IRANIAN MINES AND MINING INDUSTRIES DEVELOPMENT AND RENOVATION ORGANIZATION

سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران

طرح

«ارزیابی منابع ژرمانیوم در معادن سرب و روی و زغال‌سنگ ایمیدرو»

خلاصه مدیریتی

قرارداد شماره: ۷۷۴۵

دانشگاه تهران

موسسه پژوهشی و آموزشی یونیدرو (مشترک دانشگاه تهران و ایمیدرو)

۱۴۰۰

به نام خدا

شناسنامه سند

عنوان طرح: ارزیابی منابع ژرمانیوم در برخی معادن سرب و روی و زغال‌سنگ کشور

کارفرما: سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران

مجری: مؤسسه یونیدرو (مشترک دانشگاه تهران و ایمیدرو)

مدیر طرح: دکتر سید شمس‌الدّین وهابی، دکتر امید اصغری

عنوان سند: گزارش نهایی

مدیر تیم پژوهشی: مهندس مجتبی آرام

همکاران پژوهشی: دکتر میرصالح میرمحمدی، مهندس محمد فهیمی نیا، مهندس ابوالفضل حقانی، مهندس سجاد ادهمی

ویرایش: نهایی، خرداد ماه ۱۴۰۰

ناظر: مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری ایمیدرو

شناسنامه سند

عنوان طرح: ارزیابی منابع ژرمانیوم در برخی معادن سرب و روی و زغال‌سنگ کشور

کارفرما: سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران

مجری: مؤسسه یونیدرو (مشترک دانشگاه تهران و ایمیدرو)

مدیر طرح: دکتر سید شمس‌الدّین وهابی، دکتر امید اصغری

عنوان سند: خلاصه گزارش مدیریتی

مدیر تیم پژوهشی: مهندس مجتبی آرام

همکاران پژوهشی: دکتر میرصالح میرمحمدی، مهندس محمد فهیمی نیا، مهندس ابوالفضل حقانی، مهندس سجاد ادهمی، مهندس محمدامین امرالهی

ویرایش: نهایی، خرداد ماه ۱۴۰۰

ناظر: مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری ایمیدرو

بِسمِ اللهِ الرَحمنِ الرَحیمِ

پیش‌گفتار

در راستای اجرای قرارداد «شناسایی و ارزیابی منابع ژرمانیوم در معادن سرب و روی و زغال‌سنگ ایمیدرو» به شماره ۷۷۴۵ مورخ ۹۸/۳/۱۱ این مؤسسه با سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (ایمیدرو)، این خلاصه گزارش، مطابق شرح خدمات، که شامل موارد زیر است بر اساس «فهرست مطالب برگزیده» ارائه می‌گردد:

مرحله اول

۱- کلیاتی درباره زمین‌شناسی و کانی‌شناسی ژرمانیوم و منشأ تشکیل آن‌ها

۲- معرفی وضعیت ژرمانیوم در ایران و جهان

۳- ارزیابی معادن منتخب با هدف نمونه‌برداری، این معادن شامل سرب و روی انگوران، سرب و روی مهدی‌آباد و زغال‌سنگ طبس است.

۴- نمونه‌برداری

مرحله دوم

۵- تجزیه شیمیایی و مطالعات کانی‌شناسی

مرحله سوم

۶-تخمین منابع (پتانسیل) ژرمانیوم در محدوده‌های مورد مطالعه به تفکیک (به لحاظ عیار و تناژ)

۷-تعیین مناطق امیدبخش به لحاظ ادامه فعالیت‌های اکتشاف و ارائه شرح خدمات موردنیاز

۸-در صورت امیدبخش بودن مطالعات، ارائه طرح انجام مطالعات فرآوری در مقیاس آزمایشگاهی

۹- جمع‌بندی (خلاصه بندهای هشت‌گانه فوق)

"" فهرست مطالب برگزیده ""

عنوان **صفحه**

۱-معرفی وضعیت ژرمانیوم در ایران و جهان ۱
۱-۱ میزان ذخایر، تولید جهانی و میزان مصرف ژرمانیوم ۱
۱-۲ ژرمانیوم در معادن سرب و روی ایران ۳
۱-۳ معادن مهم ژرمانیوم در جهان ۴
۱-۴ عیار حد استفاده ژرمانیوم ۵
۲-معادن منتخب، نمونه‌برداری و آنالیز ژرمانیوم ۷
۲-۱ معدن سرب و روی انگوران ۷
۲-۲ معدن سرب و روی مهدی‌آباد ۱۳
۲-۳ معدن زغال سنگ طبس ۲۱
۲-۴ نمونه های مربوط به کارخانه فرآوری معدن انگوران و ذغال سنگ طبس ۲۴
۲-۴-۱ معدن انگوران ۲۴
۲-۴-۱ معدن زغال سنگ طبس ۲۵
۲-۵ مطالعات کانیشناسی ۲۶
۳-وضعیت ژرمانیوم مناطق مورد مطالعه ۲۹
۳-۱ دامنه میزان ژرمانیوم معادن مطالعه شده ۲۹
۳-۱ تعیین مناطق امید بخش ۳۰
۴-پیشنهاد اولیه مطالعات فرآوری ۳۲
۴-۱ استحصال ژرمانیوم از پسماند فرآوری روی ۳۲
۴-۲ استحصال ژرمانیوم از خاکستر زغال‌سنگ ۳۳
۴-۳ استحصال ژرمانیوم از گردوغبار حاصل از ذوب مس ۳۴
۵-جمع‌بندی و پیشنهادات ۳۶
۵-۱ رویکرد کلی به وضعیت ژرمانیوم ۳۶
۵-۲ روش‌های کلی بازیافت ژرمانیوم ۳۶
۵-۳ دامنه میزان ژرمانیوم معادن مطالعه شده ۳۷
۵-۴ پیشنهادات برای ادامه فعالیت اکتشافی ژرمانیوم ۳۸
۵-۵ دستاورد ویژه ۳۹

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱- تولیدات جهانی ژرمانیوم در سال ۲۰۱۴ ..... ۲
شکل ۲- نتایج آنالیز نمونه‌های ارسالی به آزمایشگاه SGS استرالیا به همراه حد اقتصادی ژرمانیوم ۳
شکل ۳- توزیع جهانی کانسارها و معادن مهم تولیدکننده ژرمانیوم. ۴
شکل ۴- نمودارهای غلظت ژرمانیوم در اسفالریت کانسارهای مختلف ۶
شکل ۵- بلوک ماده معدنی استخراج نشده معدن انگوران ۷
شکل ۶- نقاط نمونه‌برداری و مدل بلوکی معدن انگوران ۸
شکل ۷- هیستوگرام آنالیز ژرمانیوم معدن انگوران ۱۰
شکل ۸- معادلات غیرخطی برازش شده برای مدل ژرمانیوم- روی ۱۰
شکل ۹- نقشه پلان ترسیم‌شده برای عیار ژرمانیوم، معدن انگوران ۱۱
شکل ۱۰- نمای شرقی-غربی عیار ژرمانیوم پیش‌بینی‌شده، معدن انگوران ۱۱
شکل ۱۱- نمای شمالی-جنوبی عیار ژرمانیوم پیش‌بینی‌شده، معدن انگوران ۱۲
شکل ۱۲- نمای سه‌بعدی عیار ژرمانیوم پیش‌بینی‌شده، معدن انگوران ۱۲
شکل ۱۳- نمودار عیار-تناژ ژرمانیوم معدن انگوران ۱۳
شکل ۱۴- نقاط نمونه‌برداری و مدل بلوکی معدن مهدی آباد ۱۴
شکل ۱۵- هیستوگرام عیار ژرمانیوم نمونه‌های برداشت شده از معدن سرب و روی مهدی آباد ۱۵
شکل ۱۶- ارتباط میان عیار ژرمانیوم اندازه‌گیری شده توسط مرکز تحقیقات فرآوری و SGS ۱۶
شکل ۱۷- ارتباط میان روی و ژرمانیوم در زون ER معدن مهدی‌آباد ۱۶
شکل ۱۸- ارتباط میان روی و ژرمانیوم در زون BH معدن مهدی‌آباد ۱۷
شکل ۱۹- اعتبار سنجی مدل ساخته‌شده برای پیش‌بینی ژرمانیوم، معدن مهدی‌آباد ۱۷
شکل ۲۰- اعتبار سنجی مدل ساخته‌شده برای پیش‌بینی ژرمانیوم، معدن مهدی‌آباد ۱۸
شکل ۲۱- نمای پلان معدن مهدی‌آباد بعد از پیش‌بینی عیار ژرمانیوم ۱۹
شکل ۲۲- نمای شرقی- غربی معدن مهدی‌آباد(عیار ژرمانیوم) ۱۹
شکل ۲۳- نمای شمالی- جنوبی معدن مهدی‌آباد(عیار ژرمانیوم) ۲۰
شکل ۲۴- نمای سه‌بعدی عیار ژرمانیوم معدن مهدی‌آباد ۲۰
شکل ۲۵- نمودار عیار-تناژ ژرمانیوم معدن مهدی‌آباد ۲۱
شکل ۲۶- هیستوگرام آنالیزهای ژرمانیوم انجام‌شده توسط SGS ۲۳
شکل ۲۷- زغال‌سنگ و کوارتز در زمینه رسی همراه با رگچه‌های هماتیت در نمونه معدن زغال‌سنگ طبس ۲۶
شکل ۲۸- اسفالریت، اسمیت‌زونیت، دولومیت و آنکریت در نمونه معدن مهدی‌آباد ۲۷
شکل ۲۹- اسفالریت دگرسان شده و به اسمیت‌زونیت تبدیل شده است ۲۷
شکل ۳۰- درگیری اسفالریت با اسمیت زونیت در برخی بلورهای نمونه معدن انگوران ۲۷
شکل ۳۱- کانی‌های اوپک بیشتر از جنس گالن و پیریت هستند که با بافت افشان ۲۸
شکل ۳۲- درگیری اسفالریت و اسمیت‌زونیت و کوارتز، درگیری اسفالریت و اسمیت‌زونیت، اسفالریت‌های آزاد، اسمیت‌زونیت‌های آزاد، فلدسپار ۲۸
شکل ۳۳- فلوشیت استحصال ژرمانیوم و گالیم از باطله فرآوری روی ۳۳

شکل ۳۴- فلوشیت فرآوری خاکستر زغال‌سنگ برای استحصال ژرمانیوم..... ۳۴
شکل ۳۵- فلوشیت بازیابی ژرمانیوم از گردوغبار حاصل از ذوب مس..... ۳۵

فهرست جدول‌ها

عنوان صفحه **صفحه**

جدول ۱- برخی از کانسارهای حاوی ژرمانیوم ۴
جدول ۲- تعداد برداشت نمونه در هر زون از معدن انگوران ۸
جدول ۳- آنالیز نمونه‌های انگوران در آزمایشگاه SGS ۹
جدول ۴- نتایج آنالیز ژرمانیوم درنمونه‌های معدن مهدی‌آباد توسط آزمایشگاه SGS ۱۴
جدول ۵- محدوده محل‌ها و تعداد نقاط برداشت نمونه‌ها و مشخصات هر بخش ۲۱
جدول ۶- نتایج **SGS** مربوط به معدن طبس ۲۲
جدول ۷- مشخصات آماری آنالیزهای خاکستر صورت گرفته به تفکیک منطقهها مختلف ۲۳
جدول ۸- نتایج آنالیزهای ژرمانیوم انجام‌شده توسط **SGS** ۲۳
جدول ۹- مقدار میانگین ژرمانیوم در خاکستر زغال معدن کوچک علی شمالی ۲۴
جدول ۱۰- مقدار میانگین ژرمانیوم در خاکستر زغال معدن پروده ۴ ..... ۲۴
جدول ۱۱ عیار ژرمانیوم نمونه‌های مربوط به کارخانه فرآوری معدن سرب و روی انگوران ۲۵
جدول ۱۲ عیار ژرمانیوم نمونه‌های مربوط به کارخانه فرآوری زغال سنگ طبس ۲۵
جدول ۱۳- مقایسه عیار ژرمانیوم در محدوده‌های مختلف مورد بررسی ۲۹
جدول ۱۴- شرایط بهینه لیچینگ گالیم و ژرمانیوم ۳۲

مقدمه

ژرمانیوم سی و دومین عنصر شیمیایی جدول تناوبی است که با نشان Ge و عدد اتمی ۳۲ در گروه ۱۴ جدول تناوبی با وزن اتمی ۷۲/۵۹ قرار دارد. عنصر ژرمانیوم اولین بار توسط شیمیدان آلمانی کلمنس وینکلر در سال ۱۸۸۶ از کانی آرژیرودیت (سولفید نقره و ژرمانیوم) در کشور آلمان کشف شد [۱]. وجود یک عنصر با خواص میانی بین فلز قلع و غیر فلز سیلیکون در سال ۱۸۷۱ پیش‌بینی شده بود و توسط شیمیدان روسی دیمتری ایوانویچ مندلیف، اِکاسیلیکون نام‌گذاری شد. ژرمانیوم به رنگ خاکستری- سفید بوده، ظاهری فلزی داشته و در مواردی از ویژگی‌های فیزیکی مشابه فلزات است. خواص الکتریکی این عنصر بین فلز و عایق است، برخی از ترکیبات ژرمانیوم ویژگی‌های مشابه غیرفلزات دارند. حالت‌های اکسیداسیون ژرمانیوم ۲+ و ۴+ است، با حالت ۴+ ترکیبات متداول و پایداری تشکیل می‌دهد؛ بیشتر ترکیبات دو ظرفیتی ژرمانیوم (GeO و GeS) در شرایط جوی پایدار نیستند و تمایل به چهار ظرفیتی بودن بسیار بیشتر است [۲]. ترکیب‌های ژرمانیم یعنی GeO2، GeH4، GeCl4 و GeF4 نیمه‌سمی تا سمی محسوب می‌شوند [۳]. ژرمانیوم طبیعی ترکیبی از پنج ایزوتوپ پایدار است و از نظر وزنی، Ge74 (۳۵/۹۴ درصد)، Ge72 (۲۷/۶۶ درصد)، Ge70 (۲۱/۲۳ درصد)، Ge73 (7/73 درصد)، Ge76 (۷/۴۴ درصد) است. علاوه بر این، ۳۳ ایزوتوپ رادیواکتیو شناسایی شده است که با اندازه‌گیری انجام شده دو مورد از آن‌ها نیمه‌عمر چند روزه دارند و نیمه‌عمر بقیه از حدود چند میلی ثانیه تا ۳۹ ساعت متغیر است. ژرمانیوم یک نیمه‌رسانای مهم است که کاربردهای مفیدی در صنایع پیشرفته دارد. نقطه ذوب ژرمانیوم ۹۳۸/۲۵ درجه سانتی‌گراد است و چگالی مایع آن در آن دما ۵/۶۰ گرم بر سانتی‌متر مکعب است [۴]. ژرمانیوم می‌تواند در حدود قسمت در میلیون(ppm) در آب آشامیدنی حل شده و موجب بیماری‌های مزمنی شود [۳]. این فرآیند تأثیر کمی بر محیط‌زیست دارد و عنصر ژرمانیوم معمولاً به صورت محدود در طبیعت یافت می‌شود [۵].

۱- معرفی وضعیت ژرمانیوم در ایران و جهان

۱-۱ میزان ذخایر، تولید جهانی و میزان مصرف ژرمانیوم

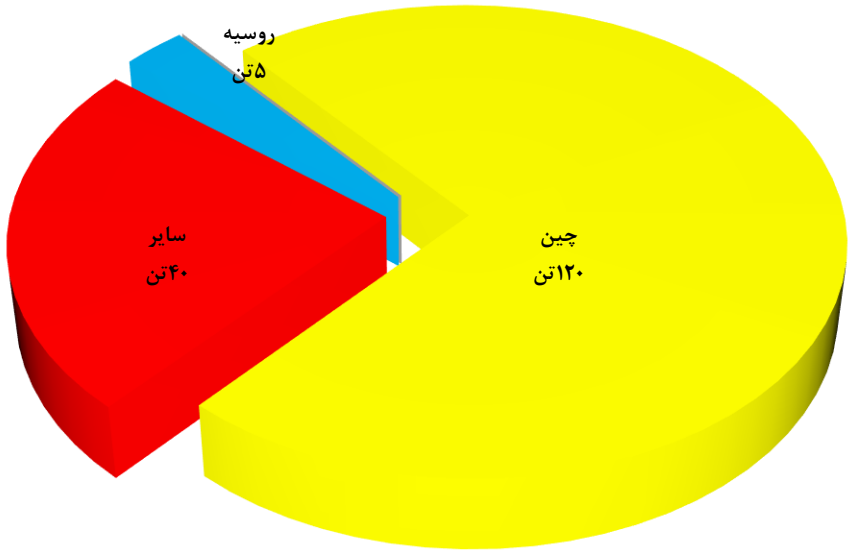
تخمین ذخایر ژرمانیوم امری دشوار است؛ زیرا این عنصر محصولی جانبی است که از طیف گسترده‌ای از کانسارها حاصل می‌شود. ذخایر جهانی روی ۲۵۰ میلیون تن تخمین زده می‌شود که از این مقدار سهم ایالات متحده ۱۱ میلیون تن است. تبدیل دقیق این مقادیر به ذخایر ژرمانیوم یا حتی ایندیم، نیاز به یک برنامه فشرده آنالیز شیمیایی برای این عناصر در اسفالریت را دارد، همچنین داده‌های کافی برای محاسبه میانگین غلظت در تمام کانسارهای مربوطه در دسترس نیست که این یک اقدام ضروری برای تعیین ذخایر است. Guberman در سال ۲۰۱۳ ذخایر ژرمانیوم ایالات متحده را ۴۵۰ تن متریک تخمین زد [۶].

در سال ۲۰۱۸، تولیدات جهانی ژرمانیوم حاصل از کنسانتره‌های روی، خاکستر زغال‌سنگ و بازیافت مواد حدود ۱۲۰ تن برآورد شده است [۷]. در سال ۲۰۱۷، تولید جهانی ژرمانیوم در حدود ۱۳۴ تن تخمین زده شده است که عمدتاً از کنسانتره‌های روی، کانسارهای زغال، خاکسترهای زغال‌سنگ و مواد بازیافتی؛ بازیابی شده است [۸]. در حالی که چندین نویسنده از افزایش تقریباً ۳۰ درصدی تولید ژرمانیوم در دهه گذشته خبر داده‌اند؛ اما ذخایر این عنصر کمیاب هستند و در حدود ۸۶۰۰ تن تخمین زده می‌شوند [۶, ۹]. در دهه‌های اخیر تضاد بین افزایش مصرف و کم بودن ذخایر ژرمانیوم جدی‌تر شده است و این امر به لزوم نگاه جدی‌تر به فرآیند بازیافت ژرمانیوم می‌انجامد. حدود ۵۰٪ از فلز ژرمانیوم به کار رفته در صنایع الکترونیک و اپتیک در چرخه کوتاهی بازیابی می‌شود.

میزان بازیابی در آینده به: (الف) افزایش مداوم تقاضای ژرمانیوم؛ (ب) فناوری بازیابی متالورژیکی بهتر از سولفیدها و سایر کانی‌ها؛ و (ج) اجرای دقیق بازیافت محصولات الکترونیکی و ضایعات تولیدی بستگی دارد. کانسنگ‌های فلزی به غیر از روی (به ویژه برخی کانسنگ‌های مس- قلع)، کانسارهای زغال‌سنگ و خاکستر ناشی از سوختن زغال‌سنگ، دارای غلظت‌های قابل توجهی از ژرمانیوم هستند و ممکن است به منابع مهمی تبدیل شوند. بعید است که اکتشافی صرفاً برای ذخایر ژرمانیوم که محصولی جانبی است، انجام شود. معدن Apex در ایالت یوتا که برای تولید ژرمانیوم توسعه یافته بود در سال ۱۹۹۲ مسدود شد [۶]. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، تولید جهانی ژرمانیوم توسط چین (۶۵/۷٪)، روسیه (۵٪) و سایر کشورها، مانند کانادا، بلژیک و آلمان (تقریبا ۳۰٪) صورت می‌گیرد [۷]. در کشور چین، میزان استفاده از ژرمانیوم در فیبرهای نوری از سال ۲۰۱۲ تا ۲۰۱۶ افزایش چشم‌گیری داشته است که فرض می‌شود بیشترین مصرف ژرمانیوم باشد. علاوه بر این، کشورهایی مانند ایالات متحده و چین با توجه به ارزش فوق‌العاده صنایع پیشرفته برای مقاصد نظامی و غیرنظامی این کشورها، ژرمانیوم به عنوان یک ذخیره استراتژیک برای آن‌ها محسوب می‌شود. در سال ۲۰۱۶، قیمت هر کیلوگرم فلز ژرمانیوم در آمریکا از ۱۳۰۰ دلار فراتر رفته است. در سال ۲۰۱۶، کاربردهای ژرمانیوم در سلول‌های خورشیدی، فیبرهای نوری، متالورژی، شیمی‌درمانی و به صورت کاتالیزور برای پلیمریزاسیون پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، حدود ۸۰٪ از مصرف جهانی ژرمانیوم را تشکیل می‌دادند [۱۰].

تولیدات فعلی بیشتر از طریق کانسارهای SHMS در کشور چین، ایالات متحده (کانسار سدکس Red Dog آلاسکا و کانسارهای MVT منطقه Gordonsville Elmwood در تنسی) و کانسار Kipushi در جمهوری دموکراتیک کنگو صورت می‌گیرد. عیار کلی ژرمانیوم در این ذخایر در حدودppm ۱۰ تا ppm۳۰۰ است با حدود ۵۴۰۰ تن ذخیره. علاوه بر این، ژرمانیوم از خاکستر زغال‌سنگ در چین، روسیه، اوکراین و احتمالاً ازبکستان به دست می‌آید. میزان ژرمانیوم زغال‌سنگ در حدودppm ۳۰ تا ppm ۱۰۰ است و می‌تواند ۵ تا ۱۰ برابر در خاکستر افزایش یابد [۱۱].

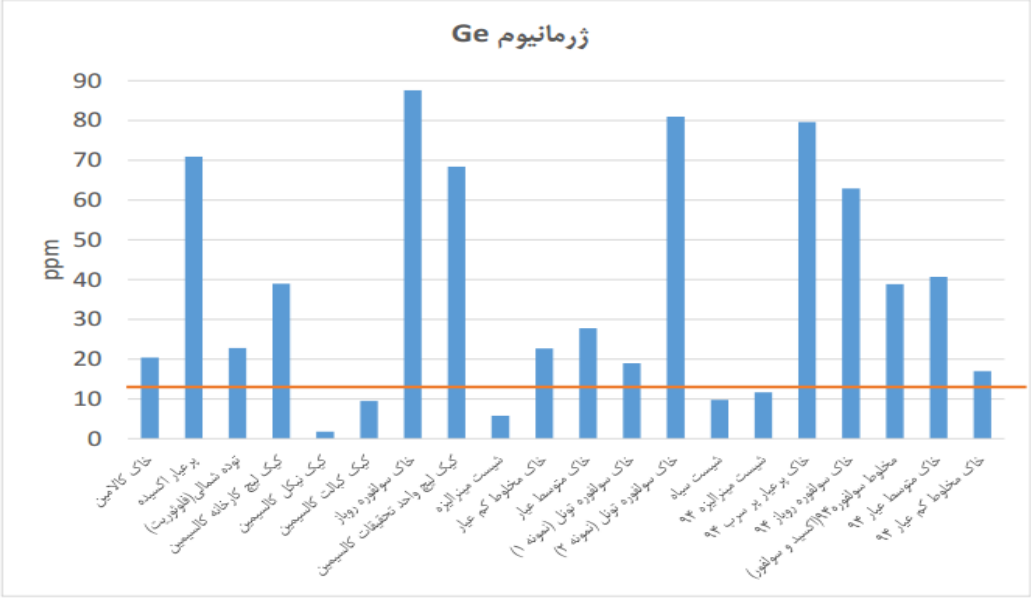
اطلاعات منابع و ذخایر جهانی ژرمانیوم در تضاد هستند زیرا عیار ژرمانیوم در بسیاری از ذخایر به درستی گزارش نشده است. میزان تولیدات جهانی ژرمانیوم در سال ۲۰۱۴ در حدود ۱۶۵ تن بوده است که این میزان، بدون در دست داشتن اطلاعات میزان تولید ایالات متحده است و بیش‌ترین سهم تولیدات از آن کشور چین است. در کشور چین از پسماندهای کارخانه‌های ذوب روی و هم از زغال‌سنگ، ژرمانیم استحصال می‌شود. درکانادا، یکی‌دیگر از تأمین‌کنندگان اصلی، تولید فقط از کانسنگ‌های روی انجام می‌شود. سایر تولیدکنندگان جهانی عبارتند از: روسیه، ایالات متحده، اسپانیا، هند، فنلاند و استرالیا. علاوه بر تولیدات اولیه و فرآوری‌های ژرمانیوم، این عنصر از ضایعات اپتیک‌های مادون قرمز، فیبرهای نوری، محصولات الکتریکی خورشیدی و الکترونیکی، کاتالیزور پلیمریزاسیون در چین، روسیه، بلژیک، ایالات متحده و سایر کشورها بازیافت می‌شود [۱۲].



شکل ۱- تولیدات جهانی ژرمانیوم در سال ۲۰۱۴[۱۲]

۲-۱ ژرمانیوم در معادن سرب و روی ایران

کشور ایران با داشتن ذخایر فراوان سرب و روی در مقایسه با سایر کشورهای جهان، پتانسیل وجود مقادیر قابل توجه ژرمانیوم را دارد [۱]. کل ذخیره احتمالی سرب و روی معادن سرب و روی ایران که حدود ۲۲۲ میلیون تن بوده است، سالانه فقط ۱/۲ میلیون تن از این ماده معدنی به استخراج می‌رسد، این میزان، فقط ۰/۵ درصد از ذخایر سرب و روی کشور است. حدود ۳ درصد ذخایر جهانی سرب و روی در مهم‌ترین معادن ایران قرار دارد. ایران هم‌اکنون با تولید ۲/۱۲ درصد روی جهان، رتبه پانزدهم تولید روی جهان را در اختیار دارد. کانسارهای سرب و روی ایران داخل چند کمربند مهم واقع شده‌اند که کمربند یزد- گلپایگان، طبس- نای‌بند ، انارک - یزد و آذربایجان از آن جمله هستند. مهم‌ترین کانسارهای سرب ایران عبارتند از: معدن سرب و روی انگوران، ایرانکوه و کوشک. پنج معدن بزرگ انگوران (۹ میلیون تن)، مهدی آباد (۲۰میلیون تن)، عمارت (۴ میلیون تن)، کوشک (۳ میلیون تن) و گوشفیل (۲/۵ میلیون تن) بیش از ۸۳ میلیون تن ذخیره قطعی فلز سرب و روی با عیار متوسط ۱۷/۲٪ روی برآوردی را در اختیار دارند. ذخیره قطعی معدن سرب و روی انگوران ۹ میلیون تن و ذخیره احتمالی آن ۱۳ میلیون تن گزارش شده است. عیار روی آن ۲۵ تا ۳۰ درصد است. معدن انگوران از نظر عیار بالای فلز محتوی، از معادن نادر در جهان است [۱]. در حال حاضر، با اطلاعات موجود، بیش از ۵۰٪ از ذخیره این معدن استخراج شده است. وجود مقادیر اقتصادی ژرمانیوم در اکثر نمونه‌هایی که از این معدن برای شناسایی عناصر نادر و کمیاب خاکی (REE) در کانسنگ استخراجی از زون‌های مختلف معدن انگوران به آزمایشگاه SGS Australia Pty Ltd کشور استرالیا ارسال شده بود، تأیید شده است و استحصال آن اقتصادی است [۲]. نتایج آنالیز کلیه نمونه‌های ارسالی به آزمایشگاه مذکور به همراه حد اقتصادی استحصال ژرمانیوم (خط نارنجی) در شکل ۲ آمده است.

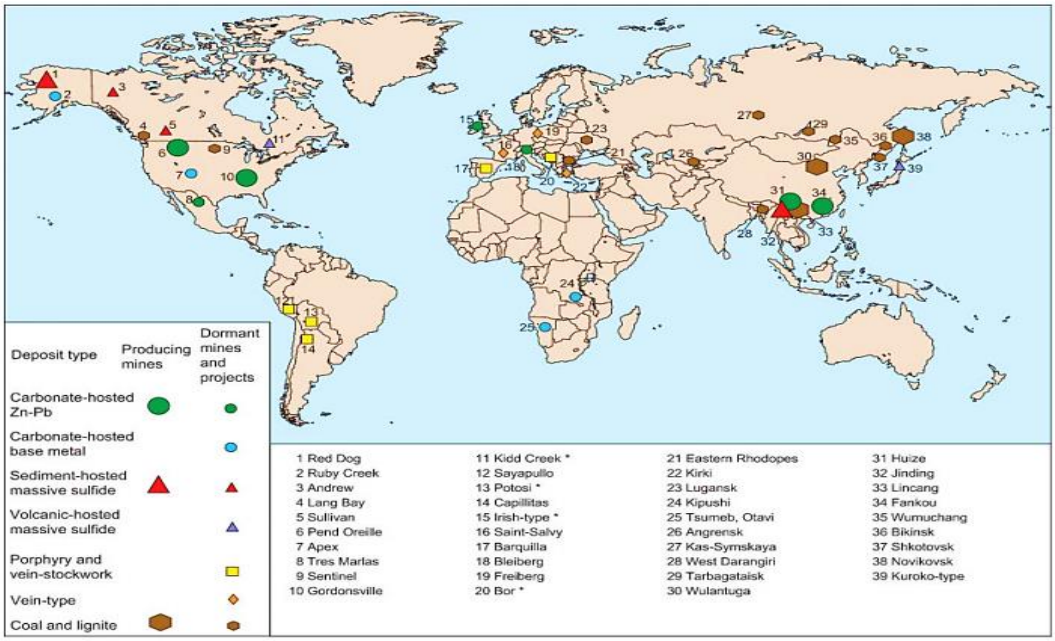


شکل ۲- نتایج آنالیز نمونه‌های ارسالی به آزمایشگاه SGS استرالیا به همراه حد اقتصادی ژرمانیوم (خط نارنجی) [2]

با بررسی‌های اولیه به عمل آمده در خصوص میزان عناصر نادر و کمیاب خاکی قابل استحصال از این معدن، مشخص شد که ژرمانیوم از مقادیر قابل قبولی برخوردار بوده و از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی در اولویت استحصال است [۲].

۱-۳ معادن مهم ژرمانیوم در جهان

معدن Apex در نزدیکی Saint George در ایالت یوتا، اولین معدنی در جهان بود که در درجه اول به تولید ژرمانیوم و گالیم در زمان بازگشایی (سال ۱۹۸۶) اختصاص یافته بود. از سال ۱۸۸۴ تا ۱۹۶۲ این کانسار برای مس، سرب و نقره استخراج می‌شد که این امر موجب حذف کانسنگ‌های غنی از مس این معدن شده بود. سرانجام این معدن در سال ۱۹۹۲ مسدود شد [۶].



شکل ۳- توزیع جهانی کانسارها و معادن مهم تولیدکننده ژرمانیوم. محل‌های مشخص شده با * معادن در حال تولید ژرمانیوم هستند.

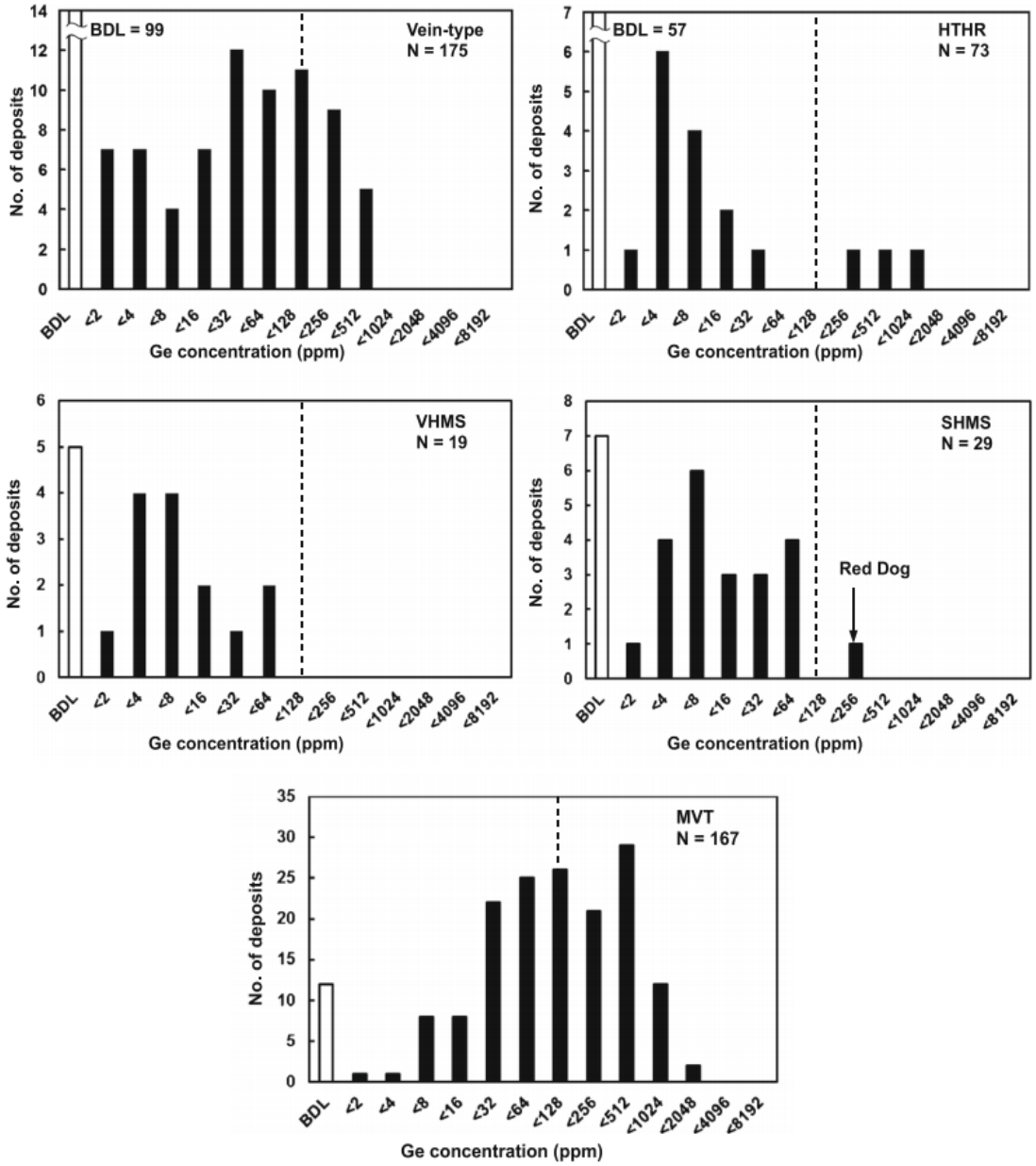
کانسار بزرگ Red Dog شامل چهار دسته کانسار است (Qanaiyaq, Main, Aqqaluk و Paalaaq) که مجموع ذخایر آن‌ها ۱۴۰/۶ میلیون تن با عیار ۱۶/۶درصد روی و ۴/۶ درصد سرب است. بیش‌ترین تولیدات فلز روی در جهان از این کانسار به‌دست می‌آید. در سال ۲۰۰۴، مقدار تولید کنسانتره روی این کانسار در حدود ۵۵۴۲۰۰ تن بوده است. از زمان شروع استخراج آن در سال ۱۹۸۹ تا ۲۰۰۲ حدود ۲۹ میلیون تن کانسنگ با بیش از ۲۰٪ مخلوط سرب و روی و ۶۴ ppm نقره تولید شده است. Schmidt در سال ۱۹۹۷، میانگین عیار ژرمانیوم در کنسانتره روی آن را ۶۰ ppm گزارش کرد. معدن Red Dog در حال حاضر بزرگ‌ترین منبع ژرمانیوم در ایالات متحده است [۱۳].

جدول ۱- برخی از کانسارهای حاوی ژرمانیوم[۶]

نام	مکان	نوع کانسار	سایز (تن)
Various	خاور دور روسیه	لیگنیت	۶۰۰۰
Kas-Symsk	سیبری غربی، روسیه	لیگنیت	۶۰۰۰
Red Dog	آلاسکا، ایالات متحده	SHMS	>۴۰۰۰
Wumuchang	مغولستان داخلی، چین	لیگنیت	۴۰۰۰
Wulantuga	مغولستان داخلی، چین	لیگنیت	۲۰۰۰
Lincang	چین	لیگنیت	>۱۰۰۰
Tsumeb	نامبیا	MVT	۵۰۰
American MVT	امریکای مرکزی	MVT	۴۵۰
Apex mine	یوتا، ایالات متحده	گوسان سرب- روی- مس کانسار سولفیدی	>۱۴۰
Meat Cov	کانادا	اسکارن	۱۱۵
Austrian Pb-Zn	اتریش	MVT	۷۵
Tres Marias	مکزیک	MVT	>۲۰
Khusib Springs	نامبیا	MVT	>۴
Wolyu mine	کره جنوبی	طلا- نقره نوع رگه‌ای	۱/۸

۱-۴ عیار حد استفاده ژرمانیوم

ژرمانیوم در اصل به عنوان محصول جانبی از استخراج کانسنگ‌های غنی از سولفید روی به‌دست می‌آید. این عنصر از کنسانتره‌های اسفالریت که حاوی ۵۰ تا ۳۰۰۰ ppm ژرمانیوم هستند به دست می‌آید. فرنزل در سال ۲۰۱۴ این‌گونه تخمین زده است که حداقل مقدار قابل بازیافت ژرمانیوم موجود در ذخایر اثبات شده کانسنگ‌های سولفیدی روی (عیارهای بیش از ۱۰۰ppm در اسفالریت) و زغال‌سنگ‌ها (با بیش از ۲۰۰ ppm) با توجه به تکنولوژی‌های فرآوری فعلی، حداقل ۱۲۲۰۰۰ تن خواهد بود (تقریباً ۱۰۰۰۰ تن در کانسنگ‌های روی و ۱۱۲۰۰۰ تن در زغال‌سنگ). در مقالات و همچنین روش‌های استخراج ژرمانیوم از خاکستر زغال‌سنگ، به مقدار ژرمانیوم در حدود ۴۳۰ ppm اشاره شده است. در عیار ۴۳۰ ppm، روش‌های نوین، مانند هیدرومتالورژی (تبادل یونی، ترسیب و استخراج با حلال) و فلوتاسیون یونی قادر به استحصال ژرمانیوم از خاکستر زغال‌سنگ هستند [۴]. در نمودارهای زیر عیار ژرمانیوم در اسفالریت کانسارهای مختلف نشان داده شده است. خط‌چین مکان تقریبی عیار حد ژرمانیوم (۱۰۰ ppm) برای بازیابی اقتصادی ژرمانیوم را نشان می‌دهد (شکل ۴). به این نکته باید دقت کرد که مجموعه داده‌های HTHR و کانسارهای نوع رگه‌ای حاوی برخی از داده‌های زیر ۱ ppm هستند که زیر حد تشخیص (BDL) است. این در حالی است که عیار حد اقتصادی استحصال این عنصر در نتایج نمونه‌های آنالیز شده معدن انگوران عددی در حدود کمتر از ۱۵ ppm در نظر گرفته شده است که اقتصادی بودن این مقدار بعید به نظر می‌رسد [۲].



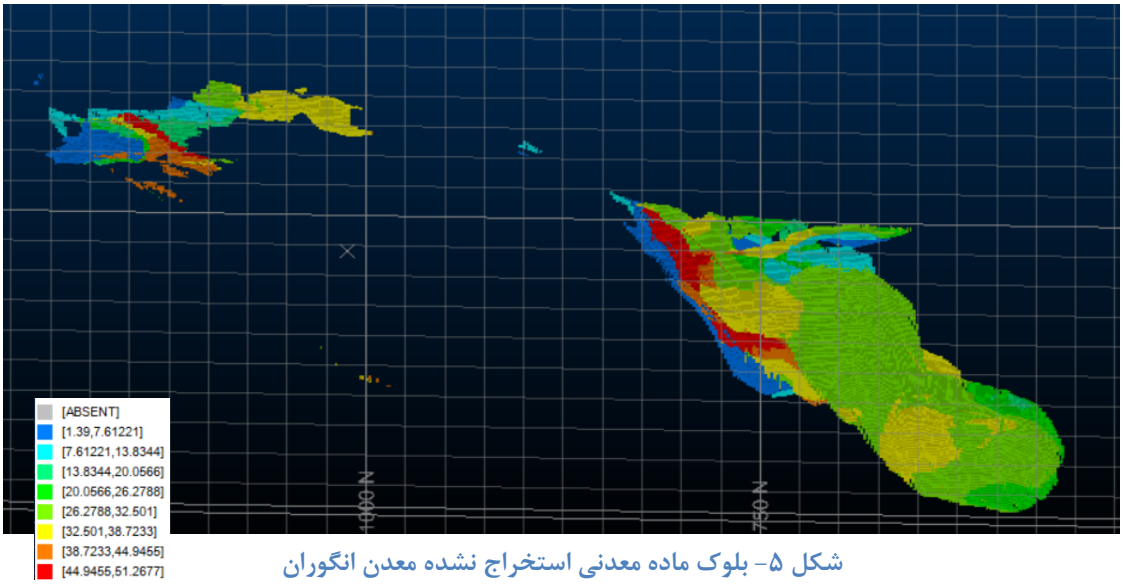
شکل ۴- نمودارهای غلظت ژرمانیوم در اسفالریت کانسارهای مختلف

۲- معادن منتخب، نمونه‌برداری و آنالیز ژرمانیوم

۲-۱ معدن سرب و روی انگوران

معدن سرب و روی انگوران یکی از معادن کشور با سابقه‌ی تاریخی در زمینه بهره‌برداری است که شکل نوین استخراج از آن به اواخر دهه ۴۰ خورشیدی باز می‌گردد. معدن انگوران در نوع خود از بزرگ‌ترین معادن خاورمیانه و از پرعیارترین کانسارهای روی و سرب جهان به شمار می‌آید. ظرفیت تولید آن سالانه ۷۰۰ هزار تن اکسید سرب و روی و مخلوط سولفوره سرب و روی است که این میزان تولید برای کارخانه‌های تولید شمش سرب و روی به‌کار گرفته می‌شود. در حال حاضر ۷۸ کارخانه سرب و روی خریدار مواد معدنی این معدن هستند. استخراج از معدن سرب و روی انگوران به دو صورت روباز و زیرزمینی انجام می‌گیرد.

با توجه به مدل بلوکی موجود، مناطق استخراج نشده که دارای عیار روی هستند؛ مشخص شده‌است. شکل ۵ این دو بخش را نشان می‌دهد.



شکل ۵- بلوک ماده معدنی استخراج نشده معدن انگوران

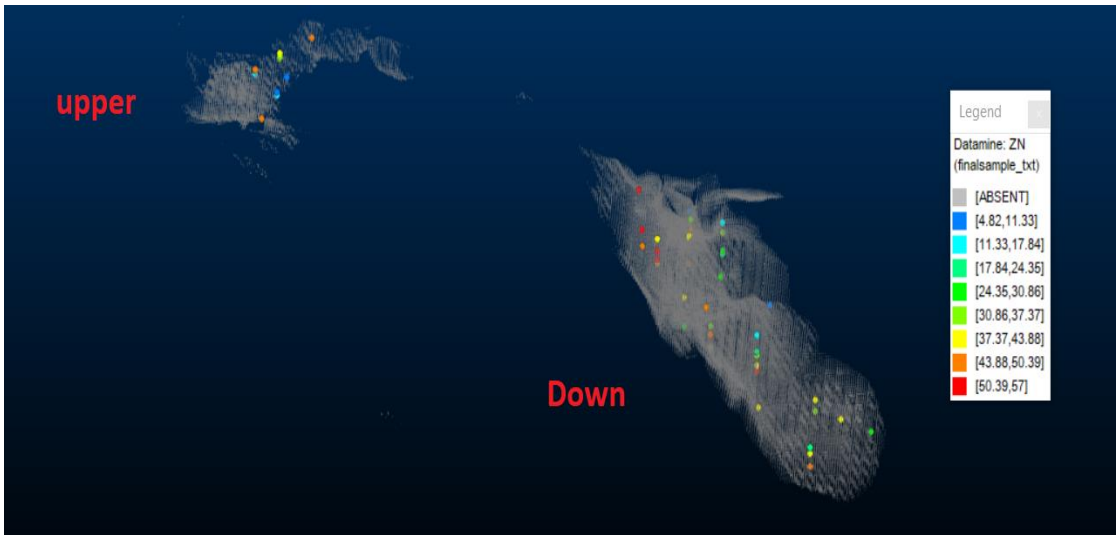
با توجه ذخیره این دو قسمت (قسمت بالایی سمت چپ و قسمت پایینی سمت راست)، نسبت نمونه‌برداری از این دو قسمت مشخص گردید. بنابراین نمونه‌برداری از قسمت بالایی ۱۵ عدد و در قسمت پایینی ۶۵ عدد است. هم‌چنین یک سوم نمونه‌ها از منابع برجا (سطح و تونل) و مابقی برداشت از گمانه‌ها در نظر گرفته شد. جدول ۲ خلاصه نمونه‌برداری را نشان می‌دهد.

جدول ۲- تعداد برداشت نمونه در هر زون از معدن انگوران

Domain	Sample Number	Boreholes	Other
Upper	۱۵	۱۰	۵
Down	۶۵	۴۰	۲۵

با توجه به همبستگی میان عنصر روی و ژرمانیوم، و با توجه به توزیع عیاری Zn بر اساس الگوریتم k-means خوشه‌های[۱] مختلفی برای هر زون مشخص گردید. در نهایت با توجه به اینکه تعداد نمونه‌های کدام خوشه در کدام گمانه بیشتر است، و با توجه به ارتباط فضایی میان خوشه‌ها در هر گمانه، محل‌های نمونه‌برداری در هر زون مشخص گردید.

نمونه‌برداری از معدن سرب و روی انگوران در روزهای دوشنبه و سه‌شنبه مورخ ۲۶ و ۲۷ خرداد ماه ۱۳۹۹ انجام شد. در مجموع ۷۲ نمونه جهت آنالیز چندعنصری و تعیین فازهای کانی‌شناسی برداشت گردید. از این تعداد، ۵۰ نمونه از انبار مغزه‌های معدن، ۱۳ نمونه از تونل و کارگاه‌های استخراج زیزمینی و ۹ نمونه از کارگاه استخراج روباز و دپو کانسنگ معدن تهیه شده است. نمونه‌برداری از مغزه‌ها از انبار مخصوص نگهداری جعبه‌های مغزه انجام شده است که نمونه‌های در دسترس به دو صورت مغزه و کراش (ابعاد بزرگ‌تر از ۲ میلی‌متر) بوده است. نمونه‌های مغزه در ابعاد از پیش تعیین شده، به صورت تصادفی با سعی بر معرف بودن نمونه برداشت شده است. شکل۶ نقاط نمونه‌برداری و مدل بلوکی را نشان می‌دهد.



شکل ۶- نقاط نمونه‌برداری و مدل بلوکی معدن انگوران

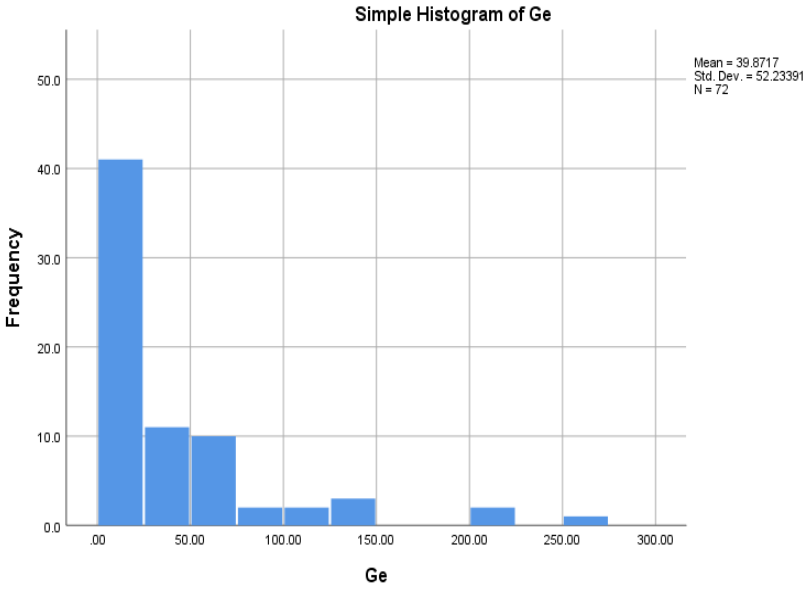
۲۰ نمونه جهت آنالیز برای آزمایشگاه SGS در صربستان ارسال‌شده بود که ۴ نمونه، از نمونه‌های ارسالی تکراری بوده است. میانگین خطای آنالیز در این نمونه‌ها ۲۲ درصد است. نتایج آنالیز نمونه‌های معدن انگوران توسط آزمایشگاه SGS صربستان در جدول ۳ آورده شده است.

[۱] Cluster

جدول ۳- آنالیز نمونه‌های انگوران در آزمایشگاه SGS

انگوران		
S.n	Ge(ppm)	DUP(ppm)
31	27.2	33.5
32	9.1	
33	22	
34	69.8	
35	71.9	
36	105.6	85.6
37	31.7	
38	5.3	7.5
39	10.8	
40	59.3	
41	79.1	
42	60.6	
43	1.8	
44	12.8	
45	1.5	
46	8	9.1

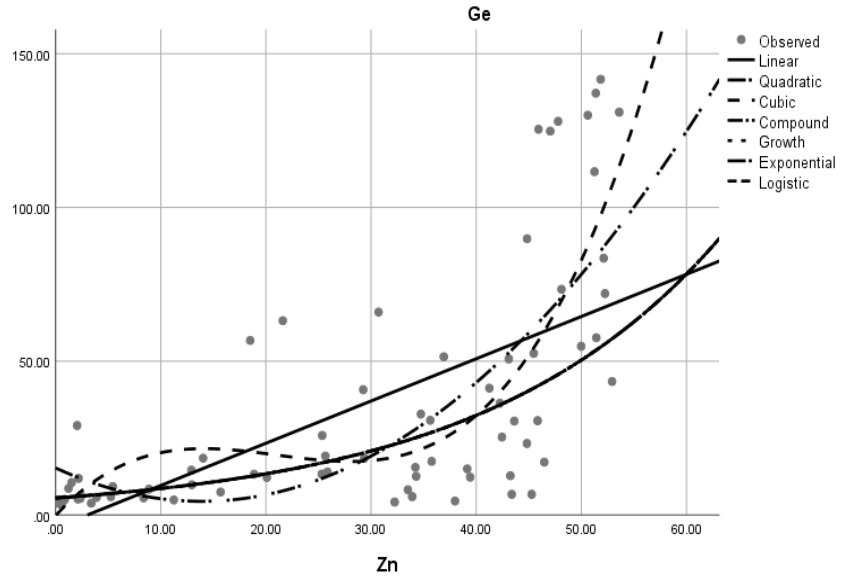
پس از دریافت نتایج از آزمایشگاه SGS، ۷۲ نمونه جهت آنالیز به مرکز تحقیقات ارسال گردیده است. هیستوگرام داده‌های به‌دست‌آمده از نتایج آنالیز ژرمانیوم معدن انگوران توسط مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی در شکل۷ نمایش داده‌شده است. بیشترین عیار با مقدار ۲۵۹ ppm و کمترین مقدار عیار ۳/۴۴ ppm است. همچنین میانگین به‌دست‌آمده ۳۹/۸ ppm است.



شکل ۷- هیستوگرام آنالیز ژرمانیوم معدن انگوران

با توجه به مطالعات پیشین و اطلاعات به‌دست‌آمده، و با توجه به اینکه ضریب همبستگی نسبتاً خوبی میان روی و ژرمانیوم در نمونه‌های آنالیز شده وجود داشته است، با استفاده از مدل رگرسیون عیار ژرمانیوم در بلوک‌های تخمین زده‌شده، محاسبه و مدل عیار تناژ برای ژرمانیوم به‌دست‌آمده است.

در این مرحله ابتدا یک مدل غیرخطی بین عیار روی و ژرمانیوم ایجاد گردید. در شکل ۸ حالات مختلف از ارتباط میان این دو عنصر ترسیم‌شده است. با مطالعات انجام‌شده و بررسی خطای هر یک از نمودارها معادله ترکیبی چندجمله‌ای از توان زوج به‌عنوان بهترین معادله برای پیش‌بینی ژرمانیوم انتخاب گردید.

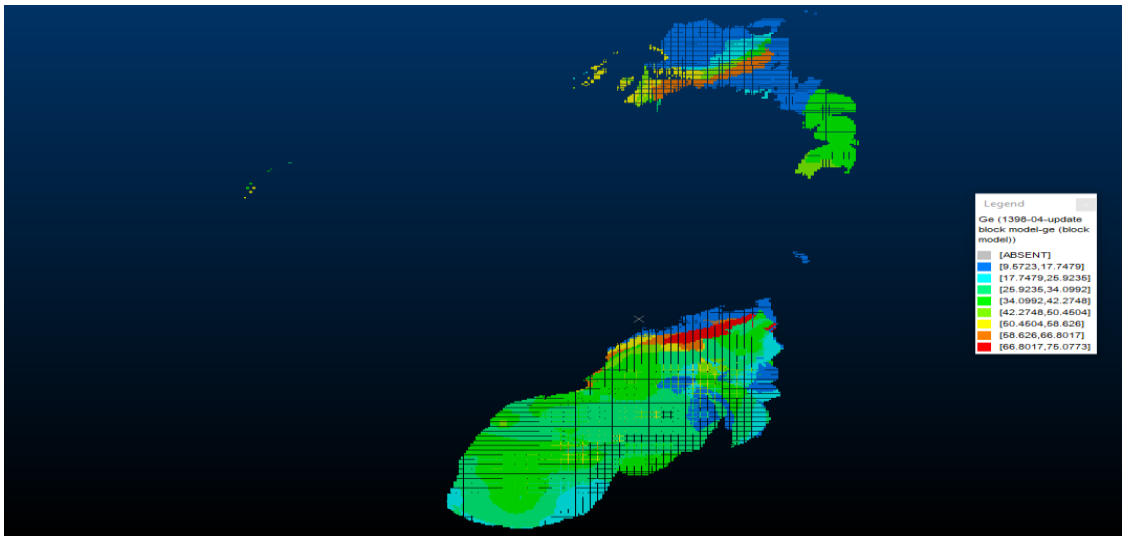


شکل ۸- معادلات غیرخطی برازش شده برای مدل ژرمانیوم- روی

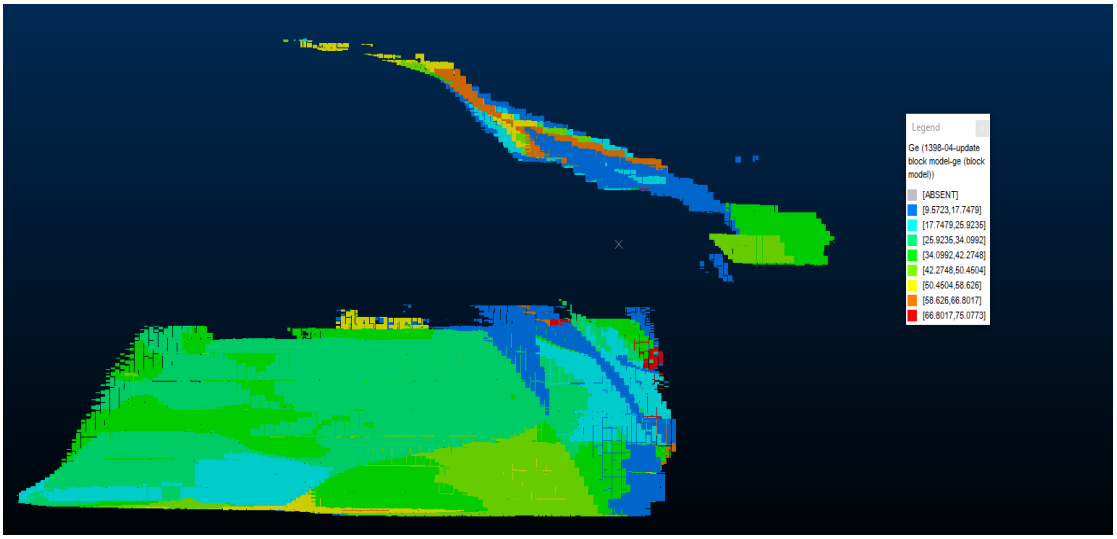
بر اساس رابطه همبستگی مدل پیش بینی Ge براساس Zn به‌صورت زیر خواهد بود.

$$Ge = 9.524 + 0.025 * Zn^2$$

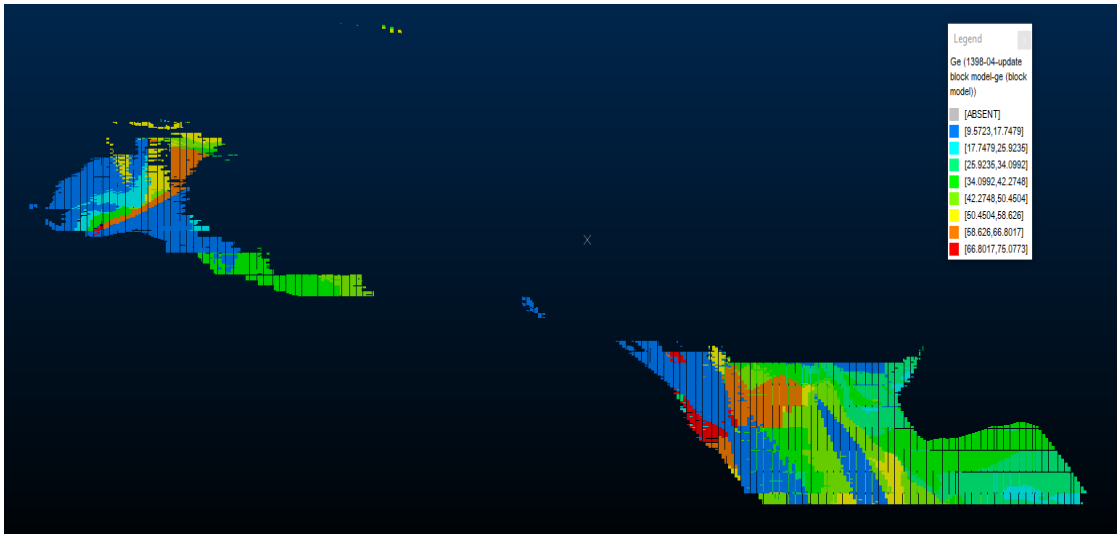
درنهایت با استفاده از معادله به‌دست‌آمده و مدل بلوکی تخمین زده‌شده با عیار روی که توسط کارفرما ارائه شده‌است، مدل نهایی عیار ژرمانیوم مشخص گردید که در شکل‌های ۹ تا ۱۲ به ترتیب نمای پلان، شرقی-غربی، شمالی-جنوبی و سه‌بعدی آورده شده‌است.



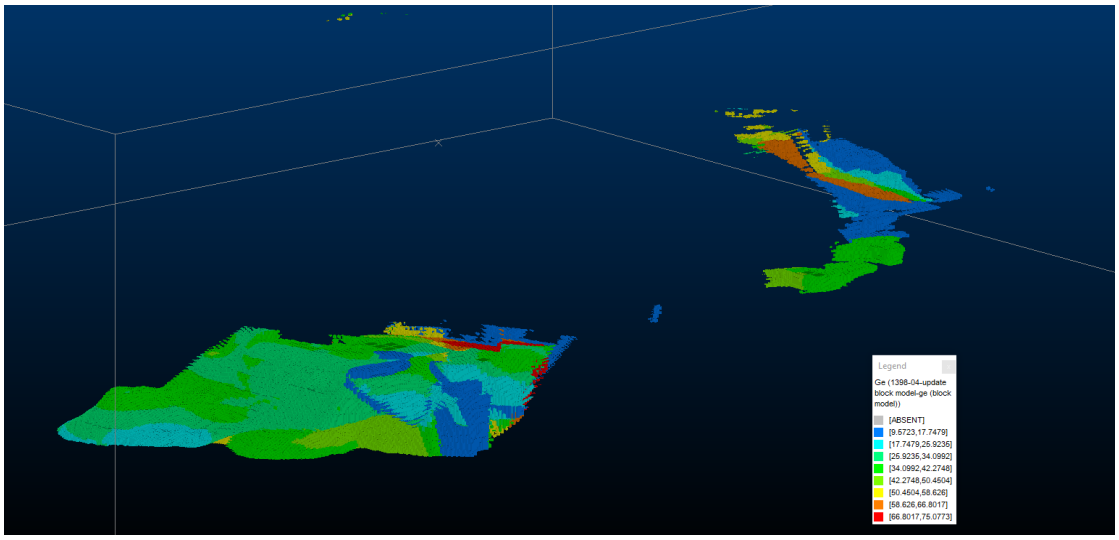
شکل ۹- نقشه پلان ترسیم‌شده برای عیار ژرمانیوم، معدن انگوران



شکل ۱۰- نمای شرقی-غربی عیار ژرمانیوم پیش‌بینی‌شده، معدن انگوران

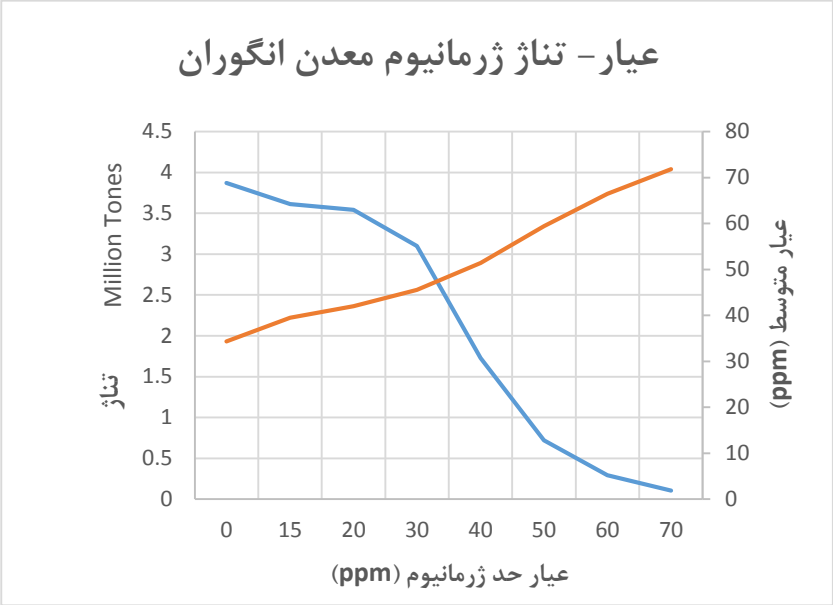


شکل ۱۱- نمای شمالی-جنوبی عیار ژرمانیوم پیش‌بینی‌شده، معدن انگوران



شکل ۱۲- نمای سه‌بعدی عیار ژرمانیوم پیش‌بینی‌شده، معدن انگوران

مدل تناژ عیار ژرمانیوم برای کانسار سرب و روی انگوران در شکل ۱۳ ترسیم گردید. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای عیار حد ۵۰ ppm میزان تناژ حدوداً ۵۵۰ هزار تن با عیار متوسط ۵۹/۵ ppm است.براین اساس کل محتوی ژرمانیوم معدن سرب و روی انگوران در حدود ۳۲ تن است.



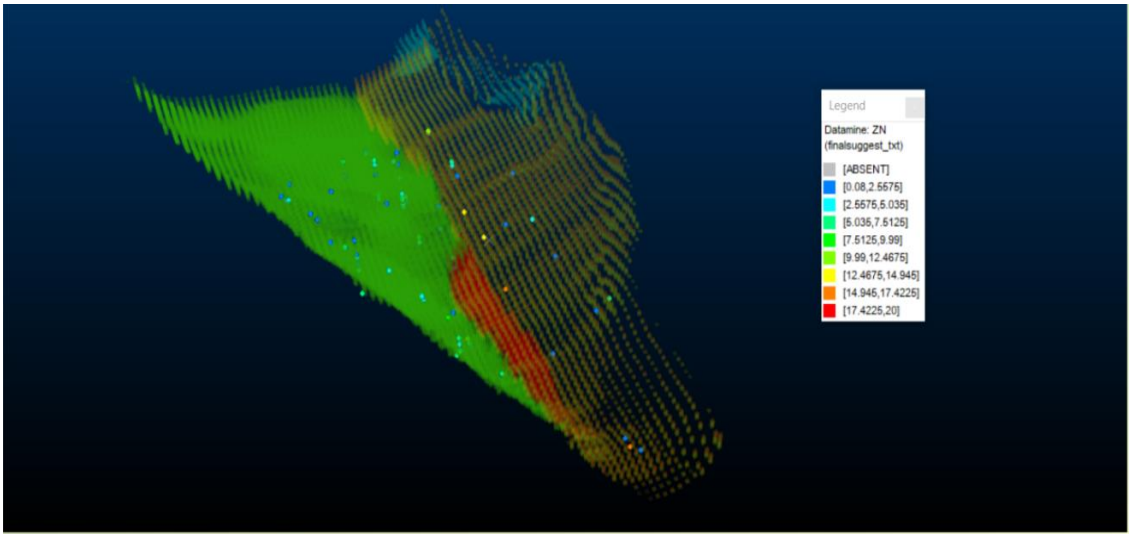
شکل ۱۳- نمودار عیار-تناژ ژرمانیوم معدن انگوران

۲-۲ معدن سرب و روی مهدی‌آباد

کانسار سرب و روی مهدی‌آباد در فاصله ۱۱۵ کیلومتری جنوب شرقی شهر یزد واقع شده است. اولین فعالیت اکتشافی در معدن مهدی‌آباد در سال ۱۳۲۹ صورت گرفته است که منجر به بهره‌برداری از معدن کالامین به صورت زیرزمینی شد و تا سال ۱۳۳۷ حدود ۱۵ هزار تن سنگ کالامین با عیار ٪۳۵ استخراج گردید. پس از آن، مجموعاً قریب به ۵۷۰۰۰ متر حفاری اکتشافی در ۲۱۵ گمانه در معدن مهدی‌آباد صورت گرفته است. بر اساس پروانه بهره‌برداری صادره از سوی وزارت صنایع و معادن در سال ۱۳۸۵ عملیات باطله‌برداری، استخراج و فروش مواد معدنی آغاز گردید و تا کنون نیز ادامه دارد.

براساس میزان ذخیره، کانسار به دو بخش کلی تقسیم‌بندی شد، قسمت اول زون Black-Hill که در مجموع ۳۰۵ میلیون تن ذخیره دارد. قسمت بعدی زون ER[1] که از تلفیق دو زون ER-ankerite و ER-dolomite به‌دست آمده است و در مجموع ۹۲/۳ میلیون تن ذخیره دارد. به نسبت ذخیره این دو قسمت ۶۰ نمونه از قسمت BH و ۲۰ نمونه از قسمت ER انتخاب خواهد شد.

[1] East Ridge



شکل ۱۴- نقاط نمونه‌برداری و مدل بلوکی معدن مهدی آباد، قسمت سبز رنگ زون Black Hill، قسمت زرد و نارنجی مربوط به زون ER است.

در ادامه پروژه «شناسایی و ارزیابی منابع ژرمانیوم در برخی معادن سرب و روی و زغال‌سنگ کشور» و به منظور بررسی کمی و کیفی عنصر ژرمانیوم، در ابتدا از معدن سرب و روی مهدی‌آباد، در روزهای شنبه و یک‌شنبه مورخ ۱۹-۱۳۹۸/۱۱/۲۰، عملیات نمونه‌برداری با همکاری مجتمع معدنی سرب و روی مهدی‌آباد، انجام شد. در مجموع ۸۰ نمونه جهت آنالیز چندعنصری و تعیین فازهای کانی‌شناسی برداشت گردید. نمونه‌برداری از نمونه‌های بایگانی شده در اتاقک-های مخصوص انجام شد. نمونه‌های در دسترس به دو صورت پودری و کراش (ابعاد بزرگ‌تر از ۲ میلی‌متر) بوده که از مجموع ۸۰ نمونه برداشت شده، ۳۲ عدد از نمونه‌ها به صورت پودر و ۴۸ عدد به صورت کراش هستند.

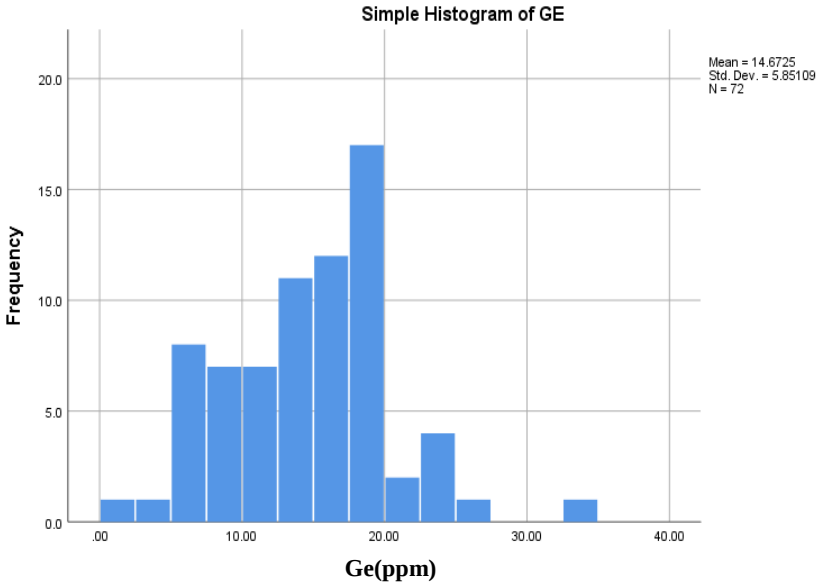
همانند معدن انگوران، از معدن مهدی‌آباد تعداد ۱۵ عدد نمونه برای آنالیز به آزمایشگاه SGS در صربستان ارسال شد. که ۳ نمونه، جهت اعتبار سنجی نتایج، تکراری است. نتایج مربوط به آنالیز نمونه های معدن مهدی‌آباد در جدول ۴ آورده شده است. ۳ نمونه تکراری وجود داشته است که میانگین خطای آنالیز آن‌ها ۱۲ درصد است.

جدول ۴- نتایج آنالیز ژرمانیوم درنمونه های معدن مهدی‌آباد توسط آزمایشگاه SGS (مقادیر نشان داده شده با "-" کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده اند)

Mehdi Abad				
S.n	Ge(ppm)	Ge DUP(ppm)	Zn(%)	Pb(%)
16	0.5	0.6	7.92	2.58
17	0.8		1.52	4.86
18	-		4.81	2.14
19	-		3.92	1.48
20	-		0.7	0.93
21	-	-0.5	6.98	0.5
22	1.3		4	2.8

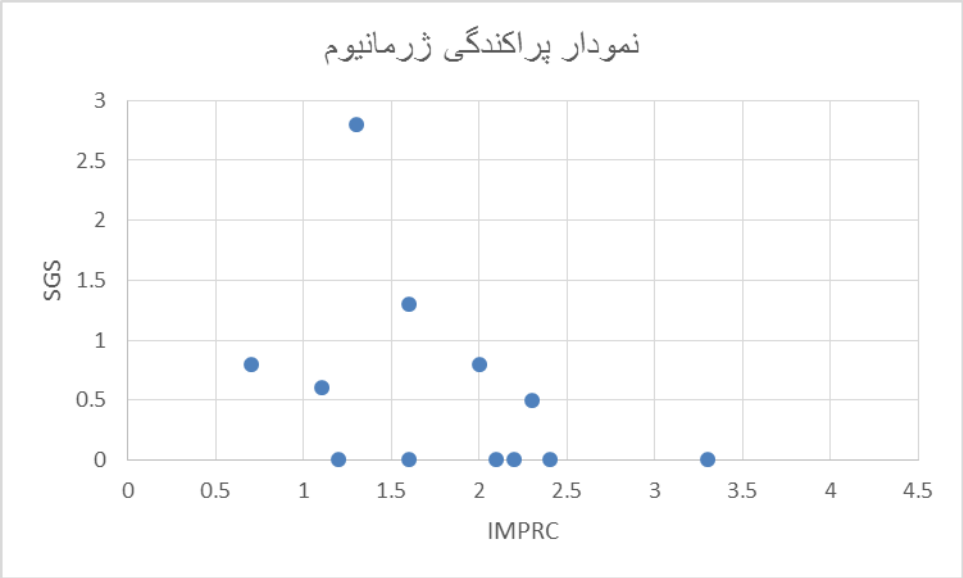
23	-		7.48	5.73
24	-		15.45	9.24
25	0.6		10.45	2
26	2.8	3.4	12.45	0.95
27	0.8		8.56	1.17

پس از دریافت نتایج از آزمایشگاه SGS ۷۲ نمونه جهت آنالیز به مرکز تحقیقات ارسال گردیده است. هیستوگرام داده‌های به‌دست‌آمده از نتایج آنالیز ژرمانیوم معدن مهدی‌آباد توسط مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی در شکل۱۵ نمایش داده‌شده است. میانگین عیار ژرمانیوم ppm ۱۴/۵ است.



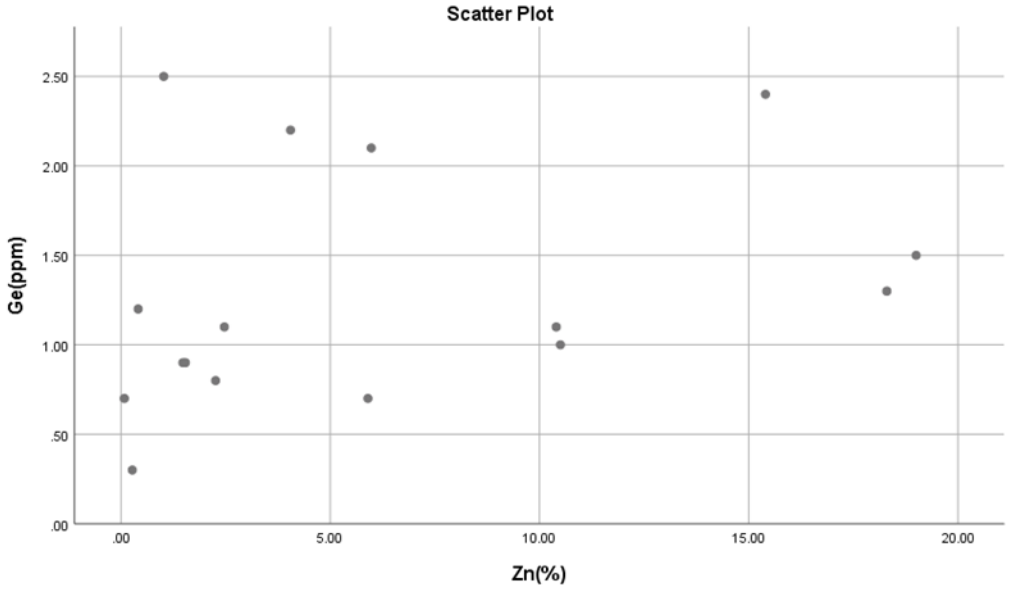
شکل ۱۵- هیستوگرام عیار ژرمانیوم نمونه های برداشت شده از معدن سرب و روی مهدی آباد، آنالیزهای ژرمانیوم توسط مرکز تحقیقات فرآوری انجام شده است.

در شکل ۱۶ مقایسه‌ای بین نتایج به‌دست‌آمده از مرکز تحقیقات فرآوری (IMPRC) و نتایج به‌دست‌آمده از آزمایشگاه SGS صربستان نشان داده‌شده است. با توجه به عیار پایین نمونه‌ها (زیر ppm ۵) همبستگی کمتری بین نتایج دو آزمایشگاه دیده می‌شود.

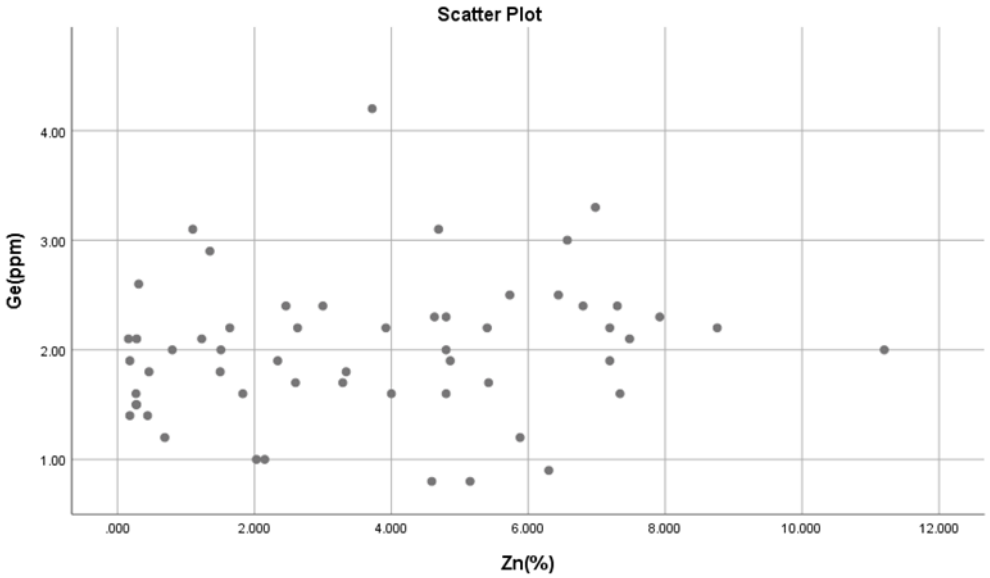


شکل ۱۶- ارتباط میان عیار ژرمانیوم اندازه‌گیری شده توسط مرکز تحقیقات فرآوری و SGS

با توجه به پایین بودن عیار ژرمانیوم در معدن مهدی‌آباد، شکل۱۷ و ۱۸ به ترتیب ارتباط میان ژرمانیوم و روی را در دو زون ER و BH نشان می‌دهد. برای هر زون به‌صورت جداگانه مدل‌سازی صورت گرفته است.



شکل ۱۷- ارتباط میان روی و ژرمانیوم در زون ER معدن مهدی‌آباد



شکل ۱۸- ارتباط میان روی و ژرمانیوم در زون BH معدن مهدی‌آباد

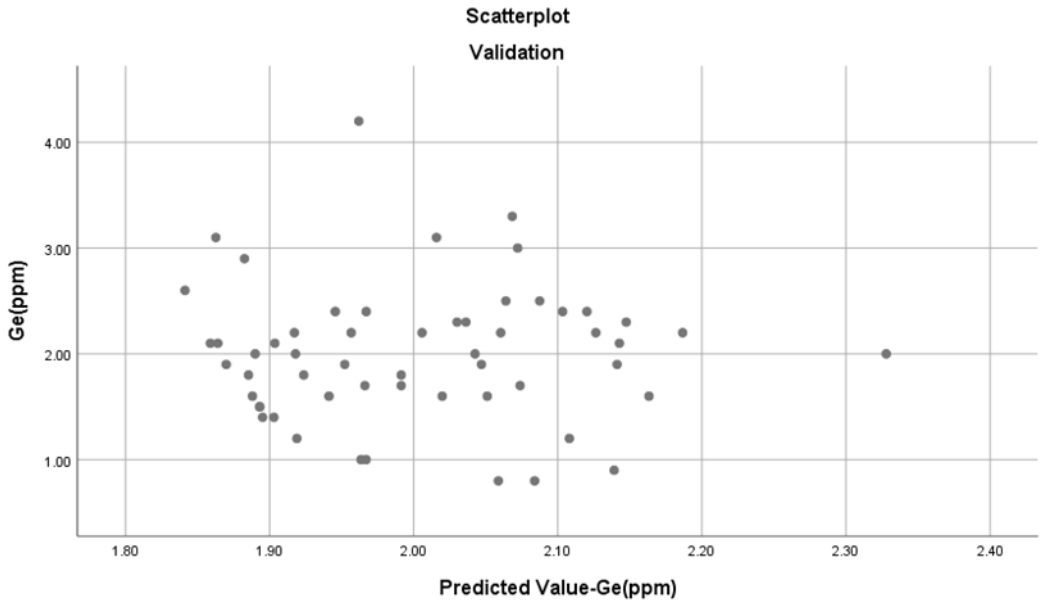
ارتباط میان ژرمانیوم و روی در زون BH به‌صورت خطی است. درنتیجه خواهیم داشت.

$$Ge = b_1 + b_2 * Zn$$

با توجه به ضرایب نهایی، معادله به‌صورت زیر تبدیل خواهد شد.

$$Ge = 1.865 + 0.037 * Zn$$

اعتبار سنجی مدل ساخته‌شده در شکل ۱۹ نشان داده‌شده است، ضریب همبستگی میان عیارهای ژرمانیوم و عیارهای پیش‌بینی‌شده ۰/۵۶۳ است.

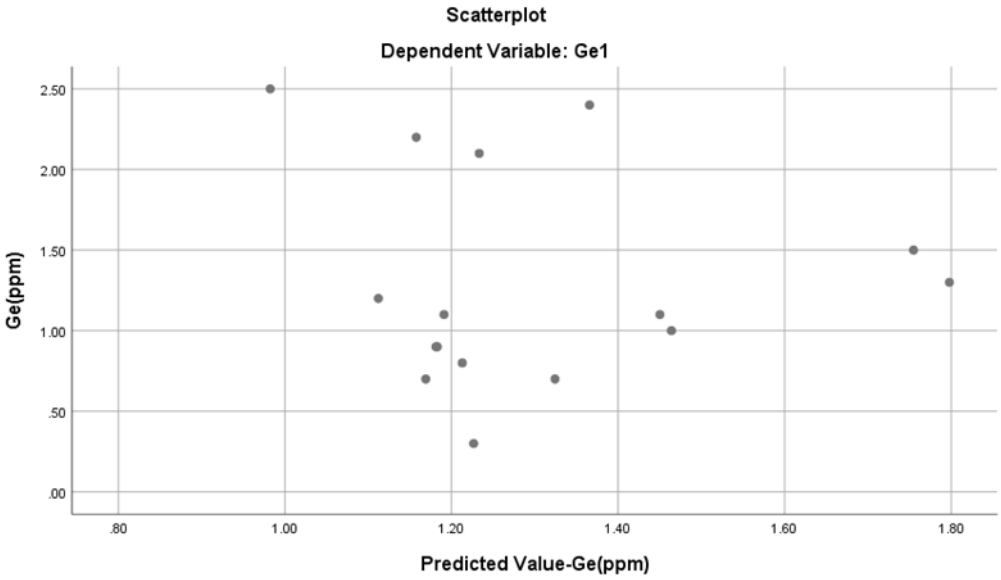


شکل ۱۹- اعتبار سنجی مدل ساخته‌شده برای پیش‌بینی ژرمانیوم، معدن مهدی‌آباد

برای زون ER نیز به همین ترتیب خواهیم داشت.

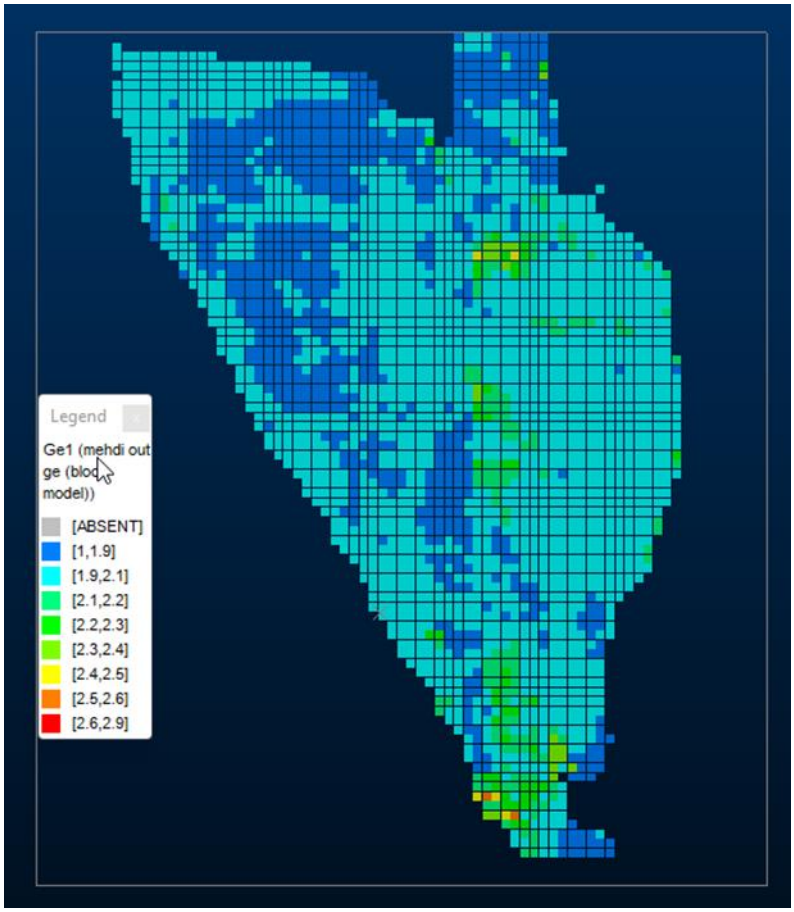
$$Ge = 1.11 + 0.03 * Zn$$

اعتبار سنجی مدل ساخته‌شده در شکل ۲۰ نشان داده‌شده است. ضریب همبستگی میان عیارهای ژرمانیوم و عیارهای پیش‌بینی‌شده ۰/۵۶ است.

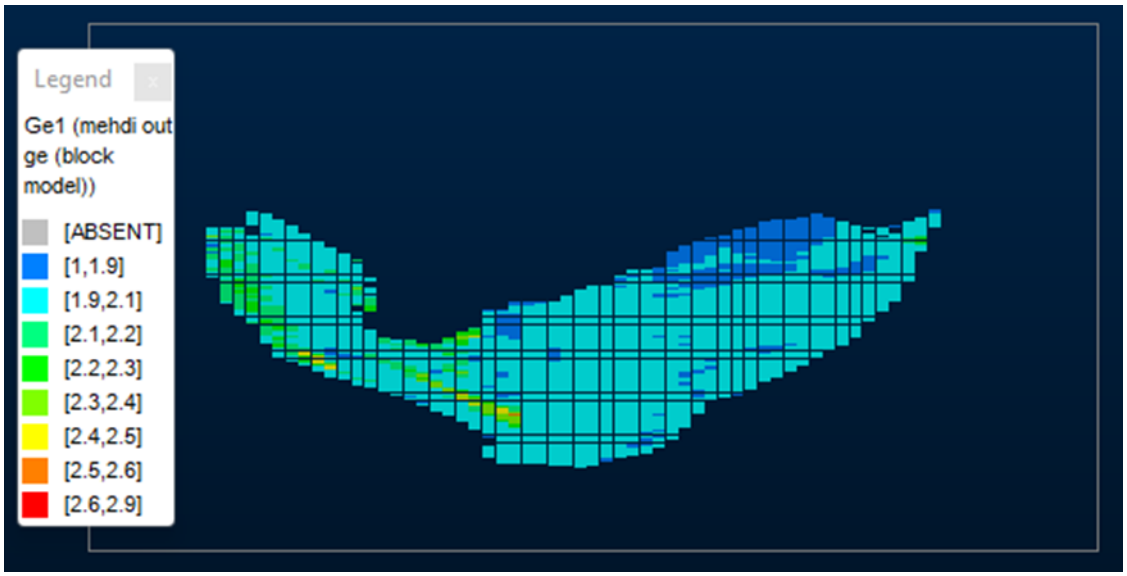


شکل ۲۰- اعتبار سنجی مدل ساخته‌شده برای پیش‌بینی ژرمانیوم، معدن مهدی‌آباد

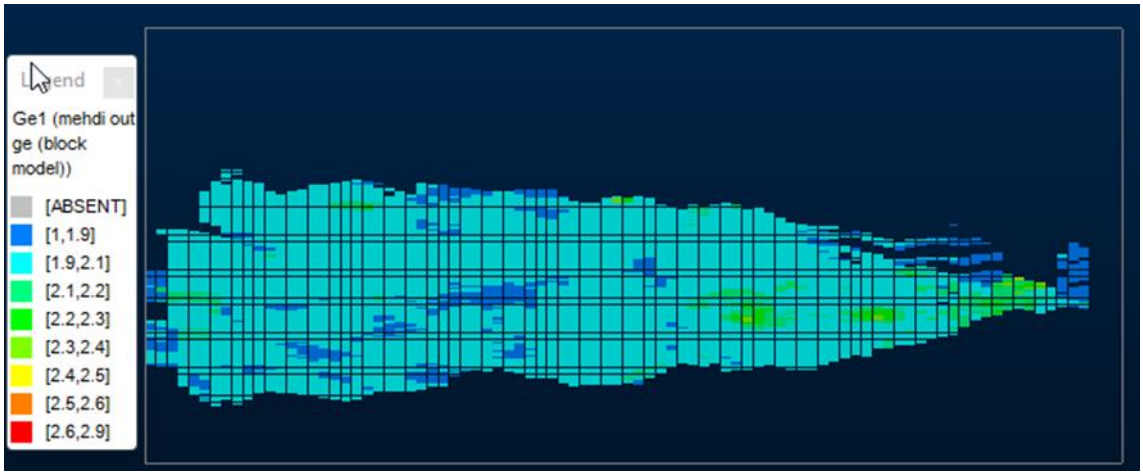
درنهایت با استفاده از رابطه خطی میان روی و ژرمانیوم و با استفاده از مدل بلوکی ارائه شده توسط کارفرما ارزیابی و پیش‌بینی عیار ژرمانیوم برای هر بلوک صورت پذیرفت، که در شکل‌های ۲۱ تا ۲۴ به ترتیب نمای پلان، شرقی-غربی، شمالی-جنوبی و سه‌بعدی را مشاهده نمود.



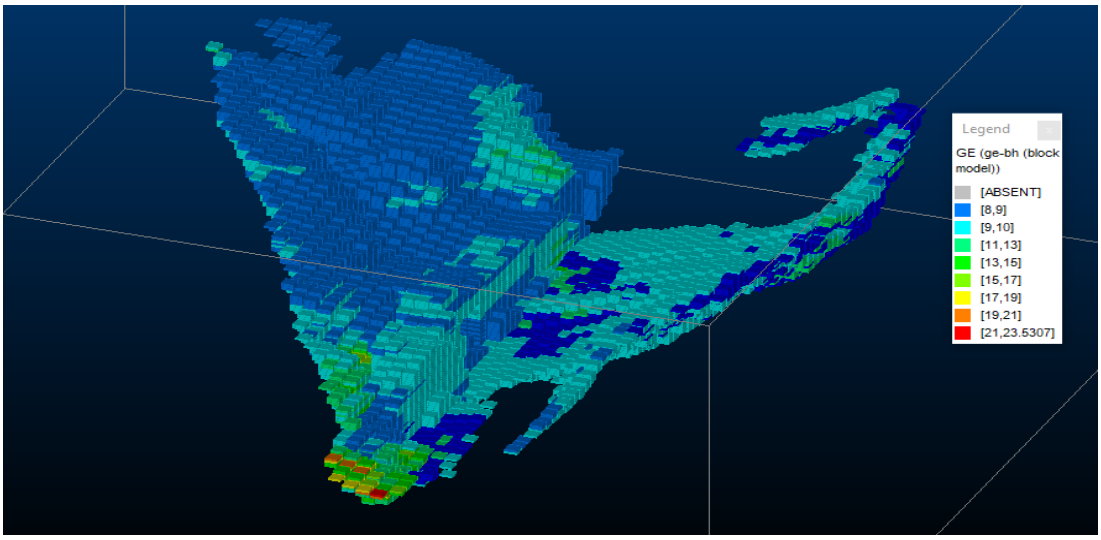
شکل ۲۱- نمای پلان معدن مهدی‌آباد بعد از پیش‌بینی عیار ژرمانیوم



شکل ۲۲- نمای شرقی- غربی معدن مهدی‌آباد(عیار ژرمانیوم)

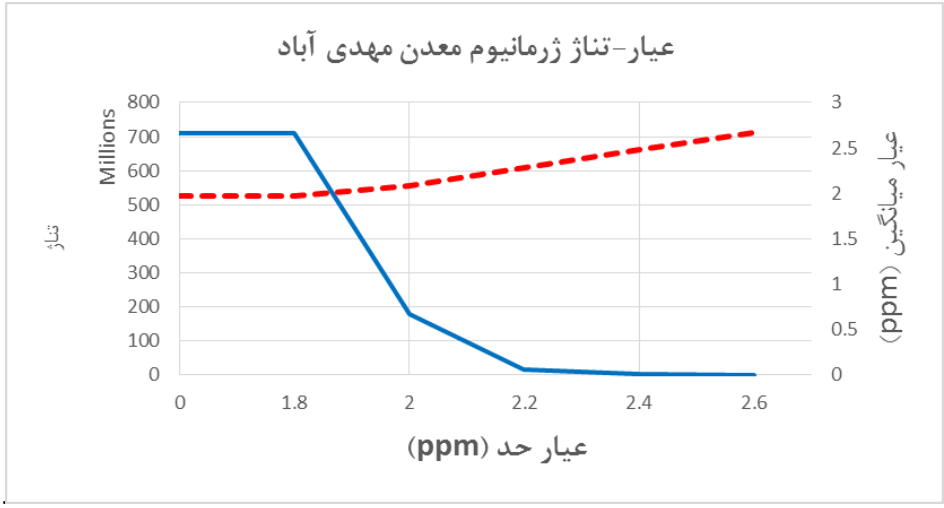


شکل ۲۳- نمای شمالی-جنوبی معدن مهدی‌آباد(عیار ژرمانیوم)



شکل ۲۴- نمای سه‌بعدی عیار ژرمانیوم معدن مهدی‌آباد

در نهایت، مدل تناژ عیار ژرمانیوم برای این کانسار در شکل ۲۵ ترسیم گردید. می‌توان اشاره نمود که درصورتی‌که عیار متوسط در این معدن ۲/۱ ppm در نظر گرفته شود، میزان تناژ مربوطه چیزی حدود ۱۰۰ میلیون تن خواهد بود. بدیهی است در حین استحصال روی در انتهای فرآیند لیچینگ؛ اگر آنالیز ژرمانیوم انجام شود و در صورت تأیید قطعی مقادیر ژرمانیوم و بررسی فنی اقتصادی، تصمیم‌گیری صورت پذیرد. همچنین در زون Black Hill عیار به‌صورت معناداری نسبت به زون East Ridge بالاتر است. لذا می‌توان در زون Black hill نمونه‌برداری و عیار سنجی مجدد صورت گیرد.



شکل ۲۵- نمودار عیار-تناژ ژرمانیوم معدن مهدی‌آباد

۲-۳ معدن زغال سنگ طبس

حوضه زغال‌دار طبس با وسعتی بیش از ۳۰۰۰۰ کیلومتر مربع و ذخیره اکتشافی ۶ میلیارد تن زغال‌سنگ کک شو و حرارتی، غنی‌ترین و بزرگترین ناحیه زغالی ایران محسوب می‌گردد. با توجه به نوع داده‌ها و تفاوت ساختاری معدن طبس (عدم وجود گمانه‌های معمول در کانسارهای فلزی) و در نظر گرفتن این نکته که تغییرات دامنه مشخصات در لایه‌های زغال زیاد نیستند. نمونه‌های پیشنهادی با توجه به سطح دسترسی موجود و کارگاه‌های فعال معادن و با هماهنگی کارشناسان محترم مجتمع طبس انتخاب شده‌اند. جدول ۵ محدوده محل و تعداد نقاط نمونه‌برداری در قسمت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۵- محدوده محل‌ها و تعداد نقاط برداشت نمونه‌ها و مشخصات هر بخش

معدن	تعداد لایه‌ها	تعداد نمونه‌برداری	توضیحات
کوچک‌علی شمالی (حرارتی)	۳ الی ۴ لایه	۱۰	-
پروده شرقی (کک‌شو)	لایه C1	۲۵	دو کارگاه شرقی و غربی برای نمونه‌برداری وجود دارد
پروده۴ (کک‌شو)	لایه C1	۲۵	یک کارگاه اصلی برای نمونه‌برداری وجود دارد. همچنین می‌توان از **تونل‌های فرعی** دسترسی نیز برای لایه B2 نمونه‌برداری صورت پذیرد است.
	لایه B2	۲۰	

پس از نمونه‌برداری از معدن سرب و روی مهدی‌آباد، از سه حوضه معدنی زغال‌سنگ طبس (زون ۵ پرورده شرقی- بلوک ۴ پروده ۴- بلوک ۱ کوچک‌علی شمالی) با توجه به امکانات و دسترسی‌های موجود در روزهای سه‌شنبه الی پنج‌شنبه مورخ ۹۹/۲/۳۰ الی ۹۹/۳/۱، نمونه‌برداری با همکاری مجتمع معدنی زغال‌سنگ طبس انجام شد. تعداد نمونه‌های گرفته شده از حوضه‌های مذکور به ترتیب عبارت است از: پروده شرقی ۱۷ نمونه، پروده چهار ۴۴ نمونه و کوچک‌علی شمالی ۲۰ نمونه است که در نهایت مجموعاً ۸۱ نمونه از معدن زغال‌سنگ طبس برداشت گردید.

با توجه به ضخامت کم لایه زغال‌سنگ در پروده شرقی و محدودیت در نمونه‌برداری، تعداد نمونه کمتری از آن برداشت شده است. نمونه‌ها از قسمت‌های مختلف معدن از قبیل: تونل، کارگاه استخراج، دویل‌های اکتشافی، پیشروی‌ها و در برخی موارد از کمر بالا و کمر پایین لایه زغال نیز برداشت شده است. برای هر نمونه از کیسه‌های مخصوص با ابعاد ۷۰ در ۹۰ سانتی‌متر استفاده شد که پس از برداشتن حجم مورد نظر[۱] کد مربوط به هر نمونه در داخل آن قرار گرفته و بر روی هر کیسه شماره ردیف نمونه درج شد.

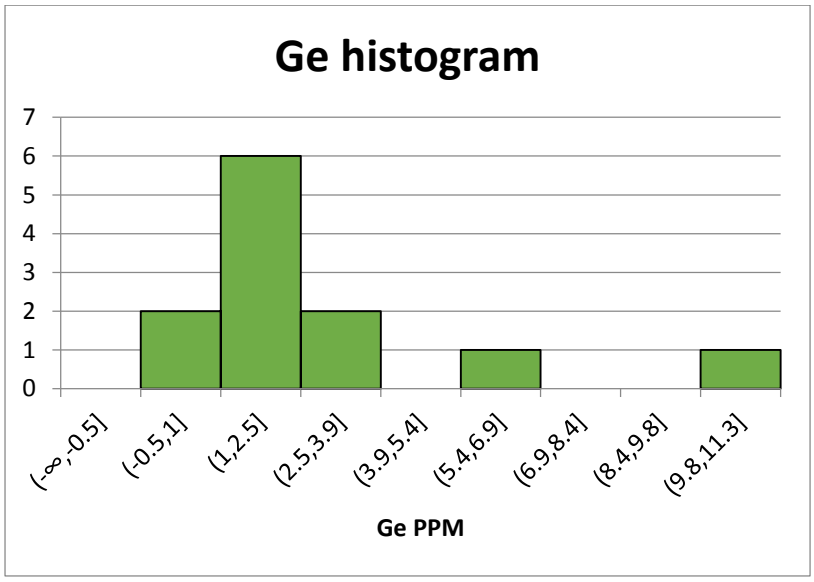
همانند معدن انگوران از معدن زغال سنگ طبس تعداد ۱۵ عدد نمونه برای آنالیز به آزمایشگاه SGS در صربستان ارسال گردیده است. که ۳ نمونه، جهت اعتبار سنجی نتایج، تکراری است. نتایج مربوط به آنالیز نمونه‌های معدن طبس در جدول ۶ آورده شده است. ۳ نمونه تکراری وجود داشته است که میانگین خطای آنالیز ۲۱ درصد است.

جدول ۶- نتایج SGS مربوط به معدن طبس

Tabas			
S.N	Ge(ppm)	DUP(ppm)	Ash(%)
1	11.1		11.75
2	1.9		69.01
3	2.9		18.12
4	1.4		83.32
5	1.8	1.5	30.72
6	2.3		8.37
7	6.4		15.46
8	1	1.6	55.88
9	1.2		22.86
10	2.9		90.83
11	1.9		22.78
12	1	1.0	90.44

[۱]- نمونه‌ها به صورت تقریبی به وزن ۱۰ کیلوگرم برداشت شدند.

هیستوگرام عیار ژرمانیوم در شکل ۲۶ مشاهده می‌شود.



شکل ۲۶- هیستوگرام آنالیزهای ژرمانیوم انجام‌شده توسط SGS

۶۹ نمونه توسط مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی موردسنجش خاکستر قرار گرفت. نمونه‌های گرفته‌شده شامل سه بخش از معادن زغال طبس بوده است. پروده شرقی، پروده شماره ۴ و کوچک علی جنوبی، که دو قسمت اول مربوط به زغال‌های کک شو و معدن کوچک علی از نوع حرارتی می‌باشند. نتایج آماری آنالیزهای صورت گرفته به تفکیک زون در جدول ۷ نشان داده‌شده است.

جدول ۷- مشخصات آماری آنالیزهای خاکستر صورت گرفته به تفکیک منطقه‌ها مختلف(مقادیر بر اساس ppm است)

زون	میانگین	مینیمم	ماکسیمم	تعداد نمونه‌ها
PE	۹/۸۸	۵/۹۷	۱۵/۴۶	۱۶
B4	۳۴/۲۲	۱۷/۳۴	۹۱/۲۷	۳۴
KN	۴۲/۷۴	۱۱/۷۵	۸۳/۳۲	۱۹

نتایج آماری آنالیزهای ژرمانیوم به تفکیک هر زون در جدول ۸ نشان داده است.

جدول ۸- نتایج آنالیزهای ژرمانیوم انجام‌شده توسط SGS

زون	میانگین (ppm)	مینیمم (ppm)	ماکسیمم (ppm)	تعداد نمونه‌ها
PE	۴/۳۵	۲/۳۰	۶/۴۰	۲
B4	۱/۶۰	۱/۰۰	۲/۹۰	۵
KN	۳/۸۲	۱/۴۰	۱۱/۱۰	۵

جدول‌های ۹ و ۱۰ گزارش‌شده است و همچنین گزارش‌های دریافت شده از سوی کارفرما، میانگین عیار ژرمانیوم در هر بلوک نسبت به میزان خاکستر محاسبه گردید.

جدول ۹- مقدار میانگین ژرمانیوم در خاکستر زغال معدن کوچک علی شمالی

کوچک علی شمالی					
لایه	بلاک	ضخامت (متر)	میانگین خاکستر (٪)	عمق (متر)	میانگین ژرمانیوم (ppm)
K32	۱	۰/۴۵	۲۱/۴۰	۳۹/۵	۳/۸۲

جدول ۱۰- مقدار میانگین ژرمانیوم در خاکستر زغال معدن پروده ۴

پرورده ۴				
لایه	بلاک	تناژ (میلیون تن)	میانگین خاکستر اندازه‌گیری شده (٪)	میانگین ژرمانیوم ppm()
C1	۷	۹۰	۳۳/۳۵	۱/۶۰
B2	۷	۱۰۶	۳۵/۰۲	

صرف خاکستر تعیین‌شده از نمونه‌های شاخص مقدار ژرمانیوم نیست. چنانچه ملاحظه می‌شود در ردیف ۱ در خاکستر ۱۱/۷۵ درصد مقدار ژرمانیوم ppm ۱۱/۱ است. ولی در خاکسترهای ۹۰، ۸۳ و ۶۹ درصد مقادیر ژرمانیوم زیر ppm ۲ است. برقراری رابطه مستقیم میان میزان خاکستر و عیار ژرمانیوم میسر نیست، ملاک خاکستر متن زغال است و مقدار این خاکستر حدود ۲۱ تا ۳۵٪ و در زغال‌سنگ شسته شده معمولاً زیر ۱۲-۱۴ ٪ است. با توجه به حجم فوق‌العاده بالای زغالسنگ بدیهی است این کار در درجه اول در زغال‌سنگ‌های حرارتی قابل‌پیگیری است.

۲-۴ نمونه های مربوط به کارخانه فرآوری معدن انگوران و ذغال سنگ طبس

۳ نمونه از کارخانه انگوران و پنج نمونه مربوط به ذغال سنگ طبس تهیه گردیده است. این نمونه ها توسط ایمیدرو تهیه شده است.

۲-۴-۱ معدن انگوران

پنج نمونه گرفته شده مربوط به کنسانتره اکسید، کنسانتره روی سولفوره و خاک سولفور-اکسید تهیه شده است. همچنین برای بررسی نتایج آزمایشگاهی سه نمونه تکراری از کنسانتره روی سولفوره تهیه گردیده است. نتایج آنالیز های بدست آمده در جدول ۱۱ نشان داده است.

جدول ۱۱ عیار ژرمانیوم نمونه های مربوط به کارخانه فرآوری معدن سرب و روی انگوران

کد نمونه	اسم نمونه	Ge(ppm)	Ge-duplicate (ppm)
AO1	کنسانتره اکسیده	۴۰,۵	–
AO2	کنسانتره سولفوره-اکسیده	۵۲,۲	–
AO3	کنسانتره روی سولفوره	۹۳,۷	۹۷,۵
ASS	نمونه کنسانتره سولفیدی روی خروجی مدار فلوتاسیون دارای عیار ۵۳ درصد روی	۹۰/۸	۱۰۴/۴
FS	نمونه سایت باطله مرتبط با خوراک سولفیدی سرب و روی	۷	۷/۲

۲-۴-۱ معدن زغال سنگ طبس

پنج نمونه از سه کارخانه؛ ممرادکوه، سامان کاوش و معدن جو تهیه شده است. همچنین برای بررسی نتایج آزمایشگاهی یک نمونه تکراری از باطله نهایی ممرادکوه تهیه گردیده است. که نتایج در جدول ۱۲ نشان داده شده است.

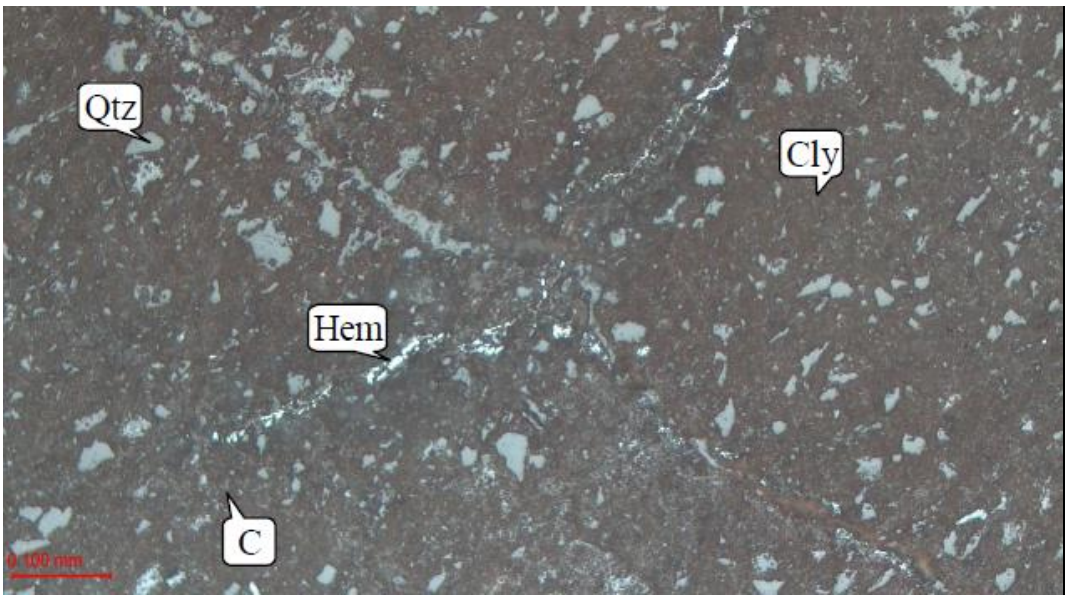
جدول ۱۲ عیار ژرمانیوم نمونه های مربوط به کارخانه فرآوری زغال سنگ طبس

کد نمونه	اسم نمونه	Ge(ppm)	Ge-duplicate (ppm)
T1	کنسانتره کارخانه فرآوری ممرادکوه	۹,۲	–
T2	زغال سنگ خام کارخانه فرآوری سامان کاوش	۸,۱	–
T3	زغال سنگ خام کارخانه فرآوری معدن جو	۸,۱	–
T4	زغال سنگ خام کارخانه فرآوری ممرادکوه	۱۴,۴	–
T5	باطله نهایی کارخانه فرآوری ممرادکوه	۱۱,۸	۱۰,۸

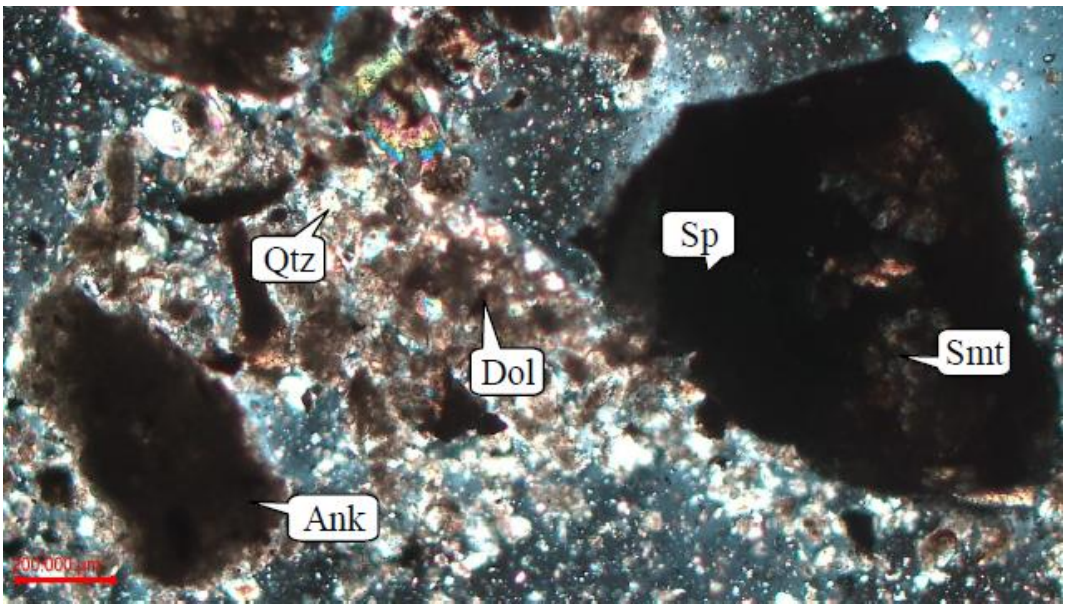
با توجه به اینکه نتایج بدست آمده فاقد مختصات فضایی هستند، و در تابع توزیع ژرمانیوم های اندازه گیری شده قرار می گیرند، لذا تاثیری در نتایج بدست آمده نخواهند داشت و صرفا تاییدی بر نتایج بدست آمده خواهند بود.

۲-۵ مطالعات کانی‌شناسی

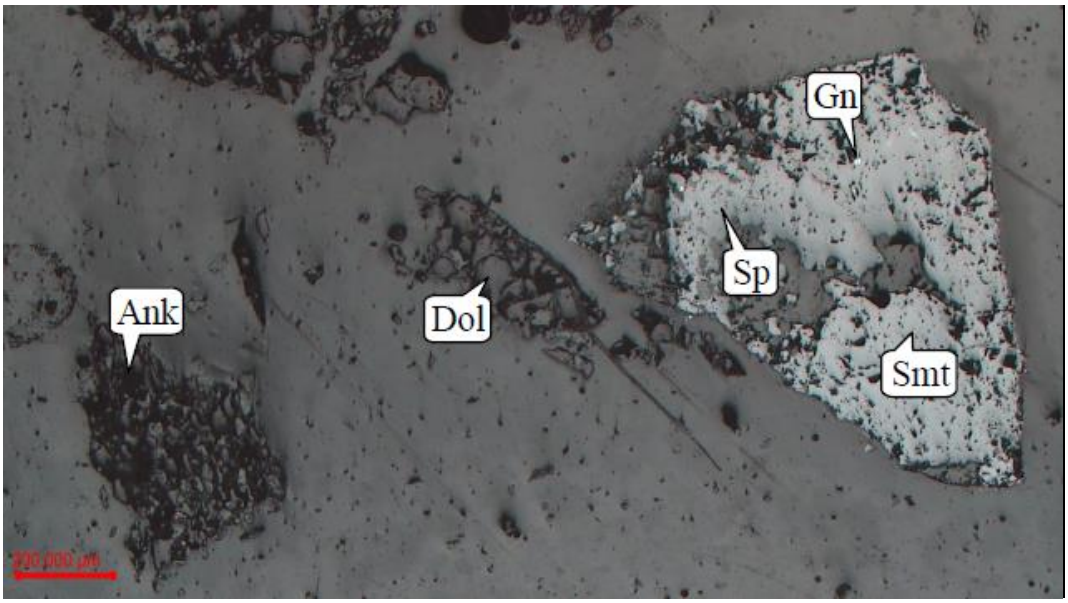
به منظور مطالعات کانی‌شناسی تعداد ۵ نمونه منتخب از معدن زغال سنگ طبس، ۵ نمونه از معدن مهدی‌آباد و ۶ نمونه از معدن انگوران به مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال شده است. مقاطع نازک-صیقلی و صیقلی از نمونه‌ها تهیه و توسط میکروسکوپ نوری پلاریزان ZEISS مدل Axioplan2 با نور عبوری و انعکاسی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مطالعات میکروسکوپ الکترونی بر روی دو مقطع صیقلی از نمونه‌های با کد DB-558-122.95-121 و IZ-3-152-154 انجام شده است. شکل‌های ۲۷ تا ۳۲ تصاویری از نمونه‌های منتخب را نشان می‌دهد.



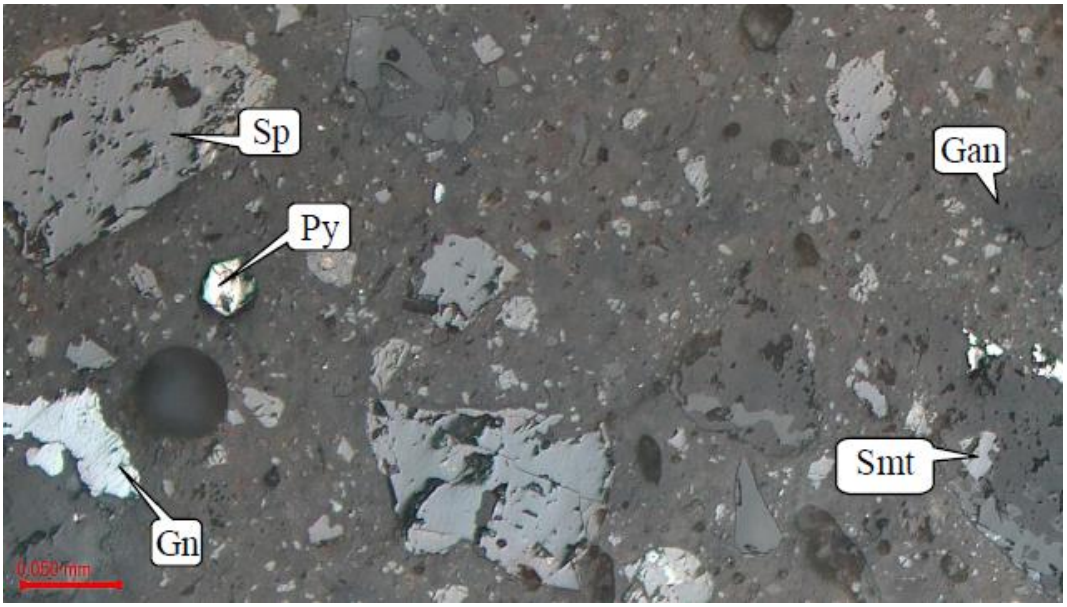
شکل ۲۷- زغال‌سنگ و کوارتز در زمینه رسی همراه با رگچه‌های هماتیت در نمونه معدن زغال‌سنگ طبس (کدنمونه P4B2-42-77)



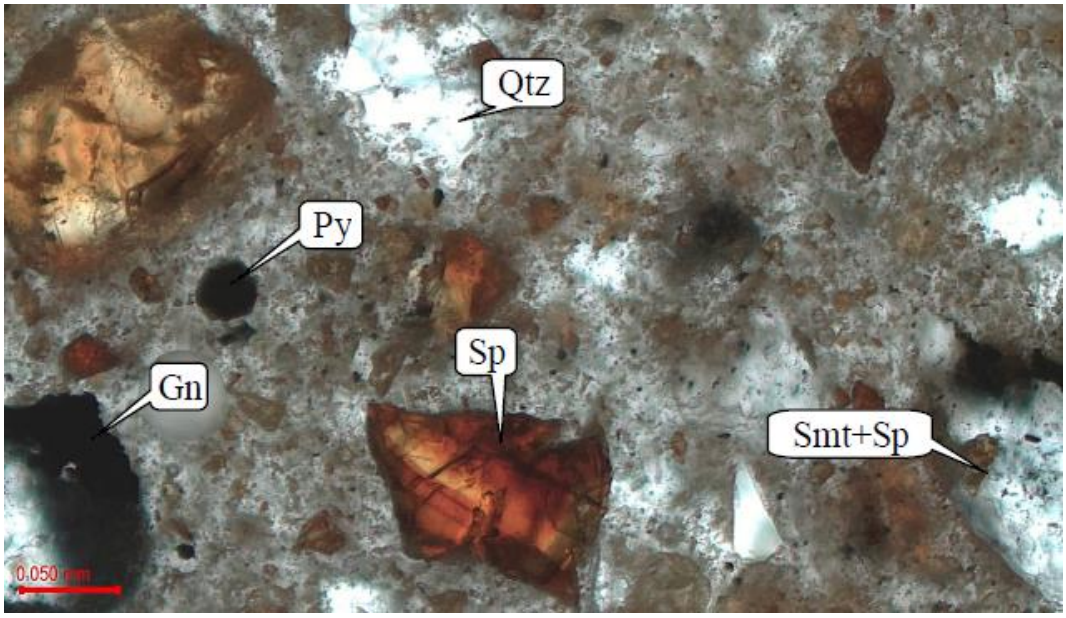
شکل ۲۸- اسفالریت، اسمیت‌زونیت، دولومیت و آنکریت در نمونه معدن مهدی‌آباد دیده می‌شود (کدنمونه ME-8045-76-1202-1203) (نور عبوری XPL).



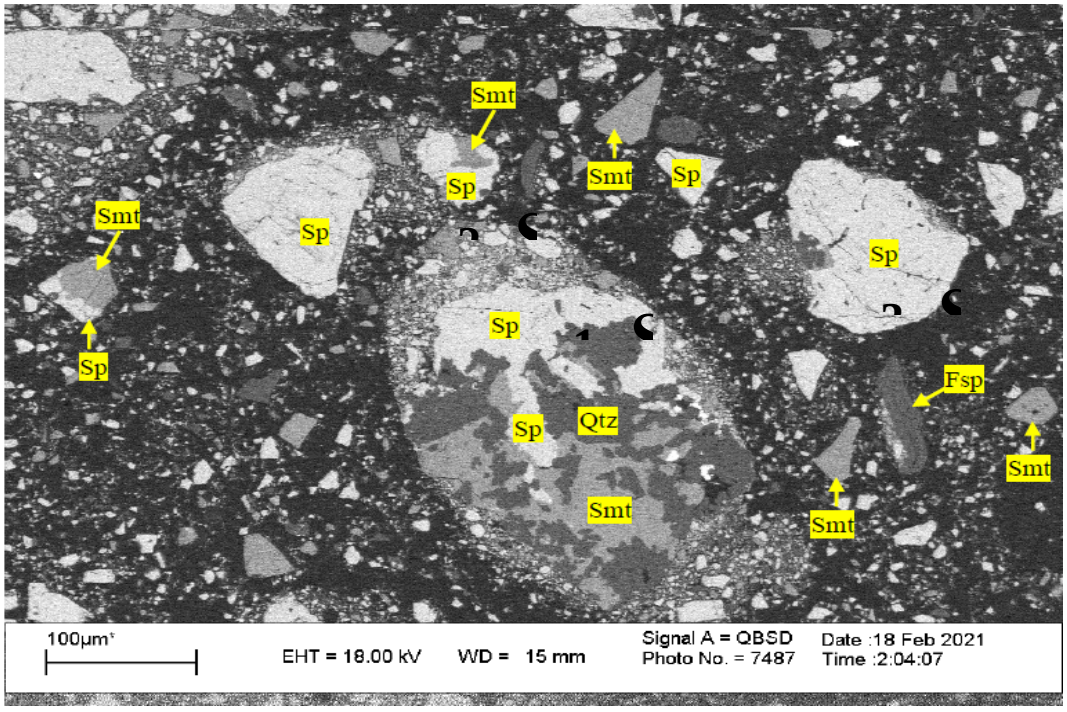
شکل ۲۹- اسفالریت دگرسان شده و به اسمیت‌زونیت تبدیل شده است. همچنین ادخال‌های ریزی از گالن در اسفالریت دیده می‌شود (تصویر تهیه شده با نور انعکاسی PPL از شکل ۲۷).



شکل ۳۰- درگیری اسفالریت با اسمیت زونیت در برخی بلورهای نمونه معدن انگوران مشاهده می‌شود (کد نمونه IZ-3-152-154) (نور انعکاسی PPL).



شکل ۳۱- کانی‌های اوپک بیشتر از جنس گالن و پیریت هستند که با بافت افشان مشاهده می‌شوند (شکل شماره ۲۹ در نور عبوری PPL).



شکل ۳۲- درگیری اسفالریت و اسمیت‌زونیت و کوارتز، درگیری اسفالریت و اسمیت‌زونیت، اسفالریت‌های آزاد، اسمیت‌زونیت‌های آزاد، فلدسپار. تصاویر SEM نمونه DB-558-122.95-121

قابل ذکر است که در گزارش کانی شناسی ارائه شده از سوی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران، در هیچ یک از نمونه‌ها ژرمانیوم و یا کانی دارای ژرمانیوم مشاهده نشده است.

۳- وضعیت ژرمانیوم مناطق مورد مطالعه

۳-۱ دامنه میزان ژرمانیوم معادن مطالعه شده

با توجه به جدول ۱۳ می‌توان مقایسه‌ای نسبت به محدوده‌های موردمطالعه انجام داد. همان‌طور که در جدول ۱۳ مشخص است، مشاهده می‌شود که عیار میانگین ژرمانیوم در معدن انگوران نسبت به سایر محدوده‌ها، بسیار بالاتر است. بخش باقی‌مانده معدن انگوران ماهیت سولفیدی دارد و همچنین در زون سولفیدی عیار ژرمانیوم بالاتر از سایر بخش‌های کانسار است. برآورد کلی از میزان ژرمانیوم محتوی معدن انگوران حدود ۳۲ تن است. (این فرض براساس عیار متوسط ppm ۵۰ در نظر گرفته شده است، در صورت تغییر عیار متوسط محتوی تغییر خواهد نمود.)

با ارزیابی به‌عمل آمده ملاحظه می‌شود، به‌عنوان پیش‌فرض ذخیره حدود ۱۰۰ میلیون تن از معدن مهدی‌آباد میزان محتوی ژرمانیوم این حجم حدود ۲۱۰ تن برآورد می‌گردد. (این فرض براساس عیار متوسط ppm ۲/۱ در نظر گرفته شده است، در صورت تغییر عیار متوسط محتوی تغییر خواهد نمود.)

با راه‌اندازی کامل مدار استحصال روی و در دسترس بودن پسماند لیچ روی و امکان نمونه‌گیری از مدار تولید به‌ویژه خوراک اولیه و پسماند مدار لیچ زمینه برای مطالعه و شناخت روش استحصال ژرمانیوم بهتر فراهم خواهد شد .

برای معدن زغال‌سنگ طبس، به‌ویژه نوع حرارتی آن چنان‌چه در مصرف با ظرفیت بالا به‌کار رود با توجه به حجم ذخیره بسیار بالا، پسماند حاصل از احتراق می‌تواند به‌عنوان زمینه‌ای برای شناسایی و تعیین مقدار دقیق‌تر آن مد نظر قرار گیرد و با ارزیابی فنی و اقتصادی نسبت به بازیافت آن تصمیم‌گیری صورت گیرد.

جدول ۱۳- مقایسه عیار ژرمانیوم در محدوده‌های مختلف مورد بررسی

محدوده موردمطالعه	میانگین (ppm)	مینیمم (ppm)	ماکزیمم (ppm)	فرض محدوده عیار ژرمانیوم (ppm)	حداقل تناژ (میلیون تن)
انگوران	۳۹/۸۷	۳/۴۴	۲۵۹/۷۱	۵۰	۰/۵۵
مهدی‌آباد	۱/۹۷	۰/۸۱	۴/۲	۲/۱	۱۰۰
زغال‌سنگ طبس	۲/۹۹	۱	۱۱/۱	۵	-

محدوده انگوران، عیار متوسط ژرمانیوم نسبتا بالاتری دارد. پیشنهاد می‌شود تا مراحل زیر به‌عنوان ادامه فعالیت‌های اکتشافی در نظر گرفته شود:

۱) در زون سولفیدی و بخش زیرزمینی عیار ژرمانیوم بالاتر است؛ لذا نمونه‌برداری‌هایی سیستماتیک و شبکه متراکم از این قسمت در زمانی که واحد استحصال روی در حال کار و پسماند لیچ در دسترس بود، بهتر است در معدن انگوران صورت پذیرد.

در مورد معدن مهدی‌آباد با راه‌اندازی مدار استحصال روی، نمونه‌گیری از بخش‌های مختلف معدن بصورت سیستماتیک ضمن مقایسه با داده‌های حین اکتشاف، روند وضعیت ژرمانیوم با میزان آن در پسماند لیچ، بهتر می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد.

۲) برای آنالیز ژرمانیوم، پیشنهاد می‌شود با توجه به نتایج کسب شده کماکان در ادامه مطالعات پیشنهادی از دستگاه ICP-MS استفاده شود.

۳) با توجه به اینکه ارتباط نسبتاً خوبی بین عیار روی و ژرمانیوم وجود دارد، در صورت نیاز به دقت بیشتر، می‌توان با نمونه‌برداری‌های بیشتر دقت رابطه را افزایش و مدل موجود را ارتقا بخشید.

۳-۱ تعیین مناطق امید بخش

با توجه به بخش (۲-۶)، بخش (۱-۲-۱۴) و جداول (۱-۷) و (۱-۹) دامنه عیار ژرمانیوم در کانسارهای سرب و روی جهان از بازه خیلی کم تا زیاد (۱۰ تا بیش از ۳۰۰ ppm) هستند، و در کانسارهای زغال این عیار در حدود ۳۰ تا بیش از ۱۰۰ ppm است که این مقدار بعد از خاکستر شدن تا بیش از ۵ برابر نیز افزایش نشان می‌دهد .

در کانسار زغال سنگ طبس محدوده پروده ۴ و پروده شرقی با توجه به عیار ژرمانیوم پایین در خاکستر نمونه‌های برداشت شده، می‌توان گفت که این محدوده‌ها برای مطالعات بعدی مناسب نیستند، اما محدوده کوچکعلی شمالی با توجه به حرارتی بودن نوع زغال و بالاتر بودن عیار ژرمانیوم در این محدوده می‌تواند بعنوان منطقه مستعد تلقی گردد تا مطالعات تفصیلی بعدی انجام شود.

در کانسار سرب و روی انگوران عیار متوسط ژرمانیوم مقدار ۳۹/۸۷ ppm است اگر برای بخشی از ذخیره با فرض محدوده عیار ۵۰ ppm برآورد اولیه شود حدود ۳۲ تن ژرمانیوم خواهد شد. چنانچه مطالعات فنی و روش استحصال تا قبل از اتمام معدن انجام شود می‌تواند به عنوان منطقه‌ای مستعد تلقی گردد.

در کانسار مهدی آباد متوسط عیار ژرمانیوم ۱/۹ ppm است همچنین با توجه به منحنی عیار تناژ ، می‌توان گفت که عیار ژرمانیوم در این معدن پایین است، اما با توجه به اینکه ذخیره معدن مقدار قابل توجهی است می‌تواند به عنوان منطقه‌ای مستعد برای مطالعه تلقی گردد. تا با مطالعات تکمیلی بویژه بر روی پسماند واحد لیچ و پس از دستیابی به روش استحصال و اقتصادی بودن آن این محدوده نیز جزو مناطق امید بخش به حساب آید.

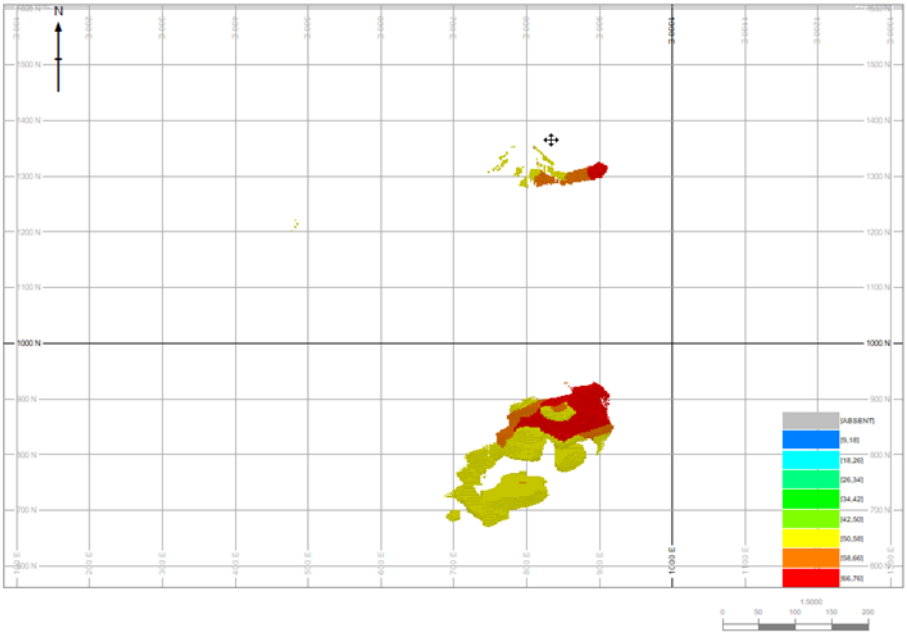
بنابراین زغال‌سنگ طبس به‌عنوان منطقه‌ای با ذخیره عظیم منطقه‌ای مستعد است. برای این امر هماهنگی با برنامه آتی بهره‌برداری از ظرفیت سوخت حرارتی زغالسنگ ضروری است.

ولی از آنجا که هزینه مطالعات در مقابل نتایج آتی آن به حساب نمی‌آید بعلاوه دسترسی به روش استحصال زمانبر است نیاز کسب دانش فنی جای تردید نخواهد داشت.

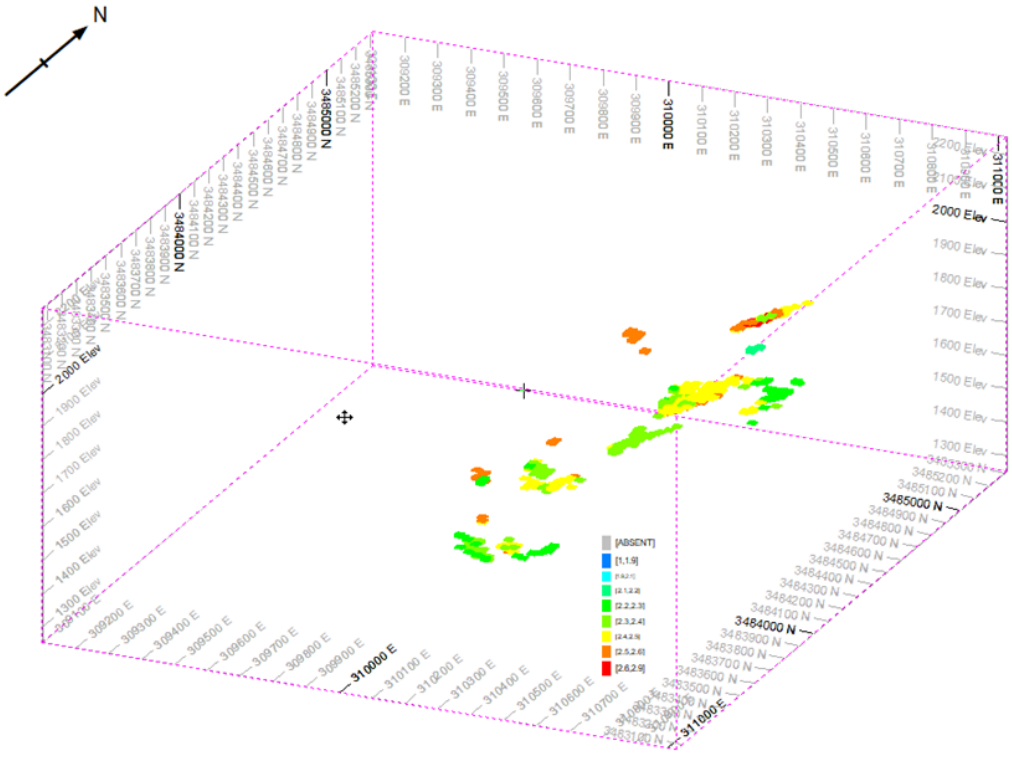
در خصوص معدن انگوران برغم داشتن میزان عیار ژرمانیوم بالاتر به برنامه آتی استخراج از معدن بستگی دارد در صورت امکان تامین پسماند لیچ زمینه برای این کار جای بررسی دارد.

در ادامه بلوک های عیار بالای ژرمانیوم در هر معدن مهدی آباد و انگوران به تفکیک نمایش داده شده است، می‌توان پس از استخراج این بلوک ها میزان ژرمانیوم آنها را برای مطالعات بیشتر اندازه گیری نمود.

برای معدن انگوران بلوک های بالاتر از عیار ۵۰ ppm در شکل زیر نشان داده شده است، مشخصات دقیق بلاک ها به پیوست در فایل دیتاماین آورده شده است.



برای معدن مهدی آباد با در نظر گرفتن عیار ۲/۳ ppm بلوک ها به صورت زیر خواهند بود. مشخصات دقیق بلاک ها به پیوست در فایل دیتاماین آورده شده است.



۴- پیشنهاد اولیه مطالعات فرآوری

بر اساس اطلاعات ارائه شده در فصل‌های گذشته، ژرمانیوم به‌عنوان کانی فرعی و جانبی در کانسنگ‌های حاوی ژرمانیوم است و محتوای آن بسیار کم است. بنابراین فرآوری آن به تنهایی صورت نمی گیرد و استحصال آن به‌عنوان محصول جانبی خواهد بود. همان‌طور که در فصل دوم گزارش آمده است، این بازیافت در کنار تولید محصولات روی یا مس و یا پسماند حاصل از احتراق زغال‌سنگ از پسماند فرآیند لیچ یا پیرومتالورژی ماده اصلی و در مورد زغال از خاکستر پس از احتراق صورت می‌گیرد.

ژرمانیوم به‌عنوان ماده جانبی همراه، محتوایش بسیار کم است؛ ولی به دلیل خارج شدن بخش اصلی ماده معدنی و باقی ماندن بخش کمتری از ماده اولیه میزان عیار در بخش باقی‌مانده به چندین برابر افزایش خواهد یافت.

۴-۱ استحصال ژرمانیوم از پسماند فرآوری روی

لیو[۱] و همکاران یک روش جدید برای استحصال ژرمانیوم و گالیم از پسماند فرآوری روی را توسعه دادند. این روش بر روی ماده‌ای آزمایش شد که حدود ۳۶۲۰ppm ژرمانیوم و ۲۶۶۰ppm گالیم دارد. حلال مورد استفاده در این روش، اگزالیک اسید ($H_2C_2O_4$) و هیدروژن پراکسید (H_2O_2) به‌عنوان اکسنده است. شرایط بهینه لیچینگ در این تحقیق در جدول ۱۴ آمده است.

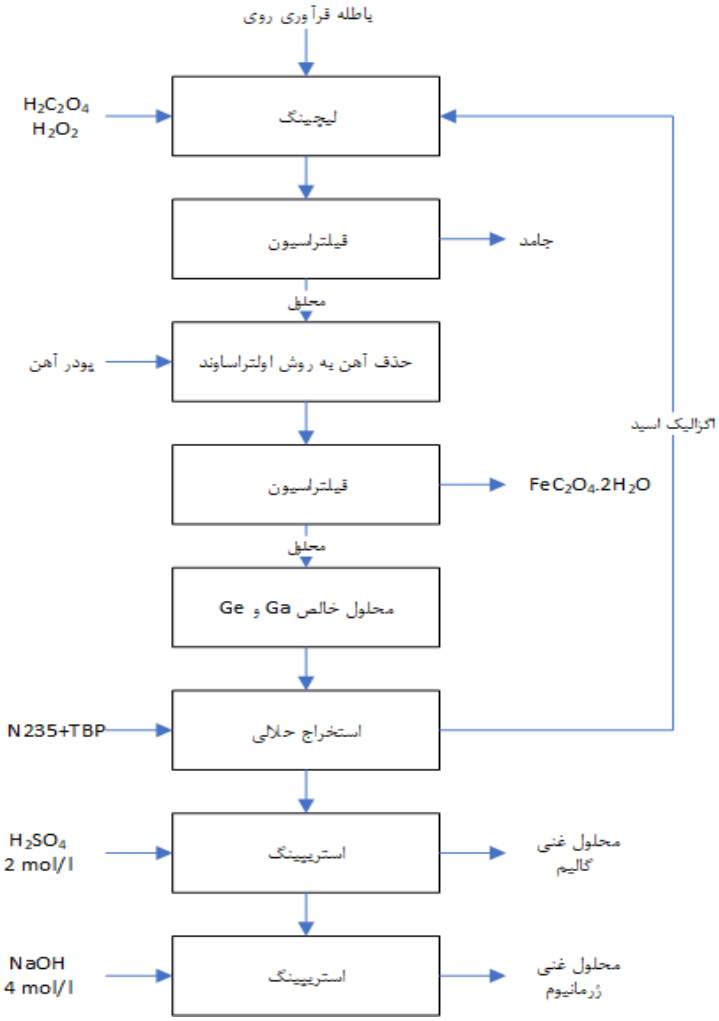
جدول ۱۴- شرایط بهینه لیچینگ گالیم و ژرمانیوم

پارامتر	مقدار
غلظت اگزالیک اسید (g/l)	۱۰۰
غلظت هیدروژن پراکسید (mol/l)	۰/۱۲
نسبت L/S	۸
دما (°C)	۴۰
زمان (دقیقه)	۳۰

نتایج حاصل از لیچینگ بازیابی ۹۹/۳، ۹۹/۸ و ۳۰/۲۵ درصدی گالیم، ژرمانیوم و آهن را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه آهن در این روش وارد محلول می‌شود، ابتدا باید آن را از محلول حذف کرد. روش مورداستفاده برای حذف آهن در این تحقیق، روش اولتراساوند با جایگزینی پودر آهن است. مطابق نتایج ۹۸/۳۱ درصد آهن از محلول بازیابی می‌شود. در قدم بعدی گالیم و ژرمانیوم با استخراج‌کننده amine (octyl-decyl) tri استخراج می‌شود. حال با استفاده از سولفوریک اسید ۲ مولار و هیدروکسید سدیم ۴ مولار به ترتیب گالیم و ژرمانیوم از فاز آلی حذف و محلول خالص هر

[۱] Liu

کدام به دست می‌آید. بازیابی حاصل در فرایند استخراج حلالی و استریپ بالای ۹۸ درصد گزارش شده است. فلوشیت روش مذکور در شکل ۳۳ آورده شده است.



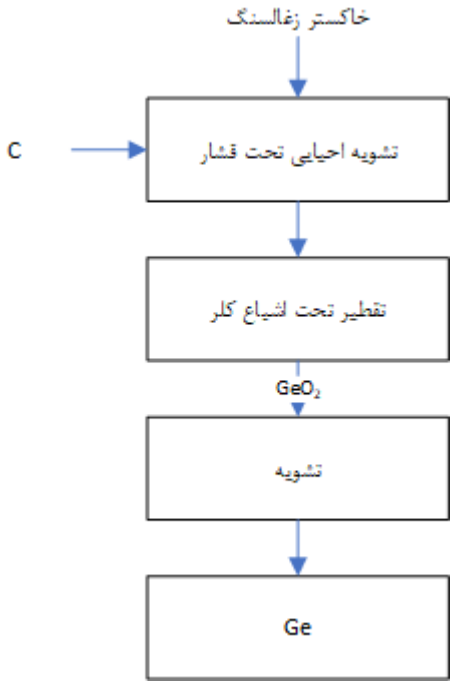
شکل ۳۳- فلوشیت استحصال ژرمانیوم و گالیم از باطله فرآوری روی

۲-۴ استحصال ژرمانیوم از خاکستر زغال‌سنگ

یکی دیگر از منابع ژرمانیوم که پتانسیل بالایی برای فرآوری دارد، خاکستر زغال‌سنگ است. ژانگ[۱] و همکاران یک فرآیند منحصربه‌فرد را برای استحصال ژرمانیوم از خاکستر زغال‌سنگ طراحی کردند. این روش به سه بخش اصلی تقسیم می‌شود. در بخش اول، ابتدا ماده در محیط احیا و تحت‌فشار تشویه می‌شود. در بخش دوم، ماده حاصل از بخش اول تحت اشباع از کلر، تقطیر شده و GeO_2 خالص حاصل می‌شود. در نهایت نیز، اکسید ژرمانیوم تحت یک فرآیند احیایی به ژرمانیوم خالص تبدیل می‌شود.

[۱] Zhang

شرایط بهینه در تشویه احیایی خاکستر زغال‌سنگ طی آزمایش‌های مختلف عبارت است از: دما ۹۲۰/۵۳ درجه سانتی‌گراد، فشار ۲۵۹/۶۳ پاسکال و ۱۶/۶۴ درصد وزنی کربن به‌عنوان عامل محیط احیا هم‌چنین در فرآیند تقطیر تحت اشباع کلر شرایط بهینه مطابق نتایج زیر به دست آمد: غلظت HCl ۸ مول بر لیتر، نسبت مایع به جامد ۷ و درصد وزنی MnO_2 ۸. مطابق نتایج حاصل بازیابی ژرمانیوم ۸۳ درصد گزارش شده است.



شکل ۳۴- فلوشیت فرآوری خاکستر زغال‌سنگ برای استحصال ژرمانیوم

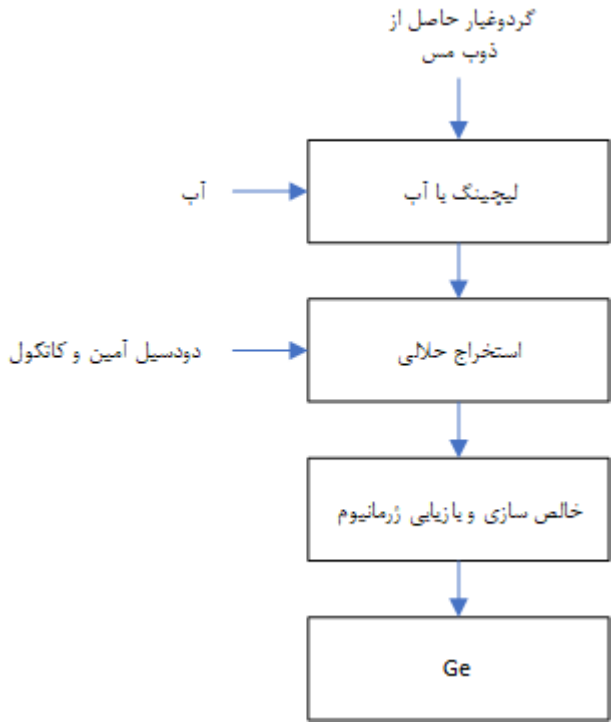
۳-۴ استحصال ژرمانیوم از گردوغبار حاصل از ذوب مس

گردوغبار حاصل از ذوب مس منبع بالقوه ژرمانیوم است؛ زیرا محتوای نسبتاً زیاد این عنصر ممکن است در سنگ معدن‌های سولفید مس وجود داشته باشد. گنزالس[۱] و همکاران بر ارزیابی گردوغبار حاصل از ذوب مس به‌عنوان یک منبع بالقوه از عناصر باارزش تحقیق کردند. خصوصیات شیمیایی و کانی‌شناسی گردوغبار صنایع ذوب مس در شیلی و پتانسیل لیچینگ ژرمانیوم (و سایر عناصر) با حلال‌های شیمیایی مختلف انجام شد. در حالت بهینه لیچینگ با آب با نسبت مایع به جامد ۱۰ و زمان ۲۴ ساعت در دمای اتاق بازیابی ۹۷ تا ۱۰۰ درصدی ژرمانیوم را گزارش شد. در مرحله بعد استخراج حلالی ژرمانیوم با استخراج‌کننده کاتکول[۲] و دودسیل آمین صورت می‌گیرد. فلوشیت این روش در شکل ۳۵ آمده ست.

---

[۱] González

[۲] Catechol



شکل ۳۵- فلوشیت بازیابی ژرمانیوم از گردوغبار حاصل از ذوب مس

۵- جمع‌بندی و پیشنهادات

همانطور که در مطالعات مروری (فصل اول و دوم) آمده است، بخش عمده کانی‌های ژرمانیوم معمولاً در کنار کانی‌های روی، دارای بیشترین تجمع و به‌طور کلی و تقریبی به تناسب عیار روی، مقدار ژرمانیوم متغیراست. ارتباط عیار کانی‌ها به‌ویژه روی با نتایج آنالیز شمیایی سرب و روی و مطالعات کانی‌شناسی و نتایج آنالیز XRD همخوانی دارد. در مطالعات کانی‌شناسی به‌طور مستقیم و شاخص، کانی حاوی ژرمانیوم مشاهده نشده است. هرچند در برخی از تصاویر SEM درصدی از ژرمانیوم قابل مشاهده است.

در ضمن مطالعات بعضا به علت شرائط کار یا بعضی محدودیت‌ها نقاط نمونه‌گیری یا روش مطالعه تغییر کرده است این به معنی کاستن از حجم کار یا هزینه نبوده است. بعضی محدودیت‌های دستگاهی دلیل اصلی آن است. بعلاوه هزینه‌ای که توسط یونیدرو انجام شده بویژه در بخش آنالیز شیمی از رقم مربوطه در قرارداد به‌مراتب بیشتر است و برای اینکه تحلیل و نتایج کار بدرستی انجام شود خصوصا برای اطمینان بیشتر در تعیین همبستگی ژرمانیوم با روی هزینه آنالیز بسیار بیشتر از حجم و رقم شرح خدمات بر یونیدرو تحمیل شد و متاسفانه مسیر جبران باز نشد.

روش‌های معمول در بازیابی ژرمانیوم در صنعت از پسماندهای کارخانه‌های فرآوری نیز بیان گردید. در پایان، فشرده هر یک از سه مرحله فوق یا بعضی از فصول آن‌ها به‌همراه پیشنهادهای مرتبط ارائه می‌گردد:

۵-۱ رویکرد کلی به وضعیت ژرمانیوم

ژرمانیوم به عنوان یک عنصر حیاتی و هم‌چنین یک منبع استراتژیک برای کاربردهای صنایع پیشرفته در چندین کشور، مطرح است. ژرمانیوم در سلول‌های خورشیدی، فیبرهای نوری، متالورژی، شیمی‌درمانی و کاتالیزورهای پلیمریزاسیون استفاده می‌شود. منابع اصلی ژرمانیوم مرتبط با کانسنگ‌های سولفیدی (به‌عنوان‌مثال روی، سرب و مس)، کانسارهای زغال‌سنگ و همچنین پسماندهای حاصل از فرآوری این کانسنگ‌ها و زغال‌سنگ‌ها هستند. حدود یک سوم از تولیدات جهانی ژرمانیوم از فرآیندهای بازیافتی حاصل می‌شود. استحصال ژرمانیوم بیشتر به روش‌های پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی انجام می‌شود که در این بین، فرآیندهای هیدرومتالورژیکی بیشتر مورد توجه هستند. از طرف دیگر، یافتن استخراج‌کننده‌ای که : ۱- انتخابی، ۲- مقرون به صرفه، ۳- سازگار با محیط‌زیست و ۴- از نظر تجاری در دسترس باشد، امری دشوار است. در کشور ایران با وجود منابع بالقوه کانسنگ‌های روی، مس و کانسارهای زغال‌سنگ و جایگاه آن‌ها به عنوان منابع اولیه استحصال ژرمانیوم، زمینه برای احتمال شناسایی و بازیافت این عنصر استراتژیک وجود دارد. بدیهی است با قطعی شدن حجم و روش استحصال و ارزیابی فنی و اقتصادی زمینه اجرایی شدن آن فراهم خواهد شد.

۵-۲ روش‌های کلی بازیافت ژرمانیوم

روش‌های موجود برای استحصال ژرمانیوم با توجه به نوع منبع آن، بسیار متنوع است. همان‌طور که بیان شد با توجه به نوع ذخیره و مقدار عیار ژرمانیوم موجود در آن، مکانیزم‌های مختلفی برای فرآوری و تولید ژرمانیوم به‌کاربرده می‌شود.

روش‌های موجود فرآوری و ارائه نمونه‌ای از فلوشیت بیانگر عملی بودن بازیافت ژرمانیوم به‌عنوان محصول فرعی است. مقادیر ژرمانیوم موجود در نمونه‌ها در مقایسه با معادن مشابه در حال کار بالا نیست؛ اگرچه همان‌طور که ذکر شد با خارج شدن عناصر ارزشمند و غیرارزشمند محتوای ژرمانیوم در پسماند فرآیند، افزایش می‌یابد. بنابراین، موارد زیر می‌تواند مورد توجه قرار گیرد:

۱. تعیین میزان ژرمانیوم در معادن روی، مس و زغال‌سنگ به‌صورت ناحیه‌ای و در مقیاس محدود در دستور کار قرارگیرد با آشکار شدن نشانه‌های وجود ژرمانیوم به تناسب میزان عیار و گستردگی ذخیره، تعداد این سنجش‌ها اضافه شود.

دخالت دادن نتایج ژرمانیوم در ارزیابی ذخیره در حین اکتشاف، برای عمق‌های مختلف یا در سطح اطراف پتانسیل معدنی در کنار نتایج آنالیز عناصر کانسنگ اصلی، موردتوجه قرار گیرد؛

۲. بررسی اولیه و تعیین حدود ژرمانیوم در پسماند کارخانه‌های فرآوری روی.؛

۳. بررسی اولیه و تعیین حدود ژرمانیوم احتمالی در کانسنگ در حین استخراج و در پسماند کارخانه‌های فرآوری مس؛

۴. بررسی اولیه دیگر منابع احتمالی ژرمانیوم مانند گردوغبار حاصل از ذوب مس؛

۵. بررسی خاکستر حاصل از احتراق نیروگاه‌های حرارتی با سوخت زغال‌سنگ؛ و

۶. با توضیحاتی که بیان شد با تأمین پسماند هر یک از واحدهای فرآوری روی یا مس و یا خاکستر احتراق زغال‌سنگ پس از اندازه‌گیری مقدار ژرمانیوم آن، به تناسب فلوشیت ارائه‌شده در بالا که به‌عنوان نمونه‌ای از روش اولیه و کلی فرآیند است، مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی می‌تواند صورت گیرد.

۵-۳ دامنه میزان ژرمانیوم معادن مطالعه شده

در معدن انگوران نسبت به سایر محدوده‌ها، عیار ژرمانیوم بالاتر (حدود دو برابر نسبت به مهدی‌آباد و حدود ۱۰ برابر نسبت به زغال‌سنگ طبس) است؛ ولی برآورد کلی از میزان ژرمانیوم آن حدود ۳۲ تن است (براساس فرض محدوده عیار ۵۰ ppm ژرمانیوم). بدیهی است به تناسب استخراج و مصرف کانسنگ از این مقدار برآورد شده نیز کاسته خواهد شد..

در معدن مهدی‌آباد با ارزیابی به‌عمل آمده، ملاحظه می‌شود برای ذخیره حدود ۱۰۰ میلیون تن میزان ژرمانیوم حدود ۲۱۰ تن برآورد می‌گردد (براساس فرض محدوده عیار ۲/۱ ppm ژرمانیوم).

برای معدن زغال‌سنگ طبس به‌ویژه نوع حرارتی آن چنان‌چه در مصرف با ظرفیت بالا به‌کار رود با توجه به حجم ذخیره بسیار بالا، پسماند حاصل از احتراق می‌تواند به‌عنوان احتمال پتانسیل ژرمانیوم بحساب آید (در این ارزیابی ذخیره حدود ۲۰۰ میلیون تن به‌عنوان پایه اولیه در نظر گرفته شده است) و با ارزیابی فنی و اقتصادی نسبت به بازیافت آن تصمیم‌گیری صورت گیرد.

۵-۴ پیشنهادات برای ادامه فعالیت اکتشافی ژرمانیوم

۱) با توجه به مطالعات مروری صورت گرفته (فصل اول و دوم) مشخص گردید که عنصر ژرمانیوم در اغلب کانسارها و معادن فعال مرتبط در دنیا، به ندرت به صورت فاز کانی مستقل مانند آرژیرودیت و ژرمانیت بوده؛ بلکه عمدتاً به صورت تشکیل‌دهنده فرعی همراه سایر کانی‌های سولفیدی به ویژه اسفالریت تمرکز دارد. در مطالعات کانی‌شناسی صورت گرفته در مورد نمونه‌های معادن انگوران و هم‌چنین مهدی‌آباد فاز کانی مستقل ژرمانیوم یافت نگردید. از سوی دیگر، همبستگی مناسب روی و ژرمانیوم (۰,۶۵) آشکار شد که در نمونه‌های دو کانسار مورد مطالعه ژرمانیوم در شبکه کانی اسفالریت مشارکت دارد. پیشنهاد می‌شود با توجه به کمیت محدود نمونه‌ها، در مطالعات آتی کماکان جستجوی کانی‌های مستقل ژرمانیوم در تعداد نمونه‌های بیشتر و متنوع با ترکیب تکنیک‌های SEM و EPMA انجام پذیرد. با توجه به نتایج حاصل از مقادیر ژرمانیوم در نمونه‌های معدن انگوران و همبستگی بالاتر ژرمانیوم و روی در آن (۰/۶۵) پیشنهاد می‌شود، جستجوی فازهای کانی احتمالی و مستقل حاوی ژرمانیوم در طی مطالعات کانی‌شناسی تفضیلی در خصوص نمونه‌های سولفیدی زیرزمینی (تونل) صورت پذیرد.

۲) باتوجه به ارتباط مثبت غنی‌شدگی ژرمانیوم با محتوی آهن کانی اسفالریت پیشنهاد می‌شود توجه خاصی به نمونه‌های اسفالریت کم آهن در معادن روی کشور از جمله اسفالریت‌های موجود در کانسارهای اپی‌ترمال ایران به ویژه برخی کانسارهای زون طارم-هشتجین معطوف گردد.

۳) علی‌رغم مقادیر پایین ژرمانیوم در نمونه‌های زغال‌سنگ معادن طبس با توجه به غنی‌شدگی نسبی ژرمانیوم در نمونه‌های زغال‌سنگ با ماهیت حرارتی (کوچک‌علی شمالی) در مقایسه با زغال‌سنگ‌های کک شو (پروده شرقی و پروده ۴) پیشنهاد می‌شود تمرکز در ذخایر زغال‌سنگ ایران در خصوص ژرمانیوم معطوف به انواع حرارتی گردد. از طرفی با توجه به پتانسیل کاربردی زغال‌سنگ‌های حرارتی در نیروگاه‌ها و امکان غنی‌شدگی ژرمانیوم در خاکستر این نیروگاه‌ها در مطالعات آتی این موضوع مورد توجه و بررسی بیشتر قرار گیرد.

۴) با توجه به گزارش‌های متعدد از (فصل اول) همراهی عنصر ژرمانیوم با کانسارها و ذخایر سولفیدی مس و همچنین ذخایر مس-قلع در کانی‌هایی، مانند انارژیت بورنیت و کمتر کالکوپریت از یک طرف و ذخایر بالقوه و بالفعل مس ایران (رنکینگ جهانی) و کارخانه‌های ذوب و پالایش مس کشور، پیشنهاد می‌شود پتانسیل‌یابی ژرمانیوم در این تیپ ذخایر و صنایع وابسته مورد بررسی قرار گیرد.

۵) با توجه به انجام آنالیزهای موفق ژرمانیوم در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران و تدوین پروتکل‌های مربوطه در این خصوص پیشنهاد می‌شود، آنالیزهای بیشتری از نمونه‌های معدنی به احتمال ژرمانیوم‌دار از تیپ‌های مختلف ذخایر سولفیدی فلزات پایه (به ویژه ذخایر روی و مس کشور) در این مرکز انجام شود تا پروتکل، استاندارد و دقت و صحت آنالیز این عنصر نادر و استراتژیک با مراکز معتبر جهانی سنجیده و نزدیک شود.

۵-۵ دستاورد ویژه

سابقه شروع آنالیز ژرمانیوم در داخل ابتدا سال ۹۴ برای تعیین ژرمانیوم برای ۲۰ نمونه از انگوران است. برای این کار آنالیز توسط دو آزمایشگاه انجام می‌شود ولی بدلیل عدم پذیرش نتایج توسط کارفرما نمونه‌ها به خارج ارسال و توسط شرکت SGS آنالیز می‌گردد.

در طرح حاضر قرار بود آنالیز در داخل کشور توسط مرکز فرآوری انجام شود ولی بدلیل نبود نمونه شاخص کنترلی آنالیز (CRM) درعیارهای لازم نتایجی حاصل نشد.

در شرح خدمات قرارداد پیش بینی برای کنترل آنالیز داخل توسط شرکت خارجی برای تعداد محدود نمونه در نظر گرفته شده بود برای اینکه کار از توقف خارج شود از طرف موسسه یونیدرو پیشنهاد شد تعدادی نمونه به خارج ارسال شود تا بتوان با اندک تجربه داخل و ارزیابی روش کلی آنالیز زمینه تست مجدد در داخل را فراهم کرد با موافقت ایمیدرو با ابتکار و برنامه‌ای که از طرف یونیدرو تنظیم شد نمونه‌های مختلف از سه معدن انتخاب شدند به‌ویژه نمونه‌هایی که مقدار آن‌ها بیشتر باشد تا بتوان نمونه تکراری قرار داد و برای زعالسنگ از خاکستر کم تا زیاد را هم دربرداشته باشد انتخاب شدند.

با دریافت نتایج و شرح خلاصه و کلی روش آزمایش تست تکراری بر روی نمونه‌هایی که قبلا آنالیز شده بود آغاز شد به‌ویژه با داشتن بخشی از نمونه مشابه در داخل که بعنوان نمونه CRM می‌توانست مورد استفاده قرار گیرد.

بعد از صرف حدود دو ماه با تبادل نظر یونیدرو با مرکز فرآوری خوشبختانه انجام آنالیز در مرکز با موفقیت همراه بود و توانست روند راکد شده در مسیر مطالعات را کنار زده و ادامه تست آنالیز ژرمانیوم در داخل انجام شود.

نتایج این آنالیز با نتایج آنالیز SGS همخوان بویژه ضریب همبستگی مقادیر ژرمانیوم با روی نشانگر نتایج خوب است.

با این کار عملا مرکز فرآوری ضمن کسب تجربه آنالیز موفق ژرمانیوم در داخل به تعدادی نمونه که آنالیز آن معلوم بوده و بعضی از آن‌ها را تکراری آنالیز کرده است بعنوان نمونه CRM با مقادیر مختلف دسترسی یافته است و می‌تواند برای سنجش ژرمانیوم در پسماند لیچ واحدهای روی سولفوره یا پسماند کارخانه ذوب یا لیچ مس مرجع معتبری به حساب آید.

دستاوردی که بدون پرداخت هزینه ، حتی با دریافت هزینه برای آنالیز همراه بود !

منابع:

[1] Weisbach, A., *Argyrodit, ein neues Silbererz*. 1886.
[2] Bernstein, L.R.J.G.e.C.A., *Germanium geochemistry and mineralogy*. 1985. **49**(11): p. 2409-2422.
[3] Gerber, G. and A.J.M.R.R.i.M.R. Léonard, *Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of germanium compounds.* 1997. **387**(3): p. 141-146.
[4] Paradis, S. *Indium, germanium and gallium in volcanic-and sediment-hosted base-metal sulphide deposits*. in *Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings, November 13–14, 2015, Victoria, British Columbia*. 2015. British Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological ….
[5] Font, O., et al., *Copper Smelting Flue Dust: A Potential Source Of Germanium.* 2011(15): p. 87-88.
[6] Schulz, K.J., et al., *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. 2018: Geological Survey.
[7] United States Geological Survey. *GERMANIUM* 2019; Available from: https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/atoms/files/mcs-2019-germa_0.pdf.
[8] United States Geological Survey. *GERMANIUM*. 2018; Available from: https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/germanium/mcs-2018-germa.pdf.
[9] Chen, W.-S., B.-C. Chang, and K.-L.J.J.o.e.c.e. Chiu, *Recovery of germanium from waste Optical Fibers by hydrometallurgical method.* 2017. **5**(5): p. 5215-5221.
[10] United States Geological Survey. *GERMANIUM* 2016; Available from: https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/germanium/mcs-2016-germa.pdf.
[11] Frenzel, M., M.P. Ketris, and J.J.M.d. Gutzmer, *On the geological availability of germanium.* 2014. **49**(4): p. 471-486.
[12] United States Geological Survey. *GERMANIUM*. 2015; Available from: https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/germanium/mcs-2015-germa.pdf.
[13] Höll, R., M. Kling, and E.J.O.G.R. Schroll, *Metallogenesis of germanium—A review.* 2007. **30**(3-4): p. 145-180.
[14] Ruiz, A.G., et al., *Germanium: current and novel recovery processes.* 2018: p. 9.