

牛永杰,戴霜,郭东宝等. 2025. 西秦岭洛坝外围铅锌矿中金、锑的成矿作用:来自硫化物原位微区和 C-O-S 同位素的证据. 岩石学报,41(04): 1367–1386, doi: 10.18654/1000-0569/2025.04.13; CSTR: 32089.14. APS-ysxb. 2025.04.13

西秦岭洛坝外围铅锌矿中金、锑的成矿作用:来自硫化物原位微区和 C-O-S 同位素的证据^{*}

牛永杰^{1,2,3} 戴霜¹ 郭东宝^{1,2,3**} 李海亮³ 曹向飞³ 移亚龙³ 马志涛³ 马延忠⁴
NIU YongJie^{1,2,3}, DAI Shuang¹, GUO DongBao^{1,2,3**}, LI HaiLiang³, CAO XiangFei³, YI YaLong³, MA ZhiTao³ and MA YanZhong⁴

1. 兰州大学地质科学与矿产资源学院,自然资源部黄河上游战略性矿产资源重点实验室,兰州 730000
 2. 兰州大学资源环境学院,西部环境教育部重点实验室,兰州 730000
 3. 甘肃省有色金属地质勘查局兰州矿产勘查院,兰州 730000
 4. 中国建筑材料工业地质勘查中心甘肃总队,天水 741000
1. MNR Key Laboratory of Strategic Mineral Resources of the Upper Yellow River, School of Earth Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China
2. MOE Key Laboratory of Western China's Environmental Systems, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China
3. Lanzhou Mineral Exploration Institute of Gansu Nonferrous Metal Geological Exploration Bureau, Lanzhou 730000, China
4. Gansu Division of China Building Materials Industry Geological Exploration Center, Tianshui 741000, China
- 2024-08-21 收稿, 2024-11-21 改回.

Niu YJ, Dai S, Guo DB, Li HL, Cao XF, Yi YL, Ma ZT and Ma YZ. 2025. Mineralization of gold and antimony in Pb-Zn deposit periphery of Luoba, West Qinling, China: Evidence from *in situ* trace elements and C-O-S isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 41(4): 1367–1386, doi: 10.18654/1000-0569/2025.04.13; CSTR: 32089.14. APS-ysxb. 2025.04.13

Abstract Luoba is a large-scale Pb-Zn deposit discovered in the eastern part of the Xicheng mineral district within the West Qinling metallogenic belt. In recent years, geological exploration and mining at Luoba have revealed extensive Au and Sb mineralization. However, no detailed study has been carried out on the occurrence of gold and antimony in this newly discovered deposit at Luoba. Therefore, this study used situ trace elements of sulfides (LA-ICP-MS), elemental mapping and C-O-S isotope microanalysis to reveal the occurrence and mineralization style of gold and antimony in the Luoba deposit. At the same time, the characteristics of gold and antimony ore-forming fluids were also identified. The results indicate that stibnites, arsenopyrite and bourbonites are the main Sb-bearing minerals, arsenopyrites (average Au content 917×10^{-6}) and arsenic-bearing pyrites are the main Au-bearing minerals. Au presents as Au^+ in the As-rich zones of pre-existing pyrite grains and arsenopyrite, which is consistent with the occurrence of Au in the Carlin-like deposit. Arsenopyrite and stibnite indicate the element enrichment characteristics of Sb, Ag, As, Pb and Cu, indicating that the gold and antimony mineralization may originate from the same geological events. Calcite C, O isotope analysis results $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 0.23‰ ~ 5.17‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 11.33‰ ~ 17.81‰ in Stage I, indicates that the ore-forming fluids are primarily influenced by granite intrusion; Stage II $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 0.23‰ ~ 5.17‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 11.33‰ ~ 17.81‰, indicates that the ore-forming fluids are primarily influenced by carbonate dissolution. Furthermore, both the petrographic characteristics of the ore and the MgO-CaO binary diagram indicate a significant decarbonation process occurred during the later stages of mineralization, and the hydrothermal vein bodies almost does not Fe contain, with concentrations ranging from 33.9×10^{-6} to 0.438×10^{-6} , indicates that the reaction between Fe^{2+} ions, released via the dissolution of formation carbonate rocks, and Au-Sb-(as Hg)-bearing low-temperature hydrothermal fluids is likely a critical factor in the processes of gold and antimony mineralization. Meanwhile, the wide range of S isotopes (–23.80‰ ~ 15.33‰) in pyrite, arsenopyrite, and sphalerite collectively indicates the multi-stage and multi-phase characteristics of Pb-Zn, Au, and Sb mineralization in the study area.

Key words Xicheng; S isotope; C-O isotope; Ore-forming fluid; Carlin-type gold deposit

^{*} 本文受甘肃省委组织部 2024 年度重点人才项目(2024RCXM62)、甘肃省科技计划(重点研发)资助项目(22YF7GA073)、甘肃省自然资源厅青年团队项目和重点攻关项目(202203)联合资助。

第一作者简介:牛永杰,男,1996 年生,博士生,资源与环境专业,E-mail: niuyj106@163.com

^{**} 通讯作者:郭东宝,男,1985 年生,高级工程师,地质学专业,E-mail: guodonglei2004@163.com

摘要 洛坝铅锌矿是西成矿集区内重要的大型铅锌矿田,近年来随着外围及深部找矿工作的持续推进,首次发现了金、锑矿化,但有关其矿化的相关科学问题尚未开展研究。本文通过硫化物原位微量、单矿物微量元素扫描、原位 C-O-S 同位素分析,确定了洛坝外围铅锌矿中金、锑的矿化类型及赋存状态,并查明了金、锑成矿流体特征。结果显示,辉锑矿、毒砂及少量车轮矿是锑的主要载体矿物,毒砂(平均 Au 含量 917×10^{-6})及含砷黄铁矿是金的主要载体矿物,金主要以“不可见金”形式赋存,其矿化类型与类卡林型金矿基本一致。毒砂及辉锑矿均指示出 Sb、Ag、As、Pb、Cu 的元素富集特征,暗示研究区内金、锑成矿可能为同一地质事件的产物。方解石 C、O 同位素分析表明,Ⅰ阶段方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 介于 $-0.94\text{‰} \sim 1.61\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 介于 $8.14\text{‰} \sim 12.89\text{‰}$,指示出成矿流体主要受花岗岩侵入作用影响;Ⅱ阶段方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 介于 $0.23\text{‰} \sim 5.17\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 介于 $11.33\text{‰} \sim 17.81\text{‰}$,显示出成矿流体受碳酸盐溶解作用影响。此外,矿石的岩相学特征及 MgO-CaO 二元图解均表明成矿后期去碳酸盐化作用显著,且热液脉体中基本不含 Fe 或 Fe 含量极低($33.9 \times 10^{-6} \sim 0.438 \times 10^{-6}$),说明地层碳酸盐岩溶解作用释放的 Fe^{2+} 与含 Au-Sb-(As-Hg)低温热液流体反应可能是金、锑成矿的关键因素。同时,黄铁矿、毒砂及闪锌矿的 S 同位素范围较广($-23.80\text{‰} \sim 15.33\text{‰}$),综合表明了研究区内铅锌、金、锑成矿多期次、多阶段的基本特征。

关键词 西成;硫同位素;碳氧同位素;成矿流体;卡林型金矿

中图法分类号 P597.2;P618.51;P618.66

西秦岭西成铅锌矿集区是我国重要的铅锌生产资源基地,区内广泛发育有超大型-大型的铅锌矿床,累计探明铅锌金属量超过 2400 万 t (Guo *et al.*, 2023; Hu *et al.*, 2015)。其中的洛坝铅锌矿床自 20 世纪 60 年代被发现以来,前人对该矿床的地球化学特征 (Zhang *et al.*, 1998)、成矿流体特征 (林丽等, 2008; 冯志强等, 2013)、区域地质特征 (李英, 1983; Zhang *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2008) 进行了广泛研究,并形成不同的矿床成因认识,主要包括同生热液-准同生交代成因 (李英和李连生, 1991)、热水沉积-改造成因 (王集磊等, 1996)、热卤水沉积-再造成因 (杨松年等, 1985)、有机成矿作用 (朱弟成等, 2003; 林丽等, 2008)、喷流沉积-变质变形改造成因 (冯志强等, 2013)。近年来,随着洛坝外围深部找矿工作的持续推进,先后在铅锌矿体附近层位发现金、锑矿体,但对矿化区内金、锑的赋存状态、分布规律、矿化发生阶段及不同硫化物之间的成因联系等方面尚未开展研究,这在很大程度上制约了区域内对铅锌、金、锑多金属成矿作用的全面认识。因此,本文在洛坝外围铅锌、金、锑岩相学分析的基础上,通过硫化物 LA-ICP-MS 微量元素分析、LA-MC-ICP-MS C-O-S 同位素及单矿物 Mapping 扫描分析,以查明洛坝外围金、锑的赋存状态及成因特征,并结合矿床地质特征,探讨成矿流体来源,为洛坝外围铅锌多金属矿床成因分析及深部找矿提供地球化学依据和理论支撑。

1 区域及矿床地质特征

西秦岭地区大地构造位于秦岭造山带西段,其北侧与华北克拉通南缘相接,南临扬子克拉通北缘,西侧紧靠青藏高原东北缘 (王义天等, 2021; 图 1a);其中西成铅锌矿集区位于其区域内华力西-印支期褶皱带的衔接部位,赋矿地层主要为上古生界泥盆系,泥盆系为一套浅变质的类复理式 (碎屑岩-硅质岩-碳酸盐岩) 沉积建造 (图 1b)。洛坝铅锌矿区位于中秦岭陆缘盆地三级构造单元,秦岭褶皱系礼县-柞水海西冒地槽褶皱带,南秦岭印支陆隆带之北缘,西成铅锌矿集

区东端 (图 1b)。区域内主要出露的地层为中泥盆统安家岔组 (D_1a),主要发育在吴家山背斜两翼,以生物碎屑灰岩及千枚岩的频繁交替出现为主,发育 *Favosites-squameofavosites* 生物群落,地层时代定为中泥盆世艾菲尔期 (王集磊等, 1996; Zhu *et al.*, 2008; 冯志强等, 2013)。其中中泥盆统安家岔组焦沟层上段 (D_1a^{2-2}) 为矿区内含矿层位,其下层 (D_1a^{2-2a}) 分布于矿区的中部,层厚大于 500m,总体上以微晶灰岩、含生物碎屑灰岩、石英岩为主,局部与千枚岩类互层;上层 (D_1a^{2-2b}) 出露于洛坝背斜两翼,且北翼多于南翼,分别被两翼大断裂切割,大多为薄层灰岩或砂岩与千枚岩之间的过渡岩石,总体上是钙质绢云母千枚岩、粉砂质灰岩及石英砂岩呈薄层互层 (图 2a)。褶皱和断裂是区内主要构造类型,深部与浅部构造协调一致,构造线整体呈东西向,又被北东向、近南北向构造复杂化。褶皱以吴家山复式背斜为骨架,燕山期和印支期岩浆岩在背斜外侧发育,边部发育同生断裂,热水岩相发育于复式背斜周边;断裂主要有矿田南部的人土山-江洛断裂及北部的黄渚关断裂,后者是中泥盆统西汉水组与糜署岭花岗岩闪长岩的分界断裂。

区域内印支期糜署岭花岗岩闪长岩分布在矿区北部,在郭家山矿段北部超覆于泥盆系地层上部,二者呈断层 (F_1) 接触,在洛坝矿区西北部与泥盆系地层呈侵入接触关系。侵入接触部位见角岩化及矽卡岩化等热液蚀变,蚀变带有时呈几米厚。岩体由内向外分为中心相、过渡相和边缘相,中心相以肉红色似斑状花岗岩闪长岩为主,过渡相主要岩性为浅灰色石英二长闪长岩,边缘相为肉红色石英二长岩。

新发现的矿体主要分布在文家山东矿段,构造上属洛坝背斜南翼,为洛坝背斜南翼由深部向浅部过渡中倾角变缓部位,以Ⅲ外-1 号矿体为例 (图 2b),长约 852m,呈似层状,宽度较小,以“S”型形态在走向和倾向上波状起伏,在 8、8A、10、14、16 线厚度较大,走向 $65^\circ \sim 95^\circ$,倾向由南向北逐步变缓 ($50^\circ \sim 7^\circ$),赋存标高 619 ~ 934m,矿体真厚度 0.28 ~ 16.62m,平均 3.60m。矿体 Pb 品位 0.12% ~ 11.48%,平均 1.36%,Zn 品位 0.44% ~ 20.36%,平均 6.80%。铅锌矿体

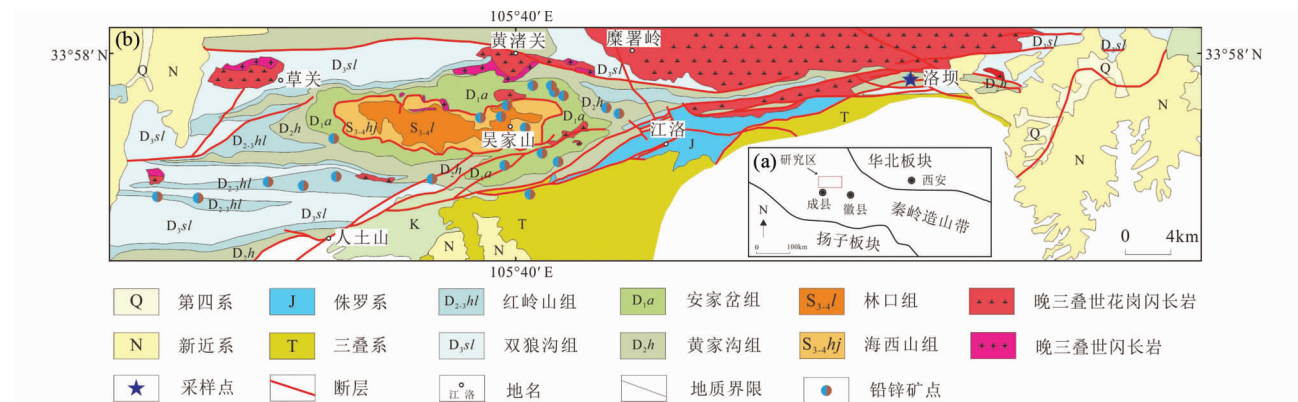


图1 西成铅锌矿集区地质简图(据 Wei *et al.*, 2020 修改)

Fig.1 Simplified geological map of the Xicheng mineral district, Gansu Province, China (modified after Wei *et al.*, 2020)

主要赋存在含矿层(D_2a^{2-2a})上小层硅质角砾岩及硅化灰岩透镜体与千枚岩的上接触带,岩性主要为硅质角砾岩,与围岩整合产出;金、锑矿体通常位于铅锌矿中下部,呈相变关系,局部与灰岩穿插接触,硅质岩为主要赋矿岩性,常呈角砾状,胶结物为后期充填的方解石及少量石英,胶结物中不含矿(图 2c)。

矿床围岩蚀变主要表现为硅化、铁白云石化和方解石化,前二者与矿化关系密切。硅化主要为硅质(角砾)岩的硅质交代作用,按产出特征可分两种:(1)交代硅质(角砾)岩、灰岩及化石等,与成矿关系极密切,也是金的主要赋存位置,其顶部可见斑状、莓球状黄铁矿发育,偶见浸染状,局部发育孔隙,孔隙内肉眼可见石英及辉锑矿晶体;(2)晚期石英脉,充填岩石裂隙成不规则脉状,与成矿关系不大。铁白云石化主要发育在成矿硅质角砾岩中,具多阶段特征,早期铁白云石与黑灰色石英岩同时生成,后期呈不规则脉状叠加在硅化作用中,二者的发育程度直接与矿体规模及品位正相关。

矿石类型主要有铅锌矿石、铅锌金矿石及金锑矿石等,构造主要为角砾状、细脉状、浸染状及团块状,层内小褶曲发育,形态极不规则(图 3)。其中,铅锌矿石主要以粗晶方铅矿、闪锌矿组成宽大脉体或呈团块的团块状(图 3a)或各自单独或混杂构成网状沿裂隙分布,膨缩弯曲即成脉状或团块状(图 3b);金锑矿石主要在构造破碎的角砾状或被细小脉纹充填的块状灰岩中分布(图 3c, e),辉锑矿以放射针状分布于石英或方解石网脉中,金主要分布在灰岩角砾中,无肉眼可见明金(图 3e, 野外通过便携式 XRF 测定)。金属矿物主要包括闪锌矿、黄铁矿、方铅矿,其次是黄铜矿、毒砂、银黝铜矿、辉锑矿、车轮矿等(图 4a-j),非金属矿物主要为:石英、方解石、铁白云石、绢云母,其次有少量石墨和碳质及微量萤石等(图 4k, l),矿石结构为自形-半自形结构、交代结构、乳滴状结构等。其中黄铁矿按粒度及形态分布特征可分为三个阶段,早期阶段黄铁矿以半自形-自形粒状、莓球状为主,主要呈堆状、带状分布于赋矿围岩中,部分分布于闪锌矿等金属矿物边部(Py1, 图 4d, f);主成矿阶段黄铁矿呈自形或他形棱角状,自形、半自形结构,呈浸染状或断裂脉状分布于

闪锌矿、方铅矿中(Py2, 图 4b);晚阶段黄铁矿呈半自形-自形粒状,主要呈星散状、浸染状、团块状分布,常与方铅矿、闪锌矿呈规则-半规则连生(Py3, 图 4a, c, j)。闪锌矿同样具多世代特征,与雪花点状菱铁矿一起呈浸染状分散在致密石英岩中的深褐色细粒闪锌矿为早世代(Sph1, 图 4f);充填交代岩石孔隙的斑点状闪锌矿和沿裂隙充填的中粒闪锌矿为中-晚世代(Sph2, 图 4a, b)。辉锑矿主要呈针状分布于方解石及石英脉体中(图 4g, h)。黄铜矿呈半自形-他形粒状,可见分布于黄铁矿边部,少量分布于闪锌矿裂隙中(图 4c)。毒砂呈堆状、集合体状分布,自形菱形晶形,其粒间有少许方铅矿分布(图 4e, j)。此外可见少量半自形-自形银黝铜矿及车轮矿分布(图 4a, e, i)。

根据以上矿床地质、矿化及蚀变特征,以及矿物的共生组合、空间分布、穿插捕获等关系,其成矿期可以分为沉积成矿期和改造成矿期两个过程(图 5)。沉积成矿期以灰色石英+细微粒及莓球状黄铁矿+深褐色细粒闪锌矿的矿物组合为主;改造成矿期的中高温阶段以灰白色石英+自形或他形棱角状黄铁矿+斑点状、块状闪锌矿+团块状中粗晶方铅矿+车轮矿+黄铜矿+银黝铜矿的矿物组合为主;改造成矿期的中低温阶段以白色石英+毒砂+脉状充填方铅矿+方解石±蛋白石±萤石的矿物组合为主。

2 样品及分析方法

2.1 样品采集

本文主要依托甘肃省有色金属地质勘查局兰州矿产勘查院《甘肃省徽县洛坝外围铅锌矿详查(2020—2022)》项目进行,通过详细的野外地质调查及编录工作,采集了Ⅲ外-1号主矿体中不同钻孔的系列岩心样,主要包括金、锑岩心样 12 件(10 线 260 ~ 279m; 坐标: $106^{\circ}05'57''E$ 、 $33^{\circ}55'21''N$),金、铅锌岩心样 4 件(14 线 258 ~ 288m; 坐标: $106^{\circ}06'05''E$ 、 $33^{\circ}55'21''N$),铅锌岩心样 1 件(10A 线 208 ~ 495m; 坐标: $106^{\circ}05'56''E$ 、 $33^{\circ}55'16''N$),具体采样位置见图 2c。

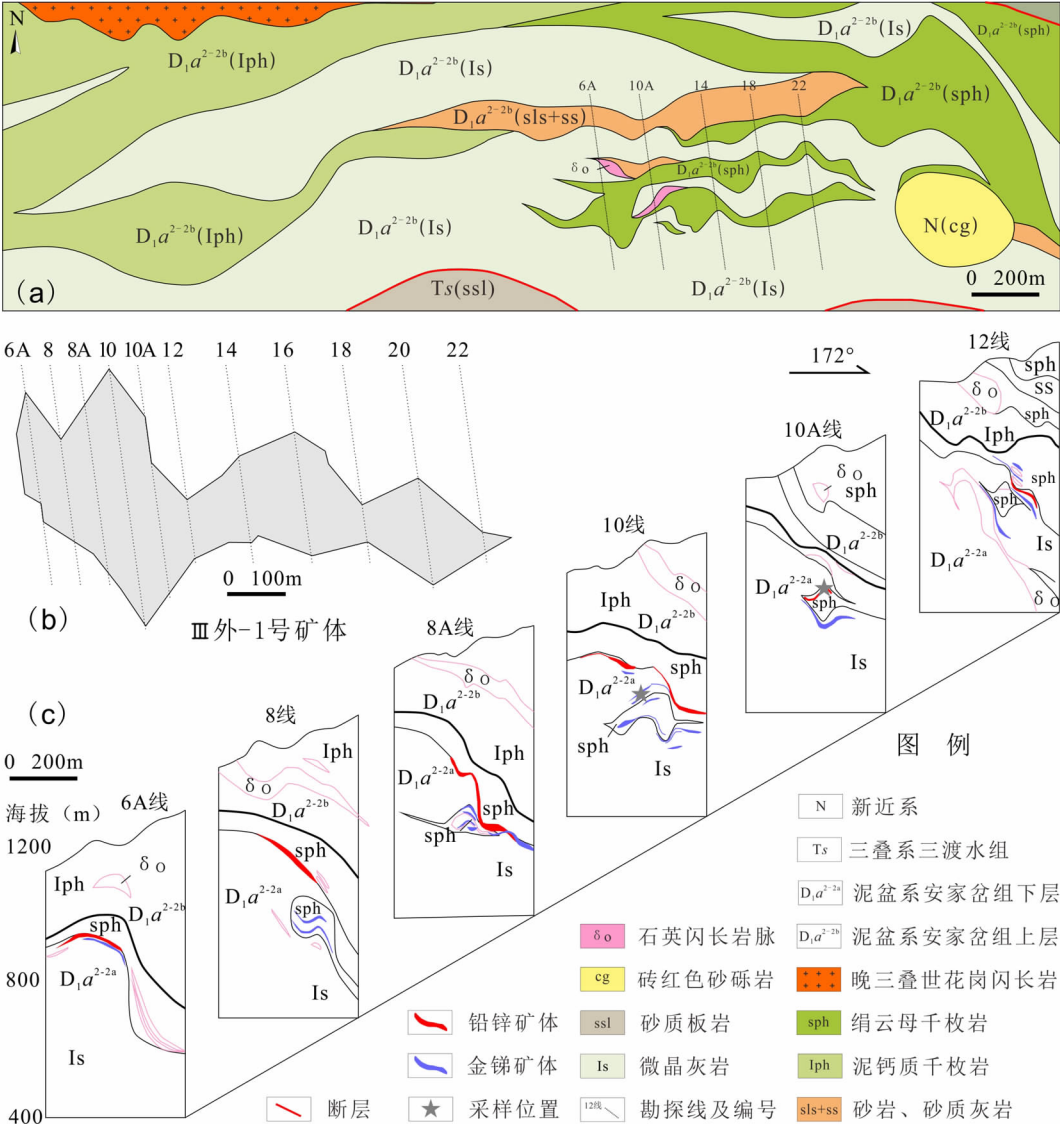


图2 洛坝外围铅锌矿床地质图(a)、Ⅲ外-1号矿体垂直纵投影图(b)和6A-12号勘探线剖面图(c)(据李海亮等, 2022^①)
Fig. 2 Geological map (a), vertical projection section (b) and profile (c) of Luoba peripheral Pb-Zn deposit in Gansu

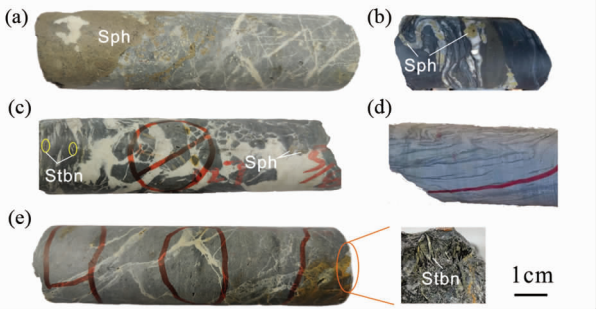


图3 矿化样品手标本照片
Sph-闪锌矿; Stbn-辉锑矿
Fig. 3 Photographs of disseminated ore samples
Sph-sphalerite; Stbn-stibnite

2.2 LA-ICP MS 微量元素分析

矿物原位微量元素含量分析在四川创源微谱科技有限公司利用 LA-ICP-MS 完成。激光剥蚀系统为 PhotonMachines IRIDIA ArF 准分子激光, ICP-MS 为 Agilent 7900。激光剥蚀过程中采用氦气作载气, 氩气为补偿气以调节灵敏度, 每个时间分辨分析数据包括 20s 的空白信号和 40s 的样品信号。激光剥蚀参数为 7Hz, 10~20 μ m, 能量密度为 2.5J/cm²。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器 ICP-MS Data Cal 使用说明)、灵敏度漂移校正和元素含量采用软件 ICP-MS Data Cal 完成。矿物微量元素含量利用多个参考玻璃(NIST610、NIST612、BCR-2G、MASS-1)作为多外标

① 李海亮, 杨彦, 高新凯等. 2022. 甘肃省徽县洛坝外围铅锌矿详查报告. 兰州: 甘肃省有色金属地质勘查局兰州矿产勘查院

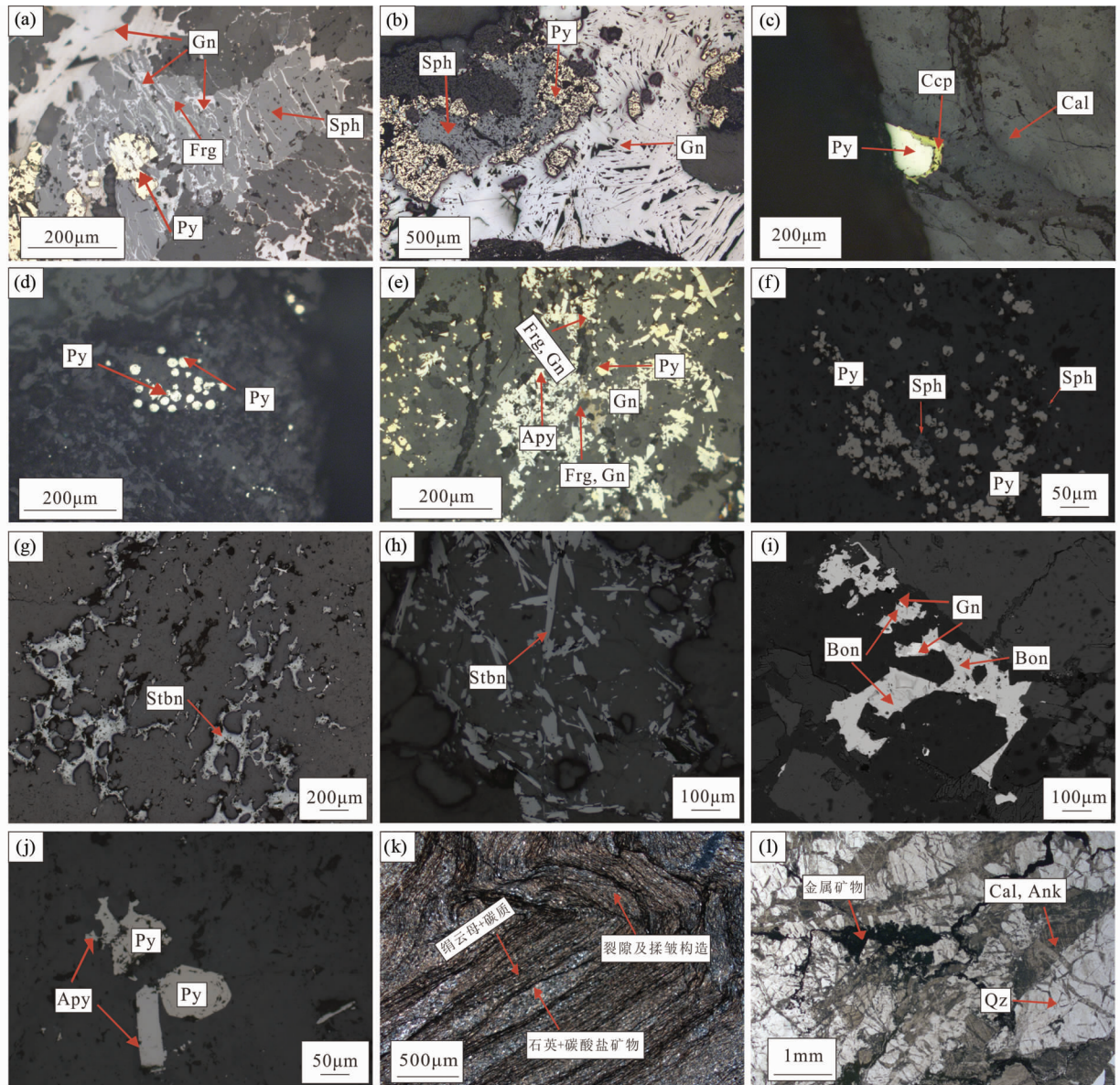


图4 洛坝外围铅锌矿床显微矿相学特征图

Gn-方铅矿;Py-黄铁矿;Frg-银黝铜矿;Ccp-黄铜矿;Cal-方解石;Apy-毒砂;Bon-车轮矿;Ank-铁白云石;Qz-石英

Fig.4 Microscopic mineralogical characteristics photography of Luoba peripheral Pb-Zn deposit

Gn-galena; Py-pyrite; Frg-freibergite; Ccp-chalcopyrite; Cal-calcite; Apy-arsenopyrite; Bon-bournonite; Ank-ankerite; Qz-quartz

无内标的方法进行定量计算(元素含量误差小于10%)。标准玻璃中元素含量的推荐值据 GeoReM 数据库。

2.3 LA-MC-ICP-MS C-O-S 同位素分析

黄铁矿、毒砂、辉锑矿的 S 同位素分析在南京宏创地质勘查技术服务有限公司微区分析实验室使用激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪完成。激光剥蚀平台采用 Resolution SE 型 193nm 深紫外激光剥蚀进样系统 (Applied Spectra, 美国), 配备 S155 型双体积样品池。质谱仪采用 Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent, 美国)。采用束斑直径 50µm、剥蚀频率 10Hz、能量密度 3.5J/cm²、扫描速度 3µm/s

的激光参数剥蚀 NIST 612, 调节气流以获得高的信号强度 (²³⁸U ~ 6 × 10⁵ cps)、低的氧化物产率 (ThO/Th < 0.2%)。选用 100µm 束斑线扫 NIST 610 对待测元素进行 P/A 调谐。

方解石的原位碳氧同位素在四川创源微谱科技有限公司利用激光剥蚀-稳定同位素分析系统完成测试。激光剥蚀系统主要由 CETAC 激光器和显微影像系统组成, 稳定同位素分析系统为 Delta 同位素质谱仪。原位碳氧同位素分析原理是利用激光器产生的能量对碳酸盐岩样品进行剥蚀, 高温加热分解产生 CO₂ 气体, 再经真空冷冻提纯净化后, 将纯净的 CO₂ 送入进样系统供质谱仪分析测定其碳氧同位素值 (δ¹³C_{PDB} 和 δ¹⁸O_{PDB})。测试过程中, 使用标样 GBW04416



图 5 洛坝外围铅锌矿床矿物形成顺序表

Fig. 5 Mineral paragenesis of Luoba peripheral Pb-Zn deposit

($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$: 1.61‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$: -11.59‰) 和 GBW04417 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$: -6.06‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$: -24.12‰) 对未知样品进行校正。

2.4 Mapping 面扫分析

黄铁矿、毒砂、辉锑矿的 Mapping 分析在四川创源微谱科技有限公司委托完成,激光剥蚀系统为 Laser ablation(型号 GenesisGEO),载气为氦气,激光波长 343nm,剥蚀频率 25Hz,能量 2J/cm²,扫描速率则根据不同矿物略有差异,黄铁矿/毒砂的扫描速率为 12.5μm/s,辉锑矿的扫描速率为 50μm/s。

3 分析结果

3.1 LA-ICP-MS 原位微量元素特征

辉锑矿共计 7 个样品 18 个点,主要显示的微量元素有

Cu、Ag、Cd、In、Au、Pb、Co、Ni,变化范围分别为 $4.22 \times 10^{-6} \sim 135 \times 10^{-6}$ (平均值 36.1×10^{-6} , $n = 18$)、 $0.426 \times 10^{-6} \sim 64.1 \times 10^{-6}$ (平均值 27.6×10^{-6} , $n = 18$)、 $0.082 \times 10^{-6} \sim 14.2 \times 10^{-6}$ (平均值 3.39×10^{-6} , $n = 16$)、 $0.006 \times 10^{-6} \sim 0.374 \times 10^{-6}$ (平均值 0.107×10^{-6} , $n = 17$)、 $0.065 \times 10^{-6} \sim 4.92 \times 10^{-6}$ (平均值 0.514×10^{-6} , $n = 18$)、 $4.73 \times 10^{-6} \sim 748 \times 10^{-6}$ (平均值 199×10^{-6} , $n = 18$)、 $0.009 \times 10^{-6} \sim 1.53 \times 10^{-6}$ (平均值 0.138×10^{-6} , $n = 18$)、 $0.897 \times 10^{-6} \sim 3.55 \times 10^{-6}$ (平均值 1.77×10^{-6} , $n = 18$),其他元素含量较低,稀土元素基本低于检出限(表 1)。

毒砂作为 Au 的主要载体矿物,其 Au 含量在 $91.9 \times 10^{-6} \sim 2103 \times 10^{-6}$ (平均值 917×10^{-6} , $n = 10$);Sb 含量在 $1232 \times 10^{-6} \sim 47608 \times 10^{-6}$ (平均值 15902×10^{-6} , $n = 10$),并出现不同的分布特征,在靠近热液脉体周边辉锑矿的毒砂 Sb 含量均在 10000×10^{-6} 以上,对应 Au 含量也相对较高(基本在 1000×10^{-6} 以上)(表 1、图 6)。

黄铁矿共计 8 个样品 31 个点(表 1),主要显示的微量元素有 Pb、Cu、Co、Mo、Ni、Ge、Au、Ag,变化范围分别为 $0.31 \times 10^{-6} \sim 1570 \times 10^{-6}$ (平均值 228×10^{-6} , $n = 31$)、 $0.172 \times 10^{-6} \sim 2080 \times 10^{-6}$ (平均值 185×10^{-6} , $n = 31$);其中有两个点位出现极值,分别为 1217×10^{-6} 和 2080×10^{-6} ,此两点基本位于石英脉体周边,与辉锑矿密切共生,推测是由热液影响导致)、 $0.054 \times 10^{-6} \sim 480 \times 10^{-6}$ (平均值 72.6×10^{-6} , $n = 31$)、 $0.065 \times 10^{-6} \sim 139 \times 10^{-6}$ (平均值 8.94×10^{-6} , $n = 30$)、 $0.565 \times 10^{-6} \sim 3549 \times 10^{-6}$ (平均值 246×10^{-6} , $n = 31$)、 $0.763 \times 10^{-6} \sim 15.3 \times 10^{-6}$ (平均值 2.67×10^{-6} , $n = 31$)、 $0.061 \times 10^{-6} \sim 19.1 \times 10^{-6}$ (平均值 4.13×10^{-6} , $n = 31$)、 $0.059 \times 10^{-6} \sim 122 \times 10^{-6}$ (平均值 34.3×10^{-6} , $n = 30$,其中出现一个极值 6601×10^{-6});其他大多元素(如 Cd、Ga、In、Te、Tl、REE 等元素)都低于检出限。

此外,黄铁矿在不同期次下部分微量元素显示出非常明显具有差异性的分布趋势。同生-准生阶段莓球状及细微粒晶体状黄铁矿 Co、Mo 的含量明显偏高,平均 293×10^{-6} 、 22.6×10^{-6} ,远大于后生阶段形成的黄铁矿中该元素含量值(表 1、图 6)。

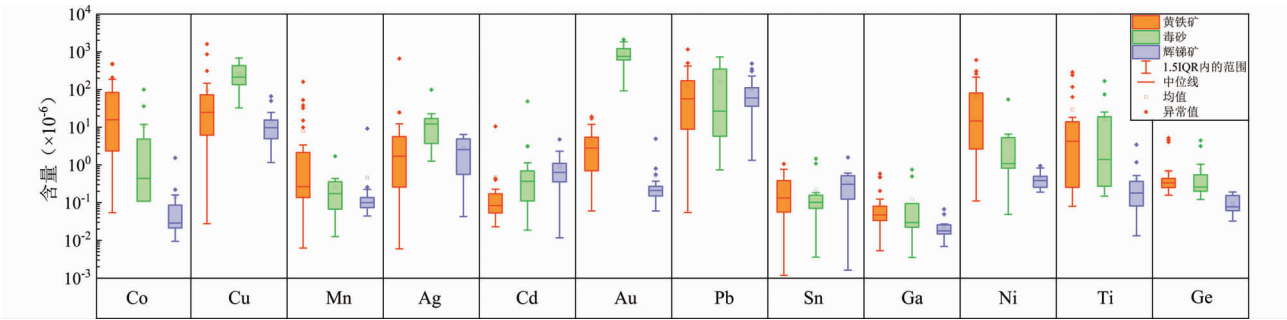


图 6 洛坝外围铅锌矿床毒砂、黄铁矿及辉锑矿微量元素 LA-ICP-MS 分析结果

Fig. 6 LA-ICP-MS analysis of trace elements in arsenopyrite, pyrite and stibnite from the Luoba peripheral Pb-Zn deposit

表 1 洛坝外围铅锌矿床硫化物(黄铁矿、毒砂、辉锑矿)的原位(LA-ICP MS)微量及稀散元素($\times 10^{-6}$)数据表

Table 1 Trace elements ($\times 10^{-6}$) of arsenopyrite, pyrite and stibnite analyzed using LA-ICP-MS in Luoba peripheral Pb-Zn deposit

测点号	矿物	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Mo	Ag	Cd	In	Sb	Au	Pb	Th	U	Sn	Ti
ZKAU01-3B-4-1	黄铁矿	0.352	408031	160	368	45.4	2.66	0.373	1.06	24254	0.066	31.1	0.302	0.009	636	3.919	111	0.031	0.032	0.148	13.1
ZKAU01-3B-4-2	黄铁矿	0.678	453905	17.3	39.8	92.5	1.15	0.281	1.46	7627	0.303	9.61	0.302	0.008	125	0.756	525	0.174	0.236	0.648	221
ZKAU01-4-A-10-2	黄铁矿	3.57	366089	44.1	200	113	15.6	0.464	1.47	49296	1.01	39.7	0.407	0.054	870	19.1	162	3.19	0.985	0.825	478
ZKAU01-4-A-13-1	黄铁矿	0.522	451211	0.361	0.565	34.4	0.807	0.222	0.857	10227	< bdl	3.67	< bdl	< bdl	26.7	4.23	4.08	0.009	—	0.316	0.967
ZKAU01-4-A-13-2	黄铁矿	1.12	460885	0.111	2.75	4.85	3.15	0.215	1.39	3269	0.092	0.157	< bdl	< bdl	1.95	0.703	6.49	< bdl	< bdl	0.551	2.05
ZKAU01-4-A-18-1	黄铁矿	84.3	450000	42.4	104	96.7	5.18	0.186	1.36	12963	1.09	6.01	< bdl	0.007	23.6	0.148	138	0.013	0.004	0.548	0.496
ZKAU01-4-A-18-2	黄铁矿	0.267	445598	207	501	147	4.87	0.429	1.11	7068	1.58	4.77	0.201	0.020	52.5	0.361	658	0.004	0.003	0.663	2.06
ZKAU01-4B-1-1	黄铁矿	0.514	463170	2.16	6.52	0.172	2.00	0.254	1.14	1667	0.134	0.059	0.147	0.010	0.699	0.401	0.310	< bdl	< bdl	1.02	1.45
ZKAU01-5A-4-2	黄铁矿	288	371550	14.1	39.8	185	233	0.238	2.06	13203	3.16	15.2	1.047	0.058	217	11.9	293	0.067	0.109	1.64	19.0
ZKAU01-5A-9-1	黄铁矿	0.909	451609	0.349	7.48	178	1.16	0.058	1.79	11023	0.065	16.9	< bdl	< bdl	314	6.88	1570	0.020	0.017	0.012	32.7
ZKAU01-5A-10-1	黄铁矿	38.1	451482	26.6	86.1	146	27.1	0.622	1.49	11332	2.59	18.1	0.166	0.027	135	2.84	70.8	0.474	0.136	0.462	130
ZKZNO1-1	黄铁矿	1.37	458258	184	20.8	2.93	0.363	< bdl	0.763	5632	0.162	0.372	0.251	< bdl	42.2	1.94	75.1	< bdl	< bdl	0.551	< bdl
	黄铁矿	0.928	322814	0.054	1.48	2080	19.8	0.111	1.84	15603	0.245	6601	27.9	0.154	54351	17.0	36.3	< bdl	< bdl	2.75	0.428
ZKAU01-1B-1-2	黄铁矿	0.048	456114	15.8	48.9	35.3	3.69	0.279	1.35	6200	0.234	2.31	0.489	0.008	38.6	0.319	143	0.091	0.115	0.751	38.7
ZKAU01-1B-5-1	黄铁矿	0.394	454351	14.3	160	8.92	2.14	0.203	1.68	8533	0.071	0.509	< bdl	0.008	4.31	2.29	24.1	< bdl	< bdl	0.229	1.15
ZKAU01-1C-1-1	黄铁矿	0.762	436906	12.1	31.2	31.6	4.31	0.242	1.45	23558	0.103	8.28	0.464	0.024	274	10.5	97.7	0.033	0.087	0.452	31.6
ZKAU01-1C-6-2	黄铁矿	0.492	463469	0.826	4.51	2.89	4.47	0.262	1.63	985	0.125	0.357	< bdl	0.009	1.48	1.747	2.58	0.006	0.003	0.961	0.596
ZKAU01-2A-1-1	黄铁矿	4.26	383593	7.27	26.3	58.4	9.72	2.36	2.28	10868	0.864	48.5	0.540	0.042	828	5.17	190	1.91	1.69	1.67	473
ZKAU01-2A-3-1	黄铁矿	111	386577	65.6	438	111	68.3	1.94	1.61	7234	139	56.9	1.72	0.058	643	5.41	314	0.316	0.215	0.951	411
ZKAU01-2A-4-1	黄铁矿	7.14	411425	83.5	145	51.9	14.1	0.444	0.993	8116	0.135	56.2	0.418	0.007	672	5.47	185	0.307	0.053	0.237	44.9
ZKAU01-2A-8-1	黄铁矿	26.6	444971	31.7	64.9	86.4	32.6	0.352	1.14	5232	2.56	17.5	1.82	0.013	252	1.26	305	0.015	0.042	0.764	12.5
ZKAU01-2A-8-2	黄铁矿	2.12	462506	12.6	21.3	17.9	3.10	0.159	1.01	567	0.135	2.57	< bdl	0.012	21.1	0.061	66.9	0.024	0.352	0.496	16.5
ZKAPZ01-2B-2-1	黄铁矿	1.19	455968	146	3549	1.15	4.36	0.042	1.72	3701	0.158	0.454	< bdl	—	8.04	0.209	16.5	0.004	< bdl	0.273	2.02
ZKAPZ01-3A-1-2	黄铁矿	0.790	459421	18.7	15.2	9.28	3.80	0.195	1.41	4240	0.398	2.71	0.430	—	55.6	0.213	47.3	< bdl	0.004	0.046	0.904
ZKAPZ01-3A-1-3	黄铁矿	0.819	452641	2.34	11.8	17.6	3.17	0.118	0.994	8751	0.149	19.0	0.679	0.013	133	3.31	21.6	0.016	< bdl	0.269	18.2
ZKAU01-1A-2-1	黄铁矿	4.97	378252	14.9	34.5	83.1	1.01	0.294	15.3	52647	0.151	30.9	0.494	0.145	532	5.29	118	< bdl	—	2.52	7.03
ZKAU01-5A-6-2	黄铁矿	1.18	374126	2.73	8.59	24.3	7.78	0.264	13.9	23123	0.118	122	—	0.181	2440	1.28	393	1.79	0.356	2.97	12.6
ZKAU01-3A-3-1	黄铁矿	10.6	338760	480	900	511	10.4	1.99	1.42	12821	4.68	62.9	0.350	0.129	789	6.53	289	0.131	0.024	0.973	20.3
ZKAU01-2A-7-1	黄铁矿	72.9	460078	463	504	73.9	56.9	0.381	2.72	1393	92.6	109	0.966	0.036	880	1.45	769	< bdl	—	2.30	0.998
ZKAU01-2B-9-1	黄铁矿	7.02	353242	175	271	267	10.9	0.957	2.39	10633	15.7	98.9	< bdl	—	1110	4.83	419	0.122	< bdl	3.93	35.6
ZKAU01-2B-9-2	黄铁矿	1.46	409717	0.058	1.22	1217	1.69	0.281	12.4	9823	0.624	245	< bdl	0.188	5238	2.79	4.34	< bdl	0.058	2.20	1.07
ZKAU01-1B-1-1	黄铁矿	5.87	303528	0.109	2.88	674	0.329	0.142	2.17	393283	—	55.8	2.72	0.708	27167	1204	26.4	< bdl	—	0.214	1.22
ZKAU01-4B-2-2	毒砂	0.626	304917	0.414	0.279	967	3.56	< bdl	3.86	395964	0.192	132	< bdl	0.911	26700	1832	57.7	—	< bdl	0.754	2.19
ZKAU01-4B-3-3	毒砂																				

续表 1
Continued Table 1

测点号	矿物	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Mo	Ag	Cd	In	Sb	Au	Pb	Th	U	Sn	Ti
ZKAU01-2A-2-1	毒砂	1.75	174347	11.9	15.5	270	15598	2.06	1.17	400359	1.48	170	103	1.62	18377	146	903	0.671	0.218	4.01	149
ZKAU01-4A-5-1	毒砂	1.23	314442	—	3.97	456	2.32	< bdl	9.96	386763	< bdl	122	0.566	0.370	30618	750	3.83	—	< bdl	0.029	6.46
ZKAU01-4A-5-2	毒砂	1.55	261068	0.121	18.6	994	5.81	< bdl	13.5	398436	< bdl	21.7	1.25	0.326	18062	2103	3.88	—	0.178	5.17	4.99
ZKAU01-2B-2-1	毒砂	0.829	218812	2.82	5.36	247	9.82	0.494	1.17	379270	0.813	12.6	1.07	0.027	4832	985	39.7	0.287	0.165	0.766	46.6
ZKAU01-1C-6-1	毒砂	0.837	214979	4.86	15.6	73.6	3.51	2.92	2.22	401056	0.168	38.6	0.461	0.052	3200	196	66.5	0.682	0.339	0.754	299
ZKAU01-1B-1-4	毒砂	0.876	227641	0.031	3.14	441	7.49	0.029	0.946	372408	0.343	980	4.16	0.045	47608	637	16.7	—	< bdl	0.878	< bdl
ZKAU01-3A-12-2	毒砂	0.088	329550	0.167	3.68	369	0.980	0.143	0.944	413268	0.077	51.7	0.123	0.041	10824	1624	2.88	—	—	0.463	1.39
ZKAU01-3A-13-1	毒砂	1.83	299606	35.9	114	904	7.24	0.177	1.25	395691	0.206	224	1.66	0.058	7041	692	1057	0.036	0.125	0.443	5.52
ZKAU01-3A-18-2	毒砂	0.369	271434	0.061	3.50	142	0.329	0.267	0.902	406421	< bdl	36.9	< bdl	0.029	11276	605	< bdl	—	< bdl	0.293	0.726
ZKAU01-3B-5-1	毒砂	0.332	320179	2.86	11.1	310	1.51	0.183	0.611	402643	0.098	227	1.58	0.063	11587	1115	741	0.258	0.074	0.688	59.2
ZKAU01-4A-13-4	毒砂	0.539	304786	1.73	3.97	478	2.68	0.361	1.87	395841	0.052	147	1.87	0.074	8469	1117	560	0.010	< bdl	0.384	0.859
ZKAU01-5A-4-1	毒砂	0.139	308552	0.438	3.15	263	9.29	< bdl	1.10	376987	0.069	132	0.502	0.119	11541	657	408	0.239	0.044	0.404	35.0
ZKAPZ01-2B-1-2	毒砂	0.592	369992	99.5	7.89	137	166	0.111	0.686	416616	0.411	26.7	9.85	0.027	1232	91.9	176	—	0.011	0.522	1.24
ZKAU01-3A-12-1	辉锑矿	0.260	3.38	0.034	1.75	38.9	1.31	0.109	0.390	3.76	< bdl	0.426	< bdl	0.006	557890	0.153	174	—	—	0.182	0.283
ZKAU01-3A-17-1	辉锑矿	0.563	12.7	0.021	1.20	20.8	14.9	0.104	0.398	28.3	0.049	44.8	1.68	0.089	557803	0.207	144	< bdl	0.005	2.30	0.718
ZKAU01-3A-18-1	辉锑矿	0.552	2.92	0.032	0.897	26.2	42.8	0.101	0.380	31.1	0.069	64.1	2.44	0.093	556034	0.254	124	—	0.039	1.67	10.8
ZKAU01-3B-6-1	辉锑矿	0.581	1710	0.014	1.27	17.2	55.2	0.162	0.201	73.6	0.039	48.9	3.87	0.082	555537	0.274	85.9	—	0.001	2.43	0.512
ZKAU01-3B-6-2	辉锑矿	0.460	9.16	0.013	1.70	27.8	84.2	0.104	0.340	36.1	0.060	57.3	4.19	0.048	557848	0.209	83.3	< bdl	—	0.994	< bdl
ZKAU01-4B-3-2	辉锑矿	0.257	13.5	0.025	1.16	22.4	80.6	0.281	0.434	80.9	0.063	59.3	14.2	0.238	557330	0.136	178	—	0.003	2.12	4.28
ZKAU01-4B-2-1	辉锑矿	0.399	160	0.068	1.31	58.1	5.22	0.081	0.493	219	0.506	32.1	2.20	0.168	553926	0.563	748	0.129	0.003	0.998	0.092
ZKAU01-5A-5-1	辉锑矿	1.03	16.7	0.086	1.89	26.2	32.7	0.084	0.216	177	< bdl	56.8	7.63	0.374	551119	0.258	388	—	0.002	5.51	—
ZKAU01-1B-1-3	辉锑矿	0.616	539	0.009	0.984	25.9	0.698	0.052	0.538	509	0.030	5.90	0.085	0.026	69885	0.799	102	—	—	1.48	0.356
ZKAU01-1B-2-1	辉锑矿	0.403	3376	1.53	1.60	135	3.34	< bdl	0.401	20.1	—	1.06	—	0.017	686914	0.225	560	0.138	—	0.015	1.37
ZKAU01-1B-2-2	辉锑矿	0.482	15.8	0.025	1.09	106	2.19	< bdl	0.493	13.5	< bdl	2.08	0.444	< bdl	702059	0.204	502	—	< bdl	0.620	0.888
ZKAU01-1C-2-1	辉锑矿	0.672	7.83	0.018	0.909	4.22	29.9	0.155	0.779	153	0.102	22.9	3.55	0.082	715998	0.195	5.99	—	< bdl	1.83	1.18
ZKAU01-1C-2-2	辉锑矿	0.421	1713	0.023	3.55	14.7	29.8	0.169	0.751	1827	0.164	5.01	2.29	0.103	699066	4.92	52.4	0.006	—	0.412	1.78
ZKAU01-1C-3-1	辉锑矿	0.395	75.9	0.084	3.17	12.4	8.03	0.137	0.331	60.1	0.033	5.61	0.082	0.097	711392	0.125	80.3	0.020	0.028	2.13	0.604
ZKAU01-1C-5-1	辉锑矿	25.1	146	0.159	2.70	35.9	27.3	0.368	0.751	81.1	< bdl	15.2	3.025	0.077	714613	0.192	124	0.221	0.317	0.237	2.14
ZKAU01-1C-5-2	辉锑矿	0.869	108	0.221	1.99	53.1	62.5	0.127	0.197	66.6	—	15.7	4.56	0.195	715064	0.367	212	0.013	0.076	1.37	0.825
ZKAU01-1A-1-1	辉锑矿	0.354	113	0.105	2.65	11.4	29.2	0.118	0.903	83.1	0.083	32.2	2.59	0.129	706842	0.117	17.3	0.004	0.003	1.16	1.37
ZKAU01-1A-1-2	辉锑矿	1.16	11.3	0.023	2.06	12.6	27.8	—	0.765	18.8	0.036	27.9	1.40	0.109	716074	0.065	4.73	0.082	< bdl	1.34	0.183

注：—表示低于未检测到该元素；< bdl 表示低于检出限

表 2 洛坝外围铅锌矿床硫化物硫同位素值

Table 2 Sulfur isotopic data of sulfide minerals from the Luoba peripheral Pb-Zn deposit

编号	矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}(\text{‰})$	2SE	矿化阶段	编号	矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}(\text{‰})$	2SE	矿化阶段
1	黄铁矿	-8.36	0.18	Py1	18	黄铁矿	7.20	0.16	Py3
2	黄铁矿	6.15	0.17	Py1	19	黄铁矿	9.20	0.13	Py3
3	黄铁矿	-23.80	0.20	Py1	20	黄铁矿	9.82	0.12	Py3
4	黄铁矿	4.09	0.19	Py1	21	黄铁矿	9.36	0.17	Py3
5	黄铁矿	2.07	0.22	Py1	22	黄铁矿	9.20	0.14	Py3
6	黄铁矿	-2.60	0.27	Py1	23	黄铁矿	8.53	0.21	Py3
7	黄铁矿	8.36	0.17	Py2	24	黄铁矿	10.02	0.16	Py3
8	黄铁矿	8.03	0.17	Py2	25	黄铁矿	9.54	0.18	Py3
9	黄铁矿	9.94	0.09	Py2	26	黄铁矿	6.10	0.15	Py3
10	黄铁矿	8.01	0.18	Py2	27	黄铁矿	6.83	0.14	Py3
11	黄铁矿	5.81	0.15	Py2	28	黄铁矿	7.27	0.24	Py3
12	黄铁矿	7.94	0.16	Py2	29	黄铁矿	15.33	0.18	Py3
13	黄铁矿	8.74	0.13	Py2	30	闪锌矿	9.15	0.11	Sp2
14	毒砂	5.52	0.20	Apy2	31	闪锌矿	8.73	0.12	Sp2
15	毒砂	4.37	0.19	Apy2	32	闪锌矿	8.78	0.10	Sp2
16	黄铁矿	8.78	0.16	Py3	33	闪锌矿	8.05	0.14	Sp2
17	黄铁矿	13.13	0.15	Py3	34	闪锌矿	8.25	0.12	Sp2

表 3 洛坝外围铅锌矿床碳氧同位素分析结果

Table 3 Analysis results of carbon and oxygen isotopes in the Luoba peripheral Pb-Zn deposit

编号	测点号	阶段	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰})$
ZKb-01	1	II	1.795	-18.785	11.551
	2		2.834	-15.548	14.889
	3		3.071	-16.473	13.935
	4		1.442	-18.998	11.332
ZKb-04	1	I	0.78	-22.092	8.142
	2		-0.944	-21.271	8.988
	3		-1.031	-19.388	10.929
	4		1.607	-17.479	12.897
	5	II	3.23	-15.872	14.554
	6		4.55	-13.854	16.634
	7		5.173	-13.21	17.298
	8		3.976	-14.067	16.415
ZKb-02	1	II	2.788	-12.716	17.808
	2		0.234	-13.729	16.763
	3		2.6	-12.778	17.744
	4		2.057	-13.271	17.235

3.2 S 同位素特征

洛坝外围铅锌矿中表现出较大的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,变化范围在 -23.80‰~15.33‰(表 2),并在不同的矿化阶段显示出不同的分布特征。早期(Py1) $\delta^{34}\text{S}$ 值在 -23.80‰~6.15‰之间,主矿化阶段与晚期(Py2、Py3) $\delta^{34}\text{S}$ 值在 5.81‰~15.33‰之间,整体呈正态分布,均值 6.39‰。

3.3 C、O 同位素特征

本次研究选取了 3 件与金、锑矿紧密相关的方解石样品进行了 C-O 同位素分析,并在测试前进行阴极发光照射,将

方解石划分为 2 个期次,测试结果如表 3 所示。其中,Ⅰ阶段方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 -0.94‰~1.61‰之间,均值 0.10‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ 值为 -22.09‰~-17.48‰,均值 -20.06‰,根据方解石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03092\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} + 30.92$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 8.14‰~12.89‰,均值 10.24‰;Ⅱ阶段方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 0.23‰~5.17‰,均值 2.81‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 11.33‰~17.81‰,均值 15.51‰(表 3)。

3.4 Mapping 分析

Mapping 面扫能够更加直观的反应硫化物中不同金属元素的富集特征。实验结果显示,毒砂中富含 Au、As、Ag、Sb、Cu、Pb、Ti 等元素,特别是 Sb 含量较高,整体均在 1×10^7 ($\times 10^{-6}$)左右,无明显环带分带;黄铁矿各元素分布均较少,但部分样品有明显的环带分布;辉锑矿富含 Sb、Ag、As、Pb 等元素,Au、Cu、Ni 等元素分布较均匀但含量较少。

4 讨论

4.1 金、锑的赋存状态

国内外大量研究实例证明,卡林或类卡林型金矿中的 Au 主要以细微粒的“不可见金”或显微-次显微金赋存于环带状含砷黄铁矿及毒砂中,成矿元素地球化学多以 Au-As-Sb-Ba-Ti 组合为特征(Su *et al.*, 2018; Palenik *et al.*, 2004; 杜丽娟等, 2020; 李蓓等, 2021)。Reich *et al.* (2005)、翁玮俊等(2024)研究发现,毒砂及含砷黄铁矿中“不可见金”的形成主要是含铁碳酸岩矿物去碳酸作用下释放的 Fe 硫化物与金的化学结合态(Au^+)反应下富集于毒砂及含砷黄铁矿中;显微及次显微 Au 是在 Au 过饱和沉淀克服粒子聚集势垒,Au 从亚稳相的毒砂及含砷黄铁矿中出溶形成。洛坝外围铅锌矿毒砂及黄铁矿的 Mapping 面扫结果显示(图 7),Au

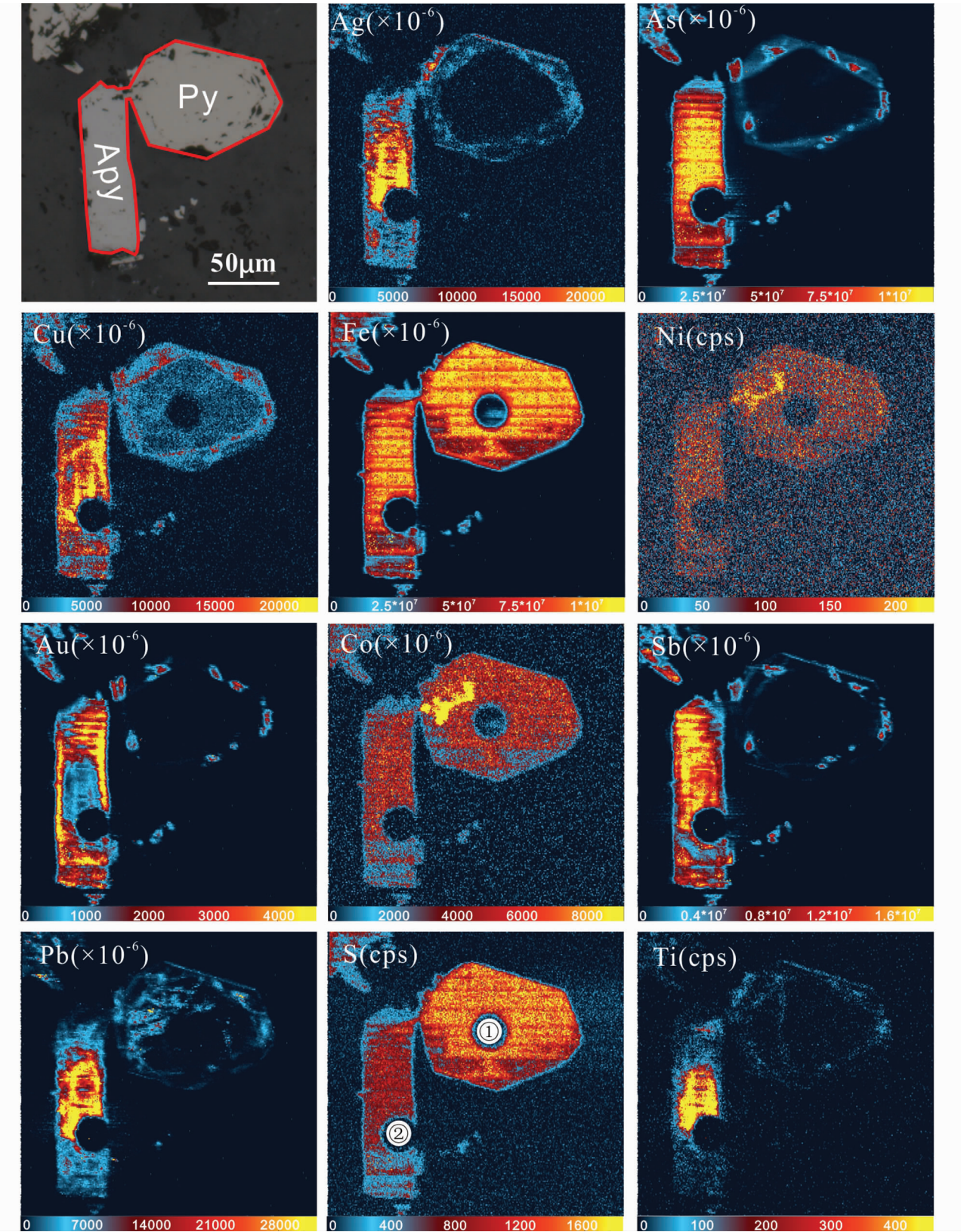


图 7 洛坝外围铅锌矿床黄铁矿及毒砂 Mapping 面扫图
图中的①、②号点为原位微量测试激光剥蚀点,非元素异常区
Fig. 7 LA-ICP-MS mapping images of arsenopyrite and pyrite in the Luoba peripheral Pb-Zn deposit
Points ① and ② in the figure represent in-situ micro-test laser ablation points, not elemental anomaly zones

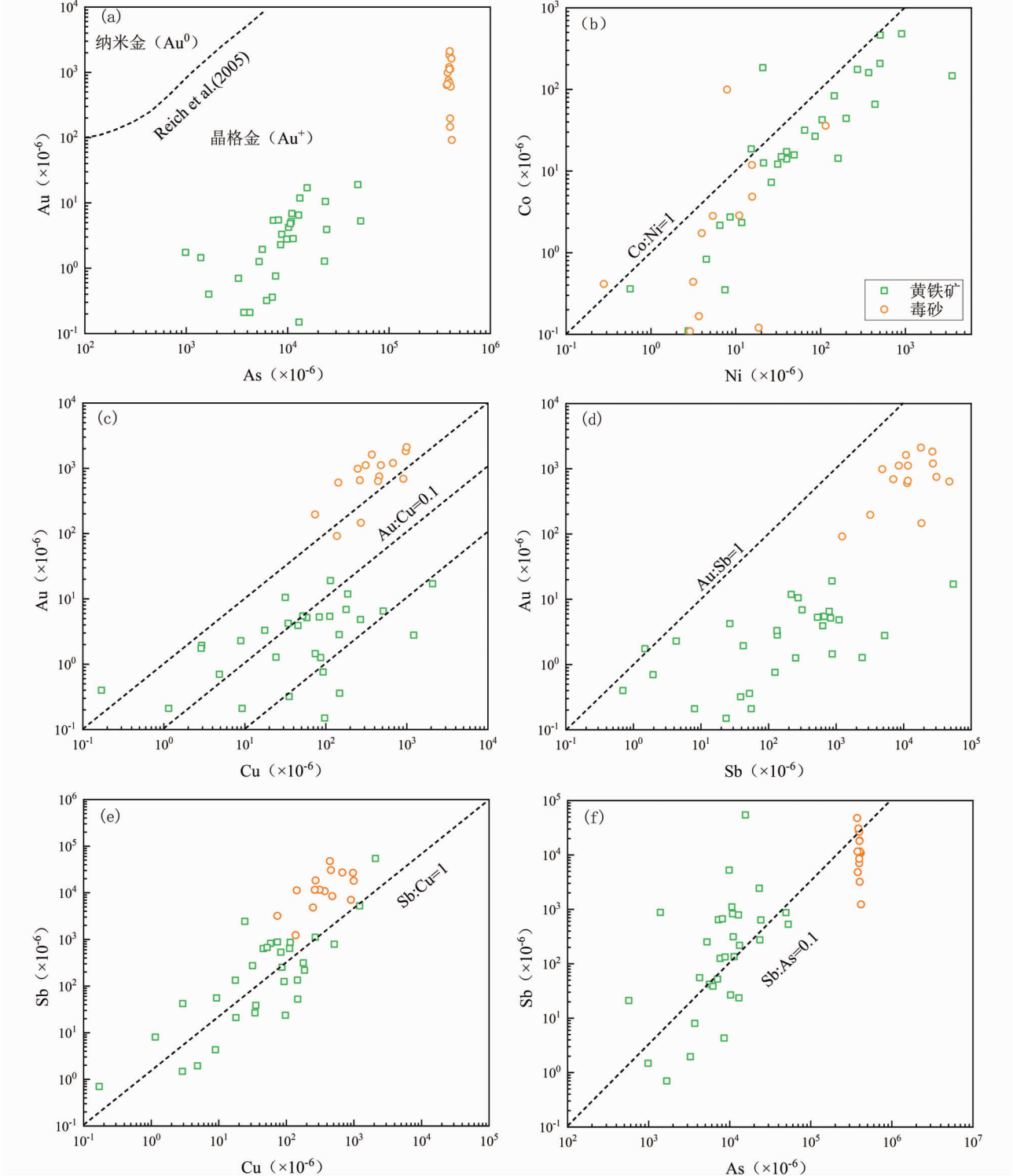


图 8 洛坝外围铅锌矿床黄铁矿、毒砂微量元素二元图解
Fig. 8 Trace element binary plots of pyrite and arsenopyrite from the Luoba peripheral Pb-Zn deposit

主要赋存在毒砂及黄铁矿的含砷环边中,与国内外典型的卡林-类卡林型金矿的载金矿物一致。

前人研究认为,热液成矿阶段往往具有环带结构,常被称为“环带状”黄铁矿(Su *et al.*, 2008; Hou *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2018)。洛坝外围黄铁矿具有截然的核-边界限,且核

部 Co 含量较高而边部明显富 As,指示了黄铁矿在热液流体影响下发生了交代作用及元素的非均一分布(图 7; Kovalev *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2023)。尽管毒砂及含砷黄铁矿中具有较高 As、Cu、Sb 且与 Au 具有明显的正相关关系(图 8),但在此类矿物中未发现明金包体,且毒

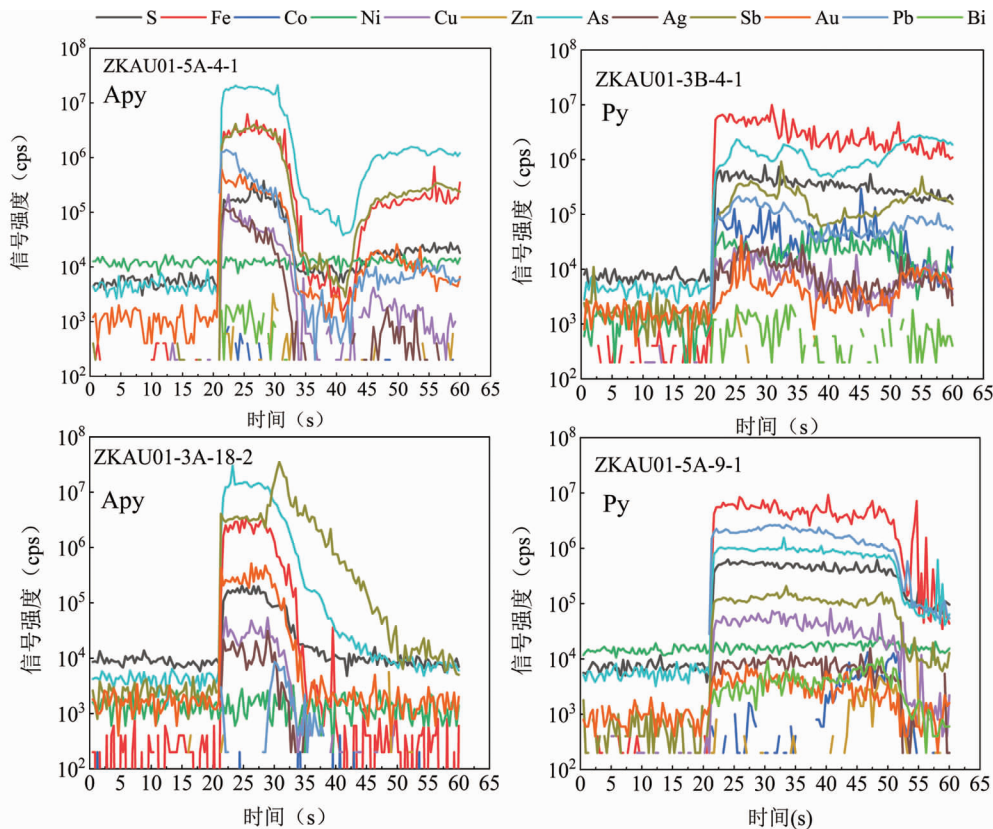


图9 洛坝外围铅锌矿床毒砂和黄铁矿 LA-ICP-MS 点分析时间信号图像

Fig. 9 LA-ICP-MS output for spot analyses of arsenopyrite and pyrite in Luoba peripheral Pb-Zn deposit

砂及黄铁矿中 Au、As、Cu、Sb 等元素在激光剥蚀信号图中基本没有协同的尖峰信号(部分毒砂样品中 As、Sb 出现尖峰信号,可能与毒砂中细微辉锑矿包体有关,图 9),表明黄铁矿及毒砂中不发育金活化再沉淀作用形成的明金或者其他金属颗粒(Chinnasamy *et al.*, 2021; Weng *et al.*, 2023; 翁玮俊等, 2024)。总体而言,洛坝外围毒砂及黄铁矿中的 Au 和 As 在激光剥蚀信号中基本为平稳型(图 9),且在二元图解中位于溶解度曲线下的楔形区域中(图 8a),表明矿床中金基本以不可见金的形式赋存于毒砂及含砷黄铁矿环边中(Wu *et al.*, 2021; 孙思辰等, 2018)。Voisey *et al.* (2020)、冯岳川等(2022)在金的矿化过程及生长阶段研究中表明,金-硫络合物在中高温条件下首先与 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等二价阳离子发生反应析出自然金或银金矿,而在中低温条件下,形成的金矿物以含银量偏高为特征。洛坝外围含砷黄铁矿中 Ag 含量均值达 34.36×10^{-6} ,远大于其中 Au 的平均含量(4.13×10^{-6}),同样指示了低温流体下“不可见”金的富集作用。

Au-As 的关系图(图 8a)表明,所有含砷黄铁矿测点均位于溶解曲线下方,表明洛坝外围铅锌矿中 Au 主要以化学结合态(Au^+)的形式进入含砷黄铁矿中。相关研究表明,在流体作用下黄铁矿中的 S 被 As 置换后可降低其自身的晶格对称性,使黄铁矿形成晶格缺陷,从而有利于 Au 进入黄铁矿晶

格中(Deditius *et al.*, 2014; 吴俊等, 2024)。研究区内含砷黄铁矿中 Au 和 As 表现出明显的正相关关系(图 8a),表明 As 对 Au 的富集具有重要作用。此外,洛坝外围铅锌矿毒砂中不可见金的含量远高于含砷黄铁矿,例如 ZKAU01-4a 样品中(图 7),毒砂中 Au 含量高达 1117×10^{-6} ,黄铁矿中仅为 4.23×10^{-6} (表 1)。这与前人在金矿研究中毒砂比黄铁矿优先富集不可见金的规律一致(Li *et al.*, 2019, 2021; Yang *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2023)。

锑主要赋存于辉锑矿、毒砂及少量车轮矿中,其中辉锑矿是主要赋 Sb 矿物。毒砂中 Sb 的分布与 Au、Cu 基本一致,且都呈正相关关系(图 8c-e)。车轮矿整体较少,为低温条件下早期析出的含锑矿物,在铅锌多金属矿床中,常与较晚的硅化作用有关(宋玉坤, 2015)。辉锑矿多在石英及方解石脉体中析出,其元素分布相对均一(图 10),Sb、Ag、As、Cu 与毒砂及含砷黄铁矿元素富集基本相似,且在岩相学特征上,毒砂与辉锑矿密切共生,说明两者可能是同一地质事件的产物,Au、Sb 在同一成矿流体中相互依存,共生迁移,这与 Au-Sb-(As-Hg)元素在低温成矿区共伴生现象是吻合的。

4.2 C-O 同位素对成矿物质来源与演化的制约

由于不同来源的碳储库之间具有较大的差别,因此碳同

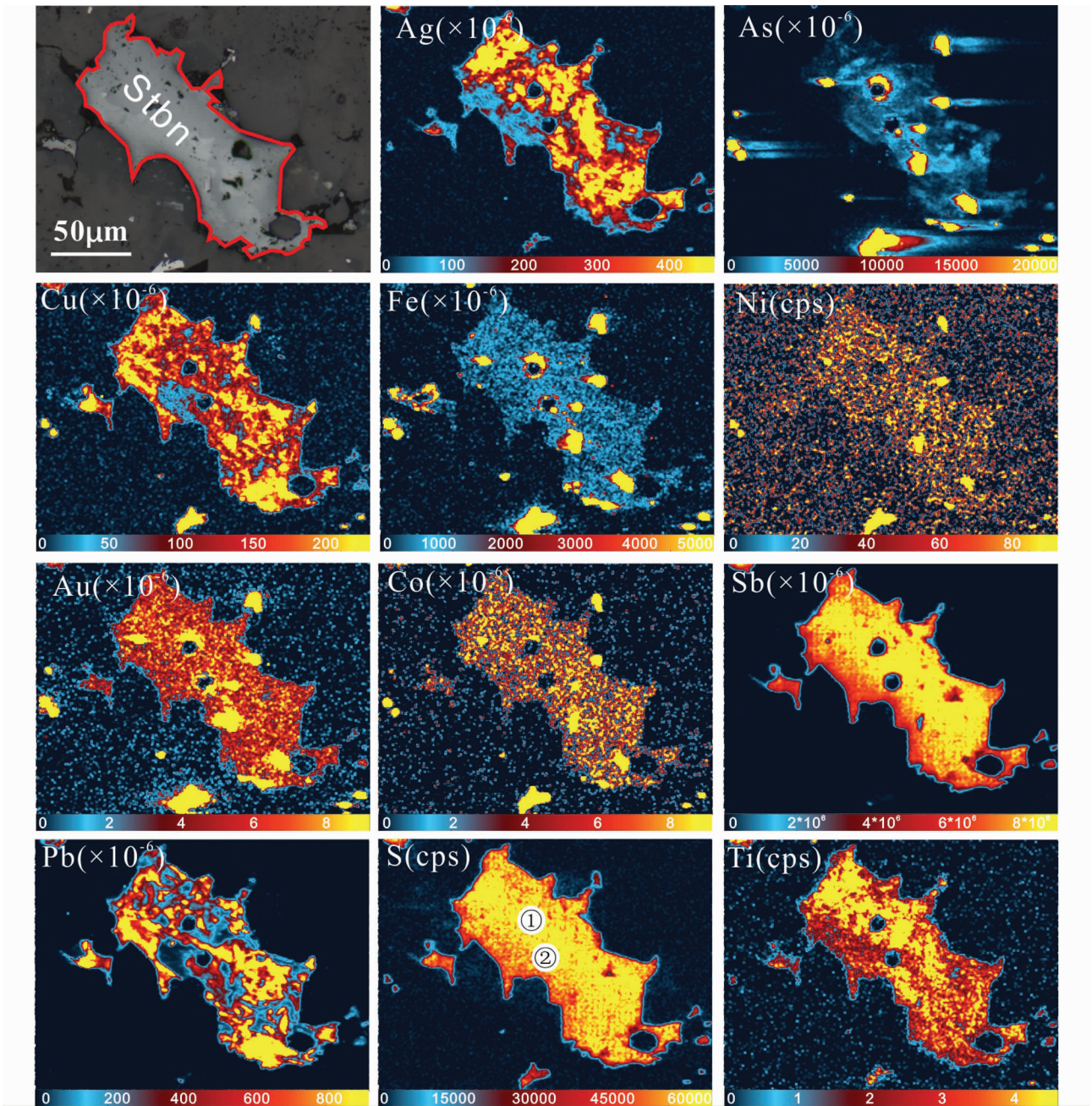


图 10 洛坝外围铅锌矿床辉锑矿 Mapping 面扫图
图中的①、②号为原位微量测试激光剥蚀点，非元素异常区
Fig. 10 LA-ICP-MS mapping images of stibnite in the Luoba peripheral Pb-Zn deposit
Points ① and ② in the figure represent in-situ micro-test laser ablation points, not elemental anomaly zones

位素常作为研究成矿流体来源及演化的重要示踪手段(赵云等, 2014)。前人的研究表明,热液矿脉中大多数早期形成的碳酸盐矿物 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-9\text{‰} \sim -6\text{‰}$,海相碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-3.2\text{‰} \sim +5.2\text{‰}$,淡水相碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 $-11.07\text{‰} \sim -2.59\text{‰}$,生物成因的有机化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般为 -25‰ 左右,不同成因碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 特征明显,这为研究成矿物质来源提供了有利条件(刘琦等, 2024; 图 11)。本次

测试结果显示, I 阶段 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-1.03\text{‰} \sim 1.61\text{‰}$ 之间,平均 0.10‰ ,指示了流体中 C 来源于海相碳酸盐岩的基本特征; II 阶段 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $0.23\text{‰} \sim 5.17\text{‰}$ 之间,平均 2.81‰ ,而据胡修棉(2001)等人的研究,晚期沉积的碳酸盐常比早期形成的碳酸盐富集 $\delta^{13}\text{C}$,往往可能形成正的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,结合前文数据成果,综合认为本阶段方解石主要受后期热水沉积影响。

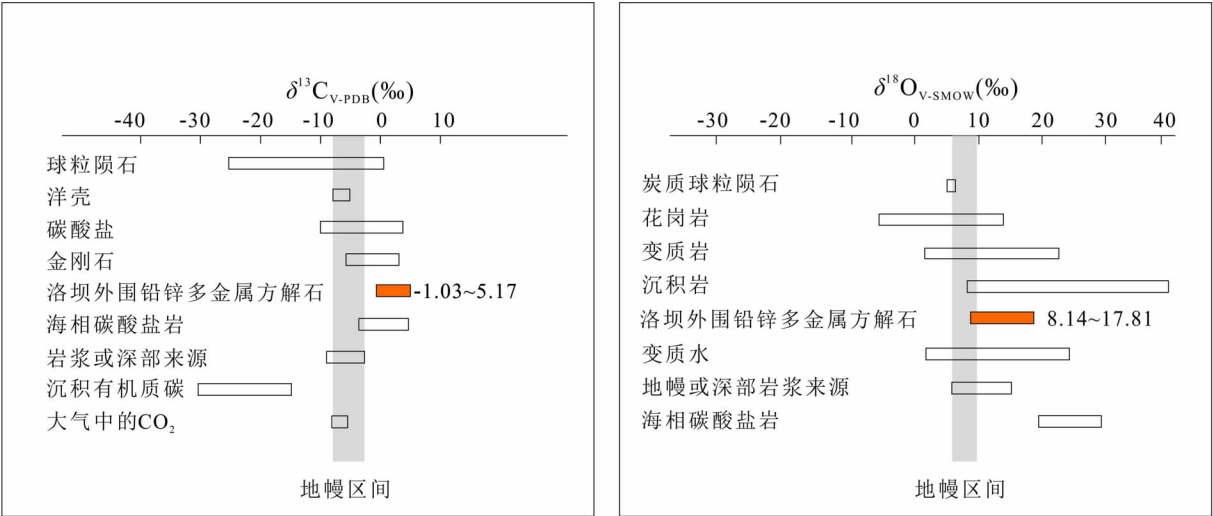


图 11 洛坝外围铅锌矿床碳氧同位素组成与其他碳氧同位素对比图解 (据刘琦等, 2024 修改)

Fig. 11 Comparative diagram of carbon isotope compositions and oxygen isotope compositions in the Luoba peripheral Pb-Zn deposit (modified after Liu *et al.*, 2024)

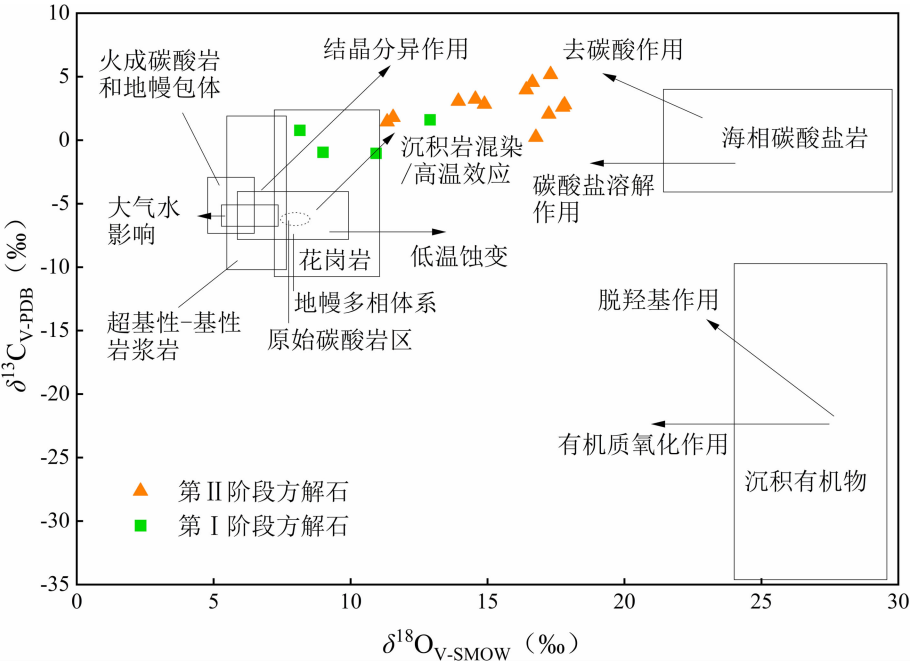


图 12 洛坝外围铅锌矿床中方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 图解 (据刘家军等, 2004 修改)

Fig. 12 The $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ diagram for samples from the Luoba peripheral Pb-Zn deposit (modified after Liu *et al.*, 2004)

在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 图解中 (图 12), 方解石的数据投点处于花岗岩 (岩浆) 与海相碳酸盐岩之间呈近水平分布, 热液叠加改造期 C-O 同位素呈现海相碳酸盐岩溶解趋势。前人 (Zheng and Hoefs, 1993; 刘阳等, 2021) 研究表明, 碳氧同位素呈现近水平分布的原因有: (1) 流体混合作用; (2) 流体与围岩发生水-岩反应; (3) CO_2 的脱气作用。通过丁振举等 (2018^①) 的研究, 西成铅锌元素的成矿物质来源与花岗岩的

侵入活动关系不大, 在此期间主要表现为温压条件改变下的矿物晶粒进一步析出增大。而在热液侵入过程中金锑的富集均在中低温条件下进行, 且包裹体主要为 H_2O - NaCl 体系

① 丁振举, 何海蛟, 张跃珂. 2018. 西秦岭泥盆系大型铅锌矿集区形成的关键控制因素与找矿方向研究. 兰州: 甘肃省有色地质调查院

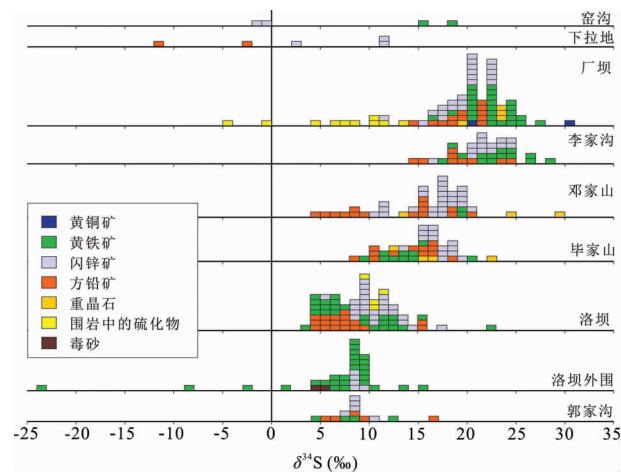


图 13 西成矿田矿石硫同位素统计直方图(数据来源于 Wei *et al.*, 2020; 丁振举等, 2018^①)

Fig. 13 Sulfur isotope comparison of pyrite and arsenopyrite from the Xicheng mineral district (data from Wei *et al.*, 2020)

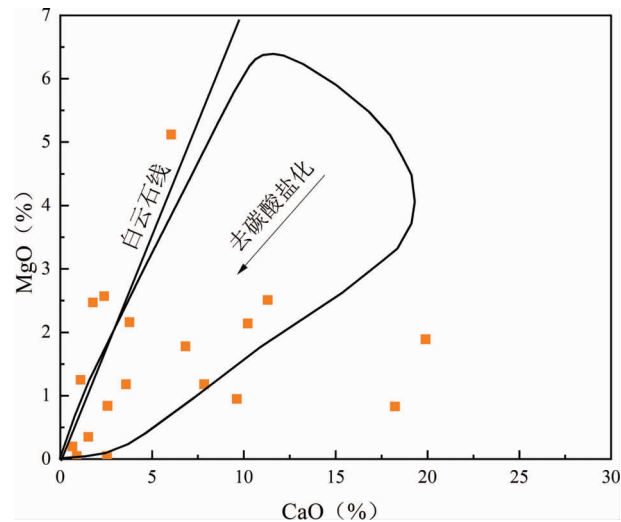


图 14 洛坝外围铅锌矿床矿石中 CaO-MgO 关系图(数据来源于李海亮等, 2022)

Fig. 14 Correlation diagram shows relation between CaO and MgO from the Luoba peripheral Pb-Zn deposit

(牛永杰等, 数据未发表), 据此可知流体与围岩的水-岩反应是导致该现象主要原因, 其次是 CO_2 的脱气作用。同时, C-O 同位素还呈现出从岩浆区域向海相碳酸盐岩演化的趋势, 暗示早期成矿流体主要源于花岗岩, 后期以碳酸盐溶解和去碳酸盐化作用为主。

4.3 S 的来源、形成机制及其对成矿流体演化的制约

由于热液硫同位素组成受温度、pH 和氧化-还原电位等因素影响, 所以热液硫同位素值不能简单的通过硫化物 $\delta^{34}\text{S}$

来推断 (Xie *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2020; Weng *et al.*, 2023)。基于 Ohmoto (1972) 热液硫同位素与矿物硫同位素的关系研究, 热液硫同位素值介于硫酸盐矿物和黄铁矿硫同位素值之间, 而矿区除极少发育的重晶石矿物之外, 大多数硫化物与石英、方解石伴生, 表明成矿流体属中酸性、低氧逸度流体, 因此可以用黄铁矿的硫同位素值近似代替热液硫同位素组成。

本次研究中洛坝铅锌多金属矿床矿石 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $-23.80\text{‰} \sim 15.33\text{‰}$, 呈正态分布, 平均值 6.39‰ , 与相邻的郭家沟铅锌矿床矿石 $\delta^{34}\text{S}$ 具有类似分布特征, 与周边南带邓家山、毕家山、厂坝、李家沟等铅锌矿石硫同位素相比, 洛坝矿床的矿石硫同位素组成显示明显富轻硫而相对亏损重硫特征 (图 13)。此外, 部分黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 出现较大负值, 其他数据则处于岩浆岩 $\delta^{34}\text{S}$ 与泥盆纪海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间, 与厂坝中典型的围岩地层硫范围相似, 说明洛坝外围铅锌矿床中既有由热液淋滤地层中硫酸盐组分, 也可能有热液淋滤围岩硫化物的硫组分, 同时还包括成矿初期阶段大量微生物作用下的生物硫, 具有硫源混合特征, 进一步指示了矿区内沉积改造的成矿作用阶段。

4.4 对矿床成因和成矿过程的指示

近年来在黔西南右江盆地中常见低温热液系统下大规模金、锑矿化的相关研究, 二者常同时存在, 呈现“你中有我, 我中有你”的特征 (刘林林, 2024; 杨成富, 2020; Li *et al.*, 2022; Su *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2018)。洛坝外围铅锌矿中, 金、锑的赋存及 Au-Sb-(As-Hg) 元素在低温成矿区共伴生现象与右江盆地中典型金锑矿存在一些共性又有很大不同。以晴隆锑矿床为例, 二者在金的富集机理方面基本一致 (杜丽娟等, 2020; 支太云等, 2022)。通过显微岩相学及流体特征分析表明, 含金-锑的黄铁矿环边及毒砂主要形成于热液交代含 Fe 的碳酸岩或生物碎屑岩之后 (去碳酸盐化), 此类热液交代作用基本暗示了成矿流体存在一定程度的弱酸性 (Hofstra *et al.*, 2000; 张弘弢等, 2008)。含锑热液脉体的原位微量结果显示 (表 4), 基本不含 Fe 或 Fe 含量极低 ($33.9 \times 10^{-6} \sim 0.438 \times 10^{-6}$), 说明含锑黄铁矿及毒砂中的 Fe 可能来自于地层中, 尤其是含铁的碳酸盐矿物溶解而释放的 Fe。据此推测, 在构造及糜署岭岩体侵入事件影响下, 地层中含铁的碳酸盐矿物溶解释放出的 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子进入热液体系, 与含 Au-Sb-(As-Hg) 的低温热液流体反应, 形成含 Au-As 的黄铁矿或毒砂 (Su *et al.*, 2008; Hofstra *et al.*, 1991, 2000)。

大量研究表明, 美国内华达州和中国西南地区的卡林及类卡林型金矿均以硫化及去碳酸盐化作为主要的成矿机制 (Peters *et al.*, 2007; Cline *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013; 韦东田等, 2016)。洛坝外围铅锌、金、锑多金属矿中, 岩相研究表明肉眼可见大量的金属硫化物赋存于由铁白云石、方解石及石英组成的基质中 (图 41), 反映了后期矿化过程中

表 4 洛坝外围铅锌矿床中含辉锑矿热液脉体微量元素 (× 10⁻⁶) 数据表

Table 4 Trace elements (× 10⁻⁶) in stibnite bearing hydrothermal veins from the Luoba peripheral Pb-Zn deposit

样品号	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
ZKAU01-1B-5-2	466919	2. 17	10. 7	0. 678	153	0. 731	14. 3	5. 05	4. 58
ZKAU01-1C-1-2	465552	6. 57	36. 3	33. 9	1831	1. 51	50. 4	7. 91	15. 4
ZKAU01-2A-2-2	466744	2. 34	21. 4	14. 5	134	0. 522	27. 9	13. 0	15. 3
ZKAU01-2A-3-2	466118	4. 82	40. 6	7. 24	66. 1	0. 205	659	9. 25	17. 6
ZKAU01-2A-4-2	465579	31. 4	52. 7	8. 61	846	0. 917	36. 3	6. 81	8. 53
ZKAU01-2A-5-2	465866	33. 8	42. 7	7. 76	631	0. 576	44. 6	6. 77	14. 9
ZKAU01-2A-13-2	465955	6. 83	29. 5	0. 438	15. 9	1. 917	75. 3	7. 13	21. 8
ZKAPZ01-2A-1-3	463059	1. 01	40. 7	20. 2	1515	0. 330	9. 15	7. 87	11. 6
ZKAPZ01-2B-2-2	466752	2. 44	51. 4	28. 9	399	1. 86	60. 5	12. 4	26. 7
ZKAPZ01-2B-1-1	464209	1. 35	32. 5	1. 42	38. 3	1. 01	12. 9	8. 12	18. 6
ZKAPZ01-2B-1-4	466814	0. 543	31. 1	16. 7	176	0. 179	16. 1	6. 35	17. 9

表 5 洛坝外围铅锌金矿床与典型造山型、热液型和类卡林型金矿床地质-地球化学特征对比

Table 5 The geological and geochemical features of the Luoba peripheral Pb-Zn deposit and the comparison with orogenic, hydrothermal and Carlin-type gold deposits

矿床类型	热液型金矿床	类卡林型金矿床	造山型金矿床	多金属矿床
代表性矿床	石湖-九岭金矿	晴隆金锑矿	李坝金矿床	洛坝外围
矿体赋存层位	阜平岩群元坊岩组	中二叠统大厂层	中泥盆统李坝群	中泥盆统安家岔组
矿化类型	金矿化	金、锑矿化	金矿化	金、锑矿化
围岩蚀变	硅化、黄铁绢英岩化、绢云母化、钾长石化	硅化、去碳酸盐化、伊利石化、黄铁矿化	绢云母化、黄铁矿化、硅化、绿泥石化、碳酸盐化	硅化、铁白云石化和方解石化
矿石矿物	黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿等	含砷黄铁矿、辉锑矿	黄铁矿、毒砂、黄铜矿等	毒砂、辉锑矿、黄铁矿
脉石矿物	石英、长石	石英、萤石	石英硫化物、方解石	石英、方解石
自然金粒度	30 ~ 60 μm	较细, 无明金	细微粒金	较细, 无明金
矿化元素组合	Au-Ag-As-Sb	Au-Sb-(As-Hg)	Au-Ag-As-Sb	Au-Sb-(As-Hg)
成矿温度(℃)	320 ~ 350, 360 ~ 380	130 ~ 200, 170 ~ 250	188 ~ 460	120 ~ 180
成矿压力(MPa)	20	16. 8 ~ 67. 4	95 ~ 105	70 ~ 120
成矿深度(km)	5. 2 ~ 5. 95	0. 56 ~ 2. 25	< 5. 6	< 1
成矿物质来源	地幔	上地壳	地壳	上地壳
成矿流体来源	岩浆水	岩浆水与大气降水	岩浆流体、变质流体	岩浆水与大气降水
控矿构造	燕山期中酸性岩脉的侵入部位	背斜穹窿、不整合面	礼县-罗坝-锁龙口断裂	洛坝背斜、断层

注:洛坝外围多金属矿床中流体特征来自实际测试数据计算所得,相关数据尚未发表。石湖-九岭金矿数据转引自朴庭贤,2014;王磊等,2024。晴隆金锑矿数据转引自杜丽娟等, 2020。李坝金矿数据转引自李蓓等,2021;谭宏婕等,2024

的去碳酸盐化作用;在矿体中,矿石样品中 MgO 和 CaO 的二元图解(图 14)同样反应了大部分样品的去碳酸盐化作用过程,基本指示了卡林或者类卡林型的成矿特征。通过综合对比研究,典型的热液型及造山型金矿均以较高的成矿温度及深度为代表,且热液型金矿多发育明金(表 5)。而洛坝外围铅锌、金、锑多金属矿床中,从金的赋存状态、围岩蚀变、成矿的温度及压力等方面均表现出较好的卡林型矿床特征,但在其成矿流体来源及金属硫化物方面又指示出一定的热液型金矿特征,与滇西南晴隆金锑矿床相似,为广义的类卡林型金矿。

此外,洛坝外围金、锑含矿建造为碎屑岩 + 硅质岩,通常位于铅锌矿顶部,呈相变关系,宏观上矿体产于碎屑岩与碳酸盐岩层接触面之碳酸盐岩一侧,并结合上文分析结果,与

去碳酸盐化有关的碳酸盐脉及铅锌矿化有关的重要围岩蚀变带(如铁白云石化、硅化、黄铁矿化)可能是未来寻找深部隐伏金、锑矿体的重要指示标志之一(图 15)。

5 结论

(1)洛坝外围铅锌矿中金、锑成矿是后期岩体侵入影响下中低温热液流体作用的结果,除闪锌矿、方铅矿外,还发育有车轮矿、辉锑矿、黄铜矿、银黝铜矿、毒砂等硫化物,其中辉锑矿、毒砂及少量车轮矿是锑的主要载体矿物,毒砂及含砷环带黄铁矿是金的主要载体矿物。毒砂及辉锑矿均表现出 Sb、Ag、As、Pb、Cu 的元素富集特征,二者应为同一地质事件

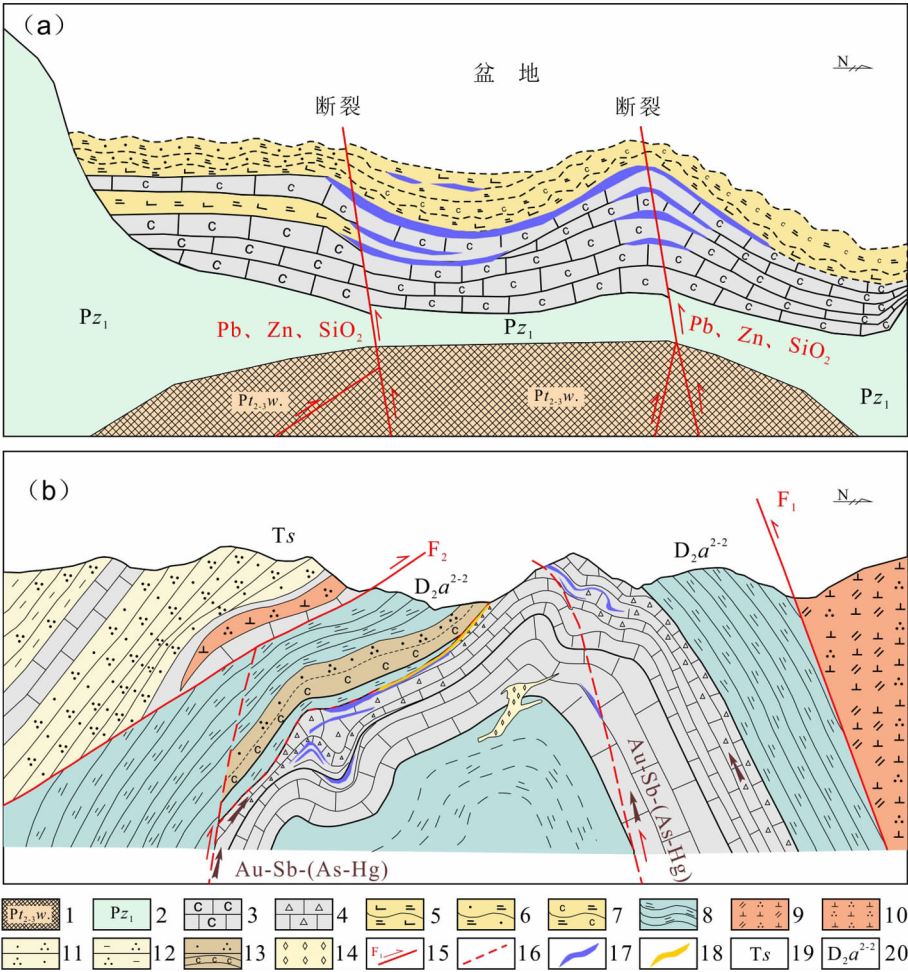


图 15 洛坝外围铅锌、金、锑多金属成矿模式

(a) 泥盆纪伸展断陷-同生沉积作用成矿阶段; (b) 三叠纪逆冲推覆构造-岩浆作用叠加成矿阶段. 1-前寒武纪基底(中新元古代吴家山岩组); 2-下古生界; 3-生物灰岩; 4-角砾状、碎裂状白云质灰岩; 5-钙质绢云母千枚岩; 6-粉砂质绢云母千枚岩; 7-含碳绢云母千枚岩; 8-千枚岩; 9-石英二长岩; 10-石英闪长岩; 11-石英砂岩; 12-泥钙质板岩; 13-碳质千枚岩夹石英砂岩; 14-方解石脉; 15-断层; 16-层间滑动带; 17-铅锌矿体; 18-金、锑矿体; 19-三叠系三渡水组; 20-泥盆系安家岔组

Fig. 15 Metallogenic model of Pb Zn, Au and Sb polymetallic deposits in the Luoba peripheral

(a) Devonian extensional faulting and syngenetic sedimentation metallogenic stage; (b) Triassic thrust nappe structure and magmatic superposition metallogenic stage. 1-Precambrian basement; 2-Lower Paleozoic; 3-biogenic limestone; 4-brecciated and fragmented dolomitic limestone; 5-calcareous sericite phyllite; 6-silty sericite phyllite; 7-carbon-bearing sericite phyllite; 8-phyllite; 9-quartz monzonite; 10-quartz diorite; 11-quartz sandstone; 12-muddy-calcareous slate; 13-carbon-bearing phyllite with quartz sandstone interlayers; 14-calcite vein; 15-fault; 16-interlayer sliding zone; 17-lead-zinc ore body; 18-gold-antimony ore body; 19-Triassic Sandushui Formation; 20-Devonian Anjiacha Formation

的产物。

(2) Au 主要以化学结合态 (Au⁺) 的形式进入毒砂或黄铁矿含砷环边中, 未发现纳米金或包体金, 且 As 与 Au 呈明显的正相关关系, 表明 S 被 As 置换后形成的晶格缺陷对 Au 的富集具有重要作用。

(3) 流体特征显示了花岗岩及海相碳酸盐岩溶解作用的双重影响, 指示了岩体侵入对成矿的两阶段控制作用。其中, 地层碳酸盐岩溶解作用释放的 Fe²⁺ 与含 Au-Sb-(As-Hg) 的低温热液流体的反应是金、锑成矿的关键阶段。

(4) 洛坝外围铅锌矿中金、锑的成矿特征与国内典型的类卡林型金矿较为相似, 与去碳酸盐化有关的碳酸盐脉及铅

锌矿化有关的重要围岩蚀变带可能是未来寻找深部隐伏金、锑矿体的重要指示标志。

致谢 野外工作得到了甘肃省有色金属地质勘查局兰州矿产勘查院浩德成正高级工程师的大力帮助和支持, 两位匿名审稿专家为本文提供了诸多建设性建议, 在此一并致谢。

References

Chen J, Yang RD, Du LJ, Zheng LL, Gao JB, Lai CK, Wei HR and Yuan MG. 2018. Mineralogy, geochemistry and fluid inclusions of

- the Qinglong Sb-(Au) deposit, Youjiang Basin (Guizhou, SW China). *Ore Geology Reviews*, 92: 1–18
- Chinnasamy SS, Hazarika P, Pal D, Sen R and Govindaraj G. 2021. Pyrite textures and trace element compositions from the granodiorite-hosted gold deposit at Jonnagiri, eastern Dharwar Craton, India: Implications for gold mineralization processes. *Economic Geology*, 116(3): 559–579
- Cline JS, Muntean JL, Gu XX and Xia Y. 2013. A comparison of Carlin-type gold deposits: Guizhou Province, golden triangle, Southwest China, and Northern Nevada, USA. *Earth Science Frontiers*, 20(1): 1–18
- Deditius AP, Reich M, Kesler SE, Utsunomiya S, Chrysosoulis SL, Walshe J and Ewing RC. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644–670
- Du LJ, Yang RD, Chen J, Gao JB, Zheng LL and Zhang J. 2020. Occurrence of associated gold in the Qinglong antimony deposit, SW Guizhou, China, and its significances. *Geochimica*, 49(4): 368–384 (in Chinese with English abstract)
- Feng YC, Qiu KF, Wang DZ, Sha WJ and Li S. 2022. Forming conditions of tellurides and their constraints on gold enrichment in Linglong gold district, Jiaodong gold province. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 63–77 (in Chinese with English abstract)
- Feng ZQ, Lin L, Liu YJ, Fu XG, Pang YC and Wang XL. 2013. Characteristics and metallogenic model of SEDEX lead-zinc deposits in the western Qinling orogenic belt: A case study of the Luoba deposit in Hui County, Gansu Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 43(6): 1799–1811 (in Chinese with English abstract)
- Guo DB, Bai RL, Dai S, Chen XF, Niu YJ, Shang LL, Ali MM, Guo XG, Zhang CX and Wang BL. 2023. Trace elements of sulfides in the Dengjiashan Pb-Zn deposit from West Qinling, China: Implications for mineralization conditions and genesis. *Geological Journal*, 58(8): 2913–2938
- Hofstra AH, Leventhal JS, Northrop HR, Landis GP, Rye RO, Birak DJ and Dahl AR. 1991. Genesis of sediment-hosted disseminated-gold deposits by fluid mixing and sulfidization: Chemical-reaction-path modeling of ore-depositional processes documented in the Jerritt Canyon district, Nevada. *Geology*, 19(1): 36–40
- Hofstra AH and Cline JS. 2000. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. *Reviews in Economic Geology*, 13: 163–220
- Hou L, Peng HJ, Ding J, Zhang JR, Zhu SB, Wu SY, Wu Y and Ouyang HG. 2016. Textures and *in situ* chemical and isotopic analyses of pyrite, Huijiabao trend, Youjiang Basin, China: Implications for paragenesis and source of sulfur. *Economic Geology*, 111(2): 331–353
- Hu QQ, Wang YT, Mao JW, Wei R, Liu SY, Ye DJ, Yuan QH and Dou P. 2015. Timing of the formation of the Changba-Lijiagou Pb-Zn ore deposit, Gansu province, China: evidence from Rb-Sr isotopic dating of sulfides. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 350–359
- Hu XM, Wang CS and Li XH. 2001. Stable carbon isotope evolution of marine Cretaceous carbonates and Paleo-oceanic dissolved oxygen events in Southern Tibet. *Progress in Natural Science*, (7): 51–58 (in Chinese)
- Kovalev KR, Kalinin YA, Naumov EA, Kolesnikova MK and Korolyuk VN. 2011. Gold-bearing arsenopyrite in eastern Kazakhstan gold-sulfide deposits. *Russian Geology and Geophysics*, 52(2): 178–192
- Li B, Zhu LM, Ding LL, Ma YB, Xiong X, Yang T and Wang F. 2021. Geology, isotope geochemistry, and ore genesis of the Liba gold deposit in the western Qinling Orogen, China. *Acta Geologica Sinica*, 95(2): 427–448 (in Chinese with English abstract)
- Li H, Zhu DP, Shen LW, Algeo TJ and Elatipko SM. 2022. A general ore formation model for metasediment-hosted Sb-(Au-W) mineralization of the Woxi and Banxi deposits in South China. *Chemical Geology*, 607: 121020
- Li W, Cook NJ, Xie GQ, Mao JW, Ciobanu CL, Li JW and Zhang ZY. 2019. Textures and trace element signatures of pyrite and arsenopyrite from the Gutaishan Au-Sb deposit, South China. *Mineralium Deposita*, 54(4): 591–610
- Li W, Cook NJ, Xie GQ, Mao JW, Ciobanu CL and Fu B. 2021. Complementary textural, trace element, and isotopic analyses of sulfides constrain ore-forming processes for the slate-hosted Yuhengtang Au deposit, South China. *Economic Geology*, 116(8): 1825–1848
- Li Y. 1983. Mineralization mechanism of stratabound lead-zinc ore deposits in Xicheng ore field. *Geochimica*, 12(3): 241–249 (in Chinese with English abstract)
- Li Y and Li LS. 1991. Silicic rock from Luoba deposit and its genesis. *Journal of Xi'an College of Geology*, 13(4): 10–19, 115 (in Chinese with English abstract)
- Lin L, Pang YC, Zhu DC, Fu XG and Zhu LD. 2008. The role of organic fluid during the migration of ore-forming elements: A case of simulation experiment for Luoba lead-zinc deposit, western Qinling. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 28(2): 51–55 (in Chinese with English abstract)
- Liu JJ, He MQ, Li ZM, Liu YP, Li CY, Zhang Q, Yang WG and Yang AP. 2004. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping Basin of Yunnan Province and its significance. *Mineral Deposits*, 23(1): 1–10 (in Chinese with English abstract)
- Liu LL, Chen J, Du LJ, Yang RD, Huang ZL, Yang ZF, Gao JB, Ji YB, Tan ZD and Liu XY. 2024. Mineralization processes of gold and antimony in northern part of the Youjiang Basin, SW China: Constraints from LA-ICP-MS trace elements of fluorite from the Qinglong Sb(Au) and Nibao Au deposit. *Acta Mineralogica Sinica*, 44(3): 399–419 (in Chinese with English abstract)
- Liu Q, Ding CW, Dai P, Zhao BC and Wang LY. 2024. Carbon and oxygen isotopic compositions of hydrothermal calcites from Tugurige deposit and their significances. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.20230233 (in Chinese with English abstract)
- Liu Y, Gao ZW, Yang CY, Deng MG, Liu JK and Zhao F. 2021. Carbon and oxygen isotopic compositions of hydrothermal calcites from the Mengxing Pb-Zn deposit, western Yunnan and their significances. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(1): 57–68 (in Chinese with English abstract)
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551–578
- Palenik CS, Utsunomiya S, Reich M, Kesler SE, Wang LM and Ewing RC. 2004. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *American Mineralogist*, 89(10): 1359–1366
- Peters SG, Huang JZ, Li ZP and Jing CG. 2007. Sedimentary rock-hosted Au deposits of the Dian-Qian-Gui area, Guizhou, Yunnan, and Guangxi provinces, China. *Ore Geology Reviews*, 31(1–4): 170–204
- Piao TX. 2014. The occurrence state of gold and silver mineral and metallogenic mechanism from Shihu Au deposit, Hebei Province. Master Degree Thesis. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract)
- Reich M, Kesler SE, Utsunomiya S, Palenik CS, Chrysosoulis SL and Ewing RC. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2781–2796
- Song YK. 2015. Ore characteristics of Pb-Zn-Sb-Ag polymetallic deposit in Ke-Yue, Tibet Province. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract)
- Su WC, Xia B, Zhang HT, Zhang XC and Hu RZ. 2008. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: Implications for the environment and processes of ore formation. *Ore Geology Reviews*, 33(3–4): 667–679
- Su WC, Dong WD, Zhang XC, Shen NP, Hu RZ, Hofstra AH, Cheng LZ, Xia Y and Yang KY. 2018. Carlin-type gold deposits in the Dian-Qian-Gui “Golden Triangle” of Southwest China. *Reviews in Economic Geology*, 20: 157–185

- Sun SC, Zhang L, Wu SG, Gao L, Peng JS and Wen T. 2018. Metallogenic mechanism of the Huangjindong gold deposit, Jiangnan Orogenic Belt: Constraints from mineral formation environment and physicochemical conditions of metallogenesis. *Acta Petrologica Sinica*, 34(5): 1469–1483 (in Chinese with English abstract)
- Tan HJ, Qiu KF, Liu HC, Zhang PC, Fu JN, Wang R, Luo JX and Shi YM. 2024. Alteration characteristics of wall rocks in the Liba orogenic gold deposit, West Qinling: Based on information extraction from GF-5B spaceborne hyperspectral data. *Acta Petrologica Sinica*, 40(6): 1784–1800 (in Chinese with English abstract)
- Voisey CR, Willis D, Tomkins AG, Wilson CJL, Micklethwaite S, Salvemini F, Bougoure J and Rickard WDA. 2020. Aseismic refinement of orogenic gold systems. *Economic Geology*, 115(1): 33–50
- Wang JL, He BC, Li JZ and He DR. 1996. Qinling-Type Lead-Zinc Deposits in China. Beijing: Geological Publishing House, 128–245 (in Chinese)
- Wang L, Chen C, Zhang T, Zhang CL, Xing H, Guo HQ, Chen ZB, Zhang SB and Cai YF. 2024. Discussion on the ore-forming material sources and mineralization of Jiuling gold deposit in Hebei Province. *Geological Bulletin of China*. doi: 10.1631/j.geolchina/20240704.1623.011. html (in Chinese with English abstract)
- Wang YT, Mao JW, Hu QQ, Wei R and Chen SC. 2021. Characteristics and metallogeny of triassic polymetallic mineralization in Xicheng and Fengtai ore cluster zones, West Qinling, China and their implications for prospecting targets. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 4(3): 409–427 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZP, Xia Y, Song XY, Liu JZ, Yang CF and Yan BW. 2013. Study on the evolution of ore-formation fluids for Au-Sb ore deposits and the mechanism of Au-Sb paragenesis and differentiation in the southwestern part of Guizhou Province, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 32(1): 56–68
- Wei DT, Xia Y, Tan QP, Xie ZJ, Yan J, Guo HY and Liu JZ. 2016. Comparative study of the wallrock and ore and ore forming mechanisms at the Nibao gold deposit, Guizhou, China. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3343–3359 (in Chinese with English abstract)
- Wei R, Wang YT, Mao JW, Hu QQ, Qin ST, Liu SY, Ye DJ, Yuan QH and Dou P. 2020. Genesis of the Changba-Lijiagou giant Pb-Zn deposit, West Qinling, Central China: Constraints from S-Pb-C-O isotopes. *Acta Geologica Sinica*, 94(4): 884–900
- Weng WJ, Wang QF, Li HJ, Yang L, Dong CY and Xu XJ. 2023. Mechanism and age of gold remobilization in orogenic gold deposit from primary laminated ore to the high-grade ore: A case study from Cenozoic Bangbu gold deposit, Tethyan Himalaya. *Ore Geology Reviews*, 158: 105464
- Weng WJ, Li HJ, Yang L, Dong CY and Wang QF. 2024. Comparative study on metallogeny of the mesozonal Mingsai and epizonal Mazhala gold deposits, southern Tibet: Constraints from geology, in-situ trace element, and sulfur isotope analysis of sulfides. *Acta Petrologica Sinica*, 40(6): 1733–1747 (in Chinese with English abstract)
- Wu J, Wei HT, Dong GJ, Fan P, Wu SG, Chen XG, Meng YQ and Yin FY. 2024. Formation mechanism of the Huangjindong gold deposit, northeastern Hunan ore cluster: Constraints from trace elements compositions of arsenopyrite and pyrite. *Geological Bulletin of China*, <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.p.20231222.1556.004> (in Chinese with English abstract)
- Wu YF, Evans K, Hu SY, Fougereuse D, Zhou MF, Fisher LA, Guagliardo P and Li JW. 2021. Decoupling of Au and As during rapid pyrite crystallization. *Geology*, 49(7): 827–831
- Xie ZJ, Xia Y, Cline JS, Pribil MJ, Koenig A, Tan QP, Wei DT, Wang ZP and Yan J. 2018. Magmatic origin for sediment-hosted Au deposits, Guizhou Province, China; *In situ* chemistry and sulfur isotope composition of pyrites, Shuiyindong and Jinfeng deposits. *Economic Geology*, 113(7): 1627–1652
- Yang CF, Liu JZ, Gu XX, Wang ZP, Chen FE, Wang DF, Xu LY and Li JH. 2020. The relationship of tectonic evolution and Au-Sb mineralization in Nanpanjiang-Youjiang Basin. *Acta Geoscientia Sinica*, 41(2): 280–292 (in Chinese with English abstract)
- Yang L, Wang QF, Large RR, Mukherjee I, Deng J, Li HJ, Yu HZ and Wang X. 2021. Fluid source and metal precipitation mechanism of sediment-hosted Chang'an orogenic gold deposit, SW China: Constraints from sulfide texture, trace element, S, Pb, and He-Ar isotopes and calcite C-O isotopes. *American Mineralogist*, 106(3): 410–429
- Yang SN, Liao YX, Ye X and Wang LJ. 1985. Characteristics of mineral inclusions and metallogenic significance in the Xicheng lead-zinc ore field. *Geology and Exploration*, (7): 5–22 (in Chinese)
- Zhang CL, Li Y and Yang ZH. 1998. Epigenesis of Pb-Zn deposits in the Xicheng ore field, Western Qinling. *Acta Geologica Sinica*, 72(2): 230–236
- Zhang HT, Su WC, Tian JJ, Liu YP, Liu JZ and Liu CQ. 2008. The occurrence of gold at Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(1): 17–24 (in Chinese with English abstract)
- Zhao Y, Wang JP, Yang ZH, Liao DJ, Lian CY, Liu CH, Li CF, Xue YS, Zuo HY and Yang G. 2014. Stable isotopic geochemistry of the Bainaimiao copper deposit in Inner Mongolia and its geological significance. *Geoscience*, 28(6): 1103–1111 (in Chinese with English abstract)
- Zheng YF and Hoefs J. 1993. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites. *Mineralium Deposita*, 28(2): 79–89
- Zhi TY, Meng XL, Du LJ and Chen J. 2022. Controlling mechanism of antimony mineralization by silicification in the Qinglong Sb deposit in the SW Guizhou, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(5): 605–617 (in Chinese with English abstract)
- Zhou ZJ, Chen ZL, Weyer S, Horn I, Huo HL, Zhang WG, Li N, Zhang Q, Han FB and Feng HY. 2023. Metal source and ore precipitation mechanism of the Ashawayi orogenic gold deposit, southwestern Tianshan Orogen, western China: Constraints from textures and trace elements in pyrite. *Ore Geology Reviews*, 157: 105452
- Zhu DC, Zhu LD, Lin L, Xiong YZ, Pang YC and Fu XG. 2003. Organic mineralization of lead-zinc deposits in Devonian system, Xicheng ore field. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 28(2): 201–208 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XY, Wang DB, Wei ZG, Qiu XP and Wang RT. 2008. Exhalative lead-zinc deposits in shallow sea, southern Xicheng belt, Gansu Province. *Acta Geologica Sinica*, 82(4): 811–819

附中文参考文献

- 杜丽娟, 杨瑞东, 陈军, 高军波, 郑禄林, 张建. 2020. 黔西南晴隆锑矿床伴生金的赋存状态及其地质意义. *地球化学*, 49(4): 368–384
- 冯岳川, 邱昆峰, 王大钊, 沙五金, 李爽. 2022. 胶东玲珑金矿区砷化物形成条件及其对金富集过程的约束. *岩石学报*, 38(1): 63–77
- 冯志强, 林丽, 刘永江, 付修根, 庞艳春, 王新利. 2013. 西秦岭造山带东段喷流沉积型铅锌矿床特征及其成矿模式——以徽县洛坝矿床为例. *吉林大学学报(地球科学版)*, 43(6): 1799–1811
- 胡修棉, 王成善, 李祥辉. 2001. 藏南海相白垩纪碳酸盐碳稳定同位素演化与古海洋溶解氧事件. *自然科学进展*, (7): 51–58
- 李蓓, 朱赖民, 丁乐乐, 马渊博, 熊潇, 杨涛, 王飞. 2021. 西秦岭李坝金矿床地质、同位素地球化学及其成因探讨. *地质学报*, 95(2): 427–448
- 李英. 1983. 西成矿田层控铅锌矿床的成矿机制. *地球化学*, (3):

241–249

- 李英, 李连生. 1991. 洛坝铅锌矿床的硅岩与成因. 西安地质学院学报, 13(4): 10–19, 115
- 林丽, 庞艳春, 朱弟成, 付修根, 朱利东. 2008. 西秦岭洛坝铅锌矿床矿质运移过程中有机流体作用的模拟实验研究. 矿物岩石, 28(2): 51–55
- 刘家军, 何明勤, 李志明, 刘玉平, 李朝阳, 张乾, 杨伟光, 杨爱平. 2004. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义. 矿床地质, 23(1): 1–10
- 刘林林, 陈军, 杜丽娟, 杨瑞东, 黄智龙, 杨再风, 高军波, 吉彦冰, 谭泽东, 刘旭阳. 2024. 右江盆地金、锑成矿过程: 来自晴隆锑矿床和泥堡金矿床萤石 LA-ICP-MS 微量元素研究的制约. 矿物学报, 44(3): 399–419
- 刘琦, 丁成武, 戴盼, 赵彬朝, 王路远. 2024. 图古日格金矿床方解石 C、O 同位素特征及其意义. 吉林大学学报(地球科学版), doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.20230233
- 刘阳, 高志武, 杨辰雨, 邓明国, 刘锦康, 赵发. 2021. 滇西勐兴铅锌矿床热液方解石碳氧同位素组成及其意义. 矿物学报, 41(1): 57–68
- 朴庭贤. 2014. 河北石湖金矿金、银矿物的赋存状态及成矿机理. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 宋玉坤. 2015. 西藏柯月铅锌锑银多金属矿床矿石特征研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学
- 孙思辰, 张良, 吴圣刚, 高磊, 彭劲松, 文亨. 2018. 江南造山带黄金洞金矿床成矿机制: 矿物形成环境与金成矿物理化学条件制约. 岩石学报, 34(5): 1469–1483
- 谭宏婕, 邱昆峰, 刘洪成, 张鹏聪, 符佳楠, 王瑞, 罗建翔, 师彦明. 2024. 西秦岭李坝造山型金矿床围岩蚀变特征: 基于高分五号 02 星(GF-5B)星载高光谱数据信息提取. 岩石学报, 40(6): 1784–1800
- 王集磊, 何伯墀, 李健中, 何典仁. 1996. 中国秦岭型铅锌矿床. 北京: 地质出版社, 128–245
- 王磊, 陈超, 张桐, 张才龙, 邢欢, 郭海全, 陈志彬, 张世斌, 蔡雨霏. 2024. 河北九岭金矿成矿物质来源与成矿作用. 地质通报, doi: 10.11971/j.cnki.11-4648/P.20240704.1623.011. html
- 王义天, 毛景文, 胡乔青, 魏然, 陈绍聪. 2021. 西秦岭西成和凤太矿集区三叠纪多金属成矿作用特征、规律及找矿方向. 地球科学与环境学报, 43(03): 409–435
- 韦东田, 夏勇, 谭亲平, 谢卓君, 闫俊, 郭海燕, 刘建中. 2016. 黔西南泥堡金矿围岩与矿石的对比及其成矿机制研究. 岩石学报, 32(11): 3343–3359
- 翁玮俊, 李华健, 杨林, 董超一, 王庆飞. 2024. 藏南中成明赛和浅成马扎拉金矿床成矿异同: 来自地质和硫化物原位微量元素、硫同位素约束. 岩石学报, 40(6): 1733–1747
- 吴俊, 隗含涛, 董国军, 范鹏, 吴圣刚, 陈孝刚, 孟亚群, 阴芳圆. 2024. 湘东北矿集区黄金洞金矿床成矿机制—来自毒砂和黄铁矿微量元素的约束. 地质通报, <https://link.cnki.net/urlid/11.4648.p.20231222.1556.004>
- 杨成富, 刘建中, 顾雪祥, 王泽鹏, 陈发恩, 王大福, 徐良易, 李俊海. 2020. 南盘江-右江盆地构造演化与金锑成矿作用. 地球学报, 41(2): 280–292
- 杨松年, 缪远兴, 叶欣, 王莉娟. 1985. 西成铅锌矿田矿物中包裹体特征及其成矿意义. 地质与勘探, (7): 15–22
- 张弘弢, 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. 矿物学报, 28(1): 17–24
- 赵云, 王建平, 杨增海, 廖东就, 连春雨, 刘冲昊, 李春风, 薛玉山, 左海洋, 杨光. 2014. 内蒙古白乃庙铜矿床稳定同位素地球化学特征及其地质意义. 现代地质, 28(6): 1103–1111
- 支太云, 蒙信礼, 杜丽娟, 陈军. 2022. 黔西南晴隆锑矿床硅化对锑成矿的控制机制. 矿物学报, 42(5): 605–617
- 朱弟成, 朱利东, 林丽, 熊永柱, 庞艳春, 付修根. 2003. 西成矿田泥盆系铅锌矿床中的有机成矿作用. 地球科学—中国地质大学学报, 28(2): 201–208