

土岭—石湖金矿床黄铁矿找矿矿物学研究

许虹 李鸿超 李高山

(长春地质学院)

提 要 河北省土岭—石湖金矿床属岩浆热液石英脉型成因类型。黄铁矿为主要载金矿物之一,其化学成分、形态和电子—空穴心特征具有指导找矿的意义。围岩中黄铁矿富含 Co、Se、P;矿体内黄铁矿除富含成矿元素外还富含 As、Bi,As 和 Bi 含量随矿体埋深变化呈近直线型。本矿区黄铁矿形态有五角十二面体、立方体、前二者的聚形及和八面体的聚形。围岩中黄铁矿以含八面体的聚形为特征;矿体内的晶形变化规律(上—下):五角十二面体—立方体—聚形,聚形中八面体的出现是在围岩和矿体下部,且所在矿石含金性差。黄铁矿既有空穴心型又有电子心型导电类型。侧向上,矿体黄铁矿 V_{np} 值(补偿电动势)最大,两侧围岩则近对称地减小。同一石英脉中的矿体黄铁矿 V_{np} 值纵向变化明显, V_{np} 值随矿体埋深增加而减小,黄铁矿中的 Sb、As、Co、Ni 是影响其导电性的主要因素,Sb、As 使其产生空穴心,Co、Ni 产生电子心。黄铁矿的形态、成分和电学性质可以圈定矿体,预测矿体埋深,为寻找深部矿化远景提供依据。

关键词 黄铁矿 金矿 形态 化学成分 补偿电动势

河北省灵寿县土岭—石湖金矿区位于华北地台山西台背斜、太行隆起东侧的次一级构造单元——阜平隆起区内。出露地层由太古宙阜平群的片麻岩、斜长角闪岩和变粒岩组成,并有燕山期花岗质岩石侵入。金矿体赋存于沿北东向断裂充填、成群出现的石英脉中。该金矿成因类型属岩浆热液含金石英类脉型。该矿区所见金属矿物主要为黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、斑铜矿、磁黄铁矿及银金矿;脉石矿物主要为石英,少量方解石、重晶石、石膏;蚀变矿物有绢云母、绿泥石等。围岩蚀变主要为黄铁绢英岩化、绢英岩化、硅化绿泥石化,绿泥石化、碳酸盐化等。

黄铁矿是本矿区主要载金矿物之一,几乎遍布所有含金石英脉和蚀变带中。黄铁矿具三个世代,其中第一、三世代黄铁矿数量很少;第二世代为主要金矿化阶段产物,与金矿化关系密切,其数量多、分布广。笔者对土岭—石湖金矿黄铁矿的形态、矿物成分、电学性质进行了综合研究,得到了一些指导找矿的标型特征。

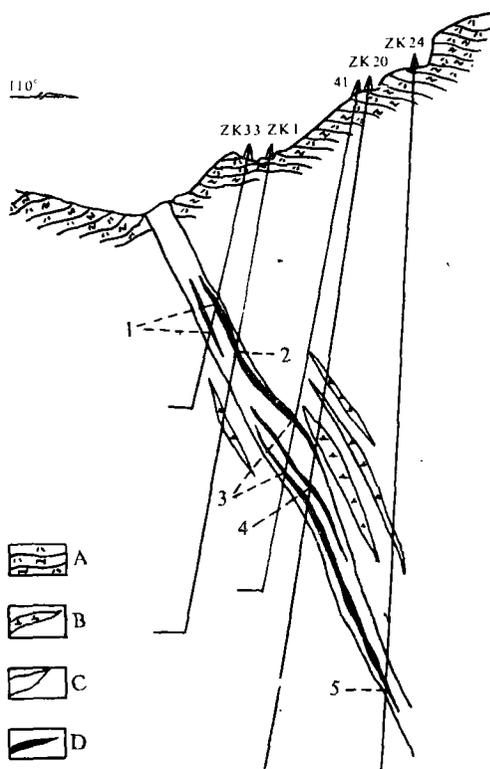
1 黄铁矿形态

黄铁矿形态作为金矿找矿标志,已有很多学者进行了研究,并获得了一些找矿信息,但不同矿区、不同物理化学环境中的黄铁矿形态有所不同。在土岭—石湖金矿中,黄铁矿晶形有五角二十面体 $\{hko\}$ 、立方体 $\{100\}$ 、五角十二面体和八面体的聚形 $\{hko\} + \{111\}$ 、八面体和立方

体的聚形 $\{100\} + \{111\}$ 、五角十二面体和立方体及八面体的聚形 $\{hko\} + \{100\} + \{111\}$ 。在聚形中, $\{111\}$ 多发育不好,晶面较小。少数情况下在 $\{hko\} + \{111\}$ 中 $\{111\}$ 发育较好,与 $\{hko\}$ 晶面大小相近。不同产状的黄铁矿结晶程度不同。蚀变岩及两侧围岩中黄铁矿含量少,以自形晶产出。矿体内黄铁矿含量高,以它形团块状集合体占优势,自形晶少。自形晶晶形在矿体及蚀变带中表现出明显变化。以该矿区见矿好的7号勘探线的同一含矿石英脉诸矿体为主要研究对象(图1)。近矿围岩中的黄铁矿晶形主要为聚形,常含有八面体单形,且不随深度变化。在该剖面石英脉的矿体中黄铁矿形态显示很好的纵向变化规律:上部(图1中的1、2处)黄铁矿形态以五角十二面体为主,个别有立方体同时产出(此时的五角十二面体为 $\{310\}$);中部黄铁矿五角十二面体减少,几乎全部为立方体(如图1中的3、4处);下部黄铁矿以聚形为主,有 $\{100\} + \{hko\}$ 和 $\{100\} + \{111\}$ 的聚形,还见有 $\{hko\} + \{111\}$ 的聚形,如图1的5处。其它勘探线也有上述规律。所以,土岭—石湖金矿的黄铁矿形态在矿体内部具有明显的纵向变化规律。围岩中的黄铁矿表现以含八面体的聚形为特点。

经统计发现该矿床的黄铁矿形态与所在矿石的Au品位有一定关系。五角十二面体所在矿石Au品位平均 15.842g/t ($n=11$),五角十二面体和立方体两种晶形并存时矿石Au品位平均 23.39g/t ($n=6$),立方体者矿石Au品位为 10.755g/t ($n=4$),当黄铁矿为聚形时所在矿石含金仅为 1.332g/t ($n=10$)。由此说明,当黄铁矿晶形为单形时,如五角十二面体或立方体,矿石Au品位高,当黄铁矿形态复杂的聚形时,矿石含金量低。

根据黄铁矿形态变化规律及形态与矿石Au品位关系,当黄铁矿为五角十二面体和立方体单形时,预示为矿脉中上部,含矿性好;当聚形晶出现时,尤其含有八面体时,应为矿脉下部或近矿围岩,含金性差。所以在土岭—石湖金矿区,黄铁矿的形态可为确定矿体剥蚀深度,圈定矿体及判断矿石含金性提供信息。



图例说明:A. 斜长角闪岩 B. 石英闪长玢岩 C. 石英脉
D. 矿体

图1 7号勘探线剖面图

Fig. 1 Profile section of No. 7 line

2 黄铁矿化学成分及找矿意义

化学分析结果(表 1)表明,该金矿中黄铁矿化学成分复杂,矿体与围岩中的黄铁矿化学成分有明显差异。矿体黄铁矿富含的元素除 Au 外还有 As、Mo、Ag、Cd 等;近矿围岩中黄铁矿明显富集 Co、Se、P、Ni、Mn、Bi 等元素,其中 Co 的含量比矿体的高 3 倍,Se 高 4 倍,P 高 6 倍,Co/Ni 值也明显高于矿体。

表 1 黄铁矿(Py)主要微量元素含量

Table 1 Some important trace elements concentration in pyrite

	矿体(n=22)				近矿围岩(n=21)			
	含量范围 ppm	平均值	σ	V%	含量范围 ppm	平均值	σ	V%
Au	121.9~1.0	22.75	26.13	149	82.9~1.0	10.2	18.43	180.7
Ag	177.0~21.9	67.38	44.626	66.2	168~11.7	50.61	41.35	81.7
As	3884~113	1524.6	985.98	65	2966~10.7	1083.5	1033.8	95.4
Co	626.3~27.8	230.53	204	88	4332~58.5	835.94	1213	145
Ni	680~18.7	111.75	141.1	126	691.7~32.4	178.8	180.52	101
Se	26.0~0.3	4.8	6.32	132	93.5~0.3	19.17	29.21	152.4
Cu	1271.43~76.52	596.78	642.66	107.7	4742.64~112.84	672.9	1043.99	155
Pb	3938.42~185.12	1065.6	1003.3	94	5638.67~0.82	1196.766	1322.96	110.5
Zn	4398~54.47	1649.43	1318.4	80	8345.9~56.29	1841.726	2242	121.7
Mn	176.17~6.65	37.97	33.06	87	116.93~16.43	45.05	22.6	50
Cd	39.27~0.013	14.067	12.744	90.6	63.38~0.003	13.8	17.99	130
P	26.14~6.68	13.373	5.53	41.3	361.1~10.26	93.485	239.9	256.6
Mo	9.60~0.15	1.837	2.09	135.7	9.12~0.08	1.45	2.31	147
Bi	69.8~0.3	16.98	22.39	132	74.6~0.3	19.162	27.183	142
Co/Ni	9.11~0.89	3.863	4.275	111	119.06~0.64	15.29	35.755	234

长地院分析室测定

同一含矿石英脉中黄铁矿微量元素含量在空间上具明显变化规律,这对于找矿勘探是有很大意义的。在 7 勘探线沿含矿石英脉埋深采集的黄铁矿,其化学成分分析结果(表 2)表明,Co 的含量在近矿围岩中明显高于矿体,这与前述未埋深系统取样的讨论结果相吻合。黄铁矿中 Au 含量的纵向变化不明显,这与金在其中的赋存状态有关。Cu 的含量随深度变化不明显。Pb、Zn 的含量,总体在上部含量较高。但 Cu、Pb、Zn 在黄铁矿中主要以矿物包体形式存在,

其含量变化不能准确反映矿石中的变化。黄铁矿中的 Co 含量明显表现出随含矿石英脉埋深增加而增高的趋势,由上至下变化为: $(\frac{140+106}{2})$ ①—162— $(\frac{134+699}{2})$ — $(\frac{153+667}{2})$ 。经电子探针扫描,查明黄铁矿中无 Co 的独立矿物,Co 是以类质同象形式存在于黄铁矿中的,它的含量与成矿作用有关,热液早期温度较高,Co 进入黄铁矿晶格较多,然后逐渐减少。Ni 的含量变化不明显。经 X 射线电子能谱测试②,其谱峰表明黄铁矿中的 Ni 除有二价态外还有自然镍形式存在其中。As 的含量变化明显,自上而下为 $(\frac{4579+3079}{2})$ —4257— $(\frac{3174+2832}{2})$ — $(\frac{1439+844}{2})$,明显表现出随深度增加而减少的近线性变化的规律,其变化梯度约为 12ppm/m。Bi 的含量由上至下变化为 $(\frac{8.1+8.8}{2})$ —9.8— $(\frac{32.1+16.9}{2})$ — $(\frac{55.88+10.4}{2})$,明显呈现含量随矿脉埋深增加而增加的规律,其变化率约为 0.195ppm/m,和 As 的变化特点恰好相反。表现在矿脉底部含量最高。在土岭—石湖金矿区,可以依据黄铁矿化学成分来判断矿体埋深,预测深部含矿性,圈定矿体。

3 黄铁矿电子心—空穴心的特征及应用

自然界的黄铁矿均有晶格缺陷,所以存在不同浓度的电子式空穴心,在温差条件下,产生赛贝克电动势——热电动势。它可由热电仪测得,其结果可以是负值,为电子心(N)型导电;也可以为正值,为空穴心(P)型导电。采用辽宁地矿局生产的 MTG—1 型热电图谱议(温差 140℃,冷热极为合金铝)测试了该矿区的近 200 个黄铁矿样品(每个样品测 20 个颗粒,得 20 个数据)。该矿区黄铁矿热电动势变化范围很大,为 +84.7~—65.5mv,尤其是同一个样品的数值既有正值又有负值,无法用热电动势或热电系数直接讨论问题,故采用补偿电动势(V_{np})。补偿电动势 $V_{np}=V_pD_p-V_nD_n$,式中 V_p 是样品中具 P 型导电的热电动势平均值, D_p 是 P 型导电颗粒所占的分数; V_n 、 D_n 则是对 N 型导电而言的。该矿区黄铁矿 V_{np} 变化范围从 +35.2~—34.4mv,它们在矿体和围岩中的分布特征具有明显的规律。

3.1 黄铁矿的 V_{np} 侧向变化 在矿体与围岩中,黄铁矿的 V_{np} 值特点不同。矿体内部黄铁矿 V_{np} 正值最大,两侧近围岩黄铁矿 V_{np} 正值变小至负值增大,黄铁矿的 V_{np} 值随着远离矿体呈近对称地减小。换言之,矿体部位的黄铁矿以空穴心型导电为主,即空穴心浓度最大,向两侧围岩逐渐变为以电子心型导电为主,电子心浓度增多。这一规律在矿体上部表现明显,如 7 勘探线钻孔 33 中矿体上部的黄铁矿(图 2),无论是主矿脉还是支矿脉, V_{np} 正值的样品均产于矿体,围岩的黄铁矿 V_{np} 为负值,靠近矿体者负值小,远离矿体负值大。当黄铁矿的 V_{np} 值以矿体为中心呈对称地变化时,其中最大值部位为含矿部位,故黄铁矿的 V_{np} 值的侧向规律

① 括号内数值为同一钻孔二个矿体黄铁矿样品的平均值,后面出现的与此相同。

② 由测试基金资助,北京理工大学化工系能谱室测试。

性变化可以反应矿化宽度。如果在黄铁矿的 V_{np} 负值中异常地出现一个偶然的正值,此时该正值不能指示矿体部位(其它钻孔有此情况)而预示接近矿体顶部。在矿体的顶部黄铁矿的 V_{np} 值侧向变化杂乱无章,到矿体上部才具侧向变化规律,这和含矿热液与围岩的作用有关。

表 2 7 勘探线矿体中黄铁矿微量元素含量(ppm)

Table 2 Trace element concentration in pyrite (ppm) from ore bodies in prospecting line 7

矿脉纵向相对延深(m)	元素含量 样号	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	As	Bi	Au	Co/Ni
		—55	SZK33-6	320	4450	10560	140	35	4579	8.1
—55	SZK33-7	500	4290	5740	106	98	3079	8.8	8.0	1.08
—105	SZK ₁ -4*	280	8710	1990	407	101	1050	5.4	无	4.03
—105	SZ ₁ K1-5	500	6740	8480	162	158	4257	9.2	7.75	1.03
—215	SZ ₁ K20-2*	40	620	510	1006	34	439	3.6	无	29.6
—215	SZK20-4	190	1790	2540	134	96	3174	32.1	8.4	1.4
—215	SZK20-5	460	1160	2380	699	296	2832	16.9	1.26	2.4
—345	SZK24-9	1009.7	2346	4547	153	36	1439	55.88	70.90	4.25
—345	SZK24-21	588	686	520	667	100	844	10.40	4.00	4.57

* 采于围岩的黄铁矿(长地院分析室测定)

3.2 黄铁矿的 V_{np} 值纵向变化

在同一矿脉(群)黄铁矿 V_{np} 值随矿体埋深而变。以具有 5 个钻孔的 7 勘探线的矿体为主要研究对象,测得矿体和围岩 53 个黄铁矿样品的数据。结果表明,围岩中黄铁矿的 V_{np} 值与埋深无关,仅与侧向距离有关。矿体内的黄铁矿 V_{np} 值与矿体埋深具较好的线性关系。图 3(图中矿体相对埋深米数分别对应不同钻孔)可清楚反映,矿体上部(55m 处 ZK33)黄铁矿 V_{np} 值最大,随矿体埋深增加 V_{np} 值逐渐变小。将不同钻孔矿体黄铁矿 V_{np} 平均值与矿体埋深 D 进行回归,得二元一次线性方程: $D = -207.945 + 8.53V_{np}$, 相关系数 $r = 0.9871$, 大于临界值 0.811, 该方程相关性显著。无论是作图还是线性方程均反映黄铁矿 V_{np} 值与矿体埋深具有很好的线性关系,即 V_{np} 值随矿体埋深的增加而减小。如按热电场讨论,矿体由上至下黄铁矿 V_{np} 值变化为空穴心型热电场($V_{np} > +10\text{nv}$)—电子—空穴心型热电场($V_{np} = +1 \sim +10\text{mv}$)—空穴—电子心型热电场($V_{np} = -1 \sim -10\text{mv}$)—电子心型热电场($V_{np} < -10\text{mv}$)。所以该矿区黄铁矿的 V_{np} 值可以用来确定矿体埋深,预测深部矿化, V_{np} 值越大预示深部矿化远景越好。遗憾的是该剖面矿体根部无法取到更多的样品。其它勘探线黄铁矿的 V_{np} 值也具有同样的规律。黄铁矿热电动势与金矿体的关系后来得到钻孔的实际验证。

4 黄铁矿热电动势应用的讨论

土岭—石湖金矿黄铁矿热电动势的变化规律与苏联 Якиев·А·Л 总结的哈萨克金矿的类似,但后者热电系数高达 425mv/C。国内这方面详细的报导较少。

我们测得的热电动势包括接触电动势和温差电动势,前者与冷热极材料性质有关,后者与所测矿物的性质和温差(活化温度)有关。

矿物电子心—空穴心的变化主要与其晶格缺陷有关,例如杂质的加入,造成晶格局部电价不平衡,出现电子心或空穴心,杂质的种类和数量影响矿物“心”的类型和浓度。将黄铁矿的 V_{np} 与其化学成分进行逐步回归处理,得方程: $V_{np} = 4.3569 + 2.27Sb - 0.0104Co - 0.137Ni$ ($F=3$), 式中表明 Sb 使 V_{np} 呈正值, Co、Ni 使 V_{np} 呈负值, 亦即 Sb 使黄铁矿产生空穴心型导电, Co、Ni 使黄铁矿产生电子心型导电。相关分析 As 与 V_{np} 呈正相关, As 也使黄铁矿产生空穴心。

为验证上述推论的正确性,以合成含 As 或含 Co 黄铁矿(长地院成岩成矿实验室完成),对其进行热电动势测试,结果(表 3)为:纯黄铁矿 P 型导电占优热(70%), $V_{np} = +4.26$; 含 As 黄铁矿 P 型导电为主, $V_{np} = +10.25$ 大于纯黄铁矿的 V_{np} 值;含 Co 黄铁矿所有颗粒均为 n 型导电。这一结果验证了上述回归方程和推论是正确的,即 As、Sb、Co、Ni 是影响黄铁矿热电动势的主要因素,前二者使黄铁矿产生空穴心,出现 P 型导电,后二者使黄铁矿形成电子心,而呈现 N 型导电。这些元素含量的空间规律性变化(侧向、纵向元素分带),导致黄铁矿的 V_{np} 值出现侧向、纵向的变化规律。

影响黄铁矿电学性质的主要因素是其杂质的成分和含量,不同金矿床的地质环境、含矿热

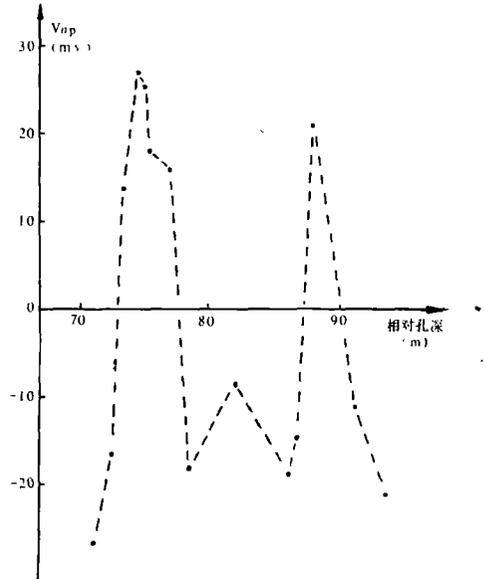


图 2 ZK33 黄铁矿 V_{np} 侧向变化
Fig. 2 Lateral variation of V_{np} of pyrite in ZK33

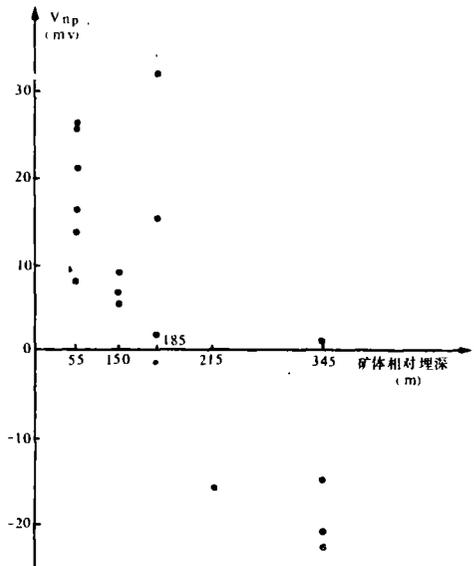


图 3 黄铁矿 V_{np} 纵向变化
Fig. 3 Longitudinal variation of V_{np} of pyrite

液性质、成矿温度、压力等因素不同,进入黄铁矿的杂质就不同,所以不同金矿床黄铁矿的热电性质表现各异,它在空间上的变化和找矿标志亦不相同。

表3 合成黄铁矿热电动势值及 V_{np}
Table 3. pyroelectric voltage and V_{np} of the synthetic pyrite

矿物	含 As 黄铁矿	含 Co 黄铁矿		纯黄铁矿
热电动势 (mv/140℃)	-17.2	-12.4	-12.6	+5.8
	-12.1	-18.9	-13.6	-10.3
	+19.6	-14.8	-7.8	+6.0
	+17.6	-18.9	-7.3	+22.9
	+17.6	-12.5	-7.0	+11.1
	+20.5	-11.1	-11.9	+5.7
	+20.9	-9.1	-11.4	-6.8
	+18.9	-17.4	-12.1	-1.3
	+17.9	-13.5	-15.3	+5.7
	-10.1	-11.2	-10.5	+4.0
$V_{np}(mv)$	+10.25	-12.32		+4.26

另外,矿物的粒度、测试条件对热电动势也有影响。同一样品不同粒度含杂质的量不同,测得的热电动势值不同,如 40~60 目与 60~80 目的相差约 16mv(导电性不变),所以在统计对比时要注意在相同粒度下进行。不同温差,使黄铁矿受热扰动强度不同、不同冷热极材料产生接触电动势不同,这些都影响着矿物的热电动势,在讨论问题时应引起注意。

5 结论

综上所述,土岭—石湖金矿黄铁矿的形态,成分和电子心—空穴心特征可以作为找矿标型特征。围岩中黄铁矿以含有八面体的聚形为形态特征,富含 Co、Se、P、Ni 等,为电子心型热电场,这些性质不随矿体埋深而变。同一石英脉的矿体中,上部黄铁矿晶形为五角十二面体,富含 As、 V_{np} 值为大的正值,属空穴心型热电场;中部黄铁矿以立方体为主,少量五角十二面体和聚形,其 V_{np} 多为电子—空穴心型热电场;下部黄铁矿为聚形晶,由立方体与五角十二面体,以及它们分别与八面体组成的聚形,化学成分富含 Co、Ni 及 Bi,其 V_{np} 值变为负值即空穴—电子心型热电场。由此利用黄铁矿的形态,化学成分和空穴—电子心的空间变化规律,可为判断矿体埋深、圈定矿体以及预测深部矿化提供信息。

本文的野外工作得到了贾克实副教授、杨殿范讲师的热情帮助,卢民杰博士在合成实验过程中帮助作了大量工作,冶金部五二〇队的王学纯工程师给予热情帮助,在此一并感谢。

参考文献

- 1 马尔福宁 А С. 矿物的谱学. 发光和辐射中心. 科学出版社, 1984
- 2 304 研究所. 热电偶. 北京国防工业出版社, 1978
- 3 徐国风. 金矿找矿矿物学. 地质与勘探, 1987, (4)
- 4 吉林黄金研究所. 金银矿矿产选集(1~8集). 1984~1986
- 5 Максимова З М. 根据黄铁矿的热电性质查明矿化远景. 译自 Разведка И офрана Выл, 1984(4): 20~24
- 6 Якиев А П. 金矿床黄铁矿的地球化学特征(以哈萨克为例). 地质地球化学, 1988
- 7 叶夫济科娃 Н З. 黄铁矿和金的晶体形态演化问题. 找矿矿物学与矿物学填图, 福建科学技术出版社, 1986, 121~139
- 8 热列布佐夫 Ю Д. 根据黄铁矿的电物理性质详解含硫化物矿带及预测金矿化的方法. 找矿矿物学与矿物学填图, 福建科技出版社, 1986, 274~279
- 9 Vanghan David J, Craig, James R. Mineral Chemistry of Metal Sulfides. 1978

PROSPECTING MINERALOGY OF PYRITE IN TULING-SHIHU GOLD DEPOSIT

Xu Hong Li Gaoshan Li Hong chao

(Changchun University of Earth Science)

Abstract

Tuling—shihu auriferous quartz vein—type gold deposit is of magmatic hydrothermal origin. Pyrite is one of the major gold—carriers in the deposit, whose chemical composition, form and pyroelectricity are significant in gold prospecting. The pyrite is complicated in composition. Those in the wall rocks are enriched in Co and Ni whereas those in the ore bodies exhibit enrichment of As, Bi as well as gold. The axis zoning is marked by (Au)—As—Zn—Cu—Pb—Ni—Co—Bi, where As and Bi show linear correlation with the burried depth of ore bodies. The forms of Pyrite in the deposit comprise pentagonal dodecahedron, cube, combination of them and octahedron. pyrite in the wall rocks exist chiefly in combination form containing octahedron whereas those in ore bodies show regular variation from upper to lower marked by: pentagonal dodecahedron—cube—combination. The combination containing octahedron is found in wall rocks and lower portion of ore bodies where ore grade is low. The conductivity of the pyrite consists of hole—center and electron—center type, therefore compensation voltage (V_{np}) is introduced in the discussion. Laterally, V_{np} of Pyrite decreases asymmetricly outwards from ore bodies. Ore bodies is characterized by positive value. Along axis of ore bodies V_{np} decreases with the increas of burried depth, which can be described as: $D = -207.945 + 8.53 V_{np}$ ($r = 0.9871 > r_c = 0.81$). This fomula can be used in predicting burried depth of ore bodies, which has been proved reliable by drilling. Sb, As, Co and Ni are major impurities affecting pyrite's conductivity. Sb and As reesult in generatoin of hole—center whereas Co amd Ni cause electron—center. The form, composition and pyroelectricity of pyrite can be used in defining ore bodies predicting burried depth, thereafter can provide evidences to gold prospecting in the depth.