

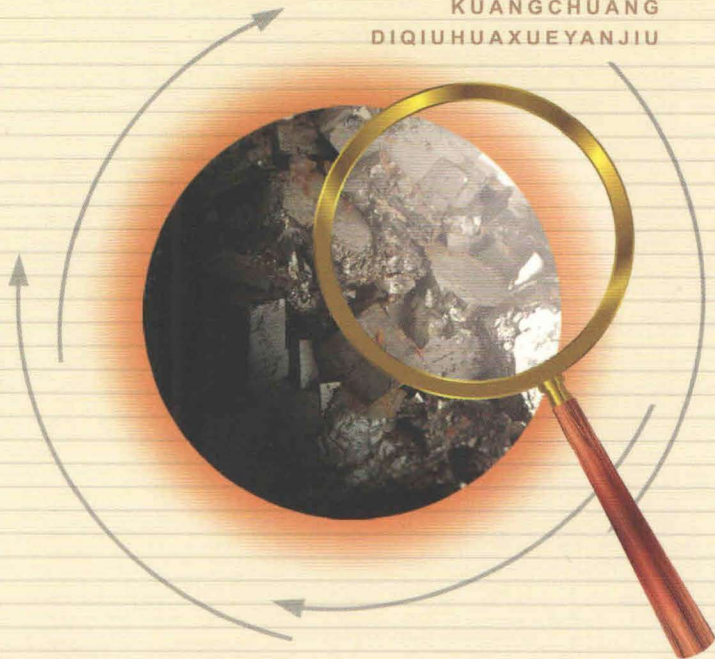
成矿规律与成矿预测系列丛书

中国科学院百人计划项目
河南理工大学博士基金
地质资源与地质工程河南省重点学科 共同资助
地质工程国家级特色专业
煤田地质与瓦斯地质国家级教学团队

云南省富乐 分散元素多金属矿床 地球化学研究

司荣军 顾雪祥 著

YUNNANSHENG FULE
FENSANYUANSUDUOJINSHU
KUANGCHUANG
DIQIUHUA XUEYANJIU



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

中国科学院百人计划项目 资助
河南理工大学博士基金

云南省富乐分散元素多 金属矿床地球化学研究

YUNNANSHENG FULE FENSAN YUANSU DUOJINSHU
KUANGCHUANG DIQIU HUAXUE YANJIU

司荣军 顾雪祥 著

 中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究/司荣军,顾雪祥著. —武汉:中国地质大学出版社,2014. 8

ISBN 978-7-5625-3406-8

I. ①云…

II. ①司…②顾…

III. ①稀散元素-多金属矿床-地球化学-研究-罗平县

IV. ①P618.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 199067 号

云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究

司荣军 顾雪祥 著

责任编辑:彭琳

责任校对:张咏梅

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮编:430074

电话:(027)67883511

传真:(027)67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经销:全国新华书店

Http://www.cugp.cug.edu.cn

开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16

字数:192 千字 印张:7.25 图版:3

版次:2014 年 8 月第 1 版

印次:2014 年 8 月第 1 次印刷

印刷:武汉教文印刷厂

印数:1—500 册

ISBN 978-7-5625-3406-8

定价:38.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

富乐分散元素多金属矿床位于扬子地块西南缘、川滇黔多金属成矿带东南部。该矿床是一个伴生大型镉、锗、硒矿床及小型镓矿床的中型铅锌矿床,富含4种分散元素,是一个典型的分散元素矿床。矿床的研究程度很低。

矿床赋存于下二叠统茅口组中段白云岩、灰岩中,矿体呈似层状、透镜状,矿石发育角砾状构造、块状构造和粗粒结构,矿物主要为闪锌矿、方铅矿、白云石、方解石。通过对该矿床常量元素、微量元素、稀土元素、稳定同位素地球化学特征和成矿流体特征的系统研究,主要取得以下成果。

(1)查明了分散元素的分布特征。分散元素 Cd、Ge、Se、Ga 主要赋存在闪锌矿中,它们在闪锌矿中的平均含量为 Cd 16.183×10^{-6} 、Se 163×10^{-6} 、Ge 135×10^{-6} 、Ga 86×10^{-6} 。Cd、Ge 以类质同象形式代替 Zn 的位置,Se 以类质同象形式代替 S 的位置,Ga 在闪锌矿中有类质同象和显微吸附两种存在形式。Cd 富集在深色闪锌矿中,Ge 富集在浅色闪锌矿中,Ga 在黄棕色闪锌矿中的含量最高,而 Se 在深浅不同颜色闪锌矿中的含量没有明显的变化。闪锌矿中 Zn 与 Cd 负相关,与 Ge 正相关,与 Se 相关性不明显。

(2)探讨了闪锌矿颜色成因。闪锌矿晶体内部的颜色是不均匀的,肉眼观察到的闪锌矿颜色是晶体内部紫色、红色、黄色、无色的综合效应。闪锌矿颜色是 Ni、Cu、Tl、Ga、Hg、Fe、Cr 等多种元素共同引起的,其中最主要的元素是 Ni、Cu、Ga。Ni 使闪锌矿呈紫色,Cu 使闪锌矿呈红色,Ga 使闪锌矿呈黄色。分散元素 Cd 之所以在深色闪锌矿中相对富集,是因为 Cd 与引起闪锌矿颜色变深的 Ni、Cu 正相关,Ni、Cu、Cd 含量越高,闪锌矿颜色也就越深。

(3)查明了矿床地球化学特征。矿石稀土含量很低($\Sigma\text{REE} = 2.66 \times 10^{-6} \sim 10.19 \times 10^{-6}$),相对富集轻稀土并显示 Eu 负异常。成矿流体 $\delta\text{D} = -76\text{‰} \sim -60\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 10.8\text{‰} \sim 14.7\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C} = -19.1\text{‰} \sim -2.6\text{‰}$ 。白云石、方解石 $\delta^{18}\text{O} = 16.64\text{‰} \sim 19.91\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C} = 1.12\text{‰} \sim 3.02\text{‰}$ 。闪锌矿 $\delta^{34}\text{S} = 12.97\text{‰} \sim 14.91\text{‰}$,方铅矿 $\delta^{34}\text{S} = 7.91\text{‰} \sim 11.14\text{‰}$ 。硫化物铅同位素 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.470 \sim 18.586$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.542 \sim 15.707$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.283 \sim 38.643$ 。成矿流体主要来自建造水,但有油田卤水的参与。成矿流体中的硫主要来源于海相硫酸盐, CO_2 主要来自于海相碳酸盐岩的溶解作用,少量来自油田卤水中被氧化的 CH_4 。

(4)探讨了矿床成因。弥勒-师宗断裂是有利的导矿构造,肚杂-托牛背斜核部的层间断裂是有利的容矿构造。矿床流体包裹体十分发育,其均一温度为 $160\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$,盐度为 $4.5\sim 10w_{\text{B}}\%\text{NaCl}$,流体压力为 $52.9\sim 60.1\text{ MPa}$,属于中低温、低盐度、中密度、低压流体。成矿元素是多来源的,主要来自沉积盖层,其中石炭系摆佐组和二叠系茅口组是最主要的矿源层。矿床形成于弱碱性和中等硫逸度下的还原环境,成矿流体的驱动力为构造应力。矿床形成于燕山期,成因类型属MVT(Mississippi Valley-Type,简称MVT)型铅锌矿床。矿床之所以富含分散元素,良好的矿源层和油田卤水的参与是重要原因。

本书为顾雪祥研究员主持的中国科学院百人计划项目“扬子地台西南缘低温与分散元素成矿作用”研究成果。由河南理工大学司荣军撰写本专著,中国地质大学(北京)顾雪祥统稿。

司荣军
2014年8月

目 录

第一章 绪 言	(1)
第一节 分散元素研究历史与现状	(1)
第二节 存在问题	(2)
第三节 选题依据	(3)
第四节 研究内容及完成的主要工作量	(6)
第五节 主要分析测试方法	(7)
第二章 镉、锗、硒、镓的地球化学特征	(9)
第一节 镉的地球化学特征	(9)
第二节 锗的地球化学特征	(12)
第三节 硒的地球化学特征	(13)
第四节 镓的地球化学特征	(14)
第三章 区域及矿区地质概况	(17)
第一节 区域地质概况	(17)
第二节 矿区地质特征	(19)
第四章 矿床地质特征	(24)
第一节 矿体产出特征	(24)
第二节 矿石的矿物成分	(24)
第三节 矿石化学成分	(26)
第四节 矿石结构构造	(27)
第五节 矿石类型	(29)
第六节 围岩蚀变	(29)
第七节 成矿期、成矿阶段及矿物生成顺序	(30)
第五章 矿床地球化学特征	(31)
第一节 常量元素地球化学	(31)
第二节 微量元素地球化学	(35)
第三节 稀土元素地球化学特征	(58)
第四节 稳定同位素地球化学特征	(68)
第五节 小 结	(80)
第六章 成矿流体性质及演化	(82)
第一节 流体包裹体岩相学特征	(82)
第二节 流体包裹体均一温度	(84)
第三节 流体盐度和密度	(85)

第四节	流体压力	(87)
第五节	流体成分	(87)
第六节	小 结	(88)
第七章	矿床成因浅析	(89)
第一节	地质构造和容矿围岩的制约	(89)
第二节	成矿物质来源	(90)
第三节	成矿时代及火成岩的关系	(91)
第四节	成因类型	(93)
第八章	结 论	(96)
第一节	取得成果	(96)
第二节	存在问题	(97)
第三节	对该区找矿参考意见	(97)
主要参考文献		(99)
致 谢		(108)
图版说明及图版		(109)

第一章 绪 言

第一节 分散元素研究历史与现状

分散元素(dispersed elements)一般是指在地壳中丰度很低(含量一般为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 级)、在岩石中极为分散的元素,包括 Ga、Ge、Cd、In、Tl、Se、Te、Re 8 个元素(涂光炽,2004)。

19 世纪以来,人们先后发现了几种分散元素,但对它们在自然界产出的情况一无所知,主要是因为当时工业落后和它们在自然界物质组成(如岩石)中的含量太低,无法将它们提取出来。19 世纪末至 1912 年,只有少数科学家开始研究闪锌矿中的某些分散元素。维尔纳茨基对 Ga、Ge、Cd、In、Tl 等元素的分布特征进行了高度的概括总结,并于 1922 年将“分散元素”概念引入到地球化学领域。

20 世纪五六十年代高灵敏度定量分析方法的问世,提高了分散元素测试数据的准确性,人们开始对不同成矿作用中分散元素地球化学行为和分散元素运移的物理化学条件进行研究。

分散元素的低含量和高度分散性,一方面决定了“它们形成矿物的概率很低”(涂光炽,1994),主要以类质同象或机械混入等方式分散于其他矿物中;另一方面决定了它们必须经过某种相当特殊的地球化学机制并且在某些特殊的地质条件下,才能由分散趋向聚集,形成具有经济价值的矿床(顾雪祥等,2004)。长期以来人们通常认为“分散元素不形成独立矿床,它们只能以伴生元素的方式存在于其他元素的矿床内”(中国大百科全书编写组,1993)。

20 世纪 80 年代以后,国外开始有少数分散元素矿床的零星报道,如美国犹他州的阿佩克斯镉-锗矿床、玻利维亚的帕卡哈卡硒矿床、纳米比亚楚梅布锗矿床等,但系统的分散元素成矿总结一直没有开展,分散元素矿床的研究没有得到足够的重视,国际上有关分散元素矿床研究的报道鲜见。

近年来,在中国西南地区相继发现了多个分散元素独立矿床,包括云南临沧煤系地层中的超大型锗矿床(张淑苓等,1988;卢家烂等,2000;戚华文,2002;Zhuang et al,1998;Hu et al,1999;Su et al,1999)、南华砷铊矿床(Zhang et al,2000)、会泽铅锌锗矿床(高振敏等,1999)、都龙镉锡锌矿床(刘玉平等,2000)、贵州牛角塘镉锗矿床(谷团,1998、1999;Ye et al,1999a、1999b、1999c;Liu,1999)、滥木厂汞铊矿床(张宝贵等,1999、2001)、四川大水沟碲矿床(骆耀南等,1994、1996;毛景文等,1995;陈毓川等,1996)、沐川铼钼矿床、拉尔玛硒金矿床(刘家军等,1992、1997、1998、2002;Wen,1999a、1999b)、湖北渔塘坝硒矿床(宋成祖,1989;姚林波等,1999、2000;Gao,1999)等。同时,在其他地方也发现了分散元素矿床,如山东归来庄碲金矿床(邱检生等,1994)、磨坊沟碲金矿床(胡华滨等,2004)。这是矿床学上的重大突破,表明分散元

素在一定的条件下也能聚集形成独立矿床,在特定的地质-地球化学条件下甚至可出现数千倍乃至数万倍的超常富集而形成大型-超大型矿床。同时分散元素在这一地区的超常富集,也为中国矿床学家提供了得天独厚的研究条件和具原始创新意义的研究机遇。

1996—2003年由涂光炽院士主持的“分散元素成矿机制”重点基金研究项目,对贵州牛角塘大型镉锌矿床、云南都龙富镉硒锌多金属矿床、滇西临沧超大型独立锗矿床、湖北鱼塘坝硒矿床、四川大水沟独立碲矿床等分散元素矿床的成矿地质背景、构造环境、分散元素赋存状态等进行了系统研究。研究表明,它们通常具有下列共同特征(顾雪祥等,2004):①地域分布,主要集中在西南地区,特别是扬子地块的西南缘和西北缘;②赋矿层位,矿床大多产于古生代及其以后的沉积岩系地层中,尤其是寒武系、晚古生代和中生代的地层中,赋矿岩系具有一定的专属性,通常为富含有机质和硅质的碳酸盐岩(Cd、Ga、Ge、In、Te)、硅质岩(Se、Ge)、泥质灰岩—泥岩(Tl)、黑色页岩—粉砂岩(Se、Re、Ge)以及煤层(Ge);③矿体多为层状、似层状、透镜状,与地层产状基本一致,矿化多受与地层产状一致的层间断裂或破碎带控制;④矿石中的分散元素除以类质同象(如闪锌矿中的Cd、Ga、Ge、In等)和吸附方式(煤层中的Ge)赋存外,还出现大量的分散元素独立矿物(如Tl、Se、Te、Cd的独立矿物);⑤成矿温度一般为中低温(一般小于250℃),成矿与沉积-低温热液改造和海底喷流热水沉积作用关系密切;⑥成矿时代多为燕山期—喜马拉雅山期。该研究总结了分散元素在不同矿床中的赋存形式,指出了上述分散元素的成矿机制和找矿方向,提出了分散元素独立矿床和分散元素超常富集的概念,打破了长期以来“分散元素不能形成独立矿床,只能以伴生矿床存于其他元素形成的矿床内”的论断,奠定了分散元素地球化学与成矿学的基础,丰富了矿床学理论,开拓了矿床研究的新领域。这是我国科学家对分散元素研究的重大贡献。同时,该项研究还对分散元素采用多手段反复进行分析测试,选择和完善了测试方法,为分散元素研究提供了测试技术支撑。

第二节 存在问题

尽管分散元素研究取得了很大的成就,但有关分散元素矿床亟待解决的问题还有很多,具体如下。

(1)我国迄今所发现的分散元素超常富集现象为何集中出现于扬子地块的西南缘?其地壳规模(crust-scale)的控制因素以及大陆动力学背景是什么?分散元素独立成矿是否代表了某些重大地质事件的特定响应?成矿时代较新是否与青藏高原隆升和喜马拉雅构造-热事件有着内在的联系?

(2)分散元素的超常富集通常伴随有其他金属元素的矿化富集,这些元素共生富集的地球化学机理是什么?为什么地球化学性质差异较大的不同分散元素可以和同一种其他元素共同富集?为什么同一种分散元素在某些矿床里与这种元素共同富集,而在另一些矿床里却与另一种元素共同富集?分散元素及其伴生金属是否经历了不同的活化—迁移—成矿历程?

(3)为什么同种分散元素在不同的地质环境中往往表现出复杂的成矿特征?闪锌矿是分散元素Cd的主要赋存矿物,但不同成因类型矿床中闪锌矿的Cd含量有很大的差异,如密西西比河谷型(MVT)矿床中的闪锌矿Cd平均含量高达4.85‰,而沉积喷流型(SEDEX)矿床中的闪锌矿Cd平均含量只有2.56‰。多数矿床Cd在浅色闪锌矿中更加富集(如牛角塘),而有

的矿床却在深色闪锌矿中更加富集(如都龙),这也没有得到很好的解释。

(4)分散元素的超常富集为什么往往与有机质(煤层、黑色页系、富含有机质的碳酸盐岩)关系密切?

(5)以往的研究仅限于 Cd、Ge、Se、Te、Tl、In 等分散元素的矿床,而对 Ga 和 Re 的超常富集与成矿问题则尚未涉及。过去仅注重孤立地研究单个分散元素的成矿问题,而忽略了对各个分散元素之间共性与差异性的研究。

(6)分散元素一般具有成矿专属性,以往研究的分散元素矿床一般只富含一种分散元素,如临沧锗矿床富含 Ge,渔塘坝硒矿床富含 Se,牛角塘矿床富含 Cd。一个矿床同时富含多种分散元素的矿床较少,对富含多种分散元素矿床的研究更少。

(7)扬子地块西南缘是我国乃至世界上重要的多金属低温成矿域,也是重要的分散元素成矿域,形成了数以百计的富分散元素金属矿床,其中某些矿床中分散元素储量达到大型、超大型规模,可是只有少数矿床开展了分散元素成矿机制的研究,还有多数矿床已有的工作停留在对矿石中伴生分散元素简单的经济评价水平,而对分散元素的赋存状态及在各类矿床和矿石矿物中的富集规律尚少有涉及,微量元素、稀土元素、同位素地球化学研究工作做的更少。

所以,分散元素矿床的研究程度总体上仍很低,正如涂光炽先生所指出的那样,“分散元素形成独立矿床,是有待开拓深化的新领域,需要做深入细致的工作”(涂光炽,1994)。

第三节 选题依据

一、分散元素 Cd、Ga、Ge、Se 的重要工业用途

分散元素 Cd、Ga、Ge、Se 在国民经济建设中有着广泛的用途,尤其是高新技术领域,如镉可作为通信电子器件的高性能电池,而国防科学和高性能计算机的集成电路无镓不可;锗作为半导体材料广泛用于高新技术领域,且其他材料无法替代;硒则是良好的半导体。分散元素因为具有这些特殊用途通常被称为“金属原料工业中的味精”。加强分散元素的成矿机制研究对于分散元素成矿预测和资源开发,具有重要的经济意义。

二、富乐多金属矿床是一个典型的 Cd、Ge、Se、Ga 分散元素矿床

富乐铅锌多金属矿床富含 Cd、Se、Ge、Ga 多种分散元素,其中 Cd 在闪锌矿中的含量最高达 30.610×10^{-6} ,平均 16.183×10^{-6} ,经查阅文献发现,这是国内迄今发现的闪锌矿中镉平均含量最高的矿床。另外,矿床中还富集 Se、Ge、Ga 3 种分散元素。

据云南省地质调查局罗平地质队资料,1959 年普查求得金属储量 Zn 为 178 698t, Pb 为 11 841t(属中型铅锌矿矿床), Cd 为 3 631t(属大型镉矿床), Ge 为 111t(属中型锗矿床), Ga 为 60t(属小型镓矿床)(表 1-1)。但是上述储量是 1959 年提交的,是开采了 300 余年之后的剩余储量,是矿山设计依据,作为矿床研究很有必要查清楚它的原有储量。

1959 年之前,民采造成的采空区面积已经有 0.5 km^2 ,与 1959 年提交储量的块断平面面积基本相当(表 1-1)。由此可以得出这样的结论,该矿床的原有储量大概是 1959 年提交储量

的两倍,即 Zn 金属量约 35.74 万 t,Pb 约 2.37 万 t,Cd 约 7 200t,Ge 约 220t,Ga 约 120t。当然,这样的估算缺乏矿体厚度和矿床品位依据,但根据野外观测,古采区大而高(最高处 20 余米),所采矿体又位于矿床中心部位,应该是矿床的主矿体。主矿体一般占据矿床的大部分储量,所以该估算结果应该属保守数据。另外,在块泽河东岸富源县境内,也发现较大矿体,现有几个矿山正在生产,所采矿体与耳洞等矿体仅一河之隔,它们属于同一个矿床,只是分属于不同的两个县管辖而已,在表 1-1 中富源县境内的储量也没有计算在内。

表 1-1 富乐多金属矿床 1959 年提交储量计算表

(据云南省地质调查局罗平地质队,1959)

储量级别		B	C ₁	C ₂	平均	合计
面积(m ²)		77 842	104 457	174 737		538 137
平均厚度(m)	Zn、Cd、Ge、Ga	5.56	5.08	1.6	4.39	
	Pb		3.14	1.09	2.46	
体重(t/m ³)	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	
矿石量(t)	Zn、Cd、Ge、Ga	1 389 307	1 703 364	897 451		7 082 793
	Pb		1 832 352	534 942		4 199 646
平均品位(%)	Zn	4.75	4.18	4.61	4.51	
	Pb		0.46	0.65	0.555	
	Cd		0.167	0.087	0.127	
	Ge			0.012 4	0.012 4	
	Ga			0.006 7	0.006 7	
金属量(t)	Zn	66 041	71 260	41 397		178 698
	Pb		8 380	3 461		11 841
	Cd		2 853	778		3 631
	Ge			111		111
	Ga			60		60

另外,云南省地质调查局罗平地质队当年没有分析矿石中 Se 的含量,本次研究表明,铅锌矿石中 Se 品位一般为 $23.11 \times 10^{-6} \sim 106.5 \times 10^{-6}$,平均 66.42×10^{-6} ,普遍达到边界品位(边界品位 $25 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$),可以根据表 1-1 大致估算硒储量如下:

硒金属量 = 矿石量(t) × 硒矿石平均品位 = $[(7\,082\,793 + 4\,199\,646) \times 2] \times 66.42 = 749\,379\,598.4\text{g} = 749.38\text{t}$ 。

所以,该矿床是一个伴生大型镉、锗、硒矿床和小型镓矿床的中型铅锌多金属矿床(表 1-2),是一个特富 Cd 的典型多种分散元素矿床。

分散元素一般具有成矿专属性,即矿产类型专属性和分散元素赋存矿物专属性,但富乐闪锌矿中常富含 Cd、Se、Ge、Ga 等多种分散元素,该矿物中多种分散元素的分布特征及相互关系值得进一步研究。

表 1-2 富乐多金属矿床分散元素储量规模
(据全国矿产储量委员会, 1987, 矿产工业要求参考手册)

储量单位 (t)	规模划分标准			富乐矿床	
	大型	中型	小型	储量	规模
Cd	>3 000	500~3 000	<500	7 200	大型
Ge	>200	50~200	<50	220	大型
Se	>500	100~500	<100	749	大型
Ga	>2 000	400~2 000	<400	120	小型

以往分散元素研究在总结我国镉资源状况时,都将富乐多金属矿床镉储量视为“小型”规模,而锗、硒、镓储量,很少有文献提及。因此,对这一典型分散元素矿床中镉、锗、硒、镓的储量规模有必要重新认识。

三、富乐分散元素多金属矿床研究程度很低

(1)富乐铅锌多金属矿床是一个老矿山,已经有 300 余年的采冶历史,解放前就曾有零星的地质调查史,但是该区直到解放后才开始开展地质普查。

(2)1955—1959 年,云南省地质调查局罗平地质队开展地质普查,其目的是探求铅锌储量,结果发现除铅锌具有工业意义外,尚有大量的镉、锗、镓等分散元素,遂于 1956 年 1 月转入铅锌及分散元素综合性普查勘探,1959 年完成了普查报告,提交了 Zn、Pb、Cd、Ge、Ga 金属储量(表 1-1)。但是该项工作主要以探求地质储量为目的,对成矿机制没有研究。

(3)1990—1994 年西南有色地质勘查局三一七队以寻找深部盲矿体、扩大矿床远景、服务矿山建设为目的再次开展地质普查,完成了《罗平县富乐铅锌矿区地质普查报告》,提交了铅锌金属量 1.2 万 t,Cd 金属量 38t。该项工作主要目的是探求工业储量,没有进行矿床研究。

(4)1999 年,柳贺昌等完成了“滇东北铅锌银矿床规律研究”,对滇东北多个矿床开展了综合研究,但对富乐多金属矿床投入的工作量很少。

综上所述,富乐分散元素多金属矿床虽然是一个具有 300 余年的老矿山,但矿床研究程度很低,在矿床地球化学特征研究基本上还是空白。

四、研究富乐多金属矿床地球化学特征具有重要意义

(1)一个矿床中同时富集 4 种分散元素,其中 3 种元素储量达到大型规模,实属少见。研究这一典型分散元素矿床,对于丰富分散元素矿床学、矿物学理论具有重要意义。

(2)富乐矿床位于扬子地块西南缘的川滇黔铅锌多金属成矿区,该区是我国重要的铅、锌、锗、镉生产基地之一,目前已发现大、中、小型铅锌多金属矿床和矿点 400 多个(柳贺昌等, 1999)。研究该矿床地球化学特征对于丰富该区域成矿理论和矿产预测具有重要意义。

川滇黔成矿区已经发现的大型、超大型矿床多集中在西部会泽、巧家一带,相应那里的研究程度也很高。由于没有大型矿床发现,东部富乐一带地质工作程度和矿床研究程度都很低,本次对富乐多金属矿成矿机制研究有助于提高川滇黔多金属成矿带南东部的矿床研究程度。

五、得天独厚的研究条件

- (1)富乐矿床为隐伏矿床,矿石新鲜,风化淋滤影响较小。
- (2)矿石多为粗粒结构,便于单矿物选矿。
- (3)闪锌矿颜色浅、包裹体发育且主要是原生包裹体,次生包裹体很少,便于成矿流体研究。
- (4)闪锌矿透明,为微区分析闪锌矿颜色和杂质元素之间的关系提供了条件。

本书以顾雪祥导师所主持的中国科学院“百人计划”项目“扬子地块西南缘低温和分散元素成矿作用”为依托,拟通过详细的野外地质调查和多项室内分析测试,查明富乐多金属矿床成矿机制和分散元素的富集规律,丰富和发展分散元素矿床学和矿物学理论。同时,试图通过这一研究为富乐多金属矿区的“攻深探盲”提供一定的理论指导。

第四节 研究内容及完成的主要工作量

一、研究内容

本次工作主要研究区域地质、矿区地质和矿床地质特征,常量元素、微量元素和稀土元素特征,稳定同位素特征和成矿流体特征等,查明分散元素 Cd、Ge、Se、Ga 分布特征和赋存状态、分散元素与其他元素之间的相互关系、分散元素之间的相互关系,探讨成矿地质条件、成矿物质来源、成矿流体来源、成矿物理化学条件等。

二、完成工作量

本次研究完成工作量详见表 1-3,采样位置见图 1-1。样品分布于不同的矿体、矿体的不同位置、不同类型的矿石、顶板、底板、断裂带、火山角砾岩筒等,具有良好的系统性和代表性。

表 1-3 主要完成工作量表

项目	单位	数量	项目	单位	数量
野外地质踏勘	天	21	电子探针分析	件	3
样品采集	件	130	扫描电镜分析	件	1
野外地质素描	幅	10	激光拉曼分析	件	10
野外地质照片	幅	60	主量元素分析	件	36
手标本数码照相	幅	100	微量元素分析	件	36
显微数码照相	幅	110	稀土元素分析	件	36
薄片鉴定	件	23	氧同位素分析	件	21
光片鉴定	件	20	氢同位素分析	件	6
包裹体片鉴定	件	50	碳同位素分析	件	21
铅同位素分析	件	16	硫同位素分析	件	16

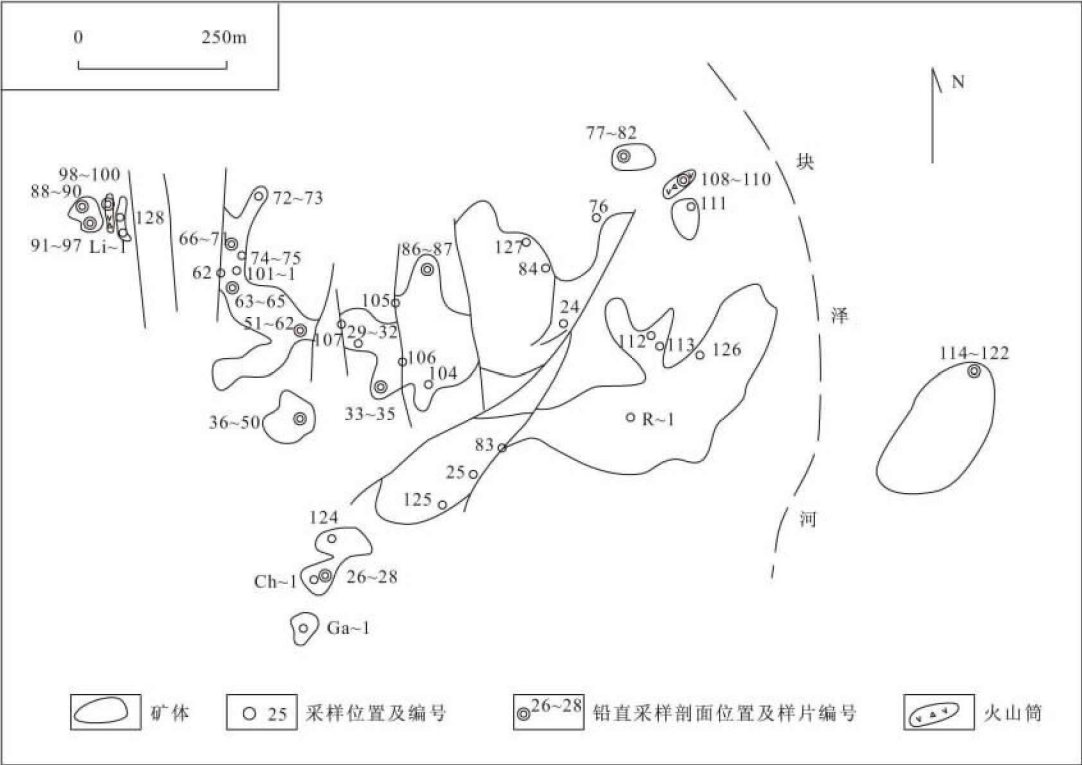


图 1-1 采样位置示意图

第五节 主要分析测试方法

准确测定分散元素的含量是本次研究工作的关键所在。由于分散元素主要以类质同象的形式分布在其他矿物的晶格中,其含量与主量元素相比很低,常规的分析方法很难准确测定。涂光炽(2004)等在完成国家自然科学基金重点项目“分散元素成矿机制”时,专门对分散元素的测试方法开展了研究,得出的结论是等离子质谱(ICP-MS)对 Cd、Ge、Tl 的分析效果最理想,所测样品的相对误差小,精度高,对 Se、Ga、Te、In、Re 分析结果可以使用。所以本次工作对分散元素测试选择等离子质谱分析,分别由中国地质科学院国家地质实验测试中心邓月军、香港大学漆亮、中国科学院地质与地球物理研究所完成。

包裹体碳、氢氧同位素分析由中国地质科学院矿产资源研究所罗绪荣、万德芳等完成。氧同位素分析方法:BrF₅;质谱计型号 MAT 251 EM;采用国际标准 SMOW;分析精度±0.2‰。氢同位素分析方法:爆裂法取水,锌法制氢;质谱计型号 MAT 251 EM;采用国际标准 SMOW;分析精度±0.2‰。碳同位素分析方法:爆裂法;质谱计型号 MAT230C;采用国际标准 PDB;分析精度±0.2‰。

岩石和碳酸盐矿物的碳氧同位素测试由中国科学院地球化学研究所董丽敏完成。分析方

法:磷酸盐法,仪器型号 MAT251EM 质谱仪。采用国际标准 $\delta^{13}\text{C}$ 以 PDB 为标准, $\delta^{18}\text{O}$ 以 SMOW 为标准。分析精度 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

硫同位素分析由原宜昌地质矿产研究所(现为武汉地质调查中心)同位素室于桂香等完成。分析方法:以 Cu_2O 作氧化剂制样;质谱仪型号 MAT230C;分析精度 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

铅和硫同位素分析由原宜昌地质矿产研究所同位素室完成。

矿石和闪锌矿、方铅矿的稀土元素测试在原宜昌地质矿产研究所测试中心完成,采用 ICP-AES 法,详细流程如下:测定岩石矿物中微量稀土元素样品采用过氧化钠和氢氧化钠碱熔分解,水提取过滤以分离硅铝等元素,沉淀用 20% 盐酸溶解,再以 732 阳离子交换树脂分离杂质元素如 Fe、Ca、Mg、Cu、Pb 等,同时利用此树脂富集稀土元素,然后用 1+1 盐酸解脱稀土元素,蒸到小体积,定容于 10cm^3 比色管中,用 ICP-AES 法测定 15 个稀土元素分量。岩石稀土元素测试分别由香港大学漆亮、中国科学院地质与地球物理研究所采用等离子质谱(ICP-MS)方法完成。

包裹体片的磨制和测温工作由昆明理工大学国土资源系包裹体实验室完成,所用仪器为 KBL-1 型冷热台,测温范围为 $-180\sim 600^\circ\text{C}$,冷冻数据和加热数据精度分别为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

单个包裹体激光拉曼光谱测定在中国科学院地球化学研究所激光拉曼光谱实验室由秦朝见和笔者共同完成。所用仪器为 Renishaw 公司生产的 InVia Reflex 型显微共焦激光拉曼光谱仪,光源为 Spectra-Physics 氙离子激光器,波长为 514nm,激光功率为 20mW,空间分辨率为 $1\sim 2\mu\text{m}$,积分时间一般为 30s,局部测试积分时间适当延长, $100\sim 4\,000\text{cm}^{-1}$ 全波段一次取谱。

电子探针分析在中国科学院地球化学研究所矿床实验室由周国富、刘世荣和笔者共同完成,使用仪器型号为日本岛津公司生产的 EPMA-1600,加速电压 2.5kV,样品最小移动距离为 $0.01\mu\text{m}$,相对误差小于 5%。

第二章 镉、锗、硒、镓的地球化学特征

第一节 镉的地球化学特征

镉(Cd)原子序数为 48,在元素周期表中位于第五周期 II_B 族(锌副族),镉的一般性质详见表 2-1。

表 2-1 镉的一般性质
(据刘英俊等,1984;赵伦山等,1988)

项目	数据	项目	数据
元素符号	Cd	共价半径(nm)	0.148
原子序数	48	离子半径(6 配位,nm)	0.097(+2),0.114(+1)
原子量	112.4	电离势(V)	8.991
原子体积(cm ³ /g)	13.1	还原电位(V)	-0.4026
原子密度(g/cm ³)	8.642	离子电位(V)	2.06(+2)
熔点(℃)	321.03	EK 值	2.0(+2)
沸点(℃)	765	大陆地壳丰度(×10 ⁻⁶)	0.13~0.20
电子构型	4d ¹⁰ 5s ²	碳酸盐岩丰度(×10 ⁻⁶)	0.035
电负性	1.7	砂岩丰度(×10 ⁻⁶)	0.2
地球化学电价	2 ⁺	基性岩丰度(×10 ⁻⁶)	0.19~0.22
原子半径(12 配位,nm)	0.149	酸性岩丰度(×10 ⁻⁶)	0.10~0.13

镉原子具有偶次的电子结构,其电子构型为 4d¹⁰5s²,在 *n* 电子层上除 4*f* 轨道以外其余轨道全部被填满,属于外层 *p* 亚层电子充填型,易失去 2 个电子成 +2 价离子,Cd²⁺ 属于 *d* 亚层充满型,由于 4*f* 轨道上未被填满,Cd²⁺ 具有强的主极化能力,易与 S²⁺ 形成共价键,故属于典型的亲硫元素。同时,Cd 又是典型的亲铜元素,在戈尔德施密特原子容积曲线上,Cd 位于第四凹陷上升曲线上,两侧是典型的亲硫元素 Ag 和 In。

Cd 的结晶化学参数和地球化学性质与 Zn、Sn、Fe、Ag、Cu、Pb、Ti 和 Sb 等具有一定的相似性(表 2-2),所以镉与上述元素具有类似的地球化学亲和性并常常呈类质同象形式混入闪锌矿、方铅矿、黝铜矿、黄铜矿、黄铁矿等硫化物中,其中闪锌矿是镉的主要工业矿物。由于低含量和高度分散性,镉不易形成独立矿物,镉的独立矿物目前自然界只发现了两种(贾殿武等,

1988;王濮,1989;Szymanski 1978;Novgorodova et al,1983)。

表 2-2 镉与某些元素的地球化学特征对比
(据刘英俊等,1984;赵伦山等,1988)

元素	电子构型	电负性	常见价态	离子半径(nm)	离子电位	共价半径(nm)
Cd	$4d^{10}5s^2$	1.7	2	0.097	2.06	0.148
Zn	$3d^{10}4s^2$	1.6	2	0.074	2.7	0.125
Ag	$4d^{10}5s^1$	1.9	0;+1	0.126(+1)	0.79	0.134
Fe	$3d^64s^1$	1.7(+2);1.8(+3)	+2;+3	0.074(+2);0.063(+3)	2.70(+2)	0.117
Cu	$3d^{10}5s^1$	1.8	+1;+2	0.096(+1);0.072(+2)	2.78(+2)	0.117
Sn	$5s^25p^2$	1.7(+2);1.9(+4)	+2;+4	0.093(+2);0.071(+2)	2.15(+2)	0.141
Au	$5d^{10}6s^1$	2.3	0;+1	0.137(+1);0.085(+3)	0.73(+1)	0.134
Hg	$5d^{10}6s^2$	1.8	0;+1	0.127(+1)	0.29	0.149
Pb	$6s^26p^2$	1.6	2	0.120(+2)	1.67(+2)	0.147
Sb	$5s^25p^3$	1.8	+3;+5	0.062(+2)	2.71	0.14
In	$4d^{10}5s^25p^1$	1.7	+1;+2;+3	0.132(+1);0.081(+3)	3.70(+3) 0.76(+1)	0.144

Cd 在地球各圈层中的丰度很低,一般小于 1×10^{-6} (表 2-3)。Cd 在岩石中的丰度一般为 $70 \times 10^{-9} \sim 500 \times 10^{-9}$,在煤和黑色(沥青质)页岩中相对富集,表现出容易被有机质吸附的特点。矿物中镉的分布特征是某些硫化物和锌的碳酸盐矿物中 Cd 特别富集,其中在闪锌矿、纤锌矿和菱锌矿中最高(表 2-4)。

表 2-3 镉在地球各圈层及岩石中的分布
(据中国科学院地球化学研究所,1977、1998;南京大学地质系,1984;刘玉平,1999;Schwartz,2000)

圈层	Cd	岩性	Cd
地壳	0.2×10^{-6}	镁铁质岩石	0.14×10^{-6}
大洋壳	0.19×10^{-6}	花岗岩	0.12×10^{-6}
大陆壳	0.14×10^{-6}	黑色(沥青质)页岩	0.43×10^{-6}
上地幔	0.08×10^{-6}	砂岩、长石砂岩、砾岩	0.07×10^{-6}
下地幔	0.05×10^{-6}	煤	0.5×10^{-6}
地核	17×10^{-6}		
水圈	0.11×10^{-9} (海水)		
生物圈	1×10^{-8} (植物灰分)		

镉资源主要来自于锌矿床中伴生的 Cd,我国的含镉矿床分布范围较广,在川滇黔、桂和湘、粤等地相对集中(图 2-1)。