

贵州织金地区稀土磷块岩矿床中稀土元素赋存状态

张彦斌^{1,2}, 龚美菱², 李 华¹

(1 西北大学 分析科学研究所, 陕西 西安 710069; 2 西北有色地质研究院, 陕西 西安 710054)

摘要: 以稀土磷块岩矿床为研究对象, 采用电感耦合等离子体光谱法和质谱法研究了3个代表性样品的基本化学组成, 分析了40多个元素的含量, 确定了矿物质量分数和赋存状态, 研究了稀土元素在其中的分布特征。结果表明, 97%以上的稀土元素呈类质同象状态部分置换磷灰石晶格中的 Ca^{2+} 存在, 只有小于3%的稀土元素呈被粘土质等吸附状态或离子交换(吸附)状态存在。

关键词: 稀土元素; 稀土磷块岩; 赋存状态; 电感耦合等离子体光谱法; 电感耦合等离子体质谱法; 织金地区; 贵州
中图分类号: P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)04-0362-07

Occurrence of REE in Rare Earth Phosphorite in Zhijin Area, Guizhou

ZHANG Yan-bin^{1,2}, GONG Mei-ling², LI Hua¹

(1. Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China;

2 Northwest Institute of Non-Ferrous Geological Research, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract This paper studies the deposit of rare earth phosphorite. Three typical samples were collected and the basic chemical compositions of the samples were studied using ICP-AES and ICP-MS. The test results of forty elements were analyzed, the amount of minerals and their occurrence were determined and the distribution characteristic of rare earth was studied. The results show that the measurement of the same element from various minerals matches the element's individual measurement. Ninety-seven percent of REE is hosted as isomorphic impurities replacing Ca^{2+} in apatite crystal lattice. Only three percent of REE is hosted in clay absorbed state or ion-exchange (adsorbed) state.

Key words: REE; rare earth phosphorite; occurrence; ICP-AES; ICP-MS; Zhijin Area; Guizhou

0 引言

磷矿中有相当部分为稀土磷块岩矿床, RE_2O_3 质量分数约0.1%。作为磷肥原料的磷灰石, 从综合回收稀土, 是一种不可忽视的稀土资源^[1]; 国外稀土磷块岩矿床 RE_2O_3 质量分数为^[2]: 俄罗斯的科罗拉0.2%~1%、美国佛罗里达0.06%~0.29%、阿尔及利亚0.13%~0.18%、摩洛哥0.14%~0.16%、突尼斯0.14%、越南老街

0.031%、埃及穆罕默德0.028%。贵州织金地区稀土磷块岩矿床, 磷矿储量 1.3×10^9 t, P_2O_5 质量分数17%~19%, RE_2O_3 储量 1.14×10^6 t, 平均0.1%, 为综合回收稀土。笔者根据文献[3]提供的相态分析方法, 对该矿床中3个代表性样品(编号G1-6、G1-7、Mj)系统做了研究, 结果表明, 97%以上的稀土元素呈类质同象状态, 部分置换磷灰石晶格中的 Ca^{2+} 存在, 只有小于3%的稀土元素呈被粘土质等吸附状态或离子交换(吸附)状态存在。

收稿日期: 2006-12-25

作者简介: 张彦斌(1973-), 男, 陕西渭南人, 工程师, 从事分析化学和物相分析研究。E-mail: ybzhang007@163.com

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 矿物组成和化学分析

1.1 矿物组成

根据岩矿鉴定, 主要矿物有胶磷矿(磷灰石)、白云石、方解石、石英、玉髓、水云母、黄铁矿和有机质; 次要矿物有绢云母、高岭石、绿泥石、重晶石和褐铁矿; 偶见独居石等。

1.2 多元素分析

分析样主要用 Thermo Elemental(美国热电)生产的 X7 型 ICP-MS 和 IRIS Advantage ICP-AES 仪器测定。

3 个样品的多元素分析结果列于表 1 和表 2。

表 1 3 个样品的多元素分析

Tab. 1 Analytical Results of Three Samples			
w _B / %	G1-6	G1-7	Mj
SiO ₂	2 90	9 00	49 31
Al ₂ O ₃	0 39	0 86	1 12
Fe ₂ O ₃	0 87	0 77	1 01
FeO	0 28	0 15	0 12
MnO	0 02	0 06	0 10
CaO	40 47	38 13	25 30
MgO	10 20	8 93	0 52
K ₂ O	0 18	0 32	0 30
Na ₂ O	0 07	0 08	0 07
BaO	0 07	0 07	0 30
P ₂ O ₅	18 71	16 85	18 13
CO ₂	23 56	22 45	1 44
SO ₃	0 19	0 19	0 28
F	1 39	1 23	1 38
RE ₂ O ₃	0 10	0 08	0 09
H ₂ O ⁺	0 60	0 90	0 60
orgC	0 16	0 16	0 09
Sc	2 00	2 30	2 70
Th	0 25	0 24	0 31
Zr	22 60	30 00	22 70
Hf	1 10	0 90	0 90
Ni	53 70	50 20	43 10
Co	6 20	6 60	5 20
Cr	8 70	13 40	15 80
V	23 30	56 30	50 70
U	5 60	7 60	5 10
Mo	0 46	0 99	2 16
Ti	312	288	258

表 2 3 个样品的稀土元素分析

Tab. 2 Analytical Results of REE				
w _B / 10 ⁻⁶	G1-6	G1-7	Mj	球粒陨石标准值
La	166 90	140 50	147 20	0 330
Ce	96 40	89 20	99 80	0 856
Pr	22 50	20 20	22 30	0 122
Nd	132 60	117 00	131 00	0 630
Sm	22 60	20 80	24 10	0 200
Eu	5 05	4 44	6 94	0 077
Gd	27 70	24 40	28 70	0 275
Tb	3 00	2 67	3 04	0 052
Dy	22 90	20 10	22 10	0 342
Ho	3 60	3 09	3 44	0 076
Er	13 00	11 00	12 10	0 225
Tm	1 06	0 86	0 98	0 032
Yb	7 79	7 79	7 20	0 220
Lu	0 70	0 62	0 67	0 034
Y	265 20	213 60	235 50	1 960

把 3 个样品的稀土元素换算成氧化物, 可得出总 RE₂O₃、轻 RE₂O₃ 和重 RE₂O₃, 其质量分数 G1-6 为 0. 10、0. 052、0. 043; G1-7 为 0. 08、0. 047、0. 035; Mj 为 0. 09、0. 050、0. 039。

2 稀土元素分布特征及内联系

2.1 稀土元素分布特征

根据把稀土元素分析结果得矿石稀土元素配分模式(图 1)。

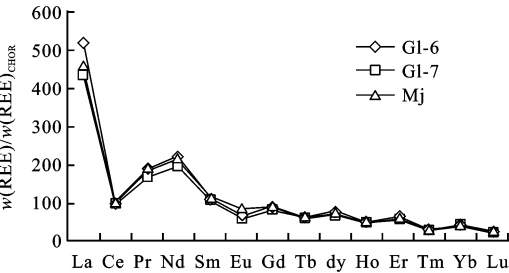


图 1 矿石稀土元素配分模式

Fig. 1 Distribution Pattern of REE

图 1 表明, 3 个样品的曲线几乎完全重合, 说明有相同的矿床成因和相同的物质来源^[4], 铈明显亏损, 说明该稀土磷块岩属典型的海相生物沉积成因。从曲线的形态和微小的铈亏损, 说明胶磷矿的沉积环境为还原环境, 磷块岩中稀土元素的亏损和富集是由于海水源中稀土元素的沉淀和固化作用,

洋脊多金属沉积物的稀土元素含量可用来说明这些沉积物是从通过洋壳运行循环的海水热液中沉积而成,在那里,氢氧化物可以在热液海水中形成,形成了碱性岩而沉积为成矿物质。

2 2 稀土元素间的规律

根据研究对象同一成因的特点,分析稀土元素之间的内在联系。选择其中 4 个含量较高元素(镧、铈、钕和钇)求计算系数,最后选用测定钇,或同时测定钇和铈代替测定稀土元素总量。分析计算为每 1×10^{-6} 的钇相当 $3\ 815\times 10^{-6}$ 的 RE_2O_3 ,每 1×10^{-6} 的铈相当 $9\ 471\times 10^{-6}$ 的 RE_2O_3 (表 3)。

表 3 用铈和钕计算稀土元素总量系数

Tab. 3 Calculation REE all Weight Factor by Y and Ce				
样品号 及比值	$\frac{w(\text{RE}_2\text{O}_3)}{w(\text{Y})}$	$\frac{w(\text{RE}_2\text{O}_3)}{w(\text{La})}$	$\frac{w(\text{RE}_2\text{O}_3)}{w(\text{Ce})}$	$\frac{w(\text{RE}_2\text{O}_3)}{w(\text{Nd})}$
G1-6	950 5/265 2	950 5/166 9	950 5/96 4	950 5/132 6
比值	3 854	5 695	9 560	7 186
G1-7	810 8/213 6	810 8/140 5	810 8/89 2	810 8/117 0
比值	3 796	5 771	9 897	6 930
Mj	893 8/235 5	893 8/147 2	893 8/99 8	893 8/131 0
比值	3 795	6 072	8 956	6 823
3 样平均比值	3 815	5 846	9 471	6 980
最大相对误差/%	0 78	3 76	5 44	2 95

注:最大相对误差系指 3 个样分别的比值与平均比值间的相对误差而言

由图 1、表 3 可知该矿物属于选择分配型,即配分不定的类型,即可以选择铈族,也可以选择钕族,各稀土元素含量差别悬殊,其配分总以钕稀土元素配分值最高,有助于矿床成因及其物质来源的研究。

3 矿物组成分析

应用物相分析方法^[3]测得各矿物相中某个特征元素的质量分数,根据化学组成,计算得出各矿物的质量分数。

3 1 稀土元素物相

(1)根据前人方法^[5],测定稀土元素的离子吸附相、胶磷矿相、独居石相和磷钇矿相,各相溶液中均测定了钇和铈(表 4)。

把 3 个样 4 个相测定钇和铈计算的占有率取平均值:离子吸附相为 0.3%,胶磷矿相为 99.1%,独居石相为 0.5%,磷钇矿相为 0.2%。

(2)根据前人方法^[6],测定稀土元素的粘土质、吸附相、胶磷矿相、独居石相和磷钇矿相,结果见

表 4。粘土质吸附相浸取条件对胶磷矿相有一定的溶解率,而胶磷矿相的质量分数很高,应作串相校正。经试验溶解率为 3%。把 3 个样 4 个矿物相用测定钇和铈计算的占有率取平均值,粘土质吸附相为 1.1%,胶磷矿相为 98.2%,独居石相为 0.5%,磷钇矿相为 0.2%。

表 4 稀土元素物相分析占有率

Tab. 4 Phase Analysis of REE and Others Mineral $w_B/10^{-6}$

元素	样号	离子吸附相	胶磷矿相	独居石相	磷钇矿相	相和
Y	G1-6	0 7(0 3)	263(99 1)	0 7(0 3)	0 7(0 3)	265
	G1-7	0 7(0 3)	225(99 1)	0 7(0 3)	0 7(0 3)	227
	Mj	0 9(0 4)	247(98 8)	0 8(0 3)	1 2(0 5)	250
Ce	G1-6	0 2(0 2)	94(99 3)	0 5(0 5)	0 5(0 0)	94 7
	G1-7	0 2(0 2)	86(99 2)	0 5(0 6)	0 0(0 0)	86 7
	Mj	0 3(0 3)	103(98 9)	0 8(0 8)	0 0(0 0)	104 1

元素	样号	粘土质吸附相	胶磷矿相	独居石相	磷 Y 矿相	相和
Y	G1-6	9 2(0 6)	242(99 0)	0 9(0 3)	0 3(0 1)	252
	G1-7	8 8(0 9)	212(98 4)	0 9(0 4)	0 7(0 3)	222
	Mj	12 4(2 0)	225(97 3)	0 9(0 3)	1 0(0 4)	239
Ce	G1-6	3 2(0 4)	93 0(98 8)	0 6(0 7)	0 0(0 0)	96 8
	G1-7	3 4(1 0)	84 7(98 3)	0 5(0 6)	0 1(0 1)	88 7
	Mj	5 0(2 1)	97 5(96 7)	1 0(0 9)	0 2(0 2)	103 8

注:表中数据已经过串相校正;括号内数据为占有率/%

从表中可见,赋存在胶磷矿中的稀土元素占总量的 97%以上,呈独立矿物、离子交换和粘土吸附状态的稀土元素只占稀土元素总量的 3%以下,其中以粘土吸附状态为主。

3 2 磷的物相

磷赋存状态有胶磷矿(磷灰石)[$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{CO}_2)$]。本矿区主要为氟碳磷灰石,其磷质量分数约 19%,钙约 41%。还有独居石(铈、镧) PO_4 、磷钇矿 YPO_4 、粘土质和褐铁矿吸附磷(表 5 中简称吸附磷)。根据矿物的化学性质,根据文献[6]的方法,测得结果列于表 5。

表 5 磷的物相分析和各矿物相占有率

Tab. 5 Phase Analysis of P and Others Mineral $w_B/\%$

样品编号	胶磷矿	独居石	磷钇矿	吸附磷	磷相和
G1-6	7.34(98 0)	0 03(0 4)	0 00(0 0)	0 12(1 6)	7 49
G1-7	6.74(99 4)	0 03(0 4)	0 00(0 0)	0 02(0 2)	6 78
Mj	7.12(98 9)	0 05(0 7)	0 00(0 0)	0 03(0 4)	7 20

注:括号内数据为占有率/%

分析结果表明,除有少量的独居石、粘土质和褐铁矿吸附磷外,磷均呈胶磷矿状态存在。

3 3 硅酸盐类矿物组成

硅酸盐类矿物质量分数主要有石英(含玉髓, SiO₂), 水云母(SiO₂ 21.54%, Al₂O₃ 57.69%, K₂O 12.05%, H₂O 8.72%), 高岭石(Al₄[Si₄O₁₆](OH)₈, 其中 SiO₂ 46.54%, Al₂O₃ 39.50%, H₂O 13.96%), 绢云母(KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂, 其中 K₂O 11.8%, SiO₂ 45.2%, Al₂O₃ 33.5%), 绿泥石主要由硅、铝、铁、镁的氧化物和 H₂O 组成, 无一定化学式, 其质量分数的确定用差减法, 通过硅的物相分析确定石英的质量分数和其他硅酸盐矿物硅的总量。通过钾的物相分析计算得出水云母和绢云母的质量分数。通过铝的物相分析计算获得高岭石的质量分数, 绿泥石的质量分数最后用差减法确定。

硅酸盐类矿物的质量分数测定结果列于表 6~9。

表 6 水云母的矿物质量分数

Tab. 6 Content of Gyulekhite $w_B/\%$

样品编号	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	合计
G1-6	0.04	0.20	0.08	0.03	0.35
G1-7	0.06	0.29	0.11	0.04	0.50
Mj	0.06	0.27	0.10	0.04	0.47

表 7 绢云母的矿物质量分数

Tab. 7 Content of Sericit $w_B/\%$

样品编号	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	合计
G1-6	0.06	0.18	0.24	0.05	0.53
G1-7	0.14	0.40	0.54	0.12	1.20
Mj	0.21	0.60	0.81	0.17	1.79

表 8 高岭石的矿物质量分数

Tab. 8 Content of Ancudite $w_B/\%$

样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	合计
G1-6	0.27	0.23	0.08	0.58
G1-7	0.47	0.38	0.14	0.99
Mj	0.45	0.38	0.13	0.96

表 9 绿泥石的矿物质量分数

Tab. 9 Content of Chlorite $w_B/\%$

样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O	合计
G1-6	0.20	0.06	0.00	0.04	0.02	0.32
G1-7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mj	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

3 4 胶磷矿矿物组成

胶磷矿(Ca)₅(PO₄)₃(F、Cl、CO₂)从化学式的正负离子电荷的平衡可见, 正负各为 10。从前述已

知, 磷基本上为胶磷矿, 因此可以磷的结果为基准, 按化学式来计算其矿物质量分数。5CaO 相当于 10, 3/2(P₂O₅)相当于 9, (F、Cl、CO₂)相当于 1。因此可以计算得出 3 个样品的矿物质量分数(表 10)。

表 10 胶磷矿的矿物质量分数

Tab. 10 Content of Collophane $w_B/\%$

样品编号	CaO	Na ₂ O	RE ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	Cl	CO ₂	合计
G1-6	25.50	0.07	0.10	18.71	1.39	0.02	0.27	46.06
G1-7	22.05	0.05	0.08	16.85	1.23	0.02	0.27	40.55
Mj	23.84	0.04	0.09	18.13	1.38	0.02	0.23	43.73

注: 把 Na₂O 和 RE₂O₃ 列入胶磷矿中是根据, Na 和 REE 是以 RE³⁺+Na⁺=2Ca²⁺ 关系式呈类质同象状态置换 Ca 赋存在胶磷矿中的, Ca 量很低, 未作校正

3 5 碳酸盐类矿物组成

3 个样品中碳酸盐矿物只有白云石 CaCO₃。(Mg、Mn、Fe)CO₃ 和方解石 CaCO₃, 根据文献[7]分析后, 发现胶磷矿严重干扰碳酸盐矿物的测定, 采用首先让钙满足胶磷矿的需要, 继而以 MgO、MnO 和 FeO 的品质按白云石化学式计算得出白云石的矿物质量分数, 最后把剩余的 CaO 配上 CO₂ 计算得方解石的矿物质量分数(表 11)。

表 11 白云石和方解石的矿物质量分数

Tab. 11 Content of Dolomite $w_B/\%$

矿物	样品编号	CaO	MgO	FeO	MnO	CO ₂	合计
白云石	G1-6	14.37	10.20	0.28	0.02	22.50	47.37
	G1-7	12.62	8.93	0.23	0.06	19.60	41.44
	Mj	0.88	0.56	0.13	0.10	1.36	3.03
方解石	G1-6	0.58				0.46	1.04
	G1-7	3.49				2.74	6.23
	Mj	0.73				0.57	1.30

3 个样品的矿物组成列于表 12~14。

4 赋存状态分析

综合分析, 97%以上的稀土元素赋存在胶磷矿中, 只有不到 3%的稀土元素主要呈粘土质吸附状态等存在。在稀土元素和磷的物相分析中, 把独居石和磷钇矿作为主要研究对象, 是因为 3 个样品均为磷块岩, 稀土元素中镧、铈、钇的质量分数均较高, 如有稀土元素独立矿物, 则独居石和磷钇矿应是最重要的。由于胶磷矿、独居石和磷钇矿三者的化学性质非常悬殊, 因此, 两者呈独立矿物状态存在的量均极微应是可信的。

表 12 GF-6(白云质稀土磷块岩)矿物组成

Tab. 12 Mineral Composition of Dolomite w_B/ %

矿物组分	胶磷矿	石英	水云母	高岭石	绢云母	绿泥石	白云石	方解石	重晶石	黄铁矿	褐铁矿	其他	合计	大样
矿物量	46 06	2 11	0 35	0 58	0 53	0 32	47 37	1 04	0 17	0 19	1 06	0 16	99 94	
SiO ₂		2 11	0 08	0 27	0 24	0 20							2 90	2 90
Al ₂ O ₃			0 20	0 23	0 18	0 06							0 67	0 39
Fe ₂ O _#										0 87			0 87	0 87
RE ₂ O ₃	0 10												0 10	0 10
MnO							0 02						0 02	0 02
FeO							0 28			0 06			0 34	0 28
CaO	25 50						14 37	0 58					40 45	40 47
MgO						0 04	10 20						10 24	10 20
BaO									0 11				0 11	0 07
K ₂ O			0 04		0 06								0 10	0 18
Na ₂ O	0 07												0 07	0 07
SO ₃									0 06	0 13			0 19	0 19
P ₂ O ₅	18 71												18 71	18 71
CO ₂	0 27						22 50	0 46					23 23	23 56
F	1 39												1 39	1 39
Cl	0 02												0 02	0 02
H ₂ O ⁺			0 03	0 08	0 05	0 02					0 19		0 37	0 60
OrgC												0 16	0 16	0 16
全量														100 18

表 13 GF-7(白云质稀土磷块岩)矿物组成

Tab. 13 Mineral Composing of Dolomite w_B/ %

矿物组分	胶磷矿	石英	水云母	高岭石	绢云母	绿泥石	白云石	方解石	重晶石	黄铁矿	褐铁矿	其他	合计	大样
矿物量	40 55	8 14	0 50	0 99	1 20	0 00	41 44	6 23	0 14	0 20	0 94	0 16	100 49	
SiO ₂		8 14	0 11	0 47	0 54	0 00							9 26	9 00
Al ₂ O ₃			0 29	0 38	0 40	0 00							1 07	0 86
Fe ₂ O ₃											0 77		0 77	0 77
RE ₂ O ₃	0 08												0 08	0 08
MnO							0 06						0 06	0 06
FeO							0 23			0 06			0 29	0 15
CaO	22 05						12 62	3 49					38 16	38 13
MgO							8 93						8 93	8 93
BaO									0 09				0 09	0 07
K ₂ O			0 06		0 14								0 20	0 32
Na ₂ O	0 05												0 05	0 08
SO ₃									0 05	0 14			0 19	0 19
P ₂ O ₅	16 85												16 85	16 85
CO ₂	0 27						19 60	2 74					22 61	22 45
F	1 23												1 23	1 23
Cl	0 02												0 02	0 02
H ₂ O ⁺			0 04	0 14	0 12						0 17		0 47	0 90
OrgC												0 16	0 16	0 16
全量														100 30

表 14 Mj(硅质稀土磷块岩)矿物组成
Tab. 14 Mineral Composition of Silicon

													w _B / %	
矿物组分	胶磷矿	石英	水云母	高岭石	绢云母	绿泥石	白云石	方解石	重晶石	黄铁矿	褐铁矿	其他	合计	大样
矿物量	43 73	46 82	0 47	0 96	1 79	0 00	3 03	1 30	0 46	0 17	1 23	0 09	100 05	
SiO ₂		46 82	0 10	0 45	0 81	0 00							48 18	49 31
Al ₂ O ₃			0 27	0 38	0 60	0 00							1 25	1 12
Fe ₂ O ₃											1 01		1 01	1 01
RE ₂ O ₃	0 09												0 09	0 09
MnO							0 10						0 10	0 10
FeO							0 13			0 05			0 18	0 12
CaO	23 84						0 88	0 73					25 45	25 30
MgO						0 00	0 56						0 56	0 52
BaO									0 30				0 30	0 30
K ₂ O			0 06		0 21								0 27	0 30
Na ₂ O	0 04												0 04	0 07
SO ₃									0 16	0 12			0 28	0 28
P ₂ O ₅	18 13												18 13	18 13
CO ₂	0 23						1 30	0 57					2 10	1 44
F	1 38												1 38	1 38
Cl	0 02												0 02	0 02
H ₂ O ⁺			0 04	0 13	0 17	0 00					0 22		0 56	0 60
OrgC												0 09	0 09	0 09
全量														100 20

元素呈独立矿物还是呈类质同象本质的差别在于它们是两种不同的矿物。稀土元素是独居石或磷钇矿(独立矿物),具有独居石或磷钇矿的物理化学性质,很难溶于稀酸中。稀土元素在胶磷矿中呈类质同象状态时,其物理化学性质与胶磷矿一样,能全溶于稀酸。应用控制溶解分析法,选用能溶解胶磷矿而使独居石和磷钇矿不溶的条件,在室温处理,控制胶磷矿溶解不同的量,然后测定各份溶液中的磷、钇、铈的质量浓度,磷代表胶磷矿,钇和铈代表轻重稀土元素,作 3 个元素的溶解率图(图 2~4)。3 个样品的控制溶解分析数据见表 15。

从图 2~4 可见,3 个样品磷、钇、铈的溶解率曲线均呈重合状态,证明了钇和铈在胶磷矿中呈类质同象状态存在。根据稀土元素在胶磷矿中呈类质同象的置换规律,主要按 $RE^{3+} + Na^{+} = 2Ca^{2+}$ 质量分数关系式进行,在选择溶解胶磷矿的溶液中检出了 Na^{+} (在此条件下硅酸盐状态的钠不溶解)也证明了这一点。

设计确保独居石和磷钇矿不溶解,经过多次浸

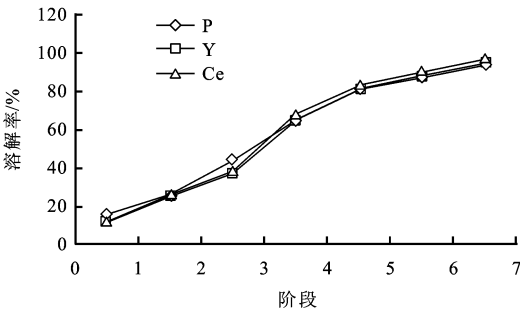


图 2 Gf-6 控制溶解曲线

Fig. 2 Control Dissolution Curve of Gf-6

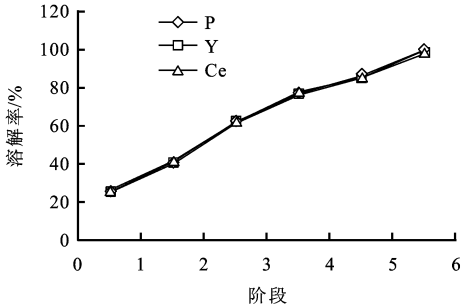


图 3 Gf-7 控制溶解曲线

Fig. 3 Control Dissolution Curve of Gf-7

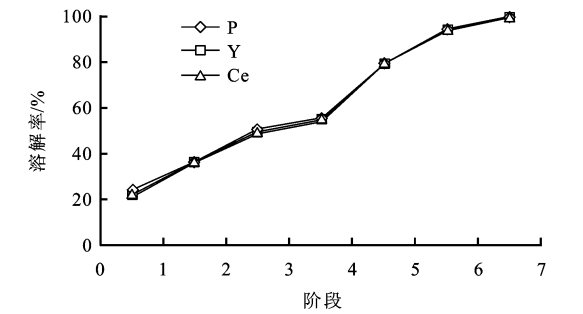


图 4 Mj控制溶解曲线

Fig. 4 Control Dissolution Curve of Mj

表 15 胶磷矿控制溶解分析

Tab. 15 Control Dissolution of Collophane

试样编号	顺序号	w(P)/%	w(Y)/10 ⁻⁶	w(Ce)/10 ⁻⁶
G1-6	1	1.94(15)	50.2(12)	18.2(12)
	2	3.36(26)	105(25)	39.5(26)
	3	5.68(44)	155(37)	59.2(39)
	4	8.40(65)	272(65)	103(68)
	5	10.5(81)	339(81)	115(84)
	6	11.3(87)	373(88)	137(90)
	7	12.1(94)	398(95)	147(97)
G1-7	1	3.43(27)	92.0(25)	40.0(26)
	2	5.34(42)	152(41)	64.6(42)
	3	7.88(62)	232(63)	97.0(63)
	4	9.78(77)	284(77)	120(78)
	5	10.7(86)	313(85)	131(85)
	6	12.7(100)	364(99)	151(98)
Mj	1	1.89(25)	53.0(22)	22.1(22)
	2	2.92(37)	84.7(36)	35.7(36)
	3	3.98(51)	115(49)	49.1(49)
	4	4.43(56)	129(55)	54.6(55)
	5	6.38(80)	187(79)	79.3(80)
	6	7.38(94)	222(94)	94.2(94)
	7	7.90(100)	233(99)	99.8(100)

注: 括号内数据为溶解率/%

取后能完全浸取胶磷矿的条件, 连续浸取直到浸取液中已不再有胶磷矿(用测铈和铈控制)出现后, 测定残渣中的铈和铈(表 16)。

从表 16 可见, 经过 6 次浸取后, 胶磷矿中的铈和铈已定量溶解, 残渣中的量应是稀土元素呈独立

矿物状态存在的最大量。

表 16 连续控制溶解稀土元素的分布(双样平均)

Tab. 16 REE Distributing by Continual and Control Dissolution

样品编号	测定元素	胶磷矿 1~4 次浸取量	5 次	6 次	残渣	各相和
G1-6	Ce	84.8	9.8	0.9	0.1	95.6
	Y	247.8	11.0	0.8	0.4	260.0
G1-7	Ce	79.4	4.9	0.8	0.0	85.1
	Y	204.8	5.6	0.8	0.8	212.0
Mj	Ce	92.3	0.2	0.0	0.5	93.0
	Y	225.0	0.5	0.1	2.2	228.0

5 结语

- (1)查明了 3 个样品的基本化学组成, 提供了主元素、稀土元素和重要微量元素 43 个, 为矿物量定量和稀土元素的赋存状态研究奠定了基础。
- (2)通过对 3 个样品的稀土元素、磷、硅、铝、钾、碳和碳酸盐 7 个元素(组分)8 个物相分析方法研究, 完成了主次矿物的矿物质量分数定量和矿物的化学组成; 多种矿物中同一元素分量之和与该元素的总量值吻合。
- (3)3 个样品的赋存状态分析表明, 97% 以上的稀土元素呈类质同象状态部分置换磷灰石晶格中的 Ca^{2+} 存在, 只有小于 3% 的稀土元素呈被粘土质和褐铁矿吸附状态或离子交换(吸附)状态存在。

参考文献:

[1] 孙宏伟, 詹晓力. 稀土和西部资源开发与利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.

[2] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[3] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京: 地质出版社, 1994.

[4] 涂光炽. 地球化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.

[5] 张惠斌. 矿石和工业产品化学物相分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.

[6] 谢学锦, 邵 跃, 王学求. 走向 21 世纪矿产勘查地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1999.

[7] 龚美菱. 碳酸盐矿物的赋存状态研究[C] // 龚美菱. 化学物相分析研究论文集. 陕西: 陕西科学技术出版社, 1996.