

河南省罗山县金城金矿黄铁矿标型特征及其意义

柯昌辉^{1,2}, 吕新彪¹, 王玉奇¹, 刘洪¹, 刘阁¹

(1. 中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要:通过对河南罗山县金城金矿 II 号矿体黄铁矿产出特征、金在黄铁矿中的赋存状态、化学成分、热电性等一系列标型特征的研究,认为本区含金黄铁矿主要为热液成因。黄铁矿中硫同位素具有变化范围窄(2.75‰~5.5‰),极差值小(2.75‰),平均值为 4.195‰ 的特点,表明硫主要来源于深源岩浆。热电性测试显示,黄铁矿的热电系数(α)变化范围较大(-281.0~466.0 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$),平均为 -148.9~268.2 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。热电场导电类型 N 型、P-N 型、N-P 型及 P 型均有,总体上具有 N-P 混合型特征。同一世代黄铁矿热电性在空间上具有正向垂直分带的规律,表明本矿区的黄铁矿成分复杂,具有受多期次热液叠加的特征。黄铁矿热电性数据统计直方图明显出现两个峰值,表明本矿床至少具有两次金成矿作用阶段。通过经验公式计算预测该矿体的剥蚀深度为矿体中部位置,深部尚有较大的找矿潜力。这一研究反映了黄铁矿的标型特征对进一步扩大矿床规模和找矿具有重要的指示意义。

关键词:金城金矿,黄铁矿,微量元素,热电性

中图分类号: P578.2⁺92

文献标识码: A

文章编号: 1100-6524(2012)02-0225-10

Typomorphic features and exploration significance of pyrite from the Jincheng gold deposit in Luoshan, Henan Province

KE Chang-hui^{1,2}, LÜ Xin-biao¹, WANG Yu-qi¹, LIU Hong¹ and LIU Ge¹

(1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Pyrite is the major gold-bearing mineral in the Jincheng gold deposit. According to the comprehensive identification under microscope, the formation characteristics and mineralogical characteristics, the pyrite from the No. II ore body can be divided into three generations. Gold mainly occurs in the first and second generation of pyrite. Chemical composition, thermal nature and mode of occurrence of gold in pyrite from the No. II ore body show that pyrite was derived from magmatic hydrothermal source. Sulfur isotopes of pyrite have a narrow variation range (2.75‰~5.5‰) with an average of 4.195‰, suggesting that sulfur came mainly from the magmatic source. Thermal test of pyrite shows that thermal coefficient (α) has a large variation (-281.0~466.0 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) with an average of -148.9~268.2 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, and thermal conductivity type has mixed characteristics of N-type, P-N type, N-P type and P-type. The thermal characteristics of pyrite of the same generation has a positive vertical zoning trend in space, indicating that the composition of pyrite in this ore deposit is complex, suggesting the features of the superposition of multi-stage hydrothermal solutions. Thermal characteristics of pyrite show clearly two peaks in the histogram, indicating that there are at least two gold mineralization stages. The study of the erosion depth of the ore bodies in central location suggests that there still exists good

收稿日期: 2011-04-15; 修订日期: 2011-10-24

基金项目: 北京鑫达金银开发中心项目“河南罗山鑫恒金矿找矿综合研究与成矿预测”; 地质调查综合研究项目(1212010811033)

作者简介: 柯昌辉(1987-), 男, 汉族, 硕士生, 专业方向为矿物学、岩石学、矿床学, E-mail: kechanghui001@163.com, 495045291@qq.com

prospect for concealed gold ore bodies. Typomorphic features of the pyrite can provide an important indication for further expanding gold reserves and search for ore deposits of the same type.

Key words: Jincheng gold deposit; pyrite; trace elements; pyroelectricity

矿物标型的研究在找矿工作中已经得到了广泛的应用,经实践证明是一种行之有效的方法。黄铁矿作为金矿床中最主要的载金矿物,在其自身的演化过程中,随着环境的变化(温度、压力、溶液性质、pH、Eh、氧逸度、硫逸度等),其化学成分、晶体结构、形态及物理性质也产生相应的变化。对这些变化规律的研究可以揭示大量的成矿地质作用信息,为深入认识矿床成因提供科学依据。

罗山县金城金矿是近几年发现的新矿床,对该矿床正规的地质勘查工作始于 2007 年。河南建材地质队通过开展系统的地质调查及化探验证,于 2007 年 9 月提交了《陕西展鑫矿业投资咨询有限公司山店萤石矿预查报告》^①。2007 年年底,鑫恒矿业有限责任公司用斜井及平巷探矿,否定了萤石矿的利用价值并发现含金地质体。2008 年 7 月辽宁省有色地质局勘查总院开展地质勘查工作,对区内的 2 条金矿体和 1 条金矿化带进行了控制,计算资源储量,总结金矿成矿规律及控矿地质因素,提交了《河南省罗山县鑫恒矿业有限责任公司山店萤石矿金矿生产补充勘查报告》^②。矿区地表有待工程验证的多个异常和矿区深部具有较好的找矿远景,并且矿区的成矿条件极其有利,显示该矿区的成矿潜力和远景较好。在该矿区黄铁矿是金的主要载体矿物,本文欲通过对罗山县金城金矿床中的黄铁矿的产出特征、金在黄铁矿中的赋存状态、化学成分、热电性质等一系列标型特征的研究,为探讨黄铁矿的成因及其在成矿阶段划分中的意义提供直接的证据,为金城金矿的勘探开发及深部与外围的预测找矿提供新的信息。

1 地质概况

罗山县金城金矿位于秦岭造山带北秦岭褶皱带、西峡-南湾地向斜褶皱束东部,秦岭-大别高压变质带的北侧。区域上出露的地层主要为太古界桐柏-大别变质杂岩(Ar_3 - Pt_1),中元古界苏家河群(Pt_2sj)

的浒湾组(Pt_2h)、定远组(Pt_2d),中元古界信阳群(Pt_2xy)的龟山组(Pt_2g)、南湾组(Pt_2n)、商城群歪庙组(Pt_2w),晚元古界红安岩群(Pt_3h),震旦-寒武纪肖家庙组($Z-Ox$),石炭系(C),白垩纪火山岩(K)及中生代地层($K-E$)。矿区内出露的地层主要为上元古界苏家河群(Pt_2sj)、浒湾组(Pt_2h)下段。区内构造由于受桐柏-商城构造带的影响,主要表现为近 EW 向和 NW 向的断裂褶皱构造控制了区内各类岩脉及苏家河群地层的形态、产状、分布和区内众多金属矿的空间分布。区内岩浆岩较为发育,主要为加里东期基性超基性侵入岩及燕山期中酸性侵入岩,在矿区深部还隐伏有变质侵入岩体($PtDog$) 1:5 万宣化店地质图南半幅,1994)^③。矿区外围岩体较发育,出露面积较大,矿区西北部有鸡公山花岗岩体,东南部有新县花岗岩体(图 1)。

矿区内发现金矿体 2 条(图 2),即 I 号和 II 号矿体,其中 I 号金矿体呈似层状产出,控制长 130 m,倾斜延深 180 m,垂厚 0.62~9.63 m,走向 $280^\circ \sim 290^\circ$,倾向 NE,倾角 $30^\circ \sim 50^\circ$ 。赋矿岩石为云母斜长片麻岩。金品位一般 $(1.09 \sim 7.65) \times 10^{-6}$,最高 22.80×10^{-6} ,平均品位 3.89×10^{-6} ,分布不均匀。II 号金矿体为最大的矿体,呈似层状、串囊状产出,控制长为 230 m,倾斜延深 200 m,垂直厚度 1.56~29.34 m,厚度变化大,膨缩现象明显。矿化原岩为斜长角闪岩、斜长角闪云母片岩、二云母片岩、薄层不纯质大理岩层间或含石榴石二云斜长片麻岩等互层带,金品位 $(1.04 \sim 21.46) \times 10^{-6}$,最高 25.56×10^{-6} ,平均 6.24×10^{-6} 。金品位具有矿体厚度愈大、品位愈高、相对愈均匀的特点。

矿石类型主要为硫化物型金矿石。I 号金矿体矿石类型为强硅化次生石英岩和蚀变大理岩,品位不高但沿走向上和厚度方向上变异系数很小,II 号金矿体矿石类型主要为蚀变斜长角闪岩和蚀变二云母片岩,沿走向品位变化较大。

矿石中的矿石矿物主要为黄铁矿、毒砂、自然金

① 河南建材地质队. 2007. 陕西展鑫矿业投资咨询有限公司山店萤石矿预查报告.

② 辽宁省有色地质局勘查总院. 2008. 河南省罗山县鑫恒矿业有限责任公司山店萤石矿金矿生产补充勘查报告.

③ 河南省地质矿产厅第三地质调查队. 1994. 宣化店镇 1:5 万地质图及说明书.

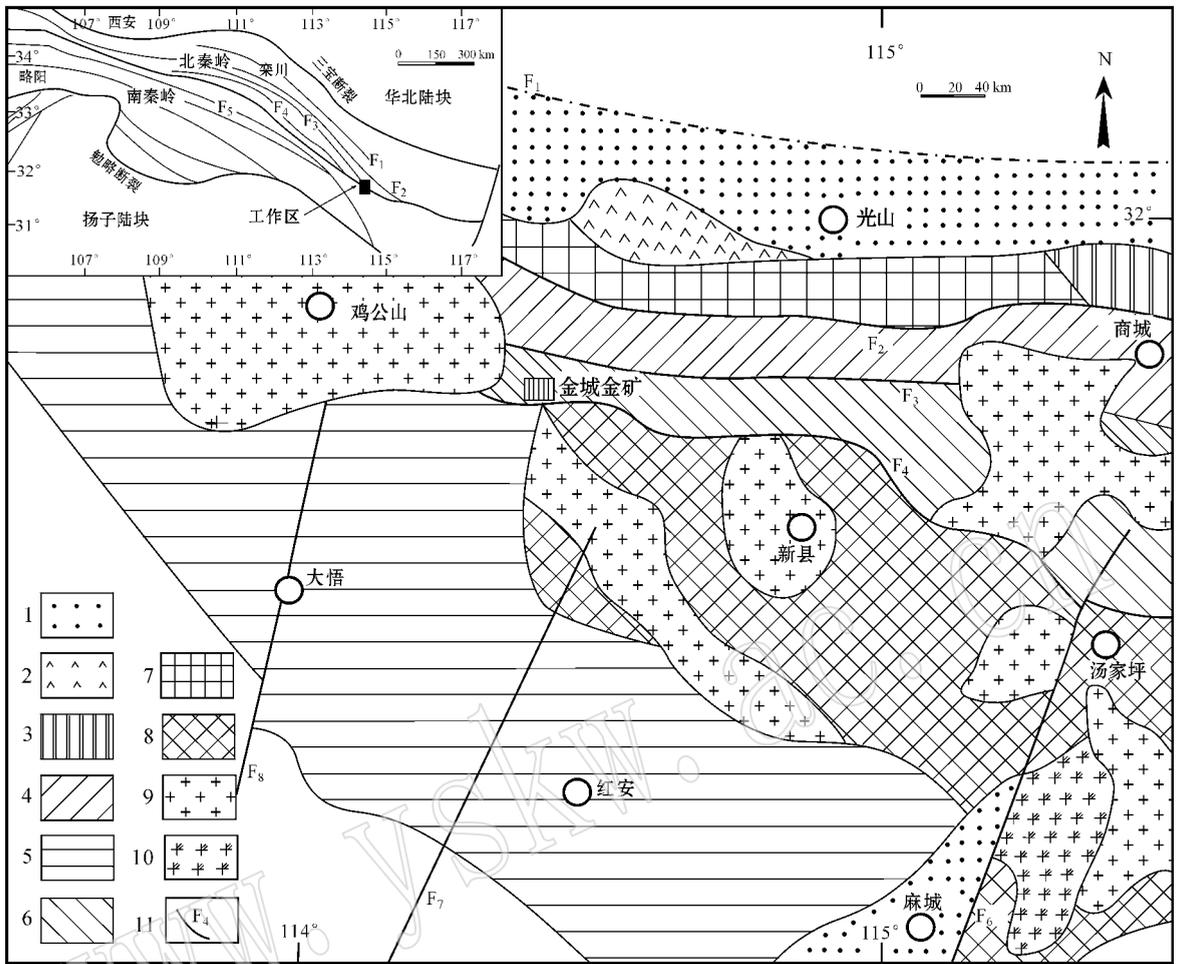


图 1 金城金矿区地质图 [底图据杨泽强(2007)、Zhang(1996)修绘]

Fig. 1 Geological sketch map of the Jincheng gold deposit (modified after Yang Zeqiang, 2007 and Zhang, 1996)

- 1—中生代地层；2—白垩纪火山岩；3—石炭系；4—肖家庙岩组；5—晚元古界红安岩群；6—中元古界秦岭南群、信阳群；7—中元古界桐柏—大别变质杂岩；8—燕山期花岗岩；9—晋宁期花岗岩；10—中元古界苏家河群、信阳群；11—断裂带及编号
- 1—Mesozoic-Cenozoic strata；2—Cretaceous volcanic rock；3—Carboniferous；4—Xiaojiamiao Rock Formation；5—Neoproterozoic Hong'an Rock Group；6—Mesoproterozoic Sujiahe Group, Xinyang Group；7—Mesoproterozoic Qinling Group；8—Tongbai-Dabie metamorphic complex；9—Yanshanian granite；10—granite of Jinning Stage；11—faulted zone and its serial number

相对较少。自然金、黄铁矿、毒砂等主要呈细脉状沿方解石、石英脉裂隙充填。他形细粒黄铁矿呈浸染状分布于斜长角闪岩、斜长角闪片岩中。脉石矿物有方解石、石英、普通角闪石、白云母、黑云母绿泥石、金红石、绿帘石等非金属矿物，还有少量的黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和赤铁矿等金属矿物。

2 黄铁矿世代划分

作为本金矿的贯通性矿物，黄铁矿是金属矿物中占绝对优势的硫化物，也是最主要的载金矿物。根据黄铁矿的产出特征和矿物学特征，结合对 II 号

金矿体中黄铁矿显微镜下的综合鉴定，可将其划分为 3 个世代，具体特征如下：

2.1 第 1 世代黄铁矿

在手标本中主要呈粗脉状产出于蚀变大理岩中，自形程度较高，多为自形-半自形，以立方体晶形为主。显微镜下观察呈粗大颗粒及脉状产出，粒度多在 0.3~0.7 mm，受后期构造挤压作用的影响明显，颗粒被压碎，局部黄铁矿脉被拉断（图 3a），通常与方铅矿和闪锌矿共生，为主成矿期的产物，金主要以裂隙金、超显微包裹金赋存于黄铁矿中，与金成矿关系密切。

2.2 第 2 世代黄铁矿

在手标本中主要呈稠密浸染状产出于蚀变斜长角闪岩及二云母片岩中,自形程度较低,多为他形,晶形多为五角十二面体或立方体与五角十二面体的聚形。显微镜下观察,主要呈稠密浸染状产出,粒度多在 0.05 mm 左右,受后期构造作用影响,具有定向性排列(图 3b),通常与毒砂、黄铜矿等共生,亦为

主成矿期的产物,含金量较高,金主要以超显微金赋存于黄铁矿中。

2.3 第 3 世代黄铁矿

在手标本中主要呈稀疏浸染状产出于二云母片岩中,自形程度较高,多为自形-半自形,以立方体晶形为主。显微镜下观察主要呈稀疏浸染状产出,表面较为光滑(图 3c),粒度多在 0.1 mm 左右,局部可见

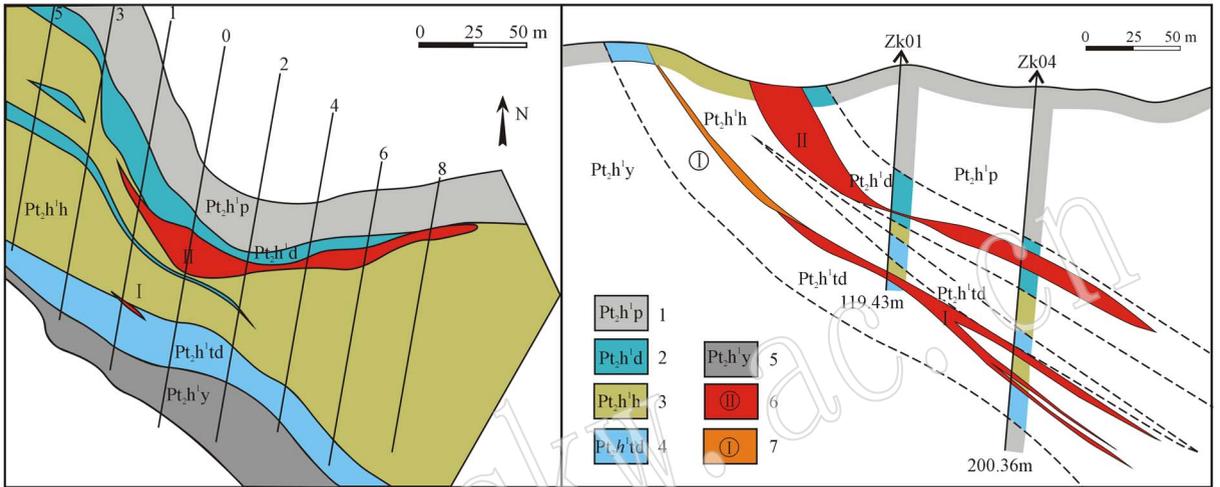


图 2 罗山金城金矿 100 m 中段平面图及 0 线地质剖面图(根据辽宁省有色地质局勘查总队^①改编)

Fig. 2 Plan at 100 m level and geological cross section along No. 0 exploration line of the Luoshan Jincheng gold deposit (modified after the plan drawn by General Party of Geological Exploration, Liaoning Geological Prospecting Bureau for Nonferrous Resources^①)

1—二云斜长片麻岩、黑云角闪片麻岩夹薄层大理岩; 2—白云石大理岩; 3—斜长角闪岩、薄层大理岩、石榴黑云母片麻岩互层带;

4—条带大理岩; 5—黑云片麻岩、石榴黑云片麻岩、变粒岩; 6—矿体及编号; 7—矿化体及编号

1—two-mica-plagioclase gneiss, biotite-hornblende gneiss intercalated with thin-bedded marble; 2—dolomite marble; 3—plagioclase amphibolite, thin marble interbedded with garnet-biotite gneiss; 4—banded marble; 5—biotite gneiss, garnet-biotite gneiss, granulites;

6—ore body and its serial number; 7—mineralized body and its serial number

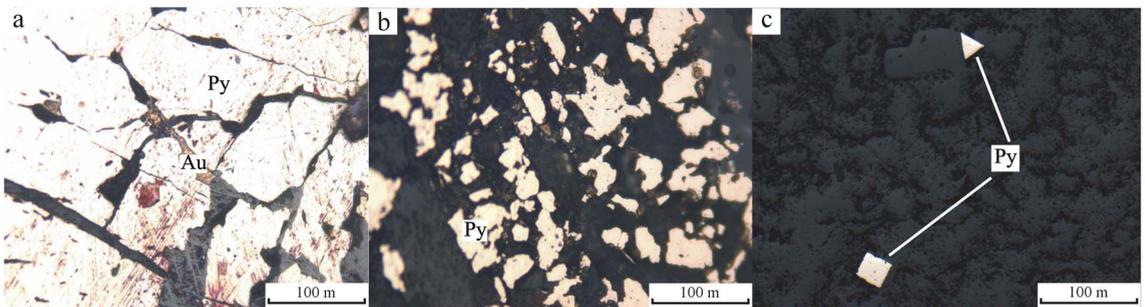


图 3 罗山金城金矿 3 个世代的黄铁矿特征

Fig. 3 Photographs showing three generations of pyrite from the Luoshan Jincheng gold deposit

a—第 1 世代黄铁矿; b—第 2 世代黄铁矿; c—第 3 世代黄铁矿; Py—黄铁矿; Au—自然金

a—the first generation pyrite; b—the second generation pyrite; c—the third generation pyrite; Py—pyrite; Au—native gold

① 辽宁省有色地质局勘查总队. 2008. 河南省罗山县鑫恒矿业有限责任公司山店萤石矿生产补充勘查报告.

其穿插第 1 世代的黄铁矿破碎颗粒,经 LA-ICP-MS 测定,含金量比较低。

3 黄铁矿化学成分标型特征与成因

黄铁矿的化学组成,特别是部分微量元素的含量和分布是其重要的标型特征,可以在一定程度上反映黄铁矿形成的物理化学条件和地球化学背景,是进一步讨论矿物成因和矿床成因的重要参数之一(王奎仁等,1988)。

3.1 样品采集及处理

在金城金矿床 0 线穿脉、北 2 线穿脉、8 线穿脉、ZK0-1 钻孔共采集 20 余块含浸染状细粒黄铁矿的金矿石及围岩。选取含有 3 个不同世代的黄铁矿样

品制作成探针片,在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室激光剥蚀等离子质谱仪下进行 LA-ICP-MS 微区化学分析,激光光斑束直径约 50 μm 。等离子质谱仪工作状态、仪器的检出限和测定限及测试方法均见参考文献(高剑峰等,2003)。

3.2 分析结果及讨论

黄铁矿中微量元素种类较多,以富含 Au、Ag、As、Sb 为特征,另含有 Cu、Pb、Zn、Co、Ni 等微量元素。矿化阶段一般是微量元素,特别是与 Au 相关的元素沉淀的最佳时期(陈光远等,1990)。因此,研究成矿阶段中黄铁矿的微量元素标型特征可以为矿床成矿阶段的划分提供直接的证据。金城金矿黄铁矿的微量元素含量及特征值列于表 1。本区黄铁矿的微量元素的含量特征分析如下。

表 1 罗山金城金矿含金黄铁矿微量元素含量及特征值

$w_B/10^{-6}$

Table 1 Trace element abundances and features of gold-bearing pyrite from the Luoshan Jincheng gold deposit

编号	Co	Ni	Cu	Zn	As	Au	Pb	Co/Ni	Pb/Zn	Cu/Zn	A 值
BLS-05-1-1	2 128.91	1 873.52	856.92	6.91	9 557.5	29.12	73.24	1.14	10.59	123.95	-104.43
BLS-05-1-2	160.69	148.75	527.83	50.91	21 884.6	57.56	246.58	1.08	4.84	10.37	282.95
BLS-05-1-3	41 736.6	29.45	11.77	1.66	183	1.44	8.28	1 417	4.99	7.1	-705.94
BLS-01-2-1	56.9	50.61	6.46	0.88	19 776.8	10.15	0.34	1.12	0.38	7.31	261.04
BLS-01-2-2	0.25	1.76	159.17	5 480	20.5	0.06	84.65	0.14	0.02	0.03	0.21
BLS-05-1-4	240.59	626.59	318.78	25.21	24 575.9	60.34	400.78	0.38	15.9	12.65	302.71
BLS-09-1-1	294.45	242.88	2.95	3.71	53.5	0.03	17.02	1.21	4.59	0.8	-10.57
BLS-09-1-2	193.18	264.92	0.95	0.41	47.03	0.01	7.44	0.73	18.22	2.32	-11.48
BLS-10-2-1	254.29	245.99	150.33	12.46	3 075.23	0.35	96.52	1.03	7.74	12.06	28.49
BLS-10-2-2	595.79	95.06	1.44	0.56	11.78	0.01	0.08	6.27	0.15	2.59	-13.11
BLS-14-2-1	116.21	99.77	99.28	5.13	1 250.87	0.59	41.53	1.16	8.09	19.33	11.38
BLS-14-2-2	12.68	28.42	116.03	2.39	219.03	0.45	7.84	0.45	3.27	48.47	1.76
BLS-17-2-1	4 155.16	1 447.76	0.23	0.56	144.51	0.001	0.01	2.87	0.01	0.41	116.76
BLS-17-2-2	3 959.88	1 264.57	1.53	0.31	149.41	0.004	0.02	3.13	0.08	4.92	-108.3
BLS-21-2-1	36.34	46.86	19.06	8.19	1 150.8	0.17	261.94	0.78	31.97	2.33	13.17
BLS-21-2-2	30.97	18.89	15	3.47	98.38	0.05	406.06	1.64	116.95	4.32	0.16
BLS-21-2-3	211.69	143.12	6.24	7.89	429.75	0.05	33.04	1.48	4.19	0.79	-2.63
BLS-21-2-4	129.9	58.85	5.86	7.3	24.26	0.01	51.55	2.21	7.06	0.8	-3.84
BLS-05-1-5	1 535.55	588.28	1 160.8	52.41	22 981.2	59.5	120.7	2.61	2.3	22.15	260.3
上地壳*	25	89	63	94	2.2	0.004	12	0.28	0.13	0.67	
富集系数	117.17	6.72	2.89	3.17	2 527.13	2 893.5	8.15	17.4	2.57	0.91	

* * 来自 Taylor 和 McLennan(1985); A/As 含量/As 原子-(Co 含量/Co 原子量+2 Ni 含量/Ni 原子量)。

(1) Au 含量

本矿区黄铁矿的微区化学分析表明,金在黄铁矿中含量极不均匀,含量低的与金的克拉克值接近,含量高的可以达到 60×10^{-6} , 19 个样品平均为 11.57×10^{-6} (表 1)。当黄铁矿中含金小于 0.1×10^{-6} 时,一般不显金矿化,含金为 $n \times 10^{-6}$ 时有金矿化,含金为 $n \times 10^{-5}$ 时可形成富矿(方耀奎等,

1992)。据此推测金城金矿床可以形成品位较高的富矿体。由于在第 1 世代黄铁矿(仅 BLS-01-2 中)发现自然金颗粒,金以裂隙金形式存在,而在第 2 世代黄铁矿中,黄铁矿含金量较高,均达到了 $n \times 10^{-5}$,但在高倍显微镜下未见有自然金颗粒,可以排除裂隙金形式。此外,在高倍显微镜下,同一黄铁矿颗粒中未见金矿物,对该黄铁矿的 3 个微区分析,发

现金的含量变化非常大,说明金在黄铁矿中分布极不均匀,可以排除黄铁矿晶格金类型,推测载金黄铁矿中的金主要为超显微包裹金。因此可见,该矿床的金至少有两个成矿阶段,首先形成黄铁矿裂隙充填金,后阶段为黄铁矿超显微包裹金。可以初步认为,本区金矿主要载金矿物为黄铁矿,金的赋存状态至少有两种:裂隙金和超显微包裹金,其中以黄铁矿中的超显微包裹金为主,裂隙金少见。

(2) As 含量

As 在黄铁矿中含量最高,一般黄铁矿中 As 含量可达 110×10^{-6} ,为其克拉克值的 50 倍,多数可达到 $(1\ 000 \sim 2\ 500) \times 10^{-6}$,同时黄铁矿中 Au 较多时,As 含量亦多(彭丽娜等,2009)。在本矿床中,BLS-05-1-2 号样中黄铁矿中含金为 57.56×10^{-6} ,其中 As 含量多达 $21\ 884.6 \times 10^{-6}$,为其克拉克值的 9 945 倍。通过本矿区 Au 含量与 As 含量的线性拟合(图 4)也可以看出,Au 与 As 存在正相关关系,而且在光片鉴定中也可以看到与黄铁矿共生的毒砂,同时在金城金矿区 1:10 000 土壤地球化学测量综合异常图上,As 异常与 Au 异常非常的吻合,因此黄铁矿中的 As 是本区找金最主要的指示性元素。

(3) Co 和 Ni 含量

黄铁矿中常有 Co、Ni 等元素呈类质同像混入,在内生和外生条件下生成的黄铁矿中 Co、Ni 的含量是不同的,根据黄铁矿的 Co、Ni 比值可以确定其成因(韩吟文等,2003)。

按克拉克值,地壳中的 Co/Ni 比值为 $25/89 = 0.28$,沉积成因的黄铁矿中 $Co/Ni < 1$;在热液成因黄铁矿中,由于 Co 比 Ni 有更强的亲硫性,其 Co/Ni

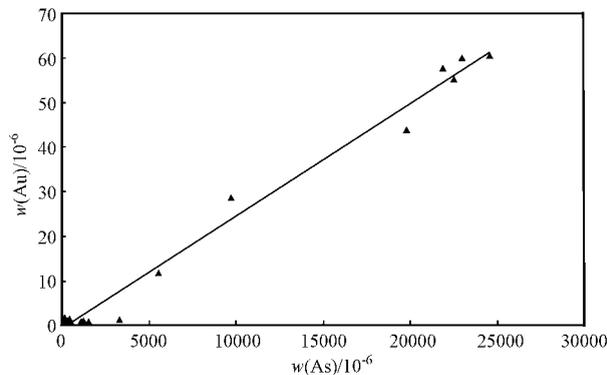


图 4 罗山金城金矿黄铁矿中的 Au 与 As 的相关关系图
Fig. 4 The correlation between Au and As in pyrite from the Luoshan Jincheng gold deposit

> 1 (韩吟文等,2003)。一般来说,黄铁矿中 Co/Ni 比值越大,矿床的形成温度越高(盛继福等,1999;周文雅,2001)。金城金矿床矿体中的黄铁矿 Co/Ni 比值平均为 1.65(除 BLS-05-1-3 样品外),说明成矿温度不高,矿床为中低温热液矿床。

本矿区中黄铁矿的 Co/Ni 比值,一般在 0.14 ~ 6.27 之间变化(表 1),多在 1.0 ~ 6.27 之间,将各世代黄铁矿的 Co/Ni 比值投影于 Co-Ni 图(图 5),可以看出绝大部分黄铁矿的 Co/Ni 大于 1.0,少部分接近 1.0。总体来讲,本矿区的黄铁矿属于热液成因。此外,从第 1 世代黄铁矿到第 3 世代黄铁矿,其 Co+Ni 的总量是逐渐增加的,表明后期热液叠加作用造成了更多深部来源的岩浆成分参与到了成矿作用过程中。

3.3 硫同位素特征

硫同位素组成的研究可以推断成矿物质来源(魏继生等,2009),研究与成矿关系密切的硫化物或矿石硫化物的硫同位素组成变化可以了解矿床中硫的来源(张理刚,1985;Ohmoto,1986;Ohmoto and Goldhaber,1997)。由中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室同位素地球化学研究室分析的矿区内 4 件黄铁矿的 S 同位素结果(表 2)表明,其 $\delta^{34}S$ 值介于 2.75‰ ~ 5.5‰ 之间,极差

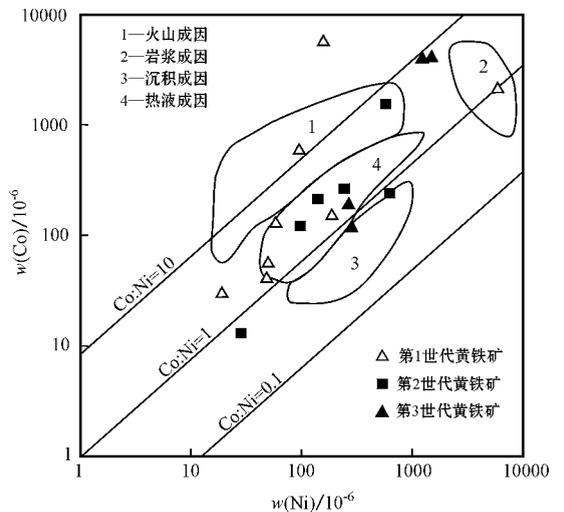


图 5 罗山金城金矿中黄铁矿的 Co/Ni 分布图
Fig. 5 Co/Ni distribution diagram of pyrite from the Luoshan Jincheng gold deposit

不同地质环境边界的定义据 Bajwah *et al.*, 1987; Brill, 1989; 毛光周等, 2006

boundaries of different geological settings are defined after Bajwah *et al.*, 1987; Brill, 1989; Mao Guangzhou *et al.*, 2006

表2 金城金矿黄铁矿中硫同位素组成

Table 2 The composition of sulfur isotopes in pyrite from the Jincheng Luoshan gold deposit

样品编号	取样位置	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}/\text{‰}$
ST-1	0 线穿脉南端起 31 m	4.54
ST-2	0 线穿脉南端起 43 m	3.99
ST-3	0 线穿脉南端起 56 m	2.75
ST-4	0 线穿脉南端起 68 m	5.5

为 2.75‰, 平均值 4.195‰, 具有变化范围窄、极差值小的特征。

研究表明, 渗滤热卤水成因金矿床, 其硫同位素组成具有极差大、变化范围宽的特征(周学武等, 2004); 岩浆(火山)热液成因黄铁矿的硫同位素具有极差小、变化范围窄且接近于地幔硫值的特点, 因此本区黄铁矿主要为岩浆热液成因。

由于未出现重晶石等硫酸盐矿物, 本区硫化物矿物在含硫矿物中占绝对优势, 因此黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值应与热液的总 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近, 可近似代表热液的总硫值(方耀奎等, 1992)。由此可见, 金城金矿硫同位素组成与岩浆热液成因金矿床的硫同位素一致, 推测硫主要来源于深源岩浆。

4 黄铁矿热电性标型及找矿意义

4.1 理论依据

黄铁矿热电性测量是前苏联及国内找矿勘探中总结出的一种有效的矿(床)体快速定位预测技术, 应用于国内外不同地区金矿的找矿勘探中, 效果十分明显。

理论研究认为, 黄铁矿形成过程中, 微量元素通过类质同像替代进入黄铁矿晶格(侯满堂, 2007), 当 Co 、 Ni 替代 Fe 时, 由于 $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ 和 $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ 外层轨道上的电子均较 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ 的多, 从而产生施主能级, 导致热电性显示电子导型(N型), 热电系数 α 为负值; 当 $\text{As}(4p^3)$ 替代 $\text{S}(3p^4)$ 时, 由于外层电子减少, 出现受主能级, 导致热电性显示空穴型(P型), α 为正值; 当周期表中同族的 Se 、 Te 替代 S 时, 尽管外层电子相同, 但 Se 、 Te 的原子半径较大, 原子核对较外层电子的吸引力相对要小, 电子容易释放出来, 从而产生施主能级, 热电性显示电子导型(N型), α 为负值。另外, 黄铁矿若富硫, 热电性则显示P型, 而亏硫黄铁矿一般显示N型。利用这一特征, 可进行金矿体空间变化规律及深部预测评价工作。

4.2 采样方法

本项工作目的是探讨不同标高矿化标型矿物的物理性质, 从而进行找矿预测。由于不同深度黄铁矿的形成温度和压力不同, 其热电性也有差异。黄铁矿形成深度越大, 它的成矿温度越高, 压力也越大, 热电动势平均值(V_{np})趋于高负值的N型电子导型。反之, 如果黄铁矿形成深度小, 成矿温度低, 压力小, 黄铁矿的铁、硫组成近于理论值, 铜、钴、镍等阳离子替代物少, 而砷、硒等阴离子替代物增加, 同时机械混入物也会增加, 空穴数也会增多, 致使黄铁矿热电动势平均值(V_{np})值趋于正值, 越浅其正值越大, 为P型空穴导型。本次研究对已知II号矿体及围岩不同地段、不同标高含金黄铁矿分别进行采样, 即从0线穿脉由南到北(BK-1、ST-01、ST-4、BLS-01)、ZK0-1由浅到深(ST-07、ST-06)共采取6个样品, 挑取黄铁矿单矿物近300粒, 在Rdj-II热电仪活化温度为100℃条件下测试了188粒。

4.3 黄铁矿的热电性特征

4.3.1 总体特征

II号矿体及外围6件样品的黄铁矿热电性测试结果(表3)表明, 该矿体黄铁矿的热电系数(α)变化范围较大, 为 $-281.0 \sim 466.0 \mu\text{V}/\text{℃}$, 样品平均值 $-148.9 \sim 268.2 \mu\text{V}/\text{℃}$ 。根据热电系数标准划分热电场导电类型(N型 $\alpha < -100 \mu\text{V}/\text{℃}$, P-N型 $\alpha = -10 \sim -100 \mu\text{V}/\text{℃}$, N-P型 $\alpha = 10 \sim 100 \mu\text{V}/\text{℃}$, P型 $\alpha > 100 \mu\text{V}/\text{℃}$), 该矿体黄铁矿热电场导电类型N型、P-N型、N-P型及P型均有, 总体具有N-P混合型特征, 表明本矿区的黄铁矿成分复杂, 受多期次热液作用叠加明显。

4.3.2 两世代黄铁矿热电性特征

II号矿体各世代黄铁矿热电性统计特征列于表4。由于第3世代黄铁矿含量很少, 故未作分析。从第1世代至第2世代黄铁矿, P型出现率降低, N型出现率增高, 黄铁矿热电性数据统计直方图明显出现2个峰值(图6), 均反映了本矿床至少具有2次金成矿作用阶段。第1世代成矿阶段黄铁矿的热电性以P型为主, 第2世代成矿阶段黄铁矿的热电性以P-N型、N型为主要特征。这表明第1世代黄铁矿的S被As替代较多, 甚至形成含砷黄铁矿, 有利于金以显微包裹金形式进入黄铁矿; 第2世代黄铁矿有较多低温热液组分 Se 、 Te 类质同像替换黄铁矿中的S, 因此, 出现P-N和N型黄铁矿, 这也可使部分金进入黄铁矿。

表 3 黄铁矿热电系数 α 测试结果Table 3 Test results of thermoelectric coefficient(α) of pyrite

编号	热电系数 $\alpha/\mu\text{V}\cdot\text{C}^{-1}$											粒数	均值
BLS-01	422	372	362	325	316	310	305	305	295	295	295	25	268.2
	283	280	275	275	255	255	245	235	235	235			
	230	215	201										
ST-01	266	235	202	154	115	109	107	85	51	35	28	32	-8.1
	-12	-20	-34	-40	-51	-55	-60	-62	-64	-75	-77		
	-84	-85	-104	-112	-112	-112	-114	-116	-127	-129			
BX-07	135	46	23	23	-14	-15	-25	-30	-35	-35	-45	33	-48.2
	-45	-47	-50	-55	-55	-55	-55	-55	-55	-55	-58		
	-70	-70	-75	-90	-92	-93	-95	-101	-105	-115	-128		
ST-04	466	415	400	355	335	315	00	295	280	275	275	32	248.3
	275	275	265	260	255	255	255	255	250	246	235		
	235	210	205	205	205	205	195	165	165	155			
BK-01	-56	-75	-80	-85	-90	-91	-95	-98	-100	-101	-102	42	-148.9
	-102	-103	-105	-107	-114	-115	-119	-121	-122	-128	-135		
	-140	-145	-149	-150	-154	-155	-158	-161	-164	-164	-164		
	-170	-175	-175	-175	-175	-176	-181	-181	-182				
BX-06	147	143	114	103	85	82	70	65	64	55	55	24	14.1
	24	20	-40	-46	-51	-53	-55	-62	-62	-65	-70		
	-90	-95											

注：样品由中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室测试。

表 4 黄铁矿热电性统计特征表

Table 4 Characteristic table of the thermoelectric coefficient of pyrite

编号	采样位置	黄铁矿世代	测定颗 粒数	导电型	热电系数 范围/ $\mu\text{V}\cdot\text{C}^{-1}$	热电性参 数(X_{np})	热电系数平均 值/ $\mu\text{V}\cdot\text{C}^{-1}$	剥蚀百 分比
BLS01	0 线穿脉北端	1	25	P 型	201~422	100	268.2	25
ST04	0 线穿脉南 68 m	1	32	P 型	155~466	93.75	248.3	26.6
ST01	0 线穿脉南 31 m	2	32	P-N 型	-129~266	-56	-8.075	64
BX07	ZK0-184 n(H14)	2	33	P-N 型	-128~135	-87.8	-48.2	71.9
BX06	ZK0-198 n(H23)	2	24	N-P 型	-95~147	-100	14.5	75
BK-1	0 线穿脉南 0 m	2	42	N 型	-281~-56	-100	-148.9	75
统计			188		-281~466			56.1

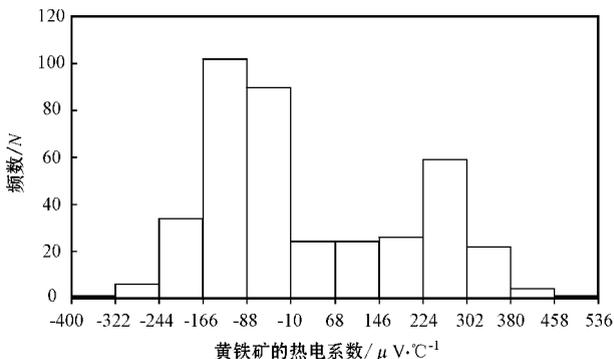


图 6 黄铁矿热电性数据统计直方图

Fig. 6 Histogram of thermoelectric data of pyrite

4.3.3 黄铁矿热电性的空间分布特征

有的研究者(唐跃林等,1991)认为,脉状矿体中同一世代黄铁矿热电性在空间位置上具正向分带,即自上而下为P型(上部)、N-P混合型和P-N混合型(中部)至N型(下部)。经研究两个世代黄铁矿的热电性,结合金矿体在走向、倾向上的实际情况,发现从剥蚀深度(计算详见4.5)25%到75%,热电性分带为P型、P-N混合型到N型。这说明该矿体黄铁矿热电性呈正向垂直分带。

4.4 化学成分与热电性的关系

黄铁矿是半导体矿物,有N型和P型两种导电形式。一般情况下,矿物中阳离子或金属离子过剩,

常引起N型导电,热电系数为负值;反之,阴离子或非金属离子过剩时,常引起P型导电,热电系数为正值。

影响黄铁矿热电性最主要的因素是黄铁矿中的微量元素,尤其是As、Co、Ni的含量,且具有定量的影响关系,当A值 $[As\text{含量}/As\text{原子量} - (Co\text{含量}/Co\text{原子量} + 2Ni\text{含量}/Ni\text{原子量})]$ 为正时,属P型导型;当A为负时,属N型导型(唐跃林等,1991)。II号矿体黄铁矿的A值(表1)平均为4.19,近似于0,反映了N型、P型均出现,为N-P混合型或P-N混合型的特征。这一判断与热电性实际测试结果相一致。

4.5 矿体剥蚀深度的确定

根据热电系数值(表4)求出黄铁矿的热电性参数 X_{np} ,可以用来定性地确定金矿体的剥蚀深度(杨国林等,1991)。 $X_{np} = (2F_{I} + F_{II}) - (F_{IV} + 2F_{V})$,其中 F_{I} 为样品中相应的补偿热电系数的黄铁矿百分比; F_{I} 对应 $\alpha > 400 \mu V/^{\circ}C$, F_{II} 对应 $\alpha = 200 \sim 400 \mu V/^{\circ}C$, F_{IV} 对应 $\alpha = 0 \sim -200 \mu V/^{\circ}C$, F_{V} 对应 $\alpha < -200 \mu V/^{\circ}C$ 。矿体相对矿化总长度的剥蚀百分比 $\gamma = 50 - X_{np}/4$,根据热电性参数定量计算出的 γ 值为25%~75%,平均为56.1%,说明矿体被剥蚀到中部位置,深部尚有较大的找矿潜力。

5 结论

(1)金城金矿床矿体中的黄铁矿Co/Ni比值平均为1.65(除05-1-3外),表明矿床为中低温热液矿床。绝大部分黄铁矿的Co/Ni大于1.0,少部分接近1.0,说明本矿区的黄铁矿属于热液成因。此外,从第1世代到第3世代黄铁矿,其Co+Ni的总量逐渐增加,也反映出后期热液作用的叠加,造成更多深部来源岩岩成分参与了成矿作用过程。硫同位素具有变化范围窄($\delta^{34}S = 2.75\% \sim 5.5\%$)、极差值小(2.75%)的特征,表明硫主要来源于深源岩浆。

(2)金城金矿含金黄铁矿的热电性,总体上为N-P混合型,同一世代黄铁矿热电性在空间上具有正向垂直分带的规律;根据热电性参数进而确定了该矿体的剥蚀深度为矿体中部位置,深部尚有较大的找矿潜力。黄铁矿热电性数据统计直方图明显出现两个峰值,反映了本区金矿床至少具有两次金成矿作用阶段。

(3)通过对黄铁矿的热电性化学成分关系的讨

论,不仅说明了利用化学成分特征来判断矿体剥蚀深度,其结果与热电性的判断相吻合,而且进一步说明了应用热电性标型特征指导找矿的可行性。

致谢 野外工作曾得到罗山县鑫恒矿业有限责任公司的大力支持与帮助,测试过程中得到中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室激光剥蚀等离子质谱实验室和同位素地球化学研究室的帮助,论文撰写期间曾得到王晓霞老师、陈超、曹晓峰等师兄的热心指导,同时,几名匿名审稿专家也给出了宝贵的修改建议,在此一并表示衷心的感谢!

References

- Bajwah Z, Seccombe P and Offer R. 1987. Trace element distribution, Co: Ni ratios and genesis of the big cadia iron-copper deposit, new south wales Australia[J]. Mineralium Deposita, 22: 292~300.
- Brill B A. 1989. Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia[J]. The Canadian Mineralogist, 27: 263~274.
- Chen Guangyuan and Sun Daisheng. 1990. Six typomorphic natures of minerals and their application in the Jiaodong (east Shandong gold deposit[J]. Jilin Geology, 3: 1~8(in Chinese with English abstract).
- Fang Yaokui, Ye Rong and Li Fuchun. 1992. Typomorphic characteristics of pyrites and its practical significance in Guangxi Jinya gold deposit[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 12(2): 7~15(in Chinese with English abstract).
- Gao Jianfeng, Lu Jianjun, Lai Mingyuan, et al. 2003. Analysis of trace elements in rock samples using HR-ICPMS[J]. Journal of Nanjing Univ. (Natural Sciences), 39(6): 844~850(in Chinese with English abstract).
- Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei, et al. 2003. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Hou Mantang. 2007. Study and application of the thermoelectricity characteristics of pyrite of Taibaimiao Gold Deposit, Zhen-An County, Shannxi Province[J]. Gold, 21(5): 5~9(in Chinese with English abstract).
- Mao Guangzhou, Hua Renmin, Gao Jianfeng, et al. 2006. REE composition and trace element features of gold-bearing pyrite in Jinshan gold deposit, Jiangxi Province[J]. Mineral Deposits, 25(4): 412~425(in Chinese with English abstract).
- Wang Kuiren and Yang Haitao. 1988. The Mineralogy study of pyrite [A]. Collection of Mineralogy and Petrology(the Fifth Series)[C] (in Chinese with English abstract).
- Wei Jisheng, Sun Chuanmin and Chen Youliang. 2006. Typomorphism

- of pyrite and their prospecting implications of Shangmang gang gold deposit in western Yunnan province[J]. *Gold*, 30(5): 6~13(in Chinese with English abstract).
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. *Rev. Mineral.*, 16(1): 491-559.
- Ohmoto H and Goldhaber M B. 1997. Sulfur and carbon isotopes[A]. Baxnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*[C]. New York: Wiley, 517~599.
- Peng Lina, Wei Junhao, Sun Xiaoyan, *et al.* 2009. Typomorphic Characteristics of Pyrites in the Huaixi copper-gold deposit, Southeastern Zhejiang Province and its Geological Significance[J]. *Geological and exploration*, 45(5): 577~587(in Chinese with English abstract).
- Sheng Jifu, Li Yan, Fan Shuyi. 1999. A study of minor elements in minerals from polymetallic deposits in central part of the Da Hinggan mountain[J]. *Mineral Deposits*, 18(2): 153~160(in Chinese with English abstract).
- Tang Yuelin and Zhi Yunqing. 1991. The geological significance of the thermoelectric of pyrite in gold deposit[J]. *Geotechnical Engineering World*, (1): 39~47(in Chinese with English abstract).
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1~372.
- Yang Zeqiang. 2007. Re-Os isotonic ages of Tangjiaping molybdenum deposit in Shangcheng Country, Henan and their geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 26(3): 289~295(in Chinese with English abstract).
- Zhang G W, Meng Q G and Yu Z P. 1996. Orogenesis and dynamics of the Qingling Oroger[J]. *Science in China(D)*, 39: 225~234.
- Zhang Ligang. 1985. *Applications of Stable Isotopes in Geological Sciences*[M]. Xi'an: Shannxi Science and Technology Press, 169(in Chinese with English abstract).
- Zhou Xuewu, Li Shengrong, Lu Li, *et al.* 2004. Research on typomorphism of pyrite from longkeng gold-silver mineralization district in wuyi county, Zhejiang province, China[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(4): 6~13(in Chinese with English abstract).
- Zhou Wenya. 2001. Typomorphic peculiarities and significance of the pyrite in the veinlet disseminated gold deposit[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 20(2): 100~104(in Chinese with English abstract).
- ## 附中文参考文献
- 陈光远, 孙岱生. 1990. 矿物标型六性及其在胶东金矿中的应用[J]. *吉林地质*, 3(1): 1~8.
- 方耀奎, 叶荣, 李福春. 1992. 广西凤金牙金矿床中黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. *矿物岩石*, 12(2): 7~15.
- 高剑峰, 陆建军, 赖鸣传, 等. 2003. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 39(6): 844~850.
- 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 2003. *地球化学*[M]. 北京: 地质出版社.
- 侯满堂. 2007. 陕西镇安太白庙金矿黄铁矿热电性特征研究及其应用[J]. *黄金*, 28(5): 5~9.
- 毛光周, 华仁民, 高剑峰, 等. 2006. 江西金山金矿床含金黄铁矿的稀土元素和微量元素特征[J]. *矿床地质*, 25(4): 412~425.
- 王奎仁, 杨海涛. 1988. 黄铁矿的成因矿物学研究[A]. *矿物学岩石学论丛(第5辑)*[C].
- 魏继生, 孙传敏, 陈友良. 2009. 滇西上芒岗金矿黄铁矿标型特征及其找矿意义[J]. 30(5): 6~11.
- 彭丽娜, 魏俊浩, 孙晓雁, 等. 2009. 浙东南怀溪铜金矿床黄铁矿标型特征及其地质意义[J]. *地质与矿床*, 45(5): 577~587.
- 盛继福, 李岩, 范书义. 1999. 大兴安岭中段铜多金属矿床矿物微量元素研究[J]. *矿床地质*, 18(2): 153~160.
- 唐跃林, 直允庆. 1991. 黄铁矿的热电性在金矿普查中的地质意义[J]. *矿产勘查*, (1): 39~47.
- 杨国林, 孟舞平. 1991. 黄铁矿热电性作为金矿找矿矿物学方法应用的机理探讨[A]. *第三次全国重砂矿物学术会议交流资料*[C]. 山东地质研究所.
- 杨泽强. 2007. 河南商城县汤家坪钨矿辉钨矿镭-钍同位素年龄及地质意义[J]. *矿床地质*, 26(3): 289~295.
- 张理刚. 1985. 稳定同位素在地质科学中的应用[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 169.
- 周学武, 李胜荣, 鲁力, 等. 2004. 浙江弄坑金银矿化区黄铁矿标型研究[J]. *矿物岩石*, 24(4): 6~13.
- 周文雅. 2001. 细微浸染型金矿床中黄铁矿的标型特征及意义[J]. *岩矿测试*, 20(2): 100~104.