

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

湖南七宝山 多金属矿床中分散元素的初步研究

何泗威 韩公亮 孙敏云 黄中歧
(湖南省地质实验室)

本矿床开采历史悠久,是一个很有价值的多金属矿床。铁、铜、铅、锌、金、银及分散元素镓、锗、铟、碲和镉均可利用,其中以分散元素的规模为最大。

一、矿床地质特征

1. 地质概况

燕山早期浅一超浅成花岗斑岩侵入于中上石炭统壶天群白云质灰岩、白云岩和元古界冷家溪群浅变质岩系之板岩中。

花岗斑岩呈斑状结构,岩石矿物成分以石英和长石为主,少量黑云母以及磷灰石、锆石等副矿物。蚀变较强,长石多已绢云母化,少数绿泥石化或碳酸盐化。由于多次强烈的构造作用和局部的隐爆作用,形成一些角砾状花岗斑岩,成矿元素主要沉淀在角砾之间的胶结物中。

岩体倾向南,上部较平缓,下部较陡。顶部超覆在壶天群之上,呈蘑菇状产出。

岩体与碳酸盐岩接触形成砂卡岩,并有含分散元素较富的多金属硫化物矿体和磁铁矿矿体,它们构成气成-热液矿床。

2. 矿石类型

根据矿石的矿物成分、化学成分和组构特征,有下列五种矿石类型:黄铁矿;闪锌矿黄铁矿;黄铜矿方铅矿闪锌矿黄铁矿;方铅矿闪锌矿;磁铁矿。

矿石构造有块状、浸染状、条带状、脉状和角砾状。结构多为自形粒状、半自形粒状,另有交代结构、乳浊状结构、揉皱结构、包含结构和斑状压碎结构等。

3. 矿石物质组分

矿石矿物成分复杂,不同矿石类型中主要金属矿物和脉石矿物有所不同(表1)。矿床中主要矿石矿物是黄铁矿、黄铜矿、铁闪锌矿、方铅矿和磁铁矿。主要脉石矿物是石英和白云石。

根据九个矿石大样的分析,矿石的化学成分列于表2。

二、分散元素赋存状态

从表2可以看出,分散元素在矿石中的含量同矿物组合密切相关。

1. 镓的赋存状态

未发现镓的独立矿物。它广泛地分布在岩体和矿体中,以磁铁矿矿石含量最富,其次是含闪锌矿多的矿石。

表 1 矿石矿物成分

矿石类型	金属矿物			脉石矿物	
	主要矿物	次要矿物	微量矿物	主要矿物	次要矿物
黄铁矿	黄铁矿	闪锌矿 黄铜矿	斑铜矿、辉铜矿、黝铜矿、毒砂、铜蓝、 磁铁矿、褐铁矿、方铅矿、磁黄铁矿、辉钼矿、 赤铁矿、自然金、金银矿、锡石、辉铋矿、自然 铋、白钨矿、墨铜矿、硬锰矿	石英	白云石、方解石、石榴石、 辉石、绿帘石、电气石
闪锌矿黄 铁矿	闪锌矿 黄铁矿	黄铜矿 方铅矿	斑铜矿、辉铜矿、毒砂、磁黄铁矿、铜蓝、 辉铋矿、硬锰矿、银金矿、黝锡矿、碲银矿、 硫碲铋矿B、自然铋、白铁矿、磁铁矿、自然金	石英 白云石	方解石、辉石、绿帘石
黄铜矿方铅 矿闪锌矿黄 铁矿	黄铁矿 闪锌矿 方铅矿	白铁矿 黄铜矿	斑铜矿、辉铜矿、毒砂、磁黄铁矿、蓝辉铜 矿、铜蓝、孔雀石、银金矿、硫酸铅矿、磁铁 矿、自然金、菱铁矿	石英 白云石	石榴石、辉石、绿帘石、蛇 纹石、橄榄石、阳起石、金云 母、方解石
方铅矿闪锌 矿	闪锌矿 方铅矿	黄铁矿 黄铜矿	斑铜矿、磁黄铁矿、白铁矿、铜蓝、黝铜矿、 银黝铜矿、蓝辉铜矿、锡石、磁铁矿、硫铜 矿、碲银矿、黝锡矿、硫酸铅矿、硫银铋矿、 螺状硫银矿	石英 白云石	辉石、绿帘石、绢云母、绿 泥石、蛇纹石
磁铁矿	磁铁矿	黄铁矿 闪锌矿	黄铜矿、褐铁矿、方铅矿、辉碲铋矿、赤铁 矿、白铁矿、黝铜矿、锡石、蓝辉铜矿、铜 蓝	白云石 蛇纹石	橄榄石、辉石、粒硅镁石、 石英、石榴石、滑石

表 2 矿石化学成分 (%)

矿石类型	样号	Ga	Ge	In	Te	Gd	Cu	Pb	Zn	Bi	TFe	S	Au (g/t)	Ag (g/t)
黄铁矿	矿-1	0.0003	0.0003	0.0015	0.0041	0.000	0.098	0.09	0.62	0.011	43.50	48.33	0.42	10
	矿-17	0.0002	0.0004	0.0009	0.0050	0.000	0.381	0.26	0.06	0.424	45.60	51.59	0.91	98
	矿-18	0.0008	0.0005	0.0012	0.0007	0.000	0.756	0.06	0.30	0.007	44.95	51.48	2.00	24
闪锌矿黄铁矿	矿-6	0.0066	0.0003	0.0394	0.0023	0.082	0.538	0.59	16.30	0.031	32.70	44.78	0.66	31
黄铜矿方铅矿	矿-7	0.0023	0.0003	0.0092	0.0071	0.012	1.849	1.14	2.96	0.011	41.80	48.33	0.75	96
闪锌矿黄铁矿	矿-15	0.0009	0.0004	0.0015	0.0027	0.101	0.151	7.43	8.79	0.007	33.55	31.56	0.71	128
	矿-16	0.0012	0.0006	0.0032	0.0087	0.002	0.571	0.59	0.59	0.029	42.25	48.97	0.97	75
方铅矿闪锌矿	矿-8	0.0064	0.0003	0.0086	0.0136	0.111	0.588	12.13	19.76	0.007	21.10	34.23	0.89	180
磁铁矿	矿-14	0.0092	0.0009	0.0017	0.0286	0.002	0.063	0.21	0.19	0.035	54.30	1.92	0.18	10

单矿物分析结果(表3)表明,镓主要分散在磁铁矿、铁闪锌矿、黝铜矿和菱铁矿中,此外还分散在黄铜矿、方铅矿、长石和石英等矿物内。

离子探针分析查明,在黄铁矿和毒砂中,镓与铁元素的分布完全吻合,呈均匀状态分布,说明它呈类质同像替换的形式存在。在闪锌矿、方铅矿和黄铜矿中, Ga^{2+} 与对应的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 不甚吻合,说明在这些硫化物晶体中可能存在镓矿物的超显微独立包体。

由于 Ca^{3+} 可替换 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+} ,故通过 $2Ga^{3+} \rightarrow 3Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$,加上ZnS和 Ga_2S_3 都是共价键结合型结构,晶体常数相似:

	a_0	a	c
ZnS	5.412 Å	3.81 Å	6.234 Å
Ga_2S_3	5.180 Å	3.67 Å	6.016 Å

表 3 分散元素在矿物中的平均含量 (%)

矿 物	样 数	Ga	Ge	In	Te	Cd
黄 铁 矿	12	0.00212	0.0000	0.00015	0.0060	0.00042
闪 锌 矿	5	0.01124	0.0016	0.07010	0.0009	0.20200
方 铅 矿	2	0.00360	0.0004	0.00025	0.0709	0.0033
黄 铜 矿	2	0.00620	0.0028	0.00790	0.0155	0.0134
磁 铁 矿	1	0.01690	0.0000	0.00050	0.0000	0.0000
菱 铁 矿	1	0.01010	0.0000	0.00000	0.0000	0.0000
石 英	2	0.00120	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
长 石	1	0.00280	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
脉 石*	3	0.00980	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
白 云 石	1	0.00000	0.0000		0.0000	0.0000
砷 黝 铜 矿	1	0.02980		0.00000		
辉 铋 矿	1	0.00980	0.0000	0.00098	0.1567	0.0271

* 脉石主要是分离不开的云母、长石和石英的混合物。

因而Ga³⁺与闪锌矿关系更为密切。在黄铜矿内,Ga³⁺→Fe³⁺而呈CuGaS₂ (铍石)形式的可能性很大。

元素平衡计算,铍在不同矿物组合的矿石样品中有所不同。首先决定于载体矿物的种类,其次决定于载体矿物所占的重量百分比。例矿-6闪锌矿黄铁矿矿石,闪锌矿的重量百分数是34.74%,铍的分配率为69.123%;矿-8的方铅矿闪锌矿矿石中,闪锌矿的重量百分数是36.39%,铍的分配率为72.68%。反映出铍和闪锌矿的紧密联系。

2. 锗的赋存状态

锗在各矿石中的含量相差无几,只有个别样略高(表2)。

单矿物分析(表3)和元素平衡计算,表明锗主要与黄铜矿和闪锌矿有关,其次与方铅矿有关。黄铁矿、磁铁矿和八个脉石矿物中的七个样,其锗含量均在分析灵敏度之下。

据П. Аренсу,Ge²⁺、Zn²⁺和Fe³⁺的离子半径分别为0.73 Å、0.74 Å和0.74 Å。这就决定了它们地球化学性质的相似性,从而锗在硫化物内的存在形式主要是以类质同像方式存在。

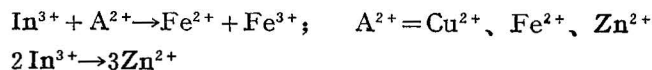
3. 铟的赋存状态

没有发现铟的独立矿物。单矿物分析结果(表3)和元素平衡计算表明,铟主要赋存于闪锌矿当中,其分配率达80%以上。其次是赋存于黄铜矿和方铅矿内。在脉石矿物中铟均在分析灵敏度之下。

离子探针测定表明,铟在闪锌矿内基本上与锌的分布相吻合,说明二者呈类质同像替换的形式存在(2In³⁺→3Zn²⁺)。

高温热液作用时,In³⁺代替Fe²⁺,进入到磁铁矿晶格。

当热液温度为300℃左右时,pH为7—7.5的还原条件下,H₂S增多,热液内S²⁻、Fe³⁺、Zn²⁺、Cu⁺增高,In³⁺便富集在铁闪锌矿、黄铁矿、毒砂、黄铜矿等矿物里,呈类质同像混入物产出。即:



富含铟的硫化物主要是四面体结构,阳离子配位数为4。在四面体结构内Zn-S、Fe-S、Cu-S的原子间距越大,其金属元素越易于被铟置换。正因为铁闪锌矿内Fe-S为2.36 Å(黄铜矿

中Cu-S为 2.32 \AA)¹⁾, 故其中的 In^{3+} 的含量大于黄铜矿。

富含 In^{3+} 的硫化物的另一个特点, 是铟与主要金属元素 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^+ 和 Cu^{2+} 等晶体化学常数相似。

矿床中的铁闪锌矿Ga/In值介于0.05—5.0之间, Zn/Fe值小于10, 说明铁闪锌矿属中偏高的温度下形成。

4. 碲的赋存状态

矿床中发现较多的辉碲铋矿、硫碲铋矿B和碲银矿。不同的矿物, 化学成分有所不同, 举例列于表4。

表4 碲矿物化学成分(%)

顺序号	样号	Bi	Te	S	Ag	Pb	Au	矿物
1	矿14-1	59.87	35.35	4.72		0.53		辉碲铋矿
2	114	56.42	37.96	4.83		0.72		
3	电12	75.091	21.114	2.829		0.335	0.637	硫碲铋矿B
4	周2	77.279	19.868	2.85				
5	电5	1.732	35.551	0.529	61.919	0.000	0.055	碲银矿
6	电7		32.525	0.785	62.129			

碲在矿石中的分布, 由于磁铁矿常与辉碲铋矿共生, 故磁铁矿矿石中, 含碲达0.0286%。

单矿物化学分析结果表明, 磁铁矿、菱铁矿和脉石矿物的含碲量均在分析灵敏度之下。除独立碲矿物外, 呈类质同像形式存在于硫化物当中, 其含量变化依下列顺序递减: 辉铋矿—方铅矿—黄铜矿—黄铁矿—闪锌矿。

在热液作用过程中, 碲的类质同像方式是靠中间元素铋、银、锑起重要作用, 代替 S^{2-} , 进入NaCl型结构中。

辉碲铋矿不同, 化学成分有所差异, 而且结晶习性也不一致。

1号辉碲铋矿呈板状自形晶(照片1), 粒径0.02—0.43毫米。用西德莱茨的ORTHOPLAN偏光显微镜所带自动显微硬度计测定, 显微硬度56.86公斤/毫米²。经扭力天平测定, 比重为7.78。空间群 $D_{6h}^2-R_{3m}^{-1}$ 。根据用〔日〕D/Max-III A型自动x射线衍射仪记录的d值(表5)、 2θ 值, 用相应方程式求得六方晶胞参数 $a_H = 4.2299$, $C_H = 29.5296$; 菱形晶胞参数 $a_R = 10.1416$, $\alpha = 24^\circ 10'$ 。

上述化学成分和晶胞参数值均接近于一般的辉碲铋矿^[3,4]。

2号辉碲铋矿呈它形晶(照片2), 交代黄铁矿。内部有许多黄铜矿、辉铋矿、自然铋和磁黄铁矿等包体。

独立矿物的形成, 发生于贫硫的成矿作用过程中, 且与原子序数高的元素化合。其亲合力增加方向为: $\text{Cu} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Bi} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$ 。

5. 镉的赋存状态

七宝山多金属矿床方铅矿闪锌矿矿石中含镉达0.111%。

硫镉矿经电子探针测定, 含Cd=74%, S=26%, 产在方铅矿之间。

除独立矿物外, 镉主要赋存在闪锌矿内, 其次在辉铋矿中(表3)。其它依次为黄铜矿→方铅

1) 杨敏之, 1981, 金属矿床地球化学。

表 5 1号辉碲铋矿 X 射线粉晶数据

本 文		L.G.Berry 和 R.M.Thompson ⁽²⁾		
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>
4.913	1	4.91	1	222
4.132	2			
3.60	2	3.64	$\frac{1}{2}$	100
3.33	2		$\frac{1}{2}$	
3.273	2	3.28 3.27	$\frac{1}{2}$	{333 211}
3.113	10	3.11	10	221
2.75	3	2.76	1	322
2.66	2	2.59	2	332
2.458	2	2.46	2	444
2.299	5	2.29	4	433
2.163	1	2.16	2	443
2.12	4	2.11	3	101
1.969	2	1.966	3	555
1.932	4	1.927	3	544
1.81	1	1.825 1.824	$\frac{1}{2}$	{554 111}
1.76	3	1.774 1.773	$\frac{1}{2}$	{432 220}
1.641	3	1.744 1.638 1.636	3 4	{311 666? 422}
1.61	1	1.60	1	543
1.57	3	1.567 1.553	1	{665 442}
1.53	1	1.51	$\frac{1}{2}$	533
1.47	1			

表 6 不同矿石类型中闪锌矿镉浓集系数

矿石类型	Cd含量*	Zn含量	Zn/Cd	浓集系数
黄铁矿	0.2277	49.10	215.63	0.84
闪锌矿黄铁矿	0.2085	52.41	251.37	0.77
方铅矿闪锌矿	0.2063	48.81	236.60	0.76
黄铜矿方铅矿闪锌矿黄铁矿	0.2006	51.62	251.33	0.74
磁铁矿	0.1856	46.64	251.29	0.69

* 指平均重量百分数；注：ZnS 中 Cd 的“矿物克拉克值”为2705克/吨。

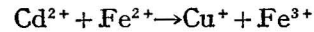
矿→黄铁矿。在所有的脉石矿物中镉均在分析灵敏度之下。

各种矿石类型中闪锌矿内镉的浓集系数均小于1(表6)，说明闪锌矿里镉呈分散状态出现。

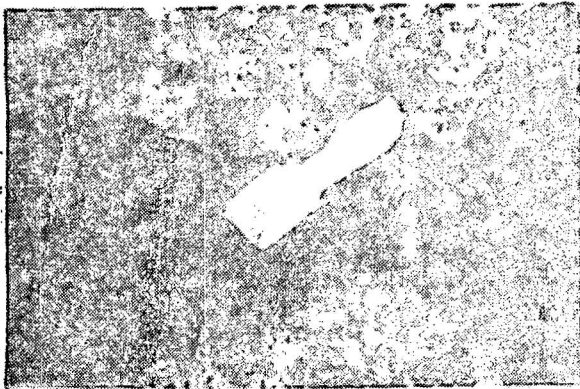
镉属亲硫元素，与 Zn^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{2+} 的地球化学参数相近似。

离子探针测定，镉在闪锌矿内呈面型分布，说明为类质同像替换的形式存在，即 $Cd^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ 。

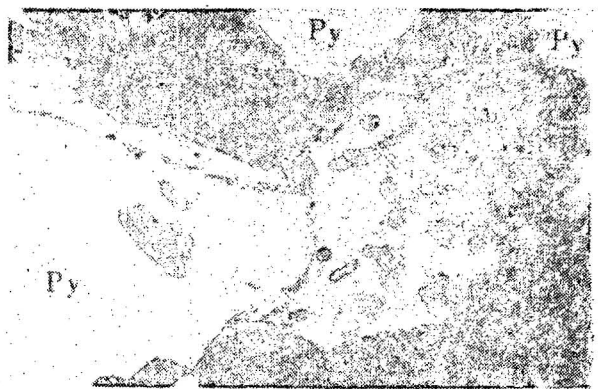
黄铜矿内， Cd^{2+} 以异价类质同像方式存在：



元素平衡计算表明，镉在闪锌矿中的分配率达90%以上。



照片 1 磁铁矿之间的自形辉碲铋矿(中部)
×100



照片 2 它形粒状辉碲铋矿交代黄铁矿(Py)，内部有辉碲铋矿(左上方)、自然铋和黄铜矿等包体

×500

参 考 文 献

- [1] Власов, К. А. и др., 1964, Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Том 2, Минералогия редких элементов. 708—710; Изд. Наука.
- [2] Berry, L. G. and Thompson, R. M., 1962, X-Ray powder data for ore minerals; The peacock atlas. Geol. Soc. Amer. memoir, 85, p. 26.
- [3] 蔡长金, 1977, 分散元素矿物鉴定表。地质出版社。
- [4] 王濮等, 1982, 系统矿物学 (上册)。地质出版社。

PRELIMINARY STUDY OF DISPERSED ELEMENTS IN THE QIBAOSHAN POLYMETALLIC ORE DEPOSIT, HUNAN

He Siwei, Han Gongliang, Sun Minyun and Huang Zhongqi

(Geology Laboratory of Hunan)

Abstract

The Qibaoshan polymetallic ore deposit contains abundant dispersed elements—gallium, germanium, indium, tellurium and cadmium. In various types of ore the highest contents of these elements are as follows: Ga 0.0092%, Ge 0.0009%, In 0.0394%, Te 0.0286% and Cd 0.111%.

Through electron microprobe, ion microprobe and chemical analyses of minerals and ore microscopic observations, it has been found that gallium mainly disperses in magnetite and marmatite, germanium in chalcopyrite, and indium in chalcopyrite and marmatite. Tellurium mainly disperses in bismuthinite and galena, besides that it forms its own minerals tetradymite and B-joseite. Cadmium forms greenockite and disperses in marmatite containing cadmium 0.202%. Its rate of distribution is more than 90%.