

金矿床黄铁矿晶形标型特征实验研究*

蔡元吉 周 茂

(地质矿产部南京地质矿产研究所, 南京 210016)

摘 要

本文综合岩金矿床成矿地质特征, 用实验模拟金矿成矿环境, 研究在水热体系中不同的 f_{O_2} , f_{S_2} , $T(^{\circ}C)$, $p(Pa)$ 和 C (介质盐度) 等条件下形成的黄铁矿晶形: 五角十二面体—八面体—立方体等单形演化序列、生长机理及金矿成矿作用的联系。实验结果说明黄铁矿晶形特征不仅与温度有关, 而是与组成黄铁矿的铁硫地球化学性质和环境所处各种物理化学条件综合作用的结果。

关键词 金矿床、黄铁矿晶形特征、实验研究

金矿床中黄铁矿是常见矿物之一, 它常是金的载体矿物。人们利用黄铁矿晶形标型特征及其填图法来判断金矿床成因、成矿阶段、矿体剥蚀深度、矿床规模和远景评价等都已取得令人瞩目的成果^[1-4]。黄铁矿晶形特征及在金矿床中产出位置国内外学者都有很多论述^[1, 4, 9]。

有关黄铁矿实验研究工作, 人们曾进行过干、湿两种体系的实验。由于干体系实验条件与金成矿条件相差甚远, 其结果的地质应用尚有待探讨。在湿体系即水热体系的黄铁矿实验研究方面计有 Amstutz, G. C. (1963), Bouchard, R. J. (1968), Yamada^[6] 和 Murowchick^[7] 等人, 他们的实验着重于研究温度和过饱和度对黄铁矿形态的影响。综上所述, 许多研究者比较强调温度、硫逸度、过饱和度和冷却速度等影响, 而问题关键是什么地质环境物理化学因素影响过饱和度的大小? 形成的机理又是什么? 它为什么可以成为金矿的找矿标志? 它与金矿成矿作用有什么内在联系? 作者在 80 年代后期做过部分黄铁矿晶形模拟实验^[9]。但对上述这些问题的深入研究工作目前国内外文献资料还没详尽报道和说明。

1 实验条件和方法

岩金矿床大多是中低温矿床。矿物包裹体测温一般为 100—400 $^{\circ}C$, 金成矿温度主要在 200—300 $^{\circ}C$ 或更低些, 其流体含盐度。前寒武纪金矿一般为 2—5 wt%; 中、新生代金矿可达 4—10 wt%, 硫化矿床伴生金矿的盐度有的可高达 10 wt% 以上。围岩蚀变以硅化、绢云母化、黄铁矿化和碳酸盐化为特征。金矿体常受构造控制, 产于韧性向脆性变形过渡带内或二组构造交叉处。成矿压力一般较低, 多为 100—1000 (或 1500) $\times 10^5 Pa$ 。据文献[9] 及岩金矿床

1992-11-14 收稿, 1993-01-18 收修改稿。

* 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室资助项目。

的地质特征和理论分析, 选择如下的实验条件:

- (1) 温度: 以 $200-400^{\circ}\text{C}$ 为主, 部分为 500°C ;
- (2) 压力: 以 $500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 为主, 部分为 250 和 $1000 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- (3) 介质条件: 以 $0.5-1 \text{ mol NaCl}$ 为主, 部分用 H_2O 和 2 mol NaCl ;
- (4) 氧、硫逸度条件: 选择三组矿物组合来控制: 1) 黄铁矿 - 赤铁矿 - 硫组合, 代号 S; 2) 黄铁矿 - 赤铁矿 - 磁铁矿组合, 代号 M; 3) 黄铁矿 - 磁铁矿 - 磁黄铁矿组合, 代号 R;
- (5) 初始原料: 黄铁矿和磁黄铁矿采自天然矿物, 经选纯后使用。其余原料采用化学试剂。

实验设备采用钛钢自紧式高压釜, 胴体孔深 70mm, 容量为 13.3—16ml。加温炉为圆柱形电阻炉。实验时高压釜胴体内温度梯度 200°C 时为 $5.9^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, 300°C 时为 $7^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, 400°C 时为 $11^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, 500°C 时为 $11.4^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。即胴体下部试料处实验温度分别为 200°C , 300°C , 400°C 和 500°C 时, 胴体顶部温度分别为 147°C , 235°C , 303°C 和 398°C 。温度测量用铂 - 铂铑热电偶, 其测温误差为 $400 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 用 DWK-702 型精密温度控制仪控制炉温, 精度为 $1250 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。实验时间的确定方法为选用 50mg 黄铁矿粉末, 在 300°C , $500 \times 10^5 \text{ Pa}$, $0.2 \text{ mol NaCl} + 0.2 \text{ mol KCl}$

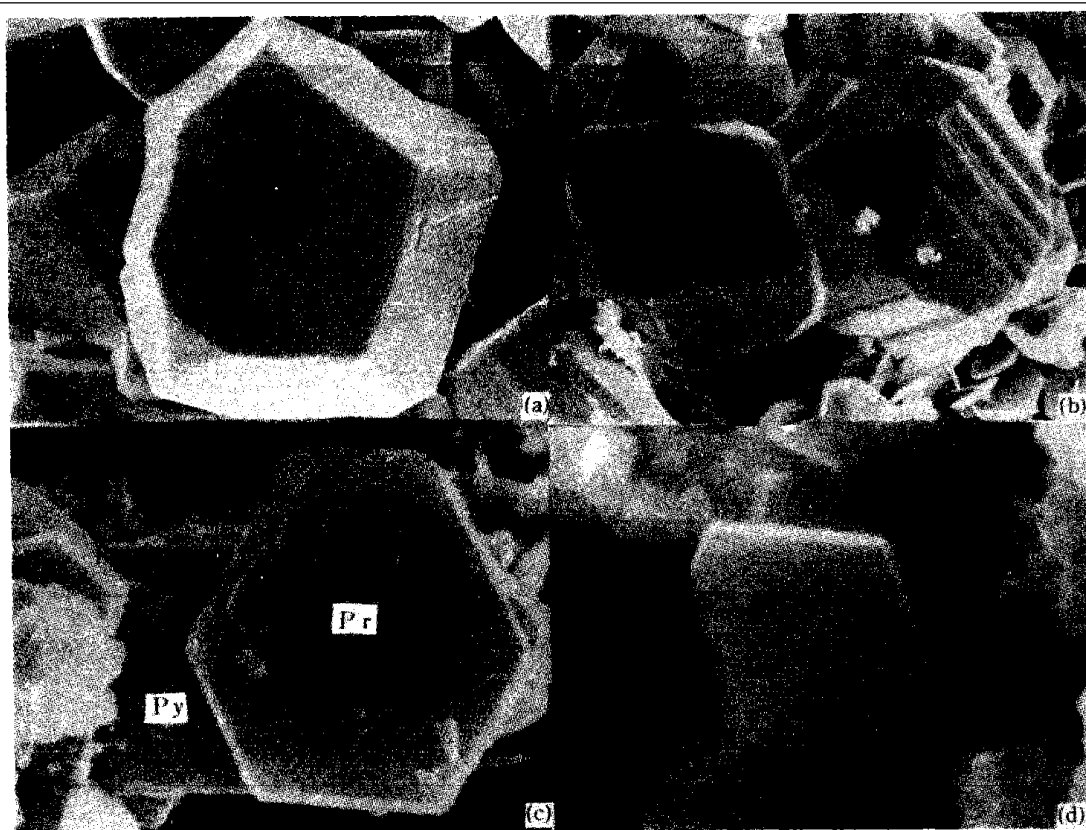


图1 实验晶形种类

- (a) 五角十二面体 + 八面体聚形黄铁矿: 样号: S 5-4-2, 350°C , $500 \times 10^5 \text{ Pa}$, 0.5 mol NaCl , $\times 960$; (b) 五角十二面体 + 八面体 + 立方体聚形黄铁矿: 样号: M 5-7-2, 400°C , $500 \times 10^5 \text{ Pa}$, 0.5 mol NaCl , $\times 1600$;
 (c) 立方体黄铁矿 (Py) 和六边形磁黄铁矿 (Pr): 样号: R 1-3-2, 270°C , $500 \times 10^5 \text{ Pa}$, 1 mol NaCl , $\times 24000$;
 (d) 八面体 + 立方体聚形黄铁矿: 样号: S 0-2-2, 235°C , $500 \times 10^5 \text{ Pa}$, H_2O , $\times 14400$

介质条件下,在不同时间内(计有 4, 8, 12, 24, 48, 72 和 96h)进行溶解量实验,12h 其溶量已趋稳定,故实验时间采用 48h.

实验初始试料每次取 150mg,其配比如下: S 组合: 黄铁矿 74.25mg、赤铁矿 37.5mg、硫 37.5mg、1% 金含量的 SiO_2 0.75mg; M 组合: 黄铁矿 74.25mg、赤铁矿 37.5mg、磁铁矿 37.5mg、1% 金含量的 SiO_2 0.75mg; R 组合: 黄铁矿 74.25mg、磁铁矿 37.5mg、磁黄铁矿 37.5mg、1% 金含量的 SiO_2 0.75mg. 实验产物固相分胴体上下两部分,分别进行扫描电子显微镜晶体形态观察、相衬显微镜微形貌观察、X 光衍射粉末分析矿物相,并进行称重,最后进行黄铁矿含金量的化学分析.

2 实 验 结 果

2.1 不同物化条件对黄铁矿晶形和粒度的影响

2.1.1 f_{O_2} 和 f_{S_2} 条件的影响 三组不同氧、硫逸度矿物组合实验结果列于表 1. 从表 1 中可知在 f_{O_2} 和 f_{S_2} 相对较高的 S 组合中,新形成的黄铁矿晶形以五角十二面体{210}和八面体{111}为主,粒度较粗,一般为 30—150 μm 左右(见图 1(a)). 中等 f_{O_2} 和 f_{S_2} 条件的 M 组合的新生黄铁

表 1 不同物化条件形成黄铁矿晶体形态和粒度表^{a)}

f_{O_2} 和 f_{S_2} 条 件	温度(°C)		500	450	400	350	300	250
	盐 度(mol)	晶形及 粒度(μm)						
S 黄铁矿 赤铁矿 硫 组 合	H ₂ O	a 1.5—2.5	o + a 15—30	o + a 15—30		o + a 3—5		
	0.5 mol NaCl	e+o, a+o 40, 20—25	e+o 30—60	e+o 150	e+o 120	o + a 20—40		
	1 mol NaCl	e+a+o 30	a+e+o 15—60	e+o 70—100	e+o 40—100		o + a 1	
	2 mol NaCl	a+e+o 20—40	o + a 3—10	o + a+e 50—10	a+o 10—20		o + a 0.5	
M 黄铁矿 磁铁矿 赤铁矿 组 合	H ₂ O	a 0.2—0.5	o + a 1.5—4	a+o 1—2				
	0.5 mol NaCl	a+o + e 10—30	e+o 6—22	e, a 2—3	e 10—15	a+o 2—4	a 3	
	1 mol NaCl	a+e, e+o, o+a 10—20	e+o, a 5—30	a+o 1—2	e, a 3—8	o + a 2—4		
	2 mol NaCl	o + a 5—10	a+e+o 5—12	a+o + e 1—2	e+a 4—12	a+o 2		
R 黄铁矿 磁黄铁矿 磁铁矿 组 合	H ₂ O	a+o 2—8	a 1	a 0.5—2	a 1	a 0.5	a 0.5	
	0.5 mol NaCl	a+e+o 8—15	e 2—8	a 1—3	a 1—1.5	a 1—3	a 0.5—1.5	
	1 mol NaCl	a+o 5—10	a+e, e 5—20	a+e 5—7	a 1—1.5	a 1.5	a 0.2	
	2 mol NaCl	a+o 3—8	a+e 20—30	a 3—4	a 1—3	a 2	a 2	

a) a 代表立方体{100}, e 代表五角十二面体{210}, o 代表八面体{111}.

矿以五角十二面体{210}和立方体{100}为主,还有少量的八面体{111},粒度一般为10—30 μm 左右(图1(b)). 相对较低 f_{O_2} 和 f_{S_2} 条件的R组合的新生黄铁矿大部分为立方体{100}晶形,粒度细,一般为5—20 μm 左右(图1(c)).

2.1.2 盐度介质条件的影响 在相同的 f_{O_2} 和 f_{S_2} 条件下,介质盐度对黄铁矿晶形的影响见表1. 例如在S组合实验中,以0.5和1 mol NaCl作介质所形成黄铁矿是e+o聚形的晶形. 而以 H_2O 和2 mol NaCl作介质所形成黄铁矿是o+a聚形的晶形(图1(d)). 在R组合实验中形成黄铁矿,大部分是a晶形,介质盐度条件影响不大.

2.1.3 温度条件的影响 分析表1可知,在相同 f_{O_2} , f_{S_2} 和介质盐度条件下,温度是影响黄铁矿晶形和粒度重要因素之一. 在S和M组合中,当黄铁矿形成温度在200—300 $^{\circ}\text{C}$ 时,以五角十二面体为主聚形. 当温度比其更高或更低时,则以a或o的晶形为主. R组合温度影响不明显,主要呈现a晶形.

2.1.4 压力条件的影响 做了部分压力条件实验,介质盐度条件为0.5 mol NaCl,其实验结果见表2. 从表2可知在S组合中,实验温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 时,压力由高($1000 \times 10^5 \text{ Pa}$)向低($500 \rightarrow 250 \times 10^5 \text{ Pa}$)晶形单形沿着 $a \rightarrow o \rightarrow e$ 方向演化. 在M组合中亦有如此趋势. 在R组合都以a单形为主,晶形变化不大.

2.2 黄铁矿微形貌观察

选择部分较粗粒的黄铁砂晶体在相衬显微镜下观察,普遍见到黄铁矿晶面二维空间层状生长特征. 在S组合实验的个别样品中见有螺旋阶梯生长纹,这些微形貌特征说明黄铁矿晶体形态变化由 $a \rightarrow o \rightarrow e$ 是与 Fe^{2+} 与 $[\text{S}_2]^{2-}$ 的物质供应速度或过饱和度密切相关.

2.3 实验后固体产物相鉴定

对胴体上下两部分固相产物分别进行X光衍射法鉴定. 在S组合中,胴体上部为新生完好的黄铁矿晶体,下部为赤铁矿和黄铁矿. 在M组合中,上部主要为新生黄铁矿和少量磁铁矿,下部为黄铁矿、赤铁矿和磁铁矿. 在R组合中,上部主要是新生黄铁矿、磁黄铁矿和少量磁铁矿,下部为黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿.

2.4 不同物化条件下黄铁矿在冷端生成量

这里所指的黄铁矿,在冷端生成量是指高压釜胴体底部原始试料经48h实验溶解呈气相状态上升至胴体上部温度相对较低胴壁处新生长的那部分黄铁矿. 从表3及图2—4可知,不同矿物组合的实验其结果有显著的不同. 例如在实验温度为400—450 $^{\circ}\text{C}$ (H_2O 介质条件除外)时,S组合生成量达50—100mg, M组合为20—70mg, R组合为10—45mg. 在实验温度 $\leq 300^{\circ}\text{C}$ 时,其生成量都是较低的. 在实验温度达500 $^{\circ}\text{C}$ 时,其生成量呈明显减少趋势. 压力条件对黄铁矿生成量影响的实验结果见表4.

表2 压力条件对黄铁矿晶形影响

f_{O_2} 和 f_{S_2} 条 件	温度 ($^{\circ}\text{C}$) 压力 ($\times 10^5 \text{ Pa}$) 晶 形		400	350	300
S 组合	1000				a+o
	500		e+o	e+o	o+a
	250		a+o	e	e+o, e+a
M 组合	500				a+o
	250				e+a
R 组合	500			a	a
	250			a	a

表 3 在压力 $500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时不同温度不同介质条件黄铁矿在冷端生成量

f_{O_2} 和 f_{S_2} 条 件	温度 ($^{\circ}\text{C}$)		500	450	400	350	300	250
	盐 度(mol)	生成量 (mg)						
S 组 合	0		6.0	6.8		7.3	5.9	4.0
	0.5		58.3	64.5	48.35	57.0	10.7	0.3
	1		74.0	64.4	104.0	77.4	4.4	1.4
	2				82.0	70.1	2.5	4.5
M 组 合	0		3.0	0.7	8.9	14.7	8.5	1.6
	0.5		24.0	32.3	45.4	12.1	2.4	2.0
	1		45.0	71.4	43.8	26.7	1.9	0.7
	2		43.8	63.0	11.7	23.5	2.0	0.5
R 组 合	0		8.0	3.2	4.5	6.7		4.0
	0.5		13.4	16.5	20.9	13.2	0.5	
	1		22.7	40.1	26.1	12.6	1.2	
	2		14.7	46.3	36.1	15.5	4.9	

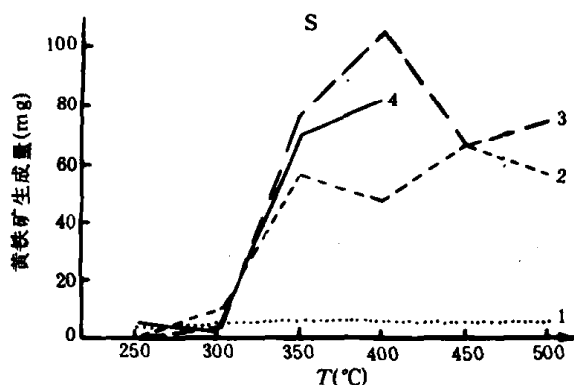


图 2 黄铁矿-赤铁矿-硫组合不同温度不同介质条件黄铁矿在冷端生成量

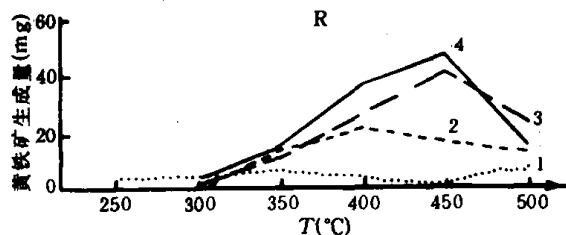
1— H_2O , 2— 0.5 mol NaCl , 3— 1 mol NaCl , 4— 2 mol NaCl 

图 4 黄铁矿-磁铁矿-磁黄铁矿组合不同温度不同介质条件黄铁矿在冷端生成量

图例说明同图 2

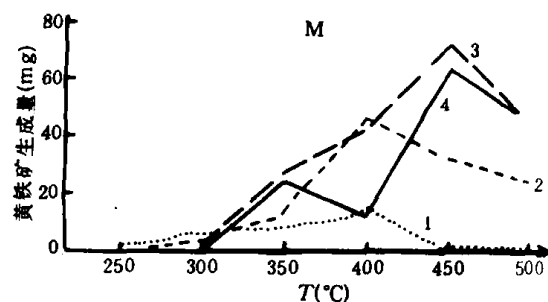


图 3 黄铁矿-磁铁矿-赤铁矿组合不同温度不同介质条件黄铁矿在冷端生成量

图例说明同图 2

表 4 在 0.5 mol NaCl 时不同压力、温度黄铁矿在冷端生成量

f_{O_2} 和 f_{S_2} 条 件	温度 ($^{\circ}\text{C}$)		400	350	300
	压力 ($\times 10^{-5} \text{ Pa}$)	生成量 (mg)			
S 组 合	1000		10.2	24.9	6.7
	500		50.1	57.0	10.7
	250		98.7	48.6	8.2
M 组 合	1000		3.6	2.2	0.7
	500		10.8	12.1	2.4
	250		22.9	32.5	21.0
R 组 合	1000		25.3	7.0	2.2
	500		20.9	13.2	7.5
	250		36.6	75.8	7.8

在上述相应的物理化学条件下金的溶解迁移实验中,在不同的 f_{O_2} 和 f_{S_2} 条件下金的迁移量有明显差别. f_{O_2} 和 f_{S_2} 从高到低的 $\text{S} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{R}$ 组合实验中,金迁移至上部冷端区算术平均值分别为 $1800 \text{ ppb} \rightarrow 340 \text{ ppb} \rightarrow 200 \text{ ppb}$. 在各组合中,含盐度介质条件的金迁移量明显高于 H_2O

介质条件。由于某些条件的限制,金的地球化学性质还有待今后进一步研究。

3 黄铁矿晶形标型特征形成机理及其与金成矿作用

黄铁矿是由 Fe^{2+} 和 $[\text{S}_2]^{2-}$ 组成的岛状基型矿物。黄铁矿的形成是受铁、硫的地球化学性质及其水热体系中的活度所控制。根据黄铁矿在不同环境因子中(压力为 $500 \times 10^5 \text{Pa}$)溶解量实验的结果(图5)表明,在实验温度为 250°C 时,在不同介质盐度条件下黄铁矿的溶解量都较低。当大于 250°C 时,介质盐度越高,溶解量越大。压力条件影响也是明显的。

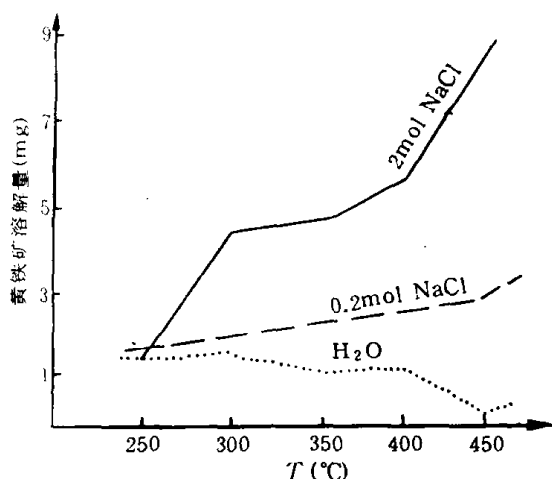


图5 不同温度和介质盐度条件黄铁矿溶解量曲线

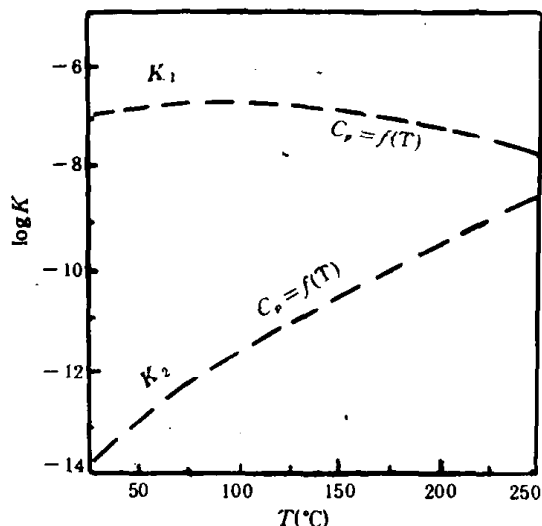
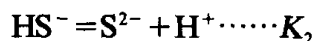
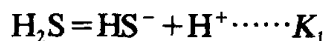


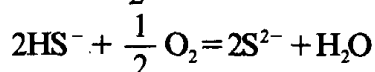
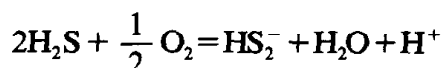
图6 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 分步离解常数与温度的关系^[12]

王玉荣所做含 FeCl_2 溶液的水热体系在不同温度条件下气相迁移实验^[10]的结果表明, FeCl_2 从 260°C 开始迁移,到 300°C 达到平衡点。吴厚泽所做硫与固体硫化物平衡时 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ 气体含量与温度的关系实验^[11]的结果表明, 300°C 开始是 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 转为 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ 的转折点,随着温度升高, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ 量呈直线急剧增加。

综上所述可以认为实验初始试料在高压釜水热体系中受不同温压条件下加热,当实验温度达 300°C 左右时,试料溶解量增大,气相态 $\text{FeCl}_{2(\text{g})}$ 和 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ 量增加。一般来说当温度大于 300°C 时,随着温度的升高, $\text{FeCl}_{2(\text{g})}$ 和 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ 量呈直线上升,当其升到胴体上部时,由于实验时高压釜胴体上下部存在温差,当胴体下部处在 $200-500^\circ\text{C}$ 时,上部温度相应要低 $50-100^\circ\text{C}$,在此水热封闭体系中,下部原始试料矿物加热不断溶解;在实验温度达 300°C 左右时, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ 不断增加,同时它亦发生分步离解作用,其离解反应式为



在 290°C 左右时, $K_1 \approx K_2$ ^[12] (如图6)。当体系 f_{O_2} 相对高时,还可以发生如下反应



当体系 f_{S_2} 较高时, $S^{2-} \rightarrow [S_2]^{2-}$. Fe^{2+} 和 $[S_2]^{2-}$ 达到过饱和态时就可形成新生黄铁矿.

实验表明黄铁矿形成温度在小于 200°C 和大于 300°C (或 350°C) 时, 常常以立方体单形为主, 在 $200-300^{\circ}\text{C}$ 之间形成黄铁矿是五角十二面体和八面体的聚形, 故温度是重要条件之一. 实验结果表明在 S 组合 $\rightarrow$ M 组合 $\rightarrow$ R 组合实验中所形成的黄铁矿, 其晶形变化规律为 $e+o \rightarrow e+a \rightarrow a$, 且生成量由多到少. 所以说黄铁矿标型特征是化学性质和环境所处各种物化条件综合作用的结果. 在黄铁矿晶形标型特征实验中, 由 S 组合 $\rightarrow$ M 组合 $\rightarrow$ R 组合实验其新生黄铁矿样品的含金量测定结果为: $1800 \rightarrow 340 \rightarrow 200 \text{ ppb}$, 这说明在水热体系中 f_{O_2} 和 f_{S_2} 增大时, 有利于金的活化迁移和富集. 所以利用黄铁矿晶形标型特征来寻找金矿是有理论和实验结果作依据的.

4 实验结果的地质意义

(1) 黄铁矿晶形标型特征是由铁硫元素地球化学性质及晶体结构所决定, 同时还受地质环境诸因子如 f_{O_2} , f_{S_2} , $T(^{\circ}\text{C})$ 和 $p(\text{Pa})$ 和介质盐度等条件相互制约的. 实验结果充分表明黄铁矿晶形标型特征可正确反映出其生成时的地质环境.

(2) 岩金矿床地质事实表明, 黄铁矿是金最常见的共生矿物之一. 对寻找金矿有指导意义的五角十二面体晶形黄铁矿其形成的物化环境亦是金元素活化迁移的有利环境, 金的沉淀常常发生在同一成矿阶段的黄铁矿晶出之后或稍后时候. 故五角十二面体黄铁矿形成条件的实验结果解释了岩金矿床主要是中低温成因的原因.

(3) 实验结果能较好地解释金成矿作用与构造作用的联系. 金矿体常产于韧性剪切带向张性剪切带过渡的地带或构造交叉部位, 即物理化学场-地质环境因子激烈变化地带, 这些地段 f_{O_2} , f_{S_2} , $T(^{\circ}\text{C})$ 和 $p(\text{Pa})$ 、介质盐度条件、天然水混合等变化较大有利于金的沉淀富集. 矿体中常见矿物包裹体沸腾现象就是很好的佐证. 所以在有利地质单元(金背景值较高地区)及在韧性向张性过渡的剪切带或构造交叉地段是找金的有望地区.

致谢 本项研究工作得到陈光远、王奎仁和裘愉卓等教授的支持和帮助, 在此一并感谢.

参 考 文 献

- [1] 陈光远等, 胶东金矿成因矿物学与找矿, 重庆出版社, 重庆, 1989.
- [2] 任英忱等, 地质找矿论丛, 第 6 卷, 第 2 期, 地质出版社, 北京, 1986.
- [3] 王奎仁, 地球与宇宙成因矿物学, 安徽教育出版社, 合肥, 1989.
- [4] 地质矿产部情报所编译, 找矿矿物学与矿物学填图, 福建科学技术出版社, 福州, 1987.
- [5] Sunagawa, I., *Geol. Surv., Japan*, No. 175, 1957.
- [6] Yamada, S., Nanjo, J., Nomura, S. et al., *Journal of Crystal Growth*, 1979, 46: 10—14.
- [7] Murowchick, J. B., Barnes, H. L., *Am. Mineralogist*, 1987, 72(11—12): 1241—1250.
- [8] 蔡元吉, 南京地质矿产研究所所刊, 第 11 卷, 第 2 期, 1990.
- [9] Eion, M. C., *Geology*, 1988, 16(2): 109—112.
- [10] 王玉荣等, 成岩成矿实验研究论文选集之二, 科学出版社, 北京, 1979.
- [11] 吴厚泽等, 地质与勘探, 1982, (12).
- [12] Barnes, H. L., Czamanske, G. K., *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, New York, Holt, Rinehart and Winston, 1967.