

陕西省洋县毕机沟钒钛磁铁矿中钪的赋存状态研究

郭彩莲¹, 成来顺², 宁新霞¹, 向虹¹, 陈炳龙¹, 吴天骄¹

1. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054;
2. 陕西有色冶金矿业集团有限公司, 陕西 洋县 723306

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0054-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.007

摘要 陕西省洋县毕机沟钒钛磁铁矿属多金属矿, 其中伴生的钪品位达 59.65×10^{-6} , 可供综合回收利用。采用显微镜鉴定、化学多元素分析、电子探针波谱分析、MLA 分析及元素面扫描等手段首次对矿石开展详细的钪元素赋存状态研究, 为钪资源的科学评价和综合利用提供重要依据。研究表明: 矿石中没有独立钪矿物, 钪以类质同象形式赋存于载体矿物中, 分别为普通辉石、角闪石、阳起-纤闪石、紫苏辉石、磁铁矿和钛铁矿。钪在普通辉石、角闪石等非金属矿物中的分布率总和占 84.36%, 钪在磁铁矿和钛铁矿中的分布率总和占 15.64%。本研究成果揭示可选择主要从尾矿中提取钪, 普通辉石、角闪石的分离是提取钪的关键。

关键词 洋县毕机沟; 钒钛磁铁矿; 钪元素; 载体矿物; 赋存状态

引言

Sc 是一种极为分散的元素, 在核电站、火箭、飞行器、电子芯片等领域具有十分重要的工业价值, 素有“光明元素”的美称^[1-5]。从世界范围来看, 已发现的钪资源是相当稀少的, 迄今为止, 世界各地尚未发现独立钪矿物, 由于其特殊的地球化学性质, 地壳中常常形成不同类型的伴生矿床, 赋存状态与载钪机理也极为复杂^[1]。由于钪资源有着多种用途, 各国对钪的需求不断增加, 价格不断上涨, 钪已成为最贵重的金属之一。因此, 钪资源的回收和利用具有重要的经济价值和战略意义^[6-7]。

陕西省洋县毕机沟钒钛磁铁矿属多金属共生矿床, 除含铁、钛、钒等金属外, 矿石中还含有伴生钪。矿石样品中钪含量达 59.65×10^{-6} , 但对于钪在矿石中的赋存特征及分布规律目前还没有一个全面、系统的认识。本研究的目的在于查明钪在矿石中的赋存状态, 揭示钪在矿石中的产出机理, 为本区钪资源的科学评价及钪的综合回收提供基本资料和理论依据, 也对后续选择合理的钪提取与分离工艺具有一定的指导作

用。

1 样品加工及测试方法

样品采自毕机沟矿区, 首先选择代表性块样进行切割、粘片、研磨及抛光, 制成 $30 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的光片和 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$ 的薄片, 主要用于显微镜观察和鉴定, 研究矿石岩性特征、矿物组成及矿石结构构造。并制备与薄片相对应的 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$ 探针片, 主要用于探针分析及面扫描分析, 查定钪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 $+0.074$ 、 -0.074 及 0.038 、 -0.038 mm 三个粒级后制成树脂光片。

样品显微镜鉴定、多元素分析、矿物参数检测及元素面扫描分析均在西安西北有色地质研究院有限公司完成。其中显微镜观察和鉴定采用透反射偏光显微镜(型号 CARL ZEISS Axioskop 40); 矿物参数定量分析检测采用美国 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。电子探针分析在中国地质调查局西安地质

收稿日期: 2020-04-13

作者简介: 郭彩莲(1985-), 女, 青海海东人, 高级工程师, 硕士, 主要从事工艺矿物学研究。E-mail: 525510116@qq.com。

调查中心完成,采用日本电子公司(JEOL)JXA-8100型电子探针。

2 矿石物质组成

2.1 矿石化学成分

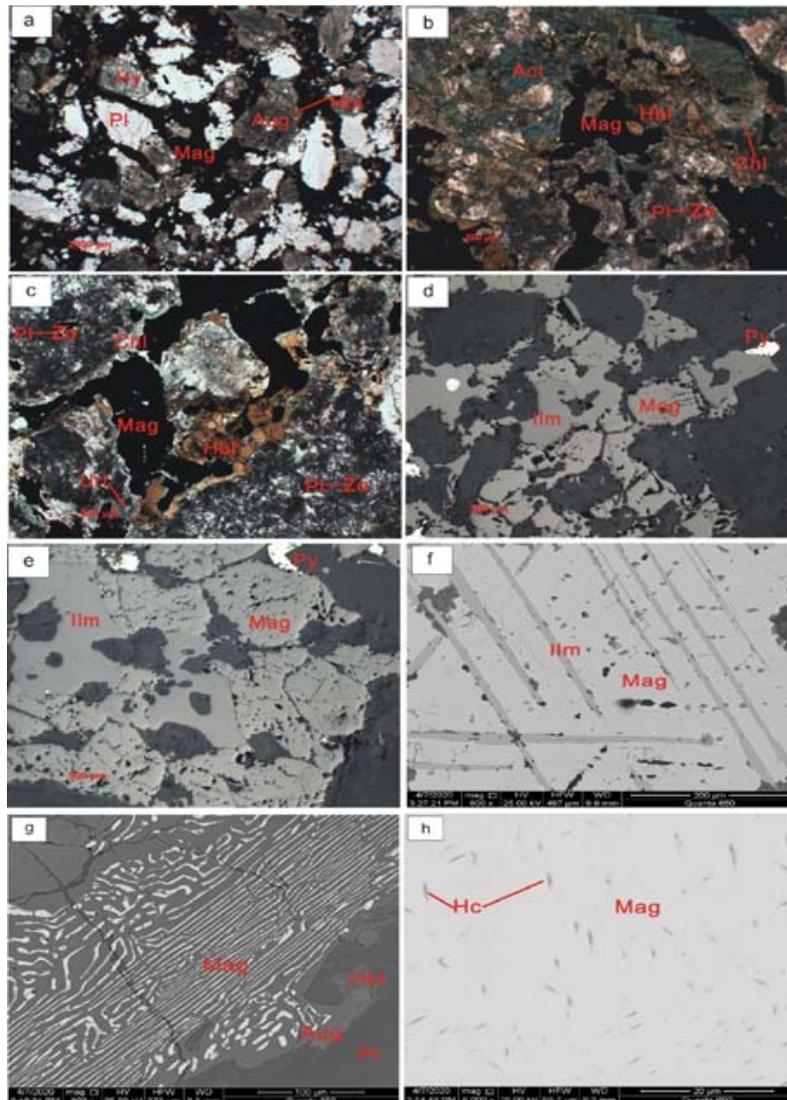
矿石多元素化学分析结果见表1,由表1可知:矿石中主元素为铁,TFe品位31.88%,MFe品位20.65%。其中伴生钽、钒、钨等可供综合回收,品位分别为TiO₂ 6.09%,V₂O₅ 0.375%,Sc₂O₃ 59.65 × 10⁻⁶,钨为本次研究对象。

表1 矿石的化学分析结果

Table 1 Chemical analysis results of the ore

Component	TFe	MFe	FeO	V ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
Content/%	31.88	20.65	18.34	0.375	6.09	25.515	1.315
Component	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Pb	Cu	Zn
Content/%	11.62	6.71	0.0725	4.425	0.005	0.009	0.010
Component	Sc ₂ O ₃ *	S	MnO	As	K ₂ O	LOI	
Content/%	59.65	0.755	0.27	0.002	0.135	0.115	

注:Sc₂O₃ 单位/10⁻⁶,TFe表示全铁,MFe表示磁性铁。



a - 以磁铁矿为主的金属矿物主要沿脉石粒间、边部分布形成海绵陨铁结构;b、c - 岩石蚀变明显,辉石被阳起石、绿泥石、纤闪石等代替,斜长石具黝帘石化;d、e - 磁铁矿与钛铁矿紧密共生,呈浸染状分布;磁铁矿中包裹细粒黄铁矿形成包含结构;f - 钛铁矿呈板条状嵌布于磁铁矿中形成固溶体分离结构;g - 磁铁矿呈蠕虫状分布于辉石中形成蠕虫状结构;h - 磁铁矿中包裹细粒尖晶石。Aug - 普通辉石,Hy - 紫苏辉石,Hbl - 角闪石,Act - 阳起石,Chl - 绿泥石,Pl - 斜长石,Zo - 帘石,Mag - 磁铁矿,Ilm - 钛铁矿,Py - 黄铁矿,Hc - 铁尖晶石

图1 矿石显微特征及结构构造

Fig. 1 Microscopic characteristics and structure of the magnetic iron ore

2.2 矿石矿物组成和含量

通过显微镜鉴定和矿物参数分析系统 MLA 分析查定矿物组成及相对百分含量,结果见表 2。

由表 2 可知:矿石中主要非金属矿物为斜长石和普通辉石,其次角闪石、绿泥石、阳起石、纤闪石、紫苏辉石,少见高岭石、绿帘-黝帘石、石英及磷灰石。主要金属矿物为磁铁矿,其次钛铁矿,少量黄铁矿,磁黄铁矿及黄铜矿较少见。

表 2 矿石矿物组成及相对含量

Table 2 Mineral composition and relative content of the ore

Mineral name	Content/%	Mineral name	Content/%
Plagioclase	30.33	Epidote - Zosite	0.02
Augite	14.50	Pyrite	0.55
Amphibole	2.50	Pyrrhotite	0.15
Chlorite	3.06	Chalcopyrite	0.02
Actinolite - Uralite	7.50	Apatite	0.06
Hypersthene	2.50	Quartz	0.07
Laolinite	<0.01	Calcite	0.03
Ilmenite	8.54	Other	0.22
Magnetite	29.93		

2.3 矿石结构构造

从岩石学角度来看,样品属蚀变辉长岩,主要由普通辉石和斜长石组成,其次角闪石,少见紫苏辉石,见图 1a、b、c。金属矿物主要为磁铁矿,其次钛铁矿,少量黄铁矿,见图 1d、e、f。次生蚀变矿物为阳起石、绿泥石、纤闪石、绿帘石、黝帘石等。

具海绵陨铁结构、固溶体分离结构、包含结构、蠕虫状结构、浸染状构造。

矿石结构:

(1) 海绵陨铁结构:以磁铁矿为主的金属矿物呈浸染状分布于辉石、角闪石、斜长石等矿物粒间及边部形成此结构,见图 1a、b、c。

(2) 固溶体分离结构:板条状钛铁矿嵌布于粒状磁铁矿中形成此结构,见图 1f;

(3) 包含结构:磁铁矿中包裹细粒黄铁矿,钛铁矿中包裹细粒非金属矿物,磁铁矿中包裹微细粒尖晶石等形成此结构,见图 1d、e、h。

(4) 蠕虫状结构:磁铁矿呈蠕虫状、细线状、手指状及不规则状分布于辉石颗粒中形成此结构,见图 1g。

矿石构造:以浸染状构造为主,矿石中磁铁矿和钛铁矿紧密共生,主要呈浸染状分布形成此构造,见图 1a、d、e。

3 钪的赋存状态

3.1 钪的独立矿物及载体矿物查定

对采集的矿样选择代表性样品制备高质量光、薄

片及探针片,通过显微镜下详细的观察和鉴定没有发现独立钪矿物或与其光学性质似的矿物,并利用扫描电镜放大 500 ~ 1 000 倍进行详细观察也未发现 Sc 的独立矿物,但全岩分析显示矿石中确实存在一定含量的 Sc,而且明显高于地壳丰度(18×10^{-6})。因此为了查明钪赋存在何种矿物中,并以何种方式赋存,对样品中主要矿物分别进行了电子探针波谱分析。通过电子探针波谱分析查定钪的载体矿物主要为普通辉石、角闪石,其次阳起-纤闪石、紫苏辉石、磁铁矿和钛铁矿。斜长石及其它矿物中不含钪或低于探针检出极限值。

3.2 载体矿物中钪含量及嵌布特征

3.2.1 辉石

由表 3 辉石电子探针波谱分析结果可知:普通辉石主要化学成分平均含量:SiO₂ 52.444%, MgO 15.208%, FeO 7.592%, CaO 20.658%。所测普通辉石颗粒中均含钪, Sc₂O₃ 含量最高 0.030%,最低 0.011%, 13 个测点平均 Sc₂O₃ 含量 0.021%。

紫苏辉石主要化学成分平均含量:SiO₂ 54.180%, MgO 24.870%, FeO 19.009%, 所测紫苏辉石中大部分含钪, 9 个测点,其中 7 个含钪, 2 个不含钪, Sc₂O₃ 含量介于 0.003% ~ 0.021%, 平均 0.006%。相对来说,普通辉石中 Sc₂O₃ 含量高于紫苏辉石中。

辉石是矿石中主要的暗色矿物,以普通辉石为主,其次少见紫苏辉石。主要呈他形-半自形柱状,有的横切面呈近八边形,嵌布状态较简单,主要与斜长石、角闪石紧密连生,但蚀变明显,常被次生蚀变矿物代替。与金属矿物关系密切,在其解理、粒间及裂隙均可见以磁铁矿为主的金属矿物呈浸染状分布,见图 1a、c、d。部分颗粒中可见磁铁矿呈蠕虫状、细线状、指状及不规则状分布,形成蠕虫状结构,见图 1g。

3.2.2 角闪石

角闪石主要化学成分(表 3)平均含量:SiO₂ 42.649%, MgO 13.430%, FeO 10.876%, CaO 11.273%。所测角闪石颗粒中均含钪, Sc₂O₃ 含量最高 0.047%,最低 0.009%, 13 个测点平均 Sc₂O₃ 含量为 0.027%。

角闪石呈棕褐色,柱状,有的可见闪石解理,嵌布状态简单,主要位于辉石粒间及边部,与辉石、斜长石、磁铁矿等紧密共生,见图 1a、b、c。

3.2.3 阳起-纤闪石

阳起-纤闪石的主要化学成分(表 3)平均含量:SiO₂ 53.527%, MgO 15.492%, FeO 12.032%, CaO 12.195%, 所测颗粒中均含钪, Sc₂O₃ 含量最高为

0.023%,最低为 0.010%,6 个测点平均 0.016%。

阳起石、纤闪石主要为辉石次生蚀变形形成,呈长柱状、纤维状及其集合体,与其它蚀变矿物绿泥石、绿帘

石等紧密共生,沿辉石颗粒边部分布,或有的交代基底,完全代替辉石;其次沿岩石裂隙不均匀分布。见图 1b、1c。

表 3 辉石、角闪石、阳起-纤闪石电子探针波谱分析结果

/%

Table 3 Electron probe analysis results of pyroxene, amphibole and actinolite - uralite

Points	Mineral name	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Total
1	Augite	0.378	16.118	2.248	52.936	8.351	0.306	0.117	0.019	19.910	0.012	100.395
2		0.422	14.947	2.130	52.705	7.126	0.630	0.065	0.025	21.265	0.017	99.332
3		0.438	15.531	2.386	52.587	7.938	0.628	0.039	0.021	20.623	0.000	100.191
4		0.442	15.057	2.129	52.909	6.707	0.342	0.013	0.017	20.955	0.021	98.592
5		0.435	15.994	2.720	52.454	9.141	0.644	0.129	0.013	18.301	0.000	99.831
6		0.357	15.190	1.933	52.252	7.239	0.252	0.182	0.024	21.119	0.000	98.548
7		0.423	14.759	2.402	51.525	8.002	0.521	0.000	0.019	20.521	0.013	98.185
8		0.435	15.994	2.720	52.454	9.141	0.644	0.129	0.013	18.301	0.000	99.831
9		0.000	14.932	2.484	52.104	7.336	0.450	0.091	0.011	21.699	0.000	99.107
10		0.000	14.992	2.283	52.683	6.472	0.288	0.143	0.029	21.891	0.004	98.785
11		0.000	14.322	2.079	52.710	6.950	0.360	0.117	0.029	21.467	0.010	98.044
12		0.357	15.190	1.933	52.252	7.239	0.252	0.182	0.024	21.119	0.000	98.548
13		0.421	14.679	2.303	52.201	7.059	0.360	0.039	0.030	21.388	0.018	98.498
Average		0.316	15.208	2.288	52.444	7.592	0.437	0.096	0.021	20.658	0.007	99.068
Points	Mineral name	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Total
1	Hypersthene	0.002	23.057	0.934	54.007	21.894	0.138	0.012	0.000	0.539	0.000	100.583
2		0.009	23.500	0.782	54.101	22.107	0.052	0.000	0.005	0.616	0.000	101.207
3		0.000	23.766	0.822	54.022	21.012	0.000	0.112	0.006	0.606	0.000	100.362
4		0.020	25.512	1.072	54.365	17.034	0.243	0.025	0.021	1.242	0.009	99.545
5		0.022	26.047	1.253	54.253	17.802	0.225	0.050	0.005	0.685	0.000	100.342
7		0.024	26.123	1.169	54.453	17.243	0.000	0.000	0.000	0.610	0.002	99.624
8		0.042	25.440	1.253	53.876	17.946	0.190	0.000	0.003	0.813	0.004	99.567
9		0.020	25.512	1.072	54.365	17.034	0.243	0.025	0.010	1.242	0.009	99.545
Average			0.017	24.870	1.045	54.180	19.009	0.136	0.028	0.006	0.794	0.003
测点	Mineral name	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Total
1	Amphibole	2.000	13.793	10.779	43.878	11.665	2.456	0.038	0.032	11.505	0.828	97.425
2		2.000	14.051	11.030	44.073	11.615	2.697	0.000	0.041	11.562	0.808	98.222
3		2.461	13.995	12.580	42.591	10.762	3.063	0.140	0.009	11.134	1.046	97.781
4		2.000	12.847	11.229	43.275	12.346	2.727	0.190	0.022	11.308	0.892	97.199
5		2.349	13.545	11.970	42.137	10.321	3.141	0.076	0.034	11.325	1.021	95.919
6		2.494	13.693	11.547	42.897	10.723	3.407	0.102	0.039	11.384	0.931	97.217
7		2.575	12.663	12.574	41.759	10.535	3.561	0.077	0.005	11.289	0.996	96.034
8		2.572	13.482	11.619	42.368	11.268	3.371	0.204	0.010	11.269	0.946	97.109
9		3.025	13.182	12.076	42.372	10.839	3.329	0.064	0.035	11.057	0.471	96.450
10		2.789	13.301	11.854	42.040	10.855	2.942	0.280	0.009	11.181	0.480	95.731
11		2.754	13.395	12.096	42.138	10.163	3.007	0.089	0.028	11.038	0.451	95.159
12		2.760	13.459	11.792	42.535	10.803	3.137	0.038	0.047	11.076	0.494	96.141
13		2.670	13.188	12.883	42.368	9.497	3.743	0.076	0.039	11.415	0.601	96.480
Average		2.496	13.430	11.848	42.649	10.876	3.122	0.106	0.027	11.273	0.767	96.682
测点	Mineral name	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Total
1	Actinolite - Uralite	0.000	15.687	2.502	53.104	12.153	0.266	0.026	0.011	12.061	0.020	96.285
2		0.000	13.875	2.003	52.523	10.515	3.546	0.013	0.010	13.433	0.046	96.371
3		0.000	16.882	1.562	54.689	10.951	0.035	0.026	0.013	11.470	0.008	95.966
4		0.000	15.674	1.787	54.147	12.929	0.142	0.000	0.018	12.037	0.044	97.140
5		0.000	15.674	1.787	54.147	12.929	0.142	0.000	0.018	12.037	0.044	97.140
6		0.000	15.159	2.817	52.553	12.713	0.106	0.013	0.023	12.131	0.036	95.989
Average		0.000	15.492	2.076	53.527	12.032	0.706	0.013	0.016	12.195	0.033	96.482

注:检测条件:电压 15 kV,电流 1×10^{-8} (A),束斑 $1 \mu\text{m}$ 。

表 4 磁铁矿、钛铁矿电子探针波谱分析结果

/%

Table 4 Electron probe analysis results of magnetite and ilmenite

Points	Mineral name	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Total
1	Magnetite	0.000	0.100	0.673	0.079	90.745	0.742	0.917	0.003	0.000	0.000	93.256
2		0.000	0.090	0.850	0.033	88.258	1.377	0.980	0.006	0.000	0.021	91.618
3		0.024	0.054	0.654	0.040	89.340	1.263	1.134	0.003	0.000	0.013	92.529
4		0.032	0.181	0.894	0.022	88.228	1.759	0.953	0.000	0.000	0.000	92.078
5		0.000	0.052	0.619	0.005	90.204	1.625	0.902	0.003	0.000	0.007	93.423
6		0.024	0.054	0.560	0.040	89.330	1.263	1.180	0.002	0.000	0.013	92.469
7		0.000	0.052	0.550	0.005	90.080	1.625	0.902	0.002	0.000	0.007	93.423
8		0.000	0.105	0.776	0.033	88.258	1.377	0.936	0.003	0.000	0.021	91.516
9		0.000	0.100	0.579	0.043	91.200	1.218	0.898	0.000	0.018	0.012	94.068
10		0.000	0.010	0.156	0.016	88.642	1.393	0.774	0.002	0.000	0.000	91.006
Average		0.008	0.080	0.631	0.032	89.429	1.364	0.958	0.002	0.002	0.009	92.539
Points	Mineral name	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Total
1	Ilmenite	0.040	1.420	0.050	0.010	47.100	48.170	0.200	0.007	0.130	0.010	97.130
2		0.000	1.230	0.030	0.020	46.720	50.480	0.330	0.005	0.030	0.020	98.870
3		0.000	1.690	0.030	0.030	46.050	48.670	0.450	0.005	0.000	0.000	96.980
4		0.030	1.570	0.000	0.050	45.240	49.740	0.250	0.000	0.000	0.000	96.870
5		0.010	1.690	0.020	0.020	44.690	50.270	0.270	0.010	0.000	0.000	96.990
6		0.110	0.440	0.000	0.060	43.520	51.260	0.250	0.000	0.000	0.020	95.670
7		0.050	0.570	0.010	0.040	44.550	50.620	0.150	0.002	0.040	0.000	96.040
8		0.000	0.130	0.000	0.040	47.420	49.700	0.190	0.000	0.000	0.000	97.480
9		0.000	0.080	0.020	0.020	46.800	51.240	0.160	0.000	0.000	0.000	98.360
10		0.000	0.020	0.000	0.010	46.330	46.620	0.430	0.006	0.010	0.000	93.420
11		0.040	0.000	0.000	0.050	46.530	49.140	0.470	0.006	0.130	0.010	96.380
Average		0.030	0.800	0.010	0.030	45.900	49.630	0.290	0.004	0.030	0.010	96.740

3.2.4 磁铁矿

磁铁矿主要化学成分平均含量: FeO 89.429%, V₂O₃ 0.958%, TiO₂ 1.364%。所测颗粒中大部分含钪, 10 个测点中 8 个测点含钪, Sc₂O₃ 含量最高为 0.006%, 最低为 0.002%, 平均 0.002%, 见表 4。

磁铁矿是矿石中主要金属矿物, 呈他形-半自形粒状, 与钛铁矿紧密共生, 多位于辉石、斜长石等非金属矿物粒间、边部, 磁铁矿与非金属矿物接触界线大部分比较平直, 也有的呈港湾状, 主要呈浸染状分布, 是磁铁矿的主要嵌布特征, 见图 1a、b、d、e; 其次部分磁铁矿中嵌布板条状钛铁矿形成固溶体分离结构; 包裹细粒尖晶石形成包含结构, 见图 1f、h。

3.2.5 钛铁矿

钛铁矿主要化学成分(表 4) 平均含量: FeO 45.900%, V₂O₃ 0.2908%, TiO₂ 49.630%。所测钛铁矿颗粒大部分含钪, Sc₂O₃ 含量最高为 0.010%, Sc₂O₃ 含量最低为 0.002%, 11 个测点 Sc₂O₃ 含量平均 0.004%。

钛铁矿是仅次于磁铁矿的金属矿物, 有两种嵌布特征: (1) 主要呈他形粒状, 与磁铁矿紧密共生, 呈浸染状, 在其粒间、边部可见黄铁矿、磁黄铁矿等分布, 见

图 1d、e; (2) 呈半自形板条状, 嵌布于磁铁矿中形成固溶体分离结构, 见图 1f。

表 5 钪在载体矿物中的分布率

Table 5 Distribution of scandium in bearing minerals

Mineral name	Mineral content/%	Sc ₂ O ₃ Content/%	Sc ₂ O ₃ Metal Content/%	Distribution /%
Clinopyroxene	14.50	0.021	0.0030	49.20
Amphibole	2.50	0.027	0.0007	11.31
Actinolite	7.50	0.016	0.00012	19.39
Uralite				
Orthopyroxene	2.50	0.006	0.0002	2.42
Ilmenite	8.54	0.004	0.0003	5.52
Magnetite	29.93	0.002	0.0006	9.67
Total	-	-	0.0060	100.00

4 钪在载体矿物中平衡分配

为了进一步了解钪在各载体矿物中的分配情况, 通过载体矿物含量、载体矿物中 Sc₂O₃ 含量来计算钪在各载体矿物中的分布率, 结果见表 5。

由表 5 可知: 钪主要赋存于以普通辉石和闪石为主的非金属矿物中, 分布率总和占 84.36%, 其中普通

辉石中占 49.20%,阳起-纤闪石中占 19.39%,棕色角闪石中占 11.31%,斜方辉石中很少,占 2.42%;金属矿物中占 15.64%,其中磁铁矿中占 9.67%,钛铁矿中占 5.52%。根据平衡分配情况推测,钪主要会进入尾矿中,少部分会富集到铁、钛精矿中。

5 精矿、尾矿中含钪情况

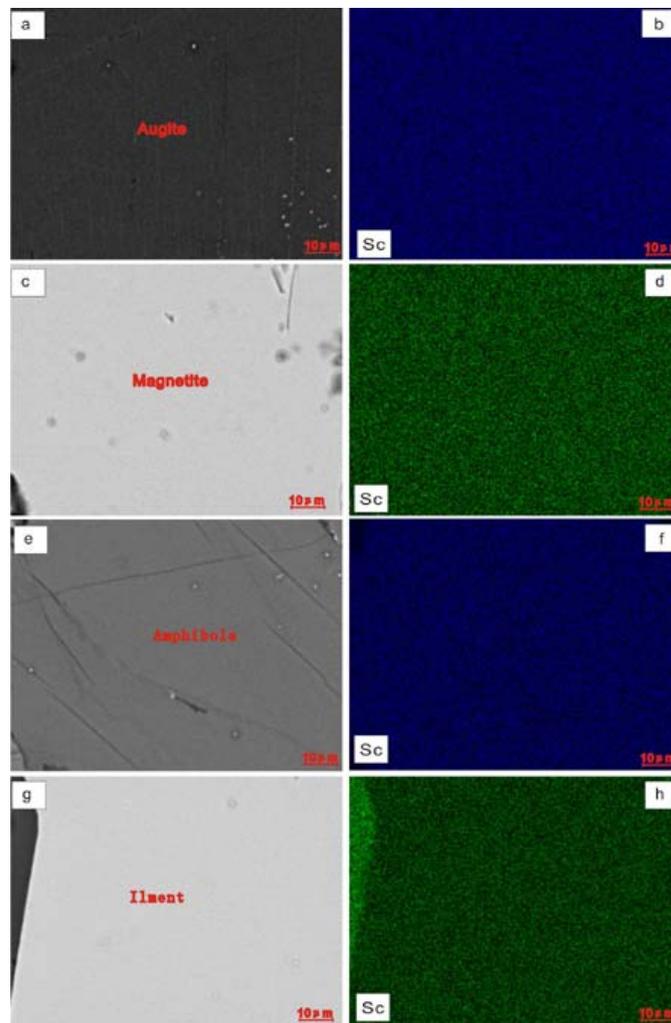
为了了解铁矿石经选矿后,钪的富集情况并为后期进一步合理回收提供理论指导,采集青沟、鹏鑫两个矿段铁精矿、尾矿进行化验。从表 6 可知:尾矿中钪含量高,其中青沟尾矿中 Sc_2O_3 含量 $(60.3 \sim 68.8) \times 10^{-6}$,平均 64.55×10^{-6} ;鹏鑫尾矿中 Sc_2O_3 $(80.3 \sim 88.7) \times 10^{-6}$,平均 84.5×10^{-6} 。而精矿中钪含量较低, Sc_2O_3 仅为 $(17 \sim 19.9) \times 10^{-6}$,说明铁矿石经磁选后,钪主要进入尾矿中。这与表 5 显示钪在载体矿物

中分布情况也是吻合的。因此可选择主要从尾矿中提取钪,来提高资源综合回收利用水平。选矿中可以通过富集辉石、角闪石达到富集钪的目的,但在选别过程中,辉石和角闪石、绿泥石、阳起-纤闪石等铁硅酸盐矿物不易一一分开,因此给钪的富集也带来了难度。因此辉石、角闪石等非金属矿物的分离是提取钪的关键。

表 6 铁精矿和尾矿中钪含量统计表

Table 6 Scandium content in concentrates and tailings

The name of ore block	Nature of the sample	Sample size	$Sc_2O_3 \times 10^{-6}$
Qinggou(青沟)	iron ore concentrate	one	17.00
	Tailings	two	69.75 ~ 70.35, average 70.05
Pengxin(鹏鑫)	iron ore concentrate	one	19.90
	Tailings	three	80.3 ~ 88.7, average 84.5



a、b、c、d-分别为普通辉石、角闪石、磁铁矿和钛铁矿 BSE 图像; e、f、g、h-分别为对应的 Sc Kα 面扫描图
图 2 主要载钪矿物元素面扫描分布图

a、b、c、d- BSE images of pyroxene, hornblende, magnetite and ilmenite; e、f、g、h- Kα Surface scan of Sc
Fig. 2 Surface scanning distributions of scandium bearing minerals

6 钪的赋存规律探讨

研究认为,岩浆作用中钪的地球化学行为主要与 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 REE、Zr、Al、Be 等相关,间接也受 SiO_2 含量的影响^[7,10]。由于钪在岩浆中的低含量,以及它与 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 晶体化学性质的相似性,促使它在岩浆岩中广泛分散,在岩浆作用的基本阶段不形成独立矿物,而多赋存于暗色造岩矿物中。相对来说,钪在岩浆作用的早期阶段主要是分散的,而在晚期则产生较明显的富集。

综合显微镜观察和电子探针分析认为,矿石中不存在独立矿物,对主要载钪矿物元素面扫描图(见图2)也可以看出:钪在载体矿物中是弥散状分布,不存在局部富集或包体形式,因此推测毕机沟钒钛磁铁矿中钪主要以类质同象的方式存在,主要赋存于辉石、角闪石等暗色矿物中,这与已有研究结果^[6-8,10-13]基本相符。由于 Sc^{3+} (0.083 nm) 与 Mg^{2+} (0.078 nm)、 Fe^{2+} (0.082 nm) 离子半径相近^[8], Sc^{3+} 与 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 之间的类质同象替代最易进行。普通辉石和角闪石属于富镁铁矿物,因此类质同象更易进行,类质同象替换关系^[7,10]可分别表示为: $\text{Sc}^{3+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) + \text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Sc}^{3+} + \text{Al}^{3+} = \text{Ti}^{4+}/\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$ 。但角闪石中钪的含量相对高于辉石,这主要可能与角闪石结晶顺序有关,角闪石相比辉石的结晶顺序靠后,在结晶早期,允许钪进入的晶格相对较多,因此更为分散,所以辉石中也存在钪,含量相对较低。但是在暗色矿物结晶后期,允许钪进入的矿物十分少,总量上钪在结晶后期减少了,但相对含量在残余的岩浆溶液中却变高,出现在了角闪石中的相对富集^[6,11]。对于磁铁矿、钛铁矿中钪的赋存机理已有资料表明^[6,7]磁铁矿中钪以类质同象形式置换磁铁矿中的 Fe^{2+} ,类质同象关系式为: $\text{Sc}^{3+} + (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}) \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}) + \text{Ti}^{4+}$ 。钛铁矿中 Sc^{3+} 以异价类质同象方式替代其中的 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 。

7 结论

(1) 矿石中 Sc_2O_3 品位 59.65×10^{-6} , 没有发现独

立钪矿物,钪主要以 Mg-Fe-Sc 类质同象的形式赋存于载体矿物中,主要载钪矿物为普通辉石和角闪石,其次阳起-纤闪石、紫苏辉石、磁铁矿和钛铁矿。

(2) 钪平衡分配显示,磁铁矿和钛铁矿中钪的分布率相对较少,总和占 15.64%,这部分钪会富集到铁精矿和钛精矿中;而在辉石、角闪石等为主的非金属矿物中分布率占 84.36%,这部分钪会进入尾矿。

(3) 含钪铁矿石经磁选后,铁精矿中钪相对较低,钪主要进入尾矿,因此可选择主要从尾矿中提取钪来提高资源综合回收利用水平。

(4) 本研究成果揭示,辉石、角闪石等主要非金属矿物的分离是提取钪的关键。

参考文献:

- [1] 王佳媛,郭静粉,袁志宝. 各类钪矿床中钪的赋存特征与研究前景[J]. 中国资源综合利用,2019(6):71-73.
- [2] 张玉学. 分散元素钪的矿床类型与研究前景[J]. 地质地球化学,1997,(4):93-97.
- [3] 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.
- [4] 王克勤,于永波,王皓,等. 从赤泥中提取钪的工艺现状[J]. 轻金属,2008(10):16-19.
- [5] 廖春生,徐刚,贾江涛,等. 新世纪的战略资源—钪的提取与应用[J]. 中国稀土学报,2001,19(4):289-297.
- [6] 王佳媛. 承德铁马岩体中钪的赋存状态与富集规律研究[D]. 石家庄:河北地质大学,2018.
- [7] 吕宪俊,程希翔,周国华. 攀枝花铁矿中钪的赋存状态研究[J]. 矿冶工程,1992,4(12):35-39.
- [8] 蒋英,梁冬云,李波,等. 内蒙古某稀土尾矿中钪的工艺矿物学研究[J]. 2019,4(8):71-77.
- [9] 刘养杰. 结晶矿物学[M]. 西安:西北大学出版社,2009,337-338.
- [10] 黄霞光,罗国清,李亚平. 攀西钒钛磁铁矿中钪的赋存状态研究[J]. 有色金属(选矿部分),2016,06,1-10.
- [11] 何益. 攀枝花层状岩体钪的地球化学特征及富集规律[D]. 成都理工大学,2016.
- [12] 肖军辉,王进明,王振. 川西含钪稀土矿中钪的赋存状态研究[J]. 稀土,2018,39(2):40-47.
- [13] 罗兴. 云南某地中基性岩浆岩钪矿的工艺矿物学研究与可选性评价[J]. 矿冶,2013,22(1):106-110.

Study on the Occurrence State of Scandium in Bijigou Vanadium – titanium Magnetite in Yang contry , Shaanxi Province

GUO Cailian¹, CHENG Laishun², NING Xinxia¹, XIANG Hong¹, CHEN Binglong¹, WU Tianjiao¹

1. North West Geological Institute of NonFerrous Metals, Xi'an 710054, China;

2. Shanxi Nonferrous Metallurgical Mining Group Co., Ltd., Yangxian 723306, China

Abstract: The Bijigou vanadium – titanium magnetite deposit in Yangxian country, Shaanxi province is a polymetallic deposit, among which the associated scandium grade reaches 59.65×10^{-6} , which can be used for comprehensive recovery and utilization. The occurrence state of scandium element was researched by microscope, chemical analysis, electron probe micro – analyzer(EPMA), mineral liberation analyser(MLA) and EDS maps image, etc. The research provided important basis of science evaluation and comprehensive utilization of scandium. The results showed that there was no independent scandium mineral in the ore. The scandium occurred in augite, hornblende, actinolite, actinolite – uralite, hypersthene, magnetite and ilmenite in the form of isomorphism. The distribution rate of scandium accounted for 84.36% in non – metallic minerals such as augite and hornblende, while 15.64% in magnetite and ilmenite. The research achievements reveal that augite and hornblende separation technology is the key to extract scandium from vanadium – titanium magnetite.

Key words: Bijigou in yangxian country; vanadium – titanium magnetite deposit; scandium; the bearing minerals; study on the occurrence state

引用格式:郭彩莲,成来顺,宁新霞,向虹,陈炳龙,吴天骄. 陕西省洋县毕机沟钒钛磁铁矿中钪的赋存状态研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 54 – 61.

Guo CL, Cheng LS, Ning XX, Xiang H, Chen BL, and Wu TJ. Study on the occurrence state of scandium in Bijigou vanadium – titanium magnetite in Yang contry, Shaanxi Province[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 54 – 61.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn