

DOI: 10.13745/j.esf.yx.2016-11-61

滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约

冷成彪

1. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037
2. 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, 贵州 贵阳 550081

LENG Chengbiao

1. *Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*
2. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China*

LENG Chengbiao. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan; constraints from LA-ICPMS trace elements of pyrite and pyrrhotite. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(6): 162-175

Abstract: The Hongshan copper polymetallic large deposit located in the Zhongdian area, Northwest Yunnan, includes Hongshan, Hongniu and Enka three ore blocks. The ore bodies are in forms of stratiform or stratoid distributed in garnet skarn, hornfels, marble and siliceous rocks, and disseminated or as veinlets in the buried granite porphyry. Since the genesis of this deposit is still under debate, we thus conducted the analysis of minor and trace elements' concentration for pyrite and pyrrhotite from this deposit by *in-situ* LA-ICPMS. The new results will be combined with previous studies to further constrain the genesis of Hongshan deposit. Our new results show that different kinds of pyrite generally have distinguished trace elemental compositions. The pyrite from siliceous rocks are usually rich in Ti, Mn, Ni, As, Pb, Bi, Te, Ag and Sb, with Co/Ni ratio less than 1, displaying the signature of the sedimentary pyrite. Whereas that pyrite from the skarn ores is rich in Co and Cu, but depleted in As, Se and Sb that are typical low temperature elements, mostly with Co/Ni greater than 1, which suggested that it was formed in a magmatic-hydrothermal system. In addition, the pyrrhotite from siliceous rocks generally has similar contents of Co, Ni, Se, and other trace elements with those of pyrite from same samples, suggesting that their chemical compositions are mainly controlled by their sedimentary environments. However, the pyrrhotite from skarn ores is especially depleted in Co compared to the pyrite. This could result from the exhaustion of Co in the residual magmatic-hydrothermal fluid, which was taken by the early-formed pyrite. In this study, we also identified that Co, Ni, Se and As occurred as solid solution in pyrite structure, while Pb, Bi, Ag, Cu, Mn and other elements mainly occurred in the microscopic inclusions. Pb and Bi display a good positive relationship both in the pyrite and pyrrhotite from the Hongshan deposit, suggesting that they may have been as microscopic inclusions or nano-particles in such two sulfides. In combination with the field geological feature and previous studies, we proposed that there were at least two stages of mineralization occurring at the Hongshan deposit. One was associated with the Late Triassic sedimentary diagenesis, which led to the enrichment of Ag, Pb and Bi for the sedimentary pyrite; the other was related to the Cretaceous magmatic-hydrothermal activities, which brought a large number of Cu and Mo to the deposit, and then formed a complex Cu-Mo-Pb-Zn-Ag mineralization system in the Hongshan deposit.

Key words: Cu polymetallic deposit; pyrite; pyrrhotite; LA-ICPMS; Northwest Yunnan

收稿日期: 2016-07-03; 修回日期: 2016-12-30

基金项目: 澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床研究中心科研基金项目(CODES-P2A3); 国家自然科学基金项目(41373051, 41003023); 中国科学院“西部之光”项目

作者简介: 冷成彪(1982—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事矿床地质与地球化学方面的研究。E-mail: lcb8207@163.com

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2017, 24(6)

摘要:红山大型铜多金属矿床位于云南中甸地区,包括红山、红牛和恩卡3个矿段,矿体主要呈层状-似层状产于石榴石夕卡岩、角岩、大理岩和硅质岩之中,或者呈细脉浸染-网脉状赋存于深部隐伏花岗岩斑岩体之中。目前学术界关于该矿床的成因类型仍然存在不同认识,本文使用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICPMS)对矿区硅质岩、夕卡岩矿石中的黄铁矿和磁黄铁矿进行了微区原位成分的测试,进而根据微量元素特征来约束矿床的成因。分析结果表明,不同产状黄铁矿具有明显不同的微量元素组成,硅质岩中的黄铁矿相对富集 Ti、Mn、Ni、As、Pb、Bi、Te、Ag 和 Sb 等微量元素,Co/Ni 比值小于 1,表现为典型同生沉积黄铁矿的微量元素特征;而夕卡岩矿石中的黄铁矿则相对富集 Co 和 Cu,亏损 As、Se 和 Sb 等低温元素,且 Co/Ni 比值多数大于 1,显示高温岩浆热液黄铁矿的微量元素特征。此外,硅质岩中磁黄铁矿的 Co、Ni 和 Se 等微量元素组成与黄铁矿的组成十分类似,表明它们的化学组成主要受到沉积环境的控制。夕卡岩中的磁黄铁矿与黄铁矿相比强烈亏损 Co,这可能归因于早期黄铁矿沉淀时带走了大量的 Co,从而导致残余热液中 Co 浓度的大幅降低。通过研究,我们还查明红山矿区黄铁矿中的 Co、Ni、As 和 Se 等元素主要以固溶体的形式存在,而 Pb、Bi、Ag、Cu 和 Mn 等元素则主要以显微包裹体的形式存在。黄铁矿和磁黄铁矿中 Pb 和 Bi 均表现为正相关关系,暗示它们可能以显微包裹体或纳米微粒的形式分布于这两种硫化物中。结合野外地质产状与前人已有研究,我们认为红山矿区至少存在两期成矿作用,其中晚三叠世沉积成岩作用形成的黄铁矿富集了一定的 Ag、Bi 和 Pb 等成矿元素,而晚白垩世的岩浆-热液活动则带来了大量的 Cu 和 Mo 等金属元素,从而在红山矿区形成了复合型的 Cu-Mo-Pb-Zn-Ag 多金属矿化体系。

关键词:铜多金属矿床;黄铁矿;磁黄铁矿;LA-ICPMS;滇西北

中图分类号:P618.41;P611;P595 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2017)06-0162-14

0 引言

矿物作为岩(矿)石的最基本组成单元,其化学组成及标型特征对于探讨岩石和矿床成因、矿石综合利用、地球化学探矿以及环境地质等问题都具有十分重要的意义^[1]。黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物,不仅能在沉积岩、火成岩和变质岩中形成,而且还是内生热液矿床中最常见的金属矿物之一。黄铁矿的微量元素含量及比值,蕴含着丰富的成因信息,成为限定矿石成因类型、判断成矿物质来源以及反演成矿流体演化的有力工具^[2-4]。传统的矿物化学分析(如湿化学分析、X 射线荧光分析等),都要求先从岩(矿)石中分离出单矿物,然后再进行分析。然而矿物颗粒间的相互粘连与包裹及后期其他矿物的叠加与改造等因素的影响,导致所获分析结果无法代表矿物的真实组成。由于电子探针微区分析的检测限相对较高,一般大于 100×10^{-6} ,因此只适用于矿物中主要元素的分析测试,而无法准确测定微量元素的含量。激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICPMS)作为一种较成熟的测试技术,以其抗干扰能力强、检出限低($< 0.01 \times 10^{-6}$)、灵敏度高等优势,而被广泛应用于矿物微区分析的研究之中。近年来,随着硫化物标样的开发^[5],硫化物原位微量元素的准确测试成为可能。一些学者已采用这种方法,研究了不同类型矿床中黄铁矿和闪锌矿等硫化

物的微量元素特征,并取得了重要进展,为科学解释矿床的成因机制开辟了新途径^[2-3,6-10]。

红山铜多金属矿床位于滇西北中甸地区,在大地构造背景上夹于金沙江古特提斯洋缝合带和甘孜理塘缝合带之间(图 1)。中甸地区以发育一套巨厚的晚三叠世火山岩-陆源碎屑岩-灰岩的复理石建造为特征,同时伴有大量印支期中酸性斑(玢)岩体的侵入以及斑岩型铜多金属矿床的产出,这套岩石与矿床组合的形成被认为与甘孜-理塘古洋壳的俯冲作用密切相关^[12-14]。前人考虑到红山矿区零星出露有晚三叠世的闪长玢岩岩脉(Rb-Sr 年龄为 $214 \text{ Ma}^{[15]}$),且矿区大量发育石榴石夕卡岩,因此将该矿床归为印支期夕卡岩型铜多金属矿床^[15]。然而,由于矿体并未直接产于岩体与灰岩的接触带中,而是产于接触带之外的夕卡岩和角岩之中,离岩体的直线距离大于 300 m,且矿体呈似层状-层状产出,因此侯增谦等^[16]提出该矿床属于远程熔体-溶液改造型夕卡岩矿床。王守旭等^[11]通过对红山矿区 C、O 和 S 同位素的研究,进一步提出矿区夕卡岩是由印支期中酸性岩浆同化围岩(灰岩)所形成的一种富含钙质的夕卡岩岩浆冷却结晶形成的。徐兴旺等^[17]获得矿区深部花岗岩斑岩中辉钼矿的 Re-Os 年龄为 $(77 \pm 2) \text{ Ma}$,并结合详细的矿床地质研究,提出矿区叠加有两期成矿系统,分别为晚三叠世的夕卡岩型 Cu 多金属成矿系统和晚白垩世的斑岩型 Cu-Mo-Pb-Zn 成矿系统。宋保昌等^[18]进一步指出红山矿区局部保留了

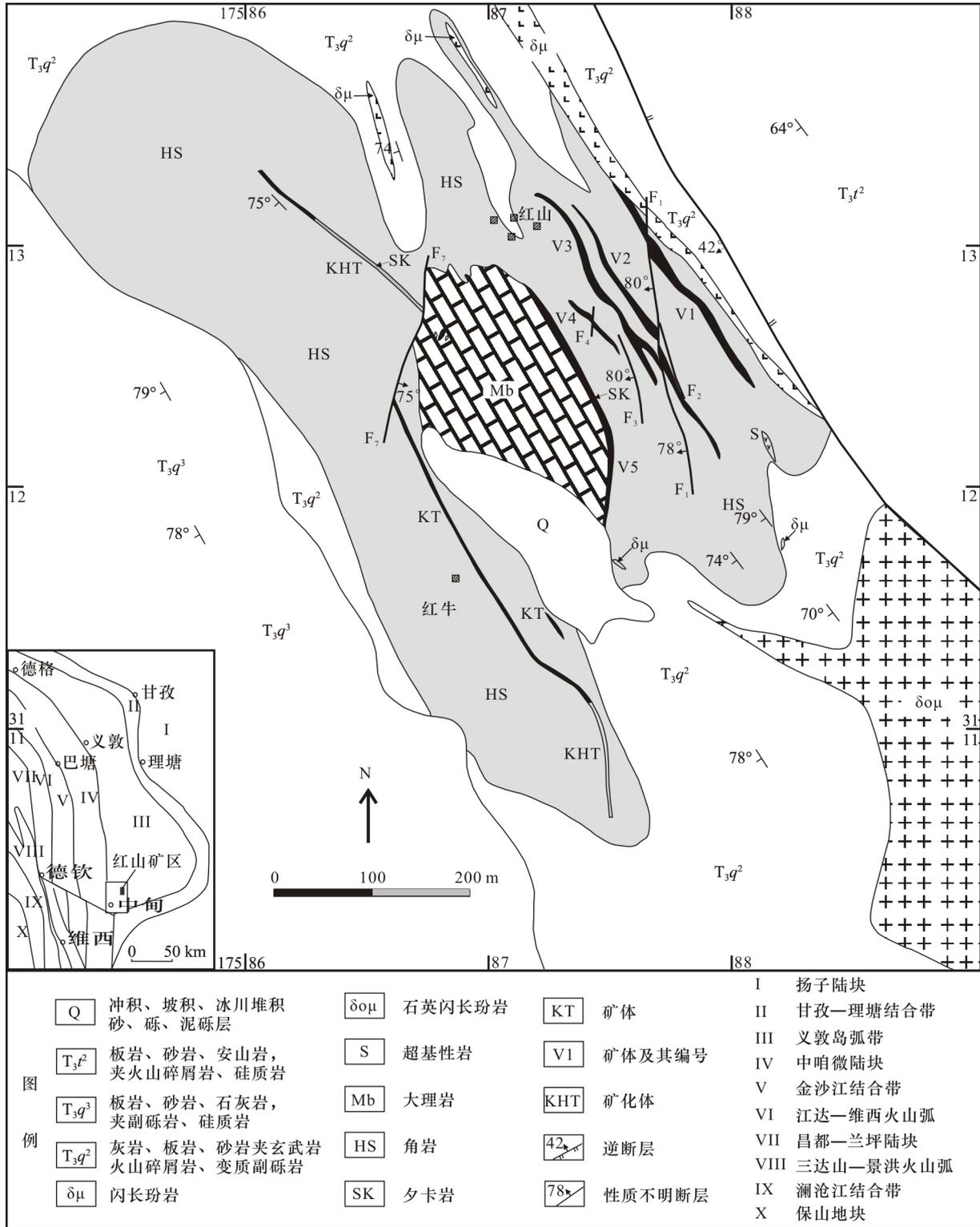


图 1 红山铜多金属矿床地质简图

(据文献[11]修改)

Fig.1 A geological sketch of the Hongshan Cu polymetallic deposit

新生代的热泉喷流构造,并认为此构造可能是深部晚白垩世岩浆系统在地表的反映。最近,王新松等^[19]和 Wang 等^[20-21]通过大量的岩石化学与同位

素地质学的研究,提出红山矿区 Cu-Mo 多金属矿化与晚白垩世花岗岩密切相关,而与印支期岩体关系不大,即矿区并不存在所谓的两套成矿系统叠加。

总之,关于红山铜多金属矿床的成因机制仍然存在不同认识,因而需要从新的角度,应用新的方法重新考量该矿床的成因机制。本文尝试采用硫化物原位微区成分的分析,对不同类型(岩)矿石(夕卡岩 Cu 矿石、夕卡岩 Cu-Mo 矿石和硅质岩)中的黄铁矿和磁黄铁矿进行详细的矿相学研究,并结合它们微区微量元素的组成,探讨其赋存形式及分配行为,进而约束该矿床的成因机制。

1 矿床地质背景

红山 Cu 多金属矿床位于云南香格里拉县城北东方向 35 km 处,矿区探明 Cu 金属量 64.08 万 t,伴生 Mo 5 769 t, WO_3 7 532 t, Ag 323 t, Pb+Zn 25 262 t^[22]。矿区主要包括红山、红牛和恩卡三个矿段^[23],其中红山和红牛矿段分布于红山复式斑岩体的东西两侧,二者具有基本一致的成矿特征,矿体均主要赋存在石榴石夕卡岩、角岩、硅质岩和深部斑岩体之中,成矿元素以铜钼为主,次为铅锌。恩卡矿段位于红牛矿段的西侧(图 1 中未展示),矿体赋存于曲嘎寺组的硅化灰岩和板岩之中,成矿元素以铅锌为主,次为银金。曹晓民等^[23]认为,三个矿段在成因上都与红山复式斑岩体有关,它们构成了一个相对完整的斑岩-夕卡岩-低温热液脉型成矿系统。

矿区出露地层为上三叠统曲嘎寺组和图姆沟组,总体为一单斜构造,地层倾向 240°, 倾角 60°~80°。矿体主要赋存于曲嘎寺组,其中红山和红牛矿段分布于曲嘎寺组二段的砂泥质板岩、灰岩和硅质岩之中;而恩卡铅锌银矿体主要分布于曲嘎寺组三段的(粉晶)灰岩、绢云板岩、长石石英砂岩和少量变质砾岩之中^[23]。红山矿段的地表零星出露有晚三叠世的闪长玢岩岩脉,其锆石 U-Pb 为 224~216 Ma^[22]。矿区中部见少量晚白垩世花岗斑岩呈岩枝(脉)出露(图 2a),王新松等^[19]获得其锆石 U-Pb 年龄为 (81.1±0.5) Ma。

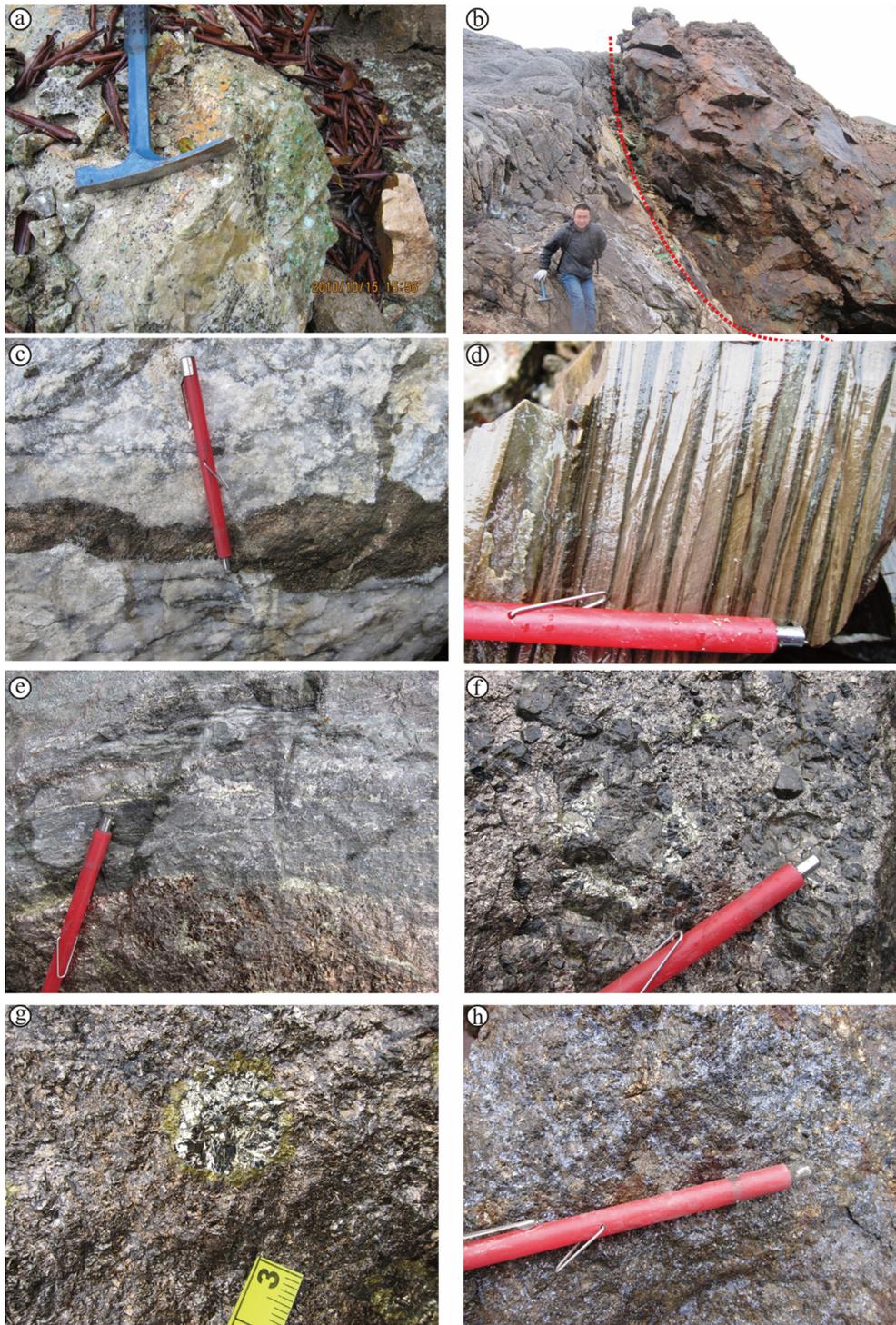
矿区地表见大范围分布的角岩化带和大理岩化带,局部伴随不同程度的夕卡岩化和铜钼多金属矿化。夕卡岩主要沿大理岩接触带分布,或直接产于角岩带中(图 1)。夕卡岩矿物组合明显受到围岩组合的控制,当其与大理岩接触时,主要形成钙铁榴石-次透辉石组合;而当其与角岩接触时,主要为透辉石-钙铝榴石组合。铜多金属矿化主要发生在夕卡岩之中,矿体或矿化体一般呈似层状、层状、脉状及

透镜体状,近于平行展布,产状与赋矿地层的产状基本一致(图 2b)。此外,角岩中亦常见沿裂隙发育的细脉状或网脉状铜钼矿化。勘探资料显示,隐伏石英二长斑岩-花岗斑岩岩枝中常见细脉浸染状铜钼矿化^[16,22]。

矿石构造主要有浸染状构造、斑点状构造、块状构造、脉状构造及条带状构造等(图 2);矿石结构主要有粒状结构、交代结构、固溶体分解结构和海绵陨铁结构。矿石矿物主要有:黄铜矿、磁黄铁矿、黄铁矿、辉钼矿,及少量方铅矿、闪锌矿、辉铋矿和白钨矿等。前人根据矿物共生组合关系将成矿作用划分为 4 个阶段(详见文献^[11]),依次为:(1)干夕卡岩阶段,生成矿物主要有石榴子石、透辉石、斜长石,以及少量硅灰石、符山石、方柱石等。(2)氧化物阶段,生成矿物主要为磁铁矿,次为白钨矿。磁铁矿主要以致密块状或浸染状产出,常交代石榴子石,多呈他形粒状,常与磁黄铁矿、黄铜矿等硫化物共生。(3)石英-硫化物阶段,是铜钼多金属矿化的主成矿期,生成矿物主要为黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿,次为辉钼矿、闪锌矿和方铅矿等。磁黄铁矿在矿石中所占比例最大,常常构成硫化物的主体。(4)方解石-硫化物阶段,广泛发育方解石脉,常叠加早期形成的矿物,或者呈方解石-石英-硫化物脉产于大理岩中,形成大理岩型多金属矿石(图 2c)。

2 样品与分析方法

本次研究主要以石榴石夕卡岩最为发育的红山矿段为对象,共采集了 5 件矿石和 1 件硅质岩样品(表 1)。HS11-1、HS11-2、HS11-4 和 HS11-5 为石榴石夕卡岩型 Cu 矿石(图 2f),其中黄铁矿主要呈自形-半自形立方体,黄白色,形成时间相对较早(图 3a、b),有些黄铁矿颗粒被晚期的黄铜矿和磁黄铁矿包裹,或被交代呈港湾状。磁黄铁矿在硫化物中所占的比例最大,通常呈古铜色,他形块状集合体,与黄铜矿一起沿着石榴子石的颗粒间隙或生长环带进行充填(图 3c-e)。HSMo 为石榴石夕卡岩 Cu-Mo 矿石(图 2h),其中磁黄铁矿形成略早于黄铜矿,辉钼矿常切穿早期的磁黄铁矿和黄铜矿(图 3f、g),因此形成时间相对较晚。夕卡岩型矿石中的硫化物的生成顺序依次为:黄铁矿→磁黄铁矿(黄铜矿)→辉钼矿。HS95-9 为条带状硅质岩(图 2d),其中见大量浸染状分布的他形磁黄铁矿和少量自形黄铁矿颗



a—矿区中部出露的花岗斑岩(脉)(锆石 U-Pb 年龄为 $(81.1 \pm 0.5) \text{ Ma}^{[19]}$); b—夕卡岩 Cu 多金属矿体与大理岩整合接触; c—大理岩中的磁黄铁矿-黄铜矿-黄铁矿-夕卡岩矿脉; d—一条带状硅质岩; e—磁黄铁矿-黄铜矿-黄铁矿-夕卡岩-石英矿脉大致平行于硅质条带产出; f—石榴石-磁黄铁矿-黄铜矿-黄铁矿矿石; g—磁黄铁矿中的黄铁矿-黄铜矿“眼球”; h—辉钼矿-磁黄铁矿-黄铜矿-夕卡岩矿石(辉钼矿 Re-Os 年龄为 $(80.2 \pm 1.3) \text{ Ma}^{[22]}$)。

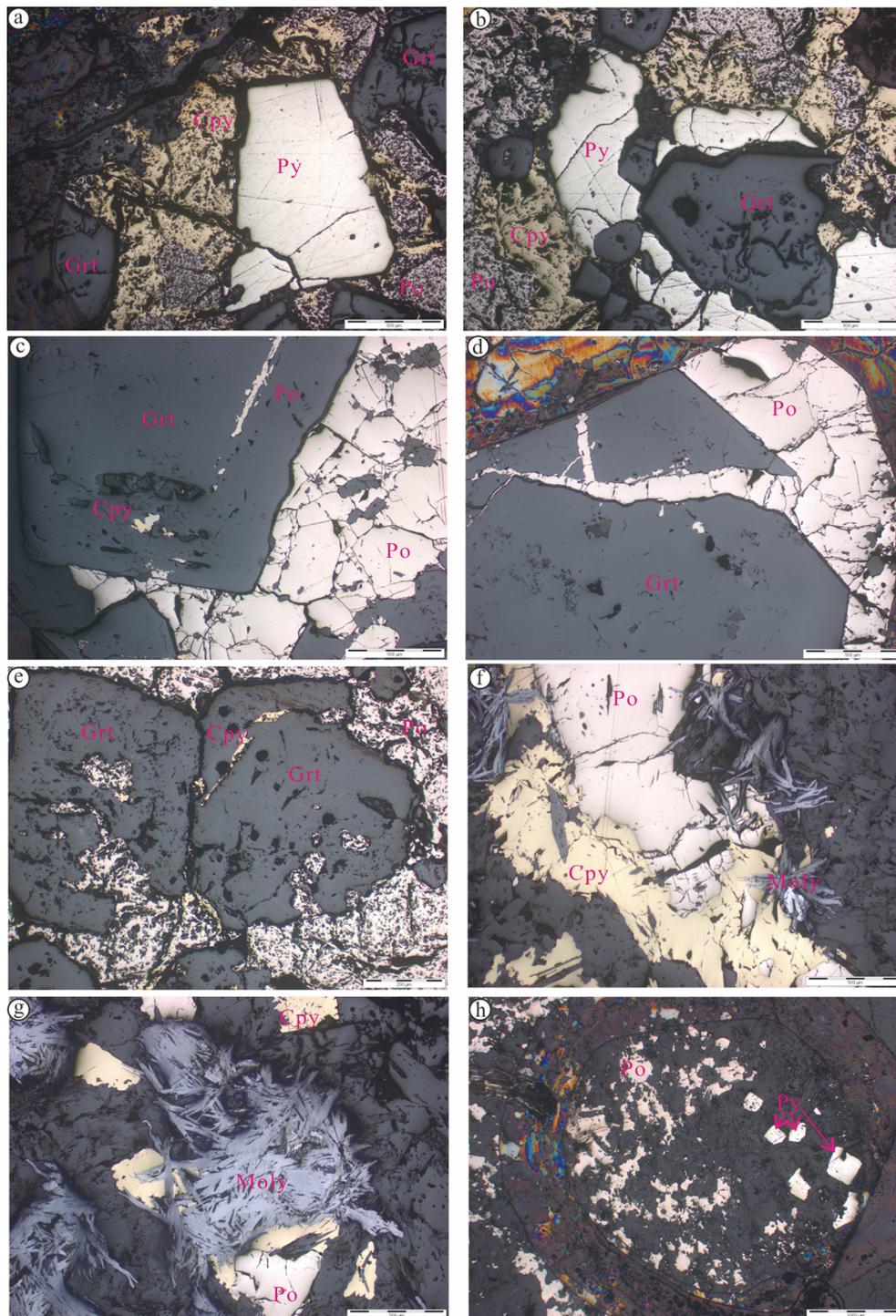
图 2 红山矿区野外及手标本照片

Fig. 2 Photos of some host rocks and ores from the Hongshan deposit

粒(图 3h),局部叠加黄铁矿-黄铜矿-石英细脉。根据矿物组合与穿插关系,结合矿体的野外宏观接触

关系,我们认为硅质岩中浸染状黄铁矿和磁黄铁矿形成最早,且黄铁矿略早于磁黄铁矿。

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2017,24(6)



a—自形黄铁矿包裹于黄铜矿-磁黄铁矿之中(HS11-5); b—石榴石夕卡岩中的黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿组合(HS11-2); c—磁黄铁矿±黄铜矿沿着石榴石的裂隙或晶面充填(HS11-4); d—磁黄铁矿沿着石榴石的裂隙充填(HS11-4); e—磁黄铁矿±黄铜矿沿着石榴石的核部裂隙、晶面进行交代和充填(HS11-5); f—磁黄铁矿-黄铜矿-辉钼矿组合(HSMo); g—辉钼矿切穿早期的磁黄铁矿(HSMo); h—硅质岩中的自形黄铁矿和其他形磁黄铁矿集合体(HS95-9)。矿物缩写: Cpy—黄铜矿; Grt—石榴子石; Moly—辉钼矿; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿。

图3 红山矿区典型矿石的显微镜下照片

Fig. 3 Mircophotos of some ores from the Hongshan deposit

表 1 采样编号及其描述

Table 1 Ore samples and their descriptions

样品编号	岩(矿)石类型	样品描述
HS11-1	夕卡岩 Cu	致密块状,石榴子石-黄铜矿-磁黄铁矿-黄铁矿组合
HS11-2	夕卡岩 Cu	致密块状,石榴子石-黄铜矿-磁黄铁矿-黄铁矿组合
HS11-4	夕卡岩 Cu	致密块状,石榴子石-黄铜矿-磁黄铁矿-黄铁矿组合
HS11-5	夕卡岩 Cu	致密块状,石榴子石-黄铜矿-磁黄铁矿-黄铁矿组合
HSMo	夕卡岩 Cu-Mo	致密块状,石榴子石-辉钼矿-黄铜矿-磁黄铁矿组合
HS95-9	硅质岩	条带状、浸染状黄铁矿、磁黄铁矿,局部叠加黄铁矿-黄铜矿细脉

黄铁矿和磁黄铁矿的样品制备和实验测试均在澳大利亚塔斯马尼亚大学 CODES 中心完成。首先选取代表性样品,切片并灌制环氧树脂制备成待测圆靶,然后在光学显微镜下对样品进行详细的矿相学观察,理清黄铁矿和磁黄铁矿的生成期次,挑选用于分析的矿物颗粒并圈定分析位置。实验分析仪器为配备 213 nm 激光探针的 Agilent 4500 型四级杆质谱仪。激光剥蚀过程中通入纯的氦气(0.7 L/min),氦气运载剥蚀物质离开剥蚀舱,立刻同氩气(1.23 L/min)均匀混合,之后进入质谱仪进行元素含量检测。激光剥蚀采用标样为 STDGL-2b2^[5],具体实验条件

可参考文献[3,5]。测试元素包括 Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Pb、Bi、Gd、Hf、Ta、Au 和 Tl 共计 20 种。激光剥蚀点分析采用激光斑束直径为 35~50 μm ,重复频率为 5 Hz,激光能量为 4~5 J/cm²。每个剥蚀点的分析时间为 90 s,其中包括 30 s 的剥蚀前背景值测定和 60 s 的激光剥蚀测定值。原始数据以黄铁矿和磁黄铁矿中 Fe 含量的理论值为内标,依据 Longerich 等^[24]的标准方法进行处理。采用 SILLS 软件对点分析原始数据信号图谱进行筛选,处理后输出最后分析结果(见表 2、表 3),绝大多数元素的分析精度优于 15%。

表 2 红山矿区黄铁矿的 LA-ICPMS 微量元素组成

Table 2 LA-ICPMS trace element concentrations for pyrite from the Hongshan deposit

样品点号	$w_b/10^{-6}$																Co/Ni	
	Ti	Mn	Cu	Co	Ni	Zn	As	Se	Sn	Pb	Bi	Te	Tl	Ag	Cd	Sb		Au
HS11-1-C1-Py1 #	0.95	—	64.9	2.89	14.23	0.62	4.43	13.4	0.10	2.37	2.32	0.71	—	0.06	0.03	—	0.01	0.2
HS11-1-C1-Py2	0.89	—	0.62	4.40	4.70	0.17	9.92	14.7	0.08	0.92	1.44	0.64	—	—	—	—	—	0.9
HS11-1-C2-Py1	0.84	—	0.17	20.9	11.92	0.22	11.4	15.5	0.06	0.73	1.71	0.54	0.01	0.01	—	—	—	1.8
HS11-1-C2-Py2	0.99	—	0.19	11.2	0.29	0.19	7.32	8.54	0.08	0.32	0.65	0.13	—	—	0.03	—	—	38.4
HS11-1-C3-Py1	1.07	—	—	3.92	8.24	0.21	2.37	23.7	0.07	0.20	0.15	0.50	—	—	—	—	—	0.5
HS11-1-C3-Py2	0.93	—	—	10.4	1.14	0.20	1.92	18.7	0.10	0.12	0.09	—	—	—	—	—	—	9.1
HS11-2-C1-Py1	0.82	—	—	262	0.79	0.18	10.1	7.57	0.08	0.29	0.78	0.27	—	—	—	—	—	334
HS11-2-C1-Py2	1.09	—	—	45.0	12.33	0.10	12.7	26.0	0.09	0.05	0.09	1.03	—	—	—	—	—	3.7
HS11-2-C2-Py1	0.80	—	—	585	0.34	0.16	3.30	8.55	0.08	0.20	0.41	—	—	—	0.03	—	—	1 743
HS11-2-C2-Py2 #	0.91	6.10	4 712	204	1.39	29.92	6.00	14.0	0.81	2.29	13.1	4.91	0.01	3.88	0.16	—	0.02	147
HS11-4-C2-Py1	0.72	—	0.13	220	0.96	0.16	12.8	17.8	0.08	0.74	1.97	0.35	—	—	—	—	—	230
HS11-4-C2-Py2 #	0.73	5.33	559	56.0	0.62	4.07	2.23	16.1	0.12	3.66	10.1	2.28	0.03	0.43	—	0.02	0.01	90.5
HS11-5-C1-Py1	0.83	—	0.13	72.9	1.96	0.13	5.08	12.3	0.11	0.83	2.17	0.32	—	—	—	—	—	37.2
HS11-5-C1-Py2	0.83	—	0.09	2.84	0.39	0.12	3.74	13.2	0.10	0.68	1.33	0.51	—	—	—	—	—	7.3
平均值	0.89	5.72	593	107	4.24	2.60	6.66	15.0	0.14	0.96	2.59	1.02	0.01	1.10	0.06	0.02	0.01	189
标准偏差	0.11	0.38	1 467	158	4.96	7.64	3.85	5.16	0.19	1.03	3.79	1.29	0.01	1.62	0.06	0.00	0.00	442
HS95-9-C1-Py1 #	1.08	9.13	72.4	94.5	202	0.28	14.0	19.0	0.45	36.3	11.5	0.30	44.5	68.3	0.04	653	0.03	0.47
HS95-9-C2-Py1 *	8.86	9.36	2.24	24.4	39.13	1.47	275	28.4	0.21	18.1	27.1	4.21	0.12	0.33	—	1.42	0.01	0.62
HS95-9-C2-Py3 *	5.98	50.30	1.31	1.04	1.65	4.53	782	43.2	0.23	15.6	22.2	11.5	0.01	0.37	—	0.74	—	0.63
HS95-9-C3-Py1	0.63	0.57	0.13	96.0	240	0.53	—	20.9	0.11	0.22	0.21	—	0.06	0.55	—	0.01	—	0.40
HS95-9-C3-Py2	3.77	2.36	0.41	119	324	0.85	1.30	29.0	0.20	4.80	1.62	0.31	0.13	13.5	—	0.44	0.01	0.37
平均值	4.06	14.40	15.3	67.0	161	1.53	268	28.1	0.24	15.0	12.5	4.09	8.96	16.6	0.04	131	0.01	0.50
标准偏差	3.08	18.30	28.5	45.8	122	1.55	316	8.52	0.11	12.5	10.8	4.58	17.8	26.3	0.00	261	0.01	0.11

注:“#”指含有 Cu 矿物的微细包裹体;“*”指含有 Mn 和 Ti 的微细矿物包裹体;“—”表示低于检测限(BDL),不参与平均值的计算,下同。

3 分析结果

3.1 黄铁矿的微区微量元素组成

红山矿区黄铁矿的部分微量元素分析结果见表 2。整体上,亲硫元素(Cu、Zn、Pb、As、Se、Te、Ag 和 Bi)、亲铁元素(Co、Ni、Sn)以及 Ti 的含量均在检测限之上,而 Gd、Hf、Ta、Tl 和 Au 等元素的含量则多数低于检测限或者位于检测限附近。分析结果表明,硅质岩中的黄铁矿含有相对均一的 Ti、Se 和 Sn 元素,它们的含量分别为 $(0.63\sim 8.86)\times 10^{-6}$ (平均值为 4.06×10^{-6})、 $(19.0\sim 43.2)\times 10^{-6}$ (平均值为 28.1×10^{-6})和 $(0.11\sim 0.45)\times 10^{-6}$ (平均值为 0.24×10^{-6})。其他元素含量变化范围相对较大,其中 Co 为 $(1.04\sim 119)\times 10^{-6}$ (平均值为 67.0×10^{-6}),Ni 为 $(1.65\sim 324)\times 10^{-6}$ (平均值为 161×10^{-6}),对应的 Co/Ni 比值为 $0.37\sim 0.63$ 。Cu、Pb、Zn、Bi、As 和 Te 等亲硫元素的变化范围依次为 $(0.13\sim 72.4)\times 10^{-6}$ 、 $(0.22\sim 36.3)\times 10^{-6}$ 、 $(0.28\sim 4.53)\times 10^{-6}$ 、 $(0.21\sim 27.1)\times 10^{-6}$ 、低于检出限(BDL) $\sim 782\times 10^{-6}$ 和 BDL $\sim 11.5\times 10^{-6}$ 。

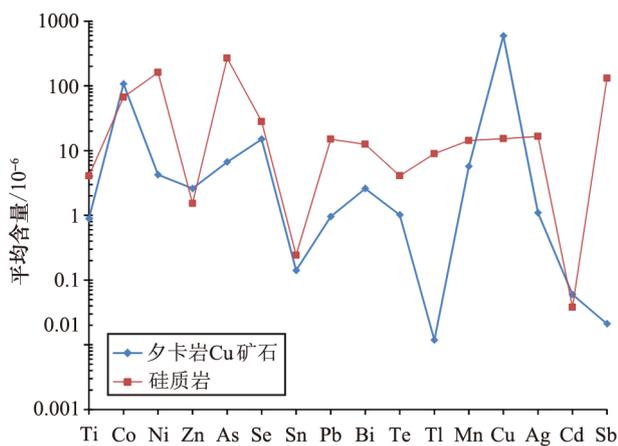


图 4 红山矿区黄铁矿的微量元素组成

Fig. 4 Some trace element compositions of pyrite from the Hongshan deposit

对于夕卡岩 Cu 矿石中的黄铁矿, Ti、As 和 Se 的含量比较均一,依次为 $(0.72\sim 1.09)\times 10^{-6}$ (平均值为 0.89×10^{-6})、 $(1.92\sim 12.8)\times 10^{-6}$ (平均值为 6.66×10^{-6})和 $(7.57\sim 26.0)\times 10^{-6}$ (平均值为 15.0×10^{-6})。而其他元素含量变化范围均较大,其中 Co 为 $(2.84\sim 585)\times 10^{-6}$,平均值为 107×10^{-6} ,Ni 为 $(0.29\sim 14.23)\times 10^{-6}$,平均值为 4.24×10^{-6} ,Co/Ni 比值为 $0.2\sim 1.743$ (绝大多数大于 1)。Cu、Pb、Zn、Bi 和

Te 亲硫元素的含量分别为 $(BDL\sim 4.712)\times 10^{-6}$ 、 $(0.05\sim 3.66)\times 10^{-6}$ 、 $(0.10\sim 29.92)\times 10^{-6}$ 、 $(0.09\sim 13.1)\times 10^{-6}$ 和 $(BDL\sim 4.91)\times 10^{-6}$ 。

通过对比(图 4),不难看出硅质岩中的黄铁矿含有相对更高的 Ti、Ni、As、Pb、Bi、Te、Mn、Ag 和 Sb 等微量元素,而夕卡岩矿石中的黄铁矿则具有相对更高的 Co 和 Cu,二者的 Zn、Sn 含量差别不大。

3.2 磁黄铁矿的微区微量元素组成

磁黄铁矿中亲硫元素(Cu、Pb、Zn、Se、Te、Ag 和 Bi)、亲铁元素(Co、Ni、Sn)以及 Ti 和 Mn 的含量都高于检测限,而 Gd、Hf、Ta、Tl、Cd、As 和 Au 等元素的含量则多数低于检测限或者位于检测限附近(表 3)。整体来看,尽管不同产状的磁黄铁矿微区组成具有一定的差别(图 5),但是同一类型的磁黄铁矿则具有相对均一的微量元素组成(表 3),这明显不同于黄铁矿的微量元素特征。

硅质岩中的 3 个磁黄铁矿测点的分析数据表明,它们具有相对均一的微区组成,其中 Co、Ni 和 Se 的平均含量依次为 119×10^{-6} 、 278×10^{-6} 和 27.6×10^{-6} 。夕卡岩 Cu-Mo 矿石中的磁黄铁矿含有相对较低的 Co(15.0×10^{-6})、Ni(64.9×10^{-6})和 Se(15.1×10^{-6});而夕卡岩 Cu 矿石中的磁黄铁矿则具有更低的 Co(多数低于检测限)和 Ni [$(4.29\sim 6.34)\times 10^{-6}$],以及相对较高的 Cu、Zn 和 Ag 的含量(图 5)。硅质岩 \rightarrow 夕卡岩 Cu-Mo 矿石 \rightarrow 夕卡岩 Cu 矿石,磁黄铁矿的 Co、Ni 含量依次降低,而 Cu、Zn 含量依次升高。此外,与夕卡岩 Cu 矿石中的磁黄铁矿相比,Cu-Mo 矿石中的磁黄铁矿含有相对更高的 Mn 及相对更低的 Pb 和 Bi(图 5)。

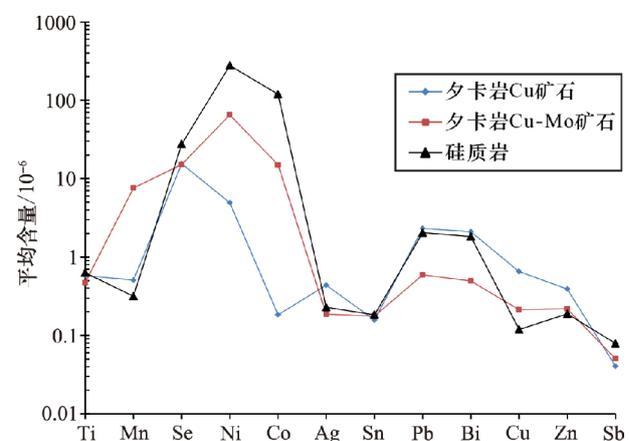


图 5 红山矿区磁黄铁矿的微量元素组成

Fig. 5 Some trace element compositions of pyrrhotite from the Hongshan deposit

表 3 磁黄铁矿的 LA-ICPMS 微量元素组成

Table 3 LA-ICPMS trace element concentrations for pyrrhotite from the Hongshan deposit

样品点号	$w_B/10^{-6}$															
	Ti	Mn	Cu	Se	Ag	Sn	Pb	Bi	Zn	Ni	Co	Sb	As	Cd	Te	Au
HS11-1-C1-Po1	0.45	0.32	0.21	13.6	0.37	0.13	1.13	0.60	0.34	4.93	—	—	—	0.03	0.19	—
HS11-1-C1-Po2	0.88	0.52	0.57	11.9	0.07	0.10	0.25	0.13	0.35	5.11	—	—	—	0.02	—	0.01
HS11-1-C2-Po1	0.38	0.52	0.43	10.8	0.17	0.14	0.12	0.07	0.17	4.73	—	0.03	—	—	—	—
HS11-1-C2-Po2	0.82	0.26	0.25	12.2	0.60	0.13	1.02	1.33	0.43	4.78	—	0.04	—	—	—	0.03
HS11-2-C1-Po1	0.45	0.40	0.57	14.2	0.16	0.14	0.12	0.06	0.21	5.15	—	—	0.47	0.03	0.35	—
HS11-2-C1-Po2	0.75	0.46	0.29	14.1	0.16	0.15	0.54	0.37	0.32	5.00	—	0.02	—	—	0.18	—
HS11-2-C2-Po1	0.43	0.62	1.06	12.8	0.12	0.15	0.18	0.12	0.20	5.06	0.02	—	—	—	0.30	—
HS11-2-C2-Po2	0.73	0.39	0.35	15.5	0.40	0.15	0.50	0.75	0.19	5.12	—	—	—	—	—	—
HS11-4-C1-Po1	0.50	0.66	1.96	17.7	0.18	0.19	0.89	0.53	0.11	5.21	—	0.05	0.56	—	0.55	—
HS11-4-C1-Po3	0.46	0.26	1.11	17.7	0.08	0.17	0.38	0.27	—	6.34	0.30	—	1.00	—	0.60	—
HS11-4-C1-Po4	0.38	0.24	0.36	18.8	0.23	0.17	0.48	0.53	0.15	4.57	—	—	—	—	—	—
HS11-4-C2-Po1	0.61	0.14	0.57	16.0	0.34	0.16	0.44	0.35	0.16	5.05	—	—	—	—	0.32	—
HS11-4-C3-Po1	0.35	0.39	1.33	16.0	0.13	0.16	1.05	0.66	—	5.18	—	—	0.51	—	—	—
HS11-4-C3-Po2	0.87	0.24	0.27	17.0	0.53	0.14	0.47	0.68	0.23	4.90	—	0.03	—	—	—	—
HS11-5-C1-Po1	0.58	1.66	0.99	15.5	3.02	0.16	3.98	3.54	1.82	4.67	0.22	0.07	—	—	0.31	—
HS11-5-C1-Po2	0.57	0.43	—	15.1	0.61	0.20	1.41	1.05	0.28	4.58	—	0.03	—	—	—	—
HS11-5-C2-Po1	0.75	0.70	0.43	15.2	0.20	0.17	0.46	0.35	0.24	4.71	—	0.03	—	—	0.38	—
HS11-5-C2-Po2	0.40	0.36	0.33	13.4	0.52	0.17	1.72	2.23	0.38	4.63	—	0.04	—	—	0.62	—
HS11-5-C3-Po1	0.69	0.62	0.83	19.9	0.06	0.19	6.90	3.15	0.40	4.73	—	0.05	—	—	0.36	—
HS11-5-C3-Po2	—	0.95	0.48	21.4	0.84	0.18	24.3	25.2	1.05	4.29	—	0.06	—	—	0.53	—
平均值	0.58	0.51	0.65	15.4	0.44	0.16	2.32	2.10	0.39	4.94	0.18	0.04	0.63	0.03	0.39	0.02
标准偏差	0.17	0.32	0.44	2.67	0.63	0.02	5.28	5.39	0.40	0.40	0.12	0.01	0.21	0.00	0.14	0.01
HSMo-C1-Po1	0.42	7.62	0.16	14.3	0.07	0.18	0.27	0.21	0.26	69.9	18.2	0.06	—	—	0.68	—
HSMo-C2-Po1	0.43	6.77	0.23	14.0	0.20	0.18	0.51	0.44	0.23	56.9	13.6	—	—	—	—	—
HSMo-C2-Po2	0.55	8.38	0.25	17.1	0.29	0.18	0.99	0.83	0.16	67.8	13.2	0.04	—	—	—	—
平均值	0.47	7.59	0.21	15.1	0.19	0.18	0.59	0.50	0.22	64.9	15.0	0.05	—	—	0.68	—
标准偏差	0.06	0.66	0.04	1.42	0.09	0.00	0.30	0.26	0.04	5.72	2.25	0.01	—	—	0.00	—
HS95-9-C1-Po1	0.65	0.50	—	19.4	0.04	0.20	0.43	0.27	0.29	266	108	0.03	—	—	—	—
HS95-9-C2-Po1	0.77	0.13	—	32.5	0.17	0.16	2.91	1.36	0.14	287	118	0.11	—	—	0.42	—
HS95-9-C2-Po2	0.46	—	0.12	30.9	0.48	0.19	2.79	3.84	0.14	278	132	0.10	—	—	0.29	—
平均值	0.63	0.32	0.12	27.6	0.23	0.18	2.04	1.82	0.19	278	119	0.08	—	—	0.35	—
标准偏差	0.13	0.18	0.00	5.86	0.19	0.02	1.14	1.49	0.07	8.78	9.64	0.04	—	—	0.06	—

4 讨论

4.1 微量元素的赋存形式

微量元素在黄铁矿等硫化物中的赋存形式主要存在三种情况:(1)以类质同象的形式进入矿物晶格;(2)存在于可见的微米级的微细矿物包裹体之中;(3)存在于不可见的纳米级矿物微粒之中(如卡林型金矿中的不可见金)。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪除了能够准确获取元素的含量,还可以

根据元素随激光剥蚀深度的空间变化趋势,判断元素在矿物中的赋存形式。对于那些以类质同象的形式进入黄铁矿晶格中的微量元素,其 LA-ICPMS 分析信号呈现为稳定的平滑直线,无“尖峰”信号显示;而对于那些赋存于微细矿物包裹体之中的微量元素,则表现为起伏波动较大的不规则曲线。对于以纳米微粒形式存在的微量元素,当它们均匀地分布于寄主矿物之中,其激光剥蚀信号也表现为相对平滑的直线,因此往往需要结合高分辨率透射电镜(HRTEM)等微区成像技术以及相关的元素分析,

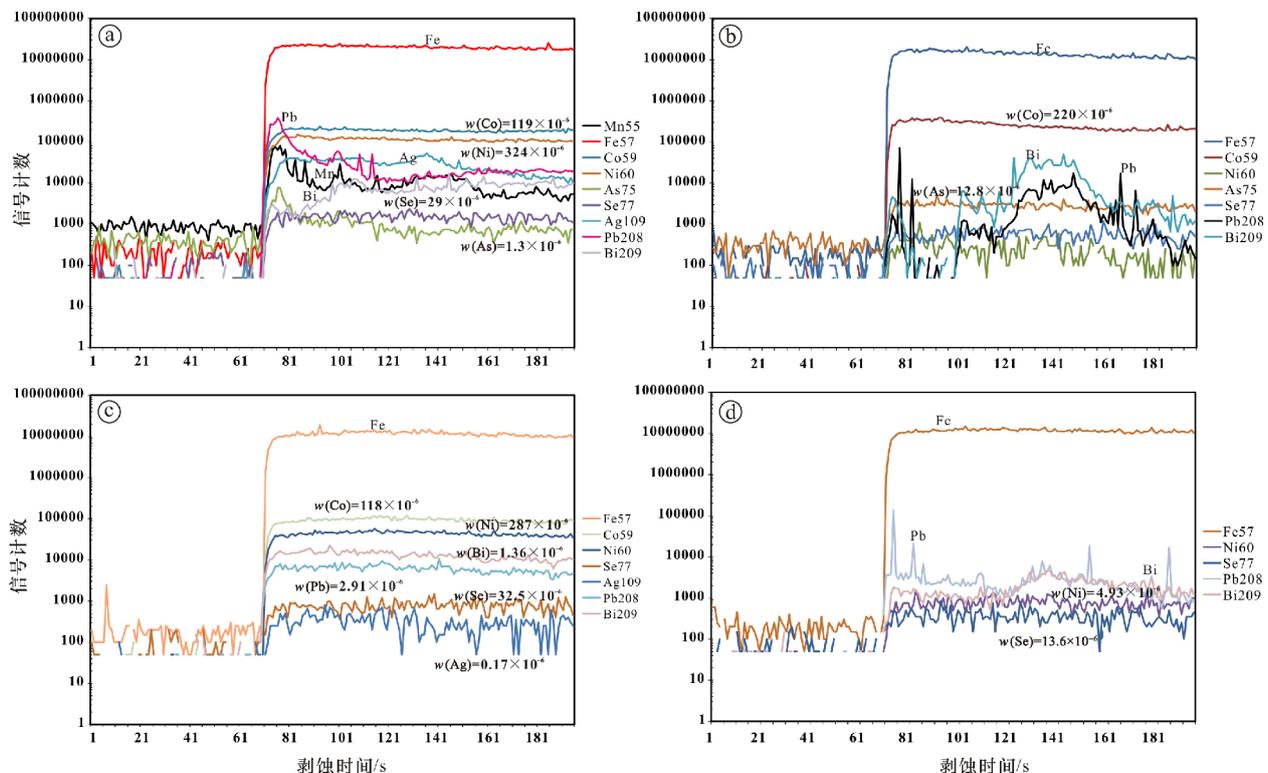
进行综合判断^[25-26]。

黄铁矿作为内生热液矿床中最常见的金属矿物,其中常含有微量的 As、Ni、Co、Mn、Ti、Pb、Cu、Zn、Sb、Cr、V、Mo、Se、Sn、W、Ag、Bi、Au、Te 和 Tl 等元素,且是金矿床的主要载金矿物之一。最近几年,国内外学者采用激光剥蚀方法对不同类型热液矿床中的黄铁矿进行了大量的研究^[2-3,8,27-37],结果表明 As、Mn、Co、Ni、Se 和 Mo 等元素能够以类质同象或纳米微粒的形式均匀地分布在黄铁矿之中,而 Au、Ag、Cu、Zn、Sb、Te、Tl、Pb、Bi、V、Ti、Cr、Sn、W、Th 和 U 等元素通常赋存在微细矿物包裹体之中^[27]。

尽管红山矿区黄铁矿的微区组成变化范围较大,但通过仔细检查各元素计数值在 LA-ICPMS 时间分辨率剖面中的变化趋势,我们发现 Co、Ni、As 和 Se 等 4 种元素呈现为相对平缓的直线(图 6a、b),表明这些元素以类质同象的形式赋存在黄铁矿的晶格中,其中 Co 和 Ni 替代 Fe,As 和 Se 替换 S。而 Pb、Bi、Ag、Cu 和 Mn 等元素则呈现为起伏波动较大的不规则曲线(图 6a、b),说明这些元

素主要以显微包裹体的形式赋存于黄铁矿之中。值得一提的是黄铁矿中的 Pb 和 Bi 呈现出明显的正相关关系(图 7a),在图 6a 内,二者具有随时间协同变化的特征,暗示二者可能赋存于同一矿物内(方铅矿或辉铋矿等),并以微细包裹体的形式存在于黄铁矿中。

红山矿区同一类型矿石中磁黄铁矿的微区微量元素组成变化范围相对较小(表 3),其中 Co、Ni、Se 在 LA-ICPMS 时间剥蚀信号剖面图中呈现为相对平缓的直线(图 6c、d),表明这 3 种元素可能以类质同象的形式置换磁黄铁矿中的 Fe 或 S,从而进入矿物晶格之中。值得注意的是,Pb、Bi 在剖面图中的特征差异明显,暗示二者赋存形式可能比较复杂。在硅质岩磁黄铁矿中的剥蚀信号非常平坦(图 6c),表明二者可能以类质同象或者纳米微粒的形式均匀分布于寄主矿物之中;然而在夕卡岩矿石中的剥蚀信号变化范围较大,且协同变化(图 6d、7b),暗示它们可能赋存在含有 Pb、Bi 的微细矿物包裹体中。鉴于我们在显微镜和扫描电镜下均未观察到方铅矿(或辉铋矿)的微细包裹体,并且考虑到 Pb^{2+} 和 Bi^{3+}



a—硅质岩中的黄铁矿(HS95-9-C3-Py2);b—夕卡岩 Cu 矿石中的黄铁矿(HS11-4-C2-Py1);c—硅质岩中的磁黄铁矿(HS95-9-C3-Po1);d—夕卡岩 Cu 矿石中的磁黄铁矿(HS11-1-C1-Po1)。

图 6 红山矿区代表型黄铁矿和磁黄铁矿的 LA-ICPMS 剥蚀信号剖面图

Fig. 6 Representative single-spot LA-ICPMS spectra for selected elements in pyrite (a, b) and pyrrhotite (c, d) from the Hongshan deposit

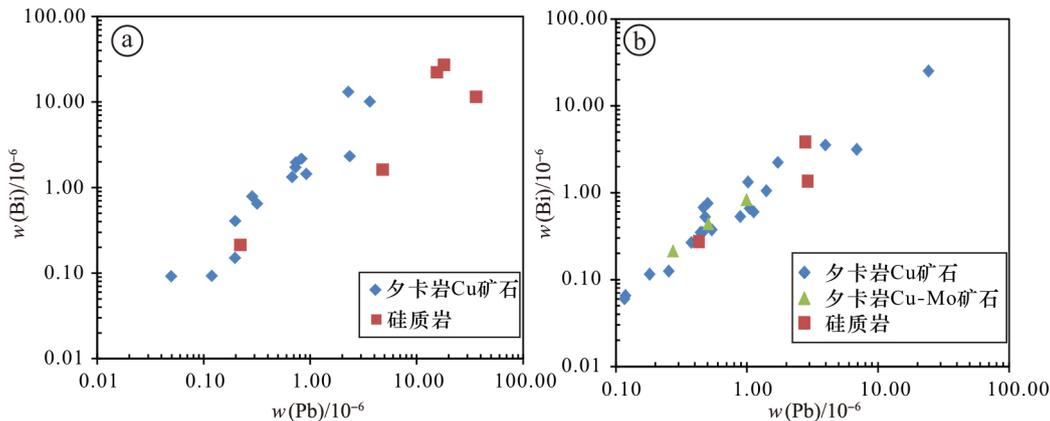


图7 红山矿区黄铁矿(a)和磁黄铁矿(b)的Pb-Bi二元协变图

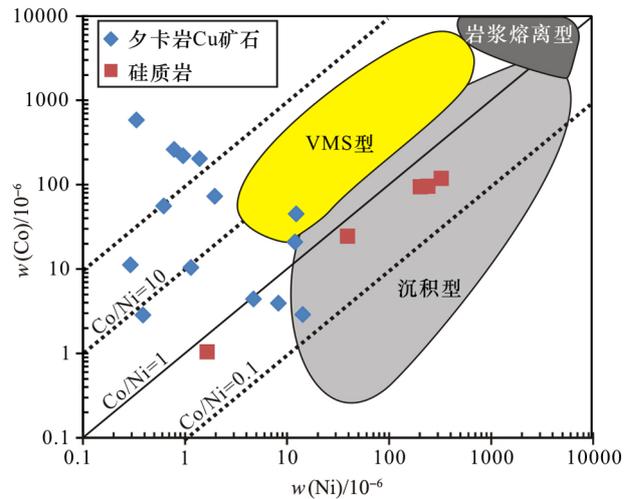
Fig. 7 Binary plots of Pb vs. Bi for pyrite (a) and pyrrhotite (b) from the Hongshan deposit

的离子半径分别为 1.19 \AA 和 1.08 \AA , 远大于 Fe^{2+} 的离子半径 (0.76 \AA), 应该很难以类质同象的形式进入磁黄铁矿的晶格。因此, 我们推测 Pb 和 Bi 很可能是以纳米微粒的形式均匀或不均匀的分布于不同产状的磁黄铁矿之中。

4.2 矿床成因约束

黄铁矿等硫化物中的微量元素, 尤其是以固溶体形式进入主矿物晶格的元素, 它们置换主元素的量受到一定地质条件和物理化学条件的制约。由于不同成因类型的热液矿床通常具有各自不同的成矿物理化学条件, 从而导致微量元素在矿物中的含量差异, 这便是利用微量元素约束矿床类型的理论基础。

如前所述, Co、Ni 在黄铁矿中以类质同象的形式替换其中的 Fe。 CoS_2 与 FeS_2 可形成连续的固溶体, NiS_2 和 FeS_2 则形成不连续的固溶体。 Co、Ni 含量的变化主要受黄铁矿沉淀时的物理化学条件控制, 因此不同成因类型的黄铁矿通常具有不同的 Co/Ni 比值^[1,38-40], 如: 同生沉积黄铁矿的 Co/Ni 比值通常小于 1, 火山成因 (VMS 型矿床) 黄铁矿的 Co/Ni 比值一般介于 5~100 (图 8), 而热液黄铁矿的 Co/Ni 比值变化范围很大, 但是一般大于 1。这是由于 Co、Ni 的八面体择位能 (分别为 7.4 cal/mol 和 20.6 cal/mol) 差异造成的, 随着岩浆结晶分异过程的进行, Ni 优先进入八面体比例高的岩浆早期结晶的矿物中 (如橄榄石、斜方辉石), 而 Co 则在岩浆晚期形成的矿物中相对富集, 这就造成岩浆分异出的流体 (即岩浆热液) 具有大于 1 的 Co/Ni 比值。所以来源于岩浆热液中析出的黄铁矿的 Co/Ni 比值一般都大于 1 (甚至远大于 1)。



图中沉积型黄铁矿的数据来自文献[41]; VMS型黄铁矿数据来自文献[38-39]; 岩浆熔离型黄铁矿数据来自文献[1,39]。

图8 红山矿区黄铁矿的Co-Ni协变图

Fig. 8 Binary plots of Co vs. Ni for pyrite from the Hongshan deposit

尽管红山矿区黄铁矿的 Co、Ni 含量变化范围较大, 但是硅质岩中的黄铁矿具有十分均一的 Co/Ni 比值 ($0.37 \sim 0.63$), 都小于 1, 且大部分数据点落在沉积成因黄铁矿的区域范围 (图 8)。此外, 硅质岩中的黄铁矿普遍含有相对更高的 Ti、Mn、Ni、As、Pb、Bi、Te、Ag 和 Sb 等微量元素, 这也与同生沉积黄铁矿的特征十分类似^[11], 结合这些黄铁矿的野外产状, 我们倾向于认为硅质岩中的黄铁矿是在正常的海相沉积成岩过程中形成的, 而非前人提出的喷流沉积环境。石榴石夕卡岩中的黄铁矿 Co/Ni 比值变化范围极大, 为 $0.2 \sim 1743$, 绝大多数大于 1, 这符合岩浆热液成因黄铁矿的特征, 且该类黄铁矿整体上亏损 As、Se、Te 和 Ag 等低温元素, 亦符

合高温热液黄铁矿的地球化学特征,并且与德兴斑岩 Cu-Au 矿床中黄铁矿的微量元素组成特征十分类似^[29]。

此外,红山矿区黄铁矿 As 的含量也给出了类似的结论,由于 As 在黄铁矿中可类质同象替代其中的 S,并且 As 趋向于在低温体系下富集。通过对比不难发现硅质岩中的黄铁矿相对明显富集 As(最高为 782×10^{-6}),而夕卡岩中的黄铁矿相对贫 As,其含量为 $(1.92 \sim 12.8) \times 10^{-6}$ 。

目前关于磁黄铁矿中 Co、Ni 等微量元素的成因意义尚不清楚,对红山矿区而言,硅质岩中的磁黄铁矿明显富集 Co $[(108 \sim 132) \times 10^{-6}]$ 和 Ni $[(266 \sim 287) \times 10^{-6}]$, Co/Ni 比值为 0.41~0.47,且与同一岩样中黄铁矿的 Co、Ni 含量与比值相当(表 2)。这表明在沉积成岩作用下形成的磁黄铁矿与黄铁矿可能具有相似的 Co、Ni 含量,它们均受到沉积时海水的物理化学条件控制。然而石榴石夕卡岩中的磁黄铁矿的 Co、Ni 含量明显降低,且 Co 的含量一般低于检测限,从而造成 Co/Ni 比值远远小于 1,因此明显不同于同一岩样中黄铁矿的微量元素特征,这可能是由于夕卡岩中磁黄铁矿的形成相对晚于黄铁矿造成的,早期结晶的黄铁矿富集了大量的 Co 和 Ni (Co/Ni > 1),从而造成残余岩浆热液相对亏损 Co 和 Ni,且 Co 的亏损程度大于 Ni,最终导致晚期结晶的磁黄铁矿强烈亏损 Co (Co/Ni << 1)。

综上,结合前人研究资料,我们认为红山矿区硅质条带中的浸染状黄铁矿和磁黄铁矿都形成于晚三叠世的浅海环境,二者近于同时形成(或者黄铁矿略早),它们在结晶沉淀过程中,Co、Ni、As、Se、Pb、Bi、Te、Ag 和 Sb 等微量元素以不同的形式进入主矿物颗粒之中,且其中 Pb、Ag 和 Bi 等成矿元素得到了一定的富集。而夕卡岩中的黄铁矿和磁黄铁矿则是晚白垩世岩浆-热液体系的产物,它们具有相对较高的 Cu、Zn 含量,且与辉钼矿密切共生(其 Re-Os 年龄介于 $80 \sim 77 \text{ Ma}^{[17,22]}$),这些特征表明矿区 Cu 和 Mo 等金属矿化可能主要形成于晚白垩世。

5 结论

通过对红山矿区不同类型岩(矿)石中黄铁矿和磁黄铁矿的微量元素地球化学研究,我们获得以下认识:

(1) 黄铁矿中的 Co、Ni、As 和 Se 等元素主要以

类质同象的形式赋存在矿物晶格之中,Ag、Cu 和 Mn 等元素则主要以显微包裹体的形式存在。磁黄铁矿中的 Co、Ni 和 Se 等以类质同象的形式存在。Pb 和 Bi 在黄铁矿和磁黄铁矿中均协同变化,表现出良好的正相关关系,暗示它们可能以显微包裹体或纳米微粒的形式分布于这两种硫化物之中。

(2) 不同产状黄铁矿具有明显不同的微量元素组成,硅质岩中的黄铁矿相对富集 Ti、Mn、Ni、As、Pb、Bi、Te、Ag 和 Sb 等微量元素,Co/Ni 比值小于 1,表现为典型同生沉积黄铁矿的微量元素特征;而夕卡岩矿石中的黄铁矿则相对富集 Co 和 Cu,亏损 As、Se、Sb 等低温元素,且 Co/Ni 比值多数大于 1,显示高温岩浆热液黄铁矿的微量元素特征。

(3) 硅质岩中的磁黄铁矿相对富集 Co、Ni、Se,且 Co、Ni 含量和比值与同类型黄铁矿相当,表明其微量元素组成主要受到沉积环境的控制;而夕卡岩中的磁黄铁矿则强烈亏损 Co,这可能归因于早期黄铁矿沉淀时带走了大量的 Co,从而导致残余热液中 Co 浓度的大幅降低。

(4) 红山矿区至少存在两期成矿作用,晚三叠世的沉积成岩作用导致黄铁矿中富集了一定的 Pb、Ag 和 Bi 等成矿元素,而晚白垩世的岩浆-热液活动则带来了大量的 Cu、Mo 和 Zn 等金属元素。

笔者在访问澳大利亚塔斯马尼亚大学期间,得到了 David Cooke 教授的资助和悉心指导;微量元素的分析过程中得到 Leonid Danyushevsky 教授、Sarah Gilbert 博士、张乐骏博士以及洪为和黄秋岳两位博士研究生的指导和帮助;齐有强博士审阅了初稿,并提出了许多中肯的建议,在此一并表示感谢!

参考文献

- [1] 宋学信,张景凯. 中国各种成因黄铁矿的微量元素特征[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所所刊, 1986, 2: 166-175.
- [2] LARGE R R, DANYUSHEVSKY L, HOLLIT C, et al. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits[J]. *Economic Geology*, 2009, 104(5): 635-668.
- [3] LARGE R R, MASLENNIKOV V V, ROBERT F, et al. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia[J]. *Economic Geology*, 2007, 102(7): 1233-1267.
- [4] 叶甜,李诺. 黄铁矿原位 LA-ICP-MS 微量元素分析在金矿

- 床中应用[J]. 地质科学, 2015, 50(4): 1178-1199.
- [5] DANYUSHEVSKY L, GILBERT S, NORMAN M, et al. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: standard development and consideration of matrix effects[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2011, 11(1): 51-60.
- [6] COOK N J, CIOBANU C L, PRING A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(16): 4761-4791.
- [7] GREGORY D D, LARGE R R, HALPIN J A, et al. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales[J]. *Economic Geology*, 2015, 110(6): 1389-1410.
- [8] LARGE R R, BULL S W, MASLENNIKOV V V. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits[J]. *Economic Geology*, 2011, 106(3): 331-358.
- [9] YE L, COOK N J, CIOBANU C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 39(4): 188-217.
- [10] 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 等. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成[J]. 岩石学报, 2012, 28(5): 1362-1372.
- [11] 王守旭, 张兴春, 冷成彪, 等. 中甸红山夕卡岩铜矿稳定同位素特征及其对成矿过程的指示[J]. 岩石学报, 2008, 24(3): 480-488.
- [12] LENG C B, HUANG Q Y, ZHANG X C, et al. Petrogenesis of the Late Triassic volcanic rocks in the Southern Yidun arc, SW China: constraints from the geochronology, geochemistry, and Sr-Nd-Pb-Hf isotopes [J]. *Lithos*, 2014, 190: 363-382.
- [13] LENG C B, ZHANG X C, HU R Z, et al. Zircon U-Pb and molybdenite Re-Os geochronology and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic constraints on the genesis of the Xuejiping porphyry copper deposit in Zhongdian, Northwest Yunnan, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 60: 31-48.
- [14] 杨岳清, 侯增谦, 黄典豪, 等. 中甸弧碰撞造山作用和岩浆成矿系统[J]. 地球学报, 2002, 23(1): 17-24.
- [15] 云南省地质矿产局. 云南区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1990: 1-728.
- [16] 侯增谦, 杨岳清, 王海平, 等. 三江义敦岛弧碰撞造山过程与成矿系统[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 345.
- [17] 徐兴旺, 蔡新平, 屈文俊, 等. 滇西北红山晚白垩世花岗斑岩型 Cu-Mo 成矿系统及其大地构造学意义[J]. 地质学报, 2006, 80(9): 1422-1433.
- [18] 宋保昌, 蔡新平, 徐兴旺, 等. 云南中甸红山铜-多金属矿床新生代热泉喷流沉积型矿床[J]. 地质科学, 2006, 41(4): 700-710.
- [19] 王新松, 毕献武, 冷成彪, 等. 滇西北中甸红山 Cu 多金属矿床花岗斑岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年及其地质意义[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 315-321.
- [20] WANG X S, BI X W, LENG C B, et al. Geochronology and geochemistry of Late Cretaceous igneous intrusions and Mo-Cu-(W) mineralization in the southern Yidun Arc, SW China: implications for metallogensis and geodynamic setting [J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 61: 73-95.
- [21] WANG X S, HU R Z, BI X W, et al. Petrogenesis of Late Cretaceous I-type granites in the southern Yidun Terrane: new constraints on the Late Mesozoic tectonic evolution of the eastern Tibetan Plateau[J]. *Lithos*, 2014, 208: 202-219.
- [22] 王新松. 滇西北中甸地区燕山晚期花岗岩浆成岩成矿作用[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014: 162.
- [23] 曹晓民, 范玉华, 张世权, 等. 云南香格里拉红山地区多金属矿床特征及成矿模式[J]. 云南地质, 2014(2): 163-171.
- [24] LONGERICH H P, JACKSON S E, GÜNTHER D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(9): 899-904.
- [25] COOK N J, CHRYSOULIS S L. Concentrations of invisible gold in the common sulfides[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1990, 28(1): 1-16.
- [26] 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(10): 1359-1366.
- [27] BELOUSOV I, LARGE R R, MEFFRE S, et al. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: implications for gold and copper exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 79: 474-499.
- [28] FRANCHINI M, MCFARLANE C, MAYDAGÁN L, et al. Trace metals in pyrite and marcasite from the Agua Rica porphyry-high sulfidation epithermal deposit, Catamarca, Argentina: textural features and metal zoning at the porphyry to epithermal transition[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 66: 366-387.
- [29] REICH M, DEDITIUS A, CHRYSOULIS S, et al. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: a SIMS/EMPA trace element study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 104: 42-62.
- [30] REICH M, SIMON A C, DEDITIUS A, et al. Trace element signature of pyrite from the Los Colorados Iron Oxide-Apatite (IOA) deposit, Chile: a missing link between Andean IOA and Iron Oxide Copper-Gold system?[J]. *Economic Geology*, 2016, 111(3): 743-761.
- [31] THOMAS H V, LARGE R R, BULL S W, et al. Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: in-

- sights for ore genesis[J]. *Economic Geology*, 2011, 106(1): 1-31.
- [32] ZHANG J, DENG J, CHEN H Y, et al. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Chang'an gold deposit, Sanjiang region, China; implication for ore-forming process [J]. *Gondwana Research*, 2014, 26(2): 557-575.
- [33] ZHAO H X, FRIMMEL H E, JIANG S Y, et al. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Xiaoqinling gold district, China; implications for ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 43(1): 142-153.
- [34] 田广, 张长青, 彭惠娟, 等. 哀牢山长安金矿成因机制及动力学背景初探: 来自 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年和黄铁矿原位微量元素测定的证据[J]. *岩石学报*, 2014, 30(1): 125-138.
- [35] 肖鑫, 周涛发, 范裕, 等. 安徽铜陵新桥铜硫金矿床的成因: 来自两类黄铁矿微形貌学、地球化学特征的证据[J]. *岩石学报*, 2016, 32(2): 369-376.
- [36] 谢玉玲, 陈伟, 李腊梅, 等. 西藏弄如日金矿矿石矿物组成、金银赋存状态及工艺特性[J]. *北京科技大学学报*, 2010(5): 543-551.
- [37] 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的制约 [J]. *地学前缘*, 2010, 7(2): 306-319.
- [38] BRALIA A, SABATINI G, TROJA F. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems[J]. *Mineralium Deposita*, 1979, 14(3): 353-374.
- [39] BRILL B. Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia[J]. *Canadian Mineralogist*, 1989, 27: 263-274.
- [40] LOFTUS-HILLS G, SOLOMON M. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 1967, 2(3): 228-242.
- [41] LARGE R R, HALPIN J A, DANYUSHEVSKY L V, et al. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 389: 209-220.