DOI:10.20038/j.cnki.mra.2025.000220



# 内蒙古某钨铋银多金属矿矿物学特征及赋存状态研究

乔彦波<sup>1</sup>,任海霞<sup>1</sup>,王家业<sup>1</sup>,王洪岭<sup>2</sup>,李美荣<sup>2\*</sup>,刘超<sup>2</sup>,谢鸿辉<sup>2</sup> (1. 内蒙古第九地质矿产勘查开发有限责任公司,内蒙古锡林浩特 026021;2. 广东省科学院资源利用与稀土开发 研究所/稀有金属分离与综合利用国家重点实验室/广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室,广东广州 510650)

摘要:为高效开发利用内蒙古某钨、铋、银多金属矿,通过矿物自动定量测试系统(MLA)、X射线衍射仪 (XRD)、光学显微镜观察,以及采用单矿物分选等综合技术手段,系统分析了该矿矿石的矿物组成、元素赋 存状态及矿物的嵌布特征。结果表明,该矿矿物组成复杂,金属矿物种类繁多,并且共生关系密切。该矿 矿石中有价元素主要包括钨、银、铋、铜和锌。钨主要以黑钨矿形式存在,其嵌布粒度较粗,主要赋存于石 英脉中,并与黄铁矿共生;铜矿物以次生硫化铜为主,并伴有因硫酸铜溶液交代作用而形成的铜蓝,其与黄 铁矿、闪锌矿等矿物紧密共生,且嵌布粒度微细,严重影响铜矿物与其他硫化矿物的浮选分离;铋矿物以硫 化铋和氧化铋为主,其嵌布粒度较细且表面易氧化,导致浮选时可浮性差异明显,影响回收效率;银的赋存 状态复杂,大部分银分布于铜、铅、铋矿物中,少量独立银矿物与铅矿物共生;锌以闪锌矿和铁菱锌矿为主, 但部分闪锌矿表面因次生蚀变生成蓝辉铜矿环边,增加了铜锌分离的难度。通过研究该矿石性质对选矿 工艺的影响,发现多金属复杂连生结构及矿物可浮性相近是制约分选效率的核心因素。次生蚀变作用加 剧了铜、铋矿物的多样性,需要针对性调整浮选药剂制度;铜蓝的微细分散的特性及银的复杂赋存状态,对 回收率提出了更高要求。基于赋存状态分析发现,黑钨矿可通过重选或磁选高效回收,而铜、铋、银矿物需 通过优先浮选或联合流程分选回收,锌的回收则需优化浮选条件以减少铜矿物干扰。通过阐明该多金属 矿的工艺矿物学特征,为制定高效选矿工艺流程及提高资源综合利用率提供了关键数据支撑。 关键词:钨铋银多金属矿;矿物学特性;赋存状态;综合利用;工艺矿物学;复杂连胜结构;多金属共生;选矿

中图分类号:TD981

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2025)02-0375-10

**引文格式:**乔彦波,任海霞,王家业,等.内蒙古某钨铋银多金属矿矿物学特征及赋存状态研究[J].材料研究与应用,2025,19 (2):375-384.

QIAO Yanbo, REN Haixia, WANG Jiaye, et al. Study on the Mineralogical Characteristics and Occurrence States of a Tungsten-Bismuth-Silver Polymetallic Ore in Inner Mongolia[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(2): 375-384.

# 0 引言

在我国,钨、铋、银等金属资源具有重要的战略 意义。钨是一种重要的战略金属,具有高硬度、高密 度和高熔点等特性,被广泛应用于制造硬质合金、特 种钢及电子、化工等领域。我国是世界最大的钨资 源拥有国,钨储量在全球总储量中占比50%左 右<sup>[1-6]</sup>。在开发利用方面,我国钨矿开采和选矿技术 已较为成熟,形成了从矿石采选到钨制品加工的完 整产业链。但是,随着钨资源的持续开发,面临着资 源品位下降、开采成本上升等问题<sup>[7-8]</sup>。铋作为一种 稀有金属,具有低熔点、高电阻和抗磁性等特点,常 用于制造易熔合金、超导材料及医药领域<sup>[9-10]</sup>。目 前,我国铋资源的开发利用在一定程度上依赖于其 他金属矿的开采和冶炼过程,在综合回收技术上虽 取得了一定进展,但由于铋矿物与其他矿物共生关 系复杂,导致分选难度较大,铋精矿的品位和回收率 提升面临挑战。银是一种贵金属,具有良好的导电 性、导热性和延展性,在电子、珠宝、电池等工业领域 中都有广泛地应用<sup>[11]</sup>。我国银矿资源多为伴生矿, 矿石成分复杂,这使得银的提取工艺较为复杂。随 着经济的快速发展,以及对这些金属需求的不断增 加,优质矿石资源日益稀缺,随着矿石性质日益复 杂,开采难度和成本不断上升,如何高效开发利用金 属资源的问题迫在眉睫。

**收稿日期:**2024-12-26

**基金项目:**国家重点研发计划项目(2024YFC2909702);广东省科学院青年人才专项项目(2023GDASQNRC-0314);广东 省科学院发展专项资金项目(2022GDASZH-2022010104)

作者简介:乔彦波,硕士,高级工程师,研究方向为地质矿产勘查和选矿。E-mail:408663371@qq.com。

通信作者:李美荣,硕士,高级工程师,研究方向为工艺矿物学。E-mail:happy\_199002@126.com。

工艺矿物学研究是实现矿产资源高效开发利用 的关键环节。通过对矿石进行详细的工艺矿物学分 析,能够深入了解矿石的矿物组成、结构构造、元素 赋存状态以及各矿物之间的嵌布关系等特性,从而 为制定合理的选矿工艺流程提供科学依据<sup>[12]</sup>。内 蒙古某钨铋银多金属矿蕴含着多种有价值的金属元 素,然而其复杂的矿物学特征给选矿带来了诸多挑 战。本研究采用矿物自动定量测试系统(MLA)、X 射线衍射仪(XRD)、光学显微镜观察和单矿物分选 等方法手段,对该矿石的工艺矿物学特征进行了全 面深入的探究。旨在揭示矿石的内在特性,为后续 的选矿工艺设计和优化提供理论支撑,进而提高矿 石的综合利用价值。

# 1 试验样品和方法

# 1.1 试验矿样

试验矿样采自内蒙古某钨铋银多金属矿,选取 具有代表性的块状矿石制成表面光滑、标准大小的 矿石光片和岩石薄片,其他矿石则破碎、筛分和混 匀,得到尺寸2mm的粒级粉末作为试验样品。

# 1.2 试验仪器和方法

试验仪器:自动矿物定量测试系统(扫描电镜 (FEI Quanta 650)、X射线能谱仪(Bruker XFlash 5010)、MLA 3.1版本软件),以及X射线荧光光谱 仪(AxiosmAX)、X射线衍射仪(Empyrean 锐影系列 2)、原子吸收分光光度计(WFX-110B)、偏光显微镜 (ZEISS Axio Scope A1)和体视显微镜(Leica M125)。

试验方法:将待测矿石样品进行破碎、混匀、缩 分、分级,随后采用环氧树脂包埋冷镶法,将粒级产 品制成砂光片,利用 MLA650系统进行矿物组成检 测、能谱分析和扫描电镜观察。将选取的代表性矿 块样品制成光片和薄片,随后进行显微镜鉴定和检 测,以研究矿石矿物组成、有用矿物矿物的嵌布特 性。将获取的钨精矿、铜精矿、锌精矿、混合硫精矿、 尾矿进行单矿物分离提纯,并结合能谱化学分析结 果进行有价元素平衡配分计算。

# 2 结果与讨论

## 2.1 原矿化学组成

原矿化学多元素分析结果列于表1。由表1可 知,本矿石中可回收的主要元素有钨、铋、银、铜、锌、 铅等,有害元素主要为砷,而脉石的化学组分主要为 SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

表1 矿石的化学多元素分析

Table 1 Major element chemical com	position of ore
------------------------------------	-----------------

组分	含量 w/%	组分	含量 w/%
$WO_3$	0.73	Fe	7.30
Bi	0.17	As	0.16
$Ag^{\mathbb{O}}$	102.85	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	6.95
Cu	0.34	$SiO_2$	70.07
Zn	0.58	$K_2O$	1.09
Pb	0.11	Na <sub>2</sub> O	0.21
S	7.83	CaO	0.40
Мо	0.0008	MgO	0.09
Sb	0.099	$TiO_2$	0.09
Sn	0.036	MnO	0.15

①单位为 $g\cdot t^{-1}$ 。

# 2.2 原矿矿物组成

采用光学显微镜观察、X-射线衍射仪分析及 MLA矿物自动定量测试系统,测定原矿矿物组成及 含量,结果列于表2。由表2可知:钨矿物以黑钨矿 为主,以及少量的钨铅矿和极微量的白钨矿;铜矿物 种类较多,主要以辉铜矿、黄铜矿、铜蓝等硫化铜矿 物为主,以及少量的孔雀石;铋矿物含量较低,但矿 物种类多,主要包括辉碲铋矿、斜方辉铅铋矿、辉铅 铋矿、辉铋矿等铋的硫化物,以及自然铋及铋的氧化 矿物(如泡铋矿、氟碳铋钙石)等;银矿物以可见的微 量独立银矿物为主,包括硫铜银矿、硫铋铜银矿、螺

表 2 矿石矿物组成 Table 2 Mineralogical composition of ore

	0		
矿物	含量 <i>w</i> /%	矿物	含量w/%
黑钨矿	0.852	辉铅铋矿	0.011
钨铅矿	0.009	辉碲铋矿	0.042
黄铜矿	0.140	自然铋	0.031
辉铜矿	0.231	泡铋矿	0.028
铜蓝	0.128	黄铁矿	12.940
黝锡矿	0.003	磁黄铁矿	0.157
孔雀石	0.036	方解石	0.158
硫铜银矿	0.002	褐铁矿	1.263
斜方辉铅铋矿	0.019	毒砂	0.354
闪锌矿	0.747	绢云母	6.460
铁菱锌矿	0.571	黑云母	0.213
方铅矿	0.112	黄玉	6.262
白铅矿	0.083	电气石	0.829
砷铅矿	0.127	黄钾铁矾	0.443
石英	62.822	萤石	0.317
钠长石	1.498	明矾石	0.332
钾长石	1.737	其它	1.043

状硫银矿和自然银等;锌矿物主要包括闪锌矿、菱锌 矿-铁菱锌矿,以及少量的无铝锌皂石;其它硫化物 以黄铁矿为主,以及少量的毒砂和磁黄铁矿;而脉石 矿物主要为石英,其次为黄玉、绢云母和长石等。

## 2.3 主要有用矿物的嵌布粒度

使用光学显微镜测定块状样品中主要有用矿物

的嵌布粒度,结果列于表3。由表3可知,黑钨矿、闪 锌矿和铅铋矿物的嵌布粒度均处于较易解离和易选 范围,硫化铜矿物的嵌布粒度略细,特别是铜蓝嵌布 状态较复杂,部分铜蓝为水浸后的次生铜蓝,其呈分 散分布且粒度极微细。

	Table 3 Miner	alogical composition of	ore	
ter lat /		占有率	./%	
粒级/mm	黑钨矿	硫化铜矿物	闪锌矿	铅铋矿物
+1.28	18.17	0.00	4.11	0.00
-1.28 - +0.64	15.14	1.69	10.28	0.00
-0.64 - +0.32	10.60	6.75	11.82	7.86
-0.32 - +0.16	21.96	22.36	37.00	44.55
-0.16 - +0.08	16.28	20.04	19.14	22.93
-0.08 - +0.04	10.41	18.04	10.98	15.40
-0.04 - + 0.02	4.07	14.77	3.63	6.88
-0.02 - +0.01	2.79	7.59	2.65	1.39
-0.01	0.57	8.76	0.39	0.98
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

表3 主要有用矿物嵌布粒度测定结果

# 2.4 主要矿物的嵌布状态及矿物学特性

# 2.4.1 黑钨矿

原矿中的钨矿物以黑钨矿为主,以及少量的钨 铅矿和极微量的白钨矿。图1为黑钨矿化学成分能 谱检测结果。从图1可见,黑钨矿中WO<sub>3</sub>的平均含 量(质量分数,下同)为76.20%。



Figure1 The chemical composition of wolframite determined by EDS

图 2 为黑钨矿的主要形态。从图 2 可见,矿石 中的黑钨矿呈现空间分布不均匀的特征,并且多呈 板状和颗粒状嵌布于石英脉中,少量的黑钨矿与黄 铁矿共生,且包含于黄铁矿中。



(a)一黑钨矿沿石英裂缝嵌布于石英脉中;(b)一黑钨矿呈板 状嵌布于石英脉并与黄玉共生;(c)一黑钨矿浸染嵌布于矿 石裂缝并部分与黄铁矿连生;(d)一黑钨矿嵌布于黄铁矿 中。

(a)—wolframite is disseminated along the cracks of quartz and is included in quartz veins; (b)—wolframite is disseminated in a tabular form in quartz veins and coexists with topaz; (c) wolframite is disseminated in the cracks of the ore and is partly associated with pyrite; (d)—wolframite is included in pyrite.

# 图2 黑钨矿的主要形态

# Figure 2 Main morphology of wolframite

# 2.4.2 铜矿物

原矿中铜矿物种类较多,铜的物相分析结果列 于表4。由表4可知,铜矿物以次生硫化铜(如辉铜 矿-蓝辉铜矿、铜蓝)为主,其次为原生硫化铜(如黄 铜矿、极少量的黝铜矿),以及少量的自由氧化铜(如 孔雀石)和结合氧化铜(如褐铁矿中铜),原生和次生 硫化铜中铜占有率约90%。

Table 4 The	copper phase analy	sis of raw ore
相别	Cu含量w/%	Cu占有率/%
自由氧化铜	0.021	6.32
结合氧化铜	0.010	3.07
次生硫化铜	0.249	74.10
原生硫化铜	0.055	16.51
合计	0.336	100.00

表 4 原矿铜物相分析结果 Table 4 The conner phase analysis of raw or

#### 2.4.2.1 黄铜矿

矿石中的黄铜矿为填隙结构。黄铜矿通常沿矿 石裂缝充填交代(见图3(a)),或浸染分布于脉石矿 物缝隙中,粒度大小和形状受缝隙控制,并且呈不均 匀分布(见图3(b))。由于热液蚀变,大多数黄铜矿 不同程度地蚀变为辉铜矿、蓝辉铜矿和铜蓝,并且嵌 布其中(见图3(c)和(d))。



(a) 一黄铜矿沿矿石裂缝充填交代,闪锌矿沿黄铜矿裂缝和 边沿充填交代;(b) 一黄铜矿浸染分布于脉石缝隙中,粒度 大小不均匀;(c) 一黄铜矿被辉铜矿交代并最布辉铜矿中; (d) 一黄铜矿被蓝辉铜矿交代并呈残余状嵌布蓝辉铜矿中。 (a) — chalcopyrite fills and replaces along the ore cracks, and sphalerite fills and replaces along the ore cracks, and sphalerite fills and replaces along the cracks and edges of chalcopyrite;(b) — chalcopyrite is disseminated in the gangue cracks with non-uniform particle sizes;(c) — chalcopyrite is replaced by chalcocite and is included in chalcocite;(d) — chalcopyrite is replaced by digenite and is residually included in digenite.

#### 图3 黄铜矿的主要形态

## Figure 3 The main morphology of chalcopyrite

# 2.4.2.2 辉铜矿 Cu<sub>2</sub>S 和蓝辉铜矿 Cu<sub>2-x</sub>S

辉铜矿和蓝辉铜矿是原矿中重要的铜矿物,两 者常共生或呈过渡状态。原矿中的辉铜矿-蓝辉铜 矿化学成分能谱分析结果如图4所示。从图4可见, 辉铜矿和蓝辉铜矿是银的重要载体,其中平均含Ag 为0.38%、Cu为73.48%,并同时含铁、锌等混入 物。图5为辉铜矿-蓝辉铜矿的主要形态。矿石中 辉铜矿、蓝辉铜矿为交代黄铜矿生成,其嵌布状态与 黄铜矿类似,呈填隙结构,充填于矿石裂缝或石英晶 洞中,或者呈浸染状嵌布于脉石矿物中(见图5(a) 和(b))。此外,矿石中多见辉铜矿、蓝辉铜矿交代黄 铜矿,并呈环边状或残余状结构,有时可见蓝辉铜矿 进一步蚀变为铜蓝(见图5(c)和(d))。



Figure 4 The chemical composition of chalcocitedigenite determined by EDS



(a) 一 蓝辉铜矿充填交代于矿石碎裂缝隙中粒度大小不一; (b) 一辉铜矿浸染分布于脉石矿物中;(c) 一 蓝辉铜矿充填交 代于石英缝隙中;(d) 一 蓝辉铜矿交代黄铜矿呈环边状或交 代残余结构。

(a)—digenite fills and replaces in the fracture cracks of the ore, with varying particle sizes; (b)—chalcocite is disseminated and distributed in gangue minerals; (c)—digenite fills and replaces in the quartz cracks; (d)—digenite replaces chalcopyrite, showing a rim-like or replacement relic structure.

# 图5 辉铜矿-蓝辉铜矿的主要形态

## Figure 5 The main morphology of chalcocite-digenite

# 2.4.2.3 铜蓝 Cu<sup>1+</sup><sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>S<sub>2</sub>S

铜蓝为次生硫化铜矿物,由硫酸铜溶液与黄铜 矿、辉铜矿、黄铁矿氧化交代作用而生成。原矿中铜 蓝化学成分能谱检测结果如图6所示。从图6可见, 铜蓝中平均Ag含量为1.74%、Cu含量为66.70%, 同时还含少量的铁。铜蓝为银的重要载体,由于其 中含残余的辉铜矿,因此矿物铜含量比理论值略偏高。图7为铜蓝的主要形态。矿石中铜蓝除了由少数交代辉铜矿等铜矿物产出颗粒状铜蓝(见图7(a)和(b))之外,大多数铜蓝为硫酸铜水溶液交代黄铁矿、闪锌矿、斜方辉铅铋矿等硫化矿物而成,并且与这些硫化矿物紧密连生或形成环边(见图7(c)和(d))。由于铜蓝与锌、铋、硫等矿物密切共生或嵌布于这些矿物表面,因此严重干扰了铜与锌、铋、硫矿物的浮选分离。



Figure 6 The chemical composition of covellite determined by EDS



(a)一铜蓝呈不规则粒状嵌布于石英缝隙中;(b)一硫酸铜溶 液浸入辉铜矿形成铜蓝包裹体;(c)一硫酸铜溶液交代黄铁 矿,形成密集丝网状铜蓝;(d)一硫酸铜溶液交代黄铁矿,形 成具胶体环带状结构的铜蓝。

(a)—covellite is embedded in the quartz cracks in the form of irregular grains; (b)—copper sulfate solution infiltrates into chalcocite, forming covellite inclusions; (c)—copper sulfate solution replaces pyrite, forming dense filamentous covellite;
(d)—copper sulfate solution replaces pyrite, forming covellite with a colloidal zonal structure.

### 图7 铜蓝的主要形态

# Figure 7 The main morphology of covellite

2.4.3 铋矿物

原矿中铋矿物含量较少,铋物相分析结果列于

表5。由于表5可知,铋矿物包括铋的氧化物(如泡 铋矿、氟碳铋钙石)、铋的硫化物(主要为辉碲铋矿、 斜方辉铅铋矿、辉铅铋矿,极少量辉铋矿)和自 然铋。

表5 原矿铋物相分析结果

Table 5 The	e dismuth phase analysis of raw ore			
相别	Bi含量 w/%	Bi占有率/%		
铋的氧化物	0.077	42.78		
铋的硫化物	0.070	38.89		
自然铋	0.033	18.33		
合计	0.180	100.00		

矿石中铋矿物常见交代共生。斜方辉铅铋矿多 沿石英缝隙充填交代,呈不规则状、粒状嵌布于石英 中,常有辉铜矿、铜蓝沿边沿和裂缝交代(见图8(a) 和(b))。由此可见,辉碲铋、辉铅铋矿与斜方辉铅铋 矿共生,并嵌布于脉石中(见图8(c))。辉铋矿数量 极少,偶见呈自形晶柱状嵌布于石英中(见 图8(d))。



(a)—斜方辉铅铋矿呈不规则状嵌布于石英缝隙中,边沿和 缝隙处可见辉铜矿交代;(b)—粒状辉铅铋矿呈半自形晶粒 状嵌布于石英中与斜方辉铅铋矿共生;(c)—辉蹄铋矿呈柱 状晶嵌布于脉石中;(d)—辉铋矿呈柱晶状嵌布于石英中。 (a)—cosalite is irregularly embedded in the quartz cracks, and chalcocite replacement can be seen along the edges and in the cracks;(b)—granular galena-bismuthinite is semi-idiomorphic granular and embedded in quartz, symbiotic with cosalite;(c) tetradymite is embedded in the gangue in the form of columnar crystals;(d)—bismuthinite is embedded in quartz in the form of columnar crystals.

#### 图 8 铋矿物的主要形态

# Figure 8 The main morphology of tetradymite

2.4.4 闪锌矿 ZnS

原矿中锌物相分析结果列于表6。由表6可知, 锌矿物以硫化锌(闪锌矿)和锌的氧化物(菱锌矿)为 主,占有率分别为69%和22%。

表 6 原矿锌物相分析结果 Table 6 The zinc phase analysis of raw ore

	1 ,	
相别	Zn含量w/%	Zn占有率/%
硫酸锌	0.001	0.26
锌的氧化物	0.129	22.26
硫化锌	0.400	69.20
其它形态锌	0.048	8.28
合计	0.578	100.00

原矿中闪锌矿化学成分能谱分析结果如图 9 所示。从图 9 可见,闪锌矿物中铁、锰、镉类质同象代 替锌,平均 Zn 含量为 53.83%、Fe 含量为 10.42%、 Mn 含量为 0.73%、Cd 含量为 0.87%、S 含量为 33.06%,部分闪锌矿中因铜蓝或辉铜矿浸入而含不 同质量分数的铜。闪锌矿单矿物化学分析结果显 示,Zn 含量为 53.25%、Cu 含量为 0.23%、Ag 含量 为 554.03 g·t<sup>-1</sup>。



图 9 闪锌矿化学成分能谱分析结果

Figure 9 The chemical composition of sphalerite determined by EDS

矿石中的闪锌矿一般呈自形-他形晶且粒度粗 细不等,并以浸染状嵌布于脉石矿物中,而部分闪锌 矿与黄铁矿交代连生(见图10(a)—(c))。由于硫酸 铜水溶液浸蚀交代,使部分闪锌矿表面生成蓝辉铜 矿环边(见图10(d)),这种闪锌矿极易进入铜精矿 中,从而增加铜锌分离的难度。



(a)一粗细不等的闪锌矿浸染状嵌布于脉石矿物中;(b)一 辉铜矿浸染分布于脉石矿物中;(c)一闪锌矿与黄铁矿交代 连生并包含方铅矿;(d)一硫酸铜水溶液交代闪锌矿在表面 生成蓝辉铜矿环边。

(a)—sphalerite with varying particle sizes is disseminated and embedded in gangue minerals; (b)—chalcocite is disseminated and distributed in gangue minerals; (c)—sphalerite is metasomatically intergrown with pyrite and contains galena; (d)—the sphalerite is metasomatized by copper sulfate aqueous solution, and a digenite rim is formed on its surface.

# 图 10 闪锌矿的主要形态

#### Figure 10 The main morphology of sphalerite

#### 2.4.5 银矿物

原矿中除了铜矿物、铋矿物和铅矿物含银外,同时还存在多种独立银矿物,如硫铜银矿、块硫铋银矿、螺状硫银矿、自然银等,这些银矿物多与铅矿物 连生,并呈现密切嵌布。硫铜银矿多见与方铅矿交 代,并与之紧密连生(见图11(a));与硫铜银矿类 似,硫铋铜银矿沿方铅矿裂隙充填交代,并与方铅矿 和白铅矿紧密连生(见图11(b));螺状硫银矿亦沿



(a)—硫铜银矿沿方铅矿缝隙充填交代;(b)—硫铋铜银矿位于白铅矿与方铅矿之间;(c)—螺状硫银矿与方铅 矿紧密连 生;(d)—自然银与褐铁矿连生。

(a)—stromeyerite fills and replaces along the cracks of galena; (b)—emplectite is located between cerussite and galena; (c)—acanthite is closely associated with galena; (d)—native silver is associated with limonite.

图 11 银矿物的主要形态 Figure 11 The main morphology of silver 方铅矿裂隙充填交代,并与方铅矿紧密连生(见图 11(c));自然银嵌布于氧化矿石中,并与褐铁矿连生(见图 11(d))。

2.4.6 黄铁矿 FeS2

黄铁矿中主要成分平均含量分别为Fe 46.37%、S 53.37%、As 0.04%,同时还含少量的 镁、硅、铝等。单矿物(如毒砂)的化学分析结果显 示,WO<sub>3</sub>含量为0.058%、Cu含量为0.036%、Bi含 量为0.041%、Ag含量为30.07g·t<sup>-1</sup>、Zn含量为 0.017%。黄铁矿为本矿石数量最多的硫化矿物,其 多呈粒状、不规则粒状充填于矿石裂缝中,有时可见 与黑钨矿、闪锌矿、黄铜矿、铜蓝等硫化矿物连生(见 图 12(a)和(b))。这是由于硫酸铜溶液浸蚀交代, 使黄铁矿产生各种次生变化(见图 12(c)和(d))。



(a) 一黄铁矿呈他形晶粒状与毒砂共生并嵌布于矿石碎裂带中;(b) 一黄铁矿呈不规则粒状充填于矿石裂缝中而边沿可见 黑钨矿;(c) 一黄铁矿裂缝中的黄铜矿被蚀变为铜蓝;(d) 一 黄铁矿被侵蚀交代而蚀变为褐铁矿。

(a)—pyrite appears as anhedral grains, symbiotically associated with arsenopyrite, and is disseminated in the ore fracture zone; (b)—it is in the form of irregular grains, filling the ore cracks, and wolframite can be seen at the edges; (c)—chalcopyrite in the cracks of pyrite is altered into covellite; (d)—pyrite is ero-ded and replaced, and is altered into limonite.

#### 图 12 黄铁矿的主要形态

Figure 12 The main morphology of pyrite

## 2.5 有价元素在矿石中的赋存状态

# 2.5.1 钨在原矿中的赋存状态

根据原矿矿物定量和单矿物化学分析结果,获 得钨在原矿中的平衡分配表(见表7)。由表7可以 看出:黑钨矿和钨铅矿中的钨,其含量分别占原矿总 含量的96.45%和0.67%;分散于黄铁矿-毒砂和脉 石矿物中的钨,其含量分别占原矿总含量的1.17% 和1.71%。对原矿中黑钨矿进行分离,得到钨精矿 理论品位(WO3含量)为75.26%、理论回收率约为 96%。

表7 钨在原矿中的平衡分配表

Table 7 Equilibrium distribution table of tungsten in the raw ore

	矿物含量	WO <sub>3</sub> 含量	WO <sub>3</sub> 分配
何 初	w/%	w/%	率/%
黑钨矿	0.852	75.260	96.45
钨铅矿	0.009	50.950	0.67
锌矿物	1.327		—
黄铁矿-毒砂	13.451	0.058	1.17
褐铁矿	1.263		—
脉石	81.256	0.014	1.71
其他	1.842		—
原矿	100.000	0.720	100.00

## 2.5.2 铜在原矿中的赋存状态

根据原矿矿物定量测定结果和各矿物含铜量测定结果,获得铜在原矿中的平衡分配表(见表8)。由表8可见,铜矿物种类较多,并且含铜的矿物也多,具有一定的分散性。赋存于原生硫化铜矿物(黄铜矿)中铜占比率为13.54%,在辉铜矿、铜蓝等次生硫化铜中铜占比率为分别为47.30%和23.79%, 而以自由氧化铜(孔雀石)的形式存在的铜占比率为 5.77%;赋存于锌矿物和铅铋矿物中的铜,其占比率 分别为0.55%和0.02%;分散于黄铁矿-毒砂、褐铁

# 表8 铜在原矿中的平衡分配表

Table 8 Equilibrium distribution table of copper in the raw ore

	龙椒太見	0 本目	
矿物	矿物含重	Cu含重	铜分配
121	w/%	w/%	率/%
黄铜矿	0.140	34.700	13.54
辉铜矿	0.231	73.480	47.30
铜蓝	0.128	66.700	23.79
孔雀石	0.036	57.490	5.77
氟碳铋钙石	0.045	1.640	0.21
黄铁矿-毒砂	13.451	0.036	1.35
褐铁矿	1.263	0.180	0.63
闪锌矿	0.602	0.230	0.48
无铝锌皂石	0.009	2.940	0.07
斜方辉铅铋矿	0.019	0.290	0.02
脉石	81.256	0.028	6.34
其他	2.829	—	0.50
原矿	100.000	0.359	100.00

矿和脉石矿物中的铜,其占比率分别为1.35%、0.63%和6.34%。从原生硫化铜和次生硫化铜中回收铜,得到铜精矿(Cu含量)理论品位为60.55%、理论回收率约为85%。

2.5.3 铋在原矿中的赋存状态

根据原矿矿物定量结果和各矿物含铋量结果, 获得铋在原矿中的平衡分配表(见表9)。由表9可 以看出:以硫化铋矿物(如辉碲铋矿、斜方辉铅铋矿、 辉铅铋矿、辉铋矿)存在的铋,其含量分别占原矿中 铋矿物总含量的13.41%、4.64%、3.63%和 3.73%,合计为25.43%;以自然铋矿物形式存在的 铋含量,占原矿中铋矿物总含量的18.17%;以氧化 铋矿物(如泡铋矿和氟碳铋钙石)形式存在的铋,其 含量分别占原矿中铋矿物总含量的12.55%和 13.02%,合计25.57%;分散于黄铁矿-毒砂和脉石 矿物中的铋,其含量分别占原矿中铋矿物总含量的 3.23%和27.62%。对原矿中硫化铋矿物和自然铋 进行分离,得到铋精矿(Bi含量)理论品位为67%、 理论回收率约为44%。由于自然铋表面易氧化且 可浮性较差,这必将影响铋的回收。

表 9 铋在原矿中的平衡分配表 Table 8 Equilibrium distribution table of bismuth in the

raw ore			
矿物	矿物含量 w/%	Bi含量 w/%	Bi分配率/%
辉碲铋矿	0.042	54.48	13.41
斜方辉铅铋矿	0.019	41.69	4.64
辉铅铋矿	0.011	56.27	3.63
辉铋矿	0.008	79.66	3.73
自然铋	0.031	100.00	18.17
泡铋矿	0.028	76.47	12.55
氟碳铋钙石	0.045	49.37	13.02
黄铁矿-毒砂	13.451	0.041	3.23
脉石	81.256	0.058	27.62
其他	5.109	—	
原矿	100.000	0.177	100.00

#### 2.4.4 银在原矿中的赋存状态

根据原矿矿物定量结果和各矿物含银量结果, 获得银在原矿中的平衡分配表(见表10)。由表10 可以看出:铜铅铋银矿物中赋存的银,其含量占原矿 总含量的89.19%;分散于闪锌矿、黑钨矿、黄铁矿-毒砂和脉石中的银,其含量分别占原矿总银量的 4.02%、0.02%、3.93%和2.84%。从原矿中分离 铜铅铋银矿物,得到银的理论回收率约为89%。

表 10	银在原矿	中的平衡分配表	
10 10			

Table 9	Equilibrium	distribution	table	of	silver	in	the	raw
	ore							

矿物	矿物含量	Ag含量/	Ag分配
	w/%	$(g \cdot t^{-1})$	率/%
铅铋银铜矿物	1.346	—	89.19
闪锌矿	0.747	554.03	4.02
无铝锌皂石	0.009	—	—
黑钨矿	0.852	2.05	0.02
黄铁矿-毒砂	13.451	30.07	3.93
脉石	81.256	3.59	2.84
其他	2.339	—	—
原矿	100.000	102.85	100.00

### 2.4.5 锌在原矿中的赋存状态

根据原矿矿物定量结果和各矿物含锌量结果, 获得锌在原矿中的平衡分配表(见表11)。由表11 可知:以闪锌矿和菱锌矿-铁菱锌矿矿物形式存在的 锌,其含量分别占原矿总含量的68.81%和 22.26%;分散于黄铁矿-毒砂、褐铁矿和脉石矿物中 的锌,其含量分别占原矿总锌量的0.40%、4.06% 和4.22%。从原矿中分离闪锌矿,得到锌精矿(Zn 含量)理论品位为53.25%、理论回收率约为68%。

表 11 锌在原矿中的平衡分配表 Table 10 Equilibrium distribution table of zinc in the raw

ore			
矿物	矿物含量	Zn含量	锌分配
	w/%	w/%	率/%
闪锌矿	0.747	53.25	68.81
铁菱锌矿	0.571	22.54	22.26
无铝锌皂石	0.009	16.4	0.26
黄铁矿-毒砂	13.451	0.017	0.40
褐铁矿	1.263	1.86	4.06
脉石	81.256	0.03	4.22
其他	2.703	—	—
原矿	100.000	0.58	100.00

# 3 矿石性质对选矿指标的影响

综上综合分析可知,影响选矿回收率的因素主 要有以下6个方面。

(1)本矿石有价元素为钨、银、铋、铜、锌、铅,矿 石价值较高,但由于金属矿物种类多,相互间复杂连 生和矿物之间可浮性相近,给选矿回收分离带来相 当的难度,属于难选多金属矿。

(2)由于矿石次生蚀变作用,致使铜和铋矿物 种类较多,铜以原生硫化铜(黄铜矿)、次生硫化铜 (辉铜矿、铜蓝)和氧化铜(孔雀石)形式存在,铋矿物 有硫化铋(辉铋矿)、铋的硫盐类矿物(辉碲铋矿、斜 方辉铅铋矿、辉铅铋矿)、氧化铋(泡铋矿、氟碳铋钙 石)和自然铋,矿物元素组成的差异带来可浮性的差 异,同样会给选矿富集回收带来难度。

(3)大多数铜蓝由硫酸铜水溶液交代黄铁矿、闪 锌矿和斜方辉铅铋矿等硫化矿物形成,铜蓝与这些 硫化矿物紧密连生或浸入这些硫化矿物缝隙或附着 于表面,该特征严重干扰铜与锌、铋、硫矿物的浮选 分离。

(4)铜蓝中铜含量约占原矿中总铜含量的 24%,由于铜蓝的嵌布粒度微细和具有分散性而较 难有效回收,势必将影响铜的回收率。

(5)原矿中钨品位 0.73%,钨主要以黑钨矿矿 物形式存在,另有极少量的钨铅矿。黑钨矿主要赋 存于石英脉中,其嵌布粒度大多较粗。黑钨矿属于 氧化矿物,与铜、铋、锌等硫化矿物的可浮性相比差 异大,并且其具有弱磁性、密度大的特征,这使之具 备良好的可回收性。

(6)本矿石中铜、铅、铋矿物是银的重要载体矿物,此外还有少量的硫铜银矿、硫铋铜银矿、螺状硫 银矿、自然银等银的独立矿物。铜铅铋银矿物中赋 存的银含量占原矿总含量的89.97%;分散于闪锌 矿、黑钨矿、黄铁矿-毒砂和脉石中银,其含量分别占 原矿总银量的3.24%、0.02%、3.93%和2.84%。 从原矿中分选铜铅铋银矿物时,银的理论回收率可 约达90%。

# 4 结论

(1)原矿的矿物组成分析结果表明,本矿石中金 属矿物种类复杂。钨矿物以黑钨矿为主,同时还存 在少量的钨铅矿和极微量的白钨矿;铜矿物种类较 多,以辉铜矿、黄铜矿、铜蓝等硫化铜矿物为主,还有 少量的孔雀石;铋矿物含量较低,但矿物种类多,包 括辉碲铋矿、斜方辉铅铋矿、辉铅铋矿、辉铋矿等铋 的硫化物,以及铋的氧化矿物如泡铋矿、氟碳铋钙石 等;原矿中可见微量独立银矿物,包括硫铜银矿、硫 铋铜银矿、螺状硫银矿和自然银等;锌矿物主要为闪 锌矿、菱锌矿、铁菱锌矿,以及少量的无铝锌皂石等; 其它硫化物以黄铁矿为主,还有少量的毒砂和磁黄 铁矿。脉石矿物主要为石英,其次为黄玉、绢云母和 长石等。

(2)嵌布粒度测定结果表明,黑钨矿、闪锌矿和 铅铋硫化矿物的嵌布粒度均处于较易解离和易选范 围,铜矿物的嵌布粒度略细,特别是铜蓝嵌布状态较 复杂,部分铜蓝为水浸后的次生铜蓝,呈分散分布和 粒度极微细状态。

(3)本矿石中铜的矿物种类较复杂,主要为原生 硫化铜和次生矿化铜,氧化铜矿物极少。其中,铜蓝 对铜与其他金属硫化矿物的分选干扰较大,大多数 铜蓝由硫酸铜水溶液交代黄铁矿、闪锌矿、斜方辉铅 铋矿等硫化矿物形成,铜蓝与锌、铋、硫等矿物密切 共生或包裹于这些矿物表面,严重干扰了铜与锌、 铋、硫矿物的分选。

(4)赋存状态研究结果表明:从原矿中分离黑钨 矿,钨精矿理论品位为WO<sub>3</sub>75.26%,理论回收率 96%左右;分选原生硫化铜和次生硫化铜,铜精矿 理论品位Cu60.55%,理论回收率85%左右,但由 于铜蓝中铜占有率大、嵌布粒度微细和具有分散性, 较难回收,将影响铜的回收率;分离硫化铋矿物和自 然铋,铋精矿理论品位为Bi67%,理论回收率44% 左右,但由于自然铋表面易氧化且可浮性较差,将影 响铋的回收。综合回收铜铅铋银矿物,银的理论回 收率89%左右。从原矿中富集闪锌矿,锌精矿理论 品位为Zn53.25%,理论回收率68%左右。

# 参考文献:

- [1]梁晓,王三海,刘涛.广东某低品位复杂钨多金属矿石的工艺矿物学研究[J].现代矿业,2023,39(8): 140-144.
- [2] 谢刚,漆富勇,邹振威.江西大余雷屋钨多金属矿地质 特征及找矿前景[J].中国钨业,2024,39(2):8-16.
- [3] 王史堂, 余泽全, 李婷. 我国钨资源开发利用现状与科 学保供研究[J/OL]. 自然资源情报. [2024-12-16]. http://kns. cnki. net/kcms/detail/10.1798. n.20241212.0840.002.html.
- [4] 王倩,侯可军,张增杰,等.内蒙古那仁乌拉钨多金属矿 床成岩成矿年代学研究及其对找矿勘查的指示[J].岩 石学报,2023,39(6):1757-1770.
- [5] 黄云松,李平,沈新春,等.钨矿山伴生多金属硫化矿的 回收工艺现状[J].中国钨业,2016,31(1):58-62.
- [6] 徐笑阳,刘新敏,成飞,等.全球钨废综合利用专利趋势 和技术发展[J].中国钨业,2018,33(3):50-56.
- [7]付广钦,周晓彤,邓丽红,等.某难选黑白钨多金属矿中 黑钨矿的选矿试验研究[J].材料研究与应用,2014,8
   (4):268-272.
- [8] 尚兴科,周晓彤.难免金属离子对TAB-3药剂浮选黑钨 矿的影响[J].材料研究与应用,2018,12(2):138-142.
- [9] 何鲁华,彭俊,沈裕军,等.低品位铋多金属精矿加压碱 浸分离钼、钨、硫和铋[J].有色金属(冶炼部分),2024 (10):67-71.
- [10] 陈禹蒙,童雄,吕昊子.从铜铋硫化矿中回收铋的试验 研究[J].矿产综合利用,2018(2):25-27.
- [11] 王越.含银方铅矿的浮选行为及捕收机理研究[D].沈

阳:辽宁科技大学,2023.

- [12] 邓红飞,曾素琴,江湖侠,等.湖北某含铜多金属矿工 艺矿物学研究[J].现代矿业,2024,40(11):178-181.
- [13] 浦绍广,黄志良,王佳才,等.福泉某混合型胶磷矿工 艺矿相学研究[J].中国矿业,2024,33(11):221-228.
- [14] 黄太平,夏建峰,米云川,等.云南镇雄羊场磷矿高品 位磷块岩工艺矿物学研究[J].岩石矿物学杂志,2024, 43(5):1188-1198.
- [15] 刘文宝,张覃,王永伦,等.贵州某赤泥工艺矿物学特 性研究[J].金属矿山,2024(9):118-124.

# Study on the Mineralogical Characteristics and Occurrence States of a Tungsten-Bismuth-Silver Polymetallic Ore in Inner Mongolia

QIAO Yanbo<sup>1</sup>, REN Haixia<sup>1</sup>, WANG Jiaye<sup>1</sup>, WANG Hongling<sup>2</sup>, LI Meirong<sup>2\*</sup>, LIU Chao<sup>2</sup>, XIE Honghui<sup>2</sup> (1. Inner Mongolia Ninth Geology Mineral Exploration and Development Co., Ltd., Xilinhaote 026021, China; 2. Guangdong Institute of Resource Comprehensive Utilization, Guangdong Academy of Sciences/State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization Guangzhou/Guangdong Province key Laboratory of Mineral Resource and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In this study, comprehensive techniques, including the Mineral Liberation Analyzer (MLA), X-ray Diffractometer (XRD), optical microscopy, and single mineral separation, to systematically analyze the mineral composition, element occurrence states, and mineral dissemination characteristics of the ore. The goal is to provide a scientific foundation for the efficient development and utilization of this ore. The results show that the main valuable elements in the ore include tungsten, silver, bismuth, copper, and zinc. However, the mineral composition is complex, with a diverse range of metallic minerals and intricate symbiotic relationships, which pose significant challenges for beneficiation and separation. Tungsten is primarily present as wolframite, with relatively coarse dissemination and is mainly hosted in quartz veins, showing a notable symbiosis with pyrite. Copper minerals are predominantly secondary copper sulfides, with covellite formed by the replacement of copper sulfate solutions. Covellite is closely associated with pyrite and sphalerite, and its fine dissemination significantly hinders the flotation separation of copper from other sulfide minerals. Bismuth minerals, mainly bismuth sulfides and oxides, have fine dissemination and are prone to oxidation, leading to significant floatability differences and affecting recovery efficiency. Silver exhibits a complex occurrence state, with most silver distributed within copper, lead, and bismuth minerals, along with a small number of independent silver minerals symbiotically associated with lead. Zinc primarily present as sphalerite and smithsonite/ ferro-smithsonite. Secondary alteration has resulted in some sphalerite having a chalcocite rim, which complicates copper-zinc separation. This study highlights how ore properties impact the beneficiation process. The complex intergrowth structure of multiple metals and the similar floatability of minerals are key factors limiting separation efficiency. Secondary alteration has increased the diversity of copper and bismuth minerals, requiring adjustments to flotation reagent systems. The fine and dispersed dissemination of covellite and the complex occurrence state of silver present higher challenges for recovery rates. Based on the occurrence state analysis, wolframite can efficiently recovered by gravity or magnetic separation, while copper, bismuth, and silver require preferential flotation or combined processes. Zinc recovery necessitates optimizing flotation conditions to minimize copper interference. This study not only clarifies the process mineralogical characteristics of the polymetallic ore but also provides essential data to guide the development of efficient beneficiation processes and improve resource utilization.

**Keywords:** tungsten-bismuth-silver polymetallic ore; mineralogical characteristics; occurrence state; comprehensive utilization; process mineralogy; complex intergrowth structure; polymetallic symbiosis; beneficiation recovery

(学术编辑:孙文)