

贵金属矿物学的新进展及其 在选冶方面的意义

路易斯·J·卡布里

一、序言

我还清楚记得1967年在首届加拿大矿物协会年会上听到已故的汉斯·弗洛伯格博士所作的开幕词。汉斯·弗洛伯格是一位采矿工程师，就读于著名的弗莱堡采矿专科学校。该院校将具有200多年历史的矿物学作为培训采矿系学生的一门很重要的课程，他对于北美的采矿工程师和地质学家通常对矿物学缺乏兴趣感到奇怪，尤其是因为矿物学能向他们提供必不可少的知识。他用亲身实例说明，在进行广泛的勘探项目中，由于未认识到一些有经济价值的重要矿物而失去了找到矿床的机会，这给听众留下深刻印象。作为对比，他列举了D·哈钦森博士的一个实例，哈钦森对目前著名的曼尼托巴贝尼克湖矿床中原先岩心编录时定为石英和长石的某些矿物发生了好奇心，经过重新检查，证明是铯榴石。今天我发言中要强调的是，更多地了解普通矿物（如黄铁矿）中贵金属的分布情况有很大意义。

目前，我们已拥有最了不起的分析手段，而且在日常工作中常常就能运用。遗憾的是，据我估计，有时对待分析的矿物并无适当了解和充分认识时就应用这些分析方法。高级复杂的矿物分析如无深入的矿物学研究和指导所配合，则充满了失败的危险，并且所得到的结果很可能证明是错误的。

二、贵金属矿物学研究动向

矿物学的某些方面，象人们努力开拓的其他领域一样，常常受到流行观点的影响，或由于接受了某种新发现而受影响“改变思潮”。例如，数十年来有关铂族元素分配的看法，曾经受到著名矿物学家施奈德洪论述的影响，这些论述是在他对麦伦斯基矿层中各种矿石研究工作进行总结时提出的。据他报道，“尽管他用了最高倍的油浸物镜，极其仔细地检查了大量抛光非常良好的光片，但却未能在显微镜下找到即便是一丁点铂钨矿物的痕迹”。直到五十年代后期初次应用电子探针研究诺里尔斯克和布什维尔德的铂

本文是作者于1986年5月在渥太华举行的加拿大地质协会、矿物协会和地球物理联合会联合年会上为加拿大矿物协会所作的主席演说。作首是1984和1985年加拿大矿物协会主席。

族元素矿石时才开始出现新的思路，从而有人提出铂族元素大量呈独立的铂族矿物产出，而非分散的固溶体存在。从1959年开始，由于新发现和确定的铂族矿物数量剧增，这一看法无疑得到增强。

我个人的经验，如1973年对一铅锌矿床手标本所作的调研也值得一提。矿石中矿物组成很简单：粗粒闪锌矿、方铅矿和黄铁矿，它们与石英和方解石伴生。对闪锌矿作了常规电子探针分析，得出其铁和镉的含量。我预测矿床开发不会遇到什么选矿问题，虽然这一点证明是对的，但当时（1973年）我并不知道只有一部分银是以固溶体存在于方铅矿中，因而报道银存在于铅精矿中。结果证明这一假定付出了很大代价，因为铅精矿冶炼导致每年有大量银损失掉。例如1984年此矿山的选矿厂给矿（原矿）含银超过34000千克（或1百万盎司），这部分银大约有16%损失于尾矿，而仅有48%从精炼产品中回收得到，即可能每年有大约12400千克银以固溶体形式存在于闪锌矿中而损失，因为冶炼工艺未设计从锌精矿中回收银。每年这部分未回收的银按5美元/盎司计算约值190万美元。

因此，六〇年代和七〇年代由于电子探针能够对贵金属矿物和含贵金属矿物进行鉴定和分析，对矿物学家产生很大影响。然而，利用电子探针检测痕量贵金属有困难，检测限较高，因此在说明贵金属的分布情况时，人们不得不依赖于根据总量分析得到的模棱两可的结果。今天我们看到一种趋势，即有关贵金属的分布持更平衡的观点，这一趋势是借助于几种新的原位微量元素分析方法产生的。

三、贵金属

根据传统，贵金属包括金、银和六种铂族元素（铂、钯、铑、钌、铱、锇）。它们的主要相似性在于即使当它们以低达每吨数克或百万分之几的浓度存在时就具有经济意义。由于对某些元素十分需要，考虑有一个含义更广的贵金属定义也是恰当的。例如镓和锗通常是作为副产品生产，但是目前出于其价格高昂，并预测到未来的需求，从而导致对一种新型矿山—镓—锗矿山进行开发。我认为目前尚未广泛认识到贵金属的另一方面，即如按实际观点来定义，贵金属能以三种方式存在。首先，也是最为人们所知的产出方式是金、银和铂族元素的独立矿物，从天然合金到各种不同的矿物，其中这些元素是基本的和主要成分。第二种方式我指的是含贵金属的矿物，即含少量贵金属（但约 $> 1 \text{ wt}\%$ ）的矿物。第三种方式，我相信尚未被广泛认识或理解，指的是容纳贵金属的矿物，即贵金属含量通常约低于 $1 \text{ wt}\%$ 的矿物。将后两种产出方式作进一步区分并非随心所欲，而是作者提出的建议，就银而言，表示一个大致浓度界限，低于此浓度就不能采用常规分析方法，而要采用更专门的方法或仪器分析（Cabri等人，1984）。

四、目前的选冶实践

选矿过程是将来出的矿石转变为精矿或其他产品，从而适合于随后进行冶炼处理以

提取所需的金属。对于任何矿石确立选矿流程要依据矿物学知识,以往处理类似矿石的实践经验、小型试验和半工业试验工作。选矿工程师主要关心的是使有用矿物从脉石中解离出来,因此对他们来说,有关矿物共生、粒度和结构方面的知识就很重要。所生产的精矿类型决定了随后采用的冶炼过程。如果一部分贵金属是呈很细的显微或次显微包裹体,或是呈固溶体形式保持在一种矿物中,那么这部分贵金属都不能通过磨矿解离出来。因此我们说,区分次显微包裹体和固溶体这个问题,在选矿工作者中间普遍认为是一个学术问题。另一方面,还有其他一些理由要求对这个问题作更深入的调查。

让我们看看黄金的情况。1984年从加拿大的矿山(砂矿除外)损失到尾矿中的黄金总共超过14000千克(或大约446000金盎司),其目前价值接近157百万美元(每盎司价340美元)。这个数量可分成近于相等的两部分,原生金产量和副产金+合产金。另外,1984年加拿大所有黄金生产厂矿的平均黄金尾矿损失为17%。1984年加拿大金矿石最低采选品位约为3.4g/t(0.1盎司/吨)数量级。因此,如果我们指定有假设17%的金损失于尾矿,那末尾矿中的金浓度为0.573g/t。让我们进一步假定这尾矿中的金有20%(0.116g/t)呈分散状态,而有80%产于某一特定矿物,如黄铁矿中,通常是被丢弃的。因此,如果我们假定尾矿中黄铁矿占10%,一个并非少见的比例,那末90%的尾矿品位为0.116g/t,而剩余的10%是黄铁矿,其金浓度为4.736g/t,即比原来的“矿石”还要富40%!

有一些实例表明,详细的矿物学研究,结合对所分离的矿物进行化学全分析,可为“不可见金”或未遇到的金在不同矿物中的分配情况提供有力的证据。例如,考虑一下在波杰拉矿石中金的分配情况(Henley和Stevenson,1979)。在此特例中,直接氰化只能提取大约40%的金(以自然金出现),其余大部分金(总量的52.6%)被认为是以次显微状态存在于黄铁矿中。据推论得出的这些结果在此实例中应用很成功,因为黄铁矿现在已加以烧焙。在另一实例中豪森(Hausen,1983)举例说明,在含细粒黄铁矿的卡林金矿中见不到自然金,从而得出结论,金或是在黄铁矿中呈固溶体产出,或是呈小于0.02微米(200Å)的包裹体。豪森能够证明,如果说卡林金矿的氧化矿石能够用简单的氰化法处理的话,则较难冶炼的矿石可通过几种水溶液氧化过程成功地进行处理。这些过程依据的是细粒(1—10微米)球状黄铁矿具有多孔性,因为它有很大的可接触表面。然而,较粗粒自形黄铁矿和较微密黄铁矿(10—100微米)不容易氧化,因此被认为是很难冶炼的。豪森的结论受到了对卡林金矿黄铁矿和毒砂一些初步电子探针分析结果的支持。然而甚至一些有经验的矿物学家仍然对金在矿物中呈固溶体的可能性表示怀疑,因此有必要更加直接地证明“不可见”金是呈次显微包裹体还是呈固溶体形式存在。如果这两者之一得到了证明,那末开始建立不同矿床中各种含金矿物的数据库就很有价值。最终,该数据库可能扩大到精确确定各特定矿物中金的分布特性。有关所有含金矿物金含量的详细矿物学资料将使得选矿工程师考虑富集这些矿物的经济效益问题,否则不进行富集,单独进行冶炼处理。这类资料,连同金在特定矿物中分布的更详细的知识对于冶炼工程师来说是极其珍贵的;于是他就会处于有利的地位来研究和某些特殊类型矿床的金提炼方法,特别是当焙烧法不适用或不经济时(通常有硫和砷

的污染)。

对银来说也存在类似情况。对1980年和1984年加拿大矿山尾矿中银的损失进行对比表明,四年来银有大量损失,且不断增加,从310,000千克(1000万盎司)增加到500,000千克(1600万盎司,目前价值8000万美元)。此数量可能还要加上加拿大生产的锌精矿的银含量,1980年为140,000千克(或450万盎司),1984年为163,000千克(或520万盎司,价值2,600万美元),这是因为在许多情况下这些银大部分未回收。让我们看看含银贱金属矿石的选矿情况比较恰当,通常从这些矿石生产铜、铅和锌精矿(或其联合产品)。当采用常规的火法冶金工艺时,从铜精矿回收银的情况一般良好,对于铅精矿来说也是如此。然而在常规火法冶金过程中存在着与产生含铅粉尘有关的工厂卫生问题,这就促使人们研究处理铅精矿的湿法冶金方法。这些方法并不完全成功,因为银的回收率很不稳定(0—100%)。锌精矿中银的损失也变化不定,可以高达100%,这取决于所用的提炼方法(如黄钾铁矾转换过程, Dutrizac和Chen, 1984)。

因此,充分了解这些矿石中银的分布特点很有必要,这并非一项容易的任务。与金的矿物学不同,银的矿物学要复杂得多,这是由于存在着大量银矿物(自然银、螺状硫银矿、银黝铜矿、银硫盐等)、含银矿物(黝铜矿、砷黝铜矿等)和容纳银的矿物。若干年来,对新布伦斯维克矿石中和加拿大冶金研究所锌精矿中银的分布情况所作的详细研究或者表明很大一部分银的分布情况不清楚,或者通过不同的假设提出未知的那部分银存在于不同的主矿物中。因此关键是要更精确地测定全部银位于何处,虽然上述这些专门研究能够进行细致的调研,却没有一项研究采用过比电子探针更灵敏的微量分析技术。

有些研究者如亨利和斯蒂弗逊(1979)在讨论银的分布时写道:“已知黄铜矿、方铅矿、闪锌矿和黄铁矿通常含有呈固溶体的银”。在他们写论文时,除方铅矿以外,这一论述尚未通过直接分析得到证实。仅仅到最近,由于新的微量分析技术的发展,才有可能通过质子探针和离子探针分析证实黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿确实是银的重要载体。然而为了确定含银的性质,为了对贵金属呈次显微状态分布的情况有科学的了解,还需要作更多研究作工。

几乎全部银和一半金损失于尾矿的情况主要发生在这两种贵金属是作为副产品的矿山,这就是为什么工业界要特别注意提高回收率的另一理由。这些矿山大多数生产贱金属,就目前贱金属价格下跌,且在短期内无明显回升的观点来看,这种情况似乎是一个从需要出发进行面向提高贵金属回收率研究的典型实例。达到较高的贵金属回收率就能使加拿大贱金属矿山维持连续运行和有更长的生产年限,而不管贱金属价格较低,一般来说这就有助于促进和维持采矿工业的健康发展。这种观点是很适宜的,因为在加拿大对于以需求为动力的研究,即为明确的需要而进行研究工作已作了许多宣传(参见“莱特报告”,1984)。通过对采矿工业目前的金属回收率和尾矿损失进行调查,就很容易说明我们需要更多地了解贵金属矿物学知识。

为了有效地扭转贵金属损失不断增加的趋势,有两个方面的工作要做。首先需要精

确地知道矿石中贵金属位于何处,这就是说在这方面有经验的矿物学家是最重要的。其次,我们需要与冶金工业界保持良好交往,以便冶金学家能够充分了解新发现的贵金属分配型式的矿物复杂性。以这种方式,传统的冶金研究工作可能反过来依据现代矿物学资料,转向发展新的工艺流程。当然,其他一些因素也可能影响到决策,这也是事实,但至少所做的决定将依据充实的矿物学资料,而不是忽略它。

五、微量元素原位分析的新发展

我将简单提一下正在发展中的某些令人振奋的新技术及其在矿物中贵金属原位微量分析中的应用。

这些方法中首先是电子探针已成为矿物显微分析的主要手段。在电子技术和高质量衍射晶体方面的改进使得某些元素的检测限已降低到25—50ppm。但对于硫化物基体中的贵金属而言,我们所能信赖的检测水平就银、钯和金来说(1α)为200ppm数量级。通过采用以扫描电镜获得的反散射电子图象进行定量图象分析所取得的进展将使得能够对主要元素的分布进行相当准确的测定。对于次要元素,如在含银矿物中发现的那些元素的分布情况也终于能够获知了。这类矿物分析能够同详细的微量元素显微分析相互配合,后者可借助于几种方法之一而获得;对于各种矿物基质中的所有元素来说,没有一种分析方法是完全理想的。

质子显微探针(Micro-PIXE)已经成功地应用于从锌(原子序数为30)到锡(原子序数为50)的各种元素的浓度进行检测和定量分析,尤其是根据报道,对于银、钯、铑和钇来说,检测限已分别低至7ppm、1.2—3ppm、1.6—3ppm和14ppm。只要可能,就将这些结果与电子探针获得的结果加以对比。例如,就镍黄铁矿中钯的情况而言,对比分析误差在 $\pm 7\%$ 以内。最近,用两台完全不同的质子探针针对黄铜矿颗粒作微量分析,结果极其令人鼓舞,对于银和钨而言,大多数颗粒的比值分别为 1.18 ± 0.13 和 1.07 ± 0.11 。

离子显微探针(SIMS)已用于测定闪锌矿和方铅矿中银的浓度,使用合成标样的检测水平达到约5ppm。克里苏利斯等人(1985, 1986)通过对标样采用离子注入技术使这一方法有了提高,他们对布伦斯维克采矿冶金有限公司矿样中银的分配的测定结果对于金属回收率的提高产生了直接效果。离子注入法一定量离子探针分析也正用于金的分析,结果令人乐观。我们相信,这一方法将能分析黄铁矿中的金,其灵敏度可以达到1ppm以下,这是极其有用的,因为如同前面所讨论的,考虑到这个金浓度水平在目前已具有经济意义。这一方法可能特别有效,因为离子束一次能缓慢地喷溅几个埃(\AA),因此能提供不同深度的分析数据。

最后我要简单提到的新技术是同步加速器X射线荧光(SXRF)显微分析,据报道,对于硅酸盐矿物来说,其最低检测限为300—500ppb(以铁到锆),而对于硫化物矿物来说,其最低检测限为3—5ppm(从硒到银)。这一技术仍在发展中,其目标是要使目前30—50微米的轰击斑点大小降低到1微米。

六、挑战

我们需要谈谈与贵金属分布那一难以捉摸的“不可见”部分有关的问题。然而我们还必须记住，必须对不同矿床中每种矿物进行详细考查，因为如 Bajon 等人所指出，“……每种矿石似乎有其自身的特性”。我们不仅需要记载许多矿物中有代表性和统计上可信的贵金属的浓度，而且还需要确定其“不可见”的确切原因。它们是呈分散的次显微颗粒呢？还是以一种稀释的固溶体存在？如果答案是它们呈分散质点存在，则是何种质点？它们是金属合金呢？还是流体包裹体中的金属盐类？如果答案是固溶体，那末是何种固溶体？它们是如何形成的？为了使贵金属释放出来，怎样处理寄主矿物最好？

由于我着重提出的这些问题牵涉到贵金属很低的浓度，在可以用来解决问题的手段方面，我们或多或少受到了限制（例如我们不能采用 X 射线衍射、穆斯鲍尔分析和核磁共振等技术）。我们不得不主要依赖于微量元素原位显微分析方法和我们的基础知识，特别是矿物学基础理论。我们感兴趣的大多数矿物为硫化物，它们在透射光中不透明。

迄今为止，我们已经用质子显微探针对大量闪锌矿样品进行了分析。这些样品采自好几个矿床，但大多数采自基德·克里克矿床和布伦斯维克 12 号矿床。对同一样品的单个颗粒或数个颗粒中两个或两个以上区域所作的点分析表明，对象银和铟这样一些元素来说，在 ppm 水平上分析重现性很好。例如，对基德·克里克矿床闪锌矿所作的分析，在银浓度为 300 ppm 时其重现性为 $\pm 6.8\%$ ；对于铟来说，当含量低时（33 ppm）其重现性为 $\pm 6\%$ ，而浓度较高时（2000 ppm）重现性降到 $\pm 1\%$ 。另一方面，采自纳尼西维克矿床（加拿大西北省）相对来说未变质、且局部富含银的闪锌矿显示不均一性，这很有意思，因为这种不均一性似乎与铁含量有关。

一旦我们解决了几个这样的问题，并将资料应用于少数几个矿床，我们就需要深入一步。于是我们将阐明这些发现对于冶金工程师们的重要意义——希望这个任务不会象解决贵金属的分布问题那样的艰难。

七、结语

当我 1955 年以学士资格从维特瓦特斯兰德大学毕业时，除对显微镜技术有所了解外，对于矿物分析技术所知甚微。随后在潮湿的非洲丛林和干旱沙漠中为采矿工业界作为四年的野外地质工作期间，使我更加远离矿物分析技术的进展。例如，只是当我来到麦克基尔大学以后才接触到 X 射线衍射技术和 X 射线荧光分析技术——在那些时日尚无电子探针可言！当我们认识到在此短暂时期内已经取得了如此巨大进展有着重要意义时，我们必须牢记显微镜仍然是我们进行所有调查研究的中心。如果没有对显微镜和显微镜技术的适当了解和运用，最复杂的调查研究都是毫无用处的，我希望大家能注意并牢记这句话。

〔沈崑译自《加拿大矿物学家》Canadian Mineralogist, Vol. 25, pp1—17 (1987)〕