

## 贵州织金地区某红土型锐钛矿矿石工艺性质研究

张松<sup>1,2,3</sup>, 张杰<sup>1,2</sup>, 毛瑞勇<sup>1,2</sup>, 丁文<sup>1</sup>, 谭琳<sup>1</sup>

- (1. 贵州大学矿业学院, 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025;  
2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025  
3. 毕节市非煤矿山安全生产监督管理站, 贵州 毕节 551700)

**摘要:** 为研究贵州织金地区某红土型锐钛矿矿石工艺性质, 通过 X 射线衍射图谱分析 (XRD)、X 射线荧光光谱分析 (XRF)、电感耦合等离子体制谱 (ICP-MS)、显微镜镜下观察、扫描电镜配合能谱等, 分别研究了矿石主要矿物成分、化学成分、微量元素和稀土元素地球化学特征、嵌布特征、元素赋存状态。研究表明, 矿石中 TiO<sub>2</sub> 含量为 7.55%~8.59%, 钛元素主要以锐钛矿独立矿物存在于矿石中; 稀土元素含量偏高, 属 LREE 富集, HREE 亏损型; 该矿石属于非均匀嵌布, 细粒嵌布为主, 粒度集中范围较窄应采用阶段磨矿, 阶段选别流程。研究结果可为红土型锐钛矿资源合理开发利用提供依据。

**关键词:** 红土型钛矿; 锐钛矿; 工艺矿物学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.03.020

中图分类号: TD982; P579 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 03-0094-06

我国的钛资源丰富, 二氧化钛的总储量位居世界前列。地壳中有 80 余种矿物含 TiO<sub>2</sub> 在 1% 以上, 其中 15 种具有工业价值, 中国目前主要利用金红石、钛铁矿和钛磁铁矿等。中国钛资源分布比较广, 主要产区为四川, 其次海南、河北、广东、湖北、广西、云南等地<sup>[1]</sup>。但是贵州作为一个资源大省, 在有关钛矿资源方面的研究却鲜有报道, 2007 年聂爱国, 张敏<sup>[2]</sup>等在贵州省晴隆县发现大型残坡积型锐钛矿矿床, 张晶<sup>[3]</sup>等也开始对锐钛矿的工艺矿物学进行研究, 才结束了贵州省没有钛资源的历史。本次的研究主要针对贵州织金地区的红土型钛矿资源, 通过野外取样、制备样品、显微镜观察、XRD 分析、扫描电镜配合能谱分析、ICP-MS 等手段, 探讨了该地区红土型钛矿资源可利用价值。

## 1 矿石的物质组成特征

### 1.1 主要矿石矿物组成

#### 1.1.1 矿石矿物特征

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粘土中。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。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 (见图 1、2)。在反射光下呈灰白色 (见图 3)。

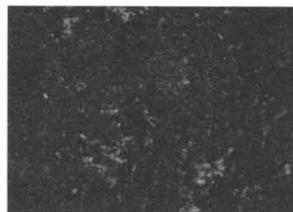


图 1 棕色锐钛矿正交偏光 10×10  
Fig. 1 Brown anatase orthogonal polarized 10×10

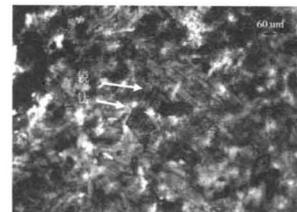


图 2 棕黄色锐钛矿单偏光 10×10  
Fig. 2 Brown yellow sharp anatase single polarized 10×10



图 3 灰白色锐钛矿反射光 10×10  
Fig. 3 Bright white anatase ore reflection light 10×10

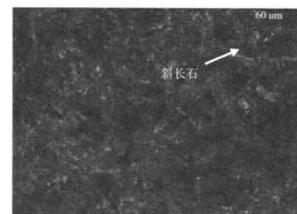


图 4 灰色柱状斜长石正交偏光 10×10  
Fig. 4 Grey columnar plagioclase orthogonal polarization 10×10

收稿日期: 2016-07-25; 改回日期: 2016-11-18

基金资助: 贵州省科技厅省校联合项目 (黔科合 LH 字 [2014] 7656 号)、自然科学基金项目 (编号 51164004) 资助。

作者简介: 张松 (1989-), 男, 硕士研究生, 从事矿物材料加工与利用方面研究。

通讯作者: 张杰 (1955-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为应用矿物学及矿物材料, E-mail: zhj59106@163.com。

### 1.1.2 脉石矿物特征

矿石主要脉石矿物为斜长石、赤铁矿、石英及粘土矿物。

斜长石：主要分布于蚀变玄武岩残余中。正交偏光下呈浅灰色柱状（见图 4），单偏光下透明，反射光下呈黑色。镜下观察偶见聚片双晶，结合化学分析含一定量 CaO、Na<sub>2</sub>O，可以确定其为斜长石。

赤铁矿：反射光下显灰白色。三方晶系。常呈细粒集合体，呈鲕状、肾状、针状、鳞片状等。呈细脉状沿硅质矿物间隙分布（见图 5）。属氧化条件下的产物，氧化带可水化成针铁矿，水赤铁矿，是铁矿石的主要氧化矿物。

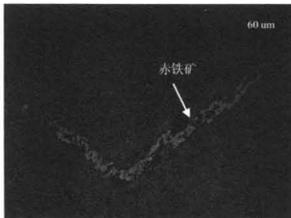


图 5 赤铁矿呈细脉状沿硅质矿物间隙分布 反射光 10×10  
Fig. 5 Hematite is veinlet siliceous minerals along the gap distribution reflection light 10×20

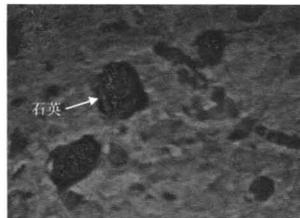


图 6 暗灰色石英 正交偏光 10×10  
Fig. 6 Dark gray quartz polarized light 10×20

石英：单偏光下主要显白色，正交偏光下为 I 级灰。半自形 - 他形晶，主要见微 - 细粒状等，见石英与细粒锐钛矿伴生（见图 6）。基底矿物主

要为风化后混杂赤铁矿的粘土矿物，粘土矿物主要为高岭石。其中见有微晶石英及隐晶质硅质矿物产出，少量赤铁矿产出于基底矿物中。

### 1.1.3 矿石的 XRD 分析

通过 X 射线衍射（XRD）分析可知，矿石的主要矿物为锐钛矿（25.2%），脉石矿物为针铁矿（12.2%）、石英（1.0%）、粘土矿物（61.5%）。其中粘土矿物主要以高岭石存在，其次为海泡石。其中铁元素直接影响着选矿富集的钛精矿质量，其含量及赋存状态为本次研究重点。

## 1.2 矿石的化学成分特征

### 1.2.1 矿石常量组份特征

将织金地区三个不同取样点取的样品制成综合矿样，化学分析结果（见表 1）：样品中的 TiO<sub>2</sub> 的含量在 7.55%~8.59%，平均含量 8% 左右，已达到钛矿的工业品位，金红石型砂矿床的工业品位为 > 2%。样品中 SiO<sub>2</sub> 的含量为 24.7%~40.5%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 24.5%~27.4%。XRD 分析表明：矿石的粘土矿物主要以高岭石、海泡石存在。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量在 13.05%~26.6%，铁元素的存在对该类型的钛矿选矿有较大的影响，在除杂同时可以考虑对铁元素进行综合利用。其他如 P、Na、Ca 等元素含量都较低，暂无综合利用价值。

表 1 矿石化学多元素分析 / %  
Table 1 chemical element analysis

名称	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
ZYC-1	27.4	0.01	0.13	19.35	0.43	0.07	0.27	0.06	29.8	29.8
ZYC-2	26.0	0.03	0.02	13.05	2.90	0.24	0.30	0.13	40.5	40.5
ZYC-3	24.5	0.04	0.03	26.6	0.02	0.71	0.03	0.52	24.7	24.7

注：测试单位为广州澳实分析测试公司

### 1.2.2 钛矿石的微量元素特征

利用 ICP-MS 测定该红土型类锐钛矿矿石样品的微量和稀土元素。微量元素测试结果见表 2，稀土元素测试结果见表 3。

从表 2 可以看出，织金地区红土型锐钛矿矿石富集元素 Ni，富集倍数分别为 2.20、2.70、5.55；富集元素 Nb，富集倍数分别为 8.75、5.98、5.93；富集元素 V，富集倍数分别为 11.58、11.00、

10.77；同时该地区的矿石富集元素 Zr、Ta、Cr 等。Ba、Sr、Zn 等元素相对亏损，而 Th、Cs、U 等元素含量则相对正常。综合前述该红土型锐钛矿矿石的矿石特征，可认为在此矿石的沉积过程中有峨眉山玄武岩喷发物质参与<sup>[6]</sup>。

峨眉山玄武岩中 Ni、Nb、Cr、V 等元素富集，远高于陆壳和陆幔的元素丰度值<sup>[7]</sup>，这些特点在此类矿石中都能得到体现，表明两种矿石的关联

性。峨眉山玄武岩为多金属成矿提供了物质来源。此类红土型钛矿石中 Zr 含量明显高于锆矿砂矿的边界品位值  $296.1 \times 10^{-6}$ ,  $(Ta+Nb)_2O_3$  含量高于风化壳铌铁矿床边界品位  $80 \times 10^{-6}$  (矿产工业要求参考手册), 因此认为织金红土型钛矿属钛多金属富集矿石。

表 2 矿石微量元素测试数据 / $10^{-6}$   
Table 2 Test data of trace elements in Ores/ $10^{-6}$

样号岩石类型	上地壳	ZYC-1	ZYC-2	ZYC-3
Ba	550.00	70.00	220.00	310.00
Co	10.00	8.00	6.00	56.00
Cr	35.00	58.00	35.00	58.00
Ni	20.00	44.00	54.00	111.00
Pb	20.00	32.00	13.00	10.00
Nb	12.00	105.50	71.80	71.10
Sr	350.00	77.50	126.50	8.50
Th	10.70	16.50	11.65	10.90
U	2.80	4.44	2.84	2.33
V	60.00	695.00	660.00	646.00
Zn	71.00	25.00	66.00	182.00
Zr	190.00	884.00	625.00	617.00
Ta	0.96	6.80	4.60	4.50
Cs	3.70	1.05	6.31	3.45
W	2.00	2.00	1.00	1.00
Cu	25.00	341	92	315

测试单位: 广州澳实分析测试公司; 选用上地壳的元素丰度做参照与矿样对比分析, 上地壳丰度采用 GERM (1998) 元素丰度

2.2.3 钛矿石的稀土元素特征

从表 3 知, 该红土类锐钛矿的稀土元素总量 ( $\sum REE$ ) 为  $258.25 \times 10^{-6}$ 、 $978.19 \times 10^{-6}$  和  $946.15 \times 10^{-6}$ 。与陆壳 ( $\sum REE=179.7 \times 10^{-6}$ ) 和洋壳 ( $\sum REE=106.3 \times 10^{-6}$ ) 相比较<sup>[8]</sup>, 矿样中稀土元素总量明显偏高。孙贤铄等人将洋中脊玄武岩划分为三种类型, 当  $(Gd/Yb)N$  值  $> 1$  和  $(La/Sm)N$  值  $> 1$ , 该类矿石属 LREE 富集, HREE 亏损型。该矿石 LREE/HREE 值为 5.50、2.11 和 2.55,  $(La/Yb)N$  值  $> 1$ , 稀土元素球粒陨石标准化分布模式 (图 7) 为向右倾斜曲线<sup>[9-11]</sup>。

换算成氧化稀土含量, 本矿床稀土氧化物  $\sum REO$  含量分布为  $310.40 \times 10^{-6} \sim 1174.93 \times 10^{-6}$ , 对

比矿床一般工业指标中风化壳离子吸附型稀土矿床边界品位为 0.03%, 可知本次研究的红土型锐钛矿中稀土元素呈现出有意义的富集。

表 3 钛矿稀土元素测试数据及特征值表 / $10^{-6}$   
Table 3 Analytical data and eigenvalue of rare earth elements of the ores

	ZYC-1	ZYC-2	ZYC-3	球粒陨石
La	42.20	117.50	211.00	0.32
Ce	109.00	248.00	149.00	0.94
Pr	11.95	44.70	49.80	0.12
Nd	46.30	209.00	208.00	0.60
Sm	7.43	37.3	44.2	0.20
Eu	1.61	7.09	14.65	0.073
Gd	5.62	35.5	49.7	0.31
Tb	1.01	6.65	6.07	0.05
Dy	5.34	40.7	28.8	0.31
Ho	1.03	7.83	4.79	0.073
Er	3.01	21.5	11.80	0.21
Tm	0.43	2.83	1.28	0.033
Yb	2.80	16.35	6.62	0.19
Lu	0.42	2.24	0.94	0.031
Y	20.10	181.00	159.50	
$\sum REE$	258.25	978.19	946.15	
$\sum LREE$	218.49	663.59	676.65	
$\sum HREE$	39.76	314.6	269.5	
*LREE/HREE	5.50	2.11	2.51	
* (La/Yb)N	8.95	4.27	18.92	
* (La/Sm)N	3.55	1.97	2.98	
* (Gd/Yb)N	1.23	1.33	4.60	
* $\delta Ce$	0.94	0.72	0.27	
* $\delta Eu$	0.86	0.68	1.09	

测试单位: 广州澳实分析测试公司; 稀土元素特征值计算方法按文献 [12] 带的 \* 量均为无量纲量

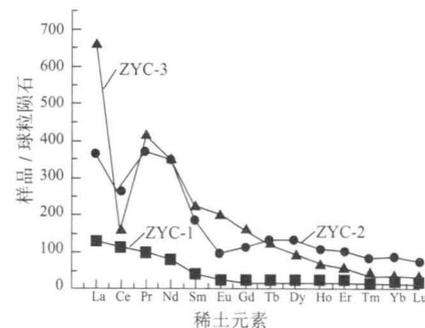


图 7 钛矿石稀土元素球粒陨石标准化模式  
Fig. 7 The chondrite-normalized patterns of REE of anatase

## 2 钛元素赋存状态研究

经扫描电镜配合能谱分析钛元素在各种矿物中的存在形式分布及分布规律可知, 钛元素以锐钛矿独立矿物形式存在为主, 产出于风化残积玄武岩的斜长石架状结构中, 也见产出于粘土矿物中, 结合能谱图分析其主要为锐钛矿(见图8)。见细微锐钛矿被包裹于石英脉中。极少部分钛元素可能与铁元素以类质同象的形式赋存于钛铁矿中(见图9)。结合能谱图分析, 粘土矿物中则见独立矿物锐钛矿, 以被包裹形式于粘土矿物中(见图10)。

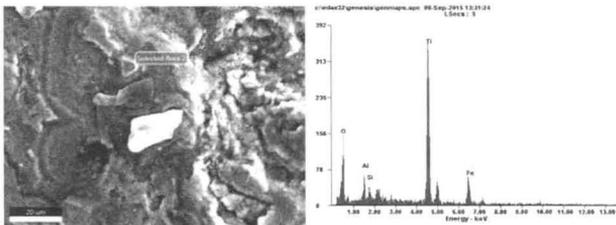


图8 锐钛矿的扫描电镜和X射线衍射能谱

Fig.8 Scanning electron microscopy and X ray diffraction spectra of anatase

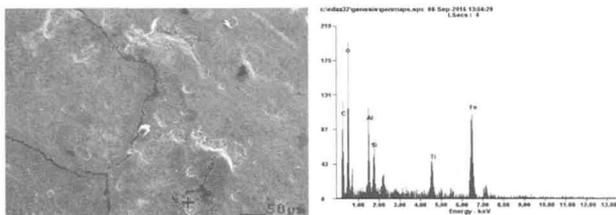


图9 锐钛矿的扫描电镜图和X射线衍射能谱

Fig.9 Scanning electron microscopy and X ray diffraction spectra of anatase

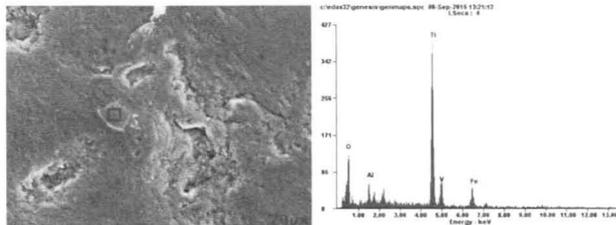


图10 锐钛矿的扫描电镜图和X射线衍射能谱

Fig.10 Scanning electron microscopy and X ray diffraction spectra of anatase

## 3 矿石工艺性质特征

### 3.1 结构构造特征

红土型钛矿矿石颜色显褐黄色、浅褐色, 呈

土状、团块状。样品多数为粒度小于1 mm的细微粒状、土状, 少数粒度在大于2 mm的风化团块状, 其中80% (质量比) 以上属于微、细粒结构。由于出露地表, 原生矿石经过风化作用显疏松的土状, 最终定义为红土型风化钛矿。

矿石的结构主要有半自形晶粒残余结构、他形晶结构及胶状结构, 见有其他矿物从晶体内部进行溶蚀交代。据某些视域(见图4)锐钛矿与斜长石呈半自形状, 见部分晶面较完整。结合其他视域, 锐钛矿多呈不规则的粒状, 半自形、它形晶产出。

### 3.2 工艺粒度分析

将矿样制矿石光片, 在光学显微镜下对目的矿物锐钛矿进行粒度分析, 对其数据进行处理与分析结果得到以下结论:

目的矿物锐钛矿分成五个粒级范围10~40 μm、40~80 μm、80~160 μm、160~320 μm、320~640 μm; 由表4算出, 锐钛矿的平均粒径为90.37 μm, 各级的平均粒径分别为32.31 μm、69.04 μm、121.42 μm、209.31 μm和340 μm。由于钛矿矿物的粒级范围跨度范围比较大, 但是比较集中-320+80 μm之间, 合计占到了80.9%, -40 μm 1.62%, +320 μm 5.33%, 属于含量较少的部分。结合图11、表5可知, 该锐钛矿属于非均匀嵌布, 细粒嵌布为主, 此类矿石的粒度集中范围比较窄, 应采用阶段磨矿, 阶段选别流程<sup>[13]</sup>。

表4 锐钛矿粒径统计  
Table 4 anatase size statistical

颗数	截距数	颗数	截距数
60	1	96	2
160	3	132	4
102	5	69	6
46	7	37	8
31	9	7	10
8	11	2	12
7	14	3	16
2	17		
颗粒合计	762	截距合计	3443

注: 目镜: 10倍 物镜: 20倍

表 5 锐钛矿粒径统计  
Table 5 Anatase size statistical

序号	刻度数 / 格	粒级范围 / $\mu\text{m}$	比粒径		颗粒数	面积含量比 /nd2	含量分布 nd2/%	累计含量 /%
			d	d2				
1	-2+0	-40	1	1				
2	-4+2	-80+40	2	4	292	1168	12.15	13.77
3	-8+4	-160+80	4	16	254	4064	42.28	56.05
4	-16+8	-320+160	8	64	58	3712	38.62	94.67
5	-32+16	-640+320	16	256	2	512	5.33	100.00
合计		-640			762	9612		

注：目镜：10 倍 物镜：20 倍 格尺=0.02 mm

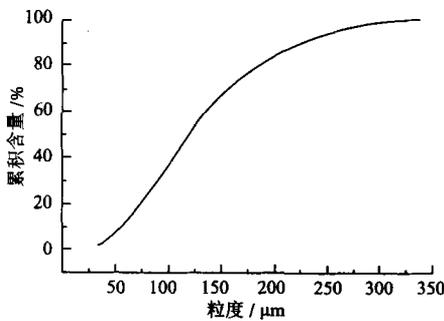


图 11 锐钛矿粒度分布曲线

Fig. 11 Anatase of grain size distribution curve

### 3.3 矿石加工性能简要评价

目前，对于锐钛矿的同质异象金红石的选矿研究报道较多，但研究原生锐钛矿选矿方面报道却相对较少。查阅文献，一般采用重选、浮选、磁选、电选，但选别效果不理想。高利坤等人<sup>[14]</sup>在对细粒难选锐钛矿做了相关方面的浮选实验，但效果不佳。红土型锐钛矿属于非均匀嵌布，细粒嵌布为主，在浮选过程中易泥化，且选矿的精矿中大部分矿物仍以连生体形式存在，最终导致精矿品位降低。因此可考虑以浮选与化学选矿相结合，由于TiO<sub>2</sub>化学性质较稳定，可将脉石矿石选择性溶解以提高其稳定性，高利坤等<sup>[15]</sup>利用化学选矿方法，可得到67.63%的精矿，回收率可达87.03%。因此对于细粒难选锐钛矿的选别可结合浮选-化学选矿进行研究。

## 5 结 论

(1) 研究表明，贵州织金地区所发现钛矿资源钛矿物的主要载体锐钛矿，风化充分，TiO<sub>2</sub>含量达8%左右。

(2) 该红土类锐钛矿的稀土元素含量明显偏高，稀土元素球粒陨石标准化分布模式为向右倾斜曲线，属LREE富集，HREE亏损型。矿石的沉积过程中有峨眉山玄武岩喷发物质参与。

(3) 该锐钛矿属于非均匀嵌布，细粒嵌布为主，此类矿石的粒度集中范围比较窄，应采用阶段磨矿，阶段选别流程。

(4) 该锐钛矿细粒难选锐钛矿，直接采用浮选工艺回收TiO<sub>2</sub>效果不佳，应采用浮选-化学选矿联合选别工艺。

### 参考文献：

[1] 曹谏非. 钛矿资源及其开发利用[J]. 化工矿产地质, 1996, 18(2): 127-134.

[2] 张敏, 聂爱国. 贵州晴隆沙子大型锐钛矿矿床地质特征[C]. 贵州省地质学会青年工作委员会首届学术年会论文集, 2013.

[3] 张晶, 徐兴鸿, 蒋彦, 等. 贵州某难选锐钛矿工艺矿物学研究以及可选性探讨[J]. 云南冶金, 2012 (03): 10-16

[4] 李伦勇, 李磊, 赵泽雪, 等. 织金一带地质构造的基本格架及其特征[J]. 贵州地质, 2008(1): 35-40.

[5] 贵州区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1987.

[6] 张玉松, 张杰. 云南富源某红土型钛矿稀土元素地球化学特征[J]. 稀土, 2015 (3): 1-8.

[7] 张杰, 刘鸿. 贵州赫章铜厂沟铜矿稀土元素地球化学特征及成矿物质示踪[J]. 稀土, 2012 (4): 1-8

[8] 黎彤, 袁怀雨. 大洋岩石圈与大陆岩石圈的元素丰度[J]. 地球化学, 2011, 40(1): 1-5

[9] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

[10] 张杰, 孙传敏, 杨国锋, 等. 贵州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. 稀土, 2008, 29(2): 72-75.

[11] 张玉学, 刘义茂, 高思登, 等. 钨矿物的稀土地球化学特征—矿床成因类型的判别标志[J]. 地球化学, 1990 (1): 11-20.

[12] 赵振华. 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地球化学意义[J]. 地质地球化学, 1985 (S1): 11-14.

[13] 吕宪俊等. 工艺矿物学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011.

[14] 高利坤, 戴惠新, 陈禄政. 细粒难选锐钛矿浮选试验研究[J]. 昆明理工大学学报: 自然科学版, 2012 (3): 003.

[15] 高利坤, 戴惠新, 陈禄政. 细粒难选锐钛矿化学提纯试验研究[J]. 非金属矿, 2012 (2): 28-30.

(下转 88 页)

## Study on Mineral Processing for a Gold Mine in Sichuan

Cai Wang<sup>1</sup>, Shu Chao<sup>2</sup>, Wang Changliang<sup>1</sup>, Deng Wei<sup>1</sup>, Rao Xiying<sup>1</sup>

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Meal Mineral Resources Multipurpose Utilization, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 2. School of Resources and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China)

**Abstract:** To solve the problem of low recovery rate of gold mine in a gold mine selection plant in Sichuan, a comprehensive analysis of ore properties is carried out for the gold deposit. According to the characteristics of ore properties, the optimum process scheme for recovering useful minerals in the ore was studied, and the comparison test of multi scheme mineral processing was carried out. Through the column leaching test, floatation test, reelection test and full mud cyanide leaching test, the comparison test results show that the ore is very impregnable, the leaching rate of the leaching test is more than 97%, and the recovery rate of the flotation and gravity are low. The process is simple and easy to operate, and has a guiding role in the recovery of gold deposits in this area.

**Keywords:** Ore properties; Multiple schemes; Full mud cyanide leaching; Leaching

////////////////////////////////////  
(上接 98 页)

## Research on Mineralogy of a Red Soil Type Anatase in Zhijin, Guizhou Province

Zhang Song<sup>1,2,3</sup>, Zhang Jie<sup>1,2</sup>, Mao rui yong<sup>1</sup>, Ding wen<sup>1</sup>, Tanlin<sup>1</sup>

(1. Mining College of Guizhou University, Guiyang, Guizhou Provincial Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non- metallic Mineral Resources, Guiyang, Guizhou, China;

2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang, Guizhou, China;

3. Bijie non Coal Mine Production Safety supervision and management station, Bijie, Guizhou, China)

**Abstract:** After field sampling of a red clay titanium ore in Zhijin, Guizhou Province, the ore sample was examined by chemical analysis, X ray diffraction analysis, observation under the microscope, scanning electron microscope and energy spectrum analysis. The main mineral composition, chemical composition, trace element and rare earth element geochemical characteristics, embedded feature, element occurrence state were studied respectively. Research shows that the TiO<sub>2</sub> content in ore is 7.55%~8.59%, titanium elements mainly exist in the ore to anatase independent minerals; rare earth element content is high, LREE enrichment, HREE loss; the ore belongs to non uniformly embedded, fine disseminated, the granularity should adopt the narrow range of stage grinding, stage separation process. The research results can provide the basis for the rational development and utilization of the red clay anatase resources.

**Keywords:** Ateritic type titanium ore; Anatase ore; Process mineralogy