

云南安宁磷矿中稀土元素分布规律和赋存状态研究

夏亮亮^{1,2}, 郝乃轩^{1,3}, 范晨子¹, 曾普胜¹, 郭威¹, 袁继海¹, 孙冬阳¹, 李金洪³

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 华北理工大学, 河北唐山 063210; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 磷矿伴生稀土元素是获取稀土资源的重要途径。我国磷块岩型稀土矿分布广, 稀土含量高, 具有综合回收价值, 是仅次于独立稀土矿床的伴生稀土资源。本文主要研究云南安宁磷矿中稀土元素分布规律和赋存状态, 并比较了磷矿石中稀土元素总量与磷含量的关系, 结果表明磷矿石中稀土氧化物总量为 $72 \times 10^{-6} \sim 1\,050 \times 10^{-6}$, 与磷含量呈一定的正相关关系。另外通过光学显微镜及电子显微镜观察发现, 安宁磷矿中缺乏独立的稀土矿物, 只在部分海绿石中找到了独立的稀土矿物(可能为独居石和褐帘石)。LA-ICP-MS 分析结果表明, 胶磷矿单矿物稀土元素含量在 $770 \times 10^{-6} \sim 920 \times 10^{-6}$ 之间, 而白云石单矿物稀土元素含量均低于 34×10^{-6} , 石英单矿物的稀土元素平均含量为 180×10^{-6} 。由于部分独立的稀土矿物的存在, 海绿石矿物中稀土元素总量可高达 $2\,947.27 \times 10^{-6} \sim 3\,159.87 \times 10^{-6}$ 。综合分析结果表明, 安宁磷矿中稀土元素主要以类质同像的形式赋存于胶磷矿之中。

关键词: 安宁磷矿; 稀土元素; 赋存状态; 胶磷矿

中图分类号: P618.7; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)04-0759-12

Distribution and occurrence state of rare earth elements in Anning phosphate ore, Yunnan Province

XIA Liang-liang^{1,2}, HAO Nai-xuan^{1,3}, FAN Chen-zi¹, ZENG Pu-sheng¹, GUO Wei¹, YUAN Ji-hai¹,
SUN Dong-yang¹ and LI Jin-hong³

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 3. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Enrichment of rare earth associated with phosphate ore is an important source to obtain rare earth resources. The phosphorite type rare earth deposits are widely distributed in China. The ore has high recovery value because of its high-content rare earth, which makes the deposits become the associated rare earth resources second only to the independent rare earth deposits. The article mainly does research on the rare earth distribution in the phosphate ore of Anning in Yunnan. The study shows that the total amount of rare earth oxides in the ores is between 72×10^{-6} and $1\,050 \times 10^{-6}$. The statistical comparison confirms that the concentrations of rare earth elements are positively correlated with the phosphorus content in the phosphate ore. In addition, observing by optical microscope and electron microscope, there are few independent rare earth minerals in Anning phosphate mine, and only independent rare earth minerals (probably monazite and allanite) are found in part of glauconite. The results of LA-ICP-MS indicate that the concentration of rare-earth elements in collophane is between 770×10^{-6} and 920×10^{-6} , and the concentration of rare-earth elements in dolomite is lower than 34×10^{-6} . The average concentration of rare

收稿日期: 2020-10-06; 接受日期: 2022-05-20; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20190589); 国家重点研发专项(2019YFC1805005)

作者简介: 夏亮亮(1997-), 男, 硕士研究生, 资源与环境专业, E-mail: 341281xl1023@sina.com; 通讯作者: 范晨子(1982-), 女, 副研究员, 环境矿物学专业, E-mail: czfan2013@163.com。

earth elements in quartz is about 180×10^{-6} . The concentration of rare earth elements in glauconite is as high as $2\,947.27 \times 10^{-6} \sim 3\,159.87 \times 10^{-6}$ due to the existence of independent rare earth minerals. The whole research results show that the rare earth elements in Anning phosphate deposits mainly exist in collophane in the form of isomorphic substitution.

Key words: Anning phosphate; rare earth elements; state of occurrence; collophane

Fund support: China Geological Survey Project (DD20190589); National Key Research and Development Project (2019YFC1805005)

稀土是一种重要的战略资源,广泛应用于军事、航空航天、冶金、石油、化工材料等领域(胡洋等, 2020),是高新技术产业发展中必需的重要原料。我国稀土矿藏丰富,主要以混合型稀土矿、南方离子型稀土矿以及四川氟碳铈矿为主(冯宗玉等, 2017)。

除了以独立的稀土矿资源存在外,稀土还广泛伴生在其他金属、非金属矿中,如磷矿、铝土矿、煤矿,尤以磷矿中稀土含量最高(唐波等, 2021; 张卫国等, 2021)。在目前独立的稀土矿床数量不多的情况下,开展磷矿中伴生稀土元素的开发具有重要意义(徐光宪等, 1995; 徐光宪, 2020)。世界上含稀土磷矿主要分布在俄罗斯、美国和中国,其中俄罗斯的希宾磷矿品位最高(0.5%~5%)(张新海等, 2012),我国贵州织金新华、云南安宁、河北矾山、青海上庄等地均蕴藏着丰富的磷灰石伴生稀土矿物(王眉龙等, 2015; 胡洋等, 2020),其中贵州省织金新华伴生稀土磷矿储量约13亿吨,稀土氧化物储量上百万吨,仅次于内蒙古位居第二(张钦等, 2012)。

国内学者大多认为磷矿伴生稀土元素与磷相关性良好,稀土元素总量以及Y含量随着磷含量高低发生变化,与磷元素呈正相关,少数以独立矿物存在,主要以类质同像赋存在胶磷矿中(陈吉艳等, 2010; 梁永忠等, 2018; 谢俊等, 2020)。

元素赋存状态反映了其成矿作用以及矿床成因,磷矿形成与沉积作用和风化改造有关,富含磷元素的生物活体和死亡残骸可能会吸收富集稀土元素,经过后期改造作用生物碎屑得以矿化,稀土元素进一步富集进入磷灰石晶格中(张杰等, 2006; 杨婕等, 2013; 郭海燕等, 2017; 黄志华等, 2021)。磷矿中伴生稀土为非离子型稀土,单独提取难度大,经济效益低,因此,对磷矿伴生稀土的提取必须依托于磷化工,开展综合利用(聂登攀, 2018)。

安宁市境内探明磷矿储量约为10.15亿吨,占全国资源储量的14%,是云南省磷矿采选及磷化工

主产区域(吕海清等, 2015)。对于安宁地区磷矿,前人工作主要从粒径分布、化学组成和矿物种类等方面研究了安宁磷矿的矿石工艺特征以及磷的赋存状态,主要是为磨矿、选矿工艺提供依据(刘静安等, 1990; 杨绍彬, 2009)。本文针对云南安宁地区磷矿中稀土元素,通过系统的野外采样和实验室分析,以及X射线衍射分析(XRD)、光学显微镜、扫描电镜(SEM)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)、化学成分分析等测试方法对云南安宁磷矿的矿物成分、结构、伴生稀土含量特征以及稀土赋存状态进行了研究,欲为日后伴生稀土综合回收工作提供依据和一定的理论支撑。

1 安宁磷矿地质特征

安宁市位于昆明市西南40 km,是云南地区著名的磷矿产地之一(朱林生等, 2008)。安宁地区磷矿床位于扬子地台香条冲背斜北翼,处于川滇径向构造带和南岭纬向构造带的交汇复合部位西南缘,属大型浅海相沉积磷块岩矿床(贺瑾瑞, 2010)。

安宁地区磷矿区多数被夹层划分为上下两层结构(图1a),上层矿与下层氧化矿被灰白色薄层状含磷粘土岩(白泥层)或白云岩分隔,其中白泥层较薄且厚度均匀。白云岩夹层的矿段,厚度变化为6~30 m,平均厚度为18 m,其中云龙山处最厚,达29.8 m,风化后呈咖啡色沙土状(陈启良等, 2017)。

上层矿主要由条带状白云岩与胶磷矿相间构成(图1b)。白云岩条带为灰色,风化后呈浅咖啡色;胶磷矿条带为灰色、深灰色,风化后为蓝灰色;上层矿平均厚度为9.4 m,处于白泥洞和观音山处的矿层最薄,分别为1.8 m和2.7 m,由尖山到柳树村矿段,矿层厚度存在逐渐加厚的趋势,处于柳树、白登一带的矿层最厚,厚度在16 m左右(贺瑾瑞, 2010)。

下层矿主要由含砾砂屑磷块岩、硅质白云质球

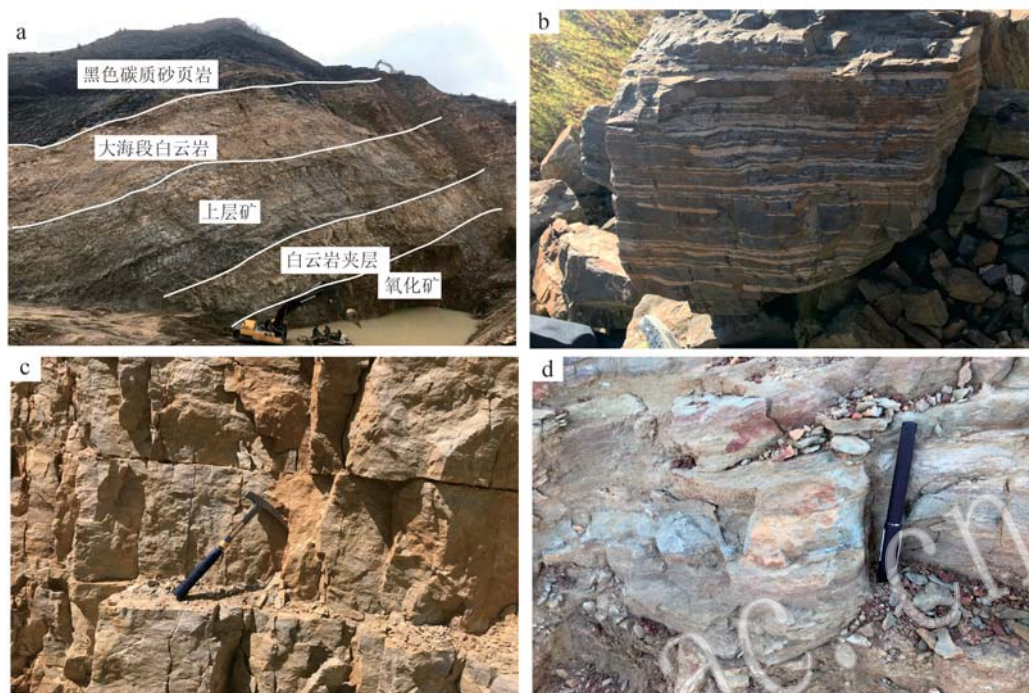


图1 云南安宁磷矿部分地质现象

Fig. 1 Some geological phenomena of Anning phosphate mine in Yunnan

a—磷矿层分布图; b—一条带状磷矿石; c—大海段白云岩; d—含海绿石的粉砂岩

a—distribution of phosphate deposits; b—banded phosphate rock; c—oceanic dolomite; d—siltstone containing glauconite

粒磷块岩和生物屑碎球粒磷块岩组成, 多为条带状与块状(朱林生等, 2008)。从鸣矣河到云龙山段, 下矿层厚度有增加的趋势, 在云龙山厚度达到 37.4 m, 处于白登矿段和柳树矿段的矿层厚度又开始变薄, 再到松坪一带, 矿层厚度仅有 3.73 m。

上层矿顶部主要为大海段含磷白云岩, 颜色为灰白色或浅灰色, 风化后呈现黄褐色沙土状(图 1c)。在部分区域可见上部为黑、灰黑色条纹状薄层粉砂岩和含海绿石的粉砂岩(图 1d)(朱林生等, 2008)。

安宁地区磷矿分为多个不同的矿区, 本次采集的样品主要包括县街的天宁公司背阴山矿段(BYS)、天宁一号矿区(TN1)、天宁二号矿区(TN2)、天宁四号矿区(TN4)、大庙地矿区(DMD)、云龙山矿区(YLS)、白登矿区(BD)和元宝山矿区(YBS)等。样品编号为矿区名称拼音首字母。

2 分析方法

采用 X 射线衍射分析(XRD)、光学显微镜、扫描电镜(SEM)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱

(LA-ICP-MS)等多种分析方法, 对云南安宁磷矿代表性样品的矿物成分、伴生稀土含量特征以及赋存状态进行了研究。

采用 X 射线衍射分析(XRD)鉴定样品的物相, 所用仪器为 Rigaku D/max 型 X 射线粉晶衍射仪(日本理学), 方法根据 JY T 009-1996《转靶多晶体 X 射线衍射方法通则》。

采用 X 射线荧光光谱分析(XRF)分析样品中的 Ca、K、Mg、Mn、P 等元素成分, 所用仪器为 PW4400 型 X 射线荧光光谱仪, 根据 GB/T 14506.28-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 28 部分: 16 个主成分量测定》进行样品制备与检测。

采用 ICP-MS 和 LA-ICP-MS 分析来分析样品的同位素组成及稀土元素含量, 所用仪器型号为 NEXION 公司生产的 PE300Q, 样品制备及数据处理方法根据 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分: 44 个元素量测定》。LA-ICP-MS 实验所用激光器为美国 New Wave 公司生产的 ArF 准分子气系统, 波长为 193 nm, 质谱仪为德国 Finnigan 公司 Thermo ElementXR。样品测试时采样方式为单

点剥蚀,模式为20 s 气体空白+40 s 样品剥蚀+20 s 冲洗,每20个未知样品点插入1组标样。每个样品同时测试 ^7Li ~ ^{238}U 等44余种同位素,每个同位素测试时间3 ms,跳峰采集。NIST SRM 612 和 KL2-G 作为外标进行数据校正,数据处理采用基体归一法,以 ^{44}Ca 为内标。

采用场发射扫描电镜分析得到样品晶体形貌图像,场发射扫描电镜型号为 SIGNMA500。将样品干燥处理后,取适量样品置于导电胶上,喷金,放入样品室抽真空,在加速电压20 kV 条件下得到样品晶体形貌图像。

样品的选择和光薄片的制作根据中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T0275. 2-2015《岩矿鉴定技术规范 第2部分岩石薄片制样》和 DZ/T 0275. 3-2015《岩矿鉴定技术规范 第3部分 矿石光片制样》制备光片和薄片。

3 样品物相分析结果

XRD 分析结果显示, BYS1-14 白云岩样品矿物组成以白云石为主, 次为石英(图 2a); BD2-2、2-3 磷矿石样品中主要的含磷矿物为胶磷矿, 其次为白云石、石英等(图 2b); BD1-7 碳质砂页岩与石英砂岩样品中主要矿物相为石英, 含少量方解石(2c)。

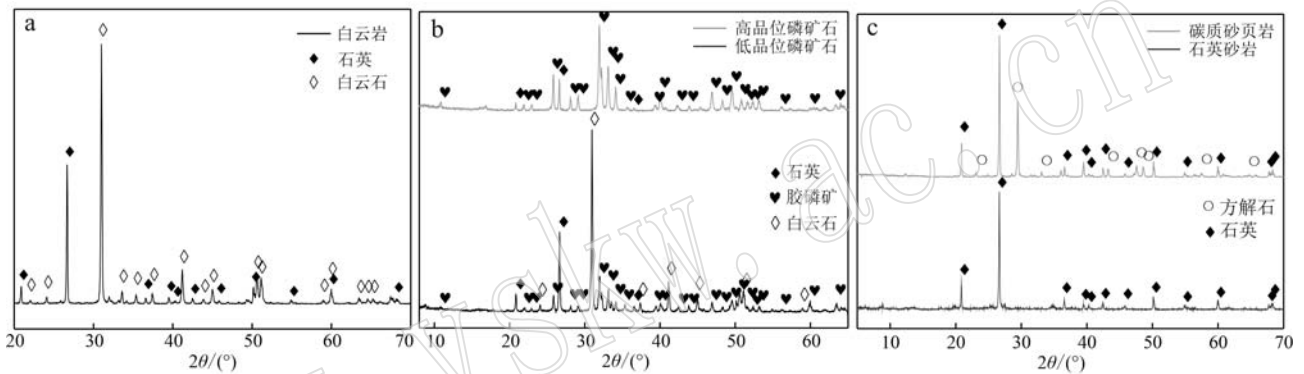


图2 安宁磷矿样品的 XRD 分析图谱

Fig. 2 XRD analysis patterns of Anning phosphate rock samples

4 样品稀土元素含量分析结果

根据磷矿区的基础地质情况和主要岩石类型将样品大致分成了磷矿石、白云岩和碳质砂页岩等,分别对其进行了稀土元素分析,分析结果见表1、图3、图4、图5。从表1中可以看出,磷矿石中 Y_2O_3 的含量最高,平均为 103.25×10^{-6} ;碳质砂页岩中 CeO_2 的含量最高,平均含量为 94.88×10^{-6} 。磷矿石和碳质砂页岩的稀土元素总量(ΣREO)较高,最高可达 1047.60×10^{-6} (BYS1-2) 和 1298.53×10^{-6} (HLS2-4),而白云岩中稀土元素总量非常低,最高的仅有 189.62×10^{-6} 。磷矿石中 Y_2O_3 、稀土元素总量与 P_2O_5 含量呈现一定的正相关性(表2、图6)。

5 安宁磷矿矿物学特征

样品进行磨片处理后置于光学显微镜以及扫描电镜下观察,发现主要矿物为磷灰石、胶磷矿、白云

石、海绿石、石英等(图7)。

选择胶磷矿颗粒进行元素面扫描,发现胶磷矿颗粒中P、Ca、F和Y具有明显的相关性,并没有在胶磷矿中观察到独立的稀土矿物(图8)。

采用扫描电镜在部分海绿石颗粒当中观察到了独立的稀土矿物,可能为独居石和褐帘石(图9中1、2),与Emsbo等(2015)文献中所观察到的稀土独立矿物结果类似。独居石的理想化学式为 $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$,褐帘石的理想化学式为 $(\text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})$,两种矿物中主要稀土元素为Ce、La和Y,其他元素为Al、Ca、Si、P和Fe等(Emsbo *et al.*, 2015; 李靖辉等, 2017; 陈化凯等, 2020)。本文分析结果显示,安宁磷矿中存在极少数以独立矿物形式赋存的稀土元素,这些独立矿物很有可能富集在胶磷矿和海绿石等矿物中。安宁磷矿中独立的稀土矿物较少,说明在安宁沉积型磷矿中稀土元素通常以类质同像的形式存在于胶磷矿中(陈吉艳等, 2010)。

表 1 安宁磷矿主要样品中稀土元素含量数据统计分析表

$w_B/10^{-6}$

Table 1 The statistical analysis of rare earth element contents in main samples of Anning phosphate mine

	磷矿石 (n=61)				碳质砂页岩 (n=57)				白云岩 (n=49)			
	最大值	最小值	平均值	标准偏差	最大值	最小值	平均值	标准偏差	最大值	最小值	平均值	标准偏差
Sc ₂ O ₃	6.06	<0.05	1.83	1.40	41.26	2.47	18.43	6.45	9.26	<0.05	1.52	1.84
Y ₂ O ₃	454.64	33.27	103.25	71.35	180.33	15.49	49.04	29.22	86.61	0.83	11.42	14.77
La ₂ O ₃	155.98	11.36	39.48	30.26	146.60	15.83	45.11	21.05	29.91	0.60	5.64	6.43
CeO ₂	291.13	5.98	36.87	50.58	447.13	8.88	94.88	61.06	51.22	0.93	7.71	8.61
Pr ₆ O ₁₁	44.10	1.70	7.39	8.21	53.40	2.36	10.99	6.76	6.58	0.13	1.20	1.32
Nd ₂ O ₃	181.96	7.41	31.73	34.57	251.94	9.89	41.99	31.40	26.59	0.50	4.96	5.55
Sm ₂ O ₃	32.01	1.28	5.64	6.17	60.88	1.67	8.28	7.81	5.72	0.10	0.96	1.10
Eu ₂ O ₃	5.62	0.30	1.13	1.03	12.39	0.31	1.53	1.59	0.88	<0.05	0.17	0.20
Gd ₂ O ₃	34.23	1.78	6.99	6.69	55.79	2.24	7.51	7.19	5.47	0.08	1.03	1.20
Tb ₄ O ₇	4.67	0.25	0.99	0.89	7.09	0.34	1.18	0.92	0.89	<0.05	0.14	0.19
Dy ₂ O ₃	29.27	1.73	6.21	5.02	34.20	2.38	6.78	4.56	5.13	0.07	0.95	1.08
Ho ₂ O ₃	5.80	0.39	1.33	0.92	4.87	0.49	1.30	0.69	1.11	<0.05	0.18	0.24
Er ₂ O ₃	15.09	1.18	3.71	2.28	10.59	1.44	3.74	1.71	2.98	<0.05	0.56	0.64
Tm ₂ O ₃	1.84	0.16	0.50	0.28	1.54	0.19	0.61	0.25	0.41	<0.05	0.07	0.10
Yb ₂ O ₃	7.23	0.73	2.29	1.15	8.85	0.88	3.56	1.42	2.38	<0.05	0.45	0.51
Lu ₂ O ₃	0.93	0.11	0.33	0.16	1.32	0.13	0.58	0.21	0.39	<0.05	0.06	0.09
总量	1 047.60	72.35	249.66	204.32	1 298.53	90.46	295.50	167.19	189.62	3.36	37.02	40.89

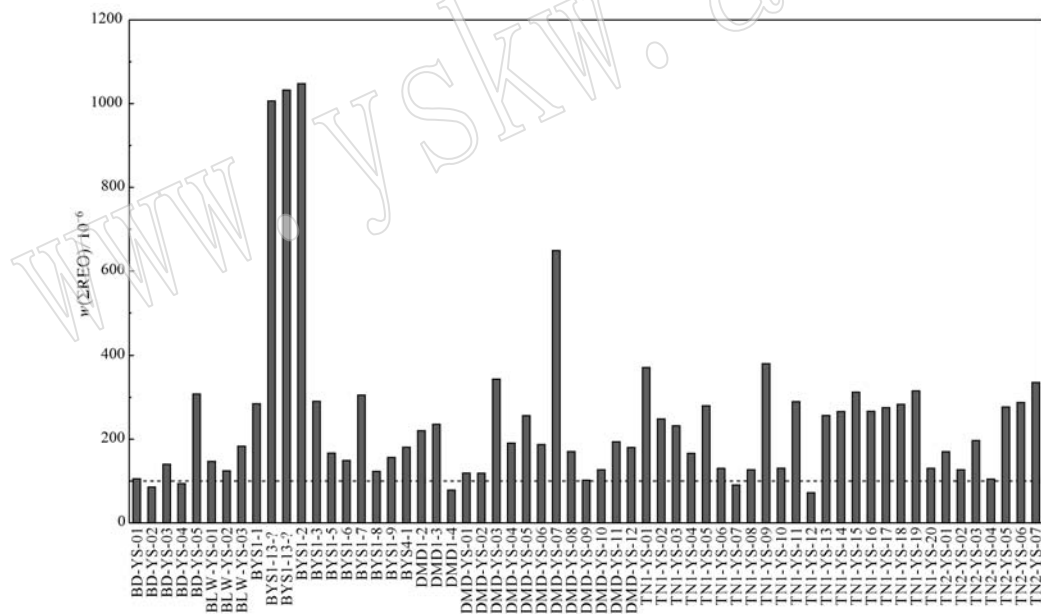


图 3 磷矿石样品的稀土氧化物总量统计图

Fig. 3 Statistical chart of the total amount of rare earth oxides in phosphate ore samples

6 单矿物稀土元素特征

运用 LA-ICP-MS 对安宁磷矿中的胶磷矿、白云石、石英、海绿石这 4 种单矿物进行了稀土元素分析以探究不同矿物稀土含量特征，分析结果详见表 3。胶磷矿单矿物的 ΣREO 在 $773.80 \times 10^{-6} \sim 916.36 \times 10^{-6}$ 之间，白云石单矿物的 ΣREO 分别为 $33.59 \times$

10^{-6} 和 23.11×10^{-6} ，两个石英单矿物的 ΣREO 为 172.97×10^{-6} 和 188.09×10^{-6} ，而海绿石矿物中的 ΣREO 较高，分别为 $2\,947.27 \times 10^{-6}$ 与 $3\,159.87 \times 10^{-6}$ 。LREE/HREE 值在 1.04~2.87 之间，表现出具有轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的特征。胶磷矿和海绿石中稀土元素总量相比白云石、石英较高，说明稀土元素主要存在于胶磷矿与海绿石矿物之中。

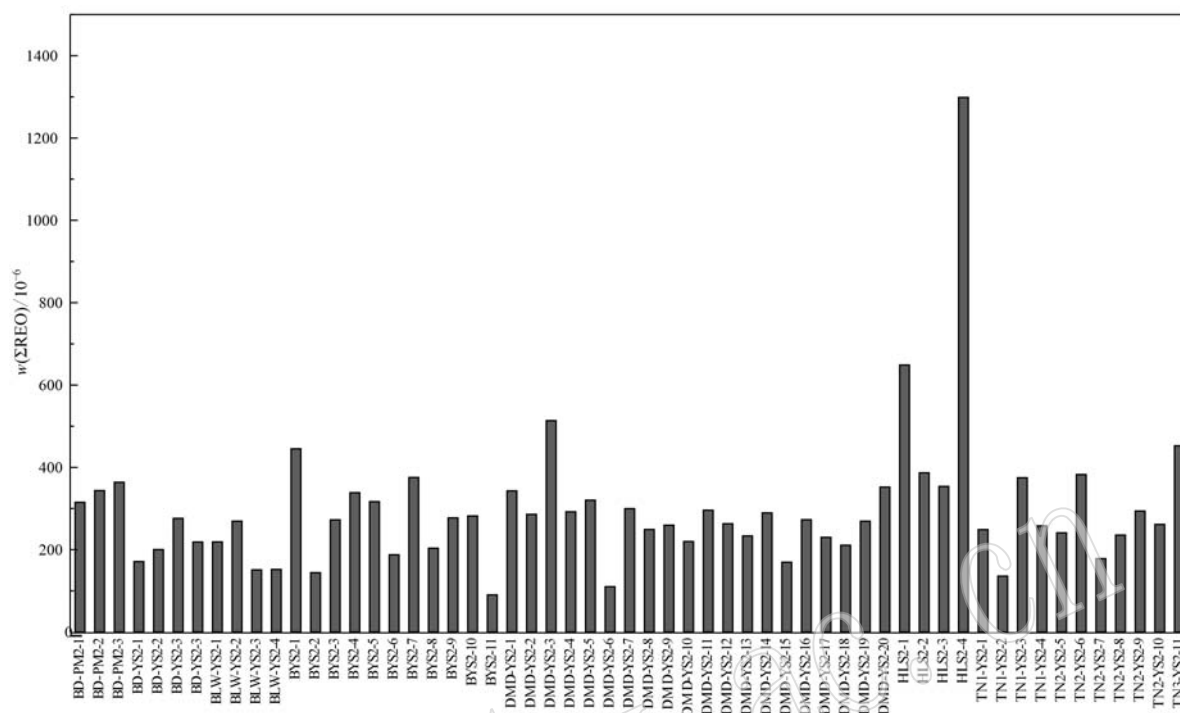


图4 碳质砂页岩样品的稀土氧化物总量统计图

Fig. 4 Statistical chart of total amount of rare earth oxides in carbonaceous shale samples

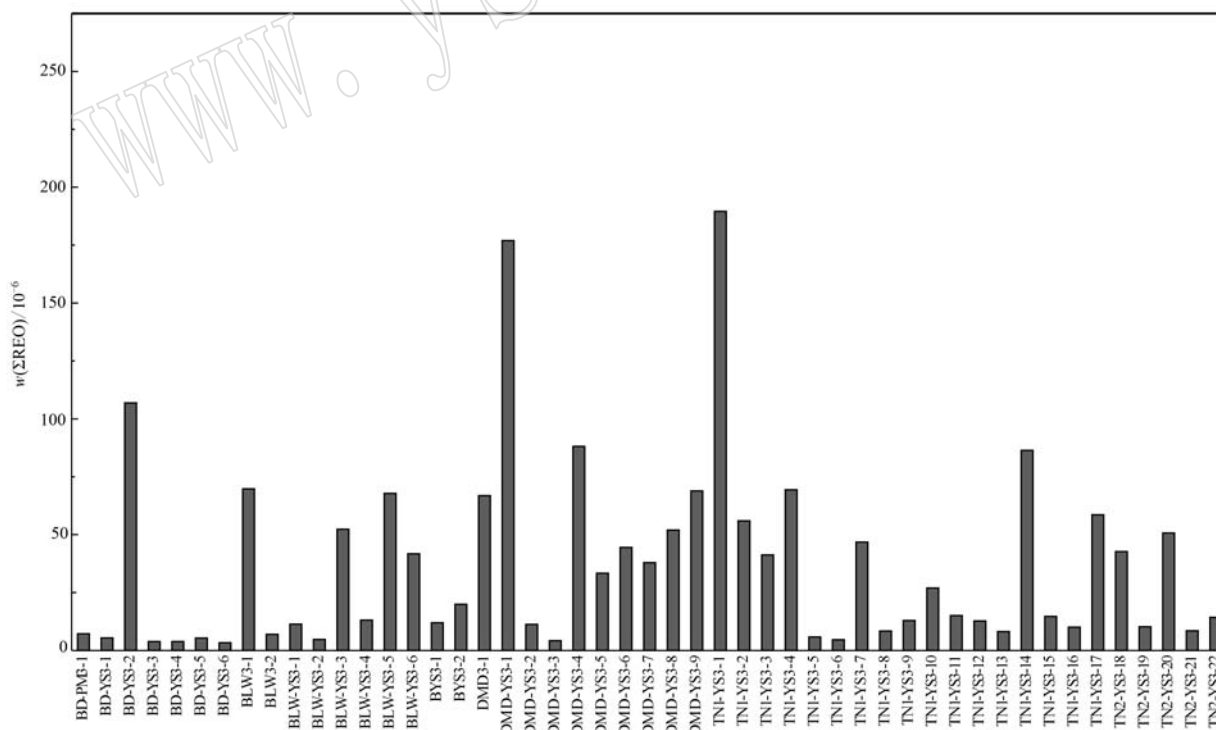


图5 白云岩样品的稀土氧化物总量统计图

Fig. 5 Statistical chart of total amount of rare earth rare earth oxides in dolomitite

表 2 磷矿石样品中稀土元素总量、 Y_2O_3 和 P_2O_5 含量表

Table 2 Total rare earth oxides, Y_2O_3 and P_2O_5 contents in phosphate rock samples

样号	$w(\Sigma REO)/10^{-6}$	$w(P_2O_5)/\%$	$w(Y_2O_3)/10^{-6}$	样号	$w(\Sigma REO)/10^{-6}$	$w(P_2O_5)/\%$	$w(Y_2O_3)/10^{-6}$
BD-YS-01	105.42	10.62	50.42	DMD-YS-10	127.01	13.36	49.53
BD-YS-02	85.80	9.60	38.61	DMD-YS-11	193.79	19.18	63.37
BD-YS-03	140.02	13.65	49.65	DMD-YS-12	180.33	37.97	95.63
BD-YS-04	94.08	22.35	47.50	TN1-YS-01	371.22	36.59	152.39
BD-YS-05	308.03	22.39	161.28	TN1-YS-02	248.42	18.97	124.96
BLW-YS-01	146.99	19.46	75.94	TN1-YS-03	231.99	16.17	94.10
BLW-YS-02	124.55	17.19	63.37	TN1-YS-04	166.19	11.32	69.21
BLW-YS-03	183.18	28.71	88.26	TN1-YS-05	279.96	38.80	137.15
BYS1-1	284.92	8.68	138.42	TN1-YS-06	130.39	8.79	37.72
BYS1-13-①	1 006.52	29.51	232.40	TN1-YS-07	90.73	11.51	43.94
BYS1-13-②	1 032.29	30.43	243.83	TN1-YS-08	127.18	15.05	58.42
BYS1-2	1 047.60	31.32	454.64	TN1-YS-09	380.46	23.33	170.17
BYS1-3	290.48	16.50	133.34	TN1-YS-10	130.68	14.68	54.35
BYS1-5	166.91	14.52	63.37	TN1-YS-11	289.61	34.84	151.12
BYS1-6	149.23	11.43	50.54	TN1-YS-12	72.35	9.45	33.27
BYS1-7	305.24	26.47	85.98	TN1-YS-13	256.84	32.77	128.26
BYS1-8	123.04	15.62	58.29	TN1-YS-14	265.97	38.33	129.53
BYS1-9	156.54	20.65	73.40	TN1-YS-15	312.24	37.13	146.04
BYS4-1	180.98	13.92	67.82	TN1-YS-16	266.70	19.55	78.74
DMD1-2	220.31	36.09	99.06	TN1-YS-17	275.45	37.43	139.69
DMD1-3	235.66	37.12	113.28	TN1-YS-18	283.15	37.87	135.88
DMD1-4	78.52	16.17	40.26	TN1-YS-19	315.36	26.28	89.91
DMD-YS-01	118.94	13.01	51.69	TN1-YS-20	130.55	30.84	48.51
DMD-YS-02	118.72	11.16	49.27	TN2-YS-01	170.33	10.87	51.94
DMD-YS-03	343.64	35.02	168.90	TN2-YS-02	127.05	13.31	52.32
DMD-YS-04	190.63	20.62	80.39	TN2-YS-03	196.88	18.09	89.28
DMD-YS-05	256.17	39.49	135.88	TN2-YS-04	104.82	25.08	44.32
DMD-YS-06	187.45	21.16	92.20	TN2-YS-05	276.91	34.39	132.07
DMD-YS-07	649.02	20.21	298.44	TN2-YS-06	287.59	33.17	124.71
DMD-YS-08	170.56	12.14	58.42	TN2-YS-07	335.34	38.67	161.28
DMD-YS-09	102.10	13.14	45.46				

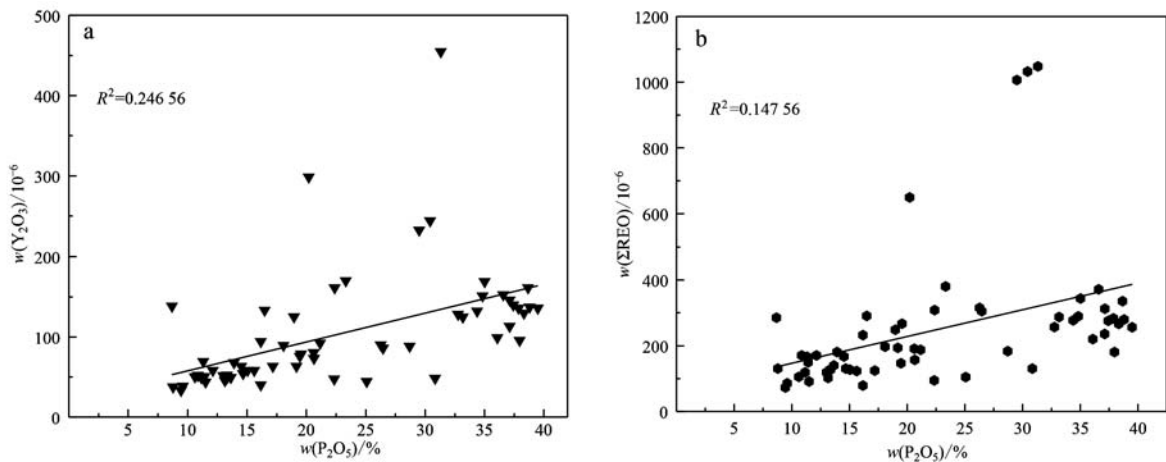


图 6 磷矿石中 P_2O_5 含量与 Y_2O_3 (a) 和稀土氧化物总量(b)的相关性曲线

Fig. 6 The correlation curves of P_2O_5 content with Y_2O_3 content (a) and total amount of rare earths(b) in phosphate ore

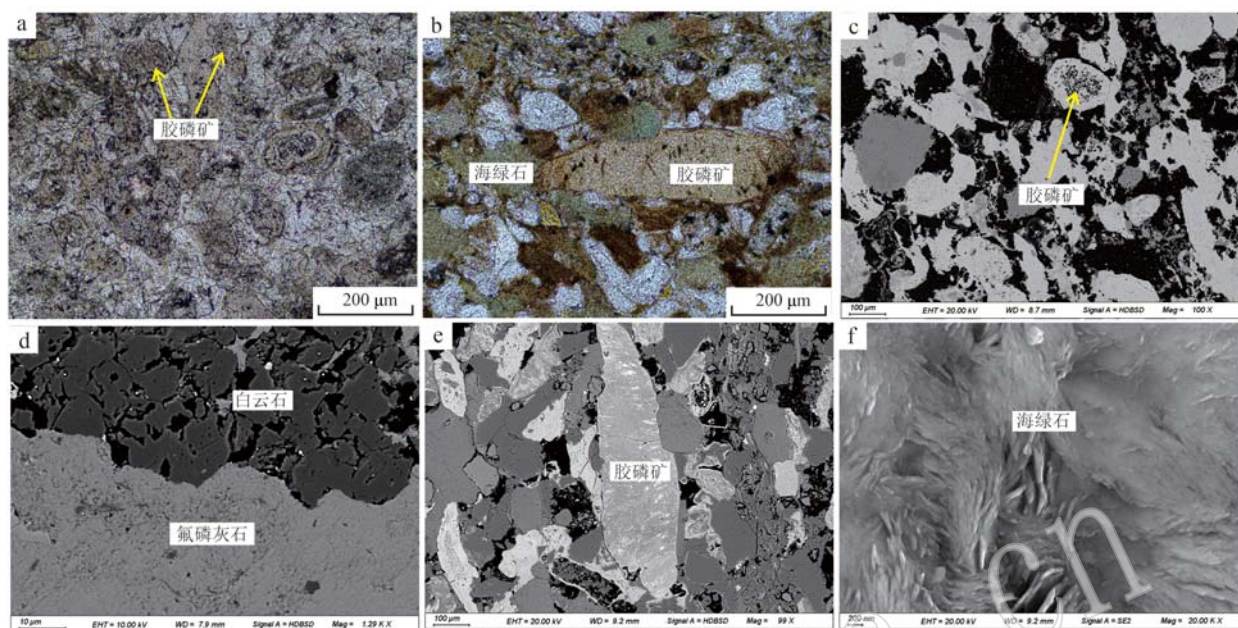


图7 安宁磷矿样品显微照片(a,b)和扫描电镜照片(c~f)
Fig. 7 Light microscope (a, b) and electron microscope (c~f) of minerals in Anning phosphate rock

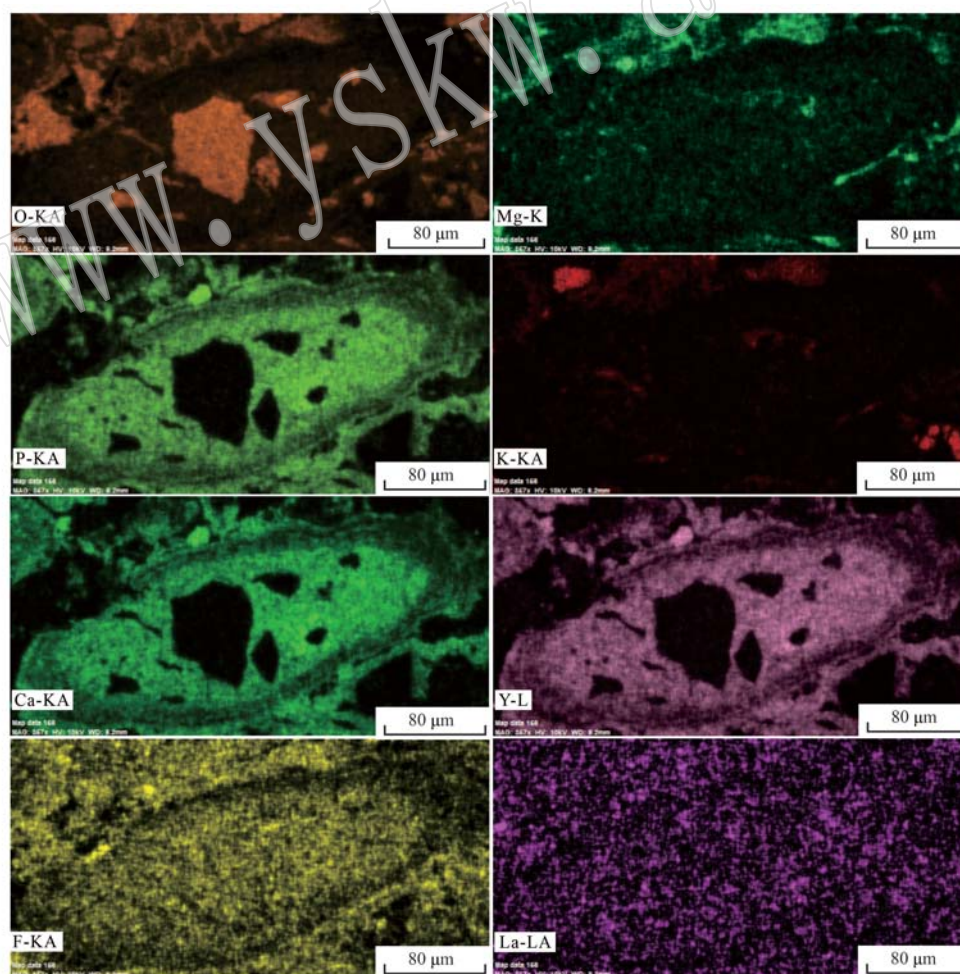


图8 胶磷矿扫描电镜元素扫描成像图
Fig. 8 Scanning electron microscopy mapping of collophane

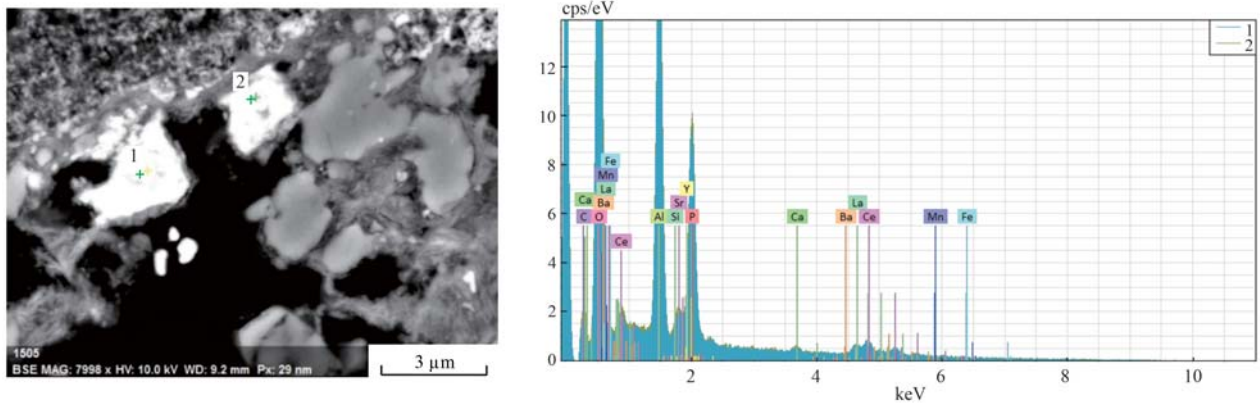


图 9 海绿石颗粒中存在的独立稀土矿物电镜及能谱图
Fig. 9 Electron microscope and energy spectrum of independent rare earth minerals in glauconite particles

表 3 安宁磷矿中单矿物中稀土元素含量统计数据

$w_B/10^{-6}$

Table 3 Statistical data of rare earth elements in single minerals from Anning phosphate rock

样品	胶磷矿 1	胶磷矿 2	胶磷矿 3	胶磷矿 4	白云石 1	白云石 2	石英 1	石英 2	海绿石 1	海绿石 2
La ₂ O ₃	126.36	109.69	168.05	159.77	5.81	2.73	28.51	30.20	230.01	323.23
CeO ₂	244.35	190.26	116.32	118.88	10.15	5.82	61.31	59.98	995.79	1 209.90
Pr ₆ O ₁₁	32.33	25.66	29.73	27.37	1.10	0.51	5.82	6.44	115.20	117.66
Nd ₂ O ₃	137.51	108.43	121.39	114.48	3.63	2.33	20.03	23.05	514.48	489.04
Sm ₂ O ₃	23.93	17.08	20.71	20.41	0.92	0.38	4.24	4.24	121.70	113.20
Eu ₂ O ₃	4.70	4.18	4.97	4.56	0.20	0.16	0.67	1.56	30.08	27.12
Gd ₂ O ₃	24.98	19.94	25.48	23.03	0.71	0.24	2.62	5.45	104.59	98.50
Tb ₄ O ₇	3.11	2.66	3.69	3.61	0.09	0.04	0.44	0.64	16.00	14.74
Dy ₂ O ₃	14.75	17.66	24.02	21.67	0.57	0.23	2.86	4.02	87.42	80.56
Ho ₂ O ₃	2.91	3.77	5.95	5.25	0.10	0.06	0.61	0.30	16.21	14.61
Er ₂ O ₃	6.59	12.50	14.67	13.28	0.56	0.22	2.05	4.75	37.51	38.59
Tm ₂ O ₃	0.72	2.63	1.53	1.51	0.09	0.02	0.31	0.65	4.69	4.89
Yb ₂ O ₃	3.45	15.73	7.54	6.60	0.69	0.22	1.82	2.19	21.54	28.34
Lu ₂ O ₃	0.47	2.84	0.91	0.97	0.08	0.05	0.35	0.97	2.82	3.08
Sc ₂ O ₃	4.95	33.62	4.92	4.69	4.39	8.39	24.07	20.71	34.22	27.43
Y ₂ O ₃	143.68	207.15	366.48	372.30	4.50	1.71	17.27	22.96	615.01	568.99
ΣREO	774.78	773.80	916.36	898.37	33.59	23.11	172.97	188.09	2 947.27	3 159.87
LREE	476.01	380.96	388.81	375.35	18.19	9.96	100.45	104.68	1 674.14	1 898.27
HREE	165.90	252.82	364.75	362.31	8.94	7.75	38.92	48.10	759.56	712.48
LREE/HREE	2.87	1.51	1.07	1.04	2.03	1.29	2.58	2.18	2.20	2.66

7 讨论

综合上述的测试分析可以看出，安宁磷矿单矿物中 LREE/HREE 的值在 1.04~2.87 之间，具有轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的特征。胶磷矿与海绿石中稀土元素总量较高，白云石以及石英等矿物中稀土元素总量较低，因白云石晶体结构紧密，Mg 离子分层排列并且离子半径小于稀土元素，因此稀土元素无法取代晶格中的 Mg 离子(谢宏等, 2012)。部分海绿石砂岩中发现独立的稀土矿物，

由此判断安宁磷矿中的稀土元素除少数以独立矿物形式存在以外，主要赋存于胶磷矿中。

胶磷矿中 Ca²⁺ 的离子半径为 1.06 nm，稀土元素 La³⁺、Ce³⁺ (Ce⁴⁺)、Nd³⁺、Y³⁺ 的离子半径分别是 1.22、1.18 (1.02)、1.15 和 1.06 nm，这些稀土元素离子的半径与钙离子半径接近，相对差值很小，基本在 15% 以内，远小于类质同像替换的限度(不超过 30%)(Fulit, 1984)。胶磷矿扫描电镜元素扫描成像图中重稀土元素 Y 与 P、Ca 有明显的相关性，并且没有在胶磷矿中发现明显的独立稀土矿物，由此可见，云南安宁磷矿中的稀土元素离子部分替代

胶磷矿中的钙离子是合理的,稀土元素的存在形式很有可能为类质同像的形式。

中国磷矿资源储量巨大,且有30%以上的磷矿伴生稀土元素,云南安宁磷矿资源储量占全国磷矿资源储量的14%,对磷矿中伴生稀土资源的开发是磷矿资源综合利用的关键(刘韵奇,2018)。通过工艺矿物学和化学成分分析的方式对云南安宁磷矿矿区中稀土种类、含量以及赋存状态进行分析,为稀土元素赋存状态的深入探究、成矿规律与成矿作用提供依据并对磷矿中稀土分离提取工艺提供优化指导具有重要意义。

对于安宁磷矿中稀土元素的回收利用,可通过对胶磷矿进行选矿富集,然后通过湿法磷酸工艺流程,从酸浸液与磷石膏中分别回收。对于浸出液,可以运用离子交换的方法对稀土元素进行富集;磷石膏可以通过机械研磨以及超声等处理,同时应用离子交换树脂对其中的稀土元素进行富集,而剩余的石膏相,通过除杂工艺处理,可成为建筑用普通石膏的替代品,有效提高磷矿的利用率与附加值(Todorovsky *et al.*, 1997; Kumar *et al.*, 2010; Rychkov *et al.*, 2018)。目前从磷矿中提取稀土虽然在技术上可行,却普遍存在回收率不高的问题,要实现磷矿中稀土的综合回收,还有待于技术的进一步完善及工业化应用的普及。

8 结论

(1) 安宁磷矿样品中3类岩石中伴生稀土元素以轻稀土元素为主。磷矿石和碳质砂页岩中的稀土元素总量较高,最高分别可达 $1\ 047.60 \times 10^{-6}$ 和 $1\ 298.53 \times 10^{-6}$;白云岩中的稀土元素总量最低,样品含量最高仅有 189.62×10^{-6} 。磷矿石中稀土元素 Y_2O_3 的含量最高,平均为 103.25×10^{-6} ;在碳质砂页岩稀土单元素中 CeO_2 的含量最高,平均含量为 94.88×10^{-6} 。扫描电镜元素扫描成像图与相关性曲线显示 Y_2O_3 与 P_2O_5 含量存在明显的正相关关系。

(2) 安宁磷矿样品中3类岩石中的主要矿物分别为胶磷矿、白云石、石英、海绿石和少量方解石,不同矿物中稀土元素含量差别较大,LREE/HREE值在1.04~2.87之间,具有轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的特征。稀土元素主要赋存于胶磷矿与海绿石中,其中主要以类质同像的形式赋存于胶磷

矿中,而部分海绿石中存在独立的稀土矿物,所以稀土元素总量较高,为 $2\ 947.27 \times 10^{-6} \sim 3\ 159.87 \times 10^{-6}$,白云岩以及石英中稀土元素总量较低。

(3) 稀土元素作为重要的资源,除其独立矿物矿床以外,磷矿中伴生稀土元素储量巨大,作为一种潜在稀土资源,开展稀土元素赋存状态的研究对磷矿中稀土元素的回收和磷矿产资源的高效利用具有重要意义。

References

- Chen Huakai, Zhang Panpan, Li Jinghui, *et al.* 2020. REE occurrence of Taipingzhen REE deposit in Western Henan Province[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 38(4): 573~582 (in Chinese).
- Chen Jiyan, Yang Ruidong and Zhang Jie. 2010. Mode of occurrence of rare earth elements in phosphorite in Zhijin County, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(1): 123~129 (in Chinese with English abstract).
- Chen Qiliang, Nian Hong and Zhang Tianpeng. 2017. Geological characteristics of the Bainishan phosphate deposit in the Anning area of Yunnan, preliminary study on its development and utilization[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 37(4): 38~46 (in Chinese with English abstract).
- Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, *et al.* 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis [J]. *Gondwana Research*, 27(2): 776~785.
- Feng Zongyu, Huang Xiaowei, Wang Meng, *et al.* 2017. Progress and trend of green chemistry in extraction and separation of Typical Rare Earth Resources [J]. *Chinese Journal of Rare metals*, 41(5): 604~612 (in Chinese).
- Fulit A J. 1984. Geochemistry of REEs on water and sediments[A]. Henderson P. *Rare Earth Elements Geochemistry* [C]. 343~369.
- Guo Haiyan, Xia Yong, He Shan, *et al.* 2017. Geochemical characteristics of rare earth minerals of Zhijin phosphorous block in Guizhou province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(6): 755~763 (in Chinese with English abstract).
- He Jinrui. 2010. Study on the Temporal and Spatial Distribution and Ore-controlling Law of Phosphate Deposits in the Dian Lake Region[D]. Kunming University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Hu Yang, He Dongsheng, Liu Shuang, *et al.* 2020. Occurrence charac-

- teristics of rare earth elements in rare-earth phosphate deposits[J]. *Journal of Minerals*, 40(1): 103~107(in Chinese with English abstract).
- Huang Zhihua, Su Xiuzhu, Qin Wenqing, *et al.* 2021. Occurrence characteristics of rare earth elements in typical colophonite in Southwest China[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 45(6): 695~701(in Chinese).
- Kumar B N, Radhika S and Reddy B R. 2010. Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins[J]. *Chemical Engineering Journal*, 160(1): 138~144.
- Li Jinghui, Chen Huakai, Zhang Hongwei, *et al.* 2017. Mineralization characteristics and ore genesis of the light rare earth deposit in Taiping Town, western Henan[J]. *Geology in China*, 44(2): 288~300(in Chinese with English abstract).
- Liang Yongzhong, Su Yuyun, Su Xiuzhu, *et al.* 2018. Modes of occurrence of rare earth elements in Kunyang phosphorite deposit, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(6): 959~966(in Chinese with English abstract).
- Liu Jing'an and Xu Shengqing. 1990. Study on the occurrence state of phosphorus in Anning phosphate mine [J]. *Yunnan Metallurgy*, (6): 52~55(in Chinese).
- Liu Yunqi. 2018. High-efficiency Separation and Extraction of Associated Rare Earths in Phosphate Rock[D]. Guiyang: Guizhou University(in Chinese with English abstract).
- Lü Haiqing and Liu Feng. 2015. The exploitation current situation and comprehensive utilization suggestion of phosphate ore[J]. *Yunnan Metallurgy*, 44(5): 86~89(in Chinese).
- Nie Dengpan. 2018. Study on the Rare Earth Occurrence State and Its Behavior in the Acid/pyrolysis Process of Zhijin Rare-earth Phosphate Ore in Guizhou [D]. Guizhou University(in Chinese with English abstract).
- Rychkov V N, Kirillov E V, Kirillov S V, *et al.* 2018. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum[J]. *Journal of Cleaner Production*, 196(pt. 1-862): 674~681.
- Tang Bo, Fu Yong, Long Keshu, *et al.* 2021. Distribution characteristics and enrichment mechanism of associated rare earth elements resource in aluminum-bearing rock series in bauxite deposits of China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(8): 2 284~2 305(in Chinese with English abstract).
- Todorovsky D, Terziev A and Milanova M. 1997. Influence of mechanoactivation on rare earths leaching from phosphogypsum[J]. *Hydrometallurgy*, 45: 13~19.
- Wang Meilong, Jin Huixin, Yang Song, *et al.* 2015. Study on occurrence of rare earth in phosphate rock from Fanshan, Hebei[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 44(2): 5~6, 31(in Chinese).
- Xie Hong and Zhu Lijun. 2020. Existing state and distribution regularity of rare earth elements from Early Cambrian phosphorite in Guizhou [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 30(5): 620~627(in Chinese with English abstract).
- Xie Jun, Zhang Qin and Mao Song. 2020. Study on the occurrence state of rare earth element Y in Guizhou Zhijin phosphorite[J]. *Journal of Guizhou University(Natural Sciences)*, 37(1): 41~47(in Chinese with English abstract).
- Xu Guangxian. 2002. *Rare Earth* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press(in Chinese with English abstract).
- Xu Guangxian and Ni Jiazuan. 1995. *The Magic Earth-rare Earth Basic Scientific Research* [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press(in Chinese with English abstract).
- Yang Jie and He Tianyuan. 2013. Geological characteristics and genesis of Xinhua rare-earth phosphate deposit in Zhijin County, Guizhou Province[J]. *Chemical and Mineral Geology*, 35(1): 27~33(in Chinese with English abstract).
- Yang Shaobin. 2009. Study on process mineralogy of upper colophonite ore in Anning[J]. *Chemical Minerals and Processing*, (11): 14~17(in Chinese).
- Zhang Jie, Zhu Lei and Zhang Qin. 2006. Basic characteristics of biomineralization of the Zhijin rare-earth phosphorous block deposit in Guizhou[J]. *Rare Earth*, (1): 93~94(in Chinese with English abstract).
- Zhang Qin, Yu Jiang and Gu Chunguang. 2012. Study on comprehensive utilization technology of Zhijin phosphate rock associated with rare earth elements in Guizhou Province [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 27(3): 15~17(in Chinese).
- Zhang Weiguo, Xue Weifeng, Cheng Xuejian, *et al.* 2021. The occurrence of rare earth elements in Early Cambrian stone coal in North-east Hunan Province[J]. *Rare Earth*, 42(3): 34~42(in Chinese).
- Zhang Xinhai and Zhou Weining. 2012. Research progress of collector containing rare earth phosphate rock [J]. *Minerals and Geology*, 26(2): 168~171(in Chinese with English abstract).
- Zhu Linsheng, Zhu Jieyong, Chen Qiliang, *et al.* 2008. The distribution law and controlling factor of the rich phosphorite ore in Anning phosphorous deposit, Yunnan Province[J]. *Geology and Resources*, (1):

40~44(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈化凯, 张盼盼, 李靖辉, 等. 2020. 豫西太平镇稀土矿床稀土元素赋存状态研究[J]. 中国稀土学报, 38(4): 573~582.
- 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 2010. 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, 30(1): 123~129.
- 陈启良, 念红, 张天鹏. 2017. 云南安宁白泥山磷矿床特征及开发利用浅析[J]. 矿物岩石, 37(4): 38~46.
- 冯宗玉, 黄小卫, 王猛, 等. 2017. 典型稀土资源提取分离过程的绿色化学进展及趋势[J]. 稀有金属, 41(5): 604~612.
- 郭海燕, 夏勇, 何珊, 等. 2017. 贵州织金磷块岩型稀土矿地球化学特征[J]. 矿物学报, 37(6): 755~763.
- 贺瑾瑞. 2010. 滇池地区磷矿层时空展布及控矿规律研究[D]. 昆明理工大学.
- 胡洋, 何东升, 刘爽, 等. 2020. 含稀土磷矿稀土元素赋存特性[J]. 矿物学报, 40(1): 103~107.
- 黄志华, 苏秀珠, 覃文庆, 等. 2021. 西南地区典型胶磷矿中稀土元素的赋存特征[J]. 稀有金属, 45(6): 695~701.
- 李靖辉, 陈化凯, 张宏伟, 等. 2017. 豫西太平镇轻稀土矿床矿化特征及矿床成因[J]. 中国地质, 44(2): 288~300.
- 梁永忠, 苏好芸, 苏秀珠, 等. 2018. 昆阳磷矿中稀土元素赋存状态研究[J]. 岩石矿物学杂志, 37(6): 959~966.
- 刘静安, 徐胜庆. 1990. 安宁磷矿中磷的赋存状态研究[J]. 云南冶金, (6): 52~55.
- 刘韵琦. 2018. 磷矿中伴生稀土的高效分离提取研究[D]. 贵阳: 贵州大学.
- 吕海青, 刘峰. 2015. 云南省磷矿资源开发利用现状与综合利用建议[J]. 云南冶金, 44(5): 86~89.
- 聂登攀. 2018. 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.
- 唐波, 付勇, 龙克树, 等. 2021. 中国铝土矿含铝岩系伴生稀土资源分布特征及富集机制[J]. 地质学报, 95(8): 2284~2305.
- 王眉龙, 金会心, 杨松, 等. 2015. 河北矾山磷矿石中稀土赋存状态的研究[J]. 化工矿物与加工, 44(2): 5~6, 31.
- 谢宏, 朱立军. 2012. 贵州早寒武世早期磷块岩稀土元素赋存状态及分布规律研究[J]. 中国稀土学报, 30(5): 620~627.
- 谢俊, 张覃, 卯松. 2020. 贵州织金磷块岩中稀土元素Y赋存状态研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 37(1): 41~47.
- 徐光宪. 2002. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 徐光宪, 倪嘉缙. 1995. 神奇之土——稀土科学基础研究[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社.
- 杨捷, 何天元. 2013. 贵州省织金县新华含稀土磷矿床地质特征及成因探讨[J]. 化工矿产地质, 35(1): 27~33.
- 杨绍彬. 2009. 安宁上层胶磷矿矿石工艺矿相研究[J]. 化工矿物与加工, (11): 14~17.
- 张杰, 朱雷, 张覃. 2006. 贵州织金含稀土磷块岩矿床生物成因基本特征[J]. 稀土, (1): 93~94.
- 张钦, 虞江, 顾春光. 2012. 贵州织金伴生稀土磷矿综合利用技术的研究[J]. 磷肥与复肥, (3): 15~17.
- 张卫国, 薛卫峰, 陈学健, 等. 2021. 湘东北早寒武世石煤中稀土元素赋存特征[J]. 稀土, 42(3): 34~42.
- 张新海, 周卫宁. 2012. 含稀土磷矿石捕收剂研究进展[J]. 矿产与地质, 26(2): 168~171.
- 朱林生, 朱杰勇, 陈启亮, 等. 2008. 云南安宁磷矿区富矿的分布规律及控制因素[J]. 地质与资源, (1): 40~44.