold, 23(11):31-33(in Chinese with English abstract).
- Zhu X Q, Wang Z G and Chen F. 2000. The occurrence of gold in Yata micro-disseminated gold deposit in Guizhou and deposit genesis[J]. Progress in Natural Science, 10(3):248-252(in Chinese).
- 胡文宣, 张文兰, 胡受奚, 华仁民, 朱建民. 2001. 含金毒砂中晶格金的确定及其形成机理研究[J]. 地质学报, 75(3):410-418.
- 黄启勋, 韦永敏. 1998. 凭祥金矿地质特征与找矿标志[J]. 广西地质, 11(2):21-24.
- 黄永全, 崔永勤. 2001. 广西凌云县明山金矿床岩浆岩与金矿化[J]. 广西地质, 14(4):22-28.
- 李凡庆, 卢江, 毛振伟, 谭舜, 张庶元, 周有勤, 洪吉安, 王奎仁. 1995. 用电子探针针对广西金牙微细粒金矿金赋存状态的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 15(6):107-110.
- 李福春, 叶荣. 1996. 金牙金矿载金矿物及金的赋存状态研究[J]. 矿产与地质, 10(5):300-305.
- 李九玲, 元锋, 徐庆生. 2002. 矿物中呈负价态之金-毒砂和含砷黄铁矿中“结合金”化学状态的进一步研究[J]. 自然科学进展, 12(9):952-958.
- 刘建中, 邓一明, 刘川勤, 张兴春, 夏勇. 2006. 贵州省贞丰县水银洞层控特大型金矿成矿条件与成矿模式[J]. 中国地质, 33(1):169-177.
- 刘建中, 夏勇, 邓一明, 张兴春, 邱林. 2007. 贵州水银洞超大型金矿床金的赋存状态再研究[J]. 贵州地质, 24(3):165-169.
- 刘翼锋, 陶平. 2001. 贵州火山凝灰岩型金矿地质特征及找矿意义[J]. 中国地质, 28(1):30-35.
- 罗孝桓. 1993. 烂泥沟金矿区F₃控矿断裂特征及构造成矿作用机理探讨[J]. 贵州地质, 10(1):26-34.
- 王立德. 1998. 广西明山微细粒型金矿床地质特征及找矿标志[J]. 广西地质, 11(3):21-25.
- 王立全, 牟传龙, 楼雄英. 1999. 紫木幽金矿床载金矿物及金的赋存状态[J]. 矿物岩石, 19(3):77-81.
- 王砚耕, 王立亭, 张明发, 汪隆六. 1995. 南盘江地区浅层地壳结构与金矿分布模式[J]. 贵州地质, 12(2):91-183.
- 王玉明, 季寿元, 丘第荣. 1996. 含金硫化物矿物中不可能存在负价金[J]. 地质论评, 42(5):405-409.
- 王秀璋, 程景平, 张宝贵. 1992. 中国改造型金矿地球化学[M]. 北京:科学出版社. 20-80.
- 吴秀群. 1992. 烂泥沟金矿金赋存状态及工艺特性研究[J]. 黄金, 13(6):11-16.
- 叶先贤, 万光权, 孙振亚, 刘永康, 周玲棣, 刘世荣, 薛德钧, Rivers L, Jones K W. 1994. 黔西南卡林型金矿中超微金的微束分析研究[J]. 中国科学(B辑), 24(8):883-889.
- 张复新, 马建奎, 陈衍景. 1999. 秦岭卡林型金矿床金、砷地球化学探讨[J]. 地球化学, 28(5):453-463.
- 张弘, 苏文超, 田建吉, 刘玉平, 刘建中, 刘川勤. 2008. 贵州水银洞卡林型金矿床金的赋存状态初步研究[J]. 矿物学报, 28(1):17-24.
- 张辉, 冯明伸, 郑存江, 熊英, 柏全金. 2000. 难浸金精矿生物预氧化过程中细菌浸出液含金的原因及其控制[J]. 岩矿测试, 19(4):307-310.
- 张琦. 2000. 微细粒浸染型金矿金的赋存状态研究[J]. 黄金, 21(3):5-8.
- 郑存江, 柏全金, 熊英, 林滨兰, 胡建平. 2002. 某难浸金精矿细菌预氧化工艺研究[J]. 黄金, 23(11):31-35.
- 朱笑青, 王中刚, 陈福. 2000. 贵州丫他微细浸染型金矿床金的赋存形式与矿床成因的研究[J]. 自然科学进展, 10(3):248-252.

附中文参考文献

- 陈懋弘. 2007. 基于成矿构造和成矿流体耦合条件下的贵州锦丰(烂泥沟)金矿成矿模式[博士学位论文][D]. 导师:毛景文, Phillip J U. 北京:中国地质科学院. 37-75.
- 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 夏勇, 张兴春, 陶琰. 2004. 黔西南水银洞金矿床载金黄铁矿标型特征[J]. 矿物学报, 24(1):75-80.