

湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床锡的综合 利用前景分析*

An analysis of the prospects of tin comprehensive utilization in the Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetallic deposit, Hunan Province

刘桢颖^{1,2}, 毕献武¹, 胡瑞忠¹, 武丽艳^{1,2}, 王巧云^{1,2}, 田建吉^{1,2}

(1 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

LIU YaYing^{1,2}, BI XianWu¹, HU RuiZhong¹, WU LiYan^{1,2}, WANG QiaoYun^{1,2} and TIAN JianJi^{1,2}

(1 Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2 Graduate School, CAS, Beijing 100039, China)

摘 要 文章系统总结了柿竹园钨锡钼铋多金属矿床中锡的赋存状态及分布规律, 分析了柿竹园多金属矿中锡回收低的原因, 在此基础上提出合理综合回收利用锡的方法和建议。

关键词 锡的赋存状态; 石榴子石中锡; 综合利用; 尾砂

目前中国已累计探明锡储量 467 万吨, 其中工业储量 188 万吨, 锡资源位居世界前列, 2005 年锡矿储量和产量分别达到世界总量的 27.9% 和 31.8%, 稳居世界第一 (USGS, 2006)。但是以目前我国锡资源的利用程度和资源消耗情况估计只可再开采 30 年左右, 有限的锡资源不能满足我国长远经济发展战略的需要, 锡矿资源的潜在不足会给锡工业的持续发展带来影响 (肖巧斌等, 2004)。柿竹园多金属矿中蕴涵着丰富的锡资源, 锡累计探明储量达 40 多万吨, 已达到超大型矿床规模。矿石中锡平均品位为 0.14%, 尾砂中为 8.54×10^{-4} , 已具综合利用价值。柿竹园矿从 20 世纪 70 年代开发利用以来, 主要回收的钨、钼、铋等金属, 锡的回收只有 10%, 柿竹园钨多金属有限公司过去曾经做过一些锡综合回收的研究, 但均因技术经济指标不理想而未能付诸实施。近几年来随着科学技术的不断进步, 研制开发出高效低耗新选矿设备和新的冶炼选矿技术 (如新型粗砂摇床、振摆螺旋选矿机、粗锡冶炼硫渣直接电解等), 使综合利用柿竹园锡矿成为可能。

不可再生资源的合理开发和综合利用是全球化研究课题, 利用矿物学、岩石学、地球化学各学科的优势, 对尚未利用的有用金属元素赋存状态和分布规律的研究是对矿产资源综合利用的有效方法。

1 矿田地质

矿田位于南岭东西向构造带的中段北侧, 西山背斜和五盖山背斜之间的东坡复式向斜的扬起端。区内地层褶皱强烈, 岩浆活动频繁, 断裂构造复杂。围岩主要为矽卡岩、面状云英岩、网脉状云英岩、网脉状大理岩四种类型 (王昌烈等, 1987)。

柿竹园矿体呈厚层状近水平产出, 根据矿体的产状、矿石特征及自上而下分为 4 个矿带 (图 1) (李正勤, 1991)。

I. 网状大理岩锡矿带, 主要矿物为锡石、磁黄铁矿、方解石、萤石、黄铁矿等; II. 矽卡岩钨铋矿带, 主要矿物为白钨矿、辉铋矿、黄铁矿、透辉石、钙铁辉石等; III. 云英岩网脉-矽卡岩钨锡钼铋矿带, 主要

*本文得到中国科学院“西部之光”人才计划和国家自然科学基金项目 (编号: 40373020) 资助

第一作者简介 刘桢颖, 女, 1978 年生, 硕士, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 从事矿产资源综合利用研究。

矿物为黑钨矿、白钨矿、辉钼矿、辉铋矿、石榴石、辉石、钾长石等；IV.云英岩钨锡钼铋矿带，主要矿物组合为黑钨矿、锡石、辉钼矿、辉铋矿、石英、萤石等。

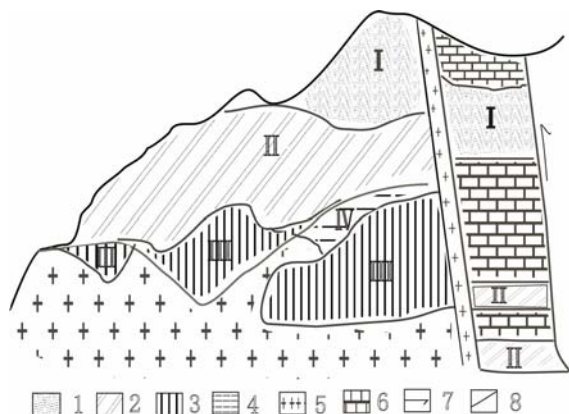


图1 柿竹园各带分布剖面示意图

- 1— I 网状大理岩锡矿带；
2— II 矽卡岩钨铋矿带；
3— III 云英岩网脉-矽卡岩钨锡钼铋矿带；
4— IV 云英岩钨锡钼铋矿带；
5— 花岗岩；6— 围岩；7— 断层； 8— 地质线

2 锡的赋存状态及特征

目前发现的锡矿物有 60 余种，在当前的选冶技术经济条件下，具有工业意义的主要矿物为锡石，95% 以上的锡金属从锡石中提取，次要的为黄锡矿、圆柱锡矿、硫锡铅矿、辉铋锡铅矿等^①。因此原矿石中锡石含量对于开发利用具有十分重要的意义。锡在柿竹园矿床中分布广，在各种矿石类型中都有，在不同的矿石类型及同一类型矿体的不同部位，锡的含量相差较大。锡主要以 3 种形式存在：锡的独立矿物、胶态锡和以类质同象形式赋存于脉石矿物中的锡。其中锡的独立矿物包含锡石、黝锡矿和木锡矿等。

2.1 锡在矿床中的赋存状态

I 类型矿石中的锡赋存状态，以锡石为主（77%），其次是硅酸盐结合锡（13.15%），及少量硫化锡（3.28%）和胶态锡（6.57%）^②。该矿带中常为 0.03~0.1 mm，小于 0.005 mm 的星点状锡石也常见到。几乎所有的脉石矿物均含锡，粒度细，造成了锡回收难的问题。本区锡矿物以细微粒和超细微粒为主。

II 类型矿石，主要以锡石和锡的氢氧化物（化学物相分析称胶态锡）形式存在。锡石中锡含量 42.06%，胶态锡含量 53.3%。

III 类型矿石，锡石中锡占 31.90%，其余 68.10% 的锡是以类质同象混入到石榴子石、绿泥石、角闪石、磁铁矿等脉石矿物中（王昌烈等，1987），其中以石榴子石中的含量最高，其次为角闪石（陈湘立等，2000）。柿竹园矿石榴子石储量达 5441 万吨以上，约占该矿床矿石量的 27%，资源十分丰富（申少华等，2005）。柿竹园矿床产出的矽卡岩带石榴子石主要为钙铁榴石和钙铝榴石（尹京武等，2000）。石榴石晶体结构特点是由 SiO_4^{4-} 四面体和二价阳离子的立方配位体及三价阳离子的八面配位体组成。在钙铁榴石晶格中 Fe^{3+} 占据了八面配位体，这就具备了 Sn^{4+} 置换 Fe^{3+} 的条件，钙铝榴石分子中 Al_2O_3 与 Sn 的相关性不大，钙铁榴石分子利于锡发生类质同象置换，钙铝榴石分子不利于锡发生类质同象置换（赖来仁等，1999）。陈骏等（1992）的实验结果也表明以钙铁分子为主的石榴子石含锡较高，石榴子石中锡的浓度似乎和钙铁分子含量之间存在线性关系。

IV 矿石类型中锡的赋存状态，以锡石为主，锡石中锡占 90%~97%，硫化锡、硅酸锡、胶状锡小于 6%。锡石晶粒最大的达 0.5 mm，多数在 0.03 mm 左右。

上述各矿石带中锡含量见表 1。

①地质矿产部地质调查局. 1997. 固体矿产部分矿种勘查标准汇编。

②湖南省柿竹园钨钼铋多金属矿地质勘察报告. 2004.

表 1 各矿石带中锡含量表

矿石类型	锡独立矿物		胶态锡/%	硅酸锡/%
	锡石锡/%	硫化锡/%		
I 矿石带	77	3.28	6.57	13.15
II 矿石带	42.06	2.46	53.3	2.18
III 矿石带	31.9	/	/	68.1 (其中石榴子石中 56.22)
IV 矿石带	96.42	1.75	0.48	1.35

2.2 锡在尾砂中的分布

柿竹园多金属矿有用组分多，数量大，从70年代就开始对它开发利用，主要开采的是III矿带矿石，采用柿竹园法（以主干全浮流程为基础、以整合捕收剂为核心的钼铋等可浮、黑白钨同步浮选、萤石浮选的综合选矿新技术）回收钨、钼、铋等金属（孙传尧等，2004），锡作为浮选尾料进入到尾砂中。

在柿竹园千吨尾砂库钻井取样中得到从表面到底部 13.7 m 深度的 24 个样品，根据样品 ICP-MS 测量数尾砂库中 Sn 的平均品位达到 0.0823%，最大为 0.0945%，超过边界品位。当前精选过程中综合回收伴生金属锡的品位为 0.015%（胡应藻，1990），尾砂中锡品位超过此品位。

根据柿竹园千吨尾砂库样品的MALVERN MASTERSIZER2000型粒度仪分析结果（图2），+200 μm 约 5.18%，-20 μm 约33.97%，-200 μm 与+20 μm 之间为60.85%。尾砂的粒度集中在-200 μm 与+20 μm 之间。

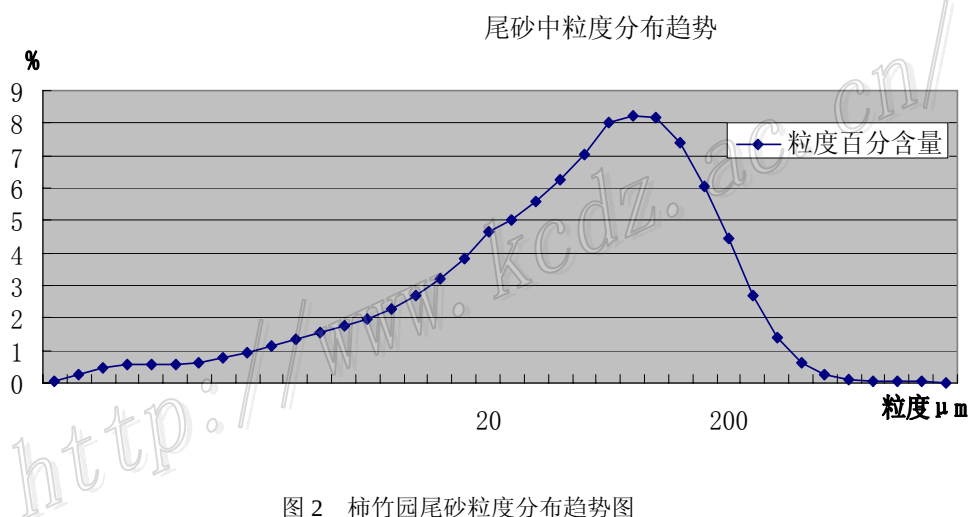


图 2 柿竹园尾砂粒度分布趋势图

3 锡的综合利用建议

3.1 不同矿带中锡的回收

I 矿带中的锡矿石表现为“贫、细、杂”的工艺矿物学特性。根据锡石不溶于酸的特性，对锡矿样进行磁选、焙烧、重选获得锡粗精矿，然后对精矿和中矿分别进行化学溶矿处理，回收锡占锡总量的 61.5%。通过上述方法采用选冶联合工艺流程，可以得到较高回收指标（谭延松，1991）。IV 类型矿石中锡的独立矿物锡石含量高，可直接选矿回收。

II 矿带中锡的含量高，其中 53.3% 为胶态锡，粒度细，单纯用物理选矿的方法回收效果差。III 矿带，石榴子石中的锡占锡总量的 64.78%，说明石榴子石是锡的主要载体（刘英俊等，1983），含锡矽卡岩中石榴子石含量的多少直接影响锡的产量。柿竹园矿区 II、III 矿带（钨铋矿石中）的锡在罗小亚等（2001）的选矿实验中没有获得单独的锡精矿。单纯依靠物理选矿效果差，桂林矿产地质研究院和湖南省地质局中心实验室，曾用化学物相分析法得到石榴子石中不同相态的锡（李正勤，1990）。因此对于回收柿竹园矿中锡，可以采取先选矿回收石榴子石再用化学物相分析方法回收其中的锡。

3.2 尾砂库中锡的回收

国内外有很多从尾砂中获得锡的成功例子,例如加拿大苏里望远厂用由重选设备和磁选设备组装成的专门选矿设备,从尾矿中成功分选出含锡60%的锡精矿(汪镜亮,1989)。

目前柿竹园年开采矿石量为76万吨。流入尾砂库的尾砂将近75万吨。现存尾砂库堆积尾矿量为781万立方米。尾砂库中锡的品位已经超过综合回收伴生金属锡品位,可以回收利用。选矿过程中,各矿物的粒度大小,彼此间有没有达到充分地单体分离都会影响精矿质量与金属回收率(杨顺梁等,2001),因此尾砂粒度对于加工方法的选择有重要意义,柿竹园尾砂的粒度集中在-200微米与+20微米之间。广西省车河选厂为了解决尾矿中有用金属回收率低的问题,重新研究分析了不同粒度区间内锡在该尾矿中的物相、解离度含量等性质特点,确认分级分选工艺作为该尾矿的有效选别工艺,提高锡的回收率3%以上(杨明广等,2005)。因此柿竹园矿可根据不同的粒级分级回收尾砂,粒度大的可以机械回收,粒度细的可以人工放毛毯回收等方法。

从尾砂中回收有价金属,不需要开采、破碎、磨矿等工艺程序,直接降低了工业成本。积极开展尾矿有用组份查定和回收方法试验的研究是矿山综合利用的发展方向之一。

参 考 文 献

- 陈 骏, C Halls, C J Stanley. 1992. 湖南柿竹园钨-钼-铋-锡矿床中锡石的产状与成因.地质评论, 38(2): 164~172.
- 陈湘立, 金艳辉. 2000. 湘南地区内生锡矿床锡的赋存状态. 地质与勘察, 39(4): 46~49.
- 胡应藻. 1990. 矿产综合利用工程. 长沙: 中南工业大学. 1~318.
- 赖来仁, 李 艺. 1999. 矽卡岩锡矿石中锡的赋存状态与锡物相. 矿产与地质, 2(13): 86~90.
- 李正勤. 1990. 柿竹园多金属在石榴石中赋存状态和分配. 有色金属, 4: 1~5.
- 李正勤. 1991. 柿竹园矽卡岩型钨铋矿带工艺矿物学特征. 矿山地质, 12(4): 291~297.
- 刘英俊, 张景荣, 陈 骏. 1983. 柿竹园钨钼铋锡(铍)矿床的矿物学和成矿元素的赋存形式. 矿物学报, 12(4): 255~264.
- 罗小亚, 蒋希伟, 魏绍六, 等. 2001. 湖南地区锡矿地质工作现状及其找矿思考. 湖南地质, 20(4): 303~308.
- 申少华, 李爱玲. 2005. 湖南柿竹园多金属矿石榴石资源的开发利用. 矿产与地质, 4(19): 432~435.
- 孙传尧, 程新朝, 李长根. 2004. 钨铋钼萤石复杂多金属矿综合选矿新技术——柿竹园法. 中国钨业, 19(5): 8~14.
- 谭延松. 1991. 柿竹园矿床大理岩型锡矿石工艺矿物学研究. 湖南地质, 10(3): 223~228.
- 汪镜亮. 1989. 从废弃的含锡资源中回收锡. 矿产综合利用, 1: 29~35.
- 王昌烈, 罗仁徽, 胥友志, 等. 1987. 柿竹园钨多金属矿床地质. 北京: 地质出版社. 1~172.
- 肖巧斌, 戈保梁. 2004. 中国锡资源现状及对锡工业发展的思考. 金属矿山, (增刊): 103~106.
- 杨明广, 苏思苹. 2005. 分级分选回收尾矿中低品位锡石的研究. 有色金属(选矿部分), 1: 27~30.
- 杨顺梁, 林任英. 2001. 选矿知识问答[M]. 北京: 冶金工业出版社. 1~342.
- 尹京武, 李铨具, 崔庆国, 等. 2000. 湖南省柿竹园矽卡岩矿床中石榴石特征. 地球科学, 25(2): 163~171.