

德兴铜矿堆浸场矿石矿物学、Cu伴生元素地球化学特征及意义

高知睿^{1,2}, 赵元艺¹, 曹冲³, 常玉虎³

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与矿产资源评价重点实验室, 北京 100037;
2. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 德兴铜矿是我国乃至世界著名的低品位多金属岩型铜矿之一。多年来, 德兴铜矿在低品位矿石堆浸过程中只对 Cu 元素进行回收, 而对 Re、Co、Au、Ag 等伴生元素研究甚少。本文采用 X 射线衍射、扫描电镜与电镜能谱、电子探针以及 ICP-MS 等方法对德兴铜矿杨桃坞与祝家村堆浸场低品位矿石进行测试分析, 研究了低品位矿石矿物组成变化、重要共伴生元素的赋存状态与空间分布规律, 并对其进行了综合利用的可行性评价。研究表明, Au 主要以自然金形式存在, Ag 以单质和化合物两种形式存在, Co 主要以类质同像形式存在; Re 与 Mo 含量很低, 无利用价值; Co 元素含量相对较高, 均值 19 g/t 左右, 浸出率为 73%, 因此回收酸性水库中的 Co 元素可能具有重大经济价值; 杨桃坞堆浸场 Au 平均含量 0.10 g/t, 几乎无浸出; Ag 平均含量 0.39 g/t, 浸出率较低, 可作为一种潜在资源。此外, 堆浸场中金红石含量较丰富, 平均粒度 20 μm 左右, 估算储量达 460 万吨, 有必要对其回收性开展深入研究。

关键词: 德兴铜矿; 堆浸场; 共(伴)生元素; 赋存状态; 综合利用

中图分类号: P618.41; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0785-15

Ore mineralogy of the heap leaching field of the Dexing copper deposit and geochemistry of Cu and associated elements

GAO Zhi-rui^{1,2}, ZHAO Yuan-yi¹, CAO Chong³ and CHANG Yu-hu³

(1. Institute of Mineral Resources, CAGS/MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China; 3. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The Dexing copper deposit is one of the famous porphyry copper deposits characterized by low grade and multi-elements in China. In the past years, only the Cu element was recovered, and the other elements, such as Re, Co, Au and Ag, were hardly considered in the heap leaching process. In this study, XRD, SEM and EDS, EMPA, ICP-MS analysis and phase analysis were conducted to study mineral composition variations, modes of occurrence and spatial distribution regularity of associate elements in order to put forward the feasible evaluation on comprehensive utilization in this paper. The main conclusions are as follows: Au mainly occurs as native gold; Ag occurs as both simple substance and compounds; Co mainly occurs as isomorphs; Mo and Re elements have no economic value in the heap leaching field due to their very low content. However, recovery of Co element in the acid water reservoir can possess important economic value with its higher content of 19 g/t and its higher leaching rates of 73%. Au and Ag are just potential resources with the much lower leaching rates and the

收稿日期: 2017-03-27; 接受日期: 2017-08-15

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(201311072-01, 200911007-01)

作者简介: 高知睿(1987-), 女, 汉族, 硕士研究生, 主要从事地质及矿床学研究, E-mail: 191432736@qq.com; 通讯作者: 赵元艺, 研究员, 主要从事矿床学与地球化学研究, E-mail: yuanyizhao2@sina.com。

lower average content of 0.1 g/t and 0.39 g/t, respectively. Besides, the further study should be performed with regard to recycling rutile due to its rich content and its average particle size of 20 μm .

Key words: Dexing copper deposit; heap leaching field; associate elements; modes of occurrence; comprehensive utilization

Fund support: Special Scientific Research Fund of Ministry of Land and Resources (201311072-01, 200911007-01)

德兴铜矿位于江西省德兴市,是亚洲开采规模最大的露天斑岩型铜(钼)矿床,金属铜品位 0.467%,储量逾 900 万吨,占全国探明储量的 20%,金属钼品位 0.011%,储量 29 万吨,此外还伴生有 Au、Ag、Re、Co 等多种元素,其中 Au 的品位为 0.06~0.25 g/t,储量 275 t,达到特大型规模矿床(周清等,2013),约占全国伴生金产量的 30%;Ag 的品位 0.8~3.4 g/t,储量达到 3 000 吨,为大型规模矿床,约占全国银产量的 5%;Re 的工业储量 1 000 余吨,为大型矿床(尹启华等,2009;张红华,2011;吴宝清,2017)。虽然德兴铜矿已经对 Re、Au、Ag 实现初步的综合利用,但对生产过程各阶段与堆浸过程中不同堆浸程度的矿石中共伴生元素的分布规律研究并不充分。重要共伴生元素的综合利用研究,既要考虑它们在矿床不同蚀变带的分布规律,为矿山开采提供理论依据,还必须查明它们在生产过程与低品位矿石堆浸过程中的分布与变化规律。本文在基本了解堆浸工艺流程的基础上,具有针对性地对不同堆浸程度的低品位矿石进行了系统研究,使矿产综合利用的研究范畴从原矿矿石拓展到生产过程以及堆浸过程中各个领域,旨在优化生产与堆浸工艺流程,实现最大限度地利用矿产资源。

1 堆浸场概况

德兴铜矿矿石中金属硫化物矿物主要为黄铁矿、黄铜矿和辉钼矿(叶建平,2015),此外还有砷黝铜矿、方铅矿、铜蓝、黝铜矿、独居石等矿物。矿石经浮选后,黄铁矿、黄铜矿和辉钼矿分别富集于硫精矿、铜精矿(或精铜)、钼精矿中,平均质量分数分别达到 90%、50%、97%,其中 Re 主要赋存于辉钼矿中,Co 主要赋存于黄铁矿中,Au 和 Ag 主要赋存于黄铜矿中。

德兴铜矿于 1995 年便建成规模 2 000 t/a 阴极铜的堆浸厂(图 1a),对 Cu 金属已经实现了充分利

用,但面临着回收利用资源单一的现状(张红华,2013;肖荣等,2016;杨波等,2016)。考虑到德兴铜矿祝家村排石场已经堆存低品位矿石量达 2 亿吨左右,杨桃坞排石场堆存量为 1.5 亿吨(李壮阔等,2002),如果在堆浸过程中能实现除 Cu 以外其它元素(Au、Ag、Co、Ni 等)的综合利用,必将产生巨大的经济效益(刘汉钊,2005;刘民元等,2007;文政安等,2010;Trubetskoy *et al.*, 2012; Czuppon *et al.*, 2014)。而实现堆浸场重要共伴生元素的回收利用,必须对矿石开展详细的矿物学和元素地球化学特征研究(Liipo,2003;刘耀文,2004;谢玉玲等,2010;刘汉钊,2010),在此基础上,才能为堆浸场矿产的综合利用提供重要且科学的指导。

2 样品制备与测试方法

采样位置为德兴铜矿杨桃坞与祝家村两个堆浸场(图 1a、1b),在每个堆浸场根据不同的堆浸程度各布置两条剖面,分别为 ytw-1、ytw-2、zjc-1 和 zjc-2 剖面(图 1c)。其中堆浸提铜的杨桃坞堆浸场堆浸时间长,目前已经不再使用;祝家村 zjc-1 剖面取样时正在堆浸,堆浸时间较短,zjc-2 剖面几乎无堆浸的矿石。为确保取样的均匀性,以每条剖面的采样间隔 10 m 进行系统采样,每个采样点上按照 20 cm 的深度间隔取 2~3 个样品。此外,还对部分采场的矿石进行取样,综合堆浸场与采场样品,样品总量为 259 件。

采用粉晶 X 射线衍射(XRD)对 16 件样品进行矿物物相分析,仪器为日本理学 D/max-rA12KW 旋转阳极 X 射线衍射仪,样品粉碎至 200 目后置于 X 射线衍射分析仪中凹槽内进行扫描。X 光源为铜靶/40 kV/40 mA,探测器为锂漂移硅固体探测器,狭缝 DS=SS=1 mm,RS=0.1 mm,扫描方式为连续扫描,扫描速度 3°/min,采样间隔 0.02°,依据 JY/T009-1996 转靶多晶体 X 射线衍射方法通则。

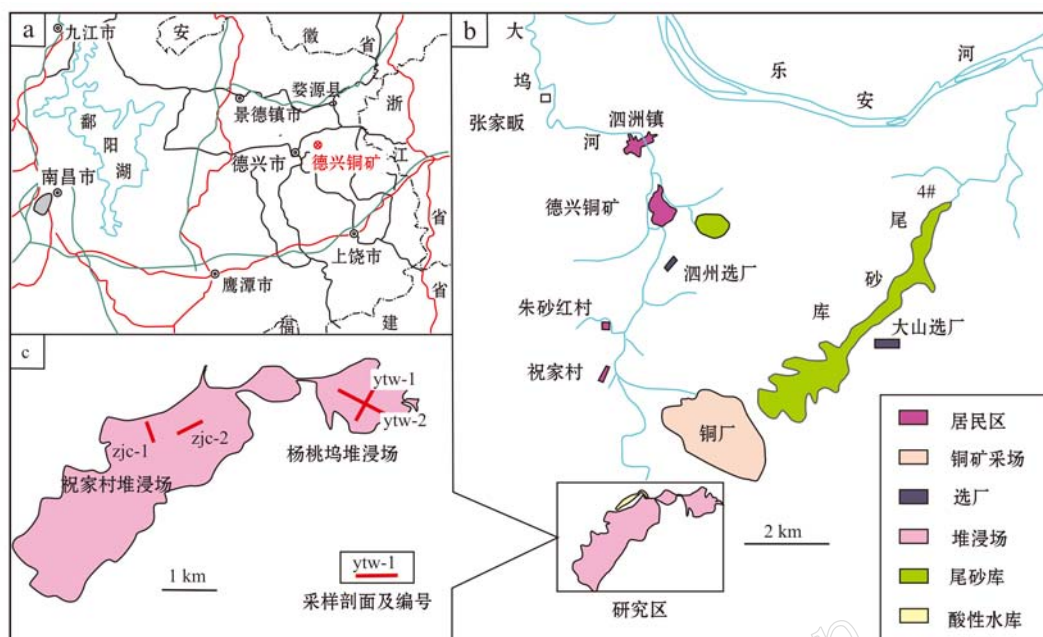


图1 德兴铜矿堆浸场位置示意图(a,b)与采样剖面示意图(c)

Fig. 1 Sketch maps of location (a, b) and sampling sections (c) in the heap leaching field of the Dexing copper mine

挑选有代表性的 32 件样品在中国石油勘探开发研究院石油地质实验中心进行扫描电镜(SEM/EDS)分析,仪器为捷克公司生产的 TESCAN-VEGA\LMU扫描电子显微镜和 INCA-X 射线能谱仪,电压 20 kV,电流 100 pA,执行标准为 SY/T5162-1997,分析方法为 SY/T 6189-1996(2004)岩石矿物能谱定量分析方法。

电子探针(EMPA)测试单位为中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室,测试样品为探针片,测试点 36 个,实验前做镀碳处理,仪器型号为日本电子生产的 JXA-8230,加速电压为 20 kV,电流为 20 nA,束斑直径为 5 μm 。

微量元素以及 Au、Ag 分析测试单位为北京安来利科技有限责任公司神光测试技术中心,测试样品总数 259 件,其中堆浸场样品 247 件,采场矿石样品 12 件,测试仪器主要包括 X 荧光光谱仪、等离子质谱仪、电子天平、滴定管、电阻炉,实验温度为 25~30℃,湿度 36%~55%。

化学物相分析测试委托长沙矿冶研究院测试中心进行,测试样品浮选 12 件,堆浸样品 19 件,共 31 件。采用美国 Thermo Elemental 公司生产的 X SERIES II 型电感耦合等离子体质谱仪进行检测。测试条件为:RF(射频)功率为 1 350 W,采用深度为 200.00 strp;载气、冷却气及辅助气流速分别为

0.80、12.08 及 0.80 L/min。

3 矿物学特征

3.1 矿物组成

根据堆浸强度的不同,堆浸低品位矿石的矿物的种类和比例也不同。根据 XRD 定性与半定量分析结果(表 1),杨桃坞堆浸场与祝家村堆浸场矿物组成既有相同性又有显著差异性。相同性表现为主要矿物包括石英、长石、云母,三者之和所占比例几乎都在 80% 以上;不同点表现在绿泥石、赤铁矿、石膏、方解石、黄铁矿、白云石等矿物主要分布在祝家村堆浸场,而杨桃坞堆浸场矿物种类偏少。堆浸场的矿石矿物类型主要包括硫化物、氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐等矿物类型,XRD 结果表明,其中含量最多的为石英、钾长石、白云母,其次是褐铁矿、黄铁矿、绿泥石、高岭石、方解石、石膏、重晶石、磷灰石、白云石、金红石等。

3.2 重要共生元素寄主矿物

本次研究分别对杨桃坞与祝家村堆浸场的原生黄铁矿、独居石、磷钇矿、金红石以及次生褐铁矿等矿物进行了扫描电镜与电镜能谱、电子探针的测试分析,从微观角度研究这些矿物在外界环境作用下(酸性水淋滤与氧化作用)形态结构与化学成分的变化。

表 1 不同堆浸剖面样品 XRD 定性与定量分析结果
Table 1 XRD analyses of samples from different heap leaching sections

$w_B/\%$

序号	剖面号	原始编号	石英	白云母	钾长石	绿泥石	褐铁矿	石膏	其它
1	ytw-1	ytw-1-3b	70	21	4	—	—	5	高岭石: 2
2		ytw-1-5a	70	21	5	—	1	—	
3		ytw-1-9c	77	18	3	—	2	—	
4		ytw-1-15a	78	20	2	—	—	—	
5	ytw-2	ytw-2-4b	73	21	5	—	1	—	高岭石: 2
6		ytw-2-14b	80	10	6	3	2	—	
7		ytw-2-36c	72	20	2	—	—	6	
8		ytw-2-42a	73	20	3	—	2	—	
9	zjc-1	zjc-1-4b	67	26	3	—	4	—	方解石: 9 黄铁矿: 3
10		zjc-1-8b	64	19	3	5	6	4	
11		zjc-1-13a	58	26	2	5	3	7	
12		zjc-1-15a	59	15	2	16	2	5	
13	zjc-2	zjc-2-5a	58	13	2	10	—	7	方解石: 5 白云石: 5
14		zjc-2-7b	62	13	2	8	—	11	
15		zjc-2-8a	58	16	1	20	—	—	
16		zjc-2-18a	61	23	1	5	5	—	

化以及赋存其中的重要共伴生元素的变化行为。

作为堆浸场含量最高的金属硫化物,黄铁矿是该矿区重要的共伴生元素最主要的寄主矿物,主要出现在未进行堆浸的低品位矿石中,主要呈脉状或浸染状两种类型,粒度大小悬殊。受酸性水淋滤影响的样品中的黄铁矿部分褐铁矿化。对两种不同形态的黄铁矿(浸染状与脉状)不同位置分别进行的 EPMA 电子探针分析结果(表 2)表明,黄铁矿中通常含有的元素包括 Cu、Mo、Pb、Zn、Co、Ni、Au、Ag、As 等,其中 Mo 与 Co 含量在浸染状黄铁矿中的含量分别为 0.387%~0.413%与 0.050%~0.072%,而在脉状黄铁矿中的含量分别为 0.310%~0.397%与 0.034%~0.036%。脉状黄铁矿中的 Co、Mo 元素明显比浸染状黄铁矿中含量低,但 Co、Mo 元素在相同形态的黄铁矿不同位置的含量差距很小。不同空间位置上的相同形态黄铁矿中 Au、Ag 元素含量变化显著,部分位置含量较高,其余部分并没有达到检测限,呈现出在不同空间位置上的不均匀变化。

电子探针、扫描电镜和电镜能谱测试发现堆浸场 Au 主要是以独立矿物包裹体形式赋存于硫化物中,石英中也偶见细小自然金颗粒,金粒粒径大小 1 μm 左右,具不规则的粒状结构(图 2a、2c)。

黄铜矿是除黄铁矿之外,含量最高的硫化物,主要发现于堆浸强度弱的低品位矿石中。

褐铁矿是堆浸场含量较多的金属氧化物,尤其

是在堆浸较强的矿石内。电镜 BSE 图像显示褐铁矿主要呈现球状或肾状集合体,与粘土矿物伴生(图 2f、2h),并且从褐铁矿矿脉中央到边缘,亮度逐渐变暗,CoO 与 FeO 含量也逐渐减小(表 2)。电子探针含量数据分析显示,褐铁矿中残留了黄铁矿中的 Co 元素,并且含有 CoO,含量为 0.025%~0.168%,平均 0.114%。

金红石是除褐铁矿外含量较多的氧化物,常呈粒状集合体形式产出于石英、钾长石、磷灰石等矿物中,还可以在金属硫化物中呈包裹体形式存在,受外界环境的影响很小,绝大部分保留了原生的矿物结构与化学成分,粒度几微米到几十微米不等,平均 20 μm 左右。金红石中 TiO_2 含量平均为 91.82%(表 2)。

扫描电镜与电子探针测试分析发现,堆浸样品中含有较丰富的磷酸盐矿物,主要包括磷灰石、独居石与磷钇矿。磷灰石粒度大,独居石与磷钇矿常呈不规则的粒状产在磷灰石矿物内部,有时候与金红石相伴产出。与金红石相似,独居石与磷钇矿在外界环境作用下没有遭到破坏得以稳定地存在,但其亮度比磷灰石与金红石大得多,粒度大小在几微米至几十微米不等,个别粒度较大。部分独居石含 Ag(图 2b、2d),Ag 的含量介于 0.25%~2.88%之间。对独居石不同位置的电镜能谱分析显示,Ag 元素在独居石不同空间位置分布极不均匀。而磷钇矿中大

表 2 重要矿物电子探针成分分析结果

Table 2 The composition analyses of crucial minerals analyzed with EPMA

矿物	样号	点号	Se	As	Ge	S	Pb	Bi	Sb	Ni	Dy	Fe	Mo	Cr	V	Cd	W	Ag	Zn	Cu	Co	Au	Total	
浸染型 黄铁矿 [~] (Py)	ytw-2-14b	①	0	0.023	0	53.283	0.046	0	0	0	0.047	46.538	0.387	0	0	0	0	0	0	0.003	0.05	0.002	100.38	
		②	0	0.046	0.009	53.32	0.095	0	0	0.025	0.058	46.666	0.409	0.003	0	0.016	0	0.019	0	0	0.054	0	100.72	
		③	0	0.029	0	52.164	0.173	0	0	0.011	0.076	46.33	0.413	0.034	0.019	0.027	0	0.007	0.001	0.01	0.072	0	99.366	
细脉型 黄铁矿 [~] (Py)	zjc-1-8b	④	0.045	0.008	0	52.403	0.093	0	0.013	0	0.082	45.828	0.31	0.027	0	0	0	0.003	0.001	0.08	0.034	0	98.927	
		⑤	0	0.037	0	52.248	0.14	0.023	0	0	0	46.162	0.36	0	0.015	0.007	0	0.012	0	0.298	0.031	0.009	99.342	
		⑥	0.024	0	0	53.073	0	0.058	0.048	0	0.04	46.145	0.397	0.027	0.013	0	0.084	0	0.01	0.019	0.036	0.006	99.98	
矿物	样号	点号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Dy ₂ O ₃	La ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	ZnO	CuO	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	CoO	备注	Total	
褐铁矿 [~] (Lm)	ytw-1-3b	①	0.446	1.165	17.596	4.293	0.028	0.048	0.264	25.152	0.008	0	34.386	4.83	0	0	0	0	0.014	0.154	0.025	HfO ₂ :0.236	88.644	
		②	0.282	0.483	13.896	3.838	0.02	0.103	0.448	19.985	0.098	0.057	48.872	0.507	0	0	0.131	0	0.045	0.111	0.053	F:0.157	88.929	
		③	0.347	0.656	18.007	5.078	0.033	0.062	0.314	26.194	0.091	0	38.936	0.349	0.055	0	0.255	0.057	0.005	0.041	0.031	NiO:0.018	90.538	
		④	0.147	0.012	0.326	0.052	0	0.192	0.984	1.101	0.047	0	82.536	0	0	0	0.013	0.088	0.028	0.02	0.149	HfO ₂ :0.236	85.931	
褐铁矿 [~] (Lm)	ytw-2-4b	⑤	0.145	0.028	0.792	0.095	0.061	1.504	2.573	2.449	0.078	0.122	74.544	0	0.02	0.061	0	0	0.013	0	0.102	MnO:0.016	82.603	
		⑥	0.146	0.057	1.114	0.011	0.077	0.596	2.683	1.39	0.039	0.052	77.923	0.068	0	0.102	0	0	0.014	0.083	0.168	MnO:0.041	84.564	
		⑦	0.128	0.1	1.287	0.008	0.096	0.59	2.478	1.721	0	0	78.058	0	0.059	0.159	0	0	0	0.024	0.164	SrO:0.011	84.883	
		⑧	0.146	0.111	1.325	0.095	0.029	1.968	2.318	1.619	0.078	0	75.944	0	0	0.055	0	0	0.037	0.075	0.145	MnO:0.019	83.964	
矿物	样号	点号	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Dy ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	La ₂ O ₃	CuO	Nd ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	V ₂ O ₅	CoO	SrO	备注	Total	
金红石 (Rt)	ytw-2-4b	zjc-1-4b	①	0.174	0.009	0	0.072	0.011	0.045	0.021	2.688	0.034	0.431	93.894	0	0	0.14	0.039	0.072	1.253	0.04	0.072	WO ₃ :0.43	98.821
		ytw-2-4b	②	0.142	0.035	0.025	0.252	0.054	0.106	0	0.823	0.075	0.949	91.968	0	0.013	0	0.039	0	2.382	0.039	0	MnO:0.104	97.006
		zjc-2-7b	③	0.198	0.043	0.011	0.611	0.095	0.316	0	1.771	0.167	0.589	89.599	0	0	0	0.118	0	3.009	0.035	0	ZnO:0.125	96.687
独居石 (Mnz)	zjc-1-4b	①	0.958	0	0.522	3.092	0.092	3.324	23.8	6.552	0.433	0.658	0.093	7.663	0.015	10.04	0	0.046	0	0.089	1.047	Ce ₂ O ₃ : 19.25 ThO ₂ : 20.63	99.167	

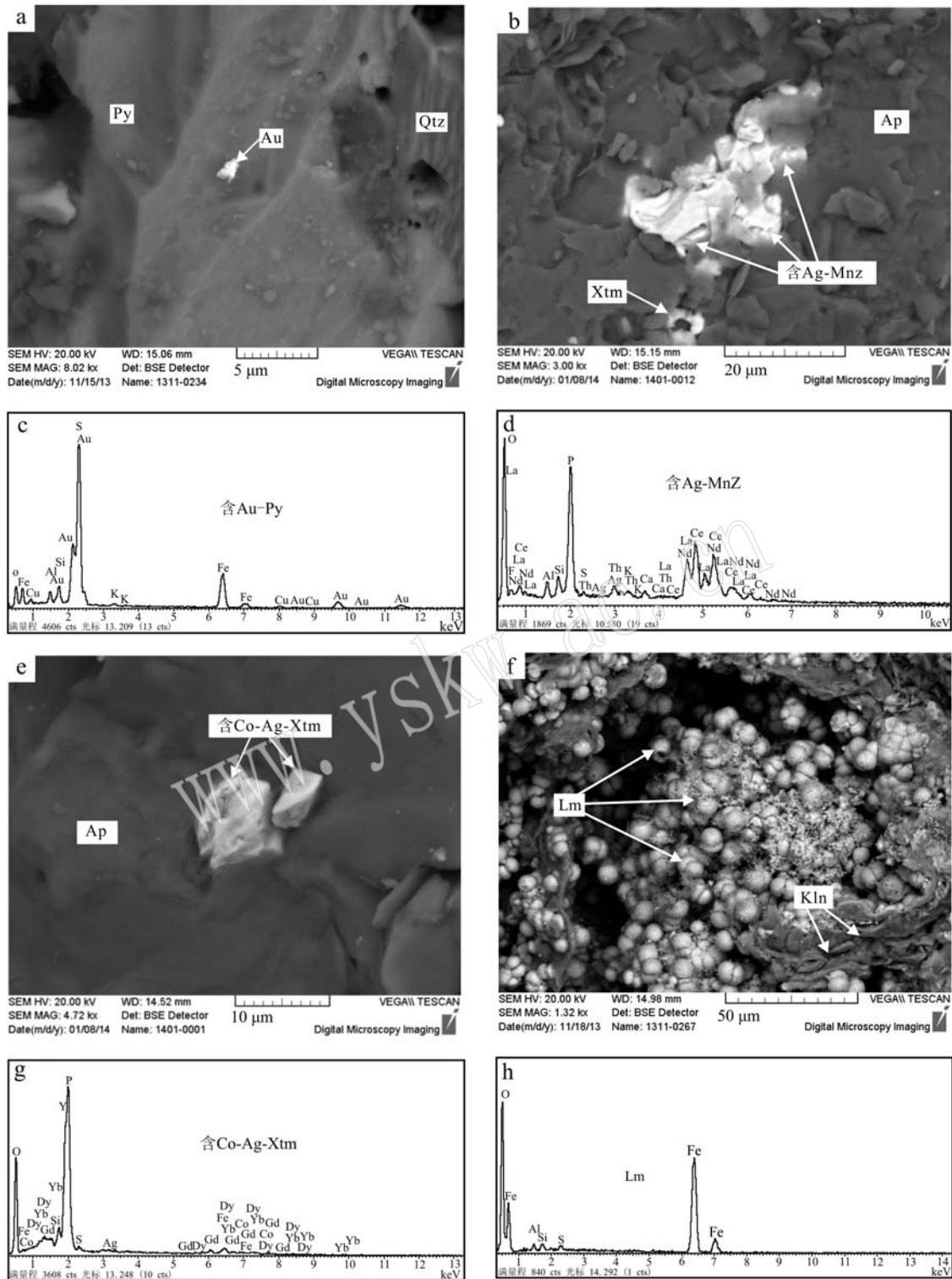


图 2 重要矿物扫描电镜图像与能谱分析谱线图

Fig. 2 SEM images and energy spectral patterns for major minerals

a、c—黄铁矿(Py)内包裹的自然金(Au)颗粒以及黄铁矿的能谱图(样号 ytw-1-7a); b、d—石英(Qtz)内含 Ag 的独居石(Mnz)以及独居石能谱图(样号 ytw-1-7b); e、g—石英内含 Co、Ag 的磷钇矿(Xtm)及磷钇矿能谱图(样号 ytw-2-1b); f、h—与高岭石(Kln)伴生的球状褐铁矿(Lm)以及褐铁矿能谱图(样号 zjc-1-2a)

a, c—natural gold (Au) particle wrapped in the pyrite (Py) and energy spectrum of pyrite (sample ytw-1-7a); b, d—monazites (Mnz) containing Ag wrapped in the quartz and energy spectrum of monazites (sample ytw-1-7b); e, g—xenotimes (Mnz) containing Ag and Co wrapped in the quartz and energy spectrum of xenotimes (sample ytw-2-1b); f, h—spherical limonite associated with kaolinite (Kln) and energy spectrum of limonite (Lm) (sample zjc-1-2a)

部分含有 Co, 个别样品也含有 Ag(图 2e、2g), 在磷钇矿的位置 Co 含量分布比较集中。本次研究并没有发现可见 Ag 独立矿物存在。

4 元素地球化学特征

4.1 Cu 在不同剖面的分布特征

样品微量元素测试显示, 杨桃坞堆浸场 ytw-1 与 ytw-2 剖面的 Cu 元素平均含量分别为 131.61×10^{-6} 与 131.87×10^{-6} , 平均含量相当接近且均较低(图 3)。与杨桃坞堆浸场相比, 祝家村堆浸场 zjc-1 与 zjc-2 剖面 Cu 元素的平均含量分别为 589.86×10^{-6} 与 1140.09×10^{-6} , 分别是杨桃坞堆浸场的 5~10 倍左右, 而 zjc-1 与 zjc-2 剖面的 Cu 元素含量最大值分别为 2392.50×10^{-6} 与 2522.85×10^{-6} , 也比杨桃坞堆浸场大得多(图 3)。从 ytw-1、ytw-2 剖面到 zjc-1 剖面再到 zjc-2 剖面, Cu 元素的含量表现出明显的 3 个阶梯型上升的趋势(图 4a)。

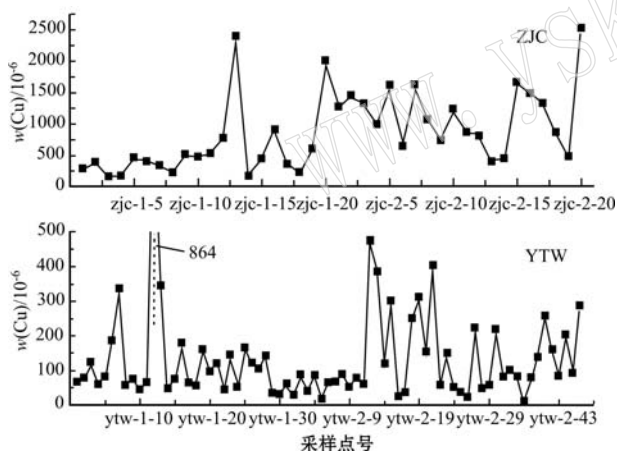


图 3 祝家村堆浸场与杨桃坞堆浸场的 Cu 元素含量对比

Fig. 3 The comparison of Cu element values in different heap leaching fields

4.2 Co 在不同剖面的分布特征

与 Cu 元素相比, Co 元素的空间分布较不均匀。杨桃坞堆浸场 ytw-1 与 ytw-2 剖面 Co 元素平均含量相差很大, 分别是 21.61×10^{-6} 与 5.19×10^{-6} , 并且 ytw-1 剖面 Co 含量除异常高的几个采样点分布相当集中外, 其它样品的含量都较低, 平均在 5×10^{-6} 左右。祝家村堆浸场两条剖面的 Co 元素含量较高, 最高达到 112.95×10^{-6} , 平均含量为 19×10^{-6} 左右

(图 4a)。除去几个异常高的数据点(含量大于 50×10^{-6}), 从 ytw-1 与 ytw-2 剖面到 zjc-1 与 zjc-2 剖面, Co 元素的总体含量也大体上表现出了逐渐上升的趋势(图 4a)。

4.3 Mo 与 Re 在不同剖面的分布特征

Mo 与 Re 元素表现为相似的空间分布特征。Mo 在 ytw-1 与 ytw-2 剖面的平均含量分别为 7.78×10^{-6} 与 6.90×10^{-6} , 两者值相差不大; Re 在 ytw-1 与 ytw-2 剖面的平均含量分别为 1.32×10^{-9} 与 0.53×10^{-9} 。Mo 元素在 zjc-1 与 zjc-2 剖面的平均含量分别为 17.59×10^{-6} 与 17.09×10^{-6} , 都比杨桃坞堆浸场大; Re 元素在 zjc-1 与 zjc-2 剖面的平均含量分别为 4.78×10^{-9} 与 5.06×10^{-9} , 两者值比较接近, 但也比杨桃坞堆浸场值大得多(图 4b)。总体上, 从 ytw-1 与 ytw-2 剖面到 zjc-1 与 zjc-2 剖面, Mo 与 Re 具有明显逐渐上升的趋势(图 4b)。Re 与 Mo 含量在不同堆浸程度的剖面也表现出极为密切的关系, 分布特征图显示 Re 与 Mo 含量呈高度的正相关关系(图 4b)。考虑到 Re^{4+} 与 Mo^{4+} 离子半径以及它们的电负性很相似(刘英俊, 1984; Berzina *et al.*, 2005; Grabezhev, 2013), 推测 Re 主要以类质同像替换的形式赋存在辉钼矿中。与原矿相比, 受堆浸的低品位矿石中 Mo、Re 含量已经明显减少(图 4b)。

4.4 Au 与 Ag 在不同剖面的分布特征

与其他元素的分布特征不同, Au 与 Ag 表现出了特有的分布特征。除去几个异常高的数据外, Au 与 Ag 在 4 条剖面的平均含量分布较平稳, 其中 Au 含量在 0.05×10^{-6} 水平变化, Ag 含量在 0.40×10^{-6} 水平变化(图 4c), 表明大部分 Au 是以化学性质稳定的自然金形式存在于堆浸场, 而不是以类质同像替换形式存在, 因为以独立矿物存在的 Au 因为化学性质稳定, 比重较大, 随着酸性水流作用就近沉淀, 没有发生氧化而迁移。

在平均含量方面, Au 在 ytw-1 与 ytw-2 剖面上含量比较高, 平均含量高出祝家村堆浸场 zjc-1 与 zjc-2 剖面 1 倍左右; Ag 在杨桃坞与祝家村堆浸场都有高含量带, 含量变化不大。堆浸较强的杨桃坞堆浸场中 Au 与 Ag 的含量较高, 堆浸较弱的祝家村堆浸场较低, 这也说明了堆浸对 Au 与 Ag 的影响很小, Au 与 Ag 含量变化的真正原因是随着矿山生产实践技术的不断提高, 逐步降低了受堆浸硫化物矿石的边界品位, 即早期的杨桃坞堆浸场低品位矿石具有较高的原始品位。

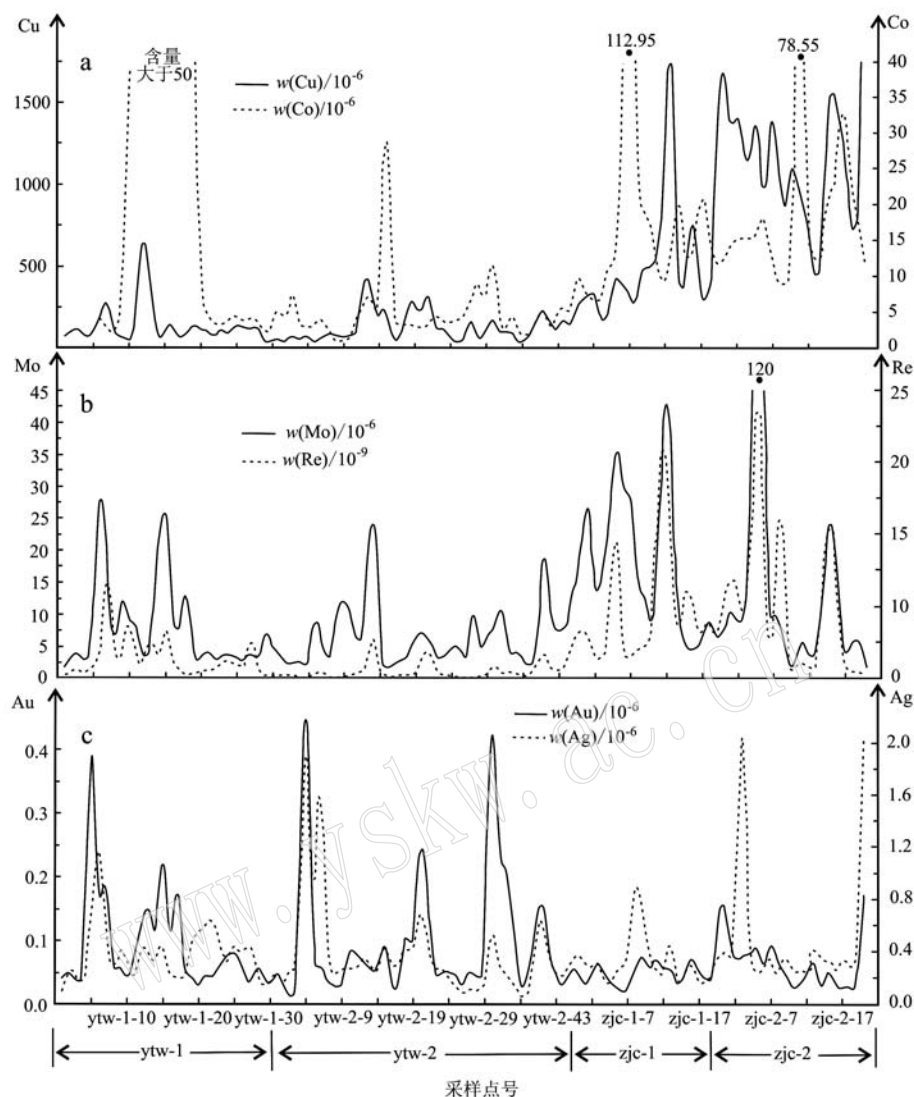


图 4 德兴铜矿堆浸场 4 条剖面 Cu、Co、Mo、Re、Au、Ag 元素含量分布特征图

Fig. 4 Content distribution of Cu, Co, Mo, Re, Au and Ag along four sections in the heap leaching field of the Dexing copper mine

5 Re、Co、Au、Ag 的化学物相分析特征

5.1 Re 化学物相分析探讨

Re 元素检测了 Re_2O_7 、 ReO_2 、 ReO_3 和 ReS_2 共 4 个物相的含量, 总体趋势为 ReS_2 中 Re 的含量 $>$ ReO_2 中 Re 的含量(图 5), ReO_3 中 Re 的含量和 Re_2O_7 中 Re 的含量小于检出限, 其中 ReS_2 中 Re 含量最高达 0.338×10^{-6} (样号 FJW-2-C, 富家坞原矿), 较高的为 0.159×10^{-6} (样号 tc-1-A, 铜厂原矿), ReS_2 平均含量为 0.042×10^{-6} , 其他堆浸剖面的含量都非常小。浮选样品中 ReS_2 中 Re 的含量,

其 ReS_2 平均含量为 40.082×10^{-6} , 较高的为 365.023×10^{-6} (钼精矿)以及 94.939×10^{-6} (钼粗精矿), 而尾矿中 ReS_2 的含量为铜尾矿 4.093×10^{-6} 、硫尾矿 0.339×10^{-6} 、钼尾矿 0.508×10^{-6} (图 5、图 6), 说明 Re 元素在浮选过程中已经基本被浮选掉, 剩余在尾矿中的含量很少, 没有利用价值。

5.2 Co 元素化学物相分析探讨

Co 元素检测了 CoO 、 CoS 以及钴的硅酸盐 3 个物相和总量。其中 CoS 中 Co 含量 $>$ 钴的硅酸盐中 Co 含量 $>$ CoO 中 Co 含量(图 7)。CoS 中 Co 含量最高达到 28.92×10^{-6} (样号 wx-ytw-1-A, 杨桃坞 1 号剖面), 平均为 11.14×10^{-6} , 远低于浮选样品中尾矿

中 Co 的含量 [176.34×10^{-6} (硫尾矿)、 146.06×10^{-6} (铜尾矿)、 101.6×10^{-6} (钼尾矿)], Co 平均含量

为 133.59×10^{-6} (图 7、图 8), 说明在堆浸过程中 85 % 的 Co 都已经被萃取掉, 所以对 Co 元素的利用

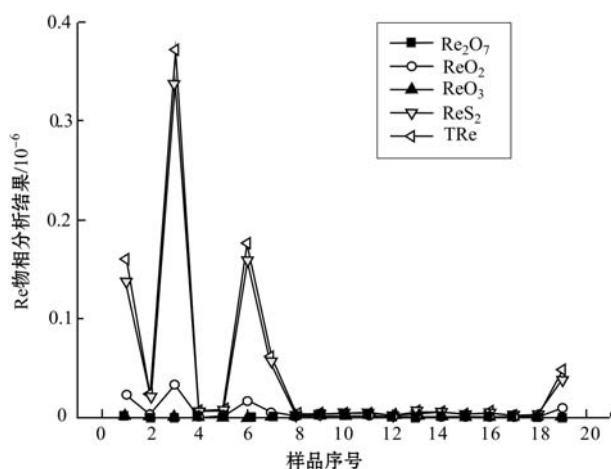


图 5 堆浸阶段 Re 元素物相分析结果

Fig. 5 Phase analytical results of Re element at heap leaching stage

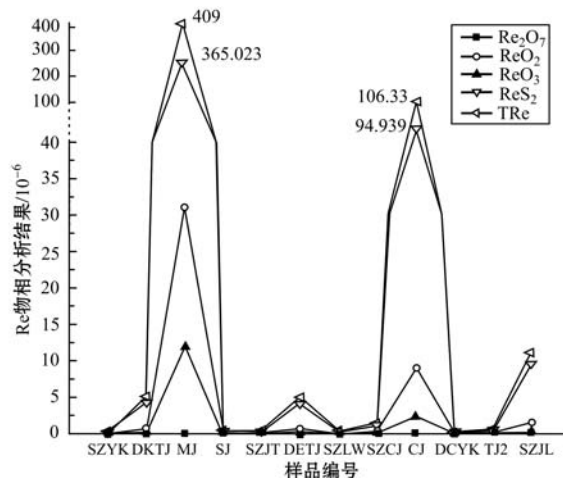


图 6 浮选阶段 Re 元素物相分析结果

Fig. 6 Phase analytical results of Re element at flotation stage

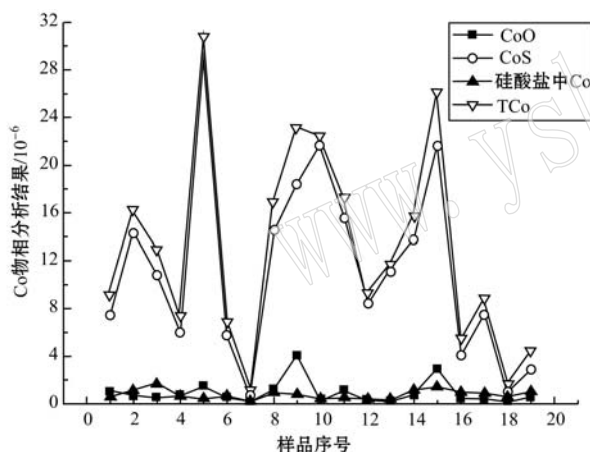


图 7 堆浸阶段 Co 元素物相分析结果

Fig. 7 Phase analytical results of Co element at heap leaching stage

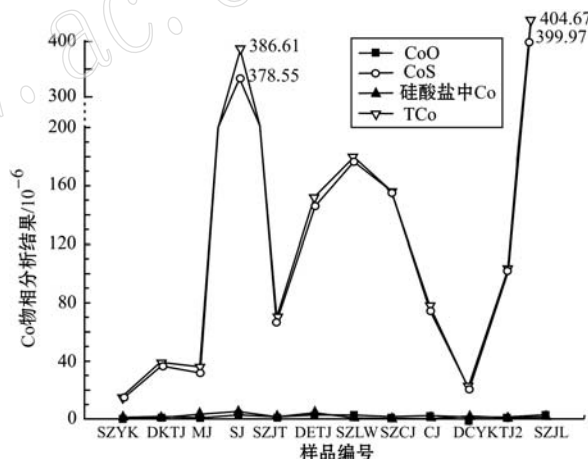


图 8 浮选阶段 Co 元素物相分析结果

Fig. 8 Phase analytical results of Co element at flotation stage

主要针对酸性溶液中的 Co。

5.3 Ag 元素化学物相分析探讨

对 Ag 的物相分析为氧化银、单质银、硫化银和硫化物中银、硅酸盐中银 5 个相。其中硫化物中银 > 硫化银 > 硅酸盐中银 > 单质银 > 氧化银 (图 9), 其中后三者含量很少, 基本没有利用价值 (表 5)。硫化物中银含量最高为 1.39×10^{-6} , 平均为 0.45×10^{-6} , 硫化银中银 1.44×10^{-6} , 平均为 0.35×10^{-6} , 单质银含量 0.95×10^{-6} (样号 wx-ytw-1-A, 为杨桃坞 1 号剖面), 平均 0.33×10^{-6} , 对银的利用主要为单质银, 与浮选尾矿样品相比, 铜尾矿 0.150×10^{-6} 、

硫尾矿 0.360×10^{-6} 、钼尾矿 0.380×10^{-6} , Ag 浸出率较低 (图 9、图 10), 可作为一种潜在资源。

5.4 Au 元素化学物相分析探讨

对 Au 的物相分析为单体金 + 连生金、硫化物中金、氧化物中金、硅酸盐中金 4 个相。总体趋势为: 单体金 + 连生金 > 硫化物中金 > 氧化物中金 > 硅酸盐中金 (图 11)。其中, 单体金 + 连生金含量最高为 0.14×10^{-6} , 平均为 0.068×10^{-6} , 远小于浮选样品中的含量 (10.74×10^{-6} (精矿)、 7.73×10^{-6} (钼尾矿)、 6.1×10^{-6} (铜尾矿) 和 5.3×10^{-6} (铜精矿)) (图 11、图 12), 说明对金元素的利用主要为精矿、铜精矿

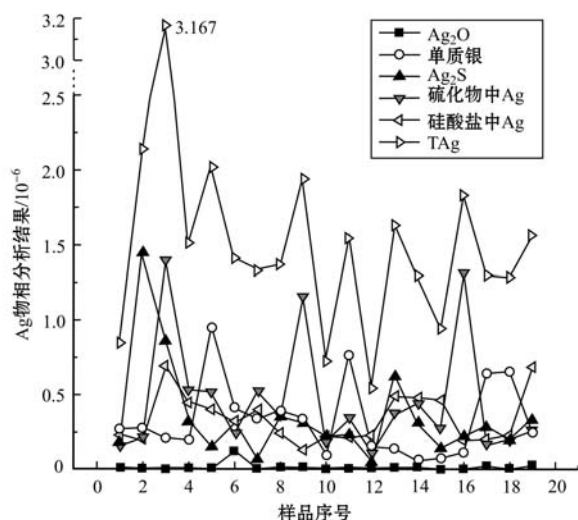


图9 堆浸阶段 Ag 元素物相分析结果

Fig. 9 Phase analytical results of Ag element at heap leaching stage

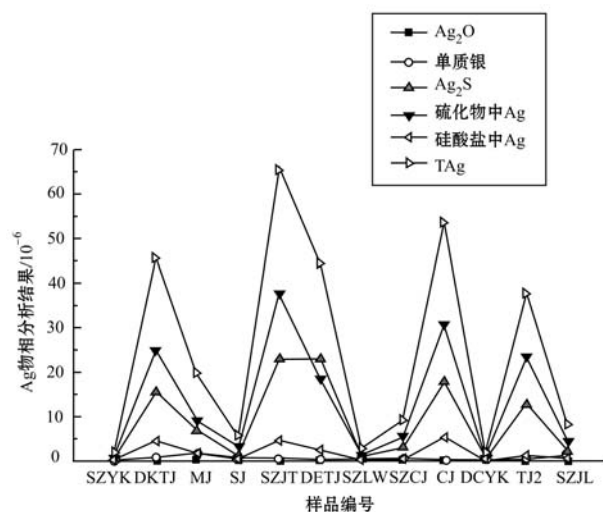


图10 浮选阶段 Ag 元素物相分析结果

Fig. 10 Phase analytical results of Ag element at flotation stage

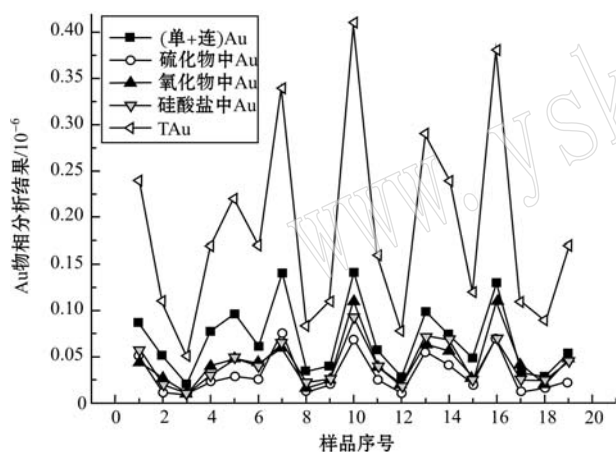


图11 堆浸阶段 Au 元素物相分析结果

Fig. 11 Phase analytical results of Au element at heap leaching stage

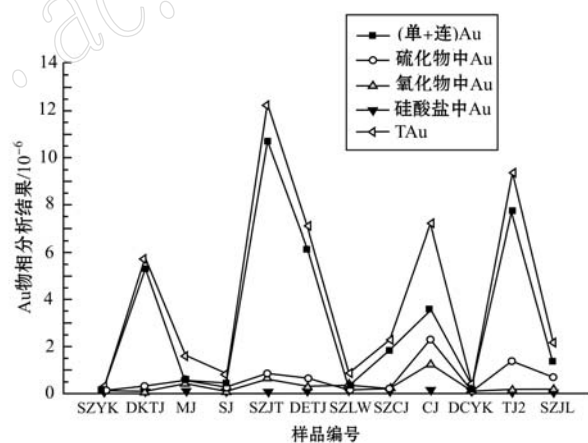


图12 浮选阶段 Au 元素物相分析结果

Fig. 12 Phase analytical results of Au element at flotation stage

和铜尾矿、钼尾矿,应在堆浸前进行处理。

6 讨论

6.1 重要共伴生元素分布特征

6.1.1 Au 与 Ag 分布特征

在斑岩型铜钼矿床的矿石中斑铜矿、辉铜矿和铜蓝的容 Au 量虽然比黄铜矿与黄铁矿高得多,但这些矿物较少,对 Au 品位的贡献率很低(Kesler *et al.*, 2002; Arif and Baker, 2004; Canbaz and Gokce, 2014; Chen and Zhang, 2014), Au、Ag、Co、

Re 等伴生元素在载体矿物中的含量与矿体中载体矿物的含量共同影响着它们在矿石中的品位。研究表明,“不可见”形式的 Au 与 Ag 在 Cu-Fe 硫化物、Cu 的硫化物中的赋存状态与地球化学控制一直是研究的难点,它们可能以固溶体形式或自然金颗粒形式存在(Reich *et al.*, 2013; Cao Jing *et al.*, 2014; Plotinskaya *et al.*, 2014),在国内外大多数斑岩型铜钼矿床中, Au 或 Ag 在矿石中的品位主要与含量较高的金属硫化物黄铁矿与黄铜矿有关,且 Au 与 Cu 品位呈密切的正相关关系(郎兴海等, 2010; 张丽等, 2010; Silltoe, 2010; Gregory *et al.*, 2013;

Zürcher *et al.*, 2014)。德兴铜矿中伴生 Au 主要以独立矿物存在, 并且以自然金为主, 约占 Au 矿物总量的 90% 以上, 虽然脉石矿物对金的品位贡献率很大, 但是, Au 在脉石矿物中的含量很低。银矿物主要有锑银矿、锑金银矿与自然银等(Guo Shuo *et al.*, 2012), 以独立矿物和类质同像形式赋存在金属硫化物或其它矿物中。而 Re 在矿石中的品位主要与金属硫化物辉钼矿密切相关, Re 主要以类质同像形式赋存于辉钼矿中(朱训等, 1983; 尹启华等, 2009; Guo Shuo *et al.*, 2012)。

堆浸液是带有氧化性质的酸性溶液, 它与以单质形式存在的金银系列矿物并不发生化学作用, 但酸性水会使化合物形式(包括类质同像、锑银矿、锑金矿等)存在的金银发生迁移。所以对比堆浸前后 Au 与 Ag 元素的含量变化特征, 可以间接了解 Au、Ag 等元素的赋存形式、所占比例的变化。

Au 在不同堆浸程度的样品中的含量基本上呈直线型分布特征(图 4c), 表明大部分 Au 是以化学性质稳定的自然金形式而不是类质同像替换形式存在于堆浸场, 因为以独立矿物存在的 Au 元素化学性质稳定, 比重较大, 随着酸性水流作用就近沉淀, 而并没有发生氧化而迁移。虽然在堆浸过程中, Au 的化学含量并没有发生变化, 但随着堆浸强度增加, 由于酸性水溶液的的侵蚀与表生的氧化作用, 原来主要赋存在 Cu-Fe 硫化物中颗粒金或包裹金, 随着黄铜矿、黄铁矿等硫化物的结构破坏而发生转移。

Ag 在祝家村堆浸场两个剖面(zjc-1 与 zjc-2)的含量的变化, 可能主要是堆浸作用的缘故, 部分以化合态存在的 Ag 元素发生了迁移, 使堆浸后的 Ag 元素含量降低。在堆浸程度较弱的祝家村堆浸场, Ag 与 Au 的相关性较弱, 在堆浸过后的杨桃坞堆浸场, Ag 与 Au 的相关性变强(图 4c), 这可能因为在低品位原矿中, Ag 除了以单质形式与 Au 形成 Au-Ag 系列矿物形式外, 还可能以化合态形式赋存于其他矿物中, 当矿石受堆浸后, 化合态形式存在的 Ag 随酸性水迁移, 比例减小, 间接使以单质存在的 Ag 的比例增加, 即金银系列矿物形式存在的 Ag 的比例增加, 造成 Ag 与 Au 元素的相关性增强。这与朱训等(1983)所认为的矿石中自然金占金总量的 90% 以上, Ag 可能以锑银矿、自然银、类质同像银等多种形式存在的观点相一致。

6.1.2 Co 的赋存形式与分布规律

Co 元素的分布与富集主要与金属硫化物相关,

最主要的寄主矿物是黄铁矿(朱训等, 1983)。在斑岩型矿床中, Co、Ni 作为亲铁元素, 它们的带入主要在外接触带, 位于 Cu-Mo-Au 矿化中心与 Pb-Zn-Ag 矿化边缘之间, 矿石中 Co 元素主要与黄铁矿与磁黄铁矿关系密切(芮宗瑶等, 1984; 郎兴海等, 2010; 艾金彪等, 2013; 曹冲等, 2014)。

本次扫描电镜与电子探针并没有发现 Co 的独立矿物, 而 Co 元素的最主要寄主矿物主要是黄铁矿等硫化物, 其次以微量形式存在于褐铁矿、磷钼矿等矿物中。在黄铁矿中 Co 元素含量变化范围在 0.030%~0.08% 之间, 两种不同形态的黄铁矿(浸染型与细脉型)的 6 个电子探针测试点平均含量 0.046%, 且同一测试剖面上, 相同形态的黄铁矿中 Co 元素含量一致且分布很均匀(表 2), 这表明 Co 元素在黄铁矿中赋存形式是类质同像。此外在电子探针分析测试中, 发现褐铁矿中都含有 CoO, CoO 含量最低 0.025%, 最高 0.168%, 平均 0.114% (表 2)。磷钼矿中 Co 元素含量在 0.81%~1.24% 之间, 变化范围较小, 且磷钼矿中的 Co 元素的含量与 Fe 和 S 元素的含量并没有相关性, 这些特征表明, Co 元素在磷钼矿中很可能呈类质同像形式存在, 而不是独立矿物。与 Cu 元素相比, Co 元素的浸出率也较高, 达到 73%, 较高的浸出率表明微生物堆浸技术对主要以类质同像形式存在的 Co 元素具有显著的浸出效果, 这与物相分析结果也是一致的。

6.2 堆浸场重要共伴生元素综合利用

元素的综合利用既要考虑元素的赋存形式也要考虑元素的含量, 其中, 元素的赋存形式制约元素综合利用的难易程度, 而含量的高低又直接影响着企业的经济效益(来雅文等, 2005; 范子良等, 2016)。本文在堆浸过程中, 通过对不同堆浸程度的矿石元素含量的测定, 掌握了各种元素整个过程中的分布规律, 对可能回收但尚未回收利用的 Re、Co、Au、Ag 等元素做出综合评价。

其中, 堆浸对 Cu、Mo、Co、Re 的效果都比较显著, Cu 元素的堆浸率达到了 88% 左右, Mo、Co、Re 等元素的浸出率也分别已经达到了 60%、73%、90% 左右。然而, 堆浸样品中 Mo 与 Re 元素含量与原矿相比低很多, 且钼精矿中 Re 平均含量为 371.42×10^{-6} , 与物相分析中钼精矿含量相近, 说明对 Re 元素的利用主要针对钼精矿和钼粗精矿中的 Re, 回收利用堆浸场中的 Mo、Re 元素不再具有经济价值; 相反, 德兴铜矿堆浸场低品位铜矿石并没有表现出 Co、Au、Ag 元素的相对低品位特征, 尤其是 Co 元素,

在堆浸场中的平均含量与原矿近似相当,这可能由于 Co 元素与 Cu 元素在矿床中的空间分布不同,低品位铜矿石并非低品位钴矿石。物相分析显示,CoS 中钴的含量最高且最大含量达到 28.92×10^{-6} ,平均含量为 11.14×10^{-6} ,远低于浮选样品中 Co 的含量 399.97×10^{-6} (硫精矿),还有 176.34×10^{-6} (硫尾矿), 155.39×10^{-6} (粗精矿), 146.06×10^{-6} (铜尾矿), 101.6×10^{-6} (钼尾矿),最低为 14.36×10^{-6} ,平均含量为 133.59×10^{-6} ,Co 元素浸出率已经达到了 85%,所以在回收 Cu 元素的同时,研究回收利用酸性废水中的 Co 等元素具有重要经济意义。

由于 Au 与 Ag 元素主要以独立的金银系列矿物存在,受堆浸中酸性水溶液作用很小,所以 Au 元素利用的瓶颈在于浸出率太低。堆浸场内金矿物粒度较小,粒径 $1 \mu\text{m}$ 左右,进一步加大了综合利用难度。同时对 Ag、Au 的物相分析也显示,与浮选样品相比 Ag、Au 浸出率较低,因此,回收更低品位的 Au、Ag 必须在堆浸之前进行预处理,添加使 Au、Ag 溶解的试剂,才能不断提高 Au、Ag 浸出效果。尽管目前对含量 0.1 g/t 左右的 Au 的回收利用存在很多困难,但随着黄金开发的深入,易处理金矿资源日趋减少,难处理金矿资源的地位越来越重要,在不远的将来,资源危机进一步加剧,德兴铜矿堆浸场中的低品位伴生 Au 与 Ag 元素在堆浸工艺进一步突破的情况下,也可能变成重要的战略资源。

此外,德兴铜矿堆浸的低品位矿石中金红石的含量也是相当丰富的,与金属硫化物不同,它并没有受到外界氧化环境下的酸性水的改变,仍稳定存在。前人研究表明,斑岩型铜矿含金红石具有普遍性,德兴铜矿 TiO_2 总储量为 610 万吨,矿石含 TiO_2 平均品位 0.53%,其中 70.4% 为金红石,金红石含 TiO_2 93.3%,金红石储量可达 460 万吨(朱训等,1983;李章大等,2010)。本次电子探针测试显示金红石中 TiO_2 含量达 91.82%(表 2),考虑金红石在堆浸场中储量丰富,有必要尽快对金红石在原矿与生产过程中的赋存与分布规律启动进一步的研究,以探索其综合利用方法与途径,这对我国斑岩型铜矿回收利用金红石将发挥典范作用。

7 结论

(1) 德兴铜矿堆浸场 Au 的赋存形式主要是自然金,寄主矿物主要是黄铁矿;Ag 寄主矿物主要是

硫化物,其次是石英、独居石、磷钇矿等,赋存形式除了自然银形式外,还可以碲银矿或类质同像等化合物形式存在;Re 与 Mo 相关性明显,主要以类质同像的形式存在;Co 主要以类质同像的形式存在,寄主矿物主要是黄铁矿与褐铁矿,其次以微量赋存于磷钇矿等其它矿物中。

(2) 堆浸场较低品位伴生 Au 与 Ag 可能成为重要的潜在资源,而 Re 与 Mo 元素平均含量极低,回收利用价值很低。Co 元素平均含量为 $18 \times 10^{-6} \sim 19 \times 10^{-6}$ 左右,其含量并不比原矿低很多,堆浸场中浸出率达到 73% 以上,如果在回收 Cu 元素的同时,对酸性水库中的 Co 元素进行回收利用可能具有重大的经济效益。此外,堆浸场内金红石含量丰富,对低品位矿石中金红石的开发利用也可能具有很大前景。

致谢 野外工作期间,得到了德兴铜矿地测中心张映红主任、德兴铜矿李毅工程师的支持,样品采集过程中得到了中国地质科学院矿产资源研究所路璐博士后以及中国地质大学(北京)硕士研究生水新芳的帮助,样品分析测试过程中得到了北京安来利科技有限责任公司神光测试中心史世云老师和北京丰磁金红磁电科技有限公司王裕先老师的帮助,得到了中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心朱德升老师的指导,得到了北京北达燕园微构分析测试中心有限公司薛雍老师的指导与建议,在此表示衷心的感谢!

References

- Ai Jinbiao, Ma Shengming and Fan Lianjie. 2013. A quantitative discussion on element mass migration in the Wunugetushan porphyry Cu-Mo deposit, Inner Mongolia[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 34(2): 193~202(in Chinese with English abstract).
- Arif J and Baker T. 2004. Gold paragenesis and chemistry at Batu Hijau, Indonesia: Implications for gold-rich porphyry copper deposits [J]. *Mineralium Deposita*, 39(5~6): 523~535.
- Berzina A N, Sotnikov V I, Economou-Eliopoulos M, *et al.* 2005. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Mo-Cu deposits of Russia(Siberia) and Mongolia[J]. *Ore Geology Reviews*, 26(1~2): 91~113.
- Canbaz O and Gökce A. 2014. Microthermometric and stable isotopic (O and H) characteristics of fluid inclusions in the porphyry related

- Çöpler (iliç-Erzincan) gold deposit, central eastern Turkey[J]. Central European Journal of Geosciences, 6(2): 139~147.
- Cao Chong, Zhao Yuanyi, Shui Xinfang, *et al.* 2014. Occurrence and distribution regularity of by-product elements in porphyry Cu-Mo deposits[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 29(1): 1~12(in Chinese with English abstract).
- Cao Jing, Ye Huishou, Li Zhengyuan, *et al.* 2014. The study on material source of the Leimengou Mo deposit in west Henan Province, China: Constraints from zircon Hf isotope and S isotope data[J]. Acta Geologica Sinica(English Edition), 88(supp. 2): 497~498.
- Chen Maohong and Zhang Zhiqiang. 2014. Shedong W-Mo Deposit—A new discovered Early Silurian porphyry-skarn-quartz vein type deposit in Cangwu County, Guangxi Province, China[J]. Acta Geologica Sinica(English Edition), 88(supp. 2): 499~500.
- Czuppon G, Ramsay R R, özgenç I, *et al.* 2014. Stable (H, O, C) and noble-gas (He and Ar) isotopic compositions from calcite and fluorite in the Speewah Dome, Kimberley Region, western Australia: Implications for the conditions of crystallization and evidence for the influence of crustal-mantle fluid mixing[J]. Mineralogy and Petrology, 108(6): 759~775.
- Fan Ziliang, Xu Xiaochun and Chen Linjie. 2016. The geological features and metallogenic setting of the porphyry copper-molybdenum-gold deposits in Tongling ore district, Anhui Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 32(2): 351~368(in Chinese with English abstract).
- Guo Shuo, Zhao Yuanyi, Qu Huanchun, *et al.* 2012. Geological characteristics and ore-forming time of the Dexing porphyry copper ore mine in Jiangxi Province[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 86(3): 691~699.
- Grabazhev A I. 2013. Rhenium in porphyry copper deposits of the urals [J]. Geology of Ore Deposits, 55(1): 13~26.
- Gregory M J, Lang J R, Gilbert S, *et al.* 2013. Geometallurgy of the pebble porphyry copper-gold-molybdenum deposit, Alaska: Implications for gold distribution and paragenesis[J]. Economic Geology, 108(3): 463~482.
- Kesler S E, Chrysosoulis S L and Simon G. 2002. Gold in porphyry copper deposits: Its abundance and fate[J]. Ore Geology Review, 21(1~2): 103~124.
- Lai Yawen, Wang Lingen, Xiao Guoshi, *et al.* 2005. Study on the occurrence states of the platinum group elements in basalt from western Guizhou Province and their geological significance[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 35(5): 607~610(in Chinese with English abstract).
- Lang Xinghai, Chen Yuchuan, Tang Juxing, *et al.* 2010. Male village xietongmen county in Tibet porphyry copper gold deposit genesis discussed—Evidence from elements of the space distribution features [J]. Geological Review, 56(3): 384~402(in Chinese with English abstract).
- Liipo J. 2003. Characterization of the mode of occurrence of gold in Jokisivu pilot feed and products[J]. Minerals Engineering, 16(11): 1317.
- Li Zhangda, Zhou Qiulan and Yang Mei. 2010. Implementation of porphyry copper and molybdenum deposit in recycling work and establish the comprehensive utilization of tailings rutile resource demonstration mine proposal[A]. Tailings Comprehensive Utilization of Industrial Technology Innovation Strategy Alliance Founding Conference and China Top BBS on Tailings Comprehensive Utilization of Industry Development[C]. 78~80(in Chinese).
- Li Zhuangkuo, Gui Binwang and Duan Xixiang. 2002. Heap leaching factory of dexing copper mine production practice and technical research[J]. Mining and Metallurgical Engineering, (1): 46~49(in Chinese with English abstract).
- Liu Hanzhao. 2005. Refractory gold ore roasting oxidation at home and abroad present situation and prospects[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, (7): 5~10(in Chinese).
- Liu Hanzhao. 2010. The application of process mineralogy in gold mineral intergrowth[J]. China Nonferrous Metallurgy, (3): 7~11(in Chinese).
- Liu Minyuan, Wang Yanlong, Wu Shangqing, *et al.* 2007. Gold deposits of guizhou xingyi male wu district of heap leaching technology was studied[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 26(4): 371~375(in Chinese with English abstract).
- Liu Yaowen and Deng Hongling. 2004. The practice and development orientation of heap leaching technology for low grade of oxidized ores in Miaoling Gold Mine[J]. Gold, 25(3): 36~38(in Chinese).
- Liu Yingjun. 1984. Geochemistry of Element[M]. Beijing: Science Press, 1~222(in Chinese).
- Plotinskaya O Y, Grabazhev A I and Seltmann R. 2014. Porphyry deposits of the South Urals: Rhenium Distribution[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 88(supp. 2): 584~586.
- Reich M, Palacios C, Barra F, *et al.* 2013. “Invisible” silver in chalcopyrite and bornite from the Mantos Blancos Cu deposit, northern Chile[J]. Eur. J. Mineral., 108(3): 463~482.
- Rui Zongyao, Huang Congke, Qi Guoming, *et al.* 1984. The Porphyry

- Copper(Molybdenum) Deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~110.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems[J]. *Economic Geology*, 105(1): 3~41.
- Trubetskoy K N, Kaplunov D R and Ryl'nikova M V. 2012. Problems and prospects in the resource-saving and resource-reproducing geotechnology development for comprehensive mineral wealth development[J]. *Journal of Mining Science*, 48(4): 688~693.
- Wen Zheng'an and Wen Qian. 2010. Low cyanogen bromide method in the application of low grade gold ore heap leaching industrial production[J]. *Gold*, 31(2): 41~44(in Chinese).
- Wu Baoqing. 2017. Porphyry copper mine in our country the basic characteristics and causes[J]. *World Nonferrous Metals*, (1): 176~177 (in Chinese).
- Xiao Rong, Li Xiaofeng, Wang Cuiyun, *et al.* 2016. Jiangxi Dexing area, the diagenetic characteristics of mineralization chronology of cinnabar red rock of copper deposits and its geological significance [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 38(1): 55~65(in Chinese with English abstract).
- Xie Yuling, Chen Wei, Li Lamei, *et al.* 2010. Mineral assemblage, gold and silver occurrence and process properties of Nongruri gold deposit of Tibet[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 32(5): 543~551(in Chinese with English abstract).
- Yang Bo, Shui Xinfang, Zhao Yuanyi, *et al.* 2016. H-O-S-Pb isotopic characteristics of the Zhushahong porphyry copper deposit in Dexing, Jiangxi Province, and their significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(1): 126~138(in Chinese with English abstract).
- Ye Jianping. 2015. The use of low grade ore of Dexing copper mine[J]. *Earth*, (5): 25~27(in Chinese).
- Yin Qihua and Zhang Honghua. 2009. The scheme in the comprehensive recovery of dexing copper mine associated elements[A]. *The Beneficiation of Academic Conference Proceedings*[C]. 97~102(in Chinese).
- Zhang Honghua. 2011. Dexing copper mine associated comprehensive recycling and rare element separation technology[J]. *China Mining Magazine*, (20): 27~31(in Chinese).
- Zhang Honghua. 2013. Dexing copper mine secondary resources recycling technology[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (z1): 91~93(in Chinese).
- Zhang Li, Huang Yong, Lang Xinghai, *et al.* 2010. Tibet Xietongmen male village copper gold deposits in the gold occurrence state of the research[J]. *Mineral Deposits*, (29): 1 025~1 026(in Chinese with English abstract).
- Zhou Qing, Jiang Yaohui, Liao Shiyong, *et al.* 2013. The research progress of dexing porphyry copper deposit[J]. *Geological Review*, 59(5): 933~940(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xun, Huang Congke, Rui Zongyao, *et al.* 1983. Dexing Porphyry Copper Deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~110 (in Chinese).
- Zürcher L, Bookstrom A A, Hammerstrom J M, *et al.* 2014. Relationship between porphyry copper occurrences, crustal preservation levels and amount of exploration in magmatic belts of the central Tethys region[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88 (supp. 2): 572~573.

附中文参考文献

- 艾金彪, 马生明, 樊连杰. 2013. 内蒙古乌努格吐山斑岩型铜钼矿床元素迁移定量探讨[J]. *地球学报*, 34(2): 193~202.
- 曹冲, 赵元艺, 水新芳, 等. 2014. 斑岩型铜钼矿床重要共(伴)生元素赋存状态与分布规律研究. *地质找矿论丛*, 29(1): 1~12.
- 范子良, 徐晓春, 陈林杰, 等. 2016. 安徽铜陵矿集区斑岩型铜钼矿床地质特征及成矿背景[J]. *地质学报*, 32(2): 351~368.
- 来雅文, 王林根, 肖国拾, 等. 2005. 黔西玄武岩铂族元素赋存状态及地质意义[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 35(5): 607~610.
- 郎兴海, 陈毓川, 唐菊兴, 等. 2010. 西藏谢通门县雄村斑岩型铜金矿床成因讨论——来自元素的空间分布特征的证据[J]. *地质论评*, 56(3): 384~402.
- 李章大, 周秋兰, 杨眉. 2010. 关于开展斑岩铜、钼矿床中回收尾矿金红石资源工作并建立综合利用示范矿山的建议[A]. *尾矿综合利用产业技术创新战略联盟成立大会暨中国尾矿综合利用产业发展高层论坛论文集*[C], 78~80.
- 李壮阔, 桂斌旺, 段希祥. 2002. 德兴铜矿堆浸厂的生产实践及技术研究[J]. *矿冶工程*, (1): 46~49.
- 刘汉钊. 2005. 国内外难处理金矿焙烧氧化现状和前景[J]. *国外金属矿选矿*, (7): 5~10.
- 刘汉钊. 2010. 工艺矿物学在金选冶上的应用[J]. *中国有色冶金*, (3): 7~11.
- 刘民元, 王燕龙, 吴尚清, 等. 2007. 贵州省兴义市雄武地区金矿石堆浸的工艺研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 26(4): 371~375.
- 刘耀文, 邓红玲. 2004. 庙岭金矿低品位氧化矿石堆浸实践及发展方向[J]. *黄金*, 25(3): 36~38.

- 刘英俊. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1~222.
- 芮宗瑶, 黄崇柯, 齐国明, 等. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1~110.
- 吴宝清. 2017. 我国斑岩型铜矿基本特征及其成因探究[J]. 世界有色金属, (1): 176~177.
- 文政安, 文 乾. 2010. 低氰溴化法在低品位金矿石堆浸工业生产中的应用[J]. 黄金, 31(2): 41~44.
- 谢玉玲, 陈 伟, 李腊梅, 等. 2010. 西藏弄如日金矿矿石矿物组成、金银赋存状态及工艺特性[J]. 北京科技大学学报, 32(5): 543~551.
- 肖 荣, 李晓峰, 王翠云, 等. 2016. 江西德兴地区朱砂红斑岩铜矿成岩成矿年代学特征及其地质意义[J]. 地球科学与环境学报, 38(1): 55~65.
- 杨 波, 水新芳, 赵元艺, 等. 2016. 江西德兴朱砂红斑岩铜矿床H-O-S-Pb 同位素特征及意义[J]. 地质学报, 90(1): 126~138.
- 叶建平. 2015. 德兴铜矿低品位矿石的利用[J]. 地球, (5): 25~27.
- 尹启华, 张红华. 2009. 德兴铜矿伴生元素综合回收方案确定[A]. 全国选矿学术会议论文集[C]. 97~102.
- 张红华. 2011. 德兴铜矿伴生稀贵元素综合回收及分离技术[J]. 中国矿业, 20(专刊): 27~31.
- 张红华. 2013. 德兴铜矿二次资源的回收利用技术[J]. 有色金属(选矿部分), (z1): 91~93.
- 张 丽, 黄 勇, 郎兴海, 等. 2010. 西藏谢通门雄村铜金矿床金的赋存状态研究[J]. 矿床地质, (29)(增刊): 1 025~1 026.
- 周 清, 姜耀辉, 廖世勇, 等. 2013. 德兴斑岩铜矿床研究新进展[J]. 地质论评, 59(5): 933~940.
- 朱 训, 黄崇柯, 芮宗瑶, 等. 1983. 德兴斑岩铜矿[M]. 北京: 地质出版社.