

贵州织金某含稀土磷矿工艺矿物学研究

谢志豪¹, 何东升^{1,2}, 刘爽², 刘雪梅¹, 景绍慧¹

(1. 武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 国土资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 运用 MLA、EDS、SEM、ICP-MS 等测试手段, 对贵州织金某含稀土磷矿进行了工艺矿物学研究, 重点考查矿石性质、主要矿物嵌布特征和稀土元素赋存特征等。研究结果表明, 矿石属于中低品位钙硅质胶磷矿, P_2O_5 品位为 20.18%; 磷灰石是主要有用矿物, 含量为 40.86%, 与白云石、石英、黄铁矿等脉石矿物紧密共生伴生; La、Ce、Nd、Y 是主要的稀土元素, 其中, Y 元素主要检出于磷灰石中, La、Ce、Nd 元素主要检出于白云石, 未发现稀土独立矿物。

关键词: 磷矿; 稀土元素; 工艺矿物学; MLA

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.024

中图分类号: TD912 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0142-06

贵州织金磷矿是一个以海相沉积磷块岩矿床为主的超大型稀土伴生型磷矿, 探明储量 13.5 亿 t, 其中稀土元素平均含量为 0.05% ~ 0.1%, 稀土氧化物储量达 144.6 万 t, 在我国磷资源和稀土资源中均占有重要地位^[1-3]。稀土在磷矿中有三种赋存方式^[4-6]: 绝大多数以类质同象形式赋存于细晶磷灰石, 由于稀土离子半径 (0.848 ~ 0.106 nm) 与钙离子半径 (0.106 nm) 接近, 因此磷酸钙晶格中的钙离子可被稀土离子取代, 这种矿石中稀土元素与磷元素含量往往呈正相关关系, 较容易通过盐酸^[7]、硝酸^[8]、磷酸^[9]等无机酸浸取; 少部分以独居石^[10]、磷钇矿^[11]等独立矿物形式存在, 在热液成矿作用下, 会形成具有较高稀土含量的磷灰石, 在溶液中与 Ca^{2+} 、 P^{5+} 、 Si^{4+} 等进一步反应可生成较为纯净

的磷灰石和稀土独立矿石, 这种矿石中的稀土元素难以通过无机酸浸取^[12]; 还有极少部分稀土以离子吸附形式存在, 这种稀土往往会进入浮选废水而流失。

确定稀土在磷矿中的赋存状态及配分, 对含稀土磷矿中稀土回收利用具有重要意义。王建蕊^[13]、王安琪^[14]等研究了织金稀土磷矿中主要矿物嵌布特征和稀土元素配分情况; 张杰^[15]等采用稀土元素物相分析法研究了织金磷矿中稀土元素赋存状态, 但并未确定稀土元素在矿物中的赋存位置。本文通过 MLA、EDS、SEM、ICP-MS 等先进检测技术对贵州织金某含稀土磷矿进行了工艺矿物学研究, 旨在为从含稀土磷矿中综合回收磷和稀土提供一定的理论指导。

收稿日期: 2019-09-09; 改回日期: 2019-11-05

基金项目: 国土资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室开放基金资助项目 (KRLM-KF201801) 资助; 武汉工程大学研究生创新基金资助项目 (CX2018087) 资助

作者简介: 谢志豪 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事选矿工艺与理论研究。

通讯作者: 何东升 (1979-), 男, 博士, 教授, 从事浮选胶体化学、磷矿选矿等研究工作。Email: csuhy@126.com

表 1 原矿多元素化学分析结果 / %
Table 1 Results of multi-element chemical analysis of the raw ore

F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	SrO	Y ₂ O ₃	BaO	La ₂ O ₃	PbO
1.88	0.06	7.77	1.84	14.77	20.18	1.70	0.52	39.83	0.08	0.12	1.97	0.02	0.07	0.04	0.04	0.03	0.06

由表 1 可知, 矿石 P₂O₅ 品位为 20.18%, $\omega(\text{CaO})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)=1.97>1.4$, 且 SiO₂ 含量较高, 为低品位钙硅质胶磷矿。矿石中倍半氧化物含量为 3.81%, 此外检测出 Y、La 两种稀土元素, 其氧化物总量 (ΣREO) 为 0.07%。

表 2 矿石中各稀土元素含量测定结果 / $\times 10^{-6}$
Table 2 Determination results of the content of each rare earth element in the ore

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
196.84	139.63	33.15	139.45	25.79	6.61	31.82	366.90	9.78	9.37	1.91
Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	ΣREO	ΣLREO	ΣHREO	δCe	δEu	
4.67	26.74	5.98	15.87	2.80	1017.31	541.47	475.84	0.36	1.00	

ICP-MS 测定矿石中 ΣREO 为 1017.31×10^{-6} , 高于多元素化学分析结果 (700×10^{-6}), 原因是多元素化学分析测稀土含量, 其平均检出限^[16]约为 600×10^{-6} , 而矿石中单个稀土含量均低于多元素化学分析检出限, 导致多元素化学分析无法准确测定稀土含量, 最终以 ICP-MS 测定的稀土含量为准。由表 2 可知, 矿石中轻稀土含量高于重稀土, La、Ce、Nd、Y 是主要稀土元素, 其氧化物总和

1.2 稀土元素分析

采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定了矿石中各稀土元素含量, 并将分析结果换算成稀土氧化物形式, 结果见表 2。

占稀土氧化物总量 82.9%。稀土 Ce 元素具有明显负异常, 属于严重亏损状态, 反映矿石海水氧化环境和热水沉积环境特性, 稀土 Eu 元素无异常, 稀土元素分布特征符合织金磷块岩矿床稀土元素总体分布规律^[14, 17-18]。

1.3 矿石矿物组成

采用 MLA 分析原矿中矿物组成, 结果见表 3。

表 3 矿石矿物组成及相对含量
Table 3 Mineral composition and relative content of ores

矿物	白云石	磷灰石	褐铁矿	硅灰石	石英	方解石	白云母	黄铁矿	钙长石	磷灰石+石英	其他	合计
含量 / %	33.65	40.86	0.15	6.17	12.11	3.11	0.93	1.23	0.84	0.74	0.21	100.00

由表 3 可知, 原矿矿物组成相对简单, 主要由白云石、方解石等碳酸盐类矿物; 磷灰石等磷酸盐和石英、硅灰石等硅酸盐类矿物组成。此外还有少量的黄铁矿、褐铁矿和闪锌矿等硫化矿物。磷灰石含量为 40.86%, 是主要的有用矿物; 白云石、石英、硅灰石和方解石是主要脉石矿物, 未发现稀土独立矿物。

2 主要矿物嵌布特征

借助扫描电镜对有用矿物和主要脉石矿物进行镜下鉴定分析, 确定其嵌布关系, 结果见图 1~5。

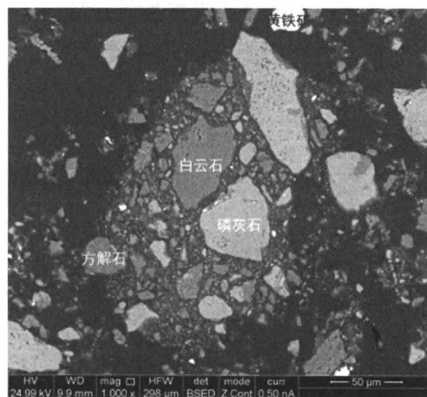


图 1 粒状磷灰石和白云石颗粒
Fig. 1 Granular apatite and dolomite particles

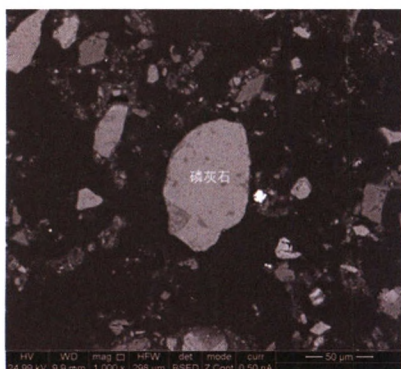


图 2 磷灰石单体颗粒

Fig. 2 Apatite particles

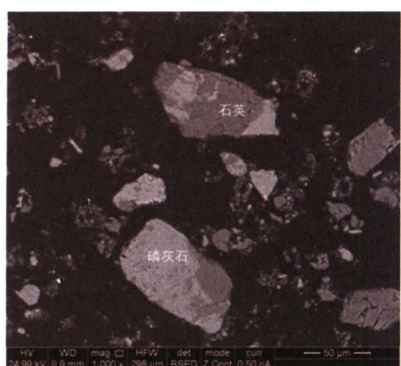


图 3 磷灰石与石英镶嵌共生

Fig. 3 Apatite and quartz inlay symbiosis

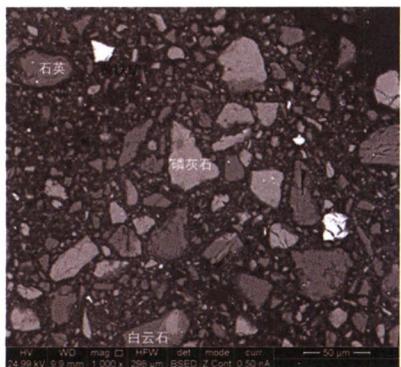


图 4 粒度不均的矿物集合体

Fig. 4 Heterogeneous mineral aggregates

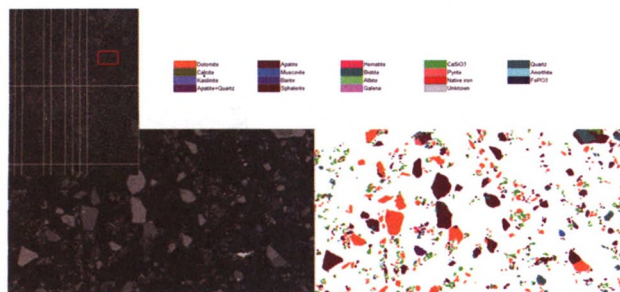


图 5 MLA 矿物分析仪测定稀土磷矿

Fig. 5 Schematic diagram of the determination of rare earth phosphate ore by MLA mineral analyzer

该矿中磷灰石属六方晶系,单晶呈六方柱状,而集合体常呈粒状、致密块状,不完全解离,主要呈半自形粒状结构,以不均匀浸染状、斑杂集合体构造为主分布在脉石矿物中,粒度一般在 50~100 μm ,部分粒度 < 30 μm ,磷灰石与白云石紧密共生,周边镶嵌部分微细粒黄铁矿(图 1),常被石英交代于周边或交代呈残余状(图 3);白云石多呈自形-半自形粒状结构,以不均匀碎屑粒状或致密块状集合体分布于基质中,粒度一般在 5~30 μm ,少数粒度可达 50~100 μm ,常与磷灰石紧密共生(图 1),部分被磷灰石交代于周边(图 4);石英多呈半自形粒状结构,以不规则碎屑粒状分布于基质中,粒度一般在 5~30 μm ,多数石英与磷灰石形成复杂的浸染、镶嵌共生关系(图 3);黄铁矿以不规则碎屑粒状分散在基质中,粒度一般在 2~20 μm ,在磷灰石、石英及白云石表面常见白色微细粒斑点状黄铁矿(图 1、4);方解石属三方晶系,单晶呈菱面体状,晶面弯曲成马鞍形,粒度一般在 10~25 μm ,存在于磷灰石、白云石集合体边缘位置(图 1);此外,在矿石中未发现稀土独立矿物。

3 稀土元素赋存特征

采用 Bruker 能谱仪, 20kV 电压进行能谱分析,结果发现,稀土主要存在于磷灰石和白云石中。

对磷灰石矿物组分进行能谱分析,结果见图 6、图 7 和表 4。

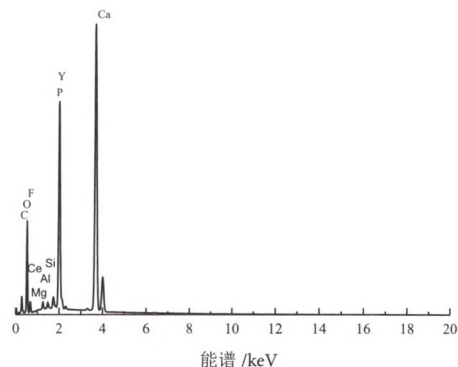


图 6 磷灰石能谱谱线

Fig. 6 Apatite energy spectrum line

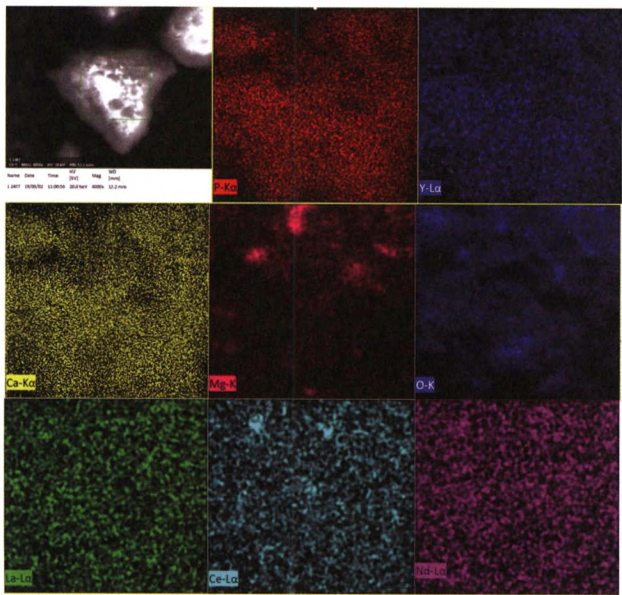


图7 磷灰石EDS照片及面扫描分析

Fig. 7 EDS photographs and surface scanning analysis of apatite

表4 磷灰石EDS成分分析结果/%

Table 4 Results of EDS component analysis of apatite

O	Ca	P	C	F	Mg	Si	Al	Y*	Ce*
41.08	32.28	12.58	7.33	5.16	0.64	0.54	0.35	0.04	0.01

*由于EDS能谱检测线较高,考虑到矿石中稀土元素含量较低,检测出的稀土元素仅作为定性参考。

由图6和表4可知,磷灰石颗粒中除主要元素P、O、Ca、F外,还含有少量Mg、Si、Al元素,表明此磷灰石中参杂有少量白云石、石英和云母,与上述磷灰石嵌布特征表现一致(图1~3);此外,检测出Y和Ce两种稀土元素,以稀土Y元素为主。由图7可知,Y元素和P元素有相同的分布特征,而La、Ce、Nd元素均匀分布于磷灰石矿物中,表明Y元素与磷灰石具有类质同象替代特征。

对白云石矿物组分进行能谱分析,结果见表5,图8、9。

表5 白云石EDS成分分析结果/%

Table 5 Analysis results of dolomite components in EDS

O	Ca	C	Mg	F	P	Si	Ce	La	Nd
48.63	25.79	10.28	7.43	3.20	3.02	1.47	0.04	0.01	0.01

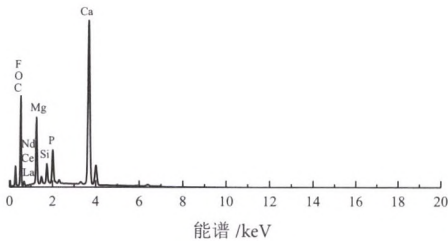


图8 白云石能谱谱线

Fig. 8 Energy spectrum of dolomite

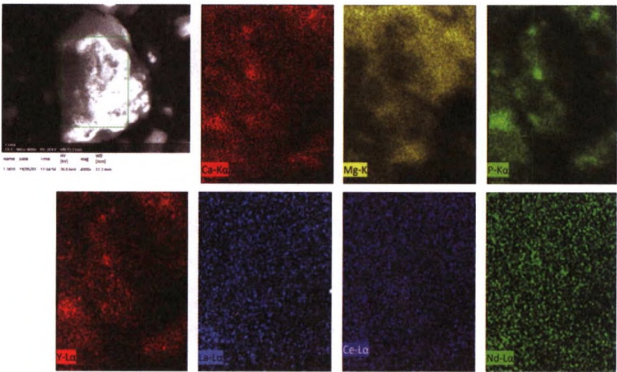


图9 白云石EDS照片及面扫描分析

Fig. 9 EDS photographs and surface scanning analysis of dolomite

由图8和表5可知,白云石颗粒中除含有Ca、Mg、C、O元素外,还含有少量F、P、Si元素,表明此白云石中参杂有极少数磷灰石和石英,与上述白云石嵌布特征表现一致(图1~4)。此外,还检测出稀土元素La、Ce、Nd,其中稀土Ce元素含量较高,由于Y元素含量较低,未显示在白云石中富集。由图9可知,低含量Y元素虽未被检测出,但在面扫描中仍呈现出与P元素相似的分布特征,进一步表明Y元素在磷灰石中具有类质同象替代特征,而La、Ce、Nd三种稀土元素同样均匀分散在白云石中。

4 结论

(1) 矿石属于中低品位钙硅质胶磷矿, P_2O_5 品位为20.18%,磷灰石是主要含磷矿物。

(2) 磷灰石以粒状、致密块状集合体形式存在,与白云石、黄铁矿、石英等脉石矿物具有复

杂的共生伴生关系。

(3) 原矿稀土氧化物总量为 1017.31×10^{-6} , 轻稀土含量高于重稀土, La、Ce、Nd、Y 是主要稀土元素, 其氧化物总和占稀土氧化物总量 82.9%。稀土 Ce 元素呈现明显负异常, 稀土 Eu 元素无异常。

(4) 磷灰石中主要检出重稀土 Y 元素, 白云石中仅检出轻稀土 La、Ce、Nd 元素。磷灰石和白云石中稀土元素具有相似的分布特征, Y 元素 P 元素具有相似的分布特征, 在磷灰石中具有类质同象替代特征, 而 La、Ce、Nd 三种稀土元素均匀分布于磷灰石和白云石中。

参考文献:

- [1] 周骏宏, 田县利, 阮代锁. 离子交换法提取磷矿硝酸液中稀土元素的影响因素研究 [J]. 中国稀土学报, 2016, 34(1):77-82.
- Zhou J H, Tian X L, Ruan D. Research on influencing factors of extracting rare earth elements in nitrate solution of phosphate ores by ion exchange method [J]. Chinese Journal of Rare Earths, 2016, 34(1):77-82.
- [2] 崔文鹏, 孙泽炼, 周骏宏, 等. 织金磷矿中伴生稀土的提取研究 [J]. 稀土, 2014, 35(4):42-46.
- Cui W P, Sun Z L, Zhou J H, et al. Extraction of associated Rare earths from Zhijin Phosphate Rock [J]. Rare Earth, 2014, 35(04):42-46.
- [3] 杨瑞东, 毛铁, 陈吉艳, 等. 黔中寒武系底部磷块岩沉积特征 [J]. 矿物学报, 2017, 37(4):448-455.
- Yang R D, Mao T, Chen J Y, et al. Sedimentary characteristics of phosphorus block at the bottom of cambrian system in central Guizhou [J]. Journal of Mineralogy, 2017, 37(4):448-455.
- [4] 吴林, 张杰. 含稀土磷矿石稀土浸出试验研究 [J]. 稀土, 2017(2):59-68.
- Wu L, Zhang J. Experimental study on rare earth leaching of phosphate ores containing rare earth [J]. Rare Earths, 2017 (2) : 59-68.
- [5] 欧洋. 川西典型磷矿床中稀土元素的赋存状态研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2015.
- Ou Y. Study on the occurrence state of rare earth elements in typical phosphate deposits in western Sichuan [D]. Chengdu : Chengdu University of Technology, 2015.
- [6] 段凯波, 王登红, 熊先孝, 等. 贵州织金磷矿床中离子吸附型稀土的存在及初步定量 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(1):118-125.
- Duan K B, Wang D H, Xiong X X, et al. Existence and preliminary quantification of ion-adsorbed rare earths in Zhijin phosphate deposit, Guizhou province [J]. Rock Ore Test, 2014, 33(1):118-125.
- [7] 聂登攀, 刘安荣, 王在谦, 等. 含稀土中低品位磷矿石盐酸酸解工艺研究 [J]. 化工矿物与加工, 2015(7):7-9.
- Nie D P, Liu A R, Wang Z Q, et al. Hydrochloric acid hydrolysis process of low grade phosphate ore containing rare earth [J]. Chemical Minerals and Processing, 2015(7):7-9.
- [8] 马昕. 硝酸分解磷矿体系中稀土的提取与分离 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- Ma X. Extraction and separation of rare earths from nitric acid decomposition phosphate rock system [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [9] 冯林永, 蒋训雄, 范艳青, 等. 磷酸法从磷矿中分离富集稀土的机理研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2018(5):61-66.
- Feng L Y, Jiang X X, Fan Y Q, et al. Mechanism of rare earth enrichment from phosphate rock by phosphoric Acid process [J]. Nonferrous metals :Smelting part, 2018(5):61-66.
- [10] 王录锋. 织金含稀土磷精矿稀土元素赋存状态分析 [J]. 现代矿业, 2013(10):60-61.
- Wang L F. Analysis on the occurrence state of rare earth elements in Zhijin Rare-earth phosphorous concentrate [J]. Modern Mining, 2013(10):60-61.
- [11] 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 贵州织金含稀土磷矿床稀土元素赋存状态研究 [J]. 矿物学报, 2010, 30(1):123-129.
- Chen J Y, Yang R D, Zhang J. Study on the occurrence state of rare earth elements in zhijin rare-earth phosphate deposit, Guizhou province [J]. Journal of Minerals, 2010, 30(1):123-129.
- [12] 吴 S X, 王 L S, 赵 L S, et al. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes-A critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 335:774-800.
- [13] 王建蕊, 莫樊. 贵州织金中低品位磷块岩物质组成研究 [J]. 贵阳学院学报: 自然科学版, 2017, 12(3):94-99.
- Wang J R, Mo F. Study on the material composition of middle and low-grade phosphorus block in Zhijin, Guizhou [J]. Journal of Guiyang College:Natural Science edition, 2017, 12(3):94-99.
- [14] 王安琪, 陈文祥, 张杰, 等. 贵州织金含稀土磷矿石矿物学与稀土元素特征 [J]. 化工矿物与加工, 2018(9):9-11, 14.
- Wang A Q, Chen W X, Zhang J, et al. Mineralogy and characteristics of rare earth phosphorous ores in Zhijin, Guizhou province [J]. Chemical Minerals and Processing, 2018(9):9-11, 14.
- [15] 张杰, 孙传敏, 龚美菱, 等. 贵州织金含稀土生物屑磷块岩稀土元素赋存状态研究 [J]. 稀土, 2007(1):75-79.
- Zhang J, Sun C M, Gong M L, et al. Study on the occurrence

status of rare earth elements in the bioclast phosphorus block containing rare earth in Zhijin, Guizhou [J]. Rare earths, 2007 (1): 75-79.

[16] 沈文馨, 龚启亮, 章效强. X射线荧光光谱法测定重稀土氧化物富集物中稀土元素含量 [J]. 化学分析计量, 2018, 27(4):69-73.

Shen W X, Gong Q L, Zhang X Q. Determination of rare earth elements in heavy rare earth oxide enrichment by X-ray fluorescence Spectrometry [J]. Chemical Analytical Metrology, 2018, 27(4):69-73.

[17] 聂登攀. 贵州织金富稀土磷矿稀土赋存状态及在酸/热解过程中行为研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.

Nie D P. Study on the rare earth occurrence state and its behavior in the acid/pyrolysis process of Guizhou Zhijin Rare-earth phosphate Rock [D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.

[18] 郭海燕, 夏勇, 何珊, 等. 贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征 [J]. 矿物学报, 2017(6):755-763.

Guo H Y, Xia Y, He Sh, et al. Geochemical characteristics of guizhou Zhijin Phosphorous block type rare earth ore [J]. Journal of Minerals, 2017(6):755-763.

Study on Process Mineralogy of a Rare Earth-bearing Phosphate Ore in Zhijin, Guizhou

Xie Zhihao¹, He Dongsheng^{1,2}, Liu Shuang², Liu Xuemei¹, Jing Shaohui¹

(1. School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China; 2. Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Land and Resources, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: By means of MLA, EDS, SEM and ICP-MS, the technological mineralogy of a rare earth-bearing phosphate ore in Zhijin, Guizhou province was studied. The ore properties, distribution characteristics of main minerals and occurrence characteristics of rare earth elements have been investigated. The results show that the raw ore belongs to low and middle grade calcium siliceous colophonite, and the grade of P_2O_5 is 20.18%. Apatite is the main useful mineral with a content of 40.86%. It is often closely associated with dolomite, quartz, pyrite and other gangue minerals. La, Ce, Nd and Y are the main rare earth elements, of which Y is mainly detected in apatite, La, Ce and Nd are mainly detected in dolomite, and no independent rare earth minerals are found.

Keywords: Phosphate rock; Rare earth element; Process mineralogy; MLA

////////////////////////////////////
(上接 200 页)

Overview of the Occurrence State of the Rhenium Element

Li Xiaoyu^{1,2,3}, Zhu Zhimin¹, Xiong Wenliang^{1,2}, Ji Chengqing^{1,2}

(1. Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China;

2. Innovation Center of Rare Earth Resources Application Technology, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 3. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Rhenium is one of the rarest elements in the crust of the earth. Rhenium mainly comes from porphyry copper ore (80%) and layered copper ore in sedimentary rocks (including sandstone copper ore and copper shale type copper ore), and a little from sandstone uranium ore. However, the recovery of rhenium resources in China is mainly concentrated in porphyry copper ore and sandstone uranium ore. At present, there is a lack of systematic and comprehensive materials on the study of rhenium in uranium deposits, which leads that the occurrence and distribution of rhenium in uranium sandstone deposits cannot be ascertained. In this paper, the occurrence state of rhenium in various types of uranium deposits is discussed, and the previous research results about the occurrence state of uranium and rhenium in sandstone uranium deposits are summarized, which lays the research foundation for the future identification of the occurrence state of rhenium in sandstone-type uranium deposits.

Keywords: Sandstone uranium ore; Rhenium elements; Occurrence state