

贵州寒武纪早期 磷块岩稀土元素特征

REE Characteristics of Early Cambrian Phosphorite in Guizhou

张杰 张覃 龚美菱 陈吉艳 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

国家自然科学基金资助

贵州寒武纪早期磷块岩 稀土元素特征

张 杰 张 覃 龚美菱 陈吉艳 编著

北 京

冶金工业出版社

2008

REE Characteristics of Early Cambrian Phosphorite in Guizhou

Zhang Jie Zhang Qin Gong Meiling Chen Jiyan

Beijing

Metallurgical Industry Press

2008

内 容 提 要

本书内容主要包括了国家自然科学基金项目“贵州织金新华磷稀土矿稀土元素赋存状态及稀土分离富集研究”(批准号:50164001)的研究成果。通过对织金新华地区稀土元素化学成分测试及地球化学分析研究,得出该矿床不仅重稀土含量高,而且轻稀土含量也高的结论,修正了过去只认为该矿床是重稀土含量较高的单一认识;采用电子探针、扫描电镜及X射线能谱分析、X射线衍射分析及化学物相分析等方法,查明了该矿床稀土开发利用中的关键环节——稀土元素赋存状态,解决了长期推测未解决的问题;进行了低品位磷矿石选矿实验研究,确定了合适的浮选工艺流程并成功应用于生产实践;以贵州当前磷肥产品生产加工工艺流程为实验基础,进行了稀土分离富集探索研究,得出从贵州磷化工产品生产工艺流程中的尾矿磷石膏中提取稀土元素的分离富集实验方案及相应的分离富集参数,并提出了相关的见解;分析测试了戈仲伍磷块岩分布地区土壤及水样中微量元素含量,进行了环境地球化学初步研究。这些研究成果对贵州西部含稀土低品位磷矿床开发和稀土回收利用有一定的理论和实际指导意义。

本书适合从事地质研究及稀土研究工作的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

贵州寒武纪早期磷块岩稀土元素特征/张杰等编著. —北京:
冶金工业出版社, 2008. 1

ISBN 978-7-5024-4370-2

I. 贵… II. 张… III. 寒武纪—稀土元素矿床—研究
—贵州省 IV. P618. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 158654 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张 卫 王雪涛 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4370-2

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2008 年 1 月第 1 版, 2008 年 1 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 8.25 印张; 1 彩页; 195 千字; 119 页; 1-1500 册

35.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010) 65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

作者简介

张杰,男,1955年生,汉族,山东费县人。1982年贵州工学院地质系毕业,获工学学士学位;1988年获贵州工学院矿床学专业理学硕士学位;2004年考入成都理工大学攻读博士学位。现任贵州大学教授,硕士生导师。长期从事矿床学、矿床地球化学、应用矿物学和矿物材料方面研究。发表论文50余篇。主持国家自然科学基金项目一项,参加国家自然科学基金项目一项(子课题负责人)。获贵州省科技成果三等奖一项。

前 言

贵州西部织金等地含稀土磷块岩矿床为 P_2O_5 含量属中偏低品位的巨大型矿床。随着经济建设的发展, 占贵州磷矿一半以上储量的中低品位磷矿的开发利用, 尤其对含稀土磷块岩中稀土元素的性状、提取工艺和开发利用问题, 日益成为制约贵州西部含稀土磷矿床开发利用的关键。这一问题的解决将加快贵州西部地区中低品位磷块岩的开发利用进程, 并将推动该地区经济建设发展。上述问题已引起了相关研究领域的科学工作者的重视。

本书内容主要包括了国家自然科学基金项目(批准号: 50164001)“贵州织金新华磷稀土矿稀土元素赋存状态及稀土分离富集研究”的研究成果。本书包括以下几方面的内容: 通过稀土元素化学成分测试及地球化学分析研究, 得出该矿床不仅是重稀土含量高, 而且轻稀土含量也高的结论, 修正了过去只认为该矿床重稀土含量较高的单一认识; 采用电子探针、扫描电镜、X 射线能谱分析、X 射线衍射分析及化学物相分析等方法, 查明了该矿床稀土开发利用中的关键环节——稀土元素赋存状态, 解决了长期只靠推测而未解决的问题; 进行了低品位磷矿石选矿实验研究, 确定了合适的浮选工艺流程并成功应用于生产实践; 以贵州当前磷肥产品生产加工工艺流程为实验基础, 进行了稀土分离富集探索研究, 得出从贵州磷化工产品生产工艺流程中的尾矿磷石膏中提取稀土元素的分离富集实验方案及相应的分离富集参数, 并提出了相关的见解; 分析测试了戈仲伍磷块岩分布地区土壤及水样中微量元素含量, 进行了环境地球化学初步研究。本书介绍的研究成果对贵州西部含稀土低品位磷矿床开发和稀土回收利用有一定的理论和实际指导意义。

本书的编写分工如下: 第1~5章、第7章、第9章由张杰教授和朱雷撰写; 第6章由张章教授和朱雷撰写; 第8章由陈吉艳撰写; 全书由谢飞整理完成; 英文摘要由杨国峰编写; 本书包括西北有色地质研究院龚美菱教授主持完

成的稀土元素化学物相分析内容；谢飞、杨国峰负责全书的资料准备、表格打印、制图和文献编辑，尚衍波完成了部分样品的制取及选矿实验工作。

本书的大部分内容作者为作者三年多辛勤工作的结晶。作者只是对贵州西部织金等地含稀土磷块岩的丰富内涵做了一部分重要问题的探索，希望本书的出版能加深和推动对其丰富内容的研究。

本书的编写采用了贵州地质局及贵州区域地质调查研究院王研耕教授级高级工程师、郑淑芳高级工程师等发表的部分研究资料，在此表示由衷的感谢。

感谢原化学工业部贵州地质勘察院陈代良高级工程师和分析测试中心白朝益主任对完成本研究工作所做的资料准备工作及在分析测试方面给予的大力支持和帮助。

感谢贵州师范大学测试中心雷平高级工程师和中国科学院贵阳地球化学研究所的分析测试人员为本书涉及的测试分析所付出的辛勤劳动。

本书得到了国家自然科学基金委员会和贵州大学的大力支持和帮助，作者在此表示特别诚挚的谢意。

由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请同行指正。

编著者

2007年3月



插图1 织金含稀土生物屑白云质磷块岩剖面，顶部见牛蹄塘组黑色岩系（织金戈仲伍）



插图2 条带状含稀土生物屑白云质磷块岩，白云质磷块岩与胶磷矿为主磷矿岩构成条带状构造（织金戈仲伍）

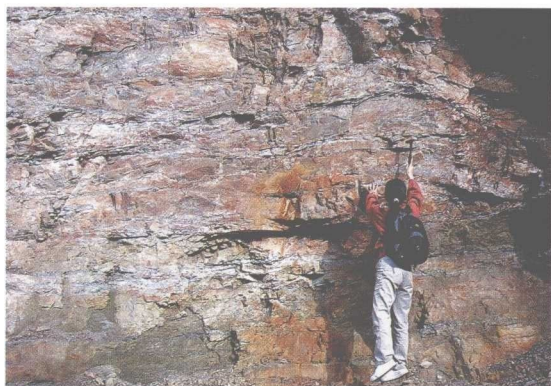


插图3 戈仲伍组条带状含稀土磷块岩（织金戈仲伍）

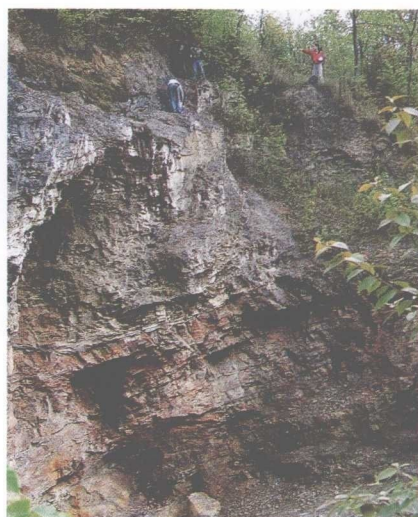


插图4 马家桥含稀土生物屑白云质磷块岩剖面，顶部为牛蹄塘组黑色岩系(织金马家桥)

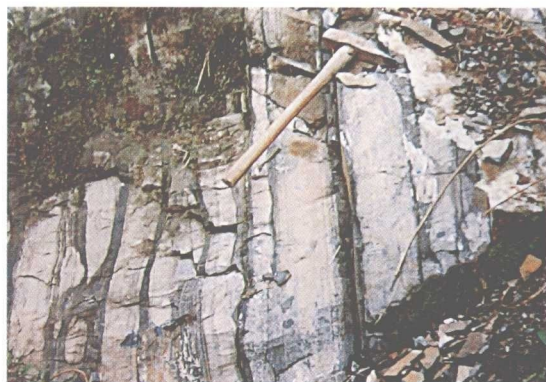


插图5 织金打麻厂条带状生物屑磷块岩（织金打麻厂）



插图6 戈仲伍组条带状含稀土白云质磷块岩与灯影组白云岩接触，下部为灯影组磷块岩（织金五指山）



插图7 风化条带状含稀土生物屑白云质磷块岩，含硅质胶磷矿条带被保留，形成条带沟状（织金戈仲伍）



插图8 风化磷块岩



插图9 织金五指山条带状含稀土生物屑白云质磷块岩剖面（织金五指山）



插图10 矿石标本 条带状含稀土生物屑白云质磷块岩，不同成分胶磷矿集合体构成条带状构造（织金戈仲伍）



插图11 矿石标本 条带状含稀土白云质磷块岩中混杂堆积内碎屑条带（织金打麻厂）



插图12 分离富集提取的氧化稀土成品

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定价(元)
勘查地球化学	34.00
环境地质学	28.00
地质学(第3版)	35.00
矿山环境工程	22.00
工程测量实测教程	24.00
稀土提取技术	36.00
碎矿与磨矿(第2版)	30.00
选矿厂设计	36.00
选矿概论	12.00
工艺矿物学(第3版)	45.00
矿石学基础(第3版)	43.00
矿山环境工程	22.00
矿业经济学	15.00
固体矿产资源技术政策研究	40.00
矿床无废开采的规划与评价	14.50
重力选矿技术	38.00
磁电选矿技术	29.00
碎矿与磨矿技术	35.00
矿石可选性研究(第2版)	35.00
矿井通风与防尘	20.00
矿山工程设备技术	79.00
青藏高原矿产资源开发与区域可持续发展	29.00
矿业权估价理论与方法	19.00
矿山事故分析及系统安全管理	28.00
现代金属矿床开采科学技术	260.00

目 录

1 绪论	1
1.1 矿区自然地理条件	1
1.2 矿区开采及地质工作史	2
1.3 野外地质研究及取样工作	2
1.3.1 剖面观察、编录及取样工作	2
1.3.2 室内资料整理工作	4
1.3.3 测试分析样品准备	4
1.4 分析测试	4
1.4.1 微量元素分析	4
1.4.2 电子探针扫描	4
1.4.3 岩矿鉴定	5
1.4.4 X射线衍射分析	5
1.4.5 化学分析	5
1.4.6 其他剖面	5
1.5 稀土元素赋存状态研究	5
1.6 选矿试验	6
1.6.1 可磨性试验研究	6
1.6.2 选别工艺的选择	7
1.6.3 选矿产品分析	7
1.7 稀土分离富集研究	8
2 贵州织金新华含稀土磷矿床区域地质特征	9
2.1 区域地层特征	9
2.2 地质构造特征	16
3 贵州织金新华含稀土磷矿床地质及矿物学特征	18
3.1 磷块岩矿体地质特征	18
3.2 磷块岩物质组成	19
3.2.1 各类型矿石化学组成	19
3.2.2 胶磷矿化学成分	21
3.3 磷块岩矿体主要矿物特征	21

3.3.1 矿石的矿物组成	21
3.3.2 矿石结构、构造和矿物组成	22
3.3.3 主要矿物的性质特征及相互嵌布关系	23
3.3.4 磷、稀土元素含量变化及其关系	24
4 贵州织金含稀土磷矿稀土元素性质特征	25
4.1 稀土元素概述	25
4.1.1 自然界中的稀土元素	25
4.1.2 稀土元素的应用	27
4.1.3 主要稀土矿物	30
4.2 含稀土磷块岩化学成分特征	31
4.3 稀土元素地球化学特征	32
4.3.1 微量元素测试样品采集及测试分析	33
4.3.2 新华含稀土磷矿床稀土元素模式及稀土元素性状	36
4.4 微量元素地球化学特征	37
4.5 生物成矿基本特征	38
4.6 结论	38
5 稀土元素赋存状态研究	39
5.1 显微分析及单矿物分析研究	39
5.1.1 电子探针扫描	39
5.1.2 扫描电镜研究	40
5.1.3 生物化石、氧化矿石及其他独立成分测定	43
5.2 含稀土单矿物稀土及微量元素分析研究	46
5.3 化学物相分析研究	46
5.3.1 磷块岩的矿物组成和化学分析	46
5.3.2 稀土元素的分布特征及其对赋存状态的影响	48
5.3.3 矿物组成分析	49
5.3.4 赋存状态分析	54
5.3.5 结论	57
6 贵州织金含稀土磷矿石选矿研究	58
6.1 可磨性试验研究	58
6.2 选别工艺的选择	59
6.3 结论	64
7 磷矿稀土分离富集研究	66
7.1 磷矿(磷精矿)中稀土总量及氟的检测	66
7.2 模拟重钙(磷铵)生产工艺流程中磷石膏浸取稀土试验	66

7.2.1 第一次试验	66
7.2.2 第二次试验	69
7.2.3 第三次试验	70
7.3 硝酸处理磷灰石提取稀土试验	73
7.3.1 第一次试验	73
7.3.2 第二次试验	73
7.4 最佳条件下稀土回收试验1	74
7.5 最佳条件下稀土回收试验2	75
7.6 主要结论与建议	75
8 贵州织金磷矿戈仲伍矿段开采及分布区土壤稀土元素及环境影响研究	78
9 贵州省织金县戈仲伍地区氟来源及对环境影响研究	81
9.1 研究区的自然地理情况	81
9.1.1 研究区的地理位置及地层地貌简介	81
9.1.2 气候条件	81
9.1.3 研究区的资源及经济情况	81
9.2 氟中毒及织金地区氟中毒研究状况	82
9.2.1 氟的化学性质	82
9.2.2 氟在自然界的赋存状态	82
9.2.3 土壤中氟的背景值	83
9.3 氟在人体的分布及其生理作用	84
9.3.1 氟在人体内的分布	84
9.3.2 氟对人体的生理作用	84
9.3.3 地方性氟中毒的外在表现	84
9.4 目前国内地方性氟中毒研究现状	86
9.5 研究的思路 and 设想	87
9.5.1 地球化学性地方病发生的必要条件	88
9.5.2 织金地方性氟中毒研究存在的问题	88
9.5.3 高氟黏土的氟来源问题	90
9.5.4 断层与病区关系研究及氟的活化问题	90
9.6 研究区地质、地理情况	91
9.6.1 戈仲伍地区简要地理环境	91
9.6.2 表生条件下氟含量变化规律研究	92
9.7 磷块岩表生作用下氟迁移机理初步研究	96
9.7.1 磷块岩化学组成	96
9.7.2 表生作用对氟迁移的影响	96
9.7.3 小结	97
9.8 表生条件下氟的化学活动性研究	98

9.8.1 实验依据及分析方法	98
9.8.2 测试数据	98
9.8.3 数据分析	100
9.8.4 影响磷块岩风化的因素	101
9.8.5 元素的地质大循环与生物小循环及与成土过程的关系	102
9.9 病区分布与地层、地貌及构造关系的探讨	103
9.9.1 区域地层特征简介	103
9.9.2 区域构造情况简介	103
9.9.3 初步结论及对某些问题的推断	104
9.10 结论及存在的问题和以后研究的方向	106
9.10.1 主要结论	106
9.10.2 矿产开发对氟中毒的影响探讨	106
REE Characteristics of Early Cambrian Phosphorite in Guizhou	108
参考文献	118
后 记	119

1 绪 论

1.1 矿区自然地理条件

织金位于贵州省中部偏西，位于毕节地区南部，属毕节地区辖县；人口 82.8 万，面积 2868km²；属亚热带高原气候，平均气温 14.1℃，年日照 1117h，年均降雨量可达 1400~1500mm，冬无严寒，夏无酷暑，无霜期长；矿藏丰富，有大理石、铅锌、煤、硫铁矿等。工业的主导产业有采煤、机械、化工、粮食加工等，农业以稻谷、玉米、油菜籽、烤烟等为主，特产有薏仁米、晶墨石、竹笋等。有各类学校 16 所，辖 11 镇 13 乡 8 民族乡，县府驻城关镇。

织金有国家级风景名胜区织金洞。织金洞风景名胜区地处贵州西部高原山区，系乌江上游鸭池河、三岔河交汇环抱之间，属典型的喀斯特地貌，其碳酸岩成分高达 90% 以上。整个景区溶沟、溶槽、陡峭的大河谷、天生桥、溶洞处处皆是，方圆数十公里内山峦叠翠，孤峰挺拔，地势雄奇险峻，堪称山青、洞奇、石美。由溶洞、山水、湖泊峡谷风光、文物古迹、民族风情等构成了别开生面的旅游胜地。

县城有 72 泉，享有“泉城”美誉；城郊楼亭错落，绿树掩映，古树覆盖，有形似木鱼的鱼山峰；素有“东寺晚钟”之称的东山，县城内外的“八大景”、“八小景”令人赏心悦目。

织金煤炭储量丰富，属“织纳煤田”的主体部分，有“西纳煤海”之称，优质无烟煤储量 129 亿 t，可开采量 104.5 亿 t，占贵州省无烟煤总储量的五分之一。织金畜牧资源得天独厚，全县有 70 多万亩草山草坡，2002 年完成退耕还林 9.5 万亩。

贵州织金新华含稀土磷矿床，地处贵州西部，地理坐标为：东经 105°44′~105°56′，北纬 26°33′~26°42′。矿区沿北东-南西方向长 20km，宽 0.4~4km，平均 1.6km，面积 32km²，如图 1-1 所示。

矿床位于织金县城南东方向，距县城 13km，有公路相通，交通较为方便。

矿区分为四个矿段，由南西向北东分别为高山矿段、戈仲伍矿段、果化矿段、佳跨-大嘎矿段，见表 1-1。

表 1-1 贵州织金含稀土磷矿床各矿段

矿 段	长/km	宽/km	面积/km ²	矿 段	长/km	宽/km	面积/km ²
高山矿段	6.9	0.5~0.8	4.2	果化矿段	5.2	0.57~1.5	4.6
戈仲伍矿段	7.2	1.35~2.35	13.8	佳跨-大嘎矿段	2.8~6.6	2.0	9.4

资料来源：贵州省 114 地质队。

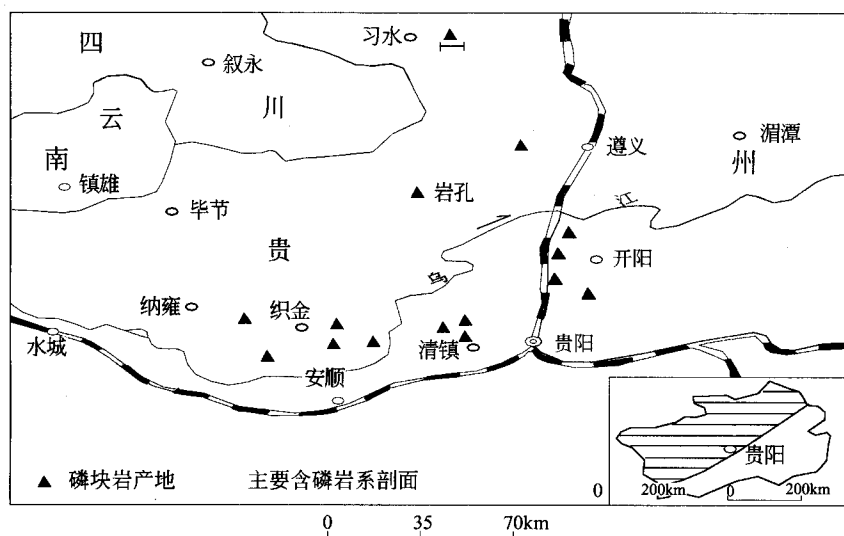


图 1-1 贵州织金交通位置及磷块岩分布略图
(资料来源: 贵州上寒武系及震旦系-寒武系界线)

1.2 矿区开采及地质工作史

贵州织金新华磷矿是 1958 年当地农民上山找矿时发现的。1959 年初、1966 年下半年及 1968 年前后, 当地农民和织金县磷肥厂开始在新华磷矿 T_{C41} 、 K_4 、 K_{26} 等地开始开采磷块岩, 冶炼生产钙镁磷肥, 延续至今。现在织金县磷肥厂的矿山主要在戈仲伍矿段局部地段。

1959 年贵州省地矿局毕节地区地质队普查、勘探新华磷矿时发现稀土矿, 后经贵州地矿局 113、107、114 地质队进一步勘探, 确认稀土氧化物含量较大。20 世纪 60 年代 113、101 地质队分别在普查织金打麻厂等地探矿时, 对矿床中含稀土氧化物总量及重稀土分量做了储量统计计算 (未审批), 确认织金新华含稀土磷矿床为一大型含稀土磷矿床, 已探明磷矿石储量 13 亿 t, 伴生稀土氧化物 (RE_2O_3) 储量 144.6 万 t, 其中重稀土 (Y_2O_3) 储量为 45.7 万 t。

1.3 野外地质研究及取样工作

1.3.1 剖面观察、编录及取样工作

2002 年 2 月初, 在收集了相关地质等基础资料后, 本书作者在该地区进行了项目野外研究取样工作。研究工作选定贵州织金新华戈仲伍剖面、打麻厂剖面、马家桥剖面等几个剖面。以新华戈仲伍剖面为重点, 并兼顾其他剖面, 以了解含稀土磷矿物成分、微量元素在区域上的变化规律, 稀土元素含量上的变化特征, 见图 1-2、图 1-3。

野外工作的主要内容包括剖面观察记录、开采面编录、野外照相及采取有代表性的样品。样品经编号包装, 便于运送。

1.3.1.1 戈仲伍剖面



图 1-2 织金戈仲伍剖面野外调查工作



图 1-3 剖面现场讨论研究

戈仲伍剖面重点控制长度约为 60 ~ 80m。按相距 20m 左右间距布置观察取样剖面，进行观察、取样等工作。在工作面上，仔细进行了磷块岩矿物成分变化特征等的观察分析记录、剖面编录及取样等工作。

取样遵循的原则是样品应有代表性，具体体现在以下两个方面：一方面取在区域有代表性的、储量占 90% 以上的含稀土生物碎屑白云质磷块岩作为研究的主要样品，这部分样品主要做稀土元素赋存状态及选矿研究；另一方面样品主要研究区域内稀土元素及其他微量元素变化规律。

取样在充分揭露的新鲜面上进行。在新鲜面上，采用剥层法、打块法取第一部分样品。用拣块法、打块法取第二部分样品，从矿层底部接触带开始的戈仲伍组白云质磷块岩至顶部含硅质磷块岩、牛蹄塘组黑色碳质页岩等，分别进行采样。取样过程中，注意取裂隙带中含稀土磷块岩风化后样品，研究含稀土磷块岩在表生环境下物质成分的变化特征。值得注意的是，微量元素分析结果证明，风化后的含稀土磷块岩稀土元素含量有了近一倍的增高，原生矿样品的 ΣREE 含量为 $(563.98 \sim 989.27) \times 10^{-6}$ ，风化后含稀土磷块岩 ΣREE 含量为 $(1293.86 \sim 1974.44) \times 10^{-6}$ 。查明在地表开放氧化、常温条件下稀土元素迁移富集的规律，这对稀土元素的分离提取，具有一定的启发和指导意义，这也是下一步工作的重点之一。

新华戈仲伍剖面取样编号为 G1-6、xl-1 ~ xl-8，共取样九件约 500kg（插图 1、插图 2、插图 3）。

1.3.1.2 打麻厂剖面

该剖面位于织金县城南东约 30km 处。

矿段观测、取样垂直于矿层顶底板进行，控制在 20m 左右。

主要研究目的是：了解织金地区上寒武梅树村阶上磷矿层物质成分在区域上的变化特征。该剖面上进行的工作包括剖面上含稀土磷块岩物质成分变化规律观测、分析、记录、照相及取样。取样工作严格按有关要求进行，保证样品具有代表性。取样编号为 Dm-1、Dm-2，共 100kg。

1.3.1.3 织金马家桥剖面

该剖面位于织金东北方向约 10km 处，属戈仲伍矿段西北延伸段。剖面上工作同