



矿石分析丛书



钽钛磁铁矿石分析

KUANG SHI FEN XI



地质出版社



56.85
176

钒钛磁铁矿石分析

四川省地质局 攀枝花地质综合研究队
中心实验室



钒钛磁铁矿石分析

四川省地质局 攀枝花地质综合研究队
中心实验室

*

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张: $10 \frac{3}{8}$ · 字数: 278,000

1980年9月北京第一版·1980年9月北京第一次印刷

印数: 1—2,015册·定价: 1.90元

统一书号: 15038·新523

前 言

钒钛磁铁矿石在我国许多地区均有发现，有些矿床规模很大并且含有多达十余种有益伴生元素。随着综合利用的大力开展，它将对祖国的社会主义建设和实现农业、工业、国防和科学技术的现代化起到重要作用。

二十余年来，为了配合地质普查、勘探评价、综合利用和冶金等各个方面开展工作，我国的分析工作者对钒钛磁铁矿石的分析方法进行了众多研究并在分析实践中积累了比较丰富的经验。我们遵照毛主席“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”的教导，总结了过去有关钒钛磁铁矿石的分析经验并编写成《钒钛磁铁矿石分析》一书。

本书的内容主要取材于原四川省地质局西昌实验室、四川省地质局攀枝花地质综合研究队分析室和四川省地质局中心实验室历年来有关钒钛磁铁矿石分析方法的研究报告。在编写过程中也参阅了国内外的有关文献并吸取了宝贵的经验。内容的主要特点是：

一、收入的分析方法普遍地经受过长期或大批生产考验，证明是适用的、有效的和可靠的。

二、分析方法快速简便，容易掌握并适用于大批生产。除少数元素的分析需要分离以外，绝大多数经常要求测定的元素都有效地避免了基体金属铁、钛和钒等的干扰，因此不需预先分离而直接进行测定。

三、方法的适应性较强，既适合于野外队的小型化验室使用，也适合于一般正规分析室使用。

四、分析方法和分析系统比较配套，可以根据不同的要求选择合理的方案使一次取样能够测定多个元素。

此外，为了使分析工作者了解分析对象的特性，我们扼要地介绍了钒钛磁铁矿石的物质组成情况。在进行矿山综合评价和矿石综合利用时经常要求进行大量的物相分析，因此我们也将这方面的分析方法一并收入此书。仪器分析是分析工作今后发展的方向。为此，我们将已用于钒钛磁铁矿石分析的原子吸收分光光度法、光谱和化学光谱定量分析法和荧光X-射线光谱定量分析法分章作了介绍。

本书系由长期在四川攀西地区从事钒钛磁铁矿石分析的人员编写的。参加编写的人员和编写的内容是：

黄荣级编写第一、二、四、十八、二十一、二十二各章；

刘良书编写第三、五、六、七、八各章；

徐瑞祺编写第十五、十六、十七、十九各章；

张达生编写第二十、二十三、二十四各章；

王金甫编写第九、十三、十四各章；

林万斌编写第十、十一、十二、二十五各章；

刘继华、吴润身、成明燕、陈弼亚编写第二十六章；

杨乐山、吴传智编写第二十七章；

王金甫、黄荣级编写第二十八章；

黄荣级同志主持编写工作，熊功乡同志在编写过程中作了指导并对文稿进行了审查。

由于编者的水平不高，谬误和遗漏之处在所难免，请读者批评指正。

目 录

第一章 钒钛磁铁矿石的特征

1.1	基性—超基性岩的地球化学特征	(1)
1.2	钒钛磁铁矿石的物质成分	(2)
1.2.1	铁钛氧化物	(2)
1.2.2	硫化物矿物	(4)
1.2.3	硅酸盐矿物	(5)
1.2.4	稀有矿物	(5)

第二章 钒钛磁铁矿石的分解方法

2.1	碱熔融法	(6)
2.1.1	过氧化钠熔融	(6)
2.1.2	过氧化钠—氢氧化钾(钠)熔融	(7)
2.1.3	硼酸钠—氢氧化钠—过氧化钠共熔	(7)
2.1.4	焦硫酸钾和碳酸钠连续熔融分解	(8)
2.2	酸分解法	(8)
2.2.1	氢氟酸—硫酸—盐酸—硝酸分解	(9)
2.2.2	氢氟酸—高氯酸分解	(10)
2.2.3	氢氟酸—硫酸分解	(10)
2.2.4	单独用氢氟酸分解	(10)
2.2.5	磷酸或磷酸—硫酸分解	(10)
2.2.6	增压溶矿	(11)

第三章 钒钛磁铁矿石系统分析中

试液的制备和测定流程

3.1	碱熔矿——铁、钛、钒、铬的系统分析	(13)
3.1.1	试液制备	(13)
3.1.2	测定流程	(14)
3.2	酸溶矿——铁、钛、钒、铜、钴、镍、	

磷和锰的系统分析	(15)
3.2.1 试液制备	(15)
3.2.2 快速系统测定流程	(17)
3.3 碱熔矿——硅、钙、镁、铝的系统分析	(19)

钒钛磁铁矿石中一般元素的分析

第四章 全铁 (TFe)

4.1 概述	(20)
4.2 分析方法	(23)
4.2.1 氯化亚锡还原, 重铬酸钾滴定法	(23)
4.2.2 锌片还原, 钛和铁的连续测定法	(26)
4.2.3 钨酸钠作三氯化钛还原铁的指示剂, 重铬酸钾滴定法	(29)
4.2.4 以中性红为三氯化钛还原铁的指示剂, 重铬酸钾滴定法	(31)
4.2.5 碘量法	(32)

第五章 氧化亚铁 (FeO)

5.1 概述	(35)
5.2 分析方法	(35)
5.2.1 硫酸—氢氟酸溶矿, 重铬酸钾容量法	(35)
5.2.2 盐酸—氟化钠溶矿, 重铬酸钾容量法	(37)

第六章 钛 (TiO₂)

6.1 概述	(38)
6.2 分析方法	(40)
6.2.1 锌片还原, 硫酸高铁铵滴定法	(40)
6.2.2 铝片还原, 硫酸高铁铵滴定法	(44)
6.2.3 EDTA—氨水快速重量法	(47)
6.2.4 过氧化氢比色法	(48)

第七章 钒 (V₂O₅)

7.1 概述	(53)
--------------	------

7.2	分析方法	(55)
7.2.1	BPHA比色法	(55)
7.2.2	磷钨钒酸比色法	(58)
7.2.3	硫酸亚铁铵容量法	(60)
7.2.4	重铬酸钾回滴亚铁容量法	(63)

第八章 铬 (Cr_2O_3)

8.1	概述	(66)
8.2	分析方法	(67)
8.2.1	二苯卡巴肼比色法	(67)
8.2.2	铬酸盐比色法	(70)
8.2.3	硫酸亚铁铵容量法	(71)

第九章 锰 (MnO)

9.1	概述	(75)
9.2	分析方法	(76)
9.2.1	高锰酸比色法	(76)

第十章 钴 (Co)

10.1	概述	(80)
10.2	分析方法	(82)
10.2.1	5-Cl-PADAB比色法	(82)
10.2.2	亚硝基R盐比色法	(86)

第十一章 镍 (Ni)

11.1	概述	(89)
11.2	分析方法	(90)
11.2.1	萃取分离, 丁二酮肟比色法	(90)
11.2.2	α -吡喃二肟比色法	(93)

第十二章 铜 (Cu)

12.1	概述	(95)
12.2	分析方法	(95)

12·2·1	二乙基二硫代氨基甲酸钠—醋酸丁酯萃取比色法	(95)
12·2·2	苦胺R比色法	(98)

第十三章 磷 (P)

13·1	概述	(101)
13·2	分析方法	(102)
13·2·1	磷钼蓝比色法	(102)
13·2·2	磷钒钼黄比色法	(105)
13·2·3	磷钼酸喹啉容量法	(107)

第十四章 硫 (S)

14·1	概述	(111)
14·2	分析方法	(111)
14·2·1	燃烧—碘量法	(111)
14·2·2	硫酸钡重量法	(114)

第十五章 砷 (As)

15·1	概述	(117)
15·2	分析方法	(119)
15·2·1	银—二乙基二硫代氨基甲酸盐比色法	(119)
15·2·2	砷化汞纸条比色法	(122)
15·2·3	萃取分离、砷钼蓝比色法	(125)

第十六章 硅 (SiO₂)

16·1	概述	(128)
16·2	分析方法	(131)
16·2·1	动物胶凝聚重量法	(131)
16·2·2	甲基纤维素凝聚重量法	(133)
16·2·3	硅钼蓝比色法	(134)

第十七章 铝 (Al₂O₃)

17·1	概述	(137)
17·2	分析方法	(141)

17·2·1	沉淀分离、EDTA容量法·····	(141)
17·2·2	萃取分离、EDTA容量法·····	(144)

第十八章 钙 (CaO) 和镁 (MgO)

18·1	概述·····	(147)
18·2	分析方法·····	(152)
18·2·1	络合滴定法·····	(152)

第十九章 水份、烧失量和二氧化碳

19·1	吸附水 (H_2O^-) 的测定·····	(157)
19·2	化合水 (H_2O^+) 的测定·····	(157)
19·3	烧失量 (Loss) 的测定·····	(161)
19·4	二氧化碳 (CO_2) 的测定·····	(161)

钒钛磁铁矿石及碱性岩脉中

稀有元素的分析

第二十章 铌 (Nb_2O_5) 和钽 (Ta_2O_5)

20·1	概述·····	(166)
20·2	分析方法·····	(171)
20·2·1	DSPCF直接比色法测定铌·····	(171)
20·2·2	结晶紫直接比色法测定钽·····	(177)
20·2·3	丹宁沉淀分离、比色法测定铌和钽·····	(180)
20·2·4	纸色层分离、比色法测定铌和钽·····	(183)

第二十一章 锆 (ZrO_2) 和铪 (HfO_2)

21·1	概述·····	(188)
21·2	分析方法·····	(192)
21·2·1	二甲酚橙比色法·····	(192)
21·2·2	苦胺PF光度法·····	(194)
21·2·3	半二甲酚橙—CTAB胶束增溶光度法·····	(197)
21·2·4	EDTA容量法·····	(198)

第二十二章 稀土 (TR_2O_3) 和钍 (ThO_2)

22.1	概述	(201)
22.1.1	稀土和钍与伴生元素的分离	(201)
22.1.2	比色测定稀土和钍的方法	(203)
22.2	分析方法	(204)
22.2.1	PMBP-苯萃取分离, 偶氮胂Ⅲ比色法测定稀土和钍	(204)
22.2.2	沉淀分离, 偶氮胂Ⅲ比色测定稀土和钍	(210)

第二十三章 铀 (U)

23.1	概述	(214)
23.2	分析方法	(217)
23.2.1	磷酸三丁酯萃取分离、偶氮胂Ⅲ比色法	(217)
23.2.2	偶氮胂Ⅲ萃取目视比色法	(221)
23.2.3	三辛基氧膦萃取, 5-Br-PADAP比色法	(223)

第二十四章 镓 (Ga)

24.1	概述	(227)
24.2	分析方法	(231)
24.2.1	罗丹明B比色法	(231)
24.2.2	萃取分离—丁基罗丹明B比色法	(235)

仪器分析

第二十五章 原子吸收和发射分光光度法

25.1	概述	(238)
25.2	测定方法	(238)
25.2.1	APDC-MIBK萃取铜、钴和镍的测定	(238)
25.2.2	铜的直接测定	(241)
25.2.3	铜、钴、镍和铁的直接测定 (适用于物相分析中硫化物相的分析)	(243)
25.2.4	锰的测定	(245)
25.2.5	钙和镁的测定	(246)

25.2.6 钾和钠的测定	(249)
25.2.6.1 原子吸收分光光度法对低量钾的测定	(250)
25.2.6.2 火焰发射光度法对钾和钠的测定	(252)

第二十六章 光谱定量分析

26.1 概述	(256)
26.2 分析方法	(256)
26.2.1 稀土氧化物分量的测定	(256)
26.2.2 镱的测定	(263)
26.2.3 铈、镨和钇的测定	(265)
26.2.4 铜、钴、镍和钒的测定	(267)
26.2.5 铂族元素的测定	(270)

第二十七章 荧光X射线光谱定量分析

27.1 概述	(277)
27.2 基本原理	(277)
27.3 稀释法	(279)
27.3.1 工作条件	(283)
27.3.2 样品的制备	(283)
27.3.3 分析手续	(284)
27.4 发射吸收法	(284)
27.4.1 样品的制备	(285)
27.4.2 强度测量及分析手续	(285)
27.5 薄试样法	(286)
27.5.1 标准的制备	(286)
27.5.2 样品的制备	(287)
27.5.3 强度测量及结果计算	(287)
27.6 峰背比法	(288)
27.6.1 仪器及工作条件	(289)
27.6.2 标准系列	(290)
27.6.3 分析操作及结果计算	(290)

第二十八章 物相分析

28.1	概述	(292)
28.2	分析方法	(293)
28.2.1	研究钒钛磁铁矿石物质成分的物相分析	(293)
28.2.2	钒钛磁铁矿石中铜、钴和镍的物相分析	(306)
28.2.3	高钛炉渣中钛的物相分析	(308)

附 录

附录一	1954—1978年国外有关钒钛磁铁矿石分 析的文献	(311)
附录二	钒钛磁铁矿石分析允许偶然误差	(318)

第一章 钒钛磁铁矿石的特征

钒钛磁铁矿石是一种富含多种有益伴生元素并可被综合利用的矿产资源。它出于具有显著分异的基性—超基性岩体中，含矿母岩主要是辉长岩、辉石岩和橄榄岩类岩石。本章将概略地介绍钒钛磁铁矿石及与其有关的各类岩石的地球化学特征及物质组成情况以利于进行分析工作。

1.1 基性—超基性岩的地球化学特征

与钒钛磁铁矿石有关的基性—超基性岩浆在演化、熔离和结晶过程中，形成特定的基性岩、超基性岩及钒钛磁铁矿体。参加结晶作用的造岩元素和造矿元素主要有：氧、硅、镁、铁、钛、铬、锰、铝、钙、钒、硫、钴、镍、铜、磷及铂族等。由于结晶作用是在缺氧的情况下进行的，这些元素往往部分地呈低价状态存在（如 Fe^{2+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Ti^{3+} 等），部分两性元素由阳离子转变为络阴离子，因而推迟了钛铁矿、铬铁矿和磁铁矿的结晶。并由于氧化作用不强，在结晶产物中常有硫化物存在，主要是磁黄铁矿，其次是黄铁矿及铜、镍和钴等的硫化物。

结晶产物中类质同象的现象很发育。等价置换的有：钛磁铁矿中铬（Ⅱ）、钒（Ⅱ）和镍（Ⅱ）置换铁（Ⅱ）和铁（Ⅱ）；钛铁矿中镁（Ⅱ）置换铁（Ⅱ）；铬尖晶石中铬（Ⅱ）、铁（Ⅱ）和铝（Ⅲ）相互置换；普通辉石中锰（Ⅱ）置换铁（Ⅱ）以及硫化物中钴（Ⅱ）、镍（Ⅱ）互相置换等等。异价置换的有：钛铁矿中铌（Ⅴ）和钽（Ⅴ）置换钛（Ⅳ）；榍石中稀土（Ⅲ）置换钛（Ⅳ）和钠（Ⅰ）置换钙（Ⅱ）等等。在后一种情况下由于电荷不足或过剩必须有其他适当元素进入晶格使之电荷平衡。

1.2 钒钛铁矿石的物质成分

我国攀西地区产出的钒钛铁矿石中的有用矿物主要有铁钛氧化物和钴镍硫化物两大类。脉石主要是硅酸盐矿物，在某些辉长岩中含有少量磷灰石。碱性岩脉中含有少量稀有矿物，简述如下。

1.2.1 铁钛氧化物

铁钛氧化物的重要工业矿物是钛磁铁矿 ($\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$) 和粒状钛铁矿 (FeTiO_3)。前者是一种含有较多钛铁矿和少量铁钛晶石 ($\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$) 及尖晶石等固熔包体的磁铁矿。这种矿物通常占整个矿石的15—90%，其中全铁含量为60%左右，二氧化钛的含量则视产出状况不同在4—15%之间变动。钒、铬、锰、铝、镁和镍等主要以类质同象置换铁(Ⅱ)和铁(Ⅲ)，它们的含量视母岩的丰度不同而各异：五氧化二钒通常为0.x%；三氧化二铬变化很大，低的只有0.0x%，高的可达x%，虽然如此，但整个矿石中70—90%的钒和铬都富存在这一矿物中，因此它不但用于铁的冶炼，而且还可以从中综合回收钒和铬；氧化锰和氧化镓相应为0.2—0.43%和0.003—0.005%，分别占整个矿石含量的20—80%和35—85%；此外，铜、钴和镍的氧化物只有0.00x—0.0x%，它们只占整个矿石含量的x%，这些元素主要是富存在硫化物矿物中。

粒状钛铁矿占整个矿石的5—15%。其中二氧化钛的含量大都在48—52%之间(理论值为52.7%)，在某些地表经过长期蚀变的产物中，二氧化钛相对富集，有时可达到56%以上。它的类质同象也很发育，主要是镁(Ⅱ)和锰(Ⅱ)置换铁(Ⅲ)，因此氧化镁的含量通常为2—9%，氧化锰的含量为0.4—0.9%。此种矿物是目前世界上提取钛的主要矿物之一。铁在钛铁矿中主要是以氧化亚铁(FeO)的形式存在，其含量随镁的置换程度而变，通常为37—46%。随着蚀变的程度增高，被氧化而来的三氧化二铁的含量

也增加。

在某些岩体上部的辉长岩中产出的钒钛磁铁矿伴生有结晶较粗大可被分选的磷灰石 ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$)，虽然不具有普遍性，但规模不小，而且磷的富集程度较高（五氧化二磷含量通常为 $x\%$ ，局部地段甚至高达10%以上）。从保证铁的质量和综合利用资源来考虑，都是需要回收的。此外，在钒钛磁铁矿石中还存在有少量或微量的磁铁矿 (Fe_3O_4 ，不含钛)、金红石 (TiO_2)、钙钛矿 (CaTiO_3) 和尖晶石 (如镁铁尖晶石 $[(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4]$) 等氧化物，在地表上受氧化的矿石中常可见到少量赤铁矿 (Fe_2O_3) 和褐铁矿 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，但都不具有工业价值。

对于已知的钒钛磁铁矿矿区，过去曾按规范根据铁的含量将矿石划分为四个品级（见表1-1）。大量的研究工作说明，钒、钛和铁之间的相互关系十分密切：除Ⅳ品级矿石略有变化之外， $\text{TFe}:\text{V}_2\text{O}_5$ 一般为100:1；除个别矿区稍有出入之外， $\text{TFe}:\text{TiO}_2$ 约为2.7:1。

已知四大矿区钒钛磁铁矿石
的品级划分及主要元素的含量

表1-1

矿石品级	TFe %	TiO_2 %	V_2O_5 %
I 品级	45以上	17—16	0.42以上
II 品级	45—30	16—8	0.42—0.3
III 品级	30—20	11—6	0.3—0.2
IV 品级	20—15	8—4	0.2—0.13

随着地质工作的不断深入，目前在攀西地区的基性—超基性岩体中又发现不少新的矿石类型。例如：某地区产出的钛磁铁矿不含钒；另一地区产出的钛磁铁矿中铬的含量很高（三氧化二铬高达10%以上）；还有的地区产出的矿石中基本上不含硫化物和钛磁铁矿，而粒状钛铁矿则高达30—40%并伴生有具工业价值的金红石。可以预料，这种由于母岩含矿性质的差异而产出不同类型矿石的客观存在将会被人们愈来愈多地发现。

1.2.2 硫化物矿物

钒钛磁铁矿石中的硫化物矿物含量为0.5—3%，局部地段可高达4—10%。在辉长岩、辉石岩和橄辉岩等不同的含矿母岩中产出的硫化物的化学成份和矿物成份都有明显的变化。钒钛磁铁矿石中许多伴生有益元素如钴、镍、铜、硒、碲和铂族元素等与硫化物的关系密切，它们或以独立矿物、或以类质同象赋存于硫化物中。物相分析和硫化物精矿分析的结果说明：钒钛磁铁矿石中钴、镍的50—70%、铜的70—90%、硒的绝大部分以及铂族元素的80—90%都是分布在硫化物内的，因此它是综合利用的主要矿物之一。硫化物中主要有用元素的含量见表1-2。

矿体中硫化物的有用元素的平均含量 (%) 表1-2

元素	Co	Ni	Cu	Se	Te	铂族, g/T	Fe	S
含量	0.2—2	0.15— 4.3	0.1—1.4	0.002— 0.008	0.0004 左右	0.05— 0.45	45—63	35—52

钒钛磁铁矿石中的硫化物的物质组成是：一般以磁黄铁矿 ($\text{Fe}_x\text{S}_{x+1}$) 为主，有时以黄铁矿 (FeS_2) 为主；次要或偶见的伴生矿物有黄铜矿 (CuFeS_2)、镍黄铁矿 $[(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}]$ 、紫硫铁镍矿 (FeNi_2S_4)、针镍矿 (NiS)、硫镍钴矿 (CoNi_2S_4)、辉钴矿 $[(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{AsS}]$ 、方硫铁镍矿 $[(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2]$ 、砷镍矿 (NiAs_3)、方黄铜矿 (CuFe_2S_3) 和墨铜矿 ($\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7$) 等。铂族元素矿物见有砷铂矿 (PtAs_2) 和硫钌矿 $[(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2]$ 。

如前所述，钒钛磁铁矿石中的绝大部份铜和大部份钴、镍由于亲硫的缘故富存于硫化物中，但钴和镍对氧也有较大倾向性，因此它们的一小部份又以氧化物或类质同象的形式分散在硅酸盐和氧化物中。

最近发现在某基性—超基性岩体产出的钒钛磁铁矿石中硫化物组份别具一格，它的主要矿物不是磁黄铁矿和黄铁矿，而是黄铜矿和针镍矿。硫化物精矿含铜高达21%，镍含量在7%以上，当 $\text{Cu}:\text{Ni} \geq 3:1$ 时铂族元素高度富集，可达5克/吨或更高。