



四川德昌大陆槽轻稀土赋存状态研究

王盼盼, 陈林, 杨晓军, 余新文

(四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心, 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室 四川 成都 610081)

摘要: 四川是我国第二大稀土资源省^[1], 具有丰富的稀土资源。为给四川稀土矿物的进一步开发利用提供依据, 采用 X 荧光分析法、化学分析法、物相显微镜、X 射线衍射分析及 MLA 工艺矿物定量分析系统等手段对矿石的化学成分、矿物组成及稀土元素赋存状态进行研究。结果如下: ① 矿石类型为: 富含萤石天青石热液矿脉型轻稀土矿石。② 矿石中主要轻稀土元素为 Ce、La, 它们主要以独立的碳酸盐矿物—氟碳铈矿存在, 微量为氟碳钙铈矿、独居石。③ 氟碳铈矿粒度相对较大, 有利于分离、富集, 工艺粒度主要分布在 0.038 ~ 0.5 mm 之间, 为可选矿石。④ 矿石中氟碳铈矿晶粒及其集合体多呈分散状、团状及放射状, 镶嵌于天青石、萤石、方解石脉体中, 形成星散~稀疏浸染状构造。

关键词: 稀土元素; 赋存状态

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.0013

中图分类号: TD989; P8 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0060-05

现已发现的四川稀土矿床主要分布于凉山州冕宁县及德昌县, 以轻稀土矿床为主。稀土矿物主要为氟碳铈矿、硅铈铈矿、氟碳钙铈矿和少量独居石; 脉石矿物以萤石、重晶石、石英、方解石为主, 天青石、磁铁矿、长石、霓辉石、黄铁矿等次之^[2-5]。本次研究选取德昌县大陆槽乡稀土矿区矿石样品作为研究对象, 目的是查明稀土元素赋存状态。

德昌县大陆槽乡稀土矿区矿体产于一套碱性火成岩中, 矿区 2 平方公里范围内无沉积岩分布, 含矿带主要受大陆槽乡断裂及其派生的多组控矿构造裂隙控制, 呈带状分布, 分为 I、II、III、IV 四个矿体, 其中 I、II 为主矿体^[3]。本次研究样品来自 III 号矿体现场采样, 所见围岩以闪长岩类为主, 少量碎裂岩化石英二长岩、碎裂岩化粗面岩及蚀变岩类(黑云透闪岩、白云石黑云岩)。岩石受后期应力作用影响, 普遍具有碎裂化结构。

1 矿石物质组成

1.1 矿石化学成分

矿石化学成分分析样是综合矿石样(又称原矿或称人工重砂样, 有少量近矿围岩混入, 下同)破碎后缩分采取的, 分析结果见表 1。

表 1 原矿化学多项分析结果 /%

Table 1 Chemical analysis (multiple) results of the raw ore									
TREO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaCO ₃	CaF ₂	SrSO ₄	BaSO ₄	
3.45	29.60	7.87	2.44	0.74	6.01	16.60	19.36	4.21	
S	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	As	Cu	Pb	Zn	Au		
1.16	3.48	0.053	0.038	0.005	0.116	0.027	0.0833	-	

备注: ① S: 不包含 SO₄²⁻。② 稀土分量 (%): Ce₂O₃: 1.63; La₂O₃: 1.17; 其他: 0.65。③ Au 含量单位: μg/g

从表 1 得知, ① 原矿中 TREO 含量较高, 达工业品位, 且以 Ce₂O₃、La₂O₃ 为主, 为轻稀土矿石。② SrSO₄、CaF₂、BaSO₄ 等含量高或较高, 可综合回收利用。

1.2 矿石矿物成分及含量

原矿经光、薄片鉴定, X-射线粉晶衍射分析等, 并参考综合矿石样砂光片、砂薄片鉴定及化学多

收稿日期: 2018-08-22; 改回日期: 2018-09-22

基金项目: 四川省科技厅项目 (2017JY0039) 资助

作者简介: 王盼盼 (1985-), 女, 工程师, 硕士研究生, 从事岩矿鉴定研究工作。

项分析数据等,综合分析得矿物成份及含量见表2。结果表明主要轻稀土矿物为氟碳铈矿,少量氟碳钙铈矿,微量独居石。

表2 矿石中矿物组成及相对含量

Table 2 The mineral composition and its relative content in the ore

主要矿物		次要矿物				微量矿物	
矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%	矿物名称	(共2%)
斜长石	22	钾长石	3	方解石	8	辉石、黝帘石、绿帘石、绿泥石、白云石、磷灰石、钙铝榴石、菱锆矿、金红石、氟碳钙铈矿、独居石、锆石、赤铁矿、针铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、磁铁矿等	
天青石	21	石英	2	氟碳铈矿	3		
萤石	16	角闪石	2	重晶石	2		
		黑云母	4	黄铁矿	1		
		粘土矿物(蒙脱石等)	4	绢云母	3		
		氟金云母	7				

2 主要稀土元素化学物相分析结果

采用 MLA 工艺矿物定量分析系统测试矿石中主要稀土元素 Ce、La 化学物相,结果见表4、5(MLA 测试样品为:缩分而得 -2 mm 综合矿样进一步破碎至 -0.25 mm。以下 MLA 测试均为此样品)。由表3、4可知:Ce、La 约百分之九十以上赋存于氟碳铈矿中,少量赋存于萤石、天青石中,由于独居石含量甚少其在独居石中占比甚微。

表3 Ce 的化学物相分析结果

Table 3 Phase analysis results of Ce

项目	氟碳铈矿中的铈	独居石中的铈	萤石中的铈	天青石中的铈	总铈
含量 %	1.35	< 0.01	0.01	0.15	1.52
占有率 /%	89.09	0.32	0.77	9.82	100.00

备注:推测天青石内部含有显微氟碳铈矿包体导致 Ce 含量偏高

表4 La 的化学物相分析结果

Table 4 Phase analysis results of La

项目	氟碳铈矿中的镧	独居石中的镧	萤石中的镧	总镧
含量 /%	0.81	< 0.01	0.01	0.82
占有率 /%	98.95	0.31	0.74	100.00

3 主要稀土矿物嵌布特征及能谱分析结果

3.1 氟碳铈矿

氟碳铈矿是本矿最主要的轻稀土元素载体,主要稀土元素为 La 和 Ce,另含有少量其他稀土元素。扫描电镜能谱分析结果见表5(以下电子显

微镜能谱分析结果为半定量数据。因试样表面经过喷炭处理,故元素分析中 C 元素含量由矿物化学式推算而来,且数据经归一化计算)。

表5 氟碳铈矿点能谱分析数据

Table 5 The EDS data of bastnasite

测点	C	O	F	La	Ce	Al	Si	Nd
1	3.90	34.06	16.56	20.24	25.24	-	-	-
2	3.99	33.48	16.00	20.30	26.23	-	-	-
3	4.01	33.57	15.63	21.14	25.65	-	-	-
4	4.01	33.09	16.12	21.21	25.56	-	-	-
5	4.08	32.64	15.63	21.42	26.22	-	-	-
6	3.83	32.00	15.55	19.21	25.48	3.93	-	-
7	4.06	33.04	15.55	21.50	25.85	-	-	-
8	4.19	34.03	12.83	21.91	27.03	-	-	-
9	4.12	32.72	15.04	21.61	26.51	-	-	-
10	3.99	33.34	16.10	20.37	26.20	-	-	-
11	3.85	30.55	14.46	20.50	24.43	0.90	0.46	4.84
12	4.09	32.38	15.77	21.75	26.00	-	-	-

氟碳铈矿主要呈自形~半自形板状、柱状,个别可见放射状集合体;矿物粒度变化较大,长轴一般 0.5 ~ 3.2 mm,短轴一般 0.04 ~ 0.3 mm,个别可达 0.8 mm;分布不均匀,在不同样品中含量有差异,分散产出于矿石中,具星散~稀疏浸染状构造。氟碳铈矿嵌布特征如下:

- ①主要以单晶形式与天青石镶嵌、萤石镶嵌。
- ②部分以集合体形式与天青石、氟金云母连生、萤石镶嵌。
- ③与天青石连生,包裹在天青石内部。
- ④与萤石连生,或包裹于显微隐晶质(似土状)萤石集合体内部,或边缘有显微隐晶质(似土状)萤石包裹,或穿插在粒状萤石中⑤和氟金云母连生。

3.2 氟碳钙铈矿

在显微镜下氟碳钙铈矿和氟碳铈矿难以分辨,在 X 射线粉晶衍射分析及扫描电镜下偶见~微量,能谱分析结果见表6。

表6 氟碳钙铈矿点能谱分析数据 /%

Table 6 The EDS data of parisite

C	O	F	Ca	La	Ce
5.16	36.39	12.29	6.04	17.18	22.94

3.3 独居石

在显微镜下和 MLA 工艺矿物定量分析系统中偶见。它形微粒状产出。

4 主要稀土矿物粒度组成分析

矿样中氟碳铈矿工艺粒度,结果见表7。

表 7 氟碳铈矿的工艺粒度测定结果

Table 7 Grain size of bastnasite

刻度数 / 格	粒级范围 /mm	比粒径 /d	颗粒数 /n	含量比 /nd	含量分布 /nd%	累计含量 (Σnd%)
-200+100	-2+1	150	9	1350	4.20	4.20
-100+50	-1+0.5	75	37	2775	8.63	12.83
-50+25	-0.5+0.25	37.5	121	4537.5	14.12	26.95
-25+10	-0.25+0.1	17.5	609	10657.5	33.16	60.11
-10+7.6	-0.1+0.076	8.8	320	2816	8.76	68.87
-7.6+3.8	-0.076+0.038	5.7	965	5500.5	17.11	85.98
-3.8+2	-0.038+0.02	2.9	1224	3549.6	11.04	97.02
-2+0	-0.02+0	1	957	957	2.98	100.00
总计	-2+0	-	-	32143.1	100.00	-

备注: 物镜:10× 目镜:20× 格值:0.01mm

结果表明氟碳铈矿粒度在 -0.25+0.1 mm 较集中, 分布率占 33.16%; -0.1+0.076 mm 粒级分布率突然降低, 但在 -0.076+0.038 mm 粒级又有所升高; 整体粒度分布集中性较差。在 -0.038 mm 分布率为 85.98%。

采用 MLA 测定矿石中独居石粒度组成, 结果见表 8, 独居石在 0.0065 mm 粒级以上分布率占 88.44%。

表 8 独居石的工艺粒度测定结果

Table 8 Grain size of monazite

粒级 /mm	+0.015	-0.015+0.0065	-0.0065	合计
含量 /%	42.72	45.72	11.56	100.00

在显微镜下氟碳钙铈矿和氟碳铈矿难以分辨, 在 X 射线粉晶衍射分析及扫描电镜下偶见~微量, MLA 中未反映其粒度分布特征。

主要稀土矿物连生关系及单体解离情况见表 9, 利用 MLA 工艺矿物定量分析系统分析主要稀土矿物与各矿物连生关系见表 10。

表 9 氟碳铈矿、独居石单体解离度 /%

Table 9 The degree of mineral liberation of bastnasite monazite

矿物名称	单体	连生体 (目的矿物在连生体中所占比例)	合计	富连生体含量
		< 1/5 1/5 ~ 2/5 2/5 ~ 3/5 3/5 ~ 4/5 > 4/5		
氟碳铈矿	49.01	< 0.01 12.65 5.64 5.15 27.54	100.00	32.69
独居石	47.35	< 0.01 52.65 < 0.01 < 0.01 < 0.01	100.00	< 0.01

表 10 稀土矿物与各矿物连生关系 /%

Table 10 The interlocking relation between rare earth minerals and various minerals

矿物	自由表面	与氟碳铈矿	与独居石	与萤石	与天青石	与蒙脱石	与重晶石	与长石
氟碳铈矿	69.23	0.00	< 0.01	8.08	4.92	2.36	0.35	1.63
独居石	57.87	< 0.01	0.00	< 0.01	1.16	2.78	< 0.01	18.96

矿物	与方解石	与石英	与辉石	与菱锆矿	与云母	与方铅矿	与金红石	与黄铁矿
氟碳铈矿	6.46	0.73	0.89	0.32	1.62	< 0.01	0.01	0.07
独居石	5.75	4.22	< 0.01	< 0.01	1.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01
矿物	与赤铁矿	与钙铝榴石	与绿泥石	与白云石	与锆石	与磷灰石	与高岭石	与其他
氟碳铈矿	0.01	1.05	0.16	0.01	< 0.01	0.01	0.02	2.08
独居石	< 0.01	< 0.01	1.14	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	7.04

备注: 自由表面一栏为该矿物单体、连生体自由表面之和, 其他各栏为连生体之连生部分周长与该矿物总周长的比值。

从表 9、10 可以看出: 在岩石破碎至 -0.25 mm, 氟碳铈矿和独居石单体解离度并不高, 分别为 49.01%、47.35%; 氟碳铈矿富连生体 32.69%。与氟碳铈矿连生的主要为萤石、方解石、天青石, 其次为蒙脱石、长石、云母、钙铝榴石。与独居石主要连生矿物为长石、方解石和石英, 其次为蒙脱石、天青石、云母和绿泥石。表明为了提高解离度, 矿石需要进一步破碎。

5 综合矿石样 (人工重砂) 研究

为进一步深入研究目的元素 Ce、La, 将破碎至 -2.0 mm 的综合矿石样进一步分为七个粒度等级, 分析各粒级原矿稀土元素特征 (表 11); 并对各粒级原矿分别进行重选, 分析稀土元素特征 (表 12)。

表 11 各粒级原矿稀土元素分析结果
Table 11 The results of rare earth elements for the raw ore at each grain level

粒级 /mm	产率 /%	TREO		Ce ₂ O ₃		La ₂ O ₃		其他	
		品位 /%	分布率 /%	品位 /%	分布率 /%	品位 /%	分布率 /%	品位 /%	分布率 /%
		1.20	9.00	0.60	9.20	0.39	8.97	0.21	8.54
- 1 + 0.5	14.60	1.71	7.52	0.86	7.73	0.57	7.68	0.28	6.68
- 0.5 + 0.25	7.80	2.47	5.80	1.24	5.96	0.83	5.98	0.40	5.09
- 0.25 + 0.1	22.00	3.85	25.52	1.90	25.74	1.29	26.20	0.66	23.71
- 0.1 + 0.076	4.20	6.55	8.29	3.19	8.25	2.26	8.76	1.10	7.54
- 0.076 + 0.038	8.40	6.37	16.12	3.08	15.93	2.15	16.67	1.14	15.64
- 0.038	18.10	5.09	27.75	2.44	27.19	1.54	25.74	1.11	32.80
合计	100.00	3.32	100.00	1.62	100.00	1.08	100.00	0.61	100.00

表 12 各粒级重选产品稀土元素分析结果
Table 12 The results of rare earth elements for the reselected products at each grain level

粒级 /mm	产品名称	产率 /%	TREO		Ce ₂ O ₃		La ₂ O ₃		其他	
			品位 /%	分布率 /%	品位 /%	分布率 /%	品位 /%	分布率 /%	品位 /%	分布率 /%
-2+1	重矿	3.8	2.60	2.97	1.30	2.99	0.87	3.07	0.43	2.67
	中矿	12.3	1.24	4.58	0.62	4.62	0.41	4.68	0.21	4.21
	轻矿	8.8	0.46	1.22	0.23	1.23	0.14	1.14	0.09	1.29
	小计		1.17	8.76	0.59	8.84	0.38	8.89	0.20	8.17
-1+0.5	重矿	4.0	3.61	4.34	1.86	4.50	1.09	4.05	0.66	4.31
	中矿	6.4	1.27	2.44	0.66	2.56	0.42	2.49	0.19	1.98
	轻矿	4.2	0.39	0.49	0.20	0.51	0.11	0.43	0.08	0.55
	小计		1.65	7.27	0.86	7.57	0.51	6.97	0.29	6.84
-0.5+0.25	重矿	1.8	4.93	2.67	2.67	2.91	1.47	2.46	0.79	2.32
	中矿	3.9	1.74	2.04	0.90	2.12	0.58	2.1	0.26	1.65
	轻矿	2.1	0.38	0.24	0.19	0.24	0.11	0.21	0.08	0.27
	小计		2.10	4.94	1.11	5.27	0.65	4.77	0.33	4.25
-0.25+0.1	重矿	4.7	13.31	18.79	6.79	19.31	4.41	19.24	2.11	16.18
	中矿	7.6	2.35	5.36	1.19	5.47	0.79	5.57	0.55	6.82
	轻矿	9.7	0.73	2.13	0.37	2.17	0.23	2.07	0.13	2.06
	小计		3.96	26.28	2.02	26.95	1.31	26.88	0.70	25.06
-0.1+0.076	重矿	0.7	28.79	6.05	13.93	5.90	10.41	6.76	4.45	5.08
	中矿	1.7	2.90	1.48	1.46	1.50	0.98	1.55	0.46	1.28
	轻矿	1.8	0.65	0.35	0.31	0.34	0.18	0.3	0.16	0.47
	小计		6.29	7.89	3.06	7.74	2.22	8.61	1.00	6.83
-0.076+0.038	重矿	0.7	47.74	10.04	23.24	9.84	16.70	10.85	7.80	8.91
	中矿	2.9	6.50	5.66	3.22	5.65	2.18	5.87	1.10	5.2
	轻矿	4.8	1.03	1.49	0.49	1.42	0.29	1.29	0.25	1.96
	小计		6.69	17.19	3.27	16.91	2.27	18.01	1.15	16.07
-0.038		18.1	5.09	27.67	2.44	26.72	1.54	25.87	1.11	32.78
合计		3.33	100.00	1.65	100.00	1.08	100.00	0.61	100.00	

从表 11、12 分析数据可知：①从筛分结果来看，-0.038 mm（矿泥）占比较高，近总量的 1/5。②人工重砂样筛分的粒级由粗到细，铈、镧含量及稀土总量有由低到高的趋势。③各粒级重矿、中矿的铈、镧含量及稀土总量高或相对较高；0.25 mm 以下的三个粒级重矿含量高、中矿相对较高（与轻矿相比），分布率也有相同规律，富集效果明显；0.25 mm 以上的三个粒级重矿含量相对较高，但与

原矿相比提高有限，分布率也基本一致，富集效果不佳，应为氟碳铈矿单体解离情况差所致。④上述各成分经重选后，富集效果的好坏应与不同粒级中各成分矿物的单体解离情况及比重等密切相关。

6 结 论

(1) 矿石类型为：富含萤石天青石热液矿脉型轻稀土矿石。

(2) 矿石中轻稀土铈、镧主要以独立的碳酸盐矿物-氟碳铈矿存在,微量为氟碳钙铈矿、独居石。

(3) 氟碳铈矿粒度相对较大,有利于分离、富集,工艺粒度主要分布在 0.038 ~ 0.5 mm 之间,为可选矿石。

(4) 矿石中氟碳铈矿晶粒及其集合体多呈分散状、团状及放射状,镶嵌于天青石、萤石、方解石脉体中,形成星散~稀疏浸染状构造。

参考文献:

- [1] 陈福林,汪传松,巨星,等.四川稀土矿开发利用现状[J].现代矿业,2017(2):102-105.
- [2] 李小渝.四川德昌大陆槽稀土矿床地质特征[J].矿床地质,2005,24(2):151-160.
- [3] 施泽民,李小渝.德昌大陆槽稀土矿床的发现及其意义[J].四川地质学报,1995(3):216-218.
- [4] 李小渝.四川德昌大陆槽稀土矿床中伴生锶矿的特征及开发利用意义[J].四川稀土,2006(2):26-28.
- [5] 田世洪,侯增谦,杨竹森,等.川西大陆槽爆破角砾岩型稀土矿床成矿机制研究[J].矿床地质,2010(26):285-286.

Study on Occurrence of Rare Earth in Dalucao, Dechang, Sichuan

Wang Panpan, Chen Lin, Yang Xiaojun, Yu Xinwen

(Chengdu Integrated Testing Center of Rocks and Ores of Sichuan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Evaluation and Utilization of Strategic Rare Metals and Earth Resource Key Laboratory of, Sichuan Province, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Sichuan is the second largest province of rare earth resources in China, with abundant rare earth resources. X-ray fluorimetric analysis, chemical analysis, mineralogical microscope, X-ray diffraction analysis, MLA mineral automatic quantitative system was used to research mineral chemical contents, structure, mineral components and stockpile status of the ore. The result shows that: (1) the ore type is rich in fluorite, lapis lazuli hydrothermal vein type light rare earth ore. (2) Ce and La, the main light rare earth, mainly exist in the independent carbonate mineral bastnaesite, with the trace element in parisite and monazite. 3. The particle size of bastnaesite is relatively large, which is conducive to separation and enrichment. The granularity of the technology is mainly distributed between 0.038 mm and 0.5 mm. Bastnaesite is an optional ore. 4. The grain and its aggregate of bastnaesite, mass and radiate, which are inlaid in the celestite, fluorite and calcite veins to form a scattered and sparse structure.

Keywords: Rare-earth element; Existence

(上接 104 页)

Optimization of Leaching of Noble Metals from Waste Automobile Exhaust Catalyst by Orthogonal Method

Zhao Jiling, Wang Chen, Wang Shixing, Zhang Bing

(State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization (Kunming University of Science and Technology), Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: In this paper, the leaching conditions of platinum, rhodium and palladium from spent automobile catalyst were discussed. The effects of hydrochloric acid concentration, hydrogen peroxide percentage, sodium hypochlorite percentage, leaching time, leaching temperature, liquid-solid ratio on the leaching rate of platinum, rhodium and palladium in the acid leaching process of spent automobile catalyst were studied by L25(65) orthogonal method. The results show that the optimum leaching conditions are as follows: the percentage of sodium hypochlorite is 7%, the concentration of hydrochloric acid is 9 mol/L, the percentage of hydrogen peroxide is 0.5%, the temperature is 100 C, the reaction time is 6h, and the ratio of liquid to solid is 10:1. Under the optimum leaching conditions, the leaching rates of Pt, Rh and Pd were 96.28%, 99.28% and 82.41% respectively. The verification results show the accuracy of the orthogonal test and the rationality of the selected process parameters.

Keywords: Spent automobile catalyst; Orthogonal test; Precious metal; Leaching