

A Study on the Enrichment Law of the Dispersed Elements Cd in the Xiaba Pb-Zn Deposit, Guangxi

Zheng Ou^{1*}, Chongtao Wei¹, Santigie Kekuda Sesay¹, Weikuan Li², Shaowen Mo³

¹School of Resource and Earth Science, China University of Mining & Technology, Xuzhou

²Guangxi Huanjiang Yinhe Co., Ltd., Huanjiang

³Guangxi Huanjiang Jintai Mining Co., Ltd., Huanjiang

Email: ^{*}ouzheng10@163.com

Received: Oct. 9th, 2011; revised: Nov. 5th, 2011; accepted: Dec. 2nd, 2011

Abstract: Based on the experimental results by the electron microprobe and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the analysis and research are made to the distribution characteristics of elements Cd in the Xiaba Pb-Zn deposit; also, its occurrence mode is also under discussion. The results show that, the Cd content of the Pb-Zn mineralization series of the deposit is over the minimum industrial grade of its accompanied valuable elements; the elements Cd mainly occur in the zinc blende, which are directly proportional to the zinc blende content. Besides, the elements Cd have “high-high-low” and “low-high-low” laws from south to north and from east to west throughout the deposit.

Keywords: Pb-Zn Deposit; Dispersed Element; Enrichment Law; Xiaba Mine

广西下巴铅锌矿床镉元素的富集规律研究

欧 正^{1*}, 韦重韬¹, Santigie Kekuda Sesay¹, 李卫宽², 莫绍文³

¹中国矿业大学资源与地球科学学院, 徐州

²广西环江银河有限责任公司, 环江

³广西环江金泰矿业有限责任公司, 环江

Email: ^{*}ouzheng10@163.com

收稿日期: 2011年10月9日; 修回日期: 2011年11月5日; 录用日期: 2011年12月2日

摘要: 本文利用电子探针和等离子质谱(ICP-MS)分析手段, 对下巴铅锌矿床中镉元素的分布特征进行了分析研究, 并探讨了镉元素在矿床中赋存方式。结果表明, 该矿床铅锌矿化系列中镉含量超过其作为伴生有用组分的最低工业品位, 矿床中镉元素主要赋存于闪锌矿之中, 与闪锌矿含量成正比关系。矿区范围内镉元素由南至北呈现出高-高-低的规律, 在东西方向上, 呈现出低 - 高 - 低规律。

关键词: 铅锌矿床; 分散元素; 富集规律; 下巴矿

1. 引言

镉(Cd)元素位于元素周期表的锌副族, 其性质在很多方面与锌相似, 他们在自然界中有着极其相似的地球化学行为^[1]。镉作为分散元素本身在地壳中含量很低, 但却有着广泛的用途^[2,3]。由于 Cd 的化学性质

决定其难以形成独立矿床, 通常作为伴生元素产于有色金属与贵金属矿床之中; 铅锌矿床中镉主要富集于闪锌矿中, 其富集程度受成矿流体的硫离子活度、成矿温度、pH 和 Cd/Zn 等物理化学条件的制约^[4]。

矿床中分散元素高度富集, 显示出其成因可能具有一定的特殊性。其中铅锌硫化物矿床是分散元素利用的重要来源之一, 有关这类矿床中分散元素的赋存

*通讯作者。

状态及富集机制是国内外矿床学家极为关注、至今尚未解决的问题^[5]。对矿床矿石的物质成份，特别是矿石中的分散元素 Cd 的赋存状态进行研究，对综合利用该区丰富的矿产资源有着重要的意义。为此，本文选择下巴矿床 Cd 元素为对象，通过对下巴铅锌矿床矿石硫化物矿物的电子探针、电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 等的分析，初步揭示了该矿床 Cd 元素的赋存状态及规律。

2. 矿床地质概况

2.1. 矿区地层

矿区出露地层相对较简单，地层由老到新有中泥盆统东岗岭组、上泥盆统榴江组、下石炭统、第四系。其中，中泥盆统东岗岭组为矿床主要赋矿层位。

2.2. 矿区构造

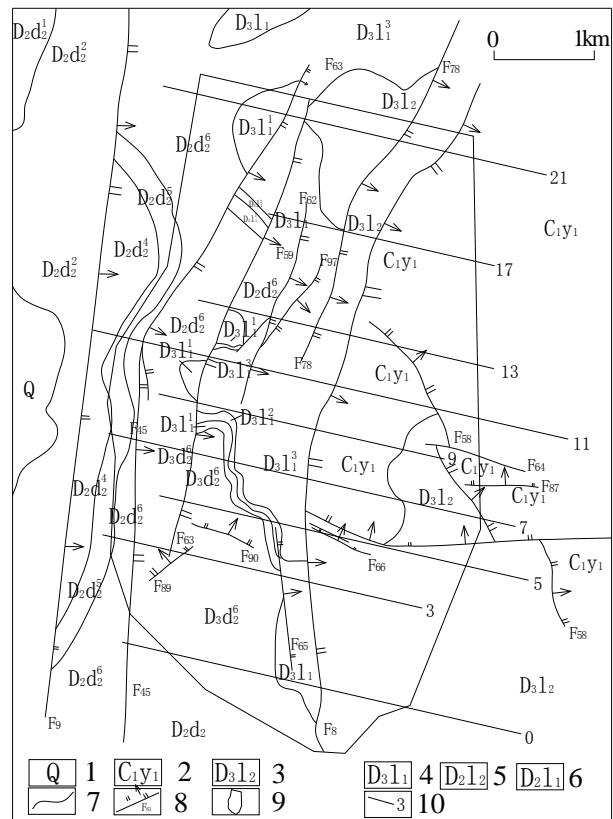
下巴铅锌矿所处大地构造位置是滨太平洋地槽褶皱区、华南加里东褶皱系之湘桂粤褶皱带西段北部边缘，也是桂中凹陷罗城褶皱带西端江南古陆南端边缘外侧，北与扬子地台相接，是桂北泥盆纪指状隆起区组成部分^[6]。构造形态主要表现为台地型的褶皱和断裂，褶皱平缓、开阔。

矿区断裂发育，目前已知断层 91 条，大致可分成三组，NNE(或 NE) 组 33 条，NNW(或 NW) 组 45 条，近于东西向 13 条。除 F₈₈ 断层性质不明外，其余均为正断层。

贯穿于矿区长达 3 km 以上的纵向断裂有 F₁、F₈、F₄₅、F₉、F₄₆、F₂₉、F₅。由于断层以升降运动为主，将矿区分割成两个地垒一个地堑构造形态。F₂₉、F₉ 之间，F₁ 与 F₅ 间构成地垒，F₁ 与 F₉ 间为两个地垒之间的地堑。横向断裂 F₄₈、F₁₃、F₃₆ 以及 NW 方向次一级断层，将上述地堑、地垒分割成若干块段。

矿区 F₈、F₆₃、F₆₂、F₇₈ 断层等，错断矿体，使矿体分布不连续，对矿体起破坏作用。

F₄₅ 号断层对矿区成矿关系较密切，可能是矿区含矿溶液的通道，控制着矿体的展布。从矿区来看，所有矿体均分布在 F₄₅ 号断层上盘。矿体的展布受 F₄₅ 号断层的控制，由于 EW 向挤压力的作用，在矿区发生一系列的层间破碎带，使含矿溶液沿层间破碎带活动，沉淀富集成矿体，因此层间破碎带为矿区的容矿构造，与成矿的关系密切(图 1)。



1.第四系；2.下石炭统岩关阶下段；3.上泥盆统榴江组上段；4.上泥盆统榴江组下段；5.中泥盆统东岗岭组上段；6.中泥盆统东岗岭组下段；7.地质界线；8.断层及编号；9.矿区界线；10.勘探线及编号

Figure 1. The geological sketch map of Xiaba Pb-Zn ore deposit
图 1. 下巴铅锌矿地质略图

2.3. 矿体特征

矿区内已知的铅锌矿体主要产于东岗岭组上段顶部灰色、浅灰色厚层致密块状白云质灰岩或浅灰、灰白色粗粒白云岩之中。矿体多呈层状，似层状或透镜状产于层间破碎带或层间裂隙中，整个矿体的总体产状与岩层产状基本一致，但局部与地层有以较小的夹角。按产出的部位不同，一般可划分为 4~8 层。矿体沿走向、倾向分枝、复合、胀缩尖灭现象普遍。

工业矿体全为盲矿体，埋深 30~400 m，海拔标高 286~100 m，一般均埋藏与 100~250 m 标高范围内，均在潜水面之下。从 PD3 开采坑道观察，断层破碎带中及上、下盘岩石裂隙中，有黄铁矿、方铅矿、闪锌矿化，局部矿化强烈者成为工业矿体。破碎带中的矿石呈角砾状，黄铁矿、方铅矿、闪锌矿呈块状、星散状、细脉状产出。矿石多具有压碎结构，说明断层活动的多期性，使矿液叠加。

2.4. 矿石特征

矿石中主要有用矿物为闪锌矿，其次为方铅矿和黄铁矿，次生矿物有褐铁矿和菱铁矿，脉石矿物主要有方解石和白云石。

闪锌矿，常呈半自形至他形(少量自形)粒状、纤维状集合体或以胶状构造产出。粒度0.01~6 mm不等，一般多在0.3~2 mm之间，颜色从无色至棕色、棕色或褐棕色均有。在万隆矿床常见米黄色和黑色两种。常以不同的颜色组成不同的色圈或色带而与黄铁矿相间分布构成同心圆状、皮壳状和条带状等构造。或与方铅矿、白云石组成细脉状充填于黄铁矿裂隙中或沿其边缘分布，有时见围绕生物碎屑边缘呈网脉状分布。

方铅矿，多呈他形，部分半自形或自形等轴粒状交代分布于闪锌矿、黄铁矿中或充填于闪锌矿黄铁矿裂隙中。有时见呈粗大(大小3 mm)的立方体聚集分布于矿脉中部。

黄铁矿，常呈他形至自形粒状集合体，有时为胶状结构。粒径最大5 mm，最小0.01 mm，一般为0.03~2 mm，常和闪锌矿构成矿石的各种构造。或以细小颗粒聚集成细脉状分布于岩石中，局部见少量黄铁矿取代零星之闪锌矿。常见黄铁矿交代生物之现象，矿石中生物外形轮廓清楚，有时黄铁矿呈星点状围绕生物碎屑边缘分布。

3. 样品采集与测试方法

样品采自广西环江县下巴矿床各采掘工作面，采样层位包括上泥盆统榴江组、中泥盆统东岗岭组。东岗岭组为矿床主要赋矿层位，厚约20 m，主要岩性为白云质灰岩。横向上沿着5#-13#勘探线分布的采场进行捡块采样，纵向上对顶板、矿体、底板进行连续刻槽取样。

所有样品均系统进行光片鉴定，识别出不同类型的矿物。手选样品用玛瑙研钵研磨至200目，分包测试。电子探针测定由河池市质量技术监督局分析室测试。样品等离子质谱分析(ICP-MS)由中国矿业大学分析测试中心测试。分析结果见表1。

4. 分析结果

本次工作共选取了17个闪锌矿、方铅矿和黄铁矿样品进行电子探针成分分析点，测试元素包括Zn、Pb、Fe、S、Cd、Ge、Ga、Cu和Ni等，其分析数据列于表1。

通过分析结果(表1)可知，闪锌矿中Cd的含量变化范围为 $(1200\sim6100)\times10^{-6}$ ，方铅矿中Cd的含量为 $(100\sim1400)\times10^{-6}$ ，黄铁矿中Cd的含量变化范围为 $(100\sim1100)\times10^{-6}$ ，Cd元素的富集程度，闪锌矿最大，方铅矿次之，黄铁矿最低。

Table 1. Analyzed data on the ore-minerals of the Xiaba Pb-Zn deposit by electron microprobe
表1. 下巴铅锌矿床矿石矿物的电子探针分析数据(w%)

样号	矿物	Mg	S	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Ag	Cd	Tl	Pb
YH01	闪锌矿	0.193	24.73	2.41	0.001	0.012	44.73	0.0041	0.0004	0.03	0.23	0.00	1.03
YH02	方铅矿	0.071	17.62	0.43	0.004	0.004	0.017	0.0006	0.0002	0.05	0.03	0.02	56.7
YH03	方铅矿	0.082	17.03	0.22	0.006	0.014	0.034	0.0001	0.0001	0.01	0.01	0.06	48.2
YH04	方铅矿	0.107	19.21	0.17	0.001	0.006	0.002	0.0002	0.0002	0.08	0.08	0.01	55.4
YH05	方铅矿	0.021	16.88	0.09	0.011	0.011	0.323	0.0020	0.0002	0.02	0.14	0.01	47.7
YH06	方铅矿	0.077	18.22	0.44	0.007	0.009	1.56	0.0012	0.0001	0.02	0.06	0.03	56.3
YH07	闪锌矿	0.228	26.44	0.53	0.000	0.005	48.43	0.0007	0.0021	0.00	0.46	0.00	0.04
501	闪锌矿	0.208	27.37	0.98	0.002	0.001	51.21	0.0022	0.0034	0.00	0.35	0.00	0.00
502	闪锌矿	0.211	26.55	1.75	0.005	0.00	49.74	0.0008	0.0025	0.01	0.58	0.00	0.03
506	闪锌矿	0.126	26.14	1.68	0.003	0.003	52.13	0.0012	0.0041	0.00	0.27	0.01	0.01
703	闪锌矿	0.173	28.48	1.87	0.002	0.025	55.34	0.0013	0.0037	0.01	0.12	0.00	0.04
705	闪锌矿	0.203	26.63	1.56	0.003	0.008	48.72	0.0009	0.0031	0.00	0.61	0.00	0.02
706	黄铁矿	0.043	45.72	47.2	0.001	0.005	0.013	0.0022	0.0004	0.03	0.03	0.01	0.00
903	黄铁矿	0.051	48.83	43.0	0.000	0.018	0.030	0.0015	0.0003	0.01	0.01	0.00	0.01
905	黄铁矿	0.018	52.15	44.7	0.001	0.003	0.006	0.0012	0.0003	0.00	0.01	0.00	0.01
908	黄铁矿	0.022	53.11	45.5	0.001	0.001	0.001	0.0030	0.0004	0.05	0.11	0.01	0.02
1106	闪锌矿	0.272	31.12	2.33	0.002	0.023	51.76	0.0012	0.0022	0.01	0.44	0.00	0.00

分散元素的富集与特定矿物有着密切关系，其荷载矿物具有专属性；分散元素 Ga、Ge、Cd 等在铅锌矿床中主要以类质同象的形式赋存于硫化物中，这与分散元素的地球化学行为有着密切的关系^[5]，分散元素具有亲硫等多重地球化学性质，其元素地球化学参数(原子半径、离子半径等)与 Zn、Pb 等元素(特别是与 Zn)具有相似性，因而铅锌矿床中闪锌矿是分散元素最主要的荷载矿物，大量的分析结果也证实这种观点；同时成矿环境和成矿作用等因素亦对其赋存起着制约作用^[7]。Cd 的许多性质与 Zn 相似，因此在自然界中有着共同的地球化学行为，它的活动紧密跟随着 Zn 进行。由于 Cd 在地壳中的低含量及高度分散性，

故不易形成独立矿物，特别是在地质作用的早期相中，它几乎不能形成独立矿物，只是在晚期的热液阶段可以产生某些富集。在大多数场合下，Cd 以类质同象状态置换其它相应离子而存在于各种含镉矿物之中，特别是闪锌矿中，含量保持在一定数值之间，变化较稳定^[8]。

通过下巴铅锌矿床矿物中元素分析数据可知，闪锌矿、方铅矿和黄铁矿中的 Ga、Ge 含量都较低。并以 8 个闪锌矿测试样品中 Cd、Ge、Ga 元素为变量计算了与 Zn、Pb 元素间的关系(见图 2)。由图 2 可见，下巴铅锌矿床中镉元素与各成矿元素之间的相关性具有如下特征。

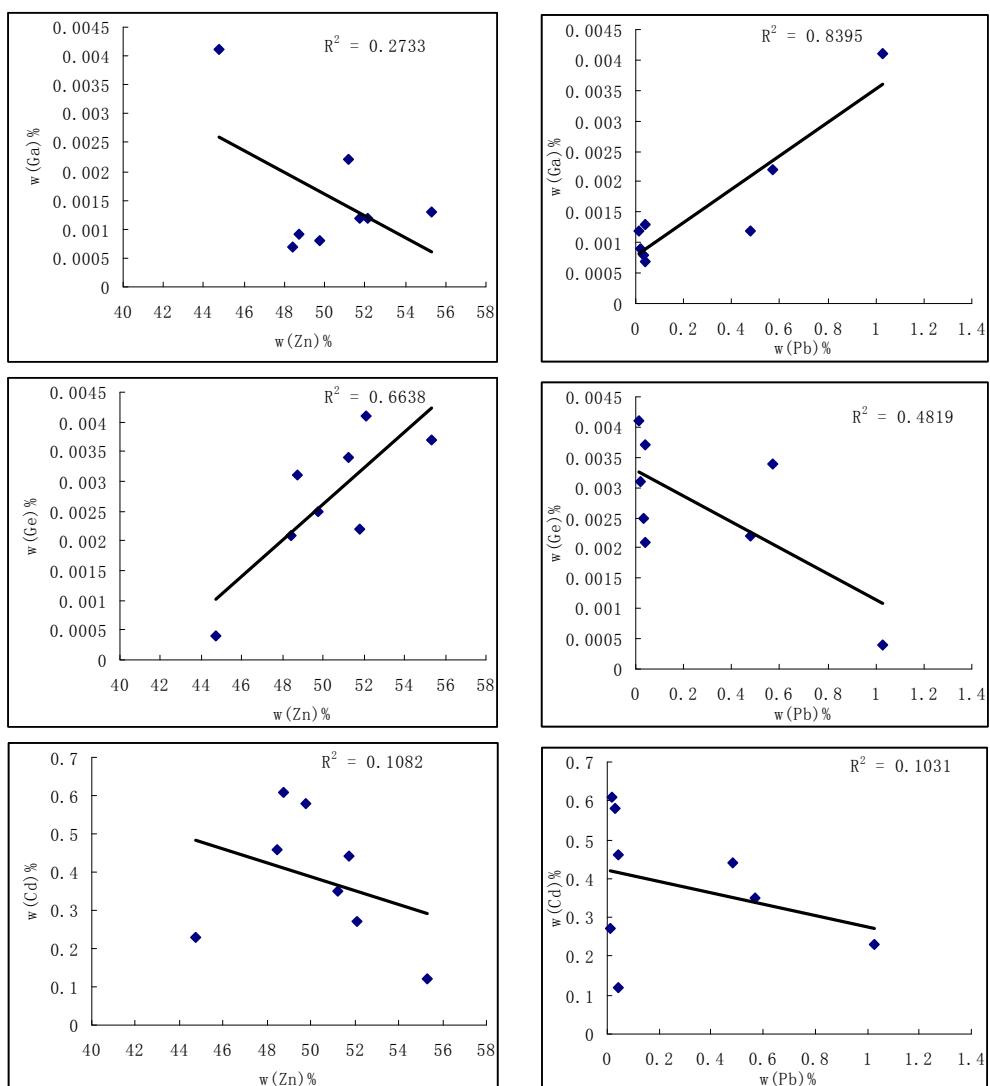


Figure 2. The relationship diagrams of Zn, Pb vs Ge, Ga and Cd in sphalerite

图 2. 闪锌矿中 Ge、Ga、Cd 与 Zn、Pb 关系图

尽管在闪锌矿中 Cd 元素富集的富集含量较高,但在全部闪锌矿样品中 Zn 与 Cd 并不具有明显的关系,闪锌矿样品中 Zn 与 Cd 呈类质同象的替代关系明显。研究中未发现 Cd 的独立矿物, Zn 和 Cd 在闪锌矿中主要以类质同象形式存在, 占据 Zn 原子的位置, 晶格中 Cd 可能替代 Zn^[9,10], 出现彼此消长的现象。闪锌矿中 Pb 与 Cd 的相关关系与 Zn 类似。

5. 镉元素富集规律

为进一步研究镉元素的富集规律, 选取了闪锌矿、方铅矿和黄铁矿单矿物样及原生矿石样等共 11 件样品进行了 ICP-MS 分析显示, 分析结果列于表 2。

由表 2 可见, 闪锌矿 Cd 的含量范围为 $(1321.65 \sim 1897.23) \times 10^{-6}$, 平均为 1532.17×10^{-6} ; Ga 的含量范围为 $(2.0 \sim 3.5) \times 10^{-6}$ 。方铅矿 Cd 的含量范围为 $(537.33 \sim 657.19) \times 10^{-6}$, 平均为 597.26×10^{-6} 。黄铁矿的 Cd 和 Ga 含量很低, 其中 Cd 含量范围仅为 38.55×10^{-6} ; Ga 的含量仅为 1.04×10^{-6} 。由此可见, 分散元素 Cd 主要富集于闪锌矿内, 较黄铁矿中的含量高出 1~2 个数量级。原生矿石样品的 Cd 含量分别为 $(101.56 \sim 973.89) \times 10^{-6}$, 平均为 661.33×10^{-6} , 样品中的 Cd 含量明显低于闪锌矿, 但略高于方铅矿和黄铁矿。

根据沿 5 号勘探线往北至 13 号勘探线取样的分析结果, 矿区范围内 Cd 元素由南至北呈现出高 - 高 - 低的规律, 在东西方向上, 呈现出低 - 高 - 低规律。纵向上, 矿层顶底板 Cd 含量明显低于含矿层, 因此 Cd 元素与闪锌矿在矿区范围内的富集规律一致。

6. 结论

综上所述, 矿床中 Cd 元素主要富集于闪锌矿之中, 由此可知 Cd 元素的富集规律与矿床形成的构造条件、容矿岩石性质、成矿流体的物理化学条件等直接相关。Cd 元素的富集在矿区范围内呈现出南高北低

**Table 2. Contents of Cd in the minerals and ore of the Xiaba deposit
表 2. 下巴矿床矿物和矿石中镉元素质量分数**

样品号	矿物(石)	w(Fe)/%	w(Cd)/ 10^{-6}	w(Ga)/ 10^{-6}
XH1	原生矿石	4.229	101.56	0.42
XH2	原生矿石	4.580	458.21	2.98
XH3	原生矿石	4.052	876.57	1.88
XH4	方铅矿	1.293	537.33	1.99
XH5	闪锌矿	0.466	1897.23	2.00
XH6	闪锌矿	5.063	1321.65	3.35
XH7	方铅矿	0.626	657.19	0.97
XH8	黄铁矿	34.82	38.55	1.04
XH9	闪锌矿	4.245	1377.68	3.54
XH10	原生矿石	1.382	896.44	0.10
XH11	原生矿石	0.08	973.89	0.08

的现象, 纵向上, 矿层顶底板 Cd 含量明显低于含矿层, 与闪锌矿的富集规律一致。

参考文献 (References)

- [1] 刘英俊等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 372-377.
- [2] 张乾, 朱笑青, 高振敏. 中国分散元素富集与成矿研究新进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 10(24): 342-350.
- [3] 王乾, 安匀玲, 顾雪祥等. 四川大梁子铅锌矿床分散元素镉、锗、镓的富集规律[J]. 沉积与特提斯地质, 2010, 30(1): 78-84.
- [4] M. O. Schwartz. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of a polluting element. International Geology Review, 2000, 42 (5): 445-469.
- [5] 赵振华, 涂光炽等. 中国超大型矿床(II)[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1-617.
- [6] 谢世业, 陈大经, 辛厚勤等. 广西环江县北山地区喷流沉积铅锌矿资源潜力及找矿方向[J]. 矿产与地质, 2004, 6(18): 217-219.
- [7] 周家喜, 黄智龙, 周国富等. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 2009, 29(4): 471-480.
- [8] 郭承基. 稀有元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1965: 519-520.
- [9] 付绍洪, 顾雪祥, 王乾等. 扬子地块西南缘铅锌矿床 Cd、Ge 与 Ga 富集规律初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 4(23): 105-109.
- [10] 王乾, 安匀玲, 顾雪祥等. 四川天宝山铅锌矿床分散元素镉、锗、镓富集规律[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2009, 8(36): 396-401.