

华南型块状硫化物矿床中的 胶黄铁矿及其退火作用

顾连兴 郑素娟

(南京大学地球科学系)

主题词: 块状硫化物矿床; 矿石结构; 退火; 胶黄铁矿; 黄铁矿

提 要: 华南型块状硫化物矿床中胶黄铁矿的退火过程从早到晚可分成三个阶段: 原始晶化变胶体阶段、不等粒变晶生长阶段和颗粒界面调整阶段。不同阶段的矿石各具特征性的结构, 反映了燕山期侵入活动对于先存胶黄铁矿的不同程度热效应。

在华南一些海西-印支期海相断裂拗陷带中有一些产于泥盆系、石炭系地层中的层状硫、铜和多金属矿床⁽¹⁾, 如江西城门山、武山、东乡、永平、安徽马山、铜官山、新桥、冬瓜山, 广东大宝山、大降坪等, 笔者称之为华南型块状硫化物矿床⁽²⁾⁽³⁾。在我国, 属于这种类型的其它时代矿床还有河南骆驼山, 青海铜峪沟、日龙沟, 内蒙炭窑口、甲生盘等。

胶黄铁矿是华南型块状硫化物矿床中的重要矿物组分, 研究其分布规律、结构特征和退火作用, 不仅对于阐明矿床成因至关重要, 对于合理布置采矿工程也有所裨益。

一、胶黄铁矿一般地质特征

在华南型块状硫化物矿床的新鲜岩芯中, 或在矿山的新鲜采掘面上, 常可见到一种黑色烟末状矿物集合体, 在空气中暴露数月之后, 其上便会长出无色透明的硫酸盐针状晶体。

胶黄铁矿主要呈块状和层纹状矿石产出, 也有少量呈细脉穿插。块状和层纹状胶黄铁矿是上古生代海底热泉注入水盆地后的沉积产物⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, 也是本文的主要研究对象, 而脉状胶黄铁矿则是这类矿床受后期热液叠加所致。

在受到燕山期侵入体强烈改造和叠加的矿床中, 块状胶黄铁矿的大量往往仅保存在远离岩体之处, 渐近岩体则逐渐变为黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿⁽¹⁾。在安徽省马山矿区, 笔者将层状矿体的矿石从侵入体往南划分成四个带(图1), 胶黄铁矿主要分布在远离岩体的黄狮涝山以南地区。

胶黄铁矿在空气中极易氧化, 且氧化过程中大量放热, 因而, 胶黄铁矿大量存在的坑道往往处于高温状态, 有时还会引起自燃。同时由于胶黄铁矿结构疏松, 容易崩塌, 因而也常给安全采矿带来威胁。

二、胶黄铁矿的退火作用

退火作用本意指把金属材料加热到低于其熔点的某一温度, 保温一定时间, 然后使之缓

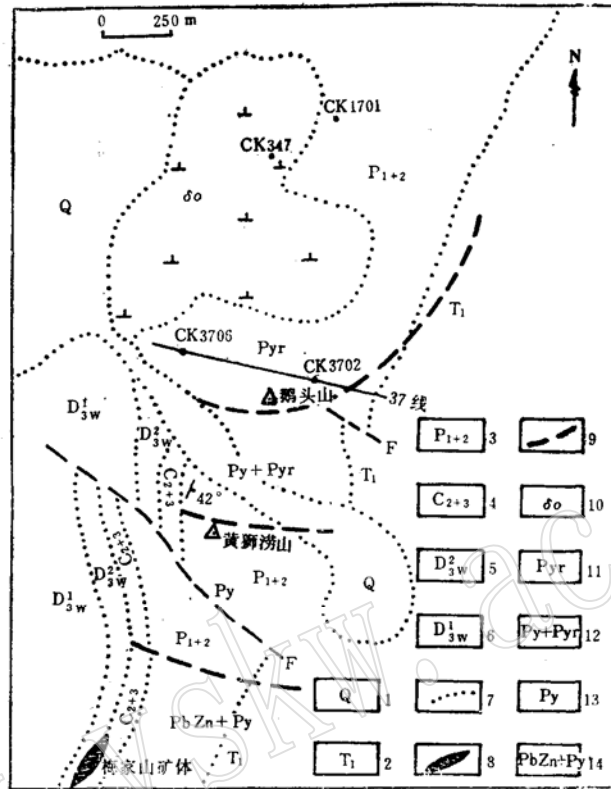


图1 铜陵马山矿区金属矿物水平分带示意图

Fig. 1 Sketch map showing lateral zonation of ore minerals in the Mashan ore district, Anhui province

- 1—第四系；2—下三叠统；3—一二叠系；4—中、上石炭统；5—五通组上段；6—五通组下段；
7—地质界线；8—铅锌矿体；9—矿物分带界线；10—石英闪长岩；11—磁黄铁矿带；12—黄铁矿、磁黄铁矿带；13—黄铁矿带；14—铅锌矿黄铁矿带

慢冷却，以获得接近平衡状态组织的工艺^④。退火过程的本质即是金属的重结晶作用。自然界里的矿物如在后期地质过程中被持续加热，其离子获得足够大的活动性，则也会发生退火效应。

在华南型块状硫化物矿床中，胶黄铁矿在沉积之后也普遍发生了不同程度的退火作用。据胶黄铁矿矿石的不同结构特征，可将其退火过程分成三个阶段：原始晶化变胶体阶段，不等粒变晶生长阶段（二次重结晶阶段）和颗粒界面调整阶段。

1. 原始晶化变胶体阶段

此阶段是指铁硫化物凝胶发生初步结晶而形成晶质矿物微粒的过程。

同生沉积的胶黄铁矿在手标本上呈现煤烟状外貌，酷似实验室试管中沉淀的铁硫化物凝胶。在反光显微镜下，胶黄铁矿普遍出现同心环状、放射状和波纹状变胶裂纹（照片1），用普通放大倍数（低于200倍）往往仍无法将其中的胶黄铁矿微粒与脉石矿物相分辨，因而其

④ 唐世恭，1979，工业材料及热加工，华东工学院印刷，内部资料。

表面常给人以凹凸不平的感觉,呈现出类似于透射光中糙面的特征。其反射色调虽呈淡黄,与黄铁矿单晶相似,但其总体反射率则明显低于通常的单晶黄铁矿。

笔者取新桥矿区烟黑色胶黄铁矿粉末作了X射线衍射分析。在其图形中,黄铁矿的晶体结构已反映得十分清楚(表1)。胶黄铁矿粉末的扫描电镜研究表明,这种煤烟状粉末乃由无数微米级粒径的等粒状结晶颗粒组成。从照片2可以看出,尽管多数微粒缺乏完整的晶面和平直的晶棱,但少数颗粒已清楚地具有黄铁矿的立方体轮廓。

表1 马山矿区胶黄铁矿X射线衍射分析部分数据

Table 1 X-ray powder diffraction data of melnikovite from the Mashan ore district

强度	28	9	17	13	6
d值	2.711	2.210	1.910	1.633	1.502

注:由南京大学地球科学系张根娣测定。日本理学D/MAX-III A自动X射线衍射仪,40kV,20mA。

前人对于天然矿物的实验研究^[4]表明,矿物的重结晶粒度通常与退火温度密切相关。原始晶化阶段胶黄铁矿的微细粒结构,表明这种矿石只经历了较低温度下的退火过程。

2. 不等粒变晶生长阶段

胶黄铁矿经原始晶化阶段后形成的微米级粒径的结晶相,其比表面积和表面自由能仍极大,因而仍处于高度不稳定状态,倘遇更高温度的作用,便会进一步发生退火。其结果使某些颗粒优先生长,在矿石中形成粗细悬殊的粒度组成。故这一阶段可称为不等粒变晶生长阶段(二次重结晶阶段)。此阶段形成的典型矿石结构构造主要有:

(1) 斑状变晶结构 退火过程中,某些处于特殊位置或具有特殊界面方位的颗粒往往优先生长,形成斑状变晶结构。许多黄铁矿变斑晶粒径达数毫米,有的可达数厘米。一些孤立存在的变斑晶自形程度往往十分良好(照片3)。

(2) 聚粒变斑结构 在矿石中某些能量上的有利部位,常常发生若干颗粒同时优先生长,从而形成聚粒变斑结构。有时,聚粒变斑晶还构成球状外形(照片4)。

(3) 重结晶脉状构造 在退火过程中,黄铁矿颗粒往往沿胶黄铁矿矿石内的裂隙优先生长,形成粗粒变晶的脉状集合体(照片3)。当变晶作用沿几组裂隙同时发生时,则可形成互相交切的脉和网脉。在光片中还常见到,退火作用还常沿胶黄铁矿的同心圆状、放射状和波纹状脱胶裂纹首先发生(照片1)。

(4) 退火双晶 双晶结合面是低能界面。矿物颗粒如能结合成双晶,使某些界面变成双晶界面,则可使系统的能量降低。因而,某些本来不具双晶的微晶,在退火过程中可不断转变成具有双晶的颗粒^[5]。胶黄铁矿的退火产物中有时可以出现一定数量的白铁矿。安徽省铜山、寺门口等矿区的白铁矿,在正交偏光下均可见到平直的退火双晶(照片5)。

上述几种不等粒变晶生长退火结构可共存于同一块手标本中。尽管在不同部位,变斑晶与基质的数量比可以很不相同,但总的来说,这些结构与原始晶化变胶体阶段的结构相比,在矿床中的空间分布往往较靠近燕山期侵入体。

3. 颗粒界面调整阶段

在不等粒变晶生长过程中,各种变晶和变晶集合体数量不断增多,粒度不断加粗,而基

质中的微晶则不断被耗尽。当变晶的数量和粒度增加到一定程度时,变晶间便互相接触,于是,互相接触的颗粒开始调整其界面方位,以便最后达到能量最低而最稳定的状态。

假定三个矿物颗粒A、B、C在一点互相接触(图2),其接触面的表面自由能分别是 r_{ab} 、 r_{bc} 和 r_{ac} ,三个界面的夹角分别是 θ_a 、 θ_b 和 θ_c ,则根据作用力平衡的原理^[5]可以推导出,当三个颗粒界面的移动达到平衡时,其界面之间的夹角应符合关系式:

$$\frac{r_{ab}}{\sin\theta_c} = \frac{r_{bc}}{\sin\theta_a} = \frac{r_{ac}}{\sin\theta_b}$$

如果三个颗粒是等轴晶系的同种矿物,则各个界面的自由能相等,即 $r_{ab} = r_{bc} = r_{ac}$,于是 $\sin\theta_a = \sin\theta_b = \sin\theta_c$ 。在缓慢冷却的退火过程中,矿石的重结晶很容易达到平衡,所以,如果三个黄铁矿颗粒互相接触,则其三个界面间的夹角通常满足 $\theta_a = \theta_b = \theta_c = 120^\circ$ 的关系,即形成所谓三晶嵌接(triple junction)结构(照片6)。

在具有三晶嵌接结构的矿石中,通常缺乏胶黄铁矿残留体,但在新鲜开采面上,往往可以看到这类矿石与处在不连续生长阶段的矿石呈过渡关系,因而可以确定,这类矿石乃由胶黄铁矿进一步退火而成。在矿床中,这类矿石与前两个阶段的矿石相比,在空间上往往更靠近燕山期侵入体,表明它是更高温度的退火产物。

具有三晶嵌接结构的黄铁矿矿石,在安徽新桥,江西武山、东乡,广东西牛、大降坪等矿区均大量存在。这类矿石常呈块状构造,但正如照片6所示,其中黄铁矿颗粒的边界通常十分平直,缺乏锯齿状、港湾状的敛合界面,因而颗粒间的维系很不紧密,风化过程中极易解离,使黄铁矿呈单个颗粒散落。上述矿区内常见的晶质“粉矿”,往往是这种三晶嵌接结构黄铁矿矿石的崩解产物。

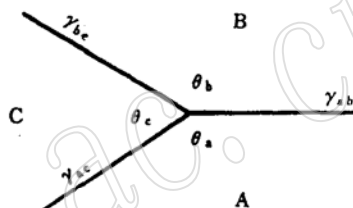


图2 三个矿物颗粒平衡结晶时界面关系示意图

Fig.2 Boundary relations among three mineral grains in equilibrium crystallization

三、退火过程中的微量元素行为

笔者对马山和新桥矿区的矿石,均在一块标本上选取了胶黄铁矿基质和黄铁矿变斑晶两种样品,分别作了微量元素分析,其结果对比见于表2和表3。

表2 新桥矿区黄铁矿变斑晶与胶黄铁矿基质硫、砷、硒、碲含量

Table 2 Analyses of sulfur, arsenic, selenium and tellurium in porphyroblastic pyrite and melnikovite matrix from the Xinqiao ore district

标本号	矿物	S%	As%	Se%	Te%	S/As	S/Se	S/Te
NS-6	胶黄铁矿基质	44.90	0.092	0.0024	0.0025	488	18708	17960
NS-6	黄铁矿变斑晶	50.59	0.084	0.0006	0.00056	602	84317	90339

注:由桂林矿产地质研究院分析。

表3 马山和新桥矿区黄铁矿变斑晶与胶黄铁矿基质的钴、镍含量对比
Table 3 Comparison of nickel and cobalt contents between porphyroblastic pyrite and melnikovite matrix from the Xinqiao and Mashan ore districts

矿区	矿物	标本号	Ni(ppm)	Co(ppm)
新	胶黄铁矿基质	NS-6	11	27
		NS-7	9	25
		NS-28	10	30
		平均	10	27
桥	黄铁矿变斑晶	NS-6	37	73.5
		NS-7	18	72
		NS-28	11	67
		平均	22	71
马山	胶黄铁矿基质	M626	5	27
	黄铁矿变斑晶	M626	18	43

注：由江苏省有色地质勘探公司研究所陈庆怀作直读光谱分析。

由表2可知，黄铁矿变斑晶的S/As、S/Se和S/Te比值均高于胶黄铁矿基质。其中S/Se和S/Te比值的增加尤其显著。这可能是因为黄铁矿变斑晶形成于温度升高的条件之下，故其晶格不利于As、Se和Te的进入。然而由表3可知，亲铁元素Co和Ni却在黄铁矿变斑晶中得到了富集。新桥和马山两个矿区均存在这种趋势。

四、结 语

胶黄铁矿是块状硫化物矿床中特征性的金属矿物之一。对于优地槽环境中形成的块状硫化物矿床，特别是那些产在古老岩系中的矿床，由于成矿后的强烈造山运动和区域变质作用。胶状黄铁矿大多已转变成了黄铁矿，甚至还进一步转变成了磁黄铁矿和磁铁矿，胶状结构得以保存者甚少。然而，对于大陆地壳背景上形成的华南型块状硫化物矿床，由于沉积后未受显著的区域变质，仅受后期侵入体的改造和叠加⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾，因而在离燕山期侵入体较远，受改造和叠加较弱的地段，胶黄铁矿可被大量地保存下来。

尽管如此，华南型块状硫化物矿床中的胶黄铁矿也已发生了显著的退火作用。上文所述的退火过程三个阶段，生动地阐明了这类矿床硫化物的沉积-改造成因，从而为华南型块状硫化物矿床的成矿理论提供了佐证。

徐克勤教授和季寿元教授对本文初稿提出了宝贵的修改意见，作者于此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 徐克勤、朱金初、任启江，1980，论中国东南部几个断裂拗陷带中某些铁铜矿床的成因问题。国际交流地质学术论文集，第3册，地质出版社，第49—58页。

- [2] 顾连兴、徐克勤, 1986, 论大陆地壳断裂拗陷带中的华南型块状硫化物矿床. 矿床地质, 第2期, 第1—13页.
- [3] 顾连兴, 1984, 华南型块状硫化物矿床中金属的地层学分带. 南京大学学报, 地质学增刊, 第57—71页.
- [4] Stanton, R. L., 1972, *Ore petrology*, Maccrow-Hill Press. pp.713.
- [5] Spry, A., 1969, *Metamorphic textures*. Pergamon Press. pp. 350.
- [6] 顾连兴, 1987, 江西武山与华南型块状硫化物矿床伴生的燕山期侵入岩. 岩石学报, 第1期, 第64—76页.

Melnikovite in the South China Type Massive Sulfide Deposits and Its Annealing

Gu Lianxing Zheng Sujuan

(Department of Earth Sciences, Nanjing University)

Key words: massive sulfide deposit; ore texture; annealing; melnikovite; pyrite

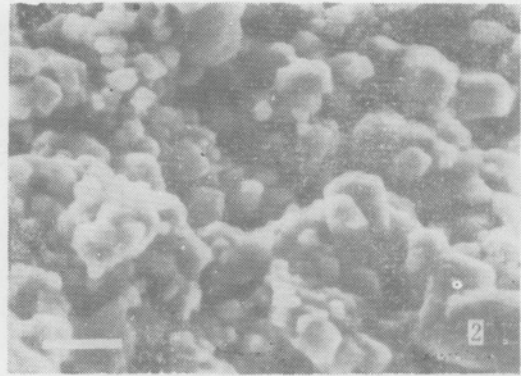
Abstract

Melnikovite, one of the most important ore minerals in the South China type massive sulfide deposits, was originally a sedimentary product of submarine volcanic hydrothermal fluids and has been annealed remarkably in the subsequent geological history.

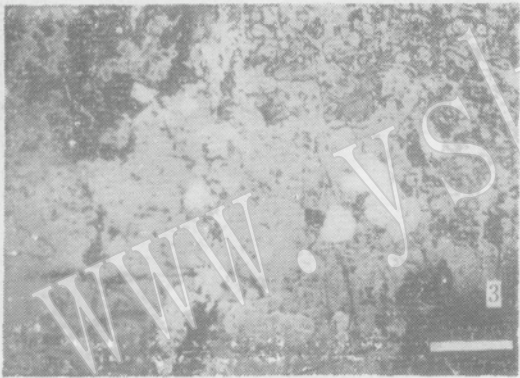
Based upon microscopic studies on ore textures, the annealing process of melnikovite in these deposits might be divided into three stages: primary crystallization, seriateblastic growth and adjustment of grain boundaries. Ores of these three stages usually occupy positions progressively closer to the Yanshanian intrusives in the above sequence, indicating the predominant role played by the thermal effect of these intrusives on the annealing of melnikovite. Accompanying the recrystallization of sulfides, the annealing process has also resulted in a redistribution of minor elements between melnikovite and pyrite.



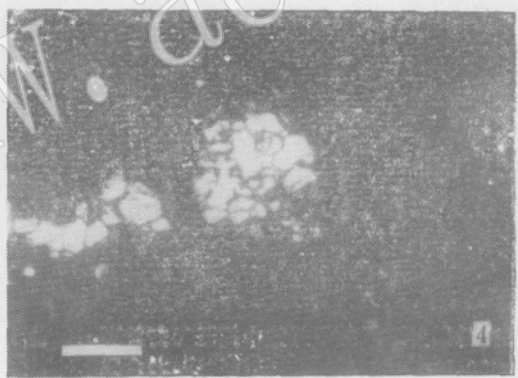
照片 1. 胶黄铁矿(黑色)的同心环带状脱胶裂纹。黄铁矿(亮白)的重结晶作用首先沿脱胶裂纹发生。河南骆驼山 光片 标尺=0.1mm



照片 2. 胶黄铁矿的扫描电镜照片。黄铁矿微晶已初步具有立方体外形。安徽新桥 自然断面 标尺=0.005mm



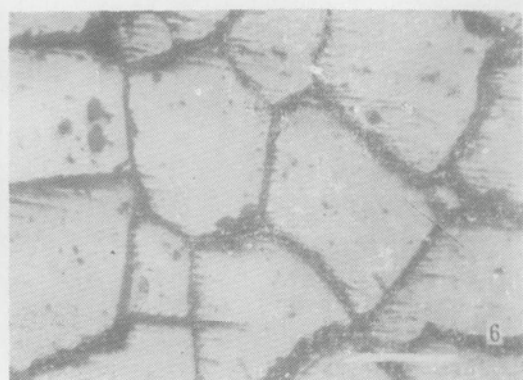
照片 3. 胶黄铁矿基质中的黄铁矿变斑晶和胶状变晶集合体。安徽新桥 光面 标尺=7mm



照片 4. 胶黄铁矿基质中黄铁矿的球状聚粒变晶集合体。安徽新桥 光片 标尺=0.02mm



照片 5. 胶黄铁矿矿石中白铁矿变晶的退火双晶结构。安徽铜山 光片 标尺=0.04mm



照片 6. 块状黄铁矿矿石中黄铁矿变晶的三晶嵌接结构。江西武山 光片 标尺=0.1mm