关门山铅锌矿床氧化带内镉的超常富集 地球化学及其资源-环境利用方向

杨敏之

(天津地质研究院,天津 300061)

摘 要: 在对关门山铅锌矿矿床地质研究基础上,确定了铅锌矿床氧化带的分带及其矿物-地球 化学标志。在氧化带内鉴别出 33 种矿物,首次发现了硫镉矿(Greenockite)。研究了镉的载体矿物 及其超常富集。应用浸取实验、电渗析分析、电子探针和 X 光衍射分析,查明了镉的 3 种赋存状态 (独立矿物、胶体吸附、类质同像)。建立了镉在氧化带内超常富集演化的 3 个阶段。提出关门山铅 锌矿床及其氧化带是我国重要富镉区。指出镉资源-环境利用方同。

关键词: 镉的超常富集地球化学;镉的赋存状态;形成阶段;资源-环境利用;关门山铅锌矿床氧 化带;辽宁省

中图分类号: P595; P618.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-1412(2003) 04-0220-05

1 矿床地质、氧化带分带及形成条件

1.1 矿床地质

辽宁省关门山铅锌矿床位于铁岭-靖宇古隆起 的泛河凹陷内,铅锌矿床受到 EW-NWW 向柴河复 向斜、NE 向和 NW 向压扭性断裂及其派生的 SN 向 和 EW 向张性断裂所控制。区域内出露有太古界鞍 山群、中-上元古界、中生界和新生界。铅锌矿床产 于中元古界长城系上部的关门山组条带状泥晶藻白 云岩内。矿体呈不规则似层状、凸镜状,沿走向延长 100~270 m,延深 90~200 m,厚 2~6 m,倾向 SE, 倾角 35 ~ 50 °矿石矿物组合有闪锌矿、方铅矿、黄 铁矿、铜铅银的硫盐、砷硫盐等矿物,矿石具块状、角 砾状、脉状构造,压碎结构、揉皱结构、溶蚀结构和粒 状结构。近矿围岩出现白云岩化、硅化、黄铁矿化。矿石内 $w(Zn)/w(Pb) = 1 \sim 2$ 。流体包裹体均一法测温结果:成矿温度为 100 ~ 150^[3]。据铅同位素测定结果说明铅源区和成矿有两阶段混合铅模式年龄^[3]: 一是 1 485 ~ 1 618 Ma(相当于吕梁期,中元古界长城系的形成时代);一是 467 Ma(相当于加里东期改造时的年龄)。关门山铅锌矿床为层控-热卤水沉积-热液改造型铅锌矿床。

1.2 氧化带分带及其矿物-地球化学特征

据地表和坑道地质编录结果、氧化带的产状、矿物种类(表1)、矿物组合及其空间变化、产出深度、形成顺序、氧化带可划分为3个亚带(图1):

(1) 针铁矿-水针铁矿亚带(40~60 m);

(2) 针铁矿-白铅矿亚带(60~110 m);

(3) 水锌矿-菱锌矿亚带(110~200 m)。

各亚带的矿物-地球化学特征见表 2。

表 1	关门山铅锌矿	床氧化带内矿	物种类及分布情况
-----	--------	--------	----------

主要的矿物	分布较多的矿物	分布较少的矿物	分布很少的矿物
菱锌矿、白铅矿、白云石、水针铁 矿、针铁矿、镉菱锌矿	铁菱锌矿、水锌矿、硫镉矿、水赤 铁矿、方解石、铅褐铁矿 [。] 、石英	异极矿、锌蒙脱石、高岭石、孔雀石、 蓝铜矿、铜蓝、铅赭石、辉铜矿、文石、 碧玉、石髓、斜方辉铜锌矿	磷氯铅矿、叶绿泥石、赤铁 矿、多水高岭石、石膏、铅 矾、皓矾、自然金

* 含铅水针铁矿

收稿日期: 2003-05-30; 修订日期: 2003-07-18

作者简介:杨敏之(1931-),男,山东安丘人,教授,博士生导师,长期从事矿床地质、地球化学研究工作。

	表 2	关门山铅锌矿床氧化带及其各亚带的矿物-地球化学特征
Table 2	M in e	eral and geochemical feature of each sub-zones in the oxidized zone

氧化带各亚带 名称	产出深度 (m)	组成矿物含量 (%)	结构构造	矿物特征	矿物形成顺序	元素组合	形成阶段
针铁 <i>矿</i> 水针铁 矿亚带	40 ~ 60	水针铁矿 50~ 60, 针铁矿 30, 白铅矿 6, 石英 3,残留方铅矿2	多孔状、 蜂窝状、 网格状	红 褐 色、暗 褐 色、黄褐色。 白 铅矿呈斜方 柱 状晶体	水针铁矿 针 铁矿 水赤铁 矿 菱锌矿 白铅矿	$\begin{array}{ll} {\rm Fe}^{3+}, & {\rm Pb}^{2+}, \\ {\rm Ge}^{4+}, & {\rm Al}^{3+}, \\ {\rm Fe}_2{\rm O}_3\text{-}{\rm H}_2{\rm O} \end{array}$	氢氧化物阶段
针铁矿白铅矿 亚带	60 ~ 110	白铅矿 35~40, 黑色白铅矿 10 ~ 15,铅褐铁 矿*40~50,铅 赭石 2	角砾状、 晶簇状、 细层纹状	灰 色、淡褐 色。 白铅矿呈多锥 柱聚形晶体	红褐色水针铁 矿 针铁矿 铅褐铁矿 [*] 黑 色白铅矿 白 色白铅矿	$\begin{array}{l} {\rm Pb}^{2 +} \;, \qquad {\rm G}{\rm e}^{3 +} \;, \\ {\rm Fe}^{2 +} \;, \qquad {\rm A}{\rm g}^{+} \;, \\ {\rm Pb}{\rm O}{\rm -C}{\rm O}_2 {\rm -H}_2{\rm O} \;, \\ {\rm Fe}{\rm O}{\rm -H}_2{\rm O} \end{array}$	以碳酸盐阶段 为主,并发育有 氢氧化物阶段
水锌矿-菱锌矿 亚带	110 ~ 200	菱锌矿 70~80, 硫镉矿 0.5~1, 水锌矿 5,异极 矿 2~3,方解石 10~15,白云石 5~10,锌蒙脱 石 1~2	肾状、 钟乳状、 被膜状	淡 黄色、灰 白 色、乳白色、淡 紫色。菱锌矿呈 菱面体及隐晶 块状体	绿色 含硫晶 一	$\begin{array}{c} Cd^{3+}, & Zn^{2+}, \\ Ca^{2+}, & Cu^{2+}, \\ CdO - CO_{2^{-}} \\ H_{2}O, & ZnO - \\ SiO_{2^{-}}H_{2}O, \\ ZnO - Al_{2}O_{3^{-}} \\ M_{g}O - H_{2}O \end{array}$	碳酸盐阶段,并 发育硅酸盐 阶 段

* 含铅水针铁矿



图 1 关门山铅锌矿床氧化带分带地质简图 Fig. 1 Zoning sketch of oxidized zone 1. 条带状白云岩 2. 角砾岩 3. 水针铁矿、针铁矿 4. 白铅矿 5. 菱锌矿 6. 锌蒙脱石 7. 异极矿 8. 残留方铅矿-闪锌矿石

1.3 氢化带的形成条件和形成时代

1.3.1 形成条件

①碳酸盐围岩:富含镉的闪锌矿、黄铁矿、方铅 矿等原生矿石矿物组合: ②湿热-冷湿的气候条件: ③地下水水质富有 HCO_{3} , 贫 SO_{4}^{2-} ; ④地势平缓, 为 低山区; ⑤断裂构造多期(次)活动,长期经受氧化作 用。

1.3.2 形成时代

①晚白垩世闪长岩脉穿切氧化矿体: ②新生代 的 NE-NNE 向较大断裂错断氧化矿体; ③氧化带延 深较大(100~200 m),均出现在现代地下水水面以 下;④氧化矿物种类多、矿物组合分带明显。由上所 述,说明关门山铅锌矿床氧化带形成于早白垩世^[7]。

2 镉的载体矿物、超常富集、赋存状态 及其实验研究

2.1 镉的载体矿物及其超常富集 镉的化学分析结果(表 3) 说明镉主要赋存在原

生矿石矿物闪锌矿、氧化矿石矿物镉菱锌矿、硫镉 矿、铁菱锌矿和铅褐铁矿等矿物内。

表 3 镉在矿石矿物内的赋存情况

Table 3	Cd	o ccur rances	in	ore	miner	als

矿物名称	样品数	矿石类型	平均含量	平均含量	地壳丰度	超常富集
			w (cd) / %	$w(\mathrm{cd})/10^{-}$ 6	$w (cd) / 10^{-6}$	倍数*
闪锌矿	68	原生矿石	0.4831	4831[3]		32207
闪锌矿	22	原生矿石	0.4700	4700[7]		31333
黝铜矿	2	原生矿石	0.30	3000		20000
镉菱锌矿	13	氧化矿石	0.2800	2800		18667
硫镉矿	12 个点	氧化矿石	74.50		0.15	4966667
铁菱锌矿	2	氧化矿石	0.06	600		4000
铅褐铁矿	2	氧化矿石	0.03	300		2000
水针铁矿	2	氧化矿石	0.02	200		1333
水赤铁矿	2	氧化矿石	0.02	200		1333

* 超常富集倍数= w (C d_{矿物}) / w (C d_{地壳})

表 4 镉菱锌矿在各种酸中不同浓度选择浸出结果

Table 4 Leaching rates of Cd from smithsonite immersed in acids with varied concentratiom

矿样内	矿样内	矿样质量	酸的浓度	选择浸出	Cd 的选择	浸出结果	Zn 的选择	溶解浸出量		
w (Cd) / %	w (Zn) / %	(mg)	$(c_{ m B})$	时间(h)	溶解浸出量(mg)	溶解浸出率(%)	溶解浸出量 (mg)	溶解浸出率(%)	$w(\operatorname{Zn})$	
			3 mol/L (HAC)	240	4.8	66.76	678	50.93	0.0071	
			2200	6 mol/L (HAC)	240	4.6	65.34	552	41.47	0.0083
		2200	10 mol/ L (HAC)	240	2.8	39.77	425	31.93	0.0065	
			15 mol/ L (HAC)	240	1.0	14. 20	117	8.79	0. 0085	
			0. 03 mol/ L (HCl)	240	0.4	5.68	94	7.06	0.0043	
		2200	0. 05 mol/ L (HCl)	240	1.2	17.04	220	16. 52	0.0055	
		2200	0. 10 mol/ L (HCl)	240	1.4	19. 88	246	18.47	0.0057	
0.32	60 5		0. 15 mol/ L (HCl)	240	4.4	62. 50	620	46. 57	0.0071	
0. 52	00. 5	2200	0.05 mol/L (HNO2)	240	1.0	14. 20	154	11.57	0.0065	
			0. 10 mol/ L (HNO2)	240	1.6	22.72	300	22. 53	0.0053	
			0. 15 mol/ L (HNO ₂)	240	2.0	28.40	310	23. 59	0.0065	
			0.35 mol/L (HNO ₂)	240	4.8	68.18	654	49.13	0.0073	
			3 mol/L (H ₂ SO ₄)	240	5.2	73.86	660	49. 58	0.0072	
	2		6 mol/L (H ₂ SO ₄)	240	5.2	73.86	670	50.34	0.0077	
		2200	10 mol/L (H ₂ SO ₄)	240	5.0	71.02	640	48.08	0.0078	
			15 mol/L (H 2S O 4)	240	干扰	_	650	48.83	_	

与地壳内镉的丰度(w(Cd) = 0.15 × 10⁻⁶)相比

较,关门山铅锌矿床及其氧化带内,均出现镉的超常

富集(超常富集倍数为2000~32207,表3)。

与其他类型铅锌矿床相对比^[3],关门山铅锌矿 床闪锌矿内的镉属于特别富集型,如层控-改造型铅 锌矿(凡口、高板河) $w(Cd) = 1850 \times 10^{-6} \sim 2300 \times 10^{-6}; 夕卡岩型铅锌矿(黄沙坪)<math>w(Cd) = 1420 \times 10^{-6} \sim 2500 \times 10^{-6}; 火山岩型铅锌矿(小铁山、大宝山)<math>w(Cd) = 3110 \times 10^{-6} \sim 3330 \times 10^{-6}$ 。

2.2 镉的赋存状态及其实验研究

2.2.1 浸取实验

将粉碎至 0.09 mm 的镉菱锌矿(质量 2 200

mg) 分别在不同浓度的 HAC, HCl, HNO³ 和 H²SO⁴ 溶液内浸取 10 天(表 4)。浸取结果: Cd 与 Zn 的浸出 量、浸出率都随着酸的浓度的高低有所增减, 两者成 正相关变化。这说明镉是以类质同像形式赋存在镉 菱锌矿内(Cd²⁺ Zn²⁺, (CdZn)CO₃)。

2.2.2 电渗析分析

对镉菱锌矿进行电渗析分析,分析结果见表 5。 镉与锌的渗出量随着电渗时间的延长成正相关增 长,总的电渗率是 5.58%,这说明镉在镉菱锌矿矿物 晶格内是以类质同像形式存在的。

	表 5	含镉菱锌矿的电渗析分析结果
Table 5	Elect	ric infiltration results of Cd-smithsonite

矿样编号	原矿样中 w(样品)/%	原矿样品	电渗析后	中室	电压梯度	电压	电极	中室	隔	膜		极室溶液	
及名称	Cd	Zn	质量(mg)	戏曲初内 w(Cd)/%	残留初闪 pH 值 (V/cm)		(V)	间距 洛积 (cm) (ml)		阴极	阳极 阝	月极 pi	H 值 阳极 pH	[值
电39 含 镉菱锌矿	0.32	60. 5	10064	0.30	6.5	28.20	220	7.8	130	羊皮	牛皮	6. 5	5 6.5	
电渗	电渗		电渗	过程中镉的药	变化			电渗过	していていていていていていていましん	勺变化			阳机由法昌	
电流	时间	电渗	渗量 (mg)	电渗率(%)	总电	电渗量	l (m g)	电渗率	×(%)	总电	3	防极电疹里 m(Cd)/m(7n	
(mA)	(h)	旧极	ᇟᄧ	阳极	阳极	法本の	70 +12	70 +13		70 +12	*** +++ /	~ `	$m(\operatorname{Cu}) / m(\operatorname{Zu})$	1)
-		F/ J 1/X	PU 1/X	P/31/X	FU-1/X	12+10	PHNX	PD 17X	阳极	PINX		%)		
12- 19	6	0. 32	Ри 1/х —	0. 99			рних 2.67	痕	P月 校2 0.03	ралух —	凌 平(1	%)	0. 120	
12- 19 18- 20	6 12	0. 32	— — —	0. 99 2. 24		5 50	рних 2.67 10.0	痕 痕	P月 校2 0.03 0.09		<u> </u>	%) 	0. 120	
12- 19 18- 20 10- 18	6 12 24	0. 32 0. 72 0. 76	— — — —	0. 99 2. 24 2. 36		5. 58	2.67 10.0 17.0	<u>内</u> 版 痕 痕	рл мх 0. 03 0. 09 0. 16	— — — —	· 凌平(1 0.23	%) — 8 —	0. 120	

2.2.3 电子探针分析、X光衍射分析

在水锌矿-菱锌矿亚带的黄色菱锌矿矿石内发 现有细脉状橙黄色矿物, 经电子探针、X 光衍射分析 鉴定为硫镉矿(Greenockite, 分子式CdS)。硫镉矿为 橙黄- 深黄色, 油脂光泽, 反射色灰白色, 内反射淡 黄色。电子探针分析结果(12 个点平均值)^[6]: w (Cd) = 74.5%, w(S) = 25.5%。X 光衍射分析结果出现 的特征线条 *d* 值 KX(*I* 值强度):^[6]3.51(8), 3.33 (8), 3.13(7), 2.04(10), 1.745(8)。

由上所述, 镉在载体矿物内的超常富集是以 3 种赋存状态存在: ①独立矿物; ②类质同像; ③胶体 吸附。

3 镉的超常富集形成阶段及其演化

关门山铅锌矿床氧化带内镉的超常富集有 3 个 演化阶段:

(1)铁的氧化物--氢氧化物阶段:发育针铁矿、水

针铁矿、铅褐铁矿、水赤铁矿矿物组合。在较强氧化--还原电位和弱碱性(pH = 9~11)条件下,镉被Fe (OH)³胶体吸附。

 (2)碳酸盐阶段:出现镉菱锌矿、菱锌矿、水锌 矿、硫镉矿等矿物组合,CO2分压较高,pH=6~8条
 件下,Cd²⁺,Zn²⁺,Pb²⁺与碳酸盐围岩作用,形成(Cd Zn)CO3,ZnCO3,PbCO3,在还原条件下形成CdS。

FeS2 黄铁矿	(Cd Zn)S 闪锌矿	原生矿石矿化
FeSO4	Cd SO 4, ZnS O 4	氧化作用,酸性条件
Fe(OH) ₃	C d(OH) 2	氧化作用,碱性条件 Cd 被氢氧化铁胶体吸附
	$CdCO_3$, $ZnCO_3$	碳酸盐(围岩)作用
	$(Cd Zn)CO_3$	弱酸性杀件 还原,弱碱性条件

图 2 镉超常富集的演化图解

(3) 硅酸盐阶段: 在 CO² 分压较低, 碱性--弱碱性 条件下, 形成异极矿、锌蒙脱石、多水高岭石等硅酸 盐矿物组合。

各阶段的演化顺序是氧化物-氢氧化物阶段 碳酸盐阶段 硅酸盐阶段。

4 氧化带内镉的资源-环境利用方向

(1)关门山铅锌矿床及其氧化带是我国重要的 富镉区,在进行原生铅锌矿石内镉的综合利用的同 时,今后应大力加强氧化矿石内镉资源的评价和开 发利用。

(2)加强关门山铅锌矿床及其外围地区环境治 理-利用的研究。对土壤、地下水、河流和各水系内镉 的含量及其分布开展调查,编制镉的分散晕及其异 常图件,提出环保治理方案和规划。

(3)对关门山矿区内各选矿厂生产的锌精矿、尾 矿进行镉的查定,提出富镉锌精矿产品^[8],提供有关 冶炼厂进行单独镉的回收,提取出镉精矿,以扩大资 源的有效综合利用。

参考文献:

- Bostick B C, Fendorf S, Fendorf M.Disufide disproportion and CdS formation on FeS₂ [J]. Geochimica et cosmochimica, 2000, 64(2): 249-255.
- [2] Clare R, Collins K. Effect of inorgonic and organic liganic ligand, the machanism of cadmium sorption to Goethite [J]. Geochimica et cosmochimica acta. 1999, 63(10): 1481-1488.
- [3] 芮宗瑶,李宁,王龙生.关门山铅锌矿床(第一版)[M].北京:地 质出版社,1991.1-136.
- [4] 黎彤, 倪守斌. 地球和地壳的化学元素丰度(第一版) [M]. 北 京: 地质出版社, 1990. 1-136.
- [5] 杨敏之.分散元素矿床类型、基本规律及成矿预测[J].矿物岩 石地球化学通报,2000,19(4):381-383.
- [6] 杨敏之,张宝贵.我国发现的几种分散元素矿物[J].地球化学, 1972,1(3):289-297.
- [7] 杨敏之. 辽宁关门山铅锌矿床氧化带发育特征、物质成分及综合利用研究[R]. 北京: 中国科学院地质研究所, 1965.
- [8] 矿产资源综合利用手册》编辑委员会. 矿产资源综合利用手册
 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 48-49.

GEOCHEISTRY OF Cd SUPER-CONCENTRATION IN THE OXIDATION ZONE OF GUANMENSHAN Pb, Zn ORE DEPOSIT AND THE ORE DEVELOPMENT AND THE ENVIRONMENT PROTECTION YANG Min-zhi

(Tianj in Geological Academy, Tianj in 300061, China)

Abstract: Based on studies of geology of Guanmenshan Pb, Zn ore dcposit determine zoning marks of mineral and geochemical indicatives for the oxidized zone of the deposit. Mineral identification reveals 33 minerals of which greenockite is first identified. In the studies Cd-carriers and Cd super-concentration is dealt with maceration, electro-infiltration, electronic probe and X-ray defraction. Cd occurs as independent mineral, absorption and isomorphs and it is super-concentrated in three stages. Guanmenshan Pb, Zn deposit and the oxidized zone is an important Cd-concentrated area in China. Development of Cd mineral resource here and environmental protection measures are pointed out.

Key words: Geochemistry of Cd super-concentration; Cd occurrances; formation stages; resource-environment; Guanmenshan Pb-Zn ore deposit; Liaoning province