doi: 10.19388/j.zgdzdc.2017.04.08

引用格式: 王冬丽,申俊峰,董国臣,等. 云南来利山锡矿床黄铁矿标型矿物学研究[J]. 中国地质调查,2017,4(4): 60-66.

云南来利山锡矿床黄铁矿标型矿物学研究

王冬丽1, 申俊峰1, 董国臣1, 刘圣强1, 张 弘1, 李 杰2

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京 100083;

2. 内蒙古第九地质矿产勘查开发有限责任公司,锡林浩特 026000)

摘要:来利山锡矿床位于喜马拉雅一特提斯构造域东端,三江构造带南段西缘,是滇西地区著名的锡多金属 矿床之一。为探讨矿床成因,进而为找矿勘探提供科学依据,对该矿床黄铁矿进行标型矿物学研究。来利 山锡矿成矿阶段发育大量黄铁矿,采用傅里叶变换红外光谱仪对黄铁矿进行研究,发现黄铁矿存在不同程 度的类质同象取代现象,不同成矿阶段的黄铁矿图谱和吸光度均存在一定差异,从第一阶段到第四阶段特 征峰向短波方向漂移;成矿阶段黄铁矿吸光度比值与成矿阶段呈规律性变化。上述成果对该区进一步找 矿具有指导意义。

关键词: 黄铁矿; 傅里叶红外光谱; 标型特征; 来利山锡矿床; 云南 **中图分类号:** P618.44; P578.292 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095 - 8706(2017)04 - 0060 - 07

0 引言

来利山锡矿是滇西地区著名的锡多金属矿床 之一,前人已对该矿床做了大量的矿物学、岩石学、 矿床学、地球化学、构造学及地质年代学等方面的 研究工作^[1-7],详细阐明了腾冲—梁河地区的基础 地质特征,探讨了腾梁地区锡多金属矿床的成矿物 质来源、矿床成因、成矿作用机制及演化过程等问 题。但在其矿物学方面,尤其是成因矿物学方面的 研究工作还较薄弱。

黄铁矿是来利山锡矿较常见的矿物,贯穿整个 成矿过程。而对黄铁矿的研究多见于金矿床^[8-10], 对于锡矿床中黄铁矿的成因、标型及其指示意义的 研究鲜有报道。本文对来利山锡矿床成矿阶段的 黄铁矿进行了红外光谱研究,为探讨矿床成因和进 一步找矿勘探提供参考和依据。

1 区域地质概况

来利山锡矿位于印度板块与欧亚板块碰撞带

前缘,喜马拉雅一特提斯构造域的东端,其东西两 侧分别与扬子板块和印度板块相接,处于槟榔江断 裂与大盈江断裂之间,三江构造带南段西缘 (图1)。





Fig. 1 Geological sketch map of the study area^[4]

收稿日期: 2016-07-05;修订日期: 2016-07-23。

基金项目:中国地质调查局"云南腾冲一梁河地区锡多金属矿整装勘查区专项填图与技术应用示范(编号:12120114013801)"项目资助。 第一作者简介:王冬丽(1989—),男,硕士研究生,主要从事成因矿物学与找矿矿物学研究。Email:1554638120@qq.com。 通信作者简介:申俊峰(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事成因矿物学与找矿矿物学研究。Email:shenjf@cugb.edu.cn。

区域地层主要有上古生界泥盆系、石炭系、二 叠系,中生界三叠系及新生界第四系。区内以 NE 向、SN 向断裂为主,其中 NE 向断裂主要为大盈江 断裂,SN 向为陇川江断裂、棋盘石一腾冲断裂、古 永一中和断裂。该区燕山期一喜马拉雅早期岩浆 活动强烈,火山活动较弱,以中酸性岩浆岩侵入活 动为主,花岗岩体严格受区域断裂控制,主要岩性 为中粗粒花岗岩、中细粒似斑状花岗岩、黑云母花 岗岩等,出露少量辉绿岩脉。

2 矿床地质特征

来利山锡矿区出露地层主要有石炭系下统邦

读组(C₁b),石炭系中统罗梗地组(C₂l)和丝光坪组(C₂s),石炭系上统大木场组(C₃d)和岩子坡组(C₃y),二叠系下统双河组(P₁sh)以及第四系全新统(Q₄)。主要岩性为杂砂岩、板岩和变质粉砂岩等。区内褶皱发育不明显,断裂较发育,走向以 NE向为主,其次为 SN、EW、NW 向。岩浆岩主要出露在矿区西北部,主要为各类花岗岩以及少量辉绿玢岩,受区域性构造应力挤压,总体呈 NE 向展布。

来利山锡矿主要由老熊窝、淘金处和三个硐等 3个矿段组成(图2)。矿体严格受断裂控制,其中 老熊窝矿段主要沿背斜轴部断裂带分布,淘金处矿 段受花岗岩接触带和构造破碎带联合控制,三个硐 矿段受花岗岩接触带控制。矿区矿石主要分为氧



1. 第四系全新统洪积层; 2. 二叠系下统双河组; 3. 石炭系上统岩子坡组; 4. 石炭系上统大木场组; 5. 石炭系中统丝光坪组上 段; 6. 石炭系中统丝光坪组下段; 7. 石炭系中统罗梗地组; 8. 石炭系下统邦读组下段; 9. 花岗斑岩; 10. 辉绿玢岩; 11. 等粒二 长花岗岩; 12. 似斑状中粗粒黑云母花岗岩、含紫苏辉石花岗岩; 13. 伟晶或细晶花岗岩; 14. 二长花岗岩、黑云母花岗岩; 15. 构造角砾岩; 16. 实测及推测断层; 17. 锡矿体



化矿石和原生矿石。氧化矿石主要分布在地表和 地下浅部,均为含锡褐铁矿型矿石。由地表向地下 深部,矿石类型由氧化型矿石过渡为原生矿石。按 矿物组合类型,原生矿石主要有黄铁矿 - 石英 - 锡 石型、黄铁矿 - 黄玉 - 白云母 - 锡石型、黄铁矿 -白云母 - 锡石型等。

矿石矿物组成较复杂,金属矿物以黄铁矿、锡 石为主,其次为褐铁矿及少量方铅矿、辉铋矿、黄铜 矿等;非金属矿物以石英、白云母为主,其次为黄 玉、萤石等。矿石结构为自形粒状结构、环带结构、 放射状结构、球粒状结构和包含结构等,矿石构造 主要为浸染状构造、块状构造和脉状构造等。

3 黄铁矿矿物学特征

黄铁矿是地壳中分布最广泛的硫化物矿物,化 学组成为 FeS₂,等轴晶系,常见的晶形呈立方体、八 面体和五角十二面体。集合体呈致密块状、粒状或 结核状。浅铜黄色,绿黑色条痕,强金属光泽,不透明,无解理,断口参差状。硬度为6~6.5,密度为4.9~5.2 g/cm³。

本次样品采自来利山淘金处和老熊窝矿段各 破碎带中的原生矿石(共计10件)。淘金处矿段样 品以15TJC xx 命名,老熊窝矿段样品以15LXW xx 命名。其中,15TJC109、15TJC112、15TJC113 和 15LXW128 为黄铁矿 - 黄玉 - 白云母 - 锡石型; 15LXW91 和15TJC103 为黄铁矿 - 白云母 - 锡石 型;15LXW121、15LXW124、15LXW85 和15LXW90 为黄铁矿 - 石英 - 锡石型。

3.1 黄铁矿形态特征

来利山锡矿床热液成矿过程可分为4个阶段^[11],黄铁矿贯穿整个热液成矿过程,其主要形态特征如图3所示。

第一阶段黄铁矿:浅铜黄色,半自形—自形, 晶形呈立方体,颗粒较粗,一般>0.5 mm,大者可达 4 mm;呈团块状、稠密浸染状产出,含量为60%~



(c) 第三阶段

(d) 第四阶段

Cst. 锡石; Py. 黄铁矿; Ms. 白云母; Q. 石英; Toz. 黄玉

200 um

图 3 不同成矿阶段黄铁矿形态特征

Fig. 3 Morphological characteristics of pyrite at different mineralization stages

70%;受后期构造活动影响,破碎较发育;矿物组 合为黄铁矿、黄玉、白云母和粒状锡石等。

第二阶段黄铁矿:浅铜黄色、淡黄色,自形— 半自形,以立方体晶形为主,表面不平整,粒径一般 <1 mm;呈团块状、浸染状产出,含量为50%~ 70%;受后期构造活动影响,破碎较发育;矿物组 合为黄铁矿、白云母、柱状锡石及少量石英等。

第三阶段黄铁矿:浅黄色,黄白色,半自形,以 立方体晶形为主,可见五角十二面体,表面较平整, 颗粒较细,粒径一般约0.5 mm;呈团块状、浸染状 产出,含量为40%~60%;矿物组合为黄铁矿、石 英和放射状锡石等。

第四阶段黄铁矿:亮黄白色,它形一半自形, 颗粒较细,粒径一般 <0.5 mm;呈团块状、浸染状 产出,含量为 40% ~50%;矿物组合为黄铁矿、石 英、球粒状锡石和萤石等。

3.2 黄铁矿红外光谱特征

矿物的红外光谱能客观反映其晶体结构和成 分特征,尤其可识别矿物类质同象替代或杂质元素 进入晶格的现象。一种离子以类质同象形式进入 晶格,通常引起谱带的位移或分裂。当阳离子发生 类质同象替代时,谱图上只显示相应谱带位置漂 移,而不改变整个光谱曲线的形式;阴离子发生类 质同象替代时,谱图变化为相应谱带吸收峰的分 裂;若同时存在阳离子和阴离子类质同象替代时, 上述2种图谱吸收峰变化均有所表现^[12]。

通过对比被测矿物的光谱曲线与该矿物的标 准谱线特征,可识别矿物及其成因信息^[13-14]。由 于来利山锡矿床黄铁矿与锡石关系密切,因此黄铁 矿红外光谱特征研究具有重要意义。

3.2.1 样品制备和测试

将黄铁矿样品研磨至 < 200 目,取1~2 mg 研磨 好的试样与 200 mg 干燥的优级纯 KBr(<200 目)均 匀混合。装入压片模具内,手动压制成薄片样。红 外光谱测试由中国地质大学(北京)矿物标型实验 室 TENTENSOR37 型傅里叶红外光谱仪完成,波数 范围为 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,用 OPUS 软件对测试获得的光谱数据进行分析,并输 出光谱曲线图。

3.2.2 谱图分析及意义

红外光谱分析中的红外区应用最广,该区又分为官能团区(波数范围为4000~1330 cm⁻¹)和指

纹区(波数范围为1330~400 cm⁻¹)^[15]。官能团 区域的峰是由伸缩振动产生的吸收带,是基团识别 最有价值的信息,一般位于高频范围,吸收峰较稀 疏。指纹区出现的谱带属于各种单键的伸缩振动 和多数基团的弯曲振动。此外,指纹区的红外吸收 光谱能反映分子结构的细微变化,即当分子结构有 微小变化时,其相对应的吸收峰将发生相应变化。 因此,指纹区谱图能提取矿物的成因信息。

基团振动模式的群论分析表明,红外光谱曲线 上吸收峰的数目主要取决于分子(基团)的结构及 其对称性,而与其基团的成分无关^[16]。图 4 是黄 铁矿红外光谱曲线的标准吸收峰,即 340 cm⁻¹、 407 cm⁻¹、1 065 cm⁻¹和 1 400 cm⁻¹吸收谱带。本 次测量选择的波数范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹,所以 只能见及后 3 个红外光谱吸收峰。测试结果显示, 来利山锡矿黄铁矿样品红外光谱测试中可识别 5 个稳定吸收谱带,分别为 418 ~ 417 cm⁻¹、1 135 ~ 1 122 cm⁻¹、1 405 ~ 1 401 cm⁻¹、1 633 ~ 1 628 cm⁻¹ 和 3 440 cm⁻¹左右,其中 3 440 cm⁻¹左右的宽缓吸 收峰 由 KBr 吸水所致。对照标准谱图可知, 1 400 cm⁻¹和 1 630 cm⁻¹ ±应属于官能团区吸收峰, 417 cm⁻¹ ±、1 128 cm⁻¹ ±应属于指纹区吸收峰。



Fig. 4 Standard infrared spectrogram of pyrite^[17]

黄铁矿标准红外光谱谱带中407 cm⁻¹峰是由 Fe²⁺—[S₂]²⁻键的伸缩振动引起,1 065 cm⁻¹为 S—S 双硫键的伸缩振动引起。对比不同成矿阶段 黄铁矿的红外光谱图(图 5)与标准黄铁矿吸收谱 带发现,指纹区吸收谱带418~417 cm⁻¹和1135~ 1 122 cm⁻¹具有明显变化,均具有向长波方向漂移 的趋势,这可能由来利山锡矿床热液期不同阶段黄 铁矿的结构或成分发生变化引起的。



图 5 不同成矿阶段的黄铁矿红外光谱图 Fig. 5 Infrared spectrogram of pyrite at different mineralization stages

从来利山黄铁矿电子探针成分分析结果(表1) 可知,黄铁矿的杂质元素主要有 Co、Pb、Sn 及少量 As、Se,而 Cu、Sb 和 Zn 含量较少。由于阳离子 Co、 Pb 和 Sn 可取代 Fe,从而引起相应谱带的位移。图 5 显示第一阶段至第四阶段黄铁矿的 Fe²⁺—[S₂]²⁻键 伸缩振动引起的418~417 cm⁻¹ 吸收峰,S—S双 硫键的伸缩振动带引起的1135~1122 cm⁻¹吸收峰 均有向短波方向漂移的趋势,因此认为来利山黄铁 矿红外光谱特征的变化可能与黄铁矿中 Co、Pb、Sn、 Cu 和 Zn 等微量元素替代 Fe 的量和种类有关;同 时,不同成矿阶段温度的差异也是导致上述离子发 生类质同象替代并引起红外光谱变化的主要原因。

表 1 不同阶段黄铁矿电子探针成分分析结果 Tab. 1 Microprobe analysis of pyrite at different mineralization stages

古龙风印	样品编号	元素含量/%												
成型凹段		As	Se	S	Fe	Pb	Cu	\mathbf{Sb}	Zn	Те	Co	Sn	Ni	总量
	15TJC109	0.00	0.0	53.15	46.05	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0	99.40
	15TJC112	0.00	0.0	53.19	46.34	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0	99.78
第一阶段	15TJC113	0.00	0.0	52.60	46.05	0.22	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0	98.92
	15LXW128	0.00	0.0	53.07	46.83	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0	100.15
		0.00	0.0	53.06	45.49	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0	98.73
	15LXW91	0.00	0.1	53.37	46.36	0.10	0.05	0.00	0.05	0.00	0.06	0.00	0	100.04
第二阶段	15TJC103	0.00	0.1	52.46	45.90	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0	98.62
		0.00	0.0	53.07	46.83	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0	100.15
	15LXW121	0.00	0.0	53.35	45.56	0.12	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0	99.10
広 17人 F几		0.00	0.0	53.21	46.29	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0	99.70
	15LXW124	0.00	0.0	53.23	45.61	0.13	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0	99.06
		0.00	0.0	53.63	45.17	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0	99.06
	15LXW85	0.00	0.0	54.60	46.63	0.09	0.03	0.00	0.00	0.00	0.07	0.02	0	101.47
第四阶段	15LXW90	0.00	0.0	53.03	46.43	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0	99.64
		0.04	0.0	53.16	45.31	0.16	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	0	98.77

3.2.3 红外光谱吸光度分析

通过分析黄铁矿红外谱图中特征峰的峰值大 小、最大吸收强度和最高基线强度,得出吸光度及 吸光度比值等红外光谱参数。

依据朗伯-比耳定律,红外谱的吸光度(A)可 采用如下公式计算,即

$$A = \lg(I_0/I) \tag{1}$$

式中: *I*₀为入射光强(平行单色光); *I* 为透射光强。 选择与各吸收带相邻位置最高处(即透过率最

大处)的强度作为基线强度。本次测量量程为 4 000~400 cm⁻¹,在 V_1 处的I很难测出,故以 V_2 和 V_4 处吸收谱带的特征谱光吸收度进行研究。处理 谱图所得数据,得出红外光谱参数(表 2)。由表 2
可知,从第一阶段到第四阶段黄铁矿 A₄/A₂比值由
0.48 至 0.87,呈逐渐增大的趋势,A₄/A₂比值随成

矿阶段呈规律性变化,从第一阶段至第四阶段,其 吸光度比值逐渐增大(图 6),相关系数(R^2)为 0.613,相关系数方程为y=0.033x+0.434。

表 2 黄铁矿红外光谱参数表 Tab.2 Infrared spectrum parameters of pyrite

_													
	成矿阶段	样品样号	V_1	V_2	V_3	$I_0 - V_2$	$I_1 - V_2$	A_2	V_4	$I_0 - V_4$	$I_1 - V_4$	A_4	A_4/A_2
	第一阶段	15TJC109	418	1 135	1 403	12 155.85	6 889.45	0.25	1 630	11 638.20	8 736.80	0.12	0.51
		15TJC112	417	1 127	1 402	19 632.34	12 870.34	0.18	1 630	19 788.20	15 713.20	0.10	0.55
		15TJC113	418	1 127	1 401	10 064.11	5 635.00	0.25	1 628	9 881.96	6 984.12	0.15	0.60
		15LXW128	418	1 126	1 402	26 539.82	17 295.36	0.19	1 630	27 938.20	22 705.90	0.09	0.48
	第二阶段	15LXW91	417	1 125	1 401	14 861.25	9 236.25	0.21	1 632	14 573.76	11 081.28	0.12	0.58
		15TJC103	418	1 131	1 401	12 113.01	7 272.33	0.22	1 630	11 638.20	8 736.80	0.12	0.56
	第三阶段	15LXW121	418	1 130	1 403	7 265.90	4 034.10	0.26	1 631	6 409.83	4 664.66	0.14	0.54
		15LXW124	417	1 127	1 403	13 287.33	9 252.67	0.16	1 631	13 977.67	10 487.33	0.12	0.79
	第四阶段	15LXW85	417	1 126	1 402	23 769.86	16 687.32	0.15	1 632	24 790.08	19 339.20	0.11	0.70
		15LXW90	417	1 122	1 405	7 214.46	3 601.62	0.30	1 633	6 417.69	3 494.62	0.26	0.87

注: $V_1 \setminus V_2 \setminus V_3 \setminus V_4$ 为吸收峰, cm⁻¹; $I_0 = V_2$ 为吸收带 V_2 处的最高基线强度; $I_1 = V_2$ 为吸收带 V_2 处的最大吸收强度; A_2 为吸收带 V_2 的吸光度 值; $I_0 = V_4$ 为吸收带 V_4 处的最高基线强度; $I_1 = V_4$ 为吸收带 V_4 处的最大吸收强度; A_4 为吸收带 V_4 的吸光度。



4 结论

(1) 黄铁矿中微量元素替换 Fe 引起了特征峰的漂移, 从第一阶段到第四阶段特征峰向短波方向 漂移, 说明不同成矿阶段温度的差异是导致离子发 生类质同像替代并引起红外光谱变化的主要原因。

(2)该区黄铁矿吸光度比值 A₄/A₂随黄铁矿成 矿阶段不同而呈规律性变化,即从第一阶段至第四 阶段吸光度比值逐渐增大。黄铁矿的红外光谱特 征与其形成环境相关,具有成因指示意义。

参考文献:

- [1] 林文信.梁河来利山紫苏辉石花岗岩的地质特征及成因浅析
 [J].云南地质,1987,6(1):83-87.
- [2] 毛景文. 云南腾冲地区火成岩系列和锡多金属矿床成矿系列 的初步研究[J]. 地质学报,1988,62(4):342-352.
- [3] 施琳,唐良栋,赵珉,等. 腾冲一梁河地区原生锡矿床类型及 成矿机理[J]. 云南地质,1991,10(3):290-322.
- [4] 徐恒,张苗红,朱淑桢.梁河锡矿矿床地质特征及成因探讨 [J].地质学报,2010,30(2):206-209.
- [5] 徐恒.梁河锡矿床地质特征及成因探讨[D].昆明:昆明理工 大学,2007.
- [6] 杨启军,徐义刚,黄小龙,等. 滇西腾冲一梁河地区花岗岩的 年代学、地球化学及其构造意义[J]. 岩石学报,2009,25 (5):1092-1104.
- [7] 金灿海,范文玉,张海,等. 滇西来利山锡矿正长花岗岩 LA –
 ICP MS 锆石 U Pb 年龄及地质意义[J]. 地质学报,2013, 87(9):1212 – 1220.
- [8] 李胜荣,陈光远,邵伟,等.胶东乳山金矿金青顶矿区黄铁矿 热电性研究[J].有色金属矿产与勘查,1994,3(5):302 -307.
- [9] 申俊峰,李胜荣,马广钢,等.玲珑金矿黄铁矿标型特征及其 大纵深变化规律与找矿意义[J].地学前缘,2013,20(3): 55-75.
- [10] 陈阳阳,陈兵.黔西南水银洞卡林型金矿地质地球化学特征 及成因[J].中国地质调查,2016,3(2):10-14.
- [11] 刘圣强.云南来利山和丝光坪锡矿矿物标型特征及其意义 [D].北京:中国地质大学(北京),2016.

- [12] 黄涛,张胜男,黄菲,等. 红透山黄铁矿的红外光谱研究[J].
 地学前缘,2013,20(3):104-109.
- [13] 李英堂. 热分析及红外光谱在矿物学中的应用[J]. 地质实验室,1994,10(4/5):255-264.
- [14] 刘丽华,张培萍,李献洲.金属硫化物矿物的远红外光谱表 征[J].分析测试技术与仪器,2006,12(1):34-37.
- [15] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海:上海交通大学出版社,1993:2-12.
- [16] 贾建业. 黄铁矿的中远红外谱及其对含金性的评价[J]. 西 北地质,1996,17(3):59-65.
- [17] 彭文世,刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京:科学出版 社,1982:76-77.

Study on typomorphic mineral of pyrite in Lailishan tin deposit of Yunnan Province

WANG Dongli¹, SHEN Junfeng¹, DONG Guochen¹, LIU Shengqiang¹, ZHANG Hong¹, LI Jie²

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Inner Mongolia Ninth Geology and Mineral Exploration and Development Institute, Xilinhaote 026000, China)

Abstract: Lailishan tin deposit, located in the eastern of Himalayas – Tethys tectonic domain and the western margin of the southern section of Sanjiang tectonic belt, is one of the most famous tin polymetallic deposits in western Yunnan. To investigate its ore genesis and provide scientific basis for the exploration and prospecting, the authors studied typomorphic characteristics of pyrite in the mining area. A large number of pyrite grew within the mineralization stages of the Lailishan tin deposit. The authors researched the infrared spectrum of pyrite through Fourier transform infrared spectrometer. The analysis results show that there were isomorphism substitutions of pyrite at different degrees and the difference between spectrogram and absorbancy of pyrite at different mineralization stages, and also show the characteristic peak shifting towards short wave from the first stage to the fourth stage. And the absorbance ratios of pyrite display the regular changes at different mineralization stages. The results above have some guiding significance for further prospecting in this area.

Key words: pyrite; Fourier transform infrared spectrometer; typomorphic characteristics; Lailishan tin deposit; Yunnan

(责任编辑:刘永权)