

文章编号: 0254 - 5357(2014)06 - 0808 - 05

应用能谱扫描电镜与 X 射线衍射等分析技术研究西藏扎西康铅锌矿中伴生元素锰的赋存状态

徐国栋, 王 冠, 程 江*, 董随亮
(成都地质矿产研究所, 四川 成都 610081)

摘要: 西藏扎西康铅锌多金属矿床是我国首次发现的喷流沉积 - 热泉水改造型锰铁锑铅锌银矿床, 已有研究表明矿床中除了铅锌矿还伴生有银、锑、铜、硫、锰、砷等多种元素。本文在化学多元素分析和光学显微镜镜下鉴定的基础上, 结合能谱扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析等手段对扎西康铅锌矿中伴生组分 Mn 的含量、矿物种类、嵌布和包裹等特性进行了研究。分析结果表明, 原生矿石的主要成矿元素 Pb 和 Zn 的含量分别为 6.00% 和 4.00%, 伴生元素 Mn 的含量平均达到 4.36%; 原生矿石中的主要矿物为方铅矿、闪锌矿, 其次为黄铁矿、毒砂和菱锰矿等。原生矿石中伴生元素 Mn 主要以独立的菱锰矿和铁菱锰矿形式存在, 与闪锌矿和方铅矿密切共生, 是成矿早期重要的载矿矿物, 嵌布在石英、黄铁矿、闪锌矿和毒砂的粒间、边部及空隙间, 其次以类质同象形式赋存于菱铁矿和菱锌矿中。进一步对扎西康铅锌矿选冶产物中的伴生元素 Mn 的含量和赋存状态进行研究, 研究表明 Mn 具有较高的综合利用价值, 在原生矿石、铅精矿、锌精矿和尾矿中的质量分数分别为 4.36%、0.51%、0.95% 和 5.36%, 显示 Mn 很少一部分进入铅精矿和锌精矿, 而绝大部分进入尾矿; Mn 在尾矿中仍主要以菱锰矿形式存在, 存在形式与原生矿石相比未发生改变, 可通过强磁选工艺从铅锌尾矿中综合回收利用 Mn。

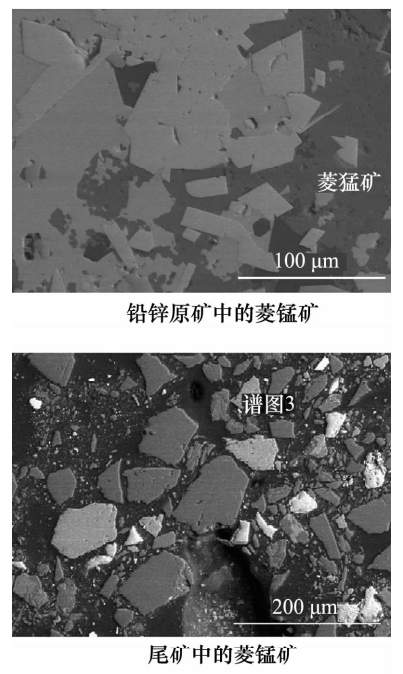
关键词: 化学多元素分析; 电感耦合等离子体发射光谱法; 光学显微镜; 扫描电镜; X 射线衍射法; 扎西康铅锌矿; 伴生元素; 锰; 赋存状态

中图分类号: O657.31; P575.2; P575.5; O614.813 **文献标识码:** A

扎西康铅锌多金属矿床是北喜马拉雅成矿带中首次发现的超大型矿床, 是在全世界最年轻、最宏大的“藏南拆离系”中找矿取得的重大突破, 也是我国首次发现的喷流沉积 - 热泉水改造型锰铁锑铅锌银矿床^[1], 自此掀开了北喜马拉雅金锑多金属矿产勘查历史的新篇章, 对推动发展我国西藏地区矿产开发具有重要的经济和社会价值。目前, 对扎西康铅锌多金属矿床的研究多集中于矿床成因、矿床类型和主要控矿因素等方面, 并取得了较多的研究成果^[2-8]。已有研

究表明, 扎西康铅锌多金属矿床原生矿石中的矿物种类较多^[1], 金属矿物主要为闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、锰铁碳酸盐(菱锰矿和菱铁矿等)、黄铁矿、毒砂等, 非金属矿物主要有石英、方解石、绢云母等。因此, 矿石中除有用组分铅锌外还含有大量的伴生有用组分, 参照我国铅锌矿伴生有用组分评价指标^[9], 其中锑、银、铜等已达到综合回收利用指标。

锰矿资源是我国的紧缺资源, 每年需要进口大量的锰矿石。西藏扎西康铅锌多金属矿床含有较多的



收稿日期: 2014 - 04 - 16; 修回日期: 2014 - 10 - 28; 接受日期: 2014 - 11 - 15
基金项目: 西藏华钰股份有限公司资助项目(20121129)
作者简介: 徐国栋, 工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: xgd1230@163.com。
通讯作者: 程江, 高级工程师, 主要从事实验室质量管理和岩石矿物分析工作。E-mail: chengshubo193@163.com。

铁锰碳酸盐(菱锰矿、菱铁矿等),可通过查明其中伴生元素锰的赋存状态和加强锰的综合利用,对于缓解我国锰矿资源紧缺具有重要的现实意义。因此,本文在化学多元素分析和光学显微镜镜下鉴定的基础上,结合能谱扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析等技术手段,对西藏扎西康铅锌矿中伴生元素锰的含量、矿物种类、嵌布和包裹等特性进行了研究,为合理利用矿产资源、提高矿床经济价值提供参考。

1 矿体及矿石特征

扎西康铅锌多金属矿床矿体的产出严格受控于构造破碎带,以南北向张扭性破碎带为主,遇破碎带发育、交汇、扭张部位矿体变得厚大、稳定,品位增高^[4]。扎西康矿区共圈出了 8 条铅锌锑银矿(化)体,其中 V 铅锌矿体为矿区主矿体,产于矿区西部,赋存于 F7 断裂破碎带中,矿体严格受断裂带控制,矿体呈层状、似层状。现有工程控制矿体长度 1400 m,控制最大控制斜深在 0 号勘探线,共 850 m;矿体走向近南北向,倾角介于 45°~80°之间;矿体斜切围岩地层产出,与围岩呈断层接触关系。控矿断裂带的宽度一般介于 1~5 m 之间,在局部地段,矿体有分支复合现象。在现有工程控制范围内,矿体基本连续分布,矿体规模已达大型。

矿区矿体主要由块状、条带状(脉状)、浸染状、角砾状原生矿石构成。矿体近地表局部氧化较强,主要由氧化矿石构成,相对较为破碎。氧化矿中矿石占矿体矿石总量的比例 4% 左右,原生矿石中矿石矿物种类较多,金属矿物主要为闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、锰铁碳酸盐(菱锰矿和菱铁矿等)、黄铁矿、毒砂、硫锑铅矿,其次为黄铜矿、车轮矿、银黝铜矿、硫锑铅矿、辉锑铅矿、方锑矿、硫锑铅银矿、斜方砷铁矿,非金属矿物主要有石英、方解石、绢云母、绿泥石、铬云母等。此外,表生氧化阶段还形成了褐铁矿、锑华、蓝铜矿、孔雀石、铅钒等矿物。

2 矿石的矿物类型和化学成分

对铅锌矿样品所磨制的光片进行详细的光学显微镜鉴定,以确定矿石主要矿物的类型和特征,查明锰矿物的存在形式。光学显微镜下观察表明扎西康铅锌多金属矿床主要金属矿物有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、菱锰矿、菱铁矿、毒砂、硫锑铅矿等。

对铅锌矿石进行化学成分分析,确定样品中锰元素及其相关元素准确含量,为伴生元素锰的赋存状态研究提供依据。采用四酸分解(盐酸-硝酸-高氯酸

-氢氟酸)电感耦合等离子体发射光谱法(美国 ThermoFisher 公司)对样品中的 Pb、Zn、Fe、Mn 进行定量分析(108 件样品,取平均值)。分析结果表明,原生矿石中的主要成矿元素 Pb 和 Zn 质量分数分别为 6.00% 和 4.00%,属于较高品位的铅锌矿;伴生元素 Mn 质量分数为 4.36%,与 Mn 具有相关性的 Fe 元素的质量分数为 10.52%,表明该铅锌矿床含有较多的铁锰碳酸盐,伴生元素 Mn 具有较高的含量,具有综合利用的价值。

3 锰在原矿中的赋存状态特征

对铅锌矿样制片后采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司)进行光片鉴定,以确定伴生元素锰的矿物组成类型、矿物粒径大小、嵌布和包裹等特性。扫描电镜工作条件为:加速电压 20 kV,提取电压 4.9 kV,发射电流 10 μA,工作距离 15 mm,高倍放大模式,背散射电子接收探头,聚光镜电流 5 μA,物镜光栏 100 μm。扫描电镜鉴定结果表明,伴生元素 Mn 主要以独立的菱锰矿和铁菱锰矿形式存在,其次以类质同象的形式赋存于菱铁矿和菱锌矿中。

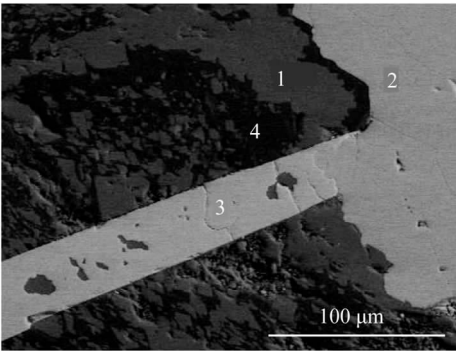
3.1 菱锰矿和铁菱锰矿

菱锰矿属于碳酸盐类矿物,晶体属三方晶系,呈菱面体状,晶面弯曲。扎西康铅锌多金属矿床矿石中的菱锰矿主要为隐晶胶状结构,团块状、块状、网状构造,粒径大小不一,从几个微米到几个毫米不等。通过扫描电镜观察分析,菱锰矿主要呈块状和星散状分布,位于石英、黄铁矿、闪锌矿和毒砂矿的粒间、边部及空隙间(图 1a)。菱锰矿的元素分析结果为:Mn 45.98%,C 10.36%,O 40.51%,还含有少量 Fe、Ca 或 Zn 等元素。

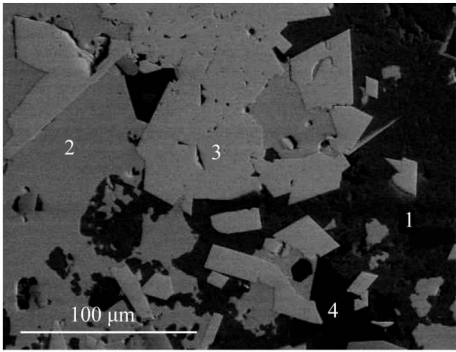
Mn 和 Fe 具有相似的晶体化学特征,因此 Fe 经常会取代 Mn 形成变种的铁菱锰矿,同样位于石英、黄铁矿、闪锌矿和毒砂矿的粒间、边部及空隙间(图 1b)。铁菱锰矿的元素分析结果为:Mn 26.98%,C 9.96%,O 40.23%,Fe 20.09%,还含有少量 Ca、Zn、S 等元素。通过对扎西康铅锌多金属矿床矿石(108 件样品)中的 Mn 和 Fe 相关性分析(图 2),相关系数 $R=0.608$,Mn 和 Fe 相关性明显,表明扎西康铅锌矿石中的 Mn 主要以铁菱锰矿的形式存在。

3.2 菱铁矿和菱锌矿

菱铁矿和菱锌矿晶体同为三方晶系碳酸盐矿物,经常有 Mn、Mg 等元素以类质同象形式混入。通过扫描电镜观察分析,菱铁矿主要呈块状分布,位于闪锌矿和方铅矿的粒间、边部及空隙间(图 3a)。菱铁矿



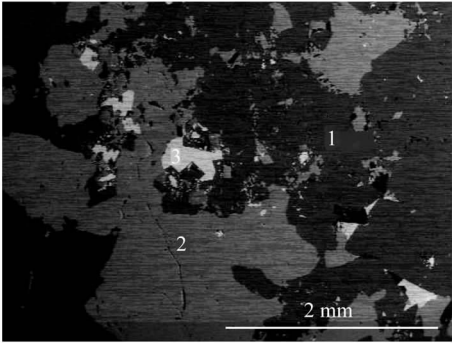
(a) 菱锰矿的扫描电镜照片
1—菱锰矿；2—闪锌矿；3—毒砂；4—石英



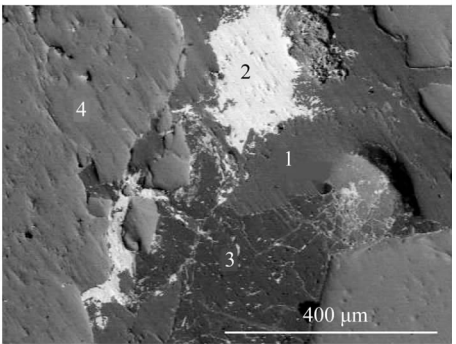
(b) 铁菱锰矿的扫描电镜照片
1—铁菱锰矿；2—闪锌矿；3—毒砂；4—石英

图1 菱锰矿和铁菱锰矿的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of rhodochrosite and iron rhodochrosite



(a) 菱铁矿的扫描电镜照片
1—菱铁矿；2—闪锌矿；3—方铅矿



(b) 菱锌矿的扫描电镜照片
1—菱锌矿；2—白铅矿；
3—铁菱锰矿；4—黄铁矿

图3 菱铁矿和菱锌矿的扫描电镜照片

Fig.3 SEM photographs of siderite and smithsonite

1—菱铁矿；2—闪锌矿；3—方铅矿。

4 锰在尾矿中的赋存状态特征

通过对西藏扎西康铅锌矿中伴生元素 Mn 的赋存状态研究,表明该铅锌矿石中含有大量伴生锰矿物,主要以菱锰矿和铁菱锰矿形式存在,Mn 的平均含量达到 4.36%,具有良好的综合应用前景。

为更加经济、合理、高效地综合利用铅锌矿中的伴生元素 Mn,应首先查明伴生元素 Mn 在铅锌矿选冶过程中的分布情况。铅锌原生矿石经过选冶,主要产物有铅精矿、锌精矿和尾矿渣,而伴生元素 Mn 可能进入其中的某种或多种产物中。因此,本文采用四酸分解(盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸)电感耦合等离子体发射光谱仪对扎西康铅锌多金属矿床铅锌原生矿石(108 件)、铅精矿(10 件)、锌精矿(10 件)和尾矿(10 件)样品中 Pb、Zn、Fe、Mn 进行定量分析,结果见表 1(取平均值)。由表 1 分析结果可知,伴生元素 Mn 在铅锌原生矿石、铅精矿、锌精矿和尾矿中的质量分数分别为 4.36%、0.51%、0.95%和 5.36% ,

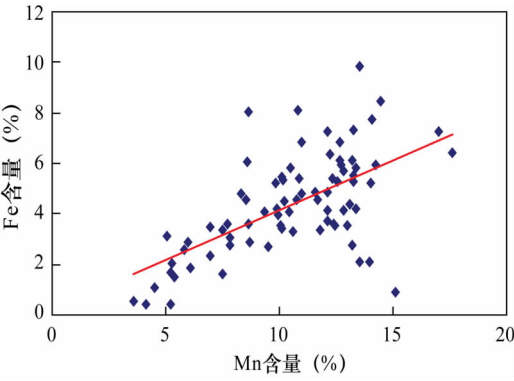


图2 铅锌矿中铁和锰含量的相关性

Fig.2 The relationship diagrams of Fe and Mn in lead-zinc deposit

的元素分析结果为: Fe 32.56%, Mn 14.98%, C 10.06%, O 41.01%, 还含有少量 Ca 和 Mg 等元素。菱锌矿主要嵌布在黄铁矿、铁菱锰矿和白铅矿的粒间、周围及空隙间(图 3b)。菱锌矿的元素分析结果为: Mn 7.38%, Zn 38.55%, C 9.06%, O 37.51%, 还含有部分 Ca、Mg、Fe、S 等元素。

表明伴生有用组分 Mn 很少一部分进入铅精矿和锌精矿中,而绝大部分进入尾矿。

表 1 铅锌原生矿石、铅精矿、锌精矿和尾矿中多元素分析结果

Table1 Analytical results of elements in lead-zinc deposit, lead concentrate, zinc concentrate and tailings

样品	元素含量(%)			
	Pb	Zn	Fe	Mn
原生矿石	6.00	4.00	10.52	4.36
铅精矿	49.86	4.75	6.32	0.51
锌精矿	0.35	50.12	6.25	0.95
尾矿	0.28	0.35	10.35	5.36

为进一步确定 Mn 在铅锌矿尾矿中的赋存状态,采用 X' Pert pro 型 X 射线衍射分析仪(荷兰帕纳科公司)对铅锌矿尾矿样品进行分析。X 射线衍射分析的工作条件为:Cu 靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,2θ 角扫描范围为 5°~80°,连续扫描方式。X 射线衍射分析图谱见图 4,通过仪器自带软件谱峰查询结果见表 2,从 X 射线衍射分析结果可以看出,扎西康铅锌矿石经过选冶后产生的尾矿中主要含有石英,其次为黄铁矿、毒砂和菱锰矿等矿物,而伴生有用元素 Mn 在尾矿中仍主要以菱锰矿形式存在,其存在形式与原生矿石相比未发生改变。

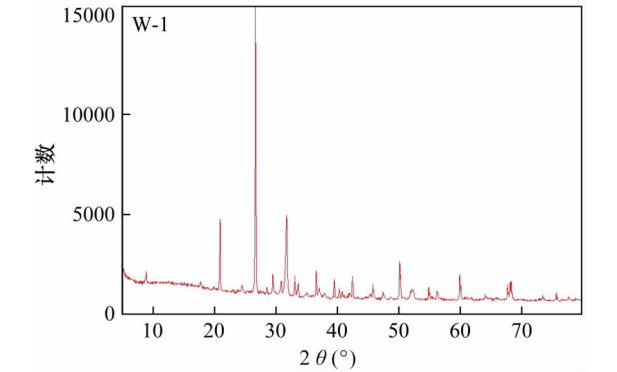


图 4 铅锌尾矿的 X 射线衍射分析谱图

Fig. 4 XRD spectrum of lead-zinc mine tailings

表 2 铅锌尾矿 X 射线衍射分析结果

Table 2 XRD analytical results of lead-zinc mine tailings

国际标准卡	化学名称	分子式
01-086-1560	石英	SiO ₂
00-024-0076	黄铁矿	FeS ₂
01-085-1109	菱锰矿	MnCO ₃
00-014-0218	毒砂	FeAsS

通过上述研究表明,扎西康铅锌矿石经过选冶后,绝大部分伴生元素 Mn 主要以菱锰矿形式进入尾矿中。因此,本文提出,对扎西康铅锌尾矿中的 Mn 进行综合回收利用,可通过研究有效的选矿工艺(强磁选工艺)从铅锌尾矿中回收 Mn^[10],不需要采矿、破碎、磨矿等过程,大量节约了能耗,回收了有用资源,大大减少了排入尾矿坝的尾矿量。

5 结语

本文以西藏扎西康铅锌矿中的伴生元素 Mn 为研究对象,采用化学多元素分析、光学显微镜下鉴定、X 射线衍射分析和扫描电子显微镜分析等技术手段对 Mn 的赋存状态进行了详细研究。研究表明,扎西康铅锌多金属矿中的伴生元素 Mn 含量较高,平均达到 4.36%,具有综合利用的价值;伴生元素 Mn 主要以独立的铁菱锰矿和菱锰矿形式存在,嵌布在石英、黄铁矿、闪锌矿和毒砂的粒间、边部及空隙间,其次以类质同象形式赋存于菱铁矿和菱锌矿中;矿石经过选冶后,绝大部分的伴生元素 Mn 主要以菱锰矿形式进入尾矿中,含量达到 5.36%。结合 Mn 在铅锌尾矿中的赋存状态特征,可以通过研究有效的选矿工艺(强磁选工艺)对伴生元素 Mn 进行综合回收利用。

6 参考文献

[1] 郑有业,刘敏院,孙祥,原恩会,田立明. 西藏扎西康锑多金属矿床类型、发现过程及意义[J]. 地球科学——中国地质大学学报,2012,37(5):1003-1014.

[2] 梁维,郑远川,杨竹森,李振清,刘英超. 藏南扎西康铅锌铅银锑多金属矿多期多阶段成矿特征及其指示意义[J]. 岩石矿物学杂志,2014,33(1):64-78.

[3] 林彬,唐菊兴,郑文宝,冷秋锋,王艺云. 西藏扎西康铅锌多金属矿床地质特征及银的赋存状态研究[J]. 矿床地质,2013,32(5):899-914.

[4] 王艺云,唐菊兴,郑文宝,林彬,冷秋锋. 西藏隆子县扎西康锑多金属矿产矿石组构研究及成因探讨[J]. 地球学报,2012,33(4):681-692.

[5] 刘玉生,邓江红,何明华,原恩惠,刘敏院. 藏南扎西康铅锌锑银多金属矿产地质特征及找矿方向[J]. 四川地质学报,2010,30(1):13-19.

[6] 孟详金,杨竹森,戚学祥,侯增谦,李振清. 藏南扎西康锑多金属矿硅-氧-氢同位素组成及其对成矿构造控影响[J]. 岩石学报,2008,24(7):1649-1655.

[7] 王晓曼,李及秋,张学良,赵延朋. 西藏扎西康铅锌锑多金属矿地质特征及矿床成因探讨[J]. 矿产与地质,2011,25(4):273-279.

[8] 朱黎宽,顾雪祥,李关清,章永梅,程文斌,卞孝东. 藏南扎西康铅锌锑多金属矿床流体包裹体研究及地质意义[J]. 现代地质,2012,26(3):453 – 463.

[9] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:55.

[10] 李亮,袁启东,王炬. 从铅锌矿尾矿中回收锰的工艺研究[J]. 矿业快报,2008(475):20 – 22.

Occurrence of Manganese in the Zhaxikang Lead-Zinc Deposit from Tibet Investigated by Energy Scanning Electron Microscope and X-ray Diffraction Methods

XU Guo-dong, WANG Guan, CHENG Jiang*, DONG Sui-liang
(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, China)

Abstract: The Zhaxikang Pb-Zn polymetallic ore deposit, the first SEDEX-modified by hot spring type Mn-Fe-Sb-Pb-Zn-Ag deposit discovered in China, is associated with Pb, Zn, Ag, Sb, Cu, S, Mn, As and other elements. The concentration, mineral species, dissemination and inclusion of Mn in the Zhaxikang Pb-Zn deposit were studied by chemical analysis and examination using Petrographic Microscope, Scanning Electron Microscope and X-ray Diffractometry. The analysis showed that the content of ore-forming elements Pb and Zn were 6% and 4% , and the content of the associated component Mn was 4.36%. The main mineral compositions of the Zhaxikang Pb-Zn polymetallic ore deposit are galena, sphalerite, pyrite, arsenopyrite and rhodochrosite. The useful composition of manganese minerals in the mine mostly occurs as rhodochrosite and iron rhodochrosite, which closely associated with sphalerite and galena, an important carrier of mineralization stage, inlay on the edge, intergranular and gap between quartz, pyrite, sphalerite and arsenopyrite. The others occur in siderite and smithsonite with isomorphism forms. The content and occurrence of Mn in Zhaxikang Pb-Zn ore metallurgical products were analysed, which shows that the comprehensive utilization of Mn is of high value. The mass fraction of Mn in the lead ore, lead concentrate, zinc concentrate and tailings was 4.36% , 0.51% , 0.95% and 5.36% , respectively, indicating that little Mn enters into lead concentrate and zinc concentrate, but mostly in tailings. Mn is mainly in rhodochrosite form in lead-zinc tailings, which can be comprehensively recovered and utilized by a high intensity magnetic separation process.

Key words: chemical analysis of multi-elements; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; Microscope; Scanning Electron Microscope; X-ray Diffractometry; Zhaxikang lead-zinc deposit; associated element; manganese; occurrence