

某铅锌矿床氧化带中锗的地球化学特征

林 鎮 泰

一、矿区地质概况

矿区内出露石炭纪及二迭纪地层。石炭纪地层全部为石灰岩,按岩石性质自下而上分为五层,最下的C₁层为硅质薄层灰岩,厚148米;其上C₂层为条纹灰岩,厚26米;再上逐渐变为C₃层,为致密细条纹灰岩,厚仅9米;C₃层之上为C₄层(主要含矿层),岩石为粗粒结晶白云岩,厚50米;最顶部C₅层为大理岩状及乱网状灰岩,厚16米。C₃层属中石炭纪,其上下的灰岩则分别属于上、下石炭纪。二迭纪地层共分四层,自下而上为P₁基底砾岩,厚83米;P₂为页岩,厚35米;P₃为灰岩层,厚250米;顶部P₄为玄武岩,厚600米。此外,尚有第四纪的残积、坡积及冲积层。

矿区附近没有火成岩侵入体。矿体呈似层状及透镜体产于二级构造带的次级构造内。该矿床属中温热液交代型铅锌矿床。矿区内氧化带十分发育,氧化深度达600余米。

二、氧化带的矿物成分及发育阶段

氧化带内只发现少量残留的原生硫化矿,后者组成的矿物简单,主要为闪锌矿、黄铁矿及方铅矿;脉石矿物含量低,主要为石英和方解石。据光片中矿物含量的统计,闪锌矿占48%、黄铁矿占36%、方铅矿占9%、方解石占5—6%、石英占1—2%。

氧化矿石几乎全部由铁、铅、锌的次生矿物构成。现将氧化矿划为五类,分述如下:

(一) **硫酸盐类:**属此类的矿物有铅铁矾、铅矾、黄钾铁矾及石膏四种,其中以铅铁矾分布最广,多呈似层状产于矿体内。铅铁矾为蛋黄—橙黄色,粒度极小,在高倍镜下可见到其六边形片状晶体。据本区资料,铅铁矾是经过一定距离搬运后再沉淀形成的。铅矾分布不广,见于方铅矿之边缘或沿其解理发育,形状多不规则,有时呈细脉状产出。黄钾铁矾常与铅铁矾共生,肉眼难以识别。石膏只在几块铅铁矾标本的晶洞内有所发现。

(二) **碳酸盐类:**属此类的有菱锌矿、白铅矿、水锌矿及方解石等矿物。菱锌矿、白铅矿较为常见,但很少形成较大的堆积。前者常见于闪锌矿之边部,并为晚期之异极矿、矽锌矿等交代,形状极不规则。白铅矿与铅矾等密切共生,系交代后者形成。个别地段,白铅矿以小的囊状体或团块状产于围岩的裂隙及空洞内。水锌矿分布不广,只在地表矿体露头处有所发现。

(三) **硅酸盐类:**氧化带内硅酸盐矿物极为发育,如异极矿、矽锌矿等均为本区的重要工业矿物。异极矿为白色、透明、玻璃光泽、晶形极为发育呈板状,有时呈针状,集合体呈放射状或钟乳状。矽锌矿分布不及异极矿广泛,呈放射状集合体产出,其粒度约为0.02—0.07毫米,薄片矿物切面常呈六边形。

薄片中发现异极矿细脉穿插矽锌矿的现象。在矽锌矿标本内,常可见到为梳状石英充填的晶洞,这些足以证明在矽锌矿形成时,溶液中的SiO₂是过饱和的。对异极矿来讲,则完全没有这种现象。B.B.谢尔宾纳认为,金属的含水硅酸盐仅能在硷性及弱硷性介质中形成。作者所见到的白云岩淋蚀空洞及裂隙中,有大量异极矿发育的事实,与上述论断相符。

(四) **氧化物及氢氧化物类:**这一类矿物包括针铁矿、水针铁矿(统称褐铁矿)及赤铁矿;它们构成矿体的80%以上,是分布最广的一类。按其物理性质,又可分为致密块状、土状及半土状等变种。致密块状褐铁矿为黑褐色、质硬,一般为致密块状,有时具蜂窝状结构,多产于矿体之中部,产状极不规则。此种褐铁矿可能是由含黄铁矿高的硫化矿石直接氧化形成的,而土状褐铁矿及赤铁矿则是由致密块状褐铁矿进一步氧化生成。一般说来,致密块状褐铁矿在矿体内的部位,大体上相当于原生硫化矿的位置;而土状褐铁矿和赤铁矿则不一定。总之,上述矿物变种在其形成时间及条件上均不相同。这一点对了解氧化带中锗的地球化学特征颇为重要。

(五) **钒酸盐类:**属此类的有钒铅锌矿及钒铅矿,可能还有磷氯铅矿。这些矿物的分布有很大局限

性，只在几个区段发现有局部富集，均为晚期形成的矿物。

氧化带的发育阶段见表 1:

矿物生成顺序表 表 1

成矿阶段 矿物名称	热液成矿期	氧化成矿期			
		硫酸盐阶段	碳酸盐阶段	硅酸盐阶段	铁酸盐阶段
黄铁矿	=====				
石英 I	=====				
方铅矿	=====				
閃鋅矿	=====				
方解石 I	=====				
鉛矾		=====			
鉛鉄矾		=====			
黃錳鉄矾		=====			
石膏			=====		
白鉛矿			=====		
菱鋅矿			=====		
水鋅矿			=====		
矽鋅矿				=====	
石英 II				=====	
異極矿				=====	
褐鉄矿				=====	
錳鉛鋅矿					=====
錳鉛矿(?)					=====
方解石 I					=====

三、氧化带中鎢的地球化学特征

根据单矿物的化学分析及光谱半定量分析结果，将氧化带内主要矿物中的伴生元素列入表 2:

从表 2 可以看出，閃鋅矿是硫化矿中唯一的含鎢高的矿物；黄鉄矿、方鉛矿含鎢均极低。閃鋅矿中鎢

矿物中伴生元素分布表 表 2

矿物名称	Ge	Cd	Ga	Ag	As	Sb
方鉛矿	X	○	X	●	○	●
閃鋅矿	●	●	○	X	○	X
黃鉄矿	X	●	X	○	○	X
異極矿	○	○	○	X	X	X
矽鋅矿	●	○	○	X	X	X
白鉛矿	X	X	X	○	X	○
鉛鉄矾	○	X	X	○	○	X
石英	X	X	X	X	X	X
方解石	X	X	X	X	X	X
褐鉄矿	○	○	○	X	○	X
赤鉄矿	○	○	○	X	○	X
錳鉛鋅矿	X	○	X	X	●	X

● 1 ○ 2 ○ 3 X 4

1. 元素在矿物中的含量很高；
2. 元素在矿物中的含量较高；
3. 元素在矿物的含量低；
4. 元素在矿物中的含量极低或未发现。

的含量变化极大（可相差十几倍至几十倍）。从现有资料看来，暗色閃鋅矿比紅、棕色閃鋅矿含鎢为高。此外，閃鋅矿尚含錳。

氧化矿物中的鎢主要分布在鋅矿物（矽鋅矿、异极矿）、鉄的氧化物及氢氧化物中。

致密块状褐鉄矿中鎢的平均含量不高，赤鉄矿中鎢的含量变化也较大。鉄的氧化矿物的含鎢量与其在矿体中的部位有密切关系，一般说来中部较两侧为富。

鉛的次生矿物通常不含鎢，如鉛鉄矾、白鉛矿均含鎢很低。

不难看出，氧化带内鎢的地球化学演变是与閃鋅矿的氧化联系在一起的。由于硫化矿中黄鉄矿的含量很高，故在其氧化过程能形成大量的 H_2SO_4 及 $Fe_2(SO_4)_3$ ，后者是极强的氧化剂。在此种溶液作用下，閃鋅矿被氧化，鎢亦从中游离出来。显然，鎢所处的地球化学环境与鉛、鋅等是完全相同的。

已知鎢有二价及四价化合物，并以四价为典型。从化学上 $Ge(SO_4)_2$ 化合物是存在的，并能溶于水。可以认为鎢是以硫酸盐的形式从閃鋅矿中游离出来，并能作短距离的搬运。

关于閃鋅矿含鎢的问题，B. B. 謝尔宾納认为可能与 GeS 及 ZnS 之间的类质同象置换有关。最近，A. A. 扎江斯基提出了新的看法，认为鎢不能类质同象地置换鋅，原因是生成鎢的单硫化物所需要的自由能（-24.6 仟卡/克分子）比鋅的硫化物小得多。他认为鎢富集的原因是 Ge^{2+} 及 Zn^{2+} 离子半径相似，以及其硫化物沉淀 PH 值的相近。

我们认为 Ge^{2+} 及 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 离子半径的相似是引起 Ge^{2+} 呈类质同象进入閃鋅矿中的重要原因。已知 Ge^{2+} 的半径为 0.72 \AA ， Zn^{2+} 为 0.74 \AA ， Fe^{2+} 为 0.74 \AA ，由于含矿溶液中 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 的浓度较之 Ge^{2+} 要高数十倍、数百倍，则在还原的条件下， Ge^{2+} 呈类质同象进入含 Zn^{2+} 及 Fe^{2+} 的硫化物中。在鋅的次生矿物中，以矽鋅矿含鎢最高，异极矿次之，菱鋅矿及水鋅矿含鎢均很低。

在氧化条件下，鎢主要以 Ge^{4+} 的形式出现。 Ge^{4+} 的离子半径为 0.44 \AA ，而 Zn^{2+} 为 0.74 \AA ；电势 $Ge^{4+} = 45.50$ 伏特， $Zn^{2+} = 17.85$ 伏特；负电性 $Ge^{4+} = 1.7$ ， $Zn^{2+} = 1.5$ 。因此，鎢以 Ge^{4+} 的形式呈类质同象置换 Zn^{2+} 的可能性是很小的，这一点还可从该矿区鎢-鋅的相关系数得以证实。硫化矿中鎢与鋅的相关系数为 0.783（即关系很密切），而氧化矿中

則一般不超過 +0.40 (即關係不密切)。很明顯, 隨氧化程度的加深, Ge^{4+} 增加, 鎢與鋅之間的相关係數也逐漸被破壞。這事實可以解釋菱鋅礦、水鋅礦含鎢低的原因。

矽鋅礦 (Zn_2SiO_4) 和異極礦 ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) 的情況完全不同。由於 $Ge(SO_4)_2$ 易於水解而形成 $Ge(OH)_4$, 這是一個典型的兩性化合物, 具酸性, 是一個弱酸。在一定 PH 值的條件下, 能形成 $[GeO_4]^{4-}$ 型的絡陰離子。

Si^{4+} 和 Ge^{4+} 的化學性質很相似, 其地球化學參數亦很相近; 如離子半徑 $Si^{4+}=0.39 \text{ \AA}$, $Ge^{4+}=0.44 \text{ \AA}$; 負電性 $Si^{4+}=1.8$, $Ge^{4+}=1.7$; 離子勢 $Si^{4+}=10.26$, $Ge^{4+}=9.02$; 電離式 $Si^{4+}=44.95$ 伏特, $Ge^{4+}=45.50$ 伏特。另外 Zn_2GeO_4 及 Zn_2SiO_4 的晶格常數也很接近: 它們分別為 $a'=14.19 \text{ \AA}$, $c'=9.46 \text{ \AA}$; $a'=13.93 \text{ \AA}$, $c'=9.39 \text{ \AA}$ 。

戈爾德斯密特指出, 由於 $[GeO_4]^{4-}$ 離子、環狀的 $[Ge_3O_9]^{9-}$ 以及與氧配位數等於四的 GeO_2 空間格子的存在, 都證明 $[Ge_2O_7]$ 有存在的可能。

基於上述的事實, 鎢不可能以 Ge^{4+} 的形式置換礦物中的 Zn^{2+} 。矽鋅礦和異極礦中的鎢是與 Ge^{4+} 及 Si^{4+} 或 $[GeO_4]^{4-}$ 、 $[SiO_4]^{4-}$ 以及 $[Ge_2O_7]^{6-}$ 、 $[Si_2O_7]^{6-}$ 之間的類質同象置換有關。應該指出, 氧化帶中 PH 值的改變對不同礦物的生成以及其中鎢的分布有極其重要的影響。如前所述, 鎢在褐鐵礦、赤鐵礦等礦物中的含量有所升高, 而且這些礦物又分布很廣, 因此, 對其中鎢的賦存狀態的研究是很重要的。

為解決鎢在鐵的氧化礦物中的賦存狀態問題, 進行了一些實驗工作, 現將其結果介紹如下:

(一) 選擇溶解實驗: 由於在 $Ge(SO_4)_2$ 水解之後, 可能形成 $Ge(OH)_4$ 或 GeO_2 , 為証實這一點, 我們進行了選擇溶解實驗。實驗所用樣品包括致密塊狀褐鐵礦、土狀褐鐵礦及赤鐵礦, 三個樣品含鎢均較高 (表 3)。

原樣中鎢、鐵的含量 表 3

礦石名稱	鎢的含量%	鐵的含量%
致密塊狀褐鐵礦	0.0146	52.16
土狀褐鐵礦	0.0254	41.85
赤鐵礦	0.0164	37.29

實驗樣品重 0.5 克, 採用 6% H_2O_2 及 1% $NaOH$, 溶液 100 毫升, PH 值等於 12.5, 實驗在攪拌、加溫

情況下持續 1.5 小時, 結果列入 (表 4):

驗中選擇溶解實驗結果 表 4

礦石名稱	0.5 克樣品中含鎢量 (微克)	析出鎢量 (微克)	析出百分數
致密塊狀褐鐵礦	73	1.8	2.37
土狀褐鐵礦	124	0.6	0.47
赤鐵礦	82	0.6	0.73

實驗結果表明, 在鐵的氧化礦物結構未被破壞的情況下 (即溶液中完全沒有發現鐵), 鎢析出的最大量是 2.37%。從 $Ge(OH)_4$ 及 GeO_2 的化學性質來看, 它們都良好地溶於鹼, 形成通式為 $MeGeO_3$ (式中 Me 為一價陽離子) 的鹽。因此, 可以認為鎢不是以氧化物或氫氧化物的形式存在於鐵的次生礦物中的。否則, 在強鹼 (PH=12.5) 及強氧化劑的作用下, 並在加溫的情況下, 鎢的化合物應明顯地溶解。實驗結果同時表明鎢呈吸附狀態存在的可能性也是極小的。為進一步證明這一點, 我們進行了礦樣的電滲析實驗。電解質採用 0.02N 草酸, 中室的 PH 值保持在 4-5, 陰極液及殘渣分別送樣分析鎢。結果表明, 四個不同類型的樣品中的鎢均完全沒有析出, 與選擇溶解實驗結果完全相符。

(二) 相對溶解實驗: 為證明鎢與鐵之間的地球化學關係, 我們進行了相對溶解實驗。樣品包括致密塊狀褐鐵礦及土狀赤鐵礦二種, 樣品重 0.5 克, 採用的溶劑為 2N、4N、6N、7.5N 及 9N 的鹽酸, 實驗持續 1 小時。原樣、殘渣及溶液都分別送樣分析鐵及鎢。實驗結果如圖 1。

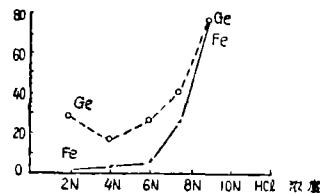


圖 1 鎢、鐵在不同濃度鹽酸中析出數量曲綫圖 (致密塊狀褐鐵礦), 左側數字為金屬析出量百分數。

對致密塊狀褐鐵礦而言, 隨著鹽酸濃度的增高, 被析出鐵的量也增高, 二者略成正比關係; 被析出鎢的量 (除濃度為 2N 外), 亦隨濃度之增高而增多。由於礦樣中混有少量金屬的硅酸鹽礦物, 它們在鹽酸中易於溶解, 因此, 在濃度為 2N、4N 的條件下析出的鎢與鐵的數量有些不成比例。總的說, 鎢與鐵的關係

相当密切。另外根据两种不同矿石类型的致密块状褐铁矿中錳、鐵的含量所作出的图 2 (据 12 个样品分析结果), 也可以看出二者的关系略成比例。

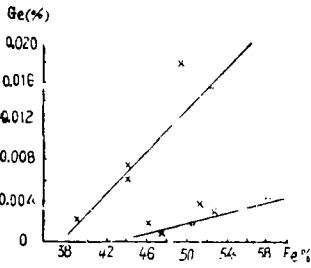


图 2 致密块状褐铁矿含錳、鐵的关系图

上述褐铁矿經 X-粉晶照像証实属晶質, 加之 Ge^{4+} 及 Fe^{3+} 离子半径的相近 ($Ge^{4+}-0.44 \text{ \AA}$, $Fe^{3+}-0.67 \text{ \AA}$), 二者間的类质同象置換是可能的。

如前所述, 土状赤铁矿及褐铁矿是致密块状褐铁矿进一步氧化的产物。可想而知, 其中的錳也經受了一系列地质作用的影响。特别是在 PH 值急剧变化的情况下, 錳可能形成了不同的化合物。下面列出了土状赤铁矿样品的相对溶解实验结果(图 3)。实验条件同前。样品重 0.5 克, (原样含量: $Ge=0.0404\%$, $Fe=26.92\%$)。

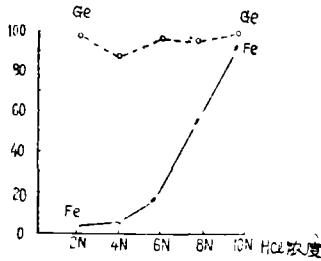


图 3 錳、鐵在不同浓度盐酸中析出数量曲线图 (土状赤铁矿), 左侧数字为金属析出量百分数。

(上接第 4 頁)

反映在分散元素和主金属的相互关系和存在形式的研究程度上。因而把分散元素儲量一律按主金属级别普遍降低一级的做法是不恰当的。我們认为, 分散元素儲量级别一般分为 C_1 級和 C_2 級就可以了。

C_1 級应具备的条件是: 查明分散元素存在形式及分布特点; 搞清分散元素和主金属之間的相互关系; 从精矿或类似矿物中提取分散元素的工艺流程已經解决; 在主金属儲量計算矿块內分別系統采样分

析; 已按規定做内外部化驗检查; 主金属勘探程度一般在 B 級以上或分散元素分布非常稳定的 C_1 級。

C_2 級应具备的条件是: 主金属勘探程度属 C_1 級或分散元素分布稳定的 C_2 級; 非系統取样或用个别地段推算全区儲量的; 不符合 C_1 級条件的。

伴生分散元素的表內、表外儲量以主金属为轉移: 主金属如为表內儲量, 其伴生分散元素亦列入表內; 主金属如为表外儲量, 虽伴生分散元素含量略高, 只要它沒有单独开采价值, 也只能列为表外儲量。

上述結果說明: 土状赤铁矿中錳与鐵沒有关系; 錳可能呈某种化合物存在, 而这种化合物优先溶解于盐酸(当盐酸浓度为 2N 时, 被析出的鐵为 3.6%, 而錳則被析出 97.2%)。

錳既不是呈氧化物及氢氧化物存在, 那么在錳的全部化合物中以錳酸盐形式存在的可能性最大, 現列举如下几点作为証明:

1. 在氧化带发育末期, 在 PH 值增高的情况下, $[GeO_4]^{4-}$ 或 $[Ge_2O_7]^{6-}$ 离子团存在是可能的, 而 Fe、Zn、Pb、Mg、Ca 等錳酸盐均不溶于水, 是稳定的化合物。

2. 自然界中曾发现錳酸盐矿物 ЦИТОТТИТ ($Fe^{II}H_2[GeC_4] \cdot 2H_2O$), 該矿物易溶于盐酸。

3. 根据 8 个样品分析結果說明, 赤铁矿中的錳与鐵不成比例关系(图 4)。

4. 赤铁矿中錳的含量变化最大, 見有个別特殊富集的部位。

綜上所述, 錳在氧化带中的地球化学演变与閃鋅矿的氧化过程密切相关; 随着閃鋅矿的氧化, 錳便从中游离出来, 并以 $Ge(SO_4)_2$ 的形式作短距离的搬运。錳在矽鋅矿、异极矿中的富集与 Ge^{4+} 及 Si^{4+} 或 $[GeO_4]^{4-}$ 、 $[SiO_4]^{4-}$

及 $[Ge_2O_7]^{6-}$ 、 $[Si_2O_7]^{6-}$ 之間的类质同象置換有关。在不同时期及不同条件下所形成的鐵的氧化矿物, 其中錳的存在形式亦不相同; 早期形成的致密块状褐铁矿中的錳是以类质同象存在, 而在晚期产物——土状褐铁矿及赤铁矿中, 錳則可能是以化合物的形式存在的。

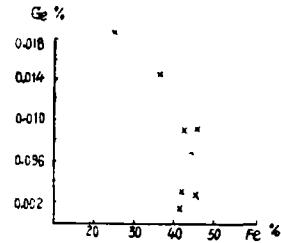


图 4 土状赤铁矿含錳、鐵关系图