



第三讲 铜的地球化学性质、含量和共生元素

引 玉

(一) 铜的地球化学性质

铜是亲硫元素的典型代表，四周期最后一个过渡金属元素，属I_B族。与四周期I_A族元素钾相比，其特征和外电子层、原子半径、第一电离势之区别，见表1。

铜的原子结构复杂，外电子层多五个3d轨道、十个电子。因之，核与外层电子联系力较强，原子半径较小，价电子的电离势高，不易失去，成离子键的倾向小。自然界铜与氧的亲合力弱，铜的氧化物较不稳定，只在强氧化环境才形成。因此自然界赤铜矿(Cu₂O)、黑铜矿(CuO)分布不广。而在还原环境下则易成自然铜(Cu⁰)。

铜失电子后，不成“惰性气体型(8电子)离子”，而成“铜型(18电子)离子”。这类离子半径小、电荷高、极化能力强，决定了铜易与半径大、受极化变形能力强的硫、硒、碲、砷、锑、铋等元素的阴离子，成共价键(或带有金属性)结合。因此自然界铜主要形成硫化物和硫酸盐类矿物；近二百种铜矿物中，40%左右为硫的化合物。铜的

强亲硫性是它突出的地球化学性质之一。

Cu⁰氧化失去一个价电子后成Cu⁺。r(Cu⁺) = 0.96 Å, I₁ = 7.72 eV。外电子层结构如下(图1)：

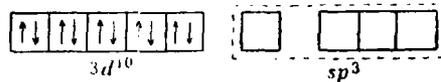


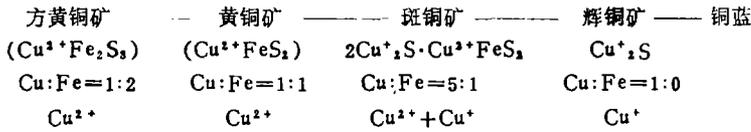
图1

五个d轨已全充满，无法腾空出来。只有一个4s、三个4p空轨，可以容纳带负电荷的配位体，成sp³型杂化轨道。所以Cu⁺的共价配位最大等于4，其几何构型是四面体，闪锌矿型。如铜蓝(Cu₂[^{4s}]S·Cu[^{3s}][S₂])中的Cu⁺。Cu⁺和Zn²⁺的外电子层结构虽然一样，而正电荷则小于Zn²⁺，不易像Zn²⁺那样吸引更多带负电荷的配位体，因之共价配位通常小于4，而是2(少数为3)。二次配位时，成sp型杂化轨道，为直线形。如高温辉铜矿(Cu₂S)中的部份Cu⁺，赤铜矿(Cu₂O)中的Cu⁺。

Cu⁺具弱碱性，大大弱于K⁺。Cu⁺在自

表1

	特征外电子层	原子半径 (Å)	第一电离势 (eV)
19 (K) I _A	4s ¹	2.31	4.34
29 (Cu) I _B	3d ¹⁰ 、4s ¹	1.28	7.72



这说明了随着硫浓度的增加，发生了铜正价降低（由 Cu^{2+} 到 Cu^{2+} 、 Cu^{1+} 并存，再到 Cu^{1+} ），硫负价降低（由单硫 S^{2-} 到对硫 $[\text{S}-\text{S}]^{2-}$ ），铁铜硫化物中Fe/Cu降低（Fe/Cu由2到1到零），铁逐渐从铁铜硫化物中被铜排挤出去，由铁铜硫化物变为铜的硫化物和磁铁矿（ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ ），和铁正价增高（ Fe^{2+} 到 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 并存）的趋势，即铜还原、铁氧化、硫氧化的趋势。

温度深度再降低，活动氧的作用逐渐代替硫居于主导地位。 Fe^{2+} 逐渐变为 Fe^{3+} ，并被氧从铜铁硫化物中夺去，由斑铜矿和磁铁矿组合，最终变成辉铜矿和赤铁矿（ $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ ）组合，完成了高铁氧化物和低铜硫化物彻底分家的过程。铁的亲氧性大于铜，铜的亲硫性大于铁，在铁铜矿床的分带中表现得异常明显。所以找铁铜矿时测定硫浓度的水平垂直变化，对于推测矿石类型的变化，有重要的意义。

这一规律对于找矿工作是重要的：上部为磁铁矿体，要注意测定是否含铜，很可能是深部磁黄铁矿、黄铜矿组合氧化的结果。上部铁矿到深部变为铜矿的事实，已屡见不鲜。由浅部到深部黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿到辉铜矿和赤铁矿的分带规律，也已为砂岩铜矿、沉积变质铜矿和某些内生和次生富集铜矿找矿工作所证实。

（二）各种地质体中铜的平均含量

（1）铜在地壳中的平均含量 1955年以前各家计算值平均为100ppm，1955年后有降低趋势，平均约为55ppm。因近代分析与计算方法更为精确，所以采用近代数值（表2）。

由上可见，铜在地壳中的平均含量不高，但却能形成巨大的集中而成矿，这也是铜突出的地球化学性质之一。如铜矿的边际品位以300ppm计，则地壳中铜由分散到集中成矿，具有浓集约55倍以上的能力。由于一般分析方法的灵敏度足够测定到低于铜在地壳中的背景含量，而铜的浓集能力又能达55倍，用半定量分析的精度，就可以清晰地区分出异常含量，因此用地球化学方法找铜快速有效。

（2）铜在岩浆岩中的平均含量 铜在各种类型岩浆岩中的含量是各不相同的（表3）。总的看来，以基性岩最高，中性岩、超基性岩其次，酸性岩最低。这是和硫在各种岩浆中的有效浓度大体相应的（图4）。铜矿母岩主要为基性、中性岩的原因可能是：中基性岩浆供应成矿母液的原始铜浓度较高，同时供应促使铜浓度成硫化物的硫浓度也较高。对于找铜矿、测定岩浆岩中的铜量而外，测定含硫量是很有意义的。

铜在地壳中的平均含量 (ppm)

表2

克拉克及 华盛顿	费尔 斯曼	哥尔德斯 密特	维诺格 拉多夫	列文 1955	维诺格拉 多夫		泰勒 1964	D.M. 萧 1964	马逊 1966	魏德 波尔 1967	平均	
					1956	1962					1955 年前	1955 年后
1924	1933~39	1937	1949	1955	1956	1962	1964	1964	1966	1967	94	55
100	100	70	100	100	70	47	55	70	55	30	94	55

铜在各种岩浆岩中的平均含量 (ppm)

表 3

		超基性岩	基性岩	中性岩		酸性岩	
土尔肯及魏德波尔	1961	10	87	5 (正长岩)		30 (富钙)	10 (贫钙)
维诺格拉多夫	1962	20	100	35 (闪长岩)		20	
	1956	80	140	35 (闪长岩)		30	
平	均	37	109	35 (闪)	5 (正)	22.5	

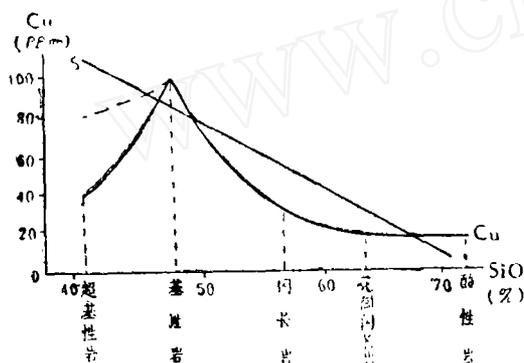


图 4

我国在找铜工作中积累了各种中酸性岩浆岩含铜量的大量数据,有待专门研究与总结。由于中酸性岩种类繁多,而不同岩类铜矿的伴生矿种也各不相同,上述岩浆岩铜量(及其他金属元素含量)的统计与总结是十分重要的,值得做大量进一步的工作。表 4 只是一个初步的归纳(资料来源主要据桂林冶金地质研究所,其他为各队报告中散见的的数据,在此不一一列举)。

近年我国在火山岩地区也已找到不少铜矿,相应积累一些火山岩或次火山岩铜量数据,更需大力总结来填补这方面的空白。表 4 也初步转列了个别队的几个数据,籍以引起注意与核对。总的看来:随岩浆岩基性程度的增高铜量相应增长,中性岩、中-酸性过渡岩类铜量较高,酸性岩较低。浅成相

或次火山相的铜量与深成相大体相应而略高。是否符合客观实际,有待广大冶金地质工作同志核对、补充和反复修正,尤其是火山岩铜量资料的补充。

关于不同时代侵入体的铜量变化有无规律,也是找矿的重要问题。由于缺乏资料,只能转引南京大学1964年根据华南19个花岗岩体统计的铜量(表 5),以供参考。

南京大学的资料认为:“随着岩体从老到新,铜的平均含量顺序递减”。这是否华南花岗岩体的局部规律?对我国各种类型岩浆岩体是否普遍适用?有待今后的工作。

(3) 铜在沉积岩中的平均含量 这类数据国内外资料都少。据土尔肯及魏德波尔(1961):页岩45ppm、砂岩nppm、碳酸盐岩4ppm、深海沉积碳酸盐30ppm、深海沉积粘土250ppm;维诺格拉多夫(1956、1962)页岩加粘土57ppm。国内资料未找到。页岩及粘土含铜量高,是粘土矿物易于吸附铜离子的结果,表明分散流找铜取淤泥样是合适而有效的。

(4) 铜在自然水体中的平均含量 据资料每升水含铜1ppm至10ppm不等,而矿化水中可达1000ppm。实验表明,25℃时Cu(OH)₂的溶解度、沉淀时的pH值,以及不同pH条件饱和溶液的铜量如表 5。可见pH对铜在水中的含量变化影响极大,酸性水

表 5

花岗岩体时代	雪峰期	加里东早期	加里东晚期	印支期	燕山早期	燕山晚期	华南花岗岩铜量总平均
平均含铜量 (ppm)	28	23	20	13	16	12	20

介绍一个小而富的铂矿

区内出露前震旦系毛忽洞岩组，为深变质的片麻岩，主要是角闪斜长片麻岩、黑云母条带状片麻岩、注入片麻岩和少量透镜状大理岩。

片麻岩走向北西至南东，北边以65~75°角南倾，南边以60~65°角北倾。矿区中基性岩体、角闪岩、闪长岩、辉长岩、辉石岩作东西向展布。侵入体东西长4.8公里，南北宽1.4~1.8公里，与围岩产状基本一致，为不对称的岩盆（见图）。

铂矿主要产在富含铜镍的角闪岩内，其次是含铜镍硫化物的闪长岩和片麻岩裂隙中。角闪岩沿近东西向的断裂侵入，断续出露于岩体中部，长1300米，以50~60°角南倾，空间上呈脉状、透镜状、扁豆状。岩石主要由角闪石、斜长石组成，含黄铁矿、黄铜矿和钛铁矿，地表强烈氧化而被褐铁矿染成赭土带，见绿泥石化、绿帘石化、蛇纹石化、碳酸盐化等蚀变。角闪岩蚀变为黑云母，偶见黑云母片晶。岩石的铁镁比为0.8~0.9。经钻探验证，角闪岩为闪长岩的捕虏体。

闪长岩为矿区主要侵入岩，走向东西，南边为细粒相，北边为粗粒相。岩石为灰白色，中-更长石含量60%以上，次为普通角闪石、黑云母和石英，具环带结构， Al_2O_3 含量较高，铁镁比1.40，蚀变以绿泥石化、



矿区地质图

1-第四系冲积层；2-前震旦系片麻岩；3-大理岩；4-辉长岩；5-闪长岩；6-闪长玢岩；7-酸性脉岩；8-角闪辉石岩；10-矿体编号

对矽卡岩及多金属型用Cd、Hg，对碱性岩及碳酸岩用Nb和TR。

这样选择Cu、S、Hg、As、Ag、Zn、Pb，

以及其他因地致宜的另一个指示元素，基本上就可以适用于各类铜矿化的找矿了。