

云南某钨矿石工艺矿物学研究

张兴旺¹, 孙志勇²

(1. 宁夏工商职业技术学院, 宁夏 银川 750012;

2. 西北有色地质研究院, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过采用化学物相分析、MLA、扫描电镜、光学显微镜及能谱分析等方法, 对云南某钨矿石的矿物组成、矿物的嵌布粒度和有价元素的赋存状态等进行了详细的工艺矿物学研究, 并进行了矿石可选性分析, 为有效选别该矿石提供了理论依据。结果表明, 该矿石主要有价元素为钨, 伴生有金、银等有价金属元素。钨以白钨矿形式存在且粒度较粗, 适宜重选。白钨矿在矿石中主要呈块状—星点状分布于非金属矿物(石英、方解石)中, 形成半规则连生或包含关系, 需要提高磨矿细度以确保钨精矿的回收率。

关键词: 钨矿; 工艺矿物学; 嵌布特征; 赋存状态

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.035

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)05-0206-05

中国有丰富的钨矿资源, 储量及产量均居世界第一, 主要产地有江西、河南及湖南等地^[1]。钨矿床主要以石英脉型、夕卡岩以及斑岩型为主, 一般伴生有多种有价金属元素, 是典型的多金属矿床, 如湖南柿竹园钨矿以钨、锡、铋、钼为主, 伴生有铜、铅、锌、铁、金及银等矿产; 江西大吉山钨矿伴生有丰富的铋、钼、铍、铌、钽等矿产^[2]。我国钨矿床重要特征是品位低、嵌布粒度细、矿物共生密切等特点。因此, 对于钨矿而言, 不仅要回收钨元素, 更要综合回收其伴生的有价元素, 从而提高经济效益, 实现资源综合利用。

该矿含矿岩性主要为石英脉, 其次为结晶灰岩和千枚状绢云母板岩, 钨品位为 0.58%, 并伴生有其他有价金属元素。通过多元素化学分析、光学显微镜、MLA、扫描电镜及能谱等手段^[3], 查明

了该矿的组成、嵌布特征等情况, 为该矿石的综合回收提供了理论依据。

1 原矿物质组成

1.1 原矿多元素化学分析

矿石多元素化学分析结果见表 1。由表 1 可知, 矿石中主要有价元素为钨, 含量为 0.58%, 可综合回收的有价元素为金、银, 含量分别为 0.1 g/t、12 g/t, 其他金属元素铜、锌、铁、铅等含量较低, 回收价值不大, 有害元素为砷, 含量 0.0055%。硫含量 0.74%, 虽然达不到综合回收标准, 但是其对钨矿的富集有重要影响。

1.2 原矿矿物组成

通过显微镜观察得知: 矿石中的主要目的回收矿物为白钨矿, 其次为钨铅矿; 金属矿物主要为磁黄铁矿、黄铁矿、褐铁矿等, 其次有黄铜

表 1 原矿多元素化学分析/%

Table 1 Main chemical composition analysis results of the ore

Au*	Ag*	Pb	Cu	Zn	TFe	SiO ₂	WO ₃	Cd	Co	Ni	Sb
0.10	12	0.025	0.035	0.051	4.00	55.26	0.58	0.002	0.002	0.014	0.0002
Bi	S	Mo	As	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P	烧失量	
0.0033	0.74	0.004	0.0055	11.96	3.46	5.10	2.35	0.14	0.076	11.15	

*单位为: g/t。

收稿日期: 2020-10-12

作者简介: 张兴旺(1986-)男, 硕士, 讲师, 从事矿物学及珠宝玉石鉴定与加工研究工作。

矿、闪锌矿和方铅矿等；非金属矿物主要有石英、方解石和绢（白）云母等。显微镜下矿石矿物组成及含量详见表2。

表2 矿石矿物组成及含量
Table 2 Mineral composition and content of the ore

矿物	含量/%	矿物	含量/%
白钨矿	0.58	石英	44.67
钨铅矿	少量	方解石	24.35
黄铜矿	0.03	白云石	4.78
磁黄铁矿	0.62	绢（白）云母	20.56
黄铁矿	0.71	萤石	0.35
褐铁矿	1.32	石墨	少量
闪锌矿、菱锌矿	0.05	绿泥石	少量
方铅矿、白铅矿	少量	菱锰矿	少量
辉银矿	两粒*		

注：辉银矿仅见于扫描电镜下

1.3 原矿钨矿物相分析

化学物相分析结果见表3，由表3可知，原矿中的钨主要以白钨矿的形式存在，占有率为78.67%；其次为钨华，占有率为19.23%；少量以黑钨矿的形式存在。

表3 原矿钨物相分析结果
Table 3 Phase analysis of tungsten ore

名称	钨华中 WO ₃	白钨矿中 WO ₃	黑钨矿中 WO ₃	合计
含量/%	0.11	0.45	0.012	0.572
占有率/%	19.23	78.67	2.10	100.00

2 矿石结构构造

2.1 矿石结构

经查明，矿石结构有以下四种：一是自形一半自形粒状结构，白钨矿、磁黄铁矿、黄铁矿等金属矿物呈此结构；二是它形一半自形粒状结构，部分白钨矿、磁黄铁矿、黄铜矿等呈此结构；三是包含结构，白钨矿包裹非金属矿物、黄铁矿形成包含结构；四是交代结构，褐铁矿交代白钨矿、黄铁矿，形成交代结构。

2.2 矿石构造

矿石构造主要有两种，即浸染状构造：金属矿物（主要白钨矿、磁黄铁矿、黄铁矿等）在矿石中呈浸染状分布形成此构造，这种构造在矿石中比较普遍；脉状构造：褐铁矿沿白钨矿裂隙、部分方解石沿石英脉裂隙呈脉状分布。

3 原矿中钨元素配分及粒度分析

3.1 原矿中钨元素配分

将选样磨碎后，对其作MLA(矿物参数自动定量分析系统)^[4]，结果表明，原矿中钨元素主要赋存在白钨矿中，含量为99.97%。

3.2 白钨矿的化学成分

为了解矿石中白钨矿的化学成分，对其做电镜扫描分析，结果见表4。由表4可知，白钨矿中不含其他杂质，W含量与理论值基本一致。

表4 白钨矿化学成分/%
Table 4 Chemical composition of scheelite

名称	O	Ca	W
1	23.85	13.49	62.66
2	25.15	13.36	61.49
3	22.06	13.61	64.33
4	21.59	13.82	64.59
平均	23.16	13.57	63.27
理论值			63.92

3.3 白钨矿的嵌布粒度

为确定合适破碎、磨矿以及选别方法，需要了解白钨矿的嵌布粒度，用过筛法对白钨矿进行了粒度统计分析，统计结果见表5。

表5 白钨矿的粒度分析
Table 5 Particle size analysis of scheelite

粒级/mm	比粒径/d	颗粒数/n	体积含量/nd	分布率/%	备注
+1.28	128	12	1536	19.56	
-1.28+0.64	64	23	1472	18.74	
-0.64+0.32	32	36	1152	14.67	83.74
-0.32+0.16	16	85	1360	17.32	
-0.16+0.08	8	132	1056	13.45	
-0.08+0.04	4	204	816	10.39	
-0.04+0.02	2	182	364	4.64	16.26
-0.02	1	97	97	1.24	
合计		771	7853	100.00	

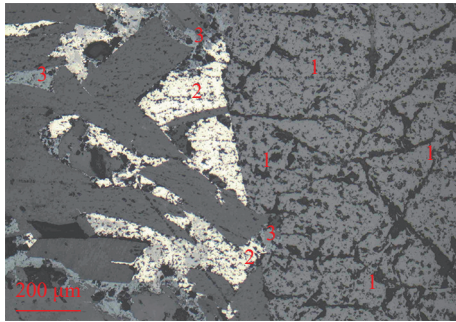
由表5可知，白钨矿的粒度中+0.08 mm 83.74%，-0.08 mm 16.26%，其中-0.08+0.04 mm 10.39%。总的来说，白钨矿粒度较粗，可以考虑重选回收钨。

4 主要矿物嵌布特征

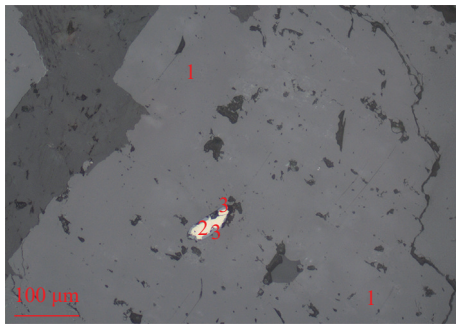
4.1 白钨矿嵌布特征

白钨矿是含钨的主要矿物，在矿石中与非金属矿物、黄铁矿和褐铁矿关系都很密切。

矿石中白钨矿与黄铁矿的连生较为少见，二者之间为规则连生，偶见白钨矿包裹被褐铁矿交代的黄铁矿，见图1、2。

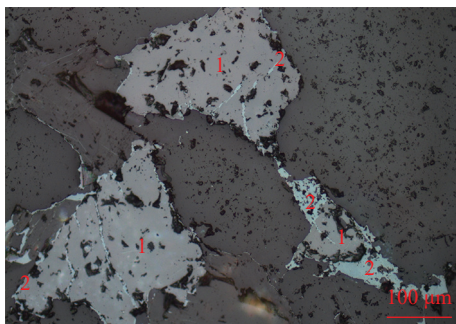


1-白钨矿, 2-黄铁矿, 3-褐铁矿
 图1 (反光)白钨矿与黄铁矿规则连生
 Fig.1 Scheelite associated with pyrite regularly



1-白钨矿, 2-黄铁矿, 3-褐铁矿
 图2 (反光)白钨矿包裹被褐铁矿交代的黄铁矿
 Fig.2 Scheelite coated with pyrite replaced by limonite

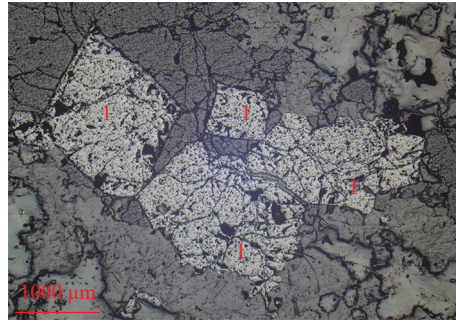
可见褐铁矿沿白钨矿边缘裂隙分布或褐铁矿呈细线状、脉状分布于白钨矿中, 少见白钨矿包裹微细粒尘点状褐铁矿褐铁矿粒度较细, 不易与白钨矿解离, 见图3。



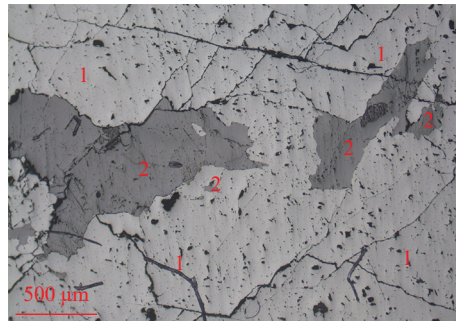
1-白钨矿, 2-褐铁矿
 图3 (反光)褐铁矿沿白钨矿边缘和裂隙交代白钨矿
 Fig.3 Limonite metasomatism of scheelite along the edge and fracture of scheelite

此外, 白钨矿呈它形—一半半形粒状, 粒径大小不等, 可由 0.01~1.5 mm, 呈星点状—致密块状不均匀分布于非金属矿物中, 部分白钨矿与方解石连生, 表现为规则—半规则连生, 白钨矿包裹方解石或方解石呈细脉状穿入白钨矿中, 方解石和白钨矿同为含 Ca 的矿物, 二者不易分离,

且关系又较为密切, 给选矿带来了一定难度, 见图4~5。



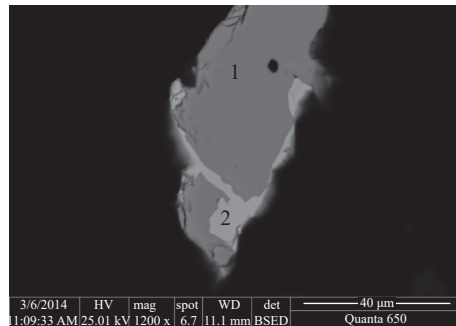
1-白钨矿
 图4 (反光)白钨矿分布于非金属矿物中
 Fig.4 Scheelite distributed in non-metallic minerals



1-白钨矿, 2-方解石
 图5 (反光)白钨矿包裹粒度不等的方解石
 Fig.5 Scheelite encapsulates calcite with different grain sizes

4.2 钨铅矿的嵌布特征

钨铅矿在矿石中很少, 多为它形粒状、不规则状, 粒径 0.01~0.02 mm, 通过扫描电镜发现沿白钨矿边缘和裂隙交代白钨矿, 可见少量与菱铁矿连生见图6。

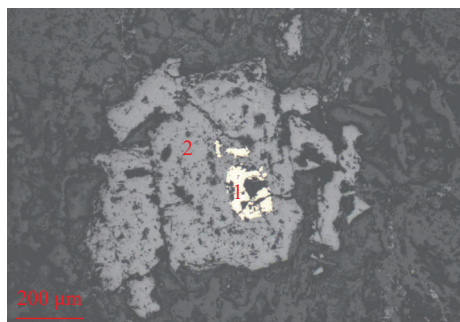


1-白钨矿, 2-钨铅矿
 图6 白钨矿与钨铅矿连生
 Fig.6 Scheelite associated with stolzite

4.3 黄铁矿的嵌布特征

黄铁矿在矿石中多呈它形粒状和不规则状, 粒径 0.01~0.3 mm, 多呈浸染状—星点状分布,

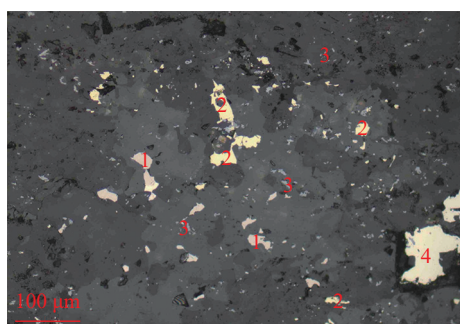
可见少量与白钨矿连生，可见部分黄铁矿被褐铁矿交代，形成交代结构，部分交代比较完全，形成交代残留结构，见图7。



1-黄铁矿, 2-褐铁矿
图7 (反光) 褐铁矿交代黄铁矿, 形成交代结构
Fig.7 Limonite metasomatic pyrite, forming metasomatic structure

4.4 磁黄铁矿的嵌布特征

磁黄铁矿是矿石中的主要含铁矿物之一，多呈不规则状和它形粒状，粒径0.01~0.2 mm，稀疏浸染状—星点状分布，偶见与黄铜矿、黄铁矿连生，未见到与白钨矿连生，见图8。



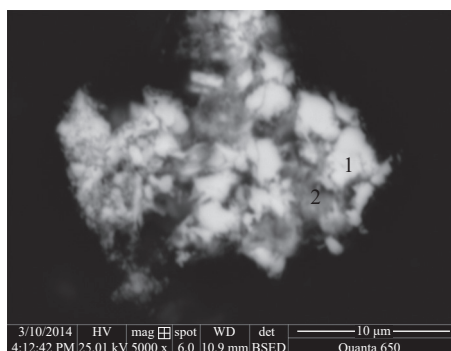
1-磁黄铁矿, 2-黄铜矿, 3-褐铁矿
图8 (反光) 磁黄铁矿、黄铜矿连生及其星点状分布的褐铁矿
Fig.8 Pyrrhotite, chalcopyrite and stellate distributed limonite

4.5 褐铁矿的嵌布特征

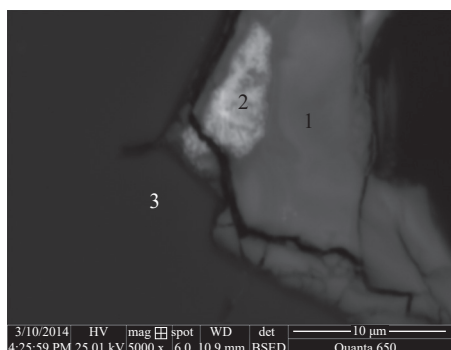
褐铁矿多呈尘点状、粒状和不规则状，粒径0.01~0.2 mm，星散状—星点状分布或沿非金属矿物解理裂隙分布，可见部分交代黄铁矿，形成交代结构，部分与白钨矿连生。

4.6 金、银元素赋存状态

矿石中含 Au 0.1 g/t、Ag 12 g/t，达到综合回收标准，在显微镜下中未见到金、银的独立矿物，但在扫描电镜下（放大5000倍）见到两粒银的独立矿物—辉银矿，粒径<0.005 mm，其中一粒包裹于方铅矿中，一粒分布于石英与褐铁矿粒间，见图9、10。



1-方铅矿, 2-辉银矿
图9 方铅矿包裹辉银矿
Fig.9 Galena wrapped with argentite



1-辉银矿, 2-褐铁矿, 3-石英
图10 (反光) 位于褐铁矿和石英粒间的辉银矿
Fig.10 Argentite located between limonite and quartz grains

4.7 脉石矿物

石英为矿石中的主要非金属矿物，多呈不规则状和它形粒状，粒径相差悬殊0.1~2.6 mm，主要存在于石英脉中；部分石英分布于结晶灰岩的方解石粒间或呈脉状穿插于结晶灰岩中。

方解石分布于方解石石英脉中或结晶灰岩中。石英脉中的方解石多呈不规则状和粒状，粒径大小不等，粒径0.1~0.9 mm，分布于石英粒间，部分与白钨矿连生。

结晶灰岩中的方解石多呈它形粒状，粒径0.05~0.4 mm，颗粒之间相互紧密镶嵌，部分白钨矿呈星点状分布于结晶灰岩中，与方解石连生。

5 矿石可选性分析

(1) 本矿石中主要可回收矿物为白钨矿，从白钨矿粒度分布来看，白钨矿粒度整体较粗，部分白钨矿与非金属矿物以连生或包含的形式存在。因此，粗粒级白钨矿适宜用重选回收，对于与非金属矿物连生或包含的白钨矿需要提高磨矿细度，使得白钨矿解离充分后用浮选的方法回收^[5]。

(2) 原矿 TFe 含量为 4.00%，主要以黄铁矿、磁黄铁矿和褐铁矿的形式存在，CaO 含量为 11.96%，主要以方解石的形式存在。由于硫铁矿和方解石对白钨矿的浮选回收影响较大^[6]。因此建议选别流程采用阶段磨矿阶段选别，先重选后浮选。在重选时可以提前去除后续浮选中方解石对钨精矿的影响；对重选精矿再次浮选可进一步提高钨精矿品位并获得硫产品，以增加产品附加值。

6 结 论

(1) 矿石中钨是主要的回收元素，Au、Ag 含量分别为 0.1 g/t、12 g/t，应考虑综合回收，其他金属元素含量较低，无回收意义。

(2) 矿石中的主要目的回收矿物为白钨矿，其次为钨铅矿；金属矿物主要为磁黄铁矿、黄铁矿、褐铁矿等，其次有黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等；非金属矿物主要有石英、方解石和绢（白）云母等。

(3) 钨元素主要赋存于白钨矿中，少量赋存于钨铅矿中。白钨矿粒度相对较粗，+0.08 mm 83.74%，白钨矿主要呈块状—星点状分布于非金属矿物（石英、方解石）中，与它们呈半规则连生或包含关系，因此白钨矿与石英、方解石的解离较为重要，此外因为白钨矿和方解石均为含钙矿物，二者的有效分离是选矿的技术关键。

(4) 通过矿石工艺矿物学研究，建议对矿石采用阶段磨矿阶段选别，先重选后浮选工艺流程。

参考文献：

- [1] 宁湘茵, 冯博, 罗仙平, 等. 黄薯树胶在白钨矿-方解石浮选分离中的作用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5):125-129.
- NING X H, FENG B, LUO X P, et al. The role of tragacanth gum in the flotation separation of scheelite and calcite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(5):125-129.
- [2] 邱峰, 黄万抚, 文金磊, 等. 某钨多金属矿矿石性质研究[J]. 矿产综合利用, 2017(4):83-85.
- QIU F, HUANG W F, WEN J L, et al. Study on technological mineralogy properties of a tungsten polymetallic ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(4):83-85.
- [3] 吕宪俊. 工艺矿物学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011: 247-251.
- LV X J. Process Mineralogy[M]. Changsha: Central South University Press, 2011: 247-251.
- [4] 杨耀辉, 惠博, 严伟平, 等. 攀西微细粒钛铁矿工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):131-135.
- YANG Y H, HUI B, YAN W P, et al. Research on process mineralogy of fine ilmenite in Panxi area[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):131-135.
- [5] 王延鹏, 李松奕. 某白钨矿伴生多金属硫化矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):69-75.
- WANG Y P, LI S Y. Experimental research on mineral processing technology for an associated polymetallic sulphide ore of a scheelite ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):69-75.
- [6] 李淑菲, 李强. 白钨矿浮选研究现状[J]. 矿产综合利用, 2019(3):17-21.
- LI S F, LI Q. Current research situation of scheelite flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):17-21.

Study on Process Mineralogy of a Tungsten Ore in Yunnan Province

Zhang Xingwang¹, Sun Zhiyong²

(1. Ningxia Vocational Technical College of Industry and Commerce, Yinchuan, Ningxia, China;

2. Northwest Nonferrous Geological Research Institute, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: By applying chemical phase analysis, mineral liberation analyzer (MLA), SEM, optical microscope and energy spectrum analysis, the mineral composition, grain size and occurrence states of valuable minerals are studied in this article, also the beneficiability of the ore is analyzed, which provides a theoretical basis for the effective separation of the ore. Results show that the valuable elements of the tungsten ore are WO_3 , Au and Ag. Tungsten exists in the form of scheelite and its particle size is coarse, so it is suitable for gravity separation. Scheelite is mainly distributed in non-metallic minerals (quartz and calcite) in the form of massive star point, forming a semi regular association or inclusion relationship, so it is necessary to improve the grinding fineness to ensure the recovery rate of tungsten concentrate.

Keywords: Tungsten ore; Process mineralogy; Embedded features; Occurrence states