

贵州织金新华含稀土磷矿床的电子探针研究

刘世荣^{1,2}, 金志升¹, 周国富¹, 姚林波¹, 郑文勃¹

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

位于贵州织金县的新华磷矿是一个超大型磷、稀土综合矿床。已探明磷矿石储量 13.148 亿吨, 稀土氧化物储量 144.16 万吨^[1]。至今稀土元素未找到一条效益理想的综合利用途径。

资源综合利用, 提高资源利用率是世界性的潮流。磷块岩中共生稀土元素潜在工业价值十分重大。目前, 制约磷块岩中稀土资源开发利用的关键因素是稀土元素在磷块岩中的赋存状态。已有不少研究表明稀土元素主要赋存于胶磷矿中, 但由于缺少有力的实验数据, 对于稀土元素在胶磷矿中具体的存在形式, 仅从理论上推测以类质同象的形式存在^[2,3]。张杰等利用扫描电镜对该磷矿中稀土的赋存状态做了初步的探讨, 未发现独立的稀土矿物, 只在白云石中发现微弱的 Y 的能谱信号^[4], 对其赋存形式和分布规律仍然没有太明确的结论。本文利用电子探针首次发现稀土以氧化物和稀土的碳酸盐两类独立矿物的形式赋存于胶磷矿中。

1 地质背景

织金新华磷矿产于早寒武世梅树村及箐竹寺阶段底部含磷岩系。磷矿位于新华背斜西北翼 F1 断层西北侧, 沿北东-南西方向延伸约 20km。

研究样品采于新华磷矿戈仲伍矿段。矿层倾斜较小, 断裂构造也较简单, 以走向正断层为主。矿石为浅灰色白云质生物屑磷块岩。呈粒状结构, 磷酸盐矿物以胶磷矿为主, 含少量微晶碳氟磷灰石。共

生矿物有白云石、方解石、重晶石、石英、黄铁矿、褐铁矿和粘土矿物等。

经电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析, 样品稀土总量($\mu\text{g/g}$)为: 401.887 ~ 1 164.785, 平均 758.473。

2 实验方法

将研究样品磨制成光薄片, 表面喷镀导电碳质薄膜。选用日本岛津公司生产的 EPMA-1600 型电子探针对样品进行分析。实验条件为: 加速电压 25kV, 束流 4.5nA, 成分分析的束斑直径 1 μm 。利用电子探针的扫描背散射电子成像分析技术, 在 1 000 至 4 000 的放大倍数下仔细观察样品表面的物相组成, 鉴定物相的微区成分。

3 实验结果与讨论

从图 1 可见, 胶磷矿中的磷灰石(Ap)呈灰白色, 产出形态有丝状、皮壳状和絮状。胶磷矿中含有方解石(Cal), 是多相集合体。胶磷矿组成物相的特征, 从成因上, 从结构上都有利于稀土元素的赋存。方钨石(Crt)呈亮白色, 形态为粒状, 大小 2.6 μm , 与絮状磷灰石共生, 分布于絮状磷灰石与方解石的接触界面上。

方钨石(Cerianite)的分子式为(Ce, Th)₂O₇, 是自然界较常见的稀土元素的氧化物类矿物。图 2 为方钨石的成分谱线, 以 Ce、O 为主。由于 X 射线的荧光效应, 谱线中包含少量方钨石周围磷灰石和方解

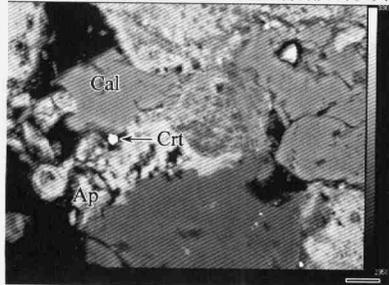


图 1 方钨石的背散射电子图像。Bar = 9.5 μm

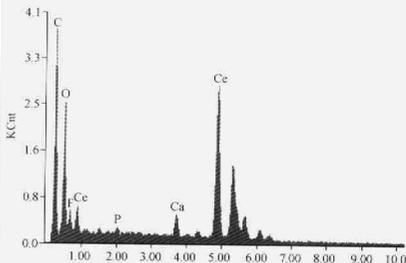


图 2 方钨石的成分谱线。

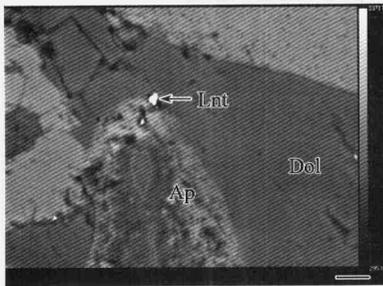
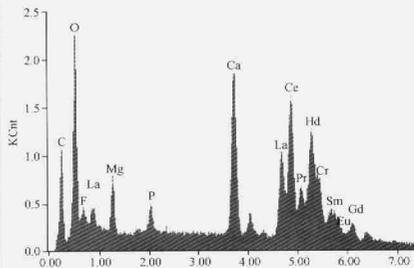
图3 碳锶石的背散射电子图像。Bar = 9.5 μ m

图4 碳锶石的成分谱线。

石的成分:P、Ca、F、C、O。

由于镧系元素的离子半径差别很小,价电子层结构相似,造成稀土元素结晶化学性质的相似性,故同一矿物中常常含有多个稀土元素。然而,在氧化条件下,铈容易被氧化成四价离子,从而与其它稀土元素分离,呈单独的氧化物矿物。方锶石的存在,反映较为氧化的成矿条件。

图3为碳锶石(Lanthanite)的背散射电子图像。碳锶石(Lnt)呈亮白色,大小为2.4 μ m,分布于生物磷灰石(Ap)的边缘,与白云石(Dol)伴生。

碳锶石的分子式为 $(Ce, La)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$,是含水的轻稀土碳酸盐矿物,稀土含量为54.4%,斜方晶系。图4为图3所示碳锶石的成分谱线,除碳锶石的组成元素C、O、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd外,包含磷灰石和白云石的成分:P、Ca、F、O、C、Mg。利用能谱对此碳锶石的成分进行无标样定量分析得到稀

土相对含量:La₂O₃ 20.86%;Ce₂O₃ 36.66%;Pr₂O₃ 3.83%;Nd₂O₃ 12.99%;Sm₂O₃ 0.11%;Eu₂O₃ 0.10%;Gd₂O₃ 0.66%。

对微细的稀土矿物如何制造相应的标样进行探针的波谱定量需加探讨。

参考文献:

- [1] 刘家仁. 试谈织金磷矿的综合利用问题[J]. 贵州地质, 1999, 3: 253 - 258.
- [2] 张静, 田淑贵, 等. 稀有元素矿物微量半微量化学分析[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [3] 施春华, 胡瑞忠, 王国芝. 贵州织金磷矿岩稀土元素地球化学特征研究[J]. 矿物岩石, 2004, 24(4): 71 - 75.
- [4] 张杰, 陈代良. 贵州织金新华含稀土磷矿床扫描电镜研究[J]. 矿物岩石, 2000, 3: 59 - 64.