

豫西杜家沟铝土矿中镓的分布规律及控制因素浅析

汤艳杰¹, 贾建业¹, 刘建朝²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 长安大学地球科学系, 西安 710054)

[摘 要] 镓是一种价格昂贵的稀贵金属, 它的回收利用问题逐渐引起人们的重视。在对杜家沟铝土矿床矿石中镓的分布特征做了多方面对比研究的基础上, 归纳出镓的分布规律: 空间上, 镓在不同层位的矿石中平均含量变化显著, 镓含量随着矿层平均厚度的增大而增大。遭受强烈的表生富集作用, 铝土矿中镓的平均品位较高。从矿石结构类型来看, 蜂窝状矿石中的镓品位明显高于豆、鲕状和致密状矿石。另外, 矿石中镓的含量总与富矿体关系密切。

[关键词] 豫西 杜家沟 铝土矿床 镓 分布规律

[中图分类号] P618.74 [文献标识码] A [文章编号] 0495-5331(2001)06-0009-04

镓是一种价格昂贵的稀有金属, 国际市场价格 400 美元/kg^[1], 是一种性能优良的电子材料, 镓在电子光学领域有着极为广泛的应用。另外, 镓在冶金、化工、原子能、测量仪表、医学等方面还有少量应用。镓被誉为“电子工业的新食粮”, 其应用前景十分广阔^[2]。

目前, 全世界对镓金属的需求量逐年增大^[3]。世界上约 90% 的镓作为炼铝工业的副产品获得, 其余 10% 主要从铝冶炼残渣中回收, 并开始从煤灰中提取^[4,5]。我国主要从铝生产过程中回收镓。据了解, 国内的六大氧化铝厂中, 目前只有山东铝厂一家在炼铝过程中把镓作为副产品进行回收, 郑州铝厂建有镓生产线, 但一直没有正常生产, 而且, 其回收率只有 30%, 大量的镓资源被废弃, 诚为可惜。因此, 笔者针对杜家沟铝土矿中镓的分布规律及其控制因素进行了探讨, 这对金属镓的综合回收利用来说, 具有重要意义。

豫西地区铝土矿资源丰富^[6]。20 世纪 50 年代以来, 经过众多地质学者的潜心研究, 豫西地区铝土矿的成矿规律已基本清晰了^[7~13]。然而, 铝土矿中伴生稀散金属镓的研究程度却很低。刘英俊、于振潘 (1963) 曾指出铝土矿中镓与铝的地球化学行为密切相关。Baut. R G (1990) 和 Rive. PA (1991) 等对铝土矿中镓的回收利用进行过研究。尚未见到有关豫西铝土矿中镓分布规律方面的文献。

1 矿床地质特征

杜家沟铝土矿床是豫西地区重要的铝土矿产地之一。该矿床位于渑池向斜西段内倾转折端, 走向

NNE 至 NE, 岩层呈单斜产出, 倾向 90°~105°, 倾角 5°~25°。其含矿岩系所在的本溪组平均厚度为 19 m, 最大厚度 53 m, 可分 3 层: 上层为粘土岩, 厚 0.5 m~3 m, 系较纯的高岭土, 局部地段相变为砂质页岩或夹铁质和碳质条带或煤线; 中层为铝土矿, 厚 5 m~15 m, 最厚 33 m; 下层铁质粘土岩, 厚 6 m~10 m, 最厚 18 m, 此层靠下部处夹有铝土矿透镜体, 而靠上部夹有铁矿, 主要为褐铁矿, 局部为菱铁矿。铝土矿在地层中连续分布, 但厚度变化大, 有 3 个沉积中心: 北部中心厚 13 m; 中部中心呈 NE 向, 厚 13 m~18 m; 南部中心近 EW 向, 厚 16 m~24 m (图 1)。中心外缘厚度变薄, 沿东西两侧多变为粘土矿。

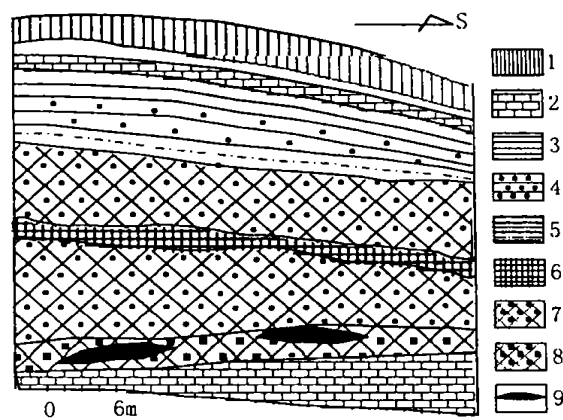


图 1 杜家沟铝土矿区南部民采场素描图

1—第四系黄土; 2—灰岩; 3—页岩; 4—砂岩; 5—粘土页岩;
6—高铝粘土; 7—铝土矿; 8—铁质页岩; 9—褐铁矿

矿石矿物成分简单, 主要由一水硬铝石、高岭石组成, 另外含少量伊利石、石英、黄铁矿, 微量锆石、金红石等碎屑。矿石的化学成分以高铝、高硅、低铁

为特点(表 1)。

表 1 杜家沟铝土矿化学成分统计表 %

化 学 组 分	样 品 个 数	含 量		
		最 大	最 小	一 般
Al ₂ O ₃	15	78.01	54.31	61.90~74.03
SiO ₂	15	21.58	3.67	4.03~13.36
Fe ₂ O ₃	15	17.03	1.00	1.11~3.99
TiO ₂	15	4.44	2.65	2.70~3.67
K ₂ O	5	2.60	0.02	0.03~0.13
Na ₂ O	5	0.09	痕量	0.02~0.03
CaO	5	1.68	0.04	0.20~0.07
MgO	5	0.47	0.07	0.12~0.31
Ga	15	0.0130	0.0044	0.0074~0.0117

注:表中数据由西安工程学院测试中心分析,1999。

常见构造有致密块状、鲕状和豆鲕状。鲕状构造的鲕石粒径一般为 0.1 mm~0.3 mm;豆状构造的豆石粒径一般为 2 mm~3 mm(图 2)。少数鲕粒具同心圆构造,其核心成分主要为高岭石和硅质矿物。角砾状结构(图 3)的角砾有磨损现象,呈次棱角状,大者 15 mm×5 mm,小者 2 mm×1 mm,大多保持板状晶形,呈白色粉末状集合体。角砾杂乱分布,属基底胶结类型,胶结物多为水铝石。常见的蜂窝构造有两种,一种是铁矿物(主要是褐铁矿)流失造成的空孔,蜂窝至今残留褐色薄膜可为佐证。另一种孔壁上留有白色粉末,推测是白色高岭石集合体流失而留下的空孔。

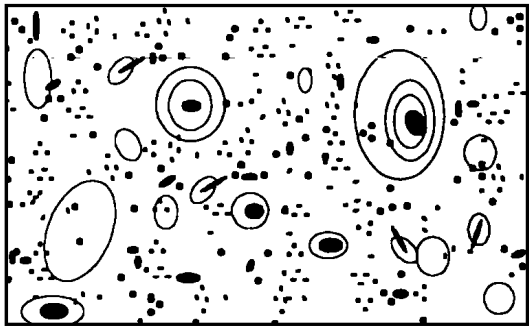


图 2 豆鲕状铝土矿石素描(×3)

2 镓的分布规律

2.1 镓在杜家沟铝土矿床中不同层位的分布规律

对杜家沟铝土矿床不同层位的矿石、夹石及矿层的顶、底板岩石进行系统采样,化学成分分析结果如表 2 所示。

将表 2 中的数据用曲线图表示出来(图 4)。从图上可以直观地看出:在产于不同层位的铝土矿石中,镓的含量与氧化铝的含量呈正相关变化,即无论是产在矿层的上部还是下部,也不管是产在何种矿石结构类型,矿石中镓的含量总与氧化铝的含量同

步的增长或减小。这表明,矿石中镓的含量与氧化铝的含量关系非常密切。

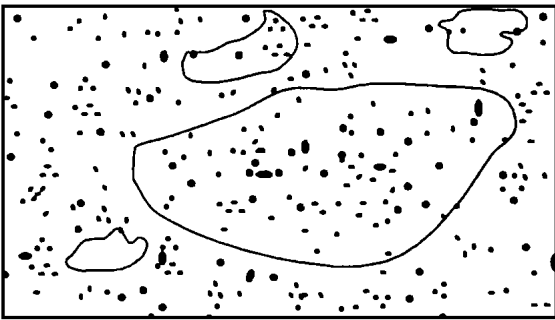


图 3 角砾状铝土矿石素描(×4)

表 2 杜家沟铝土矿床不同层位化学成分表

不同层位 样品名称	埋深 (m)	主要化学成分(%)				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ga(10 ⁻⁶)
泥质岩	2	38.10	42.70	0.81	1.29	10
砂岩	3	1.75	92.74	3.36	0.32	<10
粘土页岩	4	33.12	43.59	6.64	0.81	34
高铝粘土岩	6	54.23	27.01	1.43	1.23	44
致密块状矿石	7	77.42	2.24	1.00	2.91	82
豆鲕状矿石	9	71.07	10.32	1.22	2.70	72
硅质粘土	10	47.80	49.00	1.20	1.80	40
高铝粘土	10.5	56.50	31.64	1.80	1.96	48
豆鲕状矿石	11	76.12	2.40	1.00	3.18	75
蜂窝状矿石	13	78.10	1.60	0.89	4.09	105
高铝粘土	14	50.50	40.80	2.60	1.75	46
铁质粘土	15	18.58	17.28	51.60	0.97	22
奥陶系灰岩	16	0.62	5.66	0.39	0.00	<10

注:表中数据由西安工程学院测试中心分析,1999。

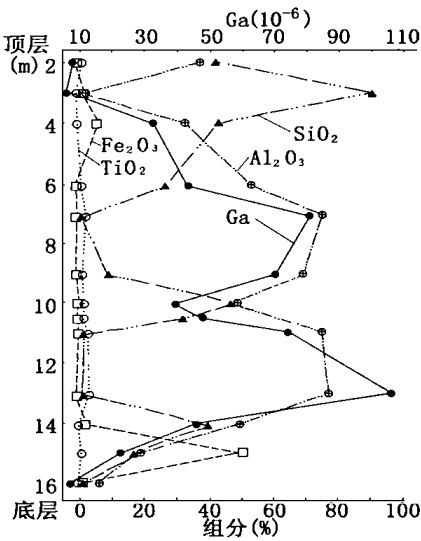


图 4 杜家沟铝土矿床中不同层位主要化学成分—镓关系曲线

2.2 杜家沟铝土矿床不同矿石结构类型与镓含量的关系

对表 2 中的数据和图 4 进一步分析,可以得出:

镓在蜂窝状铝矿石中高度富集,而在豆鲕状矿石中含量较低。推测这是铝土矿石所遭受不同程度的表生风化作用缘故,由于在地表水等介质的长期淋滤作用下,早期形成的铝土矿矿石(因遭受强烈的风化淋滤作用而呈现蜂窝状的矿石)中的硅、铁等杂质流失,从而使铝矿石品位升高。同时,稀散元素镓在矿石中也得到了富集。

2.3 铝土矿矿体厚度与镓含量的关系

杜家沟铝土矿的矿体厚度与镓含量的相关关系用曲线图(图5)予以阐明:矿石中的镓含量与矿体厚度的关系非常密切,随着矿体厚度的增加,矿石中的镓含量几乎与之同步升高,此二者又与矿石品位呈正相关变化,即矿体厚度大者,矿石品位较高,矿石中镓的含量也随之升高;矿体厚度小者,矿石品位相对较低,其镓的含量亦随之降低。在矿体的膨大中心即矿体的富集中心(富矿体)所在的部位,矿石中的镓高度富集。

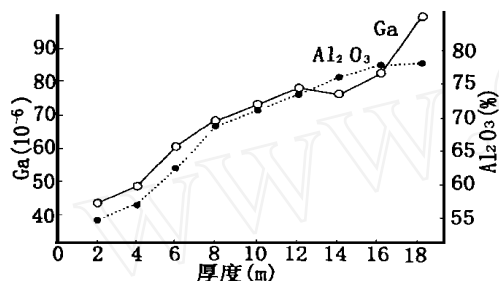


图5 杜家沟铝土矿矿体厚度—镓含量相关曲线

3 镓分布规律的控制因素分析

3.1 镓与铝的地球化学特性

镓是典型的分散元素,具亲氧、亲硫性,其地球化学性质与广泛分布的造岩元素或造矿元素十分相似,因而呈类质同象置换的形式高度分散在上述元素的矿物中^[14]。因其地球化学参数相近,镓与铝易发生类质同象置换,由于地壳中铝的大量存在而促使镓高度分散。在表生作用下,镓处于极度分散状态,由于水解作用,镓与铝、铁一道呈氢氧化物的形式沉淀于沉积物中,尤其是铝土矿中,其含量可大于克拉克值的5~7倍^[15,16]。

无论在风化成因或沉积成因的铝土矿中,镓的含量基本上受其中铝的控制,随着铝的含量而平行的增长或降低。结晶化学的研究表明:镓与铝的单水化合物在结构上非常相似,二者之间存在着最大类质同象置换的可能^[17]。因此,一水铝石比三水铝石中的镓含量高。杜家沟铝土矿床的矿石矿物成分是以一水铝石为主,故此,矿石中的镓含量普遍较

高。

在pH值为3.0~4.2范围内,氢氧化镓[Ga(OH)₃]则由酸性氯化物溶液中沉淀出来,当pH值为4.1~4.6时,氢氧化铝发生沉淀^[18]。在碱性溶液中,具更酸性的镓离子的溶解度稍大于铝,因而在表生条件下镓比铝更活动,二者除共同迁移、堆积外,还发生一定程度的分离。某些矿石中铝含量高而镓仅有较低含量或相反情况的例子即是证明。

3.2 原始物源

地壳中镓含量为 15×10^{-6} 。然而,镓在岩石中的分布是不均匀的,基性岩含镓 12×10^{-6} ,酸性岩含镓 18×10^{-6} ,粘土岩 20×10^{-6} ,霞石和钠沸石含镓达 $100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ ^[18]。在岩石的风化产物中,镓含量的高低首先取决于原岩的成分,不含镓的岩石,其风化产物照例不含镓。该区的铝土矿是在长期暴露的地表灰岩经风化形成的红土型风化壳的基础上原地或异地堆积形成的。在风化壳形成及铝土矿成矿过程中,大量的镓迁移、富集在含铝矿物中。

3.3 铝土矿矿石成分的差异对镓含量的影响

由于铝的迁移与富集制约着镓的迁移与富集,所以,在不同类型的铝土矿石中,因氧化铝含量的差异,导致了矿石中镓含量的变化。因此,铝土矿的成矿控制因素必然制约着镓在矿石中的分布特征。至于铝土矿的成矿控制条件,前人已经做了大量的工作,此处不再赘述。

4 结论

综上所述,镓在杜家沟铝土矿中的分布规律归纳如下。

4.1 空间分布

在不同层位的铝土矿石中,镓的平均含量变化显著。矿石中的镓含量与矿体厚度和氧化铝的含量呈正相关关系,即随着矿体厚度的增加,氧化铝的含量升高,矿石中的镓含量也与之同步升高,反之亦然。

4.2 矿石结构类型

在不同结构类型的矿石中,由于遭受长期风化、淋滤作用,所以在蜂窝状矿石中镓含量比较高,而在豆鲕状和致密状矿石中镓的含量较低。

[参考文献]

- [1] 邵志博.中国氧化铝工业的发展方向[J].世界有色金属,1999,(3):8~13.
- [2] 韩杰华,高贵超.强化金属镓生产提高企业综合经济效益[J].轻金属,1999,(8):12~14.
- [3] 中国地质矿产信息研究院主编.中国矿产[M].北京:中国建材工业出版社.1992,210~211.

- [4] Vlado Valkovic. Trace elements in coal [M]. Vol. . CRC Press Inc. Boca. Raton. Florida. 1983, 25 ~ 28.
- [5] Vlado Valkovic. Trace elements in coal [M]. Vol. . CRC Press Inc. Boca. Raton. Florida. 1983, 60 ~ 60, 131 ~ 133.
- [6] 戴耕,李进化,孙枫. 河南省铝土矿资源开发利用现状及其前景[J]. 地质与勘探, 2000, 36(3): 22 ~ 24.
- [7] 甘德清. 华北地台沉积型铝土矿成矿作用的分析[J]. 沉积学报, 1984, 2(2): 67 ~ 80.
- [8] 施和生. 豫西铝土矿的成矿学特征[J]. 大地构造与成矿学, 1989, 13(3): 280 ~ 282.
- [9] 陈廷臻. 河南石炭纪铝土矿粒度特征及其沉积环境探讨[J]. 地质与勘探, 1986, 22(8): 23 ~ 27.
- [10] 陈廷臻, 张天乐, 廖士范. 河南不同成因类型铝土矿的矿石特征[J]. 矿物学报, 1989(1): 89 ~ 96.
- [11] 范忠仁. 河南省中西部铝土矿微量元素比值特征及其成因意义[J]. 地质与勘探, 1989, 25(7): 23 ~ 27.
- [12] 王家德, 唐新民, 艾永亮. 豫西铝土矿沉积环境研究[J]. 河南地质, 1991(4): 1 ~ 9.
- [13] 葛宝勋, 李凯奇. 河南登封白坪铝土矿古地貌控制[J]. 煤田地质, 1992, 20(4): 34 ~ 36.
- [14] Gao Zhenmin, Li Chaoyang, Yao Linbo, Independent ore deposits of dispersed elements[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(Suppl.): 208 ~ 210.
- [15] 陈德潜. 稀有元素地质概论[M]. 北京: 地质出版社, 1982, 58 ~ 59.
- [16] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997, 56 ~ 69.
- [17] 中国地质学会主编. 第一届矿物、岩石、地球化学专业学术会议论文选集(地球化学部分)[M]. 北京: 地质出版社, 1964, 6: 241 ~ 243.
- [18] Г И布申斯基. 铝土矿地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1984, 72 ~ 73.

PRELIMINARY STUDY ON OCCURRENCE STATE OF GALLIUM IN DUJIAGOU BAUXITE DEPOSITS AND ITS CONTROLLING FACTORS IN THE WESTERN AREAS OF HENAN PROVINCE

TANG Yan - jie , JIA Jian - ye , LIU Jian - chao

Abstract : Gallium is one kind of rare and precious metal , and the prospect of its application is very bright . The development and exploitation prospects of Gallium resource in Henan bauxite gradually have become a hot issue in the field of comprehensive utilization of nature resources . Based on multilaterally comparative study , the distribution laws of gallium in Du Jiagu bauxite ore in the western areas of Henan Province are induced as follows . (1) Space Distribution . The average content of Gallium in different bauxite ore beds has large change . And the content becomes high with the increase of ore beds ; (2) Texture Type of Ore . Because of intensive epegenetic enrichment , the average content of Gallium in honeycomb structure is higher than that in pisolitic , oolitic structure and massive structure . Besides , the content of Gallium in ore always has great relationship with ore shoots .

Key words : Western Areas of Henan Province ; Du Jiagu ; Bauxite Deposit ; Gallium ; Distribution Laws



[第一作者简介]

汤艳杰(1973年-),男,1997年于西安工程学院资源与材料工程系获学士学位,2000年于长安大学地球科学系获硕士学位,现在中国科学院广州地球化学研究所攻读矿物学、岩石学、矿床学专业的博士学位。

通讯地址:广州市五山 中国科学院广州地球化学研究所八室 邮政编码:510640

海外找矿消息几则

* Crew 发展公司在挪威中部找到块状硫化矿床 Crew 发展公司宣布,在挪威中部的 Roros 地区,所作的铜锌的草根勘查,显示了良好的前景。地质填图、地面物探和 900 多个生晕样圈定了 40 个有望的靶区,对其中 3 个靶区施工了 21 个钻孔,共 1788 m。其中 7 号孔,打到厚度 4.0 m,铜 5.0%,锌 0.6%的矿体。这是一种层控型的块状硫化矿床,这为 2002 年进一步勘查提供了依据,有可能圈定可供商业开发的矿体。

* Geomagne 勘探公司在加拿大安大略省找到铂铀矿 Geomagne 勘探公司在加拿大安大略省 Marathon 铂铀项目中,通过 2001 年的钻探验证已控制确定和推定的铂铀资源 178.6 万盎司,以 0.2×10^{-6} 铀为边界品位,推测的资源 83.2 万盎司。以 0.8×10^{-6} 为边界品位,圈定了 8.4 万盎司的铂铀,平均品位 1.66×10^{-6} 。

* Grayd Resource 公司在阿拉斯加州中东部发现金异常 Grayd Resource 公司公布了它在阿拉斯加州中东部的 White Gold 矿权地的钻探项目结果。该项目共打了 12 个孔,进尺 1740 m,控制了 8 km 长的区带,12 个孔都见到金异常。许多孔都穿过了发育于构造中的及附近围岩中的宽的硅化带。在矿权地的西南部地区的 Shalosky 构造中 WG01 - 01 号孔和 WG01 - 02 号孔都获得较高的金品位,前者厚 1.3 m,品位 12.2×10^{-6} ;后者厚 17.5 m,品位 1.2×10^{-6} 。在矿权地的东北部地区,穿过 Goldberg 构造时, WG01 - 10 号孔打到了厚 13 m,金品位 1.2×10^{-6} 的矿体。

* Kammin 勘探公司在巴西找到了块状硫化矿床 Kammin 勘探公司宣布,在巴西 Mato Grosso 地区,在其所有的 Aripuana 矿权区,找到了块状硫化矿床。FD57A 孔见矿 5.85 m,锌 5.85%,铅 3.0%,银 92×10^{-6} 。这是 1960 m 长的 EM 异常的验证孔。

* Novagold 资源公司在美国的阿拉斯加打到富厚的金矿 Novagold 资源公司在美国的阿拉斯加 Donlin Greek 矿区,打到富厚矿体,前景可观。DC01 - 607 孔,见矿厚 69 m,金品位 14.2×10^{-6} ,其中有一段厚 24.4 m,金品位 30.4×10^{-6} 。DC01 - 586 孔,见矿三层:第一层厚 31.1 m,金品位 5.7×10^{-6} ;第二层厚 16 m,金品位 6.3×10^{-6} ;第三层厚 22 m,金品位 6.7×10^{-6} 。

据《Infomine》