

福建某镓锗伴生型铁矿石工艺矿物学研究

蒋英^{1,2,3}, 余祖芳⁴, 梁冬云^{1,2,3}, 李波^{1,2,3}, 艾年华⁴

1. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650;
2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650;
3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510650;
4. 福建马坑矿业股份有限公司, 福建 龙岩 364021

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0089-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.04.011

摘要 通过显微镜观察, 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜能谱仪、电子探针及矿物自动检测仪等分析技术, 对福建某镓锗伴生型沉积热液铁矿石的矿物组成、镓锗载体矿物嵌布特征、镓锗平衡分配以及赋存状态进行了系统研究, 并讨论了镓、锗的替换机制。研究表明, 矿石中主要有价金属为铁, 并伴生有价金属元素镓、锗、钼、银。磁铁矿为最主要的铁矿物, 同时也是镓、锗的主要赋存矿物。镓、锗主要是以类质同象置换的形式进入载体矿物的晶格, 在矿石中表现出多种赋存形式。矿石中磁铁矿主要嵌布于脉石矿物中, 粒度分布极不均匀, 主要粒度范围为 0.005 ~ 0.32 mm, 粒级小于 0.01 mm 的微细粒级分布率高达 16.26%, 致使磨矿解离较为困难。选矿可采用磁选方法回收主要有用矿物磁铁矿, 再通过湿法酸浸、净化、萃取等工艺进行浸出液铁、镓、锗的综合回收。从矿石中回收镓、锗的理论品位为 27×10^{-6} 和 112×10^{-6} , 理论回收率为 40% 和 82%。

关键词 镓; 锗; 嵌布粒度; 赋存状态; 工艺矿物学

稀有金属镓、锗具有独特的物理化学性质, 在现代工业领域有着广泛的用途。镓是用于制作光电二极管、激光二极管、光电探测器等的必备材料, 而锗主要用于制作半导体材料、晶体管、辐射探测器、热电材料、光学材料等^[1-2]。我国镓、锗矿产资源丰富, 然而, 由于稀有金属镓、锗主要呈伴生组分赋存于煤矿、铝土矿、铅锌矿以及铁矿等各类矿床中^[2-9], 国内外对于其赋存状态的工艺矿物学研究较少。在长期矿产资源开发利用过程中, 稀有金属的回收利用没有引起足够的重视, 导致这些价值极高的资源往往被废弃于尾矿中。

本文以福建省某镓锗伴生型铁矿为研究对象, 采用显微镜、X 射线荧光光谱仪 (XRF)、电子探针 (EMPA)、扫描电镜能谱仪 (SEM-EDS) 及矿物自动检测仪 (MLA) 等现代微区分析测试技术, 对矿石的化学组成、矿物组成、主要有用矿物的嵌布粒度、嵌布状态、解离度及有价元素的赋存状态等工艺矿物学参数进行了详细的研究, 探讨了镓、锗在其主要载体矿物中的富集机制。该研究为后期选冶工作综合回收镓、锗资源提供了矿物

学依据, 对促进我国稀有金属资源综合利用具有重要意义。

1 矿区地质与矿石特征

试样取自福建省某大型铁矿床。该矿床属于海相火山沉积-热液改造型矿床, 经历了后期矽卡岩化叠加作用后, 形成了以铁矿为主的大型地下矿山, 同时也是大型细脉浸染型辉钼矿床。该铁矿石金属矿物组分单一, 以磁铁矿为主, 其次含有赤铁矿和辉钼矿等硫化物。矿石主要有用组分为铁, 伴生有益组分为钼、镓和锗。钼为主矿体中最主要的伴生组分, 分布较广, 品位较高, 具有实际工业意义。镓、锗在主矿体中普遍存在, 品位较为稳定, 但赋存状态不明^[10]。

2 样品与分析方法

2.1 样品制备

从矿样中选择具有代表性块状矿石样制成光片, 其

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2017A030310555); 广东省科学院创新人才引进资助专项(2017GDASCX-0838); 广东省科学院高端领军人才培育培养资助专项(2017GDASCX-0301)。

作者简介: 蒋英(1987—), 女, 重庆荣昌人, 博士, 工程师, 研究方向: 工艺矿物学研究, 地球化学研究。E-mail: jennyjiang1987@foxmail.com。

余样品经破碎、混匀、筛分(筛孔尺寸为2 mm),再混匀缩分制成试验样品备用。多元素化学分析样品研磨至0.074 mm以下,MLA矿物自动检测样分为四级制成树脂光片,单矿物分析样在43 μm 粒级以下完成最后提纯。

2.2 分析方法

样品多元素化学分析、物相分析、矿物组成定量分析、矿物嵌布状态、能谱分析以及磁性分析均在广东省资源综合利用研究所完成。样品多元素化学分析Fe采用容量法,S采用碳硫分析仪,其余元素采用火焰原子吸收分光光度计,工作条件:灯丝电流3 mA,燃烧器高度5~8 mm,空气压力0.3 MPa,乙炔压力0.09 MPa,空气流量7 $\text{min} \cdot \text{L}^{-1}$,乙炔流量1 $\text{min} \cdot \text{L}^{-1}$ 。矿物组成定量分析、矿物嵌布状态及矿物能谱分析采用美国FEI矿物自动分析仪MLA 650系统,该系统联合FEI Quanta 650扫描电镜、Bruker XFlash5010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,时间常数6.4 s。磁性分析采用WCF-3电磁分选仪,选取样品中-0.074 mm + 0.043 mm粒级产品,通过控制磁场强度对样品进行分离。

Ga、Ge、Ag化学分析在广东省矿产应用研究所完成,采用Perkin-Elmer Nxeon 300 X型等离子体质谱仪测定,外标元素选用 ^{71}Ga 、 ^{74}Ge 、 ^{109}Ag ,内标元素选用 ^{103}Rh ,采用的分析方法Ga、Ge、Ag的检出限分别为 0.03×10^{-6} 、 0.05×10^{-6} 、 0.01×10^{-6} ,分析精度一般优于5%。

电子探针和元素面扫描分析在中国科学院广州地球化学研究所完成,采用日本电子公司(JEOL)JXA-8230型电子探针,测试条件:加速电压:15~20 kV,测试

束斑直径1~2 μm ,探针电流:50~100 nA。各元素峰值分析时间分别为:Fe为20 s, Si、Al、Mg和Ca为40 s, Mn、Ba、Cu、Zn和Pb为60 s, Ga、Ge和Ag为90 s。标样选用SPI金属或矿物标样。XRD试验分析在广东省稀有金属研究所完成,试验仪器为德国BRUKER D8 Advance型X射线衍射仪,测试条件:工作电压40 kV,工作电流40 mA,扫描角度 2θ 的最大范围 $5^\circ \sim 90^\circ$,狭缝0.2 mm,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 分析结果与讨论

3.1 矿石化学成分与矿物组成

原矿多元素化学分析结果见表1。由表1可知,原矿中主要有价金属为铁,品位为32.07%。可综合回收的元素有镓、锗、钼和银,品位分别为 24×10^{-6} 、 52×10^{-6} 、0.031%和 7.33×10^{-6} 。

表1 原矿多元素化学分析结果

Table 1 Chemical compositions of raw ore by chemical analysis

Element	Ga*	Ge*	Mo	Fe	Ag*	S	WO ₃	Zn	SiO ₂
Content/%	24.00	52.00	0.031	32.07	7.33	0.22	0.018	0.053	28.39
Element	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaF ₂	TiO ₂	P	MnO
Content/%	14.49	3.07	3.27	0.28	0.10	1.25	0.14	0.014	1.10

注: *为 10^{-6} 。

原矿铁物相分析结果见表2。从表2可知,原矿中铁主要为磁性铁,其分布率为76.52%;硅酸铁次之,其分布率为20.60%。

表2 原矿铁物相分析结果

Table 2 Iron phase analysis results of raw ore

Phase	Magnetic iron	Iron in hematite	Iron in limonite	Iron sulfide	Iron metasilicate	Iron carbonate	Total iron
Content/%	24.96	0.73	0.04	0.13	6.72	0.04	32.62
Rate/%	76.52	2.24	0.12	0.40	20.60	0.12	100.00

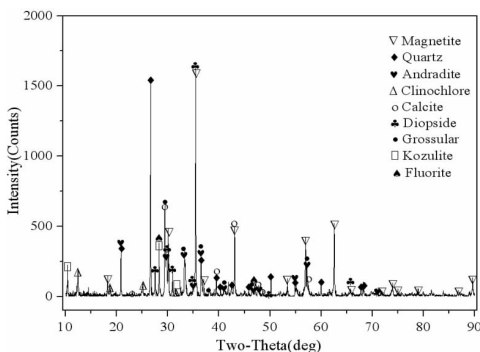


图1 原矿X射线衍射图谱

Fig. 1 The XRD pattern of raw ore

原矿X射线衍射图谱见图1。图谱解译表明原矿主要成分为磁铁矿,其次为钙铁榴石、透辉石、石英、绿泥石、方解石、钙铝榴石、钙铁辉石和少量萤石、长石。

矿石原矿矿物组成及含量结果见表3。从表3可知,原矿中铁矿物主要为磁铁矿,少量赤铁矿,其他铁矿物含量较低;钼矿物为辉钼矿,含量较低;金属硫化物主要有方铅矿和闪锌矿,但含量较低,无回收价值;脉石矿物种类较为复杂,主要有石榴石、辉石、石英、绿泥石等,其中石榴石与辉石含量很高,分别约占原矿的20%和13%。

表3 原矿物组成及含量

Table 3 Modal proportion of minerals in raw ore

Mineral	Content/%	Mineral	Content/%	Mineral	Content/%
Magnetite	36.54	Quartz	8.32	Epidote	0.60
Molybdenite	0.04	Calcite	4.52	Dolomite	0.51
Hematite	1.06	Chlorite	4.02	Biotite	0.49
Pyrite	0.30	Idocrase	2.53	Talc	0.46
Sphalerite	0.05	Hornblende	1.62	Ilvaite	0.21
Galena	0.01	Feldspar	1.58	Prehnite	0.11
Andradite	18.74	Fluorite	1.21	Serpentine	0.28
Grossularite	1.94	Actinolite	1.05	Titanite	0.13
Pyroxene	12.58	Muscovite	0.65	Others	0.45

表4 方铅矿和闪锌矿电子探针分析结果

Table 4 Major and trace element compositions of galena and sphalerite from EPMA

Positions	Zn	As	Fe	Pb	Ga	S	Mo	Se	Ge	Total
Sphalerite - 1	64.33	0.00	1.11	0.00	0.00	33.56	0.66	0.01	0.00	99.67
Sphalerite - 2	64.38	0.00	1.11	0.00	0.02	33.61	0.66	0.02	0.00	99.80
Sphalerite - 3	63.73	0.00	1.32	0.00	0.00	33.38	0.69	0.02	0.00	99.13
Sphalerite - 4	63.64	0.00	1.63	0.00	0.03	33.66	0.60	0.00	0.00	99.56
Sphalerite - 5	65.97	0.00	0.67	0.00	0.00	33.03	0.66	0.02	0.00	100.35
Sphalerite - 6	65.39	0.00	0.56	0.00	0.09	33.53	0.63	0.00	0.00	100.20
Sphalerite - 7	65.20	0.00	0.61	0.00	0.06	33.26	0.62	0.00	0.01	99.75
Sphalerite - 8	65.29	0.00	0.70	0.00	0.04	33.23	0.66	0.00	0.00	99.91
Sphalerite - 9	65.68	0.01	0.69	0.00	0.00	33.32	0.64	0.00	0.00	100.34
Sphalerite - 10	65.20	0.00	0.87	0.00	0.06	33.65	0.69	0.00	0.00	100.47
Sphalerite - 11	65.22	0.00	1.04	0.00	0.00	33.45	0.62	0.00	0.00	100.34
Sphalerite - 12	65.75	0.00	0.67	0.00	0.07	33.14	0.60	0.01	0.00	100.25
Sphalerite - 13	64.77	0.00	1.04	0.00	0.03	33.22	0.00	0.00	0.00	99.06
Sphalerite - 14	64.67	0.01	1.22	0.00	0.03	33.25	0.00	0.00	0.00	99.18
Sphalerite - 15	64.22	0.00	1.40	0.00	0.04	33.15	0.00	0.01	0.00	98.82
Sphalerite - 16	60.70	0.00	3.39	0.00	0.03	33.29	0.00	0.00	0.00	97.41
Sphalerite - 17	64.08	0.00	1.90	0.00	0.04	33.92	0.00	0.00	0.00	99.93
Sphalerite - 18	64.72	0.00	0.70	0.00	0.04	33.18	0.00	0.00	0.00	98.63
Sphalerite - 19	63.88	0.01	0.94	0.00	0.05	33.27	0.00	0.03	0.00	98.18
Sphalerite - 20	64.07	0.00	0.85	0.00	0.02	33.15	0.00	0.01	0.00	98.09
Sphalerite - 21	64.09	0.00	0.82	0.00	0.06	33.04	0.00	0.00	0.00	98.01
Sphalerite - 22	64.20	0.00	0.76	0.00	0.04	33.57	0.00	0.00	0.00	98.57
Galena - 1	0.00	0.00	0.08	85.56	0.60	13.18	0.00	0.01	0.01	99.43
Galena - 2	0.00	0.00	0.06	85.67	0.84	13.74	0.00	0.03	0.06	100.39
Galena - 3	0.00	0.00	0.07	85.77	0.84	14.12	0.00	0.02	0.06	100.87
Galena - 4	0.00	0.00	0.62	85.78	0.60	13.28	0.00	0.02	0.00	100.30

磁铁矿能谱平均成分为 Fe 70.54%、Mn 0.19%、Ca 0.23%、Ti 0.03%、Si 0.51%、Al 0.28%、Mg 0.19%、Zn 0.01%、O 28.05%，普遍含有少量铝、钙、

3.2 主要矿物选矿工艺特性与单体解离度

3.2.1 主要矿物嵌布特征

(1) 磁铁矿 Fe_3O_4

磁铁矿为矿石中最主要的有用矿物,呈不规则粒状或半自形粒状,具粒状变晶结构、交代残余结构。其粒度分布极不均匀,较粗粒磁铁矿呈半自形、他形粒状集合体与钙铁榴石、辉石等脉石矿物紧密混杂连生(图2a),或沿钙铁榴石同心环带充填交代早期晶粒(图2b);极细小的他形粒状磁铁矿呈浸染状嵌布于钙铁榴石、辉石等脉石矿物中(图2c),其粒度微细,不易解离,但因磁性强,易携带脉石进入铁精矿,是造成铁精矿夹杂脉石的主要原因。仅见极少量磁铁矿颗粒边缘或裂隙处发生赤铁矿化,基本未见褐铁矿化。

锰、镁、硅、钛等杂质。磁铁矿单矿物化学分析: Fe 68.29%、Mo 0.01%、Ga 27.6×10^{-6} 、Ge 112.2×10^{-6} 、Ag 9.7×10^{-6} 。单矿物分析结果表明磁铁矿中普遍含

镓、锗。

(2) 赤铁矿 Fe₂O₃

矿石中赤铁矿粒度极细,含量很低,主要以不规则粒状沿着磁铁矿颗粒边缘或裂隙交代呈微脉状分布,偶见包裹于脉石矿物中(图2d)。赤铁矿能谱平均化学成分为 Fe 69.30%、Mn 0.05%、Ca 0.06%、Si 0.29%、Al 0.09%、O 30.21%,普遍含硅,个别含有少量铝、钙、锰等杂质。

(3) 辉钼矿 MoS₂

矿石中辉钼矿大多呈细小自形叶片状嵌布于石榴石等脉石矿物或磁铁矿中,部分辉钼矿呈极微细的叶片状嵌布(图2e~2f)。辉钼矿能谱平均化学成分为 Mo 58.65%、Fe 1.42%、Mn 0.05%、Ca 0.23%、Si 0.24%、Al 0.12%、Mg 0.03%、Pb 0.13%、S 39.12%。辉钼矿因普遍含铁具弱磁性,易进入铁精矿。辉钼矿

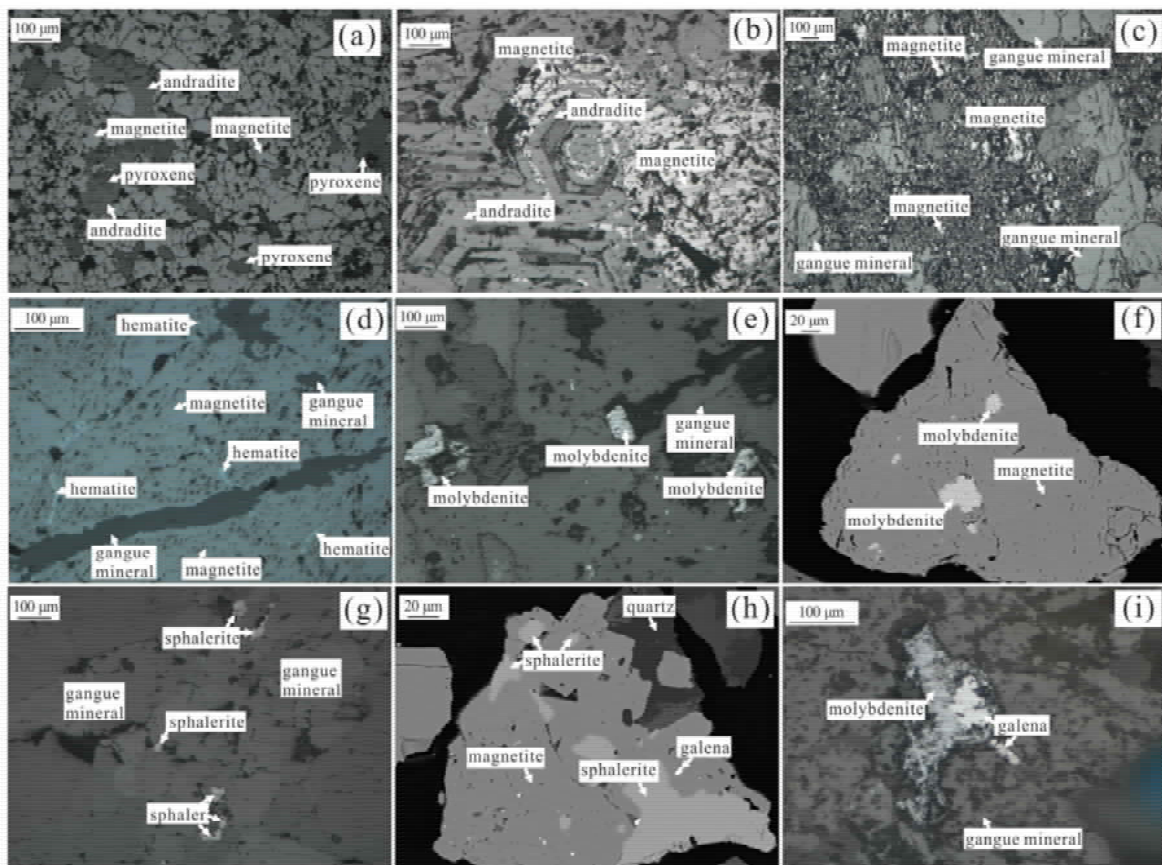
单矿物分析结果为: Mo 58.60%, Ca 1.02 × 10⁻⁶, Ge 1.20 × 10⁻⁶, Re 10.5 × 10⁻⁶,可见该辉钼矿中含镓、锗。

(4) 闪锌矿 ZnS

矿石中闪锌矿大多呈细小不规则粒状零星嵌布于脉石矿物中,其中包裹极微细乳滴状黄铜矿(图2g),亦可见闪锌矿与磁铁矿连生分布(图2h)。通过对闪锌矿进行电子探针分析可知(表4),闪锌矿普遍含铁、镓,基本不含锗,闪锌矿中镓平均含量为 340 × 10⁻⁶。

(5) 方铅矿 PbS

矿石中方铅矿含量极低,偶见呈细小不规则粒状包含于磁铁矿中或与辉钼矿连生(图2i)。对方铅矿进行电子探针分析(表4),测得其镓平均含量为 7160 × 10⁻⁶,锗平均含量为 330 × 10⁻⁶。可见方铅矿的镓含量较高。



(a) 显微镜照片,粗粒磁铁矿(Magnetite)呈自形-半自形粒状,与钙铁榴石(Andradite)和辉石(Pyroxene)连生;(b) 显微镜照片,磁铁矿沿着石榴石(Andradite)同心环带状构造充填交代;(c) 显微镜照片,磁铁矿(Magnetite)呈极微细不规则状晶粒嵌布于脉石矿物(Gangue mineral)中;(d) 显微镜照片,赤铁矿沿着磁铁矿(Magnetite)裂隙充填交代,呈微脉状分布;(e) 显微镜照片,自形辉钼矿(Molybdenite)呈叶片状晶嵌布于脉石矿物中,少量辉钼矿(Molybdenite)呈极微细的叶片状嵌布;(f) 背散射照片,辉钼矿(Molybdenite)嵌布于磁铁矿(Magnetite)中,与磁铁矿连生;(g) 显微镜照片,闪锌矿(Sphalerite)呈细小不规则粒状零星嵌布于脉石矿物(Gangue mineral)中;(h) 背散射照片,闪锌矿(Sphalerite)和微细粒方铅矿(Galena)包含于磁铁矿(Magnetite)中;(i) 显微镜照片,方铅矿(Galena)呈细小不规则粒状嵌布于辉钼矿(Molybdenite)与脉石矿物(Gangue mineral)中。

图2 矿石中主要有用矿物嵌布状态
Fig. 2 The microscopic photographs showing the dissemination characteristics of the main valuable minerals

3.2.2 主要矿物嵌布粒度分布

将矿石块矿磨制成矿石光片,测定原矿中磁铁矿和辉钼矿的嵌布粒度结果见表 5。从测定结果来看,原矿中磁铁矿的粒度粗细极不均匀,粒度范围较宽,主要分布于 $-0.32 \text{ mm} + 0.005 \text{ mm}$ 的粒级范围内,为微-细粒极不均匀嵌布类型,粒级小于 0.01 mm 的难选粒级分布率较高,达到 16.26% ;辉钼矿的嵌布粒度较微细,主要粒度范围为 $-0.08 \text{ mm} + 0.01 \text{ mm}$,但粒度分布相对较均匀,小于 0.01 mm 的粒级仅占约 9% 。

表 5 原矿中主要矿物的嵌布粒度分布

Table 5 The grain size distribution of the main valuable minerals in raw ore

Size/mm	Grain size distribution/%	
	Magnetite	Molybdenite
$-0.64 + 0.32$	1.30	/
$-0.32 + 0.16$	11.06	1.83
$-0.16 + 0.08$	17.57	8.55
$-0.08 + 0.04$	24.13	24.12
$-0.04 + 0.02$	19.87	37.18
$-0.02 + 0.01$	9.81	19.47
-0.01	16.26	8.85
Total	100.00	100.00

3.3 主要矿物解离度

不同磨矿细度下磁铁矿和辉钼矿的解离度测定结果见图 3。从图 3 可以看出,在磨矿细度为 -0.074 mm

占 60% 左右时,磁铁矿和辉钼矿的解离度均为 85% 左右;磨矿细度为 -0.074 mm 占 70% 左右时,磁铁矿解离度为 88% ,而辉钼矿解离度快速提高至 90% 以上;在磨矿细度为 -0.074 mm 占 79% 左右时,磁铁矿和辉钼矿可达到良好解离,解离度分别达到近 91% 和 94% 。

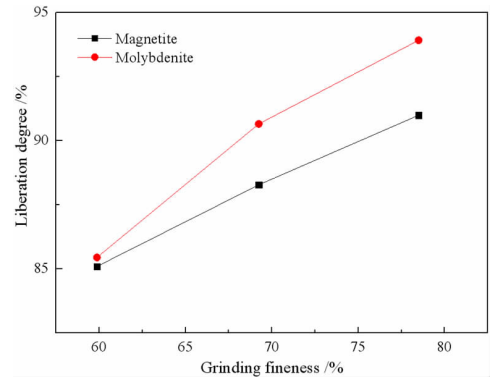


图 3 不同磨矿细度下主要有用矿物的解离度

Fig. 3 The liberation degree of the main valuable minerals at different grinding fineness

解离度测定结果结合矿物的嵌布状态、嵌布粒度分析表明,该矿石中磁铁矿和辉钼矿的可解离性与其嵌布状态和嵌布粒度相吻合。磁铁矿嵌布粒度粗细不均匀,微细嵌布的磁铁矿不易从脉石矿物中解离出来;辉钼矿嵌布粒度均匀,解离效果较好。磁铁矿的连生体主要为磁铁矿-钙铁榴石、磁铁矿-辉石连生体,辉钼矿的连生体主要为辉钼矿-钙铁榴石、辉钼矿-方解石连生体。

表 6 主要有价元素在各主要矿物中的平衡分配

Table 6 The distribution of the main valuable elements in minerals

Minerals	Mineral content/%	Grade/%				Distribution/%			
		Fe	Mo	Ga*	Ge*	Fe	Mo	Ga	Ge
Molybdenite	0.04	0.00	58.60	1.02	1.20	0.00	70.00	0.00	0.00
Pyrite	0.30	44.19	0.01	2.51	56.85	0.41	0.09	0.03	0.33
Sphalerite	0.05	1.09	0.35	340	0.00	0.00	0.52	0.64	0.00
Galena	0.01	0.21	0.00	7160	330	0.00	0.00	2.71	0.06
Magnetite/Hematite	37.60	68.29	0.01	27.60	112.2	78.30	11.23	39.34	82.19
Garnet	20.68	15.71	0.01	17.00	24.00	21.18	13.20	13.32	9.67
Pyroxene/Hornblende/Chlorite	23.54			47.00	16.00			41.93	7.34
Quartz/Calcite/Fluorite	16.60	0.22	0.01	3.22	1.28	0.11	4.96	2.03	0.41
Other minerals	1.18	/	/	/	/	/	/	/	/
Total	100.00	32.79	0.03	26.38	51.33	100.00	100.00	100.00	100.00

注: * 为 10^{-6} 。

3.4 主要有价元素在矿石中的赋存状态

3.4.1 主要有价元素在矿物中的平衡分配

根据原矿矿物组成和各单矿物铁、钼、镓、锗含量分析结果,获得主要有价元素在矿物中的平衡分配(表6)。从表6可知,矿石中铁主要赋存于磁铁矿中,其次赋存于石榴石、辉石等磁性脉石矿物中;钼主要赋存于辉钼矿中,其次呈微细包裹体包含于石榴石、辉石等磁性脉石矿物中。从原矿中回收铁和钼,其理论回收率分别为78%和70%左右。

矿石中镓的分布比较分散,磁铁矿和石榴石、辉石等磁性脉石矿物是镓的主要载体矿物,磁铁矿中的镓约占原矿总镓的40.00%,石榴石中的镓占13.32%,分散于辉石、角闪石、绿泥石等磁性脉石矿物中的镓占41.93%。方铅矿与闪锌矿中的镓含量最高,但由于二者矿物含量极低,镓分布率很低,因此二者并非矿石中

镓的主要载体矿物。黄铁矿、辉钼矿以及非磁性脉石矿物基本不含镓。矿石中锗主要赋存于磁铁矿中,其锗含量最高,锗分布率占82.19%。少量锗赋存于石榴石、辉石等磁性脉石矿物中,黄铁矿、辉钼矿、方铅矿、闪锌矿以及非磁性脉石矿物中锗分布率极低。

由于矿石中的镓、锗均主要赋存在磁铁矿中,因此,选矿可采用磁选方法,对主要有用矿物磁铁矿进行回收的同时,综合回收矿石中的镓和锗。从铁精矿中回收镓、锗的理论品位分别为 27×10^{-6} 和 112×10^{-6} ,理论回收率分别约为40%和82%。

3.4.2 矿石中镓、锗的赋存机制研究

对矿石中的主要镓、锗载体矿物磁铁矿以及方铅矿与闪锌矿分别进行镓、锗等元素面扫描分析,结果如图4。从图4c、4d、4g、4h、4k、4l可以看出,镓、锗元素在磁铁矿、方铅矿、闪锌矿中分布均匀,表明镓、锗主要是呈类质同象替代形式赋存于各矿物中。

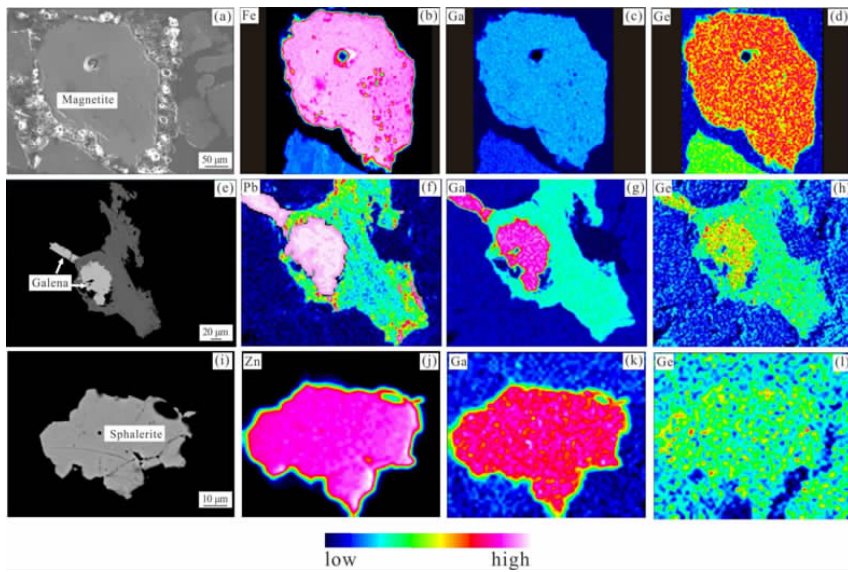


图4 主要载镓、锗矿物电子探针元素面扫描分布图
(a) 磁铁矿 SEI 图像;(b) 磁铁矿 Fe K α 面扫描;(c) 磁铁矿 Ga K α 面扫描;(d) 磁铁矿 Ge L α 面扫描;(e) 方铅矿 BSE 图像;(f) 方铅矿 Pb M α 面扫描;(g) 方铅矿 Ga K α 面扫描;(h) 方铅矿 Ge L α 面扫描;(i) 闪锌矿 BSE 图像;(j) 闪锌矿 Zn L α 面扫描;(k) 闪锌矿 Ga K α 面扫描;(l) 闪锌矿 Ge L α 面扫描

图4 主要载镓、锗矿物电子探针元素面扫描分布图

(a) SEI image of magnetite;(b) Fe K α mapping of magnetite;(c) Ga K α mapping of magnetite;(d) Ge L α mapping of magnetite;(e) BSE image of galena;(f) Pb M α mapping of galena;(g) Ga K α mapping of galena;(h) Ge L α mapping of galena;(i) BSE image of sphalerite;(j) Zn L α mapping of sphalerite;(k) Ga K α mapping of sphalerite;(l) Ge L α mapping of sphalerite

Fig. 4 EPMA element scanning maps of the main gallium and germanium bearing minerals

由于镓在六次配位时的离子半径与 Zn^{2+} 离子半径接近,且镓的电子构型与 Zn 类似^[2],因此闪锌矿是本矿石中镓的主要富集载体之一,这与单矿物电子探针分析结果一致。另一方面,在与氧结合时,镓为 +3 价, Ga^{3+} 离子半径与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 离子相近,即镓在氧化环境中地球化学性质与铝和铁,尤其是铝极为相似,

具有强的亲石性质^[2-3],因此,在挥发分含量较高的矽卡岩中,镓可置换含铁、铝硅酸盐中的铝和铁,这是矿石中镓分散于角闪石、绿泥石等含铁、铝硅酸盐矿物中的原因。值得注意的是,矿石中方铅矿镓含量最高,这与普遍认为的 Ga^{2+} 与 Pb^{2+} 配位数及离子半径差别大、镓不容易进入铅矿物的认识极为不同,需对其做进一

步的研究以确定方铅矿中镓的赋存机制。

锗具有独特的地球化学性质,在不同的地质环境下,锗可显示亲铁性、亲石性、亲铜性以及亲有机物质的特性^[2,6]。锗的氧化态有 Ge^{2+} 和 Ge^{4+} ,但 Ge^{2+} 的化合物一般不稳定。 Ge 容易与 Si 、 C 、 Zn 、 Cu 、 Fe 、 Sn 、 Ag 以及有机质等发生化学替代或化学吸附作用^[2,5-9]。在沉积变质环境的铁氧化矿石中,锗表现出亲铁性, Ge^{4+} 的离子半径(0.053 nm)与 Fe^{3+} (0.067 nm)相近,锗以六次配位形式置换 Fe^{3+} 进入磁铁矿晶格,置换方式为 $Ge^{4+} + Fe^{2+} = 2Fe^{3+}$ ^[6],因此锗与铁具有较密切的关系,常在各类铁矿中呈伴生元素分布。锗还可以八次配位形式置换 Fe^{3+} 进入赤铁矿晶格,置换方式为 $2Fe^{3+} = Ge^{4+} + Fe^{2+}$ ^[2,6]。因此,该矿石中的锗应是以类质同象置换的形式进入磁铁矿与赤铁矿晶格,从而使磁铁矿(含赤铁矿)单矿物锗含量高达 112×10^{-6} 。锗可强烈富集在挥发分含量较高的岩石中(如云英岩、矽卡岩等),表现出锗的亲石性^[2]。 Ge^{4+} 和 Si^{4+} 具有相近的离子半径(Ge^{4+} 为 0.053 nm; Si^{4+} 为 0.042 nm)和共价半径(Ge 为 0.122 nm; Si 为 0.126 nm), Ge 常呈八面体配位化合物出现,且与 SiO_2 一样,可以出现在八面体配位化合物中^[2,6]。这决定了在自然作用过程中,锗与硅存在广泛的类质同象置换关系。同时, Ge^{4+} 与 Al^{3+} 在结晶化学、负电性、离子极化性质等方面极为相似,造就了 Ge^{4+} 与 Al^{3+} 的类质同象置换关系^[2,5-9]。因此,由于该矿区主要经历了矽卡岩化接触交代作用,形成的石榴石、辉石等硅酸盐矿物中亦含锗约 $20 \times$

10^{-6} 左右,可能由锗与矿物晶格中的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 类质同象置换导致。

与世界上的镓、锗主要伴生于各类铜-铅-锌硫化物矿床中所不同的是,本次研究对象为一铁氧化矿床,矿石经历了岩浆后期矽卡岩化作用,除主矿物磁铁矿外,生成了大量的石榴石、辉石、绿泥石等矽卡岩矿物,闪锌矿等硫化物含量极低,因而该区的伴生元素镓、锗表现出赋存状态的多样性。由于镓、锗载体矿物含量差别,该区镓和锗主要赋存于磁铁矿(含赤铁矿)中,其次赋存在石榴石、辉石、绿泥石等硅酸盐脉石矿物中,而在闪锌矿等硫化物中的分布率极低。

3.5 矿物磁性分析

为查明矿石中矿物磁性分布及与镓、锗回收的关系,通过电磁分选试验获得了 $-0.074 + 0.043$ mm 粒级产品在各磁性段产品中镓、锗品位分布和矿物组成(表7)。从表7可知,受磁铁矿、石榴石等载体矿物的磁性制约,原矿中的镓主要富集于 100 mT 磁性段产品中,其镓平均含量为 25×10^{-6} ,分布率为 65.74%;其次富集于 550 mT 磁性段产品中,分布率为 19.88%;其余产品中镓分布率较低。而矿石中锗则主要富集于 100 mT 磁性段产品中,其锗含量为 80×10^{-6} ,分布率为 89.03%,其余产品中锗分布率较低。

矿石中的镓、锗均在 100 mT 产品中有所富集,因此,采用弱磁选,镓、锗富集品位分别为 25×10^{-6} 和 80×10^{-6} ,回收率分别约为 66% 和 89%。

表7 原矿磁性分析结果

Table 7 The mineral composition and tungsten distribution of different magnetic sections

Magnetic field intensity/mT	Yield/%	Content/ $\times 10^{-6}$		Distribution/%		Major minerals
		Ga	Ge	Ga	Ge	
100	56.51	25.00	80.00	65.73	89.03	Magnetite, Hedenbergite, Andradite, Chlorite, Hornblende, Biotite
350	7.03	24.00	20.00	7.85	2.77	Hedenbergite, Andradite, Chlorite, Hornblende, Biotite
550	17.80	24.00	20.00	19.88	7.01	Andradite, Hedenbergite, Chlorite, Hornblende, Diopside
900	5.79	16.00	6.20	4.31	0.71	Diopside, Andradite, Chlorite, Indocrase
1100	2.64	8.90	3.00	1.09	0.16	Diopside, Calcite, Quartz
Non - magnetite	10.23	2.40	1.60	1.14	0.32	Molybenite, Pyrite, Quartz, Calcite, Diopside, Fluorite
Total	100.00	21.49	50.77	100.00	100.00	/

4 结论

(1)该矿石中主要有价金属为铁,并伴生有价金属元素镓、锗、钼、银。磁铁矿为最主要的铁矿物,钼矿物主要为辉钼矿,含量较低;含镓矿物主要有方铅矿、闪锌矿与磁铁矿;含锗矿物主要为磁铁矿、方铅矿。

(2)矿石中磁铁矿主要嵌布于脉石矿物中,粒度

分布极不均匀,主要粒度范围为 0.005 ~ 0.32 mm,粒级小于 0.01 mm 的微细粒级分布率高达 16.26%,致使磨矿解离较为困难。辉钼矿大多呈细小叶片状嵌布于磁铁矿和脉石矿物中,主要粒度范围为 0.01 ~ 0.08 mm,极微细的辉钼矿不易解离,为影响钼回收率的主要因素,辉钼矿因含铁而具弱磁性,易磁夹带进入铁精矿。

(3) 矿石中的镓分布较为分散, 锗主要赋存于磁铁矿中, 分散于磁性脉石矿物中的镓、锗较难回收。选矿可采用磁选方法回收主要有用矿物磁铁矿, 再通过湿法酸浸、净化、萃取等工艺进行浸出液铁、镓、锗的综合回收。从矿石中回收镓、锗的理论品位分别为 27×10^{-6} 和 112×10^{-6} , 理论回收率分别约为 40% 和 82%。

(4) 矿石中镓、锗主要以类质同象置换形式进入载体矿物磁铁矿、闪锌矿、方铅矿以及脉石矿物等晶格, 表现出多重地球化学性质以及多种赋存形式。

参考文献:

- [1] 梁冬云, 李波. 稀有金属矿工艺矿物学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.
- [2] 涂光帆, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学与成矿机制 [M]. 北京: 北京地质出版社, 2003.

- [3] 罗泰义, 戴向东, 朱丹, 等. 镓的成矿作用及其在峨眉山大火成岩省中的成矿效应 [J]. 矿物学报, 2007, 27(3/4): 281-286.
- [4] 王宁, 石莉, 陈娟, 等. 粉煤灰中镓的赋存状态及综合回收利用研究 [J]. 矿物学报, 2007. (增刊): 396-397.
- [5] R. HOLL, M. KLING, E. SCHROLL. Metallogenesis of germanium - A review [J]. Ore Geology Reviews, 2007, 30: 145-180.
- [6] 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 等. 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 215-217.
- [7] 谷团, 刘玉平, 李朝阳. 分散元素的超常富集与共生 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(1): 60-63.
- [8] 章明, 顾雪祥, 付绍洪, 等. 锗的地球化学性质与锗矿床 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(1): 82-87.
- [9] 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 等. 临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究 [J]. 中国科学(D辑), 1998, 28(增刊): 37-42.
- [10] 陈述荣, 谢家亨, 许超南, 等. 福建龙岩马坑铁矿床成因的探讨 [J]. 地球化学, 1985(4): 350-357.

Process Mineralogy Study on an Iron Ore Deposit Associated with Gallium and Germanium in Fujian Province, China

JIANG Ying^{1,2,3}, YU Zufang⁴, LIANG Dongyun^{1,2,3}, LI Bo^{1,2,3}, AI Nianhua⁴

1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
2. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China;
4. Fujian Makeng Mining CO., LTD, Makeng 364021, China

Abstract: Multiple technics including microscope, X-ray diffraction (XRD), SEM energy dispersive spectrometer, electron probe micro-analyzer (EPMA) and mineral liberation analyser (MLA) were adopted to study the mineral compositions, dissemination characteristics and occurrences of gallium and germanium-bearing minerals in a sedimentary hydrothermal iron ore associated with gallium and germanium in Fujian Province, China. The substitution mechanisms of gallium and germanium are also discussed. The results show that the main valuable metal in the ores is iron, accompanied by the valuable metal elements of gallium, germanium, molybdenum and silver. Magnetite is the predominant iron mineral and the most important gallium and germanium-bearing phase. Gallium and germanium enter the lattice of carrier minerals mainly in the form of isomorphism replacement and show diverse occurrences. Most magnetite in the ores is embedded in gangue minerals, with extremely uneven distribution of grain size. The grain size mostly ranges from 0.005 to 0.32 mm, and the proportion of grain size less than 0.01 mm is as high as 16.26%, resulting the grinding and dissociation difficult. The method of magnetic separation can be used to recover magnetite firstly, followed by hydrometallurgical means of acid leaching, purification and extraction to recover iron, gallium and germanium from magnetite concentrate. The theoretical grades and recovery rates of gallium and germanium of the ore are 27×10^{-6} , 40% and 112×10^{-6} , 82%, respectively.

Key words: gallium; germanium; disseminated grain size; occurrence state; process mineralogy

引用格式: 蒋英, 余祖芳, 梁冬云, 李波, 艾年华. 福建某镓锗伴生型铁矿石工艺矿物学研究 [J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 89-96.

Jiang Y, Yu ZF, Liang DY, Li B and Ai NH. Process mineralogy study on an iron ore deposit associated with gallium and germanium in Fujian province, China [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 89-96.