

白云鄂博混合原矿中有害元素的赋存状态研究

金海龙, 李娜, 魏威, 郭春雷, 王维维

(包头稀土研究院白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室,
内蒙古 包头 014030)

摘要: 采用主要化学成分分析、自动矿物分析系统、偏反光显微镜、场发射扫描电镜、能谱仪等手段对白云鄂博混合原矿中有害元素的化学成分、矿物组成、元素分布率以及矿物嵌布特征等方面进行研究。结果显示, 白云鄂博混合原矿中有害元素的含量较高, P_2O_5 为 2.98%, F 为 8.89%, S 为 1.63%; 混合原矿中的有害元素主要以独立矿物形式存在, 包括萤石、氟碳铈矿、独居石和磷灰石、重晶石、黄铁矿等, 而且元素分布率均高于 93%; 混合原矿中包含有害元素的矿物在矿区内分布极为广泛, 形态产状多种多样, 有用矿物粒度细小, 矿物共生组合与接触关系复杂, 对高质量产品的生产影响较大。研究结果为该矿石今后生产工艺改造升级提供理论研究基础。

关键词: 白云鄂博; 混合原矿; 有害元素; 赋存状态

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.033

中图分类号: TD98 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0201-05

白云鄂博矿床是一个由多种、多期次地质作用形成的铁、稀土、铈等多金属共、伴生矿床, 成矿作用复杂, 矿石种类多样, 矿石矿物含量、矿物组合差别明显, 具有“贫、细、杂、多”的特点, 资源利用难度较大^[1-3]。

白云鄂博矿自发现以来, 国内外科研部门、专家学者对矿石开采、分选、冶炼以及综合利用等做了大量的研究工作, 主要针对生产流程中铁、稀土、铈等有用元素的赋存状态进行了侧重研究^[4-12], 却忽略了有害元素在各个生产流程中起到的关键作用。随着白云鄂博矿开采深度的不断增加, 矿石属性也由氧化矿石已转变为原生矿石, 硫元素含量大幅度升高, 稀土精矿中的铁磷比不稳定, 锶钨配分也随之降低, 矿石的矿物组成、矿物工

艺性质、元素分布等均出现明显变化。其中有害元素赋存形式的演变尚未确认, 相关科学问题亟待解决。本文以白云鄂博现行流程混合原矿中有害元素为研究对象, 通过对其化学成分、矿物组成、有害元素分布率及其赋存状态等方面的研究, 希望为白云鄂博现行工艺产品提质降杂与资源高效利用提供科学依据。

1 样品采集与分析方法

本次矿样采集分两部分组成, 一是对主、东矿正在开采的台阶, 以台阶为梯度、按矿石类型对矿体进行系统采样, 共计 205 个样品; 二是在宝山公司现行流程中碎车间皮带上采集混合原矿。多元素分析通过采用分光光度法来测定矿石样品中

收稿日期: 2020-07-21

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金重大项目(2019ZD11); 内蒙古自治区科技创新引导奖励资金项目(KCBI2018077)

作者简介: 金海龙(1991-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事资源综合利用研究工作。

通讯作者: 李娜(1982-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事资源综合利用研究工作。

SiO₂、P₂O₅，化学滴定法测定 F、TFe 的含量，高频红外碳硫仪进行 S 的测定，原子吸收光谱仪测定 Na₂O 与 K₂O，用 ICP-OES 测定 CaO，用 ICP-AES 测得 Nb₂O₅ 和 REO，同时采用单偏光显微镜、场发射扫描电子显微镜与 MLA 矿物自动分析系统对混合原矿进行了系统研究。

2 分析结果

2.1 矿石化学成分

对主、东矿不同类型矿石以及生产车间混合原矿进行多元素测试，结果见表 1。

表 1 白云鄂博矿石多元素分析结果 /%
Table 1 Multi-element analysis results of Bayan Obo ores

样品编号	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	F	S	TFe	REO	Nb ₂ O ₅	岩性
Z1	0.18	0.23	33.17	2.6	2.43	19.42	0.82	21.50	7.51	0.098	主矿萤石型铈稀土铁矿石
Z2	3.79	0.095	12.25	24.47	2.36	3.39	2.63	19.68	7.54	0.14	主矿霓石型铈稀土铁矿石
Z3	0.97	0.52	15.93	11.77	1.60	4.05	3.38	20.39	7.90	1.43	主矿钠闪石型铈稀土铁矿石
Z4	0.46	2.79	3.78	20.44	0.27	1.30	3.26	29.22	0.88	0.16	主矿云母型铈稀土铁矿石
Z5	0.16	0.092	25.56	2.77	1.79	7.58	0.76	13.20	5.49	0.25	主矿白云石型铈稀土铁矿石
Z6	1.17	0.37	5.88	8.56	1.79	2.27	0.85	47.27	4.55	0.058	主矿块状铈稀土铁矿石
Z7	6.16	0.027	5.61	35.00	2.08	0.39	2.35	11.74	6.90	0.22	主矿霓石型铈稀土矿石
Z8	0.094	3.57	3.91	29.52	0.20	0.28	1.16	21.39	0.19	0.0063	主矿云母型铈稀土矿石
Z9	0.9	0.14	24.00	7.81	1.51	1.59	0.62	6.70	3.49	0.027	主矿白云石型铈稀土矿石
D1	0.34	0.24	29.83	10.17	3.48	17.41	0.84	13.92	10.19	0.35	东矿萤石型铈稀土铁矿石
D2	4.52	0.045	8.71	20.66	2.91	5.00	0.68	14.79	12.52	0.25	东矿霓石型铈稀土铁矿石
D3	1.31	0.83	9.91	25.99	1.54	4.21	4.30	23.30	6.29	0.11	东矿钠闪石型铈稀土铁矿石
D4	0.67	4.11	4.53	19.95	0.53	1.76	0.14	25.50	3.34	0.19	东矿云母型铈稀土铁矿石
D5	0.21	0.25	18.75	5.39	1.42	3.76	2.38	15.49	5.29	0.043	东矿白云石型铈稀土铁矿石
D6	0.21	0.49	6.13	4.36	2.62	2.27	0.78	50.57	5.88	0.12	东矿块状铈稀土铁矿石
D7	3.35	0.017	13.96	19.66	0.61	0.48	1.07	11.40	1.22	0.024	东矿霓石型铈稀土矿石
D8	2.95	4.49	1.67	46.73	1.34	2.58	0.14	7.90	0.7	0.015	东矿云母型铈稀土矿石
D9	0.32	0.21	24.37	6.56	1.48	1.97	1.06	8.04	2.92	0.017	东矿白云石型铈稀土矿石
H0	1.09	0.37	14.88	14.18	2.98	8.89	1.63	25.51	7.26	0.13	生产车间混合原矿

由表 1 可知，主、东矿不同类型矿石中 P₂O₅ 含量介于 0.20% ~ 3.48%，F 含量介于 0.28% ~ 19.42%，S 含量介于 0.14% ~ 4.30%，其中萤石型铈稀土铁矿石的 P₂O₅、F 与 REO 含量相对较高，可能是萤石、磷灰石与稀土矿物密切共生的原因；

钠闪石型铈稀土铁矿石中 S 含量较高可能与黄铁矿的存在有关。生产车间混合原矿中 P₂O₅、F、S 的含量分别为 2.98%、8.89%、1.63%，有害元素的含量相对较高，会对生产过程中精矿产品产生不良影响。

表 2 白云鄂博矿石矿物组成及含量
Table 2 Mineral composition and content of Bayan Obo ores

矿物名称	磁铁矿 / 赤铁矿	黄铁矿	磁黄铁矿	菱铁矿	钛铁矿	钡铁钛石	红钛锰矿	铅锰钛铁矿	菱锰矿	方铅矿
含量 /%	35.49	1.86	0.16	0.51	0.40	0.12	0.23	0.08	0.26	0.04
矿物名称	闪锌矿	氟碳铈矿	独居石	氟碳钙铈矿	黄河矿	碳铈钠石	褐帘石	易解石	褐钇铈矿	铈铁金红石
含量 /%	0.06	6.64	4.18	0.53	0.45	0.01	0.12	0.06	0.02	0.10
矿物名称	铈铁矿	黄绿石	包头矿	石英	长石	闪石	辉石	云母	蛇纹石	绿泥石
含量 /%	0.08	0.03	0.01	1.77	1.06	5.34	5.71	3.01	0.09	0.29
矿物名称	白云石	方解石	菱锆矿	萤石	磷灰石	重晶石	其他矿物			
含量 /%	5.38	1.32	0.01	16.75	3.63	3.51	0.71			

2.3 元素分布率

根据白云鄂博混合原矿中的矿物含量、有害元素总含量及矿物中有害元素含量理论值^[13]计算出矿石中有害元素的分布率，计算结果见表3。

表3 白云鄂博矿石有害元素的分布率/%

Table 3 Distribution rate of harmful elements of Bayan Obo ores

矿物类型	矿物名称	氟元素理论值	矿物含量	矿石氟总含量	氟的分布率	总计
含氟矿物	萤石	48.67	16.75		91.70	98.89
	氟碳铈矿	8.73	6.64		6.52	
	氟碳钙铈矿	7.07	0.53	8.89	0.42	
	黄河矿	4.56	0.45		0.23	
	黄绿石	5.22	0.03		0.02	
矿物类型	矿物名称	P ₂ O ₅ 理论值	矿物含量	矿石P ₂ O ₅ 总含量	P ₂ O ₅ 的分布率	总计
含磷矿物	独居石	30.27	4.18	2.98	42.46	93.69
	磷灰石	42.06	3.63		51.23	
矿物类型	矿物名称	硫元素理论值	矿物含量	矿石硫总含量	硫的分布率	总计
含硫矿物	重晶石	13.74	3.51		29.59	95.70
	黄铁矿	53.45	1.86		60.99	
	磁黄铁矿	36.47	0.16	1.63	3.58	
	方铅矿	13.40	0.04		0.33	
	闪锌矿	32.90	0.06		1.21	

由表3可知，白云鄂博混合原矿氟元素主要赋存在萤石与氟碳铈矿中，二者含氟量之和占原矿氟总量的98.22%；磷元素集中分布在独居石和磷灰石两种矿物中，二者含磷量之和占原矿氟总量的93.69%；硫元素主要赋存在重晶石与黄铁矿之中，其次为磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等，硫的分布率高达95.70%。

2.4 矿物特征

黄铁矿与重晶石是白云鄂博矿区分布比较广泛的含硫矿物，在主、东矿体内尤为常见。其中黄铁矿在钠闪石型铈稀土铁矿石中分布量最大，在其他类型矿石中虽亦有见到，但含量相对较少。黄铁矿结晶程度较好，一般呈立方体，显微镜下观察常

呈正方形或长方形，与磁黄铁矿紧密共生，被磁黄铁矿所包裹，晶形保存完整，常见的共生矿物还有钠闪石、霓石、方铅矿、闪锌矿等(图1A)。

重晶石一般呈细粒集合体，粒径多在-0.1mm，多以细条带的形式分布在萤石型铈稀土铁矿石或霓石型铈稀土铁矿石中，但在晚期脉中可发现重晶石斑晶，颗粒长达数厘米左右，而且在矿石间隙中可见完整的长板状重晶石晶体(图1B)。

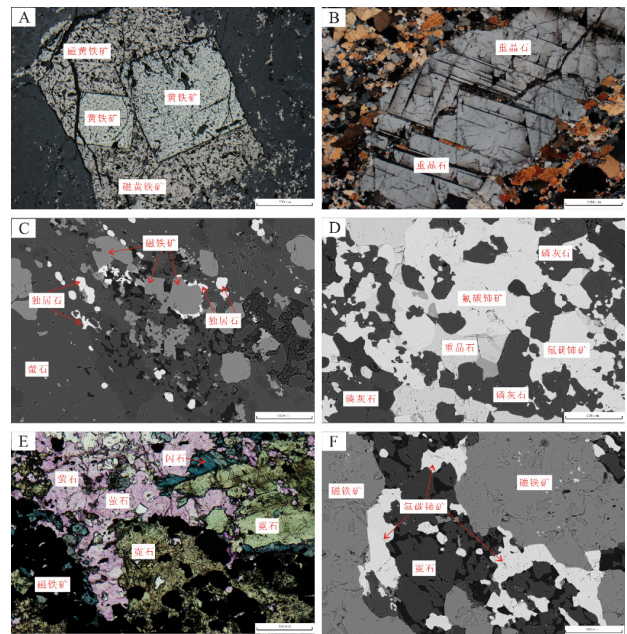


图1 白云鄂博矿石矿物嵌布特征

Fig.1 Dissemination features of Bayan Obo ores

独居石作为白云鄂博矿区分布最广泛的稀土矿物之一，产状形态多种多样，通常以极细小颗粒遍布各种矿石类型中，与磷灰石关系密切。独居石以“独居”为特点，零星分布，有时呈串珠状展布，粒度大小不一，可见不规则状独居石沿磁铁矿裂隙结晶(图1C)。磷灰石作为火成岩及变质岩中常见的副矿物，广泛分布于矿区的白云岩和各类矿石之中，以条带状萤石型矿石中为最多，在霓石型矿石中次之。磷灰石常与萤石、氟碳铈矿、重晶石等矿物密切共生，晶形比较完整，由粒状到长柱状均有结晶(图1D)。

在白云鄂博矿区萤石分布极为广泛，而且由

于氟交代作用的强度不同,各矿体萤石的矿化作用也有所不同。主矿的萤石分布量明显多于东矿,西矿和东部接触带分布相对较少,萤石赋存在各种矿石类型中。萤石主要以条带状与浸染状两种形式产出。萤石多为不规则粒状,颜色呈不同程度的紫色,偶见黑紫色或无色。常见的共生矿物有氟碳铈矿、独居石、霓石、白云石等,有时可见萤石、磁铁矿、白云石、稀土矿物等近似平行地间隔分布(图1E)。氟碳铈矿作为整个矿区分布最广泛的稀土矿物,在各种矿石类型中也均有产出。氟碳铈矿多呈不规则粒状集合体或珠串状分布,与霓石、烧绿石、萤石、重晶石等矿物密切共生,早期的氟碳铈矿以极细小的颗粒被包裹在磁铁矿、霓石、萤石等矿物中,晚期的氟碳铈矿颗粒相对粗大,以不规则状析出于其他矿物晶粒间(图1F)。

3 结 论

(1) 白云鄂博现行流程生产车间混合原矿中有害元素 P_2O_5 、F、S 的含量不低,可能会对后续的生产流程产生不良影响,势必引起高度重视。

(2) 混合原矿中的有害元素主要以独立矿物形式存在,包括萤石、氟碳铈矿、独居石和磷灰石、重晶石、黄铁矿等,而且元素分布率均在 93% 以上。其中部分有害元素赋存在氟碳铈矿、萤石等有用矿物中,一定程度上降低了除杂难度。

(3) 白云鄂博混合原矿中包含有害元素的矿物在矿区内分布极为广泛,以不同产状在各种矿石类型中均有产出。矿石类型多样、有害矿物种类复杂、有用矿物粒度细小,这些是影响白云鄂博矿石选别指标与资源利用不可忽视的重要原因。

参 考 文 献:

[1] 张国忠.白云鄂博矿冶工艺学(上)[R].包头:包头钢铁公司科学技术处,1995.1.
Zhang G Zh. Mining and metallurgy technology of Bayan Obo ore(Part One)[R]. Baotou: Baotou Iron and Steel Company

Sicence and Technology Department,1995.1.

[2] 中国科学院地球化学研究所.白云鄂博矿床地球化学[M].北京:科学出版社,1988.

Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Geochemistry of Bayan Obo deposit[M]. Beijing: Science Press, 1988.

[3] 杨占峰,马莹,王彦.稀土采选与环保[M].北京:冶金工业出版社,2018.

Yang Zh F, Ma Y, Wang Y. Mining beneficiation and environmental protection of rare earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018.

[4] 张去非.白云鄂博矿床铌资源矿物学基本特征的分析[J].有色金属,2005(57):111-113.

Zhang Q F. Analysis on mineralogical characteristics of niobium-bearing resources in Bayan Obo deposit[J]. Nonferrous Metals, 2005(57):111-113.

[5] 罗明标,杨枝,郭国林,等.白云鄂博铁矿石中稀土的赋存状态研究[J].中国稀土学报,2007,25(S1):57.

Luo M B, Yang Zh, Guo G L, et al. Research on occurrence state of REE in Bayan Obo iron ore[J]. Journal of Chinese Rare Earths, 2007,25(S1):57.

[6] 张培善.白云鄂博超大型稀土-铁-铌矿床矿物学研究[J].中国稀土学报,1991,8(4):350.

Zhang P Sh. Mineralogical study of Bayan Obo large scale iron and niobium deposit[J]. Journal of the Chinese Rare Earths, 1991,8(4):350.

[7] 王凯怡,张继恩,方爱民,等.白云鄂博矿床成因—矿体内霓长岩化成矿作用与赋矿白云岩的联系[J].岩石学报,2018,34(3):785.

Wang K Y, Zhang J E, Fang A M, et al. Genesis of the Baiyun Obo ore deposit -- the relationship between aegirine lithification and mineralization in the ore body and host dolomite [J]. Journal of Rock, 2008,34(3):785.

[8] 张培善,陶克捷,杨主明,等.白云鄂博稀土、铌钽矿物及其成因探讨[J].中国稀土学报,2001(19):97-102.

Zhang P Sh, Tao K J, Yang Zh M, et al. Genesis of rare earths, niobium and tantalum minerals in Bayan Obo deposit. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2001(19):97-102.

[9] 谢玉玲,曲云伟,杨占峰,等.白云鄂博铁、铌、稀土矿床:研究进展、存在问题和新认识[J].矿床地质,2019,38(5):983-1003.

Xie Y L, Qu Y W, Yang Zh F, et al. Giant Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit: progresses, controversies and new under-standings[J]. Mineral Deposit, 2019, 38(5): 983-1003.

[10] 郭财胜,李梅,柳召刚,等.白云鄂博稀土、铌资源综

合利用现状及新思路 [J]. 稀土, 2014, 35(1): 96-100.

Guo C Sh, Li M, Liu Zh G, et al. Present status and new ideas on utilization of Bayan Obo rare earth and niobium Resource[J]. Chinese Rare Earths, 2014, 35(1): 96-100.

[11] 李春龙, 李小钢, 徐广尧. 白云鄂博共生矿资源综合利用技术开发与产业化 [J]. 稀土, 2015, 36(5): 151-158.

Li Ch L, Li X G, Xu G Y. Technology Development and Industrialization of Resources Comprehensive Utilization of intergrowth and associated ore in Baiyan Obo[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(5): 151-158.

[12] 杨占峰, 朱智慧, 王振江, 等. 白云鄂博主矿霓石型稀土铁矿石中稀土元素在独立矿物中的富集状况研究 [J]. 中国稀土学报, 2019, 37(3): 769-776.

Yang Zh F, Zhu Zh H, Wang Zh J, et al. Enrichment of rare earth elements in Aegirine type rare earth iron ore in Bayan Obo mine [J]. Journal of the Chinese Rare Earths, 2019, 37(3): 769-776.

[13] 张培善, 陶克捷. 中国稀土矿物学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.

Zhang P Sh, Tao K J. China rare earth mineralogy [M]. Beijing: Science Press, 1998.

Study on the Occurrence State of Harmful Elements in the Bayan Obo Mixed raw Ore

Jin Hailong, Li Na, Wei Wei, Guo Chunlei, Wang Weiwei

(State Key Laboratory of Baiyan Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou, Inner Mongolia, China)

Abstract: The major chemical composition, mineral composition, element distribution rate and mineral dissemination features of harmful elements in the mixed raw ore of Bayan Obo were studied by means of multi-element chemical analysis, automatic mineral analysis system, partial reflection microscope, field emission scanning electron microscope and energy spectrometer. The results shows that the content of harmful elements in the Bayan Obo mixed raw ore is relatively high, with P_2O_5 2.98%, F 8.89% and S 1.63% respectively. The harmful elements in the mixed raw ore mainly exist in the form of independent minerals, including fluorite, bastnasite, monazite, apatite, barite, pyrite, etc., and the element distribution rate is above 93%. The minerals containing harmful elements in the mixed raw ore are widely distributed in the mining area, with diverse morphology and occurrence, small size of useful minerals, complex symbiotic association and contact relationship of minerals, which has a great impact on the production of high-quality products. The research results provides a theoretical basis for the upgrading of the ore production process in the future.

Keywords: Bayan Obo; Mixed raw ore; Harmful elements; Occurrence state

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告