



引文格式: 孟五一, 魏立勇, 高永宝, 等. 南秦岭镇旬盆地微细浸染型金矿床中金的赋存状态研究[J]. 西北地质, 2026, 59(1): 97-109. DOI: 10.12401/j.nwg.2025051

Citation: MENG Wuyi, WEI Liyong, GAO Yongbao, et al. Gold Occurrence of the Micro-Disseminated Gold Deposits in Zhen'an-Xunyang Basin, South Qinling Orogenic Belt[J]. Northwestern Geology, 2026, 59(1): 97-109. DOI: 10.12401/j.nwg.2025051

## 南秦岭镇旬盆地微细浸染型金矿床中金的 赋存状态研究

孟五一, 魏立勇\*, 高永宝, 张振, 田映天, 李先晨, 吴欢欢, 郝迪, 贾彬

(中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710199)

**摘要:** 镇旬盆地是南秦岭构造带中部的早古生代断陷盆地, 近年在盆地中部发现多处微细浸染型金矿床(包括小河、惠家沟、王庄等), 查明矿床中金的赋存状态对揭示区域金成矿富集机制具有重要的意义。笔者以王庄、老君庙两个微细浸染型金矿床为研究对象, 通过系统的镜下鉴定和 EPMA 分析进行成因研究。区内金矿床均表现出低品位、载金矿物为金属硫化物等特征, 区域内主要发育 3 类与金成矿密切相关的黄铁矿: 无砷黄铁矿(Py1、Py2)、含砷黄铁矿(毒砂)(Py3、Apy)、贫砷黄铁矿(Py4), Au 元素的富集主要位于 Py2 之后。成矿期黄铁矿 Co/Ni 值主要为 1~10, 为热液成因, 且与含砷热液加入有关。此外, 结合 Au-As 关系, 初步判断区内微细浸染型金矿床中金元素主要以晶格金形式赋存于黄铁矿、毒砂中。

**关键词:** 金的赋存状态; 黄铁矿; 微细浸染型金矿; 南秦岭

中图分类号: P618.51

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2026)01-0097-13

### Gold Occurrence of the Micro-Disseminated Gold Deposits in Zhen'an-Xunyang Basin, South Qinling Orogenic Belt

MENG Wuyi, WEI Liyong\*, GAO Yongbao, ZHANG Zhen, TIAN Yingtian, LI Xianchen,  
WU Huanhuan, HAO Di, JIA Bin

(Xi'an Center of Mineral Resources Survey, China Geological Survey, Xi'an 710199, Shaanxi, China)

**Abstract:** The Zhen'an-Xunyang basin, an Early Paleozoic rifted basin situated in the central part of the South Qinling tectonic belt, has seen the discovery of several disseminated gold deposits, like Xiaohe, Huijiagou, and Wangzhuang in recent years. Understanding the occurrence state of gold in these deposits is crucial for uncover-

收稿日期: 2024-02-06; 修回日期: 2025-03-27; 责任编辑: 吕鹏瑞

基金项目: 深地国家科技重大专项(2025ZD1009603-1), 自然资源综合调查指挥中心科创基金(KC20240008、KC20240007), 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2023-JC-QN-0363、2024JC-YBQN-0349), 中国地质调查局项目(DD20230206504)联合资助。

作者简介: 孟五一(1989-), 男, 工程师, 硕士研究生, 矿床学及矿床地球化学。E-mail: wuyi4960@163.com。

\* 通讯作者: 魏立勇(1981-), 男, 正高级工程师, 主要从事矿产地质调查及成矿规律研究。E-mail: 158295943@qq.com。

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

ing the regional gold mineralization enrichment mechanism. This study focuses on two fine-disseminated gold deposits, Wangzhuang and Laojunmiao, by carrying out the systematic microscopic identification and EPMA analysis. These gold deposits exhibit low-grade and metallic sulfide-hosted mineralization. Three types of pyrite closely associated with gold mineralization are identified in the region: arsenic-free pyrite (Py1, Py2), arsenic-bearing pyrite (arsenopyrite) (Py3, Apy), and arsenic-poor pyrite (Py4), with gold enrichment mainly observed after Py2. The Co/Ni ratios of the ore-forming pyrite during the mineralization period typically fall between 1 to 10, indicating a hydrothermal origin linked to the influx of arsenic-bearing hydrothermal fluids. Furthermore, based on the Au-As relationship, it is tentatively suggested that gold elements in the fine-disseminated gold deposits in the area are primarily present in lattice gold form within pyrite and arsenopyrite.

**Keywords:** gold occurrence; pyrite; micro-disseminated gold deposits; South Qinling

金矿床中常见的微细浸染状黄铁矿-毒砂矿化中存在大量的“不可见金”,探究其当中 Au 元素的赋存状态对于理解金矿床的成矿过程和矿床成因具有重要的意义(Deditius et al., 2014; Ehrig et al., 2023)。黄铁矿作为热液系统当中的关键矿物,金在其中可富集到地壳丰度(约  $1 \times 10^{-9}$ )的 100 余倍(高永伟等, 2019; Pokrovski et al., 2021),并且这些矿物所含的大部分金是“不可见金”,金在黄铁矿中到底是以纳米颗粒还是呈固溶体状态也是目前矿床学的研究热点问题(Reich et al., 2005; 陈懋弘等, 2009; Xian et al., 2022; He et al., 2023)。通过对黄铁矿或毒砂当中的金的赋存状态研究,可以有效指示金的富集沉淀机制,揭示矿床成因,指导矿石选冶(刘家军等, 2010; 李楠等, 2019)。

秦岭地区是世界最重要的微细浸染型金矿成矿省之一,区内金矿主要发育在泥盆纪至三叠纪地层中,赋矿围岩多为碳酸盐岩及细碎屑岩(陈衍景等, 2004)。镇旬盆地是秦岭造山带之南秦岭早古生代中的一个断陷盆地,盆地中部南羊山断裂带控制着区内一系列矿床的展布,是一个巨大的“聚宝盆”(唐永忠等, 2016)。盆地北部发育有金龙山微细浸染型金矿(赵利青等, 2001),盆地中部自西向东发育有小河、惠家沟等微细浸染型金矿及公馆、青铜沟中低温热液型汞锑矿(孟五一等, 2021, 2024; Zhao et al., 2023),盆地南部发育有泗人沟、关子沟等热水喷流沉积型铅锌矿(侯满堂等, 2006),形成了围绕南羊山断裂展布的金-汞(锑)-铅锌成矿带。前人的研究主要聚焦于区内两个汞锑矿床的研究,对金矿床主要开展了宏观的构造及蚀变特征等描述性工作,金矿床的成矿理论研究相对薄弱。然而,近年随着找矿突破行动的展开,在盆地中部新发现多处微细浸染型金矿床,如王庄、老君

庙金矿床。因而,笔者通过对王庄、老君庙微细浸染型金矿床的矿物组构及成分开展研究,进而分析其载金矿物特征及其中 Au 元素的富集规律,对区内成矿理论研究具有实际意义。

## 1 区域地质概况

秦岭造山带地处华北板块与扬子板块碰撞的结合部位,属于中央造山带重要组成部分,为长期发展演化的复合型大陆造山带(殷鸿福等, 1998; 张国伟, 2001; Dong et al., 2016)。从北向南以灵宝-武阳区域断裂带、商丹缝合带和勉略缝合带为界,将其划分为为华北板块南缘(S-NCB)、北秦岭(NQB)、南秦岭(SQB)及扬子板块北缘(N-SCB)4个次级构造单元(图1)(Dong et al., 2016)。秦岭构造带是中国重要的有色金属和贵金属成矿带之一(陈衍景等, 2004; 陈龙等, 2024)。近 30 年来,先后发现寨上、阳山、大水、金龙山、八卦庙等一大批大型-超大型金矿床,且秦岭地区超 90% 金矿赋存于泥盆系中(Mao et al., 2002; 陈衍景等, 2004; 焦阳等, 2024; 孟五一等, 2024),赋矿围岩为浅变质岩、沉积岩。

镇旬盆地是南秦岭次级构造带中部的晚古生代断陷盆地,南部以安康断裂为边界,北至镇安-板岩镇断裂(图1)。区内构造格架主要受印支期碰撞造山作用和燕山期陆内造山作用控制,镇旬盆地自北向南可以分为金鸡岭复向斜、公馆-回龙复背斜、南羊山复向斜。复式背斜主要由志留系-泥盆系组成,复式向斜主要由泥盆系-三叠系组成(唐永忠等, 2016)。以上构造也控制着区内金属矿产的分布,北部以 Au-Sb-Hg 为主,矿床主要赋存于早泥盆世羊山组、铁山组灰岩夹钙质板岩以及晚石炭世袁家沟组钙质硅质粉砂

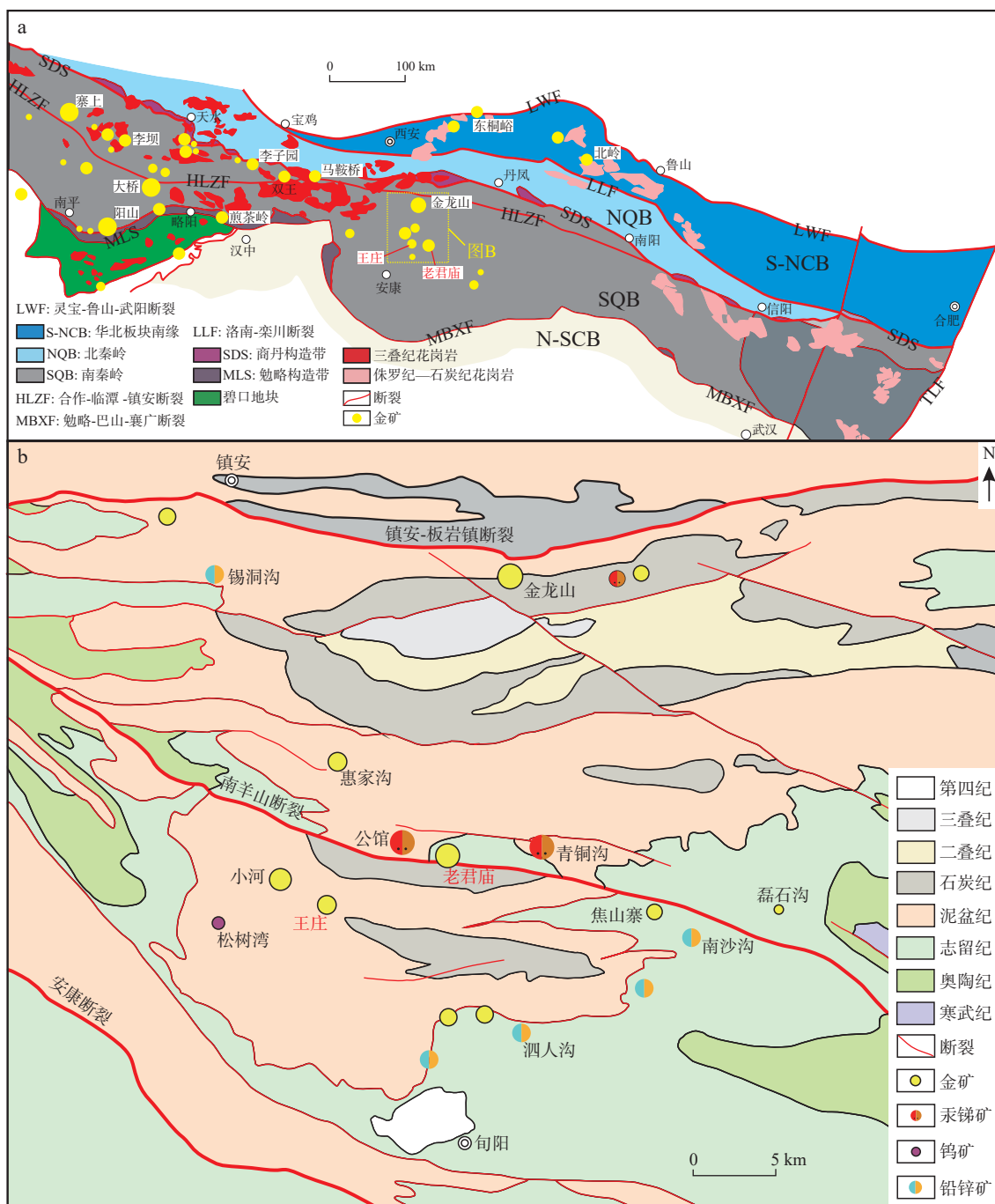


图 a 据 Dong et al. (2016)、Chen et al. (2014)、Liu et al. (2015)、Ma et al. (2020) 修改; 图 b 据 Ma et al. (2020) 修改

图 1 秦岭造山带构造分区、金矿分布(a)与镇旬盆地地质简图(b)

Fig. 1 (a) Tectonic divisions and gold distribution in the Qinling Orogenic Belt and (b) geologic map of the Zhen'an-Xunyang basin

岩中; 中部以 Hg-Sb-Au 为主, 金矿主要赋存于晚泥盆世西岔河组砂砾岩, 早泥盆世铁山组、古道岭组当中的灰岩、粉砂岩形成的破碎带中, 汞锑矿主要赋存于中泥盆世公馆组的白云岩中; 南部为 Pb-Zn, 主要分布于志留纪梅子垭组的千枚岩、砂岩中(朱华平等, 2003; 唐永忠等, 2016)。笔者主要选取镇旬盆地中部展布的微细浸染型金矿床。

## 2 矿床地质

### 2.1 王庄金矿

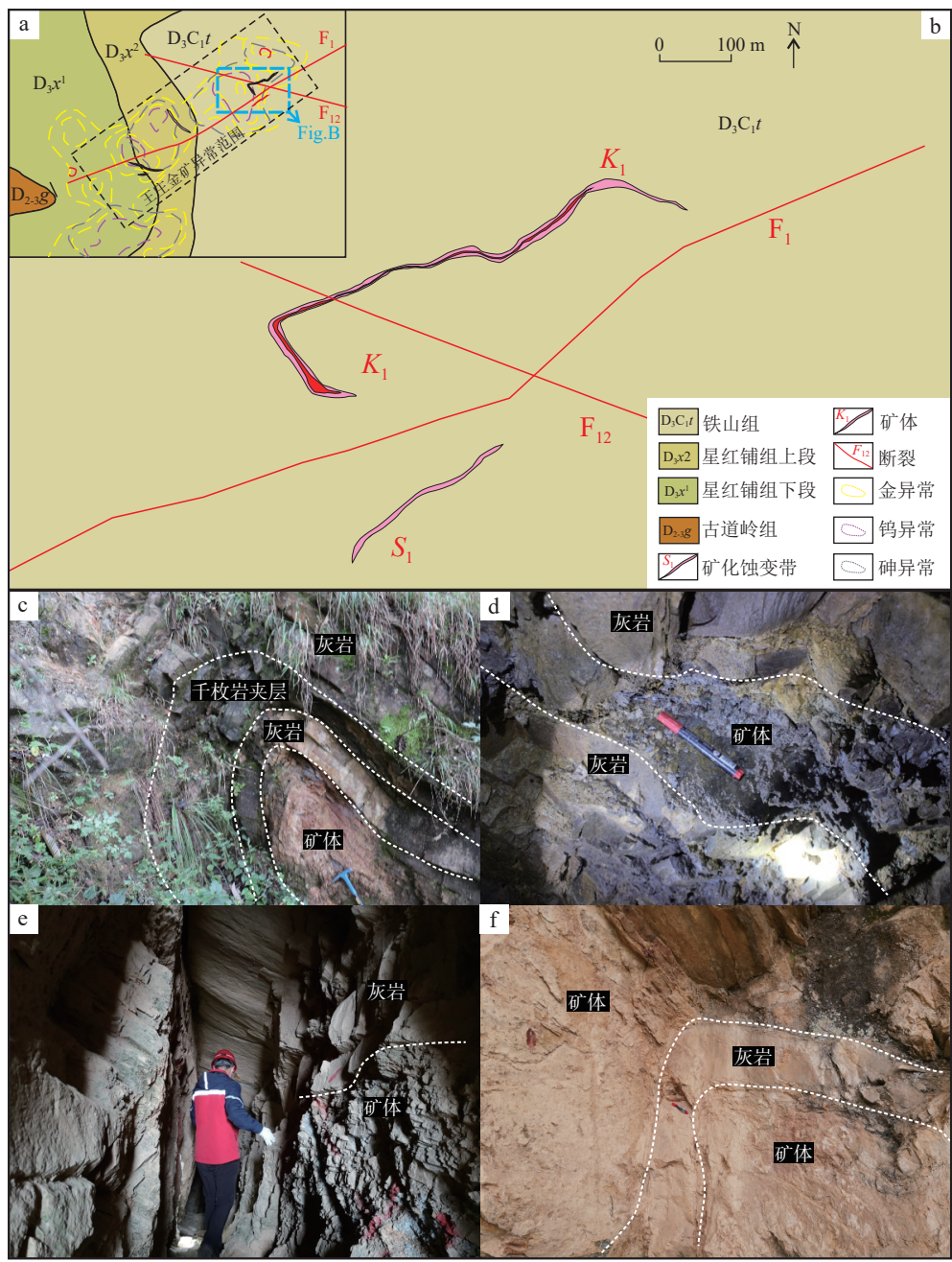
王庄金矿区出露地层主要为早泥盆世—晚石炭世铁山组、早泥盆世星红铺组。矿体主要赋存于铁山组碳酸盐岩夹细碎屑岩建造中, 偏向于细碎屑岩一侧。

Au 元素异常自东向西延伸进入星红铺组灰岩、浅变质细碎屑岩中。王庄金矿地处砂碛沟向斜西北段,遥感显示西侧断层 F12 横穿矿区(图 2a、图 2b),构成了背斜加断裂的有利成矿部位,与 F12 相交的一系列次级层间破碎带是含矿的有利层位,也是王庄金矿的主要控矿构造。

王庄金矿矿石类型以碎裂岩化含毒砂泥钙质(碳质)千枚岩型为主。矿石构造整体为碎裂状,少量矿

石存在后期交代重结晶现象,赋矿地层以铁山组泥质粉砂质千枚岩为主,围岩主要为灰岩(图 2c、图 2d、图 2e、图 2f)。微细粒含砷黄铁矿化、针状毒砂集合体与金品位关系较为密切,毒砂含量高的矿石, Au 品位均较高。矿石矿物组成以黄铁矿、含砷黄铁矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿、褐铁矿为主,脉石矿物以石英、方解石、高岭石等为主。

目前,王庄金矿圈定上部 K1 和隐伏矿体 M1 两条



a. 王庄金矿区地质图; b~f. 王庄金矿矿化蚀变特征

图2 王庄金矿矿体特征

Fig. 2 The characteristic of orebody in Wangzhuang gold mine

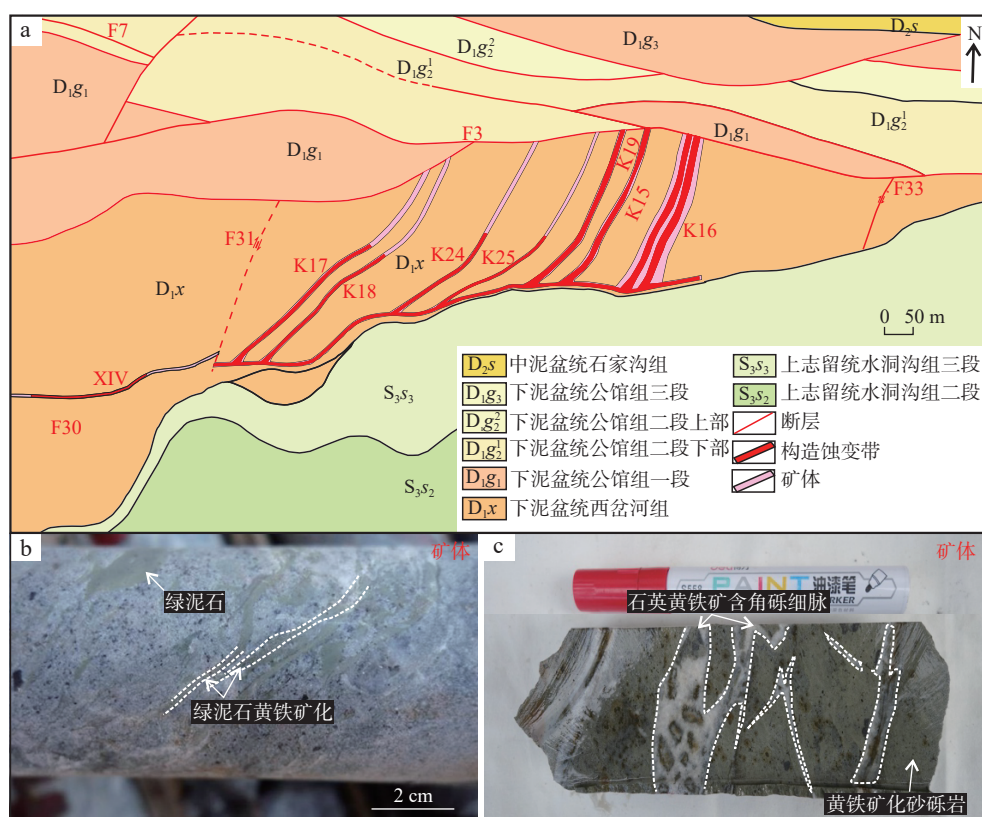
矿体, 南侧发现一条矿化蚀变带 S1。K1 矿体在地表 EW 向延伸约 480 m, 平均品位为 1.41 g/t, 平均厚度为 1.13 m; M1 矿体平均品位为 1.51 g/t, 平均厚度为 5.45 m。

## 2.2 老君庙金矿

老君庙矿区含矿地层以晚泥盆世西岔河组为主, 为一套区域上相对稳定的石英砂岩与含燧石砂砾岩组合。矿区北侧出露地层以晚泥盆世公馆组白云岩为主, 南侧为早志留世水洞沟组粉砂质泥质千枚岩。矿体的产出受构造和岩性双重因素控制, 主要与构造发育程度关系密切。矿化体的形态受黄铁

矿化石英砂岩内发育的一系列 NE 向次级构造、节理裂隙控制(图 3a), 金矿体的厚度、品位与构造发育程度、黄铁矿化蚀变程度呈正相关关系, 矿体展布方向与构造延伸方向基本一致。主要蚀变为硅化、黄铁矿化、褐铁矿化、绿泥石化等(图 3b、图 3c)。

目前, 矿区共圈定金矿体及盲矿体 10 余条。其中, NE 向为主矿体, 除 K16 矿体外, 品位均为 4.44 g/t, 厚度也基本均为 1~2 m; K16 矿体品位为 0.13~11.34 g/t, 厚度为 2.11~19.26 m。矿体整体的品位、厚度变化呈连续性, 较为稳定, 已达中型以上规模。



a. 老君庙金矿区地质图; b~c. 老君庙矿区矿化蚀变特征

图3 老君庙金矿矿体特征

Fig. 3 The characteristic of orebody in Laojunmiao gold mine

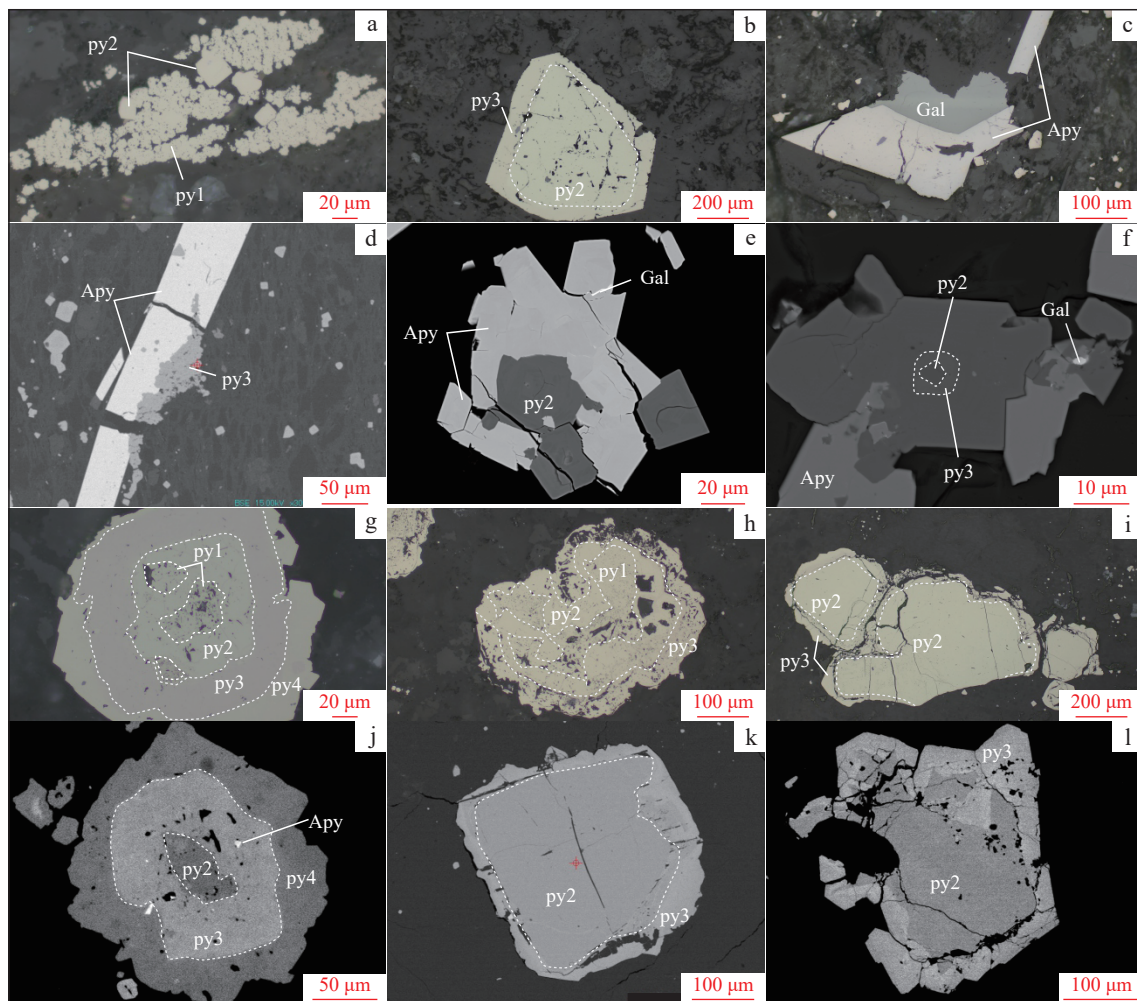
## 3 王庄与老君庙金矿矿物组构

通过系统性的采集王庄和老君庙金矿的成矿带、蚀变带、围岩样品, 进行详细的镜下鉴定工作。发现两个金矿床主要金属矿物为黄铁矿、毒砂, 含有少量方铅矿、闪锌矿等金属硫化物, 均未见自然金。通过黄铁矿之间交生关系, 两个矿床均可以分出 4 个阶段

的黄铁矿。

Py1: 主要为沉积成岩期形成, 发育于砂屑灰岩、钙质(碳质)沉积岩中, 主要呈草莓状或胶状集合体产出(图 4a、图 4g), 形态较不规则, 颗粒较小, 一般小于 5  $\mu\text{m}$ , 集合体较大, 中间夹杂有机质。

Py2: 为 Py1 受区域浅变质作用重结晶形成。此阶段黄铁矿颗粒较大, 多为立方体状, 内部包裹有草莓状 Py1(图 4a、图 4b、图 4e、图 4f~图 4l)。



a~c、g~i. 反射光下照片；d~e、j~l. BSE 照片；Py1. 成矿前草莓状、胶状黄铁矿；Py2. 成矿前自形-半自形黄铁矿；Py3. 主成矿期含砷黄铁矿；Py4. 成矿后贫砷黄铁矿；Apy. 毒砂

图4 王庄金矿(a~f)与老君庙金矿(g~l)矿物结构

Fig. 4 The mineral structure of (a~f) Wangzhuang and (g~l) Laojunmiao gold deposits

Py3: 这一阶段的黄铁矿结构较复杂, 普遍为含砷黄铁矿, 结构以胶状、星点状、环带状产出(图 4b、图 4d、图 4f~图 4l), 可见其交代前期形成的毒砂(图 4d), 以及与 Py4 呈环带状包裹前期形成的细粒黄铁矿(图 4b、图 4i)。这一阶段同时可见少量方铅矿呈他形结构, 主要围绕黄铁矿或毒砂边部(图 4e、图 4f)。

Py4: 晚阶段的他形黄铁矿, 存在交代前期的毒砂、包裹前期形成的含砷黄铁矿, 这一阶段黄铁矿在 BSE 下明显对比 Py3 亮度较低, 说明不含砷或者砷含量较 Py3 明显降低, 结构以他形、环带状为主(图 4f、图 4j)。

Apy: 毒砂形成介于 Py2 与 Py3 之间(图 4d、图 4j), 在王庄金矿中较为发育(图 4c~图 4e), 老君庙金矿当中可见毒砂, 含量相对较少, 黄铁矿是主要金属硫

化物。

## 4 样品及分析方法

本次分析测试样品均采自王庄、老君庙金矿, 分别针对富矿体、蚀变带、围岩进行了系统性采样, 在系统岩矿鉴定基础上进行电子探针分析。金属硫化物的电子探针在中国地质调查局西安矿产资源调查中心实验室完成, 测试仪器为岛津 EPMA-1720HT 型电子探针分析仪。测试条件: 加速电压为 15 kV, 束斑电流为 10 nA, 束斑直径为 1 μm, 峰值计数时间为 20 s, 背景计数时间为 10 s。分析中使用黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、毒砂、硒化锌、硫化银、辉锑矿、碲化锗、方铅矿及单质金、镍、钴实验室标样。所有元素检测下

限为 0.01%, 分析相对误差为±2%, 测试精度为 0.01%, 所有数据进行了 ZAF4 基本校正。

5 结果

5.1 王庄金矿

王庄金矿的电子探针显示成矿前(Py1、Py2 阶段) As 元素含量较低, 为 0.03%~0.21%, 未检测出 Au 元

素;Py3 中 As 含量为 0.18%~3.46%,Au 含量为 0~0.08%, Apy 中 Au 含量为 0~0.12%; Py4 中 As 含量为 0.05%~3.37%, Au 含量为 0~0.14%(表 1)。王庄金矿 EPMA 面扫描显示, 成矿早期内核与外部含砷黄铁矿之间发育毒砂微细粒矿物(图 5a、图 5b), 含砷黄铁矿外环 As 元素面扫描呈震荡环带(图 5e), 与 S 元素富集位置相反(图 5e), Au 元素在毒砂当中相对富集(图 5d), Fe 元素分布较为均匀, 与 As 元素无明显相关性。

表 1 王庄金矿各阶段电子探针(%)

Tab. 1 EPMA results of each stage in Wangzhuang gold deposit (%)

| 实验对象 | As    | Au   | S     | Se   | Pb   | Fe    | Ag   | Co   | Te   | Ni   | Sb   | Cu   | Zn   | Total  |
|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| Py4  | 0.13  | 0.14 | 50.41 | bdl  | 0.19 | 47.60 | bdl  | 0.13 | bdl  | 0.09 | bdl  | 0.12 | 0.07 | 98.86  |
| Py4  | 0.05  | 0.13 | 50.51 | bdl  | 0.11 | 47.72 | bdl  | 0.04 | 0.01 | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | 98.59  |
| Py4  | 3.37  | bdl  | 49.96 | bdl  | 0.21 | 45.43 | 0.02 | 0.01 | bdl  | 0.10 | 0.03 | bdl  | bdl  | 99.14  |
| Py4  | 0.15  | bdl  | 51.26 | 0.02 | 0.15 | 47.36 | bdl  | 0.15 | 0.02 | bdl  | bdl  | 0.03 | 0.04 | 99.19  |
| Py3  | 3.46  | 0.08 | 50.77 | 0.03 | 0.25 | 44.91 | 0.07 | 0.13 | bdl  | 0.05 | bdl  | bdl  | bdl  | 99.75  |
| Py3  | 3.60  | 0.06 | 48.16 | 0.04 | 0.18 | 46.44 | 0.01 | 0.12 | bdl  | 0.10 | bdl  | 0.09 | 0.15 | 98.94  |
| Py3  | 0.18  | bdl  | 50.24 | 0.02 | 0.28 | 47.27 | bdl  | 0.18 | bdl  | 0.08 | bdl  | bdl  | bdl  | 98.24  |
| Apy  | 44.16 | 0.02 | 20.90 | 0.25 | 0.13 | 35.72 | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | 0.01 | 0.08 | 101.26 |
| Apy  | 42.17 | bdl  | 20.31 | 0.21 | 0.16 | 35.15 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | bdl  | 0.01 | 0.10 | 98.19  |
| Apy  | 42.00 | 0.13 | 20.97 | 0.23 | 0.05 | 35.89 | bdl  | bdl  | 0.03 | 0.05 | bdl  | bdl  | 0.09 | 99.44  |
| Apy  | 41.75 | bdl  | 20.90 | 0.19 | 0.04 | 35.72 | 0.05 | 0.02 | bdl  | 0.01 | bdl  | 0.13 | bdl  | 98.80  |
| Apy  | 40.51 | 0.05 | 20.43 | 0.22 | bdl  | 37.09 | 0.08 | 0.07 | bdl  | 0.01 | bdl  | 0.05 | bdl  | 98.51  |
| Apy  | 40.53 | 0.03 | 20.79 | 0.25 | 0.06 | 36.56 | bdl  | 0.10 | bdl  | 0.02 | bdl  | bdl  | bdl  | 98.35  |
| Apy  | 43.25 | 0.12 | 21.87 | 0.16 | 0.13 | 35.59 | 0.06 | 0.03 | 0.01 | 0.08 | bdl  | bdl  | bdl  | 101.31 |
| Apy  | 43.58 | 0.06 | 21.50 | 0.17 | 0.24 | 35.55 | bdl  | 0.08 | bdl  | 0.06 | bdl  | 0.01 | 0.08 | 101.32 |
| Apy  | 43.96 | bdl  | 19.83 | 0.12 | 0.17 | 36.02 | bdl  | 0.06 | bdl  | bdl  | bdl  | 0.09 | bdl  | 100.25 |
| Apy  | 43.39 | bdl  | 20.16 | 0.21 | 0.06 | 35.28 | 0.03 | bdl  | 0.02 | 0.01 | bdl  | 0.01 | bdl  | 99.17  |
| Apy  | 43.42 | bdl  | 19.43 | 0.17 | 0.18 | 35.09 | bdl  | 0.12 | bdl  | 0.03 | bdl  | 0.01 | 0.07 | 98.53  |
| Py2  | 0.21  | bdl  | 51.05 | bdl  | 0.15 | 46.20 | 0.03 | 0.14 | 0.05 | 0.08 | bdl  | 0.13 | bdl  | 98.03  |
| Py2  | 0.08  | bdl  | 54.40 | bdl  | bdl  | 46.48 | bdl  | 0.10 | bdl  | 0.19 | 0.04 | bdl  | bdl  | 101.28 |
| Py2  | 0.03  | bdl  | 52.66 | bdl  | 0.10 | 46.38 | bdl  | 0.06 | bdl  | bdl  | 0.02 | bdl  | 0.07 | 99.31  |
| Py1  | 0.19  | bdl  | 50.66 | bdl  | 0.26 | 47.57 | 0.10 | 0.07 | bdl  | 0.05 | bdl  | bdl  | 0.13 | 99.03  |

注: bdl表示低于检出限。

5.2 老君庙金矿

老君庙金矿的电子探针显示成矿早阶段黄铁矿(Py2 阶段)As 元素含量较低, 为 0~0.89%; 除一个样点检测出存在 Au, 其余均未检测出 Au 元素; 在主成矿期黄铁矿(Py3)中检测出 As 含量为 0.17%~11.16%, 检测出 Au 含量为 0~0.22%, 且大多数 Py3 中均可检

测出 Au 元素; 毒砂当中 Au 含量为 0~0.12%; 成矿晚期黄铁矿(Py4)中检测出 As 含量为 0.81%~4.57%, 检测出 Au 含量为 0~0.35%(表 2)。老君庙金矿 EPMA 面扫描显示, 成矿早阶段形成的黄铁矿(Py2)与成矿晚阶段的黄铁矿(Py4)中基本上均没有 As 元素的显示(图 6c), 而 Py4 阶段的 Au 元素相对较高, As 元

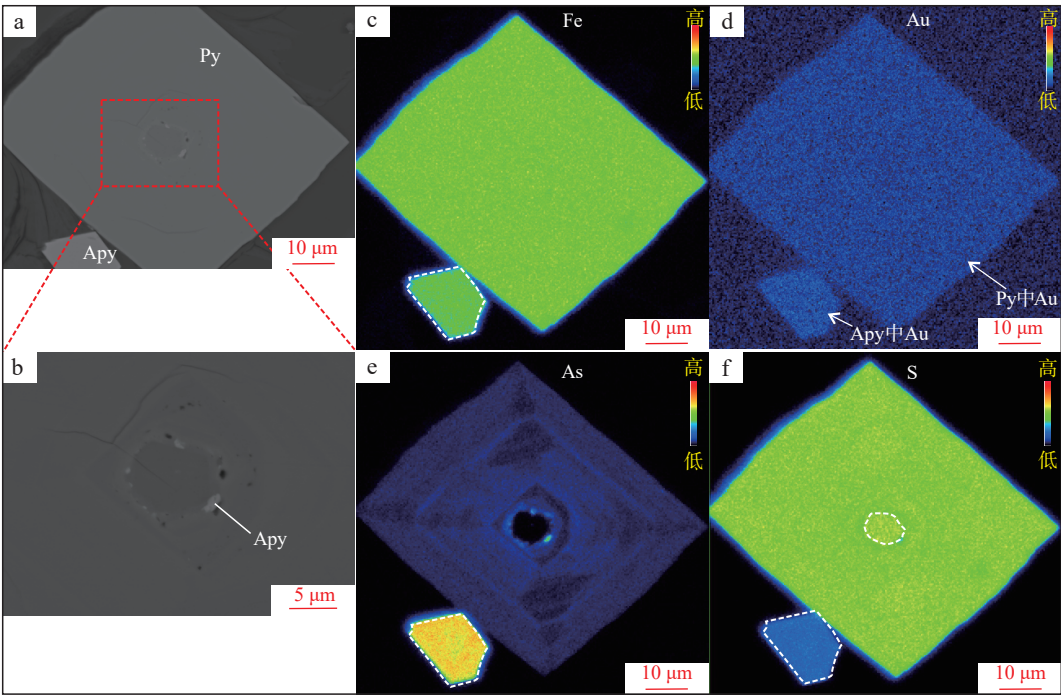


图5 王庄金矿毒砂、环带状黄铁矿(a、b)与其 Fe(c)、Au(d)、As(e)、S(f)波谱面扫描

Fig. 5 EPMA scanning graph of (a, b) arsenopyrite, banded pyrite and its (c) Fe, (d) Au, (e) As, (f) S in Wangzhuang gold deposit

表 2 老君庙金矿各阶段电子探针(%)

Tab. 2 EPMA results of each stage in Laojunmiao gold deposit (%)

| 实验对象 | As    | Au   | S     | Se   | Pb   | Fe    | Ag   | Co   | Te   | Ni   | Sb   | Cu   | Zn   | Total  |
|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| Py4  | 2.12  | bdl  | 51.68 | bdl  | 0.20 | 45.75 | 0.02 | 0.10 | bdl  | bdl  | 0.07 | 0.11 | 0.19 | 100.23 |
| Py4  | 0.81  | bdl  | 52.16 | bdl  | 0.29 | 46.38 | bdl  | 0.07 | bdl  | 0.04 | bdl  | bdl  | bdl  | 99.75  |
| Py4  | 4.57  | bdl  | 49.10 | 0.02 | 0.31 | 45.27 | bdl  | 0.11 | bdl  | bdl  | 0.01 | 0.08 | bdl  | 99.46  |
| Py4  | 1.49  | 0.35 | 52.78 | 0.03 | 0.15 | 46.21 | bdl  | 0.05 | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | 101.06 |
| Py4  | 1.21  | bdl  | 52.87 | bdl  | 0.08 | 46.72 | 0.06 | 0.08 | bdl  | 0.02 | 0.03 | bdl  | 0.01 | 101.08 |
| Py4  | 1.60  | bdl  | 51.78 | 0.04 | 0.21 | 44.56 | bdl  | 0.08 | bdl  | 0.01 | 0.02 | 1.71 | 0.08 | 100.09 |
| Py3  | 10.65 | bdl  | 45.98 | 0.02 | 0.20 | 42.82 | bdl  | 0.06 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | bdl  | 0.04 | 99.84  |
| PY3  | 10.24 | 0.09 | 45.92 | 0.05 | 0.16 | 42.96 | bdl  | 0.01 | 0.07 | bdl  | 0.01 | 0.01 | 0.06 | 99.59  |
| Py3  | 1.19  | 0.13 | 51.06 | 0.01 | 0.12 | 45.93 | 0.03 | 0.13 | bdl  | 0.31 | 0.03 | 0.02 | bdl  | 98.95  |
| Py3  | 1.47  | 0.22 | 51.99 | 0.01 | 0.14 | 45.79 | bdl  | 0.14 | bdl  | bdl  | 0.01 | 0.07 | 0.11 | 99.95  |
| Py3  | 11.16 | bdl  | 45.48 | 0.05 | bdl  | 43.66 | 0.03 | 0.08 | bdl  | 0.04 | 0.01 | bdl  | bdl  | 100.51 |
| Py3  | 10.60 | bdl  | 46.57 | 0.02 | 0.13 | 43.62 | bdl  | 0.07 | bdl  | 0.05 | 0.06 | bdl  | 0.07 | 101.21 |
| Py3  | 5.77  | bdl  | 49.85 | 0.01 | 0.13 | 45.11 | bdl  | 0.08 | bdl  | bdl  | bdl  | 0.04 | 0.09 | 101.09 |
| Py3  | 6.72  | 0.09 | 48.61 | 0.08 | 0.28 | 44.31 | 0.02 | 0.11 | 0.02 | bdl  | bdl  | 0.11 | 0.05 | 100.41 |
| Py3  | 7.21  | bdl  | 48.26 | 0.06 | 0.17 | 44.53 | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | 0.02 | bdl  | bdl  | 100.24 |
| Py3  | 3.31  | 0.07 | 50.78 | 0.01 | 0.09 | 45.87 | bdl  | 0.24 | bdl  | bdl  | 0.02 | 0.07 | 0.05 | 100.49 |
| Py3  | 3.95  | bdl  | 49.63 | 0.01 | 0.28 | 45.96 | 0.07 | 0.12 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | bdl  | 0.13 | 100.19 |
| Py3  | 7.79  | 0.10 | 46.71 | 0.05 | 0.19 | 43.95 | bdl  | 0.10 | 0.02 | 0.08 | 0.04 | 0.07 | bdl  | 99.10  |
| Py3  | 0.17  | 0.03 | 52.16 | bdl  | 0.13 | 46.27 | bdl  | 0.09 | 0.02 | 0.10 | bdl  | 0.02 | 0.06 | 99.04  |
| Py3  | 0.24  | 0.02 | 51.06 | bdl  | 0.26 | 46.56 | 0.05 | 0.18 | 0.02 | 0.28 | 0.09 | bdl  | 0.10 | 98.83  |
| Py3  | 7.12  | 0.08 | 48.83 | 0.04 | 0.09 | 44.40 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.20 | bdl  | 100.90 |
| Py3  | 0.49  | 0.08 | 51.57 | bdl  | 0.03 | 46.34 | 0.02 | 0.02 | bdl  | 0.08 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 98.72  |

续表 2

| 实验对象 | As    | Au   | S     | Se   | Pb   | Fe    | Ag   | Co   | Te   | Ni   | Sb   | Cu   | Zn   | Total  |
|------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| Py3  | 4.35  | 0.01 | 48.96 | bdl  | 0.07 | 46.04 | bdl  | 0.06 | 0.01 | 0.08 | 0.05 | 0.11 | 0.12 | 99.87  |
| Py2  | 0.58  | bdl  | 54.10 | 0.03 | 0.14 | 46.59 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 0.07 | 0.03 | 0.04 | 0.02 | 101.74 |
| Py2  | 0.89  | bdl  | 52.38 | 0.02 | 0.23 | 45.67 | 0.02 | 0.13 | bdl  | 0.03 | bdl  | bdl  | 0.01 | 99.37  |
| Py2  | 0.62  | bdl  | 53.54 | 0.01 | 0.26 | 46.14 | 0.04 | 0.11 | bdl  | 0.09 | bdl  | 0.01 | 0.07 | 100.89 |
| Py2  | 0.77  | 0.21 | 53.09 | bdl  | 0.16 | 46.12 | 0.02 | 0.14 | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | bdl  | 100.51 |
| Py2  | 0.04  | bdl  | 52.22 | bdl  | 0.11 | 45.95 | 0.05 | 0.05 | bdl  | 0.06 | bdl  | 0.01 | bdl  | 98.49  |
| Py2  | 0.07  | bdl  | 51.92 | 0.01 | 0.16 | 46.92 | bdl  | 0.06 | 0.01 | bdl  | bdl  | 0.08 | 0.04 | 99.27  |
| Py2  | 0.13  | bdl  | 52.95 | bdl  | 0.16 | 46.63 | 0.02 | 0.10 | bdl  | 0.01 | bdl  | 0.25 | bdl  | 100.26 |
| Py2  | bdl   | bdl  | 53.59 | 0.02 | 0.35 | 46.68 | bdl  | 0.06 | 0.03 | 0.05 | bdl  | bdl  | 0.11 | 100.88 |
| Apy  | 29.35 | bdl  | 32.02 | 0.14 | bdl  | 39.03 | bdl  | bdl  | bdl  | 0.02 | 0.01 | 0.08 | bdl  | 100.65 |
| Apy  | 42.61 | 0.12 | 21.07 | 0.18 | 0.17 | 35.11 | bdl  | 0.08 | bdl  | 0.10 | bdl  | bdl  | bdl  | 99.44  |
| Apy  | 26.89 | 0.10 | 32.91 | 0.11 | 0.05 | 39.74 | 0.08 | 0.05 | bdl  | bdl  | bdl  | 0.02 | 0.03 | 99.96  |

注: bdl表示低于检出限。

素富集环带位置对应 S 元素有较大的贫化, Fe 元素也有一定的减少(图 6b、图 6e), Pb 元素的分布与 Au 元素分布特征相近, 含量均较低。

6 讨论

6.1 黄铁矿成分特征

成矿前王庄、老君庙金矿形成的 Py1、Py2 显示出贫砷、富 Fe、S 特征; 主成矿阶段形成的 Py3 明显富集 As 元素, 王庄金矿表现出 S 含量的减少, 老君庙显示出 S、Fe 含量均有一定程度的减少, 且这一阶段测出 Au 含量的点位较多; 成矿晚阶段形成的 Py4 明显贫 As, Au 元素含量变化较大。综上所述, Py2 之后存

在明显的热液性质突变, 这一阶段形成大量含砷矿物, 主要为毒砂、含砷黄铁矿。伴随砷元素的进一步消耗, 成矿晚阶段贫砷黄铁矿 Py4 形成(图 4f、图 4g)。根据黄铁矿的环带结构及 Au 元素含量变化, 可以将单颗粒黄铁矿分为核部(Py1、Py2)、富砷环带(Apy、Py3)、贫砷外环带(Py4), 依次对应成矿前、主成矿期及成矿期后热液活动 3 个阶段。

Au 和 As 在含砷黄铁矿中的密切关系(Morishita et al., 2018; Xie et al., 2018; Zhang et al., 2022), 黄铁矿中 As 代入越多, 晶体结构内部缺陷密度会越高, 这种层错或者位错导致的 As 浓度增高是 Au 元素沉淀的主要原因(Gopon et al., 2019)。基于黄铁矿中 Au 与 As 密切相关性, 通过分析 As 元素代入情况来研究 Au 元素

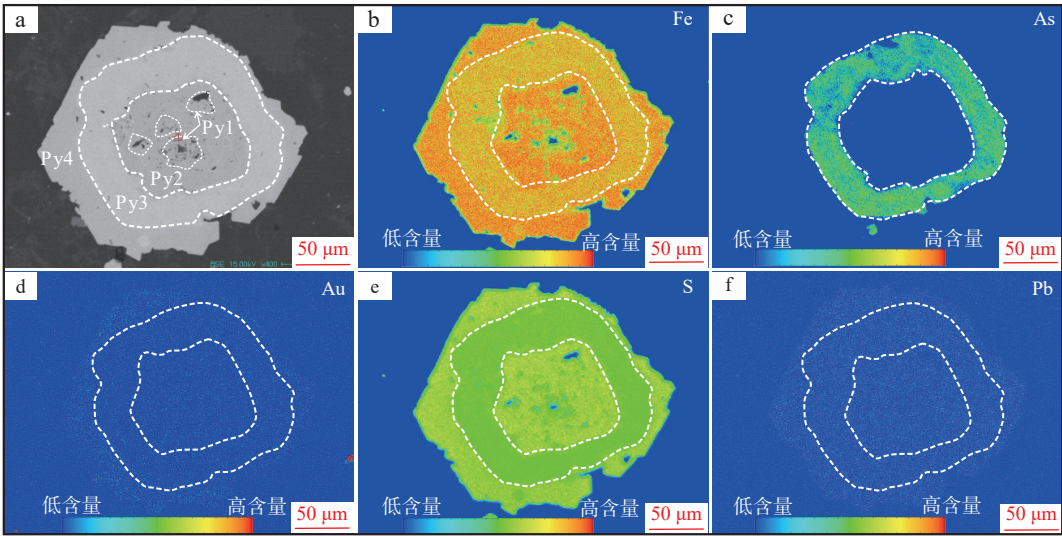


图6 老君庙环带状黄铁矿(a)与其 Fe(b)、As(c)、Au(d)、S(e)、Pb(f)波谱面扫描

Fig. 6 EPMA scanning graph of (a) banded pyrite and its (b) Fe, (c) As, (d) Au, (e) S, (f) Pb in Laojunmiao gold deposit

的活动特征成为一种有效手段(Deditius et al., 2008, 2009)。As 元素进入含砷黄铁矿可能存在以下几种表现形式:  $\text{As}^-$  替代了黄铁矿中的  $\text{S}^-$  (Reich et al., 2006; Blanchard et al., 2007);  $\text{As}^{3+}$  或  $\text{As}^{2+}$  代替  $\text{Fe}^{2+}$  (Deditius et al., 2008; 杨荣生等, 2009; Qian et al., 2013); As 以纳米粒子  $\text{As}^0$  形式混入(Deditius et al., 2009)。Fe-S-As(at%)

三元图解可以有效区分含砷黄铁矿中的取代关系(Deditius et al., 2008; Zhang et al., 2022)。王庄、老君庙金矿的 Fe-S-As(at%)三元图中显示出近乎平行于 As-S 含量分布的趋势线,说明含砷黄铁矿中主要表现为 As 取代了 S(图 7a),其次 EPMA 测定的 As 与 S 也呈强负相关( $R=0.97$ ),进一步证明了这一结果(图 7b)。

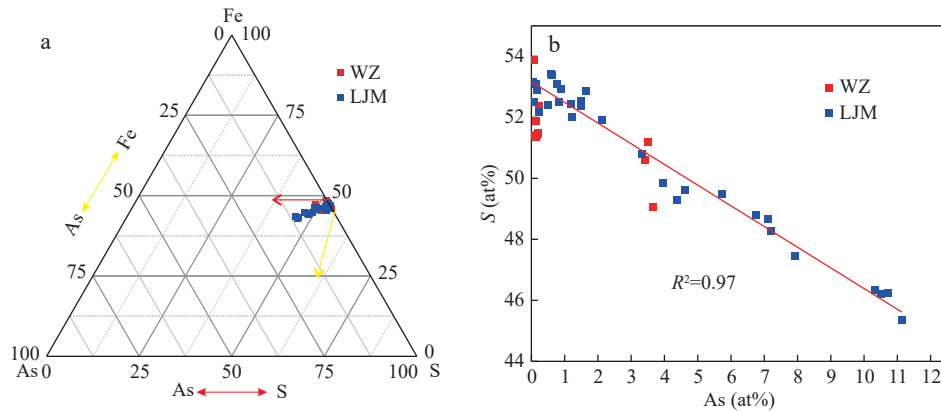


图7 王庄、老君庙金矿中黄铁矿 Fe-S-As 三元图(a)与 S-As 相关性图解(b)

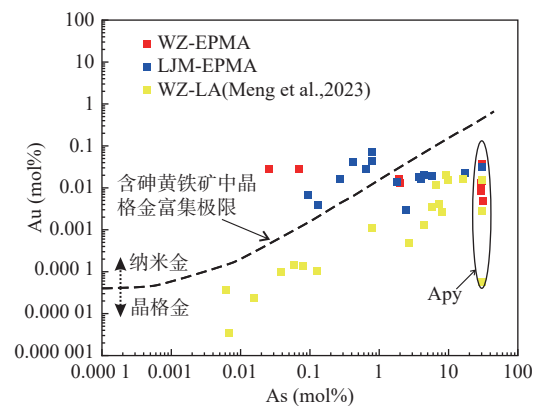
Fig. 7 (a) Fe-S-As ternary diagram and (b) S-As correlation diagram of pyrite in Wangzhuang and Laojunmiao gold deposits

## 6.2 王庄、老君庙金矿中金元素赋存状态探讨

王庄、老君庙金矿均未见自然金, Au 元素主要以不可见金形式存在, 赋存于黄铁矿、毒砂中。黄铁矿是微细浸染型金矿成矿过程中最重要的寄主矿物之一, 含砷黄铁矿中不可见金主要以纳米颗粒形式或晶格金形式赋存(Reich et al., 2005; Filimonova et al., 2020)。利用原子探针层析成像(APT)研究微细浸染型(卡林型)金矿含砷黄铁矿, 未发现存在金纳米团簇, Au 原子与 As 原子结合, 并以固溶体形式赋存(Gopon et al., 2019; Wu et al., 2019; Zhang et al., 2022), 也有在微细浸染型金矿中发现金纳米颗粒的存在于黄铁矿微裂隙中(Reich et al., 2005; Deditius et al., 2011; Cook et al., 2013; Liang et al., 2021)。Reich et al. (2005) 提出了黄铁矿中不同含量 As 元素对应的 Au 元素(晶格)溶解极限( $C_{\text{Au}}=0.02 \times C_{\text{As}} + 4 \times 10^{-5}$ ), 在此极限以下黄铁矿中金元素以晶格金形式存在, 在此极限以上黄铁矿中存在大量纳米颗粒金。

王庄金矿的黄铁矿 La 数据(Meng et al., 2023)均位于晶格金的范围内, 其 EPMA 数据有部分点位于晶格金范围(图 8), 说明王庄金矿 Au 元素是以晶格金为主, 含有少量纳米颗粒金。老君庙金矿的 EPMA 数据呈现出晶格金与纳米金共存的现象, Au 元素波谱面扫描显示贫砷外环中 Au 元素含量稍高, 可能反映了

其外环带以纳米颗粒金为主。Reich et al. (2006)通过实验发现, 当温度高于  $370^\circ\text{C}$  时, 观察到小于  $4\text{ nm}$  的金颗粒粗化(奥斯特瓦尔德熟化)。前人观察到铬铁矿床纳米颗粒也存在粗化现象(González-Jiménez et al., 2015), 证明金属在宿主矿物中会发生后期变质作用再活化。老君庙金矿后期贫砷环带中富集纳米颗粒金, 而早阶段富砷环带以晶格金为主, 可能源于黄铁矿中的晶格金在后期热变质作用中形成。



含砷黄铁矿中晶格金的富集极限来自 Reich et al. (2005);

WZ-LA 来自 Meng et al. (2023)

图8 王庄(WZ)、老君庙(LJM)金矿 Au-As 相关关系图解

Fig. 8 Au-As correlation diagram of Wangzhuang (WZ) and Laojunmiao (LJM) gold deposits

因此,区内微细浸染型金矿含砷黄铁矿中 Au 元素应该是以晶格金为主要形式存在,但由于老君庙金矿在区域位置上更靠近区域南羊山断裂,成矿后期发生热作用的条件更充分,所以其呈现出纳米颗粒金的形式由于热变质导致的颗粒粗化。

### 6.3 成因探讨

黄铁矿、毒砂在各类金矿床中以载金矿物或蚀变矿物产出,对金矿床的成因和矿床类型的划分具有指示意义(Deditius et al., 2011; 曹根深等, 2023)。一般认为,不同成因类型的黄铁矿通常具有不同的 Co/Ni 值:沉积成因的黄铁矿  $\text{Co/Ni} < 1$ ; 热液成因的黄铁矿  $1 < \text{Co/Ni} < 5$ ; 火山岩成因的黄铁矿  $\text{Co/Ni} > 5$  (Bralia et

al., 1979; Román et al., 2019)。王庄、老君庙金矿中的黄铁矿 Co/Ni 值为  $0.1 \sim 10$ , 且大多为  $1 \sim 10$ , 具有明显的热液黄铁矿特征(图 9a)。王庄金矿 Au 元素含量较高的黄铁矿,其 Co/Ni 值也相对较高(图 9b); 老君庙中 Au 元素含量较高的黄铁矿,其 Co/Ni 值大多介于 1 附近。此外,存在 Py3 阶段部分黄铁矿中 Co/Ni 值大于 20 (图 9b)。王庄金矿载金矿物毒砂中 Co/Ni 值相对较高(图 9b、图 9c), 而老君庙金矿中主成矿期 Py3 中 Co/Ni 值具有相对较高的值(图 9c), 与 As 也表现出一定相关性。王庄、老君庙金矿主成矿期硫化物具有相对较高的 Co/Ni 值,可能指示形成黄铁矿的热液流体具有类似的特征。

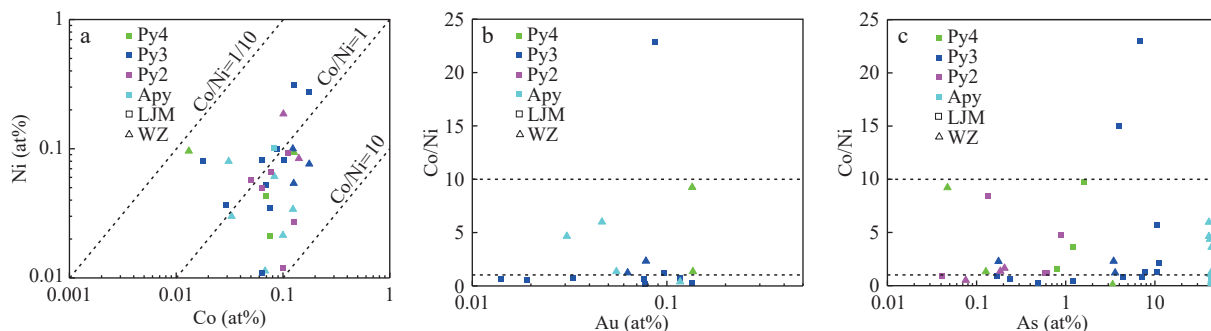


图9 王庄(WZ)、老君庙(LJM)金矿中 Co-Ni(a)、Au-Co/Ni(b)、As-Co/Ni(c)关系图解

Fig. 9 (a) Co-Ni, (b) Au-Co/Ni, (c) As-Co/Ni relationship diagrams in Wangzhuang (WZ) and Laojunmiao (LJM) gold deposits

因此,南秦岭镇旬盆地内部王庄、老君庙金矿的富集主要与含砷热液加入有关,在这一过程中形成大量含砷矿物(毒砂、黄铁矿),表现为 As 元素进入黄铁矿晶格过程中代替 S 元素,导致黄铁矿晶格内部的层错或位错, Au 元素进入黄铁矿而富集成矿。在后期变形变质作用过程当中,对金矿床进行改造,导致 Au 元素从黄铁矿晶格析出,伴随奥斯特瓦尔德熟化过程,部分矿床呈现出纳米颗粒金的状态。

## 7 结论

(1) 南秦岭微细浸染型金矿床形成均经历了多期的热液成矿作用,且 Au 含量与热液成矿期含砷矿物的形成关系密切。

(2) 南秦岭旬北地区 Au 元素的富集均与 As 元素的加入有关,在 As 元素进入黄铁矿晶格过程,导致其内部结构的层错或位错,导致 Au 元素进入富集。

(3) 南秦岭镇旬盆地内部微细浸染型金矿形成过程热液性质具有相似性,且其不可见金的赋存状态均

以晶格金为主,伴有少量纳米颗粒金。

致谢: 感谢中国地质调查局西安矿产资源调查中心甘黎明、姚薇,魏颖在实验过程中给予帮助; 郑鑫、刘宁波、唐明锋、王鑫、赵帅等在野外采样过程提供帮助,何康康、唐培泽、叶小强、田多等在项目实施中做出重要贡献,在此一并感谢。

## 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):

- 曹根深, 张宇, 陈华勇. 造山型金矿床黄铁矿微量元素对成矿机制的指示[J]. 岩石学报, 2023, 39(8): 2330-2346.
- CAO Genshen, ZHANG Yu, CHEN Huayong. Trace elements in pyrite from orogenic gold deposits: Implications for metallogenic mechanism[J]. Acta Petrologica Sinica, 2023, 39(8): 2330-2346.

- 陈龙龙, 唐利, 沈彦谋, 等. 秦岭造山带栾川 Mo-W 矿集区和柞水-山阳 Cu-Mo 矿集区斑岩型矿床成矿差异性对比[J]. 西北地质, 2024, 57(2): 67-89.
- CHEN Longlong, TANG Li, SHEN Yanmou, et al. Comparison on Metallogenic Differences of Porphyry Deposits between Luan-chuan Mo-W and Zhashui-Shanyang Cu-Mo Ore-clusters in Qinling Orogenic Belt: Constraints of Magmatic Source and Metallogenic Conditions[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(2): 67-89.
- 陈懋弘, 毛景文, 陈振宇, 等. 滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究[J]. 矿床地质, 2009, 28(5): 539-557.
- CHEN Maohong, MAO Jingwen, CHEN Zhenyu, et al. Mineralogy of arsenian pyrites and arsenopyrites of Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi "golden triangle" area, south-western China[J]. Mineral Deposits, 2009, 28(5): 539-557.
- 陈衍景, 张静, 张复新, 等. 西秦岭地区卡林—类卡林型金矿床及其成矿时间、构造背景和模式[J]. 地质论评, 2004, 50(2): 134-152.
- CHEN Yanjing, ZHANG Jing, ZHANG Fuxin, et al. Carlin and Carlin-like gold deposits in western Qinling Mountains and their metallogenic time, tectonic setting and model[J]. Geological Review, 2004, 50(2): 134-152.
- 高永伟, 王志华, 黎卫亮, 等. 热液型金矿床中的黄铁矿矿物学研究综述[J]. 西北地质, 2019, 52(3): 58-69.
- GAO Yongwei, WANG Zhihua, LI Weiliang, et al. A Review of Pyrite Mineralogy Research in Hydrothermal Gold Deposit[J]. Northwestern Geology, 2019, 52(3): 58-69.
- 侯满堂, 唐永忠. 陕西旬阳地区志留系铅锌矿带成矿地球化学特征及物理化学条件[J]. 西北地质, 2006, 39(3): 28-38.
- HOU Mantang, TANG Yongzhong. Metallogenic geochemistry and physico-chemical conditions of Silurian Pb-Zn mineralization in the Xunyang County, Shaanxi[J]. Northwestern Geology, 2006, 39(3): 28-38.
- 焦阳, 冯俊环. 西秦岭地区猪婆沟金矿成矿物质来源及矿床成因分析[J]. 西北地质, 2024, 57(1): 219-229.
- JIAO Yang, FENG Junhuan. Source of ore Forming Materials and Genesis of Zhupogou Gold Deposit in West Qinling Mountains[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(1): 219-229.
- 李楠, 邓军, 张志超, 等. 阳山金矿带金的赋存状态及其对成矿过程的指示意义[J]. 地学前缘, 2019, 26(5): 84-95.
- LI Nan, DENG Jun, ZHANG Zhichao, et al. Gold occurrence in the Yangshan gold belt in the west Qinling orogen and its implications for ore-forming processes[J]. Earth Science Frontiers, 2019, 26(5): 84-95.
- 刘家军, 毛光剑, 吴胜华, 等. 甘肃礼县-岷县成矿带西段寨上金矿床中自然金的发现及成因意义[J]. 地质通报, 2010, 29(1): 115-123.
- LIU Jiajun, MAO Guangjian, WU Shenghua, et al. Discovery and significance of native gold in the Zhaishang gold deposit, southern Gansu, China[J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(1): 115-123.
- 孟五一, 刘家军, 魏立勇, 等. 陕西旬阳地区小河金矿硫铅同位素组成及地质意义[J]. 现代地质, 2021, 35(6): 1587-1596.
- MENG Wuyi, LIU Jiajun, WEI Liyong, et al. Sulfur and lead isotope compositions of the Xiaohe gold deposit at Xunyang, Shaanxi province, and its geological significance[J]. Geoscience, 2021, 35(6): 1587-1596.
- 孟五一, 张振, 高永宝, 等. 南秦岭新发现王庄金矿床矿物成分及其地质意义[J]. 西北地质, 2024, 57(4): 157-169.
- MENG Wuyi, ZHANG Zhen, GAO Yongbao, et al. Material Composition and Geological Significance of the Newly Discovered Wangzhuang Gold Deposit in South Qinling[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(4): 157-169.
- 唐永忠, 朱增伍, 吴昊, 等. 南秦岭镇旬盆地微细浸染型金矿矿化特征与成矿动力学机制[J]. 矿产勘查, 2016, 7(2): 307-315.
- TANG Yongzhong, ZHU Zengwu, WU Hao, et al. Mineralization characteristics of submicro disseminated type gold deposits and dynamic metallogenic mechanism in Zhen'an-Xunyang basin, southern Qinling, mountain belt[J]. Mineral Exploration, 2016, 7(2): 307-315.
- 杨荣生, 陈衍景, 谢景林. 甘肃阳山金矿床含砷黄铁矿及毒砂的 XPS 研究[J]. 岩石学报, 2009, 25(11): 2791-2800.
- YANG Rongsheng, CHEN Yanjing, XIE Jinglin. X-ray photoelectron spectroscopic study on arsenian pyrite and arsenopyrite from the Yangshan gold deposit, Gansu province (North China)[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(11): 2791-2800.
- 殷鸿福, 张克信. 中央造山带的演化及其特点[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 1998, 23(5): 437-442.
- YIN Hongfu, ZHANG Kexin. Evolution and characteristics of the Central Orogenic belt[J]. Earth Science-Journal of China University of Geoscience, 1998, 23(5): 437-442.
- 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.
- 赵利青, 陈祥, 周红, 等. 南秦岭金龙山微细浸染型金矿成矿时代[J]. 地质科学, 2001, 36(4): 489.
- ZHAO Liqing, CHEN Xiang, ZHOU Hong, et al. Metallogenic epoch of Jinlongshan micro-fine disseminated gold deposit, South Qinling Mountains[J]. Chinese Journal of Geology, 2001, 36(4): 489.
- 朱华平, 叶磊, 甘宝新, 等. 山柞镇旬地区盆地体制与金属成矿关系[J]. 西北地质, 2003, 36(1): 52-58.
- ZHU Huaping, YE Lei, GAN Baoxin, et al. The relationship to basin constructure system with metallogenic in Shan (yang)-Zha (shui)-Zhen (an)-Xun (yang) area[J]. Northwestern Geology, 2003, 36(1): 52-58.
- Blanchard M, Alfredsson M, Brodholt J, et al. Arsenic incorporation into FeS<sub>2</sub> pyrite and its influence on dissolution: A DFT study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(3): 624-630.
- Bralia A, Sabatini G, Troja F. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems; evidences from southern Tuscany pyritic deposits[J]. Mineralium deposita, 1979, 14(3): 353-374.

- Chen Y, Santosh M. Triassic tectonics and mineral systems in the Qinling Orogen, central China[J]. *Geological Journal*, 2014, 49(4–5): 338–358.
- Cook N J, Ciobanu C L, Meria D, et al. Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore; tracing mineralization history from textures and trace elements[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 2013, 108(6): 1273–1283.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, et al. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 140: 644–670.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Ewing R C, et al. Nanoscale "liquid" inclusions of As-Fe-S in arsenian pyrite[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(2–3): 391–394.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Reich M, et al. Trace metal nanoparticles in pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 42(1): 32–46.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Renock D, et al. A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(12): 2919–2933.
- Dong Y, Santosh M. Tectonic architecture and multiple orogeny of the Qinling Orogenic Belt, Central China[J]. *Gondwana Research*, 2016, 29(1): 1–40.
- Ehrig K, Ciobanu C L, Verdugo-Ihl M R, et al. Lifting the cloak of invisibility: Gold in pyrite from the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, South Australia[J]. *American Mineralogist*, 2023, 108(2): 259–276.
- Filimonova O N, Tagirov B R, Trigub A L, et al. The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 121: 103475.
- González-Jiménez J M, Reich M, Camprubí A, et al. Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble-metal nanoparticles[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2015, 170(2): 1169–1177.
- Gopon P, Douglas J O, Auger M A, et al. A Nanoscale Investigation of Carlin-Type Gold Deposits: An Atom-Scale Elemental and Isotopic Perspective[J]. *Economic Geology*, 2019, 114(6): 1123–1133.
- He H, Xian H, Zhu J, et al. Evaluating the physicochemical conditions for gold occurrences in pyrite[J]. *American Mineralogist*, 2023, 108(1): 211–216.
- Liang Q, Xie Z, Song X, et al. Evolution of invisible Au in arsenian pyrite in Carlin-type Au deposits[J]. *Economic Geology*, 2021, 116(2): 515–526.
- Liu J, Liu C, Carranza E J M, et al. Geological characteristics and ore-forming process of the gold deposits in the western Qinling region, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 103: 40–69.
- Ma Y, Zhu L, Lu R, et al. Geology and in-situ sulfur and lead isotope analyses of the Jinlongshan Carlin-type gold deposit in the Southern Qinling Orogen, China: Implications for metal sources and ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 126: 103777.
- Mao J, Qiu Y, Goldfarb R, et al. Geology, distribution, and classification of gold deposits in the western Qinling belt, central China[J]. *Mineralium Deposita*, 2002, 37(3–4): 352–377.
- Meng W, Liu J, Wu H, et al. Metallogenic Mechanism of Carlin-Type Gold Deposit in Zhen'an-Xunyang Basin, in the South Qinling of China: Constraints of In Situ Trace Elements and S Isotopes from Newly Discovered Wangzhuang Gold Deposit[J]. *Minerals*, 2023, 13(11): 1459.
- Morishita Y, Shimada N, Shimada K. Invisible gold in arsenian pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan: Significance of variation and distribution of Au/As ratios in pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 95: 79–93.
- Pokrovski G S, Escoda C, Blanchard M, et al. An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems[J]. *Geochemical perspectives letters*, 2021, 17: 39–44.
- Qian G, Brugger J, Testemale D, et al. Formation of As (II)-pyrite during experimental replacement of magnetite under hydrothermal conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 100: 1–10.
- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, et al. Solubility of gold in arsenian pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781–2796.
- Reich M, Utsunomiya S, Kesler S E, et al. Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials[J]. *Geology*, 2006, 34(12): 1033–1036.
- Román N, Reich M, Leisen M, et al. Geochemical and micro-textural fingerprints of boiling in pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 246: 60–85.
- Wu Y, Fougere D, Evans K, et al. Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics[J]. *Geology*, 2019, 47(7): 641–644.
- Xian H, He H, Zhu J, et al. Hyperenrichment of gold in pyrite induced by solid-state transportation[J]. *Communications Earth & Environment*, 2022, 3(1): 1–6.
- Xie Z J, Xia Y, Cline J S, et al. Magmatic origin for sediment-hosted Au deposits, Guizhou Province, China: In situ chemistry and sulfur isotope composition of pyrites, shuiyindong and Jinfeng deposits[J]. *Economic Geology*, 2018, 113(7): 1627–1652.
- Zhang H, Cai Y, Sha G, et al. Effects of arsenic on the distribution and mode of occurrence of gold during fluid-pyrite interaction: A case study of pyrite from the Qiucun gold deposit, China[J]. *American Mineralogist*, 2022, 107(5): 914–929.
- Zhao G, Zhai D, Liu J, et al. Fluid inclusion and H–O–S–Pb isotope constraints on the origin of carbonate-hosted Hg–Sb mineralization at Gongguan, Central China[J]. *Mineralium Deposita*, 2023, 58(8): 1519–1536.