



湘东南硫化物矿床中黄铁矿的 地球化学标型特征及其地质意义

谢文安

不同类型硫化物矿床中的黄铁矿是在特定的成矿元素背景场中矿液内Fe与S在不同的物理化学条件下晶出的产物。它在微量元素、同位素组成等方面的微小差异,可以给我们带来分析和判断矿床成因方面的信息,而且,也能获得成矿作用、成矿过程和机理等方面的有用资料;进而总结出评价各类硫化物矿床的地球化学标型特征。

本文就湘东南(泛指雪峰山东南的湘中、湘南和湘东)地区的各类硫化物矿床中的黄铁矿的地球化学标型特征作一初步探讨。

矿物样,分属于下列5类硫化物矿床:

- 1.沉积型层状黄铁矿矿床;
- 2.层控型黄铁矿矿床;
- 3.层控型铅锌矿床;
- 4.岩浆热液型高中温热液黄铁矿矿床;
- 5.岩浆热液型高中温热液铅锌矿床。

采用直接粉末法和化学光谱法作Pb、Zn、Co、Ni、Mn、As、Ag等元素的半定量或近似定量分析*,Se、Te、Tl的数据为化学分析。

黄铁矿中微量元素标型特征

概述

湘东南地区各类硫化物矿床中黄铁矿的微量

元素标型及其比值分别见表1、表2

元素标型及其比值分别见表1、表2

表1

矿床类型		样品个数	平均含量 (ppm)									典型矿床
			Pb	Zn	Co	Ni	As	Mn	Se	Te	Tl	
沉积型黄铁矿矿床		12	13	120	0.5	14	1500	710				城步县铺头
层控型	黄铁矿矿床	25	48.8	421.5	14	49	7455	336	2.5	1.1	96	安化县青山冲冷水江市供水坪
	铅锌矿床	27	4629	5974	247.5	531	2537.5	558.6	1.6	2.9	127.6	冷水江市禾市新邵县白云铺
	寒武系中铅锌矿床	1	30000	20000	200	500	5000	1500				冷水江市铁炉冲
岩浆热液型	黄铁矿矿床	29	437	581	44.5	4.9	223	66	2	20	6	浏阳县七宝山来阳县上堡
	铅锌矿床	4	425	287.5	0.5	0.15	400	57.5	9.7	11.8	6.5	常宁县水口山
克拉克值 (黎彤, 1976)			12	94	25	89	2.2	1300	0.08	0.0006	0.18	0.08

从表1、表2可以看出,黄铁矿中Co、Ni含量的标型特征十分明显,并以层控型后生再造成因铅锌矿床中黄铁矿的丰度最高。沉积型层状矿床和岩浆热液型高中温热液铅锌矿床黄铁矿中Co、

Ni丰度最低。前者的含量均一,Ni Co,Co Ni 0.1,与国外赫杰曼等人^[1]的研究结论大体相符。层控型后生再造成因黄铁矿与岩浆热液型高中温热液黄铁矿的Co、Ni含量介于前述两类黄铁

* 测定的绝对数值只供一般参考,元素间的比值则参考意义较大。微量元素分析数据由湖南地质局实验室李建秀、葛维宝提供;Se、Te、Tl数据由卜国宾提供;少量样品数据由湖南地质局402、409队提供。

矿之间,层控型黄铁矿的Ni/Co;岩浆热液型黄铁矿Co>Ni,因而Co/Ni>1,它们的分布变化较大,无一定规律。层控型黄铁矿Co、Ni的平均含量虽都低于克拉克值,但也有个别样品Co、Ni

峰值分别达到150ppm与1000ppm。由此可以说,层控型黄铁矿矿床并非单一沉积成因,而有其他成矿作用叠加。

层控型后生再造成因铅锌矿床中黄铁矿Co、

表 2

矿床类型	Co/Ni	Ag/Zn	Pb/Ni	Tl/Se
1.沉积型黄铁矿矿床	0.0125		0.2935	
2.层控型黄铁矿矿床	0.297~0.20		0.9959	37.6
3.层控型铅锌矿床	0.17~0.25	0.0007	8.7175	79.75
4.岩浆热液型高中温热液黄铁矿矿床	11.8~3.12	0.0018	89.1837	3
5.岩浆热液型高中温热液铅锌矿床	1.1	0.0226	911.441	0.67

Ni平均含量分别为247.5 ppm与531ppm,峰值可达1500ppm以上,Co/Ni比值介于1与0.1之间。禾青与白云铺两矿区Co已可单独圈定矿体,从而形成Co、Ni的一个新的伴生矿床类型。本类矿床黄铁矿中Co与Ni具有低—中等相关水平的正相关关系,Co—Ni相关直线位于45°平行线下方(图1)。根据禾青、白云铺等矿区的研究,Co、Ni主要富集于含Co、Ni的黄铁矿和胶状黄铁矿中。含Co、Ni的这两个黄铁矿变种,大多围绕灰岩角砾边缘沉淀,反射色呈乳黄略带玫瑰红色,粒径多为1μ(±)的超显微粒状。禾青矿区Co、Ni在黄铁矿中的分配率分别高达95.39%与93.317%^[2]。它们在黄铁矿中的赋存状态,有以下两种:

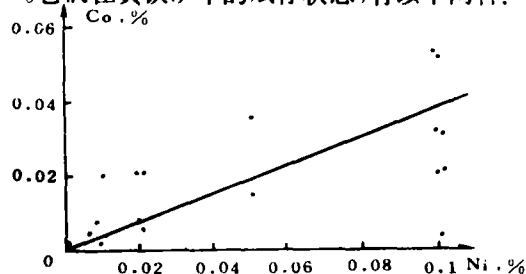


图1 层控铅锌矿区Co—Ni相关图

一种是以类质同象的类质同晶形式,均匀地分布在含Co、Ni的黄铁矿中。根据Goldschmidt的元素地球化学分类,Co、Ni都属铁族元素。它俩与Fe²⁺—S²⁻的键性基本都是共价键;在键性相同的条件下,Co²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺的离子半径(Co²⁺=0.82Å、Ni²⁺=0.78Å、Fe²⁺=0.83Å)又很接近,因此,Co²⁺、Ni²⁺可以进入主导元素(或寄主元素)Fe²⁺形成的黄铁矿晶格中^[3],替代一

部分Fe²⁺形成有用的伴生元素,并导致黄铁矿晶胞参数的增大趋势^[1]。另一种赋存状态是呈独立的Co²⁺、Ni²⁺、Fe²⁺硫化矿物—方硫镍矿形式,呈折线环带出现在自形晶黄铁矿边部的同心层中折线环带宽1~n微米,常见1~3层。扫描电镜电子探针的Co、Ni面分布图象,显示Co、Ni清晰的亮带,从Co、Ni亮带的强弱可知,这种矿物Co/Ni的含量,而有别于方硫镍矿Ni/Co含量的化学组成,因此它很有可能是黄铁矿(FeS₂)与方硫钴镍矿系列中的一个新变种。经激光探针分析,这种矿物Co的含量(0.2~0.5%)确实大于Ni(0.07~0.3%)的含量。此外,经查阅有关文献,方硫镍矿在我省仅见于下寒武统黑色页岩中,国外见于美国Mishuri东南中寒武统的层控铅锌矿床内^[5]。有意义的是国内外三种类型层控铅锌矿床中的方硫镍矿,似乎都与寒武系有关。它可能揭示了湘中棋梓桥组碳酸盐岩中的层控铅锌矿床与寒武系黑色页岩之间有成因上的密切联系。

黄铁矿中Se、Te、Tl的标型特征也具有明显的成因标型意义。Se、Te与S具有相似的地球化学性质,可替代部分S进入黄铁矿中。这种替代作用,在内生岩浆热液型高中温热液矿床中比外生沉积型层状黄铁矿矿床和层控矿床要有利得多。国外的研究也表明,富含Se的S是来自深成岩。由表1可见,前者的Se、Te丰度一般都较高,Te 10ppm;后者较低,仅3~1ppm。Tl属戈氏元素地球化学分类的亲铜元素,与S、Se、

Te的亲合力较强,极易富集在层控型(低温渗流热卤水成因)铅锌矿床、黄铁矿矿床中;Tl的平均含量分别高达127.6 ppm与96ppm,形成醒目的成因标型特征。Tl在层控型铅锌矿床中最易存在于与 S^{2-} 结合成的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 的硫化物中,如禾青铅锌矿区的砷硫锑铅矿,含Tl高达0.261%,其次是富集在黄铁矿内,Tl的含量最高可达0.044%。由于层控型铅锌矿床中黄铁矿的数量远比铅矿物多,所以Tl在黄铁矿中的分配率最高(93.048%),而Tl与S的关系,经查明具有很高相关水平的正相关关系(图2),相关系数高达0.904。

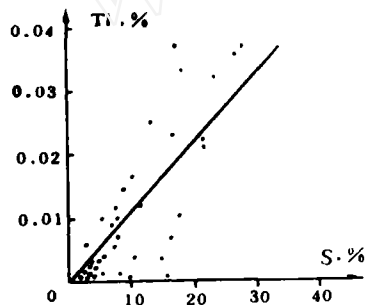


图2 禾青铅锌矿区S-Tl相关图

As、Mn的地球化学标型特征,在5类硫化物矿床中也十分明显。湘中层控与层状矿床的黄铁矿中,As、Mn的丰度远比岩浆热液型矿床高,特别是在层控铅锌矿床的黄铁矿中形成峰值,As、Mn的丰度分别达到2537.5ppm与558.6ppm。它不仅是本类矿床的地表微量元素标型特征,而且为本类矿床的地表常常形成的As、Mn晕找到了一个内在原因。As在五类硫化物矿床的黄铁矿中,都形成了高强度异常,它除可视为这些矿床的探途元素外,也是五类硫化物矿床都含有金的指示元素。

此外,各类硫化物矿床中黄铁矿的某些微量元素比值,也具有重要的成因标型意义(见表2)。除前述Co/Ni比值外,Ag/Zn比值可将层控矿床与岩浆热液矿床区分开来,因为前者的Ag/Zn比值较后者低一至二个数量级。而黄铁矿中的Pb/Ni比值,更具明显的成因标型意义。岩浆热液矿床中黄铁矿的Pb/Ni比值,比层控和层状矿床高10~1000倍以上。黄铁矿中Tl/Se比值的成因标型

在表2中也一目了然。它与前述几项比值的标型特征正好相反。层控矿床中黄铁矿的Tl/Se比值最大,可大于岩浆热液矿床1~2个数量级。这是因为层控矿床中黄铁矿特别富含Tl之故。

黄铁矿中硫同位素组成的标型特征

沉积型层状黄铁矿的硫同位素组成,以富含轻硫为特征, $\delta S^{34}_{\text{‰}}$ 远离0值;在较小的离散范围(-28~-17‰)内,形成较集中的墙式分布(图3)。在矿床的纵横向上, δS^{34} 无明显的分馏,均一化程度较高。沉积型黄铁矿富轻硫一般认为是生物细菌还原作用的产物,称为生物硫。沉积型层状黄铁矿矿床的硫同位素组成,可能为

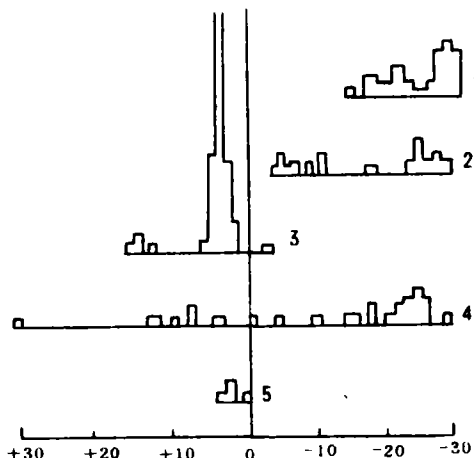


图3 湘东南各类硫化物矿床中黄铁矿

的 $\delta S^{34}_{\text{‰}}$ 频率直方图

(图中1、2、3、4、5与表3矿床类型对应)

我们提供矿床的形成环境是处于开放体系抑或封闭体系沉积海盆的信息。从现代海洋沉积物的硫同位素地质研究可知,沉积海盆若处于开放体系,并有大量新鲜硫酸盐不断注入时,由硫同位素的动力效应决定,将导致 H_2S 与黄铁矿中始终富集 S^{32} ,表现为矿床中 δS^{34} 保持负值不变。以城步铺头矿床为例,若取其形成时代(上泥盆世)海水硫酸盐的 δS^{34} 为+28‰(Sangster, 1976)^[6],则由厌氧细菌还原作用生成的黄铁矿之 δS^{34} 应为-22‰。这与湘中沉积型层状黄铁矿中 δS^{34} 平均值(-23.3‰)十分接近。由此反知,本类矿床形成的沉积盆地应是开放海盆。这与上泥盆世

余田桥期的岩相古地理研究结论：城步—洞口北东向台间开阔浅海正好互相映证。

层控型黄铁矿矿床的 $\delta S^{34}\text{‰}$ 均为负值，但离散范围较大，从 $-26.4\sim -5.3\text{‰}$ 之间呈波浪式分布。说明成岩期显微莓球状（草莓状）黄铁矿固定的生物成因沉积硫，在矿床再造阶段曾发生

一定程度的分馏。

各类硫化物矿床中以层控型铅锌矿床中黄铁矿的硫同位素离散范围最大（表3）， $\delta S^{34}\text{‰}$ 值正负数都有（ $+31.4\sim -27.00\text{‰}$ ）。这些标型特征，说明矿床在漫长地质时期的多阶段形成过程中，主要由成岩期显微莓球状黄铁矿（已被强烈

表 3

矿床类型		样数 (个)	$\delta S^{34} \%$			备 注
			测定范围	离 差	平均值	
沉积型层状黄铁矿矿床		65	-17.4 ~ -28.0	I 矿层 7.3 II 矿层 19.6	-23.3	本文资料
层 控 型 高 热 液 中 型 温 液	黄铁矿矿床	30	-5.2 ~ -26.4	31.8	-15.67	本文资料
	铅锌矿床	37	+31.4 ~ -27.0	58.4	-12.36	本文资料
	黄铁矿矿床	77	-3.9 ~ 15.1	19.0	3.78	湖南地质402队资料
	铅锌矿床	7	0.234 ~ 3.508	3.742	2.2	冶金217队资料 《地质与勘探》1979, No

交代、改造）固定的生物成因沉积硫，在形成工业矿体的后生再造成矿阶段，由于 T 、 f_{O_2} 、 PH 等物理化学因素的改变与影响，又产生了较大的分馏效应。

众所周知，岩浆热液型矿床黄铁矿的硫同位素组成，亦具有岩浆硫的共同特征，其 $\delta S^{34}\text{‰}$ 平均值均为小于 5‰ 的正值，离散范围很小，均一化程度高，呈紧靠0值附近明显的塔式分布，尤以黄铁矿矿床的塔峰高耸为显著特征。据此极易与层状和层控矿床中黄铁矿的 δS^{34} 区别，因而具有确定的成因标型意义。

几点结论

综上所述，可以得出以下几点基本结论：

1. 湘中泥盆系层控型铅锌矿床中的黄铁矿，具有Pb、Zn、Co、Ni、As、Mn、Ti等标型元素的高丰度组合特征，它是评价本类矿床重要的地球化学准则之一。这个标型元素组合，也见于湘中寒武系内的铅锌矿床之黄铁矿中，由此可能说明：湘中寒武系与泥盆系中的层控铅锌矿床之间，存在着某种成因上的亲缘关系。

2. 各类硫化物矿床黄铁矿中的Co、Ni含量及其比值，是评价它们的一项重要的地球化学准则。

3. As、Mn在层控和层状矿床中的高背景场，揭示了这两类矿床地表发育的As、Mn晕产生的一个内在原因。而As元素在各类硫化物矿床黄铁矿中都存在的高强度异常，可视为这些矿床的探途元素与含金的指示元素。

4. Pb、Zn、Se、Te的高丰度，特别是Pb/Ni的高比值，是岩浆热液型高中温热液矿床中黄铁矿的微量元素标型特征。据此极易与层控和层状矿床区别，具有明显的成因标型意义。

5. 各类硫化物矿床中黄铁矿的硫同位素组成具有各自不同的标型特征。可据此获得推断各类矿床成矿作用、成矿过程及成因方面的有用信息。

参考文献

- [1] 地质部矿床研究所，《国外地质参考资料》，1974年第1期，地质出版社
- [2] 湖南冶金地质研究所，《湖南冶金地质》，1974年第4期
- [3] 南京大学地质系，《地球化学》，科学出版社，1979
- [4] 徐国风等，《地质论评》，1980年第6期
- [5] 湖南地质研究所湘中组，湘中泥盆系层控铅锌矿、黄铁矿、菱铁矿找矿方向，1980
- [6] 《同位素地质学资料（下册）》，湖南地质局印，1980年3月