DOI: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.079 **CSTR:** 32252.14.j.1000-4734.2024.44.079

西藏芒康县西渠河桥铜金矿床黄铁矿原位微量元素和硫同位素组成研究

白奥冬[1,4]，李波[1*]，唐果[1,2]，王新富[1,3]，舒华伟[2]，岳言[1]，李玉彬[5]

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院，云南 昆明 650093；2. 中国有色金属工业昆明勘察设计研究院有限公司，云南 昆明 650051；3. 云南大学 地球科学学院，云南 昆明 650500；4. 山东黄金矿业（莱州）有限公司三山岛金矿，山东 莱州 261442；5. 西藏大学 工学院，西藏 拉萨 850000)

摘要：西渠河桥铜金矿床位于藏东南芒康县金沙江西侧。黄铁矿作为该矿床主要的载金矿物，对其Au的赋存状态和成矿机制仍不清楚，限制了对区域多金属成矿规律的全面认识。本文运用LA-ICP-MS技术对西渠河桥铜金矿床成矿期黄铁矿开展了原位微量元素和硫同位素组成分析，结果表明，西渠河桥铜金矿床成矿期黄铁矿可分为两种类型，PyI为自形-半自形黄铁矿，以立方体晶形为主，粒径粗大，相对富集Cu、Pb、Bi、Sb等元素；PyII为中-细粒他形晶黄铁矿，粒径0.02～1 mm，相对富集Au、As、Ag等元素。Co、Ni、As在两种类型黄铁矿中以类质同象形式存在，而Cu、Pb、Bi、Sb以纳米、微米级颗粒矿物的形式分布于PyI和PyII晶体中。西渠河桥矿床Au主要以晶格金的形式赋存在PyII中，As在Au的迁移、富集和沉淀等过程中具有重要作用。PyI、PyII的微量元素二元图解和Co-Ni-As图解表明，PyI为岩浆成因，PyII为热液成因。两种类型黄铁矿的$\delta^{34}S$值非常相似（PyI：+2.17‰～+3.79‰，PyII：+0.64‰～+1.02‰），均为典型岩浆硫，指示硫来自于岩浆岩（花岗闪长岩）。

关键词：黄铁矿；原位微量元素；原位硫同位素；西渠河桥铜金矿床；西藏

中图分类号：P595; P574 **文献标志码：**A **文章编号：**1000-4734(2025)01-0146-14

第一作者：白奥冬，男，1999年生，硕士研究生，矿产普查与勘探专业。E-mail: 979032467@qq.com。

In situ trace element and sulfur isotopic compositions of pyrites from the Xiquheqiao copper-gold deposit, Mangkang County, Xizang, China

BAI Aodong[1,4], LI Bo[1*], TANG Guo[1,2], WANG Xinfu[1,3], SHU Huawei[2], YUE Yan[1], LI Yubin[5]

(1. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Technology, Kunming Yunnan 650093, China; 2. Kunming Prospecting Design Institute of China Nonferrous Metals Industry Co., Ltd, Kunming Yunan 650051, China; 3. School of Earth Science, Yunnan University, Kunming Yunan 650500, China; 4. Sanshan Island Gold Ore Mine, Shandong Gold Group Co., Ltd., Laizhou Shandong 261442, China; 5. College of Engineering, Tibet University, Lhasa XiZang 850000, China)

Abstract: The Xiquheqiao copper-gold deposit is located on the west side of the Jinshajiang River in Mangkang County of the southeastern Xizang. Pyrite is the main gold-bearing mineral in the deposit. The occurrence status and mineralization mechanism of Au in pyrite are still unclear. It is limited to comprehensively understand the regional polymetallic metallogenic law. In this paper, in situ laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) was used to analyze trace element and sulfur isotopic compositions of pyrites in the metallogenic stage of the Xiquheqiao copper-gold deposit. The results show that there are two types of pyrites in the metallogenic stage of the Xiquheqiao copper-gold deposit. PyI is the euhedral-subhedral pyrite, mainly in cubic crystal form, with coarse particle size and

收稿日期：2023-11-09。

基金项目：云南省基础研究专项-重点项目（202401AS070063）；国家自然科学基金项目（编号：42462014）；云南省万人计划青年拔尖人才项目（编号：YNWR-QNBJ-2018-093）；昆明理工大学重点学科建设项目（编号：14078384）。

*通信作者，E-mail: libo8105@kust.edu.cn。

relatively enriched contents of Cu, Pb, Bi, Sb and other elements. PyII is the medium-fine heteromorphic anhedral pyrite with a particle size of 0.02～1 mm, and is relatively enriched in Au, As, Ag and other elements. Co, Ni, As occurred in form of isomorphism substitution in the two types of pyrites, while Cu, Pb, Bi, and Sb occured in PyI and PyII crystals in the form of very fine granular minerals with sizes varying from nanometer to micronmeter. Au occurred mainly in form of isomorphism substitution in the lattice of PyII in the Xiquheqiao deposit. As played important roles in the migration, enrichment and precipitation of Au in the gold mineralization process. The trace element binary diagrams and Co-Ni-As diagram of PyI and PyII indicate that, PyI is of magmatic origin, PyII is of hydrothermal origin. The δ^{34}S values of the two types of pyrites are very similar (PyI: +2.17‰～+3.79‰; PyII: +0.64‰～+1.02‰), suggesting that theie sulfurs are both of typical magmatic origin, and were derived from magmatic rocks (granodiorite).

Keywords：Pyrite; Trace element in situ; *In-situ* sulfur isotope; Xiquheqiao copper-gold deposit; Xizang

西渠河桥铜金矿床位于西南“三江”多金属成矿域金沙江构造带中段[1,2]，为近年来发现的小型铜金矿床，初步探获铜金属量约303 t、平均品位0.4%，金金属量约0.29 t、平均品位1.66 g/t[3]。黄铁矿是金属矿床中最常见的硫化物之一，广泛分布于斑岩型铜金矿床、浅成低温热液型金矿床、卡林型金矿床及VMS型铅锌矿床等[4,5]。黄铁矿的形态结构、微量元素及同位素组成可以指示成矿流体来源及成矿物理化学条件，常被作为标型矿物，用以研究成矿环境及矿床成因[6,7]。

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱（LA-ICP-MS）具有样品制作简易、分析速度快、检出限低、强抗干扰性、高分辨率、灵敏度和准确率等优点，广泛应用于矿物的原位微区微量元素和同位素组成测定，进而限定成矿物质来源、了解微量元素的赋存状态以及探讨矿床成因等[8]。本文以西渠河桥矿床成矿期黄铁矿为研究对象，运用LA-ICP-MS测试了其原位微量元素和硫同位素组成，以期查明不同类型黄铁矿中微量元素赋存规律及成因类型，并探究其成矿物质来源。

1　区域地质背景

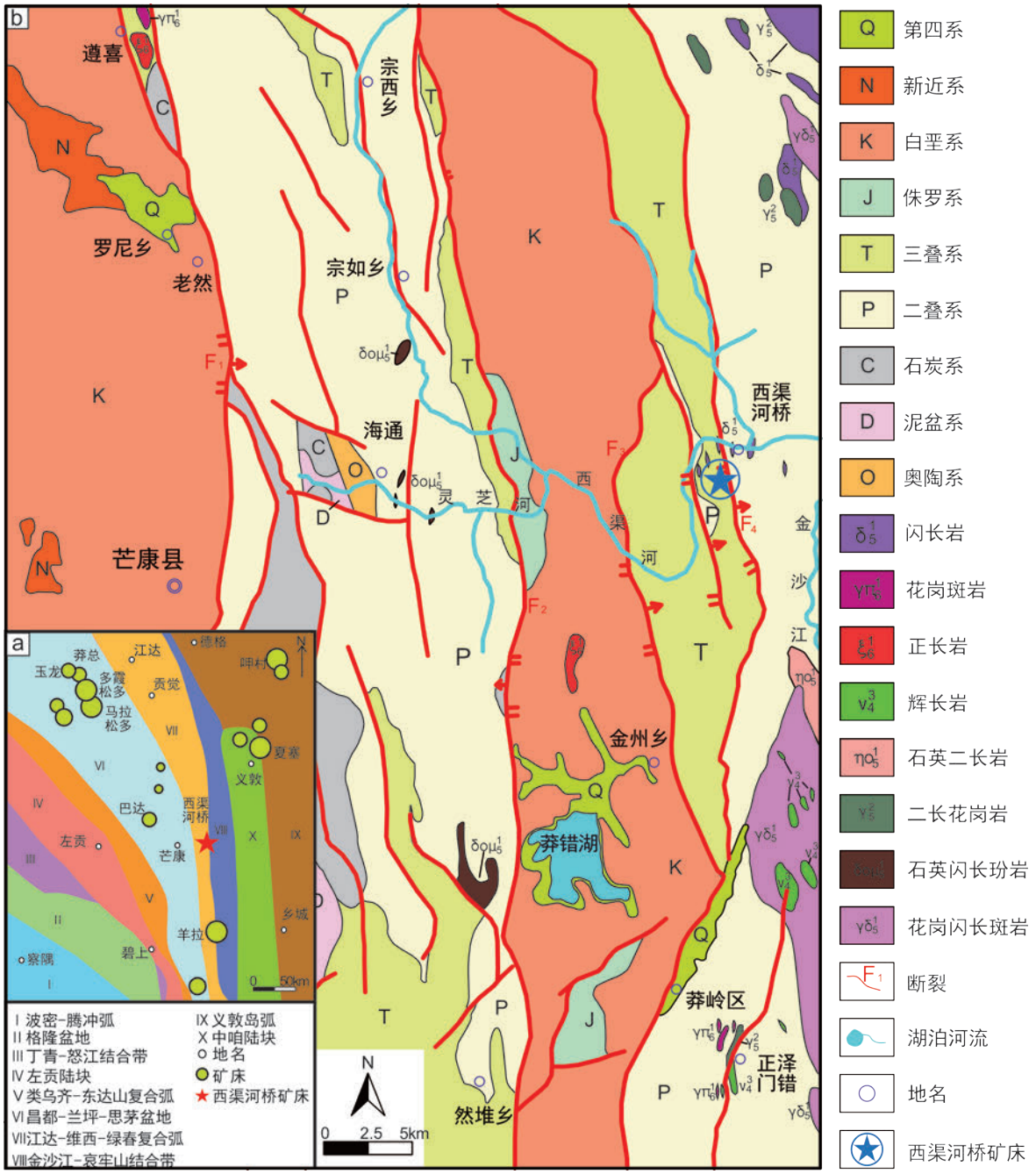
金沙江构造带是西南三江地区重要的成矿带之一，位于昌都−思茅陆块东缘，中咱−中甸陆块西缘[9]。从海西期至喜马拉雅期，金沙江构造带经历了多期构造演化过程，且仍处于活动状态[10]：晚泥盆世-早石炭世，伴随昌都−思茅微板块从扬子地块西南缘裂解而形成[9]；晚石炭世-早二叠世的洋盆扩张，二叠纪的俯冲消减，三叠纪的碰撞造山作用[11]及喜马拉雅期的伸展-走滑作用[10]。复杂的构造演化为本区提供了十分有利的成矿地质条件。

区域内地层自奥陶系至第四系均有出露（图1b），奥陶系、泥盆系零星出露于海通地区，主要为浅海相碳酸盐岩及碎屑岩建造，岩性为灰岩、页岩、泥灰岩及白云岩；二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系出露较全。其中，二叠系除海通、小帮达一带为沉积碳酸盐岩外，其余均为碎屑岩和火山岩；三叠系发育较全，岩性以紫红色砾岩、砂岩和泥岩为主；侏罗系以紫红色碎屑岩、长石石英砂岩为主；白垩系为一套陆内碎屑岩建造，岩性为紫红色砂岩、钙质砾岩及泥质灰岩。新生界地层出露较少，仅罗尼乡、金州乡附近零星分布新近系及第四系，岩性以浅灰黄色砾岩、含砾砂岩为主[3]。

区内展布四条近SN向大断裂（图1b）。其中，老然−纳古逆断裂（F_1）总体倾向东，断裂面呈舒缓波状，产状变化大，带内发育拖曳褶皱和碎裂岩，与次级小断裂呈“入”字型构造。灵芝河−加尼顶断裂（F_2）倾向W，倾角50°左右，带内发育构造角砾岩、糜棱岩，可见明显拖曳褶皱。西渠河−金州乡断裂（F_3）倾向NE，倾角50°～80°，断裂带内发育构造碎斑岩。背江贡-察里雪山断裂（F_4）为一组由糜棱岩带和脆性断裂组成的叠瓦状构造，为压扭性走滑断裂[3]。

区域岩浆活动频繁，主要为海西期和印支期火山岩。海西期火山岩为蚀变玄武岩夹凝灰质板岩和片岩，印支期以火山角砾岩、蚀变流纹岩、凝灰岩及英安岩为主。侵入岩呈岩枝或岩脉产出，主

要为海西期、印支期玢（斑）岩[9]。区域内典型矿床主要有玉龙铜矿床（斑岩型）、巴达铜金矿床（浅成低温热液型）、羊拉铜矿床（矽卡岩-斑岩型）、夏塞银铅锌矿床（浅成中低温热液充填交代型）、呷村银多金属矿床（海相火山喷流沉积型）等[10,13]（图1a）。



a. 据邓军等[11]；b. 据云南省地质矿产局第三地质大队[12]。

图1 西渠河桥铜金矿床大地构造位置（a）和区域地质简图（b）

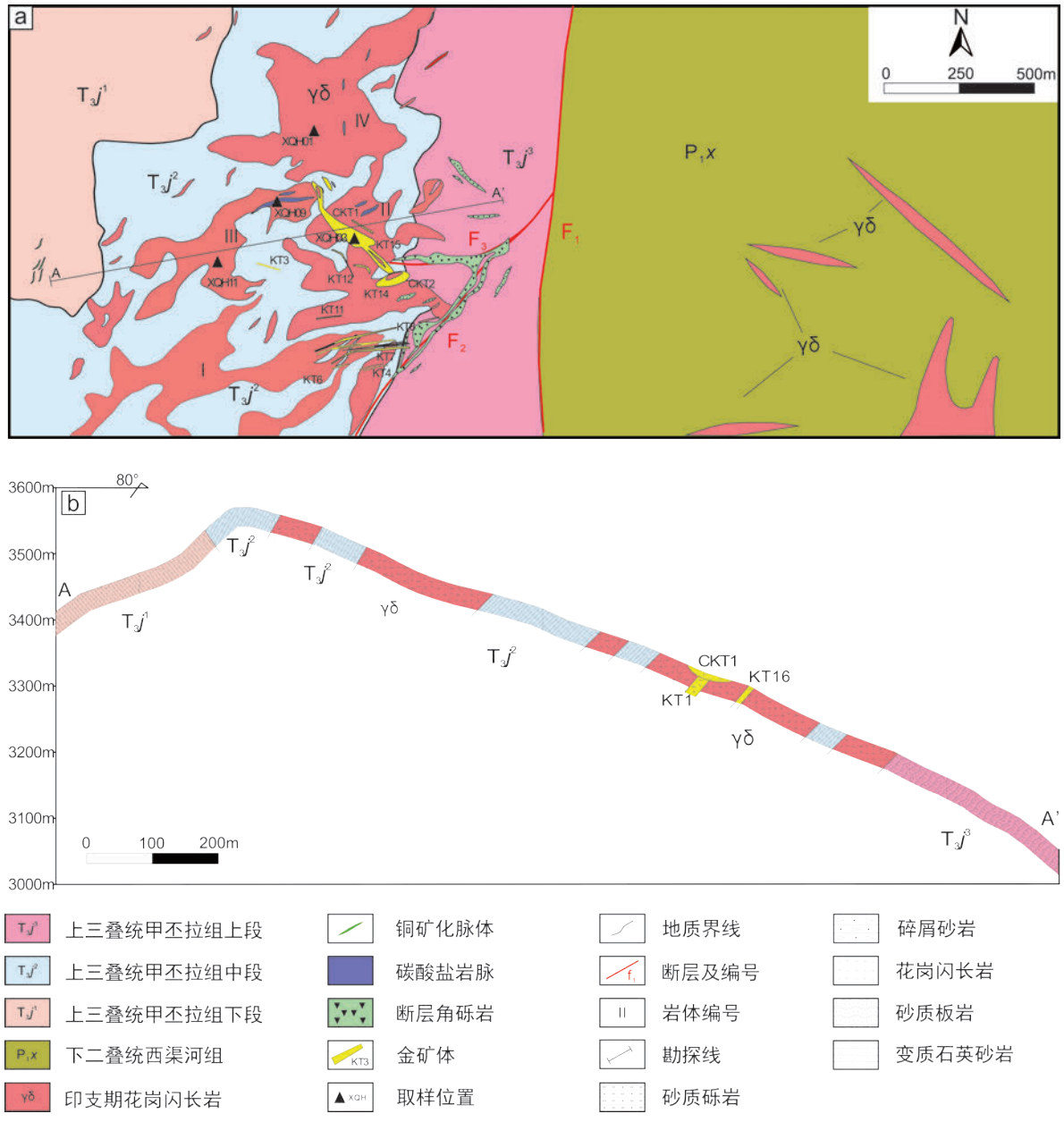
Fig. 1. Geographical tectonic location map (a) and geological sketch map of the Xiquheqiao copper-gold deposit (b)

2 矿床地质

矿区出露地层主要为下二叠统西渠河组（P_1x）和上三叠统甲丕拉组（T_3j）（图2a）。其中，西渠河组（P_1x）分布在矿区东部，上部为灰色变质长石石英砂岩、灰-深灰色粉砂质板岩，夹灰色硅

质岩，发育较多花岗闪长岩脉；下部为灰-深灰色薄层状粉砂质板岩、深灰色硅质岩、灰色变质长石石英砂岩，发育较多灰绿色辉绿玢岩脉。甲丕拉组（T_3j）位于矿区西部，主体为一套陆源碎屑岩，可分为三个岩性段：上段（T_3j^1）为紫红色薄-厚层状含砾砂岩、中细粒长石石英砂岩；中段（T_3j^2）为中-粗粒砂岩、灰白色细砂岩，夹粉砂岩、砂板岩、内碎屑微晶灰岩、白云岩：下段（T_3j^3）为灰绿-深灰色细砂岩-粉砂岩、砂板岩、板岩，夹深灰色微晶灰岩、灰白色中粒砂岩、砂板岩[3]。

矿区构造以SN向背江贡-察里雪山断裂（F_1）为主，为上三叠统甲丕拉组（T_3j）与下二叠统西渠河组（P_1x）的界线，断裂总体走向近南北、倾向E，倾角65°～70°，为逆断层，并派生两条NE向次级断裂F_2、F_3（图2a）。F_2断裂走向NE 40°、F_3断裂走向近EW，两断裂倾角均在35°左右。矿区内

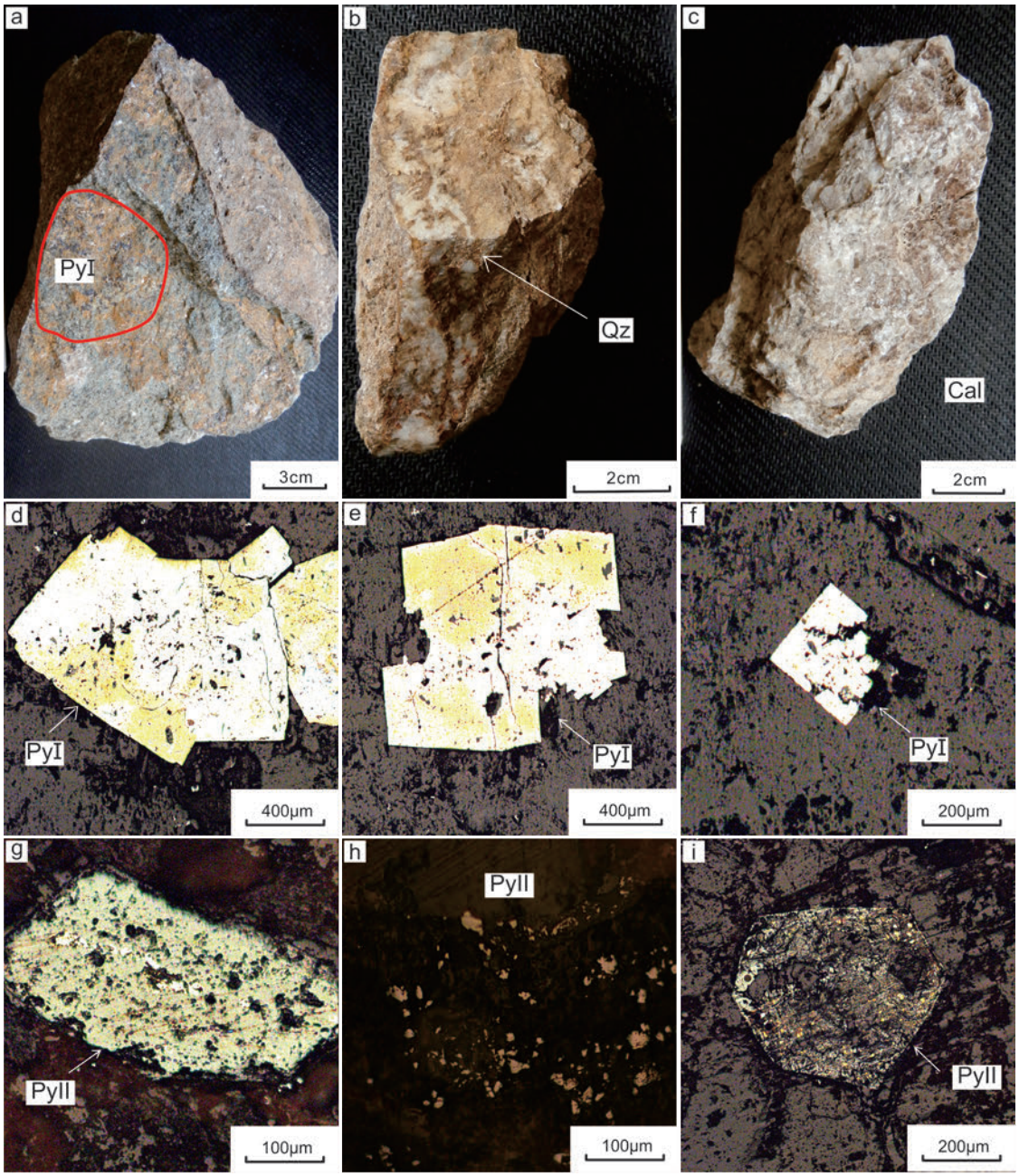


据云南省地质矿产局第三地质大队[3]。

图2　西渠河桥铜金矿床地质简图（a）和A-A′剖面图（b）

Fig. 2. Simplified geological map (a) and the A-A′ cross section (b) of the Xiquheqiao copper-gold deposit

岩浆活动强烈，岩性以印支期花岗闪长岩为主，由南至北出露四个花岗闪长岩岩体。西渠河桥铜金矿床共发现14条金矿体及1条铜矿体，矿体呈脉状、透镜体状产出于花岗闪长岩内的破碎带中（图2b）。西渠河桥铜金矿床的矿石矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、自然金及少量蓝铜矿、孔雀石等，脉石矿物为石英、长石、绢云母、方解石等。其中，黄铁矿可依据粒径大小、产出状态及微观结构等，划分为两种类型：PyI为自形-半自形黄铁矿，以立方体晶形为主，粒径粗大，约0.5～3 mm，孔隙较为发育，形状不规则（图3d），未见共生矿物。PyII为中-细粒他形晶黄铁矿，粒径



a. 花岗闪长岩，可见星点状黄铁矿（样号：XQH01）；b. 花岗闪长岩，内部穿插脉状、细脉状石英（样号：XQH02）；c. 花岗闪长岩中的团块状方解石（样号：XQH10）；d, e. PyI半自形晶黄铁矿, 表面孔隙发育（样号：XQH01）；f. PyI立方体黄铁矿（样号：XQH11）；g. PyII他形晶黄铁矿（样号：XQH11）；h. PyII细粒状他形晶黄铁矿（样号：XQH11）；i. PyII五角十二面体黄铁矿（样号：XQH11）；Py–黄铁矿；Qz–石英；Cal–方解石。

图3 西渠河桥铜金矿床矿石样品及黄铁矿形貌特征

Fig. 3. The morphological characteristics of ore samples and pyrites in the Xiquheqiao copper-gold deposit

0.02～1 mm，部分呈粒状集合体产出，且粒径细小（0.01～0.4 mm）（图3e），另有少量自形晶粒状黄铁矿，晶形以五角十二面体为主（图3f），未见共生矿物。该矿床矿石结构以碎裂结构、粒状结构、溶蚀结构为主，矿石构造主要有蜂窝状构造、角砾状构造、浸染状构造、细脉状构造、块状构造等（图3）。该矿床围岩蚀变简单，主要有褐铁矿化、黄铁矿化、绢云母化、孔雀石化、碳酸盐化和硅化[3]。

3　样品采集及测试方法

本文采集了西渠河桥矿床的典型矿石标本，在手标本描述和矿相学鉴定的基础上，系统测试了黄铁矿的原位微量元素和原位硫同位素组成，上述工作均在广州市拓岩检测技术有限公司完成。

原位微量元素测试采用New Wave Research 193nm ArF 准分子激光剥蚀系统，与Thermo Scientific iCap-RQ四极杆型电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）联用。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度，激光束斑直径为30 μm，频率为6 Hz，能量密度为3.5 J/cm^2。采用玻璃标准物质NIST SRM610和MASS-1进行多外标无内标校正[14]，对分析数据的离线处理（包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及元素含量计算）采用软件IOLITE[15]的3D Trace Elements DRS模式完成。

原位硫同位素分析使用Nu Plasma 1700高分辨率多接收等离子体质谱仪及Resonitics M50-LR 准分子激光剥蚀系统，剥蚀频率为3 Hz，斑束为30 μm，3.5 J/cm^{2}的能量密度。每个样品约50 s的剥蚀及样品采集时间。利用标准-样品交叉法（SSB法），选用标样黄铁矿Py-4/PTST-2进行质量监控，PTST-2的$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$值为(32.5±0.3)‰。

4　测试结果

4.1 微量元素

西渠河桥铜金矿床成矿期不同类型黄铁矿微量元素含量见表1和图4。结果显示，Co在PyI中含量（1.03×10^{-6}～311.2×10^{-6}，均值为94.2×10^{-6}）和PyII中含量（2.67×10^{-6}～552.9×10^{-6}，均值为115.7×10^{-6}）相近。Cu、Sb、Pb、Bi在PyI中的含量（Cu：5.61×10^{-6}～4250×10^{-6}，均值为958.7×10^{-6}；Sb：1.19×10^{-6}～181.1×10^{-6}，均值为40.4×10^{-6}；Pb：84.3×10^{-6}～2281.7×10^{-6}，均值为624.0×10^{-6}；Bi：1.53×10^{-6}～236.2×10^{-6}，均值为66.7×10^{-6}）均高于PyII（Cu：10.6×10^{-6}～88.9×10^{-6}，均值为41.4×10^{-6}；Sb：1.64×10^{-6}～38.8×10^{-6}，均值为14.4×10^{-6}；Pb：2.58×10^{-6}～111.2×10^{-6}，均值为25.9×10^{-6}；Bi：0.02×10^{-6}～22.3×10^{-6}，均值为3.68×10^{-6}）。PyII中As、Au、Ag含量（As：23 536×10^{-6}～51 103×10^{-6}，均值为36 168×10^{-6}；Au：9.86×10^{-6}～93.6×10^{-6}，均值为37.2×10^{-6}；Ag：0.06×10^{-6}～106.0×10^{-6}，均值为25.9×10^{-6}）明显高于PyI（As：10.7×10^{-6}～4544×10^{-6}，均值为1030×10^{-6}；Au：0.05×10^{-6}～8.56×10^{-6}，均值为1.68×10^{-6}；Ag：0.05×10^{-6}～1.93×10^{-6}，均值为0.55×10^{-6}），上述元素中除Ni元素均值低于上地壳元素丰度外，其余元素均相对富集。此外，两种类型黄铁矿中Ga、Se、Sn、Te、Ti等元素含量低于检出限。

4.2 硫同位素组成

西渠河桥铜金矿床成矿期两种类型黄铁矿硫同位素组成列于表2和图5。结果显示，西渠河桥铜金矿床不同类型黄铁矿δ^{34}S值均为正值，PyI黄铁矿δ^{34}S值介于+2.17‰～+3.79‰，平均为+2.81‰（n=10）；PyII黄铁矿δ^{34}S值介于+0.64‰～+1.02‰，平均为+0.79‰（n=4）。硫同位素组成相对稳定，两种类型黄铁矿的δ^{34}S值变化范围相对较窄，二者总体在零值附近。

表 1 西渠河桥铜金矿床黄铁矿微量元素分析结果

Table 1. *In-situ* trace element concentrations of pyrites in the Xiquheqiao copper-gold deposit

类型	测点号	Co	Ni	Cu	As	Ag	Sb	Au	Pb	Bi	As/Au	Co/Ni
PyI	XQH01-1	76.53	52.69	14.64	673.4	0.16	24.53	0.12	377.5	123.3	5472.5	1.45
	XQH01-2	120.1	77.7	13.76	370.6	0.05	27.82	0.07	235.3	37.54	5233.4	1.55
	XQH01-3	1.38	2.01	18.41	237.3	0.05	4.88	0.1	104.1	12.33	2327.4	0.69
	XQH01-4	1.02	2.34	5.6	13.9	0.04	3.7	<DL	84.24	1.83	<DL	0.44
	XQH01-5	311.2	26.28	1606.4	268.9	0.76	15.2	0.15	314.1	40.97	1744.6	11.84
	XQH01-6	2.65	10.3	4250.5	1428.6	1.14	1.18	0.69	766.6	68.39	2043.0	0.26
	XQH01-7	177.8	16.04	1287.4	4544.7	1.93	181.1	8.55	2281.6	236.2	531.01	11.08
	XQH01-8	75.04	2.14	25.01	25.88	0.14	31.06	0.04	475.6	32.73	531.25	34.96
	XQH01-9	34.32	4.14	6.06	236.3	0.08	5.12	0.06	86.37	6.27	3704.3	8.28
	XQH01-10	17.81	1.57	20.3	10.68	0.26	8.02	0.06	396.6	1.52	180.77	11.30
	平均值	94.18	22.88	958.7	1030.5	0.55	40.42	1.68	624.0	66.57	2418.7	8.18
PyII	XQH11-2-1	<DL	<DL	10.57	29 549	18.16	7.33	11.58	6.7	0.57	2550.4	<DL
	XQH11-2-2	34.93	13.26	12.72	38 186	6.68	7.47	23.59	4.26	0.32	1618.6	2.63
	XQH11-2-3	2.67	5.19	27.05	37 236	3.74	10.74	21.9	7.01	0.94	1699.9	0.51
	XQH11-2-4	6.72	7.07	31.26	31 485	53.21	17.52	35.31	29.98	1.4	891.5	0.95
	XQH11-2-5	2.84	5.48	11.37	31 633	66.78	10.93	27.78	11.77	0.72	1138.5	0.52
	XQH11-1-1	552.87	189.9	76.94	23 536	64.66	38.78	9.85	111.2	22.27	2388.0	2.91
	XQH11-1-2	64.14	67.34	63.73	27 837	4.52	29.4	23.86	45.62	2.73	1166.7	0.95
	XQH11-1-3	15.46	7.87	15.01	40 793	106.1	3.6	24.19	7.51	0.017	1685.8	1.96
	XQH11-1-4	16.84	10.74	36.28	33 101	1.44	15.14	25.86	13.71	1.01	1279.8	1.57
	XQH11-1-5	3.43	5.08	21.36	25 504	2.23	7.37	17.17	3.13	0.21	1485.2	0.67
	XQH11-1-6	183.23	103.3	88.9	45 548	5.12	21.96	91.06	32.8	4.07	500.18	1.77
	XQH11-1-7	6.85	9.68	63.06	43 889	0.2	6.36	33.04	7.52	1.11	1328.0	0.71
	XQH11-1-8	55.28	28.96	14.33	39 475	0.05	1.64	21.72	2.58	0.4	1817.2	1.91
	XQH11-1-9	155	63.2	77.6	51 103	0.42	18.78	93.62	34.78	2.98	545.81	2.45
	XQH11-1-10	196.2	73.97	54.7	41 348	0.35	7.2	68.12	8.22	1.43	606.98	2.65
	平均值	115.7	49.14	41.44	36 168	25.87	14.39	37.19	25.92	3.68	1380.2	1.58

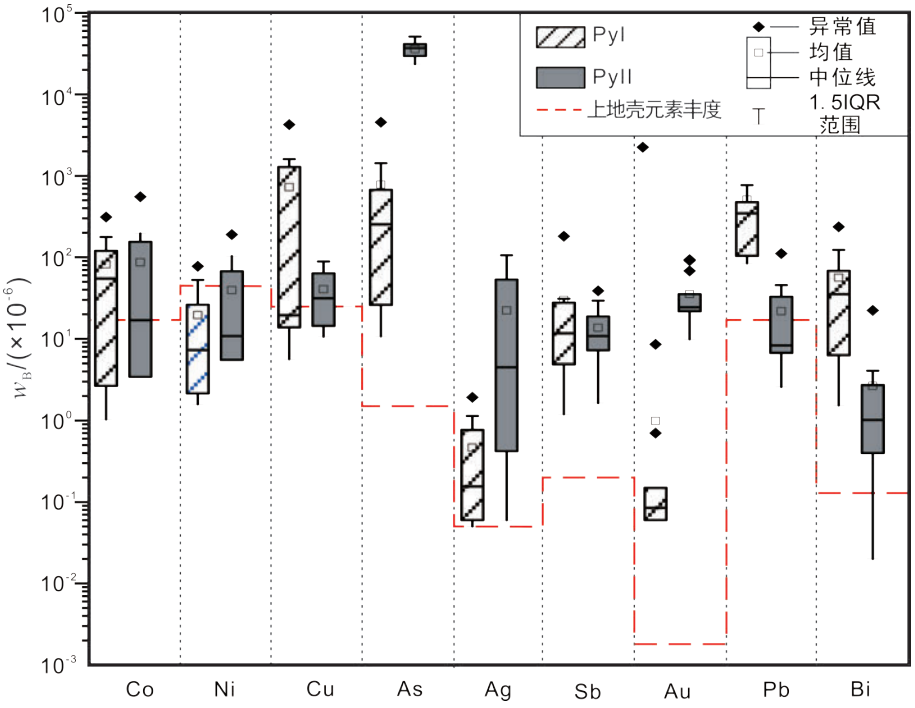
注：<DL低于仪器检测限；微量元素含量单位为$\times10^{-6}$。

5 讨论

5.1 黄铁矿微量元素特征

5.1.1 金的赋存形式和富集沉淀

西渠河桥铜金矿床PyI和PyII中Au含量分别在0.05×10^{-6}～8.56×10^{-6}和9.86×10^{-6}～93.63×10^{-6}之间，PyII为主要的载金黄铁矿，二者均高于上地壳物质的Au含量（0.0018×10^{-6}）而呈现明显富集的特征（图4）[16]。已有研究表明，Au在黄铁矿中主要有两种赋存形式：以固溶体的形式（Au^{+1}）占据黄铁矿的晶格，或是以自然金（Au^{0}）微米级颗粒的形式存在[25]。As的离子半径（As^{3+}为0.58×10^{-10}）与Fe离子半径相差较大，难以替换黄铁矿中的Fe而进入晶格，但存在As^{3-}或As^{n-}与S^{2-}发生耦合置换反应（As^{3-}或$As^{n-}\leftrightarrow S^{2-}$），以类质同象的方式替换黄铁矿中的硫进入黄铁矿晶格[26]，而As比S的离子半径大，在置换S的过程中会导致黄铁矿晶格发生畸形形变，这也利于Au离子替代Fe离子进入黄铁矿



上地壳数据自Taylor and McLennan[16]。

图4　西渠河桥铜金矿床不同类型黄铁矿微量元素含量箱型图

Fig. 4. Box plot of trace element contents in different types of pyrites in the Xiquheqiao copper-gold deposit.

表 2　西渠河桥铜金矿床与邻近典型矿床硫化物硫同位素组成

Table 2.　Sulfur isotopic compositions of sulfides in the Xiquheqiao copper-gold deposit and typical deposits in the adjacent areas

矿床名称	样品编号	矿物/数量	$\delta^{34}S_{CDT}$/‰	数据来源
西渠河桥	PyI：XQH01-1、XQH01-2、XQH01-3、XQH01-4、XQH01-5、XQH01-6、XQH01-7、XQH01-8、XQH01-9、XQH01-10	Py/10	+2.49、+2.82、+3.11、+3.15、+2.25、+2.62、+2.17、+2.93、+3.79、+2.39	本文
西渠河桥	PyII：XQH11-1-4、XQH11-1-5、XQH11-1-7、XQH11-2-1	Py/4	+0.64、+0.68、+0.75、+1.02	
巴达	ZK6-4-305、ZK6-5-128、ZK22-21-336	Py/24	+1.43～+6.09	杨富成[13]
	ZK22-0-58	Cp/5	+2.83～+6.61	
	ZK22-0-58	Gn/4	+2.27～+2.69	
呷村	GC-14、D10DZ、D32DZ、D34DZ、D35DZ、D27DZ、D02DZ、K-11、K-10、K-5、K-6、D01DZ	Py/12	–0.49、+1.0、–0.5、+0.4、–1.4、–1.4、–0.32、+0.8、–0.9、–1.2、+0.2、–0.8	朱维光等[17]
	GC-53、GC-14、GC-15、7GCD-2、8GCD-2、D37DZ、D09DZ、D33DZ、、D27DZ、K-10、20- 11、K-11、K-3、K-4、K-5	Sp/15	+0.54、+1.59、–1.08、+0.53、–0.92、–0.6、–0.6、+0.5、–2.8、–1.1、–0.7、+0.4、+0.3、–1.3、–1.6	
	GC-14、GC-15、GCD2-9、D12DZ、D05DZ、D07DZ、D32DZ、D34DZ、D35DZ、D33DZ、D37DZ、D11DZ、D06DZ、K-10、20- 11、K-14、K-11、D04DZ、K-3、K-4	Gn/20	–1.00、+0.30、+1.07、–1.8、–1.9、–0.9、–2.6、–0.8、–2.5、–3.1、–1.5、–4.6、–0.6、–2.8、–2.65、–3.6、+1.24、–1.1、+0.45、–3.4	
	GCD0-13-2、GC-63、D31DZ、D34DZ、K-10、20-11、C4、C5、C6、C7	Brt/10	+16.40、+22.51、+13.8、+20.2、+16.5、+11.7、+18.5、+18.8、+12.1、+19.4	
	D12DZ、D10DZ	Cp/2	–0.4、+3.1	
	4160-9-A、4160-11-A、4160-7-A、4100-11-C、4100-11-B、4100-9-B、4100-11-A、4100-11-A、4050-11-A、G114、4100-7-A、4160-5-A、4100-9-A、4050-9-A	Py/14	–4.9、–3.6、–4.1、–3、–0.7、–5.7、+1.3、+0.4、–0.1、+0.2、+0.1、+1.2、+0.2	党院等[18]

(续表2)

矿床名称	样品编号	矿物/数量	$\delta^{34}S_{CDT}$/‰	数据来源
	4160-9-A、4160-7-A、4100-11-C、4100-11-B、4100-9-B、4050-11-A、G114、4100-7-A、4160-5-A、4050-9-A	Sp/10	–4.4、–6.2、–1.8、–1.6、–4.1、–0.5、–0.8、0.2、–0.8、–0.2	
	4100-11-A、4050-11-A、4160-5-A、4100-9-A、4050-9-A	Gn/5	–1.2、–2.4、–2.4、–1.5、–4.5	
夏塞	X08-1、X13-1、X16、X19、X21	Gn/4	–7.22、–7.8、–7.39、–7.6	应汉龙等[19]
	X10、X15-1	Pyr/2	–7.1、–6.88	
	X09-1、X19-1	Sp/2	–5.94、–6.12	
	K10-4-1、K68-3-1、K8-1、K34-1、K38-1	Sp/5	–3.1、–6.2、–7.6、–6.1、–6.8	陈冲[20]
	K10-4-2、K68-3-2、K8-2、K34-2、K38-2	Gn/5	–6.7、–10.1、–8.2、–7.8、–8	
羊拉	L33、L184、L203、L266、L280	Py/5	+1.20、–0.60、+0.12、+2.46、–1.61	战明国等[21]
	L33、L81、L128、L135、L57	Cp/5	+0.97、–0.69、+0.03、–0.82、–3.15	
	S_1、S_2、S_3、S_5	Py/4	–1.90、–1.00、+1.00、–1.902	朱俊[22]
	S_2、S_3、S_5	Cp/3	–0.80、+1.20、–2.60	
	Y-1-2、Y-3、Y-6、Y-7、Y-8、Y-9	Py/6	+1.64、–1.62、–0.17、–0.24、–1.25、–0.91	赵江南[23]
	Y-4、Y-5	Cp/2	+2.29、–1.07	
	YLV-04、YLTK-12	Py/2	–1.00、+0.90	杨镇等[24]
	YL3075-24	Cp/1	–1.60	
	YS-2、YS-3、YS-7、YS-9、YS-10	Py/5	–6.10、+0.80、–0.30、–2.60、–0.50	王新富[10]
		Cp/5	+0.20、+0.10、+0.50、+0.50、+0.40	

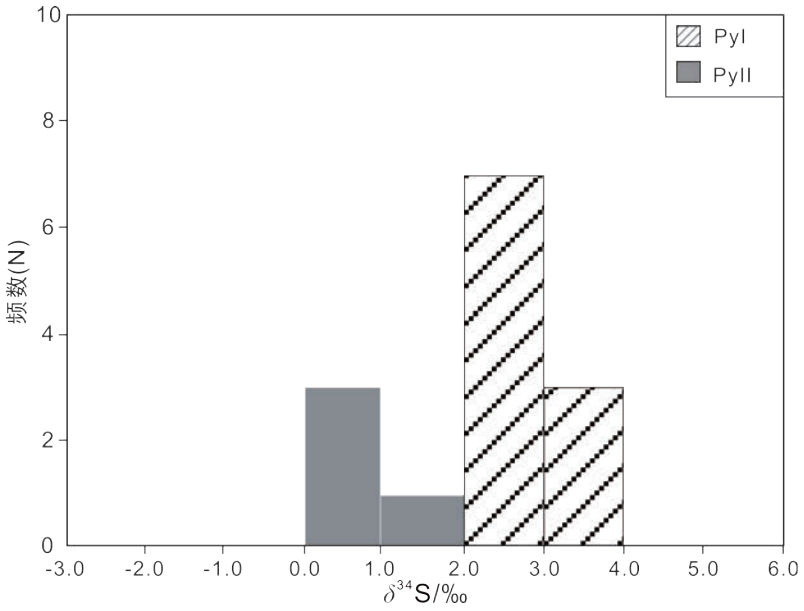


图5 西渠河桥铜金矿床黄铁矿原位S同位素组成直方图

Fig. 5. Histogram of *in-situ* S isotope compositions of pyrites in the Xiquheqiao copper-gold deposit

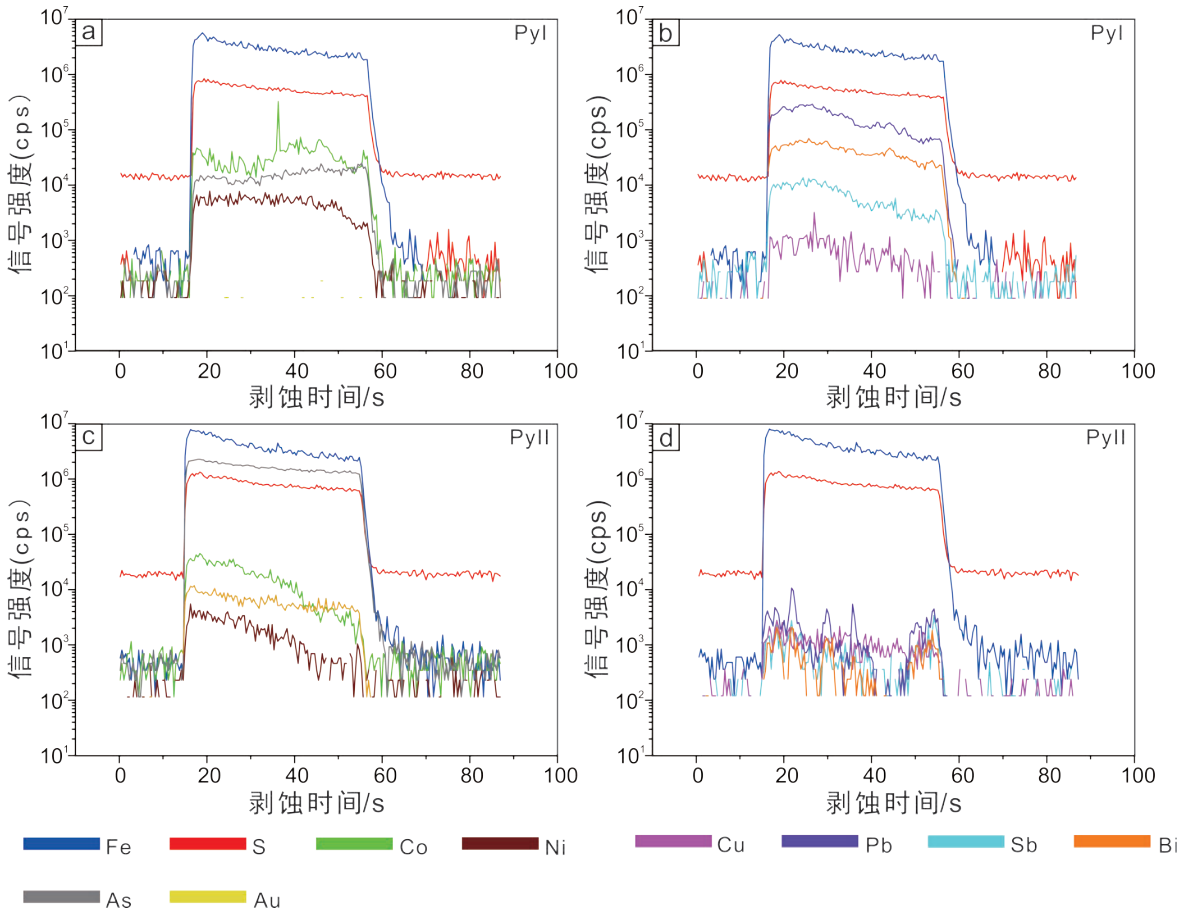
当中[27]。Au在砷黄铁矿中的溶解极限约可以用$C_{Au}=0.02\cdot C_{As}+4\times10^{-5}$来计算（$C_{Au}$、$C_{As}$为Au、As的浓度），在这个极限以下，Au主要以固溶体（Au^{+1}）形式存在，而高于这个极限，则以自然金（Au^0）形式为主[28]。由图7c可以看出，两种类型黄铁矿中的Au均在溶解极限之下，矿相学及显微观察未发现西渠河桥铜金矿床黄铁矿存在自然金，表明西渠河桥矿床两种类型黄铁矿中的Au主要以晶格金的形式赋存。

研究表明，成矿流体中Au与HS^-在高温、高压、低氧逸度的条件下易形成络合离子$Au(HS)^{2-}$进行迁移[29,30]。As离子又可替代S离子与$Au(HS)^{2-}$形成$Au(HAs)^-$，当温度降低，As与S类质同象的程度不断提高，使络合物失去稳定性，从而导致Au的富集沉淀[30,31]。砷黄铁矿表面对Au有较强的吸附能力，成矿期黄铁矿与热液流体中Au的含量往往随As含量的增加而增大[29]。由图7c可知，西渠河桥铜金矿床两种类型黄铁矿的As与Au存在明显的正相关性，结合PyII中As以类质同象的方式替代S的程度明显高于PyI（图6a, c），本文认为该矿床成矿期黄铁矿中，Au的迁移、富集和沉淀与As密切相关，含砷黄铁矿对Au的吸附作用和As类质同象程度高导致络合物失去稳定性可能是Au富集沉淀的主要因素。

5.1.2 微量元素赋存形式

Co、Ni作为普遍存在的亲铜元素，其离子半径（Co^{2+}为0.65×10^{-10}、Ni^{2+}为0.69×10^{-10}）与Fe离子半径（Fe^{2+}为0.78×10^{-10}）相近，易以类质同象的形式替换黄铁矿中的铁进入其晶格中[26,31]。西渠河桥铜金矿床PyI和PyII中的Co、Ni元素剥蚀曲线整体呈现与Fe、S信号相似的平滑曲线，且Co-Ni相关性二元图解中二者也存在较强的正相关性（图7a），推断Co、Ni在西渠河桥铜金矿床中可能以类质同象形式赋存。As元素剥蚀曲线在两种类型黄铁矿中均为相对平缓的直线，无明显峰值，表明As在PyI和PyII中分布均匀，主要以类质同象的方式替代S而赋存于黄铁矿晶格当中（图6a, c）。

通常，Cu、Pb、Bi、Sb 等元素常以微粒或纳米微粒的形式赋存于黄铁矿中[32]。Cu、Pb、Bi、



a, b. PyI不同元素剥蚀曲线（样号：XQH01）； c, d. PyII不同元素剥蚀曲线（样号：XQH11）。

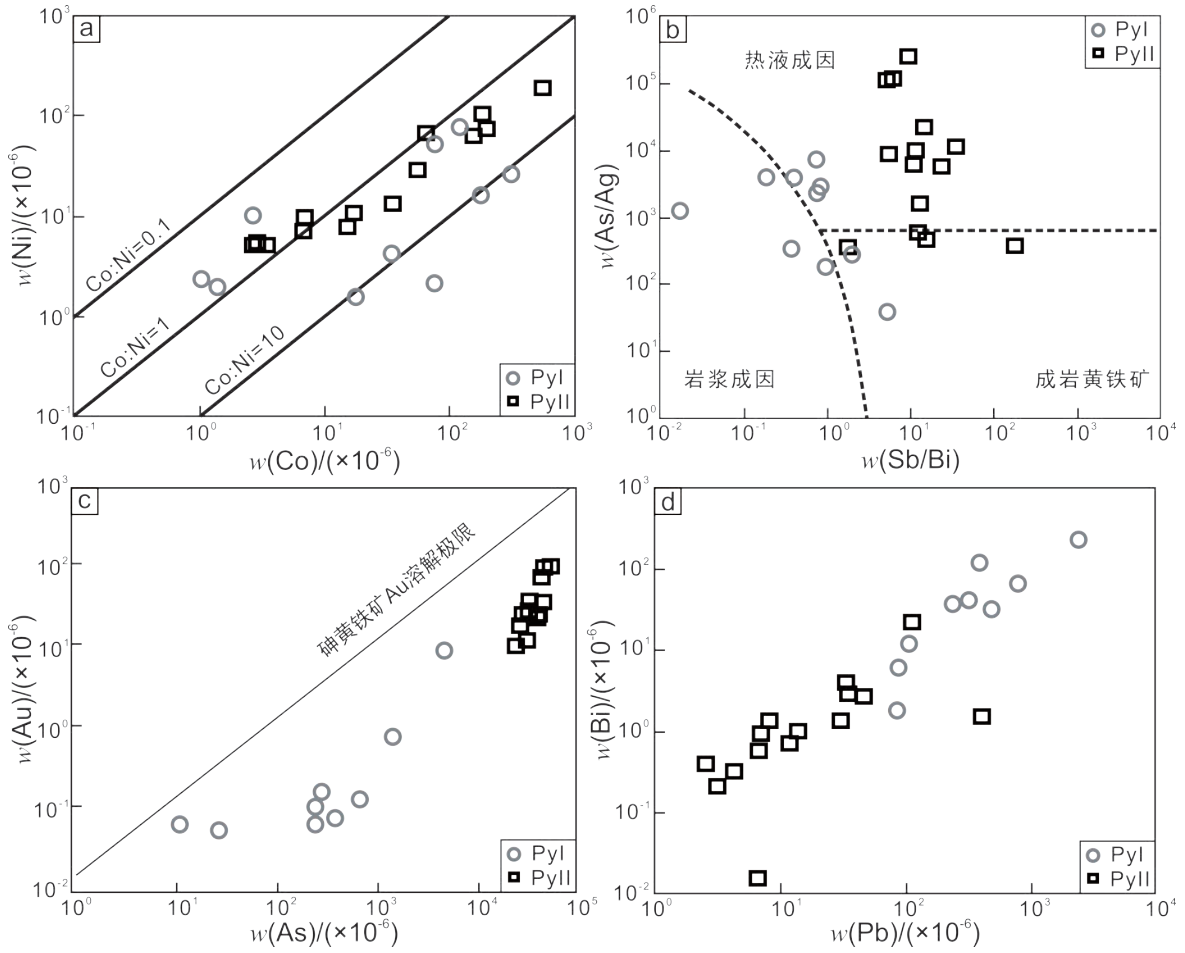
图6　西渠河桥铜金矿床黄铁矿微量元素LA-ICP-MS剥蚀曲线

Fig. 6. Representative time-resolved depth profiles by LA-ICP-MS for pyrites in the Xiquheqiao copper-gold deposit

Sb在PyI中的剥蚀曲线较PyII平缓（图6b），但两种类型黄铁矿都出现大小不一的“尖峰”，表明Cu、Pb、Bi、Sb元素可能以纳、微米级颗粒矿物的形式分布在PyI和PyII颗粒或裂隙中。

5.2 黄铁矿成因类型

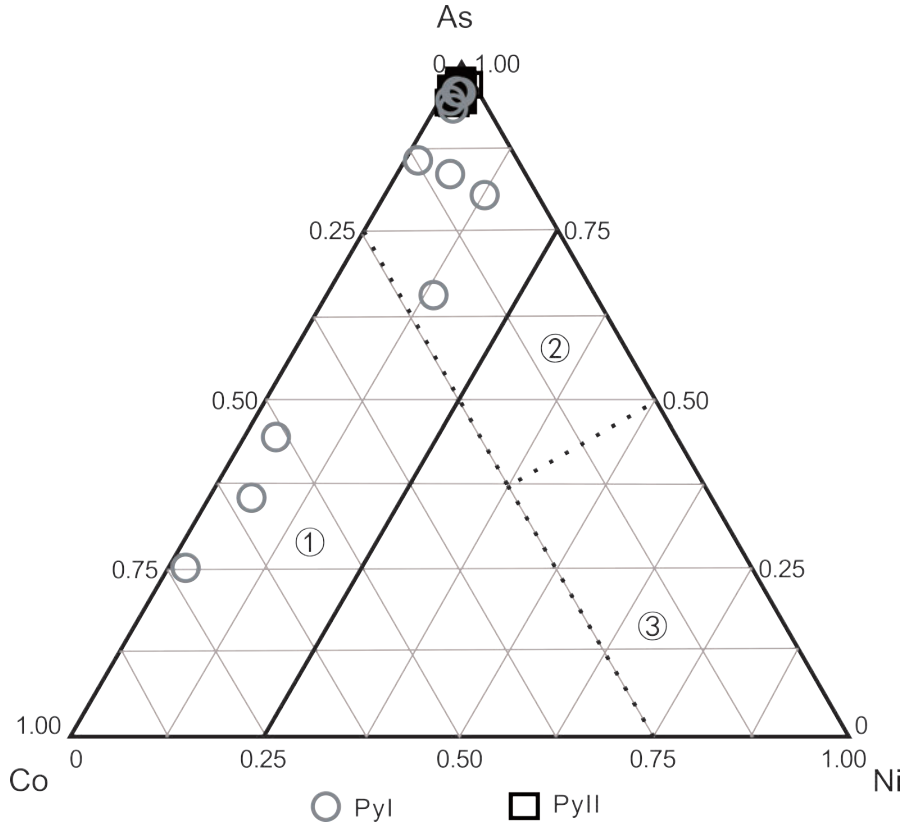
不同成矿环境中黄铁矿Co、Ni含量和Co/Ni值差别明显，常作为判定黄铁矿成因类型的重要标志[33]。岩浆热液型黄铁矿Co/Ni值普遍高于沉积环境形成的黄铁矿[33]。沉积-成岩黄铁矿一般具有低的Co、Ni含量和Co/Ni值（<1）；热液成因黄铁矿的Co、Ni含量和Co/Ni值变化较大，Co/Ni值为1～5；而火山成因型黄铁矿具有高Co、低Ni和高Co/Ni值的特征，Co/Ni值>5，通常>10[33]。西渠河桥铜金矿床PyI和PyII的Co/Ni值分别为0.51×10^{-6}～2.9151×10^{-6}（均值为1.67×10^{-6}）、0.26×10^{-6}～34.90×10^{-6}（均值为9.74×10^{-6}）。然而，对于热液成因黄铁矿，有时并不能仅用Co/Ni值来确定其成因类型[34]。黄铁矿中Co、Ni、As含量及其成因类型和地质作用密切相关，不同成因类型黄铁矿Co、Ni、As的质量百分比有明显区别[35,36]。西渠河桥矿床PyI和PyII型黄铁矿的Co-Ni-As投图均落在火山、岩浆热液型区域内（图8）。在As/Ag-Sb/Bi成因图解中，PyI在岩浆成因、热液成因区域均有分布、PyII投影于热液成因区域内，结合Co-Ni-As质量百分比和Co-Ni值，本文认为PyI为岩浆成因，PyII为热液成因（图7b）。



a. Co/Ni值分布图（底图据梁建锋等[37]）；b. Sb/Bi-As/Ag二元判别图（底图据张红雨等[38]）；c. As/Au值分布图（底图据Reich等[27]）；d. Pb/Bi值分布图。

图7 西渠河桥铜金矿床黄铁矿微量元素二元图解

Fig. 7. Binary plots of trace elements of pyrites in the Xiquheqiao copper-gold deposit



①–火山、岩浆热液型金矿的集中区（实线区域）；②–卡林型金矿的集中区（虚线区域）；③–变质热的液型金矿集中区（虚线区域）；底图据严育通等[35]。

图8　西渠河桥铜金矿床黄铁矿Co-Ni-As图解

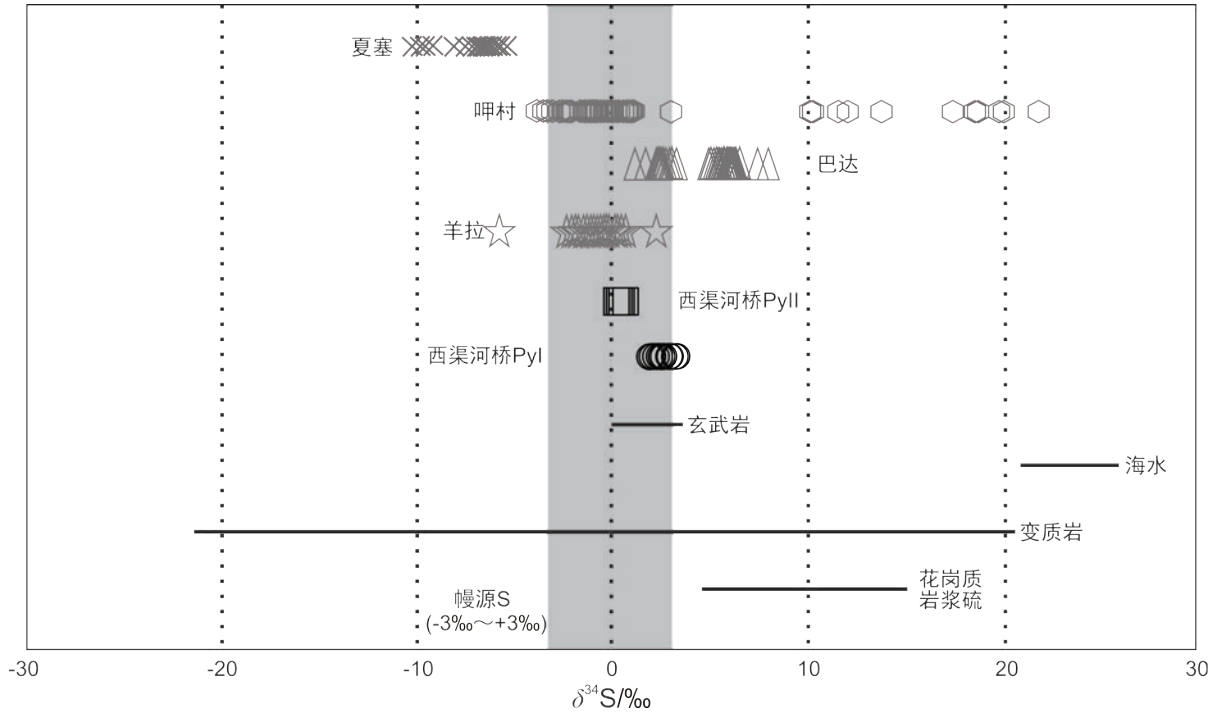
Fig. 8. The Co-Ni-As diagram of pyrites in the Xiquheqiao copper-gold deposit

5.3 S源

自然界中的硫源主要有三种，1）岩浆硫：地幔、地壳物质部分熔融产生的酸性岩浆熔体，$\delta^{34}S$值范围–3‰～+3‰，常具“塔式”分布特征，酸性岩浆作用后期热液流体的$\delta^{34}S$值则介于–3‰～+7‰；2）沉积硫：为生物成因生成的负值$\delta^{34}S$；3）现代海水硫：$\delta^{34}S$值一般为正值，约为+20‰[39]。热液成因的硫化物和硫酸盐$\delta^{34}S$值，要考虑在热液成矿过程中固液相之间存在同位素分馏效应，所以一般不能直接等于热液的总$\delta^{34}S$值[40]。当存在硫酸盐矿物时，^{34}S倾向于进入硫酸盐矿物富集，此时$\delta^{34}S_{硫酸盐矿物}\approx\delta^{34}S_{\sum S}$；而在矿物组合简单且缺少硫酸盐矿物的情况下，可以用硫化物的$\delta^{34}S$值来代表热液的总硫同位素组成[41]。西渠河桥铜金矿床的野外地质调查及镜下鉴定未发现硫酸盐矿物，其硫化物组成单一，以黄铁矿为主，表明成矿流体的S主要以S^{2-}的形式存在。因此，西渠河桥铜金矿床两种类型黄铁矿的$\delta^{34}S$值可以代表热液流体的总硫同位素组成。

西渠河桥附近的呷村银多金属矿床$\delta^{34}S$值介于–5.70‰～+22.51‰（含重晶石），S多来源于深部岩浆，部分来自海水硫酸盐[17,18]；夏塞银铅锌矿床$\delta^{34}S$值介于–10.80‰～–4.90‰，S主要来源于酸性岩体[19,20]；羊拉铜矿床$\delta^{34}S$值介于–6.10‰～+2.46‰，硫主要来源于花岗闪长岩[9,21-24]；巴达铜金矿床$\delta^{34}S$值介于+1.43‰～+6.61‰，S的来源较为单一，主要为岩浆来源[13]（图9）。西渠河桥铜金矿床成矿期两种类型黄铁矿$\delta^{34}S$值较为集中，PyII的$\delta^{34}S$值（+0.64‰～+1.02‰）略低于PyI的$\delta^{34}S$值（+2.17‰～+3.79‰）。与上述典型矿床及地质储库端元进行比对，西渠河桥铜金矿床硫同位素组成与玄武岩、变质岩、羊拉铜矿床、巴达铜金矿床、呷村银多金属矿床具有部分相似或重叠区域，表

明西渠河桥铜金矿床的硫可能与上述各地质端元或矿床具有部分相似或趋于一致的源区；而与现代海水、花岗质岩浆、夏塞银铅锌矿床存在明显的分布区别，表明西渠河桥铜金矿床的硫源与夏塞矿床存在差异，并非来源于这几类地质端元。PyI和PyII大部分样品落于幔源S的范围内（图9），二者硫同位素组成较为相似，具“塔式”分布特点（图5），峰值位于+1‰～+3‰之间，为岩浆硫特征，表明西渠河桥铜金矿床的S主要来自于岩浆岩（花岗闪长岩）。



数据来源：呷村矿床据朱维光等；党院等[17,18]，夏塞矿床据应汉龙等；陈冲[19,20]，羊拉矿床据王新富；战明国等；朱俊；赵江南；杨镇等[10,21-24]，巴达矿床据杨富成[13]，玄武岩等据蔡光耀等[42]。

图9 西渠河桥铜金矿床及周邻典型矿床S同位素组成

Fig. 9. The S isotopic compositions of the Xiquheqiao copper-gold deposit and typical deposits in the adjacent

6 结论

1）西渠河桥铜金矿床成矿期黄铁矿可分为两种类型，PyI为自形-半自形黄铁矿，以立方体晶形为主，粒径粗大，富集Cu、Pb、Bi、Sb等元素；PyII为中-细粒他形晶黄铁矿，粒径0.02～1 mm，富集Au、As、Ag等元素。

2）Au主要以晶格金的形式赋存于PyII中，As在Au的迁移、富集、沉淀中起到了重要作用。Co、Ni、As元素均以类质同象形式存在于PyI和PyII中，Cu、Pb、Bi、Sb在PyI和PyII中以纳、微米级颗粒矿物的形式分布。

3）PyI为岩浆成因，PyII为热液成因。硫同位素显示硫来源于岩浆。

参考文献：

[1] 王芳, 罗安华, 朱辉, 等. 西藏芒康西渠河桥多金属矿区物探HMT勘查应用效果分析[J]. 世界有色金属, 2017(6): 163+167.

[2] 陈明勇, 舒华伟, 孙玉海, 等. 西藏芒康西渠河桥铜金多金属矿区化探异常特征分析[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2021, 37(1): 14–19.

[3] 云南省地质矿产局第三地质大队. 1:20万区域地质调查报告(地质部分)[R]. 西藏自治区地质矿产局, 1991.

[4] 周伶俐, 曾庆栋, 孙国涛, 等. LA-ICPMS原位微区面扫描分析技术及其矿床学应用实例[J]. 岩石学报, 2019, 35(7): 1964–1978.

[5] 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 安徽铜陵新桥Cu-Au-S矿床黄铁矿微量元素LA-ICP-MS原位测定及其对矿床成因的制约[J]. 地学前缘, 2010, 17(2):

306–319.
[6] Winderbaum L, Ciobanu C L, Cook N J, et al. Multivariate analysis of an LA-ICP-MS trace element dataset for pyrite[J]. Mathematical Geosciences, 2012, 44(7): 823–842.
[7] 孙志远, 邓小华, Franco PIRAJNO. 红海VMS矿床黄铁矿微量元素和同位素微区原位分析及其成因和勘查意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2023, 53(4): 723–750.
[8] Öhlander B, Müller B, Axelsson M, et al. An attempt to use LA-ICP-SMS to quantify enrichment of trace elements on pyrite surfaces in oxidizing mine tailings[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 92(1): 1–12.
[9] 李波, 王新富, 岳言, 等. 滇西北羊拉铜矿床构造体系及其控岩控矿作用[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2596–2611.
[10] 王新富. 云南羊拉铜矿床花岗斑岩成岩成矿作用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
[11] 李文昌, 潘桂棠, 侯增谦, 等. 西南“三江” 多岛弧盆-碰撞造山成矿理论与勘查技术[M]. 北京: 地质出版社, 2010.
[12] 邓军, 侯增谦, 莫宣学, 等. 三江特提斯复合造山与成矿作用[J]. 矿床地质, 2010, 29(1): 37–42.
[13] 杨富成. 藏东巴达铜金矿床成矿流体特征及成矿物质来源示踪[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
[14] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. In *situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. Chemical Geology, 2008, 257(1/2): 34–43.
[15] Paton C, Hellstrom J, Paul B, et al. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(12): 2508–2518.
[16] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust[J]. Reviews of Geophysics, 1995, 33(2): 241–265.
[17] 朱维光, 李朝阳, 邓海琳. 四川西部呷村银多金属矿床硫铅同位素地球化学[J]. 矿物学报, 2001, 21(2): 219–224.
[18] 党院, 陈懋弘, 毛景文, 等. 四川省白玉县呷村-有热矿区成矿流体地球化学[J]. 岩石学报, 2014, 30(1): 221–236.
[19] 应汉龙, 王登红, 付小方. 四川巴塘夏塞花岗岩和银多金属矿床年龄及硫、铅同位素组成[J]. 矿床地质, 2006, 25(2): 135–146.
[20] 陈冲. 四川省巴塘县夏塞银铅锌矿床成因及断裂控矿规律[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
[21] 战明国, 路远发, 甘金木, 等. 滇西德钦羊拉铜矿[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1999.
[22] 朱俊. 云南省德钦县羊拉铜矿地质地球化学特征与成因研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
[23] 赵江南. 滇西羊拉铜矿矿体地质地球化学特征及深部找矿预测[D]. 武汉: 中国地质大学, 2012.
[24] 杨镇, 杨立强, 刘江涛, 等. 云南羊拉铜矿床磁黄铁矿标型矿物学特征及成矿意义[J]. 岩石学报, 2014, 30(9): 2669–2680.
[25] Cook N, Chryssoulis S. Concentrations of invisible gold in the common sulfides[J]. Can Mineral. 1990, 28, 1–16.
[26] 刘英俊. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
[27] 宫晗凝. 金矿床中黄铁矿的成因与找矿标志[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
[28] 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.
[29] 陈威鸿, 刘玉平, 杨昌毕, 等. 滇东南茶花寨金矿床载金黄铁矿LA-ICPMS原位微量元素组成与地质意义[J]. 矿物学报, 2024, 44(1): 122–132.
[30] 巩鑫, 魏小勇, 赵元艺, 等. 上黑龙江盆地虎拉林金矿床黄铁矿LA-ICP-MS原位测试及其对矿床成因的制约[J]. 大地构造与成矿学, 2021, 45(4): 745–760.
[31] 赵晓燕, 杨竹森, 张雄, 等. 邦布造山型金矿床黄铁矿原位微量元素特征及其成矿意义[J]. 地球科学, 2019, 44(6): 2052–2062.
[32] Belousov I, Large R R, Meffre S, et al. Pyrite compositions from VHMS and Orogenic Au deposits in the yilgarn craton, western Australia: Implications for gold and copper exploration[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 79: 474–499.
[33] Bajwah Z U, Seccombe P K, Offler R. Trace element distribution, Co: Ni ratios and genesis of the big cadia iron-copper deposit, new south Wales, Australia[J]. Mineralium Deposita, 1987, 22(4): 292–300.
[34] 宋学信, 张景凯. 中国各种成因黄铁矿的微量元素特征[C]//矿床地质研究所.中国地质科学院矿床地质研究所文集(18).地质出版社(Geological Publishing House), 1986:175–184.
[35] 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 等. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. 地学前缘, 2012, 19(4): 214–226.
[36] 毛先成, 潘敏, 刘占坤, 等. 西天山阿希金矿床黄铁矿微量元素LA-ICP-MS原位测试及其指示意义[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(5): 1148–1159.
[37] 梁建锋, 徐晓春, 肖秋香, 等. 安徽铜陵冬瓜山铜金矿床黄铁矿微量元素原位LA-ICP MS分析及其成矿意义[J]. 矿物学报, 2011, 31(S1): 1011–1012.
[38] 张红雨, 赵青青, 赵刚, 等. 黄铁矿微量元素LA-ICP-MS原位微区分析方法及其在金矿床研究中的应用[J]. 矿床地质, 2022, 41(6): 1182–1199.
[39] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Economic Geology, 1972, 67(5): 551–578.
[40] Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes HL(ed.). Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits[J]. New York: John Wiley & Sons, 1979, 509–567.
[41] 杜泽忠, 于晓飞, 孙海瑞, 等. 甘肃花牛山铅锌银矿床成因: 来自原位S、Pb同位素及微量元素的约束[J]. 岩石学报, 2021, 37(6): 1813–1829.
[42] 蔡光耀, 安芳, 袁轶, 等. 陕西八卦庙金矿床NE向黄铁矿-石英成矿期成矿物质来源和成矿机制探讨: 原位硫同位素证据[J]. 地质学报, 2021, 95(5): 1561–1572.