

# 南秦岭金龙山金矿床中砷的赋存特征 及其对金沉淀的影响

杨永春<sup>1,2</sup> 刘家军<sup>1,3</sup> 刘新会<sup>4</sup> 吴胜华<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 甘肃地矿局第四地质矿产勘查院, 甘肃 酒泉 735000;  
3. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;  
4. 中国人民武装警察部队黄金第五支队, 陕西 西安 710100)

**摘要:** 金龙山金矿床位于南秦岭印支褶皱带镇安—旬阳盆地内, 是 20 世纪 80 年代末发现的一个超大型微细浸染型金矿床。矿床赋存于上泥盆统南阳山组和下石炭统袁家沟组, 为一套由钙质粉砂岩、粉砂质页岩、粉砂质灰岩、泥质灰岩互层组成的浊积岩建造。矿体受断裂控制明显。笔者采用显微镜观察、电子探针、扫描电镜等分析技术, 对原生矿石中黄铁矿、毒砂等热液矿物中的 Fe、As、S 等元素含量及其分布进行了系统研究。结果显示, 低含量的砷在黄铁矿中易富集, 且砷在黄铁矿中可以稳定存在。但当砷含量大于 6% 时, 以黄铁矿和毒砂两相混合为稳定相。赋矿围岩中含 Fe 碳酸盐矿物溶解释放 Fe 以及溶解 Fe 的大量硫化物, 部分亚稳定相含金的含砷黄铁矿的出溶, 可能是金龙山金矿中次显微金以小圆球状和链状存在的一个重要因素。

**关键词:** 金矿床; 地质特征; 砷的赋存形式; 金沉淀; 金龙山

**中图分类号:** P618.51      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3657(2011)03-0702-15

西秦岭地区是中国境内产出大规模卡林—类卡林型金矿的集中地之一<sup>[1]</sup>。近 30 年来, 在该区发现了一系列不同规模的金矿床和矿点, 如阳山、八卦庙、寨上、鹿儿坝、李坝等大型、超大型金矿床<sup>[2]</sup>。此类矿床具有相似的地质特征, 载金矿物为一套中低温的矿物组合, 但以含砷黄铁矿、黄铁矿、毒砂、辉锑矿等为代表<sup>[3]</sup>。在卡林型金矿床中, 对金的赋存状态已有较深入的研究。如 Simon 等<sup>[4-5]</sup>、Palenik 等<sup>[6]</sup>和 Reich 等<sup>[7]</sup>对美国几个卡林型金矿床中的含砷黄铁矿进行研究后发现, 金呈化学结合态金、纳米级自然金两种赋存形式。化学结合态金(Structural bound)以 Au<sup>+</sup>进

入含砷黄铁矿的结构, 并有一溶解度极限(Au/As=0.02)。这种状态的金的的存在, 可能与热液中金的不饱和和有关; 纳米级自然金(Au<sup>0</sup>)颗粒(5~10 nm), 其形成过程被解释为: Au 含量超过其在含砷黄铁矿中的溶解度极限, Au 从亚稳相含金的含砷黄铁矿中出溶。在此类型的金矿床中, 砷主要赋存于黄铁矿、毒砂、雄黄、雌黄等金属硫化物中, 并且随着环境条件的改变, 其矿物共生组合从早期到晚期也有变化<sup>[8]</sup>。前人虽然对金的赋存状况及含砷矿物共生组合演化顺序已有较深入的研究, 但对砷的赋存形式、砷在铁的硫化物中的稳定性及其对金沉淀的影响等研究还较薄

**收稿日期:** 2010-07-13; **改回日期:** 2011-03-15

**基金项目:** 国家自然科学基金重点基金(41030423)、国家自然科学基金(40973035、40773036)、教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0755)、高等学校学科创新引智计划(B07011)和中国地质大学(北京)地球科学与资源学院本科生优秀论文资助计划资助。

**作者简介:** 杨永春, 男, 1987 年生, 助理工程师, 主要从事矿床学研究; E-mail: yangshengkai2008@126.com。

**通讯作者:** 刘家军, E-mail: liujiajun@cugb.edu.cn。

弱。本文以金龙山金矿床为例,对砷在矿石中的赋存形式对金沉淀的影响进行探讨。

### 1 矿床地质特征

#### 1.1 矿区地质概况

金龙山金矿区位于陕—甘—川卡林型(微细浸染型)金三角密集区内。区域上位于秦岭造山带东部镇安—旬阳地区古生代沉积盆地中。区内近东西向断裂较发育,受控于北侧的镇安—板岩镇大断裂,其次级断裂控制了矿区的南北边界,发展形成弧形构造(图1),该区分布有大量贵金属和有色金属矿产。

矿床产于金鸡岭复向斜北翼的松树岭—枣树滩次级背斜南翼。赋矿层位以上泥盆统南羊山组为主,其次为下石炭统袁家沟组和中泥盆统杨岭沟组。地层岩性为钙质粉砂岩、粉砂质页岩、粉砂质灰岩、泥质灰岩等。金矿体主要赋存于北东向、东西向、北西向断裂带中。按照金矿体产出的分布范围及具体构

造部位,可将金龙山矿床从东向西划分为金龙山、腰俭、丘岭、古楼山4个矿段(图1)。目前共圈定工业矿体28条,矿化体38条。

根据氧化程度可将矿石类型划分为氧化矿石和原生矿石。氧化矿石分布于近地表,主要为褐铁矿化型金矿石,呈黄褐色、红褐色、棕褐色。氧化矿石中Au的含量与原生矿石中金属硫化物发育程度密切相关,即与原生矿石氧化前的品位相关;原生矿石按照金属矿物组合又划分为黄铁矿型金矿石、毒砂—黄铁矿型金矿石,辉锑矿—黄铁矿型金矿石和辉锑矿—毒砂—黄铁矿型金矿石。

矿石结构丰富多样:(1)有生物作用形成的结构,如草莓状(图2-A)、椭圆状(图2-B、C);(2)有结晶作用形成的结构,如自形—半自形粒状(图2-D、E、G、H)、他形粒状(图2-E)、包含(图2-D;图3-C)、镶嵌等;(3)由交代、充填作用形成的结构,如交代(图2-D;图3-F)、交代残余等;(4)由重结晶作用形成的

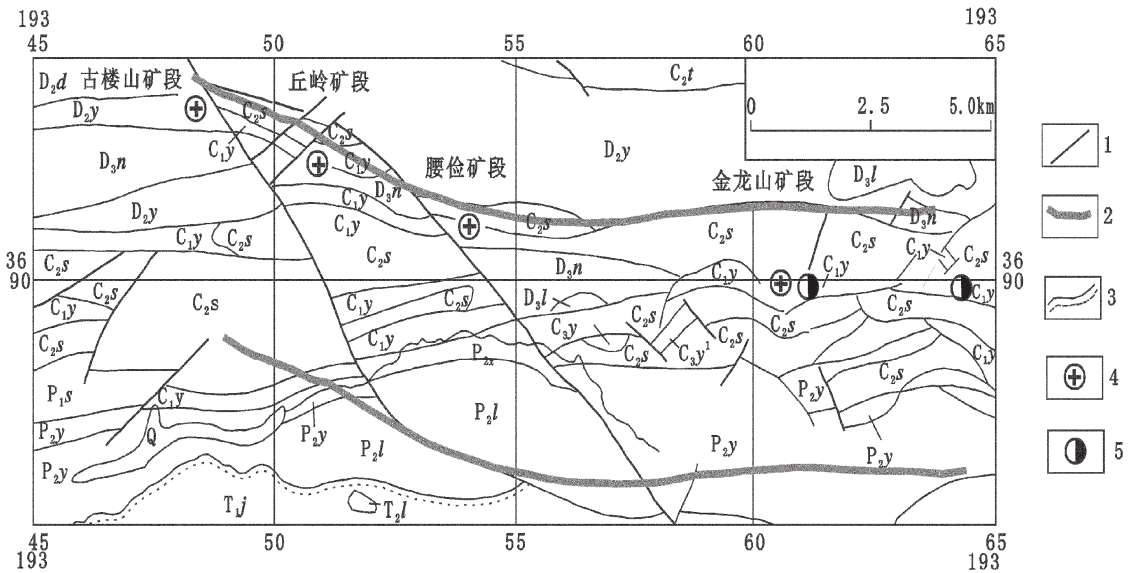


图1 金龙山金矿区域地质简图(据文献[11]修改,2008)

Q—第四系;T<sub>2</sub>l—中三叠统岭沟组;T<sub>1</sub>j—下三叠统金鸡岭组;P<sub>2</sub>y—上二叠统熨斗滩组;P<sub>2</sub>l—上二叠统龙洞川组;P<sub>2</sub>x—上二叠统西口组;P<sub>1</sub>s—下二叠统水峡口组;C<sub>2</sub>f—中石炭统铁厂铺组;C<sub>2</sub>s—中石炭统四峡口组;C<sub>1</sub>y—下石炭统袁家沟组;D<sub>3</sub>l—上泥盆统冷水河组;D<sub>3</sub>n—上泥盆统南羊山组;D<sub>2</sub>y—中泥盆统杨岭沟组;D<sub>2</sub>d—中泥盆统大枫沟组;1—断裂构造线;2—弧形构造;3—角度不整合接触界线;4—金矿床;5—锑矿床

Fig.1 Simplified geological map of the Jinlongshan gold ore district (modified after reference<sup>[11]</sup>, 2008)

Q—Quaternary; T<sub>2</sub>l—Middle Triassic Linggou Formation; T<sub>1</sub>j—Lower Triassic Jinjiling Formation; P<sub>2</sub>y—Upper Permian Yundoutan Formation; P<sub>2</sub>l—Upper Permian Longdongchuan Formation; P<sub>2</sub>x—Upper Permian Xikou Formation; P<sub>1</sub>s—Lower Permian Shuixiakou Formation; C<sub>2</sub>f—Middle Carboniferous Tiechangpu Formation; C<sub>2</sub>s—Middle Carboniferous Sixiakou Formation; C<sub>1</sub>y—Lower Carboniferous Yuanjiagou Formation; D<sub>3</sub>l—Upper Devonian Lengshuihe Formation; D<sub>3</sub>n—Upper Devonian Nanyangshan Formation; D<sub>2</sub>y—Middle Devonian Yanglinggou Formation; D<sub>2</sub>d—Middle Devonian Dafenggou Formation; 1—Fault structure line; 2—Arc structure; 3—Angular unconformity; 4—Gold deposit; 5—Antimony deposit

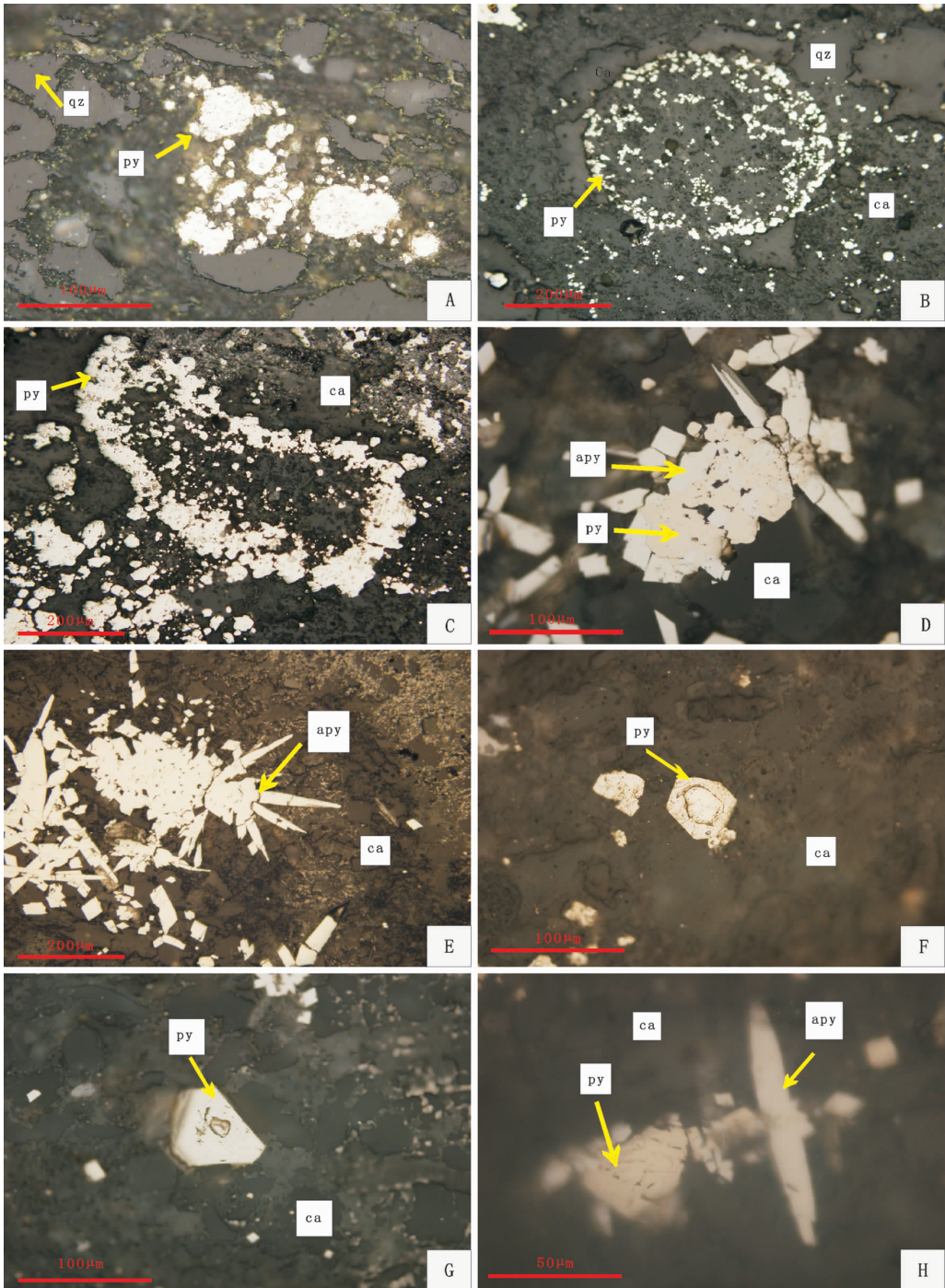


图 2 金龙山金矿床中的矿石结构(均为单偏光显微照片)

A—早期沉积成岩作用形成的黄铁矿呈草莓状结构;B, C—生物成因形成的黄铁矿呈椭圆形;D—黄铁矿交代毒砂,毒砂呈自形、半自形粒状;E—毒砂的放射状结构;F—黄铁矿的环带结构;G—黄铁矿呈五角十二面体;H—黄铁矿的环边结构和毒砂共生。矿物缩写代号:apy—毒砂;py—黄铁矿;ca—方解石;qz—石英

Fig.2 Ore textures in the Jinlongshan gold deposit(All microphotographs are under plainlight)

A—Early sedimentary diagenesis framboidal pyrite; B, C—Biogenic oval-shaped pyrite; D—Pyrite replacing asenopyrite, asenopyrite showing euhedral, subhedral granular forms;E—Radial texture of asenopyrite;F—Girdles of pyrite; G— Pyrite assuming pyritohedron; H— Coexistence of pyrite and asenopyrite, pyrite showing rim texture.

apy— Asenopyrite; py— Pyrite; ca—Calcite; qz—Quartz



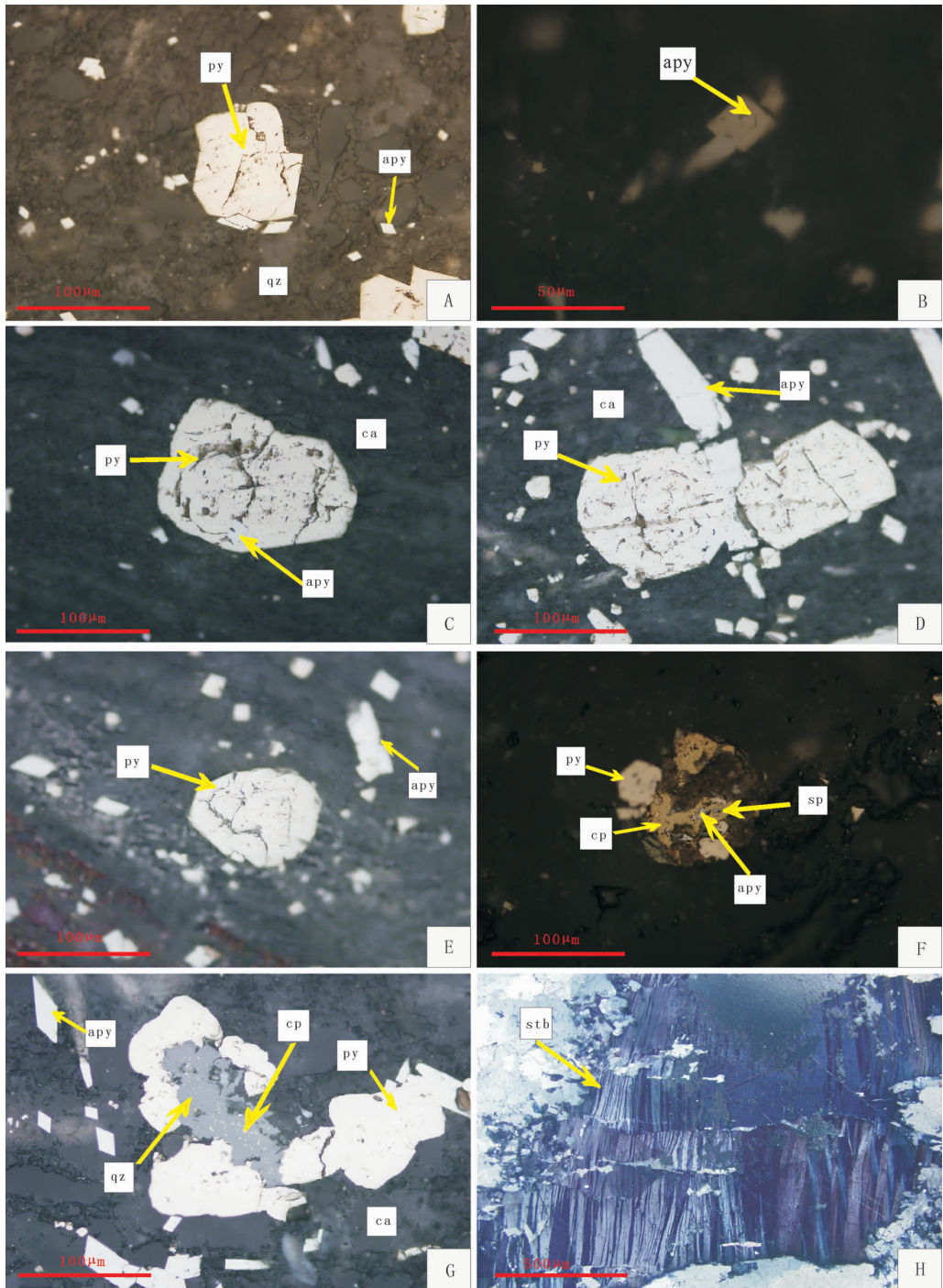


图3 金龙山金矿中的矿石结构

A—黄铁矿重结晶形成的环边结构,单偏光;B—毒砂重结晶形成的环带结构,单偏光;C—毒砂包含于环带黄铁矿中,单偏光;D—毒砂切割黄铁矿,单偏光;E—黄铁矿的碎裂结构,单偏光;F—闪锌矿交代黄铜矿、毒砂包含于黄铜矿中,黄铁矿和黄铜矿共生,单偏光;G—黄铜矿呈乳滴状结构,石英脉切割黄铁矿,单偏光;H—辉锑矿的聚片双晶结构,正交偏光。矿物缩写代号: apy—毒砂;py—黄铁矿;sp—闪锌矿;cp—黄铜矿;stb—辉锑矿;ca—方解石;qz—石英

Fig.3 Ore textures in the Jinlongshan gold deposit

A— Rim texture of recrystallized pyrite, plainlight; B—Girdles of recrystallized asenopyrite, plainlight; C—Asenopyrite contained in girdles pyrite, plainlight; D—Asenopyrite cutting pyrite, plainlight; E—Cataclastic texture of pyrite, plainlight; F—Sphalerite replacing chalcopyrite, asenopyrite contained in chalcopyrite, pyrite coexisting with chalcopyrite, plainlight; G— Emulsion texture of chalcopyrite, quartz vein cutting pyrite, plainlight; H— Polysynthetic twin texture of stibnite, crossed nicols. apy—Asenopyrite; py—Pyrite; sp—Sphalerite; cp—Chalcopyrite; stb—Stibnite; ca—Calcite; qz—Quartz

结构,如环边(图 2-F、H;图 3-A、C);(5)由应力作用形成的结构,如碎斑(图 3-E)、聚片双晶结构(图 3-H);(6)有凝胶物质经再结晶作用形成的放射状结构(图 2-E);(7)由固溶体分离作用形成的乳滴状结构(图 3-G)。

按照金属矿物的分布状态,矿石构造可以分为:稀疏浸染状、细脉浸染状、条带状、构造角砾状。

根据野外和镜下观察表明,原生矿石具有硅化、碳酸盐化、硫化物化等典型卡林型金矿的热液蚀变特征。矿床中金属矿物有:自然金、含砷黄铁矿、黄铁矿、毒砂、辉锑矿、褐铁矿等;其中以黄铁矿为主,占金属矿物总量 95%以上,其次为毒砂。次要矿物有:磁铁矿、赤铁矿、闪锌矿、黄铜矿、含砷黝铜矿、辰砂等;矿石中脉石矿物主要有:石英、铁白云石、方解石,次要矿物有:炭质和石墨、白云母、绢云母、重晶石、地开石及其他粘土矿物等。前人研究结果显示含砷黄铁矿、毒砂是矿床中主要的载金矿物。其中含砷黄铁矿中金含量为  $45.5 \times 10^{-6} \sim 118.0 \times 10^{-6}$ ,毒砂中金含量为  $60.2 \times 10^{-6} \sim 138.0 \times 10^{-6}$  [10]。

## 2 样品特征与分析方法

研究的原生矿石样品主要采自金龙山矿床丘岭矿段 1050、1110、1150 矿洞。经室内样品整理与观察,选取新鲜的样品,在中国地质大学磨片室磨成光薄片,并在矿相实验室采用反射光光学系统进行详细鉴定,表明金龙山金矿在热液成矿阶段形成的金属矿物主要为含砷黄铁矿和毒砂,其次为砷黝铜矿、黄铁矿、辉锑矿、辰砂。富砷金属硫化物主要有:含砷黄铁矿和毒砂,其中含砷黄铁矿在矿石中普遍存在,有的与毒砂共生,有的单独存在(图 2-F、G、H),主要矿物矿相学特征如下:

(1)含砷黄铁矿:主要呈五角十二面体、八面体、立方体,自形、半自形粗粒晶体,其切面常呈四边形、五边形和六边形(图 2-F、G、H;图 3-A、C)。晶粒粒度以 0.02~0.05 mm 最多,约占 70%;其次为 0.005~0.01 mm,约占 15%;0.05 mm 及以上者约占 10%。具增生环带结构的含砷黄铁矿以外带含砷高,内核含砷低或不含为特征,主要呈稀疏浸染状分布在石英颗粒之间或含 Fe 碳酸岩之中(图 2-F、H;图 3-A、C),颗粒粗者多呈聚晶集合体出现。

(2)黄铁矿:有 3 种形态,一是呈微细粒草莓状或草莓群(图 2-A)出现,是早期沉积成岩期形成的,

前者表现为单个草莓球零星分布于矿石之中;后者表现为许多大小不等的草莓球密集共生,草莓球集合体所呈现的方向与沉积纹理相一致,单个草莓状黄铁矿的分布较集合体草莓状群广泛。显微镜下所观测到的草莓状黄铁矿近似呈圆形,单个球直径多为数微米至十微米,最大可达  $40 \mu\text{m}$ 。大莓球中的小莓粒,粒径约  $1 \mu\text{m}$  或小于  $1 \mu\text{m}$ 。多数颗粒边界已不清晰,有时具有定向排列的特征,可见其沿裂隙呈条带分布;二是生物碎屑状黄铁矿,呈椭圆状或弯曲形态分布(图 2-B、C),具有生物遗迹的特征,系后期成岩演化过程中,黄铁矿交代沉积阶段被埋葬的生物体而形成的,并伴随方解石化。其边部发育有数微米大小的含砷黄铁矿;三是呈他形粒状(图 2-D;3-G)、团块状、细脉浸染状(条带状)沿微裂隙充填产出,为后期热液作用形成的。

(3)毒砂:多呈针柱状、放射状(图 2-E),呈稀疏浸染状或条带状分布,横切面为菱形,有时可见其呈定向排列。毒砂晶体以 0.01~0.05 mm 居多,占矿石含量的 1%~4%。

(4)辉锑矿:一般呈他形粒状、纤维状、放射状集合体,具有典型的聚片双晶结构(图 3-H)。

在系统显微岩相学研究的基础上,笔者采用电子探针(EPMA)、电镜扫描分析技术对不同类型的含砷黄铁矿和毒砂进行了分析。所用仪器为日本岛津 EPMA-1600 型电子探针仪,测试条件:加速电压为 25 kV,探针电流  $20 \times 10^{-8}$  A,电子束斑直径  $0.5 \mu\text{m}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 含砷黄铁矿和毒砂成分分析

金龙山金矿床原生矿石中含砷黄铁矿和毒砂的电子探针波谱分析结果见表 1~2。从中可以看出,黄铁矿中除 Fe、S 外,还含有:As 0.12%~9.74%,Co 0.06%~1.46%,Ni 0.06%~0.58%,Se 0.03%~0.22%。分析结果还表明,沉积成岩期草莓状、胶状、球状黄铁矿含砷很低,甚至不含砷,但由热液作用形成的具有增生环带特征的黄铁矿,As 含量明显升高。前人电子探针分析结果 [12] 表明,本矿区含砷黄铁矿和毒砂中的 Au 与 As 具有较好的同步增长关系(表 3),进一步说明 As 在矿床形成过程中的重要性。

As 在黄铁矿中的含量及 Fe/(S+As)值具有很重要的指示意义 [13]。表 1 列出了本矿区黄铁矿成分的标型值。据 Новгородова 等的研究,黄铁矿中 Fe/

表 1 金龙山金矿床黄铁矿电子探针分析结果(%)

Table 1 Representative electron microprobe analyses of pyrite in the Jinlongshan deposit

样号(点号)	S	Fe	As	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Total	Fe/(S+As)
JLS-3-1(内)	47.44	44.59	8.11	0.06	0.17	-	0.14	0.12	100.64	0.80
JLS-3-1(外)	46.50	43.96	8.36	0.36	0.07	0.25	-	0.03	99.53	0.80
JLS-8(1)	51.47	46.02	1.84	0.16	0.58	0.30	-	-	100.37	0.86
JLS-11-2(内)	52.53	44.59	1.16	1.46	0.06	-	-	-	99.8	0.83
JLS-11-2(外)	46.55	43.52	9.19	-	0.12	-	-	-	99.36	0.78
JLS-11-3(内)	51.52	45.17	1.43	0.28	0.18	-	-	-	98.57	0.85
JLS-11-3(外)	45.63	43.42	9.59	0.47	0.32	-	-	0.22	99.64	0.79
JLS-11-7(内)	52.98	46.41	-	-	-	-	-	-	99.39	0.88
JLS-11-7(外)	45.97	42.84	9.74	0.12	-	-	-	0.11	98.79	0.77
JLS-23-1(内)	50.68	45.21	4.22	-	-	-	-	-	100.11	0.82
JLS-23-1(外)	45.98	44.24	9.35	-	0.16	-	-	-	99.73	0.80
JLS-27-9	51.98	46.25	0.67	-	0.13	0.05	-	-	99.09	0.88
JLS-34(1)	52.31	46.74	0.12	-	0.32	-	-	-	99.49	0.89
JLS-34(2)	52.40	46.82	-	0.22	-0.02	-	-	-	99.43	0.89

注:“-”表示含量低于仪器检测限。中国地质大学(北京)实验中心电子探针室尹经武教授、郝金华博士分析。其中第 8、27、34 分别为胶状、草莓状、球状黄铁矿,其余为环边结构,内表示环边黄铁矿内核,外表示环边黄铁矿的外带。

表 2 金龙山金矿床毒砂电子探针分析结果(%)

Table 2 Representative electron microprobe analyses of arsenopyrite in the Jinlongshan deposit

样号(点号)	S	Fe	As	Co	Ni	Cu	Se	Sb	Total	化学式
JLS-11-2(1)	21.88	33.97	42.86	0.36	0.46	-	-	0.07	99.60	Fe <sub>0.89</sub> As <sub>0.84</sub> S
JLS-18(1)	21.20	34.58	43.34	0.08	0.22	0.08	-	-	99.50	Fe <sub>0.94</sub> As <sub>0.88</sub> S
JLS-18(4)	21.90	34.88	41.40	0.29	0.03	-	-	-	98.50	Fe <sub>0.92</sub> As <sub>0.81</sub> S
JLS-23(2)	21.08	35.50	42.98	0.53	-	-	-	-	100.09	Fe <sub>0.97</sub> As <sub>0.87</sub> S
JLS-24-6(3)	21.22	34.22	42.57	-	0.34	-	0.52	-	98.87	Fe <sub>0.93</sub> As <sub>0.86</sub> S
JLS-24-6(5)	22.24	34.99	42.21	-	0.36	-	0.31	-	100.12	Fe <sub>0.91</sub> As <sub>0.81</sub> S

注:“-”表示含量低于仪器检测限。中国地质大学(北京)实验中心电子探针室尹经武教授、郝金华博士分析。

表 3 金龙山金矿床含砷硫化物矿物中 Au、As 的电子探针分析结果(%)<sup>[12]</sup>

Table 3 Representative electron microprobe analyses of Au and As in As-bearing sulfide minerals from the Jinlongshan gold deposit

成矿时期	具有增生边结构的含砷黄铁矿				共生毒砂	
	内核		外带		As	Au
	As	Au	As	Au		
早期	0.47~0.65	0.00~0.03	5.20~11.59	0.14~0.23	42.17~43.32	0.06~0.38
晚期	0.00~0.29	0.00~0.12	7.89~9.18	0.16~0.19	42.91~43.83	0.09~0.49

注:西安地质矿产研究所电子探针组刘文峰分析。

(S+As)值与其形成深度具有较好的相关性,相关系数为 0.878<sup>[14]</sup>。周学武等<sup>[15]</sup>研究表明,深成环境产出的黄铁矿 Fe/(S+As)值约为 0.846,中成环境黄铁矿其

值约为 0.863,浅成为 0.926。金龙山金矿床黄铁矿中的 Fe/(S+As)值为 0.77~0.89,外带主要集中在 0.77~0.80,内核集中在 0.80~0.88,早期沉积成岩期黄铁矿



集中在 0.86~0.89。表明该矿区早期成岩期和热液成矿期黄铁矿分别形成于中偏浅成、中偏深成环境。金龙山金矿的毒砂中 S 含量为 21.08%~22.04%, As 为 41.40%~43.34%, 与标准毒砂成分 (Fe 34.36%、S 19.63%、As 46.01%) 相比, 金龙山金矿带中 S 偏高, As 偏低, 应为低温形成的毒砂<sup>[16]</sup>。

矿床中存在砷和硫具负消长的关系(图 4)。这种现象被解释为砷以类质同象呈  $As^{-1}$  代替 S 进入含砷黄铁矿和毒砂中<sup>[4,17,18]</sup>, 并形成含砷的固溶体。在背散射(BSE)图像及 As 元素面扫描图像上明显可以看出, 含砷黄铁矿的环带结构十分清晰(图 5~6), 其内核不含砷或砷含量很低, 但外带和毒砂中的砷含量甚高, 且砷在矿物中呈均匀分布。前人通过高分辨透射电镜(HRTEM)、X 射线吸收近边结构(XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)的分析所获得的资料<sup>[17]</sup>也说明, 砷原子在固溶体中呈均匀分布。

### 3.2 砷在铁的硫化物中的赋存特征

前已述及, 金龙山金矿床中的砷主要赋存于含砷黄铁矿和毒砂中。黄铁矿为等轴晶系, 毒砂为单斜晶系, 是白铁矿型结构的衍生结构, 将白铁矿结构中的  $[S_2]^{2-}$  换成  $[AsS]^{3-}$ , 就变成毒砂型结构<sup>[19]</sup>。本次研究中, 黄铁矿- $FeAsS_{pyr}$  (黄铁矿结构的  $FeAsS$ )- $FeAs_{2pyr}$  (黄铁矿结构的  $FeAs_2$ ) 构成黄铁矿的含砷固溶体系列, 白铁矿-毒砂-斜方砷铁矿构成白铁矿的含砷固溶体系列, 其中黄铁矿- $FeAsS_{pyr}$ - $FeAs_{2pyr}$  代表越来越多的砷进入到等轴晶系的黄铁矿中<sup>[20]</sup>。自然形成的含砷黄铁矿和白铁矿( $Fe(S,As)_2$ )在 300℃以下时含砷可达 19%<sup>[5,21,22]</sup>。在 300~600℃的实验条件下的研究结果表明, 黄铁矿和白铁矿中的砷含量分别可达 9.3%和 16.5%<sup>[23,24]</sup>。在贵州水银洞金矿床中, 含砷黄铁矿中砷含量可高达 32.41%, 但主要集中在 9.52%~14.06%之间<sup>[25]</sup>。在金龙山金矿床中, 当黄铁矿呈草莓状、胶状时, 其砷含量低或无; 但当黄铁矿与毒砂共存时, 黄铁矿中的砷含量较高, 可达 11.59%。

因在 300℃以下含砷的铁的硫化物热力学的稳定性参数难以通过实验来确定, 故 Reich 等运用量子力学第一原理和蒙特卡洛模拟计算<sup>[20]</sup>, 研究 As 在黄铁矿系列(黄铁矿- $FeAsS_{pyr}$ - $FeAs_{2pyr}$ )和白铁矿系列(白铁矿-毒砂-斜方砷铁矿)固溶体中的混合热力学性质: 焓变( $\Delta H_{excess}$ )、熵变( $\Delta S_{excess}$ )、吉布斯函数变( $\Delta G_{excess}$ )。根据  $\Delta H$  计算曲线显示(图 7), 在温度为

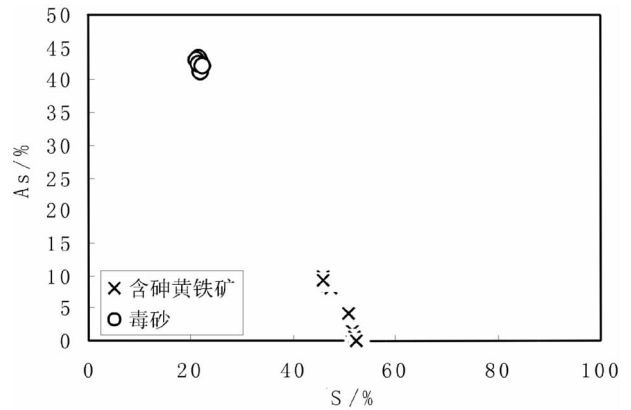


图 4 含砷黄铁矿和毒砂中 As-S 的相互关系图解  
Fig.4 Elemental relationships of As and S in the Jinlongshan gold deposit

(300 K < T < T $\infty$ ) 区间内, As:S 比率为 1:1 时, 即  $X_{As} = 0.5$  时 ( $X_{As} = As / (As + S)$ ), 白铁矿系列中无序的固溶体有序趋向中部端元毒砂( $FeAsS$ ), 且  $\Delta H_{excess}$  最小, 在室温为 25℃时, 毒砂比两个端元矿物(白铁矿、斜方砷铁矿)更稳定; 相反, 在黄铁矿固溶体系列中纯的黄铁矿端元比黄铁矿结构的  $FeAs_{2pyr}$  稳定。在  $X_{As} = 0.05$  时, 两系列焓值曲线相交,  $X_{As} < 0.05$  时, 含砷黄铁矿固溶体比含砷白铁矿固溶体更稳定。根据  $\Delta G_{excess}$  计算曲线显示, 白铁矿系列相对黄铁矿系列更有利含砷相的平衡, 尽管在低砷的组分中 ( $\sim X_{As} < 0.05$ ), 含砷黄铁矿固溶体比含砷白铁矿固溶体更稳定。由  $\Delta G_{excess}$  计算曲线预示存在两个混溶间隙(图 8), 在混溶间隙中, 砷在(黄铁矿, 白铁矿)+毒砂和斜方砷铁矿+毒砂两相的混合中, 比在黄铁矿或白铁矿单一相中更稳定。根据  $\Delta S_{excess}$  计算曲线显示, 两类固溶体配位熵在  $X_{As} \sim 0.5$  时出现明显的下降, 特别是  $T < 1500K$  (白铁矿系列) 和  $T < 800K$  (黄铁矿系列) 时, 分别有序地趋向于中部端元毒砂和  $FeAsS_{pyr}$  (黄铁矿结构的  $FeAsS$ )。

热力学计算曲线说明: (1) 当黄铁矿或白铁矿与毒砂两相混合比单一相的含砷黄铁矿 ( $Fe(S,As)_2$ ) 更稳定。在金龙山金矿床中, 金矿化阶段形成了含砷黄铁矿-黄铁矿-毒砂组合。其中的含砷黄铁矿中的 As 含量达 5.20%~11.59%, 毒砂中 As 含量达 41.40%~43.83%(表 1~3)。硫化物中砷含量虽已超过成矿热液中砷的溶解度, 但能较稳定地存在, 可能与黄铁矿和毒砂两相混合及 Fe-S-As 体系在环境变化时较快

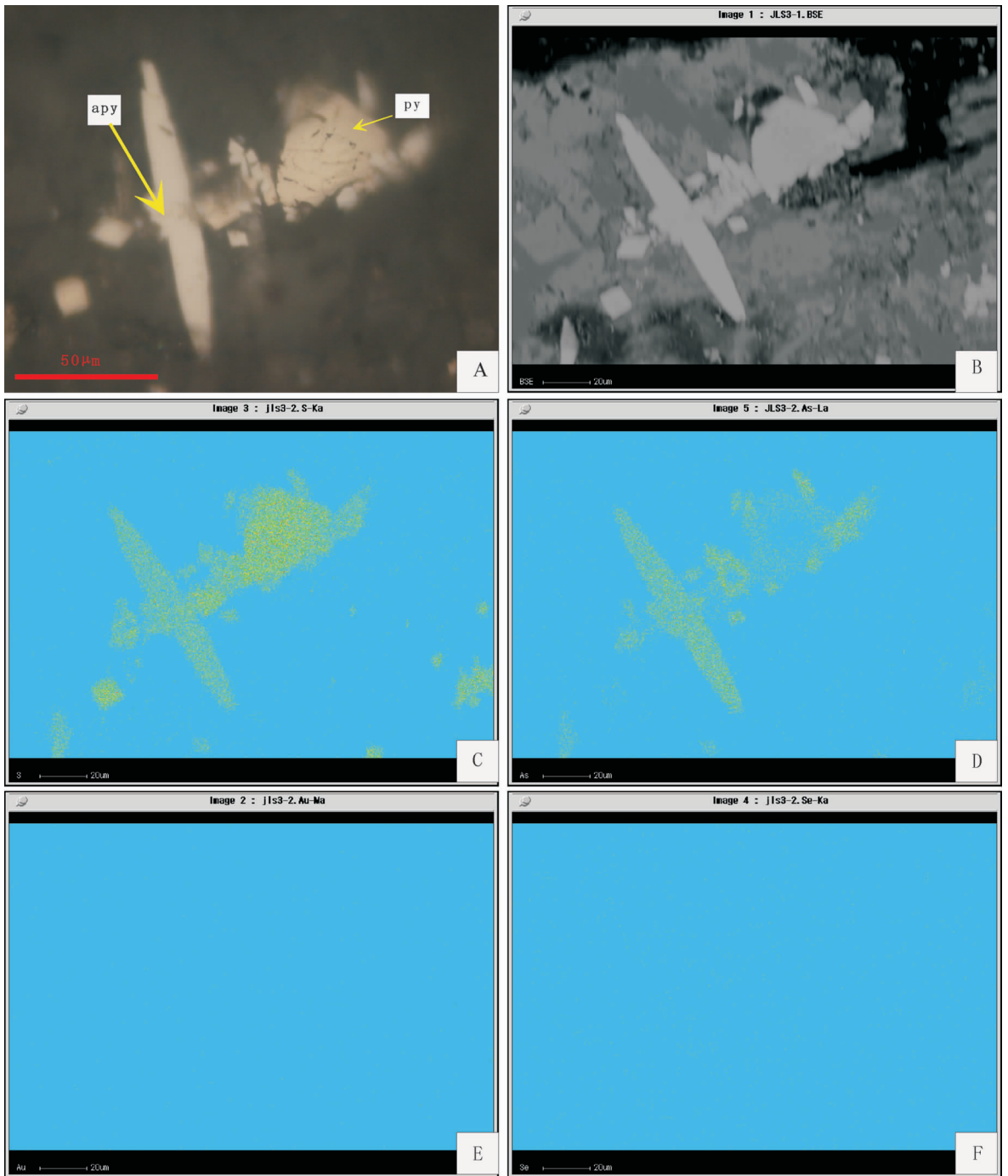


图 5 含砷黄铁矿显微照片及其背散射电子图像、元素扫描图像

A—含砷黄铁矿与毒砂共生,光片,单偏光(-);B—背散射电子图像;C、D、E、F 分别为元素 S、As、Au、Se 的 X 射线扫描图像;py—黄铁矿;apy—毒砂

Fig.5 Microphotographs, back-scattered electron images, X-ray scanning images of S, As, Au, and Se elements in arsenian pyrite from the Jinlongshan gold deposit

A— Coexistence of arsenian pyrite and arsenopyrite, plainlight; B— Back-scattered electron images; C, D, E, F— X-ray scanning images of S, As, Au, and Se elements; py— Pyrite; apy— Arsenopyrite



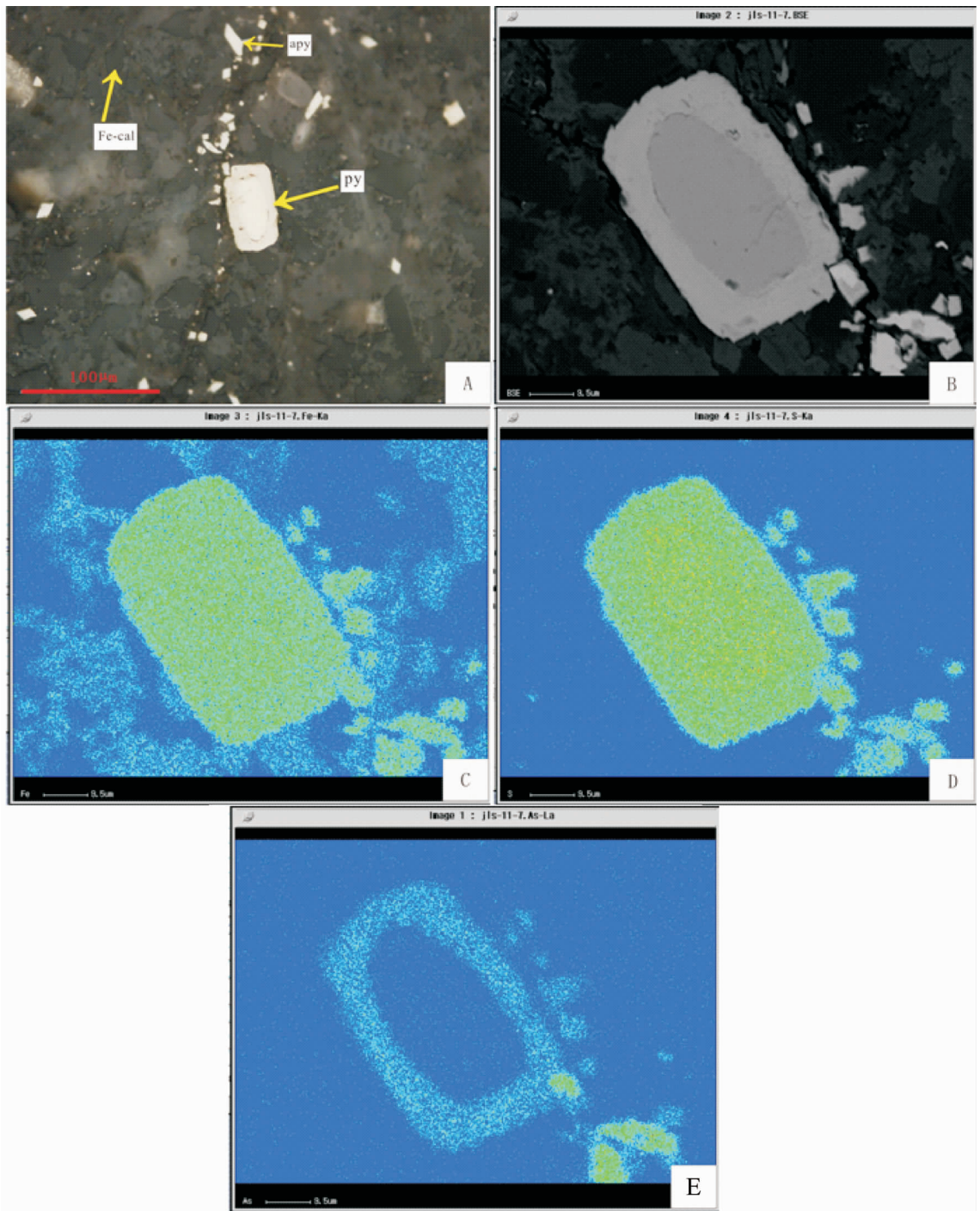


图 6 含砷黄铁矿显微照片及其背散射电子图像、元素扫描图像  
A—含砷黄铁矿,光片,单偏光(-);B—背散射电子图像;C、D、E 分别为元素 Fe、S、As 的 X 射线扫描图像;  
py—黄铁矿;apy—毒砂;Fe-cal—含铁方解石

Fig.6 Microphotographs, back-scattered electron images, X-ray scanning images of Fe and S elements in arsenian pyrite from the Jinlongshan gold deposit  
A- Arsenian pyrite, plainlight; B-Back-scattered electron images; C, D and E- X-ray scanning images of Fe, S and As elements. py- Pyrite; apy-Asenopyrite; Fe-cal-Iron-bearing calcite

沉淀有关。(2) 在黄铁矿、白铁矿两个系列中,尽管混溶间隙占主导地位,但  $As$  在铁的硫化物中的溶解度倾向于  $X_{As} < 0.05$ 。即在毒砂混入之前,单一相黄铁矿中砷含量主要集中在 0~6%,(图 7~9)。此时,含砷

黄铁矿处于稳定状态。而当  $X_{As} > 0.05$  时,含砷黄铁矿就处于亚稳定状态。随着温度、压力,砷浓度等条件的改变,富砷黄铁矿就会出溶形成黄铁矿和毒砂两相混合。因此,在含砷的金属硫化物中,砷含量小

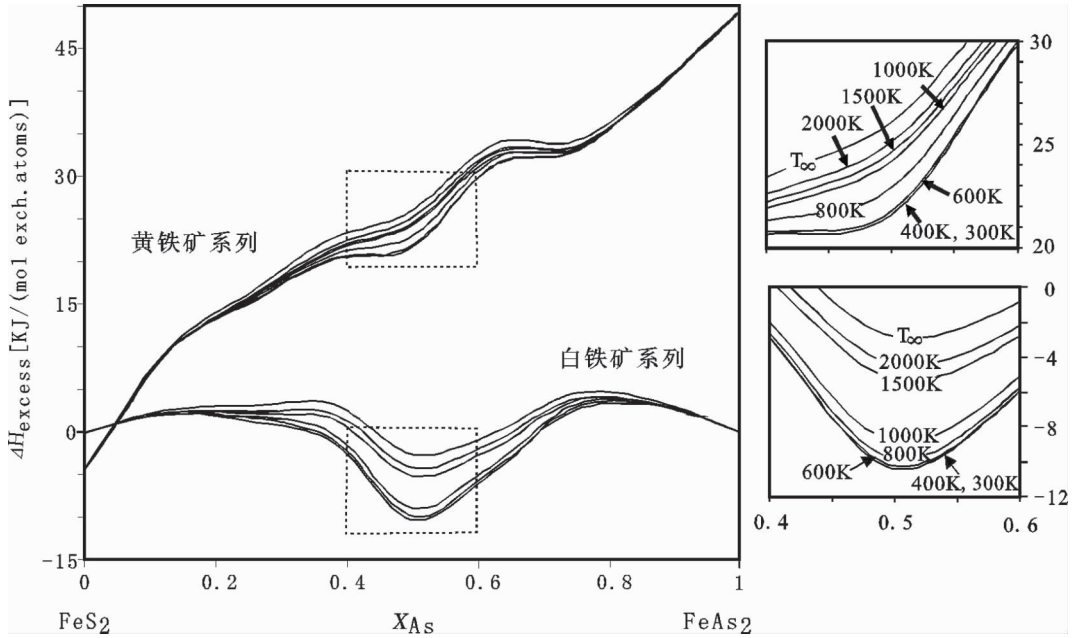


图 7 黄铁矿和白铁矿固溶体系列焓变( $\Delta H_{excess}$ )图 (据文献[20])

Fig.7 Calculated excess enthalpy of mixing ( $\Delta H_{excess}$ ) for pyrite and marcasite solid solution series, as a function of temperature (in K) and composition ( $X_{As}$ , molar fraction of As / (As+S)) (after Reich et al., 2006)

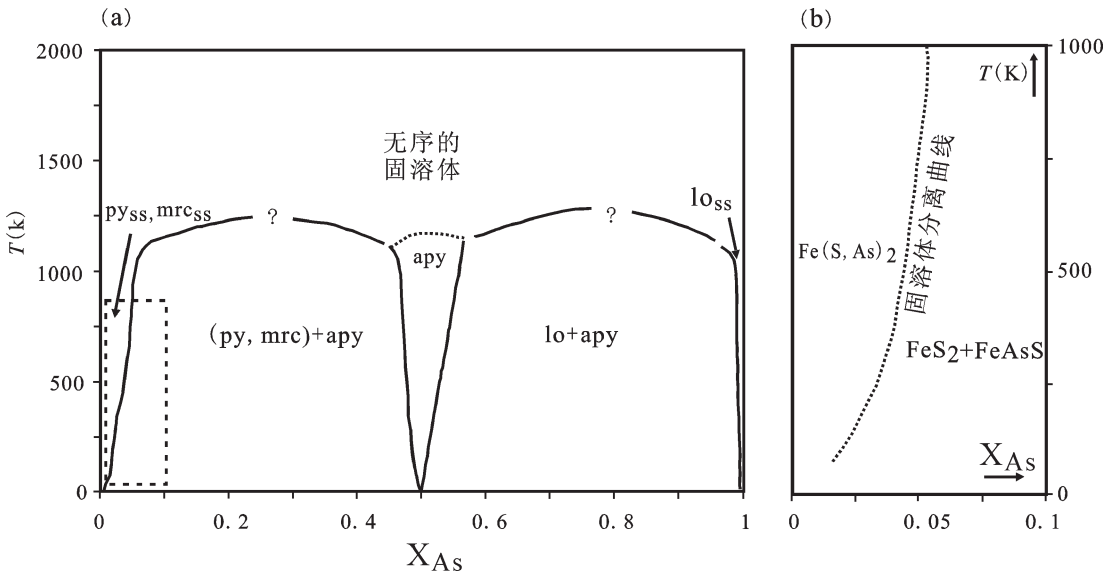


图 8 计算的  $FeS_2-FeAsS-FeAs_2$  固溶体系列相图(据文献[20])

pyss—含砷黄铁矿 ( $Fe(S,As)_2$ ); mrcss—含砷白铁矿 ( $Fe(S,As)_2$ ); py—黄铁矿; mrc—白铁矿; apy—毒砂; lo—斜方砷铁矿

Fig.8 Calculated phase diagram for the  $FeS_2-FeAsS-FeAs_2$  solid solution (after Reich et al., 2006)

pyss—Arsenian pyrite ( $Fe(S,As)_2$ ); mrcss—Arsenian marcasite ( $Fe(S,As)_2$ ); py—Pyrite; mrc—Marcasite; apy—Arsenopyrite; lo—Lollingite

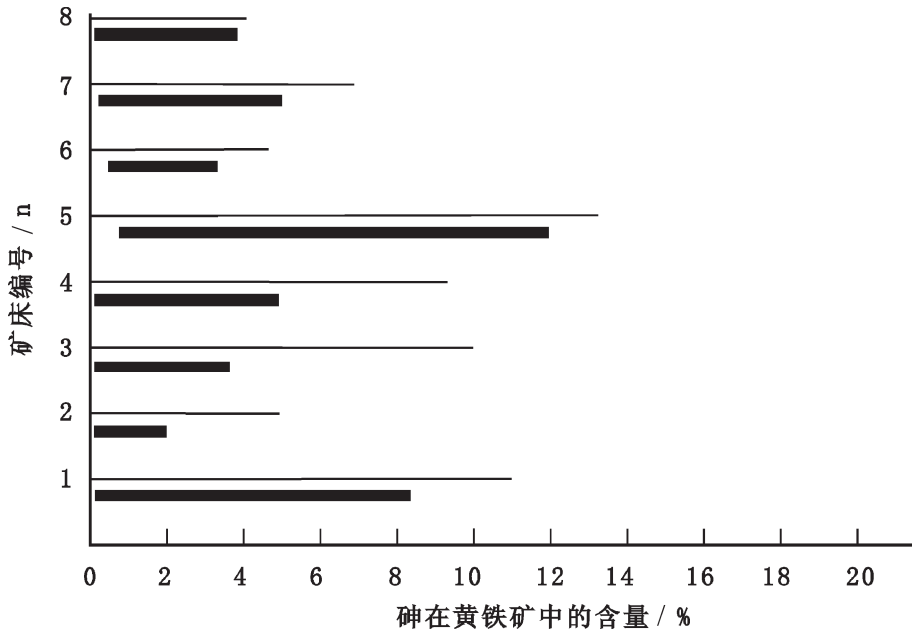


图 9 含砷黄铁矿中砷的变化对比图

1—金龙山金矿<sup>[26]</sup>;2—寨上金矿<sup>[27]</sup>;3—阳山金矿<sup>[28]</sup>;4—烂泥沟金矿<sup>[29]</sup>;5—水银洞金矿<sup>[29]</sup>;6—明山金矿<sup>[29]</sup>;7—林旺金矿<sup>[29]</sup>;8—内华达 Twin Creeks 金矿<sup>[4]</sup>;细线代表砷在黄铁矿中可能的最高(EPMA)含量;粗线代表砷在黄铁矿中比较集中的(EPMA)范围

Fig.9 Comparison of arsenic variations in arsenian pyrite

1—Jinglongshan gold deposit<sup>[26]</sup>;2—Zhaishang gold deposit<sup>[27]</sup>;3—Yangshan gold deposit<sup>[28]</sup>;4—Lannigou gold deposit<sup>[29]</sup>;5—Shuiyindong gold deposit<sup>[29]</sup>;6— Mingshan gold deposit<sup>[29]</sup>;7— Linwang gold deposit<sup>[29]</sup>;8— Nevada Twin Creeks gold deposit<sup>[4]</sup>;Thin line represents arsenic in pyrite, probably having the highest (EPMA) content; Thick line represents arsenic in pyrite in a quite centralized (EPMA) range

于 6%的黄铁矿,黄铁矿和毒砂组合是稳定相。这也可能是笔者在金龙山金矿化阶段发现大量低砷的含砷黄铁矿,毒砂,黄铁矿的重要原因。

### 3.3 砷赋存特征对金沉淀的影响

在卡林型金矿床中, Simon 等(1999)<sup>[4]</sup>认为金在含砷黄铁矿中成纳米级金 (Au<sup>0</sup>) 和结合态离子金 (Au<sup>+</sup>)。金龙山金矿床中金主要以微米级的次显微金赋存于砷硫化物中,并主要赋存于含砷黄铁矿中。由于 Au、As 具有较好的同步增长关系,沉积成岩期黄铁矿不含金或金含量极低,但热液改造期形成的增生环带或晶体晶面 As、Au 含量显著升高,说明热液性质对金的沉淀具有重要的作用。有关地热流体系统的研究和实验资料表明,控制金溶解、运移和沉淀的主要因素为 Eh 值、pH 值、温度和硫化物浓度<sup>[12]</sup>。流体包裹体成分分析数据显示,金龙山矿床主成矿阶段流体中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量比晚期明显高,反映出在主成矿阶段成矿流体的 HS<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>活度高于成矿晚阶段<sup>[30]</sup>。从成矿早阶段→主阶段→晚阶段,成矿流体氧逸度略有升高,但总体较低,显示了相对还原的特

征,说明还原条件有利金矿化的发育(图 10)。总的来说金龙山金矿床成矿物理化学条件具有中低温热液特征,中—低盐度、低矿化度、中偏弱酸性、低硫逸度还原条件,具有 K<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>/S<sup>2-</sup>-HS<sup>-</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>型循环热水性,矿化作用形成于中—浅深度范围的特征<sup>[26]</sup>(图 4)。金的溶解度随着温度略微增加<sup>[31]</sup>,而在金龙山金矿床,从主成矿期到成矿晚期,均一温度逐渐减低,说明在主成矿期不仅有利于大量硫化物的形成,而且有利于金以 Au<sup>+</sup>形式进入含砷黄铁矿的结构中。

根据金龙山流体包裹体特征<sup>[30]</sup>,主成矿阶段流体中含有一定量的 CO<sub>2</sub>,Fe 含量极低,因此,成矿流体的中偏弱酸性可能来源于流体中的 CO<sub>2</sub><sup>[32]</sup>,形成矿床大量硫化物(含砷黄铁矿)中的 Fe 很可能来源于地层本身,特别是含矿岩系中含铁碳酸盐溶解而释放的 Fe(野外见含铁方解石多为褐黄色)。含铁的含矿溶液在同化沉积成岩黄铁矿及有机碳、粘土中微量金的同时,与金相关密切的亲硫元素 As、Sb、Hg 也同时进入含矿溶液,已有实验研究结果表明,在中性至弱酸性、富硫的热液系统中,Au 主要以 Au(HS)<sup>2-</sup>的形



表 4 金龙山、丘岭金矿床成矿流体物理化学参数<sup>[26]</sup>  
Table 4 Physicochemical parameters of ore-forming fluid in Jinlongshan and Qiuling gold deposits

物理化学条件	金龙山矿化阶段	丘岭金矿化阶段
温度/°C	218~250	216~250
压力/ $10^5$ Pa	475	430
估计深度/km	1.9	1.72
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.908	0.945
盐度(NaCl)/%	5.7	7.85
矿化度(g/L)	63.78	51.2
还原参数	0.17	0.09
pH 值	5.54	5.48
$\lg f(\text{CO}_2)/10^5\text{Pa}$	10.25	12.44
$\lg f(\text{O}_2)/10^5\text{Pa}$	-40.57	-40.20
$\lg f(\text{S}_2)/10^5\text{Pa}$	-16~-15	-15.8~-15
Eh/V	-0.527	-0.509

式发生迁移<sup>[33]</sup>。根据有关成矿实验表明,在有砷、锑参与条件下,金被硫氢络合时的溶解度会成正比增长<sup>[34]</sup>, Simon 等(1999)认为,  $\text{Au}^+$  进入含砷黄铁矿中,

替代 S 的位置,通过吸附金的硫氢络合物,形成三原子的络合物,如  $\text{S}_{\text{pyrite}}-\text{Au}^+-\text{S}_{\text{bisulfide}}\text{H}$  或  $\text{Au}-\text{S}-\text{Au}$ 。其中  $\text{S}_{\text{pyrite}}$  代表  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_{\text{bisulfide}}$  代表硫来自热水溶液中金的硫氢络合物。前者可能会形成  $\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2-\text{Au}(\text{HS})^0$  和后者可能形成  $\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2-\text{Au}_2\text{S}^0$  化合物<sup>[4]</sup>。含砷黄铁矿很可能在结晶相对较快和低温下形成和保存,形成化合态金。张复新等<sup>[12]</sup>通过扫描电镜对金龙山金矿中含砷硫化物进行 Au、As 面扫描,发现 Au、As 在含砷黄铁矿增生体和毒砂中具有一致的均匀分布,很好地解释了它们以化合态金存在的形式。早期沉淀的含金富砷黄铁矿( $X_{\text{As}} > 0.05$ ),处于亚稳定相,随着成矿作用的进行和大量硫化物的沉淀,使成矿流体中的硫逸度不断降低,氧逸度相对升高,部分亚稳定相的含金含砷黄铁矿就会发生出溶,导致金在水溶液中的饱和,最后形成自然金颗粒,借助透射电子显微镜在金龙山部分金的寄主含砷硫化物矿物结晶环带、晶粒边缘、显微裂隙中,发现小圆球状和链状自然金颗粒<sup>[12]</sup>,可能是早期 Au-As 共沉淀的化合态金出溶的结果。进而在金龙山金矿中形成金-含砷黄铁矿-黄铁矿-毒砂的组合。含金含砷黄铁矿的形成

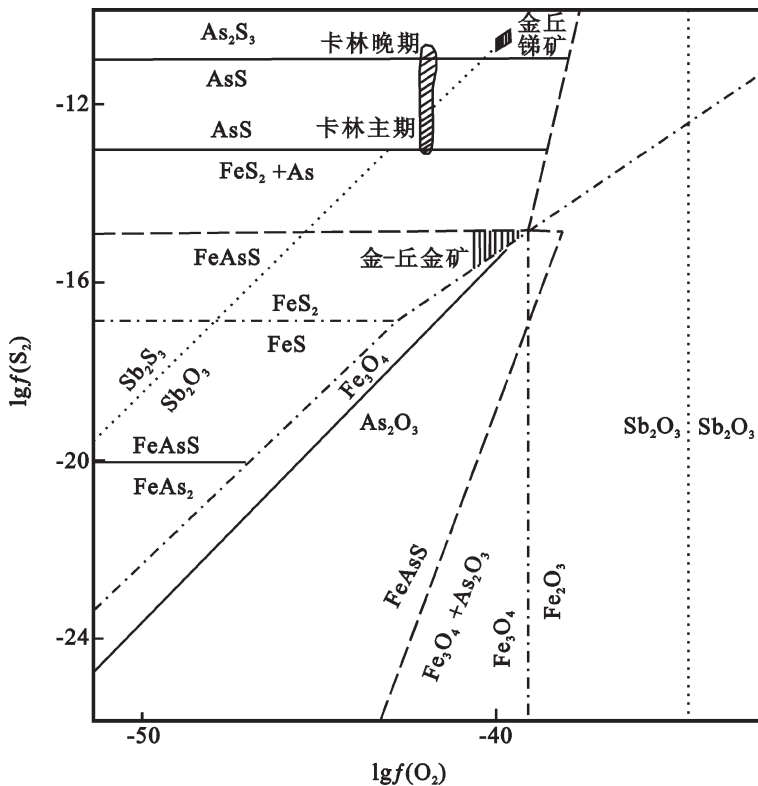
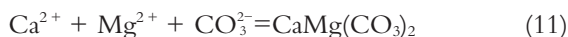
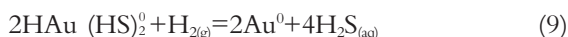
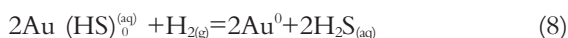
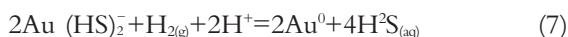
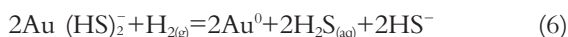
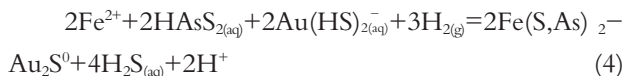
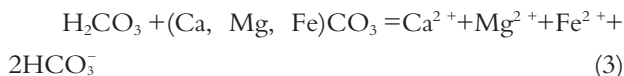
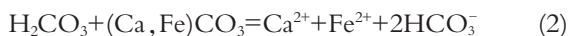


图 10 本区锑金矿床矿化沉淀的  $\lg f(\text{O}_2)$ - $\lg f(\text{S}_2)$  关系图<sup>[26]</sup>

Fig.10 Relationship of  $\lg f(\text{O}_2)$  and  $\lg f(\text{S}_2)$  in the Jinlongshan antimony-gold deposit<sup>[26]</sup>

过程的化学反应如下<sup>[4,35]</sup>:



反应(1)~(3)表示含铁的碳酸盐矿物(方解石、白云石)溶解而释放  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , (4)~(9) 表示溶解  $\text{Fe}^{2+}$  的硫化物化形成含砷黄铁矿 ( $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$ ), 并使 Au 可能以化学结合态 ( $\text{Au}^+$ ) 的形式进入含砷黄铁矿<sup>[7]</sup>, 并发生快速的沉淀, 同时, 溶解的  $\text{Fe}^{2+}$  的大量硫化物化, 最终导致热液中 Au 的过饱和, 形成以小圆球状和链状存在的次显微金, (10)和(11)表示后期碳酸盐矿物的形成。因此, 赋矿围岩中含 Fe 碳酸矿物溶解释放 Fe 及溶解 Fe 的大量硫化物化, 部分亚稳定相含金含砷黄铁矿的出溶, 可能是金龙山金矿中次显微金以小圆球状和链状存在的一个重要因素。

## 4 结论

(1) 金龙山金矿沉积成岩期的草莓状、胶状、球状黄铁矿含砷低或不含砷, 热液成矿阶段, 形成的含砷金属硫化物主要有: 含砷黄铁矿和毒砂, 其砷主要富集于含砷黄铁矿的增生边和毒砂中, 含砷高的黄铁矿边部形成晚于中心含砷量低或不含砷的黄铁矿。

(2) 金龙山金矿的金属硫化物中砷的含量已超过成矿热液中砷的溶解度, 含砷黄铁矿处于亚稳定相, 但能较稳定地存在, 可能与较多的黄铁矿与毒砂共存及 Fe-S-As 体系在环境变化时较快沉淀有关。

(3) 赋矿围岩中含 Fe 碳酸矿物溶解释放 Fe 及溶解 Fe 的大量硫化物化, 部分亚稳定相含金含砷黄铁矿的出溶, 可能是金龙山金矿中次显微金以小圆球状和链状存的一个重要因素。

## 参考文献 (References):

- [1] 陈衍景, 张静, 张复新, 等. 西秦岭地区卡林-类卡林型金矿床及其成矿时间、构造背景和模式 [J]. 地质论评, 2004, 50 (2): 134-152.  
Chen Yanjing, Zhang Jing, Zhang Fuxin, et al. Carlin and Carlin-like gold deposits in western Qinling Mountains and their metallogenic time, tectonic setting and model [J]. Geological Review, 2004, 50(2): 134-152 (in Chinese with English abstract).
- [2] 刘家军, 毛光剑, 吴胜华, 等. 甘肃寨上金矿床成矿特征与形成机理 [J]. 矿床地质, 2010, 29(1): 86-100.  
Liu Jiajun, Mao Guangjian, Wu Shenghua, et al. Metallogenic characteristics and formation mechanisms in the Zhaishang gold deposit, southern Gansu [J]. Mineral Deposits, 2010, 29(1): 86-100 (in Chinese with English abstract).
- [3] 谭运金. 滇黔桂地区微细浸染型金矿床的矿床地球化学类型 [J]. 矿床地质, 1994, 13(4): 308-321.  
Tan Yunjing. Geochemical types of the micro- and fine-grained disseminated gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi region [J]. Mineral Deposits, 1994, 13 (4): 308-321 (in Chinese with English abstract).
- [4] Simon G, Kesler S, Chryssoulis S. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, TwinCreeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits [J]. Economic Geology, 1999, 94: 405-422.
- [5] 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.
- [6] Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al. "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type gold deposit [J]. American Mineralogist, 2004, 89: 1359-1366.
- [7] Reich M, Kesler S, Utsunomiya S, et al. Solubility of gold in arsenic pyrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005, 69 (11): 2781-2796.
- [8] 刘家军, 杨丹, 刘建明, 等. 卡林型金矿床中自然砷的特征与成矿物理化学条件示踪 [J]. 地学前缘, 2007, 14(5): 158-166.  
Liu Jiajun, Yang Dan, Liu Jianming, et al. Mineralogical characteristics of native arsenic and tracing the metallogenic physicochemical condition in Carlin-type gold deposits [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(5): 158-166 (in Chinese with English abstract).
- [9] 刘新会. 陕西省镇安县金龙山金矿床深部成矿预测研究报告 [R]. 武警黄金部队第五支队, 2009: 1-139.  
Liu Xinhui. Study on Prediction of Mineralization at the Depth of the Jinlongshan Gold Deposit in Shanxi Province [R]. No.5 Gold Geological Party of Chinese Armed Police Force, 2009. 1-139 (in Chinese).
- [10] 张复新, 陈衍景, 李超, 等. 金龙山-丘岭金矿床地质地球化学特征及成因: 秦岭式卡林型金矿成矿动力学机制 [J]. 中国科学(D

- 辑), 2000, 30(增刊):73-80.
- Zhang Fuxin, Chen Yanjing, Li Chao et al. Geological and geochemical character and genesis of the Jinlongshan-Qiuling gold deposits in Qinling orogen: Metallogenic mechanism of the Qinling-pattern Carlin-type gold deposits [J]. Science in China (Ser.D), 2000, 30(supp.): 73-80 (in Chinese).
- [11] 刘新会, 刘爽, 杨登美, 等. 中秦岭金龙山金矿床地质特质及找矿方向[J]. 西北地质, 2008, 41(1):81-89.
- Liu Xinhui, Liu Shuang, Yang Dengmei, et al. Geological characteristics and ore-searching direction of Jinlongshan gold deposit, Mid-Qinling[J]. Northwestern Geology, 2005, 38(4):45-53(in Chinese with English abstract).
- [12] 张复新, 马建秦, 陈衍景. 秦岭卡林型金矿金、砷地球化学探讨[J]. 地球化学, 1999, 28(5):453-463.
- Zhang Fuxin, Ma Jianqin, Chen Yanjing. Geochemistry of gold and arsenium in Qinling Carlin-type gold deposits [J]. Geochemistry, 1999, 28(5):453-463(in Chinese with English abstract).
- [13] Смирнова С К и др. Применение типоморфных особенностей минералов для прогнозной оценки золотых рудопроявлений Восточного Узбекистана и определения уровня их эрозийноотсева, В К Н, Новые идеи в гестической минералогии[М]. Москва:Наука, 1983:108-113.
- [14] Новгородова М и др. использование типоморфизма минералов и минеральных ассоциаций при минералогическом картировании полиформационных месторождений, В сб. типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций [М]. Москва: Наука, 1986:88-95.
- [15] 周学武, 李胜荣, 鲁力, 等. 辽宁丹东五龙矿区石英脉型金矿床的黄铁矿标型特征研究[J]. 现代地质, 2005, 19(2):231-238.
- Zhou Xuewu, Li Shengrong, Lu Li, et al. Study of pyrite typomorphic characteristics of Wulong quartz-vein-type gold deposit in Dandong, Liaoning Province, China [J]. Geosciences, 2005, 19(2):231-238 (in Chinese with English abstract).
- [16] 刘克云. 黔西南微细浸染型金矿床中标准型矿物特征初探[J]. 矿产与地质, 1992, 6(2):139-143.
- Liu Keyun. Preliminary study of the characteristics of typomorphic mineral in Fine disseminated gold deposits in southwestern Guizhou [J]. Mineral Resources and Geology, 1992, 6 (2):139-143 (in Chinese with English abstract).
- [17] Savage K S, Tingle T N, O'Day P A, et al. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode gold district, Tuolumne County, California[J]. Appl. Geochem, 2000, 15:1219-1244.
- [18] Cabri L J, Newville M, Gordon R A, et al. Chemical speciation of gold in arsenopyrite[J]. Can. Minera., 2000, 38:1265-1281.
- [19] 赵珊茸. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005. 280-285.
- Zhao Shanrong. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: High Education Press, 2005:280-285(in Chinese).
- [20] Reich M, Becker U. First-principles calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite[J]. Chemical Geology, 2006, 225:278-290.
- [21] Sha P. Geochemistry and genesis of sediment-hosted disseminated gold mineralization at the Gold Quarry mine. Nevada. Ph.D. Thesis, University of Alabama, Tuscaloosa. 1993.
- [22] 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.
- [23] Clark L A. The Fe-As-S system-phase relations and applications [J]. Economic Geology, 1960, 55:1345-1381.
- [24] Fleet M E, Mummin A H. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis[J]. Am. Mineral, 1997, 82:182-193.
- [25] 张弘毅, 苏文超, 田建吉, 等. 贵州水银洞卡林型金矿床金的赋存状态初步研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(1):17-23.
- Zhang Hongtao, Su Wenchao, Tian Jianji, et al. Occurrence of gold in the Shuiyingdong Carlin-type gold deposit, Guizhou [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2008, 28 (1):17-24 (in Chinese with English abstract).
- [26] 中国人民武装警察部队黄金指挥部. 陕西金龙山微细浸染金矿地质[M]. 北京: 地震出版社, 1997:1-152.
- Gold Headquarters of Chinese Armed Police Force. The Jinlongshan disseminated gold deposits in Shaanxi Province [M]. Seismological Press, 1997:1-152(in Chinese).
- [27] 刘新会, 刘光智, 王淑娟, 等. 甘肃岷县寨上特大型金矿次显微金的赋存状态研究[J]. 西北地质, 2009, 42(3):47-55.
- Liu Xinhui, Liu Guangzhi, Wang Sujuan, et al. Occurrence of submicro gold in a super-large-sized gold deposit in Zhaishang of Minxian County, Gansu Province [J]. Northwestern Geology, 2009, 42(3):47-55 (in Chinese with English abstract).
- [28] 张复新, 侯俊富, 张存旺, 等. 甘肃阳山超大型卡林-类卡林型复合式金矿床特征[J]. 中国地质, 2007, 34(6):1062-1071.
- Zhang Fuxin, Hou Junfu, Zhang Cunwang, et al. Characteristics of the superlarge Yangshan Carlin and Carlin-like compound type gold deposit in Gansu [J]. Geology in China, 2007, 34 (6):1062-1071(in Chinese with English abstract).
- [29] 陈懋弘, 毛景文, 陈振宇, 等. 滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究[J]. 矿床地质, 2009, 28(5):539-557.
- Chen Maohong, Mao Jingwen, Chen Zhenyu, et al. Mineralogy of arsenian pyrites and arsenopyrites of Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi “golden triangle” area, southwestern China [J]. Mineral Deposits, 2009, 28(5):539-557(in Chinese with English abstract).
- [30] 张静, 陈衍景, 张复新, 等. 陕西金龙山卡林型金矿带成矿流体地球化学研究. 矿床地质, 2002, 21(3):283-291.
- Zhang Jing, Chen Yanjing, Zhang Fuxin, et al. Geochemical study of ore fluid in Jinlongshan Carlin-type gold ore belt in southwestern Shaanxi Province [J]. Mineral Deposits, 2002. 21 (3):283-291 (in Chinese with English abstract).
- [31] Shenberge Dr M, Barnes H L. Solubility of gold in aqueous sulfide



- solutions from 150°C–350°C [J]. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 1989, 53:269–278.
- [32] Hofstra A H, Cline J S, Characteristics and models for Carlin-type gold deposits [J]. *Economic Geology*, 2000, 13:163–220.
- [33] Seward T M. The complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions [J]. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 1973, 37:370–399.
- [34] Колпакова Н Н. Физис химические условия формирования сурьмяной золот ? сульмяной минерализации Геохимия, 1990, (12): 1756–1765.
- [35] Su W C, Xia B, Zhang H T, et al. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: Implications for the environment and processes of ore formation [J]. *Ore geology Reviews*, 2008, 33:667–67.

## Mode of occurrence of arsenic and its influence on the precipitation of gold in the Jinlongshan gold deposit, southern Qinling

YANG Yong-chun<sup>1</sup>, LIU Jia-jun<sup>1,3</sup>, LIU Xin-hui<sup>4</sup>, WU Sheng-hua<sup>1</sup>

(1. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. No. 4 Institute of Geology and Mineral Exploration of Gansu Bureau of Geology and Mineral Resources, Jiuquan 735000, Gansu, China;

3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

4. No. 5 Gold Geological Party of Chinese Armed Police Force, Xi'an 710100, Shaanxi, China)

**Abstract:** Located in Zhen'an-Xunyang basin of southern Qinling Mountains, the Jinlongshan gold deposit is a superlarge Carlin-type disseminated gold deposit discovered in the 1980's. The ore deposit occurs in Upper Devonian and Lower Carboniferous clastic and carbonate strata composed of calcareous siltstone, silty shale, silty limestone and argillaceous limestone intercalated with flyschoid formation. Ore bodies are strictly controlled by fault zones. Ores were examined by such means as optical microscope, electron microprobe analyzer (EMPA) and X-ray surface scanning for the purpose of probing into the content and distribution of Fe, As and S in arsenian pyrite and arsenopyrite in primary ore samples from the Jinlongshan ore deposit. The results show that As of low content is likely to be concentrated in pyrite, and As in pyrite is stable. When the As content is higher than ~6 wt%, two-phase mixtures of pyrite and arsenopyrite are stable. The dissolution of ferruginous limestone in the host rocks, the sulfidation of the dissolved iron by H<sub>2</sub>S, and the exsolution of partial metastable auriferous arsenian pyrite may provide favorable conditions for gold precipitation in the Jinlongshan gold deposit.

**Key words:** gold deposit; geological characteristics; arsenic occurrence; gold precipitation; Jinlongshan

**About the first author:** YANG Yong-chun, male, born in 1987, assistant engineer, engages in the study of ore deposits; E-mail: yangshengkai2008@126.com.

**About the corresponding author:** LIU Jia-jun, E-mail: liujiajun@cugb.edu.cn.