

某锌矿中锌及稀散元素镓、锗的赋存状态

张莉莉, 李波, 梁冬云, 蒋英, 洪秋阳, 李美荣

(广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: 这是一篇工艺矿物学领域的论文。采用化学分析、显微镜分析和 MLA 矿物自动定量检测技术, 对国内某锌矿石中锌及伴生稀散元素镓、锗的赋存状态和主要载体矿物的嵌布特征进行详细研究。结果表明, 该锌矿石中含 Zn 4.87%、Ga 4.10 g/t、Ge 59.00 g/t, 未发现稀散元素镓、锗的独立矿物, 镓、锗主要赋存在闪锌矿中。从该矿石中分选闪锌矿 (包含异极矿), 锌、镓、锗的理论回收率分别为 95%、56%、93% 左右。少部分微细粒状胶态闪锌矿不易获得解离, 易损失于尾矿中, 对锌的回收率有一定影响。

关键词: 工艺矿物学; 锌矿; 稀散元素; 镓锗; MLA; 赋存状态

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.019

中图分类号: TD912 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0118-05

引用格式: 张莉莉, 李波, 梁冬云, 等. 某锌矿中锌及稀散元素镓、锗的赋存状态[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 118-122.

ZHANG Lili, LI Bo, LIANG Dongyun, et al. Distribution state of zinc and the rare elements gallium and germanium in a zinc ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 118-122.

稀散元素 (分散元素) 是指在自然界含量很低, 呈分散状态存在、很少形成独立矿物的一组元素, 如镓、铟、锗、硒、铊、碲、铅、铋等, 常以分散状态赋存于其他矿物之中, 工业获取主要靠其他矿产品选冶时回收^[1-2]。许多锌矿被发现伴生有丰富的稀散元素, 前人对矿床地质、矿床成因、矿床地球化学等方面的研究程度较高, 对稀散元素的赋存状态和富集规律研究也多是元素地球化学特征的角度^[3-6]。

本文从工艺矿物学研究的视角, 以国内某锌矿石中的锌及伴生稀散元素镓、锗为研究对象, 采用化学分析、显微镜分析和 MLA 矿物自动定量检测技术等手段, 对其赋存状态和主要载体矿物的嵌布特征进行详细研究, 从矿物学的角度评价闪锌矿的可回收性, 为该矿石的合理开发利用提供指导^[7-9]。

1 仪器和样品采集

从原矿样中拣取具代表性的块矿样制成矿石光片, 其余样品破碎至 -2 mm, 再混匀缩分制得实验样品。多元素化学分析样品需研磨至 -0.075 mm; MLA 测试用样品需分级后制成树脂光片; 单矿物制取需对 -0.045 mm 的矿样进行分离富集、提纯。

采用 MLA 矿物自动定量检测系统测定矿石样品的矿物组成和含量, 并用扫描电镜观察主要有用矿物的嵌布形式, 用能谱仪半定量分析主要有用矿物的化学成分。MLA 650 系统由 FEI Quanta 650 扫描电镜、Bruker Quantax 200 双探头电制冷能谱仪和 MLA 软件 3.1 版本组成, 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 (amp time)。

采用 Zeiss Axio Scope A1 偏光显微镜测定矿石中主要有用矿物的嵌布粒度和解离度, 并观察

收稿日期: 2022-09-01

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目 (2020GDASYL-20200302009)

作者简介: 张莉莉 (1983-), 女, 高级工程师, 硕士, 研究方向为工艺矿物学。

其嵌布形式；采用 Leica S8 APO 体视显微镜完成纯矿物挑拣。

2 矿石的矿物组成

多元素化学分析结果表明，该矿石样品中主要有价金属为锌，同时伴生稀散元素镓、锗，其

含量分别为 Zn 4.87%、Ga 4.10 g/t、Ge 59.00 g/t。

矿物组成测定结果见表 1，未发现稀散元素镓、锗的独立矿物。该矿石样品中主要锌矿物为闪锌矿，其次为异极矿，微量锌铁尖晶石，此外部分白云石中也赋存一定量的锌；其他硫化物主要为白铁矿，脉石矿物主要为白云石、石英等。

表 1 矿物组成测定结果
Table 1 Mineral composition quantitative results

矿物	含量/%	矿物	含量/%	矿物	含量/%
闪锌矿	6.796	中长石	0.024	钛铁矿	0.001
异极矿	1.038	白云母	0.300	磁铁矿	0.011
锌白云石	0.698	黑云母	0.052	褐铁矿	0.392
锌铁尖晶石	0.021	钙铝榴石	0.014	菱铁矿	0.027
白铁矿	2.349	电气石	0.019	方解石	0.224
磁黄铁矿	0.025	高岭土	0.099	白云石	68.871
毒砂	0.006	锆石	0.005	磷灰石	0.014
方铅矿	0.008	铬铁矿	0.001	重晶石	0.094
石英	18.572	金红石	0.013	其他	0.242
钾长石	0.074	白钛石	0.010	合计	100.000

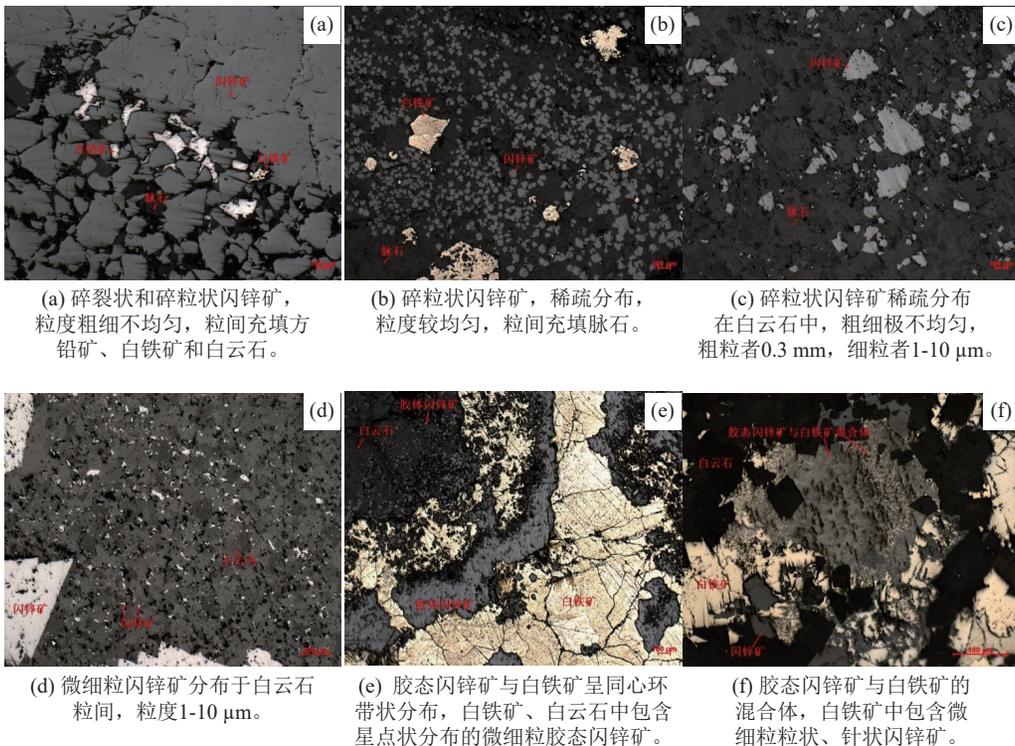
3 主要矿物的嵌布特征

3.1 闪锌矿 ZnS

该矿中闪锌矿主要有以下几种嵌布形式：

①大多数闪锌矿呈碎粒状，密集或稀疏分布在白云石中，粒度不均匀或均匀，粒间多见充填白云石，有时充填白铁矿、方铅矿等，见图 1a-d；

②部分闪锌矿具胶态特征，可见与白铁矿、毒砂等呈同心环带状分布，还可见白铁矿、白云石等中包含微细粒星点状、粒状、针状胶态闪锌矿；
③少部分闪锌矿被异极矿沿裂缝呈网脉状充填交代，还可见异极矿中包含交代残余的闪锌矿，见图 1h、i。



(a) 碎裂状和碎粒状闪锌矿，粒度粗细不均匀，粒间充填方铅矿、白铁矿和白云石。

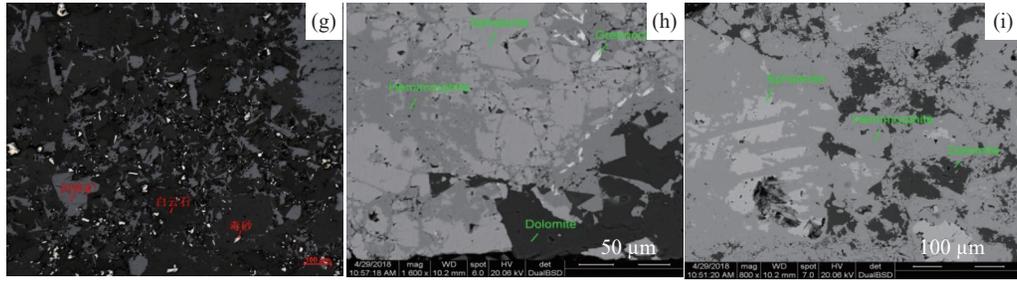
(b) 碎粒状闪锌矿，稀疏分布，粒度较均匀，粒间充填脉石。

(c) 碎粒状闪锌矿稀疏分布在白云石中，粗细极不均匀，粗粒者0.3 mm，细粒者1-10 μm。

(d) 微细粒闪锌矿分布于白云石粒间，粒度1-10 μm。

(e) 胶态闪锌矿与白铁矿呈同心环带状分布，白铁矿、白云石中包含星点状分布的微细粒胶态闪锌矿。

(f) 胶态闪锌矿与白铁矿的混合物，白铁矿中包含微细粒粒状、针状闪锌矿。



(g) 胶态闪锌矿和毒砂分布于白云石中，闪锌矿重结晶呈粒状、针状集合体或单晶。
 (h) 异极矿沿闪锌矿裂缝充填交代，呈网脉状分布。
 (i) 交代残余的闪锌矿包裹于异极矿中。

图1 闪锌矿嵌布特征

Fig.1 Disseminated characteristics of sphalerite

目的矿物的嵌布粒度测定结果见图2，该闪锌矿粗细不均匀，粒度范围较宽，主要分布于-2.56+0.02 mm，-0.01 mm 微细粒者 7.15%，为粗粒-细粒不均匀嵌布类型。

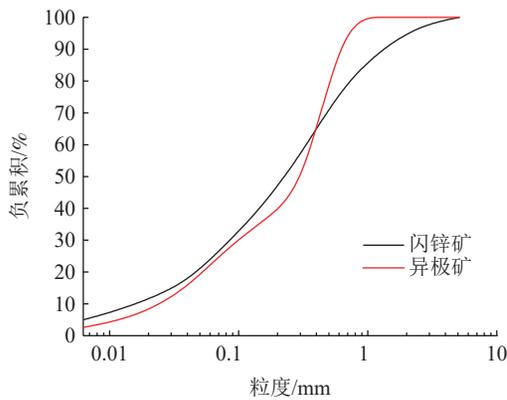


图2 目的矿物的粒度分布

Fig.2 Disseminated size distribution of target minerals

磨制细度分别为-0.075 mm 57.46%、63.11%、70.20% 和 78.48% 的四个样品来测定闪锌矿的解离度，结果见图3。由测定结果可知，在这四种磨矿细度下，闪锌矿的解离度分别为 79.37%、82.32%、84.16% 和 87.52%。

扫描电镜能谱仪微区化学成分检测结果表明，该闪锌矿中含铁较低，分布范围 Fe 0.24%~1.74%，平均 Fe 0.83%，平均 Zn 65.98%，此外还含少量硅、铝、钙等杂质，镓、锗含量低于能谱检测限而未检测出。提取该矿石样品中的闪锌矿单矿物，化学分析结果表明该闪锌矿含 Zn 62.04%、Fe 1.36%、Ga 30.7 g/t、Ge 704 g/t。因部分闪锌矿中含有细粒的白铁矿、白云石等包裹体，单矿物提取时无法分离，故相比能谱分析结果 Zn 含量较低，Fe 含量较高。

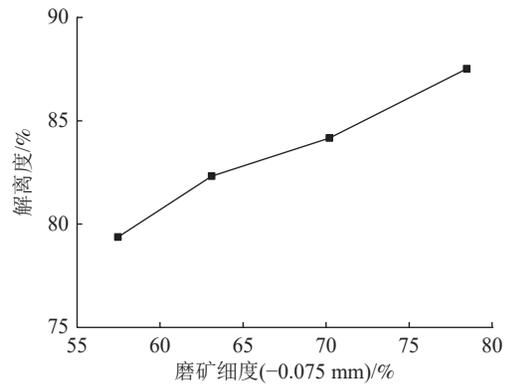


图3 不同磨矿细度下闪锌矿的解离度

Fig.3 Liberation degree of sphalerite under different grinding fineness

3.2 异极矿 $Zn_4(H_2O)[Si_2O_7](OH)_2$

在显微镜单偏光下观察样品的油浸片，可见该矿石样品中的异极矿呈纤维状、柱状，反射色呈棕灰色，内反射色呈浅蓝色、浅绿色，见图4a。异极矿是锌矿石在氧化带的产物，该矿石中的异极矿常见交代闪锌矿，沿闪锌矿裂缝呈网脉状充填交代，亦常见交代残余的闪锌矿呈残晶状包含在异极矿中，见图4b；还可见异极矿与石英晶体在晶洞中共生，见图4c。

因该矿石样品中异极矿的含量仅 1.038%，且多呈板状或放射状集合体嵌布于氧化带矿石中，具有分布不均匀的特征，在矿石光片中难以见到异极矿，故将-2+0.5 mm 矿石样品制成树脂光片，在扫描电子显微镜下来测定异极矿的嵌布粒度。由图2测定结果可知，该异极矿在+0.04 mm 粒级占有率约 85%，并在-0.64+0.32 mm 粒级较集中，占有率达 54%。

扫描电镜能谱仪微区化学成分检测结果表明，该异极矿平均含 ZnO 69.88%。因能谱检测不出 H_2O 含量，该结果比实际值偏高，故加入异极

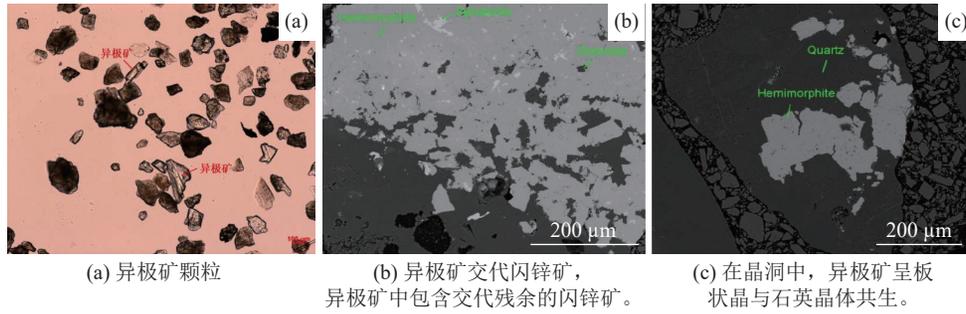


图4 异极矿嵌布特征
Fig.4 Disseminated characteristics of hemimorphite

矿理论 H₂O 含量，计算出该异极矿的锌含量为 Zn51.80%。

3.3 其他矿物

白铁矿 FeS₂: 极少数白铁矿中含闪锌矿包裹体，该白铁矿与胶态闪锌矿密切共生，因此含锌较高。扫描电镜能谱仪微区化学成分检测结果表明，该矿石样品中的白铁矿中平均含 Zn0.31%。提取白铁矿单矿物，化学分析结果表明该白铁矿含 Zn 0.57%、Ga 3.16 g/t、Ge14.01 g/t。

褐铁矿 FeOOH: 扫描电镜能谱仪微区化学成分检测结果表明，该褐铁矿平均 Zn 1.52%。因能

谱检测不出 H₂O 含量，该结果比实际值偏高，故加入褐铁矿理论 H₂O 含量计算，得出该褐铁矿的锌含量为 Zn 1.36%。

脉石: 该矿石中的脉石矿物主要为白云石、石英等。富集脉石单矿物，化学分析结果表明该脉石平均含 Zn 0.25%、Ga 2 g/t、Ge 3.95g/t。

4 锌及稀散元素镓、锗的赋存状态

根据该矿石样品的矿物组成和各矿物含 Zn、Ga、Ge 量，作出 Zn、Ga、Ge 的平衡分配表，见表 2。

表2 样品中 Zn、Ga、Ge 的平衡分配
Table 2 Distribution of Zn,Ga,Ge in ore

矿物	矿物含量/%	Zn含量/%	Ga含量/(g/t)	Ge含量/(g/t)	Zn分配率/%	Ga分配率/%	Ge分配率/%
闪锌矿	6.796	62.04	30.70	704.00	84.41	56.48	93.48
异极矿	1.038	51.80			10.76		
白铁矿	2.349	0.57	3.16	14.01	0.27	1.74	0.56
脉石	88.968	0.25	2.00	3.95	4.45	41.78	5.96
褐铁矿	0.392	1.36	-	-	0.11	-	-
其他	0.457	-	-	-	-	-	-
合计	100.000	5.00	4.26	58.99	100.00	100.00	100.00

由结果可知，闪锌矿中的 Zn 占矿石总 Zn 的 84.41%；异极矿中的 Zn 占矿石总 Zn 的 10.76%；分散于白铁矿、脉石(包含锌白云石和锌铁尖晶石)和褐铁矿中的 Zn 分别占矿石总 Zn 的 0.27%、4.45% 和 0.11%。从该矿石中分选闪锌矿，Zn 的理论回收率为 84% 左右，分选闪锌矿和异极矿，理论回收率为 95% 左右。

闪锌矿(包含异极矿)中的 Ga 占矿石总 Ga 的 56.48%；分散于白铁矿和脉石中的 Ga 分别占矿石总 Ga 的 1.74%、41.78%。从该矿石中分选闪锌矿(包含异极矿)，Ga 的理论回收率为 56% 左右。

闪锌矿(包含异极矿)中的 Ge 占矿石总 Ge

的 93.48%；分散于白铁矿和脉石中的 Ge 分别占矿石总 Ge 的 0.56%、5.96%。从该矿石中分选闪锌矿(包含异极矿)，Ge 的理论回收率为 93% 左右。

5 影响选矿的矿物学因素

解离度测定结果表明，随着磨矿细度的增加，闪锌矿解离度增加不显著。从嵌布特征来看，大部分闪锌矿结晶较好、嵌布关系较简单，较易在磨矿过程获得解离。少部分胶态闪锌矿呈微细粒星点状、粒状、针状包含在白铁矿、白云

石等矿物中, 嵌布粒度测定结果表明-0.01 mm 的微细粒闪锌矿占 7.15%。这些微细粒的胶态闪锌矿不易获得解离, 易损失于尾矿中, 对锌的回收率有一定影响。

6 结 论

(1) 该矿石样品中主要有价金属为锌, 同时伴生稀散元素镓、锗, 其含量分别为 Zn 4.87%、Ga 4.10 g/t、Ge 59.00 g/t。

(2) 主要锌矿物为闪锌矿, 其次为异极矿, 微量锌铁尖晶石, 此外部分白云石中也赋存一定量的锌, 未发现稀散元素镓、锗的独立矿物。

(3) 闪锌矿具有成矿多期性特征, 嵌布关系较复杂, 大部分闪锌矿呈碎粒状, 密集或稀疏分布在白云石中, 这种闪锌矿结晶较好、嵌布关系较简单, 较易在磨矿过程获得解离; 少数胶态闪锌矿与白铁矿、白云石等呈互含和包裹关系, 是影响闪锌矿磨矿解离的主要原因。

(4) 闪锌矿的粒度主要分布于-2.56+0.02 mm 粒级范围, 为粗粒-细粒不均匀嵌布类型。-0.01 mm 微细粒的闪锌矿占 7.15%, 这部分闪锌矿不易获得解离, 易损失于尾矿中。

(5) 稀散元素镓、锗主要赋存在闪锌矿中, 从该矿石中分选闪锌矿(包含异极矿), 锌、镓、锗的理论回收率分别为 95%、56% 和 93% 左右。

参考文献:

- [1] 钞晓光, 李依帆, 张云峰, 等. 煤中锗的资源分布及煤伴锗提取工艺的研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):21-25.
CHAO X G, LI Y F, ZHANG Y F, et al. Research progress on resource distribution and extraction technology of germanium in coal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):21-25.
- [2] 敖顺福, 王正奇, 王存柱. 会泽铅锌矿伴生稀散金属锗的选矿富集行为分析[J]. 矿冶, 2021, 30(1):25-31.
AO S F, WANG Z Q, WANG C Z. Analysis of beneficiation enrichment behavior of germanium, a rare metal associated with lead-zinc ore in Huize[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(1):25-31.
- [3] 李凯旋, 冷成彪, 任志, 等. 铅锌矿伴生的稀散元素研究进展[J]. 矿物学报, 2021, 41(3):225-233.
LI K X, LENG C B, REN Z, et al. Progress in the study of rare elements associated with lead-zinc ores[J]. Journal of Mineralogy, 2021, 41(3):225-233.
- [4] 潘萍, 常河. 贵州板板桥铅锌矿床硫化物稀散元素富集特征与地质意义[J]. 矿物学报, 2020, 40(4):404-411.
PAN P, CHANG H. Characteristics and geological significance of sulfide rare element enrichment in the Banbanqiao lead-zinc deposit, Guizhou[J]. Journal of Mineralogy, 2020, 40(4):404-411.
- [5] 欧阳志强, 练翠侠, 宛克勇, 等. 湖南康家湾铅锌多金属矿床稀散元素赋存状态[J]. 矿产与地质, 2020, 34(5):862-868+879.
OUYANG Z Q, LIAN C X, YUAN K Y, et al. Status of rarefied elements in the lead-zinc polymetallic deposits of Kangjiawan, Hunan Province[J]. Minerals and Geology, 2020, 34(5):862-868+879.
- [6] 李云刚, 朱传威. 会泽铅锌矿床环带状闪锌矿中微量元素分布特征及其意义[J]. 矿物学报, 2020, 40(6):765-771.
LI Y G, ZHU C W. Characteristics and significance of the distribution of major trace elements in the ring-banded sphalerite from the Huize lead-zinc deposit[J]. Journal of Mineralogy, 2020, 40(6):765-771.
- [7] 郭彩莲, 焦和, 李英, 等. 陕西红花坪铅锌矿中伴生银、镉、镓的赋存状态研究[J]. 黄金科学技术, 2013, 21(2):13-18.
GUO C L, JIAO H, LI Y, et al. Study on the fugitive state of associated silver, cadmium and gallium in the lead-zinc ore of Honghuaping, Shaanxi[J]. Gold Science and Technology, 2013, 21(2):13-18.
- [8] 徐璐, 何兰军, 杨耀辉, 等. 从云南某锌浸出渣中回收锌锗的实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):116-119.
XU L, HE L J, YANG Y H, et al. Experimental research on recovery of zinc and germanium from a zinc leaching residue in Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):116-119.
- [9] 李代会. 西藏林芝某含镓矽卡岩型白钨矿选矿工艺研究[J]. 金属矿山, 2021(3):116-123.
LI D H. Research on the beneficiation process of a gallium-containing skarn-type scheelite ore in Linzhi, Xizang[J]. Metal Mining, 2021(3):116-123.

(下转第 156 页)

Sintering Performance of Titanium Powder under Cold Isostatic Pressure

ZHANG Baoqing^{1,2}, SUN Ying³, LI Yadong^{1,4}, LI Yongjia^{1,4}, SHEN Botao⁵

(1. Metallurgy and Mining Engineering Faculty, Kunming 650033, Yunnan, China; 2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 3. Science and Technology Department, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, Yunnan, China; 4. Kunming Key Laboratory of Comprehensive Utilization Resources of Rare and Precious Metals, Kunming 650033, Yunnan, China; 5. Zhejiang Huayou Cobalt Co., Ltd., Jiaxing 314500, Zhejiang, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. In this article, TiH₂ powder was selected as the experimental raw material to study the sintering behavior of TiH₂ powder under different pressing pressure and holding time in cold isostatic pressing, to reveal the effects of pressing pressure and holding time on the shrinkage as well as the relative density of TiH₂ sintered specimens, in order to improve the density of the billet and the performance of the products. The results show that the shrinkage of the sintered sample decreases with the increase of the pressing pressure, and when the pressing pressure reaches 400 MPa, the pressing pressure has little effect on the relative density of the sintered sample. For the consideration of the sample preparation efficiency and the pressing pressure limit of the cold isostatic press, the pressing pressure should not exceed 400 Mpa. The shrinkage of sintered samples decreases with the increase of holding time, and when the holding time reaches 20 min, the relative density of sintered samples changes little with the extension of holding time. For the consideration of sample preparation efficiency, the suitable holding time is 15~20 min.

Keywords: Metallurgical engineering; Titanium powder; TiH₂; Cold isostatic pressure; Sintering

////////////////////////////////////
(上接第 122 页)

Distribution State of Zinc and the Rare Elements Gallium and Germanium in a Zinc Ore

ZHANG Lili, LI Bo, LIANG Dongyun, JIANG Ying, HONG Qiuyang, LI Meirong

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

Abstract: This is an article in the field of process mineralogy. The occurrence of zinc, associated dispersed elements Ga and Ge and the distribution characteristics of the main carrier minerals of a zinc ore in China are studied in detail by means of chemical analysis, microscope analysis and MLA mineral automatic quantitative technology. The results indicate that the zinc ore contains Zn 4.87%, Ga 4.10 g/t and Ge 59.00 g/t, no independent minerals of dispersed elements Ga and Ge are found, Ga and Ge mainly occur in sphalerite. The theoretical recovery of Zn, Ga and Ge from sphalerite (including hemimorphite) are about 95%, 56% and 93% respectively. A small part of colloidal and fine grained sphalerite is difficult to obtain dissociation and easy to be lost in tailings, which has a certain effect on the recovery of zinc.

Keywords: Process mineralogy; Zinc ore; Dispersed elements; Ga and Ge; MLA; Occurrence state