



矿石分析丛书



铅锌矿石分析

KUANG SHI FEN XI



地质出版社



矿石分析丛书

铅 锌 矿 石 分 析

地矿部沈阳综合岩矿测试中心 编著



地质出版社

(京)新登字 085 号

地质出版社

矿石分析丛书

铅锌矿石分析

地矿部沈阳综合岩矿测试中心 编著

责任编辑：关 英

地质出版社出版发行

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(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：11.5625 字数：301000

1992 年 6 月北京第一版·1992 年 6 月北京第一次印刷

印数：1—950 册 国内定价：9.05 元

ISBN 7-116-00991-4/P·850

前 言

《铅锌矿石分析》是地矿部实验系统计划编著的《矿石分析丛书》中的一册。它主要论述铅锌矿石及其单矿物和矿石物相的分离测定以及有关问题。编写本书的目的是总结我国建国以来，铅锌矿石分析的经验；所以，除了总结我们测试中心数十年从事这一工作的生产实践的经验 and 科研成果外，还取材于国内地矿部系统兄弟实验室的宝贵经验，也参阅了国内其它系统实验室的分析方法和国内外有关的杂志，专著、资料和文献。

在自然界中，绝大多数情况下铅与锌共生形成多金属矿床，经常伴生有具工业价值的贵金属、有色金属和稀有分散元素等。为综合评价各种伴生元素，铅锌矿石要求分析的元素组分不下30—40种。为便于叙述，本书按测定元素的性质、特点归类分章。分为主元素，岩石组分，有色金属元素，贵金属元素，分散元素和氮族元素进行总结论述，提供实用的分析方法或提出解决问题的途径。总结的重点是近年来使用的铅锌矿石分析的新技术、新方法。着重于实际应用，注意理论指导实践，理论与实践相结合，充分总结点滴经验。对分析方法的选择，主要从快和准两个方面考虑。

针对铅锌矿石中含有高量铅、锌的特性，本书还对铅、锌的分离、富集方法；铅锌矿石的分解方法作了必要的阐述。对铅、锌的物化性质、分析化学性质和地球化学特征也作了较为细致的介绍，使分析工作者对铅、锌矿石有一个较为完整的概念。

本书由地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心总工程师赵家仁主编，九名高级工程师集体编著，具体执笔如下：第一章赵家仁；第二章陈文焕；第三、四章张世瑾；第五、六章何本切；第七、九、十、十一、十二章彭仕宣、胡吉顺；第八、十五章王家圻；

第十三章才书林；第十四章吴联沅；第十六章赵家仁，最后由赵家仁汇总。

鉴于我们的水平有限，实践经验又不足，书中难免有谬误和遗漏之处，请广大读者批评指正。

编 者

1991年2月于沈阳

目 录

前 言

第一章 绪论	(1)
第二章 铅、锌的地球化学特征概述	(5)
一、基本地球化学性质	(5)
二、内生地球化学特性	(8)
三、外生地球化学特性	(11)
第三章 铅、锌及其化合物的物理化学性质	(15)
一、铅的物理化学性质	(15)
二、铅的主要化合物	(16)
三、锌的物理化学性质	(18)
四、锌的主要化合物	(20)
第四章 铅、锌的分析化学性质	(23)
一、铅、锌的沉淀反应	(23)
(一) 铅的主要沉淀反应	(23)
(二) 锌的主要沉淀反应	(27)
二、铅、锌的络合反应	(32)
(一) 铅的络合反应	(32)
(二) 锌的络合反应	(33)
三、铅、锌的显色反应——光度分析行为	(35)
(一) 铅的显色反应	(35)
(二) 锌的显色反应	(39)
四、铅、锌的电化学性质——极谱行为及其它	(45)
(一) 铅的极谱行为	(46)
(二) 铅的其它电化学行为	(50)
(三) 锌的极谱行为	(50)
五、铅、锌的原子吸收光谱行为	(54)

六、铅、锌的原子发射光谱行为·····	(58)
七、铅、锌的 X-射线荧光光谱分析方法·····	(62)
第五章 铅锌矿试样的分解 ·····	(70)
一、酸溶分解法·····	(70)
二、碱熔分解法·····	(72)
三、铵盐熔剂分解法·····	(73)
第六章 铅、锌的分离富集方法 ·····	(74)
一、铅的分离、富集方法·····	(74)
(一) 沉淀分离法·····	(74)
(二) 液相萃取分离法·····	(76)
二、锌的分离、富集方法·····	(77)
(一) 沉淀分离法·····	(77)
(二) 液相萃取分离法·····	(78)
(三) 离子交换分离法·····	(79)
第七章 铅锌矿中铅、锌主要元素分析 ·····	(81)
一、铅的测定·····	(82)
(一) EDTA 容量法·····	(82)
(二) 钼铬酸铅容量法·····	(84)
(三) 盐酸底液极谱法·····	(86)
(四) 乙酸钠-盐酸-碘化钾底液极谱法·····	(88)
(五) 原子吸收分光光度法·····	(89)
(六) 碘铅酸-罗丹明 B 比色法·····	(90)
二、锌的测定·····	(92)
(一) EDTA 容量法·····	(92)
(二) 碘量法(铜锌连续测定)·····	(94)
(三) 氢氧化铵-氯化铵底液极谱法·····	(96)
(四) 盐酸-碘化钾-溴化钾底液极谱法·····	(98)
(五) 原子吸收分光光度法·····	(98)
(六) 锌试剂比色法·····	(100)
第八章 铅锌矿石岩石组分分析 ·····	(103)
一次取样,分取试液测定的组分·····	(103)

一、二氧化硅	(103)
(一) 动物胶凝聚重量法	(103)
(二) 氟硅酸钾容量法及系统分析溶液的制备	(107)
1. 氟硅酸钾容量法	(107)
2. 系统分析溶液的制备	(112)
二、三氧化二铝的测定	(113)
(一) 氟化钾取代-EDTA 容量法	(113)
(二) 铬天青 S 比色法	(116)
三、三氧化二铁的测定	(118)
(一) 重铬酸钾容量法	(118)
(二) 磺基水杨酸比色法	(120)
四、二氧化钛的测定——二安替比林甲烷比色法	(122)
五、氧化钙、氧化镁的测定	(123)
(一) EDTA 容量法	(123)
(二) 原子吸收分光光度法	(127)
六、氧化锰的测定	(130)
(一) 高碘酸钾比色法	(130)
(二) 原子吸收分光光度法	(132)
七、五氧化二磷的测定——磷钒钼黄比色法	(133)
单独取样测定的组分	(135)
八、硫的测定	(135)
(一) 硫酸钡重量法	(135)
(二) 燃烧法	(137)
1. 中和法	(139)
2. 碘量法	(140)
九、游离硫的测定	(141)
十、氧化钾、氧化钠的测定	(143)
(一) 火焰光度法	(143)
(二) 原子吸收分光光度法	(145)
十一、钡的测定	(147)
(一) 硫酸钡重量法	(147)
(二) 铬酸钡容量法	(149)

十二、氟的测定——离子选择电极法	(150)
十三、二氧化碳的测定——燃烧-非水滴定法	(152)
十四、氟化钙的测定	(155)
十五、水分的测定	(157)
(一) 吸附水测定	(157)
(二) 化合水测定	(158)
1. 双球管灼烧法	(158)
2. 直接吸收重量法	(159)
第九章 铅锌矿中伴生元素分析	(163)
一、铜的测定	(163)
(一) 碘量法	(163)
(二) 双环己酮乙二酰二胺 (BCO) 比色法	(165)
(三) 氢氧化铵-氯化铵底液极谱法	(167)
(四) 原子吸收分光光度法	(168)
二、镍的测定	(169)
(一) α -呋喃二肟萃取比色法	(169)
(二) 氨基水杨酸-丁二肟底液极谱法(镍、钴同时测定)	(171)
(三) 原子吸收分光光度法	(172)
三、钴的测定	(173)
(一) 5-Cl-PADAB 比色法	(174)
(二) 柠檬酸铵-丁二肟-盐酸羟胺底液极谱法	(176)
(三) 原子吸收分光光度法	(177)
四、镉的测定	(178)
(一) 氢氧化铵-氯化铵底液极谱法	(178)
(二) 溴化钾-碘化钾-六次甲基四胺底液极谱法	(179)
(三) 原子吸收分光光度法	(181)
五、汞的测定	(182)
(一) 二硫脲萃取比色法	(183)
(二) 冷原子吸收分光光度法	(185)
六、锡的测定	(187)
(一) 硫酸-氯化钠-TPAC 底液极谱法	(188)
(二) 氢化物发生-原子吸收法	(190)

第十章 铅锌矿中的贵金属元素分析(192)

一、金的测定(193)

(一) 铅试金法(193)

(二) 活性炭吸附-结晶紫比色法(196)

(三) 磷酸三丁酯-聚三氟氯乙烯萃取色层分离, 原子吸收分光光度法(198)

(四) 泡沫塑料吸附分离, 原子吸收分光光度法(202)

二、银的测定(205)

(一) 盐酸-乙酸钠介质, 苯-二硫脲萃取比色法(205)

(二) 火焰原子吸收法(208)

(三) 石墨炉原子吸收法(209)

第十一章 铅锌矿中分散元素分析(212)

一、镓的测定(213)

(一) P_{350} 萃取色谱分离光度法(213)

(二) N-BPHA-磺基水杨酸-乙酸盐底液极谱法(216)

(三) 无火焰原子吸收法测定镓、铟(219)

二、铟的测定(221)

(一) P_{350} 萃取色谱分离光度法 (同时测定镓、铟)(222)

(二) 铜铁试剂-乙酸盐底液极谱法(227)

(三) 无火焰原子吸收法(229)

三、锗的测定(229)

(一) 苯基荧光酮比色法(229)

(二) 邻苯三酚-钼(IV)-EDTA 极谱法(231)

四、铊的测定(233)

(一) P_{350} 萃取色谱分离全差示光度法(233)

(二) 氟化钾-碘化钾底液极谱法(235)

(三) 无火焰原子吸收法(237)

五、硒、碲的测定(239)

(一) 亚硫酸钠-EDTA-碘酸盐底液极谱法 (单独测定碲)(239)

(二) 氨性酒石酸-铅-EDTA 底液极谱法 (硒、碲连续测定)(241)

(三) 原子荧光光谱法 (砷、碲连续测定)	(243)
六、铈的测定 硫酸-盐酸羟胺-抗坏血酸-二苯胍	
底液极谱法	(245)
第十二章 铅锌矿中氮族元素分析	(248)
一、砷的测定	(248)
(一) 二乙基二硫代氨基甲酸银 (Ag-DDTC) 比色法	(249)
(二) 砷钼钼蓝-孔雀绿比色法	(252)
(三) 碘化钾-碲-硫酸底液极谱法	(253)
二、锑的测定	(254)
(一) 5-Br-PADAP 萃取比色法	(255)
(二) 硫酸-盐酸-N-BPHA 底液极谱法	(256)
三、铋的测定	(258)
(一) 硫脲比色法	(259)
(二) 氢氧化钠-PAR-甘露醇底液极谱法	(261)
四、氢化物发生-原子吸收法测定砷、锑、铋	(262)
(一) 砷的测定	(262)
(二) 锑的测定	(265)
(三) 铋的测定	(266)
五、原子荧光光谱法测定砷、锑、铋、汞	(267)
第十三章 铅锌矿的X-射线荧光光谱测定	(272)
一、铅、锌、铁的测定	(272)
二、铅、锌、铜、铁、钙、硅、铝、硫、锑、	
镉、砷的测定	(274)
三、铅、锌、铜、铁的连续测定	(275)
四、铅锌矿中主要元素、次要元素和微量元素的	
X-射线荧光光谱分析——理论 α 系数法	(278)
五、铅锌矿中主要元素和次要元素的X-射线荧光	
光谱测定——基本参数法	(286)
第十四章 发射光谱定量分析	(291)
一、锡、镉、铜、镓、锗、铟、铊、银的测定	(292)
二、镓、铟、锗、铊的测定	(294)

三、ICP-AES 氢化物法测定铅锌矿中锗、锡、 砷、锑、铋	(298)
四、ICP-AES 粉末法测定铅锌单矿物中砷、锑、 铋、镉、铜、银、钡、锶	(303)
第十五章 单矿物分析	(308)
一、铜、铅、锌、镍、钴、镉、锰(金、银、 铈、砷、硒、碲、锗、铁)的测定	(308)
(一) 萃取色层分离法	(308)
(二) 阴离子交换色谱分离法	(310)
(三) 阳离子交换色谱分离法(适用于闪锌矿分析)	(312)
二、砷、锑、铋、汞的测定——氢化物原子荧光光 谱法	(316)
三、硒、碲的测定——氢化物原子荧光光谱法	(316)
四、镓、铟、锗、硫、铅、锌的测定	(317)
第十六章 铅锌矿石物相分析	(321)
一、铅物相分析	(321)
(一) 铅矿床和主要铅矿物	(321)
(二) 铅物相分析方法	(326)
方法一	(326)
方法二	(329)
方法三	(332)
方法四	(334)
方法五	(336)
二、锌物相分析	(338)
(一) 锌矿床和主要锌矿物	(338)
(二) 锌物相分析方法	(340)
方法一	(342)
方法二	(343)
方法三	(345)
方法四	(348)
附 录	(351)

一、岩矿分析允许偶然误差	(351)
(一) 有色金属矿石分析允许偶然误差	(351)
(二) 贵金属元素分析允许偶然误差	(354)
(三) 分散元素分析允许偶然误差	(354)
二、矿石全分析允许偶然误差	(355)
三、物相分析允许偶然误差	(355)
四、铅、锌主要物理参数	(356)
五、铅的稳定和放射性同位素	(357)
六、锌的稳定和放射性同位素	(358)

第一章 绪 论

铅锌矿石的组成相当复杂，常常赋存着各种有工业价值的有色金属元素铅、锌、铜、镍、钴、钨、钼、镉、锡；贵金属元素金、银；可供利用的微量稀有分散元素镓、铟、锗、铊、硒、碲、铋；氮族元素砷、锑、铋；以及汞和岩石组分。因此，铅锌矿石分析具有一定的难度。

在铅锌矿石分析中几个需要注意和值得讨论的问题是：

1. 大量铅、锌的干扰。 铅锌矿石中铅、锌含量可从百分之几至百分之几十。有时铜含量也能高达百分之几。这些有色金属的存在对其它组分的测定均有干扰，因而铅、锌、铜的分离是铅锌矿石分析中相当重要的一环。当然，也可采用掩蔽的办法在大量铅、锌的存在下测定某一组分。

铅、锌的分离和富集，常用的经典方法为沉淀分离法。铅可以硫酸盐、铬酸盐、硫化物、钼酸盐、氢氧化物等状态析出；锌可以硫化物、8-羟基喹啉、苯并噻唑等沉淀析出。在实际工作中锌经常用氯化铵-氢氧化铵与铁、铝、钛、铬(Ⅲ)、铍、铀和钍等元素分离。近年来试验研究了新的分离技术，如液相萃取分离、反相萃取色谱分离、离子交换分离等。甲基异丁基酮(MIBK)是萃取碘化铅的有效试剂。通过阴离子交换树脂交换是定量分离锌的有效手段。

2. 岩石组分分析。 岩石组分分析一般要求测定硅、铁、铝、钙、镁、锰、钛、磷、钾、钠、硫、氟、钡、二氧化碳、化合水等。前八项可进行系统分析。后七项往往分别取样测定，分析方法与铁矿石、硅酸盐等分析方法基本相同。但是由于有大量有色金属铅、锌、铜和伴生的氟、钡、磷、钒、铬等元素的存在，给岩石组分的系统分析带来很大困难。因此，选择分析方法

和分析流程时,应注意这一特点。

经典的铅锌矿石八项系统分析中各元素测定几乎都是重量法,操作手续繁杂,分析的精密度较差。50至60年代间,我国的分析工作者作了许多研究工作,开展了容量法和比色法,进而形成了铅锌矿石岩石组分分析的快速分析流程,一直仍沿用至今。它是在重量法测定矿石中二氧化硅后的滤液中,分别用容量法测定铁、铝、钙、镁,用比色法测定钛、锰和磷。后来又以快速的原子吸收分光光度法取代了容量法测定钙和镁。

3. 痕量稀有分散元素的测定。 铅锌矿石中一般多富含镓、铟、锗、铊、硒、碲、铼等分散元素,其含量大致在几个 10^{-9} 到 10^{-6} 之间,因此经典的重量法,容量法均无实际应用价值。50至60年代间,分析工作者们试验建立了比色法、催化极谱法等新方法,单独取样测定,但由于灵敏度的限制,有些元素尚不能满足综合评价的要求。70至80年代,引进了原子吸收、原子荧光、X-射线荧光光谱、等离子光量计等先进测试技术,仪器分析方法日益普及。同时,又进一步发展了催化极谱、诱导比色、全差示比色等技术优势,相互结合、取长补短,制订了具有检出限低、选择性好为特点的分析方法。满足了综合评价需要。目前,镓、铟、铊的全差示光度法,催化极谱法和无火焰原子吸收法一般都能测定至 $10^{-4}\%$ 。锗的测定宜用催化极谱法,灵敏度高,可不经分离直接测定低至 $5 \times 10^{-5}\%$ 的Ge。硒、碲的测定,以原子荧光光谱法最简便实用,干扰少,可测定 $2 \times 10^{-5}\%$ 以上的Se或Te。铼的催化极谱法可测定铅锌矿石中 $4 \times 10^{-5}\%$ 的Re,方法快速简便、稳定性好。

以上三点是铅锌矿石分析的三个重要方面,铅锌矿石分析水平的提高也不外乎这三个方面的改进。

4. 铅、锌单矿物分析。 在自然界中,铅、锌矿物的种类很多、类型复杂。主要铅矿物为方铅矿(PbS),其主要成分为硫、铅。主要锌矿物为闪锌矿(ZnS),其主要成分为锌、硫。常有铁、锰、镉、镓、铟、锗、汞等类质同象混入物及含铜、锡、

锑、铋等矿物的机械混合物。

单矿物分析的目的是：其一，确定矿物名称，只须测定矿物的主要成分及其比例。其二，查明单矿物中元素的赋存状态，这就必须对化学成分作全面精确的分析。

方铅矿、闪锌矿单矿物的组成较简单，晶形大而纯，易于挑选提纯，因此比较容易提供较大量分析试样。对这类单矿物分析，目前仍以化学方法为主。一般采用半微量分析，取样量 10—100 mg，通常对要求测定的镓、铟、锗、铊、硒、碲、砷、锑、铋、汞、锡、铜、铅、锌、镍、钴、镉、锰、铁、金、银等 20 余种元素分别组合在几个标出样中进行测定。有成熟的分析流程。

5. 铅锌矿石物相分析。地质上利用物相分析结果来确定原生、混合和氧化矿。一般只需分析氧化矿总量和硫化矿总量。铅的物相分析通常要测定铅矾、白铅矿、方铅矿和铅铁矾。锌的物相分析通常要测定硫酸盐锌、氧化物锌和硫化物锌。关于矿石中铅及锌的物相系统分析方法，是分别由 С. М. Ачиси́мов 等于 1937 年和 Н. А. Филиппова 等于 1954 年首先提出的。我国的分析工作者经过使用和验证又修改和补充了这两个系统的分析流程，而形成了一套较为完整的铅、锌物相分析方法。以后，又将原来的系统物相分析流程改为分别取样，采用选择性溶剂将一种或一组矿物溶解，达到分别分离测定的目的。

建国后，尤其是 70 年代以来在我国新找到了含若干特殊矿物的铅锌矿石，如含有钙砷铅矿、钒铅锌矿、硫锑铅矿、锰结核等。针对上述矿物组成，试验制订了相应的物相分析流程，使铅、锌物相分析方法逐步趋于完善。

总之，铅锌矿石分析如同其它矿石分析、硅酸盐岩石分析一样，对常量元素的分析测定还需向快速分析的方向发展；对痕量元素的分析测定则需要在快速分析的同时，进一步降低方法的检出限。目前仪器分析方法的应用已日益普遍，在现阶段，以原子吸收分光光度法、X-射线荧光光谱法和等离子光量计法尤为突出，尚待广大分析工作者试验开发。对单矿物分析，目前多数采

用半微量化学分析法，它的优点是不需要特殊的设备和技术，这对于易挑选的粗结晶单矿物暂时尚可满足需要。但对一些数量较少且难挑选的细粒单矿物，仍需靠微量分析法，才能圆满解决。以上种种，有待广大分析工作者进一步努力。