

董亚妮, 熊英, 裴若会, 等. 砷矿石化学物相分析——雌黄和雄黄选择性分离条件研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 270–280. DOI: 10.15898/j.ykcs.202208050145.

DONG Yani, XIONG Ying, PEI Ruohui, et al. Chemical Phase Analysis of Arsenic Ores—A Study on Selective Separation Conditions of Orpiment and Realgar[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 270–280. DOI: 10.15898/j.ykcs.202208050145.

砷矿石化学物相分析——雌黄和雄黄选择性分离条件研究

董亚妮, 熊英, 裴若会, 张笑, 谢光晋, 崔长征

(陕西省地质矿产实验研究所有限公司, 陕西 西安 710054)

摘要: 雌黄和雄黄是两种含砷硫化物的共生矿物, 具有相似的理化性质, 砷矿石化学物相分析方法一直将雌黄和雄黄作为同一相态分析, 无法获得各自的含量, 影响该类矿石选冶研究。本文以湖南石门雌黄和雄黄砷矿石为研究对象, 采用单矿物选择分离技术, 对雌黄和雄黄样品的分离条件进行了研究。结果表明: 雌黄和雄黄单矿物采用 4mol/L 氨水溶液, 35℃ 水浴浸取 6h, 雌黄浸取率为 92.2%, 雄黄浸取率为 2.4%。分离雌黄后, 雄黄采用 2mol/L 氢氧化钠溶液浸取, 雄黄浸取率最高为 75.8%, 基于雄黄空间结构易被氧化, 加入碘可将雄黄氧化为易溶于碱的砷氧化物, 使雄黄浸取率提高至 92.2%, 实现雌黄和雄黄的选择性分离。通过 X 射线衍射仪、全自动矿物仪分析验证在此条件下雌黄和雄黄化学物相分析结果的正确度, 两种分析方法的测定值均与化学物相测定值的相对偏差小于 14.0%, 满足地质矿产实验室测试质量管理规范的要求。该选择性分离条件的确定, 有效地提高了雌黄和雄黄的浸取率, 对于以雌黄和雄黄为主的砷矿石化学物相分析方法制定奠定了基础。

关键词: 雌黄; 雄黄; 化学物相分析; 氨水; 氢氧化钠; 选择性分离条件

要点:

- (1) 采用单矿物选择分离技术, 确定雌黄和雄黄样品的分离条件。
- (2) 氨水是雌黄、雄黄选择性分离的良好浸取剂, 浸取率分别为 92.2%、2.4%。
- (3) 碘可将雄黄氧化成易溶于碱的砷氧化物, 雄黄浸取率从 75.8% 提高至 92.2%。

中图分类号: P574.2

文献标识码: B

自然界中, 砷主要以硫化物、硫铁化物、氧化物、砷酸盐等多种状态存在^[1]。雌黄和雄黄是常见的砷硫化物类矿物^[2]。中国雄黄雌黄矿产资源丰富, 名列世界前茅^[3]。雌黄和雄黄一起在低温热液矿床和硫质火山喷气孔产生, 所以雌黄是雄黄的共生矿物, 由于其共生和相似的物理化学性质, 很难实现雌黄和雄黄的分离。目前工业上脱砷(雌黄和雄黄)的方法有: 焙烧法^[4]、热压法和细菌氧化法等。焙烧法污染较大; 热压法技术要求高, 设备需耐腐蚀, 有高压高氧的危险, 投资大; 细菌氧化法具有投资少、工艺简单、环境友好的优点。刘荣丽等^[5]在处理含雌黄、雄黄的甘肃坪定金矿试验中, 采用细菌氧化砷

硫化物(雌黄和雄黄)的浸出效果明显; 刘树根等^[6]提出将细菌氧化脱砷技术用于含砷固体废渣的处理工艺中, 都没有涉及雌黄和雄黄的细菌氧化机理及雌黄、雄黄各自的浸出效果。袁秋红等^[7]研究了不同菌种对雌黄的生物浸出机理, 结果表明, 嗜酸氧化硫杆菌浸出雌黄的效果较好, 此研究也没有涉及对雄黄的浸取机理, 同时存在浸取周期长的不足。因此, 针对雌黄、雄黄共生矿建立一种高效、合理的化学物相分离分析方法, 对于雌黄、雄黄砷矿石勘查、评价、选矿工艺流程研究及工业应用具有重要的指导意义。

化学物相分析, 主要是利用矿物对特定化学试

收稿日期: 2022-08-05; 修回日期: 2024-03-07; 接受日期: 2024-03-16

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项项目(201211016-2); 陕西省地矿集团有限公司地质科研专项基金项目(KY201903)

作者简介: 董亚妮, 正高级工程师, 从事矿石分析方法研究。E-mail: 309118553@qq.com。

剂选择性溶解的性质,实现矿物中某种元素的分离,并测定其含量的化学分析技术。关于砷矿石的化学物相分析方法,《岩石矿物分析》给出雌黄和雄黄的浸取方法:采用1mol/L碳酸钠沸水浴浸取,雌黄和雄黄的浸取率分别为92%和64%(以砷计),这种方法虽然能浸取出雌黄和雄黄,但雌黄和雄黄在同一体系中无法实现分离,且雄黄的浸取率偏低^[1]。夏光祥等^[8]研究了高砷金矿中氨水脱砷性能,结果表明氨水可溶解雌黄。马红周等^[9]研究表明碱性溶液可将金矿中的雄黄(AsS)及毒砂(FeAsS)分解为As₂O₃和FeS₂,在较优的砷浸取条件下,砷的浸取率达到80.10%。这为后期雌黄和雄黄浸取剂的选择提供依据。

湖南石门雄黄矿是世界上最大的雄黄和雌黄矿之一^[10],已有2000多年的开采历史^[11],该矿床中的雄黄和雌黄矿物具有“标本”级特征。本文以湖南石门雄黄雌黄矿床的矿石为母本,从中挑选出雌黄和雄黄单矿物,用氨水浸取雌黄;用氢氧化钠溶液浸取雄黄,加入氧化剂碘,将雄黄氧化成易溶于碱的砷氧化物,从而有效地提高了雄黄的浸取率。基于此,建立了雌黄和雄黄的化学物相选择性分离条件,在该条件下有助于解决雌黄雄黄共生矿难分离的技术问题,也为后期雌黄雄黄的综合利用奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICP-OES 7400型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国)。主要工作条件为:高频发生器射频功率1150W,工作气体为高纯氩气,雾化器流速0.6L/min,辅助气流速0.5L/min,泵速50r/min,观测高度为12mm,波长为189.042nm或193.759nm(用于测量砷的氧化相和毒砂相)。

分析天平(分度值0.1mg)。恒温水浴振荡器(江苏金怡仪器科技有限公司),振荡频率180±20r/min。水浴锅(含隔层,使容器不与加热器或水浴锅底直接接触)。控温电热板(天津拓至明实验仪器技术开发有限公司),温控范围100~350℃。

1.2 标准溶液和主要试剂

砷标准溶液[p(As)=1.00mg/mL](国家有色金属及电子材料分析测试中心,GSB 04-1714-2004)。

6种浸取剂及洗液:2mol/L盐酸(西安三浦化学试剂有限公司,36.0%~38.0%);4mol/L氨水溶液(天津市富宇精细化工有限公司,25.0%~28.0%);2mol/L氢氧化钠溶液(天津市大茂化学试剂厂,

96.0%);1g碘固体(天津市津北精细化工有限公司,99.8%);15.7mol/L硝酸(西安三浦化学试剂有限公司,65.0%~68.0%);17.8mol/L硫酸(成都市科隆化学品有限公司,95.0%~98.0%);氨水(5:95,天津市富宇精细化工有限公司,25.0%~28.0%)。

浸出液分析所用试剂:1g/L酚酞指示剂溶液(天津市致远化学试剂有限公司);50%硫酸溶液(95.0%~98.0%,成都市科隆化学品有限公司);500g/L碘化钾溶液(99.0%,天津市津北精细化工有限公司);200g/L酒石酸钠溶液(99.0%,天津化学试剂有限公司);5g/L淀粉溶液(天津化学试剂有限公司);0.01mol/L硫代硫酸钠溶液(99.0%,天津市登科化学试剂有限公司);50%氨水溶液(25.0%~28.0%,天津市富宇精细化工有限公司);120g/L碳酸氢钠饱和溶液(99.5%,天津市北联精细化学品开发有限公司);0.01mol/L碘标准溶液(99.8%,天津市津北精细化工有限公司)。

配制浸取剂的试剂均为优级纯,实验室用水为符合GB/T 6682—2008的二级水。

1.3 实验样品

样品采自湖南常德石门县雌黄雄黄矿床,从中挑选5~8块标本,分别加工制备成光片、薄片(编号:BB-1、BB-2、BB-3、BB-4、BB-5、BB-6、BB-7、BB-8),用于岩矿鉴定分析。化学物相分析的样品粒度为0.100~0.074mm(实验确定)。

选择性分离条件试验的单矿物样品:从0.25mm试验样品中挑选出雌黄2g、雄黄2g和毒砂4g,将单矿物用玛瑙碾钵小心磨至0.100~0.074mm(边磨边用显微镜检查粒径),未获得砷华单矿物。

实验样品:人工初选样品(编号:SY-1、SY-2、SY-3、SY-4、SY-5);配制样品(编号:SH-7、SH-6、SH-3、SH-2、SH-9),砷含量约为5%~28%(参考砷矿床工业品位)。样品的均匀性均满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》第2部分:岩石矿物分析试样制备(DZ/T 0130.2—2006)的要求。

1.4 砷矿石样品化学物相分析溶液的制备

按照流程图1的步骤进行样品制备。称取0.2000~0.5000g样品于250mL玻璃锥形瓶中,加入100mL 2mol/L盐酸,加塞,室温下振荡浸取1.5h,过滤,水洗涤,得残渣1、滤液1(砷氧化物相溶液)。将残渣1放回原锥形瓶中,加入100mL 4mol/L氨水,于35℃恒温水浴器中振荡浸取6h,过滤,用5%氨水洗涤,得残渣2、滤液2(雌黄相溶液)。将残渣2放回原锥形瓶中,加入100mL 2mol/L氢氧化钠溶液,

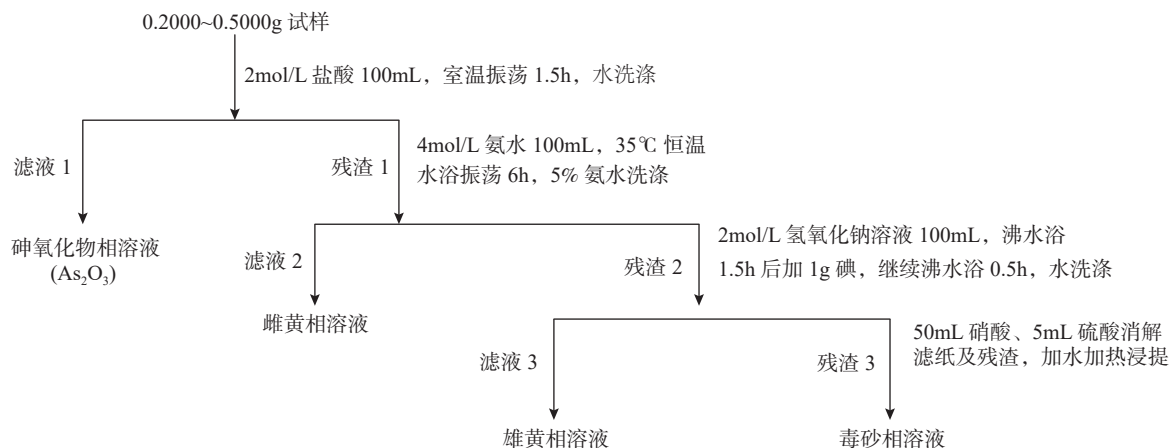


图1 以雌黄和雄黄为主的砷矿石化学物相分析方法流程

Fig. 1 Process flow of chemical phase analysis of arsenic ore dominated by orpiment and realgar.

沸水浴浸取 1.5h(间隔 15min 搅拌一次), 加入 1g 碘, 继续沸水浴浸取 0.5h(间隔 8min 搅拌一次), 取下, 加水过滤, 水洗涤, 得残渣 3、滤液 3(雄黄相溶液)。将残渣 3 放回原锥形瓶中, 加入 50mL 硝酸、5mL 硫酸, 在电热板上消解至冒三氧化硫白烟, 溶液呈无色或浅黄色(若呈黑色, 补加硝酸, 不能蒸干), 取下冷却, 加入 20mL 水, 加热浸提, 得到毒砂相溶液。

2 结果与讨论

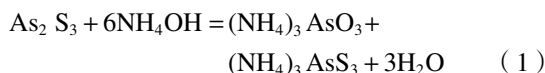
2.1 样品岩矿鉴定与赋存状态

杨世平等^[12]采用偏光显微镜镜下鉴定、电子探针(EPMA)定性和定量分析相结合的技术手段测定富硫独居石中的硫、稀土元素等主要化学成分含量, 研究其地球化学特征以及成因。秦玉娟等^[13]通过电子探针中的背散射电子图像分析、定量分析与元素面分析等技术方法, 综合分析测试枝管藻化石的微观结构与成分, 发现了藻体的疑似孢子囊及白云石化现象, 此类研究旨在提供一种更为精准的分析技术方法。

本实验采用电子探针及光薄片显微技术, 对湖南石门雌黄雄黄矿石样品(编号: BB-1、BB-2、BB-3、BB-4、BB-5、BB-6、BB-7、BB-8)的结构特征及其元素的赋存状态进行研究, 其电子探针照片及光薄片显微照片如图2所示。结果表明, 湖南石门雌黄和雄黄矿石是赋存于白云石大理岩中的砷矿石, 含砷矿物的主要成分是雌黄和雄黄, 其次有砷华以及微量的斜方砷铁矿、自然砷; 雌黄、雄黄与砷华互为镶嵌。雌黄是具有短柱状或板状结构的晶体, 雄黄晶体充填于碳酸盐矿物之间, 形成柱状、块状或似结状结构^[14]。

2.2 雌黄选择性分离条件的建立

夏光祥等^[15-16]在水浴温度 20~50℃、氨水浓度 1~4mol/L、浸取时间 1~8h 条件下, 雌黄可溶解 30~80g/L, 雄黄只溶解 0.5~1.6g/L。稀氨水溶解雌黄的反应如下:



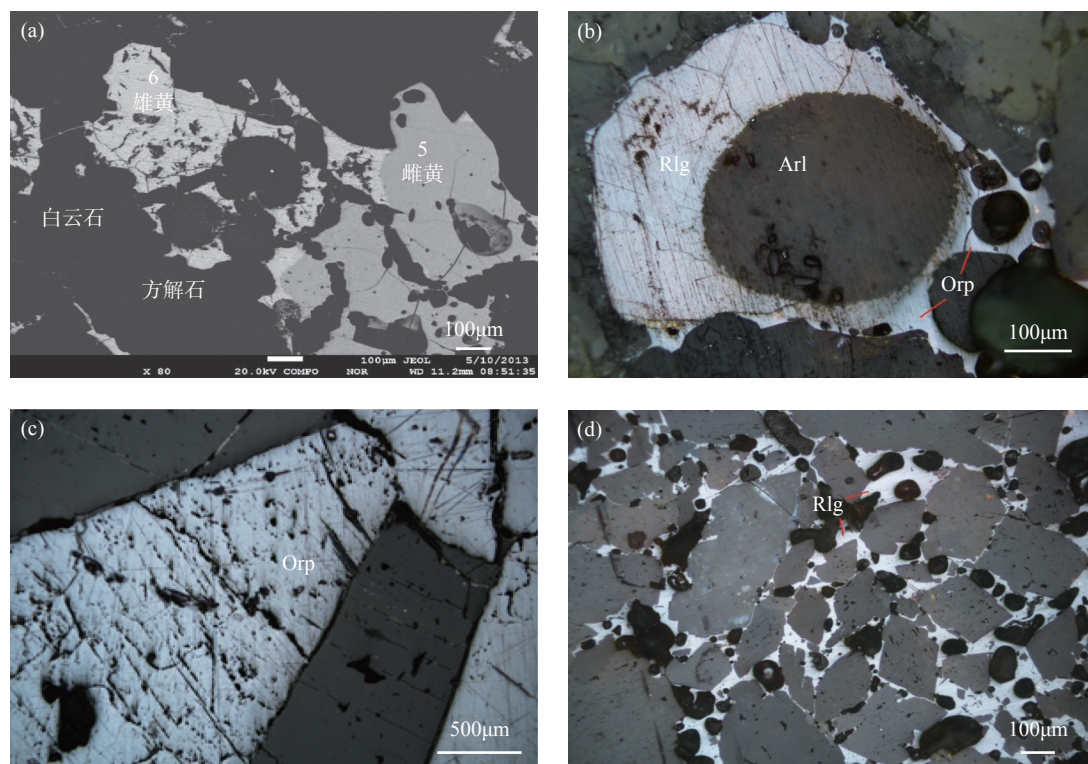
由反应式(1)可知, 当有 NH_4OH 存在时, 反应向右进行, 溶解雌黄。基于此条件, 本实验对雌黄、雄黄分离的浸取条件(温度、氨水浓度和浸取时间)进行单因素优化试验, 结果如图3所示。

通过单矿物优化实验, 雌黄的最佳浸取条件为: 水浴温度 35℃, 氨水浓度 4mol/L, 浸取时间 6h。在此条件下, 雌黄、雄黄^[17]、毒砂的浸取率分别为 92.2%、2.4%、3.2%(浸取率以砷计), 两份平行样的相对偏差不超过 5%, 雌黄、雄黄、毒砂为镜下挑选单矿物, 砷含量分别为 60.6%、70.0%、46.0%(文中出现雌黄、雄黄、毒砂的水平含量相同)。

2.3 雄黄选择性分离条件的建立

2.3.1 雄黄浸取剂的研究

碱性溶液对雄黄有一定的溶解作用^[1]。张国庆等^[18]在碱性条件下对毒砂的浸取进行研究, 毒砂释放出的 Fe 形成了 Fe 的氧化物沉淀, 阻碍毒砂的继续氧化, 使毒砂的浸取率低。因此, 本文选择碳酸氨、碳酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾 4 种浸取剂, 对雄黄毒砂进行浸取试验。结果表明: 用碳酸氨溶液浸取时, 雄黄的浸取率为 1.5%、毒砂的浸取率为 1.2%; 用碳酸钠溶液浸取时, 雄黄的浸取率为 64%、毒砂的浸取率为 1.0%; 用氢氧化钾溶液浸取时有黑



a—电子探针照片; b—雄黄(Rlg)被砷华(Arl)、雌黄(Orp)交代, 雌黄分布于雄黄边部; c—雌黄(Orp)的板状晶体; d—雄黄(Rlg)的似结状结构。

a. Electron probe photo; b. Realgar (Rlg) is replaced by arsenic (Arl) and orpiment (Orp), orpiment is distributed on the edge of realgar; c. Plate crystals of orpiment (Orp); d. Knot-like structure of realgar (Rlg).

图2 湖南石门矿石电子探针照片(a)及光薄片显微照片(b, c, d)

Fig. 2 Electron probe photograph (a) and optical thin section micrographs (b, c, d) of Shimen ore in Hunan.

色沉淀生成, 毒砂的浸取率为 2.5%, 表明氢氧化钾不能有效地浸取雄黄; 而氢氧化钠溶液浸取时, 雄黄的浸取率为 70.2%, 毒砂的浸取率为 2.2%, 因此, 选择氢氧化钠溶液为雄黄的浸取剂。进而对氢氧化钠溶液浸取雄黄时的温度、浓度和时间进行条件优化试验。实验结果表明, 在氢氧化钠溶液浓度为 2mol/L, 沸水浴, 浸取 2h 时, 雄黄的浸取率最高为 75.8%, 毒砂的浸取率为 3.7%。

由实验结果可知, 该浸取率不满足于雄黄后期的加工利用。为了实现雄黄在多个领域的价值, 因此, 提高雄黄的浸取率是目前首要解决的问题。

2.3.2 雄黄氧化剂的研究

雄黄主要以硫化砷的形态存在, 硫化砷中 As 的价态为+2 价, 而 As(II) 的硫化物在碱性溶液中的溶解度不高。雄黄因空间结构易被氧化^[19], 其中 As(II) 的硫化物常被氧化成 As(III)、As(V) 的氧化物后释放在碱性溶液中, 可以提高雄黄的溶解度。因此, 实验进一步探究了不同氧化剂对雄黄浸取率的影响。

(1) 采用 H₂O₂ 氧化雄黄^[20]

雄黄可与 H₂O₂ 作用, 反应较慢, 但芬顿试剂(亚铁和 H₂O₂) 中亚铁可以活化过氧化氢分子产生活性自由基(·OH), 加快氧化反应历程^[21-22]; 而毒砂在 H₂O₂ 作氧化剂条件下, 用氢氧化钠作调整剂, 可促使砷黄铁矿表面形成铁的氢氧化物薄膜, 从而抑制毒砂进一步氧化。因此, 进行了 H₂O₂ 氧化雄黄试验。

称取雄黄、毒砂单矿物四组, 在 2mol/L 氢氧化钠溶液中, 分别加入 FeSO₄ 和不同量 H₂O₂, 沸水浴 2h, 过滤, 测定滤液中 As 含量。

在浸提过程中, 雄黄颜色逐渐变浅, 雄黄的浸取率为 94%, 一是由于雄黄在碱性条件下, 表面吸附的含氧阴离子如 OH⁻, 能够改性吸附位点和结构环境; 二是由于亚铁对 H₂O₂ 分子的活化, 这两方面原因有效地促进 H₂O₂ 对雄黄的氧化^[23], 提高了雄黄的浸取率; 但浸取雄黄的同时, 毒砂单矿物由灰黑色逐渐变为黄色, 说明毒砂表面已被 H₂O₂ 严重氧化^[24]。此时毒砂浸取率高达 50%, 所以应选择氧化性较弱的氧化剂进行试验。

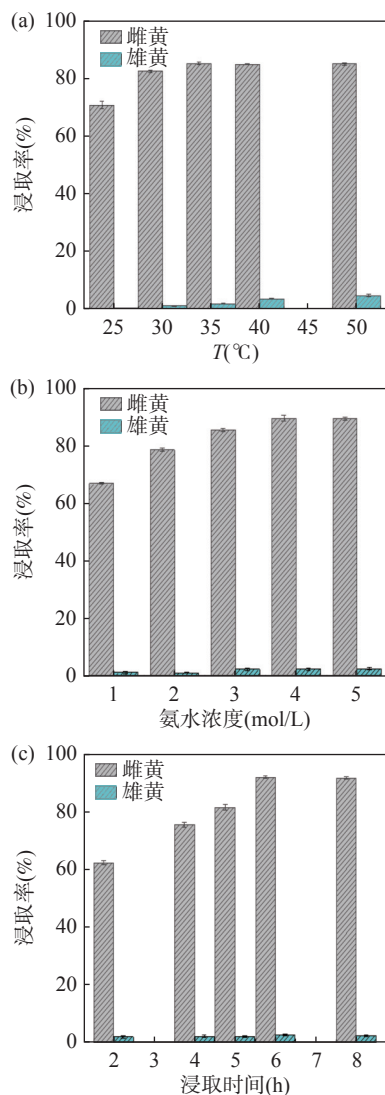


图3 不同温度 (a)、氨水浓度 (b) 和浸取时间 (c) 下雌黄和雄黄的提取率

Fig. 3 The extraction rates of orpiment and realgar at different temperatures (a), different concentrations of ammonia (b), and different extraction time (c).

(2) 采用 I_2 或 $KMnO_4$ 溶液氧化雄黄

称取雄黄、毒砂单矿物两组, 一组加入 $1g I_2$, 另一组加入 $1mL 0.5\% KMnO_4$ 溶液, 在 $2mol/L$ 氢氧化钠溶液中, 沸水浴 2h, 过滤, 测定滤液中的砷, 并计算雄黄、毒砂的浸取率。结果表明: 在氧化剂 I_2 、 $KMnO_4$ 存在下, 雄黄浸取率均达 90% 以上, 但在氧化浸取过程中, 加入 $KMnO_4$ 的溶液出现深紫色沉淀, 可操作性差, 所以本实验选择 I_2 作氧化剂。进而对 I_2 氧化雄黄进行条件优化, 当氧化时间为 30min, I_2 用量为 $1.0g$ 时, I_2 的氧化作用使雄黄的浸取率提高至 92.2%, 同时有 26.3% 的毒砂浸出。该条件对雄黄

的浸取效果最佳, 但对毒砂的试验效果不理想。

抑制毒砂溶解的研究: 毒砂的分子式为 $FeAsS$, Fe 和 As 的摩尔比为 1:1。黄铁矿中 Fe 在氢氧化钠溶液中也有浸出, 对校正毒砂有很大影响, 因此采用分析 Fe 的含量来校正毒砂结果是不可行的。木质素磺酸钠对毒砂氧化有抑制作用^[25-26], 但抑制效果不理想。以雌黄、雄黄为主的砷矿石样品中毒砂为少量或微量 (这属于此类矿物的特性), 因此, 选择毒砂浸取率少的碘作为雄黄的氧化剂。

2.4 分析方法准确度

2.4.1 X 射线衍射、全自动矿物分析与化学物相分析方法比对

熊英等^[27]通过 X 射线衍射分析验证了锑矿石化学物相分析方法的正确度。本文采用 X 射线衍射分析仪、全自动矿物分析仪对砷矿石中雌黄、雄黄矿物相成分进行分析, 将其分析结果与化学物相分析结果比对, 验证了化学物相分析结果的正确度 (砷矿石化学物相目前没有有证标准物质)。

(1) X 射线衍射分析验证

车东等^[28]利用 X 射线衍射全谱拟合法对三种朱砂样品进行定量分析, 该方法既能对朱砂真伪进行鉴别, 又可快速准确地计算矿物药朱砂中各物相成分。张立平^[29]开发了用 X 射线衍射仪测定四氧化三钴中亚钴含量的方法, 该方法可对钴酸锂原材料成分进行定量分析。

本文采用 X 射线衍射仪分析砷矿石样品中砷矿物含量 (砷含量小于 1% 的砷矿物, X 射线衍射仪不能报出检测结果), 数据为三次平均值, 结果见表 1。SY-1、SY-2、SY-3、SY-4、SY-5 样品中雌黄的 X 射线衍射测定值与化学物相测定值相比, 其相对偏差最高为 -12.0%, 雄黄的 X 射线衍射测定值与化学物相测定值相比, 其相对偏差最高为 -11.3%。雌黄和雄黄的 X 射线衍射测定值与化学物相测定值相比, 相对偏差均小于 14.0%, 数据偏差满足 DZ/T 0130.3—2006 质量规范的要求。

(2) 全自动矿物分析验证

矿物学参数自动定量分析测试系统 (Mineral liberation analyzer, MLA), 是目前先进的工艺矿物学参数自动定量分析测试系统。MLA 由一台 FEI 扫描电镜和一个或两个 EDAX 能谱构成, 其基本工作原理为: 首先利用背散射电子图像区分不同物相, 同时结合能谱分析快速准确地鉴定矿物并采集相关信息, 然后通过现代图像分析技术进行数据的计算与处理从而获取所需的工艺矿物学研究参数。刘婷婷

表 1 砷矿石中雌黄和雄黄化学物相分析数据与 X 射线衍射分析仪分析数据比对

Table 1 Comparison of the measured data obtained by chemical phase analysis and those of X-ray diffraction analyzer for orpiment and realgar in arsenic ores.

样品编号	雌黄			雄黄		
	化学物相 As 测定值 (%)	X 射线衍射 As 测定值 (%)	相对偏差 (%)	化学物相 As 测定值 (%)	X 射线衍射 As 测定值 (%)	相对偏差 (%)
SY-1	6.36	6.5	-1.1	4.38	4.5	-1.4
SY-2	2.33	2.0	7.6	2.39	3.0	-11.3
SY-3	2.45	2.0	10.1	4.98	5.0	-0.2
SY-4	2.12	2.7	-12.0	8.83	9.0	-0.95
SY-5	4.69	5.0	-3.2	12.12	12.0	0.50

等^[30]以 MLA 为主要工艺矿物学研究手段,结合扫描电镜、化学多元素分析、能谱分析等方法,为广西某铜铅锌银多金属矿产品掺假案件提供可靠证据。

本文使用全自动矿物分析仪对砷矿石样品进行矿物定量扫描分析(该样品中砷华相和毒砂相含量较低,MLA 未能给出检测结果),数据为三次平均值,结果见表 2。样品 SH-7、SH-6、SH-3、SH-2、SH-9 中雌黄 MLA 测定值与化学物相测定值的相对偏差最高为 11.0%,而雄黄 MLA 测定值与化学物相测定值的相对偏差最高为 13.7%。雌黄和雄黄 MLA 测定值与化学物相测定值的相对偏差均小于 14.0%,数据偏差满足《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分:岩石矿物化学成分分析质量规范》(DZ/T 0130.3—2006)质量规范的要求。

2.4.2 方法精密度

(1) 各矿物相相态数据加和与全量分析数据结果比对

实验样品各矿物相相态数据加和与全量分析数据比对见表 3。SH-7、SH-6、SH-3、SH-2、SH-9 低含量到高含量样品各矿物相相态数据加和与全量分析

数据的相对标准偏差均小于 5%,结果满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》第 3 部分:岩石矿物化学成分分析质量规范 (DZ/T 0130.3—2006) 要求。

(2) 验证各矿物相化学物相分析方法的重复性限和再现性限

按照《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》(GB/T 6379.2—2004) 的要求。邀请 8 家实验室(安徽省地质实验研究所、河南省岩石矿物测试中心、湖北省地质实验测试中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、山东省地质科学研究院、西北有色地质研究院、中南冶金地质研究所、贵州省地质矿产中心实验室)共同参与精密度协作试验。本次协作实验仅对化学选择性分离流程进行验证,依据化学物相方法选择对应的测量方法。在 SH-7、SH-6、SH-3、SH-2、SH-9 五个样品中,每个样品分取 4 份重复分析样品已提前抽取密码编号,但每个样品只需提供单次测量结果,确保重复测定的客观性。根据 8 家实验室的精密度协作实验数据,从统计学角度,验证精密度的可行性^[31-32]。经 Grubbs

表 2 砷矿石中雌黄和雄黄化学物相分析数据与全自动矿物分析仪分析数据比对

Table 2 Comparison of measured data obtained by chemical phase analysis and those of automatic mineral analyzer for realgar and orpiment in arsenic ores.

样品编号	雌黄			雄黄		
	化学物相分析 As 测定值 (%)	MLA 分析 As 测定值 (%)	相对偏差 (%)	化学物相分析 As 测定值 (%)	MLA 分析 As 测定值 (%)	相对偏差 (%)
SH-7	2.62	3.46×0.606=2.10	11.0	2.32	2.51×0.700=1.76	13.7
SH-6	3.01	5.23×0.606=3.17	-2.6	4.70	6.48×0.700=4.53	1.7
SH-3	3.23	5.85×0.606=3.54	-4.6	8.04	11.24×0.700=7.86	1.1
SH-2	4.94	8.37×0.606=5.07	-1.3	12.52	17.32×0.700=12.12	1.6
SH-9	17.01	25.99×0.606=15.75	3.8	9.30	12.71×0.700=8.89	2.3

注:雌黄电子探针分析结果 w(As)=60.6%;雄黄电子探针分析结果 w(As)=70.0%。

表 3 砷矿石各矿物相数据加和与全量数据的相对偏差

Table 3 The relative standard deviation of the sum of the data of each mineral phase and the total data of arsenic ores.

样品编号	全量 As 测定值 (%)	相态加和 As 测定值 (%)	相态加和与全量的相对偏差 (%)
SH-7	5.70	5.84	-1.2
SH-6	8.71	8.65	0.35
SH-3	12.72	12.72	0.00
SH-2	18.95	18.87	0.21
SH-9	27.90	28.06	-0.29

法和 Cochron 法检验,剔除各项(总砷、砷华中砷、雌黄中砷、雄黄中砷、毒砂中砷)检测结果的离群值,重新进行检验和统计。样品的总量和各个矿物相分量均具有 5 个不同浓度梯度,计算分析方法的重复性限、再现性限。实验结果(表 4)表明,分析方法的重复性限和再现性限具有良好的线性关系,进一步证实分析方法具有较好的稳定性,为砷矿石化学物相分析的质量控制提供科学依据。

3 结论

长期以来,在砷矿石化学物相分析中,雌黄和雄黄作为砷硫化相,采用碳酸钠沸水浴浸取,这种传统方法虽然能浸取雌黄和雄黄,但雌黄和雄黄在同一

表 4 砷矿石各矿物相化学物相分析方法的重复性限和再现性限

Table 4 Repeatability and reproducibility limits of chemical phase analysis of arsenic ores.

总砷及相关化学物相中砷	范围或水平 $m(\%)$	重复性限 $r(\%)$	再现性限 $R(\%)$
总砷	5.59 ~ 27.78	$r=0.26+0.0016m$	$R=-0.55+0.60\ln(m)$
砷华中砷	0.29 ~ 0.72	$r=0.019+0.087m$	$R=-0.0049+0.55m$
雌黄中砷	2.74 ~ 17.13	$r=0.029+0.076m$	$R=0.74+0.061m$
雄黄中砷	2.38 ~ 12.35	$r=0.19+0.023m$	$R=0.82-0.0007m$
毒砂中砷	0.24 ~ 0.88	$r=0.038+0.080m$	$R=0.035+0.23m$

体系中无法实现分离,且雄黄的浸取率低。本文以湖南石门雌黄和雄黄砷矿石为研究对象,人工选取雌黄和雄黄单矿物标本,通过电子探针照片及光薄片显微照片,确定雌黄和雄黄的空间结构和赋存状态。对雌黄和雄黄进行选择分离条件试验研究,4mol/L 氨水对雌黄的浸取率可达 92.2%;加入碘可使 2mol/L 氢氧化钠溶液对雄黄的浸取率从 75.8%提高至 92.2%。在此条件下,通过 X 射线衍射仪、全自动矿物仪分析验证了雌黄和雄黄化学物相分析结果的正确度。

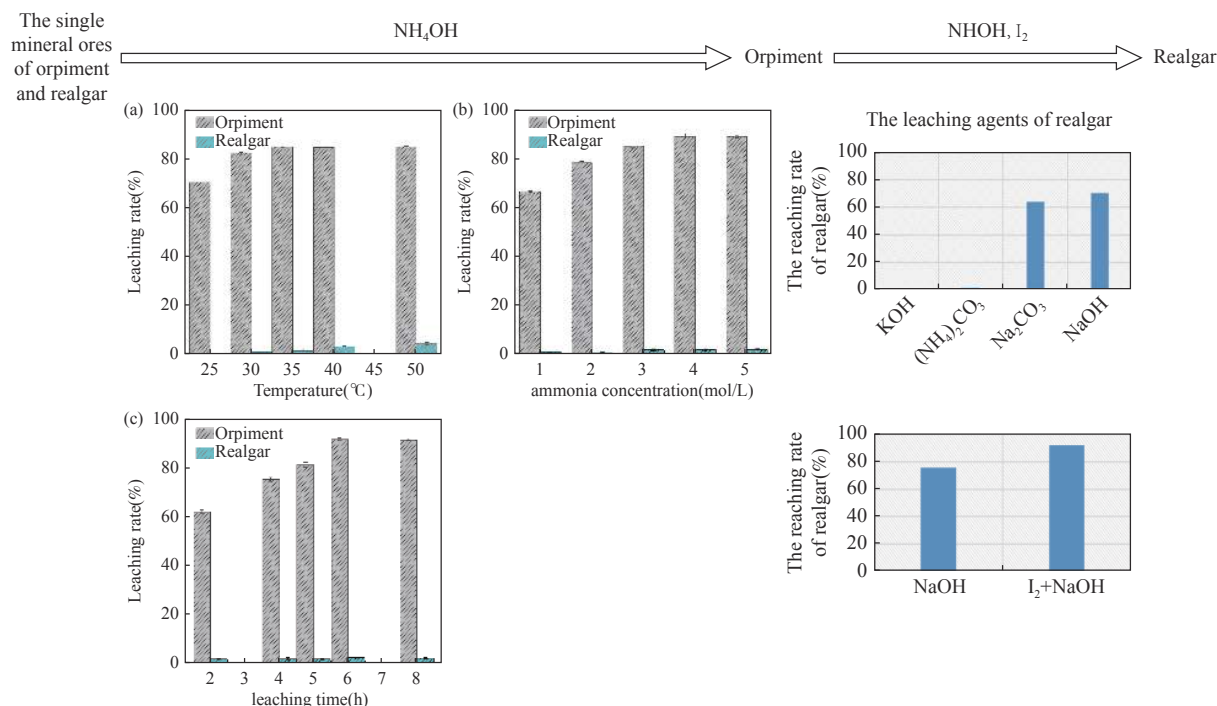
该选择性分离条件的确立,为以雌黄和雄黄为主的砷矿石化学物相分析方法的建立奠定了基础。已获得国家发明专利“一种雌黄和雄黄的化学物相选择性分离方法”。

Chemical Phase Analysis of Arsenic Ores—A Study on Selective Separation Conditions of Orpiment and Realgar

DONG Yani, XIONG Ying, PEI Ruohui, ZHANG Xiao, XIE Guangjin, CUI Changzheng
(Shaanxi Experimental Research Institute of Geology and Mineral Resources Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The separation conditions of orpiment and realgar samples were determined by single mineral selective separation technique.
- (2) Ammonia was a good leaching agent for the selective separation of orpiment and realgar, and the leaching rates were 92.2% and 2.4%, respectively.
- (3) Iodine can oxidize realgar into arsenic oxide soluble in alkali, and the leaching rate of realgar was increased from 75.8% to 92.2%.



ABSTRACT: As a rich symbiotic mineral resource, orpiment (As_2S_3) and realgar ($\text{AsS}/\text{As}_2\text{S}_2/\text{As}_4\text{S}_4$) are common sulfide minerals of arsenic. However, due to their similar chemical properties, the chemical phase analysis method of arsenic has always taken these two minerals as the same phase analysis and determination, and cannot obtain their respective contents. In the research, the orpiment and realgar arsenic ores of Shimen in Hunan Province were taken as the object. The separation conditions of orpiment and realgar samples were studied by single-mineral selective separation technology. The single mineral of orpiment and realgar was leached with 4mol/L ammonia solution and a 35°C water bath for 6h. The extraction rate of orpiment and realgar was 92.2% and 2.4% respectively. Realgar was leached with sodium hydroxide solution, the extraction of realgar was 75.8%. Due to the spatial structure of realgar being oxidized, the addition of iodine can oxidize it into arsenic oxide that is easily soluble in alkali, increasing the extraction rate to 92.2%. The building of the selective separation conditions lays the foundation for the development of chemical phase separation methods for arsenic ores mainly composed of orpiment and realgar. The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202208050145>.

KEY WORDS: orpiment; realgar; chemical phase analysis; ammonia; sodium hydroxide; selective separation conditions

BRIEF REPORT

Significance: Orpiment and realgar are common arsenic sulfide minerals^[2] and are produced together in low-temperature hydrothermal deposits and sulfur volcanic fumaroles, so orpiment is a symbiotic mineral of realgar. It is difficult to achieve the separation of orpiment and realgar due to its symbiosis and similar physicochemical properties. At present, there are several methods for arsenic removal in industry, including roasting^[4], hot pressing, and bacterial oxidation. The roasting method causes significant pollution; The hot pressing method requires high technical requirements, which need a corrosion-resistant equipment and has the risk of high pressure and high oxygen; The bacterial oxidation method has the advantages of low investment, simple process, and environmental friendliness. Liu Rongli et al.^[5] conducted an experiment on the treatment of Pingding gold mine in Gansu Province, which contains both orpiment and realgar; Liu Shugen et al.^[6] proposed the application of bacterial oxidation arsenic

removal technology in the treatment process of arsenic containing solid waste residue; Yuan Qihong et al.^[7] studied the biological leaching mechanism of different bacterial strains on orpiment. The results of such studies indicate that bacterial oxidation methods can not effectively separate orpiment and realgar from minerals or solid waste residue, and their respective leaching rates cannot be obtained. Meanwhile, these exist a disadvantage of long leaching cycles. Thus, the establishment of an efficient and reasonable chemical phase separation and analysis method for the symbiotic ore of orpiment and realgar has guiding significance for the exploration, evaluation, beneficiation process research and industrial application of arsenic ore.

Methods: The arsenic ores of Shimen in Hunan Province were collected and analyzed. The single minerals of orpiment and realgar were selected from the 0.25mm test samples, and the single minerals were carefully ground to 0.100-0.074mm with agate mortar (the particle size was observed with a microscope while grinding). The single mineral selective separation technology was used to separate the single mineral samples of 0.100-0.074mm. Ammonia was used to extract orpiment. Sodium hydroxide solution was used to extract realgar, and oxidant iodine was added to oxidize realgar into arsenic oxide that was easily soluble in alkali, thus effectively improving the leaching rate of realgar.

Data and Results: Through the single mineral optimization experiment, the optimal leaching conditions of orpiment were as follows: water bath temperature 35℃, ammonia concentration 4mol/L, and leaching time 6h. Under these conditions, the leaching rates of orpiment, realgar and arsenopyrite were 92.2%, 2.4% and 3.2%, respectively. Four kinds of leaching agents, namely ammonia carbonate, sodium carbonate, sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide, were selected to carry out leaching tests on realgar arsenopyrite. During the leaching of the ammonia carbonate solution, the leaching rate of realgar and arsenopyrite was 1.5% and 1.2%, respectively; for the leaching agent of sodium carbonate, the leaching rate of realgar and arsenopyrite was 64% and 1.0%, respectively; in potassium hydroxide solution, black precipitate was formed and the leaching rate of arsenopyrite was 2.5%, indicating that potassium hydroxide could not effectively leach realgar; in NaOH solution, the leaching rate of realgar was 70.2% and that of arsenopyrite was 2.2%, so NaOH solution was selected as an extracting agent of realgar. Further condition optimization showed that when the concentration of NaOH solution was 2mol/L and boiling water bath for 2h, the highest leaching rate of realgar was 75.8%, and the leaching rate of arsenopyrite was 3.7%. Realgar is susceptible to oxidation due to its spatial structure, in which the sulfide of As(Ⅱ) is often oxidized to the oxide of As(Ⅲ, Ⅴ) and released in alkaline solution, which can improve the solubility of realgar. Therefore, the effects of different oxidants on the extraction rate of realgar were further explored. H₂O₂ was used to oxidize realgar, and the leaching rate of realgar was 94%, where the single mineral of arsenopyrite gradually changed from gray-black to yellow while leaching realgar, indicating that the surface of arsenopyrite was severely oxidized by H₂O₂. At this time, the leaching rate of arsenopyrite was as high as 50%, so the oxidant with weak oxidation should be selected for the test. I₂ or KMnO₄ were used to oxidize realgar. In the presence of oxidants I₂ and KMnO₄, the extraction rate of realgar was more than 90%, but during the oxidative leaching process, the solution with KMnO₄ appeared as a dark purple precipitate and had poor operability, so I₂ was selected as the oxidant in this experiment. The oxidation of I₂ increased the leaching rate of realgar to 92.2%, and 26.3% of the arsenopyrite was leached. This condition had the best effect on the leaching of realgar, but the experimental effect on arsenopyrite was not ideal. For the arsenic ore dominated by orpiment, the content of arsenopyrite was small or trace, and the leaching of arsenopyrite did not affect the selective separation results of realgar. Under the condition of selective separation, the relative deviation between the analytical values of orpiment and realgar samples and the measured values of X-ray diffractometer and automatic mineral analyzer was less than 14.0%.

参考文献

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析 (第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 280-282.
The editorial committee of "Rock and Mineral Analysis". Rock and Mineral Analysis (The fourth edition: Vol. III)[M]. Beijing: Geological Press, 2011: 280-282.
- [2] 宣之强. 中国砷矿资源概述[J]. 化工矿产地质, 1998, 20(3): 205-210.
Xuan Z Q. An overview of arsenic resources in China[J]. Geology of Chemical Minerals, 1998, 20(3): 205-210.
- [3] 熊先孝. 中国雄黄雌黄矿床类型成矿机制与找矿方向[J]. 化工矿产地质, 1999, 21(2): 76-79.
Xiong X X. Metallogenic mechanism and prospecting direction of realgar orpiment deposit types in China[J]. Chemical Mineral Geology, 1999, 21(2): 76-79.
- [4] 赵欣, 张干. 含砷金精矿的处理方法[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(6): 7-9.
Zhao X, Zhang G. Treatment method of arsenic-bearing gold concentrate[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2007, 28(6): 7-9.
- [5] 刘荣丽, 伍赠玲, 戴红光, 等. 甘肃坪定金矿含砷硫化矿的细菌浸出[J]. 矿产综合利用, 2006(5): 6-8.
Liu R L, Wu Z L, Dai H G, et al. Bioleaching of as-containing sulphide ore of Pingding gold mine in Gansu[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2006(5): 6-8.
- [6] 刘树根, 田学达. 含砷固体废物的处理现状与展望[J]. 湿法冶金, 2005, 24(4): 183-186.
Liu S G, Tian X D. Situation and prospect on treating of arsenic-containing solid waste[J]. Hydrometallurgy of China, 2005, 24(4): 183-186.
- [7] 袁秋红, 王跃虎, 张广积, 等. 不同菌种对雌黄的生物浸出机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1234-1240.
Yuan Q H, Wang Y H, Zhang G J, et al. Bioleaching mechanism of orpiment with different bacteria strains[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1234-1240.
- [8] 夏光祥, 石伟, 吴林荣, 等. 碱性催化氧化含砷难处理金矿石的理论及工艺研究[J]. 黄金, 1996, 17(2): 27-33.
Xia G X, Shi W, Wu L R, et al. Theoretical and technology research on alkaline catalytic oxidation of arsenic-containing refractory gold ores[J]. Gold, 1996, 17(2): 27-33.
- [9] 马红周, 燕超, 王耀宁, 等. 氢氧化钠浸出含砷金矿中砷[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 14-16, 20.
Ma H Z, Yan C, Wang Y N, et al. Leaching the arsenic in the gold ore by sodium hydroxide[J]. Precious Metals, 2015, 36(1): 14-16, 20.
- [10] 刘许生. 石门雄黄: 一座矿山的传奇与悲伤[J]. 国土资源导刊, 2014, 11(11): 86-90.
Liu X S. Shimen realgar: Legend and sorrow of a mine[J]. Land Resources Guide, 2014, 11(11): 86-90.
- [11] 全燕, 张英军, 李先荣. 湖南石门雄黄的研究[J]. 中国中医药科技, 1997, 4(5): 286-288.
Tong Y, Zhang Y J, Li X R. Research on realgar in Shimen of Hunan[J]. Chinese Medicine Science and Technology, 1997, 4(5): 286-288.
- [12] 杨世平, 杨细华, 李安邦, 等. 电子探针技术研究大别造山带富硫独居石地球化学特征及稀土矿化成因[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 541-553.
Yang S P, Yang X H, Li A B, et al. Study on geochemical characteristics and REE mineralization of S-enriched monazite in the Dabie orogenic belt by electron probe microanalysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 541-553.
- [13] 秦玉娟, 宋光永, 吕玉珍, 等. 电子探针在枝管藻化石微观结构与成分分析中的应用[J]. 微体古生物学报, 2022, 39(4): 361-372.
Qin Y J, Song G Y, Lyu Y Z, et al. Application of electron probe in microstructure and composition analysis of cladophyllis fossils[J]. Journal of Micropaleontology, 2022, 39(4): 361-372.
- [14] 李钢, 程永科, 黄长高, 等. 矿物药雄黄的结构与热稳定性研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2008(3): 63-67.
Li G, Cheng Y K, Huang Z G, et al. Study on structure and thermal stability of mineral medicine realgar[J]. Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition), 2008(3): 63-67.
- [15] 夏光祥, 段东平, 周娥, 等. 加压催化氧化氨浸法处理坪定金矿的研究和新工艺开发[J]. 黄金科技, 2013, 21(5): 93-96.
Xia G X, Duan D P, Zhou E, et al. Research and development of new technology for treating Pingding gold mine by pressurized catalytic oxidation ammonia leaching[J]. Gold Technology, 2013, 21(5): 93-96.
- [16] 夏光祥, 石伟, 涂桃枝, 等. 内含砷含碳难处理金矿中提金研究——II. 硫氨脱砷-铜氨催化氧化-氰化[J]. 化工冶金, 1995, 16(4): 302-306.
Xia G X, Shi W, Tu T Z, et al. Extraction of gold from refractory gold ore containing arsenic and carbon II. Dearsenication with sulfur in ammonia water-catalytic

- oxidation with Cu ion in ammonia water-cyanidation[J]. *Chemical Metallurgy*, 1995, 16(4): 302–306.
- [17] 周人龙. 难冶金矿中回收金银的雌黄法[J]. *有色矿冶*, 1996(3): 44.
Zhou R L. The orpiment method for recovering gold and silver from refractory metallurgical mines[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 1996(3): 44.
- [18] 张国庆, 张明美, 王少锋, 等. 含氧溶液中毒砂氧化溶解的 XAFS 研究[J]. *核技术*, 2016, 39(11): 19–24.
Zhang G Q, Zhang M M, Wang S F, et al. XAFS study on the oxidation dissolution of poisoned sand with oxygen solution[J]. *Nuclear Engineering*, 2016, 39(11): 19–24.
- [19] 汪寅夫, 李清, 刘琦, 等. X 射线衍射和电子探针技术在矿物药雄黄鉴定及质量评价中的应用[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(5): 706–713.
Wang Y F, Li Q, Liu Q, et al. Application of X-ray diffraction and electron probe technology in identification and quality evaluation of mineral realgar[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(5): 706–713.
- [20] 洪汉烈, 肖睿娟, 闵新民. 雄黄矿物表面氧化过程的量子化学计算[J]. *矿物学报*, 2004(1): 95–98.
Hong H L, Xiao R J, Min X M. Quantum chemical calculation of surface oxidation process of realgar minerals[J]. *Acta Mineralogica*, 2004(1): 95–98.
- [21] Tong M, Yuan S H, Ma S C, et al. Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 50(1): 4890–4891.
- [22] 张淑媛. 亚铁诱导地表环境中雄黄的氧化转化行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
Zhang S Y. Oxidative transformation behavior of realgar in surface environment induced by Fe^{2+} [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [23] Renock D, Becker U. A first principles study of the oxidation energetics and kinetics of realgar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(15): 4266–4284.
- [24] 洪俊. 毒砂矿(光)化学氧化释放砷过程及活性氧物种的生成与作用机理[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
Hong J. The process of releasing arsenic by photochemical oxidation of arsenopyrite ore and the formation and mechanism of active oxygen species[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020.
- [25] 金华爱. 有机抑制剂浮选分离辉锑矿与毒砂[J]. *矿产综合利用*, 1989(1): 21–25.
Jin H A. Separation of antimonite and arsenopyrite by organic inhibitor flotation[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 1989(1): 21–25.
- [26] 邱廷省, 张宝红, 张卫星, 等. 毒砂与黄铁矿分离技术现状及研究进展[J]. *矿山机械*, 2013, 41(4): 1–5.
Qiu T S, Zhang B H, Zhang W X, et al. Status and research progress of arsenopyrite and pyrite separation technology[J]. *Mining Machine*, 2013, 41(4): 1–5.
- [27] 熊英, 董亚妮, 裴若会, 等. 锑矿石化学物相分析方法选择性分离条件验证及准确度评估[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(2): 156–162.
Xiong Y, Dong Y N, Pei R H, et al. Selective separation condition verification and accuracy evaluation of chemical phase analysis method for antimony ore[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(2): 156–162.
- [28] 车东, 刘成雁, 王志嘉, 等. X 射线衍射全谱拟合法测定矿物药朱砂中硫化汞和二氧化硅的含量[J]. *测试技术学报*, 2018, 32(1): 36–40.
Che D, Liu C Y, Wang Z J, et al. Determination of HgS and SiO_2 in cinnabar by X-ray diffraction full spectrum fitting[J]. *Journal of Testing Technology*, 2018, 32(1): 36–40.
- [29] 张立平. 钴酸锂原材料四氧化三钴中亚钴的 X 射线衍射定量分析[J]. *山东化工*, 2022, 51(14): 120–121, 124.
Zhang L P. Quantitative analysis of Co^{2+} from Co_3O_4 by X-ray diffraction[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, 51(14): 120–121, 124.
- [30] 刘婷婷, 张超. MLA 矿物参数自动分析系统在矿产品掺假判定中的应用[J]. *现代矿业*, 2016, 32(6): 59–61.
Liu T T, Zhang C. Application of MLA automatic mineral parameter analysis system in determination of adulteration of mineral products[J]. *Modern Mining Industry*, 2016, 32(6): 59–61.
- [31] 万双, 李先和, 吕广颖, 等. 碲化铜中碲含量测定方法的精密度[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(5): 93–98.
Wan S, Li X H, Lyu G Y, et al. Precision of the method for determination of Te content in CuTe [J]. *Chemical Analytical Metrology*, 2019, 28(5): 93–98.
- [32] 郝福, 胡向青, 张志伟, 等. 药物质量控制对分析方法精密度的要求[J]. *中南药学*, 2019, 17(1): 60–65.
Hao F, Hu X Q, Zhang Z W, et al. Drug quality control requirements for the precision of analytical methods[J]. *Zhongnan Pharmaceutical*, 2019, 17(1): 60–65.