

黔北普宜地区硫铁多金属矿同位素地球化学特征及成因

张七道^{1, 2)}, 李致伟¹⁾, 蔡泉宇¹⁾, 刘西峰¹⁾

1) 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 昆明, 650111;

2) 中国地质大学(武汉), 武汉, 430074

关键词: 硫铁多金属矿; 硫同位素; 地球化学特征; 成因; 黔西北普宜地区

贵州西北部是我国硫铁矿的重要产地, 资源储量排名全国前三位。但研究区的硫铁多金属矿成矿物质来源、成矿环境及伴生有益组分综合利用等科学问题的研究仍不够深入具体, 这不仅制约了成矿机制研究和矿床模型的构建, 同时因单一硫铁的经济价值及环境污染问题, 也会影响到进一步的矿床勘查找矿工作。在野外调查和室内研究基础上, 通过硫铁矿的硫同位素组成和稀土元素地球化学特征, 对硫铁矿的成矿地球化学环境和成矿物质来源进行探讨, 以期为研究成矿作用、构建矿床模型及矿产开发综合利用提供科学依据。

1 硫铁矿产出特征及共(伴)生有益组分

研究区位于贵州省大方县与毕节市的交界处, 大地构造位于扬子陆块南部被动边缘褶皱带, 毕节前陆褶皱带。主要出露寒武系、奥陶系、志留系、二叠系、三叠系及侏罗系地层^①。硫铁矿产于二叠系上统龙潭组(P₃l)与茅口组(P₂m)平行不整合接触带上, 为一套密集黄铁矿粘土化晶屑凝灰岩和粘土岩组成, 矿体呈层状、似层状产出, 产状与地层产状一致。

硫铁矿中共(伴)生的稀土、Li、Nb、Zr、Ga 等有益元素均可综合利用。硫铁矿矿石矿物成分比较简单, 硫矿物以黄铁矿为主, 白铁矿次之。硫铁矿中ΣREO 平均为 0.065% (n=50), 最大值为 0.263%, 一般在 0.016%~0.263%; LiO₂ 最大值为

0.19%; Al₂O₃ 最大值为 42.13%, 对应 SiO₂ 为 19.79%, A/S=2.13; Ga 含量平均为 0.0046% (n=27), 一般为 0.0026%~0.012%, 最大为 0.012%。Nd 含量平均为 0.0138%, 一般为 0.0042%~0.0275%, 最大为 0.0275%。

2 同位素地球化学特征

硫铁矿稀土元素中轻稀土元素以 La、Ce 为主, 重稀土元素以 Y 为主, 硫铁矿特征参数 LREE/HREE 比值多介于 2.08~4.85, 表现为研究区硫铁多金属矿富集轻稀土元素。硫铁矿矿石中成矿元素 Ga、Li、Zr、Ti、Se、Cd、Nb、V、Hg 等元素相对富集, Ba、Sr、Zn、Te 等元素相对贫化。黄铁矿的 Co/Ni 皆小于 1, 具沉积型特征。

硫铁矿中的黄铁矿硫同位素 δ³⁴S 主要集中在 -33.9‰~-27.4‰, 平均值为 -30.1‰, 矿床硫同位素组成在沉积岩的范围内。黄铁矿硫同位素为轻硫富集型, 显示生物硫的面貌, 主要是生物细菌活动产生硫化氢参与成矿的结果。

3 成因

3.1 物质来源

在中二叠与晚二叠世的更替时期, 研究区普遍海退, 由海相灰岩逐渐过渡为碎屑岩。由于陆上水流的作用, 将黔北隆起区长期风化形成的大量难溶解的铁、铝等胶体物质搬运入滨海湖泊-沼泽盆地等低洼处, 受水中盐类离子的影响, 发生凝胶作用而沉淀。峨眉山玄武岩喷发熔浆在海水中冷却成岩, 析出部分含硫气液溶于水体, 大量硫元素进

注: 本文为中国地质调查局项目(编号: DD20191012)的成果。

收稿日期: 2021-03-20; 改回日期: 2021-04-01; 责任编辑: 刘志强。DOI: 10.16509/j.georeview.2021.s1.032

作者简介: 张七道, 男, 1986 年生, 研究生, 工程师, 资源勘查专业; Email: 506676421@qq.com。

入水生态系统, 从而增高海水中的硫浓度, 水体中硫酸盐浓度随之升高。同时玄武质熔岩在强酸性条件下水解发生的粘土化作用, 也会排出大量的铁。硫酸盐还原菌在硫酸盐浓度升高后会刺激硫还原, 导致水体及沉积物中的硫化物富集。

硫铁矿矿体中有大量的藻类植物碎屑, 说明当时藻类相当发育, 而聚藻区表层沉积物中大量的蓝藻残体为硫酸盐还原菌的生长提供充足的基质。藻类残体堆积诱发了持续的厌氧条件, 有利于硫还原的进行, 藻类繁殖区沉积物中的铁还原较活跃。清淤区、开阔水域则因为清淤、风浪作用等因素, 难以形成稳定的厌氧环境, 不利于铁还原的进行。因此, 不是整个龙潭组底部都有硫铁矿赋存。

3.2 形成过程

微生物硫酸盐还原过程是在硫还原细菌的作用下, 将硫酸根离子还原为 H_2S 。以甲酸和乙酸盐基质为例, 微生物硫酸盐还原反应过程为式(1)和(2), 微生物铁还原过程为式(3)和(4)。

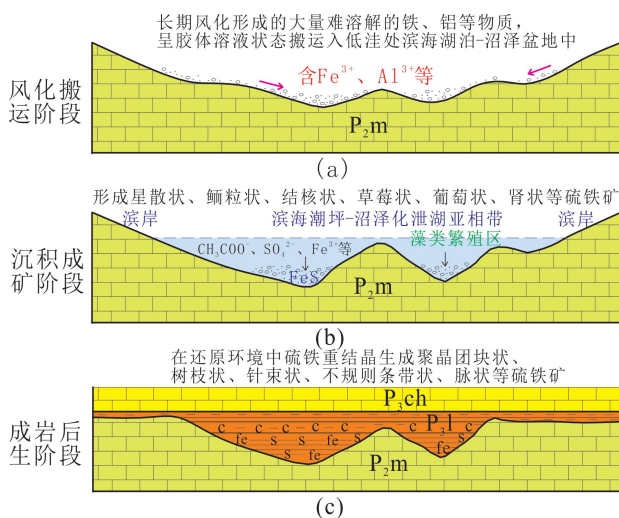


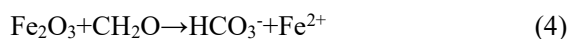
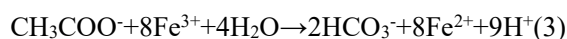
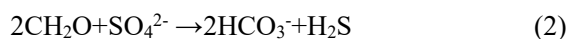
图 1 研究区硫铁多金属矿成矿模式图

注 释 / Notes

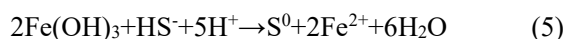
① 贵州地质区调大队一分队. 1989. 1:20万威信幅区域地质调查报告. 有色金属矿产地质调查中心: 1~168.

参 考 文 献 / References

- 吴松峻, 汪旋, 季秋忆, 王明玥, 赵艳萍, 王国祥. 2019. 太湖西岸典型区域沉积物的硫铁分布特征及环境意义. 湖泊科学, 31(4): 950~960.
- Berry W J, Hansen D J, Boothman, Mahony J D, Robson D L, Di Toro D M, Shipley B P, Rogers B, Corbin J M. 2010. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and



藻类大爆发藻类残体聚集沉降时, 铁还原菌不能完全利用藻类残体的分解产物, 微生物铁还原的能力减弱, 而硫酸盐还原菌能够广泛利用各种基质, 其在藻类腐解过程中会显著增殖 (Chen et al., 2016), 微生物铁还原会被强烈的微生物硫还原抑制, 这时就会诱发化学铁还原的发生 (吴松峻等, 2019)。在硫化物诱导的化学铁还原的驱动下, 含铁凝胶及铁氧化物就会逐步转化为厌氧环境中永久埋藏的黄铁矿, 与铝质物、黏土质一起沉淀形成含硫铁矿的黏土岩或铝土质黏土岩。大部分呈散状、鲕粒状、结核状、草莓状、葡萄状、肾状等硫铁矿是在沉积阶段就富集成矿, 部分聚晶团块状、树枝状、不规则条带状、脉状等硫铁矿则是在还原环境中于成岩-后生作用阶段重结晶而成。反应过程如式(5)和(6), 成矿模式如图 1 所示。



硫还原产生的硫化物和不稳定的酸性可挥发性硫化物 (如硫化氢、甲硫醇、二甲基三硫醚等) 对水生生物产生毒害作用 (Berry et al., 2010)。强烈的硫还原和化学铁还原致使这类区域的水体长期保持缺氧与富营养化状态, 水体变黑, 对生态系统造成严重负面影响, 因其持续的厌氧条件使水生动物难以存活, 导致出现类似于死亡海域现象 (Diaz et al., 2008)。这可能也是导致研究区 P-T 时期生物大灭绝的原因之一。

interstitial water normalizations. Environmental Toxicology & Chemistry, 15(12): 2067~2079.

Chen M, Li X H, He Y H, Song N, Cai H Y, Wang C H, Li Y T, Chu H Y, Krumholz L R, Jiang H L. 2016. Increasing sulfate concentrations result in higher sulfide production and phosphorous mobilization in a shallow eutrophic freshwater lake. Water Research, 96: 94~104.

Diaz R J, Rosenberg R. 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. Science, 321(5891): 926~929.

ZHANG Qidao, LI Zhiwei, CAI Quanyu, LIU Xifeng: Isotopic geochemical characteristics and genesis of pyrite polymetallic deposits in Puyi area, Northwest Guizhou

Keywords: pyrite polymetallic ore; sulfur isotope; geochemical characteristics; genesis of ore deposits; Puyi area