• 200 •

四川会理红泥坡铜矿工艺矿物学

陈良', 刘富权', 钱永超', 刘飞燕2, 朱志敏2

(1. 凉山矿业股份有限公司,四川 会理 615100;2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所,四川 成都 610041)

摘要:四川会理红泥坡铜矿是康滇铜矿带新发现的大型铜矿,矿石不仅有较高的铜品位,而且富集钴、钼 和铁等元素。为合理利用红泥坡铜矿,进行了该矿的工艺矿物学研究。研究表明,矿石中铜的主要载体矿物为 黄铜矿,黄铜矿主要呈他形粒状或他形粒状集合体形式嵌布在矿石中;矿石中钴的主要载体矿物为黄铁矿,少 量赋存于辉砷钴矿;矿石中钼主要赋存于辉钼矿中,但其矿物量太低,不利于经济回收钼;矿石中含较高的磁 铁矿,可作为伴生组分回收。

关键词:黄铜矿;工艺矿物学;红泥坡铜矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.032 中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0200-05

四川会理红泥坡铜矿是凉山矿业股份有限公司近年来新发现的大型铜矿^[1],位于我国西南地区 康滇铜矿带北端拉拉铜矿外围^[2-3]。相比拉拉落凼 铜矿,红泥坡铜矿的铜含量更高,但钴、钼和稀土 等伴生有价元素含量较低^[4-5],这势必影响到选矿 工艺的改变。矿石的工艺矿物学特征决定了选矿工 艺和选矿流程的设计。然而,以往的工艺矿物学和 综合利用工作主要集中于拉拉落凼铜矿^[6],对于红 泥坡铜矿的工艺矿物学研究少有报道。本文对红 泥坡铜矿开展了系统的工艺矿物学研究,以期为 矿石的工艺利用提供指导。

1 矿石的物质组成

1.1 化学成分

原矿综合样的化学分析表明,矿石中铜品位 较高,达到1.00%,而钴和钼含量较低,分别为0.01% 和 0.003%。

表1 矿石化学分析结果 /%

Table 1 Chemical composition of the ore								
Cu	Со	Мо	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	TFe	S	灼失
1.00	0.01	0.003	37.41	1.50	2.39	8.11	1.83	15.34
As	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Pb	Zn	P ₂ O ₅	TREO	TiO ₂
0.009	8.52	5.76	13.67	0.02	0.03	0.55	0.01	0.53

1.2 化学物相分析

铜物相结果表明,硫化铜占总铜的96.50%, 其中原生硫化铜占93.00%、次生硫化铜占3.50%, 氧化铜部分共3.30%; 钴物相表明,硫化钴占 82.83%,硅酸盐中钴占13.13%; 铁物相表明,磁 性铁中铁占8.87%,表明磁选得到的铁精矿产率将 比较小。

表 2 铜的化学物相结果

	Table 2 Chemical phases of copper							
项目	原生硫化 铜中铜	次生硫化 铜中铜	自由氧化 铜中铜	结合氧化 铜中铜	硫酸 铜中铜	总铜		
含量/%	0.93	0.035	0.022	0.011	0.002	1.00		
<u>分布率 /%</u>	93.00	3.50	2.20	1.10	0.20	100.00		

收稿日期: 2021-01-19 基金项目: 国家自然科学基金(42072108);中国地质调查项目(DD20190626) 作者简介:陈良(1983-),男,工程师,从事矿山地质找矿及矿山生产管理。 通讯作者:朱志敏(1978-),男,研究员,从事矿床成因和地质找矿,E-mail: zhu-zhimin@163.com。

			I H-H-I-	
	Table 3 Ch	emical phase	es of cobalt	
项目	硫化 钻	氧化 钻	硅酸 盐中钴	总钴
含量/%	0.0082	0.0004	0.0013	0.0099
分布率 /%	82.83	4.04	13.13	100.00

表 3 钴的化学物相结果

表 4 铁的化学物相结果 Table 4 Chemical phases of iron

	Table 4 Chemical phases of non						
 1fi Fi	磁性铁	菱铁矿	赤褐铁	硫化铁	硅酸铁	台盘	
	中铁	中铁	矿中铁	中铁	中铁	态仄	
含量/%	0.72	3.29	2.65	1.03	0.42	8.11	
分布率 /%	8.87	40.57	32.68	12.70	5.18	100.00	

1.3 矿物组成

矿石的矿物组成见表5,金属矿物包括黄铜矿、 黄铁矿、斑铜矿、磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿、钛铁矿、 铬铁矿、辉钼矿、辉砷钴矿、磁黄铁矿。脉石矿 物包括钠长石、石英、黑云母、白云石、白云母、 方解石、磷灰石、金红石、角闪石、绿帘石、独居石、 滑石、榍石、锆石、重晶石等。

表 5 矿石中矿物组成及相对含量

Table 5 Mineral compositi	ion and its	relative conter	nt in the ore
矿物名称	含量 /%	矿物名称	含量 /%
黄铜矿、斑铜矿	2.93	黄铁矿	1.75
长石	22.47	磁 铁 矿、 铬铁矿	0.80
石英	18.01	碳酸盐	32.11
云母、角闪石、绿泥石	16.04	磷灰石	1.00
辉钼矿	微量	其他	4.89

2 矿石的结构构造

矿石的结构主要包括他形粒状变晶结构、填 隙结构、自形-半自形粒状结构、包含结构,少见 压碎结构、齿状结构、格状结构和固溶体结构。 其中,它形粒状变晶结构在矿石中极为普遍,矿 石的主要金属矿物黄铜矿、部分黄铁矿、磁铁矿等, 以它形粒状集合体嵌布于脉石矿物粒间及早先形 成的金属矿物粒间和裂隙之中;填隙结构表现为 矿石中黄铜矿沿碳酸盐粒间充填,不同脉石颗粒, 颗粒间间隙不同,黄铜矿粒径不同;自形-半自形 粒状结构表现为部分黄铁矿呈自形-半自形晶嵌布 于脉石中或包裹于黄铜矿中;包含结构的特征为 早期形成的矿物被包裹在后期形成的矿物中,主 要见有部分黄铁矿、黄铜矿集合体中包裹脉石矿 物或黄铜矿中包裹黄铁矿等;压碎结构为少量的 黄铁矿受动力作用,压碎形成碎片后,后期被脉 石或其他金属矿物沿压碎后的裂隙充填;齿状结 构为部分黄铁矿呈齿状嵌布于黄铜矿和脉石接触 边上,看似齿状;格状结构为矿石中部分斑铜矿 和黄铜矿呈格状结构;固溶体结构矿石中含微量 闪锌矿,闪锌矿中常有黄铜矿乳滴嵌布,构成固 溶体。

矿石的构造以浸染状构造为主,次有网脉状 条纹条带状构造等。黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿等 金属矿物嵌布于脉石矿物粒间或脉石的裂隙,呈 不同程度浸染状分布。部分矿石中白云石呈条带 状;或黄铜矿穿切脉石,呈条带状。云母类和铁 质混杂矿物呈有规则的定向分布,大致平行排列, 云母间有碳酸盐和钠长石等嵌布,宏观上看呈条 纹状。主要是黄铜矿沿早期的黄铁矿破碎裂隙呈 显微网脉状、脉状充填交代;石英沿早期脉石穿 切呈脉状。

3 主要矿物的工艺特征

3.1 黄铜矿

红泥坡铜矿中铜矿物主要为黄铜矿,黄铜矿 主要呈它形粒状或它形粒状集合体形式嵌布在矿石 中,细者 10 μm,粗者达 6 mm。黄铜矿电子探针 分析结果含 Co 很低,在 0.03%~0.08%之间(表 6)。

表 6 黄铜矿电子探针元素分析结果 /%

Table 6	Results of	electron	microprobe	analysis of	chalcopyrite
		c	Co	Ee	<u></u>

	<u> </u>	<u> </u>	Fe	Cu	
1	36.42	0.03	30.49	33.68	
2	35.74	0.05	30.35	33.39	
3	36.10	0.08	30.10	33.31	
平均	36.09	0.05	30.31	33.46	

黄铜矿嵌布类型种类较多,主要包括: (1) 在细粒碳酸盐粒间填隙,呈均匀浸染状,粒径在 20~50 μm; (2)沿碳酸盐或长石集合体粒间裂 隙嵌布,呈筛网状,集合体粒径粗细不均匀,粗 者可达 300 μm, 细者仅 10 几微米; (3) 粗粒黄 铜矿中包有石英和细粒碳酸盐集合体, 粒径粗者 可达 2~3 mm; (4) 呈锯齿状嵌布在自形脉石粒间, 粒径 100~150 μm; 少量见到: (5) 呈粗细不等 的脉状嵌布在碎裂黄铁矿裂隙中, 脉粗者 20 μm, 细者仅几微米; (6) 呈线脉状嵌布在碳酸盐为主 的脉石中, 脉宽 100 μm 左右; (7) 呈极细星点 状嵌布在脉石中, 粒径仅几微米, 该类型黄铜矿 易随脉石进入尾矿; (8) 呈乳滴状固溶体嵌布在 黄铁矿中, 该类型黄铜矿易随黄铁矿进入钴产品。

选矿综合样中黄铜矿粒度统计结果见表 7,黄铜矿粒径在+0.1 mm 58.67%,+0.074 mm 74.36%,-0.074 mm 25.64%。

表 7 黄铜矿粒度统计结果

Table / Grain size of chalcopyrite						
粒径/mm	+0.25	-0.25+0.1	-0.1+0.074	-0.074+0.043	-0.043	
含量 /%	10.85	47.82	15.69	15.51	10.13	

3.2 斑铜矿

斑铜矿是矿石中次生铜矿物,含量较低,主 要呈浸染状不规则粒状嵌布,粒径 30~100 μm。 其嵌布形式有:(1)呈不规则状与黄铜矿毗连或 被黄铜矿包裹;(2)嵌布在脉石粒间孔隙中;(3) 与黄铜矿呈格状结构。斑铜矿的嵌布形式主要为 前两种,第三种较少。能谱扫描结果显示(图1 和表 8),斑铜矿中,不含 Co或含量低。



表 8	斑铜矿能谱分析结果 /%	
Table 8	8 The EDS data of bornite	

点	Cu	Fe	S	Со	
1	65.23 ⁻	11.74	23.04	1	
2	65.13	11.62	23.12	0.13	
3	64.76	12.24	23.00	/	
4	64.70	11.88	23.42	/	
平均	64.96	11.87	23.15	0.03	

3.3 黄铁矿

黄铁矿是除黄铜矿外主要的硫化物,也是 Co 的主要载体矿物。矿石中黄铁矿的嵌布形式主要 有:(1)黄铁矿呈半自形-他形粒状嵌布在脉石中, 部分黄铁矿中包裹有细粒脉石;(2)黄铁矿呈菱形、 三角形、多边形等自形晶嵌布在脉石或黄铜矿中;

(3)黄铜矿填隙式产出的矿石中,黄铁矿呈稀疏星点状嵌布在脉石和黄铜矿接触面部位;(4)黄铁矿沿云母和碳酸盐的接触边上呈长条状嵌布;

(5) 黄铁矿后期沿脉石裂隙呈细脉状、细脉膨出 状嵌布。偶见在磁铁矿中包体形式产出。

黄铁矿是回收 Co 的主要矿物, 扫描电镜分析 表明, 不同的黄铁矿颗粒中 Co 含量有所不同, 在 0.24%~1.34%之间。对黄铁矿进行了单矿物提纯 (纯度在 96%~98%), 化学分析结果表明, 选 别钴硫精矿时, 其钴含量最高在 0.56% 左右(表9)。 矿物粒度统计表明(表 10), 粒径在 +0.1 mm 65.29%, +0.074 mm 80.49%, -0.074 mm19.51%。

表 9 黄铁矿分析结果 /% Table 9 Composition of purite

	Table 9 Composition of	pynie
Fe	S	Со
45.91	53.26	0.56

表 10 黄铁矿粒度统计结果

Table 10 Grain size of pyrite							
粒径 /mm	+0.25	-0.25+0.1	-0.1+0.074	-0.074+0.043	-0.043		
含量 /%	16.42	48.87	15.20	11.25	8.26		

3.4 磁铁矿和铬铁矿

矿石中磁铁矿含量不高,呈它形细小粒状嵌 布,偶见自形晶。磁铁矿在反光下呈灰褐色,磁 铁矿在矿石中主要呈浸染状、条纹条带状嵌布, 部分磁铁矿赤铁矿化。磁铁矿粒径 20~60 μm。在 少量碎裂黄铁矿中,磁铁矿沿黄铁矿裂隙嵌布, 这部分磁铁矿易同黄铁矿进入钴硫精矿。对磁铁 矿进行随机点能谱分析,能谱分析显示磁铁矿不 含钴或含极低的钴,部分颗粒中含少量锰、钛、 钒等元素。

此外, 矿石中含少量铬铁矿, 呈稀疏粒状嵌 布在脉石中。铬铁矿经扫描电镜随机点扫描, 含 Mg、Al、Ti、V等元素。

3.5 辉钼矿

铅灰色,光片下不透明,有白色到灰白色的 强烈多色性和强非均质性,双反射强。红泥坡铜 矿矿石中钼含量太低,仅在综合样中发现少许, 也多呈单体状态,因此对其嵌布状态难以全面描 述,但从选矿富集的产品中可以看出,辉钼矿一 般为片状或细小的粒状嵌布在脉石中,少数与黄 铜矿呈连晶,辉钼矿粒径集中在 10~70 μm 之间。

3.6 闪锌矿、磁黄铁矿和辉砷钴矿

闪锌矿:在矿石综合样中偶见,且闪锌矿颗 粒中多有乳滴状黄铜矿固溶体存在,若这类闪锌 矿进入铜精矿,对铜精矿品位有影响,但其矿物 含量很低,对精矿品位影响可以忽略。对闪锌矿 能谱分析结果显示闪锌矿中含 Fe 和 Co。

磁黄铁矿:矿石中含微量磁黄铁矿,磁黄铁 矿呈不规则粒状嵌布在脉石中,部分颗粒与闪锌 矿和黄铜矿毗连、粒径 30~130 μm。

辉砷钴矿:成分为 CoAsS,反射光下微带玫瑰 红的白色,较黄铁矿略白,多呈不规则粒状与其他 硫化物连生嵌布在脉石中,粒径 40~150 μm。标 准辉砷钴矿中 Co 35.41%、As 45.26%、S 19.33%, 但矿石中的辉砷钴矿常发生部分钴被铁和镍取代 现象。辉砷钴矿扫描电镜随机点能谱分析,Co 含 量在 20.57% 左右。

4 结 论

(1) 矿石中铜含量为1%,铜的主要载体矿物为黄铜矿,含少量斑铜矿。斑铜矿为次生硫化铜,含量低,部分斑铜矿与黄铜矿连生,磨矿时无需解离,可与黄铜矿一并回收。选矿回收铜的主要

目的矿物是黄铜矿。

(2) 矿石中钴含量为 0.01%, 可作为伴生组 份利用。钴的独立矿物为辉砷钴矿, 辉砷钴矿经 扫描电镜测试, Co 20.57% 左右, 但其矿物量低, 难独立回收, 易随黄铁矿进入钴硫精矿。黄铁矿 是矿石中含量仅次于黄铜矿的硫化物, 也是 Co 的 主要载体矿物, 因此选矿回收 Co 的目的矿物主要 是黄铁矿, 其他微量含 Co 硫化物, 易随黄铁矿一 并进入钴硫精矿, 对钴硫精矿提纯分析 Co, 含 Co 0.56% 左右。

(3) 矿石中含钼含量仅 0.003%, 辉钼矿是钼的载体矿物,尽管辉钼矿是可浮性好的矿物,但 矿物量太低,因此要想得到一个合格的钼精矿就 需原矿非常高的富集比,增加了选矿作业的矿石 处理量,经济上不划算。

(4) 矿石中含少量的磁铁矿,可作为伴生组分回收利用。

参考文献:

[1] 朱志敏.四川会理红泥坡铜矿成矿背景及矿床类型[J]. 矿床地质, 2012, 31(增刊): 413-414.

ZHU Z M. Metallogenic setting and deposit types of Hongnipo copper deposit, Huili, Sichuan province [J]. Mineral Deposits, 2012, 31(Suppl.): 413-414.

[2]LIN L, CHEN R, PANG Z, et al. Sulfide Rb-Sr, Re-Os and in Situ S isotopic constraints on two mineralization events at the large hongnipo Cu deposit, SW China[J]. Minerals, 2020, 10(5):414.

[3]杨旺东,高福磊,王功文,等.四川红泥坡铜矿床 三维地质建模及控矿构造演化的新认识[J].现代地质, 2020,34(3):598-608.

YANG W D, GAO F L, WANG G W, et al. 3D geological modeling and new understanding of ore-controlling structure evolution of Hongnipo copper deposit, Sichuan Province [J]. Geoscience, 2020,34(3): 598-608.

[4] 石贵明,周意超.四川某细碧岩型铜矿选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用,2019(1):34-38.

SHI G M, ZHOU Y C. Study on beneficiation of a spilite type copper ore in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral

Resources, 2019(1):34-38.

[5] ZHU Z M, TAN H Q, LIU Y D, et al. Multiple episodes of mineralization revealed by Re-Os molybdenite geochronology in the Lala Fe-Cu deposit, SW China[J]. Mineralium Deposita, 2018, 53(3): 311-322

[6] 胡盘金, 郑永兴, 宁继来, 等. 含砷硫化铜矿浮选除砷研

究进展 [J]. 矿产综合利用, 2020(5):45-51.

HU P J, ZHENG Y X, NING J L, et al. Research progress of arsenic removal from arsenic bearing copper sulphide ore by flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2020(5):45-51.

Process Mineralogy of the Hongnipo Copper Deposit in Huili County, Sichuan

Chen Liang¹, Liu Fuquan¹, Qian Yongchao¹, Liu Feiyan², Zhu Zhimin² (1. Liangshan Mining Ltd., Co., Huili, Sichuan, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The Hongnipo deposit is one of the largest copper depoisits in the the Kangdian copper belt, southwest China. This deposit contains not only copper, but also considerable economic amount of Co-Mo-Fe. Through systematic study on process mineralogy, we determine that (a) the main copper mineral is chalcopyrite and the chalcopyrite dominantly distributes in ores as xenomorphic granular or aggregates, (b) the cobalt is mainly hosted in pyrite with less cobaltite, (c) the molybdenum is mainly hosted in molybdenite, but the concentration of molybdenite is too low to recover economically, and (d) the ore has some amount of magnetite.

Keywords: Chalcopyrite; Process mineralogy; Hongnipo copper deposit

(上接210页)

Determination of Trace Silver in Nickel Ore by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Collision Cell Technology

Yao Yuling, Li Gang, Zhao Chaohui, Yi Jianchun

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The open acid solution of nitric acid+hydrochloric acid+hydrofluoric acid+perchloric acid established in this paper can completely dissolve silver in nickel ore. The use of rhodium and indium as dual internal standards in the determination can effectively correct non-mass spectral interference. Optimizing the flow rate of helium in the collision cell mode(KED) can effectively correct the interference of polyatomic ions on silver. The detection limit of the method was $0.05 \,\mu g/g$. The established analytical method was used to verify with the standard nickel ores(GBW07145, GBW07147, GBW07148). The result showed that the measured values were consistent with the recommended values. The accuracy LOG₁₀(determination result/ standard value) ≤ 0.032 , precision RSD $\leq 8\%$, this method does not require ion exchange to remove impurities, simple and fast, has high accuracy and precision and suitable for detecting considerable trace amounts of silver in nickel ore.

Keywords: Acid dissolution; Collision cell-inductively coupled plasma mass spectrometry; Nickel ore; Trace silver