

铁矿石分析

Li, J. (2020). Iron Ore Analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 15(2), 123-135.

钨 矿 石 分 析

江 西 省
地 质 矿 产 局 实 验 测 试 中 心 编 著

钨 矿 石 分 析

江西省地质矿产局实验测试中心 编著

责任编辑：关英

地质出版社出版发行

（北京和平里）

地质出版社印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店总店科技发行所经销

开本：850×1168¹/₃₂ 印张：9.4375 字数：245000

1989年12月北京第一版·1989年12月北京第一次印刷

印数：1—840册 国内定价：4.90元

ISBN 7-116-00552-8/P·469

前 言

我国钨矿资源极其丰富，其储量占全世界总储量的一半以上，而江西钨矿在我国钨矿资源中尤占极其重要的地位。

江西地质实验测试中心从1954年成立以后，即大量进行钨矿石分析，30多年来积累了一些经验，摸索出一套较成熟的方法，编写《钨矿石分析》一书，即在此基础上完成的。

书中所收入的分析方法，包括我测试中心的研究成果及兄弟单位的经验和方法，都经过长期或大批生产实践考验并被证明是适用的方法。在编写过程中也参阅了国外有关文献。

本书编写分工：第一至三章（魏启宗），第四章：锡、钼（魏启宗），铋、铜、铅、锌、镉、钴、镍、铬、钒（任文康），硅、铝、钙、镁、钛、锰、铁（朱仲书）、硫、磷（魏启宗），硼、砷、锑（毛本相）。第五章：镓、铟、铊、锗、铼、铈、铀、汞、钽（李尧臣），铍、硒、碲（任文康）、钨（毛本相），稀土（魏启宗），铌、钽、锆、铪、铍、金、银（吴凤翔）。第六章—第八章（魏启宗）。全书由魏启宗汇总定稿。

本书蒙李连仲研究员、钱德孙高级工程师和林守麟副教授审阅，并提出宝贵意见，编写过程中还得到江西地矿局和测试中心领导的关怀和支持、广大职工和有关部门的协助以及地矿部科技实验室管理处出版方面的大力支持。在此一并表示感谢！

编者

1988年9月

总 说 明

1. 方法中所要求的试样粒度,除说明外,一般均应通过200目。并在105—110℃烘干1小时,然后在干燥器中冷却至室温。

2. 分析中所用的试剂,除说明外,均为分析纯,基准物质应采用优级纯。

试剂浓度除注明按重量计外,其他均按体积计。未注明浓度的盐酸、硝酸、硫酸等,均系指浓盐酸、浓硝酸、浓硫酸等。

试剂配制仅列出需要特殊配制的试剂。一般按常法配制的试剂或不必要十分准确的水溶液,均未列入。

3. 称取试样与标准试剂的准确度,一般均为 ± 0.1 毫克、重量法最后称量应称至恒重,即前后两次称量之差不超过 ± 0.3 毫克。

4. 本书中所列的分析方法,一般未列出计算式,可按下列通式求得分析结果($C\%$)。

重量法

$$C\% = \frac{W}{G} \times \frac{m_x}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中 W ——称量物重(克);

G ——试样重(克);

m_0 、 m_x ——分别为称量物和被测物的分子量。它们的换算因数,可从有关手册中查出。

容量法

$$C\% = \frac{T \times V}{G} \times 100 \quad (2)$$

式中 T ——标准溶液滴定度(克/毫升);

V ——滴定时消耗标准溶液量 (毫升);

G ——试样重 (克)。

其中, 标准溶液滴定度 T :

$$T = \frac{S}{V} \times \frac{M_x}{M_0} \quad (3)$$

式中 S ——基准物质重 (克);

V ——滴定时消耗标准溶液量 (毫升);

M_0, M_x ——分别为基准物和被测物的摩尔浓度。

比色法

$$C\% = \frac{\gamma}{G} \times \frac{A}{B} \times 10^{-4} \quad (4)$$

式中 γ ——由标准曲线查得比色试液中所含被测物量 (微克);

A ——试液总体积 (毫升);

B ——分取试液体积 (毫升);

G ——试样重 (克)。

极谱法

$$C\% = \frac{H_1}{S_1 G} \times \frac{S_0 W}{H_0} \times 100 \quad (5)$$

式中 H_0, H_1 ——分别为标准液和试液的波高;

S_0, S_1 ——分别为标准液和试液的分路;

W ——与试液同体积的标准液中含被测物的量 (克);

G ——试样重 (克)。

5. 书中备注凡有角注者指该步骤, 否则指整个操作。

目 录

前 言

总说明

第一章 钨的地球化学简述	(1)
一、中国钨矿床的分布概况及其矿石类型	(1)
二、钨矿石的矿物成分	(2)
三、钨矿物特征	(3)
四、钨矿石的化学成分	(7)
五、钨和其它伴生元素的赋存状态	(11)
参考文献	(18)
第二章 钨矿石的分解与分离	(19)
一、钨矿石的分解	(19)
(一) 酸分解法	(20)
(二) 碱熔分解法	(22)
(三) 其他分解法	(27)
二、钨的分离	(28)
(一) 沉淀法	(29)
(二) 溶剂萃取法	(29)
(三) 离子交换法	(30)
(四) 掩蔽法	(31)
参考文献	(31)
第三章 钨的分析	(33)
一、钨的物理性质和化学性质简述	(33)
二、钨的分析方法	(35)
8-羟基喹啉重量法	(36)
钨酸铵灼烧重量法	(38)

辛可宁重量法	(41)
间接络合滴定法	(44)
硫氰酸钾-三氯化钛比色法	(47)
有机溶剂萃取-硫氰酸钾比色法	(49)
硫氰酸钾差示比色法	(50)
催化极谱法	(54)
原子吸收间接法	(57)
光谱法	(58)
X-射线荧光光谱法	(58)
离子电极法	(59)
中子活化法	(60)
参考文献	(61)
第四章 钨矿中伴生元素的分析 (一)	(63)
一、锡	(63)
二、钼	(69)
三、铋	(77)
四、铜	(80)
五、铅	(87)
六、锌	(90)
七、镉	(94)
八、钴	(97)
九、镍	(103)
十、铬	(105)
十一、钒	(109)
十二、硅	(112)
十三、铝	(118)
十四、钙和镁	(122)
十五、锰	(128)
十六、钛	(132)
十七、铁	(135)

十八、硫	(142)
十九、磷	(148)
二十、硼	(151)
二十一、砷	(154)
二十二、锑	(158)
参考文献	(162)
第五章 钨矿中伴生元素的分析 (二)	(163)
一、镓	(163)
二、铟	(168)
三、铊	(171)
四、锗	(176)
五、铈	(178)
六、铊	(183)
七、铷、铯	(185)
八、汞	(188)
九、钍	(190)
十、铀	(194)
十一、硒、碲	(198)
十二、钽	(206)
十三、稀土元素	(212)
十四、铌、钽	(222)
十五、锆、铪	(231)
十六、铍	(235)
十七、金	(239)
十八、银	(244)
第六章 钨矿单矿物分析	(249)
一、黑钨矿单矿物分析	(249)
二、白钨矿单矿物分析	(261)
第七章 钨精矿分析	(266)
一、钨精矿的分析	(266)

二、黑钨精矿系统分析	(277)
第八章 钨矿物相分析	(284)
一、物相分析的任务和作用	(284)
二、钨的物相分析	(285)
参考文献	(292)

第一章 钨的地球化学简述^[1]

一、中国钨矿床的分布概况及其矿石类型

我国1908年在西华山发现钨矿。我国钨储量占全世界35个资源国总储量一半以上，长期以来在钨的地质储量、钨精矿产量和钨精矿出口量方面保持着三个世界第一，是世界钨矿主要产地。

我国有八个受大地构造单元控制的钨成矿带，其中以著名的南岭〔包括江西、湖南、广东、广西和福建五省(区)〕钨矿成矿带矿床最多、储量最丰富，现有储量约占全国的90%。

此外，在云南、贵州、浙江、甘肃、河北、黑龙江、辽宁、内蒙古、河南、山东、安徽等省(区)也有钨矿床或伴生钨矿的分布。

南岭等钨矿床主要位于环太平洋内生金属成矿带外带之中，形成时代多为中生代。震旦系-寒武系地层，构成钨矿的矿源层和多旋迴构造运动的多期、多阶段侵位的花岗岩，特别是燕山期花岗岩与钨矿成矿关系至为密切，因此，南岭钨矿的形成是在区域地质发展过程中沉积作用、构造作用和岩浆作用的综合结果。

我国钨矿石的矿石组分及矿床类型之复杂是世界罕见的。在这些类型中，尤以石英脉型、矽卡岩型和斑岩型三种类型工业意义最大。就其地区分布而言，江西、广东以石英脉型为主，湖南以矽卡岩型为主，福建以斑岩型为主。矽卡岩型钨矿以白钨为主，具有规模大、储量多、矿床少、品位低、组份复杂等特点；而石英脉型钨矿是以黑钨为主，具有矿床多、品位富、采选方便等特点。因而，历年钨矿生产中，多以生产石英脉型钨矿为主，其产量占我国首位。其他类型如云英岩型、伟晶岩型等钨矿床，因其

品位较低、矿石难选，或规模小，形态复杂，目前开采的极少，属于次要矿床类型。

二、钨矿石的矿物成分

在我国钨矿床内，现已查明的金属矿物和非金属矿物多达202种。其中，有用金属矿物有：黑钨矿和白钨矿两种，其次是锡石、辉铋矿、辉钼矿、绿柱石、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿、毒砂和自然金等。

黑钨矿形成于硅铝质岩石中，白钨矿形成于相对富钙镁的岩石中。黑钨矿常见于各类石英脉和酸性花岗岩中；白钨矿常见于矽卡岩和中酸性—中性侵入体以及富含碳酸盐的地层和石英脉中。因此，以黑钨矿为主的矿石以含有大量的石英为特征，而以白钨矿为主的矿石则富含方解石、白云石以及辉石、石榴石等钙、镁矿物为特征。

矿石的矿物成份与成矿温度有密切关系。往往是：气成—高温热液阶段出现锡石、黄玉、毒砂等高温矿物组合，中低温热液阶段出现辉锑矿、石髓以及硫酸盐矿物组合。矿石经表生作用可出现钨华、钼华、铋华和铅钨等风化产物。

三、钨矿物特征

目前自然界已知的钨矿物有20种以上，但具有工业价值的仅有黑钨矿和白钨矿两种。

1. 黑钨矿

黑钨矿是钨铁矿 (FeWO_4)—钨锰矿 (MnWO_4) 完全类质同象系列的中间成员，其锰铁比值受类质同象生成规律的制约。按照含MnO和FeO的分子百分数，把黑钨矿划分为钨铁矿、钨锰铁矿、铁钨锰矿和钨锰矿。其划分根据和主要产状见表I-1。

表 I-1 黑钨矿族的矿物分类表

矿物种类	分子百分数		在黑钨矿中含量(重量%)		$\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$	分 布 情 况	
	MnO	FeO	MnO	FeO		主要产状	矿床实例
钨铁矿	0—20	100—80	0—4.67	23.66—18.94	0—0.25	中低温热液含钨石英脉, 以及含钨赤(褐)铁矿等	枫林、珊瑚、石屏
锰钨铁矿	20—40	80—60	4.67—9.35	18.94—14.21	0.26—0.86	中温热液含钨石英脉	梵净山
钨锰铁矿	40—60	60—40	9.35—14.04	14.21—9.48	0.67—1.48	高温热液含钨石英脉	西华山、漂塘、大金山、柿竹园
铁钨锰矿	60—80	40—20	14.04—18.73	9.48—4.74	1.49—3.95	气成高温热液含钨石英脉及交代矿床	画眉坳、九龙脑
钨锰矿	80—100	20—0	18.73—23.42	4.74—0	3.96—∞	中低温热液钨矿床及含钨赤(褐)铁矿床	枫林、沙厂

黑钨矿的 WO_3 含量一般为73—76%，其化学成份见表 I -2。
黑钨矿中的铌、钽、铈等元素常具有综合利用价值。

表 I 2 中国黑钨矿平均化学成分*(重量%)

黑钨矿种属	WO_3	FeO	MnO	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Sc_2O_3	Th_2O_3	$\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$	$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$
钨铁矿	75.23 (3)	19.17 (3)	4.29 (3)	0.033 (2)	0.0005 (2)	0.026 (2)	0.10 (1)	0.22	0.02
锰钨铁矿	74.36 (30)	14.22 (37)	8.42 (37)	0.188 (48)	0.031 (48)	0.016 (28)	0.020 (16)	0.59	0.16
钨锰铁矿	74.07 (20)	12.68 (20)	10.91 (20)	0.479 (18)	0.052 (18)	0.011 (12)	0.034 (8)	0.86	0.11
铁钨锰矿	74.44 (9)	7.68 (9)	16.26 (9)	0.704 (9)	0.143 (9)	0.024 (2)	0.020 (1)	2.12	0.20
钨锰矿	76.01 (2)	3.83 (2)	18.97 (2)	0.315 (2)	0.112 (2)	—	—	4.95	0.36

* 据82个矿床统计，()内数字为参加平均的矿床数

黑钨矿的化学成分随其 MnO 与 FeO 以及 Ta_2O_5 与 Nb_2O_5 的含量与比值的改变而改变。不同类型矿床的黑钨矿，因其成矿物质来源和成矿物理化学条件的不同而具有不同的平均化学成分。

据大量的矿床统计，一些与花岗岩的岩浆作用关系十分紧密的矿床，如伟晶岩型、花岗岩型、云英岩型以及花岗岩内接触带的石英脉型钨矿床，其黑钨矿的平均化学成分多属铁钨锰矿和钨锰铁矿，铌钽含量高， MnO/FeO 的比值较高，它们是在富含铌、铈和钽的矿液中结晶的；而远离含矿花岗岩的外接触带石英脉型矿床、层控矿床以及深源火山热液型矿床，黑钨矿的平均化学成分多为锰钨铁矿和钨铁矿，其 MnO/FeO 的比值及铌、钽含量均较低，其中钨铁矿主要产于中低温热液阶段富铁围岩中，钨锰矿主要也见于中低温热液阶段。

黑钨矿中铁锰比值受多种因素的综合影响，在其它因素相同或相近的条件下，温度影响很重要。形成温度高，则有利于“类

质同象混晶”的形成，即温度越高，“替位式固溶体”的成分越接近最中间位置的组分（ MnWO_4 分子和 FeWO_4 分子各占50%）、 $\text{MnWO}_4/\text{FeWO}_4$ 比值近于1；若形成温度低，所形成的黑钨矿则远离最中间位置的组分，而接近两个端员矿物（钨锰矿和钨铁矿），温度越低黑钨矿中的 MnWO_4 分子越大于或小于50%、 $\text{MnWO}_4/\text{FeWO}_4$ 比值则远离1。^[2]

在同一矿床，同一矿液演化运移的区间内，沿着矿液前进的方向，黑钨矿的化学成分变化一般表现为 MnO 升高， FeO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 降低。 MnO/FeO 比值的升高主要与 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 离子的地球化学性质有关。由于 Mn^{2+} 离子半径较 Fe^{2+} 的离子半径大，能量系数及共生序数小，在其它条件相同时， Fe^{2+} 优先进入黑钨矿晶格，致使先生成的黑钨矿富铁，而后生成的黑钨矿富锰，甚至在一个黑钨矿晶体生长过程中，也显现出这种成分上的变化（见表 I-3 和表 I-4）。在中低温热液阶段，由于成矿温度低限制了铁、锰离子的类质同象置换作用，因而，一般形成黑钨矿的两个端员矿物—钨铁矿和钨锰矿。

2. 白钨矿

白钨矿又称钨酸钙矿，在紫外光照射下发淡蓝或天蓝色或淡黄—橙黄色萤光，不含钼的白钨矿往往呈现天蓝色（见表 I-5）。

白钨矿的理论化学成分含 CaO 19.4%， WO_3 80.6%。钼常呈

表 I-3 漂塘钨矿床不同成矿阶段，黑钨矿
平均化学成分(%)

成矿阶段	黑钨矿种属	WO_3	FeO	MnO	Nb_2O_5	Ta_2O_5	$\frac{\text{MnO}}{\text{FeO}}$	样品数
2	锰钨铁矿	74.40	14.15	7.28	0.272	0.008	0.51	2
3	钨锰铁矿	75.33	12.15	10.91	0.142	0.0061	0.90	18
4	钨锰铁矿	75.45	10.40	12.53	0.089	0.0056	1.20	42
5	铁钨锰矿	75.05	7.21	15.82	0.046	0.0019	2.19	14
6	钨 锰 矿	75.16	3.05	19.95	0.004	0.0006	6.54	1
(晶洞)								

表 I-4 九龙脑黑钨矿单晶分析(重量%)

晶体部位	黑钨矿种属	WO ₃	FeO	MnO	$\frac{MnO}{FeO}$
根部	钨锰铁矿	72.96	11.10	12.45	1.12
中心	钨锰铁矿	74.93	10.33	12.77	1.24
尾部	钨锰铁矿	73.72	9.16	13.84	1.51

表 I-5 白钨矿的杂质元素含量与其萤光颜色的关系

顺序号	杂质元素含量(%)							萤光颜色 (短波紫外光下)
	Mo	Ce	Y	Yb	Nd	Sc	Nb	
1	1.352	0.055	0.017	0.003	0.030	0.007	0.232	淡黄色
2	0.285	<0.03	0.020	0.016	0.010	0.054	0.582	淡蓝色
3	0.003							天蓝色

表 I-6 白钨矿的化学成分表(%)

化学成分	产地		
	大吉山钨矿床	漂塘钨矿床	阳储岭钨钼矿床
WO ₃	80.06	79.08	77.60
CaO	19.00	19.08	19.16
MoO ₃			0.81
MnO	0.035		
MgO	0.178		
TR ₂ O ₃	0.33		
Nb ₂ O ₅		0.009	
Al ₂ O ₃	0.19		
Ta ₂ O ₅		0.003	
Sr			
Sc			
SiO ₂	0.18		
合 计	99.97	98.67	97.57

类质同象置换钨，钼：钨可达1:1.4，即白钨矿中含 MoO_3 可达24%，称为含钼白钨矿。铜、铋、稀土可置换白钨矿的钙，含量高时可分别称为含铜白钨矿，含铋白钨矿，含稀土白钨矿等。白钨矿的化学成分见表 I-6。

白钨矿主要产于矽卡岩钨矿床。在含钨石英脉，以及矿化闪长岩、花岗岩、云英岩中均有分布。

3. 其它钨矿物

钨钼钙矿

比重5.48，含 WO_3 可达10.3%，钼：钨达9:1。主要见于钨钼矽卡岩矿床氧化带。该矿物在广西黄宝含钨矽卡岩矿床是主要有用矿物。

钨华

黄绿色粉末状或细鳞片状矿物，比重5.5。钨华多附着于黑钨矿或白钨矿表面。

水钨华

绿色粉末状或细鳞片状，与钨华极相似，不同之处是含水量多，颜色不同。

铁钨华

浅黄—褐黄色片状或土状集合体，比重5.2，多见于黑钨矿的表面或裂隙中，有时与细粒石英一起呈蜂窝状分布在整个黑钨矿风化空洞内。

钨铋矿

暗黄带绿，是 Bi_2O_3 及 WO_3 的类质同象混合物，比重7.35，为辉铋矿等之风化产物。

四、钨矿石的化学成分

根据常量元素含量的特点，钨矿石可分为六类：富硅型、富钾硅型、富钠硅型、富钙铁型、富钙镁型和富铁型。各类矿石的化学成分见表 I-7。