

锡工艺矿物学

许志华

摘要：在锡石-硫化物矿石和矽卡岩型锡矿石中，锡主要以锡石形式存在。伴生矿物磁铁矿、钙铝榴石、角闪石和萤石中常含有一定量的锡，造成矿石中锡的分散。磁铁矿和萤石中的锡以锡石包裹体形式为主，而石榴石和角闪石中的锡以类质同象形式占优势。锡石是工业上惟一利用的锡矿物，它的高密度及由杂质引起的磁学和电学性质的多样性，决定了回收工艺以重选为主，辅以浮选及其它方法。

关键词：锡矿物；锡石；矿物学

中图分类号：TD912 **文献标识码：**A

Tin technological mineralogy

XUZhihua

(Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In cassiterite-sulphide ore and skarns type tin ore, tin occurs mainly in the type of cassiterite. The associated ores like magnetite, scapolite, hornblende and fluorite usually contain a certain amount of tin, causing tin dispersion in the ore. Tin in magnetite and fluorite mainly occurs in the form of cassiterite enclosure, while Sn in garnet and hornblende occurs as isomorphic form in preference. Cassiterite is the only industrially usable tin mineral, whose high density and versatile magnetic and electric properties caused by its impurities have decided its recovery technology, that is, gravity separation is taken as dominance, subordinated by flotation and other methods.

Key words: tin minerals; cassiterite;

我国锡资源居世界首位，但难选锡矿石占很大比例。为了有效地利用锡资源，国内外均进行了大量的选矿工程和工艺矿物学研究，本文概括地介绍锡工艺矿物学的研究成果。

1 锡的赋存状态

1.1 矿石中锡的主要存在形式

锡在矿石中的存在形式以锡石为主(见表1)，如锡石-硫化物矿石和矽卡岩型锡矿石。这两种类型的矿石是锡工业的主要矿物资源。

表1 矿石中锡的分配

Table 1 Distribution of tin mineral in different tin ores

| 矿山名称 | 矿石类型 | 锡石中锡的分配率/% |
|-------|----------|------------|
| 广西大厂 | 锡石-硫化物 | 96.40 |
| 金子窝 | 锡石-硫化物 | 93.06 |
| 松树脚 | 锡石-硫化物 | 96.04 |
| 黄岗 | 锡铁多金属 | 80.67 |
| 彭山 | 矽卡岩型 | 91.93 |
| 金子窝 | 矽卡岩型 | 80.50 |
| 平桂 | 矽卡岩型 | 63.88 |
| 云锡黄茅山 | 老尾矿 | 88.67 |
| 锡铁山 | 含锡铅锌矿 | 92.50 |
| 柿竹园 | 大理岩型多金属矿 | 89.11 |

1.2 载体矿物中的锡

1.2.1 磁铁矿中的锡 [1, 2]

磁铁矿是矽卡岩型锡矿的主要组成矿物之一，也是常见的载锡矿物。含锡0.0035%~0.22%，占矿石中总锡量的0.8%~14.62%。据报导，浙江某地矽卡岩型锡矿中，磁铁矿含锡0.21%。物相分析结果表明，锡石相占70%以上。曾有人用物相法测定磁铁矿中的锡，结果发现只有17%的锡呈类质同象状态。笔者用SEM观察黄竹排磁铁矿，发现其中密集分布着次显微级锡石颗粒。可见，磁铁矿中的锡，是以锡石包裹体为主要形式。在一些矿山的磁铁矿里，类质同象锡占50%左右。穆斯堡尔谱研究证实，磁铁矿中的锡以六次配位 Sn^{4+} 择优置换六次配位的 Fe^{3+} 。

1.2.2 石榴石中的锡

石榴石含锡0.122%~0.85%，在矿石中载锡分配率为0.23%~20.33%。国外有石榴石含锡0.94%和0.68%的报导。含锡0.20%的石榴石物相分析表明，可溶锡占80%。对含锡量不同的石榴石晶胞测量显示，晶胞尺寸随锡含量的增加而变大。数理统计表明，钙铝榴石和钙铁榴石混合物中的 Fe^{3+} -Sn相关系数只有0.02，但钙铁榴石的 Fe^{3+} -Sn相关系数为0.661，锡山锡矿的 Fe^{3+} -Sn相关系数甚至达到0.968。这些资料说明，锡与石榴石类矿物中的钙铁榴石有关，其存在形式可能与 Sn^{4+} 置换 Fe^{3+} 有关，即矿物中的锡以类质同象形式存在。Butler对炼锡渣中的石榴石和黄长石含锡情况的研究，证实了上述看法。锡渣中的钙铁榴石 $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$ 含锡2.6%，而黄长石 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$ 不含锡，说明 Sn^{4+} 只能置换 Fe^{3+} 。在500℃条件下，石榴石含锡不大于5%。

1.2.3 角闪石中的锡

矽卡岩型锡矿中的角闪石，有时会成为重要的载锡矿物之一。浙江某地同类矿石中角闪石含锡0.98%，占矿石总锡的40.78%。物相分析表明可溶锡占65.3%。由于角闪石晶体

结构中硅氧四面体顶角相连，组成平行c轴的双链，其中 Fe^{3+} ， Ti^{4+} ， Mn^{4+} 位于双链中六个氧组成的八面体空隙，有利于 Sn^{4+} 置换 Fe^{3+} 。由此可见，角闪石中的锡主要呈类质同象形式。

1.2.4 萤石中的锡

柿竹园矿的萤石含锡0.032%，在显微镜下可见黝锡矿、尼日利亚石、彭志忠石等锡矿物包裹体。由于 Sn^{4+} 置换 Ca^{2+} 的可能性不大，因而主要以上述锡矿物包裹体的形式为主。

1.2.5 硫化物中的锡

笔者曾经研究过吉水门锡矿中锡的赋存状态。锡在矿物中的分配见表2。

表2 吉水门锡矿中锡的分配及物相分析结果

Table 2 Results of tin distribution and tin mineral phase analysis in Jishuimen Tin Mine

| 矿物名称 | 矿物含锡/% | 分配率/% | 矿物中锡石相所占比例/% |
|------|--------|-------|--------------|
| 锡石 | 77.18 | 93.0 | 100 |
| 方铅矿 | 0.10 | 0.5 | 20.0 |
| 闪锌矿 | 0.094 | 0.8 | 74.5 |
| 黄铁矿 | 0.16 | 2.3 | 68.1 |
| 磁黄铁矿 | 0.068 | 1.1 | 72.1 |

从表2可看出，除方铅矿外，其它硫化物中的锡以锡石形式为主。用SEM观察，发现硫化物中普遍存在着锡石包裹体，粒度 $0.9 \sim 20 \mu m$ 。黄铁矿的溶渣中亦看到较多的锡石颗粒。

1.2.6 褐铁矿和磁赤铁矿中的锡

锡山残坡积锡砂矿中的褐铁矿含锡0.52%，占矿石总锡68.04%。物相分析表明，矿物中95%以上的锡为可溶锡。用SEM发现， SnK 均匀分布，其状态难以确定。平原尖山铁矿褐铁矿含锡0.28%，占矿石总锡的19%。大顶铁矿磁赤铁矿中含锡0.38%~0.40%，电渗析结果表明无锡离子析出，说明锡不以离子吸附状态存在。

1.3 可溶锡^[1]

“可溶锡”是物相分析的用语，即用 $1 \sim 3H_2SO_4$ 溶矿时进入液相的那部分锡。此法最初用于区分锡石和锡的硫化物，后来扩展至所有锡矿石。试验证明， $-10 \mu m$ 的锡石在 $1 \sim 3H_2SO_4$ 中溶解甚微，在浓盐酸中溶解0.54%，在浓氢氟酸中只溶解0.83%。因而，用物相分析方法测定锡石含量还是可行的。

随着对锡氧化矿石矿物学的深入研究，确定了可溶锡相包括以下几种状态的锡：(1)黝锡矿；(2)水锡石，可能还有锡酸矿、水镁锡矿等；(3)硅酸盐矿物中的类质同象锡；(4)铁的氧化物中的类质同象锡。为了细分上述各状态的锡相，改进了物相分析方法。用6%NaOH溶液浸出水锡石相，用30% H_2O_2 ，EDTA，柠檬酸和高氯酸混合液浸出硫化

物中的锡，用 HNO_3 ， HF 和 H_2SO_4 混合液浸取硅酸盐中的锡，最后测定残渣中的锡石相。

2 锡矿物

2.1 矿物种类 [1]

锡的矿物约有60余种.其中自然元素锡及金属互化物9种，硫化物及硫盐矿物22种，氧化物8种，氢氧化物8种，硅酸盐6种，硼酸盐矿物4种。

2.2 锡的工业矿物

目前，锡石是工业上惟一利用的矿物，其它矿物只有潜在利用价值(表3)。

表3 锡的经济矿物
Table 3 Sn-bearing economic minerals

| 矿物名称 | 利用价值 | 利用途径和进展 |
|--------|----------|-----------------------------|
| 锡石 | 惟一利用的矿物 | 重选为主，辅以浮选及冶金方法，其选别方法已实现了工业化 |
| 锡铁镁硼酸盐 | 潜在的主要资源 | 已制定出提取工艺 |
| 含锡硅酸盐 | 潜在的补充资源 | 用冶金方法可能可以处理 |
| 锡硫化物及 | 可能具有工业意义 | 利用的关键是解决与其它硫化物的分离技术 |
| 硫盐矿物 | | |

3 锡石的工艺性质

3.1 化学组成 [3]

锡石化学式 SnO_2 ，理论组成Sn78.6%， O_2 21.4%。实际上，锡石多含有类质同象混入物，如Ti，Ta，Nb，Fe，Mn，W，Zr，Sc，Li，Be，Rb，Cs等，其杂质种类与矿床成因有关。

锡石中的铁以 Fe^{3+} 替代 Sn^{4+} 形式存在， Fe_2O_3 含量可高达11%。铁的含量影响着锡石的颜色、密度和磁性。富贺钟产的富铁锡石为黑色，密度 $6.68\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，具磁性；棕色锡石的密度 $6.80\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；浅棕色锡石的密度高至 $6.92\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。平桂产不同颜色的锡石中Sn，Fe含量(%)分别是：深棕色76.96和1.78，浅棕色78.06和0.70。 Fe^{3+} ， Nb^{5+} ， Ta^{5+} 替代 Sn^{4+} 使锡石由本征半导体成为非本征半导体。

钽、铌以异价类质同象置换锡，但更多以铌钽铁矿的包裹体形式存在。巴西所产具带状结构的锡石中，黑色带含 Ta_2O_5 1.0%， Nb_2O_5 0.46%，绿色带含 Ta_2O_5 0.1%， Nb_2O_5 0.18%。钽、钨也能替代锡进入锡石中，并引起锡石晶体的带状结构。江西产的锡石中，深褐色带含Ti，W，Fe，In；浅褐色带含Ti，Fe；红色带含Ti，V，Fe。

3.2 晶体结构

锡石为四方晶系。晶体结构具金红石型结构，氧离子近似成六方最紧密堆积，锡离

子位于由六个氧离子组成的八面体空隙中，并构成 SnO_6 八面体配位。 SnO_6 八面体沿c轴方向呈直柱状排列，每个 SnO_6 八面体与相邻的两个 SnO_6 八面体有两条棱公用。锡石的晶胞尺寸的变异与晶格内杂质类质同象的替换有关。人工合成的锡石具有如下参数^[4]： $a_0=0.4736\text{nm}$ ， $c_0=0.3185\text{nm}$ ，Sn-O原子间距 0.2055nm 。掺以Nb，Ta，W，Fe合成的锡石， $a_0=0.4734\text{nm}$ ， $c_0=0.3184\text{nm}$ ，Sn-O间距 0.2054nm 。锆取代锡可导致晶胞增大。当 ZrO_2 含量20%时，锡石晶胞尺寸为 $a_0=0.4759\text{nm}$ ， $c_0=0.320\text{nm}$ 。

3.3 力学性质

锡石力学性质的最大特点是硬度大、密度高、性脆易碎，锡石密度 $6.8 \sim 7.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，是为数不多的高密度常见矿物之一，故一般采用重选法回收锡石。锡石莫氏硬度6~7，沃伦斯基的硬度分类中，锡石排在不透明矿物之首。锡石又是性脆的矿物之一，加之解理、裂开发育，导致磨矿过程极易粉碎泥化。因而，阶段磨矿和阶段选别是降低锡石过粉碎的有效办法。尽管如此，锡石泥化总是不同程度地存在着，浮选法回收细粒锡石是必要的。

3.4 电学性质

锡石介电常数42.81，人工掺杂合成的锡石和从矿石中挑选的锡石，电学参数测定结果如表4所示^[4]。

表4 锡石的电学参数
Table 4 Electrical parameters of cassiterite

| 矿物 | 热电系数 $/(mV\cdot ^{-1})$ | 电导率 $/(10^{-3}S\cdot m^{-1})$ | 矿物 | 电系数 $/(mV\cdot ^{-1})$ | 热电导率 $/(10^{-3}S\cdot m^{-1})$ |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| SnO_2+Pb (0.05%) | -249 | 0.89 | $\text{SnO}_2+\text{Fe}+\text{W}$ | -180 | 1.50 |
| SnO_2+Pb (0.5%) | -261 | 0.81 | $\text{SnO}_2+\text{Fe}+\text{Ta}$ | -170 | 2.05 |
| SnO_2+Ti | -260 | 0.88 | SnO_2+Sn | -306 | 0.91 |
| SnO_2+Nb | -270 | 183 | 矿床1 | -180 | 1.69 |
| SnO_2+Ta | -313 | 161 | 矿床2 | -190 | 1.71 |
| SnO_2+W | -302 | 145 | 矿床3 | -182 | 1.69 |
| SnO_2+Mn | -400 | 0.47 | 矿床4 | -155 | 2.00 |
| SnO_2+Fe | -310 | 0.58 | 矿床5 | -210 | 3.10 |
| SnO_2+Zr | -208 | 0.2 | 矿床6 | -75 | 4.0 |

| | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| SnO ₂ +Cu | -301 | 0.51 | 矿床7 | -120 | 2.8 |
| SnO ₂ (纯) | -349 | 0.78 | 矿床8 | -90 | 3.8 |
| SnO ₂ +Sc | -350 | 0.84 | 矿床9 | -200 | 1.5 |
| SnO ₂ +Cr | -213 | 0.61 | 矿床10 | -170 | 1.78 |
| SnO ₂ +Si | -220 | 1.57 | | | |

浮选试验表明, 具有最高电导率并含钽、钨、铌及含铁和铬的人工合成锡石, 在pH6.0时, 具有最佳的可浮性. 杂质元素原子价比锡低的合成锡石, 电导率最低, 可浮性差. 族元素的掺入并未根本改变纯锡石原有的电导率, 但随着掺入元素原子序数的增大, 这些元素可改善锡石的浮游性质. 分别掺入铌、钨和钽的合成锡石, 浮选效果最好. 但若同时加入钽和铁或钨和铁时, 可选性急剧下降. 在天然锡石的浮选中, 高热电势、低电导率的锡石具有最高的回收率.

3.5 磁学性质

锡石的磁性取决于杂质含量, 特别是铁的含量, 产地不同, 锡石的磁性也不相同(表5), 就是同一矿山的锡石也有较宽的磁性范围(表6).

表5 锡石的磁性
Table 5 Magnetic property of cassiterite

| 产地 | 某地 | 柿竹园 | 锡铁山 | 彭山 | 新建 |
|--|-------------|------|-----|---------|------|
| 比磁化系数/(10 ⁻⁹ m ³ ·kg ⁻¹) | 0.14 ~ 2.16 | 1.24 | 1.7 | 8 ~ 287 | 0.78 |

表6 彭山锡矿锡石的磁性
Table 6 Magnetic property of cassiterite in Pengshan Tin Mine

| 分选磁场强度/ T | 矿物颜色 | Fe含量/% | 比磁化系数 /(10 ⁻⁹ m ³ ·kg ⁻¹) | 锡石所占比例/ % |
|--------------|-------|--------|--|--------------|
| 0.1 | 铁黑-褐黑 | 0.71 | 287 | 0.15 |
| 0.2 | 褐黑 | 0.77 | 152 | 3.77 |
| 0.4 | 褐-褐红 | 0.683 | 79.6 | 10.24 |
| 0.6 | 褐-浅褐红 | 0.58 | 36.8 | 8.28 |
| 0.8 | 褐红 | 0.366 | 30.3 | 7.08 |

| | | | | |
|----------|--------|-------|------|-------|
| 1.0 | 浅褐红 | 0.45 | 23.0 | 3.01 |
| 1.0(非磁性) | 浅褐红-褐黄 | 0.245 | 8.0 | 67.47 |

3.6 可溶性

锡石是化学性质稳定的矿物，在水及酸中溶解甚微(表7).锡石的溶解度与其所含杂质的种类和含量有关.人工合成的纯锡石，以及含Mn，Cu和Sc的锡石溶解度稍高，而含Ta，Nb，Cr，Pb，W和Fe的锡石溶解度较低.用盐酸处理锡石时，其中的铁首先溶解，如含 Fe_2O_3 1.37%的锡石，1g样品有0.37mg铁进入溶液^[4].存在锡石晶格内的杂质，能提高锡石溶解度者，不利于浮选；能降低锡石溶解度者，有利于浮选.

表7 锡石的可溶性
Table 7 Solubility of cassiterite

| 溶剂 | 溶解条件 | | | 溶解率/% |
|------|-----------|-------------|--------|---------------------|
| | 温度/ | 粒度/ μm | 加热时间/h | |
| 水 | 211 ~ 215 | | | 0.14 |
| 浓盐酸 | | -10 | | 0.45 |
| 浓氢氟酸 | | -10 | | 0.83 |
| 浓盐酸 | | | 62 | 渣中可见5 ~ 50nm 锡颗粒 |
| | | | | |

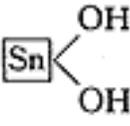
表8 锡石单矿物浮选研究结果
Table 8 Results of cassiterite single mineral flotation

| 研究者 | 锡石产地 | 捕收剂 | 研究结果 |
|-------------|------------------|------------|--|
| Abido [6] | 埃及 | 油酸 | 在pH6 ~ 8时适合锡石浮选，油酸与锡石生成复杂的聚合物 |
| | | 十二烷胺 | 在pH7 ~ 9时，药剂对锡石有较高的吸附力 |
| Baldauf [7] | Ehrenfridersdorf | 烷基-1，1-二羧酸 | 在pH2 ~ 4时，对锡石捕收效果最好.该捕收剂消耗低，对锡石回收率高，可浮选粗粒锡石，一般100 μm 左右 |

| | | | |
|-----------|-------------|---------|--|
| 冶金部矿冶所 | 广西大厂 | 混合甲苯胂酸 | 在弱酸性介质中，甲苯胂酸在锡石表面发生化学吸附，生成胂酸锡，锡石回收率85%，对细粒锡石浮选特别有效 |
| Houot [8] | Neves-corvo | 磺化琥珀酰酸盐 | 对粗粒锡石捕收效果好。在pH2~2.5时，锡石回收率84.0%~84.8% |
| Martnakis | 尼日利亚 | 苯乙烯膦酸 | pH6时回收率最高(大于90%)，低于或高于此pH值，回收率显著降低。此药剂是选择性最好的锡石捕收剂 |
| | 原苏联 | 异羟肟酸 | pH5时，回收率较高 |

3.7 表面电性 [5]

锡石晶体破裂后，表面排布着 O^{2-} 离子和 Sn^{4+} 离子。从磨矿开始，锡石颗粒即与水作用在颗粒表面生成水合物。当水溶液中 H^+ 浓度高时，锡石表面为正电荷，易形成 $[Sn]HO^{(+)}$ 状态。水溶液中 OH^- 浓度高时，锡石表面为负电荷，易形成 $[Sn](OH)O^{(-)}$ 和 $[Sn]O^{(2-)}_2$ 状

态。锡石表面正负电荷相等(等电点)时，易形成  状态。

锡石表面等电点的pH值，Abido测得为4.5，Anderws测得为4.7，Doren测得为4.6，Paul测得为4.45。以等电点的pH值为分界标志，矿物表面电位为负值时，可用阳离子捕收剂；为正值时，可用阴离子捕收剂。另外，锡石表面电性还与晶格中的杂质有关。

3.8 可浮性 [9]

为考察锡石的浮游性质，已有许多学者进行了锡石单矿物浮选试验，所用捕收药剂有脂肪酸类、胂酸类、膦酸类、羟肟酸类和磺化琥珀酸盐等，其研究结果见表8所列。

4 结语

矿石中的锡以多种形式存在，锡石是主要存在形式。锡矿物约有60余种，锡石是目前惟一被工业利用的锡矿物。锡石的工艺性质以其密度大、硬度高、性脆易碎为特征，决定了回收方法以重选为主，而浮选则成为重要的配套技术。对于不适宜重选的微细粒级锡石，根据锡石的表面性质和共生关系，可以制定出合理的浮选工艺。

作者简介：许志华(1939-)，男，陕西洛南人，教授级高工。

作者单位：广州有色金属研究院，广东广州510651

参考文献

- [1]工艺矿物学协助组：有色金属进展(下篇-第40分册).中国有色金属工业总公司，1985.63.
- [2]李凤楼，刘文华，汤集刚.有色金属进展(2).长沙：中南工业大学出版社，1995.194(18).
- [3]王濮，潘兆橧，翁玲宝.et al.系统矿物学.北京：地质出版社，1982.274.
- [4]Polkin S I.国外金属矿选矿，1973(12)：1～10.
- [5]田忠诚.国外金属矿选矿，1983(1)：40.
- [6]Abido A M.国外金属矿选矿，1975(9～10)：32.
- [7]Baldauf H.国外稀有金属.1986(8)：14～24.
- [8]Houot R.国外稀有金属.1992(5)：8～14.
- [9]朱建光，朱玉霜，黑钨与锡石细泥浮选药剂.北京：冶金工业出版社，1983.17～24.

收稿日期：1998-05-05