

豫西卢氏八宝山铁铜多金属矿床黄铁矿成分研究

周 栋^{1,2}, 包志伟¹, 姚军明¹, 曾令君^{1,2}, 赵太平¹

(1.中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:豫西卢氏八宝山铁铜多金属矿床是华北克拉通南缘中生代斑岩成矿体系中以铁矿化为主的矿床, 其中南矿带和西矿带广泛发育黄铁矿。电子探针成分显示, 黄铁矿的主要元素 S 和 Fe 的总和超过 90%, 但同一种黄铁矿表面不同位置微量元素 Cu 和 As 的含量存在突变。这种突变说明, 来源于同一岩浆热液系统的富液相流体与上升的富气相流体的混合作用是引起黄铁矿沉淀的主要机制。黄铁矿中的 As 有两种赋存价态 As^{3+} 和 As^{1-} , 代表了八宝山斑岩矿床中形成黄铁矿的岩浆流体可能经历了先氧化后还原的环境(As^{3+} 指示氧化环境, As^{1-} 指示还原环境), 说明八宝山矿区具有斑岩铜矿的成矿潜力。

关键词:八宝山铁铜多金属矿床; 斑岩成矿体系; 黄铁矿; 氧化还原环境; 卢氏

中图分类号: P612 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2015)01-0128-011

0 引言

豫西卢氏地区位于华北克拉通南缘, 属于东秦岭钼多金属成矿带。最近几十年来, 在东秦岭地区发现了一大批斑岩-矽卡岩型钼矿床, 并在其外围探明了大量脉状铅锌银矿以及少量的铁铜多金属矿床。其中卢氏八宝山斑岩-矽卡岩型铁铜多金属矿床(王长明等, 2005; 马桂霞和李维明, 2006; 刘家齐和曾贻善, 2001; 肖中军和孙卫志, 2007)是东秦岭钼矿带中重要的铁铜多金属矿床。八宝山矿床是卢氏地区与燕山期中酸性斑岩有关的矿床, 它以铁矿化为主并伴有少量的铜、钼和铅锌矿化。寻找这些与燕山期中酸性斑岩体有关的内生矿床是本区的重要找矿方向(马桂霞和李维明, 2006)。

热液在斑岩成矿体系中发挥着重要作用(袁见

齐等, 1985)。刘家齐和曾贻善(2001)对八宝山矿床的流体包裹体进行了研究, 获得了成岩、成矿阶段和成矿后期热液阶段流体包裹体形成的温压地球化学特征。但对引起八宝山矿化的因素(岩浆演化过程中氧逸度的变化、硫化物沉淀机制等特征)没有作出相关报道。Sun et al. (2013)指出岩浆源区的氧化作用能使亲铜元素进入岩浆, 氧化性岩浆演化过程中硫化物是不饱和的, 所以亲铜元素含量升高, 只有最后的还原作用使溶解在岩浆中的 Cu 以硫化物的形式沉淀而形成斑岩铜矿。Redmond et al. (2004)认为, 研究硫化物的沉淀机制即是了解成矿过程中成分的变化对成矿作用的控制。

由于黄铁矿是热液活动的产物, 能反映热液的成分、所处的环境以及流体的活动规律(Deditius et al., 2009b)。对黄铁矿的研究有助于认识金属元素的

收稿日期: 2013-08-28; 改回日期: 2014-01-09

项目资助: 河南省卢氏县北方矿业公司委托项目“卢氏八宝山铁铜多金属矿床成矿规律及深部找矿远景预测”资助。

第一作者简介: 周栋(1989-), 男, 硕士研究生, 矿床学专业. Email: zhou.dong.2010@163.com

通信作者: 赵太平(1963-), 男, 研究员, 博士生导师, 矿床学专业. Email: tpzhao@gig.ac.cn

迁移并指示热液系统中流体的变化(Reich et al., 2012)。Cu、As等元素的精细测定以及Cu、As、S、Fe原子百分比相关性研究,有利于理解矿物形成过程中的元素分配机理和元素的迁移富集机制(Deditius et al., 2009a; Deditius et al., 2011; Reich et al., 2012)。因此,本文在详细野外地质工作基础上,对八宝山矿区矿床广泛发育的黄铁矿进行了光学显微镜观察和电子探针微区分析,在此基础上探讨了八宝山矿区形成黄铁矿的流体的成分和性质,并约束八宝山矿区热液的氧逸度(f_{O_2})变化的环境以及黄铁矿的沉淀机制,然后根据热液流体的这些特征,评价八宝山矿区的成矿潜力,为八宝山矿床的深部和外围找矿提供依据。

1 区域地质背景

华北克拉通南缘结晶基底为太古宇太华群深变质岩系(2841~2806 Ma; Kröner et al., 1988),盖层主要为古元古界熊耳群火山岩系(1800~1750 Ma; Zhao et al., 2004)、中元古界官道口群和栾川群属滨海相碎屑岩-碳酸盐岩沉积建造,下寒武统为海相碳酸盐岩沉积,上奥陶统至下石炭统缺失,局部出现二叠系、三叠系和侏罗系-白垩系陆相碎屑沉积岩(刘家齐和曾贻善, 2001)。

区内构造主要表现为一系列近EW向断裂系统和与之平行的复式褶皱,以及一系列NNE向断裂。近EW向断裂与NNE向断裂交汇部位常控制着区内燕山期中酸性小侵入体的分布(图1)。自东向西形成

了郭家河闪长岩带、后瑶峪(斜长花岗斑岩)-柳关-八宝山(钾长花岗斑岩)岩带、银家沟(钾长花岗岩和闪长玢岩)-秦池(二长花岗斑岩)-圪老湾-夜长坪(钾长花岗斑岩)岩带以及蒲陈沟闪长岩岩带(颜正信等, 2007)。岩浆活动严格受构造控制,岩浆岩的空间展布明显具方向性、等距性及分带性规律。围绕小侵入岩体已发现大中型多金属矿床数处,包括业已探明的夜长坪大型斑岩-矽卡岩型钨钼矿床(肖中军和孙卫志, 2007; 毛冰等, 2011)、银家沟大型多金属硫铁矿床(颜正信等, 2007)、曲里小型铁锌铜矿床(杨德彬等, 2004)、后瑶峪小型铁铅锌矿床(印修章和胡爱珍, 2004)及八宝山小型铁铜矿床(图1、2)。它们的共同特点为:(1)成矿与钾长花岗斑岩关系密切;(2)围岩为白云岩及大理岩;(3)矿产为中高温热液接触交代型-矽卡岩矿床;(4)均为多金属矿床。

2 矿床地质特征

2.1 矿区地质

八宝山铁铜矿区内出露的地层主要有中元古界官道口群,以硅质条带、条纹白云岩为主,其次为千枚岩及碳酸千枚岩、薄层石英岩。由老至新依次为杜关组、巡检司组、龙家园组。其中杜关组分布于矿区中部以南,巡检司组分布于矿区中部以北,龙家园组分布于矿区最北部,但出露很少。

八宝山岩体在地表的出露形态颇似一条头东尾西的鱼形,长2 km,面积1.05 km²(图2)。600 m标高以上,岩体与围岩接触带内倾呈喇叭形,600 m标

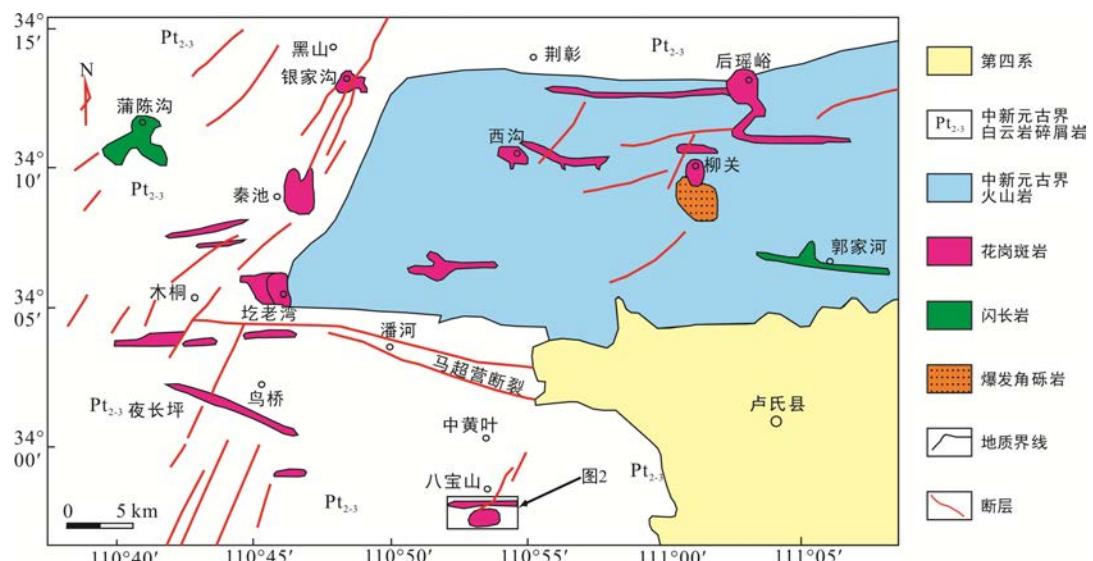


图1 八宝山区域地质图(据李铁刚等, 2013)
Fig.1 Geological sketch map of the Babaoshan area

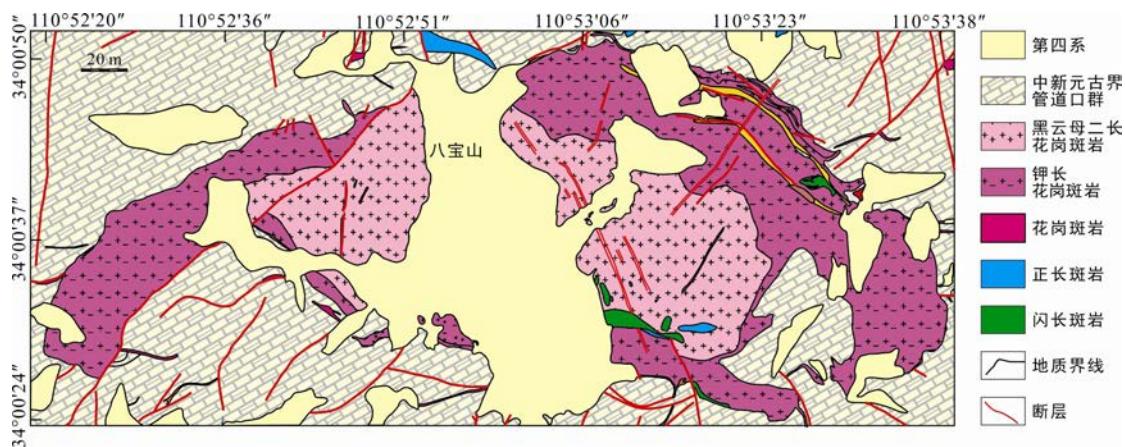


图2 八宝山矿区地质图(据河南省卢氏县地质勘查研究所, 2011)

Fig.2 Geological map of the Babaoshan mining area

高以下接触带陡直呈筒状。岩体明显地分为两个相, 中心相为黑云母二长花岗斑岩, 边缘相为钾长花岗斑岩。岩体的形成时代~146 Ma(曾令君等, 2013)。

2.2 矿体特征

矿区铁铜矿体主要产于岩体与围岩的接触带上。铁矿石总量达2280余万吨, 矿石主要以磁铁矿和褐铁矿为主, 这两种矿石占铁矿石总量的78%, 而褐铁矿占铁矿石总量的70%(河南省地质局地质四队, 1977)。据其自然产出部位, 可划为南、北、西三个矿带。其中, 南、北矿带规模较大, 构成矿床的主体。由于后期断层的破坏, 上述三个矿带并不连续, 南矿带最长达1250 m, 占八宝山铁矿石总储量的25%, 矿石矿物主要为磁铁矿, 铁矿体的内侧见有铜矿及黄铁矿的矿化; 北矿带居次, 占铁矿石总储量的68%, 矿石矿物主要为褐铁矿, 岩体内侧为蓝铜矿、孔雀石和辉铜矿石; 西矿带最短约600余米,

仅占铁矿石总量的7%, 矿石矿物主要为褐铁矿。

矿体倾向延伸略小于走向, 一般700~800 m。三个矿带的矿体均向岩体中心倾斜, 在深部呈喇叭状, 矿体呈似层状或大的连续透镜体。产于主接触带的铁矿体一般厚度7.38~10.47 m, 各矿带的矿体厚度与矿石总量成正比。北矿带厚度最大, 单个矿体最大厚度达到49.40 m, 平均10.47~14.09 m(图3); 南矿带居次, 平均3.87~7.38 m; 西矿带最薄, 平均2.94 m。北矿带岩体内侧的斑岩铜矿石是岩体中细脉浸染型铜矿化经氧化淋滤而次生富集形成, 长500余米, 垂向延深不足百米, 铜金属总量13000余吨。矿区铁矿石平均品位 Fe_T : 42.12%, 矿石品位较富。其中富矿占41%, 平均品位 Fe_T : 48.67%~49.82%, 南矿带和北矿带的铜品位分别为0.61%和0.67%。整体上北、西矿带的矿体形成于近地表, 南矿带矿体形成于400~700 m的标高上(河南省地质局地质四队, 1977)。

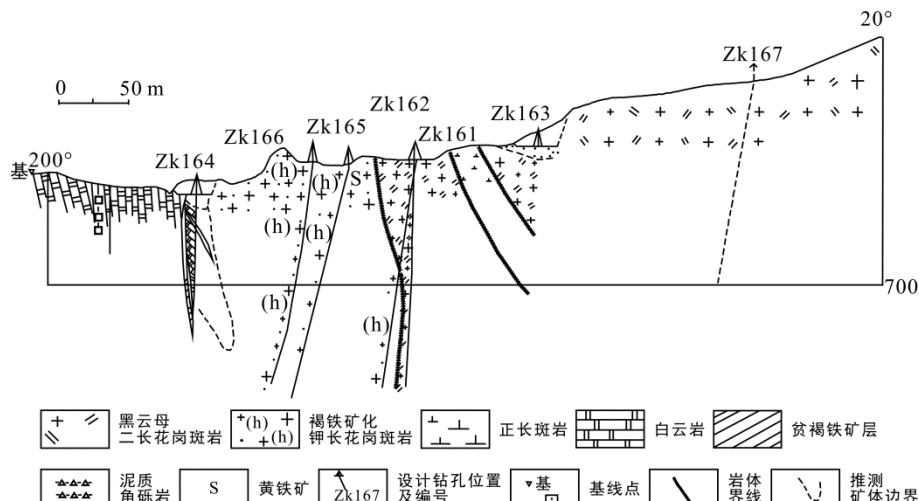


图3 八宝山铁铜矿区南矿带第16勘探线剖面图(据河南省卢氏县地质勘查研究所, 2011)

Fig.3 Geological profile of the 16th exploratory line in the southern part of the Babaoshan mining area

2.3 矿石特征

2.3.1 矿石矿物组成

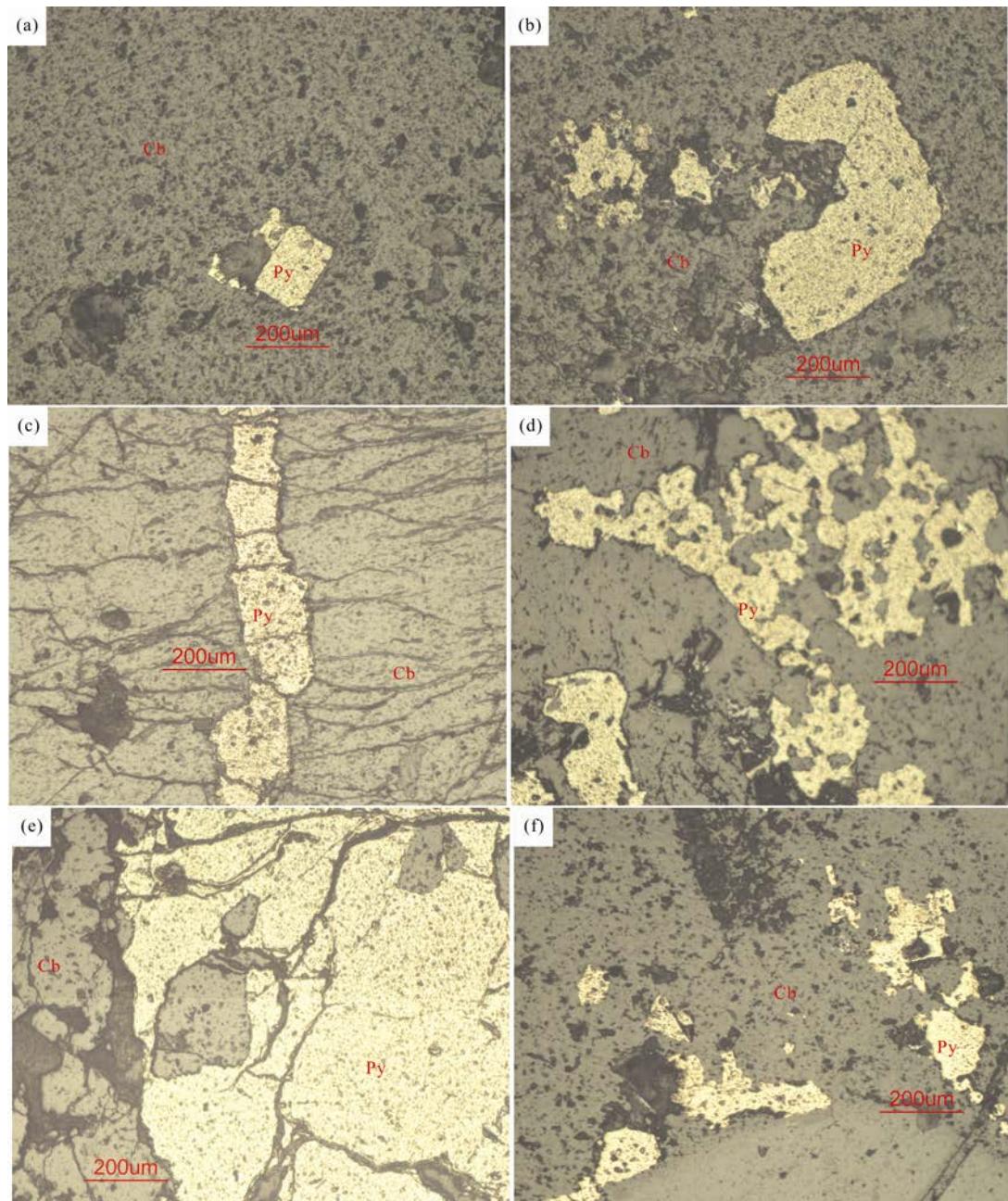
矿石矿物主要以磁铁矿、赤铁矿为主, 伴生的金属矿物以黄铁矿最为常见, 黄铜矿次之, 铜蓝、闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿较少。氧化矿物还有孔雀石、蓝铜矿。

2.3.2 黄铁矿组构特征

矿区中黄铁矿矿石种类较多, 主要类型有团块

状、斑点状、星散状、脉状。其中, 自形程度高的黄铁矿多为斑点状、星散状, 而自形程度低的黄铁矿则多为团块状、脉状。

金属硫化物占矿区矿石总储量的 15%, 黄铁矿占总储量的 5%左右。黄铁矿存在两种结构: 自形-半自形和他形。其中, 自形-半自形的黄铁矿晶粒为早期形成, 多遭受后期碳酸盐的叠加改造(图 4a、b), 有的以脉状(图 4c)方式穿切碳酸盐, 有的则以浸染



(a) 碳酸盐中自形黄铁矿; (b) 自形的黄铁矿受到后期碳酸盐的改造; (c) 脉状黄铁矿穿插于碳酸盐中; (d) 浸染状黄铁矿分布在后期碳酸盐中; (e) 团块状黄铁矿; (f) 他形的黄铁矿在碳酸盐中。矿物缩写: Py. 黄铁矿; Cb. 碳酸盐。

图 4 黄铁矿的矿相学特征

Fig.4 Photomicrographs of pyrites in the ores

状(图 4d)方式与碳酸盐共生, 其粒径一般 0.2~2 mm; 而他形的黄铁矿为晚期形成, 结晶程度较差, 呈细粒状、细脉状以及团块状(图 4e), 粒径 0.02~0.2 mm。两种类型的黄铁矿均广泛发育, 其表面均不光滑, 发育裂隙及孔洞, 也都明显受后期热液改造(图 4f)。

2.3.3 蚀变特征及分带

脉石矿物以蛇纹石为主, 并伴有钾长石、石英、绢云母、绿泥石、白云石、方解石。其中蛇纹石是早期矽卡岩阶段形成磁铁矿石时的主要脉石矿物; 钾长石与斑岩铜矿化以及钼矿化紧密共生, 是斑岩铜矿化和钼矿化的脉石矿物; 石英、绢云母是早期的黄铁矿化的脉石矿物; 而后期的绿泥石、石英脉、方解石是晚期黄铁矿化和铅锌矿化的脉石矿物。

矿床浅部及北、西矿带的中深部均遭强烈的氧化, 原生蚀变的特点多被掩盖, 只能根据南矿带的蚀变加以描述。矿区围岩蚀变主要有: 矽卡岩化、蛇纹石化、钾长石化、绿泥石化、碳酸盐化、绢英岩化、高岭石化、硅化。与早期少量自形黄铁矿有关的蚀变是石英-绢云母化, 该蚀变主要分布于岩体边缘相中, 与黄铁矿化伴生; 晚期大量黄铁矿化与绿泥石化密切相关, 该蚀变分布于接触带及内侧。

3 样品及分析方法

为了探求八宝山矿区热液成分在空间上的变化规律, 我们对矿区水平方向和垂直方向均进行了采样。本文用于电子探针测试的黄铁矿样品, 均来源于八宝山不同的矿带和不同的深度, 共有 8 件样品, 其编号和采样位置如下: LSB-16、LSB-17、LSB-18 采于南矿带 538 m 标高, LSB-28 采于南矿带 588 m 标高, LSB-66、LSB-69 采于西矿带 744 斜井 595 m 标高, LSB-72、LSB-73 采于西矿带 744 斜井 645 m 标高。

电子探针定量分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成, 使用的仪器是 JXA8100M(JEOL)电子探针。工作条件为: 加速电压 15 kV, 电子束电流 2×10^{-8} A; 束斑直径 $< 1 \mu\text{m}$ 。分析检测限为 0.01%。标样为: 黄铁矿(Fe $\text{K}\alpha$, S $\text{K}\alpha$)。采用 ZAF 修正法对元素百分含量进行修正(张步升和袁伟, 1994)。

4 测试结果

黄铁矿 EMPA 测试结果见表 1。LSB17-01、

LSB28-01、LSB28-03、LSB69-05、LSB69-11 是自形-半自形黄铁矿的探针测点。

在所有的分析元素中, S 和 Fe 的含量最高, 两者之和均在 90% 以上。其次是 As 和 Cu, Cu 的含量从低于检测限到 0.11%, As 的含量从低于检测限到 2.95%。Cu 含量的变化范围较小, 而 As 的含量变化范围较大。同时高浓度的 As 主要出现在深部(LSB-17、LSB-72、LSB-66、LSB-69), 低浓度的 As 主要出现在矿区矿床的浅部(LSB-28、LSB-73、LSB-69)。下面依次从深到浅描述各个样品的元素含量变化情况。

LSB-16 样品共分析了 6 个测点, As 的含量范围为 0~0.02%, Cu 的含量从低于检测限到 0.05%。

LSB-17 样品共分析了 5 个测点, 除 LSB-17-05 的 As 含量达到 2.95% 外, 其余 4 个分析点含量范围在低于检测限到 1.58%, Cu 的含量从低于检测限到 0.1%。

LSB-18 样品共分析了 5 个测点, As 的含量从低于检测限到 0.04%, Cu 的含量从低于检测限到 0.08%。

LSB-28 样品共分析了 3 个测点, As 的含量从低于检测限到 0.17%, Cu 的含量从 0~0.01% 变化。对 LSB-66 样品共分析了 8 个测点, As 的含量从低于检测限到 0.19%, Cu 的含量从低于检测限到 0.05%。

LSB-66 样品共分析了 8 个测点, As 的含量从低于检测限到 0.19%, Cu 的含量从低于检测限到 0.05%。

LSB-69 样品共分析了 11 个测点, As 的含量从 0~0.04%, Cu 的含量从低于检测限到 0.06%。

LSB-72 样品共分析了 3 个测点, As 的含量在 0~1.28%, Cu 的含量从低于检测限到 0.11%。

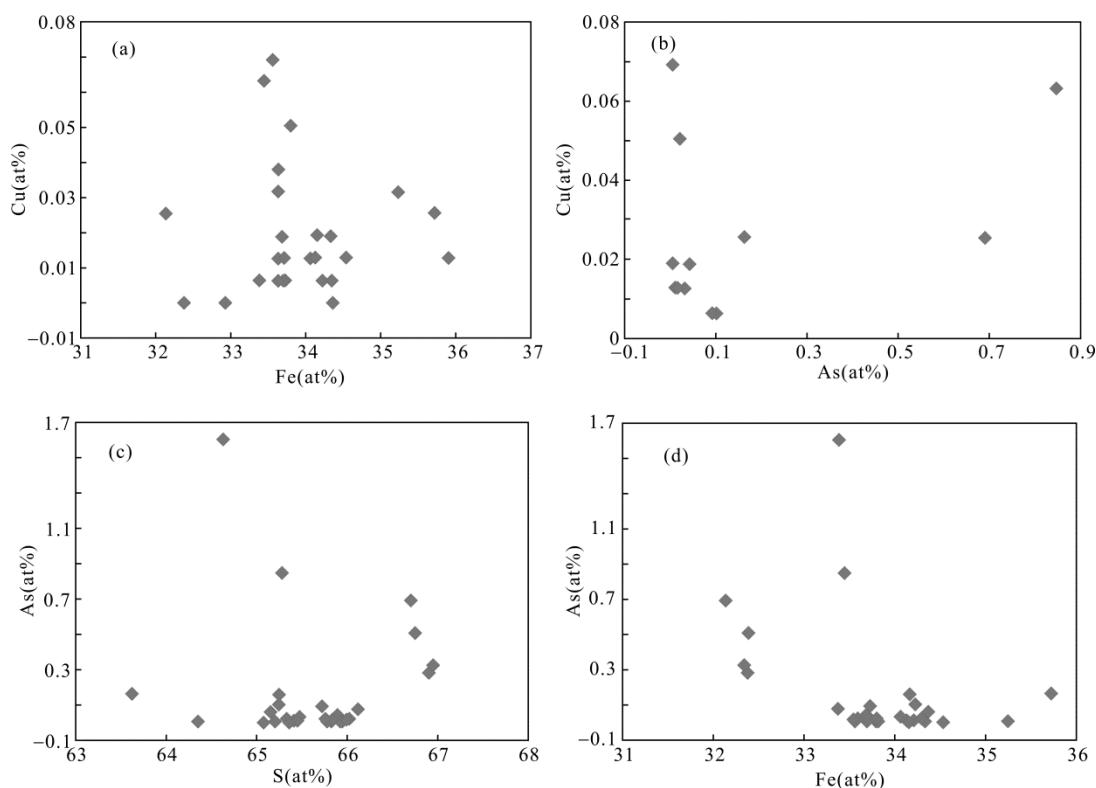
LSB-73 样品共分析了 7 个测点, As 的含量从低于检测限到 0.94%, Cu 的含量从 0~0.04%。

总结黄铁矿的成分特征, 我们认为八宝山矿区的黄铁矿在成分上可分为两种: 含 As 的黄铁矿(As 含量高于检测限)和不含 As 的黄铁矿(As 含量低于检测限)。尽管部分黄铁矿含 Cu, 但 Cu 的含量均较低, 最低为 0.01%, 最高为 0.11%。富 As 的黄铁矿 As 的含量最高达到了 2.95%。Cu 和 As 含量具有突变的特征, Cu 的丰度与 Fe 的含量呈反相关而与 S 的含量变化无关(图 5a); Cu 和 As 之间没有相关性(图 5b); As 和 S 是负相关的(图 5c); As 和 Fe 之间也表现出一定的负相关性(图 5d)。

表1 八宝山铁铜多金属矿床黄铁矿 EMPA 测试结果(%)
Table 1 EMPA results (%) of pyrites from the Babaoshan iron and copper polymetallic ore deposit

测点号	S	As	Zn	In	Cu	Fe	Pb	Bi	Mo	Total
LSB-73-01	52.9	0.94	0.00	-	-	44.8	0.02	0.11	0.78	99.55
LSB-73-02	53.0	-	0.01	0.01	-	45.3	0.09	0.17	0.83	99.41
LSB-73-03	50.0	0.30	0.06	-	0.04	49.0	0.28	0.15	0.81	100.64
LSB-73-04	52.9	-	-	-	0.00	45.6	0.12	0.12	0.81	99.55
LSB-73-05	52.4	-	-	0.03	-	46.7	0.07	0.05	0.80	100.05
LSB-73-06	52.8	0.52	0.04	-	0.00	44.6	0.21	0.09	0.83	99.11
LSB-73-07	52.9	0.60	0.03	-	-	44.6	-	0.18	0.78	99.09
LSB-16-01	51.4	-	-	-	0.05	49.1	0.02	0.15	0.76	101.48
LSB-16-02	51.7	-	-	0.02	-	46.6	-	0.12	0.82	99.26
LSB-16-03	47.7	0.01	0.03	0.03	-	45.6	0.08	0.11	0.72	94.28
LSB-16-04	50.2	-	0.03	-	0.02	49.4	0.11	0.11	0.78	100.65
LSB-16-05	51.6	0.02	-	-	-	47.1	-	0.12	0.81	99.65
LSB-16-06	51.2	0.00	0.03	0.02	0.03	46.7	0.09	0.14	0.92	99.13
LSB-72-01	51.1	0.29	-	-	-	46.7	0.16	0.13	0.87	99.25
LSB-72-02	52.8	1.28	-	-	0.04	44.4	0.18	0.15	0.89	99.74
LSB-72-03	52.8	0.01	0.02	-	0.11	46.9	0.24	0.15	0.79	101.02
LSB-66-01	52.9	0.08	0.00	0.00	0.03	47.2	0.01	0.10	0.81	101.13
LSB-66-02	52.8	0.01	0.02	0.01	-	47.1	0.10	0.06	0.79	100.89
LSB-66-03	53.7	-	-	-	-	45.3	0.07	0.17	0.87	100.11
LSB-66-04	52.9	0.01	-	-	-	47.4	0.00	0.13	0.84	101.28
LSB-66-05	52.3	-	0.05	-	0.05	46.6	0.03	0.10	0.92	100.05
LSB-66-06	52.2	0.06	0.01	-	0.02	47.4	-	0.23	0.87	100.79
LSB-66-07	51.7	0.11	0.00	-	-	47.6	0.07	0.16	0.88	100.52
LSB-66-08	52.1	0.19	0.06	-	0.01	47.7	0.06	0.11	0.84	101.07
LSB-69-01	51.9	-	-	-	0.01	47.7	0.06	0.15	0.89	100.71
LSB-69-02	52.6	0.01	0.01	-	-	47.2	0.01	0.11	0.88	100.82
LSB-69-03	52.7	0.04	-	-	-	46.8	0.06	0.14	0.77	100.51
LSB-69-04	51.9	0.01	-	-	0.03	47.7	0.14	0.17	0.90	100.85
LSB-69-05	51.5	0.00	-	-	-	47.7	-	0.09	0.88	100.21
LSB-69-06	51.2	0.02	-	-	0.02	46.6	0.09	0.18	0.80	98.83
LSB-69-07	51.3	0.04	-	-	-	47.0	0.00	0.13	0.77	99.26
LSB-69-08	50.8	-	-	-	0.02	47.1	0.17	0.11	0.85	98.98
LSB-69-09	52.4	-	0.04	0.01	0.06	46.7	0.05	0.16	0.90	100.28
LSB-69-10	52.1	-	0.04	-	-	47.1	0.09	0.17	0.76	100.32
LSB-69-11	52.8	-	-	0.04	0.02	47.0	0.07	0.17	0.82	100.89
LSB-28-01	52.9	-	0.02	-	-	46.7	0.19	0.11	0.83	100.73
LSB-28-02	51.1	-	-	-	0.00	47.0	0.05	0.15	0.90	99.22
LSB-28-03	51.8	0.17	0.08	-	0.01	46.4	0.14	0.15	0.81	99.54
LSB-17-01	51.8	0.03	0.06	-	0.02	46.3	0.10	0.07	0.82	99.21
LSB-17-02	52.0	1.58	-	-	0.10	46.5	0.12	0.09	0.77	101.20
LSB-17-03	52.5	-	-	-	-	47.5	0.06	0.17	0.89	101.14
LSB-17-04	52.1	0.14	0.03	-	-	45.9	0.10	0.18	0.84	99.29
LSB-17-05	50.8	2.95	-	0.00	0.01	45.8	0.12	0.10	0.78	100.56
LSB-18-01	52.5	0.04	-	-	0.08	47.1	0.07	0.12	0.79	100.70
LSB-18-02	52.4	-	0.00	-	0.01	46.8	0.12	0.12	0.91	100.29
LSB-18-03	53.3	-	0.01	-	-	44.9	0.06	0.18	0.79	99.28
LSB-18-04	52.3	0.03	0.02	0.00	-	46.4	0.12	0.17	0.89	99.95
LSB-18-05	52.9	-	-	0.00	0.01	47.1	0.07	0.10	0.94	101.16

注: “-”为低于检测限。



(a) Fe 与 Cu 的负相关关系; (b) As 与 Cu 之间并没有相关性; (c) As 与 S 的负相关; (d) As 与 Fe 的负相关性。

图 5 八宝山矿床黄铁矿主要元素与次要元素的相关图

Fig.5 Covariation diagrams of the major and minor elements in the pyrites from the Babaoshan deposit

为了更好地表明 Cu、As 元素在黄铁矿中的分布情况, 我们作出了 As 和 Cu 分配的柱状图(图 6)(图中剔除了 8 个 Cu、As 含量在检测限以下的数据(在进行 $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{As})$ 比值计算时, 我们把低于检测限的含量近似为 0%)。图 6 表明 Cu 和 As 的分配具有双峰分配特征。

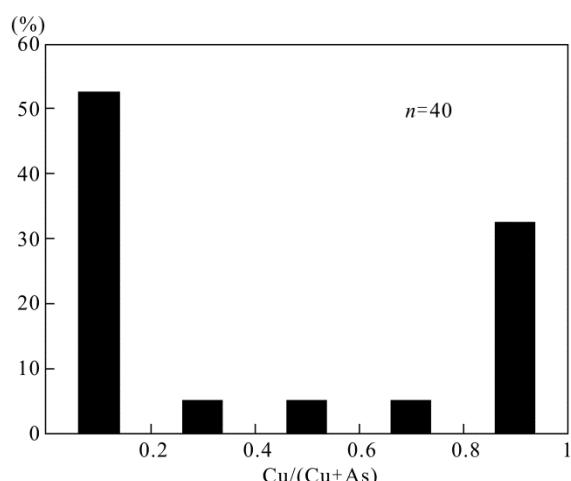


图 6 As 和 Cu 分配的双峰模式柱状图

Fig.6 Bimodal pattern of As and Cu distribution in pyrites

5 讨 论

5.1 As 在黄铁矿中的赋存状态及对氧逸度变化的指示

斑岩型铜矿床通常与高氧逸度的岩浆有关 (Ballard et al., 2002; Sillitoe, 2010)。其氧逸度高于 FMQ 两个数量级, 达到 FMQ+2(Mungall, 2002)。高氧逸度使岩浆中的低价硫转化为硫酸盐从而有利于 Cu 进入岩浆中, 而斑岩 Cu 的最终矿化是由还原态的 S^{2-} 控制的(Liang et al., 2009; Sun et al., 2004)。还原态 S^{2-} 的形成需要硫酸盐的还原, 还原过程主要是氧化性原始岩浆中的硫酸盐变为硫化物 (S^{2-} : $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$) 或多硫化物(例如 S_2^{2-} , S_3^-), 而上述还原过程是在矿物沉淀的过程中发生的(Sun et al., 2013)。所以, 流体氧逸度在 Cu 矿化前期的升高以及 Cu 矿化过程中的降低应该是形成斑岩铜矿的有利条件。正因此, 我们用 As 在黄铁矿中价态的变化来定性地探讨八宝山铁铜多金属矿岩浆流体的氧化还原状态, 以期对八宝山矿床的成矿潜力作出评价。

As 是黄铁矿中最丰富最重要的元素之一(Cline, 2001; Deditius et al., 2008; Emsbo et al., 2003; Morey et al., 2008)。存在于黄铁矿中的 As 有三种形式: As^{1-} 、 As^{3+} 和 As^0 。其中 As^0 是以非晶质的 Fe-As-S 纳米颗粒形式存在的, 直径约为 50 nm(Deditius et al., 2009a)。 As^{1-} 和 As^{3+} 分别赋存在还原环境形成的黄铁矿和氧化环境形成的黄铁矿中(Deditius et al., 2008; Simon et al., 1999)。在还原的地质环境中, As 主要以 As^{1-} 赋存在黄铁矿/白铁矿的同质异像体以及毒砂和砷化物(如 $FeAs_2$)之中(Savage et al., 2000)。而在氧化环境下, As 主要以 As^{3+} 替代 Fe 离子(Deditius et al., 2008)。所以, As 元素价态的变化能反映成矿流体所处环境的氧化-还原状态的变化。因为含 As 铁硫化物从热水溶液中沉淀出来时, 它们会吸收大量的微量元素($n \times 10^3 \mu\text{g/g}$), 特别是 Au(Palenik et al., 2004; Reich et al., 2005), 所以黄铁矿和毒砂等含 As 的铁硫化物的出现对金矿床的寻找也有一定指示意义。

黄铁矿中 As 元素的价态能通过 As 与 S, As 与 Fe 间的替代关系来反映。在还原条件下, As 会以还原价态 As^{1-} 替代黄铁矿结构中的 S, 显示出 As 和 S 原子百分比的负相关(Deditius et al., 2008; Fleet and Mumin, 1997)。而在氧化条件下, As 会以氧化价态 As^{3+} 替代黄铁矿结构中的 Fe, 显示出 As 与 Fe 原子百分比的负相关(Deditius et al., 2008)。在八宝山铁铜多金属矿床的黄铁矿中, As 主要替代黄铁矿中的 S 和 Fe, 表现出与被替代的元素呈负相关(图 5c、5d)。八宝山矿床中黄铁矿电子探针分析数据表明: (1)在黄铁矿中 As 主要以 As^{1-} 和 As^{3+} 形式存在; (2) As 和 Cu 之间不存在替代关系(图 5b); Cu 和 Fe 的负相关性(图 5a)很可能是 Cu 替代了 Fe 在八面体中的位置(Shimazaki and Clark, 1970; Schmid-Beurmann and Bente, 1995)。因此, 八宝山矿床黄铁矿中的 As 主要以 As^{1-} 和 As^{3+} 两种价态存在, 显示成矿流体曾经历了氧化与还原两种环境。由于黄铁矿通常在还原状态下结晶, 因此成矿流体很可能经历了先氧化后还原的环境, 而这种氧逸度发生改变的环境正是斑岩铜矿形成的最有利条件。

5.2 黄铁矿中 Cu、As 含量的分布特征对其沉淀机制的制约

Deditius et al. (2009b)认为, 引起成矿流体的成分改变可以有以下几种机制: 流体的混合、流体中矿物的沉淀及与围岩的反应、沸腾作用、元素替代。

八宝山矿床黄铁矿中 Cu、As 含量的突变以及

Cu、As 的双峰态分布(图 6), 表明成矿流体中 As 和 Cu 的含量在黄铁矿沉淀的过程中发生了变化。

第一, 大量的研究表明 As、Cu、Co、Ni、Pb、Sb 以及 Au 大部分沉淀在同样的生长域, 并不会单独地形成富集某一元素的区域(Deditius et al., 2008; Reich et al., 2005)。元素替代需要正在生长的黄铁矿晶体表面结构只允许 As 或 Cu 的分别替代, 不能是 As 和 Cu 的同时替代。形成八宝山贫 Cu、As 的黄铁矿(图 6), 需要黄铁矿的表面有第三个结构形式来排除 As 和 Cu 以及其他微量元素(如 Co、Ni、Pb、Sb、Au)。由于第三种结构形式的出现基本上是不可能的(Deditius et al., 2009b)。因此, 元素替代不是形成八宝山矿床黄铁矿流体的活动机制。

第二, 热液系统中沸腾作用可能使一种流体分离成两种不同的流体(一种富气相流体, 一种富液相流体)而使成分发生改变, 这样 As 和 Cu 便从一种流体中分配到另一种流体中(Heinrich, 2005; Williams-Jones and Heinrich, 2005), 即相分离所产生的化学效应。然而从成分的角度来看, 沸腾作用是一个重要的单向过程, 这个过程使原始成矿流体缺失一些进入蒸汽中的元素, 但原始成矿流体通过一次沸腾事件缺失一种元素(可能是 As), 再通过下一次的沸腾事件缺失另一种元素(可能是 Cu)的可能性很小。而成矿流体中矿物的沉淀只是引起流体成分发生渐变的机制(Deditius et al., 2009b)。因此, 尽管沸腾作用可能在八宝山流体系统演化中扮演了重要角色(刘家齐和曾贻善, 2001), 但并不会直接引起黄铁矿中 Cu、As 含量的突变, 相分离的化学效应没有引起黄铁矿的沉淀。

第三, 与围岩发生化学反应引起的黄铁矿沉淀, 只能使黄铁矿的成分产生渐变, 不会使其成分引起突变(Deditius et al., 2009b)。所以, 八宝山矿区矿床黄铁矿 As 和 Cu 有突变, 并不是围岩反应引起的沉淀。

排除了以上三种可能性, 我们认为流体的混合作用是形成八宝山黄铁矿最主要的成矿机制。当岩浆分离出的富气相流体上升时, 与形成黄铁矿的富液相流体发生混合(Deditius et al., 2009b)而导致了八宝山矿区黄铁矿的沉淀。As 和 Cu 是以蒸汽柱或相关浓缩物的形式运移的(Brimhall and Ghiorso, 1983)。而这种蒸汽柱和相关浓缩物是岩浆流体遇到裂隙减压形成的(Kesler et al., 1981; Turner, 1997)。蒸汽可直接从母岩浆中分离或是由岩浆流体的演化形成, 形成的蒸汽既可以保持单相, 也可以溶

于富水和盐的卤水中,这种作用在蒸汽向上运移过程中可以发生多次(Heinrich, 2005)。八宝山矿区成矿流体是运移过程中的蒸汽与富液流体相遇混合形成的。

因此,流体的混合作用很好地解释了八宝山矿区成矿流体中 As 和 Cu 的含量存在明显突变的现象。八宝山矿区矿床黄铁矿中微量元素 As 和 Cu 的含量这种明显突变的现象是富气相流体与富液相流体混合的结果。因此,流体混合作用在八宝山矿区黄铁矿的形成中扮演了重要的角色。

6 黄铁矿成因对找矿的指示意义

八宝山岩体在上升侵位过程中,由于岩浆演化导致超临界流体的分离,当冷却至临界点以下就变成了热液。热液不断向周围运移,遇到裂隙时会产生减压沸腾作用,结果是使单相热液分离成蒸汽相和液体相,这个过程使 Cu 和 As 发生了分离。随着两种热液相的继续演化,含 Cu 的流体与正在上升的含 As 蒸汽发生混合,而这次混合使黄铁矿发生了沉淀。因此流体中的成矿物质主要来自岩浆熔体,围岩的贡献或很少。

黄铁矿中 As 的赋存形式为 As^{3+} 和 As^{1-} ,显示流体的演化经历了先氧化后还原的环境。高氧逸度使岩浆中的低价硫转化为硫酸盐从而有利于 Cu 进入岩浆中,而斑岩 Cu 矿的最终矿化是由还原态的 S^{2-} 控制的(Liang et al., 2009; Sun et al., 2004)。还原态 S^{2-} 的形成需要硫酸盐的还原,还原过程主要是具有氧化性质原始岩浆中的硫酸盐变为硫化物(S^{2-} : $H_2S/HS^-/S^{2-}$)或多硫化物(例如 S_2^{2-} , S_3^-)(Sun et al., 2013)。在八宝山成矿的相对氧化阶段即 As^{3+} 存在时,Cu 会优先进入岩浆中;而在八宝山成矿的相对还原阶段即 As^{1-} 存在时,Cu 便以硫化物或多硫化物的形式沉淀。因此,八宝山地区有形成斑岩铜矿床的潜力,现有矿体的深部可能是斑岩型铜矿的找矿有利部位。

致谢: 野外工作得到了卢氏县北方矿业有限公司刘金水工程师以及卢氏县地质勘查研究所李保国高级工程师的大力支持,黄铁矿电子探针分析得到南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室张文兰教授的支持。感谢南京大学张文兰教授和另一名审稿专家对本文提出的宝贵的修改意见,感谢编辑部老师的热心帮助。他们的诸多建设性意见使本文质量得以提高。

参考文献(References):

- 河南省地质局地质四队. 1977. 河南省卢氏县八宝山矿区铁铜矿勘探地质报告.
- 河南省卢氏县地质勘查研究所. 2011. 1 2000河南省卢氏县八宝山铁铜矿区地形地质及工程布置图.
- 李铁刚, 武广, 陈毓川, 李宗彦, 杨鑫生, 乔翠杰. 2013. 豫西银家沟杂岩体年代学、地球化学和岩石成因. 岩石学报, 29(1): 46–66.
- 刘家齐, 曾贻善. 2001. 豫西八宝山斑岩型铜铁矿床包裹体研究. 华南地质与矿产, (2): 43–51.
- 马桂霞, 李维明. 2006. 豫西卢氏北部地区角砾岩的特征及其找矿意义. 世界地质, 25(4): 363–365.
- 毛冰, 叶会寿, 李超, 肖中军, 杨国强. 2011. 豫西夜长坪钼矿床辉钼矿铼-锇同位素年龄及地质意义. 矿床地质, 30(6): 1069–1074.
- 王长明, 邓军, 张寿庭, 燕长海. 2005. 河南卢氏-栾川地区铅锌矿成矿多样性分析及成矿预测. 地质通报, 24(10–11): 1075–1080.
- 肖中军, 孙卫志. 2007. 河南卢氏夜长坪钼矿床成矿条件及找矿远景分析. 地质调查与研究, 30(2): 141–148.
- 颜正信, 孙卫志, 张年成, 周梅, 黄智华. 2007. 河南灵宝银家沟硫铁多金属矿床成矿地质条件及找矿方向. 地质调查与研究, 30(2): 149–157.
- 杨德彬, 许文良, 王冬艳, 王清海, 裴福萍. 2004. 河南三门峡市曲里石英闪长斑岩锆石SHRIMP U-Pb定年及其地质意义. 中国地质, 31(4): 379–383.
- 印修章, 胡爱珍. 2004. 以闪锌矿标型特征浅论豫西若干铅锌矿成因. 物探与化探, 28(5): 413–417.
- 袁见齐, 朱上庆, 翟裕生. 1985. 矿床学. 北京: 地质出版社.
- 曾令君, 星玉才, 周栋, 赵太平, 姚军明, 包志伟. 2013. 河南卢氏八宝山花岗斑岩LA-ICP-MS锆石U-Pb年龄和Hf同位素组成特征. 大地构造与成矿学, 37(1): 65–75.
- 张步升, 袁伟. 1994. EDAX能谱仪半定量分析(SQU)中ZAF修正技术的讨论. 电子显微学报, 2: 116–120.
- Ballard J R, Palin J M and Campbell I H. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from $Ce(IV)/Ce(III)$ in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144: 347–364.
- Brimhall G H and Ghiorso M S. 1983. Origin and ore-forming consequences of the advanced argillic alteration process in hypogene environments by magmatic gas contamination of meteoric fluids. *Economic Geology*, 78: 73–90.

- Cline J S. 2001. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at the Getchell Carlin-type gold deposit, north-central Nevada. *Economic Geology*, 96: 75–89.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Ewing R C and Kesler S E. 2009a. Nanoscale “liquid” inclusions of As-Fe-S in arsenian pyrite. *American Mineralogist*, 94: 391–394.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Ewing R C, Chryssoulis S L, Venter D, and Kesler S E. 2009b. Decoupled geochemical behavior of As and Cu in hydrothermal systems. *Geology*, 37(8): 707–710.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E, Ewing R C, Hough R and Walshe J. 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, 42: 32–46.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Renock D, Ewing R C, Ramana C V, Becker U and Kesler S E. 2008. A proposed new form of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 2919–2933.
- Emsbo P, Hofstra A H, Lauha E A, Griffin G L, Hutchinson R W, John D A and Theodore T G. 2003. Origin of high-grade gold ore, source of ore fluid components, and genesis of the Meikle and neighboring Carlin-type deposits, northern Carlin Trend, Nevada. *Economic Geology*, 98: 1069–1105.
- Fleet M E, Mumin A H. 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82: 182–193.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, 39: 864–889.
- Kesler S E, Russel N, Seaward M, Rivera J, McCurdy K, Cumming G L and Sutter J F. 1981. Geology and geochemistry of sulfide mineralization underlying the Pueblo Viejo gold-silver oxide deposit, Dominican Republic. *Economic Geology*, 76: 1096–1117.
- Kröner A, Compston W, Zhang G W, Guo A L and Todt W. 1988. Age and tectonic setting of late Archean greenstone-gneiss terrain in Henan Province, China, as revealed by single-grain zircon dating. *Geology*, 16: 211–215.
- Liang H Y, Sun W D, Su W C and Zartman R E. 2009. Porphyry copper-gold mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration. *Economic Geology*, 104: 587–596.
- Morey A A, Tomkins A G, Bierlin F P, Wienberg R F and Davidson G J. 2008. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: Examples from the Archean Boorara and Bardoc shear systems, Yilgarn craton, Western Australia. *Economic Geology*, 103: 599–614.
- Mungall J E. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. *Geology*, 30: 915–918.
- Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, Kesler S E and Ewing R C. 2004. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *American Mineralogist*, 89: 1359–1366.
- Redmond P B, Einaudi M T, Inan E E, Landtwing M R and Heinrich C A. 2004. Copper deposition by fluid cooling in intrusion-centered systems: New insights from the Bingham porphyry ore deposit, Utah. *Geology*, 32(3): 217–218.
- Reich M, Deditius A, Chryssoulis S, Li J W, Ma C Q, Parada M A, Barraand F and Mittermayr F. 2012. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 42–62.
- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Palenik C S, Chryssoulis S L and Ewing R C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2781–2796.
- Savage K S, Tingle T N, O’Day P A, Waychunas G A and Bird D K. 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode gold district, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry*, 15: 1219–1244.
- Schmid-Beurmann P and Bente K. 1995. Stability properties of $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}_2$ solid solution series pyrite type. *Mineralogy and Petrology*, 53: 333–341.
- Shimazaki H and Clark L A. 1970. Synthetic $\text{FeS}_2-\text{CuFe}_2$ solid solution and fukuchilite-like minerals. *Canadian Mineralogist*, 10: 648–664.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems. *Economic Geology*, 105: 3–41.
- Simon G, Huang H, Penner-Hahn J E, Kesler S E and Kao L S. 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *American mineralogist*, 84: 1071–1079.
- Sun W D, Arculus R J, Kamenetsky V S and Binns R A. 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization.

- Nature*, 431: 975–978.
- Sun W D, Liang H Y, Ling M X, Zhan M Z, Ding X, Zhang H, Yang X Y, Li Y L, Ireland T R, Wei Q R and Fan W M. 2013. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 263–275.
- Turner S J. 1997. The Yanacocha epithermal gold deposits, northern Peru: High-sulfidation mineralization in the flow dome setting. Golden: Colorado School of Mines
- Ph. D. thesis: 341.
- Williams-Jones A E and Heinrich C A. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 100: 1287–1312.
- Zhao T P, Zhai M G, Xia B, Li H M, Zhang Y X and Wan Y S. 2004. Zircon U-Pb SHRIMP dating for the volcanic rocks of the Xiong'er Group: Constraints on the initial formation age of the cover of the North China Craton. *Chinese Science Bulletin*, 49(23): 2495–2502.

Chemistry of Pyrites from Babaoshan Iron and Copper Polymetallic Ore Deposit in Western Henan Province

ZHOU Dong^{1,2}, BAO Zhiwei¹, YAO Junming¹, ZENG Lingjun^{1,2} and ZHAO Taiping¹

(1. CAS Key Laboratory for Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Babaoshan iron and copper polymetallic deposit, which is located in Lushi county Henan province, is unique for its iron-predominated ore mineralization among all the Mesozoic porphyry metallogenic systems in the southern margin of the North China Craton. Pyrite is ubiquitous in the southern and western parts of the deposit. Their EMPA analyses indicated the contents of S and Fe are more than 90% in total, the contents of Cu and As of the pyrites vary considerably even within the same grain. The abrupt change suggests mixing of ore-forming fluid and upward magmatic vapors from the same magmatic-hydrothermal system is the major force to induce pyrite deposition. That As exist in two valence states, As³⁺ and As¹⁻, revealed that the Babaoshan pyrite-forming fluid was oxidative originally and changed to be reductive subsequently. The oxygen fugacity fluctuation is a positive factor to the formation of the Babaoshan porphyry copper deposit.

Keywords: Babaoshan iron and copper polymetallic deposit; porphyry metallogenic system; pyrite; oxidation and reduction; Lushi county