

重庆市毒重石地质矿产特征及综合利用分析

朱海山¹ 陈涛¹ 青益建¹ 谢超²

1.重庆市地勘局川东南地质大队 重庆 沙坪坝 400038

2.重庆地质矿产研究院 重庆 渝北区 401120

【摘要】：本文在阐述重庆市毒重石地质矿产特点的基础上，分析了其综合利用的现状和前景，提出了进一步开发利用的几点建议。

【关键词】：重庆；毒重石；矿产地质特征；综合利用；分析

引言

重庆毒重石矿资源丰富，这是一种用途广泛的非金属矿产，系重庆的特色优势矿种之一，但低品位矿石利用率低，深加工能力不强，因此，加强对毒重石资源的节约和综合利用，提高矿石的综合利用率，具有重要意义。

1 地质特征

碳酸盐沉积岩以含矿岩系为主，由西北向东南分布，地层为震旦系结晶地层（Z2S）、下寒武统巴山组（ $\in 1b$ ）、鲁家坪组（ $\in 1l1$ ）、鲁家坪组（ $\in 1l2$ ）。矿床产于下寒武统巴山组（ $\in 1b$ ）薄层硅质岩和碳酸盐硅质岩中，呈层状、层状或透镜状，属以碳酸盐岩为主的沉积改性钡矿床，矿床总厚度8.74~12.74m，可分为上、下三层，中矿层矿化性最好，主矿层、上、中矿层相对稳定，厚度大、连续性好、品位高、厚度变化系数小。

2 矿物特征

2.1 矿物成分

其中，碳酸盐矿物含量为71.5%，钡类化合物含量为65.9%。矿床矿物主要为钙钡解石、毒重石和钡白云石，含重晶石较少，铝硅钡石、菱碱土等。脉石的成分有：石灰、碳质矿物和少量白云石、方解石、云母、天青石、胶磷矿、菱锆矿、赤铁矿、黄铁矿、云母、长石、萤石、金红石、闪锌矿、次生风化土、褐铁矿、硅孔雀石、铜蓝等。

钡解石[CaBa(CO₃)₂]：钡解石是主要钡矿物，约占矿物总量的40.6%。钡解石在透光显微镜下，无色、透明、表面洁净；部分浅褐色、表面不洁（含泥质物）。呈粒状、板条状晶粒，粒度0.05~1mm，一般0.1~0.6mm；“闪突”现象明显（有的不显）；解理一般可见两组，一组完全，另一组差些，也有的解理不清楚（或隐约可见）；部分可见三组解理，其中一组解理细而密，有的稍有弯曲（微曲羊绒状）；干涉色一般为不均的彩色，部分高级白；可见较宽或细密的聚片

双晶，有的部位见两组双晶，一组顺解理缝的聚片双晶，一组与之交叉的纺锤形双晶；二轴晶负光性，光轴角较小。钡解石晶粒的紧密堆积，主要构成块状矿石，但粒间往往分布着形态不定的炭质，呈分散浸染状、粒状、团粒状、条纹状、线状分布。局部的钡解石条带（层）中夹杂分布较多的自形（长方）粒状的铝硅钡石。在部分矿石里可见钡解石与钡白云石夹少量石英构成单脉或多脉状分布；或见单一的钡解石脉出现，也有少量粒状钡解石夹杂分布在毒重石粒间。

毒重石（BaCO₃）：毒重石是含量较多的钡的碳酸盐矿物，约占矿物总量的16.5%。透光显微镜下见无色透明，因多含微粒炭和泥质物，而微带浅褐色。表面往往不洁，或呈毛毡状（乱发状）；结晶粒度微细，粒度多在0.01mm以下，甚至小于0.005mm的泥晶质集合体。单偏光下晶粒边界不清，正交光下呈现相同消光位的粗大板状、粒状颗粒，可见粒径0.3~2.5mm的毒重石颗粒内包含许多形态各异的炭质；“闪突”不明显，解理见不到，干涉色为不均的彩色，二轴晶负光性，光轴角小。紧密结合的毒重石集合体构成块状构造矿石，普遍含有微粒尘点状浸染分布的炭质物。在炭质较多的部位，由炭质基底式充填胶结相同消光位的颗粒；也可见毒重石和钡解石紧密镶嵌但多少都与炭质有连接。有的部位，常见毒重石构成单脉或多脉状穿插分布，较宽的脉中可见炭质条纹，脉中毒重石有再结晶现象，晶粒增大，但仍见相同消光位的粒状体。另见少量放射状结核，及似生物遗迹的团粒。在含碳硅质岩中，毒重石微粒集合体呈拉长透镜体分布，在炭硅质条带中构成微层状。块状毒重石中，一般都夹杂少量钡解石；局部可见较多的长方形铝硅钡石晶体分布其中，且炭质较多^[1]。

钡解石（CaBa（CO₃）₂）：斜方晶系，灰色-深灰色，结晶粒状-板柱状，加5%盐酸起泡强烈。晶体大小不等，0.02~2mm，以0.5~1mm为主，具有似方解石解理。钡解石交代毒重石、重晶石的次生矿物。在局部矿段钡解石为主要含钡矿物之一，在混合型矿石中含量可高达为30~50%，

常形成单一的钡解石矿石。

重晶石 (BaSO_4): 斜方晶系, 按生成时间可分为同生和后生两种含量为总矿物的 2% 左右。粒径 0.01mm~0.1mm 的深灰色、短柱状、板状物, 晶体中通常含有碳纳米管。共存于碳酸盐型钡矿石中的集合体为束状、放射状或微分层、条带状产出。上品位普遍高于下品位, 未简单矿层 (脉)。

2.2 化学成分

矿物的主要化学成分有: BaO , CaO , SO_2 , CO_2 , SiO_2 , MgO , 以及少量的 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SrO 等。通过对钡类化合物的物相分析发现, 碳酸盐中的钡类化合物含量为 346mg/L, 硫酸盐中钡类化合物为 1.55%, 硅酸盐为 4.12%, 硅酸盐中的钡类化合物占 3.8%。综合以上分析, 并结合化学组成特征, 认为碳酸盐型钡矿物为该矿的主要矿石矿物, 并指出了钡矿形成与沉积盆地发育演化的成因关系。

2.3 矿石组构特征

矿物的结构主要有泥晶、细粒状、中粗粒、粗粒状、自形-半自形的晶粒状、短柱状、长条状、板状、长条状、团粒、块状、花朵状、放射结核状、环状等, 其次为细粒状的晶粒结构, 其次为粗粒状的晶粒结构, 局部可见细粒状的次生交代和交代状结构。矿体构造以致密块状、层理构造、条带状、脉状-网脉状、浸染状等构造为主^[2]。

(1) 隐-微晶结构

矿石由 <0.01~0.03mm 的矿物组成, 互相紧密排列, 形成团状集合体, 总体分布较均匀, 镜下观察见石英呈波状消光 (见图 1、2)。主要见于中部矿层之中。

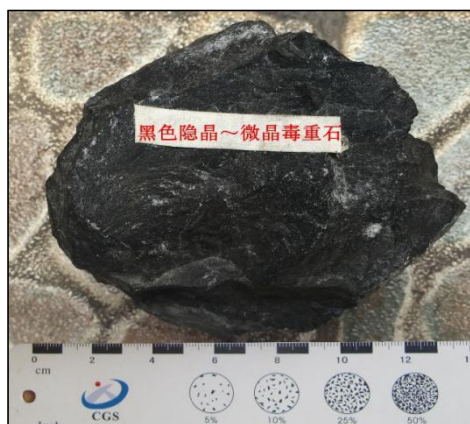


图 1 黑色隐晶~微晶毒重石

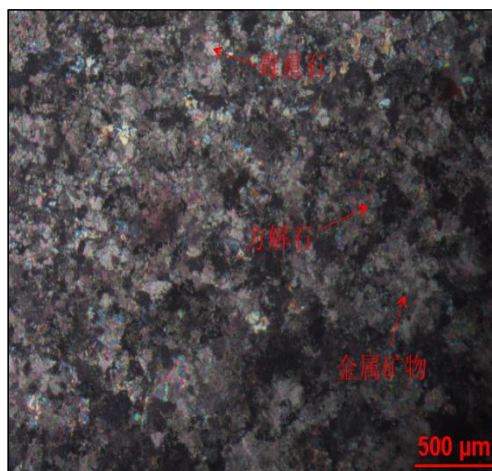


图 2 黑色隐晶~微晶毒重石镜下特征

(2) 细晶-粗晶-极粗晶不等粒结构

矿物结晶较好, 其中粒径 0.0625~0.25mm 的细晶约占 35%, 粒径 0.25~0.5mm 的中晶约占 30%, 粒径 0.5~1mm 的粗晶约占 25%, 粒径 1~1.5mm 的极粗晶约占 10%, 晶体之间呈镶嵌结构, 分布较为均匀, 主要见于中部矿层之中 (见图 3、4)。



图 3 黑色细~极粗晶不等粒毒重石矿

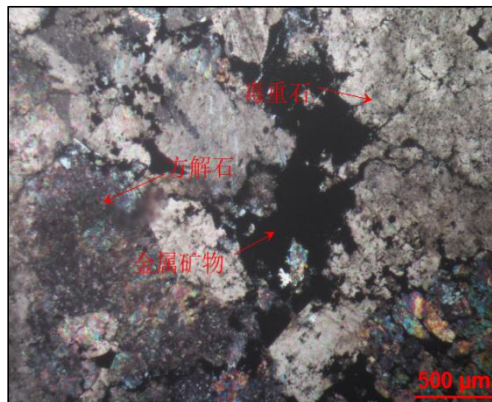


图 4 黑色细~极粗晶不等粒毒重石镜下特征

(3) 细晶结构

矿石矿物结晶较好,大小不等,粒度0.1~0.2mm,具有这种特征的矿石矿物有钡解石、毒重石-钡解石,主要见于上、中、下部矿层之中(见图5、6)。

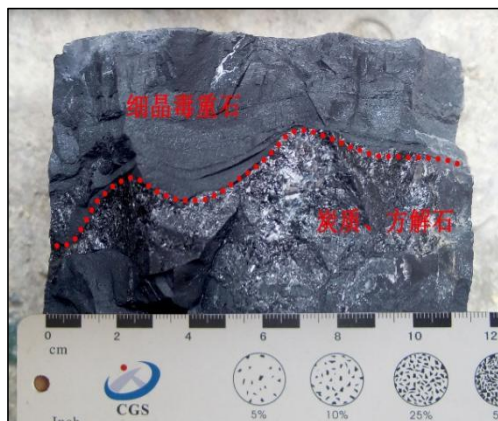


图5 黑色细晶毒重石矿(含炭质夹层)

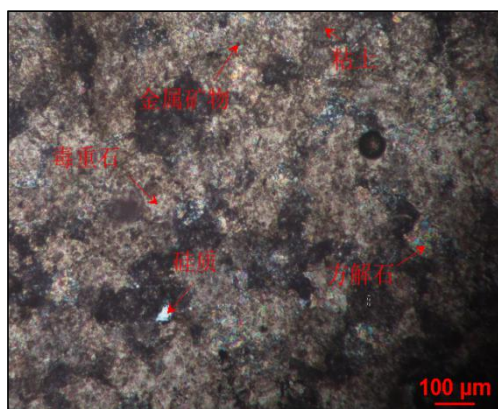


图6 黑色细晶毒重石镜下特征

2.4 矿石类型

该矿主要类型为钡解石-毒重石混合型,毒重石型,钡解石型。

含钙的钡解石-毒重石混合钡矿石:主要由钙钡解石和毒重石组成,其成分和结构较为复杂。暗条带主要由隐晶毒重石、粒状重晶石、含碳量高的石英晶体组成;浅条带矿物以钙钡解石或板状重晶石为主,含少量毒重石和石英晶体。矿物中 BaCO_3 的含量在 20.12%至 81.35%之间。

致密块状的钡解石-毒重石混合钡矿:呈深灰色,细-极粗细不均的粒状、中晶状、交代结构、交代结构等,具有块状、网状、残余条带构造。矿质矿物以钙钡解石为主,次之有毒石,其次有菱碱土石及重晶石。矿浆中 BaCO_3 含量为 20.88%~68.99%。

致密-微层状毒重石型矿石:呈浅灰-深灰色,主要为毒重石和钙钡解石,常含有重晶石和铝硅钡石,并伴有杂质,如:石灰、炭质、云母和黄铁矿。这类矿石在各种类型的矿石中所占的比例很小,呈散状或透镜状分布,且多发灭重现,极不稳定^[3]。

矿体的主要特征表现为:矿石组分以钡碳酸盐、钡硫酸盐为主,但含量差异较大,表明含矿流体源并非均一沉积盆地内的水平衡;矿体结构和构造的多样性表明,矿石矿物明显受制于局部环境和后期重结晶过程。

3 综合利用

3.1 毒重石产品需求现状及运用现状一体化

毒重石是自然界除重晶石外,另一种含钡的矿产资源,其主要成分是 BaCO_3 。目前,世界上毒重石资源十分贫乏,除我国之外仅有英国的赛特林斯顿矿山曾有产出,但因其规模有限,到 20 世纪 60 年代已采尽闭坑。毒重石一般不易单独富集成矿,中国已探明有丰富的毒重石资源,其具有质量优、易加工及生产成本低等特点,受到各科研院所和生产厂家的青睐。各科研院所及地质队对此毒重石矿地质勘探、矿床成因分析及用毒重石资源开发相应系列的钡产品进行了详尽的研究;生产厂家则以毒重石为原料,先后建立了多条生产线。

我国对毒重石的利用研究源于上世纪九十年代,主要工艺有:酸解法制氯化钡,氯化氨法制氯化钡,高温分解-氯化物浸取法制氯化钡,毒重石转化法制备碳酸钡,毒重石水解法制氢氧化钡,复分解法制硝酸钡,沉淀硫酸钡等。

据统计,重庆市有害物质重石矿低品位资源使用率低,商品生产加工工作能力弱,关键以钡粉、钡丁为主导,粗品立即远销异地,生产加工后的商品仍处在中初级水准,开发利用水平不高。

3.2 开发利用市场前景

一是燃气勘探工业级砂浆增粘剂。与重晶石粉对比,毒重石具备类似重晶石粉的比例、物理性能特点,更便于酸解,并在释放出来采层、操纵燃气层工作压力、提升燃气生产量等层面好于重晶石粉,因而可取代燃气勘探领域重晶石粉作砂浆增粘剂^[4]。

二是有机化学商品的生产制造。氯化钡的生产制造作为工业生产钡盐的关键构成部分,氯化钡广泛运用于机械电子、瓷器、染剂、冶金工业、石油化工设备等领域。氟化物培烧-浸取-酸解、氯化铵、高温溶解-钛酸异丙酯-浸取是制取氯化钡毒重石的关键方式。碳酸钡的生产制造。它能够用于

制作 PTC 热敏电阻电子元器件, 制作芯片式金属软管, 半导体材料金属软管、制钡盐、烟花、信号弹等, 还能够用于制作陶瓷涂料和光学镜片的辅材。运用毒重石生产制造碳酸钡的关键方式有两种: 一种是在高温下将毒重石煅烧, 转化成氧化钡, 随后将煅烧料添加水里, 产生可溶解的氢氧化钡, 随后过滤、过滤后再将氢氧化钡添加二氧化碳炭化, 再沉积出碳酸钡, 最终干燥, 即碳酸钡商品。本产品加工工艺全过程简易, 无污水、工业废气, 制取的产品品质平稳、残渣少。这会造成能耗提升, 而且给工艺技术。另外一种方式是将毒重石矿粉碎后, 用酸碱性强过碳酸的酸浸功效, 将钡转换成可溶钡盐, 与残渣分离出来, 再与碳酸钾或碳酸铵反应, 获得碳酸钡。本产品所生产制造的碳酸钡商品硫含量少、残渣少, 但产品成本高, 且实际操作较为艰难。造成硝酸钡, 硝酸钡可作为还原剂、夹层玻璃添加剂、制钡盐、做改性剂、做信号弹、做瓷釉、做火药、做药业。用氰化钠一步反应或磷酸盐与毒重石复解转换反应制取硝酸钡。有害物质重石具备加工工艺环境污染小、成本低、纯净度高的特性。

三是氢氧化钡的生产制造。氢氧化钡用以制甜菜糖, 环氧树脂增稠剂, 钡基润滑油脂, 夹层玻璃及搪瓷等领域。氢氧化钡商品, 具备多种多样水合物形状, 最常见的是

$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。制取氢氧化钡常见的方式有毒副作用重石法(煅烧水解反应法)和氯化钡-氢氧化钠法。有害物质重石法制取加工工艺实际效果显著好于氯化钡-氢氧化钠法。毒石经煅烧溶解后, 转化成氧化钡, 再用冷水浸取, 过滤除残渣净化处理后, 结晶体、分离出来、干燥即成氢氧化钡制成品。本产品不用其他强酸强碱化工原料, 加工工艺简易, 生产制造低成本。

四是别的主要用途。毒重石可作为纯净水处理剂, 矿泉水或卤汁可用以氯碱工业和特制盐工业生产。造砖业用毒重的石灰粉作为培烧剂, 可提升红砖头的匀称性。在冶炼厂工业生产中, 毒重石能作为熔化有色金属的辅助剂和活力添加物。在陶瓷工艺中, 陶瓷釉料中添加毒重的石灰粉, 做成的瓷器纹路匀称, 细度和光滑度提升, 清除有光泽度的石灰粉, 耐酸性和风化层工作能力提升。

结语

总而言之, 重庆市毒重石资源丰富多彩, 矿山开采生产量充裕, 但低品位铁矿石使用率不高, 铁矿石生产加工工作能力有待提高, 应制订政策优惠, 引入技术实力较高的公司, 发展趋势钡盐系列产品生产加工商品, 基本建设钡矿产业园区, 产生毒重石资源节省与开发利用的产业链经济开发区。

参考文献:

- [1] 2016 年重庆市矿产资源储量通报[R].重庆:重庆市国土资源和房屋管理局,2017.
- [2] 何明英,赵在利,张君,等.重庆市毒重石矿资源利用现状调查成果汇总报告[R].重庆:重庆市国土资源和房屋管理局,2011.
- [3] 来宏,张君.重庆市城口县毒重石矿床预测分析[J].中国科技纵横,2013(1):197-199.
- [4] 雷永林,吕淑珍,霍翼川.中国毒重石的综合利用进展[J].无机盐工业,2009,41(5):5-8.