

一例未知铜矿的鉴别研究

张庆建, 丁仕兵, 宋 飞, 闵国华, 杜恒清, 郭 兵
(山东出入境检验检疫局, 山东 青岛 266555)

摘要:山东某海关检验监管过程中抽检一批“铜矿砂及其精矿”,要求鉴别产品是否为固体废物,通过 X 射线衍射与 X 射线荧光分析,综合外观、物理、化学等特性,得出产品具有天然矿石的特性,不属于固体废物,其中铜元素主要以孔雀石的形式存在,为海关监管和资源利用提供了科学依据。

关键词:固废;铜矿;鉴别;属性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.02.014

中图分类号:TD98;O652.4 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)02-0051-04

随着国际贸易的迅速发展,国内有色金属需求量的增加,一些不法供应商将冶炼渣、掺杂冶炼渣的矿产品运输至我国,不仅侵害了企业经济利益,而且给我国的环境安全带来了极大威胁^[1-2],为此,我国多个部门于2009年7月3日联合发布了《关于调整进口废物管理目录的公告》(2009年第36号),自2009年8月1日起执行新的《限制进口类可用作原料的固体废物目录》,并发布《固体废物鉴定导则》(试行)^[3],这对口岸检验监管提出了更高的要求。

X射线衍射仪与X射线荧光光谱仪已广泛应用于矿物分析^[4-10],X射线粉末衍射分析技术应用于晶体结构鉴别已近一个世纪。它通过与标准物质晶格间距的对比来确定未知晶体类型^[11-12]。矿物学家已广泛应用此技术进行矿物物相分析^[13]。通过分析未知样品中不同晶体结构的组分,与实际生产工艺对比,可推测样品来源。X射线荧光光谱分析技术广泛应用于主次元素含量分析,具有精确度、精密度高的优点^[14-15]。X射线衍射仪与X射线荧光光谱仪联合应用于矿物分析,已有广泛研究^[16-17]。本文结合X射线衍射与荧光技术,根据已知元素种类和物相结构,综合物质物理、化学及结构特征,对物质属性进行判断^[18-22],为海关检验监管提供了技术资料。

1 实验内容

1.1 仪器设备与试剂

碳硫分析仪(CS230, LECO Co., America), 压片

机(HERZOG, SIMENZE Co., Germany), 研磨机(PM400, L, Germany) X-射线荧光光谱仪(S4 PIONEER, BRUKER AXS Co., Germany), X-射线衍射仪(D8 ADVANCE, BRUKER AXS Co., Germany), 电感耦合等离子体发射光谱仪(Vista Pro, Agilent, America)。

微晶纤维素(柱层析, 国药集团有限公司), 盐酸(GR, 北京化工厂)

1.2 样品制备

样品缩分后利用行星式研磨机在350r/min下研磨20min, 制备成粒度小于0.15mm的分析样品。将分析样品于105℃下预干燥, 置于干燥器中备用。

1.3 水分和烧失量测定

称取约10.0g分析样品(精确至0.0001g), 在105℃干燥至恒重, 损失的质量为水分(M)。

称取约2.0g预干燥样品(精确至0.0001g), 在1000℃灼烧至恒重, 此时的质量变化为烧失量(LOI, 干基)。

$$M(\text{LOI}) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

M: 水分; LOI: 烧失量; m_1 : 干燥或灼烧前分析样品质量(g); m_2 : 干燥或灼烧后分析样片质量(g)。

1.4 元素分析

准确称取 8 ± 0.0001 g预干燥样品于研磨罐中, 加入 2.0 ± 0.0001 g微晶纤维素, 放入研磨机, 在200r/min下混匀20min, 然后将混合物放入压片机,

收稿日期: 2012-07-12

作者简介: 张庆建(1981-), 男, 工程师, 现从事进出口矿产品检验方面工作。

压制成片,利用 X-射线荧光光谱无标样分析方法 (MultiRes-Vac34)) 分析样片成分含量。

其中,铜利用碘量法测量^[23];碳、硫用高频燃烧红外吸收法进行测量^[24],Pb、Cd、Hg、As 利用电感耦合等离子体发射光谱进行测量^[25]。

在荧光评估程序中将化学法得到元素含量进行修正,以减少元素之间的干扰,得到样品全元素分析结果。

1.5 物相分析

将分析样品在 1000℃ 灼烧制得灼烧后样品,利用盐酸溶解分析样品并过滤制得酸溶解后剩余样品。分别对分析样品(1[#])、灼烧后样品(2[#])、酸溶解后剩余样品(3[#])进行 X 射线衍射分析。将样品装入样品槽,压实压平,扫描获取 X-射线衍射图谱,扫描条件为:铜靶($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),扫描速度 0.5s/step,0.02°/step,测角范围 5°~90°。

2 结果与讨论

2.1 外观及理化特性

样品呈黄褐色块状和粉末,部分块表面可见明显绿色物质,没有磁性,见图 1。

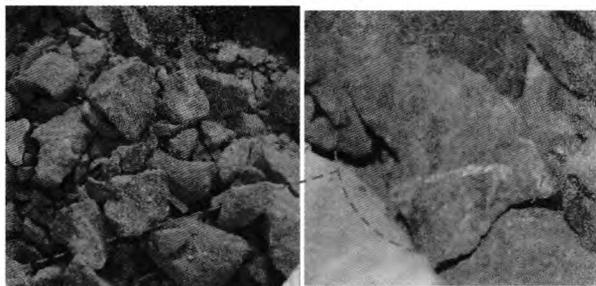


图 1 样品外观

Fig. 1 The sample appearance

样品水分为 1.98%,烧失量为 5.34%;样品中主要含有硅、铁、铜、钙、锌、镁、铝等元素见表 1。从表 1 可以看出,样品中应存在碳酸盐类矿物并且部分矿含物含有结晶水,同时含有铜的组分,但不以硫化铜矿物为主。

表 1 元素分析结果/%

Table 1 The analysis results of elements

Si	Fe	Cu	Ca	Zn	Mg	Al	Na	C	Pb
19.73	14.59	6.22	5.54	2.31	1.35	1.24	0.18	0.34	0.11
K	Mn	S	Sb	Ni	V	P	Cr	As	Ti
0.087	0.40	0.046	0.051	0.002	0.010	0.035	0.007	0.17	0.071

2.2 物相分析

分析样品(1[#])、1000℃ 灼烧后样品(2[#])、酸溶

解后剩余样品(3[#])的衍射谱图见图 2,图中字母 A、B……F 分别表示图谱中的某一组特征衍射峰。三种不同状态样品的物相变化见表 2。

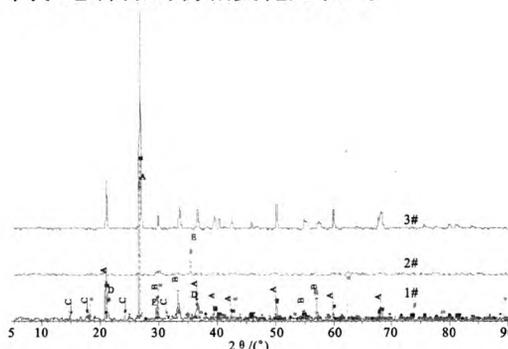


图 2 样品 X 射线衍射图

Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of samples

表 2 样品物相分析

Table 2 The analysis of sample phase

特征衍射峰组	1 [#] 图谱	2 [#] 图谱	3 [#] 图谱	物相
A	存在	存在	存在	石英
B	存在	存在	存在	钙铁榴石
C	存在	不存在	不存在	孔雀石
D	存在	不存在	不存在	针铁矿
E	不存在	存在	不存在	四氧化铁铜

A 组特征衍射峰在三个衍射图谱中都存在,标准衍射数据库中石英(Quartz,01-079-1910)和其匹配,元素分析也表明样品中存在大量的硅,判断样品中存在石英矿物,而且石英相在样品的处理过程中不会发生变化;

B 组特征衍射峰在三个衍射图谱中都存在,标准衍射数据库中钙铁榴石(Andradite,01-074-1559)和其匹配,钙有被锰、镁、锌等取代的类质同象现象;铁有被铝取代的类质同象现象);

C 组特征衍射峰只有在分析样品衍射图谱中存在,标准衍射数据库中孔雀石(Malachite,00-041-1390)和其匹配,灼烧和酸溶均可将孔雀石相去除;

D 组特征衍射峰只有在分析样品衍射图谱中存在,标准衍射数据库针铁矿(Goethite,01-081-0463)和其匹配,灼烧和酸溶均可将针铁矿去除;

E 组特征衍射峰只有在灼烧后样品衍射图谱中存在,标准衍射数据库四氧化铁铜(Cuprospinel,00-025-0283)和其匹配,说明灼烧分析样品生成了四氧化铁铜。

2.3 磁性变化

分析样品没有磁性,但 1000℃ 灼烧后样品表现出强烈磁性,表现出磁性的应该是衍射分析得出的

四氧化物— CuFe_2O_4 。实验利用氧化铜和三氧化二铁试剂混合高温灼烧,灼烧后产物具有强磁性,利用X射线衍射分析灼烧后混合物,衍射图谱(如图3所示)表明生成了四氧化物 CuFe_2O_4 ,证明了样品磁性变化的原因。

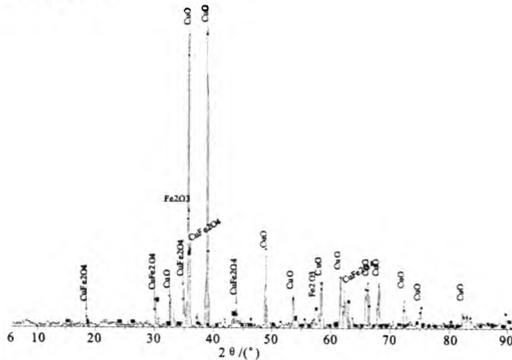


图3 氧化铜与三氧化二铁混合灼烧产物X射线衍射图

Fig. 3 The X-ray diffraction pattern for the ignition products of the mixture of copper oxide and ferric oxide

综合三个不同状态样品的物理化学特性及衍射分析,样品中铜主要以碳酸盐形式存在,样品主要物相包括石英、钙铁榴石(钙有被锰、镁、锌等取代的类质同象现象;铁有被铝取代的类质同象现象)、孔雀石、针铁矿、方解石等。

2.4 属性判断

含金属铜品位达到当地可开采价值的岩石称铜矿石,是铜矿物、其它金属矿物和脉石的聚合体,目前开采品位铜0.5%左右,部分矿山已降到0.25%,国内规定铜含量大于2%即为富矿^[26-27]。工业上铜矿物主要有黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、孔雀石等,脉石主要有石英、方解石、长石、云母、绿泥石、黄铁矿、铁矿等。

孔雀石一般为绿色,Ni和Zn可以类质同象形式替代铜,由吸附作用或机械混入的杂质常有钙、铁、硅、钛、钠、铅、钡、锰、钒等。

3 结 论

通过X射线衍射与X射线荧光分析,综合该样品的外观、物理、化学等特性,判定该样品为铜矿物开采后的破碎产物,未经冶炼加工,具有天然矿的特性,铜主要以孔雀石的形式存在。

参考文献:

[1]周炳炎,孟凡生,王琪.进口固体废物鉴别研究—以进口含锌货物为例[J].中国资源综合利用,2006,24(3):28-41.
[2]张力军.固体废物属性鉴别案例手册[M].北京:国环境

科学出版社,2010.

- [3]固体废物鉴别导则(试行)[J].中国环保产业,2006,4
[4]罗永安.X射线荧光光谱法快速测定转炉精炼渣成分[J].现代测量与实验室管理,2009(5):5-7.
[5]罗立强,詹秀春,李国会.X射线荧光光谱仪[M].北京:化学工业出版社,2008.1-2.
[6]Rose Harry J.,Cuttitta Frank.X-Ray Fluorescence Analysis of Individual Rare Earths in Complex Minerals[J].Applied spectroscopy,1968,22(5):426-430.
[7]庞小丽,刘晓晨,薛雍,等.粉晶X射线衍射法在岩石学和矿物学研究中的应用[J].岩矿测试,2009,28(5):452-456.
[8]吴乾荣.粘土矿物的X射线衍射物相分析[J].岩矿测试,1994(1):15-19.
[9]周玉.材料分析测试技术——材料X射线衍射与电子显微分析[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998.
[10]王英华.X光衍射技术基础[M].北京:原子能出版社,1993.
[11]Chen P. Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks[J].Indiana Geological Survey Occasional Paper,1977,21:1-67.
[12]Kenneth B. Tankersley, Marianne R. Balantyne. X-ray powder diffraction analysis of Late Holocene reservoir sediments[J]. Journal of Archaeological Science,2010,37:133-138.
[13]R. Jenkins, R. L. Snyder. Introduction to X-ray powder diffractometry[M]. John Wiley&Sons, New York, 1996.
[14]Ni Zhang, Tianyi Li, Zuchao Meng et al. X-ray fluorescence spectrometry analysis for minerals with agarose gel for sample preparation[J]. Microchemical Journal, 2009, 91: 59-62.
[15]Jesús Solé, Pere Enrique. X-ray fluorescence analysis for the determination of potassium in small quantities of silicate minerals for K-Ar dating[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 440:199-205.
[16]M. O. Figueiredo, T. P. Silva, M. J. Batista et al. Uranium in surface soils: an easy-and quick assay combining X-ray diffraction and X-ray fluorescence qualitative data[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 109:134-138.
[17]P. Sarrazin, D. Blake, D. Bish et al. Robotic search for ices and hydrous minerals at the lunar poles using a combined X-ray diffraction and fluorescence instrument[J]. Planetary and Space Science, 2002, 50:1361-1368.
[18]张力军.固体废物属性鉴别案例手册[M].北京:中国环境科学出版社,2010.
[19]薛庆波,江祖新,张莉.鉴别固体废物时应注意的事项[J].中国检验检疫,2009,(2):27-28.
[20]周炳炎,孟凡生,王琪.进口固体废物鉴别研究—以进口含锌货物为例[J].中国资源综合利用,2006,24(3):28-41.

(下转 70 页)

- [3] 蔡嗣经,杨鹏金. 属矿山尾矿问题及其综合利用与治理 [J]. 综述述评,2000,2(4):89-90.
- [4] 邵坤,浅析尾矿对环境的影响 [J]. 有色矿物,2000,24(2):44-45.
- [5] 王海峰,薛纪渝. 工业固体废弃物中污染物重金属淋溶释放模式研究 [J]. 环境科学,1994,15(1):79-81.
- [6] 秦燕,徐晓春,谢巧勤等. 铜矿采矿废石重金属环境污染的淋溶实验研究 [J]. 地球学报,2008,29(2):248-249.
- [7] 董汉英,仇荣亮,吕越娜. 模拟酸雨对南方土壤硅铝释放的影响 [J]. 环境科学,2000,1(15):75-77.
- [8] 王敏. 铅锌尾矿库重金属淋溶释放机理研究及其渗滤液治理方案设计 [D]. 成都理工大学硕士学位论文,2006. 31-33.
- [9] 郭斌,任爱玲,吴根,等. 钡渣中钡离子的淋溶释放规律 [J]. 环境污染与防治,2001,23(3):98-104.
- [10] 刘芳依. 铸造废砂堆对地下水系统的影响 [D]. 华中科技大学硕士学位论文,2004. 21-23.

The leaching rules of Cu²⁺ in a Low-grade Iron Ores and environmental influence

CHEN Tie-yao, LI Hong-li, SU Qing-ping

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The dynamic leaching experiment was carried on the disposal samples of a low-grade iron ore by simulating the outdoor acid rain. The results showed that under the condition of the certain acid rain and rainfall amount there exists the decay relation between the concentration of leached Cu²⁺ in leached liquid and the leaching volume. Based on the above results, the leaching model of Cu in low-grade iron ores is established. It is proved that the Cu in the iron ore was gradually leached under the condition of acid rain, which leads to such environmental influence as the poison of the disposal site and the pollution of the underwater.

Key words: Low-grade iron ores; Acid rain leaching; Leaching emission mode; Environmental influence

(上接 53 页)

- [21] 张晓松. 工业固体废弃物监测分析方法及有害性鉴别 [J]. 资源与环境,2008(6):156-157.
- [22] 邹莲花,王赣江,葛鑫. 金属矿山固体废物的鉴别与处置方法探讨 [J]. 有色冶金设计与研究,2007,28(23):50-54.
- [23] GB/T 3884.1-2000. 铜精矿化学分析方法 铜量的测定 [S].
- [24] GB/T 5121.4-1996. 铜及铜合金化学分析方法 碳,硫量的测定 [S].
- [25] SN/T 2047-2008. 进口铜精矿中杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 [S].
- [26] 许并社,李明照. 铜冶炼工艺 [M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [27] 吴良士,白鸽,袁忠信. 矿产原料手册 [M]. 北京:化学工业出版社,2007.

Research on Identification of an Unknown Copper Ore

ZHANG Qing-jian, DING Shi-bing, SONG Fei, MIN Guo-hua, DU Heng-qing, GUO Bing

(Shandong Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao, Shandong, China)

Abstract: One block of copper ore and its concentrate was checked by one custom to identify whether it is the solid waste or not. Through the analysis of X-ray diffraction and fluorescence spectrometry and the synthesis of the physicochemical characteristics, It was obtained that these products has the properties of natural ores, not belonging to the solid waste, among which the element of copper mainly exists in the form of malachite, which offers scientific basis to Custom's inspection and resource use.

Key words: Waste solid; Copper ores Identification; Properties