

分类号

密级

U D C .....

编号 .....

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

工程硕士学位论文  
文

论文题目 凡口铅锌矿稀散金属资源特点及  
富集行为的研究

学科、专业 矿物加工

研究生姓名 阳海燕

导师姓名及 胡岳华 教授

专业技术职务 刘侦德 教授

## 前 言

凡口铅锌矿是我国目前最大的地下开采的铅锌矿产基地，以铅锌储量大、品位高、细粒难选闻名中外。矿床中除富含铅、锌、硫外，还富含银、汞、镉、锗、镓等伴生金属，具有很高的综合回收价值。

经过 30 多年的发展，矿山已形成的采选综合生产能力 4500 吨/日，年产铅锌金属 15 万吨规模。目前矿山仍保有铅锌金属地质储量 500 万吨以上，这使矿山在进入二十世纪仍有充分的资源保证。

长期以来，矿山坚持科技兴矿，坚持与科研单位，大专院校挂钩合作，研究开发采选新工艺，引进开发，国内外先进装备技术，紧紧跟踪国内外先进工艺、装备的前沿技术，加速科研成果向生产力的转化，解决了制约企业生产力发展的诸多难题，取得了同行业瞩目的成就。矿山的采选工艺及技术装备水平于九十年代已跻身世界先进行列，特别是为我国的选矿技术发展作出了重要的贡献。其中电位调控浮选工艺获得 2000 年度国家科学技术进步一等奖，这项成果处于国际领先水平，大大提高了我国矿山的选矿技术水平及矿山的资源利用率。

凡口矿作为我国唯一镓、锗特大型富含稀散金属的铅锌矿床，每年富集在精矿中的镓、锗达 50 吨/年左右。在最近十几年来，镓锗在高新技术领域发挥着越来越大的作用，成为高新技术的支撑材料，被广泛应用于光纤通讯、航空工业、医药、化工、军事装备而身价百倍。而自然界中极少存在单一具有开采价值的镓、锗稀散金属工业矿床，它们的回收主要通过冶炼过程中的二次资源的综合利用以及燃煤的烟尘中回收。

1998 年凡口矿已着手准备稀散金属资源的选矿回收效果及湿法冶金回收调研工作，2000 年正式立项，在前人工作的基础上开展了矿山镓、锗资源的全面调查，从镓、锗在矿床中的分布规律、赋存状态、矿物工艺学研究，镓、锗在选矿产品中的行为走向及各工艺流程中的回收等科研工作，并取得了满意的效果。

与此同时，凡口金狮冶化厂与北京矿冶研究总院、中南大学合作，对湿法冶金中的镓展开了综合回收研究工作，2000 年与中南大学完成了小型试验，2001 年完成了半工业试验工作，取得了突破性进展。

本文研究了凡口铅锌矿稀散资源特点及其在回收过程中的富集行为，其目的

就是希望把矿山的资源利用提高到一个新的水平，希望国家在对分散金属综合利用给予一定的政策扶持，提高矿山对伴生分散金属回收的积极性和利用水平。

## 摘 要

镓锗作为制备高新技术材料的重要原料,其需求量随着现代化高科技的发展不断增加。目前,我国分散金属的综合利用率低,因而,开展分散金属的研究和生产具有极大的现实和理论意义。

凡口矿作为我国唯一特大型富含镓锗的铅锌矿床,每年富集在其中的镓锗达 50 吨左右,但绝大多数没有得到充分回收。为提高我国分散金属镓锗的综合利用率,把矿山的分散金属资源综合利用技术提高到新的水平,本文重点研究了凡口铅锌矿分散金属镓锗的资源特点及其在选矿和冶炼回收过程中的富集行为。

对凡口铅锌矿所属水草坪矿区、凡口狮岭南区段以及狮岭深部矿体矿床的地质条件与伴生分散元素的分布特点进行了系统的研究,具体研究了镓锗的分布与赋存特点。研究表明:分散金属镓锗在矿石中的分布主要富集于致密状黄铁铅锌矿石中;在矿物中的分布主要赋存在闪锌矿中,而且在不同颜色闪锌矿中的含量有所不同;在精矿中的分布主要富集在锌精矿中。

分散金属镓锗在选矿过程中的富集行为研究表明:闪锌矿是镓锗的主要载体矿物,并通过选矿在锌精矿中富集;在铅精矿中占有率极低,难以进行回收利用;而硫精矿及尾矿中镓锗的损失形式也主要是 Pb、Zn 与黄铁矿的连生体。另外,锌精矿中镓锗的占有率随着选矿设备的大型化和工艺流程的不断改进而显著提高,而硫精矿和尾矿中镓锗的含量则明显下降。

对凡口矿分散金属镓锗在冶炼过程中的富集行为进行了研究。结果表明:传统的湿法炼锌过程中,富 Ga、Ge 的锌精矿经氧化沸腾焙烧—两段浸出—浸出渣还原焙烧后,分散金属 Ga、Ge 绝大部分仍在窑渣中。用扫描电镜对窑渣进行了仔细观察,未发现 Ga、Ge 的独立相,大部分被还原成金属与铁生成合金存在于窑渣中,互相嵌布紧密。窑渣中有一部份微粒的  $\alpha$ -Fe 和细的铁闪锌矿,被包裹在玻璃体和焦炭的颗粒内。在球状的  $\alpha$ -Fe 和铁闪锌矿间隙充填着 FeS,而 FeS 又嵌有微粒 Pb-Fe、Sb-Cu 合金和金属 Ag,因而给镓锗的回收带来极大的困难。

中南大学开发的浸出渣冷固团块还原焙烧-磁选分离新工艺,在不改变现场主体工艺流程的前提下,通过采用新技术,强化了还原过程。扩大试验结果表明,

在回转窑 1100℃温度下焙烧 2h, Zn 挥发率达到 98%以上, 铅挥发率达到 95%以上。浸锌渣中的 Ga、Ge 等分散元素进入焙烧渣中富集, 然后通过磁选分离, 使分散元素 Ga、Ge 进入磁性产品, Fe 回收率达到 85%左右, Ga 和 Ge 富集回收率也可达 85%以上。而且, 该工艺还解决了传统生产过程中回转窑的结圈问题。

**关键词:** 分散金属 镓 锗 综合回收 富集 浸锌渣

## Abstract

Gallium(Ga) and Germanium(Ge) are the important raw materials of making high-tech materials. With the development of modern high-tech, the requirement of Ga and Ge is increasing gradually. At present, the comprehensive recovery ratio of scattered metals in China is very slow, therefore, carrying on the research and production of scattered metals has substantially realistic and theoretical meaning.

Fankou Lead-zinc Mine is only the super zinc-lead deposit of China, which is rich of Ga and Ge. Every year there are about 50 tons of Ga and Ge which beneficiate in the ores, but most of them have not been plentifully recovered. In order to improve the ratio and technologies of the comprehensive recovery of scattered metals(Ga and Ge) to a new level, this paper studies emphatically the characteristics of the resources of the scattered metals of Fankou Mine and the beneficiation behavior of Ga and Ge in the recovery of the concentration and smelting.

The geological conditions and distributive characteristics of the associated scattered elements of the Shui Caoping and Shi Lingnan and the deep deposit of Shiling ore areas, which belong to Fankou Mine, are systematically studied in the paper. The results show that, Ga and Ge are distributed mainly in the Zinc-lead Pyrite of all the ores, in the Sphalerite of all the minerals, and in the zinc concentrate of all the concentrates.

Studies on the beneficiation behavior of Ga and Ge during the concentrate processing show that Sphalerite is the main supporter mineral of Ga and Ge which beneficiate in the concentrate. Occupancy ratio of Ga and Ge which are difficultly recovered is very slow. While the lost shape of Ge in the sulphur concentrates and tailings is mainly the intergrowth of Pb, Zn and Pyrite. On the other hand, occupancy ratio of Ga and Ge in the zinc concentrate is up-graded obviously with the large size of the concentration apparatuses and the processes which are gradually improved, but the quantity of Ga and Ge in the sulphur concentrates and tailings is obviously degraded.

The behaviors of Ga and Ge in the smelting process are studied. The results show that during the process of traditional zinc hydrometallurgy, after the zinc concentrates which is rich of Ga and Ge are treated using the process of Oxidation boiling roasting, then leached twice, and the leach residues are reduction-roasted, most of Ga and Ge of the scattered metals still exist in the slags. By the application of the scanning electron microscope, the slags are carefully detected, but isolated phases of Ga and Ge can not be founded. Most of metal Ga and Ge are alloyed with iron intimately. A small part of  $\alpha$ -Fe and Ferrous Sphalerite particles, which are embraced in the vitreous body and coke particles, exist in the slags. FeS is filled between the globular  $\alpha$ -Fe and Ferrous Sphalerite particles, while FeS is mixed with Pb-Fe, Sb-Cu and Ag particles, so it brings much difficulties to the recovery of Ga and Ge.

The Central South University exploits a new process called zinc-leaching residue cold-bonded briquette reduction roasted—magnetic separation. During the processing new technologies are taken, and the reduction process is strengthened, but the present major processes are not changed. The results of large-scale experiment show ,when the briquettes are roasted in the kiln at 1100°C for 2 hours, zinc volatile ratio is above 98%, and lead volatile ratio is above 95%. Ga and Ge of the scattered metals in the zinc leach residues are beneficiated in the roasted slags. Through the magnetic separation, Ga and Ge go into the magnetic productions, recovery ratio of Fe is about 85%. Furthermore, the traditional slag-bonding problem is also solved in the process.

Key words: scattered metal, Gallium, Germanium, zinc-leaching residue, comprehensive recovery, beneficiation

## 目 录

<b>1 文献评述</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 世界分散金属资源概况</b> .....	<b>11</b>
1.1.1 分散金属概述及储量 <sup>[1-4]</sup> .....	11
1.1.2 主要的含分散金属矿物与再生资源 <sup>[1, 5-6]</sup> .....	11
1.1.3 分散金属的生产 <sup>[1, 3]</sup> .....	12
<b>1.2 分散金属镓锗综合回收的意义</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3 分散金属镓锗的地球化学行为及其分布</b> .....	<b>13</b>
<b>1.4 从铅锌矿资源中回收镓锗的方法</b> .....	<b>15</b>
1.4.1 全湿法工艺 .....	15
1.4.2 火法-湿法联合工艺 .....	17
<b>1.5 凡口铅锌矿分散金属镓锗资源储量</b> .....	<b>20</b>
<b>1.6 凡口铅锌矿分散金属综合回收现状与进展</b> <sup>[46-53]</sup> .....	<b>21</b>
<b>2 凡口铅锌矿分散金属资源特点研究</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1 水草坪矿床地质条件与伴生分散元素的分布特点</b> .....	<b>22</b>
2.1.1 矿体空间分布 .....	22
2.1.2 矿体伴生分散元素的分布特征 .....	23
2.1.3 分散元素镓、锗的主要赋存特点 .....	32
<b>2.2 凡口狮岭南地质条件与伴生分散元素的分布特点</b> .....	<b>34</b>
2.2.1 凡口狮岭南矿体特征 .....	34
2.2.2 狮岭南矿石矿物成分及主要金属矿物标型特征 .....	35
2.2.3 本矿区伴生分散元素的分布特征 .....	37
2.2.4 伴生分散元素镓、锗的分布与赋存特点 .....	40
<b>2.3 狮岭深部矿体矿床地质条件与伴生分散元素的分布特点</b> .....	<b>43</b>
2.3.1 狮岭深部矿体矿石的类型与结构 .....	43
2.3.2 狮岭深部矿体矿石矿物成分及主要金属矿物标型特征 .....	44
2.3.3 本矿区伴生分散元素分布特征 .....	44
<b>3 凡口铅锌矿分散金属镓锗在选矿中的富集行为</b> .....	<b>46</b>



<b>3.1</b>	凡口铅锌矿矿石物化性能.....	46
<b>3.2</b>	建矿初期选矿试验中镓、锗富集行为研究.....	47
3.2.1	金星岭北部和狮岭地段块状铅锌矿石详细可选性试验.....	48
3.2.2	组合矿样选矿试验.....	52
<b>3.3</b>	选矿厂生产过程中镓、锗的富集行为研究.....	53
3.3.1	镓、锗在选矿各产品中的分布.....	53
3.3.2	选矿工艺条件对镓、锗富集行为的影响.....	54
<b>3.4</b>	深部矿体可选性试验中镓、锗的富集行为研究.....	59
<b>4</b>	凡口铅锌矿稀散金属镓锗在冶炼中的富集行为 .....	<b>62</b>
<b>4.1</b>	凡口金狮冶化厂镓锗富集回收工艺流程.....	62
<b>4.2</b>	锌精矿沸腾焙烧及浸出过程中镓、锗的富集行为.....	64
<b>4.3</b>	浸锌渣还原焙烧过程中镓锗的富集行为.....	65
4.3.1	浸锌渣还原焙烧工艺条件与技术指标.....	65
4.3.2	回转窑窑渣中镓、锗的分布状态及其工艺矿物学研究 <sup>[54-57]</sup> .....	67
<b>4.4</b>	回转窑还原焙烧-磁选分离新工艺中镓锗的回收 .....	71
<b>5</b>	结    论 .....	<b>74</b>

# 1. 文 献 评 述

## 世界稀有金属资源概况

### 稀有金属概述及储量<sup>[1-4]</sup>

稀有金属 (SM) 通常是指镓 (Ga)、铟 (In)、锗 (Ge)、铊 (Tl)、硒 (Se)、碲 (Te)、铼 (Re), 有的国家将铋和铋等也归入。从 1782 年发现碲以来, 直到 1925 年才全部发现。这一组元素之所以被命名为稀有金属, 主要原因有三: (1) 他们之间的物理及化学性质, 如原子及离子半径、原子容积和负电性相似; (2) 由于稀有金属与某些造岩元素的地球化学性质近似, 导致前者以类质同象进入后者的结晶格子, 故在自然界中很少存在单一的、具有工业开采价值的稀有金属矿床; (3) 稀有金属在地壳中的重量百分数较低, 多伴生在其它矿物之中, 只能在生产主金属或处理含稀有元素的煤、闪锌矿或磷灰石等有用矿物的同时将其综合回收。

由于稀有金属多伴生在其它矿物之中, 故其资源也就随着含稀有金属矿床的储量增加而增加。1988 年世界稀有金属储量 (万吨) 为: Ga16.5~22.6, In0.30<sup>+</sup>, Tl64.67、Ge0.86<sup>+</sup>、Se41.09~62.88、Te10.62~14.85、Re1.031。据勘探表明, 我国的稀有金属资源十分丰富。按相同等级资源相比, 我国的镓、铟、锗 (以及可能还有铊) 的储量占世界第一位, 碲的储量占世界第三位。拥有十多个特大特富 SM 的矿床, 如凡口铅锌矿、德兴铜矿、攀枝花钒钛磁铁矿和云浮硫铁矿等。全国有 20 多座工厂从事 SM 的工业生产, 因而稀有金属是我国的一项优势产业。

### 主要的含稀有金属矿物与再生资源<sup>[1, 5-6]</sup>

稀有金属在自然界中主要以分散状态存在, 多与有用金属矿物伴生, 并随这些有用矿物在成矿作用中的富集而得以富集成矿, 出现共同的矿床类型。

闪锌矿中一般都富含镓、锗和铟, 个别还富含铊、硒和碲; 黄铜矿、黝铜矿和硫砷铜矿通常富含铊、硒和碲, 个别还含有铟和锗; 方铅矿多数含有铟、铊、硒和碲; 黄铁矿和白云母均含有铊和镓, 而黄铁矿更是常常富含有硒和碲等。虽

然已查明有 195 种稀散金属的矿物,然而其中富集成具有工业开采价值的独立矿物,迄今只发现在纳米比亚的独立锗矿,以及我国台湾及意大利的独立硒矿。可以回收利用稀散金属的第一资源主要为冶金及化工等部门的副产物,如氧化铝生产中的返回母液和电解铝副产物,水冶锌的湿法浸出渣,黑色及有色冶金中的烟尘、炉渣,火法炼锌渣、炉渣及精炼渣,以及燃烧煤的烟尘及煤灰等。

近年来,由于国内外稀散金属用途的不断扩大,出现了一些稀散金属供不应求、价格上涨的情况,而迫使一些国家加强了从含稀散金属的各种加工边角料、废器件、废溶液及废催化剂等再生资源中回收稀散金属的工作。据报道,80 年代以来,国外某些稀散金属的再生产量,几乎占其消耗量的 25~50%,而且这种态势还会继续向前发展,说明了稀散金属的再生资源不容忽视。

### 稀散金属的生产<sup>[1, 3]</sup>

稀散金属生产的历史较短,起自于二次世界大战。世界稀散金属的年产量约为现有生产能力的 1/2 到 1/3,世界上产稀散金属最多的国家除中国外,还有美国、加拿大、俄罗斯和德国等。

从 1954 年起,我国开始回收 SM 的科研工作及试生产,到 1960 年形成了自己的 SM 工业体系。所生产的 SM 量基本可以满足国内的需求。自 1988 年以来,我国 SM 综合回收的技术,已跨入世界先进的行列。SM 产量增长较快,但国内大多数 SM 应用并不广泛,我国的 SM 多数仍然出口创汇。

目前,我国还多限于综合回收氧化铝厂和少数有色冶炼厂中的稀散金属,而大多数的水冶锌厂、火电厂、化工厂和黑色冶炼厂等副产物中的稀散金属资源还没有有效的回收,至于废料再利用工作,除锗和铟的再生具有一定的规模以外,其余均较薄弱,有的根本就没有再生回收而让其白白浪费。从全国的有色冶炼厂的综合回收稀散金属的多年统计数据来看,我国稀散金属的综合利用率,除硒、碲和锗利用率较高外,一般都较低,仅百分之几到十几。必须指出,多年生产实践表明,如不在冶炼中及时回收,稀散金属就得不到有效的利用,而只会流失。因而,我国的稀散金属的研究和生产具有极大的现实意义和理论意义。

## 稀散金属镓锗综合回收的意义

稀散金属镓锗有许多独特的物理及化学性质,近年来,镓锗的应用有了新的发展。它们与某些有色金属组成的半导体材料、电子光学材料、特殊合金或其它新型材料,已成为遥感遥测技术、通讯、宇航、电子计算机、新能源及医药卫生等方面的支撑材料,广泛用于国民经济各部门。特别是各国为了增加国防能力,竞相发展 SM 起重大作用的夜视仪、热成像仪、超大规模集成电路、光纤通讯和特殊合金等,用其装备的电子计算机、卫星导弹、飞机等,在中东、马岛及海湾战争中发挥了重大作用<sup>[1-3]</sup>。

镓主要耗于 GaAs,用作可见光和红外线光二极管,其次是激光与场效应三极管,磁包存贮器和微波器件以及 GaAs 场效应晶体管和集成电路等,广泛应用于微波通讯、监测和广播。另外,用 GaAs 制作的电池还可应用于光电技术,全世界正在为开发此项能源做大量的研究<sup>[7-9]</sup>。添加镓氧化物制造的玻璃具有很好的透光性<sup>[10,11]</sup>。全球对于金属镓的需求量正逐年增加,从 1983 年到 2000 年,其需求量每年增加约 10%<sup>[12]</sup>。1999 年,全世界对金属镓的需求量为 150t 左右。根据专家预测,到 2008 年,全世界对金属镓的需求量将增加到 350t。目前,我国每年生产金属镓仅为 15t 左右,远不能满足国内需求,因而开发镓资源便成为重要的课题。

锗主要用于制造二极管、三极管及集成电路,在这方面的应用约占锗总产量的 95%,为电子仪器的小型化和超小型化创造了条件。锗还应用于光学仪器作热成像仪的窗口与透镜,生产聚脂纤维的催化剂和光纤的添加剂。近年来,各国都在研究锗的医学用途,生产抗癌药物,尤其是日本在此领域的用锗量成为锗应用的三大用户之一。从 1983 年到 2000 年,全世界对锗的年需求量平均增长速度约为 6.9%<sup>[7-9,12-17]</sup>。

因而,稀散金属镓锗的综合回收对于满足全球需要,开发经济建设需要的高新技术材料和资源的再生都具有重要的现实意义。

## 稀散金属镓锗的地球化学行为及其分布

镓锗均属亲铜元素,具有较高的电离势与电负性,表现出较强的极化能力,

与硫有较强的亲和力。Ga、Ge 可与 In、Fe、Zn、Al 和 Si 等形成类质同象，共生于其他金属的矿物中。从地球化学的角度来看，随着元素亲氧性的增加，趋向富集于酸性岩浆与氧结合而形成氧化物。分散元素的酸碱性是由其离子电势所决定。三价镓与二价锗为两性而介于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  之间，四价锗为酸性而靠近硅。因而镓锗绝大部分分散于造岩矿物，只有少量生成热液的硫化物。

在岩浆的早期结晶过程中， $\text{Ga}^{3+}$  主要代替  $\text{Al}^{3+}$ ，部分代替  $\text{Fe}^{3+}$ 。 $\text{Ge}^{4+}$  主要代替  $\text{Si}^{4+}$ ，形成  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  与  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  置换而分散于各种岩浆岩，特别是酸性岩的硅酸盐和硅铝酸盐矿物（如云母、辉石、绿帘石）等。

在晚期岩浆矿床中， $\text{Ga}^{3+}$  可代替  $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  而进入钛磁铁矿。在伟晶化作用中，镓与锗可进入硅酸盐和铝硅酸盐（如霞石、锂辉石、铯榴石、锂云母）等矿物中。

在岩浆作用后期的热液阶段，大量硅酸盐、硅铝酸盐矿物已经结晶析出，残余熔浆中缺乏硅与铝，相对却富含硫。此时镓和锗就具有明显的亲硫性，当介质的 pH 小于 7 而溶液中镓与锗的富集度又足够高的时候，它们便可能形成独立矿物<sup>[18]</sup>，如  $\text{CuGaS}_2$  与  $\text{Cu}_3(\text{Ge、Fe、Zn、Ga})(\text{SAs})_4$  等。但除个别的，如楚梅布的锗石外，其它的均难形成具有单独开采价值的工业矿床<sup>[1]</sup>。

在岩浆期后成矿的热液中，大部分的镓锗以类质同象形式进入在强烈还原介质里形成的含  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的硫化矿物中，由于其结晶构造与共价键的相似性，尤其容易进入闪锌矿晶格。如江西银山矿中的闪锌矿中就富含镓<sup>[19]</sup>。有人认为是由于离子半径相近造成的<sup>[1]</sup>。沉积铁矿石或沉积变质铁矿石中的镓锗的含量较高，在氧化铁矿石中锗的平均含量为 5.5g/t，最高可达 350g/t。

在表生氧化条件下  $\text{Ga}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  紧密伴生，它们的存在与各种硬铝石、软铝石、针铁矿及水白云母有关。这可能是由于含镓与锗的岩石，经长期风化后，可溶性物质被地下水带走，在适当的条件下，由于胶体吸附与脱水而与铝和铁共生于同一晶格中。如我国华东及华南等地区的石炭二叠纪的铝土矿普遍含镓就与此有关，这些铝土矿含镓量已具工业意义<sup>[20]</sup>。

在磁铁矿-菱铁矿中含锗最高可达 560g/t，而在赤铁矿-磁铁矿中含锗量较少，这可能是含锗或镓的岩石风化时，在碱性介质中形成易溶的锗酸盐被氢氧化铁吸附所致，磁铁矿中的锗可能是置换  $\text{Fe}^{3+}$  的结果。有人认为<sup>[1]</sup>，含水氧化物的阳

离子半径相近是导致镓在铁矿中类质同象的主要原因。 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ga}^{3+}$ 水解 pH 值相近的性质，对此类成矿作用也起重要影响。

在有生物参与而具有强还原条件的有机质泥炭和煤沉积地区，镓锗会发生一定程度的富集<sup>[21]</sup>。镓锗具有明显的两性性质，可与煤中羧基、酚及羟等发生反应形成相应的有机物，少部分的锗可与煤中的矿物形成相应的锗酸盐或硅锗酸盐。

从镓锗的地球化学行为及其分布可以看出，镓锗的资源来源除极少数具有单独开采价值的锗石外，主要存在于铝土矿、铅锌矿、煤及铁矿石原料中<sup>[1]</sup>。

## 从铅锌矿资源中回收镓锗的方法

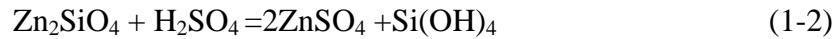
铅锌矿是镓锗的第二大资源来源。目前世界上约 80% 的铅锌矿是采用湿法冶炼的，而锌浸出渣是湿法冶炼铅锌矿的第一副产物<sup>[1, 22]</sup>。铅锌矿经过湿法冶炼后，绝大部分镓和锗均富集在浸出渣中，含量平均达到 200~300g/t，由于镓锗在浸出渣中的分布比较分散，提取有一定的难度。国内外科技工作者做了大量的研究工作，提出了一系列方法。从工艺类型上可分为：全湿法工艺和火法湿法联合工艺。

### 全湿法工艺

#### 酸浸法

##### 1) 常压酸浸法

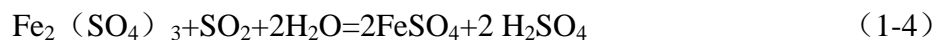
常压酸浸的实质就是在常温下将浸出渣酸溶，然后从溶液中逐步回收各种有用元素。利用常压酸浸法从浸出渣中回收镓和锗，Megan P.Wardell<sup>[13]</sup>和郑顺德等人<sup>[23]</sup>进行了研究。Megan P.Wardell 研究了酸浓度、浸出时间、温度及添加  $\text{SO}_2$  对镓锗浸出率的影响，还研究了预焙烧浸出渣后的浸出效果。研究中发现镓和锗的浸出率较高，而锗的浸出率很低。Harbuck 等人<sup>[24]</sup>对浸出渣中锗的赋存状态进行了研究。研究发现：硫化锌在氧化焙烧过程中生成的  $\text{ZnO}$  发生反应(1-1)，锌焙砂在浸出过程中，pH 1.5~2 时,发生反应(1-2):



$\text{Si}(\text{OH})_4$  的多聚体容易吸附锆，形成的结构复杂，生成的  $\text{Si}(\text{OH})_4$  越多，吸附越强，锆的浸出率越低。Harbuck 等提出提高锆浸出率的措施：降低锌精矿中硅含量，降低精矿焙烧温度，浸出中加 HF 浸出。他们<sup>[25]</sup>做了  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加 HF 的两段浸出工艺研究，试验结果表明：提高镓浸出率的重要因素是提高硫酸浓度；提高锆浸出率的重要因素是提高液固比。经过两段浸出，镓锆浸出率分别可以达到 98% 和 93%。目前来说，用常压酸浸法从浸锌渣提镓和锆尚处于实验室研究阶段，由于酸的消耗量大，环境污染严重，常压酸浸法用于生产还有一定的困难。

## 2) 高压酸浸法

在常压浸出难以获得较好的镓锆浸出效果的情况下，Megan P.Wardell 等人<sup>[26]</sup>通过加压的办法浸出浸锌渣中的镓锆，在实验室取得良好的效果。镓锆浸出率分别达到 97% 和 96%。用高压  $\text{SO}_2$  还原浸出浸锌渣只有日本饭岛电锌厂<sup>[27]</sup>和德国达特伦冶炼厂采用。浸出过程在卧式圆形高压容器中进行。压入  $\text{SO}_2$  气体使容器中的压力维持在 152-202kPa，浸出温度为 100-110℃，矿浆在其中停留 3h。通入的  $\text{SO}_2$  起还原剂的作用。浸出化学反应为：



使用这种方法，Zn、Fe 及 Cu、Cd、Ga、Ge、In、As 等金属的浸出率都在 90% 以上。然后经赤铁矿法除铁，再经多步萃取等工艺回收分散金属。该法已用于工业实践，其主要优点在于包括许多分散元素在内的浸出率都很高，有利于综合回收。但此法存在过程冗长，多次使用萃取工艺，设备投资费用高，Ga 的回收率不高的缺点。同时要不断控制萃取溶液的 PH 值，高压酸浸对设备材质有严格的要求。

总的说来，酸浸法工艺流程长、复杂、高温高酸劳动条件差、不易操作，同时对炼锌系统可能带来一定的不利影响。

## 碱浸法

该法主要用于处理富含 Ga、Ge 的浸锌渣。据报道<sup>[28]</sup>用苛性钠分解浸锌渣，使镓进入溶液，铁留在残渣中，往溶液中添加碳酸钠沉淀镓，再以盐酸溶解，借助乙醚萃取镓。浸锌渣中的锌、镓、锗在 NaOH 溶液中发生下列反应：



据 Leehwa, young 等人<sup>[29]</sup>研究，试验用的浸锌渣成分：0.0012% Ga、13.7% Zn、36.5% Fe、2.05% Pb。用 1.0mol/L NaOH 的溶液在 25℃ 下浸出试验结果：镓的浸出率随反应时间的延长几乎达到 100%。反萃后 HCl 溶液中的镓用 NaOH 中和沉淀出  $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。用此法处理镓回收率可达 90% 以上。

碱浸法处理浸锌渣，工艺简单，设备材质容易解决，能综合回收有价金属，碱也可再生返用。但浸锌渣中含硅高时，高碱浓度浸出液中液固分离较困难。

## 火法-湿法联合工艺

### Port-Marghera 法

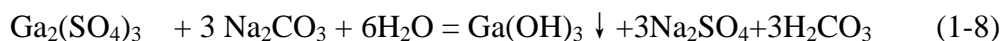
该方法的基本思想是将浸锌渣中的有价元素以氯化物的形式烟化挥发出来，然后对烟尘进行分步处理。意大利 Port-Marghera 电解锌厂<sup>[1,30,31]</sup>是世界上第一个实现了从锌浸出渣中同时回收镓、锗和铟的冶炼厂。工艺流程为：将浸锌渣经配碳后投入回转窑，造微酸性渣，在 1250℃ 下进行还原氯化烟化。此时大部分的锗、镓进入烟尘。然后向烟尘中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液，并控制 pH=8 进行脱氯。脱氯尘送去浸出，经过中浸脱锌和脱镉。而含镓、锗的中浸渣用硫酸浸出，酸浸液送沉锗工段处理。利用丹宁沉锗，产出的丹宁废液用碱中和回收镓与铟。

该工艺第一次实现了同时从浸锌渣中综合回收镓、锗和铟三种金属，但是，氯化烟化本身对设备腐蚀很大，并且该工艺浸出与中和多次交替，液固分离次数频繁，交错使用酸碱，回收率不高。丹宁药剂价格昂贵<sup>[32]</sup>，增加了生产成本，目前该工艺已经停用。

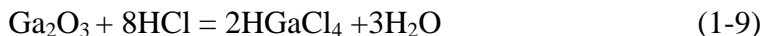


## 综合法

我国 1975 年研究开发的综合法, 在株冶得到应用, 可以同时实现综合回收浸锌渣中的 Ga、In 和 Ge<sup>[1,33]</sup>。该法是目前处理浸锌渣最广泛的方法之一, 日本、俄罗斯、土耳其都有相关报道<sup>[34]</sup>。其基本思路是将浸锌渣中易挥发的有价元素先行挥发, 不易挥发的留在窑渣中再进行处理。工业上浸锌渣配碳在回转窑中还原挥发铅锌后, 用多膛炉脱氟和氯, 所得的氧化锌尘用硫酸浸出, 然后加入锌粉置换, 得到含镓 0.1~0.3%、锗 0.1~0.16% 的置换渣, 置换渣中的镓以 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在, 锗约半数以 MeO·GeO<sub>2</sub>, 约 35% 的以 GeO<sub>2</sub> 存在, 约 65% 的铁以 Fe<sup>2+</sup> 存在。这种渣宜用我国开拓的逆流酸浸、P204 萃铟、丹宁沉锗、乙酰胺萃镓的综合法回收其中镓锗铟。在回收镓之前, 先用 P204 萃铟, 萃余液用传统的丹宁沉锗—氯化蒸馏法提锗。沉锗后的丹宁废液用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中和到 pH 3 得到 Ga(OH)<sub>3</sub> 沉淀:



沉淀经焙烧后用盐酸浸出, 控制终酸在 4~4.5mol/l, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转入溶液:



该溶液送去萃镓工段。采用 30% 的乙酰胺萃镓。该工艺在实践中得到进一步完善, 现已实现了在硫酸介质中采用萃取工艺回收镓锗铟。我国开发的 P204 + YW100 协同萃镓锗工艺, 萃取剂价廉及来源广泛, 由此综合法改为全萃法<sup>[35-37]</sup>。流程稍微改变, 萃铟余液接着萃锗, 萃锗余液调酸补加 YW100 萃镓。由于 YW100 易溶于水, 消耗量大, 提出了改连续补充 YW100 为间断补充。该工艺在锗的反萃上还有一定问题, 株冶<sup>[33]</sup>等单位做了大量的研究, 提出了改进措施, 现在该工艺已趋于成熟。

该法通过锌粉置换实现多种金属的回收, 但用锌粉进行置换时, 消耗大量的锌粉, 降低了冶炼厂的锌产量。同时由于稀散元素在回转窑中挥发率不高, 镓 26%、锗 75%, 因此稀散元素的总回收率低<sup>[38]</sup>。

## 碱熔—中和法

浸锌渣在碱熔时镓锗发生下列反应:



郑顺德<sup>[39]</sup>用碱熔-中和法处理浸锌渣（浸锌渣化学成分见表 1-1），锗的回收率达到 82%。浸锌渣配加碳酸钠在 950~1100℃ 碱熔，碱渣进行球磨水浸，然后用 CaCl<sub>2</sub> 沉锗，酸浸锗渣，酸浸液加 NaOH 调 pH 1~2，然后进行栲胶沉锗，锗的富集物在 550℃ 焙烧 3h，得到 10%~25% 的富锗精矿。该工艺锗的回收率较高。其他元素也得到回收，但浸锌渣直接配碱，碱的消耗量较大，球磨时间过长，能耗高，锗进入碱性溶液，利用酸碱中和，酸碱消耗大，液固分离较多，降低了锗的回收率，提高了成本。

表 1-1 浸锌渣化学成分 (%)

成分	Ge	In	Zn	Ag	Pb	As	Cd	Cu	Sb	SiO <sub>2</sub>
含量 /%	0.047	0.051	21.29	0.08	5.48	7.77	0.27	0.74	2.11	38.0

### 选冶联合法<sup>[1,8,40-45]</sup>

日本经过研究，开发出了选冶联合法。该方法是利用回转窑还原焙烧技术从浸锌渣中回收有价金属的，其工艺流程如下：将浸锌渣内配煤粉直接送入回转窑进行高温（1300℃）还原焙烧，浸锌渣中的锌、铅及少部分的 Ga、Ge 挥发，大部分 Ga、Ge 留在窑渣内。由于 Ga、Ge 的亲铁性，Ga、Ge 富集在还原铁里面。将窑渣粉碎后进行磁选，使得窑渣内的 Ga、Ge 和 Ag 等分别进入磁性物和非磁性物，然后分别对磁性物和非磁性物进行综合回收。

利用回转窑还原焙烧技术从浸锌渣中回收分散金属具有工艺流程短，投资小等特点，能有效地利用资源，对环境污染少，尤其是能使浸锌渣中的砷进入窑渣，防止了二次污染，因而具有很强的生命力。但该法还存在以下缺点：浸锌渣粉料在高温还原中易出现熔融，还原出的金属铁分散性大，对回转窑腐蚀很大，使得回转窑在高温还原焙烧下容易结圈，而影响生产，而且窑渣与残煤混杂在一起，增加了磁选的难度，有价金属难以达到较高的回收率。磁性物电炉熔炼制成粗铁，电解铁从阳极泥中回收镓。在还原焙烧过程中，回转窑温度很高，各种反应是在

熔融态发生的，得到的窑渣在结构上表现为各种化合物和合金相互紧密嵌布，组成复杂，有价金属常镶嵌在另一种构造的颗粒之中，或与铁形成合金，所以，用物理方法很难分开，即使用磁选法分离获得的产物，每种产物中都含有有价金属，而没有一个产物可以称得上是富集物。该法需要进一步的改进。

## 凡口铅锌矿稀散金属镓锗资源储量

凡口铅锌矿位于广东省韶关市以东的仁化县境内，宋代就有古人采矿炼银。1955年3月韶关专员公署工业处，曾派人进行了三个月的地质调查。1955年7月仁化县硫磺厂在庙背岭进行露天采矿，1958年2月该厂改名为凡口铅锌矿。

凡口矿始建于1965年，1968年一期工程简易投产，生产能力为1000吨/日，至1984年完成3000t/d采选生产能力的收尾配套。“七五”期间，矿山进行了十五万吨技术改造，矿山采选能力由3000t/d扩大至4000~4500t/d，年产铅锌金属含量12万t增至15万t。现凡口铅锌矿年产铅锌金属12万吨左右。

凡口铅锌矿共进行了三期地质勘探。1956年七〇六地质队对凡口铅锌矿进行了首期地质调查，探明伴生锗金属储量C1+C2级1006吨，镓金属储量C1+C2级1085吨；1976年九三二地质队作了第二期勘探工作，探明伴生锗金属储量D级287吨，镓金属储量D级237吨。1989~1991年凡口铅锌矿进行了第三期勘探工作——狮岭深部地质勘探工作，1994年勘探成果通过了广东省矿产储量委员会的批准，矿山生产三十几年来，至2000年底还保有锗镓金属储量约2000多吨，这些锗镓金属都伴生在黄铁铅锌矿石中。此外，企业将继续深化深部及外围地质勘探工作，矿山保有金属储量还将增大。伴生金属储量见表1-2。

表 1-2 凡口铅锌矿三期地质勘探伴生金属储量表

名称	主元素储量级别	伴生金属储量级别	载体矿物	金属量 / 吨				
				银	锗	镓	镉	汞
第一期	B+C+D	D	闪锌矿	3337.8	1006.2	1085.1	9292.2	3383
第二期	C+D	D	闪锌矿	873.2	290	241.018	2761.5	676.2
第三期	C+D	D	闪锌矿	1313.14	427.771	378.827	3305.148	882.77
合计				5524.4	1723.97	1704.945	15358.848	4941.97

(备注：① 对伴生元素汞采用组合分析法计算储量，银采用基本分析法计算储量。② 对稀散元素镓、锗

采用单矿物法计算储量。③ 对元素镉采用单矿物法计算储量。)

## 凡口铅锌矿稀散金属综合回收现状与进展<sup>[46-53]</sup>

我国的铅锌冶炼厂，由于历史原因，基本上没有矿山与冶炼的联合企业。为数众多的铅锌冶炼厂均需从各大小矿山购买原料配矿。国内主要采用凡口矿精矿的冶炼厂只有韶关冶炼厂，而采用单一凡口矿硫化锌精矿的只有从属于凡口铅锌矿的凡口金狮冶化厂。

韶关冶炼厂回收锗已有二十多年的历史，金狮冶化厂 1997 年建成投产了锗回收系统，目前年产锗渣 200 吨，含锗 0.9~1.2%，锗总回收率 60~62%，经济效益明显。如果镓这巨大的潜在资源得以开发，综合回收镓资源能尽快地有效地运用于工业生产，定能成为凡口铅锌矿新的经济增长点；企业必能从其综合回收的纵向延伸和横向利用的过程中得到更好的发展；矿山资源必将得到更大的利用。

凡口金狮冶化厂湿法炼锌过程中所产生的浸锌渣是除含有 Zn、Pb、Fe 等有价值金属元素外，还含有一定数量的 Ga、Ge、In、Ag 等稀贵金属，具有极高的综合利用价值。为了充分回收利用浸锌渣，凡口铅锌矿从凡口金狮冶化厂投产以来，就很重视综合回收利用方面的工作，一方面委托北京矿冶研究总院对浸锌渣经回转窑处理所得的废弃物窑渣进行工艺矿物学研究；另一方面凡口金狮冶化厂从 1998 年开始与北京矿冶研究总院、中南大学合作，对湿法冶金中的镓开始了回收研究工作，开发一种综合回收与利用浸锌渣的新工艺。1999-2000 年完成了小型试验，2001 年与中南大学合作进行了回收镓的扩大试验，已成功开发了浸锌渣还原焙烧-磁选分离回收镓的新工艺，该工艺没有改变现场主体工艺流程，投资小，技术经济指标先进，综合利用程度高，具有很好的应用前景。

## 2. 凡口铅锌矿稀散金属资源特点研究

凡口铅锌矿矿区包括四个矿床地段：水草坪、铁石岭、富屋和凡口岭矿床，其中以水草坪矿床规模最大，其内发育大小矿体共 116 个，其中矿石储量大于 50 万吨的有 13 个。

### 水草坪矿床地质条件与伴生分散元素的分布特点

#### 矿体空间分布

水草坪矿床内有四个矿化地段：即金星岭地段、狮岭地段、庙背岭地段和园墩岭地段。其中意义最大的是金星岭地段和狮岭地段，其地表分布有少量铁帽和大片炉渣（古时采矿炼银和硫磺所产生的炉渣）。

各矿化地段矿体的分布情况分别简述如下。

#### 金星岭地段

金星岭地段位于 F4 断层上盘，其北部和南部都有矿体赋存，共有大小矿体 39 个（其中矿石储量大于 50 万吨的 3 个）；共占矿床铅锌矿石总量的 30.90%。金星岭北部为一组北北东走向，往北倾斜的矿体，大小共计 18 个，倾角较陡（ $60^{\circ}\sim 70^{\circ}$ ），产于一组平行裂隙中，围岩为天子岭组灰岩。矿体形态较为复杂，呈不规则透镜状、燕尾状、扫帚状，主要有 Jb2 号、Jb6 号、Jb8 号矿体，它们 0 线下部汇集在一起，沿倾斜向上及沿走向往东均呈独立矿体，矿化深度较大，具有明显的上部富集铅锌、下部富集黄铁矿的垂直分带现象。以盲矿体为主，主要矿体走向延长与倾斜延深几乎相等，都在 300-350 米左右。厚度巨大，主要由块状矿石组成，按矿石氧化程度来分，绝大部分为硫化矿石，少部分为混合矿石，靠近地表有少量铅锌氧化矿石。金星岭南部共有大小矿体 21 个，主要的一个是 Jn1 号矿体。它们都近东西走向，往南倾斜，倾角平缓，呈较规则的似层状，产出于帽子峰组砂页岩中，部分产于天子岭组灰岩中。矿体埋藏较浅，主要矿体直接出露于浮土盖层之下。因受氧化淋滤影响，浅部矿石多呈疏松状（粉状）。

## 狮岭地段

狮岭地段位于 F4 断层下盘，共计发育大小矿体 56 个，共占矿床铅锌矿石总储量的 66.71%，其中矿石储量大于 50 万吨的矿体有 10 个。所有矿体均呈北北东走向，往东倾斜，倾角平缓，多小于  $40^\circ$ ，主要产于天子岭组灰岩之中，呈透镜状及似层状，厚度巨大。大部分矿体具有沿走向延伸很长，沿倾斜方向延伸很短的特点。组成矿体的矿石类型简单，除局部有块状黄铁矿石外，绝大部分都是块状铅锌矿石。在 204/CK2 孔 Sh38 号矿体底部（- 450 米标高左右，为矿区目前控制最深的一个矿体）。现有厚约 5 米的含铜黄铁矿石。狮岭矿体埋藏都较深，全部为距地表 100~200 米以下的盲矿体。据合理分析结果，绝大部分铅锌均为硫化矿石。

## 庙背岭地段及园墩岭地段

这两个地段都位于矿床的北部，分别在狮岭和金星岭地段之北 F4 断层的下盘和上盘。各有 9 个及 12 个较小规模的矿体赋存。

两个地段矿体均呈似层状，主要产出于帽子峰组砂页岩中，矿体规模一般不大，延长一般 50~200 米，延深一般 25~160 米，厚度一般 1~9 米。矿体埋藏较浅。浅部发育有粉状矿石，矿石品位一般比金星岭及狮岭地段低。

### 矿体伴生分散元素的分布特征

#### 伴生分散元素分布概况

本矿体内存在以下伴生分散元素：镓(Ga)、锗(Ge)、镉(Cd)、硒(Se)、碲(Te)、铊(Tl)、铟(In)等七种。其中镓、锗和镉三种元素含量较高，分布较广，具有较大的工业价值，而硒、碲、铊和铟含量较低，工业价值不大。伴生分散元素的分布概况如下：

##### 1) 伴生分散元素在岩石中的分布

根据围岩的化学分析，以及少量围岩的光谱半定量和组合分析结果可知，在岩石中除了镓有一定含量（0.0009%）以外，其他分散元素含量均很低，硒、碲

含量多小于 0.0001%，大部分不含镉，个别含量为 0.001%，在岩石中不含锗、铊和铟。

## 2) 伴生分散元素在各种类型矿石中的分布

矿区内矿石自然类型分为四种，即致密状黄铁铅锌矿、浸染状铅锌矿、致密状黄铁矿和松散状黄铁铅锌矿（松散状铅锌矿），各种类型矿石所含伴生分散元素的种类和含量均有所不同，根据大量组合分析和全分析结果，它们的分布如表 2-1。

表 2-1 各种类型矿石中伴生分散元素含量 (%)

		含量 (%)									
		Pb	Zn	S	Ga	Ge	Cd	In	Se	Te	Tl
致密状 黄铁铅 锌矿	最高	13.34	36.07	39.54	0.036	0.010	0.100	0.0008	0.0036	0.0018	<0.0001
	最低	0.57	0.05	9.41	0.0007	—	—	—	0.0000	0.0000	<0.0001
	平均	5.13	10.74	26.26	0.0069	0.0031	0.0309	0.00002	0.0005	0.0002	<0.0001
致密状 黄铁矿	最高	0.74	1.39	39.44	0.0135	0.001	0.006	0.0004	0.0016	0.0003	<0.0001
	最低	0.07	0.03	23.76	0.0023	—	—	—	0.0001	0.0001	<0.0001
	平均	0.29	0.30	34.92	0.0051	0.00003	0.0004	0.00008	0.0005	0.00013	<0.0001
浸染状 黄铁矿	最高	5.76	7.31	9.26	0.0126	0.0021	0.025	—	0.00032	0.0001	<0.0001
	最低	0.57	1.07	—	0.0004	—	—	—	0.0000	0.0001	<0.0001
	平均	1.63	3.21	5.97	0.0051	0.0008	0.0125	0.0000	0.00013	0.0001	<0.0001
松散状 黄铁铅 锌矿	最高	13.74	20.79	31.00	0.0051	0.005	0.059	0.0006	0.0012	0.0004	0.00016
	最低	0.50	0.28	6.09	0.0003	—	—	—	0.0001	0.0000	0.00014
	平均	3.37	6.21	16.45	0.0020	0.0015	0.0211	0.0003	0.0004	0.0001	0.00015
备注	1、平均品位计算采用算术平均法；2、品位有“<”号的未参与统计；3、Tl 含量根据第二批全分析。										

从表 2-1 中可以看出：

①致密状黄铁铅锌矿：所含伴生分散元素的种类最多，含量也较高，为本矿

区大部分伴生分散元素赋存的主要物质,其中肯定具有工业价值的有镉、镓和锗,它们的含量由 0.00 X~0.0 X %。此外还含有少量的硒、碲和铟,含量为 0.0000X~0.000X%。

②浸染状铅锌矿:与致密状黄铁铅锌矿相似,主要含镉和镓,但含量均较致密状铅锌矿石为低,此外还含有少量的锗、硒、和碲,不含铟。

③致密状黄铁矿:仅含有镓,其平均含量与浸染状铅锌矿相同,此外还含少量的硒和碲。

④松散状黄铁铅锌矿:与致密状铅锌矿石相似,含镉、镓和锗,但含量较低,此外还有少量的硒、碲和铟。

表 2-2 各种矿物中伴生分散元素含量 (%)

		含 量 (%)									
		Pb	Zn	S	Ga	Ge	Cd	In	Se	Te	Tl
方 铅 矿	最高	70.27	8.88	24.24	0.073	0.005	0.012	<0.001	0.00014		0.0002
	最低	55.04	0.96	14.79	0.0004	×	0.005	× <sup>△</sup>	<0.0001		<0.0001
	平均	67.22	3.87	18.49	0.0019	0.0009	0.0093	0.0005	0.00007		0.0001
闪 锌 矿	最高	6.74	60.82	33.69	0.063	0.0427	0.199	<0.001	<0.0001	×	<0.00009
	最低	0.38	41.19	26.83	0.001	0.0048	0.09	0.0000	<0.0001	×	0.0000
	平均	2.20	54.84	31.46	0.0183	0.0196	0.1419	0.0003	0.0005	×	0.00004
黄 铁 矿	最高	2.29	1.06	50.88	0.0012	0.001	× <sup>△</sup>	<0.001	0.00025		0.0002
	最低	0.10	0.06	48.70	0.0004	×	× <sup>△</sup>	0.0000	<0.0001		<0.0001
	平均	0.81	0.46	49.58	0.0008	0.0001	× <sup>△</sup>	0.00006	0.00007		0.00006
黄 铜 矿	最高	1.20		38.22	0.0028	0.003	0.009	× <sup>△</sup>			
	最低	1.20		38.22	0.0028	0.003	0.009	× <sup>△</sup>			
	平均	1.20		38.22	0.0028	0.003	0.009	× <sup>△</sup>			



1、平均品位计算采用算术平均法。2、分析结果有“<”号者均采取其值之半参与计算。3、备注 有“△”者表示光谱分析结果。4、且中空白者为化验室未予分析。5、闪锌矿中 Ge 是采用中国科学院地质研究所的分析结果。

以上各类型矿石中均含铊，但含量都很低，大多数小于 0.0001%。

综上所述，致密状黄铁铅锌矿为本矿区主要的矿石类型，也是伴生分散元素的主要赋存场所，从伴生分散元素的绝对含量来看，存在以下次序：镉>镓>锗>碲>硒>铊>铟。从综合利用观点来看，含铅、锌的矿石要比黄铁矿石的综合利用价值为高。

### 3) 伴生分散元素在各种矿物中的分布

根据单矿物分析，不同矿物所含伴生分散元素有所不同，见表 2-2 所示。

本矿床有深色和浅色闪锌矿之分，其中以前者为主。这两种颜色的闪锌矿中，伴生分散元素的含量略有差异，黑褐色闪锌矿中锗含量最高，浅色闪锌矿锗含量较低；镓在红褐--黄褐色闪锌矿中含量最高。闪锌矿中伴生分散元素含量见表 2-3。

①闪锌矿：为镉、镓、锗的主要赋存矿物。镉的含量为 0.X%，镓和锗为 0.0X%（锗为光谱半定量分析）。有少量的铟，不含硒、碲和铊。

②方铅矿：常含普通元素银、铋、锑等，但分散元素含量不高，有很少量的镉、镓、锗、硒和铊。

③黄铁矿：仅有微量的镓、锗、铟、硒和铊。

表 2-3 闪锌矿中伴生分散元素含量 (%)

		元素含量 (%)				
		Zn	Fe	Cd	Ge	Ga
	最高	60.82	12.25	0.199	0.0427	0.055
暗褐色—黑褐色	最低	41.19	2.85	0.10	0.0116	0.0023
	平均	53.39	6.54	0.14	0.0272	0.0179
红褐色—黄褐色	最高	59.28	6.65	0.167	0.0324	0.0063

	最低	49.29	2.55	0.09	0.0048	0.007
	平均	55.47	4.09	0.14	0.0192	0.0227
	最高	59.72	3.95	0.17	0.0186	0.01
浅黄褐色	最低	59.28	3.47	0.12	0.013	0.0035
	平均	59.50	3.71	0.14	0.0154	0.0068

#### 4) 伴生分散元素在铁帽中的分布

根据 14 个铁帽样品的分析, 与原生矿石比较: 铁帽中富含硒, 平均含量为 0.00XX%, 比原矿富集 4 倍, 镓有一定含量, 铊含量甚微, 锗贫化, 镉、铟、碲基本流失。具体分布见表 2-4。

#### 5) 伴生分散元素在炉渣中的分布

根据 3 个炉渣样品的分析, 除镓及微量的镉和硒外, 其他元素大部分已不存在, 如表 2-4。

表 2-4 伴生分散元素在硫化矿石---铁帽---炉渣中的品位对比

类型	平均品位 (%)									
	Pb	Zn	S	Ga	Ge	Cd	In	Se	Te	Tl
硫化矿石	5.13	10.74	28.26	0.0089	0.0031	0.0309	0.00002	0.0005	0.0002	0.0001
铁帽	0.44	0.24	0.20	0.0051	0.0001	×	×	0.00221	0.0000	0.00003
炉渣			2.64	0.0053	×	0.0027	×	0.0001	0.0000	×

### 伴生分散元素空间分布规律

根据已获得的组合分析结果, 对镉、镓、锗品位在空间变化的一般规律进行初步研究。本矿区伴生分散元素与主元素铅、锌、硫有密切相关关系, 随主元素富集而富集, 在空间分布上显著受主元素共生组合的控制, 因而也具有随主元素品位变化的一般特点, 这些伴生分散元素的空间分布存在如下规律:

1) 分散元素随铅、锌矿化均集中分布于 F4 断层两侧, 就各个矿化地段来说,

趋向于背斜轴部富集，见图 2-1。

2) 地段镉、锗均在上部富集。向下逐渐降低，而镓变化不明显。见图 2-2、2-3。

3) 每条矿体上部镉、镓、锗比下部富集（图 2-4），当遇 F4 断层时，镉随锌增高而增高，锗亦有增高趋势。

4) 镓、锗与锌的比值变化，对整个矿化层来说，自上而下 Ga/Zn 比值增高，而 Ga/Zn 比值则有上下高，中间低的变化趋势，Ga/Zn 比值变化则较稳定（见图 2-5）；对单个矿体来说，镓、锗与锌比值变化在矿体上部高于矿体下部（图 2-5），Jn1 号矿体可能由于上部的锗受氧化影响而部分淋失，使 Ge/Zn 比值往矿体下部有升高的趋势。如图 2-6 所示。

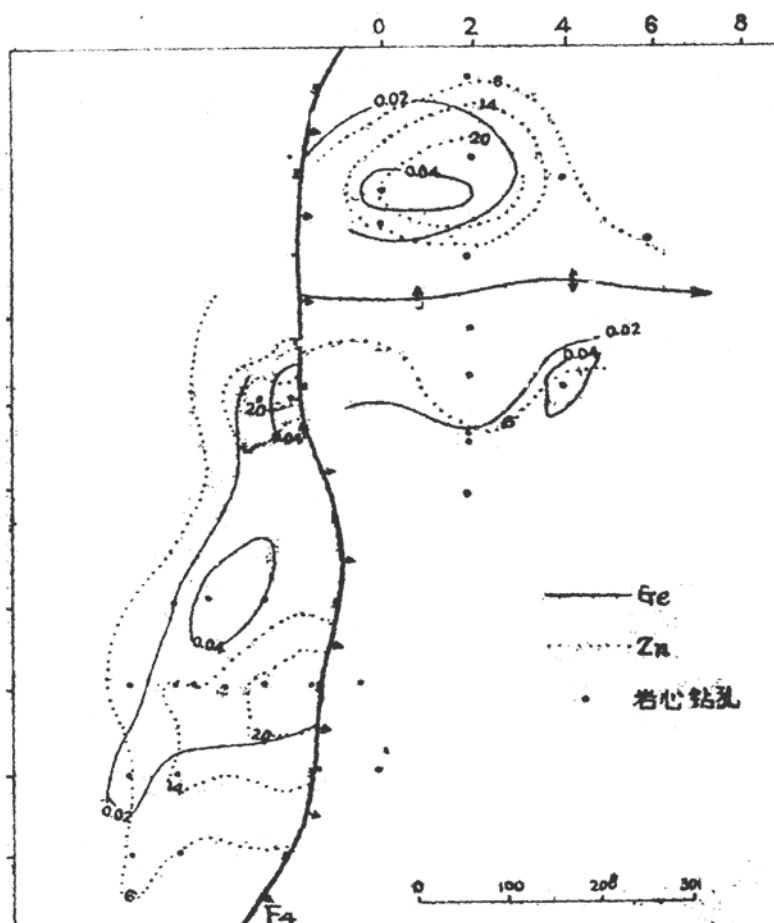
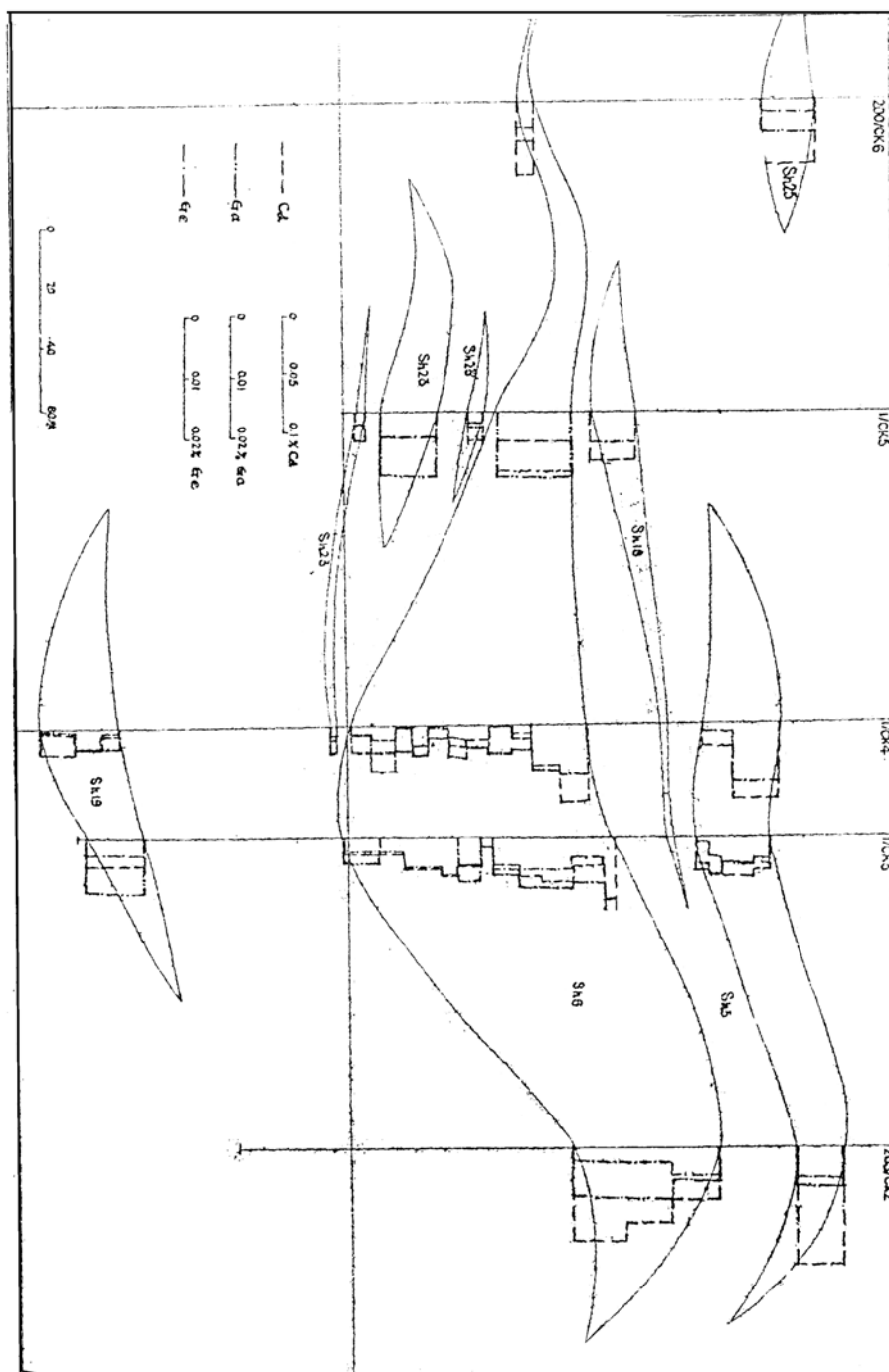


图 2-1 断层上盘（0 米）及断层下盘（-200 米）水中段锗含量分布图



狮岭地段矿体走向 Cd、Ga、Ge 品位变化曲线图 (1号剖面)

图 2-2 狮岭地段沿矿体走向 Ga、Ge 品位变化曲线图 (1号剖面)

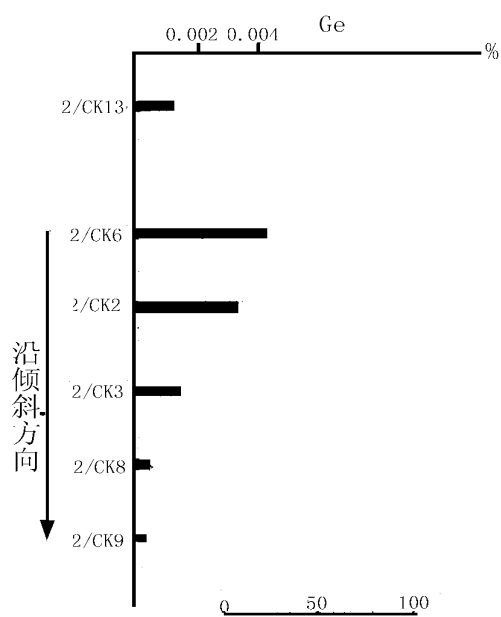


图 2-3 金星岭北部沿深度 Ge 品位曲线图

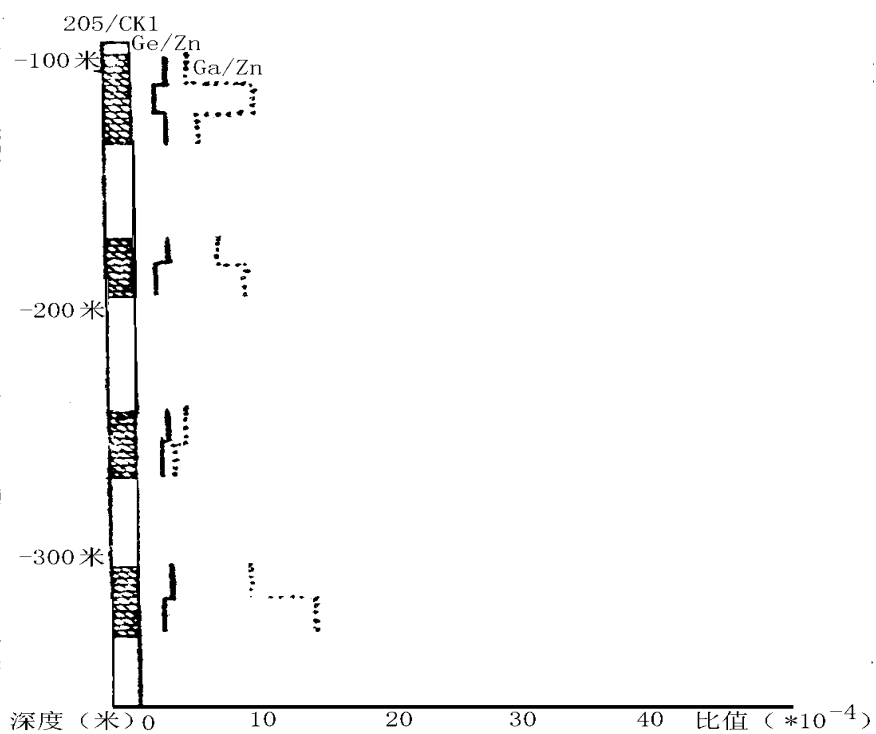


图 2-4 205/CK1Ga、Ge 与 Zn 比值沿深度变化曲线图

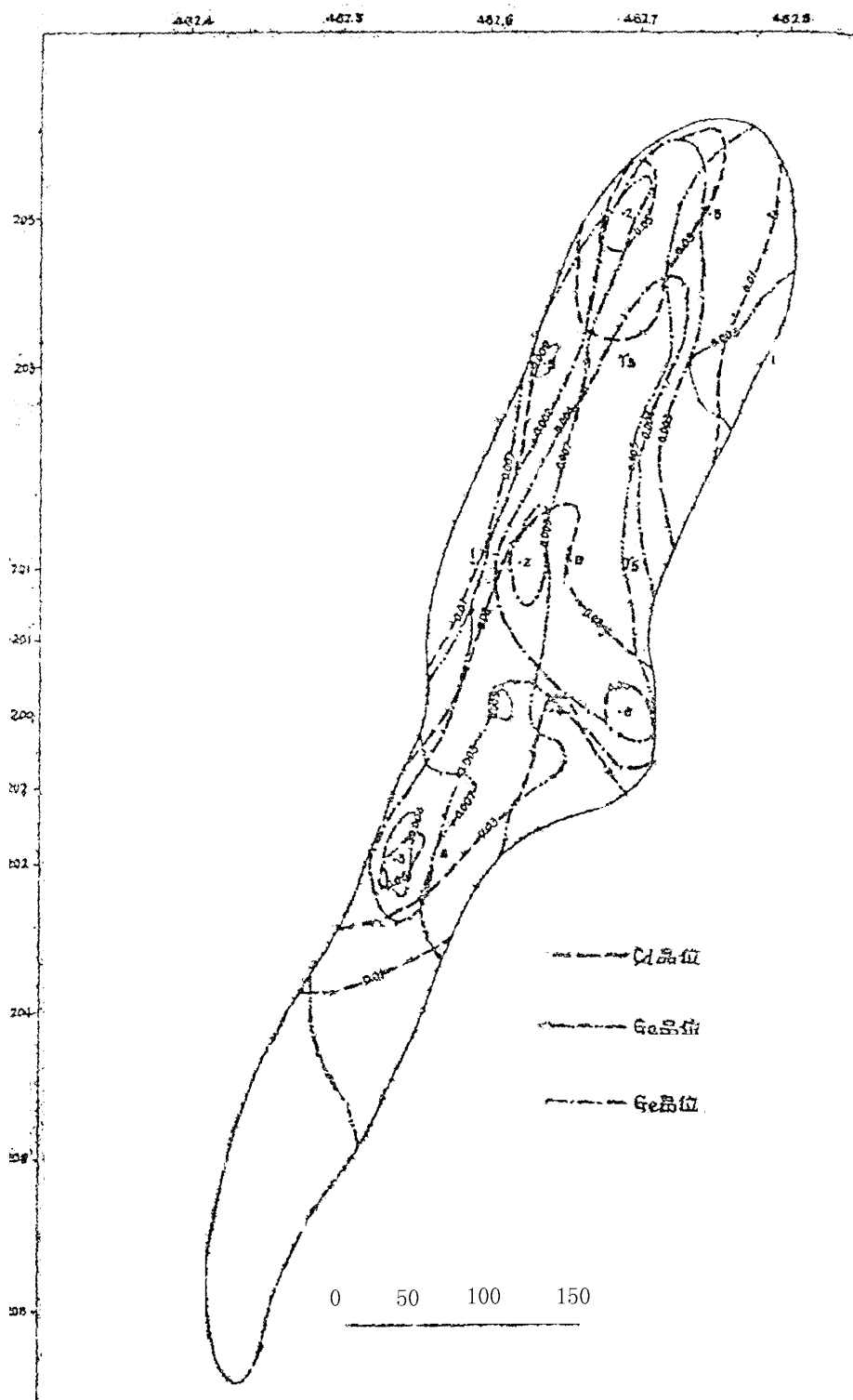


图 2-5 Sh6 号矿体底板水平投影及 Cd、Ga、Ge 品位变化曲线图

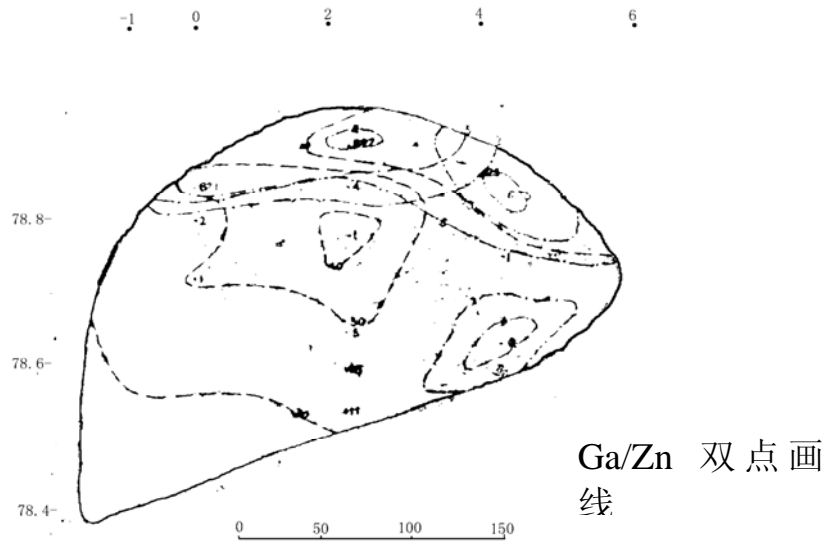


图 2-6 Jn1 号矿体底板水平投影及 Ga/Zn、Ge/Zn 比值变化等值线图

### 稀散元素镓、锗的主要赋存特点

#### 镓的主要赋存特点

1) 在岩石中：各种灰岩、白云岩、砂页岩中都含有少量的镓，含量为 0.0001~0.002%，以条带状石灰岩和页岩含量稍高。

2) 在矿石中：主要赋存在致密状黄铁铅锌矿石中，根据大量组合分析结果，全矿区镓平均含量为 0.0069%，金星岭矿段镓平均含量为 0.0069%，狮岭矿段 0.0070%，两区最高值 0.036%，最低值 0.0007%，镓：铅=0.0015，镓：锌=0.0006，镓：镉=0.215，镓：锗=1.9714。按 218 个组合样品统计，有 77% 的样品镓的含量在 0.003%~0.011% 之间，以 0.005~0.007% 为最多，其次富集在浸染状铅锌矿和致密状黄铁矿石中，平均含量均为 0.0051%，松散状黄铁铅锌矿石中稍低，平均含量仅 0.002%。

3) 在矿物中：主要赋存在闪锌矿中，平均含量 0.0183%，一般含量大于 0.01%，最高值 0.063%，最低值 0.001%，Ga / Zn 比值=0.000334。其次在方铅矿中，平均含量为 0.0019%，最高为 0.0073%。黄铁矿中平均含量为 0.0008%。黄铜矿含镓达 0.002%。

镓在不同颜色闪锌矿中的含量变化不甚明显，从平均含量和最高值来看，以

红褐—黄褐色闪锌矿较高，其平均含量为 0.0227%，最高值为 0.063%，黑褐色闪锌矿和黄褐色闪锌矿镓平均含量分别为 0.0179%和 0.0068%。

在某些含镓较高的矿层中，采集了四个呈交代残余状态的泥炭杂质物样品（经人工挑选）。化学分析表明，镓含量均在 0.018%以上，最高达 0.028%， $Ga/Al_2O_3$  比值为 0.00134，均较岩石中镓含量（0.0009%）和  $Ga/Al_2O_3$ （0.0002）比值高 20~67 倍。

4) 在精矿中：根据 12 个精矿分析，镓主要在锌精矿中富集，平均含量为 0.0145%（原矿中镓平均含量为 0.0078%），但其它产品中也含少量的镓，特别是尾矿，其含量与原矿相当，尾矿中  $Ga/Al_2O_3=0.001315$ （原矿中  $Ga/Al_2O_3=0.002968$ ）。

5) 在铁帽和炉渣中：镓在铁帽、炉渣中平均含量相近，分别为 0.0051%和 0.0053%。

### 锆的主要赋存特点

1) 在矿石中：锆主要富集于致密状黄铁铅锌矿石内，根据大量组合分析结果，全矿区平均含量为 0.0031%，金星岭地段为 0.0024%，狮岭地段为 0.0036%，全矿区锆最高值为 0.01%，最低值低于 0.001%。锆：铅=0.0006、锆：锌=0.0003、锆：镉=0.1090。按 193 个组合样品统计，有 58% 的样品，锆品位在 0.001~0.004% 之间，尤以 0.001~0.003% 居多，见图 2-7。其次富集在松散状黄铁铅锌矿石中，平均含量为 0.0015%，有 64% 的样品锆的含量在 0.001~0.002% 之间。浸染状铅锌矿含锆微量，黄铁矿石中不含锆。

2) 在矿物中：锆主要赋存在闪锌矿中，根据广东省地质局中心实验室 17 个闪锌矿光谱半定量分析结果，闪锌矿中锆的含量多数大于 0.1%，平均为 0.0765%，但根据中国科学院地质研究所 12 个闪锌矿化学分析结果，含锆普遍较低，平均含锆为 0.0196%，最高值为 0.0427%，最低值为 0.0048%，平均  $Ga/Zn$  比值为 0.0004，看来广东省地质局的光谱半定量结果系统偏高，中国科学院分析的比较可靠，但与精矿分析结果比较仍略偏高。

方铅矿中锆含量很少，多在 0.001% 以下，最高含量为 0.005%，黄铁矿中绝大部分不含锆，个别含锆仅为 0.001%，局部黄铜矿含锆达 0.003%。



从上述两单位闪锌矿单矿物分析结果来看：锗主要赋存在黑褐色和红褐色闪锌矿中，平均含量为 0.0210%，含锗最高的是在黑褐色闪锌矿中，而在浅黄褐色闪锌矿中锗含量只有 0.0154%。

3) 在精矿中：根据 12 个精矿分析结果，锗在锌精矿中富集，平均含量达 0.0114%，铅精矿和硫精矿锗含量很微。

4) 在铁帽、炉渣中：多数不含锗，个别铁帽含锗小于 0.001%。

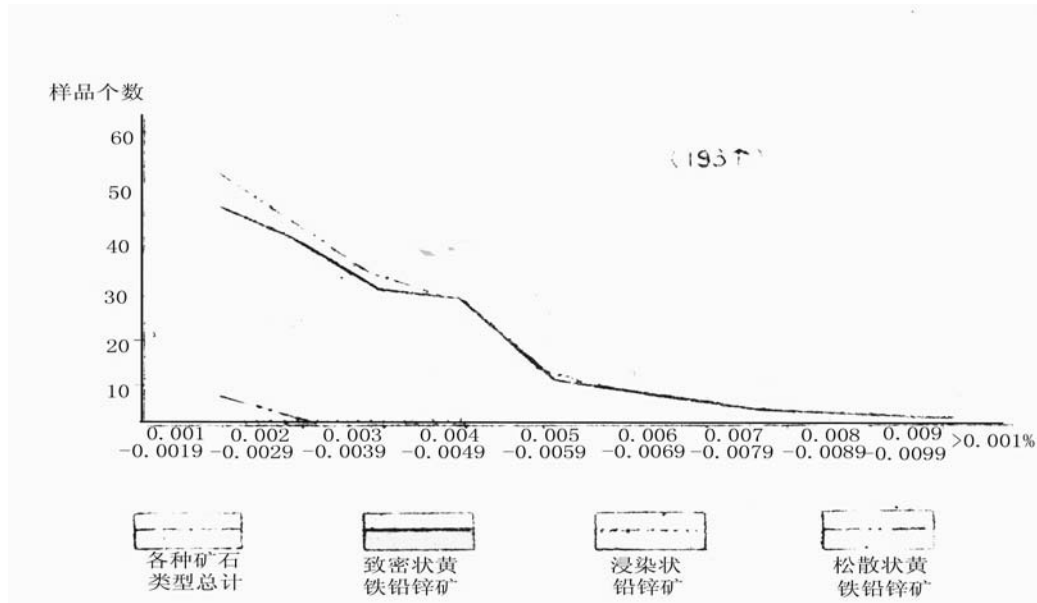


图 2-7 各种矿石锗含量变化曲线图

## 凡口狮岭南地质条件与伴生分散元素的分布特点

### 凡口狮岭南矿体特征

本区段矿体群的产出特征，按控矿地因素的主次，大致可分为沿断裂展布和顺层展布两类矿体，现将各类矿体产出特征分述如下。

### 沿断裂展布的矿体特征

沿 F3 断裂展布的矿体，一般不受层位的限制，自中泥盆统东岗岭上亚阶层位，至中、上石炭统壶天群层位中，均有矿体赋存。矿体沿走向断续产出，沿倾

斜呈迭瓦状排列，上下层矿体时有沟通衔接连成一体，构成燕尾状形态。这类矿体延长规模大，延深则短浅，但矿石品位富，是本区段主要的工业矿体。

### 沿顺层展布的矿体特征

沿顺层展布的矿体，主要有两个矿体（Sh209、Sh210）。分布于 F16 — F3 断块间，中泥盆统东岗岭上亚阶层位中。这类矿体走向延长 1000 余米，沿倾斜呈平行侧幕排列，矿体垂直间隔 20~60 米左右，矿体展布宽度 500 米左右，矿体平均厚度 3~7 米，属薄而稳定的矿体。矿体连续性好，矿石品位富，两矿体铅锌金属量之和，为全区段铅锌金属总量的 55%。

### 狮岭南矿石矿物成分及主要金属矿物标型特征

狮岭南矿石的矿物成分较简单，主要金属矿物有黄铁矿、闪锌矿和方铅矿；其次有菱铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、辉银矿、脆银矿、深红银矿、淡红银矿和脆硫锑铅矿等。脉石矿物主要有石英、方解石、绢云母以及少量白云母、重晶石和白云石等。各主要金属矿物标型特征分述如下。

### 黄铁矿标型特征

黄铁矿有两个成矿阶段，三个世代，以第 II 世代黄铁矿为主。不同世代的黄铁矿具有不同的特征：

1) 第 I 世代黄铁矿为同生沉积—成岩早期，具有草莓体、草莓群、显微球粒、显微晶结构，粒度均小于第 II、III 世代黄铁矿。比重轻，草莓体黄铁矿的子晶之间隙充填有有机质，硫同位素组成  $\delta S^{34} = -8.8 \sim -25.4\%$ ，变化范围较宽。以上特征表明第 I 世代黄铁矿为同生沉积—早期成岩形成的。

2) 第 II 世代黄铁矿为成岩阶段形成的，以五角十二面体为主，部分由第 I 世代演化而成，晶粒状黄铁矿中尚保留有草莓状或胶粒状黄铁矿残体。另有各种充填交代生物结构，生物假象结构，环带状结构及结核状结构。第 I、II 世代黄铁矿  $Co/Ni < 1$ ， $S/Se > 28$  万，表明第 I、II 世代黄铁矿具有沉积特征。

3) 第 III 世代黄铁矿为改造阶段产物，粒度较均匀，颗粒比 I、II 世代粗，呈五角十二面体为主，其次立方体，晶体以交代充填早期硫化物和重结晶加大为

特征,且在伴生脉石(方解石)的邻近明显变粗,亦常呈脉状产出。微量元素的标型特征是:镍含量为4—20 ppm,钴40—100 ppm,  $Co/Ni > 1$ , 故具热液改造特征。

### 闪锌矿标型特征

在矿石中见深色和浅色两种,深色者呈红棕色,红褐色-黄褐色,浅色者呈黄褐色-黄色,黄白色和黄绿色。在两个成矿阶段,三个世代的闪锌矿以第 II 世代为主,各世代具有不同的物理标型特征,如表 2-5 所示。

表 2-5 闪锌矿标型特征表

物 理 特 征									
世 代	颜色	形态	透明 度	比重	晶胞 常数	硬度	结构		
I	黄色~ 浅黄色	斑点状	透明	3.953~4.104	5.4093	190~ 230	充填交代生物 结构、生物掩蔽 结构、晶粒结构		
		椭圆状 不规则 状、拉长 状							
II	黄褐~ 褐红色	半自形晶 粒状	透明	3.940~3.980	5.4093~5.4097	239~ 258	固溶体分离结 构、胶状结构、 同心环带状结 构、皮壳状结构		
			~半 透明						
III	浅黄色	半自形它 形晶粒状	透明				充填交代结构		
化 学 特 征									
In	Cd	Ge	Ga	Ag(r/g)	Sb	Mn	Fe	Zn/Cd	Ga/In
37	1610	188	520	167.5	100	430	14700	390.93	14.05
32	1490	156	370	217.46	138	190	28400	409.79	11.56
	2618	74			130	194	9692		

1) 第 I 世代的闪锌矿呈斑点状、椭圆状、拉长状或不规则状。透射光下呈黄白—浅黄色,中心颜色稍深,无固溶体析出物和包裹体,有的斑点中心为生物碎片,如棘皮动物,腕足或有机质,因斑点常沿层理分布,常形成层纹状或斑点状闪锌矿石。闪锌矿亦常交代各种生物和核形石。此外,还有细粒浅色闪锌矿与

石英粉砂伴生形成胶结物等物质，这都说明闪锌矿具有沉积特征。

2) 第II世代闪锌矿，呈半自形—他形晶粒状集合体。晶体是由浅黄色或黄褐—红褐—红棕色相间组成的同心环状，呈皮壳状结构。在红褐和红棕色闪锌矿环中均可见到大量的显微自形晶粒黄铁矿包体和乳浊状、叶片状或滴状的黄铜矿、磁黄铁矿等固溶体析出物。闪锌矿的比重与含铁量呈反比关系，含铁高，比重小。闪锌矿的颜色取决于铁的含量，本区浅色闪锌矿含铁 1.47%，深色闪锌矿含铁 2.84%。

3) 第III世代闪锌矿，呈黄绿色，充填于早期硫化物中或细脉穿插。

### 方铅矿标型特征

本区方铅矿形成于矿床改造富集期。方铅矿有两个世代，第I世代以交代充填早期黄铁矿、闪锌矿，而呈不规则网脉状，接触界线常呈“锯齿状”，“港湾状”。比重为 7.544，介于标准比重(7.4~7.6 之间)，晶胞常数为 5.931。第II世代方铅矿与白云石、方解石伴生，充填于裂隙中，偶见方铅矿交代白云石或呈蠕虫状、不规则状散布于最晚期方解石中。

方铅矿的微量元素标型特征：方铅矿中含锑较高，对比有关碳酸盐岩的中低温铅锌矿床，认为低温形成的方铅矿  $Sb / B > 6.0 \sim 13.0$ ，而本区  $Sb / Bi = 12.5$ ，说明本区方铅矿形成温度低。

### 本矿区伴生分散元素的分布特征

#### 伴生分散元素分布概况

经系统矿石组合分析及方铅矿、闪锌矿与黄铁矿的单矿物分析，查明矿石中的伴生元素有铜、锑、铋、钴、汞等五种；分散元素有镓、锗、镉、铟、硒、碲、铊等七种；贵金属元素有金和银两种。其中镓、锗、镉和银、汞含量较高，具有较高综合利用价值，其余各元素因含量低，分布不均匀，尚难回收利用。各元素分布在方铅矿、闪锌矿、黄铁矿中的含量及其载体矿物见(表 2-6)。

表 2-6 单矿物中伴生分散元素含量统计表

矿物	元素	镓	锗	镉	硒	碲	砷	汞 (ppm)	金 (g/t)	银 (g/t)
方铅矿 Pb 85%	样品 个数	24	10	45	9	7	9	47	7	44
	平均 品位 %	0.00126	0.00162	0.0022	0.00001	0.00001	0.00001	4.29	0.09	608.13
闪锌矿 Zn 58.25%	样品 个数	57	37	62	11	10	12	45	14	43
	平均 品位 %	0.0148	0.0191	0.1712	0.00041	0.00006	0.00017	344.56	0.054	143.84
黄铁矿 S 51.74%	样品 个数	16	5	21	9	8	1	48	15	45
	平均 品位 %	0.00016	0.00026	0.0016	未检出	0.00003	0.00002	1.17	0.149	14.48
主要载体矿物		闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	/	/	/	闪锌矿	黄铁矿	方铅矿 闪锌矿

### 伴生分散元素分布规律

1) 伴生分散元素在单矿物中的分布规律

① 单矿物伴生金属含量见表 2-7。

② 闪锌矿是镓、锗、镉、铟、汞及银的主要载体矿物，其中锗、镉、铟随闪锌矿颜色变深，含量升高；银在棕色—深棕色闪锌矿中含量比在淡黄色闪锌矿中的含量要高；镓、汞元素则随闪锌矿颜色加深，含量降低(表 2-8)。

③ 方铅矿是银的主要载体矿物，矿石中铅与银的含量呈正相关关系。

④ 黄铁矿中除铜的含量为 0.142% 外，其他元素含量均很低。

## 2) 伴生分散元素的空间分布规律

工业矿体在水平方面上, 以控矿断裂 F3 为中心, 向东西两侧或沿矿带近南北走向, 自北往南, 银的含量呈由高渐低之趋势。其余元素无明显变化规律。

表 2-7 狮岭南矿段单矿物伴生元素含量 (%)

矿物名称	级别	含量%							
		Pb	Zn	TFe	S	Cd	Ge	Ga	Cu
闪锌矿	最高值	1.85	64.27	7.97	33.66	0.272	0.086	0.086	0.885
	最低值	0.20	52.93	1.71	31.74	0.11	0.0019	0.0017	0.005
	平均值	0.675	58.75	4.46	3276	0.168	0.022	0.0183	0.081
方铅矿	最高值	87.20	0.509	0.005	14.47	0.003	0.0003	0.0023	0.0919
	最低值	83.46	0.02	0.0002	12.14	0.0009	0.0003	0.00008	0.0008
	平均值	85.73	0.0103	0.00174	13.51	0.00231	0.00017	0.000392	0.042
黄铁矿	最高值		0.0098	46.21	55.50	0.003	0.0013	0.003	0.061
	最低值		0.001	44.65	50.85	0.0009	0.0003	0.0001	痕迹
	平均值		0.0054	45.65	52.84	0.0021	0.00001	0.00024	0.021

矿物名称	级别	含量%						
		Hg(r/t)	Ag(g/t)	Au(g/t)	Se	Te	Tl	Sb
闪锌矿	最高值	1700	521.36	0.16	0.0046	0.0005	0.00029	0.096
	最低值	66.80	30.00	未检出	0.00005	0.000002	0.00002	0.0025
	平均值	463.73	230.83	0.064	0.00048	0.000039	0.00015	0.0088
方铅矿	最高值	43	205.90	0.05	0.000034	0.00013	0.00032	0.128
	最低值	0.3	200.0	痕迹	0.000006	0.000013	痕迹	0.025
	平均值	4.97	680.74	0.0039	0.00001	0.000024	0.000092	0.0776
黄铁矿	最高值	8.9	39.40	0.20	痕迹	0.000045	1.75	0.013
	最低值	0.1	3.00	痕迹	未检出	0.000008	0.012	0.001
	平均值	1.12	10.43	0.0586		0.0000083	0.189	0.0085

表 2-8 狮岭南区不同颜色闪锌矿中伴生分散元素平均含量

闪锌矿颜色	化学分析结果 (%)						r/g	g/t
	Ga	Ge	Cd	In	Sb	Hg	Ag	

淡黄色	0.0538	0.0112	0.125	0.000773	0.0046	855	152.38
棕色	0.014	0.0195	0.170	0.00085	0.0067	472.19	249.56
深棕~黑色	0.0162	0.022	0.186	0.00089	0.0101	4721.04	240.56

### 伴生分散元素镓、锗的分布与赋存特点

凡口铅锌矿除含有 Pb、Zn、Fe、S、Ag、Hg 等元素外，还含有 Ga、Ge 等稀散元素。为了解本矿区稀散元素在矿石中的分布情况，进行过初步考查。由表 2-9 可以看出，矿石中的 Ga、Ge 等稀散元素主要集中在闪锌矿中。通过显微镜观察、电子探针、扫描电镜分析等综合手段，均未发现它们的独立矿物，这些元素在闪锌矿中主要是以类质同像形式存在，在浮选过程中稀散金属将主要富集在锌精矿中，并在冶炼过程中综合回收。

表 2-9 矿石中镉、镓、锗的赋存分布平衡表

矿物名称	矿物含量 (%)	镉		镓		锗	
		品位	占有率	品位	占有率	品位	占有率
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
方铅矿	8.1	0.0031	0.73	0.0008	1.67	0.0004	0.91
闪锌矿	21.6	0.15	93.81	0.0135	75.13	0.015	91.17
黄铁矿	39.5	0.004	4.57	0.0015	15.27	0.0004	4.15
脉石	30.8	0.001	0.89	0.001	7.93	0.0004	3.47

### 镓的分布与赋存特点

#### 1) 在矿石中分布

主要分布在致密状黄铁铅锌矿石中，根据大量组合分析结果，金星岭矿段镓平均含量为 0.007%，狮岭矿段 0.0071%，两区最高值 0.036%，最低值 0.0007%，镓：铅=0.0015，镓：锌=0.0006，镓：镉=0.215，镓：锗=1.9714（据 706 队

资料)。狮岭南矿段镓的平均含量为 0.0048%，最高值 0.0106%，最低值 0.001%，  
镓：铅=0.00094，镓：锌=0.0005，镓：镉=0.1564，镓：锗=2.54。从三个矿  
段对比可以看出，狮岭南矿段镓的含量、最高值、最低值及镓与铅、锌、镉的  
比值，都比金星岭矿段低，只有镓比锗的比值较金星岭和狮岭高。

## 2) 在矿物中的分布

主要赋存在闪锌矿中，平均含量 0.0183%，最高值 0.086%，最低值 0.0017%，  
平均含量与金星岭和狮岭的平均值一样，最高值和最低值都比金星岭、狮岭矿  
段高。其次在方铅矿中平均含镓 0.0004%，黄铁矿的含镓量更低，平均值仅为  
0.00024%。

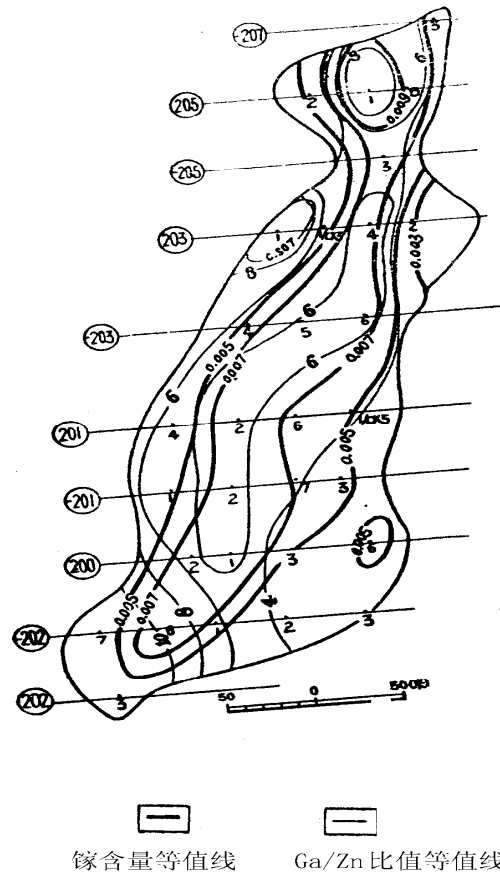


图 2-8 Sh6 号矿体水平投影中 Ga 含量及 Ga 与 Zn 比值等值线图

据 706 队资料，在金星岭和狮岭矿段中，镓在不同成矿阶段的闪锌矿内的含  
量变化不甚明显，而且沿深度变化也比较稳定，一般矿体中部比矿体上、下及边  
缘富集，Ga/Zn 比值变化与品位近乎一致。如上图 2-8 所示。



从平均值和最高值来看,红褐—黄褐色闪锌矿中较高,平均含量 0.0227%,最高值 0.063%,黑色闪锌矿和褐色闪锌矿镓平均含量分别为 0.0179%和 0.0068%,据我们在金星岭和狮岭所采样品,经化学分析,在深棕—黑色的闪锌矿中,含镓最高,6 个样品平均值为 0.034%,最高值 0.08%,最低值 0.0222%。其次是棕色闪锌矿,9 个样品平均值 0.021%,最高值 0.044%,最低值 0.0089%。另据 15 个浅黄色—红褐色闪锌矿分析结果,镓的平均值 0.019,最高值 0.0422%,最低值 0.0089%,后两者比较接近。此外在狮岭南矿段中通过 4 个浅黄色—棕红色闪锌矿化学分析,镓最高平均值为 0.0538%,在 24 个深棕—黑色闪锌矿中,镓含量平均 0.0162%,棕色闪锌矿含量含镓量 0.014%。

### 3) 镓的赋存状态

镓是典型的分散元素,在氧化带中,锌的氧化矿物普遍含镓,但含量很低,而在褐铁矿和粘土中含镓略高,分别为 0.0053%和 0.003%,据相关分析和比值分析,与锌有一定相关关系,但不十分密切,从单矿物分析结果说明,镓主要在闪锌矿中,其含量比方铅矿、黄铁矿中的镓都高得多,结合镓的地球化学特征,镓与硫成四面体配位,成闪锌矿型结构,在闪锌矿中的镓可能呈类质同象存在。

## 锆的分布与赋存特点

### 1) 在矿石中的分布

锆主要富集于致密状黄铁铅锌矿石内,根据组合分析结果,金星岭矿段平均含量 0.0024%,狮岭矿段为 0.0036%。金星岭与狮岭矿段锆最高值为 0.01%,最低值低于 0.001%,锆:铅=0.0006,锆:锌=0.0003,锆:镉=0.109(以上数据来自 7 0 6 队)。狮岭南矿段锆的平均含量为 0.00189%,最高值 0.0048%,最低值 0.00044%,锆:铅=0.00037,锆:镉=0.0616,锆:锌=0.0002,总的看来,狮岭南矿段锆的平均含量锆与铅、锌、镉的比值狮岭和金星岭段都低。

### 2) 在矿物中的分布

锆主要赋存在闪锌矿中,据狮岭南 4 8 个闪锌矿分析结果,计算出锆在闪锌矿中的平均含量为 0.022%,最高值 0.086%,最低值 0.0019%,锆:锌=0.00038。在狮岭和金星岭矿段(2 2 个样品)统计出锆的平均含量 0.014%,锆:锌=0.00024。从以上分析结果反映出,锆在狮岭南矿段和平均含量和锆与锌的比值都较狮岭北矿段高。

方铅矿和黄铁矿中锗的含量都很低，很多不含锗，平均含量都低于 0.0002%，最高的含量也低于 0.0003%。

不同颜色的闪锌矿，锗的含量也有很大的差异，锗主要赋存红褐色和棕黑色的闪锌矿中，锗的平均含量仅 0.022%，而浅色闪锌矿中，其平均含量仅 0.0112%。通过对金星岭、狮岭和狮岭南矿段各选了一个样品进行化学分析，结果都是深色闪锌矿含锗高，浅色闪锌矿含锗低，如金星岭凡汞 78 号样品中，深色闪锌矿含锗 0.01%，浅色的闪锌矿含锗 0.0042%；狮岭矿段凡汞 52 号样品中，深色闪锌矿含锗 0.033%，浅色闪锌矿含锗 0.02%，狮岭南矿段凡汞 72 号样品中，深色闪锌矿含锗 0.08%，浅色闪锌矿含锗 0.022%。

### 3) 锗的赋存状态

目前还未找到锗的独立矿物，其赋存状态不明，但从相关分析和比值分析数据来看，与闪锌矿关系密切，据闪锌矿单矿物的化学分析结果，锗在三个矿段都是在成矿作用初至中期的黑色—红褐色闪锌矿中较为富集的。从锗的地球化学特征分析，锗与锌原子半径相差不多 ( $G_{e}=1.46 \text{ \AA}$ ,  $Zn=1.37 \text{ \AA}$ )，锗、锌与硫成四面体配位，形成闪锌矿型结构，推断锗可能呈类质同象置换闪锌矿中的锌。

## 狮岭深部矿体矿床地质条件与伴生分散元素的分布特点

### 狮岭深部矿体矿石的类型与结构

本地段各矿体均为原生块状矿石。按矿物成分及含量可划分为黄铁铅锌矿石和黄铁矿石两个自然类型；根据矿石中元素的含量、分采的可能条件和不同矿石的可选性可划分为块状黄铁铅锌矿石和块状黄铁矿两种工业类型。

狮岭深部矿体矿石矿物成分简单，但其结构比较复杂。矿石具有两个成矿阶段，各成矿阶段的结构不同。本地段内常见有以下两种结构：

1、同生沉积-成岩阶段主要含有丰富的海生生物，细菌作用造成的结构。构造主要有草莓状、球粒状、砾状、胶状、环带状及生物残留结构和层纹状、条状、条带状、瘤状、内碎屑状、层状及沉积韵律等构造。

2、生期改造阶段主要为热液作用造成的结构。主要有自形粒状、半自形粒状、它形粒状、不规划状及交代溶蚀、压碎、变晶等结构和块状、角砾状、脉状、

网状、浸染状及生物残余等结构。

### 狮岭深部矿体矿石矿物成分及主要金属矿物标型特征

本矿区矿石的成份简单，主要金属矿物有黄铁矿、闪锌矿和方铅矿；其次微量矿物有黄铜矿、黝铜矿、车轮矿、毒砂、辉锑矿、硫锑铅矿、白铁矿、深红银矿、银黝铜矿等。脉石矿物主要有石英、方解石、绢云母；还存在有菱铁矿、绿泥石、重晶石、白云石等。各主要金属矿物标型特征如下：

#### 黄铁矿标型特征

黄铁矿有两个成矿阶段、三个世代，以第Ⅱ世代黄铁矿为主。不同世代的特征为：第Ⅰ世代主要为草莓状形态、浅黄色，具有草莓状结构、结核状结构等；第Ⅱ世代主要为晶粒状、亮黄色，具有晶粒结构、环带状结构等；第Ⅲ世代主要为脉状、亮黄色，具有晶粒结构、变晶结构、交代结构等。

#### 闪锌矿标型特征

闪锌矿在矿石中有深色和浅色两种，也有两个成矿阶段、三个世代，以第Ⅱ世代为主。不同世代特征为：第Ⅰ世代主要为黄色至浅黄色的斑点状、椭圆状、不规则状等，具有充填交代生物结构、晶粒结构；第Ⅱ世代主要呈半自型、他形晶状集合体，浅黄至红棕色，具有固溶体分离结构等；第Ⅲ世代主要充填或细脉穿插于早期硫化物中，呈黄绿色，具有充填交代结构。

#### 方铅矿标型特征

方铅矿的形成有两个世代。第Ⅰ世代以交代充填早期黄铁矿、闪锌矿、呈不规则网脉状，接触界线常呈“锯齿状”；第Ⅱ世代方铅矿与白云石、方解石伴生，呈脉搏状充填于裂隙中。

#### 本矿区伴生分散元素分布特征

根据矿石组合分析及单矿物系统分析，查明矿石中的伴生元素主要有：铜、

铋、铊、汞等四种；分散元素主要有镓、锗、镉、铟等四种；贵金属元素主要有金。其中汞、锗、镓、镉含量较高，具有较高的综合回收价值，其余各元素因含量低、分布不均匀，尚难回收利用。以上各元素分布在方铅矿、闪锌矿、黄铁矿中的含量及其载体矿物见表 2-10。

表 2-10 不同地段伴生稀散元素含量 (%) 对比

	矿石中伴生金属含量						闪锌矿矿物中稀散元素				
	Cu	Sb	Bi	Hg	Au	Ga	Ge	Cd	Zn	Ga	Ge
金星岭	0.047	0.000	/	110.23	0.098	0.005	0.003	0.0028	55.31	0.0211	0.143
狮岭上 部	0.028	0.0085	/	108.51	1.0714	0.0031	0.0034	0.0311	55.31	0.0211	0.143
狮岭南	0.031	0.089	0.007	61.68	0.050	0.00219	0.0026	0.0251	58.76	0.0148	0.170
狮岭深 部	0.041	0.049	0.006	60.77	0.425	0.00259	0.0028	0.0215	59.64	0.0213	0.1640

备注:1、金星岭、狮岭上部的 Cu、Sb、Au 元素含量为块状黄铁铅锌矿的多个化学全分析结果平均，Hg 元素用锌品位回归计算求得，Ga、Ge、Cd 元素含量用组合分析结果平均求得。

2、岭南、狮岭深部 Cu、Sb、Bi、Au 元素含量用组合分析结果平均求得，Ga、Ge、Cd 用金属反算求得。

### 3. 凡口铅锌矿稀散金属镓锗在选矿中的富集行为

#### 凡口铅锌矿矿石物化性能

对凡口矿矿石的矿物组成及具体含量进行了分析，结果见表 3-1。同时对矿石进行了光谱定性分析，结果见表 3-2。并且对上部矿体原矿进行了多元素分析，具体结果列于表 4-3。

表 3-1 矿石的矿物组成及含量

金属矿物				脉石矿物	
矿物名称	含量 (%)	矿物名称	含量 (%)	矿物名称	含量 (%)
方铅矿	8.1	白铅矿	0.3	石英	16.3
闪锌矿	21.6	铅矾		方解石	12.4
黄铁矿	37.3	菱锌矿	0.2	白云石	
毒砂	1.3	辰砂	0.02	绢云母	2.1
白铁矿		深红银矿		绿泥石	
黄铜矿		银黝铜矿			
黝铜矿	0.37	硫锑铜银矿	<0.01		
磁铁矿		硫锑铜银矿			
硫锑铅矿		辉银矿			
车轮矿		自然银			

表 3-2 原矿光谱定性分析

定性评价	大量	中量	少量	微量	84年
元素	Si,Mg,Pb,Zn,Fe,Al,Ca	Mn,Cu	Ti,As,Sb,Bi,F	Ag,Hg,Ge,Ga	
定性评价	大量	中量	少量	微量	93年
元素	Si,Mg,Pb,Zn,Fe,Al,Ca	Mn,Cu	Ti,As	Ag,Hg,Ce,Ga,Cd	

备注：资料来源——北京矿冶研究总院。

表 3-3 上部矿体原矿多元素分析 (%)

成分含量	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	F	S	Cu	As	Ag(10 <sup>-6</sup> )
	15.14	10.30	2.68	16.48	0.031	25.22	0.019	0.13	110.00
成分含量	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pb	Ge(10 <sup>-6</sup> )	Ga(10 <sup>-6</sup> )	Cd	TiO <sub>2</sub>	Hg(10 <sup>-6</sup> )	Zn	
	0.053	4.76	18.00	68.00	0.030	0.18	110.0	11.96	

## 建矿初期选矿试验中镓、锗富集行为研究

为了查明选矿后分散元素在各种产品中的分布及其富集程度，并确定其回收利用的可能性，以及了解有无低含量而未发现的新元素，建矿初期曾对凡口矿矿石进行了两种选矿试验。

一种是矿石详细可选性试验，主要是对选矿过程中各种选矿产品（包括原矿、铅精矿、锌精矿、硫精矿和尾矿）进行采样和化验，研究比较系统的样品有 2 个——金星岭北部和狮岭地段的块状铅锌矿石样品。另一种是将同一矿体、同一类型矿石组合成一个样品，其品位接近于矿体的平均品位。选矿是按照金星岭北部块状铅锌矿石详细可选性试验流程进行的，主要是为了了解各地段、各矿体伴生

分散元素在各种精矿中的分布和作为储量计算的依据。

### 金星岭北部和狮岭地段块状铅锌矿石详细可选性试验

#### 金星岭矿床矿石可选性试验

1963年，北京矿冶研究院进行了“广东凡口矿北部零米中段以上矿样研究”，经过数种选矿流程方案的对比，采用了选矿—中矿水冶联合流程作为推荐流程（原则流程见图3-1、3-2），考查银、镉、镓、锗等稀贵金属元素在选矿产品中的富集行为。并于1964年作出了报告，报告的选矿部分可作为选矿厂设计依据。

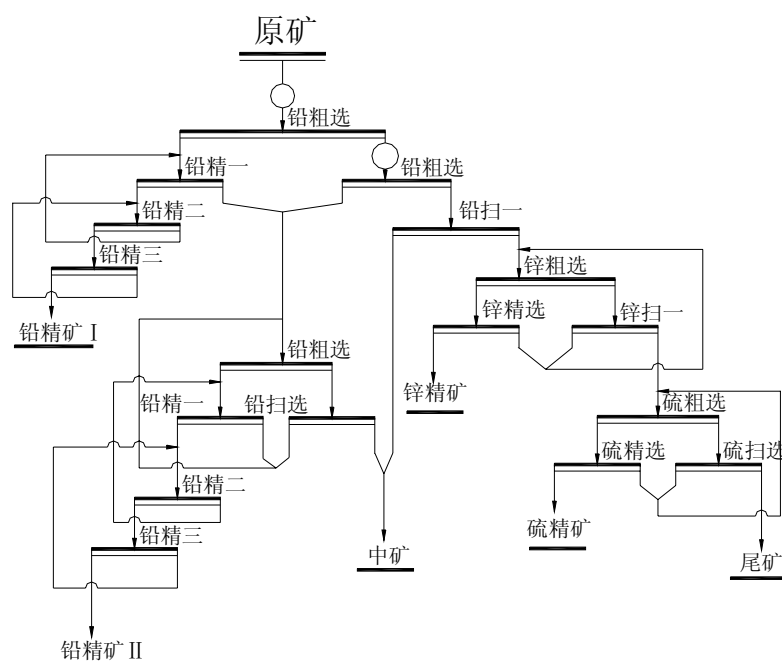


图 3-1 得高锌中矿试验流程图

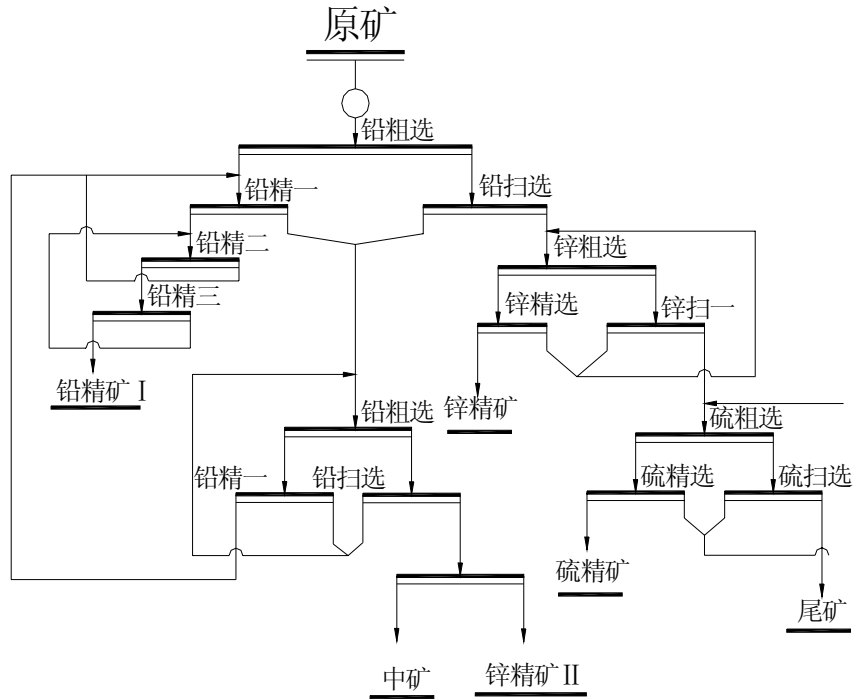


图 3-2 得低锌中矿试验流程图

按上述两个流程，对金星岭北部零米中段以上块状铅锌矿石进行了小型闭路试验。产品中伴生分散元素镓、锗、镉回收率及品位见表 3-4 和 3-5 所示。

表 3-4 得高锌中矿流程产品中伴生分散元素镓、锗、镉回收率及品位

产品 名称	产出 率(%)	伴生分散元素回收率 (%)						伴生分散元素品位 (%)		
		镓		锗		镉		镓	锗	镉
		原始 结果	修正 结果	原始 结果	修正 结果	原始 结果	修正 结果			
铅精矿	10.34	4.31	2.68	1.74	1.54	2.76	3.16	0.0015	0.00032	0.0096
送水冶 中矿	28.67	43.81	27.29	25.65	22.78	22.30	25.56	0.0055	0.00017	0.028
锌精矿	20.35	84.79	52.81	72.83	64.67	62.19	71.28	0.015	0.0068	0.11
硫精矿	20.28	7.89	4.95	6.83	6.07	---	---	0.0014	0.00064	---
尾矿	20.36	19.75	12.30	5.57	4.94	---	---	0.0035	0.00052	---
原矿	100.00	160.55	100.00	112.62	100.00	87.25	100.00	0.0036	0.0019	0.036



表 3-5 得低锌中矿流程产品中伴生分散元素镓、锗、镉回收率及品位

产品名称	产出率(%)	伴生分散元素回收率(%)						伴生分散元素品位(%)		
		镓		锗		镉		镓	锗	镉
		原始结果	修正结果	原始结果	修正结果	原始结果	修正结果			
铅精矿	10.48	9.61	4.90	2.21	2.32	4.37	4.52	0.0033	0.0004	0.015
送水冶中矿	22.02	33.64	17.14	11.13	11.67	11.01	11.38	0.0055	0.0096	0.018
锌精矿	24.41	115.26	58.71	72.23	75.74	81.35	84.10	0.017	0.0057	0.12
硫精矿	21.42	10.71	5.45	2.26	2.37	---	---	0.0018	0.0002	---
尾矿	21.67	27.09	13.80	7.53	7.90	---	---	0.0045	0.00066	---
原矿	100.00	196.31	100.00	95.36	100.00	96.73	100.00	0.0036	0.0019	0.036

备注：表 3-4、表 3-5 中伴生分散元素回收率的原始结果系根据产出率及伴生分散元素品位计算而得的实际数字；回收率的修正结果是将误差按产出率分摊后的计算数字。

### 狮岭矿床矿石可选性试验

1961 年冶金部矿山研究院受广东地质局 706 队委托，对广东凡口铅锌矿区狮岭地段铅锌矿石进行了可选性试验，最终确定了直接优先浮选，两段磨矿流程（见图 3-3）。

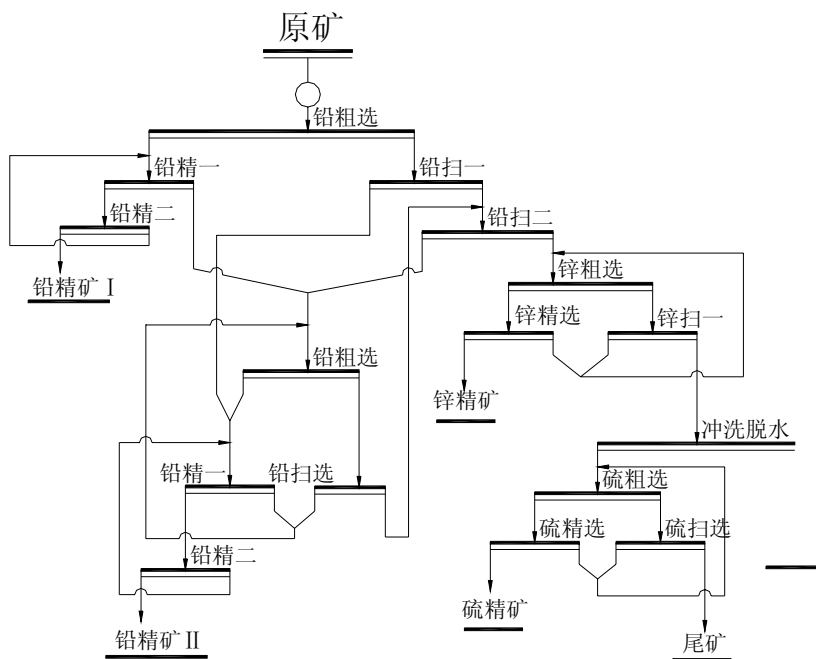


图 3-3 狮岭地段铅锌矿石可选性试验两段磨矿流程图

按上述流程及所确定的药剂制度，对狮岭地段块状铅锌矿石进行可选性试验。得到的产品中伴生分散元素镓、锗、镉回收率及品位见表 3-6。

表 3-6 可选性试验各产品中伴生分散元素镓、锗、镉回收率及品位

产品名	产出率(%)	伴生分散元素回收率 (%)						伴生分散元素品位 (%)		
		镓		锗		镉		镓	锗	镉
		原始结果	修正结果	原始结果	修正结果	原始结果	修正结果			
铅精矿	7.58	3.64	3.76	1.97	2.16	2.80	3.33	0.0041	0.0009	0.0110
锌精矿	18.88	50.98	52.78	80.81	88.67	69.29	82.48	0.0230	0.0150	0.11
硫精矿	50.32	20.13	20.85	3.02	3.31	10.06	11.98	0.0034	0.0002	0.0061
尾矿	23.22	21.83	22.61	5.34	5.86	1.86	2.21	0.0080	0.0008	<0.005
原矿	100.00	96.58	100.00	91.14	100.00	84.01	100.00	0.0085	0.0035	0.03

备注：表 3-6 中伴生分散元素回收率的原始结果系根据产出率及伴生分散元素品位计算而得的实际数字；回收率的修正结果是将误差按产出率分摊后的计算数字。

根据前面金星岭北部新的选矿试验结果，不包括送水冶中矿中的回收部分，锗在锌精矿中的回收率为 64.67~75.74%，比狮岭选矿结果（88.67%）低，这可能与新的选矿试验有较多的锌转入水冶中矿有关。选矿试验精矿中锗的含量与采集的 12 个锌精矿样品（其试验结果见表 3-7）不一致，这可能受不同地段锗富集程度不同所影响。

通过金星岭北部与狮岭南地段铅锌矿石的选矿试验，表明闪锌矿是锗、镓的主要载体矿物，并通过选矿在锌精矿中富集。

### 组合矿样选矿试验

试验共采取了 12 个精矿样品，分别采自 12 个矿体中。选矿流程是按照金星岭北部块状铅锌矿石详细可选性试验进行的。根据 12 个精矿样品（表 3-7）和

表 3-7 各种精矿中伴生分散元素含量(%)

			含 量 (%)					
			Pb	Zn	S	Ga	Ge	Cd
致密状黄铁铅锌矿	原矿	最高	11.59	28.91	36.84	0.0186	0.0086	0.078
		最低	2.13	4.89	23.39	0.0005	0.0012	0.010
		平均	6.88	15.16	30.09	0.0093	0.0039	0.0360
	铅精矿	最高	38.58	16.88	35.65	0.0062	0.0048	0.043
		最低	24.88	4.08	29.45	0.0009	0.001	0.009
		平均	31.39	8.18	31.40	0.004	0.0016	0.0201
	锌精矿	最高	4.25	51.70	32.83	0.0384	0.0220	0.118
		最低	0.83	36.50	28.63	0.0031	0.0018	0.097
		平均	1.72	45.28	31.02	0.0158	0.0122	0.1033
	硫精矿	最高	3.41	15.68	46.27	0.0232	0.0035	0.045
		最低	0.51	0.68	21.67	0.0006	0.0001	0.003
		平均	1.44	4.15	37.66	0.0056	0.0011	0.0123
	尾矿	最高	1.55	2.88	17.56	0.0158	0.0013	0.010
		最低	0.36	0.23	3.77	0.0006	0.0005	0.001
		平均	0.80	0.93	9.73	0.0092	0.0005	0.0036
浸染状铅锌矿	原矿	0.61	1.94	5.76	0.0005	0.0005	0.008	
	铅精矿	25.09	4.57	27.73	0.0006	0.001	0.017	
	锌精矿	0.70	48.48	32.96	缺样	0.0077	0.144	
	硫精矿	0.33	0.58	44.49	0.0003	0.0005	0.002	
	尾矿	0.12	0.49	1.48	0.0004	0.0005	0.002	
松散状黄铁铅锌矿	原矿	5.97	10.89	24.60	0.0018		0.035	
	铅精矿	16.70	15.25	35.91	0.0016	0.0033	0.059	
	锌精矿	3.77	35.56	31.15	0.0029	0.0077	0.108	
	硫精矿	1.88	1.88	44.73	0.0007	0.0010	0.011	
	尾矿	2.68	1.81	3.30	0.0024	0.0005	0.006	

备注：1、凡结果有“<”的取其值之半参予计算；2、致密状黄铁铅锌矿参予统计之样品 10 个，浸染状铅锌矿及松散状黄铁铅锌矿各 1 个，故没有含量分析。

两个矿石选矿试验的分析结果可以看出：锌精矿与闪锌矿单矿物相似，主要含镉和镓、锗。值得注意的是，致密状黄铁铅锌矿石经选矿后，尾矿中镓的含量达 0.0092%，与原矿中镓的含量相当。

## 选矿厂生产过程中镓、锗的富集行为研究

矿床中伴生的镓、锗与主元素关系密切，而在选矿过程中无法获得单一矿产品，只能随闪锌矿富集到主产品中，在冶炼过程中进一步回收，因此开展选矿过程中稀散金属的回收是凡口铅锌矿近十几年来的研究内容之一。

### 镓、锗在选矿各产品中的分布

镓、锗在选矿过程中，不同的工艺流程及药剂条件下对镓、锗的浮选行为走向的影响程度，我们进行了多年的跟踪分析，对二十年的生产综合样进行组合分析。稀散金属镓、锗在选矿各产品中的分布见表 3-8、表 3-9 所示。

表 3-8 镓在选矿各产品中的分布（单位：含量  $10^{-6}$ 、占有率%）

年份	工艺流程	原矿		铅精矿		锌精矿		硫精矿		尾矿	
		含量	占有率	含量	占有率	含量	占有率	含量	占有率	含量	占有率
1980~1989	高碱工艺	63.00	100.0	71.0	8.38	171.0	52.31	18.0	6.82	42.0	32.49
1990~1992	高碱工艺	78.00	100.0	17.3	1.42	203.3	52.13	31.3	13.2	59.0	33.25
1993~1997	快速优先 浮选工艺	70.60	100.0	11.4	0.99	176.0	52.80	24.9	11.8	56.6	34.35
1998~2000	电化学调 浮选工艺	63.83	100.0	8.77	0.90	194.3	62.25	11.5	5.66	43.3	31.19

表 3-9 锗在选矿各产品中的分布（单位：含量  $10^{-6}$ 、占有率%）

年份	工艺流程	原矿		铅精矿		锌精矿		硫精矿		尾矿	
		含量	占有率	含量	占有率	含量	占有率	含量	占有率	含量	占有率

1980~1989	高碱工艺	22.00	100.00	7.00	2.37	99.00	70.09	7.00	7.60	9.00	19.94
1990~1992	高碱工艺	24.66	100.00	5.67	1.47	120.00	80.44	5.00	6.67	6.41	11.42
1993~1997	快速优先 浮选工艺	21.70	100.00	8.85	2.48	118.18	87.89	2.24	3.47	3.12	6.16
1998~2000	电化学调控 浮选工艺	21.93	100.00	4.13	1.24	123.00	92.58	1.40	1.99	2.00	4.19

从表 3-8 和表 3-9 可见, 镓、锗主要富集在锌精矿中, 在铅精矿中占有率极低, 难以进行回收。而硫精矿及尾矿中锗的损失形式也主要是 Pb、Zn 与黄铁矿的连生体, 这与锌尾矿中单体锌与铁的连生体占原矿的 6~8% 基本吻合。另外, 从以上两表中还可以看到, 锌精矿中镓、锗的占有率随着设备大型化、工艺流程的不断改进而显著提高; 而硫精矿及尾矿中镓、锗的占有率则明显下降。

#### 选矿工艺条件对镓、锗富集行为的影响

通过对二十年来不同选矿工艺流程及药剂制度下镓、锗的跟踪分析, 发现在高碱介质条件下, 优先浮选铅锌分离过程中, 使用闪锌矿的抑制剂  $ZnSO_4$ , 对镓、锗在浮选过程中的行为走向有着显著的影响。

#### 不同工艺流程对镓、锗富集行为的影响

凡口铅锌矿镓、锗的选矿回收实践说明, 工艺流程及药剂制度对镓、锗的回收有较大影响, 四个阶段的生产工艺原则流程及生产指标见图 3-4、3-5、3-6、3-7。

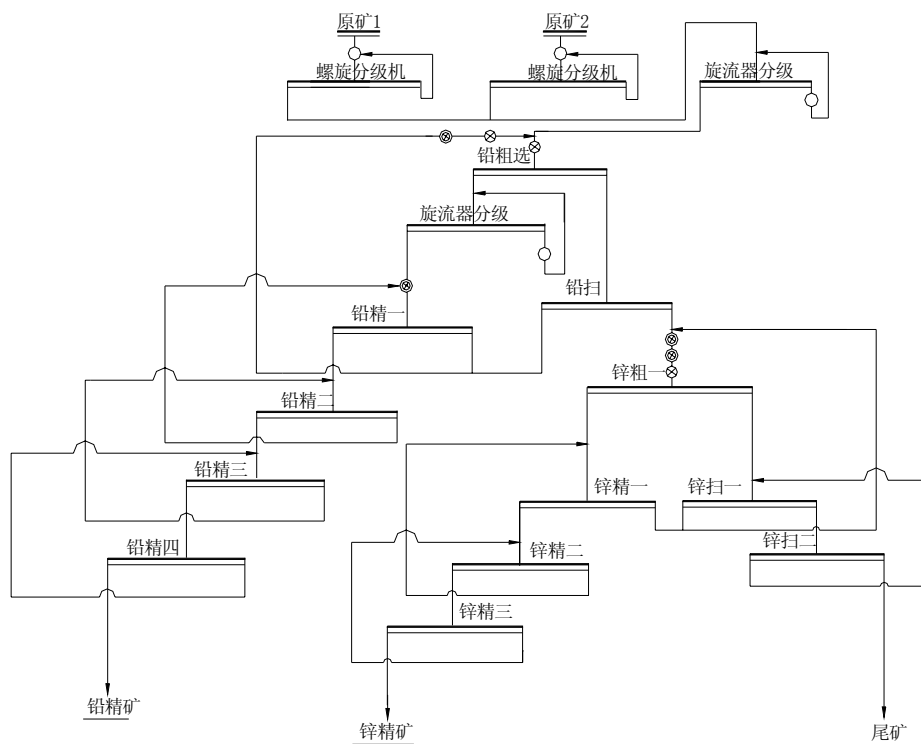


图 3-4 高碱工艺流程图（1980-1989 年）

1980~1989 年生产浮选设备为 XJK-2.8m<sup>3</sup>，三个系列的系列生产能力为 1000 吨/日。1988-1990 年为选矿厂大规模技术改造浮选设备逐步采用大型 JF-8 m<sup>3</sup> 浮选机阶段。

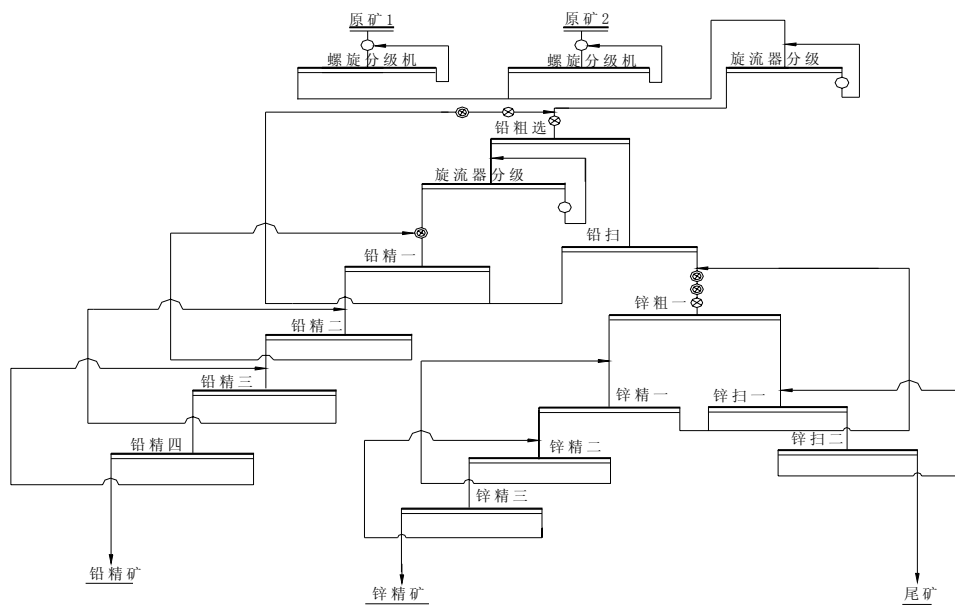


图 3-5 高碱工艺流程图（1990-1992 年）

浮选主要生产设备为浮选机，两个系列生产能力为 2050 吨/日。

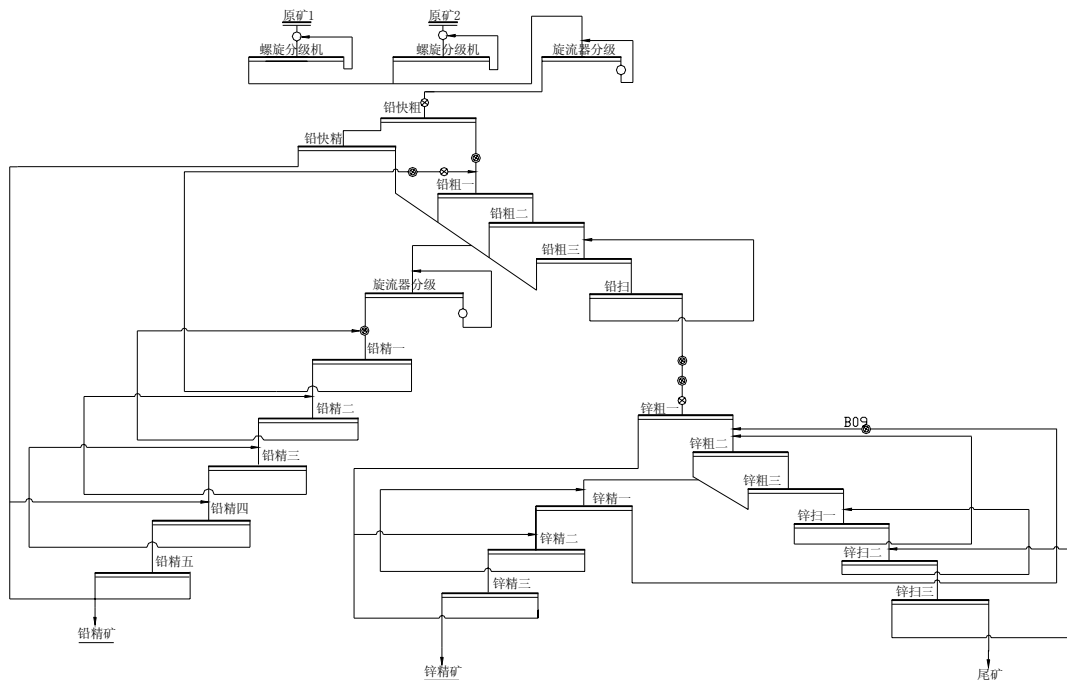


图 3-6 快速优先浮选工艺流程图 (1992-1997 年)

快速优先浮选工艺流程系列生产能力为 2050 吨/日，在该工艺中使用了新药剂 DS。

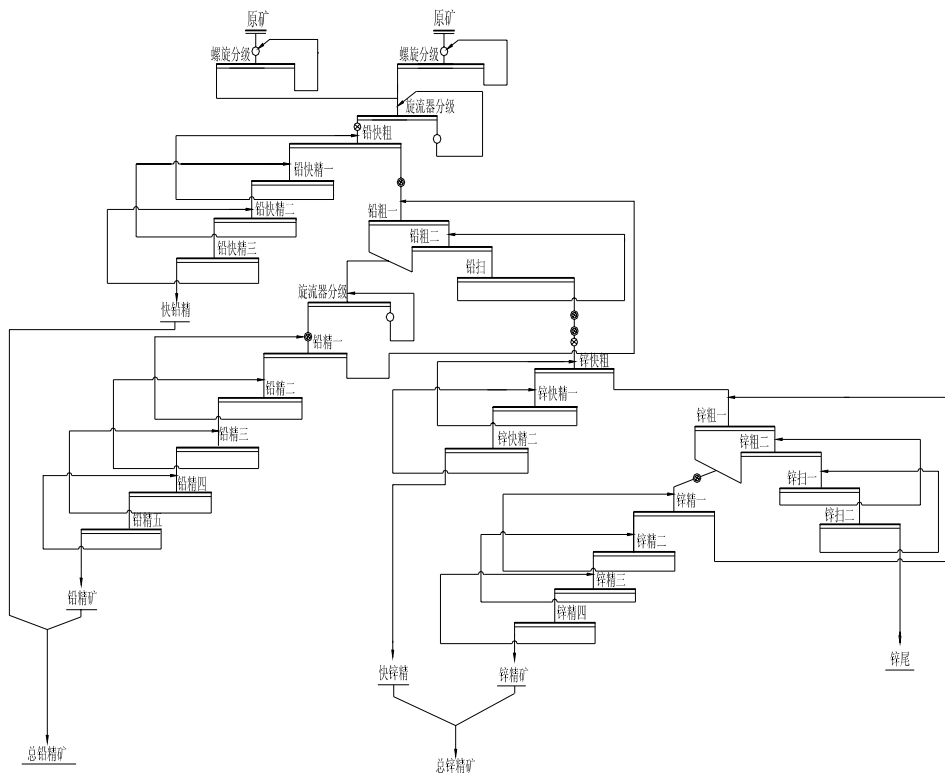


图 3-7 电位调控浮选工艺流程图（1998-现在）

电位调控浮选工艺流程中系列生产能力为 2050 吨/日，采用铅锌快速浮选、矿浆电位控制浮选新工艺，取消了硫酸锌、DS 两种药剂，浮选容积比原工艺流程缩短了 25.7%，装机容量减少了 357kwh，选矿电单耗下降了 4.12 kwh / t 原矿。

表 3-10 为不同选矿工艺条件下锌精矿中锌、锗、镓的主要技术指标。从四个生产工艺流程中锗、镓的回收率及品位差异可以看出，锗、镓在浮选中的行为走向并不全部随载体矿物闪锌矿的回收而回收，而是有条件的。

表 3-10 锌精矿中锌、锗、镓的主要技术指标

指标 流程	Zn		Ge		Ga	
	品位%	回收率%	品位 g/t	回收率%	品位 g/t	回收率%
高碱流程(80~89年)	51.35	90.48	99.00	70.09	171.00	52.31
高碱流程(90~92年)	53.37	93.48	120.00	80.44	203.33	52.13
快速优先浮选工艺	53.60	93.78	118.18	87.89	176.00	52.80
电化学调控浮选工艺	53.02	94.11	123.00	92.58	194.33	62.25

从表 3-10 还可以看出：在电化学调控浮选工艺中，取消了闪锌矿的抑制剂  $ZnSO_4$  之后，闪锌矿中的锗、镓回收率大幅度增长。正如前面矿物工艺学研究表明的，原矿中锗 93.24%、镓 70.25% 均分布于闪锌矿中，闪锌矿是锗、镓的主要载体矿物。在闪锌矿的浮选过程中，锌精矿中的锗、镓的总回收率分别占原矿中的 92.58% 和 62.25%，回收率分别达到原矿中主要载体矿物的 99.29 % 和 88.61%。

### 抑制剂硫酸锌对镓、锗富集行为的影响

表 3-8、表 3-9 表明，随着选矿工艺流程的改变，镓、锗在各选矿产品中的占有率发生了很大变化。在铅精矿、硫精矿，特别是在尾矿中的占有率大幅度下降，而在锌精矿中得到充分富集，镓提高到 62.25%，锗的占有率也从 70.09% 提高到 92.58%。通过对各工艺流程药剂制度及用量变化分析发现， $CuSO_4$ 、丁黄药（丁 x）、CaO、DS、2<sup>#</sup>油等五种选矿药剂对镓、锗的富集影响不大，造成这一变化的主要因素是抑制剂  $ZnSO_4$  的用量变化。表 3-11 为各工艺流程药剂用量对比。



表 3-11 各工艺流程药剂用量 (单位 g/t )

药 剂	CuSO <sub>4</sub>	Zn SO <sub>4</sub>	丁 x	CaO	DS	2 <sup>#</sup> 油
高碱工艺(1980~1989)	844	2447	966	11123	0	122
高碱工艺(1990~1992)	683	1293	603	9643	0	111
快速优先浮选工艺 (1993~1997)	650	387	462	8694	97	135
电化学调控浮选工艺 (1998~1999)	793	0	465	10052	0	125

ZnSO<sub>4</sub> 作为镓、锗的载体矿物闪锌矿的抑制剂，其用量变化对镓、锗在锌精矿中的占有率有显著的影响 (见图 3-8)。镓只要有硫酸锌的存在，其占有率在 52.13%~52.80% 之间，变化不大，而锗的占有率随着硫酸锌的减少而逐步提高。在停用硫酸锌后，镓的占有率提高了 9.4% 左右，硫酸锌对镓、锗的抑制机理尚需从理论上进一步探讨。

近几年铅锌硫化矿分选理论研究和电化学调控浮选实践发现，矿浆 Ph 值、矿浆原生电位等对铅、锌、硫矿物浮选分离影响十分显著。在高碱介质条件下控制电位使得铅与锌、硫分离，无需使用硫酸锌抑制闪锌矿，这就避免了因硫酸锌的抑制作用而导致镓、锗在硫精矿和尾矿中的损失，更为有效地解决了镓、锗的富集问题，达到了充分回收的目的。

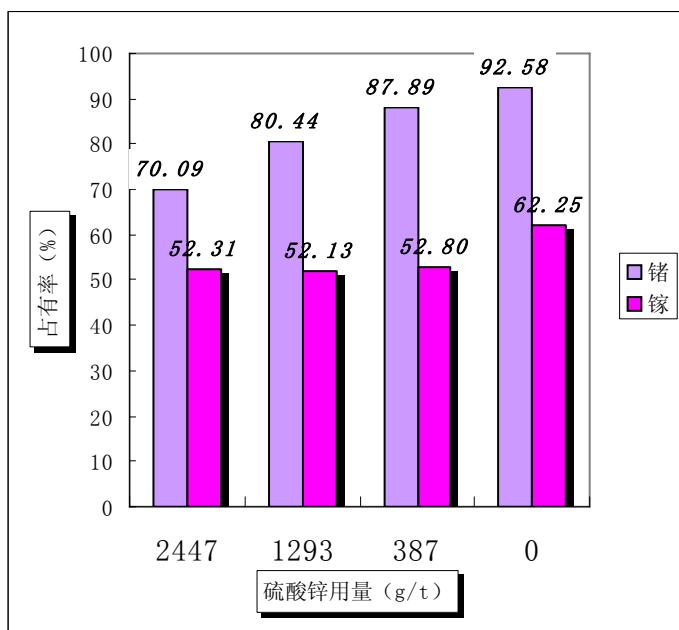


图 3-8 镓、锗在锌精矿中的回收率与硫酸锌用量关系图

## 深部矿体可选性试验中镓、锗的富集行为研究

2005 年左右, 凡口铅锌矿深部矿体将进入实质性的生产开采阶段, 其中伴生在深部矿体黄铁铅锌矿石中的镓、锗金属是不容忽视的 (据凡口铅锌矿地质科所作的储量地质报告中镓、锗金属储量分别为 378.8 吨与 427.8 吨)。表 3-12、表 3-13 列出了上部矿体与深部矿体镓、锗资源的分布规律。

表 3-12 上部矿体矿石中镓、锗的分布规律

矿物	锗		镓	
	品位 (g/t)	占有率 (%)	品位 (g/t)	占有率 (%)
方铅矿	4.00	0.91	8.00	1.67
闪锌矿	150.00	91.17	135.00	75.13
黄铁矿	4.00	4.45	15.00	15.27
脉石	4.00	3.47	10.00	7.93

备注: 该表部分数据摘自 1985 年北京矿冶研究总院“广东凡口铅锌矿深部矿体矿石物质组成研究”, 由于该报告中的矿样未经贫化, 所引用数据值偏高。

表 3-13 深部矿体矿石中镓、锗的分布规律

矿物	锗		镓	
	品位 (g/t)	占有率 (%)	品位 (g/t)	占有率 (%)
方铅矿	1.00	0.1335	16.00	2.409
闪锌矿	284.00	93.246	190.00	70.37
黄铁矿 <sup>(1)</sup>	3.00	3.8975	6.00	8.793
脉石 <sup>(2)</sup>	3.00	2.7229	18.00	18.428

备注: (1)、包括毒砂、黄铜矿、黝铜矿、车轮矿等;

(2)、包括石英、方解石、白云石、绢云母、金红石、硅灰石等。

由上述两表可见,深部矿体矿石中的镓、锗含量比上部矿体矿石中含量有所增加。其分布规律与上部相比,没有大的变化,镓、锗都主要分布在闪锌矿中。

1994年凡口铅锌矿对深部矿体勘探综合样进行了可选性研究试验,试验结果表明,深部矿体参照当时选厂的选矿试验室生产工艺条件(快速优先浮选工艺)可以取得较好的工艺指标。从矿物组成、嵌布特征、氧化态等多方面考查深部矿体矿石,与上部矿石相比,其可选性比上部矿石更好。伴生有用金属镓、锗的回收情况可从表 3-14 和表 3-15 进行分析。

表 3-14 深部勘探综合样小型闭路试验产品伴生元素分析(%)

产品名称	Cd	Ge ( $10^{-6}$ )	Hg ( $10^{-6}$ )	Ga	Ag	As
				( $10^{-6}$ )	( $10^{-6}$ )	
铅精矿	0.053	3.05	11.40	18.00	428.80	0.102
锌精矿	0.133	176.50	247.00	275.00	258.80	0.041
尾 矿	0.00065	0.70	1.70	38.00	31.20	0.108
原 矿	0.190	22.00	35.50	60.00	91.20	0.086

备注: 该试验由华南地勘局 290 研究所分析。

表 3-15 原矿闭路试验各元素回收指标 (%)

产品名称	产率	品 位				回 收 率		占 有 率	
		Pb	Zn	Ge ( $10^{-6}$ )	Ga ( $10^{-6}$ )	Pb	Zn	Ge	Ga
铅精矿	6.85	55.94	2.32	3.05	18.00	86.19	2.03	0.95	2.06

精	13.523	1.28	53.18	176.50	275.00	3.89	91.96	96.52	47.51
尾	79.627	0.554	0.59	0.70	38.00	9.92	6.01	2.53	50.43
合计	100.00	4.446	7.82	22.00	60.00	100.0	100.00	100.00	100.00

由表 3-14 和表 3-15 可见，小型闭路试验铅锌精矿取得了较好的指标，镓、锗主要富集在锌精矿中，锌精矿中的镓、锗品位有了大幅度的提高，镓在锌精矿的占有率有所下降。小型试验与现场生产使用的“快速优先浮选新工艺”相比，镓、锗的回收率基本不受影响。特别是 1998 年电位调控浮选流程在凡口铅锌矿选厂应用成功，取消了闪锌矿的抑制剂，镓的回收率得以大幅度的提高。有关深部矿体选矿方面详细、准确的结论，有待进一步研究工作的开展。

## 4. 凡口铅锌矿稀散金属镓锗在冶炼中的富集行为

1995 年建成的凡口金狮冶化厂隶属于凡口铅锌矿，其主系统采用经典的间断浸出湿法炼锌工艺，原料全部为凡口铅锌矿生产的高 Ga、Ge 锌精矿，采用氧化焙烧制焙砂(烟气制硫酸)，焙砂经两段浸出，两段净化后得电解锌液，送电解沉积得锌金属。浸出渣经回转窑还原挥发回收锌和部分锗等有价元素，绝大部分镓留在窑渣里有待回收。本文研究了稀散金属镓锗在冶炼过程各环节中的富集行为，为其更好的综合利用提供理论指导。

### 凡口金狮冶化厂镓锗富集回收工艺流程

凡口金狮冶化厂 Ga、Ge 富集与回收工艺主要由锌精矿沸腾焙烧、锌焙砂浸出、锌浸出渣回转窑还原挥发及氧化锌浸出置换沉锗等过程构成。其回收工艺流程图如图 4-1 所示。

湿法炼锌过程中，富 Ga、Ge 的锌精矿经沸腾焙烧、一段中性浸出水解除杂、二段酸性浸出之后，原料中约 98% 以上的 Ga、Ge 进入浸出渣。浸出渣经自然干燥后，配入 50% 的还原焦，采用  $\phi 1.9 \times 35\text{m}$  的回转窑进行还原挥发，实现 Zn、Ge 与 Ga 的分离及富集。富 Ge 约 700~800g/t 的氧化锌送锗回收系统进一步处理，锗回收系统采用碱洗脱 F、C1——二段逆流酸浸——锌粉置换沉锗工艺，最终产出含锗 0.9~1.2% 的锗渣富集物外委加工，硫酸锌溶液返回电锌浸出工序配液，含 Pb38~45% 的铅银渣进入铅冶炼系统回收铅、银。目前精矿年耗量约 30000 余吨，计 Ge、Ga 金属分别为 3.6 吨和 5.8 吨，SM 金属综合回收潜在

价值巨大。然而，生产实践及研究均表明，回转窑渣中尚有 400—500g / t 的银和 300—500g/t 的镓及锗、铟等有价值元素未得到有效的回收。窑渣成份分析见表 4-1，锌焙砂多元素分析如表 4-2，

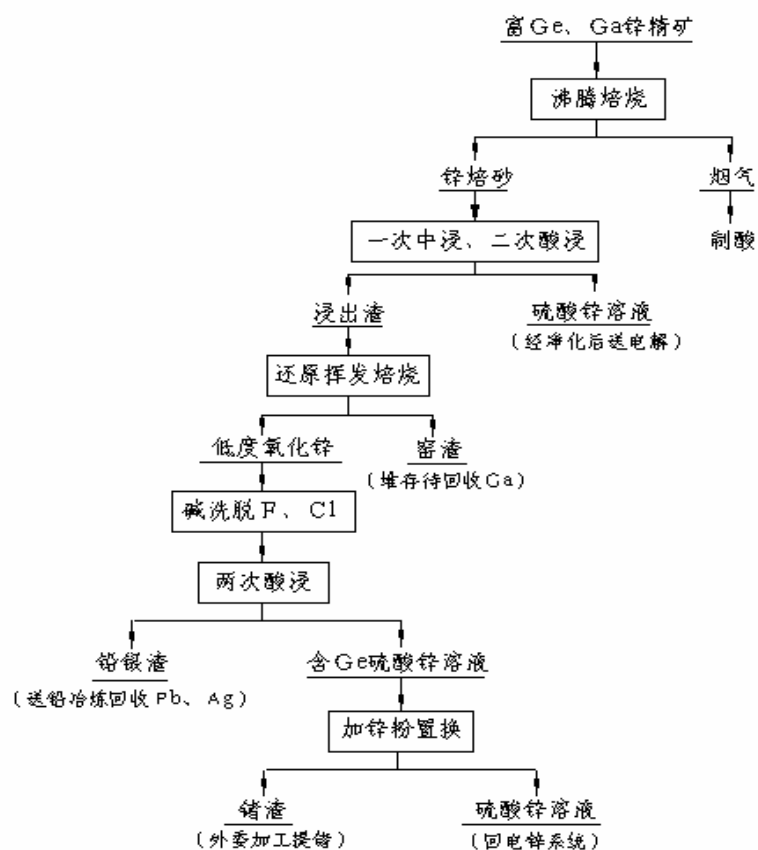


图 1 湿法炼锌过程 Ge、Ga 富集与回收工艺流程

表 4-1 回转窑窑渣成份分析

分析元素	Zn	Pb	Cu	Ag(g/t)	S	C
含量%	6.33	0.88	0.34	539	5.55	15.24
分	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Ga	Ge

析元素						
含 量%	24.95	22.01	4.98	0.66	0.04	0.02
分 析元素	Mn	Cd	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含 量%	0.66	0.02	0.33	0.80	0.16	8.72

表 4-2 锌焙砂多元素分析

组 成	Zn	Zn <sub>可</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> <sub>可</sub>	Fe	Fe <sub>可</sub>	Pb	S	Sb
含 量 %	63.4	60.4 0	5.00	4.02	6.00	2.40	0.70	0.76	0.02 5
组 成	Co	As	Cu	Cd	Ni	Ag(g/t )	Ge(g/t )	Ga(g/t )	
含 量 %	0.002 1	0.1	0.15	0.08 8	0.001 8	248.6	133.4	217.1	

### 锌精矿沸腾焙烧及浸出过程中镓、锗的富集行为

锌精矿沸腾焙烧工艺采用硫酸化焙烧，焙烧温度 920~950℃。在该温度下，有少量 Ga、Ge 化合物挥发进入烟气，经烟气收尘系统（汽化冷却收尘—单管旋风收尘—四管旋风收尘—电收尘）成尘砂，本工序 Ga、Ge 回收率基本达到 99.5% 以上，富集比为 1.11 倍（见表 4-3）。

为最大限度提高锌浸出率,同时尽可能除去对锌电解过程有重大危害的各种杂质,凡口金狮冶化厂锌焙烧矿浸出过程采用一次中浸、二次酸浸工艺。在该工艺进行过程中,仅有少量 Ga、Ge 浸出而进入浸出液,其余则残留在浸出渣中,进入浸出液的 Ga、Ge 离子由于受中浸技术条件的控制,浸出终点基本随氢氧化铁一起沉淀进入浸出渣。在该工艺过程中 Ga、Ge 总回收率一般不低于 98%,浸出渣产率约为锌焙烧矿的 41%,浸出渣 Ga、Ge 含量可分别达到 520g / t 和 320g / t,富集比为 2.6 左右(见表 4-3)。浸出渣多元素分析如表 4-4。

表 4-3 沸腾焙烧、浸出过程 Ga、Ge 富集情况

项目 元素	锌精矿 (%)	锌焙砂 (%)	锌浸出 渣(%)	富集比		Ge、Ga 回收 率(%)	
				沸腾 焙烧	浸出	沸腾 焙烧	浸出
Zn	53.39	59.06	19.58	/	/	≤99.5	≤98.5
Ge	120(g/t)	133.4(g/t)	320(g/t)	1.112	2.67		
Ga	195(g/t)	217.1(g/t)	520(g/t)	1.113	2.77		

表 4-4 浸出渣多元素分析

组成	Zn	Fe	As	Cd	Pb	Cu
含量%	19.58	20.00	0.241	0.125	4.03	0.272
组成	F	Ag	Ge	Ga	In	
含量%	0.055	0.055	320(g/t)	520(g/t)	0.001	

## 浸锌渣还原焙烧过程中镓锗的富集行为

### 浸锌渣还原焙烧工艺条件与技术指标

凡口金狮冶化厂对浸锌渣的处理采用回转窑在 1300℃左右及较强还原气氛



下焙烧，富集回收 Zn、Pb、Ge、Ag 等有价金属。焙烧过程中 Ga 仅有少量挥发，绝大部分仍在窑渣中，锗的富集比为 6.67。其有关工艺条件、主要技术指标及 Ga、Ge 的富集回收情况如表 4—5、4—6、4—7：

表 4-5 浸锌渣回转窑还原挥发工艺技术条件

项目	技术条件
反应带温度	1300±100℃
料比	干渣：焦粉=1：0.48~0.53
鼓风风压	0.22~0.25 MPa
窑尾负压	50~150 MPa
焦炭质量要求	固定碳：75~80%；挥发份：3~5%；灰份：14~15%； 粒度：2mm 以下小于 20%，2~15mm 不低于 70%，15mm 以上小于 10%

表 4-6 浸锌渣回转窑还原挥发分离、富集 Ga、Ge 主要技术指标

项目	指标
锌挥发率	90~92%
锗挥发率	73~75%
镓挥发率	13~15%
窑渣产率	0.69~0.70t / t—浸出渣（干）
氧化锌产率	0.29~0.30t / t—浸出渣（干）

表 4-7 浸锌渣回转窑还原挥发过程 Ga、Ge 富集情况

项目 元素	氧化锌	窑渣
----------	-----	----

	含量%	富集比	回收率%	含量%	富集比	回收率%
Zn	54.18	/	89~90	1.5~2.0	/	/
Ge	800(g/t)	6.67	72~74	140~150(g/t)	/	/
Ga	140~150(g/t)	/	/	560(g/t)	2.87	82~85

### 回转窑窑渣中镓、锗的分布状态及其工艺矿物学研究<sup>[54-57]</sup>

#### 窑渣的物理化学性质

窑渣是浸锌渣与还原剂焦炭按一定的比例混合配成炉料，送入回转窑中经高温 1200~1400℃还原挥发锌、铅、锗、铟、银等绝大部分金属后形成的渣子水淬而成，其中含有未挥发的铁、镓、银、锗等有价金属以及未燃烧完全的焦炭。窑渣硬度大，性质稳定，无水溶物，表面粗糙，吸水率低。

窑渣中含有较丰富的稀贵金属如镓、锗、银等，还含有一部分未燃烧完全的焦炭，窑渣主要成份是脉石（构成基石），元素及化合物有铁、碳、含铜硫化铁、硫化锌、氧化锌等，少量矿物有硫化铜、锌尖晶石，黄铁矿及含银硫化铅等。在扫描电子显微镜下观察窑渣有一部份微粒的  $\alpha$ -Fe 和细的铁闪锌矿，被包裹在玻璃体和焦炭的颗粒内。在球状的  $\alpha$ -Fe 和铁闪锌矿间隙充填着

FeS, 而 FeS 又嵌有微粒 Pb—Fe、Sb—Cu 合金和金属 Ag, 这是因为炉料经过回转窑高温区时, 呈半溶状态, 互相粘结。浸出渣中氧化铁大部份在回转窑中被还原成海绵铁, 锗、镓、银大部份被还原成金属与铁生成合金存在于窑渣中, 互相嵌布紧密。给银、碳、铁等单体解离带来相当大的难度。窑渣的等离子光谱分析结果如表 4-8。

表 4-8 窑渣的等离子光谱分析结果

元素	大致含量%	元素	大致含量%	元素	大致含量%
Na	0.12	V	<0.004	Zn	6.4
Mg	0.45	Cr	0.004	Pb	0.92
Al	4.50	Mn	0.61	Ga	0.04
K	0.67	Fe	20	Ge	未作
Ca	4.20	Co	0.002	Cd	0.006
Sc	0.001	Ni	0.003	Tl	<0.001
Ti	0.2	Cu	0.31		

### 回转窑窑渣中镓、锗的分布状态

用扫描电镜经仔细查找, 迄今为止未发现镓、锗的独立相或富集相, 目前只能认为它们均呈分散态。大量实际数据表明, 无论是在氧化还是还原条件下, 这两个元素均可以分别形成氧化物相、硅酸盐相和硫化物相、金属互化物相, 如: 复合氧化物相有  $MgO \cdot Ga_2O_3$ (或在尖晶石  $MgO \cdot Al_2O_3$  中溶解大量  $Ga_2O_3$ 、 $Ga_2Ga_2SiO_7$ 、 $Ga_2AlGaSiO_7$ 、 $Al_2O_3 \cdot 2GeO_2$ 、 $Ge_2Al_6O_{13}$ 、 $FeGeO_3$ 、 $FeGeO_5$ 、 $Ca(Ge, Si)_O_3$

等；硫化物相有 GaS、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、GeS、GeS<sub>2</sub>、FeGaS<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>等；互化物有 FeGa<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>Ga、Fe<sub>3</sub>Ge、FeGe、Fe<sub>11</sub>Ge<sub>9</sub>等。锌渣在回转窑中处理时随渣所处位置的不同气氛条件可能有些变化，但基本上是还原过程。鉴定结果证明该过程的生成一物既有金属相，亦有硫化物相，还有类似于复合氧化物的钙的铝的硅酸盐相，找不到它们的独立相。在这些相中少量 Ga、Ge 替代 Fe、Al、Si 是完全可能的。实际上，在化学性质上 Ga 与 Al，Ge 与 Si 间均有许多相似之处。

将 0-2mm 的原矿综合样适当细磨并筛分后，分析 Ga、Ge、Zn、Pb、Si、Al、S、C 等元素的含量，结果见表 4-9。根据各级别产率及元素含量计算的综合样品与原矿分析结果接近，证明了这组分析数据的可靠性，进而再求各元素的相关系数，结果见表 4-10。

表 4-9 人工磨矿筛分各级产品中重要元素分析结果

级别 (mm)	产率%	重要元素分析结果%							
		Ga	Ge	Fe	Zn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	C
+0.8	24.88	0.051	0.023	27.32	5.31	8.71	25.40	5.98	6.99
0.80-0.175	56.68	0.042	0.022	25.28	6.92	7.79	22.05	6.54	10.80
0.175-0.074	10.68	0.039	0.015	21.13	5.85	7.31	18.98	5.77	23.56
0.074-0.053	4.73	0.034	0.017	20.17	5.79	7.44	20.23	5.46	21.95
-0.053	3.03	0.029	0.019	18.62	6.48	6.48	16.10	4.97	27.64

表 4-10 窑渣中 Ga、Ge 与其它重要元素的相关系数

	Ge	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Zn	S	C
Ga	0.61	0.94	0.94	0.96	-0.42	0.73	-0.92

Ge	0.67	0.60	0.78	0.12	0.48	-0.81
SiO <sub>2</sub>		0.96	0.94	-0.41	0.40	-0.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.91	-0.51	0.70	-0.99
Fe				-0.20	0.81	-0.99
Zn					0.17	0.16
S						-0.79

从分析结果中首先可以看出,除 C 以外,镓、锗之间以及它们与 Si、Al、Fe、S 之间均呈正相关。缺少唯一性的事实表明它们有分散性,即在除焦炭以外的各主要相中它们的确有分散分布的现象;此外, Ga 与 Ge 相比起来,前者与 Si、Al、Fe 的相关系数最高,说明它在 Si-Al-Fe 相中的分散量是较高的(以 Si-Al 酸盐及玻璃相为主的渣相含 Fe 约 10%,相对含量又最多,故亦是主要的含 Fe 相)。决定元素间相关关系的因素除了元素间是否一起组成同种化合物这一化学因素外,元素间连生关系的密切程度这一物理因素也起作用。

由于 Ga、Ge 在窑渣中未见富集相,因此,用选矿方法从中回收 Ga、Ge 时其回收率主要取决于它们在渣相和焦炭中的分配率。为此,采用选择溶解方法确定了镓、锗在渣相及焦炭中的分配量,见表 4-11。

表 4-11 Ga、Ge 在窑渣中的含量及分配量

元素	焦炭及渣相	金属及其氧化物和硫		总量	
	中	化物中			
含 量%	分配%	含量%	分配%	含量%	分配%
Ga	45.67	0.0226	54.33	0.041	100.00
0.0190					

Ge	17.93	0.0174	82.07	0.0212	100.00
0.0038					

从分析结果中可以看到，Ga 在金属及其氧化物和硫化物中的分配量远低于 Ge，有约 45% 的 Ga 分配于渣相中。这意味着用磁选和浮选选出大部分的硫化物和 Fe-FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 时，镓的回收率将远低于锗。当然，除分配率外，实际回收率还受嵌布粒度的制约。

### 回转窑窑渣工艺矿物学研究

对凡口金狮冶化厂窑渣的工艺矿物学进行了研究，可鉴别的重要相组成有金属铁、金属铅、金属铜、硫化锌、硫化铁、硫化铜、硫化银、氧化铁、铁酸盐、硅酸盐及玻璃相、焦炭等。除因窑渣在存放过程中受到了一定程度的氧化，表面有铁及其它一些金属的氧化物或水合氧化物外，亦见有极细的氧化锌晶体，它可能是原还原挥发形成的金属锌尘再氧化形成的。窑渣中有关相的相对含量见表 4-12。

表 4-12 窑渣中有关相的相对含量 (%)

物相	相对含量%	物相	相对含量%
(Zn,Fe,Mn) S	~6.5	Pb <sup>0</sup>	~0.6
ZnO	~2.5	Cu <sup>0</sup>	~0.2
FeO	~8.5	FeO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	~15
PbS	~0.3	焦炭	~16
铜硫化物	~0.3	硅酸盐及玻璃相	~45
Fe <sup>0</sup>	~3	其它	余量

### 回转窑还原焙烧-磁选分离新工艺中镓锗的回收

中南大学烧结球团研究所针对仁化金狮冶化厂回转窑处理浸锌渣的现状，在

不改变现厂主体工艺流程的前提下，开发了还原焙烧-磁选分离新工艺。其工艺流程如图 4-2 所示。

对浸锌渣采用冷固成型技术，内配一定量的煤粉和粘结剂，在回转窑 1100℃温度下焙烧 2h。扩大试验结果表明，Zn 挥发率达到了 98%以上，铅挥发率达到了 95%以上。浸锌渣中的 Ga、Ge 等稀散元素进入焙烧渣中富集，然后通过磁选分离，使稀散元素 Ga、Ge 进入磁性产品，Fe 回收率达到了 85%左右，Ga 和 Ge 富集回收率也可达 85%以上。

该工艺流程短、投资小、设备简单、工艺稳妥可靠、技术指标先进，综合利用程度高，不仅使锌的挥发率提高，而且稀散金属能在铁精矿中被富集回收，从而大大地提高了资源的综合利用率和企业的经济效益。扩大试验研究表明，该工艺还解决了传统的用回转窑还原焙烧处理浸锌渣过程中回转窑的结圈问题。但由于目前锌及稀散元素的市场不稳定，该工艺在生产上还未投入使用。

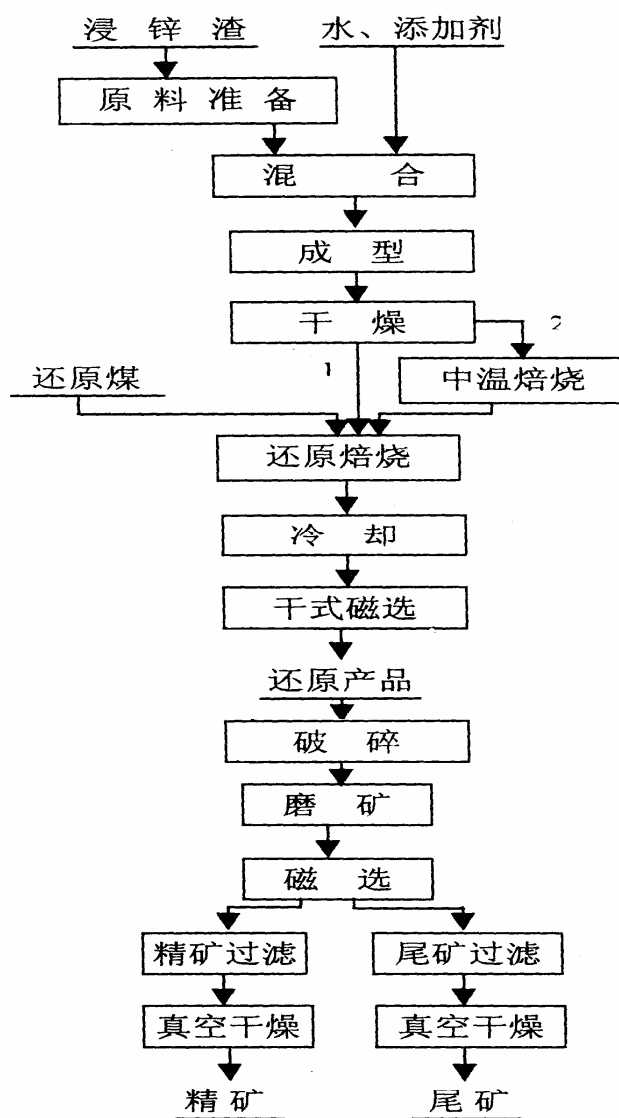


图4-2 浸锌渣综合利用研究试验流程图



## 5. 结 论

1) 稀有金属是我国的一项优势产业,但从多年的统计数据来看,我国稀有金属的综合利用率较低。凡口矿作为我国唯一特大特富镓锆的铅锌矿床,每年富集在其中 50 吨左右的镓锆没有得到充分利用,极大的浪费了资源。因而开展凡口矿稀有金属镓锆资源特点的研究及其富集回收行为的研究具有重要的意义。

2) 研究了凡口铅锌矿所属水草坪矿区、凡口狮岭南区段以及狮岭深部矿体矿床的地质条件与伴生分散元素的分布特点,系统研究了稀有金属镓锆的分布规律与赋存特点,为综合回收镓锆提供了理论依据和新的思路。

3) 水草坪矿区稀有金属镓锆与主元素铅、锌、硫有密切的关系,随主元素富集而富集。每条矿体上部镓、锆均比下部富集,当遇 F4 断层时,锆有升高的趋势,但镓变化不明显。镓锆在矿石中的分布主要富集于致密状黄铁铅锌矿石中;在矿物中的分布主要赋存于闪锌矿中,而且不同颜色的闪锌矿中镓锆的含量有所不同,从平均含量和最高值来看,镓在红褐-黄褐色闪锌矿中含量最高,而锆在黑褐色闪锌矿中的含量最高;在精矿中的分布镓锆主要富集在锌精矿中,其它精矿中含量较低;在铁帽和炉渣中多数不含锆,但含有少量的镓。

4) 经矿石组合分析及单矿物分析,凡口狮岭南区段镓锆含量较高,具有较高的综合利用价值。镓锆在矿石中的分布主要富集在致密状黄铁铅锌矿石中;在矿物中的分布主要赋存于闪锌矿中,经化学分析,镓在深棕-黑色的闪锌矿中含量最高,锆主要富集在红褐色和棕黑色的闪锌矿中,根据镓锆的地球化学特性分析,在闪锌矿中的镓锆主要是以类质同像置换其中的锌。

5) 对凡口铅锌矿二十年选矿生产综合样进行了组合分析,结果表明:在选矿中无法获得单一的镓锆产品,镓、锆主要富集在锌精矿中;在铅精矿中占有率极低,难以进行回收利用;而硫精矿及尾矿中锆的损失形式也主要是 Pb、Zn 与黄铁矿的连生体。另外,锌精矿中镓锆的占有率随着选矿设备的大型化和工艺流程的不断改进而显著提高,而硫精矿和尾矿中镓锆的含量则明显下降。

6) 对凡口矿深部矿体勘探综合样进行了可选性试验研究,结果表明:深部矿体参照目前选厂的试验室快速优先浮选工艺条件,可以取得较好的工艺指标。从矿物组成、嵌布特征、氧化态等多方面考查深部矿体矿石,与上部矿石相比,

其可选性比上部矿石更好，经选矿后镓锗品位有了大幅度提高。

7) 研究了凡口矿稀散金属镓锗在冶炼过程中的富集回收行为。结果表明：富 Ga、Ge 的锌精矿经氧化沸腾焙烧—两段浸出—浸出渣还原焙烧后，稀散金属 Ga、Ge 绝大部分仍残留在窑渣中。用扫描电镜对目前回转窑处理后的窑渣进行了仔细观察，未发现 Ga、Ge 的独立相，大部分镓锗化合物被还原成金属与铁生成合金存在于窑渣中，互相嵌布紧密。窑渣中球状的  $\alpha$ -Fe 和铁闪锌矿间隙充填着 FeS，而 FeS 又嵌有微粒 Pb-Fe、Sb-Cu 合金和金属 Ag，因而给镓锗的回收带来极大的困难。

8) 浸出渣冷固团块回转窑还原焙烧-磁选分离扩大试验结果表明：浸出渣冷固团块在回转窑 1100℃ 温度下焙烧 2h，Zn 挥发率达到 98% 以上，铅挥发率达到 95% 以上。浸出渣中的 Ga、Ge 等稀散元素进入焙烧渣中富集，然后通过磁选分离，使稀散元素 Ga、Ge 进入磁性产品，Fe 回收率达到 85% 左右，Ga 和 Ge 富集回收率也可达 85% 以上。而且，该工艺没有改变现场主体生产流程，还解决了传统生产过程中回转窑的结圈问题，具有广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] 周令治. 稀散金属冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988, 3
- [2] 周令治, 邹家炎. 稀有金属近况. 有色金属(冶炼部分), 1994, 1: 42-46
- [3] 周令治, 邹家炎. 1988年稀有金属的形势. 有色金属(冶炼部分), 1989, 2: 26-29
- [4] 汤兵, 张秀娟. 液膜技术提取稀散金属研究进展. 有色金属(冶炼部分), 1998, 3: 40-43
- [5] 中国金属学会稀有金属委员会稀有金属专业组. 1980年全国首届稀有金属学术会议论文集, 1980, 9
- [6] 中国金属学会稀有金属委员会稀有金属专业组. 1983年全国第二届稀有金属学术会议论文集, 1983, 9
- [7] 周令治. 稀散金属手册. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993, 3: 1-12
- [8] 周敬元. 提高湿法炼锌浸出渣中稀散元素的挥发率. 有色金属(冶炼部分), 1988, 5: 35-37
- [9] 吕云阳, 曾文臻. 无机化学丛书(第二卷). 镓分族. 北京: 科学出版社, 1990, 2: 523-564
- [10] 翟凤丽. 提高金属镓的品级及增加经济效益. 轻金属, 1994, 3: 16-19
- [11] 韩杰华. 强化金属镓生产提高企业综合经济效益. 轻金属, 1999, 8: 12-14
- [12] 邹家炎, 陈少纯. 稀散金属产业的现状与展望. 中国工程科学, 2002, 8: 86-92
- [13] Megan P. Wardell, Charles F. Davison. Acid leaching Extraction of Ga and Ge. *Journal of Metals*, 1987, 6: 39-41
- [14] 黄作仁. 株洲冶炼厂银和稀散元素的回收. 有色冶炼, 1990, 3: 35-38
- [15] 黄作仁. 株冶伴生元素综合回收的实践与展望. 株冶科技, 1988, 5: 96-99
- [16] 吴绪礼. 锆及其冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988, 11: 5-15
- [17] John P. Hunt. *Metal iron in aqueous solution*, Benjamin, N.Y-1963.
- [18] 戚华文. 临沧锆矿床的稀土元素地球化学研究. 矿物学报, 2001, 21(4): 689-694
- [19] 陈延生. 矿石中镓铟镉铋的综合利用前景初探. 湖南有色金属, 1999, 15(4):

8-10

- [20] 汤艳杰, 刘建. 从铝土矿中提取镓的工艺研究. 湿法冶金, 2000, 19 (3): 45-48
- [21] 黄文辉. 中国煤中的锗和镓. 中国煤田地质, 2002, 14 (增刊): 45-48
- [22] 赵天丛. 重金属冶金学 (下册). 北京: 冶金工业出版社, 1981, 2: 31-45
- [23] 郑顺德, 陈世民. 从锌渣浸渣中综合回收镉锗铅银的试验研究. 有色冶炼, 2001, 2: 34-36
- [24] Harbuck D. D. Increasing germanium extraction from Hydrometallurgical zinc residues . Mineral & Metallurgical , 1993, 10(1):1-4
- [25] Harbuck D. D. Optimization of gallium and germanium extraction from Hydrometallurgical zinc residues . Light Metals, 1989, 4:983-989
- [26] John C. Judd , Megan P. Wardell . Extraction of Gallium and Germanium from Domestic Resources . Light Metals , 1988, 4:857-862
- [27] Hideki Abe et al, Recovery of gallium and indium at DOWA mining. In:FOURTH JOINT MEETING MMIJ-AIME. TOKYO, 1980:65-76
- [28] James E. Hoffmann. Advances in the Extractive Metallurgy of Selected rare and precious metals . JOM , 1991, 4:18-23
- [29] Hwa-Younglee . Process for recovery of gallium from zinc residues . Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy , 1994, section C , vol. 103:76-79
- [30] 伍锡军. 国内外锗和镉回收工艺的发展. 稀有金属, 1995, 3: 218-223
- [31] Carl H. Cotteill et al., AIME Symposium on Mining and Metallurgy of lead and zinc , vol 2, AIME , N. Y-1970
- [32] 李世平. 丹宁锗酸沉淀机理的研究. 稀有金属, 1994, 18 (1): 22-27
- [33] 肖华利. 株冶回收锗技术的变革与展望. 有色冶炼, 1996, 6: 54-57
- [34] Topkaya. Y. A. Recovery of germanium from leaching residues of Turkish zinc plant . Mineral Process Extr. Metall. Rev. 1992, 10(1):281-289
- [35] 周令治, 田润苍. 全萃法从锌浸出渣中回收镉、锗、镓的研究. 稀有金属, 1981, 6: 7-14

- [36] 周立太, 钟祥. 全萃法从锌系统中回收铟、锗、镓. 稀有金属, 1980, 16(1): 22-28
- [37] Taili Zhou, Xiang Zhong .Recovery In Ge and Ga from Zinc Residues. JOM ,1989,4:36-40
- [38] Zuoren Huang. The Recovery of Silver and Scarce Elements at Zhuzhou Smelters. Lead-zinc 90:239-250
- [39] 郑顺德. 从电炉底铅中回收铟和锗. 有色金属, 1997, 3: 26-28
- [40] 刘国鼎. 关于延长锌浸出渣挥发窑寿命的调查与研究. 株冶科技, 1991, 3: 202-208
- [41] 周敬元. 谈谈用威尔兹法处理湿法炼锌浸出渣. 湖南有色金属, 1988, 4(1): 37-39
- [42] 周令治, 陈少纯. 氧化-还原沸腾焙烧锌精矿的新工艺. 有色金属(冶炼部分), 1989, 6: 17-19
- [43] 陈少纯. 还原沸腾焙烧锌焙砂新工艺和其中锗的行为研究(硕士学位论文), 1986
- [44] 陈水仙. 全国第三届稀散金属学术会议论文集, 1987: 7
- [45] Lee H. Y., Kim S. G., et al., Process for recovery of gallium from zinc residues. Mineral Processing and Extractive Metallurgy , 1994, vol.103, Jan-Apr:76-79
- [46] 黄柱成, 杨永斌, 邱冠周等. 浸锌渣综合利用新工艺及镓的富集行为. 中南工业大学学报, 2002, 33(2): 133-137
- [47] 黄柱成, 蔡江松, 杨永斌等. 浸锌渣中有价元素的综合利用. 矿产综合利用, 2002, 115(3): 46-49
- [48] 梅光贵, 王德润, 周敬元等. 湿法炼锌学. 长沙: 中南工业大学出版社, 2001, 2: 410-430
- [49] 姜涛, 张亚平. 从浸锌渣中综合回收有价金属的研究与实践. 矿产综合利用, 2002, 6: 33-35
- [50] 杨永斌, 张亚平. 从浸锌渣中回收镓和锗的研究与实践. 矿产综合利用, 2002, 5: 21-24
- [51] Taverner M. G., Parsons A. E., Pelletization of zinc concentrates, The

Aus. I. M. M., Newcastle and District Branch. Pellet's and Granules Symposium, Oct. 1974

[52] Burns E. J., Taverner M. G., Binder Briquetting of Drosses for a Zinc/Lead Blast Furnace. Extractive Metallurgy Symposium, C. S. J. R. O/University of Melbourne, Nov. 1975

[53] 黄柱成, 蔡江松, 杨永斌等. 浸锌渣回转窑烟化法及镓的富集回收. 资源综合利用与保护, 2002, 2: 4-7

[54] 温炜. 富集锌窑渣中 Cu、Ag、Ge、Ga 试验方案探讨. 株冶科技, 1989, 2: 30-40

[55] 黄履端. 提高回转窑浸锌渣烟化过程中 In、Ge、Ga 挥发率的探讨. 株冶科技, 1984, 2: 36-40

[56] 韩志灿. 威里兹过程中 In、Ge、Ga 的行为及提高挥发率的可能途径. 株冶科技, 1983, 1: 25-32

[57] 林奋生, 周令治. 电解法从铁中提取镓和锗. 有色金属 (冶炼部分), 1992, 1: 18-21

## 致 谢

本文是在导师胡岳华教授、刘侦德教授的悉心指导下完成的，从论文选题、试验研究到论文撰写的每一个环节，无一不印记着他们的心血和智慧、导师高深的学识、宽广的胸怀，以及严谨的治学态度，实事求是的科学作风将使我受益终生，在此致以衷心的感谢。

在论文的完成过程中还得到了中南大学资源加工与生物工程学院黄柱成教授的具体指导，在此也致以衷心的感谢。

最后还要向一直关心我的中南大学资源加工与生物工程学院的领导和老师及凡口铅锌矿的领导和同事表示感谢。

向参与评审论文和答辩的专家表示诚挚的敬意。

作者：阳海燕

2003.11