

大宝山多金属矿床氧化微粒的 X 射线衍射和 近红外光谱分析及其意义

邓永康^{1,2}, 曹建劲^{1,2*}, 党万强^{1,2}, 王国强^{1,2}, 刘翔^{1,2}, 李德伟^{1,2}

1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东 广州 510275

2. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275

摘要 利用 XRD 和 NIR 技术对大宝山东岗岭组下亚组氧化矿中 7 个氧化物样品微粒进行分析, 其中前 4 个样品为同一标高, 后 3 个样品为不同标高。XRD, NIR 研究结果表明随着氧化程度的加深(04-2→04-3→04-4), Al—OH 矿物吸收峰位所对应的波长不断加大(2 160.72→2 163.05→2 200.36 nm), 说明矿物中的阳离子 Al 被取代, 产生贫 Al 现象; 且对应的峰的强度从 7.08×10^{-4} , 7.83×10^{-3} 到 6.66×10^{-2} , 说明 Al—OH 矿物的含量不断上升; 另外 SO_4^{2-} 矿物所对应的吸收峰位(1 938.80→1 946.94→1 926.47 nm)的强度从 5.635×10^{-2} , 1.82×10^{-2} 到 1.668×10^{-2} , 说明随着氧化的进行, SO_4^{2-} 矿物的含量不断下降, 结合前人研究, 我们可以推测出早期形成的铜多金属硫化物矿床在后期发生强烈氧化作用, 使得硫化矿体氧化, 其中的硫经氧化形成强酸性硫酸溶液, 围岩受到硫酸溶液的腐蚀, 转变成松散的黏土; 在 04-2, 04-3, 13-1 号样品中发现钠明矾石和钾明矾石, 矾类矿物的大量发现说明该矿区的氧化淋滤作用仍在进行; 通过 XRD 与 NIR 技术发现了石英、绢云母、方解石、绿帘石、角闪石、透闪石、金云母、绿泥石、高岭土等矿物, 很好的反映出蚀变类型, 且与此区域的地质特征相吻合, 目前近红外已开始用于矿床勘查中的蚀变填图。通过光谱分析发现了矿床深部氧化过程与阳离子取代间的关系, 并以光谱学的视角验证了前人对于大宝山矿床成因的解释。研究表明一方面 XRD 和 NIR 可以有有效的分析土壤和岩石的矿物成分, 从而为该地区矿床矿石研究提供服务; 另一方面 NIR 可以波长的迁移情况反映离子交代, 峰的尖锐程度反映结晶程度, 峰的强度反映矿物含量, 这些独具的优势使其可以从微观角度研究矿物的氧化。不过有一点需要指出来, 和近红外与 X 射线衍射在其他领域的研究相比, 这两种技术在地质学的应用需要进一步加深, 包括地质学应用的理论基础研究和光谱的分析解释手段, 以尽量做到不仅可以通过光谱技术分析出所对应的矿物类型还能快速分析出不同矿物的含量及同一矿物的不同构型。

关键词 大宝山矿区; 氧化物; 近红外光谱; X 射线衍射

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2929-06

引言

大宝山矿区主要蚀变类型为高岭土化, 云英岩化, 透闪石-阳起石化, 绢云母化, 硅化, 绿泥石化, 矽卡岩化, 钾长石化, 金云母化, 绿帘石化, 白云石化, 方解石化等。

对于大宝山矿区的研究集中在成矿模式、找矿预测、矿床成因、蚀变-矿化特征、成矿物质、成矿流体来源、矿床地

球化学等方面^[1-5, 6, 8]。对于大宝山铜铅锌矿深部矿体中的氧化矿物的研究未见报道。笔者利用 XRD 和 NIR 现代测试分析技术对大宝山层控型铜硫多金属矿床中的氧化微粒的物质组成和相结构进行研究, 旨在从微观角度探讨原生矿石→氧化矿石→氧化微粒的形成过程, 加强对该区铜硫多金属矿床的微观认识; 同时表明 XRD 和 NIR 对于分析氧化矿石矿物成分有较好的效果。

收稿日期: 2018-07-09, 修订日期: 2018-11-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600602)资助

作者简介: 邓永康, 1992 年生, 中山大学地球科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 1920639378@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: eescjj@mail.sysu.edu.cn

1 实验部分

1.1 样品采集

7 个氧化物样品采自大宝山多金属矿区, 所有样品均为经过开采后外露的氧化矿石; 将样品放置于 80 °C 烘箱中烘 24 h, 待冷却后装入对应的样品袋中。而后将样品过 200 目筛。

表 1 样品信息

Table 1 Description of the samples

样品编号	经度/(°)	纬度/(°)	高程/m	样品描述
04-1	113.715 775	24.563 530	697	半氧化围岩
04-2	113.715 775	24.563 530	697	黄色氧化物
04-3	113.715 775	24.563 530	697	绿色氧化物
04-4	113.715 775	24.563 530	697	白色氧化物
11-4	113.715 555	24.563 092	673	绿, 蓝绿色氧化物
13-1	113.715 322	24.562 792	671	氧化物, 偏黄
12-1	113.716 027	24.563 667	661	黑色泥样

1.2 分析方法

XRD 测试: 测试场所在中山大学珠海校区地科实验室, 测试仪器为丹东通达科技有限公司生产的 TD-3500 型 XRD 衍射仪, 铜靶, 设置参数: 管压 30 kV, 管流 20 mA; 扫描方式为连续扫描; 驱动方式是双轴联动; 范围: 10°~80°; 步宽: 0.02; 速度: 2.4°·min⁻¹; 分析: MDI jade6.5 和 Origin9.0。

NIR: 华南农业大学测试中心, 仪器型号 VERTEX70;



图 1 697 平台

Fig. 1 697 Platform

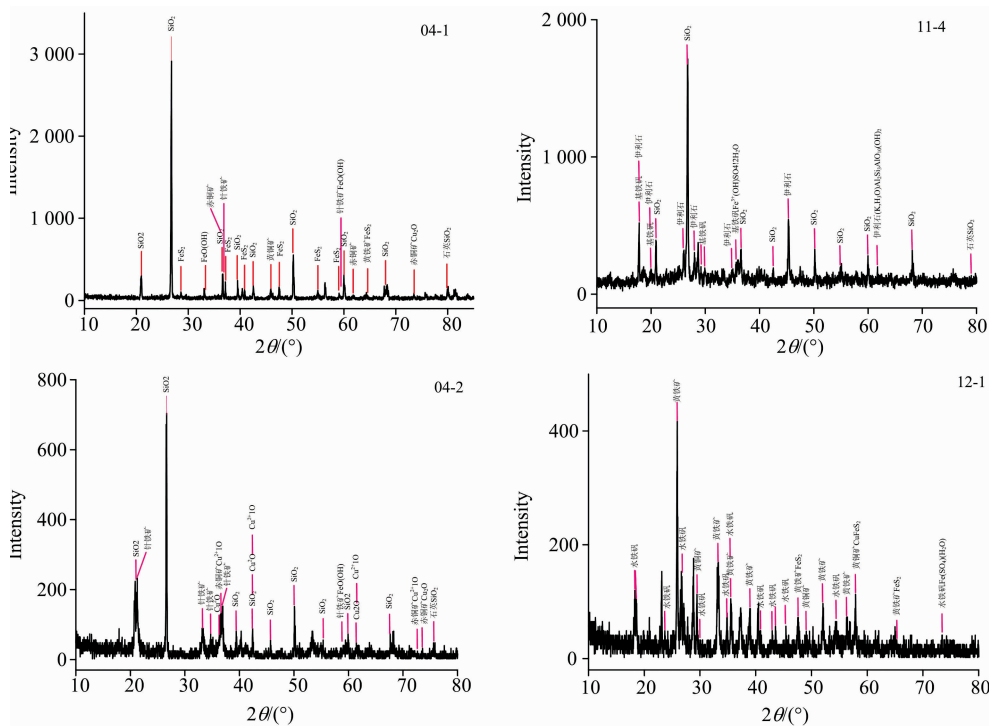
仪器参数为, 光谱范围: 780~2 500 nm; 分辨率: 8 cm⁻¹; 波数精度: 优于 0.01 cm⁻¹; 扫描次数: 64; 分析: Origin9.0。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

结合地质条件后利用 MDI jade6.5 分析, 得出 04-1 号样品矿物成分为石英, 黄铁矿, 针铁矿, 赤铜矿; 04-2 号样品由石英, 针铁矿, 赤铜矿组成; 04-3 号样品包含石英, 高岭石, 利蛇纹石, 斜绿泥石; 04-4 号样品含石英, 白云母, 伊利石; 11-4 号样品所含矿物有石英, 伊利石, 基铁矾; 12-1 号样品有黄铁矿, 黄铜矿, 水铁矾; 13-1 号样品含有石英, 赤铜矿等。

图 2 为 7 个样品近红外光谱图, 04-2 号中, 1 415.80 nm 为 H₂O 与 OH 的伸缩振动一级倍频谱带; 1 444.48 nm 是



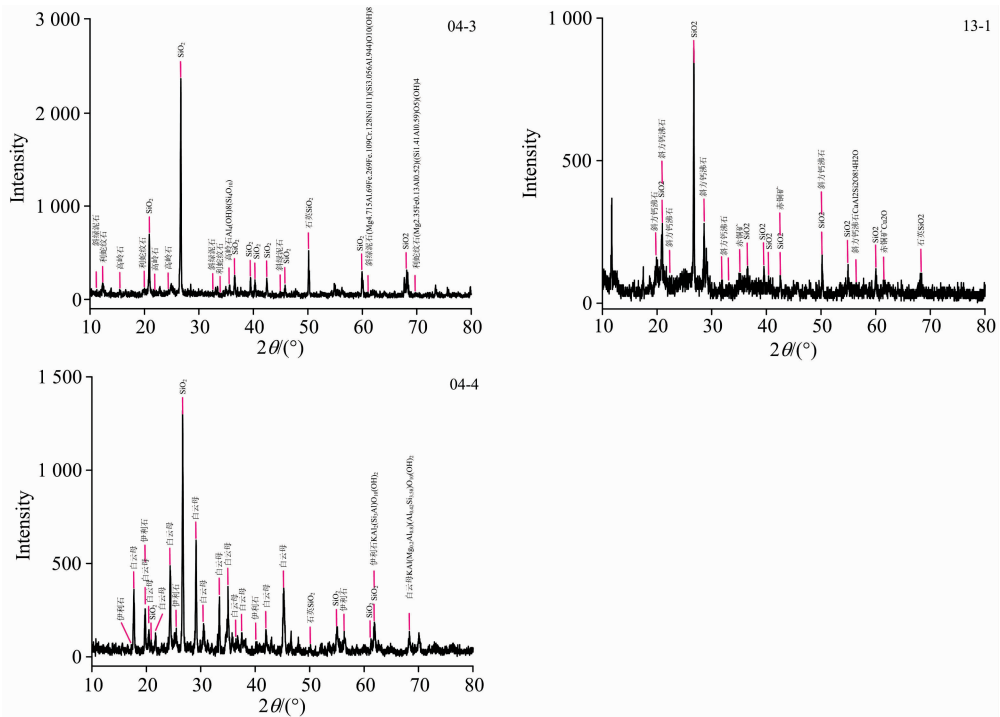


图 2 X 射线衍射分析实验结果
Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) pattern of each sample

OH 一级倍频, 2 160.72 和 2 208.98 nm 为 Al—OH 特征峰; 2 409.84 nm 为 Mg—OH 特征峰, 2 160~2 165 nm 为高岭石特征峰, 伊利石和蒙脱石的峰位基本一致, 在 1 410, 1 910 和 2 210 nm 附近有吸收峰, 只是伊利石在 2 400 nm 处多了一个吸收峰^[11], 所以推测 1 415.53, 1 938.91, 2 160.72 和 2 409.84 nm 对应的矿物为伊利石, 又在 1 415.53 和 2 208.99 nm 附近的峰较强, 有尖锐谱带, 对应为多硅白云母^[7], 1 415.53 nm 对应的为结构水, Fe—OH 矿物特征峰钠明矾石在 2 160~2 170 nm 处, 故 2 160.72 nm 处对应的为钠明矾石, 而 1 766.53 nm 为钾明矾石的特征峰, 综上知 04-2 号样品含有伊利石, 多硅白云母, 钠明矾石, 钾明矾石。

2.2 近红外光谱分析

近红外光谱的优点是不破坏样品, 不消耗化学试剂, 成本低和不污染环境, 而且快速、高效、准确, 所以该技术具有广泛的应用前景^[7, 9-10]。

04-3 号样品中, 1 415.24 nm 为 H₂O 与 OH 的伸缩振动一级倍频谱带, 2 163.05 和 2 208.53 nm 为 Al—OH 特征峰, 2 163.05 nm 也是钠明矾石的特征峰, 2 339.91 nm 既为 Mg—OH 矿物特征峰也是 CO₃²⁻ 矿物特征峰, 1 415.24, 1 946.94 和 2 208.53 nm 峰说明含蒙脱石, 多硅白云母, 2 163.05 nm 说明有钠明矾石, 2 339.91 nm 为方解石特征峰, 则样品中含方解石, 2 339.91 和 1 946.94 nm 为绿帘石的特征峰, 2 447.61 nm 为角闪石的 Mg—OH 和 OH 的合频谱带^[11]而 2 339.91 nm 为 Mg—OH 矿物特征峰, 据以上分析, 可知该样品中含有蒙脱石, 多硅白云母, 钠明矾石, 方解石, 绿帘石, 角闪石。

04-4 号样品中, 1 411.38 和 1 926.47 nm 的出现表明此样品中有结晶水和结构水, 2 200.36 nm 为 Al—OH 特征峰, 2 345.58nm 既为 CO₃²⁻ 矿物特征峰同时也是 Mg—OH 矿物特征峰, 2 200.36 nm 说明为铝硅酸盐矿物, 推断为白云母, 绢云母, 蒙脱石, 又方解石的特征峰在 2 340 nm 附近, 故 2 345.58 nm 对应方解石, 结合 2 345.58 和 2 437.78 nm 可知含有矿物角闪石, 综上知该样品有白云母, 绢云母, 蒙脱石, 方解石, 角闪石。

11-4 号样品中, 1 414.98 nm 为 OH 与 H₂O 伸缩振动一级倍频谱带, 1 952.37 nm 为水分子伸缩-弯曲振动的合频谱带, 2 207.59 nm 为 Al—OH 矿物特征峰, 2 339.48 nm 为 CO₃²⁻ 矿物特征峰, 同时也是 Mg—OH 矿物特征峰, 2 450.42 nm 为角闪石的 Mg—OH 和 OH 的合频振动谱带, 结合 1 414.98, 1 952.37, 2 207.59 nm 可推断出该样品中含有矿物白云母, 绢云母, 蒙脱石, 由 2 339.48 nm 推测含有方解石, 由 2 339.48 和 2 450.42 nm 推断样品中有角闪石。综上知 11-4 号样品中有白云母, 绢云母, 蒙脱石, 方解石, 角闪石。

12-1 号样品中, 只出现 2 090.11, 2 397.71 和 2 490.21 nm 三个特征峰, 2 090.11 nm 为 CO₃²⁻ 矿物特征峰, 2 397.71 nm 为 Mg—OH 矿物特征峰, 该样品中含方解石, 角闪石。

13-1 号样品中, 1 413.66 和 1 911.48 nm 的出现表明样品中含有结晶水和结构水, 2 164.85 和 2 206.51 nm 为 Al—OH 矿物特征峰, 2 287.21 nm 为 Fe—OH 矿物特征峰, 2 384.10 nm 是 Mg—OH 矿物特征峰。据 1 392.77, 2 287.21 和 2 384.10 nm 判断样品中含透闪石, 1 413.66,

2 206.51和 2 384.10 nm 三个峰与白云母和金云母和蒙脱石较为吻合,据 2 164.85 和 2 287.21 nm 知矿物中含有钠明矾

石, 综上可知样品中含有透闪石, 白云母, 金云母, 蒙脱石, 钠明矾石。

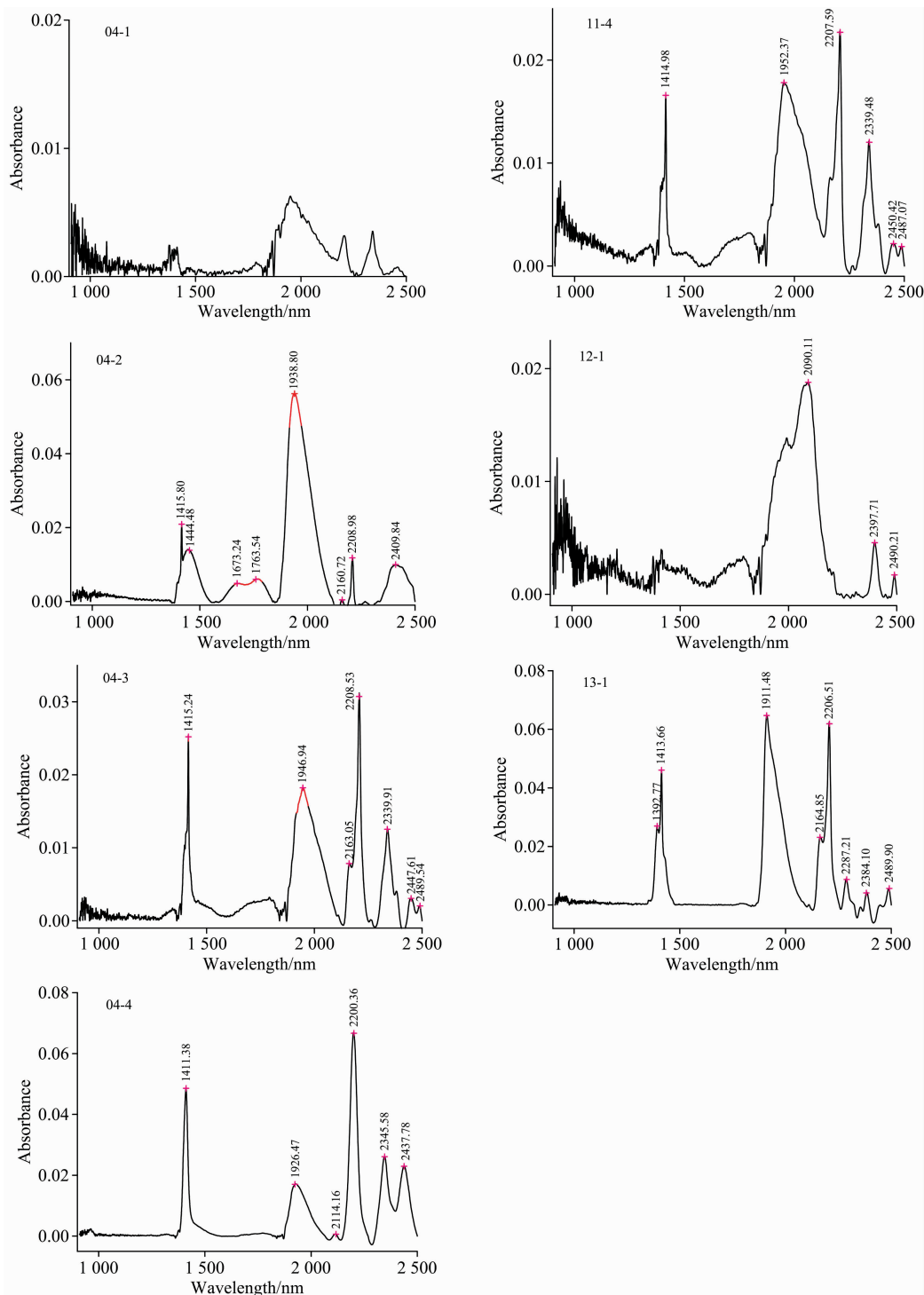


图 3 近红外光谱分析结果

Fig. 3 Near infrared spectrum (NIR) of each sample

2.3 XRD 与 NIR 对比分析

根据 XRD 和 NIR 数据分析出来的矿物成分大体上是相同的, 分析出来不同的矿物是因为两者测量的波数范围不同, 近红外光谱只能测量波数在 12 821~4 000 cm⁻¹ 范围内

的基团振动, 如 04-1 号样品 XRD 测量出其矿物成分为石英和黄铁矿, 但在近红外光谱图中峰很杂乱, 无法识别, 是因为黄铁矿等矿物成分的基团并不在近红外光谱所能检测的范围内。

2.4 不同位置的氧化物样品分析

从图2, 04-2, 04-3 和 04-4 三个样品可以看出随着氧化程度的加深, 其波长从 2 160.72→2 163.05→2 200.36 nm 显现出逐渐增长的趋势, 且对应的峰的强度从 7.08×10^{-4} , 7.83×10^{-3} 到 6.66×10^{-2} , 显现出不断上升的趋势。我们知道 2 170~2 210 nm 是 Al—OH 矿物的特征吸收, 这一现象说明随着氧化程度的加深, Al—OH 矿物晶格中的阳离子 Al 被取代, 产生贫 Al 现象, 从而使 Al—OH 吸收峰位发生位移, 从峰的强度的不断增加可看出这三个样品中 Al—OH 矿物的总含量不断上升。相反的 04-2, 04-3, 04-4 号样品中 SO_4^{2-} 矿物对应的特征峰 (1 938.80→1 946.94→1 926.47 nm) 的强度从 5.635×10^{-2} , 1.82×10^{-2} 到 1.668×10^{-2} 显现出逐渐下降的趋势, 这说明随着氧化程度的加深 SO_4^{2-} 矿物的含量下降。

此外, 在 04-2 样品中发现钠明矾石, 钾明矾石, 04-3, 13-1 样品中发现钠明矾石, 结合前人研究, 可推断, 大宝山多金属矿床深部矿体氧化淋滤作用还在进行。

通过 XRD 与 NIR 测试发现了石英、绢云母、方解石、绿帘石、角闪石、透闪石、金云母、绿泥石、高岭土等矿物, 很好的反映出该区域的蚀变类型。

我们发现了石英、绢云母、方解石、绿帘石、角闪石、透闪石、金云母、绿泥石、高岭土、白云母、多硅白云母这些矿物, 推测其来源于热液蚀变作用, 而其中的伊利石、蒙脱石(矿区内发育的大面积粘土化蚀变并非是经过低温热液蚀变作用而来)从何而来呢? 根据本文的发现即随着氧化程度的加深 SO_4^{2-} 矿物的含量不断下降, 结合此地地质情况推测早

期形成的铜多金属硫化物矿床在后期发生强烈氧化作用, 使得硫化物矿体氧化, 与此同时, 大量的硫经进一步氧化形成强酸性硫酸溶液, 围岩受到硫酸溶液的腐蚀, 转变成松散粘土。

3 结 论

(1) XRD 和 NIR 分析结果表明随着氧化程度的加深, Al—OH 矿物对应的峰的波长不断增大, SO_4^{2-} 矿物的含量不断下降, 这说明了早期形成的铜多金属硫化物矿床经后期构造运动发生强烈氧化作用, 使得硫化物矿体氧化脱硫形成风化淋滤型褐铁矿, 与此同时, 大量的硫经进一步氧化形成强酸性硫酸溶液, 围岩受到硫酸溶液的腐蚀, 使其转变成松散的粘土。

(2) XRD 与 NIR 测试发现了石英、绢云母、方解石、绿帘石、角闪石、透闪石、金云母、绿泥石、高岭土等矿物, 很好的反映出蚀变类型, 与此区域的地质特征相吻合; 另外在样品中广泛出现明矾石, 表明广东大宝山矿床的氧化淋滤作用还在进行中。

(3) XRD 和 NIR 测试相结合, 提高了矿物成分识别的准确度; 两种技术都具有样品无需预处理, 操作简单快速, 且峰的强度可以表明矿物成分含量的多少, 峰的尖锐程度反映矿物的结晶度, 特别是近红外光谱中波长的变化可以反映取代情况, 这表明 XRD 和 NIR 作为新兴的分析技术, 随着人们对其研究的深入, 必将在地质领域中发挥重要的作用。

References

- [1] ZHANG Xiong(张 熊). World Non-ferrous Metals(世界有色金属), 2017, 2(9): 139.
- [2] GE Zhao-hua(葛朝华). Mineral Deposits(矿床地质), 1986, 5(1): 1.
- [3] WANG Lan-gen, WANG Yao-wu(王兰根, 王要武). Southern Metals(南方金属), 2012, 189(6): 31.
- [4] DAI Ta-gen, YI Xue-lang, ZHANG De-xian(戴塔根, 尹学朗, 张德贤). Journal of Central South University • Science and Technology (中南大学学报 • 自然科学版), 2015, 46(7): 2693.
- [5] YAO De-xian(姚德贤). China Geology(中国地质), 1983, 3(7): 18.
- [6] QU Hong-ying, CHEN Mao-hong, YANG Fu-chu, et al(瞿泓滢, 陈懋弘, 杨富初, 等). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2014, 30(1): 152.
- [7] LI Ying-kui, CAO Jian-jin, WU Zheng-quan, et al(李映葵, 曹建劲, 吴政权, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(1): 83.
- [8] YING Li-juan, WANG Deng-hong, LI Chao, et al(应立娟, 王登红, 李 超, 等). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2017, 24(5): 31.
- [9] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍录, 赵龙莲, 韩东海, 等). Near Infrared Spectrum Analysis and Application (近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2005. 1.
- [10] Jerry Workman, Jr Lois Weyer. Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy(近红外光谱解析实用指南). Translated by CHU Xiao-li, XU Yu-peng, TIAN Gao-you(褚小立, 许育鹏, 田高友, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2009. 10.
- [11] XIU Lian-cun, ZHENG Zhi-zhong, YU Zheng-kui, et al(修连存, 郑志忠, 俞正奎, 等). Acta Geologica Sinica(地质学报), 2007, 81(11): 1584.

XRD and NIR Analysis of Oxidation Particles in Dabaoshan Polymetallic Deposit and Its Significance

DENG Yong-kang^{1,2}, CAO Jian-jin^{1,2*}, DANG Wan-qiang^{1,2}, WANG Guo-qiang^{1,2}, LIU Xiang^{1,2}, LI De-wei^{1,2}

1. School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resource Survey, Guangzhou 510275, China

Abstract XRD and NIR techniques were used to analyze the seven oxide sample particles in the lower sub-group oxidized ore of the Dabaoshan dong Gangling Formation. The first four samples were of the same elevation and the latter three samples were of different elevations. XRD and NIR results show that as the degree of oxidation deepens (04-2→04-3→04-4), the wavelength corresponding to the absorption peak of Al—OH mineral increases continuously (2 160.72→2 163.05→2 200.36 nm). It is indicated that the cationic Al in the mineral is substituted, resulting in an Al-poor phenomenon; and the corresponding peak intensity is from 7.08×10^{-4} , 7.83×10^{-3} to 6.66×10^{-2} , which indicates that the content of Al—OH minerals is increasing; in addition, the intensity of the absorption peak corresponding to SO_4^{2-} mineral (1 938.80→1 946.94→1 926.47 nm) is from 5.635×10^{-2} , 1.82×10^{-2} to 1.668×10^{-2} . It is indicated that the content of SO_4^{2-} minerals decreases with the progress of oxidation. Combined with previous studies, we can speculate that the early formation of copper polymetallic sulphide deposits will undergo strong oxidation in the later stage, causing the sulfide ore bodies to oxidize. Oxidation forms a strongly acidic sulfuric acid solution, and the surrounding rock is corroded by a sulfuric acid solution to convert it into loose clay; Sodiumalumite and potassium alumite were found in samples 04-2, 04-3, 13-1. A large number of strontium minerals indicate that the oxidative leaching of the ore is still ongoing; Minerals such as quartz, sericite, calcite, epidote, hornblende, tremolite, phlogopite, chlorite, kaolin, etc. have been discovered by XRD and NIR techniques, which reflect the type of alteration, and the geological features of the area are consistent. At present, near-infrared spectroscopy has been used for alteration mapping in mineral deposit exploration. In this paper, the relationship between the deep oxidation process of the deposit and the cation substitution was discovered by means of spectroscopy, and the interpretation of the genesis of the Dabaoshan deposit was verified by the spectroscopy. The results of this paper show that on the one hand, XRD and NIR can effectively analyze the mineral composition of soil and rock, and provide services for the ore deposit research in this area. On the other hand, NIR can reflect the ion transfer and the sharpness of the peak reflects the crystallization. The intensity of the peak reflects the mineral content, and these unique advantages make it possible to study the oxidation of minerals from a microscopic point of view. However, there is one point that needs to be pointed out. Compared with the research of NIR and X-ray diffraction in other fields, the application of these two technologies in geology needs to be further deepened, including the theoretical basis for the application to geology research and analysis and interpretation of the spectrum, in order to not only analyze the corresponding mineral types by spectroscopy, but also quickly analyze the content of different minerals and different configurations of the same mineral.

Keywords Dabaoshan mining area; Oxide; Near infrared spectroscopy; X-ray diffraction

(Received Jul. 9, 2018; accepted Nov. 15, 2018)

* Corresponding author