

文章编号: 1000-4734(2007)03-0281-06

镓的成矿作用及其在峨眉山 大火成岩省中的成矿效应

罗泰义¹, 戴向东², 朱丹¹, 陶琰¹, 宋谢炎¹, 张欢¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 攀枝花钢铁集团公司, 四川 攀枝花 617067)

摘要: 评述了分散元素镓的应用和成矿作用的研究现状并剖析了镓的成矿研究存在的主要问题。论证了铝土矿床中的镓主要赋存于其中的一水硬铝石且以 $\text{GaO}(\text{OH})$ 形式存在; 以晶体化学理论分析, 认为中高温热液条件形成的闪锌矿(主要包括铁闪锌矿、黑闪锌矿及富铜铅锌矿中的闪锌矿)是 Ga 的富集载体, Ga 最可能以 GaAs 、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 和三元硫化物 $M^I\text{GaS}_2$ ($M^I = \text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag}$) 分子的形式赋存, 并可能于后期温度降低的条件下以单矿物(如硫镓铜矿)析出; 镓在岩浆岩中的主要富集载体为长石类矿物、尖晶石型矿物以及具反尖晶石型结构的磁铁矿。对峨眉山大火成岩省中的重要矿床类型—攀枝花式超大型钒钛磁铁矿矿床中的代表性矿石进行镓含量分析并阐述了该类型矿床中 Ga 的成矿效应, 初步评估了攀西地区钒钛磁铁矿工业储量中伴生的镓为 34.8 万 t, 远景资源量为 43.5 万 t, 认为该区超大型钒钛磁铁矿矿床亦属超大型镓矿床, 具潜在的重要经济价值。呼吁加强对我国磁铁矿矿床中镓的成矿效应及综合利用的系统研究。

关键词: 镓的成矿作用; 峨眉山大火成岩省; 超大型镓矿; 磁铁矿矿床

中图分类号: P612; P618.74 **文献标识码:** A

作者简介: 罗泰义, 男, 1968 年生, 副研究员, 矿床地球化学专业. E-mail: luotaiyi@vig.gyig.ac.cn.

镓是最具有“分散”特征的分散元素。镓的地壳丰度为 15×10^{-6} , 比其它分散元素的地壳含量高 1~2 个数量级; 虽然在实验室合成了数十种镓的化合物, 但自然界目前仅在非洲西南部的楚梅布(Tsumeb)Cu-Pb-Zn 金属矿床发现唯一一种原生镓矿物(硫镓铜矿)(其他四种镓矿物都是风化成因)^[1-3]; 镓主要来自铅锌矿床、铝土矿床和煤三大矿床类型的副产品, 目前尚未发现一处独立的镓矿床; 而且目前已知的富镓矿床中, 一般的富集系数约 4~5, 只有在少数矿床的闪锌矿和赭石中其富集系数可高达约 330^[3], 与其他的分散元素成矿作用无法相比。

镓是一种性能优良的电子材料, 被誉为“电子工业的脊梁”^[4], 是高新技术的基础资源。以 GaAs、GaP、GaSb 为主的镓系化合物半导体是电子工业的基础材料, 在光电子学领域和微波通讯领域应用极为广泛。近十年来, 随着高新技术的发展, 镓的应用研究非常活跃, 一些新型技术和材料在不断涌现, 导致全世界对镓的需求量也在不断

增长。20 世纪 90 年代初全世界镓的年消费量约为 60~70 t, 2000 年时已超过了 100 t, 并且还在不断增长, 其中 90% 以上用于制造镓化合物半导体材料^[2]。其中利用最为广泛的砷化镓, 由于砷化镓的电子迁移率和禁带宽度比硅和锗大(电子移动率约为硅材料的 5.7 倍), 所以可作高频大功率器件的材料, 另外一个重要用途就是制作砷化镓薄膜同质太阳能电池, 是未来解决能源危机的重要研究方向。Roskill^[5] 预测 Ga 生产的年增长率为 8%~10%, 到 2008 年的生产量将达到 290 t 左右。据太阳能研究协会估计, 美国光电技术部门对镓的需求量, 在 2000—2020 年间, 每年需要增加 500~2000 t 镓^[6]。中国电子材料网对 GaAs 的市场调研预测, 由于 GaAs 晶体生长技术和器件制作技术已趋于成熟, 预计在未来 10 年内, 以 GaAs 为主的化合物半导体材料和器件的需求量将以年均 10%~15% 的速度增长^[7]。

涂光焱等^[2] 系统归纳和总结了 Ga 的地球化学性质和成矿作用。在还原条件下由于镓在六配位时的离子半径与 Zn、Sn、Cu、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、Sb 等元素的离子半径接近, 尤其是镓的电子构型与 Zn 类似, 因此, 闪锌矿是硫化物矿床中 Ga 的主要富集

收稿日期: 2007-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 40672053; 4063013);
中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX3-SW-125)

载体;但是 Ga 在氧化条件下与铝和铁尤其是与铝相似,具有强的亲石(亲氧)性质,这是镓与其它分散元素明显不同的特点,这也使得镓更广泛地参与到各种地质作用中去。

镓的成矿作用研究并不像铀的应用研究那样活跃,镓的成矿研究基本处于停滞状态,主要原因在于全球地质学家们都认为镓没有独立的矿床形成。关于 Ga 的成矿作用,存在的主要问题包括:①一水铝石和三水铝石同为含铝矿物,一水铝石中镓的含量在 $50 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 之间,三水铝石中镓的含量一般低于 50×10^{-6} [8]。造成镓含量差异的原因除形成条件方面的不同外,目前还没有令人信服的矿物学方面的解释。②硫化物矿床中 70%~80%的镓都存在于闪锌矿中,但是对铅锌多金属矿床中镓的研究始终处于零敲碎打的状态,对镓富集机理及存在形式等的专门研究很少[2]。③在岩浆岩中,磁铁矿可含 100×10^{-6} 的镓,我国有大量的磁铁矿矿床,对其中的 Ga 的经济意义还没有系统的评估。

本文根据 Ga 的无机化学研究进展,对 Ga 在一水铝石型铝土矿、铅锌矿床及磁铁矿矿床中的赋存形式进行了分析;根据部分分析数据,提出攀枝花超大型钒钛磁铁矿矿床同时也是超大型镓矿床,具有重大的经济价值;本文的主要目的是抛砖引玉,希望大家重视磁铁矿矿床中 Ga 的成矿研究,避免资源的浪费。

1 一水铝石中 Ga 的存在形式及成矿作用探讨

铝土矿中镓的含量一般为 $50 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6}$,与镓的地壳克拉克值相比,富集了 3~16 倍[8]。世界铝土矿中伴生镓储量约 100 万 t,远景储备量约 200 万 t;闪锌矿中伴生镓约 6500t,在磷块岩和煤中还伴生有目前难利用的镓的资源量约数百万 t[4]。据 1993 年资料,我国的镓资源非常丰富,全国已发现富镓矿床上百处,探明镓储量 10 多万 t,其中 50%以上为铝土矿中的伴生镓[2]。上述资料表明铝土矿中的镓是目前世界镓资源的最主要来源。

据统计,全国 310 个铝土矿床中,一水铝石型矿床数为 306 个;这些以一水硬铝石为主要有用矿物的铝土矿,伴生的镓都达到了工业利用指标[9]。由于铝土矿中的矿物分离难度太大,一水铝石中镓的含量资料相对较少,据现有的分析

数据来看,镓的含量在 $50 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 之间,主要分布于 $80 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 之间,三水铝石中镓的含量一般低于 50×10^{-6} [8]。

三水铝石(Gibbsite; $\text{Al}(\text{OH})_3$)属于单斜晶系,密度 2.35,在区域变质作用中经脱水作用变为一水硬铝石;一水软铝石($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$)和一水硬铝石($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$)都属于正交晶系,其中前者的密度为 3.01~3.06,后者的密度为 3.3~3.5。Fe 和 Ga 是上述三种矿物中的主要的类质同像置换元素[10]。

红土化过程的研究指出,风化溶液中镓和铝总是以 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式存在,在红土化过程中,酸性介质中三水铝矿和高岭石大量形成,铁大量流失, Ga 与 Al 固定于残留的风化产物中[11]。地壳 Ga 丰度为 15×10^{-6} , Al_2O_3 丰度为 15.8%,三水铝石含 Al_2O_3 约 65.35%,可以充分地假设 Ga 与 Al 在风化过程中近似同步残留在铝土矿中,则 Ga 在三水铝石中大致富集 4 倍,即含 Ga 在 60×10^{-6} 左右;三水铝石进一步向一水硬铝石转化,在此转变过程中矿物的密度增加了 40%~50%,则一水硬铝石的 Ga 含量可以达到 $80 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$ 左右。排除极度风化淋滤形成的高含量外,这一推测数据和目前大部分的一水铝石型铝土矿的 Ga 含量是基本吻合的[4]。

三水铝石在区域变质中是不稳定的,很容易转变为一水硬铝石,自然界大部分的铝土矿属于一水硬铝石型铝土矿。相应的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 也不稳定,只需要在水下陈化 6~7 周就能转变成 $\text{GaO}(\text{OH})$ [6]。一水硬铝石和 $\text{GaO}(\text{OH})$ 分别是 Al 和 Ga 的最稳定的氢氧化物,二者的晶胞参数也非常接近(表 1)[6]。因此我们认为,铝土矿中 Ga 的富集与否,应该和原始岩石的 Ga 含量关系密切;同一矿床中一水硬铝石比三水铝石更富镓,是成岩过程中脱水反应造成的;Ga 在一水硬铝石中以 $\text{GaO}(\text{OH})$ 的形式存在。

表 1 三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石和 $\text{GaO}(\text{OH})$ 的晶胞参数对比

Table 1. Cell parameters for $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, and $\text{GaO}(\text{OH})$

	阳离子半径/nm	晶胞参数		
		a/nm	b/nm	c/nm
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.057	0.862	0.506	0.970
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	0.057	0.378	1.180	0.285
$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	0.057	0.440	0.938	0.283
$\text{GaO}(\text{OH})$	0.062	0.453	0.976	0.297

2 闪锌矿中 Ga 的存在形式及成矿作用探讨

热液矿床中的闪锌矿一般指等轴的 β -ZnS 变体, 实验证明 ZnS 和 MnS 或 CdS 可形成连续的类质同像系列, 而其中的 Fe^{2+} 的含量明显受形成条件(温度、压力、 $f(\text{S}_2)$ 、pH 等)的控制, 具有重要的成因指示意义。一般认为微量的 In、Tl、Ag、Ga、Ge 等类质同像混入物是以 $\text{Me}^+ + \text{Me}^{3+} = 2\text{Zn}$ 的形式置换其中的锌^[10]。

唯一的原生 Ga 矿物硫镓铜矿(CuGaS_2)的结构有助于我们对闪锌矿中 Ga 的存在形式的了解。在 Tsumeb 矿床中, 硫镓铜矿不仅罕见, 而且粒度细小, 常呈细小粒状或集合体, 粒度一般为 μm 级; 未发现硫镓铜矿的完整晶体, 常见呈细小叶片状包裹于闪锌矿中。该矿物属于四方晶系, 具有黄铜矿型结构^[2]。黄铜矿族矿物具有两种同质多像变体, 即低温的四方晶系和高温的等轴晶系, 高温等轴晶系中的金属阳离子作无序排列, 具有闪锌矿型结构, 低温的四方晶系中金属阳离子作有序排列, 进而降低了晶格的对称性。黄铜矿族的两种主要矿物中, 标准的黄铜矿从高温等轴晶系向低温四方晶系转变的温度是 $540\text{ }^\circ\text{C}$, 黄黝锡矿的转变温度是 $460\text{ }^\circ\text{C}$; 在实际的成矿实验中, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 黄铜矿分子和闪锌矿分子可以无限混溶, 转变温度的变化表明, 闪锌矿分子的加入, 降低了黄铜矿从等轴晶系向四方晶系转变的温度^[10]。

因此, 根据上述分析, 可以认为, 含 Ga 的三元硫化物 M^1GaS_2 ($\text{M}^1 = \text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag}$) 分子可能是中高温热液条件下形成的闪锌矿中 Ga 的重要的存在形式, 当温度降低而且 Ga 的浓度足够高时, 这些含 Ga 的硫化物分子可以析出形成 Ga 的独立矿物, 如硫镓铜矿。

实验条件下, Ga 与 S 可以形成一系列的硫化物: Ga_2S , GaS (和 GaSe , GaTe 一样属于 $\text{M}^{\text{III}}\text{Y}^{\text{III}}$ 层状半导体), Ga_4S_5 和 Ga_2S_3 , 虽然 Ga_2S_3 和 ZnS 具有相似的晶体构型, 可能作为闪锌矿中的一种共生形式, 但是上述 Ga 的硫化物在热液条件下都不稳定^[6], 所以在热液成因的闪锌矿中的 Ga 以上述硫化物分子存在的可能性不大。

Ga 和 VA 族元素形成的 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ 型 ($\text{A} = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{B} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 化合物是重要的半导体材料, 应用最广泛的是 GaAs。值得关注的是, 上述的 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

型化合物都具有闪锌矿结构(表 2)^[6], 而且在一般热液条件下稳定, 考虑到一般热液成分中 P 是缺乏的, GaAs 的晶胞参数与闪锌矿更为接近, 可以推测在热液闪锌矿中 GaAs 是 Ga 的一种重要存在形式之一。

表 2 $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ 型化合物的晶胞参数表

Table 2. Cell parameters for the $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -type compounds

化合物	化学式	晶体结构	晶胞参数/nm
磷化镓	GaP	Z	0.5451
砷化镓	GaAs	Z	0.5653
锑化镓	GaSb	Z	0.6096
磷化铟	InP	Z	0.5869
砷化铟	InAs	Z	0.6058
锑化铟	InSb	Z	0.6479
闪锌矿	ZnS	Z	0.5420

此外, In 可溶于 GaAs 中形成组成为 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 的连续固溶体系列^[6], 可以推测该固溶体系列的晶胞参数在 $0.5653 \sim 0.6058\text{ nm}$ 之间变化。如果该固溶体系列在闪锌矿中稳定存在, 要求闪锌矿的晶体结构具有较大的畸变, 闪锌矿中主量成分最大的变化是其中铁的含量变化, 铁在中高温闪锌矿中可以大量存在(铁含量 $8\% \sim 10\%$ 称为铁闪锌矿, $> 10\%$ 称为黑闪锌矿), 最高可达 26% 。调研发现, 我国富含 Ga 和 In 的闪锌矿一般都是富铁的黑闪锌矿, 如云南澜沧老厂的闪锌矿基本上是含铁大于 10% 的黑闪锌矿, 富铟(电子探针分析平均可达 0.3% 左右, 根据矿物标型推算的成矿温度在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 罗泰义等, 未发表资料)。广西大厂长坡锡石硫化物矿床脉状矿体的铁闪锌矿中含铟 $940 \times 10^{-6} \sim 2030 \times 10^{-6}$, 但是其中低温成因的芙蓉厂矿床的闪锌矿中含铟很低。内蒙古孟恩陶勒盖富铟多金属矿床富铁闪锌矿中富铟, 矿床西段的黑闪锌矿平均含铟 1414×10^{-6} , 成矿温度为 $270 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 而东段棕色闪锌矿平均含铟 252×10^{-6} , 成矿温度为 $180 \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ ^[2], 其中铟和铁含有有一定的正相关关系(图 1), 特别的是, 在这些闪锌矿中, In 含量低于 1000×10^{-6} 时, In 和 Ga 也存在一定的负相关关系(图 2), 表明其中的 Ga 和部分 In 可能以 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 固溶体的形式存在。

非洲 Tsumeb 矿床的情况比较特殊, 该矿床在 1905 到 1996 年之间共生产 Cu $1.7 \times 10^6\text{ t}$, Pb $2.8 \times 10^6\text{ t}$, Zn $0.9 \times 10^6\text{ t}$, 矿石的平均品位为 Pb 10% , Cu 4.3% , Zn 3.5% , Ag 100×10^{-6} , Ge 50×10^{-6} , 目前矿山残余的 290 万 t 炉渣中平均含有

Zn 9%, Pb 2.05%, Ge 183×10^{-6} , Ga 200×10^{-6} , In 170×10^{-6} [12]; 一般认为该矿床的成矿温度介于 250~450 °C 之间, 最近的研究成果认为成矿温度介于 370~405 °C 之间[3, 13]。该矿床的闪锌矿不富铁, 但该矿床富铜, 根据黄铜矿与闪锌矿结构的关系, 推测初始成矿时的闪锌矿可能是富含黄铜矿分子的, 在后期温度下降后黄铜矿分子从闪锌矿中出溶分离出来。

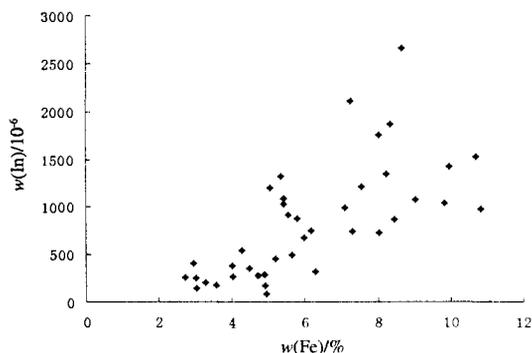


图1 内蒙古孟恩陶勒盖富铜多金属矿床富铁闪锌矿中铁和铟的关系(数据引自文献[2])
Fig. 1. Diagram showing the relationship between Fe and In in Fe-rich sphalerite from the Mengentaolegai ore deposit in Inner Mongolia.

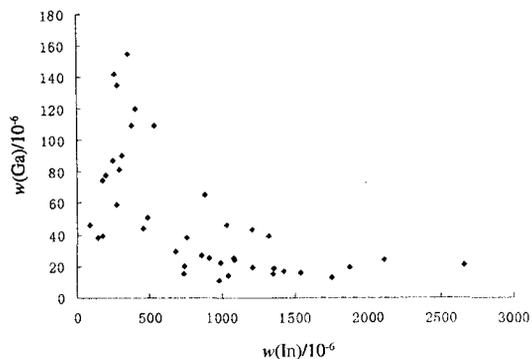


图2 内蒙古孟恩陶勒盖富铜多金属矿床富铁闪锌矿中镓和铟的关系(数据引自文献[2])
Fig. 2. Diagram showing the relationship between Ga and In in Fe-rich sphalerite from the Mengentaolegai Ore deposit in Inner Mongolia.

根据上述分析, 我们认为, 中高温热液条件下形成的闪锌矿(包括铁闪锌矿、黑闪锌矿及富铜的铅锌矿化中的闪锌矿)是热液矿床中 Ga 的富集载体, Ga 在闪锌矿中最可能以 $GaAs$ 、 $Ga_xIn_{1-x}As$ 和三硫化物 $M^I GaS_2$ ($M^I = Tl, Cu, Ag$) 分子的形式存在, 当后期温度降低时, 这些分子可能以单矿物的

形式析出, 如硫镓铜矿的产出。

3 岩浆岩中 Ga 的存在形式及成矿作用探讨

镓与氧能形成一系列的氧化物: Ga_2O , GaO , Ga_2O_3 。其中 Ga_2O 是一种强还原剂, 容易被氧化为 Ga_2O_3 ; GaO 目前能够在镓氧化物的高温光谱中检测出, 可能是一种过渡态的存在形式; Ga_2O_3 是最稳定的镓氧化物, 具有 5 种同分异构体, 当加热至 1000 °C 以上或水热条件下加热至 300 °C 以上时这些异构体都转变为 β -异构体[6]。

Ga_2O_3 的 5 种异构体中, 干体系下高温稳定存在的是单斜晶系的 β -异构体, 400~650 °C 之间稳定存在的是具有缺陷的尖晶石结构的 γ - Ga_2O_3 ; 在加热条件下, Ga_2O_3 能与许多金属氧化物发生反应, 与碱金属氧化物形成 $M^I GaO_2$, 与 MgO 、 ZnO 、 FeO 、 NiO 等反应能形成尖晶石型的 $M^{II} Ga_2O_4$, 与三价金属(主要是稀土元素)反应形成的 $M^{III} GaO_3$ 通常具有钙钛矿或石榴石型结构, 但是和 Fe^{III} 反应形成的 $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ 则属于正交晶系, 具有较特殊的电磁性质[6]。

由于镓与铝的地球化学相似性, 岩浆岩中长石类矿物是镓的主要载体, 其中镓可能以 $M^I GaO_2$ 的形式存在。据统计, 在超基性岩中的斜长石含镓 $10 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$; 在基性岩中 70%~80% 的镓集中在斜长石中 ($20 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$), 在中酸性岩中 65%~90% 的镓集中在长石中(斜长石: $18 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$, 钾长石: $12 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$), 在碱性岩中镓主要赋存在霞石 ($35 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$) 和长石 ($20 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$) 中[8]。

尖晶石型矿物中 Ga 可能以 $M^{II} Ga_2O_4$ 的形式存在, 质子探针分析的结果表明, 铬尖晶石中含有 $10 \times 10^{-6} \sim 208 \times 10^{-6}$ 的 Ga, 其中蛇绿岩和 Alaska 型岩体中的铬尖晶石含镓都小于 50×10^{-6} , 而 Appalachian 造山带的超镁铁侵入岩中的铬尖晶石中镓含量普遍大于 100×10^{-6} [14], 上述结果也证明了 Ga 在尖晶石中是高度相容元素 ($K_D(\text{spinel/melt}) = 4.6$ [15])。

磁铁矿具有反尖晶石型结构, 也是重要的镓的载体矿物, 钒钛磁铁矿普遍含有 $15 \times 10^{-6} \sim 45 \times 10^{-6}$ 的镓[8], 可高达 100×10^{-6} [2]; 有关的实验结果也表明 Ga 在磁铁矿中是强相容元素, 在玄武岩中 $K_D(\text{magnetite/melt}) = 2.0$, 在英安岩中为

2.8, 在安山岩中为 4.1, 在流纹岩中为 4.32^[16]。磁铁矿的重要性还在于在岩浆演化的一定阶段能够形成大规模的磁铁矿矿床, 如长江中下游的玢岩式铁矿、钒山式磁铁矿、云南的大红山式磁铁矿及著名的攀枝花式超大型磁铁矿矿床等, 在这些矿床中由于磁铁矿的储量巨大, 其中蕴含的镓的经济价值是不言而喻的。

4 攀枝花式超大型钒钛磁铁矿矿床中 Ga 的成矿效应

攀枝花式超大型钒钛磁铁矿矿床是峨眉山大火成岩省中最重要的矿床类型, 主要矿床包括攀枝花、红格、白马及太和四大磁铁矿矿床, 至 1991 年底共探明铁矿石储量 63.2 亿 t。经过近年的勘探, 资源量有所上升, 目前攀西地区钒钛磁铁矿的远景储量约 100 亿 t, 工业储量约 80 亿 t^[17]。

我们在攀枝花兰尖露天采场进行了系统的剖面采样, 其中富矿石样品 3 件, 贫矿石样品 3 件, 进矿围岩 1 件, 远矿围岩 10 件。

样品在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行了主量元素和微量元素分析, 主量元素采用 X 荧光光谱分析, 分析精度优于 1‰; 微量元素采用电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 分析, 采用 HF + HNO₃ 密封溶样, Re 作内标, 用标样 OU-3、AMH-1 监控分析质量, Ga 等微量元素的分析精度优于 10%。

我们的分析数据 (表 3, 只列出了 TFeO 和 Ga 的数据) 表明, 攀枝花兰尖铁矿矿石中 Ga 的平均含量为 43.5×10^{-6} , 含矿围岩中 Ga 的平均含量为 19.5×10^{-6} 。由于矿石中最主要的矿物为成分复杂的钒钛磁铁矿, 我们认为上述数据和已知的实验结果是吻合的 (玄武岩中 $K_D(\text{magnetite/melt}) = 2.0^{[16]}$)。

表 3 攀枝花兰尖铁矿典型围岩及矿石的镓含量

Table 3. Ga contents of typical ores and host-rocks in the Lanjian iron ore deposit, Panzhihua

样品	围岩	近矿围岩		贫矿			富矿		矿石平均
		LJK-1L	JK-2	LJK-3	LJK-4	LJK-5	LJK-6	LJK-7	
w(TFeO)/%	14.18	30.52	43.71	48.33	48.63	65.92	64.35	63.12	55.68
w(Ga)/10 ⁻⁶	19.5	30.5	38.2	40.0	40.3	48.1	46.2	48.0	43.5

注: 围岩为 10 个样品平均, TFeO 用 X 荧光光谱分析, Ga 用 ICPMS 分析, 分析单位中国科学院地球化学研究所。

根据上述分析数据, 我们进一步对攀西地区钒钛磁铁矿中的镓的资源量和潜在经济价值进行了初步估算 (表 4), 结果表明, 攀西地区钒钛磁铁矿工业储量中伴生的镓为 34.8 万 t, 远景资源量为 43.5 万 t, 潜在经济价值约 1782 ~ 2227 亿美元。

表 4 攀西地区钒钛磁铁矿中的镓的资源量和潜在经济价值估算

Table 4. Primary assessment of Ga resources and their potential economic value in V-Ti-magnetite ore deposits in the Panxi area

	工业储量	远景资源量
铁矿石	80 亿 t	100 亿 t
镓	34.8 万 t	43.5 万 t
经济价值	1782 亿美元	2227 亿美元

注: 2005 年金属 Ga 的平均价格为 512 美元/kg^[18]。

上述分析表明, 攀西地区的超大型钒钛磁铁矿同时也是超大型的镓矿床, 其中蕴含的镓资源量相当于 1993 年我国已探明镓资源量^[2] (主要是铝土矿和铅锌矿中伴生的镓) 的 3 ~ 4 倍。上述结果还表明, 加强对我国磁铁矿矿床中镓的成矿作用和镓的综合利用研究具有重要的经济价值。

5 主要结论

铝土矿中 Ga 的富集, 和原始岩石的 Ga 含量关系密切; 同一矿床中一水硬铝石比三水铝石更富镓, 是成岩过程中脱水反应造成的; Ga 在一水硬铝石中以 GaO(OH) 的形式存在, 二者具有相同的晶体结构和相似的晶体化学特征。

中高温热液条件下形成的闪锌矿是硫化物型矿床中 Ga 的主要富集载体, Ga 在闪锌矿中最可能以 GaAs、Ga_xIn_{1-x}As 和三元硫化物 M^IGaS₂ (M^I = Tl, Cu, Ag) 分子的形式存在。

除长石类矿物外, 在岩浆作用中具有 (反) 尖晶石结构的磁铁矿也是 Ga 的富集载体, 其存在形式为具尖晶石结构的 Fe^{II}Ga₂O₄ 分子。

对攀西地区钒钛磁铁矿矿床中 Ga 资源量的初步评估表明, 其工业储量可达 34.8 万 t, 远景资源量可达 43.5 万 t, 攀西地区超大型钒钛磁铁矿矿床同时也是超大型的 Ga 矿床。同时也表明, 加强对我国磁铁矿矿床中镓的成矿作用和镓的综合利用研究具有重要的经济价值。

参 考 文 献:

- [1] Barthelmy D. *Mineral Database* [DB/OL]. <http://webmineral.com/chem/Chem-Ga.shtml>.
- [2] 涂光炽,等. 分散元素地球化学与成矿机制[M]. 北京:地质出版社,2003.
- [3] Holl R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium — A review [J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30(3/4): 145-180.
- [4] Moskalyk R R. Gallium: the backbone of the electronics industry [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 921-929.
- [5] Roskill. *The Economics of Gallium* [M]. 7th ed. London, UK: Roskill Information Services, 2002:90.
- [6] 吕云阳,曾文臻.《无机化学丛书》第二卷,镓分族[M].北京:科学出版社,1998.
- [7] 北京万胜博讯高科技公司.2007版化合物半导体砷化镓材料行业调研报告[EB/OL]. <http://www.c-e-m.com/report/gaas.htm>.
- [8] 刘英俊,曹励民,李兆麟,等.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1984.
- [9] 刘中凡,杜雅君.我国铝土矿资源综合分析[J].轻金属,2000,12:8-12.
- [10] 南京大学地质学系岩矿教研室,等.结晶学与矿物学[M].北京:地质出版社,1978.
- [11] Kopeykin V A. Geochemical features of the behaviour of gallium in lateritization [J]. *Geochem Int*, 1984,21:162-166.
- [12] Melcher F, Oberthur T, Vetter U, et al. Germanium in carbonate-hosted Cu-Pb-Zn mineralization in the Otavi Mountain Land, Namibia [A]. Eliopoulos D G. et al. *Mineral Exploration and Sustainable Development* [C]. Rotterdam: Mill Press, 2003:701-704.
- [13] Pirajno F, Joubert B D. An overview of carbonate-hosted mineral deposits in the Otavi Mountain Land, Namibia; implications for ore genesis [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 1993,16:265-272.
- [14] Paktunc A D, Cabri L J. A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel [J]. *Lithos*, 1995, 35:261-282.
- [15] Malvin D J, Drake M J. Experimental determination of crystal/melt partitioning of Ga and Ge in the system forsterite anorthite diopside [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987,51:2117-2128.
- [16] Ewart A, Griffin W L. Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic-rocks [J]. *Chemical Geology*, 1994,117: 251-284.
- [17] 唐明权.攀枝花钒钛铁资源的二次综合利用[J].矿冶工程,2003,23:32-34.
- [18] Kramer D A. *US Geological Survey Mineral Commodity Summaries, January 2006: Gallium* [EB/OL]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/>.

MINERALIZATION OF GALLIUM: IMPLICATION TO EMEISHAN LARGE IGNEOUS PROVINCE

LUO Tai-yi¹, DAI Xiang-dong², ZHU Dan¹, Tao Yan¹, SONG Xie-Yan¹, ZHANG Huan¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Panzhihua Iron and Steel Corporation Limited, Sichuan, Panzhihua 617067, China)

Abstract: Advances in research on the application and ore-forming process of the dispersed element gallium have been reviewed and principal problems involved in the study of mineralization of gallium have been addressed in this paper. The authors have demonstrated that gallium is concentrated mainly in diaspore hosted in bauxite deposits in the form of GaO(OH). Based on the theory of crystal chemistry, it is believed that the sphalerite (including marmatite, black sphalerite and sphalerite in Cu-rich Pb-Zn ore deposits) formed under medium-high temperature hydrothermal conditions is the main carrier of Ga, and Ga exists probably in the form of molecules of GaAs, Ga_xIn_{1-x}As and M^IGaS₂ (M^I = Tl, Cu, Ag) and their single minerals (e.g. gallite) may be separated out due to sudden drop of temperature. The main carriers of Ga in igneous rocks are feldspars, minerals with spinel crystal structure and magnetite with inverse spinel crystal structure. Gallium contents of typical magnetite ores from the Panzhihua vanadic titanomagnetite ore deposits which are an important type in the Emeishan large igneous province were analyzed. Besides, the mineralization of Ga in this type of ore deposits has been assessed. Gallium industrial reserves and Ga potential reserves of the vanadic titanomagnetite ore deposits located in the Panxi region, SW China, come up to 348 thousand tons and 435 thousand tons, respectively. It is concluded that the super-large vanadic titanomagnetite deposit in this region is also a super-large gallium deposit and has significantly valuable prospecting potential. The authors also suggest to strengthen related research on mineralization and synthetic utilization of Ga in magnetite ores in China.

Key words: gallium mineralization; Emeishan large igneous province; super-large Ga ore deposit; magnetite ore deposit