

陕西凤县九子沟磷矿中钐、稀土赋存特征研究

王强¹, 宋公社¹, 刘凯¹, 王利民²

1. 陕西省地质调查院矿产地质调查中心, 陕西 西安 710068;
2. 陕西地矿物化探队有限公司, 陕西 西安 710043

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0138-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.020

摘要 陕西凤县九子沟磷矿为一低品位超大型磷灰石矿床, 矿石钐含量平均 40×10^{-6} , 稀土含量 0.07% ~ 0.13%, 均可回收利用。采用化学多元素分析、MLA 分析、电子探针波谱分析及元素面扫描等手段对矿石开展钐、稀土元素赋存特征研究, 结果显示: 矿石中钐和稀土的主要载体矿物不同, 赋存状态也存在差异。矿石中没有独立钐矿物, 钐全部以类质同象形式赋存于透辉石、磷灰石和黑云母中, 在透辉石中最高, 分布率达 78.84%, 在磷灰石和黑云母中的占 21.16%; 矿石中稀土大部分以类质同象形式赋存在磷灰石中, 分布率达 90.56%, 其余以独立矿物形式赋存于褐帘石中。在钐、稀土的综合利用中, 稀土应从磷灰石精矿中提取回收, 而钐则应在以透辉石、黑云母为主的尾矿中提取。

关键词 九子沟磷矿; 钐; 稀土; 赋存特征

陕西凤县九子沟磷矿为一低品位超大型磷灰石矿床, P_2O_5 平均品位为 3.77%, 矿石量为 46 433.60 万 t, 磷灰石原矿中稀土含量 0.07% ~ 0.13%^[1]。王利民等近期查明该磷矿中伴生钐, 平均含量 40×10^{-6} , 认为矿石中稀土部分以独立矿物形式赋存于褐帘石中, 另一部分和钐以类质同象形式赋存于磷灰石中^[2]。但是对于矿石中稀土元素的两种赋存形式的主次关系, 以及矿石中是否存在除磷灰石以外的稀土、钐载体矿物等未深入研究。此外, 国内外众多有关钐元素及其矿床的研究成果^[3-10]表明, 钐广泛分散于主要暗色造岩矿物中, 其中在辉石、角闪石和黑云母等矿物中含量可达 $(100 \sim 400) \times 10^{-6}$ ^[11], 本次研究的九子沟磷矿中, 透辉石和黑云母均为主要脉石矿物, 但是矿物中钐的含量水平和赋存特征等问题还未查明。本文拟通过对九子沟磷矿石中钐、稀土的赋存特征研究, 查明矿石中钐、稀土的分布特征和赋存状态, 为钐、稀土资源的综合利用提供依据。

1 分析方法

本次研究样品采自磷矿床勘探钻孔, 首先将钻孔块样进行切割、黏片、研磨及抛光, 制成 30 mm × 25 mm 的光片和 20 mm × 30 mm × 0.03 mm 的薄片, 主要用于显微镜观察和鉴定, 研究矿石岩性特征、矿物组成及结

构构造。同时制备与薄片相对应的 20 mm × 30 mm × 0.03 mm 探针片, 主要用于探针分析及面扫描分析, 查定钐和稀土的载体矿物及赋存状态。其次将样品破碎、混匀及缩分备用。多元素化学分析样品研磨至 -0.074 mm, MLA 矿物参数定量分析样分为 +0.074 mm、-0.074 + 0.038 mm、-0.038 mm 三级后制成树脂光片。

样品镜下鉴定、多元素分析、矿物含量自动检测、矿物嵌布状态及矿物能谱分析在西安西北有色地质研究院有限公司完成。显微镜观察和鉴定采用透反射偏光显微镜(型号 CARL ZEISS Axioskop 40)。样品多元素分析中 Fe 采用容量法, 其余元素采用火焰原子吸收分光光度计, 工作条件: 灯丝电流 3 mA, 燃烧器高度 5 ~ 8 mm, 空气压力 0.3 MPa, 乙炔压力 0.09 MPa, 空气流量 7 L/min, 乙炔流量 1 L/min。矿物参数定量分析采用美国 FEI MLA650 系统, 联合 FEI Quanta 650 扫描电镜、EDAX Apollo X 能谱仪及 MLA 软件 3.1 版本进行分析。工作条件为: 加速电压 20 kV, 工作距离 10 mm, 高真空模式。电子探针分析及元素面扫描分析在中国地质调查局西安地质调查中心试验测试中心完成, 采用日本电子公司(JEOL)JXA-8100 型电子探针。测试条件为: 加速电压 20 kV, 电流 20 nA, 电流束斑直径 10 μ m, 单点驻留时间为 100 ms。

收稿日期: 2021-10-12

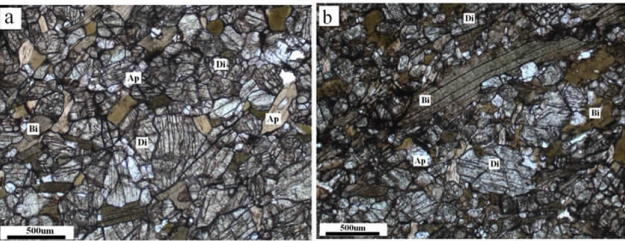
基金项目: 陕西省地质调查基金项目“陕西秦巴地区基性-超基性岩中钐、稀土等矿产富集规律研究”(61202009350)

作者简介: 王强(1987-), 男, 陕西榆林人, 工程师, 硕士, 主要从事三稀矿产调查工作。E-mail: mc1377234@163.com。

2 分析结果与讨论

2.1 矿石结构构造

矿石样品呈灰绿色,具中粗粒半自形粒状结构,块状构造,含磷灰石 15% ~ 20%,脉石矿物以透辉石(60% ~ 65%)和黑云母(10% ~ 15%)为主。磷灰石呈半自形~他形粒状形态,充填透辉石和黑云母粒间,部分磷灰石分布在辉石颗粒内部。透辉石多呈半自形短柱状,黑云母呈半自形片状。各矿物原生结构完整,无后期蚀变(图 1)。



Di—透辉石;Bi—黑云母;Ap—磷灰石
图 1 矿石显微特征及结构构造
Fig. 1 Microscopic characteristics and structure of the ore

2.2 矿石化学成分与矿物组成

矿石化学分析显示, P_2O_5 含量为 3.4%,Sc 含量 69.6×10^{-6} , TRE_2O_3 为 0.12% (表 1)。另据矿石稀土元素单项化学分析结果,稀土元素以轻稀土为主,其中又以 La、Ce 和 Nd 含量最高,三者含量占稀土总量 78% 以上^[2]。

表 1 矿石化学多元素分析结果

Table 1 The chemical analysis results of the ore

成分	Sc [*]	TRE ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TFe ₂ O ₃	CaO
含量/ 10^{-2}	69.6	0.12	39.14	5.86	3.2	7.09	22.54
成分	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	烧失量
含量/ 10^{-2}	11.67	1.02	0.45	1.1	3.4	0.11	4.32

注: Sc 含量单位为 10^{-6} 。

表 2 矿石矿物定量分析结果 /%

Table 2 Results of mineral composition of the ore

矿物	含量	矿物	含量
石英	0.23	磷灰石	12.62
斜长石	0.15	滑石	0.04
透辉石	53.10	楣石	0.26
角闪石	0.25	重晶石	0.05
白云母	0.04	褐帘石	0.06
黑云母	28.87	菱铁矿	0.06
绿泥石	2.14	绿帘石	0.02
方解石	0.31	黄铁矿	0.20
铁白云石	0.05	黄铜矿	0.04
钾长石	1.49		

MLA 测定的矿石矿物组成结果见表 2,主要矿物为透辉石、黑云母和磷灰石,其次为少量绿泥石、钾长石,无钪独立矿物,虽然存在稀土矿物褐帘石,但是含量极低,仅为 0.06%。

2.3 载体矿物嵌布特征和钪、稀土含量

化学分析结果表明,矿石中钪和稀土含量均较高,但是 MLA 测试没有检出 Sc 的独立矿物,薄片鉴定和扫描电镜也未发现 Sc 的独立矿物,说明矿石中 Sc 不是以独立矿物的形式赋存。此外,矿石中稀土氧化物总量远大于稀土独立矿物褐帘石的含量,说明矿石中除了褐帘石,还有其他的矿物含有稀土元素。为查明钪、稀土赋存在何种矿物中,并以何种方式赋存,对矿石样品中主要矿物进行了 Sc 以及稀土元素 La、Ce 和 Nd 的电子探针波谱分析,结果如下:

2.3.1 透辉石

矿石中透辉石多数为单体颗粒,单体透辉石通常包裹少量的磷灰石、黑云母和方解石,被包裹的透辉石则主要被黑云母、磷灰石所包裹(图 2a、b)。少数透辉石与磷灰石、褐帘石等矿物多相连生(图 2c、d)。

电子探针波谱分析所测透辉石颗粒 14 个测点中,12 个含钪,2 个不含钪, Sc_2O_3 含量在 0.004% ~ 0.045% 之间,平均 0.023%。所测透辉石颗粒 La、Ce 和 Nd 含量为零或低于检测限(表 3)。

2.3.2 黑云母

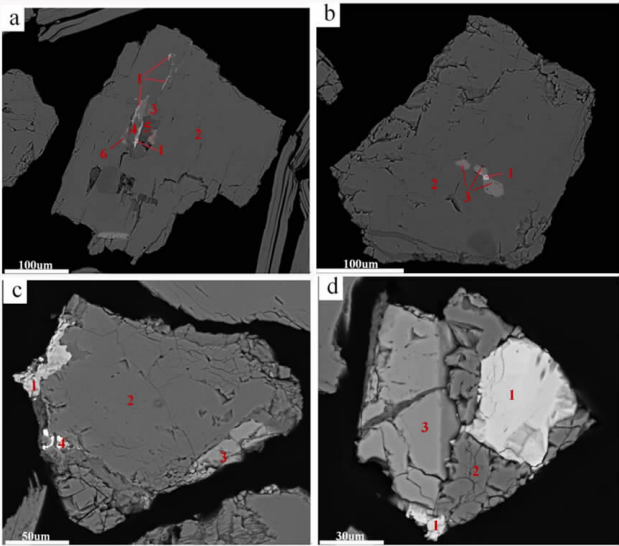
岩石中黑云母多数为单体,单体的黑云母包裹少量的透辉石和磷灰石,被包裹的黑云母主要被透辉石包裹。少数黑云母与透辉石、磷灰石连生,其中与透辉石的两相连生关系较为紧密(图 2a)。

电子探针波谱分析所测黑云母颗粒 9 个测点中,6 个含钪,3 个不含钪, Sc_2O_3 含量在 0.001% ~ 0.023% 之间,平均 0.007%。所测透辉石颗粒 La、Ce 和 Nd 含量为零或低于检测限(表 4)。

2.3.3 磷灰石

岩石中磷灰石多数为单体颗粒,单体的磷灰石包裹少量的方解石、重晶石。少数磷灰石与透辉石、黑云母和褐帘石连生,其中与透辉石的两相连生关系较为紧密(图 2c、d)。

电子探针波谱分析所测磷灰石颗粒 14 个测点中,8 个含钪,6 个不含钪, Sc_2O_3 含量在 0.007% ~ 0.024% 之间,平均 0.010%。所测 La_2O_3 含量在 0.032% ~ 0.444% 之间,平均 0.182%。所测 Ce_2O_3 含量在 0.080% ~ 0.862% 之间,平均 0.465%。所测 Nd_2O_3 含量在 0.043% ~ 0.510% 之间,平均 0.211%。 La_2O_3 、 Ce_2O_3 和 Nd_2O_3 含量合计 0.858% (表 5)。以往磷灰



(a) 褐帘石、黑云母、绿帘石、榍石、钾长石多相连生, 包含于透辉石颗粒中; (b) 褐帘石与磷灰石连生, 呈不规则粒状包含于透辉石颗粒中; (c) 褐帘石与透辉石、磷灰石、重晶石多相连生; (d) 褐帘石呈不规则粒状与透辉石、磷灰石连生。1 - 褐帘石, 2 - 透辉石, 3 - 磷灰石, 4 - 黑云母, 5 - 钾长石, 6 - 榍石, 7 - 重晶石

图2 载体矿物扫描电镜 BSE 图像
Fig. 2 BSE images of scandium bearing mineral

表6 磷灰石单矿物化学分析结果^[1] /%

磷灰石种类	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	F	RE ₂ O ₃	H ₂ O	Cl
红色	40.19	53.73	0.20	0.13	1.62	0.655	\	\
浅黄绿色	40.58	53.3	0.29	\	1.68	0.478	\	\
肉红色	38.35 ~ 39.07	52.38 ~ 54.36	\	\	1.90 ~ 1.95	0.681	0.22	0.02 ~ 0.25
灰白色	38.76 ~ 39.44	53.27 ~ 54.36	1.45	\	2.13 ~ 2.80	1.11	0.14	0.02 ~ 0.36

表8 褐帘石单矿物化学分析结果^[2] /%

测试元素	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃
含量	2.13	17.81	37.55	12.04	14.41	6.23	9.83

2.4 钪、稀土在矿物中的平衡分配

根据矿石样品中矿物类型和含量检测结果,以及各矿物钪、稀土含量分析结果,作出钪和稀土在岩石各矿物中的平衡分配见表9和10。从表9可知,钪主要赋存于透辉石中,分配量占总钪量的79.14%。另有少量钪赋存在黑云母和磷灰石中,钪分布率分别为13.09%和7.77%。从表10可知,稀土主要赋存在磷灰石中,其稀土氧化物分配量占总量的90.56%,褐帘石中稀土氧化物含量为16.06%,但是褐帘石在矿石中含量很低,导致褐帘石中稀土氧化物的分布率仅9.44%。

矿石中钪和稀土平衡分配结果表明,钪主要分布在透辉石中,稀土则主要分布在磷灰石中,二者的主要载体矿物不同。

石单矿物化学分析(表6)^[1]显示,不同颜色的磷灰石稀土含量有差异,稀土含量在0.478%~1.11%,平均0.73%。

2.3.4 褐帘石

岩石中褐帘石粒度极细,单体含量很少,以连生体为主。连生体中,褐帘石与透辉石和绿帘石的连生关系较为紧密,其次主要与黑云母、绿泥石、钾长石、磷灰石等连生(图2a、d)。

能谱分析显示褐帘石中富集轻稀土,贫重稀土,含量较高的稀土元素为La、Ce和Nd,平均含量分别为4.15%、7.81%和2.27%,同时含有少量的Pr、Pm、Sm、Eu、Gd和Tb(表7)。单矿物分析结果显示褐帘石中仅含La、Ce两种稀土元素,La₂O₃和Ce₂O₃含量分别为6.23%和9.83%,合计16.06%(表8)^[2]。

以上分析表明,岩石各类矿物中,除了以往认为的磷灰石含钪以外,透辉石和黑云母也含钪,而且透辉石钪含量更高,黑云母和磷灰石钪含量基本相当,略低于透辉石。岩石中除褐帘石和磷灰石以外,没有发现其他稀土载体矿物,褐帘石中稀土元素含量水平显著高于磷灰石。

表9 钪在载体矿物中的含量及分布率 /%

矿物种类	矿物含量	矿物 Sc ₂ O ₃ 含量	分布率
透辉石	53.1	0.023	79.14
黑云母	28.87	0.007	13.09
磷灰石	12.62	0.010	7.77
其他	5.41	\	\
总计	100	\	100.00

表10 稀土在载体矿物中的含量及分布率 /%

Table 10 Content and distribution of Lanthanum, Cerium and neodymium in bearing minerals

矿物种类	矿物含量	矿物 RE ₂ O ₃ 含量	分布率
透辉石	53.1	0.000	0.00
黑云母	28.87	0.000	0.00
磷灰石	12.62	0.73	90.56
褐帘石	0.06	16.06	9.44
其他	5.35	\	\
总计		\	100

表 3 透辉石电子探针波谱分析结果

/%

Table 3 Electron probe analysis results of diopside												
成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₃	MnO	FeO	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	合计
1	1.895	51.581	0.403	15.294	0.5	0.039	0.025	3.997	0.026	24.957	0	98.717
2	2.01	52.824	0.373	15.424	0.614	0	0	4.062	0.045	24.622	0	99.974
3	1.197	53.125	0.243	15.601	0.487	0.013	0.143	3.435	0.036	24.836	0.002	99.118
4	1.596	52.734	0.43	15.148	0.486	0	0.105	4.63	0	24.588	0	99.717
5	2.025	52.382	0.251	15.656	0.685	0.065	0.075	4.008	0.029	25.065	0.01	100.251
6	2.12	51.65	0.229	15.602	0.343	0.078	0.118	3.648	0.017	25.029	0	98.834
7	1.322	52.753	0.304	15.018	0.251	0	0.099	5.372	0.042	24.443	0.002	99.606
8	1.386	52.392	0.325	15.573	0.77	0	0.161	5.18	0.007	24.363	0.002	100.159
9	1.408	53.629	0.39	15.17	0.432	0	0.081	4.886	0	24.51	0.011	100.517
10	0.596	54.534	0.729	15.713	0.144	0.091	0.162	3.725	0.019	23.847	0.014	99.574
11	0.695	54.084	0.135	16.84	0.216	0.104	0.137	2.985	0.004	25.197	0	100.397
12	1.539	52.517	0.412	15.316	0.448	0.039	0.161	4.731	0.01	24.55	0.007	99.73
13	1.826	52.471	0.486	14.649	0.737	0	0.13	5.183	0.035	24.398	0	99.915
14	2.378	52.938	0.514	14.636	0.45	0	0.23	5.159	0.052	24.585	0.003	100.945
平均值	1.571	52.830	0.373	15.403	0.469	0.031	0.116	4.357	0.023	24.642	0.004	99.818

表 4 黑云母电子探针波谱分析结果

/%

Table 4 Electron probe analysis results of biotite												
成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₃	MnO	FeO	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	合计
1	14.744	39.287	0.215	19.93	1.448	0.076	0.116	8.494	0.003	0.009	9.555	93.877
2	14.637	39.087	0.321	20.296	1.707	0.025	0.098	8.637	0	0	9.299	94.107
3	15.056	39.106	0.24	19.87	1.336	0.025	0.134	8.571	0.014	0	9.562	93.914
4	14.926	37.921	0.238	19.642	1.573	0.051	0.129	8.971	0.023	0.017	9.223	92.714
5	14.904	38.573	0.238	19.905	1.469	0	0.067	9.231	0.006	0.017	9.346	93.756
6	15.198	38.487	0.28	19.624	1.727	0	0.177	9.61	0	0.026	8.914	94.043
7	14.975	39.133	0.287	20.424	1.433	0	0.141	8.972	0	0	8.708	94.073
8	13.505	39.039	0.193	20.256	1.708	0.164	0.055	9.374	0.018	0.036	9.346	93.694
9	13.675	39.268	0.241	19.612	2.228	0	0.049	9.531	0.001	0.003	8.467	93.075
平均值	14.624	38.878	0.250	19.951	1.625	0.038	0.107	9.043	0.007	0.012	9.158	93.695

表 5 磷灰石电子探针波谱分析结果

/%

Table 5 Electron probe analysis results of apatite																
成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₃	MnO	FeO	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Nd2O3	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	合计
1	0	0.923	40.002	0.068	0	0.092	0.026	0	0.037	0.024	54.959	0	0.185	0.391	0.138	96.845
2	0	0.371	41.603	0.095	0.035	0	0.146	0.025	0.053	0	55.649	0	0.109	0.383	0.255	98.724
3	0.016	0.652	40.563	0.231	0.003	0	0.013	0.106	0.005	0.007	55.596	0	0.054	0.391	0.106	97.743
4	0	0.575	39.077	0.087	0.045	0.074	0.066	0.025	0.016	0	54.876	0.015	0.51	0.534	0.244	96.144
5	0.002	0.757	39.591	0.2	0.01	0.092	0	0	0.043	0.011	55.236	0	0.043	0.612	0.401	96.998
6	0	1.104	39.52	0.119	0.039	0.129	0.092	0.044	0.064	0.013	54.912	0.005	0.314	0.859	0.444	97.658
7	0	0.283	41.127	0.121	0.076	0.037	0.053	0.019	0.069	0.021	55.849	0.006	0.141	0.08	0.032	97.914
8	0	0.345	40.115	0.092	0.041	0	0.079	0	0.027	0.03	54.657	0.003	0	0.104	0	95.493
9	0.017	0.494	41.183	0.089	0.013	0	0	0	0.09	0	56.508	0.01	0.152	0.526	0.085	99.167
10	0	0.845	41.476	0.053	0	0	0	0	0.123	0	55.899	0.019	0.369	0.319	0.117	99.22
11	0	0.711	39.976	0.032	0.003	0	0	0	0	0.02	54.917	0.004	0.239	0.359	0.201	96.462
12	0.047	0.394	40.617	0.116	0.032	0	0	0	0.069	0	54.579	0.023	0.38	0.438	0.053	96.748
13	0	0.835	40.54	0.127	0.01	0	0	0.044	0.085	0	54.842	0	0.163	0.654	0.328	97.628
14	0	0.8	39.693	0.092	0.039	0.092	0.026	0	0	0.007	54.768	0	0.293	0.862	0.138	96.81
平均值	0.006	0.649	40.363	0.109	0.025	0.037	0.036	0.019	0.049	0.010	55.232	0.006	0.211	0.465	0.182	97.397

表 7 褐帘石能谱分析结果

/%

元素	O	Mg	Al	Si	Ca	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Fe
含量	37.04	0.73	9.35	17.82	8.88	4.15	7.81	0.75	2.27	0.13	0.07	0.12	0.15	0.43	10.32

2.5 钬、稀土在矿物中的赋存状态

为了进一步分析钬、稀土在载体矿物中的赋存状态,采用电子探针对钬和稀土的主要载体矿物进行钬、铈元素面扫描,结果如图 5。

从图 5c 和图 5f 可以看出,钬在透辉石、黑云母和磷灰石中呈均匀分散状分布,不存在局部富集或包体等形式,透辉石位置点密度略高于磷灰石,显著高于黑云母,体现了三种矿物中钬含量差异。在矿物间的间隙位置,点密度大幅降低形成暗部区域。由于 Sc^{3+} (0.083 nm) 与 Mg^{2+} (0.078 nm)、 Fe^{2+} (0.082 nm) 离子半径相近,因此,钬应该是作为矿物的杂质元素,以类质同象置换的形式分散于透辉石、黑云母和磷灰石中。

从图 5b 和图 5e 可以看出,铈在磷灰石中呈均匀分散状分布,没有明显的局部富集。铈在磷灰石位置点密度明显高于透辉石和黑云母,而透辉石和黑云母位置的点密度与矿物间隙空白区的背景点密度相当。此外,图 5e 左下角存在一个高亮的点密集区,与图 5d 中褐帘石位置吻合。以上特征说明铈仅赋存在褐帘石和磷灰石中,且褐帘石铈含量显著高于磷灰石,这与探针点分析中各矿物的铈含量差异特征一致。在所有造岩元素中, Ca^{2+} 与 REE^{3+} 最接近, Ca^{2+} 易被 REE^{3+} 置换^[12],所以稀土元素可以在磷灰石的晶体结构中置换 Ca,且磷灰石可以容纳从 La 到 Lu 以及 Y 各个三价态的稀土元素^[13],因此,岩石中稀土元素应该是以异价类质同象的形式置换 Ca^{2+} 赋存于磷灰石矿物晶格中。

因此,岩石中钬和稀土的赋存状态存在差异,钬没有独立矿物,全部以类质同象形式赋存;稀土则大部分以类质同象形式赋存,同时也有少量分布在独立矿物中。

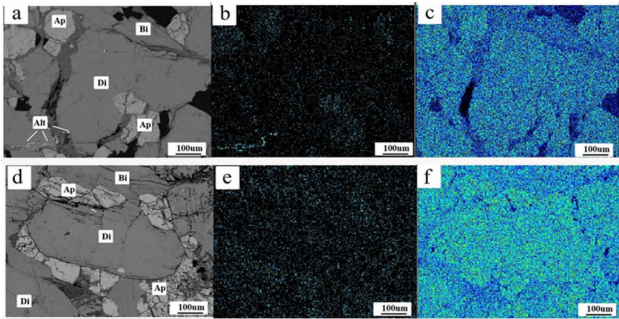


图 3 主要载钬矿物元素面扫描分布图

Fig. 3 Surface scanning distributions of scandium bearing minerals

2.6 钬、稀土的回收利用

以上研究表明,矿石中钬和稀土的主要载体矿物不同,大部分稀土以类质同象的形式赋存在磷灰石中,钬则主要分布在透辉石中。在磷、稀土和钬的综合利用中,稀土可采用酸浸—TBP 萃取和酸反萃的方法从磷灰石精矿中提取回收^[14-15],而钬则随着透辉石进入尾矿,可采取酸浸—焙烧—浸出萃取湿法冶金方法从尾矿中富集回收^[16]。

3 结论

(1) 矿物定量分析表明,矿石矿物组成以透辉石、黑云母和磷灰石为主,其余矿物含量很低,仅含有少量的稀土独立矿物褐帘石,没有发现钬独立矿物。

(2) 矿石矿物磷灰石和脉石矿物透辉石、黑云母均含钬,透辉石钬含量较高,黑云母和磷灰石钬含量基本相当,明显低于透辉石。稀土则仅存在于褐帘石和磷灰石中。

(3) 矿石中钬、稀土主要载体矿物不同,赋存状态存在差异:钬全部以类质同象的形式赋存,80% 以上的钬分布在透辉石中,其余少数分布在黑云母和磷灰石中。稀土则主要以类质同象的形式赋存于磷灰石(含量占比 90.56%)中,极少量以独立矿物的形式赋存于褐帘石中。

(4) 在钬、稀土的综合利用中,稀土应从磷灰石精矿中提取回收,而钬则应在以透辉石、黑云母为主的尾矿中提取。

参考文献:

[1] 陕西省凤县九子沟磷灰石矿床地质勘探报告[R]. 西安:陕西省地质局第三地质队,1976.

Geological exploration report of Jiuzigou apatite deposit in Fengxian County, Shaanxi Province [R]. Geological team No. 3 of Shaanxi bureau of geology, 1976.

[2] 王利民,陈佩. 陕西凤县九子沟岩体稀土钬赋存状态及成因浅析[J]. 西北地质,2020,53(3):86-92.

WANG L M, CHEN P. On the occurrence and genesis of rare earth and scandium in Jiuzigou rock mass of Fengxian County, Shaanxi Province [J]. Northwestern Geology, 2020, 53(3): 86-92.

[3] POLEDNIOK J. Speciation of scandium and gallium in soil[J]. Chemosphere, 2008, 73(4): 572-579.

[4] JB HEDRICK. Scandium. Mineral Commodity Summaries[R]. Washington: U. S. Geological Survey, 2010.

[5] 王彦斌,王登红,韩娟,等. 湖南益将稀土—钬矿的石英闪长岩锆石 U—Pb 定年和 Hf 同位素特征: 湘南加里东期岩浆活动的年代学证据[J]. 中国地质,37(4):1062-1070.

WANG Y B, WANG D H, HAN J, et al. U—Pb dating and Hf isotopic characteristics of zircons from quartz—diorite in the Yijiang REE—Sc

deposit, Rucheng County, Hunan: constraints on the timing of Caledonian magmatic activity in South China[J]. *Geology in China*, 2010, 37(4): 1062 – 1070.

[6] 郭远生, 曾普胜, 郭欣, 等. 钪的有关问题暨滇中地区基性 – 超基性岩含钪性研究[J]. *地球学报*, 2012, 33(5): 745 – 754.

GOU Y S, ZENG P S, GUO X, et al. Some problems concerning scandium and scandium – bearing potential of the mafic – ultramafic intrusions in central Yunnan Province [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, 5 (33): 745 – 754.

[7] 范亚洲, 周伟, 王子玺, 等. 稀散元素 Sc 的矿床类型及找矿前景[J]. *西北地质*, 2014, 47(1): 234 – 243.

FAN Y Z, ZHOU W, WANG Z X, et al. The types of rare and disperse scandium deposits and prospecting potential [J]. *Northwestern Geology*, 2014, 47(1): 234 – 243.

[8] 张立剑, 郭静粉, 杜维河, 等. 河北承德地区基性 – 超基性岩中钪矿的发现及赋存状态研究[J]. *矿产勘查*, 2018, 9(6): 1217 – 1223.

ZHANG L J, GUO J F, DU W H, et al. Study on discovery and occurrence of scandium in basic – ultrabasic rocks in Chengde, Hebei [J]. *Mineral Exploration*, 2018, 9(6): 1217 – 1223.

[9] 肖军辉, 王进明, 王振. 川西含稀土矿中钪的赋存状态研究[J]. *稀土*, 2018, 39(2): 40 – 47.

XIAO J H, WANG J M, WANG Z. Study on occurrence state of scandium of scandium – containing rare earth ore in western of Sichun Province [J]. *Chinese Rare Earths*, 2018, 39(2): 40 – 47.

[10] 陶旭云, 王佳新, 孙嘉, 等. 钪矿床主要类型与成矿机制[J]. *矿床地质*, 2019, 38(5): 1023 – 1038.

TAO X Y, WANG J X, SUN J, et al. Main types and metallogenic mechanism of scandium deposits [J]. *Mineral Deposits*, 2019, 38(5): 1023 – 1038.

[11] CHASSÉ M, GRIFFIN W L, O’Reilly S Y, et al. Insights into the mantle geochemistry of scandium from a meta – analysis of garnet data [J]. *Lithos*, 2018, 310: 409 – 421.

[12] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1986.

LIU Y J, CAO L M, LI Z L, et al. *Element geochemistry* [M]. Beijing: Science Press. 1986.

[13] 朱笑青, 王中刚, 黄艳, 等. 磷灰石的稀土组成及其示踪意义[J]. *稀土*, 2004, 25(5): 41 – 45.

ZHU X Q, WANG Z G, HUANG Y, et al. Ree content and distribution in apatite and its geological tracing significance [J]. *Chinese Rare Earths*, 2004, 25(5): 41 – 45.

[14] 龙志奇, 王良士, 黄小卫, 等. 磷矿中微量稀土提取技术研究进展[J]. *稀有金属*, 2009, 33(3): 434 – 441.

LONG Z Q, WANG L S, HUANG X W, et al. Progress in extraction technique for trace rare earths from phosphorite [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2009, 33(3): 434 – 441.

[15] 崔文鹏, 孙泽炼, 周骏宏, 等. 织金磷矿中伴生稀土的提取研究[J]. *稀土*, 2014, 35(4): 42 – 46.

CUI W P, SUN Z L, ZHOU J H, et al. Study on extraction of rare earths from phosphorite of Zhijin [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35 (4): 42 – 46.

[16] 梁冬云, 李波. 稀有金属矿工艺矿物学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2015.

LANG D Y, LI B. *Process mineralogy of rare metal ore* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015.

Study on the Occurrence State of Scandium and Rare Earths in Jiuzigou Phosphate Ore, Feng County, Shaanxi Province

WANG Qiang¹, SONG Gongshe¹, LIU Kai¹, WANG Liming²

1. Geological Survey Center of Mineral Resources, Shaanxi Geological Survey Institute, Xi'an 710068, Shaanxi, China;
2. Shaanxi Geophysical and Geochemical Exploration Team Co., Ltd., Xi'an 710043, Shaanxi, China

Abstract: The Jiuzigou phosphate deposit in Fengxian County, Shaanxi Province is a low – grade super – large apatite deposit. The average scandium content in the ore is 40×10^{-6} , and the total rare earth content is 0.07% ~ 0.13%, all of which can be recycled. The occurrence characteristics of scandium and rare earth elements in the ore were studied by means of chemical multi – element analysis, MLA analysis, electron microprobe spectrum analysis and element surface scanning. The results show that the main carrier minerals of scandium and rare earth elements in the ore are different, and the occurrence States are also different. There is no independent scandium mineral in the ore. All scandium exists in the form of isomorphism in diopside, apatite and biotite, with the highest occurrence in diopside, up to 78.84%, and 21.16% in apatite and biotite; Most of the rare earth elements in the ore occur in apatite in the form of isomorphism, with a distribution rate of 90.56%, and the rest occur in allanite in the form of independent minerals. In the comprehensive utilization of scandium and rare earth, rare earths should be extracted and recovered from the apatite concentrate, while scandium should be extracted from tailings mainly composed of diopside and biotite.

Keywords: Jiuzigou phosphate mine; scandium; rare earth; occurrence characteristics

引用格式: 王强, 宋公社, 刘凯, 王利民. 陕西凤县九子沟磷矿中钪、稀土赋存特征研究[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(1): 138 – 143.

WANG Qiang, SONG Gongshe, LIU Kai, WANG Liming. Study on the occurrence state of scandium and rare earths in Jiuzigou phosphate ore, Feng County, Shaanxi Province [J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2022, 42(1): 138 – 143.