

广东新榕锰矿伴生银的赋存状态初步研究^{*}

黄圭成 杨世义 汪雄武 陈龙清 凌井生
(宜昌地质矿产研究所, 宜昌 443003) (广东地质矿产局 719 地质队, 肇庆 526060)

主题词 伴生银 赋存状态 新榕锰矿 广东

提 要 广东省西部新榕锰矿矿石中含银较高, 平均达到 100×10^{-6} 以上。利用电子探针等测试方法对锰矿石中伴生银的赋存状态进行研究, 初步查明银主要是以脆银矿、溴角银矿、银锑黝铜矿、银金矿等矿物形式存在, 呈微小颗粒状被包裹于铁锰矿物内或矿物间隙里。少部分的银可能以吸附离子形式存在于铁锰矿物中。

新榕锰矿是粤西地区最大的锰矿床, 矿石品质优良, 产品供不应求。矿床成因属迁积-岩溶堆积型锰矿。锰矿石含 Ag、Pb、Zn 等有益元素, 尤其 Ag 平均含量达 100×10^{-6} 以上, 已经达到了工业品位, 可视为伴生银矿。这些有益元素的存在大大提高了矿石的品质和价值, 但是长期以来伴生矿石并未受到重视。笔者希望对该矿伴生银的赋存状态的初步研究, 能为今后的综合回收利用打下良好的基础。

1 矿区地质概况

矿区出露地层为元古宙云开群、泥盆纪桂头组、棋梓桥组和第四系(图1)。元古宙云开群在矿区的北部和南部大面积出露, 是一套原岩为浅海-滨海相类复理石沉积建造的变质岩系, 由云母石英片岩、石英云母片岩、石英绢云母千枚岩、含碳质千枚岩、变质粉砂岩、变质长石石英粉砂岩等组成。泥盆纪桂头组分布于矿区中部, 是锰矿的重要围岩。岩性有片理化绢云母石英细砂岩、片理化细杂砂岩、片理化粉砂质砂岩、含砾石英粗砂岩、石英绢云母千枚岩等。棋梓桥组仅小面积零星出露于新榕河谷, 是锰矿主矿体的下盘围岩, 为一套海相碳酸盐岩。主要岩性有灰岩、白云岩、白云质灰岩、生物碎屑灰岩、泥灰岩等。第四系为洪冲积物, 沿新榕河河床及山边沟口分布。

矿区位于罗定推覆构造的前-中部, 云开群是外来系统, 泥盆系是原地系统(构造窗或异位原地系统)^[1]。矿区构造以断层为主, 包括近东西和北西走向两组。近东西向断层是罗定推覆构造之逆冲推覆断层及其次级断层, 规模较大。北西向断层形成相对较晚, 规模较小, 切割东西向断层。此外还有一条隐伏逆冲断层, 将泥盆纪桂头组碎屑岩推覆于棋梓桥组碳酸盐岩之上, 近东西走向, 倾向北, 倾角较平缓($22^{\circ} \sim 35^{\circ}$), 上下盘岩层变形不协调, 沿该断层棋梓桥组碳酸盐岩因岩溶作用形成地下溶洞, 是新榕锰矿主矿体的产出场所。

^{*} 原地质矿产部定向基金项目“粤西罗定盆地南缘锰多金属及金银矿床类型、形成条件及成矿预测研究”和“九五”攻关项目“广宁-罗定-阳春地区金、银、铜、铅、锌成矿地质条件及靶区优选研究”资助。

第一作者简介 黄圭成, 男, 1963年生, 硕士, 副研究员, 从事矿床地质学研究。

收稿日期 2000-04-11, 改回日期 2000-11-24

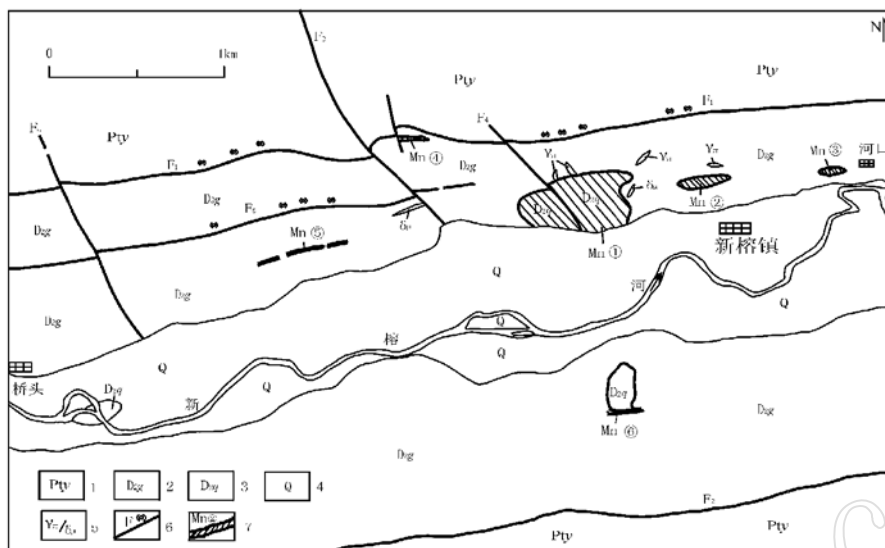


图1 广东新榕锰矿区地质简图

Fig. 1 Geological sketch map of the Xinrong manganese deposit, Guangdong

1—元古宙云开群; 2—泥盆纪桂头组; 3—泥盆纪棋梓桥组; 4—第四系; 5—中、酸性岩脉; 6—断层及硅化带; 7—矿段及其编号

岩浆活动表现较弱, 仅见为数不多的花岗斑岩和闪长玢岩等小岩脉产出, 侵入于桂头组和云开群。矿区外围北东约 5 km 有八帘山花岗斑岩体出露, 侵入于白垩系红色碎屑岩, 其全岩 K-Ar 年龄为 87 Ma^[2]。

2 矿床特征

新榕锰矿的矿化范围东西长 5 km, 南北宽 2 km, 面积约 10 km²。根据锰矿体产出状态、空间分布和工业价值等, 划分为六个矿段: 黑泥山、地坪背、河口、大岭顶、西矿段和南矿段。矿段间的矿化强度相差悬殊, 矿化类型也不尽相同。根据产出的围岩性质, 矿体分为两种类型: 岩溶空洞中的矿体和碎屑岩中的矿体。

岩溶空洞中的矿体以黑泥山矿段为代表, 是新榕锰矿的主矿体, 占矿床总储量的 70% 以上。矿体产于泥盆纪桂头组碎屑岩与棋梓桥组碳酸盐岩之间的断层破碎带下盘发育的岩溶空洞内, 顶板为碎屑岩, 底板为碳酸盐岩。矿体形态不规则, 受岩溶空洞的形态控制, 厚度变化很大, 主要取决于底板碳酸盐岩的溶蚀状况, 如岩溶溶斗中可厚达 60~70 m, 而在凸起的碳酸盐岩上仅 1~2 m。矿体呈疏松状, 未胶结, 由褐黑色锰染粘土、颗粒状及块状锰矿(结核)和岩石碎砾混杂组成。

碎屑岩中的矿(化)体数量较多, 在各个矿段都有产出, 产于泥盆纪桂头组碎屑岩中的断层破碎带内。矿(化)体规模较小, 呈透镜状, 矿石品质较差。以大岭顶矿段最为典型, 矿体产于鸡公岭断裂(F1)南侧的次级断裂破碎带内, 呈透镜状、似层状, 走向近东西, 倾向北, 倾角 30°, 长约 200 m, 厚 20 m。矿体结构疏松, 褐棕色、褐黑色, 由粘土、铁锰质结核和岩石碎屑混杂而成, 与顶底板围岩的界线清晰。

锰矿石是由铁锰结核(矿块)组成, 结核的大小不等, 粒径 1~ 1500 mm, 常见为 1~ 20 cm。矿石的主要矿物为钙锰矿、软锰矿、锰钾矿、锰钡矿、针铁矿、赤铁矿、硬锰矿(胶状), 少量为恩苏塔矿、锰铅矿、方铁锰矿、镜铁矿、黑锌锰矿等。

3 银的赋存状态

新榕锰矿的矿石中含 Ag、Pb、Zn 等有益元素, 尤其是 Ag 的含量平均在 100×10^{-6} 以上(表 1), 达到了工业品位, 可以视为共生银矿。Pb、Zn 含量也较高, 但是以往并未引起重视。作为锰矿重要的有益伴生组分, 银在矿石中的赋存状态, 直接影响到矿石的综合利用价值。在黑泥山矿段主矿体采集了各类块状矿石样品, 在进行显微镜下光片观察鉴定、化学分析、X 射线衍射物相分析等基础上, 做电子探针微区分析。在电子探针机上首先通过背散射电子图像, 发现高亮度的矿物相后, 用能谱查明其元素组成, 再对含银物相做元素含量测定, 将分析结果参照《系统矿物学》^[3] 确定物相的矿物名称。通过大量测试, 发现了脆银矿、溴角银矿、银锑黝铜矿(银的硫化物)、银金矿等矿物。这些矿物的成分列于表 2, 能谱谱线如图 2 所示。用作分析的矿物相小于 8 μ m 的探针电子束束斑, 因此得出的化学成分可能包含了部分周围矿物(污染物)的成分。

表 1 新榕锰矿矿石中伴生有益元素含量 $w_B/10^{-6}$

Table 1 Associated element content of ores from the Xinrong manganese deposit

位 置	样 号	Ag	Pb	Zn
7 线	平均(32)	115.5		
3 线	平均(24)	120.6		
0 线	平均(5)	118.6	12180	6173
4 线	平均(7)	115.0	3161	6147
8 线	平均(31)	184.1		
组 合 样	Yz1	130.0		
	Yz2	108.0		
	Yz3	222.0		
	Yz4	54.0		
	Yz5	44.0		
	Yz6	110.0		
	平均(6)	111.3		

注: 括号内为样品数。组合样据冶金部二勘局地质所, “广东省罗定市新榕锰矿区勘查地质报告”, 1993。
分析方法: Ag 为化学处理(浓缩)AAS 法; Pb 和 Zn 为 AAS 法。
分析单位: 宜昌地质矿产研究所测试室。

表 2 含银矿物电子探针成分分析结果 $w_B/10^{-2}$

Table 2 Electron probe analyses of silver-bearing minerals from the Xinrong manganese deposit

样号	矿物	Fe	Mn	Ag	Au	Cu	Zn	Sb	S	Br	Cl	Si	Cr
Lx32- 4- 1	银金矿	1.10	3.73	42.51	52.66								
Lx32- 4- 1	银锑黝铜矿	3.45	3.08	16.42		25.57	4.18	22.49	18.47			5.44	0.96
Lx32- 2- 1	溴角银矿	6.47	24.04	47.23					2.23	17.63	1.80		
Lx32- 2- 1	脆银矿	3.81	21.48	15.69				20.86	10.76		1.80		25.59

注: 由中国地质大学(武汉)电子探针室测定。

新发现的四种含银矿物的简要特征如下:
脆银矿 呈极细鳞片状被包裹于叶片状软锰矿颗粒中(图 3 之 1)或被石英包裹后赋存于软锰矿粒间空隙(图 3 之 2)。主要成分为 Ag、Sb 和 S, Cr 是制样时混入抛光材料的成分,

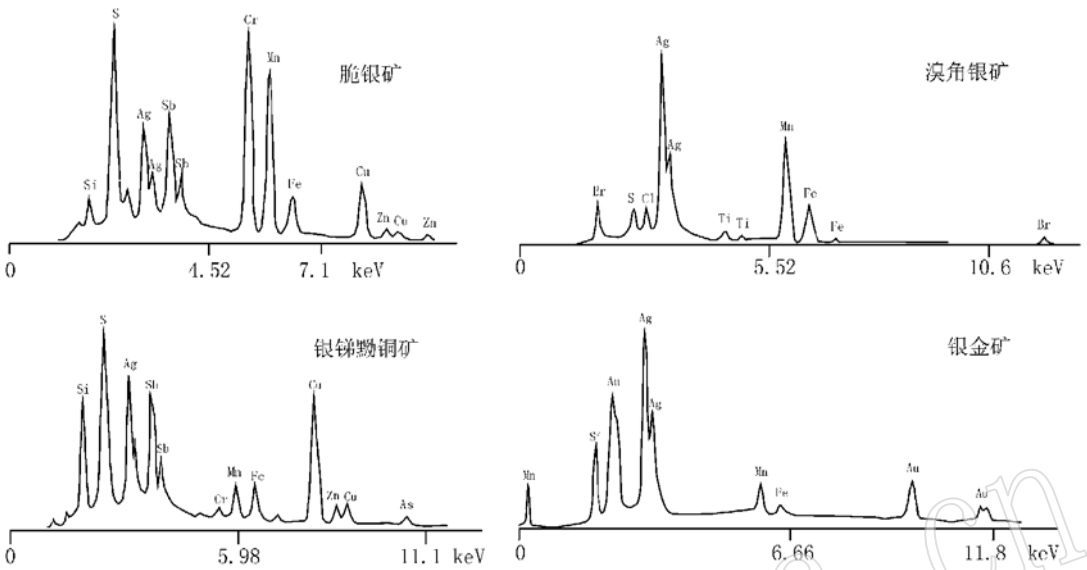


图 2 新发现含银矿物能谱谱线图
Fig. 2 Energy spectra of newly discovered silver bearing minerals
(由中国地质大学(武汉)电子探针室测试)

表 3 锰矿石中矿物电子探针分析结果 $w_B/10^{-2}$

Table 3 Electron microprobe analyses of minerals from manganese ore															
样号	矿物	点数	Fe	Mn	Ag	Pb	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Ba	S
Lx32- 4	赤铁矿	1	64.84	1.42			0.05	1.11	0.38	0.19					0.07
Lx32- 7	赤铁矿	1	60.33	3.88	0.10	0.07	0.00	1.26	0.83	0.09	0.08				
Lx32- 9	赤铁矿	2	63.08	5.98		0.03	0.03	1.49	0.47		0.07	0.01	0.01	0.04	
Lx28	赤铁矿	1	64.34	0.10		0.04		1.29	0.01	0.03	0.07			0.01	
Lx32- 4	针铁矿	1	64.27	0.80		0.11		2.99	0.48	0.14	0.01		0.10		
Lx28	针铁矿	1	59.59	1.20		0.00		1.09	0.45	0.04		0.01		0.01	
Lx32- 5	锰钾矿	3	0.08	59.02	0.01	0.01	0.03		0.07	0.01	0.04	2.44	0.05	0.01	
Lx32- 11	锰钾矿	1	0.04	57.27	0.01	0.02	0.50	0.00	0.47		0.03	3.41	0.14		
Lx32- 2	软锰矿	2	0.23	60.66		0.02	0.95	0.46	0.38	0.04	0.03	0.02	0.06	0.04	
Lx32- 11	软锰矿	1	0.09	61.71	0.01		0.22	0.07	0.07	0.02	0.03	0.12	0.01	0.04	
Lx32- 8	锰铅矿	1	0.05	40.17		22.32	0.39		0.28		0.00	0.02	0.04	0.22	
Lx32- 8	锰钡矿	1	0.03	47.05		0.29	0.34		0.21		0.14		0.02	15.71	
Lx32- 10	钙锰矿	1	0.63	51.61	0.01	0.16	0.08	0.14	0.40	0.21	6.95	0.10	0.04	0.20	0.73

注: 由中国地质大学(武汉)电子探针室测定。

Mn 和 Fe 是周围软锰矿影响所致。

溴角银矿 呈极细小粒状赋存于软锰矿、钙锰矿的集合体中, 其成分中 Mn、Fe 元素是周围矿物的成分。

银锑黝铜矿 呈细小等轴粒状赋存于矿石中石英颗粒与硅酸盐岩(岩石碎屑)边缘裂隙(图 3 之 3), 与锰铅矿等伴生, 成分为 Cu、Sb、Ag、Zn 和 S, 其他元素为杂质混入物。

银金矿 呈细粒状赋存于软锰矿内的石英边缘间隙(图 3 之 4), 其成分除 Ag、Au 外, 还

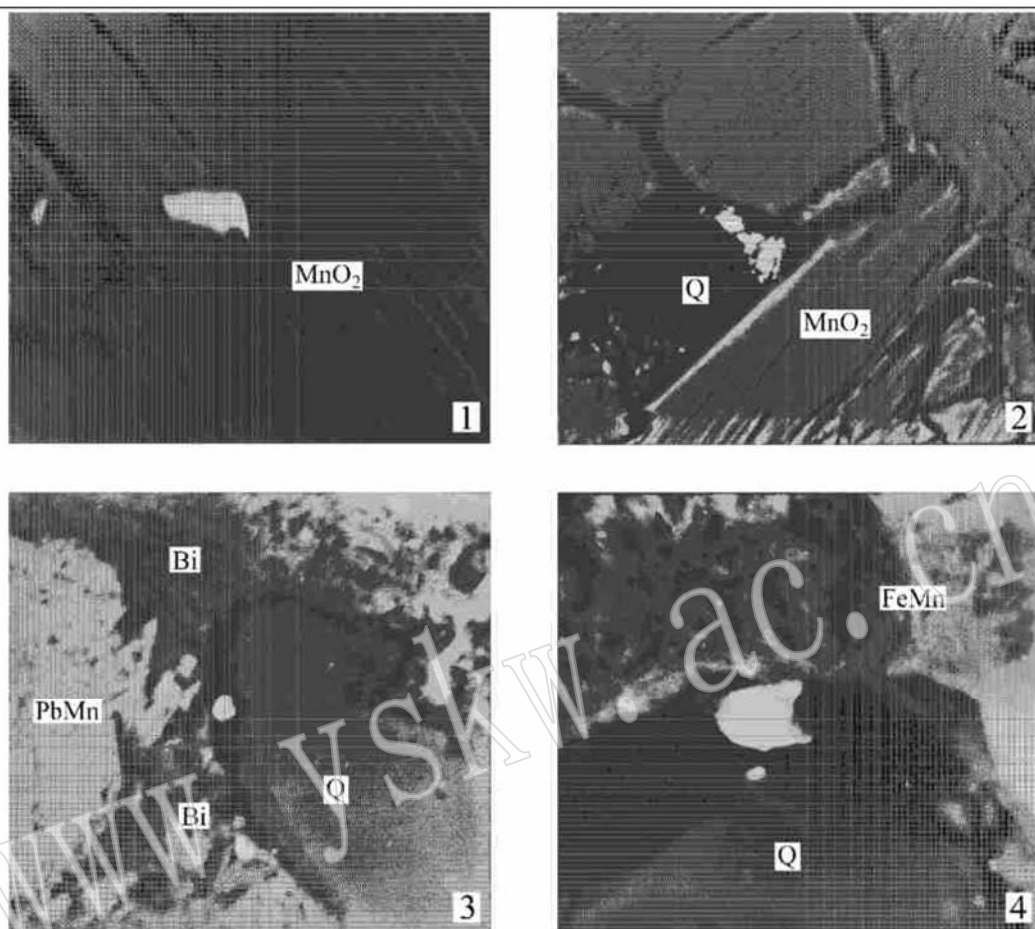


图3 新发现的含银矿物背散射电子图像

Fig. 3 Backscatter electron image (photo) of newly discovered silver-bearing minerals

1—脆银矿(位于中间呈亮白色者, 粒径 $0.56\mu\text{m}$, $\times 4000$ 倍); 2—脆银矿(位于中间呈亮白色者, 粒径 $6.10\mu\text{m}$, $\times 2000$ 倍); 3—银锑黝铜矿(位于中间呈亮白色者, 粒径 $3.08\mu\text{m}$, $\times 2000$ 倍); 4—银金矿(位于中间呈白色者, 粒径 $7.43\mu\text{m}$, $\times 3000$ 倍)

MnO_2 —软锰矿; FeMn —铁锰矿物; PbMn —锰铅矿; Q—石英; Bi—硅酸盐(岩屑)

(由中国地质大学(武汉)电子探针室拍照)

有 Fe 、 Mn 元素, 应为载体矿物(软锰矿)的成分。

根据上述测试结果认为, 锰矿石中的银主要以脆银矿、溴角银矿、银锑黝铜矿(银的硫酸盐)、银金矿等含银独立矿物形式存在。部分铁锰矿物如赤铁矿、锰钾矿、软锰矿等也含少量 Ag (表3), 推测可能是以吸附离子的形式存在。此外在电子探针分析过程中还发现黄铁矿、磁黄铁矿(假象)、重晶石、单斜绿铜锌矿等矿物, 它们对讨论成矿物质来源具有重要意义。

4 结 论

根据电子探针等测试分析, 初步查明新榕锰矿矿石中伴生银主要以脆银矿、溴角银矿、

银锑黝铜矿(银的硫盐)、银金矿等独立矿物形式存在。这些银矿物呈颗粒状被包裹于铁锰矿物内或矿物间隙中,少量的银可能以吸附离子形式存在于赤铁矿、锰钾矿、软锰矿等矿物中。形态特征暗示,银矿物颗粒经历一定距离的搬运。结合黄铁矿、磁黄铁矿(假象)、重晶石、单斜绿铜锌矿等矿物的发现,推测锰矿石中的银来源于矿区北部的热液硫化物矿化。

参 考 文 献

- 1 彭少梅,彭松柏,邵建国.云开地区海西一印支期逆冲推覆构造系统.广东地质,1995,10(2):1~8.
- 2 叶伯丹主编.全国同位素地质年龄数据汇编(第2集).北京:地质出版社,1977.
- 3 王 濮,潘兆梧,翁玲宝,等编著.系统矿物学.北京:地质出版社,1982.

A Preliminary Study on Mode of Occurrence of Associated Silver in the Xinrong Manganese Deposit, Guangdong Province

Huang Guicheng, Yang Shiyi, Wang Xiongwu

(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Yichang 443003)

Chen Longqing, Ling Jingsheng

(719 Geological Party of Bureau of Geology and Mineral Resources of Guangdong Province, Zhaoqing 526060)

Key words: associated silver; mode of occurrence; Xinrong manganese deposit; Guangdong Province

Abstract

The silver content of ores from the Xinrong manganese deposit in western Guangdong is higher than 100×10^{-6} on average. According to the electron probe analyses and other data, some conclusions have been reached as follows: The modes of occurrence of associated silver include minerals of stephanite, bromargyrite, Ag₂Sb₂tetrahedrite, electrum etc., which occur as small grains among or between Fe-Mn minerals. Slight amounts of silver exist in Fe-Mn minerals as adsorbed ions.