

内蒙白音诺等矿床中方铅矿中 银的赋存形式及其与伴生 元素锑、铋的关系

李九玲

李树岩

(中国地质科学院矿床地质研究所) (中国地质大学, 北京)

主题词: 银赋存状态; 银与锑、铋关系; 银矿回收; 白音诺

提 要: 作者根据 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}$, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 及各体系相平衡资料以及内蒙白音诺等矿床中各种矿物共生组合中方铅矿的成分, 论证了银的赋存状态及其与伴生元素锑、铋的关系。在含银及低温条件下, 银在方铅矿中形成独立的银锑硫盐矿物, 这有利于银的回收。在含铋低温条件下, 银在方铅矿中不可避免地有相当一部分呈固溶体的状态分散在晶格中, 它不利于银的回收。因此, 只需研究银的赋存状态及矿石或方铅矿中伴生元素锑、铋含量及其比例, 即可对铅精矿中银的存在形式及回收率作出初步的评价。

在许多硫化物矿床中, 银的富集往往与方铅矿有密切关系。方铅矿中银的赋存形式有两种, 一种是在方铅矿中形成细粒的独立矿物, 一种是以类质同象形式存在于方铅矿的晶格中。这两种赋存的研究在选矿及银的回收方面有其重要的工业意义, 因此, 人们往往付出很大代价进行研究。实际上, 银在什么条件下在方铅矿中呈独立矿物, 在什么条件下呈类质同象存在是有其普遍的规律及地球化学标志的, 因此, 是可以预测的。

根据前人对白音诺矿区矿石中银的赋存状态研究^{①、②}, 银的分配比在方铅矿中占87.63%, 在三种闪锌矿(黑色、棕色、浅黄色)中占10.95%。这种分配说明, 本区铅精矿中的银具有重要的工业意义。但选矿试验说明, 铅精矿中铅高, 银亦高, 而产品回收率恰恰相反, 铅品位高时, 铅回收率高, 但银的回收率低。物相分析结果表明, 原生矿石中以类质同象形式存在的银占48.64—50.49%。对比本矿床及其它矿床中的硫盐矿物种类及伴生元素锑、铋的分布特点, 发现其与银的赋存形式有相关关系。本文将利用已知的硫化物体系相平衡资料, 并以内蒙黄岗梁-甘珠尔庙成矿带内矿床实际资料为例(包括白音诺), 对方铅矿银的赋存形式及与伴生元素锑、铋的关系进行探讨。

“方铅矿含银”的笼统提法是值得仔细研究的。从 $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$ 体系相图可以清楚地看出, 方铅矿几乎是不能溶入硫化银的(图1)。在600℃以下, 方铅矿和 Ag_2S 的三种同质多象变体形成广泛的共生关系。在 Ag_2S 一侧, Ag_2S 固溶体中含 PbS 最多是3mol% (600℃条件下)。而在方铅矿一侧, 方铅矿中含 Ag_2S 小于0.6mol%, 低到无法在图上表示^③。

① 内蒙地质实验室, 1984, 白音诺矿区矿石中Ag、Cd赋存状态。

② 内蒙地质实验室, 1984, 白音诺矿区选矿试验。

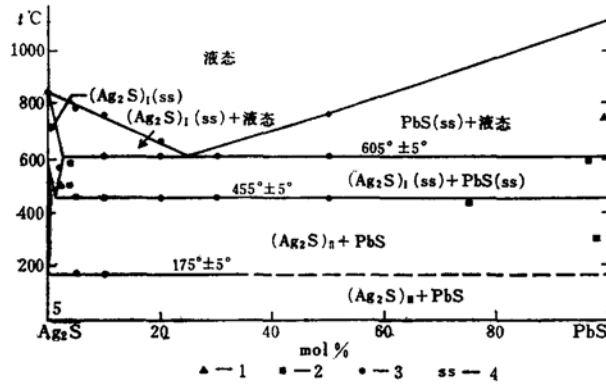
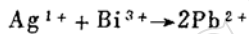
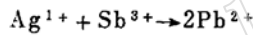


图1 Ag₂S-PbS体系相关系⁽¹⁾

Fig. 1 Phase relations in the Ag₂S-PbS system⁽¹⁾

1—液相加晶体; 2—两个结晶相; 3—差热分析温度; 4—固溶体

从结晶化学上看, Ag¹⁺ 离子半径 (1.23 Å) 和 Pb²⁺ 离子半径 (1.26 Å) 虽然接近, 但是电价不平衡, 在没有电价补偿情况下, Ag¹⁺ 不易取代 Pb²⁺。在有锑和铋存在的情况下, 方铅矿中的Ag¹⁺可以以下列形式取代Pb²⁺离子:



使晶格电荷达到平衡, 从而使晶体处于稳定状态。这时, 银在方铅矿中易于形成类质同象代换。从相图上看, 这种取代是有一定温度和成分限制的, 既可以生成较大的固溶体范围 (方铅矿本身主要以这种方式含银), 也可以在方铅矿中形成独立的银的硫盐矿物。

在含锑的条件下, 根据 PbS-Ag₂S-Sb₂S₃ 假三元系相图分析 (图2), 在方铅矿和浓红银矿之间由于晶体结构的差异, 不形成固溶体, 在 300°C 时, 只形成共生关系, 在 400°C—

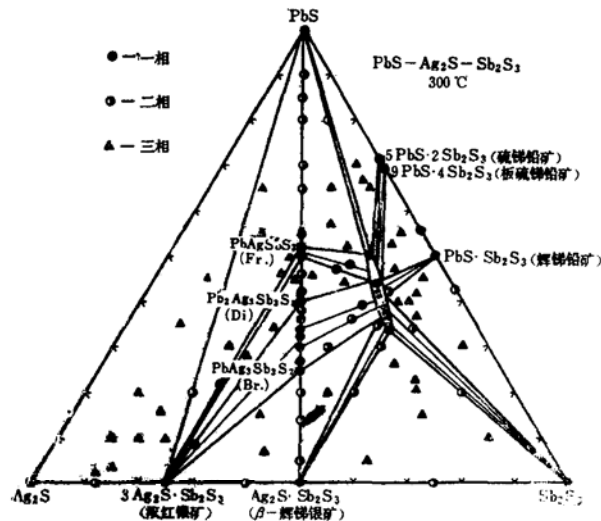


图2 PbS-Ag₂S-Sb₂S₃体系300°C相关系⁽²⁾

Fig. 2 Phase relations in the PbS-Ag₂S-Sb₂S₃ system at 300°C⁽²⁾

Fr.—柱硫锑银矿; Di.—辉锑铅银矿; Br.—异辉锑铅银矿(?); and. ss—流锑银铅矿固溶体

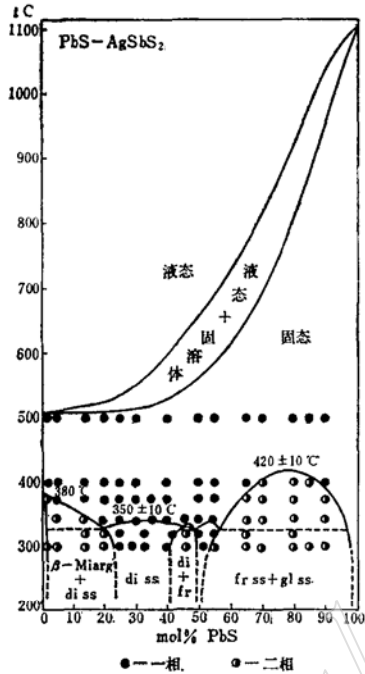


图 3 PbS-AgSbS₂体系相关系^[2]
Fig. 3 Phase relations in the PbS-AgSbS₂ system^[2]

di. ss—辉锑铅银矿固溶体; β-Miarg—β辉锑银矿; fr. ss—柱硫锑铅银矿固溶体; gl. ss—方铅矿固溶体

500℃条件下亦是如此。在方铅矿和辉锑银矿之间(图3)在500℃时,方铅矿和辉锑银矿可以由于Ag¹⁺+Sb³⁺取代2Pb²⁺而形成完全固溶体,方铅矿晶格中可以容纳大量的银和锑。但在400℃时,此完全固溶体已全部脱溶,在350℃以下,方铅矿-辉锑银矿固溶体已分解为辉锑银矿,辉锑铅矿和柱硫锑铅银矿三种硫盐矿物,它们各自具有固溶体范围,并依次形成共生关系,而方铅矿中银的范围是很窄的(图3)。因而,在含锑的条件下,尽管方铅矿和辉锑银矿可以形成完全固溶体,但是由于它们形成温度限制在350℃以上,而大多数铅锌矿床是低于350℃的低温条件下形成的,因此,在含锑、含银的铅锌矿床中,银一定会在方铅矿中以独立的锑硫盐形式出现。

对含铋的体系, PbS-Ag₂S-Bi₂S₃体系在400℃和500℃时,方铅矿和α-硫铋银矿(立方晶系,与方铅矿同结构)之间形成完全固溶体。此体系的400℃相关系见图4。关于方铅矿-α-硫铋银矿固溶体稳定的下限温度,根据在170℃、为时三个月的实验中,含3.9%PbS的

AgBiS₂是不混溶的^[1]。又根据Craig对天然方铅矿-硫铋银矿交生体的加热实验^[3],在215±15℃以下变成不完全的,在200℃(±15℃)时,硫铋银矿最高含34%的PbS,而方铅矿在

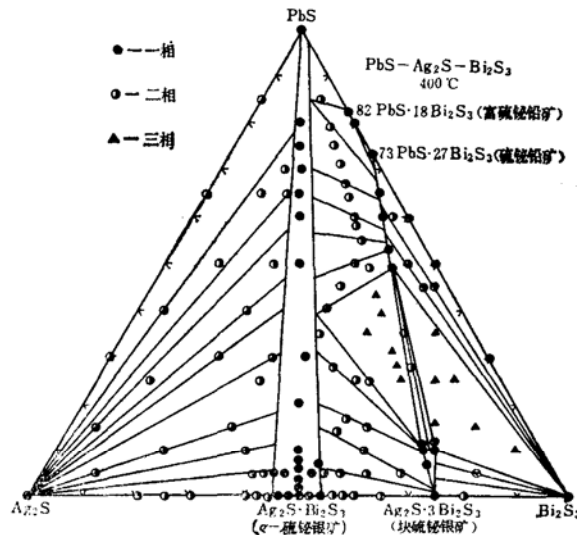


图 4 PbS-Ag₂S-Bi₂S₃体系400℃相关系^[2]

Fig. 4 Phase relations in the PbS-Ag₂S-Bi₂S₃ system at 400℃^[2]

200℃时可含8.0%的 AgBiS_2 。立方晶系固溶体的不混溶间隔温度在150—220℃，含方铅矿60—90% mol% 之间。 α -硫铋银矿和硫铋银矿（六方）的多形转变温度是195℃。这些资料被综合在图5中^{(1),(4)}。在215±15℃以上，方铅矿和 α -硫铋银矿之间发生 $\text{Ag}^{1+} + \text{Bi}^{3+} \rightarrow 2\text{Pb}^{2+}$ 成对交换，形成完全固溶体，方铅矿可以含很高的银和铋，而且，伴随着方铅矿晶胞参数呈有规律的变化。在215℃以下，上述固溶体出现出溶间隔，形成方铅矿固溶体和 α -硫铋银矿固溶体共生。在195℃以下，由于 α -硫铋银矿和硫铋银矿的多形转变而使 PbS 和 AgBiS_2 的固溶体范围在182℃以下再度缩小。但在这种温度下，方铅矿一侧仍具有较宽的固溶体范围，仍有银分散在方铅矿中。从选矿角度看，不但小于1%的银分散在方铅矿晶格中无法浮选，即使含银1%以上，但两者因细密交生（方铅矿中含有低温六方的硫铋银矿），还是无法选出。

除此之外，在 $\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ 体系内，银的硫化物块硫铋银矿和硫铋铅矿之间亦生成有限固溶体（图4、图6）。从图4中看出，在400℃时，硫铋铅矿固溶体（包括辉铋银铅矿及含银硫铋铅矿成分的天然矿物在内），块硫铋银矿固溶体又与方铅矿- α -硫铋银矿固溶体形成广泛的共生区。虽然低温下的相关系还不清楚，但据 Karup-Moller 报导⁽⁵⁾，辉铋银铅矿（Gustavite） $\text{Pb}_6\text{Ag}_3\text{Bi}_{11}\text{S}_{24}$ 和此系列内另一个相矿物 $\text{Pb}_5\text{Ag}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$ 均与方铅矿共生，而作者在白音诺矿区亦看到辉铋银铅矿、含银辉铋铅矿均与含银、铋较高的方铅矿共生（照片1、2）。总之，在含铋的矿床中，虽然银的铋硫化物可以从方铅矿中分离出来，但与其共生的方铅矿，即方铅矿- α -硫铋银矿固溶体中所含的银仍是无法浮选出来的。

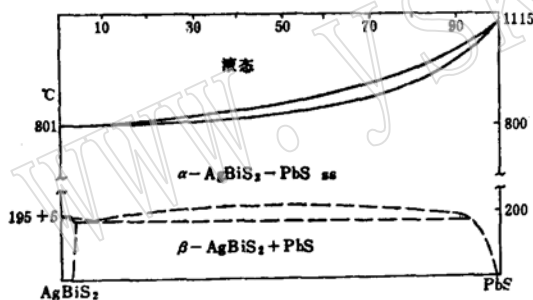


图5 $\text{PbS}-\text{AgBiS}_2(\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3)$ 体系相关系^{(1),(4)}

Fig. 5 Phase relations in the $\text{AgBiS}_2-\text{PbS}$ system^{(1),(4)}

$\alpha-\text{AgBiS}_2-\text{PbS, ss}$ — α -硫铋银矿-方铅矿固溶体;
 $\beta-\text{AgBiS}_2-\text{PbS}$ — β -硫铋银矿

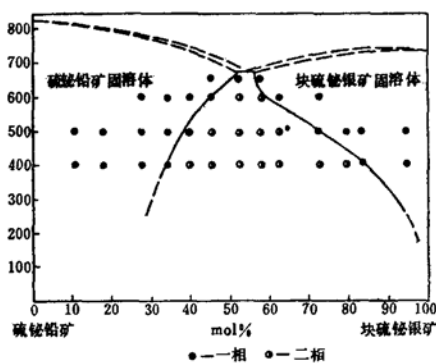


图6 硫铋铅矿-块硫铋银矿体系⁽²⁾

Fig. 6 Phase relations in the pavonite-lillianite system⁽²⁾

综上所述，在含铋的地球化学背景条件下，温度大约在350℃以下，银在方铅矿中形成独立的银的铋硫化物，对银的回收是有利的。而在含银的条件下，银在方铅矿中不可避免地全部或部分呈固溶体状态分散在晶格中，难以提取。在白音诺矿区，自然铋及铋的硫化物屡见不鲜（有时也与黄铜矿一起产于方铅矿中），而含铋的硫化物，包括本矿带内大井矿区普遍产生的银铋黝铜矿，黝铋银矿都是极为罕见的。可以认为，白音诺矿床部分矿体受后期相对富铋的热液活动影响，除在方铅矿中形成独立的硫化物辉铋银铅矿、含银硫铋铅矿等外，也有相当一部分银与铋一起以固溶体方式分散在方铅矿的晶格中，因而，影响了银的回收率。

作者对本矿带内大井、白音诺、窝集等矿区不同矿物共生组合中的方铅矿进行了电子探

针分析(表1)。分析结果有力地说明含辉银矿及锑硫盐矿物(黝锑银矿、浓红银矿)的方铅矿含银很低(一般小于0.30wt%),但矿石中的银主要以独立的硫盐矿物形式存在,因此易选,且回收率高。而含自然铋及铋的硫盐矿物的方铅矿,其含银较高,但矿石中的银除以独立硫盐矿物形式存在外,相当一部分银与铋一起取代铅而形成含银、铋的方铅矿固溶体,这部分银几乎不能从方铅矿中浮选出来,因此,银的回收率很低。

表1 内蒙白音诺等矿床中不同矿物共生组合中方铅矿的探针成分分析
Table 1 Electron microprobe analyses of galena from various mineral assemblages in Baiyinno and some other deposits, Inner Mongolia

样号	化 学 成 分								共生矿物特征 (与方铅矿共生矿物)	产 地
	S	Pb	Ag	Sb	Bi	As	Te	总 计		
B148-2	13.33	86.26	0.12	0.00	0.48	0.23		100.43	未见硫盐矿物及辉银矿	白音诺 窝 集
W-4	12.96	85.86	0.10	0.07	0.80	0.23		100.02		
B276-2	12.80	86.76	0.25	0.00	0.00	0.21		100.02	辉 银 矿	白音诺
Da2-8	13.95	83.83	0.30	0.16	1.02	0.15		99.41	浓红银矿、黝锑银矿	大 井
DaZK-2	13.06	86.48	0.22	0.22	0.00	0.05		100.03	黝锑银矿	大 井
B206-11	12.88	83.93	1.11	0.44	1.10	0.00	0.59	100.04	含银硫铋铅矿	白音诺
	13.48	83.62	0.92	0.05	1.62	0.20	0.15	100.04		
	13.27	83.50	0.54	0.00	2.20	0.16	0.36	100.04		
B206-15	13.05	83.09	0.88	0.00	2.54	0.20		100.03	自然铋、辉铋银铅矿	白音诺
Da7-4	13.46	80.96	2.22	0.00	3.34	0.05		100.02	自然铋	大 井

分析者: 中国地质大学李树岩。

基于以上理论及实际资料分析, 作者认为从选矿、回收角度对银的赋存状态的研究是有捷径可寻的, 即只需研究矿石或方铅矿中伴生元素锑、铋的含量及其比例, 就可初步估计铅精矿中银的回收率。

作者感谢地质科学院科技处和“华北地台”项目的支持, 内蒙第三地质大队的大力协作。感谢罗太阳、高作礼、王胜利等同志在野外工作中的帮助, 感谢张桂兰同志自始至终的合作。文中图件由王晓虹同志清绘, 并承蒙王乃鼎博士及芦纪仁、钱汉东同志指教, 在此一并表示深深谢意。

参 考 文 献

- (1) Van Hook, H.J., 1960. The ternary system $Ag_2S-Bi_2S_3-PbS$. *Econ. Geol.* 55, 759-788.
- (2) Hoda, S.N. and Chang, L.L.Y., 1975. Phase Relations in the systems $PbS-Ag_2S-Sb_2S_3$ and $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$. *American Mineralogist*, vol. 60, 621-633.
- (3) Craig, J.R., 1967. Phase relations and mineral assemblages in the $Ag-Bi-Pb-S$ system. *Miner. Dep.*, 1, 278-306.
- (4) Cai, A., 1986. Synthetic bismuth sulfosalts of the $ABCS_3$ -type (a crystal-chemical comparison). *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* 153, 3, 314-317.

[5] Karup-Møller, S., 1970. Gustavite, a new sulphosalt mineral from Greenland. *Can. Mineral.*, 10, 173—190.

[6] Karup-Møller, S., 1972. New data on pavonite, gustavite and some related sulphosalt minerals. *N. Jb. Mineral., Abh.* 117, 19—38.

The Occurrence State of Silver in Galena in Relation to Antimony and Bismuth in the Baiyinno Deposit, Inner Mongolia

Li Jiuling

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Li Shuyan

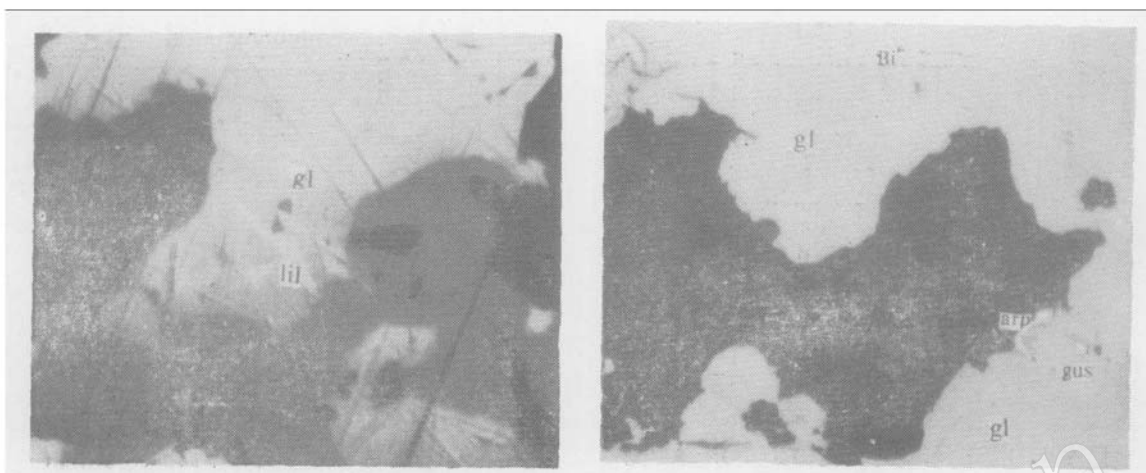
(China University of Geosciences, Beijing)

Key words: occurrence state of silver; silver in relation to antimony and bismuth; recovery of silver; Baiyinno

Abstract

On the basis of sulfide phase equilibria of the systems $\text{Ag}_2\text{S-PbS}$, $\text{Ag}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{Ag}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$, and electron microprobe analyses of galena from various mineral assemblages in some deposits of Inner Mongolia, the authors discuss the occurrence state of silver and its enrichment pattern in galena in relation to Sb and/or Bi contents. In Sb-bearing geochemical environments and under low temperature conditions ($<350^\circ\text{C}$), silver tends to form fine-grained, independent Ag-Sb-sulfosalt minerals in galena which much favors the recovery of silver in the course of ore-processing. In Bi-bearing geochemical environments and under low temperature conditions, however, silver tends to be disseminated in galena as an isomorphous substitute for Pb, which renders its recovery from the ore difficult or even impossible. In the Baiyinno deposit where native bismuth and Bi-sulfosalts were formed under hydrothermal conditions, silver exists as independent sulfosalts in the galena matrix and as an isomorphous substitute for Pb in galena. The recovery of silver in these deposits is therefore low. Electron microprobe analysis of galena from these deposits indicate low silver content of galena coexisting with Sb-sulfosalts but high silver content of galena coexisting with native bismuth and Bi-sulfosalts.

李九玲、李树岩：内蒙白音诺等矿床中方铅矿中银的赋存形式及其与伴生元素铋、铊的关系



照片 1. 产于方铅矿(gl)中的辉铋银铅矿(gus),
自然铋(Bi)及少量毒砂(arp) 油浸 单
偏光 10×32

照片 2. 产于方铅矿(gl)中的含银硫铋铅矿(lil)
油浸 单偏光 10×32

www.yskw.ac.cn