

云南镇雄羊场磷矿高品位磷块岩工艺矿物学研究

黄太平^{1,2,3,4}, 夏建峰^{2,3,4}, 米云川^{2,3,4}, 胡清华^{2,3,4}, 赵勇^{3,4,5}, 周骞^{1,2,3,4}

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南省地质调查院(云南省地质科学研究所), 云南 昆明 650216; 3. 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 4. 云南省三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 5. 云南省地质调查局, 云南 昆明 650051)

摘要: 云南省镇雄县羊场磷矿是近年来评价的早寒武世超大型沉积磷块岩矿床, 具有资源储量大、矿石品质优、资源分布集中的特点, 为目前亚洲最大规模隐伏单体富磷矿床。本文主要采用矿物参数自动定量分析系统(AMICS)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和偏光显微镜等分析手段, 对该矿床磷块岩矿石的化学成分、矿物组成、嵌布特征、嵌布粒度和连生关系、解离度等进行了系统工艺矿物学研究, 并初步探讨了磨矿细度和选矿方法。研究表明, 矿石属高品位硅-钙质碳酸盐型磷块岩矿石, P_2O_5 含量 29.34%, 有用矿物为氟磷灰石, 常呈隐晶-微晶集合体形式产出(俗称胶磷矿); 脉石矿物主要为石英、方解石、白云石及少量黄铁矿等, 矿石具低镁低硅特征, 可采用正-反浮选法选矿; 矿石嵌布粒度细, 连生关系复杂, 不易解离, 选矿时需细磨以增加单体解离度, 但需注意过磨产生机械夹带和泥化等问题对浮选指标的影响; 矿石已达到磷精矿指标, 可直接加工利用, 若需选矿, 建议重点研究磨矿工艺、探索联合选矿方法, 以期达到理想的选别效果。

关键词: 羊场磷矿; 磷块岩; 工艺矿物学; 单体解离; 正-反浮选

中图分类号: P619.21⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)05-1188-11

Study on process mineralogy of the high grade phosphorite in Yangchang phosphate deposit, Zhenxiong, Yunnan Province

HUANG Tai-ping^{1,2,3,4}, XIA Jian-feng^{2,3,4}, MI Yun-chuan^{2,3,4}, HU Qing-hua^{2,3,4}, ZHAO Yong^{3,4,5}
and ZHOU Qian^{1,2,3,4}

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Institute of Geological Survey (Yunnan Institute of Geological Sciences), Kunming 650216, China; 3. Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Ministry of Natural Resources, Kunming 650051, China; 4. Yunnan Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Kunming 650051, China; 5. Yunnan Geological Survey, Kunming 650051, China)

Abstract: The Yangchang phosphate deposit in Zhenxiong County, Yunnan Province is a super large sedimentary phosphate deposit evaluated in recent years in the Early Cambrian period. It is characterized by large resource reserves, excellent ore quality, and concentrated resource distribution, and is currently the largest hidden single rich phosphate deposit in Asia. This article mainly uses different analysis methods to conduct systematic mineralogical research on the chemical composition, mineral composition, embedding characteristics, embedding particle size and intergrowth relationship, dissociation degree of the phosphate ore in the deposit. The grinding fineness and ore sorting

收稿日期: 2024-05-19; 接受日期: 2024-08-08; 编辑: 尹淑苹; 英文审校: 崔浩

基金项目: 云南省地质勘查基金项目(D202001, K202101, K202301, Y202301)

作者简介: 黄太平(1986-), 男, 高级工程师, 从事资源勘查工程工作, E-mail: 523917202@qq.com; 通讯作者: 周骞(1989-), 男, 工程师, 主要从事矿产勘查与研究工作, E-mail: 525396727@qq.com。

process methods are also preliminarily explored. Our results show that the samples in this study are high-grade silicon calcium carbonate phosphate ore, with a P_2O_5 content of 29.34%. The main P-bearing mineral in the ore is fluorapatite which commonly distribute as hidden crystal microcrystal aggregates (commonly known as collophane). The main gangue minerals are quartz, calcite, dolomite, and a small amount of pyrite. The ore is characterized by low magnesium and low silicon, and can be processed using the direct-reverse flotation method. The ore has fine particle size and complex interrelationships, making it difficult to dissociate. During the beneficiation, fine grinding is required to increase the degree of monomer dissociation, but the impact of mechanical entrainment and mud formation caused by excessive grinding on flotation indicators should be paid special attention. The ore has reached the phosphate concentrate index and can be directly processed and utilized. If beneficiation is required, it is recommended to focus on studying the grinding process and exploring joint beneficiation methods to achieve the desired beneficiation effect.

Key words: Yangchang phosphate deposit; phosphorite; process mineralogy; liberation; direct-reverse flotation

Fund support: Yunnan Provincial Geological Exploration Fund Project (D202001, K202101, K202301, Y202301)

云南省磷矿资源丰富,但矿石品质参差不齐,矿石类型复杂,选矿难度大,不同类型矿石选矿工艺不尽相同,导致对磷矿的开发利用较难。高品位磷块岩矿多以凝胶状集合体聚集成磷块岩条带的形式产出,集合体中常包含石英(玉髓)、白云石、方解石、黄铁矿等矿物,当前选矿主要以正-反浮选为主,然而通过简单的浮选难以将包裹在氟磷灰石中的微晶颗粒去除,精矿品位提升难度较大,浮选药剂及工艺流程方面都需要加大研究力度,因此对于矿石的基础性质研究尤为重要(陈明军等, 2021; 王灿霞等, 2021; 吴中贤等, 2021)。

磷矿石的工艺矿物学研究主要为矿石的选别和加工提供基础数据,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(傅文章等, 1995; 潘长云, 2003)。云南省镇雄县羊场磷矿是近年来评价的早寒武世超大型沉积磷块岩矿床,截至2023年底,已探获磷矿资源量超27亿吨(云南省地质调查院, 2023),矿床规模达超大型,具有资源储量大、矿石品质优、资源分布集中的特点,为目前亚洲最大规模隐伏单体富磷矿床,有望成为世界级磷资源基地(米云川等, 2021; 秦欢等, 2022)。本文通过对羊场磷矿高品位磷块岩采用矿物参数自动定量分析系统(AMICS)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和偏光显微镜等分析测试手段进行工艺矿物学研究,为该区磷矿资源的选别和合理开发利用提供了重要的理论支撑。

1 样品与测试方法

1.1 样品采集与加工

本次研究共采集3件磷块岩矿石样(编号YC01、YC02、YC03),样品为深灰色,砂屑结构,块状构造,主要为氟磷灰石砂屑被碳酸盐及石英等矿物胶结而成。为充分了解矿石的原始特征,AMICS测试样品时采用测试样品分级制备方法。为保证测试的效率和准确性,取100 g均质化的样品,将样品破碎、筛分及缩分,分别将样品筛分为 $>0.074\text{ mm}$ 、 $0.045\sim0.074\text{ mm}$ 以及 $<0.045\text{ mm}$ 这3种粉末样品。筛分后的3个粒级样品用5 g环氧树脂和固化剂充分混匀固化,固化后的靶样采用欧谱检测仪器有限公司生产的OU6310型金相试样磨抛机进行抛光,抛光后的靶样再使用北京博远微纳公司生产的ETD-2000C型离子溅射蒸发仪进行喷碳处理,以确保样品表面的导电性。加工后的样品粒度分级及产率见表1,测试结果由3个粒级所检测数据的综合所得,

表1 样品粒度分级及产率

Table 1 Particle size-grading and yield of the samples

分级/mm	产率/%			
	YC01	YC02	YC03	平均
>0.074	62.26	62.74	63.47	62.82
$0.045\sim0.074$	7.64	7.03	8.70	7.79
<0.045	30.10	30.23	27.83	29.39
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

选矿实验可参考这些数据选择适合的磨矿细度。

1.2 测试方法及设备

样品测试由湖北省地质实验测试中心完成,主要使用矿物参数自动定量分析系统(AMICS)研究样品的赋存状态,查明矿石的物质组成、主要元素在矿物中的配分,重点是查清样品的矿物含量、粒度特征、单体解离情况及连生关系。AMICS测试采用德国蔡司 ZEISSigma500 型矿物自动分析系统,仪器的控制和图像的采集由软件自动控制,样品在放大 250 倍的条件下用 X 射线模式(BSE、XBSE)进行测试。测量期间的分析工作距离为 10.82 mm,测量精度为每个像素 0.56 μm ,探针电流为 10 nA,总电子束加速电压为 20 kV。以环氧树脂为背景(BSE 灰度值<35),以金属为上限(BSE 灰度值>255),设置背散射电子(BSE)图像灰度级校准。测试数据由 AMICSProcess 软件处理完成。

此外,采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、X 射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和偏光显微镜等进行配合检测。薄片鉴定使用日本奥林巴斯偏光显微镜(型号 BH-2)、徕卡偏光显微镜(型号 DM4500P),显微照相采用奥林巴斯 DP72 型数字摄像系统;化学全分析中主量元素主要采用 X 射线荧光光谱法(XRF),分析误差小于 1%;微量、稀土元素主要采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),电感耦合等离子体发射光谱

法(ICP-OES)、容量法等作为补充。主要仪器有 X 射线荧光光谱仪(型号 XRF-1800)、电感耦合等离子体质谱仪(型号 X2)、电感耦合等离子体发射光谱仪(型号 ICAP 7400)等。

2 测试结果

2.1 矿石成分特征

2.1.1 化学组成

根据 AMICS 计算得出矿样的化学组成见表 2,主量、微量元素化学全分析结果见表 3,结果显示两种方法测得化学成分基本一致,主要组分含量相差不大。矿样主要化学成分为 P_2O_5 、CaO、 SiO_2 、MgO、 CO_2 、F,其次为 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、FeO、 Na_2O 、MnO 等,另 Sr、 TRE_2O_3 有一定程度富集。矿石中 CaO 与 P_2O_5 质量分数比值为 1.77~1.81,工业类型为选矿加工级碳酸盐型磷块岩矿石。

2.1.2 矿物组成

采用 AMICS 测得矿样矿物组成见表 4,矿石中 有用矿物主要为氟磷灰石,平均质量分数为 74.66%,硬度为 3.5,密度为 2.6~2.9 g/cm^3 ,无磁性。扫描电镜下氟磷灰石多呈不规则微粒状,结晶细小,排列无序(图 1a)。氟磷灰石常呈隐晶-微晶集合体形式产出(俗称胶磷矿,为方便叙述,后文

表 2 AMICS 计算得出的矿样化学组成
Table 2 Chemical composition of the samples by AMICS

$w_B/\%$

	Ca	O	P	Si	F	C	Mg	S	Fe	Cl	Al	K	Na	Ba	Ti	Mn
YC01	36.54	36.03	12.60	5.11	3.59	1.25	0.58	0.48	0.43	0.21	0.10	0.03	0.01	0.01		
YC02	37.84	36.27	12.78	4.19	3.56	1.53	0.59	0.50	0.45	0.26	0.08	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01
YC03	37.07	36.23	12.61	4.90	3.51	1.40	0.49	0.48	0.45	0.26	0.14	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01
平均	37.15	36.18	12.66	4.73	3.55	1.39	0.55	0.49	0.44	0.24	0.11	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01

表 3 矿样主量、微量元素化学全分析结果
Table 3 Chemical analysis results of major and trace elements in the samples

$w_B/\%$

	P_2O_5	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Na_2O
YC01	29.67	45.12	11.36	2.90	0.48	0.64	0.20	0.13
YC02	29.17	46.48	9.81	2.86	0.39	0.82	0.13	0.14
YC03	29.19	46.11	10.85	2.72	0.51	0.86	0.10	0.15
平均	29.34	45.90	10.67	2.83	0.46	0.77	0.14	0.14
	K_2O	TiO_2	MnO	CO_2	F	Sr	Y	TRE_2O_3
YC01	0.11	0.02	0.14	5.20	2.40	0.17	0.016	0.042
YC02	0.08	0.02	0.13	5.82	2.30	0.15	0.011	0.032
YC03	0.09	0.02	0.11	5.94	2.20	0.13	0.033	0.082
平均	0.09	0.02	0.13	5.65	2.28	0.15	0.020	0.052

表 4 矿样矿物组成
Table 4 Mineral composition of the samples

	氟磷灰石	石英	方解石	白云石	黄铁矿	绢云母	其他(低含量)	未知矿物	合计
YC01	74.51	10.81	6.22	3.98	0.89	0.21	1.90	1.48	100
YC02	75.20	8.70	8.83	3.99	0.92	0.15	1.54	0.67	100
YC03	74.26	9.93	8.51	3.20	0.90	0.21	1.89	1.10	100
平均	74.66	9.81	7.85	3.72	0.90	0.19	1.78	1.08	100

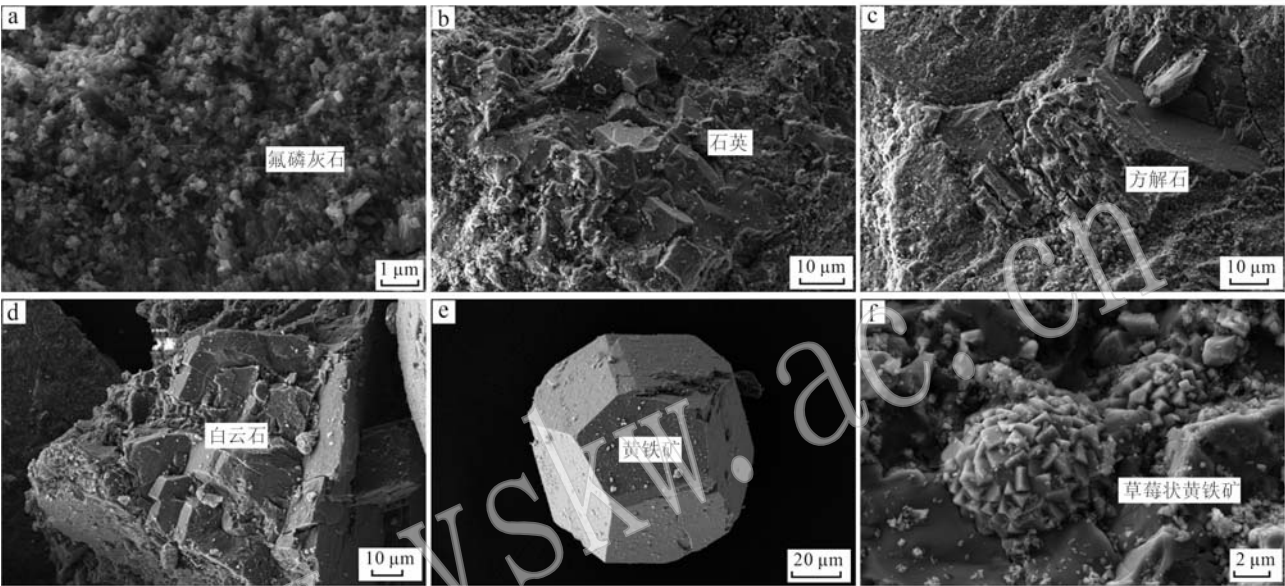


图 1 主要矿物扫描电镜图像
Fig. 1 SEM image of major minerals

中氟磷灰石集合体均以胶磷矿替代),构成内碎屑,以砂屑为主,含少量砾屑、团粒、粉屑及鲕粒。局部偶见少量显晶质磷灰石,以亮晶磷灰石胶结物以及重结晶形成的自形程度较高的细晶磷灰石的形式产出。能谱分析结果显示(图 2),氟磷灰石主要由 Ca、O、P、F 等元素组成,含微量 Fe 元素。

脉石矿物主要为石英、方解石、白云石等(图 1b、1c、1d)。石英质量分数 10.81%,硬度为 7,密度为 2.65 g/cm³ 左右,无磁性。多呈他形粒状产于磷块岩及白云岩条带中,部分呈隐晶质相对聚集呈纹层状产出,局部被包裹在胶磷矿颗粒中。方解石质量分数 6.22%,硬度为 3,密度为 2.71 g/cm³ 左右,解理发育;白云石质量分数 3.98%,硬度为 3.5~4,密度为 2.8~2.9 g/cm³,三组菱面体解理完全,性脆。方解石、白云石多呈半自形-自形微晶-粉晶集合体产出,构成钙镁质条带或者胶磷矿颗粒的胶结物,常与胶磷矿颗粒紧密共生,局部可见附着微量磷质,硅质、磷质多混杂呈条带状穿插在碳酸盐矿物之间。主要含铁矿物为黄

铁矿(图 1e、1f),一般呈他形-自形微细粒状被包裹在其他矿物中,质量分数<1%。另有微量绢云母、重晶石、闪锌矿、钠长石、正长石、高岭石、石膏等零星分布。能谱分析结果显示(图 2),方解石和白云石中普遍含少量 Mn 元素。需说明的是能谱分析图上普遍见 C 元素是因测试前需对样品进行喷碳处理,因而分析结果需扣除 C 元素。

2.1.3 典型元素在矿物中的分配

根据 AMICS 测得的各矿物化学成分特征及含量计算所得矿样中典型元素的配分情况(表 5),结果显示 P 均赋存于氟磷灰石中,质量分数为 100%;Ca 主要赋存于氟磷灰石中,少量赋存于方解石和白云石中;Mg 主要赋存于白云石中,质量分数为 98.20%;Si 元素主要赋存于石英中,质量分数为 94.21%;C 几乎全部赋存于方解石及白云石中,质量分数为 99.4%;Al 元素主要赋存于绢云母、钠长石、高岭石等硅酸盐矿物中;S 元素主要赋存于黄铁矿中。

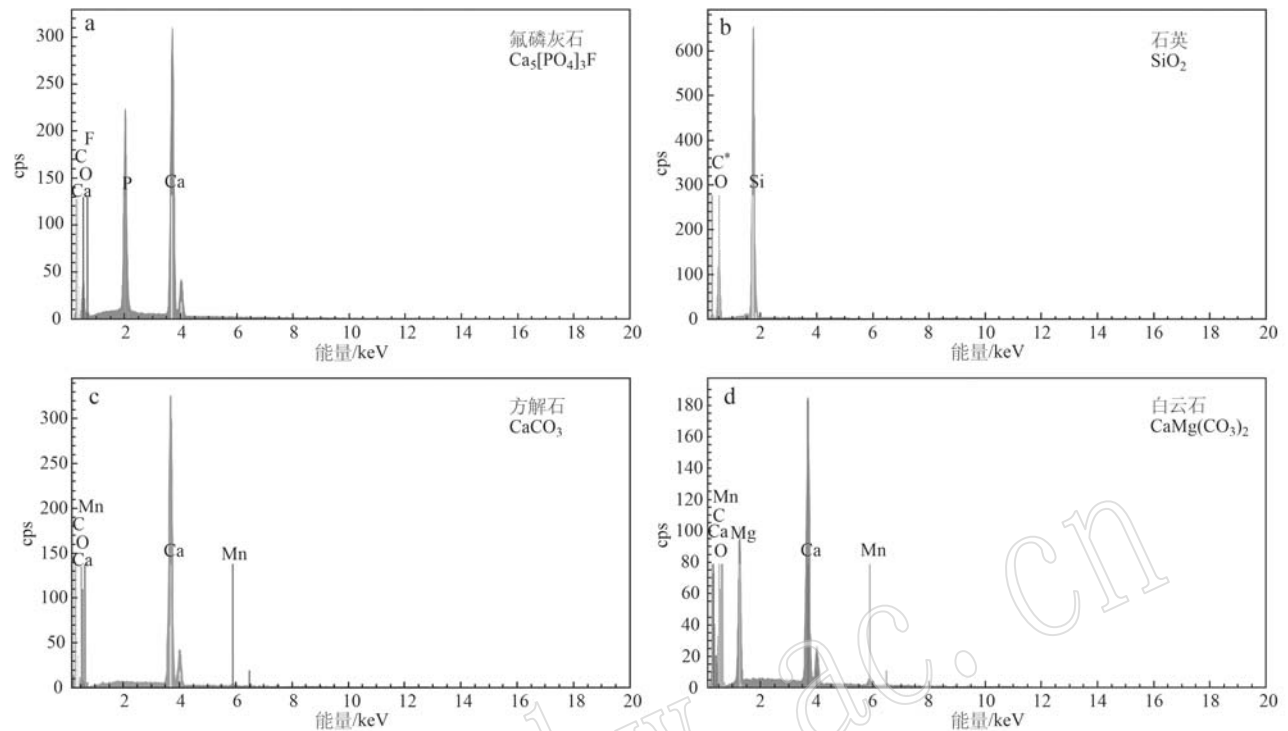


图 2 主要矿物能谱分析图
Fig. 2 Energy spectrum analysis of major minerals

表 5 矿物中典型元素配分特征 $w_B/\%$
Table 5 Distribution characteristics of the typical element in minerals

	P	Ca	Mg	Si	Al	C	S
氟磷灰石	100	88.24	0.84	0.90	1.40	0	0.93
方解石	0	9.22	0.79	0.40	6.15	72.94	0
白云石	0	2.38	98.20	0.19	0	26.46	0
石英	0	0.07	0	94.21	0	0.60	0
黄铁矿	0	0	0	0	0	0	97.99
钠长石	0	0.01	0	2.42	29.82	0	0
绢云母	0	0	0.02	0.90	38.52	0	0
高岭石	0	0	0	0.29	19.95	0	0
正长石	0	0	0	0.24	3.27	0	0
重晶石	0	0	0	0	0	0	0.53
闪锌矿	0	0	0	0	0	0	0.44
其他	0	0.08	0.15	0.45	0.89	0	0.11
合计	100	100	100	100	100	100	100

2.2 矿物粒度分布

采用等效圆法对矿物粒度分布进行统计,矿石中主要组成矿物粒度分布如图 3 所示,可知:全局矿物中颗粒粒径以 $>74\text{ }\mu\text{m}$ 为主,体积分数为 57.00%, $45\sim 74\text{ }\mu\text{m}$ 的占 15.74%, $<45\text{ }\mu\text{m}$ 的占 27.27%,与原矿筛分结果基本一致;有用矿物胶磷矿(氟磷灰石集合体)粒度分布与全局矿物基本一致,以 $>74\text{ }\mu\text{m}$

为主,由于氟磷灰石晶体呈隐晶-微晶质,晶体之间呈胶状生长,此处矿物粒径是指呈集合体颗粒状产出的胶磷矿的粒径;石英、方解石及白云石等矿物颗粒粒径较为相似,以 $<45\text{ }\mu\text{m}$ 为主,体积分数分别为 66.00%、60.68%及 64.15%;黄铁矿颗粒粒径以 $<45\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒为主,体积分数为 56.51%。

2.3 矿石结构构造特征

2.3.1 矿石结构

矿样为典型的颗粒磷块岩,主要结构为砂屑结构、亮晶结构,其次为凝胶结构,偶见鲕粒结构。

砂屑结构:为有用矿物的主要结构,主要为胶磷矿砂屑(图 4a、4b),次为砾屑(图 4c)、粉屑,偶见鲕粒(图 4d)。砂屑磨圆度中等,分选一般,以次圆状、次棱角状为主,均匀分布,相互之间多直接接触,呈颗粒支撑类型;填隙物为凝胶状胶磷矿和粉-细晶方解石、白云石、石英及少量炭泥质等,作孔隙式胶结。

亮晶结构:脉石矿物白云石和方解石的常见结构,粒径一般 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 左右,呈亮晶结构,充填于胶磷矿砂屑颗粒之间,呈孔隙式胶结。

凝胶结构:以凝胶状胶磷矿为主,粒屑次之,凝胶基质 50%~80%,粒屑含量 10%~35%,局部还含有 10%~35%的白云石和石英等杂质矿物,凝胶基质

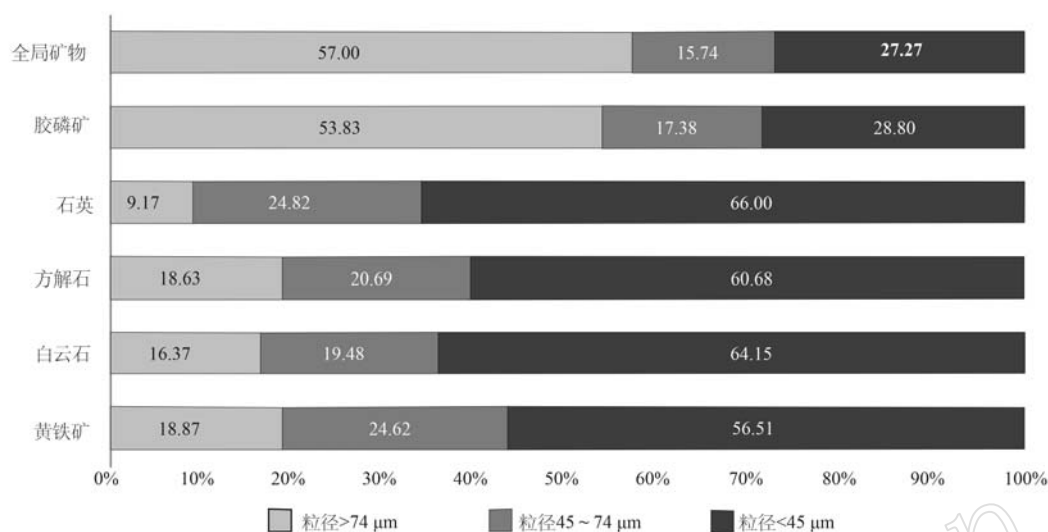


图3 主要矿物粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of major minerals

作基底式胶结(图4e)。

2.3.2 矿石构造

以块状构造和条纹、条带状构造为主,角砾状构造少见。

块状构造:由胶磷矿颗粒相互紧密排列而成(图4e、4f),以胶磷矿砂屑为主,脉石矿物较少,胶磷矿颗粒均匀分布,排列紧密,无定向性,无相对集中现象,岩石结构较均匀。为富磷矿石典型构造, P_2O_5 品位可达30%以上。

条纹条带状构造:由不同颜色矿物组成,因富集程度差异而呈现颜色深浅不一的条纹相间平行排列(图4g、4h),深色条纹多由棕褐色、深灰色胶磷矿砂屑紧密排列组成,常见接触式胶结;浅色条纹多以浅色系的方解石、白云石等为主,多为基底式胶结。二者颜色深浅不一,一般深色纹层富磷,浅色纹层贫磷,二者相间平行排列,呈渐变过渡接触,界线清楚,但均见对方矿物混入,为中低品位磷矿石常见构造。

角砾状构造:少见,主要为角砾状磷块岩砾屑被方解石、白云石及石英等胶结而成(图4i)。

2.4 矿物嵌布特征、解离情况及连生关系

2.4.1 矿物嵌布特征

有用矿物氟磷灰石主要呈颗粒状集合体产出,颗粒内部呈凝胶状结构(胶磷矿)。胶磷矿颗粒以砂屑为主,单偏光镜下统计颗粒面积百分比可达80%,少量为粉屑、砾屑、鲕粒及团块,被方解石、白云石、石英及少量重结晶的磷灰石、炭质等胶结或与之紧密共生(图4、图5)。砂屑呈次棱角状、次圆状或椭

圆状、圆状等,粒径一般0.06~1 mm不等,少量<0.06 mm,形成粉屑;砾屑粒径一般2~10 mm,少数>10 mm,呈次圆状、次棱角状、长条状或竹叶状等;鲕粒内部常包裹少量方解石、石英和黄铁矿等,粒径一般0.05~1 mm不等;团块不常见,多呈不规则状,内部常常包裹少量方解石、黄铁矿和石英等,粒径一般>5 mm。

脉石矿物石英主要呈他形粒状充填于胶磷矿颗粒间,或被其包裹,粒径0.02~0.15 mm,具一定层状分布特征;方解石主要呈亮晶结构,多呈半自形晶产出,充填于胶磷矿砂屑颗粒之间,晶粒一般0.05~0.3 mm。呈孔隙式胶结,少数可见结晶完好的菱面体晶体。常与胶磷矿紧密共生,或为白云石、硅质、有机质等重新胶结。白云石主要呈亮晶结构,多呈半自形-自形菱面体充填于磷质颗粒碎屑之间,呈孔隙式胶结,局部交代胶磷矿,少数可见结晶完好的菱面体晶体,晶粒一般0.1~0.25 mm。

2.4.2 解离情况及连生关系

主要矿物单体解离度均较低(表6),其中胶磷矿较多颗粒属于解离度>75%的高自由度状态(图5a),当容差为5%时单体解离度为25.78%;石英多数颗粒解离程度在<25%的低自由度范围;方解石解离程度在各等级内较平均,当容差为5%时单体解离度为10.16%;白云石多数颗粒解离程度在<25%的低自由度范围,且容差为5%时单体解离度仅为3.85%。

主要矿物连生关系主要以两相及多相连生为主

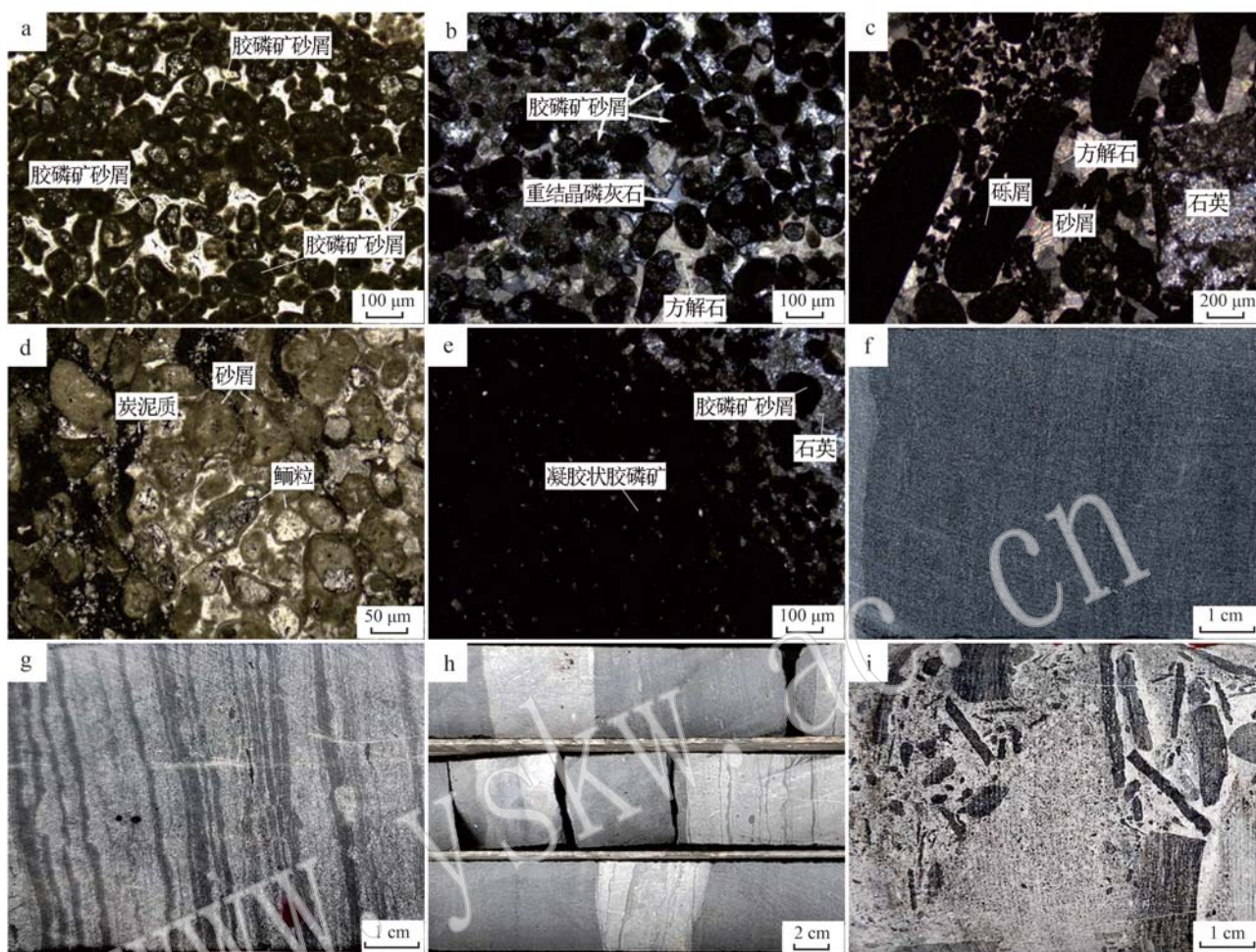


图 4 磷块岩矿石结构构造特征

Fig. 4 Texture and structure of the phosphorite ore

a—褐色胶磷矿砂屑呈椭圆-次圆状分布(单偏光); b—胶磷矿砂屑被方解石胶结,局部见重结晶磷灰石(正交偏光); c—长条状或竹叶状胶磷矿砾屑被石英和方解石胶结,砾屑具定向排列特征(正交偏光); d—鲕粒状、球粒状胶磷矿被碳酸盐矿物和少量炭泥质胶结(单偏光); e—紧密排列的胶磷矿颗粒呈凝胶状聚集,局部见他形石英充填于孔隙中(单偏光); f—致密块状胶磷矿; g—条纹状构造,以胶磷矿为主的深色纹层(富磷)与以脉石矿物为主的浅色纹层(贫磷)相间排列; h—一条带状构造,富磷与贫磷条带相间产出; i—角砾状构造,深色胶磷矿角砾被浅色脉石矿物胶结

a—the brown collophane sand particles are distributed in an elliptical to sub circular shape (plane-polarized light); b—collophane sand particles are cemented by calcite, and locally recrystallized apatite can be seen (cross-polarized light); c—long strip or bamboo leaf shaped collophane rock debris is cemented by quartz and calcite, and the debris has directional arrangement characteristics (cross-polarized light); d—oolitic and spherical collophane are cemented by carbonate and a small amount of carbonaceous mud (plane-polarized light); e—the closely arranged collophane particles are gathered in the form of gel, and allomorphic quartz can be seen locally filling in the pores (plane-polarized light); f—dense block like collophane; g—striped structure, with alternating arrangement of dark layers (rich in phosphorus) dominated by collophane and light layers (poor in phosphorus) dominated by vein minerals; h—band structure, with alternating dark phosphorus rich bands and light phosphorus poor bands; i—breccia like structure, dark breccia is cemented by light vein minerals

(图 5b、5c、5d), 其中胶磷矿主要与石英、方解石等矿物的两相及多相连生为主, 占比 74.23%; 石英、方解石、白云石连生关系主要以与胶磷矿的两相或互相多相连生为主, 占比大于 90% (表 7)。

分 3 个粒级统计 4 种主要矿物解离情况如图 6,

从图中可以看出胶磷矿颗粒随着样品破碎程度增加, 单体解离程度无明显升高趋势, 而石英、方解石、白云石颗粒随着样品破碎程度增加, 单体解离程度呈较为明显升高趋势。

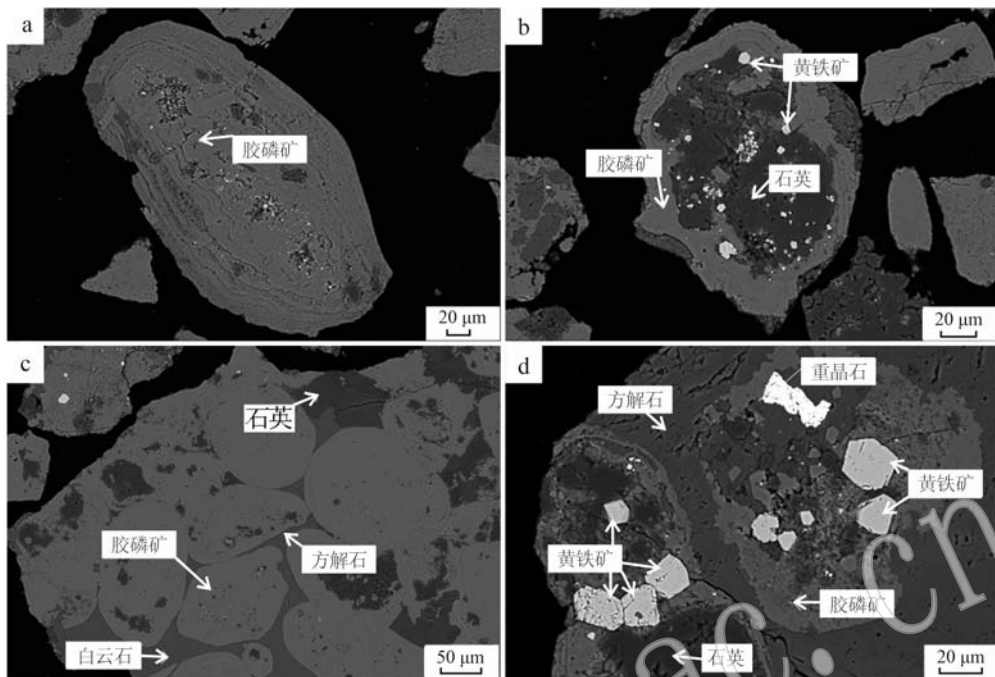


图 5 主要矿物连生关系及嵌布特征

Fig. 5 Intergrowth and embedding features of major minerals

表 6 主要矿物解离情况统计表

分布率/%

Table 6 Dissociation of the major minerals

矿物名称		面积百分比/%					
		0% (被包裹)	0% ~ 25%	25% ~ 50%	50% ~ 75%	75% ~ 100%	100% (单体)
胶磷矿	单项	0.04	1.16	7.03	30.04	57.54	4.18
	累计	100	99.96	98.8	91.77	61.72	4.18
石英	单项	1.15	54.15	17.62	13.77	11.98	1.34
	累计	100	98.85	44.71	27.09	13.32	1.34
方解石	单项	1.16	31.39	27.19	20.05	18.51	1.70
	累计	100	98.84	67.45	40.26	20.21	1.70
白云石	单项	2.29	56.22	22.59	11.60	6.43	0.87
	累计	100	97.71	41.49	18.91	7.31	0.87

3 讨论

3.1 选矿方法

目前在磷矿的选矿工艺中,占主导地位的选矿方法有浮选、擦洗脱泥、焙烧-消化、重介质选矿及联合选矿工艺,此外还有化学选矿、光电选矿以及生物选矿等(谢国先等, 2012)。浮选工艺占据世界磷矿选矿实践的主导地位,我国磷矿资源绝大部分都采用浮选法处理,其他工艺流程实际应用非常少见(瞿军等, 2014)。

从矿样矿物组成、化学成分及元素配分特征分

析,矿样属典型的高品位硅-钙质碳酸盐型磷块岩矿石。矿石中 useful 矿物为氟磷灰石,常呈隐晶-微晶集合体形式产出(胶磷矿),脉石矿物主要为石英、方解石及白云石。 P_2O_5 均赋存在胶磷矿中, MgO 主要赋存在白云石中, SiO_2 主要赋存在石英中, CaO 、 CO_2 主要为方解石、白云石及胶磷矿的组分。该矿石分选时,胶磷矿是选矿回收的主要目的矿物,白云石和石英是需去除的主要矿物,即矿石选别时主要需脱硅、脱镁。由表 4 可知,矿石中石英含量 9.81%,白云石含量 3.72%,总体属低镁低硅型磷块岩矿石,白云石结晶较好,接触类型简单,较易解离,根据国内同类型磷矿的常用选矿方法经验分析,建议优先采用反

表 7 主要矿物连生关系统计表 %
Table 7 Association relationships of the major minerals

矿物名称	连生关系 (容差 5%)					合计
	其他矿物	两相连生		多相连生	单体	
胶磷矿	石英	30.22		12.19		
	方解石	3.56		6.80		
	白云石	2.73	44.52	6.87	29.71	25.77
	未知矿物	2.28		1.81		
	其他	5.73		2.04		
石英	胶磷矿	47.50		26.58		
	方解石	1.65		6.13		
	白云石	0.34	52.81	4.43	41.06	6.13
	未知矿物	1.68		2.18		
	其他	1.64		1.74		
方解石	胶磷矿	16.24		38.91		
	石英	9.28		14.08		
	白云石	0.66	28.75	2.91	61.08	10.17
	未知矿物	0.94		2.21		
	其他	1.63		2.97		
白云石	胶磷矿	15.24		51.49		
	石英	1.17		13.71		
	方解石	1.02	21.04	4.69	75.10	3.86
	未知矿物	2.72		3.08		
	其他	2.76		3.67		

浮选法脱镁,亦可采用焙烧-消化工艺或化学浸出工艺,但成本均较高。脱硅可选用正浮选法,但因石英粒度细,常被其他矿物包裹,混杂共生明显,较难解离,可能达不到理想的选别效果。初步分析认为可采用常规的正-反浮选法,但由于硅-钙质磷块岩选矿较复杂,且该矿石总体嵌布粒度细,连生关系复杂,具体需通过后续进一步选矿实验研究确定适用的选矿方法和工艺流程,后续选矿研究中可探索联合选矿工艺,以得到理想选别效果。

3.2 磨矿细度

磨矿细度的最佳值由矿石性质决定,目的是使矿石中的矿物得到解离。磷矿物回收时,为保证磷矿物单体解离及磷精矿产品质量,磨矿细度尤为关键,磨矿细度研究是为了考查矿石中有益矿物与脉石矿物在最佳单体解离度下的最佳浮选指标,分析研究矿物的嵌布粒度分布可为确定磨矿细度提供基础数据(杨稳权, 2012; 张华等, 2019)。

矿物粒度分布特征是矿石的重要性质之一,其

对磨矿流程、选矿方法及选矿流程选择有着重要影响(曹阳阳等, 2022)。根据矿样矿物粒度分布特征统计(图 3),矿样中胶磷矿粒径 $>45\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒占 71.2%,属于中细粒嵌布,脉石矿物石英、方解石、白云石均以 $<74\text{ }\mu\text{m}$ 为主,占比分别为 90.83%、81.37%、83.63%,均属于细粒嵌布。脉石矿物的粒度明显小于胶磷矿,胶磷矿一般与脉石矿物紧密结合在一起,嵌布粒度细,呈均质胶体或隐晶、微晶质,不易解离,在磨矿时一般磨矿细度要求粒径 $<74\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒含量 $>90\%$ 才能单体解离出来进行分选。矿石嵌布粒度较细,因此磨矿时需适当增加磨矿时间,以增加其单体解离程度。

根据矿物嵌布特征及解离连生关系分析(图 5、图 6),矿样中胶磷矿常与石英、方解石等矿物两相及多相连生为主,绝大部分胶磷矿与脉石矿物嵌布关系较为复杂,常见毗连嵌镶和包裹嵌镶,胶磷矿颗粒内部常包裹石英等脉石矿物,导致其解离难度大。主要矿物单体解离度均较低,胶磷矿较多颗粒属于

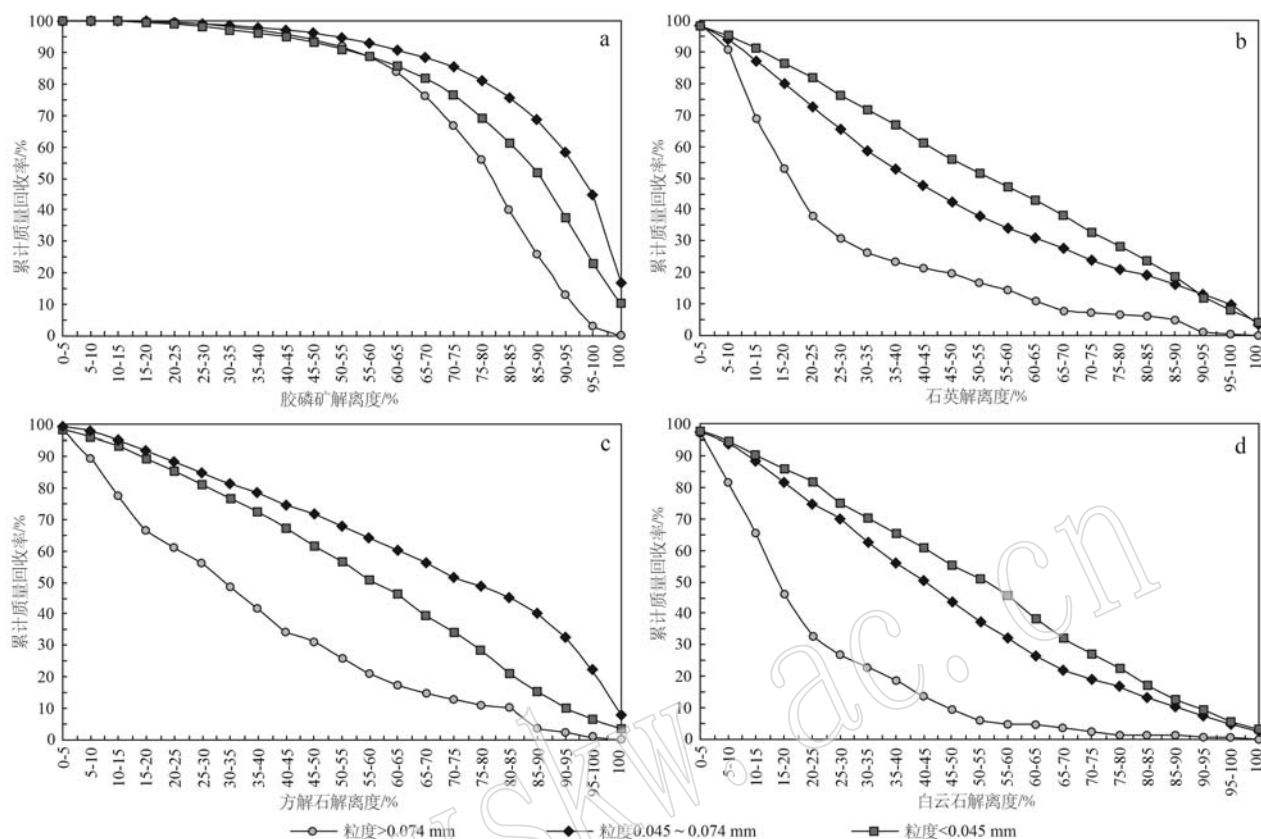


图6 主要矿物不同粒度解离情况曲线图

Fig. 6 Dissociation curve graph of major minerals with different particle sizes

解离度>75%的高自由度状态,较易解离,但随着样品破碎程度增加单体解离程度无明显升高趋势,3种主要脉石矿物单体解离度随着样品破碎程度增加呈明显升高趋势,因此若需剔除脉石矿物以获得更高的磷元素回收指标,可考虑适当增加磨矿时间,对矿石进行细磨,以增加其单体解离程度,使胶磷矿与白云石和石英等的连生体得到充分解离。然而,随着磨矿细度增加,矿物单体解离虽越发充分, P_2O_5 品位逐渐升高,但细粒矿物的机械夹带现象却越发突出,微细粒的有用矿物通过夹带作用进入尾矿产品,从而导致回收率的降低(高扬等, 2017)。与此同时,磨矿细度增加会产生大量矿泥,泥化严重会使浮选难以获得更好的选矿指标,因此后续选矿需考虑采用阶段磨矿、阶段选别流程,具体磨矿细度需通过进一步开展磨矿细度实验再确定。

4 结论

(1) 羊场磷矿为典型的高品位硅-钙质碳酸盐型磷块岩矿石,有用矿物为氟磷灰石,常呈隐晶-微

晶集合体形式产出(胶磷矿),脉石矿物主要为石英、方解石、白云石及少量黄铁矿等。矿石具低镁低硅特征,选别时主要需脱硅和脱镁,初步分析认为可采用常规的正-反浮选法选矿。

(2) 矿石嵌布粒度总体偏细,连生关系复杂,胶磷矿呈均质胶体或隐晶、微晶质,不易解离,主要矿物单体解离度均较低。选矿时需适当增加磨矿时间,以增加单体解离度,但需注意过磨产生机械夹带和泥化等问题对浮选指标的影响。

(3) 矿石中 P_2O_5 含量达29.34%,已达到磷精矿指标,可直接加工利用。若需进一步选矿提高精矿品质,建议重点研究磨矿工艺,采用阶段磨矿、阶段选别流程,探索联合选矿方法,优选有针对性的高效浮选药剂,以期达到理想的选别效果。

References

- Cao Yangyang, Li Zhili, Tian Chengtao, *et al.* 2022. Study on process mineralogy of a low-grade phosphate rock in Yunnan[J]. Modern Mining, 38(6): 191~194 (in Chinese with English abstract).

- Chen Mingjun and Peng Cao. 2021. Study on the double reverse flotation process of a silica-Ca coliola phosphate ore in Yunnan[J]. Yunnan Chemical Technology, 48(3): 64~67 (in Chinese with English abstract).
- Fu Wenzhang and Hong Bingxin. 1995. The status and role of process mineralogy in mineral processing[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, (6): 33~38 (in Chinese).
- Gao Yang, Liu Quanjun and Song Jianwen. 2017. Experimental study on mineral processing of a high magnesium colophane ore in Yunnan [J]. Non-Metallic Mines, 40(3): 61~63 (in Chinese with English abstract).
- Mi Yunchuan, Huang Taiping, Zhou Qian, *et al.* 2021. The sedimentary environment and resource potential of the newly discovered Yangchang super-large phosphate deposit in the Zhenxiong area, Yunnan [J]. Geology and Exploration, 57(4): 808~824 (in Chinese with English abstract).
- Pan Changyun. 2003. A study on the phosphorus mineal resources in Yunnan and the policy of its sustainable utilization[J]. Yunnan Geology, 22(3): 336~341 (in Chinese with English abstract).
- Qin Huan, Zhou Qian, Hong Tuo, *et al.* 2022. Geochemical characteristics and sedimentary environment of Yangchang phosphonite in Zhenxiong County, Yunnan Province [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 37(3): 259~269 (in Chinese with English abstract).
- Qu Jun and Ge Yingyong. 2014. Progress in research on beneficiation process and reagents for phosphate rock [J]. Industrial Minerals & Processing, (10): 1~6 (in Chinese with English abstract).
- Wang Canxia, Pang Jiantao, Xiao Zhe, *et al.* 2021. Study on process mineralogy of a phosphate rock in Vietnam [J]. Mining and Metallurgy, 30(1): 99~106 (in Chinese with English abstract).
- Wu Zhongxian and Tao Dongping. 2021. Mineralogical analysis of colophane in Yunnan using AMICS and exploration of difficult flotation mechanisms [J]. Chinese Journal of Engineering, 43(4): 503~511 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guoxian, Zhang Luli, Liu Xin, *et al.* 2012. Research status of mineral processing technology of colophanite [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 27(1): 16~19 (in Chinese with English abstract).
- Yang Wenquan. 2012. Effect of grinding fineness on recovery rate of concentrate in colophanite flotation [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 27(4): 17~19 (in Chinese with English abstract).
- Yang Wenquan, Zhang Hua, Zhao Fengting, *et al.* 2020. Study on mineral dissemination characteristics and floatability of mixed colophanite ore in Yunnan [J]. Industrial Minerals & Processing, 49(9): 40~42 (in Chinese with English abstract).
- Yunnan Geological Survey Institute. 2023. Report on survey of phosphate ore in Yangchang-Mangbu area, Zhujiachang-Fengjiagou-Qingba village, Zhenxiong County, Yunnan Province [R]. 1~366 (in Chinese).
- Zhang Hua, Yang Wenquan, Li Haibing, *et al.* 2019. Application research on flotation of colophane in Yunnan with process mineralogy [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 34(12): 25~26, 35 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹阳阳, 李智力, 田承涛, 等. 2022. 云南某中低品位磷矿工艺矿物学研究[J]. 现代矿业, 38(6): 191~194.
- 陈明军, 彭操. 2021. 云南某硅钙质胶磷矿双反浮选工艺研究 [J]. 云南化工, 48(3): 64~67.
- 傅文章, 洪秉信. 1995. 工艺矿物学在选冶中的地位和作用[J]. 矿产综合利用, (6): 33~38.
- 高扬, 刘全军, 宋建文. 2017. 云南某高镁胶磷矿选矿试验研究 [J]. 非金属矿, 40(3): 61~63.
- 米云川, 黄太平, 周骞, 等. 2021. 云南镇雄地区新发现羊场超大型磷矿沉积环境及资源潜力分析[J]. 地质与勘探, 57(4): 808~824.
- 潘长云. 2003. 云南磷矿资源及可持续利用对策研究[J]. 云南地质, 22(3): 336~341.
- 秦欢, 周骞, 洪托, 等. 2022. 云南省镇雄县羊场磷矿地球化学特征及其沉积环境分析[J]. 地质找矿论丛, 37(3): 259~269.
- 瞿军, 葛英勇. 2014. 胶磷矿选矿工艺和药剂研究进展 [J]. 化工矿物与加工, (10): 1~6.
- 王灿霞, 庞建涛, 肖喆, 等. 2021. 越南某磷矿工艺矿物学研究 [J]. 矿冶, 30(1): 99~106.
- 吴中贤, 陶东平. 2021. 云南某胶磷矿 AMICS 工艺矿物学研究及其难选机理探讨[J]. 工程科学学报, 43(4): 503~511.
- 谢国先, 张路莉, 刘鑫, 等. 2012. 胶磷矿选矿工艺的研究现状 [J]. 磷肥与复肥, 27(1): 16~19.
- 杨稳权. 2012. 磨矿细度对胶磷矿浮选精矿产率和 P_2O_5 回收率的影响 [J]. 磷肥与复肥, 27(4): 17~19.
- 杨稳权, 张华, 赵凤婷, 等. 2020. 云南混合型胶磷矿物嵌布特征与可浮性研究[J]. 化工矿物与加工, 49(9): 40~42.
- 云南省地质调查院. 2023. 云南省镇雄县羊场-芒部地区祝家厂-冯家沟-庆坝村磷矿普查报告 [R]. 1~366.
- 张华, 杨稳权, 李海兵, 等. 2019. 工艺矿物学在云南某胶磷矿浮选中的应用研究[J]. 磷肥与复肥, 34(12): 25~26, 35.