地信网论坛
BBS.35001.COM

有色金属研究院　编

矿石及冶金产品的物相分析

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/



75.22
192
C2

矿石及冶金产品的物相分析

有色金属研究院　編

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

冶金工业出版社

地质科学院矿产综合利用研究所图书馆

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

矿石及冶金产品的物相分析

有色金屬研究院　編

1960年8月第一版　　1960年8月北京第一次印刷7,025册

开本850×1168·1/32·字数92,000·印张3 $\frac{18}{32}$·定价0.48元

統一書号 15062·2307　　冶金工业出版社印刷厂印

新华書店科技发行所发行　　各地新华書店經售

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第093号

本書是冶金工业部有色金屬研究院根据在物相分析工作方面几年来所积累的經驗及参閱有关文献資料編写而成。

書中主要內容为某些矿石的物理化学性质及这些矿石和冶金产品的物相分析方法。

本書可供各厂、矿及研究单位广大的分析化驗人員参考。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

04000

目　录

序……6
第一章　緒論……7
第二章　銅……10
§1 銅的主要矿物及其性质……10
§2 銅矿物相簡捷分析法……14
§3 銅矿物相分析的某些特殊情况……20
§4 熔炼銅矿所产炉渣中銅的物相分析……32
第三章　鉛……34
§1 鉛的主要矿物及其性质……34
§2 鉛矿物相分析……36
§3 鉛矿物相分析时所得溶液中鉛的极譜測定……42
§4 鉛熔炼炉渣中鉛的物相分析……45
第四章　鋅……47
§1 鋅的主要矿物及其性质……47
§2 鋅矿物相分析……48
§3 鋅炉渣中鋅的物相分析……53
第五章　鎢……57
§1 鎢的主要矿物及其性质……57
§2 鎢华的測定……53
§3 白鎢矿和黑鎢矿的分离方法……59
§4 矿石及其选矿产品中白鎢和黑鎢的測定……63
第六章　錫……67
§1 錫的主要矿物及其性质……67
§2 錫矿物相分析……67
第七章　鉬……70
§1 鉬的主要矿物及其性質……70

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

§2 钼矿物相分析……70
第八章 镍……75
§1 镍的主要矿物及其性質……75
§2 镍矿物相分析……77
第九章 锑……82
§1 锑的主要矿物及其性質……82
§2 锑矿物相分析……83
第十章 鉄……37
§1 鉄的主要矿物及其性質……37
§2 鉄矿物相分析……33
第十一章 鈦…… 101
§1 鈦的主要矿物及其性質…… 101
§2 鈦矿物相分析…… 102
第十二章 汞…… 110
§1 汞的主要矿物及其性質…… 110
§2 汞矿物相分析…… 111
参考文献…… 113

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

序

在全国大跃进形势的鼓舞下，在党的英明領导下，我們鼓足干劲，发揮了敢想敢做的共产主义风格，将我院在物相分析研究工作方面几年来所积累的經驗整理汇編成本書，以达到广泛交流經驗，从而使物相分析工作得到进一步的发展和提高。

近年来，物相分析这門科学，在我国矿物原料、地质、选矿、冶金加工等部門，都得到了广泛的应用和发展，大大促进了生产，但到目前为止，我国还沒有一本物相分析的著作，因此，有促使我們将本書出版的必要。

本書內容包括矿石物相分析和冶金加工产品物相分析；除对物相分析手續部份有較詳細的介紹外，并对矿物的物理及化学性质以及物相分析的原理也作了簡要的叙述。由于篇幅所限，故有关的化学定量分析方法本書几乎沒有介紹，然而，这方面已出版的文献資料很多，讀者可根据自己試驗室的具体条件选择合适的方法。

我們希望本書能对我国飞跃发展的工业起到一定的促进作用，但是由于我們的經驗不足，水平有限，錯誤之处在所难免，希望讀者多提意見，予以指正，以便在今后工作中进一步改进。

冶金工业部有色金屬研究院

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

第一章 緒 論

物相分析的意义

物相分析是指测定試样中，由同一元素所組成的不同化合物的含量百分率。例如，在銅矿中，銅元素組成孔雀石 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$、輝銅矿Cu_2S、銅蓝CuS和黄銅矿$CuFeS_2$等不同矿物；要了解上述各种矿物的含量各有多少，应用一般的化学定量分析方法是不可能的，而用物相分析方法便能够得到解决。

首先，物相分析对选矿研究工作是非常必要的。对于研究选矿方法，选矿流程及葯剂种类、数量的选择是决定因素之一。

物相分析在研究和检查火法冶金过程中，同样也起着很大的作用。例如，对組成烧結块的各种化合物的测定，就成为烧結块理論的基础。

此外，在編制湿法冶金处理流程时，在合金加工的工艺过程中，应用物相分析方法，以了解金屬各化合物的含量都是很重要的。

物相分析的方法

物相分析的方法有化学方法和物理方法。前者是本書的主要内容，后者在本書中很少涉及。

化学方法是使溶剂与試样发生作用，其中某个化合物优先溶解，而与其他各化合物分离，因此选择不同的特效溶剂，便可以定量地分离試样中各种化合物。

物理方法是凭借各化合物的物理性能不同，而进行测定，如，折光率，比重，磁性，靜电，导电性；介电性，表面能等。根据这些性能建立了許多仪器和分析方法，如：显微鏡观察，重液离心分离，磁选，靜电分离，电化学分离，浮游选矿等。

顶级地质论坛 http://bbs.3501.com/

現代，由于工业上对矿物原料的利用和国民經济各个部門广泛应用稀有分散元素，因而大大推动了物相分析研究工作发展。利用热分析，电子显微鏡分析，X 射綫結构分析等研究工作已經取得了很大的发展。这些分析方法中，每一种都是一項专門的科学，本書不能一一叙述。

物相分析中各化合物之間的分离

用化学方法进行分离各化合物时，选择各种适当的溶剂是特别重要的。溶剂的选择是以各化合物在溶剂中的溶度积，氧化还原电位以及絡合物的形成条件不同等为依据，使一种化合物（或另一类化合物）溶解，而其他化合物不溶解以达到分离的目的。

在选择溶剂的同时，还要适当地考虑各种影响每一化合物溶解的因素。如：試料的粒度，溶剂的浓度及溫度，浸取时的攪拌强度，以及試样中共存的杂质等。

試样的粒度愈細，溶解速度愈快，因为溶解作用首先是在物质顆粒的表面进行，顆粒愈細，則单位重量的物质表面积愈大，因而溶解的速度也就愈快。某些固体物质具有孔隙，裂痕，对于这些物质来說，磨細对于表面积的增大就沒有多大影响。但无論如何，在制备試样时，必須将試样磨細至各化合物成单体分离，否則有結合状态的顆粒存在时，分离是不能达到完全的。

溶剂的浓度对化合物的溶解过程会发生很大的影响，一般說来，增大溶剂的浓度，則化合物的溶解程度及溶解速度都会随之增大，但有些溶剂具有粘性，溶剂浓度愈大，則粘度也愈大，因而反会减低某些化合物的溶解速度。

溶剂溫度的增高，能够加速化合物溶解的进行。在某些情况下，增高溶剂的溫度往往对化合物的分离会引起不良的后果。如水解現象的发生，不溶化合物的生成，以及溶剂因揮发而失效等。

化合物的溶解作用是在顆粒的表面进行，因而使得在固体与

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

液体之間的界面上生成飽和的溶液，如果将試样浸泡，則溶解速度几乎只能依靠离子的自然扩散速度为轉移，反之，如果将溶液不断地攪动，則試样顆粒表面上的飽和溶液很快就被冲去，因而也就加速了溶液浓度的均衡作用，使溶解速度加快。

化合物在溶剂中，某些杂质往往会起促进溶解或阻碍溶解的作用。例如，用氰化鉀溶液浸取次生硫化銅矿时，在有輭錳矿和黝錳矿等氧化剂的存在下，便会导致黃銅矿的溶解。又如，試样中有大量硫化物存在时，当用硝酸处理时，析出的游离硫往往包住未溶解的試样顆粒，使溶解发生困难。由于这一事实的存在，取自不同矿床的某一矿物，或是經不同条件处理的某一化合物，在同一溶剂中的溶解作用往往是不一样的，以至于使得对某一試样适用的物相分析流程，根本不适用于他种試样的分析。因此，在实际工作中，必須仔細检查分析方法对該試样是否适用，从而将方法加以修改或重新制訂另一新的分析方法。

有时遇到試样中所要分离化合物的化学性质很相似时，对这些化合物不可能得到有选择溶解作用的溶剂，此时可以利用它們物理性质的不同，用比重分离或磁性分离先将各化合物分成二部分或数部分，然后再选择适当溶剂将其分离，如硅孔雀石和孔雀石是用比重分离法。赤鉄矿和磁鉄鉄矿是用磁选法。

在某些情况下，测定某試样中各化合物的含量时，还可以不必将各化合物分离，而根据他們所存在金屬离子价数不同，直接将它們溶解后，用适当的氧化剂或还原剂滴定，以求出彼此間的含量百分率。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第二章　銅

§ 1　銅的主要矿物及其性质

含銅的矿物，有224种。但其中常見的且具有工业价值的却只有几种。銅的硫化矿物，从地质形成观点来看，可分为原生硫化物（黄銅矿和方黄銅矿）和次生硫化物（輝銅矿，斑銅矿和銅蓝）；从化学观点来看，可将第一类称为“惰性硫化物”，而第二类称为“活性硫化物”。

銅矿床的氧化带所含的銅矿物多屬銅的碳酸盐类（孔雀石和蓝銅矿），硫酸盐（胆矾，七水胆矾）。至于眞正含銅的氧化物（赤銅矿，黑銅矿）以及硅酸盐（硅孔雀石和透視石）則遇着的机会不多，而自然銅則为量更少了。

上述这些最常見的銅矿物，在进行物相分析时，有关的物理及化学性质簡单叙述如下：

胆矾　化学組成为$CuSO_4 \cdot 5H_2O$。蓝色玻璃状。比重5.07—5.22。硬度5.5—6.5。

在水、酸、氨水及氰化物溶液中均溶解。

七水胆矾　化学組成为 $CuSO_4 \cdot 7H_2O$。蓝色玻璃状。比重1.9，硬度2—2.5。

化学性质与胆矾相似。

孔雀石　化学組成为 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$。翠綠、草綠或暗綠色。比重3.9—4.03。硬度3.5—4.0。

不溶于水，微溶于含有二氧化碳的水中。易溶解于稀酸（包括亚硫酸），并放出二氧化碳气体：

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

溶解于氨水，当有銨盐存在时作用更快。

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 6NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 = 2Cu(NH_3)_4CO_3 + 3H_2O$$

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

溶解于氰化鉀溶液中。

藍銅矿（石青） 化学組成为 $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$。天蓝或暗蓝色。比重3.77—3.83。硬度3.5—4。

化学性质与孔雀石相似。

赤銅矿 化学組成为 Cu_2O。暗紅色，有时为黑色。比重5.7—6.2。硬度3—4。

不溶解于水，溶解于盐酸，硝酸，磷酸及氰化鉀溶液中：

$$Cu_2O + 6KCN + H_2O = 2(2KCN \cdot CuCN) + 2KOH$$

当有氧化剂存在时，赤銅矿完全溶解于稀硫酸，否則仅溶解大約一半：

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + H_2O$$

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu\downarrow + H_2O$$

除此以外，当有氧气存在时，在含有碳酸銨的氨水中赤銅矿完全溶解：

$$Cu_2O + 2NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 = Cu_2(NH_3)_4CO_3 + 3H_2O$$

在酸化过的三价鉄盐溶液中赤銅矿极易溶解：

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O$$

黑銅矿 化学組成为 CuO，鉄黑色或灰黑色，比重 5.82—6.25，硬度3—4。

不溶于水，易溶于酸。与亚硫酸作用成亚硫酸銅：

$$CuO + H_2SO_3 = CuSO_3 + H_2O$$

此种銅盐极不稳定，能析出变为一价及二价亚硫酸銅的混合物，而当加热时，即分解为金屬銅及二氧化硫，并有部份成为硫酸銅：

$$Cu_2SO_3 + CuSO_3 = CuSO_4 + SO_2 + 2Cu$$

黑銅矿在氨水中实际上是不溶的，但当溶液中有銨盐存在时，溶解度即急剧增加：

顶级地质论坛：http://bbs.oilbbs.com/

$$CuO + 2NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 = Cu(NH_3)_4CO_3 + 3H_2O$$

三价鉄盐与黑銅矿作用形成相当两价銅盐：

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3CuO + 3H_2O = 3CuSO_4 + 2Fe(OH)_3$$

$$2FeCl_3 + 3CuO + 3H_2O = CuCl_2 + 2CuCl + 2Fe(OH)_3$$

黑銅矿也溶解于氰化鉀溶液中：

$$2CuO + 7KCN + H_2O = 2(2KCN \cdot CuCN) + 2KOH + 4KCNO$$

黑銅矿在滾热的苛性硷溶液中溶解；但在弱硷溶液中作用甚微。

硅孔雀石　化学組成为 $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$。綠，淡蓝綠或蓝色。比重2.0—2.2，硬度2—4。

不溶于水，极易溶解于稀硫酸：

$$CuSiO_3 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + SiO_2 + 3H_2O$$

在氨水、氰化鉀及三价鉄盐溶液中被溶解的程度均极微。在稀醋酸溶液中溶解不完全。

自然銅　化学組成为Cu，銅紅色，比重3.3—3.9，硬度2—3。

对自然銅作用最完全且最快的酸是硝酸。自然銅在2N的硫酸及亚硫酸中均不溶解，但若有氧气存在时，便溶解。

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 = 2CuSO_4 + 2H_2O$$

苛性硷对其作用极弱，氨水溶解自然銅极慢，有氧气存在时，溶解較快。在通氧气下溶解于碳酸銨中：

$$Cu + (NH_4)_2CO_3 + O_2 = Cu(NH_3)_2CO_3 + H_2O$$

$$Cu + (NH_4)_2CO_3 + H_2O_2 = Cu(NH_3)_2CO_3 + 2H_2O$$

自然銅溶解于氯化銨溶液中，也溶解于氰化鉀溶液中，如果

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

用浓的氰化鉀溶液，則反应剧烈，并放出氢气：

$$2Cu+6KCN+2H_2O=2\ (2KCN\cdot CuCN)$$
$$+2KOH+H_2\uparrow$$

在浓硫酸中只有加热时，才溶解。用稀硫酸（1：10）則即使加热至100°C对它也不起作用。

自然銅在酸化过的三价鉄盐溶液中溶解完全：

$$Cu+Fe_2\ (SO_4)_3=CuSO_4+2FeSO_4$$
$$Cu+2FeCl_3=CuCl_2+2FeCl_2$$

輝銅矿　化学組成为Cu_2S。淡鉛灰色。比重5.5—5.8，硬度2.5。

在水，2 N的硫酸，亚硫酸，氨水及几乎全部的弱酸中均不溶解。

在三价鉄盐溶液中溶解析出元素硫：

$$Cu_2S+2Fe_2\ (SO_4)_3=2CuSO_4+4FeSO_4+S$$
$$Cu_2S+4FeCl_3=2CuCl_2+4FeCl_2+S$$

在热硝酸溶液中溶解，并析出单体硫，而在冷的稀硝酸（1：5）溶液中，則发生下列反应：

$$Cu_2S+2HNO_3=CuS+Cu\ (NO_3)_2+H_2S$$
$$H_2S+3HNO_3=3NO_2+4H_2O+H_2SO_4$$

輝銅矿在氰化碱溶液中溶解形成絡合物并析出游离硷。

$$2Cu_2S+4KCN+2H_2O=Cu_2(CNS)_2$$
$$+Cu_2\ (CN)_2+4KOH$$

此硫氰酸銅或氰酸銅溶解于过剩的氰化硷中形成銅及硷金屬的硫氰化物絡合物：

$$Cu_2(CN)_2+4KCN=K_4Cu_2\ (CN)_6$$

銅藍　化学組成为CuS，蓝靛色，比重4.59—4.64，硬度1.5—2。

不溶于水，2N的硫酸，亚硫酸，氨水及苛性碱中。与輝銅矿一样，在热硝酸中溶解析出硫，并生成硫酸，溶解于氰化鉀溶液

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

中：

$$2CuS+8KCN+H_2O+1/2\ O_2=K_4Cu_2(CN)_6+2KCNS+2KOH$$

难溶于热的浓盐酸溶液中。

斑銅矿　化学組成为 Cu_3FeS_3 或 $3Cu_2S\cdot Fe_2S_3$，比重 4.9—5.4，硬度 3。

此种矿物对溶剂的作用情况与輝銅矿及銅蓝相似，其在三氯化鉄溶液中比在硫酸高鉄溶液中溶解得快。

黃銅矿　化学組成 $CuFeS_2$，金黃色，比重 4.1—4.3，硬度 3.5—4.0。

在水，2N的硫酸，亚硫酸，氨水中均不溶解，在氰化鉀溶液中微溶，三价鉄盐溶液对其作用非常弱，但若升高溶液的溫度，則可部分地溶解。

在硝酸中完全溶解，并析出硫。浓盐酸能使其中部分鉄和痕量的銅轉入溶液。

在王水中溶解很快。在 S_2Cl_2 中不溶。

方黃銅矿　化学組成为 $CuFe_2S_3$，古銅黃色，比重4.7，硬度3.5。

此矿物对溶剂的作用与黃銅矿相似。

§2　銅矿物相簡捷分析法

在硫化銅矿中，大部份的銅成硫化物，或在氧化銅矿中，大部份的銅成氧化物存在，而在大多数情况下是成碳酸盐存在。对此种矿石进行物相分析时，一般是測定銅的硫酸盐，氧化物，硫化物的分别含量。測定結果只能告訴我們含某类銅矿物有多少，至于究竟是那一种矿物則不能指出。例如，次生硫化銅矿物中究竟含輝銅矿，銅蓝各有多少，不能用这个方法求出。实际上对考慮处理矿石方法来說，这种分类的結果也就够用了，而这些結果特别是对选择选矿方法及葯剂之研究有很大意义。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

銅矿物相簡捷分析流程見图 1。

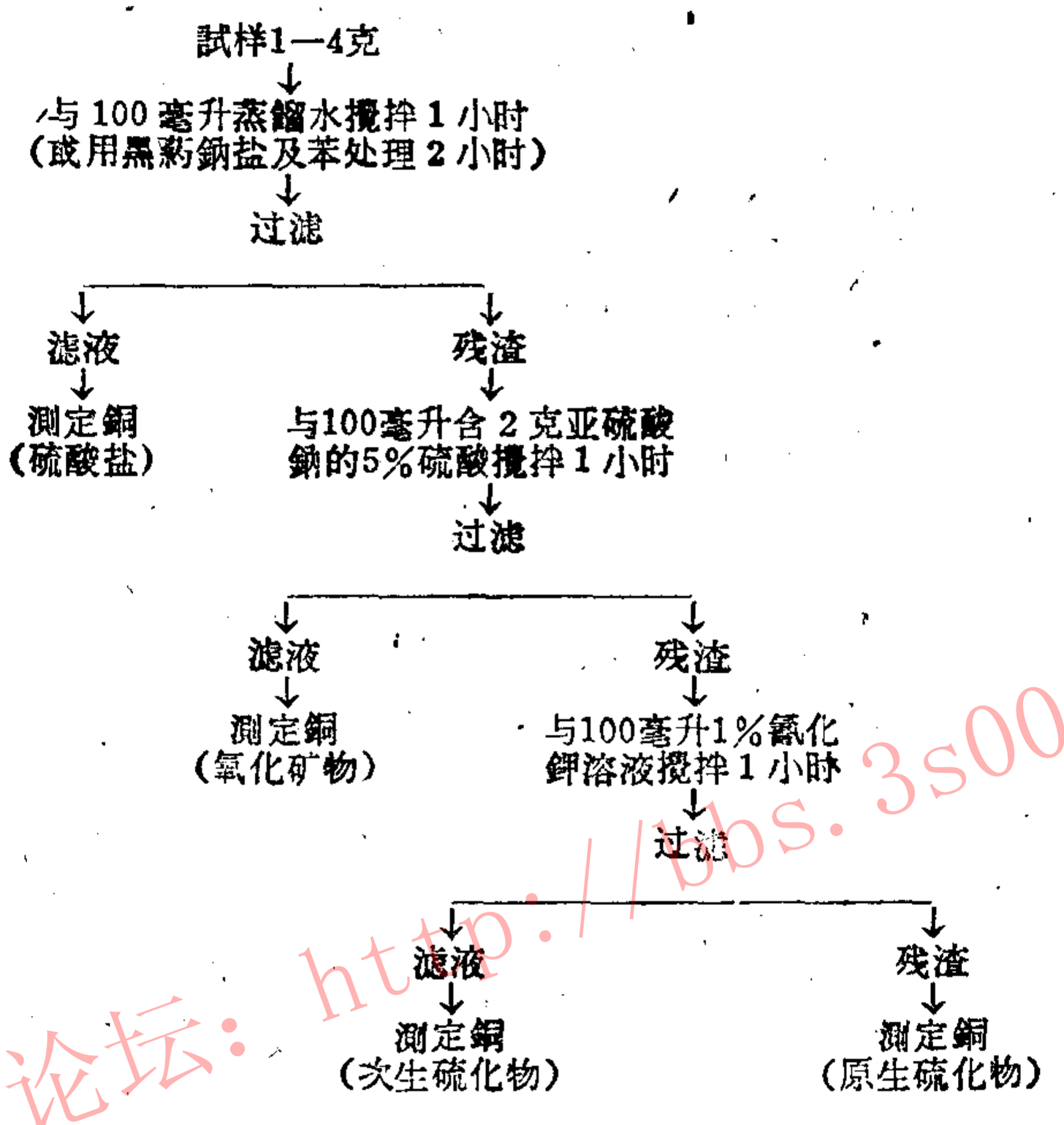


图 1　混合銅矿物相簡捷分析流程

一、銅的硫酸盐矿物的測定

1，蒸餾水浸取法。

在許多銅的矿物中能溶于水的仅有硫酸盐一类，故借此特性于其他銅的矿物分离，然而必須指出，用蒸餾水浸取銅的硫酸盐，只有当矿石中不含其他硫化物（如閃鋅矿）、盐基性物（如氧化鈣，氧化鎂，氧化鉛等）以及还原性游离金屬（如鉄等）时，浸取才能完全，否則浸取不完全或甚至浸取不出。

1）矿石中有閃鋅矿存在时，閃鋅矿与硫酸銅产生下列作用：

$$ZnS + CuSO_4 = ZnSO_4 + CuS$$

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

2）有盐基性物，如：MgO，CaO，PbO或是这些金屬的碳酸盐存在时，则发生下列作用：

$$CuSO_4 + MeO + H_2O = MeSO_4 + Cu(OH)_2$$

3）在碎矿磨矿时，矿砂中往往混入少量金屬鉄与硫酸銅，則产生下列的取代作用：

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

因此用蒸餾水浸取銅的硫酸盐，在大多数情况下是不准确的。但，通常在浮游选矿研究工作中，仍然普遍应用此法。

2. 黑葯鈉盐法

本方法为И.А.卡科夫斯基和М.Н.費多罗娃所制訂〔5〕。方法是应用黑葯鈉盐（二乙基二硫代磷酸鈉）溶液与硫酸鈉作用，而生成不溶于水的黑葯銅盐，然后再用有机溶剂（如苯）将黑葯銅盐抽取出来。

用黑葯鈉盐浸取銅的硫酸盐时，上法所述的一些影响蒸餾水浸取的物质并无干扰作用，这是因为黑葯銅盐的形成速度比銅离子与硫化鋅，金屬氧化物以及如前所述的許多干扰物間的反应速度快的緣故，因此用黑葯鈉盐法所测定的銅是矿石中全部硫酸銅的銅含量。

二、銅的氧化矿物的测定

銅的氧化矿物主要为孔雀石，蓝銅矿以及为数极少的黑銅矿，赤銅矿，硅孔雀石。据文献所載，有許多溶液可以用来作为这些矿物的浸取液，例如：4％亚硫酸溶液，3％盐酸溶液，12％醋酸溶液，含3％亚硫酸鈉的5％硫酸溶液，含5％碳酸銨的2％氢氧化銨溶液以及10％的酒石酸鉀鈉溶液。然而，在不同的情况下，这些溶剂都有其一定的适用范围。即测定不同性质矿石的氧化銅矿物，必须根据該矿石的特性来选择适当的溶剂。

当矿样中有大量輝銅矿存在时，則不能用盐酸作浸取剂，因为盐酸与矿样中的鉄作用形成三氯化鉄使輝銅矿溶解：

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

$$Cu_2S + 2FeCl_3 = CuS + CuCl_2 + 2FeCl_2$$

且$CuCl_2$本身又是輝銅矿和銅蓝的溶剂：

$$Cu_2S + 2CuCl_2 = CuCl + S$$

$$CuS + CuCl_2 = 2CuCl_2 + S$$

用醋酸作浸取剂时，赤銅矿仅被溶解大約50%，且硅孔雀石也溶解不完全。

当有氧气存在时，碳酸銨与氢氧化銨的混合液不仅能溶解孔雀石，蓝銅矿及黑銅矿，且对赤銅矿也能完全溶解，但在此条件下，部分輝銅矿也被溶解，同时当矿石中有与脉石結合的氧化矿物存在时，这些氧化銅矿物成星点状（高分散）的包裹体与脉石相結合，因而在此溶剂中也浸取不出。

与碳酸銨和氢氧化銨混合液一样，酒石酸鉀鈉溶液不仅能溶解孔雀石、蓝銅矿、黑銅矿，而且也能完全溶解赤銅矿，但对結合的氧化銅則浸取不出来。

亚硫酸及含亚硫酸鈉之稀硫酸溶液是氧化銅矿物較好的浸取剂，因为除了在矿石中含量很少的赤銅矿不能被全部浸出外（仅溶解約50%），所有主要的氧化矿物都溶解，而硫化矿物則不溶。当然在操作上最簡便的乃是屬于后一种浸取液。

三、次生硫化銅矿物的測定

次生硫化銅矿物在氰化鉀溶液中能完全溶解，故在上述分离氧化銅矿物后的残渣用氰化鉀溶液浸取，便可得到次生硫化銅矿物的銅含量。

銅的原生硫化物——黃銅矿和方黃銅矿在氰化鉀溶液中实际上是很难溶解的，然而当矿石中存在有氧化剂，或是在浸取时有空气中氧的影响时，都能使黃銅矿小部份地溶解，而使所測之次生硫化銅矿物之結果偏高。根据許多試驗数据，我們認为，有氧化剂存在时，黃銅矿在氰化鉀溶液中将随着氧化剂量之增加而增大，因此取自不同矿床的黃銅矿，其溶解度亦有所不同。除此而

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

外，当浸取次生硫化銅矿物时，随着氰化鉀溶液浓度之增大，以及浸取时間之延长，都能促使黃銅矿的溶解度增大，例如：取自矿床A之矿样，用4％氰化鉀溶液浸取1小时，黃銅矿溶解达其原始含量的0.65％，而取自矿床B之矿样，在同一条件下用氰化鉀溶液浸取，則黃銅矿溶解达其原始含量之2.15％，如果延长浸取时間至2小时，則矿床A之黃銅矿溶解度增至0.76％，矿床B之黃銅矿之溶解度增至2.39％。若将氰化鉀溶液之浓度降低至1％，經1小时浸取，則此二矿床黃銅矿之溶解度分別降低至0.53％及1.49％。

次生硫化銅矿物在氰化鉀溶液中溶解速度很快。在1％的溶液中經15分钟浸取，有95％次生硫化銅矿物被浸取出来，而全部浸出次生硫化銅矿物仅需1小时，因此，在物相分析时，适当地降低氰化鉀溶液的浓度及浸取时間就可相应地降低黃銅矿的溶解度。

氰化鉀为剧毒药品，我們曾設想用硫酸銀溶液来代替，但未获得滿意的結果，因为黃銅矿在硫酸銀溶液中大量被溶解。

四、原生硫化銅矿物的測定

上面已經談到，黃銅矿等原生硫化銅矿物不溶解于水、稀硫酸及氰化鉀液溶中，因此矿样經上述这些溶液浸取后，于最后不溶的残渣中測定銅，即为原生硫化銅矿物的銅含量。

需用試剂：

二乙基二硫代磷酸鈉。

苯。

硫酸浸取液：5％的硫酸溶液（按体积計）每100毫升中加入1克亚硫酸鈉。

氰化鉀浸取液，1％的氰化鉀溶液。

分析手續：

当采用蒸餾水法測定銅的硫酸盐矿物时，称取1—4克矿样(150—200网目)*于250毫升縮口烧杯內，加100毫升蒸餾水，在攪

* 本书中試样之粒度如无特殊注明，則一律采用—150至—200网目的試样。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

拌机上攪拌1小时，然后用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，并用蒸餾水洗滌瓶子及滤紙各三次，从滤液中测定可溶性銅盐的銅含量。

采用黑葯鈉盐法时，于250毫升錐形瓶中注入100毫升蒸餾水，然后加入0.1—0.2克* 黑葯鈉盐。称取1—4克矿样倒入上述溶液中，用带有活門的塞子塞好，在振盪器上振盪1小时，加入20—30毫升苯，再振盪1小时，然后用布氏漏斗过滤，尽可能使残渣留在瓶底，用苯（每次5—10毫升）洗滌5—6次，滤液注入分液漏斗·将水溶液和苯溶液分离·而从苯溶液中测定銅的含量。

为要测定銅的含量，自分液漏斗中将苯溶液注入250毫升之烧杯中，并用5—10毫升苯洗滌漏斗，再用少量水冲洗一次。将所得之溶液置于沸水浴上，将苯蒸去，然后再将溶液浓縮至1—2毫升，注入5—3毫升浓硝酸，并加約1克过硫酸銨，煮沸数分钟，放冷后，加入1—2毫升浓硫酸，加热至冒出浓厚的白烟为止，如此时沉淀显黑色，则再加硝酸及硫酸重复处理，直至有机物完全破坏，最后一次加浓硫酸冒烟，并蒸发至剩下的溶液体积不超过0.5毫升，放冷，加25—30毫升水，煮沸以溶解硫酸盐，然后测定溶液中銅的含量，即为矿样中銅的硫酸盐含銅量。

为要测定氧化銅矿物，称取0.5—2克矿样于250毫升縮口烧杯内，加入100毫升含1%亚硫酸鈉的5%硫酸溶液，在攪拌机上攪拌浸取1小时，在攪拌过程中，随时补充加入少量（每次約0.3克）亚硫酸鈉，以保持溶液表面有SO_2气体不断产生（所用亚硫酸鈉总量为2克）加入亚硫酸鈉的目的是防止硫酸与矿样中的鉄矿物作用生成硫酸高鉄而溶解輝銅矿。

攪拌后，用致密滤紙在布氏漏斗上将溶液过滤，用5%硫酸溶液（內含1克亚硫酸鈉）洗滌烧杯及沉淀各一次，然后再用水洗滌5—6次。将所得之滤液收集于400毫升烧杯內进行銅的測

---

* 按硫酸銅計算，0.001克銅需用0.00654克黑葯鈉盐，故黑葯鈉盐的用量可按此計算。

顶级地质论坛：http://bbs.geo001.com/

定，即得氧化銅矿物的銅含量。

将上述浸取氧化銅矿物后不溶解的残渣与滤紙一同放入原烧杯中，注入100毫升1%的氰化鉀溶液，在振盪器上密閉振盪1小时，用密滤紙在布氏漏斗上过滤，用水洗滌3—10次。

滤液傾入500毫升烧杯內，在通风櫥內加10毫升稀硫酸（1：1）及数滴浓硝酸，蒸发至硫酸冒烟*，冷却后，加20—30毫升水，煮沸以溶解可溶性盐，然后测定其中銅的含量为次生硫化銅矿物的銅含量。

于上次氰化鉀溶液浸取后不溶的残渣中测定銅的含量，即为原生硫化銅矿物的銅含量。

§3 銅矿物相分析的某些特殊情况

在某些情况下，进行銅矿物相分析时，需要进行下列各矿物的测定。

一、輝銅矿和銅藍的分别测定

利用輝銅矿和銅藍在酸性硫酸高鉄溶液中溶解速度的不同可以测出它們的含量。

銅藍在2—3小时內在酸性硫酸高鉄溶液中不起作用，而輝銅矿中半数之銅完全溶解：

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuS + CuSO_4 + FeSO_4$$

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$$

輝銅矿的細度在某一定范围內（例如，在—10至—200网目之間），其顆粒之大小对于溶解速度影响不大，这可以解释为輝銅矿有足够多量的毛細管孔隙，此孔隙可使浸取液滲透。但銅藍則不同，它在酸性硫酸高鉄溶液中的溶解速度随其磨細度的增大而加快。据此特点，用来分析的样品应尽量避免磨得过細。

---

* 当加酸于氰化鉀溶液中并加热蒸发时，一定要在通风良好的櫥內进行操作，因为在蒸发时有剧毒性气体逸出，因此在开始加热的半小时內，一定要把櫥門关好，試驗人員离开通风櫥。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

B.Г.阿盖延柯夫应用1：5的稀硝酸来溶解矿石中半数的輝銅矿。銅蓝在此稀硝酸溶液中不起作用，但顆粒太細的銅蓝会部分地被溶解。

需用試剂：

硫酸高鉄浸取液：2克硫酸高鉄溶解于5%（按体积計）的硫酸溶液中；

硫酸浸取液：5%（按体积計）的硫酸溶液；

氰化鉀浸取液：1%氰化鉀溶液。

分析手續：

称取0.5—2克矿样于250毫升縮口烧杯中，加100毫升5%稀硫酸溶液，按上述方法进行浸取，以分离氧化銅矿物。不溶的残渣放回原烧杯中，加入100毫升含2%硫酸高鉄之5%硫酸溶液在攪拌机上攪拌2小时，用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用水洗滌5—6次，于所得的滤液中測定銅的含量即得：

$$\frac{1}{2}\text{Cu（輝銅矿）} = \text{A}$$

将酸性硫酸高鉄溶液浸取后剩下的不溶残渣，按照上面所述方法，用1%氰化鉀溶液浸取，并測定銅含量取得：

$$\frac{1}{2}\text{Cu（輝銅矿）} + \text{Cu（銅蓝）} = \text{B}$$

将A×2即为輝銅矿之銅含量，B—A即为銅蓝之銅含量。

二、单体氧化銅与結合氧化銅的分别測定

在某些氧化銅矿石中，有頗大数量銅的氧化物是以某种形态和脉石相結合的，或是成星点状散布在脉石中（这种細而分散的氧化銅矿物被脉石所包裹），或是成为类质同晶的或吸附型的杂质状态存在，这类矿物称为結合的氧化銅。它很难与溶剂发生作用。

另一种单独存在的銅的氧化矿物，它具有游离表面，可与溶

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

剂及浮选药剂起作用，称之为单体氧化銅。为了将单体氧化銅与結合氧化銅分离开来，M.M.别罗洛夫提出与 B.B.多利伏-多布洛尔斯基和 IO.B.克利門科类似的方案，其流程見图 2。

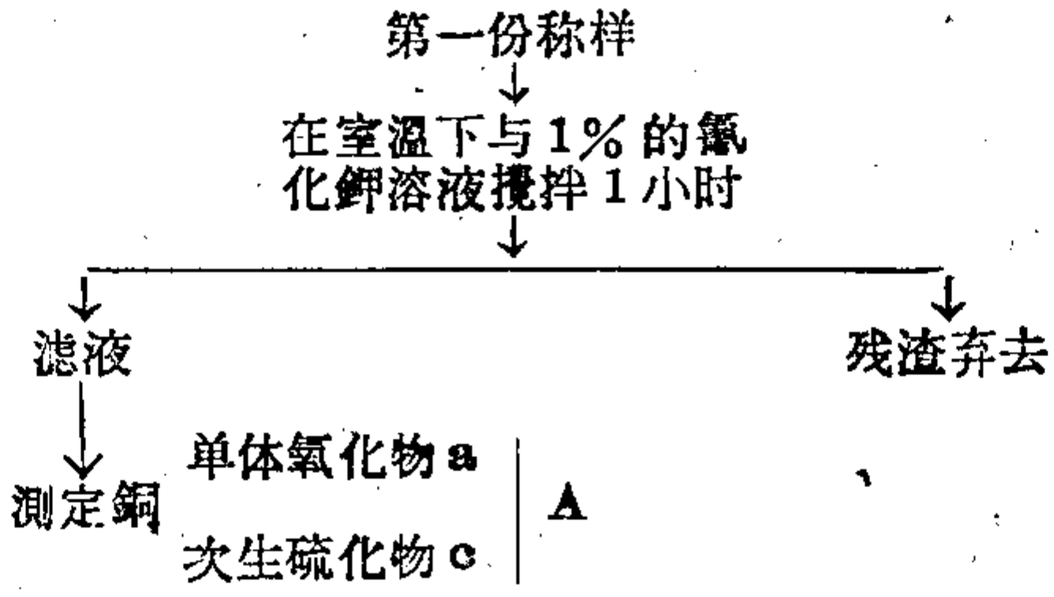


图 2　单体氧化銅与結合氧化銅测定流程（第一份称样）

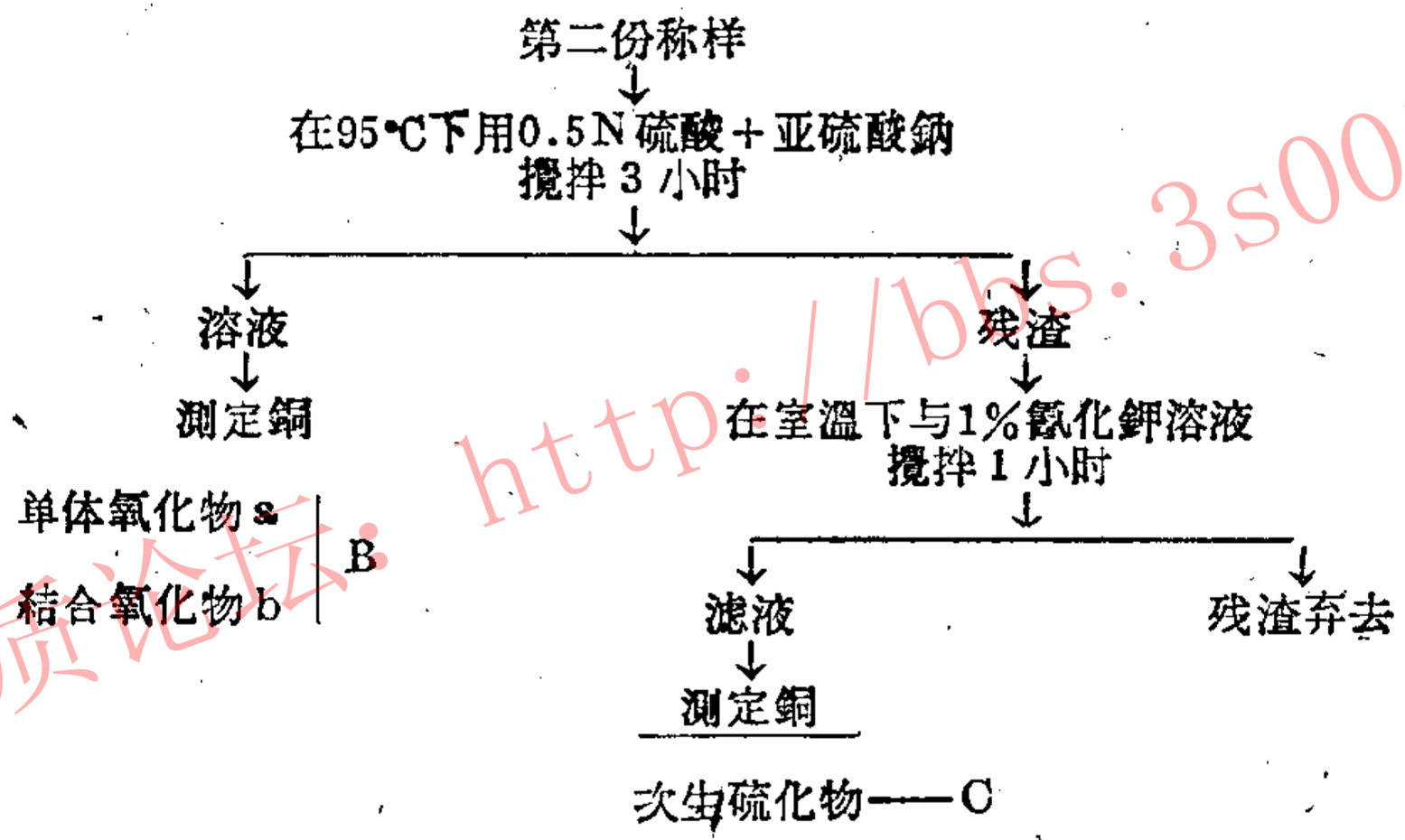


图 3　单体氧化銅与結合氧化銅测定流程（第二分称样）

单体氧化物之量为　$a = A - c$

結合氧化物之量为　$b = B - a$

这种流程的缺点为：

1. 某些与硅酸盐脉石相結合或是被硅酸盐脉石包裹的氧化銅在含亚硫酸鈉的稀硫酸溶液中不能完全被浸出，因此所测定单体氧化銅矿物与結合氧化銅矿物之总量往往偏低。

2. 必須于有剧毒之氰化鉀溶液中测定銅。

多利伏一多布洛沃尔斯基和IO.B. 克利門科还提出可以不用氰化鉀溶液处理的方法，即矿样用2.5N 氨水在瓦洛涅尔攪拌器

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

内攪拌24小时，这样单体氧化銅矿物溶解，而結合氧化銅矿物与硫化銅矿物一起留在不溶解的残渣中，将残渣如流程图所示的方法用稀硫酸浸取测定单体氧化銅矿物与結合氧化銅矿物的銅含量。

这个方法沒有解决上述方法的第一个缺点。

H.H.索尔恩采夫拟制的，用氟化物法测定单体氧化銅和結合氧化銅的方法是用含有氟氢化銨的稀硫酸来处理矿样，使硅酸盐，脉石破坏，結合氧化銅能够与溶剂接触而被浸出（見图3）。但这个方法仍有不足之处，即用5%硫酸溶液浸取单体氧化銅矿物时，某些結合氧化銅矿物也被浸出，因此这样测出的单体氧化銅矿物的結果往往是不正确的。

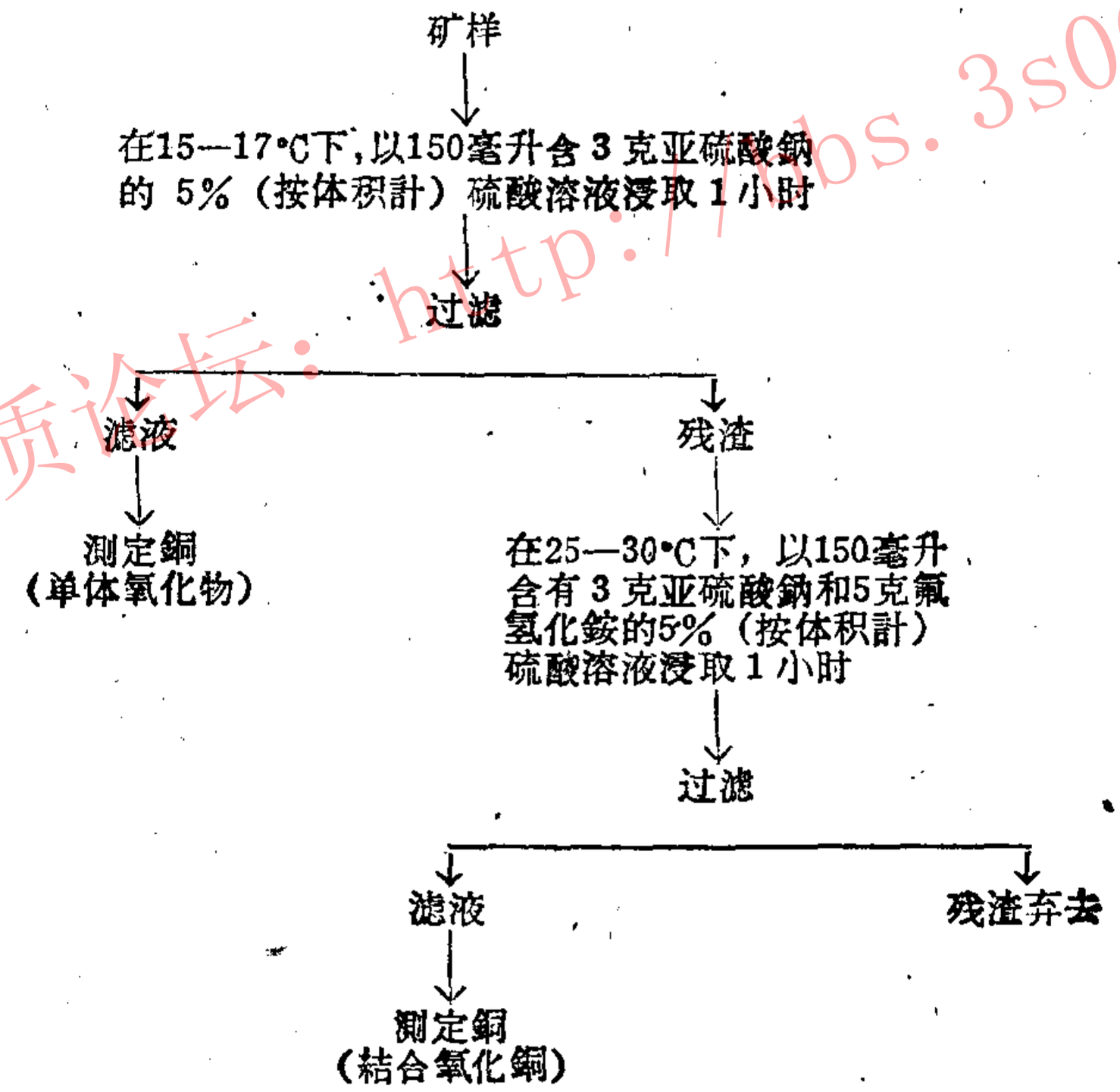


图4　結合氧化銅的测定流程

为要测定矿石中成单体氧化銅矿物与結合氧化銅矿物的分别含量，基于結合氧化銅矿物在氰化鉀溶液中不溶，而单体氧化銅矿

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

物与結合氧化銅矿物均能完全溶解于含氟氢化銨之稀硫酸中的性质，用图4可以省去在氰化鉀溶液中测定銅的手續。

需用試剂：

氟氢化銨浸取液：于每立升5％（按体积計）硫酸溶液中加入30克亚硫酸鈉及50克氟氢化銨。

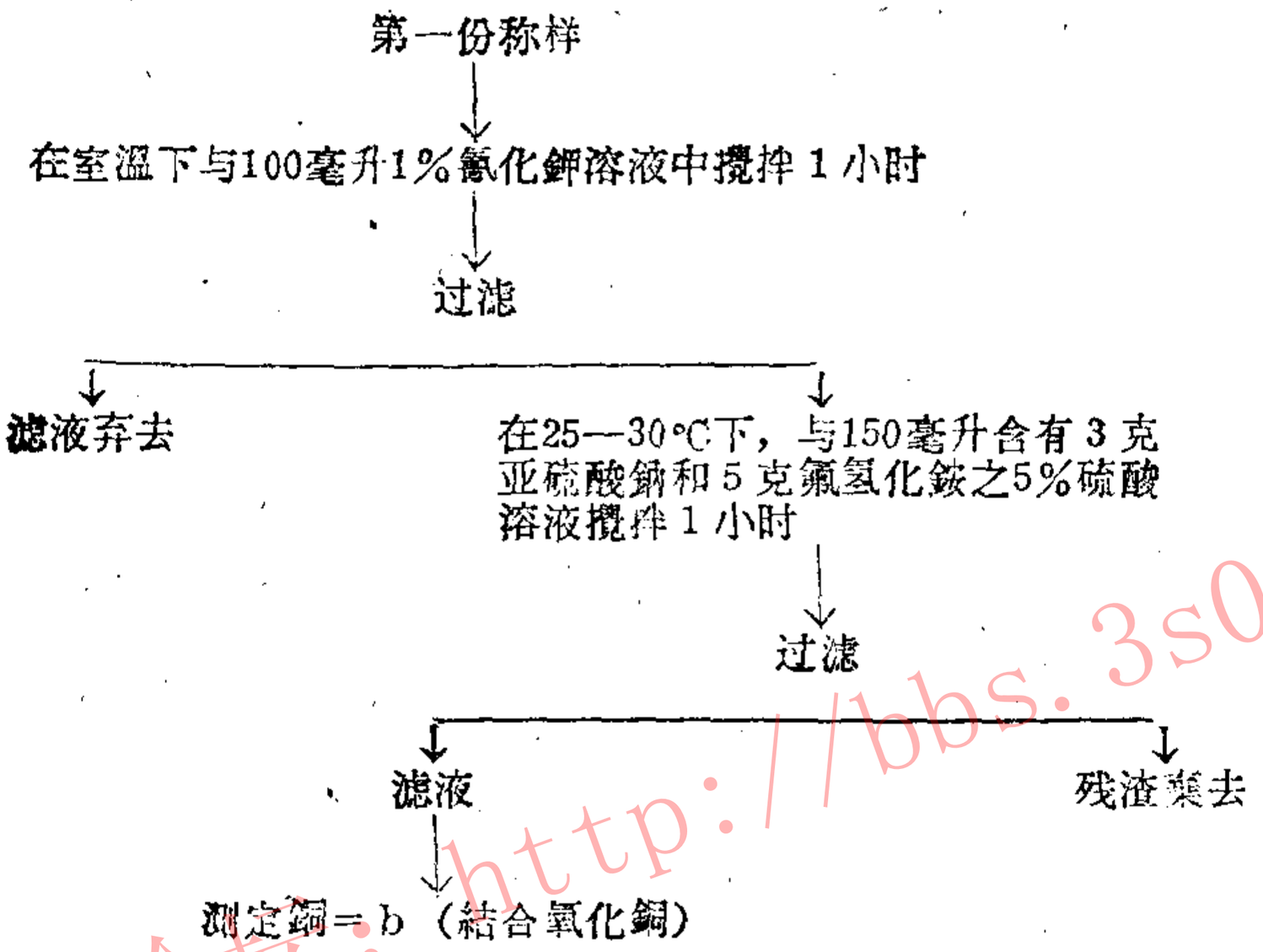


图5　单体氧化銅与結合氧化銅測定流程（第一份称样）

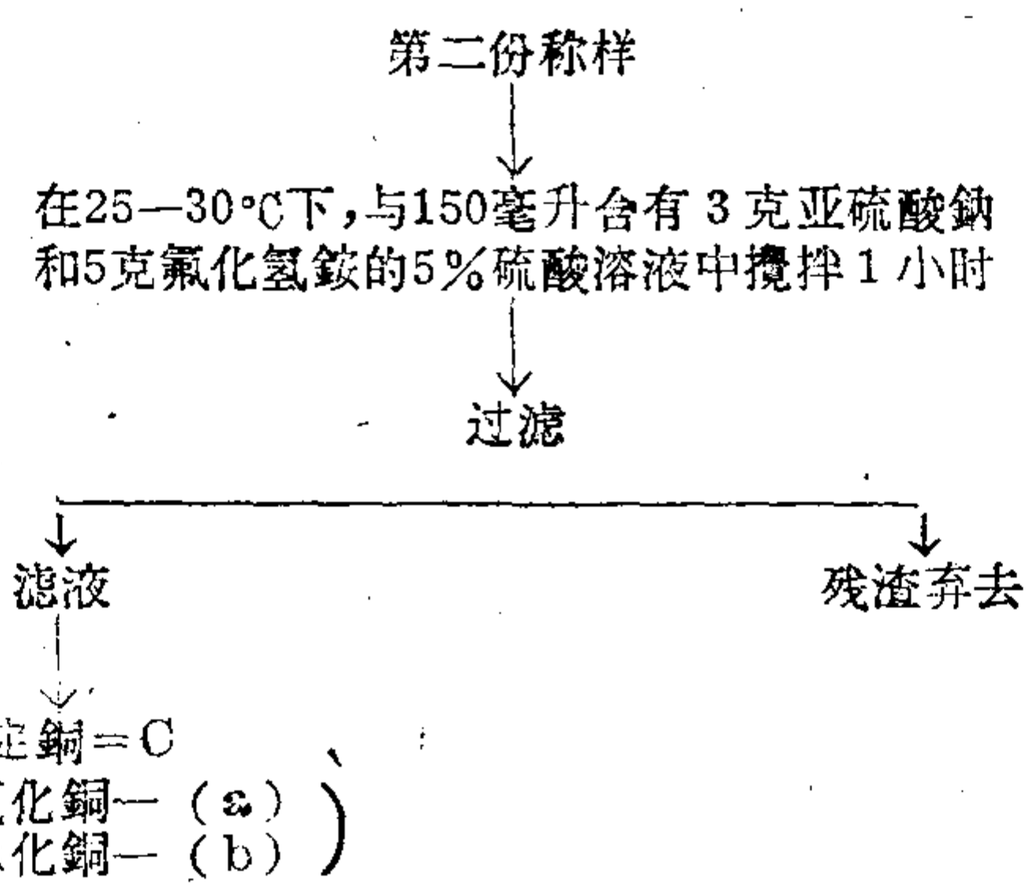


图6　单体氧化銅与結合氧化銅測定流程（第二份称样）

故　单体氧化銅a＝c－b

結合氧化銅＝b

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氰化鉀浸取液：1%的氰化鉀溶液。

分析手續：

称取1—2克矿样于250毫升縮口烧杯內，加100毫升1%的氰化鉀溶液，在攪拌机上攪拌1小时。此时单体氧化銅矿物及次生硫化銅矿物的銅轉入溶液中，而結合氧化銅矿物及原生硫化銅矿物則留在不溶解的残渣內，将溶液同致密的濾紙在布氏漏斗上过濾，用水洗滌8—10次，濾液弃去，将不溶的残渣連同濾紙放回烧杯內，加入3克亚硫酸鈉，5克氟氢化銨及150毫升5%(按体积計）硫酸溶液，加热至25—30°，并在此溫度下攪拌1小时，此时結合氧化銅矿物的銅轉入溶液，而原生硫化銅矿物仍留在不溶的残渣中，将溶液用致密的濾紙在涂有石腊的布氏漏斗上过濾，在濾液中測定銅，即为結合氧化銅矿物的銅含量。

另取1份称样（1—2克）于250毫升之縮口烧杯內，按上述方法，用含亚硫酸鈉及氟氢化銨之稀硫酸溶液攪拌浸取，于浸出液中測得单体氧化銅矿物与結合氧化銅矿物的含銅总量，并由此总量中減去結合氧化銅矿物的銅含量，即为单体氧化銅矿物的銅含量。

三、赤銅矿的測定

在某些銅矿中，有較多量的赤銅矿存在，因此在进行銅矿物相分析时，必須測定赤銅矿的单独含量。

为要測定矿石中的赤銅矿，B.Г.阿盖因柯夫等人最初拟制的方案是：用硫酸高鉄和硫酸混合液处理矿样，赤銅矿的銅轉入溶液，而硫酸高鉄中的鉄則当量地还原为低价鉄：

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O$$

測定溶液中低鉄含量換算出赤銅矿的銅含量。

在实际工作中这个方法很少被采用，因为用測定低鉄換算为銅含量的办法只能适用于矿石中不含氧化剂或还原剂的矿样，否則低鉄的測定結果必然較銅的相当量或高或低，但实际上銅矿中

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

常常会有还原物质伴生的，如：

1）銅矿中常有黃鉄矿伴生，而黃鉄矿能还原高价鉄成为低价状态。

2）許多銅矿物形成时有低鉄产生，如：

輝銅矿的形成

$$14CuSO_4+5FeS_2+12H_2O=7Cu_2S+5FeSO_4+12H_2SO_4$$

銅蓝的形成

$$7CuSO_4+FeS_2+4H_2O=7CuS+FeSO_4+4H_2SO_4$$

黃銅矿被自然水氧化时

$$CuFeS_2+4O_2=CuSO_4+FeSO_4$$

由于这些原因，阿盖因柯夫介紹了用下面的方法測定赤銅矿的含量。即取两份矿样，第一份称样用12％醋酸浸取得：

Cu（孔雀石，兰銅矿，黑銅矿，硫酸銅＋Cu（赤銅矿）…… ……（x％Cu）

第二份称样用5％硫酸浸取得：

Cu（孔雀石，蓝銅矿，黑銅矿，硫酸銅）＋Cu（赤銅矿）…… ……（y％Cu）

$$2(y-x)=Cu（赤銅矿）$$

这个方法的主要缺点是：为要使赤銅矿完全浸出，使用不加还原剂和稀硫酸处理矿样在此情况下，硫酸与矿样中之鉄矿物可形成高价鉄，而溶解輝銅矿。

除此之外，醋酸溶液所浸取不出的或不能完全浸出的一些銅矿物能被稀硫酸部份地浸出或完全浸出。如，硅孔雀石，結合氧化銅矿物等，而由于这些緣故所引起的誤差都将落到赤銅矿的含量上，因此这个方法所測得的結果往往偏高。

多利伏-多布洛沃尔斯基和 Ю.В. 克利門科介紹了以下的方法測定銅矿中赤銅矿的含量〔1〕。

用含亚硫酸鈉之5％硫酸分离氧化銅矿物，此时一半之赤銅矿轉入溶液，而另一半成金屬銅沉淀。将沉淀用硝酸銀溶液冷处

顶级地质论坛 http://bbs.2s001.com/

理法或汞阴极电解法测定金屬銅的总含量，即得銅〔自然銅+$\frac{1}{2}$Cu（赤銅矿）〕。

从此总量中減去矿样中原来所含自然銅的量（按硝酸銀处理法或电解法测定）再乘以2即为赤銅矿的含銅量。

該方法不仅在操作上繁杂，而測定自然銅的方法本身也不准确，因此这里不多加討論。

H.A.塔那納也夫所制訂的銅矿物定性相分析方法〔6〕是以氯化銨溶液为溶剂使赤銅矿溶解，而形成一价銅，然后用高錳酸鉀溶液滴定一价銅即可检驗出赤銅矿。后来B.H.波德查依諾娃根据此方法测定銅粉中氧化亚銅的含量〔7〕。至于矿石中赤銅矿的测定也可以采用1N氯化銨溶液为溶剂。矿样中有硫酸銅，孔雀石存在时，对測定結果无影响，因为这些矿物在氯化銨溶液中溶解成为Cu^{+2}离子，而Cu^{+2}离子不与高錳酸鉀溶液起作用，但如果矿石中有自然銅存在时，則自然銅与Cu^{+2}反应生成Cu^{+}使測定結果偏高。

黑銅矿，輝銅矿，銅蓝及硅孔雀石，黃銅矿等不与1N的氯化銨起作用，故对測定結果无影响。

如果矿样中有可溶性的低鉄盐存在，則滴定时要消耗高錳酸鉀溶液，此外有机物的存在同样消耗高錳酸鉀溶液而使測定結果偏高。

除此以外还可以用酒石酸鉀鈉法測定矿石中的赤銅矿。赤銅矿在碱性酒石酸鉀鈉溶液中不溶解，但当加热并通入足够的氧气时，赤銅矿即氧化，而轉入溶液中，其他一些常見的銅的氧化矿物，如，孔雀石，蓝銅矿等在碱性酒石酸鉀鈉溶液中不論有无氧气存在均能完全溶解，而銅的硫化矿物却相反地不溶解。因此利用碱性酒石酸鉀鈉溶液在氮气流下将孔雀石，蓝銅矿等浸出，于浸出液中測定銅的含量；設其为A，另取一份矿样用碱性酒石酸鉀鈉溶液在通氧气下将銅的氧化矿物連同赤銅矿全部浸出．于浸

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

出液中测定銅，其含量設为B，

則　Cu（赤銅矿）=B−A

氯化銨法测定矿石中的赤銅矿

需用試剂：

氯化銨，1N的溶液；

流酸，10%的溶液；

0.01N的高錳酸鉀标准液。

分析手續：

称取矿样0.5—2克装入图7所示分解瓶C中，将瓶C与盛有60毫升氯化銨溶液之量筒B相接，通入二氧化碳3—5分鐘，以驅除瓶內之空气，然后倒置量筒B使氯化銨溶液倒入瓶C。将分解瓶C加热至溶液微沸，并在此溫度下保持2分鐘，然后停止加热，将玻璃管向下移动，借CO_2气流之压力使溶液进入漏斗G中，經滤紙滤入瓶D中。倒置装有蒸餾水的瓶A，使蒸餾水排入量筒B中，再倒置瓶B，使蒸餾水流入分解瓶C以洗滌不溶解的残渣，重复洗滌三次，每次用水約10毫升。

洗滌完毕后，将玻璃管H拔去，小心注入10毫升稀硫酸(1:1)，折入有高錳酸鉀标准溶液之弯形滴管，滴定至溶液呈微紫色为止。

在測定的同时必須进行空白試驗。

如果矿样中有可溶性的低鉄盐存在，則用另一份矿样以蒸餾水浸取，然后用高錳酸鉀标准液滴定浸出液中之低鉄量，此結果也算在空白試驗之結果內。

赤銅矿中銅的百分含量按下式計算：

$$Cu\% = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 0.0635}{G} \times 100$$

V_1——消耗于空白試驗的高錳酸鉀溶液毫升数；

V_2——滴定样品时所消耗的高錳酸鉀溶液毫升数；

N——高錳酸鉀标准溶液之当量浓度；

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

0.0635——銅之毫克当量；

G ——称取矿样重，以克計。

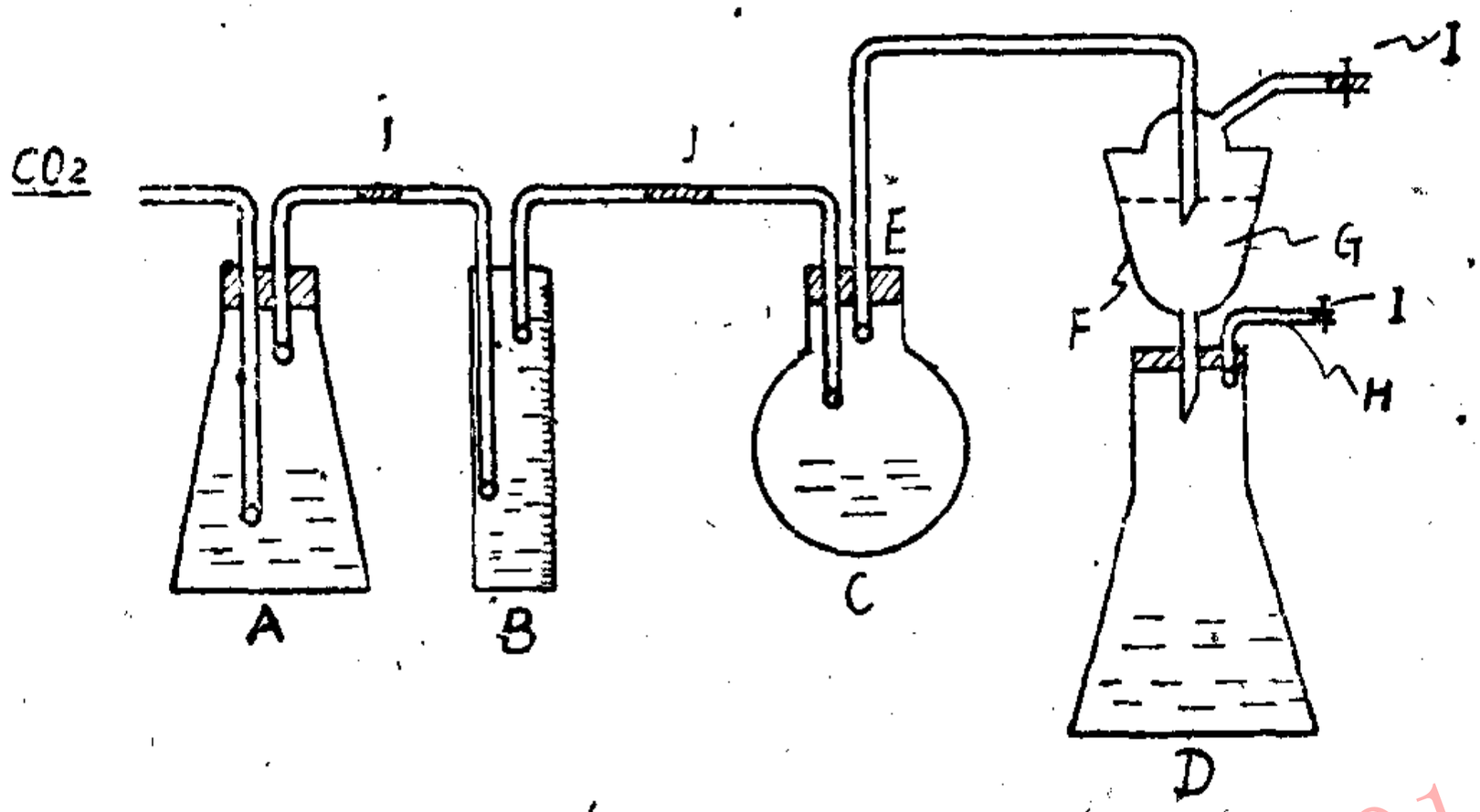


图 7 氮化銨法测定赤銅矿时仪器装置图

A—三角瓶，内装蒸餾水； B—有刻度之量筒，内装氯化銨溶液；
C—分解瓶； D—三角烧瓶，接受滤液用； E—可上下移动之玻璃管；
F—密閉漏斗； G—滤紙； H—玻璃管； I—皮管夹； J—橡皮管

酒石酸鉀鈉法测定矿石中的赤銅矿时所需之試剂：

酒石酸鉀鈉浸取液，将100克氢氧化鈉和100克酒石酸鉀鈉溶解于1000毫升蒸餾水中。

分析手續：

称取2—5克矿样于反应瓶A中，把塞子塞紧后，通入氮气3—5分鐘，以排除各瓶中空气，从滴定管B注入100毫升10%的碱性酒石酸鉀鈉溶液，在不断通氮气的情况下，拔去滴管，并塞上一短玻璃棒，将反应瓶加热保持近沸，并攪拌2小时，然后停止加热，将玻璃管C向下移动，借氮气流使溶液排入漏斗，通过干滤紙滤入干燥的小烧杯G中。

用移液管吸取25毫升滤液于400毫升之烧杯中，用水稀释至150毫升，用稀硫酸（1：1）中和，再調节至3%硫酸酸性（按体积計）。最后按海波法测定銅的含量，設其为A。

另一份矿样2—5克于400毫升的三角瓶內，加入100毫升

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

10%的酒石酸鉀鈉溶液，通氧气，并在加热至近沸时攪拌2小时。冷却后，将溶液連同残渣全部移入250毫升之容量瓶內，用水稀释至标綫，摇匀，用干滤紙干漏斗过滤，用移液管取出50毫升滤液，按上法以水稀释，調节硫酸酸度为3—4%，并用海波法测定銅的含量，設其为B。

則Cu（赤銅矿）$=B-C$

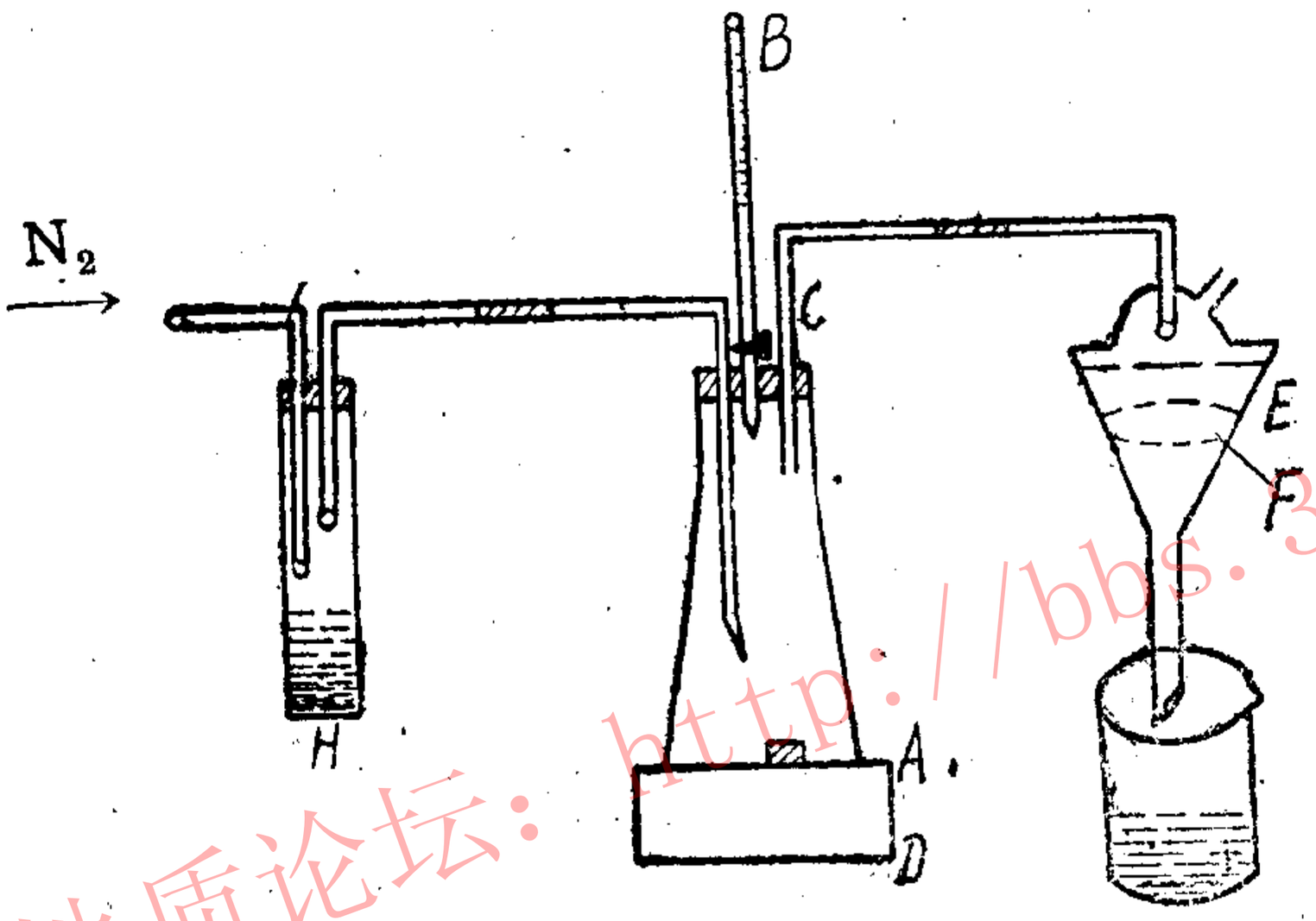


图 8 在氮气流中用酒石酸鉀鈉溶液浸取氧化銅矿物

A—分解瓶； B—滴管（內装酒石酸鉀鈉溶液）；C—可上下移动之玻璃管；D—磁鉄攪拌器； E—密閉漏斗； F—滤紙； G—小烧杯；H—玻璃瓶內装焦性沒食子酸

四、硅孔雀石的测定

关于在銅矿中单独测定硅孔雀石，目前尚沒有一个較完善的方法。B.B. 多利多布伏-多布洛沃尔斯基等曾提出用氰化鉀溶液浸取硅孔雀石，使銅与氰根成复离子，而部分之硅酸轉入溶液中，另一部份硅酸則成絮状留在不溶的残渣中。用碳酸鈉将硅酸溶解，然后测定氰化鉀溶液中及碳酸鈉溶液中之硅酸总量，就可換算出硅孔雀石的含銅量。这个方法的缺点是，如被测定的矿样

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

中有蛋白石（$SiO_2 \cdot nH_2O$）或其他含水的硅酸盐时，则这些硅酸盐当用碳酸鈉处理时将被溶解，使結果不正确。此外其他一些資料曾指出，硅孔雀石在氰化鉀溶液中溶解不完全，因此这个方法很少被采用。

根据硅孔雀石比重較輕的特性，可借重液将其分离。从表1中可以看出，硅孔雀石的比重为2.0—2.2，而其他一些常見的銅矿物比重都在3.77以上，因此选择一种比重为3左右的比重液，即可将硅孔雀石与其他銅矿物分离。

表1

主要銅矿物比重表

矿物名称	比重	矿物名称	比重
黃銅矿	4.1—4.3	鋼矾	3.93
方黃銅矿	4.7	赤銅矿	5.7—6.2
斑銅矿	4.9—5.4	黑銅矿	5.82—6.25
輝銅矿	5.5—5.8	硅孔雀石	2.0—2.2
銅蓝	4.59—4.64	自然銅	8.8—8.9
黝銅矿	4.4—5.1	胆矾	2.12—3.30
砷黝銅矿	4.37—4.49	七水胆矾	1.9
硫砷銅矿	4.3—4.5	銅綠矾	2.15
孔雀石	3.9—4.03	鋅銅水綠矾	2.02
蓝銅矿	3.77—3.88		
水胆矾	3.78—3.9		
氯銅矿	3.77		

表中胆矾以下的銅矿物虽然比重与硅孔雀石接近，但这些矿物都能溶于水，而硅孔雀石不溶于水，可以預先将它們分离出去。

三溴甲烷和二碘甲烷是分离硅孔雀石的較好比重液。三溴甲烷的比重为2.35—2.9，絕大部份的矿物都不会被其溶解。硅孔雀石在三溴甲烷中經1小时的浸泡溶解約在1％以下。三溴甲烷粘性不大，容易用苯，酒精或汽油从矿物上将其洗掉，尤其使用酒精最簡便。二碘甲烷比重为3.32—3.33，但随溫度的改变，其比

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

重改变甚大，对各种銅矿物不起作用，易溶于醚，在三氯甲烷和酒精中，矿物經比重分离后，一般都采用酒精洗滌。

进行比重分离的矿样必须破碎至矿物单体分离、否則分离往往不完全。但另一方面，也必须防止将矿样磨得过細，致使分离发生困难。因此制备矿样时最好少磨多篩。

如果矿样中含有較多量的結合氧化銅时，由于它們比重不固定，可能有部份的結合氧化銅与硅孔雀石一起进入比重較輕的部份，此时則必須将所得的輕比重部份用1%稀硫酸处理。硅孔雀石在1%的硫酸中浸取半小时即可完全溶解，而与脉石結合的氧化銅矿物則不溶，这样便可使二者分离。

§4 熔炼銅矿所产炉渣中銅的物相分析

一般反射炉熔炼和鼓风炉熔炼的銅炉渣中含銅在0.2—0.4%之間，这些炉渣往往是被废弃的，因此研究炉渣中銅化合物的形式以及它們的分别含量，从而寻找出減少熔炼时銅損失的办法是非常有意义的。

根据許多学者的研究，炉渣中的銅，通常是一些炉渣所夹杂的冰銅，或是以化学形式溶解于炉渣中的硫化亚銅以及成渣的硅酸銅，亚鉄酸銅。

金屬銅在炉渣中很少見到(或仅有少量)。氧化亚銅也只在个别場合下可以見到。一般在鼓风炉和反射炉熔炼硫化矿的炉渣中很少含氧化亚銅，只是当熔炼炉料中含硫不足时，炉渣中才有較多量的氧化亚銅。

总的說来，根据炉渣分析結果来看，炉渣中絕大多数銅是成硫化亚銅存在。B.H. 斯米尔諾夫在銅鎳冶金一書〔3〕中指出，在所有現厂所分析的和人工合成炉渣中，硫化物占炉渣中所含銅的30—95%。

为要測定炉渣中銅的氧化物(包括硅酸盐)，不能单独使用稀硫酸来处理，因为这些銅的氧化物大多数是与硅，鉄鈣等相結

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

合，因此必須在硫酸浸取液中加少許氟氢化銨，以破坏硅酸盐，使得氧化物的銅被浸取出来。但是儘管这样，氧化亚銅还是不能完全被浸取出来。

銅的硫化物是采用7%的氰化鉀溶液来浸取，而亚鉄酸銅則留在不溶的残渣中。当然在硫化物中尙有少量的黃銅矿型（$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$）的不溶于氰化鉀的复杂硫化物，此时也与亚鉄酸銅一起留在残渣中。

需用試剂：

硫酸，9N的溶液；

氟氢化銨；

亚硫酸鈉；

氰化鉀，7%的溶液。

分析手續；

1. 氧化銅的測定（包括銅硅酸盐的化合物）

称取2克矿样于250毫升縮口烧杯內，加入3克亚硫酸鈉，5克氟氢化銨及100毫升9N的硫酸，在攪拌机上加热至25—30°C，并在此温度下攪拌1小时。然后取下，用致密滤紙在涂有石蜡的布氏漏斗上过滤，用水洗滌7—8次，不溶残渣小心放回烧杯中为測定硫化銅用，滤液移入400毫升烧杯中測定銅的含量。

2. 硫化銅的測定

向上述稀硫酸浸取后的不溶残渣中注入100毫升7%氰化鉀溶液，在攪拌机上攪拌2小时，然后用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用水洗滌7—8次，残渣保留，所得滤液放入500毫升烧杯內，按上述方法破坏氰化鉀，并測定銅的含量。

3. 亚鉄酸銅的測定

亚鉄酸銅在上述硫酸液及氰化鉀浸取液中均不溶解，因此将氰化鉀浸取后剩下的残渣放回烧杯中，用王水分解，并測定銅的含量。

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

第三章　鉛

§1　鉛的主要矿物及其性质

自然界中鉛的矿物种类很多，但最常見的仅有十多种，其中主要硫化矿为方鉛矿，它与閃鋅矿共生。氧化矿主要的有鉛矾和白鉛矿。白鉛矿通常是由鉛矾变化而来，而鉛矾又是方鉛矿氧化之产物。此外，在鉛鋅矿床的氧化带中，往往还可以生成一系列鉛的含氧化合物，如：磷氯鉛矿及鎢鉛矿等。但是这些矿物一般都比較少見，在物相分析时，只是当作例外情况看待。在矿床的鉄帽中，鉛常成鉛鉄矾存在，即成为盐基性的硫酸鉛和硫酸鉄的状态存在。

下面是物相分析时一些主要鉛矿物的性质。

鉛矾　化学組成为$PbSO_4$。純鉛矾无色，且常透明如水，也往往有被染成白色、灰色、浅黃色或褐色（含氢氧化鉄）。比重6.12—6.35。硬度2.75—3.5。

微溶于水，不溶于醋酸及三氯化鉄溶液，难溶于盐酸及硝酸，溶解于加热的浓硫酸中，但当用水稀释溶液后，則又重新析出硫酸鉛沉淀，溶解于氢氧化硷，硝酸銨，氯化鈉及醋酸銨溶液中。

白鉛矿　化学組成为$PbCO_3$通常为白色，微带浅黃，浅灰或浅褐色。比重6.46。硬度3—3.5。

微溶于水及氯化鈉溶液中，在三氯化鉄溶液中不溶解，而在盐酸、硝酸、苛性硷、醋酸及醋酸銨溶液中均溶解。

鉻鉛矿(紅鉛矿)　化学組成为$PbCrO_4$，呈桔紅色，見日光久顏色变淡。比重5.9—6.0。硬度2.5—3。

微溶于水（在18°时——0.1毫米/升），溶解于苛性硷、浓盐酸及硝酸、不溶于氯化鈉、醋酸銨及三氯化鉄溶液中。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

鉬鉛矿　化学組成为$PbMoO_4$，通常为淡黃色或灰色，有时呈桔色，甚至紅色。比重6.05—6.90。硬度2.75—3.0。

不溶于水，在含二氧化碳的冷水中不溶，当加热时溶解3—4%，在氯化鈉、醋酸与醋酸銨溶液中及三氯化鉄溶液中均不溶。被浓盐酸分解时析出$PbCl_2$。溶解于硝酸，浓硫酸，苛性硷和硷性碳酸盐溶液，在硫化氢作用下，形成PbS及 MoS_3。

磷氯鉛矿　化学組成为$Pb_5(PO_4)Cl$，具深浅不等的綠色，黃色和褐色。比重6.5—7。硬度3.5—4。

不溶于水，醋酸，醋酸銨，氯化鈉及三氯化鉄溶液，溶于硝酸，盐酸，若不含鈣可溶于浓的苛性硷中。

砷鉛矿　化学組成为$Pb_5(AsO_4)Cl$，純者无色透明，但往往是被染成銅黃色，褐色或綠色。比重7.0—7.25。硬变3.5。

在0.5N氢氧化鈉溶液中，有显著量溶解，在各种溶剂中的溶解情况与磷酸氯鉛矿相似。

釩鉛矿　化学組成为$Pb_5(VO_4)_3Cl$，呈黃色或褐色，有时为紅色。比重6.66—7.10。硬度3。

在各种溶剂中的溶解情况与磷氯鉛矿相似。

方鉛矿　化学組成为PbS，具鉛灰色金屬光泽。比重7.4—7.6。硬度2.5—2.75。

不溶于水，醋酸，醋酸銨，4N之氯化鈉溶液及5N之苛性鉀溶液。在稀硝酸中被溶解成$Pb(NO_3)_2$，并析出S，在浓硝酸中溶解析出$PbSO_4$及S。浓热的盐酸能溶解方鉛矿，而放出硫化氢，王水使方鉛矿轉化为$PbSO_4$及$PbCl_2$。其他一些氧化剂，如，过氧化氢、溴水等，都能使方鉛矿轉为$PbSO_4$。冷的檸檬酸使方鉛矿放出硫化氢。250°时溶解于S_2Cl_2內，溶解于氯化鉄及氯化鈉混合液內。于溴水或过氧化氢溶液中被氧化析出$PbSO_4$沉淀。

鉛鉄矾　化学組成为$PbFe_6(OH)_{12}(SO_4)_3$。比重3.67。

在水、醋酸、醋酸銨、氯化鈉、氢氧化鉀及三氯化鉄溶液中均不溶解。在沸热的盐酸中，緩慢溶解，溶解于硝酸。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

§2 鉛矿物相分析

在鉛矿中进行鉛物相分析时，通常是测定矿石中鉛矾、白鉛矿和方鉛矿的分别含量。有时，对一些較复杂的鉛矿中，往往还需要测定鉬鉛矿（鉻鉛矿）、磷氯鉛矿（砷鉛矿、釩鉛矿）以及鉛鉄矾等其他一些鉛矿物。

1937年，C.M.阿尼西莫夫和Г.Г.扎彼瓦洛夫制定了鉛矿物相分析方法（見图9），后来B.B.多利伏-多布洛沃尔斯基和Ю.B.克利門科以及C.Ю.法因别尔格等人在他們著作中，基本上还是采用同样的流程，只是改用醋酸酸化的醋酸銨溶液，或改用热的醋酸銨溶液来浸取白鉛矿。

一、鉛矾的测定

浸取鉛矾所用的溶剂为25%中性氯化鈉溶液，該溶剂对鉛矾的作用如下式：

$$PbSO_4 + 2\,NaCl = PbCl_2 + Na_2SO_4$$

所形成之$PbCl_2$，难溶于水，而在氯化鈉溶液中溶解度很大。如果用飽和氯化鈉在加热的情况下，浸取鉛矾，要比用氯化鈉稀溶液在室溫时浸取快得多，但在前者的条件下，部份之白鉛矿会被溶解。因此分离鉛矾最好的条件是采用25%中性氯化鈉溶液，在室溫时进行浸取。在此条件下，鉛矾的溶解速度甚快，在浸取开始的15分鐘內，溶解約95%，随后溶解速度減緩；1小时內可浸取完全。而在同一条件下，白鉛矿、鉻鉛矿、鉬鉛矿、磷鉛矿、砷鉛矿以及方鉛矿、鉛鉄矾等鉛矿物皆不溶解，因此25%中性氯化鈉溶液，可为鉛矾的选择溶剂。

二、白鉛矿的测定

浸取白鉛矿所用的溶剂是：含3%醋酸之15%醋酸銨溶液。

$$PbCO_3 + 2CH_3COONH_4 \rightleftarrows Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2CO_3$$

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

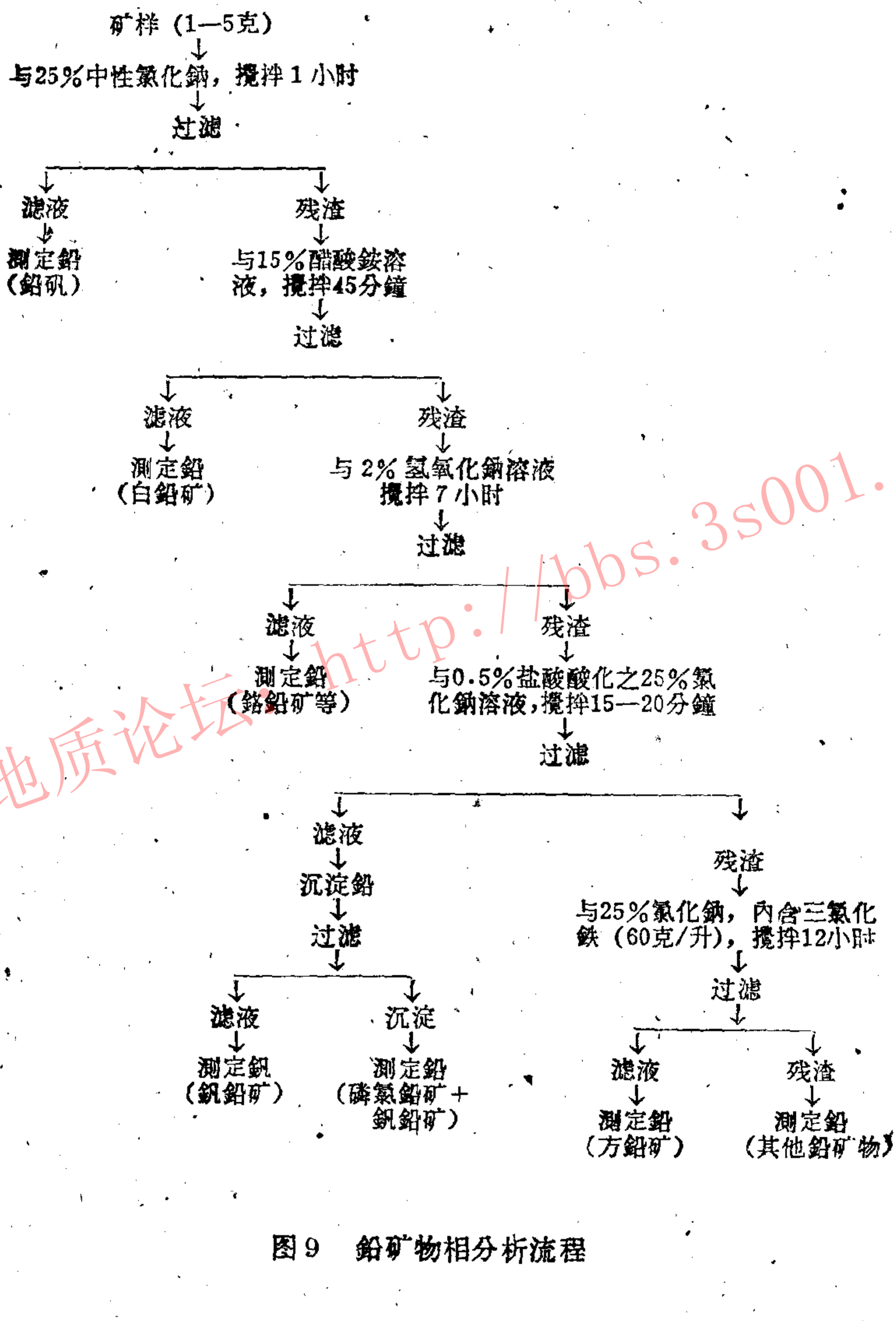


图9　鉛矿物相分析流程

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

上式为可逆反应，只有当大量过剩的醋酸铵存在时，才能保証反应自左向右进行。

如果在浸取液中不加醋酸，白鉛矿不能完全浸出，某些資料指出：加醋酸时，方鉛矿也部份地溶解，实际上方鉛矿在醋酸酸化的醋酸铵溶液中，溶解极微（約4分之二）。

白鉛矿在含3％醋酸的15％醋酸铵溶液中溶解速度快，在开始的15分鐘內溶解达97％，45分鐘內能溶解完全。

在醋酸酸性的醋酸铵溶液中，除白鉛矿及鉛矾外，其余的鉛矿物不溶解。

三、鉬鉛矿和鉻鉛矿的測定

鉬鉛矿和鉻鉛矿能溶解于2％的氢氧化鈉溶液中：

$$PbMoO_4 + 4\,NaOH = Na_2PbO_2 + Na_2MoO_4 + 2H_2O$$

$$PbCrO_4 + 4\,NaOH = Na_2PbO_2 + Na_2CrO_4 + 2\,H_2O$$

于此溶液中，鉛矾和白鉛矿也溶解，必須預先用醋酸铵分离掉。砷鉛矿在2％的氢氧化鈉溶液中有頗大程度的溶解。因此，采用2％氢氧化鈉溶液，作为鉬鉛矿和鉻鉛矿的浸取液时，只有当砷鉛矿含量不多时，才适用。

四、磷氯鉛矿、砷鉛矿及釩鉛矿的測定

磷氯鉛矿、砷鉛矿及釩鉛矿在含有0.5％盐酸之25％氯化鈉溶液中，20分鐘內，即能完全溶解。其他的鉛矿物如鉛矾、白鉛矿、鉻鉛矿、鉬鉛矿和方鉛矿等，在此溶液內也部份或全部地溶解。据C.M.阿尼西莫夫和Г.Г.扎彼瓦洛夫所进行的試驗认为，在这样微弱的酸性溶液中，在浸取过程中，只能形成少量的氯化鉄，因此对方鉛矿的溶解度影响不大。C.Ю.法因别尔格提出了方鉛矿在含0.5％盐酸的25％氯化鈉溶液中，溶解3.2％。我們从許多鉛矿物物相分析实际工作証明，各种不同矿床的矿样，其中方鉛矿的溶解程度不一，这一方面是由于矿样中含有某些氧化

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

剂，促使方鉛矿部分地氧化而溶解，而另一方面是由于一些鉄化合物在酸性溶液中，形成三氯化鉄，而使方鉛矿溶解。另外，当氢氧化鈉溶液浸取鉬鉛矿和鉻鉛矿时，某些鉄化合物可能形成氢氧化鉄沉淀，留在不溶的残渣中，此沉淀带有微量自鉬鉛矿溶解下来的鉛，当用酸性氯化鈉溶液浸取时，則这些鉛和鉄都轉入溶液中，此时鉄呈三氯化鉄状态使部份方鉛矿溶解。由于这个原因，往往使得磷氯鉛矿，砷鉛矿及釩鉛矿之测定結果偏高，例如，某鉛矿测得磷氯鉛矿、砷鉛矿及釩鉛矿的总量为0.95%，而于酸性氯化鈉浸取液中测得磷、砷、釩的总含量为0.014，換算成鉛量只有0.083%。从此可以看出，有0.87%的鉛是来自方鉛矿等其他的一些鉛矿物。为要防止三价鉄对方鉛矿的溶解作用，于酸性氯化鈉溶液中，加入少量还原剂，如抗坏血酸等。

若矿样中含鉬鉛矿很少时，則不必經过氢氧化鈉溶液浸取，而可直接用含0.5%盐酸之25%氯化鈉溶液来浸取，浸出液中的鉛为鉻鉛矿、磷氯鉛矿、砷鉛矿及釩鉛矿的含量。在含0.5%盐酸之25%中性氯化鈉溶液中，鉻鉛矿完全溶解，而鉬鉛矿只溶解一半。

H.A.菲里彼娃和E.M.苏季洛夫斯科娃提出，以鉬鉛矿与砷鉛矿及磷氯鉛矿的分离测定方法〔8〕，即用含有50克/升，氯化鈉之0.4%氢氧化鈉溶液处理矿样。在此条件下，經5小时浸取后，鉬鉛矿的鉛百分之百轉入溶液，而从磷氯鉛矿轉入溶液中的鉛为7%，砷鉛矿的鉛約为15%。在浸出液中测得的鉛算为鉬鉛矿的鉛含量。在操作时，必须用0.4%氢氧化鈉溶液重复浸取2次（先3小时，然后2小时），而每次过滤后的残渣都先用4%氢氧化鈉溶液洗滌，然后用5%醋酸銨溶液洗滌，最后再用水洗滌。如果一次直接处理5小时，則轉入溶液中鉬鉛矿的鉛只有50%。

由于砷鉛矿在含50克/升氯化鈉的0.4%氢氧化鈉溶液中，仍然有約15%溶解。因此，当矿物中砷鉛矿含量多时，此方法便

顶级地质论坛: http://bbs.51001.com/

不适用。

鉛鉄矾在含0.5%盐酸之25%，氯化鈉溶液中，經 20 分鐘浸取，仅溶解約１%，故可不予考虑。

五、方鉛矿的測定

浸取方鉛矿是用含60克/升三氯化鉄之25%中性氯化鈉溶液，方鉛矿与溶剂起下列氧化还原反应：

$$PbS + 2FeCl_3 = PbCl_2 + S + 2FeCl_2。$$

室溫时，用含60克/升三氯化鉄之25% 氯化鈉溶液浸取方鉛矿，在开始２小时內可浸取 94%，剩下的６% 溶解很慢，必須繼續攪拌６小时，才能完全浸出。

六、鉛鉄矾等鉛矿物的測定

鉛鉄矾、 銅鉛鉄矾 （〔Pb (Cu·Zn) (Fe,Ac) (SO_4) $(OH)_6H_2O$〕）、菱鉛矿 ($PbFe_3(ASO_4)(OH)_6$ 及一些鉛的硅酸盐矿物，在上述的中性氯化鈉、醋酸銨、氢氧化鈉、酸性氯化鈉以及三氯化鉄溶液中，不溶解。因此，在最后三氯化鉄溶液浸取后的残渣中可得这些矿物的含量。

需要試剂

氯化鈉浸取液：25%中性的氯化鈉溶液。

醋酸銨浸取液：15%的醋酸銨溶液，每１升溶液中，加入30毫升冰醋酸。

氢氧化鈉浸取液：２%的氢氧化鈉溶液。

酸性氯化鈉浸取液：25%的氯化鈉溶液，每升溶液中，加入３毫升盐酸（比重1.19）。

三氯化鉄浸取液：25%的氯化鈉溶液，每升中，加入60克三氯化鉄。

分析手續：

称取矿样１—４克，于250毫升之縮口烧杯中，加入50—100

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

毫升（視鉛矾的含量而定）25%中性氯化鈉溶液，在攪拌器上攪拌1小时，然后用密濾紙在布氏漏斗上过滤。先用25%氯化鈉洗液洗滌2次，再以水洗滌3—4次。

濾液傾入400毫升烧杯中，用水稀释至約150毫升，加热至沸，加10—15毫升10%硫化鈉溶液，靜置在溫处，使沉淀凝聚，过滤，不必洗滌，将沉淀連同濾紙移回原烧杯中，加30—40毫升稀硝酸（1：3），加热至沉淀溶解，然后濾去濾紙，以硝酸酸化热水洗滌之。

将濾液蒸发至近干（最后应在水浴上蒸发），加10毫升10%硝酸，放在水浴上加热至沉淀溶解，加50毫升水，煮沸，以重鉻酸鉀沉淀鉛，以碘量法完成鉛的測定，即得鉛矾中鉛的含量。

将分离鉛矾后不溶的残渣，連同濾紙一起移向原烧杯中，加入100毫升15%醋酸銨溶液.（含3%醋酸），攪拌浸取45分鐘，用密濾紙在布氏漏斗上过濾，先以2%酸性醋酸銨溶液洗滌3次，然后再用水洗滌5—6次即可。

将濾液收集于400毫升烧杯中，加入5—10毫升10%檸檬酸溶液，并稀释至200毫升，加热煮沸，加重鉻酸鉀溶液以沉淀鉛，并以碘量法測定鉛的含量。即得白鉛矿等氧化鉛中鉛的含量。

分离鉛矾和白鉛矿后不溶解之残渣連同濾紙移回原烧杯中加100毫升2%氢氧化鈉溶液*；攪拌浸取6小时，用密濾紙在布氏漏斗上过濾，先以2%NaOH溶液洗滌2—3次，然后用水洗5—6次，将濾液收集于400毫升烧杯內，以醋酸溶液中和，然后再过量冰醋酸3毫升。将溶液煮沸加10毫升10%重鉻酸鉀溶液以沉淀鉛，再按碘量法測定鉛之含量，即将鉬鉛矿和鉻鉛矿的鉛含量。

---

* 砷鉛矿含量多时，不能用氢氧化鈉来浸取鉬鉛矿和鉻鉛矿，因为砷鉛矿能部份地溶解于氢氧化鈉溶液中。如果矿样中砷鉛矿含量多，而鉬鉛矿含量不多时，可于醋酸銨溶液浸取后，不溶残渣直接用酸性氯化鈉来浸取磷氯鉛矿、砷鉛矿、釩鉛及鉻鉛矿的总量。

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

将上述氢氧化鈉溶液浸取后的不溶残渣連同滤紙一起移向原烧杯內，加100毫升內含0.5毫升盐酸及 0.2—0.5 克抗坏血酸的25%氯化鈉溶液，攪拌浸取20分鐘，用密滤紙在布氏漏斗上，迅速过滤，先用25%氯化鈉溶液洗滌 2 — 3 次，再用水洗滌 3 — 4 次。

滤液移入400毫升烧杯內，稀释至200毫升，煮沸，加入15—20毫升10%硫化鈉溶液，放置溫处，使沉淀凝聚后，过滤，所得的硫化鈉沉淀，以硝酸溶解，按硝酸鉻酸法测定鉛之含量，即得磷氯鉛矿、砷鉛矿及釩鉛矿的鉛含量。

以上各浸取液浸取矿样后，剩下的不溶解残渣連同滤紙一起移入原烧杯內，加50—80毫升內含60克/升三氯化鉄之 25%氯化鈉溶液，攪拌浸取10小时， 用密滤紙在布氏漏斗上过滤， 先用25%氯化鈉溶液洗滌 2 — 3 次，再以溫水洗至洗液无色为止。

将滤液收集于400毫升烧杯中，用水稀释至200—250毫升，加入約 1 克盐酸羟胺，攪拌之，然后将溶液加热至80—90°C，再分次加入少分量盐酸羟胺至三价鉄还原为止。冷却之，加数滴甲基紫指示剂，用氨水（1：1）中和至溶液显兰綠色。

滤液通硫化氢，使鉛沉淀为硫化鉛，然后过滤，用盐酸酸化之 3 %硫酸銨溶液（內含少量硫化氢）洗滌 2 次，所得之硫化鉛沉淀以稀硝酸（1：3）溶液溶解， 并按上述硝酸鉻酸法测定鉛的含量，即为方鉛矿的鉛含量。

于上述三氯化鉄溶液浸取后的不溶残渣中，测定鉛的含量，即为鉛鉄矾等其他一些鉛矿物的鉛含量。

§ 3 鉛矿物相分析时所得溶液中鉛的极譜测定〔49〕

一、鉛的标准溶液的配制

称取 1 克純金屬鉛， 于 300 毫升烧杯內，加 25 毫升硝酸（1：2），加热溶解，并蒸发至近干，加 7 —10毫升浓盐酸，重新蒸发至干，如此操作重复 3 次，每次用 5 毫升盐酸。加 200毫

顶级地质论坛：http://bbs.geo001.com/

升盐酸（1： 3）加热以溶解释出的氯化鉛。待溶液冷却后，移入1升之容量瓶內，用稀盐酸（1：3） 稀释至刻度。 此溶液中1毫升含1毫克鉛。

二、鉛矾中鉛的測定

以氯化鈉溶液为基底液时，氯化鈉的浓度应为1—2M。

将氯化鈉浸出液移入250毫升之容量瓶中， 加入25毫升浓盐酸，加2毫升0.5%动物胶溶液，加水稀释至标綫，摇匀， 倒出部份溶液于电解池內，通氢气5分鐘，进行摄譜。

三、白鉛矿中鉛的測定

以醋酸銨溶液为基底液时，醋酸銨的浓度应为1.3—1.8M。

浸取白鉛矿后所得醋酸銨溶液移入250毫升之容量瓶內，加2毫升0.5%的动物胶溶液，用水稀释至标綫，摇匀， 取出部份溶液于电解池內，通10—15分鐘氢气，并进行摄譜。

四、鉻鉛矿及鉬鉛矿中鉛的測定

六价的鉻和鉬在酸性溶液中，沒有外加电压，即在汞阴极上还原，在碱性溶液中，鉬不干扰测定， 鉻在碱性溶液中，$E\frac{1}{2}=-0.85$伏，而鉛在碱性溶液中， $E\frac{1}{2}=0.75$伏。因此，必須使鉻先在酸性溶液中，还原成三价，然后在碱性溶液中测定。

浸取鉻鉛矿及鉬鉛矿后，所得之氢氧化鈉溶液，用浓盐酸中和（以石蕊試紙检驗），并过量加入5—10 滴盐酸，然后加0.1—0.5 克亚硫酸鈉， 以还原六价鉻（当鉻鉛矿和鉬鉛矿的鉛不超过0.4%时，可采用亚硫酸鈉）。将溶液加热10—15分鐘， 冷却后，加5克氢氧化鈉，溶液移入250毫升容量瓶內，加2毫升0.5%之动物胶溶液，用水稀释至标綫，摇匀，滤出部份溶液于电解池內，通氢气10—15分鐘，进行摄譜。

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

如果溶液中不含鉻，則可省掉加亚硫酸鈉还原的手續，直接在碱性溶液中，可进行摄譜。

五、磷氯鉛矿及釩鉛矿中鉛的測定

在酸性溶液中，釩在汞阴极上沒有外加电压，即被还原成四价，而在－0.86伏时被还原为二价，因此，极譜分析时，必須在碱性溶液中进行。

浸取磷氯鉛矿及釩鉛矿所得之酸性氯化鈉溶液，以2％的氢氧化鈉溶液中和（以石蕊試紙检驗），再多加5克氢氧化鈉，将溶液移入250毫升容量瓶中，加入2毫升0.5%动物胶溶液，加水稀释至标綫，摇匀，濾出部份溶液于电解池內，通氢气10—15分鐘，然后进行摄譜。

六、鉻鉛矿、釩鉛矿、磷氯鉛矿及砷鉛矿中鉛的測定

于浸取鉻鉛矿、釩鉛矿、磷氯鉛矿及砷鉛矿所得之酸性氯化鈉溶液中，加1毫升浓盐酸，0.5克亚硫酸鈉（若鉻鉛矿和釩鉛矿的鉛含量不超过0.4%），加热10—15分鐘，冷却后移入250毫升容量瓶內，用2％氢氧化鈉溶液中和，并再加5克氢氧化鈉，加2毫升0.5%动物胶溶液，加水稀释至标綫，摇匀，濾出部份溶液于电解池中，通氮气10—15分鐘，然后进行摄譜。

七、方鉛矿中鉛的測定

将浸取方鉛矿所得之氯化鉄溶液移入250毫升容量瓶中，加入浓盐酸使溶液之盐酸酸度为1：10，加水稀释至标綫，摇匀，取出20毫升溶液于干烧杯中，加0.1克鉄粉还原，将黃色退失后，加5滴0.5%动物胶溶液，过濾部份溶液于电解池內，进行摄譜。

校准溶液的制备，用具有与試驗溶液中，各种盐及酸碱度相同的溶液来配制，除了測定白鉛矿中鉛是采用醋酸鉛配制成醋酸酸性的鉛标准溶液外，其余皆采用上述盐酸酸性的鉛标准溶液。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

§ 4 鉛熔炼炉渣中鉛的物相分析

在鉛的熔炼炉渣中，鉛主要是成氧化鉛、硅酸鉛、硫酸鉛、硫化鉛、金屬鉛及亚鉄酸鉛存在。对这些化合物的測定按流程图〔10〕进行。

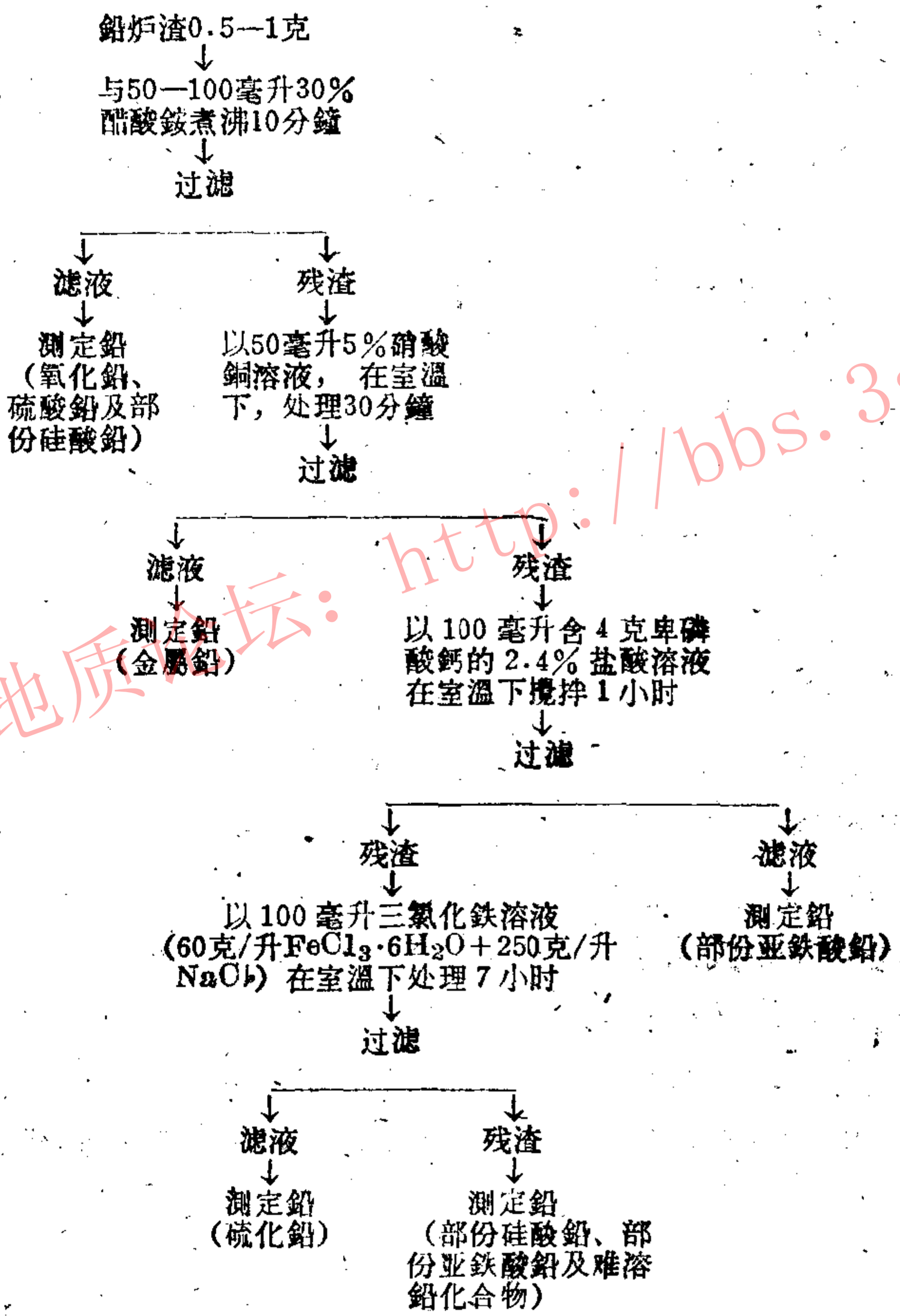


图 10 鉛熔炼炉渣中鉛化合物測定流程

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

醋酸銨溶液除了能溶解氧化鉛及硫酸鉛外，部份的硅酸鉛也溶解。根据A.E.古里耶夫的試驗，在醋酸銨溶液中，亚鉄酸鉛也部份的溶解。但至目前为止，还未有找出一种更合适的溶剂来代替醋酸銨溶液。含卑磷酸鈣之稀盐酸溶液对亚鉄酸鉛的溶解不完全，未溶解之亚鉄酸鉛，留在最后的残渣中。

分析手續：

称取矿样（150—200网目）1—2克，于250毫升縮口烧杯中，注入100毫升30%醋酸銨溶液，盖上表面皿，加热煮沸10分鐘，然后用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用热的3%醋酸銨洗滌4—5次再用热水洗滌2次，于滤液中测定鉛的含量，即为氧化鉛、硫酸鉛及部份硅酸鉛的鉛含量。

将醋酸銨溶液浸取后，不溶残渣放回原烧杯中，加入50毫升5%硝酸銅溶液，在室溫下攪拌30分鐘，此时金屬鉛溶解，而部分銅被还原析出。将溶液用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用水洗滌5—6次，于滤液中测定鉛，即为金屬鉛的含量。

将硝酸銅溶液浸取后不溶的残渣放回原烧杯中，加入100毫升2.4%盐酸溶液（内含4克卑磷酸鈣），在室溫下攪拌1小时，用致密滤紙过滤，于滤液中测定鉛的含量。即为炉渣中，大部分亚鉄酸鉛的鉛含量。

将用稀盐酸溶液浸取后不溶的残渣放回原烧杯中，加入80毫升内含60克/升三氯化鉄之25%氯化鈉溶液，在室溫下攪拌7小时，用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用水洗滌6—7次，于滤液中测定鉛的含量，即为硫化鉛的鉛含量。

将三氯化鉄溶液浸取后，不溶残渣移入瓷坩堝中，灰化，测定鉛的含量，即为部分硅酸鉛，部分亚鉄酸鉛及一些难溶鉛化合物的鉛含量。

顶级地质论坛：http://bbs.95001.com/

第四章　鋅

§ 1　鋅的主要矿物及其性质

矿石中的鋅大部份是呈閃鋅矿(包括鉄閃鋅矿、硫鋅鉄矿和纖維鋅矿）存在。而在氧化带矿床中的鋅主要是碳酸盐（菱鋅矿及水鋅矿），其次为硅酸盐（異极矿，硅鋅矿）以及少量的氧化物（紅鋅矿）、硫酸盐（鋅矾，皓矾等）。至于鋅的亚鉄酸盐（鋅鉄尖晶石），則很少見到。

閃鋅矿　化学組成为ZnS。通常为褐色或棕色。比重3.9—4.1。硬度3.5—4.0。溶于浓硝酸，浓盐酸及 6N 之硫酸中，并放出硫化氢。不溶于水，1N的硫酸、2N的氢氧化鉀溶液以及氯化銨与氢氧化銨的混合液，碳酸銨与氢氧化銨的混合液中。不溶于篦蔴子油酸中。

閃鋅矿 (ZnS)、鉄閃鋅矿 (Zn、Fe) S、硫鋅鉄矿 (Zn,Fe)S及纖維鋅矿 (ZnS) 等矿物主要是以鉄的異构物数量不同区分。它們的物理及化学性质相近似。

菱鋅矿　化学組成为$ZnCO_3$，純者为白色，常因含鉄而变黃色或褐色含銅(孔雀石)，而变綠色，含鎘，而变輝黃色。比重4.3—4.45。硬度5。在水中不溶解，微溶于氯化鈉，氯化鉀，硝酸鈉及硫酸鈉溶液中。遇盐酸即起泡沸作用。在弱酸溶液中和2N的氢氧化鉀溶液中均能溶解。菱鋅矿仅在有銨盐存在时，才能溶于氨水中。在篦蔴油酸中部分地溶解。

紅鋅矿　化学組成为ZnO，为暗紅色或橙黃色。比重5.43—5.70。硬度4.0—4.45。

在水中不溶解，溶于盐酸，硝酸，1N的硫酸2N的氢氧化鉀溶液。有銨盐存在时能溶于氨水中。

異极矿　化学組成为 $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$。晶体无色，通常呈黃

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

色，褐色，綠色或浅蓝色。比重3.2—3.5。硬度4—5.0。不溶于水，在氯化銨和氨水的混合液中或碳酸銨和氨水的混合液中能完全溶解。溶于无机酸和乙酸中，同时析出胶状硅酸。在2N氢氧化鉀溶液中也能溶解。能被檸檬酸的飽和冷溶液分解。部分地溶于篦蔴子油酸中。

硅鋅矿 化学組成为Zn_2SiO_4，为黃、綠、蓝或白色。比重4.0—4.18。硬度5.50。

不溶于水，1 N的稀硫酸。在氯化銨与氨水的混合液或碳酸銨与銨水的溶液中部分被溶解。溶解于2N的氢氧化鉀溶液，浓盐酸及浓硝酸中。在冷的稀盐酸中溶解析出硅酸。溶解于乙酸中。在飽和檸檬酸溶液中分解。与篦蔴油子酸不起作用。

鋅矾：化学組成为$ZnSO_4$。比重3.74。

在水、酸、碱中均易溶解。

皓矾：化学組成为$ZnSO_4 7H_2O$，有白、淡紅、淡黃及淡蓝等色。比重1.966—2.015。硬度2—2.5。

在水、酸、碱中均易溶解。

§ 2 鋅矿物相分析

进行鋅矿物相分析时，通常只是簡单地对鋅矿物分为两大类——鋅的氧化矿物（包括所有含氧的鋅矿物）和鋅的硫化矿物进行測定，但往往在氧化矿物中还需要測定水溶性鋅，碳酸鋅（菱鋅矿）和氧化物（紅鋅矿）、硅酸盐（異极矿及硅鋅矿）的分别含量。

一、鋅的氧化矿物与硫化矿物的分离測定

氧化鋅矿物与硫化鋅矿物的分离，通常有三种方法：

1. 醋酸法基于醋酸溶液能溶解氧化鋅矿物，而对硫化鋅矿物不溶解进行分离。

2. 过氧化氢法基于硫化鋅矿物在过氧化氢中被氧化成硫酸鋅溶解，而氧化矿物不起作用使二者分离。

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

3. 氨水与氯化銨或碳酸銨混合液法。此法与醋酸法一样，由于在該混合液中氧化鋅矿物被溶解而硫化矿物不溶而分离之。

以上所述三种方法各有缺点，在氨水与氯化銨（或碳酸銨）混合液中，一些鋅的硅酸盐，特别是硅鋅矿溶解不完全，致使硫化鋅矿物測定結果偏高。因此該方法仅适用于不含或很少含鋅的硅酸盐的矿样。过氧化氢虽然能将硫化鋅矿物完全氧化成硫酸鋅，但当矿样中含有碱性氧化物时，則可能会有少量之氢氧化鋅生成，使硫化鋅測定結果偏低。醋酸的酸性較弱，处理矿样时，必須加热，并保持一定的时間。这样就有可能使少量硫化鋅矿物被空气中之氧氧化，而溶解。但醋酸法手續簡单，一次处理，即可达到分离的目的。因此目前人們都广泛地采用醋酸法。

醋酸法分离氧化鋅矿物和硫化鋅矿物需用之試剂。

醋酸：10%的溶液。

分析手續：

称取矿样0.5—2克，于250毫升縮口烧杯內，加入100毫升20%的醋酸，于近沸的溫度不加热1小时，并随时将烧杯移动，过滤，以醋酸酸化的热水洗滌6—8次，于滤液中測定鋅的含量即为氧化鋅矿物的鋅含量。于残渣中測定鋅的含量，即为硫化鋅矿物的鋅含量。

二、水溶性鋅、菱鋅矿（紅鋅矿）異极矿（硅鋅矿）

硫化鋅矿的分别測定：

文献〔1〕和〔4〕所介紹的鋅物相系統分析方法是用水浸取水溶性鋅。氯化銨（或碳酸銨）与氨水的混合液浸取菱鋅矿及紅鋅矿等氧化矿物。醋酸溶液浸取鋅的硅酸盐剩下最后的残渣，即为硫化鋅矿物。这个方法的缺点正如上面所述，当用氯化銨（或碳酸銨）与氨水混合液浸取菱鋅矿时，大部分鋅的硅酸盐矿物也被溶解，二者不能达到分离的目的。因此，对于含有鋅的硅酸盐矿物的矿样来說，此方法不适用。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

对一些含有鋅的硅酸盐的矿样进行物相分析时，按照下面的流程（图11）进行。

从总氧化鋅中減去異极矿及硅鋅矿的鋅含量，即得菱鋅矿和

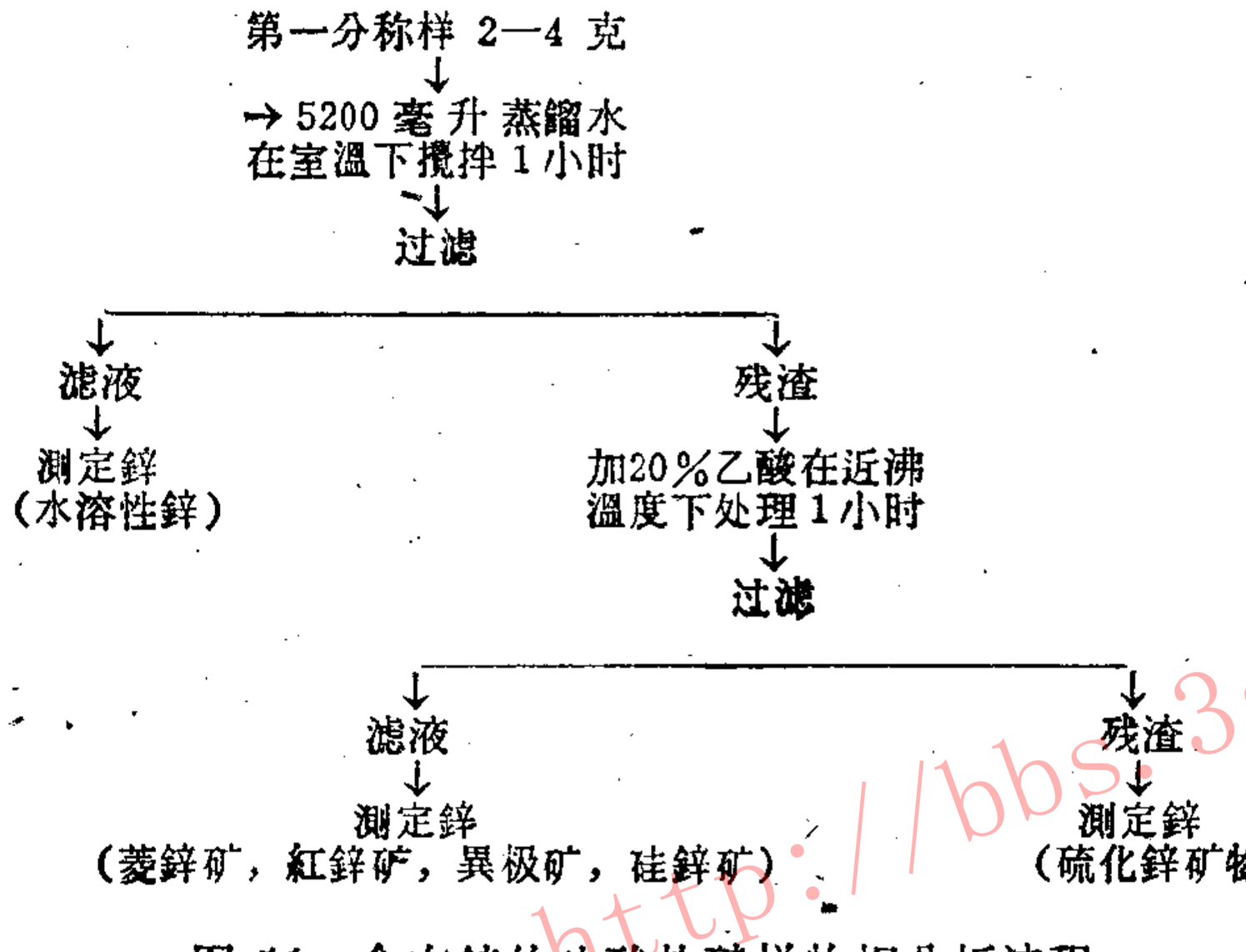


图 11　含有鋅的硅酸盐矿样物相分析流程

（第一分称样）

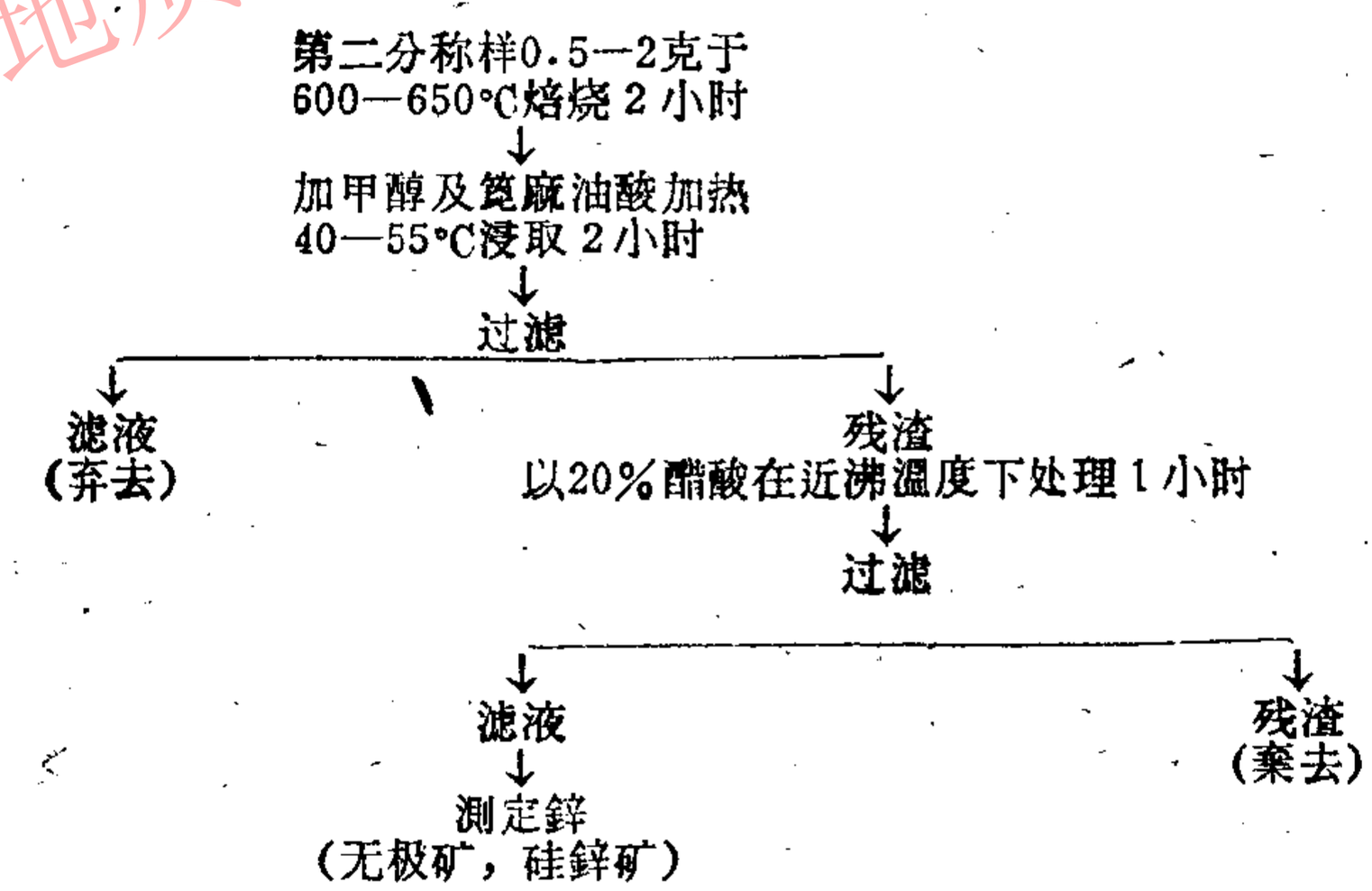


图 12　含有鋅的硅酸盐矿物相分析流程

（第二份称样）

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

紅鋅矿中鋅的含量。

篦蔴子油酸为一种有机酸，其分子式为：

$CH_3(CH_2)_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH=CH(CH_2)_7COOH$

在50°C以下时，与閃鋅矿及硅鋅矿不起作用，異极矿和菱鋅矿能部分地被溶解。与氧化鋅作用生成篦蔴子油酸鋅：

$$ZnO+2[CH_3(CH_2)_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH=CH(CH_2)_7\cdot COOH]\longrightarrow[CH_3(CH_2)_5\cdot CH(OH)CH_2\cdot CH=CH(CH_2)_7\cdot COOH]_2Zn+H_2O$$

为要使異极矿和硅鋅矿借篦蔴子油酸的处理，而与其他含鋅的矿物分离，必須預先将矿样在600—650°C下焙烧，使異极矿失水，成为不溶于篦蔴子油酸的Zn_2SiO_4。在此条件下，菱鋅矿及硫化鋅矿分解轉变为ZnO，而溶解于篦蔴油酸中。

硫化鋅矿在焙烧时，除生成氧化鋅外，还可能有硫酸鋅产生：

$$2ZnS+3O_2\longrightarrow 2ZnO+2SO_2 \quad (1)$$

$$2SO_2+O_2\longrightarrow 2SO_3 \quad (2)$$

$$ZnO+SO_3\longrightarrow ZnSO_4 \quad (3)$$

$$ZnS+2O_2\longrightarrow ZnSO_4 \quad (4)$$

反应（2）中二氧化硫遇到空气中的氧，即被氧化成三氧化硫，但此反应是可逆的，在450—500°C时，反应从左向右进行，当溫度为500°C以上时，則反应从右向左进行，三氧化硫分解。因此閃鋅矿氧化成为$ZnSO_4$的反应只是发生在焙烧刚开始，即溫度在450—500°C的时候，且此反应速度进行极为緩慢。操作时，先将溫度升高至600—650°C，然后再放入矿样进行焙烧，即可避免$ZnSO_4$的形成。

矿样在600—650°C焙烧时，所生成之氧化鋅与氧化鉄作用可能生成亚鉄酸鋅：

$$ZnO+Fe_2O_3=ZnO\cdot Fe_2O_3$$

尤其，当矿样中含有鉄閃鋅矿时，据一般文献介紹，亚鉄酸

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

鋅不可能不生成，不过在这样低的溫度下；生成的量很少；且用醋酸浸取鋅的硅酸盐时，亚鉄酸鋅不被溶解，因此可以不予考虑。

矿样中的二氧化硅在焙烧时，也可能与氧化鋅化合成硅酸鋅，但生成时，溫度极高（900°C）。严格控制焙烧溫度在600—650°C間，硅酸鋅是不会生成的。

此外，在第一方案中，采用水浸取鋅的硫酸盐，正如上面所述，如果矿样中有硫酸銅存在，則硫酸銅与閃鋅矿作用形成硫酸鋅，使測定結果偏高。其它，如，有氧化鋅，氧化鈣等存在时，也能与硫酸鋅起反应生成不溶性碱式硫酸鋅影响結果。

$$2ZnSO_4 + ZnO = 3ZnO.2SO_3$$

因此，用水浸取出的鋅含量是为水溶性鋅。眞正硫酸鋅的測定可按第二章中所述測定銅的硫酸盐矿物的方法进行。

需用試剂

醋酸浸取液：20%冰醋酸液。

篦蔴子油酸：pH3.9—4.1。

甲醇。

乙醇：工业用。

分析手續

称取2—4克矿样，于250毫升縮口烧杯中，加入200毫升水，在室溫下攪拌1小时，用致密濾紙过濾，以水洗滌5—6次。于濾液中測定鋅，即得矿样中水溶性鋅的鋅含量。

将水浸出后不溶残渣* 連同濾紙放回原烧杯中，加入100毫升20%醋酸溶液，盖上表皿，在近沸溫度下浸取1小时，用致密濾紙在布氏漏斗上过濾，用醋酸酸化的热水洗滌6—8次。

于濾液中測定鋅，即为总氧化鋅矿物中鋅的含量（包括菱鋅矿、紅鋅矿、異极矿及硅鋅矿），而于残渣中測定鋅即为硫化鋅矿的鋅含量。

---

* 总氧化鋅矿物的測定，可另取一份矿样，但必須在測定結果中減去水溶性鋅的含鋅量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

另取一份称样0.5—2克平鋪于长方形的瓷舟中，置于溫度已升至600—650°C的馬弗炉中保持2小时后，取出放冷。

将焙烧好的矿样置于干燥的250毫升縮口烧杯中，加3毫升甲醇*，50毫升篦蔴子油酸，装上迴流冷凝器，加热至40—55°C保持2小时。然后用80毫升乙醇稀释，用中等密度滤紙在布氏漏斗上趁热过滤，用乙醇洗滌6—3次，再以近沸的热水洗滌8—10次。滤液弃去。

将不溶残渣放回烧杯中，加100毫升20%醋酸溶液，在近沸溫度下浸取1小时，用致密滤紙过滤，残渣弃去。于滤液中测定鋅，即为異极矿和硅鋅矿的鋅含量。

将总氧化鋅矿物的結果減去異极矿和硅鋅矿的含量即为菱鋅矿和紅鋅矿的鋅含量。

§ 3 鋅炉渣中鋅的物相分析

火法冶炼鋅时，使鋅精矿在1300°C左右蒸餾。残留在炉渣中的鋅一般是少量未被蒸餾去的金屬鋅和氧化鋅，未被氧化的少量硫化鋅以及硅酸鋅和一些鋅的亚鉄酸盐。

测定这些化合物的鋅含量按图13的方法进行。

上面已經提及，氧化鋅能与篦蔴子油酸作用生成篦蔴子油酸鋅，而溶解于炉渣中。其他的鋅化合物則不溶，因此采用篦蔴子油酸浸取，可使氧化鋅与硫化鋅，硅酸鋅，金屬鋅和亚鉄酸鋅分离。

用过氧化氢氧化硫化鋅使其轉化为硫酸鋅溶解，而与其他鋅化合物分离。此时，金屬鋅也氧化成氧化鋅状态留在不溶的残渣中。

金屬鋅的分离是用硝酸銀置換法。当样品用硝酸銀处理时，

---

* 用篦蔴子油酸浸取氧化鋅时，要加入甲醇，其目的是为了降低篦蔴子油酸的粘度，而使其更好的与氧化鋅起作用。在浸取时溫度不宜太高，以防止甲醇剧烈揮发，而失去其作用。

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

金屬鋅成硝酸鋅溶解，同时析出金屬銀：

$$2AgNO_3 + Zn^\circ = Zn(NO_3)_2 + 2Ag^\circ \downarrow$$

与鋅矿物相分析方法一样，使用醋酸浸取硅酸鋅。亚鉄酸鋅不溶于篦蔴子油酸、过氧化氢和醋酸溶液中，因此它残留在最后的残渣中。

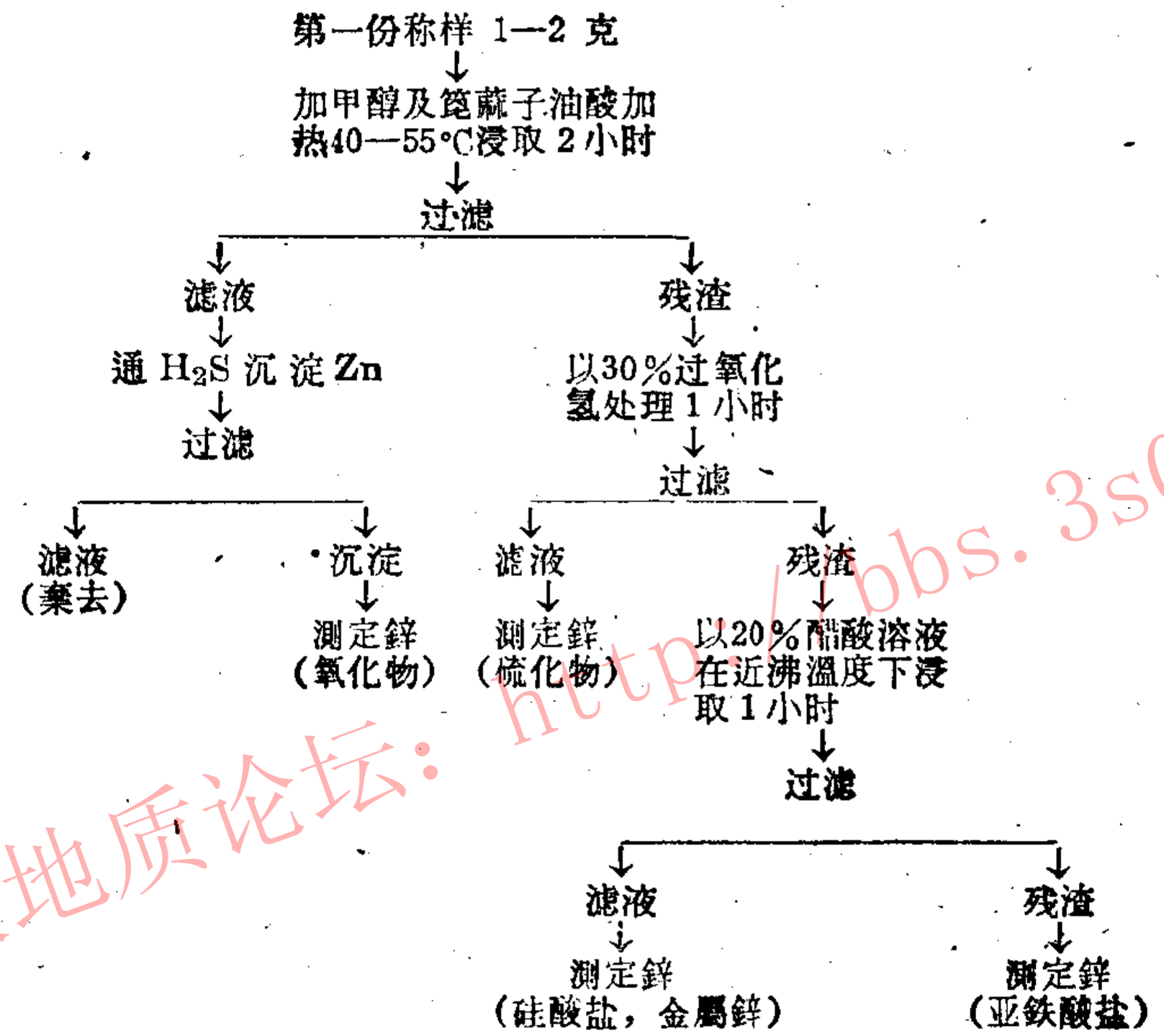


图 13　鋅化合物中鋅的测定流程（第一分称样）

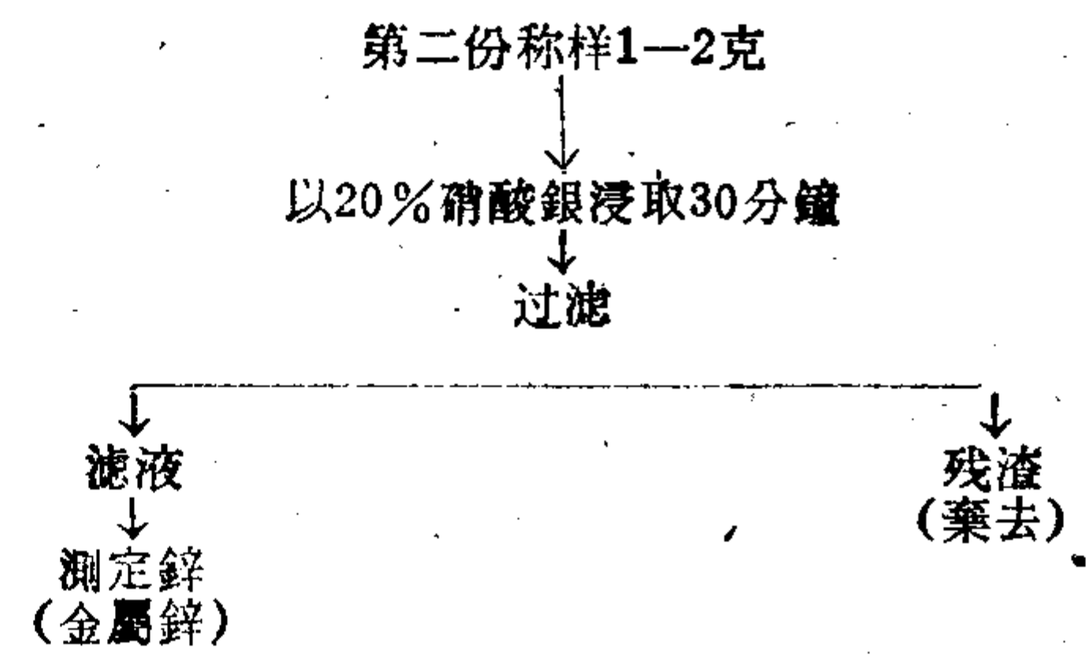


图 14　鋅化合物中鋅的测定流程（第二分称样）

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

需用試剂：

篦蔴子油酸：pH3.9—4.1。

甲醇。

乙醇：工业用。

过氧化氢：30%的溶液。

硝酸銀：2%的溶液。

醋酸：20%的冰醋酸溶液。

分析手續：

1. 氧化鋅的测定：称取1—2克試样，置于干燥的250毫升縮口烧杯中进行浸取并过滤之。滤液收集在500毫升烧杯中，通入H_2S約30分鐘。用定性滤紙过滤，沉淀用乙醇溶液洗滌3—4次，将沉淀和滤紙一起置入原烧杯中，加30毫升浓硝酸，加热破坏滤紙并分解試样，10分鐘后再加10毫升盐酸，加热，蒸发至溶液剩下10毫升后，加10毫升硫酸（1:1），并蒸发至冒白烟。冷却后加20—30毫升水，煮沸，以溶解可溶性盐，然后测定溶液中的鋅含量，即为炉渣中氧化鋅的鋅含量。

2. 硫化鋅的测定：分离氧化鋅后的不溶残渣，置于原錐形瓶中，分次小心加入80毫升30%双氧水，注意防止双氧水和硫化物剧烈反应，而溅出，待反应緩和后，将錐形瓶移放在水浴上，保持溫度在60°C左右，处理1小时，以致密滤紙在布氏漏斗上过滤，沉淀以热水洗滌6—8次，于滤液中测定鋅，即为硫化鋅的鋅含量。

3. 金屬鋅和硅酸鋅的测定：将分离硫化鋅后的不溶残渣放回原烧杯中，加入100毫升20%冰醋酸在近沸溫度下浸取1小时。按上法以布氏漏斗过滤，沉淀以蒸餾水洗滌6—7次。于滤液中测定鋅，即为金屬鋅和硅酸鋅的鋅含量。

4. 亚鉄酸鋅的测定：将醋酸浸取后的不溶残渣，加酸分解，测定其含鋅量，即为亚鉄酸鋅中的鋅含量。

5. 金屬鋅的单独测定：称取2—3克試样置于250毫升錐形瓶

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

中，加50毫升2%硝酸銀，在室溫下攪拌浸取30分鐘，用中等密度濾紙过滤。于濾液中測定鋅的含量，即为金屬鋅的含量。从醋酸浸取出的金屬鋅和硅酸鋅的含量中減去金屬鋅的含量，即为硅酸鋅的鋅含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第五章 鎢

§ 1 鎢的主要矿物及其性质

目前已經知道的鎢矿物約有15种，其中工业上采用的最主要的两种是：白鎢矿（鎢酸鈣矿）和黑鎢矿（鎢錳鉄矿、鎢鉄矿及鎢錳矿）。鎢錳鉄矿是組成一系列固溶体的鎢酸鉄和鎢酸錳的类质同晶混合物 $(Fe、Mn)WO_4$。鎢鉄矿$FeWO_4$和鎢錳矿$MnWO_4$是鎢錳鉄矿类质同晶系統中的两个极端成分。純的鎢鉄矿或鎢錳矿是很少存在的。实际上，人們把比值为 $FeWO_4$：$MnWO_4 \geqslant 80:20$的矿物称为鎢鉄矿，而把比值为$FeWO_4$：$MnWO_4 \leqslant 20:80$的矿物称为鎢錳矿。

中国是世界上产鎢最富的国家，尤以江西、湖南、广东、广西等地产量最多。在大部分鎢矿床中鎢是成黑鎢矿存在，其次为白鎢矿，鎢华的量很少，至于其他的含鎢矿物，如鎢鉬鈣矿、鎢酸鉛矿、鎢酸銅矿、鉄鎢华、輝鎢矿等存在的情况更少，因而在进行物相分析时，只是測定鎢矿中黑鎢矿、白鎢矿和鎢华的分别含量。

鎢錳鉄矿 化学組成为 $(Fe,Mn)WO_4$。有暗灰、淡紅褐、鉄黑等色。比重 6.7—7.5。硬度 5.0—5.5。

在水及氨水中不溶解，与碳酸盐溶液不起显著的作用，在稀盐酸溶液及草酸溶液中溶解极微，用浓盐酸及浓硝酸混合液加热处理时，便分解，并生成黃色鎢酸沉淀。在浓硫酸中，只有当加热至硫酸冒烟时才溶解。在浓热的氢氧化鈉溶液中溶解。

鎢鉄矿 化学組成为$FeWO_4$（含$MnWO_4$在20%以下），黑色。比重 7.499。硬度 5。

在各种溶剂中的溶解情况与鎢錳鉄矿相似。

鎢錳矿 化学組成为$MnWO_4$（含$FeWO_4$在20%以下）。紅

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

褐或黑色。比重6.7—7.3。硬度4。

在溶剂中溶解情况与鎢錳鉄矿相似。

鎢酸鈣矿　化学組成为 $CaWO_4$，　白色，有时呈黃、褐、綠及淡紅色等。比重 5.8—6.2。硬度 4.5—5.0。

在水中微溶，溶解度随溫度之升高，而下降，　100°C时約溶解 0.0012 克/升。氨水及苛性碱溶液对此矿物不起显著作用，在普通压力下，白鎢矿在碳酸鈉溶液中部分地溶解，而在高溫高压时，則可完全溶解。各种矿物酸都可使鎢酸鈣分解而成鎢酸。

鎢华　化学組成为 WO_3，黃色。比重 5.517。硬度 2.5。

微溶于水，在水中之溶解度为 0.02克/升。除氢氟酸外，不溶于其他任何酸中；溶解于硷，氨水及碳酸氢鈉溶液中。

§ 2　鎢华的測定

利用鎢华在氨水中之可溶性，使其与白鎢矿及黑鎢矿分离：

$$WO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2WO_4 + H_2O$$

天然的鎢华与人造三氧化鎢不同，前者在氨水中溶解較慢，后者則数分鐘內即可完全溶解。

黑鎢矿不溶于氨水中。当氨水中有 CO_3—2 时，　白鎢矿有微量被溶解，特别是样品之顆粒愈細，溶解程度愈大。因此浸取鎢华时，一般只要在60—70°C下浸取 2 小时即可，浸取时間过长往往会因少量白鎢矿的溶解，造成偏高的結果。

需用試剂：

氨水：比重0.90。

分析手續：

称取 2—5 克矿样，放入 300 毫升錐形瓶內，注入100毫升浓氨水，用小表面皿盖好瓶口，在60—70°C加热 2 小时，并随时将瓶子摇盪。此时所有的鎢华都成为鎢酸銨留在溶液中。用致密濾紙加少許紙浆在布氏漏斗上过濾，以热水洗滌瓶子和沉淀 5—6 次。在所得的溶液中測定鎢的含量，即为鎢华的含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

§ 3 白鎢矿和黑鎢矿的分离方法

一、用醋酸——碳酸鈉处理矿样〔1〕

为了測定鎢矿中白鎢矿和黑鎢矿的分别含量，用醋酸預先分离矿样中除鎢酸鈣以外的其他含鈣矿物，然后以碳酸鈉在200°C左右将鎢酸鈣分解，測定分解下来的鈣含量換算为鎢酸鈣的鈣含量（見图1）。

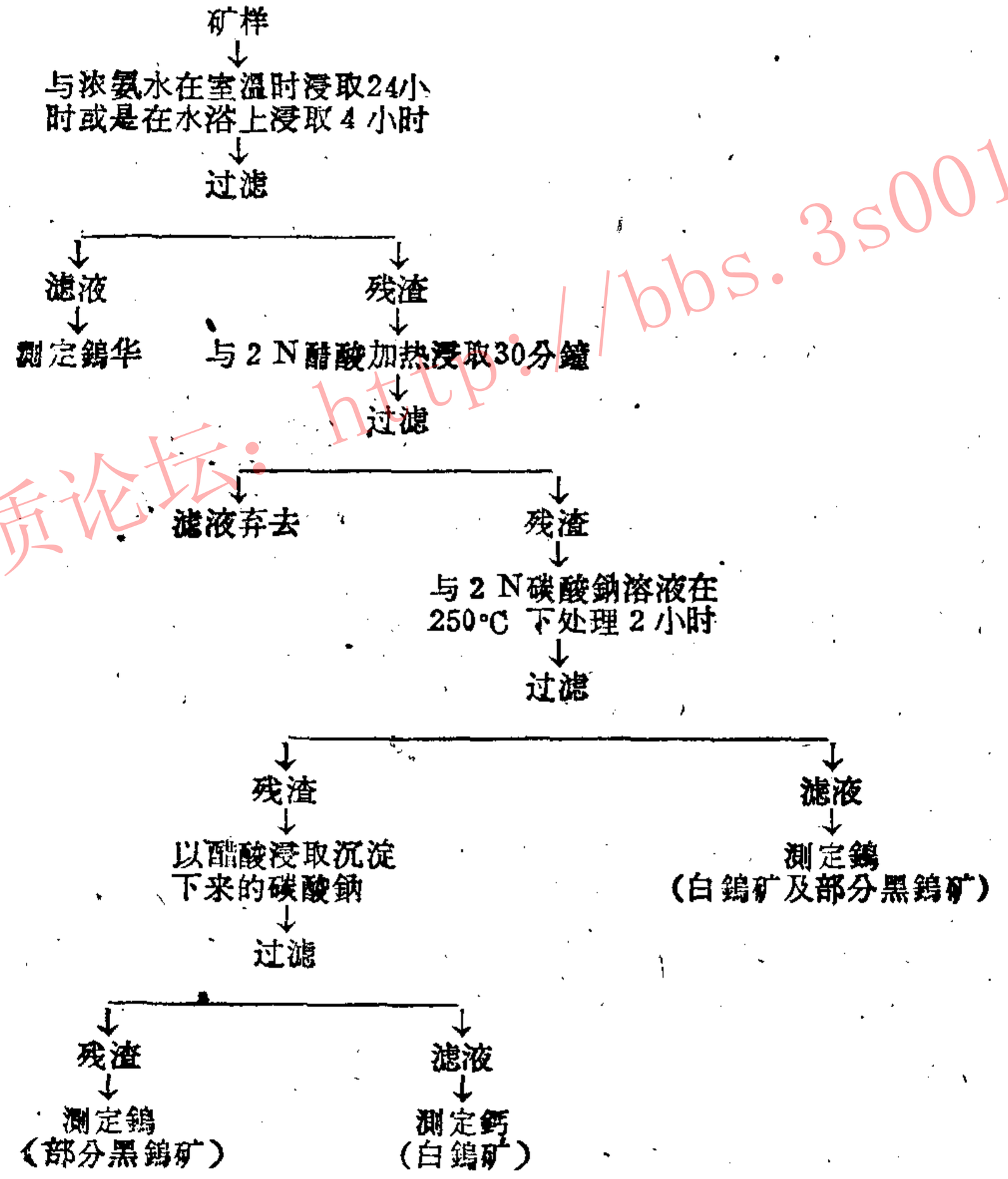


图 15　用醋酸-碳酸鈉处理矿样的流程

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

这个方法的缺点在于：测定白鎢矿是用間接的方法，即先使鎢酸鈣的鈣成为碳酸鈣，然后测定碳酸鈣的鈣含量，从而換算为鎢酸鈣的含量，这样，一些有与鎢矿物常伴生的其他含鈣矿物或脉石存在时，它們在第一次醋酸浸取时，不溶解，而在碳酸鈉分解的条件下，却部分地轉化为碳酸鈣，如螢石即是个例子：

$$CaF_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaF$$

因此用这个方法所测定之白鎢矿結果往往偏高。

如果要在碳酸鈉浸出液中测定氟的含量以校正白鎢矿的結果，則又使整个操作手續复杂化了。

二、用氯化鋁——盐酸处理矿样

本方法仍然是个間接的測定方法（見图16），但它具有两个特点：

1. 用酸性氯化鋁溶液处理，可将那些鎢矿中常遇到的方解石、螢石以及磷灰石等一同分离掉。

2. 不需要在高溫高压下分解白鎢矿。

白鎢矿（—270网目）在5%的盐酸中，在沸水浴上处理1.5小时，实际上可分解完全（98.5%以上），而其他一些含鈣的脉石，則大部分是很难分解的。

某些矿样中有榍石（Ca, Si, TiO_5）等含鈣脉石存在时，由于其在氯化鋁溶液中未溶，而用稀盐酸浸取时，則部分地溶解，这样往往也造成白鎢矿測定之結果偏高。因此这方法只有当矿样預先經岩矿鑑定，确知其不含榍石类之含鈣脉石之后方可采用。

另取一份称样测定总鎢量，其与鎢华和白鎢矿間之差算为黑鎢矿。

三、用草酸浸取白鎢矿

H.H.沙隆切夫与K.Д.列溫泽娃提出用草酸溶液直接浸取白

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

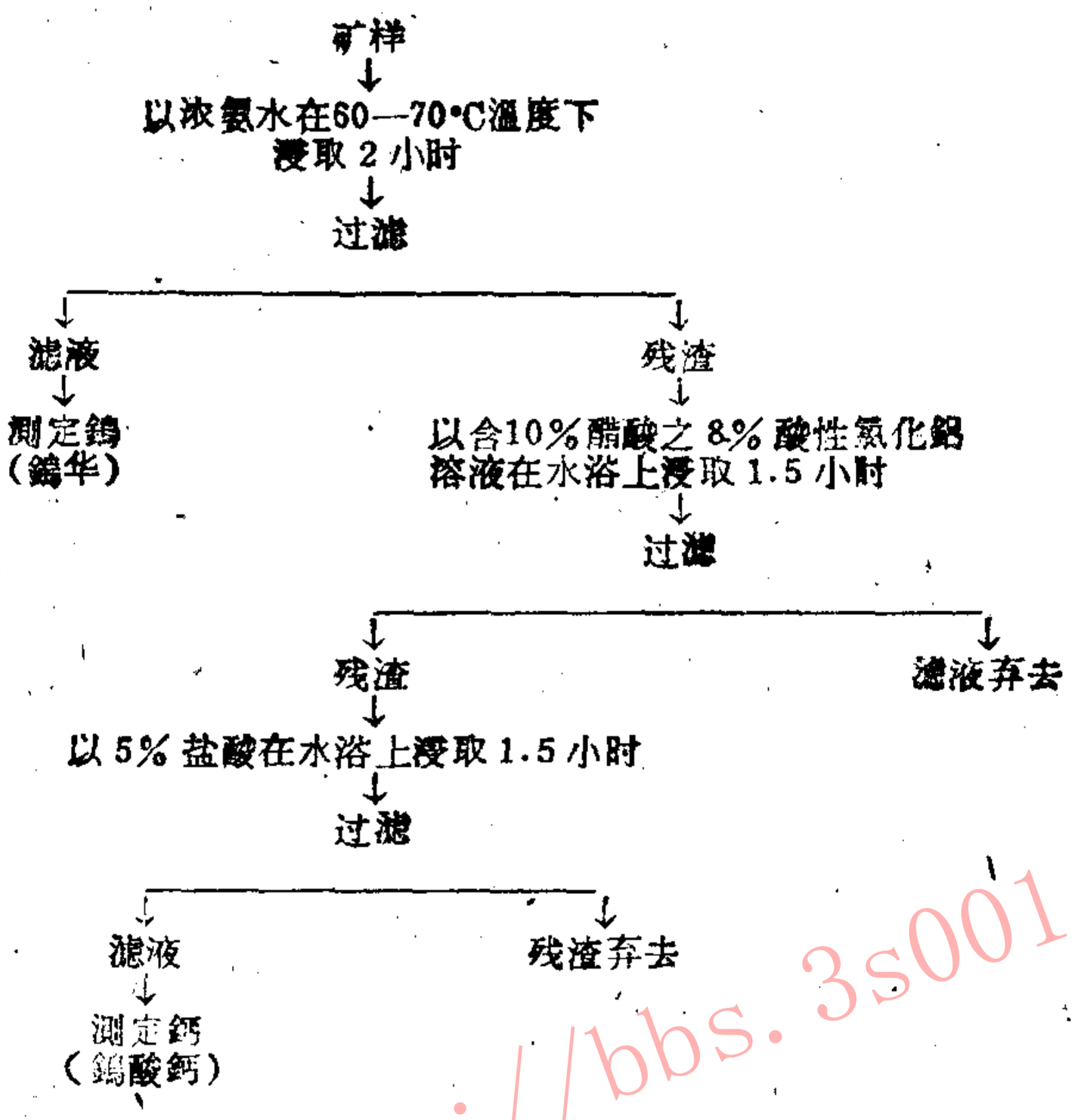


图 16 用氯化銨-盐酸处理矿样的流程

鎢矿〔14〕，剩下不溶的残渣，即为黑鎢矿。根据他們的試驗，当矿样之粒度小于 0.043 毫米，用 1N草酸溶液在 18—20°C下浸取 2 小时，轉入溶液之白鎢矿为90.8％，重复浸取二次，浸出率达960％，若重复浸取三次，則浸出率达 98.8％。在同样的条件下，經过一次浸取，鎢錳鉄矿溶解 0.5％，而鎢錳矿溶解 2 ％。

四、用稀盐酸浸取白鎢矿

稀盐酸可以直接用来分离白鎢矿（見图17）：

$$CaWO_4 + 2HCl \rightleftharpoons H_2WO_4 + CaCl_2$$

当矿样粒度为 —270 网目时，用 4 ％盐酸在水浴上浸取 1 小时，轉入溶液中或分解成鎢酸的白鎢矿为 97％，而在同样条件下，黑鎢矿溶解 2—3％ 。

无論是用草酸溶液或是用稀盐酸溶液作为分离白鎢矿的浸取

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

液，在規定的浓度、时間等条件下，总是有少量的白鎢矿未分解，同时也总是有少量的黑鎢矿被分解，因此这二方法只能用于白鎢矿和黑鎢矿間含量比不太大的矿样，如果 10：1＜白鎢矿：黑鎢矿＜1：10，則測定結果不准确。

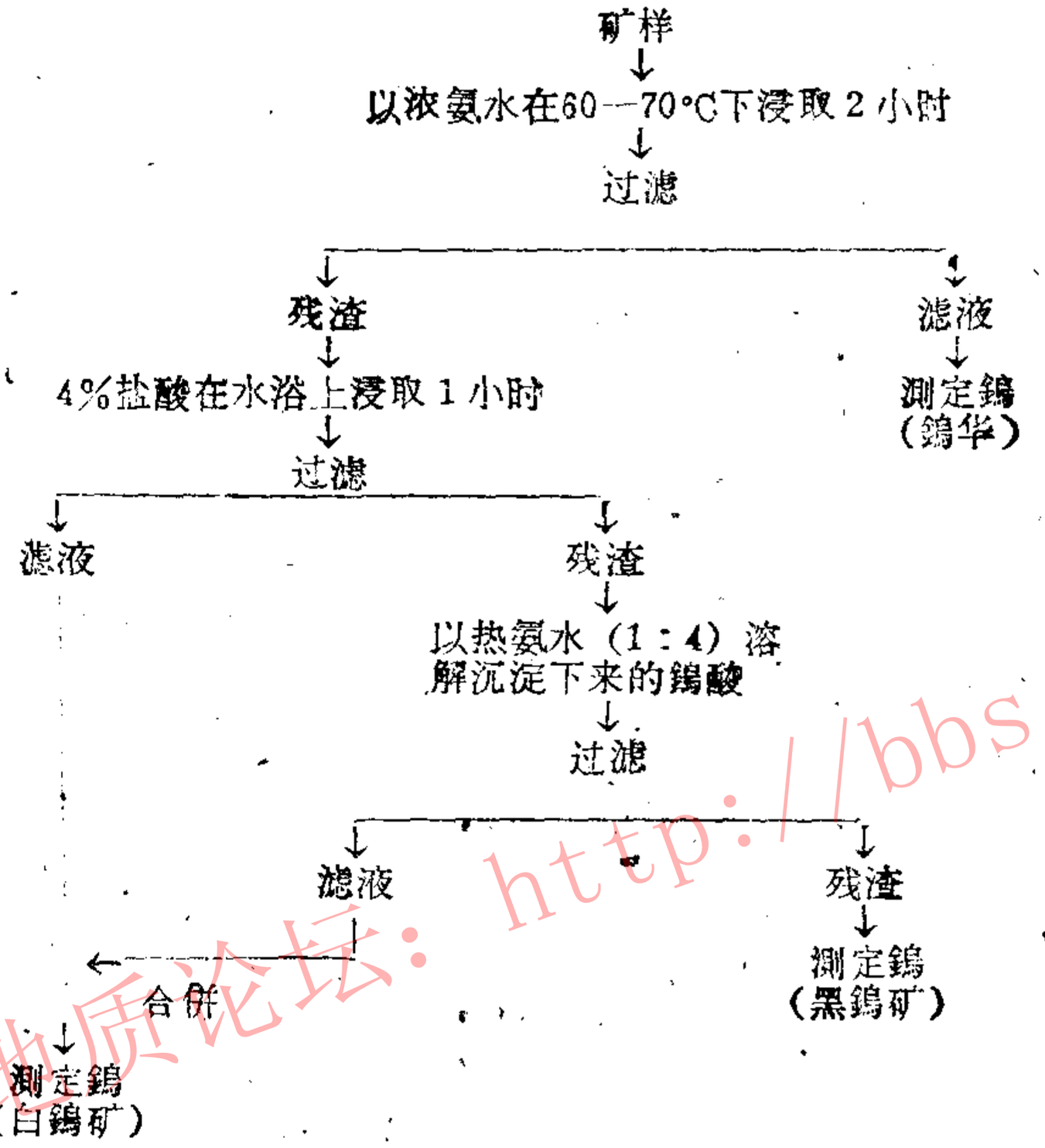


图 17　用稀盐酸浸取白鎢矿流程

五、焙燒法〔15〕

焙燒法适用于在白鎢精矿中測定少量的黑鎢矿。方法是基于測定黑鎢矿中的鉄及錳来換算为鎢鉄矿或鎢錳矿。鎢鉄矿中之鉄是二价的，将矿样于 400°C 下焙燒(有充分之空气存在) 4 小时，此二价鉄仍然不变，而矿样中其他的二价鉄矿物經焙燒后，則轉化为三价状态，因此将焙燒后的矿样在隔絕空气下，用浓盐酸溶解，最后測定溶液中的亚鉄，即可算出鎢鉄矿的含量。

至于鎢錳矿中錳的測定是根据：在含有醋酸的草酸溶液中，

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

鎢錳矿中的錳溶解极微，而其他一些矿物中所含的錳，則能完全溶解，因此借含醋酸的草酸溶液对矿样进行浸取，即可在残渣中測出鎢錳矿的錳含量，而由此結果再計算鎢錳矿的鎢含量。

六、磁　化　法

白鎢矿与黑鎢矿的分离，除了用化学試剂浸取外，还可以用物理方法进行分离。方法系利用白鎢矿和黑鎢矿在强磁场中的磁化系数不同而分离之。黑鎢矿的比磁化系数为 $150\times10^{-6}-25\times10^{-6}$，而白鎢矿則几乎为零。因此只要用一个充磁机使黑鎢矿在强磁场中磁化，借普通的小鉄片，即可将黑鎢矿选出而与白鎢矿分离。

矿样的顆粒太細（如 —300 网目），則在操作过程中矿粒間有互相沾附現象，往往造成了操作的困难，因此在磨矿样时，不要把矿样磨得过細，一般只要磨至矿粒能够成单体分离即可，以 $-100+200$网目最适宜。

§ 4 矿石及其选矿产品中白鎢和黑鎢的測定

一、醋酸——碳酸鈉法測定白鎢矿和黑鎢矿

白鎢矿經碳酸鈉水溶液处理，即分解：

$$CaWO_4+Na_2CO_3\rightleftharpoons Na_2WO_4+CaCO_3 \qquad (1)$$

所得之$CaCO_3$沉淀用醋酸溶解，測定鈣之含量換算为白鎢矿之量。

$$CaCO_3+2HAc=Ca(Ac)_2+H_2O+CO_2 \qquad (2)$$

从（1）式来看，固相与液相間之反应是可逆的，其平衡常数和进行速度与溫度之关系很大，当溫度在 100°C 以下时，白鎢矿只有一部分被分解，在 180—200°C 下，此項反应才能迅速，而完全地进行。

为要使溶液溫度提高到180—200°C，必需在密閉的容器内进

顶级地质论坛: http://bbs.3001.com/

行，而在此溫度下，容器內产生很大的压力（約15个大气压），因此容器必須具有足够大的机械强度，同时制造容器的材料还必須能耐碳酸鈉溶液的浸蝕，通常用鎳鋼可以适应上述这些条件。

需用試剂：

碳酸鈉： 2N 的溶液。

醋酸： 2N 的溶液。

分析手續：

称取矿样 1—5 克放入 250 毫升縮口烧杯內， 注入 100～150 毫升 2N 的醋酸溶液，在沸水浴上攪拌浸取 1 小时， 取下过滤，用热水洗滌烧杯和残渣 7—8 次。

将上述所得之残渣小心放入具有紧密螺絲口的鋼罐內，注入 100 毫升 2 N碳酸鈉溶液，在恒溫振盪器內，于 200°C下振盪 2 小时。冷却后取下，用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用热水洗滌 5—6 次。

在不分解的残渣中加 100 毫升 2N 的醋酸溶液， 在水浴上加热处理半小时，过滤，用醋酸酸化的热水洗滌 5—6 次。 于滤液中測定鈣的含量，然后換算为白鎢矿中WO_3之含量。

另取一份称样測定鎢的总量，其与白鎢矿及鎢华間之差数算为黑鎢矿。

二、氯化鋁—盐酸法測定白鎢矿和黑鎢矿

在含 10%醋酸的 8%氯化鋁溶液中，方解石、螢石及磷灰石等溶解而与白鎢矿及黑鎢矿分离。

白鎢矿用稀盐酸浸取时，形成$WOCl_4$或WO_2Cl_2，这两种鎢的氯化物易水解成为鎢酸沉淀：

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + CaCl_2$$

在此条件下， 虽有少量之黑鎢矿也溶解， 但不影响測定結果。

需用試剂：

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

三氯化鋁浸取液：8%的 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液。于每 90 毫升溶液中加入10毫升冰醋酸。

盐酸：5%的溶液（按体积計）。

分析手續：

称取矿样 1—4 克，放入 250 毫升之縮口烧杯中，注入100—150 毫升三氯化鋁浸取液，在沸水浴上攪拌浸取 1.5 小时，取下过滤，用热水洗滌杯子及残渣 7—8 次。

滤液中含有微量自白鎢矿溶解下来的鎢，因此若所測定的矿样含白鎢矿很高，則必須于三氯化鋁之浸出液中測定鎢的含量，以补正結果，否則可将滤液弃去。

将三氯化鋁溶液浸取后所得之不溶残渣連同滤紙放回烧杯中，加入 150 毫升 5 %（按体积計）盐酸，在水浴上攪拌浸取 1.5 小时，用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用热水洗滌烧杯及沉淀 5—6 次。

在所得之滤液中測定鈣之含量，而以鈣之含量換算为白鎢矿之含量。

測定矿样中鎢之总含量，从总含量中減去白鎢矿及鎢华之量，即得黑鎢矿的量。

三、草酸法測定白鎢矿和黑鎢矿

磨細的白鎢矿在草酸溶液中分解生成鎢与草酸的絡合物及草酸鈣沉淀，据此以与难溶的黑鎢矿分离，如果白鎢矿含量不多，可以在草酸浸出液中直接用三价鈦还原，以比色法測定鎢的含量，反之，若白鎢矿含量高需用重量法測定时，則必須用王水处理浸出液，赶尽草酸，以防止草酸阻挠鎢酸的沉淀。

需用試剂：

草酸：1N的溶液。

分析手續：

称取矿样（—300 网目）0.5～4克于 250 毫升縮口烧杯內，

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

加 100 毫升 1N 草酸溶液，在18—20°C下攪拌 2 小时，用致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用水洗滌烧杯及沉淀 5—6 次。

于所得之滤液中测定鎢之含量，即为白鎢矿的鎢含量。于不溶的残渣中测定鎢的含量，并从此結果中減去鎢华的含量，即为黑鎢矿的鎢含量。

四、盐酸法测定白鎢矿和黑鎢矿

基于白鎢矿在稀盐酸溶液中易分解，而黑鎢矿难分解的特性，使欲测定的矿样直接以 4 %稀盐酸处理，此时白鎢矿分解，并析出鎢酸，此鎢酸經氨水处理后，轉入溶液中，而黑鎢矿則留在未分解的残渣中。

需用試剂：

盐酸：4 %的溶液（按体积計）。

分析手續：

称取矿样 1—4 克于 250 毫升之縮口烧杯內，加入 150 毫升 5 %稀盐酸，在沸水浴上加热攪拌 1 小时，取下，用密滤紙在布氏漏斗上过滤，先以热水洗烧杯和滤紙 2 次，再以氨水（1：4）吹洗 3—4 次，以溶解，并洗滌留在残渣中之鎢酸，于所得之盐酸溶液和氨水洗液中测定鎢的含量，并于此結果中減去鎢华之含量，即为白鎢矿之鎢含量。

于残渣中测定鎢含量即为黑鎢矿之鎢量。也可以另称一份試样，测定总鎢量，从总鎢量中減去白鎢和鎢华的含量，即得黑鎢矿的含鎢量。

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

第六章　錫

§1　錫的主要矿物及其性质

已經知道的錫矿物有 20 种以上，按照他們的化学 組成 可分为：

1．氧化物类：錫石；

2．硫化物类及硫錫酸盐类：硫錫矿、黝錫矿、硫鉛錫銻矿等；

3．硅酸盐类：硅酸鈣錫矿；

4．硼酸盐类：硼酸鈣錫矿。

以上这些錫矿物中常見的，且具有工业价值的只有錫石和部份黝錫矿。

錫石　化学組成为 SnO_2，有褐、黑、紅、灰白黃等色。比重 6.8—7.1。硬度 6 — 7 。

錫石不被酸，王水所分解，但若用硫酸长时間加热蒸发至冒烟，或是以氢氟酸和硫酸进行处理时，錫石部分地溶解轉入溶液中。与过氧化鈉，苛性鈉共熔融，并以水浸取熔融物，錫石中之錫可完全轉入溶液中。

黝錫矿　化学組成为 $Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$，通常为鋼灰至鉄黑色。比重 4.3—4.5。硬度 4 。

黝錫矿溶解于浓硝酸及王水，而析出硫和偏錫酸。在含少量硝酸的盐酸溶液中加热处理，錫轉入溶液中。用溴水溴化，并以四氯化碳浸取，則黝錫矿中的錫进入四氯化碳层。溶解于氯酸鉀和盐酸的混合溶液中。

§2　錫矿物相分析

在錫矿中，除了錫石和黝錫矿外，其他一些錫矿物很少存在，或是即使存在，含量也很少，因此通常进行錫物相分析时，只是測定錫石和黝錫矿的分别含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

为要使黝錫矿和錫石分离，应用盐酸和氯酸鉀分解样品〔1〕。当氯酸鉀存在下，以盐酸溶解黝錫矿，錫石則留在不溶的残渣中。

近年来，在某些錫的硫化矿床的氧化带中，发現有一些由黝錫矿氧化而形成的胶状氧化錫，这些胶状氧化物也能溶解于酸，由于这个緣故当用酸处理矿样，而进行黝錫矿和錫石分离时，往往得不到正确的結果。

Ю·Н·克尼波維契等人制定了在有胶状氧化錫存在下錫矿物相分析方法〔16〕。用稀硫酸（1:3）溶解胶状氧化錫，而后再用浓硫酸溶解黝錫矿，錫石留在不溶的残渣中。这个方法主要缺点是，当用稀硫酸处理胶状氧化錫时，黝錫矿也部份地溶解。

后来，Л.В.茲維列夫和Н.В.彼得罗娃〔17〕又提出，在有胶状氧化錫存在下，黝錫矿的分离方法，即用溴水四氯化碳浸取黝錫矿，这样，黝錫矿中的錫可完全进入四氯化碳溶液中，而胶状氧化錫石則留在不溶的残渣中。

黝錫矿和錫石的分离測定

盐酸和氯酸鉀是錫的硫化矿物很好的溶。剂ClO^-，阴离子中带正电荷的五价氯离子，从硫化錫中S^{-2}离子夺取电子，并在此情况下轉变为Cl^-负离子，而硫化錫中錫此时則生成四价的氯化物$SnCl_4$轉入溶液中。錫石在盐酸和氯酸溶液中不溶解。

如果所分析的矿样中含有大量硫化物时，用氯酸鉀来氧化这些硫化物往往不完全，硫化物多时，在反应中析出的游离硫，不能完全被氯酸鉀氧化成硫酸，因此，游离硫往往包住未分解之黝錫矿，致使其分析发生困难。在这种情况下，采用下面二种办法可以得到解决。

1．黝錫矿含量高时，可以減少称样，这样，相对的也就減少了硫化物的含量。

2．用盐酸重复分解数次，直至几乎沒有硫化氢气味为止，

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

最后加氯酸鉀，使硫化物慢慢分解。

在分解样品时，加热不可过猛（一般以保持微沸为宜），以防止四氯化錫揮发，而損失。

需用試剂：

盐酸：比重 1.19。

氯酸鉀。

分析手續：

称取矿样 0.5—2.0 克，于 150 毫升烧杯內加 15—30 毫升浓盐酸，煮沸至由硫化物分解所产生的硫化氢不再放出为止。如果在矿样中硫化物含量很多时，則适当地減少称样，或是以盐酸重复处理 2 — 3 次。为此，用水稀释，并濾出溶液，尽可能不使沉淀落到濾紙上。落到濾紙上的沉淀用少量稀盐酸（1:1）吹洗入原烧杯中，重新注入浓盐酸，煮沸，最后一次过濾后，注入浓盐酸，分批加入小份量之氯酸鉀晶体至硫化物完全分解，然后用少量水吹洗杯壁，煮沸，以赶走氯气。用等体积之水稀释溶液，并用密濾紙过濾，用热的稀盐酸（1:9）洗滌烧杯 3 次，濾紙 4 —5 次。于濾液中測定錫之含量，即为黝錫矿中錫含量，而于残渣中測定錫含量，即为錫石中錫的含量。

如果矿样中含有胶状氧化錫，П.В.茲維列夫和 Н.Б.彼得罗娃建議用以下方法来分离黝錫矿。

称取0.5—2.0克矿样，于干的烧杯中，注入 25 毫升四氯化碳，10毫升溴水和 1 克硫黃，用玻璃表皿盖好，不用加热攪拌 2 小时（可用电磁攪拌机进行攪拌），然后，用干濾紙或是用預先用四氯化碳浸湿过的濾紙过濾，用少量四氯化碳洗滌。于濾液中測定黝錫矿的錫含量，而不溶残渣則保留为測定錫的氧化物用。

为要測定四氯化碳溶液中的錫的含量，将四氯化碳溶液移入 250 毫升分液漏斗中，加入等体积之硫酸（1:1），搖动提取 30 分鐘，此时錫全部轉入硫酸溶液中，分离掉四氯化碳层，即可用普通方法測得硫酸溶液中錫的含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第七章　鉬

§ 1　鉬的主要矿物及其性质

在自然界中含鉬的矿物有 20 余种。在硫化矿物中，只有一种矿物——輝鉬矿具有工业意义。在氧化矿物中，主要的仅有鉬华，鉬鉛矿、鉬鎢鈣矿等数种。在許多鉬矿中，鉬絕大部分是成輝鉬矿存在，鉬的氧化物一般都很少。

輝鉬矿　化学組成为MoS_2，純鉛灰色。比重 4.7—4.8。硬度 1—1.5。

在溶于氨水、硷溶液及碳酸盐溶液，也不溶于盐酸和草酸溶液。微溶于浓热的硫酸。若用浓硫酸长时間煮沸，則析出黃色鉬酸。硝酸和王水都很容易将輝鉬矿分解。

鉬华　化学組成为 MoO_3，黃色。比重 4.49—4.5。硬度 1—2。

不溶于水，易溶于各种酸中。溶解于硷溶液和氨水中生成鉬酸盐。

鉄鉬华　化学組成为 $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7H_2O$，黃色。比重 4.5，硬度 1.5。

不溶于碳酸鈉溶液，但溶解于氨水中。易溶于盐酸。

鉬鉛矿　参看第三章第一节。

鉬鎢鈣矿　化学組成为 $Ca(MoW)O_4$，黃色。比重 4.349。硬度3.5。

不溶于水及氨水。在盐酸，硝酸及王水中皆溶解，而析出黃色之 WO_3。在碳酸鈉溶液中加热至200°C完全溶解。

§ 2　鉬矿物相分析

通常进行鉬矿物相分析时，只是分别測定鉬的硫化矿和氧化

顶级地质论坛：http://bbs.cs001.com/

矿物的总含量，在个别情况下，还需要在鉬的氧化矿物中测定鉬华，鉬鉛矿及鉬鎢鈣矿的分别含量。

一、鉬的氧化矿物和硫化矿物的测定

鉬的氧化矿物总含量的测定可采用两种方法，即盐酸浸取法和碳酸鈉浸取法。鉬的硫化矿物的含量是按全鉬量与氧化矿物中鉬含量之差計算求出。

1．盐酸法。用稀盐酸（1:3）溶液浸取矿样，可使所有鉬之氧化矿物——鉬华、鉄鉬华、鉬鎢鈣矿以及彩鉬鉛矿完全浸出。而鉬的硫化矿物在此酸度內不溶。如果在矿样中含有多量之鉄、鉛、鋅等硫化物时，則当用盐酸溶液浸取时，发生大量之硫化氢，溶液中部分之鉬将被沉淀成 MoS_3，而使测定結果偏低。

需用試剂：

盐酸：1:3的溶液。

分析手續：

称取1—4克矿样，于250毫升之縮口烧杯內，加入50—70毫升稀盐酸（1:3），盖上玻璃表皿，在沸水浴上加热1小时，并随时搖盪杯底，注意勿使矿样粘附杯底。过滤不溶解的残渣，并用盐酸微酸化的热水洗滌烧杯和滤紙5—6次。于滤液中测定鉬的含量，即得氧化鉬矿物的含鉬量。

另取1分称样测定全鉬量，然后从全鉬量中減去氧化鉬矿物的鉬量，即得硫化鉬矿物的含鉬量。

2．碳酸鈉法。用碳酸鈉溶液可以浸出氧化矿物中的鉬，而与硫化鉬矿物分离。

鉄鉬华在碳酸鈉溶液中不溶解，因此含鉄鉬华的矿样不能采用本方法。

在100°C下，鉬鎢鈣矿于碳酸鈉溶液中溶解不完全，因此当矿样中含鉬鎢鈣矿較多时，必須用新鮮的碳酸鈉溶液反复处理数次。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

需用試剂：

碳酸鈉： 15% 的溶液。

分析手續：

称取矿样 1 — 4 克，于 250 毫升之縮口烧杯內，加入50—70毫升 15%之碳酸鈉溶液。盖上表皿，在沸水浴上加热浸取 1 小时，并随时搖盪。然后将溶液滤入 100 毫升之容量瓶內，用热水洗滌 5 — 6 次。滤液用水稀释至标綫后可直接用比色法测得鉬之含量，即为氧化矿物的含鉬量。

另取一份称样测定全鉬量，然后从全鉬量中減去氧化矿物的含鉬量，即得硫化矿物的含鉬量。

二、分别测定鉬的氧化矿物中鉬

华、鉬鉛矿和鉬鎢鈣矿的含量

鉬华能溶于氨水，而鉬鉛矿和鉬鎢鈣矿不溶，故可借氨水来分离鉬华：

$$MoO_3 + 2NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + H_2O$$

目前还沒有找到适当的溶剂可以直接分离鉬鉛矿和鉬鎢鈣矿。但是在测定出此二矿物的鉬总含量后，再测定彩鉬鉛矿中鉛的含量，同样可以換算出鉬鉛矿和鉬鎢鈣矿的分别含量（見图18流程）。

需用試剂：

氨水：比重0.90。

醋酸銨：15%的溶液，每 100 毫升溶液中含 3 毫升冰醋酸。

碳酸鈉：15%的溶液。

氢氧化鉀： 5 N的溶液。

分析手續：

称取 1 — 4 克矿样，放入250毫升之縮口烧杯中，加 60 毫升浓氨水，在水浴上加热，并随时搖盪浸取 4 小时。过滤，以热水洗滌烧杯及滤紙各 4 次。从滤液中测定鉬之含量，即为鉬华的含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

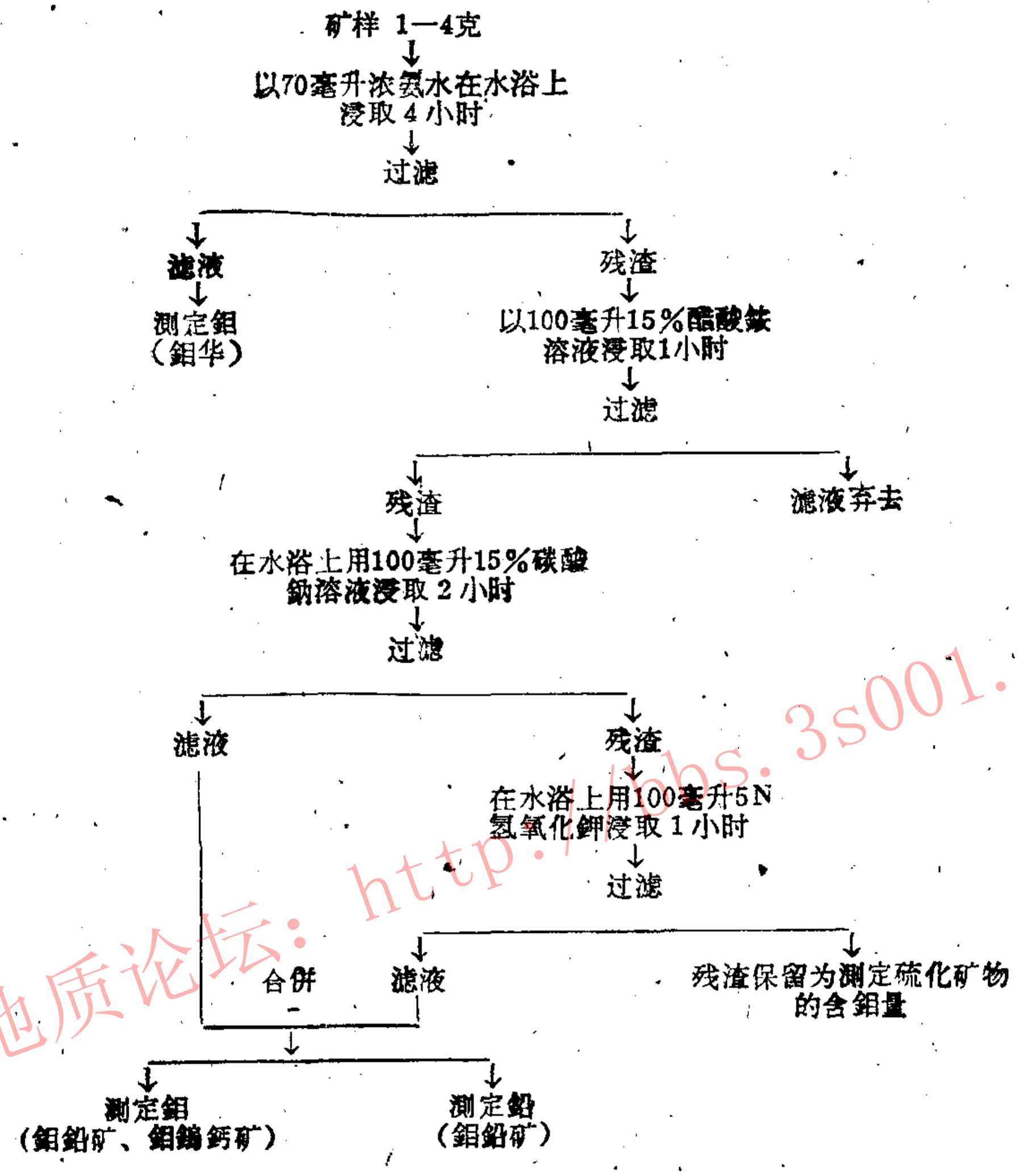


图 18　鉬鉛矿和鉬鎢鈣矿的测定流程

为了测定鉬鉛矿中之鉛含量，将氨水处理后的残渣用 100 毫升 15% 醋酸銨溶液（含 3 %醋酸）攪拌浸取 1 小时，以溶解矿样中除鉬鉛矿及方鉛矿以外的鉛矿物 *。然后过滤，以热水洗滌滤液弃去。

将不溶解的残渣以 100 毫升 15% 之碳酸鈉溶液在水浴上加

---

* 用醋酸銨溶液处理虽不能除去方鉛矿，但这对鉬鉛矿的测定并无影响，因为方鉛矿在碳酸鈉及氢氧化鉀溶液中不溶解。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

热浸取 2 小时，以热水洗滌 4 — 6 次。然后再将残渣用 100 毫升 5 N之氢氧化鉀溶液在水浴上攪拌浸取 1 小时，过滤，用水洗滌 4 — 5 次。

将碳酸鈉与氢氧化鉀浸出液合併，測定鉬和鉛的含量，将所測得鉛之含量乘以 0.4631 換算为鉬鉛矿之鉬量，多余的鉬，即屬于鉬鎢鈣矿中鉬之含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第八章　鎳

§ 1　鎳的主要矿物及其性质

鎳在地球化学中屬于亲鉄元素，表現在它能够在游离状态或化合状态时很容易溶于鉄的熔融体中。同时鎳还賦有亲硫元素的特征，即鎳与硫，砷，銻等形成稳定化合物的特性，另外，鎳还具有亲石元素的特征，表現在它具有掺入到硅酸盐矿物中去的性能。

鎳的矿物种类很多，据費尔斯曼計算，有46种，此外还有几十种含鎳矿物，其中鎳是作为类质同晶混合物存在。通常在进行鎳矿物相分析时，只是簡单的把鎳的矿物分为下列数类。

1.　硫酸鎳类

在矿石中，硫酸鎳的含量一般都很少，在备好的样品中，硫酸鎳能逐漸形成，而且样品保存的时間越久，所形成硫酸鎳的量也就越多，屬于硫酸鎳类的矿物有：

碧矾：化学組成为 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$，呈苹綠色。比重 1.96—2.0。硬度 2.0—2.5。

含鎂碧矾：化学組成为 $(Ni, Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$。

这两种矿物均能溶于水，酸及氨水中。正因为他們在水中之易溶性，对矿石的浮选过程有影响，所以物相分析时必須測定此类矿物。

2.　硅酸盐类

这一类矿物包括所有形式的鎳的硅酸盐矿物；包括原生的硅酸鎳矿物，同时也包括成为类质同晶混合物的鎳。

硅鎳石：化学組成为 $2NiO \cdot 2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 6H_2O$，呈苹綠色至翠綠色。比重 2.409。硬度 3—4。

鎳綠泥石：化学組成为 $3(Ni, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$，黃綠色或蓝綠色。比重 2.97。硬度 2.0—2.5。

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

硅鎂鎳矿：化学組成为 H_2 (Ni. Mg) $SiO_4 \cdot H_2O$. 綠色。比重 2.27—2:87。硬度 3—4。

鎳鋁硅石：化学組成为 $2NiO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 7.5H_2O$。比重 2.5。硬度 2—3。

細粒蛇紋石：化学組成为 $2NiO \cdot 3SiO \cdot 3H_2O$。比重2.55。

暗鎳蛇紋石或滑面暗鎳蛇紋石：化学組成为 (Ni, Mg) $O \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$，呈深綠色至淡綠色。比重 2.3—2.8。硬度2—3。

綠高岭石：化学組成为 $nRO \cdot R_2O_3$ $(4+n)$ $SiO_2 \cdot 4H_2O \cdot$ 呈綠，棕，褐或黑色。比重 1.7—2.1。硬度 2.0—2.5。

鎳綠泥石(鎳叶綠泥石，张綠泥石，水蛭石及其他)：此为蛇紋石的类质同晶混合物 ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) 和鎂綠泥石的类质同晶混合物 ($2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$)。

鎳的硅酸盐类不溶于水，亚硫酸，檸檬酸及氢氧化銨溶液中。不被过氧化氢，草酸所分解。能被氢氟酸分解。

3. 硫化鎳类

在这一类鎳矿物中主要的有：

針硫鎳矿：化学組成为 NiS，呈黃銅色。比重 5.2—5.9。硬度 3.5。

輝鉄鎳矿：化学組成为 Ni_3S_4，淡灰或鋼灰色。比重4.54—4.81。硬度 4 — 5 。

粒状輝鎳鉄矿：化学組成为(Ni, Fe)S_2或为 $(Ni,Fe)_3S_4$，浅黃色。比重 4.8。硬度 4—4.5。

鎳黃鉄矿：化学組成为 (Fe, Ni) S 或 (Fe, Ni)$_9S_8$，淡古銅黃色。比重 4.6—5。硬度 3 — 4 。

鈷鎳黃鉄矿：化学組成为 (Co, Ni, Fe) S_2，鋼灰色。比重 4.9—5.2。硬度 6 。

鎳磁黃鉄矿：化学組成为 FeSn (含鎳)，古銅黃色或紅銅色。比重 4.5—4.6。硬度 4 。

此外，鎳的砷化物和硫砷化物，由于其性质接近于硫化鎳，故

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

也屬于这一类，如：

紅砷鎳矿：化学組成为 NiA_s。銅紅色。比重 7.3—7.7。硬度 5—5.5。

輝砷鎳矿：化学組成为 NiA_sS，銀白至鋼灰色。比重 5.6—6.2。硬度 5.5。

砷鎳矿：化学組成为 $NiAs_{2-3}$，呈錫白色。比重 6.3—7.0。硬度 5。

以上这些鎳的硫化物和砷化物不溶于水，稀盐酸，亚硫酸，有机酸及氨水，溶于硝酸，被过氧化氢分解后，以檸檬酸或酒石酸溶液处理，則鎳轉入溶液中。

§ 2 鎳矿物相分析❶

鎳矿物相分析通常是測定鎳的硫酸盐、硫化物、砷化物及硅酸盐。

分离鎳的硫酸盐是用中性盐溶液——醋酸銨和亚硫酸鈉溶液来浸取。由于在有些矿石中有某些矿物是酸性的，其酸度能使其他鎳矿物（如鎳鋁硅石 $2NiO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 7.5H_2O$）溶解，因此用醋酸銨溶液浸取时，使溶液保持中性是一个重要条件。此外，为避免硫化鎳的被氧化，必須在浸取液中加少許亚硫酸鈉。

1. 氟化銨法：K.Φ. 別洛格拉卓夫提出的硅酸鎳及硫化鎳測定的方法是：浸取硫酸鎳后的残渣放在鉑皿中，用 3N 之氟化銨与檸檬酸銨的混合液（1：1）在水浴上加热至80—85°C处理 3—4 小时，并重复处理两次。在合併的溶液中測定鎳的含量，即为硅酸盐中的鎳；于不溶的残渣中測定鎳的含量，即为硫化物（和砷化物）的含鎳量。

此方法的主要缺点是，在上述条件下处理矿样时，某些鎳

---

❶ 鎳黃鉄矿用盐酸处理时部分被溶解。鎳磁黃鉄矿能被草酸分解。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

的硅酸盐矿物（如起阳石，含鉄少的角閃石等）分解不完全，必须反复处理数次。同时，由于浸取液用量多，溶液中所含的盐也就增多，这样便給下一步的定量造成了很大困难。

2. 过氧化氢法：过氧化氢是B.B.多利伏-多布洛沃尔斯基和IO.B. 克利門科所制定的。方法是先将硫化物用过氧化氢分解，然后以檸檬酸銨或酒石酸銨浸出鎳，此时鎳的硅酸盐不被过氧化氢分解，而留在残渣中。

但是許多試驗証明，矿样經过一次处理，并不能将硫化鎳矿物（砷酸鎳矿物）完全浸出。处理一次仅能浸出約70%，而处理2次可以浸出97—99%。为要使硫化鎳矿物（砷化鎳矿物）完全浸出，則矿样至少需要重复处理3次。

3. 氢氟酸法：M.M. 斯图卡洛娃提出測定鎳的硅酸盐的另一方案：矿样在鉑皿中以含2%硫酸銅的稀硫酸（1：2）及氢氟酸处理，此时鎳的硅酸盐被分解，其中的硅成四氟化硅逸出，而鎳則轉入溶液中。同时，由于硫酸銅的存在，稀硫酸及氢氟酸对鎳的硫化物不溶解，因此矿样經处理后，鎳的硫化物仍留在不溶的残渣中。此法比过氧化氢法簡便快速。

一、矿石及选矿产品中鎳的硫酸盐和硅酸盐矿物及硫化矿物的測定

氢氟酸法

需用試剂：

亚硫酸鈉；

醋酸銨；

硫化銅：2%的溶液；

氢氟酸：30%的溶液。

分析手續：

称取矿样2—5克于250毫升的縮口烧杯內，加入100毫升含有0.5克亚硫酸鈉及5克醋酸銨的溶液，盖上表皿，在水浴上加

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

热，并随时攪拌处理2小时，过滤，用含有少量亚硫酸鈉的热水洗滌，滤液与洗液合併，測定其中鎳的含量，即为硫酸鎳中鎳含量。

另取一份矿样（1—2克）放入250毫升之鉑皿中，以少許水湿潤，并加入60—100毫升含有2%硫酸銅之硫酸溶液(1:2)，放置数分鐘后，加入8—12毫升30%的氢氟酸溶液，在近沸溫度下（最好在微沸的水浴上）进行浸取1小时，并随时用鉑絲攪拌。然后将溶液用等体积的水稀释，在涂有一薄层石腊的布氏漏斗上过濾。为了避免硫化鎳的氧化，残渣在濾紙上应尽速洗滌，用溫热的2%硫酸銅溶液洗滌2—3次即可。

于所得之濾液中測定鎳的含量，并从測定結果中減去硫酸鎳矿物的鎳含量，即得硅酸鎳矿物的鎳含量。

于不溶的残渣中測定鎳的含量，即得硫化鎳矿物（砷化鎳矿物）等的鎳含量。

过氧化氢法

需用試剂：

亚硫酸鈉；

醋酸銨；

过氧化氢：30%的溶液；

檸檬酸銨或酒石酸銨：1N的溶液。

分析手續：

称取矿样2—5克，如上法用醋酸銨和亚硫酸鈉浸取，測定硫酸鎳矿物的鎳含量。

另外取一称样1—2克放入250毫升之縮口烧杯內，小心加入15—20毫升30%的过氧化氢，搖盪，待剧烈的反应停止后，将烧杯放在沸騰的水浴上加热，反应停止后，加50毫升1N之檸檬酸銨溶液，繼續在水浴上加热至形成之氢氧化鉄溶解，取下过濾，以热水洗滌至无色为止。这样用过氧化氢及檸檬酸銨溶液重复操作三次，将每次所得之濾液合併，測定鎳之含量。

从所得鎳的含量中減去矿样中硫酸鎳矿物的鎳含量，即得到

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

硫化鎳的鎳含量。

于浸取硫化鎳后不分解的残渣中测定鎳，即硅酸鎳矿物的鎳含量。

二、硅酸鎳矿的还原矿砂中金属鎳和硅酸鎳的测定

某鎳矿中的鎳成硅酸盐状态（蛇紋石）存在；不含硫化鎳。当冶金处理时，将該鎳矿在 800—900°C 以下以煤气还原，此时硅酸鎳还原为金屬鎳，部分未分解之蛇紋石失去結晶水，成为一种难溶于酸的硅酸盐。

为要鑑定鎳的还原情况如何，即經过还原处理后，究竟有多少硅酸鎳已被还原成为金屬鎳，可采用硫酸銀溶液浸取法进行测定之。

基于金屬鎳在微酸性溶液中能被銀离子置換的性质可以使金屬鎳和硅酸鎳分离：

$$Ni^{+} + 2e \longrightarrow Ni^{\circ} \qquad E_h^{\circ} = -0.23$$

$$Ag^{+} + e \longrightarrow Ag^{\circ} \qquad +0.7996$$

$$2Ag + Ni \longrightarrow Ni^{+2} + 2Ag\downarrow$$

矿砂用硫酸酸性（含 3 %硫酸）的 1 %硫酸銀溶液在沸水浴上处理，金屬鎳在半小时內，即全部成为硫酸鎳轉入溶液中。

蛇紋石本身是会被稀硫酸溶解的，是經高溫灼烧后，便失去結晶水成为难溶于稀酸的硅酸盐，这种硅酸盐在上述条件下，甚至延长处理时間 1.5—2 倍，仍未有显著的溶解。

需用試剂：

硫酸銀：1 %的溶液，1 克硫酸銀加热溶解于 100 毫升 3 %的硫酸溶液（按体积計）中；

盐酸：比重 1.19 及 1：1 的溶液。

分析手續：

称取矿砂 0.5—1 克于 250 毫升之縮口烧杯中，加入 50—70

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

毫升 1 %的硫酸銀溶液（含 3 %硫酸溶液），在杯口插一短頸漏斗，在水浴上加热处理半小时，同时要經常搖盪烧杯。

将烧杯取下，加入 100 毫升热水及 1—2 毫升盐酸(1：1)，以沉淀銀离子，在水浴上靜置 5—10 分鐘，取下，趁热过滤，用盐酸酸化之热水洗滌烧杯和沉淀 5 — 6 次。

于滤液中测定鎳之含量，即为矿砂中金屬鎳的含量。

另取一份矿砂测定全鎳量，从含鎳量中減去金屬鎳的含量，即得硅酸鎳的鎳含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第九章　銻

§1　銻的主要矿物及其性质

自然界中銻的矿物种类很多，已經知道的約有80种以上，而其中常見的且具有工业价值的仅有十多种。按照銻矿物本身的化学組成可分为三类：

一、硫化矿物　主要为輝銻矿，而車輪矿和輝銻鉛矿一般均少有。

二、氧化矿物　主要为銻华和方銻华。

三、銻酸盐　主要为黃銻华、銻赭石及水銻鈣矿。

进行銻矿物相分析时，是測定上述三类銻矿物的分别含量。

輝銻矿　化学組成为Sb_2S_3，鋼灰色。比重4.52—4.66。硬度2—2.5。

不溶于酒石酸溶液。碳酸碱的水溶液，在室溫下，对輝銻矿不起作用，但煮沸則能溶解。溶解于苛性碱溶液完全溶解于加热至90—100°C的硫化鈉溶液中。溶解于热盐酸，而放出硫化氢。在硝酸溶液中分解，而生成不溶的偏銻酸沉淀。溶解于王水。

銻华　化学組成为Sb_2O_3，雪白色，有时成淡紅或淡灰色。比重5.56—5.76。硬度2—3。

溶解于酒石酸溶液，苛性碱溶液及硫化碱溶液。

方銻矿　化学組成为Sb_2O_3，与銻华系同质異形物。无色，或白色，淡灰色。比重5.22—5.3。硬度2—2.5。

在酒石酸、盐酸、王水、苛性碱以及硫化碱溶液中均溶解。

黃銻华　化学組成为$H_2Sb_2O_5$，黃色。比重5.1—5.3。硬度4—5.5。

微溶于酒石酸溶液中。冷的苛性鉀溶液对黃銻华几乎不起作用，但当加热时，則有少量溶解。

顶级地质论坛：http://76bbs.3s001.com/

锑赭石　化学組成为Sb_2O_4或$Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$，硫黄色，白色，或淡紅白色。比重4.1。硬度4—5。

在溶剂中的溶解状况与黄锑华相类似。

水锑钙矿　化学組成为$3CaO.2Sb_2O_5 \cdot 6H_2O$，密黄色。比重3.5—3.66。硬度3.5—5。

不溶于酒石酸溶液，苛性碱溶液以及硫化鈉溶液。

§2　锑矿物相分析

锑矿中测定锑的氧化矿物，硫化矿物以及锑酸盐矿物的含量，有以下几种方法：

第一种方法：用热的酒石酸溶液浸取矿样，滤液内所含锑量为全部氧化锑矿物及锑酸盐矿物（包括锑华、方锑华、黄锑华、及锑赭石等矿物）。不溶的残渣中所含锑量为硫化锑矿的含锑量〔1〕。

但，实际上黄锑华等锑酸盐在酒石酸溶液中不易溶解。室温时，仅溶解千分之几，而在煮沸的条件下，也只能溶解約2%。而且，即使增大酒石酸溶液之浓度或是延长浸取时間，黄锑华之溶解度变化也不大。因此，用热的酒石酸溶液浸取所有锑的氧化矿物和锑酸盐是不可靠的。

第二种方法：以三个称样分别处理。第一称样用酒石酸溶液在室温下浸取，滤液内所含之锑为氧化锑矿的含锑量。第二个称样测定硫化物之硫，以硫之含量換算为硫化锑之含量。第三个称样用硫化鈉处理，滤液中之锑为锑的氧化矿物，硫化矿物以及黄锑华、锑赭石之锑含量。残渣中所含之锑为水锑钙矿之锑含量〔4〕。

这个方法仅当矿样中除了锑的硫化物以外，其他一些能被盐酸分解的硫化物不存在时，才适用，否则，所测得硫之結果必然偏高，換算所得的輝锑矿含量不准确。

第三种方法：本方法大致与第二方法类似，其主要不同之

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

点是，在测定硫化銻矿时，系以2.5N 氢氧化鈉溶液在煮沸下浸取銻的氧化矿物和硫化矿物，然后于浸出液中直接测定銻的含量，而以差減法求出銻的硫化矿物中銻的含量〔18〕，其分析流程見图19。

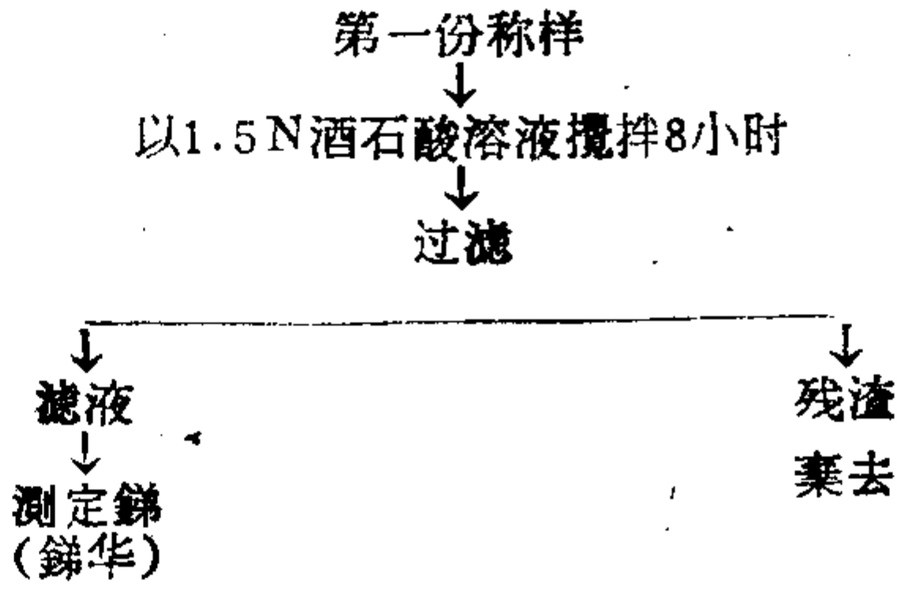


图 19　氧化銻矿含銻量的測定流程

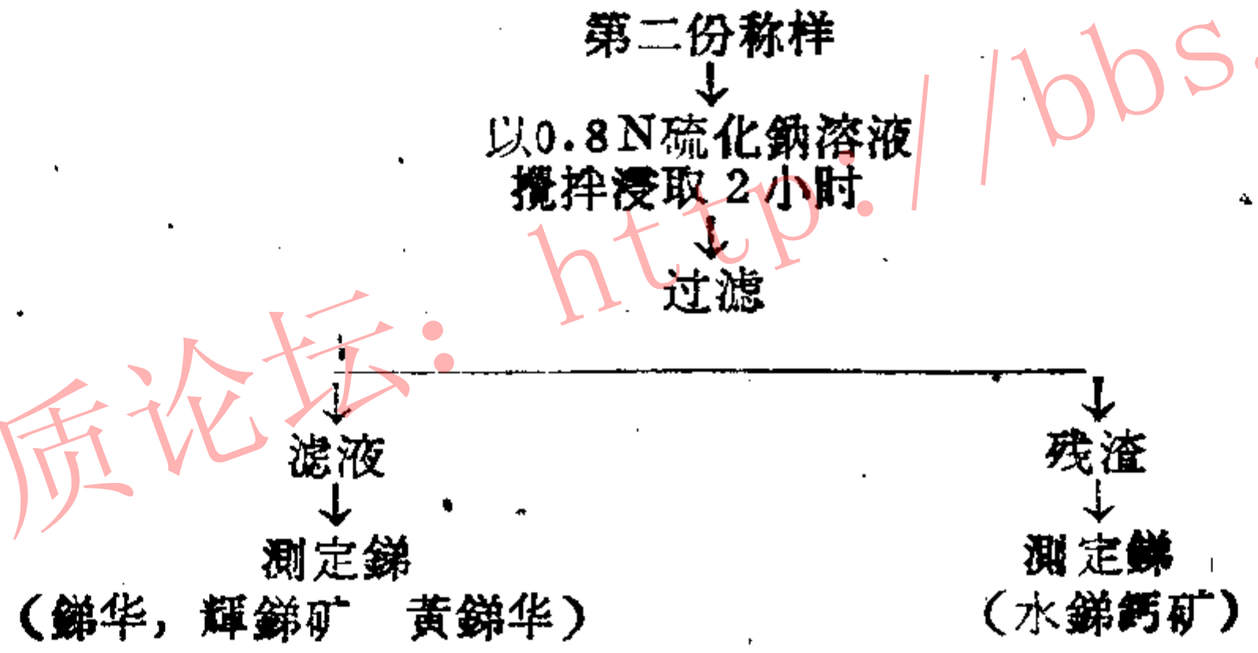


图 20　硫化銻矿含銻量的測定流程

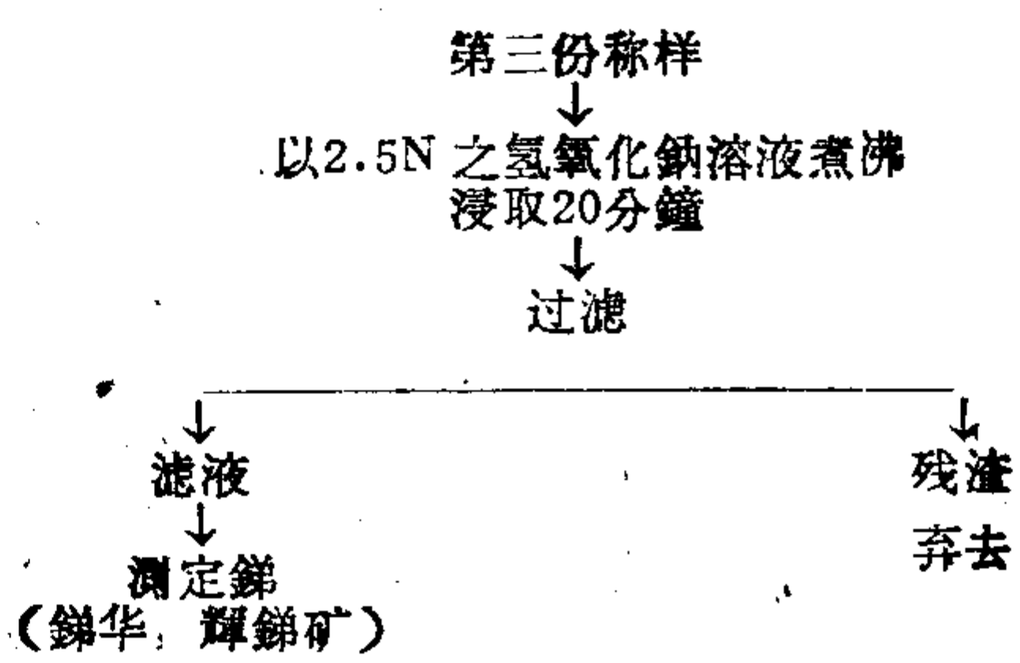


图 21　銻矿物中含銻量的測定流程

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

实际上輝銻矿在 2.5N 的氢氧化鈉溶液中加热浸取10分鐘，只溶解約90%。延长浸取时間至20分鐘，則可达98%。銻华在加热浸取20分鐘后，也仅能溶解約80%。而黃銻华在此条件下，却也相应地有約 5 %溶解。因此，用氢氧化鈉溶液浸取，而以差減法进行輝銻矿的測定，不能得到滿意的結果。

第四种方法：用同一矿样进行測定，其中銻的氧化矿物的浸取与第二法同，但在測定硫化矿物时，是将分离氧化矿物后不溶解的残渣直接以氢氧化鉀溶液浸取，而不必用差減法来求得硫化矿物的含銻量。浸取所得最后的残渣为所有銻酸盐的銻含量，其分析流程見图22。

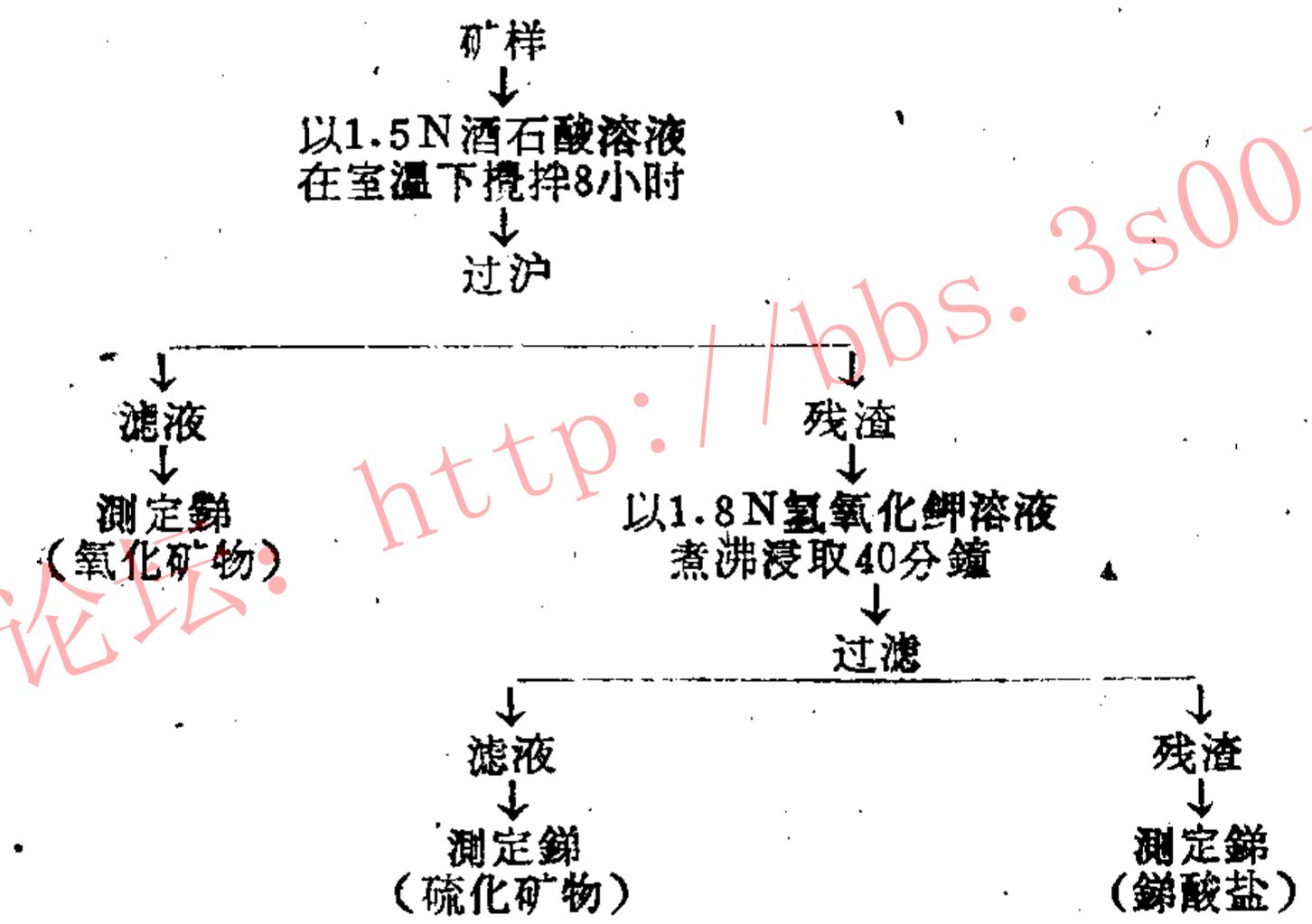


图 22　硫化銻矿及銻酸盐中銻含量的測定

輝銻矿在冷的酒石酸溶液中实际上不溶解，但溶液溫度之增高則能增大輝銻矿的溶解度。在100°C以下，用1.5N 之酒石酸溶液浸取 2 小时，輝銻矿溶解約 4 %。这是因为在加热浸取时部分輝銻矿被空气中之氧氧化的緣故。溶液浓度增大时，溶液的粘度也增大，吸收空气的能力也就減弱，因而被溶解的輝銻矿反而会減少。

上面已經講过，黃銻华等銻酸盐在酒石酸溶液中的溶解度随

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

溫度之增高而稍增大，但与溶液之浓度及浸取时間关系不大。在室溫下浸取时，只有极少量的黃銻华被溶解（約千分之几）。銻的氧化矿物在酒石酸溶液中，不論是在室溫或是在煮沸的条件下均能完全溶解。故采用酒石酸冷溶液浸取銻的氧化矿物，而与銻的硫化矿物及銻酸盐分离可以得到滿意的結果。

輝銻矿在1.8N的氢氧化鉀溶液中，在室溫下，40分鐘內可以完全浸出，而在同样的条件下，黃銻华仅溶解約0.2%，因此矿样預先以酒石酸溶液分离去銻华，再以氢氧化鉀溶液在室溫时处理，便可浸出輝銻矿，而与黃銻华分离。車輪矿和輝銻鉛矿在氢氧化鉀溶液中溶解很慢，且不完全，但这些矿物在銻矿中含量很少，可以不予考虑。

本方法的具体分析手續介紹于下：

需用試剂：

酒石酸：1.5N的溶液。

氢氧化鉀：1.8N的液溶。

分析手續：

1. 銻的氧化矿物的測定：称取0.5—1.0克矿样于250毫升三角烧瓶中，加入100毫升1.5N的酒石酸溶液，置攪拌机上，于室溫下攪拌8小时。然后以致密滤紙在布氏漏斗上过滤，用2%酒石酸溶液洗滌8—10次。不溶残渣保留。于滤液中測定銻的含量，即为銻的氧化矿物中的銻含量。

2. 銻的硫化矿物的測定：将酒石酸溶液浸取后的不溶残渣在同滤紙移入原烧瓶中，加入100毫升1.8N的氢氧化鉀溶液，攪拌浸取40分鐘，以致密滤紙过滤（滤紙最好預先以2%氢氧化鉀溶液潤湿过）。以2%氢氧化鉀溶液洗滌8—10次。于滤液中測定銻的的含量，即为銻的硫化矿物中銻含量。

3. 銻酸盐中銻的測定：将氢氧化鉀溶液浸取后，不溶残渣連同滤紙移入原烧杯內，以硫酸与硝酸的混合酸加热分解，并測定其中的含銻量，即为銻酸盐的銻含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第十章　鉄

§1　鉄的主要矿物及其性質

地壳中鉄的含量很高，平均在4%以上。在鉄矿中（含鉄30%以上），鉄矿物的数目不多，主要的是鉄的氧化物（赤鉄矿及磁鉄矿等）、鉄的氢氧化物（水赤鉄矿，針鉄矿等）以及鉄的碳酸盐（菱鉄矿）等，但在有色金屬矿中，鉄除了呈上述矿物存在外，还常常成含硫的鉄化合物及含砷的鉄化合物（黄鉄矿、磁黄鉄矿、砷黄鉄矿等）存在。至于鉄的硅酸盐矿物如鉄綠泥石，鮞綠泥石等种类极多，这里不一一列举。

磁鉄矿　化学組成为Fe_3O_4，鉄黑色。比重5.17—5.15。硬度5.5—6.5。

溶解于盐酸硝酸及磷酸中；于盐酸中加入二氯化錫，則溶解更快，在稀硝酸及氢氟酸中溶解很慢，微溶于亚硫酸。醋酸、檸檬酸及酒石酸于短时間內对磁鉄矿不起作用。

赤鉄矿　化学組成为Fe_2O_3，暗鋼色至鉄黑色。比重4.9—5.3。硬度5—6。

緩慢溶于浓盐酸中，若加入二氯化錫或其他还原剂則溶解很快。溶于磷酸。难溶于硝酸和王水。在氢氟酸或醋酸中溶解极少。

水赤鉄矿　化学組成为$Fe_2O_3\cdot(0-1)H_2O$，暗紅色。比重4.14—4.6。硬度6.5。

在无机酸中溶解，与醋酸經长久作用也只有极少量溶解。

針鉄矿　化学組成为$Fe_2O_3\cdot H_2O$，有淡黄、淡紅、淡褐、深褐等色。比重4.28。硬度5—5.5。

在稀盐酸中經长时間处理能溶解完全。不溶于醋酸。

菱鉄矿　化学組成为$FeCO_3$，有灰、白、淡黄灰、淡綠灰等色。比重3.83—3.88。硬度3.5—4.0。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

在无机酸及醋酸中均溶解。

黄鉄矿　化学組成为FeS_2，淡黄銅色。比重4.95—5.10。硬度6.0—6.5。

不溶于盐酸，溶于硝酸和王水中。在氢氟酸，热的稀硫酸和稀的硫化碱溶液中均不溶解。在苛性碱的浓溶液中通氯气时，則完全溶解。在过氧化氢或高价鉄盐溶液中加热完全溶解。

磁黃鉄矿　化学組成为Fe_nS_{n+1}，n＝5—16，古銅黃色或紅褐色。比重4.58—4.65。硬度3.5—4.5。

溶解于盐酸而放出硫化氢并析出硫，在檸檬酸冷溶液和硫化鈉的沸騰溶液中也均能溶解。稀硝酸（1：1）在冷时对磁黃鉄矿不起作用，但加热便可使其溶解。

砷黃鉄矿　化学組成为FeAsS，比重5.9—6.2。硬度5.5—6。

溶解于硝酸和王水。在盐酸、氢氧化鉀及碳酸鈉中不溶解。

§ 2. 鉄矿物相分析

鉄物相分析的內容，随着所分析的矿石不同而不同，如对鉄矿进行鉄的物相分析时，一般需要弄清磁性鉄矿物和非磁性鉄矿物的含量比例状况，鉄在鉄矿物及非鉄矿物之間的分布状况，以及鉄矿中某些有害杂质和有用杂质之呈現形态。而对于一些有色金屬矿进行鉄的物相分析时，通常只有測定磁性鉄矿物和非磁性鉄矿物中鉄的含量以及二价鉄和三价鉄的含量，而在矿石工艺加工过程中，有时还需要单独測定金屬鉄的含量。此外，当綜合利用某些矿石，而进行工艺处理时，鉄物相分析則必須較全面的測定該矿主要的含鉄矿物（包括非鉄矿物在內，如：銅矿物——黃銅矿，鋅矿物——鉄閃鋅矿；鎳矿物——鎳黃鉄矿）的組成形状及含量。

当然，由于含鉄矿物种类非常多，欲判定一个較完善的物相分析流程是很困难的，这里只介紹一些在实际工作中最常用的有

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

关鉄的物相分析流程，同时也介紹一个銅矿中测定各主要含鉄矿物的例子。

一、磁性鉄矿物与非磁性鉄矿物的测定

含鉄的矿物一般都具有磁性，但其中有些磁性很弱、如，菱鉄矿、赤鉄矿、褐鉄矿、黄鉄矿及砷黄鉄矿等。在物相分析时，将它們列为非磁性鉄矿物，而磁鉄矿、鈦鉄矿、磁黄鉄矿等具有一定程度的磁性，故屬于磁性鉄矿物。表2中所列为各种主要鉄矿物之磁性强度比較。表中的数字是以鉄片被磁石所吸引的强度为100作标准。这里是将相对导磁系数自1.82以下的各矿物列为非磁性鉄矿物。

主要鉄矿物的相对导磁系数　　表2

矿物名称	矿物組成	相对导磁系数
鉄	Fe	100.0
磁鉄矿	Fe_3O_4	40.18
鋅鉄尖晶石	$(Zn、Mn)Fe_2O_4$	35.38
鈦鉄矿	$FeTiO_3$	24.70
磁黄鉄矿	Fe_nS_{n+1}	6.69
菱鉄矿	$FeCO_3$	1.82
赤鉄矿	Fe_2O_3	1.32
褐鉄矿	$2Fe_2O_3·3H_2O$	0.84
黄鉄矿	FeS_2	0.23
砷黄鉄矿	FeAsS	0.15
黄銅矿	$CuFeS_2$	0.14

在各磁性鉄矿物中，相对导磁系数相差都很大、如果适当調整磁场强度，还可以将不同磁性的各矿物分离开来。

作为磁场分离的矿样，必須磨細至矿物单体分离，否則磁性鉄矿物若与非磁性鉄矿物成結合体存在，則磁场分离就不能完全。但是矿样也不能磨得过細，因为，如果矿样中有大量細末存在，則矿粒互相粘附使分离发生困难。一般以磨細至—140+200网目

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

为宜。当然。最好是在显微鏡下观察被分离矿物矿染的粗細，再决定要磨細的程度。

一般矿样顆粒較粗时，可用干法分离，但矿样較細时，最好采用小型的戴氏磁选机湿法分离。

分析手續：

称取 1 — 2 克（—140 网目）矿样，于小的长方形磁舟中，小心移入戴氏磁选机进行磁选。其手續如下：

先将磁选管之下端用夹子夹住，管內装滿水，然后，开启电門，調整电流为2.5安培，电压为120伏特，此时磁场强度为2000高斯。在磁选管上端加入試样，开动馬达，使磁选管左右轉动，于管之下端出水处緩緩放水，使試料在磁场內移动，磁性矿物被磁极吸住，而非磁性矿物由下端随水流出，并盛入2000毫升烧杯中。用蒸溜水冲洗一次，然后关閉电流，使磁性矿物脫离磁极，并洗入 250 毫升烧杯中，即为磁性矿物部份。

将非磁性矿物以布氏漏斗过滤，当大部分水滤去后，以戴玻璃套之馬蹄形磁鉄进行检查，如果有少量残留之磁性矿物，可由此磁鉄吸出，并与磁性矿物部份合併，此操作重复进行，直至沒有磁性矿物被吸出为止。然后将水过滤去，即得非磁性矿物部份。

用任何一种方法測定以上經分离后的二部份矿样中的鉄含量，即可得到磁性鉄矿物和非磁性鉄矿物的分别含鉄量。

金屬鉄的測定：一般在矿石中极少見到有金屬鉄存在，当鉆探、取样或破碎矿样时，金屬鉄往往作为杂质混入矿石中。矿石經烧結处理时，往往有較多量的金屬鉄产生。因此，当分析熔渣和研究鉄矿的还原过程时，常常都需要进行金屬鉄的分析。

下面列举三个常用的分析方法（19）。

1、硫酸銅法：此法測金屬鉄是以下列反应为基础的：

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

反应的結果使金屬鉄轉入溶液中，而同时析出与金屬鉄相当量的銅。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

由金屬鉄溶解下来的硫酸亚鉄，可以直接以重鉻酸鉀标准溶液滴定，以测定金屬鉄的含量，从溶液中予先分离銅的手續是不必要的，因为在有硫酸銅存在下，进行滴定完全可以得到滿意的結果。

但是，用硫酸銅溶液处理样品时，除了金屬鉄溶解外，某些鉄的氧化物、硫化物和磷酸盐也能溶解，特别是样品中有大量的氧化亚鉄存在时，由于部分的氧化亚鉄轉入溶液，而使测定結果偏高。氧化鉄溶解的原因是：由于中性硫酸銅的水解，使溶液中的氢离子浓度增大之故。如果在硫酸銅溶液中加入过剩的硫酸根，則硫酸銅由于形成 $Cu(SO_4)_2^{-2}$，而大大降低了水解的程度，因此也降低了溶液中氢离子的浓度，这样就可以避免亚鉄的溶解，使测定的結果比較可靠〔20〕。

需用試剂：

硫酸銅：10%的溶液；

硫酸鉀；

硫，磷酸混合液：150毫升硫酸（比重1.84）与130毫升磷酸（比重1.70）混合；

重鉻酸鉀标准溶液：0.1 N；

二苯胺磺酸鈉指示剂：0.5%的溶液。

分析手續：

称取样品0.5—2克，放入100毫升錐形瓶內，小心通入二氧化碳，以赶尽瓶內之空气，加入15—20毫升10%中性的硫酸銅溶液，3—4克硫酸鉀，用水稀释至50—70毫升，并在通入二氧化碳气流的情况下微沸20—25分鐘，取下迅速过滤。用热水洗滌4—5次，残渣可供测定氧化亚鉄和氧化鉄用。

于滤液中加入15毫升硫磷酸混合液，2毫升二苯胺磺酸鈉，立即用0.1N的重鉻酸鉀标准溶液滴定，被滴定的溶液由蓝綠色变为紫色，即为当量点。

2、氯化汞法此法：测定金屬鉄是以下列反应为基础的：

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

$$Fe + HgCl_2 = Hg + FeCl_2$$

反应的結果使金屬鉄成二价鉄轉入溶液中。濾去不溶的残渣后，即可直接用重鉻酸鉀或高錳酸鉀标准液来滴定。有时，样品中金屬鉄含量高时，反应过程中析出的氯化亚汞会包住未溶解的金屬鉄顆粒，使金屬鉄的溶解不完全，而导致結果偏低。

$$Fe + 2HgCl_2 = FeCl_2 + Hg_2Cl_2$$

某些亚鉄，当用氯化汞溶液处理，而轉入溶液中时，却会得到偏高的結果。

需用試剂：

氯化汞：飽和水溶液；

硫酸：1：1的溶液；

二苯胺磺酸鈉指示剂：0.5%的溶液；

标准重鉻酸鉀溶液：0.1N。

分析手續：

称取1—2克試样，与100毫升錐形瓶中，通入二氧化碳驅尽瓶內空气，加入50毫升飽和氯化汞溶液，在不断通入二氧化碳的条件下，加热煮沸10—15分鐘，然后冷却（不間断通入二氧化碳），迅速过濾于另一个充滿二氧化碳的錐形瓶里，用水洗滌3次。于濾液中加50毫升1：1硫酸，4—5滴二苯胺磺酸鈉指示剂，立即用0.1N重鉻酸鉀溶液滴定。

3、三氯化鉄法[21]：本法是基于金屬鉄与三氯化鉄溶液反应呈二价状态，剩下未起作用之三价鉄以碘代硫酸盐滴定，从反应所消耗的三氯化鉄量計算出样品中金屬鉄的含量。

$$Fe + 2FeCl_3 = 3FeCl_2$$

本方法的优点在于，当样品中有可除性的亚鉄时，不影响測定結果，因为本法不需要除去滴定反应后所产生的亚鉄。

需用試剂：

三氯化鉄：5%的溶溶，經标定过的；

碘化鉀；

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

0.1N的硫代硫酸鈉标准溶液；

淀粉：0.1%的溶液。

分析手續：

称取0.5—2克样品，于250毫升錐形瓶內，加入2550毫升5%三氯化鉄溶液及25毫升蒸餾水，以带有回流冷凝器的塞子塞住瓶口，加热15—20分鐘，然后冷却至室溫，加15—20毫升10%碘化鉀溶液，用0.1N之硫代硫酸鈉溶液滴定至近終点时，加入2毫升1%的淀粉溶液，繼續滴定至終点。

从所消耗的三氯化鉄量，計算出金屬鉄的含量。

二、氧化亚鉄和氧化鉄的分别測定

測定氧化亚鉄时，除了矿样需在隔絕空气的情况下溶解以及需預先分离金屬鉄以外，其余操作都与測定全鉄量一样。当試样中有金屬鉄存在时，如果不預先将其分离，則氧化亚鉄的測定是不可能的，因为当試样用酸分解时，金屬鉄也被溶解而形成二价鉄。此外，金屬鉄溶解时，所逸出的氢气又会还原一部分已轉入溶融的三价鉄成为二价鉄。

利用上述硫酸銅法可将金屬鉄分离，析出的金屬銅用氨性的氰化鉀溶液溶解除去。用三氯化鉄的盐酸溶液〔22〕或氨水和碳酸銨的混合液来代替氰化鉀溶液〔21〕可以縮短分析时間。

根据試样性质不同，可采用不同的溶剂进行分解，对于一般酸易溶的試样用盐酸或硫酸分解，但对于一些不能完全被盐酸或硫酸所分解的試样，則必須采用硫磷混合酸或是氢氟酸和硫酸的混合酸来分解。

在分解試样的过程中，如果試样中有能被酸分解的硫化物，則由于部分的三价鉄被硫化氢还原，会导致氧化亚鉄的結果偏高。为要防止硫化氢的还原作用，可于溶液中加入少量氯化汞。

酸分解轉入溶液的亚鉄可用重鉻酸鉀标准溶液或高錳酸鉀标准溶液直接滴定：

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

$$6\,FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4$$
$$= 2\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

也可以在硫磷混合酸分解試样时，預先加入定量的五氧化二釩溶液。由于五价釩与亚鉄定量地起氧化还原反应，五价釩被还原成四价状态，过剩的五价釩用摩尔盐滴定：

$$2\,FeO + V_2O_5 = Fe_2O_3 + V_2O_4$$
$$V_2O_5 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2VOSO_4 + 3H_2O$$

从消耗的五价釩的量可計算出氧化亚鉄的含量。

試样中有釩或有机物存在时，均能干扰测定。

氧化鉄（高鉄）含量是根据全鉄量与亚鉄，金屬鉄含量間的差計算求出。

需用試剂：

硫酸：1：1的溶液；

0.1N的重鉻酸鉀标准溶液；

二苯胺磺酸鈉指示剂：0.5%的溶液。

分析手續：

称取矿样0.5—2克，于250毫升錐形瓶中，通二氧化碳驅尽瓶中之空气，然后加入20—25毫升硫酸（1：1）*，在繼續通入二氧化碳的情况下加热溶解20分鐘，取下，用水稀释至50毫升，加4—5滴二苯胺磺酸鈉指示剂，立即用0.1N的重鉻酸鉀标准溶液滴定。

如果所测定的試样中含有金屬鉄，則必須預先照上述硫酸銅法将金屬鉄除去，手續如下。

称取含有金屬鉄的試样照前述金屬鉄的測定法，以硫酸銅溶液将金屬鉄溶解后，以灼烧过的石棉在古氏漏斗上过濾，用水洗滌3—4次。为要分离金屬銅将残渣連同石棉小心移入一尖底的玻璃試管中(見图23)，加入15—20毫升氨水和碳酸銨混合液（360

* 如試样不易分解，則应考濾用硫、磷混合酸或硫酸和氢氟酸的混合酸来分解矿样。試样中如酸可溶的硫化物多时，可加入約0.5克二氯化汞。

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

克碳酸銨溶于1升1：4的氨水中），由玻璃管2通入空气20分鐘，使金屬銅溶解，然后用玻璃絲濾器3将溶液吸濾，残渣用1%的氨水洗滌2—3次。然后于残渣中加入25—30毫升硫酸（1：1），由管2通入二氧化碳气体，并将試管泡入沸水中加热20分鐘，最后按上述方法完成亚鉄的滴定。

另外取一称样，測定全鉄量，并从此全鉄量的結果中減去金屬鉄和二价鉄的量，即得三价鉄的含量。

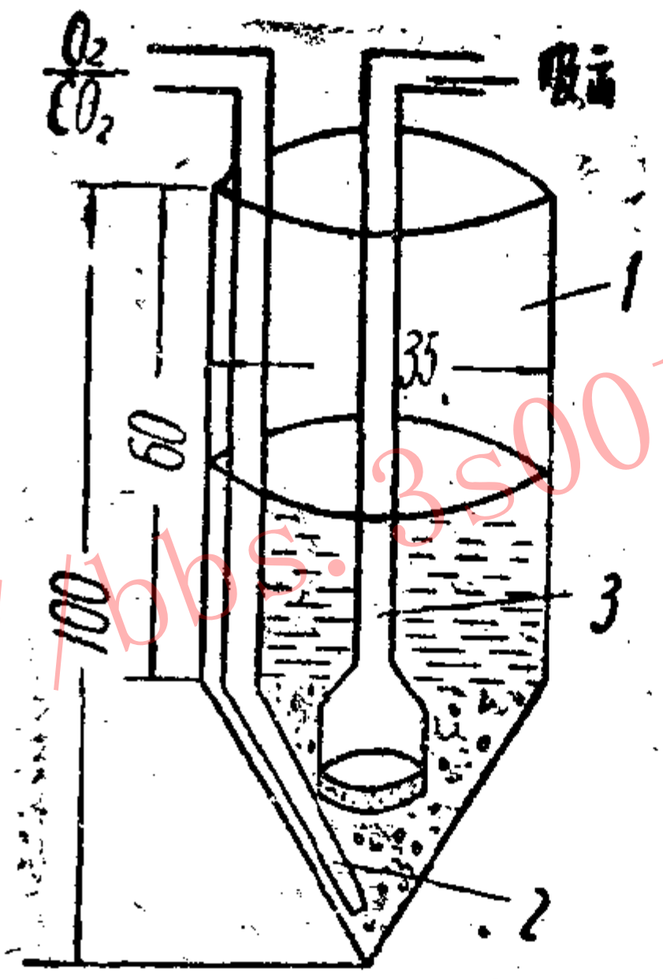


图 23　分析仪器示意图

1—圓錐形玻璃导管；2—气体玻璃导管；3—玻璃絲濾器

三、某銅矿中鉄的物相分析

在銅矿中主要是測定以下各种鉄的矿物：

1、赤鉄矿；　　2、磁鉄矿；

3、磁黃鉄矿；　　4、黃鉄矿；

5、菱鉄矿；　　6、黃銅矿。

分别測定上述这些矿物的鉄含量按图24、图25的流程进行。

矿样經磁选分为磁性部分和非磁性部分后，在磁性部分中測定磁黃鉄矿的含量，通常是以測定磁黃鉄矿中硫的含量来換算。但是磁黃鉄矿中硫与鉄之含量比不固定，Fe_nS_{n+1} 中的 $n=5-16$。随着矿床的不同，n值也有所改变，甚至在同一矿床中，n值

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

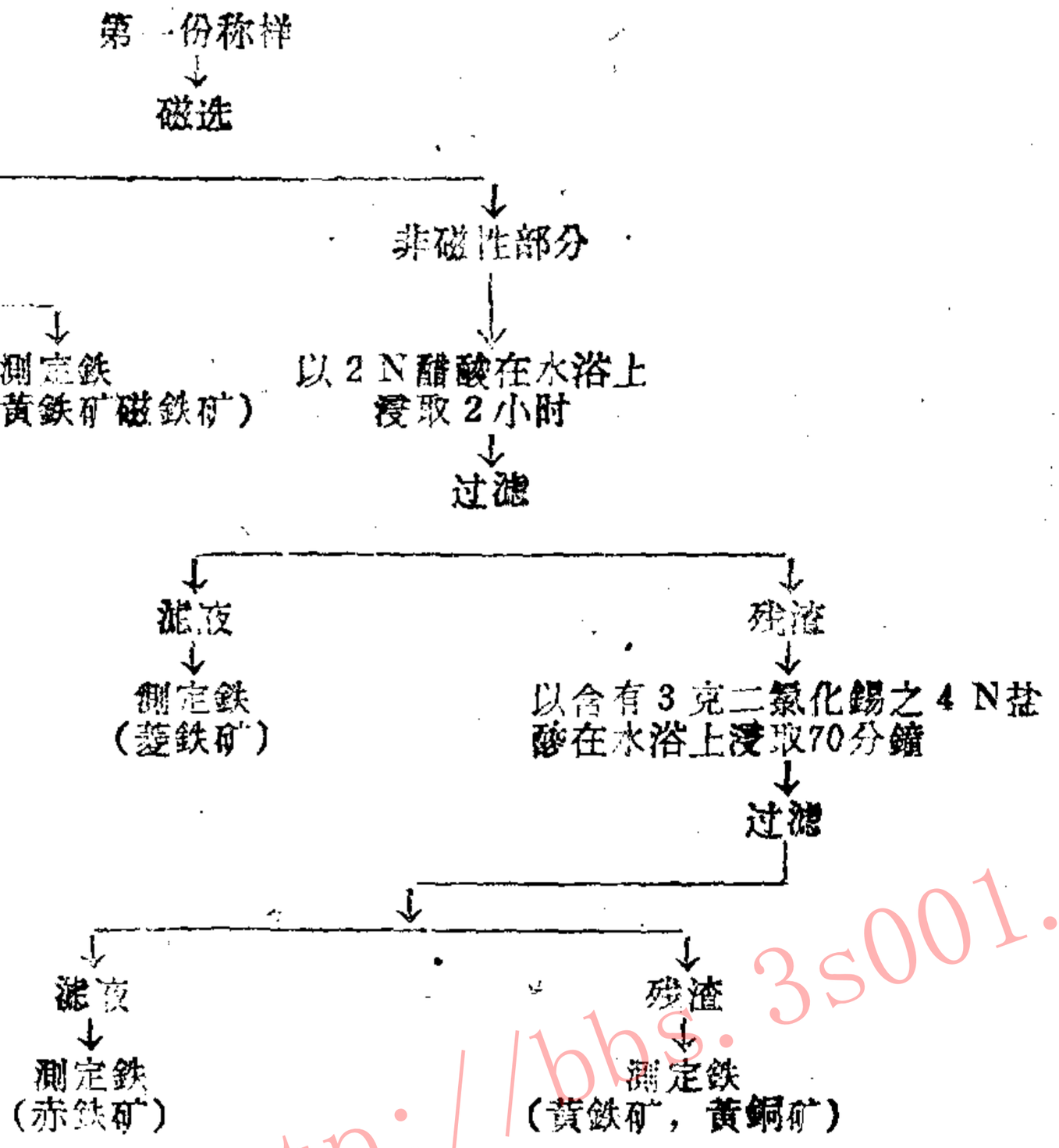


图 24　某铜矿中各种铁矿物的测定流程（第一分矿样）

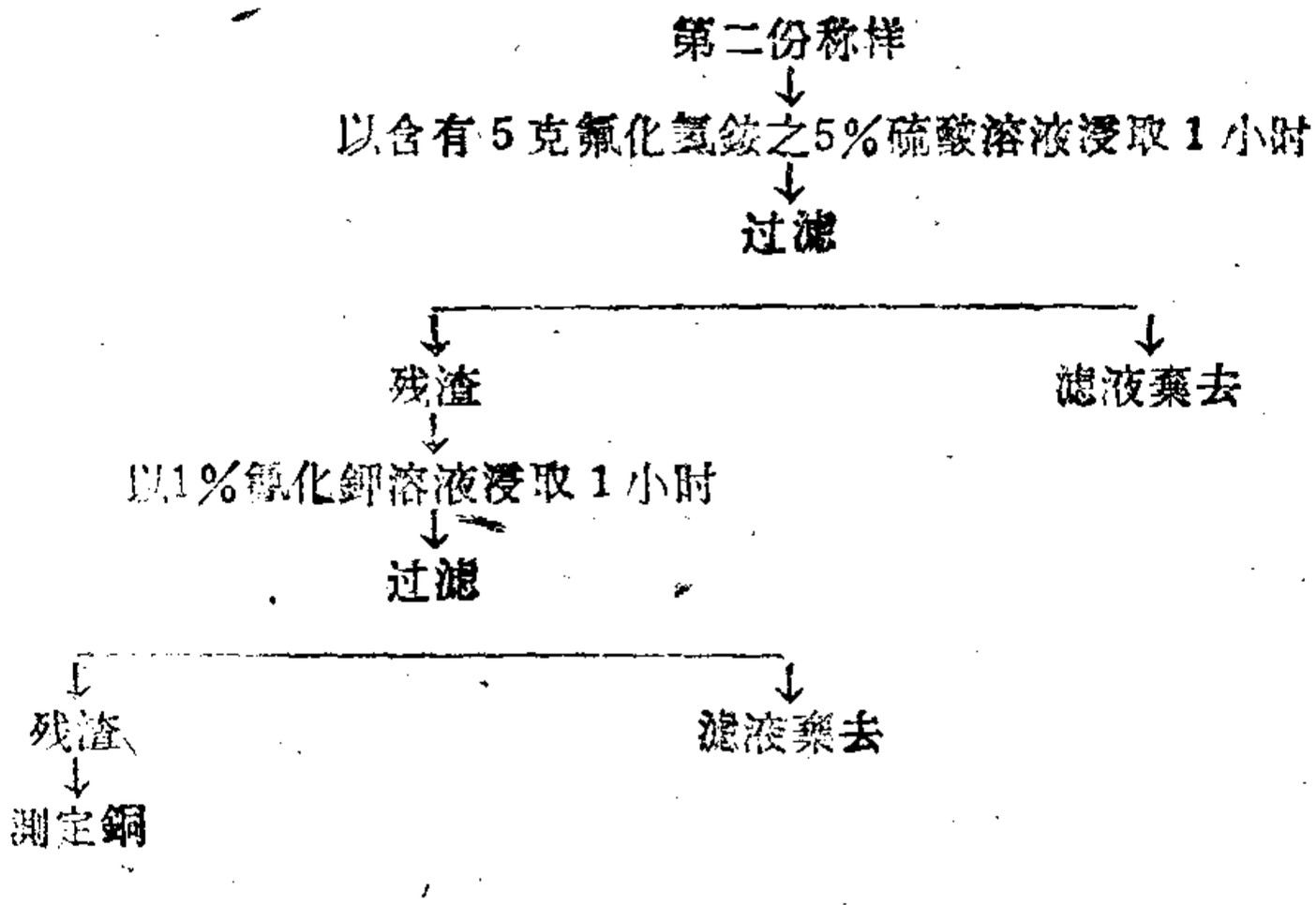


图 25　某铜矿中铜的测定流程
（第二分矿样）

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

也往往不固定，从表 3 中可以看出，不同比例的鉄和硫所組成的磁黃鉄矿中，由硫換算成鉄的換算系数变动情况。因此，在进行磁黃鉄矿的測定时，必須預先在显微鏡下挑选出一些磁黃鉄矿，測定其中之硫和鉄的含量，以确定n的近似值，然后再确定由硫換算成鉄的換算系数。

表 3

磁黃鉄矿分子式	含鉄%	含硫%	由硫換算为鉄的系数
Fe_5S_6	59.21	40.79	1.452
Fe_6S_7	59.89	40.11	1.493
Fe_7S_8	60.38	39.62	1.524
Fe_8S_9	60.76	39.24	1.548
Fe_9S_{10}	61.05	38.95	1.567
$Fe_{10}S_{11}$	61.29	38.71	1.583
$Fe_{11}S_{12}$	61.47	38.53	1.595
$Fe_{12}S_{13}$	61.65	38.35	1.608
$Fe_{13}S_{14}$	61.79	38.21	1.617
$Fe_{14}S_{15}$	61.91	38.09	1.623
$Fe_{15}S_{16}$	62.02	37.98	1.632
$Fe_{16}S_{17}$	62.11	37.89	1.639

在非磁性部分利用菱鉄矿在稀醋酸中可溶解，而其他鉄矿物則不溶的特性将菱鉄矿分离。

对于赤鉄矿与黃鉄矿及黃銅矿的分离，是利用含二氯化錫的稀盐酸来浸取：

$$Fe_2O_3 + 8\,HCl + SnCl_2 = 2FeCl_2 + HSnCl_6 + 3H_2O$$

加二氯化錫的目的，在于促进赤鉄矿的溶解，并防止黃銅矿因氧化而溶解。

在含 3 %二氯化錫的 4 N盐酸溶液中，經70分鐘后在水浴上浸取，赤鉄矿可及出达98%，黃鉄矿溶解极少，約千分之几，而黃銅矿溶解約 5 %。

关于黃鉄矿与黃銅矿的分离是比較方便的，按照流程表中以硫酸，氟氢化銨和氰化鉀溶液分离去銅的氧化矿物和次生硫化物，

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

在残渣中测定黄銅矿的銅含量，然后以所测得之銅含量換算黃銅矿的含鉄量，另取一称样测定全鉄量，其与黃銅矿中含鉄量之差計算出黃鉄矿的鉄含量。如果矿样中不含結合氧化銅，則以硫酸，氟氢化銨处理的手續可以省去，因为氰化鉀可以将自由氧化銅矿物及次生硫化銅矿物同时浸出。

需用試剂：

盐酸：6N及4N的溶液；

二氯化錫；

醋酸鎘和醋酸鋅的混合溶液：称取5克醋酸鎘和20克醋酸鋅溶解于375毫升水中，加125毫升冰醋酸，用水稀释至1立升；

5%硫酸銅溶液；

醋酸：2N的溶液；

硫酸：5%（按体积計）的溶液；

氟氢化銨；

氰化鉀：1%的溶液。

分析手續：

称取矿样1—4克，按照本章前述磁选法进行磁选，将磁性鉄矿物与非磁性鉄矿物分离。

1、分别測定磁黃鉄矿与磁鉄矿的含量

将磁选后之磁性矿物，放入瓶(1)（見图26），以每秒3—4个气泡的速度，通入二氧化碳15—20分鐘，驅除瓶內的空气，由瓶（1）之上端分液漏斗注入100—200毫升含4% $SnCl_2$之盐酸（1：1），閉关漏斗之活塞。在瓶（2）中先加入蒸溜水，于瓶（3）（4）（5）加入20毫升醋酸鎘和醋酸鋅的吸收液。

然后，将瓶（1）加热至微沸，使矿样完全溶解，并保持30—40分鐘，再将瓶（2）煮沸10—15分鐘，使瓶（1），（2）之产生的硫化氢进入瓶（3）（4）（5）中，最后，以較快速度通入二氧化碳气流約20分鐘。

折下吸收瓶（3）（4）（5），并将其中之溶液及沉淀合併

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

入 100—120 毫升 5 %硫酸銅溶液，攪拌，并稍預加溫至沉淀凝集，过濾，以硫酸酸化之热水洗滌至无 Cu^{+2} 离子为止。将沉淀及濾紙置于瓷坩堝中烘干，灰化，用一般碘量法測定銅。然后，把銅換算成硫，再将硫換算成磁黃鉄矿中之鉄。設磁黃鉄矿的組成为Fe_7S_8，其換算公式如下：

$$S\% = Cu\% \times 0.5046 \qquad (1)$$

$$Fe_7S_8\text{中}Fe\% = S\% \times \frac{7 \times 55.85}{8 \times 32.066} = S\% \times 1.524 \qquad (2)$$

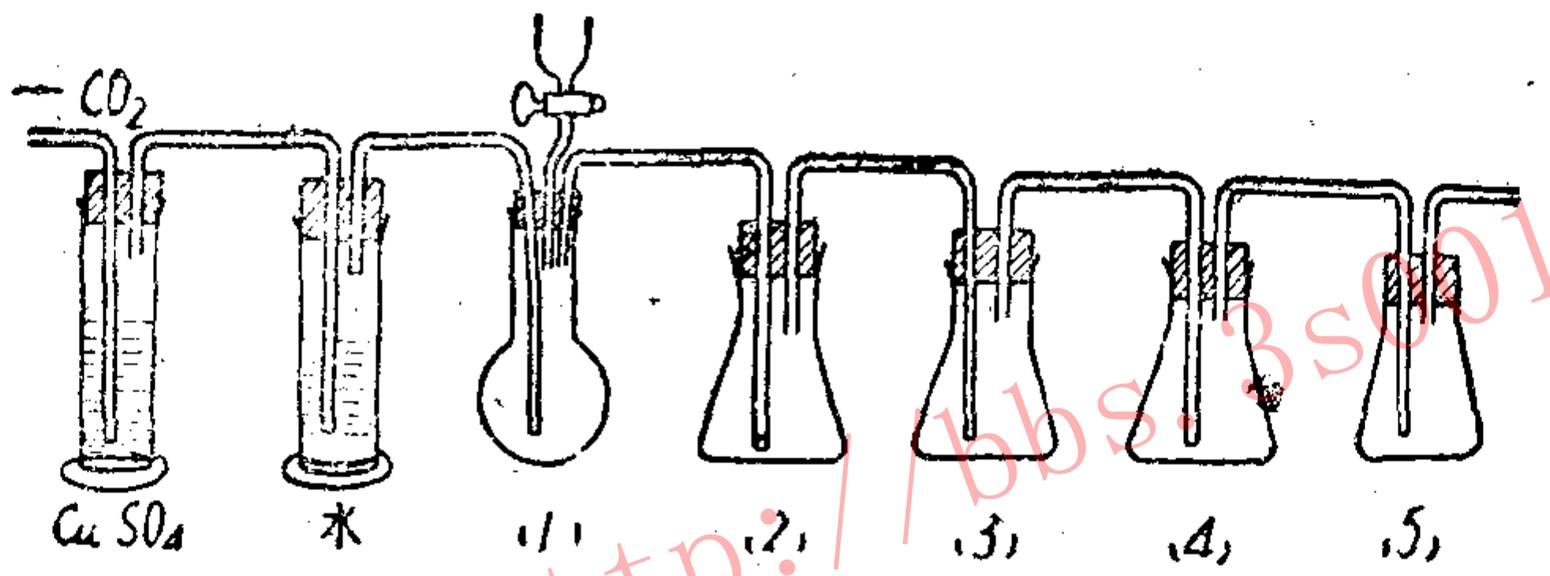


图 26　磁黃鉄矿及磁鉄矿的測定流程

将瓶（1）中的溶液过濾(不溶的残渣可能为部份黃鉄矿进入磁性部分，故将不溶残渣保留为分析黃鉄矿用）。将濾液濾入400毫升的烧杯中，以盐酸酸化的溫水洗滌 6 — 7 次，濾液測定鉄的含量，并从所測得的結果中減去磁黃鉄矿的鉄含量，即得磁鉄矿的鉄含量。

2、菱鉄矿的測定

将磁选分离后，非磁性鉄矿物移入250毫升縮口烧杯中，加入100--150毫升 2 N的醋酸在水浴上攪拌浸取 2 小时，取下过濾以酸化之热水洗滌 5 — 6 次，于濾液中測定鉄的含量，即为菱鉄矿的鉄含量。

3、赤鉄矿的測定

将分离菱鉄矿后，不溶的残渣放四 烧 杯 中， 加入 10ᵕ 毫升 4N的盐酸及 3 克二氯化錫，于水浴上攪拌浸取 2 小时， 然后在布

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氏漏斗上过滤，用盐酸酸化之热水洗滌5—6次，于滤液中測定鉄的含量，即为赤鉄矿的含鉄量。残渣保留为測定黄鉄矿和黄銅矿之用。

4、黄銅矿的測定

称取1—2克矿样于250毫升縮口烧杯內，加入100毫升5%硫酸溶液及5克氢氟化銨，攪拌1小时，在布氏漏斗上过滤，以水洗滌7—8次，滤液弃去，将不溶残渣連同滤紙放四原烧杯內，加入100毫升1%氰化鉀溶液，攪拌1小时，在布氏漏斗上过滤，用水洗滌7—8次，滤液弃去。于不溶的残渣中，測定銅的含量，即可換算出黄銅矿含量。

5、黄鉄矿的測定

將浸取赤鉄矿后不溶的残渣，移入烧杯中，測定其中的含鉄量，并从此結果中減去黄銅矿的含鉄量，即得黄鉄矿的鉄含量。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第十一章　鈦

§ 1　鈦的主要矿物及其性质

鈦在自然界中是成二氧化鈦，鈦酸盐及更复杂的化合物——鈮鈦酸，硅鈦酸等存在。

鈦的矿物已經知道的有70种，其中最重要的矿物是鈦鉄矿、金紅石、鈣鈦矿和榍石。鈦鉄矿常与磁鉄矿积聚在一起，而形成鈦磁鉄矿。鈦磁鉄矿是鈦鉄矿与磁鉄矿所成的比較精細的混合物；这种混合物是在鈦鉄矿和磁鉄矿在高溫下所形成的固溶体的分裂过程中形成的。

鈦鉄矿　化学組成为 $FeTiO_3$，黑色。比重4.5—5.5。硬度5—6。

难溶于硝酸，加浓盐酸煮沸时，緩慢溶解，不溶于醋酸。以氢氟酸經长时間处理，則溶解。在浓热的磷酸溶液中迅速溶解。与浓热硫酸长时間作用，便分解形成硫酸盐。

非磁性鈦鉄矿和磁性鈦鉄矿在各种溶剂中溶解情况大致相同，一般說来，磁性鈦鉄矿較易溶解，而非磁性鈦鉄矿溶解較緩慢。

金紅石　化学組成TiO_2，由暗紅及棕色到黑色。比重 4.2。硬度6—6.5。

在任何冷的无机酸中均不溶，稍溶于浓热的磷酸和硫酸溶液中。以过氧化鈉熔融，則完全分解。

榍石　化学組成为 $CaSiTiO_5$，呈黃，綠，棕色。比重約3.5。硬度5.5。

在硫酸，盐酸溶液中加热时分解，但冷盐酸溶液对其作用却极慢。在浓热的磷酸溶液中部份地溶解。碳酸鈉溶液对榍石不起作用。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

鈣鈦矿　化学組成为 $CaTiO_3$，由棕色变到黑色。比重4.02。硬度 5.5 。

在硫酸，　盐酸，　磷酸及碳酸鈉溶液中的溶解情况与榍石相似。

§ 2　鈦矿物相分析

对鈦矿进行鈦的物相分析时，只是测定鈦矿中最主要的两种矿物——鈦鉄矿和金紅石，至于其他一些含量很少的鈦矿物則不列为物相分析对象之內。

鈦鉄矿和金紅石的分离是采用浓磷酸在加热状态下处理矿样，此时鈦鉄矿溶解轉入溶液中，而金紅石，則留在不溶的残渣中。实际上，金紅石在浓热的磷酸溶液中也有少量被溶解，而且其溶解度随着溫度的增高和时間的增长而显著地增大。矿样在浓磷酸溶液中，加热溫度至 140°—150°C，經 30分钟，鈦鉄矿可完全溶解，但在此条件下，金紅石也同时被溶解約10%。因此，利用磷酸分离鈦鉄矿物和金紅石的方法，只能适用于金紅石少的矿样。

需用試剂：

磷酸：比重1.74；

分析手續：

称取矿样 1—2 克，放入 250 毫升之縮口烧杯內，　加入 50—70 毫升浓磷酸，充分混匀，以防止矿样粘結于杯底，　插上溫度計，在沙浴上加热，在 140—150°C 下保持 30 分钟，并随时将烧杯搖动。然后将烧杯取下，冷却后，加入50毫升蒸餾水，在布氏漏斗上用致密滤紙过滤，　用稀磷酸溶液（1：4）洗滌 5—6 次。

于浓液中测定鈦鉄矿的鈦含量，而于不溶的残渣中测定金紅石的鈦含量。

也可以另取一称样测定总鈦量，从总鈦量的結果中減去金紅石的鈦含量，即得鈦鉄矿的鈦含量。

顶级地质论坛 http://bbs.35001.com/

一、氯化碱金属熔融物中二价钛和三价钛的测定

在钛的废料电解过程中，测定氯化鈉，氯化鉀熔融物中二价鈦和三价鈦的含量。C.Φ. 別洛夫〔23〕以及瓦萊因、C.克里爱等人〔24〕提出，采用量气法。这个方法基本原理是测量盐酸和二价鈦作用后所获得的氢气体积，經換算而求出二价鈦的含量，其反应式如下：

$$2TiCl_2 + 2HCl = 2TiCl_3 + H_2\uparrow$$

对三价鈦之測定，是在二价鈦經盐酸溶解而氧化成三价鈦后，用重鉻酸鉀溶液滴定鈦的含量。这个含量是包括二价和三价鈦的总含量。因此必須減去二价鈦的含量，即得到三价鈦。

另一測定二、三价鈦的方法是，E.Г. 塔博科娃和 З.В. 索洛維娃所提出的〔25〕。这个方法基于采用二个称样。于第一个称样加入过量高鉄鉉矾溶液，将二价和三价鈦氧化为四价状态，被还原的二价鉄用标准高錳酸鉀溶液滴定，其反应式如下：

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

第二个称样，先用 0.1N 盐酸在二氧化碳气流下，将二价鈦氧化为三价鈦，然后用高鉄鉉矾溶液将三价鈦氧化为四价状态，被还原后而形成的低价鉄用标准高錳酸鉀溶液滴定。

于此先后二次高錳酸鉀溶液滴定所消耗的毫升数，以不同的計算形式，而求得二价和三价鈦的含量。

前一个方法应用起来比較麻煩，需要有一套量气的装置，不能滿足生产上大批分析的要求，因此这个方法沒有广泛地被采用。第二个方法，簡便快速，分析一个样品从称样直到提供数据为止，仅需30分钟。采用重鉻酸鉀溶液滴定低价鉄，并以二苯胺磺酸鈉作指示剂，終点要比高錳酸鉀滴定的終点明显得多。

需用試剂：

鉄鉉矾：20%的溶液。取20克鉄鉉矾溶于 100 毫升含有 1 毫

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

升淡硫酸的水中；

硫酸：1：1 的溶液；

磷酸：比重 1.74；

盐酸 0.1N 溶液；

硫酸銨：飽和水溶液；

二苯胺磺酸鈉：0.5% 的溶液；

标准重鉻酸鉀溶液：0.05N。

分析手續：

称取第一份称样 1 克，放入預先充滿二氧化碳的 250 毫升錐形瓶中，立即用双孔代弯形玻璃管的橡皮塞塞住。通二氧化碳片刻，將残余空气排出，然后加入 25 毫升 20% 鉄銨矾溶液，并稍加搖动，使样品逐漸溶解。溶解后，加 10 毫升硫酸 1：1 及10毫升磷酸，加 4—5 滴二苯胺磺酸鈉作指示剂，用 0.05N 重鉻酸鉀标准溶液滴定至溶液呈稳定的紫色为止。整个操作过程必須在二氧化碳气流下进行。所消耗重鉻酸鉀溶液为V_1。

称取第二份称样 1 克，放入預先以二氧化碳气流通导过的 250 毫升錐形瓶中，立即用双孔代弯形玻璃管的橡皮塞塞住。通二氧化碳片刻，將瓶中空气排尽，然后加 100 毫升 0.1N盐酸，同时加 5 毫升飽和硫酸銨，作为三价鈦的稳定剂，稍加搖动，使样品全部溶解。然后，加15毫升硫酸（1：1），10毫升浓磷酸以及25毫升20%鉄銨矾溶液，加 4—5 滴二苯胺磺酸鈉，以0.05N 重鉻酸鉀标准溶液滴定至溶液呈紫色为止。整个操作过程中需在二氧化碳气流下进行。所消耗重鉻酸鉀溶液毫升数为 V_2。

在測定的同时，必須进行空白試驗。

二价鈦和三价鈦的含量計算如下：

$$Ti^{+2} - 2e \longrightarrow Ti^{+4}$$

$$Ti^{+3} - e \longrightarrow Ti^{+4}$$

設第二称样所消耗的重鉻酸鉀标准液毫升数为V_2；

第一称样所消耗的重鉻酸鉀标准液毫升数为V_1，

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第二称样中消耗于相当二价钛的重铬酸钾标准液为 x；

则第二称样中消耗于相当三价钛的重铬酸钾标准液为 V_2-x。

第一称样中消耗于相当二价钛的重铬酸钾标准液为 $2x$。

第一称样中消耗于相当三价钛的重铬酸钾标准液为 V_1-2x。

故得：$V_2-x=V_1-2x$。

$x=V_1-V_2$……二价钛所相当的重铬酸钾标准液毫升数（变价为1时）。

$$V_2-x=V_2-(V_1-V_2)$$

$=2V_2-V_1$……三价钛所相当的重铬酸钾标准液毫升数。

$$Ti^{+2}\%=\frac{(V_1-V_2)T_{K_2Cr_2O_7/Ti^{+3}}\cdot N\times 100}{G}$$

$$=\frac{2(V_1-V_2)T_{K_2Cr_2O_7/Ti^{+2}}\cdot N\times 100}{G}$$

$$Ti^{+3}\%=\frac{(2V_2-V_1)T_{K_2Cr_2O_7/Ti^{+3}}\cdot N\times 100}{G}$$

式中 G——称样克数。

以此方式計算所取二个称样克数必須一致，否則須另行計算。

二、高鈦渣中二、三、四价鈦的測定

高鈦渣的化学組成随原料及制造方法而異，通常高鈦渣中的鈦，呈二、三、四价同时存在，并且还含有氧化亚鉄，除此之外，碱法所造的渣还含有鈉；石灰法，苦土法所制造的渣还含有氧化鋁、氧化鈣、氧化鎂，以及硅酸盐等成分。对高鈦渣中二、三、四价鈦的測定，依下法进行：

采用四个称样进行測定〔26〕。

第一称样：使样品在二氧化碳气流下，以磷酸分解，此时二价鈦轉变为三价状态，以鉄銨矾溶液滴定三价鈦的总量（由二价轉变为三价的鈦及試样中原来含有的三价鈦）。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

$$Ti^{+3} + Fe^{+3} = Ti^{+4} + Fe^{+2}$$

由此测得的鈦含量設为A

則，$$A = Ti^{+2} + Ti^{+3} \qquad (1)$$

第二称样：使試样在分析过程中与鉄鈒矾作用，此时試样中的二、三价鈦被三价鉄氧化成四价状态，而三价鉄相应地被还原成二价状态：

$$Ti^{2+} + 2Fe^{3+} = Ti^{4+} + 2Fe^{2+}$$

$$Ti^{3+} + Fe^{3+} = Ti^{4+} + Fe^{2+}$$

所形成的二价鉄，以釩酸鈒标准溶液滴定：

$$Fe^{2+} + VO_2^5 = Fe^{3+} + VO^{2+} + H_2O$$

此时試样中原来存在的二价鉄也定量地消耗釩酸鈒标准溶液，因此，所测得的鈦含量为：

$$B = 2Ti^{2+} + Ti^{3+} + Fe^{2+} \qquad (2)$$

如果試样中有金屬鉄存在，会使测定結果偏高，必須依照金屬鉄的測定一节中所述的方法，将金屬鉄除去。

第三称样：测定試样中二价鉄的含量：

在三价鈦存在下，测定二价鉄，必須預先用高錳酸鉀溶液测定，将三价鈦氧化成为四价状态，然后再以釩酸鈒标准溶液滴定二价鉄，根据标准氧化电位可以說明：当用高錳酸鉀滴定三价鈦时，二价鉄不被氧化。

	E°
$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	-0.04
$Fe^{3+} + e = Ti^{2+}$	$+0.77$

因此从此所消耗的釩酸鈒标准液，便可算出二价鉄的含量。

$$C = Fe^{2+} \qquad (3)$$

从（1）、（2）、（3）式便可算出Ti^{2+}，Ti^{3+}的含量。

第四称样：测定試样中总鈦量，从总鈦量中，減去二、三价鈦的含量，即得四价鈦之含量。

需用試剂：

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

磷酸：比重 1.7；

硫酸：比重 1.84及 1：2 的溶液；

硫氰化銨：40%的溶液；

0.05N 鉄銨矾标准溶液： 以純的二氧化鈦确定滴液的滴 定度；

鉄銨矾：20%的溶液；

氢氟酸；

飽和的硼酸溶液；

二苯胺磺酸鈉：0.5% 的溶液；

0.05N或 0.1 N的釩酸銨标准溶液；

鎢酸鈉： 5 %的溶液；

0.05N的高錳酸鉀标准溶液。

分析手續：

取第一称样0.2—0.5克，置于250毫升錐形瓶中，注入 30 毫升正磷酸（比重 1.7），通入二氧化碳气流15分钟后，小心振盪加热 20—30 分钟，使試料完全溶解后，冷却，加入 50 毫升硫酸（1：4）溶液，在不断通二氧化碳气流下，冷却至室溫。停止通二氧化碳气，加入20毫升40%硫氰化銨溶液，稀释体积至 150 毫升，用0.05N 鉄銨矾标准溶液滴定，至溶液显血紅色为止，（消耗的鉄銨矾溶液为 V_1 毫升）。

取第二称样0.2—0.5克，置于 250 毫升錐形瓶中，加入15毫升 1.0%硫酸銅溶液*，加水稀释至 50 毫升，煮沸 20 分钟，使金屬鉄完全溶解，然后过滤，用热水洗滌 5—6 次，过滤后， 残渣用15毫升含三氯化鉄的盐酸溶液处理，經10分钟后，使沉淀凝集，过滤，用热水洗滌 4—5 次，残渣移入直径11厘米的鉑皿中， 注

---

* 金屬鉄在酸性溶液中，亦被溶解而形成二价鉄，故必須除去，在 10%硫酸銅溶液中，金屬鉄轉入溶液，成为硫酸亚鉄分离去。

一般金屬鉄在高鈦渣中， 含量是很少的，如果不是苛求結果的准确度，則无須用上述分离手續，可直接用三价鉄氧化低价鈦后， 用乳酸鉄标准液滴定二价鉄，并換算鈦的含量。

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

入20毫升20%鉄鈹矾溶液，15毫升硫酸（1：2）溶液，用另一直径为9厘米的鉑皿盖住，先通二氧化碳气10分钟，然后加10毫升氢氟酸溶液，加热20—30分钟。

在通二氧化碳气流下，使試料完全溶解，冷却后，注入20毫升飽和硼酸，把溶液移入500毫升錐形瓶中，瓶内預先加入30毫升水，20毫升硫酸（1：4），10毫升磷酸（比重1.7），以0.5%二苯磺酸鈉为指示剂，用釩酸鈹标准液滴定（消耗之釩酸鈹溶液为V_2毫升）。

取第三称样0.2—0.5克，按上述方法，分离金屬鉄，残渣和濾紙移入鉑皿中，在通二氧化碳气的条件下进行，加15毫升硫酸（1：2），加10毫升氢氟酸，用水稀释至50毫升，加热溶解，冷却后，将溶液移入内含有20毫升飽和硼酸，5毫升浓硫酸，15毫升磷酸，2毫升2%鎢酸鈉的錐形瓶中，溶液之总体积为100—150毫升，用0.01N高錳酸鉀溶液滴定，至鎢蓝顏色完全消失为止，然后用水稀释至250毫升，用0.01N矾酸鈹滴定二价鉄至蓝色呈現为止。滴定所用之矾酸鈹标准液毫升数，即为消耗于試样中，二价鉄的矾酸鈹标准溶液毫升数，設其为V_3毫升。

取第四称样0.2—0.3克，测定总鈦量。

二、三、四价鈦的分别含量計算如下：

第一称样测得鈦为 $A = Ti^{2+} + Ti^{3+}$

第二称样测得鈦为 $B = 2Ti^{2+} + Ti^{3+} + Ti^{3+}(Ti^{3+}/Fe^{2+})$

第三称样测得鈦为 $C = Ti^{3+}(Ti^{3+}/Fe^{2+})$

第四称样测得鈦为 $D = Ti^{2+} + Ti^{3+} + Ti^{4+}$

$$A\% = \frac{V_1 \cdot N_{Fe} T_{NH4Fe(SO_4)_2/Ti^{3+}} \cdot 100}{G_1}$$

$$B\% = \frac{V_2 \cdot N_V \cdot T_{(NH_4)_2VO_3/Ti^{3+}} \cdot 100}{G_2}$$

$$C\% = \frac{V_3 \cdot N_V \cdot T_{(NH_4)_2VO_3/Ti^{3+}} \cdot 100}{G_3}$$

顶级地质论坛：http://bbs.3001.com/

则，　$Ti^{2+}\% = B - C - A$

$Ti^{3+}\% = 2A - (B - C)$

$Ti^{4+}\% = D - A$

$Ti^{3+}(Ti^{3+}/Fe^{2+})$——相当于試样中二价鉄的三价鈦量。

V_1——滴定第一称样所消耗的鉄鉞矾标准液的毫升数。

V_2——滴定第二称样所消耗的矾酸鉞标准溶液毫升数。

V_3——滴定第三称样所消耗的矾酸鉞标准溶液毫升数。

N_{Fe}——鉄鉞矾标准溶液的当量浓度。

N_V——釩酸鉞标准溶液的当量浓度。

$T_{NH_4Fe(SO_4)_2}/_{Ti^{3+}}$——鉄鉞矾标准溶液对三价鈦的滴定度。

$T_{(NH_4)_2VO_3}/_{Ti^{3+}}$——釩酸鉞标准溶液对三价鈦的滴定度。

G_1, G_2, G_3——第一，二，三称样克数。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第十二章　汞

§ 1　汞的主要矿物及其性質

現今已知的汞矿物并不多，全部約有 20 种，可分为下列五类。

1. 自然元素　如，自然汞、汞齐、金汞齐、銀汞齐等。
2. 硫化物和硒化物　如，辰砂、黑辰砂、灰硒汞矿等。
3. 硫酸盐　如，黑黝銅矿、硫汞銻矿等。
4. 氯化物及氯氧化物　如，甘汞，黃氯汞矿等。
5. 氧化物　如，橙紅石等。

这些矿物在自然界中，辰砂占絕大部分；黑辰砂，自然汞含量較少，至于其他的一些汞矿物則更少。下面是几种重要汞矿物的物理及化学性质。

辰砂　化学組成为 HgS，胭脂紅或硃紅色。比重 8.0—8.22。硬度 2.0—2.5。

不溶于盐酸、硝酸、苛性鉀及硫化銨中，但以浓硝酸长时間煮沸时能生成 $2HgS \cdot Hg(NO_3)_2$ 的白色沉淀，繼續煮沸則逐漸溶解成 $Hg(NO_3)_2$。在王水中能完全溶解。

黑辰砂　化学組成为 HgS，淡灰黑色。比重7.70。硬度 3 。

黑辰砂是辰砂变体后的次生矿物。与溶剂作用的情况与辰砂相似。

自然汞　化学組成为 Hg，錫白色。比重 13.6。

自然汞很容易和氯合成 $HgCl_2$。和硫长时間接触，則成 HgS。在盐酸和稀硫酸中不起作用。浓硫酸在普通的溫度下对自然汞的作用很微，但在加热时易成 $Hg(SO_4)$。稀硝酸与自然汞形成低价的硝酸盐 $Hg_2(NO_3)_2$，浓硝酸則形成高价汞的硝酸盐 $Hg(NO_3)_2$。王水与自然汞作用特别猛烈，而形成氯化汞。自

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

然汞与其他一些金屬能成固态或液态的汞齐。

§ 2 汞矿物相分析

对汞矿进行汞的物相分析时，通常是測定硫化汞和自然汞的分别含量。文献〔1〕提出用稀硝酸（1：1）溶解自然汞，而硫化汞不与稀硝酸作用，則留在残渣中：

$$Hg + 2HNO_3 = Hg(NO_3) + NO_2 + H_2O$$

这个方法的缺点是，当矿样中有其他一些硝酸可溶的硫化矿物存在时，或是硫化汞矿物含量多时，自然汞的測定結果往往偏低，甚至測定出的結果完全不可靠，其原因可能是：

（1）某些硫化矿物被硝酸分解后，所产生的硫与部分之自然汞作用形成硫化汞。

（2）自然汞被大量之硫化汞矿物或硫黄包住，致使其在硝酸溶液中溶解不完全。因此这个方法不适用于含大量硫化矿物的矿样的測定。

利用升华法可以得到比較滿意的結果〔27〕。自然汞的沸点为357°C，硫化汞需在530°C才升华，因此将矿样加热至360°C，便可使自然汞升华，而与硫化汞分离。

需用試剂：

硫酸：比重1.84；

硝酸：比重1.42；

高錳酸鉀：1%的溶液；

莫尔盐：2%的溶液；

鉄銨矾：10%的溶液；

还原鉄粉；

0.1N或0.2N的硫氰酸鉀标准溶液。

分析手續：

称取矿样0.5—1克通过干燥的长頸小漏斗，把矿样放入干燥的潘菲耳管的底球中，然后仍然以此漏斗加入0.5—1克还原鉄

顶级地质论坛：http://bbs.3001.com/

粉，使漏斗內壁附着的少量矿样带下。小心将矿样与鉄粉混匀，然后将小球放入加热至冒烟的硫酸浴中蒸煮，随时轉动玻管，繼續加热20—30分鐘，此时自然汞的汞滴凝聚于两球之間的玻管壁上，将潘菲耳管从硫酸浴中取出，待冷却后，将玻管口略向高傾斜，用煤气灯加热，使底球附近玻管軟化(注意，不能将底球加热)。玻管軟化后，将底球拉去，并将玻管口封閉。

待玻管冷却后，从玻管頂部加入3—5毫升浓硝酸，将玻管直立放入热水杯內，加热煮沸数分鐘，使金屬汞完全溶解，然后将玻管取出放入100毫升烧杯中，用玻棒輕敲玻管被拉长的部分，使之折断，此时含汞的硝酸溶液流入烧杯中，用蒸餾水洗滌玻管內壁，并将溶液用水稀释至50毫升。

在溶液中滴加1%的高錳酸鉀溶液至呈現稳定的紫色，然后再滴入2%的莫尔盐溶液，以除去过量之高錳酸鉀（至紅色消失为止）。以鉄銨矾为指示剂，用硫氰酸鉀标准溶液滴定。由此所測得的結果，即为自然汞的含量。

另外称取一份矿样測定全汞量，由全汞量的結果中減去自然汞的量，即得硫化汞的含汞量。



图 27　潘菲耳管

顶级地质论坛: http://bbs.

参考文献

1. B.B. 多利伏-多布洛沃尔斯基和 IO.B. 克利門科合著，矿石物相分析(1956年中譯本)。

2. 张宁范著，矿物学。

3. B.И.Смирпов Металлургия меди и никеля 1950, 415—424。

4. С.Ю.Файнберр, Анализ руд Цветных Металлов (1953)。

5. И.А.Каковский и М.Н.федорова, Заводская Лаборатория, 1950, №4.414。

6. Н.А.Тананаев, Журнал Аналитической Химии, 1947, №: 11,253。

7. В.Н.Подиайнова, Журнал Аналитической Химии, 1952, №11, 305。

8. Н.А.Филиппова, Е.М.Судиловская, Анализ руд Цветных Металлов и продуктов их переработки, 1956, №.14, 12。

9. Н.И.Солнуев, Р.И.Цудина, Анализ руд Цветных Металлов и продуктов их переработки, 1958,№, 14, 80。

10. Н.А.Филиппова, Е.М.Судиловокая, Анализ руд Цветных Металлов и продуков их переработки, 1958, №14, 120。

11. E.Frenay, R.Collee, und H.Grodent, Zeitschrift für Analytische chemio, 139 Boud 1953, 298。

12. О.А.Сонтина, Редкие Металлы, 1955。

13. А.Н.Зеликман, Г.В.Самсонов и О.Е.Креин, Металлургия Редких Металлов, 1954。

14. Н.И.Солнцев, К.Д.Леонтьева, Анализ руд Цветных Металлов и продуктов их перерабатктн, 1958, №14 155—168。

15. Silne Kallamatm,Analytical chemistry September, 1955,1433。

16. И.В.舍馬年科夫等，矿物原料化学和物理化学分析法(中譯本)。

17. П.В.Зверев И Н.В.Петрова Заводская латоратория, 1957, 1403。

18. Н.И.Солнцев, Э.И.Дубовицкая, Анализ руд Цветных Металлов и продуктов их переработки, 1956.№12, 24—26。

19. А.И.Пономарев, Методы Химического Анализа Минералов и горных пород, 1955。

20. Н.И.Стогний и А.Г. Кинининко, Заводекс Лаборатория, 1955, № 3 295。

21. И.Т.Тараненко, Заводекая Лаборатория, 1958 №, 101184。

22. Труды комиссии по аналитической Химии 111 (VI),М.Изд-во АН

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

C.C.C.P, 1951。

23. Warren C.Kreye and Herbert H.Kolloyy, Journal of The Electrochemical Societ, 1957, №8, 506。
24. С.Ф.Белов и Д.Н.Иванова,Заводская Лаборатория,1956, №2,1415。
25. Е.Г.Табанова и З.В.Соловьева, Заводская Лаборатория, 1956, №12,1417。
26. П.И.Веселата Журнал Аналитической Химии, 1958, ВЫП.5, 562。
27. 錢翠麟，矿物原料，1958 第四輯。
28. Sneed, Maynaard & Baasted Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.2.p.40。

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

参考文献

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/