

川北某黑色页岩型铼矿工艺矿物学研究

惠博, 毛益林, 杨进忠

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 通过矿相显微镜、扫描电镜、电子探针、X射线能谱元素面分析等多种手段综合研究了川北某黑色页岩型铼矿中铼的赋存状态。样品为黑色页岩, 有机碳含量较高。粘土矿物总量为14.6%, 黄铁矿含量16.2%, 石英含量37.7%。样品具典型的粘土结构, 矿物粒度微细。铼有两种赋存状态, 一种呈类质同象形式赋存于黄铁矿内, 另一种则以分散形式存在。典型黄铁矿测点Re平均含量为0.024%。黄铁矿是Re的重要载体矿物。建议通过浮选分离黄铁矿, 从而实现Re的富集。

关键词: 黑色页岩型铼矿; 铼的赋存状态; 工艺矿物学

doi:10.3969/j.issn-1000.6532.2020.06.022

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0131-05

铼(Re)属于分散元素, 自然界铼的独立矿物很少, 多以分散吸附或类质同象替代形式伴生于钼、铜、铅、锌、钡等矿物中^[1]。铼在航空、国防、核电、电子工业等领域应用广泛, 目前具有不可替代性, 属于战略资源^[2-4]。世界铼资源较丰富, 主要分布在美国、智利、加拿大、墨西哥和秘鲁等国, 主要伴生于斑岩铜、钼、金矿内^[5-6]。中国也是铼的主要资源国之一, 铼的矿产地主要分布在西藏、黑龙江、陕西、河南、湖南、广东、福建等省。中国的铼资源主要伴生于铜、钼矿内, 其中斑岩型占62.83%、斑岩-矽卡岩型占20.40%、矽卡岩型占10.56%、石英脉型占4.32%^[7]。在贵州、重庆、湖南、四川等省的寒武系地层中也发现了黑色页岩型铼资源, 储量丰富, 经济价值较大。本文对川北某地黑色页岩型铼矿的工艺矿物学特征进行了详细研究, 基本查明了其中铼的赋存状态。

1 物质组成

1.1 化学组成

通过X射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等

离子体质谱(ICP-MS)等手段对选矿综合样品进行了分析(表1)。样品分析结果显示, 矿石中Re含量为 3.68×10^{-6} , 达到了钼矿和铜钼矿矿石中Re的一般工业品位要求(0.0002%)^[8-9], 属于有价值伴生组分, 应充分研究其赋存状态, 以便确定其利用工艺。

表1 化学多项分析结果/%
Table 1 Multiple analysis results

V ₂ O ₅	Mo	Re*	Se*	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	K ₂ O	Na ₂ O
0.47	0.06	3.68	177	5.47	46.03	8.67	0.84	0.16
CaO	MgO	TFe	As*	Ru**	Rh**	Pd**	Pt**	WO ₃
0.15	0.3	6.84	29.2	21.5	17.75	35.6	12.1	0.015

* 单位为 10^{-6} , ** 单位为 10^{-9}

1.2 矿物组成

通过光学显微镜、扫描电镜(SEM)和X射线衍射分析(XRD)等手段综合鉴定了矿石中矿物类型, 按照化学组成划分为碳质、粘土矿物、硅酸盐矿物、金属氧化物、金属硫化物、含氧盐以及微量组分7个类型, 见表2。矿物组成以碳质、粘土矿物、石英、黄铁矿为主, 其中碳质约

收稿日期: 2020-09-17

作者简介: 格陵兰岛西南部稀土-铀矿产资源潜力评价(DD20190446)

通讯作者: 惠博(1984-), 男, 高级工程师, 主要从事工艺矿物学研究工作。

30%，粘土矿物约 14.6%，石英约 37.7%，黄铁矿约 16.2%。

表 2 矿石中矿物组成
Table 2 Mineral composition in ores

大类	矿物	理论化学式	含量 /%
碳质	石墨	C	6.5
	有机碳	C	23.6
粘土矿物	伊利石	$K_{0.75}(Al_{1.75}R)[Si_{3.5}Al_{0.5}O_{10}](OH)_2$	14.6
	高岭石	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
	绢云母	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	
硅酸盐矿物	石英	SiO_2	37.7
	长石	$Na(AlSi_3O_8) - Ca(Al_2Si_2O_8)$	0.1
金属氧化物	锐钛矿	TiO_2	0.2
	褐铁矿	$FeO(OH) \cdot nH_2O$	0.1
金属硫化物	黄铁矿	FeS_2	16.2
含氧盐	方解石	$CaCO_3$	0.2
	石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.3
	硬锰矿、方铅矿、闪锌矿、独居石、锆石、重晶石、磷灰石、萤石	/	0.5

2 工艺粒度

对样品中主要的矿物黄铁矿、石英以及粘土矿物进行了粒度分析见表 3。黄铁矿单晶细小且少见，常见粒度较粗大的多晶集合体，但粒度极不均匀。大部分粒径集中在 10 ~ 150 μm 范围内（约占 60%），呈浸染状或者星散状分布在矿石中，其中微细粒级的黄铁矿与粘土矿物紧密集合，二者难以解离，给选矿工作造成很大困难。石英整体粒度微细，粒级主要分布在 $-150 \mu m$。粘土矿物主要包括伊利石、高岭石和绢云母。其三者粒度相近，结构相似，在电子显微镜下多呈集合体形态出现，单晶常呈鳞片状、片状、绒毛状等，单晶粒度一般在 1 μm 左右，个别大者可以达到 1000 μm，因此粘土矿物之间难以单独分离。

表 3 黄铁矿和石英的粒度分布

Table 3 Particle size distribution of pyrite and quartz

粒度 / μm	黄铁矿		石英	
	区间粒度 /%	累计筛上 /%	区间粒度 /%	累计筛上 /%
2000.00	4.31	4.31	1.11	1.11
1000.00	6.35	10.66	3.21	4.32
500.00	6.21	16.87	2.13	6.45
350.00	8.45	25.32	7.12	13.57
150.00	8.63	33.95	12.65	26.22
75.00	10.08	44.03	36.58	62.80
40.00	22.13	66.16	-	-
20.00	14.01	80.17	19.21	82.01
10.00	13.52	93.69	13.61	95.62
-10.00	6.31	100.00	4.38	100.00

3 矿物工艺特征

在矿相显微镜研究的基础上，利用扫描电镜和能谱探针对样品中的粘土矿物、黄铁矿等主要矿物进行了详细的结构和成分分析，以此来查明铼的赋存状态与主要载体矿物，及矿石中的有益组分和有害组分。

3.1 粘土矿物

矿石中粘土矿物分布广泛，种类繁多，本次研究的样品中粘土矿物主要为伊利石，其次是绢云母和高岭石。

在矿相显微镜下，粘土矿物呈集合体形态产出，非常微细，10 ~ 30 倍显微镜下各种粘土矿物相互混杂，无法进行详细的种属鉴定和进一步的深入研究。扫描电子显微镜观察发现，即使在高倍镜下，粘土矿物的结晶状态依然较模糊，仅局部可见结晶的矿物颗粒见图 1(a)。能谱探针分析结果表明典型区域的粘土矿物主要是含钒伊利石，但 Re 的含量低于能谱的检测下限（未能探明其 Re 的赋存状态）见表 4。

表 4 含钒伊利石的能谱分析数据

Table 4 Energy spectrum analysis data of vanadium bearing illite

元素	重量 %	原子 %	净强度	Error %
O	48.39	67.88	3012.53	7.18
Na	2.20	2.15	117.65	11.30
Mg	1.25	1.15	120.49	10.19
Al	10.63	8.84	1267.03	6.10

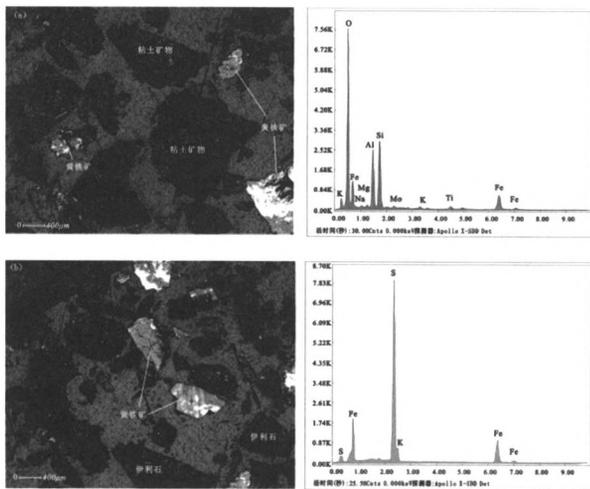
Si	12.05	9.63	1511.91	5.49
Mo	1.09	0.25	63.86	11.62
K	0.88	0.50	82.46	9.51
Ti	1.71	0.80	110.92	10.57
V	0.84	0.37	44.93	15.98
Fe	20.98	8.43	601.81	3.44

3.2 黄铁矿

黄铁矿是样品中最重要的金属矿物，含量约占 16%。黄铁矿的化学分子式为 FeS_2 ，晶体属等轴晶系的硫化物矿物，理论组成为 Fe 46.55%，S 53.45%，分子中常有 Co、Ni 类质同像而形成 FeS_2CoS_2 或 $\text{FeS}_2\text{-NiS}_2$ 系列。

通过扫描电镜和能谱探针对黄铁矿进行了详细鉴定，结果显示矿物中并未发现 Re 元素（图 1b）。

进一步的电子探针分析结果显示 6 个测点的 Re 的平均值为 0.024%，点 lx-4 为最大值 0.051%，点 lx-1 为最小值 0，反映出黄铁矿中 Re 含量差异很大，极不稳定，部分或不含 Re（见表 5）。因此推测，部分 Re 以类质同象形式赋存于黄铁矿内。



(a) 粘土矿物 (b) 黄铁矿

图 1 扫描电镜和能谱分析结果

Fig. 1 Scanning electron microscope and energy spectrum analysis of clay minerals and pyrite

表 5 黄铁矿电子探针分析 /%
Table 5 Electron probe analysis of pyrite

编号	Se	S	Fe	Ni	Re	Co	Cu	Mo	总量
lx-1	0.000	52.831	45.826	0.000	0.000	0.085	0.017	0.455	99.214
lx-6	0.060	54.120	44.987	0.000	0.028	0.078	0.065	0.491	99.829
lx-4	0.000	54.195	43.495	0.000	0.051	0.095	0.094	0.444	98.372
lx-2	0.014	54.318	43.538	0.000	0.004	0.053	0.000	0.426	98.354
lx-5	0.000	54.732	42.844	0.000	0.030	0.061	0.000	0.429	98.096
lx-3	0.053	52.364	45.708	0.000	0.029	0.111	0.000	0.434	98.699
平均值	0.021	53.760	44.400	0.000	0.024	0.081	0.029	0.447	98.761
最大值	0.060	54.732	45.826	0.000	0.051	0.111	0.094	0.491	99.829
最小值	0.000	52.364	42.844	0.000	0.000	0.053	0.000	0.426	98.096

4 铼的赋存状态

Re 在地球化学演化过程中趋于分散，因此很少形成独立铼矿物，多以分散形式或类质同象形式赋存于其他矿物中。

通过光学显微镜、X 射线衍射分析、扫描电镜和能谱探针分析，矿石中均未发现铼的独立矿

物，但部分测点显示黄铁矿与铼元素关系密切，初步判断部分铼是以类质同象形式存在于黄铁矿内，但含量变化较大，极不稳定。X 射线能谱面分析结果进一步证明，黄铁矿 (FeS_2) 与 Re 元素紧密伴生，是 Re 的重要载体矿物。推测一部分 Re 以分散形式赋存于其他矿物内。

5 结 论

(1) 样品为黑色页岩，有机碳含量为 23.6%，石墨含量为 6.5%。样品具典型的粘土结构，矿物粒度微细。粘土矿物总量为 14.6%，以伊利石为主。粘土矿物多呈隐晶质致密块状或土状集合体，单晶体形态变化较多，有鳞片状、片状、绒毛状，单晶体粒度一般在 1 μm 左右。黄铁矿含量 16.2%，呈浸染状或者星散状分布在矿石中，其中微细粒级的黄铁矿与粘土矿物紧密集合，难以分离。石英含量 37.7%，以微细粒为主。

(2) 通过矿相显微镜、扫描电镜、能谱探针、X 射线能谱元素面分析等多种手段综合研究了样品中铼的赋存状态。黄铁矿典型测点 Re 含量介于 0.051% ~ 0.00%，平均为 0.024%，含量极不稳定，变化较大。因此，铼有两种赋存状态，一种以类质同象形式赋存于黄铁矿之中；一种以分散形式分布于其他矿物之中。黄铁矿是样品中铼的重要载体矿物。建议采用浮选分离黄铁矿，以实现铼的富集。

参考文献：

[1] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
Liu Y J, Cao L M, Li Zh L, et al. Elemental geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984.
[2] 张德尧. 铼资源及其应用 [J]. 稀有金属快报, 2002(2):15-16.
Zhang D Y. Rhenium resources and applications [J]. Rare Metals Letters, 2002 (2) : 15-16.
[3] 程挺宇, 熊宇, 彭楷元, 等. 铼及其合金的应用现状及制造技术 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009,38(2):373-375.

Cheng T Y, Xiong Y, Peng K Y, et al. Application status and manufacturing technology of rhenium and its alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009,38 (2) : 373-375.
[4] 张文钰. 铼的生产与应用研究进展 [J]. 中国钼业, 2008,32(4):5-6.
Zhang W J. Progress of rhenium production and application research [J]. China Molybdenum Industry, 2008,32 (4) : 5-6.
[5] 刘红召, 王威, 曹耀华, 等. 世界铼资源及市场现状 [J]. 矿产保护与利用, 2014(5):55-58.
Liu H Zh, Wang W, Cao Y H, et al. World Rhenium resources and market status [J]. Mineral Protection and Utilization, 2014 (5) : 55-58.
[6] 陈喜峰, 陈秀法, 李娜, 等. 全球铼矿资源分布特征与开发利用形势及启示 [J]. 中国矿业, 2019,28(5):7-12+23.
Chen X F, Chen X F, Li N, et al. Global rhenium resources distribution characteristics, development and utilization situation and enlightenment [J]. China Mining, 2019,28 (5) : 7-12, 23.
[7] 黄凡, 王登红, 王岩, 等. 中国铼矿成矿规律和找矿方向研究 [J]. 地质学报, 2019,93(6):1252-1269.
Huang F, Wang D H, Wang Y, et al. Studies on the metallogenic regularities and prospecting directions of rhenium deposits in China [J]. Journal of Geological, 2019,93 (6) : 1252-1269.
[8] 白智辉, 张江锋. 我国铼标准现状简析 [J]. 中国金属通报, 2019(7):5-6.
Bai Zh H, Zhang J F. Brief analysis of the status quo of rhenium standard in China [J]. China Metals Bulletin, 2019 (7): 5-6.
[9] 邵厥年, 陶维屏. 矿产资源工业要求手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2010.
Shao J N, Tao W P. Handbook of Requirements for mineral resources industry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010.
[10] 韩吟文, 马振东. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2003.
Han Y W, Ma Zh D. Geochemistry [M]. Beijing: Geology Press, 2003.

(下转 157 页)

[8] 刘星, 李成秀, 程仁举, 等. 国外某锂多金属矿选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2019(2): 65-69.

Liu X, Li Ch X, Cheng R J, et al. Experimental study on mineral processing of a lithium polymetallic ore abroad [J]. Comprehensive Utilization, of Mineral Resources, 2019(2): 65-69.

[9] 刘广学, 戴科伟, 常学勇, 等. 某低品位伟晶岩型锂辉石选矿试验 [J]. 现代矿业, 2018(11): 99-102.

Liu G X, Dai K W, Chang X Y, et al. Ore dressing test of a low-grade pegmatite type lithium pyroxene [J]. Modern Mining, 2018(11): 99-102.

[10] 张垒, 王毓华, 于福顺, 等. 四川某低品位难选锂辉石矿选矿工艺研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2015(6): 50-53.

Zhang L, Wang Y H, Yu F Sh, et al. Study on the beneficiation technology of a low-grade refractory lithium pyroxene ore in Sichuan [J]. Nonferrous metals: Mineral processing, 2015(6): 50-53.

[11] 赵开乐, 王昌良, 邓伟, 等. 四川某锂辉石矿选矿试验研究 [J]. 非金属矿, 2014(3): 48-51.

Zhao K L, Wang Ch L, Deng W, et al. Experimental study on mineral processing of a lithium pyroxene ore in Sichuan [J]. Nonmetallic ore, 2014(3): 48-51.

Experimental Research on the Flotation of a Pegmatite Type Spodumene Ore in Western Sichuan

Cheng Renju, Li Chengxiu, Liu Xing, Deng Wei, Zhou Xiong

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Technology Innovation Center of Rare Earth Resources Development and Utilization, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The main target mineral of a pegmatite type lithium polymetallic ore in western Sichuan is spodumene, accompanied by a small amount of niobium-tantalite. Gangue minerals mainly include feldspar, quartz and mica minerals. Under the condition of grinding fineness -0.074 mm 72%, the concentrate products with Li₂O grade 5.80%, Nb₂O₅ content 530 g/t, Ta₂O₅ content 215 g/t, Li₂O recovery rate 91.76%, Nb₂O₅ recovery rate 91.05%, Ta₂O₅ recovery rate 90.83% can be obtained by the closed-circuit flotation of one-roughing, one-scavenging, three-cleaning. The mixed flotation of spodumene and niobium-tantalite was realized.

Keywords: Spodumene; Niobium-tantalite; Flotation; Collector

////////////////////////////////////
(上接 134 页)

Study on Process Mineralogy of the Rhenium Ore of Black Shale Type in North Sichuan

Hui Bo, Mao Yilin, Yang Jinzhong

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy Geological Sciences, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The occurrence of rhenium in a black shale type rhenium ore in North Sichuan was studied by means of mineralogical microscope, scanning electron microscope, electron probe microanalysis and energy dispersive X-ray spectrometry. The sample is black shale with high organic carbon content. The total content of clay minerals is 14.6%, pyrite 16.2%, quartz 37.7%. The sample has typical clay structure and fine mineral size. Rhenium has two modes of occurrence, one is in the form of isomorphism in pyrite, the other is in the form of dispersion. The average rhenium content of typical pyrite is 0.024%. Pyrite is an important carrier mineral of rhenium. It is suggested that rhenium can be enriched by flotation separation of pyrite.

Keywords: Rhenium ore of black shale type; Occurrence state of rhenium; Process mineralogy