第 30 卷第 10 期 Volume 30 Number 10 2020 年 10 月 October 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37818

北衙金矿锰矿物类型与 负载金属离子规律性



梁冬云^{1,2,3},邱显扬^{1,2,3},蒋英^{1,2,3},李波^{1,2,3},李美荣^{1,2,3}

(1. 广东省科学院 资源综合利用研究所, 广州 510650;

2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,广州 510650;

3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510650)

摘 要:由胶体转化成因的氧化锰矿物具有独特晶体化学特性,是天然矿物体系中最复杂的一类矿物。通过 XRD、 微区 XRD、SEM 和 EDS 分析,实现对北衙金矿氧化带矿石中各种氧化锰矿物成分和结构测试。结果表明:在该 矿石中存在不同结构的 6 种氧化锰矿物,包括层状结构的水钠锰矿和钙硬锰矿、一维隧道结构的软锰矿、二维隧 道结构的锰铅矿和隐钾锰矿、三维隧道结构的钙锰矿。金属离子进入氧化锰晶格呈现一定的规律性:铅趋向于进 入具二维和三维大隧道结构的锰铅矿和钙锰矿中,铜和锌的离子半径较小,进入各种氧化锰矿物,在各氧化锰矿物中含量波动较大;隐钾锰矿和水钠锰矿是矿石中银的主要富集体。

关键词:氧化带金矿;锰矿物类型;晶体化学;隧道结构;负载有价金属 文章编号:1004-0609(2020)-10-2444-13 中图分类号:P579;TD98 文献标志码:A

近 20 年来, 对海洋、湖泊和土壤中氧化锰的研究 成果众多,而对于金属矿石中伴生的氧化锰研究却是 薄弱环节。天然氧化锰属于胶态成因矿物,在金属矿 山氧化带中普遍存在,并负载多种有价金属^[1-4]。由于 矿石中氧化锰矿物种类繁多、共生关系复杂、分散和 本身低结晶程度的特点,其矿物类型的区分和识别一 直是矿物鉴定的难点。北衙金矿是一个超大型金矿、 大型的银矿和中型的铁矿,目前所处理矿石为矿体上 部的氧化矿石,主要回收金和铁,与金伴生的银的回 收率极低,铜、铅、锌等有价金属基本未回收^[5-7]。已 有的研究表明,该矿中82%银和13%的铜赋存于氧化 锰矿物中[8-9]。对赋存于锰矿物中银、铜、铅提取回收 一直是选冶行业的"顽症",是众多学者的研究对 象^[10]。本文在详细研究北衙金矿石中氧化锰矿物的种 类和矿物特征的基础上,进而深入研究银、铜、铅、 锌等有价金属与氧化锰矿物的相关性。

1 矿区地质特征和样品采集

北衙金多金属矿床位于金沙江哀牢山富碱斑岩成

矿带中段,金的储量达超大型矿床规模,并伴生铁、 铜、银、铅、锌等金属矿种。矿体呈似层状--层状, 局部透镜状。根据氧化程度及金属矿物组合可将矿石 类型分为硫化矿石和氧化矿石,海拔1700m之上主要 发育氧化矿石,深部则以硫化矿石为主。在亚热带气 候条件下,含丰富黄铁矿、磁铁矿和锰菱铁矿的原生 矿石被风化淋滤氧化,在H₂SO₄和Fe₂(SO₄)₃的作用下, 最终氧化蚀变为大量的褐铁矿和与之混合共生的氧化 锰矿物,形成300多米的氧化带,有价金属金、银、 铜、铅、锌次生富集^[11]。

样品采自北衙金矿矿区上部氧化带矿石,原矿化 学成分: Au 2.30 g/t, Ag 46.35 g/t, Fe 32.27%, Cu 0.35%, Pb 1.00%, Zn 0.33%, Mn 3.18%, CaO 4.29%, MgO 2.31%, Al₂O₃ 4.13%, SiO₂ 16.49%(质量分数)。 矿石中氧化锰矿物与褐铁矿、硅质矿物、碳酸盐紧密 共生,为了排除杂质矿物对测试的干扰,需尽量获取 单一锰矿物样品。本研究在采用 MLA 对原矿样品氧 化锰矿物成分检测和原矿砂光片微区 XRD 分析的基 础上,根据氧化锰矿物的胶体沉积物形态上的特征以 及颜色、光泽等矿物学特征,显微镜下使用镊子进行 微区采样(软锰矿样品位置和采集的软锰矿样品如

基金项目:广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金资助项目(2017GDASCX-0301);广东省科技计划资助项目(2017B030314046) 收稿日期: 2020-08-04;修订日期: 2020-10-12

通信作者: 邱显扬,教授级高级工程师; 电话: 13602797923; E-mail: qxyysy@163.com

图 1 所示,其他锰矿物采集方法同软锰矿)。微区采集 获得的各个样品分别进行 XRD 检测,获得软锰矿、 隐钾锰矿、锰铅矿、钙锰矿、水钠锰矿和钙硬锰矿样 品和晶体结构信息,然后分别对这 6 个锰矿物样品进 行 SEM、EDS 等检测。





Fig. 1 Manganese oxide mineral in Beiya Gold polymetallic ore and samples collected in microzone: (a) Visual microscope image of pyrolusite in ore; (b) Visual microscope image of pyrolusite granules

2 实验

电子探针成分分析和微区 XRD 分析在中国科学 院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室完 成。采用日本电子公司(JEOL) JXA-8230 型电子探针 进行分析,分析条件为:加速电压 20 kV,电流 20 nA, 电流束斑直径 1~5 μm; 微区 XRD 采用日本理学高强 度微聚焦旋转阳极 X 射线衍射仪(MicroMax-007): 工作条件为: 束斑 100 μm, 步长 1 (°)/s, 总测量时间 100 s。

矿物含量自动检测、纯矿物挑拣、XRD分析及矿物能谱分析均在广东省科学院资源综合利用研究所完成。MLA矿物自动分析系统联合 FEI Quanta 650型扫描电镜、Bruker XFlash5010型能谱仪以及 MLA 软件

3.1 版本进行分析。工作条件为:加速电压 20 kV,工 作距离 10 mm,高真空模式。主要用于氧化锰矿物的 筛查和原位检测。采用 Leica S8 APO 型体视显微镜挑 拣提纯矿石中锰矿物;XRD 分析采用荷兰帕纳科 X 射线衍射仪(Empyrean),工作条件为 Cu K_a靶,波长 1.5406 Å,靶电压 45 kV,靶电流 40 mA;扫描方式: 连续扫描;扫描速度:0.06 (°)/s;起始角(2 θ):5°,终 止角(2 θ):90°,步长(2 θ):0.013°,经计算机处理,得 到各衍射峰的角度(2 θ)和晶面间距数据(d_{hkl})。主要用 于氧化锰矿物鉴定和晶体结构研究。

3 结果与分析

3.1 氧化锰中有价金属的赋存状态研究

本研究对北衙金多金属矿中氧化锰矿物进行大量 的扫描电镜、能谱分析和电子探针分析,图 2 和图 3 中氧化锰颗粒为典型例子。图 2 所示氧化锰矿物中除 了银、铜、铅均匀分布之外,颗粒边缘有 3 颗银矿物 包裹体;图 3 所示氧化锰矿物中也有均匀分布的银, 同时在该氧化锰的微裂缝中银分布异常高浓度,表明 银矿物沿裂缝中充填交代。大量的检测表明,本矿石 中氧化锰矿物中银、铜、铅在氧化锰矿物中主要有两 种赋存状态:1)以独立矿物包裹体或裂缝充填形式存 在;2)以分散方式存在。图 2 和图 3 均表明氧化锰矿 物中银的赋存状态具多样性,既包含独立的银矿物, 同时也存在分散态的银。上述赋存于氧化锰中的有价 金属,前者具有化学"裸露"特征,有利于采用化学 法提取;后者分散赋存于各种氧化锰矿物中,不易于 化学浸出,为本研究关注的重点。

3.2 氧化锰矿物晶体化学分析

锰属于变价金属元素,价态可以从-2 到+7 价, 在表生氧化带锰主要呈+2、+3 和+4 价。锰元素价态 的改变可引起离子性质的变化,使得矿物化学性质相 应发生改变,形成不同的矿物。刘凡等^[12]将土壤中常 见的氧化锰矿物,按其晶体化学特征分为隧道结构、 层状结构氧化锰矿物以及低价氧化锰矿物三种类型, 其中,隧道结构和层状结构是主价态为4 价的氧化锰 矿物。隧道结构氧化锰矿物是[MnO₆]八面体链通过链 内共棱和链间共角顶连接,形成不同大小的分子级隧 道结构,如软锰矿(1×1)隧道,隐钾锰矿(2×2)隧道、 钙锰矿(3×3)隧道;层状锰矿物由[MnO₆]八面体沿 *c* 轴方向彼此相叠置成层间距分别为1 nm(布塞尔矿、 锂硬锰矿)和0.7 nm 的矿物(水羟锰矿、水钠锰矿、黑 锌锰矿);其价态为+2价或+3价的低价氧化锰矿物, 包括黑锰矿、水锰矿、六方水锰矿,其结构不稳定, 经歧化或进一步氧化,可转化为高价态的层状和隧道 结构氧化锰矿物。金属矿氧化带的氧化锰矿物种类与 土壤中氧化锰矿物种类基本相同,但不同矿石类型中 氧化锰矿物具有不同的种属特征和晶体化学特征。

为了研究北衙矿石中的氧化锰矿物种类及与有价 金属银、铜、铅的关系,在显微镜采样基础上,综合 SEM、EDS 和 XRD 和微区 XRD 分析,首次查明北衙 金多金属矿中有 6 种不同的类型氧化锰矿物,包括层 状结构的水钠锰矿、钙硬锰矿和隧道结构的β-软锰矿、 锰铅矿、隐钾锰矿、Pb-钙锰矿。

3.2.1 水钠锰矿(Na_{0.7}Ca_{0.3})Mn₇O₁₄·2.8H₂O 晶体化学 分析

水钠锰矿亦称钠水锰矿,为土壤中最常见的锰矿物。本矿石中的水钠锰矿在体视显微镜下颜色褐色,隐晶质,质软,具深浅变化的纹层状构造。该水钠锰矿的 XRD 谱线见图 4(a),与次生石英共生,有的样品XRD 谱中可见隐钾锰矿特征谱线,表明水钠锰矿也与隐钾锰矿共生。根据 ICCD 粉末衍射数据库,水钠锰



図 5 単化 強制 初的 BSE 物文元素面 171曲方和 Fig. 3 BSE image and element scanning maps of manganese oxide mineral: (a) Manganese oxide mineral BSE image; (b) Fe; (c) Ag; (d) Mn

矿晶体结构如图 4(b)所示,属于六方晶系,层状结构, a=0.286 nm, c=0.7 nm。水钠锰矿晶体结构中 O 离子 作六方紧密堆积, Mn⁴⁺位于八面体空隙, 组成[MnO₆] 八面体。由一层[MnO₆]八面体与一层水分子交互堆叠 而成的层状结构,Na⁺、Mg²⁺、K⁺或 Mn²⁺、Mn³⁺等离 子一般位于其上下八面体片之间的空穴中,以平衡多 余的负电荷。本矿石水钠锰矿 EDS 谱线见图 4(c),对 16 颗水钠锰矿的 EDS 检测表明,本矿石中水钠锰矿 含碱土金属钙、镁、钡,即在层间为水化离子以二价 Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺为主, 而较贫碱金属 Na⁺、K⁺等, 有价金属以富 Cu、Ag 为特征, 平均含 Ag 0.15%, Cu 2.19%, Pb 0.78%, Zn 0.61%(质量分数)。扫描电镜下 水钠锰矿微观形貌如图 4(d)所示,呈二维纳米柔皱片 状晶集合体。许多氧化锰矿物的形成与水钠锰矿关系 密切,实验表明以水钠锰矿为前驱体,加银离子在水 热交换反应可合成含银的隐钾锰矿[13]。

3.2.2 钙硬锰矿 (Ca,Mn²⁺)Mn⁴⁺₄O₉·3H₂O 晶体化学 分析

钙硬锰矿在体视显微镜下颜色银白和银灰色,金属光泽,多见于褐铁矿孔洞中,与针铁矿共生。XRD

谱线见图 5(a),根据 ICCD 粉末衍射数据库,钙硬锰 矿的晶体结构见图 5(b),属于六方晶系,层状结构。 由一层[MnO₆]八面体与一层以钙为主的碱金属离子 和交互堆叠而成的层状。钙硬锰矿的 EDS 谱线见图 5(c),对11 颗钙硬锰矿的 EDS 检测表明,本矿石中钙 硬锰矿含 CaO 1.25%~5.87%,钾钠很少,平均含 Ag 0.03%,Cu 2.40%,Pb 2.43%,Zn 0.22%。扫描电镜下 钙硬锰矿微观形貌如图 5(d)所示,呈二维的纳米片状 晶体集合体。

3.2.3 软锰矿β-MnO2晶体化学分析

软锰矿在体视显微镜下钢灰色,金属光泽,纤维 状、放射状,氧化表面具带浅蓝、浅红的锖色,质软。 XRD 衍射谱线见图 6(a),属 β -MnO₂,与石英和方解 石共生。根据 ICCD 粉末衍射数据库,软锰矿的晶体 结构见图 6(b),晶体结构属四方晶系,与金红石同结 构,晶胞参数: a=0.43880 nm, b=0.43880 nm, c=0.2865 nm,a= β = γ =90°,空间群 $P4_2/mnm$ 。软锰矿晶体中氧 离子作六方紧密堆积,Mn⁴⁺位于八面体空隙,[MnO₆] 八面体彼此以棱相连形成沿 c轴延伸的[MnO₆]八面体 链,链间以[MnO₆]八面体共用角顶联结,组成了平行

图 4 水钠锰矿的晶体化学分析 Fig. 4 Crystal chemical analysis of brinessite: (a) XRD pattern; (b) Crystal structure diagram; (c) EDS pattern; (d) SEM image

图 5 钙硬锰矿的晶体化学分析

Fig. 5 Crystal chemical analysis of rancieite: (a) XRD pattern; (b) Crystal structure diagram; (c) EDS pattern; (d) SEM image

图 6 软锰矿的晶体化学分析 Fig. 6 Crystal chemical analysis of pryrolusite: (a) XRD pattern; (b) Crystal structure diagram; (c) EDS pattern; (d) SEM image

*c*轴的单链结构,亦称之为一维隧道(1×1)。一般认为 软锰矿(1×1)隧道框架的通道太小,不能容纳大半径 阳离子^[14-16]。检测表明,软锰矿是杂质元素最少的氧 化锰矿物。本矿石中软锰矿能谱图见图 6(c),该软锰矿 只有很少碱金属离子。对 8 颗来自矿石不同部位的软 锰矿的 EDS 检测表明,本矿石中软锰矿碱金属元素含 量较低,金属元素平均值 Ag 0.03%, Cu 0.62%, Pb 0.58%, Zn 0.30%(质量分数),虽然也含替代的金属元 素,但其含量处于较低水平。采用扫描电镜观察软锰矿 的微观晶形,如图 6(d)所示,晶体呈一向延长的针状或 棒状晶体,宽约 2~3 μm,长 5~15 μm,为微米尺度的晶 体,是本矿石 6 个氧化锰矿物中晶粒相对最粗的晶体。 3.2.4 锰铅矿 PbMn²⁺Mn⁴⁺O₁₆晶体化学分析

锰铅矿亦称铅硬锰矿,属 α-MnO₂,是软锰矿的 富铅变体。在软锰矿晶体中,由于中心阳离子排斥力, 共用棱缩短,非共用棱的增长,导致了[MnO₆]八面体 的变形,由此降低了软锰矿晶体结构的稳定性,只有 引入大半径的阳离子,主要为碱土金属和铅等金属离 子,才能维持晶体结构的稳定性。然而,随着大半径 阳离子进入晶格,引起晶体结构的变化,由 β-MnO₂ 变化为 α-MnO₂,即变化为双链结构的锰钾矿、锰钠

矿、锰铅矿等[17]。在体视显微镜下锰铅矿颜色黑色~ 褐黑色, 致密状或胶状, 半金属光泽, 较暗淡, 呈隐 晶质或胶状,硬度较大。锰铅矿 XRD 谱线见图 7(a), 与针铁矿共生。根据 ICCD 粉末衍射数据库, 锰铅矿 的晶体结构见图 7(b)。锰铅矿晶体结构属于简单链状 基双链型,由两个[MnO₆]八面体共棱连结在一起组成 双链, 链条沿 c 轴延伸, 4 个链条通过共用角顶形成 中间具有孔道的四方空柱,亦称这个孔道为隧道,隧 道直径为 0.46 nm, Ba²⁺ (0.143 nm)、K⁺ (0.133 nm)等 碱金属离子可嵌入和脱出,这种大尺度隧道并能够接 纳 Pb²⁺ (0.132 nm)、Ag⁺ (0.113 nm)等阳离子及 H₂O 分 子^[17-19]。EDS 谱线见图 7(c),对 11 颗锰铅矿的 EDS 检测表明,北衙金矿中锰铅矿含铅极高,普遍大于 20%, 而碱金属离子较少, 表明该矿中锰铅矿隧道结 构大部分被铅占据,碱金属元素含量较低,金属元素 平均值 Ag 0.01%, Cu 1.50%, Pb 29.16%, Zn 0.41%。 扫描电镜放大 20000 倍观察,如图 7(d)所示,锰铅矿 微观形貌呈鳞片状,属于纳米片晶体。

3.2.5 隐钾锰矿 K₂Mn²⁺Mn⁴⁺₇O₁₆ 晶体化学分析

隐钾锰矿亦称钾锰矿,与锰铅矿一样属 α-MnO₂, 体视显微镜下颜色亮黑色,粉末褐黑色,凝胶状,常

图 7 锰铅矿的晶体化学分析

Fig. 7 Crystal chemical analysis of coronadite: (a) XRD pattern; (b) Crystal structure diagram; (c) EDS pattern; (d) SEM image

见赋存于方解石中,有时可见与水钠锰矿共生。XRD 谱线见图 8(a),除隐钾锰矿谱线之外,还有方解石谱 线。根据 ICCD 粉末衍射数据库,隐钾锰矿晶体结构 见图 8(b),隐钾锰矿晶体结构与锰铅矿相同,属于简 单链状基型,双链。晶体结构由两个[MnO₆]八面体共 棱连结在一起组成双链,链条沿 *c* 轴延伸,4 个链条 通过共用角顶构成隧道结构,在这个隧道中充填碱金 属离子 K⁺,同时也有 Ca²⁺、Ba²⁺和有价金属 Ag⁺、Cu²⁺、 Pb²⁺、Zn²⁺等,隐钾锰矿的 EDS 谱线见图 8(c),对18 颗隐钾锰矿的 EDS 检测表明,本矿石中隐钾锰矿显著 含钾为特征,金属元素平均值 Ag 0.29%,Cu 1.93%, Pb 1.42%,Zn 0.06%。隐钾锰矿晶粒比锰铅矿更微细, 同样是纳米晶体,在扫描电镜下呈鳞片状(见图 8(d))。 3.2.6 钙锰矿 (Ca,Ba,Mg)Mn²⁺Mn⁴⁺₅O₁₂·3H₂O 晶体化

学分析

在体视显微镜下钙锰矿颜色呈黑色,金属光泽, 隐晶质。XRD 谱线见图 9(a),属于复杂链状基型,三 链,硬锰矿-钙锰矿族矿物。根据 ICCD 粉末衍射数据 库,钙锰矿晶体结构如图 9(b)所示,由[MnO₆]八面体 共棱的三重链和另一[MnO₆]八面体共棱的三重链,以 角顶相连围成中空的 3×3 隧道,隧道中为较大半径的 碱金属离子和有价金属占据。在对北衙金多金属矿中 钙锰矿研究发现本矿石中钙锰矿比较特殊, XRD 检测 具有钙锰矿的晶体结构, EDS 谱线见图 9(c),含极高 的铅和少量的铜、锌,碱金属离子的含量却很低,属 于具有钙锰矿结构的富铅锰矿物,或可称为 Pb-钙锰 矿,对应于 Cu-钙锰矿和 Co-钙锰矿^[20],富铅的钙锰 矿未见报道。对 14 颗钙锰矿的 EDS 检测表明,本矿 石中钙锰矿碱金属元素含量较低,金属元素以富铅为 特征,平均值 Ag 0.01%, Cu 1.40%, Pb 15.78%, Zn 0.13%。由此可见,钙锰矿的三维隧道具有较大的空 间,优先于大半径铅离子进入晶格。钙锰矿颜色黑色, 金属光泽,扫描电镜下钙锰矿微观形貌如图 9(d)所示, 呈丝状晶形,同时也有片状晶形,粒径属于纳米尺度。

3.3 隐钾锰矿的电子背散射衍射(EBSD)测定

在上述扫描电镜微观形貌分析的基础上,为了更 详细了解结晶最微细的隐钾锰矿结晶程度,对隐钾锰 矿进行电子背散射衍射(EBSD)测定。EBSD 的主要特 点是在保留扫描电子显微镜的常规特点的同时,进行

图 8 隐钾锰矿的晶体化学分析 Fig. 8 Crystal chemical analysis of cryptomelane: (a) XRD pattern; (b) Crystal structure diagram; (c) EDS pattern; (d) SEM image

图9 Pb-钙锰矿的晶体化学分析

Fig. 9 Crystal chemical analysis of Pb-Todorokite: (a) XRD pattern; (b) Crystal structure diagram; (c) EDS pattern; (d) SEM image

空间分辨率亚微米级的衍射,即 EBSD 对粒度达到亚 微米级以上的结晶态颗粒可获得衍射花样。采用 EBSD 对隐钾锰矿及与之共生的方解石进行微区原位 EBSD 分析,结果见图 10,方解石结晶程度高,具有 清晰的衍射花样,隐钾锰矿经历了胶体重结晶,从非 晶态至显晶质的过程,结晶极微细,基本未达到亚微 米级,因此未见明显的衍射花样,显而易见,隐钾锰 矿属于纳米尺度的弱晶质矿物。

4 氧化锰矿物与负载的有价金属相 关性分析

自然界大多数矿物是由溶液直接结晶而生成的晶体物质,氧化锰矿物却是例外,晶体生长前期形成非晶前驱体,随着生长的进行而转变成稳定的结晶相^[21],即由非晶态的氧化锰胶体直接非晶转化,这种晶质转变结晶的晶体特点是多呈微米或纳米尺度的隐晶质集合体,每一颗氧化锰矿物都不是一个单晶体,而是多晶集合体,其成分受到原生胶体成分的控制,因此,在氧化锰颗粒中显示明显的元素的不均匀性,但每一微细的结晶体成分受其晶体结构的控制,成分是均匀的。以上测试和分析表明,北衙氧化带矿石中6种氧化锰矿物具有不同的晶体结构,其中软锰矿属于一维(1×1)隧道结构氧化锰,隐钾锰矿、锰铅矿属

于二维(2×2)隧道结构氧化锰,钙锰矿属于三维(3×3) 隧道结构氧化锰,水钠锰矿和钙硬锰矿属于六方层状 结构氧化锰矿物。大量氧化锰胶体实验表明^[22-25],氧 化锰矿物可吸附大量的金属离子,不同结构的锰矿物 对金属离子的负载能力不同,但由于天然氧化锰的识 别困难,对于金属矿石氧化带中氧化锰矿物与有价金 属之间关系方面的研究较少。

对样品中6种氧化锰矿的化学成分进行 EDS 化学 成分测定,78 组氧化锰分析结果见图 11。从图 11 可 见,本矿石中一维隧道结构的软锰矿中大半径的碱金 属离子含量较低,铜、铅、锌和银的含量也较少;二 维隧道结构的隐钾锰矿和锰铅矿化学成分差别很大, 隐钾锰矿碱金属以富含钾为特征,同时含钡,金属离 子以富银为特征,同时铜含量也相对较高,铅很低; 锰铅矿各碱金属含量均较低,金属离子以富铅为特征, 铜和锌波动性较大,个别含铜和锌较高;在该金多金 属矿中,由于环境富铅,三维隧道钙锰矿生成了罕见 的 Pb-钙锰矿, 该钙锰矿碱金属含量不高, 金属元素 以富铅为特征,铅含量仅略低于锰铅矿,同时也含有 数量不等的铜,而很少含银;层状结构的水钠锰矿和 钙硬锰矿中碱金属含量较高, 唯有钾含量较低, 其中 水钠锰矿钡、镁含量最高,不但含铜和铅,同时也普 遍含银,含银含量仅次于隐钾锰矿的。钙硬锰矿中钙、 镁较高,同时铜含量也最高。

Fig. 10 EBSD analysis of cryptomelane: (a) SEM image; (b) Mn K_{α} mapping; (c) Diffraction pattern of calcite; (d) Diffraction pattern of cryptomelane

Fig. 11 Element content diagram of different manganese minerals: (a) Ag; (b) Cu; (c) Pb; (d) Zn; (e) K; (f) Ca; (g) Mg; (h) Ba

上述研究表明,氧化锰矿物具有分子级隧道和层 状结构,以及对金属离子的专属负载性质,属于微孔 类分子筛矿物。目前较多的研究在于合成多孔氧化锰 材料的吸附与解吸方面,研究表明,锰氧化物孔道中 或层间的金属离子可用酸经拓扑反应萃取出来,去金 属离子的锰氧化物,金属离子可经拓扑反应再插入孔 道中或层间。利用多孔氧化锰的物理化学性能,在高 级分离、化学传感技术、多相催化、有毒废水处理、 放射性废水处理、可充电电池的阳极材料,以及合成 有机-无机复合材料前驱体等领域已取得良好的进 展^[26-27]。而对于天然氧化锰矿物,由于采集足够试验 量的单一氧化锰矿物样品较困难,目前这方面的研究 尚不广泛,对天然氧化锰矿物的离子交换效应和元素 迁移-固着机理方面仍有待进一步研究,希望本研究 起到抛砖引玉的作用,为该矿伴生有价金属的回收研 究指明方向,并在利用氧化锰矿物治理矿山重金属污 染方面有所启迪。

5 结论

 1)发现并研究了北衙金多金属矿中软锰矿、隐钾 锰矿、锰铅矿、Pb-钙锰矿、水钠锰矿和钙硬锰矿等6
 种不同晶体结构、不同形貌特征的氧化锰矿物。

2) 氧化锰矿物化学组成与晶体结构关系分析表明,一维隧道结构的软锰矿中碱金属与碱土金属离子含量较低,仅含少量铜、铅、锌,个别含较低的银;二维隧道结构的隐钾锰矿和锰铅矿化学成分差别较大,前者碱金属与碱土金属含量较高,同时负载铜也相对较高,较低铅含量,后者却以富铅为特征,同时也含铜,但碱金属与碱土金属含量不高;三维隧道结构的钙锰矿碱金属与碱土金属含量不高,铅含量较高,同时含铜;层状结构的水钠锰矿和钙硬锰矿中,除钾之外的碱金属与碱土金属含量较高,其中水钠锰矿钡、镁含量最高,不但含铜和铅,同时也普遍含银,含银量仅次于隐钾锰矿的。

3) 北衙金多金属矿中氧化锰矿物中,大半径离子的铅趋向于进入具二维和三维隧道结构的锰铅矿和钙锰矿中;铜和锌的离子半径较小,进入各种氧化锰矿物,受环境浓度制约,在各氧化锰矿物中含量波动较大;银离子进入氧化锰晶格可能具有一定的专属性,隐钾锰矿是银的主要载体,其次是水钠锰矿。银离子与氧化锰晶体结构之间的关系有待进一步研究。

4)氧化锰矿物具有分子级隧道和层状结构,属于 微孔类分子筛矿物,对各种金属离子具有一定专属负 载性质。深入研究天然锰矿物离子交换效应和元素迁 移-固着机理方面的研究,对氧化带矿石有价金属提 取和利用氧化锰矿物治理矿山重金属污染方面具有重 要的现实意义。

REFERENCES

- 陈海亮. 北衙金矿铁锰氧化物中铜银赋存状态及其形成 过程模拟研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015: 1-55.
 CHEN Hai-liang. Research on occurrence state and forming process simulation of copper and silver in iron- manganese oxides[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015: 1-55.
- [2] 范晨子,王 玲. 河北相广锰银矿床中两种层状锰氧化物 的矿物学研究[J]. 矿物学报, 2015, 35(4): 533-528.
 FAN Chen-zi, WANG Ling. Mineralogy of Rancieite and chalcophanite from Xiangguang Mn-Ag deposit, Hebei Province, China[J]. Acta Mineralogical Sinica, 2015, 35(4): 533-528.
- [3] 杨洪英, 巩恩普, 范有静. 广西某锰银矿工艺矿物学及锰的赋存状态[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006: 27(2): 199-202.

YANG Hong-ying, GONG En-pu, FAN You-jing. Technological mineralogy and manganese occurrence state of a manganese-silver deposit in Guangxi[J] Journal of Northeastern University (Natural Science), 2006, 27(2): 199–202.

- [4] 程 飞,魏连喜,荆龙华,徐桂华,戚长谋.内蒙查干银 矿床氧化带中银的赋存状态及其化学浸出的可行性研究
 [J]. 冶金分析, 2004, 25(1): 24-28.
 CHENG Fei, WEI Lian-xi, JING Long-hua, XU Gui-hua, QI Chang-mou. Study on the occurrence and chemical leachability of silver in oxidized zone of Chagan silver mine in Inner Mongolia[J]. Metallurgical Analysis, 2004, 25(1): 24-28.
- [5] 邱显扬. 北衙金矿金银铁矿石特性与选矿回收的关系[J]. 黄金, 2016, 37(10): 54-58.
 QIU Xian-yang. Relationship between the properties and beneficiation of Au-Ag-Fe ore in Beiya Gold Mine[J]. Glod, 2016, 37(10): 54-58.
- [6] 刘志斌, 汪 勇, 高起方. 云南某黄金选矿厂工艺技术改造及生产实践[J]. 黄金, 2015, 36(1): 53-56.
 LIU Zhi-bin, WANG Yong, GAO Qi-fang. Process optimization and its production practice in one gold ore-dressing plant, Yunnan Province[J]. Glod, 2015, 36(1): 53-56.
- [7] 邱显扬,宋宝旭,胡 真,何 斌,高起方.某含铜金矿
 石氰化过程中铜的影响及解决途径[J].有色金属(冶炼部分),2015,8:50-53.

QIU Xian-yang, SONG Bao-xu, HU Zhen, HE Bin, GAO Qi-fang. Effect and solution of copper oxide dissolution on cyanide leaching process of copper-bearing gold ore[J]. Non-ferrous Metals (Smelting part), 2015, 8: 50–53.

[8] 蒋 英, 邱显扬, 梁冬云, 李 波, 王成行. 云南北衙金 铁氧化矿金银赋存状态与选冶回收研究[J]. 稀有金属, 2018, 36(1): 53-56.

JIANG Ying, QIU Xian-yang, LIANG Dong-yun, LI Bo, WANG Cheng-hang. Au-Ag properties and beneficiation of Beiya Au-Fe oxidized ore deposit in Yunnan Province, China[J]. Rare metals. 2018, 36(1): 53–56.

[9] 梁冬云,邱显扬,蒋 英,李 波,王成行,李沛伦.天然
 铁锰氧化物负载金银规律性研究[J].有色金属(选矿部分),
 2020,4:6-12.

LIANG Dong-yun, QIU Xian-yang, JIANG Ying, LI Bo, WANG Cheng-hang, LI Pei-lun. The gold and silver loading behavior study of natural irom-manganese oxides[J]. Non-ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(4): 6–12.

 [10] 张 斌,姜 涛,杨勇斌.从锰银矿中一步法浸出锰和银的热力学基础与应用[J].中国有色金属学报,2007,17(11): 1887-1892.

ZHANG Bin, JIANG Tao, YANG Yong-bin. Fundamentals and applications of simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver associated ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(11): 1887–1892.

- [11] 和文言. 滇西北衙超大型金多金属矿床岩浆作用与成矿 模式[D]. 北京: 中国地质大学, 2014: 1-153.
 HE Wen-yan. The Beiya gaint gold-polymetallic deposit: Magmatism and metallogenic model[D]. Beijing: China University of Geosiences, 2014: 1-153.
- [12] 刘 凡, 谭文峰, 王贻俊. 土壤中氧化锰矿物的类型及其 与土壤环境条件的关系[J]. 土壤通报, 2002, 33(3): 175-180.
 LIU Fan, TAN Wen-feng, WANG Yi-jun. Types of Mn oxide minerals in soils relationship between their types and soil environment conditions[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2002, 33(3): 175-180.
- [13] 许凌霄. 河北相广锰银矿床中含银锰矿物研究及其合成 实验[D]. 北京: 中国地质大学, 2018: 19-66.
 XU Ling-xiao. Research on silver manganese minerals in the Xiang Guang manganese silver deposit in Hebei and its synthetic experiments[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018: 19-66.
- [14] MARCO P. A short outline of the tunnel oxides-reviews in mineralogy & geochemistry[J]. Mineralogical Society of America, 2005, 57(1): 291–305.
- [15] 张 乾. 多孔结构的锰氧化物控制合成与特性研究[D].

呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2010: 1-58.

ZHANG Qian. Study on controlled synthesis and characteristic of porous structure manganese oxide[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2010: 1–58.

- [16] 王 歌,赵晓昱,张 瑾,邹 林,杨立斌,沙作良.不同 晶型二氧化锰的可控制备条件研究[J].无机盐工业,2017, 49(8):175-180.
 WANG Ge, ZHAO Xiao-yu, ZHANG Jin, ZOU Lin, YANG Li-bin, SHA Zuo-liang. Controllable hydrothermal crystallization of MnO₂ with different crystal forms[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 2017, 49(8): 175-180.
- [17] 王 濮,潘兆橹,翁玲宝,陈代璋,赵爱醒,陈斯兴,叶振 寰,董镇,薛君治,扬中漪,吕瑞英.系统矿物学[M].北京: 地质出版社,1986:539-541.
 WANG Pu, PAN Zhao-lu, WENG Ling-bao, CHEN Dai-zhang, ZHAO Ai-xing, CHEN Si-xing, YE Zhen-huan, DONG Zhen, XUE Jun-zhi, YANG Zhong-yi, LV Rui-ying. Systematic mineralogy[M]. Beijing: Geological Press, 1986: 539-541.
- [18] 刘 瑞,秦 善,鲁安怀,郑喜坤,王丽娟,赵东军. 锰氧化物和氢氧化物中的孔道结构矿物及其环境属性[J]. 矿物岩石,2003,23(4):28-33.
 LIU Rui, QIN Shan, LU An-huai, ZHENG Xi-kun, WANG Li-juan, ZHAO Dong-jun. The tunnel structure of manganese oxides and hydroxides and environmental significance[J]. Mineral Petrol, 2003, 23(4): 28-33.
- [19] 刘 凡,谭文峰,刘桂秋,李学垣,贺纪正.几种土壤中 铁锰结核的重金属离子吸附与锰矿物类型[J].土壤学报, 2002, 39(5): 700-706.
 LIU Fan, TAN Wen-feng, LIU Gui-qiu, LI Xue-yuan, HE Ji-zheng. Adsorption of heavy metal ions on Fe-Mn nodules

in several soils and types of Mn oxide minerals[J]. Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(5): 700-706.

- [20] 崔浩杰.常压下钙锰矿化学形成的影响因素研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007: 1-79.
 CUI Hao-jie, Factors governing chemical formation of todorokite at atmospheric pressure[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007: 1-79.
- [21] 何宏平,朱建喜,陈 锰,陶 奇,谭大勇,梁晓亮,鲜海
 洋. 矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011~2020 年)[J].
 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39: 1-17.

HE Hong-ping, ZHU Jian-xi, CHEN Meng, TAO Qi, TAN Da-yong, LIANG Xiao-liang, XIAN Hai-yang. Progresses in Researches on mineral structure and mineral physics (2011–2020)[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39: 1–17.

- [22] 刘 凡, 冯雄汉, 陈秀华, 邱国红, 谭文峰, 贺纪正. 氧化 锰矿物的生物成因及其性质的研究进展[J]. 地学前缘, 2008, 15(6): 66-73.
 LIU Fan, FENG Xiong-han, CHEN Xiu-hua, QIU Guo-hong, TAN Wen-feng, He Ji-zheng. Advances in the study of biological genesis of manganese oxide minerals and their characteristics[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(6): 66-73.
- [23] 史丹丹,许乃才. 纳米二氧化锰的低温水热制备及其吸附 性能[J]. 无机盐工业, 2015, 47(10): 65-68.
 SHI Dan-dan, XU Nai-cai. Hydrothermally preparation of manganese dioxide nanomaterials at low temperature and its adsorption behaviors to methylene blue[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(10): 65-68.
- [24] 董玉良,高晓慧,孙娅婷,任丽英,高华中.铁锰氧化物 吸附作用研究进展[J]. 矿物学报,2015,35(3):288-292.
 DONG Yu-liang, GAO Xiao-hui, SUN Ya-ting, REN Li-ying, GAO Hua-zhong. Process on the adsorption effect by Fe-Mn binary oxide[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015, 35(3):

288-292.

- [25] 王永在,廖立兵,黄振宇.多孔锰氧化物材料的制备与性能研究进展[J].材料导报,2004,18(6):43-46.
 WANG Yong-zai, LIAO Li-bing, HUANG Zhen-yu.
 Progress in preparation and properties of porous manganese oxide materials[J]. Material Review, 2004, 18(6):43-46.
- [26] DEMİRKIRAN N. Copper adsorption by natural manganese dioxide[J]. Transactions Nonferrous Metals Society China, 2015, 25(2): 647–653.
- [27] 古映莹,邓永达,贾莉英,孟晓虎,桑商斌,钟世安,唐爱东,刘占明. 隐钾锰型水合 MnO₂ 的合成及其离子交换选择性[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 1887-1892.
 GU Ying-ying, DENG Yong-da, JIA Li-ying, MENG Xiao-hu, SANG Shang-bin, ZHONG Shi-an, TANG Ai-dong, LIU Zhan-ming. Synthesis of cryptomelane-type hydrous manganese dioxide and its ion-exchange selectivity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 1887-1892.

Types of manganese minerals and regularity of loaded metal ions in Beiya gold deposit

LIANG Dong-yun^{1, 2, 3}, QIU Xian-yang^{1, 2, 3}, JIANG Ying^{1, 2, 3}, LI Bo^{1, 2, 3}, LI Mei-rong^{1, 2, 3}

 Guangdong Academy of Sciences, Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
 State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
 Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Amorphous converted manganese oxide minerals, the most complex minerals in the natural mineral system, have unique crystal chemical properties. By means of XRD, MICRO-XRD, SEM and EDS analysis, the composition and structure of various manganese oxide minerals in the oxidation zone of Beiya gold deposit were studied. The results show that there are six kinds of manganese oxide minerals with different structures of the ore, including birnessite and rancieite with layered structure, pyrolusite with 1×1 tunnel structure; coronadite and cryptomelane with 2×2 tunnel structure; todorokite with 3×3 tunnel structure. The metal ions enter the manganese oxide lattice with certain regularity. Lead tends to enter coronadite and todorokite with 2×2 and 3×3 large tunnel structure. The ion radii of copper and zinc are small and can enter various manganese oxide minerals with great fluctuation in content. Cryptomelane and birnessite are the main silver carrier of the ore.

Key words: oxidized gold deposit; manganese minerals types; crystal chemistry; tunnel structure; loaded valuable metals

Foundation item: Project(2017GDASCX-0301) supported by Special Project of Capacity Building for Innovation-driven Development of Guangdong Academy of Sciences, China; Project(2017B030314046) supported by Guangdong Science and Technology Program, China

Received date: 2020-08-04; Accepted date: 2020-10-12

Corresponding author: QIU Xian-yang; Tel: +86-13602797923; E-mail: qxyysy@163.com