

# 硫化物中“不可见金”的赋存状态研究进展

李增胜<sup>1,2</sup>, 朱笑青<sup>1</sup>, 卢焕章<sup>1,3</sup>, 韩涛<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 魁北克大学地质系, G7H2B1, 加拿大)

**摘要:**综述了近年来造山带型金矿床、浅成低温热液型金矿床、卡林型金矿床以及块状硫化物矿床等不同类型矿床中“不可见金”的研究进展,探讨了“不可见金”的形成机制。微束分析技术能定量分析和给出元素分布图,波谱法是通过解谱来确定元素的化合价。研究中存在的问题主要有微束分析技术的分辨率和灵敏度还有待提升、波谱法解谱难以及晶体化学和热力学数据的缺乏。最后提出了研究“不可见金”赋存状态的意义及前景展望。

**关键词:**“不可见金”; 赋存状态; 硫化物; 金矿床; 微束分析技术; 波谱法

中图分类号: P599

文献标志码: A

文章编号: 1000-7849(2013)03-0081-06

金是我国短缺的矿产资源之一,硫化物中的“不可见金”是金的重要来源。按金矿物的粒度,一般分为明金( $>0.2\text{ mm}$ )、显微金( $200\sim 0.2\ \mu\text{m}$ )和次显微金( $<0.2\ \mu\text{m}$ )。Cook等<sup>[1]</sup>将粒度 $<0.1\ \mu\text{m}$ 一般扫描电镜不能检出的次显微金称为“不可见金”(invisible gold)。关于“不可见金”在硫化物中的赋存状态,基本上有2种观点:一种观点认为金以次显微级的包裹金颗粒存在于硫化物中;另一种观点认为金以类质同象的形式存在于硫化物的晶格中,称为晶格金或固溶体金,或两种赋存状态都有。

毒砂和黄铁矿是“不可见金”的最主要载体矿物,此外,方铅矿、黄铜矿和辰砂中也含有少量的“不可见金”。以前研究“不可见金”赋存状态的方法主要是化学法,化学法主要有化学物相分析、浸取实验、选择性分步溶解以及电渗析<sup>[2]</sup>。近20年来,一些微束分析技术和波谱法被用来研究“不可见金”的赋存状态。微束分析技术主要有电子探针(EPMA)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、二次离子质谱(SIMS)以及质子探针(SPM)等微束分析手段。波谱法主要有X射线光电子谱(XPS)、XAFS(X射线吸收精细结构谱)和穆斯鲍尔谱等。

近年来高分辨率透射电镜(HRTEM)和二次离子质谱(SIMS)的应用使“不可见金”的研究取得了重大突破。在卡林型金矿中“不可见金”占大部分,而在一些造山带型金矿、浅成低温热液金矿以及一些块状硫化物矿床中也都发现了“不可见金”。

## 1 不同类型金矿床中的“不可见金”

### 1.1 造山带型金矿床中的“不可见金”

造山带型金矿床形成于增生和碰撞造山带的汇聚板块边界上的挤压和扭压作用过程中。矿体的主要矿物是石英,次要矿物硫化物分别是黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等。主要蚀变类型为绢云母化、硅化、钾化和绿泥石化。前人对造山带型金矿的毒砂和黄铁矿等中的“不可见金”质量分数都用不同的方法进行了测定(表1)。从表1中可以看出,毒砂中的金含量一般大于黄铁矿中的,在部分金矿中比黄铁矿中的金质量分数高一个数量级。研究证明,造山带型金矿中存在纳米级的包裹金颗粒,除包裹金外通过XPS、XANES(近边X射线吸收精细结构)、穆斯鲍尔谱等一些谱学证据还证明硫化物中可能存在晶格金<sup>[3-8]</sup>。通常当存在多期硫化物时,金更倾向于赋存于细粒硫化物中<sup>[1]</sup>,黄铁矿中包裹金的颗粒要比毒砂中的大,“不可见金”与As有密切的关系,金一般富集在富砷区域。

### 1.2 浅成低温热液型金矿床中的“不可见金”

浅成低温热液型金矿床形成于低温( $<300\text{ }^\circ\text{C}$ )、低压( $10\sim 50\text{ MPa}$ )条件下,成矿流体盐度低,以大气降水为主,热液活动主要发生在火山—浅成岩体系统浅部。近年来,在部分浅成低温热液型金矿床如斐济的恩派尔(Emperor)金矿( $310\text{ t Au}$ ),也发现了少量次显微级包裹金,但金的主要存在形式是晶

收稿日期: 2012-04-20

编辑: 禹华珍

基金项目: 矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金资助项目(200904)

作者简介: 李增胜(1985—),男,现正攻读地球化学专业博士学位,主要从事矿床地球化学和实验地球化学研究。E-mail: lizengsheng@126.com

通信作者: 朱笑青(1955—),女,研究员,主要从事实验地球化学和表生地球化学研究。E-mail: zhuxqcas@sohu.com

表 1 造山带型金矿硫化物中的“不可见金”质量分数  
Table 1 Concentrations of gold in sulfides from the orogenic gold deposits

产地	测试颗粒数/个	测试所用硫化物	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		所用方法[金检测限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ ]	资料来源
			范围	平均值		
Golden pond, Quebec	10(矿 A)	黄铁矿	<0.25~4.1	1.10±0.09	SIMS(0.25)	文献[1]
	14(矿 B)		<0.25~1.4	0.32±0.24		
	35(矿 A)	毒砂(粗粒)	0.3~72.8	18.3±5.7	SIMS(0.3)	
	9	(细粒)	17.5~77.4			
	37(矿 B)	(粗粒)	1.3~158	41.4±18.6		
12	(细粒)	10.6~4.02				
Troul Lake, Quebec	46	黄铁矿	<0.25~6.8	0.72±0.38	SIMS(0.25)	文献[1]
	44	毒砂	2~112	30.2±8.6	SIMS(0.3)	
Hutti-Maski, India	3	黄铁矿	430		EPMA(200)	文献[3]
	7	雌黄铁矿	490,660	386		
	10	毒砂	<200~1 040			
Sunrise Dam, Australia	6 (D <sub>1</sub> 期)		<0.3~6.56	2.42	LA-ICP-MS (0.01)	文献[4]
	53(D <sub>3</sub> 期)		<0.01~25.8	2.36		
	104(D <sub>4a</sub> 期)	黄铁矿	<0.01~3 067	41.6		
	61(D <sub>4b</sub> 期)		<0.01~290	3.34		
	共 224			总平均 21.0		
Bogoso, Ghana	11	黄铁矿	0.16~330	63	SIMS(0.14)	文献[5]
	10	毒砂	16~280	91.9		
Prestea, Ghana	6	黄铁矿	0.14~3.1	1.15	SIMS(0.14)	文献[5]
	3	毒砂	0.56~1	0.72		

格金,其主要载金矿物是含砷黄铁矿<sup>[9-10]</sup>。但 Chouinard 等<sup>[11]</sup>和 Shimada 等<sup>[12]</sup>未发现次显微包裹金,认为金是以晶格金的形式存在于含砷黄铁矿中。

### 1.3 卡林型金矿床中的“不可见金”

卡林型金矿床是一种主要产于碳酸盐岩建造中的微细浸染型金矿床,地球化学特征是以 Au-As-Hg-Sb-Ba-Tl 元素的共生组合。卡林型金矿主要分布于美国内华达州(Nevada)、犹他州(Utah)和中国的滇黔桂、川陕甘两个“金三角”内,在东南亚以及南美洲的秘鲁也有分布。部分卡林型金矿硫化物中

Au 和 As 的质量分数见于表 2。卡林型金矿中金主要以“不可见金”的形式存在<sup>[17]</sup>,只有少数矿床发现了显微金<sup>[18-19]</sup>。卡林型金矿的主要载金矿物是含砷黄铁矿,还有少量毒砂和白铁矿等。金主要富集于成矿期的含砷黄铁矿中,主要与富砷增生环带有关,细粒黄铁矿的含金性要比粗粒的好,半自形—它形的黄铁矿要比自形的含金量高<sup>[13-16,19-20]</sup>。利用 EPMA、SIMS、HRTEM 等手段,一些研究者在卡林型金矿中发现了次显微的包裹金颗粒,其粒度一般在 5~20 nm 之间,包裹金主要分布在细粒黄铁矿富砷环带中<sup>[15-16,20]</sup>。

表 2 卡林型金矿硫化物中 Au 和 As 的质量分数  
Table 2 Au and As contents in sulfides from the Carlin-type gold deposits

产地	测试所用硫化物	$w(\text{Au})/10^{-6}$		$w(\text{As})/\%$		所用方法(检测限)	资料来源
		范围	范围	范围	范围		
Getchell, Nevada	黄铁矿, 白铁矿	<140~2 380	<0.03~11.27	EPMA		Au(140) As(0.03)	文献[13]
West Banshee Turquoise Ridge, Nevada	黄铁矿	<91~1 410	<0.031~13.17	EPMA		Au(91) As(0.031)	文献[14]
Twin Creek, Nevada	黄铁矿	0.00~1 465.00	<0.01~4.38	SIMS		Au(0.01) As(0.01)	文献[15]
水银洞, 贵州	黄铁矿	500~6 000	0.33~7.26	EPMA		Au(500)	文献[16]

### 1.4 块状硫化物矿床中的“不可见金”

在大洋中脊、洋内弧后盆地、陆内裂谷中发育的块状硫化物矿床中,多有伴生金的发育,金一般是“不可见金”。“不可见金”在硫化物中的主要存在形式是晶格金,其主要载金硫化物是黄铁矿、黄铜矿和毒砂<sup>[21-25]</sup>。块状硫化物矿床中也有一些次显微级的包裹金,还有极少量的显微金,Hannington等<sup>[22]</sup>用扫描电镜(SEM)在黄铜矿和黄铁矿的边界上发现了次显微级和显微级的包裹金颗粒,Vikentyev等<sup>[25]</sup>用扫描电镜(SEM)发现次显微级的包裹金、自然银伴生在黄铁矿的周围。热动力学计算表明富金硫化物的流体平衡温度为275~350℃、不饱和系数为0.7~1时,金是以晶格金的形式沉淀在硫化物中;低于250℃时主要形成包裹金,当温度为150~200℃时富含包裹金<sup>[26]</sup>。

## 2 硫化物中“不可见金”的形成机制

### 2.1 硫化物中“不可见金”的价态

硫化物中“不可见金”的价态一直是一个难题,研究价态对“不可见金”的赋存状态以及形成机制都具有重要意义。国内外的研究者<sup>[15,20,27-33]</sup>对此做了大量工作,大多数学者认为金主要是以Au<sup>0</sup>或Au<sup>1+</sup>的价态存在,还有少数学者认为金的价态是Au<sup>3+</sup>和Au<sup>1-</sup>(表3)。

表3 硫化物中金的价态

Table 3 Oxidation states of Au in sulfides

价态	物相	方法	参考文献
Au <sup>1-</sup>	黄铁矿、毒砂	XPS	文献[27]
	含砷黄铁矿、毒砂	穆斯堡尔谱,XPS	文献[28]
	黄铁矿	SIMS,TEM	文献[20]
Au <sup>0</sup>	毒砂	XANES	文献[29]
	含砷黄铁矿	XANES,EXAFS,SIMS	文献[15,30]
	毒砂	XANES	文献[29]
Au <sup>1+</sup>	含砷黄铁矿	XANES,EXAFS,SIMS	文献[20,30]
	硫化物	穆斯堡尔谱	文献[31]
	硫化物	XPS	文献[32]
Au <sup>3+</sup>	含砷黄铁矿	电荷平衡	文献[33]

### 2.2 “不可见金”的形成机制

一般认为Au与As有正相关关系,从图1可以看出,“不可见金”主要富集在黄铁矿的富砷环带上。对于毒砂或含砷黄铁矿中晶格金的形成机理,Arehart等<sup>[33]</sup>研究认为,Au极易在毒砂和含As黄铁矿中形成晶格金,并且Au与As存在明显正相关关系,其原因主要是Au和As这2个变价元素对形成矿物时的物理化学环境反映敏感。当成矿溶液中有强氧化剂存在时,零价金原子可以变成+1价或+3价的Au离子。如溶液中同时有一定浓度的硫或其他卤素成分时,则Au离子与它们形成配位化合物,如[Au<sup>3+</sup>S<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[Au<sup>1+</sup>S]<sup>-</sup>,在As浓度较高的热液中,部分-3价的As替代部分负-2价的S,由于电荷要守恒,所以部分Au<sup>3+</sup>替代Fe<sup>2+</sup>,从而达到电荷守恒,形成具晶格金的毒砂,其表示式为:[(Au<sub>x</sub><sup>13</sup>,Fe<sub>1-x</sub><sup>12</sup>)(As,S<sup>3</sup>)<sub>x</sub>(S<sub>2</sub><sup>2</sup>)]或是Au<sub>0.5</sub><sup>+3</sup>+As<sub>0.5</sub><sup>+3</sup>部分地替代Fe<sup>2+</sup>则形成(Au<sub>0.5</sub><sup>+3</sup>As<sub>0.5</sub>)S<sub>2</sub>含晶格金的含砷黄铁矿。关于晶格金、Au以何种价态、替代哪种元素、怎样进入硫化物的问题,目前主要有3种观点:①大多数学者认为Au是以Au<sup>1+</sup>进入载体硫化物中,替代Fe的位置<sup>[20,29-32]</sup>;②还有部分学者认为Au是以Au<sup>3+</sup>进入硫化物中,替代Fe的位置<sup>[1,33]</sup>;③另有学者认为Au是以Au<sup>1-</sup>进入硫化物中,替代S的位置<sup>[27-28]</sup>。

有些学者认为硫化物在生长过程中,从富金流体中吸附Au<sup>1+</sup>,在硫化物的表面被还原而生成包裹金<sup>[15,34]</sup>。还有学者在研究美国的卡林型金矿时,认为包裹金的形成是因为Au含量超过其在含砷黄铁矿中的溶解度极限,或是从准稳定态的含砷黄铁矿中出溶<sup>[20]</sup>。Reich等<sup>[35]</sup>对Au在含As黄铁矿中的溶解度研究表明,虽然As和Au在含砷黄铁矿中可富集到百分之几的程度,但其Au的浓度[c(Au)]可用下式表示:c(Au)=0.02c(As)+4×10<sup>-5</sup>,这个公式适用的温度范围为150~250℃。在含砷黄铁矿中Au/As<0.02时,金主要以晶格金形式存在,当Au/As>0.02时,会有包裹金产出。

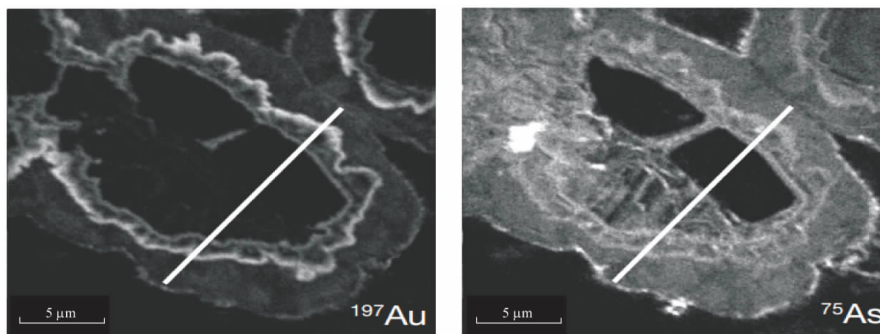


图1 West Banshee 金矿中黄铁矿的 SIMS 扫描图<sup>[14]</sup>

Fig.1 NanoSIMS maps of ore-stage pyrite from the West Banshee Au deposit

### 3 存在问题

#### 3.1 微束分析技术存在的问题

现在常用的一些微束分析技术及其特点列于表 4。从表 4 可知,除了激光探针和离子探针,其余的微束分析技术均对样品无损。透射电镜(TEM)的

束斑最小,分辨率最高,主要适用于寻找 5~20 nm 级的包裹金,但对于更细颗粒的包裹金以及晶格金,透射电镜也无法直接观测到或者定量分析。电子探针和离子探针是目前最常用的 2 种定量测试方法,虽然电子探针分析精度不如离子探针,但由于电子探针具有制样简单、视域大等优点而成为前期研究“不可见金”的重要手段。

表 4 几种常用微束分析技术的主要特点

Table 4 Main characters of several routine microbeam analysis techniques

性能	电子探针	激光探针	离子探针	质子探针	X 射线探针	透射电镜
所用微束	电子	激光	离子	质子	X 射线	电子
能量/keV	10~50		10~50	2~8	≥3	120±
束斑 $\phi/\mu\text{m}$	≤1	>5	≤1	0.5~1	3~10	<0.1
样品是否受损	否	损	损	否	否	否
检出限	$100 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-6} \sim 10^{-9}$	图像分辨率 0.35~0.45 nm
分析结果及表达形式	定量分析,电子图像、光学图像、元素分布	定量分析,光学图像	定量分析,光学图像、元素分布	定量分析,电子图像、光学图像、元素分布	定量分析,光学图像、元素分布	定量分析,电子衍射图像、电子图像

据文献[36-37]整理

#### 3.2 波谱法存在的问题

目前,用于“不可见金”赋存状态研究的谱学方法主要是 XPS、XAFS(包括 EXAFS 和 XANES)以及穆斯堡尔谱。XPS 是一种高灵敏表面分析技术,可以给出表面的元素组成及其价态。XPS 具有用样量少、分析速度快等优点。XPS 主要通过测定内层电子能级谱的化学位移来推知原子的化合价,但当元素的化学位移过小时,不同化学态的峰就会相互重叠,这时只能通过计算机模拟软件来解谱<sup>[38]</sup>。

XAFS(X 射线吸收精细结构谱)的基本原理是吸收 X 光的原子激发出的光电子与最近邻和次近邻原子发生多重散射,以此来确定吸收原子附近的局域结构(如键长、键角、配位数和配位原子种类等)以及电子结构(如金属原子的价态,费米面附近的态密度等)<sup>[39]</sup>。XAFS 具有原子选择性、能够以亚原子分辨率提供吸收原子周围的局域结构信息、对样品的状态无特殊要求等优点,其缺点是解谱困难,尤其 XANES 谱,很难完全解释其特征。

穆斯堡尔谱学是近代进行物质微观结构分析的重要方法之一,对测得的穆斯堡尔谱进行拟合,可以得到同质异能移。同质异能移取决于原子核半径及其变化以及原子核电荷密度的乘积,可以用来确定电子结构,进而研究穆斯堡尔原子的价态和自旋态、化学键性质、氧化态和配位基的电负性等化学性质。穆斯堡尔谱具有分辨率高、灵敏度高、抗干扰能力强、对试样无破坏等优点,但只有有限数量的核具有穆斯堡尔谱效应,目前只有<sup>57</sup>Fe 和<sup>119</sup>Sn 等少数的穆斯堡尔核得到了充分应用<sup>[40]</sup>。<sup>197</sup>Au 穆斯堡尔效应

远不如<sup>57</sup>Fe 和<sup>119</sup>Sn,目前还处于探索阶段,只有少数学者利用穆斯堡尔谱研究“不可见金”的赋存状态。

#### 3.3 晶体化学以及热力学等理论方面的问题

许多测试数据表明硫化物中 Au 和 As 有密切的关系,但缺乏 Au-As-S 的络合物的有关热力学数据,因为很难从热力学角度解释 Au 和 As 之间的关系。另外关于 Au 在硫化物中的价态、取代哪种原子、周围的配位数,以及电价补偿机制等问题目前还没有确切证据,这有待晶体化学能进一步完善。

## 4 意义及结论

研究硫化物中“不可见金”的赋存状态,对于金矿的勘探以及矿石的选冶有很大的帮助,可以提高金的回收率,“不可见金”只通过传统的物理方法如重选流槽难以回收,从而导致资源的浪费,例如对卡林型金矿的大量研究表明,“不可见金”主要赋存于黄铁矿的富砷环带中,根据这种特征只需将黄铁矿的表层充分氧化和浸出就能达到最大的利用率,从而节省时间和试剂。除了工业上的意义,还有重要的学术意义,对于研究硫化物的晶体化学、矿床成因以及成矿演化等,都提供了一些理论依据。在一些多阶段成矿的热液金矿中,一般认为金在早期阶段呈“不可见金”赋存在硫化物中,可见金是后期热液对硫化物进行蚀变改造,溶出其中的“不可见金”,富集形成可见金,由此说明硫化物中的“不可见金”是金矿成矿物质的重要来源。澳大利亚塔斯马尼亚大

学的 Large<sup>[41]</sup> 曾对维克多利亞的浊积岩金矿地层中的黄铁矿做了电子探针分析,总共分析了 75 个黄铁矿中的 Au 质量分数,其平均值为  $0.5 \times 10^{-6}$ 。他对这个分析结果作了计算,如果地层中黄铁矿平均质量分数为 4%,则地层中的金质量分数为  $0.02 \times 10^{-6}$ 。这个值比沉积岩中金的丰度高出 10~100 倍。

综合前人资料,可以得出以下结论:

(1) 黄铁矿和毒砂是“不可见金”最主要的载体矿物。毒砂中的金含量一般高于黄铁矿中的金含量,细粒黄铁矿和毒砂比粗粒的含金量高,并且富砷黄铁矿比贫砷黄铁矿的含金性好。

(2) 包裹金的粒度主要是次显微级别,一般为 5~20 nm,通常黄铁矿中的包裹金粒度要比毒砂中的大。

(3) 含砷黄铁矿中 Au 与 As 有密切的关系,Au 一般分布在黄铁矿的富砷环带上。

(4) 一般认为 Au 在硫化物中的价态主要是 0 价和 +1 价,+3 价和 -1 价的情况比较少见。对于 Au 在硫化物中的确切状态、取代哪些原子以及配位数等问题还有待进一步的研究。

(5) 包裹金和晶格金的形成与成矿流体的温度、成矿流体和硫化物中 Au 的溶解度,以及硫化物中 Au 和 As 的比例都有密切的关系。

要更深入研究“不可见金”的赋存状态,就需要分析仪器分辨率和灵敏度的进一步提高,同时一些晶体化学的理论和一些热力学的数据要更加完善,还要优化计算机模拟软件来更准确地解谱。这些在短时间内难以全部实现,但新方法、新技术在地学领域的尝试及应用,会让地学微观领域的明天更加美好。

#### 参考文献:

[1] Cook N J, Chryssoulis S L. Concentration of “invisible” gold in the common sulfides[J]. *Canadian Mineralogist*, 1990, 28: 1-16.

[2] 胡涛,陈蓉美,张振儒. 伴生金的赋存状态研究的意义及方法[J]. *黄金*, 1992, 13(1): 1-6.

[3] Saha I, Venkatesh A S. Invisible gold within sulfides from the Archean Hutti-Maski schist belt, Southern India[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2002, 20: 449-457.

[4] Sung Y-H, Brugger J, Ciobanu C L, et al. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia[J]. *Mineral. Deposita*, 2009, 44: 765-791.

[5] Mumin A H, Fleet M E, Chryssoulis S L. Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu-Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana; Remobilization of “invisible” gold[J]. *Mineral. Deposita*, 1994, 29: 445-460.

[6] Fleet M E, Chryssoulis S L, Maclean P J, et al. Arsenian pyrite from gold deposits; Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by

XPS and LIMS[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1993, 31: 1-17.

[7] Majzlan J, Chovan M, Andras P, et al. The nanoparticulate nature of invisible gold in arsenopyrite from Pezinok (Slovakia) [J]. *N. Jb. Miner. Abh.*, 2010, 187(1): 1-9.

[8] Yang S X, Blum N, Rahders E, et al. The nature of invisible gold in sulfides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in northwestern Hunan, People’s Republic of China[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1998, 36: 1361-1372.

[9] Pals D W, Chressoulis S. Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the Emperor gold deposit, Fiji; Implications for gold distribution and deposition[J]. *Economic Geology*, 2003, 98: 479-493.

[10] Muller D, Kaminski K, Kaminski K, et al. The transition from porphyry- to epithermal-style gold mineralization at Ladam, Lihir Island, Papua New Guinea; A reconnaissance study [J]. *Mineral. Deposita*, 2002, 37: 61-74.

[11] Chouinard A, Paquette J, Williams-Jones A E. Crystallographic controls on trace-element incorporation in auriferous pyrite from the pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2005, 43: 951-963.

[12] Shimada N, Nakamura T, Morinaga Y, et al. Invisible gold from the Hishikari epithermal gold deposit, Japan; Implication for gold distribution and deposition[J]. *Resource Geology*, 2005, 55(2): 91-100.

[13] Cline J S. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at the Getchell Carlin-type gold deposit, North-Central Nevada [J]. *Economic Geology*, 2001, 96: 75-89.

[14] Barker S L L, Hickey K A, Cline J S, et al. Uncovering invisible gold; Use of nanosims to evaluate gold, trace elements, and sulfur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits[J]. *Economic Geology*, 2009, 104: 897-904.

[15] Simon G, Kesler S E, Chryssoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creek, Nevada; Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits[J]. *Economic Geology*, 1999, 94: 405-422.

[16] 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 等. 黔西南水银洞金矿床载金黄铁矿标型特征[J]. *矿物学报*, 2004, 24(1): 77-80.

[17] Hofstra A H, Cline J S. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits[J]. *Reviews in Economic Geology*, 2000, 13: 163-220.

[18] 苏文超, 张弘强, 夏斌, 等. 贵州水银洞卡林型金矿床首次发现大量次显微-显微可见金颗粒[J]. *矿物学报*, 2006, 26(3): 257-260.

[19] 刘春先, 李亮, 隋吉祥. 甘肃枣子沟金矿的矿化特征及矿床成因[J]. *地质科技情报*, 2011, 30(6): 66-74.

[20] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. “Invisible” gold revealed; Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1359-1366.

[21] Healy R E, Petruk W. Petrology of Au-Ag-Hg alloy and “invisible gold” in the Trout Lake massive sulfide deposits, Flin Flon, Manitoba [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1990, 28: 189-206.

[22] Hannington M D, Tivey M K, Larocque C L, et al. The occurrence of gold in sulfide deposits of the TAG hydrothermal field, mid-atlantic ridge [J]. *The Canadian Mineralogist*,

- 1995, 33: 1285-1310.
- [23] Larocque C L, Hodgson C J. Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the mobrun VMS deposit in northwestern Quebec: Evidence from metamorphic remobilization of gold[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1995, 33: 373-388.
- [24] Wagner T, Klemm R, Wenzel T, et al. Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold[J]. *Geology*, 2007, 35(9): 775-778.
- [25] Vikentiev I V, Yudovskaya M A, Mokhov A V, et al. Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, southern Urals, Russia[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2004, 42: 651-665.
- [26] Bortnikov N S, Cabri L J, Vikentiev I V, et al. Invisible gold in sulfides from modern pyrite chimneys[J]. *Geol. Ore Deposits*, 2003, 45: 232-245.
- [27] 李九玲,冯大明,元峰,等. 金在硫化物矿物中呈负价态存在及其形成机理初探[J]. *地质学报*, 1995, 69(1): 67-77.
- [28] 李九玲,元峰,徐庆生. 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*, 2002, 12(9): 952-958.
- [29] Cabri L J, Newville M, Gordon R A, et al. Chemical speciation of gold in arsenopyrite[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2000, 38: 1265-1281.
- [30] Simon G, Huang H, Penner-Hahn J E, et al. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite[J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 1071-1079.
- [31] Cardile C M, Cashion J D D, McGrath A C, et al.  $^{197}\text{Au}$  Mössbauer study of  $\text{Au}_2\text{S}$  and gold adsorbed onto  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  substrates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 2481-2486.
- [32] Jean G E, Bancroft G M. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration of gold by adsorption/reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 979-987.
- [33] Arehart G B, Chryssoulis S L, Kesler S E. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: Implications for depositional processes[J]. *Economic Geology*, 1993, 88: 171-185.
- [34] Fleet M E, Mumin A H. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis [J]. *American Mineralogist*, 1997, 82: 182-193.
- [35] Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, et al. Solubility of gold in arsenian pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 2781-2796.
- [36] 王毅民,朱节清,谷红梅,等. 扫描质子探针及其在地学研究中的应用[J]. *岩矿测试*, 1990, 9(3): 222-227.
- [37] 马建秦,李朝阳,温汉捷. 不可见金赋存状态研究现状[J]. *矿物学报*, 1999, 19(3): 335-342.
- [38] 文美兰. X射线光电子能谱的应用介绍[J]. *化工时刊*, 2006, 20(8): 54-56.
- [39] 胡蓉,吴自玉,刘静,等. 用 XANES 实验方法研究 Cr 的价态 [J]. 2004, 28(1): 100-103
- [40] 金永君. 穆斯堡尔谱法及其应用[J]. *物理与工程*, 2004, 14(5): 49-51.
- [41] Large R R. A new approach to the terrane selection, deposit vectoring and ore-deposit characterization for sediment-hosted gold systems[M]// Anon. CODES Research Project C330. [S. l.]: [s. n.], 2004: 42.

## Advances and Current Problems in the Study of the Occurrence of “Invisible Gold” in Sulfides

LI Zeng-sheng<sup>1,2</sup>, ZHU Xiao-qing<sup>1</sup>, LU Huan-zhang<sup>1,3</sup>, HAN Tao<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Geology, University of Quebec at Chicoutimi, G7H 2B1, Canada)

**Abstract:** The advances in the study of “invisible gold” in different gold deposit types are reviewed, including orogenic gold deposits, epithermal gold deposits, Carlin and massive sulfide ore deposits. This paper discusses the possible mechanisms for “invisible gold” formation and comments the advantages and disadvantages of microbeam analysis techniques and wave spectroscopy. Microbeam analysis techniques are used to do quantitative analysis and give the element distribution map, and the wave spectroscopy can give the valency of element. However, some problems have not been solved thoroughly as follows: the resolution and sensibility of microbeam analysis techniques, the analysis of wave spectrum and the incomplete of crystal chemistry and thermodynamics. Finally, the significance and prospect of studying “invisible gold” are proposed.

**Key words:** “invisible gold”; occurrence; sulfides; gold deposit; microbeam analysis techniques; wave spectroscopy