

贵州省重晶石矿的矿物学特征及开发利用建议

余文波¹, 杨鼎忠¹, 张曦月^{2,3}, 孙红娟^{2,3}, 曾鹂^{2,3}

1. 中国建筑材料工业地质勘查中心贵州总队, 贵州 贵阳 550000;
2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010

中图分类号: TD91; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0143-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.017

摘要 贵州素有“重晶石之乡”的美誉, 重晶石矿探明资源储量高达1.24亿t, 占全国重晶石探明资源储量的34%, 居我国首位。对贵州省重晶石矿的矿物组成、化学成分、白度、硬度、密度、热学性能和耐酸碱性能等进行了研究, 探讨了各地区重晶石矿的开发利用途径。结果表明, 贵州省镇宁县、天柱县、麻江县、凯里市四处的重晶石矿样品中, BaSO₄含量均在80%以上, 矿石中的主要脉石矿物为石英、白云石、方解石等, 其中, 麻江县和凯里市重晶石矿白度高, 酸浸—焙烧后用作精细重晶石粉和化工相关行业; 麻江县重晶石矿密度大, 可作为钻井用重晶石; 天柱县重晶石矿纯度最高, 杂质最少, 可直接用于化工相关行业; 镇宁县重晶石矿样品中SiO₂较高, 需除硅后再考虑其工业应用。

关键词 重晶石矿; 矿物学特征; 开发利用; 贵州省

引言

重晶石的主要成分为BaSO₄, 是一种重要的非金属矿物资源, 具有密度大、化学性质稳定、无毒、充填性好等特点^[1]。我国每年的重晶石资源消耗巨大, 主要用于建筑、化工等领域^[2-3]。在建筑领域, 少量的重晶石被用作道路建设、水泥用矿化剂等, 用于提高水泥的早期强度, 并抑制水泥后期强度倒缩^[4], 重晶石中的Ba元素具有极高的中子非弹性散射截面, 直接促进了重晶石水泥基材料在中子屏蔽防护工程中的应用^[5]。在化工领域, 重晶石是生产硫酸钡、氢氧化钡、碳酸钡、锌钡白、氯化钡等的主要原料^[6]。重晶石还可作为加重剂用于石油和天然气钻井, 提高泥浆比重以抵抗地层压力, 防止塌陷并阻止地层流体侵入井孔^[7]。此外, 重晶石磨细后得到精细重晶石粉, 其理化性能要求如

表1所示。精细重晶石粉制成大密度的钡水泥、重晶石砂浆和重晶石混凝土建筑材料, 可替代金属铅板等屏蔽核反应堆和建造防氘降氘、防X射线的建筑材料, 用于原子能工业、核电站等^[8], 还可作为添加剂用于无机填料中^[6]。

表1 精细重晶石的粉理化性能要求

Table 1 Physical and chemical properties of fine barite powder

项目	指标	项目	指标
硫酸钡含量/%	≥94.0	105℃挥发物含量/%	≤0.50
全铁(以Fe ₂ O ₃ 计)含量/%	≤0.10	吸油量/(g·g ⁻¹)	0.1~0.5
白度/%	≥85.0	水溶物含量/%	≤0.5
pH值	5.5~9.5	45μm筛余量/%	≤0.30

我国重晶石矿产资源丰富, 储量和产量均居世界

收稿日期: 2022-06-22

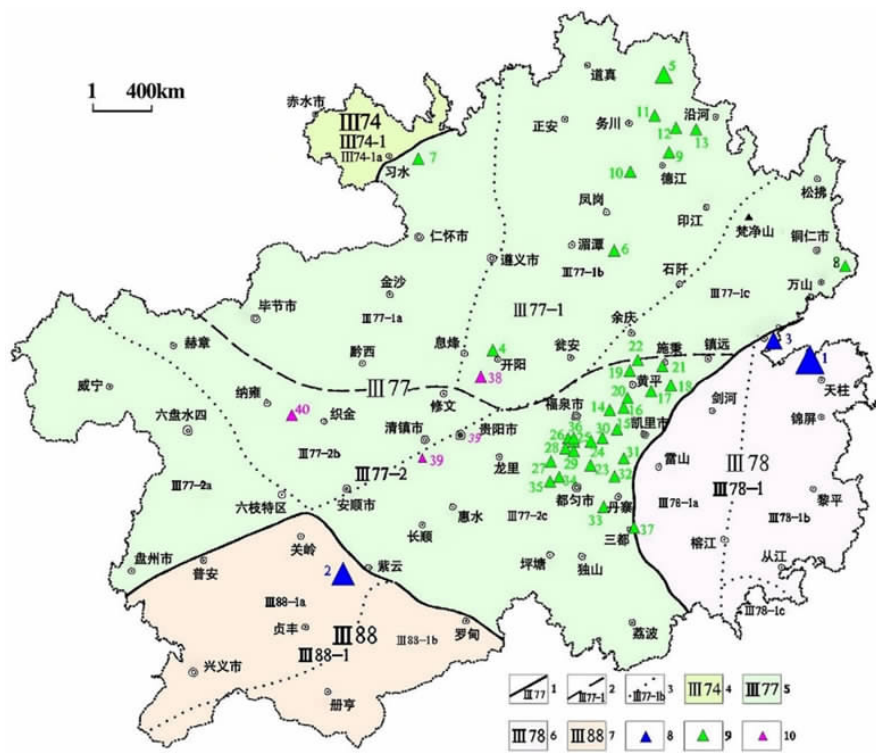
基金项目: 贵州省自然资源厅项目(2021-09)

作者简介: 余文波, 高级工程师, 研究领域为金属、非金属矿产资源勘查, E-mail: 83978228@qq.com。

通信作者: 孙红娟, 教授, 博导, 研究领域, 矿物学与矿物材料, E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn。

首位,目前,我国已探明重晶石矿资源储量达 3.7 亿 t,矿区 200 余处,在全国 26 个省(区)均有分布^[9]。其中,贵州素有“重晶石之乡”的美誉,重晶石矿已探明资源储量高达 1.24 亿 t,占全国探明储量的 34%,居我国首位^[10]。如图 1 所示,贵州省重晶石矿主要集中分布于镇宁、天柱、紫云、平坝、修文、施秉、黄平、麻江、习水、沿河、玉屏等县,有矿床(点)40 处,其中超大型矿床 1 处,大型矿床 1 处,中型矿床 2 处,小型矿床 36 处。重晶石以热液沉积型矿床为主,仅天柱大河边和镇宁乐纪 2 个矿床的保有资源储量就占了全省重晶石矿保有资源总量的 85%,是贵州省重晶石矿物开采的主体资源^[11]。

重晶石矿的矿物学特征对其开发利用有重大影响,例如钡盐行业是贵州省的特色,而重晶石矿中的化学成分对钡盐的产率和质量有较大的影响。张煜等人^[12]研究了贵州镇宁泥盆系重晶石矿的矿物组成与化学成分,矿石中脉石矿物主要是石英、绢云母、褐铁矿,其中以石英含量最高。矿石化学成分中的 SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等均会参与钡盐生产中复杂的固相反应,导致 BaSO₄ 向 BaS 相转变的转化率低^[13]。由此可见,矿物学特征研究是重晶石矿绿色开发利用的重要前提,然而,由于贵州省重晶石矿矿物学特征缺少系统研究,导致贵州省内重晶石矿的利用主要集中在生产初级钡盐产品,反而限制了重晶石矿的开发利用。



1—Ⅲ级构造单元界线及编号;2—Ⅳ级构造单元界线及编号;3—构造变形区界线及编号;4~7—Ⅲ级构造单元;8—沉积型重晶石矿床;9—热液型重晶石矿床;10—砂型重晶石矿床

1—Boundary and numbering of tertiary structural units, 2—Boundary and numbering of four-level structural units, 3—Tectonic deformation zone boundary and numbering, 4~7—Tertiary structural units, 8—Sedimentary barite deposit, 9—Hydrothermal barite deposit, 10—Placer type barite deposit

图 1 贵州省重晶石矿床分布略图

Fig. 1 Outline map of barite deposit distribution in Guizhou Province

本文通过对贵州省主要重晶石矿区——镇宁县、天柱县、麻江县、凯里市四处的重晶石矿进行矿物组成分析、化学成分分析、白度测试、硬度测试、密度测试、热学性能和耐酸碱性能等属性研究,总结贵州省重晶石矿的矿物学特征,并根据各地区重晶石矿特点提出开发利用建议,为贵州省重晶石矿产资源的开发利用

方向提供数据支撑。

1 贵州省典型矿床

1.1 镇宁县乐纪重晶石矿床

镇宁乐纪重晶石矿床位于上扬子陆块之南盘江一

右江印支造山带的普安—贞丰北东及北西向变形区。该区域在广西造山运动后,同时受西部特提斯与东部滨太平洋构造域的共同控制,发生强烈拉张活动,导致沿水城—紫云—南丹深大断裂形成晚古生代裂谷槽盆(即晚古生代裂陷槽)^[14]。裂陷槽中晚泥盆世主要沉积了硅质岩、硅质泥岩及硅质白云岩沉积建造,以及乐纪式热水喷流型重晶石矿。

矿区出露地层有中泥盆统火烘组、上泥盆统榴江组、五指山组及石炭系、二叠系。赋矿层位为上泥盆统榴江组,容矿岩层以灰色、灰黑色硅质岩、硅质泥岩为主,厚度 6.84 ~ 19.87 m。

含矿岩系剖面可分为下、中、上三个含矿层。下含矿层的下部以角砾状、碎屑状重晶石为主,碎屑物粒径 1 ~ 2 mm;中部以条带状、纹层状重晶石为主,表面具黑色碳质薄膜。中含矿层的下部为深灰色块状重晶石;中部为角砾状重晶石,角砾直径 1 ~ 2 mm,其上有 0.05 m 厚的白云质硅质岩层;上部以纹层状及块状重晶石为主,厚度 6.1 m;顶部呈条带状重晶石,含铁较高,厚度 1.4 m。上含矿层的下部为灰白色角砾状重晶石,上部为条带状重晶石互层产出,厚度 2.05 m。每个含矿层之间有硅质岩或硅质白云岩相隔。矿层底板为泥灰岩,顶板为硅质岩。

镇宁乐纪重晶石矿床属沉积型矿床,矿体呈层状、似层状产出,其产状与地层产状基本一致,自上而下产出Ⅲ矿化层、Ⅱ矿化层、Ⅰ矿层。其中,Ⅲ、Ⅱ矿化层仅分布于两用、纳盘矿段,仅有少量透镜状重晶石矿产出,矿体厚度、品位变化较大^[15]。Ⅰ矿层分布于全区,厚度大,品位高,为本矿区勘查、开采层位。

1.2 天柱县大代白重晶石矿床

天柱县大代白重晶石矿床位于扬子陆块东南缘,区域内构造以褶皱及断裂为主要表现形式。褶皱有贡溪复式向斜、南明向斜,断裂则以北东向断裂在矿区延伸的规模较大,主要有新寨断层、坪地断层、云洞断层、平磨断层等,对于区内重晶石、钒、铅锌多金属等矿产资源具有控矿作用^[16]。

矿区出露地层有元古界青白口系浅变质岩、南华系冰碛砾岩、震旦系—寒武系碳酸盐岩夹陆源碎屑岩。大代白矿区中最为常见的地层为寒武系,尤其是在贡溪向斜的核部一带出露最多,占总体的 60% 左右。赋矿层位为震旦系至寒武跨系地层留茶坡组顶部或近顶部,矿体厚度为 3.5 ~ 11.34 m,平均厚 6.32 m,厚度变化系数为 44.4%^[17]。

在大代白重晶石矿区内,矿体直接顶板为黑色炭

质页岩夹重晶石透镜体和磷质、硅质结核,含少量重晶石,重晶石品位小于 30%;矿体直接底板为黑色薄层硅质岩、含炭质硅质岩,局部为黑色薄层含重晶石结核炭质黏土岩,矿体和上下顶底板接触关系均为整合接触^[18]。矿区的重晶石类型属于单一的重晶石型,矿石中基本无夹石。

1.3 麻江—凯里重晶石矿床

麻江—凯里重晶石矿床位于扬子准地台黔南凹陷之贵定南北向构造变形区东侧,区内发育有北西西向断层。矿区内出露的地层主要为娄山关组,矿区断裂构造较发育,主要有鸡窝冲断层(F1)、鸡冠岭断层(F2)和茶冲断层(F3),其次还发育一系列与重晶石有关的层间剪切断层。矿区内共发现 2 个主要矿体,均产于娄山关组白云岩中,围岩可见明显的重晶石化、方解石化等蚀变现象,属低温热液矿床,其特征分述于下:

I 矿体:总体呈 NE—SW 向展布,平面上呈中间大两端变小直至尖灭的透镜体,矿体呈单脉、复脉、团块、透镜状充填于断裂破碎带中。矿体形态严格受裂隙、节理控制,形态复杂,部分交代白云岩。矿体走向长约 650 m,倾向 305° ~ 340°,倾角 70°,平均厚 1.13 m,平均含矿系数 0.7。矿体与顶底板岩石边界模糊,矿体上部基本采空。

II 矿体:总体呈 NNE—SSW 向展布,走向长约 150 m,平均厚度 1.03 m,倾向 85°,倾角 70°。矿体(脉)呈单脉、复脉、团块及透镜状产于破碎带之张、剪裂面中。矿体与顶底板边界模糊,沿走向、倾向厚度变化大,总体形态复杂。平均含矿系数 0.8。

2 试验与表征

2.1 矿石样品的采集

重晶石矿石样品分别采自镇宁县乐纪乡、天柱县大代白、麻江县大冲、麻江县谷洞镇羊蹄山(凯里市)四个典型矿床,主要为沉积型矿床和层控型矿床,每个地区采集矿石 4 份,分别编号为 ZN—n、TZ—n、MJ—n、KL—n。

2.2 试验

2.2.1 样品的酸浸试验

将每个地区所取的四份矿石粉末样品分别混合,取 10 g 样品,加入 50 mL 摩尔浓度为 1.84 mol/L 的硫

酸溶液,80 ℃下反应 2 h,冷却后过滤并用超纯水洗涤至中性,烘干获得酸浸过后的样品,分别编号为 ZN - AL、TZ - AL、MJ - AL、KL - AL。

2.2.2 样品的煅烧试验

取 5 g 酸浸后的样品,在 950 ℃煅烧 2 h,获得煅烧后的重晶石样品,分别编号为 ZN - AL - 950、TZ - AL - 950、MJ - AL - 950、KL - AL - 950。

2.3 表征手段

采用日本株式会社生产的 D/max - III A 型 X - 射线衍射仪对样品进行物相分析,测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,X' Clelator 超能探测器;扫描方式:连续扫描;狭缝系统 DS 1/2°,SS 0.04 rad,AAS 5.5 mm。采用荷兰波长色散型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对微晶石墨灰分进行化学成分测定,高压发生器最大功率为 2.4 kW,陶瓷 X 射线光管,Rh 靶,多道分析器,含量范围 $10^{-6} \sim 100\%$ 。采用莫氏硬度为标准测试矿石硬度,以标准硬度的矿石作为参照,用划痕法测试样品的硬度。采用上海悦丰仪器仪表有限公司的 SBDY - 1P 型数显白度仪测试样品的白度。

矿石的密度采用静力称衡法测试,具体步骤为:将矿石在 110 ± 5 ℃烘箱中烘至恒重,称取质量 m ,随后将矿石完全浸入蒸馏水中,称取水饱和后矿石在水中的质量 m_1 ,取出矿石并擦去表面多余水,称取水饱和后矿石在空气中的质量 m_2 ,矿石的密度按照公式(1)计算。每个样品取三块样本进行测试,样品的体积密度为三次的平均值。

$$\rho = m / (m_2 - m_1) \times \rho_{\text{水}} \quad (1)$$

式中: m 为干燥样品在空气中的质量(g); m_1 为水饱和样品在空气中的质量(g); m_2 为水饱和样品在水中的质量(g); $\rho_{\text{水}}$ 为室温下蒸馏水的密度(mg/cm^3)。

矿石的耐酸碱性能按照陶瓷耐酸碱测试国标(GB/T 6005—2008)进行测试,具体步骤为:(1)将矿石破碎至 0.9 ~ 2.0 mm,用水将表面灰尘冲洗干净后烘干备用;(2)将滤纸和样品在 110 ± 5 ℃干燥箱中烘至恒重,称取滤纸的质量(m_0)并记录;(3)准确称取 1 g 干燥好的试料(m_a)于三角烧瓶(三角烧瓶连接冷凝管并开启冷凝水)中,加入 25 ± 0.5 mL 的 10% 硫酸溶液或 10% NaOH 溶液,加热至微沸保持 1 h,自然冷却后倒出上层溶液,用去离子水将未溶解的颗粒洗涤至中性后,将颗粒转入滤纸中滤去多余水分,在 100 ± 5 ℃干燥箱中烘至恒重,冷却后称取质量 m_b 。样品的耐酸碱性能根据公式(2)进行计算, R 越大,样品的耐

酸碱性能越好。

$$R = (m_b - m_0) / m_a \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为干燥滤纸的质量(g); m_a 为干燥试样的质量(g); m_b 为酸或碱处理后的干燥试样与滤纸的质量(g)。

3 矿石矿相结构特征

图 2 为采集矿石样品的手标本图片,四个地区的重晶石矿石在外观、形貌上有较大差别。镇宁县位于黔桂湘粤成矿区中的黔西南成矿区,样品采自沉积型矿床泥盆系硅质岩中,所采集的重晶石矿石样品颜色主要为灰褐色,表面为浅黄色,少量样品带浅红色,矿石剖面带有明显的层状白色条纹。天柱县位于扬子地台南缘成矿带中的黔东 - 湘西成矿分区,样品采自沉积型矿床轻变质炭质岩中,所采集的重晶石矿石样品为致密块状,颜色为深灰色,表面有白色纹络。麻江 - 凯里位于武陵 - 苗岭成矿带中的黔中成矿分区,为层控型矿床,其中麻江县所采集的重晶石矿石样品颜色从白色至灰白色不一,凯里市所采集的重晶石矿石样品颜色为米白色至土黄色。

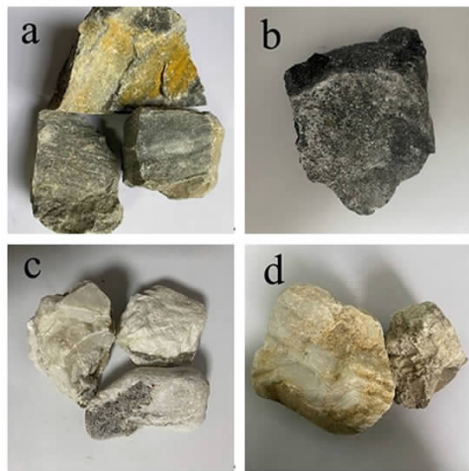


图 2 贵州重晶石矿石照片(a,镇宁县;b,天柱县;c,麻江县;d,凯里市)

Fig. 2 Pictures of barite ore from Guizhou (a, Zhenning county; b, Tianzhu County; c, Majiang County; d, Kaili City)

3.1 矿物组成

图 3 为采集样品的 XRD 图,由图可知,贵州省重晶石矿中的主要矿物相为重晶石、石英、方解石、白云石等,重晶石均为斜方晶系,纯度较高,结晶程度高。其中,镇宁县和天柱县的重晶石矿中主要的脉石矿物为石英,麻江县和凯里市的重晶石矿中主要的脉石矿物为石英和白云石。部分采集样品中还含有少量方解石。

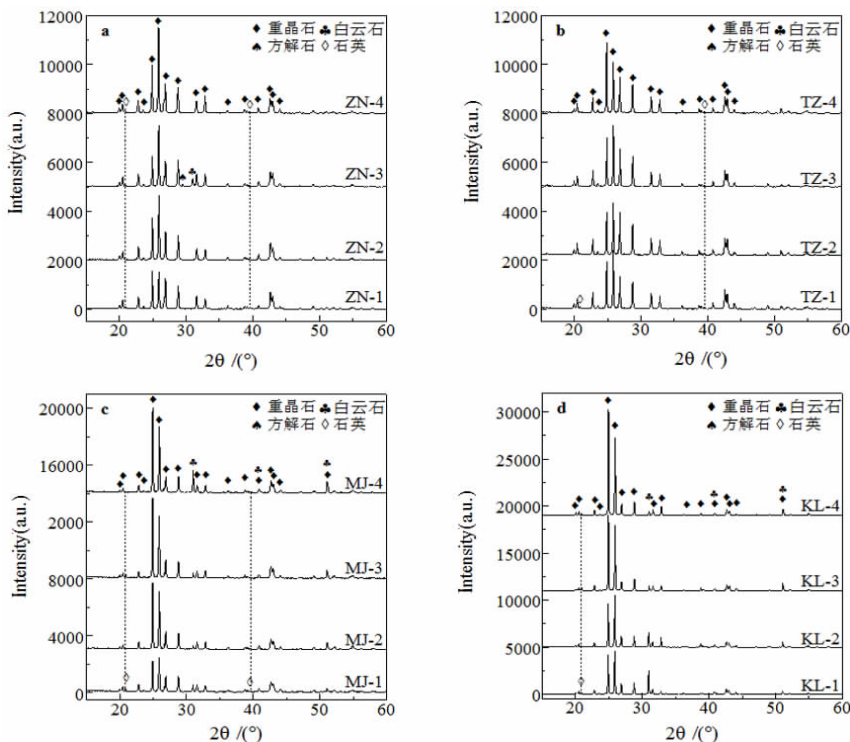


图3 贵州重晶石矿样品的XRD图谱(a,镇宁县;b,天柱县;c,麻江县;d,凯里市)

Fig. 3 XRD of barite ore samples from Guizhou (a, Zhenning county; b, Tianzhu county; c, Majiang county; d, Kaili city)

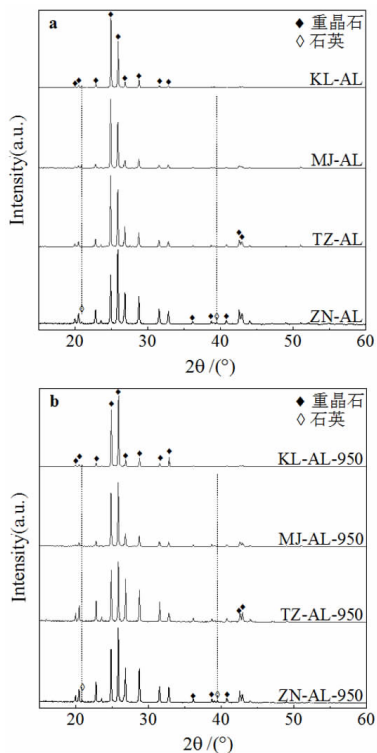


图4 贵州重晶石样品酸浸(a)和焙烧(b)后的XRD图谱
Fig. 4 XRD of barite samples from Guizhou after acid leaching (a) and roasting (b)

图4为贵州四处重晶石样品经过酸浸和950℃焙烧处理后的XRD图谱。经过酸浸处理后,样品中除石英外的脉石矿物的特征衍射峰完全消失,可见酸浸能除去重晶石矿石中大部分脉石矿物,其中,镇宁县样品中石英含量最高,没有完全除去。焙烧过后样品的物相没有发生变化,可见焙烧没有改变重晶石的结构。

3.2 结构构造

图5为贵州四处重晶石样品薄片的显微镜下照片,贵州省重晶石矿石均具有晶粒状结构,矿物成分单一,质纯,主要由重晶石、石英、白云石、炭泥质和铁泥质矿物组成。

镇宁县重晶石为板状、粒状、条状,颗粒大小不均,大者粒度约0.05~1.50mm,板状、条状的重晶石单体呈连晶放射状分布,组成球粒状集合体,呈条带状分布,具有波状或十字消光现象;小者粒度约0.01~0.05mm,多呈粒状,集合体以条带状分布。粗、细颗粒条带状集合体相间排列,构成条带状构造,显示岩石层状构造特征。天柱县重晶石为粒状、板状、条状,大小约0.05~0.50mm,颗粒间紧密镶嵌或嵌布接触,其集合体呈条带状定向分布。麻江县和凯里市重晶石为自形厚板状,粒度大于1mm,具粗晶结构,颗粒间紧密镶嵌接触,可见两组相互垂直解理,后期构造裂纹穿切重晶

石颗粒。重晶石颗粒表面因含铁质或炭泥质略显浑浊,颗粒间有形态不规则的溶蚀孔洞分布。

石英为自形柱状、粒状、半自形粒状,大小约 0.40 ~ 1.50 mm,表面干净光亮,可见自形白云石嵌晶,呈单体或不规则状集合体分布在重晶石颗粒间,或分布在

穿切重晶石颗粒裂隙中。白云石为自形菱面体、细粒状、半自形粒状,因含铁泥质,表面略显浑浊,多呈团块状集合体与重晶石毗邻接触。铁质及炭泥质以粉尘状、细粒状分布在重晶石颗粒表面及颗粒间,或呈条带状、细脉状集合体与重晶石带状集合体相间定向排列

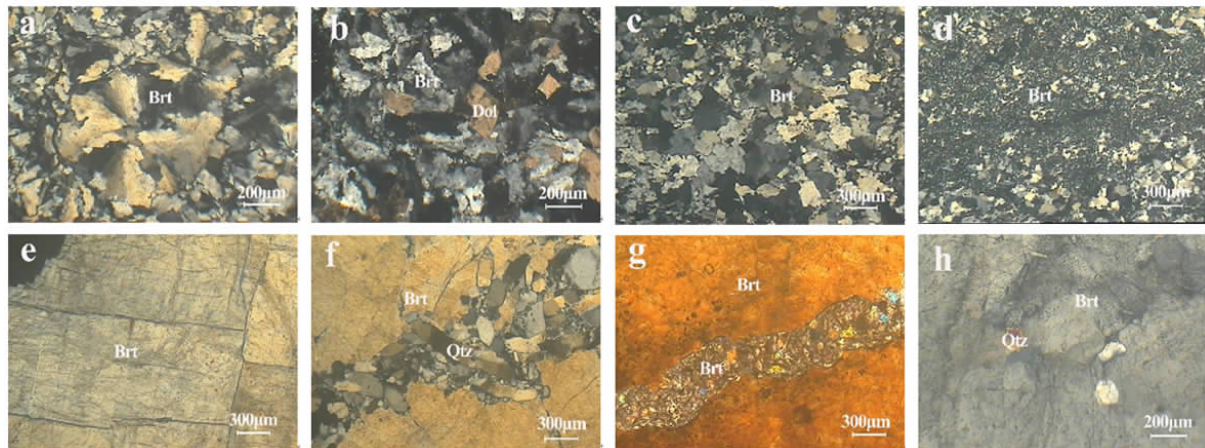


图5 贵州省重晶石样品薄片在显微镜下的照片(ab,镇宁县;cd,天柱县;ef,麻江县;gh,凯里市)Brt—重晶石;Qtz—石英;Dol—白云石

Fig. 5 Microscopic photo of thin sections of barite samples from Guizhou (ab, Zhenning county; cd, Tianzhu county; ef, Majang county; gh, Kaili city) Brt—barite; Qtz—quartz; Dol—dolomit

构成层状构造,或充填在后期构造裂纹中。

3.3 化学成分

表2为贵州四处重晶石样品的XRF测试结果,重晶石矿石样品的主要化学成分为BaO、SO₃、SiO₂、SrO、CaO、MgO、Fe₂O₃、Na₂O等,不同地区样品中除BaO、SO₃、SiO₂外,其余元素或氧化物含量均小于10%。

镇宁县采集的四件样品BaO的含量在56.46%~68.28%之间,换算成BaSO₄含量为84.27%~95.76%,除ZN-1样品外,其余样品的BaSO₄含量均在90%以下。SiO₂含量为3.36%~14.15%,为四个地区中最高,其中ZN-2样品中SiO₂含量较低,为3.36%,SiO₂的主要矿物形态为石英。ZN-3样品中CaO、MgO含量较高,CaO以CaCO₃的形式存在于方解石和白云石中,MgO以MgCO₃的形式存在于白云石中。

天柱县采集的四件样品BaO的含量在66.60%~68.64%之间,换算成BaSO₄含量为94.33%~96.62%,SiO₂含量为1.66%~2.91%,Al₂O₃含量为0.41%~0.53%。在所采集的四处地区样品中,天柱县样品中BaSO₄的纯度最高,杂质最少,但其杂质中,Fe₂O₃的含量为四个地区中最高。

麻江县采集的四件样品BaO的含量在68.51%~77.91%之间,换算成BaSO₄含量为90.65%~94.54%;SiO₂含量为1.58%~5.09%;CaO含量为1.39%~2.45%,以CaCO₃的形式存在于白云石中;麻江县样品中Sr的富集较为明显,含量为0.79%~1.10%。

凯里市采集的四件样品BaO的含量在59.66%~62.68%之间,换算成BaSO₄含量为87.67%~92.73%,SiO₂含量为2.85%~6.49%,Al₂O₃含量为0.42%~0.61%,CaO含量为0.87%~4.40%,MgO含量为0.52%~2.80%,分别以CaCO₃、MgCO₃的形式存在于白云石中。

4 矿石的物理性质研究

4.1 矿石的密度与耐酸碱性能

表3为贵州重晶石样品的密度与耐酸、耐碱性能测试结果。镇宁县样品的密度为4.08~4.36 g/cm³;天柱县样品的密度4.02~4.35 g/cm³;麻江县样品由于含有较多的白云石,密度略低于其余地区样品,为3.95~4.38 g/cm³;凯里市样品的密度为4.33~4.42 g/cm³。四处地区的重晶石样品的耐酸碱性能均很好,大部分样品在煮沸的酸、碱溶液中基本没有质量损失

或形变,但白云石不耐酸,因此白云石的存在使样品的耐酸性能下降。

表 2 贵州各处重晶石矿石样品的 XRF 测试结果

/%

Table 1 XRF of barite ore samples from various places in Guizhou

化学成分	BaO	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	SrO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	其他
ZN-1	68.28	21.53	9.22	0.08	0.18	0.09	—	0.02	0.07	0.44	—	0.09
ZN-2	64.75	31.01	3.36	0.60	0.12	—	0.09	—	0.02	—	0.05	—
ZN-3	58.90	27.16	8.59	0.45	0.09	0.11	3.26	1.41	0.03	—	—	—
ZN-4	56.46	27.81	14.15	0.48	0.13	0.21	0.05	—	0.03	0.62	0.06	—
TZ-1	66.60	28.52	2.24	0.56	0.12	0.29	0.69	0.27	0.08	0.50	0.13	—
TZ-2	67.85	26.48	2.91	0.48	0.10	0.24	1.20	0.15	0.05	0.46	0.08	—
TZ-3	68.64	27.98	1.66	0.48	0.15	0.15	0.28	0.13	0.07	0.41	0.05	—
TZ-4	68.57	26.45	2.56	0.46	0.23	0.30	0.63	0.12	0.04	0.53	0.11	—
MJ-1	68.51	22.14	5.09	0.07	1.10	0.11	2.45	0.48	0.05	—	—	—
MJ-2	70.36	24.18	2.46	0.06	0.79	—	1.41	0.26	0.04	0.44	—	—
MJ-3	71.54	22.70	3.14	0.06	0.80	0.08	1.39	0.24	0.05	—	—	—
MJ-4	77.91	15.11	1.58	0.05	1.06	0.19	3.61	0.45	0.04	—	—	—
KL-1	59.79	28.31	2.85	0.49	0.55	0.10	4.40	2.80	0.01	0.59	0.08	0.03
KL-2	59.66	28.01	6.49	0.50	0.54	0.11	2.64	1.58	—	0.42	0.05	—
KL-3	62.68	30.05	3.94	0.59	0.59	0.10	0.87	0.52	0.01	0.56	0.06	0.03
KL-4	62.62	29.98	3.64	0.55	0.82	0.16	0.95	0.60	0.02	0.61	0.05	—

表 3 样品的密度与耐酸碱性

Table 3 Density and acid and alkali resistance of the samples

样品编号	密度/(g·cm ⁻³)	耐酸性/%	耐碱性/%
ZN-1	4.08	99.91	98.80
ZN-2	4.36	99.91	99.91
ZN-3	4.09	99.95	99.92
ZN-4	4.09	99.95	99.38
TZ-1	4.26	97.57	97.76
TZ-2	4.02	97.08	99.99
TZ-3	4.35	98.35	98.86
TZ-4	4.33	97.74	99.56
MJ-1	4.38	90.03	98.54
MJ-2	3.95	98.28	99.96
MJ-3	3.98	99.98	100.00
MJ-4	4.13	89.46	100.00
KL-1	4.33	89.72	99.73
KL-2	4.39	98.52	100.00
KL-3	4.34	99.52	99.56
KL-4	4.42	98.99	99.43

4.2 矿石的白度

表 4 为贵州各处重晶石样品经过酸浸和焙烧之后

的白度变化。样品在酸浸后白度均增大,其中麻江县和凯里市的样品白度增加较多,因为这两处的重晶石原样中主要脉石矿物为白云石,酸浸处理除去白云石后导致样品的白度提升。焙烧过后,重晶石样品的白度得到了大幅度提升,镇宁县样品从 50.08% 增大到 79.07%,天柱县样品从 31.28% 增大到 74.43%,麻江县和凯里市样品的白度均增大到 85% 以上,这是因为焙烧过程中除去了样品中的有机质,使样品的白度得到大幅度提升,达到了应用标准。

表 4 贵州重晶石样品的白度变化

/%

Table 4 Whiteness variation of barite samples from Guizhou

样品编号	ZN	TZ	MJ	KL
原样	50.08	31.28	71.41	68.30
酸浸后	53.77	32.60	80.23	76.13
酸浸—焙烧后	79.07	74.43	86.38	91.60

5 贵州省重晶石矿的开发利用建议

贵州省麻江县和凯里市两处的样品中,重晶石均为厚板状,粒度大于 1 mm,属于易选矿石,能通过浮选轻松地提纯重晶石。样品的白度高,密度较高,样品中由于存在白云石导致其耐酸性能下降。在酸浸和焙烧

后,样品的白度达到了 85% 以上,样品最终的硫酸钡含量、铁含量、105 ℃ 挥发物含量、水溶物含量和吸油量均满足精细重晶石粉理化性能要求,可作为无机填料用于橡胶、塑料、油漆、防辐射涂料中。麻江县重晶石矿石原样的 BaSO_4 含量在 90.65% ~ 94.54% 范围内,凯里市重晶石矿石原样 BaSO_4 含量在 87.67% ~ 92.73% 范围内,符合化工用重晶石的质量标准,在进一步除硅提纯后,大部分能达到优等品 -1 的标准^[19]。此外,凯里市样品的密度均在 4.2 g/cm^3 以上,但钙的含量较高,所有样品在酸浸处理后可用作钻井用重晶石,并且大部分能达到特级品标准。

镇宁县和天柱县的重晶石样品在酸浸和焙烧处理后白度依然小于 85%,无法用作精细重晶石粉。其中,天柱县重晶石矿石样品的 BaSO_4 含量为 94.33% ~ 96.62%, SiO_2 含量低,均能达到化工用重晶石优等品 -2 的标准,可直接用于化工相关行业。镇宁县重晶石的 BaSO_4 含量为 84.27% ~ 95.76%,但 SiO_2 含量较高,在除去 SiO_2 后也可用于化工行业。

贵州省重晶石矿开发的重点在于其精细化、功能化、复合化等方面的应用,并寻找新的途径开发高附加值重晶石产品,这对贵州乃至全国非金属矿物未来的应用发展具有重要意义。结合贵州省重晶石的矿物学特征,对其未来的开发利用提出以下建议:

(1) 继续开发高纯钡盐,如钡盐精细化学品。贵州省重晶石矿品位普遍较高,基本都能达到化工用重晶石合格品要求(BaSO_4 含量大于 83%),在进行简单的提纯后即可达到化工用重晶石精品的质量,钡化工目前是重晶石应用最多的领域,仍然是贵州省重晶石资源开发利用的重要方向。

(2) 对重晶石改性,改善精细重晶石粉的性能,制备高性能复合材料。研究发现,贵州省重晶石中, BaSO_4 含量大于 95% 的矿石在煅烧后白度基本都能达到 85% 以上,可作为精细重晶石粉添加到涂料、塑料、橡胶、油漆油墨等材料中。例如重晶石作为与二氧化钛复合的内核材料,能有效解决二氧化钛易团聚的特性,改善二氧化钛的光催化性质,同时重晶石也可替代二氧化钛添加在涂料中。此外,改性重晶石粉的添加还能提高有机物之间的相容性,增强涂料、塑料、橡胶等的各种性能。如用硬脂酸和硬脂酸盐对重晶石改性后添加到涂料中,可改善涂料的流平性和光泽度;将纳米重晶石添加到树脂涂层中,可改善涂层的 T 弯和应变性能,并极大地提高了涂层的耐腐蚀性能。

(3) 利用重晶石屏蔽辐射的特性,开发高附加值的重晶石防辐射混凝土材料。

(4) 开发下一代磁性材料钡铁氧体。目前通常使用硝酸钡作为钡源制备钡铁氧体,贵州省重晶石纯度高,特别是麻江县重晶石极易提纯,提供了优良的钡源,可能作为钡源直接制备钡铁氧体。在不加碳的情况下,1 200 ℃ 温度下焙烧赤铁矿和重晶石矿的混合物 20 h,虽然获得产品的矫顽力明显低于纯物质所烧制的产品,但两者的比饱和磁化强度几乎接近。

6 结论

(1) 贵州省重晶石矿中的主要矿物相为重晶石、石英、方解石、白云石等,重晶石样品纯度高, BaSO_4 含量均在 80% 以上。镇宁县和天柱县矿石中重晶石多为板状、粒状、条状,颗粒大小不均,其集合体呈条带状定向分布;麻江县和凯里市矿石中重晶石为自形厚板状,粒度大于 1 mm,具粗晶结构,颗粒间紧密镶嵌接触,后期构造裂纹穿切重晶石颗粒。

(2) 重晶石矿的密度大部分高于 4 g/cm^3 ,矿石的耐酸碱性能均很好,矿石中较多的白云石会导致密度降低和耐酸性降低。矿石的白度差异较大,麻江 - 凯里的矿石白度明显高于镇宁县和天柱县矿石,经过酸浸和煅烧后,矿石的白度均有明显提升,麻江 - 凯里的矿石样品白度增大到 85% 以上,达到了精细重晶石粉的标准。

(3) 基于矿石的矿物学特征,对贵州省四处重晶石矿的开发利用提出以下建议:麻江 - 凯里重晶石矿白度高,可在酸浸 - 煅烧处理后直接用作精细重晶石粉用于化工相关行业,麻江县重晶石矿石密度大,可作为钻井用重晶石;天柱县重晶石矿石中 BaSO_4 纯度最高,杂质最少,可直接用于化工相关行业;镇宁县重晶石矿石中 SiO_2 较高,需除硅后考虑其工业应用。

参考文献:

- [1] 赵义,彭会清. 重晶石矿物的开发与应用研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊,2015,119(6):3-6.
ZHAO Y, PENG H Q. Advances in the development and application of barite minerals[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2015, 119(6):3-6.
- [2] 赵成东,华东,汪洋,等. 贵州省重晶石矿产资源综合利用现状[J]. 矿物学报,2013,33(S2):728.
ZHAO D C, HUA D, WAN Y, et al. Comprehensive utilization of barite mineral resources in Guizhou Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(S2):728.
- [3] 王洋,黄聪,李珍. 重晶石资源现状及材料化应用[J]. 矿产保护与利用,2020,40(6):26-32.
WANG Y, HUANG C, LI Z. Present situation of barite resources and materialization application[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6):26-32.

- [4] 邢昊,肖佳,勾成福,等. 重晶石粉对高铝水泥强度的影响[J]. 粉煤灰,2010,22(6):7-9.
XING H, XIAO J, GOU C F, et al. Effect of barite powder on strength of high alumina cement[J]. Coal Ash, 2010, 22(6): 7-9.
- [5] 王敏,汪智勇,隋同波. 重晶石粉掺合料对普通硅酸盐水泥性能的影响[C]//首届中国水泥企业总工程师论坛暨水泥总工会成立大会,2008.
WANG M, WANG Z Y, SUI T B. Effect of barite powder admixture on properties of ordinary Portland cement[C]// The First China Cement Enterprise Chief Engineer Forum and Cement General Workers Association Establishment Meeting, 2008.
- [6] 陈有双,王继虎,唐忠锋等. 重晶石/橡胶复合材料的力学性能研究[J]. 化工新型材料,2010,38(12):108-110.
CHENG Y S, WANG J H, TANG Z F, et al. Study on mechanical properties of barite/rubber composites[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(12): 108-110.
- [7] 李占远. 我国重晶石资源分布与开发前景[J]. 中国非金属矿工业导刊,2004(5):86-88.
LI Z Y. Distribution and development prospect of barite resources in China[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2004(5): 86-88.
- [8] 王杰之,高雅静,张鑫. 重晶石防辐射混凝土研究及工程应用[J]. 建筑技术,2017,48(10):1033-1035.
WANG J Z, GAO Y J, ZHANG X. Research and engineering application of barite radiation-proof concrete[J]. Architecture Technology, 2017, 48(10): 1033-1035.
- [9] 屈云燕,田升平,商朋强,等. 中国重晶石矿资源预测模型及潜力分析[J]. 化工矿物与加工,2020,49(5):42-47.
QU Y Y, TIAN S P, SHANG P Q, et al. Prediction model and potential analysis of Barite ore resources in China[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(5): 42-47.
- [10] 张福良,卢晓亚. 我国重晶石资源开发利用现状及建议[J]. 现代矿业,2017,33(9):1-4.
ZHANG F L, LU X Y. Present situation and suggestion of development and utilization of barite resources in China[J]. Modern Mining, 2017, 33(9): 1-4.
- [11] 韦天蛟. 贵州的重晶石资源及其开发[J]. 贵州地质,1999(1):49-56.
WEI T J. Barite resources and their development in Guizhou[J]. Guizhou Geology, 1999(1): 49-56.
- [12] 张煜. 贵州镇宁泥盆系重晶石矿物学特征及碳热还原过程固相反应行为[D]. 贵阳:贵州大学,2019.
ZHANG Y. Mineralogical characteristics and solid phase reaction behavior of devonian barite in Zhenning, Guizhou province[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [13] 张煜,聂登攀,曹建新. 二氧化硅杂质对重晶石碳热还原反应的影响及其相变行为分析[J]. 材料导报,2019,33(6):936-940.
ZHANG Y, NIE D P, CAO J X. Effect of silicon dioxide impurity on carbothermic reduction of barite and analysis of phase transformation behavior[J]. Materials Reports, 2019, 33(6): 936-940.
- [14] 申小江,张成林,袁彬. 贵州镇宁乐纪重晶石矿矿体地质特征及找矿标志[J]. 冶金管理,2021(7):74-75.
SHEN X J, ZHANG C L, YUAN B. Geological characteristics and prospecting criteria of the Ningle chryspar deposit in Guizhou Province[J]. China Steel Focus, 2021(7): 74-75.
- [15] 姜磊,韦学英. 贵州省镇宁县乐纪重晶石矿床成因及找矿标志[J]. 冶金管理,2021(9):71-72.
JIANG L, WEI X Y. Genesis and prospecting criteria of Leji Barite deposit in Zhenning County, Guizhou Province[J]. China Steel Focus, 2021(9): 71-72.
- [16] 陈铨,李玲. 贵州万山汞矿地质特征及硫同位素组成和意义[J]. 四川有色金属,2018(4):14-17.
CHEN X, LI L. Geological characteristics and sulfur isotopic composition and significance of wanshan Mercury deposit, Guizhou Province[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2018(4): 14-17.
- [17] 杨光亮. 浅谈贵州省天柱县大代白重晶石矿床地质特征[J]. 四川有色金属,2021(3):4-27.
YANG G L. Discussion on geological characteristics of Dadai White barite deposit in Tianzhu County, Guizhou Province[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2021(3): 4-27.
- [18] 王富良. 贵州天柱云洞重晶石矿床成矿作用研究[D]. 贵阳:贵州大学,2017.
WANG F L. Study on mineralization of yundong Barite deposit in Tianzhu, Guizhou province[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [19] 史文涛. 桃林某萤石与重晶石共生矿选矿试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
SHI W T. Experimental research on mineral processing of fluorite ore with barite in Taolin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.

Mineralogical Characteristics and Application of of Barite in Guizhou Province

YU Wenbo¹, YANG Dingzhong¹, ZHANG Xiyue^{2,3}, SUN Hongjuan^{2,3}, ZENG Li^{2,3}

1. China Building Materials Industrial Geological Exploration Center Guizhou Group, Guiyang 550000, Guizhou, China ;

2. Education Ministry Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

3, Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China

Abstract: Guizhou is known as the “hometown of barite”, whose proven barite reserves are as high as 124 million tons, accounting for 34% of China’s proven barite reserves, ranking first in China. In this paper, the mineral composition, chemical composition, whiteness, hardness, density, thermal properties and acid and alkali resistance of barite ore in Guizhou province were studied, and the suggestions for the development and utilization of barite ore in various regions were put forward. The results showed that the content of BaSO₄ was more than 80% in the barite ore in Zhenning County, Tianzhu County, Majang County, Guizhou Province. The main gangue minerals in the ore were quartz, dolomite, calcite, etc. Among them, the barite in Majang and Kaili had high whiteness, which was used as fine barite powder and chemical industry after acid leaching and roasting. The barites in Majiang had high density and could be used as barite for drilling. The barite in Tianzhu had the highest purity, the least impurities, could be directly used in the chemical industry. The content of SiO₂ in Zhenning samples is high, and its industrial application should be considered after silicon removal.

Keywords: barite ore; mineralogical characteristics; development and utilization; Guizhou Province

引用格式:余文波,杨鼎忠,张曦月,孙红娟,曾鹂. 贵州省重晶石矿的矿物学特征及开发利用建议[J]. 矿产保护与利用,2022,42(4): 143 - 152.

YU Wenbo, YANG Dingzhong, ZHANG Xiyue, SUN Hongjuan, ZENG Li. Mineralogical characteristics and application of of barite in Guizhou province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 143 - 152.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn



作者简介:

余文波,高级工程师,副总队长、资源勘查院院长。研究方向为金属、非金属矿产资源勘查,水工环地质调查评价,主持并参加了50余地质勘查项目,多次获得中国建材集团科技进步奖、找矿成果等一等奖、二等奖、三等奖,2015年获中国地质学会第十五届青年地质科技奖“银锤奖”。