

应用顺磁性液体测量微小矿物比重和磁化系数的初步研究

宁乃永 王桂荣 潘 军

(地质矿产部勘探技术研究所)

一、前 言

比重是矿物的一个重要物理常数。迄今为止,测量比重已有多种经典方法。但对于测量微小矿物比重及扩大比重测量范围,已有的方法已不能满足要求。为此,笔者利用六十年代后发展起来的磁流体新技术,利用对于仅在垂直方向上有梯度变化的磁场中,顺磁性液体具有“按比重分层的现象”这一原理、实现了测定微小矿物比重和磁化系数^[1]。该方法可对粒度在170—30目、磁化系数小于 $100 \times 10^{-6} \text{emu}$ 矿物的比重和磁化系数进行测量,范围可达 21g/cm^3 。通过对一些纯金属及矿物的实测、表明该方法是成功的。

二、原理与方法

如图1所示,将装有待测矿粒及顺磁性液体的细玻璃管,置于对称的双曲线形磁极的磁场中,矿粒则依其比重及磁化系数的差异悬浮在不同的高度上,通过测定悬浮高度(固定电流时)或激磁电流(固定高度时),可测量矿粒的比重和磁化系数。其原理为:在顺磁性液体中的矿粒受四个力的作用,即重力、浮力、磁力、磁浮力。分别用 f_1 、 f_2 、 f_3 、 f_4 表示^{[2][3]}。

$$f_1 = -\rho g \Delta v \quad (1)$$

$$f_2 = \rho_0 g \Delta v \quad (2)$$

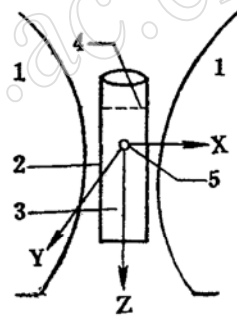


图1 测量装置示意图

Fig 1. Diagram of the Measuring Equipment

1.磁极; 2.试管; 3.顺磁液; 4.液面; 5.矿粒

$$f_3 = \chi H_x \Delta v \frac{dH_x}{dz} \quad (3)$$

$$f_4 = -\chi_0 H_x \Delta v \frac{dH_x}{dz} \quad (4)$$

式中: ρ_0 、 ρ 分别为液体和矿粒的比重, Δv 为矿粒的体积; g 为重力加速度(力的方向规定向上为正)。 χ_0 、 χ 分别为液体和矿粒的磁化系数; H_x 为磁场强度; $\frac{dH_x}{dz}$ 为磁场在Z轴方向上的梯度。

当矿粒静止时: $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 = 0$

$$\text{即: } -\rho g \Delta v + \rho_0 g \Delta v + \chi H_x \Delta v \frac{dH_x}{dz} - \chi_0 H_x \Delta v \frac{dH_x}{dz} = 0$$

$$\frac{dH_z}{dz} = 0$$

$$\text{化简: } \frac{\rho - \rho_0}{x_0 - x} = -\frac{1}{g} H_x \frac{dH_x}{dz} \quad (5)$$

由公式(5)可以看出: $\frac{1}{g} H_x \frac{dH_x}{dz}$ 是电流、位置的函数, 所以公式(5)又表示为:

$$\frac{\rho - \rho_0}{x_0 - x} = F(I \cdot z) \quad (6)$$

由公式(6)可以看出: 当激磁电流相同时, 不同比重和磁化系数的矿粒, 将悬浮在不同的高度上; 反之, 当悬浮高度相同时, 则激磁电流不同。笔者采用固定测量高度, 用一些已知比重和磁化系数的矿粒和溶液, 实际测定I—F工作曲线, 再利用该曲线确定未知矿物的比重和磁化系数。

为了获得覆盖整个比重范围(2.3—21g/cm³)的I—F曲线, 必须有相应的标准颗粒, 但现有的光学玻璃比重最大是6g/cm³。由公式(5)可以看出, 右边是磁场力, 因选用的顺磁性液体的磁化系数都较低, 不超过 2×10^{-4} emu, 故当激磁电流相同时, 在磁极间加入装有不同溶液的试管, 对磁极间磁场的影响(在测量精度内)可忽略不计。因此, 可认为该磁场力与试管中溶液及颗粒无关, 仅与激磁电流、位置有关。而公式(5)的左边各项可视为磁场力。因此选择了几种磁化系数差别较大的顺磁性液体, 多次利用比重2.3—6g/cm³的十几种玻璃的标准颗粒, 标定能满足测量范围要求的I—F曲线, 如图2所示。制作I—F工作曲线的测试条件及数据见表1, 表2。

由已知两种溶液的I—F曲线, 便可以测定未

表1 制作I—F曲线的条件

Table 1 Conditions for obtaining I—F curve

标准溶液					标准颗粒			
编号	名称	比重 ρ_0 (g/cm ³)	体磁化系数 (χ_0)·10 ⁻⁶ emu	室温 (°C)	名称	比重 ρ_0 (g/cm ³)	体磁化系数 (χ)·10 ⁻⁶ emu	室温 (°C)
L ₁	D ₇ (NO ₃) ₃	1.74170	127.50	28	比重玻璃	2.477—5.87	-0.93—-1.30	28.5
L ₂	D ₇ (NO ₃) ₃	1.43321	66.05	28				28.5
L ₃	D ₇ (NO ₃) ₃	1.20400	33.27	26				26.0

知矿物的比重和磁化系数。方法是将待测矿粒放入溶液中, 调节电流, 使其悬浮在选定高度上, 记下电流I₁, 然后从A溶液的I—F曲线上查得函数F₁。同理, 利用B溶液的I—F曲线查得函数F₂。通过下面的二元一次方程, 便可求出未知矿物比重和磁化系数:

$$\begin{cases} \frac{\rho - \rho_{01}}{x_{01} - x} = F_1 \\ \frac{\rho - \rho_{02}}{x_{02} - x} = F_2 \end{cases} \quad (7)$$

$$(8)$$

由(7), (8)式得:

$$\rho = \frac{F_1 \rho_{02} - F_2 \rho_{01} + F_1 F_2 (x_{02} - x_{01})}{F_1 - F_2}$$

$$x = \frac{\rho_{01} - \rho_{02} + F_0 x_{01} - F_2 x_{02}}{F_1 - F_2}$$

式中(x_{01} , ρ_{01}), (x_{02} , ρ_{02}) 分别为两种不同溶液的磁化系数和比重。 ρ 、 x 、为待测矿物的比重和磁化系数。

三、顺磁性液体

因为测量是观察矿粒在液体中的悬浮状况进行的, 所以液体的性质直接决定了测量效果和应用范围。因此选择合适的顺磁性液体是十分重要的。

据文献介绍, 在已知的100余种元素中, 55种有磁矩, 原则上均可用于制备顺磁性溶液。然而实验表明, 仅P大于5的原子才适合于制备用于分离物质的顺磁性溶液^[4]。

在实验中, 选择钆、镧、锰的氧化物硝酸盐溶液。这些溶液磁化系数高, 透明度好, 性能稳定, 腐蚀性小。

四、实验装置

实验装置由电磁铁、直流电源, 显微镜, 装有顺磁性液体的玻璃管组成, 见图版I。

1. 电磁铁 电磁铁是该装置的核心部分。要求在使用区域内, 只在垂直方向上呈梯度变化。为此选

表2 制作I—F曲线的测量数据
Table 2 Data measured for making I—F curve

溶液号	顺序号	颗粒名称	比重 (ρ)	磁化系数 (χ)	电 流 (A)				$F \times 10^{-3}$
					I_1	I_2	I_3	$I_{均}$	
L_1	1	K_5	2.4777	-0.93	0.321	0.322	0.322	0.322	5.73
	2	K_9	2.5408	-0.97	0.336	0.337	0.341	0.338	6.22
	3	$BaLK_3$	2.6376	-0.97	0.357	0.356	0.358	0.357	6.97
	4	K_{12}	2.7680	-1.06	0.382	0.383	0.384	0.383	7.98
	5	BaF_1	2.9450	-1.05	0.415	0.415	0.416	0.415	9.36
	6	BaK_7	3.1380	-1.04	0.450	0.449	0.447	0.449	10.86
	7	BaF_4	3.2995	-1.09	0.475	0.474	0.475	0.475	12.11
	9	F_1	3.4826	-1.08	0.503	0.504	0.503	0.503	13.54
	10	ZF_1	3.8725	-1.05	0.558	0.558	0.560	0.559	16.58
	11	51°	3.9520	-1.30	0.567	0.571	0.570	0.569	17.16
	12	ZF_2	4.1033	-1.06	0.591	0.591	0.592	0.591	18.37
	13	65°	4.3620	-1.30	0.614	0.615	0.616	0.615	20.34
	14	ZF_3	4.4735	-1.15	0.633	0.636	0.635	0.635	21.23
	15	71°	4.5680	-1.30	0.646	0.647	0.647	0.647	21.94
	16	ZF_6	4.800	-1.21	0.672	0.673	0.673	0.673	23.76
	17	84°	4.9380	-1.30	0.683	0.685	0.687	0.685	24.82
	18	ZF_{14}	5.870	-1.30	0.767	0.770	0.773	0.770	32.50
L_2	9	F_1	3.4826	-1.08	0.763	0.762	0.763	0.763	30.53
	10	ZF_1	3.8725	-1.05	0.834	0.835	0.837	0.835	36.35
	11	51°	3.9520	-1.30	0.850	0.845	0.845	0.847	37.40
	12	ZF_2	4.1033	-1.06	0.875	0.872	0.873	0.873	39.39
	13	65°	4.362	-1.30	0.916	0.912	0.914	0.914	43.49
	14	ZF_3	4.4735	-1.15	0.934	0.930	0.931	0.931	45.24
	15	71°	4.5680	-1.30	0.949	0.947	0.949	0.948	46.54
	16	ZF_6	4.800	-1.21	0.983	0.979	0.980	0.981	50.06
	17	84°	4.9380	-1.30	1.002	1.000	1.998	1.000	52.04
L_3	18	ZF_{14}	5.8700	-1.30	1.131	1.132	1.133	1.132	65.88
	7	BaF_4	3.2995	-1.09	1.084	1.079	1.085	1.083	60.98
	9	F_1	3.4826	-1.08	1.134	1.135	1.137	1.135	66.33
	10	ZF_1	3.8725	-1.05	1.230	1.228	1.230	1.230	77.75
	11	51°	3.9520	-1.30		1.250	1.255	1.253	79.48
	12	ZF_2	4.1033	-1.06	1.284	1.280	1.280	1.281	84.45
	13	65°	4.3620	-1.30	1.3460	1.338	1.346	1.343	91.34
	14	ZF_3	4.4735	-1.15	1.364	1.362	1.365	1.364	94.98
	15	71°	4.5680	-1.30	1.388	1.386	1.394	1.389	97.30
	16	ZF_6	4.800	-1.21	1.438	1.430	1.434	1.434	104.28
	17	84°	4.938	-1.30	1.470	1.469	1.469	1.469	108.00

择对称双曲线形磁极,并要求磁铁的导磁率高、矫顽力低及无磁失效作用,以便减少对磁性能的影响及磁滞回线对测量结果的影响^[5]。

2. 直流稳流电源 供给电磁铁稳定的、且在

相当宽的范围内连续可调的直流电流,根据测量精度的要求,电流稳定度应优于万分之五。

3. 显微镜 用显微镜观察矿粒在溶液中的悬浮状况,要求物镜视域直径不小于4mm,其工作距

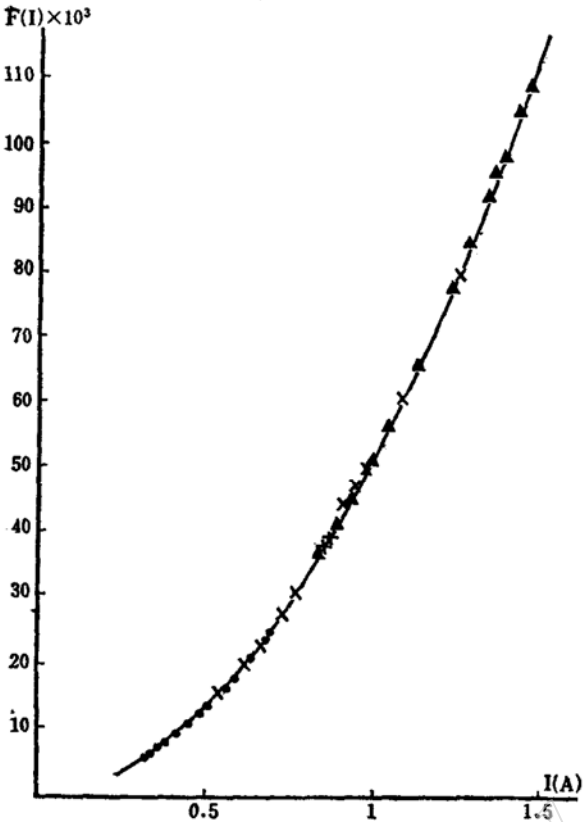


图 2 I—F 工作曲线

Fig 2. I—F Working Curve

注：●在比重1.7417的 $Dy(NO_3)_3$ 溶液中测试的结果；
×在比重1.4332的 $MnCl_2$ 溶液中测试的结果；
▲在比重1.2040的 $Dy(NO_3)_3$ 溶液中测试的结果

离大于或等于 25mm，目镜带有分划板，以标定矿粒的悬浮位置。

五、实验结果及数据处理

利用图 2 所示的 I—F 曲线，测定了几种纯金属及矿物的比重和磁化系数，测试结果见表 3 和表 4 所示。

由上述实验数据可以看出：

1. 均质材料的比重测量值的准确度较好，误差在 $\pm 1\%$ 左右，有的可达到 $\pm 0.5\%$ 以下。所测矿物的比重与矿物表吻合。

2. 对同一种物质颗粒，当选择不同的顺磁性液体进行测量时，精度不同。一般说来，当选用两种磁化系数差别较大的液体时测试结果较好。

3. 顺磁性液体的磁化系数的精度目前只能测到 10^{-7} — 10^{-9} emu，此外，被测矿粒形状不规则，不能准确判别其重心位置，个别试管密封不好，使工作液体浓度发生变化等都将影响测量结果的准确性。

从上述分析可以看出：应用顺磁性液体测量微小矿物比重和磁化系数是一种行之有效的办法。它具有操作简便，速度快，准确，测量范围宽等优点，因此为矿物的物性研究提供了一种新的手段。

表 3 对几种矿物的比重磁化系数测量结果

Table 3. Specific gravity and magnetic susceptibility of several minerals

矿物名称	比重 $\rho(g/cm^3)$		比磁化系数 $\chi(10^{-6}emu)$	
	测量值	矿物表中值	测量值	矿物表中值
方铅矿	7.79	7.4—7.6	-0.58	—
黄铁矿	5.07	4.95—5.1	0.30	0, 5, 7
重晶石	4.68	4.3—4.7	-0.96	-0.30
锆石	4.44	4.4—4.8	1.02	0.1—1.0
榍石	3.60	3.4—3.6	4.22	6.72—8.03
黄铜矿 1	3.92	4.1—4.3	9.85	
黄铜矿 2	4.10	4.1—4.3	6.24	
毒砂 1	6.20	5.9—6.2	0.02	
毒砂 2	6.36	5.9—6.2	-0.31	
毒砂 3	6.04	5.9—6.2	-0.31	

表4 纯金属、比重玻璃比重及磁化系数测定结果

Table 4. Specific gravity and magnetic susceptibility of pure metal and specific-gravity class

名 称	溶 液	电 流 (A)				F 值	测 试 结 果		比重(ρ) 相对误差
		I_1	I_2	I_3	$I_{均}$		$\rho(g/cm^3)$	$\chi(10^{-6}emu)$	
金	$H_0(NO_3)_3$ $\chi_0 = 133.83$	1.644	1.650	1.658	1.651	0.13115	20.171	-6.279	+3.8%
	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 146.42$	1.554	1.560	1.560	1.558	0.12000			
银	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 102$	1.274	1.277		1.276	0.08353	10.57	-2.763	+0.76%
	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 145.5$	1.064	1.067		1.065	0.0585			
	$H_0(NO_3)_3$ $\chi_0 = 132.5$	1.070	1.070		1.070	0.0657	10.233	-0.40	-2.5%
	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 145.5$	1.013	1.017		1.015	0.0593			
钛	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 104$	0.795	0.796	0.797	0.796	0.0329	4.5105	16.55	+0.23%
	$MnCl_2$ $\chi_0 = 66.05$	1.099	1.099	1.099	1.099	0.0622			
	$MnCl_2$ $\chi_0 = 66.05$	1.094	1.093	1.096	1.094	0.0617	4.525	15.937	+0.55%
	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 127.5$	0.808	0.808	0.812	0.810	0.0341			
铅	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 102.5$	1.346	1.353	1.354	1.351	0.0963	11.170	5.283	-1.54%
	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 145.42$	1.125	1.136	1.135	1.132	0.0661			
铜	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 102.5$	1.166	1.167	1.171	1.168	0.07035	8.84	1.802	-1.0%
	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 145.42$	0.960	0.969	0.970	0.966	0.04835			
钼	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 102$	1.284	1.293	1.297	1.291	0.0848	8.399	18.48	+0.1%
	$H_0(NO_3)_3$ $\chi_0 = 132.5$	1.085	1.088	1.087	1.086	0.06075			
比玻 78*	$MnCl_2$ $\chi_0 = 66.05$	0.985	0.986	0.986	0.986	0.05060	4.7054	1.3797	-1.1%
	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 127.5$	0.670	0.669	0.670	0.670	0.02350			
比玻 54*	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 127.5$	0.581	0.581	0.584	0.582	0.01793	4.046		+0.47%
	$MnCl_2$ $\chi_0 = 66.05$	0.866	0.867	0.866	0.866	0.03895			
比玻 24*	$D_7(NO_3)_3$ $\chi_0 = 127.5$	0.471	0.470	0.471	0.471	0.01195	3.282		+0.55%
	$MnCl_2$ $\chi_0 = 66.05$	0.725	0.725	0.725	0.725	0.02740			

参 考 文 献

[1] Zimmels Y. 1977, "Measurement of specific gravity and magnetic susceptibility of particulate materials by levitation in paramagnetic solution" IEEE Transactions on magnetics No. 2 P.959-962.

[2] 陈文升, 1980, 电磁液体分离方法中矿粒受力公式的证明. 长春地质学院学报, 第一期, P.99.

[3] [美]J. D. 克劳斯著, 1979, 电磁学. 安绍萱译, 人民邮电出版社.

[4] Andress U. 1976, Magnetic susceptibility and viscosity of paramagnetic solution for MHS separation of solid particles. Proceedings of conference on advances in magnetic materials and their applications. London.

[5] 苏清心, 1975, 电磁液体分离仪的原理与应用. 长春地质学院学报, 第一期 P.15.

The First Trial on Measuring Specific Gravity and Magnetic Susceptibility of Particulate Minerals by Use of Paramagnetic Liquids

Ning Naiyong, Pan Jun, Wang Guirong

Abstract

A technique employing paramagnetic liquids has been developed for measuring the specific gravity of small particles. The method has been used to determine the specific gravity of mineral particles smaller than 0.09 mm. The measured specific gravity ranges even up to 21g/cm^3 (Au). The main advantages of this method are:

(1) The specific gravity of very small mineral particles can be measured;

(2) The measurement is of wide range;

(3) The operation is easy and simple.

A new method was reported in 1977, whereby specific gravity and magnetic susceptibility of small particles might be measured by levitation in paramagnetic solutions in a nonhomogeneous magnetic field. The basis for its calculation is the ratio of the applied currents required for levitation of the particles to be measured to the same level and standard particles. But in our experiments we found that the measurement was not precise and it was hardly used in practice because of the ferromagnetic characteristics and magnetic loss of electromagnet core. From the consideration of above we developed an I-F curve in place of the original formula, and now we have got more satisfying results. In this paper the selection of the standard particles and paramagnetic liquids and our units for experiments are discussed.

更正：我刊1984年第4期第337页“我国产出的曼纳德石”一文作者名字中遗漏郑大中同志（因抄写遗漏），特此声明并致歉意。

本刊编辑部