

赞比亚卢安夏氧化铜矿工艺矿物学研究

王改荣¹, 杨洪英¹, 佟琳琳¹, 刘媛媛²

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. CNMC 卢安夏铜矿有限公司, 赞比亚 卢安夏 90456)

摘 要: 赞比亚卢安夏氧化铜矿目前尚未开采, 矿石资源储量大, 但品位低、难选冶, 为了开发利用这部分难选矿石资源, 开展了工艺矿物学研究. 本文采用化学方法、XRD、显微镜以及 SEM-EDS 等测试手段进行分析. 结果表明: 粒级 $> 212 \mu\text{m}$ 占 30.13%, $125 \sim 212 \mu\text{m}$ 占 13.80%, $74 \sim 125 \mu\text{m}$ 占 17.00%, $< 74 \mu\text{m}$ 占 39.07%. 矿石中铜有 4 种赋存状态: 矿物状态铜、类质同象铜、吸附状态铜和少数胶体共沉淀铜. 矿物状态铜主要以孔雀石、硅孔雀石和假孔雀石的形式存在; 类质同象铜主要以黑云母、绿泥石和白云母形式存在; 吸附状态铜主要以褐铁矿形式存在; 胶体共沉淀铜主要以长石-石英-铜-铁胶结体形式存在.

关 键 词: 氧化铜矿; 工艺矿物学; 赋存状态; 含铜矿物; 赞比亚

中图分类号: TD 862.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)03-0350-06

Research on Technological Mineralogy of Copper Oxide Ore in Luanshya, Zambia

WANG Gai-rong¹, YANG Hong-ying¹, TONG Lin-lin¹, LIU Yuan-yuan²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. CNMC Luanshya Copper Mines Plc (CLM), Luanshya 90456, Zambia. Corresponding author: YANG Hong-ying, E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The copper oxide ore in Luanshya, Zambia, is an unexplored mining area with large reserves of ore resources, which belongs to low-grade and refractory deposit. In order to develop and utilize the refractory resources, the technological mineralogy investigation was carried out by chemical analysis, XRD, microscopy, SEM-EDS and other testing methods. The results showed that in the ore, the ratio of the particles more than $212 \mu\text{m}$, from 125 to $212 \mu\text{m}$, from 74 to $125 \mu\text{m}$, less than $74 \mu\text{m}$ is 30.13%, 13.80%, 17.00%, 39.07%, respectively. There are four occurrence state types of copper in the ore: copper in mineral state, isomorphous copper, adsorbed copper, and a few copper in colloid co-precipitation. Among them, the copper in mineral state mainly exists in the form of malachite, chrysocolla and pseudo-malachite. The isomorphous copper is mainly in the form of biotite, chlorite and muscovite. Adsorbed copper mainly exists in limonite. Colloid co-precipitated copper mainly exists in the cemented body of feldspar-quartz-copper-iron.

Key words: copper oxide ore; technological mineralogy; occurrence state; copper deposit; Zambia

世界铜资源分布广泛, 根据矿石中氧化矿和硫化矿的比例, 可以将其分为硫化矿石(含氧化铜 10% 以下)、混合矿石(含氧化铜 10% ~ 30%)和氧化矿石(含氧化铜在 30% 以上)^[1]. 随着硫化铜矿石资源的不断消耗, 氧化铜类矿石的开发利

用显得日益重要^[2-3], 因此赞比亚卢安夏氧化铜矿石受到青睐.

赞比亚-刚果(金)铜矿带是世界著名铜矿带之一(长 220 km、宽 65 km), 这条铜矿带上铜的储量占世界总储量的 25%^[4], 其中赞比亚境内的

铜矿石储量为 16 亿 t,伴生钴近 100 万 t. 赞比亚铜矿床类型^[5]:层控型铜矿、沉积型铜矿、变质改造型铜矿、热液型铜矿. 为了响应国家“走出去”发展战略,我国许多企业收购非洲铜矿资源. 但因矿石性质复杂,只开采了优质矿石,而矿区内有些矿石资源一直未得到开发利用. 通过对卢安夏铜矿区的资料及数据进行整理,发现该矿区的铜矿以含 Cu 0. 5% 作为边界品位圈定矿体,资源十分可观,尤其是氧化铜矿^[6],但是这类矿石矿物学性质一直是空白,缺乏系统研究. 为了科学评价赞比亚卢安夏氧化铜矿资源,本实验室对该矿石进行工艺矿物学研究,这对进一步开发非洲的铜矿资源、实施我国“一带一路”的宏伟蓝图具有极其重要意义.

1 实验方法

本项研究,利用湿筛法确定该铜矿的粒度分布,所用的国家标准筛孔径分别为 212, 125, 74 μm . 通过 XRF 分析矿石的化学成分,并结合 PW33040/60 XRD 衍射仪对矿物物相进行初步确定. 将各粒级矿石与树脂混合,分别制成光片

(4 个)和薄片(4 个),用反 - 偏光显微镜观察分析金属矿物和脉石矿物特征. 将光片和薄片喷金后,通过 SSX - 550 SEM - EDS 扫描电镜进一步分析确定金属矿物和脉石矿物结构特征及铜的存在形式.

2 粒度分布和化学成分

2. 1 粒度分布

通过矿样筛分后的粒度分布结果可知,粒级 > 212 μm 的占 30. 13%, 125 ~ 212 μm 的占 13. 80%, 74 ~ 125 μm 的占 17. 00%, < 74 μm 的占 39. 07% .

2. 2 化学成分

对矿样进行 XRF 全元素分析(见表 1),结果表明,该矿中元素有 Si, Al, Mg, K, Fe, Ca, Cu, Ti, Mn, Ba, P, Co, Na, S, Cr, Hf, Rb, Zr, Ni, Sr, Zn. 此外对矿样主要元素进行定量分析见表 2,结果表明: SiO_2 (58. 40%), Al_2O_3 (11. 14%) 的含量最高,主要回收金属 Cu, Co, Ni 质量分数分别为 1. 85%, 0. 035%, 0. 008% .

表 1 铜矿的 XRF 分析结果(质量分数)									
Table 1 XRF analysis results of copper ore(mass fraction)									%
SiO_2	Al_2O_3	MgO	K_2O	Fe_2O_3	CaO	CuO	TiO_2	MnO	BaO
52. 967 7	15. 679 1	8. 711 4	8. 670 1	6. 543 8	3. 048 6	2. 687 5	0. 804 8	0. 372 6	0. 139 0
P_2O_5	Co_2O_3	Na_2O	SO_3	Cr_2O_3	HfO ₂	Rb ₂ O	ZrO ₂	NiO	SrO
0. 086 7	0. 064 8	0. 053 3	0. 041 6	0. 029 4	0. 023 1	0. 021 2	0. 018 9	0. 015 3	0. 012 7

表 2 铜矿的主要元素定量分析结果(质量分数)									
Table 2 Quantitative analysis results of copper ore(mass fraction)									%
Cu	Co	Ni	Fe	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	S	C
1. 85	0. 035	0. 008	3. 70	58. 40	11. 14	8. 95	2. 31	<0. 004	0. 064

3 物相分析及矿物组成

3. 1 铜物相分析

物相分析结果见表 3. 由结果可知,该矿石中硫化矿中的铜为痕量,约 0. 5%, 99. 5% 铜以氧化铜形式存在,其中 70% 的铜以自由氧化铜形式存在,常温酸浸就可以将其提取出来,而 29. 5% 的铜以结合铜形式存在,这部分铜在一般的浸出条件下不易浸出.

表 3 铜物相分析结果			
Table 3 Chemical phase analysis results of copper ore			%
物相名称	矿物名称	质量分数	分布率
铜物相	硫化铜	痕量	0. 50
	自由氧化铜	1. 30	70. 00
	结合铜	0. 55	29. 50
	铜总量	1. 85	100

3.2 物相组成

结合 XRF 全元素分析、主要元素定量分析、XRD 物相分析,以及进一步用偏光显微镜对金属矿物和脉石矿物特征进行鉴定,最终确定该矿石中主要金属矿物有孔雀石、硅孔雀石、假孔雀石和

褐铁矿;主要含铜脉石矿物有黑云母、白云母和绿泥石等,其他脉石矿物有石英、钾长石、斜长石、微斜长石、绢云母和透闪石,并含有少量的角闪石、辉石、榍石、磷灰石和电气石等矿物. 矿石的矿物组成如表 4 所示.

表 4 铜矿矿物成分及质量分数						
Table 4 Composition and mass fraction of copper ore						%
矿物	孔雀石	硅孔雀石	假孔雀石	褐铁矿	黑云母	白云母
质量分数	1. 03	0. 83	0. 94	7. 6	11	7. 62
矿物	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	微斜长石	绢云母
质量分数	1. 28	34. 65	9. 8	7. 2	6. 1	4. 42
矿物	透闪石	角闪石	辉石	榍石	磷辉石	电气石
质量分数	3. 34	1. 52	1. 33	0. 8	0. 52	0. 02

4 主要含铜矿物

4.1 矿物状态的铜

孔雀石、硅孔雀石、假孔雀石是矿石中主要氧化铜矿物^[7],其粒度范围为 0. 01 ~ 0. 25 mm,晶体为针状至纤维状,丛生成簇状、肾状、皮壳状等颗粒,部分以单体颗粒形式存在,见图 1a. 硅孔雀石晶体多为隐晶质或胶状集合体,呈钟乳状、皮壳状、土状. 由于矿物为胶体二氧化硅所组成,以致矿物成分极不稳定,常含有 Fe, Al, P 等杂质,使

绿色、浅蓝绿色可变成褐色、黑色. 含 P 较多时则为假孔雀石.

图 1 是氧化铜矿物连生状态的单偏光显微镜图. 由图可知孔雀石、硅孔雀石、假孔雀石主要与褐铁矿、黑云母连生,部分与石英、榍石等脉石矿物连生见图 1b,图 1c,主要呈毗邻型、包裹型、皮壳型等镶嵌状;或三者复杂连生见图 1d,少数以不规则状、脉状形式充填在褐铁矿晶体间隙或裂隙中见图 1d;或者内含有褐铁矿和脉石矿物的微、细粒包裹体,见图 1e,图 1f. 其连生状态分布见表 5.

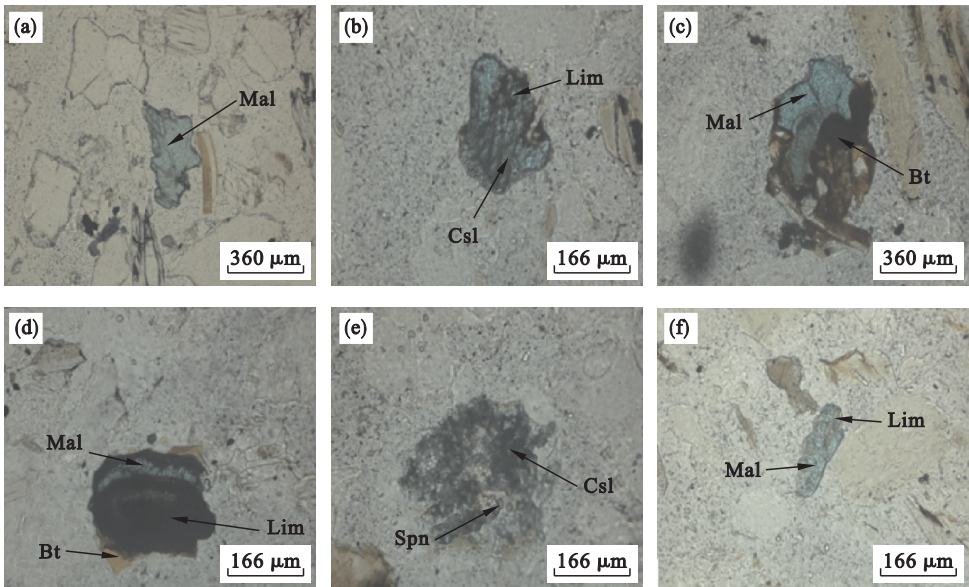


图 1 氧化铜矿物连生状态的显微镜图

Fig. 1 Microscopy images of copper oxides occurrence state

(a) — 单体孔雀石; (b) — 硅孔雀石和褐铁矿连生; (c) — 孔雀石和黑云母连生; (e) — 孔雀石、褐铁矿和黑云母连生; (e) — 硅孔雀石包裹榍石; (f) — 孔雀石包裹褐铁矿.

表 5 氧化铜矿物的连生状态

Table 5 Occurrence states of copper oxide minerals

%

连生状态	单体	毗邻型	包裹型	皮壳型	脉状型	其他
质量分数	24. 42	24. 32	18. 18	14. 32	10. 02	8. 74

4. 2 类质同象的铜

4. 2. 1 黑云母

图 2 是黑云母连生状态的单偏光显微镜图. 黑云母是载铜最多的脉石矿物,片径多为0. 006 ~ 0. 25 mm,晶体呈假六方板状、片状,集合体为叶片状和鳞片状或放射状,呈黑、深褐、红褐色,有时

带有绿色,经分化褪色后呈黄色. 黑云母最常绿泥石化见图 2a,或蚀变为褐铁矿见图 2b,有时析出榍石见图 2c. 黑云母中的铜主要以类质同象形式存在,存在类型有两种:一是单体含铜黑云母,铜质量分数为 1. 34% ~ 5. 80% ;二是和铜氧化物共存,铜质量分数为 2. 23% ~ 7. 38% .

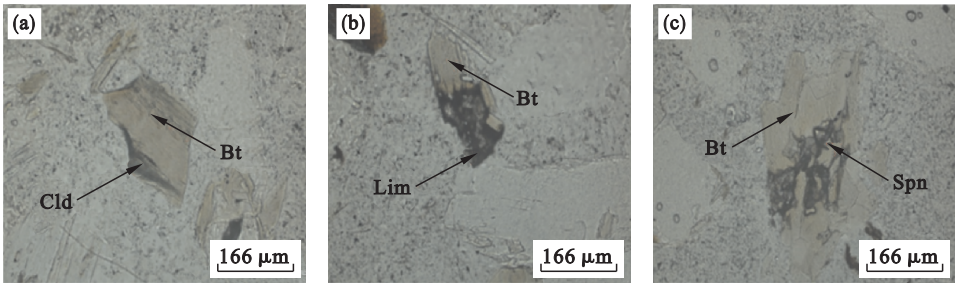


图 2 黑云母连生状态的显微镜图

Fig. 2 Microscopy images of biotite occurrence state

(a) —绿泥石化黑云母; (b) —褐铁矿化黑云母; (c) —黑云母析出榍石.

4. 2. 2 绿泥石

绿泥石也是载铜的脉石矿物之一,晶体呈假六方形板状和叶片状,细鳞片状集合体往往呈扇形、虫状和球状,少数为桶状;多数呈黑绿色,少数为绿色、草绿色. 绿泥石主要是黑云母、角闪石等矿物沿解理缝、裂隙、边缘蚀变而来^[8-9]. 蚀变绿泥石有时再次经过分化变为含铜氧化物. 图 3 是蚀变绿泥石的单偏光显微镜图,图 3a 是绿泥石化黑云母,图 3b 是绿泥石化角闪石. 绿泥石中的铜主要以类质同象形式存在,几乎全部和铜氧化物共存,无单体形式. 铜氧化物主要为孔雀石、硅孔雀石等,铜质量分数分布不均匀,为2. 23% ~ 6. 21% .

片径为 0. 006 ~ 0. 25 mm,通常是不规则的叶片状或叶片状集合体,颜色随成分的不同而变化,但大多数白云母在薄片中为无色,有时带浅绿和浅褐色调,多数白云母以单体的形式存在见图 4,少量会蚀变为铜氧化物. 图 4a 是单体白云母的单偏光显微镜图,图 4b 是单体白云母的正交偏光显微镜图. 白云母中铜以类质同象形式存在,主要有两种类型:一是单体形式,铜质量分数为 0. 15% ~ 2% ;二是和铜氧化物共存,铜质量分数为0. 2% ~ 2% ,与黑云母中的铜存在形式一样单体形式为主.

4. 3 吸附状态的铜

褐铁矿是该矿石中常见的含铜铁氧化矿物,粒度分布极不均匀,多以粒状、脉状、不规则状、蜂窝状及胶状等形式产出,部分褐铁矿保留黑云母的假象,有时可见褐铁矿的蜂窝状空洞、孔隙和裂隙中充填有孔雀石、石英、绿泥石等矿物. 矿石中褐铁矿具有吸附作用^[10],在褐铁矿中普遍含有一定的锰、铜、钴、锌、磷、硅、铝等杂质元素. 图 5 是褐铁矿连生状态的单偏光显微镜图. 图 5a 是单体褐铁矿、图 5b 是褐铁矿化黑云母、图 5c 是褐铁矿包裹硅孔雀石.

4. 4 胶体共沉淀的铜

少数的铜以长石 - 石英 - 铜 - 铁胶体共沉淀的形式存在,含铜 1. 5% 左右,见图 6.

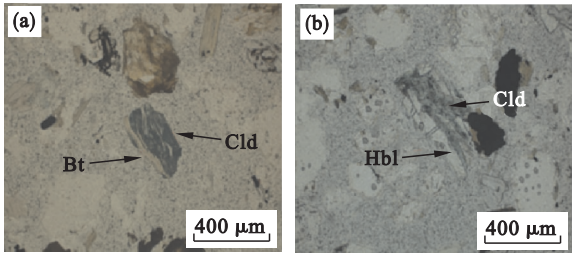


图 3 蚀变绿泥石的显微镜图

Fig. 3 Microscopy images of altered chlorite

(a) —绿泥石化黑云母; (b) —绿泥石化角闪石.

4. 2. 3 白云母

白云母是载铜相对较少的脉石矿物. 白云母

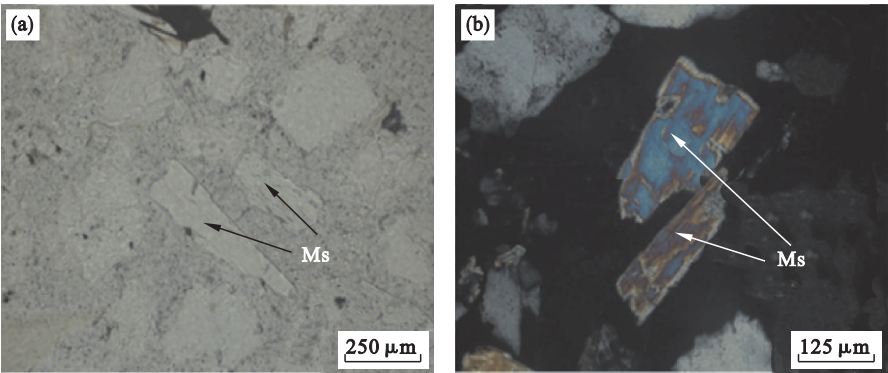


图 4 单体白云母的显微镜图
Fig. 4 Microscopy images of single muscovite
(a)—单偏光显微镜图; (b)—正交偏光显微镜图.

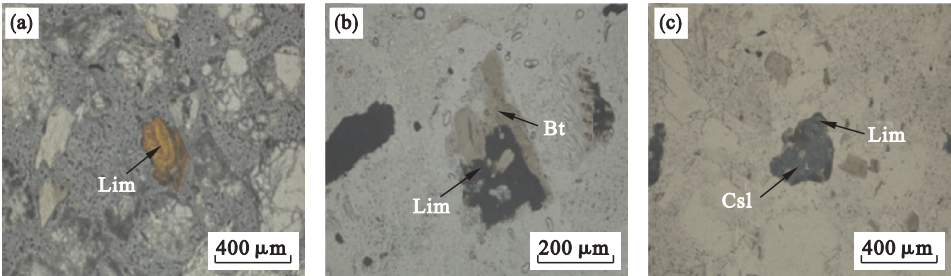


图 5 褐铁矿连生状态的显微镜图
Fig. 5 Microscopy images of limonite occurrence state
(a)—单体褐铁矿; (b)—褐铁矿化黑云母; (c)—褐铁矿包裹硅孔雀石.

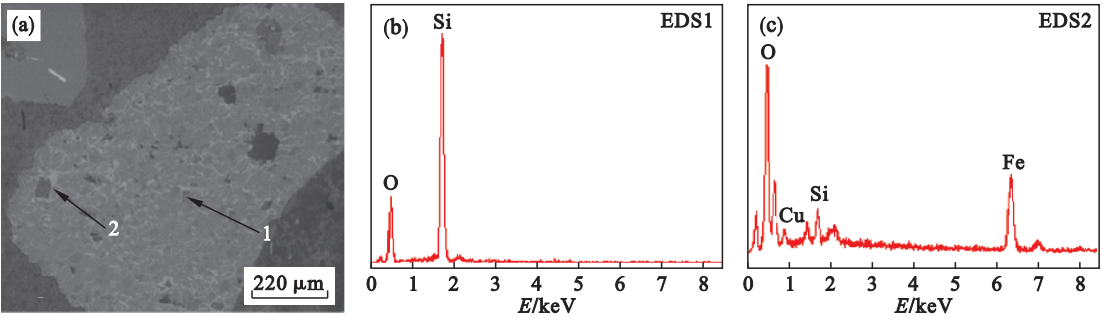


图 6 长石-石英-铜-铁胶结体的 SEM-EDS 图
Fig. 6 SEM-EDS images of feldspar-quartz-copper-iron cement
(a)—电镜图; (b)—电镜图中对应的点 1; (c)—电镜图中对应的点 2.

5 结 论

1) 湿筛法确定铜矿粒级, > 212 μm 占 30.13%, 125 ~ 212 μm 占 13.80%, 74 ~ 125 μm 占 17.00%, < 74 μm 占 39.07% .

2) 该铜矿含有元素 Si, Al, Mg, K, Fe, Ca, Cu, Ti, Mn, Ba, P, Co, Na, S, Cr, Hf, Rb, Zr, Ni, Sr, Zn. 主要回收的金属 Cu, Co, Ni 质量分数分别为 1.85% ,0.035% ,0.008% .

3) 该铜矿中主要金属矿物有孔雀石、硅孔雀石、假孔雀石和褐铁矿;主要含铜脉石矿物有黑云

母、白云母和绿泥石等,其他脉石矿物有石英、钾长石、斜长石、微斜长石、绢云母和透闪石,并含有少量的角闪石、辉石、榍石、磷灰石、电气石等矿物.

4) 铜主要有四种赋存状态:矿物状态铜、类质同象铜、吸附状态铜和胶体共沉淀铜.

参考文献:

[1] 赵涌泉. 氧化铜矿的处理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 1 - 7.
(Zhao Yong-quan. The treatment of copper oxide [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 1 - 7.)

[2] Liu M, Wen J, Tan G, et al. Experimental studies and pilot plant tests for acid leaching of low-grade copper oxide ores at

- [3] the Tuwu copper Mine [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165 (2) : 227 - 232.
- [3] Feng Q C, Wen S M, Xiong K, et al. Recovery of copper from a high content of slime and refractory copper oxide ore by flotation [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 622/ 623: 170 - 174.
- [4] 刘俊辰, 莫江平, 刘草. 赞比亚铜带省铜矿成因分析 [J]. *矿产与地质*, 2016, 30 (2) : 203 - 207.
(Liu Jun-chen, Mo Jiang-ping, Liu Cao. Genesis of copper deposits in copperbelt of Zambia [J]. *Mineral Resources and Geology*, 2016, 30 (2) : 203 - 207.)
- [5] 赵英福. 刚果 (金) 科卢韦齐铜矿地质特征及成矿机理浅析 [J]. *矿产与地质*, 2011, 25 (3) : 203 - 207.
(Zhao Ying-fu. Geological characteristics and mineralization mechanism of the Kolwezi copper deposit, Congo [J]. *Mineral Resources and Geology*, 2011, 25 (3) : 203 - 207.)
- [6] Ren C, Sun X W, Wang H Y. Mineralization controls and origin of Luanshya Basin of Zambia [J]. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 2017, 33 (3) : 1 - 6.
- [7] Jacobs T T. Process mineralogical characterization of the Kansanshi copper ore, NW Zambia [D]. Cape Town: University of Cape Town, 2016.
- [8] 伍英. 黑云母向绿泥石化过程中微观形态及光性特征 [J]. *内蒙古石油化工*, 2009 (10) : 5 - 7.
(Wu Ying. Optics and micro-shape characters in the process of biotite transforming to chlorite [J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2009 (10) : 5 - 7.)
- [9] Janeczek J. The effect of aluminous titanite on the biotite-chlorite and amphibole-chlorite reactions [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1994, 6 (5) : 623 - 625.
- [10] Sahin R, Tapadia K, Sharma A. Kinetic and isotherm studies on adsorption of fluoride by limonite with batch technique [J]. *Journal of Environmental Biology*, 2016, 37 (5) : 919 - 926.

AF + QPF + M/A 岛 + DP 组成的复相组织,组织中 AF 体积分数约为 84%,大角晶界占 31.5%,有效晶粒尺寸为 $2.93\text{ }\mu\text{m}$.

2) 超快冷下 X65 管线钢拉伸性能、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击性能均满足 API SPEC 5L 标准,其中,屈服强度为 $\sim 535\text{ MPa}$,抗拉强度为 615 MPa ,延伸率为 23% , $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 平均冲击吸收功为 391 J ,实现了强度、塑性及韧性的良好匹配.

3) 超快冷工艺下 X65 管线钢强化机制主要为细晶强化、固溶强化、位错强化及纳米析出强化的混合强化机制,其中析出强化引起的强度增量约为 96.1 MPa.

[1] 王国栋. 新一代 TMCP 技术的发展[J]. 中国冶金, 2012, 22(12): 1-5.
(Wang Guo-dong. Development of the new generation TMCP technology [J]. *Metallurgy for China*, 2012, 22(12): 1-5.)

[2] 王国栋. 以超快速冷却为核心的新一代 TMCP 技术[J]. 上海金属, 2008, 30(2): 1-5.
(Wang Guo-dong. A new generation TMCP technology based on ultra-fast cooling [J]. *Metals for Shanghai*, 2008, 30(2): 1-5.)

[3] 袁国, 王学强, 康健, 等. 热轧板带钢超快冷工艺在厚规格

管线钢中的开发与应用[C]//2014年第七届中国金属学会青年学术年会. 北京, 2014: 212-216.

(Yuan Guo, Wang Xue-qiang, Kang Jian, et al. Development and application of ultra fast cooling technology for hot rolled strip in heavy gauge pipeline steel [C]//The 7th Annual Meeting of Young People of China Metal Society. Beijing, 2014:212-216.)

- [4] Zhao J, Hu W, Wang X, et al. A novel thermo-mechanical controlled processing for large-thickness microalloyed 560 MPa (X80) pipeline strip under ultra-fast cooling [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 673: 373–377.
- [5] Zhao J, Hu W, Wang X, et al. Effect of microstructure on the crack propagation behavior of microalloyed 560 MPa (X80) strip during ultra-fast cooling [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 666: 214–224.
- [6] Zhao J, Wang X, Hu W, et al. Microstructure and mechanism of strengthening of microalloyed pipeline steel: ultra-fast cooling (UFC) versus laminar cooling (LC) [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25: 2511–2520.
- [7] Kim B, Boucard E, Sourmail T, et al. The influence of silicon in tempered martensite: understanding the microstructure-properties relationship in 0.5–0.6 wt. % C steels [J]. *Acta Materialia*, 2014, 68: 169–178.
- [8] Pickering F B. Physical metallurgy and the design of steels [M]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1978.
- [9] Gladman T. Precipitation hardening in metals [J]. *Material Science and Technology*, 1999, 15: 30–36.
- [10] Olalla V C, Bliznuk V, Sanchez N, et al. Analysis of the strengthening mechanisms in pipeline steels as a function of the hot rolling parameters [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 604: 46–56.