

大西洋中脊胶状黄铁矿的特征及其成因*

初凤友 陈丽蓉

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提 要 大西洋中脊热液硫化物(矿床)中广泛出现松散粒状和胶状黄铁矿, 利用 1988 年所采样品通过其形态、成份和热电性质的研究, 对这种黄铁矿的成因、环带成因和热液演化特征进行初步探讨。结果表明, 松散粒状和胶状黄铁矿是热液进入海底与海水混合后沉积形成, 与固结粒状黄铁矿分属不同矿化阶段(期), 反映热液活动的多阶段成矿特征; 胶状黄铁矿环带和微环带是黄铁矿胶体沉淀后重结晶作用形成的; 松散粒状黄铁矿和胶状黄铁矿同时出现是已经停止活动的烟囱物特征。

关键词 胶状黄铁矿 流体混合 大西洋中脊

黄铁矿是自然界最为常见的金属矿物之一, 在多金属热液矿床中一般为贯通矿物, 因而矿床成因、热液活动和找矿研究的重要对象。松散粒状和胶状黄铁矿在热液矿床中的出现并不广泛, 主要见于层控矿床之中, 对其成因进行研究不仅有助于现代海底热液成矿作用的研究, 同时对于层控矿床的成因研究也具有重要的参考价值。

1 样品采集与研究方法

样品采自大西洋中脊 TAG (Trans-Atlantic Geotraverse) 热液活动区 (图 1), 系英国剑桥大学与美国伍兹霍尔海洋研究所联合进行现代海底热液活动调查时所获。本文选取其中的松散粒状黄铁矿和胶状黄铁矿作为研究对象, 磨制光片后利用反光显微镜对其形态、环带的连续性和光性特征进行研究; 利用扫描电子显微镜和电子探针的背散射成份象识别微环带并进行成份分析, 经浸蚀实验后对各环带的热电结构进行研究。

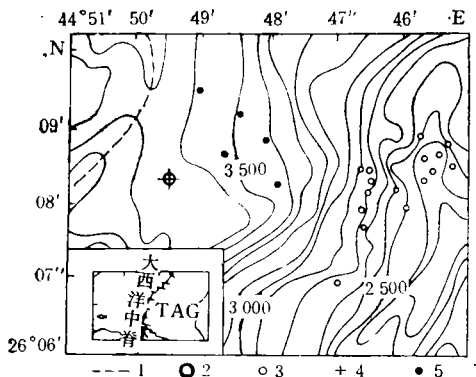


图 1 样品采集位置图

Fig. 1 Sampling locatin in the Mid-Atlantic Ridge

1. 中脊线; 2. 硫化物; 3. 铁锰氧化物; 4. 黑烟囱;
5. 死火山口。

硫同位素分析是利用 Cu_2O 作氧化剂制样, 在 MAT-230C 型质谱计测量。

2 实验结果

2.1 松散粒状和胶状黄铁矿的一般特征 大西洋中脊热液活动区出现松散粒状黄铁矿和胶状黄铁矿, 前者产于烟囱物内部块状硫化物的裂隙中, 以结构松散为特征, 未见其

* 博士后基金资助。初凤友, 男, 生于 1964 年 1 月, 副研究员。

收稿日期: 1994 年 4 月 15 日, 接受日期: 1995 年 1 月 6 日。

它共生矿物,晶体形态以立方体自形晶为主;后者主要产于热液回落沉积物中,以胶状或莓状结构为特征。胶状黄铁矿中有时包裹早期黄铁矿晶体,呈现近似同心圆状的环带特征,各环带中又不同程度地发育微环带。环带在显微镜下可以识别,微环带则在电子显微镜下利用背散射成份象可以识别,二者均以环带间出现亮带为特征。表 1 为一典型胶状黄铁矿的各环带宏观及微观特征。

表 1 黄铁矿环带总体特征

Tab. 1 Zoning characteristics in pyrite collected from Mid-Atlantic Ridge

产出部位	一般特征	最大环带宽度 (mm)	连续性	光学性质	微环带
内 核	呈{100}晶体产出	粒径 1mm		光性均匀	不发育
环带 1	胶体状,包裹体较少	2	连续	光性不均匀	发 育
环带 2	胶体状,包裹体较多	0.8	连续	光性不均匀	较发育
环带 3	胶体状,包裹体较多	1.5	连续	光性不均匀	较发育
亮 带	胶体状,包裹体少见	0.2	连续性较差	光性较均匀,亮黄色	发 育

2.2 胶状黄铁矿环带的化学成份特征 对内核、亮带层及 3 个环带层由内向外做电子探针分析(表 2、图 2)。结果表明,各环带 S/Fe 比值在 1.98—2.00 之间,变化幅度不大;总体显示硫略亏损特征;S/Fe, Co + Ni, As + Sb + Se + Te, Bi 表现出韵律式变化;Zn + Cu 相对在外带集中;Ag 在内带集中 特点明显;Co/Ni 比值向外环增大。

内核黄铁矿晶体 S/Fe 比值仅 1.925,明显亏硫,其它成份也与胶状黄铁矿差别较大,说明是分属不同矿化阶段(期)的产物。亮带层中以富含 Zn 为特征,因 Zn 的原子数明显大于 Fe,故在电子显微镜背散射成份象中可以很容易识别。

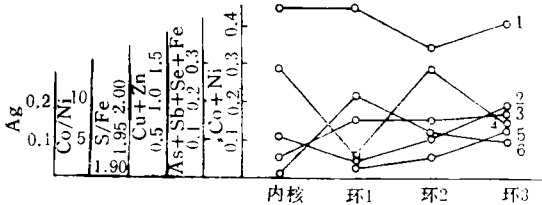


图 2 不同环带黄铁矿成份演化特征

Fig. 2 Chemical composition evolution characteristics of different zones in pyrite collected from Mid-Atlantic Ridge
1. Cu + Zn; 2. As + Sb + Se + Te; 3. S/Fe; 4. Co + Ni; 5. Co/Ni; 6. Ag.

2.3 胶状黄铁矿热电性质 首先将光片进行化学浸蚀,使环带肉眼可见。热电导型及热电系数利用便携式热电仪测定,该仪器不仅可直接读数,因其高温端为探头式还可进行微区测量,同点复测结果相对误差小于 15%。表 3 为黄铁矿环带热电结构的测量结果。

由表 3 可见,黄铁矿各环带均以 P 型导电为主,各环带间热电性质变化不大。胶状黄铁矿与松散粒状黄铁矿的热电性质相近,而与内核黄铁矿晶体差异明显,说明内核黄铁矿晶体形成于松散粒状黄铁矿和胶状黄铁矿之前,二者分属不同矿化阶段(期),这与化学成份及结构特征具有一致性。黄铁矿热电性质是杂质成份和形成条件的综合反映,胶状黄铁矿和松散粒状黄铁矿的热电系数表现为较小的正值,与其形成温度较低有关(陈光远等,1989;赵惠兰等,1994)。

表 2 不同环带黄铁矿成份特征

Tab. 2 Chemical composition characteristics of different zones in pyrite collected from Mid-Atlantic Ridge

元 素	内 核		环带 1		环带 2		环带 3		亮 带	
	W _B %	ATOM%	W _B %	ATOM%	W _B %	ATOM%	W _B %	ATOM%	W _B %	ATOM%
S	51.61	65.31	51.50	65.92	52.06	65.87	51.78	65.84	50.39	64.98
Fe	46.59	33.85	45.34	33.31	45.92	33.35	45.43	33.16	43.07	31.88
Co	0.442	0.304	0.275	0.191	0.257	0.177	0.361	0.250	0.120	0.084
Ni	0.000	0.000	0.172	0.120	0.090	0.062	0.052	0.036	0.157	0.110
As	0.034	0.018	0.000	0.000	0.290	0.157	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.316	0.203	0.150	0.098
Zn	0.575	0.357	0.330	0.207	0.513	0.319	0.581	0.362	4.075	2.577
Sb	0.107	0.036	0.047	0.016	0.000	0.000	0.032	0.011	0.097	0.033
Se	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.115	0.060
Te	0.155	0.049	0.016	0.005	0.000	0.000	0.115	0.037	0.142	0.046
Bi	0.369	0.072	0.764	0.150	0.000	0.000	0.360	0.070	0.647	0.128
Ag	0.000	0.000	0.221	0.084	0.177	0.067	0.103	0.039	0.000	0.000
总量	99.882	100.00	98.66	100.00	99.309	100.00	99.130	100.00	98.962	100.00
S + Fe	98.199		96.834		97.981		97.21		93.460	
S/Fe		1.929		1.979		1.975		1.985		2.038

表 3 黄铁矿环带热电性质

Tab. 3 Thermoelectricity of zones pyrite collected from Mid-Atlantic Ridge

热电参数	内 核	环带 1	环带 2	环带 3	松散粒状
测点数	5	8	8	8	20
P 型出现率(%)	20	80	92	84	87
$\alpha(\mu\text{V}/^{\circ}\text{C})$	-130—+90 (-80)	-39—+130 (+55)	-25—+145 (+85)	-50—+125 (+65)	-85—+165 (+92)

中国地质大学(北京)成因矿物研究室测试,1993。()内为 α 中值。

3 讨论

3.1 胶状黄铁矿的成因 胶状黄铁矿多呈莓状产出,与现代海底及湖底沉积物中自生黄铁矿在形态上相似,说明其形成方式和形成条件(低温、碱性条件下形成)具有一定的相似性(初凤友等,1994)。硫同位素测试结果表明,胶状黄铁矿硫同位素($\delta^{34}\text{S} = 6.5\text{‰}$)与已固结的早期块状硫化物($\delta^{34}\text{S} = 1.4\text{—}3.0\text{‰}$)存在系统差异,说明其中有海水硫的加入。海水硫加入黄铁矿的形成过程,是通过 Fe^{+2} 等还原 SO_4 产生 H_2S 来实现的,因此其硫同位素特征可以反映黄铁矿的形成速度,如自生黄铁矿形成速度较慢,动力分馏而产生的 H_2S 富集 ^{32}S (朱而勤等,1989; Faure, 1977),其硫同位素表现为较大的负值(南黄海自生黄铁矿 $\delta^{34}\text{S} = -27\text{—}-39\text{‰}$)。化学成份、物理性质和形态产状及硫同位素特征都说明,胶状黄铁矿是热液进入海水后与海水混合而迅速冷却形成的。

热液与海水混合导致金属沉淀的机理有冷却作用、稀释作用、中和反应和氧化-还原

作用(华仁民, 1994)。根据硫化物溶解度与温度及 pH 值关系可知, 黄铜矿的溶解度主要是温度的函数, 而闪锌矿溶解度取决于温度的程度远不及黄铜矿, 主要受 pH 值影响(Lydon, 1988), 较高温度和较低 pH 值的富 Cu, Zn 热液在上升过程中与海水混合, 可以形成一定的温度和 pH 值梯度, 从而导致 Cu 与 Zn 分离, 其分离程度取决于 Zn 离子的不饱和程度, 这可以解释 Cu Zn 分带现象。热液进入海水后, 温度下降至海水温度或稍高, pH 值接近海水 pH 值, 在此之前 Cu, Zn 已从热液中分离, 因此胶状黄铁矿单独出现而不与其它硫化物共生, 但 Zn 的溶解度受温度的影响较小, 在温度较低时仍有较大的溶解度, 故此胶状黄铁矿中可以含有较高含量的 Zn。

3.2 胶状黄铁矿环带的成因 胶状黄铁矿的各环带之间在光性、物性及化学成份上均显示韵律性变化, 各环带中又不同程度地发育微环带, 特别是在 Zn 含量上的变化表现出 Zn 相对集中, 即在个别环带(亮带)中和在微环带中相对集中, 在不同尺度上表现出自相似性。这难以用温压等物理化学条件的韵律式变化来解释, 宏观与微观的分带现象可能系重结晶作用的结果。

首先以 Fe, S 离子为主要成份的热液进入海水, 围绕某些结晶中心(如早期黄铁矿晶体)沉淀形成黄铁矿胶体, 随后胶体中相对均匀的 Zn, Co, Ni, As 等元素在结晶过程中, 在自组织自催化的反馈机制作用下重新分配, 从而形成环带和微环带(王江海, 1994)。Co/Ni 比值向外环增大也说明了这一点。一般热液演化过程中 Co/Ni 比值有逐渐降低的趋势, 而在重结晶过程中可导至其外部 Co/Ni 比值相对增大(王奎仁, 1989)。

3.3 成矿作用 胶状黄铁矿中 Cu, Zn, Ag 等元素含量均较高, 说明其本身具有一定的成矿远景。同时, 由于成因特点决定其可以在更广的范围中出现, 因而对寻找热液出口具有指示意义, 且在后期改造过程中又可以起到原始矿源层的作用。胶状黄铁矿外部包有一层非晶质 SiO_2 薄膜, 这说明非晶质 SiO_2 是形成于胶状黄铁矿之后。非晶质 SiO_2 的形成对海底热液硫化物的保存具有重要意义, 这种被膜的存在可以减少硫化物的氧化作用发生。

松散粒状黄铁矿在烟囱物的裂隙中呈立方体自形晶产出, 且未见任何胶结物, 说明这是热液活动衰减期的产物, 是在低温、低过饱和度条件下形成的(蔡元吉等, 1993; Murowchik et al., 1987); 其与胶状黄铁矿一同产出, 是已经停止活动的烟囱物特征。

4 结论

4.1 胶状黄铁矿与松散粒状黄铁矿是热液进入海底, 与海水混合后沉淀形成的, 在产状、结构、化学成份及热电性质上与早期黄铁矿存在明显差别, 说明二者是分属不同矿化阶段(期), 反映热液活动的多阶段成矿特征。

4.2 黄铁矿的环带与微环带是 Zn 元素局部集中造成的, 各环带间的化学成份和热电性质相近, 由内向外均表现出韵律性变化特征, 这不可能是形成条件的变化引起的, 而是由于重结晶作用形成的。

4.3 胶状黄铁矿除本身具有一定的成矿远景外, 对寻找热液出口具有指示意义, 在后期的改造成矿过程中可以成为原始矿源层。其外部常包裹一层非晶质 SiO_2 薄膜, 这对多金属硫化物的保存具有重要意义; 这种黄铁矿与松散粒状黄铁矿一同出现, 是已经停止活动的烟囱物特征。

参 考 文 献

- 王江海,1994,地质学中自组织过程概论,贵州出版社(贵阳),177—184。
 王奎仁,1989,地球与宇宙成因矿物学,安徽教育出版社(合肥),100—108。
 朱而勤等,1989,海洋自生矿物,海洋出版社(北京),236—247。
 华仁民,1994,成矿过程中由流体混合导致金属沉淀的研究,地球科学进展,9(4):15—22。
 初凤友等,1994,南黄海沉积物中自生黄铁矿形态标型研究,海洋与湖沼,25(5): 461—467。
 陈光远等,1989,胶东金矿成因矿物学与找矿,重庆出版社(重庆),271—304,324—338。
 赵惠兰、张哲儒,1994,普弄巴金矿黄铁矿的标型特征,矿床地球化学研究,地震出版社(北京),32—35。
 蔡元吉等,1993,金矿床黄铁矿晶形标型特征实验研究,中国科学(B辑),23(9): 972—978。
 Faure, G., 1977, 同位素地质学原理,潘曙光等译,1986,科学出版社(北京),320—333。
 Lydon, J. W., 1988, Ore deposit models 14, Volcanogenic massive sulphide deposits Part 2: Genetic models, *Geoscience Canada*, 15(1):38。
 Murowchick, J. B., Barnes, H. L., 1987, Effects of temperature and degree of supersaturation on pyrite morphology, *Am. Mineral.*, 72:1 241—1 250。

CHARACTERISTICS AND ORIGIN OF COLLOID FORM PYRITE FROM THE MID-ATLANTIC RIDGE

Chu Fengyou, Chen Lirong

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

ABSTRACT

Hydrothermal sulfide sampled from the Mid-Atlantic Ridge in 1988 was rich in loose granular and colloid form pyrite whose morphology, composition and thermoelectricity characteristics, were studied by authors in their research on the pyrite origin, girdle origin and hydrothermal evolution characteristics. The results suggest that loose granular and colloid form pyrite deposited and formed after the hydrothermal sulfide and the seawater mixed. These pyrites belonging respectively to different minerogenetic stages of the consolidated granular pyrite, reflected the multiple stage minerogenetic characteristics of hydrothermal activities. Colloid form pyrite girdles and microgirdles were formed by recrystallization after pyrite colloid had deposited. Concurrence of loose granular and colloform pyrites are the characteristics of the stopped-active chimney.

Key words Colloid form pyrite Fluid mixing Mid-Atlantic Ridge