

金矿样品中金的粒度判定及在标准物质研制中的应用

杨理勤, 陈占生, 李玄辉, 冯 亮, 谢 璐
(武警黄金地质研究所, 河北 廊坊 065000)

摘 要: 采用“重复分析测定-筛上残金比-人工重砂鉴定”的方法判断矿石样品中的金是否以微细粒级形式均匀分布, 此法可用于指导分析样品制样, 提高小试样品的代表性。方法用于金厂金矿标准物质候选物检验, 根据小试样品的粒度实验结果选用 180 目筛和 50%过筛率进行人工过筛实验, 筛下样品经球磨混匀后可作为该矿金矿石标准物质。

关键词: 分析化学; 金矿石; 粒金效应; 标准物质

中图分类号: O652.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)01-0063-05

Gold Particle Size Determination Method and Application for the Preparation of Reference Materials

YANG Liqin, CHEN Zhansheng, LI Xuanhui, FENG Liang, XIE Lu
(Gold Geology Institute of CAPF, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: Adopted a “repeat analysis - sieves residual gold ratio - heavy mineral artificial identification” approach to determine whether the gold in ore samples is uniformly distributed in the form of micro fine particles. The method can guide the analysis of sample preparation, and improve the representative sample test. Selection of 180-mesh sieve and 50% rate for manual sifting experiment, the samples were mixed by ball milling and can be used as the reference material of the gold ore.

Key words: analytical chemistry; gold ore; gold grain effect; reference materials

金在矿石中往往可能以自然金状态存在, 嵌布极不均匀, 且富有延展性, 试样制备困难。金矿试样的制备要根据自然金在样品中粒度的分布情况, 制定加工流程。目前的金矿石标准物质研制方法中, 用金粒度检验选择微细粒金矿石样品作为标准物质候选物, 而很少用金粒度判定结果指导含有粗粒金的标准物质制备流程。但目前还没有合适的设备能将大批量矿石中的粗粒金加工成在样品中均匀分布的微细粒金。因此, 含有粗粒金的典型金矿样品长期以来都不在金标准物质候选物之列, 没有类型一致的标准物质, 此类金矿石的分析质量就难以保证。

金矿石标准物质样品必须通过均匀性分析检验, 影响均匀性检验的因素包括矿石中金的粒度大小和分布特征、样品加工方法和分析误差等。熊英

等^[1]系统总结了含粗粒金样品采集加工与分析研究进展, 认为这类样品金分析结果严重超差的主要原因在于样品不均匀性, 其次在样品制备和分析过程中。刘玖芬等^[2]认为: 金在样品中的均匀性, 主要是指包体金的均匀性, 即自然金的均匀性, 样品中金的均匀性与原矿中金粒度大小、粒数多少、脉石矿物切割(脆韧性)有直接关系。

2012 年, 武警黄金指挥部启动的“金矿石系列标准物质研制”项目, 旨在研制不同类型的系列金矿石标准物质, 满足金矿石标准物质应用需求。黑龙江金厂金矿是一个典型的火山角砾岩型金矿床, 被选为其中一类代表性类型。该矿平均品位 6~10 g/t, 研究^[3-5]表明样品中含有粗粒金。本文结合常用的金矿石中金的粒度检验规范^[6]和常量金标准物质

收稿日期: 2015-04-15

基金项目: 财政部黄金工作专项业务费项目(HKY2012-05)。

第一作者: 杨理勤, 男, 高级工程师, 研究方向: 金及多元素提取技术、金矿标准物质研制。E-mail: ylggold@163.com

均匀性分析检验方法^[7], 提出了一套金矿石中金的粒度检验的循序渐进的判定方法, 即: 样品中金的重复分析测定-筛上残金比-人工重砂鉴定, 可以先后判定样品的“粒金效应”、金的粒级和矿石中自然金的形状及大小。此法用于金厂金矿石粒度检验, 确定了制样样品过筛的技术参数, 为制备均匀性合格的金矿石标准物质提供技术支持。

1 实验

1.1 仪器与试剂

原子吸收光谱仪(Z5000 型, 日立公司), 体视显微镜(XTB-1 型, 南京日嘉仪器有限责任公司), X 射线荧光光谱仪(PW4400 型, 帕拉科公司)振筛机(600 型, 新乡市振动筛机厂), 颚式破碎机(SP100×100 型, 贵阳探矿机械厂), 对辊机(SPG200×125 型, 贵阳探矿机械厂), 棒磨机(ZN 型, 黄石昂立探矿机械公司), 箱式电炉(SRJX-8-13 型, 北京电炉厂), 电子天平(TD50020A 型); 活性炭(化学纯, 北京光华木材厂), 盐酸、硝酸(分析纯, 天津化学试剂三厂), 实验用水为去离子水。

1.2 实验材料

实验材料来源于金厂金矿区 J-1 号矿体。大样(标准物质候选物)包括金矿石 3.06 t 和围岩 1.94 t; 小试样品包括矿石样品 20 件(编号 KY01~KY20)和围岩样品 10 件(编号 WY01~WY10), 样品量每件 1~2 kg。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

1) 重砂样品: 对 KY01~KY20 小试样品进行人工重砂实验(委托廊坊市宇能岩石矿物分选技术服务有限公司进行)。由技术人员根据矿石矿化现象选择其中 4 件有代表性样品, 每件取样 1 kg 左右做人工重砂实验。

2) 矿石粉碎加工: 其余金矿石和围岩小试样品加工粉碎至 200 目, 加工流程参照规范^[6]的《DZ/T 0130.2-2006 一般岩矿分析试样》和文献[8]制备流程, 粗碎、中碎和细碎分别采用颚式破碎机、对辊机和棒磨机进行粉碎加工。

1.3.2 分析步骤

由武警黄金指挥部测试中心测定。参照金银矿石分析规程^[9]和金标样定值中全湿法分析方法^[10], 步骤为: 称样 20 g 置于瓷舟中, 放入马弗炉中由低温升至 400℃保温 0.5 h, 继续升温至 700℃保温 1 h,

取出冷却, 将样品转移到 400 mL 烧杯中, 加入 100 mL 王水($\rho=50\%$), 盖上表面皿于电热板上煮沸溶解 40~60 min, 取下, 加 10 mL 10 g/L 动物胶, 用水稀释至 200 mL 左右待抽滤。将带有活动滤板的玻璃吸附柱装于塑料吸附筒上, 往吸附柱中加滤纸浆抽干约 1~2 mm, 然后再加活性炭纸浆、抽干, 使其厚度约为 10 mm。将活性炭纸浆层用带有玻璃棒的胶塞压平, 与柱壁贴紧, 用水冲下壁柱上的活性炭, 再将布氏漏斗装在吸附柱上, 在漏斗内铺上大小适宜的定性滤纸两张, 用水湿润贴紧, 再加入少量纸浆, 抽干。分解后的溶液和残渣通过活性炭抽滤吸附装置, 滤液中的金被吸附在活性炭纸浆层中而残渣被留在布氏漏斗中。分离富集所得的活性炭纸浆层经过灰化-溶解金-定容-原子吸收光谱法测定金。

2 结果与讨论

2.1 样品采集方法的选择

中国首批有证金银地质标准参考样品的研制^[11]采用的采样方法是: 先对预选矿区开展调研, 了解前人的实验结果, 确认金的粒度为微细粒级后, 再去矿区采集需要的金矿石样品作为标准物质候选物。此后金矿石标准物质的采集大都采用 2 次采样方法, 即先在选定的矿区(段)采集小试样品, 小试样品经过分析和鉴定, 得到预期结果后再去原地采集大样。

但在含粗粒金的矿区, 不同采样时间、同一采样点, 采用同样的方法采集样品, 其样品分析结果也会相差很大。因此, 本文采用在采集大样的过程中, 随机采集小试样品的方法采样, 以增强小试样品与大样的一致性和代表性。

2.2 金粒度实验方法及结果

规范^[6]的《DZ/T 0130.2-2006 一般岩矿分析试样》附录 A 中介绍了重砂法和筛上残金比法判定金的粒度的实验方法。这 2 种实验方法实验对象不同: 重砂法的实验材料是金矿石加工到中碎阶段的样品(1 mm), 筛上残金比法使用分析测试的副样(0.074 mm)。重砂法的实验结果近似反映金矿石中金的粒度, 筛上残金比法结果反映了制成的样品中金的粒级分布状况。

金矿石加工成粉末样品时, 样品中金的粒度会变小, 按时序逻辑判断: 如果筛上残金比法结果判断样品中有粗粒金, 那么重砂法在镜下肯定能够看到粗粒金, 反过来则不然。如果加工后样品中金的

粒度足够小，金粒均匀分布在样品中，那么金的重复分析结果就不会超差。因此，样品重复分析方法可以定量评价样品均匀性。对于金分析，可以判断样品是否有“粒金效应”。“粒金效应”是指试样中颗粒金的不均匀分布引起分析结果重现性很差的现象。如果没有粒金效应，说明样品是均匀的；如果有粒金效应，可以先采用筛上残金比法判定粉碎加工后样品中金的粒度、再采用重砂法依次判定原样中金的粒度。

2.2.1 样品重复分析法

为了减少试验频次并保证试样具有较好代表性，从 1.3.1 的 KY01~KY20 样品中每样分取 25.00 g，共 500.00 g 样品，混合后用棒磨机混匀 2 h，制备成组合样 KZY01 供分析用。KZY01 样品 4 份重复分析结果见表 1。

表 1 组合样 KZY01 金含量分析结果

Tab.1 Analytical results of gold content in combined sample KZY01		/(g/t)
Au 测定值	5.46, 7.70, 6.06, 5.19	
Au 平均值	6.10	
相对偏差/%	-10.5, 26.2, -0.66, -14.9	
相对偏差允许限	± 10.04	
$Y_G/\%$		
合格值区间	(5.49~6.71)	
超差数据	5.46, 7.70, 5.19	

从表 1 可见，以算术平均值的允许偏差为判据，4 份重复分析数据中有 3 个超差数据，说明组合样品 KZY01 存在粒金效应，可以推断金标准物质候选物中存在难加工的颗粒金。故采用筛上残金比法检验颗粒金的粒级。

2.2.2 筛上残金比法

对组合样 KZY01 进行过筛实验。取筛前样品质量 396.00 g，用 2 寸毫毛板刷搅动样品过 200 目筛，筛下样品质量 388.40 g，筛上样品质量 1.46 g。计算样品过筛率。

样品过筛率=388.4/396.0=98.08% (1)

过筛率大于 95%，说明样品的加工粒度是符合规定的。已知筛上样品金品位 261 g/t，筛下样品金品位 5.25 g/t。计算筛上残金比 B/A：

$A=1.46/(1.46+388.4)=0.00374$ (2)

$B=1.46\times 261/(1.46\times 261+388.4\times 5.25)=0.158$ (3)

由式(2)、(3)可得筛上残金比 B/A=42.2。根据判

定依据[DZ/T0130.2 表 A.2-2006]B/A>4.0，说明样品中存在粗或巨粒金。粗或巨粒金的大小和形状需进一步采用重砂法分选后镜下鉴定。

2.2.3 重砂法

从 KY01~KY20 件样品中选出 4 件(每件约 1 kg)，用颚式破碎机破碎原样，全样过 18 目筛后，先人工淘洗，再分离出金粒，镜下鉴定结果如表 2 所示。

表 2 人工重砂样品鉴定结果

Tab.2 Identification results of artificial placer samples			
样号	样量/kg	金粒数	鉴定结果
KY02	1.1	21	金黄色，多数 0.25~0.8 mm，个别 0.1 mm，尖棱角或不规则粒状。
KY04	0.7	6	金黄色，多数 0.2~1.1 mm，有近等轴粒状，不规则粒状，长条状。
KY05	1.0	5	金黄色 0.15~0.8 mm，2 粒片粒状，3 粒不规则粒状。
KY06	1.4	0	—

从表 2 可见，观察到的自然金粒大小均在中粗粒以上，表明金矿石样品存在粗粒金。

2.2.4 方法小结

上述 3 种实验方法组合使用，可以形成一套循序渐进的金粒度的判定方法：样品重复分析法-筛上残金比法-重砂法。如果样品重复分析结果不超差，可以认为加工后的样品没有粒金效应，或可不进行后续实验；或者后续只进行筛上残金比实验，用来验证重复分析结果。如果样品重复分析结果超差，表明加工后的样品仍然存在粒金效应，后续必须先开展筛上残金比法，用来判断加工后样品中金的粒级。最后用重砂法判断金矿石中金的粒度及形状。

2.3 方法应用实验

2.3.1 过筛实验

对于金粒度为微细粒的金矿石标准物质候选物，目前常用的加工方案[中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所金矿石标准物质制备技术服务合同 IGGEF2012072]是：先采用颚式破碎机粉碎至小于 2 mm，采用高硬度刚玉球磨机研磨 72 h，至样品粒度小于 0.074 mm。但对于含有中粗或巨粒金的样品，难于从粒径 2 mm 加工到 0.074 mm，常规方案并不适用。文献[12]报道了含粗粒级金粒的极不均试样加工流程：细碎样品先研磨至 0.147 mm 以下后再粉碎到 0.074 mm 以下，本文作者认为对

于 0.147 mm 筛上样品就应该分离出来。

从 2.2.3 重砂法试验结果可知,金厂金矿石中可见金的粒度在 0.1 mm 以上,0.1 mm 对应的筛号为 150 目,则选择网孔小于 150 目筛的网孔即可。考虑到既要保证颗粒金保留在筛上,又要保证大量样品过筛,采用过小网目会影响工作效率,因此选择 180 目筛(0.084 mm)进行以下过筛实验。

将粗碎后的金矿石 0.1 t 和围岩 1.3 t ($\omega_{Au}<0.1$ g/t)配制成大样(JC-1),估算金品位约 1 g/t。球磨至样品粒度小于 200 目,共分装成 21 桶,每桶 60~70 kg。以 1 桶为实验单元,每次取样约 1 kg,置于 $\phi 700$ mm 的 180 目不锈钢质的网筛,用硬质塑料刷子搅动样品使样品通过筛分离,称量筛上、下样品质量(以上加工和均匀性检验取样工作委托地科院物化探所化探分析质量监控站按有关规范进行)。以未过筛样品为对照,选取过筛率为 98%、83%、50%的筛下样品,球磨混匀 24 h 后按照样品均匀性检验取样分析,结果见表 3。

表 3 大样(JC-1)过 180 目筛的筛下样品金含量分析结果
Tab.3 Analysis results of gold content in sample (JC-1) through

180 mesh sieve					/(g/t)
平均值	合格值 区间	测定值 区间	离群值 个数	取样数	样品过 筛率/%
0.87	(0.71~1.03)	(0.39~3.53)	21	25	未过筛
0.63	(0.50~076)	(0.42~0.93)	14	25	98
0.52	(0.41~063)	(0.37~0.94)	4	25	83
0.46	(0.36~0.56)	(0.39~0.56)	0	25	50

从表 4 可见,当过筛率为 50%时,筛下样品中金含量均匀。

2.3.2 应用效果

应用上述实验结果,采用 180 目筛和 50%过筛率,应用振筛机对 JC-1 样品共 21 桶样品进行过筛,得到 10 桶筛下样品,合计 658 kg。将这 10 桶样品混匀后重新装桶并取样做均匀性初检。取样 2 种方式取样:桶间取样,即混匀后样品分装成桶装样品时随机抽取 30 份;桶内取样,即混匀后样品装入某一桶时在该桶内随机抽取 25 份。2 批样品的分析结果见表 4。

根据平均值的一致性检验方法^[13],由表 4 结果可得:

$$|\bar{x}_1-\bar{x}_2|=0.002<0.040=2(s_1/\sqrt{n_1}+s_2/\sqrt{n_2})$$

(4)

可以判定两组数据一致,即筛后样品是均匀的。

表 4 均匀性初检结果

统计参数	抽样类别	
	桶间取样	桶内取样
测定次数(<i>n</i>)	30	25
金含量平均值($\bar{x}$)	0.460	0.458
标准偏差(<i>s</i>)	0.0579	0.0492
$\bar{x}/\sqrt{n}$	0.0106	0.00984

2.4 碎样机理

实验室分析样品加工规范^[14]指出,含粗粒金或巨粒金样品中碎阶段用圆盘机碎到样品粒度小于 0.149 mm,然后再进行棒磨,才可能够加工出满足要求的粒度(0.074 mm)。基于 2 种碎磨设备的工作机理:圆盘粉碎机两盘之间的剪切力将粗粒金加工成细粒或微细粒金;棒磨机运转中棒与棒接触处的样品由于受到撞击和摩擦而粉碎。然而对于含有粗粒金的金矿石大样(样量大于 1 t),粗碎可以用颚式破碎机,目前还没有配套的大型圆盘粉碎机和棒磨机进行中细碎。球磨机可以处理大批量样品,其工作原理类似棒磨机,常用球磨机进行细碎和混匀。

助磨剂在棒磨机粉碎样品中发挥着重要的作用。张连起等^[15]的研究表明石英对金助磨粉碎效果最好,原因是金粒与石英颗粒有强的相互摩擦作用;索明源^[16]认为空矿石英岩达 33%时效果明显。助磨剂能够磨细金粒的机理可能是:助磨剂颗粒硬度大于金粒,且与金粒充分混合,助磨剂颗粒大小与金粒大小相当,使相互接触面较大,在棒磨或球磨过程中相互剧烈摩擦、剪切而使金粒和助磨剂颗粒一起变小。如果含金样品基体中含有充当助磨剂的组分,在细碎(球磨或棒磨)阶段可以产生自磨作用使样品粉碎。

JC-1 样品经颚式破碎-球磨细碎-过筛(0.084 mm)后,取样压片,经 XRF 测得二氧化硅(石英岩的主要化学成分)含量为 59%。其样品粒度小于 0.147 mm,充当助磨剂的石英含量大于 33%,因此用球磨机细碎混匀可以加工出粒度和均匀性满足标准物质制备要求的样品,这一结论已经在 2.3.2 中得到证实。

3 结论

本文以金厂金矿样品为例,制定了判定样品中金的粒度的一套循序渐进的实验方法。根据重复分

析结果判断样品是否存在粒金效应,进而采用筛上残金比法进行金的粒级分析,最终使用重砂法确定矿石中金粒的大小和形状。

进行标准样品制备时,本法可用于制定含有颗粒金的矿石中标准物质的筛选工艺制定。根据小试样品结果,样品粗碎后使用180目网筛选取过筛率为50%的筛下样品,采用球磨的方式处理大批量样品,所得物料的均匀性和粒度均符合标准物质制备的要求。

致谢: 艾晓军、高建硕、李 硕、薛 凯等同事对本工作亦有贡献。

参考文献:

- [1] 熊英,陈文科,田萍,等.含粗粒金矿样品采集加工与分析研究进展[J].岩矿测试,2015,34(1):12-18.
XIONG Y, CHEN W K, TIAN P, et al. Review on collection, processing and analysis of coarse gold-containing ore samples[J]. Rock and mineral analysis, 2015, 34(1): 12-18.
- [2] 刘玖芬,刘晓煌,张志臣.不同类型金矿石样品加工机制研究——以山东省乳山市西涝口矿区金矿样品加工为例[M].北京:地质出版社,2012:36.
- [3] 王艳忠,段晓君.黑龙江东宁金厂矿区1号矿体特征及成因探讨[J].矿床地质,2002,21(Z):1048-1051.
WANG Y Z, DUAN X J. Characteristics and genesis of No.1 gold body Jinchang, Heilongjiang[J]. Mineral deposits, 2002, 21(Z): 1048-1051.
- [4] 慕涛,刘桂阁,项魁辰.黑龙江金厂金矿地质地球化学特征及矿床成因[J].黄金地质,2000,6(3):57-64.
MU T, LIU G G, XU K C. Geological, geochemical and metallogenesis from jinchang gold deposit in Heilongjiang province[J]. Gold geology, 2000, 6(3): 57-64.
- [5] 张文钊,葛良胜,肖力,等.中国斑岩型金矿床[M].北京:地质出版社,2009:47-50.
- [6] 中华人民共和国国土资源部.地质矿产实验室测试质量管理规范:DZ/T0130-2006[S].北京:中国标准出版社,2006:25.
- [7] 杨理勤,冯亮,李玄辉,等.高含量金样品均匀性的分析检验[J].岩矿测试,2009,28(4):388-390.
YANG L Q, FENG L, LI X H, et al. Homogeneity test for samples with high-content of gold[J]. Rock and mineral analysis, 2009, 28(1): 388-390.
- [8] 黄振卿.简明黄金使用手册[M].长春:东北师范大学出版社,1991:446-447.
- [9] 地质矿产部科学技术司试验管理处.岩石和矿石分析规程(第二分册)金银矿石分析规程:DZG93-09[S].西安:陕西科学技术出版社,2011.
- [10] 杨理勤,宋艳合,李文良,等.金标样定值中全金量的湿法分析[J].岩矿测试,2004,23(1):75-76.
YANG L Q, SONG Y H, LI W L, et al. Application of combined sample digestion method to determination of gold in certification of standard reference gold material[J]. Rock and mineral analysis, 2004, 23(1): 75-76.
- [11] 中国有色工业总公司矿产地质研究院. MGI-Au-01~MGI-Au-04 金银地质标准参考样品的研制[J].黄金,1983,4(6):54-65.
- [12] 李波,张力先.金银化验分析[R].沈阳:沈阳黄金学院,1983:27.
- [13] 金浩.标准物质及其应用技术[M].北京:中国标准出版社,1990:106-107.
- [14] 地质矿产部.岩矿分析碎样规程(试行)[S].北京:地质矿产部勘查技术司,1989:16-17.
- [15] 张连起,于阗.使用助磨剂解决金矿样品制样的均匀性[J].矿产勘查,2010,1(5):485-487.
ZHANG L Q, YU T. Solution for the uniformity of grinding intractable gold ore by addition of grinding aids[J]. Mineral exploration, 2010, 1(5): 485-487.
- [16] 索明源.金矿样品采集-加工-分析质量的综合研究[J].岩矿测试,2001,20(1):60-64.
SUO M Y. Study on quality control in sampling, sample processing and analysis for gold ores[J]. Rock and mineral analysis, 2001, 20(1): 60-64.