

贵州某地二叠系宣威组富稀土岩系稀土元素赋存状态研究

徐莺, 戴宗明, 龚大兴, 惠博

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心,
四川 成都 610041)

摘要: 本文采用化学元素多项分析、显微镜鉴定分析、X 射线衍射分析、红外吸收光谱分析、扫描电镜微区能谱分析、电子探针分析等多种岩矿测试技术手段, 对贵州某地二叠系宣威组富稀土岩系进行详尽的工艺矿物学研究, 结果表明, 样品中有价可利用组分为稀土, 稀土总量为 2454×10^{-6} , 具有以轻稀土为主的特点, 轻稀土占稀土总量的 88.51%。矿物组成以粘土矿物为主, 含量合计约 86%, 其中主要为高岭石, 含量为 83%, 另有少量的埃洛石 (2%)、水云母和绿泥石 (1%)。其他矿物含量微少, 且其中不含有稀土独立矿物。粘土矿物的电子探针分析结果显示, 其中含稀土总量 0.21-0.36% 不等, 平均稀土总量为 0.27%。研究结果表明, 认为样品中的稀土元素: 以类质同象替代的形式赋存于粘土矿物中, 其中可能有部分以吸附形式存在, 但需通过冶金浸出试验进一步确认。

关键词: 二叠系宣威组; 富稀土岩系; 稀土元素; 赋存状态

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.06.018

中图分类号: TD989; P575 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 06-0090-05

我国拥有丰富的稀土资源, 是世界第一稀土资源大国, 稀土资源在全国分布广泛, 到目前为止, 我国已在 22 个省市区发现上千处稀土矿床、矿点和矿化产地, 品种齐全、储量大^[1]。稀土元素矿床的主要类型有: 稀土-磁铁矿矿床 (白云鄂博式)、含稀土碳酸岩矿床、花岗岩风化壳型稀土矿床、含稀土伟晶岩矿床、含稀土的磷块岩矿床以及独居石砂矿床等。目前具有工业开采价值的主要有白云鄂博型和花岗岩风化形成的风化壳离子吸附型稀土矿^[2]。本文以贵州某地二叠系宣威组富稀土岩系为研究对象, 进行了详细的工艺矿物学研究, 明确有价可利用组分为稀土, 查明了稀土元素的赋存状态, 为此类矿石的开发利用提供了矿物学的基础数据。

1 地质背景

研究样品来自贵州毕节-威宁-六盘水地区, 根据袁忠信等 (2012) 的研究, 研究区位于有关中国稀土矿床划分的扬子陆块上扬子拗陷带 REE 二级成矿远景区。区内三稀资源主要赋存于四个层位: 上二叠统宣威组沉积型稀土矿、中二叠统梁山组沉积型锂矿、下石炭统九架炉组沉积型锂矿、下寒武统戈仲伍组沉积型磷-稀土矿, 目前在区内已经发现大型三稀矿床 2 个、中型三稀矿床 6 个, 其外围也发现多处稀土矿 (化) 点。

2 化学组成

为明确样品中有价可利用元素, 对综合样以及筛分分级后的 4 个粒级的样品分别进行化学元素多项分析, 以全面考察样品中主量元素、微量元素以及稀土元素含量, 结果见表 1~4。

收稿日期: 2018-09-21

基金项目: 地质调查项目“贵州毕节-六盘水地区能源资源基地综合地质调查 (DD20189507)”资助

作者简介: 徐莺 (1986-), 女, 助理研究员, 硕士, 从事工艺矿物学研究工作。

表 1 原矿的化学元素多项分析结果 /%
Table 1 Chemical analysis of multi-elements of ore samples

FeO	S	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Mn	Cu*	Pb*
0.34	0.02	2.44	40.76	34.04	5.66	0.13	0.08	0.14	0.15	0.04	0.08	181.00	71.98
Zn*	Cr*	Li**	Rb*	Mo*	Sr*	V*	Sc*	Nb*	C(总)*	Ta*	Zr*	B**	Ga*
55.93	114.75	61.75	7.70	1.29	168.25	587.75	37.13	269.75	0.19	9.73	1240.00	51.60	166.00

* 单位为 g/t。

表 2 原矿稀土配分结果
Table 2 Results of rare earth distribution of ore samples

组分	TREO	LREE	HREE	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
含量 10 ⁻⁶	2454	2172	282	692	1036.75	93.625	290.25	52.1	7.6675
配分 /%	100.0	88.51	11.49	28.20	42.24	3.81	11.83	2.12	0.31
组分	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
含量 10 ⁻⁶	54	7.0425	36.05	6.02	19.05	2.6975	18.85	2.7125	135.5
配分 /%	2.20	0.29	1.47	0.25	0.78	0.11	0.77	0.11	5.52

表 3 筛分分级样品的化学元素多项分析结果 /%
Table 3 Chemical analysis of multi-elements of grading samples

样品编号	A1	A2	A3	A4	样品编号	A1	A2	A3	A4
粒度 /mm	-0.75	-0.25+0.13	-0.13+0.075	-0.075	粒度 /mm	-0.75	-0.25+0.13	-0.13+0.075	-0.075
FeO	0.31	0.26	0.24	0.55	Zn*	34.5	31.4	40.8	117
S	0.019	0.024	0.026	0.029	Cr*	108	110	111	130
TFe	2.25	2.45	2.6	2.45	Li*	57.8	57.1	60.9	71.2
SiO ₂	41.45	40.49	41.21	39.89	Rb*	7.03	6.98	7.18	9.62
Al ₂ O ₃	33.71	33.82	33.96	34.65	Mo*	1.05	1.17	1.11	1.83
TiO ₂	6.06	5.84	5.77	4.96	Sr*	159	176	155	183
P	0.12	0.12	0.12	0.14	V*	598	580	587	586
K ₂ O	0.065	0.069	0.082	0.11	Sc*	34.6	37.6	37.6	38.7
CaO	0.11	0.12	0.14	0.2	Nb*	276	294	250	259
MgO	0.11	0.11	0.13	0.26	Ta*	9.67	10.2	8.96	10.1
Na ₂ O	0.03	0.034	0.04	0.056	Zr*	1180	1270	1190	1320
Mn	0.036	0.042	0.075	0.16	B*	41.5	52	58.8	54.1
Cu*	111	126	152	335	Ga*	170	165	162	167
Pb*	74.1	63.6	68.3	81.9	C(总)*	0.15	0.15	0.13	0.32

* 单位为 g/t。

表 4 筛分分级样品的稀土元素化学多项分析结果 /10⁻⁶
Table 4 Multi-elements analysis of rare earth of grading samples

样品编号	粒度 /mm	TREO	LREE	HREE	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
A1	-0.75	2420.10	2159.05	261.05	682	1020	93.3	304	52.1	7.65
A2	-0.25+0.13	2678.95	2381.88	297.07	765	1130	96.6	329	53.5	7.78
A3	-0.13+0.075	2221.07	1965.24	255.83	619	947	91.6	253	47.7	6.94
A4	-0.075	2497.14	2183.40	313.74	702	1050	93	275	55.1	8.3
样品编号	粒度 /mm	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
A1	-0.75	51.8	6.87	34.4	4.25	18	2.55	17.7	2.48	123
A2	-0.25+0.13	54.4	7.23	37.1	6.77	19.8	2.77	19.2	2.8	147
A3	-0.13+0.075	49.8	6.23	32.8	5.84	17.7	2.49	17.5	2.47	121
A4	-0.075	60	7.84	39.9	7.22	20.7	2.98	21	3.1	151

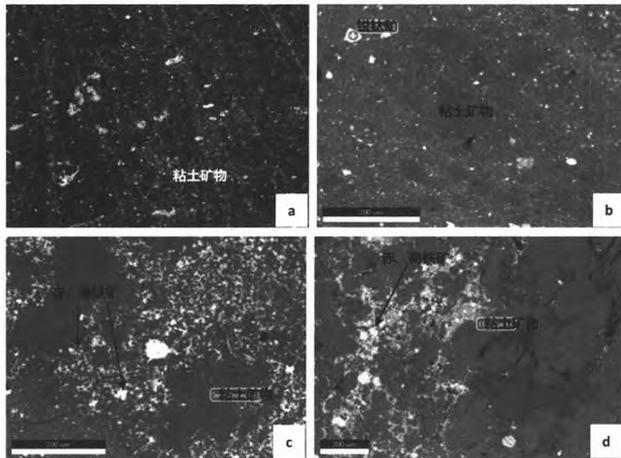
原矿综合样的化学元素多项分析结果显示, 样品中含量在 10% 以上的组分有 SiO₂ (含量 40.76%)、Al₂O₃ (含量 34.04%) ; 含量在 1% 以上的组分有 TiO₂ (含量 5.66%)、TFe (含量 2.44%)。

稀土元素为样品的有价利用组分, 总量为 2454×10⁻⁶, 达到离子吸附型稀土矿最低工业品位^[3]。轻稀土总量为 2172×10⁻⁶, 重稀土总量为 282×10⁻⁶。原矿稀土配分分析结果表明, 样品以轻稀土为主, 轻稀土占稀土总量的 88.51%, 其中 Ce、La、Nd、Pr、Sm 合计总量占到稀土总量的 88.2%。

分级样品的化学元素多项分析结果显示, 组分在各粒级分布较为平均, 无明显差异。

3 构造结构及矿物嵌布特征

本次研究样品为凝灰岩, 为块状构造, 具有明显的凝灰结构 (图 1a)。在显微镜下岩石呈淡黄-黄褐色, 主要矿物为粘土矿物, 结晶较差, 呈微细粒-隐晶质结构 (图 1a)。矿物的嵌布特征较为简单, 表现为在以粘土矿物构成的基底中, 混杂嵌布有少量的石英、火山玻璃, 星散状嵌布细粒-微粒的锐钛矿, 不规则状、网脉状赤褐铁矿、(图 1b、c、d), 样品局部偶见它形粒状结构的黄铁矿颗粒。



a、玻屑凝灰结构 (显微镜) ;
b、锐钛矿呈它形粒状, 星散嵌布 (BSE) ;
c、高岭石呈微细粒-隐晶质结构, 赤褐铁矿呈不规则状集合体产出 (BSE) ;
d、褐铁矿呈不规则状、网脉状 (BSE)

图 1 样品的微观结构图像
Fig. 1 Microstructure images of samples

4 矿物组成及含量

4.1 X 射线衍射分析

样品 X 射线衍射分析结果表明, 样品以高岭石为主, 含有少量-微量的石英、锐钛矿、赤褐铁矿、黄铁矿、方解石等, 并没有发现稀土的独立矿物。

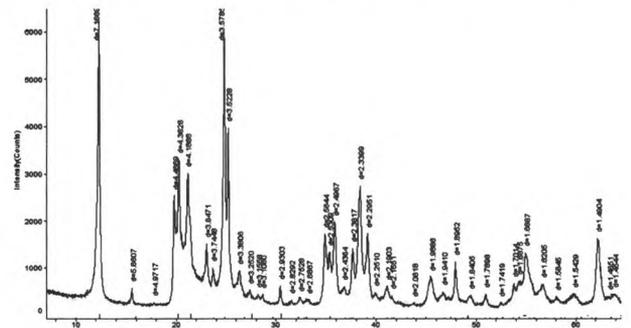


图 2 样品的 X 射线衍射分析图谱
Fig.2 X-ray diffraction analysis of samples

4.2 红外吸收光谱分析

红外吸收光谱分析 (KBr 压片) 对于鉴别粘土矿物类型非常有效, 见图 3。

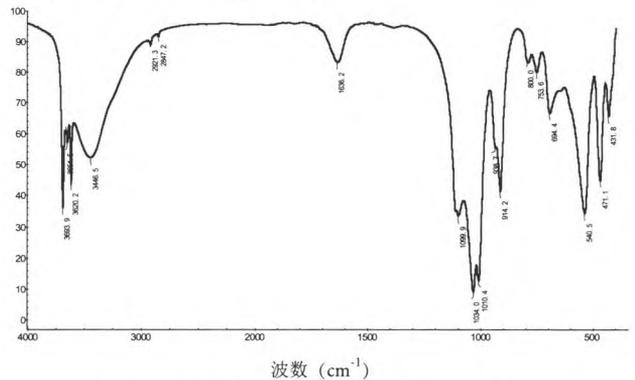


图 3 样品的红外吸收光谱分析结果
Fig. 3 Results of infrared absorption spectra analysis of samples

红外吸收光谱分析谱图显示: 3750-3200 cm⁻¹、为 OH⁻ 和 H₂O 的伸缩振动, 1630cm⁻¹ 为 H₂O 的弯曲振动, 1200-900 cm⁻¹ 为 Si-O 四面体的伸缩振动, 850-600cm⁻¹ 为 Si-O 四面体的弯曲振动, 600-150 cm⁻¹ 为 Si-O 四面体与阳离子 (Al) 的振动。以上特征指示, 该样品中粘土矿物主要为高岭石, 含有少量埃洛石。

4.3 微区能谱分析

对样品进行微区能谱成分分析, 进一步确认样品中主要矿物类型, 分析结果见表 5。结果表明, 样品中矿物类型有高岭石、锐钛矿、水铝石、石英、赤褐铁矿等。

表5 样品的能谱微区成分分析结果

Table 5 Results of energy spectrum microanalysis of samples

序号	矿物名称	组分含量				
1	高岭石	元素	O	Al	Si	
		重量 / %	52.63	24.14	23.23	
		原子 / %	65.65	17.85	16.5	
		元素	O	Al	Si	
2	高岭石	重量 / %	51.28	24.6	24.12	
		原子 / %	64.42	18.32	17.26	
		元素	O	Ti		
		重量 / %	41.93	58.07		
3	锐钛矿	原子 / %	68.38	31.62		
		元素	O	Al	Si	Ti
4	水铝石	重量 / %	51.07	42.09	5.55	1.29
		原子 / %	64.14	31.35	3.97	0.54
		元素	O	Si	Ca	
		重量 / %	50.85	46.09	3.06	
5	石英	原子 / %	64.92	33.52	1.56	
		元素	O	Al	Si	Fe
6	赤褐铁矿	重量 / %	34.21	1.24	1.21	63.34
		原子 / %	63.61	1.37	1.28	33.74

4.4 矿物定量

综合显微镜下鉴定、X射线衍射分析、红外吸收光谱分析、扫描电镜能谱分析、MLA矿物分析仪等分析测试结果，得到样品中主要矿物组成及含量，结果见表6。

表6 矿物组成及含量

Table 6 Mineral composition and content

矿物分类	名称	含量 / %	矿物分类	名称	含量 / %
金属氧化物	赤、褐铁矿	1.25	岛状硅酸盐矿物	石英、蛋白石	4.0
	磁铁矿	0.25		火山玻璃	2.5
	水铝石	0.25		锆石	0.25
	锐钛矿	4.75		高岭石	83.0
金属硫化物	黄铁矿	0.25	粘土矿物	埃洛石	2.0
其他微量矿物	方解石、菱铁矿	0.5		水云母、绿泥石	1.0

表7 粘土矿物的电子探针分析结果

Table 7 Results of electron probe analysis of clay minerals

序号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	MgO	CaO	TiO ₂	La ₂ O ₃
1	38.92	43.85	0	0.04	0.01	0.05	0.01	0.02
2	39.01	43.54	0.02	0.18	0.01	0.03	0.05	0.04
3	39.17	45.05	0	0.17	0.03	0.07	0.01	0.01
平均值	39.03	44.15	0.01	0.13	0.02	0.05	0.02	0.02
序号	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	
1	0.01	0.02	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02	
2	0.02	0.01	0	0	0.08	0	0.02	
3	0.02	0.08	0	0	0	0	0.02	
平均值	0.02	0.04	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02	
序号	Lu ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Total	REO	
1	0.03	0.07	0.03	0	0.01	83.21	0.34	
2	0.00	0.04	0	0	0	83.02	0.21	
3	0.05	0.02	0.06	0	0	84.75	0.26	
平均值	0.03	0.04	0.03	0.00	0.00	83.66	0.27	

结果显示，样品中矿物以粘土矿物为主，含量合计约86%，其中主要为高岭石，含量为83%，另有少量的埃洛石（2%）、水云母和绿泥石（1%）。金属氧化物有4.75%的锐钛矿，1.25%的赤褐铁矿、0.25%的磁铁矿，0.25%的水铝石。硅酸盐矿物有4%的石英、蛋白石，2.5%的火山玻璃，0.25%的锆石。金属硫化物见微量的黄铁矿，含量0.25%。其他微量矿物见方解石和菱铁矿，含量约0.5%。

5 稀土元素赋存状态分析

采用X射线衍射分析、电子探针等分析测试手段，以查明样品中稀土元素赋存状态。

5.1 X射线衍射分析

采用X射线衍射分析，分析结果显示，未发现稀土的独立矿物。特征谱峰指示矿物以高岭石为主，含有少量-微量的石英、锐钛矿、赤褐铁矿、黄铁矿、方解石等。

5.2 电子探针分析

样品的矿物组成主要为粘土矿物，含量占比达到85%，其他矿物含量微少，且其中一般不含有稀土元素。因此，以粘土矿物为对象，进行电子探针分析，以查明其中是否含有稀土元素及其含量，结果见表7。

电子探针结果分析结果表明,粘土矿物为高岭石,其中含有稀土元素,稀土总量0.21~0.36%不等,平均稀土总量为0.27%。

5.3 稀土元素赋存状态讨论

综合以上分析结果,样品中未发现稀土的独立矿物,而粘土矿物(高岭石)中含有稀土元素,平均稀土元素总量为0.27%,认为样品中的稀土元素主要以类质同象替代的形式赋存于粘土矿物中,其中可能有部分以吸附形式存在,但需通过冶金浸出试验进一步确认。

6 结 论

(1) 本文研究对象为贵州某地二叠系宣威组富稀土岩系,其化学组成SiO₂含量40.76%,Al₂O₃含量34.04%,TiO₂含量5.66%,TFe含量2.44%,稀土总量为2454×10⁻⁶,达到离子吸附型稀土矿最低工业品位,为该样品的有价组分。轻稀土总量为2172×10⁻⁶,重稀土总量为282×10⁻⁶。原矿稀土配分分析结果表明,样品以轻稀土为主,轻稀土占稀土总量的88.51%,其中Ce、La、Nd、Pr、Sm合计总量占到稀土总量的88.2%。

(2) 样品为凝灰岩,为块状构造,具有明显的凝灰结构,结晶程度差。

(3) 矿物以粘土矿物为主,含量合计约86%,其中主要为高岭石,含量为83%,另有少量的埃洛石(2%)、水云母和绿泥石(1%)。金属氧化物有4.75%的锐钛矿,1.25%的赤褐铁矿、0.25%的磁铁矿,0.25%的水铝石。硅酸盐矿物有4%的石英、蛋白石,2.5%的火山玻璃,0.25%的锆石。金属硫化物见微量的黄铁矿,含量0.25%。其他微量矿物见方解石和菱铁矿,含量约0.5%。

(4) 样品中未发现稀土的独立矿物,样品中的稀土元素主要以类质同象替代的形式赋存于粘土矿物中,其中稀土元素总量平均为0.27%。同时,其中可能有部分以吸附形式存在,但需通过冶金浸出试验进一步确认。

参考文献:

- [1] 任旭东.我国稀土矿产资源开发利用现状及发展策略浅析[J].轻金属,2012(9):8-11.
- [2] 杨瑞东,王伟,鲍淼,等.贵州赫章二叠系玄武岩顶部稀土矿床地球化学特征[J].矿床地质,2006(25):205-208.
- [3] 《矿产资源工业要求手册》编委会.矿产资源工业要求手册[M].北京:地质出版社,2010.
- [4] Zhengwei Zhang, Guodong Zheng, Yoshio Takahashi. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource[J].Ore Geology Reviews,2016(7):191-212.
- [5] 张海.黔西北地区稀土矿床地质地球化学特征及其成矿机制研究[D].2014.
- [6] 程建忠,车丽萍.中国稀土资源开采现状及发展趋势[J].稀土,2010(2):65-70.
- [7] 朱江,张招崇,侯通,等.贵州盘县峨眉山玄武岩系顶部凝灰岩LA-ICP-MS锆石U-Pb年龄:对峨眉山大火成岩省与生物大规模灭绝关系的约束[J].岩石学报,2011,27(9):2743-2751.
- [8] 陈景河,邓一明,王军荣,等.黔西南地区龙潭组玄武质火山碎屑岩中木炭碎屑的存在及地质意义[J].贵州地质,2006,23(4):278-281.
- [9] 洪秋阳,李波,梁冬云.氟碳铈矿型稀土矿石工艺矿物学研究[J].稀土,2015,36(4):148-151.
- [10] 周乐光.工艺矿物学[M].3版.北京:冶金工业出版社,2007.
- [11] 系统矿物学[M].北京:地质出版社,1987.

(下转 101 页)

Uncertainty Evaluation for the Determination of Bioavailable Form of Eight Elements(copper) in Soil by Extraction with Buffered DTPA Solution-inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Yi Jianchun, Yu Tao

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The sources for the uncertainty were analyzed in detail for the determination of bioavailable form of eight elements(copper) in soil by extraction with buffered DTPA solution-inductively coupled plasma optical emission spectrometric method. The main uncertainty was mainly introduced by the following factors: sample mass, calibration curve, volumetric, measurement repeatability. The individual uncertainty arising from each source, defined as a component of uncertainty, was calculated. The combined uncertainty together with the expanded uncertainty of measurement results were obtained by combining every calculated components of uncertainty and the result.

Keywords: Uncertainty; ICP; Bioavailable form of copper

////////////////////////////////////
(上接94页)

Study on the Occurrence State of Rare Earth Elements of Rare earth-Enriched Rocks in the Permian Xuanwei Formation in Guizhou Province

Xu Ying, Dai Zongming, Gong Daxing, Hui Bo

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Based on various mineral and rock analyses including multiple analysis of chemical elements, microscope identification, X-ray diffraction analysis, infrared absorption spectrum analysis, scanning electron microscopy microspectral analysis and electron probe analysis, a detailed study of process mineralogy has been conducted on the rare earth-enriched rocks derived from some strata of the Permian Xuanwei formation in Guizhou province. The results indicate that the valuable and available constituents in the samples are mainly rare earth with total amount of 2454×10^{-6} , of which the dominant light rare earth accounts for 88.51%. The minerals are mostly composed of clay minerals that account for 86% of total amount. The clay minerals are dominated by kaolinite (83%), with minor halloysite (2%), hydromica and chlorite (1%). The other minerals are of trace amount, and contain no rare earth independent minerals. The results of electron probe analysis reveal that clay minerals include rare earth with total amount ranging from 0.21% to 0.36% (averaged in 0.27%). Comprehensively considering the above results, it is considered that the rare earth elements occur in the clay minerals in a form of isomorphism substitution, while some of these elements may exist in a adsorption form, which needs to be further verified by metallurgical leaching experiment.

Keywords: The Permian Xuanwei formation; Rare earth-enriched rocks; Rare earth element; Occurrence state.