

个旧锡矿东区黄铁矿成分标型特征研究

曾 茜¹, 陈守余^{1,2}, 赵江南^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 黄铁矿是个旧锡矿最常见的硫化物之一,但对其相关研究比较匮乏。本文通过对个旧锡矿东区不同类型矿体中黄铁矿的主微量元素特征研究获取黄铁矿成分的标型特征。个旧锡矿东区其矿体分为层间氧化残余硫化矿、接触带矽卡岩矿体、脉状矿、变基性火山岩矿体四类,不同类型黄铁矿产出特征各异,如层间氧化矿残余硫化矿中黄铁矿具有典型的残余结构,矽卡岩矿体中黄铁矿具有压碎结构、骸晶结构等。研究数据表明,黄铁矿总体表现亏铁、富硫,富集 Pb、Zn、Cu、Cd、In、As、Sb、Bi、Sn、Ag、Au、W 等元素,贫 Co、Ni、Cr、Te、Se 元素,Co/Ni 较大。层间氧化矿残余硫化矿与变基性火山岩两类产于层间的矿体成矿环境硫逸度较高,矽卡岩矿体中黄铁矿高温元素含量较高,脉状矿中黄铁矿微量元素总量较高。硫逸度越大,温度越低,越有利于 As 进入黄铁矿晶格。成矿元素物源丰富,As、Ag、Au 很可能来源于地层,Pb 则来源于岩浆,Bi 可能大部分来源于酸性岩浆。温度和共生矿物是影响黄铁矿中微量元素富集的重要因素,共生黄铁矿-黄铜矿可以指示形成时的温压条件。本区黄铁矿属中低温成矿,从高到低依次为矽卡岩矿—层间氧化矿残余硫化矿—变基性火山岩矿—脉状矿。来自岩浆的成矿物源较丰富,以及产于岩体边缘蚀变岩型矿体的发现,可推测岩体内部矿产资源丰富。

关键词: 成矿温度;成分标型特征;黄铁矿;个旧东区;云南省

中图分类号: P574.2;P578.292 **文献标识码:** A

0 引言

个旧锡矿区金属矿产非常丰富,以锡为主伴有铅锌铜等多种有色金属。据史料记载,个旧锡矿开采已有 2000 多年的悠久历史,有着 100 多年的研究历史。近 40 年来的地质找矿勘查工作经历了从矽卡岩矿床勘查→层间氧化矿床勘查→接触带矿床勘查→综合找矿勘查→生产矿山邻近地段“隐-深-难”矿床勘查等阶段;国内外诸多专家和学者对个旧锡矿进行了详尽的研究,如岩浆演化、构造演化、成矿系列、矿床成因、年代学等,取得了一系列丰硕的研究成果^[1-15],认为个旧锡矿为多期、多源和多因的复成矿床,成矿多样性也随着新类型矿床的发现和认识

的加深而被不断丰富和完善。但是,由于个旧锡矿区成矿作用复杂、成矿时空跨度大,某些类型矿床的成因机理尚存在争议,不同类型矿床的成因和时空关系还未得到有效确定。

目前从矿物学的角度出发来研究个旧锡矿成因、物质来源,其主要研究对象是锡石,对黄铁矿的研究工作很少。黄铁矿常见于各种矿石、岩石中,不同物理化学条件下形成的黄铁矿晶体形貌、主微量元素含量等有一定的差异,其成分标型包含了大量的成因和找矿信息^[16-18]。黄铁矿中微量元素的组分和含量受成矿流体的成分和物理化学条件的制约,可反映其形成时的地质条件 and 环境。

黄铁矿是个旧锡矿东区最主要的硫化物之一,本文将对个旧锡矿东区黄铁矿采用电子探针和分离单矿物进行主微量元素的化学分析,开展对个旧锡

收稿日期: 2016-09-26; 责任编辑: 王传泰

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:41302264)资助。

作者简介: 曾茜(1992—),女,在读硕士研究生,主要从事矿产资源勘查与评价的研究工作。通信地址:湖北省武汉市洪山区鲁磨路 388 号,中国地质大学(武汉)资源学院;邮编:430074;E-mail:1207671228@qq.com

素为主,主要金属矿物有磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿、黑钨矿、辉铋矿、辉钼矿、锡石等;(4)产在个旧组地层内部的层间氧化矿,以 Sn、Pb、Zn、Mn 元素为主,伴有 Ag、Cd 等指示元素,主要金属矿物有褐铁矿、锡石、赤铁矿、锰土、硬锰矿等。

2 样品采集与测试

本次研究采集了层间氧化矿的残余硫化物矿、接触带矽卡岩矿体、脉状矿和变基性火山岩矿体四种不同类型矿体的样品,进行主量元素和微量元素的分析测试。

选择典型样品的探针片先进行喷碳处理,然后对黄铁矿作电子探针测试,主要测试分析其主量元素。电子探针成分分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室利用配备4道波谱仪的 JEOL JXA-8100 电子探针完成,工作条件为:加速电压 20 kV,加速电流 20 nA,束斑采用 5 μm 电子束,所有测试数据均进行了 ZAF 校正处理,元素特征峰的测量时间为 10 s,背景测量时间为 5 s。

样品先破碎至 20 目—60 目,在双目镜下从中挑出 1~2 g 纯净的单矿物,将其送往河南省岩石矿物测试中心,依据 DZ/T 0258—2014 对黄铁矿样进行微量元素的分析测试,不同元素所用测试仪器及方法依据不同。元素 Ag、In、Te、W、Pb、Bi、Au、Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd,采用 XSERIES2 电感耦合等离子体质谱仪测试;As、Sb、Se 元素,采用 AFS-8330 双道原子荧光光度计测试;Sn 元素,采用 WP1 光栅摄谱仪测试。

3 黄铁矿产出特征

个旧锡矿具有多期多阶段的成矿特点,不同类型的矿床体现了成矿的多样性。本文测试样品采自个旧不同类型矿体,根据其空间产出位置,从上到下分为层间氧化矿残余硫化矿(下文简称氧化矿)、接触带矽卡岩矿体(简称矽卡岩矿)、脉状矿和变基性火山岩矿体(简称变玄武岩矿)。在进行详细的野外地质观察的基础上,将所采样品制作的光薄片进行仔细的光学显微镜镜下观察,并在镜下将黄铁矿单矿物挑出并进行微量元素分析测试。

个旧锡矿东区不同类型矿体的黄铁矿镜下产出

特征:

(1)氧化矿(图 2a—图 2d):黄铁矿被闪锌矿、黄铜矿、锡石交代,黄铁矿多数为它形粒状结构,少数自形一半自形粒状结构,部分表面具溶蚀的孔洞,还有被石英溶蚀形成浑圆的孤岛状,构成残余结构,且残余黄铁矿具有一定的定向性,受构造应力影响的特征比较明显(图 2d)。黄铜矿少数呈半自形粒状,多数呈它形粒状,具有两期,一期被闪锌矿交代,一期分布于闪锌矿中呈黄铜矿乳浊状固溶体形成固溶体分解结构(图 2a)。锡石呈半自形—它形粒状充填于石英等造岩矿物粒间交代黄铁矿。黄铁矿颗粒大小约 0.01~0.5 mm 左右,晶形除四面体外,还见少量五角十二面体,少数四面体聚形。

(2)矽卡岩矿(图 2e—图 2i):黄铁矿与磁黄铁矿共生,黄铜矿、锡石交代充填于黄铁矿粒间、裂隙(图 2e—图 2f),多数黄铁矿为半自形—它形粒状结构,少数受动力作用发生破碎形成压碎结构,偶见磁黄铁矿沿其裂隙充填(图 2g),半自形黄铁矿颗粒包含椭圆形磁黄铁矿颗粒形成嵌晶结构(图 2h),自形粒状黄铁矿颗粒内部及边缘被石英交代占据,仍显示其较清楚的结晶外形而形成骸晶结构(图 2i)。黄铁矿颗粒大小 0.05~0.6 mm 左右,晶形大多数为四面体,少数五角十二面体,二者聚形均有。

(3)脉状矿(图 2j—图 2l):黄铁矿与黄铜矿、磁黄铁矿共生,黄铜矿呈半自形—它形粒状,部分黄铜矿颗粒包含于黄铁矿颗粒内(图 2j),黄铁矿多数呈它形粒状结构,亦见自形一半自形粒状,少数自形粒状黄铁矿横截面显示六边形。黄铁矿颗粒较大,最大可达 2 mm 左右,一般约 0.1~1 mm 左右,晶形四面体、五角十二面体均有。

(4)变玄武岩矿(图 2m—图 2p):黄铁矿与磁黄铁矿、黄铜矿、毒砂共生,黄铁矿呈它形粒状结构,少数自形一半自形粒状(图 2n),部分已发生褐铁矿化,它形粒状毒砂颗粒被包含于黄铁矿颗粒内部形成嵌晶结构(图 2o)或充填在黄铁矿粒间(图 2p)。黄铁矿颗粒大小约 0.05~1.5 mm 左右,四面体晶形常见,五角十二面体少数。

4 黄铁矿成分特征

4.1 主量元素特征

黄铁矿是个旧锡矿东区分布最广、含量较高的金属矿物。经电子探针测试分析,个旧锡矿东区黄

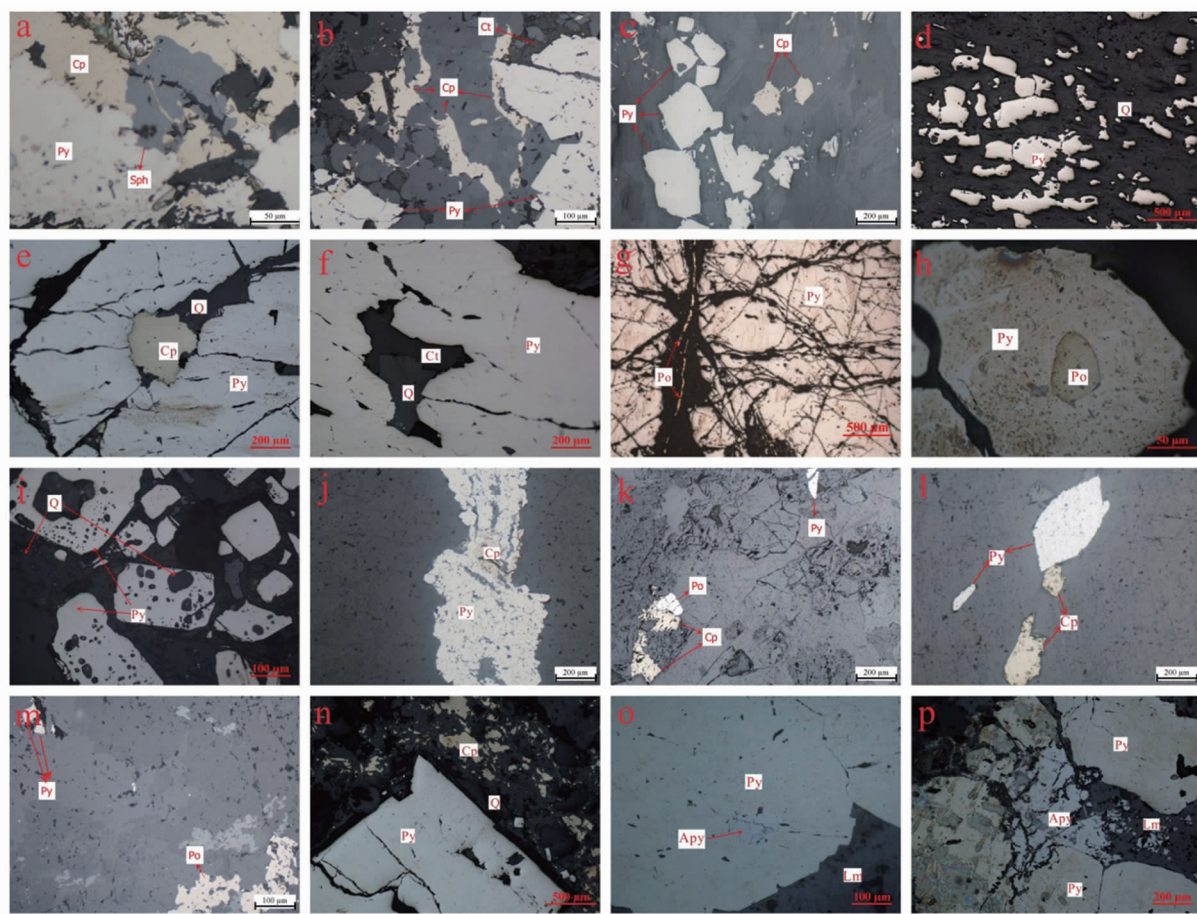


图2 不同类型矿体中黄铁矿镜下特征

Fig. 2 Microscopic characteristic of pyrite in different types of ore bodies

- 氧化矿: a. 黄铜矿、闪锌矿共生, 交代黄铁矿, 闪锌矿中分布乳浊状黄铜矿固溶体;
 b. 黄铜矿交代黄铁矿, 与锡石共生; c. 黄铁矿与黄铜矿共生, 黄铁矿为自形一半自形粒状, 黄铜矿为它形粒状;
 d. 黄铁矿被石英溶蚀交代呈浑圆的孤岛状, 显残余结构;
 矽卡岩: e. 黄铜矿和石英充填于黄铁矿粒间、裂隙; f. 锡石和石英充填于黄铁矿裂隙;
 g. 黄铁矿受动力作用形成压碎结构, 少量磁黄铁矿沿其裂隙充填;
 h. 黄铁矿颗粒包含椭圆形磁黄铁矿颗粒形成嵌晶结构; i. 自形黄铁矿颗粒被石英交代形成骸晶结构;
 脉状矿: j. 它形黄铁矿包含黄铜矿颗粒; k. 黄铁矿与黄铜矿、磁黄铁矿共生, 均为它形粒状;
 l. 黄铁矿呈自形—它形, 自形黄铁矿横截面为六边形, 与半自形—它形黄铜矿共生;
 变玄武岩矿: m. 黄铁矿与磁黄铁矿共生, 均为它形粒状; n. 自形一半自形粒状黄铁矿与它形粒状黄铜矿共生;
 o. 黄铁矿包含它形粒状毒砂颗粒, 褐铁矿交代黄铁矿; p. 毒砂分布于黄铁矿粒间, 部分黄铁矿发生褐铁矿化
 Py. 黄铁矿; Cp. 黄铜矿; Sph. 闪锌矿; Ct. 锡石; Po. 磁黄铁矿; Apy. 毒砂; Lm. 褐铁矿; Q. 石英

铁矿主量元素 Fe、S 含量(质量分数平均值)及化学式列于表 1。数据表明, 个旧锡矿东区不同类型矿体中黄铁矿的 Fe 含量为 $w(\text{Fe}) = 45.369\% \sim 46.486\%$, 均低于黄铁矿理论值 46.55% , S 含量为 $w(\text{S}) = 52.355\% \sim 54.111\%$, 计算得出 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ 值为 $1.155 \sim 1.173$, 均大于理论值 1.148 , 换算成原子数后比值均大于理论值 2, 显示铁亏损、富硫的特征, 表明个旧锡矿东区矿体成矿时可能处于较高的硫逸度环境下。

对各矿体中的黄铁矿的 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ 值作折线图(图 3), 不同类型矿体中的黄铁矿的 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ 值不一样, 其中变玄武岩矿、氧化矿中的黄铁矿的 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ 值要高于脉状矿和矽卡岩矿相应的值。产于层间的矿体更加富硫, 可能是由于受地层影响使得天水 and 地层硫等外生硫加入, 导致成矿时形成更高的硫逸度环境。除此之外, 变玄武岩矿中黄铁矿的 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ 值最高, 还可能与玄武岩的变质作用密切相关。对于脉状矿、矽卡岩矿而言, 则

表 1 个旧黄铁矿化学成分
Table 1 Chemical composition of pyrite in Gejiu

矿体类型	样品数	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{S})/\%$	$w(\text{S})/w(\text{Fe})$	化学式
层间氧化矿残余矿石	2	45.893	53.469	1.165092421	$\text{Fe}_{1.0000}\text{S}_{2.0291}$
矽卡岩矿体	2	45.5935	53.032	1.163102077	$\text{Fe}_{1.0000}\text{S}_{2.0257}$
变基性火山岩矿体	1	45.739	53.652	1.173003345	$\text{Fe}_{1.0000}\text{S}_{2.0429}$
脉状矿	1	46.486	54.111	1.164027879	$\text{Fe}_{1.0000}\text{S}_{2.0273}$
黄铁矿理论值		46.55	53.45	1.148227712	FeS_2

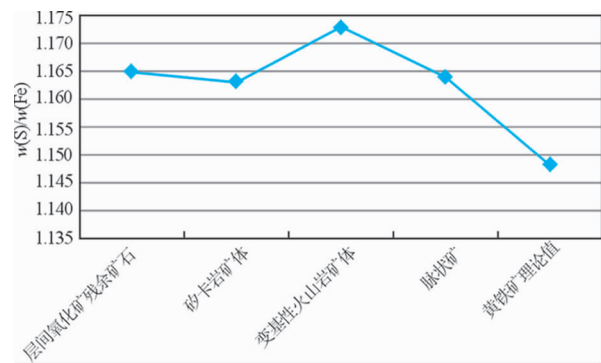


图 3 不同类型矿体中的黄铁矿的 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ 值
Fig. 3 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ ratios of pyrite in different types of ore bodies

表 2 个旧黄铁矿微量元素含量
Table 2 Trace elements contents of pyrite in Gejiu

检测结果	层间氧化矿残余矿石	矽卡岩矿体	变基性火山岩矿体	脉状矿矿体	大陆地壳
Co	18.2	26.96	4.55	2.10	25.00
Ni	8.39	16.04	4.49	2.26	51.00
Pb	150	90.55	2997.50	4280	12.6
Zn	75.2	146.55	623.00	2200	73
Cu	149	262.50	937.50	4040	24.00
Cd	0.85	0.49	5.21	116	0.08
Cr	8.05	7.77	9.59	7.01	119.00
In	0.46	0.64	0.33	61.5	0.05
Te	0.99	0.29	0.22	0.59	5.00
W	1.22	2.93	0.74	1.01	0.69
As	2319	913.50	2126.50	3520	3.1
Se	0.16	2.09	0.56	3.51	133.00
Sb	78.0	26.55	52.20	225	0.2
Bi	14.0	21.45	12.39	4000	0.27
Sn	100	82.70	66.75	100	1.5
Ag	93.7	52.65	259.50	1501	0.052
Au	350.0	122.49	235.45	141.3	1.21
$w(\text{Co})/w(\text{Ni})$	2.17	1.68	1.01	0.93	0.49

注:量单位 $w_{\text{B}}/10^{-6}$, $w(\text{Au})/10^{-9}$;大陆地壳数据引自 GERM, 1998。

可能是由于围岩的裂隙发育以及孔隙度的增大,造成成矿环境相对较开放而更利于硫的逸散,相对层间矿体来说氧逸度更高,导致 $w(\text{S})/w(\text{Fe})$ 值减小。

4.2 微量元素特征

黄铁矿在形成过程中有大量微量元素的迁入或迁出,矿液的介质成分和物理化学条件直接影响其复杂程度和含量,不同类型矿体中黄铁矿微量元素的成分存在明显的差异,表现出不同的特征。经送样测试分析,黄铁矿微量元素含量列于表 2,并作微量元素蛛网图(图 4)。

在四种类型黄铁矿中,Pb、Cu、Cd、In、As、Sb、Bi、Sn、Ag、Au 等元素均有不同程度的富集,且富集程度均较高,最小富集系数大于 6,最高达 10 000 以上,与在镜下观察到的黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、锡石、毒砂等金属矿物均有大量出现的现象相符;在以上富集元素中除 Au 外,其它元素都在脉状矿中富集程度最高,特别是 Cd、In、Bi、Ag 富集系数均达 1 000 以上,甚至上万;Zn 元素则在脉状矿和变玄武岩矿中富集程度较高,富集系数接近 10 或以上,而在矽卡岩矿中轻度富集,在氧化矿中则与大陆地壳的含量相当;W 元素在矽卡岩矿中较为富集,氧化矿中轻微富集,在脉状矿和变玄武岩矿中几乎不富集;而元素 Co、Ni、Cr、Te、Se 则表现为不同程度的贫化,其中 Se 贫化程度最大,其次为 Te。

4.3 微量元素的指示作用

许多研究实例表明,黄铁矿中微量元素的组合、

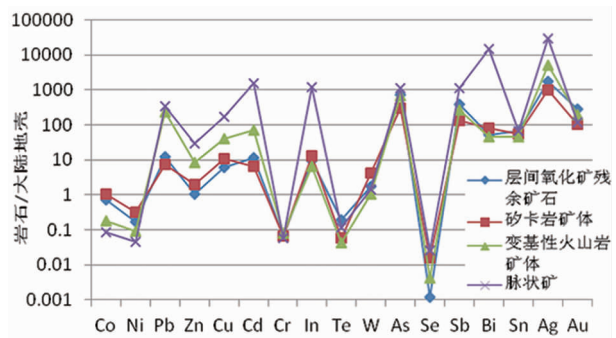


图 4 不同类型矿体中黄铁矿微量元素蛛网图

Fig. 4 Trace elements spider diagram of pyrite in different types of ore bodies

含量与比值可作为研究矿石成因和矿床类型的灵敏的地球化学指示剂^[19],且黄铁矿中的微量元素主要是在形成过程中所捕获的,其含量的多少直接与形成时矿液的介质成分和物理化学条件相关^[20],因此黄铁矿微量元素组成和含量受不少因素的影响,如成矿环境中氧硫逸度、物理化学条件、成矿流体及共生的硫化物相的微量元素组成和含量等,并与元素的化学性质、地质作用密切相关。对不同类型矿体中黄铁矿的微量元素组成和含量特征进行研究,可以指示不同的成矿流体元素组成和含量及成矿环境等。

(1) 微量元素 Co、Ni 指示信息

Co、Ni 与 Fe 在周期表中属于Ⅷ族元素,它们具有相似的化学行为,所以 Co、Ni 常类质同象 Fe 进入黄铁矿晶格,其中 Co 的位置离 Fe 更近,较 Ni 更易进入黄铁矿晶格。Co、Ni 在黄铁矿的微量元素研究中是被讨论最多的,不同环境下形成的黄铁矿中 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Ni})$ 及 $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 值有一定的差异。

不少学者使用 $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 值来探讨黄铁矿的成因和形成环境,认为 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Ni})$ 含量偏低,且 $w(\text{Co})/w(\text{Ni}) < 1$ 的黄铁矿通常是沉积成因, $w(\text{Co})/w(\text{Ni}) > 1$ 且数值变化比较大,则通常是热液成因^[21-23]。

本次研究工作所采黄铁矿样品的 Co、Ni 含量 ($w(\text{Co}) = 2.10 \times 10^{-6} \sim 26.96 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ni}) = 2.26 \times 10^{-6} \sim 16.04 \times 10^{-6}$) 较低(图 5a),且二者在各矿体黄铁矿中的含量变化一致,富集程度不高甚至贫化,富集系数都小于或几乎等于 1(见图 4)。但是,矽卡岩矿体黄铁矿中的 Co、Ni 含量 ($w(\text{Co}) = 26.96 \times 10^{-6}$, $w(\text{Ni}) = 16.04 \times 10^{-6}$) 相对其它矿体较高,反映其形成时具有相对较高的成矿温度,即 Co、Ni 属于高温元素,高温更有利于其进入黄铁矿晶格类质同象 Fe。如图 5b 所示, $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 值除脉状矿(0.93)以外均大于 1,表现为富钴贫镍,显示个旧锡矿东区黄铁矿为热液成因,这与前人研究个旧锡矿东区矿床成因相吻合,并且变质作用和后

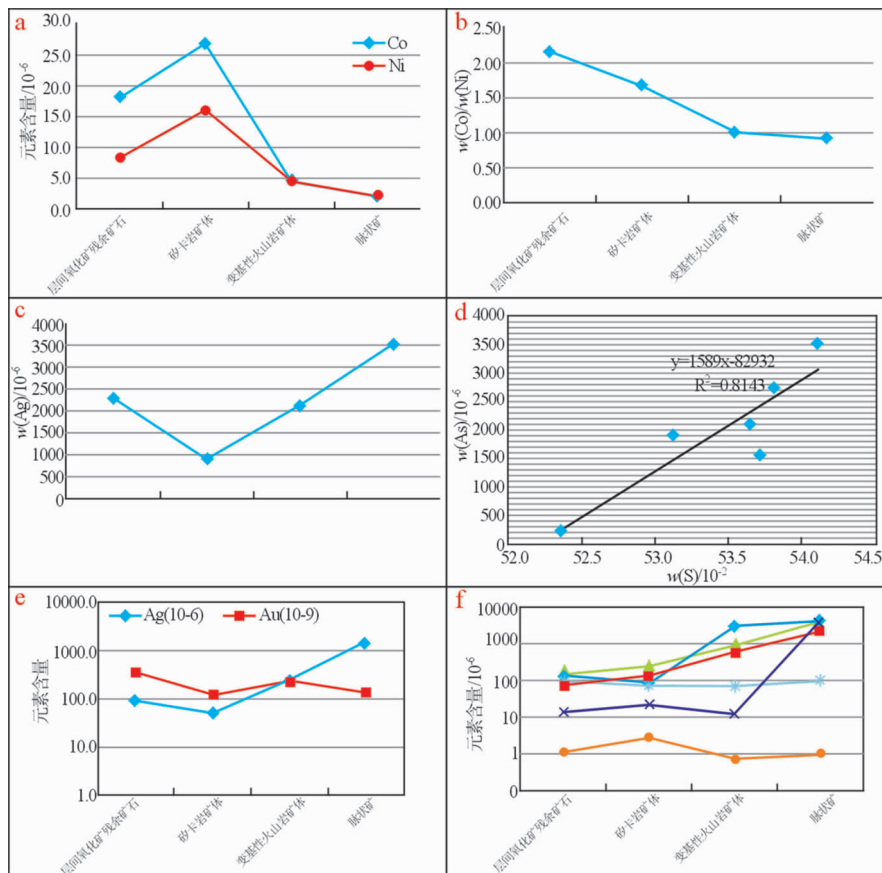


图 5 不同类型矿体中黄铁矿微量元素特征

Fig. 5 Trace elements characteristics of pyrite in different types of ore bodies

- a. 黄铁矿的 Co、Ni 含量变化图; b. 黄铁矿的 Co/Ni 值变化图; c. 黄铁矿的 As 含量变化图;
d. 黄铁矿的 As-S 散点图; e. 黄铁矿的 Au、Ag 含量变化图; f. 黄铁矿的主要成矿元素含量变化图

期的氧化-还原环境的变化对 $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 值影响较大;脉状矿体的黄铁矿 $w(\text{Co})/w(\text{Ni}) < 1$,但其明显不可能是沉积成因形成的,可能与成矿物质来源及其成矿环境开放有关。按照个旧矿区“二楼一梯”成矿模式(空间上从上到下为层间氧化矿体→矽卡岩矿体→变基性火山岩矿体),矿体中黄铁矿 $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 值逐渐降低,说明成矿深度、环境对 Co、Ni 的成矿过程中的迁移、进出黄铁矿晶格具有较大的影响。

(2) 微量元素 As、Se、Te 指示信息

不同矿体中黄铁矿的 As 含量均较高($w(\text{As}) = 913.5 \times 10^{-6} \sim 3\,520 \times 10^{-6}$),富集系数 294.68~1 135.48(见图 4),但是在矽卡岩矿体中相对其它的矿体急剧减小(图 5c),产于层间的矿体具有更高的 As 富集。结合个旧地区地层中 As 的区域背景值较高^[7],反映 As 与地层密切相关,大部分 As 可能来源于地层,地层中的大气水较岩浆水携带的 As 含量更高。而脉状矿黄铁矿中具有最高的 As,可能与取样及其成矿环境较开放有关。同时 As 为低温元素,趋向于低温富集,与 S 的化学性质相似,容易类质同象黄铁矿晶格中的 S,反映各矿体中黄铁矿 As 含量的差异与其形成温度有关,其中矽卡岩矿体中的黄铁矿形成温度较其它矿体中黄铁矿形成温度高。对 S、As 作相关线性散点图(图 5d),两者具有明显的正相关性,相关系数 0.814 3,推断成矿环境硫逸度越大,越有利于 As 进入黄铁矿晶格。(由于前人对本区黄铁矿成分研究较少,未收集到更多的前人数据)

Se、Te 含量较低,富集系数均 < 1 ,在蛛网图(见图 4)上表现为贫化,特别是 Se 显示强烈贫化。Se、Te 也能类质同象黄铁矿中的 S,它们含量低可能是成矿时元素活动性没有 As 元素活动性大,在 As 元素大量进入黄铁矿晶格类质同象 S 的情况下,不能有效准确地占据晶格位置替代 S。

(3) 微量元素 Ag、Au 指示信息

在各矿体黄铁矿中,Ag、Au 含量较高($w(\text{Ag}) = 52.65 \times 10^{-6} \sim 1\,501 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Au}) = 122.49 \times 10^{-9} \sim 350 \times 10^{-9}$),二者均有不同程度的富集(图 5e);Ag 的富集程度均比 Au 高(见图 4)。其反映成矿流体中具有较丰富的 Ag、Au,而且黄铁矿中存在 $2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,即 Ag 可能替代 Fe,同时也可能以机械混入物的形式进入黄铁矿,所以各黄铁矿中 Ag 较 Au 丰富。

Ag、Au 元素含量在“二楼一梯”成矿模式中变

化一致,从氧化矿→矽卡岩矿→变玄武岩矿先减小后增大。产于层间矿体的黄铁矿具有相对丰富的 Ag、Au,可能是由于氧化导致 Ag、Au 的二次富集;而变玄武岩矿中黄铁矿 Ag、Au 来源很可能来自地壳。在脉状矿黄铁矿中 Ag 含量最高,Au 含量相对较低,可能与流体远距离迁移有关。对 Au、Se 作相关线性散点图,显示 Au 与 Se 具有一定的负相关性,而 Au 与 As 并不具有典型金矿床黄铁矿中的正相关性,推测在本区金成矿可能性较小。

(4) 微量元素 Sn、Cu、Pb、Zn、Bi、W 指示信息

元素 Sn、Cu、Pb、Zn、Bi、W 为矿体中的主要成矿元素,除 Sn、W 外,其它元素均为亲硫元素。图 5f 所示,在各类矿体黄铁矿中 Sn 较为富集,元素含量差异不大, $w(\text{Sn})$ 值在 100×10^{-6} 左右,说明个旧锡矿东区锡源较丰富;Cu 和 Zn 在各矿体黄铁矿中的变化趋势一致($w(\text{Cu}) = 149 \times 10^{-6} \sim 4\,040 \times 10^{-6}$, $w(\text{Zn}) = 75.2 \times 10^{-6} \sim 2\,200 \times 10^{-6}$),“二楼一梯”从上到下其脉状矿逐渐升高,显示 Cu、Zn 为共生元素组合,与镜下观察黄铜矿与闪锌矿共生现象相符合;Pb 也较为富集($w(\text{Pb}) = 90.55 \times 10^{-6} \sim 4\,280 \times 10^{-6}$),但其变化趋势明显分为两段,氧化矿稍高于矽卡岩矿,脉状矿稍高于变玄武岩矿,推测其来源于岩浆;Bi 在各矿体黄铁矿中均有较高($w(\text{Bi}) = 12.39 \times 10^{-6} \sim 4\,000 \times 10^{-6}$)的富集系数,“二楼一梯”模式中矽卡岩矿体稍高于上下产于层间的矿体,而到脉状矿黄铁矿中 Bi 含量急剧升高,指示 Bi 很可能大部分来源于酸性岩浆;W 元素含量值偏低($w(\text{W}) = 0.74 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-6}$),但在矽卡岩矿体黄铁矿中含量最高,表现为较为富集,而 W 元素作为典型的高温元素,进一步反映矽卡岩成矿温度相对于其它矿体较高。

4.4 共生硫化物成矿温度

本次研究对个旧锡矿东矿区矿石的观察表明,电气石化、萤石化、黄铁矿化蚀变与成矿关系最为密切;黄铁矿易与电气石、萤石、石英等热液成因的矿物共生或相互交代,在矿化程度高的样品上总是见黄铁矿、黄铜矿共同出现,黄铁矿常与黄铜矿共生,黄铜矿包含于黄铁矿内或交代黄铁矿(见图 2)。在有大量黄铁矿析出时,此时成矿环境中氧化还原电位(Eh 值)较高,流体处于中低温热液阶段,随后析出的黄铜矿会优先交代黄铁矿。因此,黄铜矿中的微量元素制约着黄铁矿中的微量元素组成和含量。

有研究资料^[24]显示,在多金属硫化物矿床中,共生产出的黄铁矿(Py)-黄铜矿(Cp)还可以很好地

表 3 个旧锡矿东矿区共生黄铁矿-黄铜矿 Co 含量及计算温度

Table 3 Co content of chalcopyrite-pyrite association and the temperature calculated by it

矿体类型	$w(\text{Co})_{\text{Py}}/10^{-6}$	$w(\text{Co})_{\text{Cp}}/10^{-6}$	$T(^{\circ}\text{C})$
层间氧化矿残余矿石	0.132	0.059	187.939
矽卡岩矿体	0.096	0.038	202.903
变基性火山岩矿体	0.07	0.047	144.020
脉状矿	0.06	0.068	98.480

指示其形成的温压条件,特别是依据其中微量元素 Co 的分配系数($K_{\text{Cp-Py}}$)与温度的相关关系,即经验公式:

$$T = [1000 / (1.292 \times \lg K_{\text{Cp-Py}} + 2.383)] - 273.15 \quad (1)$$

式中, $K_{\text{Cp-Py}} = 1.53 \times w(\text{Co})_{\text{Cp}} / w(\text{Co})_{\text{Py}}$ 。根据本次研究对个旧锡矿东矿区不同类型矿体中黄铁矿电子探针分析取得的各矿体样品中共生的黄铁矿(Py)-黄铜矿(Cp)的 Co 含量($w(\text{Co})_{\text{Py}}$ 、 $w(\text{Co})_{\text{Cp}}$)值,代入经验公式(1)即得到相应温度值(表 3)。

从表 3 可见,各矿体成矿温度不一,属于中低温成矿;矽卡岩矿体的平均成矿温度较其它矿体要高,氧化矿成矿温度高于变玄武岩矿体,脉状矿成矿温度最低,这可能是其成矿流体经过远距离长时间的迁移导致的。计算得到的矿体成矿温度与微量元素在黄铁矿中的富集及据此作出的推断相吻合:脉状矿的黄铁矿中微量元素总量较高(见表 2),正是由于其成矿温度较低(见表 3),黄铁矿快速冷却析出,造成晶格缺陷较多,导致更易吸附作为杂质的微量元素所致。

5 结语

(1)个旧锡矿东区的黄铁矿在不同类型矿体中的矿物组合、特征各异,但均表现亏铁、富硫,成矿环境硫逸度较高;产于层间的矿体由于受地层影响具有更高的硫逸度。

(2)根据黄铁矿微量元素特征,脉状矿成矿流体中微量元素总量较高,不同元素在不同成矿流体中富集程度不一。本区成矿流体 $w(\text{Co})/w(\text{Ni})$ 值较大,其物质来源、成矿温度、后期的变质作用和氧化还原环境的变化都对其进入黄铁矿晶格有一定影响;富 As, 贫 Se、Te, As 来源、富集与地层密切,其还与形成温度、成矿环境的硫逸度密切相关,Se、Te 元素则因活动性低导致其在 As 大量类质同象 S 的情况下不能有效准确地占据晶格位

置;Ag、Au 较丰富,且黄铁矿中 Ag 较 Au 丰富,很可能来源于地层,并推测本区金成矿可能性较小;主要成矿元素 Sn、Cu、Pb、Zn、Bi、W 较为丰富,富集程度各异,Cu、Zn 为共生元素组合,Pb 很可能来源于岩浆,Bi 可能大部分来源于酸性岩浆。

(3)黄铁矿有利于黄铜矿等铜矿物的析出沉淀,微量元素组成和含量受黄铜矿的制约。本区矿体中黄铁矿属中低温成矿,矽卡岩矿的成矿温度最高,其次为氧化矿、变玄武岩矿,由于成矿流体经过远距离长时间的迁移导致脉状矿成矿温度最低。

(4)黄铁矿成分标型特征的差别反映了成矿环境的差异,成矿环境的差异又反映各自的成矿特点,根据不同的成矿特点可应用不同的找矿方法。

(5)本次研究表明,来自岩浆的成矿物源较丰富,以及产于岩体边缘蚀变岩型矿体的发现,可推测岩体内部矿产资源丰富,有待勘查以缓解近年的资源危机。

参考文献:

- [1] 庄永秋,王任重,杨树培,等. 云南个旧锡多金属矿床[M]. 北京:地震出版社,1996:108-124.
- [2] 秦德先,谈树成,范柱国,等. 个旧一大厂地区地质构造演化及锡多金属成矿[J]. 矿物学报,2004,24(2):117-123.
- [3] 谈树成. 个旧锡-多金属矿床成矿系列研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2004.
- [4] 王力. 个旧锡铜多金属矿集区成矿系列、成矿演化及成矿预测研究[D]. 长沙:中南大学,2004.
- [5] 张欢. 个旧超大型锡多金属矿床地球化学及成因[D]. 贵阳:中国科学院地化所研究生院,2005.
- [6] 彭省临,欧阳恒,王力,等. 个旧矿集区锡铜多金属多因复成成矿机制[J]. 矿床地质,2006,25(增刊):363-366.
- [7] 秦德先,黎应书,等. 个旧锡铜多金属矿床地质研究[M]. 北京:科学出版社,2008:146-149.
- [8] 毛景文,程彦博,郭春丽,等. 云南个旧锡矿田:矿床模型及若干问题讨论[J]. 地质学报,2008,82(11):1455-1467.
- [9] 刘明,欧阳恒,彭省临. 个旧老卡岩体接触-凹陷带构造控矿特征研究[J]. 地质找矿论丛,2007,22(3):210-213.
- [10] 陈守余,赵鹏大,童祥,等. 个旧东区蚀变花岗岩型锡铜多

- 金属矿床成矿特征及找矿意义[J]. 地球科学:中国地质大学学报, 2011, 36(2): 277-281.
- [11] Cheng Yanbo, Mao Jingwen. Age and geochemistry of granites in Gejiu area, Yunnan province, SW China: Constraints on their petrogenesis and tectonic setting [J]. *Lithos*, 2010, 120: 258-276.
- [12] Jiangnan Zhao, Renguang Zuo, Shouyu Chen, Oliver P. Kreuzer. Application of the tectono-geochemistry method to mineral prospectivity mapping: a case study of the Gaosong tin-polymetallic deposit, Gejiu district, SW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2014: 1-16.
- [13] Shili Liao, Shouyu Chen, Xiaohu Deng, Pei Li, Jiangnan Zhao, Ruanyingzi Liao. Fluid inclusion characteristics and geological significance of the Xi'ao copper-tin polymetallic deposit in Gejiu, Yunnan Province [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014: 455-467.
- [14] Yanbo Cheng, Jingwen Mao, Brian Rusk b, Zongxi Yang. Geology and genesis of Kafang Cu-Sn deposit, Gejiu district, SW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012: 180-196.
- [15] Yanbo Cheng, Jingwen Mao, Zhaoshan Chang, Franco Pirajno. The origin of the world class tin-polymetallic deposits in the Gejiu district, SW China: Constraints from metal zoning characteristics and ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology [J]. *Ore Geology Reviews*, 2013: 50-62.
- [16] 陈光远, 孙岱生, 张立, 臧维生, 王健, 鲁安怀. 黄铁矿成因形态学[J]. 现代地质, 1987, 1(1): 60-76.
- [17] Martin Reich, Stephen E Kesler, Satoshi Utsunomiya, Christopher S Palenik, Stephen L Chrysosoulis, Rodney C Ewing. Solubility of gold in arsenian pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2781-2796.
- [18] 邵洁涟. 金矿找矿矿物学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1988.
- [19] 宋学信, 张景凯. 中国各种成因黄铁矿的微量元素特征[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 1986(2): 166-175.
- [20] 胡楚雁. 黄铁矿的微量元素及热电性和晶体形态分析[J]. 现代地质, 2001, 15(2): 238-241.
- [21] Loftus H G, Solomon M Cobalt. Nickel and Selenium in sulphides as indicators of ore genesis [J]. *Mineralium Deposita*, 1967 (2): 228-242.
- [22] Bralia A, Sabatini G, Troja F. 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.
- [23] Raymond O L. Pyrite composition and ore genesis in the Prince Lyell copper deposit, Mt Lyell mineral field, western Tasmania, Australia [J]. *Ore Geology Reviews*, 1996, 10(3-6): 231-250.
- [24] 申俊峰, 李胜荣, 马广钢, 刘艳, 于洪军, 刘海明. 玲珑金矿黄铁矿标型特征及其大纵深变化规律与找矿意义[J]. 地学前缘, 2013, 20(3): 55-75.

Composition typomorphic characteristics of pyrite in east part of Gejiu

ZENG Xi¹, CHEN Shouyu^{1,2}, ZHAO Jiangnan^{1,2}

(1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Geology Processes and Mineral Resources,
China University of Geosciences, Wuhan 43007, China)

Abstract: Pyrite is a common sulfide in Gejiu tin polymetallic deposit but research on it is rare. Geochemical characteristics of constant and trace elements of pyrite in different types of ore bodies in the east part of Gejiu are analyzed to get the composition typomorphic characteristics of pyrite. There are different ore body types here: interformation oxidized ore body with residual sulfides, skarn ore body at contact, vein-like ore body, meta-volcanic rock ore body. Pyrites occur in the ore bodies are varied in texture, such as that in the oxidized ore body with residual texture, that in skarn type with crushing and skeleton. The data of pyrite of the study area are generally characterized by low iron and high sulfur enrichment of Pb, Zn, Cu, Cd, In, As, Sb, Bi, Sn, Ag, Au, W and depletion of Co, Ni, Cr, Te, Se and relatively high ratios of Co/Ni. The interformation oxidized ore body and meta-volcanic rock ore body occur in higher sulfur fugacity environment. The pyrite of skarn ore body has higher content of high temperature elements. The total content of trace elements in vein-like ore body is higher. The higher of sulfur fugacity and lower of temperature the easier As enters into the pyrite crystal lattice. The ore elements are abundant in the study area, As, Ag, Au probably derived from the strata, Pb from magma, Bi mostly from acidic magma. Temperature and mineral association have important effects on the enrichment of trace elements in pyrite. The chalcopyrite-pyrite association can indicate the temperature-pressure conditions. Pyrite in the study area is formed under medium-low temperature condition and indicating that from medium to low temperature skarn ore body-interformation oxidized ore body with residual sulfides-meta-basic volcanic ore body-vein-like ore body are formed. The mineralization temperature of the vein mine is the lowest, because the ore-forming fluid has distance and long time migration. The study of composition typomorphic characteristics of pyrite in east part of Gejiu can provide micro-information about forming environment, mineralization process, material source and composition and evolution characteristics of ore-forming fluids to support mineral exploration.

Key Words: mineralization temperature; composition typomorphic characteristics; pyrite; East part of Gejiu; Yunnan province