

拉拉铜矿铼的分布和潜在资源利用意义

罗丽萍, 朱志敏

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041)

摘要:拉拉铜矿是四川省最大的铜矿, 并且产出数量可观的钼。本文利用等离子质谱(ICP-MS)分析了拉拉铜矿辉钼矿的铼含量, 结合前人报道的黄铜矿和辉钼矿中铼含量数据, 讨论了拉拉铜矿铼的赋存分布特征, 针对性分析了潜在资源价值。辉钼矿中铼含量较高, 但不同产状矿石的辉钼矿 Re 含量变化较大。黄铜矿的铼含量远远低于辉钼矿的铼含量。因此, 拉拉铜矿铼主要赋存于辉钼矿和黄铜矿中, 二者均具有潜在的经济价值。此外, 世界上其他一些典型的铁氧化物铜金矿床也不同程度的富集铼, 该类矿床可能将是未来世界铼的潜在资源。

关键词:铼; 辉钼矿; 黄铜矿; 拉拉铜矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.04.006

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)04-0027-04

铼在地壳中的平均含量为 0.19×10^{-9} ^[1], 铼是自然界最难熔的元素之一, 其熔点高达 3180℃^[2]。因其自身的催化性、耐高温、耐腐蚀等特性, 铼被广泛用于石油冶炼催化剂、热电合金、电子管结构材料、航空航天特殊合金、环境保护等领域^[2-3]。然而, 目前世界上探明的铼金属储量仅 2500 t, 主要分布在智利、美国、俄罗斯、哈萨克斯坦等国家^[4-5], 我国铼保有储量仅为 237 t^[2], 十分短缺。

四川拉拉铜矿是我国西南地区典型的大型铁氧化物铜金矿床, 并且伴生金、银、钼、钴、稀土可供综合利用^[6]。铼主要赋存于辉钼矿中, 经常与铜、钼矿伴生; 目前拉拉铜矿仅回收铜钼钴等, 对铼的关注较少。因此, 我们初步分析了拉拉铜矿辉钼矿的铼含量, 并结合前人报道的黄铜矿和辉钼矿中铼含量数据, 讨论了拉拉铜矿铼的分布特征和潜在资源价值, 论述了当前铼元素主要回收技术方法, 为拉拉铜矿提高矿产综合利用水平提供参考。

1 地质概况

拉拉铜矿包括落函、老羊汗淌、老虎山和石龙四个矿区。最近, 凉山矿业在落函以南新探获一中型铜矿-红泥坡铜矿^[7], 由于矿床地质特征相似, 本文将以上五个矿区均归入拉拉铜矿(表1)。拉拉铜矿铜钼矿石主要包括块状-浸染状矿石和条带状矿

石, 脉状矿石次之, 星点状-斑驳状矿石仅本次研究在1号矿体见到一个样品。系统的岩相学和矿相学研究结果表明^[6], 矿石矿物主要有磁铁矿、黄铜矿、辉钼矿, 其次是黄铁矿、白铁矿、辉铜矿、兰辉铜矿、铜蓝、辉钴矿、斑铜矿、墨铜矿、闪锌矿、褐铁矿、赤铁矿、磁赤铁矿、钛铁矿、金红石、孔雀石、兰铜矿、斜方砷铁矿, 脉石矿物有石英、方解石、白云石、石榴石、长石、黑云母、白云母、角闪石、绿泥石、楣石、锆石、绿帘石、粘土矿物、绢云母、伊丁石、毒砂、磷灰石、萤石、重晶石等。

表1 拉拉铜矿各矿段的矿石品位/%

Table 1 Grades of ore blocks of the Lala copper ore

矿区	Fe	Cu	Au*	Ag*	Co	Mo
落函	15.28	0.83	0.16	1.87	0.02	0.03
老羊汗滩	12.09	1.03	0.29	2.41	0.02	0.02
红泥坡	9.31	1.42	0.10	2.39	0.01	0.01
石龙	ND	0.84	ND	ND	ND	ND
老虎山	ND	0.73	ND	ND	ND	ND

* 单位为 g/t。储量和品位数据根据未发表的矿区地质报告, ND-无数据。

2 样品和分析方法

本文样品采自拉拉铜矿落函露天采场, Lala0101 为星点状-斑驳状矿石, Lala0102 ~

收稿日期:2016-04-03; 改回日期:2016-05-20

基金项目:国家自然科学基金(41102044); 四川省青年科技基金(2012JQ0026); 中国地质调查项目(DD20160337)联合资助

作者简介:罗丽萍(1981-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事地质矿产勘查

通讯作者:朱志敏(1978-), 男, 博士, 高级工程师, 从事金属成矿作用研究, Email:zhu-zhimin@163.com。

Lala0110 为脉状矿石,将野外采集的样品室内经粉碎、粗选、蒸馏水冲洗后在双目镜下手工挑选辉钼矿,送国家地质实验测试中心采用 ICP-MS 进行 Re 含量分析,详细的分析流程见文献 8。此外,前人已报道了矿区部分辉钼矿和黄铜矿的 Re 含量数据,其中,文献 9~12 的样品分别采自落幽露天采场、落幽露天采场和落幽东部的落东平硐、落幽露天采场条带状矿石及落幽露天采场。

3 结果和讨论

3.1 不同产状矿石硫化物的铼含量

矿区辉钼矿的 Re 含量较高,但不同产状矿石的辉钼矿和黄铜矿 Re 含量变化较大(表 2)。星点状-斑驳状矿石辉钼矿的 Re 含量在 $6.897 \sim 7.852 \times 10^{-6}$ 之间,脉状矿石辉钼矿的 Re 含量在 $84.82 \sim 199.0 \times 10^{-6}$ 之间,块状-浸染状矿石辉钼矿的 Re 含量在 $115.9 \sim 146.1 \times 10^{-6}$ 之间,条带状矿石的辉钼矿的 Re 含量在 $88.0 \sim 97.6 \times 10^{-6}$ 之间;黄铜矿的 Re 含量远远低于辉钼矿的 Re 含量,脉状矿石黄铜矿的 Re 含量在 $1.426 \sim 1.477 \times 10^{-6}$ 之间,块状-浸染状矿石黄铜矿的 Re 含量在 $0.440 \sim 1.414 \times 10^{-6}$ 之间,条带状矿石黄铜矿的 Re 含量在 $0.027 \sim 0.111 \times 10^{-6}$ 之间。

杨宗锋等^[13]统计了国内上百个不同产状的辉钼矿 Re 含量,认为辉钼矿的共生矿物种类影响其 Re 含量的变化,比如与黄铜矿伴生的辉钼矿 Re 含量普遍较高;Millensifer 等^[5]认为不与铜共生的单一辉钼矿具有较低的 Re 含量,而与铜共生的辉钼矿具有较高的 Re 含量。拉拉铜矿目前发现的辉钼矿,仅星点状-斑驳状矿石不与铜共伴生,为单一的辉钼矿,而其他产状矿石均为铜钼共伴生,从分析结果看,星点状-斑驳状矿石的辉钼矿 Re 含量比其他产状矿石的辉钼矿 Re 含量低一个数量级,可能是铼的亲铜亲铁特征导致。

3.2 矿石中铼的赋存形式

自然界含铼矿物主要有辉铼矿、硫铜铼矿、辉铼铜矿、辉钼矿、硫钼铜矿、晶质铀矿和硅铍钼矿^[5]。市场上的铼主要从铜矿副产品回收的辉钼矿以及单独的辉钼矿中提取^[4],这是由于铼和钼的地球化学性质类似,铼主要是以类质同象的形式取代钼而存在于辉钼矿。然而,Selby 等^[14]的数据显示,阿拉斯加 Ruby Creek 矿床的黄铜矿、斑铜矿和黄铁矿中铼含量均可超过 1×10^{-6} ,最高达 5×10^{-6} ,这与拉拉铜矿黄铜矿高达 1.48×10^{-6} 的 Re 含量一致^[12]。因此,黄铜矿、斑铜矿和黄铁矿,也可能是铼重要的含铼矿物,这类硫化物中铼可能是以 CuReS_2 形式存在。

表 2 拉拉铜矿黄铜矿和辉钼矿中的 Re 含量

Table 2 The content of Re in molybdenite and chalcopyrite from the Lala copper ore								
样品	矿物	样重/g	含量/ $\times 10^{-6}$	样品	矿物	样重/g	含量/ $\times 10^{-6}$	来源
Lala0101-1	辉钼矿	0.0012	7.852	Lala0106	辉钼矿	0.0013	156.1	本文
Lala0101-2	辉钼矿	0.0210	6.897	Lala0107	辉钼矿	0.0013	136.1	
Lala0102	辉钼矿	0.0012	119.7	Lala0108	辉钼矿	0.0012	199.0	
Lala0103	辉钼矿	0.0013	181.1	Lala0109-1	辉钼矿	0.0012	129.9	
Lala0104	辉钼矿	0.0027	84.82	Lala0109-2	辉钼矿	0.0017	130.9	
Lala0105	辉钼矿	0.0017	166.0	Lala0110	辉钼矿	0.0011	196.2	文献 9
LL-Mol	辉钼矿	0.0050	136.8	LL-Mol	辉钼矿	0.0052	135.5	
LL-Mol	辉钼矿	0.0048	146.1	LL-Mol	辉钼矿	0.0058	127.6	
LL-Mol	辉钼矿	0.0049	137.5					
La-21	辉钼矿	0.0170	121.3	Ld-7	辉钼矿	0.0154	115.9	文献 10
La-59	辉钼矿	0.0170	120.5	Ld-14	辉钼矿	0.0158	125.5	
LLM-1	辉钼矿	0.0306	97.6	LLM-5	辉钼矿	0.0321	93.4	文献 11
LLM-2	辉钼矿	0.0320	94.5	LLM-6	辉钼矿	0.0362	89.3	
LLM-3-1	辉钼矿	0.0270	88.0	LLM-7	辉钼矿	0.0315	89.6	
LLM-3-2	辉钼矿	0.0349	89.3					
Lala0302	黄铜矿	1.996	0.027	Lala0306-2	黄铜矿	0.504	1.426	文献 12
Lala0303-1	黄铜矿	0.452	1.414	Lala0307	黄铜矿	1.990	0.107	
Lala0303-2	黄铜矿	0.500	1.337	Lala0309-1	黄铜矿	1.102	0.465	
Lala0305	黄铜矿	1.999	0.111	Lala0309-2	黄铜矿	1.004	0.440	
Lala0306-1	黄铜矿	0.350	1.477					

3.3 铼的潜在资源价值

目前,世界上铼资源主要来自斑岩矿床和赋存于沉积岩中的铜矿床,少量来自铀矿床和岩浆铜镍硫化物矿床^[5]。铁氧化物铜金矿床常伴生具有经济意义的辉钼矿,因此,该类矿床可能是铼潜在的来源。一些典型的铁氧化物铜金矿床具有较高的辉钼矿铼含量(比如 Raúl-Condestable 为 $332 \sim 422 \times 10^{-6}$ ^[15], Vulcan 矿床为 $343 \sim 655 \times 10^{-6}$ ^[16], Salobo 矿床为 $80 \sim 199 \times 10^{-6}$ ^[17], Mount Dore 矿床甚至达到 1001×10^{-6} ^[18]),其铼含量与世界上很多正在生产铼的斑岩矿床类似。拉拉铜矿钼金属储量超过 20 万 t^[19],由于星点状-斑驳状矿石数量太少,其资源价值可以忽略,故排除星点状-斑驳状样品,其余 26 个辉钼矿样品平均 Re 含量 127×10^{-6} ,初步估计拉拉铜矿铼资源量超过 25 t。近年来,国际市场铼的价格趋于稳定,因此,对铼的综合利用将为拉拉铜矿带来可观的经济效益。

3.4 铼的提取回收

目前主要的提铼原料为辉钼矿、硫化铜矿等一次资源,以及冶炼废液、含铼废催化剂、含铼合金废料等二次资源。对于前者,铼难以从矿石中直接经济提取,一般是先从辉钼矿或硫化铜矿焙烧的富集烟尘中浸出,铼被氧化成 Re_2O_7 后挥发进入烟尘,经水或稀酸吸收,以 ReO_4^- 离子形式存在,再进行后续提取处理最终获取高纯度铼,其提取技术主要有:沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、膜分离技术和电解法等^[5,20],各方法都有其优势和局限性^[21-22]。徐彪等^[23]针对某钼精矿,改良了传统工艺,开发了钼精矿配熟石灰固化焙烧-稀酸浸铼-碱性阴离子 201# 交换树脂吸附-硫氰酸胺淋洗-浓缩结晶制取高铼酸钾的新工艺,提高铼的回收率并保证钼的回收,比传统萃取法减少了对环境的污染。在生产方面,江西铜业采用“萃取-反萃-净化-结晶”的工艺制取铼酸铵,取得良好成效,目前已形成年产 2 t 铼酸铵的生产能力^[3],是国内金属铼主要供应来源。

拉拉铜矿除了辉钼矿具有较高的铼,黄铜矿中铼含量也较高(达到 1.447×10^{-6})。据张文钰调查^[24],日本住友金属公司等从铜精矿焙烧烟尘和淋洗液中提取铼,哈萨克斯坦的科温拉德铜矿也从铜精矿焙烧烟尘中提取铼。因此,拉拉铜矿黄铜矿中的铼也具有回收价值。针对铼的提取回收,拉拉铜矿目前主要任务是解决适合自身产品特点的工艺流程。

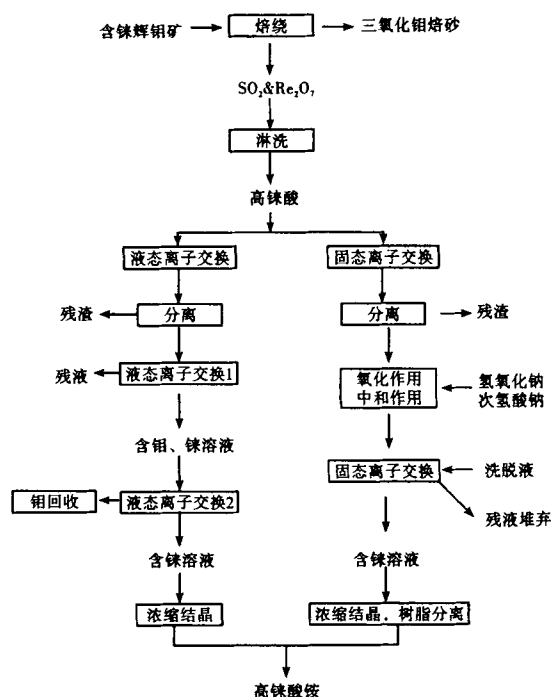


图1 液态离子交换和固态离子交换回收铼的代表性流程

Fig. 1 The representative process of recovery of rhenium of liquid ion exchange and solid-state ion exchange

4 结 论

(1) 拉拉铜矿辉钼矿的 Re 含量较高,但不同产状矿石的辉钼矿和黄铜矿 Re 含量变化较大,其中,星点状-斑驳状矿石矿区少见无经济意义,其他产状矿石的辉钼矿和黄铜矿 Re 含量均较高;

(2) 拉拉铜矿矿石中 Re 主要赋存于辉钼矿中,黄铜矿也赋存有数量可观的 Re,二者均具有潜在的经济价值。根据已有的数据看,世界上其他一些典型的铁氧化物铜金矿床不同程度的富集铼,因此,该类矿床可能是未来世界铼的潜在供应者。

(3) 针对铼的利用,拉拉铜矿需研发适合自身产品特点的工艺流程,目前离子交换法是研究技术领域的主流工艺,钼精矿配熟石灰固化焙烧-稀酸浸铼-碱性阴离子 201# 交换树脂吸附-硫氰酸胺淋洗-浓缩结晶制取高铼酸钾的工艺流程值得借鉴。

参考文献:

- [1] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [M]. Treatise on Geochemistry (2nd), 2013, 4: 1-51.
- [2] 吴贤, 李来平, 张文钰, 等. 铼的性质及铼资源分布[J]. 矿业快报, 2008, 24(11): 67-69.
- [3] 李红梅, 贺小塘, 赵雨, 等. 铼的资源、应用和提取[J]. 贵金属, 2014(2): 77-81.

- [4] 刘红召,王威,曹耀华,等.世界铼资源及市场现状[J].矿产保护与利用,2014(5):55-58.
- [5] Millensifer T A, Sinclair D, Jonasson I, et al. 14. Rhenium, in Gunn G (ed.), Critical Metals Handbook [M], John Wiley & Sons, 2014:340-360.
- [6] 朱志敏,曾令熙,周家云,等.四川拉拉铁氧化物铜金矿床(IOCg)形成的矿相学证据[J].高校地质学报,2009,15(4):485-495.
- [7] 朱志敏,2012.四川会理红泥坡铜矿成矿背景及矿床类型[J].矿床地质,31(增刊):413-414.
- [8] 屈文俊,杜安道.高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄[J].岩矿测试,2003,22(4):254-262.
- [9] 王登红,骆耀南,屈文俊,等.中国西南铂族元素矿床地质、地球化学与找矿[M].北京:地质出版社,2007.
- [10] 李泽琴,王奖臻,刘家军,等.拉拉铁氧化物-铜-金-钼-稀土矿床 Re-Os 同位素年龄及其地质意义[J].地质找矿论丛,2003,18(1):39-42.
- [11] Chen W T, Zhou M F. Paragenesis, stable isotopes, and Molybdenite Re-Os isotope age of the Lala Iron-Copper Deposit, Southwest China[J]. Economic Geology, 2012, 107:459-480.
- [12] Zhu Zhimin, Sun Yali. Direct Re-Os dating of chalcopyrite from the Lala IOCg deposit in the Kangdian Copper Belt, China[J]. Economic Geology, 2013, 108(4):871-882.
- [13] 杨宗锋,罗照华,卢欣祥,等.关于辉钼矿中 Re 含量示踪来源的讨论[J].矿床地质,2011,30(4):654-674.
- [14] Selby D, Kelley K D, Hitzman M W, et al. Re - Os sulfide (bornite, chalcopyrite, and pyrite) systematics of the carbonate-hosted copper deposits at Ruby Creek, southern Brooks range, Alaska [J]. Economic Geology, 2009, 104(3):437-444.
- [15] De Haller A, Corfu F, Fontboté L, et al. Geology, Geochronology, and Hf and Pb Isotope Data of the Raúl-Conde stable Iron Oxide-Copper-Gold Deposit, Central Coast of Peru[J]. Economic Geology, 2006, 101:281-310.
- [16] Reid A, Smith R N, Baker T, et al. Re-Os dating of molybdenite within hematite-breccias from the Vulcan Cu-Au prospect, Olympic Cu-Au Province, South Australia[J]. Economic Geology, 2013, 108(4):883-894.
- [17] Requía K, Stein H, Fontboté L, et al. Re-Os and Pb-Pb geochronology of the Archean Salobo iron oxide copper-gold deposit, Carajá's mineral province, Northern Brazil [J], Mineralium Deposita, 2006, 38:727-738.
- [18] Duncan R J, Stein H J, Evans K A, et al. A New Geochronological Framework for Mineralization and Alteration in the Selwyn-Mount Dore Corridor, Eastern Fold Belt, Mount Isa Inlier, Australia: Genetic Implications for Iron Oxide Copper-Gold Deposits[J]. Economic Geology, 2011, 106(2):169-192.
- [19] 李学清,孙建东,程超杰,等.四川省拉拉铜矿床有用组分赋存状态及综合利用前景[J].四川有色金属,2010(4):15-19.
- [20] 翟秀静,周亚光.稀散金属[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2009.
- [21] 彭真,罗明标,花榕,等.从矿石中回收铼的研究进展[J].湿法冶金,2012(4):76-80.
- [22] 于世昆,吴艳辉.铼的分离提取研究进展[J].中国铝业,2010(4):7-12.
- [23] 徐彪,王鹏程,谢建宏.从钼精矿中综合回收铼的新工艺研究[J].矿冶工程,2012,32(1):92-94.
- [24] 张文钰.铼的生产与应用研究进展[J].中国铝业,2008(4):5-12.

The Distribution of Rhenium in the Lala Copper Ore and Its Potential Significance of Resources

Luo Liping, Zhu Zhimin

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Metal Mineral Resources Multipurpose Utilization, China Geological Survey Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The Lala copper ore with considerable molybdenum is the largest copper one in Sichuan province. We determine the concentration of rhenium in molybdenite using ICP-MS and summarize the previous data of rhenium contents in molybdenite and chalcopyrite and discuss the distribution of rhenium and its potential significance of resources. The rhenium contents in molybdenite are high and variable in different ores. The rhenium contents in chalcopyrite are much less than those in molybdenite. Thus, the rhenium most distribute in molybdenite and chalcopyrite and both have potential economic values. Furthermore, iron oxide copper gold deposits may represent a potential significant source of rhenium in the future.

Keywords: Rhenium; Molybdenite; Chalcopyrite; Lala copper ore