

贵州织金下寒武统黑色页岩矿物岩石成分 及资源利用特征

王 沙, 张 杰

(贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
贵州省优势矿产资源高效利用工程实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 通过野外采样、化学分析、电子探针(EPMA)和X射线衍射(XRD)分析等手段,研究了贵州织金地区黑色页岩矿物成分、化学组分、微量元素、稀土元素特征。研究区矿样化学成分以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主,且具有高K低Na的特征。电子探针和X射线衍射分析表明,研究区黑色页岩主要矿物组成有石英、粘土矿物、白云石及黄铁矿等。织金黑色页岩中Pb、Ni、U、V、Cr等金属元素存在不同程度的富集,稀土元素总量为 $153.2 \times 10^{-6} \sim 224.89 \times 10^{-6}$,属轻稀土元素富集型。同时从多金属层、页岩气、页岩提钾及近底部含磷铀矿资源等方面讨论了织金黑色页岩资源化利用。织金黑色页岩多金属层含有Mo、V、Ni、Ag及U等多金属元素,具综合利用价值;其中有机碳含量达到页岩气开发大于2%的条件,可进一步开展研究;页岩中伊利石含量较多,可提取黑色页岩中的钾制备含钾复合肥;黑色页岩底部与磷矿层接触带产出磷铀矿,主要为胶状磷铀矿,接触带可作为铀矿找矿的标志层。

关键词: 织金; 黑色页岩; 物质组成; 资源利用

中图分类号: P588.21; P618.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)03-0543-10

Mineral and rock composition and resource properties of Lower Cambrian black shale in Zhijin, Guizhou Province

WANG Sha and ZHANG Jie

(Mining College of Guizhou University, Guiyang 550025, China; Guizhou Provincial Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China; Guizhou Engineering Lab of Mineral Resources, Guiyang 550025, China)

Abstract: Field sampling, chemical analysis, electron microprobe analysis (EPMA) and X-ray diffraction (XRD) analysis were conducted to study the chemical composition, material composition, trace elements and rare earth elements characteristics of black shale in Zhijin, Guizhou Province. The chemical composition of the ore sample was given priority to SiO_2 and Al_2O_3 , which also had the characteristics of high K and low Na. The results of electron microprobe and X-ray diffraction analysis show that quartz, clay mineral, dolomite and pyrite are the main mineral composition. Pb, Ni, U, V, Cr and other metallic elements exist in the black shale of Zhijin with different degrees of enrichment. The amount of rare earth elements in black shale is $153.2 \times 10^{-6} \sim 224.89 \times 10^{-6}$, suggesting a LREE enrichment type. The authors also systematically discussed some problems such as resource utilization of black shale from polymetallic layers, shale gas, extraction of potassium from

收稿日期: 2015-06-17; 接受日期: 2015-12-16

基金项目: 贵州省科技厅重要基础研究项目(黔科合JZ字[2014]2005); 国家自然科学基金资助项目(51164004); 贵州大学矿业学院研究生创新基金(2015004)

作者简介: 王 沙(1991-), 女, 矿物加工工程专业硕士研究生, 矿物材料加工与利用研究方向; 通讯作者: 张 杰(1955-), 男, 教授, 应用矿物学及矿物材料研究方向, E-mail: zhj59106@163.com。

potassium-rich shale, and the phosphorus uranium resources near the bottom of the black shale. Black shale polymetallic layers contain Mo, V, Ni, Ag, U and other metal elements with utilization value. The content of organic carbon in the black shale is more than 2%, reaching geological conditions for shale gas development. Potassium can be extracted from illite in black shale for the preparation of potassium fertilizer. Phosphorus uranium deposit, mainly colloidal phosphorus uranium, is produced on the bottom of black shale and the contact zone phosphate layer, and hence the contact zone can serve as the uranium prospecting marker bed.

Key words: Zhijin; black shale; material composition; resource utilization

Fund support: Important and Basic Research Project of STA of Guizhou Province ([2014]2005); National Natural Science Foundation of China (51164004); Graduate Innovation Fund of Mining College of Guizhou University (2015004)

贵州下寒武统黑色页岩资源丰富,其含页岩气资源潜在储量巨大(徐国盛等,2011),资源量高达 10.48 万亿立方米,占全国 12.79%。黑色页岩近底部的多金属层中,富集 Ni、Mo、V、U、Ag、P、REE、PGE 等元素,具有多方面综合利用价值。目前贵州地区页岩资源开发利用研究处在起步阶段,易发成等(2005)、杨剑(2009)、李德亮(2009)、候东壮等(2012)分别对金鼎山、黔北地区、纳雍、黔东南州等地区下寒武统黑色页岩进行了研究,并取得了一定研究成果,但织金地区研究相对较少。对织金地区下寒武统黑色页岩物质组成特征的研究有利于了解该地区黑色页岩中多金属富集规律及成因,同时可为黑色页岩资源的综合利用提供必要的基础资料。

1 研究区简要地质特征

织金地处贵州西部纳雍东西向构造带、遵义南北向构造带及威宁西北向构造带围限构成的向东北呈半开放状态的构造三角区东西向构造带中。燕山构造运动后,织金一带形成以山脚断层、羊耳断层、戈仲武断层、磅坝断层和仓边断层为主体,与从北西到南东依次排列带状褶断构造相伴的北东向多字形宏观展布特征(李伦勇等,2008)。织金地区下寒武统牛蹄塘组黑色页岩岩性以黑色炭质页岩为主,偶夹砂质或硅质页岩,下部为高炭质页岩,或夹石煤,柔皱强烈似石墨状,偶夹硅质页岩,中上部炭质页岩偶含砂质或呈炭质粘土岩,夹少量黄绿或灰绿色砂质页岩(贵州省地质矿产局,1987)。研究区取样位置及地质构造略图见图 1。研究区地层柱状图见图 2,含织金戈仲武和打麻厂两地以黑色炭质页岩为主的地层情况。其中戈仲武矿段含高碳质页岩、多金

属层、磷铀矿层、硅磷过渡层;织金打麻厂矿段含高碳质页岩、多金属层及近代风化磷矿层,磷铀矿层和硅磷过渡层缺失。研究目的层属下寒武统近底部 5~20 m 黑色高碳质页岩及其与其它层位的接触带。

黑色页岩资源量巨大,就其岩石矿物成分特征、变化规律及可综合利用的资源量而言,除钾资源分布范围较广、页岩气资源分布与其有机质分布有关以外, Ni、Mo、V、Pb、Zn、U 及稀土等资源均分布于黑色页岩底部多金属层及其下伏戈仲伍组磷块岩接触带,故本次重点取样研究的是牛蹄塘组地层近底部黑色高碳质页岩分布区,研究探索黑色页岩的岩石矿物特征及资源综合利用途径和意义。

2 黑色页岩成分特征

2.1 化学组分特征

采用多点取样破碎混合均匀缩分后粉碎制样至 200 目,送于广州澳实分析检测中心完成相关测试分析。研究区下寒武统黑色页岩主要化学成分分析结果见表 1。从表 1 可以看出,织金地区黑色页岩的化学成分以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主, SiO_2 的含量为 54.32%~74.53%, 平均为 61.43%, Al_2O_3 的含量为 11.49%~18.07%, 平均为 15.95%。其次为烧失量,其含量在 5.93%~9.91%, 平均为 8.73%。烧失量主要为加热分解的 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 以及有机物等,尤其是 CH_4 含量,为页岩气评价指标。黑色页岩还具有高 K 低 Na 的特征, K_2O 含量为 3.39%~5.58%, Na_2O 含量为 0.04%~0.08%, 这可能与海底喷气作用带来的富钾热水就地对沉积物碱交代作用有关,与湖南下寒武统黑色页岩高 K 低 Na 特征一致(宋照亮,2003)。

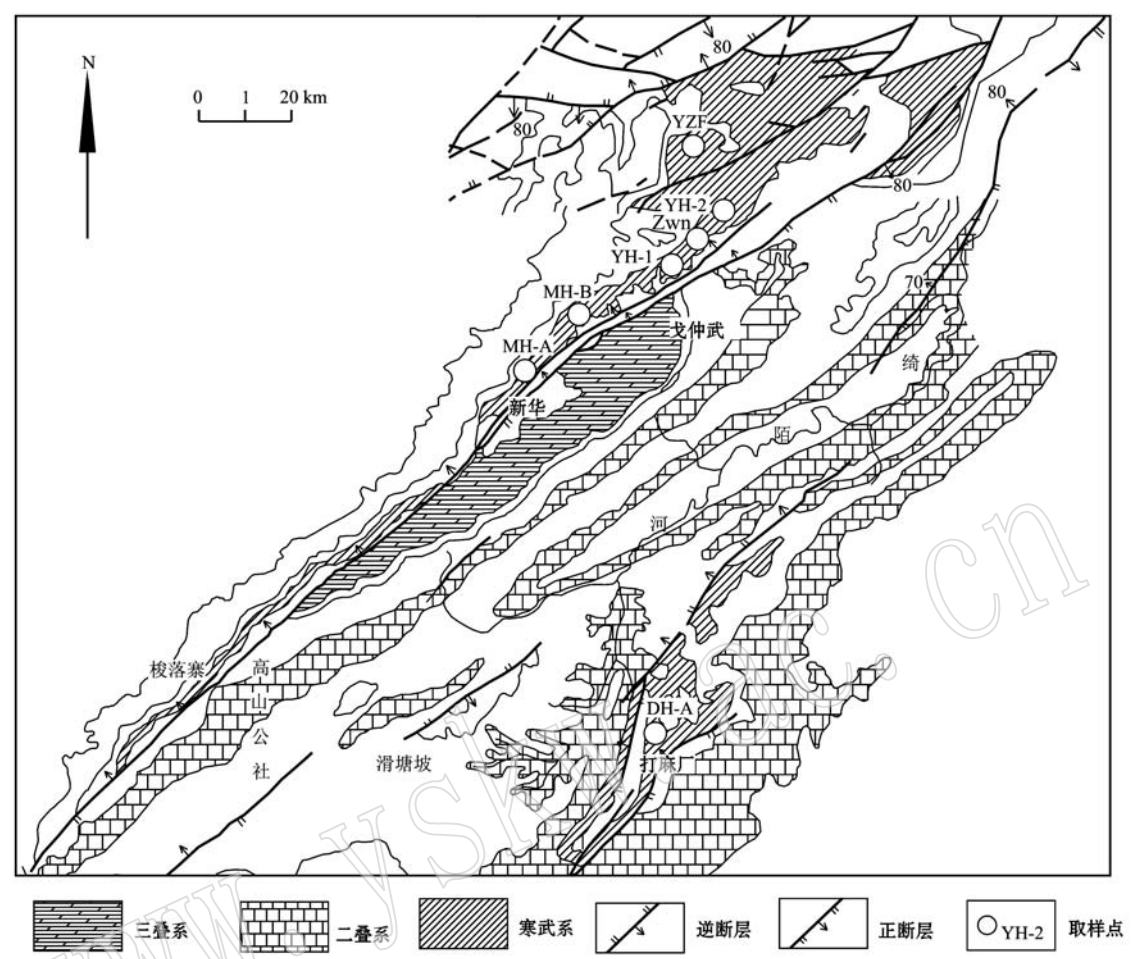


图 1 织金黑色页岩取样位置及地质构造略图[根据贵州省地质局 108 地质队(1971)^①修编]

Fig. 1 Sampling positions of black shales and geological structure map of Zhijin (modified after No. 108 Geological Party of Geological Bureau of Guizhou Province, 1971)^①

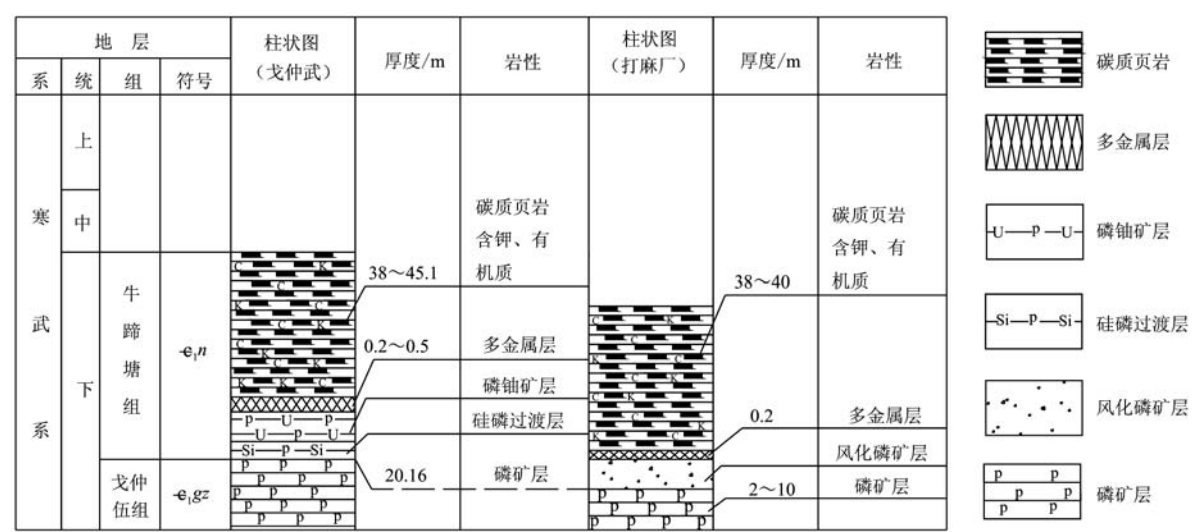


图 2 织金下寒武统黑色页岩柱状对比图

Fig. 2 Columnar contrast diagram of Lower Cambrian black shales in Zhijin

^① 贵州省地质局 108 地质队. 1971. 1:20 万地质图安顺幅和毕节幅.

表 1 织金地区黑色页岩化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of black shales in Zhijin

编号	MH-A	MH-B	YH-1	YH-2	DH-A	DZH-1	YZF
SiO ₂	63.68	54.32	56.65	56.87	62.10	74.53	61.87
Al ₂ O ₃	16.37	15.37	16.27	16.48	18.07	11.49	17.57
Fe ₂ O ₃	2.08	6.11	9.55	9.22	2.95	1.66	1.83
K ₂ O	5.13	4.35	4.98	5.00	5.58	3.39	5.49
MgO	1.55	3.56	1.45	1.44	1.50	0.94	1.64
TiO ₂	0.77	0.69	0.74	0.74	0.81	0.54	0.71
P ₂ O ₅	0.375	0.163	0.133	0.166	0.122	0.185	0.12
CaO	0.50	3.54	0.12	0.15	0.05	0.06	0.47
Na ₂ O	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.04	0.06
MnO	0.01	0.10	0.01	0.03	0.01	<0.01	<0.01
BaO	0.08	0.06	0.06	0.11	0.07	0.04	0.09
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
LOI	9.05	9.91	9.15	8.87	8.36	5.93	9.87

注：化学分析由广州澳实分析检测中心完成，分析方法：ME-XRF；编号 MH、YH、DH、YZF 样品分别取自织金马家桥、新华、打麻厂以及戈仲武，DZH 号样品取自织金外围熊家场大寨。

2.2 矿物组成特征

利用镜下观察、电子探针分析(EPMA)及 X 射线衍射分析(XRD)技术对织金黑色页岩矿物组成进行了研究。电子探针分析在成都理工大学地球科学学院采用波谱定性分析方法进行，仪器为日产 EP-MA-1720H 型电子探针，加速电压为 15 kV，束流强度为 100 nA，束斑直径 1 μm 。对织金戈仲武(YH-2)样品的分析结果(图 3、表 2)表明，黑色页岩中含石英及伊利石等矿物；样品中 Cr₂O₃ 含量偏高，其原因可能是 Cr 的局部聚集所致。

XRD 分析中粘土矿物分量测试在中国石油勘探开发研究院实验研究中心完成。测试前分离提纯粘土后制定向片等，并按沉积岩中粘土矿物总量和

常见非粘土矿物 X 射线衍射定量分析方法(SY/T 6210-1996)执行。X 射线衍射分析(XRD)结果见图 4、5、6 和表 3。从分析结果可以看出，织金地区黑色页岩的主要矿物组成为石英(29.3%~40.8%)、黄铁矿、白云石以及伊利石、伊蒙混层、高岭石、绿泥石等粘土矿物，其中粘土矿物主要由伊利石(占粘土矿物总量的 81%~100%)组成，其 K₂O 含量为 5.04%(表 2)，与 XRD 分析结果吻合。黑色页岩的次要矿物主要为白云石、黄铁矿等。

3 黑色页岩微量元素组成特征

织金地区下寒武统黑色页岩微量元素分析结果见表 4(以上地壳元素丰度作参照)。从表 4 可以看出，研究区域 Pb、Ni、U、V、Cr 等金属元素存在不同程度的富集，DZH、YZF、MH、DH、YH 样品采样点层位与多金属层距离由近及远，其中 Pb 元素的富集倍数分别为 77、6.63、4.15、1.8、2.68，Ni 元素的富集倍数分别为 1.45、3.44、3.48、1.2、2.8，U 元素的富集倍数分别为 8.32、8.79、5.74、6.66、2.10，V 元素的富集倍数分别为 5.4、6.67、4.09、8.15、2.72，Cr 元素的富集倍数分别为 2.57、3.43、3.14、3.71、3.00。Co、Sr 等元素相对亏损。

4 黑色页岩稀土元素组成特征

黑色页岩稀土元素分析结果见表 5。织金地区下寒武统黑色页岩稀土元素总量为 $153.2 \times 10^{-6} \sim$

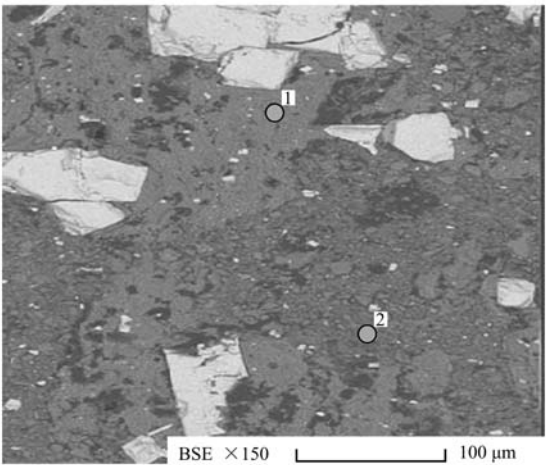


图 3 织金黑色页岩电子探针图
Fig. 3 EPMA images of black shale

表 2 织金黑色页岩矿物组成电子探针分析结果

$w_B/\%$

Table 2 EPMA analytical result of black shale material composition												
测点	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	SiO ₂	FeO	NiO	TiO ₂	Total
1	0.01	0.67	0.66	2.13	0.11	0.01	0.20	90.59	1.06	0	0.06	95.50
2	0.11	5.04	1.58	14.37	0.03	0.04	1.61	36.58	9.59	0.04	0.71	69.70

注：测点 1 为硅质矿物，测点 2 为伊利石。

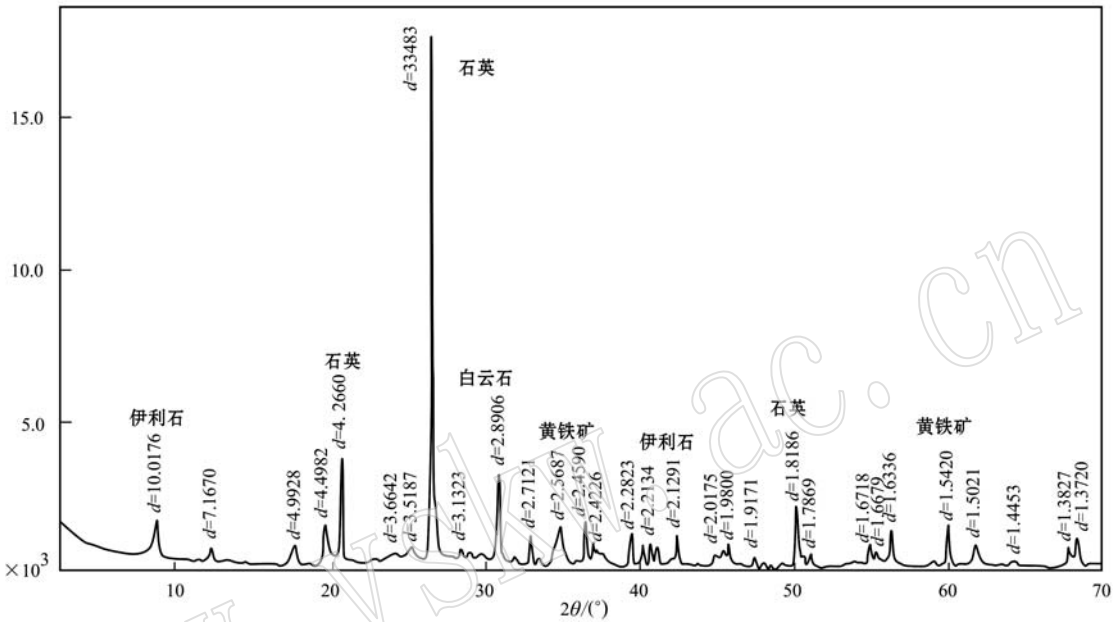


图 4 织金黑色页岩 XRD 谱线图(MH-b)

Fig. 4 XRD image of black shale(MH-b)

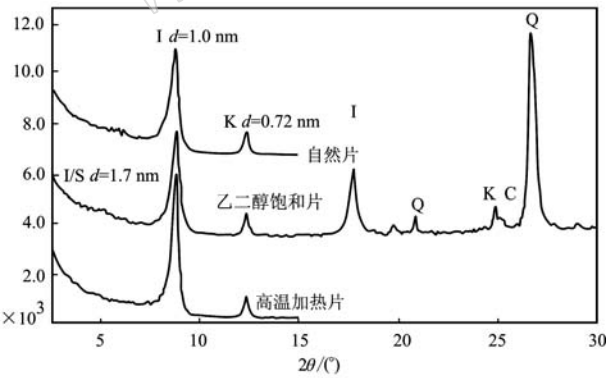


图 5 织金黑色页岩粘土矿物典型 XRD 衍射图(MH-b)

Fig. 5 XRD image of clay minerals of black shale(MH-b)

I/S—伊-蒙混层矿物；I—伊利石；K—高岭石；C—绿泥石；
Q—石英
I/S—illite/smectite mixed layer；I—illite；K—kaolinite；
C—chlorite；Q—quartz

$2.24.89 \times 10^{-6}$ ，与陆壳($\sum \text{REE} = 179.7 \times 10^{-6}$)和洋壳($\sum \text{REE} = 106.3 \times 10^{-6}$)(伊海生等, 1995)相比，稀土元素含量略偏高。球粒陨石标准化后 Ce 具有明显的负异常，其异常范围 δCe 为 0.71~0.81，均值为 0.77，表明黑色页岩形成于海洋环境(伊海生等, 1995)。球粒陨石标准化后 Eu 也具有较明显的负异常特征，其异常范围 δEu 为 0.48~0.91，均值为 0.70。

在黑色页岩稀土元素球粒陨石标准化模式图(图 7)中，丰度曲线向右倾斜，LREE/HREE 值为 2.75~5.44，表明研究区域黑色页岩属轻稀土元素富集型。在北美页岩标准化后稀土元素分布模式图(图 8)中，曲线呈水平状，轻稀土元素略显富集，属海相热水沉积物稀土元素分配模式(李胜荣等, 1995)。

黑色页岩中微量元素及稀土元素含量特征不仅可以揭示其综合利用价值，同时可以指示其成因、环境变化特征，尤其指示页岩气含气性演化规律方面，应有特殊意义，有必要进一步加深该方面研究。

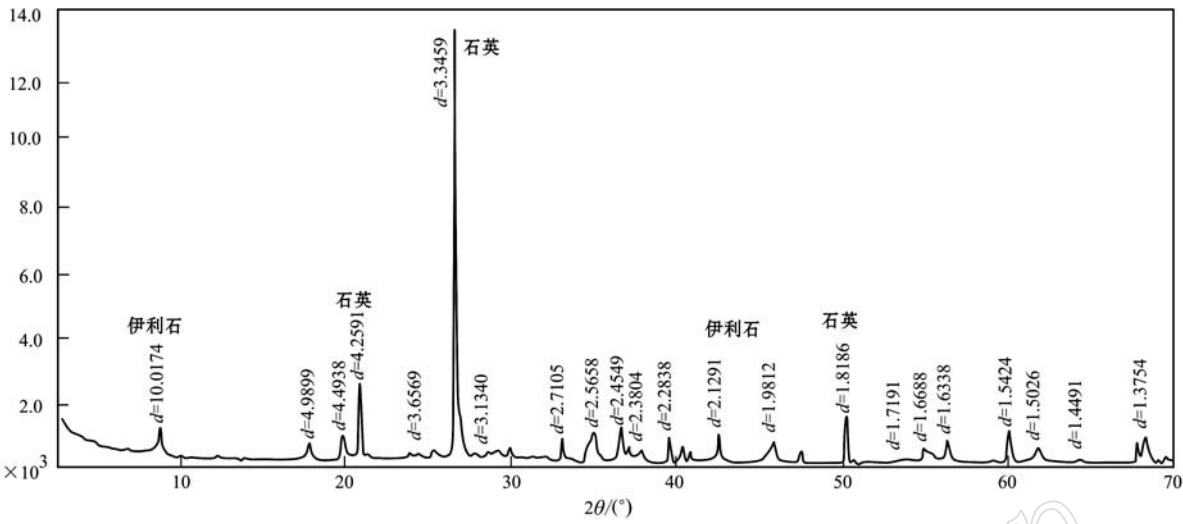


图 6 织金黑色页岩 XRD 谱线图(YH-1)

Fig. 6 XRD image of black shale(YH-1)

表 3 织金黑色页岩 X 射线衍射分析结果
Table 3 XRD analytical result of black shales

表 3 织金黑色页岩 X 射线衍射分析结果								$w_{\text{B}}/\%$
Table 3 XRD analytical result of black shales								
	石英	白云石	黄铁矿	粘土矿物相对含量/%				粘土矿物 总量
				伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石	
MH-b	29.3	10.4	4.9	11	81	5	3	55.4
YH-1	40.8	—	6.4	—	100	—	—	52.8

表 4 织金黑色页岩微量元素含量特征表
Table 4 Data of trace elements of black shales

	MH-A	MH-B	YH-1	YH-2	DH-A	DZH-1	YZF	平均值	上地壳 (迟清华等, 2007)
Cu	16.00	46.00	43.00	51.00	18.00	9.00	14.60	28.23	25
Pb	126.00	40.00	57.00	50.00	36.00	1 540.00	132.50	283.07	20
Co	1.00	18.00	11.00	18.00	4.00	1.00	1.50	7.79	10
Ni	87.00	52.00	45.00	67.00	24.00	29.00	68.70	53.24	20
Sr	54.00	67.80	38.30	41.60	46.80	211.00	48.90	72.63	350
Ba	829.00	639.00	635.00	1 245.00	777.00	420.00	820.00	766.43	550
As	65.00	19.00	11.00	15.00	21.00	219.00	81.60	61.66	1.5
U	24.70	7.43	5.74	6.00	18.65	23.30	24.60	15.78	2.8
V	340.00	151.00	163.00	164.00	489.00	324.00	400.00	290.14	60
Cr	130.00	90.00	100.00	110.00	130.00	90.00	120.00	110.00	35
Rb	149.50	124.50	138.50	139.00	158.50	98.80	138.00	135.26	112
Mo	42.00	10.00	5.00	7.00	32.00	199.00	99.60	56.37	1.5
Zn	25.00	73.00	113.00	137.00	64.00	14.00	40.00	66.57	71
Ti	0.42	0.39	0.41	0.42	0.46	0.31	0.44	0.41	3 000

注：微量元素分析由广州澳实分析检测中心完成，分析方法：ME-ICP。

5 黑色页岩的某些资源特征

5.1 织金黑色页岩多金属层简要特征

织金黑色页岩多金属层处于下寒武统牛蹄塘组黑色粘土岩系下段近底部，厚度约为 0.2~0.6 m，织

金熊家场一带厚度变化较大，有时多金属富集层成透镜状产出。多金属层含有 Mo、V、Ni、Ag 及 U 等多金属元素，其元素含量特征见表 6。

织金黑色页岩多金属层中，熊家场 Mo 含量达到 0.225%，Ni 含量为 0.272%，钼矿品位超过最低工业品位 0.06%，镍超过边界品位 0.2%。织金大

表 5 织金黑色页岩稀土元素含量特征表

Table 5 Data of rare earth elements of black shales

$w_B/10^{-6}$

	MH-A	MH-B	YH-1	YH-2	DH-A	DZH-1	YZF	球粒陨石	北美页岩
La	47.6	34.1	36.9	38.7	42.6	39.7	41.1	0.32	32
Ce	74.5	65.5	69.9	72.5	79.0	59.6	69.0	0.94	73
Pr	8.08	7.84	8.35	9.02	9.36	6.57	7.42	0.12	7.9
Nd	26.0	30.0	31.8	35.7	33.0	20.5	22.8	0.60	33
Sm	3.35	6.04	5.64	7.54	5.35	2.57	2.13	0.20	5.7
Eu	0.60	1.18	1.03	1.44	1.04	0.47	0.46	0.073	1.24
Gd	2.20	5.50	4.87	6.67	1.47	4.28	1.39	0.31	5.2
Tb	0.39	0.86	0.79	1.05	0.74	0.28	0.28	0.05	0.85
Dy	3.07	5.44	5.03	6.24	4.87	1.76	2.34	0.31	5.8
Ho	0.76	1.11	1.07	1.29	1.06	0.45	0.56	0.073	1.04
Er	2.42	3.03	3.04	3.58	3.12	1.50	1.98	0.21	3.4
Tm	0.40	0.46	0.47	0.55	0.50	0.27	0.35	0.033	0.5
Yb	2.71	3.00	2.97	3.22	3.18	1.95	2.46	0.19	3.1
Lu	0.40	0.41	0.46	0.49	0.46	0.30	0.42	0.031	0.48
Y	22.8	29.7	31.2	36.9	29.9	13.0	17.2		
ΣREE	195.28	194.17	203.52	224.89	215.65	153.20	169.89		
δCe	0.73	0.81	0.80	0.79	0.80	0.71	0.77		
δEu	0.69	0.67	0.64	0.67	0.91	0.48	0.83		
LREE	160.13	144.66	153.62	164.9	170.35	129.41	142.91		
HREE	35.15	49.51	49.9	59.99	45.30	23.79	26.98		
LREE/HREE	4.56	2.92	3.08	2.75	3.76	5.44	5.30		

注：稀土元素分析由广州澳实分析检测中心完成，分析方法：ME-MS；北美页岩稀土元素组成数据据赵振华(1985)。

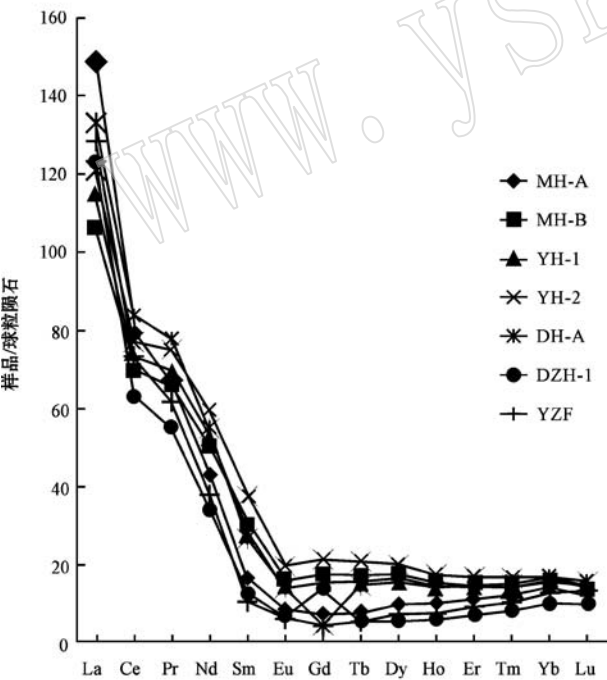


图 7 黑色页岩稀土元素球粒陨石标准化模式
Fig. 7 Chondrite-normalized REE patterns of black shales

院 Ni 含量为 2.9%，Ni、Mo 达到工业利用品位。熊家场 V_2O_5 含量为 0.12%，低于最低工业品位 0.7%，织金大院为 0.22%，表明 V_2O_5 异常值较高；织金熊家场(DZH-1)、戈仲伍样品(YZF)两个近多金

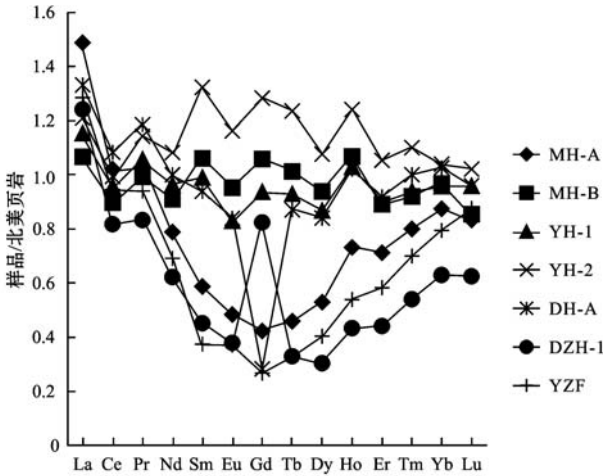


图 8 黑色页岩稀土元素北美页岩标准化模式
Fig. 8 NASC-normalized REE patterns of black shales

属层样品,Pb、V、Mo 元素有一定程度富集(表 4),其 Pb 富集 77、6.63 倍,V 富集 5.4、6.67 倍,具有一定的综合利用价值。

5.2 黑色页岩中有机质含量特征

有机质丰度是页岩气资源的重要参数之一,有机质丰度的评价指标主要有有机碳、氯仿沥青 A、总烃以及生烃潜量等,其中又以有机碳为最常用的指标。有机碳(TOC)可表征有机质的丰度,其含量可间接反映原始有机质的含量,它实际代表岩石中剩

表 6 织金黑色页岩多金属层主要金属元素含量特征表
Table 6 Data of main metal elements of polymetallic mineralization strata

$w_B/10^{-6}$

序号	产地	Pb	Mo	Ni	Ag	V	U
1	织金熊家场	—	2 251.43	2 717.62	14.63	690.47	102.42
2	熊家场(近多金属层样)DZH-1	1 540	199	29	—	324	23.3
3	织金戈仲武	—	994.91	562.1	3.79	122.39	77.45
4	戈仲武(近多金属层样)YZF	132.5	99.6	68.7	—	400	24.6
5	织金大院	—	—	29 000	—	1 232	—

注：表中 1、3、5 号样品数据来源文献(张杰,2012)；2、4 号样品为本次测试。

余有机碳(陈兰,2003)。有机碳含量是页岩气成藏的重要控制因素之一,控制着页岩的含气量(牟必鑫等,2014)。本次采集样品采用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定其有机碳含量,测定结果见表 7。

表 7 有机碳(TOC)含量测定结果 %
Table 7 Data of organic carbon

编号	燃烧法 TOC	恢复后 TOC
MH-A	2.94	3.53
MH-B	0.96	1.15
YH-1	0.79	0.95
YH-2	0.94	1.13
DH-A	2.27	2.72
DZH-1	3.01	3.61
YZF	1.93	2.32
平均值	1.83	2.20

注：测试单位为贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室。

原始有机碳含量与实测有机碳含量存在一定差异,原始有机碳含量等于实测有机碳含量乘以转换系数(李德亮,2009)。参考易发成等(2005)对贵州牛蹄塘组黑色岩系的研究,牛蹄塘组黑色岩系有机质属深成阶段末期腐泥型(I 型)为主的有机质,则其转换系数为 1.2,恢复后有机碳含量见表 7。由表 7 可见,所采集样品有机碳含量为 0.95%~3.61%,均值为 2.20%,达到北美页岩气开发有机碳含量大于 2%的条件,具有进一步开展深入研究的价值。

5.3 黑色页岩钾资源利用

织金地区黑色页岩中伊利石含量较多,占粘土矿物总量 55.4%中的 81%~100%。通常典型伊利石含 K_2O 为 6%左右,研究区样品中 K_2O 含量约为 5.09%,属含钾页岩,具有钾资源综合利用价值。黑色页岩中钾的提取首先应明确矿石的性质,然后选择合适的助熔剂,如 $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $CaCO_3$ 等,与含钾页岩混合后中温焙烧,活化难溶性钾,再用弱酸性浸取剂 H_2O 、磷酸、盐酸及氢氧化钠等浸出。利用织金下寒武统牛蹄塘组近底部黑色页岩进行了相关钾浸出实验,分别针对原矿样粒度大小、焙烧温度和时间、浸出温度和时间 5 个影响因素进行实验,确定了

最佳提钾工艺条件,发现钾的浸出率可达到 88.77%。向含钾浸出溶液中针对性地加入不同试剂,去除对农作物不利物质,可得到含钾复合肥。如实验得出增大含钾页岩的用量,并通过试验制得氮磷钾肥可以达到复混肥料(GB 15063-2009)低浓度以上指标(陶大权等,1996)。该浸出工艺成本较低,可充分利用镍、钼矿渣废弃物,在充分进行技术经济论证后,其综合利用可解决钾资源紧缺问题并具有潜在经济价值。

贵州开阳、息烽等地区黑色页岩中缓效钾和速效钾含量测定结果表明,研究矿样可直接破碎与农家肥混合作为肥料应用于农业生产,提高土壤供钾能力。织金地区黑色页岩与开阳、息烽地区黑色页岩同属寒武系,具有类似矿石性质,也可开展相关类似综合利用研究。

5.4 黑色页岩底部胶状磷铀矿产出特征

经扫描电镜配合能谱分析研究发现,织金地区黑色页岩近底部产出胶状磷铀矿(图 9)。测试采用日立公司扫描电镜 Hitachi S-3400N 和能谱仪 EDAX-204B for Hitachi S-3400N 进行,在贵州大学理化测试中心测试。磷铀矿主要呈胶状产出,能谱分析胶状磷铀矿铀相对含量为 25.90%~41.81%,同时含有 Cu、As、P 等元素, Cu 相对含量为 3.49%~5.08%, As 为 1.08%~1.97%, P 为 9.06%~12.25%(表 8),表明铀矿物主要为胶状磷铀矿,产出特征为呈胶状磷铀矿与胶磷矿、伊利石等共生。

胶状磷铀矿产出于黑色页岩与磷矿层接触带,测点 e 的 Si 含量为 23.43%, Al 含量 8.57%, K 含量 4.90%,表明黑色页岩以含伊利石成分为主(与 XRD 分析结果一致)。

样品测试结果中得到碳(C)含量相对较高(21.36%~33.71%),也证实产于磷矿层与黑色页岩接触带的岩性主要为黑色高碳质页岩类岩石,应是含磷铀矿的胶磷矿层与黑色页岩的混合岩性接触带。该接触带可作为铀矿找矿的标志层,同时该接触带为黑色页岩底部磷矿层开采时的顶板,在磷矿

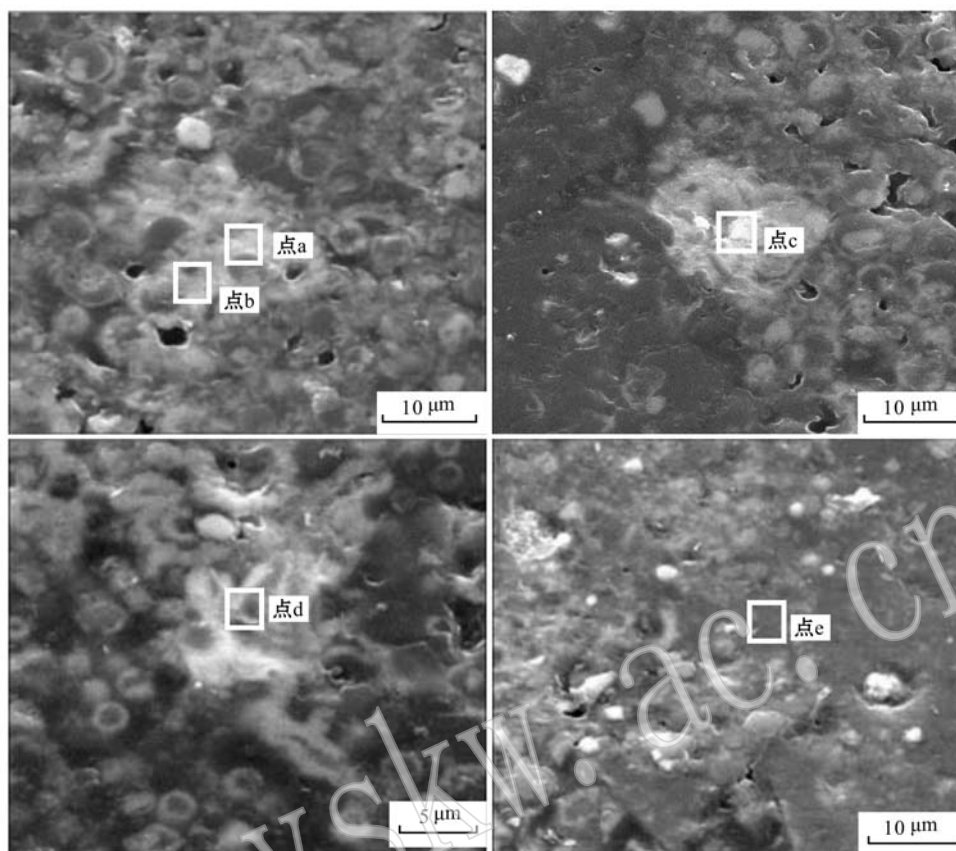


图9 磷铀矿扫描电镜图(样品号 Zwn-3)

Fig. 9 Scanning electron microphotographs of phosphorus uranium deposits (sample Zwn-3)

表8 胶状磷铀矿扫描电镜能谱分析结果

Table 8 Component analyses by scanning electron microscopy and EDX

	测点 a	测点 b	测点 c	测点 d	测点 e
C	25.00	25.37	21.36	25.13	33.71
O	10.01	10.44	8.84	11.40	20.29
P	11.47	12.25	9.06	9.54	0.39
Ca	17.78	21.44	10.19	11.12	—
Cu	3.49	3.52	5.08	4.38	—
As	1.75	1.08	1.97	—	—
U	30.96	25.90	41.81	35.59	—
Ni	—	—	—	1.28	—
Mg	—	—	—	—	1.41
Al	—	—	—	—	8.57
Si	—	—	—	—	23.43
S	—	—	—	—	2.70
K	—	—	—	—	4.90
Fe	—	—	—	—	3.11
总量	99.66	100.00	98.31	98.44	98.51

61.43%, Al_2O_3 含量为 11.49% ~ 18.07%, 平均为 15.95%。电子探针和 X 射线衍射分析表明研究区黑色页岩主要矿物为石英、粘土矿物伊利石等, 次要矿物为白云石、黄铁矿等。

(2) 织金黑色页岩 Pb、Ni、U、V、Cr 等金属存在不同程度的富集, 富集最大倍数分别是 77、4.35、8.82、8.15、3.71。Co、Sr 等元素相对亏损。稀土元素总量 ΣREE 为 $153.2 \times 10^{-6} \sim 224.89 \times 10^{-6}$, 稀土元素球粒陨石标准化模式图中, 丰度曲线向右倾斜, 表明研究区黑色页岩属轻稀土元素富集型。

(3) 织金下寒武统牛蹄塘组黑色页岩具有较高的综合利用价值。其下段近底部的多金属层含有钼、钒、镍、银及铀等多金属元素, 其中镍、钼达到工业利用品位, 具较高开采利用价值。近多金属层 Pb、V、Mo 元素有一定程度富集。有机碳含量均值为 2.20%, 达到北美页岩气开发有机碳含量大于 2% 的条件, 可进一步开展页岩气相关研究工作。样品中钾含量较高, 可提取黑色页岩中的钾制备含钾复合肥。黑色页岩底部与磷矿层接触带产出磷铀

开采过程中, 应对其顶板的放射性影响开展评价。

6 结论

(1) 织金地区黑色页岩的化学成分以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主, SiO_2 含量为 54.32% ~ 74.53%, 平均为

矿,可进行开采并加工利用。随着矿产资源的日益消耗,该类型矿产资源的综合利用有助于缓解资源紧缺问题。

References

- Bureau of Geology and Mineral Resources of Guizhou Province. 1987. Regional Geology of Guizhou Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 49~97(in Chinese).
- Chen Lan. 2003. Juarssic Sedimentary Facies and Organic Geochemistry of Black Shales in North Tibet[D]. Chendu: Chengdu University of Technology(in Chinese).
- Chi Qinghua and Yan Mingcai. 2007. Handbook of Geochemical Element Abundance Data[M]. Beijing: Geological Publishing House, 103~104(in Chinese).
- Hou Dongzhuang, Wu Xiangbin, Liu Jianglong, *et al.* 2012. Geochemical characteristics of rare earth elements in Lower Cambrian black shale in Southeast Qian[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 22(2): 546~552(in Chinese).
- Li Deliang. 2009. Research on Sedimentary and Geochemistry of the Black Rock Series of Cambrian Niutitang Formation in Nayong area of Guizhou Province[D]. Chendu: Chengdu University of Technology(in Chinese).
- Li Lunyong, Li Lei, Zhao Zexue, *et al.* 2008. The basic trellis and its characters of the geologic structure in Zhijin[J]. Guizhou Geology, 25(1): 35~40(in Chinese).
- Li Shengrong and Gao Zhenmin. 1995. Ree characteristics of black rock series the Lower Cambrian Niutitang formation in Huanan-Guizhou province, China, with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments[J]. Acta Mineralogica Sinica, 15(2): 225~229(in Chinese).
- Mou Bixin and Chen Yang. 2014. Preliminary investigation on the impact of shale gas content parameters—The effect of organic carbon content on the sichuan basin[J]. Low Carbon World, (1): 5~7(in Chinese).
- Song Zhaoliang. 2003. A Preliminary Study of Environmental Geochemistry of Weathering of Lower-Cambrian Black Shales in Hunan, China[D]. Guangzhou: Graduate School of Chinese Academy of Sciences(Guangzhou Institute of Geochemistry) (in Chinese).
- Tao Daquan and Li Wenhui. 1996. Technology of making nitrogenous and kalious fertilizer from illite claystone[J]. Guizhou Institute of Technology, 25(5): 84~88(in Chinese).
- Xu Guosheng, Xu Zhixing, Duan Liang, *et al.* 2011. Status and development tendency of shale gas research[J]. Journal of Chengdu University of Technology(Science & Technology Edition), 38(6): 603~610(in Chinese).
- Yang Jian. 2009. Study on the Formation Environment and Geochemistry of Lower Cambrian Black Shale Series, Northern Guizhou Province, China[D]. Xi'an: Chang'an University(in Chinese).
- Yi Facheng, Yang Jian, Chen Xingchang, *et al.* 2005. Organic geochemical characteristics of Lower Cambrian black shales in Jinding-shan, Guizhou Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 24(4): 294~300(in Chinese).
- Yi Haisheng, Peng Jun and Xia Wenjie. 1995. The late precambrian Palaeo-Ocean evolution of the Southeast Yangtze continental margin: REE record [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 13(4): 131~137(in Chinese).
- Zhang Jie. 2012. Studies on Genetic and Applied Mineralogy for Multi-metal of the Lower Cambrian Black Shale Series in Guizhou[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 20~22(in Chinese).
- Zhao Zhenhua. 1985. The calculation method and geochemical significance of some common REE geochemical parameters[J]. Geology-geochemistry, (S1): 11~14(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈 兰. 2003. 藏北侏罗纪沉积相及黑色岩系有机地球化学研究 [D]. 成都: 成都理工大学.
- 迟清华, 鄢明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社, 103~104.
- 贵州省地质矿产局. 1987. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 49~97.
- 侯东壮, 吴湘滨, 刘江龙, 等. 2012. 黔东南州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. 中国有色金属学报, 22(2): 546~552.
- 李德亮. 2009. 贵州纳雍地区寒武系牛蹄塘组黑色岩系沉积地球化学研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 李伦勇, 李 磊, 赵泽雪, 等. 2008. 织金一带地质构造的基本格架及其特征[J]. 贵州地质, 25(1): 35~40.
- 李胜荣, 高振敏. 1995. 湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征—兼论海相热水沉积岩稀土模式[J]. 矿物学报, 15(2): 225~229.
- 牟必鑫, 陈 杨. 2014. 关于影响页岩气含气量参数的初步调查研究——四川盆地有机碳含量对其的影响[J]. 低碳世界, (1): 5~7.
- 宋照亮. 2003. 湖南下寒武统黑色页岩风化的环境地球化学初步研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所).
- 陶大权, 黎文辉. 1996. 伊利石粘土岩制氮钾肥工艺探讨[J]. 贵州工学院学报, 25(5): 84~88.
- 徐国盛, 徐志星, 段 亮, 等. 2011. 页岩气研究现状及发展趋势 [J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 38(6): 603~610.
- 杨 剑. 2009. 黔北地区下寒武统黑色岩系形成环境与地球化学研究[D]. 西安: 长安大学.
- 伊海生, 彭 军, 夏文杰. 1995. 扬子东南大陆边缘晚前寒武纪古海洋演化的稀土元素记录[J]. 沉积学报, 13(4): 131~137.
- 易发成, 杨 剑, 陈兴长, 等. 2005. 贵州金鼎山下寒武统黑色岩系的有机地球化学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 24(4): 294~300.
- 张 杰. 2012. 贵州下寒武统含多金属元素黑色页岩系成因及应用矿物学研究[M]. 北京: 冶金工业出版社, 20~22.
- 赵振华. 1985. 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地球化学意义[J]. 地质地球化学, (S1): 11~14.