

文章编号:1674-2869(2013)05-0032-06

栗木钽铌钨锡矿石工艺矿物学研究

彭光菊,贾利攀,张新海,彭艳华

(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,广西 桂林 541004)

摘 要:为了更有效地回收矿石中的有价成分,采用光谱分析、多元素化学分析、岩矿鉴定及物相分析等方法对栗木钽铌钨锡矿石的工艺矿物学特征进行了系统研究.结果表明:矿石的矿物主要由石英、钾长石、钠长石及云母组成,四者的含量合计约占矿石的 95%;矿石的有价金属元素有钽、铌、钨、锡、铷,分别存在于钽铌(铁)锰矿、黑钨矿、白钨矿、锡石、黝锡矿、云母与钾长石中.根据工艺矿物学研究结果,矿石中可以综合回收的金属矿物包括钽、铌、钨、锡矿物,非金属矿物包括石英、云母以及长石;影响目的矿物回收的工艺矿物学因素主要包括矿石的结构、后期蚀变、矿物自身的脆性以及表面特性的相似性等.

关键词:栗木钽铌钨锡矿;稀有金属矿;矿石工艺矿物学;资源综合利用

中图分类号:P616.4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.05.007

0 引 言

原栗木锡矿在 2002 年被上级主管部门列为政策性关闭破产企业,之前是国有大型二类企业,是一个有近 70 年开采历史的老矿山企业^[1],也是我国三大钽铌矿原料基地之一.自矿山转为地下开采以来,企业一直处于亏损状态.亏损主要原因是产品单一,只回收钽、铌、锡、钨资源,且选矿回收率低.

随着近年来矿产资源市场的向好,广西有色金属集团规划栗木锡矿 2013 年复产.为提高栗木锡矿复产后抵御市场风险的能力,笔者对栗木锡矿复产矿山矿石进行工艺矿物学研究,为矿山资源综合利用方案的制定提供依据.

1 试验方法

本研究所用样品由栗木锡矿提供,样品加工由中国有色桂林矿产地质研究院矿物加工组负责,光谱分析、化学测试及能谱测试委托有色金属桂林矿产地质测试中心进行.岩矿鉴定所用的显微镜为德国莱兹,型号为 Leitz ORTHOLUX-II POL BK,图像分析软件由上海米厘特精密仪器有限公司特供.

2 矿石的工艺矿物学特征

2.1 矿石的化学成分

矿石的半定量光谱分析结果见表 1,矿石的多元素化学分析结果见表 2.

表 1 矿石的半定量光谱分析结果

Table 1 The semi-quantitative spectral analysis result of the ore

元素	Fe	Al	Sn	Ca	Ga	Cu	Mn	Mg	Ti	Bi	Zn	W
w/%	0.39	7.10	0.39	0.23	0.01	0.08	0.20	0.05	0.01	0.01	0.05	0.05
元素	As	Pb	Ba	Ni	Cr	Sb	Co	Li	Sr	Be	Cd	V
w/%	0.03	0.01	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01	<0.05	<0.05	<0.05

表 2 矿石的多元素化学分析结果

Table 2 The chemical analysis results of the ore

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	WO ₃	Sn	CaO	Fe	Mn	S	P	As
w/%	70.07	12.68	3.77	2.96	0.058	0.37	0.30	0.38	0.18	0.11	0.076	0.024
成分	Li ₂ O	Cu	Zn	Zr	Pb	Rb ₂ O	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Cs ₂ O	BeO	Ti	F
w/%	0.009	0.085	0.076	<0.005	0.018	0.33	0.005 7	0.004 9	0.003	0.001	0.070	<0.005

收稿日期:2013-04-04

作者简介:彭光菊(1964-),女,重庆人,高级工程师.研究方向:矿产资源综合利用.

以上分析表明,矿石中含量达到综合利用工业指标(DZ/T0201-2002、DZ/T0203-2002)要求的元素有钽、铌、钨、锡、铷。

2.2 矿石的结构构造

矿石的结构以自形—他形中—细粒致密镶嵌的花岗结构为主;钠长石、云母等多呈自形粒状、片状产出,钾长石、石英、黄玉、氟磷锰矿等呈他形与钠长石、云母紧密镶嵌产出;其次是交代及交代残余结构,主要表现为小板条钠长石以及鳞片状绢云母交代早期更钠长石、钾长石、云母成交代穿插、港湾、孤岛状结构(见图1、图2);条纹结构是条纹长石中钠长石嵌晶与钾长石主晶形成的特有结构。

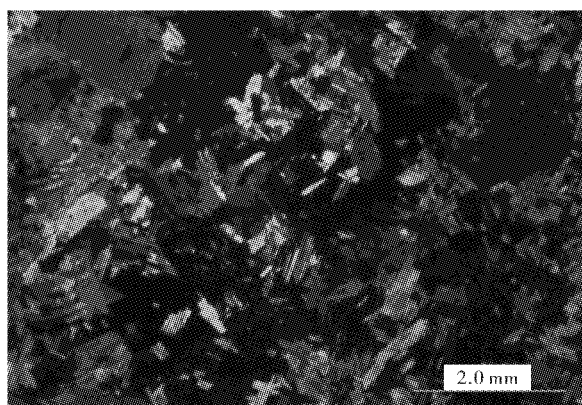


图1 细粒花岗结构 钠长石化花岗岩 J150—2 1×10(十)

Fig. 1 Fine-grained granite structure, albitization granite

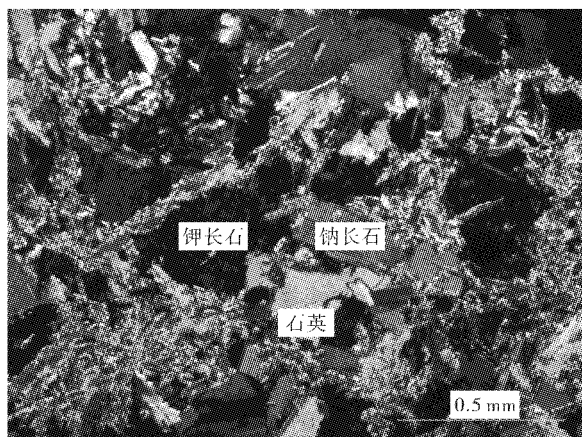


图2 云母交代长石 白(绢)云母化花岗岩
J190—3—2 4×10(十)

Fig. 2 Mica metasomatism feldspar (sericite)
White mica granite

矿石的构造以致密块状、浸染状构造为主,局部见斑杂状构造、细脉状构造。主要矿物长石、石英、云母紧密镶嵌成致密块状;少量的锡石等金属矿物主要呈浸染状,偶尔聚集成颜色深的星点状、

团斑状不规则地分布于浅色的致密花岗岩中;偶尔有云英岩细脉、绢(白)云母集合体细脉穿插于岩石中(见图3、图4)。

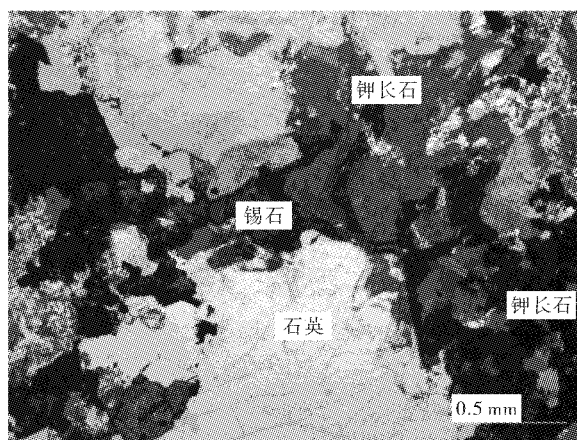


图3 网脉状锡石充填于钾长石、石英粒间或裂纹中
J190—3—2 4×10(不完全正交光下)

Fig. 3 Mesh-vein cassiterite filled in intergranular or fissure between potash feldspar and quartz

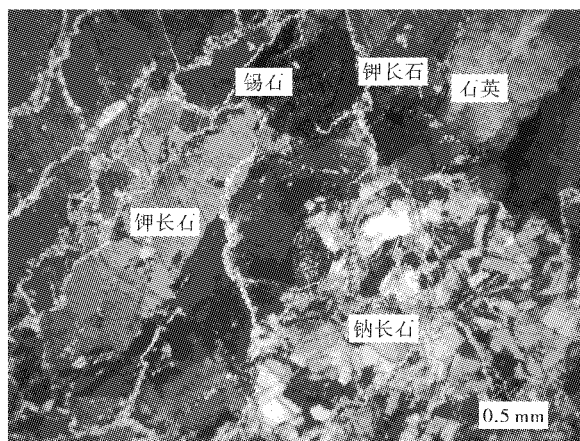


图4 绢云母集合体成网脉状穿插交代钠长石化花岗岩
ZK4001—6 4×10(十)

Fig. 4 Albite-granite penetrated and alternated by sericite aggregation in mesh-vein

2.3 矿石的矿物组成及其含量

矿石的主要矿物为钠长石、石英、钾长石,其次是云母、黄玉、氟磷锰矿、绢云母,少量的高岭石、锡石、黑钨矿、黄铁矿、闪锌矿等。矿石的矿物组成、粒度、含量见表3。

2.4 矿石的后期蚀变

矿石的蚀变类型主要有:钠长石化、绢云母化、白云母化、云英岩化(图1~图4)。另外,钾长石普遍有较重的泥化(如图2)。

表 3 栗木锡矿花岗岩锡(钨)钽铌矿石矿物组成、粒度
Table 3 Mineral composition and granularity of granite-hosted Sn-W TaNb ore from Limu tin mine

矿物名称	w/%	粒度/mm			形状
		最大	最小	一般	
钠长石	35	1.6	0.06	0.1~0.8	半自形—自形晶粒
石英	38	5	0.08	0.5~2.5	它形
钾长石	15	3.5	0.05	0.15~0.5	它形
黄玉	3	2.5	0.03	0.1~0.5	不规则粒状
白云母	4	4	0.01	0.1~1	半自形
绢云母	2			<0.04	它形
氟磷锰矿	2	2.5	0.02	0.04~0.5	它形
铁锂云母	1	2	0.01	0.1~0.8	半自形
泥质	1			0.003±	
毒砂	<1	1.7	0.005	0.03~0.5	半自形
绿泥石	<1			<0.04	
黝锡矿	<1			0.05~0.5±	不规则粒状
锡石	<1			0.03~0.09	半自形
黑钨矿	<1			0.03~0.1	半自形
白钨矿	<1			0.01~0.05	细粒状
钽铌矿系列	<1	0.08	0.01	0.03~0.08	半自形
锆石	<1			0.01±	不规则粒状
黄铜矿	<1			0.03±	不规则粒状
黄铁矿	<1			0.05±	
赤铁矿	<1		0.01	0.27~3.35	
褐铁矿	<1	0.17			
金红石	<1			0.003±	
闪锌矿	<1			0.16~0.5	不规则粒状
高岭石	<1			0.01±	
铁质	<1			0.003±	
氧化锰	<1				

2.5 有价金属元素的赋存状态

2.5.1 锡的赋存状态 原矿中锡物相化学分析结果见表 4.

锡石、黝锡矿的 X 射线能谱成分见表 5.

表 4 矿石中锡物相化学分析结果

Table 4 Chemical phase analysis results of tin in the ore

含锡矿物	锡石中的锡	黝锡矿中的锡	合计
锡含量 w/%	0.35	0.04	0.39
占有率/%	89.74	10.26	100.00

表 5 矿石中锡石、黝锡矿 X 射线能谱成分

Table 5 The percentage of elements in cassiterite and stannite analyzed by X-ray energy spectrum

矿物及编号	成分 w/%									
	Sn	Nb	Ta	Al	Si	Fe	Cu	Zn	S	O
锡石-1	80.29	1.49	0.54	0.64						17.05
锡石-2	84.19	4.00	1.01		0.61	0.92				9.28
锡石-3	84.55	0.98		0.43	0.84	0.73				12.47
黝锡矿	23.37				0.84	5.79	29.69	7.78	27.69	4.84

以上分析表明,矿石中锡主要以锡石形式存在(约占 89.74%),另有 10.26% 存在于黝锡矿中。另外,锡石成分中一般都含有少量的铌、钽,黝锡矿中具有较高含量的铜。

2.5.2 钨及钽、铌的赋存状态 表 6 是矿石的钨物相化学分析结果。表 7 为黑钨矿、铌钽矿物的 X 射线能谱成分。从表 6 表 7 分析可知,矿石中钨主要以黑钨矿的形式存在(约占 63.75%),其次在白钨矿中(约占 30.97%)、少量以钨华(约占

5.28%)存在。黑钨矿中含少量的铌。

表 6 矿石中钨的物相化学分析结果

Table 6 Chemical phase analysis results of tungsten in the ore

含钨矿物	黑钨矿中的钨	白钨矿中的钨	钨华中的钨	合计
钨含量 $w/\%$	0.035	0.017	0.002 9	0.054 9
占有率/ $\%$	63.75	30.97	5.28	100.00

表 7 黑钨矿、铌钽矿物的 X 射线能谱成分

Table 7 Wolframite, niobium tantalum minerals composition analyzed by X-ray energy spectrum

矿物	测点数	平均化学组成 $w/\%$							
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MnO	FeO	TiO ₂	SnO ₂	WO ₃	Al ₂ O ₃
黑钨矿	3		1.41	15.16	3.46			79.94	
钽铌铁矿 ^[3]	1	23.74	36.81		11.40			18.66	9.38
钽铌锰矿	8	34.51	43.60	14.86	3.28	2.75	1.01		
铌钽锰矿	1	53.62	26.03	13.13	2.74	2.51	1.97		
钽铁金红石	5	16.13	6.52	0.26	4.62	69.63	2.07		

矿石中钽铌矿物包括钽铌锰矿、钽铁金红石以及钽铌铁矿及铌钽锰矿,钽铌锰矿平均含 Ta₂O₅34.51%,含 Nb₂O₅43.60%;钽铁金红石平均含 Ta₂O₅16.13%,含 Nb₂O₅6.52%。钽铌铁矿及铌钽锰矿矿物含量相对较少。

2.5.3 铷的赋存状态 铷的地球化学性质决定自然界没有独立的铷矿物产出,而是以类质同象的形式赋存于含钾矿物中^[4]。矿石中主要含钾矿物的能谱测试结果(见表 8)显示,铷主要富集在云母和钾长石中。

表 8 矿石中主要含钾矿物的能谱测试结果

Table 8 Main potassium-bearing mineral analyzed by energy spectrometer

矿物名称	矿物数量	成分 $w/\%$										
		Si	Al	K	Na	Rb	Fe	Cs	Mn	Ti	Mg	O
钾长石	2	29.2	9.76	9.99	0.49	0.37						46.86
钠长石	2	36.95	12.36		9.65							41.03
白云母	3	25.32	21.45	9.51	0.15	0.34	2.53	0.02	0.65	0.08	0.1	43.85
黑云母	2	22.26	17.91	8.17	0.51	0.36	6.97	0.04	2.4		0.76	
绢云母	1	23.51	20.87	8.87		0.4	1.32	0.04	0.42		0.22	40.36

有价金属矿物重选尾矿砂薄片矿物含量统计与分选的云母、长石、石英单矿物的铷含量化学分析结果(见表 9)表明:铷含量最高的矿物是云母,达到 0.37%,尾矿中铷在云母中的配分量为 148 g/t,其次是长石,铷在钾、钠长石的混合精矿中含量为 0.15%,富集不明显;其他矿物中铷含量很少,可忽略不计。

表 9 重选尾矿中铷的分配情况

Table 9 Distribution of rubidium in the tailings

名称	$w/\%$	Rb 品位/ $\%$	Rb 配分量/(g/t)	Rb 分配率/ $\%$
云母	4	0.37	148	15.42
钾、钠长石	52	0.15	780	81.25
石英	40	0.005 1	20.4	2.13
其他	4	0.029	11.6	1.2
重选尾矿	100	0.096	960	100

2.6 矿石工艺矿物学特征小结

以上的研究表明,矿石具有以下特征:

a. 矿石的矿物组成相对较简单,主要由石英、钾长石、钠长石及云母组成,三者的含量合计约占矿石的 95%,金属矿物含量很少。

b. 矿石的有价金属元素有钽、铌、钨、锡、铷。除铷外,都赋存于比重大的钽铌矿物、黑钨矿以及锡石中,可通过重选方式^[5-6]与大宗非金属矿物分离。铷赋存在云母及钾长石中,可通过回收云母回收矿石中的部分铷元素。

c. 矿石结构以中~细粒花岗结构为主,且由于钠长石化,钾长石与钠长石穿插、包容,二者难以解离;石英呈他形粒状与其他矿物镶嵌,但内部包裹体甚少,因此,一定的磨矿细度下,石英可以解离;云母为解理发育的片状矿物,易与其他矿物分离。

3 影响目的矿物回收的工艺矿物学因素

3.1 矿石综合回收的目的矿物

根据以上特征,矿石可以综合回收的目的矿物除锡石、黑钨矿、白钨矿、钽铌锰矿、钽铁金红石、钽铌铁矿、铌钽锰矿等有价金属矿物外,云母、石英以及长石也可分离回收。

3.2 影响目的矿物回收的工艺矿物学因素

a. 矿石的花岗结构:云母、长石、石英的接触边界常为弯曲状或相互穿插,需细磨才能互相解离;

b. 有价金属矿物结晶粒度与脆性:锡石、黑钨矿、白钨矿、钽铌锰矿、钽铁金红石以及钽铌铁矿及铌钽锰矿的粒度细小且呈不均匀嵌布在造岩矿物中,需细磨才能完全解离。但不管是锡石,还是钽铌锰矿,都具有易碎的特性,磨矿过程中,这部分矿物容易进入微细粒级矿浆中,给重选回收带来困难;

c. 矿石的后期蚀变:尤其是钠长石化阶段的细粒、微细粒小板条钠长石对钾长石的穿插交代,给钠、钾长石的解离带来了困难;

d. 钾长石普遍发育的泥化:使钾长石在碎矿、磨矿阶段易泥化;

e. 片状云母易于其他矿物解离,是铷回收的主要对象,但占半数的云母为分布于矿物粒间的微晶鳞片状绢(白)云母,解离了的这部分云母易泥化、溢流而损失;

f. 钠长石与钾长石表面特性的相似性^[7],决

定了长石的回收产品只能为钾长石与钠长石的混合精矿。

4 结 语

a. 矿石可以综合回收的目的矿物包括锡石、黑钨矿、白钨矿、钽铌锰矿、钽铁金红石、钽铌铁矿、铌钽锰矿以及石英、云母、长石。

b. 影响目的矿物回收的工艺矿物学因素包括:矿石的结构、后期蚀变、矿物自身的脆性以及表面特性的相似性。

致谢

本研究矿石样品由栗木矿矿山提供,研究过程中得到了广西有色栗木矿业有限公司朱小波高级工程师、冯飞龙总工程师的大力支持,在此对他们们的支持表示诚挚的感谢!

参考文献:

- [1] 李人科,潘其云. 广西恭城栗木钨锡稀有金属矿区发现史[J]. 广西地质, 1994(12):85-88.
Li Renke, Pan Qiyun. Discovery history of limu W-Sn rare metal mine in gongcheng county of guangxi[J]. GUANGXI GEOLOGY, 1994(12): 85-88. (in Chinese)
- [2] 刘光. 地质矿产勘查规范与地质环境调查、灾害监测评估实用手册[M]. 合肥:安徽文化音像出版社, 2003:470-471, 572-573.
- [3] 卢静文,彭晓蕾. 金属矿物显微镜鉴定手册[M]. 北京:科学出版社, 2010:153-154.
- [4] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1984:154-156.
- [5] 王晓,童雄,周永诚. 锡石工艺矿物学与选矿工艺[J]. 矿冶, 2011(12):15-19.
WANG Xiao, TONG Xiong, ZHOU Yong-cheng. Process minerology and oredressing process of cassiterite[J]. Mining and Metallurgy, 2011(12):15-19. (in Chinese)
- [6] 吕子虎,卫敏,吴东印,等. 钽铌矿选矿技术研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2010(5):44-47.
LV Zi-hu, WEI Min, WU Dong-yin, et al. Investigation Actuality on Mineral Processing Technology of Tantalum-niobium ores[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2010(5): 44-47. (in Chinese)
- [7] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京:科学出版社, 2001.

On process mineralogy of tantalum-niobium-tungsten-tin ore in Limu mine

PENG Guang-ju, JIA Li-pan, ZHANG Xin-hai, PENG Yan-hua

(China Nonferrous Metal (Guilin)Geology and Mining Co., Ltd.,Guilin 541004,China)

Abstract: To recovery valuable minerals in the ore,the process mineralogical characteristics of tantalum-niobium-tungsten-tin ore in Limu mine were studied by spectral analysis, multiple-element chemical analysis, mineral examination,chemical phase analysis and other testing methods. The results indicate that the main components are quartz, potash feldspar, sodium feldspar and mica, which account for about 95% of total amount. The valuable metals in the ore are tantalum, niobium, tungsten, tin and rubidium, which are contained in tantalum niobium (iron) ore, wolframite, scheelite, cassiterite, stannite, mica and potassium feldspar separately. Research results of process mineralogy show that the metallic minerals containing tantalum, niobium, tungsten, tin and nonmetallic minerals such as quartz, mica and feldspar are comprehensively recoverable minerals in the ore; the main process mineralogical factors impacting the recovery of objective minerals include ore texture, paulopost alteration, brittleness of the mineral itself and similarity of surface properties etc.

Key words: tantalum-niobium-tungsten-tin ore in Limu mine; rare metals ore, ore process mineralogy, multipurpose utilization of mineral resources

本文编辑:龚晓宁