

文章编号:1671-4814(2012)01-040-06

安徽省沙坪沟钼矿钼的分析质量监控*

宋如晟, 钟 鸣, 陈婉露, 余红梅

(安徽省地矿局313地质队实验室, 安徽省六安 237010)

摘要:通过对安徽省沙坪沟钼矿床矿石物质成分及结构、构造的分析,发现矿石中辉钼矿常呈细小鳞片状、浸染状分布于细脉中。针对岩芯易沿含矿裂纹破裂造成鳞片状辉钼矿丢失,本矿区全部采用金刚石刀具切割分取岩芯。制样过程试验中将样品无缩分粗碎、中碎至 $\phi < -1.0$ mm,进行了K值试验,取0.5。缩分后密封棒磨6小时(充分混匀、磨碎)至-200目。分析了该矿区伴生元素不干扰测定的情况,不加 Fe_2O_3 载体,刚玉坩埚- Na_2O_2 熔矿,降低空白值,严格质量监控,采用硫氰酸盐分光光度法测定钼量,获得的结果稳定可靠。本试验成果可为从事同类型大型钼矿的分析测试和质量监控提供参考。

关键词:沙坪沟钼矿;样品制备;分析质量监控

中图分类号:P618.65

文献标识码:A

安徽省金寨县沙坪沟发现了特大型钼矿,估算钼金属资源量世界第二,亚洲第一,含钼平均品位 $>0.2\%$,有望成为中国的Climax(位于美国科罗拉多州丹佛西南约100 km,是世界已开采钼矿中产量最大的矿山),改写了大别山东段无大矿的历史。安徽省金寨县沙坪沟钼矿地处大别山北麓。北部为华北地台南缘,南部为桐柏-大别造山带,是钼多金属矿化集中区。沙坪沟钼矿床主矿体为全隐伏矿,矿体规模大、钼矿化连续,矿体总体呈近东西向展布,南北两侧产状较陡,中心部位矿体顶板赋存标高最浅112 m左右。钼矿体均出现于岩株状花岗岩(斑状花岗岩)、细粒花岗岩体的顶部或内部,多沿与正长岩接触带内外展布。通过对矿石物质成分及结构、构造的鉴定,辉钼矿常呈细小鳞片状,浸染状分布于细脉中。针对岩芯易沿含矿裂纹破裂造成鳞片状辉钼矿丢失,本矿区全部采用金刚石刀具1/2切割分取岩芯。样品加工在碎至1 mm后缩分,K值取0.5,封闭棒磨至200目。采用刚玉坩埚- Na_2O_2 熔矿,硫氰酸盐分光光度法测定钼的量。目前已完成该矿区近25000个钼矿样分析,结果稳定可靠。

1 矿石物质成分、结构及构造

在分析前期,我们取矿体不同层位的标本,对矿

石物质成分及结构、构造作鉴定。脉石矿物有石英、钾长石、斜长石、绢云母(白云母)、黑云母、绿泥石、萤石、方解石、石膏等。金属矿物主要是黄铁矿、辉钼矿,次要的为磁铁矿、黄铜矿,含微量的方铅矿、钛铁矿等,极少含钨。辉钼矿绝大多数产于石英脉体中,辉钼矿片径一般0.02~1 mm,以细脉浸染构造为主。受断裂构造控制的侵入杂岩体控制了钼矿床的空间分布、产状及规模;富碱、富钾、高硅花岗岩类岩石与钼矿化关系密切;矿化具有明显的水平分带现象,中心为钼、铌、钨、锡矿化,向外为铅锌银多金属矿化,最外带出现萤石矿化。围岩蚀变具斑岩型蚀变特征^[1](图1)。

2 制样过程试验

通过对矿石物质成分及结构、构造的鉴定,辉钼矿常呈细小鳞片状,浸染状分布于细脉中,针对岩芯易沿含矿裂纹破裂造成鳞片状辉钼矿丢失,采用金刚石刀具切割1/2分取岩芯,无缩分粗碎、中碎至 $\phi < -1.0$ mm(辉钼矿虽然比重有4.7~5.0,多以片状、鳞片状或细小分散粒状产出,制样细碎时,在保证能排尘的情况下,尽量降低排尘风速,以免辉钼矿风吹丢失)。进行了K值取值试验和棒磨筛分试验,为保证边界品位含钼量0.03%左右结果的准确性,

* 收稿日期:2011-04-20

第一作者简介:宋如晟(1980~),男,安徽潜山人,高级工程师,现主要从事岩石矿物分析测试和管理工作。

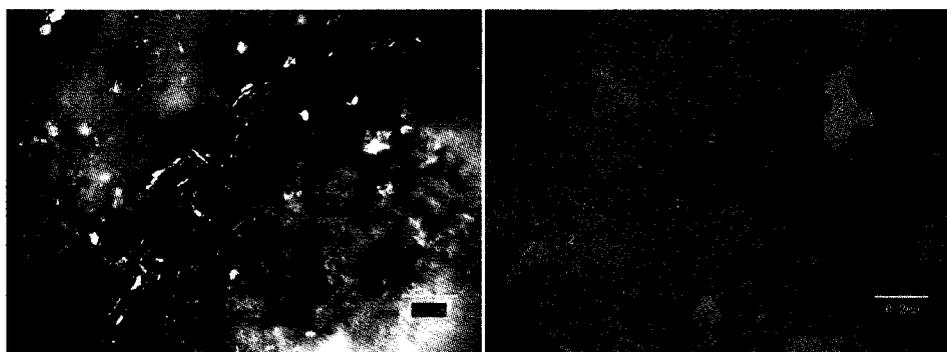


图 1 矿石光薄片显微照片

Fig. 1 Micrographs of polished (left) and thin (right) sections.

左图:光片,正交直射偏光,1-辉钨矿;2-石英 右图:薄片,单偏光,1-石英;2-硬石膏;3-辉钨矿

确定了整个矿区样品的棒磨时间 6 小时和缩分 K 值取 0.5,70 °C 烘干,装体积约 3400 mL 的棒磨桶中密封棒磨至 -200 目。制样流程图见图 2。棒磨时间选择试验见表 1,不同 K 值分析结果见表 2、表 3。

3 干扰元素的分析

取不同矿层的样品各 1.0000 g,干扰元素的量见表 4。

4 不同熔矿条件的空白比较

取:A:刚玉坩埚 4 只。B:刚玉坩埚 4 只加 30 mg Fe₂O₃ 载体。C:铁坩埚 4 只,结果见表 5。

5 实验部分

实验测试部分依据 DZC93-01《硫氰酸盐分光光

度法测定钼量》完成,根据干扰元素的分析结果和不同熔矿条件的空白试验结果,采用不加三氧化二铁载体刚玉坩埚直接溶矿降低空白值。

6 结果与讨论

6.1 低含量钼样品加工的重要性

样品加工过程控制的是否严格,将直接影响测试结果的真实性。本矿区辉钨矿常呈细小鳞片状,浸染状分布于细脉中。在薄片下,不透明,有白色到灰白色的强烈多色性和非均质性,一组极完全底面解理,摩氏硬度约为 1~1.5,比重达 5,薄片具挠性,与石墨相似。表 1 的结果表明棒磨桶棒磨 5 小时样品已经完全破碎过 200 目筛。为保证碎样质量延长至 6 小时。从表 2、表 3 不同 K 值分析结果可知,对于含钼量 0.15% 以上的辉钨矿,根据 DZ/T0214-2002《铜、铅、

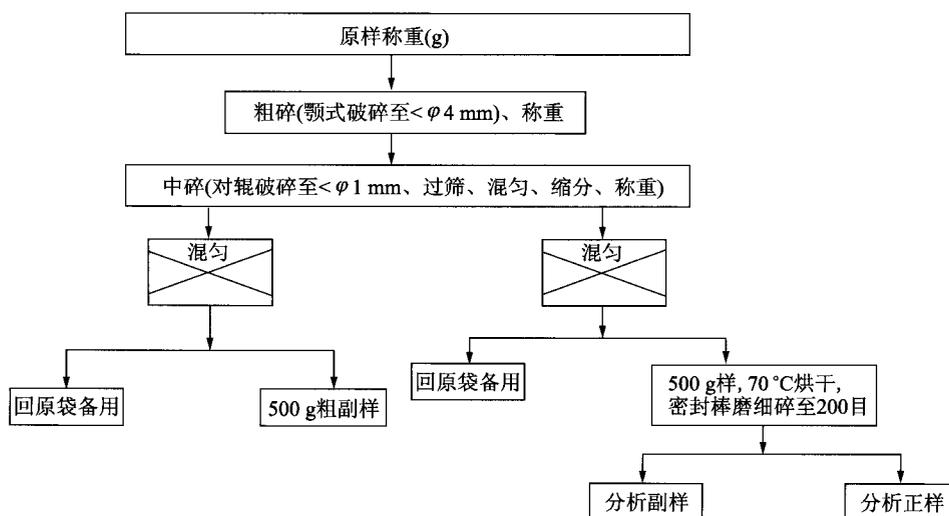


图 2 制样流程图

Fig. 2 Flow chart of sampling preparation

表1 棒磨时间选择试验表

Table 1 Experiments in rod-milling time selecting

500 g 样品 棒磨时间	3.0 小时	3.5 小时	4.0 小时	4.5 小时	5.0 小时	5.5 小时	6.0 小时
200 目 过筛率%	98.25	99.13	99.78	99.93	100.00	100.00	100.00

表2 1号样不同K值分析结果RSD%对比表

Table 2 Comparison of RSD% in experiments with different K values for sample No. 1

K 值 取值	分取重 量(g)	同一样品碎至 $\phi < -1.0$ mm 后,充分混匀 按不同K值分取样品8份加工至-200目 测试结果 $\omega(\text{Mo})/10^{-2}$				平均值	极值(最大 最小值差)	RSD%
0.1	100	0.156	0.134	0.112	0.147	0.129	0.044	12.33
		0.128	0.118	0.124	0.113			
0.2	200	0.135	0.143	0.125	0.118	0.131	0.025	6.40
		0.127	0.137	0.136	0.124			
0.3	300	0.129	0.142	0.137	0.124	0.130	0.021	5.44
		0.125	0.134	0.131	0.121			
0.4	400	0.124	0.128	0.124	0.138	0.129	0.014	3.72
		0.130	0.132	0.127	0.125			
0.5	500	0.128	0.132	0.129	0.131	0.130	0.005	1.37
		0.127	0.128	0.130	0.131			

表3 2号样不同K值分析结果RSD%对比表

Table 3 Comparison of RSD% in experiments with different K values for sample No. 2

K 值 取值	分取重 量(g)	同一样品碎至 $\phi < -1.0$ mm 后,充分混匀 按不同K值分取样品8份加工至-200目 测试结果 $\omega(\text{Mo})/10^{-2}$				平均值	极值(最大 最小值差)	RSD%
0.1	100	0.045	0.056	0.031	0.029	0.038	0.032	29.96
		0.052	0.034	0.035	0.024			
0.2	200	0.050	0.027	0.043	0.031	0.036	0.023	24.67
		0.037	0.028	0.046	0.029			
0.3	300	0.041	0.048	0.033	0.037	0.038	0.018	15.10
		0.042	0.035	0.030	0.036			
0.4	400	0.036	0.042	0.045	0.035	0.038	0.010	9.75
		0.035	0.039	0.038	0.035			
0.5	500	0.039	0.037	0.038	0.040	0.039	0.004	3.46
		0.038	0.040	0.041	0.040			

表4 不同矿层中干扰元素的量

Table 4 Values of interference elements in different ore beds

序号	干扰元素	测定方法	测定值(10^{-2})
1	W	催化极谱法	<0.0010
2	V	电感耦合等离子光谱分析法	<0.0080
3	Co	电感耦合等离子光谱分析法	<0.0020
4	Ni	电感耦合等离子光谱分析法	<0.0020
5	Cu	电感耦合等离子光谱分析法	<0.0500
6	Pb	电感耦合等离子光谱分析法	<0.0100
7	Zn	电感耦合等离子光谱分析法	<0.0200
8	As	原子荧光光谱法	<0.0050
9	Sb	原子荧光光谱法	<0.0050
10	Bi	原子荧光光谱法	<0.0100

表 5 不同溶矿条件的空白值

Table 5 Blank values of different ore dissolution conditions

序号	溶矿条件	吸光度 A	空白值相当 $\omega(\text{Mo})/10^{-2}$
1	A:刚玉坩埚	0.001	0.00003
2		0.000	0.00000
3		0.001	0.00000
4		0.002	0.00006
5		0.014	0.00036
6	B:刚玉坩埚 加 30mgFe ₂ O ₃ 载体	0.012	0.00031
7		0.015	0.00039
8		0.013	0.00034
9	C:铁坩埚	0.018	0.00047
10		0.016	0.00041
11		0.015	0.00039
12		0.016	0.00041

锌、银、镍钼矿地质勘查规范》，钼矿石 K 值取 0.1~0.5, 如用 0.2, 基本满足要求^[3], 但结果离散度较大。对于 <0.15% 辉钼矿, 特别是含钼量在 0.03% (边界品位) 左右的辉钼矿, K 值取 0.2 不能满足要求, 应取 0.5。细碎采用大体积 (>3000 ml) 棒磨桶, 确保大 K 值取样能有足够的容积, 密封棒磨, 在棒磨桶匀速转动下, 样品在磨、切、砸和混的过程中, 达到充分磨细混匀而不丢失。如采用盘磨, 辉钼矿易滑不易碎, 它不同于硅酸盐、碳酸盐、铁矿、铜、铅、锌等多金属矿样品加工过程。

6.2 矿石干扰元素分析空白值试验

根据表 2 分析结果可知, 该钼矿伴生元素较低, 不干扰硫氰酸盐分光光度法测定钼量^[2]。在实际分析测试中, 加入柠檬酸掩蔽最有可能伴生的 W。

1. 采用刚玉坩埚熔矿空白值很低。2 和 3. 采用刚玉坩埚加 30 mg Fe₂O₃ 载体和铁坩埚熔矿可行成氢氧化铁沉淀, 吸附铅、铋和铊形成氢氧化物或碳酸盐共沉淀分离, 但少量 Fe³⁺ 与硫氰酸根形成络合物使空白值偏高。本矿区经干扰元素的分析, 钼矿伴生元素较低, 不干扰测定, 选用刚玉坩埚直接溶矿, 降低空白值。

6.3 分析质量监控

6.3.1 监控方法

标准物质监控与双份分析监控并重, 精密度监控与准确度监控并重。每 50 个基本样品为一分析单元 (小批次), 插入标准物质、重复分析及空白实验进行准确度和精密度的控制。

插入 4 个国家标准物质 A: GBW07238 [$\omega(\text{Mo})/10^{-2} = 1.51$], B: GBW07239 [$\omega(\text{Mo})/10^{-2} =$ 万方数据

0.11], C: GBW07241 [$\omega(\text{Mo})/10^{-2} = 0.098$], D: 自控标样 1:2 倍稀释 GBW07238 [$\omega(\text{Mo})/10^{-2} = 0.76$], 标样含钼的值从低到高覆盖矿区钼的含量范围。

抽检其它批次基本分析样品的 40% 密码重复分析。

两个空白样品试验。

6.3.2 准确度的控制

$$\text{标准物质 } Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_C = \frac{1}{\sqrt{2}} C \times (14.37 X_0^{-0.1263} - 7.659)$$

式中:

Y_c—重复分析试样中某组分的相对偏差允许限, %;

X₀—标准物质的标准值, %;

C—矿中组分重复分析相对偏差允许限系数, Mo 为 1。

当标准物质 Mo 分析结果与标准值的相对误差小于等于允许限视为合格, 大于允许限时为不合格。同一分析批次试样中插入的标准物质的合格率应达到 100%。

6.3.3 精密度的控制

按照基本分析样品的 40% 随机抽取重复分析样编成密码, 交由不同分析人员进行分析。重复分析样品测定结果相对偏差允许限 (Y_C) 为:

$$Y_C = C \times (14.37 \bar{X}^{-0.1263} - 7.659)$$

Y_c—重复分析试样中某组分的相对偏差允许限, %;

\bar{X} —重复分析试样中某组分平均质量分数, %;

C—矿中组分重复分析相对偏差允许限系数, Mo 为 1。

当重复分析试样某组分的分析结果与基本分析试样的分析结果之间的相对偏差小于等于允许限视为合格, 大于允许限时为不合格。同一分析批次试样中重复分析的合格率应达到 95%。合格率未达到要求时, 查找原因, 进行扩检复验。

6.3.4 空白实验

每批次分析至少插入 2 个空白试验, 与试样同时分析。由于选用刚玉坩埚直接溶矿, 降低空白值。实验过程中空白试验值均小于检出限。

6.4 测试质量参数 (F_Q = Y_n/Y_n) 监控图

分析过程中依据 GB/T4091 绘制标样单次测定相对偏差与标准物质相对偏差允许限之间比值的趋势图, 评估分析过程是否处于统计控制之中, 结果见图 3。

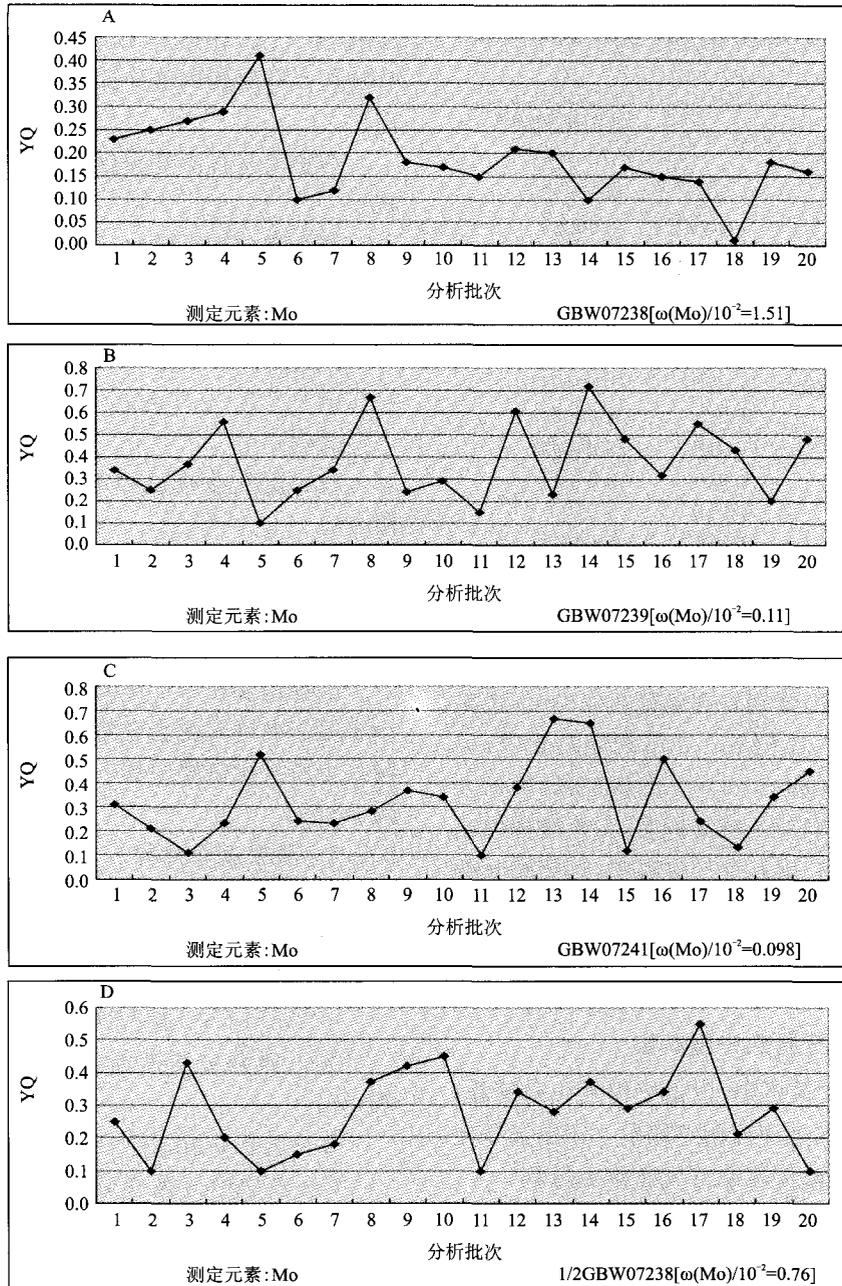


图3 质量参数($F_Q = Y_n/Y_B$)监控图

Fig. 3 Supervisory control diagrams of quality parameters ($F_Q = Y_n/Y_B$) Supervisory control by national standard samples

F_Q 测试质量参数分数 ($F_Q > 1$ 不合格, $1 > F_Q > 0.7$ 合格, $0.7 > F_Q > 0.35$ 良好, $F_Q < 0.35$ 优秀)^[4]

Y_n 标准物质单次测定相对偏差的绝对值

Y_B 标准物质相对偏差允许限

从四个不同含量的标样质量监控图上可知,高含量钼质量参数 ($F_Q = Y_n/Y_B$) < 0.5 , 钼含量在工业品位 0.06 左右的质量参数 ($F_Q = Y_n/Y_B$) < 0.7 。钼分析结果准确度高,质量可靠。

6.5 分析质量评估

6.5.1 制样质量检查(内检)

沙坪沟钼矿采用无缩分中碎至全部过 $\phi < -1.0$ mm, 排除了中间环节缩分产生取样不均的风险。K 值取最大值 0.5。碎样过程按 DZ/T0130.2-2006 进行质量检查。基本分析完成后,目前已抽取占基本分析数 10% 的粗副样(图 2: 制样流程图中保留的 $\phi < -1.0$ mm 粗样) 1679 个, 密码编号, 重加工至小于 200 目, 按基本相同流程分析, RD 绝对值平均 =

6.04%,相对偏差合格率95.63%,满足DZ/T0130.3-2006中大于80%的要求。

6.5.2 实验室外检评估

基本分析完成后,目前已抽取占基本分析数5%的

基本分析副样865个,外送“国土资源部合肥矿产资源监督检测中心”外检,RD绝对值平均=4.06%,相对偏差合格率97.60%,满足DZ/T0130.3-2006中大于90%的要求。由于篇幅限制,质量评述见表6。

表6 钼含量分段质量评估统计表

Table 6 Statistics of sectional quality assessments of molybdenum contents

内检分析 $\omega(\text{Mo})/10^{-2}$			外检比对分析(已收到的结果) $\omega(\text{Mo})/10^{-2}$		
含量范围	内检数	相对双差合格率	含量范围	外检数	相对双差合格率
<0.030	410	91.58	<0.030	56	92.86
0.031~0.060	276	95.12	0.031~0.060	88	97.73
0.061~0.200	353	97.65	0.061~0.200	141	97.87
>0.2000	272	99.63	>0.2000	91	100

7 结语

通过对矿石物质成分及结构、构造的鉴定,辉钼矿常呈细小鳞片状,浸染状分布于细脉中,针对岩芯易沿含矿裂纹破裂造成鳞片状辉钼矿丢失,本矿区全部采用金刚石刀具切割分取岩芯,无缩分粗碎中碎至 $\phi < -1.0 \text{ mm}$,K值取0.5缩分,密封棒磨至200目,分析了该矿区伴生元素干扰情况,不加 Fe_2O_3 载体,刚玉坩埚- Na_2O_2 熔矿,降低空白值,严格质量监控,外检合格率达97.60%,标准物质检测

相对偏差小,重现性好,结果稳定可靠。为从事同类型大型钼矿的分析测试和质量监控提供参考。

参考文献

- [1] 安徽省地质实验研究所.安徽省金寨县沙坪沟钼矿物质组分及其赋存状态研究报告[R].
- [2] 《岩石和矿石分析规程》DZG93-01: 127.
- [3] 中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T0214-2002《铜、铅、锌、银、镍、钼矿产地地质勘查规范》.
- [4] 《地质矿产实验室测试质量管理规范》DZ/T0130-2006.

Quality supervisory control for analysis of molybdenum in Shapingou molybdenum deposit, Anhui province

SONG Ru-sheng, ZHONG Ming, CHEN Wan-lu, YU Hong-mei

(313 Geological Team, Anhui Bureau of Geology and Mineral Resources, Liuan, 237010, China)

Abstract

By studying on the material composition, texture and structure of ores of Shapingou molybdenum deposit, Anhui province, it is found that molybdenites in the ores often present as small scale-like and disseminated minerals distributed in veinlets. To counter the situation that the rock-cores are easily disrupted along the ore-bearing cracks, inducing the scale-like molybdenites to be losted, the diamond cutting tools were used to cut the cores in the present experiment. In the testing of sampling preparation, the sample was processed by non-reduction primary crushing, secondary crushing to $\phi < -1.0 \text{ mm}$ and testing of K value for sample reduction (adopted $K=0.5$). Then, the reduced sample was sealed up and crushed to-200 meshes by rod milling for 6 hours (fully mixing and grinding). As the associated elements in the ores show no interference with the determination of Mo-content, in the conditions of no addition of Fe_2O_3 carrier, melting ore with corundum crucible- Na_2O_2 , reducing blank values and strict quality supervisory control, the method of thiocyanate spectrophotometric analysis for determination of Mo-content gave stable and reliable results, which can provide a reference in the testing and quality supervisory control for the same type of large-scale molybdenum deposits.

Key words: Shapingou molybdenum deposit; sampling preparation; quality supervisory control