

我国氧化矿石银的赋存状态研究

王静纯, 余大良

北京矿产地质研究院, 北京 100012

摘要: 通过我国氧化矿石伴生银赋存特征的系统研究后指出, 银以独立银矿物为主, 少量为离子吸附银和类质同象银。银矿物组合及矿化系列、产出形态、结构、粒度及嵌布类型与原矿的成矿溶液性质和氧化程度有关。铅、锌、铁氧化物和残留的硫化物是银的主要载体矿物。银的配分受矿石氧化强度、矿物组合及嵌布形式控制。这一研究成果为有效提高银的回收率提供了科学依据。

关键词: 氧化矿石; 银; 赋存形式; 嵌布类型; 配分

中图分类号: P579 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2006)02-0129-04

A Study on the Occurring States of Ag in the Oxidized Ores in China

WANG Jing-chun, YU Da-liang

Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China

Abstract: A systematic study on the occurrences and association states of silver in the oxid ores in China has been carried out in this paper. It is indicated that silver is mainly existed as independent silver minerals in oxide ores. Only little part of silver occurred occasionally as ion absorption or substitution in other minerals. The silver mineral assemblages and mineralization series, and shapes, textures, grain size, distribution features of the silver minerals are closely related to the nature of ore-forming fluids and the oxidation degrees of the primary ores. The Pb, Zn, Fe oxides and residual sulfides are the main carrier minerals of silver. The partitioning of silver in ores is controlled by the oxidation intensity of ores, silver mineral associations and distribution features in ores. This will be helpful for improving the silver recovery from the ores.

Key words: oxidized ore; silver; occurring states; embedded type; partitioning

含银的氧化矿石主要见于硫化矿床氧化带或独立于硫化矿床之外的富银的铁锰帽型氧化矿体, 构成含银的铁锰风化壳或残坡积矿体, 称为铁锰帽型银矿床。铁锰帽型银矿床的数量占全国银矿床总数的 2.8%, 银的储量占全国银总储量的 1.6%。

1 矿床地质特征

铁锰帽型银矿床的矿体形态通常可分为壳型、线型和接触型。

壳型矿体可在较大的空间范围内呈面状分布, 边界不甚规则, 下界面形态复杂, 常见有未被风化的原生岩石和矿石。多数矿化规模较大, 长可达数百米, 宽百余米, 少数矿体较小, 方圆仅十余米。

线型矿体常沿裂隙展布, 呈脉状延伸, 有的可进入原生岩或矿体中。矿体沿走向延伸几百米, 沿倾向延伸几十米, 个别达百米乃至千余米。

接触型矿体多沿岩石界面分布, 两侧的岩性可相同, 也可不同。前者矿体规模较小, 后者可形成中、大型矿体。矿体形态受岩性接触部位的空间形态控制, 可呈囊状、透镜状、填隙状及不规则状。

矿体的产状与形态并不完全取决于原生矿体形态, 还取决于地形、构造和围岩岩性。

矿体多数出露于地表, 有些因成矿时代久远而埋藏于近代沉积物之下成为隐伏矿体, 一般埋藏较浅, 多在地表之下几米至几十米。空间上往往位于潜水面以上或潜水面附近。有些矿区由于地壳变动

引起潜水面、下移动,可使部分矿体位于潜水面以下。

容矿岩性多样,多为碳酸盐岩,特别是浅海-滨海相的碳酸盐建造。以白云岩(云南矿山厂)、大理岩(青海锡铁山沟北西)、灰岩(湖南玛瑙山)为主,也有石英斑岩(新疆硫磺山)等。

矿体氧化不均匀,共伴生硫化物的氧化率在60%~90%以上。

氧化银矿体受区域次级构造控制,断裂和构造破碎带为银的次生富集提供了有利场所。

2 矿石特征

氧化矿石银的矿化强度取决于铁锰帽的金属组合类型(表1)。

表1 各种类型铁锰帽矿石银含量(g/t)

Table 1 Silver contents(g/t) in various types of iron-manganese gossan ores

Ag 含量	1000 n	100 n	10 n	n	0	样品总数
铜矿床铁帽	0	0	4	10	6	20
含铜黄铁矿床铁帽			2	1	7	10
黄铁矿矿床铁帽				3	11	14
				1	19	20
					14	14
含金黄铁矿床铁帽	1	8			11	20
含铅锌的铜矿床铁帽			5	13	2	20
		3	1	1	6	11
铅锌矿床铁锰帽		1	12	7		20
		18*	5*	3*		26*
		28*	46*	30*		104*

注:表中数字为样品个数;* 为本研究数据,其余据华东地质研究所资料整理

从表1可知,铁锰帽矿石含银由低至高为:黄铁矿矿床铁帽-含铜黄铁矿矿床铁帽-铜矿床铁帽-含铅锌的铜矿床铁帽-含金黄铁矿矿床铁帽-铅锌矿床铁帽。显然,铅锌矿床铁帽含银最高,黄铁矿矿床铁帽含银最低。

各矿区中的矿石多元素含量不同。以4个矿床为例(表2)。

从表2可以看出,云南矿山厂为铁帽型铅锌银矿石,青海锡铁山沟北西为锰铁帽型铅银矿石,安徽

表2 氧化矿石多元素含量

Table 2 Content of some elements in some typical oxide ores

矿区名称	云南矿山厂 铅锌银矿	青海锡铁山 沟北西铅银矿	安徽代家冲 金银矿	湖南玛瑙山 铁锰银矿
Ag	38.4	84.7~510	209.54	50
Au	0.0019	0.47	4.07	
Pb	3.92	10.85	0.16	2.40
Zn	20.40	0.33	0.17	0.29
Cu	0.077	0.06	0.45	
Fe	20.91	13.4	40.73	29.41
Mn	0.251	6.3	0.19	17.41
S	0.48	2.83	0.10	0.163~0.1996
SiO ₂	11.25	25.0	25.71	
Al ₂ O ₃	1.69	1.25	3.42	
MgO	0.78	0.22	0.093	
CaO	4.68	2.2		
资料来源	本专题	据西北矿冶研究院,1986	据陕西省地矿局,1985	据《湖南省矿区简况》,1975

注: Au、Ag 为 g/t, 其余为%

代家冲为铁帽型金银矿石,湖南玛瑙山为铁锰帽型铅银矿石。在伴共生铅锌的矿床中,银与铅呈正相关。氧化矿石中SiO₂富集,含量为11.25%~25.71%。Al₂O₃和MgO含量较低,CaO>MgO,有粘土质产出,并含钙质碳酸盐矿物。矿石中S以锡铁山沟北西较高(2.83%),其余均小于0.5%,特别是代家冲和玛瑙山区含量甚低。

氧化矿石类型和产出几率既取决于原生矿石矿物的组分,也依赖于氧化环境和氧化作用进程。以云南矿山厂和湖北银山矿床为例(表3)。

表3 云南矿山厂与湖北银山主要矿石类型产出概率统计

Table 3 The silver production rates of various types in the Kuangshanchang mine (Yunnan) and the Yinshan mine (Hubei)

矿床名称	矿石类型	产出概率(%)	资料来源
云南矿	氧化铁矿石	44.0	本专题
矿	氧化锌矿石	29.6	
山	氧化铅矿石	12.0	
厂	硅化矿化白云岩	11.6	
	原生铅锌矿石	2.3	
湖北银山	氧化铁锰铅锌矿石	13	中南冶金地质603队
	氧化铅锌矿石	60	
	氧化铅矿石	20	
	氧化锌矿石	7	

从表3可知,矿山厂矿床氧化锌矿石产出概率大于氧化铅矿石,银山矿床的氧化铅矿石产出概率多于氧化锌矿石。氧化铅矿石产出概率高,矿床氧

化程度更深。在氧化带中, 铅比锌更易于富集。

氧化矿床的矿物种类复杂。常见的金属矿物主要有褐铁矿、赤铁矿、黄钾铁矾、纤铁矿、软锰矿、硬锰矿、褐锰矿、黑锰矿、锰土、异极矿、菱锌矿、硅锌矿、铅铁矾、白铅矿、钒铅矿、砷铅矿、钼铅矿、辉铜矿、蓝铜矿、斑铜矿、孔雀石和残留的铅锌铜铁的硫化物^[1]。上述铅锌铜矿物是回收银的主要对象。

表 4 氧化矿石主要矿化系列与银矿物简表

Table 4 Silver minerals and the associated metallization series

银矿物类型	银矿化系列	银矿物
自然金属	Ag	自然银、含银自然金、金银矿、银金矿
银硫化物	Ag ₂ S	辉银矿-螺旋硫银矿、硫金银矿
碲化物、硒化物	Ag ₂ Te, Ag ₂ Se	碲银矿、硒银矿、碲硒银矿
银的硫盐	Ag-Sb-S	深红银矿、淡红银矿
	Ag-Cu-S	辉铜银矿、硫铜银矿、马硫铜银矿
	Ag-Sb-Cu-S	硫锑铜银矿
	Ag-Sb-As-Cu-S	银锑黝铜矿、银砷黝铜矿、砷硫锑铜银矿、硫锑砷铜银矿
银卤化物	Ag-Pb-Cu-Cl-Br-I	角银矿、溴银矿、氯溴银矿、碘银矿、方银铜氯铅矿

不同矿床中银矿物种类不尽相同。铁帽型金银矿床以自然银、含银自然金、金银互化物和银硫化物为主。如安徽新桥铁铜金银矿石。锰帽型银矿床常出现银卤化物, 也有自然银、银金互化物、银硫化物和银铜硫化物。如青海锡铁山沟北西铁锰矿石以角银矿为主, 自然银少量。河北相广锰银矿石不但有多种银卤化物, 还产出自然银、银金矿、辉银矿及深红银矿等银硫盐矿物。当氧化程度很深时, 铁帽型铅锌银矿床以自然银和银硫化物为主, 如湖北银山; 当氧化率低于 85%~ 90% 时, 常见有多种银的硫盐矿物, 如云南矿山厂。有的矿床只发现有自然银和辉银矿, 可能是研究程度不够的缘故。

3.2 银矿物粒度

银矿物粒度取决于矿床的银品位和矿化类型。通常银矿物粒度与矿床银品位呈正相关关系。如青海锡铁山沟北西矿床, 含银 84.7~ 510 g/t, 银矿物粒度大于 0.074 mm 的占 4.19%, 0.074~ 0.01 mm 的占 42.78%, 小于 0.01 mm 的占 53.03% (据矿冶研究总院)。云南矿山厂矿床含银 38.4 g/t, 银矿物粒度大于 0.074 mm 的占 3.54%, 0.074~ 0.01 mm 的占 13.13%, 0.01 mm 以下的占 83.33%。显然, 青海锡铁山沟北西矿床含银较高, 银矿物粒度较粗, 云南矿山厂矿床含银较低, 银矿物粒度较细。

贫铅锌的氧化银矿石银矿物粒度较大, 如河北

3 银的赋存特征

3.1 银矿物种类

矿石中银主要呈独立的银矿物、类质同象(含银矿物)和离子吸附(土状矿物中的吸附银)形式存在。氧化矿石中的银矿物以自然金属类、银的硫化物、硒化物、碲化物类、银的硫盐和银的卤化物类矿物为主^[2]。可归属于 8 个矿化系列(表 4)。残留的硫化物中, 常可见银的硫盐矿物。

满汉土锰银矿床银矿物粒度为 0.001~ 1.6 mm; 河北相广锰银矿床银矿物粒度为 0.02~ 0.5 mm。值得注意的是, 与硫化矿石比较, 氧化矿石的银矿物粒度更大些, 可能在氧化过程中 Ag 具有与 Au 相似的再生能力^[1]。如云南大姚铜银矿床硫化矿石中银矿物粒度仅 0.0383~ 0.15 mm, 而氧化矿石中银矿物粒度达 0.15~ 0.8 mm。

3.3 银矿物形态和嵌布特征

银矿物产出形态和嵌布特征直接影响解离度和选矿效果。按矿物形态将其划分为四种类型: 粒状、叶片状、长柱状和微脉状。经测算, 呈粒状产出的银矿物约占 1/2, 叶片状者约占 2/5, 长柱状和微脉状者约占 1/10。

按银矿物嵌布特征可划分为包裹型、粒间型、连晶型和脉型。银品位较高(Ag> 150 g/t)的矿床, 银矿物以粒间型嵌布为主, 易于解离成单体; 银品位较低(Ag< 150 g/t)者, 银矿物以包裹型嵌布为主, 分选中多与载体矿物连生, 不易解离成单体, 故随载体铅锌矿物进入精矿。

4 银的分布

4.1 银在矿石中的分布

银在氧化矿石中的分布有明显的选择性。矿石中 Ag 含量的差异主要取决于矿床金属组合类型和

矿石矿物组成, 其次是结构构造。

铁锰氧化物、氢氧化物块状矿石含银低, 仅高于蚀变围岩; 而土状、蜂窝状褐铁矿、软锰矿或(和) 锰矿矿石及矿化粘土岩存在独立银矿物和离子吸附银, 含 Ag 较高, 有的达几百 g/t; 以锌氧化矿物为主的矿石, 一般含 $Ag < (10 \sim 10n) \text{ g/t}$; 铜氧化矿石银含量介于锌氧化矿石和铅氧化矿石之间。在铅的氧化矿石中, 铅的氧化矿物含量由较少 $\rightarrow$ 次要组分 $\rightarrow$ 主要组分, 矿石银含量也可由 $10n \rightarrow 100n \rightarrow 1000n(\text{g/t})$, 显示出矿石的银含量随着铅的氧化矿物含量增加而增高的规律性。那些后期改造作用强烈, 呈针状、网脉状、环带状或角粒状构造的铁锰矿石含银最高可达 1000 g/t 以上。

4.2 银在载体矿物中的分布

铅的氧化矿物含银一般都在 100 g/t 以上, 特别是铅的碳酸盐和硫酸盐矿物含银较高, 有的矿区可达到 $100n \sim 1000n \text{ g/t}$ 。锌的氧化矿物中, 除锌的硅酸盐矿物含银较高, 达 $10n \text{ g/t}$ 外, 余者均较低。铁的氧化物含银多小于 10g/t , 银含量略高于脉石矿物。锰的氧化物含 Ag 为 $(10n \sim 100n) \text{ g/t}$ 。

氧化矿石中残留的铅锌铜铁硫化物的银含量主要取决于原生矿床含银水平。

5 银的平衡配分

通过矿石中银的金属量平衡配分计算可探讨银在主要载体矿物中的富集程度, 以科学预测银的理想回收指标。由于各矿床的矿石矿物组成和银的赋存状态的差异, 银在各矿床的配分计算结果差别颇大。以云南矿山厂(表 5)为例^[3]。

表 5 云南矿山厂氧化矿床银的配分

Table 5 Silver partitioning rates in the oxide ores of the Kuangshanchang deposit in Yunnan Province

矿 物	矿物重量 (%)	银含量 (g/t)	银分配率 (%)
白铅矿、铅矾、铅铁矾	3.025	288.6	22.74
异极矿、菱锌矿、硅锌矿	29.53	18.29	14.07
褐铁矿、赤铁矿、黄钾铁矾等	34.33	26.06	23.28
方铅矿	0.73	976	18.57
闪锌矿	2.4	32	2.0
白云石、方解石、石英、粘土等	29.98	2.97	2.32
银矿物			17.03
合 计	99.995	38.4	100.01

从表 5 可以看出, 褐铁矿等其他氧化矿物含银不高但其含量最大(占矿石重量的 34.33%), 银的分配率为 23.28%; 原生方铅矿在氧化过程中大部转化成铅的氧化矿物, 残留的方铅矿较少(仅 0.73%)。残留方铅矿含 Ag 976 g/t, 而矿床的原生硫化矿体的方铅矿含 Ag 944 g/t, 两者如此接近, 说明残留方铅矿保持了原矿的含银性。尽管残留方铅矿的含量低, 银的分配率仍居第三位, 达 18.57%, 如果充分利用方铅矿, 可有效地提高银的回收率; 其次为白铅矿、铅矾和铅铁矾, 银分配率为 22.74%, 也是最重要的银载体矿物; 锌氧化矿物异极矿、硅锌矿和菱锌矿的银分配率为 14.07%, 也是较重要的银载体矿物; 它们的银分配率为 17.03%, 在选矿工艺中要重视这部分矿物的回收。矿石中银的理想回收率为 74.41%, 包括银矿物、铅矿物和锌矿物中的银。

氧化矿石银的赋存状态研究为银的回收利用提供了科学依据。

参考文献(References):

[1] 王静纯, 简晓忠. 银的赋存特征研究[J]. 有色金属矿产与勘查, 1996, 5(2): 89-93.
Wang Jingchun, Jian Xiaozhong. On occurrence of silver[J]. Geological Exploration for Non-Ferrous Metals, 1996, 5(2): 89-93. (in Chinese with English abstract)

[2] 王濮, 潘兆鲁, 等. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1982. 141-142.
Wang Pu, Pan Zhaolu, et al. System mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982. 441-442. (in Chinese)

[3] 王静纯, 等. 矿山厂氧化铅锌矿石伴生银赋存状态研究[R]. 1999.
Wang Jingchun, et al. A study of occurrences of Ag in the oxidized ore in Kuangshanchang Pb-Zn ore deposit[R]. 1999. (in Chinese)