

氧化礦石的新研究法

尤 什 科 著

地質出版社

2

6

氧化鑽石的新研究法

北 村 伸 郎

東京工業大學 理學院 物理學部

（昭和二十三年四月）

東京工業大學 理學院 物理學部

（昭和二十三年四月）

東京工業大學 理學院 物理學部

（昭和二十三年四月）

東京工業大學 理學院 物理學部

（昭和二十三年四月）

東京工業大學 理學院 物理學部

氧化礦石的新研究法

尤 什 科 著

地 質 出 版 社

本書原名“Новые методы минералогического исследования окисленных руд”，蘇聯尤什科(С.А. Юшко)著。蘇聯國立地質書籍出版社(Госгеоиздат)1963年出版(莫斯科)。由地質部編譯出版室徐幼先譯，張懷素校。

書號0072 氧化礦石的新研究法 37千字

著 者 尤 什 科

譯 者 地 質 部 編 譯 出 版 室

出版者 地 質 出 版 社

北京安定門外六鋪炕

北京市書刊出版業營業許可證公字第005號

發行者 新 華 書 店

印刷者 北 京 市 印 刷 一 廠

北京西便門南大道一號

印 數(京) 1—3000 一九五四年八月北京第一版

定 價5,000元 一九五四年八月第一次印刷

開 本 31×43½

原 序

尤什科在莫斯科奧爾忠尼啓則地質勘探學院製訂的氧化礦石的新研究法大大地促進了在野外進行礦產物質成分的研究。1952年1月在蘇聯地質部礦物岩石實驗室工作者會議上曾聽取了這個方法，並將其推薦給考察隊和勘探隊運用到實際工作中去。

地質部技術管理局局長

波斯特諾夫(П.Постнов)

目 錄

原 序

緒 論

一 礦石化學取樣時應用的野外實驗室.....	2
二 礦產普查和勘探時應用的化學反應.....	5
三 特種化學反應的完成法	6
1. 各別元素的點滴分析反應	6
2. 引起礦物表面生成有色薄膜的反應	10
3. 印痕法反應	14
4. 礦石中礦物的相分析	17
四 鑑定氧化帶的鐵、鉛和鋅礦物的顯微鏡法.....	25
1. 鐵的氧化物和氫氧化物族礦物的鑑定	32
2. 鉛和鋅礦物的鑑定	35
試劑表	42
參考文獻	

緒 論

研究礦產的物質成分是開採礦床的主要階段之一。

礦物學家根據礦石的類型（內生的或外生的）而運用各種研究方法。

當確定原生內生礦石的礦物成分時，就運用那些能藉而確定硬度、顏色、光澤、折光率、反射力、條痕、內反射性、劈開和偏光性等的方法。應用化學反應來鑑別此類礦石的礦物是次要的。

研究礦物和礦物集合體結晶顆粒的連生的結構和構造（尤什科，1949）祇是爲了確定其成因類型和礦產生成的條件。

原生礦石，特別是硫化礦石，在地表發生的變化與物理和化學風化的營力作用有關。這些礦石變化非常劇烈，以致在進行普查工作時要確定其原始性質非常困難。地表營力對結構和構造變化的影響特別顯著，對礦物成分的性質也有同樣的影響。在這種情況下便形成三種幾乎經常共見的構造：淋蝕構造、破碎構造和再沉積構造。最有意義的是淋蝕構造——格狀構造、網狀構造和海綿狀構造等（圖1）。

某些研究者（斯·斯米爾諾夫〔С. С. Смирнов〕，1951；弗·斯米爾諾夫〔В. И. Смирнов〕，1949）推測，當進行深處的真正硫化礦石的普查工作時，這些構造可以廣泛地用作指示標誌。根據構造的殘留有時可以推斷原生礦石裏曾經有過的礦物（閃鋅礦、鐵白雲石、方鉛礦等）。然而，如果外生礦石（氧化礦石）變化非常劇烈，而帶有特具的隱晶質和膠狀礦物的破碎構造和再沉積構造又佔極重要地位時，則將淋蝕構造作爲普查標準便非常不可靠，甚至不能用於普查工作。

根據礦物的物理特徵來識別礦物對於外生礦石來說是次要的，因爲這只對於礦物的結晶質變種有用。外生礦石裏最常見的隱晶質礦物和膠狀礦物通常很難識別，甚至在顯微鏡下也是如此；爲了研究這些礦物應該製訂專門的方法。

本書專論應用化學反應來研究外生礦石(氧化礦石)礦物的方法。



替換方鉛礦的褐鐵礦構造



替換鐵白雲石的格狀構造



替換方鉛礦的金剛石網狀構造



替換閃鋅礦的海綿格狀構造



替換黃銅礦的海綿格狀構造



替換方鉛礦的放射狀構造



替換閃鋅礦的海綿網狀構造

圖 1. 褐鐵礦的淋蝕構造

至於礦石結構和構造的研究問題及其對於確定成礦沉積的生成條件和順序的意義將在專門論文中談。

一、礦石化學取樣時應用的野外實驗室

進行普查和勘探工作時,最好應用 ХАЛ-4 野外實驗室(圖 2)和作者所提出的野外實驗室(圖 3)。ХАЛ-4 實驗室備有試劑(按照尤什科

礦物學教科書(1949)中推薦的表)、用具和吹管用的試劑。用這種實驗室在野外可以進行內生礦石和外生礦石集合體的全面微量化學分析和礦砂樣品的分析。就用這種實驗室在不移動的條件下還可以用吹管鑑定某些礦物。然而當實驗室裝得很滿且重量超過 10 公斤時，那末在行進時便不可能用它來進行礦石的微量化學取樣試驗。為此應用作者提出的野外小實驗室(圖 3)就比較方便。裏面放兩套不同的試劑，其應用根據礦石中所含的各種元素而定。

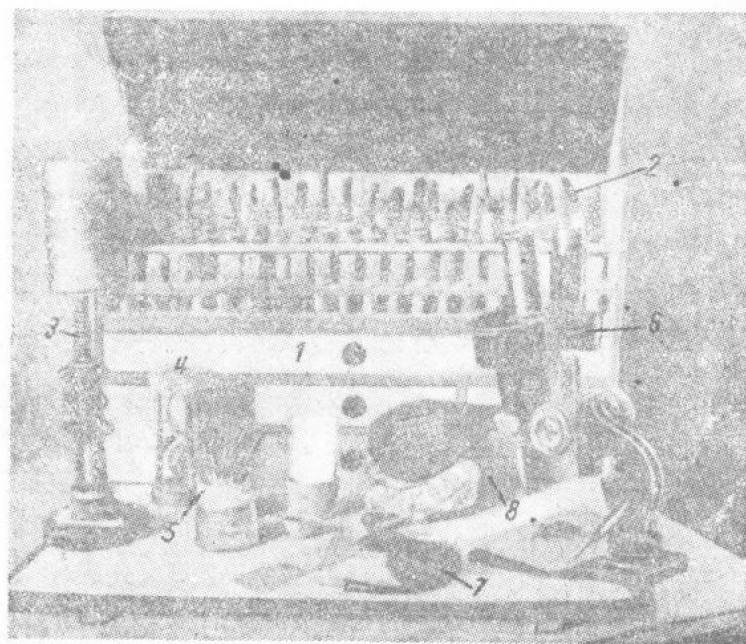


圖 2. ХАЛ-4 野外實驗室

- 1—實驗室箱子；2—試劑瓶；3—取印痕用的帶重物的手壓機；4—分針砂漏；
5—洗滌滴管用的盛水玻璃杯；6—選擇和研究礦物用的雙筒鏡；7—小瑪瑙研鉢；
8—計算礦塊和光片中礦物用的小網

№ 1 套裏有下列試劑：鹽酸(1:20)、硝酸(1:1)、碘化鉀(5% 水溶液)、硝酸銅或硫酸銅(1% 水溶液)、硫代氰酸汞鹽(100 毫升水中有 8 克

昇汞 + 10克KCNS)、黃血鹽(5%水溶液)、聯苯胺的飽和醋酸溶液。使用這一套試劑可以確定礦石裏的下列元素：Pb、Zn、Mo、V、Cu、Mn、Fe和U。

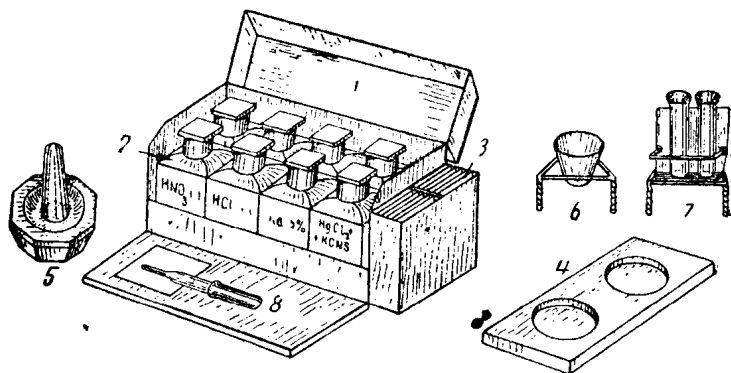


圖 3. 小的野外實驗室

1—實驗室箱子；2—試劑瓶；3—濾紙；4—帶有放粉末用的兩穴的瓷板；
5—小研鉢；6—瓷坩堝；7—進行溶液反應時用的細試管；8—滴管

№ 2 套由下列試劑組成：鹽酸(1:1)、硝酸(1:1)、硝酸鋅(1%水溶液)；赤血鹽(5%水溶液)；鹽酸中的 SnCl_2 飽和溶液；二甲基(代)乙二醛肟(1%酒精溶液)；氨(10%水溶液)和過氧化氫(10%水溶液)。這套試劑適用於鑑定礦石裏的 Co、Ni、As、Sb、Sn、Mn、V 和 Mo。

到野外去以前，必須檢查一下試劑，因為它們能逐漸分解。例如：KI 分解時，有時染成褐色，並且不適於做試 Pb 的反應，黃血鹽和赤血鹽溶液亦是如此。當精確使用和保存時，試劑可經很長時間不需調換。

研究者使用這兩套試劑便可以在短時間內用點滴分析反應進行礦石裏下列元素的鑑定：Pb、Zn、Mo、V、U、Fe、Co、Ni、As 和 Cu。

作者製訂的相分析(利用印痕法)使我們能確定某些元素的礦物形式，例如：鉛(鉛礬、白鉛礦、鉍鉛礦、鈳鉛礦等)、鋅(菱鋅礦、異極礦、皓礬等)、鉍(鉍鎢鈣礦、鉍鉛礦、輝鉍礦)等。此外，還可以確定黃鉀鐵礬、

硬錳礦和其他礦物的各種變種，這是用確定礦物中的使這些變種（如鉛鐵礬、鉛錳礦）得以分出的元素的方法完成的。

用專門的薄膜反應可以鑑定礦物中的某些元素：錫——在錫石中、鎢——在白鎢礦中、鐵——在鐵白雲石中等，或者可以區別彼此相像的礦物，如：方解石、白雲石、菱鎂礦、鐵白雲石等。

二、礦產普查和勘探時應用的化學反應

進行普查和勘探工作時地質工作者的主要任務是：發現礦產、闡明礦產分佈的規律和分佈的面積。

有色金屬礦石和稀有金屬礦石裏許多外生礦物的鮮明而容易記住的顏色大大便利了地質普查工作。例如：鉛礦物在這方面具有各種各樣的特點：密陀僧和鉛黃染成黃色、鉛丹——磚紅色、鉍鉛礦——血紅色和磷氯鉛礦——綠色，銅礦物：孔雀石染成綠色，藍銅礦——藍色、黑銅礦——深灰色，鈷礦物：鈷華——肉玫瑰色等。許多礦物具有如此特別的顏色，以致在野外識別礦物時不見得會發生錯誤。這時微量化學反應祇對於經驗少的礦物學者是必要的。

同時，由於原生礦石的成分複雜，氧化礦石通常是由幾種礦物組成的集合體。硫化物礦化作用的經常伴生礦物之一是黃鐵礦，它在氧化帶中通常變成染有各種棕色色調的鐵的氫氧化物。後者同樣在其他含鐵硫化物（黃銅礦、斑銅礦等）變化時（氧化）生成。銅、鉛、鋅、鎳、鈷和其他元素的外生礦物常假裝為鐵的氫氧化物，有時假裝為錳的氫氧化物，因此在普查時必須藉微量化學反應來研究和檢查由鐵的氫氧化物和錳的氫氧化物組成的、並染成褐色和棕色的岩石部分。當這些礦物生於構造裂縫、剪裂帶以及碳酸質岩石裏的喀斯特岩洞時應該特別注意。

藉微量化學反應在野外可能檢查大量礦塊中的某種金屬含量，比通常放進實驗室的礦塊數多得多。

此外，在露頭裏或老的廢石堆裏應該用放大鏡和化學反應直接研

究礦石。在大量材料上進行類似的研究對於該露礦點的遠景評價具有極大意義。上述一切使我們能推薦把作者所研究出的化學反應不僅用於普查工作中，也用於調查隊工作中。

在坑道裏進行礦體的地質編錄時，應用化學反應也是必要的。如果該礦體是浸染性的，或者肉眼不能確定礦體界限時，應用化學反應是最合適的。

在進行勘探鑽進工作時，化學反應也有很大意義，這時化學反應應該有助於鑽孔岩心取樣的編錄。在此情形下，不僅要應用點滴分析和薄膜分析的反應，還要應用印痕法。如上所述，印痕法不僅能確定某種化學元素的存在及其礦物形式，同樣可以確定岩心表面上礦物分佈的面積；這樣便使我們對礦石裏所含礦物的數量有個大致的概念。印痕法的化學反應可以應用在岩心連續取樣時，這樣便改變化學分析的完成順序，因為在化學分析時便能首先選擇這些經反應（點滴反應、薄膜反應或印痕法）後發現過相應元素的岩心樣品。化學反應的應用使我們能用必要的方法進行勘探。

三、特種化學反應的完成法

1. 各別元素的點滴分析反應

1. 試液的製取 爲了進行點滴分析反應，首先必須製取試液，其中被鑑定元素的含量不得少於可能被試劑發現的最小限度。將預先規定用於研究的樣品精確檢驗，並根據結構和構造將其用各種不同的方法處理。

如果樣品是緻密塊狀構造的，則在樣品上滴 2—3 滴不同濃度的硝酸或硫酸，此濃度視試樣的溶解度而定（圖 4）。經過 1—2 分鐘俟起泡停止以後（如果是碳酸質礦物或碳酸質岩石裏的包裹礦物的話），將反應完的一滴酸，有時和其中生成的沉澱一起散滴在濾紙上（圖 5），各滴

間有相當距離。當溶液被吸入濾紙以後，將濾紙翻轉，使濾紙上面集中純淨的(濾過的)溶液。溶劑在濾紙孔隙裏比物質溶液擴散得快，於是在斑點中間的溶液濃度便增高。這種現象在試驗難溶礦物時具有重要意義。

如果樣品是泥質或疏鬆構造的，則不可以用將硝酸直接滴在樣品上的辦法進行溶解；因為樣品的疏鬆度很大，硝酸很快就被吸入，不能再將溶液移置到濾紙上。祇好用下列方法製取溶液：從樣品上折下或劈下一小塊，放在鈹玻璃或載物玻璃上，最好是放置在有兩穴或一穴的瓷板上，並用杵或玻璃棒輕輕壓碎。將這樣取得的粉末蓋以2—3滴硝酸或鹽酸(圖6)。經過1—2分鐘俟起泡停止以後，用滴管將一滴溶液移入一小條濾紙上，其方法與上相同。

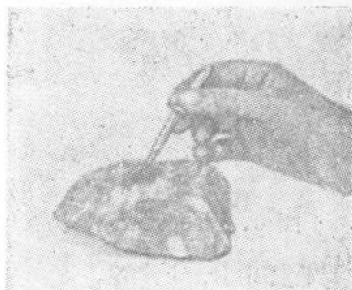


圖 4. 直接在樣品上製取試液

如果樣品是粗晶質構造，則將肉眼容易區別的各別礦物放在載物玻璃或瓷板上，並將各種礦物單獨溶解。各種礦物的溶液移到一小條濾紙上。

2. 各別元素的鑑定 如果在所研究的區域內含 Pb, Zn, Mo, V, Cu, U, Mn, Fe 的礦很普遍，則使用 № 1 套試劑並用下列方法着手：首先發現鉛，為此往濾紙的濕斑點中間注一滴 5% 碘化鉀溶液。碘化鉀溶液應該是無色的，否則鉛的黃色反應將為碘的褐色所遮蔽。用碘化鉀可以在所有含鉛的礦物中發現鉛，因為所有的含鉛礦物在磨碎成細粉以後溶解於稀硝酸。

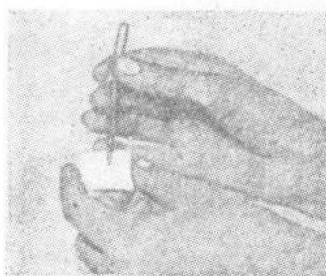


圖 5. 試液移到濾紙上

在濾紙上的另一個斑點裏用硝酸銅或硫酸銅和硫代氰酸汞鹽溶液

確定鋅，將這些溶液順序注於試液的濕點中。有鋅存在時便形成藍紫色斑點(圖7)(銅和鋅的硫代氰酸汞的絡鹽)，或者在含很少量鋅時形成一

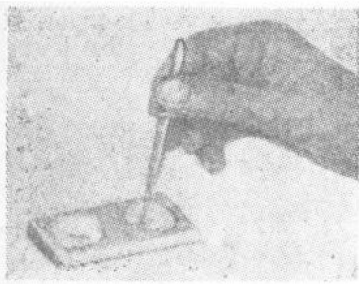


圖 6. 在瓷板上製取試液

個環(圖8)。在沒有鋅時，則在濾紙上

形成銅的硫代氰酸汞絡鹽的黃綠色斑點。如果在試液中有鐵，則濾紙上的斑點在用銅溶液和硫代氰酸汞鹽溶液處理後由於硫氰酸鐵的生成而染成褐色。在溶液中如有大量鐵便完全遮蓋了鋅的反應。爲了發現鋅，必須用水洗去硫氰酸鐵。爲此將濾紙放入盛水的

玻璃杯中 2—3 分鐘。

鐵、鉬、銅和鈾是用 5% 黃血鹽溶液發現的。如果在試液中有氧化鐵，則濾紙上的斑點在黃血鹽的作用下由於普魯士藍的生成而染成藍色。

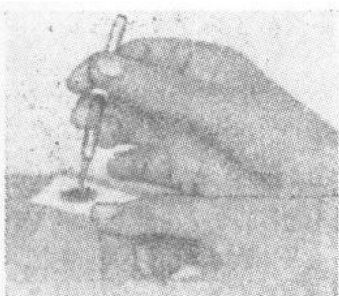


圖 7. 根據有色斑點確定化學元素

有鉬存在時斑點染成棕中微綠色，有銅存在時——玫瑰棕色，而在有鈾時——巧克力棕色。區別棕色的色調是困難的，所以爲了鑑定金屬，用 5% 苛性鉀溶液處理有色的斑點，將此溶液覆蓋在斑點的面上。如果在試液中祇有鉬存在，則棕色便消失；如果有銅存在，則由於銅的水合物的生成，棕色變成淺藍色。如果在試液中祇有鈾存在，則稍待片刻以後

棕色變成黃色，這是因爲生成二氧鈾(根)的水合物之故。

鈾用醋酸聯苯胺或 10% 過氧化氫溶液來鑑定。往濾紙上試液的濕斑點上滴一滴醋酸聯苯胺或一滴過氧化氫；有鈾存在時在第一種情形之下生成聯苯胺藍的藍色斑點，而在第二種情形之下由於鈾酸的生成，則生成紅橙色斑點。

錳可以用醋酸聯苯胺來發現。將濾紙用醋酸聯苯胺溶液浸潤，並使

其緊貼在樣品上有錳礦物之處，一分鐘以後如果存在有錳，則濾紙染成藍色。在有錳和鈷存在時，則每種元素（錳或鈷）用 XAJI-4 實驗室裏一套試劑的其他試劑來鑑定。

如果工作是在含 Co、Ni、As、Sb、Sn、Mn 和 V 礦石很普遍的區域中進行，而這些元素已經用 № 2 套試劑鑑定過，則用下法。

鈷、錳和鐵可以用赤血鹽來鑑定。如果在試液中有氧化亞鐵，則在注一滴赤血鹽時由於滕氏藍的生成，斑點染成藍色。存在有鈷時，斑點變成紅褐色，有錳時——褐色。鋅和鎳在注入赤血鹽時使斑點成光亮的淡綠中微黃色。微黃色為較深的褐色所遮蓋，也不妨礙鈷和二價錳的確定。

褐色的色調很難區別，為了區別所確定的元素，必須用氯化錫處理斑點。將小滴試劑注入有色斑點中心。存在有鈷時斑點的顏色不變，有錳時黃褐色斑點變得更深。為了發現同時存在的鈷和錳，則必須應用別的試劑。



圖 8. 根據有色環確定化學元素

鈷可以用 1% 硝酸鋅溶液和硫代氰酸汞鹽溶液順序注入試液的濕點之方法來確定。有鈷存在時斑點染成淺藍色，這是因為生成鈷和鋅的硫代氰酸汞的絡鹽之故。1—2 分鐘以後顏色變得較深。有鐵存在時淺藍色被硫氰酸鐵的紅褐色遮蓋。後者容易用水洗去，祇須將濾紙浸入盛水的器皿中 2—3 分鐘就行。這樣便恢復了鈷和鋅的硫代氰酸汞鹽的淺藍色。

在有極過量鐵存在時能生成玫瑰紫色的鐵和鋅的硫代氰酸汞的絡鹽，此色遮蓋着鈷的絡鹽。

錳用醋酸聯苯胺和氨逐漸注入濾紙上濕斑點的方法來確定。有錳存在時斑點染成藍色。軟錳礦、硬錳礦和錳土中錳的反應是用醋酸聯苯胺直接在樣品上完成的，此操作法如上所述。

鎳是用二甲基(代)乙二醛肟的酒精溶液和氨逐漸注入試液的斑點之方法來確定的。有鎳存在時斑點具有紫紅色。1—2分鐘以後斑點的顏色變得較深。有氧化亞鐵存在時，雖然斑點也變紅，但是在空氣中1—2分鐘以後由於氫氧化鐵的生成斑點變成褐色。在鐵和鎳同時存在時經過2分鐘後，斑點的中心具有褐色，而四周仍舊是紫紅色。用此反應幾乎可以在所有含鎳礦物中發現鎳。

砷用鉬酸銨和氯化錫確定。有砷存在時在試液中形成鉬藍色的穩定斑點。如果沒有砷，則藍色斑點在空氣中很快變成褐色。

2. 引起礦物表面生成有色薄膜的反應

當用適當的試劑處理礦物時，在礦物的表面生成有色薄膜。薄膜的生成廣泛應用於冶金業中。爲了減少熔體在空氣中的銹蝕，則在熔體面上蓋上薄層有機物質或礦物質。在礦物表面上取得薄膜(薄膜反應)是諾維科夫(В. А. Новиков)首先建議用來識別砂中和細碎金屬精礦中的礦物，並計算其數量的(諾維科夫, 1939, 1951)。他還介紹了用於薄膜反應的各種試劑，用這些試劑可以區別往往彼此很相像的礦物。

本書作者廣泛應用薄膜反應來識別礦石及其圍岩的樣品(岩心、光片和薄片)中的Mn、Ca、Mg、Zn、Pb的碳酸鹽。

通常爲了識別某些碳酸鹽(方解石、白雲石和鐵白雲石)在野外應用稀鹽酸，然而其稀釋程度照例是毫無意義的。

爲要在野外識別上面提到的礦物，作者介紹應用濃度總是相同的酸。最好是濃度(1:20)的酸。

當酸滴到方解石(石灰石)表面時，起泡非常劇烈。如果是白雲石的話，則不看見起泡。然而如果用刀從樣品上取下少量粉末，則粉末在鹽酸的作用下慢慢起泡。其他碳酸鹽(鐵白雲石、菱鐵礦)甚至成粉末時也不起泡。如果各種碳酸鹽和方解石緊密長在一起，則用鹽酸不能使它們分開，這時必須應用薄膜反應。

方解石最好用薄膜反應來確定，用硝酸銅克分子溶液將其處理3—

4小時。方解石表面上出現的淺藍色在氨與方解石作用時加深(圖9)。然而氨的長久作用會完全使顏色褪去。爲了識別方解石最好是在樣品的磨光面上或磨光的薄片上塗色。在這些樣品上可以確定方解石在碳酸質岩石中分佈的面積和相對含量。這種反應可以廣泛應用於研究碳酸質沉積岩時，以及用在研究圍岩的熱液變化時(白雲石化、方解石化)。

如果白雲石或任何別的岩石被很細的方解石細脈穿過，則用硝酸銅就很難確定礦物的結構關係，在這種情況下必須在透明薄片上塗色。

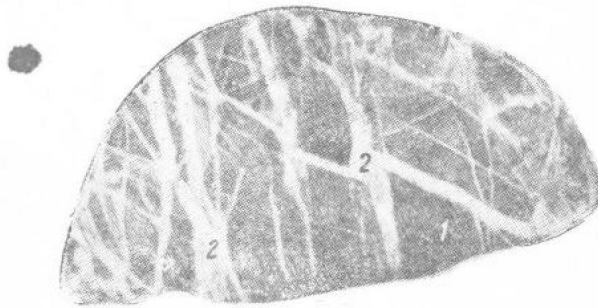


圖 9. 經硝酸銅染色和用氨處理過的光片爲真實尺寸的 $\frac{2}{3}$ 。

1—方解石；2—沒被硝酸銅染色的白雲石和鐵白雲石

爲了這些研究，使薄片上沒有覆蓋的玻璃。在薄片面上注一滴加鹽酸後成爲酸性的淡紫色墨水。酸化是用鹽酸(1:2)滴定墨水的方法進行的，直到墨水中出現綠色爲止。此反應是基於碳酸鹽在弱鹽酸中的溶解度不同。與方解石劇烈溶解的同時，還進行墨水的中和以及方解石分解面上墨水原來淡紫色的還原。用這種反應可以確定方解石和其他礦物的相互關係，還可以闡明薄片中方解石分佈的面積和大致含量(圖10、11.)。用墨水塗方解石可以很順利地在磨光的薄片上進行。必須注視，使一滴成爲酸性的墨水不要在薄片面上停留多於1分鐘。這個時間過去以後，用幾小張濾紙精細地使塗色的面乾燥。當被酸化的墨水與白雲石的面長久作用時，白雲石同樣能稍許染色。用酒精很容易從方解石表