



广西龙头山金矿载金黄铁矿地球化学特征

陶诗龙¹, 赖健清¹, 张建东¹, 钱丽华¹, 胡理芳¹, 曹 蓉¹, 游 珩¹, 黄 冲²,
李廖辉², 黄 锐², 梁崇高²

(1. 中南大学 地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 贵港市金地矿业有限责任公司, 贵港 537100)

摘 要: 龙头山金矿是钦杭成矿带南段大瑶山地区重要的金矿床之一, 矿区发育大量不同阶段的黄铁矿, 根据其产出特征和先后关系划分为 5 个世代, 对应着 5 个成矿阶段: 电气石-石英-硫化物阶段(I)、石英-黄铁矿-黄铜矿阶段(II)、石英-多金属硫化物阶段(III)、石英-黄铁矿-闪锌矿阶段(IV)和石英-黄铁矿阶段(V)。黄铁矿单矿物的稀土、微量元素分析结果表明: 与金成矿有关的成矿流体主要为中高温岩浆热液, 具有还原性, 且流体富 Cl^- 贫 F^- , Au 主要以 $(\text{AuCl}_2)^-$ 络合物形式迁移。黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于 $+1.29 \times 10^{-3} \sim +2.01 \times 10^{-3}$, 表明成矿物质来源于深部岩浆; 铅同位素 μ 值为 9.63~9.84, Th/U 值为 3.87~4.00, 变化范围窄, 为稳定性铅同位素。综合分析认为: 矿区成矿物质主要来源于基底地壳重熔形成的深部岩浆岩, 其中岩浆期后热液为主要成矿热液。

关键词: 黄铁矿; 稀土元素; 微量元素; 硫同位素; 铅同位素; 成矿流体; 成矿物质

文章编号: 1004-0609(2017)-06-1263-17

中图分类号: P611.1; P597

文献标志码: A

钦杭成矿带南段大瑶山地区是广西重要的金矿成矿带, 已发现大量金矿床, 如古袍含金石英脉型、龙头山斑岩型及桃花破碎蚀变岩型金矿床等^[1]。龙头山金矿作为大瑶山地区一个重要的金矿床, 一直以来受到较多学者的关注。近几年来, 段瑞春等^[2]从矿化斑岩 U-Pb 年代学、主量元素、微量元素和 Sr-Nd 同位素地球化学特征等方面研究了矿床成矿年代、成矿作用条件和背景; 曾南石等^[3]研究了矿区成矿岩体的岩石学和地球化学特征并分析了矿床热液蚀变特征; 张春鹏等^[4-5]研究了矿床热液蚀变及其分带特征和赋矿岩石地球化学特征; 刘奕志等^[6-7]根据微量元素和汞汞类组分在矿床不同中段、地质体中含量变化特征划分异常区带, 建立了矿床地球化学异常分带理想模型并据此总结了找矿标志; 黄秋等^[8]分析了矿床不同地质体稀土元素地球化学特征; 胡理芳等^[9]运用流体包裹体的方法分析了成矿流体特征并简要探讨了矿床成因; 李刚等^[10]研究了矿区构造控矿特征, 总结了矿床构造控矿规律并探讨了找矿方向。

黄铁矿作为最主要的载金矿物在龙头山金矿区广泛发育, 黄铁矿标型特征研究对该金矿床成矿研究及找矿评价均具有重要的理论意义和指导作用。前人对

矿区黄铁矿的标型特征做过一些研究, 如朱文凤等^[11]简单描述了黄铁矿的镜下特征、分析了少量样品 5 种微量元素特征, 认为黄铁矿与金矿化密切; 马丽红^[12]研究矿区载金黄铁矿的特征, 指出金主要呈超显微包体金赋存于黄铁矿中。但前人的工作还不够系统, 对黄铁矿类型及产出特征描述得不够清楚, 样品数量偏少。矿区硫、铅同位素的研究也很有限, 对成矿物质来源的分析还存在着争议: 谢抡司等^[13]研究成果与阮思源等^[14]的结果类似, 根据黄铁矿、磁黄铁矿和辉铋矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值离散度小, 塔式效应明显, 正向偏离陨石硫等特征认为硫来自深部岩浆, 而朱桂田^[15]因 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值为 $-9.76 \times 10^{-3} \sim -2.48 \times 10^{-3}$, 均值为 0.91×10^{-3} 认为硫具有多源性, 主要来自“火山-侵入杂岩及基底地层”。

本文作者在深入了解矿床地质特征的基础上, 精细划分热液黄铁矿世代, 并采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)等方法对不同世代热液黄铁矿的稀土元素、微量元素、硫-铅同位素进行了测定和分析, 从成因矿物学的角度探索成矿流体物理化学特征, 结合大地构造背景综合分析成矿物质来源及演化, 为矿床成因分析提供新的依据。

基金项目: 中南大学创新驱动项目(2015CX008); 中南大学中央高校基本科研业务专项资金资助(2015zzts255)

收稿日期: 2016-05-03; **修订日期:** 2016-08-29

通信作者: 赖健清, 教授, 博士; 电话: 13875983805; E-mail: lj@csu.edu.cn

1 地质背景

广西龙头山金矿床属钦杭成矿带大瑶山地区的典型金矿床之一,位于区域性NE向凭祥-大黎深断裂与EW向隐伏断裂交汇部位,产于龙头山鼻状背斜倾伏端复式斑岩筒中^[12]。

大瑶山地区现阶段属华夏型地洼区,大地构造上位于东南地洼区赣桂地洼系^[16],主要受到加里东期、印支期和燕山期的构造运动影响^[17]。据地洼学说,该区至少经历3次性质不同的大地构造发展阶段:1) 元古宙开始进入地槽阶段,沉积了一套厚达万米的类复理石建造,其中杂砂岩和含砾砂岩较多且具有明显的鲍马序列特征;志留纪末期,加里东运动时,全区地槽封闭,产生线状紧闭型褶皱和区域变质,形成近EW向褶皱带;2) 早泥盆世开始进入地台阶段,地貌反差缩小,沉积滨浅海相碎屑岩及碳酸盐岩建造,直到中三叠世末期,印支运动使全区抬升,结束海相沉积;3) 晚三叠世进入地洼(地台活化)阶段,燕山运动导致地台构造层发生褶皱,叠加在加里东构造带上,形成陆相地洼沉积盆地和较大规模的中酸性岩浆侵入活动^[16-17]。

多期次的区域大地构造运动带来频繁的岩浆活动,其中加里东期和燕山期酸性-中酸性岩浆活动对

区内成矿作用最为重要,形成了大量的W-Sn、Cu、Au、Ag、Pb-Zn等矿产^[17]。

2 矿床地质及黄铁矿类型划分

龙头山矿区出露的主要地层为泥盆系下统莲花山组(D_1l) (见图1),岩性以石英砂岩、泥质粉砂岩夹石英砂岩及细砂岩为主,是矿区的主要赋矿层位。矿区断裂构造发育,受区域断裂构造控制,根据其走向分为NW向、近SN向、NE向和EW向4组,成矿前已存在,成矿期再次活动,是矿区主要控岩、控矿、储矿构造。矿区岩浆岩发育,除火山岩外,还发育花岗斑岩、(角砾状)流纹斑岩及晚期脉岩;其中流纹斑岩具有矿化特征且一般Au含量较高,与成矿关系密切。陈富文等运用高灵敏度离子探针(SHRIMP)对矿区流纹斑岩开展锆石U-Pb定年,测定结果为 (103.3 ± 2.4) Ma,表明矿区成岩成矿作用主要发生于中-晚白垩世^[18]。

矿体数量达20个,根据其产出特征可分为两种类型:围岩中受断层控制的矿体,以I号矿体为代表,产于莲花山组地层的破碎带 F_4 中;其余矿体均产于(角砾状)流纹斑岩与地层内外接触带,受次火山岩和断裂构造控制。矿体多呈似脉状、透镜状及囊状,NW向延伸,近平行展布,倾角为 $76^\circ \sim 90^\circ$ 。

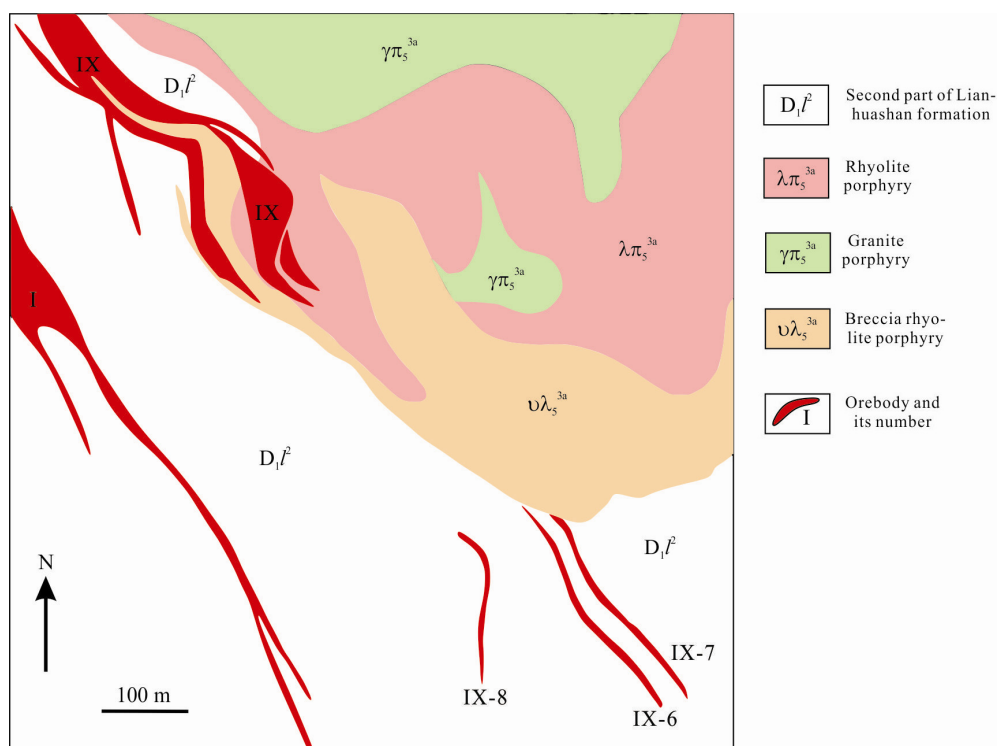


图1 龙头山金矿区域及矿区地质简图(据文献[12, 17])

Fig. 1 Regional geological map of Longtoushan gold deposit (Derived from Refs. [12, 17])

矿区金属矿物主要为黄铁矿, 次为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿, 少量辉铜矿、辉铋矿、毒砂等; 非金属矿物主要为石英、电气石, 少量绢云母等。黄铁矿多以粒状集合体形式产出, 呈脉状、浸染状、团包状等分布, 少量呈单体形式出现。矿石结构主要为自形-半自形结构、他形粒状结构、浸(溶)蚀结构、包含结构、骸晶结构及交代残余结构等; 矿石构造主要为角砾状构造、块状构造、(网)脉状构造及晶洞状构造等。矿区围岩蚀变发育, 主要有电气石化和硅化, 另发育少量绢云母化和高岭石化等。

通过宏观地质调查和显微镜下岩相学研究, 根据含矿脉体的穿插关系、产出特征, 结合矿物共生组合特征, 将成矿阶段划分为 5 个阶段(I~V), 其中的黄铁矿可分为 5 个世代($Py_1 \sim Py_5$)。不同成矿阶段及其黄铁矿特征描述如下:

电气石-石英-硫化物阶段(I): 与早期花岗斑岩期后热液活动有关, 呈细脉状产出于花岗斑岩中(见图 2(a)), 也可呈角砾状出现于角砾流纹斑岩中。矿物组合主要为电气石-石英-黄铁矿, 偶见闪锌矿和黄铜矿等。黄铁矿(Py_1)晶形以立方体为主, 五角十二面体含量不超过 2%, 镜下可见黄铁矿具碎裂结构, 溶蚀现象明显(见图 2(b)), 总体含金性差。

石英-黄铁矿-黄铜矿阶段(II): 矿化受到流纹斑岩体及其接触带的控制, 与流纹斑岩期后热液活动有关。黄铁矿主要呈不规则细脉状、网脉状、浸染状或团包状出现于流纹斑岩体及其附近的地层围岩或花岗斑岩中, 且该阶段细脉粗细不均, 延伸不长, 呈隐爆张裂隙充填的特征(见图 2(c))。主要矿物为石英和黄铁矿, 见少量铜的硫化物(见图 2(d))、辉铋矿、闪锌矿及方铅矿等。黄铁矿(Py_2)呈立方体、五角十二面体及他形粒状集合体产出; 镜下黄铁矿呈浅铜黄色, 表面较干净、完整, 以半自形-他形粒状为主, 多以集合体形式出现。黄铁矿晶形以立方体为主, 亦存在少量(最多 3%)五角十二面体。

石英-多金属硫化物阶段(III): 黄铁矿(Py_3)以近水平及走向近 SN 而陡立的两组细脉产于流纹斑岩(常发育硅化和电气石化)中并穿插 II 阶段的矿化流纹斑岩(见图 2(e)), 产状稳定; 主要矿物组合为石英和黄铁矿, 发育少量的方铅矿和闪锌矿, 偶见黄铜矿和毒砂。黄铁矿镜下特征为亮黄色, 表面较干净, 少见碎裂结构 I, 可见黄铁矿包含极少量的黄铜矿、闪锌矿及脉石矿物(见图 2(f))等。黄铁矿晶形以立方体为主, 五角十二面体含量约 8%。

石英-黄铁矿-闪锌矿阶段(IV): 黄铁矿(Py_4)呈细脉状-小脉状, 一般走向 NNW, 向北东东陡倾, 分布在流纹斑岩及其附近的地层(变质砂岩)中, 脉幅从毫米级至数十厘米不等, 可出现黄铁矿晶洞, 穿插并错动 III 阶段的石英-黄铁矿脉(见图 2(g))。该组细脉控制矿体展布, 对金的富集具有重要作用, 可形成富矿体, 主要矿物组合为石英-黄铁矿及少量闪锌矿。黄铁矿镜下呈铜黄色, 表面较干净, 溶蚀现象发育, 常见他形粒状集合体, 可见闪锌矿分布于黄铁矿及脉石矿物之中(见图 2(h))。黄铁矿晶形以立方体为主, 五角十二面体含量约 15%。

石英-黄铁矿阶段(V): 可见倾角中等或较陡的石英-黄铁矿脉分布于晚期脉岩中, 并可延伸到脉岩的围岩中(见图 2(i)), 与流纹斑岩相关的成矿作用没有直接关系。主要矿物为石英、黄铁矿, 少见电气石。黄铁矿(Py_5)镜下呈黄白色, 表面较干净、完整, 晶形较好(见图 2(j)), 含金性不好。黄铁矿晶形以立方体为主, 五角十二面体含量不大于 3%。

5 个世代的黄铁矿背散射图像均显示出内部均一无环带的特征。

3 样品采集及测试方法

本次研究在工作区采集不同世代具有代表性的黄铁矿样品 40 件, 其中 I 阶段样品 9 件, II 阶段样品 10 件, III 阶段样品 8 件, IV 阶段样品 6 件, V 阶段样品 7 件, 样品均采集于矿区 300 m、340 m、360 m 和 380 m 中段。

样品经粗碎样-粉碎-淘洗-烘干-酸洗-水洗-烘干-挑选等一系列工作可得纯度达 99% 以上的黄铁矿单矿物, 研磨至粒径 $\leq 75 \mu\text{m}$ 后送至广州澳实矿物实验室进行微量元素和稀土元素(REE)分析。测试采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)方法, 具体操作及参照标准详见文献[19]。

选取不同成矿阶段具有代表性的黄铁矿单矿物样品, 每件 3 g 左右, 研磨至粒径 $\leq 75 \mu\text{m}$ 后送至中国地质调查局武汉地质调查中心进行硫、铅同位素测试分析。硫同位素采用气体质谱仪 MAT251, 以氧化铜粉末作氧化剂制备样品, 采用 CDT 国际标准, 分析精度为 $\pm 0.02\%$ 。铅同位素分析采用热电离子质谱仪 MAT-261, 使用标准物质 SRM981 监控仪器状态, 其 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的平均值为 0.91455 ± 0.00020 , 与推荐值(0.91464 ± 0.00033)在误差范围内一致。

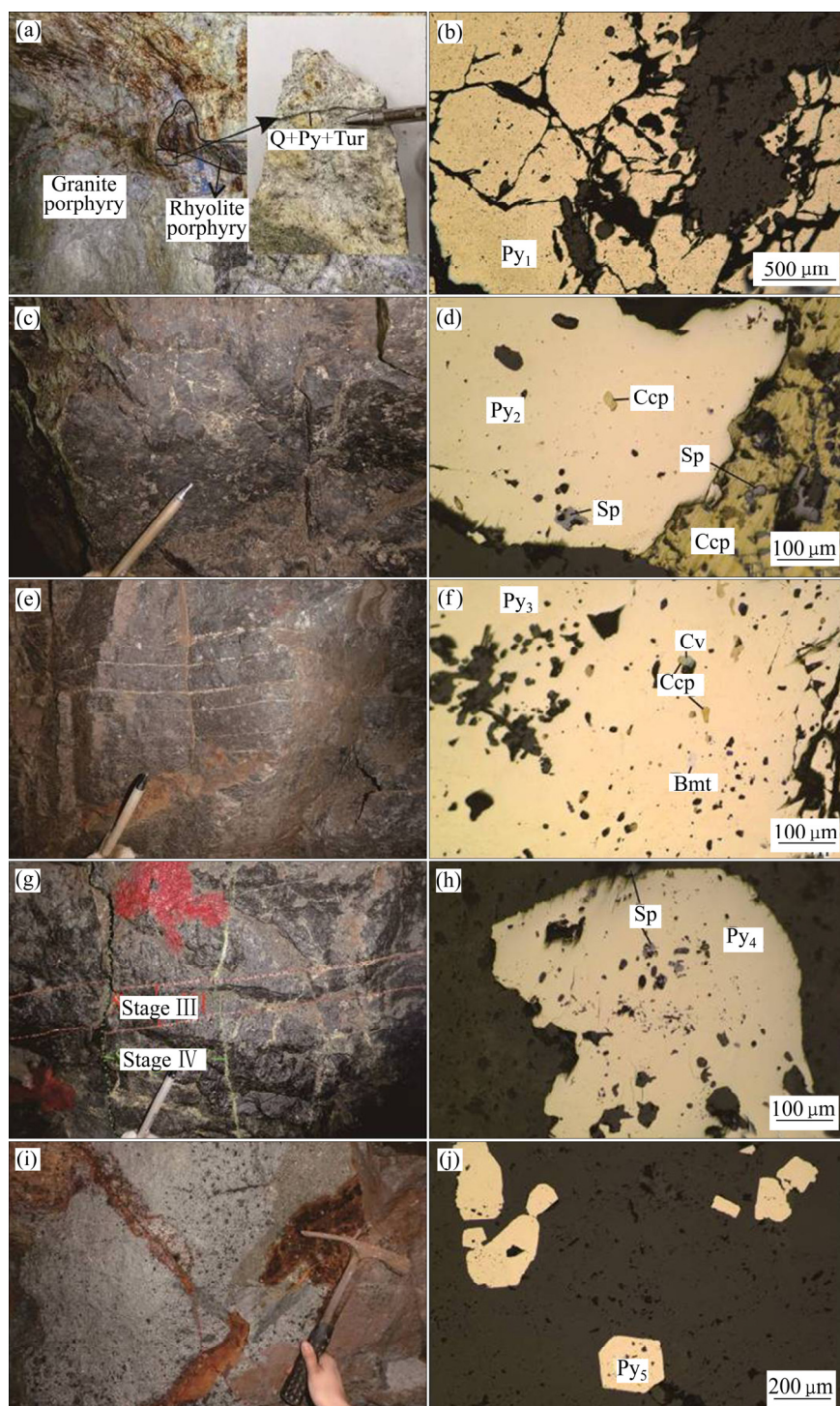


图2 龙头山矿区不同阶段黄铁矿产出特征及镜下特征(Q—石英; Py—黄铁矿; Tur—电气石; Ccp—黄铜矿; Sp—闪锌矿; Cv—铜蓝; Bmt—辉铋矿): (a) 花岗斑岩中石英-黄铁矿-电气石脉被流纹斑岩错断; (b) 黄铁矿具碎裂结构和溶蚀现象; (c) 流纹斑岩中粗细不均, 延伸不长的不规则细脉状黄铁矿; (d) 黄铁矿交代并包含黄铜矿和闪锌矿; (e) 近水平及陡立的黄铁矿细脉; (f) 黄铁矿包含辉铋矿和黄铜矿; (g) 流纹斑岩中黄铁矿细脉穿插并错动 III 阶段石英-黄铁矿脉; (h) 闪锌矿分布于脉石矿物和黄铁矿中; (i) 切穿晚期脉岩的细脉状黄铁矿; (j) 第 V 世代晶形较好的黄铁矿

Fig. 2 Occurrences and microphotographs of pyrite at different stages in Longtoushan deposit (Q—Quartz; Py—Pyrite; Tur—Tourmaline; Ccp—Chalcopyrite; Sp—Sphalerite; Cv—Covellite; Bmt—Bismuthinite): (a) Quartz-pyrite-tourmaline veins, cut by rhyolite porphyry, in granite porphyry; (b) Cataclastic structure and corrosion phenomenon in pyrites; (c) Irregular veinlet pyrites, with different width and limited length, in rhyolite porphyry; (d) Chalcopyrites and sphalerites replaced and included by pyrites; (e) Pyrite veins with occurrences of nearly horizontal and vertical; (f) Pyrites containing bismuthinites and chalcopyrites; (g) Quartz-pyrite veins of stage III interpenetrated and dislocated by veinlet pyrites in rhyolite porphyry; (h) Sphalerites distribution in pyrites and gangue minerals; (i) Veinlet pyrites cutting through the vein-rocks; (j) Pyrites of stage V with good crystal form

4 分析结果

4.1 稀土元素特征

由于 REE^{3+} 离子半径($(0.977\sim 1.160)\times 10^{-10}\text{ m}$)与 Fe^{2+} 离子半径($0.78\times 10^{-10}\text{ m}$)相差很大^[20], 稀土元素多不以类质同象的形式进入黄铁矿, 可能主要以机械混入物、流体包裹体等形式存在, 因此黄铁矿对稀土元素没有选择性^[21-22]。

矿区黄铁矿稀土元素含量测试结果见表 1。对测试结果进行球粒陨石标准化后做稀土元素配分图(见图 3)。

龙头山金矿床黄铁矿单矿物稀土元素总量(ΣREE)介于 $(1.55\sim 131.69)\times 10^{-6}$, 变化幅度很大。由表 1 中数据可知, 稀土含量 $\text{LREE}>\text{HREE}$ 。由图 3 可知, 不同世代黄铁矿中 REE 均为不同程度的右倾型式, 说明矿区主要富集轻稀土。 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值主要在 2.11~43.04 之间变化, 一件样品 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值达 96.99, 说明轻重稀土分馏显著。

不同阶段黄铁矿中 REE 具有不同的特征, 结合表 1 和图 3 可知: I 阶段黄铁矿 ΣREE 为 $(4.87\sim 24.8)\times 10^{-6}$, LREE/HREE 值介于 3.56~18.84, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 介于 2.11~24.21, 稀土配分曲线为右倾模式, 说明 LREE 富集, 且轻、重稀土分异较为明显。 δEu 为 0.62~1.11, 以小于 1 为主, 说明以具有轻微负 Eu 异常为主要特

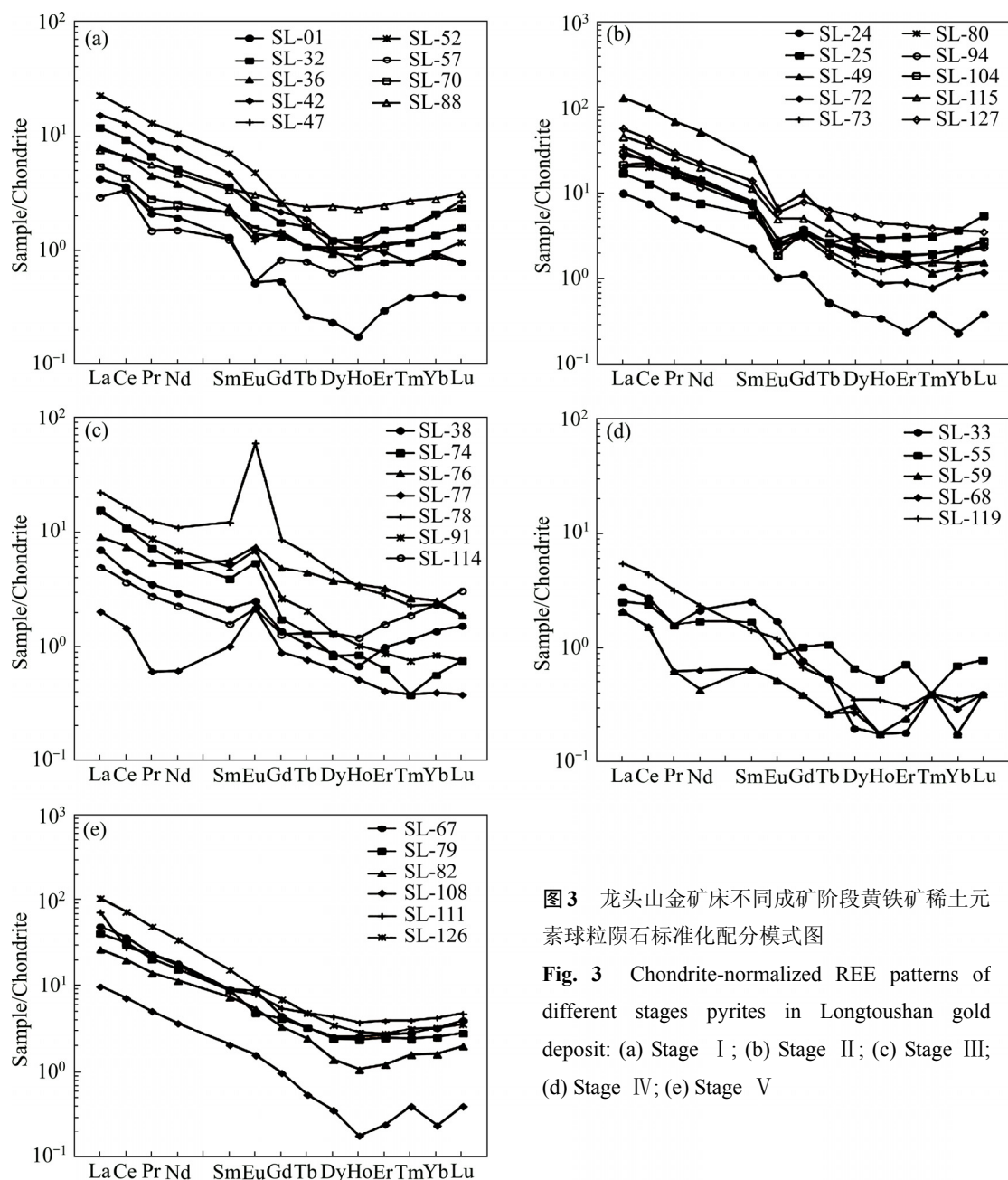


图 3 龙头山金矿床不同成矿阶段黄铁矿稀土元素球粒陨石标准化配分模式图

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of different stages pyrites in Longtoushan gold deposit: (a) Stage I; (b) Stage II; (c) Stage III; (d) Stage IV; (e) Stage V

表1 龙头山金矿床不同世代黄铁矿稀土元素含量

Table 1 REE abundances at different stages pyrites in Longtoushan gold deposit

Stage	Sample No.	Mass fraction/ 10^{-6}																		LREE/ $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$		δEu	δCe
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	HREE			
I	SL-01	1.0	2.21	0.20	0.9	0.20	0.03	0.11	0.01	0.06	0.01	0.05	0.01	0.07	0.01	0.3	4.87	4.54	0.33	13.76	10.25	0.62	1.21
	SL-32	2.8	5.70	0.64	2.4	0.55	0.14	0.36	0.06	0.31	0.07	0.25	0.04	0.36	0.06	1.8	13.74	12.23	1.51	8.10	5.58	0.96	1.04
	SL-36	1.9	4.04	0.43	1.8	0.37	0.08	0.27	0.04	0.24	0.05	0.19	0.03	0.23	0.04	1.3	9.71	8.62	1.09	7.91	5.93	0.77	1.10
	SL-42	3.6	7.67	0.88	3.7	0.72	0.15	0.45	0.07	0.31	0.06	0.16	0.02	0.15	0.02	1.5	17.96	16.72	1.24	13.48	17.22	0.81	1.06
	SL-47	1.0	2.16	0.22	1.1	0.33	0.07	0.30	0.04	0.27	0.06	0.25	0.04	0.34	0.07	1.7	6.25	4.88	1.37	3.56	2.11	0.68	1.13
	SL-52	5.4	10.65	1.23	4.9	1.09	0.28	0.55	0.06	0.26	0.04	0.13	0.02	0.16	0.03	1.0	24.80	23.55	1.25	18.84	24.21	1.11	1.01
	SL-57	0.7	2.06	0.14	0.7	0.19	0.03	0.17	0.03	0.16	0.04	0.13	0.02	0.16	0.02	0.9	4.52	3.79	0.73	5.19	3.14	1.00	1.61
	SL-70	1.3	2.66	0.27	1.2	0.33	0.09	0.29	0.04	0.26	0.06	0.18	0.03	0.23	0.04	1.5	6.98	5.85	1.13	5.18	4.05	0.89	1.10
	SL-88	1.8	4.11	0.54	2.2	0.52	0.18	0.54	0.09	0.62	0.13	0.41	0.07	0.48	0.08	4.0	11.77	9.35	2.42	3.86	2.69	1.04	1.02
II	SL-24	2.4	4.67	0.47	1.8	0.35	0.06	0.23	0.02	0.10	0.02	0.04	0.01	0.04	0.01	0.4	10.22	9.75	0.47	20.74	43.04	0.65	1.08
	SL-25	4.1	7.90	0.90	3.6	0.87	0.15	0.70	0.10	0.78	0.17	0.51	0.08	0.63	0.14	3.7	20.63	17.52	3.11	5.63	4.67	0.59	1.01
	SL-49	31.1	61.60	6.54	24.3	4.00	0.40	2.10	0.20	0.76	0.11	0.28	0.03	0.23	0.04	2.7	131.69	127.94	3.75	34.12	96.99	0.42	1.06
	SL-72	6.6	15.45	1.81	6.9	1.11	0.14	0.63	0.07	0.30	0.05	0.15	0.02	0.18	0.03	1.2	33.44	32.01	1.43	22.38	26.30	0.51	1.10
	SL-73	8.3	15.85	1.71	6.8	1.24	0.17	0.73	0.08	0.38	0.07	0.24	0.04	0.34	0.06	1.9	36.01	34.07	1.94	17.56	17.51	0.55	1.03
	SL-80	4.9	12.55	1.57	6.3	1.20	0.11	0.74	0.10	0.49	0.10	0.31	0.05	0.37	0.07	2.5	28.86	26.63	2.23	11.94	9.50	0.36	1.11
	SL-94	7.3	14.50	1.56	5.6	1.12	0.14	0.78	0.10	0.56	0.11	0.32	0.05	0.38	0.06	3.2	32.58	30.22	2.36	12.81	13.78	0.46	1.05
	SL-104	5.2	14.15	1.74	6.6	1.18	0.11	0.76	0.10	0.54	0.10	0.32	0.05	0.38	0.07	3.1	31.30	28.98	2.32	12.49	9.82	0.36	1.15
	SL-115	10.9	22.90	2.60	9.5	1.78	0.29	1.05	0.13	0.63	0.11	0.25	0.04	0.26	0.04	2.9	50.48	47.97	2.51	19.11	30.07	0.65	1.05
SL-127	13.5	26.60	2.90	10.8	2.16	0.35	1.66	0.24	1.36	0.25	0.71	0.10	0.63	0.09	7.1	61.35	56.31	5.04	11.17	15.37	0.57	1.04	
III	SL-38	1.7	2.83	0.34	1.4	0.34	0.15	0.29	0.04	0.23	0.04	0.17	0.03	0.24	0.04	1.3	7.84	6.76	1.08	6.26	5.08	1.46	0.91
	SL-74	3.8	6.77	0.70	2.6	0.61	0.32	0.37	0.05	0.22	0.05	0.11	0.01	0.10	0.02	0.9	15.73	14.80	0.93	15.91	27.26	2.06	1.02
	SL-76	2.2	4.68	0.53	2.5	0.89	0.44	1.03	0.17	0.98	0.20	0.55	0.07	0.44	0.05	5.2	14.73	11.24	3.49	3.22	3.59	1.40	1.06
	SL-77	<0.5	0.92	0.06	0.3	0.16	0.13	0.19	0.03	0.17	0.03	0.07	0.01	0.07	0.01	0.7	2.15	1.57	0.58	2.71	0.00	2.28	
	SL-78	5.4	10.40	1.21	5.2	1.89	3.54	1.80	0.25	1.20	0.19	0.48	0.06	0.41	0.05	4.1	32.08	27.64	4.44	6.23	9.45	5.87	1.00
	SL-91	3.7	6.92	0.85	3.3	0.77	0.41	0.56	0.08	0.34	0.06	0.15	0.02	0.15	0.02	1.6	17.33	15.95	1.38	11.56	17.69	1.91	0.96
	SL-114	1.2	2.28	0.27	1.1	0.25	0.13	0.27	0.05	0.34	0.07	0.27	0.05	0.41	0.08	2.4	6.77	5.23	1.54	3.40	2.10	1.53	0.98
IV	SL-33	0.8	1.67	0.15	1.0	0.39	0.10	0.16	0.02	0.05	0.01	0.03	<0.01	<0.03	<0.01	0.2	4.38	4.11	0.27	15.22		1.22	1.18
	SL-55	0.6	1.47	0.15	0.8	0.26	0.05	0.21	0.04	0.17	0.03	0.12	0.01	0.12	0.02	0.9	4.05	3.33	0.72	4.63	3.59	0.65	1.20
	SL-59	<0.5	0.93	0.06	0.2	0.10	<0.03	0.08	0.01	0.08	0.01	0.04	<0.01	0.03	0.01	0.4	1.55	1.29	0.26	4.96	0.00	1.00	
	SL-68	0.5	0.94	0.06	0.3	0.10	<0.03	0.08	0.01	0.07	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.4	2.17	1.90	0.27	7.04	7.17	1.00	1.33
	SL-119	1.3	2.66	0.30	1.1	0.22	0.07	0.14	0.02	0.09	0.02	0.05	0.01	0.06	0.01	0.5	6.05	5.65	0.40	14.13	15.54	1.22	1.04
V	SL-67	11.8	22.40	2.21	8.5	1.37	0.50	0.91	0.12	0.63	0.14	0.43	0.07	0.54	0.10	3.7	49.72	46.78	2.94	15.91	15.67	1.37	1.08
	SL-79	9.7	19.20	1.96	7.3	1.34	0.28	0.85	0.12	0.60	0.13	0.40	0.06	0.42	0.07	3.3	42.43	39.78	2.65	15.01	16.57	0.80	1.08
	SL-82	6.3	12.30	1.34	5.3	1.11	0.31	0.68	0.09	0.35	0.06	0.20	0.04	0.27	0.05	1.5	28.40	26.66	1.74	15.32	16.74	1.09	1.04
	SL-108	2.3	4.37	0.48	1.7	0.31	0.09	0.20	0.02	0.09	0.01	0.04	<0.01	0.04	0.01	0.4	9.66	9.25	0.41	22.56	41.24	1.11	1.02
	SL-111	17.3	17.10	2.21	8.2	1.33	0.46	1.12	0.18	1.11	0.21	0.64	0.10	0.72	0.12	6.3	50.8	46.60	4.20	11.10	17.24	1.15	0.68
	SL-126	24.7	45.00	4.71	16.0	2.37	0.54	1.41	0.18	0.88	0.16	0.45	0.08	0.55	0.09	5.0	97.12	93.32	3.80	24.56	32.21	0.90	1.02
Detection limit		0.5	0.01	0.03	0.1	0.03	0.03	0.05	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.1							

征。 δCe 主要为 1.02~1.13, 基本无异常; 仅有两件样品 δCe 为 1.21 和 1.61, 具轻微正 Ce 异常。

II 阶段黄铁矿 ΣREE 为 $(10.22\sim131.69)\times 10^{-6}$, LREE/HREE 值为 5.63~34.12, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 介于 4.67~96.99, 稀土配分曲线为较陡的右倾模式, 说明本阶段黄铁矿中 REE 含量增高, 轻、重稀土分馏更严重。 δEu 为 0.36~0.65, 明显的负 Eu 异常, δCe 介于 1.01~1.15 之间, 基本无异常。

III 阶段黄铁矿 ΣREE 为 $(6.77\sim32.08)\times 10^{-6}$, LREE/HREE 值介于 3.22~15.91, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 介于 2.10~27.26 之间, 稀土配分曲线为右倾模式, 说明本阶段黄铁矿中 REE 含量开始降低, 轻、重稀土分馏明显。 δEu 为 1.40~5.87, 明显的正 Eu 异常, δCe 介于 0.91~1.06 之间, 基本无异常。

IV 阶段黄铁矿 ΣREE 不超过 6.05×10^{-6} , 说明本阶段黄铁矿中 REE 含量开始降低; LREE/HREE 值介于 4.63~15.22, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 介于 3.59~15.54 之间, 说明轻、重稀土分馏程度明显。 δEu 为 0.65~1.22, 以负 Eu 异常和轻微正 Eu 异常为主, δCe 为 1.04~1.20, 基本无异常。稀土元素配分曲线波动强烈, 以“乱”为特征。

V 阶段黄铁矿 ΣREE 为 $(9.66\sim97.12)\times 10^{-6}$, 说明黄铁矿形成环境中 REE 含量开始大幅增加; LREE/HREE 值为 11.10~24.56, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 介于 15.67~41.24, 稀土元素配分曲线为较陡的右倾型式, 说明黄铁矿中富集 LREE, 轻重稀土分馏明显。 δEu 为 0.80~1.37, δCe 为 0.68~1.08, 均基本无异常, 成矿作用趋于结束。

4.2 微量元素特征

黄铁矿中微量元素种类众多, 主要有铁族元素 (Co、Ni 等), 亲硫元素 (Cu、Pb、Zn 等) 和稀有元素 (Y、Zr、Nb、Hf 等) 等^[23]。黄铁矿中的微量元素主要为其形成过程中捕获的, 其含量与黄铁矿形成时的热液环境直接相关, 许多理论及研究实例^[24-26]表明: 黄铁矿中微量元素含量、组合及比值等可作为研究流体性质、矿床成因等的灵敏的地球化学指示剂。

矿区不同阶段黄铁矿微量元素含量值及特征参数值见表 2。由表 2 可知, 黄铁矿中的 Co、Ni 含量较多。Co/Ni 值主要介于 1.03~3.85, 不同阶段黄铁矿 Co/Ni 值投图^[27-28](见图 4)可知, 投点集中在热液成因区域。

将不同阶段黄铁矿 Co、Ni、As 质量分数分别投影到 Co-Ni-As 三角图(见图 5)中, 发现投点均落在灰色阴影区域。

据表 2, 不同阶段 Bi 含量变化范围较大, 为 $(7.7\sim3380)\times 10^{-6}$ 。硫化物中 Bi 浓度偏高主要由少量

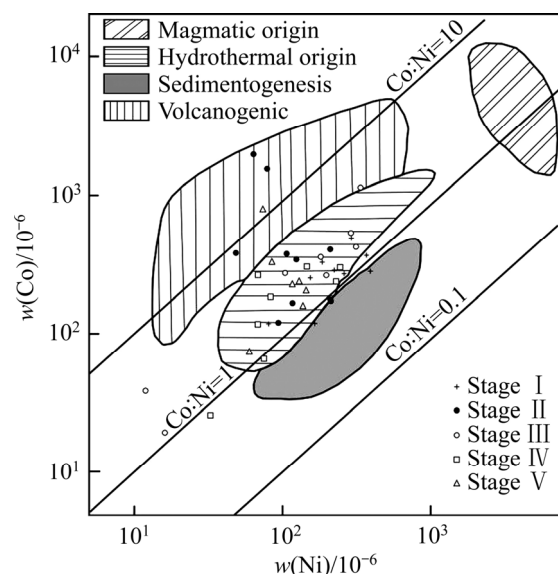


图 4 不同成矿阶段黄铁矿 Co/Ni 值(边界据文献[27-28])

Fig. 4 Values of Co/Ni on different stages pyrites (Boundaries derived from Refs.[27-28])

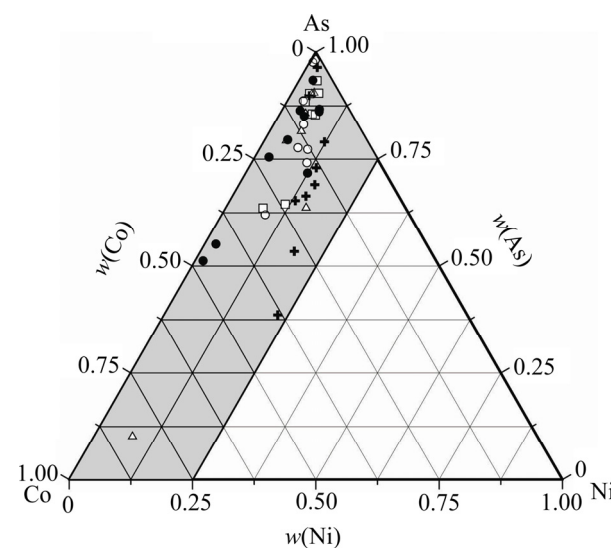


图 5 不同成矿阶段黄铁矿 Co-Ni-As 元素特征(图例同图 4)

Fig. 5 Co-Ni-As characteristics of different stages pyrites (Same legend as Fig.4)

外来铋矿物混入引起的^[29]。剔除个别大于 500×10^{-6} 的数据后, III 阶段 Bi 含量均值达到最高 (216×10^{-6}) , 这也与本阶段黄铁矿中可见少量辉铋矿的事实相符。不同阶段 Se 含量介于 $(19\sim292)\times 10^{-6}$, 含量均较高, I~V 阶段的均值分别为 135×10^{-6} 、 130×10^{-6} 、 166×10^{-6} 、 129×10^{-6} 、 130×10^{-6} 。

Cu、Pb、Zn 等元素与 Au 具有相似的迁移和沉淀条件; 另一方面, Ga、In、Cd 常与 Zn 共生, Pb 常与 Tl 共生。故主成矿阶段的黄铁矿中会容易混入较多上述元素^[22]。根据表 2, 组合 Cu+Pb+Zn 含量在各阶段均较高, 各阶段均值依次为 1166.9×10^{-6} 、 $1065.2\times$

Table 2 Trace element abundances on different stages pyrites in Longtoushan gold deposit

Stage	Sample No.	Mass fraction/10 ⁻⁶												CPZ	GICT	Co/Ni	Zr/Hf	Y/Ho	Nb/Ta	Hf/Sm	Nb/La	Th/La	
		As	Bi	Se	Nb	Ta	Zr	Hf	Th	Co	Ni	Ho	Ta										
I	SL-01	1990	85.30	109	0.5	0.07	6.4	0.3	1.0	366.0	371.0	0.01	0.07	264.7	1.67	0.99	21.3	30.00	7.14	1.50	0.50	1.00	
	SL-32	766	101.00	112	8.8	0.77	47.2	1.3	2.4	252.0	154.5	0.07	0.77	174.6	1.36	1.63	36.3	25.71	11.43	2.36	3.14	0.86	
	SL-36	1010	513.00	163	1.0	0.12	16.5	0.5	4.9	286.0	225.0	0.05	0.12	414.1	1.32	1.27	33.0	26.00	8.33	1.35	0.53	2.58	
	SL-42	7770	46.70	97	0.7	0.06	8.5	0.2	2.8	118.5	166.0	0.06	0.06	501.1	1.72	0.71	42.5	25.00	11.67	0.28	0.19	0.78	
	SL-47	4570	206.00	117	1.4	0.13	34.2	1.0	4.7	327.0	186.0	0.06	0.13	484.9	1.26	1.76	34.2	28.33	10.77	3.03	1.40	4.70	
	SL-52	493	38.00	157	1.7	0.19	13.6	0.4	2.5	490.0	293.0	0.04	0.19	192.6	1.15	1.67	34.0	25.00	8.95	0.37	0.31	0.46	
	SL-57	228	43.90	88	1.0	0.09	12.8	0.4	2.0	118.0	80.8	0.04	0.09	90.9	0.53	1.46	32.0	22.50	11.11	2.11	1.43	2.86	
	SL-70	1185	537.00	206	0.9	0.14	24.7	0.9	2.4	269.0	262.0	0.06	0.14	6165.6	0.94	1.03	27.4	25.00	6.43	2.73	0.69	1.85	
	SL-88	2540	2030.00	166	2.5	0.24	27.2	0.8	10.2	281.0	394.0	0.13	0.24	2214.0	3.36	0.71	34.0	30.77	10.42	1.54	1.39	5.67	
II	SL-24	1325	88.00	145	0.1	<0.05	1.9	0.1	0.7	382.0	48.6	0.02	<0.05	803.1	0.66	7.86	19.0	20.00		0.29	0.04	0.29	
	SL-25	2130	3380.00	275	0.4	<0.05	23.4	0.6	2.8	1965.0	64.0	0.17	<0.05	3419.0	2.20	30.70	39.0	21.76		0.69	0.10	0.68	
	SL-49	1875	80.70	63	0.6	0.05	15.2	0.4	3.8	376.0	107.0	0.11	0.05	128.9	1.26	3.51	38.0	24.55	12.00	0.10	0.02	0.12	
	SL-72	4060	442.00	99	1.0	0.09	15.1	0.5	3.0	165.5	117.5	0.05	0.09	2340.9	1.57	1.41	30.2	24.00	11.11	0.45	0.15	0.45	
	SL-73	2960	301.00	128	1.2	0.25	37.2	1.3	3.7	342.0	124.5	0.07	0.25	861.4	2.30	2.75	28.6	27.14	4.80	1.05	0.14	0.45	
	SL-80	2510	87.20	61	0.6	0.10	55.2	1.7	6.1	171.5	213.0	0.10	0.10	385.0	1.80	0.81	32.5	25.00	6.00	1.42	0.12	1.24	
	SL-94	1995	882.00	243	0.7	0.06	12.6	0.4	2.9	1545.0	79.1	0.11	0.06	971.0	2.34	19.53	31.5	29.09	11.67	0.36	0.10	0.40	
	SL-104	2410	87.80	68	0.7	0.11	60.7	2.0	6.1	175.5	212.0	0.10	0.11	367.0	1.64	0.83	30.4	31.00	6.36	1.69	0.13	1.17	
	SL-115	3530	415.00	173	0.9	0.07	9.7	0.3	5.3	405.0	211.0	0.11	0.07	1177.1	1.78	1.92	32.3	26.36	12.86	0.17	0.08	0.49	
	SL-127	543	203.00	41	1.8	0.14	12.0	0.4	4.4	119.5	94.2	0.25	0.14	198.8	1.16	1.27	30.0	28.40	12.86	0.19	0.13	0.33	
III	SL-38	3920	477.00	153	2.1	0.19	22.7	0.5	2.8	263.0	198.5	0.04	0.19	514.9	1.78	1.32	45.4	32.50	11.05	1.47	1.24	1.65	
	SL-74	4340	204.00	42	0.7	0.07	12.4	0.4	2.2	38.4	11.9	0.05	0.07	166.6	0.82	3.23	31.0	18.00	10.00	0.66	0.18	0.58	
	SL-76	2110	111.00	235	0.2	<0.05	4.4	0.1	7.1	357.0	182.0	0.20	<0.05	455.8	0.60	1.96	44.0	26.00		0.11	0.09	3.23	
	SL-77	2310	287.00	237	0.3	0.14	2.8	0.1	1.0	533.0	291.0	0.03	0.14	332.3	0.75	1.83	28.0	23.33	2.14	0.63			
	SL-78	919	189.00	243	0.3	0.05	15.4	0.5	2.9	273.0	104.5	0.19	<0.05	457.6	0.96	2.61	30.8	21.58		0.26	0.06	0.54	
	SL-91	2000	29.40	19	0.7	0.07	8.0	0.2	1.7	19.2	16.1	0.06	0.07	1380.0	1.20	1.19	40.0	26.67	10.00	0.26	0.19	0.46	
	SL-114	1460	726.00	231	7.9	0.85	35.8	1.0	6.5	1135.0	338.0	0.07	0.85	280.5	2.00	3.36	35.8	34.29	9.29	4.00	6.58	5.42	
IV	SL-27	2060	105.50	106	0.2	<0.05	3.9	0.1	22.6	184.0	83.4	1.56	<0.05	313.8	6.00	2.21	39.0	18.72		0.00	0.00	0.05	
	SL-33	3250	43.20	129	0.2	<0.05	2.8	<0.1	0.5	300.0	246.0	0.01	<0.05	174.6	0.62	1.22		20.00			0.25	0.63	
	SL-55	1985	58.20	22	1.0	0.10	5.7	0.2	1.4	65.4	75.3	0.03	0.10	451.0	4.19	0.87	28.5	30.00	10.00	0.77	1.67	2.33	
	SL-59	554	9.80	45	0.1	<0.05	0.7	<0.1	0.3	25.6	32.7	0.01	<0.05	45.8	0.20	0.78		40.00					
	SL-68	581	321.00	292	0.1	0.05	2.2	0.1	0.3	264.0	68.5	0.01	<0.05	176.0	0.35	3.85	22.0	40.00		1.00	0.20	0.60	
	SL-119	2740	287.00	210	0.3	0.05	4.6	0.1	1.6	237	231.0	0.02	<0.05	726.4	1.02	1.03	46.0	25.00		0.45	0.23	1.23	
V	SL-67	3360	58.40	104	2.0	0.42	35.7	1.0	7.5	205.0	145.0	0.14	0.42	287.1	2.02	1.41	35.7	26.43	4.76	0.73	0.17	0.64	
	SL-79	1550	31.50	136	0.6	0.07	35.1	1.0	4.8	228.0	117.0	0.13	0.07	263.2	1.54	1.95	35.1	25.38	8.57	0.75	0.06	0.49	
	SL-82	1600	213.00	181	0.7	0.30	18.0	0.5	3.6	325.0	85.1	0.06	0.30	456.8	0.92	3.82	36.0	25.00	2.33	0.45	0.11	0.57	
	SL-108	238	7.70	117	0.1	<0.05	4.1	0.1	0.5	74.4	59.8	0.01	<0.05	54.2	0.79	1.24	41.0	40.00		0.32	0.04	0.22	
	SL-111	2930	1830.00	182	1.5	0.34	58.7	1.8	3.9	159.0	138.0	0.21	0.34	829.5	2.07	1.15	32.6	30.00	4.41	1.35	0.09	0.23	
	SL-126	2260	173.50	60	1.5	0.13	48.8	1.4	7.9	239.0	130.0	0.16	0.13	423.0	1.70	1.84	34.9	31.25	11.54	0.59	0.06	0.32	
Detection limit		0.2	0.01	1	0.1	0.05	0.5	0.1	0.2	0.1	0.2	0.01	0.05										

10^{-6} 、 512.5×10^{-6} 、 314.6×10^{-6} 、 385.6×10^{-6} 。结合矿床地质特征可知 I、II 阶段为 Cu 矿化的主要阶段, 故这两个阶段黄铁矿中 Cu 含量的大幅增加提升了 Cu+Pb+Zn 的含量。但除此之外 Au 主成矿阶段 Cu+Pb+Zn 的含量依然不是最高, 且在 V 阶段有较大增长趋势, 可能反映深部 Cu 矿化开始占优势, 存在找 Cu 矿的潜力。组合 Ga+In+Cd+Tl 在各阶段的平均含量依次为 1.48×10^{-6} 、 1.67×10^{-6} 、 1.15×10^{-6} 、 2.06×10^{-6} 和 1.51×10^{-6} 。虽在主成矿阶段均值达到最高, 很好地反映了该阶段 Au 含量高的特征, 但其他阶段 Ga+In+Cd+Tl 的平均含量与最大值相差不大, 且 V 阶段含量保持较高, 同样可能说明深部矿化优势可能由 Au 转 Cu。这也与本次野外研究发现深部 Cu 矿化变强的地质现象相符。

据表 2 中数据作出矿区不同成矿阶段 Zr/Hf、Nb/Ta 图(见图 6), 矿区与成矿关系密切的(角砾状)流纹斑岩及不同成矿阶段的 Y/Ho 值变化图^[30](见图 7)。由图 6 和 7 可见, 矿区不同成矿阶段 Zr/Hf、Nb/Ta 及 Y/Ho 值变化范围均较大。

由图 7 可知, 矿区 III~V 3 个阶段的黄铁矿 Y/Ho 值均包含(角砾状)流纹斑岩的 Y/Ho 值, I、II 阶段的黄铁矿 Y/Ho 值与(角砾状)流纹斑岩的 Y/Ho 值部分重叠, 且不同阶段均与中国大陆东部地壳 Y/Ho 值有大量重叠区域。

4.3 稳定同位素组成

16 件不同成矿阶段的黄铁矿样品硫同位素测试结果见表 3。结果显示矿区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于

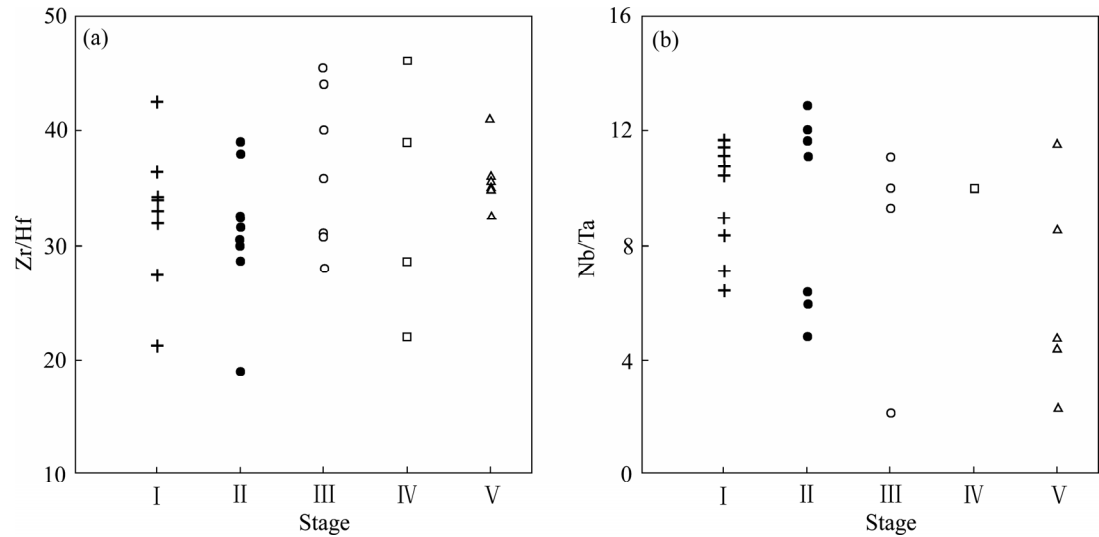


图 6 不同成矿阶段黄铁矿 Zr/Hf 及 Nb/Ta 散点图(图例同图 4)
Fig. 6 Diagrams of Zr/Hf and Nb/Ta on different stages pyrites (Same legend as Fig.4)

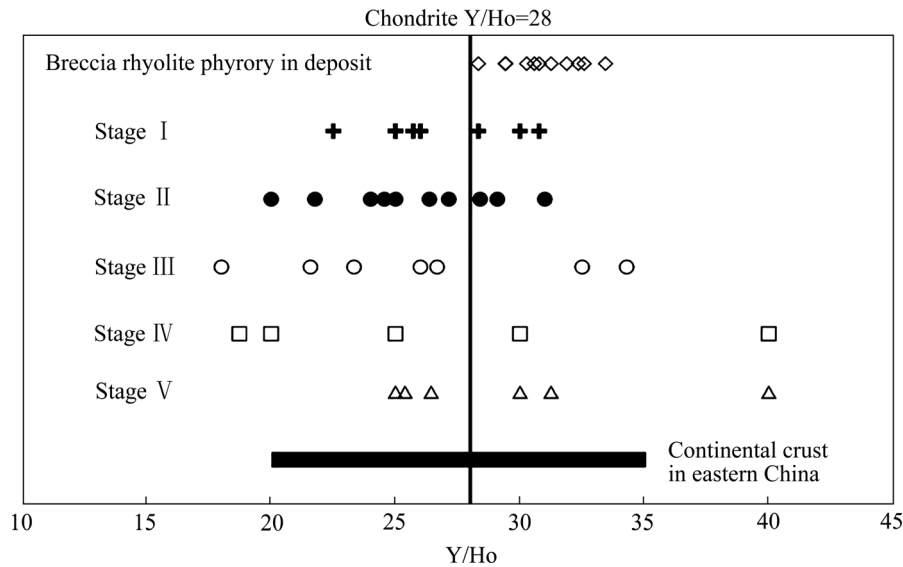


图 7 区流纹斑岩、黄铁矿 Y/Ho 值(数据源于本次测试及文献[30])
Fig. 7 Values of Y/Ho on rhyolite porphyry and pyrites in deposit (Data obtained from results of this test and Ref.[30])

表3 龙头山金矿床黄铁矿单矿物硫、铅同位素值

Table 3 Values of S and Pb isotopes of pyrites in Longtoushan gold deposit

Stage	Sample No.	$\delta^{34}\text{S}/10^{-3}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	t/Ma	μ	Th/U	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$	X	1-X
I	SL-01	1.88	18.513	15.694	38.892	209	9.64	3.89	24.36	47.08	0.08	0.92
	SL-36	1.37	18.546	15.722	39.008	219	9.69	3.92	26.24	50.67	0.06	0.94
	SL-42	1.61	18.614	15.713	39.026	160	9.66	3.89	25.38	48.51	0.07	0.93
	SL-52	1.63	18.743	15.753	39.266	117	9.73	3.93	27.81	53.05	0.04	0.96
	SL-57	1.37	18.602	15.722	39.046	180	9.68	3.91	26.06	49.92	0.06	0.94
II	SL-50	1.29	18.567	15.755	39.125	244	9.75	3.97	28.51	54.93	0.03	0.97
	SL-80	1.42	18.605	15.694	38.911	143	9.63	3.85	24.07	44.67	0.09	0.91
	SL-104	1.40	18.517	15.706	38.924	221	9.66	3.90	25.20	48.46	0.07	0.93
	SL-115	1.53	18.678	15.766	39.178	179	9.76	3.93	28.93	53.45	0.02	0.98
III	SL-90	2.01										
	SL-91	1.50	18.554	15.715	39.013	205	9.67	3.92	25.72	50.17	0.07	0.93
IV	SL-16	1.94	18.489	15.687	38.938	218	9.63	3.92	23.94	48.70	0.09	0.91
	SL-212	1.95	18.622	15.768	39.096	221	9.77	3.93	29.25	53.11	0.02	0.98
V	SL-79	1.43	18.708	15.795	39.294	193	9.82	3.96	30.88	57.19	—	—
	SL-82	1.78	18.553	15.703	38.895	191	9.65	3.87	24.87	46.38	0.08	0.92
	SL-111	1.56	18.592	15.799	39.225	279	9.84	4.00	31.55	59.19	—	—

$+1.29 \times 10^{-3} \sim 2.01 \times 10^{-3}$, 极差仅为 0.72×10^{-3} , 分布范围十分集中。不同成矿阶段的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值亦变化不大。不同阶段 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 均值依次为 1.62×10^{-3} 、 1.43×10^{-3} 、 1.76×10^{-3} 、 1.95×10^{-3} 和 1.55×10^{-3} 。

HOEFS^[31]研究指出热液矿床中的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值与热液流体的同位素组成、成矿期的 pH 值和氧逸度及矿物形成温度等因素有关。由于龙头山金矿床未见硫酸盐矿物, 黄铁矿等硫化物为主要含硫矿物, 矿床形成于中高温、弱酸性和还原环境, 其成矿流体中硫可能主要以 HS^- 、 S^{2-} 等形式存在, 因而沉淀出的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值与成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近^[32]。因此, 矿区黄铁矿的硫同位素组成可以近似代表成矿流体中的硫同位素组成。

结合前人测试数据^[13-15]可知, 矿区黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于 $+0.64 \times 10^{-3} \sim +2.48 \times 10^{-3}$, 接近陨石硫, 正向轻微偏离陨石硫, 反映了岩浆硫的特征, 分布范围极窄说明成矿物质来源单一; 故矿区硫源主要来自岩浆。

不同成矿阶段黄铁矿样品铅同位素组成测试数据及计算特征值见表3。总体而言, 矿区15件黄铁矿样品 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.489~18.743, 均值 18.594, 标准差为 0.072; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.687~15.799, 均值 15.733, 标准差为 0.037; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.892~39.294, 均值 39.056, 标准差为 0.137。

利用 Geokit 软件计算矿区铅同位素的特征参数值, 计算使用的参数值为 $\alpha_0=9.307$, $\beta_0=10.294$, $\gamma_0=29.476$, 地球年龄 $T=4.43\text{Ga}$ 。t 为模式年龄, 矿区铅模式年龄集中在 117~279 Ma; μ 为矿床中的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, 矿区 μ 为 9.63~9.84, 变化范围很窄。对比地壳($\mu_c=9.81$)及原始地幔($\mu_0=7.80$) μ 值^[33]可知, 矿区 μ 值集中分布在地壳铅附近; $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$ 分别为 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与同时代地幔上述比值的相对偏差。Th/U 值为 3.87~4.00, 极差为 0.13, 变化范围很小, 说明矿区铅属稳定性铅。

朱炳泉等^[34]研究指出地质体中不含或含有极少量放射性铅时, 该地质体铅同位素可用于判断成矿物质来源。矿区黄铁矿铅同位素 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化范围很小, 标准差均小于 0.14, 且 Th/U 值稳定, 仅为 3.87~4.00, 说明矿区放射性成因铅含量极少, 可用于探讨成矿物质来源等问题。

利用黄铁矿铅同位素 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值作矿床铅同位素组成图解^[35](见图8)。

STACEY 等^[36]研究指出铅同位素组成图解中, 投影点落在造山带增长线上方的矿石铅必然含有上地壳成分。 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 投点图(见图8(a))中, 矿区铅同位素均落在上地壳线之上; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 投点图(见图8(b))中, 铅同位素落在上地壳

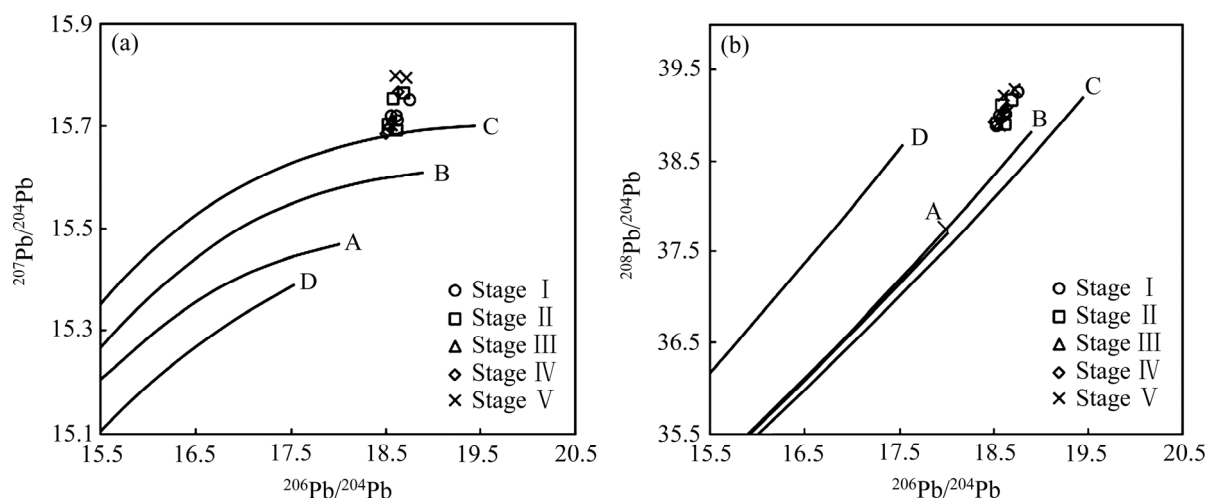


图 8 龙头山矿区铅同位素组成图解(底图据文献[35]) (A—地幔; B—造山带; C—上地壳; D—下地壳)

Fig. 8 Diagrams of Pb isotope compositions in the Longtoushan gold deposit (Base maps derived from Ref. [35]) (A—Mantle; B—Orogenic belt; C—Upper crust; D—Lower crust)

线及造山带线之上;说明矿区铅源应以上地壳铅为主。

朱炳泉等^[34]研究大量矿石铅同位素提出 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 成因分类图解,该图解能突出铅同位素组成之间变化关系并消除时间因素的影响,更准确地判断成矿物质来源。矿区 $\Delta\beta$ 和 $\Delta\gamma$ 值投图(见图 9)可知,不同阶段铅同位素投点均落在上地壳范围,并具有很好的线性关系,说明矿区成矿物质来源具有一致性,主要源于上地壳,且具有很好的演化关系。

运用以下公式^[34]计算地幔中 Pb 所占比例:

$$\mu = \mu_c(1-X) + \mu_0 X \quad (1)$$

式中: μ_c 为地壳中 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 值,取 $\mu_c=9.81$; μ_0 为原始地幔中 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 值,取 $\mu_0=7.80$; X 为地幔铅所占比例, $1-X$ 为地壳铅所占比例。表 3 中结果表明地幔组分为 0.02~0.09,地壳组分为 0.91~0.98。说明矿区成矿物质主要来源于地壳,可能有极少量地幔来源。

5 讨论

5.1 成矿流体特征及演化

热液中的 REE 可以作为良好的成矿流体示踪剂,黄铁矿中 REE 组成特征主要取决于其沉积时成矿流体的 REE 特征及形成环境,故黄铁矿中 REE 组成特点可以指示流体的来源和形成环境^[21,37]。

REE 在溶液中多以 REE^{3+} 形式与 Cl^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等形成氯化物、氟化物、碳酸盐和硫酸盐型络合

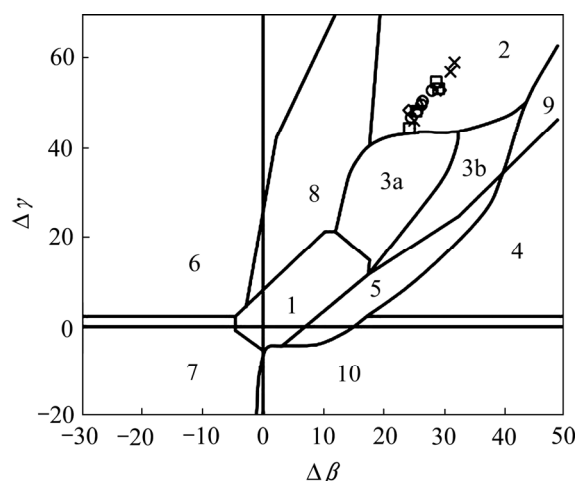


图 9 龙头山金矿床 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 成因分类图解(底图据文献[34],图例同图 8) (1—地幔源铅; 2—上地壳铅; 3—上地壳与地幔混合的俯冲铅(3a—岩浆作用; 3b—沉积作用); 4—化学沉积型铅; 5—海底热水作用铅; 6—中深变质作用铅; 7—深变质下地壳铅; 8—造山带铅; 9—古老页岩上地壳铅; 10—退变质铅)

Fig. 9 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ diagram of the Longtoushan gold deposit (Base map derived from Ref. [34], same legend as Fig. 8) (1—Mantle lead; 2—Upper crust lead; 3—Mixed upper crust and mantle lead (3a—Magmatism; 3b—Sedimentation); 4—Chemical deposit lead; 5—Submarine hydrothermal lead; 6—Intermediate metamorphic lead; 7—High level metamorphic lead; 8—Orogenic belt lead; 9—Upper crust lead of ancient shale; 10—Retrograde metamorphic lead)

物^[23]。龙头山金矿床不同阶段黄铁矿的 REE 配分曲线均为右倾模式, 富集 LREE, 亏损 HREE, 结合前人研究^[38-39]可知成矿流体中含有大量 Cl^- 或 F^- 。

富 Cl 热液富集 LREE, 且 Hf/Sm 、 Nb/La 和 Th/La 值一般小于 1; 而富 F 的热液富集 LREE 和高场强元素(HFSE), 且 Hf/Sm 、 Nb/La 和 Th/La 值一般大于 1^[40]。由表 2 可知, 矿区不同阶段的 Hf/Sm 、 Nb/La 和 Th/La 值均以小于 1 为主, 说明矿区成矿热液富 Cl^- 贫 F^- 。

变价元素 Eu 和 Ce 通常以 Eu^{3+} 和 Ce^{3+} 的形式存在。但 Eu^{3+} 易被还原为 Eu^{2+} , Ce^{3+} 易被氧化为 Ce^{4+} , 引起 Eu^{2+} 和 Ce^{4+} 与 REE^{3+} 的分离, 导致稀土配分图上出现 Eu、Ce 异常^[23]; 且水溶液中 Eu 异常的出现主要与温度, 其次是氧逸度相关, Eu^{2+} 在高温、强还原性的热液中更稳定^[41]。矿区不同成矿阶段 Eu、Ce 异常的变化特征为: 各阶段均基本无 Ce 异常, I 阶段为微弱负 Eu 异常, II 阶段为明显负 Eu 异常, III 阶段为明显正 Eu 异常, IV 阶段以弱负 Eu 异常为主, V 阶段基本无 Eu 异常。

II 阶段的明显负 Eu 异常反应了高温的特征, 这与包裹体测温情况^[9]一致。丁振举等^[42]研究指出矿石正 Eu 异常的形成是矿石沉淀时继承成矿热液稀土特征所致。故 III 阶段黄铁矿正 Eu 异常反映了该阶段成矿热液应同样具有正 Eu 异常的特征, 进一步说明该成矿热液应适合 Eu^{2+} 的稳定存在, 所以 III 阶段的成矿热液可能具有高温、强还原性的特征。结合成矿条件可知, III 阶段成矿热液保持了 II 阶段的高温环境, 矿区发生大规模的硅化和电气石化, 导致流纹斑岩、花岗斑岩等中的长石基本消失殆尽, 部分仍可见长石假象(图 10 中红色圈闭的为长石假象)。整个过程中, 特别是斜长石的硅化、电气石化(见图 10)导致其中 Eu^{2+} 失去载体(Eu^{2+} 因半径与 Ca^{2+} 相近而易存在于斜长石中, 使斜长石出现正 Eu 异常), 进入高温、还原性热液, 进而导致黄铁矿正 Eu 异常的出现。GRAF^[43] 的研究也指出, 与火山岩有关的块状硫化物矿石中, 高的正 Eu 异常源于长石的优先蚀变使溶液富集 Eu。5 个阶段中, 除 III 阶段外, 其余阶段均表现出不同程度的负 Eu 异常, 直至 V 阶段成矿作用趋于结束, Eu 异常不明显; 而 Ce 均无明显异常, 反映还原环境的特征, 由前述可知 III 阶段亦反映还原环境, 所以矿区金成矿在还原环境下进行。这与黄铁矿是矿区主要载金矿物的地质现象一致, 进一步说明矿区成矿流体具有还原性。IV 阶段稀土配分曲线比较“乱”, 可能反映该阶段成矿流体具有多来源的特征, 这也与本项目组包裹体研究结论一致^[9]。

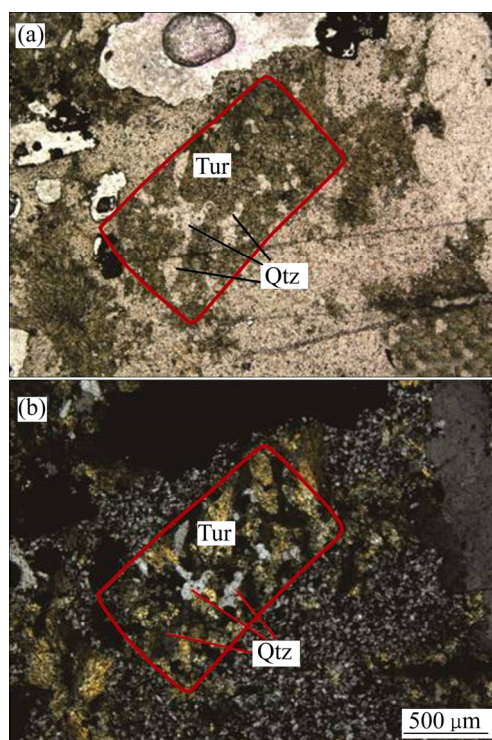


图 10 蚀变长石镜下特征(-, +) (Tur—电气石; Qtz—石英)

Fig. 10 Microphotographs of altered feldspar (-, +) (Tur—Tourmaline; Qtz—Quartz.)

Co、Ni 和 As 是黄铁矿中较常见的微量元素, Co 和 Ni 可类质同象替换 Fe, 其中 CoS_2 与 FeS_2 可形成连续固溶体, NiS_2 与 FeS_2 形成不连续固溶体, 高温有利于类质同象的进行; As 可类质同象替换 S。Co/Ni 值及 Co-Ni-As 三角图均能够很好地指示成矿热液类型, 进而帮助确定矿床成因。

图 4 中 Co/Ni 值投点集中在热液成因区域; 严育通等^[44]研究我国不同成因类型金矿床中的黄铁矿, 指出图 5 中所示阴影区域代表了火山热液型和岩浆热液型黄铁矿。另一方面, 王奎仁^[45]研究指出不同成因类型的黄铁矿具有不同的 Co/Ni 值, 其中沉积型黄铁矿 Co/Ni 值显著小于 1, 与火山作用相关的黄铁矿 Co/Ni 值大于 5, 岩浆热液型黄铁矿 Co/Ni 值集中在 1~5, 变质热液型黄铁矿由于其形成物理化学条件更接近于沉积成因黄铁矿, 所以 Co/Ni 值接近沉积型且一般不超过 1。矿区黄铁矿 Co/Ni 值主要集中在 1.03~3.85, 故综合分析认为矿床主要为岩浆热液成因。

高场强元素对 Nb-Ta、Zr-Hf 和 Y-Ho 中每对元素均具有相近的离子半径和电价; 元素比值 Nb/Ta、Zr/Hf 和 Y/Ho 在同一热液体系中比较稳定, 但当体系遭受热液活动及交代作用等干扰时, 这些元素会发生明显

的分异, 导致不同样品同一元素对的比值会发生较大的变化^[46-47]。由图 6 和 7 可知, 矿区不同阶段黄铁矿中 Nb/Ta、Zr/Hf 和 Y/Ho 值均具有较大的变化范围, 说明热液成矿期各阶段流体体系可能受到了热液干扰。不同成矿阶段黄铁矿 Y/Ho 值与矿区(角砾状)流纹斑岩、中国东部大陆地壳 Y/Ho 值重合最多的现象说明后两者可能对成矿提供了部分物质或者三者受到相同成矿热液的影响^[48]。

温度是制约 Se 在黄铁矿中含量的主要因素, 高温能扩大 S-Se 的类质同象范围, 使 Se 含量大幅增加; 中高温形成较富含 Se 的黄铁矿; 低温形成的黄铁矿中 Se 含量低且分散^[29]。矿区不同阶段黄铁矿中 Se 含量均较高, 反映出中高温成矿热液的特征。本次研究中流体包裹体测温结果显示主成矿阶段成矿温度集中在 240~320 °C, 与 Se 含量特征反映的中高温相符。结合成矿热液富 Cl⁻ 贫 F⁻ 的特征可知, Au 可能主要以 (AuCl₂)⁻ 的络合物形式迁移。

5.2 成矿物质来源及演化

矿区不同成矿阶段黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于 $+1.29 \times 10^{-3}$ ~ $+2.01 \times 10^{-3}$, 分布范围十分集中。不同成矿阶段的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值亦变化不大, 说明金成矿过程中成矿物质来源比较单一且稳定。黄铁矿铅同位素特征表明成矿物质主要来源于上地壳物质。根据矿区及区域大地构造演化背景可知, 龙头山矿区位于桂东大瑶山地区, 该区是广西重要的 Au-Cu 矿成矿区带, 区域大地构造位置处在东南地洼区赣桂地洼系。地槽期, 整个华南地区发生大面积拉张沉降, 形成了一套类复理石建造, 加里东运动使研究区处于挤压环境而发生地壳抬升; 早泥盆世进入地台阶段, 海西期活动再次拉张沉降, 接受上古生代沉积; 中三叠世末期, 印支运动使全区抬升, 结束海相沉积。晚三叠世, 该区地台活化, 为陆内成矿作用奠定了基础; 燕山期频繁的构造-岩浆活动为陆内成矿提供物质和热源, 晚期该区发生火山活动, 地幔高温物质上涌。由于地幔物质的上涌可为地壳重熔提供足量的热量^[49], 因此, 地壳重熔可能是研究区燕山期花岗岩岩浆活动的主要因素。基底重熔所形成的流纹斑岩及花岗斑岩, 为成矿提供了物质和能量来源, 流纹斑岩期后热液为成矿提供了主要的成矿热液。

陈富文等^[18]研究龙头山矿区流纹斑岩及花岗斑岩锆石年龄时发现上述两类岩石中存在 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 值年龄显著高于结晶锆石年龄的非岩浆结晶的“另类锆石”, 认为其可能为源区继承锆石; 李巍等^[50]研究指

出华南地区在中元古代可能发生大规模地壳生长活动, 这些中元古代地壳物质可能为该区古生代、中生代等岩浆活动提供了重要的物质来源。毕诗健等^[1]研究大瑶山地区晚白垩世含矿斑岩, 亦通过岩浆锆石 Hf 同位素证据表明含矿斑岩成因可能与中元古代地壳物质的部分熔融有关。这些证据都反映矿区在白垩世(燕山晚期)很可能存在大规模基底地壳物质重熔形成的构造-岩浆-成矿活动, 进一步验证了上述陆内成矿作用的解释。

综合分析认为, 矿区成矿物质主要来源于基底地壳重熔形成的深部岩浆岩, 主要成矿热液为中高温流纹斑岩期后热液。

6 结论

1) 根据脉体间的穿切关系和矿物共生组合将黄铁矿划分为 5 种类型, 对应 5 个成矿阶段: 电气石-石英-硫化物阶段(I)、石英-黄铁矿-黄铜矿阶段(II)、石英-多金属硫化物阶段(III)、石英-黄铁矿-闪锌矿阶段(IV)和石英-黄铁矿阶段(V)。

2) 稀土、微量元素特征表明成矿流体富 Cl⁻ 贫 F⁻, 具有还原性, 成矿热液主要为中高温岩浆期后热液, Au 可能主要以 (AuCl₂)⁻ 络合物形式迁移。

3) 研究区主成矿阶段微量元素组合 Cu+Pb+Zn 和 Ga+In+Cd+Tl 的含量均与其他阶段相差不大(除 Cu 的特殊情况外), 结合地质特征认为矿区深部矿化优势可能由 Au 转 Cu。

4) 硫、铅同位素特征表明成矿物质来源于基底地壳重熔形成的深部岩浆岩, 且成矿物质来源较为单一, 演化过程较为稳定。

5) 综合分析认为: 研究区成矿过程为前期沉积的巨厚基底地壳在地洼期陆内活化作用提供的热源条件下开始重熔并产生富含成矿物质的岩浆; 岩浆的结晶分异作用形成大量中高温富 Au 岩浆期后热液, 热液主要以 (AuCl₂)⁻ 络合物形式将 Au 带到 NW 向等有利构造部位充填交代成矿。

致谢:

野外工作得到了金地矿业相关人员的支持和帮助, 论文撰写期间得到了谷湘平教授、彭建堂教授、王智琳副教授等的悉心指导; 同时张辰光、鞠培姣、熊伊曲等博士对论文的写作提供了有意义的讨论, 在此一并致谢。感谢审稿专家和编辑部给予宝贵的修改意见。

REFERENCES

- [1] 毕诗健, 杨 振, 李 巍, 梁 培, 唐克非. 钦杭成矿带大瑶山地区晚白垩世斑岩型铜矿床: 锆石 U-Pb 定年及 Hf 同位素制约[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2015, 40(9): 1458–1479.
BI Shi-jian, YANG Zhen, LI Wei, LIANG Pei, TANG Ke-fei. Discovery of late Cretaceous Baoshan porphyry copper deposit in Dayaoshan, Qinhang metallogenic belt: Constraints from zircon U-Pb age and Hf isotope[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2015, 40(9): 1458–1479.
- [2] 段瑞春, 凌文黎, 李青, 陈子万, 杨红梅, 刘立芬. 华南燕山晚期构造-岩浆时间域成矿作用——来自广西大瑶山龙头山金矿床的地球化学约束[J]. 地质学报, 2011, 85(10): 1644–1658.
DUAN Rui-chun, LING Wen-li, LI Qing, CHEN Zi-wan, YANG Hong-mei, LIU Li-fen. Correlations of the Late Yanshanian tectonomagmatic events with metallogenesis in South China: Geochemical constraints from the Longtoushan gold ore deposit of the Dayaoshan area, Guangxi, Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(10): 1644–1658.
- [3] 曾南石, 张春鹏, 徐文忻, 朱文凤, 邱桂龙. 广西龙头山斑岩金矿成矿岩体的岩石学、岩石地球化学及热液蚀变作用特征[J]. 桂林理工大学学报, 2011, 30(1): 1–10.
ZENG Nan-shi, ZHANG Chun-peng, XU Wen-xin, ZHU Wen-feng, QIU Gui-long. Petrologic, petro-chemical and hydrothermal alteration characteristics of porphyry pipe in Longtoushan gold deposit[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2011, 30(1): 1–10.
- [4] 张春鹏, 曾南石. 广西龙头山金矿床热液蚀变及其分布特征[J]. 金属矿山, 2013(10): 97–100.
ZHANG Chun-peng, ZENG Nan-shi. Hydrothermal alteration and distribution features of Longtoushan gold deposit in Guangxi[J]. Metal Mine, 2013(10): 97–100.
- [5] 张春鹏, 曾南石. 广西龙头山金矿床赋矿岩石地球化学特征[J]. 黄金科学技术, 2014, 22(2): 17–23.
ZHANG Chun-peng, ZENG Nan-shi. Geochemical characteristic of ore-bearing rocks in Longtoushan gold deposit, Guangxi Province[J]. Gold Science and Technology, 2014, 22(2): 17–23.
- [6] 刘奕志, 陈远荣, 陈有大, 文华新, 叶 武. 烃气测量法在广西贵港龙头山金矿区找矿预测评价中的应用[J]. 现代矿业, 2012(6): 44–47.
LIU Yi-zhi, CHEN Yuan-rong, CHEN You-da, WEN Hua-xin, YE Wu. The application of hydrocarbon gas measurement for ore predicting an evaluating in the Longtoushan gold deposit, Guangxi[J]. Morden Mining, 2012(6): 44–47.
- [7] 刘奕志, 陈远荣, 刘 巍, 蒋惠俏, 黄 秋, 吴 二, 林立保. 贵港龙头山金矿床地球化学异常分带理想模型与找矿预测标志[J]. 桂林理工大学学报, 2014, 34(1): 23–29.
LIU Yi-zhi, CHEN Yuan-rong, LIU Wei, JIANG Hui-qiao, HUANG Qiu, WU Er, LIN Li-bao. Ideal models of geochemical anomaly zoning and predicting indications for Longtoushan gold deposit[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2014, 34(1): 23–29.
- [8] 黄 秋, 陈远荣, 王开朗, 刘奕志, 刘 巍. 龙头山金矿床稀土元素地球化学特征及意义[J]. 金属矿山, 2013(2): 105–107.
HUANG Qiu, CHEN Yuan-rong, WANG Kai-lang, LIU Yi-zhi, LIU Wei. REE geochemical characteristics and significance of Longtoushan gold deposit[J]. Metal Mine, 2013(2): 105–107.
- [9] 胡理芳, 赖健清, 钱丽华, 陶诗龙. 广西龙头山金矿床流体包裹体特征及矿床成因简析[J]. 矿物学报, 2015(S1): 581.
HU Li-fang, LAI Jian-qing, QIAN Li-hua, TAO Shi-long. Fluid inclusion characteristics and ore genesis of the Longtoushan gold deposit, Guangxi[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015(S1): 581.
- [10] 李 刚, 孔凡全, 汤静如, 陈 磊, 李廖辉, 梁崇高. 龙头山金矿构造控矿作用及找矿方向[J]. 矿产与地质, 2016, 30(1): 48–51.
LI Gang, KONG Fan-quan, TANG Jing-ru, CHEN Lei, LI Liao-hui, LIANG Chong-gao. Structure ore control and prospecting direction of Longtoushan gold deposit[J]. Mineral Resources and Geology, 2016, 30(1): 48–51.
- [11] 朱文凤, 朱桂田. 广西龙头山金矿黄铁矿特征与金矿化的关系[J]. 矿产与地质, 2005, 19(2): 155–158.
ZHU Wen-feng, ZHU Gui-tian. Characteristics of pyrite and its association with gold mineralization in Longtoushan gold deposit of Guangxi[J]. Mineral Resources and Geology, 2005, 19(2): 155–158.
- [12] 马丽红. 广西龙头山金矿床地球化学特征及载金矿物研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2009: 1–63.
MA Li-hong. Study on geochemical characteristics and gold-bearing mineral of the Longtoushan gold deposit in Guangxi [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2009: 1–63.
- [13] 谢抡司, 孙邦东. 广西贵港市龙头山火山—次火山岩型金矿床地质特征[J]. 广西地质, 1993, 6(4): 27–42.
XIE Lun-si, SUN Bang-dong. Geological characteristics of Mt. Longtoushan volcanic-subvolcanic gold deposit, Guigang city, Guangxi[J]. Guangxi Geology, 1993, 6(4): 27–42.
- [14] 阮思源, 陈冬梅. 广西龙头山金矿床成矿物质来源[J]. 南方国土资源, 2008(3): 25–27.
RUAN Si-yuan, CHEN Dong-mei. The ore-forming materials sources of Longtoushan gold deposit in Guangxi[J]. Land and Resources of Southern China, 2008(3): 25–27.
- [15] 朱桂田. 广西龙头山金矿床地质特征及成因研究[J]. 矿产与地质, 2002, 16(5): 266–272.

- ZHU Gui-tian. Study on geological character and genesis of Longtoushan gold deposit of Guangxi[J]. Mineral Resources and Geology, 2002, 16(5): 266–272.
- [16] 陈国达. 地洼学说—活化构造及成矿理论体系概论[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- CHEN Guo-da. Diwa theory—Introduction to tectonic activation and metallogenic theory system[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.
- [17] 陈懋弘, 李忠阳, 李青, 韦子任, 黄宏伟, 张志强, 肖柳阳. 初论广西大瑶山地区多期次花岗岩浆活动与成矿系列[J]. 地学前缘(中国地质大学(北京); 北京大学), 2015, 22(2): 41–53.
- CHEN Mao-hong, LI Zhong-yang, LI Qing, WEI Zi-ren, HUANG Hong-wei, ZHANG Zhi-qiang, XIAO Liu-yang. A preliminary study of mutli-stage granitoids and related metallogenic series in Dayaoshan area of Guangxi, China[J]. Earth Science Frontiers (China University of Geosciences (Beijing); Peking University), 2015, 22(2): 41–53.
- [18] 陈富文, 李华芹, 梅玉萍. 广西龙头山斑岩型金矿成岩成矿锆石 SHRIMP U-Pb 年代学研究[J]. 地质学报, 2008, 82(7): 921–926.
- CHEN Fu-wen, LI Hua-qin, MEI Yu-ping. Ziron SHRIMP U-Pb chronology of diagenetic mineralization of the Longtoushan porphyry gold orefield, Gui Country, Guangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(7): 921–926.
- [19] 陈炳翰, 王中亮, 李海林, 李金奎, 李京濂, 王国强. 胶东台上金矿床成矿流体演化: 载金黄铁矿稀土元素和微量元素组成约束[J]. 岩石学报, 2014, 30(9): 2518–2532.
- CHEN Bing-han, WANG Zhong-liang, LI Hai-lin, LI Jing-lian, WANG Guo-qiang. Evolution of ore fluid of the Taishang gold deposit, Jiaodong: Constraints on REE and trace element component of auriferous pyrite[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(9): 2518–2532.
- [20] SHANNON R D. Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica, 1976, 32(5): 751–767.
- [21] 毛光周, 华仁民, 高剑锋, 龙光明, 陆慧娟, 李伟强, 赵奎东. 江西金山含金黄铁矿的稀土元素赋存状态研究[J]. 矿物学报, 2006, 26(4): 409–418.
- MAO Guang-zhou, HUA Ren-min, GAO Jian-feng, LONG Guang-ming, LU Hui-juan, LI Wei-qiang, ZHAO Kui-dong. Existence of REE in different phases of gold-bearing pyrite in the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2006, 26(4): 409–418.
- [22] 申峻峰, 李胜荣, 马广钢, 刘艳, 于洪军, 刘海明. 玲珑金矿黄铁矿标型特征及其大纵深变化规律与找矿意义[J]. 地学前缘(中国地质大学(北京); 北京大学), 2013, 20(3): 55–75.
- SHEN Jun-feng, LI Sheng-rong, MA Guang-gang, LIU Yan, YU Hong-jun, LIU Hai-ming. Typomorphic characteristics of pyrite from the Linglong gold deposit: Its vertical variation and prospecting significance[J]. Earth Science Frontiers (China University of Geosciences (Beijing); Peking University), 2013, 20(3): 55–75.
- [23] 韩吟文, 马振东. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- HAN Yin-wen, MA Zhen-dong. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003.
- [24] 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 成因矿物学与找矿矿物学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1987.
- CHEN Guang-yuan, SUN Dai-sheng, YIN Hui-an. Genetic mineralogy and prospecting mineralogy[M]. Chongqing: Chongqing Press, 1987.
- [25] 熊伊曲, 杨立强, 邵拥军, 赵凯, 李坡, 卢宜冠, 杜达洋. 滇西南墨江金厂金镍矿床金、镍赋存状态及成矿过程探讨[J]. 岩石学报, 2015, 31(11): 3309–3330.
- XIONG Yi-qu, YANG Li-qiang, SHAO Yong-jun, ZHAO Kai, LI Po, LU Yi-guan, DU Da-yang. Metallogenic process in Jinchang gold-nickel deposit, Mojiang, County, SW Yunnan, China: Constraints from occurrence of gold and nickel[J]. Acta Petrologica Sinica, 2015, 31(11): 3309–3330.
- [26] YANG Li-qiang, DENG Jun, WANG Zhong-liang, GUO Lin-nan, LI Rui-hong, DAVID I G, LEONID V D, ZHANG Chao, ZHENG Xiao-li, ZHAO Hai. Relationships between gold and pyrite at the Xincheng gold deposit, Jiaodong Peninsula, China: Implications for gold source and deposition in a brittle epizonal environment[J]. Economic Geology, 2016, 111(1): 105–126.
- [27] BAJWAH Z U, SECCOMBE P K, OFFLER R. Trace element distribution, Co:Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia[J]. Mineral Deposita, 1987, 22(4): 292–300.
- [28] BRILL B A. Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn Deposit, Australian, and implications for ore genesis[J]. The Canadian Mineralogist, 1989, 27(2): 263–274.
- [29] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 406–416.
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, WANG He-nian, CHU Tong-qin, ZHANG Jing-rong. Element geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984: 406–416.
- [30] 迟清华, 鄢明才. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1–130.
- CHI Qing-hua, YAN Ming-cai. Applied geochemistry element abundance pamphlet[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 1–130.
- [31] HOEFS J. Stable isotope geochemistry[M]. 6th ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2009: 123–136.
- [32] OHMOTO H, GOLDBABER M B. Sulfur and carbon isotopes.

- BARNES H L. Geochemistry of hydrothermal ore deposits[M]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1997: 517–612.
- [33] STACEY J S, KRAMERS J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26: 207–221.
- [34] 朱炳泉, 李献华, 戴樟谟. 地质科学中同位素体系理论与应用—兼论中国大陆壳幔演化[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 216–236.
- ZHU Bing-quan, LI Xian-hua, DAI Tong-mo. Isotopic system theory and application in geological sciences—On continental crust-mantle evolution of China[M]. Beijing: Science Press, 1998: 216–236.
- [35] ZARTMAN R E, DOE B R. Plumbo tectonics—the model[J]. *Tectonophysics*, 1981, 75: 135–162.
- [36] STACEY J S, HEDLUND D C. Lead-isotope compositions of diverse igneous rocks and ore deposits from southwestern New Mexico and their implications for early Proterozoic crustal evolution in the western United States[J]. *Geol Soc AM Bull*, 1983, 94: 43–57.
- [37] 李厚明, 沈远超, 毛景文, 刘铁兵, 朱和平. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家式金矿为例[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 267–274.
- LI Hou-min, SHEN Yuan-chao, MAO Jing-wen, LIU Tie-bing, ZHU He-ping. REE features of quartz and pyrite and their fluid inclusions: An example of Jiaojia-type gold deposits, northwestern Jiaodong peninsula[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(2): 267–274.
- [38] ORESKES N, EINAUDI M T. Origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia[J]. *Economic Geology*, 1990, 85: 1–28.
- [39] KEPLER H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids[J]. *Nature*, 1996, 380(6571): 237–240.
- [40] 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 吴开兴. 黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(1): 1–4.
- BI Xian-wu, HU Rui-zhong, PENG Jian-tang, WU Kai-xin. REE and HFSE geochemical characteristics of pyrites in Yao'an gold deposit: tracing ore forming fluid signatures[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2004, 23(1): 1–4.
- [41] SVERJENSKY D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 67(1): 70–78.
- [42] 丁振举, 姚书振, 刘丛强, 周宗桂, 杨明国. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J]. *岩石学报*, 2003, 19(4): 792–798.
- DING Zhen-ju, YAO Shu-zhen, LIU Cong-qiang, ZHOU Zong-gui, YANG Ming-guo. The characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: Evidence from ore's REE composition[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2003, 19(4): 792–798.
- [43] Jr GRAF J L. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks[J]. *Economic Geology*, 1977, 72: 527–548.
- [44] 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 张娜, 闫丽娜. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. *地学前缘*, 2012, 19(4): 214–226.
- YAN Yu-tong, LI Sheng-rong, JIA Bao-jian, ZHANG Na, YAN Li-na. Composition typomorphic characteristics and statistic analysis of pyrite in gold deposits of different genetic types[J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(4): 214–226.
- [45] 王奎仁. 地球与宇宙成因矿物学[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1989.
- WANG Kui-ren. Genetic mineralogy of earth and cosmogenesis[M]. Hefei: Anhui Education Publishing House, 1989.
- [46] BAU M, DULSKI P. Comparative study of yttrium and rare earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1995, 119(2/3): 213–223.
- [47] YAXLEY G M, GREEN D H, KAMENETSKY V. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere[J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39(11/12): 1917–1930.
- [48] 郑杰, 陈孝聪, 梁孝伟, 杨志鹏, 李文杰. 新疆小红山铜矿黄铁矿微量元素和稀土元素地球化学特征[J]. *地质与勘探*, 2015, 51(6): 1096–1106.
- ZHENG Jie, CHEN Xiao-cong, LIANG Xiao-wei, YANG Zhi-peng, LI Wen-jie. REE composition and trace element features of pyrite in the Xiaohongshan copper deposit, Xinjiang[J]. *Geology and Exploration*, 2015, 51(6): 1096–1106.
- [49] ZENG Ren-yu, LAI Jian-qing, MAO Xian-cheng, LI Bin, JU Pei-jiao, TAO Shi-long. Geochemistry, zircon U-Pb dating and Hf isotopes composition of Paleozoic granitoids in Jinchuan, NW China: Constraints on their petrogenesis, source characteristics and tectonic implication[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 121: 20–33.
- [50] 李巍, 毕诗健, 杨振, 梁培, 唐克非. 桂东大瑶山南缘社山花岗闪长岩的锆石 U-Pb 年龄及 Hf 同位素特征: 对区内加里东期成岩成矿作用的制约[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2015, 40(1): 17–33.
- LI Wei, BI Shi-jian, YANG Zhen, LIANG Pei, TANG Ke-fei. Zircon U-Pb age and Hf isotope characterization of Sheshan granodiorite in southern edge of Dayaoshan, Guidong: Constraints on caledonian diagenesis and mineralization[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2015, 40(1): 17–33.

Geochemical characteristics of auriferous pyrite in Longtoushan gold deposit, Guangxi Province, China

TAO Shi-long¹, LAI Jian-qing¹, ZHANG Jian-dong¹, QIAN Li-hua¹, HU Li-fang¹, CAO Rong¹, YOU Fei¹,
HUANG Chong², LI Liao-hui², HUANG Rui², LIANG Chong-gao²

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring,
Ministry of Education, School of Geosciences and Infophysics, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guigang Jindi Mining Co., Ltd., Guigang 537100, China)

Abstract: The Longtoushan gold deposit, located in southern Qinhang metallogenic belt, is one of the important deposits in the Dayaoshan region, different stages of pyrite were found in the deposit. According to the characteristics of occurrence, pyrites are divided into 5 types, corresponding to 5 stages: tourmaline-quartz-sulfide stage (I), quartz-pyrite-chalcopyrite stage (II), quartz-polymetallic sulfide stage (III), quartz-pyrite-sphalerite stage (IV) and quartz-pyrite stage (V). REE and trace element analysis data of pyrites show that the ore-forming fluid of gold mineralization is mainly magmatic hydrothermal with medium-high temperature and reducing, and the fluid is characterized by rich Cl^- and poor F^- . Au mainly is migrated by the way $(\text{AuCl}_2)^-$ complexes. $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ values of pyrites range from $+1.29 \times 10^{-3}$ to $+2.01 \times 10^{-3}$, showing that ore-forming materials is derived from deep magma. Values of μ and Th/U are 9.63–9.84 and 3.87–4.00, respectively. The narrow range of Th/U shows the characteristics of stable lead isotope. Based on the above analysis, ore-forming materials are from deep magma caused by basement crust remelting and the ore-forming fluid is mainly post-magmatic hydrothermal.

Key words: pyrite; rare earth element; trace element; S isotope; Pb isotope; ore-forming fluid; ore-forming material

Foundation item: Project(2015CX008) supported by the Innovation-driven Plan in Central South University, China;
Project(2015zzts255) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of
Central South University, China

Received date: 2016-05-03; **Accepted date:** 2016-08-29

Corresponding author: LAI Jian-qing; Tel: +86-13875983805; E-mail: lj@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)