



引文格式: 李航, 范堡程, 薛仲凯, 等. 西秦岭金山金矿床成矿机制: 来自毒砂和绿泥石地球化学特征的证据[J]. 西北地质, 2026, 59(1): 79–96. DOI: 10.12401/j.nwg.2025048

Citation: LI Hang, FAN Baocheng, XUE Zhongkai, et al. Metallogenic Mechanism of Jinshan Gold Deposit in West Qinling Orogenic Belt: Evidence from Geochemical Characteristics of Arsenopyrite and Chlorite[J]. Northwestern Geology, 2026, 59(1): 79–96. DOI: 10.12401/j.nwg.2025048

西秦岭金山金矿床成矿机制: 来自毒砂和绿泥石地球化学特征的证据

李航^{1,2,*}, 范堡程^{1,2,*}, 薛仲凯^{1,2}, 杨晓奇³, 罗建祥⁴, 鹿新苗⁴

(1. 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710100; 2. 中国地质调查局金矿勘查技术创新中心, 陕西 西安 710100; 3. 山东招金地地质勘查有限公司, 山东 招远 265400; 4. 陇南资金矿业有限公司, 甘肃 陇南 746005)

摘要: 毒砂(Apy)和绿泥石(Chl)是热液型金矿床中常见的金属硫化物及蚀变矿物, 被广泛应用于金矿成矿物理化学条件的反演之中。甘肃金山金矿位于西秦岭成矿带夏河–西和–凤县–黄柏塬成矿亚带, 成矿条件优越, 以发育多阶段的Apy及Chl为特征。笔者以金山金矿床矿石样品中各类Apy及Chl为研究对象, 在金山金矿3个成矿阶段的划分基础上, 利用电子探针测定各阶段Apy(Apy-II~Apy-III)及Chl(Chl-I~Chl-III)的主量元素组成, 并据此划分Chl-I~Chl-III的化学类型, 计算Chl-I~Chl-III及Apy-II~Apy-III的形成温度、氧逸度($\lg f_{O_2}$)、硫逸度($\lg f_{S_2}$)及pH值, 进而分析对比各阶段Apy及Chl形成环境及物化条件, 探讨金山金矿床的金成矿机制。结果表明, 成岩–浅变质期Chl-I具有低温、低 $\lg f_{O_2}$ 和低 $\lg f_{S_2}$ 的特征, 热液成矿期Chl-II及Apy-II温度、 $\lg f_{O_2}$ 、 $\lg f_{S_2}$ 及pH值相较I阶段显著升高, 表明II阶段存在大量 CO_2 等酸性组分流失, 推测热液成矿期存在强烈的流体混合及沸腾作用发生。随后在热液成矿期II~III阶段, 沸腾作用致使温度、压力及流体中的S含量明显降低, 促进Au以自然金形式大规模沉淀, 并在低硫逸度及中性pH值的条件下以Au-As类质同象于毒砂中形成大量的不可见金。

关键词: 成矿条件; 电子探针; 形成环境; 沉淀机制; 金山金矿

中图分类号: P611.1

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2026)01-0079-18

Metallogenic Mechanism of Jinshan Gold Deposit in West Qinling Orogenic Belt: Evidence from Geochemical Characteristics of Arsenopyrite and Chlorite

LI Hang^{1,2}, FAN Baocheng^{1,2,*}, XUE Zhongkai^{1,2}, YANG Xiaoqi³, LUO Jianxiang⁴, LU Xinmiao⁴

(1. Xi'an Center of Mineral Resources Survey, China Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China; 2. Technology Innovation Center for Gold Ore Exploration, China Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China; 3. Shandong Zhaojin Geological Exploration Limited Company, Zhaoyuan 265400, Shandong, China; 4. Longnan Zijin Mining Limited company, Longnan 746005, Gansu, China)

收稿日期: 2024-02-05; 修回日期: 2024-07-08; 责任编辑: 曹佰迪

基金项目: 中国地质调查局项目“秦岭成矿带金矿资源潜力动态评价”(DD20220975), “全国金矿资源潜力评价”(ZD20220318)联合资助。

作者简介: 李航(1993–), 男, 工程师, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: 495750614@qq.com。

* 通讯作者: 范堡程(1983–), 男, 正高级工程师, 主要从事矿产地质调查与找矿预测工作。E-mail: 690454106@qq.com。

© Editorial Office of *Northwestern Geology*. OA under CC BY-NC-ND

Abstract: Arsenopyrite (Apy) and chlorite (Chl) are abundant sulfide or altered minerals in hydrothermal gold deposits, which been widely used in the inversion of the physical chemical conditions of gold mineralization. The Jinshan gold deposit in Gansu Province is located in the Xiahe-Xihe-Fengxian-Huangbaiyuan metallogenic sub-belt in the eastern section of the West Qinling metallogenic belt, with superior mineralization conditions, characterized by the development of multiple generations of arsenopyrite and chlorite. In this study, we take the various types of arsenopyrite and chlorite in ore samples from the Jinshan gold deposit as the research object. Based on the division of the three mineralization stages in Jinshan Gold deposit, using electron probes to determine the major elemental composition of Apy (Apy-Ⅱ ~ Apy-Ⅲ) and Chl (Chl-Ⅰ ~ Chl-Ⅲ) at each stage, dividing the chemical types of Chl-Ⅰ ~ Chl-Ⅲ, calculating the formation temperature, oxygen fugacity ($\lg f_{O_2}$), sulfur fugacity ($\lg f_{S_2}$), and pH value of Chl-Ⅰ ~ Chl-Ⅲ and Apy-Ⅱ ~ Apy-Ⅲ. Furthermore, analyzing the formation environment and physicochemical conditions of Apy and Chl at each stage, and exploring the gold mineralization mechanism of the Jinshan gold deposit. The results indicate that the diagenetic shallow metamorphic stage of Chl-Ⅰ exhibits characteristics of low temperature, low $\lg f_{O_2}$, and low $\lg f_{S_2}$. During the hydrothermal mineralization stage, the temperature, $\lg f_{O_2}$, $\lg f_{S_2}$, and pH values of Chl-Ⅱ and Apy-Ⅱ significantly increased compared to stage I, indicating the loss of a large amounts of acidic components such as CO_2 in Stage II, it is speculated that there was strong fluid mixing and boiling during the hydrothermal mineralization stage. Subsequently, during the hydrothermal mineralization stages Ⅱ ~ Ⅲ, boiling causes a significant decrease in temperature, pressure, and S content in the fluid, promoting large-scale precipitation of Au in the form of natural gold, thereby promoting the large-scale precipitation of Au in the form of natural gold. Meanwhile, under low sulfur fugacity and neutral pH value conditions, a large amount of invisible gold was formed in arsenopyrite as Au-As like substances.

Keywords: metallogenic conditions; electron probe; formation environment; precipitation mechanism; Jinshan gold deposit

精确的成矿物化条件在限定金矿床成矿环境与成矿条件方面具有十分重要的作用(Deng et al., 2015; Yang et al., 2017; Shu et al., 2017)。毒砂和黄铁矿等金属硫化物作为金矿床中重要的载金矿物(Deng et al., 2017; Zhang et al., 2017), 其赋存状态、结构、成分、地球化学等特征蕴含重要的金成矿物理化学条件信息(Kerr et al., 1999; Corkhill et al., 2009; Yang et al., 2016)。Kretschmar et al. (1976)、Sharp et al. (1985)提出的毒砂矿物共生温度(t)-硫逸度($\lg f_{S_2}$)已广泛应用不同形成环境的热液金矿床中(Kerr et al., 1999; Deng et al., 2015; 焦骞骞等, 2016; 孙思辰等, 2018)。绿泥石作为金矿中常见的伴生脉石矿物(Dora et al., 2015), 常见于热液蚀变作用中, 是一种典型的中低温蚀变矿物(De Caritat et al., 1993; Pant et al., 2019; Xiao et al., 2020)。由于其化学成分及类型对所形成的物理化学条件非常敏感(Bourdelle et al., 2015), 因此被广泛应用指示温度(Cathelineau et al., 1985; Walshe, 1986; Zhang et al., 2020)、压力(Saravanan et al., 2009)、氧逸度(Raza et al., 2021)和硫逸度(吴德海等, 2018; Sun et al., 2019)等

物理化学条件的反演, 如山西东腰庄金矿床(刘焱平等, 2018)、铜绿山铜金矿床(Zhang et al., 2020)以及陕西八卦庙金矿床(张娟等, 2021)等。

西秦岭成矿带发育强烈的构造-岩浆活动, 成矿条件优越, 目前已探明大型-超大型金矿床 15 处、中型 31 处, 已成为中国规模仅次于胶东的第二大金矿集区(陈毓川等, 1994; 张国伟等, 2001; 冯益民等, 2003; Yang et al., 2015; Dong et al., 2016; 杨合群等, 2022)。甘肃金山金矿区位于西秦岭成矿带夏河-西和-凤县-黄柏塬成矿亚带, 中川岩体南部约 3.5 km 处, 自 2015 年陇南紫金矿业重新勘探后已达大型规模。前人对金山金矿研究表明其成矿作用主要与岩浆活动与构造运动相关(谭洪波, 2009; 袁兴伟, 2016)。此外, 石英 $\delta^{18}O$ 、黄铁矿 $\delta^{34}S$ 同位素特征表明, 成矿物质主要源于幔源, 并受到下地壳物质的混染、成矿流体主要来源于大气降水与岩浆水、变质水的混合热液(谭洪波, 2009)。然而, 由于缺少精确的成矿温度、氧逸度、硫逸度及 pH 值等成矿环境的限定, 金山金矿床的成矿过程以及成矿物理化学条件均缺乏进一步的制约。

鉴于此,笔者拟通过对金山金矿床矿石中毒砂及绿泥石矿物学特征方面的研究,进一步约束金山金矿床毒砂与绿泥石矿物形成物化条件,从而精细限定成矿环境演变过程;结合前人研究成果,约束金山金矿成矿环境,进而为金成矿机制提供理论支撑。

1 区域与矿床地质

1.1 区域地质

金山金矿床所处西秦岭中川地区构造位置上位于华北板块与扬子板块交汇部位(图1a),区域上经历了大陆裂解及洋盆演化、碰撞造山、板内伸展及陆内叠复造山等多期多次多阶段构造运动(姚书振等, 2002; 谭洪波, 2009; 袁兴伟, 2016; 任纪舜等, 2019; 李康宁等, 2024)。

区域内褶皱和断裂构造发育,其中褶皱构造主要是位于区域中部的NW向石家河坝复式向斜,断裂构造按走向可分为NW、NWW、SWW和SW向4组。此外,区域内还发育数个NW向的次级褶皱和大量以NW-NWW和NE向为主的次级断裂。区域构造控制着本区沉积作用、岩浆活动和金、锑、铅锌等矿产的产出与分布,特别是褶皱背斜与断裂破碎带交汇部位往往形成厚大的金矿体(图1b)。

区域出露的地层主要为中泥盆统李坝群(D_2Lb , 又叫舒家坝组)、西汉水组(D_2x)以及中石炭统下加岭组(C_2x)。李坝群为一套由深水浊流沉积而成的以细碎屑岩为主的类复理石建造,自下而上分为3个岩性段,分别为板岩、斑点状板岩夹变质砂岩,板岩夹变质砂岩和斑点状板岩,以及变质石英砂岩、粉砂岩和板岩。西汉水组为一套浅海台地及陆棚相碳酸盐岩夹碎屑岩沉积,从下到上可以分为4个岩性段,分别为变质石英砂岩夹片岩,大理岩、变质石英砂岩和片岩,片岩、变质石英砂岩夹大理岩,以及大理岩夹变质石英砂岩。下加岭组为一套滨-浅海相的正常沉积泥灰岩、硅质岩、泥岩、粉砂岩、砂岩建造,自下而上可分为4个岩性段,分别为千枚状板岩夹微晶灰岩;千枚状板岩和变质砂岩;变质石英砂岩以及变质石英砂岩和千枚状板岩(图1b)。

岩浆岩以位于矿区北部约为3.5 km处的中川岩体为代表,其在平面上呈同心环状分布,从外到内由边缘相的中-粗粒似斑状黑云母二长花岗岩、过渡相的中粒似斑状黑云母二长花岗岩、中心相的中-细粒

等粒黑云母二长花岗岩组成。前人大量锆石U-Pb年代学数据表明,中川岩体岩浆作用时代主要集中于236~217 Ma (Zeng et al., 2012, 2014; Zhu et al., 2013)。

区域矿产资源丰富,以金矿床为主,其次为铀矿床(姜寒冰等, 2024)。其中,金矿床(点)共计20余处,主要分布于中川岩体东北部、东部和南部(次级)断裂构造中,以中川岩体东北部的李坝金矿床和南部的金山和马泉金矿床为代表;铀矿床(点)主要发育于中川岩体中部及东部(图1b)。

1.2 矿床地质

金山矿区位于石家河坝复式向斜南翼的张凤坡次级背斜构造的南翼,地层大致呈NEE-NE向展布,断裂褶皱均较发育,矿区中部为门前沟向斜。矿区内未见有规模的岩体出露,只存在岩浆活动后期的石英闪长岩脉。脉体呈NE向、近SN走向,规模大小不一,受矿区构造控制较明显,多沿断层或裂隙贯入,与矿化关系密切(图2)。

矿区出露地层主要为中泥盆统李坝群第二、第三岩性段(D_2Lb^2 、 D_2Lb^3)以及中石炭统下加岭组第一岩性段(C_2x^1)(图2)。中泥盆统李坝群第二岩性段(D_2Lb^2)主要分布于矿区的西北部和南部,与上覆李坝群第三岩性段(D_2Lb^3)呈整合接触,岩性由灰-灰绿色、浅灰色中薄-中厚层变质粉砂岩、千枚状变质粉砂岩夹粉砂质板岩、千枚岩组成。矿区已发现的矿体主要位于本岩性段中。第三岩性段(D_2Lb^3)主要分布于矿区中西部,与上覆中石炭统下加岭组呈断层接触,主要岩石组合为变质含钙锆质结核千枚岩以及绢云母毒砂化千枚岩(图3b~图3e)。千枚岩是赋矿的主要岩石,次为板岩。含金矿化常与毒砂化、硅化和褐铁矿化关系密切,呈正相关。

围岩蚀变主要为硅化、黄铁矿化、绢云母化、绿泥石化以及碳酸盐化。在成岩后的造山期,因广泛发育的低绿片岩相的区域变质作用及局部的接触变质作用,大部分泥质岩、钙质粉砂质泥岩等原岩中的黏土矿物发生重结晶,在应力作用下具定向排列;浅变质成具有千枚状构造、显微揉皱构造的绢云母千枚岩、粉砂质绢云母千枚岩、绢云绿泥千枚岩等变质岩。

矿区目前共圈定大小不等的金矿体共计154个,主要赋存于小峪河-金山-老沟金矿化带内(105个),主矿体为1、1-1、2、2-1、5号。规模、大小不等的金矿(化)体均产于近EW向的矿化带(构造蚀变带)内,空间上整体由北向南(1号-5号矿体)近于平行产出

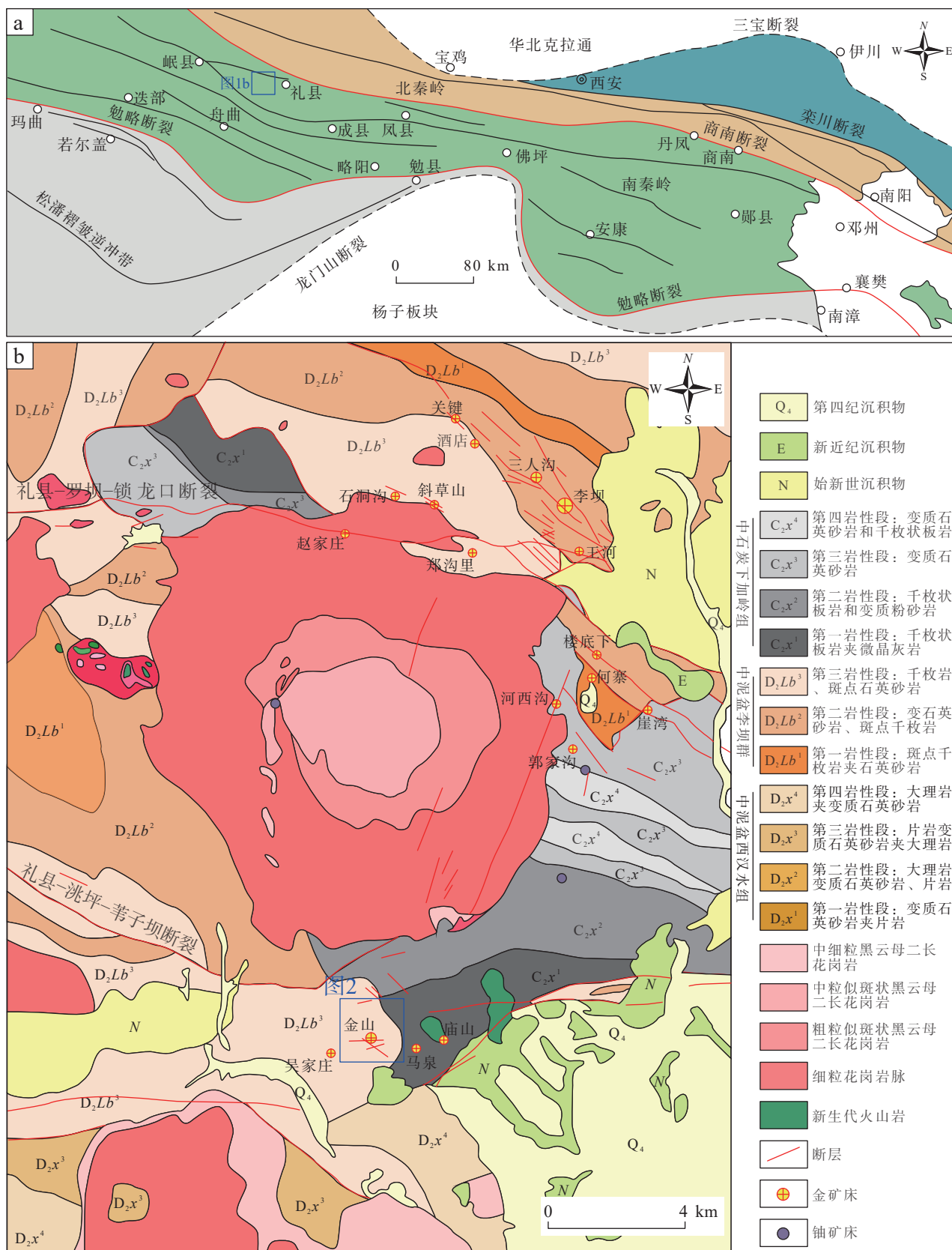


图1 秦岭造山带构造格架(a;据柯昌辉等,2020修)、西秦岭中川地区地质矿产简图(b;据陇南紫金矿业有限公司)

Fig. 1 (a) Structural framework of Qinling orogenic belt, and (b) geological and mineral map of Zhongchuan Area in the West Qinling Orogenic Belt

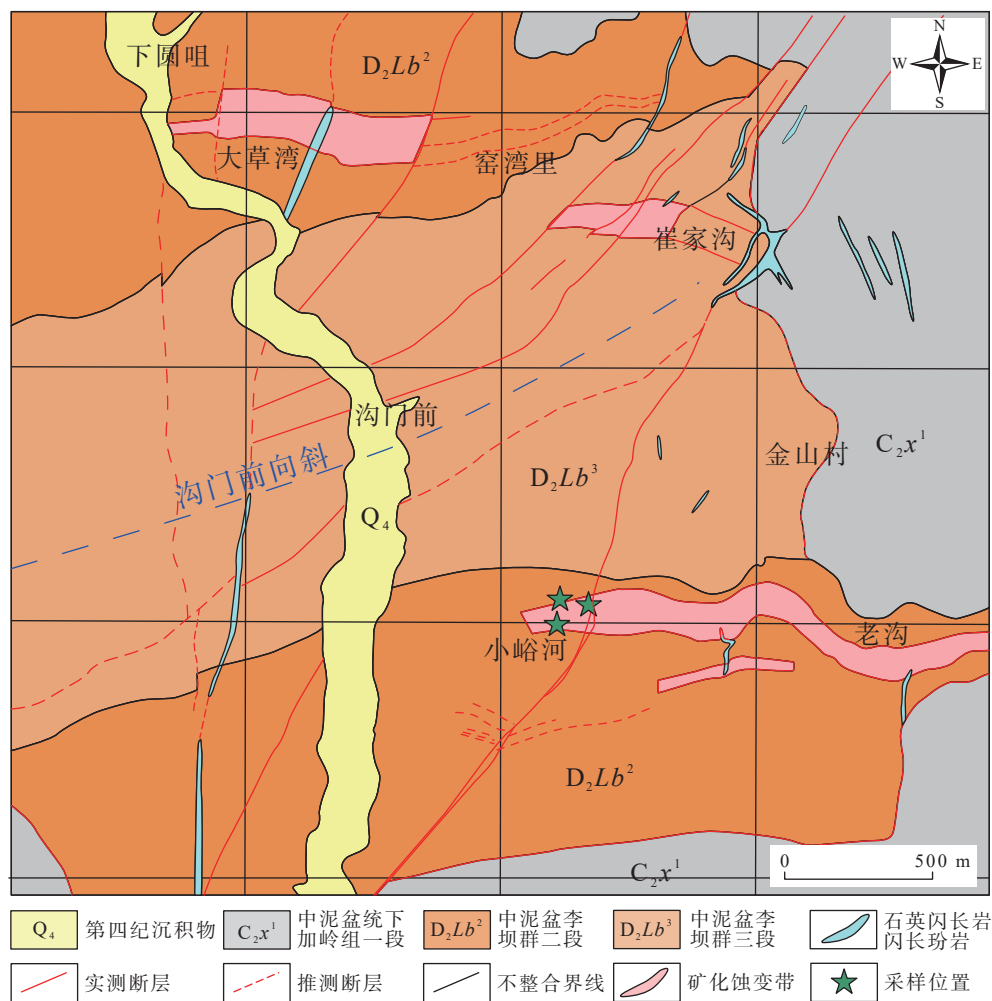


图2 金山金矿区地质图(据陇南紫金矿业有限公司)

Fig. 2 Geological map of Jinshan gold deposit

(图2)。其中,1号矿体位于小峪河-金山-老沟矿化带西段, Au品位为0.01 g/t~17.67 g/t, 平均为2.20 g/t, 品位变化系数105.76%, 品位变化较均匀。

本次研究采集1号矿体野外露头以及钻孔样品共计8件(图2)。包括野外分别采集斑点状千枚岩及绢云绿泥千枚岩样品各3件(图3d、图3e), 钻孔中千枚岩矿石样品2件(图3f、图3g)。

2 金矿石矿物学特征

2.1 矿石类型、矿物组合与成矿阶段划分

金山金矿矿石类型以微细浸染型为主, 与金矿化关系密切的蚀变主要为硅化、绢云母化、赤铁矿化、碳酸盐化、绿泥石化等中低温热液蚀变。矿石中主要金属矿物有黄铁矿、毒砂, 非金属矿物主要为石英、绢云母、方解石、钾长石、钠长石、绿泥石、黑云母和

金红石等, 含量较少的矿物有闪锌矿、方铅矿、锑石、磷灰石等。常见矿石结构类型以自形、半自形-他形、填隙、包含结构为主。矿石构造主要有斑点状构造、星散浸染状构造、脉状网脉状构造等。

斑点状构造主要发育于斑点状千枚岩中(图3d), 由于后期的热液蚀变和矿化作用, 常见硅化、方解石化沿早期的钙质、硅质斑点交代, 并伴有一定的细粒毒砂、黄铁矿生成, 这些矿石矿物常呈细粒集合体分布, 构成了蚀变千枚岩中的斑点状构造。除斑点状毒砂外, 在细脉浸染状矿石中常见有大部分毒砂和部分黄铁矿呈星散浸染状分布于蚀变岩中, 毒砂颗粒较小, 呈稀疏浸染状分布(图3b、图3e、图3g)。

根据野外及镜下观察到的矿物之间的相互关系, 结合陇南紫金矿业有限公司前期的工作及认识, 本次研究将金山金矿床的金矿化划分为2期、3个阶段, 分别为成岩-浅变质期(阶段I)、热液成矿期(阶段II、



a.金山金矿床中发育断层泥及构造角砾岩；b、e.野外露头原生矿，黄铁矿、毒砂等发育；c、d.氧化-混合矿石中硅化、褐铁矿化及黑色斑点结构发育；f、g.本次研究采集的钻孔中的原生矿石

图3 金山金矿床野外岩石组合特征

Fig. 3 Characteristics of rock assemblages in the Jinshan gold deposit

阶段Ⅲ)两个成矿期。其中,热液成矿期又分为金-石英-硫化物(阶段Ⅱ)、金-硫化物-碳酸盐(阶段Ⅲ)两个阶段(图4)。

2.2 毒砂和绿泥石矿物学特征

2.2.1 毒砂

毒砂是金山金矿区重要的载金矿物,其产出形式主要为浸染状,多呈自形细长棱柱状晶体,粒度大小不等。根据镜下观察到的毒砂与黄铁矿、菱铁矿等矿物的共生组合关系,将其划分为热液成矿期中金-石英-硫化物(阶段Ⅱ)以及金-硫化物-碳酸盐(阶段Ⅲ)两个阶段(图5a~图5g),进一步分为 Apy-Ⅱ₁、Apy-Ⅱ₂、Apy-Ⅲ(图4)。

Apy-Ⅱ₁多呈自形短柱、棱柱状包裹于黄铁矿之中,BSE图像下呈均质亮白色,正交偏光下非均质性显著,呈褐黄色-灰蓝色,自形-半自形结构,粒径约为100~120 μm(图5e);Apy-Ⅱ₂多呈长柱、棱柱状分散于黄铁矿周围,BSE图像下呈均质亮白色,正交偏光下呈褐黄色-灰蓝色,自形-半自形结构,粒径约为100~130 μm(图5a、图5f);Apy-Ⅲ发育于斑点状构造之中,多呈长柱状,粒径较大(150~200 μm),内部见有菱铁矿的出溶物以及石英的填充,为晚期成矿特征矿物(图5g)。

矿物名称	成岩-浅变质期(阶段I)	热液成矿期		
		金-石英-硫化物(阶段II)	金-硫化物-碳酸盐(阶段III)	
石英				
绢云母				
黄铁矿				
毒砂		Apy-II ₁ Apy-II ₂	Apy-III	
磁黄铁矿				
菱铁矿				
黄铜矿				
黑云母				
绿泥石	Chl-I	Chl-II	Chl-III	
方解石				
褐铁矿				
孔雀石				
蓝铜矿				

Apy-Ⅱ₁.Ⅱ阶段早期毒砂;Apy-Ⅱ₂.Ⅱ阶段晚期毒砂;Apy-Ⅲ.Ⅲ阶段毒砂;Chl-Ⅰ.Ⅰ阶段绿泥石;Chl-Ⅱ.Ⅱ阶段绿泥石;Chl-Ⅲ.Ⅲ阶段绿泥石

图4 金山金矿床主要矿物生长顺序及成矿期次划分

Fig. 4 Paragenetic assemblage and sequence of mineral and metallogenic period division of Jinshan gold deposit

2.2.2 绿泥石

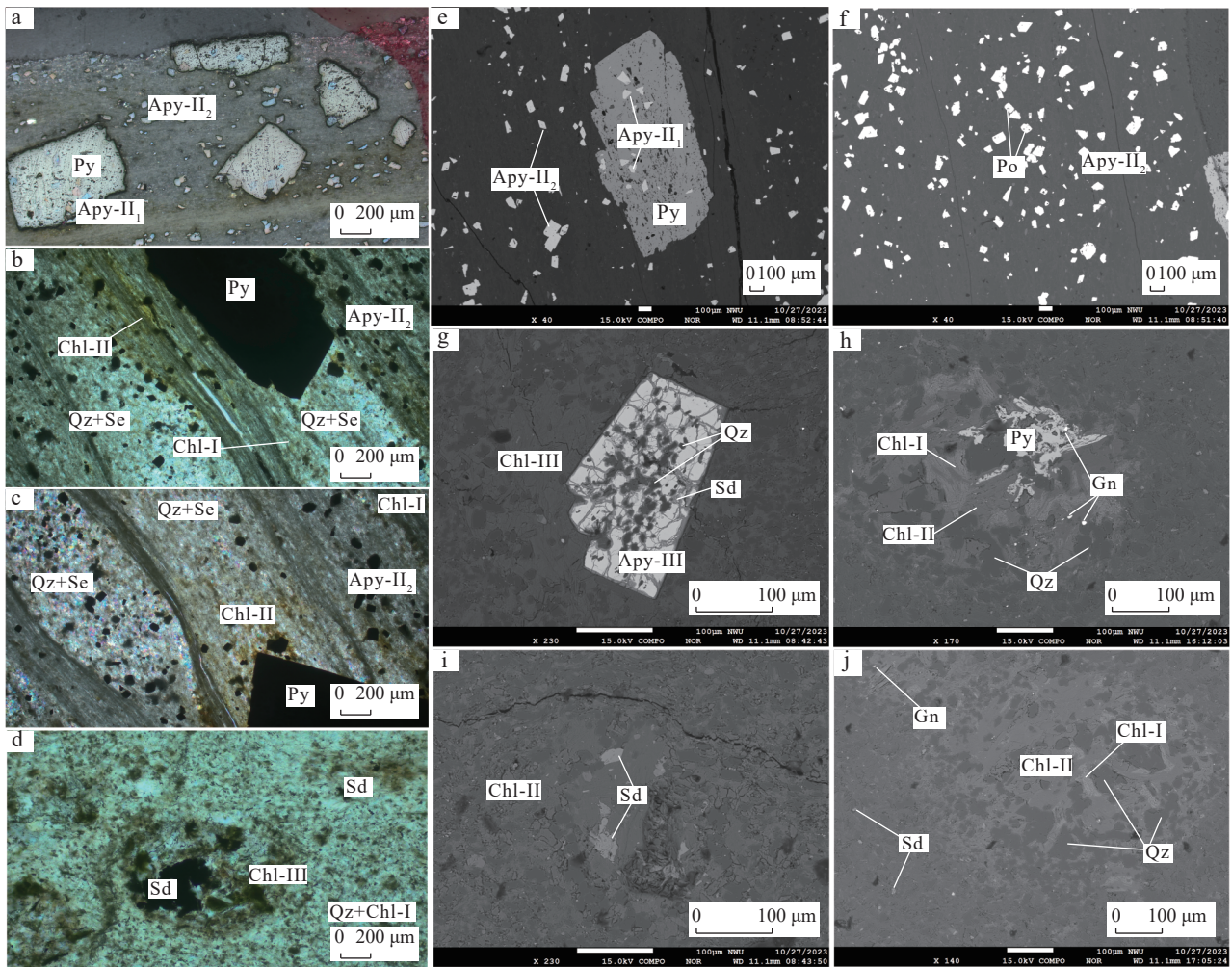
绿泥石是金山金矿床中分布较为广泛的热液蚀变产物之一。通过野外观察以及镜下鉴定,金山金矿床成岩-浅变质期及热液成矿期各阶段均发育绿泥石,对应为 Chl-Ⅰ、Chl-Ⅱ和 Chl-Ⅲ(图4)。

Chl-Ⅰ呈鳞片状、蠕虫状,自形程度较好(图5b、图5d、图5h),粒径为100~300 μm,为成岩-浅变质期绿泥石;Chl-Ⅱ在金山金矿床中分布广泛,与石英空间关系密切,多具重结晶结构(图5b~图5c,图5h~图5j),形状大小不一,自形程度较低,为热液成矿期金-石英-硫化物阶段产物;Chl-Ⅲ发育于Apy-Ⅲ及菱铁矿周围(图5c、图5d、图5g),多被石英、方解石交代,为热液成矿期金-硫化物-碳酸盐阶段产物。

3 实验方法与分析结果

3.1 实验方法

本次研究选取了不同成矿阶段的矿石样品共计8件(图2)。在前期显微透、反射光详细观察的基础上,应用电子探针及BSE对圈定的毒砂及绿泥石化学成分进行逐个定量分析,单点分析时间为90 s。电子探针分析(EPMA)在西北大学大陆动力学国家重点实



a、b. 反射光照片; c~d. 单偏光照片; e~j. BSE 照片 Py. 黄铁矿; Apy-II₁. II 阶段早期毒砂; Apy-II₂. II 阶段晚期毒砂; Apy-III. III 阶段毒砂; Gn. 方铅矿; Sd. 菱铁矿; Po. 磁黄铁矿; Chl-I. I 阶段绿泥石; Chl-II. II 阶段绿泥石; Chl-III. III 阶段绿泥石; Qtz. 石英; Se. 绢云母

图5 金山金矿床矿石镜下特征

Fig. 5 Photomicrographs characteristics of ore samples from the Jinshan gold deposit

验室完成, 分析仪器为 JEOL JXA-8230 EPMA, 实验条件为加速电压 15kV, 电流 20 nA, 分析束斑直径设定为 2 μm, 测试标准为 GB/T 15074-2008。

本次实验共计测试毒砂和绿泥石 61 点, 其中包括毒砂 36 点; 绿泥石 24 点, 具体样品分析及计算结果 (表 1、表 2)。本次研究中绿泥石电子探针分析结果采用 28 个氧原子标准计算。

3.2 分析结果

3.2.1 毒砂电子探针成分特征

金山金矿 Apy-II₁ 共测试 12 个点, As 含量为 41.50%~44.98%, 原子百分数为 30.45%~31.38%, 平均值为 30.73%; Fe 含量为 34.85%~35.66%; S 含量为 20.90%~21.98%, 原子百分数为 35.27%~35.84%, 平均值为 35.55%。Apy-II₂ 共测试 13 个点, As 含量为

41.38%~44.43%, 原子百分数为 30.15%~31.42%, 平均值为 31.03%; Fe 含量为 34.81%~35.89%; S 含量为 20.43%~21.24%, 原子百分数为 34.27%~35.21%, 平均值为 34.86%。Apy-III 共测试 11 个点, As 含量为 43.83%~45.43%, 原子百分数为 32.29%~32.81%, 平均值为 32.61%; Fe 含量为 33.94%~35.40%; S 含量为 19.01%~20.52%, 原子百分数为 33.12%~33.59%, 平均值为 33.35% (表 1)。总体上自 Apy-II₁ 至 Apy-III 阶段, As 原子百分比呈明显逐渐上升趋势, S 原子百分比呈明显逐渐下降趋势。

3.2.2 绿泥石电子探针成分特征

前人研究表明, 当绿泥石中 $w(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})$ 值大于 0.5% 时, 绿泥石成分存在不同程度的混染, 而若该值小于 0.5%, 则表示未受影响 (Foster, 1962; Hiller

表 1 甘肃金山金矿床各阶段毒砂主量元素组成(%)及分子式计算

Tab. 1 Major element composition (%) and molecular formula calculation of arsenopyrite from different stages in the Jinshan gold deposit

样品编号	Au	S	Pb	Ag	Cd	Sb	As	Zn	W	Cu	Co	Fe	Total	分子式
jsS-12	0.17	21.45	0.00	0.00	0.03	0.05	43.09	0.08	0.16	0.00	0.10	35.61	100.73	As _{30.56} Fe _{33.88} S _{35.55}
jsS-15	—	21.21	0.05	0.05	0.00	0.33	42.50	0.07	0.07	0.05	0.05	35.35	99.71	As _{30.47} Fe ₃₄ S _{35.53}
jsS-16	—	21.43	0.00	0.03	0.00	0.12	43.17	0.00	0.14	0.02	0.00	35.66	100.58	As _{30.60} Fe _{33.91} S _{35.49}
jsS-2	0.27	21.98	0.04	0.04	0.00	0.03	44.98	0.00	0.00	0.03	0.06	35.03	102.46	As _{31.38} Fe _{32.78} S _{35.84}
jsS-22	—	21.45	0.00	0.05	0.00	0.00	43.25	0.00	0.18	0.03	0.08	35.63	100.69	As _{30.64} Fe _{33.86} S _{35.51}
jsS-36	0.19	21.21	0.17	0.04	0.01	0.10	42.46	0.10	0.00	0.00	0.03	35.19	99.51	As _{30.49} Fe _{33.9} S _{35.6}
jsS-42	—	21.29	0.07	0.00	0.04	0.00	43.71	0.06	0.00	0.01	0.11	35.33	100.62	As _{31.05} Fe _{33.65} S _{35.33}
jsS-43	0.02	21.09	0.00	0.02	0.00	0.18	43.46	0.00	0.17	0.00	0.12	34.79	99.88	As _{31.17} Fe _{33.48} S _{35.35}
jsS-57	—	21.28	0.00	0.01	0.00	0.23	43.87	0.14	0.00	0.00	0.01	35.33	100.89	As _{31.12} Fe _{33.61} S _{35.27}
jsS-60	0.17	21.29	0.05	0.13	0.07	0.14	42.64	0.13	0.00	0.00	0.02	35.00	99.66	As _{30.60} Fe _{33.70} S _{35.71}
jsS-64	0.13	21.67	0.00	0.00	0.02	0.13	43.03	0.10	0.00	0.00	0.02	35.50	100.59	As _{30.45} Fe _{33.7} S _{35.84}
jsS-9	0.19	20.90	0.03	0.00	0.00	0.00	41.50	0.01	0.09	0.04	0.07	34.85	97.69	As _{30.27} Fe _{34.1} S _{35.63}
jsS-11	—	20.70	0.00	0.00	0.02	0.08	41.38	0.02	0.00	0.04	0.07	35.40	97.70	As _{30.15} Fe _{34.6} S _{35.24}
jsS-13	—	20.55	0.00	0.00	0.07	0.00	43.61	0.00	0.11	0.00	0.12	35.33	99.79	As _{31.37} Fe _{34.09} S _{34.54}
jsS-19	—	21.22	0.00	0.11	0.07	0.00	43.13	0.00	0.00	0.01	0.02	36.05	100.64	As _{30.57} Fe _{34.28} S _{35.15}
jsS-21	—	21.08	0.05	0.06	0.00	0.04	43.95	0.03	0.00	0.01	0.07	34.81	100.11	As _{31.42} Fe _{33.37} S _{35.21}
jsS-25	—	21.18	0.28	0.01	0.05	0.35	44.43	0.04	0.00	0.05	0.07	35.58	102.06	As _{31.37} Fe _{33.70} S _{34.94}
jsS-34	—	21.13	0.00	0.03	0.14	0.06	44.34	0.09	0.49	0.04	0.01	35.60	101.94	As _{31.35} Fe _{33.75} S _{34.90}
jsS-41	—	20.88	0.07	0.03	0.00	0.00	43.77	0.10	0.00	0.08	0.09	35.49	100.50	As _{31.35} Fe _{33.96} S _{34.81}
jsS-45	0.29	21.00	0.00	0.00	0.00	0.19	43.77	0.08	0.00	0.04	0.05	35.54	100.99	As _{31.15} Fe _{33.93} S _{34.92}
jsS-50	—	20.99	0.00	0.00	0.00	0.19	43.09	0.07	0.15	0.00	0.08	35.76	100.33	As _{30.73} Fe _{34.24} S _{35.01}
jsS-56	0.34	20.76	0.00	0.00	0.08	0.05	43.87	0.00	0.00	0.03	0.06	35.83	101.02	As _{31.23} Fe _{34.22} S _{34.55}
jsS-58	—	20.94	0.00	0.00	0.03	0.08	42.88	0.00	0.06	0.00	0.05	35.58	99.64	As _{30.73} Fe _{34.21} S _{35.06}
jsS-61	0.02	21.24	0.04	0.07	0.00	0.01	43.35	0.03	0.00	0.05	0.08	35.89	100.79	As _{30.72} Fe _{34.11} S _{35.17}
jsS-75	0.17	20.43	0.00	0.02	0.01	0.14	43.78	0.04	0.00	0.04	0.06	35.64	100.35	As _{31.42} Fe _{34.31} S _{34.27}
jsS-1	—	19.01	0.00	0.00	0.00	0.00	43.83	0.00	0.06	0.03	0.13	33.94	97.01	As _{32.76} Fe _{34.04} S _{33.20}
jsS-10	0.00	19.39	0.00	0.01	0.07	0.00	44.26	0.00	0.00	0.00	0.11	34.46	98.31	As _{32.59} Fe _{34.04} S _{33.37}
jsS-3	0.02	19.45	0.10	0.00	0.00	0.00	44.81	0.05	0.00	0.00	0.05	35.40	99.89	As _{32.53} Fe _{34.48} S _{32.99}
jsS-33	—	19.68	0.00	0.00	0.00	0.07	45.33	0.19	0.00	0.00	0.02	34.95	100.24	As _{32.80} Fe _{33.93} S _{33.27}
jsS-4	—	20.52	0.00	0.04	0.00	0.03	45.11	0.03	0.07	0.00	0.09	34.76	100.66	As _{32.29} Fe _{33.38} S _{34.32}
jsS-5	—	19.67	0.00	0.00	0.01	0.03	44.30	0.03	0.13	0.10	0.05	34.70	99.05	As _{32.38} Fe _{34.02} S _{33.59}
jsS-6	0.06	19.58	0.11	0.03	0.04	0.02	44.60	0.03	0.00	0.00	0.25	35.02	99.79	As _{32.47} Fe _{34.21} S _{33.31}
jsS-65	—	19.53	0.00	0.06	0.00	0.13	45.22	0.11	0.00	0.07	0.13	35.18	100.43	As _{32.73} Fe _{34.18} S _{33.06}
jsS-66	0.21	19.82	0.11	0.05	0.00	0.03	45.43	0.07	0.00	0.00	0.11	35.27	101.16	As _{32.67} Fe _{34.02} S _{33.31}
jsS-7	0.04	19.73	0.00	0.00	0.00	0.04	45.41	0.06	0.02	0.00	0.23	35.17	100.73	As _{32.74} Fe _{34.01} S _{33.25}
jsS-8	—	19.59	0.11	0.00	0.00	0.02	45.35	0.01	0.23	0.04	0.07	35.11	100.54	As _{32.81} Fe _{34.07} S _{33.12}

et al., 1991; Zang et al., 1995), 进而可以进行矿物温度、绿泥石中 $w(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})$ 值为 $0.01\%\sim 0.49\%$, 平均氧逸度等计算 (Vidal et al., 2001)。金山金矿中 3 阶段均值为 0.18% , 均小于 0.5% , 故均可参加后续的计算

表 2 金山金矿床各阶段绿泥石主量元素组成(%)、结构式及特征值计算

Tab. 2 Major element composition (%), structural formula, and characteristic value calculation of chlorite from different stages in the Jinshan gold deposit

样品编号	jsSi-1	jsSi-4	jsSi-5	jsSi-7	jsSi-8	jsSi-13	jsSi-15	jsSi-19	jsSi-21	jsSi-22	jsSi-23	jsSi-24
	Chl I					Chl II						
SiO ₂	28.87	27.50	28.76	28.63	26.26	25.60	25.15	25.13	24.58	25.17	24.39	24.97
TiO ₂	0.09	0.03	0.09	0.12	0.07	0.07	0.06	0.12	0.03	0.03	0.07	0.06
Al ₂ O ₃	11.55	11.34	12.13	12.10	11.78	21.03	21.27	20.91	21.29	21.52	20.31	21.01
FeO	39.26	37.57	38.99	38.97	37.20	21.62	21.71	21.39	21.22	21.34	21.87	22.17
MnO	0.57	0.53	0.60	0.51	0.59	0.42	0.46	0.30	0.33	0.37	0.35	0.37
MgO	5.98	5.58	5.98	6.29	5.27	16.52	15.32	16.24	15.13	16.51	15.21	15.61
CaO	0.38	0.26	0.27	0.35	0.36	0.03	0.09	0.00	0.03	0.01	0.03	0.04
Na ₂ O	0.09	0.09	0.10	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00
K ₂ O	0.06	0.02	0.05	0.06	0.04	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01
Cr ₂ O ₃	0.16	0.48	0.44	0.57	0.20	0.24	0.34	0.20	0.50	0.15	0.33	0.44
NiO	0.11	0.06	0.02	0.47	0.10	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Si	6.63	6.59	6.56	6.50	6.44	5.43	5.41	5.40	5.36	5.36	5.39	5.37
Al ^{IV}	1.37	1.41	1.44	1.50	1.56	2.57	2.59	2.60	2.64	2.64	2.61	2.63
ΣR _i	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Al ^{VI}	1.77	1.80	1.84	1.75	1.86	2.69	2.81	2.71	2.84	2.76	2.68	2.71
Ti	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01
Cr	0.03	0.09	0.08	0.10	0.04	0.04	0.06	0.03	0.09	0.03	0.06	0.07
Fe ³⁺	0.23	0.26	0.26	0.20	0.18	0.10	0.16	0.10	0.15	0.08	0.07	0.10
Fe ²⁺	7.31	7.27	7.18	7.20	7.45	3.74	3.74	3.74	3.72	3.71	3.97	3.89
Mg	2.05	1.99	2.03	2.13	1.92	5.22	4.91	5.20	4.92	5.24	5.01	5.01
Ca	0.09	0.07	0.07	0.08	0.09	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Na	0.08	0.08	0.09	0.06	0.07	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00
K	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
ΣR _o	11.74	11.70	11.70	11.77	11.80	11.88	11.80	11.87	11.83	11.90	11.93	11.88
Fe/(Fe+Mg)	0.79	0.79	0.79	0.78	0.80	0.42	0.44	0.42	0.44	0.42	0.45	0.44
Fe/(Fe+Mg+Mn)	0.78	0.78	0.78	0.77	0.79	0.42	0.44	0.42	0.44	0.42	0.44	0.44
d ₀₀₁	14.19	14.18	14.18	14.18	14.17							
T(℃)	192 ¹	194 ¹	194 ¹	198 ¹	204 ¹	326 ²	331 ²	333 ²	346 ²	347 ²	340 ²	344 ²
lga ₃	-0.92	-0.91	-0.92	-0.94	-0.83	-2.04	-2.00	-2.03	-2.01	-2.04	-1.92	-1.94
lga ₆	-0.71	-0.65	-0.64	-0.76	-0.75	-1.04	-0.78	-1.00	-0.81	-1.10	-1.13	-1.01
lgK ₁	11.14	11.08	11.08	10.97	10.81	8.21	8.13	8.10	7.89	7.87	7.98	7.92
lgk ₂	-105.56	-104.81	-104.81	-103.36	-101.29	-75.58	-74.92	-74.67	-73.07	-72.95	-73.79	-73.31
lgf(O ₂)	-43.71	-43.29	-43.19	-43.18	-42.93	-28.85	-27.64	-28.27	-26.73	-27.70	-28.78	-27.94
lgf(S ₂)	-9.76	-9.64	-9.57	-9.77	-9.94	-5.39	-4.80	-5.20	-4.55	-5.12	-5.63	-5.22

续表 2

样品编号	jsSi-25	jsSi-31	jsSi-35	jsSi-36	jsSi-37	jsSi-38	jsSi-40	jsSi-42	jsSi-43	jsSi-44	jsSi-45	jsSi-46
Chl III												
SiO ₂	24.43	26.65	26.55	26.20	26.39	25.54	25.60	25.25	26.05	24.22	25.76	25.00
TiO ₂	0.05	0.31	0.16	0.12	0.09	0.12	0.17	0.04	0.04	0.43	0.10	0.05
Al ₂ O ₃	20.36	20.62	21.09	20.43	21.03	20.73	20.49	20.27	21.97	19.47	21.16	20.73
FeO	22.56	27.16	20.91	20.37	20.14	19.93	20.63	21.12	20.07	19.51	20.25	21.35
MnO	0.31	0.15	0.27	0.32	0.29	0.20	0.29	0.36	0.22	0.34	0.23	0.29
MgO	14.64	9.19	17.29	17.25	18.08	16.85	16.67	15.81	17.46	15.72	17.64	15.32
CaO	0.09	0.17	0.01	0.11	0.08	0.11	0.01	0.00	0.04	0.07	0.04	0.27
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02
K ₂ O	0.00	0.37	0.00	0.04	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03
Cr ₂ O ₃	0.40	0.34	0.19	0.77	0.23	0.26	0.15	0.25	0.26	0.59	0.24	0.14
NiO	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Si	5.40	5.78	5.52	5.51	5.48	5.47	5.49	5.50	5.41	5.44	5.42	5.45
Al ^{IV}	2.60	2.22	2.48	2.49	2.52	2.53	2.51	2.50	2.59	2.56	2.58	2.55
ΣR _t	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Al ^{VI}	2.71	3.11	2.69	2.59	2.64	2.72	2.68	2.71	2.81	2.61	2.67	2.79
Ti	0.01	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.07	0.02	0.01
Cr	0.07	0.06	0.03	0.13	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.10	0.04	0.02
Fe ³⁺	0.11	0.54	0.16	0.14	0.09	0.15	0.14	0.14	0.16	0.16	0.08	0.14
Fe ²⁺	4.06	4.39	3.47	3.45	3.41	3.42	3.56	3.71	3.33	3.50	3.48	3.75
Mg	4.82	2.97	5.36	5.41	5.60	5.38	5.33	5.13	5.41	5.26	5.53	4.98
Ca	0.02	0.04	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.06
Na	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01
K	0.00	0.21	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
ΣR _o	11.86	11.40	11.80	11.84	11.90	11.82	11.83	11.84	11.80	11.80	11.91	11.83
Fe/(Fe+Mg)	0.46	0.62	0.40	0.40	0.38	0.40	0.41	0.43	0.39	0.41	0.39	0.44
Fe/(Fe+Mg+Mn)	0.46	0.62	0.40	0.40	0.38	0.40	0.41	0.43	0.39	0.41	0.39	0.44
T(℃)	339 ²	305 ²	296 ²	298 ²	304 ²	308 ²	305 ²	306 ²	323 ²	319 ²	325 ²	319 ²
lga ₃	-1.85	-1.56	-2.19	-2.23	-2.26	-2.22	-2.14	-2.05	-2.25	-2.18	-2.20	-2.01
lga ₆	-0.94	-0.14	-0.84	-0.94	-1.12	-0.88	-0.91	-0.88	-0.85	-0.84	-1.13	-0.84
lgK ₁	8.00	8.58	8.75	8.71	8.60	8.53	8.58	8.56	8.27	8.33	8.23	8.33
lgk ₂	-73.91	-78.56	-79.97	-79.65	-78.71	-78.11	-78.56	-78.41	-75.98	-76.53	-75.71	-76.53
lgf(O ₂)	-28.35	-28.66	-29.61	-29.67	-29.82	-28.74	-29.41	-29.58	-27.46	-28.00	-28.64	-28.65
lgf(S ₂)	-5.38	-4.93	-5.18	-5.26	-5.47	-4.95	-5.28	-5.41	-4.51	-4.76	-5.23	-5.15

注：绿泥石结构式中Si、Al^{IV}、Al^{VI}、Mg等以28个氧原子数为标准。ΣR_t和ΣR_o分别四面体和八面体中阳离子总数，a₃与a₆分别为Walshe(1986)及郑作平等(1997)绿泥石热力学C₃端元与C₆端元反应方程式活度系数，K₁、K₂为反应方程式平衡系数(a₃、a₆、K₁、K₂计算方式见正文)。t(℃)中¹使用Jowett(1991)绿泥石温度计，²使用Battaglia(1999)面网间距温度计。

及讨论。

金山金矿各阶段绿泥石电子探针分析结果及其

结构式及特征值(表2)(采用以28个氧原子为标准计算)显示,金山金矿绿泥石自Chl-I至Chl-III的SiO₂

(24.37%~29.30%)、 Al_2O_3 (16.48%~21.49%) 和 MnO (0.01%~0.32%) 含量变化范围较小, 而 FeO (18.31%~33.11%) 和 MgO (9.91%~18.14%) 含量变化范围相对较大。此外, Chl-I、Chl-II 和 Chl-III 中 FeO 平均含量分别为 38.40%, 21.73% 和 21.17%, 而 MgO 平均含量分别为 5.82%, 15.65% 和 15.99%, 总体表现出随着成矿作用的进行, FeO 含量逐渐降低, 而 MgO 含量逐渐升高的特征。

4 讨论

4.1 毒砂形成环境

金山金矿床 Apy-II₁ 与黄铁矿具有一定的共生组合关系(图 5e), Apy-II₂ 与黄铁矿、磁黄铁矿具有稳定矿物共生组合(图 5f), 根据各阶段矿物共生组合关系将毒砂 As 原子百分数投于 $\lg f(\text{S}_2)$ -温度(t)关系图解(图 6; Kretschmar et al., 1976; Sharp et al., 1985)中, 以获取毒砂形成环境信息。结果表明, 金山金矿 Apy-II₁ 形成温度普遍高于 300 °C, 为 340~370 °C, 中值为

355 °C; Apy-II₂ 温度相对 Apy-II₁ 较低, 为 310~380 °C, 中值为 345 °C。Apy-II₁ 中 $\lg f(\text{S}_2)$ 为 -7.9~-9.3, 中值为 -8.6; Apy-II₂ 中 $\lg f(\text{S}_2)$ 降低为 -8.2~-10.6, 中值为 -9.4。研究表明, 在低氧逸度以及中性 PH 条件下, 菱铁矿会对砷酸盐(As-III)以及亚砷酸盐(As-V)具有不同程度的吸附作用(Seon et al., 2022)。金山金矿床中 Apy-III 主要与菱铁矿共生, 因此, 笔者认为 Apy-III 中较高的 As 原子百分比(32.29%~32.81%)可能源于金-硫化物-碳酸盐阶段菱铁矿的吸附作用, 应用 $\lg f(\text{S}_2)$ -温度(t)关系图解可能导致温度以及硫逸度过高。此外, 金山金矿床各阶段毒砂 As 原子百分数与 S 原子百分数具有明显负相关性, 表明金山金矿床中 As 对 S 发生取代进入毒砂中(图 7)。

4.2 绿泥石形成环境

4.2.1 绿泥石分类

绿泥石结构式为 $(\text{R}_x^{2+}\text{R}_x^{3+}\square_{6-x-y})_6^{VI}(\text{Si}_z\text{R}_{4-z}^{3+})_4^{IV}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, 其中 R^{2+} 代表 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子, R^{3+} 代表 Fe^{3+} 等三价阳离子, $\square$ 代表八面体空位(Bourdelle et al., 2013)。由于其结构的复杂性, 内部阳离子存在

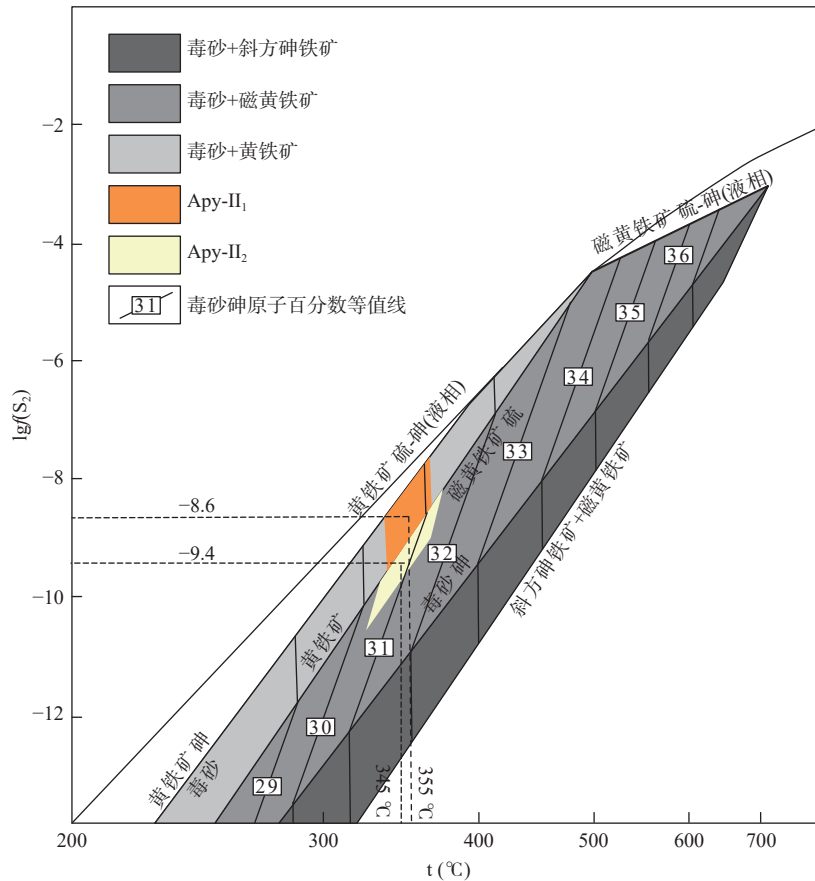


图6 金山金矿毒砂稳定区域 $\lg f(\text{S}_2)$ -温度(t)关系图解(据 Kretschmar et al., 1976; Sharp et al., 1985)

Fig. 6 Activity of $\lg f(\text{S}_2)$ -temperature (t) projection of the stability field of arsenopyrite from the Jinshan gold deposit

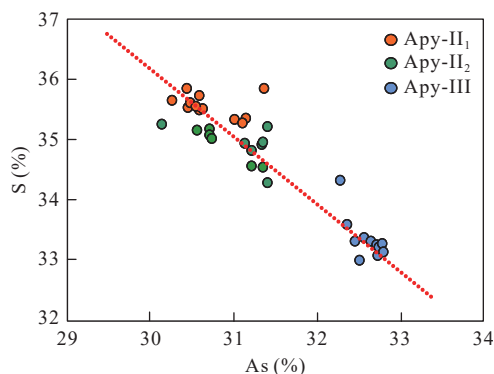


图7 金山金矿不同期次毒砂 As 与 S 原子百分数关系图解
Fig. 7 Relationship between As and S atomic percentage of arsenopyrite in different stages of Jinshan gold deposit

着大量的置换关系,其类型及种属难以厘定(Inoue et al., 2009)。Hey(1954)最先利用绿泥石中 Fe、Mg、Si 等离子之间的置换关系对绿泥石进行了分类。Deer et al. (1962)基于 $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ 和 Si^{IV} 结构位置上的成分对绿泥石进行区分。Wiewióra et al. (1990)提出了一种既考虑化学成分又考虑矿物结构的分类方案。Zane et al. (1998)在此基础上利用三角图解简化方案,可以同时确定绿泥石结构类型以及绿泥石的命名。

文中应用上述 3 种分类方法,以 28 和 14 个氧原子为基准,对金山金矿床中不同阶段的绿泥石进行主量元素投图分析(图 8)。基于成分分类的方案来看(图 8a),Chl-I 主要分布于鲕绿泥石与铁镁绿泥石混合区域,Chl-II~Chl-III 主要分布于蠕绿泥石(铁绿泥石)区域;基于结构分类的方案来看(图 8b),Chl-I 靠近斜绿泥石端元,而 Chl-II~Chl-III 更靠近透绿泥石端元;从三角图解来看(图 8c),金山金矿所有绿泥石均属 Type I 三八面体结构,Chl-I 为铁绿泥石(鲕绿

泥石),而 Chl-II~Chl-III 属于镁绿泥石(斜绿泥石)。综上所述,Chl-I 主要为以沉积成因为主,而 Chl-II~Chl-III 主要为热液成因,其高 Mg 值可能代表绿泥石可能受成矿阶段的流体成分的影响,带入了部分 Mg 元素。

4.2.2 绿泥石阳离子置换关系

热液环境中的温度-压力、全岩的化学组成以及其他物理化学条件变化致使绿泥石内部阳离子替代机制广泛(Inoue et al., 2009)。不同成分和结构的绿泥石之所以能够反映其形成环境,是由于在不同温度下绿泥石的离子替代关系和占据空间的能力不同,因此有必要先分析绿泥石中 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{IV} 、 Al^{VI} 等主要阳离子的相互关系(Vidal et al., 2001; Shu et al., 2017)。在绿泥石晶格中,四面体的位置上主要被 Si 和 Al^{IV} 占据,八面体位置上主要分布 Mg、Fe 和 Al^{VI} 等阳离子,绿泥石阳离子置换存在 3 种方式:① $\text{Fe}^{2+}=\text{Mg}^{2+}$ (FM)。② Tschermak (TK): $\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}=\text{Si}^{\text{IV}}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})^{\text{VI}}$ 。③ 二八-三八面体替换(DT): $3(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})=\square+2\text{Al}^{\text{VI}}$ (Bourdelle et al., 2013; Zhang et al., 2020; 刘强等, 2022)。

绿泥石 Fe-Mg 图解(图 9a)显示,金山金矿中绿泥石的 Fe 与 Mg 表现出较好的负相关性($R^2=0.94$),表明在八面体位置上 Fe 与 Mg 置换占有重要比例。Xie et al. (1997)认为,Fe 与 Mg 置换过程中能够使绿泥石内部结构发生变动,导致四面体上的 Al^{IV} 更易置换 Si。在 Si- Al^{IV} 图解(图 9b)中,各类样品中绿泥石投影点具有十分一致的相关性($R^2=1$),表明金山金矿中绿泥石 Mg-Fe 置换十分强烈。 $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ 图解(图 9c)显示, Al^{VI} -Mg 置换强于四面体内发生的 Al^{IV} 对 Si 的置换,且相关性较小($R^2=0.80$),表明金山金矿绿泥石中 Si 的置

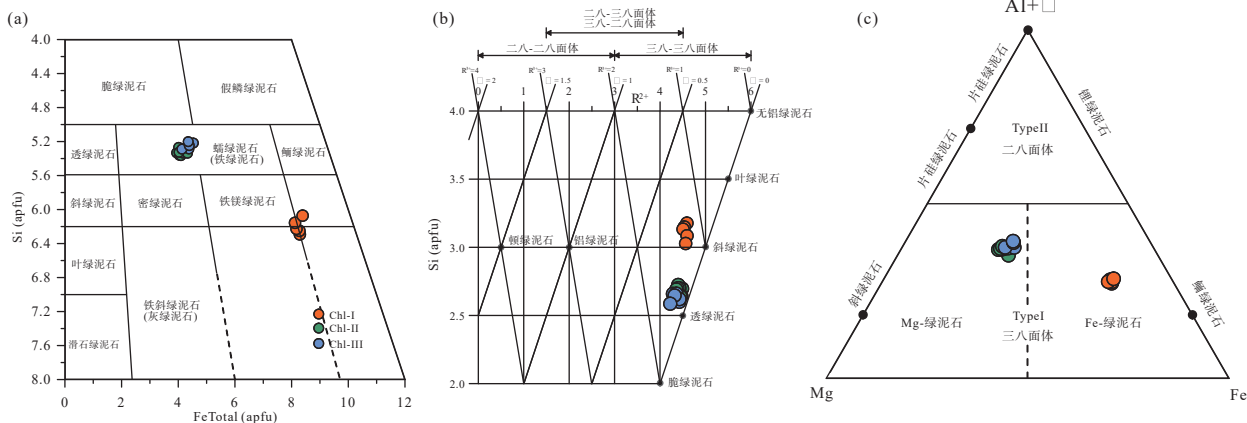


图8 金山金矿床中绿泥石分类图解(底图据 Deer et al., 1962; Wiewióra et al., 1990; Zane et al., 1998)

Fig. 8 Classification of chlorite in the Jinshan gold deposit

换相对较弱。此外, Mg-Fe+Al^{VI}图解(图 9d)显示, 金山金矿床中各类绿泥石的 Fe+Al^{VI} 与 Mg 都具有较强的负相关性($R^2=0.97$), 表明在八面体位置上主要是 Fe、Al 与 Mg 三者之间的置换(Zhang et al., 2020)。综上所述, 金山金矿各阶段绿泥石在八面体位置上主要以 Mg-Fe-Al 置换为主, 表明 FM 以及 TK 两种置换方式均为金山金矿床中绿泥石的重要离子替换机制。

4.2.3 绿泥石形成温度

绿泥石作为一种稳定的中低温热液蚀变矿物, 其非化学计量成分变化提供了关于物理化学条件的非常有用的信息(Inoue et al., 2009)。McDowell et al. (1980)研究认为, 绿泥石 Al^{IV} 占有率和/或八面体空位与其形成温度之间存在一定的相关关系, 随之衍生出一系列绿泥石温度计, 如经验性温度计(Cathelineau et al., 1985; Jowett, 1991)、面网间距温度计(Battaglia, 1999)、绿泥石结晶度温度计等。

目前, 绿泥石面网间距(d_{001})(Nieto, 1997)及 Mg-Fe-Al(Jowett, 1991)温度计应用最为广泛。其中, 面网间距(d_{001})与绿泥石形成温度之间的关系可以用电子

探针所得数据经公式: $d_{001}(0.1\text{ nm})=14.339-0.1155\text{ Al}^{\text{IV}}-0.02\text{ Fe}^{2+}$ 计算, 最终可得公式 $T\text{ }^{\circ}\text{C}=(14.379-d_{001}(0.1\text{ nm}))/0.01$ 。Jowett(1991)考虑了 Fe、Mg 以及 Al 的影响, 在满足条件 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})<0.6$ 的基础上, 提出绿泥石温度计算公式:

$$T_{91-\text{Al}^{\text{IV}}} = 319 * \left(\left(\text{Al}_{\text{O}14}^{\text{IV}} \right) + \left(0.1 * \frac{\text{Fe}}{(\text{Fe} + \text{Mg})} \right) \right) - 69$$

金山金矿绿泥石在八面体位置上主要以 Mg、Fe、Al 置换为主, 采用 Jowett(1991)的绿泥石温度计更为恰当。此外, 由于 Chl-I 中 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ 为 0.78~0.80, Chl-I 采用 Battaglia(1999)的面网间距温度计。

计算结果表明, 金山金矿中 Chl-I 温度值为 192~204 $^{\circ}\text{C}$, 平均为 196.4 $^{\circ}\text{C}$; Chl-II 温度值为 326~339 $^{\circ}\text{C}$, 平均为 338.3 $^{\circ}\text{C}$; Chl-III 温度值为 296~325 $^{\circ}\text{C}$, 平均为 309.8 $^{\circ}\text{C}$ 。热液成矿期绿泥石 Chl-II~Chl-III 温度存在降低趋势(图 10b), 属中低温热液作用的产物。

4.2.4 绿泥石形成的氧逸度和硫逸度

绿泥石的化学成分不仅可以反映其结晶温度, 利用 Walshe(1986)、Bryndzia et al. (1987)总结绿泥石的

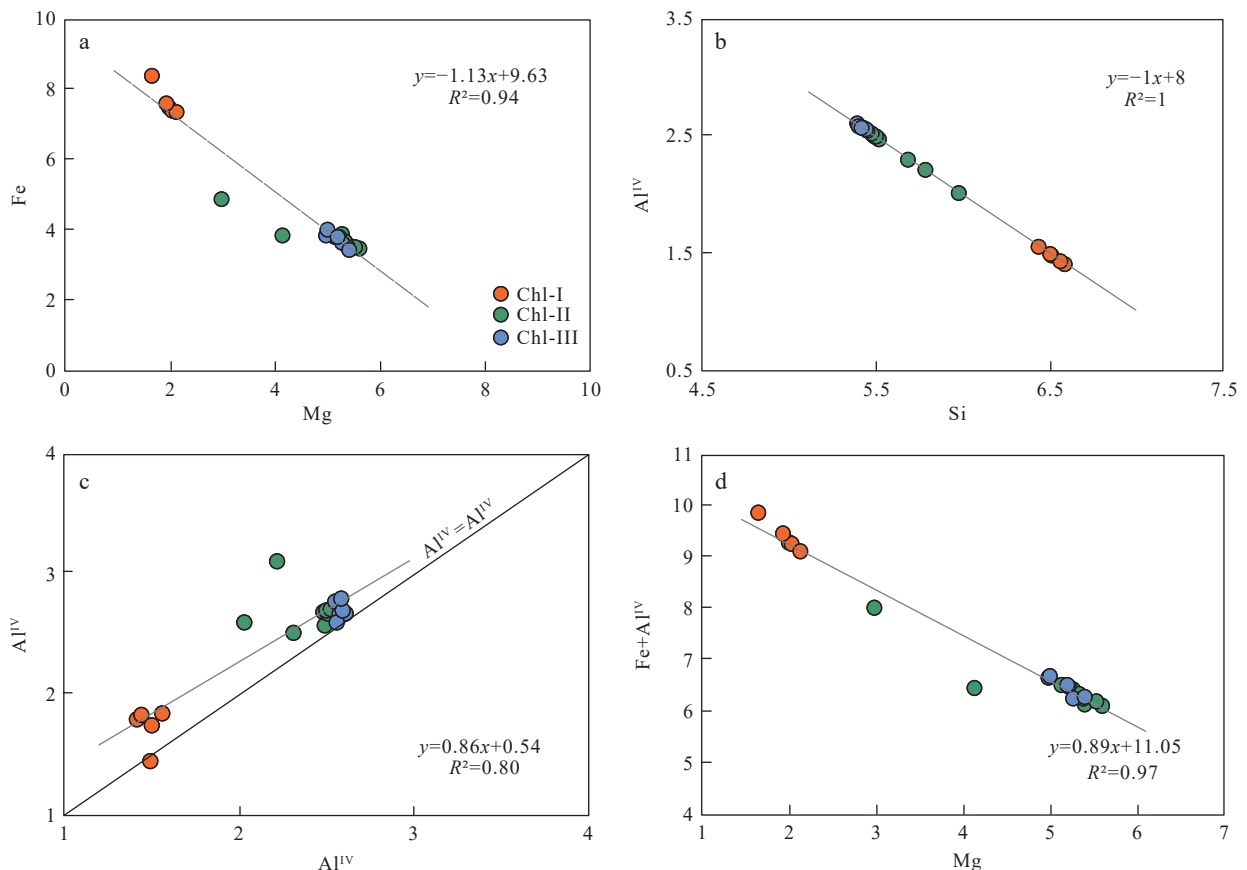


图9 金山金矿床中绿泥石中主要阳离子间的相关关系图解

Fig. 9 Correlations of main cations in chlorites in the Jinshan gold deposit

C₃、C₆端元的活度和含量也可以估算其形成时流体的氧逸度和硫逸度。本次研究利用郑作平等(1997)在Walshe(1986)拟合研究基础上总结的绿泥石 C₃端元与 C₆端元反应,采用 $\lg f_{O_2}$ 以及 $\lg f_{S_2}$ 计算公式: $\lg f_{O_2} = 4(\lg a_6 - \lg a_3 - \lg K_1)$; $\lg f_{S_2} = 1/7(4 \lg f_{O_2} - \lg a_3 - \lg K_2)$ 。

其中, $\lg K_1$ 使用 Inoue et al. (2018)的公式:

$$\lg K_1 = -1.926 + 6.075.8/(t + 273.15)$$

$\lg K_2$ 使用郑作平等(1997)的公式:

$$\lg K_2 = -34.29 - 13.803.1/t + 0.003.227t$$

式中: $a_3 = 59.72(X_{Fe^{2+}}^{2+})^5(X_{Al,O})(X_{Si,t})(X_{Al,t})$; $a_6 = 729(X_{Fe,O}^{2+})(X_{Fe,O}^{3+})(X_{Al,O})(X_{Si,t})(X_{Al,t})$; $X_{i,j}$ 为 i 离子在 j 次配位上离子总数的摩尔分数; t 代表计算的绿泥石形成温度。

结果表明,金山金矿中 Chl-I 的硫逸度为 $-9.57 \sim -9.54$, 平均为 -9.74 ; 氧逸度为 $-42.93 \sim -43.71$, 平均为 -43.26 。Chl-II 的硫逸度为 $-4.8 \sim -5.63$, 平均为 -5.16 ; 氧逸度为 $-26.73 \sim -28.85$, 平均为 -28.03 。Chl-III 的硫逸度为 $-4.51 \sim -5.47$, 平均为 -5.18 ; 氧逸度为 $-28 \sim -29.82$, 平均为 -28.93 。热液成矿期绿泥石 Chl-II ~ Chl-III 的氧逸度和硫逸度存在降低趋势(图 10b), 总体形成于低硫逸度、氧逸度环境。

4.2.5 绿泥石的 pH 值

绿泥石中 Fe 对 Mg 的替换可以指示形成环境相对偏酸性, 而 Mg 对 Fe 的替换则指示形成环境相对偏碱性(艾永富等, 1998; 郭国林等, 2012; 张娟等, 2021)。金山金矿中 Chl-I 的 $Fe/(Fe+Mg)$ 值为 $0.78 \sim 0.80$, 平均为 0.79 ; Chl-II 的 $Fe/(Fe+Mg)$ 值为 $0.42 \sim 0.46$, 平均为 0.44 ; Chl-III 的 $Fe/(Fe+Mg)$ 值为 $0.38 \sim 0.44$, 均值为 0.41 , 表明从成岩-浅变质期到热液成矿期, 流体 pH 性质由酸性逐渐向中-弱碱性演化, 与在矿区内发现的成岩-浅变质期(阶段 I)石英-绢云母-绿泥石组合以及热液成矿期金-硫化物-碳酸盐(阶段 III)发育大量碳酸盐脉的现象相吻合。值得注意的是, Chl-III 中存在一处测点 $Fe/(Fe+Mg)$ 值为 0.62 , 明显高于平均值 (0.41), 可能与在中性 pH 条件下菱铁矿会对砷酸盐以及亚砷酸盐的吸附作用相关(Seon et al., 2022)。

4.3 金山金矿成矿机制

4.3.1 物理化学条件及其演化

对于金山金矿床的物化环境, 前人曾对热液成矿期黄铁矿及毒砂进行爆裂温度测试(谭洪波, 2009), 但所测样品数量较少(6 件样品), 温度变化较大 ($140 \sim 280^\circ\text{C}$), 且未得到各阶段具体的氧逸度、硫逸

度范围, 未能精细的限定金山金矿成岩-浅变质期及热液成矿期的物化特征(图 10a)。

根据金山金矿床毒砂与绿泥石物理化学特征, 认为金山金矿成岩-浅变质期的 Chl-I 具有低温 ($192 \sim 204^\circ\text{C}$)、低氧逸度 ($-42.93 \sim -43.71$)、硫逸度 ($-9.57 \sim -9.54$) 及低 pH 值的特征; 热液成矿期 Chl-II 及 Apy-II_{1~2} 温度 ($345 \sim 355^\circ\text{C}$)、氧逸度 ($-26.73 \sim -28.35$)、硫逸度 ($-7.9 \sim -10.2$) 及 pH 值相较 I 阶段显著升高; 热液成矿期的 III 阶段存在温度、氧逸度及硫逸度呈降低趋势(图 10b)。

4.3.2 金的赋存状态及迁移机制

金山矿床中金主要以不可见金与自然金两种形式赋存, 硫化物晶格中主要为显微不可见金, 主要载体矿物为毒砂, 其次是黄铁矿。Au 和 As 元素具有相似的化学性质。因此, 在低硫逸度以及高 pH 值的条件下, 金能以 Au-As 类质同象进入毒砂中, 并于毒砂中形成了大量的不可见金(孙思辰等, 2018)。电子探针数据显示, 金山金矿床热液成矿期 Apy-II₁ 至 Apy-III 中 As 与 S 呈负相关关系(图 7), 表明 As^{3+} 取代了 S^{2-} 进入毒砂晶体(Velásquez et al., 2014), 伴随着过量的 As 进入毒砂中, 为保持电价平衡, Au^{3+} 取代毒砂中的 Fe^{2+} , 形成晶格金(Arehart et al., 1993)。

研究表明, Au 在热液中通常以 Au-Cl 络合物形式形成于高氧逸度的富 Cl 中高温热液中, 或以 Au-S 络合物形式出现在富 H_2S 的中低温热液中(Gibert et al., 1998; Wildler, 2002; Phillips et al., 2010)。金山金矿床内硫化物发育, 电子探针分析结果表明热液成矿期 Apy-II_{1~2} 及 Chl-II ~ Chl-III 形成时的温度及氧逸度相对较低 ($350 \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $-40 \sim -28$), 因此推测 Au 主要以 Au-S 络合物中的 $Au(HS)_2^{-1}$ 形式迁移。

4.3.3 金的沉淀机制

前人研究表明, 沸腾作用是导致热液矿床中金沉淀的主要因素(Cook et al., 2001; Simmons et al., 2005)。在热液成矿期, 随着成矿流体的不断聚集, 成矿流体从深部向地表上升时经历的是一个降压过程, 当静水压降低到该流体的饱和气体压力时, 伴随流体的上升和断裂地张开, 就会产生沸腾作用。沸腾作用可使 CO_2 等酸性组分从原先均匀的流体中不断逸出, 导致流体的 pH 值及盐度升高, 提高流体中 Au 的浓度至过饱和, 同时也降低了流体的缓冲能力导致 $Au(HS)_2^{-1}$ 失稳, 从而促进 Au 的沉淀(Phillips et al., 2004)。此外, 当 Au 以 $Au(HS)_2^{-1}$ 的形式运移时, 当温度为 $450 \sim$

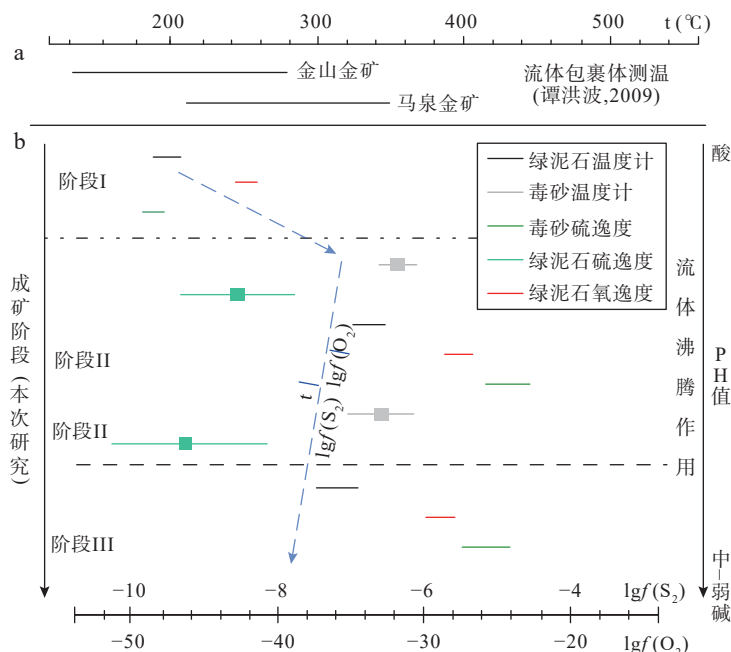


图10 金山金矿各成矿阶段物理化学条件及变化趋势

Fig. 10 Physicochemical conditions and variation trends of different mineralization stages in Jinshan gold deposit

200 °C, pH 值趋于中性时, 温度的降低可导致金的溶解度呈指数降低。

金山金矿区内断层泥及构造角砾岩化现象发育(图 3a), 且毒砂及绿泥石物理化学特征显示 I~II 阶段温度及 pH 值显著升高(图 10b), 表明存在大量 CO₂ 等酸性组分流失, 推测热液成矿期存在强烈的沸腾作用发生。金山金矿床热液成矿期 II~III 阶段毒砂及绿泥石温度、硫逸度及氧逸度具有降低的趋势, 表明温度、压力及流体中的 S 含量明显下降(图 10b), 大量的自然金沉淀表明含金络合物大量分解。金以 Au-As 类质同象进入毒砂中, 并于毒砂中形成了大量的不可见金。

综上所述, 结合各阶段毒砂、绿泥石物理化学条件, 笔者认为金山金矿床在热液成矿期 II~III 阶段存在显著的沸腾作用。沸腾作用致使 II~III 阶段温度及硫逸度存在降低趋势, 促进 Au 以自然金形式大规模沉淀, 并在低硫逸度及中性 pH 值的条件下以 Au-As 类质同象于毒砂中, 形成了大量的不可见金。

5 结论

(1) 金山金矿床存在成岩-浅变质期及热液成矿期两个主要成矿期, 其中热液成矿期又分为金-石英-硫化物以及金-硫化物-碳酸盐两个阶段。成岩-浅变

质期绿泥石(Chl-I)主要为铁绿泥石, 热液成矿期绿泥石(Chl-II~Chl-III)主要为镁绿泥石。

(2) 金山金矿成岩-浅变质期的 Chl-I 具有低温、低氧逸度、硫逸度及低 pH 值的特征, 热液成矿期 Chl-II 及 Apy-II_{1~2} 温度、氧逸度、硫逸度及 pH 值相较 I 阶段显著升高, 随后在热液成矿期的 III 阶段温度、氧逸度及硫逸度降低, 推测热液成矿期存在强烈的流体混合及沸腾作用发生。

(3) 沸腾作用致使金山金矿床热液成矿期 II~III 阶段温度、压力及流体中的 S 含量明显下降, 从而促进 Au 以自然金形式大规模沉淀, 并在低硫逸度及中性 pH 值的条件下以 Au-As 类质同象于毒砂及黄铁矿中形成了大量的不可见金。

利益冲突声明(Conflict of Interests):

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献(References):

- 艾永富, 刘国平. 内蒙大井矿床的绿泥石研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(1): 97-105.
 Ai Yongfu, Liu Guoping. The Study of Chlorite at Dajing Deposit in Inner-Mongolia of China[J]. Acta Scientiarum Naturalium

- Universitatis Pekinensis, 1998, 34(1): 97–105.
- 陈毓川, 王平安, 秦克令, 等. 秦岭地区主要金属矿床成矿系列的划分及区域成矿规律探讨[J]. 矿床地质, 1994, 4: 289–298.
- CHEN Yuchuan, WANG Pingan, QIN Keling, et al. Metallogenic series of main ore deposits and regional metallogeny in the Qinling area[J]. Mineral Deposite, 1994, 4: 289–298.
- 冯益民, 曹宣铎, 张二朋, 等. 西秦岭造山带的演化、构造格局和性质[J]. 西北地质, 2003, 36(1): 1–10.
- FENG Yimin, CAO Xuanduo, ZHANG Erpeng, et al. Tectonic evolution framework and nature of the west Qinling orogen belt[J]. Northwestern Geology, 2003, 36(1): 1–10.
- 郭国林, 刘晓东, 潘家永, 等. 302 铀矿床绿泥石特征及其与铀成矿的关系[J]. 铀矿地质, 2012, 28(1): 35–41.
- GUO Guolin, LIU Xiaodong, PAN Jiayong, et al. Character of Chlorite and Its Relationship to Uranium Mineralization in Uranium Deposit No. 302[J]. Uranium Geology, 2012, 28(1): 35–41.
- 姜寒冰, 杨合群, 赵国斌, 等. 西秦岭成矿带古生界控矿特征及有关成矿作用[J]. 西北地质, 2024, 57(4): 218–228.
- JIANG Hanbing, YANG Hequn, ZHAO Guobin, et al. Ore-Controlling Features and Related Mineralization Functions of the Paleozoic in West Qinling[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(4): 218–228.
- 焦骞骞, 许德如, 陈根文, 等. 广东河台金矿床矿物特征对成矿环境的制约[J]. 矿床地质, 2016, 35(5): 981–998.
- JIAO Qianqian, XU Deru, CHEN Genwen, et al. Metallogenic conditions of Hetai gold deposit in Guangdong Province, South China: Constraint from mineralogical characteristics[J]. Mineral Deposite, 2016, 35(5): 981–998.
- 柯昌辉, 王晓霞, 杨阳, 等. 西秦岭地区脉岩成因与金成矿关系——来自李坝金矿年代学、地球化学及 Nd-Hf-S 同位素的约束[J]. 矿床地质, 2020, 39(1): 42–62.
- KE Changhui, WANG Xiaoyang, YANG Yang, et al. Petrogenesis of dykes and its relationship to gold mineralization in the western Qinling belt: Constraints from zircon U-Pb age, geochemistry and Nd-Hf-S isotopes of Liba gold deposit[J]. Mineral Deposits, 2020, 39(1): 42–62.
- 李康宁, 汤庆艳, 栾晓刚, 等. 西秦岭三叠纪大河坝组砂岩构造背景与物质来源[J]. 西北地质, 2024, 57(3): 113–127.
- LI Kangning, TANG Qingyan, LUAN Xiaogang, et al. Tectonic Setting and Provenance of Sandstones from Triassic Daheba Formation in the West Qinling Orogenic Belt[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(3): 113–127.
- 刘强, 赵葵东, 刘国奇, 等. 赣南草桃背铀矿床中绿泥石地球化学特征及成矿指示意义[J]. 高校地质学报, 2022, 28(6): 874–893.
- LIU Qiang, ZHAO Kuidong, LIU Guoqi, et al. Geochemical Characteristics and Metallogenic Indications of Chlorite in the Caotaobei Uranium Deposit in Southern Jiangxi Province[J]. Geological Journal of China Universities, 2022, 28(6): 874–893.
- 刘焱平, 陈静, 张华锋, 等. 山西五台山东腰庄金矿绿泥石成因矿物学研究[J]. 矿物学报, 2018, 38(5): 515–530.
- LIU Yiping, CHEN Jing, ZHANG Huafeng, et al. Genetic Mineralogy of Chlorite from the Dongyaozhuang Gold Deposit, Wutai Mountain, Shanxi Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2018, 38(5): 515–530.
- 任纪舜, 朱俊宾, 李崇, 等. 秦岭造山带是印支碰撞造山带吗?[J]. 地球科学, 2019, 44(5): 1476–1486.
- REN Jishun, ZHU Junbin, LI Chong, et al. Is the Qinling Orogen an Indosinian Collisional Orogenic Belt?[J]. Earth Science, 2019, 44(5): 1476–1486.
- 孙思辰, 张良, 吴圣刚, 等. 江南造山带黄金洞金矿床成矿机制: 矿物形成环境与金成矿物理化学条件制约[J]. 岩石学报, 2018, 34(5): 1469–1483.
- SUN Sichen, ZHANG Liang, WU Shenggang, et al. Metallogenic mechanism of the Huangjindong gold deposit, Jiangnan Orogenic Belt: Constraints from mineral formation environment and physicochemical conditions of metallogenesis[J]. Acta Petrologica Sinica, 2018, 34(5): 1469–1483.
- 谭洪波. 甘肃金山、马泉金矿床成因类型及其对比研究[J]. 西北地质, 2009, 42(4): 1–10.
- TAN Hongbo. Formation Types and Comparative Analysis of Jinshan and Maquan Gold Deposits in Gansu[J]. Northwestern Geology, 2009, 42(4): 1–10.
- 吴德海, 潘家永, 夏菲, 等. 赣南上窖铀矿床绿泥石特征与形成环境[J]. 矿物学报, 2018, 38(4): 393–405.
- WU Dehai, PAN Jiayong, XIA Fei, et al. Characteristics and formation conditions of chlorite in the Shangjiao uranium deposit in the Southern Jiangxi Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2018, 38(4): 393–405.
- 姚书振, 丁振举, 周宗桂, 等. 秦岭造山带金属成矿系统[J]. 地球科学, 2002, 27(5): 599–604.
- YAO Shuzhen, DING Zhenju, ZHOU Zonggui, et al. Metallogenic Systems of Qinling Orogen[J]. Earth Science, 2002, 27(5): 599–604.
- 杨合群, 赵国斌, 姜寒冰, 等. 西秦岭成矿带矿床成矿系列概论[J]. 西北地质, 2022, 55(1): 114–128.
- YANG Hequn, ZHAO Guobin, JIANG Hanbing, et al. Discussion on the Metallogenic Series of Mineral Deposits in the Metallogenic Belt of West Qinling, China[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(1): 114–128.
- 袁兴伟. 甘肃金山矿区金矿床控矿因素及成因探讨[J]. 甘肃冶金, 2016, 38(3): 48–51.
- YUAN Xingwei. Ore-controlling Factors and Genesis of Jinshan Gold Deposit in Gansu[J]. Gansu Metallurgy, 2016, 38(3): 48–51.
- 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 等. 秦岭造山带与大陆动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 1–885.
- 张娟, 刘新星, 王义天, 等. 陕西凤太矿集区八卦庙金矿床绿泥石特征及其找矿意义[J]. 地质通报, 2021, 40(4): 586–603.
- ZHANG Juan, LIU Xinxing, WANG Yitian, et al. Characteristics of chlorite from the Baguamiao gold deposit in Shaanxi Province and its geological implication[J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(4): 586–603.

- 郑作平, 陈繁荣, 于学元. 八卦庙金矿床的绿泥石特征及成岩成矿意义[J]. 矿物学报, 1997(1): 100–106.
- ZHENG Zuoping, CHEN Fanrong, YU Xueyuan. Characteristics of chlorite in Baguamiao gold deposit and their geological significance[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1997(1): 100–106.
- Zhang S T, Xiao B, Long X P, et al. Chlorite as an exploration indicator for concealed skarn mineralization: Perspective from the Tonglushan Cu-Au-Fe skarn deposit, Eastern China[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 126: 103778.
- Arehart G B, Chrysosoulis S L, Kesler S E. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: Implications for depositional processes[J]. Economic Geology, 1993, 88(1): 171–185.
- Battaglia S. Applying x-ray geothermometer diffraction to a chlorite[J]. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(1): 54–63.
- Bourdelle F, Cathelineau M. Low-temperature chlorite geothermometry: A graphical representation based on a $T-R^{2+}$ -Si diagram[J]. European Journal of Mineralogy, 2015, 27(5): 617–626.
- Bourdelle F, Parra T, Chopin C, et al. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2013, 165(4): 723–735.
- Bryndzia L T and Scott S D. The Composition of Chlorite as a Function of Sulfur and Oxygen Fugacity; An Experimental Study[J]. American Journal of Science, 1987, 287: 50–76.
- Cathelineau M and Nieva D. A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1985, 91(3): 235–244.
- Corkhill C L and Vaughan D J. Arsenopyrite oxidation: A review[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(12): 2342–2361.
- Cook D R and Mc Phail D C. Epithermal Au-Ag-Te mineralization, Acupan, Baguio district, Philippines: Numerical simulations of mineral deposition[J]. Economic Geology, 2001, 96(1): 109–131.
- De Caritat P, Hutcheon I, Walshe J L. Chlorite geothermometry: A review[J]. Clays and Clay Minerals, 1993, 41(2): 219–239.
- Deer W A, Howie R A, Jussman J. Rock-Forming Minerals: Sheet Silicates[M]. Longman, London, 1962, 270.
- Deng J, Liu X F, Wang Q F et al. Origin of the Jiaodong type Xinli gold deposit, Jiaodong peninsula, China: Constraints from fluid inclusion and C-D-O-S-Sr isotope compositions[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65(Pt3): 674–686.
- Deng J, Liu X F, Wang Q F, et al. Isotopic characterization and petrogenetic modeling of Early Cretaceous mafic diiking: Lithospheric extension in the North China Craton, eastern Asia[J]. GSA Bulletin, 2017, 129(11-12): 1379–1407.
- Dong Y P, Santosh M. Tectonic architecture and multiple orogeny of the Qinling orogenic belt, central China[J]. Gondwana Res, 2016, 29: 1–40.
- Dora M L and Randive K R. Chloritisation along the Thanewasna shear zone, western Bastar Craton, Central India: Its genetic linkage to Cu-Au mineralization[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 70: 151–172.
- Foster M D. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites[D]. US Geology Survey Professional Paper, 414A. Washington, DC: US Government Printing Office, 1962. A1–A33.
- Gibert F, Pascal M L, Pichavant M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold (AuHS) at 350 to 450 °C and 500 bars[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(17): 2931–2947.
- Hey M H. A new review of the chlorites[J]. Mineralogical Magazine, 1954, 30(244): 277–292.
- Hiller S and Velde B. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites[J]. Clay Minerals, 1991, 26: 149–168.
- Inoue A, Meunier A, Patrier-Mas, P, et al. Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites[J]. Clays and Clay Minerals, 2009, 57(3): 371–382.
- Inoue Atsuyuki, Inoué, Sayako, et al. Application of chlorite thermometry to estimation of formation temperature and redox conditions[J]. Clay Minerals, 2018, 53(2): 143–158.
- Jowett E C. Fitting Iron and Magnesium into the Hydrothermal Chlorite Geothermometer[J]. GAC-MAC-SEG Program Abstract, 1991, 16: 62.
- Kerr L C, Craw D, Youngson J H. Arsenopyrite compositional variation over variable temperatures of mineralization, Otago Schist, New Zealand[J]. Economic Geology, 1999, 94(1): 123–128.
- Kretschmar U and Scott S D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application[J]. Canadian Mineralogist, 1976, 14(3): 364–386.
- McDowell S D, Elders W A. Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea Geothermal Field, California, USA[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1980, 74(3): 293–310.
- Nieto F. Chemical composition of metapelitic chlorites: X-ray diffraction and optical property approach[J]. European Journal of Mineralogy, 1997, 9(4): 829–842.
- Pant S, Singh S, Sahoo P R, et al. Mineral chemistry and geothermometry of chlorites in relation to physico-chemical conditions of uranium mineralization in the central part of the Singhbhum Shear Zone, eastern India[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 112: 102997.
- Phillips G N, Evans K A. Role of CO₂ in the formation of gold deposits[J]. Nature, 2004, 429(6994): 860–863.
- Phillips G N, Powell R. Formation of gold deposits: A metamorphic devolatilization model[J]. Journal of Metamorphic Geology, 2010, 28(6): 689–718.
- Raza M Q, Absar N, Pandalai H S, et al. Chlorite thermometry and fluid inclusion studies on vein-type Tintini copper deposit, Eastern Dharwar Craton, India: Ore genetic implications[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 131: 104058.
- Saravanan C S, Mishra B, Jairam M S. P-T conditions of mineralization in the Jonnagiri granitoid-hosted gold deposit, eastern Dharwar Craton, southern India: Constraints from fluid inclusions

- and chlorite thermometry[J]. *Ore Geology Reviews*, 2009, 36(4): 333–349.
- Seon Yong Lee, Bongsu Chang, YoungJae Kim, et al. Characterization of arsenite (As (III)) and arsenate (As(V)) sorption on synthetic siderite spherules under anoxic conditions: Different sorption behaviors with crystal size and arsenic species[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613: 499–514.
- Sharp Z D, Essene E J, Kelly W C. A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: Pressure considerations and applications to natural assemblages[J]. *Canadian Mineralogist*, 1985, 23: 517–534.
- Shu Q H and Lai Y. Fluid inclusion and oxygen isotope constraints on the origin and hydrothermal evolution of the Haisugou porphyry Mo deposit in the northern Xilamulun district, NE China[J]. *Geofluids*, 2017: 4094582.
- Shu Q H, Chang Z S, Hammerli J, et al. Composition and evolution of fluids forming the Baiyinnuo'er Zn-Pb skarn deposit, north-eastern China: Insights from laser ablation ICPMS study of fluid inclusions[J]. *Economic Geology*, 2017, 112(6): 1441–1460.
- Simmons S F, White N C, John D A. Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits[J]. In: Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J and Richards J P(eds.). *Economic Geology 100th Anniversary*. Littleton, CO, USA: Society of Economic Geologists, 2005, 100: 485–522.
- Sun C, Yang X Y, Du G F, et al. Genesis of the Selinsing gold deposit, Peninsular Malaysia: Constraints from mineralogy, geochemistry and in situ sulfur isotope compositions of sulfides[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 113: 103111.
- Velásquez G, Béziat D, Salvi S, et al. Formation and deformation of pyrite and implications for gold mineralization in the El Callao district, Venezuela[J]. *Economic Geology*, 2014, 109(2): 457–486.
- Vidal O, Parra T, Trotet F. A thermodynamic model for FE-MG aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 to 600 °C, 1 to 25 kb range[J]. *American Journal of Science*, 2001, 301(6): 557–592.
- Walshe J L. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems[J]. *Economic Geology*, 1986, 81: 681–703.
- Widler A M. The adsorption of gold (I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(3): 383–402.
- Wiewióra A and Weiss Z. Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group[J]. *Clay Minerals*, 1990, 25: 83–92.
- Xiao B, Chen H Y, Holling P, et al. Chlorite alteration in porphyry Cu systems: New insights from mineralogy and mineral chemistry[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 190: 105585.
- Xie X G, Byerly G, Ferrell R. Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1997, 126: 275–291.
- Yang L Q, Deng J, Dilek Y, et al. Structure, geochronology, and petrogenesis of the Late Triassic Puziba granitoid dikes in the Mianlue suture zone, Qinling orogen, China[J]. *Geol Soc Am Bull*, 2015, 11: 1831–1854.
- Yang L Q, Deng J, Li N, et al. Isotopic characteristics of gold deposits in the Yangshan Gold Belt, West Qinling, central China: Implications for fluid and metal sources and ore genesis[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 168: 103–118.
- Yang L Q, Guo L N, Wang Z L, et al. Timing and mechanism of gold mineralization at the Wang'ershan gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 88: 491–510.
- Zane A and Weiss Z. A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data[J]. *Rendiconti Lincei*, 1998, 9(9): 51–56.
- Zang W and Fyfe W S. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil[J]. *Mineralium Deposita*, 1995, 30: 30–38.
- Zeng Q T, McCuaig T C, Hart C J, et al. Structural and geochronological studies on the Liba goldfield of the West Qinling Orogen, Central China[J]. *Mineralium Deposita*, 2012, 47(7): 799–819.
- Zeng Q T, McCuaig T C, Tohver E, et al. Episodic Triassic magmatism in the western South Qinling Orogen, central China, and its implications[J]. *Geological Journal*, 2014, 49: 402–423.
- Zhang L, Yang L Q, Wang Y, et al. Thermochronologic constraints on the processes of formation and exhumation of the Xinli orogenic gold deposit, Jiaodong Peninsula, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 81(Pt1): 140–153.
- Zhu L M, Zhang G W, Yang T, et al. Geochronology, petrogenesis and tectonic implications of the Zhongchuan granitic pluton in the Western Qinling metallogenic belt, China[J]. *Geological Journal*, 2013, 48(4): 310–334.