中国科学: 地球科学 2011 年 第 41 卷 第 8 期: 1109 ~ 1115
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

贵州铜厂河铜矿上升气流微粒

曹建劲[①*], 刘昶[①], 熊志华[①], 覃廷荣[②]

① 中山大学地球科学系, 广州 510275;
② 贵州省有色地质勘查局二总队, 六盘水 553004
* E-mail: eescjj@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2010-01-28; 接受日期: 2010-08-27
国家高技术研究发展计划(编号: 2008AA06Z101)和国家自然科学基金项目(批准号: 40773037, 40673044)资助

摘要 在贵州铜厂河铜矿隐伏矿体上方土壤中采集上升气流微粒并用透射电子显微镜分析, 发现上升气流有自然铜、自然铜铁合金和自然铬铁铜合金微粒, 它们一般呈微粒聚合体存在, 单个微粒大小在 5~40 nm 之间, 形状为近圆形、椭圆形、较规则多边形或长条状. 聚合体大小在 20~150 nm 之间, 形状接近圆形或椭圆形. 上升气流还发现含有成矿元素的氯化物、氧化物、硫酸盐、氢氧化物微粒, 这些微粒的元素一般是以高价态存在, 反映它们形成于接近于地表的氧化环境. 上述上升气流微粒的发现不仅为深部隐伏矿体预测提供了有力的依据, 而且可以说明在地表之下自然铜、自然铜铁合金、自然铬铁铜合金、氯化物、氧化物、硫酸盐、氢氧化物等能以微粒形式由气体搬运迁移.

关键词
铜厂河铜矿
上升气流
微粒
找矿
迁移

Kristiansson 和 Malmqvist[1]首先提出地球内部存在上升气流(地气或地球气), 后来的研究表明, 这种上升气流具有普遍性, 到处存在. 上升气流沿断裂、微裂隙或孔隙向地表运动, 通过矿体时可携带成矿物质上升, 捕集土壤气中成矿物质并分析其元素含量可用于成矿预测[2~7]. 任天祥等[8,9]认为地气中的成矿物质主要是纳米微粒, 因而具有很强的迁移能力. Wang 等[10,11]提出地球气纳微金属测量法, 指出隐伏矿体的超微细金属微粒可以由地气携带到达地表, 地球气纳微金属与矿体存在直接对应的关系. 汪明启等[12,13]用铅同位素示踪了地气物质的来源, 表明异常区地气物质有深部矿石硫化物铅的加入[12], 并用 mini-Q 水+新活化高纯酸作为地气物质的捕集介质. Tong 等[14,15]证实上升气流携带的物质是纳米微粒, Cao 等[16]利用透射电子显微镜(TEM)单颗粒分析技术, 在广东长坑金矿床上升气流中发现有自然 Au 微粒和 $PbSO_4$, Fe_2O_3, WO_3, TiO_2 微粒. 本文报导贵州铜厂河铜矿上升气流微粒的自然铜和自然铜铁合金、自然铬铁铜合金、硫酸盐、氧化物、氯化物、氢氧化物等微粒的发现, 为深部隐伏铜矿体预测提供了有力的依据, 表明在地球内部自然铜、自然铜铁合金、自然铬铁铜合金、氯化物、氧化物、硫酸盐、氢氧化物等能以微粒形式由气体搬运迁移.

1 地质概况

铜厂河位于贵州省威宁县, 矿区出露地层有下二叠统茅口组、上二叠统峨眉山玄武岩组和宣威组及第四系. 认为是地幔柱成因的峨眉山玄武岩是主要含矿岩系, 岩石类型包括致密块状玄武岩、杏仁状安

英文引用格式: Cao J J, Liu C, Xiong Z H, et al. Particles carried by ascending gas flow at the Tongchanghe copper mine, Guizhou Province, China. Sci China Earth Sci, 2010, 53: 1647−1654, doi: 10.1007/s11430-010-4115-8

山玄武岩、橄榄玄武岩、火山集块岩、火山角砾岩、凝灰角砾岩、凝灰岩、沉凝灰岩等, 杏仁状玄武岩是主要赋矿围岩[17]. 玄武岩与上覆上二叠统宣威组砂岩、泥岩和下伏下二叠统茅口组灰岩均呈假整合接触. 主控矿构造是NW-NNW向断裂, NW与NE向断裂交汇部位往往形成富矿地段. 矿体主要呈似层状、透镜状产出, 产状较为平缓, 大致按5°~20°的倾角随地层的延伸起伏变化[18], 矿体的埋藏深度在50~100 m之间. 主要含铜原生金属矿物有辉铜矿、自然铜、斑铜矿、黄铜矿等[17].

2 采样和分析方法

采用两种方法采样: (1) 静态采样. 采样装置由塑料漏斗、透射电镜碳膜镍网、硬塑料管等组成(图1), 塑料漏斗倒置以收集上升气流, 塑料漏斗气体流出的口选用较小的, 这样能使气体更集中通过, 气体流出处放一透射电镜碳膜镍网吸附地气微粒, 外套硬塑料管和管上方覆盖一个小碗, 将捕获器埋于土壤深50 cm, 直径40 cm的坑中, 上方用土壤覆盖, 用一方形的塑料薄膜防雨, 坑的周边挖一条小沟, 以防止雨水流入坑中, 2个月后取回捕获器. (2) 动态(抽气)采样. 采样装置由采样管、捕获器和抽气机组成[19], 三者用硅胶管连接, 我们在捕获器中放置透射电镜

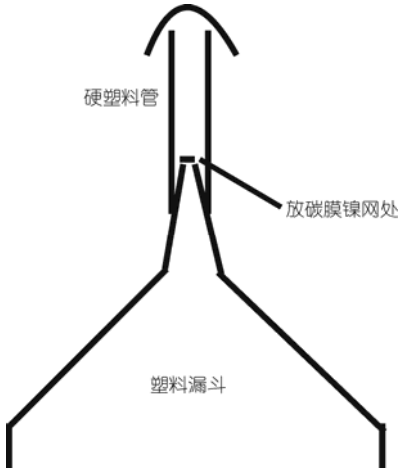


图1 静态采样方法示意图

碳膜镍网采取气流中的微粒. 挖一个深 60 cm 的坑, 用钢钎在坑中打入深80 cm孔, 拔出钢钎立即插入外套胶圈的采样管, 抽气采取孔深40~80 cm之间的气体微粒, 3个孔抽气组成一个样品. 抽气速度: 1 L min^{-1}, 抽气量: 每个样品18 L, 采样结束时, 用镊子取出透射电镜镍网, 并立即放入样品盒中.

采样过程严防污染. 沿铜厂河铜矿隐伏矿体上方土壤采样, 采样点间距为 25 m, 并在矿区东侧和东北侧两处采取外围背景样品. 采样后的碳膜镍网用JEM-2010HR型(带能谱 Energy TEM 200, Oxford-INCA)透射电子显微镜分析, 同时分析空白对照样.

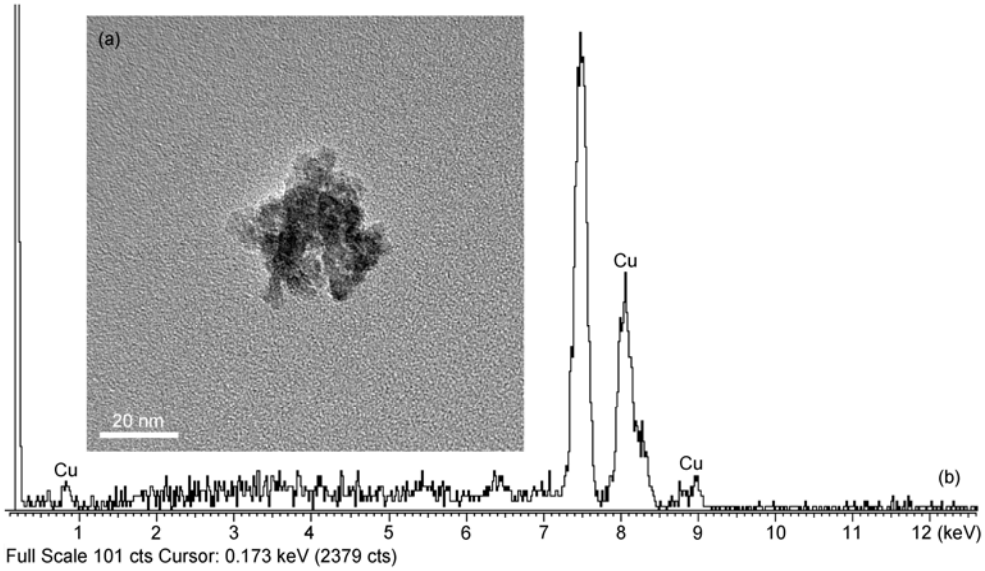


图2 由近圆形、椭圆形自然铜微粒组成聚合体透射电子显微镜照片(a)和自然铜微粒聚合体EDS谱图(b)

图中镍峰和碳峰来自电子显微镜镍网

3　结果

透射电子显微镜分析结果表明, 铜厂河铜矿上升气流中有下列微粒:

(ⅰ) 自然铜、自然铜铁合金和自然铬铁铜合金微粒. 在上升气流微粒中, 首次发现自然铜、自然铜铁和自然铬铁铜合金微粒: (1) 自然铜微粒(图 2~4), 一般为微粒聚合体, 单个微粒大小 5~40 nm, 形状为近圆形、椭圆形、较规则多边形或长条状. 聚合体由 2 个或多个微粒组成, 聚合体中微粒的聚合方式是以最大的接触面为原则, 即长条状微粒是平行排列, 圆形、椭圆形微粒周围分布尽可能多的微粒. 聚合体大小在 20~150 nm 之间, 聚合体形状一般是等轴的, 即接近圆形或椭圆形. (2) 自然铜铁合金微粒(图 5), 为微粒聚合体, 单个微粒大小 5~8 nm, 接近圆形或椭圆形, 聚合体近椭圆形, 大小约 60 nm, X 射线能谱分析(EDS)结果为 79.97%铁和 20.03%铜. (3) 自然铁铜合金微粒(图 6), 呈一向延长的长条形微粒聚合体,

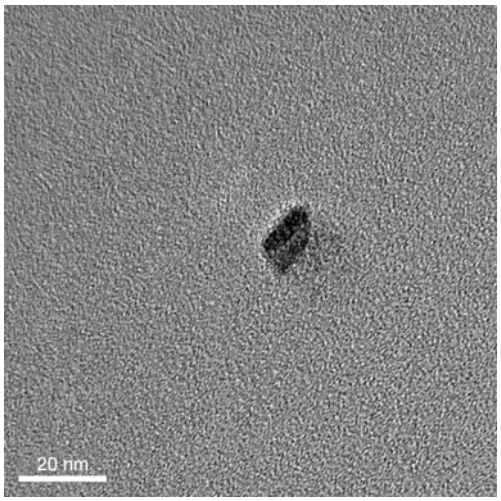


图 3　由长条状自然铜微粒组成聚合体透射电子显微镜照片

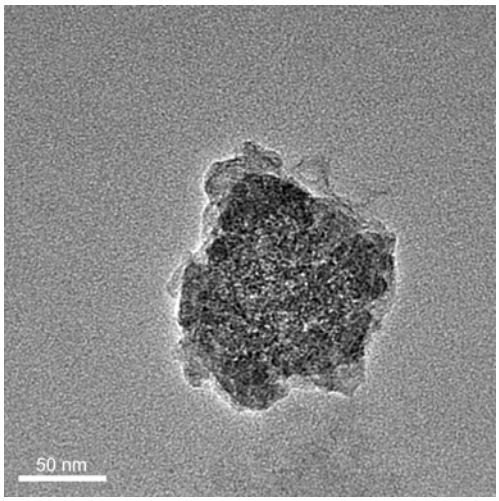


图 4　由较规则多边形自然铜微粒组成聚合体透射电子显微镜照片

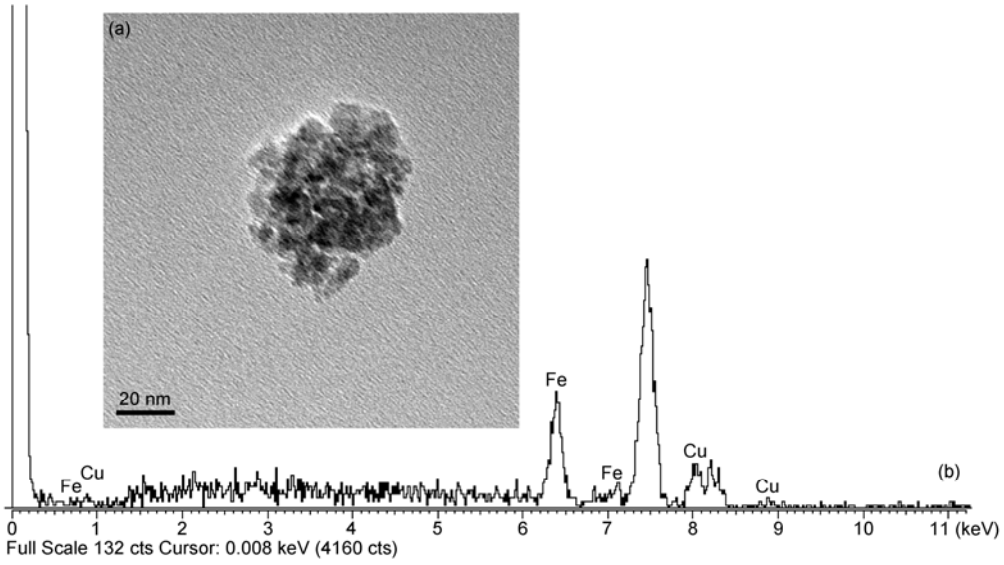


图 5　近椭圆形自然铜铁合金微粒聚合体透射电子显微镜照片(a)和自然铜铁合金微粒聚合体 EDS 谱图(b)

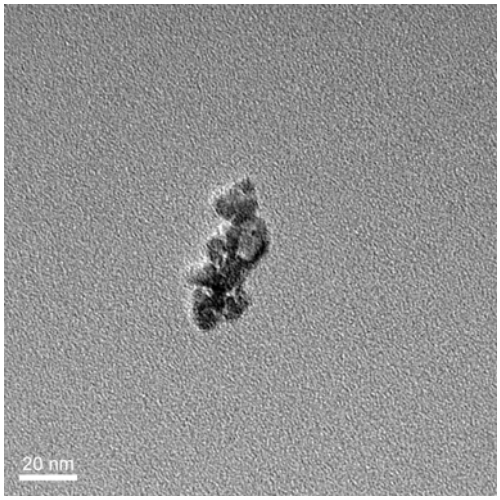


图 6　长条状自然铁铜合金微粒聚合体透射电子显微镜照片

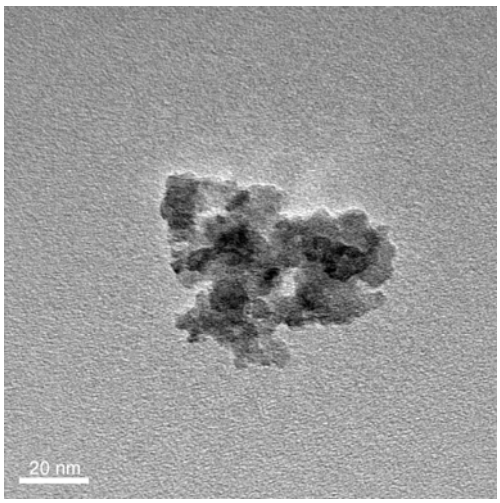


图 7　自然铬铁铜合金微粒聚合体透射电子显微镜照片

单个微粒大小 5~10 nm, 形状多为近圆形或椭圆形, 聚合体长约 60 nm, 宽约 20 nm, EDS 分析结果为 40.71%铁和 59.29%铜. (4) 自然铬铁铜合金微粒(图 7), 为形状不规则的聚合体, EDS 分析结果为含 4.24%铬、10.50%铁和 85.26%铜.

(ii) 氯化物微粒. 铜厂河铜矿上升气流中发现氯化物微粒: (1) 晶形完好的 KCl 微粒(图 8), 微粒呈长柱状, 宽为 200 nm, 长为 500 nm, 晶形完美, EDS 分析结果见表 1, 根据微粒 K 和 Cl 含量高和 K, Cl 原子数比值接近 1 (48.7/45.4=1.07), 推测其为 KCl 微粒, 微粒还含有微量 Cu 和 O. (2) 微粒呈近椭圆形(图 9), 大小在 100 nm 左右, EDS 分析结果见表 2, 其 K, Cl 原子数比值和 Cu, O 原子数比值接近 1, 认为是 KCl 和 CuO 的复合微粒.

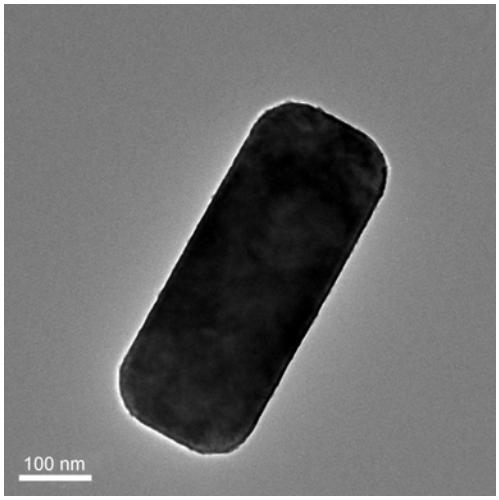


图 8　含微量 Cu, O 的 KCl 微粒透射电子显微镜照片

表 1　KCl 微粒 EDS 分析结果

元素	O	Cl	K	Cu
含量(%)	2.29	44.21	52.3	1.2
原子数(%)	5.22	45.4	48.7	0.69

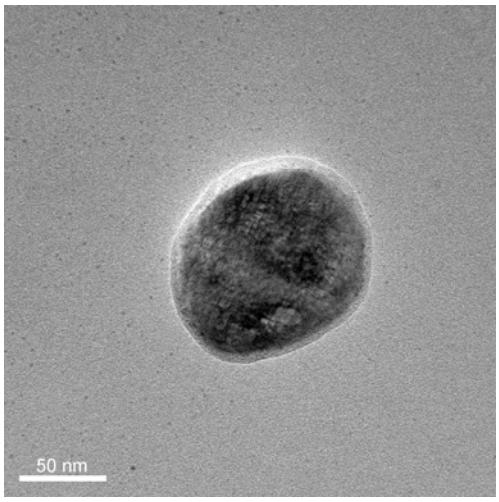


图 9　KCl 和 CuO 复合微粒透射电子显微镜照片

表 2　KCl 和 CuO 的复合微粒 EDS 分析结果

元素	O	Cl	K	Cu
含量(%)	9.16	24.24	24.98	41.63
原子数(%)	22.45	26.81	25.05	25.69

(iii) 氧化物微粒. 主要有: (1) 含杂质的 TiO_2 微粒(图 10), 形状不规则, 大小为 100 nm 左右, 含杂

质 Cu, Al, Si, Fe(表 3), 在扣除与杂质元素结合的 O 后, O 与 Ti 原子数比值接近 2. (2) 含杂质的 Al_2O_3 微粒(图 11, 表 4), 形状规则, 呈板片状.

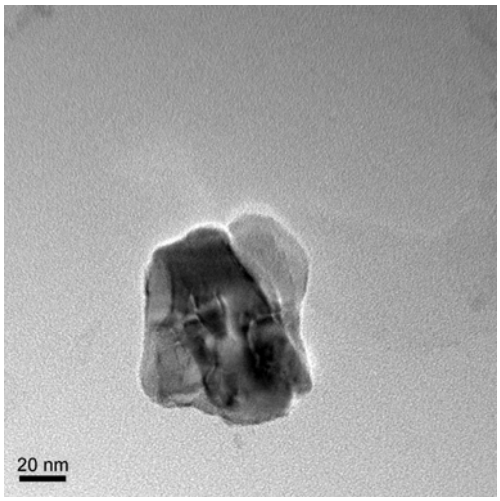


图 10　含杂质的 TiO_2 微粒透射电子显微镜照片

表 3　TiO_2 微粒 EDS 分析结果

元素	O	Ti	Cu	Al	Si	Fe
含量(%)	40.55	53.00	2.19	0.97	1.11	2.18
原子数(%)	66.88	29.19	0.91	0.95	1.04	1.03

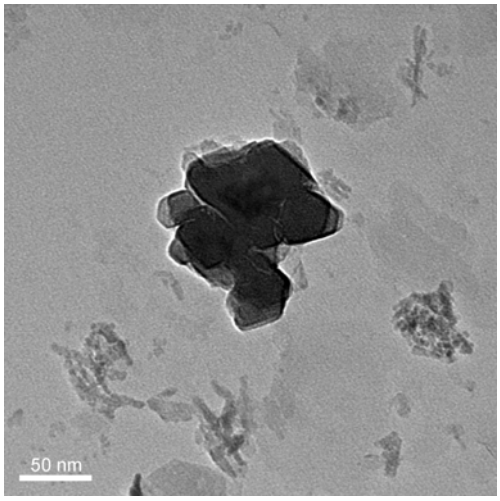


图 11　含杂质的 Al_2O_3 微粒透射电子显微镜照片

表 4　Al_2O_3 微粒 EDS 分析结果

元素	O	Al	Cu	Si	P	S	Ca	Fe
含量(%)	48.53	48.69	1.09	0.55	0.20	0.10	0.28	0.55
原子数(%)	61.89	36.82	0.35	0.40	0.13	0.06	0.14	0.20

(iv) 其他微粒. (1) 含 Cu, Si, Fe, O 微粒(图 12), 微粒小于 20 nm, 近椭圆形, EDS 分析见表 5, 根据 O 与 Cu, Si, Fe 原子数比例推测, 该微粒可能是 $Fe(OH)_3$ 微粒. 目前, X 射线能谱还不能分析 H, 因此, 即使样品含有 H, 分析结果也不出现 H, 如果不考虑 H, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, SiO_2 的原子数比例刚好与该样品测试结果一致. (2) 含 Cu, Na, Fe, O 微粒(图 13), 微粒小于 30 nm, EDS 分析见表 6, 具有较高的 Cu 含量

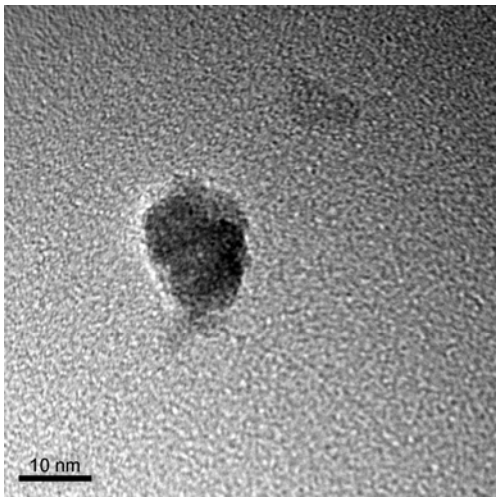


图 12　含 Cu, Si, Fe, O 微粒透射电子显微镜照片

表 5　含 Cu, Si, Fe, O 微粒 EDS 分析结果

元素	O	Fe	Si	Cu
含量(%)	45.56	46.59	2.02	5.82
原子数(%)	74.05	21.69	1.87	2.38

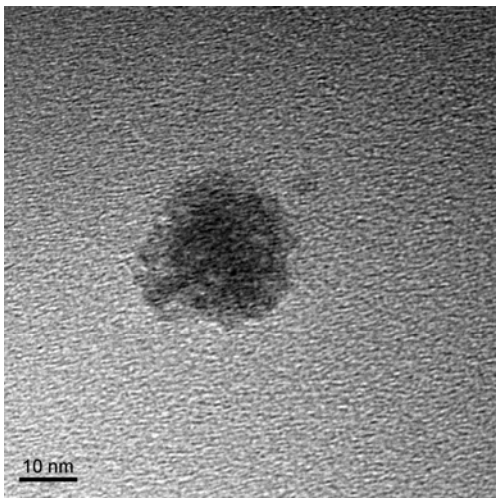


图 13　含 Cu, Na, Fe, O 微粒透射电子显微镜照片

(37.04%), 根据上述理由, 推测其为氢氧化物微粒. (3) 含 Cu, Ca, S, O 微粒(图 14), EDS 分析见表 7, 根据 S 和 O 原子数比, 微粒中应存在 SO_4^{2-}, 该微粒可能由 $CaSO_4$ 和 CuO 组成.

空白碳膜镍网的透射电镜分析表明, 除碳外, 没有含有其他微粒, X 射线能谱对空白镍网分析结果是谱图出现镍和碳的峰. 背景区地气微粒不含铜及与成矿有关元素的微粒, 背景区主要为铁和铝氧化物微粒、硅酸盐矿物微粒, 以及氯化物微粒.

表 6　含 Cu, Na, Fe, O 微粒 EDS 分析结果

元素	O	Na	Fe	Cu
含量(%)	38.69	3.24	21.03	37.04
原子数(%)	68.73	4.00	10.70	16.57

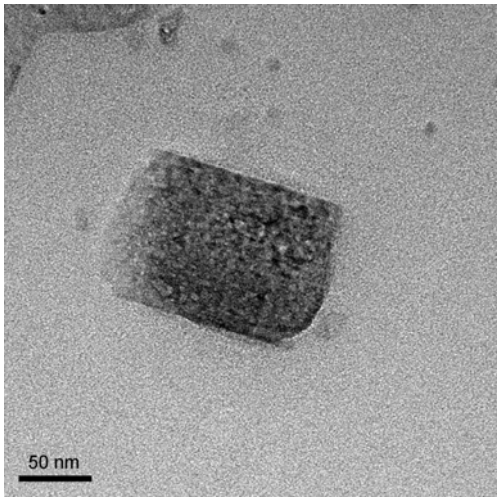


图 14　含 Cu, Ca, S, O 微粒透射电子显微镜照片

表 7　含 Cu, Ca, S, O 微粒 EDS 分析结果

元素	O	S	Ca	Cu
含量(%)	31.09	12.19	22.25	34.47
原子数(%)	56.80	11.12	16.23	15.86

4　讨论和结论

对铜厂河铜矿上升气流微粒的一般特征总结为: (1) 自然铜、自然铜铁合金和自然铬铁铜合金是粒度非常小微粒的聚合体, 单个微粒的形状以圆形、椭圆形或长条状为主, 粒度主要在 5~40 nm 之间. (2) 微粒的主要形式有自然元素单质和自然合金、氯化物、氧化物、硫酸盐、氢氧化物等. (3) 元素一般是以高价态存在, 反映它们形成于接近于地表的氧化环境.

铜厂河铜矿上升气流中自然铜、自然铜铁合金和自然铬铁铜合金微粒与隐伏矿体的矿物成分一致, 这种微粒可以用于预测深部隐伏矿体. 其余的氯化物、氧化物、硫酸盐、氢氧化物等微粒普遍含有 Cu, 同样对隐伏矿体具有指示意义. 硫酸盐中的硫来源应与深部辉铜矿等硫化物矿物有关, 矿体硫化物中的 S^{2-}在氧化过程转变为 S^{6+}, 形成硫酸盐[20], 表明硫酸盐微粒可作为深部隐伏矿体预测标志之一. 可见, 这些微粒为深部隐伏铜矿体预测提供了有力的依据.

自然铜、自然铜铁合金、自然铬铁铜合金微粒, 以及氯化物、氧化物、硫酸盐、氢氧化物等微粒在上升气流样品中检出, 说明它们在地壳中能以这些微粒的形式在接近常温常压条件下, 在地表之下上升气流中搬运迁移, 同时表明元素在地球内部上升气流中搬运形式可以是多种多样的.

致谢　贵州省地质调查院莫春虎、李家斌对此项研究的野外工作给予帮助, 审稿专家提出宝贵意见, 在此一并致谢.

参考文献

1　Kristiansson K, Malmqvist L. A new model mechanism for the transportation of radon through the ground. In: Society of Exploration Geophysicists, Fiftieth Annual International Meeting, Houston, Texas, 1980. 2535–2565

2　Malmqvist L, Kristiansson K, Kristiansson P. Geogas prospecting—An ideal industrial application of PIXE. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interactions Materials Atoms, 1999, 150: 484–490

3　Wang X Q, Wen X Q, Rong Y, et al. Vertical variations and dispersion of elements in arid desertregolith: A case study from the Jinwozi gold deposit, northwestern China. Geochem Explor Environ Anal, 2007, 7: 163–171

4　Xue S, Dickson B, Wu J. Application of Rn-222 technique to locate subsurface coal heatings in Australian coal mines. Int J Coal Geol, 2008, 74: 139–144

5 Wang M Q, Gao Y Y, Liu Y H. Progress in the collection of Geogas in China. Geochem Explor Environ Anal, 2008, 8: 183–190
6 Frezzotti M L, Peccerillo A, Panza G. Carbonate metasomatism and CO_2 lithosphere-asthenosphere degassing beneath the Western Mediterranean: An integrated model arising from petrological and geophysical data. Chem Geol, 2009, 262: 108–120
7 Wang M, Gao Y, Liu Y. Geogas: Phenomena and application. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72 (Suppl 1): A998
8 任天祥, 刘应汉, 汪明启. 纳米科学与隐伏矿藏——一种寻找隐伏矿的新方法、新技术. 科技导报, 1995, 13: 18–19
9 刘应汉, 任天祥, 汪明启. 应用于矿产勘查的地下纳米物质. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16: 250–253
10 Wang X Q, Cheng Z Z, Lu Y X, et al. Nanoscale metals in earthgas and mobile forms of metals in overburden in wide-spaced regional exploration for giant ore deposits in overburden terrains. J Geochem Explor, 1997, 58: 63–72
11 王学求. 地球气纳微金属测量的概念、理论与方法. 见: 谢学锦, 邵跃, 王学求, 编. 走向 21 世纪的矿产勘查地球化学. 北京: 地质出版社, 1999. 105–124
12 汪明启, 高玉岩. 利用铅同位素研究金属矿床地气物质来源: 甘肃蛟龙掌铅锌矿床研究实例. 地球化学, 2007, 36: 391–399
13 汪明启, 高玉岩, 张得恩, 等. 地气测量在北祁连盆地区找矿突破及其意义. 物探与化探, 2006, 30: 7–12
14 Tong C H, Li J C, Ge L Q, et al. Experimental observation of the nano-scale particles in geogas matters and its geological significance. Sci China Ser D-Earth Sci, 1998, 41: 325–329
15 童纯菡, 李巨初. 地气测量寻找深部隐伏金矿及其机理研究. 地球物理学报, 1999, 42: 135–142
16 Cao J J, Hu R Z, Liang Z R, et al. TEM observation of geogas-carried particles from the Changkeng concealed gold deposit, Guangdong Province, South China. J Geochem Explor, 2009, 101: 247–253
17 肖宪国. 贵州威宁铜厂河铜矿地质特征及成矿预测研究. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学, 2005. 10–42
18 武国辉, 金中国, 董家龙. 威宁铜厂河玄武岩铜矿成矿地质特征及成因探讨. 矿产与地质, 2005, 19: 482–486
19 王学求, 谢学锦. 地气动态提取技术的研制及在寻找隐伏矿上的初步试验. 物探与化探, 1995, 19: 162–171
20 曹建劲, 蒋宗涛, 熊志华, 等. 硫化物矿床断层微粒的红外光谱分析. 光谱学与光谱分析, 2009, 29: 956–959