

文章编号:1000-4734(2004)03-0211-07

# 我国主要金矿类型中黄铁矿 “电子-空穴心”特征及影响因素

孙国胜<sup>1,2</sup>, 初凤友<sup>3</sup>, 胡瑞忠<sup>1</sup>, 胡大千<sup>2</sup>, 魏存弟<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 吉林大学地学院, 吉林 长春 130026; 3. 国家海洋局 第二海洋研究所海底科学开放实验室, 浙江 杭州 310012)

**摘要:**通过对我国主要金矿类型中黄铁矿导电类型的分析表明,黄铁矿“电子-空穴心”与金矿床的成因类型具有密切的联系,华北地台太古代变基性火山岩中的金矿床(绿岩带型)、热水淋滤型(卡林型)金矿床,黄铁矿多为单一的“电子心”型导电。大多数产于中生代岩体中的中深脉状金矿、火山次火山岩中的金矿床,黄铁矿为“电子心”、“空穴心”混合型导电,个别的为单一的“空穴心”导电。黄铁矿的“电子-空穴心”受杂质成分 As、Co、Ni 在成矿背景中的丰度,进入黄铁矿晶格中的替代能力的差异、补偿类质同象现象、成矿时温度以及  $f(S_2)$  等多种因素的耦合制约。

**关键词:**金矿床;黄铁矿;电子-空穴心;导型;影响因素

**中图分类号:**P571; P588.34 **文献标识码:**A

**作者简介:**孙国胜,男,1964年生,博士,主要从事矿床地球化学、矿物学及金矿矿体定位预测工作。

20世纪70年代,前苏联学者开始将一些载金矿物的物性特征及其空间变化规律应用于金矿的找矿勘探中,注意到矿床的剥蚀深度与黄铁矿、毒砂等矿物的导型特征存在联系<sup>[1]</sup>,80年代,利用黄铁矿的热电性对前苏联部分金矿区,尤其是高加索和远东地区金矿床进行了评价和预测工作<sup>[1]</sup>。我国从80年代开始,地质大学陈光远、邵伟、孙岱生等在胶东地区进行了成因矿物学及找矿矿物学的研究,并利用金矿床中的主要载金矿物黄铁矿的热电性特征及空间分布规律,对胶东的许多金矿床进行了评价和预测工作<sup>[2]</sup>;长春地质学院李高山对华北地台部分金矿床的黄铁矿热电性及其空间分布规律进行了研究,并利用“电子-空穴心”理论,对其产生机理及影响因素进行了理论探讨<sup>[3]</sup>;另外,吴尚全<sup>[4]</sup>、赵亨达<sup>[5,6]</sup>、邵洁涟<sup>[7]</sup>、靳是琴<sup>[8]</sup>、刘星<sup>[9]</sup>、胡大千<sup>[10]</sup>等都曾经对金矿床中的黄铁矿热电性特征进行过测试研究。

在黄铁矿热电性影响因素的研究方面,一般均从黄铁矿中微量元素 As、Co、Ni 含量进行探讨,认为 As 是使黄铁矿呈“空穴心”导电的主要晶格

杂质,Co、Ni 是使黄铁矿呈“电子心”导电的主要晶格杂质。本文研究认为黄铁矿的“电子-空穴心”特征与金矿床的成因类型和成矿的物理化学环境具有密切的关系,不同类型金矿床中黄铁矿“心”的类型具有很大的差异;而同一类型的金矿床中,黄铁矿“心”的类型具有一定的趋同性。

## 1 原理及测试条件

在地质作用形成的黄铁矿中,存在大量的晶格缺陷和晶格杂质,使黄铁矿中存在大量的电子-空穴心<sup>[3]</sup>。“电子-空穴心”中的电子和空穴与捕获它的质点或分子轨道间结合较弱,在热扰动的条件下,被捕获的电子或空穴获得一定能量后,挣脱束缚它的质点或分子轨道,在温度梯度的作用下产生定向流动而产生电动势。由于“电子心”和“空穴心”放出的电荷性质不同,前者是负电荷,后者是正电荷,二者的电子流方向相反,在热电图谱仪上显示两种符号的电动势,“电子心”导电为负值,称“电子心”型或 N 型导电;“空穴心”导电为正值,称“空穴心”型或 P 型导电<sup>[3]</sup>。本文黄铁矿中“心”的特征的检测是通过热电仪完成的,热电仪冷端温度为室温,热端温度最高为 140℃。每一个样品测试 20 粒黄铁矿。

收稿日期:2003-12-09

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(G1999043210)

## 2 我国主要金矿类型及产出特征

据以含金建造为基础的原生金矿床分类,我国主要的金矿类型有:太古代变基性火山岩中的金矿床、中生代花岗岩类侵入体内及接触带的金矿床、火山次火山岩中的金矿床、与显生宙粉沙质、泥质、碳酸盐岩沉积建造有关的沉积岩型金矿床等<sup>[11]</sup>。在这些不同类型的金矿床中,黄铁矿都有大量的分布,是最主要的载金矿物。

太古代变基性火山岩中的金矿床,主要分布在华北地台上的绿岩地体中,包括小秦岭太华群、内蒙赤峰等地区的建平群、胶东地区胶东群、冀东迁西群、辽东吉南的夹皮沟群、张宣地区的桑干群中的金矿床。金矿床的直接围岩是斜长角闪岩、斜长角闪片麻岩、角闪斜长(片麻)岩等角闪质岩石,其原岩相当于拉斑玄武岩系列的中基性火山岩。这类金矿床主要为中深脉状金矿。

中生代花岗岩类侵入体内及接触带的金矿床,主要产在中生代形成的交代重熔花岗岩类岩体及其接触带中,交代重熔花岗岩类位于太古代地层分布区,其岩性主要包括片麻状黑云母花岗岩、花岗闪长岩、二长岩、正长岩等。金矿体分布在岩体及与围岩接触带的断裂蚀变带中,胶东分布于玲珑、郭家岭、昆崙山等花岗岩体中的金矿床,辽宁丹东五龙岩体中的五龙金矿等就是这种类型。

火山次火山岩中的金矿床,主要是指与中生代火山、次火山岩有关的浅成热液型金矿床,矿床分布在中新生代板块俯冲的活动大陆边缘,产在火山碎屑岩和次火山岩侵入体的构造裂隙及火山角砾岩中,矿床通常由含金硫化物石英脉、矿化蚀变带、矿化角砾岩筒组成;矿石矿物比较复杂,脉石矿物主要为石英、玉髓、方解石等,主要矿石矿物黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等。我国东部黑龙江团结沟金矿,吉林东部的闹枝金矿、香炉碗子金矿,浙江八宝山金银矿床等属于这种类型。

与显生宙粉沙质、泥质、碳酸盐岩沉积建造有关的沉积岩型金矿床,这类矿床也称为微细浸染型和地下热卤水型金矿床,主要分布于扬子地块

西南缘的滇黔桂地区,其次川西北、秦岭地槽、甘南、宁夏等地也有分布。赋矿围岩为泥盆系至三叠系的碳酸岩-碎屑岩中,且以三叠系的泥质、粉沙质碎屑岩为主;较著名的矿床有黔桂的烂泥沟、丫他、戈塘、板其、金牙和陕西二台子等金矿床。常见的矿石矿物为黄铁矿、毒砂、辰砂、雄黄、雌黄等低温组合<sup>[11]</sup>。

## 3 我国主要金矿类型中的黄铁矿电子-空穴心特征

对我国主要金矿类型中的黄铁矿样品在热电图谱仪上进行测试(表1),一般样品粒度为40~60目,每个样品测20粒左右。结果表明,位于华北地台变基性火山岩中的文峪金矿、热水金矿、金厂峪金矿、夹皮沟金矿、山城金矿、排山楼金矿、红花沟金矿、东五家子金矿等中深脉状金矿床,扬子地块西南缘滇黔桂地区碎屑岩-碳酸盐岩中的广西金牙金矿、板其金矿、戈塘金矿、丫他金矿和宁夏银南金矿、陕西二台子金矿等微细浸染型金矿床,黄铁矿均以“电子心”型(N型)导电为标志,没有出现“空穴心”(型P型)导电的黄铁矿;中生代花岗岩类侵入体内及接触带的金矿床,如胶东玲珑岩体及接触带中的三山岛金矿、玲珑金矿、罗山金矿、平渡金矿、旧店金矿、夏甸金矿,郭家岭岩体中的黑岚沟金矿,昆崙山岩体中的乳山金矿,辽宁丹东五龙岩体中的五龙金矿,内蒙赤峰梅林岩体中的东风金矿,其中既有“空穴心”导电的P型黄铁矿,也有“电子心”导电的N型黄铁矿,以P、N混合型导电为特征;与火山次火山岩有关的金矿床,如黑龙江佳木斯地区位于花岗斑岩中的团结沟金矿、吉林东部梅河口酸性火山凝灰岩中的香炉碗子金矿、延边地区产于花岗闪长岩和酸性火山凝灰岩中的闹枝金矿、浙江酸性火山凝灰岩中的八宝山金矿床等,与中生代花岗岩类侵入体内及接触带的金矿床类似,黄铁矿以既有“空穴心”导电的P型,又有“电子心”导电的N型形成的P、N混合型或以单一的“空穴心”导电的P型为特征,其中团结沟金矿成矿期的黄铁矿为单一的“空穴心”导电。

表 1 我国主要金矿类型中黄铁矿热电性特征

Table 1. The pyroelectricity characteristics of pyrites from main gold deposits in China

类型	金矿床	赋矿围岩	$\alpha/(\mu\text{V}/^\circ\text{C})$		$D_p/\%$	热电场	样品数	数据来源
			范围	均值				
太古代变质岩 中的金矿床	文峪	太华群斜长角闪岩	-60.43 ~ -237.31	-152.5	0	N	36	★
	热水	建平群斜长角闪岩	-75.6 ~ -351.3	-187.3	0	N	45	★
	金厂峪	迁西群斜长角闪岩	-149.0 ~ -78.9	-105.3	0	N	5	[3]
	夹皮沟	夹皮沟群斜长角闪岩	-300.0 ~ -130.0	-248.7	0	N	32	[3]
	山城	胶东群斜长角闪岩	-173.9 ~ -66.11	-113.2	0	N	53	★
	排山楼	建平群片麻岩	-218.42 ~ -87.56	-183.5	0	N	11	★
	红花沟	建平群斜长角闪岩	-35.7 ~ -432.1		0	N	7	★
	东五家子	建平群斜长角闪岩	-180 ~ -300		0	N	19	★
碎屑岩-碳酸岩 中的金矿床	广西金牙	沉积碎屑岩	-404.1 ~ -67.5		0	N		[12]
	宁夏银南	沉积碎屑岩	-203.8 ~ 92.3	-138.2	0	N	34	[13]
	二台子	沉积碎屑岩	-190.4 ~ -136.4		0	N		[7]
	板其	沉积碎屑岩	-243.5 ~ -14.8	-141.6	0	N	3	★
	戈塘	沉积碎屑岩	-356.0 ~ -84.9	-182.1	0	N	5	★
	丫他	沉积碎屑岩	-285.3 ~ -53.7	-153.7	0	N	5	★
与中生代花岗岩 岩类侵入体有 关的金矿床	平渡金矿	花岗岩	-351.2 ~ +452.1	+184.3	68.5	P	26	★
	三山岛	花岗岩	+39.4 ~ +408.4		100	P		[2]
	旧店金矿	花岗岩	-161 ~ +329		89	P		[3]
	夏甸金矿	花岗岩	-163.0 ~ +233	-31.9	26.7	P-N	30	[14]
	黑岚沟	花岗岩	-410 ~ +426		60 ~ 95	P		★
	五龙金矿	花岗岩	-167.8 ~ +392	+211.6	90.8	P	119	★
	玲珑金矿	花岗岩	-351.1 ~ +350.2	+73.4	53.3	N-P	30	★
	罗山金矿	花岗岩	-286.1 ~ +371.8	+96.2	62.5	N-P		★
火山次火山岩 金矿	东风金矿	花岗岩	-190.2 ~ +162.5	-38.9	33.3	P-N	18	★
	香炉碗子	火山凝灰岩	-291.42 ~ +406.43	+172.3	88	P	84	[3]
	团结沟金矿	花岗斑岩	+274.9	100	0	P	96	[8]
	八宝山金矿	火山凝灰岩	+65.4 ~ +698	+437.2		P	14	[13]
	闹枝金矿	火山凝灰岩	-248 ~ +261	43	100	P-N	184	[3]

注:  $\alpha$  为热电系数,  $D_p$  为“空穴心”型黄铁矿出现频率; N 为“电子心”型导电, P 为“空穴心”型导电, P-N 为“电子心”型导电为主的混合型, N-P 为“空穴心”型导电为主的混合型; ★ 表示本文测试数据。

## 4 影响因素讨论

关于利用黄铁矿“电子-空穴心”即其热电性的导型在金矿床中的空间分带,对金矿床进行评价和矿体定位预测,在前苏联<sup>[1,15,16]</sup>和我国得到了广泛的应用,但是对金矿床中黄铁矿“电子-空穴心”的影响因素的研究还很缺乏。B. K. 库杰利亚认为金矿床中黄铁矿导型和成矿的温度条件有关,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<sup>[1]</sup>。陈光远<sup>[2]</sup>、李高山<sup>[3]</sup>的研究表明: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“空穴心”导电(P型)的主要晶格杂质;Co、Ni 起施主的作用,是使黄铁矿呈“电子心”导电(N型)的主要晶格杂质。陈光远<sup>[2]</sup>、李高

山<sup>[3]</sup>等还认为: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、Sb 等进入黄铁矿结构中不稳定;低温则有利于受主杂质 As、Sb 等进入黄铁矿晶格中替代 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。

但在我国不同成因类型的金矿床中,黄铁矿“心”的类型特征常常与上述观点不相吻合、甚至相矛盾。就温度对黄铁矿导型的影响来看,在较低温度下形成的热液淋滤型(卡林型)金矿床中,黄铁矿多为“电子心”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以“空穴心”型导电为主。从杂质成分对黄铁矿的导型影响来看,虽然呈“空穴心”型导电的黄铁矿中常常富含 As,

但在微细浸染型金矿床中,As 的含量虽然很高,黄铁矿却呈 N 型导电。例如在陕西二台子金矿、广西金牙金矿床中,黄铁矿中均含有较高的 As 含

量,黄铁矿中的 As/Co + Ni 比值也远大于 2,但其中的黄铁矿均为 N 型导电(表 2)。

表 2 二台子金矿、金牙金矿黄铁矿的成分和热电性特征

Table 2. The composition and pyroelectricity characteristics of pyrites from the Ertaizi and Jinya gold deposits

金矿床	$w_B/10^{-6}$					As/(Co + Ni)	$D_p/\%$	样品数	数据来源
	As	Co	Ni	S	Fe				
二台子	16211		643	1208		25.21	0		[7]
金牙金矿	13114	226	301	51	44	24.88	0	15	[12]

本文认为影响金矿床中黄铁矿“心”的类型(导型)的因素,主要有以下几点:As、Co、Ni 进入黄铁矿晶格中的替代能力的差异、补偿类质同象现象、 $f(S_2)$ 、温度、成矿背景、成矿流体中杂质元素 As、Co、Ni 含量等。

#### 4.1 As、Co、Ni 进入黄铁矿晶格中的替代能力的差异

##### 4.1.1 Co、Ni

Co、Ni 是金矿床黄铁矿中大量存在的杂质成分,当其进入黄铁矿晶格中类质同象替代  $Fe^{2+}$  时,其价态分别为  $Co^{3+}$ 、 $Ni^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ 、 $Ni^{4+}$  类质同象替代  $Fe^{2+}$  较容易进行,这是因为:

(1)从原子半径来看, $Fe^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{4+}$  的离子半径相似,分别为 0.074nm、0.063nm、0.063nm。因为离子的能量与电荷的平方成正比与半径成反比,所以在其它条件近似的情况下,高电价阳离子代替低电价阳离子较易进行,半径小的代替半径大的容易发生<sup>[17]</sup>,因为这时进入黄铁矿晶格所消耗的能量较小。

(2)黄铁矿是通过共价键形成的晶体,化学键及键能主要决定于成键轨道特点,成键轨道相似及轨道能相近,是类质同象发育的主要原因。Fe、Co、Ni 的外层电子排布分别为:  $3d^6 4s^2$ 、 $3d^7 4s^2$ 、 $3d^8 4s^2$ 。在黄铁矿中,Fe 呈 +2 价态,因硫化物晶体场势极强。故  $Fe^{2+}$  呈低自旋态造成  $d^2 sp^3$  型杂化轨道,而  $Co^{3+}$ 、 $Ni^{4+}$  也同样能形成  $d^2 sp^3$  杂化轨道,且都是 3d 4sp 轨道,轨道相似轨道能相近,所以其类质同象能广泛发育。

(3)从晶体场理论来看:黄铁矿中  $[S_2]^{2-}$  构成的是强场,  $Co^{3+}$ 、 $Ni^{4+}$  都可以与  $Fe^{2+}$  一样呈低自旋态,即  $t_{2g}^6 e_g^0$ , 6 个 d 电子全部充填在低能级  $t_{2g}$  轨道上,而没有电子进入高能级轨道,因此可获得最大的晶体场稳定能。

当  $Co^{3+}$ 、 $Ni^{4+}$  类质同象替代  $Fe^{2+}$  时,由于是

不等价类质同象,正电荷过剩,过剩的正电荷吸附负电荷,而形成“电子心”,表示式为:  $Co^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e_{\text{捕获电子}} \rightarrow Co_{\text{电子心}}^{2+}$ 、 $Ni^{4+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Ni^{4+} + 2e_{\text{捕获电子}} \rightarrow Ni_{\text{电子心}}^{2+}$ ,这时的黄铁矿呈 N 型导电。

##### 4.1.2 As、S

As 是导致黄铁矿呈“空穴心”型导电的主要晶格杂质,能以类质同象替代 S 的形式存在于黄铁矿晶格中。As 替代 S 时,As 呈 +3 价,这时在黄铁矿中形成“空穴心”,表示式为:  $As^{3+} \rightarrow S^{2-} \rightarrow As^{3+} + e_{\text{捕获空穴}} \rightarrow As_{\text{空穴心}}^{2+}$ ,这时的黄铁矿为“空穴心”导电的 P 型。由于 S、As 的外层电子结构分别为  $3s^2 3p^4$ 、 $4s^2 4p^3$ ,其轨道相似,但轨道能有一定的差距,而且二者的离子半径差别也较大,分别为 0.184 和 0.222 nm,因此,As 替代黄铁矿中的 S 的能力较 Co、Ni 类质同象替代 Fe 的能力弱。一般 As、Co、Ni 在黄铁矿中的含量分别为:  $Co \leq 14\%$ ,  $Ni \leq 20\%$ ,  $As \leq 2.7\%$ <sup>[18]</sup>,从中也可以看出 Co、Ni 更易于进入黄铁矿晶格中。所以,As 类质同象代替 S 时需消耗较高的能量,这就需要较高的温度条件。

#### 4.2 补偿类质同象现象

类质同象理论认为,当某矿物从介质中结晶时,如果其中某种成分缺乏,与之相似的元素就以类质同象形式进入其晶格中的位置。黄铁矿的化学式为  $FeS_2$ ,当黄铁矿从成矿流体中结晶时,虽然介质中富 S 在某种意义上来说有利于形成“空穴心”型黄铁矿,但另一方面,由于 S 更易于与 Fe 结合,充足的 S 将使 As 进入黄铁矿晶格中替代 S 的能力减弱,而使 Co、Ni 因补偿类质同象进入黄铁矿晶格中替代 Fe 的能力增强。反之,当黄铁矿结晶时,如果成矿流体中亏 S,则与之相似的元素 As 就会更易于以补偿类质同象的方式代替 S。所

以,从补偿类质同象原理来看,在含有大量杂质的成矿流体中,黄铁矿结晶时,过剩的 S 不一定有利于形成“空穴心”型黄铁矿,同样 Fe 过剩也不一定有利于形成“电子心”型黄铁矿,应同有关杂质的补偿作用结合起来考虑。

#### 4.3 成矿流体中杂质元素 As、Co、Ni 含量

在一定的物理化学条件下,某种物质从介质中结晶时,一些类质同象的元素进入晶格中的能力,与它在介质中的含量呈正比。因此,黄铁矿结晶时,As、Co、Ni 尤其是 Co、Ni 在黄铁矿晶格中的含量,主要决定于其在成矿流体中的含量。As 由于是变价元素,而且与 S 在结构及原子半径上差别相对较大,因此它在黄铁矿晶格中的含量除与它在成矿流体中的浓度有关外,更易于受结晶时物化环境的影响。

#### 4.4 硫逸度

黄铁矿结晶时,硫逸度的高低及演化将制约着黄铁矿中 S、Fe 的盈亏及晶格杂质的类型和含量,从而影响黄铁矿的“电子-空穴心”。对半导体晶体的研究表明,如果不考虑杂质成分的影响,高的硫逸度将有利于黄铁矿形成“空穴心”型导电,低的硫逸度有利于黄铁矿形成“电子心型”导电,但在金矿的成矿流体中,通常含有大量的 As、Co、Ni 等杂质成分,足以补偿 S 或 Fe 亏损,在这种情况下,低的硫逸度反而有利于形成“空穴心”型导电的黄铁矿,高的硫逸度反而有利于形成“电子心”型导电的黄铁矿。

#### 4.5 温度

在通常情况下,温度增加有利于矿物中类质同象代替,温度下降则类质同象减弱,而且可以使已形成的类质同象混合晶体分解(固溶体离溶)<sup>[17]</sup>。在制约黄铁矿“心”的类型的晶格杂质 As、Co、Ni 中,Co、Ni 与 Fe 的离子半径相似,分子轨道和轨道能相近。因此,Fe、Co、Ni 的类质同象可以广泛发育;而 As 与 S 的离子半径及轨道能差距相对较大,As 类质同象进入黄铁矿晶格中类质同象替代 S 时,需消耗较高的能量,所以要较高的温度条件。

在自然界中,As 的低价态矿物大多出现在高、中温的环境中,如辉砷钴矿[Co(AsS)]为典型的高温矿物;毒砂(Fe[AsS])也大都形成于高、中温的条件下,而且高温的毒砂富 As,较低温形成的毒砂富 S<sup>[18]</sup>。因此,高温有利于形成低价态的 As 矿物,也有利于 As 呈低价态进入黄铁矿晶格中替代 S。相反,低温条件下形成的 As 矿物大多呈较高的价态——As<sup>2+</sup>、As<sup>3+</sup>、As<sup>5+</sup> 等形式存在,形成独立的矿物——雄黄(AsS)、雌黄(As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)等。从上述现象分析,高温应有利于 As 呈低价态进入黄铁矿晶格中替代 S 而形成“空穴心”型导电的黄铁矿,低温则不利于 As 进入黄铁矿晶格中替代 S,从某种意义上来说是有利于形成“电子心”型黄铁矿。尽管低温黄铁矿中可以含有较高的 As,但主要是以包裹物的形式存在,而未进入黄铁矿晶格中。因而不能影响黄铁矿的“电子-空穴心”特征。这是我国卡林型金矿床中黄铁矿的 As 含量很高却都为“电子心”型导电主要原因。

#### 4.6 赋矿围岩

我国主要金矿类型黄铁矿中“心”的类型(导型)的不同,除物化条件的因素外,赋矿围岩中 As、Co、Ni 丰度的差异,是重要的制约因素之一。在华北地台的变基性火山岩中,微量元素 As 含量低,Co、Ni 的含量高,如小秦岭太华群中,As 含量仅为  $0.93 \times 10^{-6}$ ,Co+Ni 的含量为  $75 \times 10^{-6}$ ;二者的含量比相差悬殊;其中的文峪金矿床,黄铁矿的 As、Co、Ni 含量对赋矿围岩具有一定的继承性,也为 As 含量低,Co、Ni 含量高,二者的含量比为 0.014(表 3),相差一个数量级还多。因此,华北地台变基性火山岩中富含使黄铁矿呈“电子心”型导电的 Co、Ni,贫使黄铁矿呈“空穴心”型导电的 As,是导致其中的金矿床黄铁矿呈 N 型导电的主要原因。中生代花岗岩体中,As、Co、Ni 的丰度相差不大,其中的金矿床中,黄铁矿的杂质成分 As、Co、Ni 含量也大致相当。因此,黄铁矿是以 P、N 混合型为特征。微细浸染型金矿床的赋矿围岩及金矿床中的黄铁矿,虽然均富含 As,但限于低温条件,As 未能进入黄铁矿晶格中替代 S,因此,没有对黄铁矿的“心”型产生影响。

表3 文峪、玲珑、团结沟、戈塘金矿黄铁矿和赋矿围岩成分特征( $w_B/10^{-6}$ )Table 3. The composition of pyrite and ore-bearing hosts from the Wenyu, Linglong, Tuanjieyou and Getang gold deposits ( $\times 10^{-6}$ )

金矿床	赋矿围岩	As	Co	Ni	As/(Co+Ni)	矿物	As	Co	Ni	As/(Co+Ni)	导型
文峪	太华群(32) <sup>[19]</sup>	0.93	25.00	50.00	0.01	黄铁矿(7)	10.50	310.00	441.30	0.01	N
玲珑	玲珑岩体(19)	1.05	2.40	2.40	0.22	黄铁矿(16)	706.60	251.40	117.50	1.92	N-P
戈塘	三叠系地层(6)	52.97	6.67	32.73	1.34	黄铁矿(4)	1954.70	243.20	386.30	3.11	N
团结沟 <sup>[1]</sup>	花岗斑岩					黄铁矿(21)	795.20	54.80	72.90	6.25	P <sup>[8]</sup>

注:()中数字为样品数;N为“电子心”型导电,P为“空穴心”型导电,N-P为“空穴心”型导电为主的混合型。

## 5 结 论

金矿床中黄铁矿的“心”特征与的成因类型具有密切的关系,太古代变基性火山岩中的金矿床、与显生宙粉沙质、泥质、碳酸盐岩沉积建造有关的微细浸染型金矿床,黄铁矿是以“电子心”导电的N型为主,“空穴心”导电的P型黄铁矿少见;中生代花岗岩类侵入体内及接触带、火山次火山岩中的金矿床中,既有“电子心”导电的N型黄铁矿、又有“空穴心”导电的P型黄铁矿,以混合型为特征,个别金矿床可以出现单一的“空穴心”导电的P型黄铁矿(三山岛、团结沟)。

在影响金矿床中黄铁矿“心”的类型的因素中,黄铁矿中的杂质成分As、Co、Ni、温度、 $f(S_2)$ 是最主要的因素。Co、Ni类质同象代替黄铁矿中的 $Fe^{2+}$ 的能力较强,不易受外界条件的影响,As类质同象代替黄铁矿中的S的能力较弱,易受外界条件特别是温度的制约。一般在高温、低 $f(S_2)$ 的条件下,有利于As进入黄铁矿晶格中补偿类质同象代替S,形成“空穴心”导电的P型黄铁矿;而在低温、高 $f(S_2)$ 的条件下,则有利于Co、Ni进入

黄铁矿晶格中补偿类质同象代替 $Fe^{2+}$ ,形成“电子心”导电的N型黄铁矿。

金矿床中“黄铁矿心”的类型与其形成时的流体成分、物化条件之间存在以下几种情况:

(1)产于华北地台太古代变基性火山岩的金矿床中,赋矿围岩以及金矿床中的黄铁矿,Co、Ni的含量高,而As的含量低,成矿温度较高,黄铁矿为“电子心”导电的N型。

(2)大多数产于中生代岩体中的中深脉状金矿和火山次火山岩中的金矿床,黄铁矿中As、Co、Ni的含量大体相当,成矿温度较高,在这种条件下形成的黄铁矿为P、N混合型导电。个别金矿床的黄铁矿中,Co、Ni的含量低,As的含量很高,在这种条件下形成的黄铁矿以“空穴心”导电的P型导电占绝对优势或为单一的P型导电。胶东的三山岛金矿、黑龙江团结沟金矿等属于这种情况。

(3)热液淋滤型(卡林型)金矿属此种类型,黄铁矿中As、Co、Ni的含量均较高,成矿温度低,在这种条件下形成的黄铁矿以“电子心”导电的N型占绝对优势。

## 参 考 文 献:

- [1] Геология, методы поисков и разведки м - нийметал . полезных . ископаемых [Z]. БНИИ экон. минер. сырьё и геог-развед . работ, 1983, с.1 - 42.
- [2] 陈光远,等. 胶东金矿区的成因矿物学与找矿[M]. 重庆出版社,1989.
- [3] 李高山. 矿物中的电子—空穴心及其在找矿勘探中的应用[M]. 北京:地质出版社,1993.
- [4] 吴尚全. 夹皮沟金矿黄铁矿的成因矿物学研究[J]. 吉林地质,1985,(3).
- [5] 赵亨达. 黄铁矿热电性及其含金性初步探讨[J]. 矿物学报,1988,(3):39~45.
- [6] 赵亨达. 黄铁矿热电性研究及在金矿找矿中的应用[J]. 矿物学报,1990,(3):278~284.
- [7] 邵洁涟. 金矿找矿矿物学[M]. 北京:中国地质大学出版社,1988.
- [8] 靳是琴. 佳木斯地块金矿找矿矿物学[M]. 北京:地质出版社,1994.
- [9] 刘 星. 玲珑金矿床的矿化垂直分带[J]. 矿床地质,1990,(3):243~256.
- [10] 胡大千. 新疆齐求 I 金矿床黄铁矿找矿矿物学研究[J]. 长春地质学院学报, 1989,(3):299~310.
- [11] 罗镇宽. 中国金矿床概论[M]. 天津:天津科学技术出版社,1993.
- [12] 方耀奎,等. 广西凤山金牙金矿床黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. 矿物岩石,1992,(2):7~16.

- [13] 刘平等. 某些金矿床中黄铁矿热电系数值的分布特点及其意义[J]. 矿物学报, 1991, (1): 60 ~ 70.
- [14] 陈光远, 等. 山东招远夏甸金矿的成因矿物学研究[J]. 矿产与地质, 1987, (1): 31 ~ 45.
- [15] 马克莫娃 M. 根据黄铁矿热电性确定矿化远景[J]. 地质科技动态, 1985, (4): 15 ~ 18.
- [16] 科罗比尼科夫 A Ф. 金矿床中黄铁矿的地球化学特征[J]. 地质科技动态, 1986, (5): 23 ~ 30.
- [17] 潘兆桢. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1984, 156 ~ 158.
- [18] 王 潞, 等. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1982.
- [19] 迟明华. 华北地台地壳化学组成与演化[D]. 长春: 长春科技大学(博士论文), 1997.

## ELECTRON HOLE-CORE CHARACTERISTICS OF PYRITES FROM THE MAIN TYPES OF GOLD DEPOSITS IN CHINA AND AFFECTING FACTORS

SUN Guo-sheng<sup>1,2</sup>, CHU Feng-you<sup>3</sup>, HU Rui-zhong<sup>1</sup>, HU Da-qian<sup>2</sup>, WEI Cun-di<sup>2</sup>

(1. *Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *Faculty of Earth Science, Jilin University, Changchun 130026, China;*

3. *The Open Lab. of Submarine Science, No. 2 Institute of Oceanology, the State Ocean Bureau, Hangzhou 310012, China)*

**Abstract:** Studies on pyroelectricity types of pyrites from the main gold deposit types in China, indicated that the electron hole-core characteristics are closely related to the genetic types of gold deposits. The pyrites from gold deposits hosted in Archeozoic meta-basic volcanic rocks in the North China platform and thermal water leached-type (Carlin-type) gold deposits are characterized by simple N-type electric conductivity. Most of the pyrites from Mesozoic vein gold deposits and gold deposits hosted in volcanic and sub-volcanic rocks belong to the mixed type of N-type and P-type electric conductivity except a few belonging to simple N-type. Factors affecting the electric conductivity type of pyrites can be ascribed to the abundance of impurities such as As, Co and Ni, difference in amounts of iron entering pyrite lattice and replacing ability, compensation isomorphism, temperature and  $f_{\xi}$ .

**key words:** gold deposit; pyrite; electron-hole core, type of electric conductivity; affecting factor