

张燕, 陈翠华, 顾雪祥, 等. 贵州三都苗龙金-锑矿床金赋存状态初步探讨[J]. 中国地质, 2014, 41(5): 1620-1635.

Zhang Yan, Chen Cuihua, Gu Xuexiang, et al. A preliminary study of modes of occurrence of gold in the Miaolong Au-Sb deposit of Sandu area, Guizhou Province[J]. Geology in China, 2014, 41(5): 1620-1635(in Chinese with English abstract).

## 贵州三都苗龙金-锑矿床金赋存状态初步探讨

张燕<sup>1</sup> 陈翠华<sup>1</sup> 顾雪祥<sup>2</sup> 代鸿章<sup>2</sup> 李保华<sup>1</sup> 程文斌<sup>1</sup>

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 2. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

**摘要:**采用电子探针和扫描电镜分析, 通过对贵州苗龙卡林型金-锑矿床矿石中不同成矿阶段载金矿物的 Au、As、S、Fe 和 Sb 等元素含量及其分布规律的详细研究, 确定了含砷环带黄铁矿和毒砂是最重要的载金矿物。成岩期黄铁矿 S、Fe 含量与理论值接近, 成矿期早阶段黄铁矿和主阶段 S<sub>1</sub> 亚阶段环带黄铁矿核心 S 含量与理论值接近, Fe 含量具弱亏损的特点; 环带黄铁矿外环 S、Fe 具有弱亏损的特点。沉积成岩期黄铁矿为草莓状, 不含 As 和 Sb, 金含量低, 平均为  $59 \times 10^{-6}$ ; 热液成矿期早阶段黄铁矿颗粒较粗 ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ), 其 As、Sb 和 Au 含量较低, As、Au 平均分别为 0.205% 和  $275 \times 10^{-6}$ ; 热液成矿期主阶段 S<sub>1</sub> 亚阶段环带黄铁矿粒度较细 ( $< 50 \mu\text{m}$ , 10~20  $\mu\text{m}$  为主), 外环 As 和 Au 含量高, 外环 As 含量为 0.1961%~7.897%, 平均为 1.4668%; Au 含量为  $40 \times 10^{-6}$ ~ $905 \times 10^{-6}$ , 平均为  $429 \times 10^{-6}$ ; Sb 含量为 0.01%~0.035%, 平均为 0.0233%。S<sub>2</sub> 亚阶段毒砂具有富硫亏砷等低温热液毒砂特征, Au 含量为  $230 \times 10^{-6}$ ~ $1400 \times 10^{-6}$ , 平均为  $643 \times 10^{-6}$ ; Sb 含量为 0.019%~0.50%, 平均为 0.087%。晚阶段辉锑矿 Au 含量较低, 平均为  $237 \times 10^{-6}$ 。Au 含量从成岩沉积期一成矿早阶段一成矿主阶段一晚阶段呈低或不含→低→高→低的特点分布。金可能以类质同象形式(固溶体形式)存在于毒砂和黄铁矿晶格中。

**关键词:**载金矿物; 金的赋存状态; 黄铁矿; 毒砂; 苗龙金-锑矿床; 贵州三都

**中图分类号:**P616; P57 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2014)05-1620-16

在中国乃至世界的黄金资源中, 卡林型(微细粒浸染型)金矿占有相当大的比例<sup>[1]</sup>。美国卡林型金矿集中分布于美国西部内华达州, 中国则集中在“滇黔桂”、“川甘陕”2个“金三角”地区<sup>[2,3]</sup>。以沉积岩为主要容矿岩石的卡林型金矿床是目前世界上储量最大的金矿床类型之一, 金“不可见”或其颗粒极细(纳米级)是该类型金矿最重要的特点之一<sup>[4-7]</sup>。金在自然界中以哪种状态存在一直是国内外学者研究的焦点问题, 而且也是颇具争议的问题。目前

国内外已有大量研究成果证实, 卡林型金矿床中金主要赋存在含砷黄铁矿及毒砂等矿物中<sup>[4,8-13]</sup>, 但微细粒金的赋存形式仍然存在争议。

王奎仁等<sup>[8]</sup>、Zhou 等<sup>[9]</sup>对国内几个典型卡林型金矿的金赋存状态研究表明, 金主要以微细( $< 1 \mu\text{m}$ )自然金颗粒的形式赋存于黄铁矿、毒砂等矿物的内部, 少量呈次显微可见自然金颗粒(1~2  $\mu\text{m}$ )分布于这些矿物的表面; 关于黄铁矿和毒砂中次显微金的赋存状态, 温世达<sup>[14]</sup>、叶先贤<sup>[15]</sup>、张振儒<sup>[16]</sup>等认为, 金主要

收稿日期: 2013-07-09; 改回日期: 2014-08-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40930423, 41171302)、国家自然科学基金面上项目(41372093)、成都理工大学中青年骨干教师培养计划项目、高等教育质量工程项目《矿相学》优秀教材建设(XJC1105)联合资助。

作者简介: 张燕, 女, 1987年生, 助教, 主要从事矿物学、矿床学、地球化学研究; E-mail: cdutzhangyan2013@foxmail.com。

通讯作者: 陈翠华, 女, 1972年生, 教授, 主要从事矿相学、矿床学、地球化学研究; E-mail: chencuihua@cdut.edu.cn。

呈次显微包裹体金形式; Hausen<sup>[17]</sup>、易闻<sup>[18]</sup>、陈伟等<sup>[19]</sup>认为次显微金呈类质同象形式存在, 陈尚迪等<sup>[20]</sup>认为金大部分为次显微包裹体金, 少量呈类质同象形式; Palenik等<sup>[21]</sup>、Reich等<sup>[22]</sup>认为金主要为化学结合态金(类质同象)和纳米级自然金2种赋存形式; Johan等<sup>[10]</sup>、Archart等<sup>[4]</sup>对卡林型金矿床金的赋存状态研究认为, 金以Au<sup>+</sup>的形式进入黄铁矿和毒砂的晶格中; 李九玲等<sup>[11]</sup>运用X射线光电子能谱(XPS)技术对金牙和烂泥沟卡林型金矿金的赋存状态进行了研究, 认为金以-1价(Au<sup>-</sup>)占据毒砂和含砷黄铁矿晶格[AsS]<sup>3-</sup>中S的位置而进入毒砂和含砷黄铁矿晶格中。

本研究区苗龙金-锑矿床中金的载金矿物是什么?其含金性如何?金以哪种形式存在?本文通过矿相显微镜、电子探针(EMPA)、扫描电镜(SEM)、背散射电子图像(BSE)和能谱(EDS)射线分析技术手段, 对

上述问题进行探讨, 以期为该矿床的后续研究奠定基础, 为卡林型金矿床金赋存状态研究提供借鉴。

## 1 矿床地质特征

贵州三都苗龙金-锑矿床位于中国著名的“滇黔桂”金三角区内, 大地构造位置属扬子地块江南台隆南缘—右江裂谷北缘<sup>[23]</sup>。矿床区域上自东向西出露的地层有: 前震旦系下江群、震旦系、寒武系、奥陶系下统、志留系中、上统和泥盆系等。矿区内出露地层主要为寒武系上统三都组, 次为奥陶系下统锅塘组(O<sub>1g</sub>)和同高组(O<sub>1tg</sub>)(图1<sup>[24]</sup>)。寒武系上统三都组(C<sub>3s</sub>)主要分布于矿床东部和北部, 为主要赋矿层位, 矿体主要赋存于孔隙率较大的C<sub>3s</sub><sup>5</sup>—C<sub>3s</sub><sup>7</sup>3段中, 岩性以碳酸盐岩灰岩和泥灰岩为主, 夹角砾状灰岩和泥岩。矿区西南部出露奥陶系下统锅塘

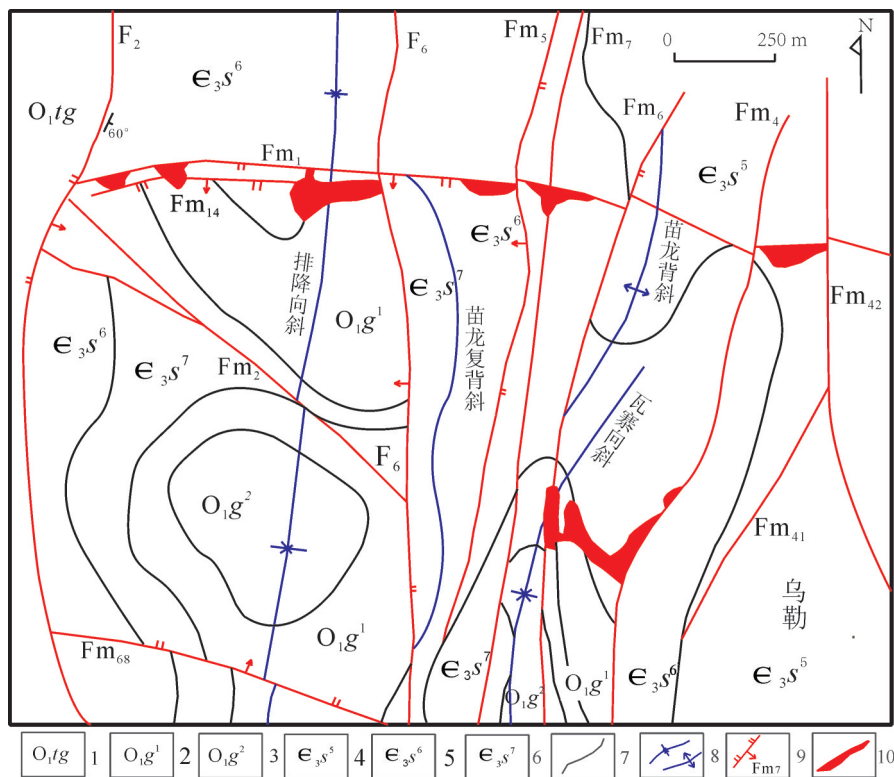


图1 苗龙金-锑矿床地质简图(据文献[24])

1—下奥陶统同高组页岩; 2—下奥陶统锅塘组下段薄层灰岩; 3—下奥陶统锅塘组上段条带灰岩; 4—上寒武统三都组五段层纹状灰岩; 5—上寒武统三都组六段灰岩; 6—上寒武统三都组七段纹层状泥灰岩; 7—地层界线; 8—背斜、向斜; 9—断层及编号; 10—金(锑)矿体

Fig.1 Sketch geological map of the Miaolong Au-Sb deposit (after reference [24])

1—Shale of Lower Ordovician Tonggao Formation; 2—Thin-bedded limestone of the lower member of Lower Ordovician Guotang Formation; 3—Banded limestone of the upper member of Lower Ordovician Guotang Formation; 4—Laminated limestone of the fifth member of Upper Cambrian Sandu Formation; 5—Limestone of the sixth member of Upper Cambrian Sandu Formation; 6—Lamellar marl of the seventh member of Upper Cambrian Sandu Formation; 7—Stratigraphic boundary; 8—Anticline and syncline; 9—Fault and its serial number; 10—Gold (antimony) orebody

组(O<sub>1g</sub>),岩性主要为灰岩;F<sub>2</sub>逆断层西盘出露奥陶系下统同高组(O<sub>1tg</sub>)<sup>①</sup>,岩性主要为页岩。矿区一带未见火成岩出露。

矿区南北向的褶皱和断裂较发育,其中近于南北向的排降向斜、苗龙复背斜、苗龙背斜、瓦寨向斜等褶皱与近南北向F<sub>2</sub>、F<sub>6</sub>、Fm<sub>5</sub>、Fm<sub>7</sub>等断裂和东西向Fm<sub>1</sub>、Fm<sub>14</sub>、北西向Fm<sub>2</sub>、Fm<sub>68</sub>、北东向Fm<sub>6</sub>、Fm<sub>4</sub>、东西向Fm<sub>1</sub>、Fm<sub>14</sub>为代表的5组断裂,构成了该矿区的构造格架(图1<sup>[24]</sup>),其中东西向Fm<sub>1</sub>、Fm<sub>14</sub>等断裂,是矿床内最主要的容矿构造。矿床矿体均严格受断裂构造控制,赋存于断层破碎带内及其近侧,矿体主要存于东西向Fm<sub>1</sub>、Fm<sub>14</sub>断裂中,北东向断层Fm<sub>4</sub>、Fm<sub>6</sub>等断裂赋存有规模较小的矿体。刘东升<sup>[25]</sup>将我国几个卡林型金矿床与美国的进行对比研究,认为苗龙金矿床矿体产出的构造部位为压扭性断裂破碎带。矿床矿体多呈透镜状、豆荚状、囊状和脉状等形态产出。矿床矿石类型主要有浸染状(图2-A、B)、条带状(图2-C)、脉状(图2-D~F)和角砾状矿石等4种,其中,浸染型矿石为该区的主要类型。

矿床矿石金属矿物主要有黄铁矿、毒砂、辉锑矿等,其次为闪锌矿、白铁矿等;脉石矿物主要有石英(玉髓)、铁白云石、方解石、水云母,其次为重晶石、萤石等。汪修经<sup>②</sup>、张元庆<sup>③</sup>等认为苗龙金矿床金属矿物中有自然金,但此次研究,矿相显微镜、电子探针显微镜下未见自然金颗粒。

根据脉体之间的穿切关系、矿石标本和室内大量光薄片矿物共生组合的交生关系,可将矿床成矿作用划分为3个期次,即沉积成岩期、热液成矿期和表生氧化期。划分沉积成岩期的主要标志为草莓状黄铁矿的出现;表生氧化期主要为黄铁矿和辉锑矿在表生条件下氧化为褐铁矿、锑华等矿物的过程。热液成矿期为矿床最主要成矿期,根据镜下矿物共生组合及交生关系,可进一步划分为早、中(主)和晚3个阶段。早阶段以石英-黄铁矿为主,黄铁矿以粗粒黄铁矿为代表,粒径主要为 $\geq 100 \mu\text{m}$ ,少量为 $10\sim 50 \mu\text{m}$ ,常呈粗粒自形粒状(如八面体、五角十二面体)分布;中(主)阶段主要有石英-黄铁矿-毒砂

(大量)-方解石等矿物生成,为成矿期的主阶段,此阶段黄铁矿呈细粒五角十二面体、细粒环带结构(图3-C、D)等分布,粒径较小,为 $< 50 \mu\text{m}$ ;晚阶段主要为石英-萤石-辉锑矿-闪锌矿-方解石等。

野外地质勘查和矿相显微镜下观察表明,苗龙金-锑矿床围岩蚀变强烈,主要为硅化、黄铁矿化、毒砂化、辉锑矿化、碳酸盐化、萤石化等,其中毒砂化、黄铁矿化等硫化物化和硅化具有典型卡林型金矿床的热液蚀变特征<sup>[26]</sup>。

## 2 样品测试分析方法

在野外系统采样和镜下观察研究的基础上,本次研究选择矿床不同成矿期次的黄铁矿、毒砂、辉锑矿进行EMPA研究,以确定矿床主要载金矿物,进而探讨金在主要载金矿物中的赋存状态。

在系统矿相显微镜研究的基础上,采用电子探针(EMPA)、扫描电镜(SEM)、背散射电子图像(BSE)和能谱(EDS)分析技术手段进行研究。所用仪器是成都理工大学四川省矿物学岩石学矿床学重点学科实验室—电子探针实验室日本岛津EMPA-1720型电子探针分析仪及油气藏地质及开发工程国家重点实验室FEI公司制造的Qunta250 FEG场发射环境扫描电子显微镜仪器(测试条件:加速电压:15 kV,束流强度:10 nA,束斑直径为 $2 \mu\text{m}$ ,分析方式:波普,分析类别为定量分析,修正方式:ZAF2,硫化物及其类似化合物分析);扫描电镜实验室FEI-Nova NanoSEM 450场发射扫描电子显微镜(美国FEI公司生产)和EDAX公司(AXE-650)电制冷能谱与电子背散射衍射(EBSD)一体化系统测试分析。测试条件:20 kV,测试温度:21℃,湿度:35% RH,分析依据:SY/T5162-1997岩石样品扫描电子显微镜分析方法。

## 3 载金矿物化学成分特征及含金性

本次研究主要分析了苗龙金-锑矿床不同成矿阶段的黄铁矿、毒砂和辉锑矿等硫化物的Fe、S、Au、As、Sb等元素的含量,如表1所示。在电子探针及

①贵州省物探局物探大队.贵州省三都县苗龙金矿详查评价报告(内部资料).1980.

②汪修经.贵州省物探局物探大队.贵州省三都县苗龙金矿地质及地球化学普查报告(内部资料).1982.

③张元庆.贵州省物探局物探大队.贵州省板其、苗龙、大厂微细粒金矿找矿地球化学特征初步研究报告(内部资料).1986.

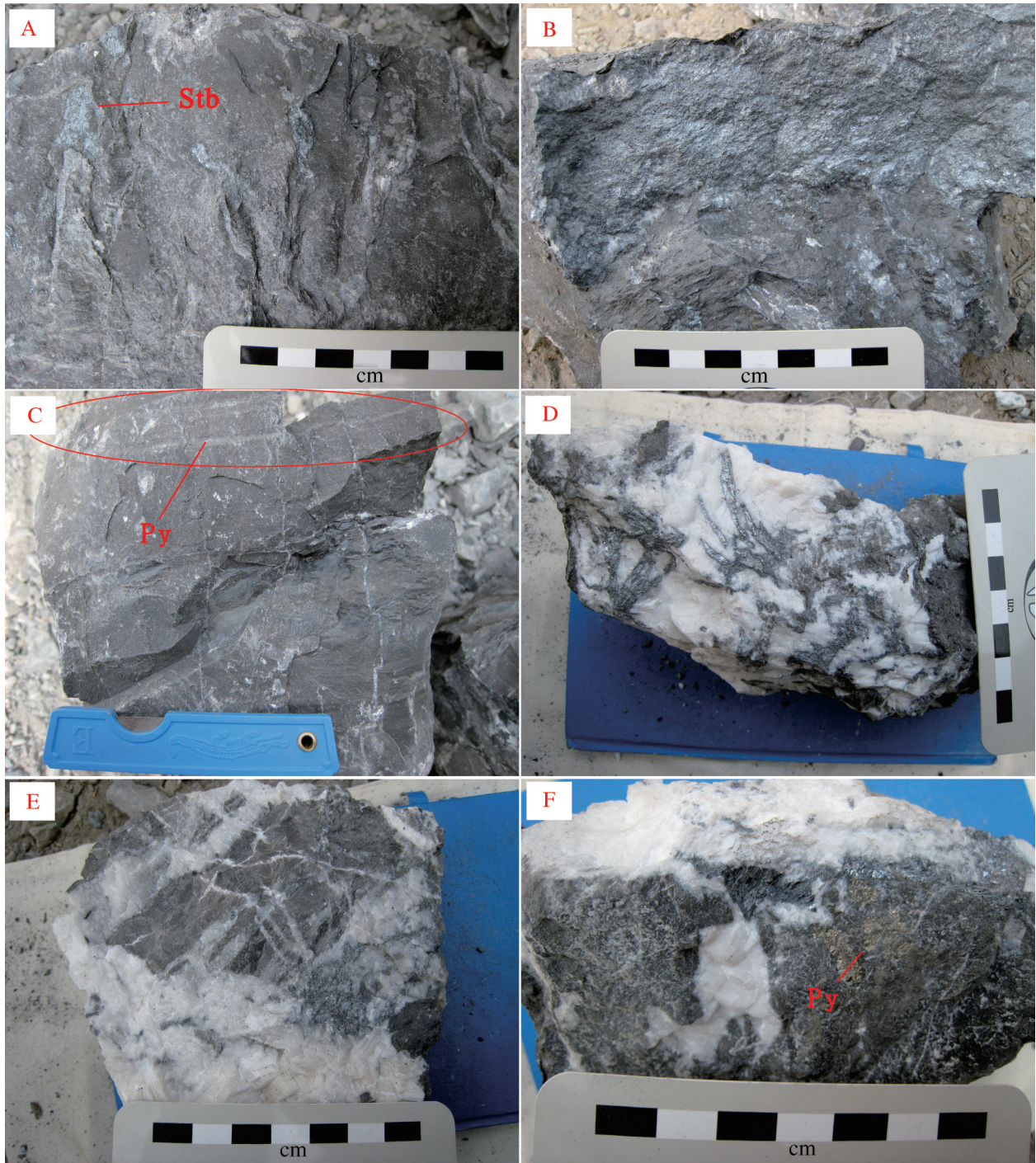


图2 苗龙金锑矿床矿石特征

A—稀疏浸染状辉锑矿矿石; B—稠密浸染型辉锑矿矿石; C—黄铁矿呈条带状(层纹状)分布于灰岩中; D—脉状矿石, 辉锑矿呈脉状充填进方解石脉中; E—脉状矿石, 方解石脉边缘可见辉锑矿; F—脉状矿石, 方解石, 萤石脉边缘可见辉锑矿脉, 黄铁矿呈团块状分布于围岩中; Stb—辉锑矿; Py—黄铁矿

Fig.2 Ore features of the Miaolong gold-antimony deposit, Guizhou

A—Sparsely disseminated stibnite ore; B—Densely disseminated stibnite ore; C—Pyrites exhibiting banded (laminar) distribution in limestone; D—Veins ores, stibnite veins filling calcite veins; E—Vein ores, with visible stibnite veins at the edge of calcite veins; F—vein ores, with visible stibnite at the edge of calcite and fluorite veins, the pyrites exhibiting lumpy distribution in surrounding rocks; Stb—Stibnite; Py—Pyrite

扫描电镜测试过程中,未见自然金颗粒。

### 3.1 沉积成岩期黄铁矿

沉积成岩期黄铁矿由草莓状黄铁矿(图3-A)组成,莓粒黄铁矿直径为5~10  $\mu\text{m}$ 。由表1可见,As含量低于检测限,Au含量较低,为 $59 \times 10^{-6}$ ,说明草莓状黄铁矿不含As和Au或含Au较低。Fe含量为45.9067%~46.8646%,平均为46.3857%;S含量为53.8600%~53.9520%,平均为53.9060%,与黄铁矿理论值(Fe: 46.55%, S: 53.45%, S/Fe原子比=2)相近,为沉积成岩期产物。徐国风<sup>[27]</sup>认为沉积成因黄铁矿的S、Fe含量与 $\text{FeS}_2$ 理论值相近。微量元素中Sb、Pb和Cu等元素含量较低或不含。

### 3.2 成矿期早阶段黄铁矿

该阶段黄铁矿以大粒—中粒为主,以自形、半自形立方体、五角十二面体为主,粒度较粗,粒径一般为 $\geq 100 \mu\text{m}$ (图3-B);呈粗粒—中粒状、浸染状广泛分布于石英或方解石中,局部可见巨晶黄铁矿。本阶段黄铁矿不具有环带结构,部分破碎构成成矿期主阶段含砷环带黄铁矿的核心<sup>[28]</sup>。

由表1可见,该阶段黄铁矿样品中,As、Au含量均较低,为0.152%~0.234%,平均为0.205%;Au含量为 $540 \times 10^{-6}$ ~ $560 \times 10^{-6}$ ,平均为 $275 \times 10^{-6}$ ,As、Au含量均较成岩期高,表明有金矿化现象;Fe含量为45.5710%~46.4930%,平均为45.8488%;S含量为52.5740%~54.0125%,平均为53.3191%,Fe含量较黄铁矿理论值具有弱亏损特点,S含量和黄铁矿理论值相近。其他微量元素中,Co含量0.053%~0.114%,平均为0.0785%;Pb含量0.0447%~0.127%,平均为0.0864%;Sb元素只有一个数据高于检测限,为0.0050%。其他元素只有较少数据高于检测限。

### 3.3 成矿期主阶段黄铁矿

该阶段为多金属硫化物组合阶段,细分为 $S_1$ 、 $S_2$ 亚阶段。 $S_1$ 亚阶段以含砷环带黄铁矿(图3-C)为主,少量无环带黄铁矿,含砷环带黄铁矿其核心多为早阶段形成的黄铁矿碎块<sup>[28]</sup>。以自形—半自形五角十二面体为主,粒径为 $\leq 50 \mu\text{m}$ ,以10~20  $\mu\text{m}$ 为主,偶见有环带连晶(图3-D),呈浸染状分布于石英、方解石脉或裂隙中。针对环带黄铁矿由核心往外按核心—中间—外环或核心—外环进行打点测试。 $S_2$ 阶段以毒砂大量发育为特征。局部可见毒砂从外围交代黄铁矿(图3-E)。毒砂呈放射柱状集合

体(图3-F)、菱形(图3-G)或针柱状产出,粒度一般10~50  $\mu\text{m}$ ;可与黄铁矿、辉锑矿等共生,或交代黄铁矿,或被辉锑矿交代或包裹,可推测生成顺序为黄铁矿—毒砂—辉锑矿(少量)。

#### 3.3.1 $S_1$ 亚阶段:环带黄铁矿

核心:由表1可见,环带黄铁矿核心大多数Au含量低于检测限,只有少量高于检测限,As含量为0.0024%~0.5297%,平均为0.0964%,表明不含砷或砷含量较低;Fe含量为44.4500%~45.7660%,平均为45.3050%;Au含量除了有一个值低于检测限,其余均高于检测限,但含量较低。Au含量为 $80 \times 10^{-6}$ ~ $550 \times 10^{-6}$ ,平均为 $241 \times 10^{-6}$ ,与成矿期早阶段黄铁矿含金性类似,表明有金矿化现象。S含量为52.42%~54.125%,平均为53.4049%,Fe含量较黄铁矿理论值具有弱亏损特点,S含量和黄铁矿理论值相近,与成矿期早阶段黄铁矿具有类似特征,说明环带黄铁矿核心由热液成因的早期黄铁矿组成<sup>[28,29]</sup>。微量元素中,Hg含量为0.0160%~0.0940%,平均为0.0416%、Co含量0.0160%~0.138%,平均为0.0436%;Pb含量0.0210%~0.1306%,平均为0.0706%;Sb等元素含量较低。

中间环—外环:环带黄铁矿中间环带(少数颗粒有)和外环,As含量较高,As含量为0.1961%~7.8970%,平均为1.4668%;Au含量为 $40 \times 10^{-6}$ ~ $905 \times 10^{-6}$ ,平均为 $429 \times 10^{-6}$ ,较早阶段和环带黄铁矿核心高。说明金矿化进一步加强。Fe含量为43.5730%~45.7635%,平均为44.6513%;S含量为47.7060%~53.7283%,平均为52.0526%,与黄铁矿理论值相比,具有富砷亏损硫特点,As含量且较成矿期早阶段和主阶段环带黄铁矿核心高,而S、Fe含量有降低趋势。

微量元素中,Hg、Pb、和Sb元素含量大多数均高于检测限,Hg含量为0.0090%~0.6390%,平均为0.0903%;Pb含量0.0540%~0.319%,平均为0.1288%;Sb含量为0.0100%~0.035%,平均为0.0233%;其他元素含量较低或只有较少数据高于检测限。

#### 3.3.2 $S_2$ 亚阶段:毒砂

由表1可以看出,毒砂中几乎均测出Au含量,且较高,Au含量为 $230 \times 10^{-6}$ ~ $1400 \times 10^{-6}$ ,平均为 $643 \times 10^{-6}$ ;Fe含量为32.467%~35.708%,平均为34.052%;S含量为21.014%~26.84%,平均为23.14%;As含量为38.495%~44.734%,平均为41.856%,较理论值具有富硫亏砷的特点,这与郑杰<sup>[30]</sup>、张文兰<sup>[31]</sup>、艾国

表 1 贵州苗龙金-锑矿床黄铁矿、毒砂和辉锑矿电子探针分析结果(% , Au 单位为 10<sup>-6</sup>)  
Table 1 EMPA data of pyrite, arsenopyrite and antimony in the Miaolong gold-antimony deposit

成矿期及成矿阶段	样品编号	样品描述	Au	As	Fe	S	Sb	Se	Hg	Co	Ag	Cu	Zn	Pb	总量
成岩期	ML-8F	草莓状	59	/	45.9067	53.8600	/	/	0.1280	0.0118	0.0118	/	0.0010	/	/
		黄铁矿 <sup>*</sup>	/	/	46.8646	53.9520	/	/	0.0632	/	/	/	/	/	0.0074
成矿期	ML-14	粗粒	560	0.2130	45.5760	52.5740	0.0050	0.0140	0.0670	0.0860	0.0090	/	/	/	0.0800
		黄铁矿 <sup>*</sup>	540	0.2340	45.7550	53.0010	/	0.0390	0.0110	0.0610	/	/	/	0.0460	0.0940
成矿期	ML-8F	黄铁矿 <sup>*</sup>	/	0.2213	45.5710	54.0125	/	0.0042	/	0.0530	0.0010	0.0603	/	/	0.0447
		黄铁矿 <sup>*</sup>	/	0.1520	46.4930	53.6890	/	/	0.0180	0.1140	/	/	/	/	0.1270
成矿期	ML-14-1	核心	550	0.3290	45.7659	53.3437	0.0509	0.0083	0.0208	0.1380	/	/	0.0924	0.0457	0.1214
		外环	901	6.0969	44.5466	49.0000	/	0.0212	0.0000	0.0594	/	/	0.0583	/	0.0976
主阶段 S <sub>1</sub> 亚阶段	ML-4	核心	/	0.4181	45.4410	53.7201	0.0392	/	0.0350	0.0474	/	0.0361	0.0381	0.0824	0.09700
		外环	905	0.5297	45.4346	53.7283	/	0.0478	/	0.0520	0.0146	/	/	/	0.1851
成矿期	ML-14-2	外环	490	0.3110	44.8400	53.2280	0.0200	0.0280	/	0.0750	0.0090	0.0300	/	/	0.1280
		核心	80	0.0024	45.3800	53.3400	/	0.0160	0.0330	0.0160	0.0030	0.0600	0.0030	0.0030	0.2550
成矿期	ML-9F-1	中间	350	0.4630	44.4700	52.8600	0.0310	0.0280	0.0720	0.0350	0.0070	0.0130	0.0040	0.0830	0.09700
		外环	360	0.3520	44.6400	52.5900	0.0340	0.0480	0.0620	0.0450	0.0070	0.0120	0.0080	0.0080	0.0750
成矿期	ML-8F-1	外环	80	0.4370	44.7600	51.8200	0.0100	0.0340	0.0090	0.0080	/	0.0900	/	/	0.3190
		核心	/	/	44.4700	53.0700	/	0.0120	0.0160	0.0500	0.0030	0.0400	0.0030	0.0030	0.0850
成矿期	ML-8F-2	中间	80	0.2720	44.3400	52.8000	0.0140	0.0040	0.0220	0.0160	0.0010	0.0400	0.0020	0.1100	0.0850
		外环	40	0.3320	44.3400	52.9900	/	0.0110	0.0110	0.0150	/	0.0100	/	0.0810	0.0810
成矿期	ML-5-1	外环	190	0.6880	43.6100	52.6000	0.0230	0.0270	0.0430	0.0290	0.0100	0.0800	0.0030	0.1020	0.1130
		核心	300	/	44.6200	52.4200	/	0.0320	0.0940	0.0370	0.0210	0.0210	0.0100	0.0010	0.1306
成矿期	ML-5-2	外环	470	0.6680	44.8800	52.2700	0.0270	0.0190	0.0500	0.0250	0.0110	0.0140	/	0.1320	0.1320
		核心	630	0.4990	43.8300	52.3100	0.0350	0.0270	0.0250	0.0230	0.0040	0.0700	/	0.2210	0.2210
成矿期	ML-5-1	中间	270	/	44.4500	54.1200	/	0.0270	0.0430	0.0380	0.0040	0.0900	/	0.0290	0.0290
		核心	130	/	45.0900	52.6900	0.0140	0.0080	0.0370	0.0170	0.0020	0.0200	/	0.0210	0.0210
成矿期	ML-5-1	外环	690	0.5650	44.3700	52.5500	0.0190	0.0320	0.6390	0.0320	0.0120	0.0150	0.0010	0.0970	0.0970
		核心	/	0.0067	44.6400	53.4800	/	0.0170	0.0350	0.0180	0.0070	0.0400	0.0010	0.0680	0.0680
成矿期	ML-5-2	外环	260	0.4490	44.8300	52.3200	/	0.0380	0.0090	0.0190	0.0020	0.0100	/	0.1180	0.1180
		核心	660	0.3130	44.6500	51.5400	0.0200	0.0590	0.0510	0.0260	0.0110	/	0.0040	0.0540	0.0540
成矿期	ML-5-2	核心	190	/	44.8900	53.4600	/	0.0310	0.0610	0.0310	0.0170	/	0.2430	0.2430	

注: “/”为低于检测限值。

续表 1

成矿期及成矿阶段	样品编号	样品描述	Au	As	Fe	S	Sb	Se	Hg	Co	Ni	Ag	Cu	Zn	Pb	Bi	总量	
成矿期 主阶段 S <sub>2</sub> 亚阶段 黄铁矿	ML-9F-1	无环带	150	6.73	44.419	48.591	0.042	0.01	0.038	0.036	/	/	0.112	0.037	0.151	/	100.183	
	ML-9F-2	黄铁矿	210	0.462	45.581	53.381	/	/	0.012	0.087	/	/	/	0.049	0.164	/	99.757	
	ML-8-1		340	7.897	43.573	47.706	0.083	0.028	/	0.024	/	/	0.172	/	0.046	/	99.563	
	ML-8-2		846	0.1961	45.7634	53.7133	0.0093	/	0.0052	0	/	0.0289	0.0908	0.033	0.0464	/	99.97	
	ML-9F-3		500	0.608	45.497	53.002	0.048	/	0	0.048	/	/	0.026	0.019	0.178	/	99.476	
成矿期 主阶段 S <sub>2</sub> 亚阶段	ML-5-1	毒砂	/	42.879	33.369	21.522	0.029	0.26	/	/	/	/	/	0.01	0.079	/	98.148	
	ML-5-2		840	41.941	33.729	23.344	0.037	0.2	0.009	0.093	/	/	0.119	0.123	/	/	99.68	
	ML-5-3		490	41.317	34.611	23.355	0.15	0.228	/	0.033	/	/	0.038	/	/	/	99.78	
	ML-5-3		1400	42.64	33.945	22.843	0.076	0.265	0.033	0.005	/	/	0.031	/	/	/	99.98	
	ML-8-1		440	40.63	33.62	24.995	/	0.235	0.056	0.076	0.03	/	0.031	0.04	0.023	/	99.78	
	ML-8-2		830	40.75	34.413	24.193	0.019	0.24	/	0.039	0.012	0.001	/	/	0.133	/	99.88	
	ML-8-3		/	44.734	33.88	21.014	/	0.244	0.073	0.029	0.004	0.011	/	/	/	/	99.99	
	ML-9F-1		230	39.293	35.015	25.031	0.047	/	0.062	0.063	/	/	/	0.019	0.002	/	99.554	
	ML-9F-2		470	38.495	35.708	23.775	0.157	/	/	0.05	/	/	0.041	/	0.041	/	/	98.315
	ML-12-1		790	43.354	33.96	21.298	0.35	0.151	/	0.03	0.05	/	0.141	0.064	0.102	/	/	99.58
	ML-12-2		300	44.543	32.467	22.386	0.118	0.146	/	0.071	/	0.024	0.04	0.034	0.009	/	/	99.87
	ML-12-3		/	43.784	34.469	21.213	0.187	0.272	0.065	0.048	/	/	0.063	/	/	/	/	100.1
	ML-14-1		/	39.768	33.797	26.384	/	/	0.034	/	/	/	/	/	/	0.036	/	100.02
	ML-14-2		/	41.853	33.74	22.522	0.048	/	/	0.038	/	0.002	0.024	/	0	/	/	98.226
成矿期 晚阶段	ML-4-1	辉锑矿	/	1.37	0.021	27.314	70.936	0.119	0.02	/	0.022	/	0.005	0.024	0.137	/	99.97	
	ML-4-2		/	1.374	0.01	27.108	70.66	0.059	0.087	/	0.06	/	0.163	/	0.149	/	99.67	
	ML-9F-1		/	1.49	/	26.9	71.014	0.233	/	/	0.06	/	0.111	0.057	0.103	/	99.97	
	ML-9F-2		/	1.269	0.027	26.603	69.523	0.176	/	0.032	0.007	0.002	0.072	/	0.091	/	97.803	
	ML-14-1		/	1.366	/	27.297	70.755	0.014	0.054	/	0.039	0.009	0.043	0.145	0.15	/	99.872	
	ML-14-2		/	1.391	0.024	27.04	71.116	0.045	0.033	0.008	0.034	0.014	0.022	/	0.065	/	99.793	
	ML-5-1		1050	1.521	0.539	26.289	71.071	0.147	0.153	/	/	0.011	/	/	0.03	/	/	99.87
ML-5-2		710	1.316	/	26.241	69.643	0.149	0.164	/	0.05	/	0.086	/	0.101	/	/	97.821	
ML-5-3		370	1.367	/	26.941	69.664	0.288	0.068	/	0.018	/	0.114	/	0.158	/	/	98.654	

注：“/”为低于检测限值。

栋<sup>[32]</sup>、刘英俊<sup>[33]</sup>等研究的毒砂特点类似,具有低温热液毒砂的矿物特征,可作为含金毒砂表现特征。

微量元素中, Bi 值均低于检测限, Ni、Ag、Hg、Pb 和 Zn 元素只有少量数据在检测限之上, 而 Au、Sb、Co 和 Cu 绝大多数值高于检测限。Sb、Co、Se 和 Cu 等元素含量变化范围和平均值分别为 0.019%~0.50%, 0.087%; 0.146%~0.272%, 0.160%; 0.024%~0.141%, 0.038%。

### 3.4 成矿期晚阶段辉锑矿

在金-锑矿床中, 辉锑矿( $Sb_2S_3$ )是金的载体矿物之一, 尤其是在湖南前寒武系锑金共生的矿床中, 辉锑矿是金的主要载体矿物<sup>[34]</sup>。本区辉锑矿主要在成矿期晚阶段生成, 少量于主阶段生成。主阶段辉锑矿主要呈他形粒状、显微粒状或致密块状集合体或放射状产出; 晚阶段辉锑矿多呈半自形板状、柱状及集合体等, 其结晶度明显好于主阶段辉锑矿。辉锑矿聚片双晶(图 3-H)发育, 由于受后期构造应力作用, 晶体弯曲或扭折呈压力双晶等。

由表 2 可以看出, 辉锑矿所测点中, 只有 3 个点测出有 Au, Au 含量较低, 平均为  $237 \times 10^{-6}$ 。As 含量较高, 为 1.2690%~1.5210%, 平均为 1.3850%。辉锑矿 As 含量较高, 这与辉锑矿交代毒砂或包裹毒砂相关。S 含量为 26.2410%~27.314%, 平均为 26.8590%; Sb 含量为 69.5230%~71.1160%, 平均为 70.4870%。

微量元素中, Co、Ag、Zn、Fe 等元素含量较低, 大多数均未检测出。Pb、Cu 和 Zn 元素只有少数部分在检测限之上, 而 Au、Co、Se 和 Cu 绝大多数值高于检测限。Co、Se 和 Cu 等元素含量变化范围和平均值分别为 0.0050%~0.0930%, 0.0410%; 0.1460%~0.272%, 0.1600%; 0.0240%~0.1410%, 0.0380%。

综上载金矿物化学成分特点, 可见: 成岩沉积期草莓状黄铁矿含砷较低或不含, 金含量较低或不含, Au 含量为  $59 \times 10^{-6}$ , Sb、Pb 等元素含量较低或不含; 热液成矿期早阶段黄铁矿含砷低, 平均为 0.2050%, Au 含量平均为  $275 \times 10^{-6}$ , Sb、Pb 等元素含量较低; 主阶段 S<sub>1</sub> 亚阶段环带黄铁矿内核 As 和 Au 含量均较低, As、Au 平均含量分别为 0.0964%、 $241 \times 10^{-6}$ ; 黄铁矿外环 As 和 Au 明显增加, As 含量平均为 1.4668%, Au 含量为  $40\% \sim 905 \times 10^{-6}$ , 平均为  $429 \times 10^{-6}$ , 随着 As 含量增加, 金矿化进一步加强。说明主阶段环带黄铁矿外环含金性较好。Sb、Pb 等元素含量较

成岩期和成矿早阶段高; S<sub>2</sub> 亚阶段毒砂 Au 含量为  $230\% \sim 1400 \times 10^{-6}$ , 平均为  $643 \times 10^{-6}$ , Sb、Pb 等元素含量达较高; 晚阶段辉锑矿 Au 含量平均为  $237 \times 10^{-6}$ 。

薛传东等<sup>[35]</sup>通过对老王寨金矿研究, 认为细粒状黄铁矿以及胶状、偏胶状黄铁矿含金量较高。国内外较多学者<sup>[4, 36-39]</sup>认为含砷硫化物较含砷极低矿物含金性好。张复新<sup>[40]</sup>通过对秦岭微细浸染型层控锑-金矿床研究认为热液成矿期中(主)阶段的产物含砷黄铁矿和毒砂是最主要的载金矿物。

本区成岩沉积期的草莓状黄铁矿、成矿期早阶段黄铁矿和热液成矿期晚阶段辉锑矿含金性较成矿期主阶段 S<sub>1</sub> 亚阶段黄铁矿、S<sub>2</sub> 亚阶段毒砂的含金性差, 说明本区主要载金矿物为成矿期主阶段 S<sub>1</sub> 亚阶段含砷黄铁矿和 S<sub>2</sub> 亚阶段毒砂。

成岩沉积期黄铁矿不含砷, 锑和金含量较低, 成矿早阶段砷、锑和金含量较低, 富 Co、Pb、Hg 元素; 成矿主阶段 S<sub>1</sub> 亚阶段环带黄铁矿核心和成矿早阶段黄铁矿类似, 外环砷、金含量较高, 同时富 Sb、Pb、Hg 等元素含量亦较高; S<sub>2</sub> 亚阶段毒砂富 Sb、Cu 等元素; 成矿晚阶段 Sb 形成辉锑矿, 砷、金含量较低, 富 Cu 和 Se 等元素。

Au 含量在成岩沉积期—成矿早阶段—成矿主阶段—晚阶段中呈低或不含→低→高→低的特点分布。As 分布特点与金类似, 而 Sb 含量呈低或不含→低→高→高特点。环带黄铁矿中, Au、Sb 含量随着 As 的含量从核心到外环呈增加趋势(图 4)。

不同成矿阶段的硫化物, 随成矿过程中热液的改造地质作用, 显示了继承性和阶段性的演化特征<sup>[38]</sup>。

这可以推测解释为: 沉积成岩期黄铁矿所含极微量砷、锑、金, 致使富矿岩系具有含易释放金的矿源层意义<sup>[41]</sup>。成矿期成矿元素含量普遍增高, 但矿化元素沉淀富集的高峰期不同。早—中(主)矿化阶段以金-砷沉淀为主, 形成含金性好的砷硫化物型矿石, 晚期矿化阶段以锑沉淀为主, 形成含金性极差的辉锑矿矿石。

## 4 载金矿物中金的赋存状态

### 4.1 黄铁矿中金的赋存状态

#### 4.1.1 点分析

金呈“不可见金”形式存在是卡林型金矿的一大特点。但是否存在不可见金, 若存在, 是以显微



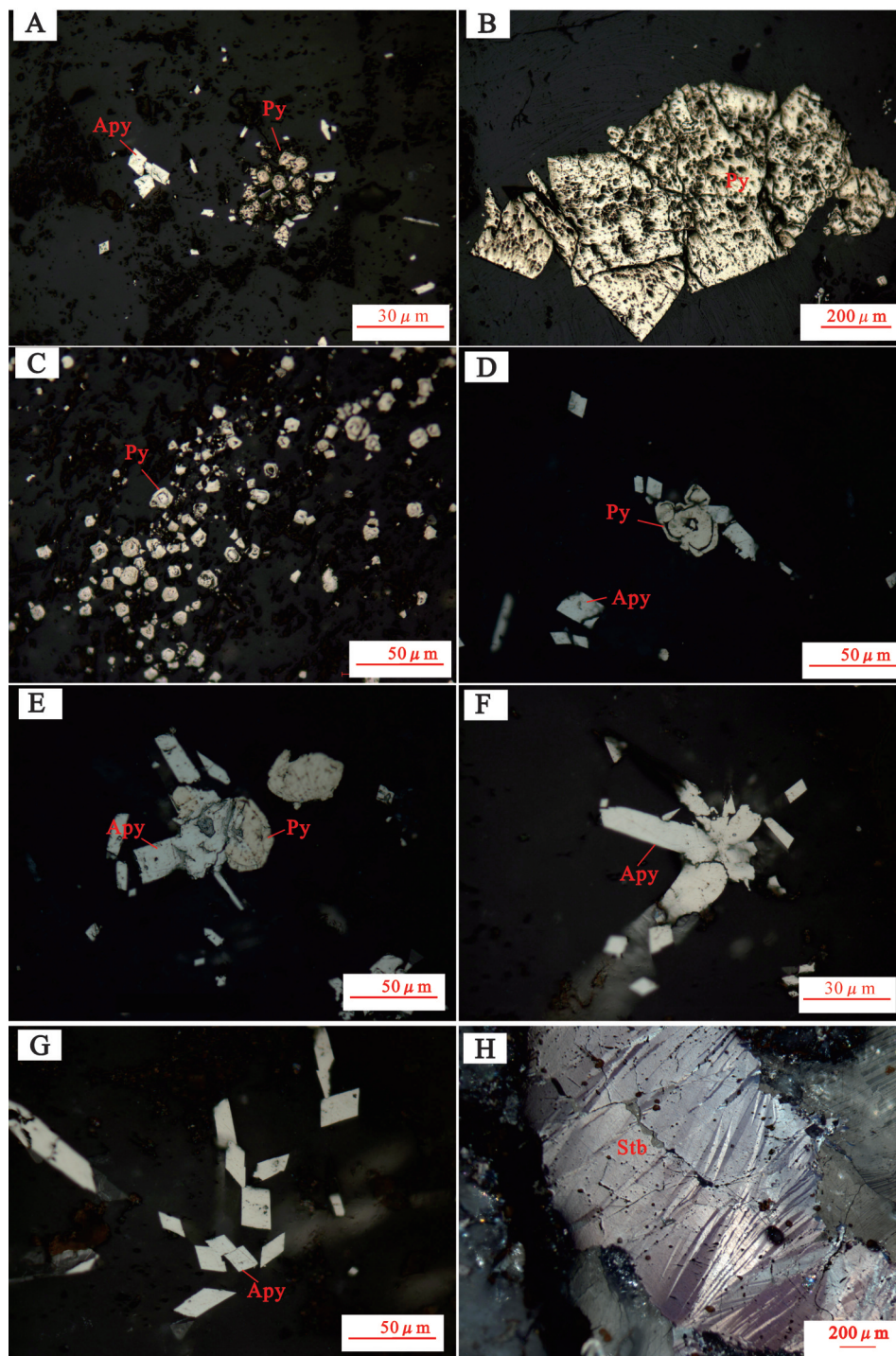


图3 贵州省苗龙金-锑矿床显微结构特征

A—成岩期草莓状黄铁矿；B—热液成矿期早阶段聚晶黄铁矿；C—热液成矿期主阶段环带黄铁矿；D—黄铁矿连晶，依稀可见黄铁矿环带，毒砂交代黄铁矿；E—黄铁矿-毒砂集合体，毒砂交代黄铁矿；F—放射柱状毒砂集合体；G—细小菱形毒砂；H—辉锑矿内部的聚片双晶，可见受力作用形成的压力双晶；Py—黄铁矿；Apy—毒砂；Stb—辉锑矿

Fig.3 Characteristics of ores in the Miaolong gold-antimony deposit, Guizhou

A—Strawberry pyrite of the diagenetic stage; B—Polycrystalline pyrite of the early stage of the hydrothermal ore-forming period; C—Zonal pyrite of the main stage of the hydrothermal ore-forming period; D—Pyrite crystal stock, faintly visible zonation of pyrite, which is replaced by arsenopyrite; E—Pyrite-arsenopyrite aggregates, pyrite is replaced by arsenopyrite; F—Radial arsenopyrite aggregates; G—Small diamond arsenopyrite; H—Polysynthetic twin of pyrite, with visible pressure twin crystal formed by the force; Py—Pyrite; Apy—Arsenopyrite; Stb—Stibnite

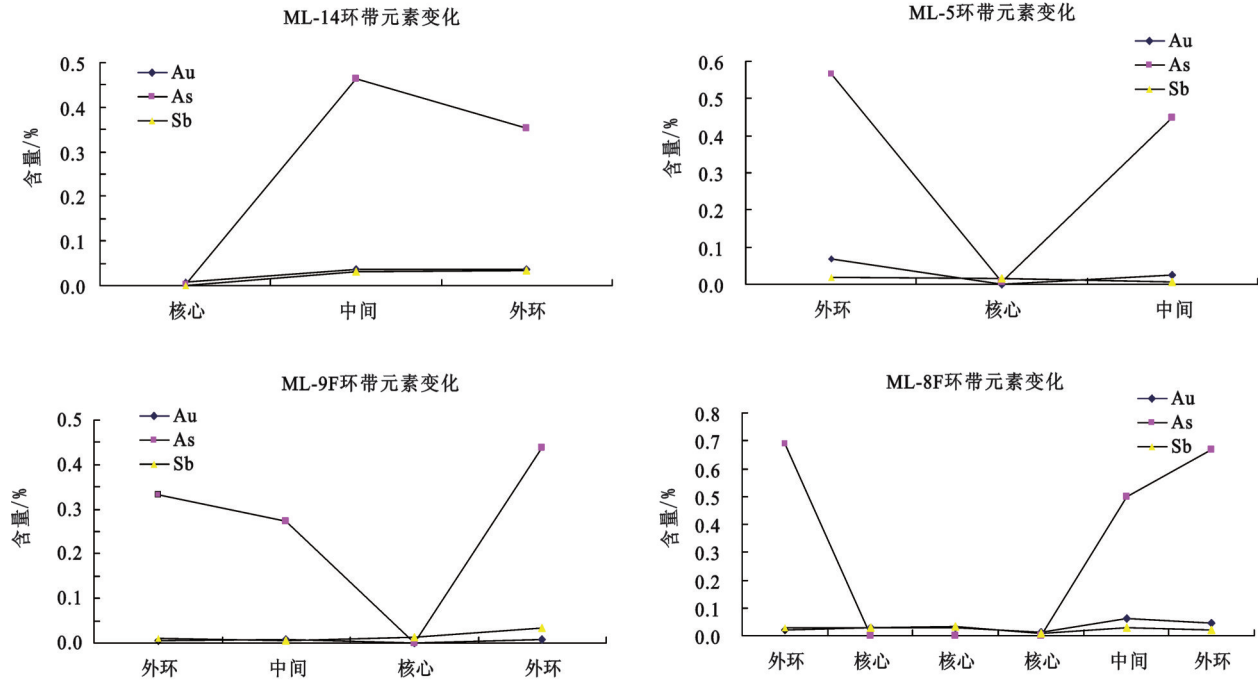


图4 环带黄铁矿 Au-As-Sb关系图

Fig. 4 Zonal pyrite Au-As-Sb plot

或超显微颗粒金形式还是以晶格金(类质同像)形式存在呢?苏欣栋<sup>[42]</sup>对我国贵州板其、苗龙等微细浸染型金矿床载体矿物中金的赋存状态研究表明,金主要以次显微金、类质同象金和胶体吸附金3种形式存在于黄铁矿、毒砂中。张高民<sup>[43]</sup>认为苗龙金矿床矿石中金矿物呈 $<2\ \mu\text{m}$ 嵌布于载体矿物毒砂和黄铁矿中。

Reich等(2005)<sup>[22]</sup>运用高分辨率分析和多种光谱技术的研究,对美国几个卡林型金矿床含砷黄铁矿中金的赋存状态进行研究,发现Au与As呈楔形分布,确定了Au在含砷黄铁矿中的溶解度极限,即 $C_{\text{Au}}=0.02C_{\text{As}}+4\times 10^{-5}$ 。在 $\log\text{Au}-\log\text{As}$ 图中,位于溶解度限制线上方区域,黄铁矿中的金则出现为纳米级自然金颗粒( $\text{Au}^0$ ),位于溶解度限制线下方的楔形区,金主要以不可见固溶体金( $\text{Au}^+$ )形式存在于黄铁矿中。

将本研究区不同成矿阶段的黄铁矿样品数据,通过投点得出Au-As关系图(图5),分析数据分布于金溶解度限制线两侧。沉积成岩期草莓状黄铁矿Au含量低于检测线,故在图中未见投点。成矿

期早阶段的粗粒低砷黄铁矿和成矿期主阶段 $S_1$ 阶段环带黄铁矿核心数据投在溶解度限制线的上部,反映热液早阶段低砷黄铁矿中的Au主要以纳米级自然金形式存在。主成矿阶段 $S_1$ 和 $S_2$ 亚阶段的微细粒含砷黄铁矿和黄铁矿-毒砂集合体中的黄铁矿数据则落于金溶解度限制线两侧,反映主阶段含砷黄铁矿中Au可能以纳米级自然金颗粒 $\text{Au}^0$ 的形式和不可见金固溶体( $\text{Au}^+$ )形式存在。

毛世东等<sup>[28]</sup>对甘肃阳山金矿床不同成矿期不同阶段的黄铁矿研究得出:成矿期早阶段黄铁矿中金呈纳米级自然金形式存在;成矿期主阶段金可能以不可见金固溶体( $\text{Au}^+$ )(类质同象)形式和纳米级自然金颗粒存在。这特征与本研究区金矿床黄铁矿中金的赋存状态特点类似。

#### 4.1.2 含砷黄铁矿元素面扫描分析

在电子探针点分析的基础上,选择有代表性的含砷环带黄铁矿进行了Fe、S、As、Au元素的扫描分析,其结果见图5。

可以看出含砷黄铁矿具有明显的环带结构(图6),由图6可见,Au、As元素具有暗色的核心和高亮

的外环(图6-D、E)。Au元素具有暗色的核心和高亮的外环,S元素亦具有明显的环带结构(图6-C),具有高亮的核心,次亮的外环,以及暗色的中间环带。Fe元素依稀可见环带,但对比度要明显低于S元素图。上述特征与点分析的结果吻合,即由核心到中环至外环,As由低至高;S、Fe由高至低。As元素总体上与Au具有正消长的对应关系,而与S、Fe则具有负消长的对应关系(图6-B、E),可推测As可能替代S进入含砷黄铁矿的结构。Au元素图中,含As环带中的Au分布相对比较均匀,没有明显的Au富集区,推测Au可能主要以化学结合态金(类质同象)进入含砷黄铁矿的结构,此特征与点分析中,金以不可见固溶体金( $Au^+$ )形式存在相一致。

刘建中等<sup>[44]</sup>、张弘毅等<sup>[26]</sup>对贵州水银洞金矿含砷黄铁矿研究中,发现Au具有比较明显的环带元素图,Au以化学结合态金(类质同象)进入含砷黄铁矿晶格。郑若惠<sup>[45]</sup>等认为金矿床黄铁矿中Au面扫描中,金则以固溶体金形式存在。本区面扫描结果与之一致。

综合对黄铁矿的点分析和面扫描分析结果,推断

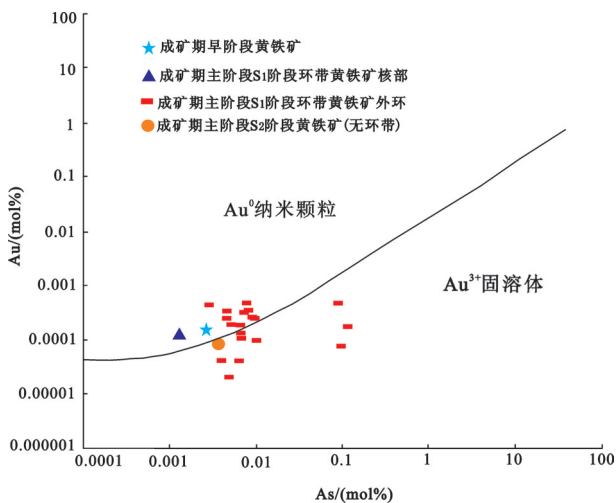


图5 贵州苗龙金-锑矿床不同成矿阶段黄铁矿 Au-As 关系图(底图据[21])

Fig.5 Au-As plot of pyrite and arsenopyrite of different stages from the Miaolong gold-antimony deposit (base map after reference [21])

金可能主要以固溶体 $Au^+$ (类质同象)的形式存在。

#### 4.2 毒砂中金的赋存状态

孙际茂<sup>[46]</sup>、鲍振襄<sup>[47]</sup>等在矿相显微镜下观察和利用扫描电镜X射线扫描,均未发现贵州三都金矿床独立金矿物的富集区。汪修经<sup>①</sup>、张元庆<sup>②</sup>等认为苗龙金矿床金主要以显微自然金、显微次一圆粒状包裹体金形式、固溶体金形式等形式分布,其中显微自然金主要分布于石英粒间;包裹体金主要分布于黄铁矿和毒砂中;固溶体金主要分布于放射粒状结构毒砂集合体、显微品质条带毒砂中;毒砂中金的存在形式,可能以固溶体形式存在。

本区通过磨制光片及探针片在矿相显微镜下和高倍扫描电镜扫描和电子探针成分分析,均未在毒砂中发现金矿物的富集区。可见金在毒砂中的质点不会大于 $0.05 \mu m(n \times 100 \text{ \AA})$ <sup>[46,47]</sup>。

通过电子探针分析及背散射图像(图7)分析发现,毒砂具有明亮边缘、暗色核心特点。通过电子探针点分析,亮边缘Au含量为 $830 \times 10^{-6}$ ,暗核心Au含量为 $440 \times 10^{-6}$ ,差别并不大,边缘金含量并没有很高,含量相当于微量元素类质同象的含量范围,不太可能以“包裹金”存在<sup>[47]</sup>。因此,出现边缘较核心亮原因可能为毒砂内部结构所致。胡文宣<sup>[48]</sup>对湖南黄金洞含金毒砂中金的赋存状态研究,亦发现边缘较核心亮,边缘金含量为0.12%,核心金含量为0.05%,认为金可能呈类质同象(固溶体)形式进入毒砂晶格,本区与其类似,故认为金可能呈类质同象(固溶体)进入毒砂晶格中。这也与前人认为金呈化学态(类质同象)分布于毒砂中的观点一致<sup>①②</sup><sup>[46,47]</sup>。

### 5 含砷黄铁矿富集金的机制

金在环带黄铁矿中是如何富集、如何替代其他元素,目前尚有争议。Tarnocai<sup>[49]</sup>和Cabri<sup>[50]</sup>等认为固溶体形式的金在砷黄铁矿中以 $Au^+$ 的形式替代 $Fe^{2+}$ 。Simon et al.<sup>[38]</sup>通过对Twin Creek金矿中含砷黄铁矿研究认为Au以 $Au^0$ 和 $Au^+$ 2种形式存在于黄铁矿中。

Wilder和Seward<sup>[51]</sup>等通过实验研究发现,四方硫铁矿表面吸附 $Au^0$ (纳米级金颗粒),故提出早期黄铁矿晶核是类似四方硫铁矿的单硫化物时(如

①汪修经. 贵州省物探局物探大队. 贵州省三都县苗龙金矿地质及地球化学普查报告(内部资料). 1982.

②张元庆. 贵州省物探局物探大队. 贵州省板其、苗龙、大厂微细粒金矿找矿地球化学特征初步研究报告(内部资料). 1986.

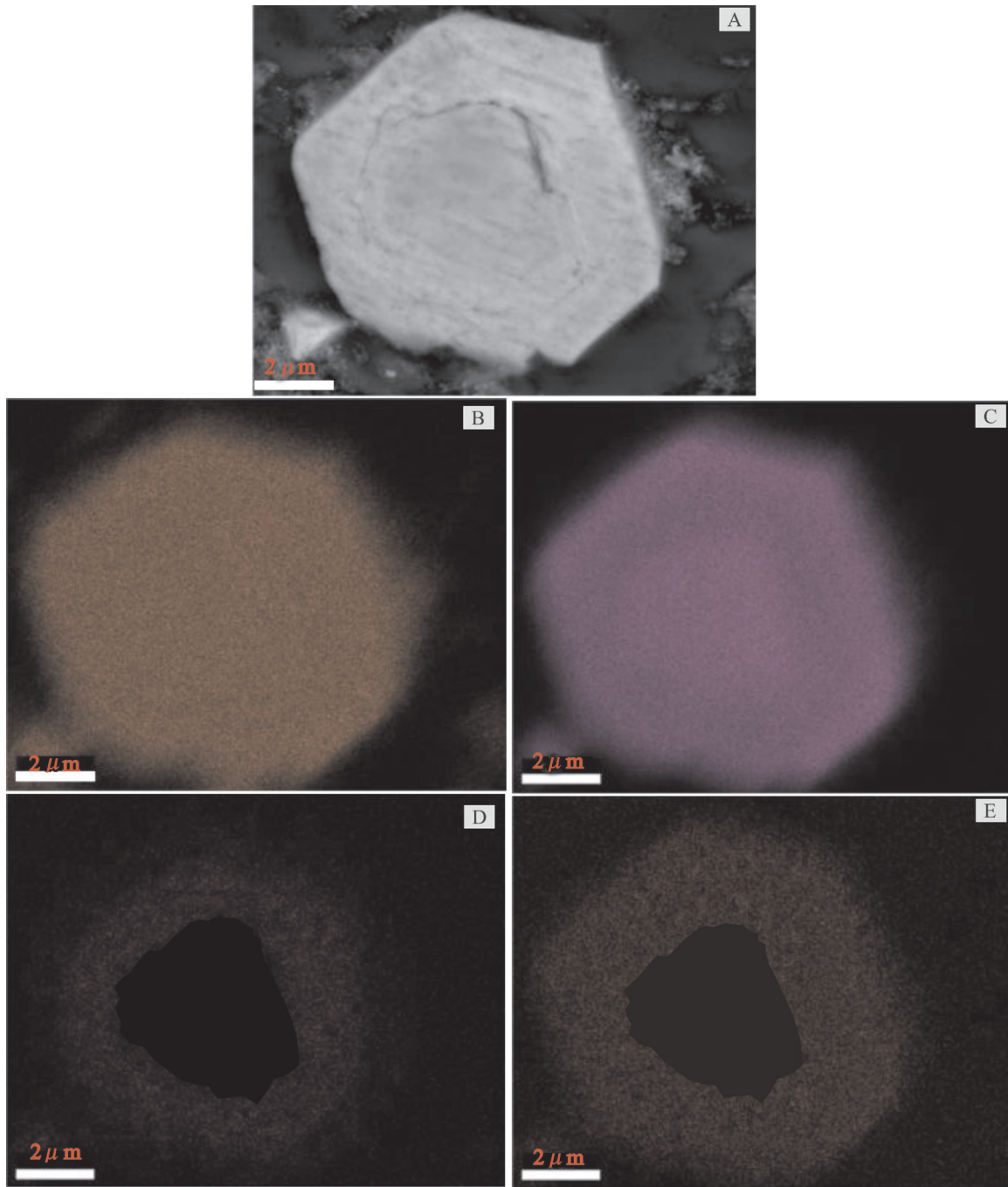


图6 含砷环带黄铁矿电子探针背散射BSE电子图像(A)和Fe(B)、S(C)、Au(D)、As(E)元素的面扫描  
Fig.6 BSE images and elemental distribution of As, Au, Fe and S of arsenian pyrite

FeS), 黄铁矿表面吸附纳米级金颗粒  $\text{Au}^0$ 。

本区苗龙金-锑矿床含砷黄铁矿富集金的机制可以推测为: 早阶段的物理化学条件相对稳定, 温度较高, 黄铁矿等矿物的结晶较为缓慢, 以自形一半自形粗粒黄铁矿或黄铁矿巨晶为特征, 这种温度相对高的缓慢结晶条件和过程使黄铁矿晶核为类

似四方硫铁矿的单硫化物的可能性增大<sup>[38]</sup>, 导致黄铁矿表面倾向于纳米级金颗粒  $\text{Au}^0$ 。在成矿期主阶段, 物理化学条件多变, 结晶速度较快, 形成细粒五角十二面体或环带含砷黄铁矿。根据 Milder 和 Seward<sup>[51]</sup>等研究的黄铁矿表面吸附金的实验结果, 含砷黄铁矿表面可吸附  $[\text{Au}(\text{HS})]^0$ , 并形成新的表面

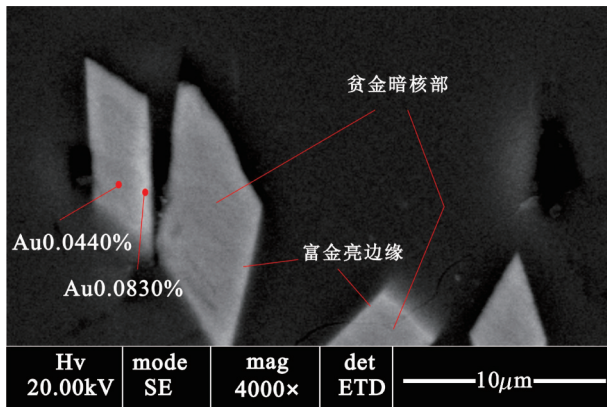


图7 含金毒砂背散射电子图像

Fig.7 BSE image of the gold-bearing arsenopyrites from the Miaolong gold-antimony deposit

复杂络合物。由于不均衡的As对S的替换,导致矿物表面存在较多的空穴和缺陷<sup>[22]</sup>,有利于热液中[Au(HS)]<sup>0</sup>直接进入含砷黄铁矿表面空穴和缺陷等位置,使金以Au<sup>+</sup>的形式保存下来。这个推测与前面电子探针点分析中环带黄铁矿外环亏铁亏硫富砷的现象,以及热液成矿期主阶段环带黄铁矿外环含不可见金的现象相一致。

## 6 结 论

(1)苗龙卡林型矿床电子探针表明,含砷环带黄铁矿和毒砂是最重要的载金矿物,其中,环带黄铁矿外环S、Fe具有弱亏损的特点。

(2)成岩沉积期草莓状黄铁矿含砷、金较低或不金, Au含量为 $59 \times 10^{-6}$ ;热液成矿期早阶段黄铁矿含砷低,平均为0.205%, Au含量平均为 $275 \times 10^{-6}$ ;主阶段S<sub>1</sub>亚阶段黄铁矿的砷含量明显增加,环带黄铁矿外环As含量平均为1.4668%, Au含量为 $40 \sim 905 \times 10^{-6}$ ,平均为 $429 \times 10^{-6}$ ;S<sub>2</sub>亚阶段毒砂Au含量为 $230 \times 10^{-6} \sim 1400 \times 10^{-6}$ ,平均为 $643 \times 10^{-6}$ ;晚阶段辉锑矿Au含量平均为 $237 \times 10^{-6}$ 。说明本区主要载金矿物为成矿期主阶段S<sub>1</sub>亚阶段环带黄铁矿和S<sub>2</sub>亚阶段毒砂。

(3)Au含量从成岩沉积期—成矿早阶段—成矿主阶段—晚阶段呈低或不金→低→高→低的特点分布。As与金类似,Sb含量呈低或不金→低→高→高特点。

(4)在热液成矿主阶段含砷环带黄铁矿中,Au与As呈正相关关系,与Fe、S呈负相关关系,金可能

主要以固溶体Au<sup>+</sup>(类质同象)的形式存在。

(5)含金毒砂具有富硫亏砷特点,Au可能呈类质同象(固溶体)形式进入毒砂晶格中。

(6)综合分析,推测Au可能主要以类质同象(固溶体)形式进入毒砂和黄铁矿晶格中。

**致谢:**在论文完成过程中得到陈兵、赵德坤、宋玉坤、李长山、涂宗林、尹力等硕士及任科法老师的大力帮助,并且审稿专家及编辑部杨艳老师对论文提出了宝贵的修改意见,在此一并致以诚挚的谢意!

## 参考文献 (References):

- [1] 裘荣庆. 微生物提取金银的研究与应用[J]. 国外金属矿选矿, 1991, 28 (4): 18-21.  
Qiu Rongqing. Research and application of microbial extraction of gold and silver[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1991, 28 (4): 18-21 (in Chinese with English abstract).
- [2] 张复新, 肖丽, 齐亚林. 卡林型-类卡林型金矿床勘查与研究回顾及展望[J]. 中国地质, 2004, 31(4): 407-412.  
Zhang Fuxin, Xiao Li, Qi Yalin. Exploration and study of Carlin and Carlin-like type gold deposits: Review and prospect[J]. Geology in China, 2004, 31(4): 407-412 (in Chinese with English abstract).
- [3] 王成辉, 王登红, 黄凡, 等. 中国金矿集区及其资源潜力探讨[J]. 中国地质, 2012, 39(5): 1125-1142.  
Wang Chenghui, Wang Denghong, Huang Fan, et al. The major gold concentration areas in China and their resource potentials[J]. Geology in China, 2012, 39(5): 1125-1142 (in Chinese with English abstract).
- [4] Arehart, Greg B, Stephen L. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: Implications for depositional processes[J]. Economic Geology, 1993, 88: 171-185.
- [5] Hofstra A H, Cline J S. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits[J]. Reviews in Economic Geology, 2000, 13: 163-220.
- [6] Emsbo P, Hofstra A H, Griffin G L. Origin of high-grade gold ore, source of ore fluid components and genesis of the Meikle and neighboring Carlin-type deposits, north Carlin Trend, Nevada[J]. Economic Geology, 2003, 98: 1069-1105.
- [7] Kesler S E, Riciputi L C, Ye Z J. Evidence for a magmatic origin for Carlin-type gold deposits: isotopic composition of sulfur in the Betze-Post-Screamer deposit, Nevada, USA [J]. Mineral Deposita, 2005, 40: 127-136.
- [8] 王奎仁, 周有勤, 李凡庆, 等. 广西金牙金矿微细粒金赋存状态的质子探针和扫描电镜研究[J]. 科学通报, 1992, 9: 832-835.  
Wang Kuiren, Zhou Youqin, Li Fanqing, et al. SPM and SEM study on the occurrence of micrograined in the Jinya gold deposit, Guangxi[J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 9: 832-835 (in Chinese).

- [9] Zhou Y Q, Wang K R. Gold in the Jinya Carlin-type deposit: Characterization and implications[J]. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2003, 2 (2): 83-100.
- [10] Johan Z, Marcoux E. Bonnemais on S<sub>1</sub> Arsenopyrite aurifere: Mode substitution de Audans le structure de FeAsS[J]. *CIR. Academy of Science, Paris*, 1989, 308: 185-191.
- [11] 李九玲, 元锋, 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.  
Li Jiuling, Yuan Feng, Xu Qingsheng. Re-study on structural bond Au in arsenopyrite and arsenian pyrite-negative valence gold[J]. *Progress in Natural Science*, 2002, 12(9): 952-958 (in Chinese with English abstract).
- [12] 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): 1062-1072.  
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): 1062-1072 (in Chinese with English abstract).
- [13] 杨永春, 刘家军, 刘新会, 等. 南秦岭金佛山金矿床中砷的赋存特征及其对金沉淀的影响[J]. *中国地质*, 2011, 38(3): 701-715.  
Yang Yongchun, Liu Jiajun, Liu Xinhui, et al. Mode of occurrence of arsenic and its influence on the precipitation of gold in the Jinlongshan gold deposit, southern Qinling[J]. *Geology in China*, 2011, 38(3): 701-715 (in Chinese with English abstract).
- [14] 温世达, 张振儒, 易闻. 某些矿物中次显微金的电子显微镜和电子探针研究[J]. *地质与勘探*, 1985, 21(5): 29-32.  
Wen Shida, Zhang Zhenru, Yi Wen. The electron microscopy and electron probe microscopy studies of submicroscopic gold in some minerals[J]. *Geology and Prospecting*, 1985, 21(5): 29-32 (in Chinese with English abstract).
- [15] 叶先贤, 孙振亚, 陈全, 等. 超显微金赋存状态的研究[J]. *黄金*, 1991, 12(7): 1-5.  
Ye Xianxian, Sun Zhenya, Chen Tong, et al. Study on the occurrence of ultramicro gold in ore[J]. *Gold*, 1991, 12(7): 1-5 (in Chinese with English abstract).
- [16] 张振儒, 王卿铎, 廖凤先, 等. 次显微金在毒砂中的赋存状态研究[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 1991, 11(2): 151-156.  
Zhang Zhenru, Wang Qingze, Liao Fengxian, et al. Studies on manner of occurrence of submicro-gold in arsenopyrite[J]. *Journal of Guilin College of Geology*, 1991, 11(2): 151-156 (in Chinese with English abstract).
- [17] Hausen D M. Process mineralogy of auriferous pyrite[J]. *Geol. Soc. South Africa Spec. Pub.* 7, 1983, 216-219.
- [18] 易闻, 张振儒, 蔡秀成. 晶格金的电子顺磁共振研究[J]. *湖南地质*, 1986, 5(1): 72-76.  
Yi Wen, Zhang Zhenru, Cai Xiucheng. Study of electron paramagnetic resonance of lattice gold[J]. *Hunan Geology*, 1986, 5 (1): 72-76 (in Chinese with English abstract).
- [19] 陈伟, 张振儒. 黄铁矿中晶格金的萃取实验及有关问题的初步研究[J]. *长春地质学院学报*, 1991, 21(4): 463-467.  
Chen Wei, Zhang Zhenru. The leaching experiment of ionic gold (lattice gold) in pyrite and a basic discussion of its problems[J]. *Journal of Changchun University of Earth Science*, 1991, 21(4): 463-467 (in Chinese with English abstract).
- [20] 陈尚迪, 叶荣, 陆远. 金马微细浸染金矿床金的赋存状态研究[J]. *成都地质学院学报*, 1991, 18(4): 3-11.  
Chen Shangdi, Ye Rong, Lu Yuan. A study of existent states of gold at the Jinma fine-grained disseminated type gold deposit[J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 1991, 18(4): 3-11 (in Chinese with English abstract).
- [21] 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.
- [22] Reich M, Kesler S, Utsunomiya S, et al. Solubility of gold in arsenic pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (11): 2781-2796.
- [23] 李红阳, 高振敏, 杨竹森, 等. 贵州丹寨卡林型金矿床地球化学特征[J]. *地质科学*, 2002, 37(1): 1-7.  
Li Hongyang, Gao Zhenmin, Yang Zhusen, et al. Geochemical features of Danzhai carlin-type gold deposit, Guizhou Province[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2002, 37(1): 1-7 (in Chinese with English abstract).
- [24] 彭扬奇. 贵州三都-丹寨成矿带金矿地质特征、成矿规律及找矿远景[J]. *西南矿产地质*, 1997, 3-4: 1-15.  
Peng Yangqi. The geological characteristics, metallogenic regularity and prospecting of Sandu-Danzhai gold metallogenic belt Guizhou[J]. *Southwest Mineral Geology*, 1997, 3-4: 1-15 (in Chinese with English abstract).
- [25] 刘东升, 耿文辉. 我国卡林型金矿地质特征[J]. *冶金工业部地质研究所学报*, 1983, (8): 104-110.  
Liu Dongsheng, Geng Wenhui. The geological characteristics of Carlin-type gold of China[J]. *Metallurgical Geological Research Institute of Ministry of Industry*, 1983, (8): 104-110 (in Chinese with English abstract).
- [26] 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): 17-24.  
Zhang Hongtao, Su Wenchao, Tian Jianji, et al. The occurrence of gold at Shui yindong Carlin-type gold deposit, Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2008, 28(1): 17-24 (in Chinese with English abstract).
- [27] 徐国风, 邵洁涟. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. *地质论评*, 1980, 26(6): 541-546.  
Xu Guofeng, Shao Jieliang. The typomorphic characteristics of pyrite and its practical significance[J]. *Geological Review*, 1980, 26(6): 541-546 (in Chinese with English abstract).
- [28] 毛世东, 杨荣生, 秦艳, 等. 甘肃阳山金矿田载金矿物特征及金赋存状态研究[J]. *岩石学报*, 2009, 25(11): 2776-2790.



- 1989, 5(1): 73–87 (in Chinese with English abstract).
- [46] 孙际茂, 李国银, 荆亭山, 等. 泥潭冲金矿床中毒砂标型特征及金的赋存状态[J]. 地质找矿论丛, 2005, 20(4): 264–269.  
Sun Jimao, Li Guoyin, Jing Tingshan, et al. The arsenopyrite typomorphic characteristics and Au occurrence in Nitanchong gold deposit[J]. Geological Prospecting Series, 2005, 20(4): 264–269 (in Chinese with English abstract).
- [47] 鲍振襄, 万榕江, 包觉敏. 金矿床中毒砂标型特征及金的赋存状态[J]. 云南地质, 2005, 24(1): 32–48.  
Bao Zhenxiang, Wan Rongjiang, Bao Juemin. The arsenopyrite typomorphic characteristics and Au occurrence state in the gold deposit[J]. Geology of Yunnan, 2005, 24(1): 32–48 (in Chinese with English abstract).
- [48] 胡文宣, 张文兰, 胡受奚, 等. 含金毒砂中晶格金的确定及其形成机理研究[J]. 地质学报, 2001, 75: 410–418.  
Hu Wenxuan, Zhang Wenlan, Hu Shouxi, et al. Determination of structural gold in Au-bearing arsenopyrite and its formation mechanism[J]. Acta Geologica Sinica, 2001, 75: 410–418 (in Chinese with English abstract).
- [49] Tarnocai C A, Hattori K, Cabri L J. "Invisible" gold in sulfides from the Campbell mine, Red Lake greenstone belt, Ontario: Evidence for mineralization during the peak of metamorphism[J]. Can. Mineral., 1997, 35: 805–815.
- [50] Cabri L J, Newville M, Gordon R A, et al. Chemical speciation of gold in arsenopyrite[J]. Can. Mineral., 2000, 38: 1265–1281.
- [51] Widler AM, Seward T M. The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2002, 66: 383–402.

## A preliminary study of modes of occurrence of gold in the Miaolong Au–Sb deposit of Sandu area, Guizhou Province

ZHANG Yan<sup>1</sup>, CHEN Cui-hua<sup>1</sup>, GU Xue-xiang<sup>2</sup>,  
DAI Hong-zhang<sup>2</sup>, LI Bao-hua<sup>1</sup>, CHENG Wen-bin<sup>1</sup>

(1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2. College of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In this paper electron microprobe analyzer (EMPA) and scanning electron microscopy were used (SEM) to investigate the content, distribution and concentrations of Au, As, S, Fe and Sb in the gold-bearing minerals of different ore-forming stages in the Miaolong Carlin-type gold-antimony deposit. Arsenian pyrite and arsenopyrite are recognized as the most important gold-bearing minerals in this deposit. The values of sulfur and iron in pyrite formed at the sedimentary rock-forming stage are close to their theoretical values, whereas the sulfur values of the pyrite formed at the early metallogenic stage and the core of annulus pyrite at the S<sub>1</sub> sub-stage of the main metallogenic stage are close to the theoretical value where the iron content of core of annulus pyrite is characterized by weak losses. The values of sulfur and iron in the outer rings of annulus pyrite are characterized by weak depletion. The pyrite of the sedimentary rock-forming stage is framboidal and contains no arsenic or antimony. The content of gold is low, with an average of  $59 \times 10^{-6}$ . The coarse-grained pyrite ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) formed at the early hydrothermal rock-forming stage is low in As and Au, with their values being 0.205% and 0.00275% on average. The outer ring of the zonal fine-grained pyrite ( $< 50 \mu\text{m}$ , mainly about  $10\text{--}20 \mu\text{m}$ ) formed at the S<sub>1</sub> sub-stage of the main hydrothermal ore-forming period is rich in As and Au. The values of As are 0.1961%–7.897% with an average of 1.4668% and the values of Au are  $40 \times 10^{-6}$ – $905 \times 10^{-6}$  with an average of  $429 \times 10^{-6}$ . The arsenopyrite formed at the S<sub>2</sub> sub-stage is characterized by enrichment of sulfur and depletion of arsenic. The values of Au are  $230 \times 10^{-6}$ – $1400 \times 10^{-6}$  with an average of  $643 \times 10^{-6}$ , and the values of Sb are 0.019%–0.50% with an average of 0.087%. The values of Au in stibnite formed at the late stage is low, with an average of  $237 \times 10^{-6}$ . The values of Au from sedimentary rock-forming stage→early ore-forming stage→main ore-forming stage→late ore-forming vary in order of low or none→low→high→low. Au exists as isomorph (solid solution) in arsenopyrite and pyrite.

**Key words:** gold-bearing mineral; mode of occurrence of gold; pyrite; arsenopyrite; Miaolong Au–Sb deposit; Sandu in Guizhou

**About the first author:** ZHANG Yan, female, born in 1987, assistant professor, mainly engages in the study of mineralogy, ore deposits and geochemistry, E-mail: cdutzhangyan2013@foxmail.com.

**About the corresponding author:** CHEN Cui-hua, female, professor, mainly engages in the study of ore microscopy, mineral deposits and geochemistry; E-mail: chencuihua@cdut.edu.cn.