

鉄矿及白云石質 矿物岩石的分析法

丁 毅 著

地質出版社

鉄矿及白云石質矿物岩石的分析法

著 者 丁 毅

出 版 者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第050号

发 行 者 新 華 書 店

印 刷 者 地 質 出 版 社 印 刷 厂

北京安定門外六鋪炕40号

印数(京)1—5,800册

1959年5月北京第1版

开本 31"×43" $1/32$

1959年5月第1次印刷

字数10,000

印张 4

定价(10)0.09元

統一書号: 15038·708

目 录

一、鉄矿中鉄的野外定量法	1
野外定量法的基础和特点	1
准备工作	3
測定步驟和方法	4
結論	5
二、白云石質矿物岩石液色鑑別法的初步研究	7
引言	7
快速鑑別法的意义	7
一般鑑定法	8
液色法的发现及其原理	9
初步試驗	10
野外工作法	13
緒論	15

一、鉄矿中鉄的野外

自党中央发出全民煉鋼运动的号召后，全国各地的鋼鉄生产都轟轟烈烈地开展起来了。1958年，我們胜利地完成了1100万吨鋼的生产任务。为了尽最大努力作到在今年生产1800万吨鋼，首要的問題就在于保証鋼鉄原料的供应。因此，摸清鉄矿資源，对各个地区的鉄矿作出正确的評价，已成为当前的迫切任务。为了胜利完成这一任务，除大規模地进行地質勘探工作外，还必须配合相应的矿石分析工作。这样就对地質工作提出了更多的要求，在探得鉄矿之后，要及时迅速而准确地測定出矿石中鉄的含量。

这里所述及的鉄矿中鉄的野外定量法就是为了配合鉄矿勘探及时确定鉄的含量而提出的。在灵活运用矿物学和化学知識的基础上，利用这种定量法进行鉄的分析，对鉄矿的評价和鋼鉄生产是有其重大意义的。

此項試驗工作是在党委的領導和支持下进行的，矿物教研室寶成勳、戈定夷及龔夏生等同志曾参与試驗，在工作中曾得到化学教研室景漪、邓淦泉、徐培芳及馬怀国等同志許多的建議，一切成績的获得应归功于党的领导和同志們的 effort 和幫助。

野外定量法的基础和特点

自我国矿物学者郭承基等于1954年发现磷酸能溶解其他酸所不能溶解的多种矿物后，不仅为矿物鑑定創造了有利条件，也为矿石的野外分析打下了基础。

在矿石分析的操作中，首先要进行矿物的分解或溶解，

假如所分析的矿石种类不明，則須將矿石粉末順次以稀鹽酸、濃鹽酸和王水加熱溶解。用這些酸不能溶解的矿石，再放進白金蒸發皿中加入氫氟酸和硫酸的混合酸加熱。如仍不能溶解，又要另取矿石粉末，順次混以碳酸鈉、焦硫酸鉀或過氧化鈉來熔融。若矿石的种类已知，就要根據礦物的類別而選用不同的試劑。因此，在一般分析的操作中，進行矿石分解工作，既需很多的設備和藥品，又要花費很多的人力和時間。磷酸對各種鐵礦物，幾乎都可溶解，除石英呈細小顆粒析出外，其他元素皆可形成溶液，矿石溶解後，又絕少出現不溶性的殘渣，一切繁雜的熔融和分離等手續都可免去。由於矿石分析得到這樣的改進，在野外進行鐵的定量分析，已經不是一件困難的事了。

鐵礦中鐵的定量，首先須將高價鐵離子全部變為低價鐵離子。在一般實驗室中多系用氯化亞錫 (SnCl_2) 及氯化汞 (HgCl_2) 處理這一變化。配制和使用此二試劑，要用較多的用具和經過複雜的手續。用金屬鋅為還原劑，用硫氰化銨 ($\text{NH}_4(\text{CNS})$) 檢查鐵離子還原的情況，同樣可以保證分析質量，更簡化了操作。

野外定量法的另一特點，是用具和試劑少，且又便于攜帶。在用具方面，要求盡量利用地質調查方面的裝備，如地質鎚和放大鏡等，大的東西要用小的代，易碎的東西要用較堅固的代。在藥品方面，以攜帶固體試劑為原則。在本分析中只需攜帶磷酸和硫酸兩種液體試劑。

為了簡化野外工作並提高分析的精確度，各種用具和藥品可在出發前作定量工作。用於滴定亞鐵的高錳酸鉀溶液的濃度，最好按礦粉重為 0.5 克和滴定所用毫升數等於鐵 % 值的关系配成，以免計算之煩。

准 备 工 作

用具 除地質工作所用的用具外，还应准备下列用具：

燒杯 100—500毫升，1—2套，供溶矿及还原用。

表玻璃（或小白瓷碟）无色，4—6个。盖燒杯及檢驗鉄离子。

玻棒 長15公分，徑長6公分，4—6根。攪动溶液及研磨矿粒。

量筒 50毫升細長形1个，配合小滴管2—3只，作滴定管用。

天平或橫杆秤1架，灵敏度0.01克。

酒精灯、鉄三角架及石棉板2—3套，鉄三角腿要能轉动以便携帶。

棕色瓶子 500毫升，2个，瓶上要标出500毫升的高度。

漏斗 8公分，2—3个。

牛角匙 二把。

藥品 分析100份矿样所需的藥品为：

磷酸 H_3PO_4 比重1.70，濃度85%，3000克，溶矿。

硫酸 H_2SO_4 比重1.84，濃度99%，700克，加速鉄离子还原及配制試液。

鋅粒 Zn 1000克，用过的可洗淨再用。

高錳酸鉀 KMnO_4 12份，每份重1.415克，出发前称好裝于密封的小玻管中，用时將其投于一度煮沸过的500毫升的冷水中配为滴定液。

硫氰化銨 NH_4SCN (GNS) 結晶顆粒，30克，分裝于三个小瓶中防止沾污。

酒精（可用其他燃料代）2升，脫脂棉100克。

取樣 矿石采得后，先用干淨的地質錘击碎，將其堆成圓錐狀，按四分法取出四分之一。再用地質錘細心地將矿样击为細的粉粒。然后用牛角匙取出一小部分，放于乳鉢中細研，研至以手指彈之无粗糙感为止。也可用放大鏡觀測，將五个顆粒排成一行，其長度不超过2公厘即为合格。

測定步驟和方法

称出矿石粉末0.5克，放在200毫升的燒杯中，加入26毫升濃磷酸（比重1.70）攪勻以后，加热。加热时，要及时用玻璃棒攪动，促使矿粉分解，如酸已沸过5分鐘，而溶液顏色尚未变淡，須再加磷酸10毫升再沸騰5分鐘，液色只仍不变，可再加磷酸10毫升，难溶的矿石有时要加到60—70毫升。矿粉完全溶解的標誌是：溶液透明色淡，表面平靜无泡，在容器底部往往留有无色細小的石英顆粒。若有一部分顆粒还呈深色，可用玻璃棒微研之，直至全部石英呈淡色为止。

使溶液稍稍冷却，手触之在十秒鐘內尚可忍耐时即可。加水40—50毫升稀釋。投入鋅粒15克，盖好，靜置40分鐘。置表面玻璃于白紙上，取出如芝麻大小的 NH_4GNS 晶粒2—3顆，用試液沾湿之，如于三分鐘內不变色，表示溶液中的三价鐵离子皆已变为二价鐵离子。如变为褐紅色，加2—3毫升濃 H_2SO_4 于試液中，促使氢化作用，使全部高价鐵离子迅速变为低价鐵离子。

在漏斗內放上一块脫脂棉，將試液过液過濾到另一燒杯或白瓷杯中，用一度煮沸过的水冲洗燒杯、鋅粒及脫脂棉，全部試液稀釋至120毫升。如試液透明无色，又无小鋅粒存在，可以免去過濾，將試液直接倒入另一杯中，洗出殘留的

鋅粒，在試液中再加入濃 H_2SO_4 —5毫升。

試液做好后，应立即用剛配成的高錳酸鉀溶液滴定。开始滴定时，溶液可快点加，当紫色消灭則逐漸变慢，此时滴定就要一滴一滴地进行。

因为高錳酸鉀的濃度系按一毫升相当于1%的铁而配成。因此，用去的高錳酸鉀溶液的毫升数就是所测定的铁的百分数。

結 論

磷酸对一般鉄矿石都可溶解，但溶解度相差很大，茲將各种矿石粉末的重量与酸的数量（毫升）及濃度的关系列之如下：

矿 石 种 类	菱鉄矿	褐鉄矿	赤鉄矿	鈦鉄矿	磁鉄矿	鉻鉄矿
矿粉重(克)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2
磷酸毫升数	10	10	20	30	20	30—40
磷酸濃度	10%	85%	85%	85%	85%	85%

溶矿时可按此标准加酸，既免浪費，又可簡化手續。溶矿时不能过度地加热，也要注意防止矿粉粘結于容器底部，延長溶矿時間，使磷酸脱水而成为白色难溶的焦磷酸块，影响分析工作的正常进行。

矿石中含有鈦时，会使鉄的定量偏高在溶液中， Ti^{4+} 首先被还原为 Ti^{3+} ，在用高錳酸鉀滴定时，又变为 Ti^{4+} ，增加高錳酸鉀的滴定量。在測定值中減去鉄的含量，才是全鉄的真正含量。

試液經还原后，一般为无色或淡色。有时因含有杂质而

呈各种颜色：含炭为灰黑色（影响分析结果，事前应焙烧）
镍离子呈绿色，钠盐呈黄色；铬盐呈蓝绿色，钒盐呈蓝色，
钴盐呈红色，钛化物呈紫色。这些颜色可作为矿石定性参
考。

野外用水有时含有较高的铁，使分析结果偏高，可取水
100 毫升加入 2 毫升浓 H_2SO_4 ，5 克锌粒作用 40 分钟后用高
锰酸钾滴定，用其测定值校正分析结果。

这种分析法的试验工作尚做得不多，参阅的书籍亦很
有限，可能存在有某些缺点和错误，希望读者提出批评和
指正。

二、白云石質矿物岩石液色鑑

別法的初步研究

引 言

今夏率領学生至江油馬角坝进行普地教学实习，在实习期中，成都鋼鐵厂專人前来探詢該区白云岩的性質及产狀，以便开采作为耐火材料之用。于是便会同有关同志就近对三迭紀及中上泥盆紀地层进行了分层观察，采回标本进行鑑定研究。在室內工作中，曾分別采用文献上各种方法进行試驗，但苦于不能及时得到滿意結果。在党所提出的敢想敢做的偉大号召下，終于試驗成功一种簡單而可靠的白云石質矿物岩石鑑別法。現將試驗經過，結果和体会綜述如下，以便就正于研究岩矿和矿产地質勘探的同志之前。

在工作期中，本院院長朱国平、党委書記路拓及各位党委同志不断地給以指示和鼓励，甚为感激。試驗中所用的馬角坝标本，大半为張德斌及楊季楷二同志协助采集。样品分析工作承四川省地質局中心實驗室主任工程师楊有全及分析室各位同志及时大力协助，使著者的試驗工作得以順利进行。在試驗中，本院化学教研室景漪、邓淦泉、刘祖彬及各位分析同志多方协助，謹誌此以示对各位同志衷心的謝意。进行表演試驗时，苏联沉积岩石学專家別茲尼可夫同志指出今后的工作方向寄予厚望并惠給許多宝贵資料，这对著者來說，实在是莫大的鼓舞，难得的帮助。

快速鑑別法的意义

白云石質矿物岩石在工业上都各有很多重要的用途，在

地壳上它們往往形成分布很廣的巨厚岩层，且常常彼此密切共生。因此，如何鑑別这些矿物岩石，無論在国民經济上及地質科学上都具有极重要的意义。方解石、白云石及菱鎂矿三种矿物的形态及物理性質很相近似，單凭一般外表特征，往往很难区分。进行一般化学分析，耗時費資，又难以应用于野外地質工作中。对于矿产地質勘探工作者來說，白云石質矿物岩石快速鑑別法的迫切需要，不难想象，其意义的重大也不言而喻。

从过去地質工作来看，在地質填图中，白云岩与石灰岩很少区分，利用白云岩与石灰岩的层位关系进行岩层对比更是做得不多。关于白云岩一类基性耐火材料的找矿勘探工作，很少及时开展。对于白云岩的生成条件和轉变过程的研究，目前还是一个薄弱环节。造成这些結果的原因，主要是由于白云石質矿物岩石的快速鑑別法还没有得到圓滿的解决。

一般鑑定法

由于白云石質矿物岩石的鑑別是地質工作者随时要碰到的一項工作，因此各国的矿物学者和岩石学者在这方面曾进行了很多的研究。最早应用的是稀鹽酸发泡試驗，对于結晶粗大的晶体來說，这个試驗是簡單而可靠的。方解石发泡很剧烈，而白云石不发泡；对于由細粒白云岩組成的岩石进行鑑定，則意义不大，因为在这些岩石中，往往含有少量而分布比較均匀的方解石，加上稀鹽酸后，发泡也相当强烈。

距今七十多年前，林柏格首先提出用着色法来識別石灰岩与白云岩的方法，后来陸續地得到了充实与发展，着色对象是岩石光面或薄片。也有的是用矿物的顯粒，所用試剂不

下数十种。尽管这些方法经过若干学者的研究与试验，由于試料性質的差異，如岩石結晶的过粗过細，雜質的或多或少，顏色的有深有淺，孔隙的大小不勻等，对于試剂濃度及使用時間等都很难掌握，常常有不符的情况发生，同一矿物岩石由于产地不同，也可能产生两种結果。

用油浸法鑑定白云岩質矿物岩石，已有相当長的一段历史，这个方法比較簡單，在大多数情况下，也是可靠的，但是鑑定的对象多限于結晶較粗的一类，而且必須使用偏光显微镜，因此不能廣泛运用。

至于差热分析和倫琴射綫鑑定法，由于設備复杂，需时太久，一般仅作验证其他方法之用。

液色法的发现及其原理

在試用酸性甲基紫溶液进行岩石薄片和光面染色时，溶液初为藍色，后来逐渐变紫，变色的時間大致与溶液多少成反比，在石灰岩上变化快，在白云岩上比較慢。后来改用粉末試驗，效果比薄片和光面好，但色变的現象还不够醒目，繼又选用甲基紅、甲基橙及剛果紅等。指示剂分別試驗，結果以甲基橙效果最好，非特色变現象显著，所需時間亦最少。

用甲基橙鹽酸溶液鑑別白云石質矿物岩石的原理是比較簡單的。由于方解石、白云石及菱鎂矿在鹽酸中溶解度的不同，溶解速度有了快慢之分。白云石質矿物溶解后，放出 CO_2 ，生鈣、鎂、氯三种离子及水，酸被中和，因之溶液中的pH值升高，随着pH值的变化，指示剂就变色了。因为甲基橙在pH 3.1—4.4的极小范围内，顏色由紅經橙而黃，色变現象极为醒目。溶解快的矿物，pH值上升也較快，色变

的时间則較短，反之溶解慢的，色变的时间就比較長。方解石、白云石和菱鐵矿以及它們各种混合物的測定，就是以这种色变时间的長短为根据的。

初 步 試 驗

此次用作液色鑑別法研究的矿物岩石約四十种，按所含 MgO 的高低分：10%以下的有十二种，10—16%八种，16—21.7%十四种，21.7—37%四种，37%以上的两种。大部分为細粒岩石，其中有20种系由江油馬角坝区中三迭紀及中上泥盆紀的地层中采集而来。呈粗粒結晶者，仅五六种。

在試驗中，除选用各种指示剂外，还按試料粒度，試剂濃度，試料与試剂比例，分別进行了試驗。初步試驗証明：

(1) 試料粒度不宜过粗，粗了色变时间要長，且取样有一定困难，色变时间不易固定，鑑別价值就不高了。在試驗中所用的粒度为每平方公分 400 篩孔，再小的篩孔尚未試驗。

(2) 試剂可由水、鹽酸及指示剂溶液三种配成。指示剂的多少关系不大，过少时顏色变化不显，每 100 毫升試剂中，含 0.5% 甲基橙溶液 4.5 毫升比較适当。鹽酸的量对色变影响很大，量太少，色变时间太快，測定結果精确度不高，量太多，pH 值不易上升，色变时间很長，或者无色变現象发生。此次实验所用的試剂鹽酸濃度有三种，濃者为每 100 毫升試剂中含 2% 鹽酸(12N 鹽酸比水为 1:19)溶液 1.12 毫升，此种溶液簡称为一般試剂。中等的为 100 毫升試剂含 2% 鹽酸 0.56 毫升，此种溶液簡称为中速試剂。濃度小的每 100 毫升試剂中含 2% 鹽酸 0.28 毫升，相当于普通滴管的五滴，此种溶液簡称为快速試剂。

(3) 試料(矿粉)与試剂的比例与色变時間的关系亦很密切, 試料多色变時間快, 試剂多則慢或者色变不显著。按上述三种試剂而論, 試料与試剂之比以 1 克: 212 毫升升較为合适。

(4) 每次所用矿粉的数量, 对色变時間也有显著影响, 当矿粉与試剂的比例一定时, 矿粉多, 色变時間長, 矿粉少, 結果不易精确。此次在实驗中对矿粉量的試驗尚不多, 所采用的每次为 0.0052 克, 試剂为 1.11 毫升升, 相当于普通滴管一次所吸取的液量。

按上述矿粉粒度, 矿粉与試剂的数量, 分別用一般、中速及快速試剂进行了試驗。試驗結果如图 1—4 所示。图中石灰岩、白云岩及菱镁矿的界綫皆系以 MgO 为标准(一般工业标准), MgO 含量小于 16% 者为石灰岩; 大于 35% 者为菱镁矿, 介于兩者之間者(即 16—35%) 为白云岩。

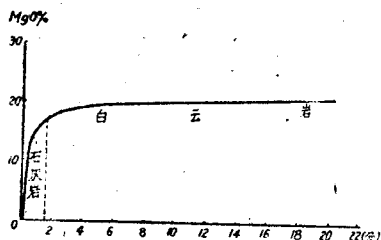


图 1. 快速試剂色变曲綫(一)

快速試剂結果如图 1 及图 2, 图 1 为 22 分鐘內試剂色变曲綫, 图 2 为 7 小时內試剂色变曲綫。此种試剂可于短時間內將各种白云石質矿物岩石定出, 由于方解石在这种試剂中引起色变速度太快, 石灰質白云岩与白云質石灰岩有时不易鑑別。

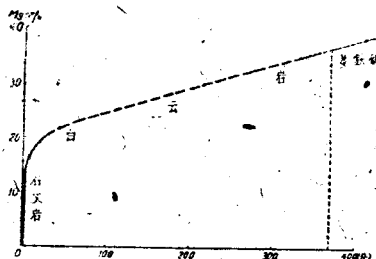


图 2. 快速试剂色变曲线 (二)

中速试剂色变时间与MgO的关系如图3, 石灰岩使试剂完全变黄的时间一般为10分钟, 对于含6—18% MgO 的矿物岩石中所含MgO的测定误差可保持在15%以内, 18%以上的矿物, 可保持在10%以内。

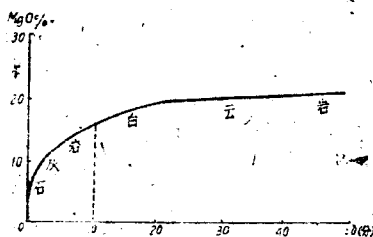


图 3. 中速试剂色变曲线

一般试剂试验结果如图4, 石灰岩与白云岩的分界线大致为80分钟。这种试剂对于白云岩中所含 MgO 的测定精确度

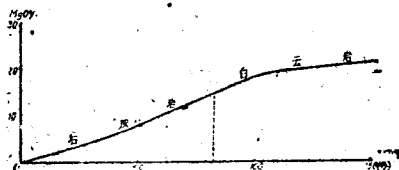


图 4. 一般试剂色变曲线

很高，誤差可保持在 5 % 以內，唯色變的速度比較慢，標準白云岩要 2.5 小時才可使試劑完全變黃。

野 外 工 作 法

液色法的試驗，可以與野外地質觀察同時進行，現將必需的試劑和工具以及操作方法敘述如下：

(1) 試劑：濃鹽酸一瓶，臨時用清水配成 2% 的稀溶液。0.5% 甲基橙溶液一瓶，也可攜帶它的固體，臨時配為溶液。

(2) 用具：帶有滴管的滴瓶三只，分別用以盛裝配好的試劑。滴管每次的吸液量要求 1.1 毫升。小試管四五十只，活動小試管架兩只，此種試管架要求能用時裝起，用後可以拆開，便於攜帶。量斗及試管刷各一，量筒可以用小試管及一定的瓶子代替，每平方公分四百孔小銅篩一只。

角匙一把，為了便於量取定量的礦粉裝入試管底部試驗可以在角匙柄尾鑽一淺孔（圖 5），孔徑和孔深為二公厘。



圖 5. 取定量礦粉的角匙

(3) 三種試劑的配法：

	2% 鹽酸 (毫升)	0.5% 甲基橙 (毫升)	水 (毫升)
一般試劑	1.12	4.48	94.4

中速試劑	0.56	4.48	95.0
快速試劑	0.28	4.48	93.2

配制少量試劑，可用一只大試管，先分別滴入4滴2%鹽酸及16滴0.5%甲基橙，再充水近滿搖動之即成為一般試劑。中速試劑鹽酸減為兩滴，快速試劑減為一滴。

(4) 試驗步驟：樣品取得后，用地質錘击為粉末，過篩。如未備篩子，可將樣品反復多击几次，使樣品全部成為細粉，手指攪之無粗糙感即可。

如一次所試驗的樣品較多，可將礦粉按層位次序或采集地點順序編號。

排好試管，用角匙柄上的淺孔取好礦粉裝進試管底部，所取礦粉量要尽可能保持一定，戰時要反復振動匙柄，使孔內礦粉正好裝滿，孔外如沾有礦粉，用指拭去。裝礦粉時，先將試管水平套上匙柄，然后立起振動角匙，如此既可避免礦粉損失，又可使礦粉全部集中於試管底部。

在已裝好礦粉的試管中，各加清水一小滴，如試管底部潮濕這一步驟可以取消。

用每次可以吸取約為1.1毫升溶液的滴管吸起中速試劑，順序注入試管；完畢后，記下時間，開始觀察色變現象。如發現某一試管僅有上部一層顏色不變，可取起試管稍稍搖動，使全部顏色一致，便于比較。分別記下各試管完全變成黃色的時間，按時間長短決定岩石種類并估計出MgO的含量。

為了使結果精確可靠，每一樣品須試驗三次，第一次試驗完畢后，再將礦粉按色變時間的長短順序排列試驗，如上述法取好礦粉，按由慢而快的順序加進試劑，即先加色變慢的礦粉的試劑，后加快的，以便觀察比較。