

文章编号:1004-4736(2008)02-0005-04

云南中低品位硅钙质磷块岩工艺矿物学研究

石和彬¹, 王树林¹, 梁永忠², 姚桦¹

(1. 武汉工程大学, 湖北 武汉 430074; 2. 云南磷化集团有限公司, 云南 昆明 650600)

摘要:中低品位磷块岩的开发是我国磷资源产业可持续发展的保障, 工艺矿物学研究则是矿产资源合理利用的基础。本课题采用光学显微分析、X射线衍射、红外光谱、扫描电镜以及能谱分析等手段对云南中低品位硅钙质磷块岩的工艺性质进行了研究。结果表明, 硅钙质磷块岩的主要矿物成分是胶磷矿、白云石、石英、铝硅酸盐矿物以及褐铁矿, 均以细粒嵌布为主。胶磷矿由亚微米级碳氟磷灰石组成, 并伴生少量硅、铝、镁、铁等杂质。通过粉磨, 0.1 mm 以下的矿石颗粒中胶磷矿解离性良好, 在细粒级粉体中白云石产生了富集、而胶磷矿趋向贫化。

关键词:工艺矿物学; 胶磷矿; 硅钙质磷块岩; 中低品位; 云南省

中图分类号:TD 913

文献标识码:A

0 引言

磷矿石的工艺矿物学研究主要为矿石的选别和化学加工提供基础数据, 对磷资源的评估、选矿工艺流程的确定等都起着基础与先导的作用^[1~4]。

云南磷矿石的类型为磷块岩, 其中海口磷矿中低品位磷矿石以硅钙质磷块岩为主, 而晋宁磷矿风化矿的储量较大, 碳酸盐在风化淋滤过程中流失, 浅层矿以硅质磷块岩为主, 随着开采的深入, 矿石中碳酸盐矿物的含量也在增加。因此, 对云南中低品位硅钙质磷块岩的工艺矿物学特征进行研究具有明显的现实意义。

1 研究方法

按照选矿样品采样规范在现场采集磷块岩块状样品, 分别制备成厚 0.03 mm 的光学薄片与粉状样品。光学显微分析采用奥林巴斯 BH-2 型显微镜, 用过尺线法测定矿物的嵌布粒度; 矿石成分主要采用化学分析, 微区分析采用日本电子 JSM-5510LV 型扫描电镜以及美国 EDAX 公司 FALCON 型能谱仪, X 射线衍射分析采用日本岛津 XD-5A 型衍射仪(铜靶, K_{α}), 红外光谱分析采用美国 Nicolet 公司 Impact 420 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片)。

2 硅钙质磷块岩的成分特征

硅钙质磷块岩矿石的主要有用组分是胶磷

矿, 另有少量细晶碳氟磷灰石以及银星石, 主要脉石矿物是白云石、石英、玉髓、绢云母、伊利石与褐铁矿, 另外还含有少量白云母、高岭石、蒙脱石、长石、海绿石等铝硅酸盐矿物以及锆石等重矿物。海口磷矿中低品位磷块岩的自然类型包括砂质磷块岩、条带状磷块岩、假鲕状磷块岩与生物碎屑磷块岩, 全层样的化学成分总体上属于硅钙质(表 1), 矿石工艺类型定为硅钙质磷块岩。

表 1 海口磷矿中低品位磷矿石自然类型及化学成分

Table 1 Natural types and contents of middle-low grade phosphorite from Haikou phosphor mine

序号	层位	自然类型	化学成分 w/%				
			P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	上层矿	含磷白云质粉砂岩(顶板)	3.76	4.58	53.38	5.54	7.01
2		砂质磷块岩	19.75	2.34	32.80	1.70	6.53
3		条带状磷块岩	20.63	6.63	15.48	0.88	1.62
4		假鲕状磷块岩	24.79	3.31	19.65	0.98	1.70
5	下层矿	含磷砂质白云岩(夹层)	9.21	11.29	19.06	1.34	1.68
6		生物碎屑磷块岩	19.21	5.29	22.12	1.88	3.25
7		条带状磷块岩	20.38	3.92	24.01	1.57	3.053
8		假鲕状磷块岩	27.48	3.13	13.48	1.27	1.94
9		硅质白云岩(底板)	10.88	10.76	17.74	1.09	1.84

光学显微分析表明, 海口磷矿中低品位磷块岩矿石的矿物成分以胶磷矿为主, 含量(体积分数, 下同)为 40%~70%, 白云石为 10%~40%, 石英为 10%~25%, 铝硅酸盐矿物 5%~15%, 褐

收稿日期: 2008-03-04

基金项目: 云南省校企合作项目(2000YM-01)

作者简介: 石和彬(1965-), 男, 湖北仙桃人, 硕士, 副教授, 研究方向: 矿物材料。

铁矿 1%~3%。全层样中主要矿物的体积含量约为胶磷矿 50.6%、白云石 21.8%、石英 15.3%、铝硅酸盐矿物 9.7%、褐铁矿 2.5%。

3 胶磷矿的嵌布特征

3.1 胶磷矿的结构与成分

硅钙质磷块岩中的胶磷矿主要呈不规则粒状(凝胶状、块状、内碎屑、生物屑)产出,少量呈条带状以及纤维状。胶磷矿在单偏光下呈浅褐色~深褐色,正交偏光下全消光,而少量重结晶的胶磷矿呈现出碳氟磷灰石的晶体光学特征,正交偏光下呈 I 级灰~灰白干涉色,扫描电镜下可以观察到碳氟磷灰石呈细粒柱状集合体产出(图 1)。对胶磷矿进行扫描电镜微区分析表明,胶磷矿中的碳氟磷灰石呈亚微米级无定形粒状产出,并包裹有 3 微米左右的片状粘土矿物集合体(图 2),能谱分析进一步表明胶磷矿中除含有铝硅酸盐成分外,还含有 Fe、Mg 等有害组分(图 2 右上),所以胶磷矿是一种含有 Si、Al、Mg、Fe 等有害组分的多矿物超细粒集合体。

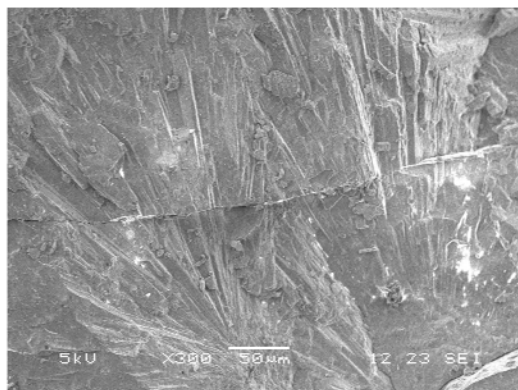


图 1 重结晶胶磷矿的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrograph of recrystallized collophane

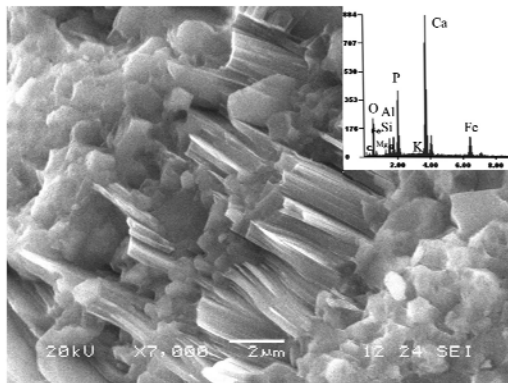


图 2 胶磷矿的扫描电镜照片,右上为能谱分析结果
Fig. 2 SEM micrograph of collophane, upper right is the result of EDS analysis

在现有技术经济条件下,通过磨矿的方法解离磷块岩矿石中嵌布粒度小于 0.01 mm 的脉石矿物是不可行的^[5],因此,在工艺矿物学研究中可以

把胶磷矿中嵌布粒度小于 0.01 mm 的包裹体看成胶磷矿的组成部分。同理,在制定胶磷矿的选矿工艺指标时应该合理考虑胶磷矿中所含的难以脱除的有害组分,而不同矿种胶磷矿中碳氟磷灰石的结构碳酸根含量也不相同,并且结构碳酸根含量还影响到胶磷矿的可选性,因此,精矿中胶磷矿的含量与回收率或许是一个更加准确的选矿指标。

3.2 胶磷矿与脉石矿物的嵌布、嵌镶关系

中低品位硅钙质磷块岩中胶磷矿以不规则粒状嵌布为主(图 3),局部呈条带状嵌布(图 4),胶磷矿的主要嵌布粒度范围为 0.05~0.3 mm,为细粒嵌布。胶磷矿主要与白云石、石英、玉髓以及铝硅酸盐矿物毗连嵌镶,呈现类似砂岩中的杂基支撑结构,脉石矿物呈胶结物状嵌镶在胶磷矿颗粒周围(图 5),胶磷矿与石英、云母的界面相对平整,而与白云石、粘土等其它脉石矿物呈港湾状嵌镶,界面弯曲,局部可见白云石交代胶磷矿的现象(图 6)。胶磷矿中常包裹有粉砂级石英、白云石以及褐铁矿,呈包裹型嵌镶关系(图 3~6)。在胶磷矿的富集条带以及团块中则表现为尺度更大的包裹型嵌镶,与颗粒支撑结构类似,胶磷矿颗粒互相毗连形成基体,细砂~粉砂级石英、白云石以及其它脉石矿物被包裹在胶磷矿中(图 7)。

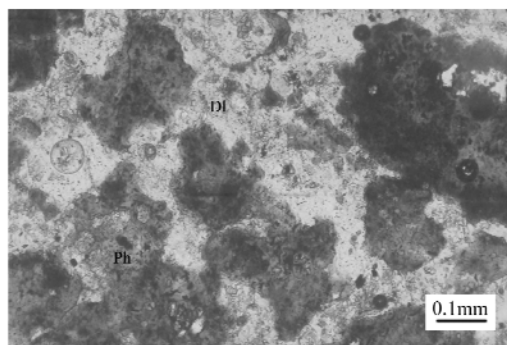


图 3 胶磷矿(Ph)不规则粒状嵌布,胶结物主要为白云石(DI)

Fig. 3 Collophane (Ph) granules were cemented by dolomites (DI)

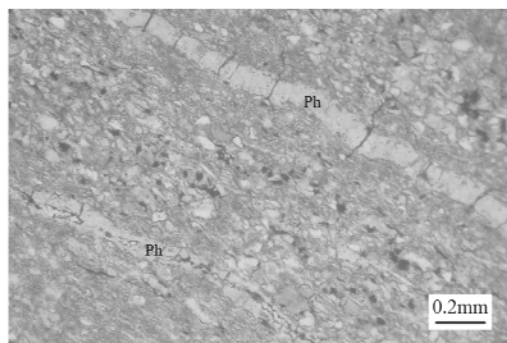


图 4 条带状胶磷矿

Fig. 4 Strip-like collophane

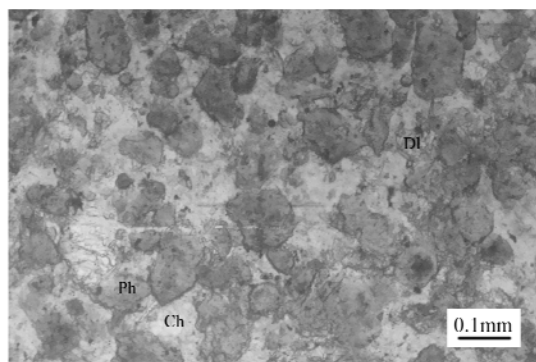


图5 白云石(Dl)、玉髓(Ch)胶结胶磷矿颗粒

Fig. 5 Collophane grains were cemented by dolomite(Dl) and chalcedony(Ch)

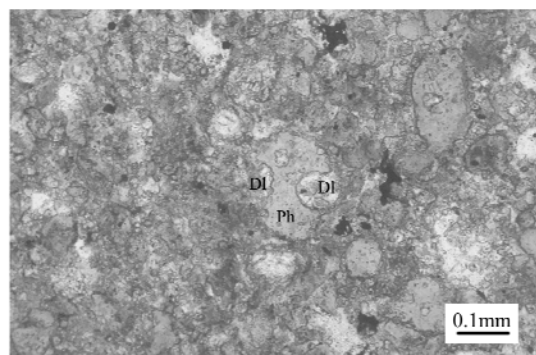


图6 白云石(Dl)交代胶磷矿(Ph)

Fig. 6 Metasomatism of collophane (Ph) by dolomite (Dl)

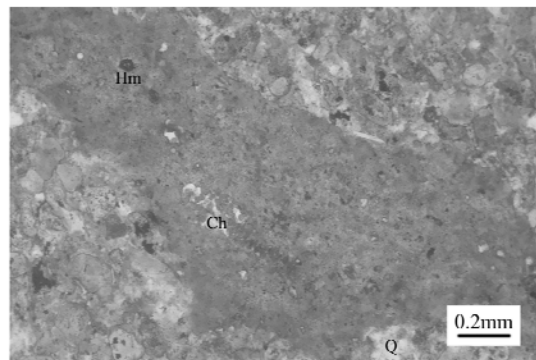


图7 胶磷矿团块包裹玉髓(Ch)、石英(Q)、褐铁矿(Lm)

Fig. 7 Collophane lump cnwrapped chalcedony (Ch), quartz(Q) and limonite(Lm)

脉石矿物中白云石主要呈胶结物状产出,一般为粉砂级细粒集合体,主要嵌布粒度范围0.05~0.3 mm,白云石单体结晶粒度极细,大多为0.01~0.05 mm,集合体中常包裹褐铁矿(图8)。石英一般为细砂~粉砂级碎屑,主要呈次棱角~次圆状,主要嵌布粒度范围0.02~0.3 mm;玉髓呈微粉砂级细粒集合体,单体粒度小于0.01 mm,一般呈胶结物状产出,也可形成燧石结核或条带。铝硅酸盐矿物中白云母一般为细粒片状分散嵌布,

粒径0.02~0.2 mm,绢云母、水云母等一般呈细粒片状集合体产出,常包裹粉砂级石英、褐铁矿以及碳质,构成类似杂基的结构。褐铁矿一般呈细粒状分散嵌布,主要嵌布粒度0.005~0.1 mm,常被包裹在胶磷矿、白云石、白云母以及粘土矿物集合体中,也可沿其它矿物的界面以及黄铁矿表面呈皮壳状细粒集合体嵌布。由于褐铁矿粒度极细、且含量低,在选矿加工过程中的行为大多与寄主矿物一致,在制定选矿工艺时可以忽略,如果含量超过5%,需引起注意。

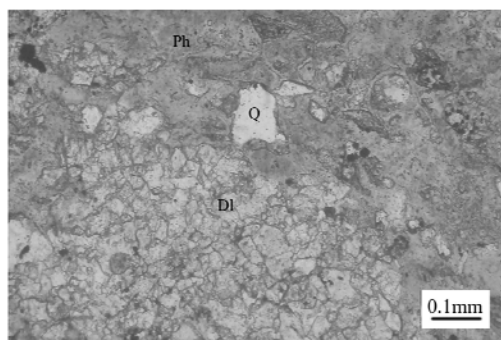


图8 细粒白云石集合体与胶磷矿团块

Fig. 8 Aggregate of fine dolomite grains and collophane lump

3.3 胶磷矿的嵌布粒度

硅钙质磷块岩中胶磷矿为中~细粒嵌布(图9),其中细粒超过90%,粒度大于0.074 mm(+200目)的颗粒约占65%。所以中低品位磷块岩的磨矿粒度要足够细才能促使胶磷矿完全解离,获得高品位的精矿,理论上海口磷矿中低品位硅钙质磷块岩的磨矿细度以0.074 mm孔径通过率为80%左右为宜。

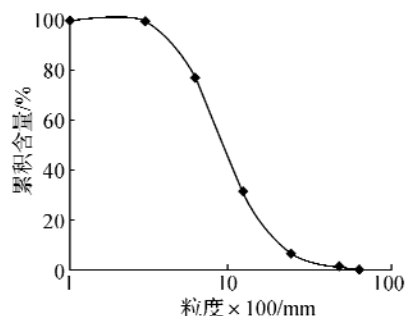


图9 硅钙质磷块岩中胶磷矿的嵌布粒度曲线

Fig. 9 Grain size distribution of collophane in silicate-calcareous phosphate rocks

4 胶磷矿的解离特征

对不同粒度磷块岩粉体中胶磷矿的解离度测试结果表明,胶磷矿主要与白云石以及石英连生,少量与铝硅酸盐矿物连生。当磨至0.1 mm以下时,0.1~0.074 mm粒级胶磷矿单体解离率为

88.4%, 0.071~0.037 mm 粒级的单体解离率为 92.6%。不同粒度粉体的 X 射线衍射分析结果(图 10)表明,白云石在细粒级中明显富集,这主要是白云石解理发育、硬度较低、且单体粒度极细造成的,而胶磷矿的硬度大于白云石,在粗粒级矿粉中有所富集。红外光谱分析(图略)的结果表明,不同粒级胶磷矿中碳氟磷灰石的振动特征没有明显变化,说明胶磷矿在磨矿过程中没有产生结构分异,磷灰石的晶体化学性质对磨矿没有影响,胶磷矿在浮选过程中的行为主要受颗粒粒度、自身表面化学性质以及解离程度的影响。

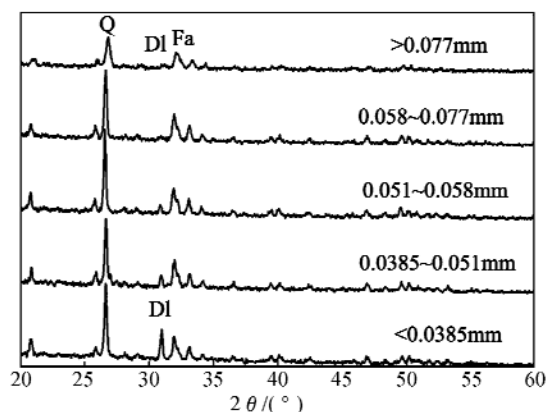


图 10 不同粒径硅钙质磷块岩粉体的 X 射线衍射图

Fig. 10 XRD patterns of silicate-calcareous phosphate rocks with different grain size

Q: 石英; Dl: 白云石; Fa: 碳氟磷灰石

5 结 语

a. 中低品位硅钙质磷块岩中,胶磷矿是含有少量 Si、Al、Mg、Fe 等有害组分的亚微米级碳氟磷灰石集合体;

b. 中低品位硅钙质磷块岩的主要矿物成分是胶磷矿、白云石、石英、铝硅酸盐矿物和褐铁矿;

c. 胶磷矿主要呈细粒嵌布,磨至 0.1 mm 以下时解离性良好,在细粒矿粉中白云石逐渐富集,而胶磷矿趋向贫化。

参考文献:

- [1] 潘长云. 云南磷矿资源及可持续利用对策研究[J]. 云南地质, 2003, 22(3): 336-341.
- [2] 傅文章, 洪秉信. 工艺矿物学在选冶中的地位和作用[J]. 矿产综合利用, 1995, (6): 33-38.
- [3] 贾木欣. 国外工艺矿物学进展及发展趋势[J]. 矿冶, 2007, 16(2): 95-99.
- [4] Moen K. Quantitative measurements of mineral microstructures [D]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2006.
- [5] 刘光碧. 晋宁磷矿中, 低品位磷块岩内胶磷矿的工艺特征[J]. 云南冶金, 1998, 27(1): 57-59.

Process mineralogy of mid-low grade silicate-calcareous phosphate rocks in Yunnan Province

SHI He-bin¹, WANG Shu-lin¹, LIANG Yong-zhong², YAO Hua¹

(1. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Yunnan Phosphate Chemical Group Co., Kunming 650600, China)

Abstract: Utilization of mid low grade phosphate rocks guarantees the sustainable development of the industry related phosphoric resource. Research on process mineralogy is the bedrock of effective utilization of mineral resource. Optical microscope, X-ray diffraction, infra-red spectrum, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer were used to research the process properties of middle low grade silicate calcareous phosphate rocks in Yunnan. The results show that the main minerals of the phosphat rocks are collophane, dolomite, quartz, aluminum-silicate minerals and limonite. The grains of all minerals are usually fine-sand sized. The component of collophane is submicron sized carbonated fluorapatite with a few of impurities, such as silicon, aluminum, magnesium and iron. The liberation of collophane is well when the grain size less than 0.01 mm. Dolomite enriched, but collophane lessened at fine ore powders by grinding.

Key words: process mineralogy; collaphane; silicate-calcareous phosphate rock; middle-low grade; Yunnan

本文编辑:萧 宁