

# 云浮硫铁矿及其焙烧灰渣中元素铊的组成特征<sup>\*</sup>

谢文彪<sup>1</sup>, 陈永亨<sup>1</sup>, 陈穗玲<sup>1</sup>, 王甘霖<sup>2</sup>, 常向阳<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>广州师范学院化学系环境应用化学研究所, 广东 广州 510405)

(<sup>2</sup>中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 本文研究了铊元素在云浮硫铁矿矿石及其焙烧灰和渣中的含量特征, 并探讨了矿山开采和资源利用过程中产生的含铊废弃物对环境的影响。表明进一步开展相关的资源综合利用研究和废弃物综合治理研究是十分必要的。

关键词: 硫铁矿; 焙烧灰渣; 铊的分布; 铊污染

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2001)02-0023-03

## 1 前言

铊是银白带浅灰色金属, 属高度分散的稀有元素, 散布于各种岩石、土壤、煤灰及其他元素的矿物中。铊广泛用于制备硒整流器、光电阻、光电元件、新型半导体玻璃状材料、超导材料、光谱仪、荧光灯以及高抗磨性和高耐蚀性的铊合金材料等。同时, 铊也是环境科学界比较关注的强毒性元素之一, 其毒性强于 Pb、Cd、Hg, 是氧化砷的 4 倍<sup>[1]</sup>。由于铊在工业、科技上的广泛应用及其强烈的毒性, 含铊矿产资源的综合利用应引起必要重视。我们对广东云浮硫铁矿矿石及其焙烧后的灰渣中铊元素的组成情况进行了考察, 现将结果总结如下。

## 2 实验研究

### 2.1 样品的采集

粉状矿石及块状精矿石样品是在矿体储量最大、质量最好的 IV 号露天采区采集的。含铊量在 35% 左右的浮选硫铁矿矿石样品是在云硫选矿厂采集的。贫矿尾砂样品是在“尾

砂库”库区采集的。

含铊硫铁矿焙烧灰渣样品分别采集于广州市硫酸厂、广州氮肥厂硫酸车间和云浮化工厂。同时采集炉灰、炉渣及进厂原料。

### 2.2 样品的处理与分析

将以上样品在实验室自然风干, 粉碎, 研磨后过 200 目筛备用。分析时称取 0.2~0.5g 样品, 经王水、氢氟酸溶解后, 用分光光度法测定元素铊的含量。矿物的主要成分分析采用 X 射线衍射物相分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 云浮硫铁矿中铊的含量特征

广东云浮硫铁矿矿石总储量为 2 亿多 t<sup>[2,3]</sup>。组成矿石的矿物比较单一, 主要矿石矿物为黄铁矿。此外, 还有少量的磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿以及非金属矿物石英、方解石、绢云母和泥碳质粉砂岩细砾等。

对不同物理状态的矿石, 其主要成分及铊含量的分析结果见表 1~2。

由表 1 中数据可知, 不同类型矿石的组成物质明显不同, 细粒、致密块状精矿石主要

<sup>\*</sup> 广东省自然科学基金(980383)和广东省环保局基金资助课题

收稿日期: 2001-03-05

作者简介: 谢文彪(1966—), 男, 广州师范学院讲师, 工程师, 硕士, 从事环境化学与环境地球化学研究

表 1 X 射线衍射物相分析

| 矿物名称  | 物相及其百分含量 |      |      |
|-------|----------|------|------|
|       | 黄铁矿      | 石 英  | 针铁矿  |
| 块状精矿石 | 99.0     |      |      |
| 粉状矿石  | 88.0     | 11.0 |      |
| 浮选硫铁矿 | 69.0     | 30.0 |      |
| 贫矿尾砂  |          | 67.0 | 30.0 |

分析者:中国科学院广州地球化学研究所王冠鑫。

表 2 不同状态矿石中的铈含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

| 矿物名称 | 块状精矿石 | 粉状矿石 | 浮选硫铁矿 | 贫矿尾砂 |
|------|-------|------|-------|------|
| 1 号  | 43.0  | 56.4 | 32.5  | 50.9 |
| 2 号  | 15.2  | 33.6 | 46.2  | 51.6 |
| 3 号  | 13.7  | 31.0 | 55.7  | 49.7 |

分析者:中国科学院广州地球化学研究所谢长生等。是由黄铁矿单矿物组成的,杂质含量低于 1%;粉状矿石的组成物质是黄铁矿占 88%,石英占 11%;浮选硫铁矿的组成是黄铁矿占 69%,石英占 30%;贫矿尾砂则主要是由石英(占 67%)和铁的氧化物(占 30%)组成的。

对矿石中铈含量的分析结果(表 2)表明,不同类型矿石中的铈含量普遍较高,这个结果虽然与文献[5]的结论有较大出入,但与 60 年代的地质报告以及文献[6]报道的数据基本相符(平均含量为  $46\mu\text{g/g}$ ),显示该矿床中的铈含量已达到工业开采、利用的品位。另外,贫矿尾砂中的铈含量平均在  $50\mu\text{g/g}$  左右,亦是不可多得的二次资源。

3.2 硫铁矿焙烧灰渣中铈的含量特征

为了考察云浮硫铁矿焙烧后灰渣中元素铈的含量特征,我们考察了云浮市和广州市的三家硫酸厂。其中云浮硫酸厂的原料全部来自于云浮硫铁矿,而广州氮肥厂和广州硫酸厂的原料是由云浮、英德、从化等不同矿点硫铁矿掺混而成的。

硫铁矿焙烧灰渣是指原料硫铁矿在沸腾炉中焙烧后的残渣,是由炉灰和炉渣两部分组成的。炉灰指灰渣中进入旋风除尘器的部分,粒径一般小于  $0.1\text{mm}$ 。其余为炉渣,粒径

一般小于  $4\text{mm}$ 。二者在灰渣中的比例约为 1 : 9。在所监测的三个厂家中,炉灰、炉渣的主要成分及铈元素的平均含量见表 3。各厂原料硫铁矿中铈的平均含量见表 4。

表 3 中的物相分析结果显示,灰渣中的矿物成分较为简单,其基质矿物主要是石英、赤铁矿、磁铁矿以及少量的石膏等,其中炉灰中的石英含量明显低于炉渣中石英的含量。

表 3 X 射线衍射物相分析及硫铁矿焙烧灰渣中铈元素的平均含量

| 矿物名称 | 采样地点  | 物相及其百分含量 |      |      | 铈平均含量<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|------|-------|----------|------|------|----------------------------------------------|
|      |       | 石英       | 赤铁矿  | 磁铁矿  |                                              |
|      | 广州氮肥厂 | 9.0      | 90.0 |      | 30.2                                         |
| 炉灰   | 广州硫酸厂 | 9.5      | 49.0 | 40.5 | 39.7                                         |
|      | 云浮硫酸厂 | 13.0     | 38.0 | 48.0 | 68.1                                         |
|      | 广州氮肥厂 | 15.0     | 81.0 | 3.0  | 21.7                                         |
| 炉渣   | 广州硫酸厂 | 18.0     | 79.0 | 2.0  | 23.5                                         |
|      | 云浮硫酸厂 | 40.5     | 54.5 |      | 45.4                                         |

分析者:中国科学院广州地球化学研究所王冠鑫、谢长生等。

表 4 原料硫铁矿中铈元素的平均含量

| 项目                                          | 云浮硫酸厂 | 广州氮肥厂 | 广州硫酸厂 |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 平均含量<br>/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ | 55.7  | 27.5  | 29.2  |
| 标准差                                         | 0.32  | 0.26  | 4.50  |

分析者:中国科学院广州地球化学研究所谢长生等。

由表 3、表 4 中铈含量的分析数据可以看出,含铈硫铁矿经过焙烧后,其灰、渣中的铈含量依然很高,除了与原料中的铈含量有关外,各厂炉灰中的铈含量均要较炉渣高出许多。比较炉灰和炉渣对于原料硫铁矿的元素含量比,可以看出,炉灰对原料硫铁矿的铈元素含量比均高于 1,这表明硫铁矿经过焙烧后,铈元素在炉灰中得到了进一步的富集,其富集程度在 10%~40%之间。而炉渣对原料硫铁矿的铈元素含量比均小于 1,降低幅度在 20%左右,说明硫铁矿高温焙烧过程中,有相当量的铈转变为低沸点化合物,以气态(或气溶胶)的形式进入炉气,在后续工序中冷却并部分沉降富集下来。

3.3 含铊硫铁矿及其焙烧灰渣对环境的影响和综合利用

铊对人类的危害作用主要表现为强烈的神经毒物,并可引起严重的肝、肾损害<sup>[7,8]</sup>。环境中铊主要来源于含铊矿物的开采以及加工利用过程中产生的废弃物。

云浮硫铁矿矿石及其焙烧灰渣中铊元素含量高出克拉克值达 50~100 倍以上,其值亦远远高于中国 A 层土壤和世界土壤铊含量的平均值<sup>[9]</sup>。目前,云浮硫铁矿的开采对象为黄铁矿,主要用于工业制取硫酸。浮选后的贫矿尾砂被作为废弃物堆放在尾砂库。由于尾砂颗粒细小,不仅容易随风飞扬,随水流失,而且所含的铊也比较大颗粒矿石中的铊更易于迁移、流失,是一种较严重的环境污染源。硫酸生产过程中产生的废渣,大部分都被用做生产水泥的原料,这可能会导致水泥厂粉尘中铊含量过高,使铊污染蔓延。

根据目前的产量,伴随云浮硫铁矿的开采,每年进入环境的铊高达 80 余 t。这不仅对环境构成了巨大的威胁,同时也是稀有金属资源的巨大浪费。因此,进一步研究云浮硫铁矿中铊及其他伴生金属元素的赋存状态、丰度、储量,根据矿山资源的特点,开展资源综合利用研究和废弃物综合治理研究,改进选矿工艺流程和尾砂、灰渣的处理方法,化废为

宝,将对节省宝贵的稀有矿产资源,从根本上解决矿山资源开发利用的环境污染问题有着深远的意义和影响。

[参 考 文 献]

1 齐文启,曹杰山,陈亚蕾. 铟(In)和铊(Tl)的土壤环境背景值研究[J]. 土壤通报,1992,23(1):31~33

2 张乾,张宝贵,曹裕波,等. 粤西大降坪黄铁矿床硫、铅同位素组成初步研究[J]. 地质学报,1993(3):232~234

3 陈多福,陈光谦,潘晶铭,等. 广东云浮大降坪超大型黄铁矿矿床的热水沉积特征[J]. 地球化学,1998(1):1~8

4 卢炳. 广东大降坪黄铁矿矿床成因探讨[J]. 广东地质科技,1980(2):20~48

5 张宝贵,等. 粤西大降坪超大型黄铁矿矿床微量元素特征及其成因意义[J]. 地质与勘探,1994,30(3):66~71

6 周令治,邹家炎. 稀有金属近况[J]. 有色金属(冶炼部分),1994(1):42~46

7 Oeheme. Mulkey JP,1993,A review of thallium toxicity,Vet Hum,Toxicol,35(5)445~453

8 Clarkson T. W. 1987, Metal toxicity in the central nervous system, Environ. Health. Perspect. 75,59~64

9 张淑香,董淑萍,颜文. 草河口地区沉积物和土壤中铊的地球化学行为[J]. 农业环境保护,1998,17(1):113~115

Distribution of Thallium in Pyrite Ores and Its Cinders  
of Yunfu Pyrite Mine,Guangdong

XIE Wen-biao<sup>1</sup>,CHEN Yong-heng<sup>1</sup>,CHEN Sui-ling<sup>1</sup>,

WANG Gan-lin<sup>2</sup>,CHANG Xiang-yang<sup>2</sup>,

(<sup>1</sup> Guangzhou Teachers College,Guangzhou,Guangdong,China)

(<sup>2</sup> Guangzhou Institite of Geochemistry,Chinese Academy  
of Sciences,Guangzhou,Guangdong,China)

**Abstract:** In this paper,the content and distribution of thallium in pyrite ore,ash and cinder is studied. The effect of thallium in ore and cinder on environment is also approached. The study shows that it is necessary to research comprehensive utilization methods of this type of resources and complex harnessing way of pyrite ash and cinder.

**Key words:** Pyrite;Cinder;Distribution of thallium;Pollution of thallium