

## 甘肃铜镍硫化物矿床金铂钯相态分析

唐志中<sup>1,2</sup>, 王琳<sup>1,2,3\*</sup>, 来新泽<sup>1,2</sup>, 刘延霞<sup>1,2</sup>, 王盈<sup>1,2</sup>

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 郑州 450012; 2. 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 郑州 450012;  
3. 河南省地质调查院, 郑州 450007)

**摘要:** 通过研究甘肃铜镍硫化物型矿床的矿物组成, 用物理与化学相结合的方法进行矿物分离, 将铜镍硫化物中金、铂、钯的赋存状态划分为磁性部分(磁黄铁矿相、磁铁矿相、独立矿物相)和非磁性部分(硫化矿相、脉石中类质同象相、独立矿物相)共6个相态。研究确定了各相态的提取剂及提取条件, 用ICP-MS测定各相态中金、铂、钯的含量, 从而查明其分布情况。各元素的各相态提取之和与样品各元素的总量之比, Au为105%~112%、Pt为92.5%~108%、Pd为110%~114%, 其分布与磁性选择结果及岩矿鉴定矿物组分分布基本一致。方法具有较好的准确性和重现性, 研究结果为寻找隐伏矿提供理论依据, 并可在选矿工艺研究中发挥作用。

**关键词:** 分析化学; 相态分析; 磁性分离; 金; 铂; 钯; ICP-MS

**中图分类号:** O655.6, TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0059-08

### Phase Analysis for Gansu Cu-Ni Sulfide Deposits of Gold, Platinum and Palladium

TANG Zhizhong<sup>1,2</sup>, WANG Lin<sup>1,2,3\*</sup>, LAI Xinze<sup>1,2</sup>, LIU Yanxia<sup>1,2</sup>, WANG Ying<sup>1,2</sup>

(1. Henan Rock Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China; 2. Ministry of Land and Resources Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Zhengzhou 450012, China; 3. Henan Geological Survey, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** With the combination of physical and chemical methods, by analysing the composition in mineral, the occurrence states of gold, platinum and palladium in minerals of Gansu Cu-Ni sulfide deposit were separated into the magnetic part (pyrrhotite phase, magnetite phase, independent mineral phase) and non-magnetic part (phase of sulfide ore, gangue of isomorphous phase, independent mineral phase), a total of 6 phases. After establishing the extraction agent and conditions, a method was adopted by using ICP-MS to determine content of gold, platinum and palladium in each phase, and their distributions in each phase were identified. The distributions agree with the magnetic selection results and mineral identification. The ratio that the extracted aggregates of each element in each stage and their total contents of each element: Au from 105% to 112%, Pt 92.5% to 108%, Pd 110% to 114%, showing that the method has good accuracy and reproducibility. The method provides a theoretical basis for locating concealed ore, and can play an effective role in the study of beneficiation process.

**Key words:** analytical chemistry; phase analysis; magnetic separation; Au; Pt; Pd; ICP-MS

金、铂、钯在自然界的存在形式比较复杂, 可以呈单质、金属互化物、化合物、类质同象、离子吸附和分散状态等多种形式存在, 目前国内外地质

学者在铂族元素的赋存状态、矿床成因方面研究较多<sup>[1-5]</sup>, 如朱文凤<sup>[6]</sup>从岩矿鉴定及地质角度分析了金川铜镍硫化物矿床铂族元素的赋存状态; 来雅文<sup>[7]</sup>

收稿日期: 2012-12-18

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(201211016-3)资助。

第一作者: 唐志中, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: cszxtang@163.com

\*通讯作者: 王琳, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: wanglin0630@126.com

从元素的地球化学亲合性角度研究了黔西玄武岩铂族元素赋存状态及地质意义；王生伟<sup>[8]</sup>在“云南金宝山和白马寨铜镍硫化物矿床铂族元素（PGE）地球化学的差异及其成因意义”一文中，通过对云南金宝山和白马寨两地区各种岩性样品中PGE和主要微量元素含量对比，总结出两地区PGE与Cu、Ni等伴生元素的相关性，阐述了铂族元素矿床的形成机理；William F Rowell<sup>[9]</sup>阐述了安大略东北部铂族元素的赋存状态，Scoon R J<sup>[10]</sup>、Barnes S J<sup>[11]</sup>等都是从业矿机理及赋存状态角度讨论南非布什维尔德杂岩中铂族元素。从化学相态角度研究贵金属元素的分布方面，龚美菱<sup>[12]</sup>在《相态分析与地质找矿》中提供了化探样品中Au的物相分析、金矿石中Au的物相分析及金矿石中可氰化金3个分析流程，并已应用于实际样品分析。

金、铂、钯在地壳里含量稀少、颗粒微细、存在形式复杂<sup>[13]</sup>，用化学方法准确测定某个单一的砷铂矿、碲钨矿、碲铂矿等矿物中贵金属元素的含量很难实现，只能从贵金属元素呈类质同象置换某矿物中某种元素的状态，或者被某一类矿物（如硫化矿、氧化矿等）所吸附的状态入手，来讨论贵金属的赋存状态，因此，用“相态分析”较“物相分析”更全面、更合理<sup>[14]</sup>。来雅文<sup>[15]</sup>从化学相态的角度，将峨嵋玄武岩中Pt、Pd划分为吸附态、硫化物态、金属互化物态、硅酸盐类质同象态，并介绍了各相态的提取方法；吕娅丽<sup>[16]</sup>采用化学逐级溶解，将中国东部大陆地幔橄榄岩捕虏体中铂族元素划分为碳酸盐相、Fe/Ni金属相、硫化物相、氧化物相、硅酸盐相和酸不溶残渣相，各相态固化后采用镍钨试金预富集与中子活化分析相结合的分子活化法进行测定Pt、Pd、Ir、Ru、Os。2种铂族元素的相态划分方式、提取剂、提取过程以及测定方法各不相同。

本文针对甘肃某铜镍硫化矿，结合其矿物的组成<sup>[17]</sup>，用物理与化学相结合的方法进行矿物分离，将铜镍硫化矿中金、铂、钯划分为磁性矿物（磁黄铁矿相、磁铁矿相、独立矿物相）和非磁性矿物（硫化矿相、脉石中类质同象相、独立矿物相），并采用高灵敏的ICP-MS准确测定各相态中金、铂、钯<sup>[18]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

水浴恒温振荡器 THZ-82；台式离心机 TDL-5；磁选仪（武汉洛克粉磨设备公司） RK/CXG- $\phi$ 50；

多用真空过滤机（四川省地质矿产勘查开发局一〇二厂）XTLZ。

X series II 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）：（美国热电公司），所测同位素为<sup>195</sup>Pt、<sup>108</sup>Pd和<sup>197</sup>Au，内标采用Lu标准溶液。仪器工作条件列于表1。

表 1 ICP-MS 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	条件	工作参数	条件
入射功率	1300 W	采样锥直径	1.1 mm
反射功率	1.0 W	截取锥直径	0.7 mm
辅助气流速	0.8 L/min	扫描方式	跳峰
冷却气流速	13.5 L/min	扫描次数	50
载气流速	0.95 L/min	积分时间	20 s
采样深度	150 mm		

### 1.2 主要试剂

Au、Pt、Pd 标准储备溶液：1000  $\mu$ g/mL（河南省岩石矿物测试中心研制）。

LCS-400 巯基树脂（西安蓝晓科技有限公司）：称取 100 g 树脂，粉碎后过 80 目筛，加入 2000 mL 0.5 mol/L 的 HCl 溶液浸泡除杂质，过滤，用水洗至中性，浸泡于水中备用，用时摇匀。

活性炭：市售分析纯活性炭 1 kg，加入 3000 mL 蒸馏水、300 mL HCl、45 g  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ，搅拌均匀放置 10 天，每天搅拌 4 次。过滤并分别用热的 5% HCl、蒸馏水将活性炭洗至中性，烘干备用。

定量滤纸纸浆：称取 100 g 中速定量滤纸加热水揉碎，补加蒸馏水至 10 L，即得 1% 的纸浆。使用时与水 1:1 稀释。

制作吸附柱：向 20 个吸附柱中分别加入 15 mL 0.5% 定量滤纸纸浆并压紧。向 600 mL 0.5% 纸浆中加入处理好的 LCS-400 巯基树脂 3 g 及活性炭 2 g，搅匀，然后每次 15 mL 分 2 次分别将其加入 20 个吸附柱，压紧。再向 20 个吸附柱中分别加入 15 mL 0.5% 定量滤纸纸浆并压紧。将  $\phi$  70 mm 的布氏漏斗置于吸附柱上，放入中速定性滤纸，再加入 30 mL 0.1% 定量滤纸纸浆，减压抽滤。

HCl、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、HAc、EDTA 等试剂均为分析纯，实验用水为去离子水。

### 1.3 Au、Pt、Pd 吸附实验

将待测液以 10~15 mL/min 的滤速通过制作好的吸附柱，减压抽滤，分别用 10% 的热 HCl 溶液及

热水洗涤杂质。取出纸饼，将其放入 20 mL 瓷坩埚中，置于低温马弗炉内，升温到 650℃ 至灰化完全。取出瓷坩埚，再加入 10 mL 新配王水加热溶解盐类。移入 50 mL 比色管中，用水稀至刻度，摇匀，待测。

1.4 样品的采集及岩矿鉴定结果

采集甘肃某铜镍硫化物 II 号矿体岩心样品

(3<sup>#</sup>)、标高 1078m-5 层铜镍贫矿(4<sup>#</sup>)、标高 1098m-4 层铜镍富矿(5<sup>#</sup>)，采用变频正反转不锈钢球磨机破碎至 200 目，充分混匀，储存于塑料瓶中备用。原矿经光、薄片等岩矿鉴定分析，得到矿物成份及目估含量，见表 2。

表 2 样品岩矿鉴定结果 (光片)

Table 2 Identification results of the mineral in sample (polished section)

样号	样品特征	矿物性质	金属矿物及含量	脉石矿物
3 <sup>#</sup>	岩心样	辉石橄榄岩	磁黄铁矿：3%~5%，黄铜矿：3%，磁铁矿：1%， 镍黄铁矿：2%，紫硫镍矿：微量	橄榄石、辉石等
4 <sup>#</sup>	铜镍贫矿	蚀变橄榄岩	磁黄铁矿：5%，黄铜矿：3%，磁铁矿：5%， 黄铁矿：3%，黄铁矿：2%，紫硫镍矿：微量	橄榄石、辉石等
5 <sup>#</sup>	铜镍富矿	辉橄岩	磁黄铁矿：10%，黄铜矿：5%，磁铁矿：5%， 镍黄铁矿：5%，紫硫镍矿：微量	橄榄石、辉石等

1.5 相态分析流程图

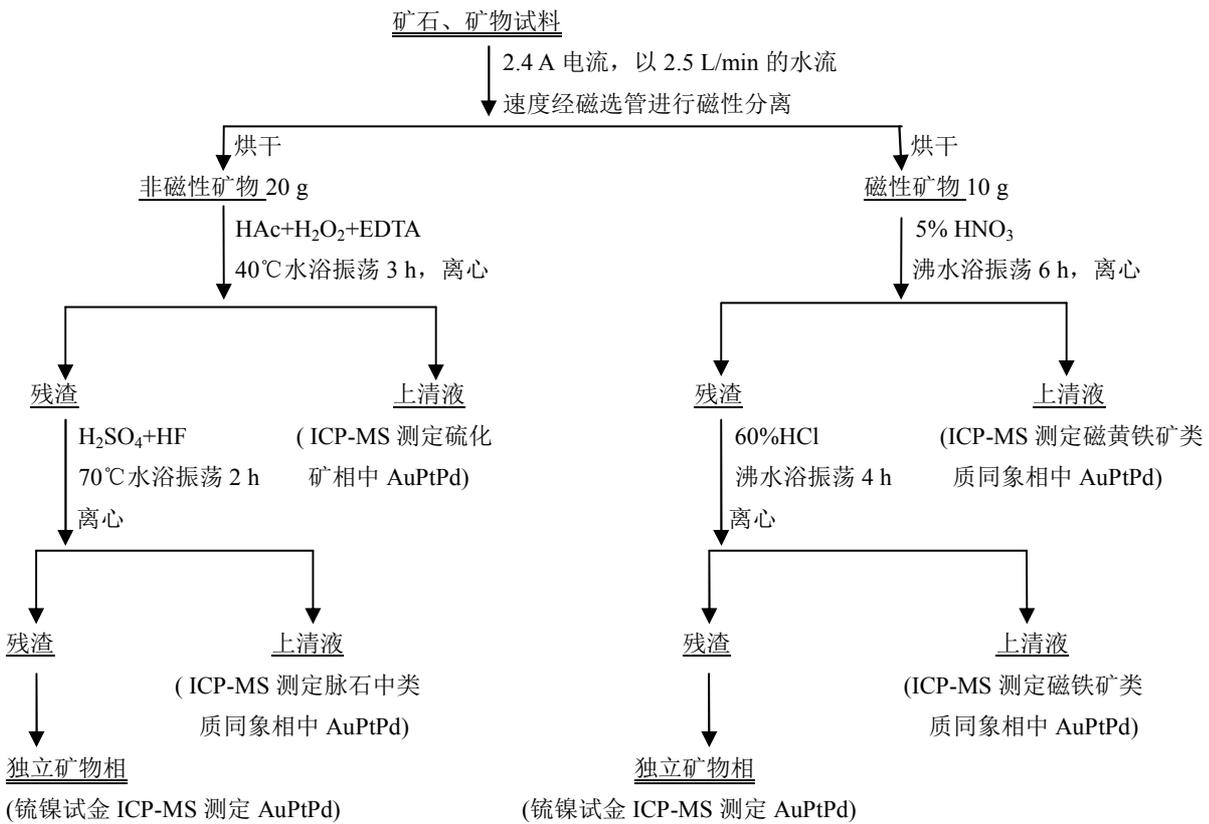


图 1 相态分析流程图

Fig.1 The flowchart of phase analysis

1.6 Au、Pt、Pd 全量分析方法

准确称取 10.0 g 样品于瓷舟中，将瓷舟置于低

温马弗炉中，升温到 650℃ 灼烧 2 h，取出冷却。将样品倒入 250 mL 烧杯中加 10 mL 水润湿，再加入

80 mL 王水, 盖上表面皿, 置于电热板上加热溶解, 蒸至小体积。加入 1 g 尿素及 10 mL HCl, 加热分解 HNO<sub>3</sub>。补加 10 mL HCl 及 80 mL 水, 缓慢过柱, 以下同 Au、Pt、Pd 吸附实验 (1.3)。ICP-MS 测定 Au、Pt、Pd。

## 1.7 相态分析实验

### 1.7.1 磁性分离

称取 50.0 g 样品, 精确到 0.1 g, 加入约 500 mL 的水, 在搅拌器中充分混匀。采用武汉洛克粉磨设备公司生产的 RK/CXG- $\phi$ 50 型磁选仪, 选择磁性分离电流为 2.4 A (磁场强度为 1950 Oe), 以 2.5 L/min 的水流速度经磁选管进行磁选。磁性分离后, 减压抽滤, 磁性与非磁性矿物烘干备用。

### 1.7.2 非磁性矿物分析方法

#### 1.7.2.1 硫化矿相

准确称取经 80℃ 烘干的非磁性矿物 20.0 g 于 250 mL 塑料离心杯中, 加水 60 mL, 充分搅拌均匀后, 加入 10 mL 冰乙酸, 再缓慢加入 20 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 0.5 g EDTA, 置于 40℃ 恒温水浴中振荡 1 h, 再补加 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 继续振荡 2 h, 取下。离心取上清液, 再用 100 mL 水洗涤沉淀, 离心取上清液, 两次上清液合并, 残渣备用。

将合并后的上清液加热除去大部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 并加入 20 mL HCl, 搅匀, 冷却, 缓慢过柱, 以下同 Au、Pt、Pd 吸附实验 (1.3)。ICP-MS 测定硫化矿相中的 Au、Pt、Pd。

#### 1.7.2.2 脉石中类质同象相

向残渣 (1.7.2.1) 中加入 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80 mL、HF 20 mL, 充分搅匀, 置于 70℃ 恒温水浴中振荡 2 h, 取下。离心取上清液, 再用 100 mL 水洗涤沉淀, 离心取上清液, 将两次上清液倒入 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 残渣备用。

将聚四氟乙烯烧杯置于可调电热板上加热使硫酸烟冒尽, 取下, 冷却。加入 20 mL (1+1) 王水于电热板上加热提取, 再加入 1 g 尿素分解 HNO<sub>3</sub>, 补加 20 mL HCl 和 200 mL 水加热溶解盐类, 冷却。缓慢过柱, 以下同 Au、Pt、Pd 吸附实验 (1.3)。ICP-MS 测定脉石中类质同象相的 Au、Pt、Pd。

#### 1.7.2.3 独立矿物相

残渣 (1.7.2.2) 于 105℃ 烘干, 研磨, 全部放入 250 mL 烧杯中, 加水润湿。加入 80 mL 王水, 盖上表面皿, 置于电热板上加热溶解, 蒸至小体积。以下同 Au、Pt、Pd 全量分析方法 (1.6)。ICP-MS 测定非磁性矿物独立矿物相中的 Au、Pt、Pd。

### 1.7.3 磁性矿物分析方法

#### 1.7.3.1 磁黄铁矿中类质同象相

称取 10.0 g 磁性矿物于 250 mL 塑料离心杯中, 加入 100 mL 5% HNO<sub>3</sub>, 搅匀, 至于沸水浴中振荡 6 h, 取下, 离心。上清液用 ICP-MS 测定磁黄铁矿类质同象相中的 Au、Pt、Pd。用 100 mL 水洗涤沉淀, 离心, 弃去水相, 残渣备用。

#### 1.7.3.2 磁铁矿中类质同象相

向残渣 (1.7.3.1) 加入 100 mL 60% HCl, 搅匀, 置于沸水浴中振荡 4 h, 取下, 离心。上清液用 ICP-MS 测定磁铁矿类质同象相中的 Au、Pt、Pd。用 100 mL 水洗涤沉淀, 离心, 弃去水相, 残渣备用。

#### 1.7.3.3 独立矿物相

残渣 (1.7.3.2) 于 105℃ 烘干, 研磨, 全部放入 250 mL 烧杯中, 加水润湿。加入 40 mL 王水, 盖上表面皿, 置于电热板上加热溶解, 蒸至小体积。加入 0.5 g 尿素分解 HNO<sub>3</sub>。以下同 Au、Pt、Pd 全量分析方法 (1.6)。ICP-MS 测定磁性矿物独立矿物相中的 Au、Pt、Pd。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性分离条件

岩矿鉴定光、薄片分析结果显示, 甘肃某铜镍硫化矿中主要强磁性矿物是磁黄铁矿和磁铁矿。由理论可知, 在磁场强度  $H=7200\sim 136000$  A/m 时可将磁黄铁矿和磁铁矿与弱磁性及非磁性矿物分离。由换算公式  $1\text{ A/m}=4\pi\times 10^{-3}\text{ Oe}$ , 通常情况下, 作用在磁选仪中磁选管上的磁场强度是由电流的大小来控制, 并且理论上 1 A 的电流约等于 900 Oe, 据此推断, 在磁场强度大约为 1700 Oe、电流约为 1.9 A 时即可进行矿物磁性分离。由于每个生产厂家所生产的磁选仪电流表指示的电流与磁场强度的关系不完全一致, 所需电流大小可通过实验来确定。本实验采用武汉洛克粉磨设备公司生产的 RK/CXG- $\phi$ 50 型磁选仪, 根据理论, 分别选择 1400 Oe、1600 Oe、1800 Oe、1950 Oe、2100 Oe 的磁场强度 (在该磁选仪中相当于 1.8 A、2.0 A、2.2 A、2.4 A、2.6 A 的电流) 进行样品磁选, 烘干, 磁选结果见表 3。由 X 射线粉末样品分析结果可知, 当电流小于 2.4 A 时, 部分磁黄铁矿、磁铁矿会夹杂在弱磁及非磁性矿物中, 当电流为 2.4 A 时磁黄铁矿、磁铁矿基本可与其他矿物分离完全, 再继续增大电流, 某些弱磁性矿物会被磁性分离。因此, 本方法选 2.4 A 的电流作为最佳磁性分离电流。

表 3 磁性分离结果

Table 3 Results of magnetic separation

场强 /Oe	电 流 /A	3 <sup>#</sup> /g		4 <sup>#</sup> /g		5 <sup>#</sup> /g	
		磁 性	非 磁 性	磁 性	非 磁 性	磁 性	非 磁 性
1400	1.8	1.20	48.8	2.90	47.1	4.10	45.9
1600	2.0	1.30	48.7	3.30	46.7	4.80	45.2
1800	2.2	1.50	48.5	3.80	46.2	5.50	44.5
1950	2.4	1.70	48.3	4.30	45.7	6.20	43.8
2100	2.6	1.80	48.2	4.50	45.5	6.40	43.6

## 2.2 介质对 Au、Pt、Pd 吸附率的影响

取 10 μg Au、Pt、Pd 混合标准溶液若干份, 分

别加入以下 A~F 共 6 种不同介质的溶液中, 缓慢通过已制作好的吸附柱, 减压抽滤, 下同 Au、Pt、Pd 吸附实验 (1.3)。ICP-OES 测定 Au、Pt、Pd。结果见表 4。

A、10% HCl 200 mL, 含 10 mL HAc、30 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、0.5 g EDTA (加热除去大部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);

B、10% HCl 200 mL, 含 Fe<sup>3+</sup> 5 g、10 mL HAc、30 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、0.5 g EDTA (加热除去大部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);

C、10% HCl 200 mL, 含 Ni<sup>2+</sup> 0.5 g、10 mL HAc、30 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、0.5 g EDTA (加热除去大部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);

D、10% HCl 200 mL, 含 Cu<sup>2+</sup> 0.5 g、10 mL HAc、30 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、0.5 g EDTA (加热除去大部分 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>);

E、10% HCl 和 10% HNO<sub>3</sub> 混合溶液 200 mL;

F、10%王水 200 mL。

表 4 不同介质对 Au、Pt、Pd 吸附率的影响

Table 4 The effect of different media on Au, Pt, Pd adsorption rate

吸附介质	加入量/μg			回收量/μg			回收率/%		
	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd
A	1.0	1.0	1.0	0.997	1.01	0.992	99.7	101	99.2
B	1.0	1.0	1.0	1.02	1.03	0.998	102	103	99.8
C	1.0	1.0	1.0	1.03	0.998	0.994	103	99.8	99.4
D	1.0	1.0	1.0	0.996	1.01	0.994	99.6	101	99.4
E	1.0	1.0	1.0	0.990	0.912	0.763	99.0	91.2	76.3
F	1.0	1.0	1.0	1.02	0.863	0.594	102	86.3	59.4

实验表明, 在 10% HCl 溶液中存在 HAc、EDTA、少量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和存在大量的 Fe、Ni、Cu 等离子时, 均不干扰 Au、Pt、Pd 的吸附, 而当 HNO<sub>3</sub> 存在时, Pt、Pd 的吸附率明显下降, 对 Pd 影响更大, 并且 Pt、Pd 的吸附率随 HNO<sub>3</sub> 浓度的增大而明显下降。

## 2.3 干扰的消除

ICP-MS 测定 Au、Pt、Pd 时, 存在的干扰分为谱干扰和非谱干扰两种类型<sup>[19]</sup>。谱干扰主要指同量异位素干扰和多原子离子干扰。非谱干扰一方面是由于仪器等离子化温度、雾化效率、采样锥接口与子透镜处的空间电荷效应等因素引起, 其结果可导致信号的抑制或增强; 另一方面是由于待测溶液中最大可溶固体量(TDS)大于 2 g/L 时, 造成盐分在采样锥和截取锥上的沉积, 而改变离子提取的外界条件, 使分析信号的强度降低, 从而影响结果的准确

性。实验证明, 通过巯基树脂和活性炭的吸附, 不仅极大降低了待测溶液的 TDS, 同时, 由于巯基树脂和活性炭对 Fe<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 等离子的吸附率较低, 在一定程度上消除了谱干扰和非谱干扰, 另外, 本方法分别选用 10 ng/mL 的 Re、In、Tl、Lu 作为内标元素, 试验了不同内标元素对基体效应的校正作用。结果表明, Lu 作为内标元素, 对测定 Au、Pt、Pd 的稳定性及消除基体效应的影响, 明显优于 Re、In、Tl。因此, 本方法通过使用 Lu 标准溶液做内标, 并且选用干扰较小的同位素 <sup>195</sup>Pt、<sup>108</sup>Pd、<sup>197</sup>Au 进行测定, 基本消除了 ICP-MS 测定 Au、Pt、Pd 的谱干扰和非谱干扰。

## 2.4 各相态的回收率

取 4<sup>#</sup>样品, 分别加入不同量的 Au、Pt、Pd 标准溶液, 按各相态的提取方法进行加标回收实验, 结果见表 5。

表 5 各相态的回收率

Table 5 Recovery of each phase

相态		元素	测定值/(ng/mL)	加入量/(ng/mL)	测得量/(ng/mL)	回收量/(ng/mL)	回收率/%
非 磁 性	硫化矿相	Au	4.25	5.0	9.36	5.11	102
		Pt	0.368	0.5	0.891	0.523	105
		Pd	17.6	20	37.5	19.9	99.5
	脉石中类质同相	Au	39.2	50	89.0	49.8	99.6
		Pt	1.71	2.0	3.74	2.03	102
		Pd	59.3	50	109	49.7	99.4
	独立矿物相	Au	11.3	10	21.6	10.3	103
		Pt	233	200	432	199	99.5
		Pd	91.9	100	191	99.1	99.1
磁 性	磁黄铁矿类质同象相	Au	12.6	10	22.8	10.2	102
		Pt	0.393	0.5	0.904	0.511	102
		Pd	15.7	10	25.6	9.90	99.0
	磁铁矿类质同象相	Au	1.02	1.0	2.03	1.01	101
		Pt	0.252	0.5	0.751	0.499	99.8
		Pd	1.62	2.0	3.63	2.01	100
	独立矿物相	Au	0.145	0.5	0.677	0.532	106
		Pt	8.86	10	19.1	10.2	102
		Pd	0.578	0.5	1.09	0.512	102
全量	Au	51.2	50	102	50.8	102	
	Pt	232	200	431	199	99.5	
	Pd	141	150	289	148	98.7	

表 5 中测定值为样品按各相态提取步骤提取、富集、定容后,在该体积下 ICP-MS 测定 Au、Pt、Pd 的浓度;加入量为加入待测元素标准溶液后,在该体积下 Au、Pt、Pd 增加的理论浓度。

## 2.5 各相态及全量方法的检出限和精密度

取 Au、Pt、Pd 含量相对较低的 3<sup>#</sup>样品,按各

相态的分析方法分别进行 12 次提取试验,用所测结果统计方法的精密度。同样,按各相态的提取流程,做 20 次空白实验,定义测定值的 3 倍标准偏差作为方法的检出限,同时考虑试样的称样量及稀释倍数,计算各相态的检出限。结果见表 6。

表 6 各相态及全量方法的检出限(3 $\sigma$ )和精密度(RSD%)Table 6 Detection limits (3 $\sigma$ ) and precision (RSD) of the phase and the whole amount of the method

元素相态		Au		Pt		Pd	
		RSD/%	3 $\sigma$ /(ng/g)	RSD/%	3 $\sigma$ /(ng/g)	RSD/%	3 $\sigma$ /(ng/g)
非磁 性	硫化矿相	9.98	0.174	14.8	0.078	7.73	0.176
	脉石中类质同相	1.93	0.089	8.08	0.034	1.98	0.049
磁性	磁黄铁矿类质同象相	3.90	0.186	13.8	0.076	3.11	0.174
	磁铁矿类质同象相	8.43	0.120	15.5	0.114	5.31	0.132
	全量	10.4	0.189	4.12	0.151	3.99	0.141

### 3 样品相态分析

#### 3.1 样品相态分析结果

采用本方法的相态提取流程，对甘肃某地区铜镍硫化矿 3<sup>#</sup>-辉石橄栏岩、4<sup>#</sup>-蚀变橄栏岩、5<sup>#</sup>-辉橄岩 3 个典型样品进行 Au、Pt、Pd 相态分析，并进

行综合评价，结果见表 7。表中结果显示，各元素各相态提取之和与样品各元素的总量之比 Au 为 105%~111%、Pt 为 92.5%~108%、Pd 为 110%~114%。该指标完全满足目前形态及相态分析采用的分量之和与总量之比在 70%~120%的技术要求。说明研究的方法具有较好的准确性和重现性。

表 7 样品相态分析结果

Table 7 Analysis results of phase in rock samples

样号	元 素	w/(ng/g)								比值/%		
		非磁性矿物				磁性矿物				相态之和	全量	相态之和/全量
矿相	类质同相	独立矿物相	非磁总和	磁黄铁矿相	磁铁矿物相	独立矿物相	磁性总和					
3 <sup>#</sup>	Au	11.4	92.1	34.1	137.6	8.75	0.47	0.043	9.263	146.9	132	111
	Pt	0.70	4.48	213	218.2	0.38	0.11	1.74	2.23	220.4	230	95.8
	Pd	23.6	89.0	123	235.6	11.1	1.12	0.12	12.34	247.9	218	114
4 <sup>#</sup>	Au	9.72	89.4	25.6	124.7	10.8	0.86	0.061	11.72	136.4	129	106
	Pt	0.82	3.87	532	536.7	0.32	0.21	3.76	4.29	541.0	585	92.5
	Pd	40.1	135	210	385.1	13.6	1.38	0.24	15.22	400.3	354	113
5 <sup>#</sup>	Au	14.8	106	36.5	157.3	10.5	2.17	0.12	12.79	170.1	162	105
	Pt	0.54	3.58	272	276.1	0.18	0.36	5.19	5.73	281.8	262	108
	Pd	46.8	152	213	411.8	38.8	2.50	1.05	42.35	454.2	412	110

注：在实际样品分析中，称取非磁性矿物 20.0 g 及磁性矿物 10.0 g 进行相态分析，在计算结果时，必须考虑到样品磁选后非磁性矿物及磁性矿物在样品中所占比例，然后计算出各相态在原样品中的含量，再进行相态总量与全量、总量与分量的评定。以 3<sup>#</sup>样品为例，称取 50.0 g 样品，磁性分离后，非磁性矿物为 48.3 g，磁性矿物为 1.70 g。在进行相态分析时，称取非磁性矿物 20.0 g，其实际代表的样品量为 20.0×50/48.3 g；称取磁性矿物 10.0 g，其实际代表的样品量则为 10.0×50/1.7 g。

#### 3.2 铜镍硫化矿中 Au、Pt、Pd 的相态分布

根据样品相态分析的结果，可以得到 Au、Pt、Pd 在各相态中的分布情况，结果见表 8。

表 8 样品相态分布

Table 8 Distribution of phase in rock samples

元素相态	3 <sup>#</sup> 样品各相态含量的比例/%			4 <sup>#</sup> 样品各相态含量的比例/%			5 <sup>#</sup> 样品各相态含量的比例/%			
	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au	Pt	Pd	
非磁性	硫化矿相	7.76	0.32	9.52	7.13	0.15	10.0	8.70	0.19	10.3
	脉石中类质同相	62.7	2.03	35.9	65.5	0.72	33.7	62.3	1.27	33.5
	独立矿物相	23.2	96.6	49.6	18.8	98.3	52.5	21.5	96.5	46.9
	总和	93.7	99.0	95.0	91.4	99.2	96.2	92.5	98.0	90.7
磁性	磁黄铁矿类质同象相	5.96	0.17	4.48	7.92	0.06	3.40	6.17	0.06	8.54
	磁铁矿物类质同象相	0.32	0.05	0.45	0.63	0.04	0.34	1.28	0.13	0.55
	独立矿物相	0.03	0.79	0.05	0.04	0.70	0.06	0.07	1.84	0.23
	总和	6.31	1.01	4.98	8.59	0.80	3.80	7.52	2.03	9.32

从相态分析的结果可知:

(1) 岩心样品(3#)强磁性矿物仅占3.40%,铜镍贫矿(4#)、铜镍富矿(5#)样品强磁性矿物分别为8.6%、12.4%,说明甘肃某地区铜镍铂钯矿以非磁性矿物为主。

(2) Au、Pt、Pd主要存在于非磁性矿物中,这一结果也可以说明贵金属矿物均为非磁性矿物,在强磁性矿物中,除少量的Au、Pt、Pd与磁黄铁矿、磁铁矿形成类质同象,还存在的少量独立矿物相,可能是Au、Pt、Pd与强磁性矿物连生、包裹而进入磁性部分。

(3) 无论磁性还是非磁性,贵金属元素中的Pt主要存在于独立矿物相,Au、Pd在每个相态分布有所不同,但同一矿区其分布情况基本类似。

(4) Au、Pt、Pd在磁性与非磁性矿物中分布的量与磁性选择结果及岩矿鉴定矿物组分分布基本一致。

#### 4 结语

铜镍硫化物型矿床是我国主要的铂族金属矿床,也是最主要的铂族金属来源<sup>[20]</sup>。通过研究Au、Pt、Pd在铜镍硫化物型矿床中各相态分布情况,可以定量查明其在矿石中的分布,测定出工业矿物相的含量,对了解在地质成矿过程中Au、Pt、Pd的集中和分散规律,进而对研究成矿作用和成矿规律、寻找隐伏矿提供理论依据。并在异常评价、选矿研究、矿床评价、中低品位贵金属回收及综合利用等工作中发挥实际作用。开辟了中国铂族金属矿床找矿的方向,为解决我国贵金属供需矛盾问题寻找途径。

#### 参考文献:

- [1] 王登红, 屈文俊, 李纯杰, 等. 四川会理大岩子铂钯矿的地质地球化学特征及找矿前景浅析[J]. 地质评论, 2006, 52(2): 219-223.
- [2] 王建中, 钱壮志, 赵玉梅, 等. 喀拉通克铜镍矿床铂族元素赋存状态及矿石成因[J]. 矿物学报, 2009(增刊): 90-93.
- [3] 谭娟娟, 朱永峰. 布什维尔德铂族元素矿床: 铂族矿物赋存状态及其成因[J]. 地学前缘, 2009, 16(2), 227-238.
- [4] Cawthorn R Grant. The platinum group element deposits of the Bushveld Complex in South Africa[J]. Platinum Metals Rev, 2010, 54(4): 205-215.
- [5] 张光弟, 李九玲, 熊群尧, 等. 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式[J]. 矿床地质, 2002, 21(4): 377-386.
- [6] 朱文凤, 梁有彬. 金川铜镍硫化物矿床铂族元素的赋存状态及分布规律[J]. 地质与勘探, 2000, 36(1): 26-28.
- [7] 来雅文, 王林根, 肖国拾, 等. 黔西玄武岩铂族元素赋存状态及地质意义[J]. 吉林大学学报:地球科学版, 2005, 35(5): 607-610.
- [8] 王生伟, 孙晓明, 石贵勇, 等. 云南金宝山和白马寨铜镍硫化物矿床铂族元素(PGE)地球化学的差异及其成因意义[J]. 地质学报, 2007, 81(1): 93-108.
- [9] William F Rowell, Alan D Edgar. Platinum-group element mineralization in a hydrothermal Cu-Ni sulfide occurrence, Rathbun Lake, northeastern Ontario[J]. Economic Geology, 1986, 81(5):1272-1277.
- [10] Scoon R J, Teigler B. Platinum-group element mineralization in the Critical Zone of the Western Bushveld Complex:I Sul-fide-poor chromitites belowthe UG2[J]. Economic Geology, 1994, 89(5):1094-1121.
- [11] Barnes S J, Maier W D, Ashwal L D. Platinm-group element distribution in the Main Zone and Upper Zone of the Bushveld Complex[J]. South Africa. Chemical Geology, 2004, 208(1/4):293-317.
- [12] 龚美菱. 相态分析与地质找矿(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 16-21.
- [13] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1-38.
- [14] 甘树才, 王松君, 张军. 元素相态分析[J]. 世界地质, 1998, 17(4): 93-97.
- [15] 来雅文, 甘树才, 戚长谋, 等. 峨嵋玄武岩铂钯赋存状态分析[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 121-128.
- [16] 吕娅丽, 毛雪瑛, 李晓林, 等. 子活化分析法研究地质样品中铂族元素的化学种态[J]. 化学与放射化学, 2002, 24(1): 11-15.
- [17] 金在淼, 印光宇, 葛书华, 等. 金川镍矿工艺矿物与工艺关系[M]. 甘肃金川: 金川镍钴研究所, 郑州矿产综合利用研究所(峨眉), 1987.
- [18] 李飞, 鲍长利, 张建会. 贵金属吸附预富集的新进展[J]. 冶金分析, 2008, 28(10): 43-48.
- [19] 袁倬斌, 吕元琦, 张裕平, 等. 电感耦合等离子体质谱在铂族元素分析中的应用[J]. 冶金分析, 2003, 23(2): 24-30.
- [20] 耿林, 翟裕生, 彭润民. 中国铂族元素矿床特征及资源潜力分析[J]. 地质与勘探, 2007, 43(1): 1-7.