

矿物原料

第 | 輯

地 質 出 版 社

矿 物 原 料

第 一 輯

地 質 工 業 社

· 1958 · 北 京

礦 物 原 料

第 1 輯

編輯者 地質部礦物原料研究所

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056号

發行者 新 華 書 店

印刷者 地 質 印 刷 厂

北京廣安門內教子胡同甲32号

印數(京)1—1,400册 1958年1月北京第1版

開本31"×43⁷/₁₆ 1958年1月第1次印刷

字數170,000字 印張78¹/₁₆

定價(10) 1.10元

目 錄

前言	(4)
----------	-------

地質勘探与岩礦鑑定

超基性岩石的特征与鉻鉄礦的关系	葛書華 (5)
-----------------------	-----------

化 学 分 析

用分光光度法同时測定銅、鈷、鎳	楊翼華、張佩樺 (14)
高含量銅的紅內分光光度法測定	張菊芬、張佩樺 (22)
鉛、鋅、鈷、鎳礦中銅的測定	張志元 (27)
鋁土礦、粘土礦中二氧化硅的容量測定法	吳宁生、鐘世詢 (36)
用氯化鋁及动物膠測定含氟礦石中的二氧化硅	何銘慈 (43)
碘量法測定鋅时砷的分离試驗	儲亮儔、雷俊雄 (46)
光譜法測定条紋岩中的鉍	趙 枏 (49)
在煤和烟道灰中鉻的光譜測定	G. J. 皮特、 <u>M. F. 弗勒契</u> (56)
利用新試剂——鉍試剂Ⅱ作鉍的比色測定	Г. Г. 卡拉諾維奇 (61)
鉍、鋁及其他元素的提取分离法	И. П. 阿利馬林 (65) И. М. 吉 巴 魯
在礦物原料中測定鉍的过氧化氫—特里龍S 磷酸鹽重量法	П. И. 瓦 西 里 耶 夫 Р. Л. 波特 瓦列 娜婭 (68) А. А. 拉 夫 罗 娃
用乙二胺四乙酸滴定鉍	J. S. 弗里茲 (71)
熔融法分解試样应用于極譜測定銅、鋅、鉛及鎳	А. И. 利 亞 赫 Е. В. 利 西 齐 娜 (76) З. Н. 希斯捷洛娃
用PAN作指示剂的氨羧絡合微量滴定法	Н. 弗拉希加 (80) Н. 阿 勃 亭
以硫(代)乙酰胺还原在鉄礦熔渣及耐火材料中測定全鉄	P. H. 斯考勒斯 (83)

加 工 試 驗

某地鉛鋅礦石浮选試驗的探討	趙湧泉、王成學 (90)
某地磷塊岩礦石的浮选实例	趙湧泉、張秀娥 (97)
礦物原料的冶金試驗研究工作	董智虞 (103)
关于耐火粘土加工試驗的体会	加工研究室非金屬組 (107)
东南密苏里复雜銅鉛鈷鎳礦石的选礦研究	M. M. 芬尼等 (116)
矽酸銅与砂石的分离浮选	R. W. 魯特 (121) C. C. 戴維特

前 言

随着我國地質勘探工作的發展，近年來，礦物原料的綜合研究工作也有了相應的發展。但是，為了滿足日益發展的國家工業建設的需要，還必須不斷地改進技術，學習新的科學方法，以便更多、更快、更好、更省地進行這一工作。目前全國已有不少部門在從事與礦物原料綜合研究有關的工作，各方面一定會出現若干值得推廣的新經驗。出版“礦物原料”的目的就是為了交流這些經驗，並適當地介紹世界上有關的先進方法。因此，它的內容將包括地質普查勘探方法的討論；礦物原料綜合研究試驗的經驗；同時也包括國際上，尤其是蘇聯的有關先進科學知識的介紹。

進行礦物原料的綜合研究，為地質勘探工作不斷地提供更為經濟合理的工作方法和充分利用國家的礦產資源，不是少數人或研究機構所能單獨完成的事情，而是必須和生產工作取得密切的聯繫，必須獲得廣大的從事生產工作的同志們的協助，以便從生產實踐中取得豐富的資料。因此，我們十分希望所有從事有關這種工作的讀者，能夠在本專輯上發表和報導工作中的寶貴經驗，使這一專輯在促進增產節約和提高科學研究水平方面起一定的作用。

最後，這個專輯的編輯是一種嘗試性的工作，我們誠懇地希望讀者提出批評和指正。

地質部礦物原料研究所

超基性岩的特征与鉻鉄礦的关系

葛 書 華

· 引 言

大家都知道超基性岩与鉻鉄礦的关系最密切，但是究竟那一种超基性岩与鉻鉄礦的关系最密切并且是鉻鉄礦的生成母岩？直到目前还是在探討中。对鉻鉄礦的研究早在十九世紀中叶就已經开始，后来阿倫斯(Allens)按着人們对鉻鉄礦礦床成因的看法归納成三个时期，第一个时期(1874—1900)鉻鉄礦被公認為是蛇紋石化过程中的產物，第二个时期(1900—1929)鉻鉄礦被認為是岩漿分泌的產物，并受重力下沉的影响使得能够集中，第三个时期从1929年以后对鉻鉄礦的成因又有新的見解，从1929—1931在美國經濟地質雜誌上曾有多篇文章討論，最后由桑璞遜(Simpson)及費瑟尔(Fisher)二氏之意見將鉻鉄礦礦床成因的分类分为三类：①早期岩漿分泌礦床；②晚期岩漿分泌礦床；③热液礦床。对晚期岩漿所形成的礦床的成因又有新的見解，就是熔离学說及重力液体聚積的学說，而这种学說得到了人們的广泛支持，由于人們知識的增長对鉻鉄礦礦床成因的解釋越來越趋向于正确了，現在完全否定了鉻鉄礦为蛇紋石化造成的結果。在已往的工作中对鉻鉄礦的成因論述較多，而对岩石的特征与鉻鉄礦的关系叙述的較少，一般人們的概念只知道鉻鉄礦是生在橄欖岩、純橄欖岩及蛇紋岩中，而对这些岩石都具有那些特征，如何進行分类的，它們与鉻鉄礦有什么关系很少闡述而且对超基性岩的分类也不一致。在我國对超基性岩及鉻鉄礦的研究僅才开始，現在还提不出一个很完善的找礦的理論來，因此在本文里只介紹一下我們的一点初步的不成熟的經驗及工作方法供作參考，可能对在超基性岩工作的同志有所帮助。

超基性岩的定名方法及原則

1. 定名的方法，在野外最主要的就是根据肉眼观察，对岩石的顏色、結構、風化的特征、物理性質、形狀、產狀及礦物成分進行詳細的描述，同时对岩石進行分类及定名，以便作为岩性分帶及進行找礦的主要根据。超基性岩很少是新鮮的未变質的岩体，所以在描述时要特別詳細，例如黑色致密狀蛇紋石化純橄欖岩、黃綠色蛇皮狀蛇紋石化純橄欖岩、綠黑色含磁鉄礦斑点的蛇紋石化輝石橄欖岩，这几个岩石的名字看起來很長也很囉嗦，但是我們一看就曉得了每种岩石的基本特征。这种定名方法还是很必要的，刚开始时可能不習慣，但是習慣了就曉得了它的优点。例如，綠黑色含磁鉄礦斑点的蛇紋石化輝石橄欖

岩，我們就知道其中含有少量的磁鐵礦及15—30%的輝石并且發生了蛇紋石化。疙疸狀蛇紋石化輝石橄欖岩其表面呈疙疸狀，由于風化的結果沿其輝石及絹石的解理容易脫落而造成凹下的侵蝕洞。當蛇紋石化很強時則纖維蛇紋石都被致密的葉狀蛇紋石代替，因此比解理完全的輝石或絹石難風化構成疙疸突出表面^①。這種現象在蛇紋石化較甚的地區常常見到，如內蒙的超基性岩就具有這種現象。

2. 超基性岩定名的原則主要是按着輝石的含量多寡進行分類，但是由于超基性岩絕大多數都遭到了蛇紋石化而變成蛇紋岩，為了對超基性岩的類型進行詳細分帶所以仍然按着蛇紋石化後保存下來的結構及礦物成分定原來岩石的名稱。如上所述，假設在蛇紋石化沒有保存原岩的結構或礦物則稱蛇紋岩，如片狀蛇紋岩。由于超基性岩絕大部分都有蛇紋石化現象，所以要特別注意岩石的結構及所出現的絹石或輝石的假形。為了查明岩石與礦床的關係在工作中就必須搞清楚岩石的化學成分，究竟是哪一種元素比較集中，哪一種元素比較分散。

計算輝石含量的最方便的方法是目測比較法，用一張方格紙，大小不限，按着所需要的百分數剪下一塊，再將剪下的一塊剪成大小不同的碎屑貼在同樣大小面積的方格紙上，如圖1，將這種圖可以貼在野外記錄簿上以便在野外隨時應用。

下面就按着輝石的含量分開詳述：

A. 超基性岩的分類

一、純橄欖岩 輝石含量在5%以下，一般呈綠黑色—灰綠色。粒狀或致密狀結構。風化後呈灰綠—灰白色，有時呈污染的褐色。粒狀結構比較顯著，風化後常成松散狀，表面很粗糙。但是有的結構緊密並出現很漂亮的蛇皮狀花紋。由于蛇紋石化之故硬度變小，容易用小刀刻划。有的地區還見有褐紅色的純橄欖岩，如同長石類礦物，這種顏色稱為“退色”，故可稱退色純橄欖岩，但是在地形的陡坡，沖刷很甚的地方或岩體之深部就不見這種退色現象。根據顯微鏡的觀察，這種退色現象都是由粉末狀褐鐵礦分布在蛇紋石之間隙或劈紋中造成的，並與自形的磁鐵礦的小點伴生。但是有一些露頭較好的致密狀超基性岩由于長期風化的結果表面也呈現光滑的蟹黃色，如同酸性岩石風化之表面，按其礦物成分、結構、硬度及磁性肉眼即可區別開。

若是在超基性岩生成以後未遭到壓力的話，則原岩的結構應保存得很好，一般都成粒狀結構或網格狀結構。網格狀結構造成的原因就是因為在蛇紋石化時橄欖石或輝石中的鐵析出形成磁鐵礦而沿着橄欖石或輝石的間隙排列造成，當鉄份過多的時候，析出的磁鐵礦有時集成黑色的斑點，具有強的磁性，有時能使羅盤失效。內蒙朝根山的超基性岩就是富鉄的岩漿所形成的。若是蛇紋石化不甚強烈還有一些殘留礦物保存的話，則出現較顯著的粒狀結

^①野外實際所見到的輝石橄欖岩表面的不平，是由輝石凹下去造成，不是由輝石突出造成，這與在1955年出版的“普查須知”一書上（105頁11節）所講的情況相反。

構，中間為橄欖石，邊緣為纖維蛇紋石，所分泌出的磁鐵礦也較少，而纖維蛇紋石的中間常為均質蛇紋石（或片狀蛇紋石）。若是蛇紋石化特別強烈則纖維蛇紋石常被葉狀蛇紋石代替，而均質蛇紋石又被纖維蛇紋石代替。有時還可見到滑石、石棉脈及鉻尖晶石，在磁鐵礦分布較多的地方還出現綠泥石。

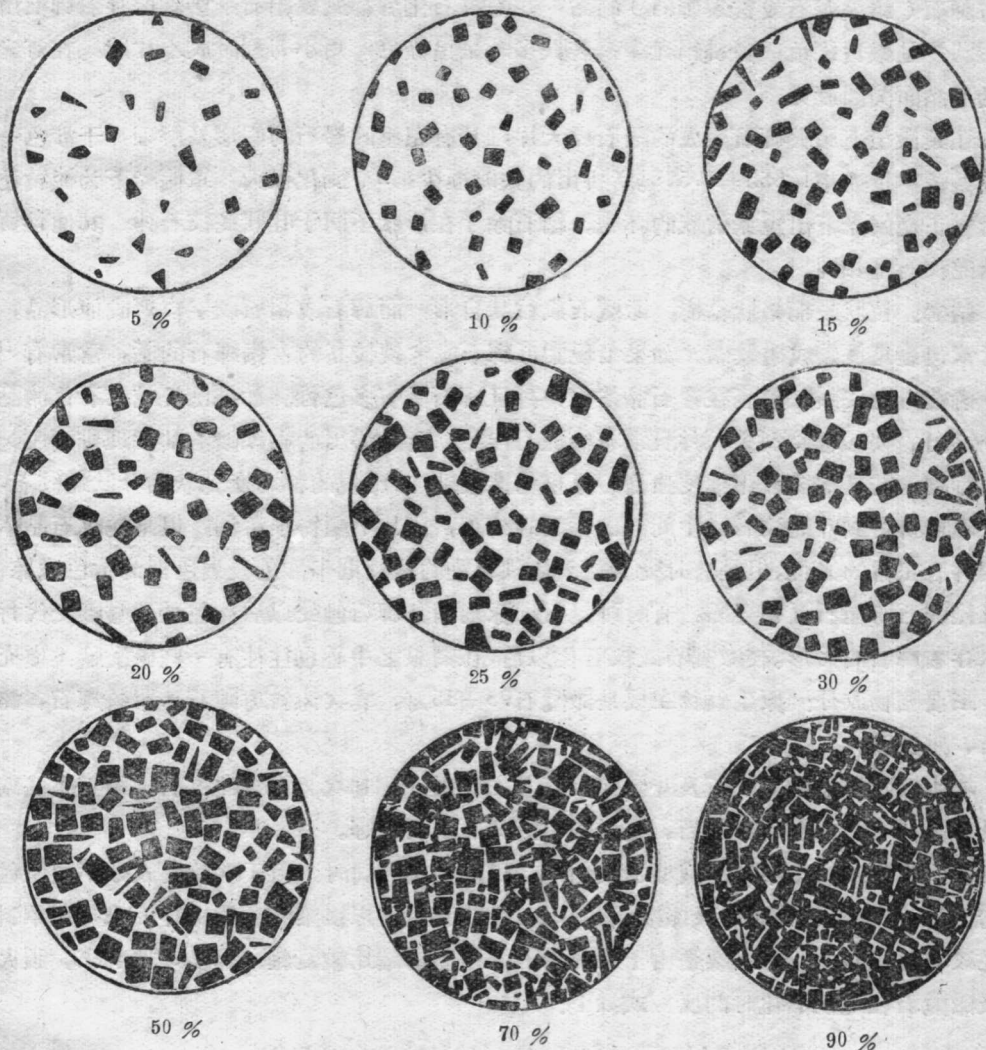


圖 1. 礦物顆粒百分比估計圖（根據瓦赫羅麥耶夫）

主要礦物成分為橄欖石，但是在蛇紋石化以後都成為橄欖石假形的蛇紋石，其次為輝石或蛇紋石化後變成的絹石，並有少量的鉻鐵礦及磁鐵礦。在蛇紋石化後最主要的礦物為纖維蛇紋石、葉狀蛇紋石及均質蛇紋石，其次為滑石、綠泥石及磁鐵礦。有時可見透閃石、褐鐵礦及石棉。而石棉一般都成彎曲的纖維狀，並且垂直脈壁生長，具有較高的干涉色及折光率，褐鐵礦成無定形，褐色，半透明或呈污染蛇紋石狀態出現。

二、含輝石純橄欖岩 此類基本上仍屬於廣義的純橄欖岩（кизнёдов）的範疇，但是

輝石的含量比第一種大3倍，從5—15%，除輝石增多以外大致是與第一種純橄欖岩的特征相同。肉眼即可看到較多的近于正方形的輝石斑晶呈均勻的或不均勻的分布。輝石斑晶一般都在1—3mm之間，黑綠色，蛇紋石化之后呈黃綠色，即是被慣稱的絹石（bastite），解理清楚可見，風化面常凹下去，與橄欖石比較起來而成平滑之表面。如果這些輝石都是斜方輝石（頑火輝石或古銅輝石）的話，在蛇紋石化后都變成絹石，仍然保存着輝石解理及形狀，呈嫩黃綠色，發絲絹光澤，若鉄多時呈黑綠色，用小刀刻時成小片狀，在燈光或陽光下晶面閃閃發光。

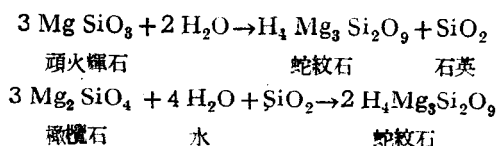
在顯微鏡下頑火輝石生成的絹石成大片，具有完整的輝石的假形及解理，干涉色一級灰到亮黃，折光率1.555—1.573。所析出的鉄礦極少， $2V$ 變化很大，單偏光下為淡黃色，有時在正交偏光下出現鋸齒狀的環帶。絹石除了在形狀不同於葉狀蛇紋石外，其他性質與葉狀蛇紋石都相同。

結構：粒狀或網格狀結構，橄欖石成粒狀自形，而輝石或絹石成半自形或他形晶，並且常常包裹鉻鉄礦或磁鉄礦。如果出現紫蘇輝石或含鉄較高的古銅輝石的話，常常有“希勒”構造，磁鉄礦被包裹在輝石晶體內，並且輝石具有多色性。如果已經蛇紋石化的話，則分泌出的鉄礦也特別多，並且常有綠泥石伴生。所分泌出的磁鉄礦沿其解理排列成為平行的行列。若是蛇紋石化極度強烈時原來結構被破壞，出現的都為交叉狀的葉狀蛇紋石，則磁鉄礦被排擠到葉蛇紋石的中間，成雜亂的分布，薄片下顯得很污濁，但是蛇紋石晶體很清潔并有正常的光性，但是有時受了氫氧化鉄污染的緣故則干涉色及表色都為黃色或棕色。並且綠泥石與絹石互相穿插，有時可見石棉脈割切。輝石蝕變以后往往被碳酸鹽交代並且也保存着輝石的假形。在橄欖石蛇紋石化以后，在網眼之中心也往往有一些碳酸鹽類填充。

主要礦物成分：原生礦物主要是橄欖石95—85%，其次為斜方輝石、單斜輝石、鉻尖晶石、磁鉄礦。

次生礦物：纖維蛇紋石及葉狀蛇紋石占主要成分，其次為均質蛇紋石、絹石磁鉄礦及少量的綠泥石、方解石、滑石、菱鎂礦、透閃石及石棉等。

這些次生礦物多半是熱液期造成的，在蛇紋石化的同時，由於礦物的成分不同所蝕變的情況也不一樣，頑火輝石及橄欖石最容易蛇紋石化，所以很難完整的保存下來，而單斜輝石蛇紋石化比較緩慢（主要是由於單斜輝石的結晶構造比較複雜）容易殘留下來。頑火輝石及橄欖石在蛇紋石化時的反應式如下：



由反應公式可以清楚的看出，頑火輝石先蛇紋石化，因為頑火輝石加水只放出 SiO_2 即可，而橄欖石不但需要吸收水而且也需要 SiO_2 ，但是這種成分需要含 SiO_2 的熱液供給，而單斜輝石或含鉄較高的紫蘇輝石它們的反應公式更是複雜，吸收及排除的成分也較多，因此蛇紋石化也比較慢，但是由於頑火輝石的晶體較大，有時有很小的殘晶存在，但這不能說明

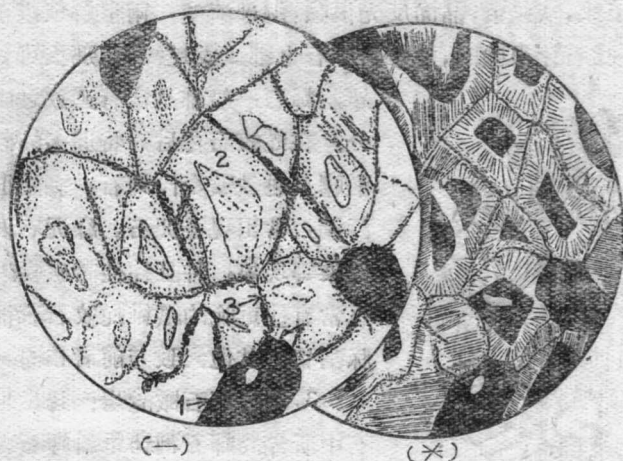


圖 2. 內蒙古烏斯納里蛇紋石化純橄岩
1—鎂鐵礦; 2—蛇紋石; 3—磁鐵礦

紋石, 中間為均質的, 邊緣為纖維狀的。肉眼觀察輝石或絹石成平滑的斑晶, 而橄欖石或具保存着橄欖石形狀的蛇紋石都成粒狀 1 mm 左右, 黑黃色, 濕潤后較清晰易看。蛇紋石與橄欖石及輝石容易區別, 前者硬度小 2.5—3, 葉狀蛇紋石可達 3.5, 易刻划成白色粉末, 常有滑動面出現, 斷開成油脂光澤, 暗綠色。

鏡下常成假斑狀結構, 輝石或絹石結晶較大, 解理面平滑如同斑晶, 蛇紋石化后成網狀結構, 分泌出的磁鐵礦特別少, 輝石或絹石多半成自形或半自形包裹或局部圍繞橄欖石生長。綠泥石出現較少, 而橄欖石在蛇紋石化后往往被少量磁鐵礦及網格狀結構的蛇紋石構成橄欖石的假形。鉻尖晶石常成半自形及他形填充在橄欖石的間隙中, 亦常見到被輝石所包裹, 很少見到鉻尖晶石(單礦物結晶)包裹輝石或絹石。如果輝石為紫蘇輝石則蛇紋石化后所分泌出的鐵礦要多, 而且橄欖石也分泌出大量的鐵, 使蛇紋石之顏色加深, 并帶有磁性。礦物成分除輝石含量之差別以外, 其他與上相同。

2. 輝橄欖岩: 除橄欖石外有兩大大類輝石——斜方系及單斜系輝石組成。這兩類輝石用肉眼區別比較困難, 但是此類岩石若已蛇紋石化那么就容易區別了。斜方輝石容易蛇紋石化, 常變成黃綠或深綠色的絹石, 松脂光澤或絹絲光澤, 薄片狀, 表面很光滑, 無其他雜質, 硬度很小, 鏡下為絹石的光性, 很少有殘晶存在, 無其他雜質交替。而單斜輝石由

它本身的反應較橄欖石慢。

三、輝石橄欖岩: 輝石含量 15—30%, 而橄欖石的含量在 85—70% 左右, 按輝石的種類可分三類:

1. 斜方輝石橄欖岩: 輝石含量 15—30%, 而且都為斜方輝石, 其特征與含輝石純橄欖岩很相似, 但是輝石的含量比前者要多得多, 而輝石的晶體也較大, 中等粒度為—5 mm 左右, 很容易區別, 蛇紋石化后輝石變為黃綠色絹石, 橄欖石變為網狀結構的蛇

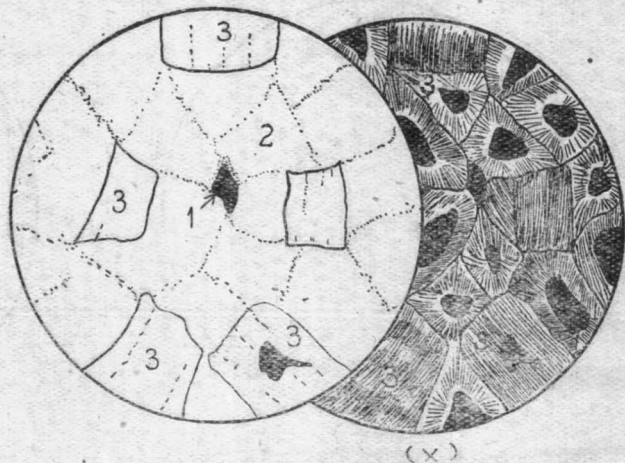


圖 3. 內蒙古蛇紋石化斜方輝石橄欖岩
1—鎂鐵礦; 2—蛇紋石; 3—絹石; 4—均質蛇紋石

于蛇紋石化較緩慢，常常有殘晶保存下來，灰綠色，晶面反光很強，解理清楚，兩組解理近于直交而構成階梯狀，硬度較高。如果蛇紋石化很強時，連單斜輝石也都變成蛇紋石，那么可知

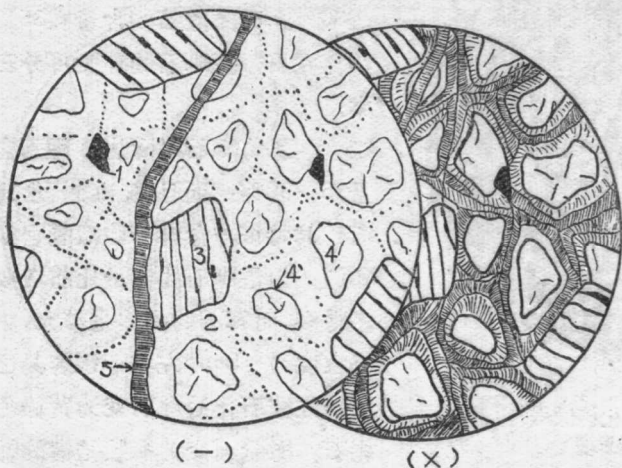


圖 4. 西康蛇紋石化輝石橄欖岩

1—鉻鐵礦；2—蛇紋石；3—輝石；4—橄欖岩；5—石棉脈

單斜輝石一般都是含有鈣鉄之成分，在蛇紋石化后，特別多的碳酸鹽及磁鉄礦交代輝石，表面很污濁，常出現透閃石、綠泥石及鉄染等現象，并且往往帶磁性。也常有些更晚的纖維蛇紋石石棉脈割切。其他大致与前者相同。

3. 單斜輝石橄欖岩：此类岩石中所含的輝石都为單斜輝石。其中普通輝石最常見，有时为易變輝石，異斜輝石及鈣鉄輝石等。这种輝石就是在蛇紋石化比較強的地区也常保存下來。如內蒙朝根山的輝石橄欖岩中的輝石就有殘晶存在。該区的蛇紋石化現象特別強烈，但是仍然有輝石殘晶存在，橄欖石完全变成了叶狀蛇紋石（叶狀蛇紋石为蛇紋石的高級變質產物），重結晶現象很顯著，但是輝石仍然有很多殘留，这說明了單斜輝石是难蛇紋石化的。單斜輝石在蛇紋化以后出現多种變質礦物；除蛇紋石外还常有磁鉄礦、綠泥石、方解石，透閃石及滑石等，不像頑火輝石那样單純。單斜輝石在标本上用肉眼观察呈灰白的綠色，風化后成褐鉄礦污染的溶洞，風化表面呈褐黃色而且不平，出現很多黑色豆狀的磁鉄礦斑点，帶有強的磁性，突出表面，有时呈条帶狀。輝石晶体稍大2—5 mm左右，包裹或圍繞鉻尖晶石及橄欖石，結構与上相同。

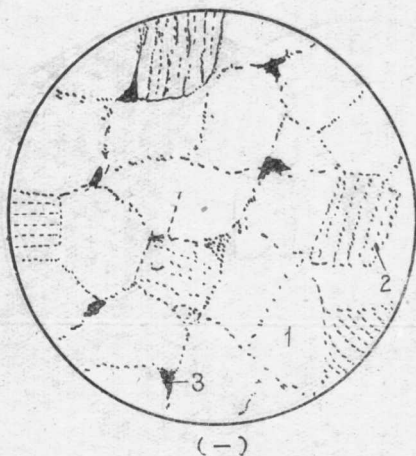


圖 5. 內蒙古朝根山全蛇紋石化單斜輝石橄欖岩

1—蛇紋石；2—輝石的假形；3—磁鉄礦

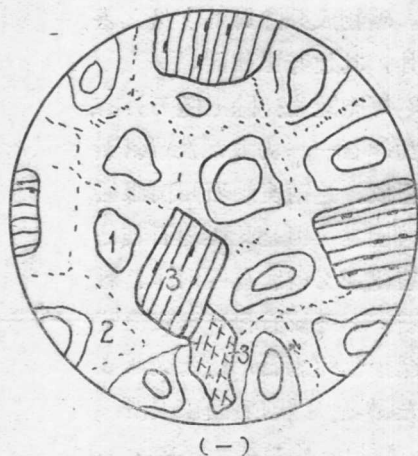


圖 6. 西康蛇紋石化橄欖岩

1—橄欖岩；2—蛇紋石；3—單斜輝石

四、橄欖岩：輝石含量 30—70%，比前者要高得多，而且種類也比較複雜，一般是單斜輝石為主要成分，蛇紋石化不甚劇烈，輝石較新鮮，岩石風化面很粗糙灰綠色，斷面不平呈黑綠色，粗粒狀結構，鐵的成分很高，蛇紋石化后有較高的磁性，輝石一般為半自形或自形晶。鉻尖晶石較少見，磁鐵礦及鈦鐵礦漸漸增多。

五、橄欖輝石岩及輝石岩：這兩類岩石以輝石為主要成分，橄欖石次之，橄欖石含量在 10—20% 時為橄欖輝石岩；在 10% 以下時則為輝石岩。主要為單斜輝石組成，并有少量的角閃石及副成分的磁鐵礦及鈦鐵礦成散點狀，鉻鐵礦很少見。若經過熱液作用則橄欖石常變成蛇紋石及滑石，輝石則變為角閃石，而原生之角閃石變成陽起石或透閃石滑石，西康的超基性岩就有這種現象。輝石的邊緣為角閃石圍繞。粗粒狀結構，深黑綠色，風化面為暗綠，灰綠或褐黃色，表面粗糙，風化后較松散。在此類岩石內尋找鉻礦希望不大，但是對鈦鐵礦床、銅鎳礦床比較有利。雖然對鉻鐵礦不利但也應當弄清楚它與上幾種岩石的關係。

六、蛇紋岩：除以上幾種能鑑定出原岩名稱的岩石以外，還有一種不能鑑定出原岩名字的岩石——蛇紋岩，對尋找鉻鐵礦也特別有利。這種岩石的特徵就是全部變成了蛇紋石并且不保存原岩的結構，片理很發育，硬度小，黃綠—深綠色，絹絲光澤及臘脂光澤，片理面呈光滑的擠壓面并有擦痕，剖面成貝殼狀，都為葉狀蛇紋石及纖維蛇紋石組成，均質蛇紋石少見。石棉脈多割切片理。

B. 鉻鐵礦的成分與岩石的關係

鉻尖晶石類礦物是類質同像的化合物。其化學成分變化很大，主要以鐵、鉻、鋁三元素形成一簇混晶。當鐵和鋁增高時，則鉻相對降低。鉻鐵礦是否能利用主要取決於 Cr_2O_3 : FeO 之比值，其值愈大，工業價值也就愈大。這種高品位的鉻鐵礦就應當產在與它相適應的岩石內，這種岩石就是含鐵較少的超基性岩漿所形成的岩石。超基性岩侵入體隨着分異作用而所形成的岩石成分也不一樣，雖然是一個岩漿源，但由於分異的結果而所形成的岩石種類各有差別。岩漿的化學成分隨着物理化學條件的改變而進行着分異作用，如溫度的改變及其他成分的加入，都會促使某一部分提早開始結晶。離子半徑較小的結晶力較大的元素最先析出形成晶体， Fe^{+++} ， Mg^{++} ， Cr^{+++} ， Fe^{++} 為離子半徑較小的元素，因此它們在岩漿的早期析出形成礦物。鐵、鎂與矽酸在岩漿之早期形成高溫的穩定礦物，如橄欖石及輝石。由於 Mg^{++} 離子半徑 ($0.78 \text{ \AA}$) 比 Fe^{++} ($0.83 \text{ \AA}$) 小，因此在早期形成的結晶中鎂比鐵富集，即是鎂與矽酸形成最簡單的礦物——橄欖石及斜方輝石。如果岩漿分異的愈完善則岩漿的下部鎂質愈富集。鉻是強烈親氧元素，鉻、鐵、鋁與氧成類質同像的化合物——鉻尖晶石，由於這三種元素的離子半徑較小，結晶力較大，所以在岩漿之前一階段就已析出（主要是橄欖輝石岩或橄欖岩以前，輝石橄欖岩或純橄欖岩形成的同時或稍后）。鉻元素的集中從很多分析的實際材料中可以清楚的看出，鉻是集中在早期形成的最基性的岩石內。局限性很大，而且隨着岩漿分異的過程——由基性到酸性而減少。這是由於鉻的地球化

學特性所決定，它在岩漿結晶之早期高溫高壓之條件下就可以形成穩定的氧化物。如果岩漿冷卻較緩慢，而又有揮發份存在的話，則鉻與其他元素可以在較長的時間內保存在熔融的殘余岩漿內，這樣就有條件使鉻元素富集形成礦液。當富鎂的橄欖石及極少量的頑火輝石形成以後或者說純橄欖岩形成以後，這個富鉻的礦液就集中在它的頂部或者沿着硬化了的母岩的主要構造（裂隙、接觸帶、軟弱帶、破碎構造帶）貫入而形成高品位的後期岩漿礦床。如層狀、脈狀扁豆狀等礦床，其特點是與圍岩之界限清楚。當然構造條件也是形成礦床主要因素之一，例如破碎帶、軟弱帶、接觸帶等。如果這個含鉻的礦液帶有很多鐵、鎂及矽酸，沒有經過濾清作用，則形成中品位的或低品位的礦床。如果岩漿冷卻速度很快則鉻元素來不及集中而形成散點狀的無工業價值的礦床，有時也能形成有工業價值的礦床。雖然揮發物可以使鉻鐵礦之結晶期向後拖延，但是總也不能延長到橄欖輝石岩以後，因為鉻元素一方面受著揮發物的影響而使結晶期向後延長，另一方面受著原子構造的控制而又不能延長得很長，並且後來結晶的矽酸鹽的構造及成分愈來愈複雜而與簡單化合物——鉻尖晶石之結晶期相差太遠，如單斜輝石及角閃石的內部構造及化學成分比鉻尖晶石複雜得多，所以說鉻尖晶石之結晶期不會拖晚延到橄欖輝石岩以後，即是有的話，則 $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ 之比值也一定很低如上所述，是指岩漿在比較穩定的環境下進行分異的結果。如果有壓力存在的話，這個含揮分之礦液就被排擠到遠處的已經硬化了的圍岩（一般指母岩）內形成礦體，當然也是沿着圍岩的構造帶貫入。這種礦體與圍岩的界限非常清楚，圍岩一般還是純橄欖岩或輝石橄欖岩，有時是橄欖岩。如果在岩漿分異的過程中受著強烈的造山運動的影響使岩漿分異不完善，冷卻速度不一致，所形成的岩石種類則無規律，多半為雜岩出現，有時並有岩脈及斜長岩出現。在這種情況下，所出現的鉻鐵礦與圍岩的關係就不甚規律，因為在岩漿分異過程中重的礦液熔離體應當向下移動，但是由於強烈的壓力迫使它同殘余的岩漿向上或他處移動而形成鉻造礦岩。例如，南非布希維爾德之鉻鐵礦在純橄欖岩及斜方輝石橄欖岩為主要礦體，而在蘇長岩內它成鉻礦——斜長石（基性長石）——輝石岩的岩床貫入其中，相反的情況也有。在斜長岩內也有富含鉻鐵礦及古銅輝石的礦帶，這毫無疑問是由於部分集中了的礦液伴隨著頂部之殘漿被排擠到他處凝固成各種形狀的侵入體。這種類型的礦體一般都含相當數量之鐵鎂矽酸鹽礦物。在上述的情況下所形成的有工業價值的礦床，大多數仍然是在純橄欖岩及輝石橄欖岩內。在這種類型的岩石區尋找鉻鐵礦時，除了應當注意純橄欖岩及輝石橄欖岩內，在這種類型的岩石區尋找鉻鐵礦時，除了應當注意純橄欖岩及輝石橄欖岩外還應當注意構造帶，因為這種地區的構造帶對找礦特別有利。因此我建議在純橄欖岩或頑火輝橄欖岩內或者它們的混合帶內尋找高品位的鉻鐵礦希望最大。

讓我們舉幾個例子看，南非布希維爾德之鉻鐵礦床是產在純橄欖岩內。蘇聯南肯皮爾賽及薩拉諾夫的鉻鐵礦礦床也在純橄欖岩夾斜方輝石橄欖岩帶內，鉻鐵礦品位很高 Cr_2O_3 —55—60%，而在斜方輝石橄欖岩與二輝橄欖岩之接觸帶內的鉻鐵礦品位次之， Cr_2O_3 —42—48%，在二輝橄欖岩內的鉻鐵礦更次之含 Cr_2O_3 —32—38%。中國祁連山之鉻鐵礦也是產在含斜方輝石的純橄欖岩內而且品位非常好。內蒙的鉻鐵礦在含斜方輝石純橄欖岩（輝石都已蛇紋石化）內的礦石成分較好，礦體也大，而單斜輝石橄欖岩的礦石成分較次。

($\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ 值低), 礦体較小, 而且都成小礦巢出現无工業价值。从以上的实例中可以看出高品位的鉻鉄礦一般都產在純橄欖岩及頑火輝石橄欖岩內, 其原因就是因为岩漿氧化物的地球化学所决定。鉻尖晶石的方程式($\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$)中, 除 Al^{+++} 、 Cr^{+++} 三价离子外, 尚有二价陽离子族 FeO 及 MgO 。鎂的离子半徑比二价鉄小, 因此在早期形成的鉻尖晶石中鎂比二价鉄要富集。最先結晶出來的氧化物中富含三价鉻、鉛及二价鎂, 当結晶作用繼續進行时, 則二价鉄及三价鉄就愈來愈多, 使之后來結晶的礦物富含鉄。若在岩漿早期之結晶礦物中有 Fe^{++} 、 Fe^{+++} 、 Al^{+++} 的存在, 会使鉻鉄礦中的鉻的成分降低。若是鎂高而鉄、鉛少时, $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ 之比值也愈高, 因此說, 富鎂貧鉄的岩漿所形成的超基性岩則鉻鉄礦的品位高, 所以在純橄欖岩及頑火輝石橄欖岩找高品位的鉻鉄礦希望最大。

鉻鉄礦的成分: 鉻鉄礦包括所有的鉻尖晶石类礦物, 鉻鉄礦的工業价值取决于 $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ 比值, 其值愈大, 則对熔鑄鉻鉄合金愈是有利。比值 2.5 以上的可以作为冶煉合金的原料, 2.5—1.6 的可以作耐火材料及鉻鹽生產用, 所以要知道某一种礦石适合于那一种工業用途, 必須嚴格的化学分析及鑑定, 用物理方法很难鑑定出鉻尖晶石的种类, 只能大概的划分范围, 礦石的品位范围可以粗略的用下列方法区别:

1. 高品位的鉻鉄礦 $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ 在 2.5 以上, Cr_2O_3 60—40%。黑色, 暗金屬光澤, 无磁性—弱磁性, 有电磁性, 条痕棕褐色, 薄片半透明, 蛇紋石化后边缘很少有磁鉄礦析出。光片的反光率低于磁鉄礦, 对各种試剂无反应。用濃磷酸与礦石粉末 (磷酸: 礦石粉末 = 50:1) 煮沸呈翠綠色。

2. 中品位的鉻鉄礦: $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ 在 2.5—1.6 之間, Cr_2O_3 40—32%。黑色, 暗金屬光澤, 弱磁性—中磁性 (粉末可用磁鉄吸起, 顆粒大的不易吸起), 条痕黑棕色, 薄片半透明, 黑棕色或黃色而且边缘常有一圈磁鉄礦圍繞。反光率低于磁鉄礦, 但是更接近磁鉄礦。对各种試剂无反应, 用磷酸与礦物粉末 (50:1) 煮沸呈綠色—黃綠色。

3. 低品位的鉻鉄礦: $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ 在 1.6 以下, Cr_2O_3 之含量在 32% 以下, 黑色, 金屬光澤, 強磁性或中磁性, 条痕黑色, 薄片微透明近于黑色, 蛇紋石化后分泌出磁鉄礦分布在边缘。反光率几乎等于磁鉄礦。用磷酸与礦石粉末煮沸呈淡黃綠色—微黃綠色。

以上这种鑑定方法只能作为一个参考, 其中所提到的顏色、透明程度、条痕及磁性等不是以精确的数字來控制的, 因此需要仔細的觀察所作出的結果, 如顏色、磁性等。沒有一定的經驗是比較困难的, 但是可以找一些标准的礦物經過化学分析的作对比來划分范围。

参 考 文 献

1. 鉻鉄礦 塔塔沐諾夫著。地質出版社, 1953年。
2. 地球化学專輯第 1 輯 (53—67頁) 地質出版社, 1956年。
3. 地質譯叢后期岩漿氧化礦石的形成 (1957年3月)。
4. 礦床学第二篇, 金屬礦床部分 (27頁) 別捷赫等著。地質出版社, 1953年。
5. 地質集刊, 第 1 輯 (未公开的刊物) 李漢著。

用分光光度法同时测定銅、鈷、鎳

楊翼華 張佩樺

I. 提 要

在定量分析上应用分光光度法是有他独特的优越性(1)(2),因其所用光的光帶狹窄,选择性高,測量元素不論含量高低所得結果都很精确,且能一次同时測定几个元素(3)(4)(5)(6),对生產上意义很大。國際上在应用分光光度法測定各种物質的含量和研究很多有机物質的分子結構等已做了相当多的工作,但具体应用在礦石分析上还是很少的。分光光度法是我室化学分析今后研究方向之一,在这方面过去我們沒有做过什么工作,这个試驗僅僅是我們对这一工作的初步嘗試,为今后的研究工作摸索一些經驗。

应用二乙基二硫代氨基甲酸鈉(Sodium diethyldithiocarbamate)比色法定銅(7)已很普遍。除銅之外,鈷、鎳,也与此試劑生成有色化合物(7)(8),而且也有人应用此試劑的比色法定鎳(9)(10)。在用此試劑以比色法定銅时,無論用保护膠的水溶液法(11)(12)或有机溶媒提取法(8),鈷、鎳都会發生干擾,在前一种情况下是鈷鎳使溶液產生混濁,在后一种情况下是鈷、鎳与銅一起進入有机溶媒中。用有机溶媒提取法定鎳时,銅、鈷同样發生干擾。

Nasänen和Tamminen(13)最早提出应用二乙基硫(代)氨基甲酸鈉以分光光度法同时測定銅、鈷、鎳,后来Chilton(14)对这方法作了更詳細的研究。Chilton的方法很簡單,在檸檬酸鹽与焦磷酸鈉的水溶液中,調節pH为8.5—9.0或4.0—6.5(15),用四氯化碳提取銅、鈷、鎳的二乙基二硫代氨基甲酸鈉鹽,分別在波長为436、367及328m μ 測定消光值,經過一个公式計算便可求得銅、鈷、鎳的含量。

本文以Chilton的方法为依据,介紹用CФ—4分光光度計試驗的結果,包括吸收光譜、克分子消光系数、pH的影响、干擾元素及应用在礦物上的分析結果等。我們求得的克分子消光系数(Molar extinction coefficient)与Chilton的稍有出入,而吸收光譜与干擾元素的試驗結果則与Chilton的大致相同。此法应用在銅鎳礦、鉄礦和錫礦分析上,所得的結果与用其他方法所做的結果相符合。

II. 試劑之制备

1. 4%焦磷酸鈉溶液: 溶解4克A.R.焦磷酸鈉 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 于100毫升水中。
2. 35%檸檬酸銨溶液: 称取35克A.R.檸檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,加10毫升水,3滴酚紅指示剂,用A.R.氨水(1:1)中和至指示剂由黃變紅,加水稀釋至100毫升。
3. 0.1%二乙基硫代氨基甲酸鈉溶液: 溶解0.1克二乙基硫(代)氨基甲酸鈉于100毫升

水中，用四氯化碳提取至有机層无色。

4. 0.1%：酚紅指示剂溶液：0.1克酚紅溶于100毫升20%的乙醇中。

5. 2%鹽酸洗液

6. 四氯化碳，A.R.

7. 标准銅溶液，1毫升含100 γ Cu：溶解0.1000克A.R.銅片在10毫升1:1的硝酸中，加10毫升1:1硫酸，蒸發至冒三氧化硫白煙，稀释至1000毫升。

8. 标准鈷溶液，1毫升含50 γ Co：溶解0.2020克再結晶的并在空气中干燥的A.R.氯化鈷 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于少量水中，加5毫升濃鹽酸，移入1000毫升容量瓶中，稀释至刻度。

9. 标准鎳溶液，1毫升含100 γ Ni：溶解0.1000克A.R.金屬鎳于10毫升濃硝酸中，加10毫升1:1硫酸，蒸發至冒三氧化硫白煙，稀释至1000毫升。

III. 分析手續

称取0.1克礦样于150毫升燒杯中，加10毫升濃鹽酸，加热十余分鐘，加3毫升濃硝酸，加热至礦样完全溶解。洗去表面皿，蒸發至干，用少量水吹洗杯壁，加入約1毫升濃鹽酸，再蒸發至干。加2毫升濃鹽酸及20毫升水，盖表面皿，煮沸使鹽类溶解。用7—9厘米的中速定性濾紙過濾。在過濾前，先用2%的热鹽酸洗液洗滌濾紙4—5次，以除去濾紙中的銅、鈷、鎳濾液用100毫升容量瓶承接，燒杯和濾紙用2%热鹽酸洗液洗滌。濾液冷却后用水稀释至刻度，搖勻。

用移液管吸取一部分溶液于75或125毫升的短頸分液漏斗中。吸取的溶液中，含鉄不得超过5毫克，銅不得超过40 γ ，鈷、鎳不得超过30 γ 。向分液漏斗加入4毫升4%的焦磷酸鈉溶液，2滴酚紅指示剂，用1:1氨水中和至指示剂由黃变紅。加1毫升檸檬酸銨溶液，2.0毫升0.1%二乙基硫代氨基甲酸鈉溶液，2毫升四氯化碳，剧烈振盪2分鐘。將四氯化碳層放入10毫升有塞的比色管中。这样的提取進行3—4次。用四氯化碳稀释至10毫升，搖勻，在离心机中轉动5分鐘，使四氯化碳層十分澄清。

用CФ—4分光光度計，1厘米厚的比色池，以空白溶液作参考溶液，分別在波長328、367和436 $\text{m}\mu$ 測定消光值。波長在328、367、436 $\text{m}\mu$ 时，狹縫分別是0.22、0.09、0.025。將所得讀数按下式計算銅、鈷、鎳的含量。

$$\text{Cu}\% = \frac{47.67 \times E_{328} - 5.13 \times E_{367} - 1.82 \times E_{436}}{G} \times 10^{-4}$$

$$\text{Co}\% = \frac{44.47 \times E_{367} - 4.76 \times E_{328} - 3.24 \times E_{436}}{G} \times 10^{-4}$$

$$\text{Ni}\% = \frac{19.63 \times E_{328} - 29.60 \times E_{367} - 0.78 \times E_{436}}{G} \times 10^{-4}$$

E_{436} ——在波長436 $\text{m}\mu$ 时的消光值。

E_{367} ——在波長367 $\text{m}\mu$ 时的消光值。

E_{328} ——在波長 $328m\mu$ 时的消光值。

G——用于提取的礦样重量, 克数。

IV. 試 驗

1. 吸收光譜及波長的选择:

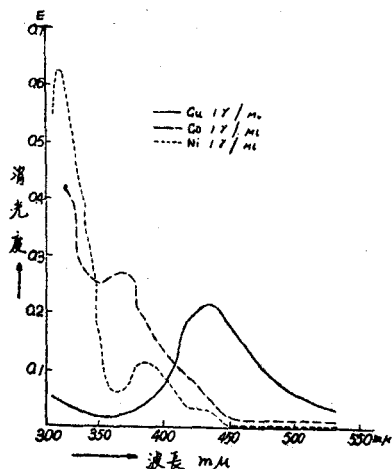


圖 1. 銅、鈷、鎳、的吸收光譜

銅、鈷、鎳的二乙基硫代氨基甲酸鈉鹽在四氯化碳中的吸收光譜如圖 1。此吸收光譜与 Chilton 的相似。在 $320m\mu$ 以上, 銅是只有一个波峯 ($436m\mu$), 鈷有两个波峯, 321 和 $367m\mu$, 鎳在 $328m\mu$ 有一个主要波峯, 在 $393m\mu$ 还有一个次要波峯。我們根据 Chilton 的意見, 选择 436 、 367 和 $328m\mu$ 三个波長來測定銅、鈷、鎳三个元素。

2. 克分子消光係数:

依照分析手續, 用 1γ /毫升与 2γ /毫升銅、鈷、鎳的二乙基硫(代)氨基甲酸鹽的四氯化碳溶液, 取 1 厘米厚的比色池, 分別在 436 、 367 和 $328m\mu$ 測得銅、鈷、鎳的克分子消光係数(見表 1)。

此数值比 Chilton 的高, 見表 2。

銅、鈷、鎳的克分子消光係数

表 1

元 素	消光係数	波 長			
			$436m\mu$	$367m\mu$	$328m\mu$
Cu			13470	1271	
			13724	1175	2415
			13470	1271	2319
	平均:		13554	1239	2367
Co			2475	15973	23812
			2770	15973	23694
			2652	16032	23812
	平均:		2632	15992	23772
Ni			1878	3932	36036
			1702	3990	35918
			1819	3990	35566
	平均:		1799	3971	35840

本文求得的克分子消光係数与 Chilton 的係数之比較

表 2

元 素	消光係数	波 長									
			$436m\mu$	$367m\mu$	$328m\mu$	$436m\mu$	$367m\mu$	$328m\mu$	$436m\mu$	$367m\mu$	$328m\mu$
Cu	本文		13554	12850	2367	本文	1260	2367	本文	2230	2367
	Chilton		12850	1239	2230	Chilton	1260	2230	Chilton	2230	2230
	差 %		+ 5.5	- 1.6	+ 6.1	差 %	- 1.6	+ 6.1	差 %	+ 6.1	+ 6.1
Co	本文		2632	15992	23772	本文	14340	23772	本文	21820	23772
	Chilton		2560	15992	21820	Chilton	14340	21820	Chilton	21820	21820
	差 %		+ 16.4	+ 11.5	+ 8.9	差 %	+ 11.5	+ 8.9	差 %	+ 8.9	+ 8.9
Ni	本文		1799	3971	35840	本文	3910	35840	本文	35210	35840
	Chilton		1720	3971	35210	Chilton	3910	35210	Chilton	35210	35210
	差 %		+ 4.5	+ 1.5	+ 1.8	差 %	+ 1.5	+ 1.8	差 %	+ 1.8	+ 1.8