

鄂东地区夕卡岩铁矿中 钴的赋存状态和富集特征

武汉地质学院 金振民

鄂东地区是我国夕卡岩型铁铜矿床的重要产地之一,矿石储量丰富,品位高,开采条件较好。该类型矿床伴生有多种有益金属元素(Co、Au、Ag、In等),其中钴是一种最有价值的伴生元素。

加强综合性多元素矿床伴生组分的研究,查明伴生元素的赋存状态及其分布富集规律,有助于确切评价矿石综合利用价值,为选矿冶炼工艺流程提供可靠的地质依据;同时也可作为伴生元素的矿物学、地球化学积累新资料。

本文初步总结了鄂东地区十几个夕卡岩型铁(铜)矿床的有关资料,阐述了钴的赋存状态、富集特征及其工业评价等问题。

区域成矿地质背景

区域位于淮阳山字型构造的弧顶西侧部分,由于北西西向山字型构造成份与南部东西向构造带互相联合,北北东向新华夏构造体系对山字型构造的复合改造作用,长江断裂带成为区域北西边界的天然屏障,从而构成了本区一幅复杂的构造形变图象(即鄂东“三角”构造带)。所有这些为岩浆活动、成矿作用提供了极为有利的条件。区内广泛出露古生代、中生代地层,新生代地层也很发育。古生界除志留系、泥盆系为一套砂页岩建造外,其余均为碳酸盐建造。中生界以陆相碎屑岩建造为主,次为碳酸盐建造;侏罗—白垩系夹有陆相中酸性和基性火山岩建造。与成矿有密切关系的围岩是中、下三迭统大冶群—嘉陵江群灰岩、白云质灰岩及其

上统蒲圻群砂页岩。燕山期中酸性侵入岩广泛出露,包括6个大岩体和30余个小岩体。岩性以偏中性富碱的闪长岩、花岗闪长岩、正长闪长岩、二长岩为主,同位素年龄为157~106百万年。岩浆岩的成矿专属性极为明显。区内大小铁(铜)矿床在空间、时间上均与岩浆岩有密切的成因联系。含钴的铁铜矿床均产于岩体与大理岩或白云质大理岩的接触带中,控制矿体产出方向的接触带主要有二组:北西西向和北北东(北东)向。矿体通常呈似层状、扁豆状、不规则状。钴矿化一般均重叠于铁铜矿石之上,二者在空间上反映了一致性。根据含钴矿化的矿物共生组合,可分为四个矿石建造:①含黄铁矿—磁铁矿建造(甲矿区),②黄铜矿—磁铁矿建造(乙矿区),③磁铁矿—黄铜矿(斑铜矿)建造(丙矿区),④黄铜矿—黄铁矿—磁黄铁矿建造(丁矿区)。

钴的赋存状态和分布富集特征

1. 钴在矿石、矿体中分布和富集的一般特征 夕卡岩型铁矿中伴生钴的含量变化很大,分布也不均匀。然而,在不同类型、不同工业品级矿石中的相对富集程度却有一定规律。大量组合化学分析资料表明,铁矿石中钴的平均含量为0.015~0.025%,变化范围为0.009~0.05%。矿石中钴含量的高低与硫含量有密切关系。通常高硫高炉铁矿石中钴含量最高,低硫铁矿石中次之,平炉铁矿石中最低。本区甲矿床不同工业品级矿石中的钴含量见表1。

表 1

含量, %	Fe	S	Co
品 级			
高硫高炉富矿	56.95	3.40	0.023
低硫贫铁矿	34.90	2.69	0.012
平炉富铁矿	63.78	0.07	0.001

由表 1 可见, 高硫高炉富矿中钴是综合利用的主要对象。过去一直认为硫是铁矿石中有害元素, 但作为含钴的铁矿石来讲, 综合回收高硫铁矿石中与黄铁矿有关的钴, 变害为利, 反提高了矿床的综合利用价值。甲矿区过去一直把它作为单一的铁矿床勘探, 在加强了综合利用的研究后, 发现其中黄铁矿富含钴。矿石中钴含量为 0.11~0.0335%, 平均 0.022%, 最高达 1.13%。选矿试验证明综合回收钴, 可使原来单一铁矿床变为一个钴、铁综合性矿床。

钴在高硫铁矿石中相对富集的特征为探索其赋存状态、硫与钴之间的联系提供了有利的线索。铁矿石中钴的富集程度与矿石的氧化程度有关, 一般原生铁矿石中钴含量是氧化矿石的 2~5 倍。这是由于在黄铁矿氧化过程中钴被淋失带走, 在局部地段又被铁锰矿物吸附的结果。钴的富集带往往与含黄铁矿—磁铁矿矿石在空间上的分布基本一致。不同酸碱度的铁矿石中钴的富集程度亦略有差异。钴与碱性铁矿石[即矿石中 $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) > 1.2$] 关系最密切, 含量最高(一般是 0.025~0.045%); 而酸性、中性铁矿石中钴的含量较低。钴在矿体空间分布的一般趋势是矿体中段及中心部分富, 即从块状高硫铁(铜)矿石向浸染状铁矿石过渡, 钴含量逐渐降低; 沿矿体倾向、边缘部分较贫, 并随着埋藏深度的增加、氧化程度的减弱而有规律地上升(图 1)。

2. 钴在矿物中分配富集特征和赋存状态 本区大量单矿物化学分析资料表明, 钴在黄铁矿中含量最高, 平均变化范围为 0.10~0.50%, 分配率*最大。在磁铁矿中钴含量较低, 一般为 0.05~0.005%, 分配率次之。在其他金属矿物和脉石矿物(次透辉

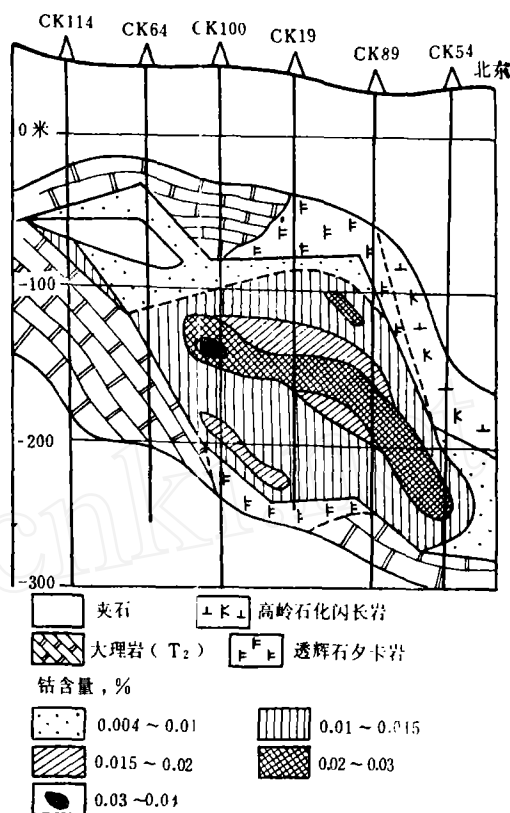


图 1 丙矿床Ⅲ号矿体中钴分布规律图

石、石榴石、金云母等)中钴含量很低, 分配率更小(表 2)。由表 2 可见, 黄铁矿是钴元素的最主要的载体矿物, 其次是磁铁矿。钴在黄铁矿中的存在形式一直是国内外研究探索的一个问题。

钴在各矿物中的含量及分配率 表 2

	黄 铁 矿	磁 铁 矿	黄铜矿	脉石矿物
甲矿床	1.13~0.321 (80~91)	0.0054 (5)	0.047 (11~2)	0.069 (24)
乙矿床	0.50 (56)	0.1~0.05 (20)	0.07 (15)	0.03 (9.0)
丙矿床	0.336 (30)	0.0012 (50)	0.002 (9.4)	0.005 (10.10)
丁矿床	0.162 (85)	0.006 (0.26)	0.018 (0.78)	0.002 (2.36)

括号内为分配率(%)。

*分配率系指矿石中钴的总含量在其各组成部分(如黄铁矿、磁铁矿、黄铜矿等)中的分配比例, 它是反映钴元素在各矿物中相对富集程度的标志。

1912年, C. 丹尔特 (Dolter) 首次发现黄铁矿中含钴。四十年代末, 在苏联乌拉尔、阿巴坎, 美国康沃耳等矿床相继发现了大量含钴黄铁矿, 并开始被工业利用。然而对钴在黄铁矿中存在形式的有关资料却报道较少。目前一般文献中把含钴不到1~3%的黄铁矿称为“含钴黄铁矿”。通过对本区14个矿床大量矿石光片鉴定、X光粉末分析及少量电子探针检查, 均未发现钴的单独矿物。根据一个含钴量为0.276%的黄铁矿的化学分析结果, 计算的化学式为 $(\text{Fe}_{0.9942}, \text{Co}_{0.0058})\text{S}_2$ 。

含钴黄铁矿的物理化学性质和晶体化学特征与正常黄铁矿不同:

(1) 含钴黄铁矿的晶胞常数(a_0)和显微比重随含钴量的增加而有规律地增大(表3)。

黄铁矿晶胞常数与钴含量的关系 表3

		钴含量 %	晶胞常数 a_0	显微比重
乙 矿 床	样号 10	1.21	$5.422 \pm 0.002 \text{ \AA}$	5.050
	12	0.95	$5.419 \pm 0.002 \text{ \AA}$	5.023
	13	0.16	$5.417 \pm 0.002 \text{ \AA}$	4.984
丙 矿 床	样号 74	0.872	$5.4220 \pm 0.001 \text{ \AA}$	—
	209	0.485	$5.4199 \pm 0.001 \text{ \AA}$	—
	109	0.07	$5.4176 \pm 0.001 \text{ \AA}$	—

(晶胞常数和显微比重由湖北省地质实验室测定)

黄铁矿的晶胞常数曾为许多矿物学者测定过, 但对由于少量其他元素(Co, Ni, As, Au等)的掺入而引起的黄铁矿晶胞常数变化的研究资料, 却报道甚少。为了探索含钴黄铁矿的晶胞常数与钴含量的变化关系, 对本区8个有代表性的含钴黄铁矿的样品进行了晶胞常数测定, 结果表明, 凡是钴含量大于0.2%的黄铁矿晶胞常数(a_0)一般均高于正常黄铁矿(无杂质掺入)晶胞参数值, 而介于黄铁矿与卡硫钴矿晶胞常数之间(表4)。这说明钴以类质同象混入物

矿物晶胞参数(a_0)对比 表4

矿物名称	黄铁矿(据 A. S. T. M.)	本区一个含钴黄铁矿	卡硫钴矿(据 A. S. T. M.)
分子式	FeS_2	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$	CoS_2
含钴量, %	痕迹<0.001	1.21	40.6
晶胞参数, a	5.417	5.422	5.5346

的形式替换了黄铁矿中部分二价铁离子(Fe^{++}), 致使晶胞常数有增大之趋势。随着类质同象比例范围的扩大, 混晶的晶胞常数越接近卡硫钴矿。这个看法与美国学者研究的黄铁矿 $d(511)\text{ \AA}$ 与含钴量的关系是一致的(图2)。由此可见, 钴含量的变化会直接影响晶胞常数的改变, 反之精确地测定黄铁矿(a_0)或 $d(511)$ 的大小, 可以间接求得钴的含量。这是利用矿物X光分析法研究伴生元素含量高低变化的一种简便方法。

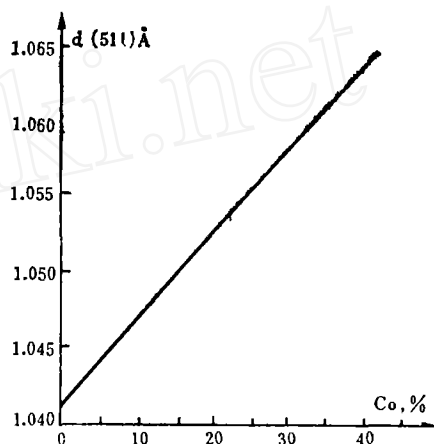


图2 黄铁矿中钴含量与 $d(511)$ 的关系

(据《The American Mineralogist》, 1968, V. 58, P293)

(2) 含钴量大于0.5~1.0%时, 黄铁矿晶粒内部或边缘显示环带结构, 称为“含钴条带”。这种条带状结构是黄铁矿内部固溶体分解或沉淀后再改造重结晶所致。Г. А. 克鲁托夫认为, “这种黄铁矿晶粒内部的单独富钴条带, 是晶体内部自我洁净的结果, 把分散状态钴的类质同象混入物挤到晶体边缘去的现象, 是形成分异化合物总趋势的例子。”国外所做 FeS_2 — CoS_2 — NiS_2 在干熔条件下的合成试验表明, 在400℃以下形成的上述矿物相十分单一。本区含钴黄铁矿成生时间略晚于磁铁矿, 而早于黄铜矿—斑铜矿组合。据黄铜矿—斑铜矿固溶体分解格子结构成矿温度为475℃, 可以认为含钴黄铁矿的形成温度高于475℃。随着黄铁矿生成温度逐渐减低, 钴有向单一矿物或晶体边缘重新排列方向进行之趋势。

(3) 早期世代偏高温的黄铁矿含钴量高(一般为0.1~0.25%),而晚世代偏中低温黄铁矿含钴量低(一般为0.01~0.03%),二者相差5~10倍。这一事实反映了成矿温度的变化是控制不同成矿阶段、不同成矿世代含钴黄铁矿富集程度的一个重要因素。钴在黄铁矿及其他硫化物中的含量及其分配率特征可以作为地质温度计。自然,黄铁矿中钴含量的高低显然也与其他因素(诸如原始成矿溶液浓度、构造多次活动、重结晶作用等)有关。

(4) 夕卡岩型铁矿中黄铁矿的钴含量大于镍含量,Co/Ni比值一般为10~5:1;而岩浆型铜镍硫化物矿床中,镍含量往往大于钴的含量,Co/Ni比值为1:10~25。这种比值差异性反映了钴在岩浆作用阶段和夕卡岩成矿阶段的富集性状不同。因此,Co/Ni的比值可以作为鉴别不同成因类型黄铁矿的地球化学标志。

(5) 黄铁矿中某一部分含钴量大于1%时,则其反射率将随含钴量的增加而增高,由浅黄色变为黄棕色或浅棕色,类似于磁黄铁矿(但磁黄铁矿以其非均质性可与之区别)。

钴倚硫的相关关系

多元素的共生现象几乎是自然界矿产资源的共同特征。因此,在一定程度上矿石物质成份属性与现象之间的联系,在数量上均可以表现为函数或相关关系。钴在本区铁矿石中的分布富集特征显示了钴倚硫的正相关关系,其密切程度可用统计相关法加以证实。本区钴与硫相关系数(γ)均大于0.5,大部分矿区 γ 在0.7~0.95之间,证明钴与硫是密切正相关的。但是在氧化铁矿石中有相反现象,硫显著流失,一般硫品位由2.5%降到0.15%左右,钴被氧化迁移,出现钴与硫的相关失调现象。

在确定钴与硫密切相关的基基础上,可应用最小二乘法求得相关经验回归方程。乙矿区硫与钴的相关回归方程见图3。正确地应用相关分析法,详细研究伴生元素的赋存状态及其与主元素之间的定量依存变化,有

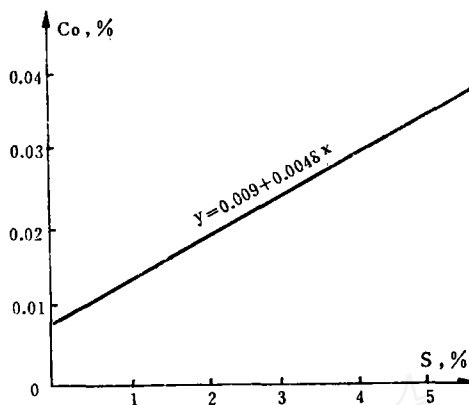


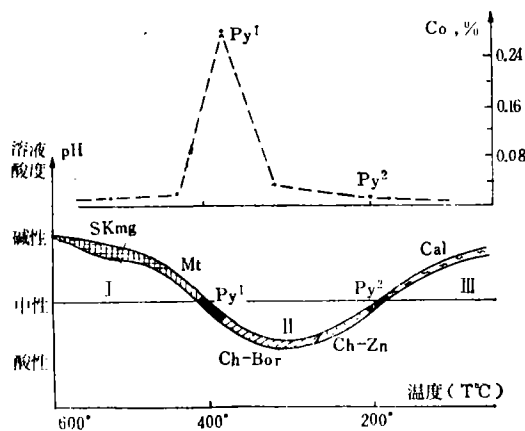
图3 乙矿区S与Co相关方程图解

助于解决评价工作中的有关问题:如利用已知硫品位的样品,预测该样中钴的品位及其变化规律,从而大大减少对伴生元素钴的单独取样和化学分析工作。这样既可节约资金、降低勘探成本,又能提高对综合矿床的勘探工作效率;应用Co与S的相关回归方程,可进行伴生钴的储量计算,便于与其他储量计算方法的结果对比,从而提高伴生元素储量计算的精确度。

钴在夕卡岩成矿过程中的地球化学特征

钴在地壳中的丰度是0.0025%,为铁族元素中含量最少的一个。自然界中钴主要呈分散状态,是具有高度活化性的一个典型分散元素。随着综合回收铁(铜)矿石中钴元素工作迅速的开展,查明钴在夕卡岩成矿过程中的地球化学性状、演化踪迹是十分必要的。钴在夕卡岩成矿作用中大体上经历了三个成矿阶段(图4):

1. 夕卡岩—氧化物高温交代阶段(早期碱性阶段) 该阶段中,钴在夕卡岩类矿物中含量较低,在透辉石中为0.002%;在石榴石中>0.002%。这主要是由于初期成矿溶液中钴浓度低,极少量的钴置换了次透辉石矿物中 Fe^{++} 、 Mg^{++} 所致。磁铁矿是该阶段最有工业价值的矿物。磁铁矿(FeO ·



【一】夕卡岩—氧化阶段（早期碱性阶段）；
 II—硫化物阶段（酸性淋滤阶段）；
 III—碳酸盐阶段（晚期碱性阶段）；
 SKmg—镁夕卡岩； Mt—磁铁矿； Cal—方解石；
 Ch—黄铜矿； Zn—闪锌矿； Py¹—早期黄铁矿；
 Py²—晚期黄铁矿； Bor—斑铜矿；

图4 钴在夕卡岩成矿过程中演化图示

Fe_2O_3) 是 Fe^{++} 、 Fe^{+++} 并存的典型矿物，它在弱氧化、还原条件下形成，氧化程度比黄铁矿还低。由于钴是第一系列“过渡元素”，在早期阶段显示了亲氧性，故在黄铁矿形成之前，钴优先替换了磁铁矿晶格中的 Fe^{++} ，使本区高温磁铁矿中普遍含有不同程度的钴，含量虽不高（约0.01~0.005%），但矿化广度大，分配率为40~20%。

2. 偏高温硫化物阶段（酸性淋滤阶段）
 由于第一阶段铁的大量析出并较少得到上升溶液的补充，溶液中硫的浓度显著增加而变为酸性还原环境，使夕卡岩类矿物发生水解，形成含水夕卡岩（如金云母等）。随着铜、钴浓度增高，交代磁铁矿而形成含钴金属硫化物，沉淀于磁铁矿石之上。钴的浓度相对较低，不足以形成钴的单矿物；它在该阶段亲硫性能增加，与硫结合形成含钴黄铁矿，其次是含钴黄铜矿、含钴磁黄铁矿。在这三种矿物中，钴与偏高温早期黄铁矿（即与磁铁矿共生的）关系最密切，含钴量最高（0.1~0.25%），分布广泛。这是因为 Fe^{++} 、 Co^{++} 物理化学性能、晶体结构、地球化学性质极为相近（表5），二者易形成类质同象系列，而钴极化性能高，易呈分散状态，并取代黄铁矿中部分 Fe^{++} ，以类质

同象混入物形式存在于黄铁矿之中。磁黄铁矿是一个具有特殊“缺席构造”（ Fe_{1-x}S ）的不稳定矿物，晶体类型为高温六方红砷镍

钴、铁晶体化学和地球化学特征对比 表5

矿物	分子式	离子半径 (Å)	负电性	配位数	空间晶群	键型
黄铁矿	FeS_2	$\text{Fe}^{++} 0.82$	1.70	6	$\text{Tn}^d - \text{Pa}_3$	过渡型
卡硫钴矿	CoS_2	$\text{Co}^{++} 0.82$	1.70	6	$\text{Tn}^d - \text{Pa}_2$	过渡型

矿（ NiS ）型，所以钴置换磁黄铁矿中 Fe^{++} 可能性就少得多。这种情况与丁矿区所见的事实相符。近年来，象钴这样的“过渡元素”，在硫化物中的分配富集规律，常用“分子轨道学说”来解释。这种新的理论，在分析矿化实际情况时，应予以注意。

3. 中低温碳酸盐阶段（晚期碱性阶段）

虽然温度降低，但硫浓度仍然较高，而钴、铜已大部分沉淀，故发生偏低中温黄铁矿和铅锌硫化物、硫盐矿化。末期硫消耗殆尽，溶液又变为弱碱性，形成矿化不多的碳酸盐和石英脉。由于早期含钴黄铁矿的大量出现，溶液中钴浓度显著减少，使该阶段与碳酸盐密切共生的偏低温黄铁矿中含钴量很低，分布也少，一般不具有综合利用价值。

Co/Ni 和 S/Se 比值，可作为鉴定本区钴矿化来源的地球化学标志。据C.M. 维格的资料，热液型黄铁矿中 $\text{Co}/\text{Ni} > 1$ ， S/Se 为1000~20000。结合本区120个含钴黄铁矿单矿物的光谱半定量分析， Co/Ni 为10~25， S/Se 为4000~6000，与上述情况相符。作为成矿有利围岩（ T_1 -2白云质灰岩、灰岩， T_3 砂页岩）中含钴量均低于0.001%，很可能不作为钴矿化的矿源层；而与成矿有关的燕山期中酸性侵入体含钴量一般为0.0015~0.0025，接近于钴在地壳中平均丰度，含钴铁（铜）矿体，在时间、空间上与火成岩及其接触带有密切联系，因此初步认为钴矿化主要来源于中酸性侵入体中的含矿热液。

钴的综合利用评价要点

评价夕卡岩型铁矿中的含钴性时，应着重注意以下几方面：

1.查明钴在工业矿体中的空间上分布、不同自然类型矿石及工业品级中的含量与富集规律,以便圈定富含钴的铁矿石范围。

2.查明钴在不同矿物(主要是黄铁矿)与矿物世代中的含量、分配率,尤其要找出钴的主要载体矿物或单矿物,详细研究赋存状态及其与主元素之间的相关关系。

3.查明钴在不同选矿产品中的分布和含量,以确定合理的选冶方案。

4.按矿石类型、工业矿石块段计算硫化物中钴的储量。

值得特别注意的是,以往勘探这类矿床时,只是顺便确定钴在矿石中的平均含量,并以此计算钴的储量,这显然是不合适的。因为评价钴的工业价值并不是矿石中的钴总储量,也不是钴在矿石中含量高低,而首先是取决于钴在黄铁矿中的含量(其他硫化物中是次要的)。磁铁矿中虽含有一定量的钴,但在选冶过程中难以直接回收。有的夕卡岩型铁矿床,虽然钴的总储量非常可观,然而它在黄铁矿中含量很低,不论用什么选矿方法都难以获得理想的含钴硫精矿,所以,对这类矿床中钴储量持肯定态度是没充分根据

的,而往往会带来不应有的偏差。

结 论

1.夕卡岩型铁(铜)矿床中的钴主要是赋存于与磁铁矿密切共生的早期世代黄铁矿之中,而晚期世代黄铁矿含钴量很低,分布数量也少。

2.钴在黄铁矿中主要是呈等价类质同象混入物的形式替换黄铁矿中的二价铁离子。由于钴掺入黄铁矿晶格之中,导致了黄铁矿的晶胞常数(a_0)、显微比重等性质发生相应的变化。

3.钴虽是一个典型分散元素,但在夕卡岩成矿作用过程中的偏高温硫化物阶段是可以相对富集的。

4.加强钴的赋存状态的研究,最大限度综合利用夕卡岩型铁矿床中的伴生钴,是扩大我国钴矿资源的重要途径之一。

本文资料系湖北第一地质队集体工作成果,笔者将该区有关资料加以初步归纳整理,成文之后蒙赵鹏大、张本仁二同志审阅、并提出意见,在此一并致谢。

低固相乳化泥浆使用实例



我队用 $\phi 46$
小口径人造金刚
石钻进436号孔
时,在井深384

米处遇到炭质页岩层,坍塌缩径严重,钴具下不到井底。起初采用扩孔下暗管($\phi 55$)保壁,效果较好,挡住了第一层炭质页岩,但进尺十几米后又遇到另一层页岩,此时,决定使用低固相泥浆护壁。泥浆用的是当地粘土(含 $\text{SiO}_2 67\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 20.8\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 6.4\%$, $\text{MgO} 5.8\%$)。在中南矿冶学院的协助下,搞了两种配方进行试验。因为原来用了皂化溶解油冲洗液,开始试验时先用第一配方:粘土6%,火碱1%,羧甲基纤维素0.05%,香叶粉

液0.5%。泥浆配好后的粘度为23秒,失水量为14毫升/分,泥皮厚为0.1毫米, pH值为13,比重为1.03。第一配方的泥浆经井内循环16小时后,改用第二配方的泥浆,其配方是:粘土6%,火碱1%,羧甲基纤维素0.05%,拷胶液0.5%,皂化油0.8%。配成粘度16秒,失水量为16毫升/分。泥皮厚度为1.2毫米, pH值为13,比重为1.03。试验表明,井内坍塌缩径现象大为减少,从试验低固相乳化泥浆后的第六个小班起,钴具(不给冲洗液)一降到底,井内无岩粉误差。从此例可见,低固相乳化泥浆可以防止一般页岩(尤其是炭质页岩)坍塌,起到护壁作用。(广西治勘215队 郭鑫)