

山东焦家金矿黄铁矿热电性研究

王碧雪

(中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要:焦家金矿垂向上深部矿体黄铁矿导型以 N 型为主, 矿体浅部 P 型黄铁矿含量较多; 从深部到浅部成矿流体的温度在逐渐降低。矿体深部黄铁矿成矿温度集中范围在 400~500℃, 浅部的黄铁矿成矿温度主要集中在 150~250℃, 中部的黄铁矿成矿温度则在这两个温度范围之间, 反映在成矿过程中, 从深部到浅部成矿流体的温度在逐渐降低。

关键词:黄铁矿; 热电性; 焦家金矿; 山东省

中图分类号: P618.51

文献标识码: A

黄铁矿是焦家金矿床中最重要的载金矿物, 是矿化的重要标志。对黄铁矿热电性进行研究, 可以知道矿床时空分布信息, 对成矿温度进行测定。

1 区域地质概况

位于胶东半岛西北部的焦家金矿, 东面是牟平—即墨构造混杂岩带, 南边是胶莱拗陷, 西面是沂沭断裂带, 北面与龙口断陷盆地和渤海拗陷相邻。该区构造过程十分复杂, 在漫长的地质历史时期, 经历过多期次的构造变形运动。区内构造以 NE, NNE 向断裂最为发育。断裂构造大体可分为 4 个主要的控矿断裂带。与焦家金矿的形成联系最密切的是焦家断裂带, 它控制了焦家金矿(田)的形成。焦家主断裂系宏观特征为: 宽 100~200 m, 倾向 NW, 倾角 30°~50°, 总体的走向 10°~40°^[1]; 早期的变形以韧性为主, 晚期则以脆性为主, 多期次活动且活动范围和影响区域较大。区内出露的地层主要有前寒武纪地层, 中生代地层与新生代地层, 整个胶东地区缺失古生代地层。主要包括有太古宙—元古宙英云闪长岩、燕山早期第一阶段的玲珑型花岗岩、第二阶段郭家岭型花岗闪长岩和第三阶段滦家河型二长花岗岩等。玲珑花岗杂岩体的岩浆经研究^[2]是来源于陆壳的重熔型花岗岩类, 其内发现包含有众多变粒岩和斜长角闪岩类变质岩包体, 并且从前人的研究^[3]中

显示玲珑花岗杂岩体与该区焦家金矿的形成与分布有着密切的联系。除大面积出露的侵入岩外, 整个胶东西北部地区还发育大范围的 NNE, NE 向的脉岩, 脉岩种类多样, 主要有花岗斑岩, 闪长玢岩, 细晶岩, 石英闪长玢岩, 煌斑岩等等。焦家金矿床矿石中主要的原生矿物有石英, 黄铁矿, 斜长石, 钾长石, 绢云母, 黄铜矿等; 主要的载金矿物有黄铁矿, 石英, 黄铜矿, 闪锌矿, 方铅矿等; 金属矿物是该矿区主要的载金矿物, 尤其是黄铁矿。

2 热电性

黄铁矿的热电性, 包括热电系数, 热电导型和热电阻率。但通常黄铁矿的热电性指的是热电系数和热电导型。

热电效应:当两种不同的均质导体(或半导体)组成闭合回路时, 对其中任一接点加热, 另一接点不加热, 由于 2 个接点的温度不同产生温差(该温差成为活化温度), 回路中产生电流, 两接点之间就有相应的电动势(称为热电动势或塞贝克电动势), 这种现象称为热电效应。

热电系数:为单位温差 ΔT 时的热电动势:

$$\alpha = E / (T_h - T_l) = E / \Delta T \quad (\text{单位: } \mu\text{V}/^\circ\text{C})$$

导电类型:半导体物质的导电类型有 2 种, 一种是电子型导电(N 型), 热电系数为负值, 它是由施主

收稿日期: 2013-07-13; 修订日期: 2013-08-18; 编辑: 孟舞平

作者简介: 王碧雪(1993—), 女, 安徽宿州人, 在校大学生, 研究方向为岩石与矿物; E-mail: 1029254942@qq.com。

(指杂质在带隙中提供带有电子的能级)杂质产生的导电。另一种是由空穴流动的方式(相当于正电荷流动)产生的导电,称为空穴型导电(P型),热电系数为正值。对于金矿床中黄铁矿热电导型的影响因素的解,具有不同的理论:

(1)B. K. 库杰利亚认为:金矿床中黄铁矿导型和成矿温度的条件有关,在高温成矿流体中,硫化氢分解不显著,形成的黄铁矿具有负的热电动势值,随着温度的降低,矿物负的热电动势值减小,经过零值后,过渡到正值区。因此,高温的黄铁矿应为 N 型导电,低温形成的黄铁矿为 P 型。

(2)陈光远,李高山等认为:在黄铁矿的晶格杂质成分中,As,Co,Ni 是影响黄铁矿导电性质的主要晶格杂质,其中 As 起受主作用,是使黄铁矿呈 P 型导电的主要晶格杂质;Co,Ni 起施主的作用,是使黄铁矿呈 N 型导电的主要晶格杂质。在黄铁矿的主成分中,过剩的 S 起受主的作用,过剩的 Fe 起施主的作用,因此 S 过剩(或称 Fe 亏损)有利于形成 P 型黄铁矿;Fe 过剩(或 S 亏损)有利于形成 N 型黄铁矿。温度对黄铁矿的热电性起制约作用,高温有利于 Co,Ni 代替黄铁矿中的 Fe,而 As,Ab 等进入黄铁矿晶格中代替 S。因此,高温的黄铁矿应为 N 型导电,低温形成的黄铁矿为 P 型导电^[4,5]。

但在我国不同成因类型的金矿床中,黄铁矿热电导型的类型特征大多数情况下与上述观点并不吻合,甚至出现矛盾。例如,在较低温度下形成的热液淋滤型(卡林型)金矿中,黄铁矿多为“电子型”导电的 N 型;成矿温度较高的一些岩浆期后热液矿床往往是“空穴型”导电的 P 型为主。

3 黄铁矿热电性研究现状

目前国内外研究黄铁矿热电性的成果很多,归纳总结前人成果得出在实际的金矿勘探中,可以根据黄铁矿的热电导型作出如下判断^[6-14]:①大多数金矿体,特别是岩浆热液型金矿床中的矿体,由浅部向深部,黄铁矿的导电型由 P 型向 N 型演化,因此,P 型黄铁矿大量分布是矿床浅部的标志,而 N 型黄铁矿的大量出现暗示已经接近矿体的尾部了。②含 As,Au 的黄铁矿往往多为 P 型,而 N 型导电的黄铁矿含 Co,Ni 较多,Co,Ni 往往与金呈反相关。所以可以说 P 型的黄铁矿比 N 型导电的黄铁矿含金好。③当矿体中的黄铁矿热电性在纵向上呈旋回式变化时,根据已知

矿体旋回式变化的波长,大致确定矿体向下的延伸深度。④一个矿体,如果其规模较小,且黄铁矿绝大部分为 P 型,纵向分带不明显,说明该小矿体可能为深部或边部大矿体的“卫星矿体”。⑤对矿床成因的指示意义:沉积成因形成的黄铁矿以 P 型导电为主,变质成因的黄铁矿以 N 型导电为主,而来源于沉积物质的热液或热液叠加成因的黄铁矿为混合导型。⑥当一个矿体中黄铁矿热电性不具明显的分带性,整个矿体都是以 N 型为主时,在该矿体的深部,边部存在隐伏矿体的可能性不大。

4 焦家金矿黄铁矿热电性

黄铁矿样品的选取为了满足测试的需要,将手标本中的黄铁矿敲碎后选出纯净的黄铁矿单矿物颗粒,粒径在 0.3~0.4 mm,大小适应测试时的冷端温度计。测试前用酒精震荡充分清洁黄铁矿单晶的表面杂质。测试时,利用 BHTE-06 型热电系数测量仪(北京航空航天大学研制)对焦家金矿 152 号勘探线 6 个钻孔共 25 块岩心样品的黄铁矿进行热电性测试,固定活化温度为 60°C,每个样品测试 50~100 次(表 1)。

表 1 焦家金矿黄铁矿热电系数统计

标本号	P 型黄铁矿		N 型黄铁矿	
	百分比	平均值 uV/k	百分比	平均值 uV/k
ZK617-883	96%	269.4	4%	-117.7
ZK617-978	0	0	100%	-129.8
ZK617-1069	0	0	100%	-146.7
ZK618-799	25%	93.2	75%	-90.2
ZK618-981	0	0	100%	-150.9
ZK618-989	0	0	100%	-160.34
ZK619-1008	100%	221.3	0	0
ZK619-1017	100%	243.2	0	0
ZK619-1081	0	0	100%	-180.9
ZK620-836	69%	160.3	31%	-106.7
ZK620-857	64%	173.75	36%	-111.4
ZK620-1024	100%	283.0	0	0
ZK620-1044	2%	37.9	98%	-156.3
ZK621-1084	2%	97	98%	-173.2
ZK621-1089	0	0	100%	-158.2
ZK621-1122	3%	170.9	97%	-224.0
ZK621-1182	57%	160.5	43%	-94.3
ZK666-1009	98%	276.7	2%	-125.4
ZK666-1096	100%	269.3	0	0
ZK666-1149	70%	163.5	30%	-113.4
ZK666-1209	75%	219.6	25%	-112.0
ZK666-1232	0	0	100%	-134.5
ZK666-1262	3%	234.1	97%	-136.8
ZK666-1343	2%	150.3	98%	-127.7

表 1 直观的反映出焦家金矿床黄铁矿热电性在垂向上具有明显的分带性,矿体浅部的黄铁矿导型以 P 型空穴型为主,N 型电子型黄铁矿所占比例很小;到中部,P 型黄铁矿所占比例减小而 N 型黄铁矿所占比例增大,为二者混合型;随着深度增加,矿体中黄铁矿导型则以 N 型为主,P 型黄铁矿所占比例很小或没有。由浅部至深部 P 型和 N 型黄铁矿热电系数的平均值有减小的趋势,P 型黄铁矿的热电系数逐渐减小,N 型黄铁矿的热电系数绝对值逐渐增大。

5 焦家金矿黄铁矿成矿温度

1964 年,F·A·戈尔巴乔夫在对大量的黄铁矿热电性进行了研究之后,发现在不同温度条件下形成的黄铁矿,其热电系数和导电类型是不同的,其与矿物的形成温度有密切关系,可以作为地质温度计用于判断成矿温度,并根据黄铁矿热电性与矿物结晶温度之间的这种制约关系,得出了黄铁矿热电性系数的温度标尺,并获得的线性方程:

$$t = (701.51 - \alpha) / 1.818(N \text{ 型})$$

$$t = 3(122.22 + \alpha) / 5.0(P \text{ 型})$$

依据戈尔巴乔夫的公式,可以用黄铁矿的热电系数数据来计算其成矿温度,计算结果见表 2。

表 2 焦家金矿黄铁矿成矿温度

标本号	P 型黄铁矿		N 型黄铁矿		P 型黄铁矿 成矿温度 范围 °C	N 型黄铁矿 成矿温度 范围 °C	温度主要 集中范围 °C
	百分比	平均值 uV/k	百分比	平均值 uV/k			
ZK617-883	96%	269.4	4%	-117.7	123.0~281.7	445.2~456.1	180~280
ZK617-978	0	0	100%	-129.8		426.4~494.8	400~500
ZK617-1069	0	0	100%	-146.7		436.6~483.1	400~500
Z618-799	25%	93.2	75%	-90.2	82.4~247.9	391.5~468.9	400~450
ZK618-981	0	0	100%	-150.9		440~495	450~500
ZK618-989	0	0	100%	-160.34		451.7~508.8	450~500
ZK619-1008	100%	221.3	0	0	100.2~273.0		160~260
ZK619-1017	100%	243.2	0	0	142.6~270.3		170~270
ZK619-1081	0	0	100%	-180.9		431.8~522.2	450~500
ZK620-836	69%	160.3	31%	-106.7	83.2~262.3	398.6~524.7	100~250
ZK620-857	64%	173.75	36%	-111.4	75.4~271.0	401.3~512.3	150~250
ZK620-1024	100%	283.0	0	0	208.8~272.7		200~270
ZK620-1044	2%	37.9	98%	-156.3	96.1	424~509.6	400~500
ZK621-1084	2%	97	98%	-173.2	131.5	450.2~522.2	450~500
ZK621-1089	0	0	100%	-158.2		442.1~501.7	440~500
ZK621-1122	3%	170.9	97%	-224.0	141.0~210.7	430.6~571.4	470~570
ZK621-1182	57%	160.5	43%	-94.3	78.5~278.5	387.7~515.6	
ZK666-1009	98%	276.7	2%	-125.4	202.2~269.0	454.8	200~270
ZK666-1096	100%	269.3	0	0	186.5~277.8		200~280
ZK666-1149	70%	163.5	30%	-113.4	87.3~266.4	401.5~517.9	100~150
ZK666-1209	75%	219.6	25%	-112.0	79.3~271.3	393.2~499.1	170~270
ZK666-1232	0	0	100%	-134.5		438.3~491.6	440~480
ZK666-1262	3%	234.1	97%	-136.8	196.8~247.2	423.0~487.7	400~500
ZK666-1343	2%	150.3	98%	-127.7	163.5	411.2~505.8	400~500

焦家金矿黄铁矿成矿温度如表 2 所示:在垂向上,大体上是前部的黄铁矿导型以 P 型为主,反映的成矿温度范围为浅部成矿温度范围;深部的黄铁矿导型以 N 型为主,反映的成矿温度范围为浅部成矿温度范围;而中部的黄铁矿的导型则是 N 型和 P 型均有的混合型,反映的成矿温度范围在深部和浅部成矿温度之间。浅部矿体成矿温度范围大都在 150~250°C,深部矿体的成矿温度范围则主要集中在 400~500°C,反映在成矿过程中,从深部到浅部成矿流体的温度在逐渐降低。

6 结语

(1)焦家金矿垂向上深部矿体黄铁矿导型以 N 型为主,中部黄铁矿导型 P 型所占比例增加、N 型所占比例减少,矿体浅部 P 型黄铁矿含量最多。

(2)矿体深部黄铁矿成矿温度集中范围在 400~500°C,浅部的黄铁矿成矿温度主要集中在 150~250°C,中部的黄铁矿成矿温度则在这两个温度范围之间,反映在成矿过程中,从深部到浅部成矿流体的温度在逐渐降低。

(3)垂向上,黄铁矿热电系数的变化并不是很大,但是否显示向下深部有矿证据不充分,仍需继续实验分析对比。

参考文献:

[1] 张连昌. 胶东地区金矿床流体包裹体的 He - Ar 同位素组成及成矿流体来源示踪[J]. 岩石学报, 2002, (4): 129 - 135.

[2] 赵鹏沅. 山东焦家金矿床成因及成矿模式[J]. 地质与勘探, 2007, (7): 29 - 36.

[3] 王广强. 焦家金矿田成矿动力机制探讨[J]. 科学技术与工程, 2011, (5): 3138 - 3143.

[4] 陈光远, 孙岱生, 邵伟, 等. 胶东金矿成因矿物学与找矿[M]. 重庆: 重庆科技出版社, 1989.

[5] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 等. 胶东乳山金矿田成因矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1996.

[6] 张志启, 王建国, 邓军, 韦延光, 闰顺令, 马启光, 刘娜. 黄铁矿热电性研究在谢家沟金矿评价中的应用[J]. 山东国土资源, 2005, 21(11): 26 - 29.

[7] 谢玉玲, 徐九华, 钱大益, 等. 太白金矿黄铁矿热电性及其在找矿中的应用[J]. 北京科技大学学报, 1999, 21(1): 1 - 5.

[8] 候满堂. 陕西镇安太白庙金矿黄铁矿热电性特征研究及其应用[J]. 黄金, 2000, 21: 5 - 9.

[9] 胡大千. 黄铁矿电子-空穴型在金矿找矿勘探中的应用[J]. 地质与勘探, 1993, (9): 35 - 39.

- [10] 孙国胜,初凤友,胡瑞忠,胡大千,魏存弟. 我国主要金矿类型中黄铁矿“电子-空穴型”特征及影响因素[J]. 矿物学报, 2004,(3):1-7.
- [11] 许虹,李鸿超,李高山. 土岭-石湖金矿床黄铁矿找矿矿物学研究[J]. 地质找矿论丛,1992,(4):71-78.
- [12] 孙国胜,李高山,李金奎. 黄铁矿的电子型和空穴型与杂质的赋存状态[J]. 矿物岩石地球化学通报,1997,(S1):18-20.
- [13] 赵懿英,胡受奚,徐兵,等. 山东胶北地体的前寒武纪地层问题[J]. 中国区域地质,1995,(3):272-279.
- [14] 徐瑞英,郭喜运. 山东焦家金矿黄铁矿热电性标型特征研究[J]. 能源环境,2012,1:72-75.

Study on Pyroelectricity of Pyrite in Jiaojia Gold Deposit in Shandong Province

WANG Bixue

(Earth Sciences and Resources College of China University of Geosciences , Beijing 100083, China)

:Conductivity type of pyrite in deep part of Jiaojia gold deposit in vertical is N type, while the contents of P type pyrite in shallow part are more. From deep to shallow part, ore-forming fluid temperature is gradually lowered. Mineralization temperature of pyrite in deep part is 400~500 °C, mineralization temperature of pyrite in shallow part is 150~250 °C, mineralization temperature of pyrite in middle part is within the scope of these two temperature ranges. It reflects that ore-forming fluid temperature is decreasing from deep to shallow during this period.

Key words: Pyrite; pyroelectricity; Jiaojia gold deposit; Shandong province