

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2020.03.002

贵州织金地区某红土型钛矿赋存状态研究

张松^{1,2}, 刘建^{1,2}, 王建蕊³, 张杰⁴, 徐磊¹

(1. 毕节市工业和信息化局, 贵州 毕节 551700;

2. 毕节市非煤矿山安全生产监督管理站, 贵州 毕节 551700;

3. 贵阳学院, 贵阳 550005; 4. 贵州大学 矿业学院, 贵阳 550025)

摘要:通过野外取样、制备样品、显微镜观察、X射线衍射分析(XRD)、X射线荧光光谱分析(XRF)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析、扫描电子显微镜配合能谱分析、电子探针分析等手段,对贵州织金某红土型钛矿中钛元素赋存状态作了系统的研究。该矿石中TiO₂含量在5.02%~8.59%,铝硅比较低,属于红土型钛矿石;钛元素以独立矿物锐钛矿、钛铁矿存在于矿物中;钛元素取代赤铁矿中的铁元素,以类质同象赋存于赤铁矿晶体中;可通过加碱焙烧后加水浸出富集锐钛矿。

关键词:贵州织金;红土型;钛矿;赋存状态

中图分类号:TD98

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2020)03-0006-05

Study on the Occurrence State of a Lateritic Titanium Ore in Zhijin District, Guizhou

ZHANG Song^{1,2}, LIU Jian^{1,2}, WANG Jianrui³, ZHANG Jie⁴, XU Lei¹

(1. Bijie City Industrial and Information Technology Bureau, Bijie 551700 Guizhou, China;

2. Bijie City Non-coal Mine Safety Production Supervision and Management Station,

Bijie 551700 Guizhou, China;

3. Guiyang University, Guiyang 550025, China;

4. Guizhou University School of Mines, Guiyang 550025, China)

Abstract: By means of field sampling, sample preparation, microscope observation, X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), scanning electron microscopy with energy spectrum analysis and electron probe analysis, the existing state of titanium in a laterite type titanium ore of Zhijin, Guizhou Province was studied. A systematic study has been made. The results show that the content of TiO₂ in the ore is between 5.02% and 8.59%, and the alumina-silica ratio is relatively low, so it belongs to laterite type titanium ore; titanium element exists in the mineral as an independent mineral anatase and ilmenite; titanium element replaces the iron element in hematite and occurs in hematite crystal as isomorphism; anatase can be enriched by alkali roasting and water leaching.

Key words: Guizhou Zhijin; laterite type; titanium ore; occurrence state

锐钛矿、板钛矿和金红石是自然界中TiO₂的三种不同结晶形态,是在不同温度、压力和介质浓度等物理化学条件下形成的同质多象变体,其中金红石和钛铁矿(FeTiO₃)是当今世界钛工业生产的最主要

原料^[1-3]。贵州是一个资源大省,煤矿、磷矿、铝矿、汞矿、锰矿、金矿和重晶石的探明储量排名都列居全国前列,但有关钛矿资源的研究却鲜有报道。随着聂爱国、张竹如等于2007年在贵州省晴隆县沙子镇

收稿日期:2019-05-08

基金项目:贵州省教育厅青年人才培养项目(黔教合KY字[2019]084)

作者简介:张松(1989—),男,汉族,贵州毕节,工程师。研究方向:工艺矿物学,矿物资源综合利用,选矿。E-mail:402169727@qq.com

通信作者:刘建(1992—),男,汉族,贵州毕节,工程师。研究方向:采矿学,矿物资源综合利用。E-mail:763013623@qq.com

发现大型残坡积型锐钛矿矿床^[4],贵州的钛矿资源开始引起人们的注意,也结束了贵州省没有钛矿的历史。

1 矿石性质

1.1 矿石矿物组成

通过X射线衍射(XRD)分析可知(图1、图2),矿石的主要矿物为锐钛矿,脉石矿物为赤铁矿、石英、黏土矿物。其中黏土矿物主要以高岭石存在,其次为海泡石、伊利石。

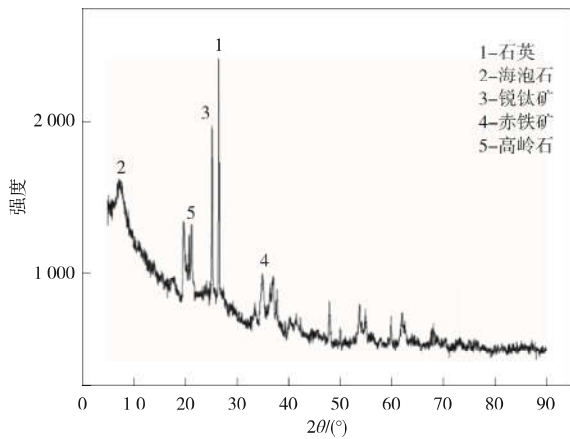


图1 X射线衍射分析图谱

Fig. 1 X-ray diffraction analysis atlas

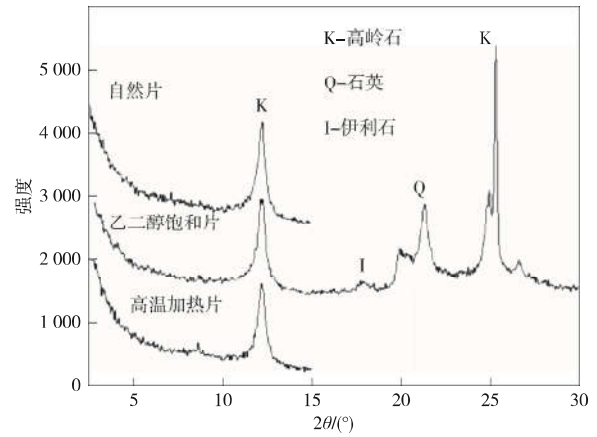


图2 黏土矿物 XRD 图谱

Fig. 2 XRD atlas of clay minerals

1.2 矿石化学组成

贵州织金地区钛矿的主要化学组分(表1):TiO₂ (5.02%~8.59%)、SiO₂ (24.7%~40.5%)、Al₂O₃ (23.8%~28.1%)、Fe₂O₃ (13.05%~26.6%);次要化学组分:K₂O (0.02%~2.9%)、MgO (0.07%~2.09%)、Na₂O (0.03%~0.3%)、P₂O₅ (0.06%~0.52%)、CaO (0.04%~0.87%);样品的烧失量(加热分解的气态产物和有机质含量的多少)占9.2%~21.75%,平均烧失量占14.59%,说明织金地区矿石属于SiO₂和Al₂O₃为主的黏土型钛矿。

表1

主要成分分析结果

Table 1	Main composition analysis results															/%
成分	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	TiO ₂	LOI	总计	
ZYC-1	27.4	0.01	0.13	0.01	19.35	0.43	0.07	<0.01	0.27	0.06	29.8	0.01	8.59	13.50	99.63	
ZYC-2	26.0	0.03	0.02	<0.01	13.05	2.90	0.24	0.01	0.3	0.13	40.5	0.02	7.55	9.20	99.95	
ZYC-3	24.5	0.04	0.03	0.01	26.6	0.02	0.71	0.26	0.03	0.52	24.7	<0.01	7.75	14.95	100.12	
XC-1	28.1	0.01	0.04	0.01	20.1	0.32	0.22	0.01	0.11	0.16	32.1	0.10	5.02	13.55	99.85	
XC-2	23.8	—	0.87	—	18.69	0.48	2.09	0.26	0.03	0.00	25.63	0.01	6.52	21.75	100.0	

注:测试单位为广州澳实分析测试公司,XC-2测试单位为贵州大学矿业学院。

1.3 矿石类型定义

贵州织金地区所发现的钛矿资源,其中钛元素的主要载体为锐钛矿,风化充分,TiO₂含量在5.02%~8.59%。通过XRF分析,化学组成主要为Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃和TiO₂,其中Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃总量大于70%;通过XRD分析,矿物组成主要为高岭石、赤铁矿、锐钛矿、石英等;并具有较低的铝硅比^[5-7],结合红土矿定义,因此将该织金地区钛矿资源定义为红土型锐钛矿资源。

2 赋存状态的研究

2.1 显微镜下特征

锐钛矿为钛矿物的主要载体,主要分布于含蚀变玄武岩残余的红黏土中。微细粒锐钛矿可见有半

自形晶、自形晶结构。镜下主要特征为晶体矿物,呈双锥状、板状、矛状等,常组成细纹状、小透镜状集合体(见图3)。单偏光显褐红色、褐黄色及暗红色等且见弱多色性,矿物突起明显,具正高突起,糙面明显。在反射光下呈灰白色。钛铁矿为钛矿物的次要载体,无内反射,在单偏光为黑色,反射光下显灰色带棕色,呈粒状、板状及其集合体(见图4)。

2.2 电子探针分析

研究区钛矿的电子探针图5及分析结果表2表明,其中SiO₂与Al₂O₃含量较高,基本在20%左右,SiO₂/Al₂O₃比例基本在1:1,结合XRD分析知,说明锐钛矿以独立矿物被黏土矿物所吸附(见图5,pt1),其中存在0.25%Mg,可能为Mg置换黏土(高岭土)矿物中的Al。从表2中知,含有1.25%Fe(见

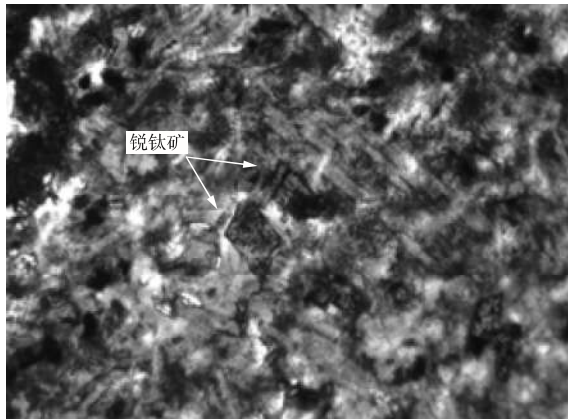


图3 棕黄色锐钛矿单偏光 10×10
Fig.3 Single polarization of brown-yellow anatase Single polarized light 10×10

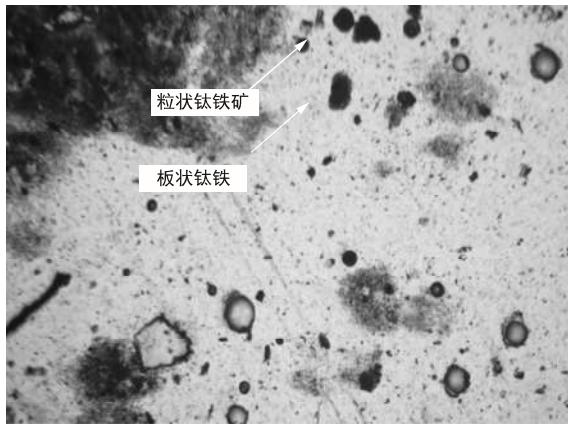
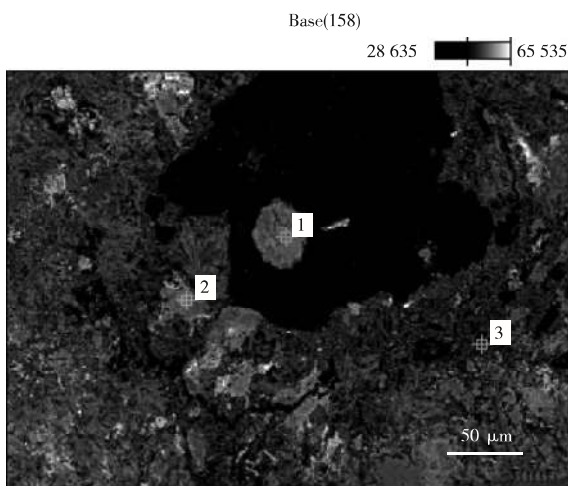


图4 黑色粒状、板状钛铁矿单偏光 10×10
Fig.4 Single polarization of black granular and slab ilmenite Single polarized light 10×10



1—pt1; 2—pt2; 3—pt3
图5 锐钛矿的电子探针测试点 Base(158)
Fig.5 Base (158) of anatase electron probe test point

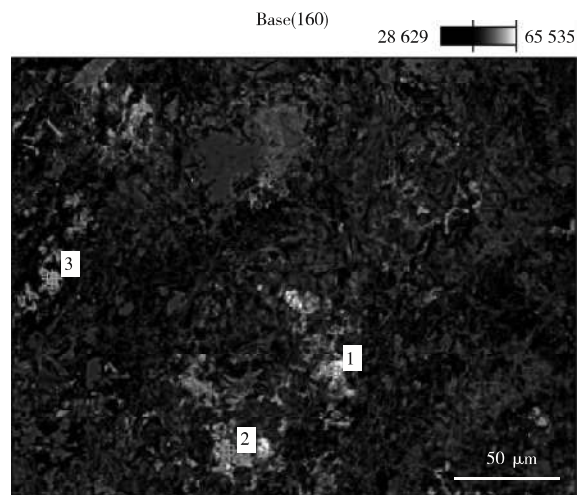
图5, pt2), 说明 Fe 可能置换锐钛矿中钛原子, 以类质同象赋存于锐钛矿晶体中。结合显微镜下观察特征, 见黏土矿物与赤铁矿胶结分布于矿石中(见图5的 pt3), 其中存在 1.62% 的 Ti, 因为 Ti 不能置换黏土矿物中 Al、Si, 说明 Ti 置换赤铁矿中的 Fe, 以类质同象形式存在于赤铁矿晶体中。

表2 各测试点分析结果表

Table 2 Table of analysis results for each test point

Base(158)	质量分数/%			原子分数/%		
	pt1	pt2	pt3	pt1	pt2	pt3
O	20.22	17.46	28.51	36.31	32.87	44.6
Mg	0.22	—	—	0.25	—	—
Al	18.26	17.73	23.68	19.44	19.8	21.97
Si	17.75	15.33	25.03	18.15	16.43	22.3
Cl	—	—	2.72	—	—	1.92
Ti	39.46	47.17	3.11	23.66	29.66	1.62
V	1.71	—	—	0.96	—	—
Fe	2.38	2.31	16.95	1.23	1.25	7.6

锐钛矿的电子探针图6及分析结果表3表明, 随着 Fe 含量的增加, 矿物成像颜色由浅灰色逐渐转变为亮白色。其中 pt1 中 Ti 与 Fe 原子数比接近 1:1, 呈现不规则粒状, 可确定为钛铁矿; pt3 中 Ti 含量达到 60% 呈板状、矛状, 颜色为浅灰色, 部分自形晶完整, 可确定为锐钛矿 pt2 属于浅灰与亮白相间, 钛铁矿与锐钛矿紧密相接。对比 pt1、pt2 和 pt3 可知, 锐钛矿在电子探针的成像为浅灰色, 与钛铁矿的亮白色相区别, 其中锐钛矿既有独立矿物, 也有部分与钛铁矿相间而生, 表明两者存在一定联系。



1—pt1; 2—pt2; 3—pt3
图6 锐钛矿的电子探针测试点 Base(160)
Fig.6 Base (160) of anatase electron probe test point

表3 各测试点分析结果表
Table 3 Table of analysis results
for each test point

Base(160)	质量分数/%			原子分数/%		
	pt1	pt2	pt3	pt1	pt2	pt3
O	4.14	2.68	6.26	11.18	7.36	15.35
Al	7.54	6.55	9.55	12.07	10.68	13.88
Si	3.64	2.35	5.5	5.59	3.68	7.68
Ti	44.21	66.19	67.22	39.86	60.77	55.04
Fe	40.47	22.23	11.46	31.3	17.51	8.05

2.3 扫描电子显微镜分析

锐钛矿:通过扫描电子显微镜分析,见锐钛矿微粒分布在石英的裂缝中(见图7),结合能谱图并未发现其他元素(见表4),说明钛元素以锐钛矿微粒形式被包裹于石英脉中。钛元素以独立矿物锐钛矿的形式存在,部分钛元素被铁元素以类质同象取代,具明显矛状、菱柱状和板状(见图8,表5)。钛元素以类质同象取代赤铁矿中的铁元素赋存于赤铁矿晶体中(见图9,表6)。

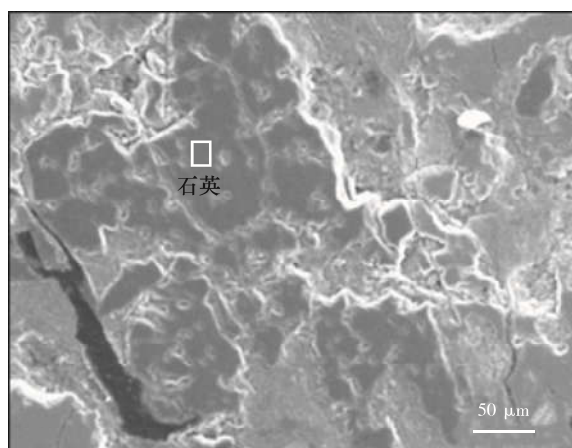


图7 石英的扫描电子显微镜形貌图

Fig. 7 Scanning electron microscopy topography of quartz

表4 石英中锐钛矿的元素分析结果
Table 4 Elemental analysis of anatase in quartz

元素	质量分数/%	原子分数/%
O	45.50	63.28
Si	42.21	33.44
Au	6.91	0.78
Ti	5.38	2.50

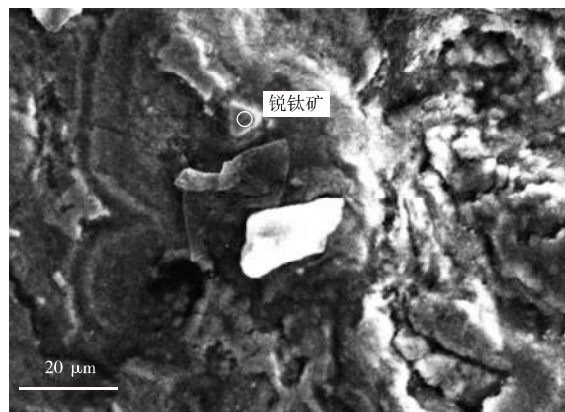


图8 锐钛矿的扫描电子显微镜形貌图

Fig. 8 Scanning electron microscopy topography of anatase

表5 锐钛矿中元素分析结果

Table 5 Elemental analysis results of anatase

元素	质量分数/%	原子分数/%
O	34.64	61.61
Ti	60.17	35.75
Fe	5.19	2.64

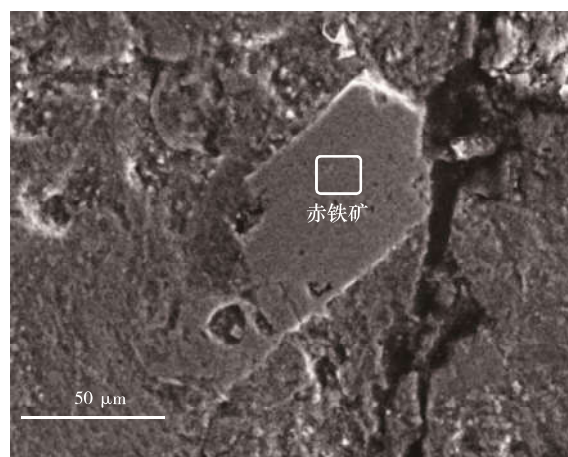


图9 赤铁矿的扫描电子显微镜形貌图

Fig. 9 Scanning electron microscopy topography of hematite

表6 赤铁矿中钛的元素分析结果
Table 6 Elemental analysis of titanium in hematite

元素	质量分数/%	原子分数/%
O	31.21	59.37
Al	4.82	5.44
Ti	3.67	2.33
Fe	60.30	32.86

钛铁矿:通过扫描电子显微镜分析可知,矿物中铁与氧的含量较高,根据表7元素分析结果,钛和铁的质量分数分别为13.53%和16.45%,钛原子数与铁原子数比接近为1:1.2,形态呈板状、粒状(见图10),可确定为钛铁矿,其中钛元素可能以类质同象取代铁元素。表7可知,存在大量Al、Si和O元素,少量K元素,铁原子数与钛原子数1:1,说明钛铁矿被长石类风化残余的黏土矿物(高岭石)所吸附。

表7 钛铁矿的元素分析结果

Table 7 Elemental analysis results of ilmenite

元素	质量分数/%	原子分数/%
O	32.32	57.40
Al	6.72	7.08
Si	4.63	4.69
K	1.17	0.85
Ti	22.82	13.53
Fe	32.34	16.45

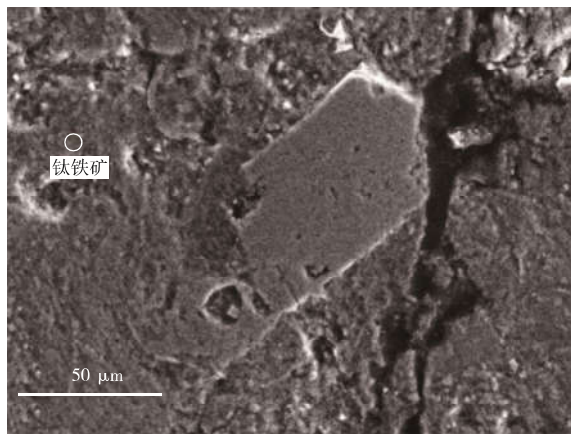


图10 钛铁矿的扫描电子显微镜形貌图

Fig. 10 Scanning electron microscopy topography of ilmenite

3 结论

1) 贵州织金地区所发现的钛矿资源,其中钛元素的主要载体为锐钛矿,风化充分,通过XRD分析,矿物组成主要为高岭石、赤铁矿、锐钛矿、石英等。

2) TiO_2 含量在5.02%~8.59%。通过XRF分析,化学组成主要为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 ,其中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 总量大于70%;并具有较低的铝硅比,结合红土矿定义,因此将该织金地区钛矿资源定义为红土型锐钛矿资源。

3) 钛元素以独立矿物锐钛矿、钛铁矿存在于矿石中;钛元素取代赤铁矿中的铁元素,以类质同象赋存于赤铁矿晶体中。

4) 鉴于部分锐钛矿被石英所包裹,部分锐钛矿

被铁类质同象所取代,若采用浮选工艺,锐钛矿损失率将增高,回收率将下降。

5) 锐钛矿化学性质稳定,不与碱反应,根据矿石矿物组成,建议选矿工艺采用化学选矿方式,采用加碱焙烧后加水浸出黏土矿物与硅酸盐矿物,再通过盐酸除杂工艺富集锐钛矿。

参考文献

- [1] 张松,张杰,谢飞,等. 贵州某红土型锐钛矿化学选矿预富集试验[J]. 金属矿山,2017(3):65-68.
ZHANG Song, ZHANG Jie, XIE Fei, et al. Preconcentration test of a laterite type anatase in Guizhou[J]. Metal Mine, 2017(3):65-68.
- [2] 许承宝,张一敏,刘涛,等. 辽西某钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分),2018(3):1-5,41.
XU Chengbao, ZHANG Yimin, LIU Tao, et al. Process mineralogy of vanadium-titanium magnetite ore from western Liaoning[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(3):1-5,41.
- [3] 王向东,郝斌,逯福生,等. 钛的基本性质、应用及我国钛工业概况[J]. 钛工业进展,2004,21(1):6-10.
WANG Xiangdong, HAO Bin, LU Fusheng, et al. Basic properties, applications of titanium and general situation of titanium industry in China[J]. Progress of Titanium Industry, 2004, 21(1):6-10.
- [4] 聂爱国,张竹如,亢庚,等. 贵州首次发现残坡积型锐钛矿地质特征研究[J]. 贵州大学学报(自然版),2011,28(3):41-44.
NIE Aiguo, ZHANG Zhuru, KANG Geng, et al. Study on the geological characteristics of anatase of eluvial deluvial type discovered for the first time in Guizhou[J]. Journal of Guizhou University (Natural Edition), 2011, 28(3):41-44.
- [5] 冯伟华. 阿尔泰红土型金矿特征研究[D]. 西安:西安科技大学,2006.
FENG Weihua. Study on the characteristics of lateritic gold deposits in Altai[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2006.
- [6] 张汉平,刘政华,陈献梅. 云南某红土型风化钛砂矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2013(4):30-34.
ZHANG Hanping, LIU Meihua, CHEN Xianmei. Study on beneficiation process of a laterite type weathered titanium placer in Yunnan[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(4):30-34.
- [7] 黄镇国,张伟强,陈俊鸿. 中国红土与自然地带变迁[J]. 地理学报,1999,54(3):193-203.
HUANG Zhenguo, ZHANG Weiqiang, CHEN Junhong. Laterite and natural zone change in China[J]. Journal of Geography, 1999, 54(3):193-203.