

铜陵新桥矿田褐铁矿矿物组成及成因

刘诗贝, 徐亮, 陈平, 谢巧勤, 陈天虎, 刘海波

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 纳米矿物与环境材料实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要: 褐铁矿是铁帽型金矿和铁矿的重要矿产类型,但目前对其从矿物学的微观角度研究较少。本文采用粉晶X射线衍射(XRD)以及场发射扫描电镜(SEM)矿物学研究手段,对铜陵矿集区新桥矿田褐铁矿的矿物组成、微结构进行研究。根据矿物组成及微结构将新桥褐铁矿分为两种成因类型:Ⅰ型褐铁矿,该类型褐铁矿主要起源于黄铁矿矿石,矿石多具蜂窝状构造。主要组成矿物为针铁矿,次要矿物为赤铁矿,含有少量石英,针铁矿晶体长度一般介于500 nm~2 μm,长度/半径比值(长径比)较大;Ⅱ型褐铁矿,由原生菱铁矿矿石风化而成,矿石多具肾状构造。矿物组成主要为针铁矿,其次为赤铁矿、锰氧化物和伊利石等粘土矿物,针铁矿晶体长度一般小于500 nm,具有较小的长径比。褐铁矿矿物学和微结构不仅可以初步确定原生矿物和矿石类型,而且对寻找铁帽金矿床也具有重要指示意义。

关键词: 新桥矿床;褐铁矿;针铁矿;纳米矿物学

中图分类号: P575; P578.4⁺97

文献标识码: A

中图分类号: 1000-6524(2016)03-0531-12

Mineralogy of the limonite ore from the Xinqiao sulfide iron deposit in the Tongling ore concentration area of Anhui Province and its implications

LIU Shi-bei, XU Liang, CHEN Ping, XIE Qiao-qin, CHEN Tian-hu and LIU Hai-bo

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Limonite is an important ore of the gossan-type gold deposit and the iron deposit; nevertheless, the microstructure of limonite has not been investigated in detail. For the purpose of probing into morphological characteristics and microstructures of limonite ore, the authors investigated 70 samples from the Xinqiao sulfide iron deposit using X-Ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The limonite ore can be divided into two groups based upon the components and microstructures. Limonite (Ⅰ) with honey-comb structure was mainly sourced from the weathering of pyrite ore. The major minerals identified are represented by goethite with a minor amount of hematite and quartz. The particle sizes of goethite is in the range of 500 nm~2 μm with a higher ratio of length/diameter. Limonite (Ⅱ) with kidney structure was derived from the weathering of siderite ore. Goethite is also the major mineral, and the secondary minerals include manganese, hematite and illite. The length of goethite is less than 500 nm, with a lower ratio of length/width. The information on the mineralogy and microstructure of limonite not only can be used to infer the type of the primary mineral but also is of important indicating significance in search for gold deposits in gossans.

Key words: Xinqiao sulfide iron deposit; limonite; goethite; nanomineralogy

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41172048, 41572029, 41402030)

收稿日期: 2015-11-25; 接受日期: 2016-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41172048, 41572029, 41402030)

作者简介: 刘诗贝(1991-), 女, 研究生, 研究方向为成因矿物学, E-mail: L404156508@hotmail.com; 通讯作者: 陈天虎, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com。

长江中下游成矿带是我国重要的铁(铜、金)多金属成矿带之一,广泛发育铁帽型金矿化。“铁帽”通常是指原生硫化物矿床经表生作用后在地表残留、形似帽状的硫化物矿石露头(李瑛等,1992)。因黄铁矿等硫化物与金密切相关,由其风化形成的铁帽易富集金而成为金矿床,即铁帽型金矿。因此,在 20 世纪 80 年代长江中下游铁帽型金矿就受到了广泛关注。前人主要在 3 个方面取得了成果和突破:① 认识了铁帽型金矿的矿床地质特征、金在风化剖面上的分布和富集规律(曹晓生等,1991;贺菊瑞等,1992);② 提出了铁帽型金矿找矿标志和技术方法(马敦昶等,1990;贺菊瑞等,1992);③ 查明了铁帽型金矿矿石特征、矿物组成、金的赋存状态,建立了铁帽型金矿矿石氰化堆浸提取方法(邵洁涟等,1988;刘成刚,1992a,1992b;蔡劲宏,2006)。在这些研究成果基础上,相继发现铜陵新桥、戴家冲、桃园等 100 多处铁帽型金矿及矿化点。

近年来,矿物学与纳米科学技术交叉融合,利用高分辨透射电镜发现褐铁矿中的针铁矿为纳米粒级,具纳米矿物特性和纳米效应,在滞留重金属(Sun *et al.*, 2006; Campos, 2009; Satoshi *et al.*, 2010; Tjisse *et al.*, 2013; Baig *et al.*, 2013)、转化环境污染物(Tsubouchi *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2007, 2009; Wang *et al.*, 2013; Tao *et al.*, 2013; Toda *et al.*, 2014)、增强生物质气化(Hurley *et al.*, 2012; Kudo *et al.*, 2013)、催化煤制合成气(Li *et al.*, 2007)、催化石油加氢裂化(Matsumura *et al.*, 2005)等方面具有很高的效能;显示出褐铁矿作为功能材料有巨大的潜在应用价值(Panyche, 2006; Liu *et al.*, 2012, 2013, 2014; 邹雪华等, 2013)。

然而,菱铁矿、含铁砂卡岩和含铁硅酸盐等表生风化也能形成铁帽,但是该类型铁帽与金矿化无密切关系。显然,自然界存在狭义的黄铁矿风化铁帽以及广义的黄铁矿、菱铁矿等多种含铁矿物风化形成的铁帽,并且不同成因的铁帽在金矿化、矿物组成和微结构等方面存在差别。前人对铁帽研究主要围绕金矿地质开展工作,虽然对含金褐铁矿和不含金褐铁矿矿石的矿物组成、地球化学特征等有了一定的认识和了解(邵洁涟, 1988; 姚仲友等, 1992; 李瑛等, 1992),但是对不同成因的铁帽(褐铁矿)的矿物组成、形貌、成因及其形成过程在微观尺度上缺少研究。为此,本次工作利用 XRD、SEM 等矿物学研究手段,以铜陵新桥矿田褐铁矿为典型,对褐铁矿的

矿物组成、矿物形貌、微结构及成因进行研究,该研究对褐铁矿成因、指导找矿勘查及其资源化、材料化利用不仅具有科学意义,而且具有重要应用价值。

1 矿床地质背景

新桥硫铁矿田是铜陵矿集区典型矿床之一,位于下扬子褶皱带贵池-马鞍山断褶带中部的舒家店背斜与大成山背斜和圣冲向斜叠加形成的拗陷部位(唐永成等, 1998),主要由新桥、牛山和筲箕涝 3 个矿床组成。矿区出露地层有中上志留统、上泥盆统五通组、石炭统黄龙组和船山组、下二叠统栖霞组和孤峰组。矿区内与成矿有关的侵入岩为石英二长闪长质的叭头岩株和牛山岩株(王彦斌等, 2004),叭头岩株相对较大,其出露面积约 0.5 km²。硫铁矿矿体主要以层状、似层状、透镜状、脉状产出,其中层状、似层状矿体为主矿体,占矿石储量的 90%,其次是脉状矿体。层状矿体的顶板为石炭系黄龙和船山组灰岩、白云质灰岩,有的部位黄龙船山组灰岩完全被层状块状硫化物矿体替代,顶板变为二叠系栖霞组含碳灰岩或沥青质灰岩,底板皆为泥盆系五通组砂岩。矿石类型有含铜黄铁矿型、胶状黄铁矿型、菱铁矿型、胶状黄铁矿-菱铁矿型矿石等,金属矿物主要为黄铁矿,其次是黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿和菱铁矿等(谢华光等, 1995; 李红阳等, 2005; 谢巧勤等, 2014)。

由于新桥矿田地处沿江地区,气候属温和多雨的亚热带季风气候带;加上新构造运动发育,矿体顶底板纵向或层间断裂发育,围岩及矿体的较强透水性以及有利的矿石成分和结构构造等都非常有利于地下水的活动和矿石的氧化,因此矿床上部发育有较大规模的氧化带。其氧化剖面具有明显的分带性和阶段性,其氧化分带如下(李瑛等, 1992):

(1) 铁帽带: 位于氧化带最上部,为上盘褐铁矿。此带绝大部分由铁的氧化物以及氢氧化物组成。主要呈蜂窝状、炉渣状、网脉状、块状、压碎状、角砾状或土状、粉末状产出;

(2) 次生氧化富集带: 位于铁帽带之下,紧挨潜水面之上。主要由褐色、沥青色(露出地表)或赤红色(地下)块状、松散状褐铁矿组成。常含极少量的含铜矿物。此带大都沿铁帽底板分布,或半氧化带的上盘直接分布,是 Au、Ag 的主要富集带(菱铁矿型铁帽缺失此带);

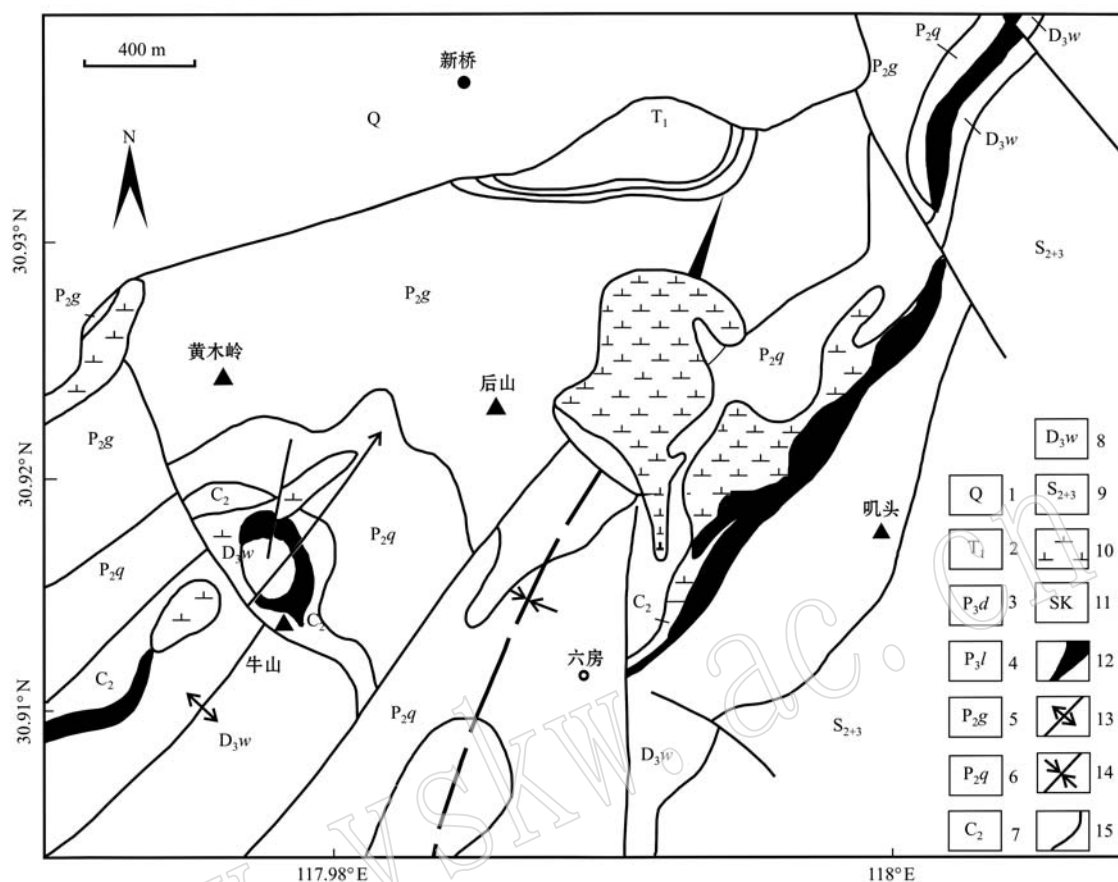


图1 新桥矿区地质简图(据谢巧勤等,2014)

Fig. 1 Geological sketch map of the Xinqiao deposit(modified after Xie Qiaoqin *et al.*, 2014)

1—第四系; 2—下三叠统; 3—大隆组; 4—龙潭组; 5—孤峰组; 6—栖霞组; 7—上石炭统; 8—五通组; 9—中上志留统; 10—闪长岩体; 11—砂卡岩; 12—矿体; 13—大成背斜; 14—盛冲向斜; 15—断层; 16—采样位置

1—Quaternary; 2—Lower Triassic; 3—Dalong Formation; 4—Longtan Formation; 5—Gufeng Formation; 6—Chihsia Formation; 7—Upper Carboniferous; 8—Wutong Formation; 9—Middle and upper Silurian; 10—diorite; 11—skarn; 12—deposit; 13—Dacheng anticline; 14—Shengchong syncline; 15—fault; 16—sampling locations

(3) 半氧化带: 位于潜水面之下, 或为潜水面波动地带。此带为一直在或正在强烈氧化淋滤的含铜黄铁矿或菱铁矿地段, 主要有多量硫化物、碳酸盐矿物和少量硫酸盐、铜的氧化物及已氧化形成的褐铁矿组成微氧化或半氧化状态, 矿石主要呈现为砂粒状、粉末状、土状构造的“混合矿”;

(4) 原生硫化物(菱铁矿)带: 为未氧化硫化物(或菱铁矿)矿体地段, 主要由块状、浸染状硫化物矿石(或菱铁矿矿石)组成。

2 样品采集与实验方法

2.1 样品背景

通过系统的野外地质观察及矿石手标本观察综

合研究, 将新桥矿田褐铁矿矿石分为两种类型: 由黄铁矿矿石风化形成的Ⅰ型褐铁矿和由菱铁矿矿石风化形成的Ⅱ型褐铁矿, 两种类型的褐铁矿矿石形貌、构造、矿物组成等存在着较为明显的差异。Ⅰ型褐铁矿多表现为黄褐色, 主要为土状(图2a)、松散块状(图2b)、蜂窝状构造(图2c)等, 也存在有少量肾状、粉末状构造, 皮壳状构造较少; Ⅱ型褐铁矿主要表现为褐色, 颜色较Ⅰ型褐铁矿偏黑, 矿石构造主要为致密块状(发育有孔洞, 图2d)、皮壳状(图2e)、肾状构造(图2f), 存在有少量炉渣状、粉末状构造, 少见有蜂窝状构造。

2.2 实验方法

XRD分析: 选取从新桥矿田采集的新鲜褐铁矿样品研磨过200目, 将粉末样品压片, 然后上机分

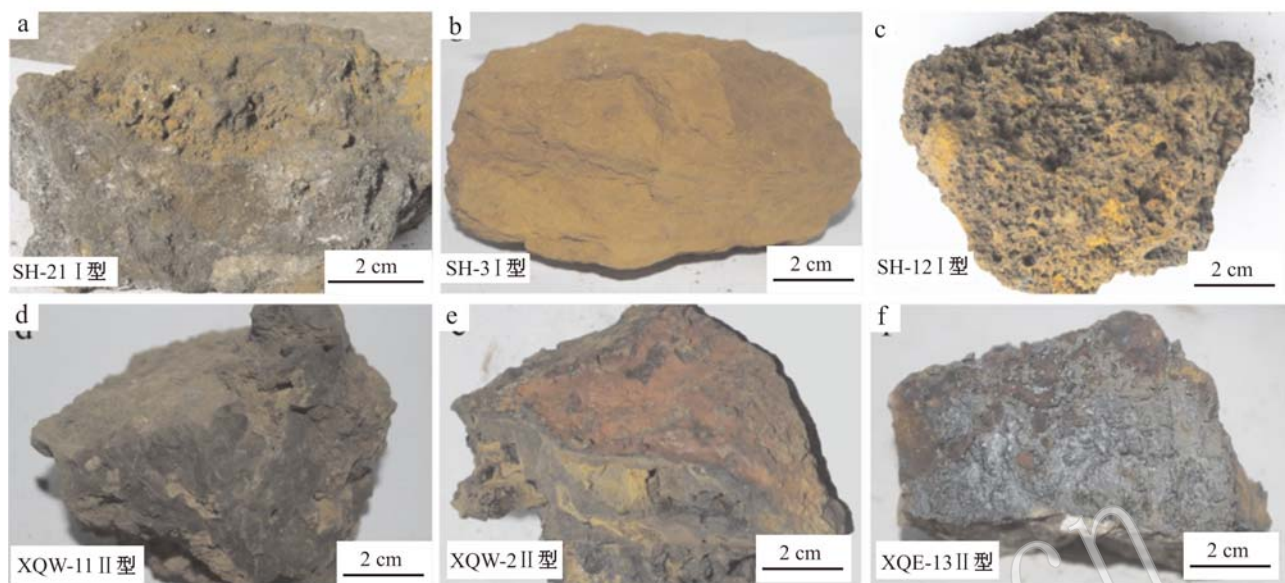


图 2 新桥褐铁矿矿石样品手标本照片

Fig. 2 Samples of the limonite ore in the Xinqiao deposit

a—原生矿石为胶状黄铁矿矿石；b—松散块状构造；c—蜂窝状构造；d—致密块状构造；
e—致密块状针铁矿表层一个面存在有土状赤铁矿；f—软锰矿呈肾状存在于褐铁矿表面

a—the major authigenic mineral of pyrite ore; b—loose massive structure; c—honeycomb structure; d—dense massive structure;
e—crusty structure; f—kidney structure

析,定性获得褐铁矿矿物组成。分析测试工作在合肥工业大学纳米矿物与环境材料实验室完成,仪器型号为丹东浩元 DX-2700。

SEM 分析:把新鲜褐铁矿样品在干净的铝板上轻轻破碎为小块状,选取靠近内部的无污染的碎块若干干燥。选取干燥后的若干小块样品将其置于样品台的导电胶上,在专用喷金装置中喷金 120 s。进行 SEM 图像及 EDS 分析。SEM 在中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室完成,仪器型号为 Sirion200 (带有 INCA 能谱仪,加速电压 0.2~30 kV)。

3 结果

3.1 XRD 分析

新桥矿田褐铁矿矿石 XRD 图谱(图 3)显示,褐铁矿是多种矿物集合体,组成矿物有针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、软锰矿、石英以及以伊利石为主的粘土矿物等(部分样品有衍射峰出现)。两种类型褐铁矿矿石所含矿物种类及相对含量不同:I 型褐铁矿中针铁矿衍射峰显著,其次是赤铁矿,存在石英弱衍射峰,显示其矿物组成较为简单。由于在黄铁矿风化

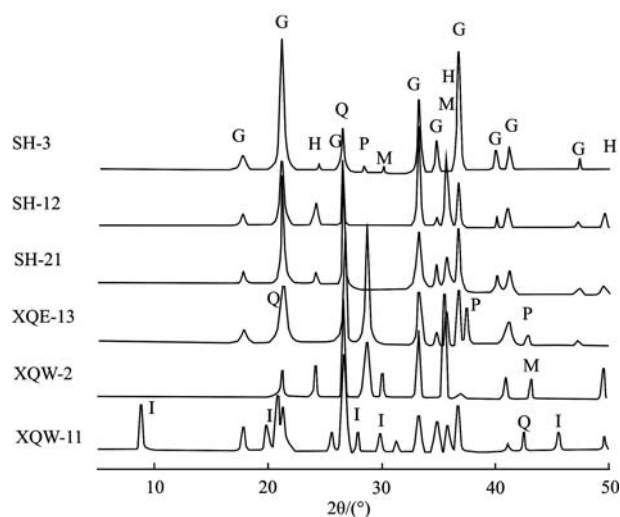


图 3 新桥褐铁矿 XRD 分析图谱

Fig. 3 XRD patterns of limonite ore from the Xinqiao deposit
G—针铁矿；H—赤铁矿；M—磁铁矿；P—软锰矿；Q—石英；I—伊利石；SH-3、SH-12、SH-21 为 I 型褐铁矿；XQE-13、XQW-2、XQW-11 为 II 型褐铁矿

G—goethite; H—hematite; M—magnetite; P—pyrolusite; Q—quartz; I—illite; SH-3, SH-12, SH-21—limonite (I); XQE-13, XQW-2, XQW-11—limonite (II)

过程中,硫酸盐矿物因大气降水淋滤迁移,因此残积矿石中没有铁硫酸盐矿物衍射峰。II 型褐铁矿中针铁矿衍射峰、软锰矿衍射峰显著,其次是石英和伊利

石衍射峰也非常明显。同时该矿石中石英衍射峰显著强于针铁矿,显示石英为主要组成矿物,可能是针铁矿颗粒粒径小、结晶度差所致。

3.2 SEM 分析

SEM 观察结果表明,褐铁矿矿石由多种矿物组成,其中最主要的矿物为针铁矿,多呈球状团簇集合体形态产出,单颗粒针铁矿呈典型的针状形态(图 4a),不同类型褐铁矿中的针铁矿形态也有所不同:Ⅰ型褐铁矿中残留黄铁矿的孔隙中可见有针铁矿呈纺锤状,放射状,其晶体长度一般介于 $500\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$,直径相对均一,长度/半径比值较大(图 4b);Ⅱ型褐铁矿中残留菱铁矿表面大量见有呈球团状集合体的针铁矿,其长轴长度均小于 $1\text{ }\mu\text{m}$,长度/半径比

值较小(图 4c)。次要矿物赤铁矿呈亚微米-纳米粒级小颗粒集合体分布于矿物颗粒表面,堆积较为松散(图 4d)。除含有针铁矿、赤铁矿外,不同类型的褐铁矿中其他矿物也存在着差别:Ⅰ型褐铁矿中残留胶状黄铁矿(纳米粒径黄铁矿,表现为隐晶质结构)表面常形成树枝状的硫酸盐矿物(图 4e),说明黄铁矿在氧化过程中会先形成硫酸盐矿物;Ⅱ型褐铁矿中则含有较多的软锰矿及粘土矿物,其中软锰矿主要呈片状产出,集合体呈板状、短柱状(图 4f);粘土矿物主要表现为片状形态,堆积较为松散,EDS 分析结果显示主要元素为 Si、O、Al、K 等,说明主要粘土矿物为伊利石(图 4g)。同时,在褐铁矿矿石中发现有空心球状物质存在,表现为微生物活动痕迹(图 4h)。

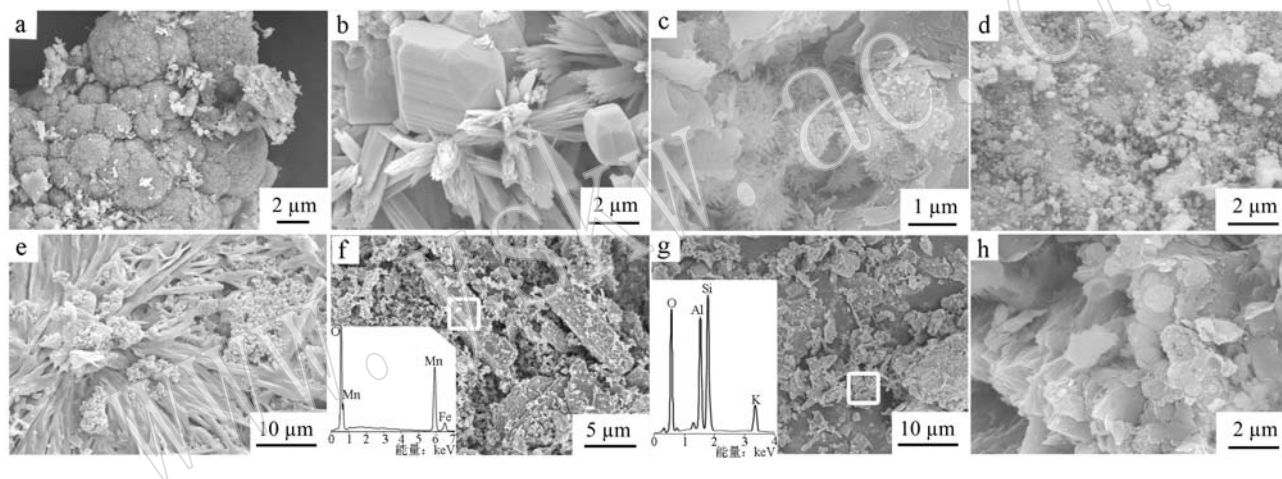


图 4 新桥褐铁矿的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of limonite ore from the Xinqiao deposit

a—Ⅰ型褐铁矿中针状针铁矿呈团簇状结合体形式存在; b—Ⅰ型褐铁矿,黄铁矿粒间形成放射状团簇针状针铁矿; c—Ⅱ型褐铁矿中菱铁矿风化形成球状针铁矿集合体; d—土状褐铁矿,赤铁矿呈亚微米-纳米粒级小颗粒分布于矿物表面; e—Ⅰ型褐铁矿中胶状黄铁矿表面氧化为树枝状硫酸盐; f—Ⅱ型褐铁矿中软锰矿呈板状、短柱状形态产出,左下图为 EDS 分析结果; g—Ⅱ型褐铁矿中伊利石呈片状形态产出,左下图为 EDS 分析结果; h—菱铁矿风化过程中有微生物有机质参与

a—limonite (Ⅰ): goethite clusters in combination form; b—limonite (Ⅰ): radial cluster goethite between pyrites; c—limonite (Ⅱ): globular goethite weathering from siderite; d—earthy limonite, Hematite in submicron-nanometer particle size distribution on mineral surface; e—limonite (Ⅰ): dendritic sulfate oxidation from pyrogeite; f—limonite (Ⅱ): pyrolusite occurring as plate object and short columnar form, below left image is the EDS analyses from area in square; g—flaky Illite in limonite (Ⅱ), below left image is the EDS analyses from area in square; h—microbial organic matter involved in siderite weathering process

4 讨论

4.1 矿物组成及特征

褐铁矿是多种微细粒矿物组成的铁矿石类型之一。组成褐铁矿的主要表生矿物有针铁矿、赤铁矿等铁的氧化物、氢氧化物,软锰矿等锰的氧化物。另

外偶尔还有少量的硬锰矿、锌锰矿、石膏、白色铁矾(FeSO_4)等存在,主要残留原生矿物有黄铁矿、菱铁矿、方解石、磁铁矿、石英以及以伊利石为主的粘土矿物等,主要贵金属有含银自然金、银金矿等(贺菊瑞等,1991; 姚仲友等,1992)。通过 XRD 和 SEM 分析,对新桥褐铁矿矿物组成及特征分述如下:

(1) 铁氢氧化物: 铁氢氧化物通常有针铁矿(α -

FeOOH)、纤铁矿(γ -FeOOH)和四方纤铁矿(β -FeOOH)等多种同质多像变体(Cornell and Schewertmann, 1991)其中针铁矿最为稳定。针铁矿是新桥矿田乃至整个长江中下游地区铁帽中最常见、最重要的组分。不同类型的褐铁矿中针铁矿的形貌也有所不同(图 4f、4g): I 型褐铁矿中针铁矿呈放射状集合体形式出现,且晶体长度较长;II 型褐铁矿中针铁矿常呈球团状集合体形式出现,晶体长度较短。这些特征可能与针铁矿形成环境的 pH 值是密不可分的,低 pH 值的水溶液中常形成晶体较长的针铁矿(Schwertmann and Murad, 1983; Das and Hendry, 2011)。I 型褐铁矿的原生矿物主要为黄铁矿,黄铁矿在风化氧化过程中会形成大量的 H^+ ,使得水体 pH 值降低,形成晶体长度较长的针铁矿,在 Fe 含量相同时易形成放射状集合体;II 型褐铁矿的原生矿物主要为菱铁矿,在风化过程中消耗 H^+ ,水溶液的 pH 值接近中性,较 I 型褐铁矿高,易形成晶体长度较短的针铁矿并呈球团状集合体形态。

(2) 铁氧化物矿物: 赤铁矿是褐铁矿中最常见铁的氧化物,颜色为棕红色、砖红色,色调较暗,不鲜艳,主要呈松散土状分布于矿石表面。赤铁矿通常不会单独存在,常与石英、针铁矿、粘土矿物混在一起构成“红色土状矿石”(图 2e)。高倍镜下,赤铁矿堆积松散,呈小球状,晶粒较小(小于 $1\ \mu m$, 图 4d)。这是由于矿石表面的淋滤作用,常沉淀较多的无定形铁及针铁矿,在淋滤作用减弱后接受来自太阳光的热作用,无定形铁及针铁矿脱水干燥而形成赤铁矿(Schwertmann, 1971)。新桥褐铁矿中铁氧化物除赤铁矿外,还存在前人研究中少有提及的磁铁矿(邵洁涟等, 1988; 姚仲友等, 1992),存在于 II 型褐铁矿中。原生矿物菱铁矿在燕山期时受热,部分变质为磁铁矿(臧文拴等, 2004),由于粗颗粒磁铁矿在低温氧化条件下相对较稳定,在后期表生风化的过程中不易改变,保留有原生矿物的特征。

(3) 锰氧化物和氢氧化物矿物: XRD 分析结果显示新桥褐铁矿中的锰氧化物主要是软锰矿,且主要赋存于 II 型褐铁矿中。软锰矿常呈胶状、皮壳状、肾状、葡萄状等次生结构存在于褐铁矿矿石表层或空洞中,钢灰-黑色,表面常带浅蓝的锈色(图 2f)。微观显示软锰矿主要呈片状产出,(010)面平行解理发育,集合体呈板状、短柱状(图 4f)。软锰矿主要来自于 II 型褐铁矿原生矿物菱铁矿风化氧化: 新桥菱

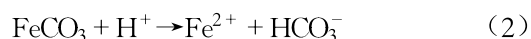
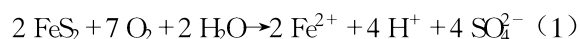
铁矿中常含有较高的锰,在亚热带气候下,菱铁矿中低价锰矿物不稳定,易氧化形成高价锰矿物: 干燥环境下形成软锰矿;潮湿环境下形成硬锰矿(朱兆奇, 1988),在地表发生锰次生富集作用,形成高锰褐铁矿(李文达, 1980)。

(4) 石英及粘土矿物: 石英及粘土矿物是新桥褐铁矿中最常见的非金属矿物,分布甚广,含量较高,与针铁矿、赤铁矿等密切共存。但是两种类型矿石中伊利石含量差别显著,其中 II 型褐铁矿中伊利石含量较高。扫描电镜下伊利石主要呈片状产出,具有一定的磨圆度,显示碎屑矿物特点(图 4g),说明 II 型褐铁矿母岩菱铁矿沉积过程中有碎屑伊利石,表生风化过程中该碎屑伊利石残留,褐铁矿中伊利石继承了母岩矿物特征。

4.2 褐铁矿成因

不同类型褐铁矿原生矿石的矿物组成不同,其形成过程也必然不同。结合前人研究成果(李文达, 1980; 廖士范等, 1980; 贺菊瑞等, 1991; 孙莉等, 2006),发现新桥褐铁矿主要以化学风化为主,并同时有微生物作用参与其中(图 4h)(陆建军等, 2007; 陆现彩等, 2011; 李娟等, 2011, 2013)。其中化学风化主要过程叙述如下(图 5):

在自然环境条件下,黄铁矿的主要的化学氧化剂为 O_2 和 Fe^{3+} (Janzen *et al.*, 2000; Hu and Dixon, 2004)。黄铁矿的化学氧化过程主要包括 3 个步骤: ① 黄铁矿被自然界中的 O_2 氧化,使得矿物晶格中的铁析出形成 Fe^{2+} ; ② 析出的 Fe^{2+} 进一步被 O_2 氧化为 Fe^{3+} ; ③ Fe^{3+} 形成之后,将成为黄铁矿氧化过程中的主要氧化剂(Hu and Dixon, 2004),可将黄铁矿最终氧化为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 。随着黄铁矿氧化的进行,矿山水 pH 值降低,菱铁矿溶解释放出 Fe^{2+} ,并氧化为 Fe^{3+} 。氧化过程化学反应方程式如下:



Fe^{3+} 在水体中不能稳定存在,当水体 pH 值升高时(接近于中性), Fe^{3+} 由于过饱和而形成胶体 $Fe(OH)_3$ 发生沉淀,并最终形成水铁矿($FeOOH \cdot xH_2O$)(Yu *et al.*, 1999, España *et al.*, 2005; 周跃

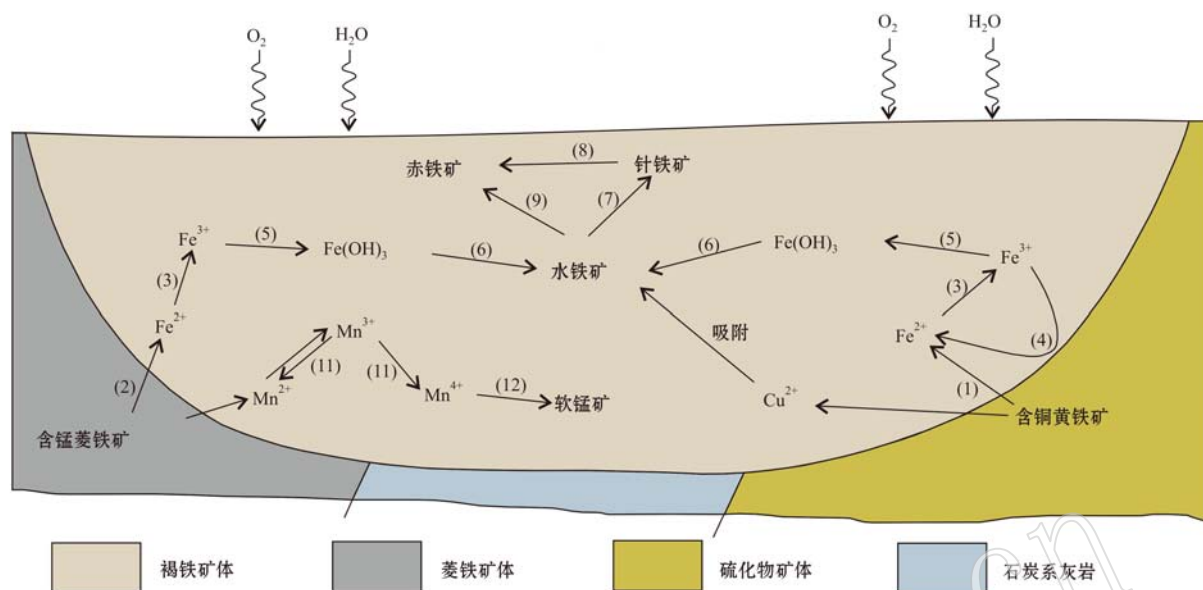


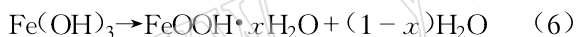
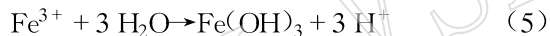
图5 新桥褐铁矿形成过程示意图

Fig. 5 The formation process diagram of limonite ore from the Xinqiao deposit

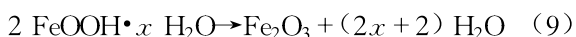
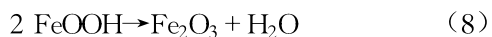
图中 Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等为水溶液中存在形式; (1) 等为文中描述的褐铁矿形成过程中化学方程式序号

The Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ etc. are present in the form of solution; (1) indicate numbers of the oxidizing chemical equation during the formation of limonite, corresponding to the text

飞等, 2010)。形成过程如下:

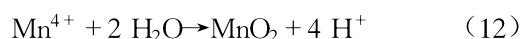
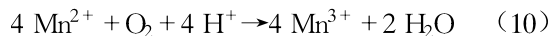


然而, 水铁矿并不稳定, 在热带、亚热带炎热气候下易转变为赤铁矿, 而在潮湿温带气候下易转变为针铁矿(李学垣, 2001)。在常温下针铁矿一般不能脱水而转化为赤铁矿的, 而水铁矿则可以通过内部调整和脱水转变为赤铁矿(Fischer, 1975)。但有研究表明, 在有水的任何地质条件下, 针铁矿的热力学稳定性都不如赤铁矿, 即使埋藏于低温的浅地表也会发生成岩作用(Berner, 1969; Schwertmann, 1971), 湿热的古气候环境有利于针铁矿向赤铁矿的演化, 过程如下:



原生碳酸锰向次生氧化锰的氧化过程, 实质上是锰从低价态向高价态的转变过程(鲁安怀等, 2003), 即在菱铁矿矿石溶解过程中, 释放出 Mn^{2+} , Mn^{2+} 氧化为 Mn^{4+} 由两步组成, 先氧化形成 Mn^{3+} 的氢氧化物 MnOOH , 然而 MnOOH 不稳定, 易通过歧化反应或质子化反应形成 Mn^{4+} (Post, 1992), Mn^{4+} 难以在水中呈离子状态存在, 从而形成软锰矿 MnO_2

(朱兆奇, 1988)。其过程如下:



随着黄铁矿逐渐被氧化溶解, 黄铁矿矿体中所含有的 Cu 等微量元素逐渐被释放出来。当水铁矿、针铁矿逐渐形成时, 纳米矿物颗粒杂乱堆积形成具有很高孔隙率的晶体堆积粒间空隙, 以及针铁矿针状形态所具有的高比表面积, 都有利于这些伴生元素被吸附于水铁矿、针铁矿的表面(Buerge *et al.*, 2002, 2003; Kooner *et al.*, 1995; Perelomov *et al.*, 2011), 且研究表明这些元素被吸附强度的顺序依次为: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$ (Grimm, 1968; Gerth and Brümmer, 1983)。因此, Cu 等微量元素主要以吸附的形式存在于针铁矿表面。

在褐铁矿的形成过程中, 除有化学风化作用外, 还存在有微生物参与风化氧化过程(图 4h)。越来越多的研究表明在褐铁矿形成过程中, 微生物和矿物之间的相互作用、相互影响至关重要(Ehrlich, 1996, 1998; Lu *et al.*, 2006; 陆建军等, 2007)。微生物分解硫化物的过程, 实质上就是微生物氧化矿物中铁或硫的过程。微生物参与矿物分解、氧化的过程主要有两种机制: 直接作用和间接作用(Sil-

verman *et al.*, 1964; Schippers and Sand, 1999; Tributsch, 2001; Rodríguez *et al.*, 2003)。前人研究表明:微生物可以附着于矿物表面,进而加速矿物的溶解(Brierley, 1982, 1990; Ohmura *et al.*, 1993; Crundwell, 1996; Ma *et al.*, 1998; Blight and Ralph, 2000)。微生物优先选择结晶度低的矿物颗粒表面吸附(Sanhueza, 1999),且优先附着于矿物的晶格缺陷、破裂面(Rodríguez and Tributsch, 1988),吸附于矿物表面的微生物可以侵蚀矿物表面,并产生大量的侵蚀坑(Bennett and Tributsch, 1978; Antweiler and Drever, 1983; Fernandez *et al.*, 1995; Sampson *et al.*, 2000; 李娟等, 2011)。除此之外,微生物的生物膜与蛋白酶对金属元素沉淀结晶也具有促进的作用(Anderson *et al.*, 2006)。间接作用指微生物不直接作用于矿物,而是通过新陈代谢产物和分泌的化学物质(包括无机酸、有机酸、多糖等)改变矿物表面的物理化学环境,促进矿物的分解(Ehrlich, 1997; Barker *et al.*, 1998)。研究表明:在微生物存在的情况下,Fe³⁺的氧化作用要比单纯的无机化学氧化速率快大约6个数量级(Singer and Stumm, 1970; Edwards *et al.*, 2000; Lu *et al.*, 2006)。通过研究指出微生物侵蚀可能是硫化物分解的重要机制,直接机制起了很重要的作用。因此,在褐铁矿的形成过程中,微生物的作用不可忽视。

4.3 地质意义

长江中下游成矿带是我国重要的铜(金、硫、铁)多金属成矿带,地质找矿和理论研究的程度都很高(徐晓春等, 2014; 以及其中的文献),但对其表生氧化带铁帽的研究还远远不能满足区域找矿的需要。新桥矿田的菱铁矿为沉积成因,同沉积有碎屑伊利石、石英等矿物。同时沉积过程中锰在菱铁矿中类质同像替代,从而造成菱铁矿含锰较高,而金等成矿元素匮乏。而黄铁矿多为热液成因,碎屑粘土矿物含量极低,与成矿元素金密切相关,因此,该成因黄铁矿表生风化过程中金在褐铁矿中富集,从而呈现出该类型褐铁矿对金的成矿专属性。不同母岩风化形成的褐铁矿矿物组成、微结构、形貌等存在差别,该特征是识别原生矿石和指导铁帽金找矿的重要依据。

新桥矿田的两类褐铁矿矿石的形貌、矿物组成标型性有如下3点:①蜂窝状构造常代表着硫化物矿体(黄铁矿)风化的结果,而出现肾状构造常代表

着菱铁矿矿体风化的结果;②黄铁矿矿体风化形成的褐铁矿中主要矿物针铁矿、赤铁矿含量较高,其他矿物较少(<5%),而菱铁矿矿体风化形成的褐铁矿中除针铁矿、赤铁矿外,还存在有软锰矿、磁铁矿、石英及以伊利石为主的粘土矿物等,其含量不一,表现出组成复杂而多变的特征;③通常黄铁矿风化形成的针铁矿的晶体长度(500 nm~12 μm)要比菱铁矿风化形成的针铁矿晶体长度(<500 nm)大。这些特征对于初步确定褐铁矿的原生矿石常具有较好指导意义,同时对铁帽金矿找矿具有重要价值。

褐铁矿矿物学研究发现其主要组成矿物为纳米针铁矿,这种天然纳米矿物具有纳米矿物效应,在环境保护方面具有重要应用价值;同时其天然纳米矿物材料,具有低成本特征。不同类型的针铁矿特征不完全相同,其应用效应也存在着区别,因此本文研究结果对研究天然针铁矿的应用效应具有重要的指导意义。

5 结论

(1)铜陵新桥矿田的褐铁矿主要组成矿物有针铁矿、赤铁矿、软锰矿、石英以及以伊利石为主的粘土矿物等;

(2)新桥矿田主要存在有两种类型的褐铁矿:I型褐铁矿(即由硫化物矿石风化氧化形成)和II型褐铁矿(即由菱铁矿矿石风化氧化)。不同类型的褐铁矿矿物组成及特征有所区别,I型褐铁矿中针铁矿含量较高,常见蜂窝状构造,针铁矿的长度/半径比值较高;II型褐铁矿中含有较多的软锰矿及伊利石,常见带孔洞致密块状、肾状构造,针铁矿的长度/半径比值较低;

(3)不同类型褐铁矿微观矿物学特征的认识有助于判定原生矿物的种类,对寻找次生富集硫化物矿床以及材料开发具有指导意义。

致谢 感谢中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室扫描电镜室李明和付圣权老师在样品分析测试过程中提供的大力帮助。

References

- Anderson C, Pedersen K and Jakobsson A M. 2006. Autoradiographic comparisons of radionuclide adsorption between subsurface anaerobic

- biofilms and granitic host rocks[J]. *Geomicrobiology Journal*, 23(1): 15~29.
- Antweiler R C and Ver J I. 1983. The weathering of a late Tertiary volcanic ash: Importance of organic solutes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(3): 623~629.
- Baig S A, Wang Q, Lü X, *et al.* 2013. Removal of hexavalent chromium by limonite in aqueous solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 138(6): 33~39.
- Barker W W, Welch S A, Chu S, *et al.* 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering[J]. *American Mineralogist*, 83(11~12): 1551~1563.
- Bennett J C and Tributsch H. 1978. Bacterial leaching patterns on pyrite crystal surfaces[J]. *Journal of Bacteriology*, 134(1): 310~317.
- Berner R A. 1969. Goethite stability and the origin of red beds[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(2): 267~273.
- Blight K and Ralph D E. 2000. Thurgate S. Pyrite surfaces after bioleaching: a mechanism for biooxidation[J]. *Hydrometallurgy*, 58: 227~237.
- Brierley C L. 1982. Microbiological Mining[J]. *Scientific American*, 247(247): 44~53.
- Brierley C L. 1990. Bioremediation of metal contaminated surfaces and ground waters[J]. *Geomicrobiology*, 8(3~4): 201~223.
- Buerge W D, Hari R, Xue H, *et al.* 2002. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36(3): 328~336.
- Buerge W D, Behra P and Sigg L. 2003. Adsorption of copper, nickel, and cadmium on goethite in the presence of organic ligands[J]. *Aquatic Geochemistry*, 9(2): 65~85.
- Cai Jinhong. 2006. Gold occurrence in a gossan type gold deposit in Tongling, Anhui[J]. *Mineral Resources and Geology*, 20(3): 283~286(in Chinese with English abstract).
- Campos V. 2009. The sorption of toxic elements onto natural zeolite, synthetic goethite and modified powdered block carbon[J]. *Environmental Earth Sciences*, 59(4): 737~744.
- Cao Xiaosheng and Kong Defeng. 1991. Zoning characteristics and metallogeny of the gossan gold deposit at Xinqiao, Tongling, Anhui[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 4: 71~79(in Chinese with English abstract).
- Cornell R M and Schwertmann U. 1991. *Iron Oxides in the Laboratory* [M]. Wiley-VCH, 1~188.
- Crundwell F. 1996. The formation of biofilms of ironoxidising bacteria on pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 9(10): 1081~1089.
- Das S and Hendry M J. 2011. Changes of crystal morphology of aged goethite over a range of pH (2~13) at 100 °C[J]. *Applied Clay Science*, 51(1): 192~197.
- Edwards K J, Bond P L, Kschel G, *et al.* 2000. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California[J]. *Chemical Geology*, 169(3~4): 383~397.
- Ehrlich H L. 1996. How microbes influence mineral growth and dissolution[J]. *Chemical Geology*, 132(1~4): 5~9.
- Ehrlich H L. 1997. Microbes and metals[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(6): 687~692.
- Ehrlich H L. 1998. Geomicrobiology: its significance for geology[J]. *Earth Science Reviews*, 45(1~2): 45~60.
- España J S, Pamo E L, Santofimia E, *et al.* 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications[J]. *Applied Geochemistry*, 20(7): 1320~1356.
- Fernandez M G, Mustin C, Donato P D, *et al.* 1995. Occurrences at mineral bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 46(1): 13~21.
- Fischer W R. 1975. The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide[J]. *Clays & Clay Minerals*, 23(1): 33~37.
- Gerth J and Brümmer G. 1983. Adsorption und festlegung von nickel, zink und cadmium durch goethit (α -FeOOH)[J]. *Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie*, 316(6): 616~620.
- Grimme H. 1968. Die Adsorption von Mn, Co, Cu und Zn durch Goethit aus verdünnten Lösungen[J]. *Journal of Plant Nutrition & Soil Science*, 121(1): 58~65.
- He Jurui, Li Ying, Sun Nangui, *et al.* 1991. Zoning of oxidation section and mineralogical geochemistry of gossan type gold deposit on reaches of middle-lower Yangtze river[J]. *Resources Survey and Environment*, 12(1): 25~38(in Chinese with English abstract).
- He Jurui, Yao Zhongyou, Li Ying, *et al.* 1992. A comprehensive exploration of gossan type gold deposit in the middle-lower Yangtze area[J]. *Geology and Prospecting*, 28(9): 27~33(in Chinese with English abstract).
- Hu Long and Dixon D G. 2004. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study[J]. *Hydrometallurgy*, 73(3~4): 335~349.
- Hurley S, Xu C, Preto F, *et al.* 2012. Catalytic gasification of woody biomass in an air blown fluidized bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material[J]. *Fuel*, 91(1): 170~176.
- Janzen M P, Nicholson R V and Jenő M Scharer. 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica*

- Acta, 64(9): 1 511~1 522.
- Kooner Z S, Cox C D and Smoot J L. 1995. Prediction of adsorption of divalent heavy metals at the goethite/water interface by surface complexation modeling[J]. Environmental Toxicology & Chemistry, 14(12): 2 077~2 083.
- Kudo S, Sugiyama K, Norinaga K, *et al.* 2013. Coproduction of clean syngas and iron from woody biomass and natural goethite ore [J]. Fuel, 103: 64~72.
- Li Hongyang, Li Yingjie, Hou Zengqian, *et al.* 2005. Geochemical features of the Xinqiao massive sulfide deposit in Anhui Province[J]. Chinese Journal of Geology, 40(3): 337~345(in Chinese with English abstract).
- Li Juan, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2011. Secondary minerals and their weathering mechanisms of the waste sulfidebearing ores in Shizishan mine, Tongling[J]. Acta Mineralogica Sinica, 31(4): 676~682(in Chinese with English abstract).
- Li Juan, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2013. Mineral assemblage of sulfidebearing waste ores and its environmental implication in Dongguashan Cu-Au mine, Tongling, Anhui Province[J]. Journal of Nanjing University(Natural Sciences), 49(6): 1 962~1 966 (in Chinese with English abstract).
- Li Liuyun, Morishita K and Takarada T. 2007. Light fuel gas production from nascent coal volatiles using a natural limonite ore[J]. Fuel, 86(10): 1 570~1 576.
- Li Wenda. 1980. Studies on the development of oxidation of the sulfide ore deposits in the middle lower yangze area[J]. Resources Survey and Environment, (1): 1(in Chinese with English abstract).
- Li Xuehuan. 2001. Soil Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1~406(in Chinese with English abstract).
- Li Ying, He Jurui, Sun Nanguai, *et al.* 1992. Gossan-Type Gold Deposit of Middle-Lower Yangtze Area[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~105(in Chinese with English abstract).
- Liao Shifan, Liang Tongrong and Zeng Mingguo. 1980. Geochemical characteristics of gossan related to siderite deposits in Carbonate strata, western Guizhou[J]. Geochimica, 4: 323~332(in Chinese with English abstract).
- Liu Chenggang. 1992. Features of oxidation zone and gold, silver mineralization in gold-bearing sulfide deposits, Tongling, Anhui [J]. Contributions To Geology and Mineral Resources Research, 2: 55~67 (in Chinese with English abstract).
- Liu Chenggang, Dai Ruihong and Zou Minglong. 1992. Properties of gold (silver) in the oxidation zone of the sulfide deposit and the orientation of ore prospecting in the Tongling Area[J]. Geology of Anhui, 3: 28~36(in Chinese with English abstract).
- Liu Haibo, Chen Tianhu, Chang Dongyin, *et al.* 2012. Nitrate reduction over nanoscale zerovalent iron prepared by hydrogen reduction of goethite[J]. Materials Chemistry & Physics, 133(1): 205~211.
- Liu Haibo, Chen Tianhu and Frost R L. 2014. An overview of the role of goethite surfaces in the environment[J]. Chemosphere, 103(5): 1~11.
- Liu Haibo, Chen Tianhu, Zou Xuehua, *et al.* 2013. Removal of phosphorus using NZVI derived from reducing natural goethite[J]. Chemical Engineering Journal, 234: 80~87.
- Lu Anhuai, Gao Xiang, Qin Shan, *et al.* 2003. Cytptomelane ($K_xMn_{8-x}O_{16}$): natural activity octahedron molecular sieve (OMS-2) [J]. Chinese Science Bulletin, 48(6): 615~618(in Chinese with English abstract).
- Lu Jianjun, Lu Xiancai, Wang R, *et al.* 2006. Pyrite Surface after Thiobacillus ferrooxidans Leaching at 30°C [J]. Acta Geologica Sinica, 80(3): 451~455.
- Lu Jianjun, Lu Xiancai, Wang Ruiyong, *et al.* 2007. Advances in microbiologically mediated dissolution of metal sulfides in polymetallic mines and its environmental significance[J]. Geological Journal of China Universities, 13(4): 621~629(in Chinese with English abstract).
- Lu Xiancai, Tu Bowen, Zhu Tingting, *et al.* 2011. Attachment of microbes on mineral surface in microbial weathering and its significance [J]. Geological Journal of China Universities, 17(1): 21~28(in Chinese with English abstract).
- Matsumura A, Kondo T, Sato S, *et al.* 2005. Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite. Part 1: catalytic activity of natural limonite[J]. Fuel, 84(4): 411~416.
- Ma D, Achouak W, Bt L, *et al.* 1998. Enzymelinked immunofiltration assay to estimate attachment of thiobacilli to pyrite[J]. Applied & Environmental Microbiology, 64(8): 2 937~2 942.
- Ma Dunchang and Li Cheng. 1990. Geochemical anomaly pattern of Huangshi-Laoshan gossan type gold deposits[J]. Geology and Prospecting, 3: 42~47(in Chinese with English abstract).
- Ohmura N, Kitamura K and Saiki H. 1993. Selective Adhesion of Thiobacillus ferrooxidans to Pyrite[J]. Applied & Environmental Microbiology, 59(12): 4 044~4 050.
- Panychev A A. 2006. Potential for the use of lowgrade limonite ores from dumps[J]. Metallurgist, 50(1~2): 45~48.
- Perelomov L V, Pinskiy D L and Violante A. 2011. Effect of organic acids on the adsorption of copper, lead, and zinc by goethite[J]. Eurasian Soil Science, 44(1): 22~28.
- Post J E. 1992. Crystal structures of manganese oxide minerals[J].

- Catena, Supplement, (21): 51~73.
- Rodriguez L M and Tributsch H. 1988. Morphology of bacterial leaching patterns by *Thiobacillus ferrooxidans* on synthetic pyrite [J]. Archives of Microbiology, 149(5): 401~405.
- Rodríguez Y, Ballester A, Blázquez M L, *et al.* 2003. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature[J]. Hydrometallurgy, 71(3): 47~56.
- Sampson M I, Phillips C V and Ball A S. 2000. Investigation of the attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* to mineral sulfides using scanning electron microscopy analysis[J]. Minerals Engineering, 13(6): 643~656.
- Sanhueza A, Ferrer I J, Vargas T, *et al.* 1999. Attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* on synthetic pyrite of varying structural and electronic properties[J]. Hydrometallurgy, 51(98): 115~129.
- Satoshi M, Yoshio T, Yasuko T, *et al.* 2010. Antimony(V) incorporation into synthetic ferrihydrite, goethite, and natural iron oxyhydroxides[J]. Environmental Science & Technology, 44(10): 3712~3718.
- Schippers A and Sand W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur[J]. Applied & Environmental Microbiology, 65(1): 319~321.
- Schwertmann U. 1971. Transformation of hematite to goethite in soils [J]. Nature, 232(5313): 624~625.
- Schwertmann U and Murad E. 1983. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite[J]. Clays & Clay Minerals, 31(4): 277~284.
- Silverman M P, Ehrlich H L and Silverman M P. 1964. Microbial formation and degradation of minerals[J]. Advances in Applied Microbiology, 6: 153~206.
- Singer P C and Stumm W. 1970. Acidic mine drainage: The rate-determining step[J]. Science, 167(3921): 1121~1123.
- Shao Jielian and Li Liping. 1988. The material composition of gossan type gold deposit ore in the middle-lower Yangtze area[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 1: 32~46(in Chinese with English abstract).
- Souza W F D, Guimarães I R, Oliveira L C A, *et al.* 2007. Natural and H₂-reduced limonite for organic oxidation by a Fentonlike system: Mechanism study via E-SI-MS and theoretical calculations [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 278(1): 145~151.
- Souza W F, Guimarães I R, Lima D Q, *et al.* 2009. Brazilian limonite for the oxidation of quinoline: high activity after a simple magnetic separation[J]. Energy Fuels, 23(9): 4426~4430.
- Sun Li and Chu Zhichao. 2006. Study on geological characteristics, mineralization conditions and assessment criteria of gossan type gold-silver deposits in Anhui Province[J]. Geology of Anhui, 16(2): 94~100(in Chinese with English abstract).
- Sun Zhenya, Zhu Chunshui and Huang Jiangbo. 2006. A study of chromium adsorption on natural goethite biomineralized with iron bacteria[J]. Acta Geologica Sinica, 80(4): 597~603.
- Tang Yongcheng. 1998. Geology of Coppergold Polymetal Deposits in the along Changjiang Area of Anhui Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~351(in Chinese with English abstract).
- Tao Huchun, Wei Xueyan, Zhang Lijuan, *et al.* 2013. Degradation of p-nitrophenol in a BES-Fenton system based on limonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 254~255(12): 236~241.
- Tjisse H, Shamim M, PierreBenoit D, *et al.* 2013. Natural and pyrogenic humic acids at goethite and natural oxide surfaces interacting with phosphate[J]. Environmental Science & Technology, 47(16): 9182~9189.
- Toda K, Tanaka T, Tsuda Y, *et al.* 2014. Sulfurized limonite as material for fast decomposition of organic compounds by heterogeneous Fenton reaction[J]. Journal of Hazardous Materials, 278: 426~432.
- Tributsch H. 2001. Direct versus indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 59(2): 177~185.
- Tsubouchi N, Hashimoto H and Ohtsuka Y. 2007. Catalytic performance of limonite in the decomposition of ammonia in the coexistence of typical fuel gas components produced in an air blown coal gasification Process[J]. Energy & Fuels, 21(6): 3063~3069.
- Wang Yanbin, Liu Danyi, Meng Yifeng, *et al.* 2004. Shrimp U-Pb geochronology of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit in the Tongling ore district. Anhui[J]. Chinese Geology, 31(2): 169~173(in Chinese with English abstract).
- Wang Yajie, Xu Jing, Zhao Yan, *et al.* 2013. Photooxidation of arsenite by natural goethite in suspended solution[J]. Environmental Science & Pollution Research, 20(1): 31~38.
- Xie Huaguang and Wang Wenbin. 1995. The genesis and metallogenetic epoch of Xinqiao Cu-S deposit, Anhui [J]. Volcanology & Mineral Resources, 16: 101~107(in Chinese with English abstract).
- Xie Qiaoqin, Chen Tianhu, Fan Ziliang, *et al.* 2014. Morphological characteristics and genesis of colloform pyrite in Xinqiao Fe-S deposit, Tongling, Anhui Province[J]. Scientia Sinica(Terrae), 44(12): 2665~2674(in Chinese with English abstract).
- Xu Xiaochun, Fan Ziliang, He Jun, *et al.* 2014. Metallogenic model for the copper-gold-polymetallic deposits in Shizishan orefield, Tongling, Anhui Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 30(4): 1054~1074(in Chinese with English abstract).
- Yao Zhongyou and Li Ying. 1992. On study of ore material composition

- and gold occurrence of gossan-type gold deposits from mid-lower reaches of Yangtze river[J]. *Volcanology & Mineral Resources*, 13 (1): 59~72 (in Chinese with English abstract).
- Yu J Y, Heo B, Choi I K, *et al.* 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3 407 ~ 3 416.
- Zang Wenshan, Wu Ganguo, Zhang Da, *et al.* 2004. Xinqiao iron deposit field in Tongling, Anhui geologic and geochemical characteristics and genesis[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2(2): 187~193 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Yuefei, Xie Yue and Zhou Lixiang. 2010. Formation and environmental implications of iron-enriched precipitates derived from natural neutralization of acid mine drainage[J]. *Environmental Science*, 31 (6): 1 581~1 588 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Zhaoqi. 1988. Geochemical behavior of manganese in weathering environment and its exploration significance [J]. *Geology and Prospecting*, 24(4): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Zou Xuehua, Chen Tianhu, Liu Haibo, *et al.* 2013. Structural and chromatic evolution of goethite by thermal treatment[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 41(5): 669~673 (in Chinese with English abstract).
- 蔡劲宏. 2006. 安徽铜陵某铁帽型金~铁矿床金的赋存状态研究[J]. *矿产与地质*, 20(3): 283~286.
- 曹晓生, 孔德凤. 1991. 安徽铜陵新桥铁帽型金矿床分带特征与成矿作用[J]. *地质找矿论丛*, 4: 71~79.
- 贺菊瑞, 李 瑛, 孙南圭, 等. 1991. 中下扬子铁帽型金矿氧化剖面及成矿地球化学[J]. *资源调查与环境*, 12(1): 25~38.
- 贺菊瑞, 姚仲友, 李 瑛, 等. 1992. 长江中下游地区铁帽型金矿床的综合找矿方法 [J]. *地质与勘探*, 28(9): 27~33.
- 李红阳, 李英杰, 侯增谦, 等. 2005. 安徽新桥块状硫化物矿床地球化学特征 [J]. *地质科学*, 40(3): 337~345.
- 李 娟, 陆建军, 陆现彩, 等. 2013. 铜陵狮子山铜金矿废矿石的矿物组成及其环境意义[J]. *南京大学学报: 自然科学版*, 49(6): 1 962~1 966.
- 李 娟, 陆建军, 陆现彩, 等. 2011. 铜陵矿区废矿石次生氧化产物及其成因初探[J]. *矿物学报*, 31(4): 676~682.
- 李文达. 1980. 长江中下游硫化物矿床氧化带发育过程探讨[J]. *资源调查与环境*, (1): 1.
- 李学垣. 2001. 土壤化学[M]. 高等教育出版社, 1~406.
- 李 瑛, 贺菊瑞, 孙南圭, 等. 1992. 长江中下游地区铁帽型金矿床 [M]. 地质出版社, 1~105.
- 廖士范, 梁同荣, 曾明果. 1980. 黔西碳酸盐地层中菱铁矿床风化铁帽的地球化学特征[J]. *地球化学*, 4: 323~332.
- 刘成刚. 1992a. 铜陵地区含金硫化物矿床氧化带特征及金(银)的赋存状态[J]. *地质找矿论丛*, 2: 55~67.
- 刘成刚, 戴瑞榕, 邹明龙. 1992b. 铜陵地区硫化物矿床氧化带中金(银)的性状及找矿方向[J]. *安徽地质*, 3: 28~36.
- 鲁安怀, 高 翔, 秦 善, 等. 2003. 锰钾矿($K_xMn_{8-x}O_{16}$): 天然活性八面体分子筛(OMS~2)[J]. *科学通报*, 48(6): 615~618.
- 陆建军, 陆现彩, 王睿勇, 等. 2007. 多金属矿山环境中矿物的微生物分解及环境效应研究进展[J]. *高校地质学报*, 13(4): 621~629.
- 陆现彩, 屠博文, 朱婷婷, 等. 2011. 风化过程中矿物表面微生物附着现象及意义[J]. *高校地质学报*, 17(1): 21~28.
- 马敦昶, 李 成. 1990. 黄狮涝山铁帽型金矿床地球化学异常模式 [J]. *地质与勘探*, 3: 42~47.
- 邵洁涟, 李立平. 1988. 长江中下游铁帽型金矿床矿石的物质组成研究[J]. *地质找矿论丛*, 1: 32~46.
- 孙 莉, 楚之潮. 2006. 安徽省铁帽型金银矿床地质特征、成矿条件及其评价准则研究[J]. *安徽地质*, 16(2): 94~100.
- 唐永成, 吴言昌, 储国正, 等. 1998. 安徽沿江地区铜金多金属矿床地质[M]. 地质出版社, 1~351.
- 王彦斌, 刘敦一, 蒙义峰, 等. 2004. 安徽铜陵新桥铜-硫-铁-金矿床中石英闪长岩和辉绿岩锆石 SHRIMP 年代学及其意义 [J]. *中国地质*, 31(2): 169~173.
- 谢华光, 王文斌, 李文达. 1995. 安徽新桥铜硫矿床成矿时代及成矿物质来源[J]. *火山地质与矿产*, 16: 101~107.
- 谢巧勤, 陈天虎, 范子良, 等. 2014. 铜陵新桥硫铁矿床中胶状黄铁矿微尺度观察及其成因探讨[J]. *中国科学: 地球科学*, 44(12): 2 665~2 674.
- 徐晓春, 范子良, 何 俊, 等. 2014. 安徽铜陵狮子山矿田铜金多金属矿床的成矿模式[J]. *岩石学报*, 30(4): 1 054~1 074.
- 姚仲友, 李 瑛. 1992. 长江中下游铁帽型金矿床的物质组份及金的赋存状态[J]. *资源调查与环境*, 13(1): 59~72.
- 臧文拴, 吴淦国, 张 达, 等. 2004. 铜陵新桥铁矿田地质地球化学特征及成因浅析[J]. *大地构造与成矿学*, 2(2): 187~193.
- 周跃飞, 谢 越, 周立祥. 2010. 酸性矿山废水天然中和形成的富铁沉淀及其环境属性[J]. *环境科学*, 31(6): 1 581~1 588.
- 朱兆奇. 1988. 锰在风化作用中的地球化学行为及其在找矿中的意义[J]. *地质与勘探*, 24(4): 1~7.
- 邹雪华, 陈天虎, 刘海波, 等. 2013. 热处理针铁矿的结构与色度演化[J]. *硅酸盐学报*, 41(5): 669~673.