

拉曼 Mapping 研究白云鄂博萤石型稀土矿物赋存特征及分布规律

张铁柱^{1,2}, 张宇轩^{2,3}, 刘赛余^{2,4}, 李航任², 徐文策^{1,2}, 张金山^{1*}, 欧阳顺利^{2*}, 吴楠楠⁴

1. 内蒙古科技大学矿业研究院, 内蒙古 包头 014010
2. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用省部级共建国家重点实验室, 内蒙古 包头 014010
3. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010
4. 内蒙古科技大学理学院, 内蒙古 包头 014010

摘要 白云鄂博矿以资源丰富、储量巨大而闻名。其中独居石矿物是主要稀土原料之一,在冶金、军事、化工材料等领域都有广泛的应用。前人已经对白云鄂博矿物学特征进行了充分的研究,随着开采深度的增加,原生矿物增多,对现阶段稀土矿物赋存状态有待深入了解。利用拉曼 Mapping 成像技术结合扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)与能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)方法,能够对白云鄂博共生矿物赋存特征进行更深的研究。EDS 与能谱结果显示:矿物扫描区由萤石、重晶石、独居石、磷灰石和铁矿物构成。拉曼 Mapping 分析显示:显微共聚焦图下扫描基底为萤石矿物(CaF₂),拉曼特征峰普遍出现在 220~650 cm⁻¹,与已知文献报道的萤石拉曼峰略有不同。较大颗粒为重晶石矿物(BaSO₄),为典型的硫酸盐矿物。中等颗粒大小为独居石矿物(Ce, La, Nd)PO₄,细小颗粒集中区为磷灰石矿物(Ca₅[PO₄]₃F)。虽然独居石与磷灰石都为典型的磷酸盐矿物且具有相同磷酸根结构,但由于外部金属阳离子的结合种类不同,其拉曼峰位也不相同。拉曼 Mapping 结合 EDS 分析矿物的赋存特征及分布规律关系为:独居石呈板状或块状分布在重晶石与磷灰石中间或磷灰石与萤石矿物之间,粒度约为 50~120 μm。重晶石矿物颗粒较粗呈块状集合体分布,颗粒大小为 50~200 μm,常与独居石共生,矿物颗粒紧密生长。磷灰石呈细粒状或块状,星散分布在独居石与重晶石周围,类似浸染分布在萤石中。少量磷灰石颗粒与独居石相互交代成不规则共生体,大部分磷灰石呈单体分布在矿物之间。萤石矿物中富集最多,占比约 55%,与独居石、重晶石、磷灰石、铁矿物伴生。从赋存状态上判断形成时期应早于其他伴生矿物。对矿物成因复杂,共生矿物极多白云鄂博矿床。EDS 虽能分析矿物学基本关系,但独居石与重晶石矿物中的能谱图部分重合。是由于能谱扫描 Ba, S 与稀土元素 Ce, La, Nd 时激发能量线系太相近以及能谱分辨率较低。利用 Mapping 成像技术对于矿物鉴定上具有简单、可靠的优点,可以弥补 EDS 分析误判拉曼 Mapping 为矿物学分析提供一种新的鉴别思路,同时也为白云鄂博矿物的鉴定提供了参考性的拉曼光谱。

关键词 白云鄂博矿; 稀土; 独居石; 拉曼成像; 共生矿物

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3776-06

引言

独居石矿物作为世界上应用最早的稀土矿产资源,在冶金、军事、化工材料等科技产品中得到广泛的应用。我国 20 世纪 70 年代开始高速发展稀土行业,白云鄂博独居石矿成为稀土元素主要生产矿物质之一^[1-2]。白云鄂博矿床成因复

杂,目前已发现有 71 种元素,170 余种矿物,自发现以来主要以开采铁矿石为主,利用稀土等贵金属元素矿物为辅的综合利用模式^[3]。近十几年,前人已对白云鄂博矿床的地质背景、年代学、地球化学^[4],尤其是对各类型矿石进行大量的工艺矿物学研究^[5]。大部分采用光学显微镜、X 射线衍射分析、场发射扫描电子显微镜或矿物解离分析等技术手段,对白云鄂博矿的矿物学特征研究较为充分^[14-15]。

收稿日期: 2020-11-04, 修订日期: 2021-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(11964025, 11564031), 内蒙古自治区重大基础研究开放课题项目(0406091701), 内蒙古自然科学基金项目(2018LH02004), 内蒙古科技大学创新基金项目(2019YQL06)资助

作者简介: 张铁柱, 1984 年生, 内蒙古科技大学矿业工程学院中级工程师 e-mail: zhangtiezhu2014@163.com

* 通讯作者 e-mail: ouyangshunli@iumst.cn; bt_jinshan@263.net

白云鄂博稀土独居石矿物在矿体内分布较广,主要以磷酸盐形式存在,产状也多种多样,形成时间较长。该类型矿石富集稀土矿集合体形成条带状和细脉状构造,条带状的宽度一般为几毫米或数厘米宽,多成紫黑色,粒度较大不均匀^[3]。其他共伴生矿物如磁铁矿、赤铁矿、白云石、重晶石、氟碳铈矿等多成镶嵌状态分布于萤石矿物中^[3]。条带状萤石型稀土矿物常以氟碳铈矿和独居石矿物为主^[3]。经几十年的开采,稀土矿产急剧减少,其工业储量世界由原来的 80% 下降到 23%^[4]。随着开采深度的增加,原生矿物不断增多,萤石型稀土矿物成份不断变化。现阶段条带状萤石型稀土矿物及其共伴生矿赋存状态有待于深入了解。如何利用好现存稀土矿产资源,须及时认清其矿物组成、结构、矿相分布状态,以便及时调整选矿工艺。目前,未见利用拉曼 Mapping 成像技术结合 SEM(EDS)方法,对白云鄂博共伴生矿物的赋存特征研究进行相关报道。

因此,利用拉曼 Mapping 与 SEM(EDS)技术结合矿物学的分析方法,在相同区域条件下,分析萤石型稀土矿物组成、元素赋存状态、矿物嵌布粒度以及其他矿物的共伴生状态^[5-7]。对现阶段白云鄂博开采稀土矿及矿产资源综合利用具有现实性价值^[6, 12-13]。

1 实验部分

样品取自内蒙古包头市白云鄂博矿主矿体内,采样地点为主矿下盘,具体位置(N41°47.408', E109°58.737')。选取具有代表性条带状萤石型稀土矿石,矿石大小为 18 cm×15 cm×10 cm,单块矿石重约 8 kg(见图 1)。图中从左至右清晰可见条带状岩脉,浅黄色条带状矿物为稀土矿物,紫色条带状矿物为萤石矿物,深灰色为磷灰石与重晶石共生矿物,右下角有大颗粒状黄色富集物为黄铁矿。此矿物为现阶段采场具有代表原生条带状萤石型稀土矿物。

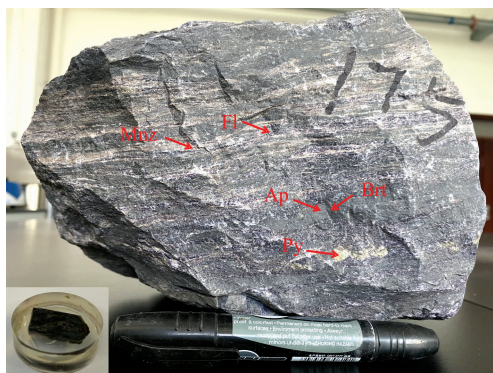


图 1 白云鄂博矿条带状萤石型稀土矿物采集样品图

Mnz: 独居石; Fl: 萤石; Ap: 磷灰石; Brt: 重晶石; Py: 黄铁矿

Fig. 1 Sample of banded fluorite type of Bayan Obo Mine

Mnz: Monazite; Fl: Fluorite; Ap: Apatite; Brt: Barite; Py: Pyrite

矿物经切割、抛光、喷金后,利用德国 ZEISS Supra 55 (FESEM)场发射扫描电子显微镜与附带能谱仪(EDS)在 15 kV 加速电压下,1.00×10⁻⁸ A,对样品进行微区元素组成、相对元素含量分析并结合 EDS 技术对样品进行面扫分析。

利用内蒙古科技大学省部共建国家重点实验室拉曼光谱仪配有的莱卡(LEICA DM2700M)显微镜观察,圈定出含目标矿物区域。使用本实验室拥有的英国 Renishaw inViaQontor 显微共焦激光拉曼光谱仪进行光谱采集。激光器为 Renishaw 532 nm 半导体激光器,激光束用 Leica 物镜 X50 物镜聚焦,光谱用内置硅片对 520.5 cm⁻¹峰进行校准,测试波长范围 200~1 600 cm⁻¹,探测器为 Renishaw Centrus 1C4A78-1040×256。Stream point 扫描,曝光时间为 1 s,累积次数为 1 次,光栅为 1 800 |·mm⁻¹(vis),激光功率为 26.1 mW; Mapping Stream HR 扫描步进为 1 μm,曝光时间 0.2 s,单点累计 1 次,激光功率为 5.16 mW。实验数据通过仪器自带 WiRE5.0 软件进行拉曼谱图数据处理。

2 结果与讨论

2.1 矿样多元素分析

由矿物的多元素分析结果,样品中主要金属由 Fe, Ca, ERO, Nb, Mn, Al, K, Na 和 Si 等元素构成,非金属由 F, S 和 P 等元素,矿样中 CaO, F 和总稀土含量分别为 27.8%, 19.75% 和 7.58%,其中钙与氟元素总和占 47.55%,由此可见是典型的萤石稀土矿石。

表 1 萤石型稀土矿样多元素含量分析表(Wt%)

Table 1 Multi element content analysis results of fluorite rare earth sample (Wt%)

Element	Content	Element	Content	Element	Content
TFe	31.30	SiO ₂	0.12	MnO	0.46
ERO	7.58	CaO	27.8	Nb ₂ O ₅	0.33
Na ₂ O	0.05	TiO ₂	0.43	BaO	0.19
MgO	0.12	P	0.09	LOI	5.51
Al ₂ O ₃	0.10	S	0.09		
K ₂ O	0.04	F	19.75		

2.2 能谱分析

在样品表面选定区域对矿物进行场发射和能谱扫描,由 SEM(EDS)测试结果可知,图像中扫描区域呈深灰色和浅灰色两类,浅灰色矿物颗粒呈半自形、块状颗粒不均匀分布镶嵌在深灰色矿物中[图 2(a)]。由表 2 可知,对所选区域进行 EDS 面扫描,主要存在的元素包括 Ca, Ba, S, P, C, O 与稀土元素 Ce, La, Nd。并对选区内的 1, 2, 3 和 4 这四个位置进行 EDS 点扫描。分析得到:电子图像中深灰色区域主要有萤石矿物[图 2(c, d), 2]构成,并且含有少量的磷灰石矿物[图 2(b—f), 4];浅灰色区域由两个较大的重晶石矿物[图 2(b, e, g), 1]颗粒与中等大小独居石矿物[图 2(b, f, i—k), 3]的颗粒构成。其中稀土元素只存于中等大小颗粒的独居石中,独居石中并不含有 Ba 和 S 元素。但是独居石与重晶石存在的浅灰色位置都对稀土元素进行了标识。这是由于能谱扫描 Ba, S 与稀土元素 Ce, La 和 Nd 时激发能量线系太相近以及能谱分辨率较低。这就导致了稀土矿物在利用 EDS 对矿物的分布规律和共伴生关系分析上会造成误判,从而导致

表 2 萤石型稀土矿样品面扫区域能谱分析值及元素含量计算表(Wt%)

Table 2 Regional energy spectrum analysis value and element content calculation of fluorite type sample surface scanning (Wt%)

Element	C	O	P	S	F	Ca	Fe	Ba	La	Ce	Nd	Total
Content	3.32	32.1	3.77	2.36	20.75	21.38	0.46	11.33	1.32	2.44	0.77	100

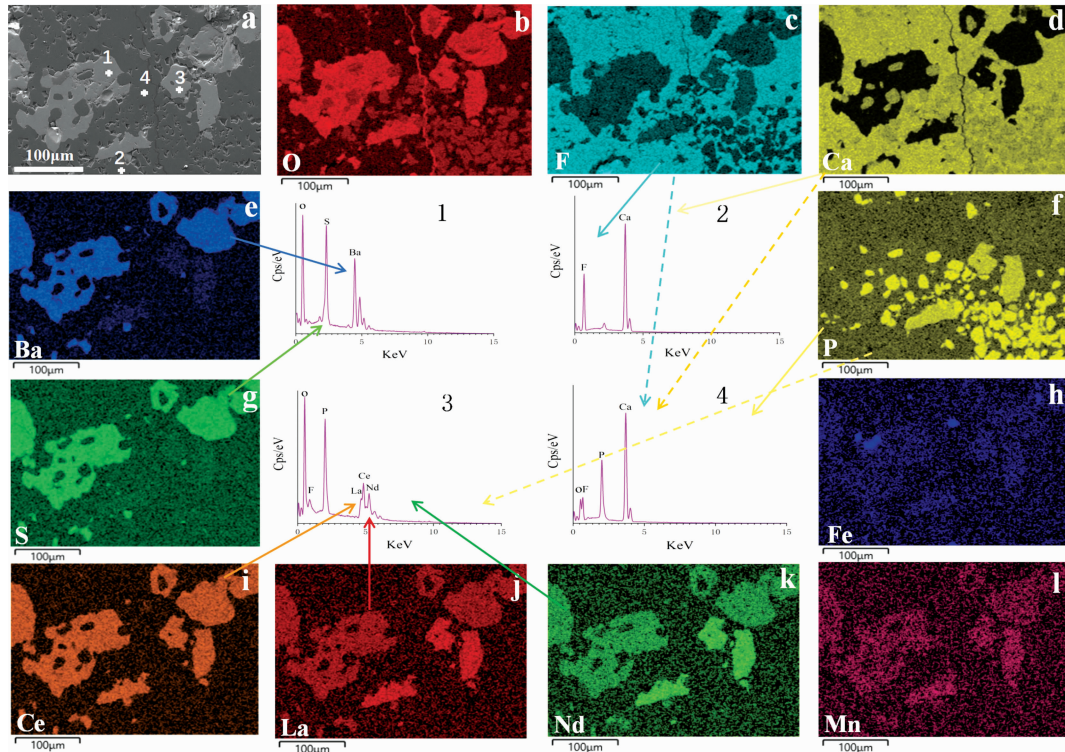


图 2 萤石型稀土矿物的 EDS 图像和单点矿物能谱元素分布图

Fig. 2 EDS images and single point energy spectrum elemental distribution of fluorite type

选矿工艺的不确定性,给整个选矿成本带来直接的经济损失,也会造成矿产资源的浪费。

表 3 EDS 单点能谱稀土元素相对含量呈(Ce>La>Nd)关系,表明此稀土矿物中铈元素含量总是多于其他稀土元素含量,所以可称为铈族独居石矿物。矿物中含有少量的铁矿物,呈粒状,块状,颗粒细一般为磁铁矿,被重晶石包裹着,粒度大小为 10~30 μm [图 2(h)]。对于白云鄂博这种复杂多金属矿床,矿物成因复杂,共生矿物极多,是否可以找到一种简单、精准的判断矿物组成、赋存分布关系及规律特征。

表 3 独居石矿物单点能谱分析值元素含量计算表(Wt%)

Table 3 The point energy spectrum element average content calculation of monazite (Wt%)

Element	Ce	La	Nd	P	O	Total
point 1	30.47	14.98	9.67	12.92	29.53	97.57
point 2	29.51	16.07	7.6	11.89	28.96	94.03
point 3	31.48	16.48	8.17	12.49	28.12	96.74
point 4	29.45	15.37	7.49	12.12	29.44	93.87
point 5	29.46	16.02	7.29	11.77	29.19	93.73
Average	30.074	15.784	8.044	12.238	29.048	95.188

2.3 拉曼光谱分析

图 3(a-e)为矿物在 X50 物镜显微共聚焦下的拉曼 Mapping 矿物分布特征图,图中清晰可见矿物共生关系。黄色方框内为拉曼 Mapping 扫描区域,扫描矿面大致可分为五种矿物,颜色最亮分布较散矿物颗粒为铁矿物一般为磁铁矿[图 3(a)]。

图 3(a)中 1 位置扫描区域图中呈深灰色,作为基底矿物几乎覆盖着整个矿物表面,由拉曼峰分析为萤石矿物化学式为 CaF_2 ,其拉曼散射峰位见表 4。萤石矿物的拉曼特征峰普遍出现在 220~650 cm^{-1} 范围内,本实验多次测量萤石矿物拉曼散射峰波数位于 228, 320, 457 和 642 cm^{-1} 。与已知文献报道的拉曼特征峰略有不同^[8]。拉曼波数位于 320 cm^{-1} 拉曼峰强度相对较弱,可能是由于某些微量元素取代萤石矿物 Ca^{2+} 晶格阵点所致,也可能是因为氟化钙在白云鄂博矿中地质年中多期成矿,对于氟化钙晶体中到底存在什么变化,导致拉曼特征光谱与已知文献略有不同,也是值得我们探讨和研究的^[16]。通过萤石矿物主要位于 320 cm^{-1} 处拉曼峰强度进行标定得到萤石矿物拉曼 Mapping 分布规律图[图 3(b)]。图中萤石矿物颗粒分布规律及与其他矿物共生关系清楚。扫描区域内萤石矿物颗粒较大,呈片状大面积包裹着其他矿物。萤石矿物拉曼 Mapping 分布区域与图 2 中 EDS 分

布区域位置完全一致，但拉曼 Mapping 分布规律图更能体现萤石作为基底矿物形貌的分布特征。

图 3(a)中 2 位置在显微共聚焦图下呈浅灰色，由拉曼峰分析为重晶石矿物化学式为 BaSO₄，为典型的硫酸盐矿物。重晶石矿物的拉曼峰位见表 4，其拉曼散射峰位在 400~1 200 cm⁻¹ 范围内。根据晶格振动光谱理论和群论知识可知，重晶石内部[SO₄]²⁻分为四种振动模式，ν₁表示 S—O 对称伸缩模式、ν₂表示 S—O 对称弯曲振动模式、ν₃表示 S—O 反对称伸缩模式、ν₄表示 S—O 反对称弯曲振动模式。重晶石矿物的拉曼峰归属为：在 451 和 459 cm⁻¹ 两处拉曼峰为 [SO₄]²⁻的 ν₂ 对称弯曲振动模式，615 和 646 cm⁻¹ 两处拉曼

峰为[SO₄]²⁻的 ν₁ 反对称弯曲振动模式，987 cm⁻¹拉曼峰为 [SO₄]²⁻的 ν₁ 对称伸缩模式，1 183，1 103，1 141 和 1 167 cm⁻¹四处拉曼峰为[SO₄]²⁻的 ν₃ 反对称伸缩模式^[9]。通过重晶石矿物主要位于 987 cm⁻¹处拉曼峰的强度进行标定得到重晶石拉曼 Mapping 分布规律图[图 3(c)]。重晶石矿物的拉曼 Mapping 分布图与图 2 中 EDS 分布区域完全一致。重晶石矿物颗粒粒径较大，呈块状集合体分布在矿物中，颗粒大小为 50~200 μm 左右。矿物颗粒镶嵌在萤石矿物表面，在图 3(a)中左下部区域矿物颗粒孔洞明显，由于矿物在形成过程中受铁矿物生长所致。拉曼 Mapping 分布规律图，直观可见重晶石矿物颗粒大小及与萤石矿物的嵌布关系。

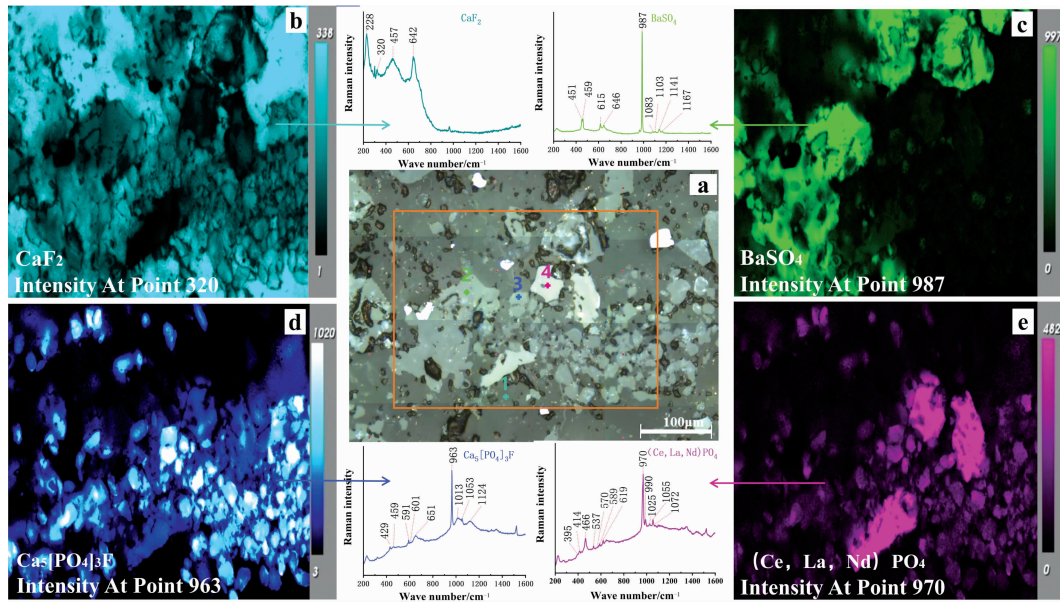


图 3 萤石型稀土矿物 X50 物镜显微共聚焦图、拉曼光谱图及 Mapping 成像矿物分布图

(b): 萤石; (c): 重晶石; (d): 磷灰石; (e): 独居石

Fig. 3 Raman spectrogram and Mapping mineral distribution map of fluorite type X50 objective microscopic confocal map

(b): Fluorite; (c): Barite; (d): Apatite; (e): Monazite

表 4 萤石型稀土矿物学特征及其拉曼振动峰

Table 4 Mineralogical characteristics and Raman vibration peaks of fluorite type

矿物名称	化学式	拉曼特征峰位/ cm ⁻¹											
萤石	CaF ₂	320		228		457					642		
		ν ₁		ν ₂		ν ₃				ν ₄			
重晶石	BaSO ₄	987	451	459	1 083	1 103	1 141	1 167	616	646			
磷灰石	Ca ₅ [PO ₄] ₃ F	963	429	459	1 013	1 053	1 124		591	601	651		
独居石	(Ce, La, Nd)PO ₄	970	395	414	466	990	1 025	1 055	1 072	537	570	589	619

图 3(a)中 3 位置与重晶石矿物显微共聚焦图颜色相似，由矿物拉曼峰分析为磷灰石矿物化学式为 Ca₅[PO₄]₃F，是典型的磷酸盐矿物，其拉曼散射峰位见表 4，磷灰石矿物的拉曼峰在 400~1 200 cm⁻¹ 范围内。磷灰石内部[PO₄]³⁻分为四种振动模式，ν₁表示 P—O 对称伸缩模式、ν₂表示 P—O 对称弯曲振动模式、ν₃表示 P—O 反对称伸缩模式、ν₄表示 P—O 反对称弯曲振动模式。磷灰石矿物的拉曼散射峰归属为：在 429 和 459 cm⁻¹ 两处拉曼峰为 [PO₄]³⁻的 ν₂ 对称弯曲

振动模式，591 和 651 cm⁻¹ 两处拉曼峰为 [PO₄]³⁻的 ν₄ 反对称弯曲振动模，963 cm⁻¹拉曼峰为 [PO₄]³⁻的 ν₁ 对称伸缩模式，1 013，1 053 和 1 124 cm⁻¹ 三处拉曼峰为 [PO₄]³⁻的 ν₃ 反对称伸缩模式^[10]。通过磷灰石矿物主要位于 963 cm⁻¹处拉曼峰的强度进行标定得到磷灰石拉曼 Mapping 分布规律图[图 3(d)]。结合图 2 EDS 位置发现，磷灰石矿物中含有 P 元素，EDS 扫描的元素谱，对于不同矿物相同元素组成分布存在重叠现象^[11]。磷灰石矿物颗粒呈柱状、细粒状或团块

状, 颗粒大小约 $10\sim 60\ \mu\text{m}$, 星散分布在萤石矿物表面。与重晶石矿物共生, 大部分矿物颗粒呈单体分布在其他矿物之间。

图 3(a) 中 4 位置显微共聚焦图下呈亮灰色在图中共有三处, 由矿物拉曼散射峰分析为独居石矿物化学式为 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})\text{PO}_4$, 也是具有典型磷酸根拉曼特征散射峰的铈族独居石矿物, 其拉曼峰位见表 4, 在 $400\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 范围内。典型拉曼峰 12 个, 其中 4 个强峰, 8 个弱峰, 在 395, 414 和 466(强) cm^{-1} 三处拉曼峰归属为 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的 ν_2 弯曲振动模式, 在 537, 570, 589 和 619 cm^{-1} 四处拉曼峰为 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的 ν_4 反对称弯曲振动模, 在 970(强) cm^{-1} 拉曼峰为 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的 ν_1 对称伸缩模式, 在 990(强)、1 025(强)、1 055 和 1 072 cm^{-1} 四处拉曼峰为 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 的 ν_3 反对称伸缩模式^[6]。虽然独居石与磷灰石都具有磷酸根, 但磷酸根阴离子基团与其外部不同种金属阳离子基团结合的种类不同, 导致磷酸根在拉曼特征峰振动模式有其独特的峰位。通过独居石矿物主要位于 970 cm^{-1} 处拉曼峰的强度进行标定得到独居石的拉曼 Mapping 分布规律图[如图 3(e)]。独居石矿物颗粒呈圆粒状或板状, 分布在重晶石与磷灰石颗粒中间或磷灰石与萤石矿物间, 与重晶石和磷灰石毗邻共生, 呈完整的晶型镶嵌在萤石矿物中, 颗粒大小约 $50\sim 120\ \mu\text{m}$ 。结合图 2 EDS 与拉曼 Mapping 分析, 在相同位置 EDS 扫描 Ba, S 与稀土元素 Ce, La 和 Nd 时激发能量线系相近以及能谱分辨率较低有关, 所以扫描结果位置不一致。拉曼 mapping 分布图能准确体现出矿物的真实分布规律及赋存状态。

综上所述, 针对矿物成因复杂, 共生矿物极多白云鄂博矿床, EDS 虽能分析矿物学基本关系但本身缺陷明显, 这

就会造成分析上的误判。拉曼 Mapping 成像技术能简单、准确的分析矿物组成、赋存状态、矿物嵌布粒度以及与其他矿物的共生关系。此方法为矿物学分析提供一种新方法, 对白云鄂博矿的矿物工艺学研究具有指导性意义。

3 结 论

现阶段开采的白云鄂博原生条带状萤石型稀土矿物, 由拉曼特征吸收谱及元素相对含量 $(\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd})$ 可知, 稀土以铈族独居石存在。

利用拉曼 mapping 结合 EDS 分析矿物共生关系: 独居石呈板状或块状分布在重晶石与磷灰石中间或磷灰石与萤石矿物间, 粒度约为 $50\sim 120\ \mu\text{m}$ 。重晶石颗粒较粗呈块状集合体分布在矿物中, 颗粒大小也为 $50\sim 200\ \mu\text{m}$, 常与独居石共生, 矿物颗粒紧密生长。磷灰石呈柱状、细粒状或团块状, 星散分布在独居石与重晶石周围, 类似侵染包裹在萤石矿物中, 少量磷灰石颗粒与独居石相互交代成不规则共生体, 大部分磷灰石呈单体分布在矿物之间。少量的细粒铁矿物颗粒被重晶石包裹着, 粒度一般为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 。萤石为本样品中富集最多, 占比约 55%, 与独居石、重晶石、磷灰石、铁矿物伴生, 呈片状大面积包裹着其他矿物, 从赋存状态上判断形成时期应早于其伴生矿物。

对矿物成因复杂, 共生矿物极多白云鄂博矿床, 能谱(EDS)虽能分析矿物学关系但本身缺陷明显。拉曼 Mapping 方法可以简单、准确的分析矿物分布特性及共生关系, 同时为矿物学分析提供一种新思路。

References

- [1] Yang Xiaoyong, Lai Xiaodong, Franco Pirajno, et al. *Precambrian Research*, 2017, 288: 39.
- [2] HU Yang, HE Dong-sheng, LIU Shuang, et al(胡洋, 何东升, 刘爽, 等). *Acta Mineralogica Sinica(矿物学报)*, 2020, 40(1): 101.
- [3] YANG Zhan-feng, LI Qiang, WANG Zhen-jiang, et al(杨占峰, 李强, 王振江, 等). *Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报)*, 2017, 35(4): 520.
- [4] YANG Bin-qing, ZHANG Xian-ping(杨斌清, 张贤平). *Chinese Rare Earths(稀土)*, 2014, 35(1): 110.
- [5] WANG Shao-hua, YANG Zhan-feng, WANG Zhen-jiang, et al(王绍华, 杨占峰, 王振江, 等). *Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀土学报)*, 2020, 38(1): 121.
- [6] Xue Lihui, Yuan Runzhang. *The Journal of Light Scattering*, 2005, 16(4): 332.
- [7] XUE Li-hui, YUAN Run-zhang(薛理辉, 袁润章). *Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报)*, 2003, 25(11): 29.
- [8] FAN Hong-rui, TAO Ke-jie, XIE Yi-han, et al(范宏瑞, 陶克捷, 谢奕汉, 等). *Acta Petrologica Sinica(岩石学报)*, 2003, 19(1): 169.
- [9] LIU Chuan-jiang, ZHENG Hai-fei(刘川江, 郑海飞). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2011, 31(6): 1529.
- [10] LIU Xiao-mei, HE Ding-yong, ZHOU Zheng, et al(刘晓梅, 贺定勇, 周正, 等). *Materials Reports(材料导报)*, 2019, 33(10): 1634.
- [11] RAO Jin-shan, LIU Chao, HU Hong-xi, et al(饶金山, 刘超, 胡洪喜, 等). *Chinese Rare Earths(稀土)*, 2021, 42(2): 84.
- [12] Fan Hongrui, Yang Kuifang, Hu Fangfang, et al. *Geoscience Frontiers*, 2016, 7: 335.
- [13] ZHANG Tie-zhu, WANG Jian-ying, LI Bao-wei, et al(张铁柱, 王建英, 李保卫, 等). *Chinese Rare Earths(稀土)*, 2015, 36(5): 87.
- [14] Huang Xiaowen, Zhuo Meifu, et al. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 884.
- [15] Yang Kuifeng, Fan Hongrui, France Pirajno, et al. *Geology*, 2019, 47(12): 1198.
- [16] Zdenka Čermáková, Petr Bezdička, Ivan Němec, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46(2): 236.

The Occurrence and Distribution of REE Minerals in Fluorite-Type Ores in Bayan Obo: Constraints From Raman Mapping

ZHANG Tie-zhu^{1, 2}, ZHANG Yu-xuan^{2, 3}, LIU Sai-yu^{2, 4}, LI Hang-ren², XU Wen-ce^{1, 2}, ZHANG Jin-shan^{1*}, OUYANG Shun-li^{2*}, WU Nan-nan⁴

1. Mining Research Institute of Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

2. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

3. School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

4. College of Science, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

Abstract Bayan Obo is famous for its rich mineral resources and huge reserves. Monazite is one of the main raw materials of rare earth, widely used in metallurgy, Military and chemical materials. The mineralogical characteristics of Bayan Obo have been studied. However, we need to understand the occurrence state of rare earth minerals at the present stage with the increased mining depth and the original minerals. Here, the Raman Mapping and Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS) were used to study the occurrence characteristics of minerals associated with REE in Bayan Obo. The EDS and energy spectrum analysis results showed that the minerals of the scanning area were composed of fluorite, barite, monazite, apatite, and iron-bearing minerals. Basis minerals were fluorite (CaF_2) under the confocal microscopic diagram scanning by Raman Mapping analysis. The characteristic peaks of the Raman spectrum were generally appeared in ($220 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$), which was slightly different from previously reported results. The larger grains were barite (BaSO_4), typical sulfate minerals. The medium-size minerals were monazite (Ce, La, Nd) PO_4 , whereas the fine particles were apatite minerals ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$). Monazite and apatite share the same phosphate root structure with different binding types of external metal cations and Raman peaks. Raman Mapping and EDS technology analyzed the relationships between occurrence characteristics and distribution of minerals. The monazite particles were in the form of plates or blocks and sizes about $50 \sim 120 \mu\text{m}$. It was distributed between barite and apatite or between apatite and fluorite. The barite particles were coarsely distributed as bulk aggregates, and the size was $50 \sim 200 \mu\text{m}$. It always grows closely with monazite particles. It was granular or massive, which was distributed similarly to the infection around in fluorite. A small amount of apatite and monazite was distributed metasomatism into irregular paragenesis. There were most of the monomer apatite distributed among around monazite and barite. The fluorites were the most abundant account for about 55% of minerals. There were co-associated with monazite, barite, apatite, and iron ore. It's formation period that had been judged from the occurrence state should be earlier than others. It was multi-genesis and complicated associated minerals in the Bayan Obo deposit. EDS can analyze the basic relationship of mineralogy, but the energy spectra of monazite and barite partly coincide. The reason was that the excitation energy lineages of Ba and S are too close to the rare earth elements Ce, La, and Nd, and the energy spectral low resolution. Raman mapping imaging technology has the advantages of simplicity and reliability in mineral identification, making up for EDS misjudgment analysis. Raman mapping can provide a new identification idea for Mineralogical analysis of minerals and provide a reference Raman spectrum for mineral identification of Bayan Obo.

Keywords Bayan Obo; Rare earths; Monazite; Raman mapping; Co-associated ore

(Received Nov. 4, 2020; accepted Feb. 22, 2021)

* Corresponding authors