

泥堡金矿床载金含砷黄铁矿的微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的指示意义

张锦让¹, 侯林¹, 邹志超², 朱斯豹¹, 吴松洋¹

(1. 成都地质调查中心, 四川 成都 610081; 2. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059)

摘要: 泥堡金矿床为黔西南地区新近发现的又一个重要的卡林型金矿床, 显微镜下观察和电子探针分析显示, 含砷黄铁矿是其主要的载金矿物。在详细的野外调研和室内观察的基础上, 将该矿床中的载金含砷黄铁矿分为3种类型, 即环带状含砷黄铁矿(Py I)、胶状含砷黄铁矿(Py II)和生物结构状含砷黄铁矿(Py III)。电子探针和 LA-ICP-MS 原位主微量元素测定结果显示, Py I 明显存在继承核和增生环带, 内核富 S、Fe, 贫 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素, 为沉积成因或成矿前热液成因黄铁矿; 增生环带则相对贫 S、Fe, 富 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素, 为主成矿期热液成因黄铁矿。Py II 和 Py III 均为均质结构, 具有富 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素及贫 S、Fe 的特点, 类似 Py I 的增生环带, 应与 Py I 的增生环带为同一成因类型, 可能是同期形成的。毒砂中普遍富 As, 而贫 Au、Ag、Hg、Cu 等元素, 应为成矿热液晚期的结晶产物。综合分析认为, 泥堡金矿床载金矿物的结晶顺序为: 贫砷的沉积成因或早阶段热液成因黄铁矿(Py I 内核)→含砷黄铁矿颗粒+含砷黄铁矿环带(Py I 增生环带)→毒砂。矿床中 Au、Ag、As、Cu 等成矿物质主要来自于燕山晚期的岩浆热液系统。

关键词: LA-ICP-MS; 含砷黄铁矿; 微量元素; 泥堡金矿床; 黔西南

中图分类号: P578.2⁺92; P618; P611

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)03-0493-13

LA-ICP-MS in situ trace element analysis of auriferous arsenic pyrites from the Nibao gold deposit and its constraints on the ore genesis

ZHANG Jin-rang¹, HOU Lin¹, ZOU Zhi-chao², ZHU Si-bao¹ and WU Song-yang¹

(1. Chengdu Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China; 2. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Located in southwestern Guizhou Province, the Nibao gold deposit discovered recently is an important Carlin-type gold deposit. Pyrite is the major gold-bearing mineral in the deposit. Petrographic observations and electron microprobe analysis (EPMA) of sulfides from the Nibao gold deposit show that arsenic pyrites is the major gold-bearing mineral. A combined detailed field work, ore petrographic investigation and EPMA studies revealed three kinds of arsenic pyrites, i. e., zoned arsenic pyrite (Py I), colloidal arsenic pyrite (Py II), and bioclastic arsenic pyrite (Py III). The EPMA and LA-ICP-MS analyses indicate that Py I is mainly composed of pyrite core and arsenic pyrite zones, formed in different metallogenic stages. Pyrite core is characterized by high S, Fe concentrations and low Au, As, Ag and Cu, indicating a sedimentary-diagenetic origin or precipitation in the early metallogenic stage. Zoned arsenic pyrite, growing along pyrite core, is characterized by high Au, As,

收稿日期: 2015-07-13; 接受日期: 2015-12-22

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41403038); 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB421005); 中国地质调查局综合研究项目(12120113094400)

作者简介: 张锦让(1985-), 男, 助理研究员, 矿床地球化学研究方向, E-mail: zhangjinrang123@163.com。

Ag, and Cu concentrations, indicating a main mineralization hydrothermal origin. The colloidal and bioclastic arsenic pyrites with homogeneous texture are similar to the rims of zoned pyrite with characteristics of high Au, As, Ag, Cu and low S, Fe, indicating that Py II and Py III were probably formed synchronously with the arsenic pyrite zones of Py I. Arsenopyrite mainly occurs as overgrowths on arsenic pyrite and has rich As and poor Au, Ag, and Cu concentrations, suggesting that arsenopyrite was probably formed in the post-mineralization stage. The precipitation order of gold-bearing sulfides is as follows: As-poor sedimentary pyrites or early metallogenic stage pyrites→arsenic pyrites→arsenopyrite. Textures, paragenesis and trace element geochemistry of pyrite indicate that As-poor pyrite core mainly deposited during sedimentation, while most of economic metals (Au, Ag, As, and Cu) were introduced through the Late Yanshanian subsequent hydrothermal superimposition. The compositions of the gold-bearing pyrites support a magmatic hydrothermal model for the origin of gold-sulfide mineralization.

Key words: LA-ICP-MS; arsenic pyrites; trace element; Nibao gold deposit; southwestern Guizhou

Fund support: National Natural Science Foundation for the Youth (41403038); National Basic Research Program of China (2009CB421005); Comprehensive Research Project of China Geological Survey (12120113094400)

泥堡金矿床为近年来新近发现的又一重要卡林型金矿床,与区域上的水银洞、紫木冲、太平洞、戈塘、烂泥沟、板其、丫他等一大批金矿床共同组成了黔西南卡林型金矿集中区,成为滇黔桂“金三角”的重要组成部分(Hu *et al.*, 2002; 刘建中等, 2006; 陈懋弘, 2011)。尽管前人对该矿床进行了不少的研究,但对其矿床成因的认识仍然存在很大的分歧,争议的焦点主要集中在成矿物质来源上(刘平等, 2006; 刘建中等, 2006; Su *et al.*, 2009; 夏勇等, 2009; 孙军等, 2012; 王泽鹏, 2013)。刘平等(2006)系统分析了泥堡金矿床各类岩石的含矿性,并结合硫同位素的研究,认为矿区内广泛存在的凝灰岩为该矿床的形成提供了主要的成矿物质;孙军等(2012)指出泥堡金矿床的形成与峨眉山玄武岩有关;刘建中等(2006)和 Su 等(2009)则认为黔西南卡林型金矿床的形成与区内隐伏的岩浆活动有关。总结前人研究成果,发现前人有关矿床成矿物质来源的研究主要侧重于单矿物(特别是黄铁矿)的 S、Pb 同位素方面(刘平等, 2006; 王泽鹏, 2013)。然而,由于黔西南卡林型金矿床载金黄铁矿普遍粒度细小,肉眼极难区分热液期黄铁矿和沉积期黄铁矿,且热液期载金黄铁矿多具有环带结构,热液期黄铁矿多沿沉积期黄铁矿表层生长,形成砷黄铁矿增生环带(夏勇等, 2009; 王泽鹏, 2013)。因此,针对黄铁矿单矿物所测得的硫、铅同位素组成仅能代表沉积黄铁矿与热液黄铁矿混合的结果,不能准确指示成矿物质的来源。

近年来,随着非破坏性的电子、离子束技术的飞速发展,矿物颗粒内部成分的原位分析方法取得了快速的进步。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)是在等离子体质谱的基础上结合激光剥蚀进样技术而成的一种固体微区分析新技术。该技术具有空间分辨率好、灵敏度高、检出限低(低于 10^{-6} 级)、氧化物及多原子、离子干扰少等优势,可对样品进行原位、实时、快速测定(Belinda *et al.*, 2002; Weiss *et al.*, 2008; 周涛发等, 2010)。矿石矿物的原位 LA-ICP-MS 微量元素化学组成也被用来解释矿床的形成机制,尤其是硫化物中的微量元素含量或比值往往是成矿作用的灵敏指示剂,可以为成矿模式和找矿预测研究提供重要的科学信息(初凤友等, 1995; Miguel *et al.*, 2008; 梁建锋, 2012; Deol *et al.*, 2012)。含砷黄铁矿是泥堡金矿床中最重要的载金矿物,其微量元素组成特征可以为认识矿床成矿物质来源及矿床成因提供重要参考。本文运用电子探针和 LA-ICP-MS 对泥堡金矿床中不同标型特征的载金含砷黄铁矿进行了主微量元素分析,探讨了含砷黄铁矿中微量元素的分布特征、存在形式等,以期为进一步揭示该矿床的成因提供参考。

1 成矿地质背景及矿床地质特征

泥堡金矿床位于贵州省普安县南部,产于黔西南卡林型金矿集中区北部,区域上与水银洞、戈塘、烂泥沟、板其、丫他等一大批金矿床共同组成了黔西

南金矿集中区,成为滇黔桂“金三角”的重要组成部分。大地构造位置上,滇黔桂“金三角”处于扬子地台西南缘和右江褶皱带的结合部位,属于欧亚板块、印度板块和太平洋的复合部位(肖荣阁等,1998;夏勇等,2009)。研究区所属的右江盆地位于扬子地台南缘,以弥勒-师宗断裂带和紫云-六盘水断裂带为边界,是由扬子被动边缘碳酸盐台地演化而成的一个中晚三叠世周缘前陆盆地。它的发展演化过程经历了早期拉张→裂陷→沉降和沉积及晚期的挤压褶皱造山作用和伸展隆升过程(曾允孚等,1995;高振敏等,2002;王国芝,2003;杜远生等,2013)。复杂的构造演化制约了滇黔桂“金三角”卡林型金矿的形成,研究区表层构造轮廓主要定型于印支-燕山期(郭振春,2002),其构造变形的组合形式复杂多样,区域构造对金成矿作用具明显的控制作用(肖荣阁等,1998;Hu *et al.*, 2002; 夏勇等,2009; Su *et al.*, 2009)。

泥堡金矿床位于普安县泥堡镇与兴仁县鲁础营乡的交界处。截至2013年,共获得总资源量为27.9 t(331+332+333),平均品位为2.47 pm(刘平等,2006)。矿区出露地层有二叠系、三叠系及第四系。中二叠统茅口组(P_{2m})为浅水台地相碳酸盐岩,是本矿区出露的最老地层(图1a)。上三叠统龙潭组(P_{3l})岩性为细碎屑岩、煤层,与下伏茅口组呈不整合接触,是区内重要的赋金层位。茅口组和龙潭组之间的不整合面中发育一套厚层至块状强硅化的角砾岩,实际为上下地层的蚀变产物,是本矿床另一个重要的赋矿层位(刘建中等,2006,2009)。三叠系主要出露有永宁镇组、关岭组,岩性以碳酸盐岩、细碎屑岩为主,与成矿关系不大。另外,区内零星出露有中晚二叠世凝灰岩及少量的岩墙状辉绿岩体(陈文斌等,2009;王泽鹏,2013)。

北东向逆断层(F_1)和二龙抢宝背斜是该矿床主要的导矿、容矿构造。其中 F_1 控制了矿体分布范围及规模,其上盘牵引背斜核部的层间断层及其翼部的逆断层是有利的容矿构造,控制了矿体的产状、形态、规模(陈文斌等,2009;王泽鹏,2013)。 F_1 断层为逆冲断层,横跨整个矿区,区内延伸长约5.50 km,走向为北北东向,倾向SSE-SE,倾角 $38^\circ\sim 42^\circ$ 。断裂带普遍具黄铁矿化、弱-强硅化,蚀变普遍不均匀。该断层逆冲过程中,形成了平行于断层走向的牵引褶皱——二龙抢宝背斜及其次级小褶皱。矿区

内的主要金矿(化)体则赋存在该断层破碎带及南东盘牵引褶皱的层间破碎带中。二龙抢宝背斜轴线呈北东东向展布,区内延伸长约5.00 km,是矿区另一个控矿构造。背斜核部出露最老地层为茅口组,北西翼出露茅口组、龙潭组,地层倾角较陡,一般在 $25^\circ\sim 45^\circ$ 之间;南东翼出露龙潭组、永宁镇组、关岭组,倾向 $130^\circ\sim 170^\circ$,倾角一般在 $5^\circ\sim 28^\circ$ 之间。

泥堡金矿的矿体按产状和空间位置可大致划分为两种类型,即断裂型矿体和似层状矿体(图1b)。断裂型矿体主要产于 F_1 断层破碎带中,是目前开采的主要金矿体,矿体主要呈似层状、透镜状产出,矿体与断层产状基本一致,总体走向为北东向,倾向南东。似层状矿体主要产于茅口组灰岩与龙潭组碎屑岩之间的不整合面上(图1b)及龙潭组一段中,整体上与岩层产状一致,呈似层状、透镜状产出,分布范围较广,几乎遍及整个二龙抢宝背斜分布区(王泽鹏,2013)。泥堡金矿床近矿围岩蚀变较为简单,主要有硅化、黄铁矿、碳酸盐化和少量萤石化。金属矿物以各种结构的黄铁矿为主,其次有毒砂、辉锑矿、辰砂等;非金属矿物主要有石英、方解石、萤石、雄黄、雌黄、绿泥石、绢云母、高岭石等。矿石构造包括块状、角砾状、浸染状、条带状和脉状等。矿石结构以充填、交代及半自形粒状结构为主,局部可见生物碎屑结构等。研究表明,泥堡金矿床主要载金矿物是含砷黄铁矿,其次是毒砂。

2 样品特征及测试方法

2.1 样品特征

本次工作分别选取产于背斜核部不整合面层状矿体中的2件黄铁矿样品(NB1-5-6、NB4-2)和产于 F_1 断层破碎带断裂型矿体中的2件黄铁矿样品(NB5-1、NB5-3),针对不同形态的砷黄铁矿颗粒和少量毒砂颗粒,进行了系统的电子探针和LA-ICP-MS原位主微量元素含量分析,具体采样位置见图1。

结合野外调研和室内镜下观察的矿相学研究工作,将该矿床4件样品中的载金含砷黄铁矿细分为3种类型:①环带状含砷黄铁矿(Py I,图2a、2b),主要存在于层状矿体中,断裂型矿体中偶有出现,反射光下呈黄色,背散射下可以明显观察到黄铁矿继承核和砷黄铁矿增生环带。黄铁矿内核多较为碎裂,

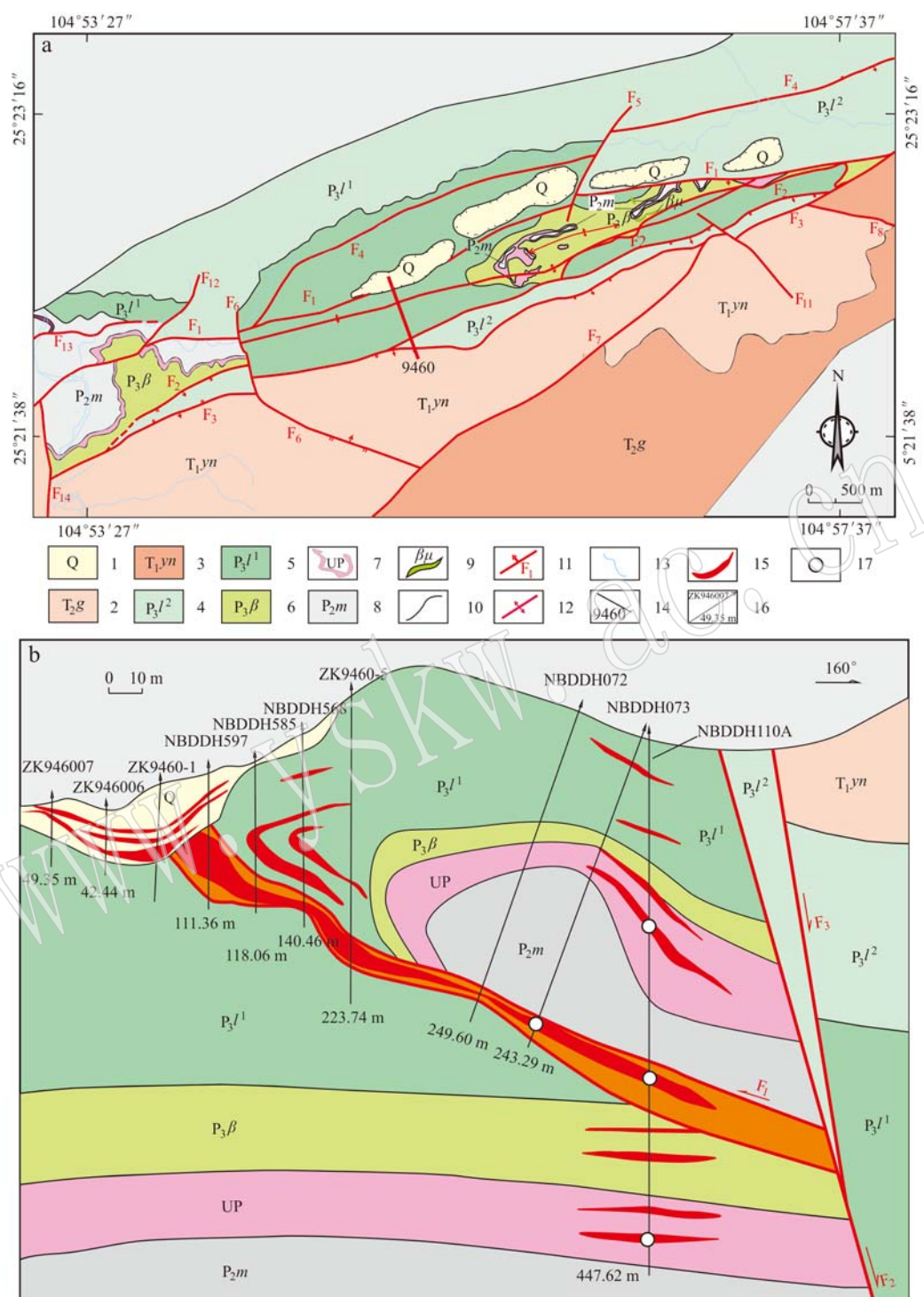


图 1 泥堡金矿地质图(a)和 9460 勘探线剖面图(b)(据夏勇等, 2009)

Fig. 1 Geological map (a) and geological section along No. 9460 exploration line in the Nibao deposit (b)

(modified after Xia Yong *et al.*, 2009)

1—第四系; 2—中三叠统关岭组; 3—下三叠统永陵镇组; 4—上二叠统龙潭组二段; 5—上二叠统龙潭组三段; 6—峨眉山玄武岩组; 7—不整合面中硅化角砾岩; 8—中二叠统茅口组; 9—辉绿岩脉; 10—地层界线; 11—断层; 12—背斜; 13—河流; 14—勘探线; 15—矿体; 16—钻孔编号及其深度; 17—采样地点

1—Quaternary; 2—Middle Triassic Guanling Formation; 3—Lower Triassic Yonglingzhen Formation; 4—second unit of Upper Permian Longtan Formation; 5—third unit of Longtan Formation; 6—Emeishan basalt formation; 7—silicified breccia in unconformity; 8—Middle Permian Maokou Formation; 9—diabase; 10—stratigraphic boundary; 11—fault; 12—axis of anticline; 13—river; 14—exploration line; 15—orebody; 16—serial number and depth of drill hole; 17—sampling location

颗粒大小不一,常呈集合体产出;砷黄铁矿环带沿黄铁矿内核生长,明显富砷,其边部多见交代残余现象。仅从矿物本身形态和分布来看,Py I 的形成应至少存在两期,应该是早期贫砷黄铁矿经历了后期变形重结晶-热液叠加交代作用而成,贫砷黄铁矿内核是早期形成的黄铁矿被后期热液交代残余的部

分,砷黄铁矿增生环带形成较晚,具有热液成因的特征。②胶状含砷黄铁矿(Py II,图 2d),主要存在于层状矿体中,破碎带型矿体中极少出现,呈集合体形式产出,黄铁矿微粒呈串珠状分布,单颗晶体多呈球形,背散射下,这类黄铁矿内部较为干净,均质结构。③生物结构状含砷黄铁矿(Py III,图2e),这类黄铁

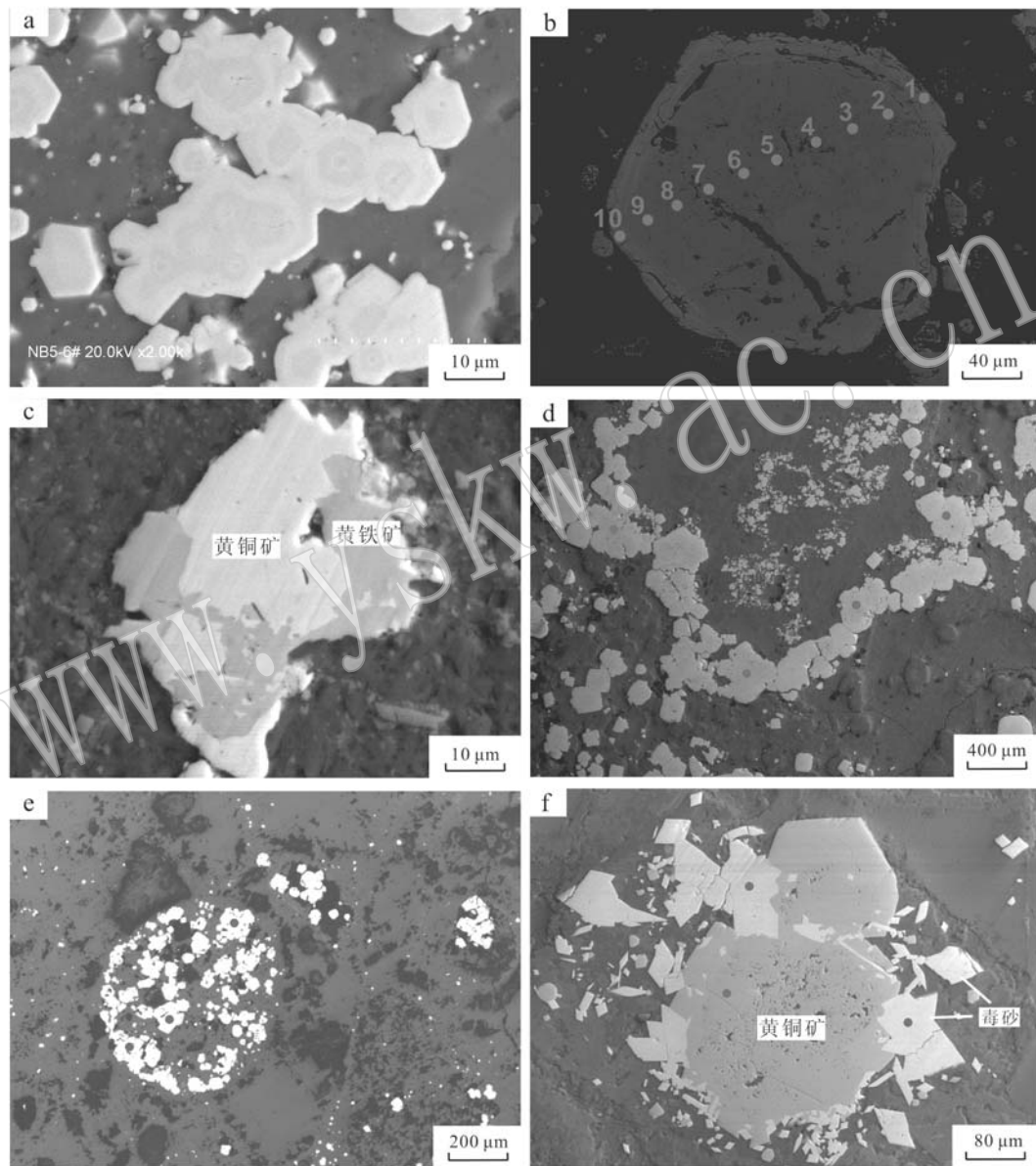


图 2 泥堡金矿床砷黄铁矿和毒砂显微构造及其 LA-ICP-MS 测点位置

Fig. 2 Microstructures of arsenic pyrites and arsenopyrites in samples showing the analyzed spots of LA-ICP-MS

a—细粒环带状含砷黄铁矿集合体(Py I, 反射光); b—粗粒环带状含砷黄铁矿(Py I, 背散射); c—他形砷黄铁矿和黄铜矿共生(背散射); d—胶状生物结构黄铁矿(Py II, 背散射); e—生物结构黄铁矿(Py III, 背散射); f—菱形、针状毒砂沿黄铁矿边部及裂隙生长(背散射)

a—arsenic pyrite aggregation, with As-poor pyrite core overgrown by As-rich rim (Py I, reflected light); b—BSE image of arsenic pyrite, with As-poor pyrite core overgrown by As-rich rim (Py I, BSE); c—arsenic pyrite together with chalcopyrite (BSE); d—colloidal pyrite (Py II, BSE); e—bioclastic pyrite (Py III, BSE); f—euhedral pyrite growing along the rim of arsenic pyrite and in the fractures (BSE)

矿总体显示出生物体遗迹的特征,内部由大量自形或他形黄铁矿微粒组成,黄铁矿晶体内部较为干净,均质结构。这类黄铁矿在矿体中分布局限,仅见于少量层状矿体之中,破碎带型矿体中未发现此类黄铁矿的存在。此类黄铁矿周边见大量面状分布的细粒黄铁矿,局部可见其内部包裹体有细粒黄铁矿的特征,初步判断 Py III 应为热液成因的黄铁矿(图 2e)。

同时,为了加强对比,笔者还选择了少量毒砂样品进行了研究。泥堡金矿床中毒砂结晶程度普遍较高,形态多为针状、柱状,常呈浸染状分布于矿石中(图 2f)。局部可见毒砂沿黄铁矿边缘及内部裂隙生长,表明其形成于黄铁矿之后(图 2f)。

2.2 测试方法

在光学显微镜和扫描电镜下,选取不同结构砷黄铁矿和毒砂样品,进行矿物形态、内部结构观察并大致分类;然后用电子探针对不同类型砷黄铁矿、毒砂,进行 S、Fe、As 元素含量分析;选择合适样品(颗粒较大、表面较干净)进行 LA-ICP-MS 原位微量元素分析,尤其针对具有环带结构的大颗粒黄铁矿,开展剖面测试以详细分析 Au 等微量元素在其中的分布规律。背散射成像及电子探针主量元素分析在成都地质调查中心实验室完成。LA-ICP-MS 微量元素分析在中国地质科学院国家地质实验测试中心 LA-ICP-MS 实验室完成,测试仪器为 Thermo Element II 型质谱仪和 NWR193 型激光剥蚀系统,采用 He 作为剥蚀物质的载气,激光束斑直径为 40 μm ,频率 10 Hz,输出能量 2 mJ,检出限低于 0.1×10^{-6} 。激光采样过程中,每个样品分析点的分析时间为 70 s,首先遮挡激光束进行空白计数 15~20 s,接着对样品上的 1 个点位进行连续剥蚀 40 s,停止剥蚀后用氦气吹扫清洗进样系统时继续计数 15 s。分析数据采用 Nist610 和 Mass-1 标样联合外标,采用矿物桥技术,具体方法参考袁继海等(2012),以 Fe 作为内标元素来进行元素含量的计算。每次测试之前和最后各需测试一次标样,标样的分析结果必须在误差范围内一致。大致的实验操作步骤如下:①在偏光显微镜下对探针片进行观察,圈定拟测矿物颗粒及分析点的位置;②将 Nist610 和 Mass-1 标样放入激光探针分析仪样品室,并通入载气;③利用激光探针分析仪的控制电脑找到标样,调节聚焦按钮,使图像足够清晰,选定分析点,并设置激光剥蚀时间为 70 s;④在另外一台质谱仪的控制电脑上设定好所要分

析的元素和数据的保存路径后,启动仪器开始读数;⑤回到激光探针分析仪的控制电脑上,仪器将自动获得该分析点的数据。重复 3~5 次对待测样品的各分析点进行分析,详细的测试过程参见梁建锋(2012)。

3 实验结果

综合考虑黄铁矿的理想元素组成以及可能以类质同像等方式进入到黄铁矿晶格之中的元素,本文应用 LA-ICP-MS 测试了黄铁矿中的 36 种元素,分析结果见表 1。由于 REE 很难以类质同像形式代替黄铁矿中的 Fe^{2+} ,它们在黄铁矿中最可能的位置是存在于流体包裹体或晶体缺陷中。因此,黄铁矿中的 REE 受晶体结构的影响不大,而应主要受到形成黄铁矿的介质的 REE 特征控制(毕献武等,2004;周涛发等,2010)。同时,泥堡金矿床黄铁矿多存在很多孔洞,因此,其 REE 组成不能反映成矿流体的 REE 特征,鉴于此,本文对黄铁矿中 REE 特征不作讨论。

如表 1 所示,Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Mn 等亲铜、亲铁元素和 Au、Ag、As、Sb、Hg 等中低温成矿元素的含量大都在检测限之上,W、Mo、Ba、Cr 和 Sn 部分分析值高于检测限,其他元素(Se、Cd、Te 和 Zr)的含量值通常较低,基本都低于检测限,但也有个别值高出检测限的许多倍。

除了上述特征以外,泥堡金矿床中 3 种类型砷黄铁矿、毒砂彼此之间的元素含量也存在很大差异。Py I 的继承核和增生环带中微量元素特征存在极大的差异。黄铁矿内核相对富 S(45.74%~50.90%)、Fe(47.18%~53.02%),贫 Au(0)、As(0.67%~1.13%)、Ag(0.45×10^{-6} ~ 5.08×10^{-6})、Cu(6.27×10^{-6} ~ 262.62×10^{-6})等中低温成矿元素,环带相对贫 S(44.79%~52.92%)、Fe(45.23%~50.36%),富 Au(0.04×10^{-6} ~ 0.97×10^{-6})、As(0.82%~3.81%)、Ag($0.00 \sim 0.35 \times 10^{-6}$)、Cu(51.71×10^{-6} ~ 64.79×10^{-6})等中低温成矿元素,且 Au 和 As、Ag、Cu 的含量呈现较好的协变关系。Pb(0.44×10^{-6} ~ 43.60×10^{-6})、Ba(0.22×10^{-6} ~ 28.85×10^{-6})含量普遍相对较低且变化较大。Mn(1.28×10^{-6} ~ 16.72×10^{-6})、Co(1.56×10^{-6} ~ 12.07×10^{-6})、Tl(0.24×10^{-6} ~ 10.06×10^{-6})、Hg(0.40×10^{-6} ~ 3.11×10^{-6})含量相对较低且稳定,

表 1 泥堡金矿床中黄铁矿、毒砂的主微量元素分析结果
Table 1 Major and trace element analyses for arsenic pyrites and arsenopyrites from the Nibao gold deposit

样号	分析点编号	样品描述	w _B % (电子探针)				w _B /10 ⁻⁶ (LA-ICP-MS)									
			Fe	S	As	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	TiO ₂	Se	Ag	Cd	Sn
NB1-5-6-2	NB1-5-6-2_1	PyI	49.341	44.792	3.073	9.93	5.38	9.72	2.13	149.87	6.73	25 666	0	2.90	0	1.72
	NB1-5-6-2_2		50.363	47.500	0.816	1.92	2.95	5.56	0	38.25	0.87	10 643.3 ₅	0	0.45	0	2.40
	NB1-5-6-2_3		52.385	46.738	0.661	5.09	2.76	3.30	2.94	74.10	9.89	0	0	0.35	0	1.82
	NB1-5-6-2_4		49.864	47.713	1.130	1.26	2.50	5.76	22.31	51.71	8.12	6 611.83	0	0	0.41	0
	NB1-5-6-2_5		47.175	50.901	1.115	4.95	2.29	10.2	28.24	53.33	0	2 564.93	0	0	0	0
	NB1-5-6-2_6		48.016	50.042	0.849	2.91	3.41	16.51	78.91	64.79	10.30	7 644.77	0	0	0	0
	NB1-5-6-2_7		51.869	46.744	0.789	7.92	2.04	1.56	0	64.72	0.29	157.84	0	0	0.83	0
	NB1-5-6-2_8		53.025	45.736	0.770	3.88	1.28	4.39	23.37	53.00	0	434.24	0	0	0	0
	NB1-5-6-2_9		45.249	52.923	1.510	5.04	1.75	12.07	3.19	26.27	0	411.55	0	0.87	0.55	0.25
	NB1-5-6-2_10		46.271	49.297	3.808	14.56	3.09	40.29	21.09	262.62	5.43	366.01	0	5.08	4.24	4.26
NB5-3	NB5-3_2	PyII	50.103	45.810	3.261	6.13	3.99	2 387.88	1 713.82	219.58	5.22	1 573.52	14.24	0	0.48	1.27
	NB5-3_4		45.615	43.833	9.187	0	2.74	4.76	27.25	384.87	2.20	5 705.92	0	0	0	0
	NB5-3_5		45.092	47.905	5.195	0	1.88	21.81	37.72	151.68	1.79	14 584.2 ₆	11.93	0.10	0	0
	NB5-3_6		46.833	43.963	8.561	1.17	3.21	8.08	28.7	531.06	5.33	17.73	0	0.86	0	0
NB4-2	NB4-2_1	PyIII	34.150	59.612	4.719	0.38	0.27	42.80	19.01	173.33	2.63	4 782.49	0	1.81	2.29	0
	NB4-2_2		36.981	58.258	3.824	5.39	1.74	72.68	28.34	201.30	12.47	2 553.56	0	2.32	1.75	0.66
	NB4-2_3		35.124	60.186	4.122	41.91	1.41	36.75	9.160	271.43	260.44	2 379.63	0	1.11	1.89	0.04
NB5-1	NB5-1_5	毒砂	30.079	14.313	54.523	8.94	12.11	331.71	1 977.79	673.67	3.15	5 459.57	15.60	0	0.48	0.81
	NB5-1_6		29.049	15.441	54.609	0.39	1.54	326.20	2 906.89	508.26	47.07	1 386.45	7.04	0.77	0.36	0

续表 1
Continued Table 1

样号	分析点编号	样品描述	$w_B/10^{-6}$ (LA-ICP-MS)													
			Sb	Te	Ba	W	Au	Tl	Pb	Bi	Th	U	Zr	Mo	Pt	Hg
NB1-5-6-2	NB1-5-6-2_1	PyI	50.48	0	8.74	2.88	0.24	1.76	4.49	0.10	0.65	0.32	150.17	0.26	0	2.68
	NB1-5-6-2_2		72.92	0	3.15	0.81	0.06	3.70	2.29	0	0.49	0.08	35.42	0	0.10	2.10
	NB1-5-6-2_3		176.68	0	6.91	0.55	0	10.06	2.82	0.06	2.41	0.27	359.11	0.16	0.41	5.05
	NB1-5-6-2_4		114.94	0	3.95	0.11	0	6.21	1.66	0.03	0.52	0.07	191.1	0	0.07	2.65
	NB1-5-6-2_5		84.56	0	2.38	0.32	0	3.88	0.44	0	0.60	0.06	120.6	0	0	1.06
	NB1-5-6-2_6		141.45	0	12.13	0.41	0	7.16	2.30	0	0.29	0	68.02	0	0	3.11
	NB1-5-6-2_7		138.7	0	2.85	0.04	0	7.38	1.60	0.01	0.23	0.02	22.81	0.22	0	2.88
	NB1-5-6-2_8		104.23	0	1.36	0	0	5.53	0.76	0	0.43	0.01	38.98	0	0	0.40
	NB1-5-6-2_9		14.63	0	0.36	0.04	0.04	0.49	0.72	0.01	0.04	0	9.57	0	0.17	0.58
	NB1-5-6-2_10		29.72	0	28.85	0	0.97	1.04	14.24	0.47	7.57	2.85	895.83	1.10	1.47	2.23
NB5-3	NB5-3_2	PyII	90.75	1.89	7.06	2.91	0.19	5.22	93.27	0.08	0.08	0.04	16.56	5.80	0	5.21
	NB5-3_4		81.03	0	2.26	2.88	0.23	3.48	8.70	0.18	0.45	0.16	31.32	0	0.13	1.52
	NB5-3_5		83.17	0	9.38	6.57	0.41	1.91	39.85	0.08	0.53	0.55	68.96	0	0	0.50
	NB5-3_6		121.48	3.14	0.75	0	0.93	4.77	28.1	0.16	0.08	0	5.23	0.39	0	2.49
NB4-2	NB4-2_1	PyIII	88.67	0	19.70	0.89	1.35	4.41	36.92	0.22	3.47	0.40	150.22	0.29	0.02	6.51
	NB4-2_2		60.45	0	28.78	3.57	1.17	2.81	31.79	0.41	7.10	1.20	305.37	0	0.38	2.77
	NB4-2_3		37.8	0	16.24	2.34	1.98	2.30	22.77	0.34	1.48	0.14	78.95	0	0.37	6.09
NB5-1	NB5-1_5	毒砂	307.87	8.78	2.82	5.27	0	0.16	55.95	4.45	0.58	0.08	51.69	0.01	0	1.29
	NB5-1_6		402.04	12.15	10.61	2.77	0	0.17	84.35	11.35	0.41	0.01	24.32	0	0	0.67

大部分高出检出限。其它元素的含量基本都低于检出限。Py II 和 Py III 微量元素特征类似, Au($0.19 \times 10^{-6} \sim 1.98 \times 10^{-6}$)、As($3.26\% \sim 9.19\%$)、Ag($1.81 \times 10^{-6} \sim 2.32 \times 10^{-6}$)、Cu($151.68 \times 10^{-6} \sim 531.06 \times 10^{-6}$)、Sb($37.80 \times 10^{-6} \sim 121.48 \times 10^{-6}$)、Tl($2.30 \times 10^{-6} \sim 4.41 \times 10^{-6}$)、Hg($2.77 \times 10^{-6} \sim 6.51 \times 10^{-6}$)、Bi($0.22 \times 10^{-6} \sim 0.41 \times 10^{-6}$)的含量明显较高且稳定,从黄铁矿核部到边缘含量变化不明显。Pb($8.70 \times 10^{-6} \sim 93.27 \times 10^{-6}$)、Zn($1.79 \times 10^{-6} \sim 260.44 \times 10^{-6}$)含量变化较大,其它元素的含量基本都低于检出线。毒砂中 As 含量较为均匀($54.52\% \sim 54.61\%$),基本不含 Au。Cu($508.26 \times 10^{-6} \sim 673.67 \times 10^{-6}$)、Sb($55.95 \times 10^{-6} \sim 84.35 \times 10^{-6}$)、Pb($307.87 \times 10^{-6} \sim 402.04 \times 10^{-6}$)、Co($331.71 \times 10^{-6} \sim 326.29 \times 10^{-6}$)、Ni($1977.79 \times 10^{-6} \sim 2906.89 \times 10^{-6}$)的含量稳定, Zn($3.15 \times 10^{-6} \sim 47.07 \times 10^{-6}$)含量变化较大。W($2.77 \times 10^{-6} \sim 5.27 \times 10^{-6}$)、Tl($0.16 \times 10^{-6} \sim 0.17 \times 10^{-6}$)、Hg($1.63 \times 10^{-6} \sim 4.37 \times 10^{-6}$)、Bi($4.45 \times 10^{-6} \sim 11.35 \times 10^{-6}$)的含量较低且稳定。

4 讨论

4.1 黄铁矿的载金性及黄铁矿环带成分分析

前人研究表明,一个黄铁矿颗粒的中心到边缘的微量元素含量的变化能很好地反映成矿流体在不同阶段的成分变化或成矿流体的温度、pH 值等变化信息(毕献武等, 2004; 周涛发等, 2010)。本次研究重点选取了结晶程度较好、粒径较粗大的含砷黄铁矿颗粒(Py I), 从中心到边缘连续进行了主微量元素的原位测定, 结果显示, 黄铁矿内核富 S、Fe, 贫 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素; 含砷黄铁矿环带相对贫 S、Fe, 富 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素(图 3)。同时, Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素在黄铁矿颗粒的中心和边缘之间的分布存在一定的规律(图 3): 从黄铁矿核部到颗粒边缘, Au、As、Ag、Cu 的含量均显著升高, 且 4 种元素的含量呈现明显的正相关。这表明 Au、As、Ag、Cu、Sb 等中低温成矿元素可能来自于同一个成矿流体系统, 是从同一成矿流体中沉淀出来的, 而且这些元素相对 Au 的含量明显较高, 可作为金矿找矿预测的指示元素。

4.2 黄铁矿中微量元素的赋存状态

首先看 Co、Ni、As、Se 这一组在黄铁矿和毒砂中

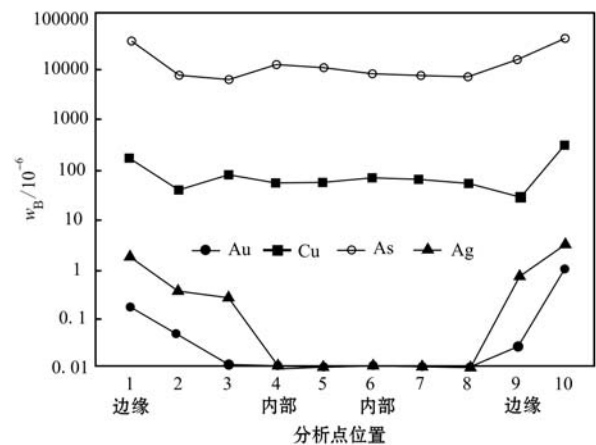


图 3 泥堡金矿床一个含砷黄铁矿环带的黄铁矿颗粒内部和边缘部分微量元素分布图

Fig. 3 Comparison of selected trace elements compositions from core to rim in the same arsenic pyrite crystal

普遍存在的亲铜、亲铁元素, 其中 Co 和 Ni 是强亲铜元素, 它们会优先进入到黄铁矿的晶体结构中, 与 Fe 存在广泛的类质同像, 同时 As 也能以类质同像的形式替代 S 而进入到黄铁矿的晶格中(Springer *et al.*, 1964; Riley, 1968)。在元素的相关性图(图 4a)中, As 与 S 表现出大致的负相关关系, 这也证实 As 主要以类质同像的形式取代 S 而进入到黄铁矿的晶格中, 形成含砷黄铁矿和毒砂。

前人对黔西南卡林型金矿(主要针对水银洞金矿)中 Au 的赋存状态研究表明, Au 主要富集在砷黄铁矿增生环带中, 以亚微米至纳米级的颗粒状呈不均匀浸染分布(付绍洪等, 2004; 张立中等, 2010)。Su 等(2008)首次在水银洞金矿中原生富矿石的一条含砷黄铁矿细脉中发现有 100 余粒次显微-显微自然金颗粒($0.1 \sim 6 \mu\text{m}$), 但这一现象在黔西南其它卡林型金矿中却未被发现。本次电子探针和 LA-ICP-MS 分析表明, 泥堡金矿床中并未发现有自然金颗粒; 同时, 黄铁矿环带中 Au 和 As 的含量之间有一定的对应关系(4f), 但并没有明显的正相关, Au 含量高峰值处于 As 含量约为 $2\% \sim 6\%$ 的中间带中, 且在同一 As 含量部位, Au 量表现出较大的变化。因此, 笔者推测 Au 在黄铁矿环带中可能以亚微米至纳米级的颗粒状不均匀浸染分布, 而不太可能以晶格金的形式存在, 这与前人关于黔西南卡林型金矿床中金的存在形式的研究成果(张立中等, 2010; Su *et al.*, 2008, 2012)较为吻合。与 Au 成矿作用关系密切的中低温成矿元素(Sb、Ag、Bi、Cu)在各类砷黄铁

矿中分布存在较大差异,且与 Au 的含量变化呈现出很好的协变关系(图 4f~4i),特别是 Au 与 Bi 在 Py I、Py II、Py III 中均表现出较好的正相关关系(图 4h),同时 Au 与 Ag 也具有一定的相关性(图 4g)。虽然,各类黄铁矿中 Cu、Pb 和 Zn 与 S 的相关性并不

明显(图 5b~5d),但成矿元素中的 Cu、Pb 和 Zn 应分别以黄铜矿、方铅矿和闪锌矿的矿物包裹体形式存在于黄铁矿中,这可以通过矿相学和扫描电镜的研究得到证实(图 2c)。

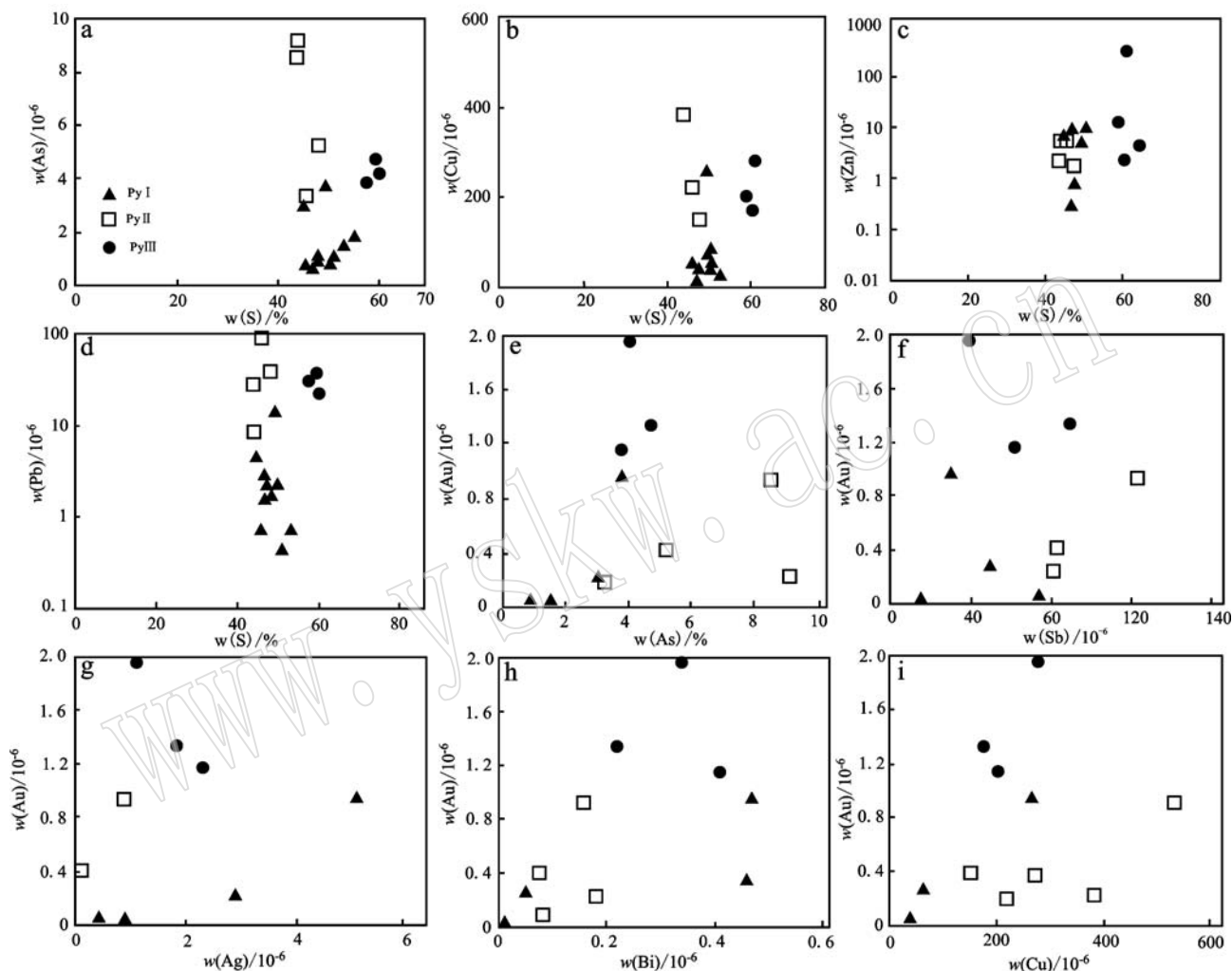


图 4 泥堡金矿床黄铁矿主微量元素关系图

Fig. 4 Correlation of selected major and trace elements in arsenic pyrites from the Nibao gold deposit

4.3 黄铁矿生长顺序、成因及其对矿床成因的指示

上文从黄铁矿形态上,将所分析的砷黄铁矿分成了 3 种类型。通过电子探针和 LA-ICP-MS 原位微量元素成分分析,从微量元素组成特征上进一步证实了这 3 种砷黄铁矿之间确实存在较大差异。研究表明,Py I 明显存在继承核和增生环带,黄铁矿内核形态为半自形到自形,颗粒大小变化较大,富 S、Fe,贫 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素,应为沉积成因或成矿前热液成因;含砷黄铁矿环带边部多可

见交代残余现象,相对贫 S、Fe,富 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素,应为金的主成矿期热液成因。Py II 和 Py III 为均质结构,不存在同一个颗粒从中心到边缘成分的变化,具有高 Au、As、Ag、Cu,低 S、Fe 的特点,类似 Py I 的含砷黄铁矿环带主微量特征。结合镜下特征,推测 Py II 和 Py III 与 Py I 含砷黄铁矿环带是同期热液活动形成的,形成于金的主成矿期。毒砂中普遍富 As,而贫 Au、Ag、Hg、Cu 等元素,结合矿物共生关系,毒砂应是成矿热液晚期的结晶产物。

黄铁矿中 Co、Ni 的含量变化受其沉淀时的物理化学条件控制(毕献武等, 2004; 周涛发等, 2010), 因此黄铁矿中的 Co、Ni 含量常被用来作为判别黄铁矿形成环境的经验性指示器。Bajwah 等(1987)研究不同成因黄铁矿 Co、Ni 含量认为, 沉积型黄铁矿 Co、Ni 含量普遍较低, $Co/Ni < 1$; 热液成因(脉状)黄铁矿 Co、Ni 含量及 Co/Ni 值变化较大, $1.17 < Co/Ni < 5$; 火山喷气块状硫化物矿床以高 Co、低 Ni、高 Co/Ni 值(5~50)为特征。赵振华等(1987)曾系统研究了我国金属矿床中黄铁矿的 Co、Ni 含量特征, 并大致划分了它们的成因类型(图 5)。将本矿床中 3 类砷黄铁矿的 Co、Ni 含量分别与前人提出的不同成因的黄铁矿对比发现(图 5), Py I 黄铁矿内核的 Co、Ni 值主要落在沉积区域, 也证实了前面关于此类黄铁矿沉积成因的推论, 有一个点落在沉积改造区, 可能是受后期热液叠加改造所致。Py I 黄铁矿含砷黄铁矿环带和 Py II、Py III 则主要落在沉积改造区, 少量落在岩浆区, 前者可能是沉积期黄铁矿受到后期热液改造形成, 这与本矿床黄铁矿普遍存在黄铁矿内核和砷黄铁矿生长环带的特征十分吻合; 后者直接落在岩浆区, 结合本矿床成矿时代(142 Ma, 刘平等, 2006)和成矿区域地质背景, 认为成矿流体可能与燕山期晚期岩浆活动有关。综合分析认为, 泥堡金矿床主要经历了如下的成矿过程: 早期的沉积作

用/成矿前的热液活动形成了 Py I 内核, 形成这类黄铁矿的热流体贫 Au、Ag、Bi、As、Cu 等中低温成矿元素; 燕山晚期, 区内发生了强烈的构造-岩浆活动, 叠加于地层中先前形成的部分 Py I 内核, 使之发生了变形重结晶或交代作用, 伴随有 Au、Ag、Bi、As、Cu 等成矿元素的带入, 形成了过渡类型的 Py I 富砷含金环黄铁矿环带; 同时, 大规模岩浆热液成矿作用, 导致富含 Au、Ag、Bi、As、Cu 等成矿元素的 Py II、Py III 的结晶; 最后, 随着成矿流体中 Au、Ag、Bi、Sb、Cu 等成矿元素的消耗, As 残余较多, 形成毒砂。载金矿物的结晶顺序为: 贫砷的沉积成因或早阶段热液成因黄铁矿(Py I 内核)→含砷黄铁矿环带(Py I 增生环带)+含砷黄铁矿颗粒→毒砂。

5 结论

(1) 黄铁矿中 Au 主要富集在砷黄铁矿中, 以亚微米至纳米级的颗粒状不均匀浸染分布。砷黄铁矿中 Au、As、Ag、Cu、Sb 等中低温成矿元素应该是来自同一个成矿流体系统, 而且这些元素相对 Au 的含量明显较高, 可作为金矿找矿预测的指示元素。各类黄铁矿中 Cu、Pb 和 Zn 分别以黄铜矿、方铅矿和闪锌矿的矿物包裹体形式存在。

(2) Py I 明显存在继承核和增生环带, 内核富 S、Fe, 贫 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素, 应为沉积成因或成矿前热液成因; 含砷黄铁矿环带边部多可见交代残余现象, 相对贫 S、Fe, 富 Au、As、Ag、Cu 等中低温成矿元素, 为金的主成矿期热液成因。Py II 和 Py III 与 Py I 含砷黄铁矿环带是同期热液活动形成的, 形成于金的主成矿期。毒砂中普遍富 As, 而贫 Au、Ag、Hg、Cu 等元素, 应是成矿热液晚期的结晶产物。

(3) 综合分析认为, 泥堡金矿床成矿流体与燕山晚期的岩浆活动有关, Au、Ag、Bi、As、Cu 等成矿物质主要来自于燕山晚期的岩浆热液系统。

致谢 在黔西南金矿野外地质考察过程中, 得到了贵州地矿局 105、117 地质队的大力支持和帮助, 在此表示衷心感谢!

References

Bajwah Z U, Seccombe P K and Offler R. 1987. Trace element distribution, Co/Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit,

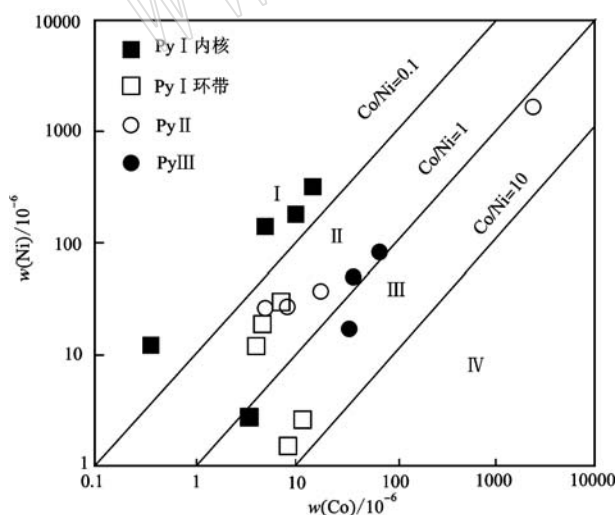


图 5 泥堡金矿黄铁矿 Ni-Co 成因图解(底图据赵振华等, 1987)

Fig. 5 Correlation of Co and Ni in pyrite from the Nibao gold deposit (after Zhao Zhenhua *et al.*, 1987)
I — 沉积区; II — 沉积改造区; III — 岩浆区; IV — 热液区
I — sedimentary field; II — sedimentary reformation field;
III — magma field; IV — hydrothermal field

- New South Wales, Australia[J]. *Mineral Deposita*, 22: 292~300.
- Belinda F, Rune B L, Andreas G, *et al.* 2002. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.*, 182: 237~247.
- Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, *et al.* 2004. REE and HFSE Geochemical characteristics of pyrites in Yao'an gold deposit: Tracing ore forming fluid signatures[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23 (1): 1~4 (in Chinese with English abstract).
- Chen Maohong, Zhang Yan, Meng Youyan, *et al.* 2011. Determination of upper limit of metallogenic epoch of Liaotun gold deposit in western Guangxi and its implications for chronology of Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi golden triangle area [J]. *Mineral Deposits*, 33 (1): 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Chen Wenbin, Wei Biaogen, Yang Tiancai, *et al.* 2009. Geological character and prospecting potential of Nibao gold deposit in Pu'an county, Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 26(3): 170~176 (in Chinese).
- Chu Fengyou and Chen Lirong. 1995. Characteristics and origin of colloid form pyrite from the mid-atlantic ridge[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 26 (4): 350~354 (in Chinese with English abstract).
- Deol S, Deb M, Ross R, *et al.* 2012. LA-ICPMS and EPMA studies of pyrite, arsenopyrite and loellingite from the Bhukia-Jagpura gold prospect, southern Rajasthan, India: Implications for ore genesis and gold remobilization[J]. *Chem. Geol.*, 326: 72~87.
- Du Yuansheng, Huang Hu, Yang Jianghai, *et al.* 2013. The basin translation from Late Paleozoic to Triassic of the Youjiang basin and its tectonic signification[J]. *Geological Review*, 59(1): 1~11 (in Chinese with English abstract).
- Fu Shaohong, Gu Xuexiang, Wang Qian, *et al.* 2004. The typomorphic characteristics of gold bearing pyrites from Shuiyindong gold deposit, SW Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(1): 75~80 (in Chinese with English abstract).
- Gao Zhenmin, Li Hongyang and Yang Zhushen. 2002. Ore-forming and Exploration of Main Type Gold Deposits in Yunnan and Guizhou Provinces[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Hu R Z, Su W C, Bi X W, *et al.* 2002. Geology and geochemistry of Carlin-type gold deposits in China[J]. *Miner. Deposita*, 37(3): 378~392.
- Liang Jianfeng. 2012. Trace Element Geochemistry Characteristic of Pyrite and Its Significance for Deposit Genesis from The Dongguashan Copper-Gold Deposit In Tongling, Anhui [D]. Hefei: Hefei University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Liu Jianzhong, Deng Yiming, Liu Chuanqin, *et al.* 2006. Metallogenic conditions and model of the superlarge Shuiyindong stratabound gold deposit in Zhenfeng County, Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 33 (1): 169~177 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jianzhong, Xia Yong, Deng Yiming, *et al.* 2009. Researches on the Sbt of Shuiyindong gold deposit and significance for regional prospecting[J]. *Gold Science and Technology*, 17(03): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Liu Ping, Li Peigang, Li Keqing, *et al.* 2006. The elementary analyzing about mineralization geological process of gold deposits in Southwest Guizhou [J]. *Guizhou Geology*, 23(2): 83~97 (in Chinese with English abstract).
- Miguel G, Charles K and Lawrence D M. 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72: 185~205.
- Riley J F. 1968. The cobaltiferous pyrite series[J]. *American Mineralogist*, 53(1/2): 293~295.
- Springer G, Schachner-Korn D, Long J V P. 1964. Metastable solid solution relations in the system $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$ [J]. *Econ. Geol.*, 59: 475~491.
- Su W C, Heinrich C A, Pettke T, *et al.* 2009. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids[J]. *Econ. Geol.*, 104(1): 73~93.
- Su Wenchao, Xia Bin, Zhang Hongtao, *et al.* 2008. 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*, 33(3): 667~679.
- Su W C, Zhang H T, Hu R Z, *et al.* 2012. Mineralogy and geochemistry of gold-bearing arsenian pyrite from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: implications for gold depositional processes[J]. *Miner. Deposita*, 47: 653~662.
- Sun Jun, Nie Aiguo, Huang Sihan, *et al.* 2012. A research of ore-forming conditions of Nipu gold deposit in Guizhou Province, China [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 29(5): 36~41 (in Chinese with English abstract).
- Wang Guozhi, Hu Ruizhong, Su Wenchao, *et al.* 2002. Fluid flow and mineralization of Youjiang basin in the Yunnan-Guizhou-Guangxi area, China[J]. *Sciences in China (Series D)*, 32: 78~86 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zepeng. 2013. Genesis and Dynamic Mechanism of The Epithermal Ore Deposits, SW Guizhou, China-A Case Study of Gold And Antimony Deposits[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English abstract).
- Weiss Y, Griffin W L, Ehlou S, *et al.* 2008. Comparison between LA-

- ICP-MS and EPMA analysis of trace elements in diamond[J]. Chem. Geol., 252: 158~168.
- Xia Yong, Zhang Yu, Su Wenchao, *et al.*. 2009. Metallogenic Model and Prognosis of the Shuiyindong Super-Large Stratabound Carlin-Type Gold Deposit, Southwestern Guizhou Province, China[J]. Acta Geologia Sinica, 83(10): 1 473~1 482(in Chinese with English abstract).
- Xiao Rongge, Chen Huiquan and Fan Jun. 1998. Geological condition controlling carlin-type gold deposits of Yunnan-guizhou-Guangxi area[J]. Acta Mineralogica Sinica, 18(3): 344~349(in Chinese with English abstract).
- Yuan Jihai, Zhan Xiuchun, Fan Chenzi, *et al.*. 2012. Quantitative analysis of sulfide minerals by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry using glass reference materials with matrix normalization plus sulfur internal standardization calibration[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 40(2): 201~207(in Chinese).
- Zeng Yunfu, Liu Wenjun, Chen Hongde, *et al.*. 1995. Evolution of sedimentation and tectonics of the Youjiang composite basin, south China[J]. Acta Geologia Sinica, 69(2): 113~124(in Chinese with English abstract).
- Zhang Lizhong and Cao Xinzhi. 2010. Typomorphic characteristics of pyrite from Shuiyindong gold deposit in Guizhou province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 25(2): 101~106(in Chinese with English abstract).
- Zhou Taofa, Zhang Lejun, Yuan Feng, *et al.*. 2010. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S deposit in Tongling, Anhui, and its constraints on the ore genesis[J]. Earth Science Frontiers, 17(2): 306~319(in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenhua, Zhao Huilan, Yang Weihua, *et al.*. 1987. Trace element geochemical characteristics of Cambrian-Ordovician boundary strata in the Duibian and Wushan Profiles[J]. Geochemica, 2: 99~112(in Chinese with English abstract).
- 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 2004. 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, 23(1): 1~4.
- 陈懋弘, 张延, 蒙有言, 等. 2011. 桂西巴马料屯金矿床成矿年代上限的确定——对滇黔桂“金三角”卡林型金矿年代学研究的启示[J]. 矿床地质, 33(1): 1~13.
- 陈文斌, 韦标根, 杨天才, 等. 2009. 贵州普安县泥堡金矿床地质特征与找矿潜力[J]. 贵州地质, 26(3): 170~176.
- 初凤友, 陈丽蓉. 1995. 大西洋中脊胶状黄铁矿的特征及其成因[J]. 海洋与湖沼, 26(4): 350~354.
- 杜远生, 黄虎, 杨江海, 等. 2013. 晚古生代-中三叠世右江盆地的格局和转换[J]. 地质论评, 59(1): 1~11.
- 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 等. 2004. 黔西南水银洞金矿床载金黄铁矿标型特征[J]. 矿物学报, 24(1): 75~80.
- 高振敏, 李红阳, 杨竹森. 2002. 滇黔地区主要类型金矿的成矿与找矿[M]. 北京: 地质出版社.
- 郭振春. 2002. 黔西南灰家堡金矿田“两层楼”模式及找矿意义[J]. 黄金地质, 8(4): 18~23.
- 梁建锋. 2012. 安徽铜陵冬瓜山铜金矿床黄铁矿微量元素地球化学特征及其成因意义(博士学位论文)[D]. 合肥: 合肥工业大学.
- 刘建中, 邓一明, 刘川勤, 等. 2006. 贵州省贵丰县水银洞层控特大型金矿成矿条件与成矿模式[J]. 中国地质, 33(1): 169~177.
- 刘建中, 夏勇, 邓一明, 等. 2009. 贵州水银洞 Sb₂S₃ 研究及区域找矿意义探讨[J]. 黄金科学技术, 17(3): 1~5.
- 刘平, 杜芳应, 杜昌乾, 等. 2006. 从流体包裹体特征探讨泥堡金矿成因[J]. 贵州地质, 23(1): 44~50.
- 孙军, 聂爱国, 黄思涵, 等. 2012. 贵州泥堡金矿床成矿地质条件研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 29(5): 36~41.
- 王国芝, 胡瑞忠, 刘颖, 等. 2003. 黔西南晴隆锑矿区萤石的稀土元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 23(2): 62~65.
- 王泽鹏. 2013. 贵州省西南部低温矿床成因及动力学机制研究——以金、锑矿床为例(博士学位论文)[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 夏勇, 张瑜, 苏文超, 等. 2009. 黔西南水银洞层控超大型卡林型金矿床成矿模式及成矿预测研究[J]. 地质学报, 83(10): 1 473~1 482.
- 肖荣阁, 陈卉泉, 范军. 1998. 滇黔桂地区微细浸染型金矿控矿地质条件分析[J]. 矿物学报, 18(3): 344~349.
- 袁继海, 詹秀春, 范晨子, 等. 2012. 玻璃标样结合硫内标归一化定量技术在激光剥蚀-等离子体质谱分析硫化物矿物中的应用[J]. 分析化学研究报告, 40(2): 201~207.
- 曾允孚, 刘文均, 陈洪德, 等. 1995. 华南右江复合盆地的沉积构造演化[J]. 地质学报, 69(2): 113~124.
- 张立中, 曹新志. 2010. 贵州水银洞金矿床黄铁矿标型特征[J]. 地质找矿论丛, 25(2): 101~106.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 2010. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素原位测定及其对矿床成因的制约[J]. 地学前缘, 17(2): 306~319.
- 赵振华, 赵惠兰, 杨蔚华, 等. 1987. 碓边和武山寒武-奥陶系界线剖面微量元素地球化学特征[J]. 地球化学, 2: 99~112.

附中文参考文献