

矿产地质系列图书



相态分析与地质找矿

龚美菱 著

地质出版社

相态分析与地质找矿

龚美菱 著

地质出版社

(京)新登字085号

内 容 提 要

本书为一本相态分析方法及其在地质找矿中的应用研究专著。全书除绪论外,共分六章。第一章介绍了31个元素的物相分析方法。第二章物质组成分析,介绍怎样应用物相分析技术测定矿石中各种矿物的矿物量。第三章赋存状态分析,介绍怎样应用物相分析技术定量地查明元素在矿石中的赋存状态。第四章介绍痕量相态分析及其在化探找矿、异常评价中的应用。第五章铁帽评价,介绍了一种铁帽评价的新技术。第六章简要介绍物相分析怎样配合并指导选矿试验工作。

本书可供地质勘探、化探、岩矿、地球化学、选矿、分析、环境、冶金等方面的科技工作者及有关院校师生参考。

相态分析与地质找矿

龚美菱 著

*

责任编辑:王永奉
地质出版社出版发行
(北京和平里)
北京房山东兴印刷厂印刷
新华书店总店科技发行所经销



*

开本: 787×1092 1/16 印张: 17 字数: 390000

1994年4月北京第一版·1994年4月北京第一次印刷

印数: 1000册 定价: 15.00元

ISBN 7-116-01580-9/P·1273

前 言

化学物相分析，作为一种分析方法，已有几本专著，但作为一种研究手段则尚未见有出版物。而化学物相分析更重要的作用应是，与相邻的学科，如地质、冶金、岩矿、化探、选矿等学科相互渗透，解决单一学科较难解决的问题。本书试图在这方面作一点贡献。

全书除第一章元素的相态分析方法中有部分是移植应用的以外，基本上是作者和作者负责的科研专题组20多年来科研成果的系统化汇总整理。内容着重介绍怎样运用相态分析作为一种研究手段，与地质学相互渗透并解决地质找矿和评价中的一些难题；以及怎样根据要解决的问题来设计和研究相态分析方法。书中少数成果已经发表，多数是首次公开介绍。

本书编写过程中，原西北有色地质研究所党委书记李耀中同志、所长秦萍同志，中国有色金属工业总公司物化探中心主任欧阳宗圻教授级高级工程师给予了大力支持和鼓励。地质矿产部科学技术高级咨询中心副主任沈时全教授级高级工程师和中国地质大学黄仕永教授在百忙中仔细地审阅了全部书稿。黄宝贵教授级高级工程师对第一章，朱子长高级工程师对第二、第三章作了认真的审阅，并提出了很多宝贵意见，特在此一并表示感谢。

由于作者业务水平所限，书中不足和欠妥之处在所难免，敬希读者批评指正。

作 者

1993年11月

132-25-05

绪 论

(一) 相态分析浅释

相态分析是化学物相分析和元素状态分析两者的简称。

物相分析 (Phase analysis) 又称合理分析 (Rational analysis) 或成分分析 (Composition analysis)。它是一种研究物质聚集体中元素和化合物的组成、查明不同物相不同状态的元素和化合物在聚集体中的种类、数量和分布情况的方法和手段。物相分析在研究地质物料对象时, 有物理的方法和化学的方法两种。前者主要是依据各种元素和化合物的光性、电性等物理性质进行鉴定区别, 如应用偏光显微镜鉴定、X射线结构分析、穆斯鲍尔谱仪等。后者主要是依据各种元素和化合物的化学性质的差异, 主要采用选择溶解分离的方法来研究各种相态的组成及其含量, 因此也叫化学物相分析。

状态分析, 在研究地质物料对象时, 也叫元素在矿石、矿物、岩石、土壤中的赋存状态分析。物相分析和状态分析两者间既有相同点又有不同处。物相或简称“相”是有确定的概念的。在物理化学中, 将体系中一切具有相同组成、相同物理性质和化学性质的均匀部分的总和 (与物质的量无关) 称为物相或相。例如磁铁矿、孔雀石、铅矾等, 它们既是一种“物相”或“相”, 也是Fe、Cu、Pb等元素的一种“状态”或“态”, 从这点说两者是相同的。而当某种元素呈类质同象置换某矿物中某元素状态存在时, 某种元素或化合物呈被土壤中铁锰氧化物或某种偏胶体矿物吸附状态存在时, 前者如磁铁矿中的 V^{3+} , 黄铁矿中的 Co^{2+} , 蛇纹石中的 Ni^{2+} ; 后者如铁锰氧化物中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} , 粘土中的 K^+ , 花岗岩风化壳中离子吸附型的RE元素。对这些呈寄生状态的元素, 化合物用“相”或“物相”称之, 在概念上似有不妥, 而用“状态”或“态”称之, 就较为确切。在各种地质物料研究对象中, 由于元素存在形式的复杂性, 用“相态分析”就较“物相分析”更全面、更合理。如果对一个具体的分析方法而言, 它测定的主要是各种不同的“物相”或“相”, 其中也可能包含有“态”, 这时称为“物相分析”也是正确的。

(二) 相态分析的任务及其作用

相态分析是一种分析方法, 更重要的是一种研究手段。

1. 相态分析的任务

相态分析的任务大致有三点: (1) 确定由同一元素组成的不同物相 (相) 在地质样品中的含量。如Cu的物相可分为黄铜矿、孔雀石、辉铜矿、铜蓝等; Fe的物相可分为磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿、菱铁矿、黄铁矿等。(2) 查明一个 (或几个) 元素在地质样品中的赋存状态及其定量分配。如镍矿石中Ni和Co的赋存状态分析, 要求查明以独立矿物状态存在的有几种矿物 (如镍黄铁矿、紫硫镍铁矿、针镍矿) 及其定量分配情况; 以类质同象状态存在的有几种矿物 (如蛇纹石中Ni、磁铁矿中Ni、磁黄铁矿中Ni) 及其定量分配情况; 以吸附状态存在的有几种矿物 (如褐铁矿中Ni, 粘土中Ni、Co) 及其定量分配情况等。(3) 根据研究任务的需要, 设计并试验制订用于查明元素的特定存在状态的含量的相态分析方法。其中, 第1项任务主要是一种分析方法, 第2、第3两项任务则主要是研究手段。作为研究手段的相态分析, 具有边缘学科的特点。

2. 相态分析在化探找矿中的作用

在区域化探中,通常是分析多个元素的全量,然后作元素地球化学图,勾出元素的正常背景区和地球化学异常。这些地球化学异常中绝大多数不是矿致异常。如果用相态分析代替全量分析,以不同相态,特别是元素的工业矿物相的含量来作地球化学图,则异常的地质意义比元素的异常要深刻得多,甚至可直接圈定找矿靶区。

在化探异常评价中,相态分析的作用尤为突出,它可以对众多的地球化学异常进行快速的筛选评价,直至确定找矿靶区。这是由于相态分析可很快查明异常元素的相态特征,例如Pb、Zn、Cu的化探异常,当硫化物相(即工业矿物相)和氧化物相(即次生矿物相)为主时,在异常中心区很容易找到Pb、Zn、Cu的矿化,甚至是工业矿体的露头。

Ni和Co的化探异常亦是如此。通常化探扫面勾出的Ni、Co的地球化学异常,绝大多数是超基性岩引起的异常。只有以硫化物状态存在的Ni、Co才有找矿意义。相态分析技术查明异常样品中以硫化物状态的Ni、Co和超基性岩相的Ni、Co分配情况,很快即可给异常定性。当然,也应注意超基性岩体的存在是找到镍矿床的必要条件。

对Sn异常的评价,相态分析是从另一个角度来进行异常评价的。Sn的硫化物相不是矿异常的特征,Sn的工业矿物主要是锡石(SnO_2)。再则,从Sn元素富集成矿规律可见,花岗岩中黑云母的含Sn量,对找锡矿具有重要意义。通常,含锡矿床的花岗岩黑云母中含Sn量为 $80 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$ 或更高,而不含锡矿的花岗岩黑云母中含Sn量不超过 $30 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 。根据这一特征,可设计Sn的相态分析方法,既测定工业矿物 SnO_2 的含量,同时测定黑云母相中以类质同象状态存在的Sn的含量,并测定该相溶液中的K含量(K是黑云母矿物的特征组分,可由K的含量算出黑云母矿物量)。这可同时获得评价Sn异常的两项主要指标,即工业矿物 SnO_2 的配分和黑云母中类质同象Sn的含量。工业矿物 SnO_2 的配分是成矿的直接标志,黑云母中类质同象Sn的含量是Sn的成矿地质背景条件的重要标志。

3. 在铁帽评价中的作用

传统的铁帽评价方法多着重于铁帽的产状、结构构造、颜色、次生矿物、残余矿物以及铁帽的地球化学元素组合等方面的特征研究,以辨别是含矿铁帽和非矿铁帽。而查明铁帽中某些元素的相态特征,在多数情况下,可对铁帽成因判别起重要作用。例如,硫化物矿床氧化后形成的铁帽与菱铁矿矿床氧化后形成的铁帽的区别,特别是在菱铁矿矿床中也含有一些方铅矿、闪锌矿、黄铜矿之类矿物时,要区别这两类铁帽常常是很困难的。而用相态分析技术,却是简便易行的。这里主要是抓住菱铁矿矿床铁帽的两点特征:一是菱铁矿矿床铁帽含Mn高,MnO含量一般 $\geq 0.50\%$;二是采生根铁帽样本作Mn的相态分析,以类质同象状态存在于褐铁矿中的Mn应占全Mn的50%以上,这就排除了迁移沉积的Pb、Zn、Cu元素对评价铁帽的干扰。

另外,铁帽中存在较高含量的成矿元素,如Cu、Zn、Ni、Co等时,很可能首先想到的是这些元素的矿床铁帽。然而,迁积褐铁矿也常具有这种特征,采用相态分析技术就很容易区分。

4. 在矿床评价中的作用

几乎所有的金属矿床的评价,都要求查明成矿元素和伴生组分的赋存状态,这是决定金属矿床工业价值的重要组成部分。

例如对铁矿床的评价,对铁矿石的工业要求明确指出,用物理物相分析和化学物相分析研究有用铁矿物和暂无工业利用价值的铁矿物种类、含量、比例、分布规律及其在矿石中的

嵌布特征,了解各种矿物所含铁对全铁的占有率,这是评价铁矿床工业价值的重要基础资料。因为炼铁用和炼钢用的铁矿石要求 $TFe \geq 50\%$ 和 $\geq 56\%$,有害组分S、P、As、Zn、Cu、Pb、Sn必须低于规定指标。铁矿石要达到这些要求,绝大多数铁矿床的矿石要经过选矿(在我国铁矿石资源中需选矿石占总储量的95%以上)。既然要选矿处理,则铁的矿物相与选矿工艺的技术经济指标就紧密相关。磁铁矿,由于可用单一弱磁选富集,矿物含铁高,工业价值最高。赤铁矿、褐铁矿、菱铁矿次之。含铁硅酸盐矿物则暂不能利用。黄铁矿、磁黄铁矿、砷黄铁矿则含有害组分。对这些矿物进行较准确定量,目前化学物相分析是唯一的方法。

当有害组分S、P、As、Pb、Zn、Cu、Sn超过入炉允许指标时,就需查明这些元素的赋存状态,为选矿处理降低铁精矿中这些有害组分的含量提供基础资料。赋存状态分析则是一种重要的研究手段。

又如对镍矿床的评价,提出了硫化镍,即呈硫化物状态的镍(SNi)与全镍(TNi)之比作为划分矿石类型的指标,规定原生矿石 $SNi/TNi > 70$,混合矿石 $SNi/TNi = 45\% \sim 70\%$,氧化矿石 $SNi/TNi < 45\%$ 。而镍矿床的一般工业指标规定,原生矿石的边界品位含Ni为0.2~0.3%,最低工业品位含Ni为0.3~0.5%,氧化矿石的边界品位含Ni为0.7%,最低工业品位含Ni为1%。镍矿物的种类、含量、比例对镍矿床的评价如此重要,因此在镍矿床的评价中规定,从矿床氧化带至原生带的一定深度内,在主要矿体内的较大断层及破碎带附近要采样做Ni和Cu的物相分析。

5.在地质研究中的作用

除了化探找矿、异常评价、铁帽成因研究及矿床评价之外,在地质研究工作中查明元素在矿石、矿物中的赋存状态颇为重要。传统的研究方法对全量很低的稀有、稀散、贵金属等元素的赋存状态查定,对类质同象置换广泛的矿物(如方解石族碳酸盐矿物)的定性定量,对嵌布粒度很细的矿石(如褐铁矿、锰土、粘土矿等矿石)的物质组成查定均很困难。而相态分析技术作为研究手段,可在很大程度内提供地质研究要求提供的资料。通过化探异常对比来解释某些地质问题,相态分析能起重要作用。如对新疆某地两个Cu-Ni-V-Ti异常的研究,从元素组合和强度看,两个异常颇为相似。用相态分析技术对两者均分离出磁铁矿,然后测定其中的Fe、V、Ti,发现两个异常的Fe/Ti和Fe/V比值相差悬殊,证明了两个异常的岩浆演化阶段和成因是不同的。

6.在选矿试验中的作用

矿石的选矿性能决定于矿石的物质成分和结构构造。一般地说,如果查明了欲选元素在矿石中的赋存状态,就大致知道该用什么选别手段和可能达到的选矿技术指标。选矿试验开始前的物相分析可为拟订选矿工艺流程、合理估算回收率和精矿品位提供重要资料。选矿试验过程中的物相分析可为选矿试验的进一步进行指出方向。特别是当精矿品位过低,尾矿品位过高,回收率不佳时,由于这时矿石已经过细磨,采用传统的岩矿鉴定方法困难较大,而相态分析可为精矿或尾矿提供物质组成资料,它能在很大程度上为选矿试验提供方向性的指导。选矿试验结束时的物相分析,可为试验工作的效果作出客观的评价。

(三) 相态分析发展概况

相态分析是在研究物质组成的过程中形成和发展起来的。它的历史可以追溯到很早,如1931年德国化学家W·库兰茨在德国“应用化学学报”杂志上发表的“利用离心机进行分离的快速分析法”一文中就已将“物相”一词用于矿物分析。此后,英、法、意、日和瑞典等国家的杂志上也发表了一些属于物相分析的文章。但物相分析成为一门独立的分析方法是原

苏联在40年代创立的，至今仅有50多年的历史。

我国开展矿石物相分析工作是在建国以后。1954年冶金工业部有色金属综合研究所建立了物相分析实验室，开展以有色金属矿石为主的化学物相分析方法试验研究工作，建立了一些有色金属元素的物相分析方法。

70年代末到90年代，是我国化学物相分析工作蓬勃发展的时期，许多元素的物相分析方法经过了较大规模有组织的试验研究。70年代末到80年代初，全国15个研究院所联合研究了铁矿石中Fe的物相分析方法，结合我国的铁矿石资源特点，提出了一整套测定铁矿石中Fe的9种相态的物相分析方法，为1981年新修订的《铁矿地质勘探规范》（试行）的执行奠定了基础。80年代初，冶金工业部又组织了Nb和RE元素的物相分析方法研究，为查明我国特大型含铌、稀土铁矿床的物质组成作出了重要贡献。80年代中后期，对Ag的物相分析和Au的赋存状态分析进行了系统的研究；对Pb、Zn、Cu硫化矿石氧化率的测定方法组织了试验研究；对锰矿石中Mn的物相分析进行了系统的更深入的工作；对Ba和Sr的物相分析进行了大量的工作；对非金属矿物的物相分析做了不少工作。从现有的成就看，下列元素的物相分析方法，如Ag、Au、Ba、Co、Cu、Fe、Mn、Nb、Ni、Pb、RE、Sr、W、Zn等的研究水平均已居世界领先地位。

70年代兴起的痕量元素的相态分析方法研究，是应用化学物相分析技术作基本手段研究矿石的物质组成，研究元素在矿石、矿物中的赋存状态。将相态分析技术痕量化，并应用于化探找矿、化探异常评价和铁帽评价研究说明，已将物相分析从一种分析方法发展成为一种研究手段。

目前，这方面的研究也存在一些不足，化学物相分析的基础研究工作仍很薄弱，选择溶解的理论研究还很难满足指导实践的需要，对借用相邻学科成就为发展物相分析服务或实行相互渗透的研究工作重视不够。这些都是化学物相分析工作者今后应重视解决的问题。

目 录

绪论

第一章 元素相态分析方法	(1)
第一节 影响物相分析结果准确度的若干因素	(1)
一、试样的粒度和细磨的方式	(1)
二、样品的矿物组合对物相分析结果的影响	(1)
三、选择浸取条件的准确掌握	(2)
四、物相分析系统的误差估算	(2)
第二节 银 (Ag)	(2)
一、化探样品中银的物相分析	(2)
二、铅锌矿中银的物相分析	(4)
第三节 铝 (Al)	(6)
一、铝土矿、粘土矿中铝的物相分析	(7)
二、铝土矿中铝的物相分析	(8)
三、绿帘石、蓝晶石和红柱石的测定	(9)
第四节 砷 (As)	(9)
一、一般矿石中砷的物相分析	(10)
二、化探样品中砷的相态分析	(11)
第五节 金 (Au)	(12)
一、化探样品中金的物相分析	(12)
二、金矿石中金的物相分析	(14)
三、可氰化金的测定	(15)
第六节 钡和锶 (Ba和Sr)	(16)
一、一般矿石中钡和锶的物相分析	(16)
二、内蒙古某铁矿中钡的物相分析	(18)
第七节 铋 (Bi)	(19)
铋矿石中铋的物相分析	(19)
第八节 碳 (C)	(20)
一、矿石中碳酸盐、有机碳和石墨的连续测定	(20)
二、方解石族碳酸盐矿物的物相分析	(21)
第九节 钙 (Ca)	(25)
萤石矿石中钙的物相分析	(25)
第十节 镉 (Cd)	(26)
地质样品中镉的物相分析	(26)
第十一节 钴 (Co)	(27)
一、矽卡岩型铜矿石中钴的物相分析	(27)
二、硫砷钴矿中钴的物相分析	(28)
第十二节 铬 (Cr)	(29)
地质和化探样品中铬的物相分析	(29)

第十三节 铜 (Cu)	(30)
一般铜矿石中铜的物相分析	(30)
第十四节 铁 (Fe)	(32)
一、磁性铁 (mFe) 的测定	(32)
二、硅酸铁的测定	(35)
三、碳酸铁的测定	(37)
四、硫化铁的测定	(39)
五、赤褐铁的测定	(39)
六、黄铁矿的测定	(39)
七、金属铁 (MFe)、磁黄铁矿和磁铁矿的测定	(40)
八、褐铁矿的测定 (烘箱恒重法)	(41)
九、若干重要铁矿床的铁矿石物相分析流程	(42)
第十五节 镓 (Ga)	(44)
地质样品中镓的物相分析	(44)
第十六节 汞 (Hg)	(46)
矿石中汞的物相分析	(46)
第十七节 锰 (Mn)	(47)
一、锰矿石中锰的物相分析之一	(48)
二、锰矿石中锰的物相分析之二	(49)
三、锰矿石中锰的物相分析流程之三	(50)
第十八节 钼 (Mo)	(51)
一般钼矿石和化探样品中钼的物相分析	(51)
第十九节 铌 (Nb)	(52)
内蒙古某铁矿中铌的物相分析	(52)
第二十节 镍 (Ni)	(55)
一、镍矿石中镍的物相分析	(55)
二、镍矿石中镍和钴的物相分析	(56)
三、化探样品中镍和钴的物相分析	(57)
第二十一节 磷 (P)	(59)
岩石矿物中磷的物相分析	(59)
第二十二节 铅 (Pb)	(60)
一、一般铅矿石和化探试样中铅的物相分析	(60)
二、含锰结核矿石中铅的物相分析	(61)
第二十三节 稀土 (RE)	(62)
一、矿石中稀土的物相分析	(62)
二、矿石中离子吸附型稀土总量和铈组稀土的测定	(64)
三、离子吸附型稀土总量的测定	(65)
第二十四节 硫 (S)	(66)
矿石中硫的物相分析	(66)
第二十五节 锑 (Sb)	(66)
锑矿石中锑的物相分析	(67)
第二十六节 硅 (Si)	(68)
矿石、岩石中游离石英的测定	(68)

第二十七节 锡 (Sn)	(69)
一、化探样品中锡的物相分析	(69)
二、锡矿石中锡的物相分析	(70)
第二十八节 钛 (Ti)	(71)
一、钛矿石中钛的物相分析	(71)
二、内蒙古某铁矿中钛的物相分析	(73)
第二十九节 铈 (Tl)	(74)
化探样品中铈的物相分析	(75)
第三十节 钨 (W)	(76)
钨矿石中钨的物相分析	(76)
第三十一节 锌 (Zn)	(77)
一、锌矿石或化探样品中锌的物相分析	(77)
二、有含锌锰结核的矿石中锌的物相分析	(78)
第二章 矿物组成分析	(80)
第一节 矿物组成分析的含义和意义	(80)
第二节 矿物组成分析的基本原理	(80)
第三节 矿物组成分析的基本规律	(81)
第四节 矿物组成分析应用实例	(81)
一、陕西某铁矿床的矿物组成分析	(81)
二、陕西某地金红石浮选精矿的矿物组成分析	(83)
三、河南某粘土矿的矿物组成分析	(86)
四、西双版纳惠民铁矿的矿物组成分析	(87)
五、内蒙古某铁矿中区铁矿体云母闪石型氧化矿石的矿物组成分析	(90)
第三章 赋存状态分析	(104)
第一节 赋存状态分析浅释	(104)
一、赋存状态分析的含义	(104)
二、赋存状态分析的重要作用	(104)
第二节 赋存状态分析的基本原理	(105)
第三节 赋存状态分析的基本规律	(106)
第四节 赋存状态分析应用实例	(107)
一、安徽白象山铁矿中铁、钴、钒、镍和镓的赋存状态分析	(107)
二、陕西道岔沟金矿中金的赋存状态分析	(111)
三、河南某铝土矿中锂的赋存状态分析	(115)
四、广东利山铁矿中铁、锡、锌、铜和铅的赋存状态分析	(122)
五、陕西煎茶岭镍矿中镍和钴的赋存状态分析	(130)
第四章 相态分析在化探异常评价中的应用	(142)
第一节 痕量相态分析技术简介	(142)
第二节 相态分析评价化探异常的基本原理	(142)
第三节 若干元素化探异常的评价	(143)
一、铅、锌、铜化探异常的评价	(143)
二、金化探异常的评价	(148)
三、镍、钴化探异常的评价	(160)

四、锡化探异常的评价	(165)
五、银化探异常的评价	(170)
六、汞化探异常的评价	(174)
第四节 相态分析在陕西双凤地区区域化探中的应用	(177)
一、研究区概况	(177)
二、工作方法	(177)
三、主要成果及初步认识	(178)
四、圈出的成矿远景地段	(180)
第五节 相态分析在化探异常对比中的应用	(181)
第六节 相态分析在寻找隐伏矿中的应用	(183)
一、有机络合物法	(183)
二、热磁法	(185)
第五章 铁帽评价新方法	(188)
第一节 铁帽评价新方法的基本原理	(188)
第二节 已知矿床铁帽样本的准备	(190)
第三节 残(原)积铁帽和迁积褐铁矿的鉴别	(202)
一、查明褐铁矿中胶态硅酸的赋存状态鉴别法	(202)
二、查明褐铁矿中铜、锌等元素的相态特征鉴别法	(204)
第四节 菱铁矿矿床铁帽的特征及其与硫化物矿床铁帽的区别	(205)
第五节 用模式识别技术判别铁帽成因	(214)
一、主成分分析(PCA)简介	(214)
二、三类已知铁帽样本的主成分分析	(215)
第六节 用相态分析判别铁帽成因	(217)
一、查明成矿元素的主要矿物形式评价铁帽	(218)
二、查明权重元素(即系数大的组份)的相态特征解决某些难判别的矛盾	(218)
第七节 其他有助于判别铁帽成因的信息	(219)
第八节 铁帽评价程序	(220)
第九节 铁帽评价方法和应用实例	(220)
一、铁帽评价程序实践	(220)
二、陕西地区18个铁帽的评价简述	(222)
三、宁夏地区8个铁帽的评价简述	(226)
四、新疆地区10个铁帽的评价简述	(227)
五、陕西太白县铁锰帽的评价研究	(227)
六、新疆西天山莫萨年铁帽的评价研究	(228)
第六章 相态分析在选矿试验中的应用	(233)
第一节 选矿试验起始阶段的相态分析	(233)
一、有色金属矿石的选矿试验	(233)
二、黑色金属矿石的选矿试验	(233)
三、稀有元素和贵金属的选矿试验	(236)
第二节 选矿试验过程的相态分析	(238)
第三节 选矿试验将结束时的相态分析	(239)
参考文献	(241)

第一章 元素相态分析方法

本章将按元素符号的顺序,分别介绍Ag、Al、As、Au、Ba、Bi、C、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Hg、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Pb、RE、S、Sb、Si、Sn、Sr、Ti、Tl、W、Zn等31个元素的相态分析方法。针对不同的分析对象和分析目的,多数元素将有2~3个分析流程。

在开始进行化学物相分析(本章以下简称物相分析)以前,必须了解影响物相分析结果准确度的若干因素。这是对所得物相分析结果作出正确估价、报出准确的物相分析结果的重要保证,对初学者尤须认真领会。

第一节 影响物相分析结果准确度的若干因素

物相分析主要是用经过试验确立的浸取条件处理矿样,将其中欲测的相态选择性溶解或选择性保留,然后测定该相态元素的含量。由于选择性溶解条件所限,常常很难做到绝对地将各相分开,少量的串相是难免的。因此,物相分析的允许偶然误差规定可比同一元素同档含量的允许偶然误差大50%[●]。但当分析要求较高时,就须根据有关相态的浸取率对各相的串相误差进行校正。

要确保物相分析结果的正确可靠,分析者必须了解以下影响物相分析结果准确度的主要因素。

一、试样的粒度和细磨的方式

浸取条件的选择是通过测定各种单矿物在不同浸取条件下的浸取率来建立的。试验用的单矿物的粒径必须规定统一范围。大家知道,试样的粒度愈细,愈易溶解,这是化学反应中的普遍规律。因此,用作物相分析的试样,其粒度应与建立选择浸取条件时单矿物的粒度基本一致,一般均要求粒径小于0.075mm。

样品细磨的方式,对硫化物矿石来说,必须注意在细磨过程中不要产生高温,高温会使硫化物矿物部分氧化。曾做过试验,在高速振动式研磨机中细磨原生铅锌矿石,温度高达160℃,细磨2min,铅、锌硫化物相被氧化变成氧化物相所占的比例,严重时可达>20%,这完全改变了矿石类型的划分。因此,在玛瑙乳钵中进行细磨是最好的方式。

二、样品的矿物组合对物相分析结果的影响

地质样品中矿物组合的差别主要是矿物种类和含量高低的差别,这对选择浸取条件的建立关系很大。例如,我们对选择浸取相要求其浸取率>98%,对保留不溶解相要求其浸取率<2%,能满足这样要求的选择浸取条件,无疑是很好的;但是,如果矿物组合中保留相的含量50倍于选择浸取相,则将使浸取相获得偏高约100%的结果。对所选用的选择溶解条件可能产生副作用的共生矿物,必须特别注意。例如,当存在磁黄铁矿时测定铜矿石中的氧化物相,就不能采用常用的稀H₂SO₄浸取法。因为H₂SO₄(5+95)介质不仅能溶解孔雀石、蓝铜矿等氧化相矿物,也能溶解磁黄铁矿。磁黄铁矿中被溶出的S²⁻与浸出的Cu²⁺形成新的

[●]见全国矿产储量委员会制订:《地质矿产实验室测试质量管理暂行办法》第15页,储发(1988)第168号。

CuS沉淀，将氧化相误作硫化物相测出。在这种情况下，应该选用 $\text{NH}_4\text{OH}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液浸取氧化铜相。因此，在选定或建立选择浸取条件时，必须先了解分析对象的矿物组合特征，这可以从地质报告或有关岩矿鉴定资料中了解到，这对物相分析结果的准确测定是很重要的。

三、选择浸取条件的准确掌握

一个准确可靠的物相分析方法，应该通过用取自同一矿区的单矿物，做系统的选择浸取条件试验，并经过回收试验后建立。对每一相的选择浸取条件，均应做下述诸项试验：(1)溶剂的组成及其浓度；(2)浸取的温度范围；(3)固液比；(4)搅拌方式；(5)浸取时间；(6)副反应影响的估计和防止措施；(7)选择浸取的促进剂和抑制剂的选用。

四、物相分析系统的误差估算

在全面研究试验欲测各项的分相选择浸取条件，建立浸取顺序的基础上，用表列出各相按顺序的浸取率。假如测定四项，则浸取第一项的选择浸取条件应满足第一相基本全溶，二~四相的浸取率均应很低。第二相的选择浸取条件应使第二相基本溶解，而第三~四相的浸取率应较低，依此类推。

据各相的顺序浸取率及试样的矿物组合特征，就可大致估算出各相的串相误差，并通过人工模拟试样按分析系统测定，检验实际生产的误差，看是否能满足允许误差的要求。当计算误差和实测误差相差较大时，应查明原因，并找出解决问题的措施。

本书所列的物相分析方法，除少数方法具有较广泛的适应性外，多数方法都是针对某一具体矿区的样品制订的。物相分析方法的选用，必须特别注意方法适用的对象。其中，最重要的就是矿物组合特征。严格地说，将任一方法用于新矿区、新对象，都应做一定的，甚至是系统的试验工作，才能确定套用或改进后移植，这是确保物相分析结果准确可靠所必须注意的。

第二节 银(Ag)

银在地壳中的平均含量为 70×10^{-9} 。通常多分散分布在硫化多金属矿床中。特别是方铅矿，常富含银，较少形成独立的银矿床。银的工业矿物主要有自然银(Ag^0)、辉银矿(Ag_2S)、角银矿(AgCl)、淡红银矿(Ag_3AsS_3)、深红银矿(Ag_3SbS_3)、黝铜矿-砷黝铜矿($(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$)、银铁矾($\text{Ag}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)。在银矿床或富银多金属矿床的氧化带中，银易成 AgCl 、 Ag_2SO_4 状态存在。土壤中的铁锰氧化物层常可吸附相当量的银。银盐和铁锰氧化物吸附银是银矿床氧化带的主要含银相。下面推荐了两个主要的银的物相分析流程，一个适合于化探异常中痕量银的物相分析，另一个适合于铅锌矿中较高含量银的物相分析。

一、化探样品中银的物相分析

方法提要

本分析系统可测定角银矿(AgCl)、自然银(Ag^0)、方铅矿中的Ag、硫化物中的Ag、硫化铜矿物中的Ag和脉石包裹Ag等六相。方法系用氨水加 Hg^{2+} 选择浸取 AgCl ，用 $\text{EDTA}-\text{H}_2\text{O}_2$ -氨水选择浸取 Ag^0 和方铅矿中的Ag，用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浸取 Ag^0 ，用 HCl 浸取硫化物中的Ag，用溴-甲醇浸取硫化铜矿物中的Ag。方法适用于化探试样和低品位($w(\text{Ag})/10^{-6} < 20$)银矿石中Ag的物相分析。分析流程见图1.1。

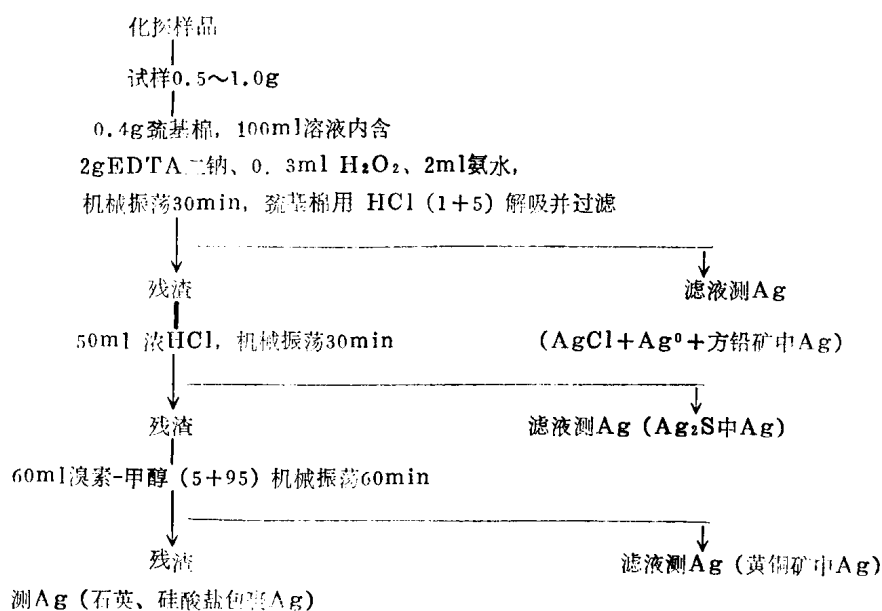
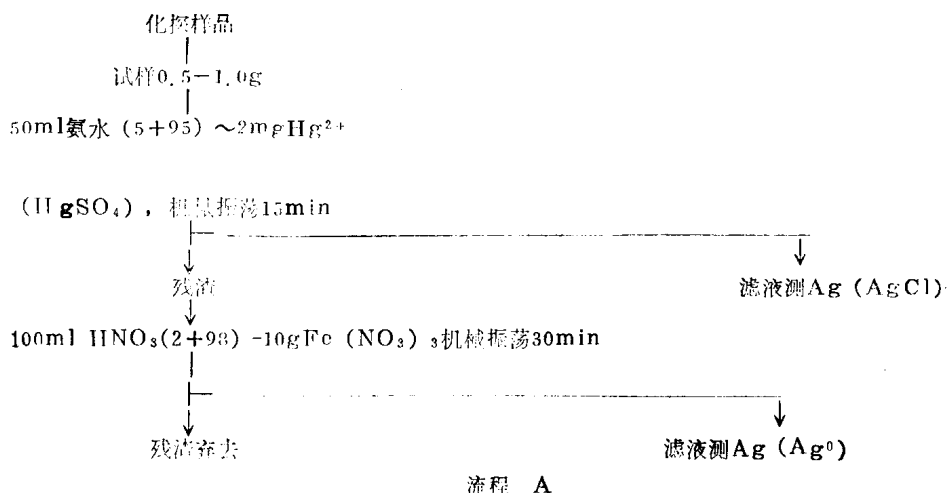


图 1.1 化探样品中银的物相分析流程

试剂配制

银标准溶液 称取纯银粉，用少量HNO₃溶解后，稀释至含1mg/ml Ag，介质为氨水 (1+9)，作为储备溶液，再用相同介质逐级稀释至1 μg/ml Ag的标准溶液。

氨水- (NH₄)₂CO₃溶液 氨水与125g/L (NH₄)₂CO₃溶液按2+1混合。

浸取剂Ag I 100ml溶液中含5ml氨水和4mg Hg²⁺ (HgSO₄形式)。

浸取剂Ag II 100ml溶液中含2g EDTA、0.3ml H₂O₂和2ml氨水。

浸取剂Ag III 100ml溶液中含2ml HNO₃和10g Fe(NO₃)₃。

浸取剂Ag IV HCl。

浸取剂Ag V 溴-甲醇 (5+95)。

巯基棉及其制法 在250ml烧杯中，加50ml 巯基乙酸、35ml 乙酸酐、16ml乙酸(36%)、0.15ml H₂SO₄和5ml水，充分混匀，放入15g脱脂棉，浸泡透，加表皿，在37~38℃的烘箱中放置4~5d。取出，用水洗至中性，挤出水，将制得的巯基棉摊开在瓷盘上，于38℃烘箱中烘干，保存在干燥器中。

仪器及工作条件

P-E 603原子吸收光谱仪、银空心阴极灯。工作条件如下：波长328.1nm，狭缝4(0.7nm)，氩气流量0.45L/min，进样体积20~50μl，烘干温度400℃，时间30s·斜坡升温，原子化温度2000℃，时间7s，氙灯和背景。

分析步骤

1. AgCl的测定 称取0.500~1.000g粒径小于0.075mm的试样于200ml锥形瓶中。准确加入50ml浸取剂Ag I，摇动至试样均匀。干过滤，取10~15ml滤液于比色管中，测定的Ag为AgCl。

2. 自然银 (Ag^0) 的测定 上述溶液继续过滤，用 NH_4OH (1+99) 洗锥形瓶1~2次，洗残渣1~2次，滤液弃去。将残渣连同滤纸转回原锥形瓶中，准确加入100ml浸取剂Ag II，加塞，振荡30min，取下，干过滤于比色管中，滤液备作测定自然银，残渣弃去。

3. 方铅矿中Ag的测定 另称取0.5000~1.0000g上述粒度的试样于200ml锥形瓶中，加入0.4g巯基棉（用来吸附浸取出的 Ag^+ ，防止重新形成 Ag_2S 沉淀），100ml浸取剂Ag II，加塞，振荡30min，取下，用水洗锥形瓶1~2次，残渣1~2次，残渣留作下一相测定，滤液弃去。然后用HCl (1+5) 解脱巯基棉中吸附的Ag，解脱液中测定的Ag为 $AgCl + Ag^0 +$ 方铅矿中Ag之和，差减得方铅矿中Ag。

4. 硫化银 (Ag_2S) 的测定 上述残渣连同滤纸转入原锥形瓶中，加入50ml浸取剂Ag IV，振荡30min，取下，用中速滤纸过滤，用HCl (1+5) 洗锥形瓶1~2次，残渣2~3次，再用水洗2次，滤液测定的Ag为 Ag_2S 。残渣留作下一相测定。

5. 硫化铜矿物中Ag的测定：上述残渣连同滤纸转回原锥形瓶中，加入60ml浸取剂Ag V，加塞，振荡60min，取下，用中速滤纸过滤，用HCl (1+5) 洗锥形瓶并将残渣全部转到滤纸上，洗至洗出液无黄色，滤液测定的Ag为硫化矿中的Ag。

6. 石英和硅酸盐中包裹Ag的测定 上述残渣连同滤纸置瓷坩埚中灰化后，在650℃灼烧1~2h，取出，冷却后，残渣全部转入聚四氟乙烯烧杯中，加20ml HCl，加热溶解片刻后，加5ml HNO_3 、3ml HF，加热溶解并蒸干，加5ml HCl再蒸干、加5ml 王水 (1+1)，加热至盐类溶解，以下用分相后测定手续测定Ag，测定的Ag为石英和硅酸盐中包裹的Ag。

7. 分相后溶液中Ag的测定 除AgCl相外（该相可直接测定），其他各相可将分相后浸取液置于烧杯中，加入5ml HNO_3 ，低温蒸干，加入3ml HCl，再蒸干，加入5ml 王水 (1+1)，加热至盐类溶解，取下，冷却。加入3ml 氨水、10ml 氨水- $(NH_4)_2CO_3$ 、1ml H_2O_2 （若无氢氧化物沉淀，可补加少许 Fe^{3+} ），转入25ml比色管中，以水定容。按仪器工作条件，用石墨炉原子吸收法 (GFAAS) 测定Ag。

注意事项

1. 分相后Ag含量高时，可改用火原子吸收法 (FAAS) 测定。

2. 巯基棉在测定条件下可吸附>94%的浸出Ag。

二、铅锌矿中银的物相分析

方法提要

本分析系统可测定铅锌矿石样品中银的相态。包括银盐相 ($AgCl$ 、 Ag_2SO_4)、铁锰氧化物吸附相银、自然银 (Ag^0)、硫化银、方铅矿中银、闪锌矿中银、黄铁矿、毒砂中银和脉石包裹银。方法采用浸取剂Ag I 浸取银盐相，用NaCl-盐酸羟胺浸取铁锰氧化物吸附相，用 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 加 Hg^{2+} 浸取自然银、用硫脲- H_2SO_4 (2+98) 浸取硫化银、用浸取剂

Ag I 浸取方铅矿中银、用硫脲- H_2SO_4 (3+7) 浸取闪锌矿中银、用 HNO_3 (1+1) 浸取黄铁矿和毒砂中银。由于方铅矿 (PbS) 和闪锌矿 (ZnS) 量高时对 Ag^+ 或 Ag_2S 有强烈吸附作用, 称样时应注意使方铅矿 (PbS) $\leq 15\text{mg}$ 、闪锌矿 (ZnS) $\leq 50\text{mg}$ 。

对原生铅矿石, 可以不测铁锰氧化物吸附相, 直接测定下一相。分析流程见图1.2。

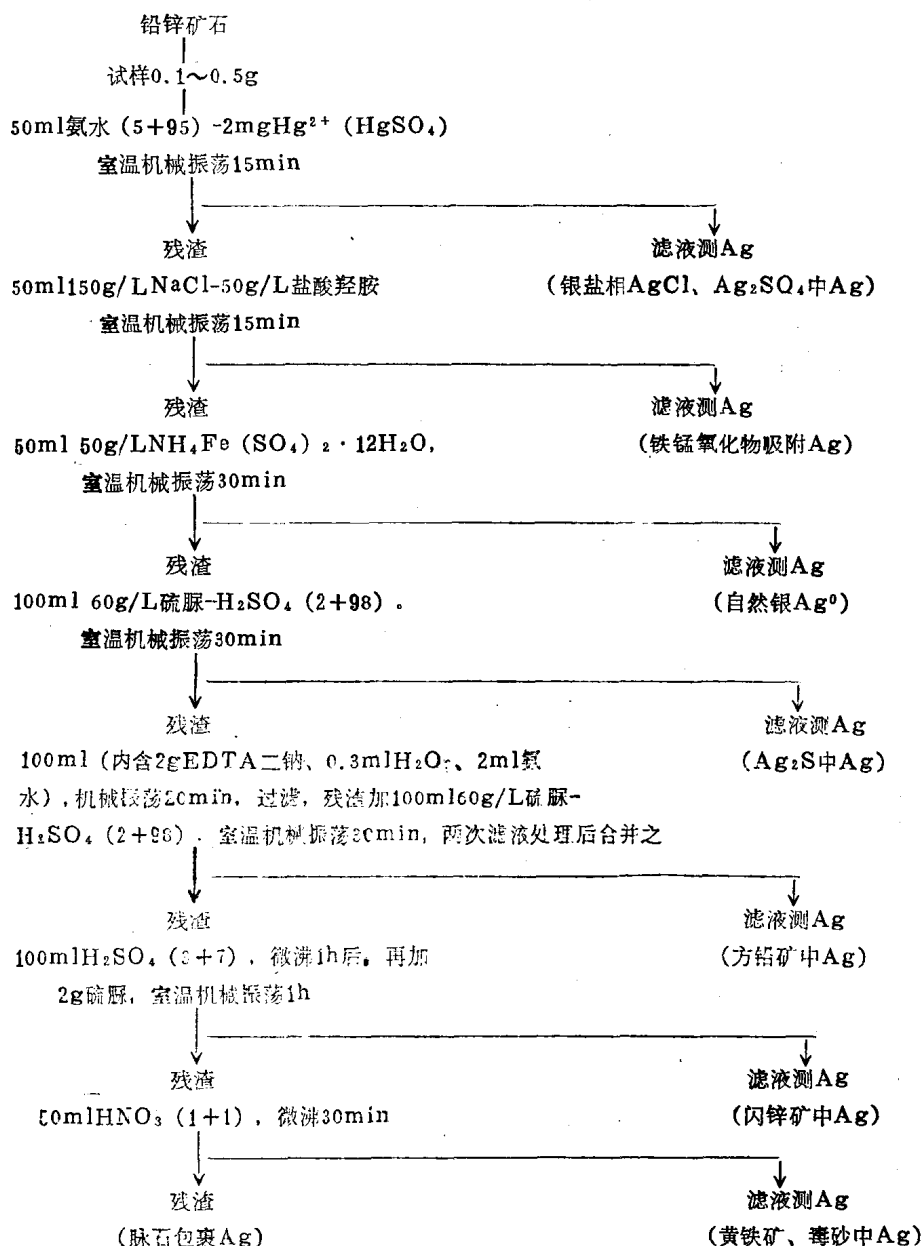


图 1.2 铅锌矿中银的物相分析流程

试剂配制

NaCl-盐酸羟胺溶液 150g NaCl 和 50g 盐酸羟胺溶于 1L 水中。

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 50g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1L 水中。

硫脲- H_2SO_4 溶液 60g 硫脲溶于 1L H_2SO_4 (2+98) 中。

其他试剂配制见化探样品中银的物相分析。