

# 河南卢氏官坡伟晶岩中锂辉石的矿物学特征研究

白 峰, 冯恒毅, 邹思劼, 刘 姣

(中国地质大学 矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 对河南卢氏官坡伟晶岩中的锂辉石进行了系统的矿物学特征研究。通过手标本和薄片观察得出含锂辉石伟晶岩的主要矿物组成为锂辉石、石英、长石和白云母。其中锂辉石矿物结晶程度好, 颗粒粗大, 易于分离。运用 X 射线粉晶衍射分析、红外光谱分析、X 射线荧光光谱分析以及微量元素分析可知, 锂辉石中氧化锂的含量为 6.56%~6.82%, 具有重要的开发价值。锂辉石的稀土元素配分中存在一定程度负异常, 说明锂辉石是在结晶分异过程中斜长石结晶析出后而逐渐结晶析出的。

**关键词:** 河南官坡, 伟晶岩, 锂辉石, 矿物学特征

中图分类号: P578.954

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)02-0281-05

## A mineralogical study of spodumene from Guanpo pegmatites in Lushi, Henan Province

BAI Feng, FENG Heng-yi, ZOU Si-jie and LIU Jiao

(National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** There are abundant rare metals such as Li, Nb, Ta, Rb, Cs and Be in granitic pegmatites of Lushi County, Henan Province. The paragenetic minerals include spodumene, lepidolite, elbaite, quartz, feldspar, muscovite etc. The proved reserves of spodumene are highest in these minerals. The authors made a systematic study of mineralogical characteristics of spodumene from Guanpo pegmatites in Henan Province by such means as hand specimen and microscopic observation, X-ray powder diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence analysis and ICP-MS. According to hand specimen and microscopic observation, the main mineral compositions of spodumene-bearing granitic pegmatites are spodumene, quartz, feldspar and muscovite. The average content of spodumene is about 40% in the pegmatite ore. Spodumene commonly occurs as coarse pillar and flaky crystals. There are relatively fine-grained garnet, tantalite and pyrite in pegmatitese. X-ray powder diffraction and infrared spectroscopic analyses show that spodumene is in a good crystallization condition with less impurities. Infrared spectroscopic data of samples show some deviations in comparison from standard data of spodumene. These deviations mainly suggest that Li—O vibration shifts to high wave ( $466\text{ cm}^{-1}$ ,  $472\text{ cm}^{-1}$ ), and  $\text{Al}_{\text{VI}}\text{—O}$  bending vibration ( $588\text{ cm}^{-1}$ ,  $585\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{Al}_{\text{VI}}\text{—O}$  elastic vibration ( $637\text{ cm}^{-1}$ ,  $639\text{ cm}^{-1}$ ) shift to low wave. The reason of producing deviation lies in isomorphous substitution in crystal lattice of spodumene with substituting  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  for  $\text{Li}^+$  or substituting  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  for  $\text{Al}^{3+}$ . Lithium content is high in the spodumene, as shown by the analysis of trace elements. The content of

收稿日期: 2010-08-03; 修订日期: 2010-09-03

基金项目: 中国地质大学(北京)矿物岩石材料开发应用国家专业实验室开放基金项目(07013A)

作者简介: 白 峰 (1971-), 男, 汉族, 矿物学、岩石学、矿床学专业博士, 副教授, 主要从事矿物材料、宝石学的教学与科研工作, E-mail: baifengbj@163.com.

$\text{Li}_2\text{O}$  in spodumene is 6.56% ~ 6.82%. X-ray fluorescence analyses show that there are isomorphous substitution in crystal lattice of spodumene, with substituting  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  for  $\text{Li}^+$ . There are negative abnormal phenomena of europium (Eu) in the spodumene, as shown by analyzing chondrite-normalized REE patterns of spodumene from Guanpo. Regional geological geomorphology of this area shows that spodumene was crystallized later than plagioclase in the course of magmatic differentiation. The production of Eu anomaly is related to plagioclase crystallization in magmatites. Different minerals have different REE distribution coefficients. Plagioclase has much stronger distribution coefficient to Eu than to other REE. Eu anomaly was formed in the course of magmatic differentiation with plagioclase crystallization. Spodumene crystallization occurred later than plagioclase crystallization. The research results show the content of  $\text{Li}_2\text{O}$  in spodumene has reached industrial grade. Spodumene is an important ore material for lithium exploration in this area.

**Key words:** Guanpo in Henan Province; pegmatite; spodumene; mineralogy

河南省卢氏县伟晶岩矿脉分布广,储量大,不同程度地富集着锂、铌、钽、铯、铷、铍等稀有金属矿产。其中官坡地区的伟晶岩主要矿物组成有锂辉石、锂云母、锂电石、石英、长石、白云母等,其中锂辉石储量最大。锂辉石矿床属富锂矿床,同时还伴生有钽、铌、铷、钾等成分,均已达到综合利用的工业品位(曾绍金等,1992;陈西京等,1993)。本文主要对卢氏官坡伟晶岩中的锂辉石进行矿物学特征研究,为开发利用锂资源提供理论依据。

## 1 锂辉石的手标本和薄片特征

**手标本特征:**官坡含锂辉石的伟晶岩主要组成矿物为锂辉石、石英、长石和白云母,伟晶结构,矿物颗粒结晶粗大。其中锂辉石含量平均占矿石总量的40%左右,其他矿物依矿脉不同其含量有明显变化。锂辉石多为白色、浅绿色、灰色;晶面呈亚玻璃光泽,土状光泽,常呈粗大柱状或片状晶体,自形程度好,柱面常具有纵纹,参差状断口,断口可见两组近直角的解理(图1a)。

**薄片特征:**单偏光下锂辉石为无色,正高突起,可见到{110}完全解理,在横切面上可以看到有两组夹角在90°左右的完全解理;正交偏光下,干涉色为一级灰至一级橙(图1b、图1c)。共生矿物石英为他形粒状结构,单偏光下无色,正低突起;正交偏光下干涉色为一级灰至一级黄,存在波状消光(图2)。钠长石在单偏光镜下为无色,正低突起;正交偏光镜下干涉色一级灰白至一级黄,聚片双晶明显(图1c)。白云母在单偏光镜下为无色,具有一组完全解理,正低-正中突起,正交偏光镜下,干涉二级黄至三级蓝,近平行消光(图1d)。

通过手标本和薄片观察可知在伟晶岩中还存在着颗粒较小的石榴石、铌钽铁矿、黄铁矿等矿物。

## 2 锂辉石的X射线粉晶衍射分析

为了解锂辉石的结晶特点,在中国地质大学(北京)地学实验中心对锂辉石进行了X射线粉晶衍射分析。实验仪器型号为D/Max-RC,实验条件为:CuK $\alpha$ 1靶,波长1.5406 Å,靶电压为40 kV,靶电流为80 mA,扫描方式:连续扫描;扫描速度:4°/min;扫描步长0.02°;发散狭缝1°,接受狭缝0.15 mm,防止散射狭缝1°。得到的X射线粉晶衍射图谱如图2所示。

对以上的衍射图谱分析可知,锂辉石的纯度很高,结晶程度好,只含有极少量的杂质石英和云母。造成不纯的原因是在挑样过程中仍混有极少量的共生矿物石英和云母。

## 3 锂辉石的红外光谱分析

对锂辉石的结构研究是在北京地大宝石检验中心采用KBr压片法进行红外透射光谱测试。仪器型号Bruke v-33,测试范围1300~400  $\text{cm}^{-1}$ ;分辨率为0.20  $\text{cm}^{-1}$ ,测试电压220 V,测试温度20°C。获得红外光谱如图3。

通过对锂辉石样品的红外光谱分析可知,样品的红外吸收峰值与标准锂辉石红外光谱的吸收谱线稍有偏移,主要表现在Li—O振动向高波段稍有偏移(466、472  $\text{cm}^{-1}$ );Al<sub>IV</sub>—O弯曲振动(588、585  $\text{cm}^{-1}$ )和Al<sub>IV</sub>—O伸缩振动(637、639  $\text{cm}^{-1}$ )向低波段稍有偏移。偏移产生的原因在于锂辉石晶格中存

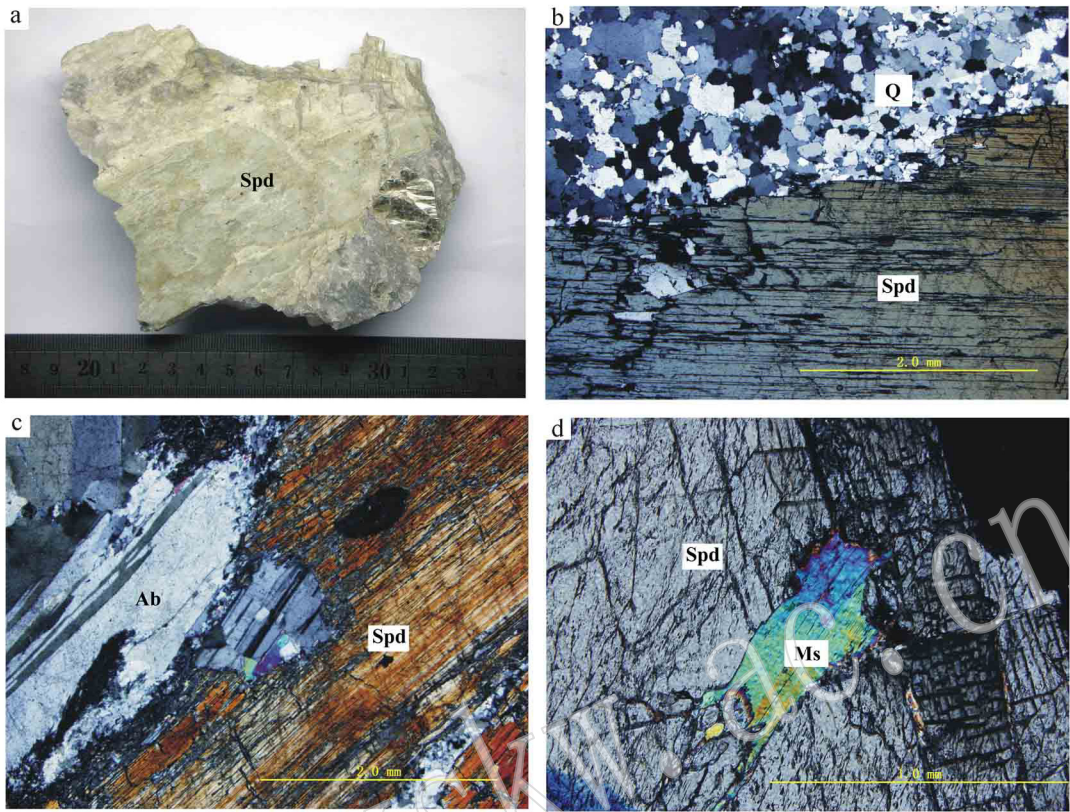


图 1 锂辉石样品照片

Fig. 1 Appearance of spodumene ore

a—锂辉石(Spd)矿石；b—锂辉石和石英(Q)，正交偏光；c—锂辉石和钠长石(Ab)；d—锂辉石和白云母(Ms)，正交偏光  
 a—spodumene(Spd) ore；b—spodumene and quartz(Q)，crossed polarized；c—spodumene and albite(Ab)，crossed polarized；d—spodumene and muscovite(Ms)，crossed polarized

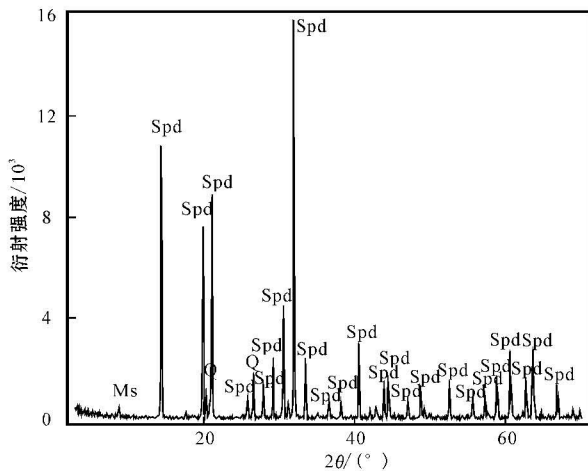


图 2 河南官坡锂辉石的 X 射线粉晶衍射图谱

Fig. 2 X-ray powder diffraction analyses of spodumene from Guanpo

吸收峰值的指派见表 1。

### 4 锂辉石的 X 射线荧光光谱分析

锂辉石的常量化学成分在核工业北京地质研究院测试分析中心通过 X 射线荧光光谱分析的方法测定。测试方法和依据：GB/T14506. 28-93 硅酸盐岩石化学分析方法 X 射线荧光光谱法测定主、次元素量；仪器型号：飞利浦 PW2404，X 射线荧光光谱仪。测试结果见表 2。

由表 2 可以看出，锂辉石中氧化锂的含量为 6.56%~6.82%，低于理论值(8.02%)，这是由于存在钾、钙、钠、铁等元素类质同像替代造成的。同时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量也略低于理论值，说明锂辉石的晶格中铝也同样存在类质同像替代。根据主量化学成分的测试结果，按氧原子个数为 6 计算，得到河南官坡伟晶岩矿中锂辉石的晶体化学式为：(Li<sub>0.87</sub>Na<sub>0.07</sub>

在类质同像的替代，如 Li<sup>+</sup> 被 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等替代，Al<sup>3+</sup> 被 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 等替代。对样品红外

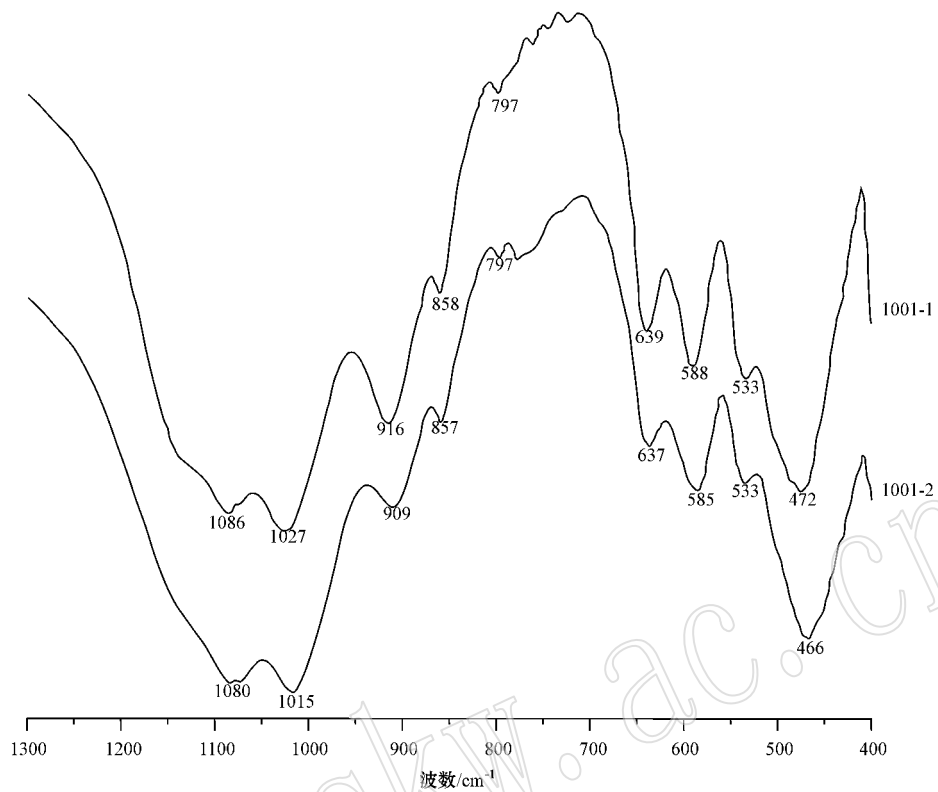


图 3 锂辉石红外光透射图谱

Fig. 3 Infrared spectroscopic pattern of spodumene from Guanpo

表 1 锂辉石的红外吸收光谱峰值指派

cm<sup>-1</sup>

Table 1 Infrared spectroscopic analyses of spodumene from Guanpo

锂辉石样品	Li—O 振动	Al <sub>IV</sub> —O 弯曲振动	Al <sub>IV</sub> —O 伸缩振动	Si—O 伸缩振动
样品 1001-2	46(强)	53(中) 58(中)	63(中) 79(弱)	85(中) 90(中) 101(强) 108(强)
样品 1001-1	47(强)	53(中) 58(中)	63(中) 79(弱)	85(中) 91(中) 102(强) 108(强)
标准锂辉石(彭文世等, 1982)	46(强)	53(中) 59(中)	64(中)	87(中) 91(中) 102(强) 108(强)

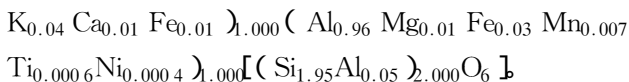
表 2 河南官坡伟晶岩锂辉石 X 射线荧光光谱扫描分析结果

ω<sub>B</sub>/%

Table 2 X-ray fluorescence analyses of spodumene from Guanpo

样品	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	NiO	Li <sub>2</sub> O*	合计
1001-1	1.07	0.20	27.01	61.12	0.96	0.31	0.026	0.26	1.75	0.018	6.56	99.28
1001-2	0.98	0.23	27.39	61.01	0.78	0.25	0.02	0.26	1.85	0.015	6.82	99.61
理论含量			27.27	64.17							8.02	100.00

注: \* Li<sub>2</sub>O 的数据为微量元素测试得到, \* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为全铁含量理论含量是按锂辉石分子式 LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 计算得到。



分析中心采用电感耦合等离子质谱( ICP-MS)方法测定, 仪器型号 Finnigan MAT, HR-ICP-MS ( Element I ) 温度 20℃ 相对湿度 30%。测试结果见表 3。

### 5 锂辉石的微量元素分析

通过微量元素含量测定, 可知两个锂辉石样品中的锂元素含量分别为  $30\ 638 \times 10^{-6}$  和  $31\ 858 \times 10^{-6}$ ,

锂辉石微量元素在核工业北京地质研究院测试

表 3 河南官坡伟晶岩锂辉石的微量元素成分

$\omega_B/10^{-6}$

Table 3 REE and minor elements of spodumene from Guanpo

样品编号	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se
1001-1	30 638	2.03	0.803	11.1	34.2	2.22	7.12	12.8	27.6	87.5	16.7	0.303
1001-2	31 858	1.91	0.876	16.3	41.1	2.13	7.56	19.1	42.0	89.0	12.7	0.292
样品编号	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba
1001-1	273	34.1	1.14	29.7	6.80	3.21	2.81	0.282	25.5	1.07	150	10.90
1001-2	221	27.9	1.01	22.6	5.85	3.29	2.97	0.316	28.5	1.06	129	9.09
样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
1001-1	0.594	1.23	0.121	0.398	0.073	0.016	0.071	0.015	0.071	0.014	0.049	0.007
1001-2	0.493	1.19	0.116	0.396	0.091	0.013	0.073	0.011	0.075	0.014	0.038	0.006
样品编号	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Tl	Pb	Bi	Th	U	
1001-1	0.051	0.006	1.66	9.96	4.19	未检出	1.87	1.70	0.131	1.18	2.34	
1001-2	0.039	0.008	1.19	8.93	3.81	未检出	1.53	1.90	0.104	1.10	1.61	

换算成氧化锂(Li<sub>2</sub>O)的含量为 6.56% 和 6.82%。由此可知该区锂辉石中锂的含量已达到工业品位, 锂辉石可以作为重要的锂矿石进行开采利用(潘立玲等 2002)。

在锂辉石稀土元素配分模式图(图 4)中可以看出, 河南官坡锂辉石存在一定程度的铕的负异常, 可见河南官坡伟晶岩中的锂辉石是在结晶分异过程中斜长石结晶析出后而逐渐结晶析出。这是因为, 在各类岩浆岩中 Eu 异常的产生常与斜长石的结晶有关, 不同矿物具有不同的 REE 分配系数, 斜长石对 Eu 的分配系数远远大于其他 REE, 在岩浆分离结晶过程中, 斜长石的大量晶出将导致残余熔体中形成明显 Eu 负异常(王志畅 2004)。

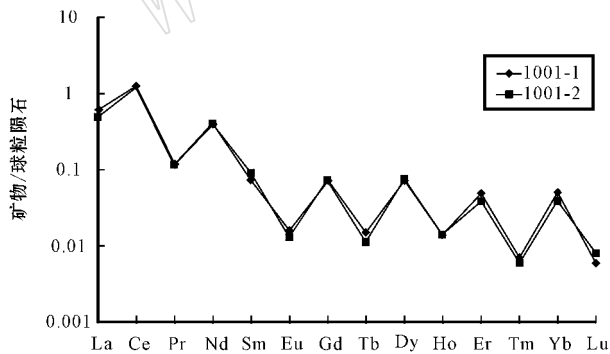


图 4 河南官坡伟晶岩锂辉石稀土元素配分模式图

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of spodumene from Guanpo

## 6 结论

通过手标本及薄片镜下观察可知河南卢氏官坡锂辉石在伟晶岩中以粗晶产出, 呈白色、浅绿色。含量高, 结晶程度好, 易于分离和利用。含锂辉石伟晶

岩的主要矿物组成为锂辉石、钠长石、石英、白云母等。

该区锂辉石成分中存在着钠、钾、钙等离子半径较大的元素与晶体中锂离子的类质同像替代。锂辉石的稀土元素配分中存在一定程度铕负异常, 说明伟晶岩形成过程中锂辉石在斜长石之后结晶。

锂辉石中氧化锂的含量达到工业开采品位, 该区锂辉石是提锂的重要矿物原料。

## References

Chen Xijing, Wang Shurong and Zhang Xiuying. 1993. The Basic Characteristics and Mineralization of Granitic Pegmatites in Qinling [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).

Pan Liling, Zhu Jianhua and Li Yuyu. 2002. Lithium resources and the progress of their exploitation techniques [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources 2: 28~32 (in Chinese with English abstract).

Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. The Mineral Handbook of Infrared Spectra [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).

Wang Zhichang. 2004. A study on the abundance relationships among trace element and its application (Doctor Degree Paper) [D]. Chengdu University of Technology, 1~126 (in Chinese with English abstract).

Zeng Shaojin, Zhang Pengyuan and Pan Yichang. 1992. A Record of Geology and Mineral Resources in Henan [M]. Zhengzhou: China Prospect Publishing House (in Chinese).

## 附中文参考文献

陈西京, 王淑荣, 张秀颖. 1993. 秦岭花岗岩伟晶岩基本特征与成矿作用 [M]. 北京: 地质出版社.

潘立玲, 朱建华, 李渝渝. 2002. 锂资源及其开发技术进展 [J]. 矿产综合利用, 2: 28~32.

彭文世, 刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集 [M]. 北京: 科学出版社.

王志畅. 2004. 微量元素地球化学丰度关系及其应用研究 [D]. 成都理工大学博士学位论文, 1~126.

曾绍金, 张鹏远, 潘毅昌. 1992. 河南地质矿产志 [M]. 郑州: 中国展望出版社.