

文章编号: 1000-4734(2021)04-0454-06

黔北务一正一道铝土矿中稀土元素赋存状态

黄苑龄^{1,2}, 谷静³, 张杰⁴, 黄智龙^{3*}

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018; 2. 贵州省贵金属矿产资源综合利用工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550018;
3. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 4. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 铝土矿中常伴生稀土等重要的战略性矿产资源, 具有巨大潜在经济价值。本文通过化学物相分析, 包括水溶相、离子相、胶态沉积相和矿物相 4 个相态进行逐级分离, 以及碳酸盐类、有机质、铁矿物类、石英及硅酸盐类进行逐级分离等, 研究了黔北务一正一道铝土矿中稀土元素的赋存状态。结果表明, 该区铝土矿中稀土元素主要是以矿物相和离子相为主, 水溶相稀土和胶态沉积相稀土极少, 且矿物相稀土元素主要赋存于硅酸盐类矿物中。结合该区铝土矿矿物组成特征, 认为粘土矿物是其中稀土元素主要的载体矿物, 主要呈类质同象形式赋存于粘土矿物(如高岭石和绿泥石等)中, 部分稀土元素呈分散状态被铝矿物(如一水硬铝石、软水铝石、三水铝石等)以及粘土矿物吸附。

关键词: 铝土矿; 稀土元素; 赋存状态; 务一正一道

中图分类号: P579; P618.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.073

第一作者: 黄苑龄, 女, 1988 年生, 高级工程师, 硕士, 矿物加工工程专业. E-mail: 244539343@qq.com

Study on the occurrence state of rare earth elements in bauxite deposits in the Wuchuan—Zheng'an—Daozhen area, northern Guizhou, China

HUANG Yuan-ling^{1,2}, GU Jing³, ZHANG Jie⁴, HUANG Zhi-long^{3*}

(1. *Guizhou General Laboratory of Geology and Mineral Resources*, Guiyang 550018, China; 2. *Guizhou Engineering Research Center for Comprehensive Utilization of Precious Metals Mineral Resources*, Guiyang 550018, China;
3. *The State Key of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences*, Guiyang 550002, China;
4. *Mining College of Guizhou University*, Guiyang 550002, China)

Abstract: The bauxites commonly contain some kinds of associated important strategic mineral resources, such as rare earth elements, with the huge potential economic value. In this paper, chemical phase analysis has been undertaken for step by step separating four phases including water-soluble phase, ionic phase, colloidal sedimentary phase and mineral phase, as well as carbonates, organic matters, iron minerals, quartz and silicates in bauxite samples in order to study the occurrence state of rare earth elements in bauxite deposits in the Wuchuan—Zheng'an—Daozhen area, northern Guizhou. The results show that the rare earth elements in the bauxite deposits occurred mainly in the mineral phase and ionic phase, and rarely in the water-soluble phase and colloidal sedimentary phase. Rare earth elements in the mineral phase mainly occurred in silicate minerals. Combining with the mineral components characteristics of bauxites in this area, it is believed that clay minerals are main carriers of rare earth elements which occurred mainly in form of isomorphism in clay minerals (such as kaolinite and chlorite), and partly occurred in form of dispersed adsorption in aluminum minerals (such as diaspore, boehmite, gibbsite, etc.) and clay minerals.

Keywords: Bauxite; rare earth elements; occurrence state; the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area

收稿日期: 2020-10-21

基金项目: 贵州省科技支撑项目(编号: 黔科合支撑[2019]2859号); 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(编号: SKLODG-2018-01)

* 通讯作者, E-mail: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

稀土 (REE) 资源是一种世界稀缺且不可再生资源, 且在工业、农业、国防和医药学方面有着广泛应用且难以替代, 是一种非常重要的战略性矿产资源^[1-4]。虽然中国在稀土资源储量和产量上都位居全球首位^[5-8], 然而近年来随着稀土资源的无节制开采、无序竞争及低价出口, 造成了我国稀土资源的紧缺, 原有矿山资源大多逐渐枯竭。因此, REE 成矿作用及共(伴)生矿产中 REE 的综合利用引起学术界的普遍关注并逐渐成为研究热点。近年来的研究表明^[9-12], 全球的许多铝土矿中存在着 REE 富集现象, 有部分样品甚至达到了稀土矿床的边界品位, 由此可见铝土矿可作为潜在的稀土资源勘探对象, 铝土矿中的稀土元素富集成矿机理引起地学界越来越广泛的重视。

黔北务川—正安—道真 (务—正—道) 地区铝土矿资源丰富, 是黔中—渝南铝土矿成矿带的重要组成部分。该区是全国第一批 47 个整装勘查区之一, 是全国特别找矿行动计划项目研究内容之一。近年该区相继探明了大竹园和旦坪超大型矿床以及大塘、新民、瓦厂坪、沙坝、马鬃岭、东山、张家院以及新木—宴溪等 8 个大型铝土矿床, 提交资源量储量超 7 亿吨, 显示了巨大的成矿潜力。务—正—道铝土矿含矿岩系底部 REE 明显富集, 并达到综合利用标准已得到越来越多研究证实^[13-18], 该区已发现在氟碳钙铈矿以及磷钇矿等独立稀土矿物^[19-21], 表明该成矿带具有形成伴生稀土矿床的巨大潜力。然而, 该区铝土矿中稀土元素的研究还较薄弱, 已有研究也是前人通过扫描电镜下观察, 电子探针能谱、波谱等微观分析^[22-24], 缺乏更具说服力的实验数据支撑, 这也制约了该区铝土矿中稀土元素次生富集理论的完善。

稀土元素赋存状态研究是其综合利用的关键, 故该区铝土矿中稀土元素赋存状态的研究尤为重要。化学物相分析是基于各种矿物 (或化合物) 在化学溶剂中的溶解度和溶解速度的差异, 利用选择溶解的方法, 分别测定样品中某一元素呈各种矿物 (或化合物) 形式存在的分别含量。本文拟对黔北务—正—道铝土矿中代表性样品进行化学物相分析, 通过稀土元素赋存相态和赋存矿物种类方面进行试验, 确定稀土元素的赋存相态及其赋存矿物, 以厘清该区稀土元素次生富集规律, 并为后续稀土元素资源综合利用提供依据。

1 样品与分析

1.1 稀土元素分析

本文研究的 4 件铝土矿样品 (1[#], 2[#], 3[#], 4[#]) 均采集于黔北务正道铝土矿区中稀土元素较富集的含矿层底部。样品在室内进行表面剥皮处理, 碎至 2 cm×2 cm 左右碎块后, 粉碎为 200 目以下粉末以备化学分析, 磨制薄片进行镜下观察, 稀土元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。采用德国 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定, 分析误差小于 10%。

1.2 稀土元素赋存相态分析方法

对所研究样品分别从水溶相、离子相、胶态沉积相和矿物相 4 个相态逐级分离, 其分离^[25-26]方法如下:

- 1) **水溶相** 将称取的 5 g 样品用去离子水浸取, 静置 2 h, 过滤浸取物, 操作反复多次, 得滤液 A。
- 2) **离子相** 将上述过滤物放入锥形瓶中, 加入 200 mL 浸取剂 30 g/L (NH₄)₂SO₄ 用氨水调节 pH 值, 在室温条件下振荡 1 h, 过滤, 用 10 g/L (NH₄)₂SO₄ 溶液洗锥形瓶 1~2 次, 洗残渣 2~3 次, 得滤液 B。
- 3) **胶态相** 将上步骤的残渣用 50 mL 0.5 mol/L NH₂OH·HCl 和 2.0 mol/L HCl 溶液搅拌浸取, 反复多次, 过滤, 得滤液 C。
- 4) **矿物相** 将上步骤过滤的固体放入瓷坩埚中, 在 800 °C 焙烧 1 h, 冷却后移入锥形瓶中, 加入 10 mL 浸取剂 H₂O₂-HCl, 在沸水浴中浸取 1 h, 过滤, 用稀盐酸分别清洗锥形瓶和残渣数次, 得滤液 D。
- 5) ICP-MS 测定上述各步骤所得滤液 (A~D) 中稀土元素总量。

1.3 稀土元素赋存矿物种类分析方法

根据前人研究成果,将样品中稀土元素分别从碳酸盐类、有机质、铁矿物类、石英、硅酸盐类逐级分离^[27]。分离方法如下:

1) **碳酸盐类** 称取 5 g 的样品倒入烧杯中,加蒸馏水 100~200 mL 浸泡 24~48 h,然后加浓度 6% 的六偏磷酸钠,搅拌均匀,静置 0.5 h 左右。取上面的悬液,进行离心分离,取沉淀下来的样品加入浓度为 3% 稀盐酸,反复数次,直至加盐酸后不再产生气泡,得滤液 A。

2) **有机质** 将上步骤剩余样品放入烧杯中,加蒸馏水后在 40 °C 水浴中反应,加 30% 双氧水 40 mL,过程中反应减弱后继续追加双氧水 40 mL,如此反复数次,当无气泡产生后加 100~200 mL 蒸馏水,煮沸去除双氧水,静置后取出上层清液,得滤液 B。

3) **铁矿物** 将上述剩余样品放入离心管中加 50 mL 蒸馏水,浸入沸水浴 20 min。在悬浮液中加入 40 mL 连二亚硫酸钠溶液,在 40~50 °C 的水中浸泡 5 min 后离心分离,取出上层清液。然后在残渣中加入 0.05% 的盐酸 50 mL 搅拌,分散后把离心管浸泡 40~50 °C 水中 3 min,再离心分离,反复数次,最后用氯化钠分离洗涤,得滤液 C。

4) **石英** 将浓度 3% 的 NaOH 加入上步骤剩余样品中,石英与 NaOH 反应生成可溶性盐,过滤得滤液 D。

5) **硅酸盐类** 在上步骤过滤的残渣样品中加入 25 mL H₃PO₄,用恒温加热器上保持 250 °C 的条件下 12 min,取下冷却到一定温度后,加入 100 mL 15 g/L 酒石酸、10 mL 氟硼酸,搅拌均匀,过滤得滤液 E。

6) ICP-MS 测定上述各步骤所得滤液(A~E)中稀土元素总量。

2 结果与讨论

2.1 样品矿物学以及稀土元素特征

铝土矿样品的风化程度较高,根据偏光显微镜观察,矿物自形程度较低(图 1),镜下很难鉴别。根据前人 X 射线粉晶衍射和电子探针实验分析结果^[28-29],研究区铝土矿石中的矿石矿物主要为硬水铝石和勃姆石,另外还有少量的胶铝石和三水铝石。粘土矿物主要有高岭石、伊利石和蒙脱石,还包括少量绿泥石和叶腊石。铁矿物主要为黄铁矿、纤铁矿和褐铁矿,还含有少量的铁绿泥石。重矿物主要为锐钛矿,次要的为锆石、电气石和金红石。少量的碳酸盐矿物包括白云石和方解石。此外,还含有少量的其它矿物,如石英、长石、角闪石和石膏等。

原始样品稀土元素含量如表 1 所示,黔北铝土矿样品中稀土元素总量在 1000×10^{-6} 以上,均高于稀土元素利用的工业品位^[30],以富集轻稀土元素,亏损重稀土元素为特征。

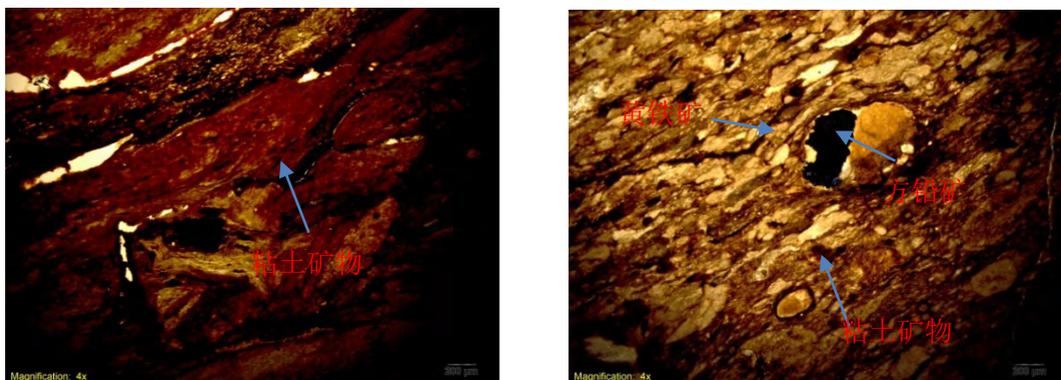


图 1 样品的偏光显微镜照片

Fig. 1. Micrographs of samples under polarizing microscope.

表 1 各样品中稀土元素含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. Contents of rare earth elements in samples

样品	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣLREE	ΣHREE	ΣREE
1 [#]	53.7	465	920.4	53.2	191.7	33.1	4.8	22.8	2.9	14.1	2.9	8.4	1.5	11.2	1.7	1691	96.4	1787.3
2 [#]	61.8	402.4	556.2	48.8	182.7	35.5	6.1	24.5	3.5	17	3.4	9.5	1.3	9.6	1.4	1256.2	107.5	1363.8
3 [#]	118	233	460	66.6	291	49	5.4	31.3	4.4	20.7	4	11.7	1.4	9	1.3	1136.3	170.5	1306.9
4 [#]	92.3	262	510	47.7	154	26.8	4.8	24	3.6	20.6	4.2	13.3	2	14.1	2.1	1029.3	152.2	1181.6

2.2 稀土元素赋存相态分析结果

按照赋存相态逐级分离得出的数据见表 2。在 4 件样品中, 矿物相稀土和离子相中稀土总量相对较高, 其中矿物相稀土总量主要集中在 $800 \times 10^{-6} \sim 900 \times 10^{-6}$ 之间, 而离子相稀土总量集中在 $308 \times 10^{-6} \sim 678 \times 10^{-6}$ 之间。水溶相稀土和胶态沉积相中稀土总量很少, 水溶相稀土总量为 $8.91 \times 10^{-6} \sim 12.40 \times 10^{-6}$, 胶态沉积相稀土各样品相差不大, 总量集中在 $12.74 \times 10^{-6} \sim 14.49 \times 10^{-6}$ 之间。

表 2 样品在不同相态中稀土元素的总量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2. Total amounts of rare earth elements in different phases of samples

样品号	稀土总量	水溶相 A	离子相 B	胶态相 C	矿物相 D
1 [#]	1787.3	12.40	678.54	13.44	999.95
2 [#]	1363.8	9.42	351.10	12.74	885.51
3 [#]	1306.9	8.91	308.47	14.49	849.24
4 [#]	1181.6	9.36	347.94	13.37	804.07

2.3 稀土元素赋存矿物种类分析结果

按照矿物种类逐级分离得出的数据见表 3。作为矿物相样品中的稀土元素主要存在于铁矿物和硅酸盐中。铁矿物中稀土总量为 $54.62 \times 10^{-6} \sim 378.42 \times 10^{-6}$, 硅酸盐中稀土总量为 $727.83 \times 10^{-6} \sim 1201.07 \times 10^{-6}$, 另外少量稀土元素分布在有机质, 石英, 碳酸盐矿物中。有机质中稀土总量为 $53.87 \times 10^{-6} \sim 121.25 \times 10^{-6}$, 石英中稀土总量为 $0.76 \times 10^{-6} \sim 15.86 \times 10^{-6}$, 碳酸盐中稀土总量为 $2.61 \times 10^{-6} \sim 15.78 \times 10^{-6}$ 。

表 3 样品在不同矿物种类中稀土元素的总量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 3. Total amounts of rare earth elements in different mineral species of samples

样品号	稀土总量	碳酸盐类 A	有机质 B	铁物质 C	石英 D	硅酸盐类 E
1 [#]	1787.3	15.78	100.04	320.07	15.24	1201.07
2 [#]	1363.8	5.53	78.52	328.76	4.17	803.31
3 [#]	1306.9	2.61	121.25	378.42	15.86	727.83
4 [#]	1181.6	9.25	53.87	54.62	0.76	1059.04

2.4 讨论

稀土的赋存形式^[31]分为 4 种: 1) 水溶相——以水合稀土离子或羟基水合稀土离子随淋滤水而迁移, 但又还未被矿物吸附的游离态稀土; 2) 离子相——以水合阳离子或羟基水合阳离子被吸附在黏土矿物上的稀土; 3) 胶态沉积相——以不溶性的氧化物或氢氧化物胶体沉积在矿物上或与某种氧化物化合形成新的化合物; 4) 矿物相——以离子化合物形式进入矿物晶格, 呈类质同晶置换形式分散于造物矿物中的稀土。

根据稀土元素赋存相态分析结果(图 2)得出, 水溶相稀土在 0.7% 左右, 离子相稀土占 17%~35%, 矿物相稀土为 53%~68%, 胶态沉积相稀土在 0.7%~1.1% 范围。从试验结果可以看出稀土元素主要赋存在离子相稀土和矿物相稀土中, 水溶相稀土和胶态沉积相稀土总量较少。另外, 稀土元素赋存矿物种类分析结果(图 3)得出, 碳酸盐矿物中稀土占 0.2%~0.9%, 石英中稀土为 0.06%~1.2%, 铁矿物中稀土占 4.6%~29%, 硅酸盐矿物中稀土在 51%~90% 范围内, 有机质类稀土为 5%~9%, 说明稀土元素主要存在于硅酸盐矿物中。

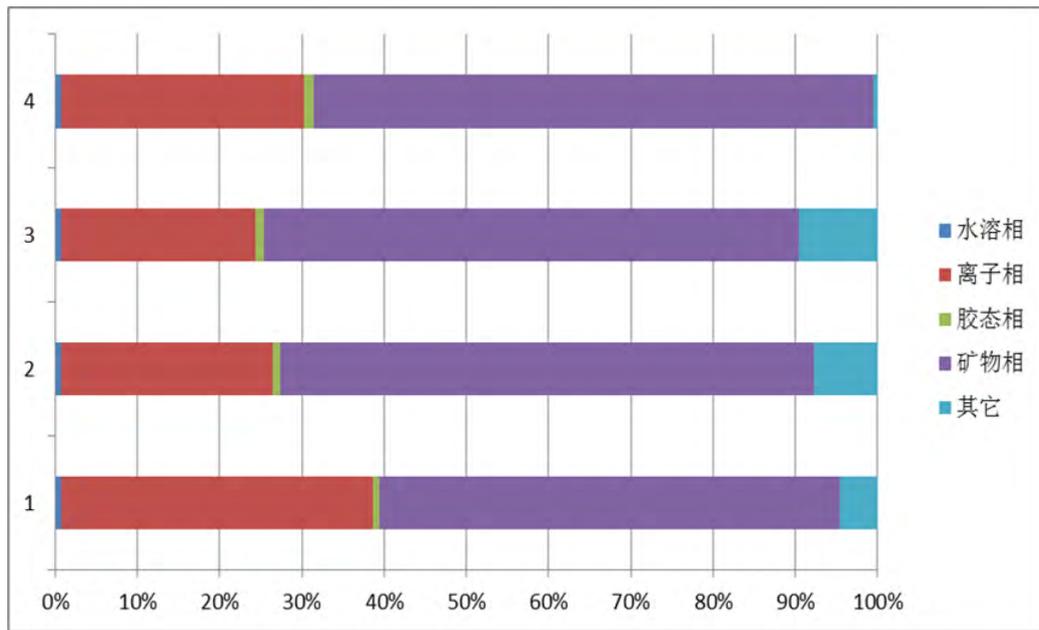


图 2 稀土元素不同相态配分图

Fig. 2. Partition diagram for rare earth elements in different phases of sample.

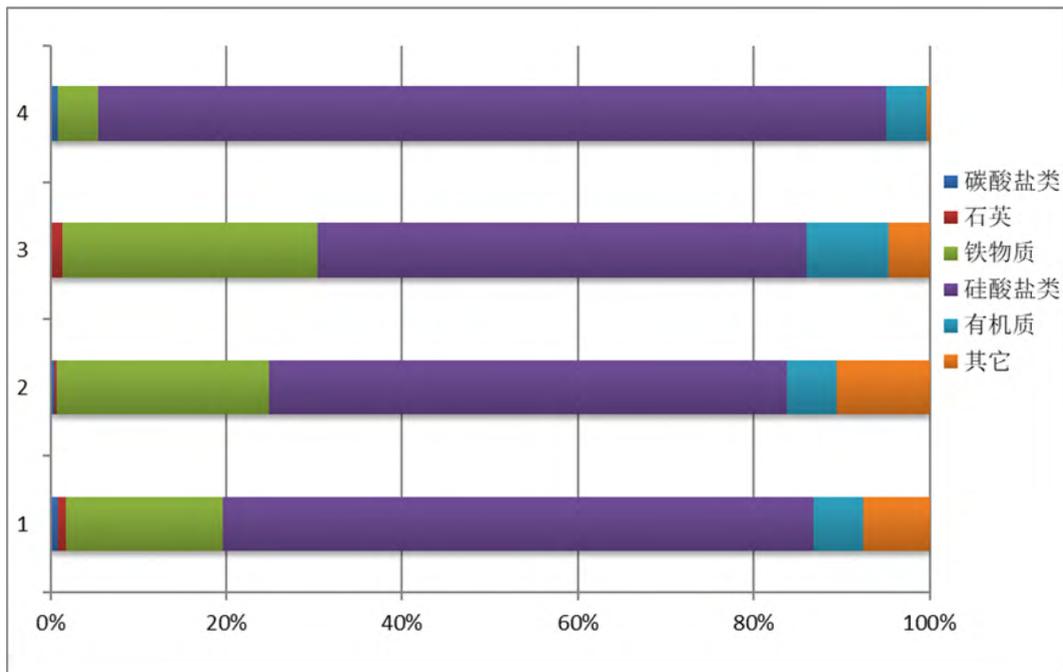


图 3 按矿物种类的稀土元素配分图

Fig. 3. Distribution diagram for rare earth elements in different mineral types of sample.

研究表明, 稀土元素在铝土矿中以矿物相和离子相赋存形式为主, 且主要赋存于硅酸盐矿物中, 结合该区铝土矿的主要矿物成分, 我们认为这些稀土元素主要的载体矿物是粘土矿物。其中稀土元素主要的赋存状态是以类质同象形式赋存在粘土矿物(如高岭石、绿泥石等)中, 其次是呈分散状态被铝矿物(如一水硬铝石、软水铝石、三水铝石等)以及粘土矿物吸附。此外, 阳离子交换吸附的规律研究表明, 稀土元素吸附能力的大小与其离子半径成正比, 由于 LREE 的离子半径大于 HREE 的, 可以推测 LREE 相对于 HREE 更易为铝土矿中粘土矿物所吸附, 这可能是铝土矿中相对富集轻稀土的主要原因。

3 结论

1) 黔北务一正一道铝土矿中稀土元素的赋存相态以矿物相和离子相为主, 其所占比例分别为53%~68%和17%~35%之间, 仅少量为水溶相(约0.7%)和胶态沉积相(0.7%~1.1%)。

2) 矿物相中稀土元素主要富集在硅酸盐矿物中(51%~90%), 其次为铁矿物(4.6%~29%)和有机质类(5%~9%), 碳酸盐矿物和石英中稀土所占比例非常低, 分别为0.2%~0.9%和0.06%~1.2%。

3) 根据化学物相分析, 结合该区铝土矿的主要矿物成分, 本文认为稀土元素主要的载体矿物是粘土矿物。黔北务一正一道铝土矿中稀土元素主要的赋存状态是以类质同象形式赋存于粘土矿物(如高岭石、绿泥石等)中, 其次是呈分散状态被铝矿物(如一水硬铝石、软水铝石、三水铝石等)以及粘土矿物所吸附。

参考文献:

- [1] 陈占恒. 稀土新材料及其在高新技术领域的应用[J]. 稀土, 2000 (1): 53-57.
- [2] 陈昆峰, 胡家乐, 张一波, 等. 稀土晶体材料研发现状与未来展望[J]. 无机盐工业, 2020, 52 (3): 11-16.
- [3] 许旭升. 稀土永磁材料的现状与发展趋势[J]. 冶金与材料, 2019, 39(5): 178-179.
- [4] 沈雷军, 乔鑫, 王忠志. 稀土发光材料技术现状及展望[J]. 稀土信息, 2019 (4): 10-14.
- [5] 陈靖. 美国及世界稀土现状及未来预测[J]. 稀土信息, 2014 (3): 35-37.
- [6] 张博, 宁阳坤, 曹飞, 等. 世界稀土资源现状[J]. 矿产综合利用, 2018 (4): 23-25.
- [7] 张苏江, 张立伟, 张彦文, 等. 国内外稀土矿产资源及其分布概述[J]. 无机盐工业, 2020, 52(1): 9-16.
- [8] Hüseyin Ö, Nurullah H, et al. Rare earth element (REE) resources of Turkey: An overview of their characteristics and origin[J]. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 2019, 159: 129-143.
- [9] Nimila D, Nadeera B, et al. Ilankoon et al. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 122: 2-17.
- [10] Zhu K. Y, Su H. M, et al. Mineralogical control and characteristics of rare earth elements occurrence in Carboniferous bauxites from western Henan Province, north China: A XRD, SEM-EDS and LA-ICP-MS analysis[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 114: 1-22.
- [11] Kalatha S, Perraki M, et al. On the Origin of Bastnaesite-(La, Nd, Y) in the Nissi (Patitira) Bauxite Laterite Deposit, Lokris, Greece[J]. Minerals, 2017, 7(3): 1-19.
- [12] Reinhardt N, Proenza J. et al. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements(REE) in Bauxitic Ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain[J]. Minerals, 2018(8): 562.
- [13] 武国辉, 金中国, 鲍森, 等. 黔北务正道铝土矿成矿规律探讨[J]. 地质与勘探, 2008, 44(6): 31-35.
- [14] Cui T. Rare earth mineral and its geological significances in the WZD bauxite, Northern Guizhou, China[J]. Exploration And Processing of Mineral Resources, 2014, 2913: 92-95.
- [15] Wang X, Jiao Y, et al. REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 133: 103-117.
- [16] Jin Zh. G, Liu Ch. SH, et al. Geochemical Evidence of Sedimentary Environment of Permian Bauxite in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Area, Guizhou Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2018(4): 817-827.
- [17] 叶霖, 潘自平, 程曾涛. 贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景[J]. 矿物学报, 2007 (4): 388-392.
- [18] 叶霖, 程曾涛, 潘自平. 贵州修文小山坝铝土矿中稀土元素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007(3): 228-233.
- [19] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 贵州务正道地区铝土矿床稀土元素组成及地质意义[J]. 地质与勘探, 2012, 48(6): 1067-1076.
- [20] 谷静, 黄智龙, 金中国, 等. 贵州务川瓦厂坪铝土矿床稀土元素地球化学特征及其对成矿过程的指示[J]. 矿物学报, 2015, 35(2): 229-239.
- [21] 黄智龙, 金中国, 等. 黔北务正道铝土矿成矿理论与预测[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 102-121.
- [22] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务正道地区铝土矿床的矿物学特征[J]. 地质学报, 2015, 89(8): 1456-1470.
- [23] 汪小妹, 焦养泉, 等. 黔北务正道地区铝土矿稀土元素地球化学特征[J]. 地质科技情报, 2013, 32(1): 27-33.
- [24] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 贵州务一正一道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J]. 地质学报, 2019, 93(11): 2847-2861.
- [25] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 77-80.
- [26] 龚美菱. 化学物相分析研究[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996: 39-42.
- [27] 高霞, 左银辉. 黏土矿物分离及样品制备[J]. 新疆地质, 2007(2): 213-215.
- [28] 谷静, 黄智龙, 金中国, 等. 黔北务一正一道铝土矿床不活动元素地球化学与质量平衡计算[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 397-405.
- [29] Gu J, Huang Zh. L, et al. Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 130: 44-59.
- [30] 邵厥年, 陶维屏. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京: 地质出版社, 2014: 254-260.
- [31] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 6.