火山岩型银矿中锰在银成矿过程中作用探讨*

Discussion of the Infection of Manganese During Silver Mineralization and in Volcanic Type Silver Deposit

叶 霖[1,2] 刘铁庚[1]

(1 中国科学院地球化学研究所，贵州 贵阳 550002; 2 中国科学院研究生院，北京 100871)

Ye Lin[1,2], Liu Tiegeng[1]

(1 Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China；2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences 100871, China)

摘 要 本文列举国内外火山岩型银矿中 Mn 的分布特征，部分锰矿中 Ag 含量对比，提出银矿中 Ag 和 Mn 可能存在内在成因联系，这可能因为锰矿物对银的吸附作用或 Mn^{2+}能促使 Ag 离子的沉淀所造成，是否可以通过 Mn 来寻找 Ag 是值得深入研究的新课题。

关键词 火山岩型银矿 银 锰 成矿作用

过去银主要来自有色金属矿山的副产品，近十多年来研究表明银在低温开放条件下可以进行成矿作用，一度遭到冷遇的中新生代火山岩和次火山岩型银金矿成为人们大力寻找和研究的热门课题。一般认为 Ag 与 Pb、Zn、Cu 共生，少数与 Au、Sn、Sb、W、As 等共生，很少有学者注意到 Ag 和 Mn 共生(Patricia A.,1993; 魏元柏,1996)。关于 Ag 和 Mn 之间的研究多集中在选矿方面(Flores C.,1995,；原玉华，1998；Rutten，1997)。过去只认为在表生风化作用下形成的 Fe-Mn 帽可能会造成 Ag 的富集，并把它划归成铁锰帽型银矿，近年来所发现的 Mn-Ag 型矿床已经证明了 Ag 和 Mn 在原生矿石中也会共生富集，它们之间可能存在一定成因联系。

1 Ag 和 Mn 地球化学性质对比

Ag 和 Mn 在元素周期表上分别属于第五周期ⅠB 族和第四周期ⅦB 族元素（刘英俊等，1984），Ag 和 Mn 的最外电子构型、原子半径、共价半径、离子半径、电离势和离子电位都有一定差别，在 V.M.戈尔德斯密特分类中，Mn 属于亲石元素，易与 O^{2-}、CO_3^{2-}等结合，在自然界常见锰的氧化物和含氧酸盐矿物；而银属于亲铜元素，易与 S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$等结合，因此，自然界中银往往形成硫化物或硫盐。

可见，锰与银的地球化学性质存在较大的差异。但是，国内外大量的地质资料显示，在银及银多金属矿床中，锰常常与银共生。甚至形成 Mn-Ag 型矿床如我国内蒙古额仁套勒盖、河北相广、广西凤凰山、山西小青沟、北京西湖村等 Mn-Ag 型矿床、美国的 Creed (upper)、Hardshell、Round Mtn、美国 Candelaria 银矿和秘鲁 Lampa 等 Mn-Ag 型矿床（王静纯，1990❶；吴美德等，1991，Graybeal F Tet al.，1986）。内蒙古额仁套勒盖银矿，其中银主要赋存在 Mn 矿物中，且 Ag 和 Mn 之间呈正相关关系；Hardshell 银矿中主要是浸染状富银锰氧化物产于硅化带下部或下方，矿石矿物主要是钙锰矿、隐钾锰矿、方铅矿、六方锰矿、

* 本文得到中国科学院知识创新工程（KZCX2-101）和中国科学院地球化学研究所开放室基金共同资助

第一作者简介 叶霖，男，1970 年生，助研，主要从事矿床地球化学研究。

❶王静纯. 1990. 中国银矿. 中国有色金属工业总公司. 北京矿产地质研究所. 74～89.

黑锌锰矿等；美国内华达州 Candelaria 超大型银矿，其品位为 600×10^{-6}～7000×10^{-6}，矿石中含有大量菱锰矿、锰方解石、软锰矿、白云石（含 Fe 和 Mn）和蔷薇辉石，Ag 主要赋存在褐铁矿与氧化锰矿物中。该类矿床中的银主要以独立矿物的形式（如辉银矿、角银矿、深红银矿、银铀铜矿、硫锑锰银矿、黑银锰矿等）赋存在 Mn 的矿物中。且银和锰可以形成硫锑锰银矿（$Ag_4MnSb_2S_6$）、黑银锰矿（Mn,Ag,Ca）$Mn_3O_7\cdot3H_2O$）等矿物，F. R. Koutz（1983）在美国 Hardshell 银矿床中至少发现了 8 种 Ag 的锰氧化物。

2 一些火山岩型银矿中的锰

从已有的资料来看，国内外大多数火山岩型银矿中都有含量不等的锰矿物，且 Ag 和 Mn 不论是在空间上和赋存状态上都有一定的联系。我国最大的斑岩型银矿——江西冷水坑银矿，Ag 与含 Mn 的碳酸盐化密切相关，且矿化作用显示出一定的分带性(罗饴爵,1985)，在水平投影图上（图 1），自北东向南西，表现为以（金）铜硫矿化为中心，依次出现铅锌矿化、铅锌银矿化，外缘是铁锰银锌矿化及铁铅锌银矿化，轴向上，自上而下为铅锌矿化-铅锌银矿化-铜硫（金）矿化，侧向分带是以岩体为中心，向围岩则出现（金）铜硫矿化、铅锌矿化、铁锰银矿化；内蒙孟恩陶勒盖大型银铅锌矿(赵一鸣等,1997)，在成矿期的蚀变主要是绢英岩化，常含有一定量的锰菱铁矿，蚀变由矿脉向两侧有明显的分带性：含银的闪锌矿、方铅矿脉→含锰菱铁矿绢英岩带→绿泥石化带→白云母化花岗岩→黑云母花岗岩；前苏联东北部火山岩型 Ag 矿(梁幼侠,1990)❶、美国金庙银矿田和 Joson Pb-Zn-Ag-Ba 矿床，Ag 晕与高浓度 Mn 晕重合，两者之间正相关关系；美国内华达州科夫 Au-Ag 矿，Ag 储量 3000 t，预计有 7580 t，岩石中进入大量 Mn，使粘土和似碧玉岩显现褐色煤烟状外貌，上部矿带中心发生了弥漫型 Mn 蚀变作用，甚至使含泥质较少的石灰岩也呈现煤烟状外貌，Au 和 Ag 的矿化与粘土化和穿透性 Mn 交代作用有关；美国新南威尔士 Pb-Zn-Ag 矿(I.R.Plimer,1986)是世界上最大的金属硫化物矿床之一，该矿垂向上的分带，从下到上由 Cu-Zn(-Bi-Au)带（矿脉），过渡到层状 Pb-Zn-Ag 矿石，这种分带显示流体通道向上、向外，Cu、Ca、Zn、P 减少，Pb、Ag、Mn 和 F 增加，分带类似于火山岩容矿型海底喷气矿床所观察到的分带模式；此外，一些学者(Филимонва，1996)提出了造山火山岩中 Mn 氢氧化物共生组合是含银矿田侵蚀截面的标志。

此外，许多火山岩型银矿中产出大量锰矿物如钨锰矿 、Mn 碳酸盐 、菱锰矿 、钙锰矿、方锰铅矿 、Mn-Mn（Fe）辉石 、Mn 菱铁矿 、软锰矿 、Mn-Fe 白云石 、Mn 的氢氧化物 、硬锰矿等，如智利埃尔因迪奥 Au-Ag-Cu 矿、美国（皮奥齐银矿、Butte Cu-Ag-Zn-Mn-Pb-Au- Cd- Bi-As 矿、达里涅山 Ag 矿、Tonopah Ag-Au-Cu-Pb 矿、布尔琴 Pb-Zn-Ag 矿、加利福尼亚滑铁卢 Ag 矿、De Lamar 银矿）、墨西哥 Pachca-RealDel Monte 银矿、俄罗斯杜卡特 Ag 多金属矿、东方矿和西方矿、瑞典贝格斯莱吉 Pb-Zn-Ag 矿、海峡群岛萨尔克霍普 Ag 矿、秘鲁 Castro Vireyna Ag-Pb-Zn-Cu 矿、加拿大大熊湖区 Ag 矿床、中国浙江治岭头、江西银坑多金属矿田和江苏栖霞山 Pb-Zn-Ag 多金属矿等矿床。

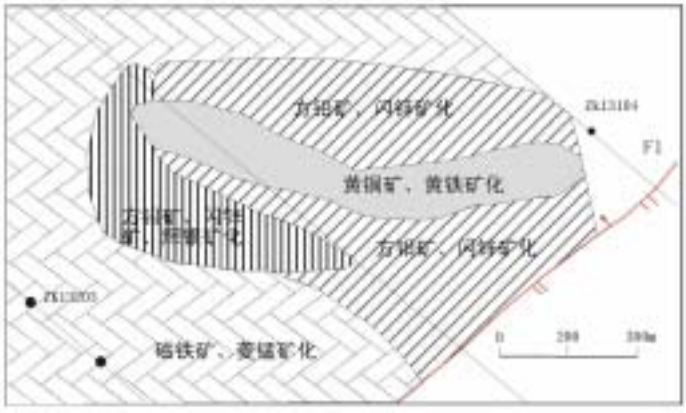


图 1 江西冷水坑银矿矿化水平投影图

（据罗饴爵，1985）

由图 2 表明破山银矿体相对与歪头山组上部各类岩石均富集 Mn，图 3 和图 4 可以看出在地表和深部，Mn 在银矿体和矿化围岩附近最为富集，而在矿体围岩相对较低，在远矿围岩附近则有所增加，这可能说

❶ 梁幼侠. 1990. 国外金银矿床四十例. 核工业北京地质研究院. 75～152.

明 Mn 也参与了银的成矿作用。此外，破山银矿床中发现不少锰的矿物，如锌锰菱铁矿、水锰矿、软锰矿和硬锰矿等，常与方解石和自然银共生，一些自然银晶体中附生着棕黄色菱面体锌锰菱铁矿自形晶体。以上均说明 Mn 与 Ag 有着密切的共生关系。

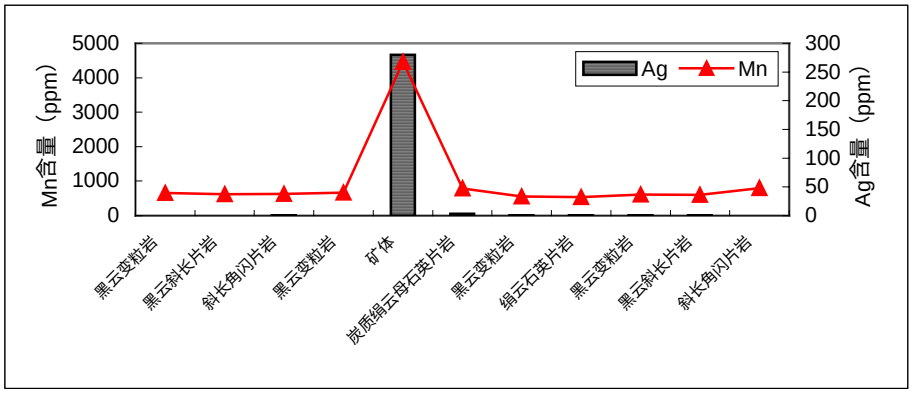


图 2　河南破山银矿歪头山组上部岩石及矿床中银和锰含量分布图

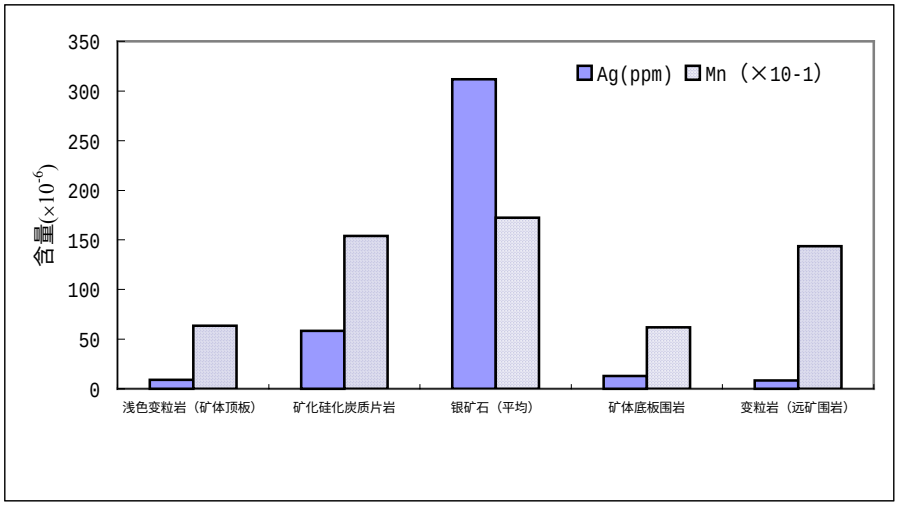


图 3　河南破山银矿床地表岩矿石中银和锰含量对比图

3　讨论与总结

大量的资料表明(地质矿产部区域地质矿产地质司，1986)，火山热液成因的 Mn（Fe）矿床中，锰矿体或锰、铁矿体都有较高的 Ag 含量，大多可以综合利用，如福建庙前锰矿、河北小扣花营锰矿、湖南玛瑙山锰矿、浏阳七宝山锰多金属矿等，此外，国外一些浅成低温热液锰矿

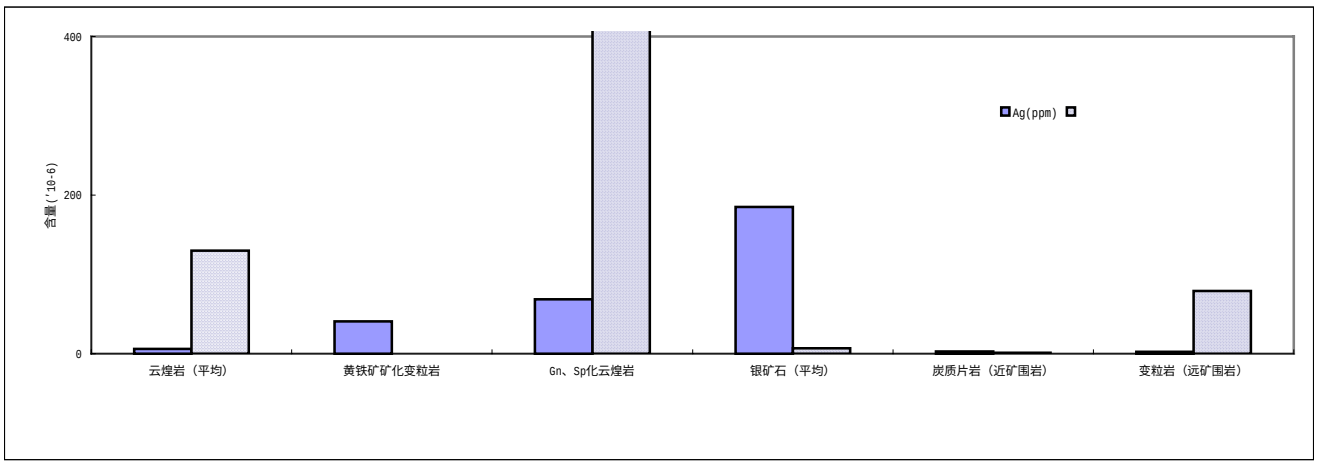


图 4　河南破山银矿床 140 中段岩矿石中银和锰含量对比图

中常伴生有银矿（考克斯等，1986），如墨西哥图 4；Talamantes、美国新墨西哥 Gloryana、意大利 Sardegna 等锰矿床。同时，Mn 和 Ag 可以共生形成 Mn-Ag 型矿床，具有很大的经济意义和找矿前景。该类型的银

矿床在国内外都已大量发现和开采。因此，火山岩型银矿和锰矿化可能有着某种成因上的联系。

我们认为，银与锰之间的联系可能由以下两个原因所造成：

（1）锰矿物对银的吸附。沉积物中的锰质和碳质同样对 Ag 有较强的吸附能力（吴美德，1991）❶，风化淋滤作用条件下，由于富含铁质和锰质的疏松物质在氧化带上部极其丰富，它们对银具有强烈的吸附作用，使银在氧化带上部及上部地段富集，形成富氧化矿石亚带。

（2）Mn^{2+}促进 Ag 离子沉淀作用。M.C. CaxapoBa（1985）研究结果表明，溶液中 Mn^{2+}、Cl^-、F^-、等离子可促使 Ag 离子沉淀，而 Ag 又是 Mn 矿物的沉淀剂，这些可以解释火山岩带内的典型的高 Ag 矿物与 Mn 矿化的紧密关系，所以火山岩型锰矿床，Ag 常共生或伴生其中，而沉积型锰矿床，其中包括风化壳型锰矿床及热液叠加型锰矿床，锰矿体中都发现有 Ag 矿化，因此，可以借助锰帽寻找地下 200 m 深处的原生锰-银矿床或铅-锌-银矿床。

由于含银络合物的稳定常数较含 Pb、Zn、Fe、Cu 的要大，银的络合物相对较难解离；此外，银的能量系数仅为 0.6，远小于 Fe^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}等，因此一般含银矿物或自然银总是形成于热液作用的晚期。从锰的相图可知，锰的矿物在早期热液中是很难形成的，也只能残留到晚期。银和锰同为热液晚期的组分，因而存在着成矿时间上的相关性。此外，热液由早期向晚期演化，其酸碱度亦随之向中性或偏碱性演化，当热液运移到裂隙发育的地段，压力减小，引起 CO_2 逸失，导致重碳酸盐化含锰化合物分解，形成难溶的碳酸盐（$Mn(HCO_2)_2=MnCO_3+H_2O+CO_2\uparrow$）。

实验表明在中性或接近中性的条件下，最有利于银的析出，在 CO_3^{2-}和 HCO_3^-存在时，降低了银的沉淀速度，其中 CO_3^{2-}的影响尤为明显。而菱锰矿的形成条件正是银沉淀的有利条件，且菱锰矿的形成大大降低了热液中 CO_3^{2-}和 HCO_3^-的浓度，也加速了银的沉淀。

此外，库克通过实验证明了在有大量氧和一定量 H_2SO_4 及 $Fe_2(SO_4)_3$，同时有锰的氧化物加入的情况下，银可能以硫酸盐相（Ag_2SO_4）转移至次生硫化物带沉淀。在较低的温度、压力条件下，影响银的地球化学性质的反应之一是溶解的锰盐：

$$Ag^++Mn^{2+}+4OH^-=2Ag+MnO_2+2H_2O$$

因此 Mn 在大多数银矿中的存在富集，可能对火山岩型银矿的形成起到相当重要作用，是否可以利用 Mn 寻找 Ag，是值得深入研究的新课题。

参 考 文 献

地质矿产部区域地质矿产地质司编.1985. 中国锰矿地质文集[M].北京：地质出版社.1～189.

考克斯 D.P.，辛格 D.A.. 1986. 矿床模式. [M]. 宋伯床译。北京：地质出版社.102～159.

刘英俊，曹励明，李兆麟,等.1984. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社.115～360.

罗饴爵.1985. 冷水坑斑岩型铅锌矿床地质特征[J].矿床地质.4（4）：15～22.

魏元柏，赵宇. 1996. 浙东地区银铅锌矿床菱锰矿的形成与银的矿化关系初探[J].南京大学学报（自然科学版）.32（4）:717～721.

原玉华.1998. 硐沟锰矿石火法选矿（富锰渣法）的可能性[J].地质与勘探.34（3）：26～28.

赵一鸣，张德全.1997. 大兴安岭及其邻区铜多金属矿床成矿规律与远景评价[M].北京:地震出版社.94～96，116.

Plimer I.R...1986. 布罗肯希尔 Pb-Zn-Ag 矿床-地幔交代作用的产物[J] （廖远兴译）.矿产地质动态.（6）：9～13.

фиЛИМОНВа Л Г. Горшков А И. Лапутиа И П. и др..1996. 造山火山岩中 Mn 氢氧化物共生组合是含银矿田侵蚀截面的标志[J] （邹瑞摘编）.地质科技动态.（8）：29～30.

CaxapoBa. M.C.1985. 自然金和自然银的标型性实验资料[J]（项仁杰译）.矿物岩石地球化学通讯.（3）：141.

Patricia A., Sharp James E.,Oden Karen L.,et.al..1993. Isolation and physiology of a manganese-reducing us polymyxa from an Oligocene silver-bearing ore and ent with reference to Precambrian biogeochemistry[J], Precambriam Res.,61(3-4):40～231.

Flores C., Jordan T.S., Twidwell L.G.. 1995. Statistical approach for the recovery of silver from manganiferous silver ores[J], Miner. Metall. Process.,12 (1):4～7.

Rutten O.W.J.S., Van Sandwijk A., Van Weert G.1997. Electrolytic processing of manganiferous -silver ores in acidic nitrate medium[J],Aqueous Electrotechnol., Proc.Symp.,387～339.

F.T.Graybeal et.al..1986. The Geology of silver deposits[M], Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits,14:1～201.

❶ 吴美德，楼亚儿，古方等. 1991. 国外银矿及典型矿床. 中国地质矿产信息研究院. 45～197.