

河南某地花岗伟晶岩型铌钽等稀有金属赋存状态研究

周晶^{1,2}, 周姣花¹, 徐畅³, 牛睿¹, 张金矿¹, 王真¹, 桂博艺⁴

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 50000; 2. 西安石油大学 地球科学与工程学院, 陕西 西安 710000; 3. 中国地质大学(武汉) 地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 4. 国土资源部稀土稀有矿产重点实验室, 湖北 武汉 430000)

摘要: 稀有金属元素赋存状态研究可为稀有金属矿产勘察、矿物加工和冶金工艺方法的选择提供基础资料 and 理论依据。本文以河南某地花岗伟晶岩型铌钽矿石为研究对象, 综合利用化学分析、X-射线衍射、光学显微镜、扫描电镜及能谱等测试方法, 对矿石中稀有金属元素的赋存状态进行了研究。结果表明: 铌、钽主要以独立矿物铌钽锰矿-钽铌锰矿、细晶石形式存在, 很少量以类质同象形式赋存在锡石中; 铍主要以独立矿物绿柱石形式存在。可回收的矿物为铌钽锰矿、钽铌锰矿、细晶石和绿柱石。此矿床铌钽品位低、赋存状态较复杂, 建议采用重选、强磁选、摇床等联合选矿工艺回收铌钽。

关键词: 稀有金属; 赋存状态; 花岗伟晶岩; 铌钽矿物

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.016

中图分类号: TD983 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)05-0086-07

稀有金属主要指那些在自然界中含量较小、分布分散或难以提取以及研究和较晚的金属。稀有金属主要包括锂、铍、铷、铯、铌、钽、锆、钨、镱等, 由于其特有的物理化学性能, 在航空航天、原子能、信息技术、新能源、国防工业等领域具广泛的应用^[1]。因此, 稀有金属矿是世界各国都高度重视的战略性矿产资源^[2]。

中国是世界上稀有金属矿产资源最为丰富的国家之一, 锂、铍、铌、钽矿的储量在世界上都位居前列^[3]。虽然我国稀有金属矿产储量和基础储量在数量上巨大, 但很多矿种对外依赖度极高, 特别是铌钽资源, 铌进口对外依存度更是高达 95%^[4]。花岗伟晶岩型稀有金属矿床是我国最主要的铌钽资源, 但多数资源品位较低, 选冶困难, 资源开发利用难度高, 可供利用的矿产地和储量很少^[5-6], 还有部分矿产因位于偏远、高寒的高原而难以被开发利用^[7]。

元素的赋存状态研究是确定选矿和冶金工艺流程的基础, 也是提高回收率的关键^[8]。近年来,

稀有元素和贵金属的赋存状态研究已成为国内外工艺矿物学领域研究的热点之一, 受到了较大的关注^[9-10]。本文在传统岩矿鉴定方法的基础上, 利用现代技术扫描电镜及能谱技术进行微区微量原位分析、利用 AMICS 定量分析, 对河南某地花岗伟晶岩型稀有金属(铌、钽、锂、铍)赋存状态进行综合研究。为稀有金属的选矿、加工和冶金工艺方法的选择和最优指标的控制提供基础资料 and 理论依据。

1 样品制备及分析测试方法

1.1 样品制备

矿体位于豫西地区。取块状样品, 用于岩矿鉴定、扫描电镜及能谱分析, 剩余部分按照进行破碎加工, 粉末样品进行化学分析、X-衍射分析、重砂分析。

1.2 样品分析测试方法

1.2.1 化学分析

仪器型号: X Series II 电感耦合等离子体质谱

收稿日期: 2021-01-04

基金项目: 国土资源部稀土稀有矿产重点实验室开放基金项目(KLRM-KF201908)

作者简介: 周晶(1992-), 女, 助理工程师, 主要研究方向为岩矿鉴定、工艺矿物学。

4 铌钽等稀有金属的赋存状态

铌钽的赋存形式主要为以下三种方式：以铌钽锰矿-钽铌锰矿独立矿物的形式；以细晶石独立矿物的形式；以锡石中锡元素的类质同像的形式。

4.1 铌钽锰矿-钽铌锰矿

铌钽锰矿-钽铌锰矿 (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆，组分中 Fe 与 Mn、Nb 与 Ta 分别皆为完全类质同象，故各组分含量变化很大^[1]。根据 Fe、Mn、Nb、Ta 原子数目不同分为四个亚种：铌铁矿、铌锰矿、钽铁矿、钽锰矿。本矿石由能谱分

析结果，可分为钽铌锰矿和铌钽锰矿，结果详见表 1，总体上看，钽多于铌，锰多于铁，混有 Na、Al、Ca 等元素。其在偏光显微镜下呈暗红-黑色，反光显微镜下呈灰色微带棕色，呈自形或半自形短柱状，具聚粒结构、包含结构，稀疏浸染状构造。粒径分布较为均匀，主要集中在 0.4~0.05 mm 之间（表 2），多与长石、石英、白云母等脉石矿物紧密混杂共生，较细小的自形粒状铌钽锰矿-钽铌锰矿呈稀疏浸染状包裹于白云母、斜长石、石英矿物等脉石矿物中（图 2），其粒度微细，不易解离。为矿石中最有价值的矿物。

表 1 钽铌锰矿-钽铌锰矿能谱分析结果/%
Table 1 SEM energy spectrum analysis of Col-Tan

矿物	Nb	Ta	Fe	Mn	O	Na	Al	Ca	Nb/Ta	Fe/Mn
钽铌锰矿	44.73	23.44	5.67	10.52	15.64				1.91	0.54
钽铌锰矿	38.58	22.2	6.95	7.89	24.39				1.74	0.88
钽铌锰矿	47.01	12.69	7.20	8.18	24.41	0.29	0.22		3.70	0.88
钽铌锰矿	37.82	21.30	5.84	8.47	25.71		0.06	0.81	1.78	0.69
钽铌锰矿	49.24	23.79		17.65	9.32				2.07	0.00
钽铌锰矿	39.82	35.41		15.71	9.05				1.12	0.00
钽铌锰矿	49.31	20.57	2.37	14.81	12.94				2.40	0.16
钽铌锰矿	48.11	19.70	2.50	15.66	14.04				2.44	0.16
铌钽锰矿	28.99	34.91		14	22.1				0.83	0.00
铌钽锰矿	28.32	35.56		13.58	22.54				0.80	0.00
铌钽锰矿	26.08	37.97		13.70	21.21		1.04		0.69	0.00
铌钽锰矿	19.75	57.89		14.36	8				0.34	0.00
铌钽锰矿	13.51	65.63		13.77	7.09				0.21	0.00
铌钽锰矿	16.71	59.75	2.11	12.16	9.27				0.28	0.17
铌钽锰矿	14.89	63.92		14.03	7.16				0.23	0.00
铌钽锰矿	31.58	44.48	6.03	9.95	7.97				0.71	0.61
平均	33.40	36.20	2.42	12.78	15.05	0.02	0.08	0.05		

表 2 主要矿物粒度统计

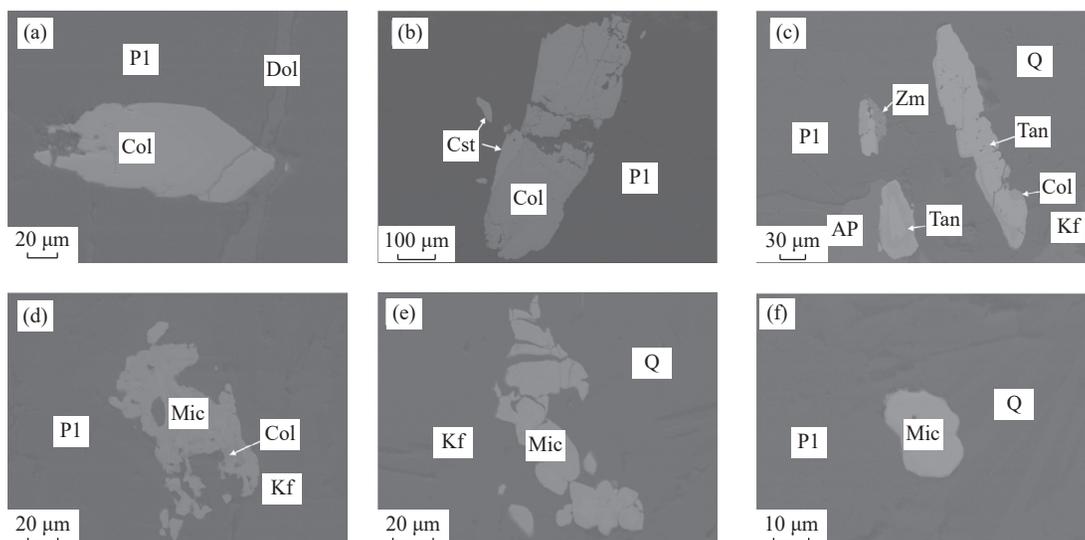
Table 2 Statistical results of primary grain size of main minerals

粒径范围/mm	铌钽锰矿	细晶石	锡石	磷锂铝石
-12.8+6.4	0	0	0	4.37
-6.4+3.2	0	0	0	4.05
-3.2+1.6	0	0	0	6.45
-1.6+0.8	1.92	0	0	23.89
-0.8+0.4	9.53	0	23.87	21.87
-0.4+0.2	27.22	0	6.63	27.67
-0.2+0.1	30.99	3.38	20.89	8.91
-0.1+0.05	17.82	15.54	19.69	2.79
-0.05+0.01	12.52	81.08	28.85	0

对铌钽锰矿-钽铌锰矿进行了扫描电镜元素面扫描（图 3），铌钽元素分布不均匀：矿物颗粒边缘铌含量明显高于颗粒内部；矿物颗粒内铌钽元素呈环带状分布。对铌钽锰矿-钽铌锰矿进行了嵌布状态分析（图 4），共统计了 1112 个颗粒，其中粒间 1059 粒，占 95.23%；被长英矿物包裹 43 粒，占 3.86%；被白云母包裹 10 粒，占 0.90%。

4.2 细晶石

细晶石 (Ca, Na)₃(Nb, Ta)₂O₆(O, OH, F)，半自形-他形粒状，浅黄-黄褐色，由于含有放射性元素 U，使其颜色变深，颗粒边缘有放射晕。细



(a) 背散射照片，钽铌锰矿 (Col) 呈半自形板状，被斜长石 (Pl) 包裹；(b) 背散射照片，钽铌锰矿 (Col) 呈半自形板状，与锡石 (Cst) 一起嵌布于斜长石 (Pl) 粒间；(c) 背散射照片，钽铌锰矿 (Tan)-钽铌锰矿 (Col) 呈半自形板状，嵌布在斜长石 (Pl)、钾长石 (Kf)、石英 (Q) 粒间；(d) 背散射照片，细晶石 (Mic) 呈他形粒状，聚集分布，嵌布于斜长石 (Pl)、钾长石 (Kf) 粒间，包裹了一粒钽铌锰矿 (Col)；(e) 背散射照片，细晶石 (Mic) 呈半自形粒状，聚集分布，嵌布于钾长石 (Kf)、石英 (Q) 粒间；(f) 背散射照片，细晶石 (Mic) 呈他形粒状，被石英 (Q) 颗粒包裹。

图2 铌钽矿物的显微嵌布特征

Fig.2 Microscopic photographs showing the dissemination characteristics of niobium-tantalum minerals

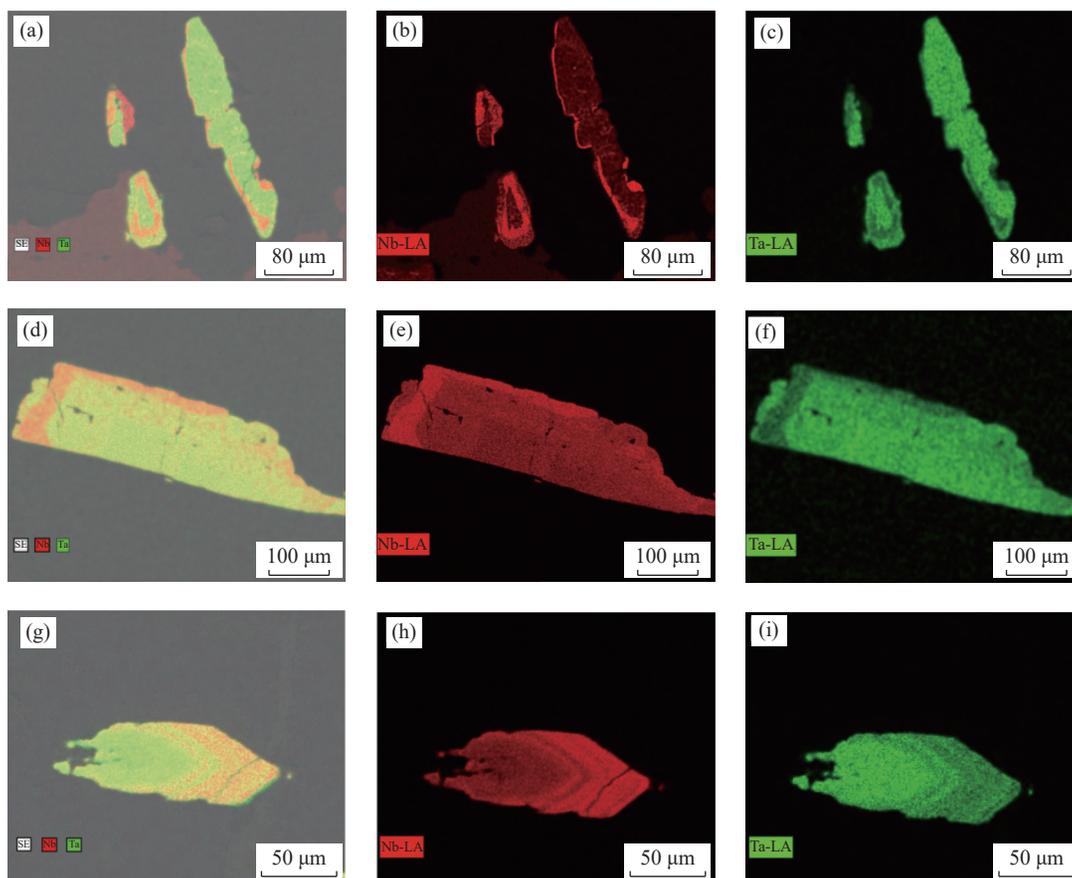
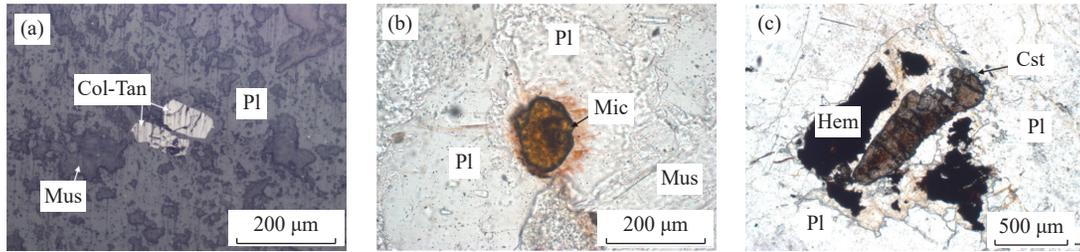


图3 Nb-LA、Ta-LA 面扫描

Fig.3 Nb-LA and Ta-LA surface scanning



(a) 显微镜照片, 铌钽锰矿-钽铌锰矿 (Col-Tan) 呈自形板状, 嵌布在斜长石 (Pl) 粒间; (b) 显微镜照片, 细晶石 (Mic) 呈粒状, 被斜长石 (Pl) 包裹, 具有放射晕; (c) 显微镜照片, 锡石 (Cst) 呈半自形柱状, 浅褐色, 嵌布于斜长石 (Pl) 粒间。

图 4 铌钽矿物的嵌布特征

Fig.4 Dissemination characteristics of niobium-tantalum minerals

晶石粒度很细, 大多小于 0.05 mm (表 2), 细晶石颗粒绝大多数分布在石英、长石等脉石矿物的颗粒粒间, 少部分细小颗粒被石英、长石和云母等矿物颗粒包裹。对细晶石进行了能谱分析, 结果见表 3, 化学成分复杂, Ta₂O₅ 含量高于 Nb₂O₅, 含有少量 U 和 Si。

表 3 细晶石能谱分析结果/%

序号	Ta	O	U	Nb	Na	Ca	F	Si
1	53.66	20.07	14.67	7.31	2.02	1.77	0.49	
2	51.55	18.42	17.84	6.35	2.49	2.43	0.92	
3	47.83	20.81	18.15	7.10		2.18		3.94
4	48.23	21.00	21.15	7.33		2.29		
5	51.76	19.47	19.13	5.33	1.96	2.45		
6	46.09	21.63	21.25	8.69		2.34		
7	52.83	18.28	19.75	4.83	1.91	2.40		
平均	50.28	19.95	18.85	6.71	1.20	2.26	0.20	0.56

斜长石连生, 发育简单双晶和聚片双晶, 少量被粘土矿物交代。锂辉石呈短柱状, 结晶颗粒较大, 与石英、斜长石密切共生, 发育简单和聚片双晶。绿柱石含量较低, 主要嵌布于石英、斜长石粒间, 内部常含气体、液体或其他矿物包裹体而浑浊。

表 4 锡石能谱分析结果/%

序号	Sn	O	Nb	Ta	Fe	Mn	Na	Al	Si
1	76.83	22.45		0.72					
2	65.12	23.99	4.42	3.44	1.20	0.79	0.59	0.46	
3	72.71	22.07	1.66	2.59	0.97				
4	70.88	22.32	2.74	2.45	0.78	0.58	0.14	0.12	
5	71.91	21.02	1.35	3.80	0.82		0.56	0.54	
6	74.83	22.90		0.76			0.29	0.23	0.99
平均	72.05	22.46	1.70	2.29	0.63	0.23	0.26	0.23	0.16

4.3 锡石

锡石 SnO₂, 半自形粒状, 浅褐色, 有时颜色分布不均匀成点状或环带状。锡石颗粒大小悬殊, 粒径分布不均匀, 粒径范围主要集中在 0.01~0.8 mm 之间 (表 2), Nb⁵⁺、Ta⁵⁺可以异价类质同象置换锡石中的 Sn⁴⁺。对其进行了能谱分析, 锡石中普遍含少量钽, 部分含少量铌、铁、锰、钠、铝、硅, 结果见表 4。

5 其他矿物赋存状态

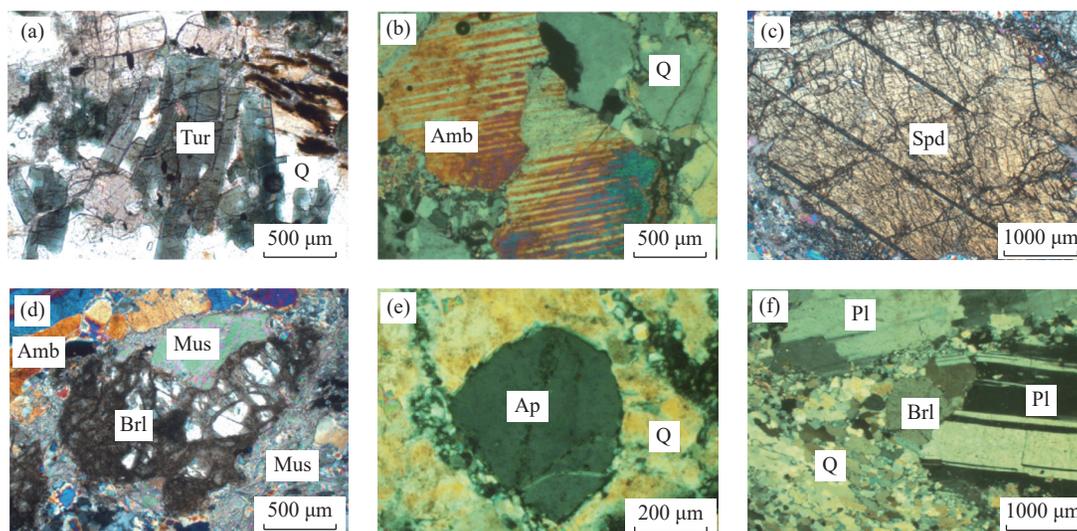
其他矿物赋存状态见图 5。电气石含量低, 呈柱状, 蓝绿色, 不均匀聚集分布, 嵌布于石英、斜长石粒间。磷锂铝石呈半自形粒状, 粒径范围主要集中在 1.6~0.2 mm 之间 (表 2), 与石英、

石英含量占原矿矿物总量的 37%, 呈他形、半自形粒状及粒状集合体分布。钠长石占原矿矿物总量的 23%, 结晶颗粒较大。白云母占原矿矿物总量的 11%, 呈弯曲鳞片状, 白云母一般与大颗粒石英、钠长石密切共生。钾长石含量较少, 大颗粒钾长石分布不均匀, 部分被粘土矿物交代。磷灰石结晶颗粒大, 与斜长石和石英等矿物伴生。

6 讨论与结论

6.1 讨论

花岗岩和花岗伟晶岩型稀有金属矿床是我国最主要的铌钽资源, 但多数资源品位较低, 选冶困难, 资源开发利用难度大^[12-13]。本文所研究的铌钽矿石样品中铌、钽主要以独立矿物铌钽锰矿、



(a) 显微镜照片, 电气石(Tur)呈半自形短柱状, 蓝绿色, 聚集分布, 嵌布于石英(Q)粒间; (b) 显微镜照片, 磷锂铝石(Amb)呈粒状与石英(Q)共生; (c) 显微镜照片, 锂辉石(Spd)高正突起, 颗粒较大; (d) 显微镜照片, 他形绿柱石(Brl)与白云母(Mus)密切共生; (e) 显微镜照片, 磷灰石(Ap)被石英(Q)包裹; (f) 显微镜照片, 花岗伟晶岩半自形粒状结构。

图5 其他矿物的嵌布特征

Fig.5 Dissemination characteristics of other minerals

钽铌锰矿、细晶石形式存在, 其次很少量以类质同象形式赋存在锡石中。虽然同时也伴生锂、铍、锡等有用的金属元素, 但只有铍元素达到综合利用的标准。因此, 建议主要提取铌、钽和铍元素。赋存状态研究表明, 此矿床具有铌钽品位低、赋存状态多样、嵌布粒度较细, 回收难度大等特点, 建议采用重选、强磁选、摇床等联合选矿工艺回收铌钽。

6.2 结论

花岗伟晶岩中稀散金属铌钽锂铍等容易富集成花岗伟晶岩型铌钽矿床, 除铌、钽、铍外, 其他元素达不到综合回收标准。铌、钽主要以独立矿物铌钽锰矿、钽铌锰矿、细晶石形式存在, 其次很少量以类质同象形式赋存在锡石中。铍主要以独立矿物绿柱石形式存在。可回收的有用矿物主要为铌钽锰矿、钽铌锰矿、细晶石、绿柱石。此矿床具有铌钽品位低、赋存状态多样、嵌布粒度较细, 回收难度大等特点, 建议采用重选、强磁选、摇床等联合选矿工艺回收铌钽。

参考文献:

- [1] 冉子龙,李艳军.伟晶岩型稀有金属矿床成矿作用研究进展 [J/OL]. 地质科技通报:1-14[2021-01-03]. <https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkq.2021.0018>.
RAN Z L, LI Y J. Research advances on rare metal pegmatite deposits[J/OL]. Bulletin of Geological Science and

Technology: 1-14[2021-01-03]. <https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkq.2021.0018>.

[2] 蒋少涌,温汉捷,许成,等.关键金属元素的多圈层循环与富集机理:主要科学问题及未来研究方向[J].中国科学基金,2019,33(2):112-118.

JIANG S Y, WEN H J, XU C, et al. Earth sphere cycling and enrichment mechanism of critical metals: major scientific issues for future[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2):112-118.

[3] 何海洋,何敏,李建武.我国铌钽资源供需形势分析[J].中国矿业,2018,27(11):1-5.

HE H Y, HE M, LI J W, Analysis of the niobium resources supply and demand pattern in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(11): 1-5.

[4] 徐莺,余旭辉,周雄.川西可尔因地区业隆沟伟晶岩型稀有金属矿的工艺矿物学研究[J].中国矿业,2019,28(9):129-135.

XU Y, YU X H, ZHOU X. Study on process mineralogy of pegmatite-type rare-metal Yelonggou deposits in Keeryin area of western Sichuan province[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(09): 129-135.

[5] 杨世珍,黄小强,张立平,等.湖南仁里铌钽稀有多金属矿床经济价值及其找矿启示[J].矿产勘查,2020,11(9):1894-1902.

YANG S Z, HUANG X Q, ZHANG L P, et al. Economic value of Renli rare polymetallic deposit in Hunan Province, and its prospecting revelation[J]. Mineral Exploration, 2020, 11(9):1894-1902.

- [6] 周芳春, 苏俊男, 李建康, 等. 湖南仁里钽铌铍稀有金属矿床综合利用评价[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(2):112-118.
ZHOU F C, SU J N, LI J K, et al. Comprehensive utilization evaluation of tantalum-niobium-beryllium rare metal deposits in Renli Deposit, Hunan Province[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(2):112-118.
- [7] 乔耿彪, 丁建刚, 苏永海, 等. 新疆阿尔泰山别也萨麻斯一带发现新的锂, 铍, 铌, 钽等稀有金属矿点 [J]. *中国地质*, 2020, 47(2):542-543.
QIAO G B, DING J G, SU Y H, et al. New lithium, beryllium, niobium, tantalum and other rare metal occurrences in the Beyasamas area of the Altai Mountains, Xinjiang[J]. *Geology in China*, 2020, 47(2):542-543.
- [8] 李美荣, 李波, 梁冬云, 等. 非洲某风化伟晶岩型钽铌矿石工艺矿物学及可选性研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):131-134.
LI M R, LI B, LIANG D Y, et al. Studies on process mineralogy and separability of a weathered pegmatite type tantalum-niobium ore from Africa[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):131-134.
- [9] 周姣花, 周晶, 牛睿, 等. 重砂分级-扫描电镜-能谱等技术研究湖南张家界黑色页岩贵金属元素赋存状态 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 649-659.
ZHOU J H, ZHOU J, NIU R, et al. Study on occurrence of noble metal elements in black shale series in Zhangjiajie, Hunan Province by heavy placer classification-SEM-EDS and other techniques[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 649-659.
- [10] 李荣改, 李彦令, 孙景敏, 等. 河南某钽铌铍稀有金属矿综合利用研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2020(3):67-72.
LI R G, LI Y L, SUN J M, et al. Study on comprehensive utilization of Nb-Ta-Be rare and multi metal ore in Henan[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2020(3):67-72.
- [11] 王明燕. 四川某钽铌矿工艺矿物学研究[J]. *矿冶*, 2016, 25(4):84-88.
WANG M Y. Process Mineralogy of a Niobium-Tantalum Ore from Sichuan[J]. *Mining and Metallurgy*, 2016, 25(4):84-88.
- [12] 吴西顺, 王登红, 黄文斌, 等. 全球锂矿及伴生铍铌钽的采选冶技术发展趋势[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):1-6.
WU X S, WANG D H, HUANG W B, et al. Global technical development trends of lithium minerals and associated beryllium-niobium-tantalum exploitation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):1-6.
- [13] 魏均启, 朱丹, 桂博艺, 等. 湖北竹溪岩屋沟-青岩沟钽铌矿物质组成及铌的赋存状态研究 [J]. *矿产综合利用*, 2020(6):153-157.
WEI J Q, ZHU D, GUI B Y, et al. Research on mineral composition and niobium occurrence state of niobium ore in Yanwugou-Qingyangou, Zhuxi, Hubei Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):153-157.

Study on Occurrence States of Rare Metal Elements in a Granite Pegmatite Pattern Niobium-Tantalum Ore in Henan

Zhou Jing^{1,2}, Zhou Jiaohua¹, Xu Chang³, Niu Rui¹, Zhang Jinkuang¹, Wang Zhen¹, Gui Boyi⁴
(1.Henan Province Rock & Minerals Testing Center, Zhengzhou, Henan, China; 2.School of Earth Sciences and Engineering Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi, China; 3.School of Earth Science, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan, Hubei, China; 4.Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Land and Resources, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Study on occurrence states of rare metal elements provides basic date and theoretical basis for prospecting, processing and selecting metallurgical process of the rare metal ore. In this paper, niobium-tantalum ore from a granite-pegmatite in Henan Province was analyzed by means of chemical analysis, X-ray diffraction analysis, polarization optical microscope, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, the occurrence states of rare metal elements was discussed. The results showed that niobium and tantalum occur in niobium-tantalum minerals and microlite, mainly exist as independent minerals. In addition, a small quantity of niobium and tantalum occurs in cassiterite and exists as isomorphism. Beryllium occurs in beryl and exists as independent mineral. The recoverable minerals are niobium-tantalum minerals, microlite and beryl. In this deposit, niobium and tantalum are of low grade and complex occurrence state, so it is suggested to recycle niobium and tantalum by gravity separation, strong magnetic separation and shaking table.

Keywords: Rare metal elements; Occurrence states; Granite pegmatite; Niobium-tantalum minerals