

白云鄂博矿白云岩中铬铁矿主量元素特征分析

于俊芳^{1,2}, 孟文祥^{1,2}, 杨莉^{1,2}, 杨波^{1,2}, 沈茂森^{1,2}, 严钊^{1,2}, 刘云³

- 包钢集团矿山研究院(有限责任公司), 内蒙古包头 014060;
- 内蒙古自治区矿山及冶金固废资源化绿色化综合利用重点实验室, 内蒙古包头 014060;
- 内蒙古包钢集团勘察测绘研究院, 内蒙古包头 014010)

摘要:文章从地球化学角度出发,通过 EPMA(电子探针显微分析仪)点分析、面扫描以及相关性分析等手段对铬铁矿及外部金云母、铁白云石进行分析。由分析结果可知,铬铁矿可见从里到外三圈环带,中心部位 Al、Mn、Zn 含量较外圈高,最外圈 Fe 含量高,即从内到外 Mn、Al、Zn 含量逐渐降低,Fe 含量逐渐升高,说明该区域应该先形成的是镁铝尖晶石,后期被富 F 的岩浆交代为铬铁矿,含 F、Si 岩浆沿通道上涌进入碳酸岩岩墙,同时冷凝成含氟金云母。用皮尔逊相关性分析可以得到与上述一致的结论,即 FeO 与 Cr₂O₃、MnO、ZnO、Al₂O₃ 均呈负相关关系,表明他们之间发生了类质同象替换。

关键词:白云鄂博矿;铬铁矿;相关性;白云岩

中图分类号:P618.31

文献标识码:B

文章编号:1009-5438(2024)06-0011-06

Characteristic Analysis on Bulk Elements of Chromite in Dolomite of Baiyuneboite

Yu Jun-fang^{1,2}, Meng Wen-xiang^{1,2}, Yang Li^{1,2}, Yang Bo^{1,2},
Shen Mao-sen^{1,2}, Yan Zhao^{1,2}, Liu Yun³

- Baotou Steel Group Mine Institute (Co., Ltd.), Baotou 014060,
Inner Mongolia Autonomous Region, China;
- Inner Mongolia Key Laboratory of Mining and Metallurgical Solid Waste Resource and
Green Comprehensive Utilization, Baotou 014060, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
- Inner Mongolia Baotou Steel Group Survey and Mapping Institute, Baotou 014010,
Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: In the paper, the chromite as well as external phlogopite and ferrodolomite are analyzed with such means as the point analysis with EPMA (electron probe micro-analyzer), map scanning and correlation analysis from the perspective of geochemistry. It is found from the analysis results that three annuluses can be seen inside and out of chromite, the contents of Al, Mn and Zn in the center are higher than those in outer ring as well as content of Fe in outermost ring is high, that is, the contents of Mn, Al and Zn are gradually decreased as well as content of Fe is gradually increased inside and out of the chromite. This indicates that the magnesium aluminate spinel should be formed firstly in this region, then it is re-

收稿日期:2024-09-03

作者简介:于俊芳(1988-),女,硕士,工程师,现从事工艺矿物学、白云鄂博矿物学、地球化学方面的研究工作。

placed by fluorine - rich magma to chromite in later period, the fluorine - containing and silica - containing magma upwells into carbonatite dykes along channel as well as it is condensed into fluorine - containing phlogopite at the same time. The conclusion consistent with the above could be obtained with the Pearson correlation analysis, that is, there are negative correlations between FeO and Cr₂O₃, MnO, ZnO and Al₂O₃, which shows that there is isomorphous substitution among them.

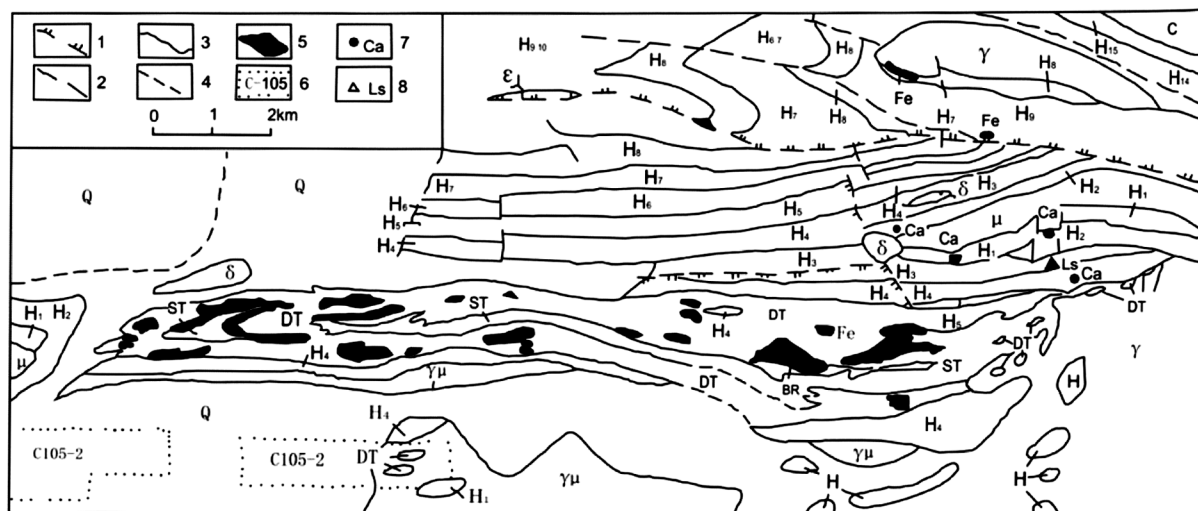
Key words: baiyuneboite; chromite; correlation; dolomite

铬铁矿主要成分为铁、镁和铬的氧化物,属于尖晶石族,是目前发现唯一能提炼铬的矿物,在工业生产中有不可替代的作用^[1]。铬铁矿产地主要为巴西和古巴,生产国主要是印度、伊朗、巴基斯坦、阿曼、津巴布韦、土耳其和南非,共占世界总产量的 80%,其中南非一国的产量便占 40%。铬铁矿也是我国的紧缺矿种,供需严重失衡,对外依存度达到 99% 以上。中国的铬铁矿床基本是在岩浆晚期形成的^[2]。自然界铬铁矿既存在于下地壳中,也存在于地幔中,豆荚状铬铁矿还存在于层状侵入体中^[3]。1977 年,铬铁矿床被认为是典型的岩浆矿床,铬铁矿的成矿过程主要受到基性、超基性岩浆本身特点的影响^[4]。Rollinson^[5] 提出阿曼蛇绿岩中铬铁矿介于高铬和低铬之间,铬铁矿的成分变化反映了不同熔体成分范围内的结晶。铬铁矿是在白云鄂博矿研究工作中发现的一种比较罕见的矿物之一,在电子探针的检测中发现其有很好的环带结构,针对其环

带结构做一些地球化学方面的工作,以期对后续的铁矿成因以及今后的铬铁矿利用有进一步的参考。铬铁矿外表看来和磁铁矿类似,铬铁矿在白云鄂博矿金云母化白云岩中含量可达 3%,多呈自形 - 半自形,金云母在其中的含量为 31%,白云石含量为 42%,主要为含铁白云石。

1 地质背景

白云鄂博矿区位于内蒙古北部,地处大青山北部乌兰察布草原,海拔高度为 1 400 ~ 1 800 m,矿床赋存于宽沟背斜南翼白云向斜两翼的 H₈ 白云岩与 H₉ 板岩的过渡带,向斜轴部由 H₉ 板岩组成。大地构造位置上位于华北克拉通北缘,紧邻中亚造山带^[6]。白云鄂博矿根据铁的边际品位的圈定可分主矿、东矿、西矿和东介勒格勒等铁矿,东西长约 16 km,南北宽约 3 km,形成一个窄长的铁、铌、稀土矿化带,矿体产状与围岩基本一致,见图 1。



1 - 逆掩断层; 2 - 推断断层; 3 - 地质界线; 4 - 推断地质界线; 5 - 铁矿体; 6 - 隐伏磁异常带; 7 - 碳酸岩脉; 8 - 灰岩; H₁ ~ H₁₅ - 白云鄂博群岩段代号, 碎屑岩和碳酸盐岩; C - 石炭系火山岩; H - 白云鄂博群硅铝质岩残留体; DT - 白云岩; ST - 板岩; BR - 黑云母岩; ε - 变质超基性岩; μ - 色尔腾山群混合片麻岩; γ - 花岗岩; γμ - 混合岩化花岗岩; ζ - 中基性岩

图 1 白云鄂博矿区地质图(据 Yang et al, 2011 修改)

矿体中的层理及条带状构造的产状亦与围岩一致,向斜北部的矿体向南倾斜,南部的矿体向北倾斜,西矿体下部通过向斜轴部互相连为一体。矿化带以南出露大片的海西期花岗岩,在其与 H_8 白云岩接触带上广泛发育有含特殊的铁、氟、稀土矿化的镁矽卡岩带,根据矿化带热液的蚀变性质,矿化强度及产出部位由东到西分为东部接触带、东矿、主矿和西矿四个矿段,其中以主、东矿段的铁、铌、稀土矿化最强,规模最大。主矿是白云鄂博区域内的最高海拔,如今开发半个多世纪,和东矿一起形成了两个巨型漏斗状的深坑。西矿位于地势较低的矿区西缘,海拔 1 700 m 以下,相对高差 10 ~ 30 m^[6]。

2 样品处理

样品采集区域位于白云鄂博主矿与东矿之间偏主矿一侧,样品编号 KY-13。

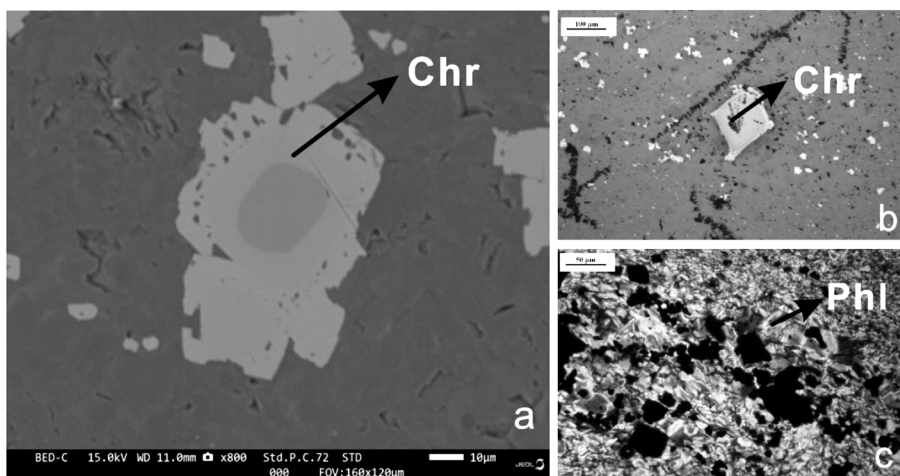
2.1 分析方法

将样品制成探针片,分别在显微镜下和电子探针 X 射线显微镜下分析。显微镜分析、成像及电子探针背散射成像、点分析、面扫描由包钢集团矿山研究院地质研究室完成。电子探针型号为 JXA-ISP100,点分析和面扫描实验条件为 15 kV 的加速电压,20 nA 电子束电流,点分析束斑直径为 5 μm 。

采用多种天然矿物和合成物质作为标样,元素特征峰测量 10 s,背景测试 5 s,获得的数据进行原子序数吸收校正(ZAF)。

2.2 样品描述

样品采集于白云鄂博主矿与东矿中间,矿样类型为金云母化白云岩。矿物主要包括金云母,含量在整个片子中占 30% ~ 31%,颗粒细小,粒径 5 ~ 10 μm 。以白云石为主的碳酸盐含量在整个片子中占 42% ~ 43%,可见两期白云石,早期形成的白云石边部有蚀变,他形粒状,颗粒较大,粒径为 200 ~ 300 μm ;晚期白云石粒径小,多为粒状变晶结构,粒径为 10 ~ 20 μm 。另外可见一组晚期的方解石脉,脉宽较细,多沿磁铁矿周围分布。铁矿物含量在整个片子中占 21% ~ 22%,主要为磁铁矿和磁黄铁矿,磁铁矿含量占 12%,粒度大小不均匀,粒径为 5 ~ 80 μm ,在金云母中的磁铁矿颗粒粒径小,多小于 5 μm ;磁黄铁矿含量占 9% 左右,多以网脉状分布,颗粒较大,大的可达 600 μm 。铬铁矿主要存在于金云母颗粒间,含量约占整个金云母化白云岩的 3%,属于不透明矿物,在显微镜下反射率较磁铁矿低,可以看到部分铬铁矿的环带结构,在背散射光下明显看到铬铁矿的环带结构,见图 2。闪锌矿含量在整个片子中占 2% ~ 3%。



(a) 铬铁矿背散射图($\times 800$);(b) 自形铬铁矿;(c) 正交偏光下金云母中的铬铁矿

图 2 铬铁矿显微照片

3 分析结果

对铬铁矿进行 EPMA 点分析,数据见表 1。由表中可以看出 Cr_2O_3 含量大部分在 31% ~ 34% 之

间,也有极低的数值 14.871%,同时 FeO 出现高值 81.658%,MnO 出现低值 1.389%。由背散射图可以明显看到样品中铬铁矿出现环带,所以成分的变化可能是造成环带的原因。为此对环带明显的铬铁

矿进行面扫描,见图 3。

由图 3 可见,Fe、Mn、Zn 的面扫描图明显看到三组环带,中心部位 Mn、Zn、Al 元素含量较外圈高,最外圈 Fe 元素含量高,即从内到外出现 Mn、Zn、Al

含量逐渐降低、Fe 元素含量升高的趋势。

结合上面面扫描结果,可以看到外围应该是含 K、Al、Mg 等元素的一组硅酸盐,属于云母族,因此,对外圈硅酸盐选点进行电子探针测试,数据见表 2。

表 1 铬铁矿电子探针测试结果(质量分数)

Cr ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	ZnO	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	%
31.027	61.563	0.302	0.218	3.209	2.184	0.010	1.089	0.030	
33.111	61.783	0.236	0.037	2.548	2.360	0	1.240	0.051	
31.021	60.433	0.253	0.168	2.855	2.350	0.020	1.070	0.035	
30.800	61.913	0.306	0.050	3.110	2.187	0.055	1.079	0.054	
32.150	60.246	0.154	0.131	3.090	2.478	0	0.998	0.079	
14.871	81.658	0.153	0.083	1.389	0.649	0	0.398	0.055	
31.735	62.288	0.251	0.062	3.289	2.272	0.005	0.911	0.037	
31.228	61.927	0.284	0.118	2.983	2.201	0.090	1.191	0.131	
33.985	53.836	0.183	0.227	2.914	3.331	0.086	3.589	0.025	
32.287	61.769	0.320	0.056	3.216	2.386	0.035	1.366	0.051	

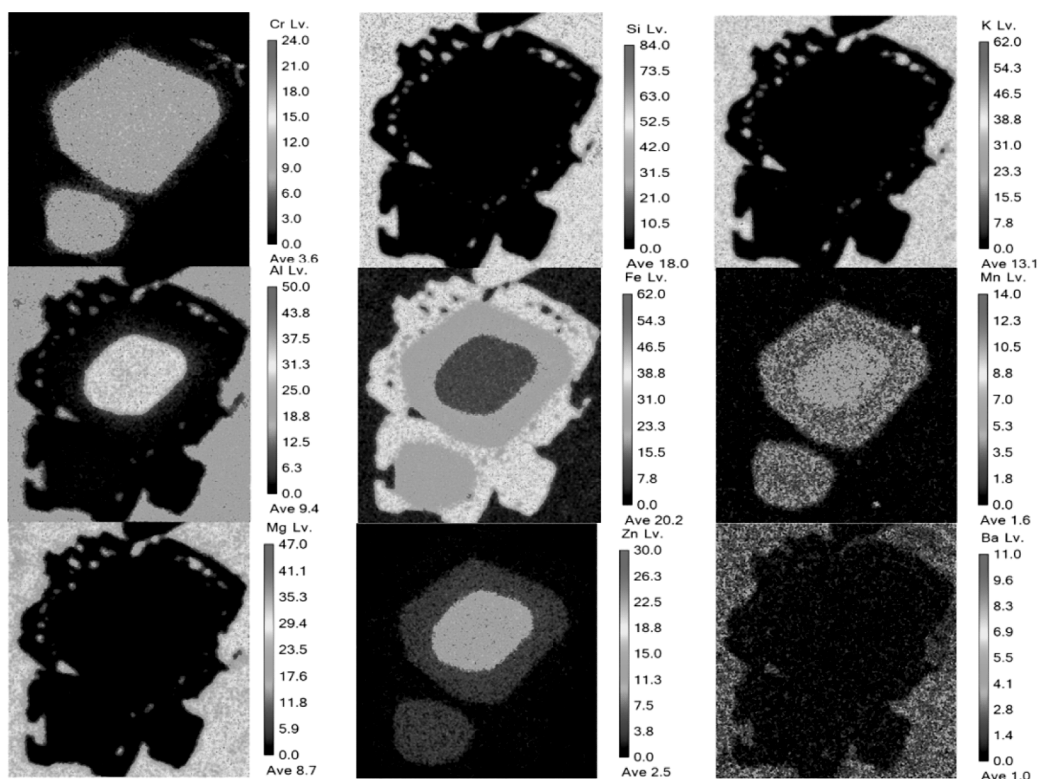


图 3 铬铁矿的面扫描图

表2 云母电子探针测试结果(质量分数)

									%
K ₂ O	BaO	TiO ₂	FeO	SiO ₂	F	MnO	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃
9.244	3.855	0.502	7.610	37.834	4.906	0.294	0.112	23.220	10.820
9.049	4.653	0.626	7.635	37.235	4.865	0.289	0.075	22.604	11.204
8.826	5.073	0.971	8.545	37.323	4.596	0.317	0.103	22.270	11.327
8.538	5.379	1.395	8.853	36.898	4.454	0.333	0.128	21.796	11.440
9.187	4.399	0.512	8.055	37.977	5.084	0.255	0.094	23.287	11.126
9.370	4.416	0.499	7.875	37.619	5.177	0.374	0.128	23.995	11.065
9.009	4.671	0.807	8.412	37.343	4.498	0.375	0.118	22.999	11.405

由表2中EPMA数据可以看出,MgO含量比FeO含量高,F元素含量在5%左右。参考云母族硅酸盐矿物命名规则,以第一组数为例,Mg原子数等于 $23.22/40=0.58$,Fe原子数等于 $7.61/72=0.11$,Mg原子数大于Fe原子数,此矿物属于氟金云母。

4 讨论

从上面的EPMA数据可以看出,该云母化白云岩铬铁矿中FeO含量可达60%以上,环带外圈的部分含量可达80%以上,而且在显微镜下观察发现铬

铁矿只出现在黑云母中,在白云岩中则看不到铬铁矿。针对铬铁矿的EPMA数据做皮尔逊相关性分析,数据见表3。

从表3中可以看到,FeO和Cr₂O₃的相关性系数为-0.965,与MnO的相关性系数为-0.833,与ZnO的相关性系数为-0.978,在0.01级别,有显著负相关性,而FeO和Al₂O₃的相关性系数为-0.655,在0.05级别,有明显的负相关性。散点图分析见图4。

表3 铬铁矿的相关性分析

		Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	ZnO	Al ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃	皮尔逊相关性系数	1	-0.965 **	0.876 **	0.920 **	0.494
	Sig. (双尾)		0	0.001	0	0.147
	个案数	10	10	10	10	10
FeO	皮尔逊相关性系数	-0.965 **	1	-0.833 **	-0.978 **	-0.655 *
	Sig. (双尾)	0		0.003	0	0.040
	个案数	10	10	10	10	10
MnO	皮尔逊相关性系数	0.876 **	-0.833 **	1	0.742 *	0.261
	Sig. (双尾)	0.001	0.003		0.014	0.467
	个案数	10	10	10	10	10
ZnO	皮尔逊相关性系数	0.920 **	-0.978 **	0.742 *	1	0.774 **
	Sig. (双尾)	0	0	0.014		0.009
	个案数	10	10	10	10	10
Al ₂ O ₃	皮尔逊相关性系数	0.494	-0.655 *	0.261	0.774 **	1
	Sig. (双尾)	0.147	0.040	0.467	0.009	
	个案数	10	10	10	10	10

注: ** 在0.01级别(双尾),相关性显著。* 在0.05级别(双尾),相关性明显。

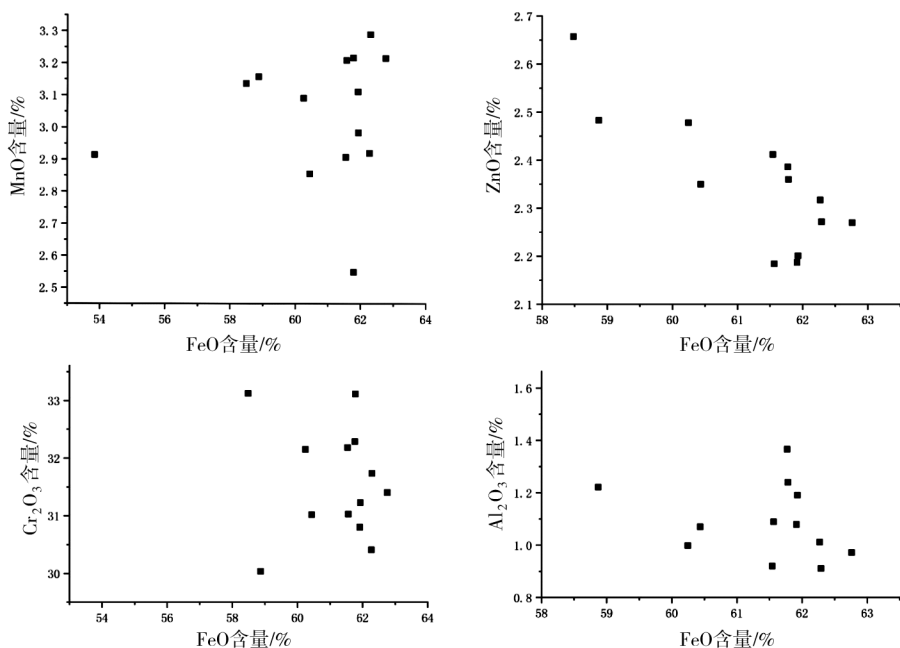


图 4 FeO 与其他元素氧化物的相关性散点图

从散点图可以更加清楚地看出 FeO 与其他元素氧化物的相关性。从相关性可以发现金云母化白云岩中环带状铬铁矿中的 FeO 与 Cr_2O_3 、 MnO 、 ZnO 、 Al_2O_3 均呈负相关性,表明他们之间发生了类质同象替换。值得注意的是,FeO 与 Al_2O_3 相关性较其他元素弱。

5 结束语

白云鄂博主矿与东矿中间位置的金云母化白云岩中铬铁矿约占全岩的 3%,多分布于金云母中,呈半自形-他形,部分铬铁矿可见从里到外三圈环带,中心部位 Al、Mn、Zn 含量较外圈高,最外圈 Fe 含量高,即从内到外出现 Mn、Al、Zn 含量逐渐降低、Fe 含量升高的趋势。由此分析应该先形成的是镁铝尖晶石,后期被富 F 岩浆交代为铬铁矿。围岩则为含 F 金云母,含 Si、F 岩浆沿通道进入碳酸岩岩墙。用皮尔逊相关性分析可以得到一致的结果,FeO 与 Cr_2O_3 、 MnO 、 ZnO 、 Al_2O_3 均呈负相关性,表明他们之间发生了类质同象替换。

参 考 文 献

[1] 张然. 西藏班公湖—怒江缝合带中段依拉山

蛇绿岩中铬铁矿特征及构造背景[D]. 北京: 中国地质科学院,2020.

- [2] 陈向阳,谢群. 中国铬铁矿的现状与展望[J]. 甘肃科技纵横,2006(5):38.
- [3] 姚远. 阿曼豆荚状铬铁矿成因研究:来自包裹体的限制[M]. 长沙:中南大学出版社,2021.
- [4] 白文吉,崔翼万. 铬铁矿床类型及其成因的探讨[J]. 地质学报,1977(1):29-42,101.
- [5] Rollinson H. Chromite in the Mantle Section of the Oman Ophiolite: A New Genetic Model[J]. Island Arc,2005,14(4):542-550.
- [6] Yang K, Fan H, Santosh M, et al. Mesoproterozoic Carbonatitic Magmatism in the Bayan Obo Deposit, Inner Mongolia, North China: Constraints for the Mechanism of Super Accumulation of Rare Earth elements[J]. Ore Geology Reviews, 2011,40(1):122-131.