

浅议紫金山矿床中分散元素的富集现象及其意义

洪培琛

福州大学紫金地质与矿业学院, 福建 福州

收稿日期: 2024年10月5日; 录用日期: 2024年11月8日; 发布日期: 2025年1月8日

摘 要

紫金山矿床位于福建省龙岩市上杭县境内, 目前学界普遍认为紫金山大型金铜矿床是国内典型的浅成低温火山热液型铜金矿床。紫金山成矿区域内经历的频繁火山活动, 起到了主要的导矿和控矿作用, 而来自深部的火山热液流体随着北东向深断裂和火山机构的多次喷发活动渗透而出, 这形成了紫金山大型铜金矿床矿化与成矿的基础。近几年来, 有研究人员在对紫金山矿床中的矿物样品进行元素分析时发现了部分金属矿物中存在分散元素的富集现象。本文通过对紫金山矿床开展野外地质调查、岩相学研究和对所采集样品的电子探针元素进行分析, 对于紫金山金铜金属矿物中富集分散元素的现象进行了研究。研究结果表明, 紫金山矿床所产的铜蓝、蓝辉铜矿、硫砷铜矿和黄铁矿普遍富集分散元素锗、镉、硒、碲, 其中硫砷铜矿主要富集锗、碲、镉元素, 平均质量分数为0.025、0.164和0.014; 而蓝辉铜矿则主要富集锗、硒、镉元素, 平均质量分数为0.015、0.074和0.013。本研究揭示了分散元素锗、镉、硒、碲在紫金山矿床中的富集现象, 尤其是对分散元素在矿床硫化物矿物中的富集机制进行了探究, 对矿山潜在分散元素资源的回收及利用提供了参考资料。

关键词

紫金山矿床, 分散元素, 电子探针, 硫化物矿物

Discussion on the Enrichment Phenomenon of Scattered Element in Zijinshan Deposit and Its Significance

Peichen Hong

Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou Fujian

Received: Oct. 5th, 2024; accepted: Nov. 8th, 2024; published: Jan. 8th, 2025

Abstract

The Zijinshan deposit is located in Shanghang County, Longyan City, Fujian Province. At present, the academic community generally believes that the Zijinshan large gold-copper deposit is a typical shallow low-temperature volcanic hydrothermal copper-gold deposit in China. The frequent volcanic activities experienced in the Zijinshan metallogenic area play a major role in ore guiding and ore controlling. The volcanic hydrothermal fluid from the deep part penetrates with the NE-trending deep fault and the multiple eruption activities of the volcanic mechanism, which forms the basis of mineralization and mineralization of the Zijinshan large copper-gold deposit. Recently, researchers found the enrichment of scattered element in some metal minerals in the element analysis of mineral samples in the Zijinshan deposit. In this paper, the enrichment of scattered element in Zijinshan gold-copper metal minerals was studied by field geological survey, petrographic study and electron probe element analysis of the collected samples. The results show that the covellite, digenite, enargite and pyrite produced in the Zijinshan deposit are generally enriched in the rare elements germanium, cadmium, selenium and tellurium. Among them, the enargite is mainly enriched in germanium, tellurium and cadmium, with an average mass fraction of 0.025, 0.164 and 0.014. The digenite is mainly enriched in germanium, selenium and cadmium, with an average mass fraction of 0.015, 0.074 and 0.013. This study reveals the enrichment phenomenon of scattered elements germanium, cadmium, selenium and tellurium in Zijinshan deposit, especially explores the enrichment mechanism of scattered elements in sulfide mineral deposits, and provides reference materials for the recovery and utilization of potential scattered element resources in mines.

Keywords

Zijinshan Deposit, Scattered Element, EPMA, Sulfide Mineral

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀散元素一般是指在地壳中丰度很低(多为 10^{-9} 级, 偶见 10^{-6} 级), 且在岩石中也极为分散的 8 种主要元素: 镓(Ga)、锗(Ge)、硒(Se)、镉(Cd)、铟(In)、碲(Te)、铼(Re)和铊(Tl) [1]。稀散元素因其独特的物化特性, 被广泛运用于新材料、新能源、工业制造、医疗仪器制造等新兴高新产业领域。因此, 稀散元素同样是一种关键金属元素和关键矿产资源, 在众多高科技领域中, 锗、镉、硒、碲等稀散元素常作为原材料的重要组成部分, 应用在半导体、新能源电池、冶金、精密仪表、生物医学等行业, 是国家重要的战略资源[1]。由于这些稀散元素的储量相对稀少且在地理分布上高度不均, 因此在近些年来成为世界主要工业国和经济体关注和管控的资源, 以欧美为代表的发达国家陆续在近十年内出台了各自的稀散元素矿产管控战略, 以便于严格地控制国内的稀散元素矿产资源和相关的进出口贸易[2] [3]。因此, 加强对稀散元素矿产的研究和其他潜在稀散元素资源的开发工作不仅是当前迫在眉睫的任务, 同时也是顺应我国对稀散元素矿产资源进行开发和综合利用的发展需求的关键一步, 从而能更好地保障国家的经济建设与科技进步。

紫金山矿田是我国著名的浅成低温热液-斑岩型成矿系统, 内含紫金山、罗卜岭、悦洋等超大型、大型矿床。近几年来, 研究人员曾在矿田内的紫金山、悦洋等矿床发现含有微量稀散元素的硫化物矿物,

且前人研究结果显示,该矿田中的硫砷铜矿也大量富集锆、硒、镉、碲等分散元素[4][5],因此,针对紫金山矿田中的含分散元素矿物开展研究,有助于相关研究人员探明该地区分散元素的富集情况,尽可能地发掘出紫金山矿田在相关分散元素上的潜在储备资源量,并做好潜在分散元素资源的开发和回收工作,便可为国家开展的关键矿产资源战略储备工作提供一些资料 and 数据的参考。

2. 矿区地质特征

紫金山金铜矿床位于华南地块东南部的华夏陆块内的紫金山矿田中部。紫金山矿田东邻东南沿海火山岩带,西靠武夷隆起带,整体位于闽西南拗陷带西南侧,区内的主要构造为NW 向上杭-云霄深大断裂带与NE 向宣和复背斜,紫金山金铜矿床即位于这两大构造单元的交汇处(图 1)[6]。紫金山矿床仅在矿区北西角少量出露下震旦统楼子坝群,其余出露部分主要为紫金山复式花岗岩岩体。

矿区自加里东期构造活动以来一直受到强烈的区域构造作用影响,在经历了多期次的构造岩浆事件叠加后,矿区逐渐形成了以北西向(NW)和北东向(NE)的构造活动为主的区域构造体系。各时代形成的NW 向和NE 向断裂带相互叠加,将矿区中部的紫金山花岗复式岩体分割成多个规模不一的四边形区块,这使得NW 向和NE 向断裂带共同构成的网格状构造成为了本区域重要的控岩和控矿构造,这些复杂的断裂系统为紫金山矿集区的形成提供了优良且独特的区域地质条件[7]。

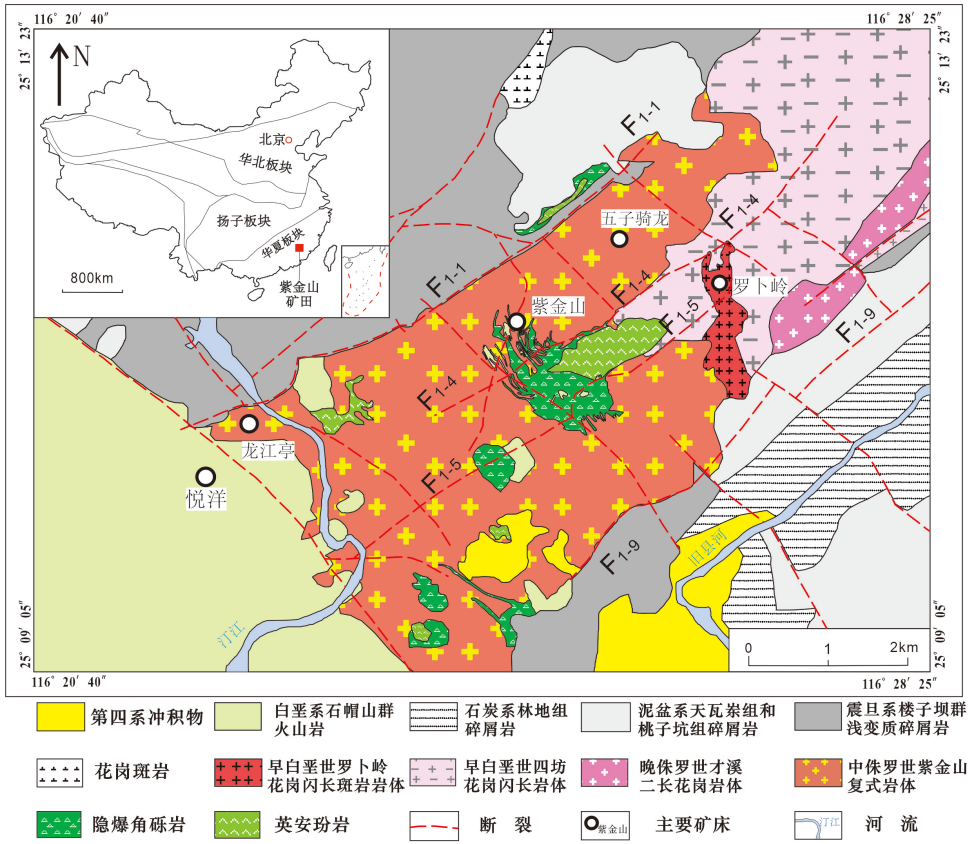


Figure 1. Geological map of Zijinshan mining area
图 1. 紫金山矿区地质简图

矿区内经历的火山-岩浆活动十分活跃,且主要以燕山期火山活动为主。矿区在燕山早期经历的挤压应力环境令岩浆沿宣和复背斜的轴部和其他NE 向断裂侵入矿区,最终在矿区中部形成紫金山复式花

岗岩体[8]。根据一些岩石的地球化学同位素定年数据和岩体的岩相学特征,可将紫金山复式花岗岩体划分为三个子单元,即迤美似斑状中粗粒花岗岩体(约 165 Ma)、五龙寺中细粒花岗岩体(约 164 Ma)和金龙桥细粒花岗岩体(约 157 Ma)[9]。紫金山复式岩体的主体部分为五龙寺中细粒花岗岩体,其位于紫金山复式岩体的中心地带,也是紫金山铜金矿床的赋矿围岩,覆盖区域约 12.5 km²。从地球化学指标分析数据来看,紫金山复式岩体在成分上表现为高钾钙碱性系列侵入岩和过铝质岩浆岩的特征,在岩石成因上可以归类为 S 型花岗岩,这被认为与华南地区在燕山早期同时发生的 W、Mo、Sn 矿化相关,特别是在金龙桥岩体局部的云英化蚀变带中发现了锡石-石英脉,这些残留的 Sn 矿化特征在一定程度上支持了这个猜想[10][11]。

矿区在燕山晚期主要经历区域伸展作用,形成了上部由火山-次火山岩构成,下部由侵入杂岩组合构成的岩浆岩系统[11]。该地自 125 Ma 左右以来发生的火山活动在矿区中部形成了紫金山火山机构,火山机构中的潜火山作用较为强烈,潜火山作用的主要产物为在火山机构中心附近充填的英安岩和英安玢岩和围绕中心形成的隐爆角砾岩,而围绕火山机构中心形成的隐爆角砾岩则形成了岩筒,这些岩筒主要沿 NW 向构造裂隙形成了隐爆角砾岩带[12]。此外,矿区在燕山晚期经历的火山活动还形成了四方花岗闪长岩体(约 105 Ma)和罗卜岭花岗闪长斑岩体(约 103~98 Ma),这些侵入岩体主要出露于矿区东北部,而与矿区内的铜金矿化密切相关的英安玢岩测得形成年代约在 105 Ma 左右,这三个岩体相近的形成年代和地球化学特征表明它们为同一岩浆热液体系演化的产物,因此矿区在燕山晚期形成的侵入岩体与紫金山矿床矿体的金、铜矿化密切相关[13]。在经历燕山晚期热液活动的改造作用后,矿区早期形成的紫金山复式岩体基本上整体蚀变,岩体的结构构造、矿物组成和化学成分均发生了相当程度的变化,形成了热液隐爆角砾岩、震碎角砾岩和火山碎屑岩等次火山岩[14]。

2.1. 矿体特征

紫金山金铜矿床为世界罕见的矿化类型齐全的斑岩——浅成低温热液矿床,其矿体主要赋存于紫金山复式岩体 NW 一侧的热液隐爆角砾岩带中。根据矿体产出的主要位置,可以将紫金山矿床划分为西北矿段、西南矿段和东南矿段,其中西北矿段为紫金山金铜矿床的主体,因此也是本次研究的调查对象。根据前人的研究,西北矿段的金矿体主要分布于潜水面之上(约海拔 650 m 以上)的强氧化蚀变带中,而铜矿体则大多赋存于潜水面以下(即海拔 650 m 以下)的原生矿化带中,大部分铜矿体隐伏于地表之下[7]。从矿山最高处垂直向下观察,可以发现紫金山金铜矿床近似形成了“上金下铜”的垂向矿化分布格局[9][15]。

紫金山铜金矿床的金矿体主要分布于勘探线 13~15 之间的长约 170 m、宽 700 m、海拔标高 590~1000 m 左右的范围内。矿体以标高 750~800 m 左右作为金矿化中心,在剖面上自 SW 向 NE 方向呈右形侧列状倾斜分布,金矿体的围岩主要为强硅化中细粒花岗岩(约占 60%),次为强硅化隐爆角砾岩(约占 30%)和强硅化英安玢岩(约占 10%)[16]。若以 0.20 g/t 作为工业品位,0.15 g/t 作为边界品位,可圈出工业金矿体 4 个,矿石量可达 61,437 万 t,金金属量 316 t,其中位于勘探线 13~14 线的 3 号金矿体规模最大[17]。金矿体形态大多为简单的透镜状或密集平行脉状,其次为板状、似板状或豆荚状。矿体间隔多在 3~10 m 之间,其中偶有夹石。矿体连续性较好,整体产状稳定,总体走向 310°~320°,倾向北东,倾角 40°~50°,大体上有自上而下由陡变缓的趋势。矿体内氧化蚀变特征明显,尤其在矿体中部发育有较深的氧化带,在氧化型金矿带两侧可见金铜混合带及含有铜矿石的原生带[18]。

紫金山铜金矿床铜矿体主要赋存于潜水面以下的原生带中,为隐伏矿床。矿体长约 1400 m,总宽度约 1600 m,分布在标高 220~700 m 的范围内[19]。铜矿体在空间分布上多以密集平行脉状分带产出,在剖面上以 SW 向 NE 方向呈右形侧列规律分布,铜矿体产状在总体上较为稳定,其走向大致在 320°左右,倾向 NE,倾角 10°~45°。矿体在垂向上呈叠瓦状斜列,侧伏角为 15°~35°[19]。铜矿体在勘探阶段圈

定主要矿体 5 个, 主要矿体的形态主要为不规则的大透镜体, 其次为不规则似板状矿体和脉状矿体, 局部有夹石, 大小形态各异。铜矿体的赋矿围岩主要为花岗岩(约占 79.7%), 次为隐爆角砾岩(约占 17.3%), 少量为英安玢岩(约占 3%)。

2.2. 矿石特征

紫金山矿床所产矿石按有益组分和产出矿体的不同可分为金矿石和铜矿石。金矿石为次生氧化型矿石, 并常呈蜂窝状构造、角砾状构造、脉状或网脉状构造产出。金矿石矿物成分较简单, 矿石的主要成分为石英和黄铁矿, 并常含有褐铁矿、针铁矿和磁铁矿等金属矿物, 偶见一定数量的自然金。金矿石中的金属矿物含量一般为 3%~10%, 脉石矿物一般>90%, 主要的脉石矿物为石英(占 90%以上), 其次为粘土矿物(约 3%), 另有少量明矾石、绢云母等其他蚀变矿物[18]。总的来说, 金矿石的物质组分、结构构造较简单, 伴生的有益、有害杂质含量极少, 属于低品位易选矿石。



Figure 2. Copper ore samples exploited from Zijinshan
图 2. 紫金山所采铜矿石样品

紫金山矿床所产铜矿石为硫化铜矿石, 多呈脉状、网脉状、细脉浸染状构造产出, 其次为角砾状构造和致密块状构造。浸染状构造和脉状构造是矿床中最常见的铜矿石构造, 常见铜矿物集合体呈浸染状均匀分布于蚀变花岗岩中(见图 2), 或见铜矿脉沿花岗岩裂隙充填而形成脉状构造[7]。铜矿石所含金属矿物主要以铜蓝、蓝辉铜矿和黄铁矿为主, 其次为硫砷铜矿, 另有少量辉铜矿、斑铜矿及黄铜矿产出; 铜矿石所含非金属矿物主要以石英为主, 其次为明矾石、地开石、绢云母等蚀变矿物。铜矿石的有益组分主要为 Cu, 其他伴生的有益组分为 Au、Ag、S 等。本矿区铜矿石物质组分、结构构造较简单, 其工业类型为含硫砷铜矿的单一硫化铜矿石, 属于贫矿石。由于目前矿山金矿资源已开采完毕, 故本次研究以紫金山矿床露采场所产铜矿石作为研究对象进行测试。

2.3. 蚀变与矿化分带

紫金山金铜矿床的蚀变分带在时间、空间上与燕山晚期形成的侵入岩体密切相关。在时间关系上, 燕山晚期发生的多期次岩浆侵入事件对紫金山复式岩体进行了蚀变改造, 根据岩浆热液演化进程中蚀变矿物组合特征可将矿区内发生的蚀变作用划分为四个阶段: 石英-绢云母阶段、地开石阶段、石英-明矾石阶段和低温硅化阶段[20]。石英-绢云母化蚀变产生较早, 也是矿区内发育的最强烈、最广泛的蚀变, 此后地开石化蚀变交代此前形成的长石和绢云母, 明矾石化蚀变形成稍晚于地开石, 最后在浅部的低温

硅化蚀变最晚发生，在隐爆中心形成硅帽[20]。在空间分布上，研究区内蚀变分带以紫金山火山机构的次火山侵入体为中心，在垂直和水平方向上具有一定规律性，自火山机构中心的英安斑岩体往外依次形成低温硅化带、石英-明矾石化带、石英-明矾石-地开石化带、石英-绢云母化带[20]。区内的铜矿化主要发生在明矾石化阶段，故铜矿体主要产于石英-明矾石带中；金矿化主要发生在晚期低温硅化阶段，故金矿体主要位于顶部的强硅化蚀变花岗岩体中。

3. 采样与测试

3.1. 样品采集

本次研究所采铜矿石样品主要位于福建省紫金山金铜矿矿床的露天采场当中，样品分布于 448 平台至 556 平台间的石英-明矾石蚀变带和石英-明矾石-地开石蚀变带，按照各平台自上而下系统性地采集，基本上包括了浅部铜矿体，即曾报道过存在稀散元素富集现象的区域。样品经处理后送往河北省衡水市佳仁岩矿科技有限公司进行探针片的磨制，以便于接下来的显微镜下观察和电子探针测试工作。

3.2. 矿物镜下特征

对于样品的显微镜下观察工作在福州大学紫金地质与矿业学院偏光显微镜实验室进行，使用仪器为 LEICA PM 2700P 偏光显微镜。由于本次采集的矿石样品主要是以产于石英-明矾石化带中的铜矿石或含铜矿化明显的矿石为主，因此镜下鉴定出的主要矿石矿物是铜蓝、蓝辉铜矿和黄铁矿，次要矿物是硫砷铜矿，铜蓝-蓝辉铜矿-硫砷铜矿组合是样品中最常见的矿物组合(见图 3)。

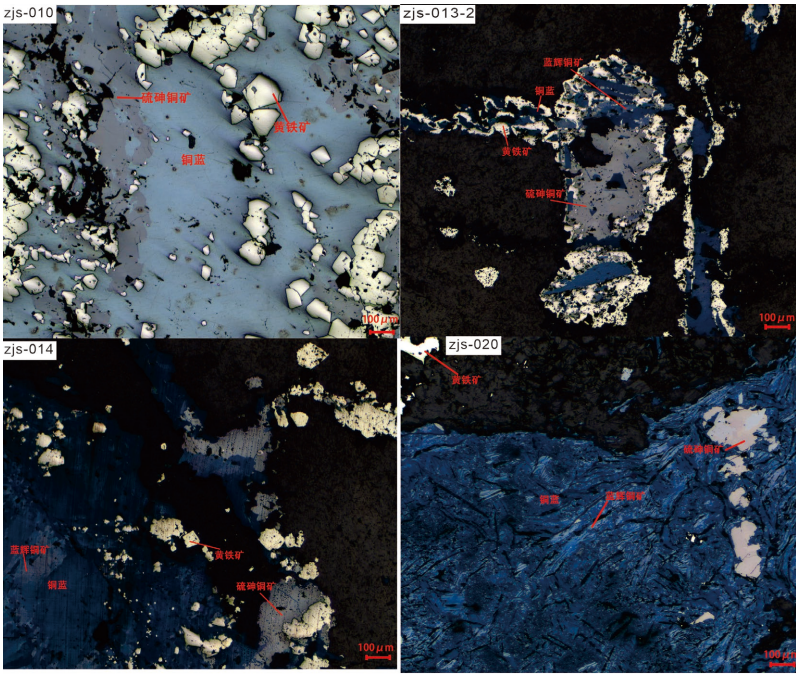


Figure 3. Microscopic photos of the main minerals in the sample
图 3. 样品中主要矿物的显微镜照片

铜蓝和蓝辉铜矿作为紫金山金铜矿床中最为常见的两种铜矿物，在样品中占有所有金属矿物的 40%~50%，两者显微镜下的特征十分明显，易于分辨。其中，铜蓝在反射光下表现出显著的多色性(浅蓝色-深蓝色)和强非均质性、金属光泽，偶尔可见特殊的紫红色偏光色，常呈薄板状、叶片状、微细脉状或绕曲状集

合体产出，常交代早期形成的黄铁矿或硫砷铜矿，并被蓝辉铜矿交代。而蓝辉铜矿则呈灰蓝色，多呈细脉状、网脉状、板状或斑点状产出，常交代早期形成的黄铁矿、硫砷铜矿和铜蓝，在蓝辉铜矿中偶尔可见其被后期形成的铜蓝溶蚀，形成铜蓝出溶体。

硫砷铜矿常分布于强硅化带、石英－明矾石化带和石英－明矾石－地开石化带中，在镜下呈茶棕色或浅褐色，常呈短柱状、自形－半自形粒状或细脉状集合体产出，硫砷铜矿常沿早期形成的黄铁矿边缘交代产出，之后又被铜蓝和蓝辉铜矿沿裂隙交代。

黄铁矿作为热液矿化阶段的主要蚀变矿物，在矿床的各个蚀变带中均有产出。总的来说，黄铁矿在镜下呈浅黄色或淡黄色，具有明显的金属光泽，常呈稠密浸染状或他形粒状集合体出现于样品中，并常被蓝辉铜矿及硫砷铜矿所交代，形成骸晶结构或交代残余结构。

矿石中的金属矿物除了铜蓝、黄铁矿、蓝辉铜矿和硫砷铜矿之外，样品中还有少量的黝铜矿族矿物和钨锡硫化物等矿物出现，但它们往往较为稀少，其在样品中产出的矿物颗粒也较小，在镜下往往难以分辨。

3.3. 电子探针测试

经过显微镜下拍照及观察后，从光薄片中挑选含有金属矿物铜蓝、蓝辉铜矿、蓝辉铜矿和黄铁矿等铜矿石常见矿物组合的样品进行送样测试，送样号为 zjs-010、zjs-011、zjs-012、zjs-013-1、zjs-013-2、zjs-014、zjs-015-1、zjs-020、zjs-022-1、zjs-023、zjs-032、zjs-039、zjs-063。对经过显微镜下观察的样品通过电子探针仪器进行背散射电子像(BSE)观察及拍照，在此基础上进行电子探针分析。电子探针微量元素分析在福州大学紫金地质与矿业学院内的福建省矿产资源研究中心实验室进行，使用仪器为 JXA-8230 型电子探针，实验条件为加速电压 20 kV，束流 20 nA，电子束斑直径 1 μm，采用的标样为天然矿物国家标样，其中 Ge 元素的检出限大概在 190×10^{-6} 左右，Se 元素的检出限大概在 350×10^{-6} 左右，Te 元素的检出限大概在 220×10^{-6} 左右，Cd 元素的检出限大概在 180×10^{-6} 左右。检出的含稀散元素点位数据如表 1 所示。

Table 1. Results of EPMA analysis of partial element containing scattered element minerals in samples (w_b/%)
表 1. 样品中含稀散元素矿物的电子探针部分元素分析结果(w_b/%)

点号	矿物	Ge	As	Se	W	Sb	Sn	Bi	Pb	S	Zn
39-17	硫砷铜矿	0	17.902	0	0	0	0	0.056	0.143	32.183	0
39-26	硫砷铜矿	0	18.924	0	0	0.055	0	0.075	0.168	31.819	0.009
39-27	硫砷铜矿	0.041	19.632	0	0	0.039	0.015	0.069	0.173	32.472	0.05
39-39	硫砷铜矿	0	19.404	0	0	0.033	0.037	0.055	0.198	32.274	0.036
10-2	硫砷铜矿	0.034	19.128	0	0.02	0	0.012	0	0.098	32.191	0.024
11-24	硫砷铜矿	0.034	18.86	0	0	0.073	0.015	0	0.175	32.612	0.06
14-1	硫砷铜矿	0	17.701	0	0	0	0.106	0.165	0.197	32.159	0.069
14-3	硫砷铜矿	0.051	18.524	0	0.016	0	0.116	0	0.267	31.986	0
14-4	硫砷铜矿	0	19.272	0	0	0	0.051	0.11	0.207	31.269	0.02
20-10	硫砷铜矿	0.031	18.04	0	0	0.018	0.102	0.021	0.264	32.275	0.053
12-15	硫砷铜矿	0	19.656	0	0.01	0.146	0	0.035	0.209	32.328	0.058
12-17	硫砷铜矿	0.037	19.369	0	0.047	0.088	0.03	0.023	0.175	32.479	0.001
13-1-3	硫砷铜矿	0.02	19.258	0	0	0.069	0	0.048	0.127	31.968	0.03
13-1-4	硫砷铜矿	0.057	18.909	0	0	0.174	0	0	0.17	32.693	0.078
13-2-4	硫砷铜矿	0	18.334	0	0	0.129	0	0.017	0.227	32.164	0.036

续表

13-2-19	硫砷铜矿	0.047	18.737	0	0.402	0	0	0.035	0.252	32.236	0.026
23-4	硫砷铜矿	0.101	19.184	0	0.032	0	0	0.05	0.197	32.219	0.093
23-14	硫砷铜矿	0.317	17.605	0	0.084	0.266	0	0.033	0.165	32.285	0.077
23-20	硫砷铜矿	0.132	16.74	0	0	0	0.391	0.023	0.22	32.436	0.377
22-25	硫砷铜矿	0	18.705	0	0	0	0	0.015	0	32.791	0.008
32-15	硫砷铜矿	0.096	15.389	0	0.014	0.141	0	0.127	0	28.874	0.028
39-46	蓝辉铜矿	0	0	0.064	0.032	0	0.014	0.048	0.173	22.566	0.026
10-1	蓝辉铜矿	0.037	0	0.044	0.02	0	0.032	0	0.16	20.589	0.087
10-7	蓝辉铜矿	0.023	0.031	0.071	0	0.023	0	0.044	0.079	19.944	0.041
11-3	蓝辉铜矿	0	0.015	0.084	0.03	0.002	0.005	0.136	0.12	20.929	0.057
13-1-29	蓝辉铜矿	0.139	0.361	0.415	18.51	0	9.37	0.2	0.222	27.332	0.072
13-2-20	蓝辉铜矿	0	0	0.034	0	0	0	0.004	0.134	22.444	0.059
23-9	蓝辉铜矿	0.036	0.015	0.052	0.008	0	0.046	0	0.103	22.269	0.03
23-15	蓝辉铜矿	0	0.026	0.046	0	0	0.002	0.066	0.141	21.921	0.064
22-8	蓝辉铜矿	0	0	0.055	0	0.006	0	0.054	0	22.063	0.085
22-17	蓝辉铜矿	0.05	0	0.026	0	0	0.009	0	0	21.113	0.059
39-5	铜蓝	0.033	0	0.034	0	0	0.033	0.02	0.282	33.613	0.049
39-7	铜蓝	0.095	0	0	0.063	0	0	0.054	0.151	33.665	0.024
39-48	铜蓝	0	0	0.014	0.029	0	0.039	0.047	0.19	33.597	0.042
13-1-5	铜蓝	0	0	0.003	0.019	0.014	0	0.038	0.197	33.824	0.069
13-1-17	铜蓝	0.062	0	0.005	0	0	0.016	0.068	0.262	33.415	0.015
13-2-17	铜蓝	0.029	0	0	0.054	0	0.001	0.05	0.184	33.33	0
22-22	铜蓝	0.042	0	0.084	0	0	0	0	0	30.638	0.026
39-16	黄铁矿	0	0	0	0.032	0	0.01	0.121	0.394	53.957	0.011
39-35	黄铁矿	0	0	0.049	0.029	0	0.044	0.037	0.316	54.455	0
10-3	黄铁矿	0.071	0.018	0.012	0	0	0.03	0.092	0.252	53.049	0.012
15-1	黄铁矿	0.042	0	0.01	0.012	0.012	0	0.1	0.306	53.798	0.025
23-28	黄铁矿	0	0	0.063	0	0	0.007	0.025	0.297	52.147	0.003
22-29	黄铁矿	0.003	0.021	0	0	0	0.026	0.068	0	53.484	0.068
63-11	黄铁矿	0	0.011	0.009	0.089	0.013	0.014	0	0	53.894	0
点号	矿物	Cu	Ni	Co	Fe	Te	Cd	Ag	Au	V	总计
39-17	硫砷铜矿	48.418	0.033	0.014	0.118	0.689	0	0.216	0	0	99.772
39-26	硫砷铜矿	48.779	0	0.03	0.04	0.084	0.033	0.088	0	0	100.104
39-27	硫砷铜矿	49.08	0.043	0	0.03	0.001	0.029	0.029	0.025	0	101.728
39-39	硫砷铜矿	49.204	0	0	0.052	0	0.054	0.02	0	0	101.367
10-2	硫砷铜矿	49.475	0	0.004	0.314	0.003	0	0.028	0.008	0	101.339

续表

11-24	硫砷铜矿	49.833	0.013	0.013	0.041	0	0	0	0	0	101.729
14-1	硫砷铜矿	47.786	0.062	0	0.793	0.601	0	0.104	0	0	99.743
14-3	硫砷铜矿	48.932	0	0	0.156	1.18	0	0.031	0	0	101.259
14-4	硫砷铜矿	48.534	0	0	0.679	1.024	0.032	0.087	0.054	0.005	101.344
20-10	硫砷铜矿	49.408	0	0	0.015	0.042	0.012	0.013	0	0.005	100.299
12-15	硫砷铜矿	48.879	0	0.037	0.077	0	0.044	0	0	0	101.479
12-17	硫砷铜矿	48.758	0.005	0	0.067	0	0.001	0	0	0.018	101.098
13-1-3	硫砷铜矿	49.116	0	0.003	0.045	0.092	0.021	0	0	0.012	100.809
13-1-4	硫砷铜矿	49.333	0	0.011	0	0	0	0.033	0	0.006	101.464
13-2-4	硫砷铜矿	47.727	0	0.036	0.91	0.187	0.024	0.026	0	0	99.817
13-2-19	硫砷铜矿	48.947	0	0.011	0.06	0.254	0.041	0.035	0	0.031	101.114
23-4	硫砷铜矿	49.792	0	0	0	0.083	0	0.027	0	0.007	101.785
23-14	硫砷铜矿	48.721	0	0.008	0	0	0	0.077	0	0.033	99.671
23-20	硫砷铜矿	48.265	0	0.01	0.018	0	0.027	0.058	0.083	0.004	98.784
22-25	硫砷铜矿	49.801	0.032	0.012	0.042	0.086	0	0.048	0.015	0.01	101.565
32-15	硫砷铜矿	56.271	0.008	0.006	0.094	0	0.018	0.187	0	0	101.253
39-46	蓝辉铜矿	78.108	0.013	0.007	0.389	0	0.026	0.001	0	0	101.467
10-1	蓝辉铜矿	80.581	0	0	0.003	0	0.033	0.012	0	0.038	101.636
10-7	蓝辉铜矿	80.797	0.005	0.005	0.747	0.009	0.007	0.03	0	0	101.856
11-3	蓝辉铜矿	79.887	0	0.02	0.379	0	0.001	0.003	0	0.006	101.674
13-1-29	蓝辉铜矿	41.879	0	0.004	0.481	0.052	0	0	0	0.104	99.141
13-2-20	蓝辉铜矿	77.117	0	0	0.437	0	0.039	0.057	0	0.013	100.338
23-9	蓝辉铜矿	78.778	0	0.018	0	0	0	0.035	0	0	101.39
23-15	蓝辉铜矿	78.92	0.028	0.025	0	0	0.036	0.043	0	0.005	101.323
22-8	蓝辉铜矿	78	0	0.001	0	0	0.023	0.004	0	0	100.291
22-17	蓝辉铜矿	80.212	0	0.002	0.006	0	0.003	0.041	0	0	101.521
39-5	铜蓝	66.846	0	0.033	0.042	0	0.028	0.052	0.103	0.03	101.198
39-7	铜蓝	67.304	0	0	0.038	0.025	0	0.002	0.107	0	101.528
39-48	铜蓝	67.424	0	0	0.058	0.003	0.027	0.05	0	0.011	101.531
13-1-5	铜蓝	66.516	0	0	0.415	0.044	0	0.029	0.048	0.003	101.219
13-1-17	铜蓝	66.133	0	0	0.69	0	0	0.006	0.103	0	100.775
13-2-17	铜蓝	66.681	0	0.018	0.082	0	0.025	0.03	0.048	0.017	100.549
22-22	铜蓝	70.231	0.002	0	0	0	0	0.059	0.051	0	101.133
39-16	黄铁矿	2.26	0	0.052	45.055	0	0.023	0.003	0	0.01	101.928
39-35	黄铁矿	0.63	0	0.022	46.13	0.006	0	0	0.01	0	101.728
10-3	黄铁矿	1.456	0.016	0.049	45.626	0.018	0	0.007	0.049	0	100.757

续表

15-1	黄铁矿	0.038	0.007	0.056	46.997	0.006	0	0.002	0.031	0	101.442
23-28	黄铁矿	1.291	0	0.029	45.941	0	0.01	0.008	0.059	0.001	99.881
22-29	黄铁矿	0.065	0.004	0.031	47.133	0.032	0	0.012	0	0	100.947
63-11	黄铁矿	0	0	0.073	46.148	0.011	0.035	0	0.047	0	100.344

通过表 1 的数据,我们可以发现在矿石的主要金属矿物中均检测出了分散元素 Ge、Se、Te、Cd 的大量富集($>2 \times 10^{-4}$)现象,其中硫砷铜矿是最为富集 Ge、Te 和 Cd 元素的矿物,最高质量分数分别可达 0.317、1.180 和 0.054,平均质量分数为 0.025、0.164 和 0.014;蓝辉铜矿则主要富集 Ge、Se、Cd 元素,最高质量分数分别可达 0.139、0.415 和 0.039,平均质量分数为 0.015、0.074 和 0.013。此外,在铜蓝和黄铁矿中检测出了一定含量的 Ge、Te、Cd 和微量的 Se,这表明紫金山矿区内的矿石矿物存在相当的分散元素富集现象,由于暂未检测出质量分数达到 1%以上等级的含分散元素独立矿物的存在,因此可以认为分散元素 Ge、Se、Te、Cd 在紫金山矿床中主要是以类质同象的形式进入硫砷铜矿、铜蓝、蓝辉铜矿和黄铁矿等 Cu-(Fe)-S 系列金属矿物当中。

4. 分析与讨论

一般来说,分散元素 Ge、Se、Te、Cd 普遍具备亲硫性,这使得它们在热液成矿作用中容易通过一定的地球化学过程以类质同象的形式进入到矿物中[1]。根据表 1 的数据绘制元素相关性投图(图 4),我们可以直观地了解分散元素 Ge、Se、Te、Cd 与矿物中其他元素的相关性,从而解读分散元素 Ge、Se、Te、Cd 进入矿物晶格的地球化学过程。

4.1. Ge 在矿物中的富集

Ge 的原子序数为 32,电子构型为 $4s^2 4p^2$,它有 4 个价电子,因此 Ge 在自然环境中容易失去这 4 个价电子形成 Ge^{4+} ,而 Ge 的亲硫性使得它很容易以类质同象的形式进入某些硫化物矿物的晶格中[1]。根据表 1 的数据,我们发现硫砷铜矿是矿床中显著富集 Ge 的矿物,相关的元素关系图表明 Ge 与 Sb、Zn 和 V 之间存在一定的正相关性,因此可以认为在硫砷铜矿中 Ge 以 Ge^{4+} 的形式进入硫砷铜矿晶格中,参考 Bernstein 的研究,Ge 进入硫砷铜矿的方式可能为 $Ge^{4+} + Sb^{3+} \leftrightarrow As^{5+} + 2Cu^+$ 、 $Ge^{4+} + Zn^{2+} \leftrightarrow As^{5+} + Cu^+$ 和 $Ge^{4+} + V^{5+} \leftrightarrow As^{5+} + 4Cu^+$ (图 4(a)~(c)) [21]。此外,还可以注意到在蓝辉铜矿和铜蓝中的 Ge 与 Zn 存在一定的正相关性,而 Zn 与 Cu 之间存在负相关性,这说明 Ge 很有可能以 $Ge^{4+} \rightarrow 2Zn^{2+} \rightarrow 2Cu^{2+}$ 的形式进入铜蓝和蓝辉铜矿晶格中(图 4(b)、图 4(d))。

4.2. Se 在矿物中的富集

Se 的原子序数为 34,电子构型为 $4s^2 4p^4$,在元素周期表上为第 VI 主族,常见价态 -2、+4、+6 [1]。而根据表 1 数据所做的元素关系图表明 Se 与 S 在黄铁矿、蓝辉铜矿和铜蓝中存在负相关性(图 4(e)),且 Se^{2-} (离子半径 0.198 nm)与 S^{2-} (离子半径 0.184 nm)离子半径相近,存在相互替代的可能性,因此 Se 很可能通过 $Se^{2-} \rightarrow S^{2-}$ 的形式以类质同象的方式赋存于黄铁矿、蓝辉铜矿和铜蓝中。

4.3. Te 在矿物中的富集

Te 的原子序数为 52,电子构型为 $5s^2 5p^4$,在元素周期表上为第五周期 VIA 族,常见价态 -2、+4、+6 [1]。根据表 1 数据,Te 主要赋存于区内硫砷铜矿,少量存在于黄铁矿、蓝辉铜矿和铜蓝。根据图 4,硫

砷铜矿中的 Te 与 As 存在正相关性, 这表明 Te 可能以 $5\text{Te}^{4+} \rightarrow 4\text{As}^{5+}$ 的形式进入硫砷铜矿晶格(图 4(f))。另外, 4 种矿物均存在 Te 与 Ag 的正相关性, 这可能暗示了含有 AgTe(碲银矿)独立矿物的显微包裹体在矿物中的存在(图 4(g))。

4.4. Cd 在矿物中的富集

Cd 的原子序数为 48, 电子构型为 $4d^{10}5s^2$, 常见价态 0、+1、+2 [1]。根据表 1 数据, Cd 在 4 种矿物中均有少量分布, 但含量相对 Ge、Se、Te 较少。根据图 4, 4 种矿物中均存在 Cd 与 Fe 的负相关性, 并且存在 Fe 与 Cu 的负相关性, 这表明 Cd 可能以 $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的形式进入黄铁矿(图 4(f)), 随后通过 $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 或 $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^{+}$ 的形式进入到蓝辉铜矿、铜蓝和硫砷铜矿晶格中(图 4(h)、图 4(i))。

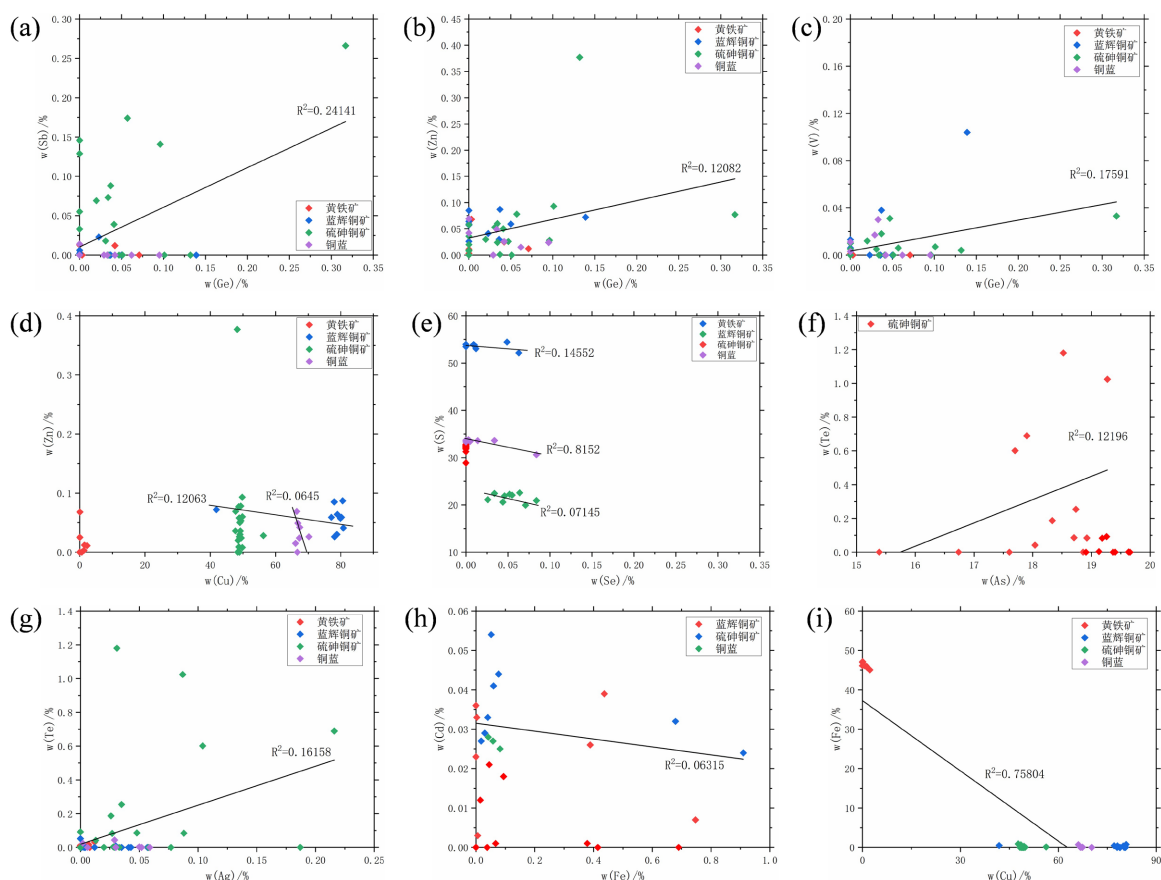


Figure 4. Element correlation distribution diagram of main minerals in the sample

图 4. 样品中主要矿物的元素相关性分布图

4.5. 研究意义

综上所述, 本次研究表明在紫金山矿床中的主要金属矿物存在稀散元素 Ge、Se、Te、Cd 的异常富集现象, 且有不少样品中检出的稀散元素质量分数 $> 0.2\%$, 可以认为这些稀散元素是矿床的伴生组分, 有相当的工业回收价值。因此, 今后的研究需要针对紫金山矿床所产的铜精矿、原矿和尾矿进行稀散元素检测和评估, 在矿石冶炼和回收环节增加对可回收稀散元素的分离与提炼过程, 以提升矿产资源回收率和矿山经济效益。

5. 结论

1) 紫金山金铜矿床所产铜矿石中的硫砷铜矿、铜蓝、蓝辉铜矿和黄铁矿中存在分散元素 Ge、Se、Te、Cd 的富集现象, 其中硫砷铜矿主要富集 Ge、Te、Cd 元素, 平均质量分数为 0.025、0.164 和 0.014; 而蓝辉铜矿则主要富集 Ge、Se、Cd 元素, 平均质量分数为 0.015、0.074 和 0.013。在铜蓝和黄铁矿中亦有一定量的分散元素 Ge、Se、Te、Cd 可被检出。

2) 本次研究表明分散元素 Ge、Se、Te、Cd 主要是以类质同象的形式赋存于矿物晶格中, 但可能存在有含 Te 的独立矿物的显微包裹体。研究表明, 分散元素 Ge、Se、Te、Cd 可以认为是矿床的伴生组分, 具有相当的工业回收价值。

致 谢

本次研究的样品采集环节得到紫金矿业集团的赖举立、陈保林等人的帮助; 电子探针实验在陈素余研究员的帮助下完成; 文章的修改得到了导师王少怀教授的指导, 在此一并给予感谢!

基金项目

本次研究得到福建省中青年教师教育科研项目《紫金山矿田中锆的赋存状态研究》(JAT210043)的资助。

参考文献

- [1] 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [2] 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 等. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报, 2019, 35(11): 3271-3291.
- [3] Schulz, K.J., de Young, Jr., Seal, R.R.I.I., et al. (2017) Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. U.S. Geological Survey Professional Paper, 1-797.
- [4] 贾伟晨, 王翠芝, 陈鹏. 悦洋银多金属矿床黄铁矿化学成分标型特征及其矿床学意义[J]. 地质找矿论丛, 2023, 38(2): 146-154.
- [5] Liu, W., Cook, N.J., Ciobanu, C.L. and Gilbert, S.E. (2019) Trace Element Substitution and Grain-Scale Compositional Heterogeneity in Enargite. *Ore Geology Reviews*, **111**, Article ID: 103004. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103004>
- [6] 张德全, 李大新, 赵一鸣, 等. 福建紫金山矿床——我国大陆首例石英-明矾石型浅成低温热液铜-金矿床[J]. 地质论评, 1991(6): 481-491.
- [7] 刘文元. 福建紫金山斑岩——浅成热液成矿系统的精细矿物学研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质科学院, 2015.
- [8] 刘文元, 陈毓川, 刘羽. 紫金山矿田 Cu-Fe-S 矿物的 EPMA 和 LA-ICP-MS 微区元素分析及地质意义[J]. 地学前缘, 2017, 24(5): 39-53.
- [9] 江思宏, 梁清玲, 王少怀, 等. 福建紫金山铜金矿科学基地研究[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2017.
- [10] 赵希林, 毛建仁, 陈荣, 等. 闽西南地区紫金山岩体锆石 SHRIMP 定年及其地质意义[J]. 中国地质, 2008(4): 590-597.
- [11] 张德全, 李大新, 丰成友, 等. 紫金山地区中生代岩浆系统的时空结构及其地质意义[J]. 地球学报, 2001, 22(5): 403-408.
- [12] 张德全, 余宏全, 阎升好, 等. 福建紫金山地区中生代构造环境转换的岩浆岩地球化学证据[J]. 地质评论, 2001(6): 608-616.
- [13] 胡春杰, 黄文婷, 包志伟, 等. 福建紫金山矿田晚中生代英安玢岩形成时代及其成矿意义[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(2): 284-292.
- [14] 于波, 裴荣富, 邱小平, 等. 福建紫金山矿田中生代岩浆岩演化序列研究[J]. 地球学报, 2013, 34(4): 437-446.
- [15] 张德全, 李大新, 丰成友. 紫金山矿田的斑岩——浅成液成矿系统[J]. 矿床地质, 2002, 21(S1): 536-539.
- [16] 张锦章. 福建紫金山金矿资源综合利用的几点启发[C]//2005 年全国矿产资源高效开发与循环经济高级论坛论文集. 张家界: 中国资源综合利用协会, 2005: 89-92.
- [17] 陈景河. 紫金山金矿资源裂变与创新开发工程实践——“矿石流五环归一”矿业工程管理模式[J]. 黄金, 2020,

41(9): 6-11.

- [18] 陈明勇, 武丽艳. 紫金山高硫型铜金矿床表生氧化带金矿体矿物学特征及演化[J]. 矿物学报, 2022, 42(3): 329-342.
- [19] 陆军波, 秦连元, 桑学镇. 紫金山铜矿生产勘探工艺及效果评价[J]. 现代矿业, 2017, 33(8): 36-37+40.
- [20] 黄仁生. 福建紫金山矿田火成岩系列与浅成低温热液-斑岩铜金银成矿系统[J]. 地质力学学报, 2008, 14(1): 74-86.
- [21] Bernstein, L.R. (1985) Germanium Geochemistry and Mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2409-2422.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90241-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90241-8)