

云南武定迤纳厂铁铜稀土矿床铁精矿、铜精矿和尾矿稀土元素含量调查

戚华文¹ 姜艳玲²

1. 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, 贵阳 550081;
2. 云南冶金昆明重工有限公司技术中心, 昆明 650203

摘要: 为查明武定迤纳厂铁铜稀土矿床矿石分选过程中稀土元素的去向和归宿, 开展了铁精矿、铜精矿和尾矿的主量元素和微量元素分析测试。铁精矿和铜精矿中稀土元素总量(ΣREE) 分别为 $88.5 \times 10^{-6} \sim 606 \times 10^{-6}$ 和 $629 \times 10^{-6} \sim 1263 \times 10^{-6}$ 。尾矿样品的化学成分以 SiO_2 (18.15%~45.16%)、 Fe_2O_3 (9.79%~41.60%)、 CaO (4.90%~10.25%) 和烧失量(9.45%~21.40%) 为主, 具有较高的 Ba ($523 \times 10^{-6} \sim 1630 \times 10^{-6}$) 和稀土(ΣREE 为 $248 \times 10^{-6} \sim 1576 \times 10^{-6}$)。尾矿中 ΣREE 与 Fe_2O_3 、 P_2O_5 和 Nb 含量呈正相关。稀土元素配分模式和 $(\text{La}/\text{Sm})_N - (\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 图解均表明铁精矿、铜精矿和尾矿中的稀土元素可能主要赋存在被包裹于磁铁矿中的磷灰石中。这种混合颗粒的存在导致在选矿过程中, 铁铜稀土元素向比重偏低的矿物端转移。该矿稀土资源可能主要富集在尾矿中的磷灰石中。

关键词: 铁精矿; 铜精矿; 尾矿; 稀土元素; 铁铜稀土矿床; 云南迤纳厂

中图分类号: P618.7 文章编号: 1007-2802(2018)06-1114-09 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.077

Investigation of Rare Earth Elements in Iron Concentrates, Copper Concentrates, and Tailings from the Yinachang Fe-Cu-REE Deposit, Southwest China

QI Hua-wen¹, JIANG Yan-ling²

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. Technology Center of Yunnan Metallurgy Kunming Heavy Industry Co. Ltd., Kunming 650203, China

Abstract: The major elements and trace elements of iron concentrates, copper concentrates, and tailings from the Yinachang Fe-Cu-REE deposit are analyzed to locate whereabouts of rare earth elements during ore separation processes. The total REE concentrations (ΣREE) of iron concentrates and copper concentrates are $88.5 \times 10^{-6} \sim 606 \times 10^{-6}$ and $629 \times 10^{-6} \sim 1263 \times 10^{-6}$, respectively. Tailings are composed mainly of SiO_2 (18.15%–45.16%), Fe_2O_3 (9.79%–41.60%), CaO (4.90%–10.25%), and loss on ignition (9.45%–21.40%), with relatively high contents of Ba ($523 \times 10^{-6} \sim 1630 \times 10^{-6}$) and ΣREE ($248 \times 10^{-6} \sim 1576 \times 10^{-6}$). The ΣREE contents of tailings are positively correlated with those of Fe_2O_3 , P_2O_5 , and Nb . REE patterns and $(\text{La}/\text{Sm})_N$ vs. $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ plots indicate that REE of iron concentrates, copper concentrates, and tailings could mainly occur in apatite associated with magnetite. The presence of such mixed particles of apatite and magnetite leads to the transfer of Fe, Cu and REE to the minerals with relatively low specific gravity during the separation processes. It is believed that REE resources of the deposit are concentrated mainly in the apatite of tailings.

Key words: iron concentrate; copper concentrate; tailing; REE; Fe-Cu-REE deposit; Yinachang

迤纳厂矿床位于云南省中部武定县, 大地构造位置处于扬子板块西缘、康滇地轴云南段, 是滇中具有代表性的元古代铁铜稀土矿床。前人围绕该

矿床的物质组成、铁铜稀土的赋存状态、成岩成矿年代学、成矿流体演化、成矿物质来源和矿床成因分类等方面开展了系统的研究(杨耀民, 2004; 杨耀

收稿编号: 2017-299 2017-12-29 收到 2018-01-22 改回

基金项目: 中国地质调查局委托项目(1212011120354)

第一作者简介: 戚华文(1973-) 男, 研究员, 研究方向: 矿床地球化学. E-mail: qihuawen@vip.gyig.ac.cn.

民等, 2004, 2005; 叶现韬, 2013; 叶现韬等, 2013; 侯林等, 2013a, 2013b, 2015; Zhao and Zhou, 2011, Li and Zhou, 2015)。该矿现在仍在开采, 但矿山选矿单位仅将其作为铁矿和铜矿开采, 并未选冶其中的稀土及伴生金属。目前, 对该矿稀土资源在铁铜矿石采选过程中的去向和归宿, 尚无任何报道。笔者对矿区选场分选出的铁、铜精矿和尾矿砂开展了稀土元素含量的调查, 以期为促进矿产资源的综合利用和合理开发提供科学依据。

1 矿床地质特征

迺纳厂矿区共有 8 个矿段, 其中大宝山、辣椒矿、东部矿 3 个矿段分布于东部, 称东部矿带; 东方红、下狮子口、八层矿、过水沟、撒卡拉 5 个矿段分布于西部, 称为西部矿带。两个矿带长约 4.5 km, 宽 1~1.7 km。矿体均赋存于因民组中上部铁白云石碳酸盐岩地层和角砾岩刺穿体中, 产出严格受构造和岩性控制, 呈角砾状、似层状、透镜状、脉状分布。矿体上、下盘围岩主要为灰绿色变斑状石榴子石黑云母片岩、石英二云母片岩等, 与矿体呈渐变过渡的整合接触。矿体沿走向和倾向出现有膨缩、分支、复合现象。矿区总共有 58 个矿体, 一般长 400~700 m, 最长在 1000 m 以上, 厚 3.93~4.31 m, 宽 200 m。铁矿石储量为 374.1 万 t, 平均品位达 45%。铜储量为 6.94 万 t, 平均品位为 1% 左右。稀土储量为 1.28 万 t, 品位为 0.1%~0.3%。其他伴生元素储量分别为: Nb 1360 t, Co 700 t, Mo 1400 t (据叶现韬, 2013; 侯林等, 2013a)。

迺纳厂矿区矿石矿物主要为磁铁矿和黄铜矿, 脉石矿物有石英、铁白云石、萤石, 含稀土矿物主要为氟磷灰石, 其次有少量褐帘石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿和独居石, 偶见磷钇矿和铈钇矿 (叶现韬, 2013; Li and Zhou, 2015)。氟磷灰石可分为两种: 一种为很少含有稀土矿物包体的未蚀变的氟磷灰石, 可见磁铁矿包体, 主要赋存在富铁的矿石中; 另一种为颗粒边部含有较多稀土矿物 (氟碳钙铈矿、独居石、磷钇矿和铈钇矿) 包裹体的蚀变氟磷灰石, 与氟碳钙铈矿、褐帘石共生, 倾向于赋存在富铜的矿石中 (Li and Zhou, 2015)。

前人利用不同分析测试对象和方法确定的区域成岩成矿年龄明显分为两组: ①较老的年龄 (~1700 Ma), 如矿区层状凝灰岩和火山角砾岩的锆石 La-ICP-MS U-Pb 同位素确定的岩浆侵位年龄为 (1739±13) Ma (侯林等, 2013b), 或沉积上限年龄约为 1750 Ma (叶现韬等, 2013); 黄铜矿样品的 Re-Os

同位素等时线年龄为 (1690±99) Ma (叶现韬等, 2013); 富含蚀变磷灰石的矿石全岩 Sm-Nd 同位素分析确定的等时线年龄为 1700 Ma (Li and Zhou, 2015)。②偏年轻的年龄 (770~850 Ma), 如东川式层状铜矿床中石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄为 810~770 Ma (邱华宁等, 2002), 石英 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 快中子活化法确定的坪年龄为 (784.25±0.95) Ma, 等时线年龄为 (783.93±8.59) Ma (叶霖等, 2004); 独居石颗粒 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 同位素定年确定的成矿年龄为 (842±9) Ma (Li and Zhou, 2015)。Li 和 Zhou (2015) 提出两阶段热液稀土 (~1700 Ma 铁铜磷灰石稀土矿化; ~840 Ma 热液叠加, 磷灰石稀土被淋滤, 稀土独立矿物形成) 矿化模式。

2 矿石分选流程与样品采集

矿石经鄂式破碎机破碎后, 利用大型球磨机加工成粉末状。首先利用重选和水洗, 将尾矿与重组分分开, 然后利用搅拌机和浮选剂 (松油、丁基纳黄油) 从重组分中分选出铜精矿、铁精矿。铁精矿和铜精矿分别由水泵泵送至精矿池脱水干燥, 尾矿砂直接泵入尾矿池。铁精矿 (5 件)、铜精矿 (4 件) 和尾矿砂 (15 件) 样品采自过水沟选厂、东方红选厂和核桃箐选厂。为避免样品间的交叉污染, 每个样品内用塑料袋, 外加布袋独立包装, 重量约 1~2 kg。样品在常温下晒干, 用钨钢磨样器加工至约 200 目, 供分析测试使用。

3 分析测试方法

针对样品高硫 (铜精矿)、高铁 (铁精矿) 和难熔等特点, 部分铁铜精矿和尾矿样品送至广州澳实实验室分析主量和微量元素。澳实实验室采用的分析方法代码和简要说明如下: ①ME-ICP881 (难熔矿样 17 个元素分析: 碱熔消解, 等离子光谱分析, 适用于难熔样及难熔矿物); ②ME-ICP41 (勘探项目微量元素分析: 王水消解, 等离子光谱分析检测, 适用微量水平 35 个元素系列分析); ③ME-ICP06 (主量全岩分析: 偏硼酸锂熔融, 等离子发射光谱定量); ④ME-MS81 (硼酸锂熔融, 等离子质谱仪定量分析)。通常先用方法①和方法②草测, 然后再用方法③和方法④进行精确测定。另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, 采用压片法 (XRF1) 或硼酸锂熔融 (XRF2) 和 X 射线荧光光谱法, 分析部分样品的主量元素。分析测试结果列于表 1。

表 1 迤纳厂铁铜稀土矿床铁铜精矿和尾矿主量元素和硫(%)、微量元素和稀土元素含量($\times 10^{-6}$)

Table 1 Concentrations of major elements, sulfur (%), trace and rare earth elements ($\times 10^{-6}$) of iron concentrates, copper concentrates, and tailings from the Yinachang Fe-Cu-REE deposit, southwest China

样号	YNCWC -7	YNCWC -8	YNCWC -20	DFH -24	YNCWC -9	YNCWC -10	YNCWC -11	YNCWC -19	DFH -25	YNCWC -4	YNCWC -12	YNCWC -13
样品类型	铜精矿	铜精矿	铜精矿	铜精矿	铁精矿	铁精矿	铁精矿	铁精矿	铁精矿	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂
主量方法	ICP41	ICP41	ICP41	ICP41	XRF1	XRF1	XRF1	XRF1	ICP41	XRF2	XRF2	XRF2
微量方法	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81
SiO ₂					11.01	6.07	5.19	5.73		32.42	44.36	43.86
Al ₂ O ₃	2.00	1.80	1.95	0.62	0.77	0.38	0.30	0.50	0.40	5.79	10.02	10.11
Fe ₂ O ₃	29.03	26.31	34.18	39.18	81.61	90.05	91.3	90.8		26.94	14.18	15.15
MgO	1.53	1.56	1.84	1.21	1.16	0.09	0.20	-	0.45	3.40	4.30	3.60
CaO	1.96	2.00	3.47	2.64	2.15	0.92	1.02	1.39	1.25	10.11	9.05	8.27
Na ₂ O	0.03	0.03	0.04	0.05	0.08	0.16	0.08	0.13		0.40	1.66	1.54
K ₂ O	0.41	0.37	0.49	0.17	0.13	0.07	0.05	0.11	0.08	1.46	2.78	2.80
MnO					0.36	0.21	0.64	0.17		0.92	0.63	0.92
P ₂ O ₅	0.44	0.31	0.27	0.46	0.13	0.29	0.21	0.07	0.18	1.31	0.33	0.40
TiO ₂	0.05	0.05	0.05	0.02	0.14	0.18	0.08	0.05	0.05	0.28	0.45	0.46
LOI					1.95	-0.67	0.80	-1.67		16.11	13.03	13.47
总计					99.52	97.78	99.88	97.32		99.14	100.81	100.58
S	>10.0 ^①	>10.0 ^①	>10.0 ^①	>10.0 ^①	0.15 ^①	0.12 ^①	0.05 ^①	0.03 ^①	0.04 ^①	1.00 ^①	0.05 ^①	0.05 ^①
Cu	>10000	>10000	>10000	>10000	685	1350	2540	164	169	593	511	442
Y	47.8	35.8	31.0	63.0	17.7	137	9.00	5.80	45.6	123	24	28
Zr	169	171	55.0	30.0	27.0	16.0	15.0	14.0	19.0	68.0	107	105
Nb	61.7	45.7	48.6	134	54.4	131	60.6	13.2	113	120	17.1	18.6
Ba	252	239	870	85.9	95.2	59.5	108	87.1	52.6	1190	1230	1400
La	515	285	172	334	51.1	115	78.8	24.2	71.5	368	72.7	97.1
Ce	785	437	291	576	83.6	252	112	41.0	126	645	130	170
Pr	69.0	38.9	27.8	57.1	7.17	26.7	8.87	3.81	12.7	64.6	12.7	16.6
Nd	202	116	92.0	187	23.8	103	24.0	12.2	45.0	222	41.5	53.5
Sm	28.3	16.8	13.9	28.6	3.82	22.2	3.21	1.97	8.82	36.7	7.31	8.72
Eu	21.9	13.2	7.91	15.3	3.02	6.74	5.96	1.03	6.37	22.0	2.98	4.34
Gd	16.8	11.1	8.6	19.8	3.35	23.6	2.32	1.36	8.33	29.2	5.56	6.60
Tb	2.14	1.47	1.21	2.64	0.54	3.92	0.33	0.2	1.59	4.11	0.80	0.97
Dy	11.0	7.54	6.48	14.3	3.29	24.2	1.93	1.29	10.2	22.4	4.46	5.33
Ho	1.91	1.43	1.19	2.57	0.63	4.88	0.39	0.23	2.05	4.19	0.86	1.05
Er	5.36	3.96	3.31	6.86	1.86	13.4	1.15	0.62	5.61	11.3	2.47	3.25
Tm	0.65	0.47	0.48	0.84	0.18	1.58	0.12	0.11	0.69	1.39	0.31	0.37
Yb	3.83	3.17	2.59	4.57	1.13	7.87	0.9	0.48	3.54	7.20	2.10	2.65
Lu	0.44	0.35	0.27	0.46	0.14	0.8	0.09	0.04	0.34	0.78	0.29	0.34
Hf	4.4	4.2	1.4	0.8	0.6	0.5	0.4	0.4	0.5	1.8	2.8	2.8
Ta	0.8	0.8	0.6	1.5	0.8	2.5	0.5	0.3	1.9	2.2	0.9	0.9
ΣREE	1663	936	629	1250	184	606	240	88.5	303	1439	284	371
Y/Ho	25	25	26.1	24.5	28.1	28.1	23.1	25.2	22.2	29.4	27.9	26.7

样号	YNCWC -14	YNCWC -15	YNCWC -16	YNCWC -17	YNCWC -18	DFH -26	DFH -27	YNCWC -1	YNCWC -2	YNCWC -3	YNCWC -5	YNCWC -6
样品类型	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿样品	尾矿样品	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂
主量方法	XRF2	XRF2	XRF2	XRF2	XRF2	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06
微量方法	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81
SiO ₂	45.16	43.3	43.65	43.66	44.17	44.8	44.7	18.15	21.7	32.4	29.1	43.4
Al ₂ O ₃	9.57	10.11	10.35	9.90	9.82	10.6	10.1	2.93	3.75	4.10	4.99	7.15
Fe ₂ O ₃	15.38	16.9	12.49	15.89	13.74	18.3	20.4	41.6	37.9	28.1	29.8	9.79
MgO	2.87	2.87	4.50	3.21	4.20	4.46	4.55	3.98	3.56	3.92	4.11	6.19
CaO	7.58	7.53	9.58	8.16	8.91	5.16	4.90	6.97	8.69	8.71	10.05	10.25
Na ₂ O	1.67	1.21	2.21	1.12	1.32	1.63	1.62	0.41	0.50	0.50	0.63	0.26
K ₂ O	2.65	2.63	2.95	2.72	2.79	2.81	2.73	0.64	1.07	1.06	1.59	2.19
MnO	1.18	1.16	0.56	1.04	0.65	0.79	0.77	2.31	1.66	1.24	1.09	0.39
P ₂ O ₅	0.35	0.43	0.38	0.39	0.31	0.56	0.54	0.89	1.06	1.06	1.57	0.38

续表 1

样号	YNCWC -14	YNCWC -15	YNCWC -16	YNCWC -17	YNCWC -18	DFH -26	DFH -27	YNCWC -1	YNCWC -2	YNCWC -3	YNCWC -5	YNCWC -6
样品类型	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿样品	尾矿样品	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂	尾矿砂
主量方法	XRF2	XRF2	XRF2	XRF2	XRF2	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06	ICP06
微量方法	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81	MS81
TiO ₂	0.43	0.43	0.47	0.46	0.46	0.49	0.47	0.13	0.16	0.19	0.21	0.46
LOI	13.7	13.46	13.12	12.76	13.11	9.45	9.84	21.4	19.1	18.4	16.1	17.65
总计	100.54	100.04	100.25	99.3	99.47	99.22	100.75	100.02	99.41	99.88	99.43	98.75
S	0.04 ^①	0.05 ^①	0.04 ^①	0.05 ^①	0.08 ^①	<0.1 ^②	0.2 ^②	0.5 ^②	1.2 ^②	0.9 ^②	0.9 ^②	0.2 ^②
Cu	290	232	579	275	510	400	100	3900	1000	900	600	4500
Y	27.6	26.8	25.3	27.8	24.1	57.9	48.8	53.6	110	74.8	119	33.7
Zr	104	103	113	109	108	114	105	32.0	41.0	56.0	55.0	132
Nb	19.8	20.6	13.2	20.2	14.4	54.2	45.2	59.7	100	82.3	117	31.9
Ba	1605	1630	1205	1540	1045	893	894	816	989	556	671	523
La	107	90.9	63.9	98.3	97.3	126	107	358	419	269	389	60.9
Ce	185	157	115	172	171	229	193	576	718	455	670	108
Pr	17.7	15.4	11.4	16.5	16.6	23.2	19.7	52.5	70.2	43.7	65.1	11.0
Nd	58.1	50.6	37.6	55.4	54.6	80.7	67.4	161	236	142	219	37.4
Sm	9.33	8.38	6.51	9.02	8.55	13.9	11.9	23.1	38.2	22.7	34.9	7.03
Eu	5.10	5.33	2.47	4.66	3.61	8.23	6.69	18.9	22.4	15.7	22.4	3.40
Gd	6.69	6.60	5.49	6.80	6.31	12.1	10.1	15.8	27.5	17.6	27.2	6.04
Tb	0.92	0.97	0.82	0.95	0.82	1.84	1.50	2.13	3.71	2.59	3.92	0.94
Dy	5.33	5.24	4.33	5.38	4.66	10.6	8.53	11.3	19.3	13.6	21.4	5.63
Ho	1.01	1.05	0.87	1.01	0.86	2.01	1.68	2.13	3.54	2.59	4.03	1.15
Er	3.06	2.94	2.69	2.88	2.36	5.62	4.64	5.94	9.82	7.47	10.8	3.35
Tm	0.39	0.36	0.32	0.41	0.36	0.64	0.57	0.70	1.20	0.88	1.29	0.41
Yb	2.68	2.53	2.22	2.57	2.12	3.77	3.28	4.14	6.34	4.75	6.85	2.84
Lu	0.32	0.31	0.31	0.32	0.26	0.45	0.39	0.47	0.66	0.53	0.72	0.36
Hf	2.7	2.7	2.9	2.6	2.7	2.7	2.6	0.8	1.1	1.5	1.5	3.4
Ta	0.9	0.9	0.8	1.1	0.8	1.4	1.3	0.7	1.7	1.5	2.2	1.1
ΣREE	403	348	254	376	369	518	436	1232	1576	998	1477	248
Y/Ho	27.3	25.5	29.1	27.5	28	28.8	29	25.2	31.1	28.9	29.5	29.3

注: 空格表示未检测; -表示低于检测限; ①分析方法为 ME-ICP41; ②分析方法为 ME-ICP881。

此外,为便于对比,同时列出了矿区矿石和围岩(杨耀民,2004;叶现韬,2013)、磁铁矿(侯林等,2013a)、磷灰石(Li and Zhou,2015)的稀土元素含量变化范围和算术平均值(表2)。

4 结果与讨论

4.1 铁精矿、铜精矿和尾矿的主微量元素组成

铁精矿(磁铁矿为主)的化学成分以 Fe₂O₃ 为主(含量为 81.61%~91.30%),稀土元素总量(ΣREE)为 88.5×10⁻⁶~606×10⁻⁶。铜精矿(黄铜矿为主)的化学成分以 S(>10.0%)和 Cu(>10000×10⁻⁶)为主,Fe₂O₃ 含量为 29.03%~39.18%,稀土元素总量(ΣREE)为 629×10⁻⁶~1263×10⁻⁶。尾矿样品的化学成分变化较大,以 SiO₂(18.15%~45.16%)、Fe₂O₃(9.79%~41.60%)、CaO(4.90%~10.25%)和烧失量(LOI,9.45%~21.40%)为主,具有较高的 Ba 含量 523×10⁻⁶~1630×10⁻⁶,稀土元素总量(ΣREE)为 248×10⁻⁶~1576×10⁻⁶。尾矿中稀土元素

总量(ΣREE)与 SiO₂、Al₂O₃、K₂O、TiO₂、Zr 和 Hf 含量呈负相关,而与 Fe₂O₃、P₂O₅ 和 Nb 含量呈正相关(n=15,图1)。此外,尾矿中 Fe₂O₃、P₂O₅ 和 Nb 含量三者呈明显的正相关(图1)。

值得注意的是,铁精矿、铜精矿的稀土元素总量与 P₂O₅ 含量也表现出明显的正相关,但在 ΣREE-P₂O₅ 散点图中,铁精矿、铜精矿样品表现出与尾矿样品不同的增长趋势线(图1e)。这一结果与前人的矿相学观察结果是吻合的。大量的矿相学观察表明,磁铁矿与磷灰石等密切共生,通常磁铁矿中包裹有磷灰石,磷灰石中有时也包裹有磁铁矿(Li and Zhou,2015)。因此,铁精矿、铜精矿和尾矿中稀土元素含量增高可能与磷灰石含量增加密切相关。矿区围岩石榴子石黑云母片岩的 Ba 含量为 711×10⁻⁶~2593×10⁻⁶,远高于矿石中的 Ba 含量(5.68×10⁻⁶~180×10⁻⁶)(杨耀民,2004;叶现韬,2013)尾矿中 Ba 含量的升高可能与选矿过程石榴子石黑云母片岩加入或围岩剥离不完全有关。

表 2 武定迤纳厂铁铜稀土矿床不同类型氟磷灰石、矿石、磁铁矿和石榴石黑云母片岩稀土元素含量变化范围及平均含量

the Yinachang Fe-Cu-REE deposit, southwest China

(×10⁻⁶)

样号	UFA		AFA I		AFA II		矿石		磁铁矿		石榴石黑云母片岩	
	LA-ICP-MS (n=22)	变化范围	LA-ICP-MS (n=17)	变化范围	LA-ICP-MS (n=7)	变化范围	ICP-MS (n=24)	变化范围	ICP-MS (n=10)	变化范围	ICP-MS (n=9)	ICP-MS (n=2)
Y	1810	570~6500	450	251~1770	1920	760~3900	240	39.0~912	6.25	1.07~32.7	33.8	14.2~15.1
La	4500	1710~7800	203	36~1000	258	61~810	578	31.2~2350	6.15	1.69~12.7	64.7	4.60~10.7
Ce	9000	4200~13800	510	94~2420	800	196~2160	1120	53.1~4360	9.7	2.64~21.6	121	6.78~14.9
Pr	990	500~1710	71	14.9~300	130	38~300	122	5.05~558	1.22	0.25~2.41	12.1	0.72~1.59
Nd	3800	2140~7100	350	84~1330	730	258~1480	455	17.1~1970	4.53	0.86~8.58	42.7	2.55~5.61
Sm	660	350~1480	100	31~330	264	117~480	86.7	2.60~374	0.767	0.15~1.52	7.43	0.89~1.30
Eu	280	117~650	79	30~277	171	93~470	39.9	3.09~126	0.574	0.27~1.21	5.03	1.25~1.58
Gd	510	227~1380	107	50~310	360	194~610	75.8	2.08~320	0.726	0.17~1.42	7.32	1.81~1.96
Tb	71	28.4~215	16.7	9.3~48	60	26.8~117	12.2	0.23~52.8	0.123	0.03~0.25	1.11	0.35~0.37
Dy	400	151~1250	97	55~287	360	139~770	69.3	0.98~320	0.671	0.19~1.24	6.03	2.38~2.52
Ho	73	26.3~225	17.5	9.1~54	67	23.8~149	14.2	0.15~68.3	0.128	0.04~0.22	1.16	0.55~0.57
Er	175	68~540	41	21.3~134	156	48~360	33.6	0.40~160	0.35	0.10~0.64	3.10	1.67~1.74
Tm	20.4	7.5~60.4	4.4	2.45~15.68	16.8	4.8~40	4.15	0.05~20.7	0.053	0.01~0.11	0.41	0.26~0.26
Yb	98	41~278	19.9	10.2~73	73	20.8~163	19	0.28~88.2	0.31	0.08~0.64	2.41	1.66~1.87
Lu	8.7	3.7~24.7	1.65	0.77~6.35	6.0	1.78~12.8	1.78	0.03~8.20	0.042	0.01~0.09	0.31	0.26~0.27
ΣREE	20700	10700~34000	1620	480~6300	3500	1210~6700	2662	116~10736	25.3	6.49~50.3	275	26.1~44.9
Y/Ho	23.3	13.7~30.5	24.9	19.9~37.4	29.6	26.2~32.3	16.9	16.3~28.1	27.7	24.7~32.2	32.1	25.8~26.5

注: UFA-未蚀变磷灰石, AFA I-蚀变 I 类磷灰石, AFA II-蚀变 II 类磷灰石; 稀土元素含量平均值依据 Li 和 Zhou (2015); 矿石和石榴石黑云母片岩稀土元素含量平均值依据叶现韬(2013), 矿石 Y 含量数据不全(据杨耀民 2004); 磁铁矿稀土元素含量平均值依据侯林等(2013a)角砾状和粗粒状磁铁矿分析数据计算; 围岩 1 为稀土总量大于 100×10⁻⁶ 样品平均值, 杨耀民(2004)数据表明稀土总量最高的样品(926×10⁻⁶) 具较高的 P₂O₅ 含量(0.70%), 围岩 2 为稀土总量小于 100×10⁻⁶ 样品平均值。

4.2 铁精矿、铜精矿和尾矿中稀土元素存在形式

迤纳厂铁铜稀土矿石中稀土元素的存在形式是决定铁精矿、铜精矿和尾矿中稀土元素存在形式的关键。已有研究在迤纳厂铁铜稀土矿石中发现多种稀土元素独立矿物, 如褐帘石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、独居石、磷钇矿和铈钇矿(叶现韬 2013; Li and Zhou, 2015)。鉴于磷灰石中的稀土元素含量明显低于这些独立矿物中的稀土元素含量(可达百分含量), 且方解石和石英等脉石矿物的稀土含量较低, 叶现韬(2013)认为矿石中的稀土元素主要赋存在独立矿物中。笔者研究发现这些独立矿物并不是稀土元素全分配型矿物, 电子探针分析数据表明, 褐帘石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、独居石主要富集轻稀土元素, 磷钇矿和铈钇矿主要富集 Y 和重稀土元素。Li 和 Zhou(2015) 发现这些矿物与磷灰石的稀土总量和(La/Y)_n 值存在很大差异。因此, 通过与矿区磷灰石、磁铁矿、矿石等样品的稀土元素配分模式的比对, 可进一步限定铁精矿、铜精矿和尾矿中稀土元素的主要存在形式。

杨耀民(2004) 报道的 4 件磁铁矿单矿物的稀土元素总量(ΣREE) 为 25.4×10⁻⁶ ~ 430×10⁻⁶, 由于缺乏对应的磁铁矿单矿物 P₂O₅ 含量的结果, 很难评估这些磁铁矿单矿物中是否包裹有磷灰石。因此, 笔者选择侯林等(2013a) 报道的 P₂O₅ 含量较低(<0.06%, 一般 0.00%~0.03%) 的磁铁矿的稀土元素含量分析数据作为对比依据, 获得的稀土元素平均含量(n =

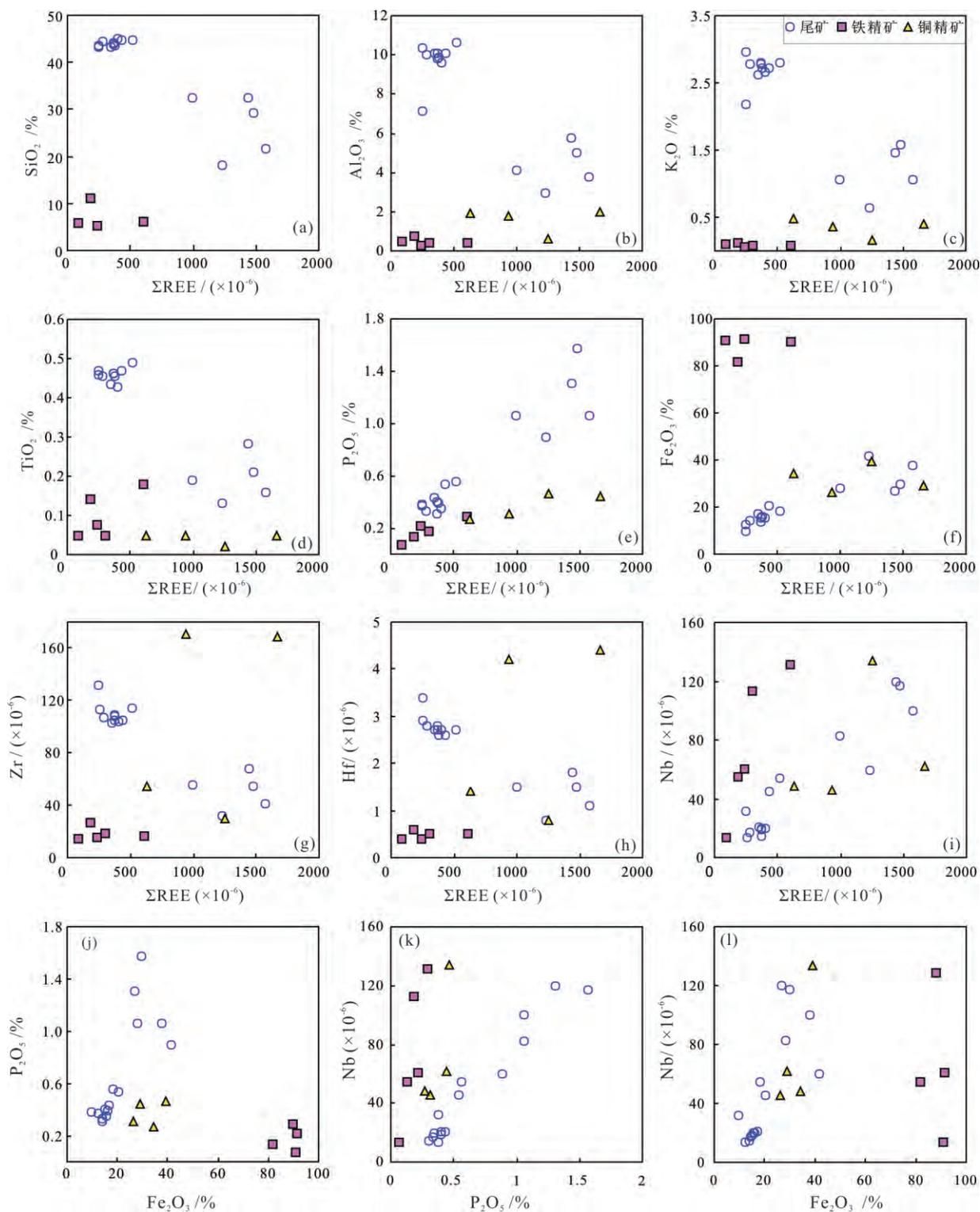


图1 武定迳纳厂铁-铜-稀土矿床铁铜精矿和尾矿样品主量和微量元素散点图

Fig.1 Plots of major elements contents vs. trace elements contents for iron concentrates, copper concentrates, and tailings from the Yinchang Fe-Cu-REE deposit, southwest China

10) 与杨耀民(2004)报道的稀土含量最低的磁铁矿分析数据相当。从分析结果(表2)看出,相对纯净的磁铁矿单矿物的稀土元素总量一般小于 50×10^{-6} 。另外,已有分析结果证实未蚀变磷灰石的Eu

异常和 Y/Ho 值变化较大(Li and Zhou, 2015)。因此,在此暂不讨论铁精矿、铜精矿和尾矿中Eu异常和 Y/Ho 值的变化机理及其成因意义。

尽管铁精矿、铜精矿和尾矿中稀土元素含量

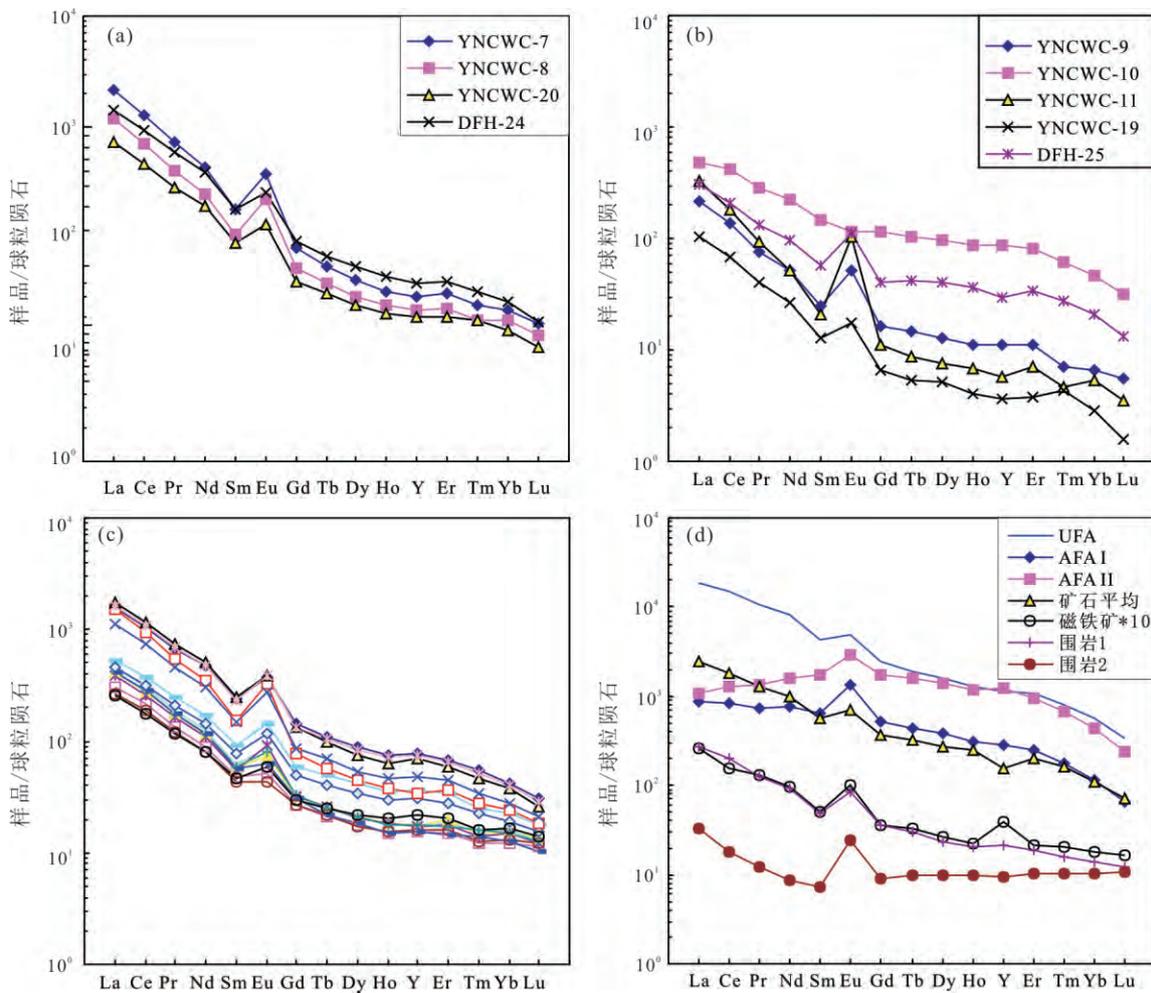
(表 1) 明显低于磷灰石和矿石中的稀土元素平均含量(表 2), 但铁精矿、铜精矿和尾矿(尤其是铜精矿和尾矿) 样品表现出与矿石和未蚀变磷灰石类似的稀土元素球粒陨石标准化配分模式, 与蚀变磷灰石的稀土配分模式存在较大的差别(图 2)。与未蚀变磷灰石稀土配分模式相比, 铁精矿的重稀土组成存在一定的差异。此外, 稀土元素含量较低的尾矿样品表现出与磁铁矿类似的稀土元素配分模式, 主要表现在重稀土 Er-Lu 的分馏程度较小(图 2)。

相对于未蚀变磷灰石的稀土元素平均组成 ($n=23$, Li and Zhou, 2015), 大部分铜精矿、铁精矿和尾矿样品具有平坦的中稀土(Gd-Ho) 组成, 轻微富集轻稀土(La-Sm) 和重稀土(Er-Lu)。部分铁精矿和稀土元素含量较低的尾矿样品则表现出与磁

铁矿类似的、轻微富集重稀土的稀土元素配分模式(图 3)。

已有研究表明, 未蚀变磷灰石、蚀变磷灰石与磁铁矿在轻重稀土分馏程度上存在明显的差异, 未蚀变磷灰石和蚀变磷灰石通常具有较低的 $(La/Sm)_N$ 值和较高的 $(Gd/Yb)_N$ 值, 磁铁矿则具有较高的 $(La/Sm)_N$ 值和较低的 $(Gd/Yb)_N$ 值(图 4)。在 $(La/Sm)_N - (Gd/Yb)_N$ 图中, 大多数铁精矿、铜精矿和尾矿样品主要落在磁铁矿分布区, 少数尾矿样品落在磷灰石分布区(图 4)。

综上所述, 无论从稀土元素配分模式还是稀土元素地球化学参数 $(La/Sm)_N - (Gd/Yb)_N$ 投图, 均表明铁精矿、铜精矿和尾矿中的稀土元素的存在形式与未蚀变磷灰石和磁铁矿密切相关。这与



(a) 铜精矿; (b) 铁精矿; (c) 尾矿; (d) AFA I-蚀变 I 类磷灰石, AFA II-蚀变 II 类磷灰石, 矿石和磁铁矿 (磁铁矿稀土元素含量作图时放大 10 倍)。数据来源: 杨耀民(2004); 叶现韬(2013); 侯林等(2013a); Li 和 Zhou(2015); 球粒陨石数据据 Sun 和 McDonough (1989)

图 2 武定迤纳厂铁-铜-稀土矿床铁铜精矿和尾矿样品稀土元素球粒陨石标准化配分模式

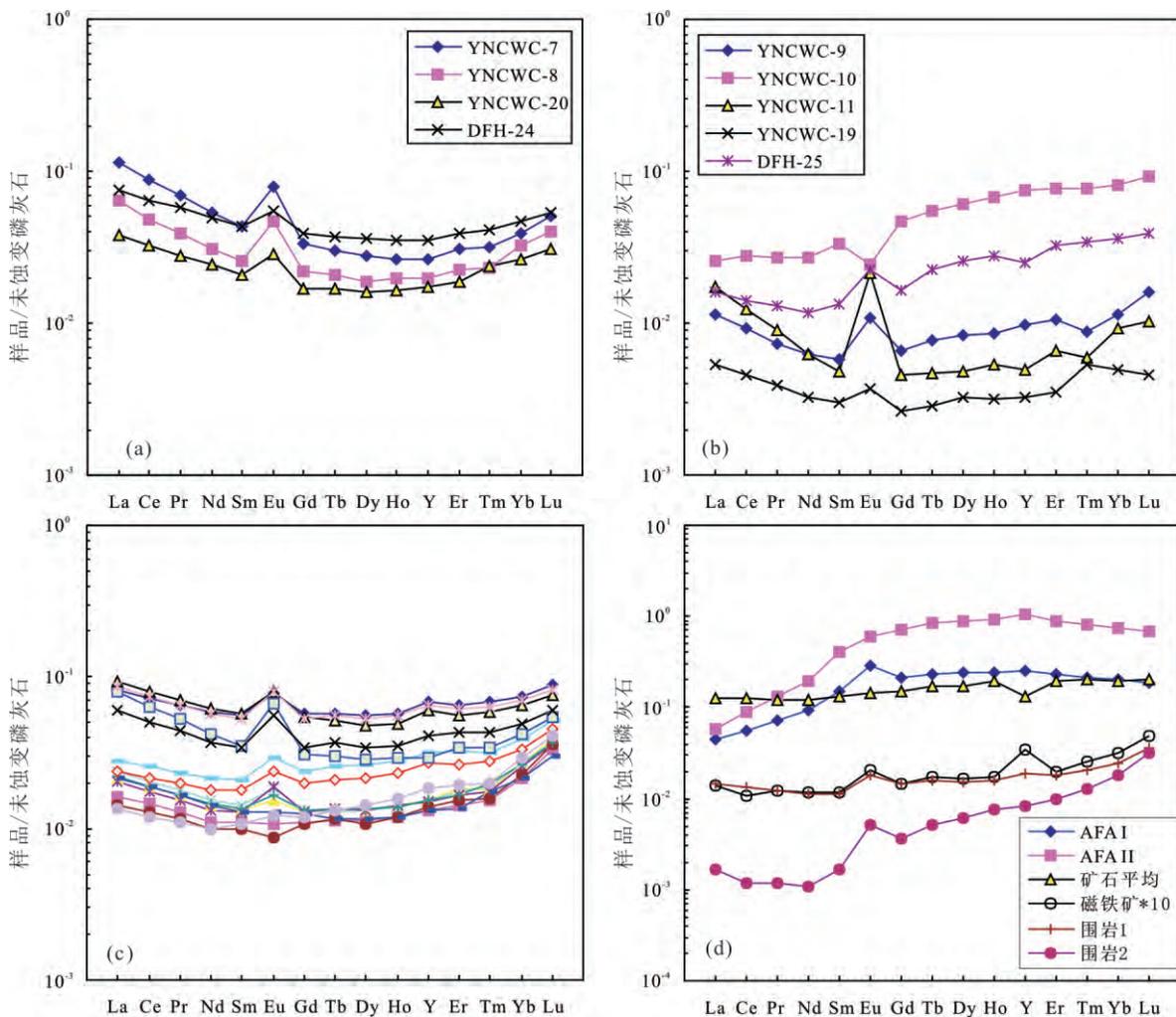
Fig.2 Chondrite-normalized REE patterns of iron concentrates, copper concentrates, and tailings from the Yinachang Fe-Cu-REE deposit, Southwest China

主微量元素分析测试结果完全一致。目前已经识别的稀土独立矿物和磷灰石中, Fe 含量都不高(一般小于 1%), 尾矿中稀土总量与 Fe 和 P 含量呈正相关, Fe 含量较高的尾矿也具有较高的 P 含量, 表明稀土元素可能主要赋存在包裹在磁铁矿中的磷灰石中。

4.3 矿石分选过程中稀土元素的归宿

目前迤纳厂矿山矿石分选流程, 无论是重选、水洗, 还是浮选, 主要的依据是不同矿物比重的差异, 矿物的比重大小顺序有: 磁铁矿比重(4.9~5.2) > 黄铜矿(4.1~4.3) > 磷灰石(3.18~3.2) > 萤石(3~3.25) > 石英(2.22~2.65) (张守范, 1956), 理论上这几种主要的矿石矿物和脉石矿物利用重选完全可以分开。如果以黄铜矿的比重作为重选或浮

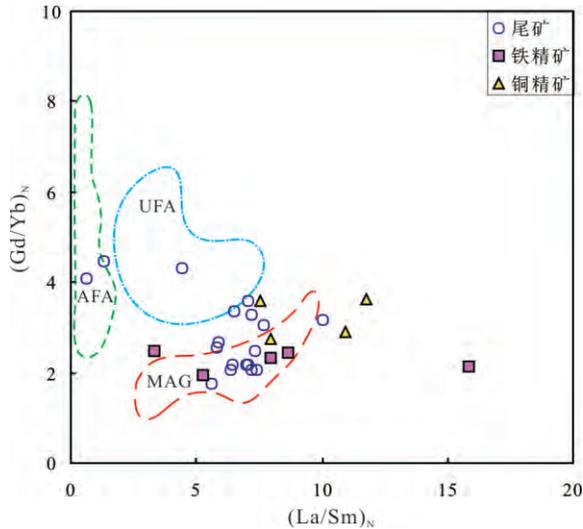
选的比重下限, 磷灰石将主要进入尾矿中。实际选矿过程中, 能否彻底分离这些矿物还取决于矿石中矿物之间的相互包裹程度或共生状态。矿相学观察证实磷灰石和磁铁矿有时互相包裹(Li and Zhou, 2015)。因此, 在破碎和球磨过程中, 很难达到磁铁矿、黄铜矿和磷灰石的完全分离, 不可避免地要产生磁铁矿-磷灰石、黄铜矿-磷灰石或磁铁矿-黄铜矿等混合颗粒。这种混合颗粒的存在导致在选矿过程中, 铁铜稀土元素向比重偏低的矿物端转移。铁精矿、铜精矿中都含有一定的 P_2O_5 , 尾矿中 Fe_2O_3 含量较高, 都反映了这种混合颗粒的存在。考虑到迤纳厂铁铜稀土矿床中相对较为纯净的磁铁矿中稀土元素总量较低, 我们认为该矿主要的稀土资源仍富集在尾矿中的磷灰石中。



(a) 铜精矿; (b) 铁精矿; (c) 尾矿; (d) AFA I-蚀变 I 类磷灰石, AFA II-蚀变 II 类磷灰石, 矿石和磁铁矿 (磁铁矿稀土元素含量作图时放大 10 倍)。数据来源: 杨耀民(2004); 叶现韬(2013); 侯林等(2013a); Li 和 Zhou(2015)

图 3 武定迤纳厂铁-铜-稀土矿床铁铜精矿和尾矿样品稀土元素未蚀变磷灰石标准化配分模式

Fig.3 Unaltered fluorapatite (UFA) -normalized REE patterns of iron concentrates, copper concentrates, and tailings from the Yinachang Fe-Cu-REE deposit, southwest China



UFA-未蚀变磷灰石主要分布区域, AFA-蚀变磷灰石主要分布区域, MAG-磁铁矿分布区域。数据来源: 侯林等(2013a); Li 和 Zhou(2015)

图4 武定迤纳厂铁-铜-稀土矿床铁铜精矿和尾矿样品 $(La/Sm)_N$ - $(Gd/Yb)_N$ 散点图

Fig.4 Plot of $(La/Sm)_N$ vs. $(Gd/Yb)_N$ for iron concentrates, copper concentrates, and tailings from the Yinachang Fe-Cu-REE deposit, Southwest China

5 结论

武定迤纳厂铁铜稀土矿床铁精矿(磁铁矿为主)的稀土元素总量明显低于铜精矿(黄铜矿为主)和尾矿的稀土元素总量。尾矿中稀土元素总量与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 、Zr 和 Hf 含量呈负相关,而与 Fe_2O_3 、 P_2O_5 和 Nb 含量呈正相关。无论从稀土元素配分模式还是稀土元素地球化学参数 $(La/Sm)_N$ - $(Gd/Yb)_N$ 作图均表明铁精矿、铜精矿和尾矿中的稀土元素可能主要赋存在包裹在磁铁矿中的磷灰石中。这种混合颗粒的存在导致在选矿过程中,铁铜稀土元素向比重偏低的矿物端转移。该矿主要的稀土资源仍富集在尾矿中的磷灰石中。

致谢: 感谢齐有强博士和周新平硕士在野外采样、样品加工和分析测试过程中给予协助。

参考文献(References):

- Li X C, Zhou M F. 2015. Multiple stages of hydrothermal REE remobilization recorded in fluorapatite in the paleoproterozoic Yinachang Fe-Cu-(REE) deposit, southwest China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166: 53-73
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A D, Norry M J (eds). *Magmatism in the Ocean Basins*. London: Special Publication, 313-345
- Zhao X F, Zhou M F. 2011. Fe-Cu deposits in the Kangdian region, SW China: A Proterozoic IOCG (iron-oxide-copper-gold) metallogenic province. *Mineralium Deposita* 46(7): 731-747
- 侯林, 丁俊, 邓军, 彭惠娟. 2013a. 滇中武定迤纳厂铁铜矿床磁铁矿元素地球化学特征及其成矿意义. *岩石矿物学杂志*, 32(2): 154-166
- 侯林, 丁俊, 王长明, 廖震文, 郭阳, 王生伟, 王子正. 2013b. 云南武定迤纳厂铁-铜-金-稀土矿床成矿流体与成矿作用. *岩石学报*, 29(4): 1187-1202
- 侯林, 彭惠娟, 丁俊. 2015. 云南武定迤纳厂铁-铜-金-稀土矿床成矿物质来源—来自矿床地质与 S、Pb、H、O 同位素的制约. *岩石矿物学杂志*, 34(2): 205-218
- 邱华宁, Wijbrans J R, 李献华, 朱炳泉, 朱崇林, 曾保成. 2002. 东川式层状铜矿 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 成矿年龄研究: 华南地区晋宁-澄江期成矿作用新证据. *矿床地质*, 21(2): 129-136
- 杨耀民, 涂光炽, 胡瑞忠, 石学法. 2005. 武定迤纳厂 Fe-Cu-REE 矿床 Sm-Nd 同位素年代学及其地质意义. *科学通报*, 50(12): 1253-1258
- 杨耀民, 涂光炽, 胡瑞忠. 2004. 迤纳厂稀土铁铜矿床稀土元素地球化学. *矿物学报*, 24(3): 301-308
- 杨耀民. 2004. 中元古代昆阳群 Fe-Cu-REE 矿床地球化学研究: 以武定迤纳厂矿床为例. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1-86
- 叶霖, 刘玉平, 李朝阳, 刘家军. 2004. 云南武定迤纳厂铜矿含矿石英脉 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 年龄及其意义. *矿物学报*, 24(4): 411-414
- 叶现韶, 朱维光, 钟宏, 何德锋, 任涛, 柏中杰, 范宏鹏, 胡文俊. 2013. 云南武定迤纳厂 Fe-Cu-REE 矿床的锆石 U-Pb 和黄铜矿 Re-Os 年代学、稀土元素地球化学及其地质意义. *岩石学报*, 29(4): 1167-1186
- 叶现韶. 2013. 云南武定迤纳厂 Fe-Cu-REE 矿床年代学及矿床成因研究. 硕士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1-103
- 张守范. 1956. *矿物学*. 北京: 商务印书馆, 1-1076

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)