

一九五九年
全国稀有分散元素
地质专业会议文集

—— 第二集 ——

稀有分散元素矿物分析方法

国家科学技术委员会
中国科学院地质研究所 編

(内部资料·注意保存)

科学出版社

一九五九年

全國稀有分散元素 地質專業會議文集

地質部地質研究所編

地質部地質研究所地質研究所編

地質部地質研究所編
地質部地質研究所編

地質部地質研究所編

地質部地質研究所編

一九五九年

全国稀有分散元素地質
专业會議文集

第二集

稀有分散元素矿物分析方法

国家科学技术委员会
中国科学院地質研究所 編

(内部資料·注意保存)

科学出版社

1962

內 容 簡 介

本书是一九五九年度召开的全国稀有分散元素地质专业会议文集第二集。书中主要介绍一部分稀有分散元素的分析测定方法，其中有硫化矿石中硒、碲的分析测定；钼、锗、铈的光谱分析测定法；钛铁矿的全分析；含钽、铌、铯、铀、镭等元素矿物的分析测定；利用纸色层分离法对矿石中元素的分离测定以及这些元素的微量快速测定法等。这些分析、鉴定方法，都是近年来我国青年科学工作者实验研究的成果。这些成果将对今后研究开展稀有分散元素的矿石分析测定工作具有很大推动作用。

一九五九年
全国稀有分散元素地质
专业会议文集
第二集
稀有分散元素矿物分析方法

編 者 国家科学技术委员会
中国科学院地质研究所
出版者 科 学 出 版 社
北京朝阳门大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可證出字第 061 号
印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂
发行者 科 学 出 版 社

1962 年 7 月第 一 版 书号：2185 字数：111,000
1962 年 7 月第一次印刷 开本：787×1092 1/18
(京) 0001-1,650 印张：5 5/9

定价：0.80 元

目 录

稀有元素矿物化学鑑定法.....	鍾志成	1
黑鎢矿中钽的光譜分析.....	侯 瑛	7
鈦鉄矿的全分析.....	田淑貴	11
銻、鍺的光譜同时測定	孟淑德	25
硫化矿石中硒、碲的快速比色測定	蔣凤亮	31
硒与碲的同时微碘量法測定.....	邓維羣 何銘茲	38
紙色层分离法測定矿石中鈷、鉍	徐紀宏 高延俊	48
关于铌、鉭矿物化学的某些問題	张 靜	54
微量鉭的快速測定.....	郭志冲	77
矿石中鎳的快速极譜測定.....	何菊芬 姜昌元	82
鋇在碳酸鈉溶液中的极譜性能及輝鉍矿中鋇的測定.....	张志龙	89
分离鈷的新方法.....	錢翠麟	94

希有元素矿物化学鑑定法

鍾志成

(中国科学院地質研究所)

目前希有元素研究工作正在一日千里地飞跃发展, 野外普查勘探和室内加工研究人員也驟然扩大, 有一定的工作經驗的干部也赶不上当前工作的需要, 对希有元素矿物的鑑定分析自然就存在有一定的困难, 特別在設備較差的野外工作中, 这一方面的困难就显得十分突出。由于缺乏一种簡便可靠的方法, 只单纯地依靠肉眼观察, 就容易造成一些鑑定上的錯誤。如在伟晶岩地区工作时很容易把鈦鉄矿、鈦鉄金紅石、錫石等鑑定为鈷鉄矿或鉬鉄矿; 把石英誤認為白色綠柱石, 在砂矿中把褐帘石誤作为鈷鉄矿。在砂卡岩或气成热液矿脉中把日光榴石和普通的鈣鉄石榴石混淆起来, 在碱性岩地区把黑榴石誤認為鈦鉍鈣鈾矿等等。在室内工作中也往往由于缺乏正确的鑑定, 而造成反工浪费的例子也是不少的。所以介紹一种簡易的希有元素矿物的鑑定方法, 就十分必要了。

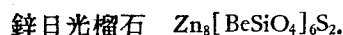
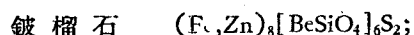
在鑑定希有元素矿物时有必要将各种方法, 根据具体情况灵活地配合起来应用。例如从观察矿物的产状开始, 然后再进一步观察或試驗一些简单的物理性質: 如晶形、顏色、条痕(或粉色)、光泽、解理、断口、硬度、比重、磁性、发光性、导电性及放射性等。另外便是試驗其化学性質, 如溶解或熔融情况, 利用吹管分析及微化分析等以鑑定其中的主要元素。在設備完善时则可再进一步作詳細的研究: 如測定光学常数、电学常数、热学性質、空間羣及晶格常数和研究矿物的化学組成等等。通过这些步骤以后, 差不多对所有的矿物都可达到鑑定的目的。但是在大多数情况下, 有时仅仅观察或試驗矿物的某一种或两种性質就可以达到目的。对于大多数的矿物來說, 构成矿物的基本物質是阳性元素和酸根, 所以在鑑定矿物时, 在結合观察物理性質的前提下, 起决定性作用的便是矿物的化学鑑定法。

应用化学鑑定法作矿物的元素鑑定, 过去也有不同方案, 如斑点試驗、微化分析、吹管分析等, 这些方法各有利弊, 共同的缺点是分解矿物的困难。在希有元素矿物的鑑定方面, 我們提出以磷酸溶矿法为主的化学鑑定法。根据几年来的实际工作, 說明在一定的情况下, 矿物在磷酸中溶解的难易, 便是鑑定的依据, 溶解以后带有特殊的

顏色,有时也是決定矿物的因素。現在將鑑定步驟叙述如下:

选取純粹的矿物做成 100—200 号篩孔的粉末,取 0.3 克左右,放入 100 毫升的圓錐瓶中加入比重 1.70 的磷酸 5—10 毫升,加热溶解,当溶液开始沸騰以后即进行檢驗。

(1) 以蘸有醋酸鉛水溶液的濾紙片于瓶口与发生的气体接触,濾紙上出現黑色斑点 (PbS)。假如該矿物为褐色、灰色、黄色或綠色的块体,外观与普通石榴石相似,粉末为白色,比重 3.2—3.4,硬度 6—6.5,产于砂卡岩或气成热液矿脉中,則該矿物应为日光榴石族矿物。当矿粉溶解完全后,分出浓溶液的一半,加入硝酸鉍結晶,温热,由于錳 (Mn^{2+}) 的存在会出现紫紅色到浓厚的蓝紫色;另一分以水稀释为 20—30 毫升,取出一滴于玻璃載片上与一滴硫氰酸汞鉀相混合,以鑑定鋅;在其余的溶液中加入赤血盐以鑑定鉄 (Fe^{2+})。为了更进一步証实起見,則取矿粉烧制过氧化鈉珠球,溶于水,以 1,2,5,8-四羥蒽醌的酒精溶液鑑定鈹,鈹的存在溶液会变成蓝色。然后再依据鉄、錳、鋅三成分鑑定的結果,而加以区分:



(2) 假如將逸出的气体通入含有氯化鈣的稀氫氧化鈉溶液,出現白色沉淀 (CaF 或 $CaCO_3$),然后加入 36% 的醋酸使成微酸性,以观察反应:

1 如加入醋酸即冒泡,并发嘶嘶的声音,沉淀部分溶解,即为氟碳酸盐矿物,再行鑑定其中的希土元素,即取出稀释后的溶液約五分之一,加入氫氧化鈉使成硷性,希土元素存在即出現白色沉淀,再加入过氧化鈉,搖匀,沉淀染成黄色,即証明有鈰存在,可按表 1 查对。

表 1

产 状	顏色	比重	硬度	补 充 鑑 定	矿物名称	化 学 組 成
产于碱性岩或碱性的高温热液交代矿床中	赤褐黄	4.9	4—4.5		氟碳鈰礦	$CeFCO_3$
同 上	黄	4.5	4—5	稀释后的溶液中加入几滴 H_2SO_4 生成白色沉淀,將沉淀滤出,用饱和碳酸鈉水加热处理过滤,沉淀中鑑定鈹和鋇。	氟碳鋇鈰礦	$(CeF)Ba(CO_3)_2$
同 上	褐、淡黄	3.9	4—5		氟碳鋇鈰礦	$4Ce(OH)CO_3 \cdot Sr(CO_3) \cdot 3H_2O$
同 上	褐黄	4.4		取一滴溶液于玻片上加一滴 1:1 H_2SO_4 于显微镜下观察 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 結晶成針状或草束状。	氟碳鈣鈰礦	$(CaF)(CeF)Ce(CO_3)_3$

2. 上述之白色沉淀,当加醋酸后全部溶解,则为碳酸盐矿物,同样依上法进行铈的鉴定,再按表 2 查对。

表 2

产 状	颜色	比重	硬度	补 充 鉴 定	矿物名称	化 学 组 成
产于花岗伟晶岩中为氟铈镧矿的次生矿物	黄	3.19			菱铈镧矿	$[Ce]_2(CO_3)_3$
产于花岗伟晶岩中为矽铈矿的次生矿物	白、 红褐		6.5—7	铈的反应不显著	水菱铈矿	不 定

3. 上述之白色沉淀,加醋酸不溶解,也不放出二氧化碳气泡,则为氟化物。假如矿物为浅黄色,新鲜断面为蜡黄色,粉末为白色,晶体呈板状,硬度 4—5,比重 5.7 产于花岗伟晶岩中。取几滴溶液以氢氧化钠及过氧化钠鉴定铈,有非常显著的铈的反应,则为氟铈镧矿。

(3) 假如以上的酸根不存在,矿物粉末为赤褐色或浅褐色,当加热溶解至溶液沸腾时,矿粉原来的颜色即行消失,而出现白色的混浊,这种混浊物直到磷酸中的水失去后才能溶解,则可能为希土元素的磷酸盐矿物,再按表 3 查对。

表 3

产 状	颜色	比重	硬度	补 充 鉴 定	矿物名称	化 学 组 成
产于花岗岩、花岗伟晶岩中	赤、黄褐、 绿	4.9—5.3	5—5.5	取少许溶液鉴定铈,用 $HClO_4$ 溶矿,稀释后,加入钼酸铵钼酸混合液,即出现磷钼钒黄的黄色	独居石	$CePO_4$
同 上	黄、绿、 褐、赤	4.4—4.5	4—5	溶于 H_3PO_4 较独居石慢,不溶于过 $HClO_4$ 无铈的反应	磷钒矿	YPO_4

(4) 矿物粉末在磷酸中溶解迅速,沸腾后透过溶液,可以看到游离出矽酸($SiO_2 \cdot XH_2O$),继续加热则行溶解,溶液无色假如所鉴定的矿物,新鲜断面为黑色,粉末为灰绿色,比重 3.4—4.2,硬度 5.5—6,产于黑云母型花岗伟晶岩或花岗岩中,晶体呈板状或长方柱状,以氢氧化钠及过氧化钠鉴定,显铈的反应。则本矿为褐帘石。

另外溶解情况与褐帘石相同,但比重较大,为 4.0—4.5,硬度 6.5—7,颜色为深绿色、黑色产于白云母型花岗伟晶岩中,铈的鉴定反应不大显著;烧过氧化钠熔球使矿物分解,熔球溶于水过滤,滤液中以 1,2,5,8-四羟基醌鉴定显铈的蓝色。则为矽铈矿。

(5) 矿物粉末加热溶解,当溶液开始沸腾时,矿粉的绝大部分即行溶解,溶液无色,假如粉末为黑色或赤黑色即可能为磁铁矿、赤铁矿、或钛铁矿、然后可以根据磁性及钛的反应,加以区别,若为钛铁矿则溶解后,稍待冷却,以水稀释,加入过氧化钠,摇匀,溶液显橘黄至红色,即为钛铁矿。

矿物粉末难于溶解,溶解后的溶液无色,则可能为钛铁金红石、钶铁矿、钽铁矿等。然后按表 4 查对。

表 4

产 状	颜 色	比 重	硬 度	补 充 鉴 定	矿 物 名 称	化 学 组 成
产于花岗岩伟晶岩及花岗岩中	黑	4.47	6.5	稀释过的 H_3PO_4 中加 Na_2O_2 呈橘红色	钛铁金红石	不 定
同 上	黑	5.3—7.3	6	矿粉溶解后浓溶液分为两份,一份加 NH_4NO_3 温热,出现锰的蓝紫色,一份稀释后加入金属铈,一小时后,出现铈的黑灰色	钶(钽)铁矿	(Fe, Mn) (NbTa) ₂ O ₆

(6) 矿物粉末溶解后无色,继续加热则出现蓝色,即按表 5 查对。

表 5

产 状	颜 色	比 重	硬 度	补 充 鉴 定	矿 物 名 称	化 学 组 成
产于伟晶岩及热液矿脉中	黑、赤褐	7—2.5	4.5—5.5	加入金属锡,加热后蓝色更为显著,稍冷以水稀释,加入 $AgNO_3$ 及 $(NH_4)_2S_2O_8$ 煮沸,即显高锰酸的紫红色	黑钨矿	(Fe, Mn)WO ₄
同 上	白、褐绿	5.9—6.1	4.5—5	加入金属锡蓝色更显著,取一小块矿物放入 HCl 中,加入金属铈则矿物表面显鲜明的钨兰被膜,矿物于玻片上以 1:1 HCl 溶解加入 H_2SO_4 , 可见到 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的针状或草束状的显微结晶	白钨矿	CaWO ₄
同 上	褐黄	6	2.5	溶于 HCl, 可看到针状 $PbCl_2$ 的显微结晶	钨铅矿	PbWO ₄

(7) 矿物粉末溶解后,热时显黄色,冷后无色或显很弱的黄色,表示有四价铈或五价钽存在,按表 6 查对。

(8) 矿物粉末溶解后,溶液显绿色或黄色,稍待冷却以水稀释,加入过氧化钠,绿色变为黄色,溶液中仅仅见到黄色,按表 7 查对。

(9) 矿物粉末溶解后,溶液显绿色或黄绿色,稍待冷却以水稀释,加入过氧化钠,绿色消失,溶液变为橘黄色到橘红色,按表 8 查对。

表 6

产 状	颜色	比重	硬度	补 充 鉴 定	矿物名称	化 学 组 成
产于碱性岩或碱性高温热液交代矿床中。	黑褐	5	5.5	矿粉溶解后以水稀释,取一部分,加入几滴二苯胺磺酸钠溶液呈蓝紫色,表示有四价铈存在,另一分加 Na_2O_2 显铈的橘黄色,再有一分加金属铈还原,首先能看到三价铈的蓝紫色,后见铈的黑灰色	易解石	$(\text{Ce}^{4+}\text{La}\cdots\text{Th})(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_6$
产于花岗岩伟晶岩中	赤褐	4.01	6 ±	稀释后加入几粒 Na_2O_2 溶液显樱桃红色,加入氟化铈,其色不褪,并出现白色的氟化物沉淀	集宁石	ABO_4 A = Th, Fe, Ca, TR. B = Si, P, V ⁵⁺
同上	黑、棕	4.9	6.5	稀释后,以二苯胺磺酸钠检查四价铈,另一分加金属铈,首先看到铈($\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{4+}$)的绿色,再看到铈(Ti^{3+})的蓝紫色,最后看到铈的黑灰色	震旦矿	XZO_4 X = Ce^{4+} , La, Nd, Th, U... Z = Ti, Nb, Ta, Si...

表 7

产 状	颜色	比重	硬度	补 充 鉴 定	矿物名称	化 学 组 成
产于花岗岩伟晶岩及某些花岗岩中	黑褐	4.5—5.5	4.5	结晶为长方柱状,矿粉溶完后溶液呈浅绿色,取加过 Na_2O_2 的溶液之一半,加入 NH_4F ,则铈的黄色褪却,出现大量的稀土元素氟化物沉淀。另一分加金属铈鉴定铈	褐钨铀矿	$\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6$
同上	黑	5.6—6.1	5—6	主要呈块状,稀土元素含量较褐钨铀矿少,铈较褐钨铀矿高	钨铀矿	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}^{4+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

表 8

产 状	颜色	比重	硬度	补 充 鉴 定	矿物名称	化 学 组 成
产于花岗岩伟晶岩及热液矿脉中	黑	4.5—5.4	4.5	呈长柱状,矿粉溶解后成深绿色,稀释后加金属铈只能看到铈的紫蓝色,无铈的反应。加入 NH_4F 无显著的稀土沉淀	铈铀矿	U, Ca, Fe 的偏铈酸盐
同上	黑、绿	3.8—4.2		铈高,稀土元素少,铈与铈高	铈铈矿	
同上	黑	4.7—5.4	5—6.5	稀土元素较铈铈矿高	黑稀土族矿物	

(10) 磷酸中不溶解的矿物：在稀有元素矿物中磷酸不溶解的矿物有綠柱石、鋯英石等；白色綠柱石很象石英，遇到这种情况，則必須作鈹的补充鑑定。鋯英石有很好的晶形，但在砂矿中不易与独居石相区别，利用磷酸中的溶解与否，即可达鑑別的目的。

几点小結：

在几年的工作中，我們在室內和野外应用了磷酸溶矿法对稀有元素矿物作了一些鑑定工作，給工作带来了不少的便利。当工作有了一定的經驗以后，甚至根据矿物溶解状态，就可以判断出所要鑑定的矿物属于那一类甚至是那一种。本方法需要的設備簡單，操作迅速，与各方面配合能达到多快好省的目的。

研究稀有元素矿物、矿床、地球化学，必須做矿物研究工作，只作元素的分析是不够的，有必要知道元素的存在状态，这样才能对矿床的評价、儲量計算、加工选矿等，提供出确切的意見，減少工作中不应有的困难。

稀有元素矿物的研究和鑑定是一件繁重而复杂的工作，应用以上的方法一般只能鑑定出属于那一类的矿物，更詳尽的研究必須經化学組成等着手，才能达到目的。

黑鎢礦中鈦的光譜分析

侯 英

(中国科学院地質研究所)

黑鎢礦中鈦的光譜分析也和其他元素一样,大体上分为两类方法。一类是在黑鎢礦 $MnFe(WO_4)$ 中直接測定鈦的方法,另一类是預先对黑鎢礦加以化学处理而后进行鈦的光譜分析的方法。

关于鈦的光譜分析方法有不少作者进行过研究,如 A. K. 魯薩諾夫(Русанов)及 A. И. 康德拉米娜(Кондрамина)^[4,2]、O. A. 庫里斯卡婭(Кульская)及 O. Ф. 弗多汶科(Вдовенко)^[3]、A. 克伐尔海姆(Kvalheim)、H. 斯特洛克(Strock)^[4]、H. B. 里租諾夫(Льзунов)和 Л. И. 索斯諾夫斯卡婭(Сосновская)^[6] 等人及我国辽宁冶金研究所^[5]、江西有色冶金研究所^[7],都以不同的对象和条件作了鈦的分析工作。

我們在最近两年来对含鈦的黑鎢礦和一些少量的其他矿石中鈦的光譜分析进行了工作。我們的目的是搞一个通用方法。这个方法是基于把各种矿石矿物处理成主要化学組成成为 Fe_2O_3 、 MnO_2 、及少量 SiO_2 、 CaO 的粉末物质而后摄譜。对于黑鎢礦來說,除去鎢以后就基本上是这样的組成混合物。大家知道,鎢的譜綫很多,如果它存在于分析試样中,不仅加深了照象底板的背景,而且也干扰着我們所采用的分析綫 $ScII\ 2552.359\ \text{\AA}$, 因为在这个位置恰好有一条鎢的弱綫—— $W\ 2552.359\ \text{\AA}$, 尽管其強度为鈦綫的 1/25, 但在大量鎢存在时仍对分析有干扰, 所以对于黑鎢礦必須除去鎢才能进行分析。我們拟定了下述的化学处理方法; 方法的原理是基于鎢属于酸族元素的性質 $[WO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2WO_4 \downarrow]$ 。具体处理过程如下:

称取 0.5 克黑鎢礦样品于 100 毫升烧杯中,加入 5 毫升 HNO_3 及 15 毫升 HCl , 置低温电炉上在攪拌下使矿样徐徐溶解, 鎢即呈黄色鎢酸析出。但为了使矿样溶解完全, 再加入同量王水繼續溶解, 蒸发至干, 立即自电炉上取下烧杯, 冷却, 沿烧杯壁注入蒸餾水 20 毫升, 繼加 40 毫升浓氨水, 放在电炉上加热至沸 5 分钟, 促使氢氧化物沉淀凝聚, 然后于称过重量的 5892 小滤紙过滤, 以 30% (体积比) 氨水淋滤洗滌沉淀 5—6 次, 为了除去吸附于沉淀中的大量銨盐, 用水洗滌 3 次。此时析出之黄色鎢酸即被氨水溶解与沉淀成两相分开而滤入滤液中。而后将經過洗滌的沉淀連同滤紙及

漏斗放入烘箱中于 150°C 烘干 1.5—2 小时,把載有沉淀之濾紙称重,称得的重量減去濾紙重即为处理后之殘渣重 W。在處理的过程中我們沒有使用 NaOH 溶解錳酸,是为了避免引进大量的难以除去的鈉盐。經該法处理后之 100 多个样品攝譜检查 $W_{2927 \text{ \AA}}$ 及 $W_{2944.4 \text{ \AA}}$ 等灵敏綫均未发现錳的譜綫。經過这样处理后的黑錳矿样品的濃縮系数一般在 0.4—0.7 之間。

有的資料中曾提到当鉄超过 15—20% 时对分析綫 ScII 2552.359 Å 有干扰^[2]。但是我們用 Hilger 大型攝譜仪攝得的譜帶中 ScII 2552.395 Å 右側附近之 Fe2552.607 Å 对分析綫并无干扰,其間的波差为 0.248 Å, 虽然当鉄的含量超过 15—20%, 但这样的波差已无害于測光。在另外的材料中也提到鉑族元素对 ScII 2552.359 Å 有干扰^[6]。如众所周知,对于出自酸性岩的黑錳矿來說鉑族元素是不可能存在的,因而这些元素的干扰則无需顧慮。

文献指出,在关于 Sc 的光譜分析的文献中大多使用 La 作内标元素,也有用 Zr 作内标的。但是在 H. B. 里租諾夫与 Л. И. 索斯諾夫斯卡娅的方法中却使用了以背景为内标的絕對黑度測光法,这个方法避免了使人煩惱的大量地加入内标后的研磨工作。因而我們采用了这个省時間的办法。实践証明,以背景为内标的絕對黑度法的效果是良好的,所作的工作曲綫是稳定的,均与横坐标成 50° 的交角,不发生超过 2° 的角度偏移,由此得到的分析結果的重現性及准确度是好的(图 1)。

关于鈷在标准粉末中及在經化学处理后的殘渣中的蒸发情况及标准粉末与处理

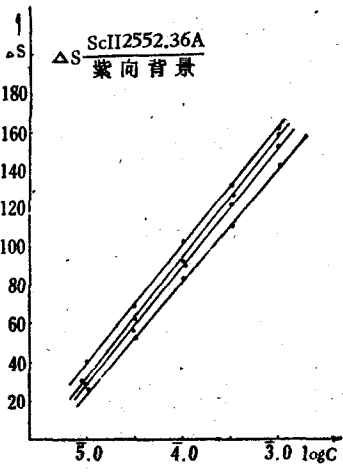


图 1

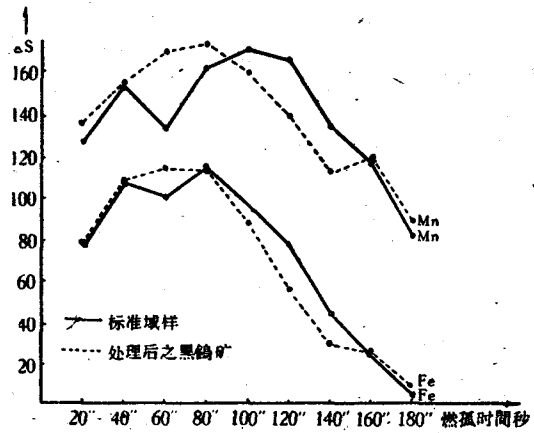


图 2

經处理后的黑錳矿殘渣,及人工标准样中两个主要成分 Fe、Mn 二元素的蒸发情况比較。

后之残渣中的主要化学成分,与鉄锰二元素的蒸发情况的对比均作了实验,由所得蒸发曲线表明,标准粉末与处理后之残渣的蒸发情况是一致的,孤柱中这些元素的蒸气密度均以燃弧后的40秒到120秒之间为最大。这就使得由于标准粉末与分析试样组分的不一致而可能引起的误差得到了消除(如图2、图3所示)。

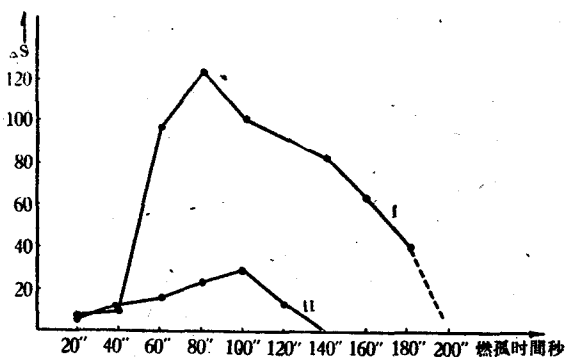


图3 铌的蒸发曲线

I 加入到人工基体中铌的蒸发情况
II 在經化学处理后的原样中的铌的蒸发情况

大家知道,铌是一个难挥发而激发电位不高的元素。据此特性,我們采用的下电极型式是

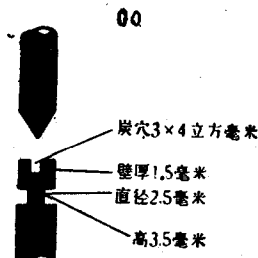


图4

大头細脖者。这样可使孤温較集中于下电极之顶部,以利于铌素的蒸发。上电极为楔型者,楔刃順狭縫方向,这使得孤焰左右搖摆的現象得到消除而变得稳定起来。我們所采取的下电极穴实际上要比称取矿样20毫克的容量大些,但是这样作的結果带来了好的效果,那就是避免了样品粉末在燃弧过程中的噴溅現象(电极形状見图4)。

使用的光源是 Hilger FS131 型直流光源,其最大电流是15A,而我們用于激发铌的电流强度为10A^[9],因而在燃弧过程中电流是稳定的。燃弧起始电流为5A,然后在10秒钟內逐漸升至10A,这也有助于样品的不噴溅。在这样的电流强度下燃弧曝光200秒可使20毫克样品燃烧至尽。激发在阳极进行。

照相时应用的干板是苏联光谱II型板(Чувств 16 ГОСТ),使用这种干板时虽然使铌的察觉灵敏度达到了0.00033%,但在繪制工作曲线时这一点却常常落在曲线下部的弯曲部分上。

在上述的工作条件下所能作到的浓度間隔为0.1—0.001% Sc₂O₃,由于在化学处理中样品內的铌得到浓缩,故所能作到的原矿中的品位实际上要低于这里列举的下限浓度。

本法的計算公式如下:

$$x = \frac{w}{y} \times z$$

x ——钪(Sc_2O_3)在原矿中之百分数;

w ——化学处理后之残渣重;

y ——称取原矿样之重量;

z ——钪(Sc_2O_3)在处理后的残渣中之百分数;

$\frac{w}{y}$ ——我們称之为浓缩比值。

試驗均以三标准試样法进行。現將用該法回收之数据列于表 1。

表 1

試驗号	加入 Sc_2O_3 %	回收 Sc_2O_3 %	試驗号	加入 Sc_2O_3 %	回收 Sc_2O_3 %	試驗号	加入 Sc_2O_3 %	回收 Sc_2O_3 %
1	0.01	0.012	7	0.0033	0.0059	13	0.001	—
2	”	0.013	8	”	0.0041	14	”	0.00095
3	”	0.016	9	”	0.0037	15	”	0.00098
4	”	0.011	10	”	0.0032	16	”	0.00098
5	”	0.010	11	”	0.0028	17	”	0.0010
6	”	0.011	12	”	0.0031	18	”	0.0010

由此得到的均方誤差为 $\pm 11-16\%$ (包括化学处理誤差)。

文中部分試驗是由刘景和同志作的。本文脱稿时承尹树森同志指正,于此一并致謝。

参 考 文 献

- [1] С. М. Солодовник, А. К. Русанов и А. И. Кондрамина: Спектральный метод определения скандия в минералах, рудах и продуктах их переработки. Материалы всесоюзного совещания по спектроскопии т. II, 1958.
- [2] А. К. Русанов; Методика количественного спектрографического определения скандия в рудах. Имгрэ, АН СССР 供給資料。
- [3] О. А. Кульская, О. Ф. Вдовенко; Спектральный метод количественного определения скандия в силикатных концентратах и в золах углей. Материалы всесоюзного совещания по спектроскопии т. II, 1958.
- [4] Aslak Kvalheim a, Lester W. Strock; Spectrochemical Determination of Scandium in Silicate Rocks. Spectrochimia acta. Bd. 1. Hf.3. S. 221. 1930—Сборник переводных статей по аналитической химии скандия. выпуск. 1. 1958.
- [5] 吕会成; 矿石与矿物中钪的光谱分析, 辽宁冶金研究所 1958.
- [6] 矿石及矿物中钪的通用光谱分析, 江西省有色冶金研究所, 1959.3.

鈦 鐵 矿 的 全 分 析

田 淑 貴

(中国科学院地質研究所)

鈦的工业正在一日千里的发展着,在不久的将来,它将会在主要工业金属内占据一定的地位。

鈦及鈦的合金在性質上具有很多的优良性能,它的比重較小(4.5),而却具有很高的強度和相当強的抗腐蝕力。因此在各种結構材料,例如航空材料、造船业等方面都有很重要的用途。在冶金工业上也有重要意义,一般用作为炼鋼的脫氧剂以及各种合金鋼的生产等。

此外,鈦和鈦的化合物还可以应用到电器材料、顏料、陶瓷工业等許多工业部門及电子学和电气技术中。

鈦在地壳中的含量約为 0.61%,所以它在地壳内是很普遍的元素。在自然界中主要成氧化物和复氧化物而存在。在隕石中曾經发现有鈦的碳化物和氮化物。虽然有人工制成的硫化物,但直到目前为止,鈦的硫化物在自然界尚未发现。根据多数測定結果,鈦是一种典型的亲石元素,主要富集于岩石圈。鈦在矿物中主要呈四价状态存在。但根据前人的某些报告,在某些褐色金云母、黑云母、黑榴石、角閃石、蓝色的銳鈦矿以及深紫色的鈦輝石等矿物中也有呈三价状态而存在的。过去有人曾經怀疑鈦鉄矿中的鈦可能为三价($\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ 、 Fe_2O_3 与 Ti_2O_3 的結晶化学性質非常类似),但根据謝尔宾納的研究,鈦鉄矿中的鈦为四价,并指出在同一种矿物中,三价鈦与三价鉄不能共存。假如有三价鈦存在时,很可能置換晶格中配位数为 6 的鋁。关于鈦在矿物中的存在状态及其測定問題尙有待于今后进一步的研究。

含鈦的矿物已知的达70种左右,其中最重要的矿物有金紅石、銳鈦矿、板鈦矿、鈦鉄矿及鈣鈦矿等。在許多岩石中往往含有鈣鈦矿、鈣鈦矿、榍石、鈦鉄金紅石及鈦鈰鈣鈦矿等矿物。鈦鉄矿和金紅石虽然主要与基性岩有关,但最近在花崗岩中,发现了大量的鈦矿床,其风化壳及附近的冲积砂矿具有重要的工业价值。由于这些新事实的发现,使我們对于鈦的地球化学性質有了新的認識。即鈦不仅是与基性岩或超基性岩有关的一种元素,同时也是与酸性岩有关的一种元素。因此在酸性岩及其有关

的砂矿中,可能发现规模巨大的钛矿床。

一般在岩石中含钛最富的是碱性岩、辉长岩和玄武岩等。另外在铝土矿中有时也可能含有高量的钛,可以和铝、钒、镓和铀等一起进行综合利用。

目前钛的主要来源是钛铁矿和金红石。虽然金红石的品位好,容易冶炼,但是大的金红石矿床比较少,因此钛铁矿在目前还占有重要的位置。

钛铁矿也产于与基性岩、碱性岩或花岗岩有关的某些伟晶岩中,但产量一般都很小。在基性岩(辉长岩、辉绿岩、辉石岩等)中经常与磁铁矿等共生,或形成钛磁铁矿矿床。在某些花岗岩中与独居石、锆英石、褐钨钨矿及褐帘石、金红石、榍石等稀有元素矿物共生。

由于铌、钽与钛的离子半径及化学性质类似,所以在矿物中 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 与 Ti^{4+} 的置换是很普遍的。在铌钽酸盐矿物中,一般都会有一定量的钛,另外钛的矿物中也经常含有铌和钽。根据多数矿物分析结果, Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 及 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 之间可以形成完全的同质同象体,而 Ta^{5+} 和 Ti^{4+} 则仅存在有不完全的同质同象体,即与 Ta^{5+} 比较, Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 的关系更为密切。但在岩浆分异作用早期结晶的钛铁矿中, Nb、Ta 和 Ti 的置换 $[2Ti^{4+} \leftarrow Fe^{3+} + (Nb, Ta)^{5+}]$ 是受到了一定的限制的,这一点钛铁矿和榍石有显著的区别。所以即使钛铁矿中捕获了一部分的 Nb 和 Ta,但后两种元素还是可以富集而形成足以开采的矿床的。

在花岗岩伟晶岩中,钛铁矿与独居石、黑希金矿、钛铁金红石 $[Fe(Nb, Ta)_2O_6 \cdot 5TiO_2]$ 等稀有元素矿物共生。

从本矿物的产状来看,它的生成温度比较高。由于钛铁矿具有较强的化学稳定性,故当母岩风化后,钛铁矿则常与化学上稳定的独居石、锆英石、金红石等伴生形成规模巨大的砂矿矿床。

钛铁矿的结晶为六方晶系,晶体呈厚板状(常见于伟晶岩中),菱面体,有时为片状,在基性岩或花岗岩中呈粒状散布或呈致密块状。颜色为铁黑色或刚灰色,条痕大部分为黑色,有时为褐色或带褐的红色(含有赤铁矿包裹体的变种)。半金属光泽,不透明,硬度5—6,解理不完全,比重4.72,微具磁性。

钛铁矿的化学组成一般可以用 $FeTiO_3$ 或 $FeO \cdot TiO_2$ 表示。类质同象杂质有镁和锰,形成 $FeTiO_3-MgTiO_3$ 或 $FeTiO_3-MnTiO_3$ 连续类质同象系列。Fe-Mg 系列在基性岩和超基性岩中发生; Fe-Mn 系列则见于花岗岩与花岗岩伟晶岩中。

分析方法:

钛铁矿化学性质很稳定,矿物粉末难溶于盐酸、硝酸或硫酸,易溶于浓磷酸(在250℃左右)。矿料溶解,稍待冷却,以水稀释,加入金属锌(或镉、铝)时,不久即出现