

# 大尹格庄金矿床黄铁矿原位微区微量元素地球化学特征

马 驹, 毛先成

中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙

Email: masi8707@qq.com

收稿日期: 2020年8月26日; 录用日期: 2020年9月8日; 发布日期: 2020年9月15日

---

## 摘要

胶东地区是我国最大的金矿集区, 其金矿床的大量形成和巨量金的来源一直广受关注。招平断裂带是胶东地区最重要的金成矿带, 坐落于招平断裂带中部的大尹格庄金矿床是一个典型的大型的构造蚀变岩型金矿床。根据大量的岩相学观察和野外地质研究, 将大尹格庄金矿床中的黄铁矿分为三个阶段(Py1、Py2、Py3), 同时将其与成矿期前胶东群中的黄铁矿(Py0)进行对比。其中三个阶段分别为: (1) 石英 - (绢云母) - 黄铁矿阶段(Py1), 黄铁矿呈浸染状或团块状分布在绢英岩中, 为成矿早期; (2) 石英 - 多金属硫化物阶段(Py2), 由石英、黄铁矿和多种金属硫化物组成, 硫化物主要有黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等。含矿热液多沿裂隙充填或者以脉状、网脉状穿插早期的矿脉, 为金成矿的主要阶段; (3) 石英 - 碳酸岩阶段(Py3), 石英 - 碳酸岩呈细脉状充填在矿体围岩中或者前两个阶段形成的构造角砾岩之间, 多分布在断层下盘, 主要矿物为石英+碳酸岩+少量黄铁矿, 无金矿化。三个阶段的黄铁矿晶格中Au含量普遍较低, 大部分低于1 ppm, 说明Au主要以可见金的形式存在。Py1和Py3中微量元素总量较少, 而主要矿化阶段Py2中微量元素总量远高于其余阶段。Py2中Au和As的含量相对较高, 且两者呈良好的正相关关系, 表明As的加入对Au的富集起到了重要作用。

---

## 关键词

大尹格庄, 黄铁矿, 微量元素, 金赋存状态

---

# Geochemical Characteristics of Trace Elements in the Pyrite *In-Situ* Micro-Zone of Dayingezhuang Gold Deposit

Si Ma, Xiancheng Mao

School of Earth Sciences and Information Physics, Central South University, Changsha Hunan  
Email: masi8707@qq.com

Received: Aug. 26<sup>th</sup>, 2020; accepted: Sep. 8<sup>th</sup>, 2020; published: Sep. 15<sup>th</sup>, 2020

文章引用: 马驹, 毛先成. 大尹格庄金矿床黄铁矿原位微区微量元素地球化学特征[J]. 地球科学前沿, 2020, 10(9): 813-825. DOI: 10.12677/ag.2020.109081

## Abstract

The Jiaodong area is the largest gold ore concentration area in my country. The formation of a large number of gold deposits and the source of huge amounts of gold have always attracted wide attention. The Zhaoping fault zone is the most important gold metallogenic belt in the Jiaodong area. The Dayingezhuang gold deposit located in the middle of the Zhaoping fault zone is a typical large-scale tectonic altered rock type gold deposit. According to a large number of petrographic observations and field geological studies, the pyrite in the Dayingezhuang gold deposit is divided into three stages (Py1, Py2, Py3), and the pyrite (Py0) in the Jiaodong Group before the mineralization period is for comparison. The three stages are: (1) The quartz-(sericite)-pyrite stage (Py1), where the pyrite is distributed in the sericite in disseminated or clumped form, which is the early stage of mineralization; (2) The quartz-polymetallic sulfide stage (Py2) is composed of quartz, pyrite and various metal sulfides. The sulfides mainly include chalcopyrite, galena, sphalerite, etc. Ore-bearing hydrothermal fluids are mostly filled along cracks or interspersed with early ore veins in the form of veins and veins, which are the main stages of gold mineralization; (3) Quartz-carbonatite stage (Py3), where quartz-carbonate is filled in veins. The surrounding rocks of the ore body or between the structural breccias formed in the first two stages are mostly distributed in the footwall of the fault. The main minerals are quartz + carbonate rock + a small amount of pyrite, and there is no gold mineralization. The Au content in the pyrite lattice of the three stages is generally low, most of which are less than 1ppm, indicating that Au mainly exists in the form of visible gold. The total amount of trace elements in Py1 and Py3 is less, while the total amount of trace elements in Py2, the main mineralization stage, is much higher than that in the other stages. The content of Au and As in Py2 is relatively high, and the two have a good positive correlation, indicating that the addition of As plays an important role in the enrichment of Au.

## Keywords

Dayingezhuang, Pyrite, Trace Elements, Golden Status

---

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

胶东地区位于华北克拉通(NCC)东缘，是我国最重要的金矿集区，其黄金总储量居全国首位，已探明黄金资源储量已超过 4000 吨，占全国的近 1/4 [1] [2]，每年的产金量占全国总量的 1/5 [3]。胶东主要的金资源储量位于胶东西北部，占胶东地区金资源总量的 90% [4]。胶东地区已探明的大 - 超大型金矿床有数十处，中小型金矿床有百余处[5]，绝大部分的金矿床受 NE-NNE 向的断裂控制。

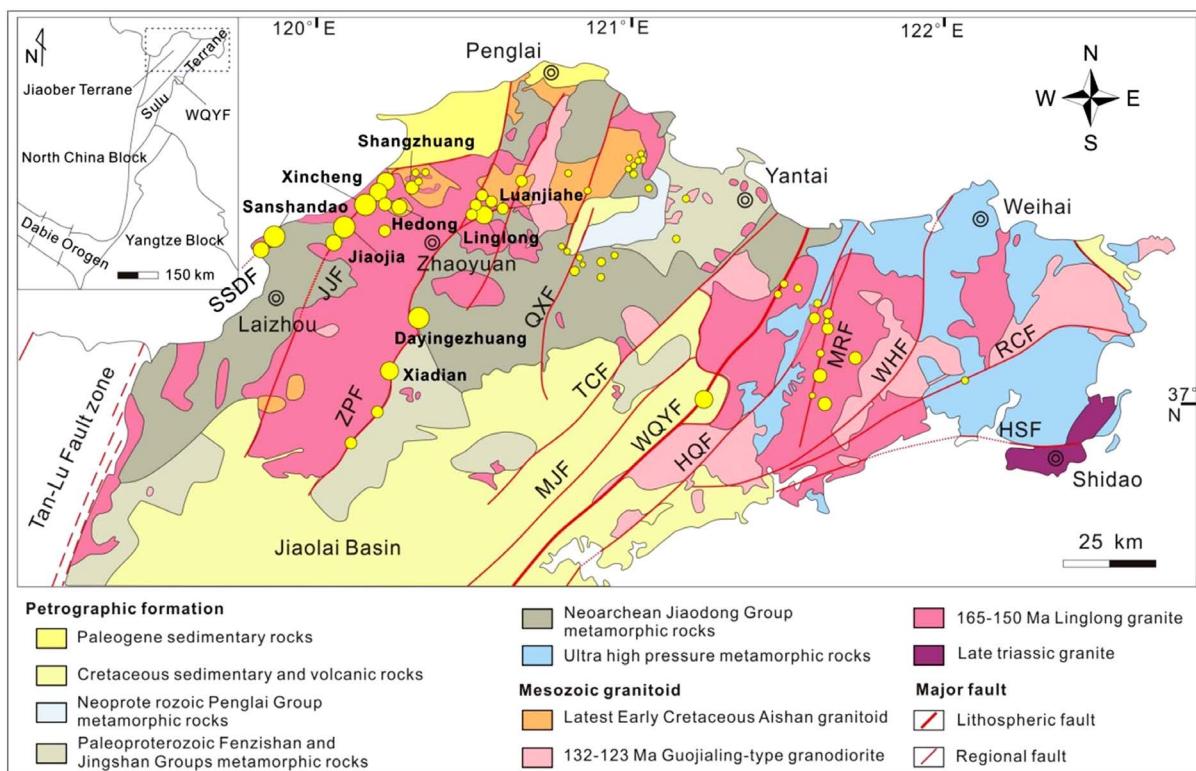
胶东地区的金矿床主要有石英脉型金矿床和构造蚀变岩型金矿床两种。其中，构造蚀变岩型金矿床，又称“焦家式”金矿床是区内最重要的金矿床类型，占胶东已探明金矿资源量的 90%以上[6] [7]。位于胶东金矿集区的招 - 平断裂带中段的大尹格庄金矿床，是典型的构造蚀变岩型金矿床。

黄铁矿是一种分布十分广泛的硫化物，同时也是重要的载金矿物。黄铁矿在许多不同类型的热液型矿床中都普遍存在，如斑岩型铜矿床、卡林型金矿床、造山型金矿床等[8]。黄铁矿中通常具有较多的亲铁和亲铜元素，微量元素主要以类质同象的方式存在与黄铁矿中，也有部分以微小矿物包体的形式存在。

其中较多的元素一般为 Co, Ni, Cu, As 和 Zn, 最高可达 10,000 ppm, 其次是 Se, Mo, Ag, Sb 和 Pb, 高者也可达 1000 ppm, 而 Sn、Bi、Au 等含量较少, 可达 10~100 ppm [9]。黄铁矿特有的结构特征使得其在形成过程中或者受到外来流体的交代时, 上述元素的变化可以记录成矿流体的化学性质及其演化过程, 因此对黄铁矿中的微量元素的变化特征进行分析可以对成矿流体的演变和成矿过程进行约束[10][11][12]。近年来, 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术发展迅速, 被越来越多的研究者应用于矿床研究中, 其在黄铁矿原位微区微量元素分析上也得以广泛运用[13][14][15][16]。

## 2. 区域地质背景

胶东由于位于胶莱河的东边而得此名, 胶东矿集区处于华北克拉通的东南缘, 横跨了秦岭 - 大别 - 苏鲁造山带及华北板块这两个一级构造单元(图 1)。胶东所占国土面积不大, 仅有约 0.3%, 然而却占据了全国将近 1/4 的黄金储量和产量。其探明储量和黄金产量之多, 乃全国之最。同时, 其单一矿床规模级别之大也是全国首位。即便放到全球范围来看, 此等规模的矿集区也极其少见。而构造蚀变岩型金矿资源是其最主要的组成部分, 占据了约 80% 的储量, 同时也占了全国金矿总储量的 20%。



**Figure 1.** Simplified geological map of the Jiaodong metallogenic province [15]

**图 1. 胶东区域地质图 [15]**

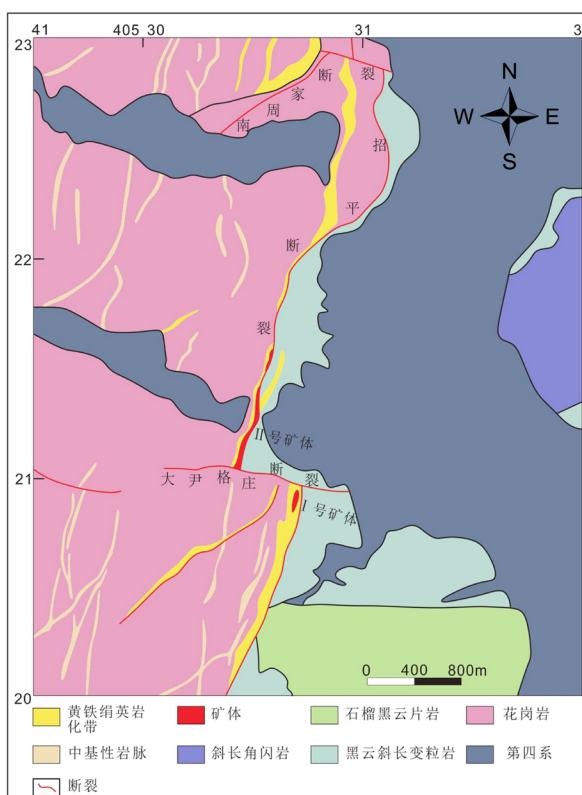
胶东地区的花岗岩 - 绿岩地体的地表出露总面积大约为 19770 km<sup>2</sup> [17]。其中, 胶东岩群的出露面积大约为 1528 km<sup>2</sup>, 近乎占其总面积的 7.73%。然而, 山东省地矿局通过岩石单元的调查分析, 将胶东基底岩石进行了大量分解, 其分解结果显示, 原太古宙绿岩带胶东岩群目前只剩下了约 4 km<sup>2</sup>, 只占到总面积的 0.02%。而元古宙粉子山群和荆山群的出露面积则分别 514 km<sup>2</sup> 和 2167 km<sup>2</sup>, 其各自的占比为 2.60% 和 10.96%; 上元古界蓬莱群出露面积约 356 km<sup>2</sup>, 约占 1.80%。而中生界白垩系和侏罗系的出露面积达到 7509 km<sup>2</sup>, 约占总面积 37.98%。第四系等出露面积 2145 km<sup>2</sup>, 约占比 10.85%。

胶东金矿集区，横跨秦岭 - 大别 - 苏鲁造山带和华北板块这两个大地构造单元(图 1)，在漫长的地质进程中，经历了多期的构造变形与改造，留下了不少的构造形迹。在绿岩带基底内，发育了广泛的褶皱、韧性变形以及逆冲推覆构造，此外，由于华北 - 扬子板块的碰撞对接，使得该地区的构造形迹更为复杂；中生代以来，三叠纪碰撞造山过程、白垩纪岩石圈的拉伸 - 减薄过程以及印支期末特提斯 - 古太平洋板块向古亚洲大陆消减导致了大量强烈而频繁的脆性断裂活动，生成了大量不同方位的断裂构造，构成了如今胶东地区以 NNE 向断裂为主并夹持 NE、EW 向构造的格局。

胶东地区岩浆活动丰富，同时具有多期多旋回的特点。总体来看岩体展布主要呈 NE 向和近 EW 向，岩石类型齐全，从酸性到超基性都有(图 1)。其中，以燕山期岩浆活动最为强烈。其岩石类型较复杂且规模较大。其次较强烈的是新太古代五台 - 阜平期。各岩浆期均有反映从基(中)性向酸性演化的旋回。前震旦纪的侵入岩经历了不同程度的变质变形作用，特别是经历了韧性剪切带的叠加改造，形成了花岗质片麻岩，其上可见明显的片麻理和糜棱面理。中生代以来，胶东地区花岗岩的产出和展布主要受近 NE、EW 和 NNE 这三个主要方向的断裂构造控制。本区的脉岩类型和产出时代也较全，与成矿关系密切的基性和中性岩脉的产状也和区域构造线方向具有很好的相关性。

### 3. 矿床地质背景

大尹格庄金矿床位于招(远) - 平(度)断裂带中段，是一个超大型的构造蚀变岩型金矿床，具有“深、大、贫”的特点，目前勘探深度已达一两千米。大尹格庄金矿位于胶西北隆起区的东南缘，地处郯庐断裂带东侧，玲珑花岗岩体东南缘(图 2)，北面为栖霞复背斜。矿区南起勾山水库，北至道头，面积约 41 km<sup>2</sup>，地理坐标为 E 120°20'29"~120°21'34"，N 37°12'41"~37°14'12"。

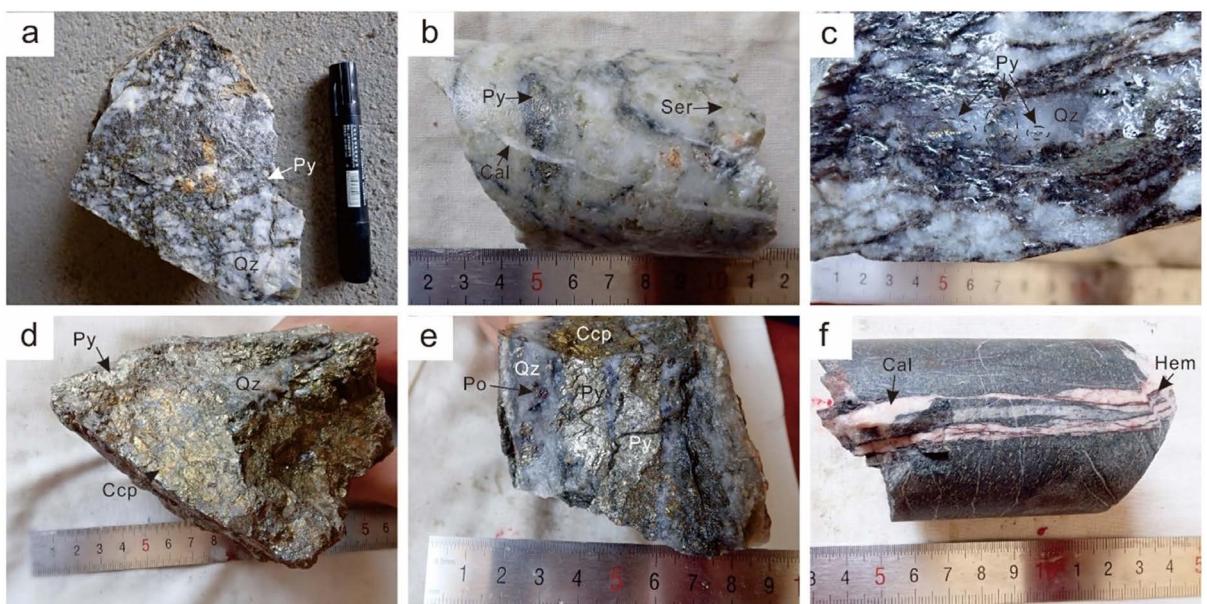


**Figure 2.** Simplified geological map of the Dayingezhuang goldfield  
**图 2. 大尹格庄矿床地质图**

大尹格庄金矿床第四系广泛分布。太古界胶东群和古元古代荆山群浅变质岩则主要出露于矿区东部,招平断裂带上盘。华北东缘为古生代末-早中生代经华北克拉通南(秦岭-大别-苏鲁)北(兴蒙)两条东西向碰撞造山带焊接而成为欧亚大陆东缘的一部分,随后强烈卷入到NNE向的滨太平洋构造域,使区内大陆地壳的演化进入了一个崭新变革和转折阶段,随着晚中生代以来的西太平洋俯冲作用,该研究区发生了一系列强烈的构造-岩浆活化,在上述多期大地构造活动的叠加下,大尹格庄矿区的褶皱、断裂、节理等构造均大量发育。区内出露的岩浆岩主要有玲珑花岗岩和各类脉岩,主要分布于矿区西部,招平断裂带下盘(图2)。

根据野外、岩相学观察及矿物共生组合关系,将成矿热液期从早到晚划分为三个阶段:(1)石英-(绢云母)-黄铁矿阶段,黄铁矿呈浸染状或团块状分布在绢英岩中,为成矿早期;(2)石英-多金属硫化物阶段,由石英、黄铁矿和多种金属硫化物组成,硫化物主要有黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等。含矿热液多沿裂隙充填或者以脉状、网脉状穿插早期的矿脉,为金成矿的主要阶段;(3)石英-碳酸岩阶段,石英-碳酸岩呈细脉状充填在矿体围岩中或者前两个阶段形成的构造角砾岩之间,多分布在断层下盘,主要矿物为石英+碳酸岩+少量黄铁矿,无金矿化,是成矿结束的标志。

大尹格庄金矿床的矿石类型主要有以下几类:①浸染状黄铁绢英岩化碎裂岩型,该矿石类型呈自型、半自型晶粒状结构,绢云母均匀分布,黄铁矿有时呈脉状发育(图3(b));②块状多金属硫化物型,该类型矿石为块状构造,发育大量以黄铁矿为主的多金属硫化物(图3(d)、图3(e)),金品位较高;③细脉状黄铁绢英岩化花岗岩型,该类矿石主体为花岗岩,为块状构造,石英含量较高,黄铁矿呈脉状发育(图3(a)、图3(c))。



(a)、(c) 黄铁矿与石英伴生; (b) 黄铁绢英岩, 后期方解石脉穿插早期黄铁矿; (d) 多金属硫化物阶段矿石, 大量发育黄铁矿、黄铜矿; (e) 少量磁黄铁矿发育于石英中; (f) 晚期方解石脉和赤铁矿脉伴生。Py: 黄铁矿, Qz: 石英, Ccp: 黄铜矿, Cal: 方解石, Po: 磁黄铁矿, Hem: 赤铁矿。

**Figure 3.** Ore characteristics of Dayingezhuang gold deposit

**图3. 大尹格庄金矿床矿石特征**

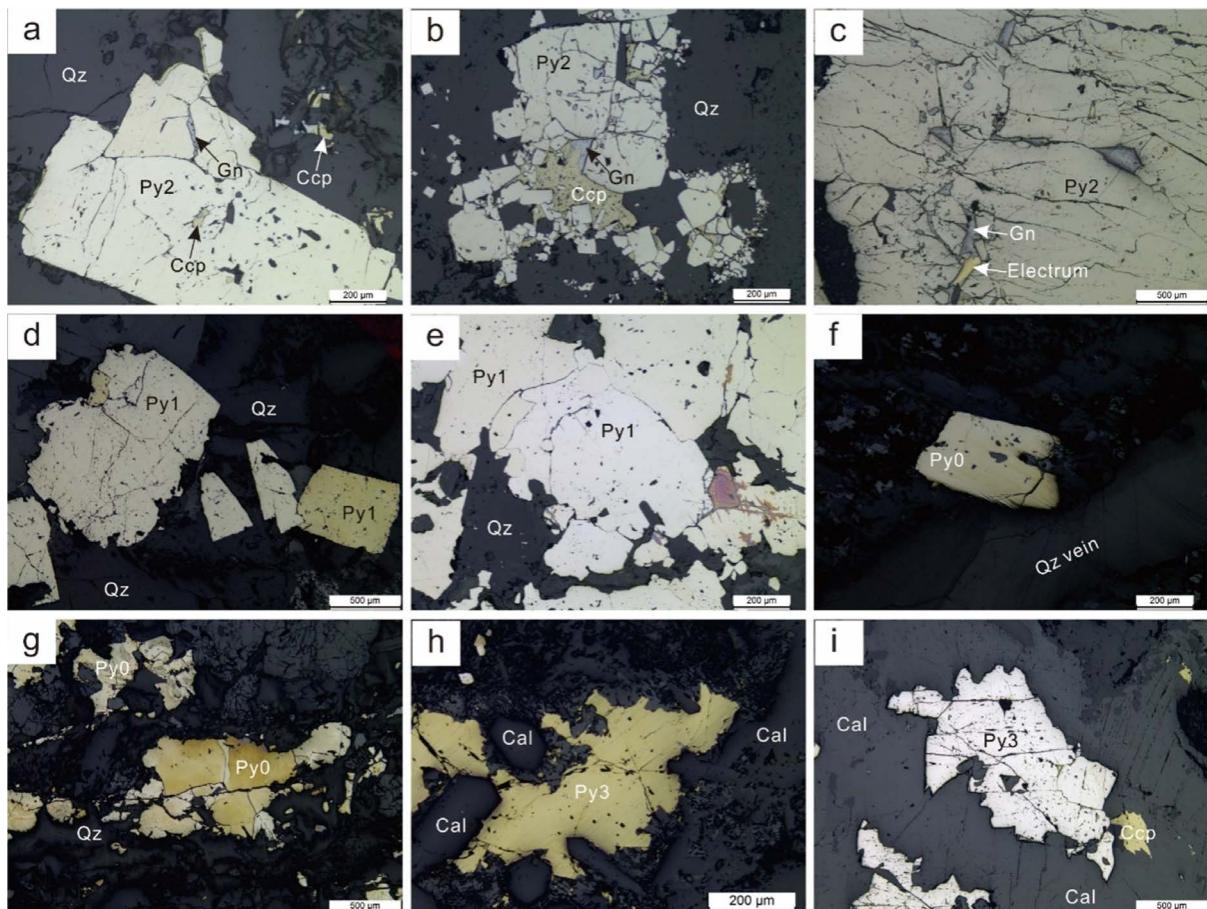
大尹格庄金矿床存在多种类型的黄铁矿,根据成矿阶段的不同,通过镜下光薄片微观观察及矿物共生组合规律,将大尹格庄金矿床的黄铁矿分为以下几类。

**Py0:** 发育于胶东群中,多呈中-细粒,裂隙较少,表面较干净,一般为星点状产出(图4(f)),偶尔也可见团块状(图4(g))。

Py1：产于石英 - 黄铁矿脉中，中粗粒，自形 - 办自形，呈单颗粒或者团块状矿物集合体形式产出。常发育碎裂结构，表面常见裂隙和孔洞(图 4(d)、图 4(e))

Py2：产于石英 - 多金属硫化物脉中，偶尔呈矿物集合体产出(图 4(a)~(c))，中粗粒，裂隙较多，表面常见石英和大量的细小硫化物，常伴生黄铜矿和方铅矿，裂隙中常见自然金和银金矿产出。

Py3：为矿化晚期产物，裂隙较少，呈中 - 细粒，常产于碳酸盐脉附近，偶尔可见少量黄铜矿(图 4(h)、图 4(i))。



(a)、(b) 石英 - 多金属硫化物阶段，Py2 和黄铜矿、方铅矿共生，方铅矿发育于黄铁矿裂隙中，黄铁矿颗粒同时具粗粒和中细粒；(c) 方铅矿和自然金存在于石英 - 多金属硫化物阶段的 Py2 裂隙中；(d)、(e) 石英 - (绢云母) - 黄铁矿阶段，黄铁矿 Py1 颗粒较粗，与石英伴生；(f)、(g) 成矿期前，分布于胶东群中的黄铁矿 Py0，数量较少，分布较分散；(h)、(i) 石英 - 碳酸岩阶段黄铁矿 Py3 与方解石伴生，偶尔可见黄铜矿。Py：黄铁矿，Qz：石英，Gn：方铅矿，Ccp：黄铜矿，Electrum：银金矿，Cal：方解石。

**Figure 4.** Characteristics of pyrite in each generation (Reflected light)

**图 4. 各世代黄铁矿镜下特征(反射光)**

#### 4. 样品采集与测试方法

总共 21 个采自地下坑道和钻孔的新鲜样品参与了微量元素测试，样品包括了围岩和不同矿化阶段的矿石。选取的样品经过筛选，手标本观察，然后切割并打磨抛光成薄片和光片，进行显微镜下的矿相学观察。随后将选好的点进行微量元素测试。

微量元素含量采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)来测定。这项测试在中南大学地球科学与信息物理学院进行，测试采用 50 微米的束斑直径，激光能量为  $5 \text{ J/cm}^2$  频率为 7 Hz，每次测试前有

30 秒的空白背景时间，随后的激光剥蚀时间为 40~50 秒。

该研究采用多外标无内标的分析处理方法，外标采用 GSE-1G、GSD-1D、MASS、Py。测试元素包括 Mg25、Al27、Si29、S33、Ti49、V51、Cr53、Mn55、Co59、Ni60、Cu65、Zn66、Ge72、As75、Mo97、Ag107、Sn117、Te125、Au197、Pb204、Tl205、Bi209。对测试数据采用 Glitter 软件进行处理分析。

## 5. 黄铁矿微量元素特征

大尹格庄金矿床不同成矿阶段的黄铁矿的 LA-ICPMS 微量元素测试分析结果见表 1。共 91 个分析测试点位，其中成矿前 Py0 共 14 个点，阶段一 Py1 共 27 个点，阶段二 Py2 共 22 个点，阶段三 Py3 共 28 个点。大尹格庄金矿床中黄铁矿的微量元素含量普遍偏低，大部分元素普遍低于检出限，故本文只讨论高于检出限且含量较稳定的那部分元素，即 Co、Ni、Cu、As、Ag、Au、Pb、Bi。

**Table 1.** LA-ICP-MS trace element analysis results of pyrite of each generation (ppm)  
**表 1.** 各世代黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素分析结果(ppm)

世代	测试编号	Co59	Ni60	Cu65	As75	Ag107	Au197	Pb204	Bi209
检测限		0.5	0.5	3	5	0.02	0.002	0.3	0.001
Py0	102ZK6-11-2	237.66	102.89	21.65	4.59	0.048	0.0057	1.16	0.955
	102ZK6-11-4	4647.28	486.87	21.04	20.95	0.043	0.0042	0.42	0.0062
	102ZK6-19-1	1511.02	53.18	1.51	9.3	0.027	0.0064	0.001	0.0241
	102ZK6-19-3	6127.78	57.85	1.48	13.11	0.025	0.0061	6.45	1.76
	102ZK6-21-3	1494.17	114.77	3.54	21.32	0.259	0.0059	0.001	0.0568
	102ZK6-22-2	6001.61	35.15	8.3	5.11	0.111	0.0073	0.42	0.352
	102ZK6-22-4	3981.14	26.97	1.49	3.98	0.07	0.0075	0.001	0.167
	102ZK6-22-6	17641.34	24.22	1.6	104.15	0.0235	0.0066	0.16	0.0029
	102ZK6-22-8	1088.96	56.9	3.19	5.58	0.033	0.0064	0.152	0.794
	102ZK6-22-10	2473.08	52.72	1.62	11.99	0.027	0.0049	0.7	0.0176
	102ZK6-22-12	8837.49	66.96	1.54	5.1	0.03	0.0032	0.35	0.0035
	102ZK6-22-14	3824.36	26.96	26.1	8.67	0.769	0.0078	21.65	5.74
	102ZK6-22-16	8270.27	62.36	1.69	5.26	0.035	0.005	0.46	0.0071
	102ZK6-22-18	6902.36	43.47	1.67	5.27	0.075	0.0048	0.001	0.206
Py1	2DY1866B-2	0.38	73.03	1.6	8.63	0.904	0.0073	2.26	1.685
	2DY1866B-4	0.44	93.96	2.01	10.97	0.055	0.0089	0.181	0.2012
	2DY1866B-6	2.29	83.5	1.79	9.19	0.064	0.0051	0.138	0.1251
	DY1866A-2	1.75	85.5	2.2	7.76	0.159	0.0072	0.42	0.0549
	DY1866A-4	1.3	69.86	1.85	6	0.055	0.0033	0.41	0.0162
	DY1866A-10	0.56	89.12	4.81	6.6	10.68	0.0473	192.27	26.51
	1DY1867A-2	11.35	97.76	3.04	26.22	0.056	0.0025	0.48	0.0114
	1DY1867A-4	1.2	92.42	2.78	15.8	0.712	0.0046	0.55	0.385
	1DY1866B-1	4.46	70.99	1.55	9.09	0.058	0.0055	0.127	0.0038
	1DY1866B-3	10.79	75.81	1.62	91.61	0.399	0.0072	1.06	0.735

**Continued**

	2DY1866B-1	2.44	73.72	11.82	9.54	13.41	0.0375	40.02	30
	2DY1866B-3	0.59	96.31	4.7	13.49	8.31	0.0051	31.32	15.25
	2DY1866B-5	0.44	93.27	1.83	10.34	0.065	0.0048	0.462	0.349
	2DY1865-1	0.45	90.01	2.01	290.05	0.071	0.004	0.173	0.1358
	2DY1865-3	0.41	82.71	1.79	50.62	0.155	0.0062	0.58	0.051
	2DY1865-5	1.12	86.31	2.95	8.85	0.673	0.0163	2.4	0.824
	2DY1865-7	0.57	66.5	1.45	6.94	0.06	0	0.172	0.0051
	1DY1865-5	1.59	108.73	3.66	9.88	0.396	0	2.29	0.354
	1DY1865-7	2.78	125.7	2.11	9.35	0.753	0.028	3.35	0.744
	DY1854-4	0.37	10.2	3.86	4.71	0.03	0.0045	0.362	0.0733
	DY1854-7	0.4	10.65	4.08	5.52	0.115	0.008	1.008	0.374
	DY1854-10	0.37	10.28	4.17	4.71	0.036	0.0038	0.146	0.0104
	DY1854-13	0.68	17.68	7.23	8.44	2.47	0.03	1.12	0.0284
	DY1854-15	0.43	11.71	4.92	5.26	0.038	0.0028	0.184	0.0258
	DY1858A-1	0.91	14.49	3.71	16.67	0.032	0.0065	0.68	0.65
	DY1858A-4	0.48	16.57	3.91	29.78	0.046	0.0044	0.44	0.257
	DY18105T-4	1.47	5.04	1.27	98.23	0.03	0.0043	0.001	0.931
Py2	DY1854-3	0.41	11.14	4.03	937.98	0.032	0.175	0.169	0.2025
	DY1854-9	0.41	46.27	4.57	1547.61	8.35	0.607	503.93	21.19
	DY1855-1	0.42	11.64	4.96	430.82	0.035	0.00171	0.273	0.1904
	DY1855-3	0.39	10.71	4.65	1041.79	1.48	0.0983	1.9	0.393
	DY1855-5	0.41	11.81	5.37	2229.63	0.036	0.707	0.364	0.1852
	DY1855-7	0.43	12.39	89.62	8.74	9.04	0.0116	354.56	22.83
	DY1855-9	0.66	17.82	9.18	1175.6	2.82	0.221	1.29	0.1192
	DY1858A-3	6.59	34.13	27.26	606.9	9.81	0.291	25.96	1.088
	DY1858A-8	3.06	61.75	223.6	1055.66	2.43	0.0133	58.52	8.37
	DY1859A-1	0.59	19.09	6.35	310.1	0.071	0.0101	0.64	0.0968
	DY1859A-3	0.65	21.58	11.01	43.02	0.085	0.0066	1.93	0.111
	DY1859A-5	0.53	17.5	30.96	128.68	0.197	0.0045	2.37	0.1762
	DY1859A-7	3.08	97.5	45.34	728.5	0.22	0.075	3.06	0.0211
	DY1859A-9	12.38	268.98	15.95	736.03	0.472	0.0082	2.6	0.226
	DY1859A-11	1.9	22.49	13.06	244.55	0.864	0.0076	10.42	0.332
	DY1859A-13	0.84	57.34	13508.95	93.2	15.47	0.021	4485.5	31.74
	DY1859A-15	1.1	207.54	12.87	475.07	0.052	0.0111	3.92	0.467
	DY1859A-17	2.21	101.1	37.4	102.74	0.62	0.0106	14.6	3.15
	DY1859A-19	0.52	137.89	14.45	1088.79	0.133	0.247	2.17	0.1677
	DY18105T-3	0.53	5.92	1.52	366.14	0.369	0.0068	6.62	3.127

**Continued**

Py3	DY18105T-6	5.07	5.42	2.86	173.07	2.8	0.0338	0.001	1.94
	DY18144-4	51.99	19.35	6.33	1426.13	2.87	0.205	44.11	14.35
	1DY1867A-7	74.66	121.61	2.54	82.71	0.091	0.004	0.92	1.029
	1DY1867A-9	1173.56	187.77	2.73	5.77	0.073	0.0075	0.43	0.335
	1DY1867A-11	116.03	125.5	3.04	39.42	0.168	0.116	0.48	11.24
	1DY1867A-13	193.98	97.16	2.76	5.47	0.054	0.006	0.001	2.918
	DY1866A-6	48.43	196.47	3.7	35.3	1.287	0.0784	10.95	10.89
	1DY1868-2	58.24	243.27	4.51	36.11	0.154	0.0193	0.001	0.388
	1DY1868-4	62.93	113.45	9.45	36.72	5.02	0.206	0.001	9.03
	DY1851-3	161.49	76.86	2.34	53.95	0.194	0.0145	0.001	5.15
	2DY1866B-7	70.33	115.36	2.93	134.6	0.276	0.0733	0.193	9.43
	2DY1866B-9	50.9	117.82	1.95	123.68	0.151	0.0558	0.303	10.96
	DY1858A-9	5.9	29.59	4.23	57.57	0.411	0.0076	1.34	0.909
	DY1858A-13	3.21	19.32	7.31	83.67	0.385	0.0061	6.59	9.64
	DY1858A-15	3.1	21.52	4.7	211.64	0.035	0.0067	0.5	0.0304
	DY1858A-17	303.87	189.34	7.86	149.93	0.153	0.0864	0.001	3.04
	DY18107-1	513.36	237.84	1.42	12.48	0.037	0.0034	0.37	0.0068
	DY18107-3	298.94	235.87	6.09	7.56	33.3	0.0155	0.001	86.06
	DY18107-5	227.59	118.62	1.78	4.75	0.056	0.088	0.001	7.07
	DY18107-7	388.04	312.28	4.16	16.38	37.07	0.159	0.001	33.52
	DY18107-10	362.59	377.89	1.82	5.73	0.064	0.106	0.64	2.362
	DY18107-12	287.25	332.88	1.92	6.6	0.059	0.1071	0.001	7.26
	DY18111-2	20.42	53.28	1.51	34.34	0.175	0.0157	0.52	0.682
	DY18111-4	64.09	273.53	1.58	4.39	0.0595	0.0053	0.001	0.014
	DY18111-6	73.02	218.22	1.65	25.02	0.028	0.0068	0.71	1.68
	DY18111-8	62.86	337.72	1.62	19.48	1.773	0.0677	0.79	0.0793
	DY18111-10	64.48	439.08	1.68	10.36	0.0218	0.0054	0.001	0.0169
	DY18111-12	16.43	125.47	3.29	32.02	1.004	0.0684	0.001	2.21
	DY18144-1	45.65	83.59	3.74	17.17	0.132	0.0165	0	3.16
	DY18144-3	129.73	257.46	5.56	63.6	8.98	0.0844	0.001	22.97

产于成矿期前胶东群中的 Py0 中, Co (237~17,641 ppm, 均值为 5217 ppm) 的含量很高, 远高于成矿阶段的黄铁矿。Ni (24~486 ppm, 均值 86 ppm) 的含量也相应较高, 与 Co 含量具有一定的相关性。Pb、Au、Ag、As、Bi 的含量普遍较低, 大部分位于检测限附近, 高出检测限不多。

产于石英 - 黄铁矿阶段的 Py1 中 Au 和 As 的含量较低, 这两种元素均只高出检测限不多, 部分低于检测限。Ag (0.03~13.41 ppm, 均值为 1.47 ppm) 有个别测试点位含量达 13.41 ppm, 可能是激光剥蚀过程中遇到了富银矿物包体, 与此同时, 该点位测试结果中 Bi (30 ppm) 含量也较高, 说明 Ag 和 Bi 这两种元素在黄铁矿中有较好的相关性, 而这一规律在其他测试结果中也普遍存在(图 5)。Ni (5~125 ppm, 均值 64 ppm) 含量较为稳定, 其他元素如 Co、Cu、Pb、Bi 含量均较低, 说明该阶段黄铁矿较为纯净, 微量元素总含量较少。

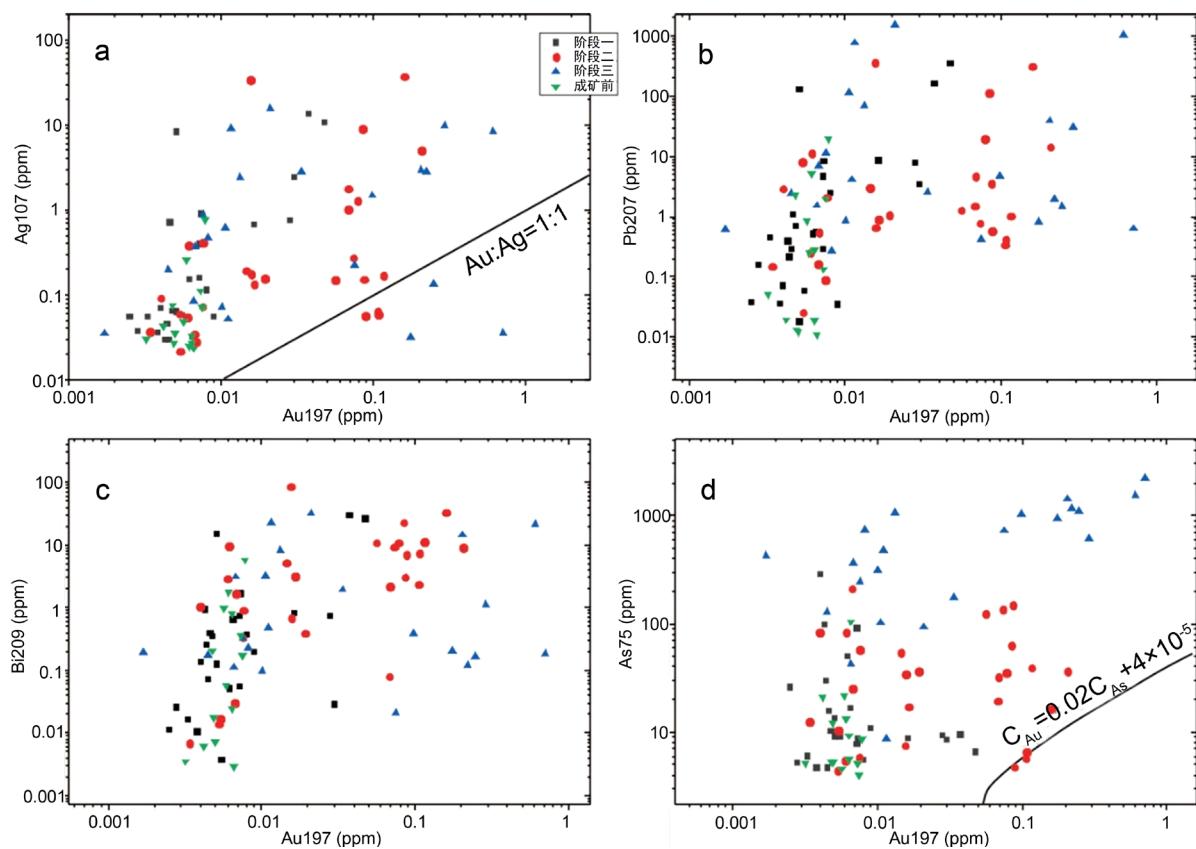


Figure 5. Diagrams of Au and trace elements

图 5. Au 与各微量元素图解

产于石英 - 多金属硫化物阶段的 Py2 中, Au (<0.002~0.7 ppm, 均值为 0.12 ppm) 的含量较其他阶段明显升高, 相比 Py0 和 Py1 中提升了一个数量级, 说明该阶段为 Au 的主要沉淀阶段。同时 As (8.7~2229 ppm, 均值为 679 ppm) 的含量也显著升高, 说明该阶段 Au 的沉淀与 As 含量的提高有着密切相关。此外, 该阶段 Cu 的含量也变化明显, 出现异常值 13,508 ppm, 可能黄铁矿中存在固溶体分离结构的黄铜矿导致测试数据异常。除去上述异常值外, Cu (<3~223 ppm, 均值为 27 ppm) 含量也较其他阶段要高。Ni (5~268 ppm, 均值为 54 ppm) 含量较前一阶段变化不明显, Co 含量有了明显降低。Ag (0.03~15.47 ppm, 均值为 2.6 ppm)、Pb (<0.3~4485 ppm, 均值为 251 ppm) 和 Bi (0.02~31.74 ppm, 均值为 5 ppm) 含量也有了相应提高。上述数据显示本阶段的微量元素除了 Co、Ni 外, 其余元素都有了明显的提高, 同时, 微量元素总量更是显著高于其他阶段。

产于石英 - 碳酸盐阶段的 Py3 中, Co (3~1173 ppm, 均值为 174 ppm) 和 Ni (19~439 ppm, 均值为 180 ppm) 的含量较前一阶段均有了提高。As、Cu、Au、Pb、Bi、Ag 含量则有了明显降低。

整体来看上述四种类型的黄铁矿微量元素含量具有明显变化。即 Py0 中相对富集 Co、Ni。Py2 中富集 Au、As、Cu、Ag、Pb、Bi, 其中 Au 和 As 具有良好的相关性, 同时 Py2 中微量元素总量也是相对最高的。而 Py1 和 Py3 中各微量元素含量则呈过渡状态。

## 6. 讨论

### 6.1. 黄铁矿的微量元素分布特征

如前所述, 大尹格庄金矿床各个成矿阶段的几种不同类型的黄铁矿, 其微量元素的变化及分布特征

具有明显的差异，而微量元素在黄铁矿中的存在形式主要有以下几种：(1) 在黄铁矿的矿物晶格中以不可见的固溶体形式存在；(2) 以不可见的纳米级的硫化物微粒存在；(3) 以可见的微米级的硫化物包体形式共生于黄铁矿中[18]。下面讨论各微量元素在大尹格庄金矿床的黄铁矿中的分布特征。

在 LA-ICP-MS 测试过程中，Au 的信号曲线表现平稳，波动较小，表明 Au 在测试的黄铁矿以不可见的纳米级粒子或者晶格金存在。但是，在第二成矿阶段黄铁矿 Py2 中可以见到自然金的存在，表明在成矿过程中有部分金直接析出而生成金银矿。此外，由于黄铁矿晶格中容纳 Au 的能力有限，导致有部分金也会形成于黄铁矿的裂缝中。本研究测试的黄铁矿点位均为光滑干净的表面，可能这也是导致本次测试结果黄铁矿中 Au 元素含量不是很高的原因(大部分  $\text{Au} < 1 \text{ ppm}$ )。但是还是可以明显看出不同阶段的黄铁矿中 Au 的元素含量存在着明显的差异。第二成矿阶段为主要的金成矿阶段，其黄铁矿中 Au 含量要显著高于其余两个阶段。此外，Au 含量与 As 含量也存在着显著的正相关关系(图 5)，可以明显看出，第一阶段的黄铁矿中 As 含量较低，第二阶段 As 含量有了明显提高，随后第三阶段 As 含量再次降低，这与 Au 的含量趋势相一致。这可能与黄铁矿中 Au 的溶解度有关。黄铁矿中 As 元素含量越高，Au 在黄铁矿中的溶解度也就越高[19]，这也就意味着黄铁矿中 Au 和 As 有着密切相关的联系。

此外，在主要金成矿的黄铁矿中，Ag、Pb、Bi 也都与 Au 具有良好的正相关关系。说明其与金成矿也有着密切的关联，在成矿过程中，随着温度的降低，这几种元素也与 Au 同时沉淀下来，以微小矿物包体的形式赋存于黄铁矿中。

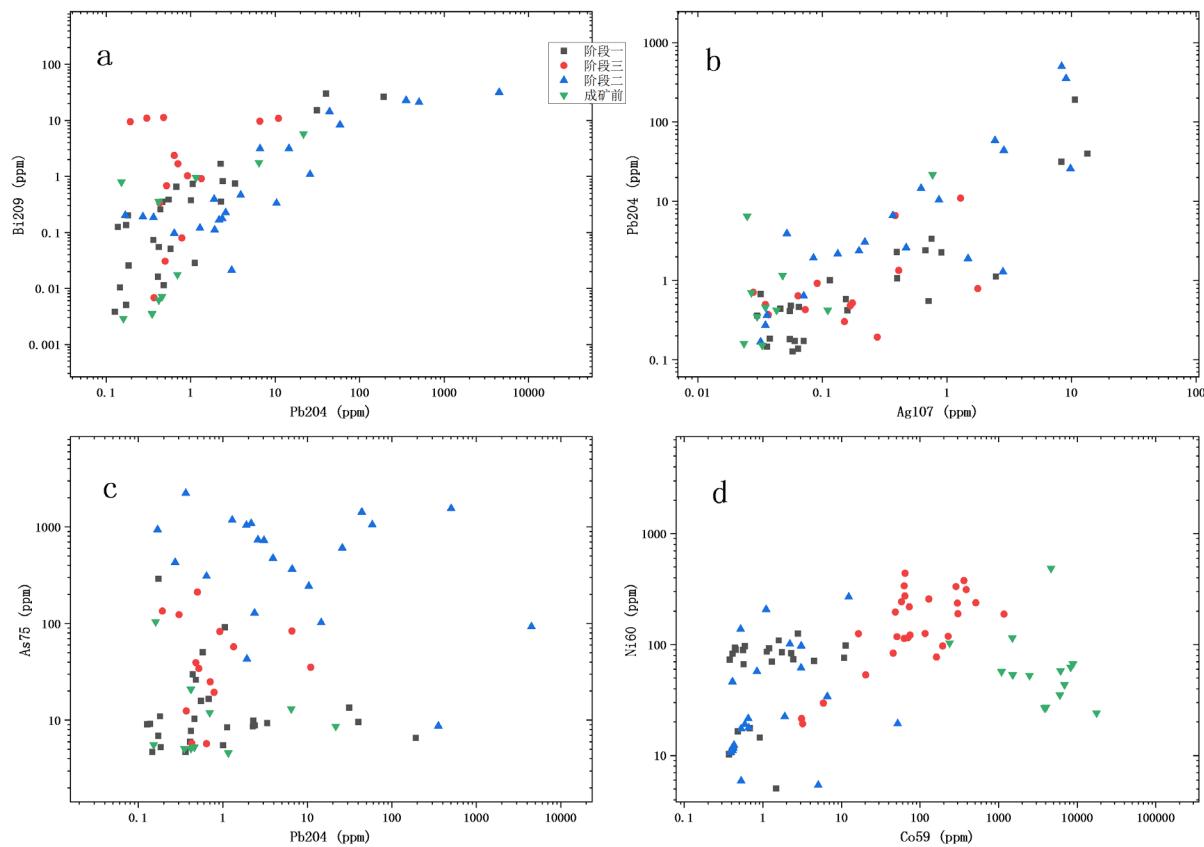
黄铁矿中的 Co 和 Ni 元素主要以类质同像的方式进入到黄铁矿中，可以看到在成矿前的胶东群中的黄铁矿中，Co 和 Ni 的含量都很高(图 6)，而进入成矿阶段后，Co 和 Ni 的含量急剧下降，很多甚至低于检测限。说明在大尹格庄金矿床的成矿过程中，成矿热液里 Co 和 Ni 的含量很低，导致以类质同像方式进入黄铁矿晶格中的 Co 和 Ni 很少。

## 6.2. 金的赋存状态

大量学者研究发现，金通常可以在硫化物中以可见金和不可见金的形式存在。其中，可见金主要分布于黄铁矿的裂隙中或以包体金的形式赋存于黄铁矿中，不可见金包括晶格金和纳米粒子金这两种形式[19]。在大尹格庄金矿床的黄铁矿中，在显微镜下可以明显观察到大量自然金和金银矿的存在(图 4)，说明存在大量的可见金。而在观察不到可见金的 LA-ICP-MS 点位测试区域，测试结果显示 Au 含量稳定且高于检出限，表明也有不可见金的存在。M Reich *et al.* [19]通过对浅成热液型金矿和卡林型金矿的研究，推导出了金在含砷黄铁矿中的最大溶解度曲线： $C_{\text{Au}} = 0.02 \times C_{\text{As}} + 4 \times 10^{-5}$  ( $C_{\text{Au}}$  和  $C_{\text{As}}$  分别代表 Au 和 As 的摩尔浓度)，本研究的测试数据投图表明(图 5)，绝大部分样品点均未达到黄铁矿中 Au 的溶解度上限，表明测试结果中的 Au 大部分在黄铁矿中以晶格金的形式( $\text{Au}^+$ )存在。只有在第三阶段 Py3 中有部分样品点超出 Au 的溶解度上限，表明黄铁矿中可能有微小包体金的存在。但是本次测试中，黄铁矿中 Au 含量大部分都低于 1 ppm，然而该矿床的富矿体金含量可达 10 g/t，再结合镜下观察到大量可见金的存在，说明大尹格庄金矿床 Au 主要以可见金的形式赋存于黄铁矿中。

在第二成矿阶段(即 Au 的主要沉淀阶段)中，Au 与 As 表现出了明显的正相关特征(图 5)，说明大尹格庄金矿床中 Au 的富集作用与 As 具有密切联系。Au 和 As 通常有两种方式同时进入载金黄铁矿中，一种为 Au 和 As 取代两个  $\text{Fe}(\text{As}^{3+} + b\text{Au}^+ + (1-b)\text{M} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+})$ ，M 指黄铁矿晶格缺陷中的其它元素)，另一种为 Au 替代 Fe，As 替代 S[10]。前者在高氧逸度的高 S 浅成热液型金矿中较为常见[20]，然而大尹格庄金矿中金的沉淀环境为相对还原环境，因此，该矿床载金黄铁矿中的 Au 和 As 主要是以后者的方式进入，通过以 As 替代 S 的方式，造成黄铁矿的晶格缺陷，从而使得  $\text{Au}^+$  进入其中。前人研究表明，在后期成矿作用和成矿热液流体的改造下，载金黄铁矿中的晶格金可能会从晶格中释放出来从而再次富集[12]。大尹格

庄金矿床中, Py0 和 Py1 中 Au 含量普遍不高, 而 Py2 中 Au 的含量却有了相对较大的提高, 说明有可能是第二成矿阶段过程中的热液活动对前期形成的黄铁矿进行了改造, 使得 Au 在 Py2 中进行富集。



**Figure 6.** Illustration of trace elements in pyrite  
**图 6.** 黄铁矿微量元素图解

## 7. 结论

(1) 胶东大尹格庄金矿床分为三个成矿阶段: (a) 石英 - (绢云母) - 黄铁矿阶段, 为成矿早期; (b) 石英 - 多金属硫化物阶段, 由石英、黄铁矿和多种金属硫化物组成, 为金成矿的主要阶段; (c) 石英 - 碳酸岩阶段, 为成矿末期。

(2) 主要成矿阶段中, Au 和 As 呈明显的正相关关系, As 含量的增加提高了黄铁矿中 Au 的溶解度。此外, Ag、Pb、Bi 也与 Au 沉淀具有密切联系。

(3) 各阶段黄铁矿中 Au 含量普遍低于 1 ppm, 同时镜下观察到大量可见金的存在, 说明大尹格庄金矿床中 Au 主要以可见金的形式赋存, 部分以晶格金存在。

## 基金项目

本论文受国家重点研发计划课题“深部成矿构造三维分析与建模预测”(2017YFC0601503)资助。

## 参考文献

- [1] Deng, J., Yang, L.Q., Ge, L.S., et al. (2006) Research Advances in the Mesozoic Tectonic Regimes during the Formation of Jiaodong Ore Cluster Area. *Progress in Natural Science*, **16**, 777-784.  
<https://doi.org/10.1080/10020070612330069>

- [2] Goldfarb, R.J. and Santosh, M. (2014) The Dilemma of the Jiaodong Gold Deposits: Are They Unique? *Geoscience Frontiers*, **5**, 139-153. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2013.11.001>
- [3] 陈炳翰, 王中亮, 李海林, 等. 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.
- [4] 王中亮. 焦家金矿田成矿系统[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2012.
- [5] 邓军, 王庆飞, 杨立强, 等. 胶西北金矿集区成矿作用发生的地质背景[J]. 地学前缘, 2004, 11(4): 527-533.
- [6] 张良, 刘跃, 李瑞红, 等. 胶东大尹格庄金矿床铅同位素地球化学[J]. 岩石学报, 2014, 30(9): 2468-2480.
- [7] 张炳林, 单伟, 李大鹏, 等. 胶东大尹格庄金矿床热液蚀变作用[J]. 岩石学报, 2017, 33(7): 2256-2272.
- [8] Reich, M., Deditius, A., Chrysoulis, S., et al. (2013) Pyrite as a Record of Hydrothermal Fluid Evolution in a Porphyry Copper System: A SIMS/EMPA Trace Element Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **104**, 42-62. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.006>
- [9] Fontboté, L., Kouzmanov, K., Chiaradia, M., et al. (2017) Sulfide Minerals in Hydrothermal Deposits. *Elements*, **13**, 97-103. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.97>
- [10] Deditius, A.P., Reich, M., Kesler, S.E., et al. (2014) The Coupled Geochemistry of Au and As in Pyrite from Hydrothermal Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **140**, 644-670. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.045>
- [11] Li, X.-H., Fan, H.-R., Yang, K.-F., et al. (2018) Pyrite Textures and Compositions from the Zhuangzi Au Deposit, Southeastern North China Craton: Implication for Ore-Forming Processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **173**, 73. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1501-2>
- [12] Fougerouse, D., Micklethwaite, S., Tomkins, A.G., et al. (2016) Gold Remobilisation and Formation of High Grade Ore Shoots Driven by Dissolution-Reprecipitation Replacement and Ni Substitution into Auriferous Arsenopyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **178**, 143-159. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.040>
- [13] Cook, N.J., Ciobanu, C.L. and Mao, J.W. (2009) Textural Control on Gold Distribution in As-Free Pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou Gold Deposits, North China Craton (Hebei Province, China). *Chemical Geology*, **264**, 101-121. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.02.020>
- [14] Bi, S.J., Li, J.W., Zhou, M.F., et al. (2011) Gold Distribution in As-Deficient Pyrite and Telluride Mineralogy of the Yangzhaiyu Gold Deposit, Xiaoqinling District, Southern North China Craton. *Mineralium Deposita*, **46**, 925-941. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0359-2>
- [15] Yang, L.Q., Deng, J., Wang, Z.L., et al. (2016) Relationships between Gold and Pyrite at the Xincheng Gold Deposit, Jiaodong Peninsula, China: Implications for Gold Source and Deposition in a Brittle Epizonal Environment. *Economic Geology*, **111**, 105-126. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.1.105>
- [16] Sung, Y.H., Brugger, J., Ciobanu, C.L., et al. (2009) Invisible Gold in Arsenian Pyrite and Arsenopyrite from a Multistage Archaean Gold Deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, **44**, 765-791. <https://doi.org/10.1007/s00126-009-0244-4>
- [17] 王宗永. 胶东西北部花岗岩构造地质特征与大尹格庄金矿成矿规律研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2017.
- [18] Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Reich, M., et al. (2011) Trace Metal Nanoparticles in Pyrite. *Ore Geology Reviews*, **42**, 32-46. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.003>
- [19] Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., et al. (2005) Solubility of Gold in Arsenian Pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2781-2796. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.011>
- [20] Simmons, S.F., White, N.C. and John, D.A. (2005) Geological Characteristics of Epithermal Precious and Base Metal Deposits. 100th Anniversary Volume, 485-522. <https://doi.org/10.5382/AV100.16>