

金川镍矿尾矿砂中 Ni 和 Cu 赋存状态研究

王 玲¹, 刘玉强², 鲁安怀¹, 王少华², 崔兴兰¹, 朱纪念², 李 艳¹, 王长秋¹

(1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 金川集团有限公司, 甘肃 金昌 737104)

摘 要: 金川镍矿浮选尾矿数量巨大, 含有相当可观的有价金属, 其中有价金属的回收受到越来越多的关注。金川老尾矿库尾矿砂中 Ni 和 Cu 赋存状态复杂, 水溶性矿物态、可交换离子态、碳酸盐态、结晶度较差的 Fe 氧化物态、结晶度较好的 Fe 氧化物态、硫化物态和残渣态中都含有数量不等的有价金属 Ni 和 Cu; 尾矿砂风化作用释放的金属阳离子大多数在发生氧化的硫化物位置原位发生水解沉淀形成次生矿物, 有价金属 Ni 和 Cu 在尾矿库中没有发生明显的富集。金川镍矿尾矿砂中 Ni 和 Cu 适于用化学酸溶浸出的方法进行二次回收。

关键词: 金川镍矿; 尾矿砂; 有价金属; 赋存状态; 回收

中图分类号: P618.63; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0873-09

The modes of occurrence of Ni and Cu in tailings of Jinchuan nickel mine

WANG Ling¹, LIU Yu-qiang², LU An-huai¹, WANG Shao-hua², CUI Xing-lan¹,
ZHU Ji-nian², LI Yan¹ and WANG Chang-qiu¹

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737104, China)

Abstract: Because tailings of Jinchuan nickel mine are of large quantities and contain considerable valuable metals, the recovery of valuable metals from them have aroused more and more attention. Investigations reveal that the modes of occurrence of Ni and Cu are complicated in old flotation tailings, and they occur in different amounts in all the phases of water soluble fraction, exchangeable fraction, carbonate fraction, poorly crystalline Fe oxide fraction, good crystalline Fe oxide fraction, sulfide fraction and silicate fraction. The metal ions released from metal sulfide oxidation are mainly precipitated and adsorbed in situ and not concentrated in tailings. The acid leaching is more appropriate for the recovery of Ni and Cu from the flotation tailings of Jinchuan nickel mine.

Key words: Jinchuan nickel mine; tailings; valuable metals; mode of occurrence; recovery

金属镍在近代工业技术中发挥有重要作用, 具有重要经济地位。世界上可开采的陆地镍资源有两类, 一类是硫化镍矿, 另一类是氧化镍矿(红土镍矿), 其中红土镍矿约占总量的 70% 左右, 硫化镍矿约占 30% 左右(Brand *et al.*, 1998; Dalvi *et al.*,

2004)。我国的镍资源以硫化镍矿为主(李志茂等, 2009)。经过多年采掘, 镍资源日趋紧缺, 矿山开采深度日益加深, 开采难度也日益加大, 到本世纪中期我国现有镍矿资源形势将十分严峻。一方面, 矿产资源日益减少; 另一方面, 金属矿山尾矿数量巨大,

收稿日期: 2013-03-02; 修订日期: 2013-06-25

作者简介: 王 玲(1977-), 女, 博士研究生, 环境矿物学与矿物材料方向, E-mail: wanglingts_@163.com; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, E-mail: ahlul@pku.edu.cn。

网络出版时间: 2013-08-26; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20130826.1006.001.html>

由于受当时生产技术、经济等条件的限制,尾矿中往往还含有相当可观的有价金属,是丰富的二次资源。加强对金属矿山尾矿的综合回收利用,不但可以回收有价金属,实现企业内部的增产增效,还可以解决尾矿大量堆存引发的环境问题。而且,矿山尾矿通常堆存于地表,适于露天开采,采矿成本低。因此,尾矿中有价金属的回收受到人们越来越多的关注。

金川铜镍硫化物多金属矿床是世界第三大硫化镍矿床(Song *et al.*, 2009)是我国最大的镍钴生产基地。金川集团公司选矿生产采用浮选工艺,自从1963年投产至今,已产生浮选尾矿近一亿吨,其中Ni和Cu平均含量分别达到0.21%和0.19%,累积含镍和铜各约20万吨左右,是可供二次开发利用的宝贵资源(王玲等,2013)。本文以金川镍矿老尾矿库浮选尾矿为研究对象,对其中的有价元素Ni和Cu的空间分布特征与赋存状态进行研究,目的是为其有效回收制订合理的工艺流程提供科学依据。

1 材料与实验分析

1.1 尾矿砂样品

金川镍矿老尾矿库已废弃20余年,早期浮选尾矿堆存已达50多年。充分考虑不同时期矿山矿石类型的变化、尾矿砂堆存年代的不同以及3 km²尾矿库水平方向和纵向上的不同,对尾矿库不同位置、不同深度的尾矿砂样品进行采集研究。尾矿砂样品各取样点如图1所示。尾矿砂样品呈浅灰黑色-深灰

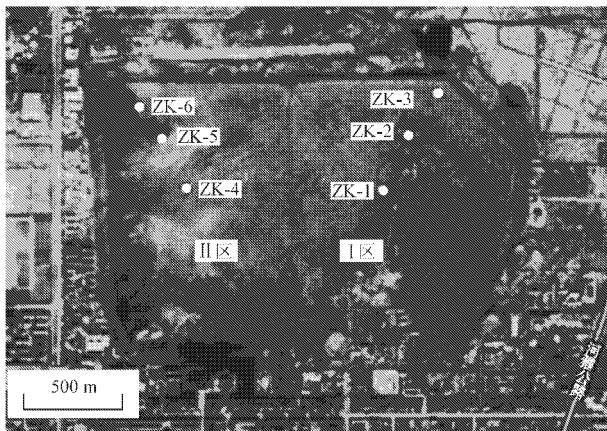


图1 金川镍矿老尾矿库鸟瞰图及取样点布置
(据 google 地图)

Fig. 1 Overview of Jinchuan old tailings pond and sampling points (after google map)

黑色,随含水量变化呈细砂状-泥状。详细的尾矿砂样品采集方法见王玲等(2013)。

1.2 实验与分析方法

尾矿砂样品电子探针分析在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室进行。仪器型号:JXA-8100;分析条件:加速电压15 kV,束流 1×10^{-8} A,束斑1 μ m,修正方法PRZ;标准样品为美国SPI公司53种矿物。尾矿砂样品制成薄片,在光学显微镜下进行观察,选择代表性矿物进行电子探针分析。

尾矿砂中有价金属Ni和Cu的总含量测定,是将样品经HCl-HNO₃-HF-HClO₃联合消解后利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)(Leeman-profile,美国)进行分析的。

根据金川镍矿浮选尾矿砂的矿物组成及可能产生的次生矿物,采用六步顺序式选择性溶解法对其进行研究。选择性溶解具体操作步骤及相关参考文献见表1。据此选择性溶解实验,可对尾矿砂中有价金属的7种赋存状态进行考察,它们分别为:①水溶性矿物态,以溶于水的矿物形态存在的部分;②可交换离子态,以离子状态吸附于黏土矿物及一些结晶度较差的次生矿物表面的部分;③碳酸盐态,以碳酸盐形态存在的部分;④结晶度较差的Fe氧化物态,以类质同像形态存在于一些结晶度较差的矿物中的部分,主要在一些Fe、Mn和Al的次生矿物中;⑤结晶度较好的Fe氧化物态,以类质同像形态存在于结晶度较好的矿物中的部分,主要是一些原生的Fe的氧化物类矿物;⑥硫化物态,以硫化物形态存在的部分;⑦残渣态,除上述矿物外尾矿砂中剩余的矿物部分,主要是一些硅酸盐矿物,实验结果为尾矿砂相关金属元素总含量与上述六步顺序式选择性溶解结果之差。

顺序式选择性溶解所用设备为水浴振荡器(150 r/min),固液分离采用离心分离(8000 r/min, 20 min)。实验中所用试剂均为分析纯或更高纯度的试剂。溶液中金属离子浓度利用ICP-AES进行分析。

2 结果与讨论

2.1 尾矿砂矿物学特征

金川镍矿浮选尾矿化学成分主要为Si、Mg和Fe,由橄榄石、辉石、蛇纹石、绿泥石、透闪石、磁铁矿和少量云母、滑石、斜长石、碳酸盐矿物及硫化物矿物等组成。硫化物矿物主要为磁黄铁矿、镍黄铁矿、

表 1 顺序式选择性溶解步骤
Table 1 Schemes for sequential selective extraction

操作步骤	优先溶解浸出矿物	参考文献
i) 去离子水 ,1:50 ,室温下持续震荡反应 1 h ;	水溶性矿物 ,主要是硫酸盐矿物 ,如石膏、胆矾等	Dold 和 Fontboté(2001);Heikkinen 和 Räisänen(2009)
ii) 1 M NH ₄ Ac 溶液 ,1:60 ,室温下持续震荡 2 h ;	可交换的吸附态金属离子	Bogush 和 Lazareva(2011)
iii) 1 M NH ₄ Ac 溶液 ,pH 4.5 ,1:60 ,HAc 调节 pH 值 ,室温下持续震荡 2 h ;	碳酸盐矿物 ,如方解石、菱铁矿、白云石等	Dold 和 Fontboté(2001);Heikkinen 和 Räisänen(2009)
iv) 0.2 M 草酸铵溶液 ,pH 3.3 ,1:50 ,草酸调节 pH 值 ,室温无光照下持续震荡 1 h ;	结晶度较差的施氏矿物、水铁矿、次生黄钾铁矾及锰、铝次生物等	Dold 和 Fontboté(2001);Sondag (1981)
v) 0.2 M 草酸铵溶液 ,pH 3.3 ,1:50 ,草酸调节 pH 值 ,水浴加热 80℃ 反应 2 h ;	结晶度好的磁铁矿、褐铁矿、原生黄钾铁矾等	Dold 和 Fontboté(2001)
vi) 硼酸-丁二酸缓冲液 ,pH 3.1 ,1:60 ,35% H ₂ O ₂ ,1:30 ,水浴煮沸加热反应 1.5 h。	硫化物矿物 磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿及黄铁矿等	龚美菱(2007)

黄铜矿和少量黄铁矿(王玲等 2013)。

对尾矿砂样品中代表性矿物进行电子探针分析 结果见表 2 和 3。由表中数据可知 ,硫化物矿物中 除 Ni 的硫化物矿物镍黄铁矿含有较高的 Ni 外 , 绝大多数其他硫化物矿物也都含有数量不等的 Ni (0.00%~3.36%) 对于有价金属 Cu 除了 Cu 的硫

化物矿物黄铜矿外 ,部分磁黄铁矿和黄铁矿中也含有少量元素 Cu。在脉石矿物中 ,硅酸盐矿物、碳酸盐矿物和金属氧化物矿物中都含有数量不等的有价金属 Ni(0.00%~0.53%)。这与汤中立和李文渊 (1995)对金川镍矿原矿砂的研究结果是一致的。

表 2 硫化物矿物电子探针分析结果

Table 2 EMPA of sulfide minerals

编号	矿物	Fe	As	S	Co	Mo	Ni	Sn	Cu	Zn	Total
1	黄铜矿	30.51	0.00	33.90	0.00	0.50	0.01	0.00	32.71	0.00	97.62
2	黄铜矿	31.08	0.00	33.50	0.00	0.42	0.04	0.15	32.49	0.00	97.68
3	镍黄铁矿	29.69	0.00	31.87	0.00	0.46	35.78	0.28	0.00	0.08	98.16
4	磁黄铁矿	54.92	0.02	39.93	0.00	0.53	3.36	0.00	0.00	0.00	98.75
5	磁黄铁矿	60.41	0.02	38.75	0.00	0.57	0.00	0.08	0.04	0.03	99.89
6	黄铁矿	46.97	0.05	52.38	0.00	0.72	0.00	0.43	0.01	0.11	100.68
7	黄铁矿	46.51	0.04	52.04	0.00	0.63	0.04	0.00	0.00	0.02	99.27

2.2 尾矿砂样品中 Ni 和 Cu 的空间分布特征

由于多年堆存 ,金川镍矿老尾矿库中尾矿已发生不同程度的风化作用 ,尾矿库浅部次生矿物石膏显著增加 ,而碳酸盐矿物被大量消耗(王玲 ,2013)。在很多其他尾矿库研究中 ,都有相关重金属离子发生富集的报道。如 Sima 等(2011)对罗马尼亚的两个硫化物尾矿库 Ribita 和 Mialu 进行研究 ,发现在尾矿库中重金属离子 Cu 和 Zn 自酸性氧化带向下迁移 ,在氧化带下部的原生带产生富集。Sracek 等(2010)对赞比亚 Chambishi 铜矿尾矿库的研究发现 Cu 和 Co 在尾矿库 0.6~0.9 m 的区域内富集。他们认为尾矿库中尾矿砂发生风化作用 ,释放的金属离子随着水流向下迁移至 0.6~0.9 m 的区域内形成次生矿物石膏和褐铁矿等 ,使得该区域尾矿砂发

生胶结形成黏结层 ,向下迁移的金属离子在该区域被吸附、沉淀、结晶而富集。Boulet 和 Larocque (1998)对硫化物矿山尾矿的研究也发现 ,发生风化作用的尾矿库中有黏结层形成 ,并且在黏结层中重金属离子发生富集。尾矿库中 ,重金属离子 ,尤其有价金属离子的迁移富集对于尾矿砂中有价金属的二次回收有重要意义。

对金川镍矿老尾矿库中有价金属 Ni 和 Cu 的分布进行研究 ,其含量和空间分布特征见表 4 和图 2。研究发现 ,钻孔 ZK-1 和 ZK-3 中 ,有价金属 Ni 和 Cu 在整个钻孔剖面内基本是无规律的波动 ,Ni 和 Cu 的最大值分别出现在 6 m 和 5 m 深处 ,钻孔 ZK-2 和 ZK-5 较 ZK-1 和 ZK-3 波动稍小 ,有价金属 Ni 和 Cu 的最大值分别出现在 8 m 和 6 m 深处 ,而钻孔 ZK-4

表 3 部分氧化物和硅酸盐矿物电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 3 EMPA of oxide and silicate minerals

矿物	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	FeO	NiO	Total
磁铁矿	0.01	0.08	0.65	0.06	0.52	0.55	0.00	0.10	0.00	88.18	0.14	90.28
磁铁矿	0.01	0.00	1.21	0.00	0.00	0.57	0.01	2.05	0.05	88.40	0.00	92.30
磁铁矿	0.00	0.00	0.16	0.01	0.05	0.10	0.03	0.32	0.00	89.98	0.03	90.69
磁铁矿	0.03	0.00	0.28	0.12	0.08	0.73	0.04	0.09	0.03	88.64	0.25	90.27
尖晶石	0.01	0.04	7.89	31.57	0.04	0.03	32.35	0.29	0.13	25.58	0.08	98.01
尖晶石	0.03	0.07	1.75	39.19	0.00	0.11	4.75	1.50	11.44	42.41	0.02	101.26
菱铁矿	0.00	0.06	0.14	0.06	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	61.41	0.13	61.88
菱铁矿	0.00	0.00	25.62	0.05	0.85	0.06	0.00	0.48	0.00	31.55	0.00	58.61
白云石	0.00	0.05	23.21	0.02	29.84	0.06	0.00	0.28	0.02	1.41	0.01	54.90
橄榄石	0.01	0.00	45.20	0.02	0.08	39.41	0.04	0.22	0.01	15.25	0.18	100.41
橄榄石	0.04	0.09	44.98	0.07	0.2	39.92	0.06	0.22	0.00	14.89	0.2	100.67
辉石	0.03	0.04	31.79	0.06	0.06	56.6	1.15	0.21	0.00	10.58	0.07	100.59
透闪石	0.03	0.33	22.91	0.00	12.58	57.78	1.62	0.08	0.02	2.5	0.05	97.90
角闪石	0.34	3.21	16.4	0.16	10.19	40.36	17.14	0.2	0.27	7.87	0.07	96.21
蛇纹石	0.00	0.00	39.96	0.00	0.10	43.81	0.40	0.08	0.06	2.46	0.10	86.96
蛇纹石	0.01	0.01	34.72	0.67	0.11	33.07	6.84	0.06	0.37	12.29	0.00	88.16
蛇纹石	0.01	0.01	36.63	0.29	0.06	39.74	1.22	0.16	0.10	3.77	0.01	81.98
蛇纹石	0.00	0.05	27.71	0.19	0.09	34.73	0.91	0.15	0.01	10.91	0.53	75.29
蛇纹石	0.00	0.00	42.06	0.03	0.04	42.42	0.00	0.00	0.03	2.97	0.24	87.80
绿泥石	0.02	0.05	41.66	0.04	0.08	43.90	0.04	0.00	0.02	1.20	0.03	87.04
绿泥石	0.02	0.00	42.79	0.00	0.05	43.34	0.15	0.01	0.05	1.37	0.00	87.79
绿泥石	0.28	0.04	32.05	0.92	0.04	34.37	14.39	0.01	0.03	4.89	0.15	87.17
绿泥石	0.02	0.01	38.39	0.03	0.08	39.08	3.74	0.07	0.03	5.09	0.30	86.83
黑云母	9.33	0.57	24.12	0.33	0.00	39.65	14.56	0.00	0.43	5.39	0.06	94.43

表 4 尾矿砂样品中 Ni 和 Cu 的含量

 $w_B/\%$

Table 4 Content of Ni and Cu in tailings

钻孔	深度/m	Cu	Ni	钻孔	深度/m	Cu	Ni
ZK-1	1	0.193	0.206	ZK-2	1	0.213	0.219
	3	0.201	0.204		3	0.175	0.204
	6	0.218	0.251		5	0.184	0.209
	8	0.136	0.154		8	0.222	0.251
	10	0.180	0.236		10	0.168	0.192
ZK-3	1	0.187	0.182	ZK-4	13	0.179	0.168
	3	0.170	0.195		1	0.244	0.224
	5	0.210	0.228		2	0.220	0.206
	7	0.148	0.213		3	0.188	0.242
	8	0.182	0.176		5	0.188	0.167
	10	0.151	0.212		6	0.179	0.179
ZK-5	13	0.163	0.161	ZK-6	8	0.186	0.166
	1	0.185	0.183		10	0.190	0.167
	2	0.204	0.21		1	0.181	0.216
	3	0.199	0.217		2	0.197	0.244
	5	0.203	0.222		3	0.172	0.21
	6	0.271	0.303		5	0.195	0.245
8	0.206	0.207	6	0.151	0.221		
10	0.188	0.192	8	0.154	0.194		
12	0.179	0.184	10	0.172	0.199		
				14	0.148	0.183	

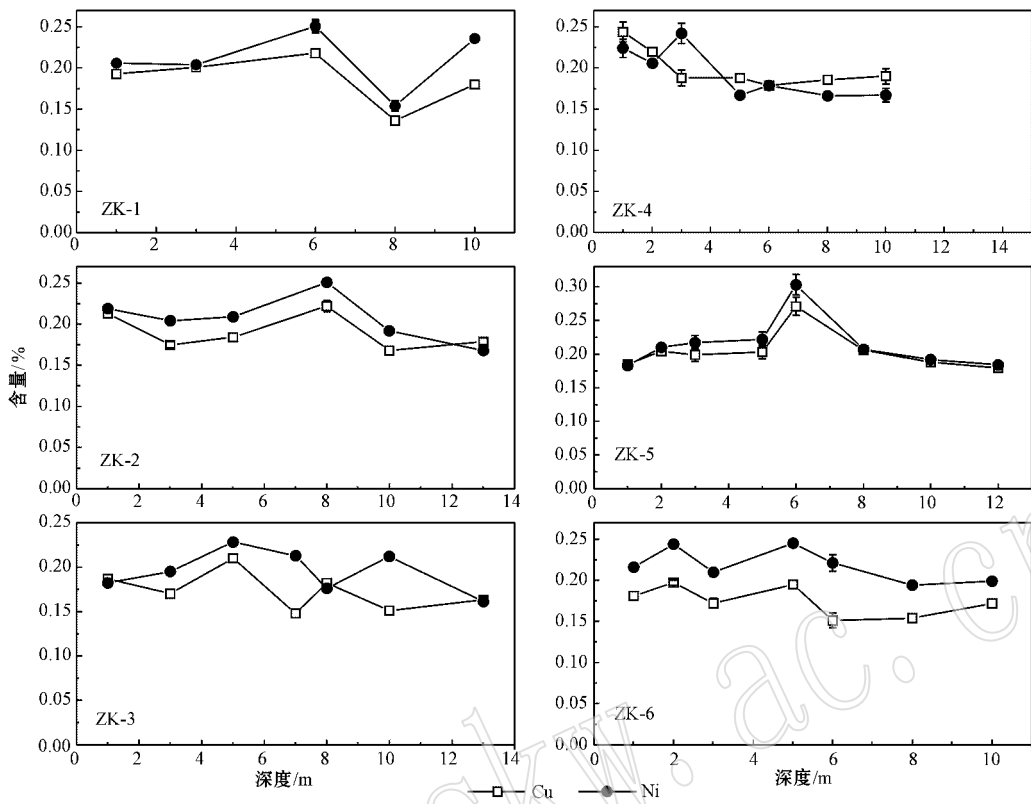


图 2 尾矿库中 Ni 和 Cu 的空间分布

Fig. 2 Distribution of Ni and Cu in the tailings impoundment

和 ZK-6 在整个钻孔剖面内仍表现为波动起伏, 不过整体来看有价金属 Ni 和 Cu 在尾矿库上部稍有富集。总体上, 在金川镍矿老尾矿库中有价金属 Ni 和 Cu 并没有明显的有规律的富集。

这可能是由于尾矿库中金属元素的释放迁移除了受表生地球化学性质影响外, 还与其本身具有的物理化学性质有关。徐晓春等(2003)对安徽铜陵林冲尾矿库中重金属元素的迁移与分布进行研究, 发现在地表酸性环境条件下, 铅以淋滤流失为主, 而铜却表现为富集。地下的弱碱性条件阻止了铜、铅向深处的迁移富集; 尾矿库深处铜、铅含量保持稳定。Boulet 和 Larocque(1998)对美国新墨西哥的 Cleveland 尾矿库研究表明, 由于 $PbSO_4$ 的溶解性较低, 所以铅大部分滞留于尾矿砂中; 而锌和镉, 由于其迁移活性相对较强, 向尾矿库外迁移扩散而导致尾矿库下游水流中金属含量增加。金川镍矿尾矿库中, 硫酸根离子活性较强, 在蒸发作用下, 随水流向上迁移而导致尾矿库浅部元素 S 富集(王玲等, 2013)。

显然, 尾矿库中有价金属的分布除了与原矿石矿物相关外, 还受尾矿砂风化作用、周围环境介质以及

金属元素本身的物理化学性质等多方面因素的影响。

2.3 尾矿砂样品中 Ni 和 Cu 的赋存状态

金川镍矿浮选尾矿物组成复杂, 且经多年堆积已发生不同程度的风化作用(王玲等, 2013), 虽然有价值元素 Ni 和 Cu 在尾矿库中没有明显的富集, 但其在尾矿砂中的赋存与分配不可避免会发生变化。采用选择性溶解的方法对其进行研究, 同时选择相关元素 Fe、Mg、Ca 和 Al 进行分析, 以对尾矿砂中的矿物组成有更好的理解。尾矿砂中 Fe、Mg、Ca 和 Al 的总体含量通过 X 射线荧光光谱获得。ZK-4 钻孔选择性溶解浸出结果见表 5 和图 3。

选择性实验表明, 尾矿砂中, 在所考察各相态中均有含量不等的有价值金属 Ni 和 Cu 存在。水溶性的 Ni 和 Cu 含量较低, 只有 $n \times 10^{-6}$, 表明尾矿砂中水溶性的 Ni 和 Cu 的硫酸盐矿物很少。除 Ca 外, 其他元素水溶性部分含量也较低。不过, 该部分含量的测量值可能会偏小, 因为被溶解浸出的金属离子可能会有一部分被重新吸附到尾矿砂矿物上(Ribet *et al.*, 1995)。

可交换态的金属含量也相对较低, n Ni 为 39×10^{-6}

表 5 ZK-4 钻孔选择性浸出结果

Table 5 Selective extraction results of drill hole ZK-4

相态	深度/m	$w_B/10^{-6}$		$w_B/\%$			
		Ni	Cu	Fe	Mg	Ca	Al
水溶性矿物态	1	4	3	0.004	0.117	1.205	0.000
	2	7	5	0.024	0.117	0.565	0.000
	3	5	2	0.003	0.125	0.357	0.000
	5	2	1	0.004	0.112	0.300	0.000
	8	3	2	0.003	0.075	0.248	0.001
	10	2	3	0.011	0.099	0.290	0.000
可交换离子态	1	61	94	0.005	0.109	0.435	0.000
	2	68	95	0.000	0.094	0.353	0.011
	3	72	73	0.006	0.154	0.326	0.000
	5	39	28	0.012	0.122	0.169	0.000
	8	46	28	0.005	0.176	0.224	0.004
	10	49	31	0.001	0.167	0.248	0.001
碳酸盐态	1	787	829	0.485	0.373	0.203	0.017
	2	604	499	0.278	0.409	0.363	0.001
	3	685	470	0.347	0.623	0.661	0.012
	5	468	206	0.552	0.891	0.670	0.085
	8	459	183	0.432	0.792	0.545	0.007
	10	460	200	0.565	0.994	0.764	0.102
结晶度较差的 Fe 氧化物态	1	681	517	1.455	0.452	0.005	0.045
	2	596	187	1.528	0.547	0.000	0.035
	3	512	204	1.295	0.774	0.007	0.043
	5	163	15	1.007	0.761	0.000	0.011
	8	132	14	1.044	0.673	0.004	0.019
	10	139	7	1.22	0.765	0.018	0.015
结晶度较好的 Fe 氧化物态	1	246	4	1.755	1.791	0.000	0.053
	2	160	9	1.599	1.885	0.014	0.086
	3	163	8	1.439	1.774	0.043	0.094
	5	101	2	1.428	1.737	0.033	0.083
	8	132	4	1.707	1.808	0.031	0.073
	10	97	4	1.552	1.793	0.020	0.068
硫化物态	1	214	942	2.679	5.767	0.237	0.215
	2	432	1421	2.997	6.421	0.266	0.206
	3	513	1166	3.114	6.774	0.297	0.202
	5	517	1466	3.007	5.908	0.227	0.221
	8	459	1489	2.873	6.822	0.252	0.221
	10	400	1523	2.739	7.737	0.278	0.221
残渣态	1	246	52	2.367	7.174	1.137	1.825
	2	193	0	2.324	8.110	0.890	1.440
	3	471	0	2.126	7.537	0.659	1.661
	5	380	163	2.74	9.248	0.372	1.060
	8	429	140	2.336	9.815	0.438	0.899
	10	523	132	1.612	6.805	0.711	1.472

$\sim 72 \times 10^{-6}$, Cu 为 $28 \times 10^{-6} \sim 95 \times 10^{-6}$, 这也可能是因为中性 pH 值浸出条件下可交换态离子浸出效果不好造成的。已有很多研究报道金属阳离子的活性在很大程度上与 pH 值是密切相关的(Dold and Fontboté, 2001; Gungsinger *et al.*, 2006; Heikkinen and Räisänen, 2009; Bogush and Lazareva, 2011)。

如, Cu^{2+} 在较宽的 pH 值范围, 甚至酸性条件下, 都强烈吸附于矿物表面, 而 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 在自然水环境中, 尤其是酸性的环境条件下却具有较强的活性(Heikkinen and Räisänen, 2009)。所以, 这也可能会造成释放的可交换态金属离子测量值较低。

碳酸盐态 Ni 在尾矿库浅部最高可达 787

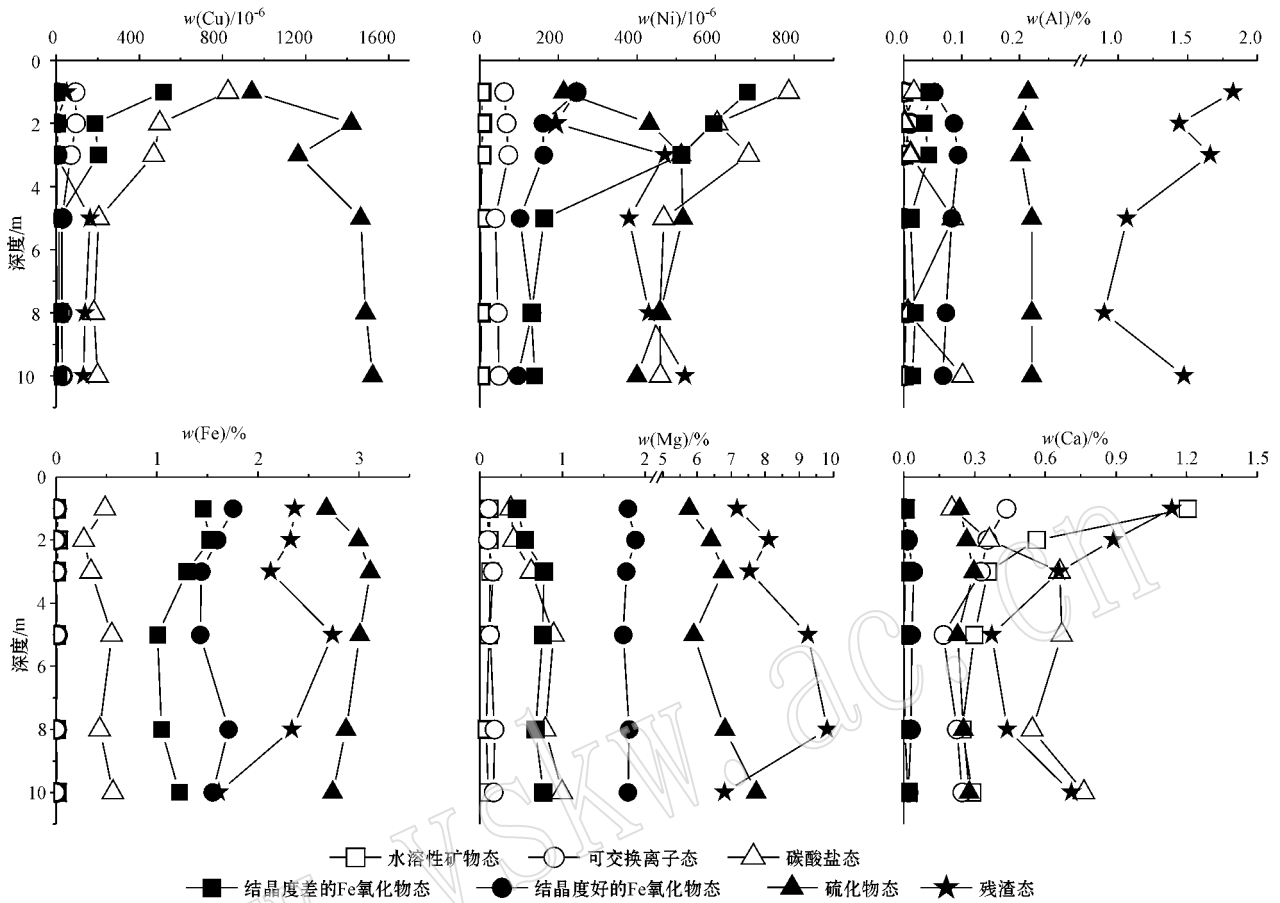


图 3 钻孔 ZK-4 选择性浸出分析结果

Fig. 3 Results of sequential selective extraction of drill hole ZK-4

$\times 10^{-6}$,在尾矿库深部最低也达 459×10^{-6} ;碳酸盐态 Cu 在尾矿库浅部可达 829×10^{-6} ,随着深度加深 ,含量逐渐降低 ,最低为 183×10^{-6} 。碳酸盐态 Ni 和 Cu 含量较高 ,而且在尾矿库中的分布与碳酸盐矿物在尾矿库上部减少的分布趋势是不一致的。一方面 ,这可能是在上一步中性条件下可交换态离子的浸出不彻底 ,在这步中被浸出而导致碳酸盐部分含量的升高 ;另一方面 ,可能有部分硅酸盐矿物(主要是橄榄石)在这步浸出中被同时溶解浸出造成的。金川镍矿脉石矿物以基性-超基性硅酸盐矿物为主 ,含有大量的橄榄石、蛇纹石和绿泥石等矿物 ,不同于土壤矿物组成 ,也不同于以长石、石英类矿物为主的矿石 ,化学稳定性较差且矿物经选磨矿处理 ,粒度较细 ,化学反应性较强 ,在选择性溶解浸出碳酸盐矿物部分时会有一定的硅酸盐矿物被溶解。

结晶度较差的 Fe 的氧化物矿物通常指次生的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Mn^{2+} 的羟基氧化物类矿物 ,如施氏矿物、2-线水铁矿、次生黄钾铁矾、次生 MnO_2 等。选

择性浸出结果显示在这步浸出中 ,结晶度较差的 Fe 的氧化物态中 Ni 含量为 $132 \times 10^{-6} \sim 681 \times 10^{-6}$, Cu 含量为 $7 \times 10^{-6} \sim 517 \times 10^{-6}$ 。结晶度较差的 Fe 的氧化物态金属元素在剖面内含量的变化趋势可以清楚地指示尾矿库中尾矿砂风化作用的程度。

在结晶度较好的 Fe 的氧化物态浸出中 ,Fe、Mg 和 Al 的含量较高。这与尾矿砂的矿物组成研究是一致的。金川镍铜硫化物矿床岩体中普遍存在富 Mg、Al 或 Fe 的尖晶石、磁铁矿等副矿物。该步溶解浸出中 ,Cu 含量极低 ,只有 $n \times 10^{-6}$,表明这些副矿物中很少有元素 Cu 赋存 ;而含 Ni 约 $100 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6}$,表明在这些副矿物中含有一定的 Ni 元素 ,这也与前面的电子探针分析结果是一致的。对于这部分 Ni ,尤其是赋存于尖晶石中的 Ni ,常压硫酸浸出条件下通常很难浸出。当然 ,这部分 Ni 在尾矿库较浅部位的相对富集现象说明在这步浸出过程中的金属元素可能有部分来源于在上一步中部分未完全溶解的次生矿物(如一些较高有序度的水铁矿

等 [Dold, 2003]。

此外,硫化物态 Cu 含量较高,最高达 $1\ 523 \times 10^{-6}$,最低也可达 942×10^{-6} ;Ni 含量稍低,也可达 $214 \times 10^{-6} \sim 517 \times 10^{-6}$ 。而残渣态 Ni 含量却较高,为 $193 \times 10^{-6} \sim 523 \times 10^{-6}$;Cu 含量则较低,为 $0 \sim 163 \times 10^{-6}$ 。当然硫化物矿物浸出过程中,可能也有部分硅酸盐矿物在这步浸出过程中被同时溶解浸出了。Mg 和 Al 在硫化物态浸出中异常高的含量也说明了这点,因为自然界中是没有这些元素的硫化物矿物的。

可以看出,硫化物态的 Ni 和 Cu 在尾矿库的浅部显著减少。与此相对应,结晶度较差的 Fe 的氧化物态的 Ni 和 Cu 在尾矿库浅部显著增多。整个剖面内,可交换态的 Cu 和 Ni 也表现为由浅到深逐渐减少的趋势。尾矿砂中元素 Fe 在硫化物态和结晶度较差的 Fe 的氧化物态的赋存与分配与 Ni 和 Cu 具有相似的规律,这与尾矿库尾矿砂由浅到深风化作用程度逐渐降低相一致(王玲等,2013)。金川镍矿老尾矿库浮选尾矿砂经多年堆存,尾矿库浅部硫化物大量氧化,释放出 H^+ 、金属阳离子和 SO_4^{2-} 。金川镍矿尾矿砂 pH 值为中性偏碱,尾矿砂风化过程中释放的金属阳离子迁移活性较低,所以大多数的金属阳离子会在发生氧化的硫化物位置原位发生水解沉淀形成次生矿物。这与 Dold 和 Fontboté(2002)对智利 Cu-Au 硫化物矿山尾矿的研究结果是一致的。这也是金川镍矿尾矿库中有价金属没有发生明显的有规律富集的主要原因之一。而硫化物氧化产生的 H^+ 与易溶碳酸盐矿物发生中和反应,尾矿砂中的碳酸盐矿物被大量消耗。碳酸盐态的 Ca 含量在浅部显著减少,较深部位为 0.76% 多,在浅部只有 0.20%。碳酸盐矿物溶解释放出较多的 Ca^{2+} ,与硫化物矿物氧化产生的 SO_4^{2-} 结合,故而又大量的次生矿物石膏在尾矿库上部生成、富集。

整体上,除了受尾矿砂风化作用影响,在尾矿库浅部结晶度较差的 Fe 的氧化物态中也含有较高的 Ni 和 Cu 外,尾矿砂中有价金属 Cu 主要以硫化物态存在,而有价金属 Ni 在碳酸盐态、硫化物态和残渣态中的含量相当。

2.4 金川镍矿浮选尾矿砂中有价金属 Ni 和 Cu 的回收

有价金属 Ni 和 Cu 的赋存状态研究表明,金川镍矿浮选尾矿砂中 Ni 和 Cu 的赋存状态较复杂,水溶性矿物态、可交换离子态、碳酸盐态、结晶度较差的 Fe 氧化物态、结晶度较好的 Fe 氧化物态、硫化物

态和残渣态中都含有数量不等的有价金属 Ni 和 Cu,并且受尾矿砂风化作用的影响,由浅到深尾矿砂中各相态含量也各不相同。有价金属 Cu 除了浅部受风化作用影响,结晶度较差的 Fe 氧化物态中含量较高外,在尾矿库剖面内主要以硫化物态的形式存在,其余各态含量都较低;而 Ni 则相对较复杂,除了水溶性矿物态和可交换离子态中含量较低外,在尾矿库剖面内其余各态含量基本相当。而且硫化物态中 Ni 和 Cu 也既有独立的硫化物矿物形态,又有类质同像替代存在形态。

因此,直接利用常规浮选等选矿方法分选其中的金属矿物很难使该尾矿砂中有价金属 Ni 和 Cu 得到有效的回收。化学浸出能更好地综合利用资源,适于该类低品位资源的回收利用。此外,尾矿砂中的硫化物矿物已发生不同程度的氧化,也利于其有价金属的化学酸溶浸出回收。而且,尾矿砂风化作用过程中产生的 Fe^{3+} 也可以间接促进尾矿砂中有价金属的酸溶浸出。尾矿砂中结晶度较差的 Fe 氧化物矿物,主要是尾矿砂风化作用的次生矿物,如水铁矿($FeO_3 \cdot 9 H_2O$)、氢氧化铁 [$Fe(OH)_3$] 以及针铁矿($FeOOH$)等,溶于硫酸溶液后释放出 Fe^{3+} 。 Fe^{3+} 作为氧化剂可以有效促进溶液中金属硫化物的酸溶浸出(Antonijevic *et al.*, 2008; Córdoba *et al.*, 2008a, 2008b)。金川镍矿浮选尾矿砂老尾矿库中,元素 Fe 在结晶度较差的 Fe 氧化物矿物中含量可达 1.01% ~ 1.53%,浸出过程中可以提供较多的氧化剂 Fe^{3+} ,从而利于尾矿砂中有价金属的酸溶浸出回收。

酸溶实验也表明,在硫酸浓度 4 mol/L、液固比 10、反应温度 90℃、反应时间 6 h 浸出条件下,金川镍矿老尾矿库尾矿砂中有价金属 Ni 和 Cu 的平均浸出率分别可达 88.6% 和 75.3%(王玲等,2013)。因此,化学酸溶浸出适宜于金川镍矿浮选尾矿砂中有价金属 Ni 和 Cu 的有效回收。

3 结论

(1) 金川镍矿老尾矿库尾矿砂中有价金属 Ni 和 Cu 含量较高,在整个尾矿库剖面内没有明显的有规律的富集。

(2) 金川镍矿老尾矿库尾矿砂已发生不同程度的风化作用,其中有价金属 Ni 和 Cu 赋存状态复杂,水溶性矿物态、可交换离子态、碳酸盐态、结晶度较差的 Fe 氧化物态、结晶度较好的 Fe 氧化物态、硫化物

和残渣态中都含有数量不等的有价金属 Ni 和 Cu。

(3) 化学酸溶浸出的方法适宜于金川镍矿浮选尾矿砂中有价金属 Ni 和 Cu 的有效回收。且尾矿砂的风化作用及其风化产物 Fe^{3+} 均可促进尾矿砂中硫化物矿物的酸溶浸出, 利于其中有价金属的有效回收。

References

Antonijevic M M, Dimitrijevic M D, Stevanovic Z O, *et al.* 2008. Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 158: 23~34.

Bogush A A and Lazareva E V. 2011. Behavior of heavy metals in sulfide mine tailings and bottom sediment (Salair, Kemerovo region, Russia)[J]. *Environmental Earth Sciences*, 64(5): 1293~1302.

Boulet M P and Larocque A C L. 1998. A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two sites in New Mexico, USA[J]. *Environmental Geology*, 33: 130~142.

Brand N W, Butt C R M & Elias M. 1998. Nickel laterites: Classification and features[J]. *Journal of Australian Geology & Geophysics*, 17: 81~88.

Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, *et al.* 2008a. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part I: General aspects[J]. *Hydrometallurgy*, 93(3~4): 81~87.

Córdoba E M, Muñoz J A and Blázquez M L. 2008b. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential[J]. *Hydrometallurgy*, 93(3~4): 88~96.

Dalvi A D, Bacon W G and Osbourne R C. 2004. The past and the future of nickel laterites[A]. PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange[C]. Toronto: The prospectors and Developers Association of Canada.

Dold B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1): 55~68.

Dold B and Fontboté L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 74: 3~55.

Dold B and Fontboté L. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile[J]. *Chemical Geology*, 189: 135~163.

Gong Meiling. 2007. Phase and State Analysis for Geological Prospecting(Second edition)[M]. Beijing: Geological Publishing Press, 71~73(in Chinese with English abstract).

Gunsinger M R, Ptacek C J, Blowes D W, *et al.* 2006. Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment[J]. *Applied Geochemistry*, 21(8): 1301~1321.

Heikkinen P M and Räsänen M L. 2009. Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings-Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments[J]. *Applied Geochemistry*, 24(7): 1224~1237.

Li Zhimao, Zhu Tong and Wu Jiazheng. 2009. Using of the nickel resource and development of the ferronickel industry[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, (1): 29~32(in Chinese with English abstract).

Ribet I, Ptacek C J, Blowes D W, *et al.* 1995. The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 17: 239~273.

Sima M, Dold B, Frei L, *et al.* 2011. Sulfide oxidation and acid mine drainage formation within two active tailings impoundments in the Golden Quadrangle of the Apuseni Mountains, Romania[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 189(3): 624~639.

Sondag F. 1981. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine working[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 15: 645~652.

Song X, Keays R R, Zhou M, *et al.* 2009. Siderophile and chalcophile elemental constraints on the origin of the Jinchuan Ni-Cu(PGE) sulfide deposit, NW China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(2): 404~424.

Srceck O, Mihaljevic M, Kribeck B, *et al.* 2010. Geochemistry and mineralogy of Cu and Co in mine tailings at the Copperbelt, Zambia[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 57(1~2): 14~30.

Tang Zhongli and Li Wenyuan. 1995. Minerogenetic Model and Geological Contrast of Jinchuan Copper and Nickel(platinum)Sulfide Deposits[M]. Beijing: Geological Publishing Press, 61~91(in Chinese).

Wang Ling, Liu Yuqiang, Lu Anhuai, *et al.* 2013. The characteristics of mineralogy and acid dissolution of Jinchuan nickel tailings[J]. *Earth Science Frontiers*, 20(3): 138~146(in Chinese with English abstract).

Xu Xiaochun, Wang Jun, Li Yuan, *et al.* 2003. The distribution and migration of heavy metal elements of Linchong tailings reservoir in Tongling, Anhui Province, and their environment effects[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 433~436(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

龚美菱. 2007. 相态分析与地质找矿(第二版)[M]. 北京:地质出版社, 71~73.

李志茂,朱 彤,吴家正. 2009. 镍资源的利用及镍铁产业的发展[J]. *中国有色冶金*, (1): 29~32.

汤中立,李文渊. 1995. 金川镍铜硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比[M]. 北京:地质出版社, 61~91.

王 玲,刘玉强,鲁安怀,等. 2013. 金川镍矿尾矿砂矿物组成特征与酸溶特性研究[J]. *地学前缘*, 20(3): 138~146.

徐晓春,王 军,李 援,等. 2003. 安徽铜陵林冲尾矿库重金属元素分布与迁移及其环境影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 433~436.