

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.09.009

北淮阳东段铅锌矿床镉的赋存状态及其富集特征研究

吴小荣^{1,2}, 张达玉¹, 白茹玉³, 姜重任¹, 张飞¹, 万秋²

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省地质矿产勘查局, 安徽 合肥 230001; 3. 安徽省地质调查院, 安徽 合肥 230001)

摘要:文章利用电子探针分析手段,对北淮阳东段典型铅锌矿床中 Cd 的赋存状态和富集特征进行了分析研究。结果表明,北淮阳东段铅锌矿床中分散元素 Cd 主要赋存在闪锌矿中,少量赋存于方铅矿、黄铁矿等硫化物矿物,且闪锌矿中的 Cd 质量分数与 Zn 质量分数成反比关系,表明 Cd 是以类质同象方式置换 Zn 而进入闪锌矿晶格中。北淮阳东段典型铅锌矿床中不同颜色闪锌矿与 Cd 质量分数的关系研究显示,Cd 富集与闪锌矿颜色无明显关系。研究发现北淮阳东段铅锌矿床中闪锌矿 Cd 质量分数的富集程度从大到小依次为隐爆角砾岩型(汞洞冲)、矽卡岩型(银水寺)、热液交代充填型(银冲)。

关键词:铅锌矿床;Cd;赋存状态;富集规律;北淮阳东段

中图分类号:P612;P617 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)09-1213-11

Cd occurrence status and its enrichment characteristics of the sphalerite in lead-zinc deposits, eastern Beihuaiyang district

WU Xiaorong^{1,2}, ZHANG Dayu¹, BAI Ruyu³, JIANG Zhongren¹, ZHANG Fei¹, WAN Qiu²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Bureau of Geology and Mineral Exploration of Anhui Province, Hefei 230001, China; 3. Geological Survey of Anhui Province, Hefei 230001, China)

Abstract: This paper studied Cd occurrence status and its enrichment characteristics of the sphalerite from the typical lead-zinc deposits in the eastern section of Beihuaiyang district based on the petrographic observation and EPMA analysis. The results show that Cd resource is mainly occurred within sphalerite, with a small amount occurring in galena and pyrite. The mass fraction of Cd in sphalerite is negatively related with Zn, indicating that Cd replaces Zn in an isomorphic manner and enters the lattice of sphalerite. The statistic results suggest that there is no significant relationship between Cd enrichment in sphalerite grains and their colors. In the eastern Beihuaiyang district, the Cd enrichment of sphalerite in the lead-zinc deposits exhibits a descending trend from the explosive breccia type(Gongdongchong) to the skarn type(Yinshuisi), and then to the low-temperature hydrothermal type(Yinchong) deposits.

Key words: lead-zinc deposits; Cd; occurrence status; enrichment pattern; eastern Beihuaiyang district

0 引言

分散元素一般指在地壳中丰度很低(一般为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$)^[1],在自然界极为分散的元素主要包

括 Ga、Ge、Cd、In、Tl、Se、Te、Re 等^[2]。其中分散元素 Cd 在元素周期表上处于第五周期第二族(锌副族),其地壳丰度为 0.2×10^{-6} ,通常较难形成独立矿物^[1],主要伴生于中低温铅锌矿床的闪

收稿日期:2024-01-12;**修回日期:**2024-03-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41972076);安徽省自然资源厅科技资助项目(2021-K-9;2023-K-17)和安徽省公益性地质工作资助项目(2021-g-2-11)

作者简介:吴小荣(1990—),男,江西抚州人,合肥工业大学硕士生;
张达玉(1985—),男,安徽太湖人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师;
万秋(1983—),男,安徽宿州人,安徽省地质矿产勘查局正高级工程师。

锌矿中^[3-4]。Cd 对高科技和未来能源的发展具有举足轻重的地位,因而被美国、英国等发达国家列为关键性矿产资源,视为 21 世纪的战略物资,并加以资源保护和战略储备^[5-8]。不同地区铅锌矿床中 Cd 的赋存状态和富集规律存在显著差异^[9-11]。近年来,北淮阳东段铅锌矿床勘查取得显著成果,目前已发现银冲、汞洞冲等铅锌矿床和矿点 10 余处,虽已对该区铅锌矿床的成矿地质特征和矿物学特征等进行了一定程度的研究^[12-17],但该区铅锌矿床中 Cd 的赋存状态和富集规律尚不清楚,这进一步制约了对铅锌矿床开发过程中 Cd 的综合利用。

本文选择北淮阳东段汞洞冲、银冲、银水寺 3 个典型矿床为研究对象。在矿化蚀变样品的岩相学特征观察基础上,进一步对 3 个矿床的闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等矿石矿物中 Cd 进行电子探针分析,查明 Cd 在这些矿物中的质量分数,揭示 Cd 在铅锌矿床中的赋存状态,探讨 Cd 在铅锌矿床中富集特征和规律,为该地区铅锌矿中 Cd 综合利用提供依据。

1 区域地质

北淮阳地区位于大别造山带的北部,地跨皖豫两省,其南邻桐柏—桐城断裂、北接信阳—防虎山断裂,西至南阳盆地,东接郟庐断裂带的西窄东宽的楔形区域。以商城—麻城断裂为边界,北淮阳地区分为东(安徽境内)、西(河南境内)两部分。区域地层从新元古代浅变质系片岩、偏基性火山岩地层到古生代、中生代沉积岩地层及火山岩地层均有出露。从北到南出露的地层为:早古生代二郎坪群变质火山-沉积岩系、中元古代龟山岩组绿片岩相至角闪岩相的变质岩、震旦-下奥陶统肖家庙组受强烈剪切置换的无序沉积岩、新元古代卢镇关岩群变中基性火山-沉积岩、中元古代红安岩群浅变质岩系等。区内岩浆岩分布广泛,从晋宁期变形侵入体到燕山期中酸性岩浆岩均有出露,岩性主要有闪长岩、二长岩、安山岩、花岗岩、流纹岩等。

本文研究的铅锌矿床均分布在北淮阳东段。大别山区地质略图如图 1 所示^[18]。

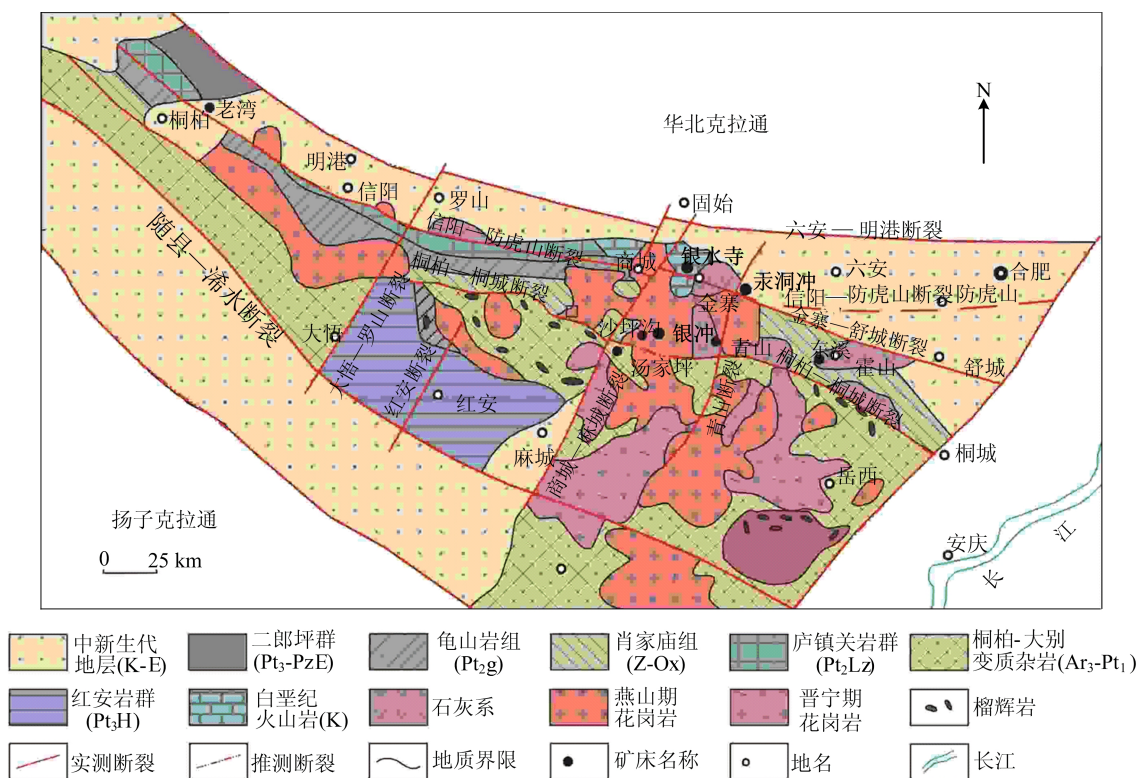


图 1 大别山区地质略图

2 典型铅锌矿床地质特征

2.1 汞洞冲铅锌矿床

汞洞冲铅锌矿床位于北西向金寨—舒城断裂

和北东向青山断裂交汇部位,北淮阳地区目前开采规模最大的铅锌矿床,探明铅金属量 79 188 t、平均品位为 1.83%,锌 49 924 t、平均品位为 1.15%^[19]。汞洞冲铅锌多金属矿床地质简图和

矿床勘探线剖面图如图 2 所示^[16]。

矿区出露地层主要为新元古界佛子岭群浅变质的石英片岩和少量石英岩(图 2a),构造发育近 NS 向、EW 向、NW 向和 NE 向 4 组断裂,其中 NW 向是区内重要的导岩导矿构造,NE 向是最主要的容矿构造^[13]。矿区内未见岩浆岩出露,在外围西北部和东部分别出露鲍冲、柴角冲等燕山晚期中酸性岩,以岩脉、岩株或小岩体形式产出在

北西向与北东向断裂交汇部位。汞洞冲铅锌矿床目前仅发现 1 个矿体,赋存于角砾岩筒内,呈筒状,横切面为椭圆状、纵切面呈柱状。矿体形态、产状主要受角砾岩筒控制,地表出露长约 110 m,宽 8.0~34.0 m,控制最大斜深大于 775 m,走向北东—南西延伸,50°~230°,略倾向北西,倾角 70°~80°至直立,向南西段侧伏,侧伏角 70°左右(图 2b),呈现浅部厚大,深部出现分支、变薄。

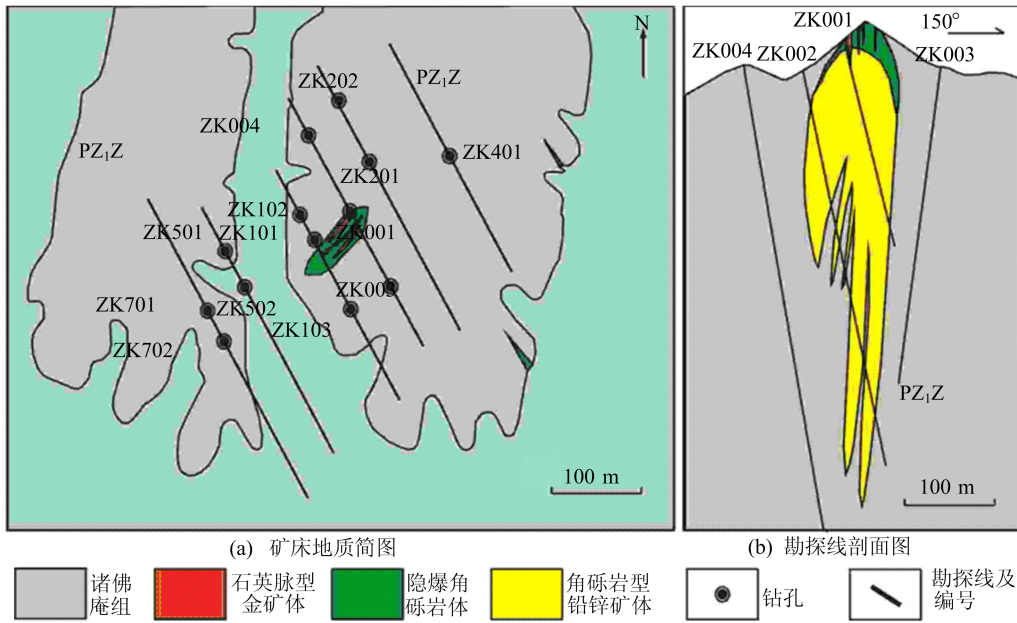
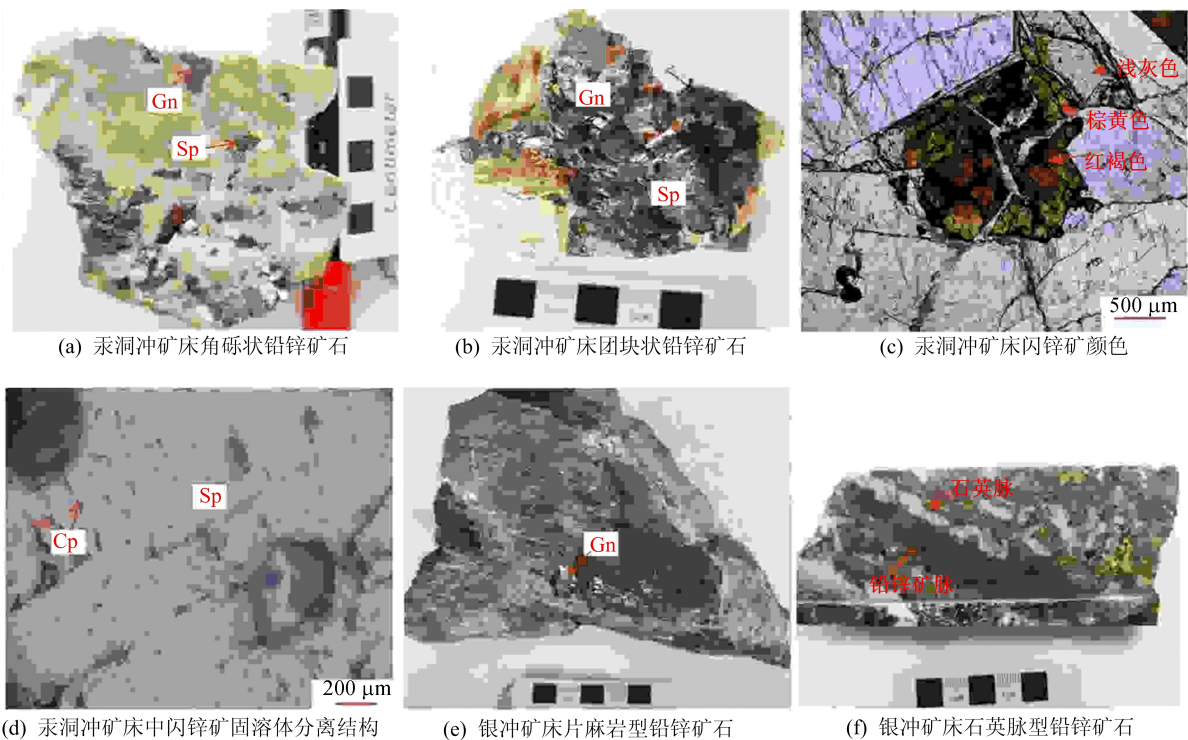


图 2 汞洞冲铅锌多金属矿床地质图

北淮阳东段代表性铅锌矿床矿化蚀变的岩相 学照片如图 3 所示。



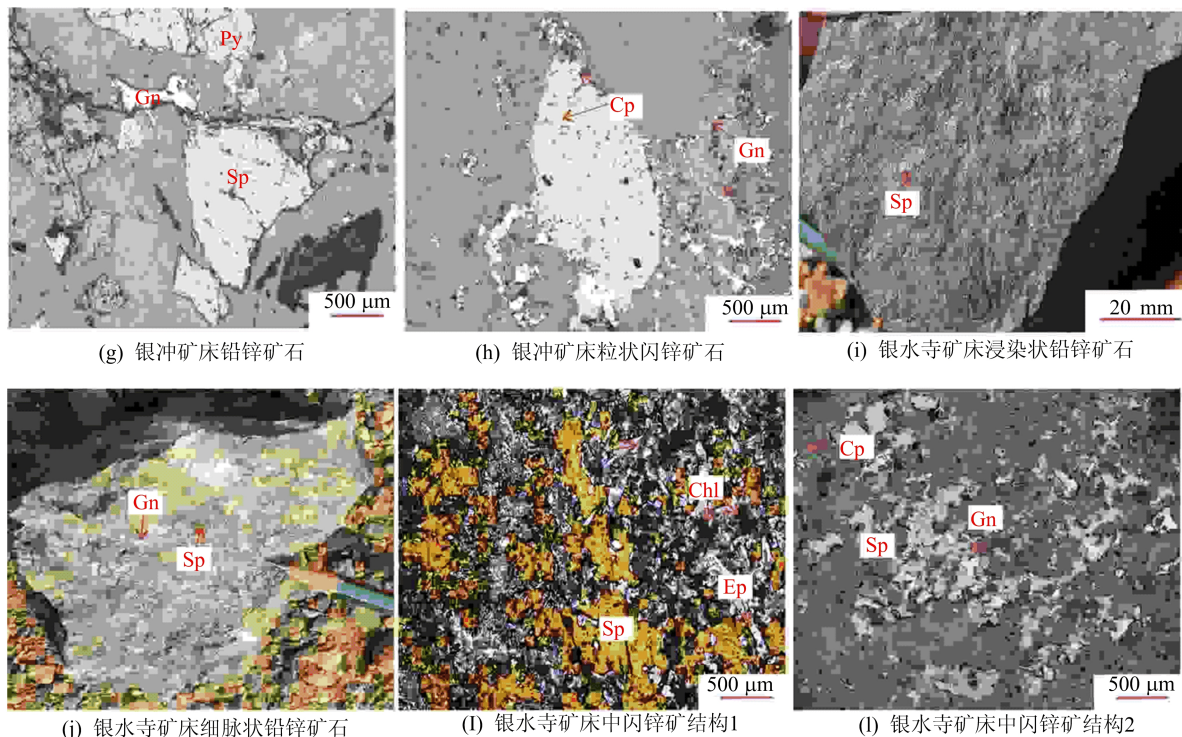


图 3 北淮阳东段代表性铅锌矿床矿化蚀变的岩相学照片

汞洞冲铅锌矿床的矿石类型按矿石氧化程度分为氧化矿石和硫化矿石。矿石以中-粗粒他形、半自形粒状结构为主;构造主要为角砾状、脉状及团块状(图 3a、图 3b)。

矿石矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿。其中闪锌矿从浅灰色至棕黄色到红褐色,常呈他形晶粒或半自形晶粒结构,粒径 0.01~3.00 mm 不等,闪锌矿与方铅矿、黄铁矿呈互相包裹关系,镜下同一闪锌矿颗粒颜色从浅灰色—棕黄色—红褐色变化(图 3c)。

方铅矿为铅灰-灰黑色,他形-半自形晶粒结构,粒度大致同闪锌矿,晶体具立方体解理,并常有三角形凹陷。黄铁矿多呈单独矿物孤立分布,部分晶粒细小组成粒状集合体。黄铜矿为铜黄色,他形粒状,多与闪锌矿形成固溶体分离结构(图 3d)。矿化蚀变主要有硅化、绢云母化、碳酸盐化、绿泥石化,其中与铅锌矿化密切相关的主要为硅化和碳酸盐化。

2.2 银冲铅锌矿床

银冲矿区地质略图和 651 线勘探剖面地质图如图 4 所示^[20-21]。

银冲铅锌矿床位于沙坪沟钼矿床东约 2 km。探明铅金属量 92 274 t,平均品位 1.79%;锌 100 305 t,平均品位 1.41%^[21]。矿区内出露的(岩)层为新元古界卢镇关岩群,主要岩石类型为

角闪斜长片麻岩和角闪二长片麻岩,相关形貌如图 4a 所示。

矿区内发育大面积燕山期侵入岩,岩性主要有闪长岩、二长花岗岩、花岗斑岩、煌斑岩等,其中燕山晚期的花岗斑岩、呈岩株状或脉状产出,往往与钼矿和铅锌矿化关系密切。发育 NE 向、NW 向和近 EW 向 3 组断裂构造。其中近 EW 向展布的多条近平行的压扭性断裂带为成矿形成有利空间,为本区主要的控矿容矿构造。

矿体多出露地表,在赶鱼嘴地段密集出现以倾斜脉状、透镜状产于 NWW 和近 EW 向断裂或裂隙带中,走向近东西,倾向北,矿脉多平行于矿区内燕山晚期正长斑岩脉产出,相关剖面图如图 4b 所示。

银冲铅锌矿床主要有蚀变片麻岩型和蚀变石英英脉型铅锌矿石(图 3e、图 3f)。矿石矿物主要为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等;脉石矿物主要为石英、方解石、斜长石、钾长石、角闪石、绿泥石等。

闪锌矿呈浅灰色-褐色,半自形粒状,粒径 0.10~0.25 mm,晶体内部常分布出溶乳滴状不规则状黄铜矿如图 3h 所示。方铅矿铅灰色,他形粒状,常呈粒状集合体或细脉状,粒径大多为 0.1~0.2 mm,常与闪锌矿、黄铁矿共生(图 3g、图 3h)。黄铁矿淡黄色,半自形自形粒状,粒径大多为 0.15~0.35 mm,多呈星点状或脉状产出,与闪锌

矿、方铅矿共生,如图 3g 所示。黄铜矿铜黄色,他形粒状,粒径多为 0.1~0.7 mm,呈集合体小团块,另一种呈乳滴状,与闪锌矿形成固溶体分离结构,少数呈穿孔状,其相关形貌如图 3h 所示。

围岩蚀变普遍较强,平面上主要沿构造裂隙

带呈带状分布,并往往与铅锌矿体迭加吻合,具有一定分带性。大致可分为 4 种蚀变类型:黄铁矿化-硅化蚀变带;赤铁矿(褐铁矿)化-铅锌矿化蚀变带;黄铁矿化绢云母化绿泥石化-铅锌矿化蚀变带;硅化、白云岩化铅-锌矿化蚀变带。

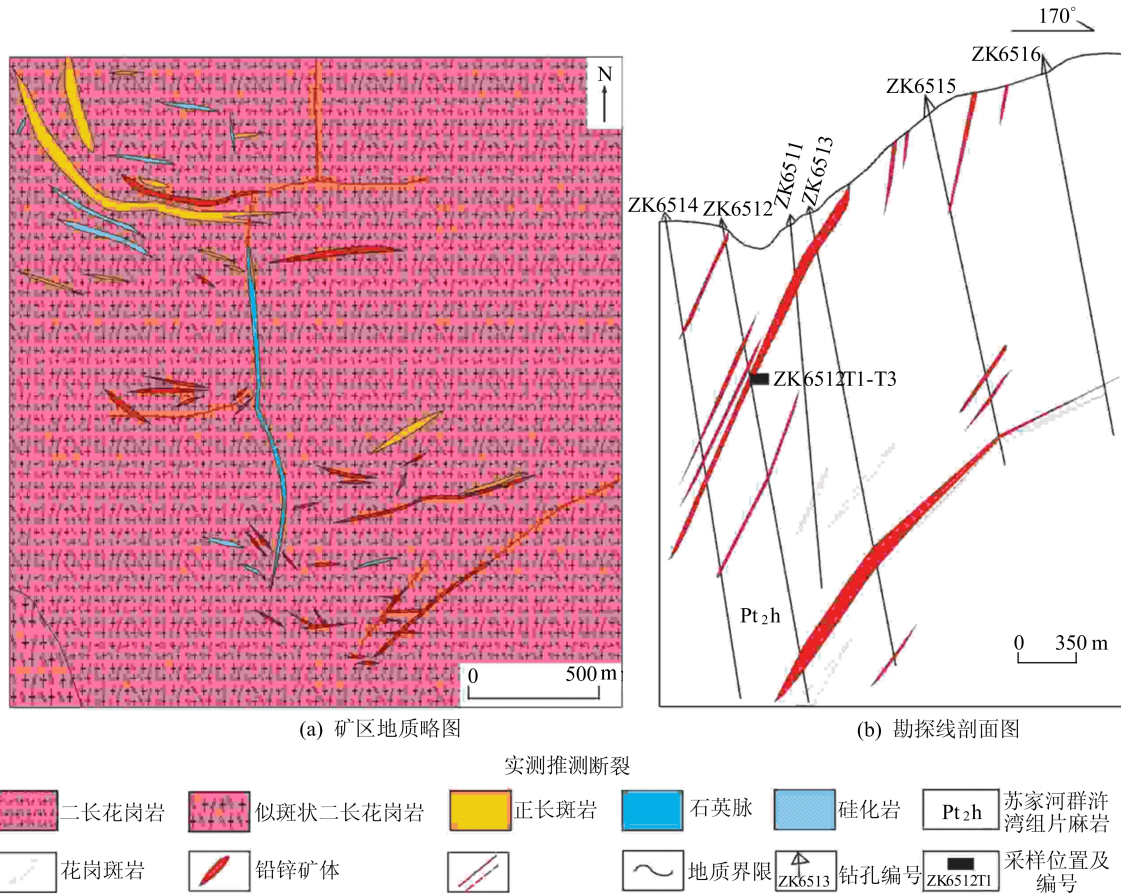


图 4 银冲矿区地质略图和 651 线勘探剖面地质图

2.3 银水寺铅锌矿床

银水寺矿区地质略图和 2 线剖面图如图 5 所示^[20]。银水寺铅锌矿床位于北淮阳北部的金寨断裂带中,探明铅金属量 11 476 t,平均品位 1.53%;锌金属量 13 935 t,平均品位 1.77%^[22]。矿区出露的地层主要有新元古界庐镇关岩群、下古生界佛子岭岩群及侏罗系中统三尖铺组,矿区地质略图如图 5a 所示。其中新元古界庐镇关岩群一套含大理岩的变基性火山岩为赋矿地(岩)层,燕山期侵入的中酸性小岩体(主要为石英正长斑岩及花岗闪长斑岩)为成矿提供了物源和热源。

矿区发育 NNW 向和 NNE 向 2 组共轭断裂,受金寨断裂逆冲推覆挤压作用影响,沿不同岩性差异面常形成一系列层间构造,是该区控矿和储矿构造^[23]。矿体多以似层状产出,受层间破碎带、层间滑脱带控制,与围岩界限清晰,相关剖面

图如图 5b 所示。

银水寺矿床的矿石构造主要呈脉状和浸染状(图 3i、图 3j)。矿石矿物主要为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等;脉石矿物主要为石榴子石、透辉石、石英、绿帘石、绿泥石、方解石等,相关形貌如图 3k 所示。

闪锌矿半自形-粒状,粒径 0.10~0.25 mm,常形成大的粒状集合体,晶体内部偶见出溶乳滴状不规则状黄铜矿,被方铅矿交代,相关形貌如图 3l 所示。

方铅矿半自形-他形粒状结构,粒径大多为 0.05~0.20 mm,常表现为闪锌矿。黄铜矿铜黄色,大多呈他形粒状,粒径大多为 0.1~0.6 mm,部分呈乳滴状分布在闪锌矿中形成乳滴结构。银水寺矿床早期蚀变主要为矽卡岩化,晚期以热液蚀变为主。



图 5 银水寺矿区地质略图和 2 线剖面图

3 样品采集和分析方法

本次工作在对北淮阳东段铅锌矿床地质资料搜集的基础上,选择汞洞冲、银冲和银水寺 3 个典型铅锌矿床开展详细的野外地质调查和样品的采集工作。共采集样品 23 件,其中汞洞冲 8 件,采自汞洞冲矿床坑道;银冲 11 件,采自银冲 ZK6512、ZK7302 钻孔;银水寺 4 件,采自银水寺矿床坑道。

在详细手标本观察和显微镜下鉴定基础上,对 3 个矿床 15 件铅锌矿石中闪锌矿(49 个)、方铅矿(14 个)和黄铁矿(5 个)共计 68 个测点进行电子探针原位成分分析。

本次电子探针分析测试在合肥工业大学资源与环境工程学院电子探针室完成,仪器型号为 JEOLJXA-8230。

实验条件为:加速电压 15 kV,束斑尺寸为 $3\ \mu\text{m}$,探针电流 20 nA。所有元素的信号采集时间均为 15 s,背景时间均为 5 s,修正方法 ZAF,质量分数检测限优于 0.01%。测试元素包括 Co、Ge、Se、Cd、S、Pb、Zn、Fe 等。

4 分析结果

汞洞冲、银冲和银水寺 3 个典型铅锌矿床闪锌矿、方铅矿、黄铁矿的电子探针分析结果见表 1

~表 3 所列。

3 个典型矿床闪锌矿中 Cd 质量分数变化范围为 0.27%~0.50%,平均值为 0.39%;Zn 质量分数变化范围为 54.66%~66.70%,平均值为 63.00%;S 质量分数变化范围为 33.01%~33.67%,平均值为 32.92%;Fe 质量分数变化范围为 0.09%~7.23%,平均值为 2.64%;Co 质量分数最大值为 0.03%;Ge 质量分数最大值为 0.06%;其余 Se、Te 等微量元素均低于检测线。

除闪锌矿外,3 个典型矿床方铅矿中 Cd 质量分数变化范围为 0.07%~0.17%,平均值为 0.12%;Pb 质量分数变化范围为 85.53%~86.95%,平均值 86.17%;S 质量分数变化范围为 12.94%~13.37%,平均值 13.16%;Fe 质量分数变化范围为 0~0.10%,平均值 0.03%;Co 质量分数最大值为 0.03%;Ge 质量分数最大值为 0.07%。

3 个典型矿床黄铁矿中 Cd 质量分数变化范围为 0.01%~0.03%,平均值为 0.02%;Fe 质量分数变化范围为 31.00%~47.00%,平均值为 41.00%;S 质量分数变化范围为 35.14%~53.37%,平均值 46.15%;Co 质量分数最大值为 0.04%;其余 Se、Te 等微量元素均低于检测线。

表 1 汞洞冲典型铅锌矿床中闪锌矿电子探针分析结果

%

测点编号	w										总计
	S	Sb	Co	Ge	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	
GDC-T3-Q1-1	32.69	0.01	0.01	—	0.44	—	1.37	—	0	64.92	99.44
GDC-T3-Q1-2	32.93	0.02	—	0.03	0.43	0.01	6.13	0.09	—	59.58	99.25
GDC-T3-Q1-3	33.19	—	—	—	0.46	—	7.23	0.12	—	57.93	98.95
GDC-T3-Q1-4	32.54	0.03	—	0.04	0.50	0.02	7.06	0.07	0.03	58.91	99.25
GDC-T3-Q1-5	32.80	—	—	0.02	0.46	—	6.64	0.11	0	58.46	98.55
GDC-T3-Q1-6	32.24	—	0.02	—	0.46	—	2.10	0	0.03	63.45	99.39
GDC-T3-Q2-1	32.15	0.01	—	—	0.45	—	6.61	0.07	—	59.94	99.24
GDC-T3-Q2-2	32.99	—	—	—	0.47	—	6.23	0.04	0.01	59.40	99.15
GDC-T3-Q2-3	33.11	0.03	0.02	—	0.43	—	6.53	0.07	—	59.06	99.27
GDC-T3-Q2-4	33.67	—	—	—	0.47	—	6.28	0.07	—	59.30	99.81
GDC-T4-Q1-1	32.68	—	—	—	0.49	—	5.97	0.07	—	59.32	98.60
GDC-T4-Q1-2	32.84	0.02	—	—	0.48	—	6.11	0.12	0.02	60.31	99.94
GDC-T5-Q1-1	33.16	—	—	—	0.43	0	0.71	0	0	65.26	99.57
GDC-T5-Q1-2	33.18	—	0.01	0.02	0.45	—	4.73	0.03	—	60.16	98.76
GDC-T5-Q1-3	33.38	0.03	0.01	—	0.47	0	6.01	0.05	—	59.89	99.91
GDC-T5-Q1-4	33.22	0.02	—	—	0.42	0	5.50	0.10	0.06	60.29	99.61
GDC-T5-Q1-5	33.60	0.02	—	—	0.44	—	3.52	0.05	—	62.38	100.02
GDC-T5-Q1-6	32.78	—	0.02	—	0.49	—	0.86	—	—	65.73	99.93

表 2 银冲、银水寺典型铅锌矿床中闪锌矿电子探针分析结果

%

矿床名称	测点编号	w										总计
		S	Sb	Co	Ge	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	
银冲	YC-ZK6512-T1-1	32.72	0.01	0.02	0.02	0.28	—	0.39	0.06	0.14	65.53	99.17
银冲	YC-ZK6512-T1-2	32.89	—	—	—	0.34	0.02	0.38	0.04	0.12	66.29	100.13
银冲	YC-ZK6512-T1-3	32.88	—	—	0.04	0.36	0.04	2.21	0.08	2.22	62.15	100.15
银冲	YC-ZK6512-T1-4	33.03	0.03	0.01	—	0.32	0	0.33	0.05	0.08	65.44	99.35
银冲	YCZK6512-T1-Q2-1	31.84	—	—	—	0.48	0.26	0.46	0.01	0.19	65.29	98.63
银冲	YC-ZK6512-T1-Q2-2	32.34	—	—	—	0.38	0.12	0.87	—	0.41	64.34	98.54
银冲	YC-ZK6512-T1-Q3-1	33.11	—	—	—	0.35	—	0.24	—	0.11	65.47	99.36
银冲	YC-ZK6512-T1-Q3-2	33.50	0.01	—	—	0.27	0.04	5.15	0.02	6.05	54.66	99.69
银冲	YC-ZK6512-T1-Q3-3	32.90	0.01	—	0.06	0.36	0.03	0.30	0.01	0.12	64.80	98.68
银冲	YC-ZK6512-T2-1	32.80	0.01	—	0.05	0.32	0.01	0.33	0.02	0	66.30	99.92
银冲	YC-ZK6512-T2-2	32.90	—	0.01	—	0.30	0	0.24	0	0	65.75	99.24
银冲	YC-ZK6512-T3-1	33.19	—	0.01	0.03	0.33	0.02	0.29	0.05	0.08	66.13	100.15
银冲	YC-ZK6512-T3-2	32.31	0.01	0.01	—	0.32	0	0.29	0.02	0.12	66.34	99.46
银冲	YC-ZK6512-T3-5	32.96	—	—	—	0.34	0.04	0.28	0.07	0.17	65.46	99.38
银冲	YC-ZK6512-T3-6	33.49	—	—	0.01	0.31	0	0.35	0.05	0.20	65.32	99.80
银冲	YC-ZK7302-T2-1	32.49	—	—	—	0.35	0.01	0.13	0	0.02	66.61	99.69
银冲	YC-ZK7302-T2-2	32.51	—	—	0.02	0.37	0.03	0.09	0	0	66.16	99.21
银冲	YC-ZK7302-T2-3	32.63	0.04	—	—	0.34	0	0.24	0	0	66.21	99.46
银冲	YC-ZK7302-T2-4	32.94	—	0.01	—	0.35	0	0.88	0.03	0.78	65.09	100.09
银冲	YC-ZK7302-T2-7	33.18	—	0.01	—	0.33	0	0.19	0.06	0.13	66.70	100.86
银冲	YC-ZK7302-T2-8	32.92	—	—	—	0.31	0.09	1.36	0.12	1.64	64.16	100.70
银冲	YC-T2-Q1-1	33.08	0.02	—	—	0.40	0	0.17	0.38	0.07	66.04	100.29
银冲	YC-T2-Q1-2	32.23	—	—	0.02	0.35	0.03	0.33	0.20	0.21	65.30	98.68
银冲	YC-T2-Q1-3	32.75	—	—	—	0.39	0	0.15	0.36	0.03	65.72	99.45
银冲	YC-T2-Q2-1	33.20	—	0.01	—	0.40	0	0.63	0.05	0.57	64.96	100.02
银冲	YC-T2-Q2-2	32.87	0.03	—	—	0.41	0	0.16	0.10	—	65.89	99.54
银水寺	YYS-T3-1	33.55	—	0.01	—	0.36	0	4.08	0.62	—	60.55	99.23
银水寺	YYS-T3-2	33.31	—	0.01	0.05	0.42	0	4.11	0.63	0	60.56	99.22
银水寺	YYS-T3-3	33.21	0.02	—	—	0.37	0.02	4.32	0.60	—	60.65	99.22
银水寺	YYS-T2-1	33.18	—	0.02	—	0.37	0.05	5.45	0.68	—	59.17	98.94
银水寺	YYS-T2-2	33.01	—	0.03	0.03	0.40	0.07	5.41	0.66	0.01	59.46	99.11

表 3 北淮阳东段典型铅锌矿床方铅矿、黄铁矿的电子探针分析结果

%

测试矿物	矿床名称	测点编号	w										总计
			S	Sb	Co	Ge	Cd	Pb	Fe	Mn	Cu	Zn	
方铅矿	汞洞冲	GDC-T2-2-1	13.21	—	—	0.07	0.10	86.31	0	0.01	0.07	0.02	99.81
方铅矿	汞洞冲	GDC-T2-2-2	13.17	—	0.01	—	0.09	85.76	0.10	—	0.02	—	99.25
方铅矿	汞洞冲	GDC-T5-Q2-1	12.94	0.03	0	0.01	0.11	86.32	0	0	0.03	0.02	99.47
方铅矿	汞洞冲	GDC-T5-Q2-2	13.15	0.01	—	—	0.09	86.95	0	0.02	0	—	100.27
方铅矿	汞洞冲	GDC-T6-1	13.19	0.04	—	0.04	0.17	85.82	0.05	—	0.04	—	99.41
方铅矿	汞洞冲	GDC-T6-2	13.12	—	—	0.01	0.07	86.54	—	—	—	—	99.80
方铅矿	银冲	YC-ZK6512-T2-3	13.23	—	—	0.02	0.15	85.94	—	0.01	0.06	0.05	99.49
方铅矿	银冲	YC-ZK6512-T2-4	13.14	—	—	—	0.13	86.15	—	0.03	—	—	99.59
方铅矿	银冲	YC-ZK7302-T2-5	13.05	0.01	0.01	—	0.15	86.58	0.08	—	0.01	0.10	100.17
方铅矿	银冲	YC-ZK7302-T2-6	13.37	—	—	—	0.16	85.55	0.06	—	—	—	99.32
方铅矿	银冲	YC-T2-Q1-5	13.07	—	—	0.04	0.09	86.31	0.05	0.05	—	—	99.61
方铅矿	银冲	YC-T2-Q1-6	13.24	—	—	0.02	0.14	86.80	0.07	—	—	—	100.39
方铅矿	银水寺	YYS-T2-3	13.25	—	0.03	0.05	0.09	85.53	0.02	—	—	0.05	99.11
方铅矿	银水寺	YYS-T2-4	13.17	—	—	0.01	0.11	85.84	0.03	—	—	0.08	99.38
黄铁矿	汞洞冲	GDC-T6-3	53.73	—	0.04	—	0.01	—	47.34	—	—	0.04	101.26
黄铁矿	汞洞冲	GDC-T6-4	53.01	—	0.03	—	0.01	—	46.55	—	—	—	99.62
黄铁矿	银冲	YC-ZK6512-T3-3	35.14	—	—	—	0.03	—	31.01	—	34.04	0.01	100.42
黄铁矿	银冲	YC-ZK6512-T3-4	35.20	—	0.01	—	0.02	0	30.97	0.01	33.98	0.09	100.32
黄铁矿	银冲	YC-T2-Q1-4	53.67	—	0.04	—	0.01	0.02	47.48	—	—	0	101.23

5 讨 论

5.1 矿床类型对闪锌矿 Cd 富集影响

研究显示 Cd 等分散元素富集在不同铅锌矿床类型差异显著^[24-26]。北淮阳东段 3 个代表性矿床矿石矿物的电子探针分析结果显示, Cd 质量分数在不同金属硫化物差异较大, 其中在闪锌矿中 Cd 质量分数在 0.26%~0.50%, 平均值 0.39%; 方铅矿中 Cd 质量分数在 0.07%~0.17%, 平均值 0.12%; 黄铁矿 Cd 质量分数在 0.01%~0.03%, 平均值 0.02%。北淮阳东段典型铅锌矿床中不同矿物 Cd 平均质量分数分布图如图 6 所示。

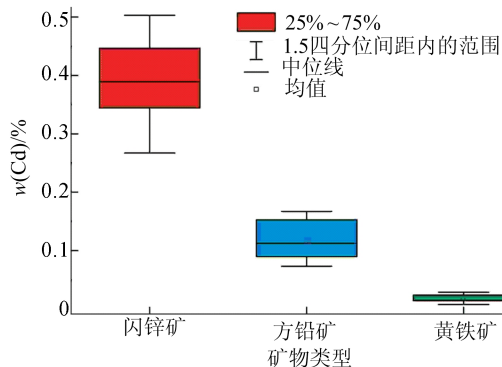


图 6 北淮阳东段典型铅锌矿床中不同矿物 Cd 质量分数分布图

该区 3 个代表性矿床主要金属矿物中 Cd 质量分数从大到小依次为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿。

结合矿床中矿石矿物的品位和储量, 北淮阳东段铅锌矿床中 Cd 主要以闪锌矿为载体矿物发生富集。

北淮阳东段不同矿床类型闪锌矿中 Cd 质量分数对比图如图 7 所示。

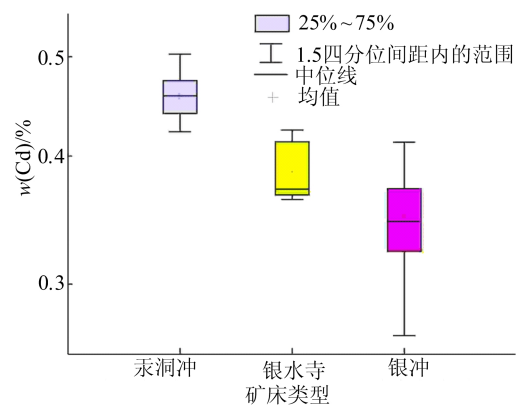


图 7 北淮阳东段典型铅锌矿床闪锌矿中 Cd 质量分数对比图

地质特征显示, 汞洞冲矿床、银水寺矿床、银冲矿床分别为隐爆角砾岩型、矽卡岩型、热液交代充填型铅锌矿床, 虽代表着北淮阳东段 3 种不同类型的铅锌矿床, 但前人研究显示^[16-17, 27], 均属于中低温热液成矿作用的产物, 其中汞洞冲矿床成矿温度为 249~315 °C, 银水寺矿床成矿温度为 230~332 °C, 银冲矿床成矿温度为 175~310 °C, 说明 3 个矿床成矿温度差别不大。电子探针分析显示, 汞洞冲矿床闪锌矿中 Cd 质量分数最高, 为

0.40%~0.50%,平均值0.46%;其次为银水寺铅锌矿床Cd质量分数为0.36%~0.42%,平均值0.39%;银冲铅锌矿床Cd质量分数最低为0.27%~0.48%,平均值0.35%。由此可见,在北淮阳东段,不同类型铅锌矿床中闪锌矿中Cd的富集程度从大到小依次为隐爆角砾岩型(汞洞冲)、矽卡岩型(银水寺)、热液交代充填型(银冲)。

5.2 闪锌矿颜色与Cd质量分数关系

汞洞冲、银冲、银水寺矿床不同颜色闪锌矿镜下照片如图8所示。研究显示,在含Fe质量分数低的浅色闪锌矿易于发生Cd的富集作用^[1-2],文

献[28]统计了国内外74个铅锌矿床385个Cd质量分数数据,结果显示闪锌矿中Cd质量分数从黑色到浅色依次降低与逐渐升高的矿床数非常接近,不同颜色闪锌矿中Cd质量分数无明显差异。

本文研究的北淮阳东段3个代表性矿床闪锌矿颜色包括浅灰色(图8a)、棕黄色(图8b)、红褐色(图8c),3种颜色闪锌矿中Cd质量分数的平均值从大到小依次为棕黄色闪锌矿(0.42%)、红褐色闪锌矿(0.39%)、浅灰色闪锌矿(0.35%),结果显示,并无随着闪锌矿颜色变浅而Cd质量分数增加的趋势。

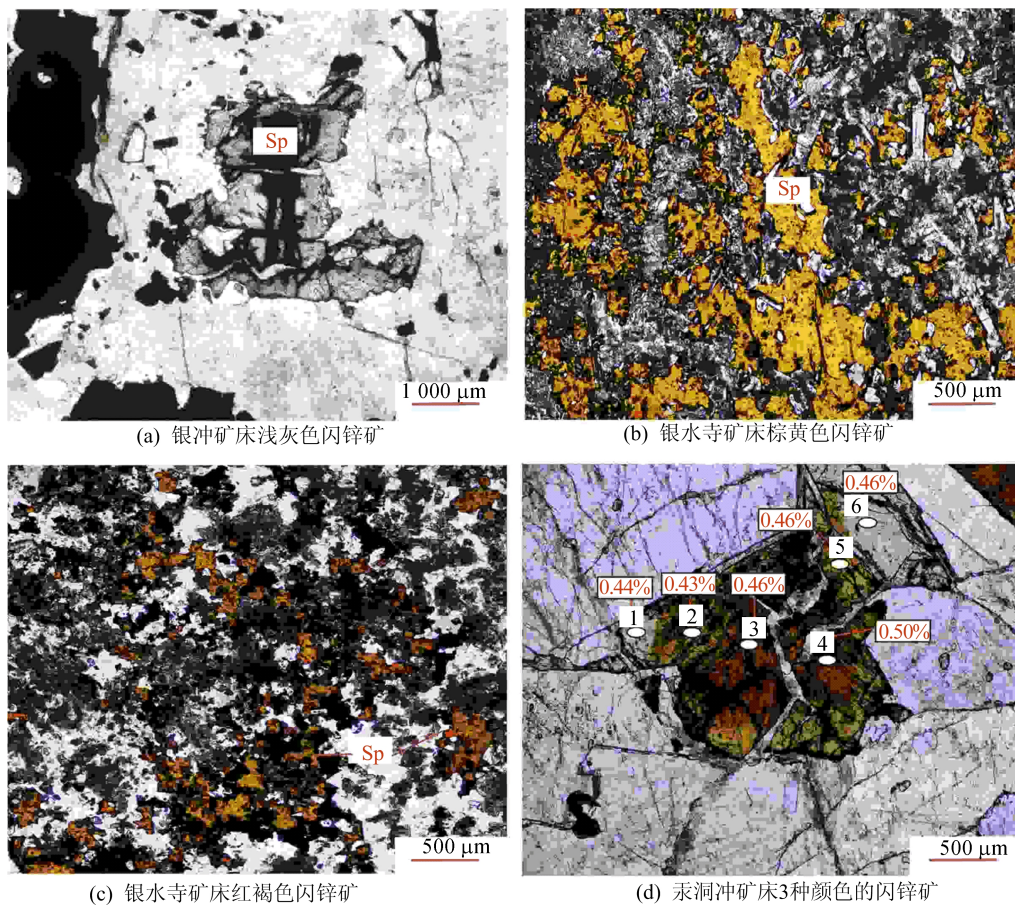


图8 北淮阳东段典型铅锌矿床中汞洞冲、银冲、银水寺矿床不同颜色闪锌矿镜下照片

进一步对汞洞冲矿床同时发育浅灰色、棕黄色和红褐色闪锌矿的矿石样品不同颜色区域Cd的质量分数进行统计分析(图8d),结果同样显示随着闪锌矿颜色变浅,Cd质量分数没有逐渐升高或依次降低。可见,北淮阳东段3个代表性矿床的闪锌矿颜色与Cd质量分数没有明显关系。

5.3 Cd在闪锌矿中的赋存状态

闪锌矿中Zn质量分数与Cd质量分数相关图解以及闪锌矿中Fe质量分数与Cd质量分数

相关图解如图9所示。

Cd、Fe是闪锌矿中最常见的微量元素,Cd²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺的离子半径非常相似,有着相似地球化学性质,可以相互类质同象替代^[29]。其中对闪锌矿中Cd的赋存状态研究表明,Cd以类质同象方式置换Zn而进入闪锌矿晶格中^[1-2]和Cd以类质同象方式替代Fe而进入闪锌矿晶格中^[30]的方式不同。本次对北淮阳3个典型铅锌矿床闪锌矿中Fe质量分数、Cd质量分数、Zn质量分数

进行相关分析显示,闪锌矿中的 Cd 质量分数与 Zn 质量分数呈负相关关系(图 9a);闪锌矿中 Fe 与 Cd 呈正相关关系(图 9b)。指示北淮阳东段铅

锌矿床中进入闪锌矿的 Cd 是以类质同象方式替代 Zn 而不是 Fe, Cd 和 Fe 可能是同时替代 Zn 进入闪锌矿中。

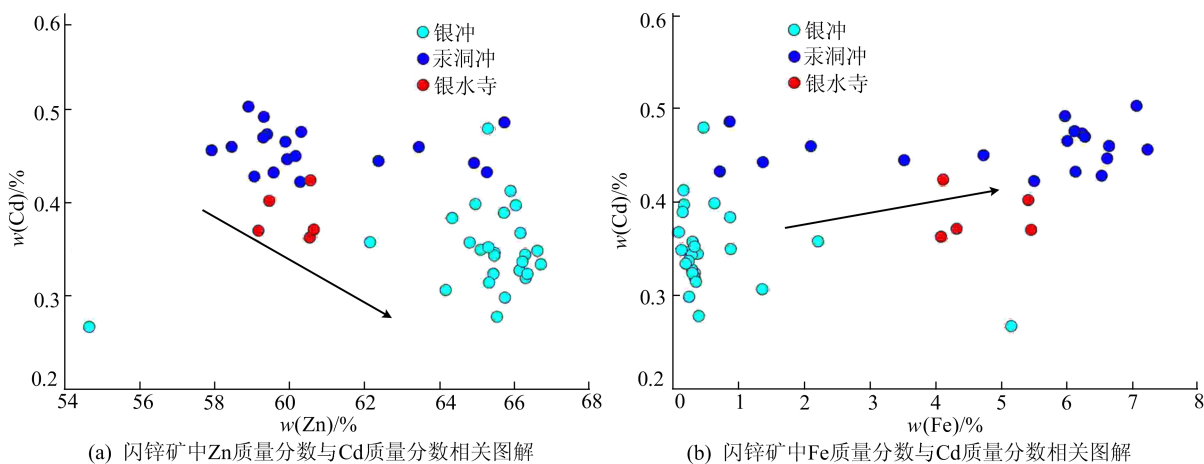


图 9 北淮阳东段典型铅锌矿床中闪锌矿中 Zn、Cd、Fe 质量分数的关系图

6 结 论

北淮阳东段铅锌矿床中闪锌矿是 Cd 的主要载体矿物,闪锌矿中的 Cd 质量分数富集程度从大到小依次为隐爆角砾岩型(汞洞冲)、矽卡岩型(银水寺)、热液交代充填型(银冲);Cd 富集与闪锌矿颜色无明显关系;Cd 是以类质同象方式置换锌而进入矿物晶格。

[参 考 文 献]

- [1] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984:360-420.
- [2] 涂光,帜高,振敏,等. 分散元素地球化学性质及成矿机制[M]. 北京:科学出版社,2003:1-407.
- [3] 迟清华. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京:地质出版社,2007:1-85.
- [4] GEORGE L L, COOK N J, CIOBANU C L. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 77: 97-116.
- [5] 毛景文,袁顺达,谢桂青,等. 21 世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展[J]. *矿床地质*, 2019, 38(5): 935-969.
- [6] 王登红,王瑞,江孙艳,等. 我国三稀(稀有稀土稀散)矿产资源调查研究成果综述[J]. *地球学报*, 2016, 37(5): 569-580.
- [7] 温汉捷,朱传威,杜胜江,等. 中国镓锗铊镉资源[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3688-3699.
- [8] HAYES S M, MCCULLOUGH E A. Critical minerals; a review of elemental trends in comprehensive criticality studies [J]. *Resources Policy*, 2018, 59: 192-199.
- [9] SCHWARTZ M. Cadmium in zinc deposits; economic geology of a polluting element[J]. *International Geology Review*, 2000, 42(5): 445-469.
- [10] 张乾,朱笑青,高振敏,等. 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, 24(4): 342-349.
- [11] 李凯旋,冷成彪,任志,等. 铅锌矿伴生的稀散元素研究进展[J]. *矿物学报*, 2021, 41(3): 226-232.
- [12] 陆三明,徐晓春,彭智北. 淮阳构造带东段隐爆角砾岩型多金属矿床的地质特征及成因[J]. *地质与勘探*, 2005, 41(3): 7-11.
- [13] 吴浩然,谢玉玲,王莹. 大别造山带汞洞冲铅锌矿床矿物学特征和铅同位素研究[J]. *地质通报*, 2020, 39(2/3): 339-351.
- [14] 刘忠,张怀东. 安徽金寨地区铅锌铜矿床成矿特征及找矿前景分析[J]. *矿产地质*, 2018, 9(4): 116-119.
- [15] 赵丽丽,陆三明. 安徽金寨汞洞冲、银水寺铅锌矿床稳定同位素研究[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 41(9): 1253-1258.
- [16] 吴浩然,谢玉玲. 安徽汞洞冲角砾岩型铅锌矿床成矿作用过程:来自矿床地质、流体包裹体和 C、H、O、S 同位素的证据[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(7): 1419-1435.
- [17] 吴浩然,谢玉玲. 安徽金寨银水寺铅锌矿床流体包裹体和同位素地球化学特征[J]. *大地构造与成矿学*, 2019, 43(5): 967-990.
- [18] 徐晓春,楼金伟,陆三明,等. 安徽金寨银山铅锌多金属矿床 Re-Os 和有关岩浆岩 Ar-Ar 年龄测定[J]. *矿床地质*, 2009, 28(5): 621-632.
- [19] 安徽省地质矿产勘查局 313 地质队. 安徽省金寨县汞洞冲铅锌矿普查地质报告[R]. 六安:安徽省地质矿产勘查局 313 地质队, 1993.

- [20] 刘忠,陈海锋,张怀东,等. 安徽金寨沙坪沟整装勘查区铅锌矿“三位一体”成矿特征及找矿预测[J]. 吉林大学学报(地质科学版),2020,50(5):1539-1551.
- [21] 华东冶金地质勘查局八一五地质队. 安徽省金寨县银冲(外围)铅锌矿详查地质报告[R]. 合肥:华东冶金地质勘查局八一五地质队,2015.
- [22] 安徽省地质调查院. 安徽省金寨县银水寺铅锌矿成矿要素报告[R]. 合肥:安徽省地质调查院,2011.
- [23] 杜建国. 大别造山带中生代岩浆作用与成矿地球化学研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2000.
- [24] 谷团,刘玉平,李朝阳. 分散元素的超常富集与共生[J]. 矿物岩石地球化学通报,2000,19(1):60-63.
- [25] 涂光炽,高振敏. 分散元素成矿机制研究获重大进展[J]. 中国科学院院刊,2003,18(5):358-361.
- [26] 张乾,刘玉平,叶霖,等. 分散元素成矿专属性探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报,2008,27(3):247-253.
- [27] 陆三明,阮林森. 安徽金寨县沙坪沟铅锌矿田两期成岩成矿作用[J]. 地质学报,2016,90(6):1167-1181.
- [28] 刘铁庚,叶霖. 闪锌矿的 Cd 含量与颜色关系[J]. 矿物学报,2015,35(3):52-55.
- [29] 曹添淤,崇文,张本仁. 地球化学[M]. 北京:中国工业出版社,1962:63-69.
- [30] 刘铁庚,叶霖,邵树勋,等. 闪锌矿中的 Cd 主要置换的是 Fe 而不是 Zn[J]. 矿物学报,2009,29(增刊1):283-284.

(责任编辑 吴 亮)

(上接第 1195 页)

4 结 论

本文所提出的可重构的能量收集控制电路及 DC-DC 转换器通过增加储能电容可以保证整个电路在能量收集的过程中持续工作。通过电路仿真结果表明,整体电路的峰值转换效率较高,达到 80% 以上,在输出电压纹波方面,纹波的波动在 10 mV 左右,在便携医疗设备电源管理系统中体现出较大的优势。

[参 考 文 献]

- [1] 刘晴. 适用于能量采集系统的超低功耗升压变换器的设计与研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
- [2] El-DAMAK D, CHANDRAKASAN A P. A 10 nW-1 μ W powermanagement IC with integrated battery management and self-startup for energy harvesting applications [J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2016, 51(4):943-954.
- [3] CHOWDARY G, CHATTERJEE S. A 300-nW sensitive, 50-nA DC-DC converter for energy harvesting applications [J]. IEEE Transactions on Circuits & Systems I (Regular Papers), 2015, 62(11):1-11.
- [4] CHEN P H, W C S, LIN K C. A 50 nW-to-10 m W output power tri-mode digital buck converter with self-tracking zero current detection for photovoltaic energy harvesting[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2016, 51(2):523-532.
- [5] WENG P S, TANG H Y, KU P C, et al. 50 mV-input batterylessboost converter for thermal energy harvesting[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2013, 48 (4): 1031-1041.
- [6] PRABHB R D, RINCON-MORA G A. 0. 18-m light-harvesting battery-assisted charger-supply CMOS system [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2015, 31 (4): 2950-2958.
- [7] SHAO H, LI X, TSUI C, et al. A novel single-inductor dual-input dual-output DC-DC converter with PWM control for solar energy harvesting system[J]. IEEE Transactions on Very Large Scale Integration Systems, 2014, 22 (8): 1693-1704.
- [8] LIU C W, LEE H, LIAO P C, et al. Dual-source energy-harvesting interface with cycle-by-cycle source tracking and adaptive peak-inductor-current control[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2018, 53(10):2741-2750.
- [9] CHEN P H, CHENG H C, LO C L. A single-inductor triple-source quad-mode energy-harvesting interface with automatic source selection and reversely polarized energy recycling[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2019, 54(10):2671-2679.
- [10] JEONG J, SHIM M, MAENG J, et al. A high-efficiency chargerwithadaptive input ripple MPPT for low-power thermoelectric energy harvesting achieving 21% efficiency improvement[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2020, 35(1):347-358.

(责任编辑 张 镛)