

用克列里奇液测定细小微量矿物 比重的方法

石 桂 华

(中国地质科学院矿床地质研究所)

比重是矿物的一个重要物理常数, 已有许多比较完善和精确的测定方法。由于矿物研究工作的深入, 常常遇到一些细小、微量矿物, 有时只有一、二粒, 它们的比重无法用一些常规方法来测定, 因而测定矿物比重的重液悬浮法日益受到了重视。重液的种类很多, 比较理想的是克列里奇液, 能够测出比重小于4.2的各种矿物的比重。方法操作简便、迅速, 测定精度较高。本文就是阐述用克列里奇液测定细小微量矿物比重的方法和经验的。

一、方法原理

矿物颗粒在重液中, 根据它们两者的比重关系, 或者漂浮在重液面上, 或者沉落在重液的底部, 或者悬浮于重液中。在前两种情况下, 矿物比重小于或者大于重液比重; 在第三种情况下, 矿物比重与重液比重相等。

据斯托克斯定律, 当矿物颗粒呈球形时, 它们在重液中受到的粘滞阻力 (F) 为: $F = 6\pi\eta rv$, 式中, η 为液体的粘滞系数, r 为矿物颗粒的半径, v 为矿物在重液中的运动速度。当矿物颗粒在重液中自由下落时, 矿物的重量 ($\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_r g$) 等于重液的粘滞阻力 (F) 和浮力 ($\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_m g$) 之和。由此可知, 矿物颗粒运动的末速 (v_t) 为:

$$v_t = \frac{2}{9} \frac{r^2 g}{\eta} (\rho_r - \rho_m)$$

式中, g 为重力加速度, ρ_r 和 ρ_m 为矿物和重液的密度。在 $\rho_r = \rho_m$ 时, 矿物在重液中处于平衡状态, 移动速度等于零⁽¹⁾。

二、克列里奇液的配制和性质

克列里奇液是等量甲酸铊 (thallium formate, HCOOTl) 和丙二酸铊 (thallium malonate, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOTl})_2$) 溶于少量水的混合物。配制时, 用甲酸铊和丙二酸铊各75克溶于10毫升水中 (各种试剂重量比约为7:7:1), 在水浴锅中用中温加热蒸发浓缩, 直到液体出现淡黄色结晶物质, 就制成了饱和溶液, 再将溶液过滤备用。目前, 在国内市场上可以买到工业生产的克列里奇液, 它们的主要性质是已知的。克列里奇液的配制、稀释和回收已有大量报导^(2,3,4), 这里就不再赘述了。

克列里奇液是淡黄色、无味、透明的液体。它的流动性大, 性质稳定, 极易溶于水。20℃时饱和的克列里奇液比重 $D = 4.18 - 4.27$ 。英国产的含铊80%的克列里奇液比重更高, 在40℃时可达4.33。克列里奇液被水稀释后, 比重可减小。因此, 它可与水配成一套一定比重间隔的重液, 用于测定矿物比重。

为了取得所需比重的重液, 可以按下式预先算出需要加到浓克列里奇液中的水的体积 (V_*):

$$V_* = V_{\text{克}} \frac{D_{\text{克}} - D_{\text{需}}}{D_{\text{需}} - D_*}$$

式中, $D_{\text{需}}$ ——所需重液的比重; $D_{\text{克}}$ ——浓克列里奇液的比重; $V_{\text{克}}$ ——浓克列里奇液的体积。从上式中可以看出, 向5毫升重液中加入一滴水 (体积约0.05毫升), 就可以使克列里奇液比重显著降低 (0.01左右)。

配好的比重液用精确方法测定其比重或折光率, 装入有磨口的玻璃瓶内, 放在阴暗处保存备用。如果克列里奇液不多, 就不必配制成套比重液, 可

直接使用。

三、克列里奇液的比重与折光率关系

我们对一定温度下克列里奇液的比重和折光率关系进行了测试。在相应温度下，折光率用西德莱兹厂的阿贝-G型折光仪在钠光（波长589微米）下测定，比重在水浴锅中加热恒温用比重瓶法测定，测定结果列于表1，并绘制出图1和图2。从图1可以看出，在一定温度下克列里奇液的比重和折光率成直线关系，和前人在21℃下所测得的结果是一致

的^(4,5)，而且这些直线是平行的。从图2可以看出，克列里奇液的比重和折光率都随温度升高而降低，其中折光率较比重降低的幅度小。庄斯⁽⁴⁾求得这个变化关系是个常数： $dN/dT = -0.00025/^\circ\text{C}$ ， $dD/dT = -0.0012$ 克/厘米³/°C。实验表明，折光率随温度变化要比上述数值大，即 $dN/dT = -0.0004/^\circ\text{C}$ ，而比重变化基本上保持上述的数值，即 $dD/dT = -0.001$ 克/厘米³/°C，这就是说，温度增高1℃，克列里奇液的折光率降低0.0004，比重相应降低0.001克/厘米³。因此，在矿物颗粒和重液比重对比时，可以根据这一规律进行温度校正，以保证矿物比重测定的精度。

不同浓度的克列里奇液在不同温度下折光率和比重的关系

表 1

19℃		21℃		46℃		70℃	
折光率	比 重	折光率	比 重	折光率	比 重	折光率	比 重
		1.6954	4.233				
1.6878	4.160						
1.6828	4.120			1.6720	4.099	1.6615	4.065
		1.6769	4.069				
		1.6571	3.889				
1.6530	3.860			1.6460	3.855	1.6346	3.822
1.6461	3.811			1.6398	3.801	1.6275	3.722
		1.6307	3.665				
1.6302	3.665			1.6215	3.655	1.6110	3.615
		1.6156	3.562				
1.6151	3.540			1.6073	3.530	1.5975	3.508
1.6124	3.515			1.6050	3.505	1.5945	3.483
1.5990	3.414			1.5925	3.398	1.5842	3.376
1.5960	3.375			1.5910	3.370	1.5789	3.340
		1.5917	3.341				
1.5791	3.227			1.5730	3.221	1.5645	3.205
		1.5727	3.157				
		1.5467	2.950				
		1.5317	2.815				
		1.5100	2.625				
		1.4832	2.378				
		1.4561	2.157				

四、矿物比重的测定

(一) 样品的准备

测试矿物颗粒必须经过镜下挑选，应是没有杂质、没有包裹体的单矿物颗粒。矿物颗粒的形状要呈球形，避免选择棱角状、三角锥状、齿状和不规

则颗粒，因为它们的几何中心和重心不一致，在重液中经过慢慢地移动后就会出现假平衡状态。测试矿物粒径在0.5—0.05毫米左右，最好不小于0.01毫米。矿物选好后，用蒸馏水或无水酒精洗干净，烘干，待测定。

(二) 比重测定

如果矿物粒径在0.15毫米以上，测定比较简

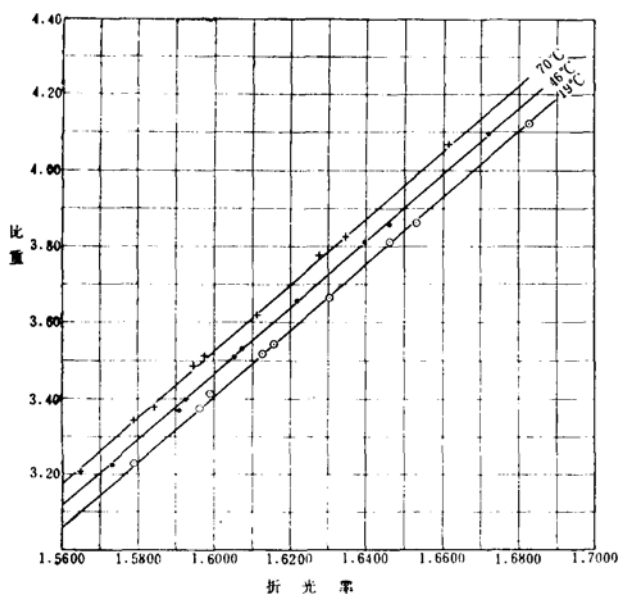


图 1 不同温度下克利里奇液折光率和比重关系

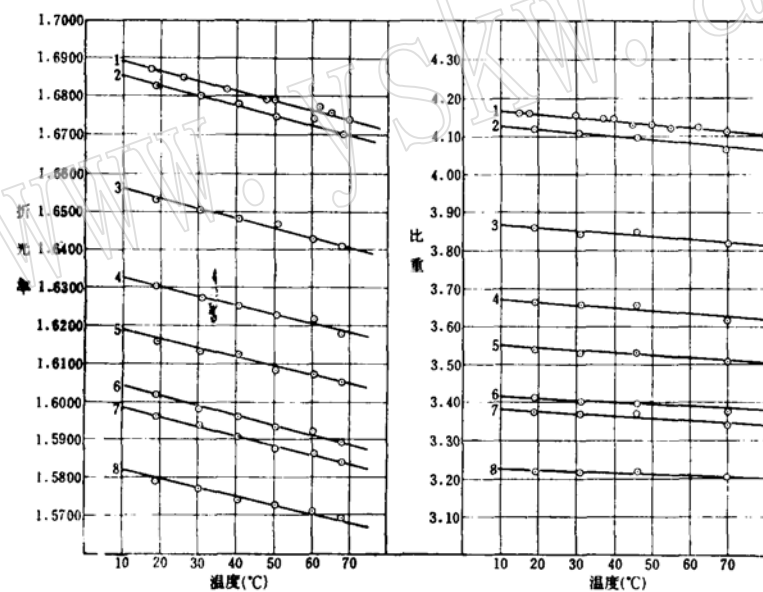


图 2 克利里奇液折光率与温度的关系以及比重与温度的关系

(1—8, 为一套在一定温度下不同浓度的克利里奇液的编号, 1→8, 浓度由高到低)

单。首先, 选择与矿物比重相近的重液, 放入准备好的玻璃式管或小烧杯内, 再将矿物颗粒放入重液, 直接用肉眼或放大镜观察矿物表面上有无气泡, 它是上升, 或者下沉, 或者悬浮。如果矿物下沉, 需要改换比重大的重液, 或者滴入比重略大的重液。如果矿物上浮, 需要改换比重小的重液, 或者滴入比重略小的重液, 或者滴入水 (根据移动

速度而定)。这时, 要不停地搅动混合液体, 使它们混合均匀。如果不搅动均匀, 矿物颗粒可能正好处于不同比重的两层重液界限处, 造成悬浮的假象。上述操作反复进行直到使矿物悬浮在重液中间为止。然后, 取出一滴重液, 用阿贝折光仪测定其折光率, 从图 1 中查出其比重, 或用其它方法 (如维斯特法耳天平、比重瓶等) 直接测得重液比重。

如果测试矿物有数粒, 每粒按顺序重复上述操作, 达到在重液中悬浮。由于同一矿物不同颗粒的比重可能会有微小区别, 它们在同一重液中有的可以慢慢浮起来, 有的呈悬浮状态, 有的可能慢慢下沉。通过上述的逐粒测定, 然后可以得到矿物的平均比重。

如果矿物粒径小于 0.15 毫米, 它们在重液中运动速度比较慢, 用肉眼难以准确判定是否平衡, 这时可以在显微镜下观察。首先, 将显微镜筒放成水平, 盛样品和重液的容器固定在

物台上, 用低倍物镜观察它们运动的情况。容器可以自制, 用载玻片粘合成一小槽, 容积约 0.5 毫升, 也可以用截短了的显微比重管。如果矿物漂浮在重液上面, 可沿细铂丝一滴一滴地加入水, 并搅动均匀, 直到颗粒悬浮为止。然后, 再测重液的折光率, 查出相应比重。

矿物颗粒越细小, 它们在重液中运动的速度就越慢, 需要仔细观察, 不然就会影响矿物比重测定的可靠性。彼特洛夫⁽⁶⁾建议把这样细小的矿物颗粒放在一个带玻璃盖的小容器中或者生物用凹玻璃片中, 置于显微镜下观察。显微镜倾斜放置, 容器可以随物台一起

旋转。矿物颗粒在重液中沿垂直投影方向移动。在矿物比重和重液比重相近时, 矿物运动很慢。在两者比重差为 0.01—0.02 时, 粒径 0.01—0.05 毫米的矿物颗粒移动速度为 0.01—0.005 毫米/秒。这种方法很简便, 但是矿物比重测定精度略低, 在 ±0.02 左右。

在用灯光或阳光观察时, 要预防重液受热和蒸

发。因此，整个操作要仔细和迅速。

(三) 比重测定结果的校正

矿物比重测得后，如果温度不是19℃或21℃，就需要进行温度校正。根据图2，重液温度高于19℃或21℃的每一度，比重校正值为-0.001；低于上述温度的每一度，比重校正值为+0.001。如果温度相差不大，测得比重可以不校正，误差在小数后第二位，也可以满足一般要求。

五、比重测定精度

用该方法测得的矿物比重的精度，一些研究者经验为 ± 0.01 ⁽⁶⁾，另一些研究者认为在 $\pm 0.01-0.005$ ⁽⁷⁾。在我们的实验中，重液比重测定精度为 ± 0.005 （在19℃时）和 ± 0.01 （在46℃和70℃时），矿物比重精度略低于重液比重精度。

我们曾用石英样品做过一些实验，结果列于表2和表3，比重测定误差在 $\pm 0.012-0.006$ 。测一定的颗粒数，比重平均值误差最小。小于0.15毫米级石英比重精度显然要偏低，这可能和它们在重液中运动速度缓慢难以观察有关。

石英（粒径0.15—0.50毫米）
比重测定数据统计 表 2

颗粒数 (n)	比重平均值 (\bar{x})	均 方 差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$	平均均方差 $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$
1	2.646	—	—
5	2.644	0.004	0.0018
10	2.647	0.002	0.0007
20	2.646	0.002	0.0004

不同粒级石英比重测定数据 表 3

测定结果	粒 级 (毫米)	
	0.15—0.50	0.074—0.15
比重平均值	2.646	2.640
均方差	0.002	0.005
平均均方差	0.0004	0.001

六、结 语

由于克列里奇液的比重可以根据其折光率来确

定，这就为数粒或单粒细小矿物比重用悬浮法精确测定提供了条件。在使用该液体时，要注意其水分易蒸发。在测试折光率时，液体用量很少，折光率变化较快，所以操作要迅速。其价格较贵，使用后，容器和矿物应注意清洗和回收，继续使用。此外，它有毒，易损害人体和器物，能腐蚀某些含铁矿物，使液体变质、变色，所以，使用时要特别小心。

悬浮法在操作细节和使用的容器上各实验室虽然有所不同，但是在工作原理上是一致的。测试简便、迅速，每一测定只需5—10分钟，而且精度比较高。目前，该方法研究趋向于建立矿物在重液中运动速度与两者比重差的关系，以及通过改变重液的温度使矿物在重液中达到平衡，以进一步提高测定效率和精度。

参 考 文 献

[1] Ерофеева Е. А., Методика определения удельного веса минералов по скорости падения минеральных частиц в вязкой среде. Разведка и Охрана недр, No2, с15—25. 1959

[2] Давидии С. И., Еременко Г. К., Методика работы с жидкостью Клеричи повышенного удельного веса. Разведка и Охрана недр, No9, с. 88—92. 1964

[3] Кап М. Я., Беляева Л. В., Некоторые физико-химические константы тяжелых жидкостей, используемых при исследовании минералов. Изв. АН СССР, сер. геол, No3, с. 100—113. 1962

[4] Jahns, R. H., Clerici solution for the specific gravity determination of small mineral grains. Am. Min., Vol. 24, No2, p. 116—122. 1939

[5] Vassar, H., Clerici solution for mineral separation by gravity. Am. Min., Vol. 10, p. 123—125. 1925

[6] Петров В. П., Иммерсионный метод определения удельного веса. В кн.: Определение прозрачных минералов под микроскопом. М., <Недра>, с. 440—448. 1965

[7] Ильинский Г. А., Определение плотности минералов. Л. <Недра>, с. 67—78. 1975

Method of the Specific Gravity Determination of Small Mineral Grains by Floatation in Clerici Solution

Shi Guihua

Abstract

Floatation in Clerici solution for density measuring is one of the most effective methods in the determination of the specific gravity of small mineral grains. It is only necessary to mix with water to succeed in getting a set of liquids of lower specific gravity decreased one after another by degrees than the concentrated Clerici solution at regular intervals. Experimental data show that a straight line relationship exists between the refractive index and specific gravity of Clerici solution. Both will decrease with increased temperature. The value of dN/dT (the change in index of refraction for each degree centigrade change in the temperature) is ± 0.0004 and that of dD/dT (the change in density for each degree centigrade change in the temperature) is ± 0.001 . For very accurate work a correction factor is necessary if the obtaining temperature is other than 19°C . A correction of specific gravity of plus or minus 0.001 per degree above or below 19°C should be made. This method gives results reliable to the nearest ± 0.005 — 0.01 in specific gravity. The error of the specific gravity determination is to a certain extent relative to the size of the mineral and the skilled level of the operator. In this paper, the operation sequence, the author's experience, the requirements, the matters needing attention etc. are related.