

贵州贵定竹林沟锌矿床发现锗超常富集

周家喜^{1,2}, 杨德智³, 余杰³, 罗开¹, 周祖虎³

(1. 云南大学地球科学学院, 云南昆明 650500; 2. 云南省高校关键矿产成矿学重点实验室, 云南昆明 650500; 3. 贵州省地质矿产勘查开发局地球物理地球化学勘查院, 贵州贵阳 550018)

Ge extremely enriched in the Zhulingou Zn deposit, Guiding City, Guizhou Province, China

ZHOU Jiayi^{1,2}, YANG Dezhi³, YU Jie³, LUO Kai¹, ZHOU Zuhu³

(1. School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, Yunnan, China; 2. Key Laboratory of Critical Minerals Metallogeny in Universities of Yunnan Province, Kunming 650500, Yunnan, China; 3. Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Guiyang 550018, Guizhou, China)

1 研究目的(Objective)

锗(Ge)是一种典型的稀散元素,其地壳丰度为 1.5×10^{-6} ,主要富集在煤和铅锌矿床中。统计结果显示,闪锌矿是铅锌矿床中Ge的主要载体矿物,但不同类型铅锌矿床闪锌矿中Ge的含量存在差异。除热液脉型和浅成热液型铅锌矿床闪锌矿中Ge的含量较高(可达 2500×10^{-6})外,其他主要类型(如喷流沉积型,SEDEX;火山块状硫化物型,VMS;密西西比河谷型,MVT,等)铅锌矿床闪锌矿中Ge的平均含量通常 $< 300 \times 10^{-6}$ 。本次发现贵州贵定竹林沟锌矿床闪锌矿中Ge的显著超常富集现象,现报道如下。

2 研究方法(Methods)

在细致深入的矿床学和矿物学研究基础上,利用激光剥蚀等离子质谱仪(LA-ICP-MS)对竹林沟锌矿床主要金属矿物闪锌矿进行原位微量元素组成分析。统计闪锌矿中Ge等元素的富集特征,结合相关分析和以往研究成果,揭示竹林沟锌矿床中Ge的超常富集机制。

3 研究结果(Results)

竹林沟锌矿床闪锌矿中Ge的含量为 $592 \times 10^{-6} \sim 1100 \times 10^{-6}$ (平均 764×10^{-6} ,表1),锌矿石中Ge的平均品位 97.9×10^{-6} 。闪锌矿LA-ICP-MS微区原位Ge含量分析资料显示,扬子板块及其周缘地区MVT铅锌矿床,如牛角塘、会泽、毛坪、富乐等,其闪

锌矿中Ge的含量均 $< 652 \times 10^{-6}$,即便富乐矿床闪锌矿中Ge的含量最高,但其平均含量也仅为 191×10^{-6} ,明显比竹林沟锌矿床闪锌矿中Ge的含量(特别是Ge的平均含量)低。

与世界上主要类型铅锌矿床闪锌矿LA-ICP-MS微区原位Ge含量分析资料相比,竹林沟矿床闪锌矿中Ge的含量比SEDEX(Ge含量通常 $< 50 \times 10^{-6}$)、VMS(Ge含量多数 $< 100 \times 10^{-6}$)和MVT(Ge含量 $n \times 10^{-6} \sim n \times 10^2 \times 10^{-6}$,Ge平均含量 $< 300 \times 10^{-6}$)等闪锌矿中Ge的含量高出一个数量级。竹林沟矿床闪锌矿中Ge的含量与法国Noailhac-Saint Salvy热液脉型Zn-Ge-Ag-Pb-Cd矿床(Ge平均含量 750×10^{-6})和玻利维亚Porco浅成热液型Ag-Zn-Pb-Sn-Ge矿床($n \times 10^2 \times 10^{-6} \sim 2500 \times 10^{-6}$)等少数类型铅锌矿床闪锌矿中Ge的含量(特别是Ge的平均含量)相当。

可见,竹林沟锌矿床闪锌矿中Ge的含量比目前已知扬子板块及其周缘地区MVT矿床闪锌矿中Ge的含量(特别是Ge的平均含量)都高,且明显高出全球主要类型(除岩浆热液型和热液脉型外)铅锌矿床闪锌矿中Ge的含量(特别是Ge的平均含量)一个数量级,具有显著超常富集特征(接近Ge地壳丰度的1000倍)。

初步分析显示,竹林沟锌矿床闪锌矿中Zn与Ga和Cd之间具有正相关关系;相反,Fe与Ga和Cd之间均具有负相关关系,这表明该矿床闪锌矿中Ga和Cd很可能不是直接替代Zn而是替代Fe,与笔者

表1 竹林沟锌矿床闪锌矿部分元素含量(10^{-6})Table 1 The part elemental contents of sphalerite from the Zhulingou Zn deposit (10^{-6})

测点	Fe	Zn	Ga	Ge	Cd	Fe + Ge
ZLG-01	8594	494120	10.9	716	547	9310
ZLG-02	6215	496405	10.2	927	508	7142
ZLG-03	7446	495512	23.2	677	751	8123
ZLG-04	11335	490376	20.1	1100	795	12435
ZLG-05	9295	492414	23.2	764	1030	10060
ZLG-06	5035	496966	30.2	593	1159	5628
ZLG-07	2565	499382	36.0	681	1387	3246
ZLG-08	1982	500008	36.0	658	1380	2640
ZLG-09	3872	498010	24.3	783	1168	4655
ZLG-10	3303	498133	53.3	740	1498	4043

前期认识基本一致。然而,不难发现该矿床闪锌矿中Zn与Ge之间呈一定的负相关关系,但Fe和Ge之间则呈一定的正相关关系,进一步地Zn与Fe之间具有显著的负相关关系,且Zn与Fe+Ge之间负相关性更显著(图1)。目前,闪锌矿中主要有六种Ge替代Zn的方式:(1) $2\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$; (2) $\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$; (3) $2\text{Ag}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$; (4) $2\text{Cu}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$; (5) $\square(\text{晶体空位}) + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$; (6) $n\text{Cu} + \text{Ge} \leftrightarrow (n+1)\text{Zn}$ 。可见,这六种替代方式均不能解释竹林沟锌矿床闪锌矿Zn和Fe+Ge之间的强烈负相关关系。因此,笔者推测该矿床中Ge很可能是与Fe一起共同替代Zn进入闪锌矿晶格($\text{Fe} + \text{Ge} \leftrightarrow 2\text{Zn}$),是一种新的Ge替代方式。

4 结论(Conclusions)

竹林沟锌矿床闪锌矿中显著超常富集锺,锺的富集程度接近1000倍,且锺与铁一起共同替代锌进入闪锌矿晶格,是一种新的锺替代方式。初步估算

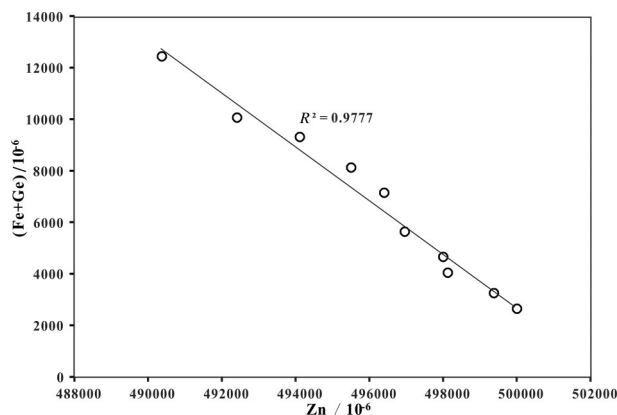


图1 竹林沟锌矿床闪锌矿Zn-(Fe+Ge)相关图解

Fig.1 Relationship diagram of sphalerite Zn-(Fe+Ge) in the Zhulingou Zn deposit

竹林沟锌矿床锺金属储量超过400 t,而竹林沟锌矿床外围还有半边街等锌矿床,初步预测研究区锺资源量可能达到超大型规模(>1000 t),一个新的国家级乃至世界级锺资源基地曙光已现。

5 致谢(Acknowledgments)

感谢科技部、国家自然科学基金委、云南省科技厅和云南大学对本项目的支持。

基金项目:国家自然科学基金项目(41872095和U1812402)、国家重点研发计划项目(2017YFC0602502)、云南大学引进人才科研启动项目(YJRC4201804)、国家杰出(优秀)青年培育项目(2018YDJQ009)和云南省科技厅重点项目(2019FY003029)资助。

作者简介:周家喜,男,1982年生,博士,研究员,从事战略性关键矿产资源成矿理论与找矿预测研究;E-mail: zhoujiayi@ynu.edu.cn。