

内蒙古某锡石多金属硫化矿工艺矿物学研究及 选别影响因素分析

施雨航, 宋宝旭, 马芳源, 南楠, 杨光, 王艺竹, 王帅, 韩济全

(辽宁科技大学矿业工程学院, 辽宁鞍山 114001)

摘要: 以内蒙古某锡石多金属硫化矿为研究对象, 采用第三代矿物参数自动定量分析 (AMICS) 等方法, 对矿石的化学组成、矿物组成和粒度组成, 主要矿物的嵌布粒度、解离特征和嵌布特征, 主要目的元素的赋存状态进行了系统的工艺矿物学研究。结果表明, 矿石主要有价元素为 Cu、Ag 和 Sn, 含 Cu 矿物以黄铜矿、黝铜矿等硫化铜矿物为主, Ag 主要以类质同象形式分布在黝铜矿中, Sn 主要以锡石的形式存在; 在粗磨条件下, 虽然各硫化矿物的解离度不足 70%, 但是硫化矿集合体的解离度达到了 80%, 考虑到锡石性脆易碎并且主要与硫化矿连生的特点, 建议在粗磨条件下, 先采用混合浮选回收铜银硫化矿集合体, 再采用重选回收锡石, 为内蒙古同类锡石多金属硫化矿的开发利用提供了借鉴。

关键词: 工艺矿物学; 微细粒嵌布; 矿物解离度; 黝铜矿; 锡石

中图分类号: P618.4; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2026)01-0086-07

Process mineralogy research and influencing factors analysis of a cassiterite polymetallic sulfide ore in Inner Mongolia

SHI Yu-hang, SONG Bao-xu, MA Fang-yuan, NAN Nan, YANG Guang, WANG Yi-zhu, WANG Shuai
and HAN Ji-quan

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114001, China)

Abstract: This paper takes a certain cassiterite polymetallic sulfide ore deposit in Inner Mongolia as its research object, using methods such as the third-generation automatic quantitative analysis for mineral parameters (AMICS), a systematic process mineralogical study was conducted on the chemical composition, mineral composition, and grain size distribution of the ore, as well as the grain size, liberation characteristics, and occurrence characteristics of the main minerals, and the occurrence state of the primary target elements. The results indicate that the primary valuable elements in the ore are Cu, Ag, and Sn. Cu is primarily present as sulfide copper minerals such as chalcopyrite and tetrahedrite, Ag is mainly distributed in tetrahedrite in a solid solution form, and Sn is primarily present as cassiterite. Under coarse grinding conditions, although the liberation degree of individual sulfide minerals is less than 70%, the liberation degree of sulfide mineral aggregates reaches 80%. Considering the brittle and fragile nature of cassiterite and its tendency to occur in association with sulfide minerals, it is recommended that under coarse grinding conditions, mixed flotation be first used to recover the copper-silver sulfide mineral aggregates,

收稿日期: 2025-02-26; 接受日期: 2025-09-23; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 辽宁科技大学博士启动基金; 辽宁省教育厅面上项目(LJKMZ20220650)

作者简介: 施雨航(1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向为贵金属矿产资源综合利用, E-mail: 1824833527@qq.com; 通讯作者: 宋宝旭(1987-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为稀有及贵金属矿产资源综合利用, E-mail: winsbx@163.com。

followed by gravity separation to recover cassiterite. This provides a reference for the development and utilization of similar cassiterite polymetallic sulfide ores in Inner Mongolia.

Key words: process mineralogy; fine grain dissemination; mineral dissociation degree; tetrahedrite; cassiterite

Fund support: Doctoral Startup Fund of University of Science and Technology Liaoning; General Project of The Educational Department of Liaoning Province (LJKMZ20220650)

铜与锡为重要有色金属,银为典型贵金属,三者均为新能源装备与电网升级的关键基础材料(赵学钦等, 2014; 冯媛媛等, 2024),在全球绿色低碳转型与“碳中和”进程中的电气化、储能与智能制造产业链中发挥的材料支撑效能不断增强(王明燕等, 2022; 匡文龙等, 2024),但供需矛盾日益加剧。目前,全球铜资源开发以“硫化矿-浮选-冶炼”为主线,斑岩铜矿体系贡献占据主导(王刚等, 2022),硫化铜矿开采占比超 75%,传统易选硫化铜矿资源逐渐枯竭,因此,复杂含银黝铜矿的开采和利用已成为重要的发展方向。但是,复杂含银黝铜矿因与毒砂、黄铁矿细粒共生,且常被氧化膜包裹,浮选选择性受限,砷与银易和铜精矿富集(Plackowski *et al.*, 2012; 蒋琳等, 2020; Zhou *et al.*, 2023),并且银常以固溶体形式或细散共生形式赋存于黝铜矿及相关含砷硫盐矿中,其赋存状态与界面富集特征进一步加剧了分离难度(Shalaby *et al.*, 2004; Staude *et al.*, 2010; 熊玉旺, 2019),导致难以实现矿产资源综合利用。

内蒙古锡林郭勒盟西乌珠穆沁旗某锡石多金属硫化矿现选矿流程为三段一闭路破碎-闭路磨矿分级-铜硫混合浮选-中矿再磨-铜与硫分离-银伴生回收-尾矿处理,在含银黝铜矿作业段,流程与矿石特性显著失配,导致生产指标波动,铜精矿砷含量偏高,银随硫相流失加剧,矿石的细粒嵌布与表面氧化膜特征导致铜-硫选择性降低,出现再磨与过磨并存、粒级-0.020 mm 的含量增高、目标粒级(-0.074~0.020 mm)占比下降、循环负荷、药剂消耗增加和流程波动较大等问题(Long *et al.*, 2012; Petrus *et al.*, 2014)。在这些因素影响下,难以实现铜-银协同回收和砷-硫清洁分流,降低了流程经济性与稳定性。

为针对性解决流程-矿石特性失配问题,本文基于自动定量矿物学系统 AMICS,对该矿矿石样品的化学组成、矿物组成及含量、粒度、解离及其赋存状态与嵌布关系进行系统分析,以获得浮选行为及影响选矿的关键因素,为改进该多金属硫化矿的选别

工艺夯实基础,以实现该地区多金属硫化矿资源的高效回收与综合利用。

1 样品和分析方法

1.1 样品情况

研究样品为内蒙古锡林郭勒盟西乌珠穆沁旗某锡石多金属硫化矿地下采场的混合原矿。采用颚式破碎机将混合原矿破碎至-20 mm 后,混匀缩分,留存一半样品备用,剩余样品经颚式破碎机和对辊破碎机破碎至-2 mm,采用四分法混匀缩分为 500 g/袋,用于测试分析及后续选矿试验。

1.2 分析方法

样品的化学多元素分析采用 XRF 法进行,测试仪器为苏州浪声科学仪器有限公司的 1500/1700 系列,测量时间 150 s,准直器 0.2 mm,探测器模式:闪烁计数器,熔片法(锂硼酸盐熔剂 1:10)。

样品的矿物组成及相对含量采用 AMICS 自动化矿物学分析系统分析。取-2 mm 样品 30~50 g,与环氧树脂按 2:1 镶嵌,抽真空脱泡;经砂纸研磨、1.0→0.25 μm 金刚石悬浮液抛光。

将原矿分别破碎至-13 mm 和-2 mm,采用 Mastersizer 分析原矿样品的粒度组成,分散介质是去离子水,超声 1~3 min,遮光度 10%~20%。

2 分析结果

2.1 化学多元素分析结果

化学多元素分析结果表明,该矿原矿主要化学成分为 Ag (126.92×10^{-6})、Cu (1.55%)、Sn (0.59%)、Sb (0.12%)、As (6.15%)、S (8.21%)、Fe (17.20%)、Pb (0.02%)、K₂O (1.65%)、Na₂O (0.02%)、TiO₂ (0.09%)、SiO₂ (48.34%)、CaO (0.21%)、MgO (1.21%)、Al₂O₃ (8.12%) 和 Zn (0.05%)。

由分析结果可知,矿石中铜、银和锡均达到独立工业矿床开采标准(铜的开采标准为 0.4%~0.8%,

银的开采标准为 $80 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$, 锡的开采标准为 $0.2\% \sim 0.4\%$ (中华人民共和国自然资源部, 2023), 属铜银锡共生矿床; 砷硫元素均达到铜矿床和锡矿床的共伴生组分评价标准, 在工艺流程制定中, 应尽可能地进行综合利用。

2.2 矿物组成及相对含量

AMICS 自动化矿物学分析结果显示, 样品的矿物组成为黄铜矿 (4.21%)、黝铜矿 (1.42%)、毒砂 (12.34%)、黄铁矿 (9.24%)、闪锌矿 (0.30%)、方铅矿 (0.16%)、车轮矿 (0.12%)、锡石 (0.81%)、黄锡矿 (0.02%)、菱铁矿 (3.44%)、金红石 (0.13%)、石英 (38.27%)、绢云母 (11.14%)、绿泥石 (9.91%)、高岭石 (3.19%)、钾长石 (3.23%)、白云石 (1.32%)、斜长石 (0.51%)、磷灰石 (0.15%), 其他矿物含量为 0.09%。

由此可见, 铜主要以黄铜矿和黝铜矿形式存在, 含量分别为 4.21% 和 1.42%; 锡主要以锡石形式存在, 含量 0.81%; 砷、硫主要以毒砂和黄铁矿形式存在, 两者合计含量 21.58%; 脉石矿物以石英为主, 含量达到了 38.27%。

2.3 样品的粒度组成分析

原矿粒度组成分析结果见图 1。由图 1 可见, 铜、银和锡在各个粒度中均有分布, 铜在 $-6+2$ mm 和 $-2+0.074$ mm 这两个粒级的占有率最高, 分别为 25.51% 和 24.31%; 银在 $-2+1$ mm 和 -0.043 mm 这两个粒级的占有率最高, 分别为 17.29% 和 17.89%; 锡在 $-13+10$ mm 和 $-2+1$ mm 的占有率最高, 分别为 32.99% 和 23.17%。破碎至 -13 mm 后, 锡在 -0.074 mm 的占有率为 4.32%; 破碎至 -2 mm 后, 锡

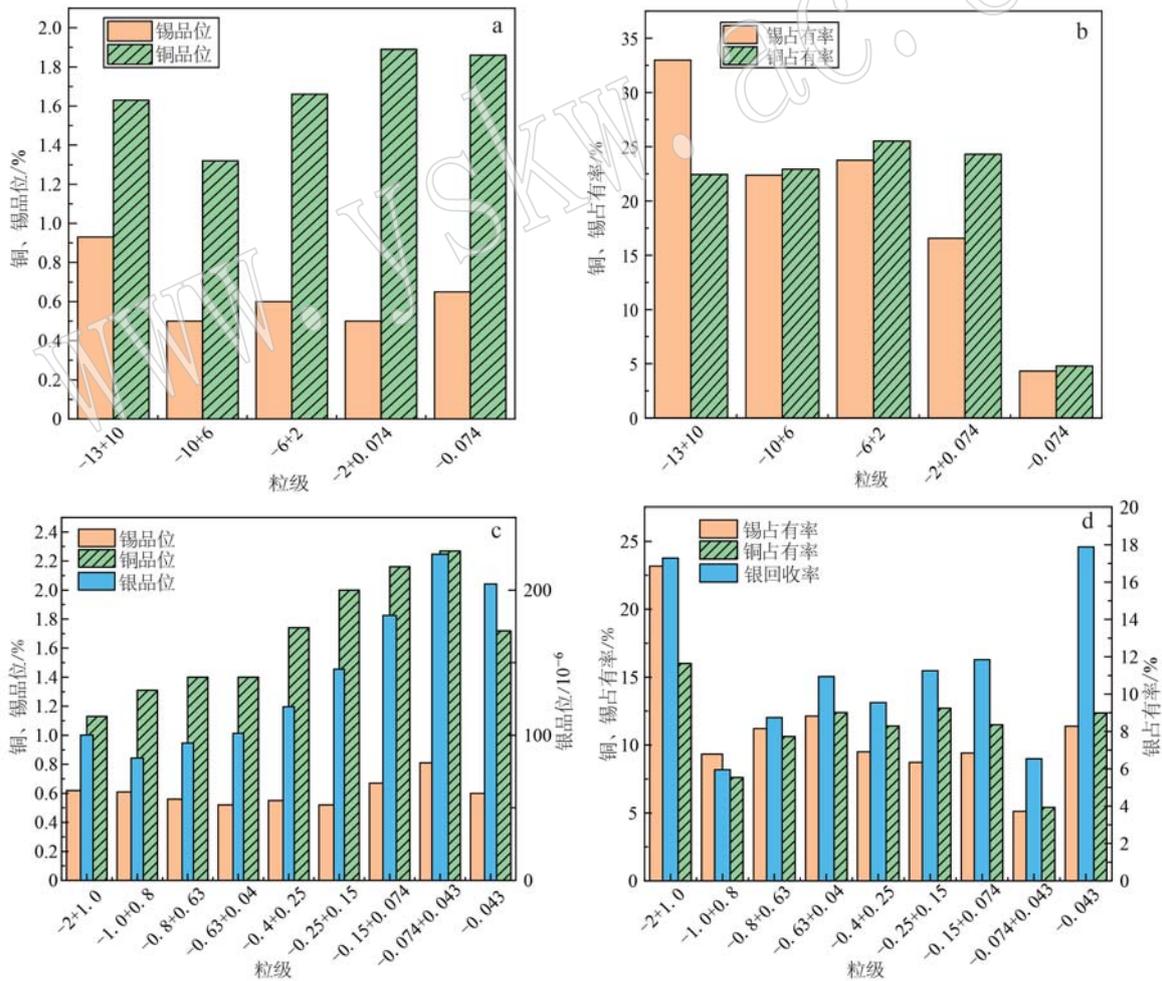


图 1 原矿粒度组成测定结果

Fig. 1 Determination results of particle size composition of raw ore

a, b—原矿破碎至 -13 mm 粒级; c, d—原矿破碎至 -2 mm 粒级

a, b—the raw ore is broken to -13 mm particle size; c, d—the raw ore crushed to -2 mm size fraction

在-0.043 mm 的占有率为 11.63%，说明矿石性脆易碎。

2.4 主要矿物的嵌布粒度

矿石磨细至-2 mm，主要矿物的嵌布粒度分析结果见图 2。由图 2 可知，毒砂、黄铁矿和铜矿物集合体的嵌布关系较为密切，三者形成硫化矿集合体，嵌布粒度大部分在+0.589 mm，属于粗粒嵌布范围。

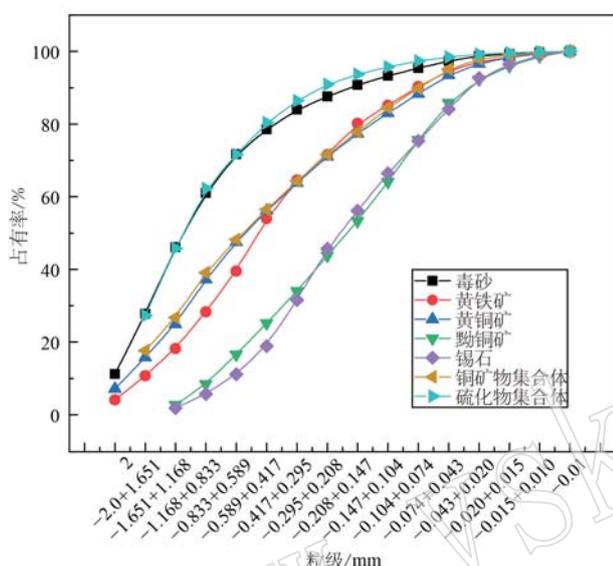


图 2 各粒度范围内主要矿物的单体解离度

Fig. 2 The monomer dissociation degree of main minerals in each particle size range

2.5 主要矿物的解离特征

主要矿物的解离特征测定结果见表 1。由表 1 可知，锡石嵌布粒度细且性脆易碎，磨矿细度在较粗的条件下，锡石的单体解离度已达到 75.23%；在硫化矿中，虽然黄铁矿和铜矿物集合体的单体解离度相对较低，分别为 63.26% 和 67.54%，但硫化物集合体的单体解离度已经达到 85.12%，为了解原矿磨矿的解离情况提供了基础。

2.6 主要矿物的嵌布特征

(1) 黄铁矿

黄铁矿大部分粒度粗，主要在 0.03~0.9 mm 之间，结晶程度好，主要以半自形-他形粒状结构嵌布在脉石中(图 3a)，其次被包裹在粗粒的黄铜矿中(图 3c)，部分黝铜矿沿着黄铁矿的裂隙填充(图 3b)。

(2) 锡石

锡石是矿石中主要的锡矿物，主要以他形粒状结构嵌布在脉石中(图 3d)，部分黄铜矿交代锡石，细粒的锡石被包裹在黄铜矿中(图 3e)；偶尔可见锡石裂隙中分布有黝铜矿、黄铁矿、黄锡矿，少量黄锡矿呈脉状分布在锡石集合体的裂隙中。锡石的粒度大部分以细粒为主，一般为 0.02~0.10 mm。

(3) 黄铜矿

黄铜矿是矿石中主要的铜矿物，粒度普遍较粗，粒级一般处于 0.01~0.20 mm 之间，多以他形粒状结

表 1 主要矿物的解离特征

Table 1 Dissociation characteristics of main minerals

矿物名称	单体/%	连生体/%				
		脉石	毒砂	黄铁矿	铜矿物集合体	其他硫化物、锡石
锡石	75.23	14.12	2.02	2.11	3.27	3.25
毒砂	77.58	9.25	-	5.12	6.23	1.82
黄铁矿	63.26	16.26	8.41	-	8.59	3.48
铜矿物集合体	67.54	8.25	9.56	9.25	-	5.4
硫化物集合体	85.12	12.25	-	-	-	2.63

构嵌布，与毒砂之间的嵌布关系最为密切，中细粒的黄铜矿常被包裹在毒砂中或黄铜矿沿着毒砂的裂隙填充(图 3f)；其次，黄铜矿与锡石相互嵌布，粗粒黄铜矿中可见包裹细粒的锡石(图 3g)。

(4) 黝铜矿

黝铜矿是矿石中回收铜的目标矿物，也是最主要的含银矿物。部分黝铜矿与黄铜矿共生，可见细粒的黝铜矿被包裹在粗粒的黄铜矿中(图 3h)；有时

还可以见黝铜矿与车轮矿、黄铜矿等矿物共生(图 3i)。黝铜矿多半以半自形-他形粒状结构嵌布，粒度以中、细粒为主，一般为 0.010~0.150 mm。

(5) 毒砂

毒砂是矿石中最主要的砷矿物，与铜矿物的嵌布关系较为密切，常见粗粒毒砂的孔洞中填充中细粒的黄铜矿，还可见黄铜矿、黝铜矿等铜矿物沿毒砂的裂隙填充(图 3j)。部分毒砂与锡石、黄铜矿等一

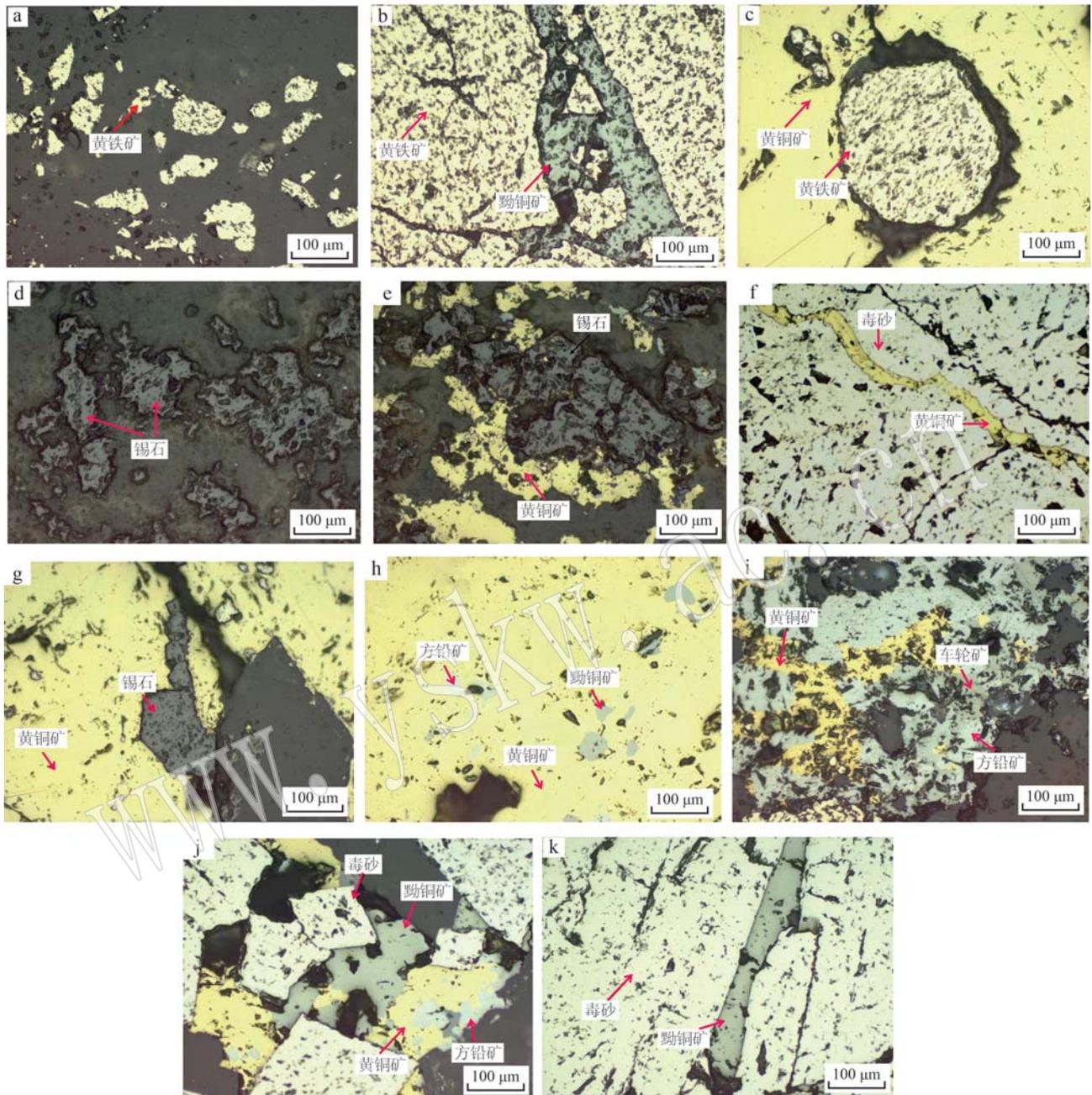


图3 主要矿物的嵌布特征(单偏光)

Fig. 3 photomicrographs illustrating the distribution characteristics of main minerals (plane-polarized light)

a~c—黄铁矿; d、e—锡石; f、g—黄铜矿; h、i—黝铜矿; j、k—毒砂

a~c—pyrite; d and e—cassiterite; f and g—chalcopyrite; h and i—tetrahedrite; j and k—arsenopyrite

起构成复杂的嵌布结构。毒砂粒度粗,一般为0.02~0.20 mm,粗的可达1.5 mm,多以自形-半自形粒度结构嵌布,结晶程度好。

2.7 金属元素的赋存状态

矿石样品中,Cu都是以独立矿物形式存在,主要赋存在黄铜矿和黝铜矿中,占有率为65.21%和

33.61%,因此黄铜矿和黝铜矿是选矿回收的目的矿物。采用矿物自动分析仪对样品几十万颗矿物颗粒进行了分析,未发现独立银矿物,表明Ag都是以类质同象形式分布在黝铜矿中,这与Liu等(2012)、崔传发等(2019)的报道相同。矿石中Sn以独立矿物形式存在,大部分赋存在锡石中,占有率为99.1%,

微量赋存在黄锡矿中, 占有率为 0.9%。矿石中 As 以独立矿物形式存在, 大部分赋存在毒砂中, 占有率为 95.61% (表 4)。

表 4 元素赋存状态

Table 4 The occurrence state of elements

矿物名称	$w_B/\%$	$w_B/\%$			占有率/%		
		Cu	Sn	As	Cu	Sn	As
黄铜矿	4.21	24.01	-	-	65.21	-	-
黝铜矿	1.42	36.69	-	-	33.61	-	-
车轮矿	0.12	13.01	-	-	1.01	-	-
黄锡矿	0.01	25.73	26.5	-	0.17	0.9	-
锡石	0.81	-	72.15	-	-	99.1	-
毒砂	12.34	-	-	47.65	-	-	95.61
黝铜矿	1.42	-	-	19.03	-	-	4.39

3 影响选别的矿物学因素

(1) 该矿床中, Cu 主要赋存在黄铜矿和黝铜矿等硫化铜矿物中, Ag 主要以类质同象形式分布在黝铜矿中; 对于铜矿物和硫矿物, 两者嵌布粒度均集中在 $-2+0.208$ mm, 但是在粗磨条件下, 两者的解离度均不足 70%; 对于硫化矿集合体, 嵌布粒度集中在 $-2+0.589$ mm, 在粗磨条件下的解离度可以达到 80%;

(2) Sn 主要以锡石的形式存在, 破碎至 -2 mm 后, Sn 在 -0.043 mm 粒度颗粒中的占有率为 11.63%, 说明该矿石中的锡矿物嵌布粒度较细且性脆易碎, 需在磨矿过程中密切关注锡石的解离情况, 既要最大限度地提高锡石解离度, 又要防止锡石由于过磨而损失到矿泥中; 部分未解离锡石与毒砂、黄铁矿、铜矿物集合体及硫化矿集合体共生关系复杂, 其中 75.23% 的锡石已单体解离, 可在较粗的粒级下, 采用摇床富集矿物。

(3) 基于硫化矿单体解离需在嵌布粒度较细的条件下实现, 由于锡石的嵌布粒度细且性脆易碎, 容易实现过磨, 综合考虑各种金属的价值, 可先进行混合浮选回收铜、银硫化矿集合体, 再采用重选回收锡石。

(4) 矿石中 As 和 S 分别以毒砂和黄铁矿的形式存在, 两者嵌布粒度较粗。当磨矿细度在较粗的条件下, 毒砂单体解离度为 80%; 黄铁矿与铜矿物嵌布关系密切, 单体解离度为 70%。毒砂是矿石中含量最高的硫化物矿物, 与黄铜矿嵌布粒度密切, 大

部分整体结晶程度良好, 在回收过程容易被抑制到硫产品中, 形成砷硫混合精矿, 可能会对铜精矿质量造成不利影响。

4 结论

矿石中主要有价元素为 Cu、Ag 和 Sn; 在粗磨条件下, 硫化矿的解离度不足 70%, 但硫化矿集合体的解离度达到 80%, 考虑到锡石性脆易碎且各硫化矿连生等特点, 建议在粗磨条件下, 先采用混合浮选回收铜银硫化矿集合体, 再采用重选回收锡石, 为内蒙古同类锡石多金属硫化矿的开发利用提供了借鉴。

References

- Cui Chuanfa, Wen Shuming, Wu Dandan, *et al.* 2019. Process mineralogy of refractory copper-tin ore in Gejiu [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (5): 90~93, 84 (in Chinese with English abstract).
- Feng Yuanyuan, Zhang Huiting, Wang Zhao, *et al.* 2024. Mineralogical study on flotation process of a copper sulfide ore in Inner Mongolia [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (1): 9~17, 49 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Lin and Li Ajun. 2020. Study on process mineralogy for a silver-containing lead-zinc ore in Inner Mongolia [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (1): 94~97 (in Chinese with English abstract).
- Kuang Wenlong, Zhang Yuequan, Zhang Zhihui, *et al.* 2024. Study on process mineralogy of a copper ore [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (6): 21~31 (in Chinese with English abstract).
- Liu S Q, Song B X, Liu Q J, *et al.* 2012. Process mineralogy of a low grade Cu-Ni-PGM sulphide ore and its implications for mineral processing [J]. *Advanced Materials Research*, 524~527: 1 023~1 028.
- Long G, Peng Y J and Bradshaw D. 2012. A review of copper-arsenic mineral removal from copper concentrates [J]. *Minerals Engineering*, 36: 179~186.
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. 2023. Requirements for Recovery Index of Mineral Resources-Part 4: Copper and Other 11: DZ/T 0462.4-2023 [S]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Petrus H T B M, Hirajima T, Sasaki K, *et al.* 2014. Separation mecha-

- nism of tennantite and chalcopyrite with flotation after oxidation using oxygen[C]//IMPC 2014 Proceedings.
- Plackowski C, Nguyen A V and Bruckard W J. 2012. A critical review of surface properties and selective flotation of enargite in sulphide systems[J]. *Minerals Engineering*, 30: 1~11.
- Shalaby I M, Stumpf E, Helmy H M, *et al.* 2004. Silver and silver-bearing minerals at the Um Samiuki volcanogenic massive sulphide deposit, Eastern Desert, Egypt[J]. *Mineralium Deposita*, 39(5): 608~621.
- Staudte S, Mordhorst T, Neumann R, *et al.* 2010. Compositional variation of the tennantite-tetrahedrite solid-solution series in the Schwarzwald ore district (SW Germany): The role of mineralization processes and fluid source[J]. *Mineralogical Magazine*, 74(2): 309~339.
- Wang Gang, Yu Yunlong, Ma Bo, *et al.* 2022. Study on mineral processing technology of complex polymetallic lead-copper-zinc sulfide ores from Inner Mongolia[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (3): 172~180(in Chinese with English abstract).
- Wang Mingyan, Li Lei and Xiao Yiwu. 2022. Mineralogical properties of a silver ore in Inner Mongolia and its effects on mineral processing[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (4): 20~26, 32(in Chinese with English abstract).
- Xiong Yuwang. 2019. Mineralogical study of a polymetallic sulfide ore in Inner Mongolia[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, (1): 6~13(in Chinese with English abstract).
- Zhao Xueqin and Dong Faqin. 2014. Applied mineralogy and its future: A review of the 11th international congress for applied mineralogy[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(1): 194~198(in Chinese with English abstract).
- Zhou S Q, Li T F, Wang C, *et al.* 2023. Tennantite and enargite rejection in the copper flotation—A mini-review[J]. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11(3): 63~68.

附中文参考文献

- 崔传发, 文书明, 吴丹丹, 等. 2019. 个旧铜锡矿工艺矿物学研究[J]. *矿产综合利用*, (5): 90~93, 84.
- 冯媛媛, 张慧婷, 王朝, 等. 2024. 内蒙古某硫化铜矿石浮选工艺矿物学研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, (1): 9~17, 49.
- 蒋琳, 李阿俊. 2020. 内蒙古某含银铅锌矿工艺矿物学研究[J]. *矿产综合利用*, (1): 94~97.
- 匡文龙, 张跃权, 张志辉, 等. 2024. 某铜矿工艺矿物学研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, (6): 21~31.
- 王刚, 于云龙, 马波, 等. 2022. 内蒙古某复杂多金属铅铜锌硫化矿选矿工艺研究[J]. *矿产综合利用*, (3): 172~180.
- 王明燕, 李磊, 肖仪武. 2022. 内蒙古某银矿矿石特性及其对选矿的影响[J]. *有色金属(选矿部分)*, (4): 20~26, 32.
- 熊玉旺. 2019. 内蒙古某多金属硫化矿工艺矿物学研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, (1): 6~13.
- 赵学钦, 董发勤. 2014. 应用矿物学未来和发展——第十一届国际应用矿物学大会综述[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(1): 194~198.
- 中华人民共和国自然资源部. 2023. 矿产资源“三率”指标要求 第4部分: 铜等12种有色金属矿产. DZ/T 0462. 4-2023[S]. 北京: 地质出版社.