

河南某钒矿中钒的赋存状态研究

惠博, 毛益林, 陈伟

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041)

摘要: 利用光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱探针 (EDS) 等手段对河南某钒矿的工艺矿物学特征进行了研究。原矿化学分析结果显示, V₂O₅ 含量 1.38%, 属于高品位钒矿。矿物组成上, 以石英和粘土矿物为主。样品中存在钒云母和含钒伊利石两种钒的独立矿物, 钒云母特征元素为钒、镁和钾, 钒含量不稳定, 最小值为 5.78%, 最大值为 9.13%, 平均值为 7.37%; 含钒伊利石特征元素为钒和钾, 钒含量不稳定, 最小值为 0.54%, 最大值为 1.31%, 平均值为 0.93%。钒云母和粘土矿物 (包括含钒伊利石) 同属层状硅酸盐矿物, 其与含钒伊利石物性差异极小, 无法通过物理选矿手段进一步分离, 建议通过分离石英和层状硅酸盐矿物实现钒的富集。

关键词: 钒矿; 工艺矿物学; 赋存状态; 粘土矿物

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.017

中图分类号: TD; P8 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0077-04

1 物质组成

通过荧光光谱 (XRF) 和电感耦合等离子体质

1.1 化学组成

谱 (ICP-MS) 等手段对综合样品进行了测试 (表 1)。

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

V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TFe	TiO ₂	Mo	P ₂ O ₅	总 C	SO ₃	Pb	Cr	Cd*	As*	Hg*
1.38	6.40	73.90	1.07	0.044	1.66	0.81	3.56	0.23	0.0012	0.72	0.36	1.19	0.0049	0.034	10.18	136	0.32

* 表示 10⁻⁶

表 2 矿物组成

Table 2 Mineral composition

工艺分类	矿物	理论化学式	含量 /%	总量 /%
层状硅酸盐矿物	钒云母	K(V,Al,Mg) ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	7.1	26.6
	绢云母	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂		
	伊利石	K _{0.75} (Al _{1.75} R)[Si _{3.5} Al _{0.5} O ₁₀](OH) ₂		
硅酸盐矿物	高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	61.4	63.2
	石英	SiO ₂		
金属氧化物	斜长石	Na (AlSi ₃ O ₈) - Ca (Al ₂ Si ₂ O ₈)	1.8	5.9
	锐钛矿和 金红石	TiO ₂	0.3	
金属硫化物	褐铁矿和 磁铁矿	FeO(OH)·nH ₂ O Fe ₃ O ₄	5.6	0.2
	黄铁矿	FeS ₂	0.2	
含氧盐	方解石	CaCO ₃	1.6	3
	磷灰石 石膏	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH) CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.1 0.3	

由表得知: 矿石中 V₂O₅ 含量超过了钒矿开采的边界品位 0.5%^[1], 属高品位钒矿石。矿石中 SiO₂ 含量较高, 推测硅酸盐矿物含量较高, 矿石中 C 含量为 0.36%, 全铁 3.56%, 这与这类沉积变质型矿石的成因特征较吻合^[2-4]。总稀土、贵金属、磷和硫的含量均属岩石正常背景水平^[4-5], 与地球化学勘探结果一致, 未发现异常。

1.2 矿物组成

在矿物分类的基础上, 通过薄片鉴定、电子显微镜和 X 射线能谱等手段, 确定了矿石中矿物的类型和含量 (表 2)。

收稿日期: 2019-07-30

基金项目: 格陵兰岛西南部稀土-铀矿产资源潜力评价 (DD20190446)

作者简介: 惠博 (1984-), 男, 高级工程师, 矿物学、岩石学和矿床学研究方向。

2 工艺粒度

样品主要为土色、褐色及斑杂色，泥状结构。矿物粒度微细，易碎，主要矿物为粘土矿物，其次为石英和褐铁矿等金属矿物，且金属矿物在样品中与粘土矿物及石英混合在一起呈弥散分布。局部常见脉状结构，重晶石集合体沿裂隙呈细脉状、树枝状和不规则分布；裂隙附近，粘土矿物集合体大多呈块状、斑状分布，混杂褐铁矿和碳质。根据矿石性质，本次研究主要对选矿作业影响较大的石英进行了粒度测量，其粒度主要集中在 20 ~ 75 μm 和 75 ~ 150 μm，分别占比 34.13% 和 24.25%，石英粒度整体较细（表 3）。

表 3 石英工艺粒度
Table 3 Process particle size of quartz

粒度 / μm	区间粒度 / %	累计筛上 / %	累积筛下 / %
2000	1.47	1.47	98.53
1000	3.21	4.68	95.32
500	3.14	7.82	92.18
350	4.31	12.13	87.87
150	8.48	20.61	79.39
75	24.25	44.86	55.14
20	34.13	78.99	21.01
10	17.36	96.35	3.65
-10	3.65	100.00	0.00

3 矿物工艺特征

在光学显微镜、X 射线衍射和红外光谱分析的基础上，通过扫描电镜和能谱探针对样品中的主要矿物进行了详细的结构和成分分析，以此来查明钒的主要载体矿物，及矿石中的有益组分和有害组分。通过扫描电镜和能谱探针分析，发现样品中存在两种钒独立矿物—钒云母和含钒伊利石。

3.1 钒云母

钒云母化学组成： $K(V,Al,Mg)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ 。大多数钒云母晶体呈亮绿色细纤维状，少数呈片状，前者具丝绢光泽。解理平行 {001} 极完全，硬度 2，相对密度 2.88。

钒云母一般在样品中呈三种形态出现：一种为微细粒鳞片状，表现出粘土矿物的粒度特征；一种呈细脉状、叶片状分布在样品中；另一种呈斑块状、不规则集合体状分布。样品中钒云母呈微细粒鳞片状和细脉状、叶片状，细鳞片粒度微细，一般为 0.5 ~ 1 μm，细脉和叶片一般为 10 ~ 30 μm（长

径），2 ~ 10 μm（短径），这两种类型钒云母与粘土矿物和其他矿物紧密交织，无法通过磨矿进行解离。

利用 X 射线能谱，对钒云母和含钒伊利石典型点位进行了分析，获得了其特征能量谱线及测点分析数据（图 1）。钒云母中钒含量较高，最小值为 5.78%，最大值为 9.13%，平均值为 7.37%（表 4）。

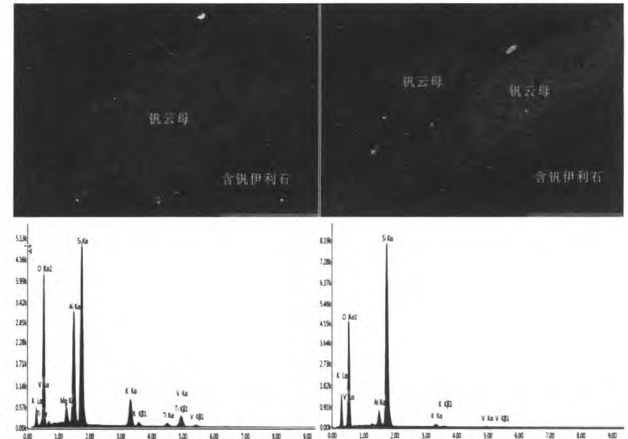


图 1 钒云母和含钒伊利石扫描电镜和能谱分析
Fig. 1 Scanning electron microscope and energy spectrum analysis of vanadium mica and vanadium-containing illite

表 4 钒云母典型点位 X 射线能谱点分析 / %
Table 4 X-ray energy spectrum analysis of typical vanadium mica points

元素	V	K	Mg	Al	Si	Ti	O
点 1	5.79	6.43	2.68	13.12	22.47	1.34	48.17
点 2	6.13	7.13	2.64	13.91	22.22	1.04	46.93
点 3	8.47	4.71	3.59	13.34	25.05	0.00	44.84
点 4	8.79	4.56	3.61	13.33	24.69	1.01	44.01
点 5	9.13	4.31	3.33	13.55	23.14	0.98	45.56
点 6	5.78	6.78	3.44	13.21	22.69	1.12	46.98
点 7	6.79	6.21	3.65	13.14	22.89	1.13	46.19
点 8	7.43	6.33	3.54	13.84	23.14	1.13	44.59
点 9	7.58	6.24	2.99	13.47	24.31	1.33	44.08
点 10	7.77	6.35	3.01	13.69	25.01	1.35	42.82
平均值	7.37	5.90	3.25	13.46	23.56	1.01	45.42

3.2 含钒伊利石

伊利石理想化学组成为 $K_{0.75}(Al_{1.75}R)[Si_{3.5}Al_{0.5}O_{10}](OH)_2$ ，晶体主要属单斜晶系的含水层状结构硅酸盐矿物。样品中伊利石主要与高岭石及其他粘土矿物共同填充在石英及其他碎屑矿物组成的空隙中，其含量较高，与钒云母紧密共生，在成因上有一定的联系。

扫描电镜分析显示，含钒伊利石粒度微细，一般为 0.5 ~ 1 μm，与细粒级的石英和钒云母紧密交织，其背散射图灰度低于钒云母。通过 X 射线

能谱，对含钒伊利石典型点位进行了分析，获得了其特征能量谱线及测点分析数据（图1）。含钒伊利石特征元素为钒和钾，钒含量不稳定，最小值为0.54%，最大值为1.31%，平均值为0.93%（表5）。

表5 含钒伊利石典型点位X射线能谱点分析/%
Table 5 X-ray energy spectrum analysis of typical vanadium-bearing illite points

元素	V	K	Si	Al	Ti	O
点1	0.54	1.31	40.93	3.57	0.57	53.08
点2	0.78	1.25	40.12	3.33	0.98	53.54
点3	1.14	1.34	41.32	3.45	0.58	52.17
点4	0.78	1.34	39.78	3.56	0.78	53.76
点5	0.77	1.39	39.56	3.32	0.69	54.27
点6	0.98	1.54	39.99	3.08	0.58	53.83
点7	1.31	1.54	42.01	3.39	0.77	50.98
点8	1.21	1.32	41.65	3.47	0.69	51.66
点9	1.11	1.55	41.69	3.45	0.87	51.33
点10	0.69	1.23	41.63	3.51	0.75	52.19
平均值	0.93	1.38	40.87	3.40	0.73	52.68

4 钒的赋存状态

矿石中有益和有害元素的赋存状态是拟订选矿试验方案的重要依据。有益和有害元素在矿石中的赋存状态可分为如下三种主要形式：独立矿物、类质同象和吸附形式^[6-10]。

通过岩矿鉴定手段，X射线衍射、红外光谱、扫描电镜和能谱探针、X射线能谱元素面分析和X射线能谱相分析，发现样品中存在两种钒的独立矿物。一种是钒云母，一种是含钒伊利石。通过X射线能谱相分析功能，对样品典型位置进行相分析，更直观的揭示钒的分布特征。红色-钒云母相。钒云母有两种主要形态，一种是集合体状，一种为鳞片状或者细脉状分散分布在粘土矿物（绿色）中；绿色-粘土矿物相。粘土矿物和钒云母及含钒伊利石紧密交织，与含钒伊利石关系非常紧密，无法通过磨矿进行解离；黑色——石英相。石英由于原子序数较低，故在BSE图中表现为黑色，其粒度微细，构成了样品的硬质矿物骨架，是选矿分离的主要对象；白色——重晶石和赤铁矿。金属矿物由于平均原子序数较高，故在BSE图中表现为区别于非金属矿物的白色。

5 结论

(1) 样品为典型的沉积型钒矿石。V₂O₅含量为1.38%，属高品位钒矿石。主要含钒矿物为钒云母，

其次为含钒伊利石。矿石中主要矿物为石英，含量为61.4%，其次是粘土矿物，含量为26.6%，其中钒云母含量为7.1%，褐铁矿含量为5.6%。样品具有典型的泥状结构。粘土矿物电镜下呈自形、半自形或它形片状晶体。石英粒度主要集中在20~75 μm和75~150 μm，占比分别为34.13%和24.25%，粒度整体较细。

(2) 通过岩矿鉴定手段、X射线衍射、扫描电镜和能谱探针、X射线能谱元素面分析和X射线能谱相分析，发现样品中存在钒云母和含钒伊利石两种钒的独立矿物。钒云母特征元素为钒、镁和钾，钒含量不稳定，最小值为5.78%，最大值为9.13%，平均值为7.37%；含钒伊利石特征元素为钒和钾，钒含量不稳定，最小值为0.54%，最大值为1.31%，平均值为0.93%。钒云母和粘土矿物（包括含钒伊利石）同属层状硅酸盐矿物，其与含钒伊利石物性差异极小，无法通过物理选矿手段进一步分离，建议通过分离石英和层状硅酸盐矿物实现钒的富集。

参考文献：

[1] 邵厥年,陶维屏. 矿产资源工业要求手册 [M]. 北京:地质出版社,2010.117-119.

[2] 张卫敏,胡近平. 陕西山阳中村钒矿地质特征及富集规律 [J]. 西北地质,2007(2):95-102.

[3] 刘铭. 贵州沉积型镍钼钒矿成矿地质特征及找矿方向 [J]. 科学技术创新, 2019:40-41.

[4] 陈大. 贵州省镍钼钒多金属矿成矿地质特征及其控制因素 [J]. 地质找矿论丛,2015, 30(1):43-52.

[5] 张应文, 杭家华. 贵州沉积型镍钼钒矿成矿地质特征及找矿方向 [J]. 矿产与地质, 2008(2):116-120.

[6] 惠博,陈晓青,徐莺. 某页岩型钒矿中钒的赋存状态研究及选别指标预测 [J]. 矿冶工程.2013,33(1):37-40.

[7] 余文轩,梁冬云,戴子林. 贵州省石煤型钒矿的工艺矿物学及钒的赋存状态研究 [J]. 矿冶工程.2013,33(1):79-86.

[8] 何东升,谢志豪,胡洋,等. 含钒云母工艺矿物学研究 [J]. 有色金属:选矿部分,2018(3):6-10.

[9] 钟温,尹近,霍东婵,等. 湖北省崇阳县石门钒矿地质特征及钒的赋存状态分析 [J]. 资源环境与工程,2018, 32(4):523-527.

[10] 赵亮亮,郑崔勇,魏明强,等. 陕西安康地区紫阳钒矿地质特征及钒赋存状态研究 [J]. 有色金属:矿山部分, 2019,71(3):45-49.

(下转 68 页)

物主要为硫锑铅银矿,其次为辉锑银矿及辉银矿等。

(3) 金的载体矿物黄铁矿嵌布粒度很细,粒度分布以细粒、微细粒为主;且矿石的单体解离度较低,当磨矿细度为 -0.074 mm 95% 时,黄铁矿的单体解离度仅为 58.29%。一段磨矿很难使其充分单体解离,要想更好地浮选回收黄铁矿,进一步细磨是很有必要的。

(4) 该含金硫化矿石具有含碳、高砷、含泥量大的特性。原矿中金矿物粒度及载体矿物粒度均很细,而且金的赋存状态复杂,除与黄铁矿等硫化矿物密切共生外,还有部分嵌布于石英等脉

石矿物中,采用单一浮选或氰化浸出工艺均很难获得理想的回收指标。

参考文献:

[1] 普传杰,高振敏. 国内外卡林型金矿对比研究 [J]. 云南地质,2003,22(1): 27-38.

[2] 夏光祥. 难浸金矿提金新技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社,1996. 1-12.

[3] 黎鼎鑫. 贵金属提取与精炼 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社,2000. 117-118.

[4] 宋龔. 贵州太平洞卡林型金矿提金试验研究 [M]. 昆明: 昆明理工大学出版社,2011. 10-28.

Study on the Technological Mineralogy of a Complex Refractory Gold Ore in Guangdong

Liang Xiao, Hu Ruibiao, Feng Zeping

(Changsha Engineering and Research Institute Ltd. of Nonferrous Metallurgy, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The technological mineralogy of a complex refractory gold ore in Guangdong was studied. The results show that the main valuable elements in the gold - bearing rocks are gold and silver, and have the properties of carbon, arsenic and mud. In the raw ore, gold is closely associated with sulfide minerals such as pyrite, and some of it is embedded in quartz and other gangue minerals. The microstructure of gold and carrier minerals in ore is very fine. Combined with the research results of technological mineralogy, some suggestions for exploitation and utilization of the ore are also proposed in this paper.

Keywords: Complex refractory gold ore; Technological mineralogy; Arsenopyrite

////////////////////////////////////
(上接 79 页)

Vanadium Occurrence of a Vanadium Ore in Henan Province

Hui Bo, Mao Yilin, Chen Wei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The process mineralogy characteristics of a vanadium mine in Henan were studied by means of optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS). The chemical analysis results of the crude ore show that the content of V₂O₅ is 1.38%, which belongs to high-grade vanadium ore. Mineral composition is mainly composed of Quartzs and clay minerals. Vanadium mica and vanadium-containing illite are two independent minerals of vanadium in the sample. The characteristic elements of vanadium mica are vanadium, magnesium and potassium. The vanadium content is unstable, with a minimum value of 5.78%, a maximum value of 9.13% and an average value of 7.37%. The characteristic elements of vanadium-containing illite are vanadium and potassium. The vanadium content is unstable, with a minimum value of 0.54%, a maximum value of 1.31%, and an average value of 0.93%. Vanadium mica and clay minerals (including vanadium-containing illite) belong to layered silicate minerals, and their physical properties differ little from those of vanadium-containing illite, so they cannot be further separated by physical beneficiation. It is suggested that vanadium enrichment can be realized by separating Shi Ying and layered silicate minerals.

Keywords: Vanadium Ore; Process mineralogy; Occurrence state; Clay mineral