



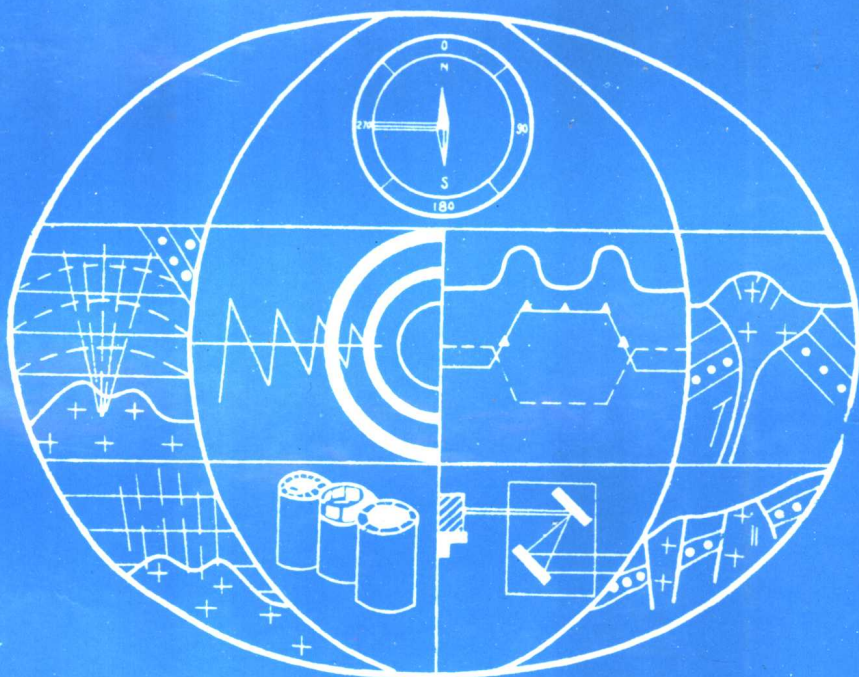
编号 024 号

矿产地质系列丛书

化学物相分析研究论文集

主 编 龚美菱

副主编 周 峰 黄宝贵 张惠斌



陕西科学技术出版社

矿产地质系列丛书

化学物相分析研究论文集

主 编 龚美菱

副主编 周 峰 黄宝贵 张惠斌

江苏工业学院图书馆
藏书章

陕西科学技术出版社

(陕)新登字第 002 号

内 容 简 介

本书是一本化学物相分析方法及其应用方面的论文集,选登了建国以来我国化学物相工作的科研论文 142 篇,包含的元素有 Ag、Al、As、Au、Ba、Be、Bi、C、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、I、Li、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Pd、Pt、Rh、Sb、Si、Sn、Ti、Tl、V、W、Zn、Zr 等,还有 6 种非金属矿物的化学物相分析以及在地质、化探等领域的应用论文多篇。

本书可供地质勘探、化探、岩矿、地球化学、选矿、冶金、环境科学、土壤、海洋等专业以及有关科技工作者、大专院校师生参考。

化学物相分析研究论文集编辑委员会

主 编 龚美菱
副主编 周 峰 黄宝贵 张惠斌
编 委 王忠贤 阮鸿兴 林善良
唐肖玫 徐胜庆

化学物相分析研究论文集

陕西科学技术出版社出版发行

(西安北大街 131 号)

西北测绘院彩色印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 35.5 印张 85 万字

1996 年 6 月第 1 版 1996 年 6 月第 1 次印刷

印数:1—1,000

ISBN7-5369-2533-6 /P.43

定价: 50 元

本书如有印、装质量问题,请直接与生产厂家联系解决。

前 言

建国四十余年来,我国的化学物相分析工作者,结合地质找矿和选冶试验,进行了大量的科学研究,建立了一大批具有我国特色的化学物相分析新方法,为地质找矿、矿床评价和矿产资源的综合利用作出了巨大的贡献,其中有相当数量的成果,在学术上达到了国际先进水平。本书收集并选登了这时期的主要论文,它记录了我国化学物相分析学科发展的繁荣历史进程,并将为我国四化建设提供这一分支学科较成套的技术资料。只是由于篇幅所限,对纯价态分析方面的论文未予编入。另外,由于种种原因,尚有小部分作者的论文,未能按计划征得,实感遗憾。

论文的编次体例,按元素英文字母排序,非金属和应用性或其他类的论文排在后面。

中国有色金属工业总公司地质总局对本书的出版给予了大力支持,把它列入地质矿产系列图书出版计划,并委托有色、冶金和地质三个分析信息网的物相分析分网组成编辑委员会,保证了本书能在较短期间顺利出版。

在本书组稿、审稿、编辑出版过程中,北京矿冶研究总院、西北有色地质研究所、广州有色金属研究院、长沙矿冶研究院和昆明冶金研究院等单位给予了大力的支持,特在此一并致谢!

由于编者水平所限,编辑过程中某些工作做得不够细致,有些观点、思路、结论难免有疏漏和错误,敬希同行与作者进一步探讨或批评指正。

编者

一九九六年六月于西安

目 录

前言	(1)
1. 地质样品中痕量银的物相分析	(1)
2. 铅锌硫化矿中银硫化物的选择性溶剂	(5)
3. 氧化铅锌矿中银的物相分析	(9)
4. 多金属矿中银的物相分析	(15)
5. 含铜铅锌铁等硫化物矿石中银的物相分析	(18)
6. 方铅矿单矿物中银的物相分析	(21)
7. 铅锌精矿中游离自然银和游离硫化银的测定	(26)
8. 过氧化银的分析方法研究	(30)
9. 银化学物相分析中方铅矿的影响	(35)
10. 铝土矿中三水铝石、高岭石和一水铝石的测定	(39)
11. 红土型铝土矿中三水铝石的分离方法	(42)
12. 化探样品中痕量砷的物相分析	(46)
13. 氧化型矿石中砷的物相分析	(49)
14. 铜矿石中砷的物相分析	(52)
15. 锡矿石中砷的物相分析	(55)
16. 应用碘—碘化铵研究矿石中金的物相分析	(59)
17. 地质样品中痕量金的物相分析	(62)
18. 化学物相分析方法研究矿石中金的赋存状态	(67)
19. 矿石中钡和锶的物相分析	(73)
20. 钡矿石中钡的物相分析	(76)
21. 复杂矿石中重晶石的分离和测定	(81)
22. 铍矿石中铍的物相分析	(86)
23. 铋矿石中铋的物相分析	(90)
24. 矿石中铋的氧化物和辉铋矿的测定	(92)
25. 矿石中二氧化碳有机碳和石墨的连续测定	(95)
26. 方解石族碳酸盐矿物物相分析	(101)
27. 萤石中氟化钙与碳酸钙(包括硫酸钙)的分离和测定	(107)
28. 含镁钛矿氯化产品中钙镁的物相分析	(111)
29. 铝厂赤泥中钙的物相分析	(115)
30. 化探样品中镉的物相分析	(119)
31. 硫酸烟尘中金属镉和硫化镉的分离和测定	(122)
32. 铬铁矿预还原球团化学物相分析	(125)
33. 渗金属熔盐中铬化合物的物相分析	(130)
34. 铜矿石中自由氧化铜和结合氧化铜的测定	(135)
35. 铁矿床氧化带中铜的物相分析	(141)

36. 黄铁矿型铜矿石中铜的物相分析	(144)
37. 含自然铜铁帽型铜矿中铜的物相分析	(148)
38. 矽卡岩型铜矿床中铜的物相分析	(152)
39. 矿石中辉铜矿、斑铜矿和黄铜矿的测定	(155)
40. 含铜铁矿中氧化亚铜的测定	(159)
41. 铜矿石中硫酸铜的测定	(163)
42. 矿石中假孔雀石的测定	(168)
43. 铜矿石中墨铜矿的测定	(172)
44. 铜镍冶金产品中合金相铜的测定	(176)
45. 硫化铜精矿焙烧产品中铜的物相分析	(180)
46. 炼铜转炉渣中铜的物相分析	(186)
47. 钴渣中铜、钴、镍的物相分析	(190)
48. 磁选法测定铁矿石中磁性铁	(193)
49. 铁碳酸盐矿物的选择溶解	(201)
50. 铁矿石中碳酸铁的分离和测定	(205)
51. 铁矿石中褐铁矿的测定	(209)
52. 铁矿石中硫化铁的分离方法	(216)
53. 铁矿石中硫化铁的测定	(220)
54. 氢还原法测定铁矿石中硅酸铁方法的改进	(223)
55. 低温氢还原法测定铁矿石中硅酸铁	(226)
56. 磁铁矿与赤铁矿的化学分离方法	(229)
57. 选择溶解法测定铁矿石中硅酸铁	(233)
58. 铁矿石中黄铁矿的测定	(237)
59. 关于测定金属铁的三氯化铁法的评价问题	(241)
60. 铁矿石及人造富矿中低量金属铁的测定	(245)
61. 含锰铁矿中氧化亚铁的直接测定	(249)
62. 红土矿还原焙烧产品中金属铁的测定	(252)
63. 炼铜转炉渣中铁的物相分析	(257)
64. 镍钴冰铜及其选矿产品中铁镍钴的物相分析	(261)
65. 地质样品中镓的物相分析	(265)
66. 贵州汞矿中汞的物相分析	(268)
67. 烟尘中钼的物相分析	(270)
68. 河南某铝土矿中锂的赋存状态分析	(273)
69. 锰矿石中碳酸锰的分离和测定	(281)
70. 海相沉积锰矿床中锰的物相分析	(285)
71. 锰矿石中硫锰矿的测定	(288)
72. 锰矿石中硫锰矿的分离和测定	(290)
73. 锰矿石中有效氧的快速测定	(293)
74. 锰烟尘中锰的物相分析	(297)

75. 钼白钨矿中钼的物相分析	(302)
76. 柿竹园白钨精矿中钼赋存状态的研究	(307)
77. 白云鄂博矿中铌的物相分析	(312)
78. 内蒙某铁矿中铌的物相分析	(317)
79. 某地原矿中铌分散量的测定	(322)
80. 101 矿钨、铌、钽的物相分析	(325)
81. 化探样品中痕量镍和钴的物相分析	(328)
82. 含红砷镍矿的矿石中镍的物相分析	(331)
83. 硫化铵法测定硫化镍矿石中的氧化镍	(333)
84. 红土矿还原焙烧产品中金属镍的测定	(337)
85. 镍矿还原焙烧产品中金属镍的测定	(340)
86. 炉渣中金属相镍、钴的分离方法	(344)
87. 炉渣中镍钴的物相分析	(349)
88. 水淬高硫高冰镍中金属镍和二硫化三镍的测定	(352)
89. 某地锰矿石中钴、镍的赋存状态分析	(356)
90. 磷块岩中磷的物相分析	(360)
91. 碳酸锰矿中磷的赋存状态分析	(363)
92. 新疆某铜镍矿床中铂钯的赋存状态分析	(367)
93. 超基性岩硫化铜镍矿中铈、铌的物相分析	(371)
94. 含钒铅锌矿矿石中铅的物相分析	(375)
95. 含钙砷铅矿矿石中铅的物相分析	(378)
96. 含似方锰矿矿石中铅的物相分析	(381)
97. 铋品中氧化铋的分离和测定	(384)
98. 矿石中游离石英的测定	(388)
99. 氮化硅结合碳化硅耐火材料的物相分析	(391)
100. 锡矿石中锡的物相分析	(395)
101. 矽卡岩中锡分散量的测定	(400)
102. 地质样品中痕量锡的物相分析	(403)
103. 锡矿化白云岩中的胶态锡—锡褐铁矿	(406)
104. 锡尾矿焙砂及其氨浸渣中锡的物相分析	(409)
105. 内蒙某矿区钛的物相分析	(412)
106. 榍石与钛铁矿和金红石的分离	(417)
107. 化探样品中痕量铈的物相分析	(421)
108. 益阳某地含钒石煤中钒的物相分析	(423)
109. 钒钛炉渣中钒的物相分析	(426)
110. 柿竹园多金属矿中钨的物相分析	(430)
111. 白钨矿与黑钨矿的分离(盐酸—柠檬酸作选择性溶剂)	(434)
112. 钨矿石中白钨矿与黑钨矿的分离和测定	(438)
113. 湖南钨矿床氧化带钨主要存在形式的物相分析	(442)

114. 南方某矿区钨的赋存状态分析	(445)
115. 含粘土矿物铅锌矿中锌的物相分析	(448)
116. 含钒铅锌矿的矿石中锌的物相分析	(452)
117. 硫化矿中氧化锌的分离和测定	(455)
118. 硫化锌矿中氧化锌的分离和测定	(459)
119. 锌矿石中氧化锌的测定	(464)
120. 鼓风炉烟化炉铅锌烟尘中锌的物相分析	(468)
121. 镀锌灰中氯化锌和氧化锌的分离测定	(471)
122. 金属锌中氧化锌的分离和测定	(475)
123. 密闭鼓风炉锌冶炼产品中锌的物相分析	(478)
124. 金属锆中氧化锆的分离和测定	(482)
125. 复杂矿石中滑石的测定	(485)
126. 豫西南地区矽线石的物相分析	(489)
127. 刚玉型矽线石矿中矽线石和刚玉的测定	(492)
128. 红柱石的定量分析	(495)
129. 硅灰石的物相分析	(498)
130. 海泡石的定量分析	(501)
131. 痕量相态分析技术在新疆评价化探异常中的应用	(505)
132. 用化学物相分析测定某些单矿物的化学组成	(515)
133. 化学物相分析方法测定菱铁矿的单矿物化学组成	(519)
134. 用化学物相分析研究矿层对比	(525)
135. 电位—pH 图在化学物相分析中的应用	(530)
136. 某些单矿物中元素赋存状态的研究及有关计算方法的应用	(533)
137. 金矿床氧化矿石与原生矿石的划分方法	(537)
138. 铜铅锌硫化矿氧化率测定方法研究——关于试样加工和样品保存	(541)
139. 氯化铜钾法在测定钴冰铜高冰镍中合金相的应用	(544)
140. 大洋锰结核中铁、锰、镍、钴、铜的赋存状态分析	(547)
141. 铜和镍阳极板化学物相分析方法	(553)
142. 铜盐置换反应过程中的诱导反应及其对化学物相分析的影响	(556)

地质样品中痕量银的物相分析

龚美菱 郑文军

(西北有色地质研究所, 西安, 710054)

矿石中高含量银的化学物相分析已多见于文献^[1~4]。对于超痕量银(10^{-6} 量级)的物相分析方法迄今尚未见有报导。本文根据化探异常评价的需要, 研究了超痕量银的化学物相分析方法, 主要用于查明地质样品中高于或等于化探异常级含量的银的赋存状态, 为解释银异常的形成机制提供重要资料。建立的物相分析流程, 可用于银总量 $\geq 1 \times 10^{-6}$ 的地质样品, 可分别测定 AgCl 、 Ag° 、 Ag_2S 、方铅矿中 Ag 和硫化铜矿物中 Ag 等五相。分相后的测定限为 0.01×10^{-6} 。方法用于大批量化探样品分析, 为解释银异常的形成机制, 起了重要的作用。

1. 实验部分

1.1 试剂、仪器和实验用基准物

银标准溶液 ($1 \mu\text{g Ag/ml}$): 称取纯银粉用少量硝酸溶解后配制成 1 mg Ag/ml 的 10% 的氨水储备液, 用相同介质逐级稀释至 $1 \mu\text{g Ag/ml}$;

氨水—碳酸铵溶液: 2 体积氨水与 1 体积的 250 g/L 碳酸铵溶液混匀之;

浸取剂 I: 100 ml 溶液中含 5 ml 氨水、4 mg Hg^{2+} (HgSO_4);

浸取剂 II^[2]: 100 ml 溶液中含 2 g EDTA 二钠盐, 0.3 ml H_2O_2 (30%), 2 ml 氨水;

浸取剂 III: 100 ml 溶液中含 2 ml HNO_3 , 10 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$;

浸取剂 IV: 12 mol/L HCl ;

浸取剂 V: 5 ml 溴素与 95 ml 甲醇混合;

巯基棉及其制法, 参见文献^[5]

其它试剂均为国产优级纯。

P—E603 石墨炉原子吸收光谱仪。

实验用基准物

Ag° : 用光谱纯 Ag 粉与石英粉研匀;

AgCl : 用自制 AgCl 与石英粉研匀;

Ag_2S : 用自制 Ag_2S 与石英粉研匀;

方铅矿单矿物与适量石英粉研匀;

黄铜矿单矿物与适量石英粉研匀。

经测定, 基准物的含 Ag 量见表 1。

表 1 实验用基准物含 $\text{Ag}(10^{-6})$

基准物	Ag°	AgCl	Ag_2S	方铅矿	黄铜矿
Ag	0.48	1.67	2.15	2.55	4.75

1.2 实验方法

称取不同状态银的实验用基准物于锥形瓶中, 加入各种浸取剂, 按表 2 条件处理后, 过滤, 滤液在烧杯中加入 5 ml HNO_3 , 低温蒸干, 加入 3 ml HCl , 再蒸至近干, 加入 5 ml 王水 (1+1), 加热至盐类溶解, 取下, 冷却, 加入 3 ml 浓氨水, 10 ml 氨水—碳酸铵溶液, 1 ml

H₂O₂ (若无氢氧化物沉淀, 补加少许 Fe³⁺), 转入 25 ml 比色管中, 用水定容, 用无焰原子吸收法测定 Ag 量。测定条件: P-E603 原子吸收分光光度计, 银空心阴极灯、波长 328.1 nm、狭缝 4(0.7 nm)、氩气流量 0.45 L/min、进样体积 20~50 μ L、烘干温度与时间, 80°C 40s、灰化温度与时间 400°C 30s、斜坡升温, 原子化温度与时间 2000°C 7s、氩灯扣背景。

1.3 选择浸取条件试验

五种不同状态银在各种浸取条件下的浸取率结果列于表 2。实验时室温 20 $\pm$ 2°C, 固液比为 1~2 g/100 ml, 振荡在康氏振荡器上进行。

表 2 不同状态银的基准物的浸取率(%)

浸取条件	AgCl 中 Ag			Ag ⁺			方铅矿中 Ag			Ag ₂ S 中 Ag			黄铜矿中 Ag		
	加入 (μ g)	回收 (μ g)	浸取率	加入 (μ g)	回收 (μ g)	浸取率	加入 (μ g)	回收 (μ g)	浸取率	加入 (μ g)	回收 (μ g)	浸取率	加入 (μ g)	回收 (μ g)	浸取率
浸取剂 I 50 ml, 15 min	0.84	0.82	97.1	0.80	0.05	6.3	2.35	0.00	0.0	0.50	0.00	0.0	3.30	0.00	0.0
浸取剂 II 100 ml, 30 min	0.80	0.80	100	0.80	0.75	93.8	1.70	1.45	85.3	3.05	0.20	6.6	3.60	0.10	2.8
浸取剂 III 50 ml, 30 min	—	—	—	0.48	0.45	93.2	2.55	0.20	7.8	0.90	0.10	11.1	4.75	0.35	7.4
浸取剂 IV 60 ml, 30 min	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.08	1.16	107	4.75	0.15	3.2
浸取剂 V 60 ml, 60 min	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.75	4.70	98.9

从表 2 数据可见, 浸取剂 I 可选择浸取 AgCl 相, 浸取剂 II 浸取的是 AgCl、Ag⁺和方铅矿中 Ag 三相之和, 在除去 AgCl 后, 浸取剂 III 可选择浸取 Ag⁺、Ag₂S 和黄铜矿中 Ag 的分离可采用浸取剂 IV, 浸取剂 V 可用来定量浸取黄铜矿, 以便与可能存在的石英、硅酸盐矿物包裹的 Ag 分离。

2. 分析手续

2.1 AgCl 相

称取 0.5~1.0 g 试样(0.074 mm)于 200 ml 锥形瓶中, 加入 50 ml 浸取剂 I, 加塞, 置康氏振荡器上振荡 15 min, 取下, 用中速滤纸(加纸浆)过滤, 滤液接入 150 ml 烧杯中, 用蒸馏水洗锥形瓶 2~3 次, 洗残渣 4~5 次, 滤液按实验方法测定 Ag, 为 AgCl 状态 Ag。残渣留测 Ag⁺。

2.2 Ag⁺相

浸取 AgCl 相后的残渣连同滤纸转回原锥形瓶中, 加入 50 ml 浸取剂 III, 加塞置康氏振荡器上振荡 30 min, 取下, 用中速滤纸过滤, 用 HNO₃(1+99)洗锥形瓶 2~3 次, 洗残渣 4~5 次, 滤液按实验方法测定 Ag, 为 Ag⁺状态 Ag。残渣弃去。

2.3 方铅矿中 Ag

称取 0.5~1 g 试样(0.074 mm)于 200 ml 锥形瓶中, 加入 0.4 g 巯基棉(用来吸附浸出的 Ag⁺, 防止重新形成 Ag₂S 沉淀), 100 ml 浸取剂 II, 加塞, 在康氏振荡器上振荡 30 min, 取下, 用中速滤纸过滤, 用水洗锥形瓶 3~4 次, 洗残渣 3~4 次, 滤液弃去。然后用 2 mol/L

HCl 洗脱巯基棉中吸附的 Ag, 洗锥形瓶 2~3 次, 洗残渣、巯基棉 3~4 次, 再用水洗 7~8 次, 滤液按实验方法测定 Ag, 为 (AgCl + Ag° + 方铅矿中 Ag), 差减得方铅矿中 Ag (注: 在此条件下, 巯基棉能吸附回收 94% 的 Ag), 残渣留作测定 Ag₂S 相。

2.4 Ag₂S 相

将浸取方铅矿中 Ag 等后的残渣连同滤纸转回原锥形瓶中, 加入 50 ml 浸取剂 IV, 在康氏振荡器上振荡 30 min, 取下, 用中速滤纸过滤, 用 2 mol/L HCl 洗锥形瓶 2~3 次, 残渣 3~4 次, 再用水洗 4~5 次, 滤液按实验方法测定 Ag, 为 Ag₂S 相 Ag, 残渣留作测定铜矿物中 Ag。

2.5 铜矿物中 Ag

将浸取 Ag₂S 相后的残渣连同滤纸转入原锥形瓶中, 加入 60 ml 浸取剂 V, 加塞, 在康氏振荡器上振荡 60 min, 取下, 用中速滤纸过滤, 用 2 mol/L HCl 洗锥形瓶、残渣至滤液无黄色, 滤液按实验方法测定 Ag, 为黄铜矿中 Ag。残渣必要时用于测定石英、硅酸盐包裹 Ag。

2.6 石英、硅酸盐包裹 Ag

将浸取铜矿物中 Ag 后的残渣连同滤纸置瓷坩埚中灰化并在 650°C 灼烧 1~2 h, 残渣转入聚四氟乙烯烧杯中, 加 20 ml HCl, 加热溶解片刻后, 加 5 ml HNO₃, 3 ml HF, 溶解试样并蒸发至干, 加 5 ml HCl, 再蒸干, 加入王水 (1+1) 等以下同实验方法进行, 测得 Ag 为石英、硅酸盐包裹 Ag。

表 3 合成试样回收试验

银的相态	加入 Ag (μg)	测得 Ag (μg)	回收率 (%)
AgCl	0.56	0.43	76.8
Ag°	0.16	0.21	131
方铅矿中 Ag	2.55	2.30	90.0
Ag ₂ S	0.72	0.61	84.7
黄铜矿中 Ag	2.38	2.48	104
相和	6.37	6.03	94.7

3. 方法考核

用人工合成试样按上节分析手续进行方法检验, 获得结果列于表 3。

从表 3 结果可见, 合成试样回收试验结果比较满意。

取部分化探样品中银的物相分析结果列于表 4。

表 4 部分化探样品银物相分析结果

编号	Ag(10 ⁻⁶)							单测
	AgCl	Ag°	方铅矿中 Ag	Ag ₂ S	黄铜矿中 Ag	其他 Ag	相和	
1	0.53	0.17	0.00	0.02	0.03	0.00	0.75	0.79
2	0.79	0.76	0.00	7.00	0.00	0.25	8.80	8.89
3	0.94	3.08	5.47	0.20	0.15	0.15	9.99	10.36
4	1.03	2.17	2.30	1.25	1.60	0.30	8.65	8.74
5	0.43	0.23	0.00	0.34	0.56	0.00	1.56	2.71

从表 4 的相和单测两项数据看, 结果令人满意。

4. 结 论

本文研究了地质样品中银含量为 10⁻⁶ 级时的相态分析方法, 提供的分析流程可测定

AgCl、Ag⁰、方铅矿中 Ag、Ag₂S 和硫化铜矿物中 Ag 五相，各相的测定限为 0.01×10^{-6} ，方法用于化探异常样品分析，为研究解释银异常的形成机制可提供重要信息。

参 考 文 献

1. Антипина и др. А. А., ЖАХ. 1974. 29(11), 2181
2. Антипина и др. А. А., Зав. Лаб. . 1975. 41(1), 20
3. 徐维珍等. 分析化学. 1968. 14(3), 227
4. 唐肖玫等. 分析试验室. 1986. 5(5), 1
5. Mu - qing Yu et al. , Talanta. 1983. 30, 265

Phase Analysis of Trace Silver in Geological Materials

Gong Meiling Zheng Wenjun

(North-west Non-ferrous Metals Geological Research Institute, Xi'an 710054)

Abstract This paper reports the phase analysis of trace silver in geological materials. The proposed procedure can be used to determine the phase of AgCl, Ag⁰, Ag in galena, Ag₂S and Ag in chalcopyrite. After separation, the determination limit is 0.01×10^{-6} for each phase. The method has been applied to the determination of silver in the samples with anomalies of geochemical exploration. Satisfactory results are obtained for finding out the formation mechanism of anomalies.

Keywords Silver, Phase analysis

铅锌硫化矿中银硫化物的选择性溶剂

张惠斌 黄正海 滕美玲

(北京矿冶研究总院, 北京, 100044)

通常铅锌硫化矿中银的物相分析应测定如下几种状态银的含量: (1) 裸露自然银; (2) 裸露硫化银; (3) 方铅矿包裹银; (4) 闪锌矿包裹银; (5) 黄铁矿、黄铜矿、毒砂包裹银。本文讨论的是一定粒度下的矿石中呈裸露状态的硫化银的选择性溶解分离的问题。

1. 硫酸—硫脲法存在的问题

裸露硫化银的测定目前采用的方法是, 试样首先用含 HgSO_4 的 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液^[1] 浸取裸露自然银, 然后用 100 ml 60 g/L 硫脲—2% H_2SO_4 溶液于室温振荡浸取 20 min, 滤液中测定裸露硫化银。该法对辉银矿 (Ag_2S) 与其他含银矿物的分离是有效的, 在规定条件下, 辉银矿完全溶解, 含银的方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂、褐铁矿、脆硫锑铅矿等矿物溶解很少, 但是矿石中更常见的银黝铜矿溶解很不完全, 导致银硫化物测定结果偏低, 见表 1。

表 1 各种矿在 H_2SO_4 —硫脲中的浸取率

矿 物	角银矿	自然银	辉银矿	银黝铜矿	脆硫锑铅矿	方铅矿	闪锌矿	黄铁矿	黄铜矿	毒砂
浸取率 (%)	100	9.7	99.40	34.5	5.80	2.40	0.68	3.10	0	0

表 1 的结果说明, 这个方法仅仅适用于少数矿区的矿石中银硫化物的测定, 因为多数铅锌硫化矿矿石中伴生的主要银矿物, 不只是辉银矿。分布最广、在矿石中含量也较高的是银黝铜矿(或含银黝铜矿), 其次是深红银矿、硫锑银矿、螺状硫银矿以及辉银矿。辉银矿只在少数矿区成为主要银矿物(表 2)^[2]。上述主要银矿物在 H_2SO_4 —硫脲溶液中的溶解情况是不清楚的。表 1 说明, 至少银黝铜矿在 H_2SO_4 —硫脲溶液中的溶解是很不完全的。因此, 大多数情况下, 硫化银的测定结果将严重偏低。分析结果偏低, 给各种矿物中银的赋存状态研究和回收银的工艺研究造成错误的判断。为此, 我们研究了选择溶解银硫化物的新溶剂。

表 2 铅锌矿石中的主要银矿物

矿区名称 (产地)	银含量 (g/T)	矿石中主要银矿物 (按相对含量顺序排列, () 内数字为相对银矿物 %)
浑江(吉林)	56.87	银黝铜矿(75), 辉银矿(12)
天台(浙江)	141.9	银黝铜矿、辉锑银矿、辉铜银矿、辉银矿
周杖子(河北)	28.0	含银黝铜矿、自然银
凡口(广东)	118.0	银黝铜矿(41)、深红银矿
锡铁山(青海)	110.0	银黝铜矿、自然银、辉锑银矿
西林(黑龙江)	60.0	银黝铜矿(65)、硫锑铜银矿、深红银矿
会泽(云南)		深红银矿、硫锑铜银矿

续表

矿区名称 (产地)	银含量 (g/T)	矿石中主要银矿物 (按相对含量顺序排列, ()内数字为相对银矿物%)
银山(江西)	70~80	银黝铜矿、深红银矿、辉银—螺状硫银矿
丙村(广东)	80	硫锑铜银矿、深红银矿、银黝铜矿
栖霞山(江苏)	120	辉银矿、深红银矿
拉么		银黝铜矿
桥门		辉银矿
吉水门		银黝铜矿
会东		银黝铜矿
花中山		辉银矿、深红银矿、银黝铜矿
杜瓦兹(秘鲁)		含银黝铜矿
诺寒波里(澳)		含银黝铜矿
丰羽(日)		辉银矿、深红银矿、银黝铜矿
塔西科(墨)		自然银、深红银矿、含银黝铜矿
凡口锌精矿	232	银黝铜矿(85)、深红银矿、辉银矿
东坡锌精矿	231	银黝铜矿(80)、硫锑铅银矿
宝山锌精矿	116	银黝铜矿(为主)
大厂锌精矿	125	银黝铜矿(90)、硫锑铅银矿

2. 用 KCN—KOH 溶液分离银硫化物

银的纯矿物极难得到, 本文只以辉银矿和银黝铜矿为参比样品。以银黝铜矿作参比样品有一定的代表性和实际意义。因为: (1) 从上表可知, 银黝铜矿是铅锌硫化矿中最主要的银矿物; (2) 银黝铜矿的化学组成与其他银的硫化矿物比较接近, 似应有更相似的化学活性; (3) 已知银黝铜矿是化学性质比较稳定的矿物, 倘若它的分离能解决, 其他矿物的分离也应无问题。

表 3 辉银矿、银黝铜矿在 KCN—KOH 中浸取率

浸 取 条 件					浸取率 (%)	
KCN, (g/L)	KOH, (g/L)	时间, (min)	温度, (°C)	体积, (mL)	辉银矿	银黝铜矿
10	10	30	微沸	50	54.50	98.00
20	10	30	微沸	50	80.50	99.00
30	10	30	微沸	50	97.00	99.00
40	10	30	微沸	50	99.5	99.50
40	0	30	微沸	50	90.00	46.80
4.0	5	30	微沸	50	99.0	98.60
40	10	30	微沸	50	99.5	99.50
40	20	30	微沸	50	99.5	99.50
40	30	30	微沸	50	100	99.50
40	10	5	微沸	50	90	98.00
40	10	15	微沸	50	98.5	99.50
40	10	20	微沸	50	99.50	99.5
40	70	60	微沸	50	99.5	99.5

文献^[3]曾描述过黝铜矿的化学性质：不同组成的黝铜矿很好地溶解于 KCN—KOH 的沸溶液中。据此，我们试验用 KCN—KOH 溶液选择溶解银硫化物。实验结果列入表 3、4 中。

由表 3 可知，KCN 的浓度对辉银矿的溶解影响较大，而 KOH 的量对银黝铜矿的溶解影响较大，在一定条件下，两种矿物皆可溶解完全。选择 40 g/L KCN—10~70 g/L KOH

溶液，在微沸条件下浸取 30 min，作为分离银硫化物的条件。由表 4 可知，在此条件下，其他硫化物溶解不多。

表 4 某些硫化物的浸取率

矿 物	浸 取 条 件	浸取率 (%)
方铅矿		6.7
闪锌矿	50 mL 40 g/L KCN	1.2
铁闪锌矿	—10~70 g/L KOH,	1.80
黄铜矿	微沸 30 min	4.70
黄铁矿		1.40
褐铁矿		2.10
脆硫锑铅矿		4.60
毒砂		0

3. 分离效果考查

上述研究结果表明，用 KCN—KOH 溶液分离银的硫化物优于 H_2SO_4 —硫脲溶液。表 5 列出两种方法测定某几个矿区的锌精矿中银硫化物的结果，为了说明方法的优越性，于同一浸取液还分析了 Cu、Pb、Zn 三个元素，也一列表中。

表 5 锌精矿硫化银分析结果*

矿区	元素含量				H_2SO_4 —硫脲法				KCN—KOH 法			
	Ag (g/L)	Zn (%)	Pb (%)	Cu (%)	Ag (g/L)	Zn (%)	Pb (%)	Cu (%)	Ag (g/L)	Zn (%)	Pb (%)	Cu (%)
凡口	232	52.15	1.00	0.14	44	0.61	0.53	0.005	64	1.15	0.07	0.044
东坡	211	42.20	1.11	0.32	68	0.21	0.41	0.037	167	0.78	0.10	0.075
宝山	116	48.85	1.15	0.27	25	0.28	0.12	0.0048	58	0.52	0.23	0.048
大厂	125	46.30	0.99	0.56	26	0.34	0.19	0.034	73	0.36	0.08	0.13

*自然银已按常法除去。

由表 5 中的数据，可作出如下结论：(1) 闪锌矿在 H_2SO_4 —硫脲和 KCN—KOH 溶液中浸取率都很低，所以适用于闪锌矿中硫化银的分离；(2) 但 KCN—KOH 浸取液中 Cu 和 Ag 明显高于 H_2SO_4 —硫脲溶液中 Cu 和 Ag，这证明银黝铜矿在 H_2SO_4 —硫脲溶液中浸取不完全，这与表 1 和表 2 列出的结果是一致的；(3) 两溶液中铅的结果表明， H_2SO_4 —硫脲溶液对方铅矿的浸取率高达 30% 左右。方铅矿通常含银高，所以该法不适用于方铅矿高的矿石中硫化银的测定。但这似与单矿物试验结果相矛盾。

4. 结 语

由于矿石中呈单体或连生体状态的硫化银矿是可选或可浸的，从选冶角度看，回收这部分银的工艺不同于包体中银的回收工艺，因此，准确测定裸露的银硫化物很重要。以往采用的 H_2SO_4 —硫脲法，测定结果显著偏低，其原因是银黝铜矿等复杂硫化物不能完全溶于 H_2SO_4 —硫脲溶液中。用本文推荐的 KCN—KOH 法更好些。

参 考 文 献

1. 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会. 矿石和工业产品化学物相分析. 北京: 冶金工业出版社, 1992 年. 34
2. 中国有色金属工业总公司. 有色金属进展(工艺矿物). 第 40 分册, 1985 年
3. 北京矿冶研究院编. 化学物相分析. 北京: 冶金工业出版社, 1979 年

Selective Solvent of Silver Sulfide in Lead-Zinc Sulfide Ore

Zhang Huibin Huang Zhenhai Teng Meiling

(BGRIMM, Beijing, 100044)

Abstract The research result shows that the reason of lower deviation of sulfide determination is the limited freibergite dissolution (only dissolving about 35 percent) in H_2SO_4 -thiourea. Under certain condition, argentite and freibergite can totally dissolve in KOH-KCN solution while the leaching rates of galena, sphalerite, chalcopyrite, pyrite, limonite and arsenopyrite are less than 5 %. Application of KOH-KCN as selective solvent of silver sulfide can increase the degree of accuracy.

Keywords Lead-zinc sulfide, Silver sulfide, Selective solvent

氧化铅锌矿中银的物相分析

唐肖玫 张菊娟 王 凯 陈 平

(冶金部中南冶金地质研究所, 宜昌, 443003)

有关氧化铅锌矿中银的物相分析方法国内外已见报导的甚少, 本文以某地氧化铅锌矿为研究对象, 根据试样中银的颗粒很细且多呈超显微状分散在锰矿物及菱锌矿中的特点, 采用八种浸取剂研究制定了试样中银的物相分析方法。

1. 游离自然银的分离测定

基于自然银能与汞生成固溶体和化合物 Hg_2Ag_2 。其密度为 13.76—14.1, 故可以借混汞法来分离试样中的游离自然银。

有关混汞法分离自然银的最佳操作条件, 文献^[1]作了较详细的探讨, 实践表明, 在同等条件下自然银的混汞分离效果一般要比自然金差。不过氧化铅锌矿中硫化物含量很少, 汞珠不易粉化, 故可延长混汞时间, 以提高自然银的混出率。

分别称取 5 g 氧化铅锌矿 ($\text{Ag}_{\text{量}}-2$) 试样数份于 250 ml 锥形瓶中掺入不等量的自然银混匀, 加入 50 ml 水, 5 g 汞, 10~20 片瓷片 (直径 3~4 mm), 加塞在振荡机上振荡不同时间, 分出汞膏, 测定并计算出不同时间自然银的混出率, 结果列表 1。

表 1 数据表明, 在规定的条件下, 自然银的混出率随着振荡时间的增长而增高, 振荡时间达 8 h, 自然银的混出率 > 97%, 因此本文确定混汞时间为 6—8 h。

按照规定的条件进行混汞, 于汞膏中测定银, 即为试样中游离自然银的量。

表 1 振荡时间与银混出率的关系

加入 $\text{Ag}_{\text{量}}-2$ (g)	加入自然银 (mg)	振荡时间 (h)	银混出率* (%)
5.000	0.792	2	94.90
5.000	1.350	3	96.56
5.000	0.799	4	96.64
5.000	1.303	6	98.38
5.000	0.244	8	97.89

* $\text{Ag}_{\text{量}}-2$ 中混汞的银量已扣除 (自然银粒度 $\leq 0.074 \text{ mm}$)。

2. 菱锌矿中银的测定

菱锌矿单矿物的溶解试验表明, 菱锌矿可溶解于 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ —氨水^[2], (菱锌矿中银呈超显微分散状态存在) 也能很好溶解于过量的铵盐中, 而自然银和硫化银不溶解。因此采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ —氨水溶解菱锌矿, 同时浸出分散银, 便可测得菱锌矿中分散银的含量。

选择溶解菱锌矿中分散银的最佳条件示于图 1。

图 1 表明, 固定氨水浓度为 (1+1) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为 150 g/L, 浸取不同时间, 菱锌矿中的银、银浸取率随浸取时间的增长而增长。分散银的浸出速度稍慢于菱锌矿, 但浸取时间达 120 min, 二者均可完全溶解。因而确定浸取时间为 120 min。

随着 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度的增大, 试样中银的浸出量也增加, 但 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度 > 100 g/L 时, 银的浸出量增长减缓, 浓度 > 150 g/L 时, 银浸出量不再增长, 本文确定 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度为 150 g/L。在此条件下, 自然银浸取率为 0.46%, 硫化银为 0.21%, 锰矿物中银浸取