

# 新疆萨尔托海铬矿铬尖晶石的化学成分<sup>①</sup>

程寄皋 何先池 马秀芬

(武汉冶金科技大学资源工程系, 武汉 430081)

陈彰瑞

(武汉化工学院资源工程系, 武汉 430073)

**摘要** 主要叙述了新疆萨尔托海铬矿造矿铬尖晶石穆斯堡尔谱特征、化学成分特征, 并且叙述了将电子探针分析值转变成铬尖晶石实际化学组成的根据和方法。

**关键词** 铬尖晶石 电子探针 化学组成

铬尖晶石化学成分是成岩环境、条件的灵敏指示剂, 同时铬尖晶石的化学成分决定了铬尖晶石的用途和加工回收过程中的预期回收率。因此确定铬尖晶石的化学组成是有其特殊重要意义的。确定铬尖晶石化学成分可用化学全分析法, 也可用电子探针法。化学分析需要花费很大的人力、物力, 且化学分析质量受分析样品铬尖晶石纯度的影响。另外化学分析需要一定的样品重量, 其分析结果实际是一种平均值, 还有铬尖晶石难溶解, 化学分析很难避免  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ 。电子探针可克服化学分析前三个缺点, 可是电子探针无法区分  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$ 。有人主张用电子探针确定铬尖晶石成分时, 不区分  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$ , 用  $\langle \text{FeO} \rangle$  表其含量, 笔者认为对铬尖晶石这种特定结构的矿物可配合穆斯堡尔谱分析来确定其成分, 以充分发挥电子探针在铬尖晶石成分分析中的作用。笔者在研究新疆萨尔托海造矿铬尖晶石化学组成时就采用了此法。

## 1 铬尖晶石的化学成分及其晶格构造

铬尖晶石, 其一般分子式为  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ , 此外常有少量其他元素混入。化学式中  $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3$  为 1: 1, 若有晶格缺

陷, 此比值可有稍微偏差, 铬尖晶石结构属立方方面心结构, 单位晶胞中有 32 个氧离子。二价金属阳离子配置于  $1/8$  的四面体空隙中, 三价金属阳离子分布于  $1/2$  的八面体空隙中。这种结构已为大量相关分析和穆斯堡尔谱分析证实。但铬尖晶石有出现异价类质同象的可能, 特别是铬尖晶石中存在较多  $\text{Fe}^{3+}$  时, 这种  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  之间的置换可能性更大<sup>[1]</sup>, 实际也见  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  相互置换的报导<sup>[2, 3]</sup>。

本文所研究的尖晶石按其化学成分分类正好处于铬铁矿与尖晶石两个系中间, 但以后者为主, 其晶胞常数经地质大学测试中心 X 射线单晶测定  $a_0$  值为 8.200~8.203, 所以统称为铬尖晶石。

## 2 穆斯堡尔谱研究

为充分利用电子探针分析资料, 对铬尖晶石来说必须首先确定  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  的占位情况。萨尔托海造矿铬尖晶石的穆斯堡尔谱见图 1, 穆斯堡尔谱经拟合得到的参数见表 1。从  $T=60, 120\text{K}$  的谱形可看出有 5 个峰, 它们可以分解成三套电四极分裂双峰。由三套电四极分裂双峰的同质异能移  $\delta$  和四极分裂  $QS$  值可以确定第 I, II 套是铬尖晶石四面体中  $\text{Fe}^{2+}$  产生的。四面体中  $\text{Fe}^{2+}$  产生两套双峰意味着

① 收稿日期: 1995-11-09; 修回日期: 1996-05-16 程寄皋, 男, 58 岁, 副教授

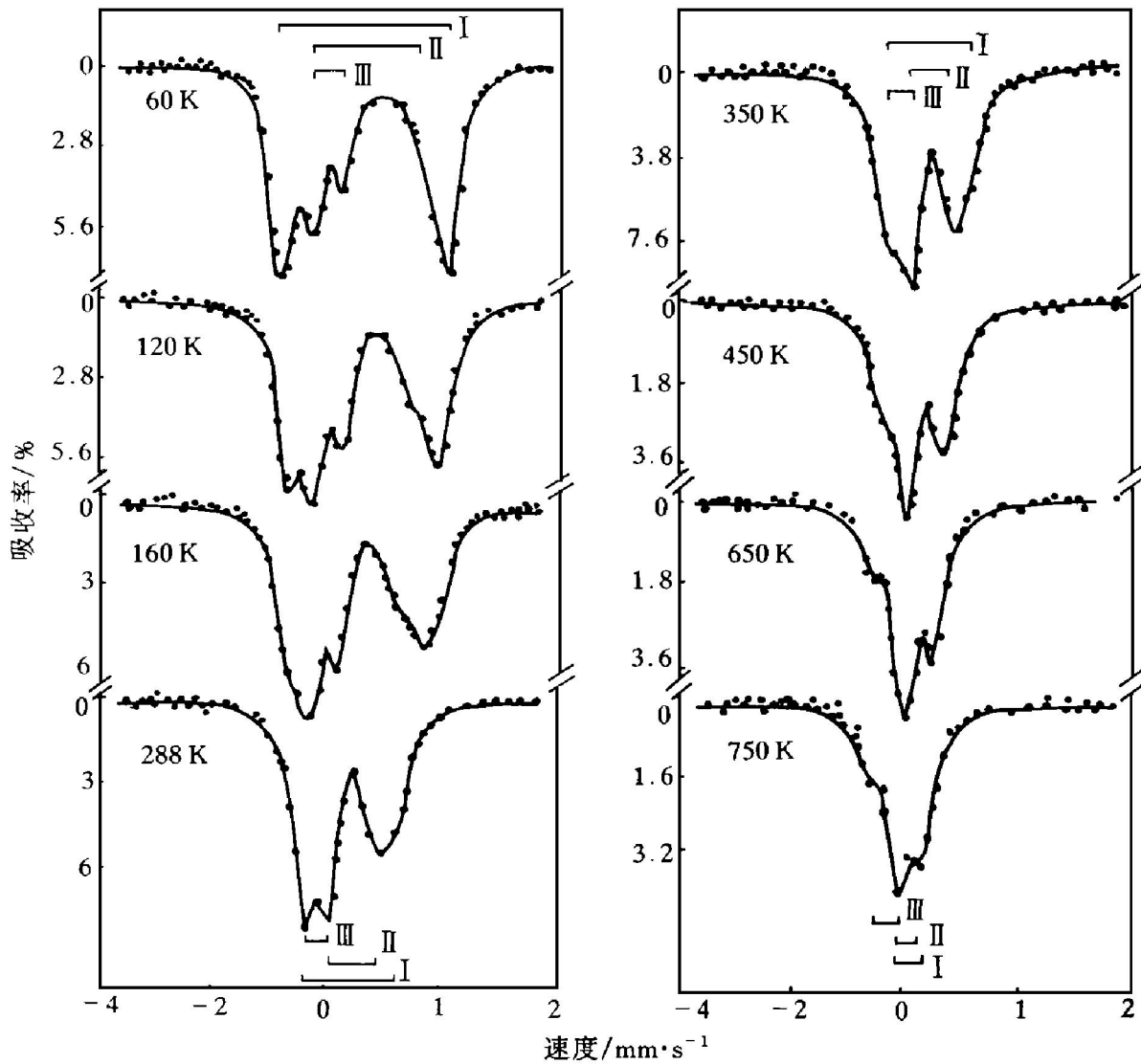


图1 不同温度条件下铬尖晶石样品的穆斯堡尔谱

表1 铬尖晶石样品的穆斯堡尔参数/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$

温度/K	$\delta(\text{I})^*$	$\delta(\text{II})^*$	$\delta(\text{III})^*$	$QS(\text{I})$	$QS(\text{II})$	$QS(\text{III})$
60	1.05(1)	1.12(3)	0.42(2)	2.91(1)	1.87(7)	0.56(4)
80	1.04(1)	1.09(4)	0.41(1)	2.83(1)	1.76(5)	0.56(2)
120	1.03(1)	1.06(1)	0.41(1)	2.59(2)	1.57(5)	0.54(2)
160	1.00(1)	1.02(2)	0.40(1)	2.39(3)	1.40(4)	0.53(2)
200	0.97(1)	0.99(2)	0.40(1)	2.14(3)	1.23(3)	0.49(2)
240	0.94(1)	0.95(2)	0.41(2)	1.93(3)	1.07(3)	0.48(2)
288	0.91(1)	0.91(1)	0.35(3)	1.59(4)	0.92(3)	0.51(3)
350	0.86(3)	0.90(4)	0.33(3)	1.43(5)	0.82(4)	0.50(5)
400	0.83(4)	0.85(5)	0.29(1)	1.18(5)	0.71(6)	0.54(4)
450	0.80(3)	0.82(6)	0.25(3)	0.89(7)	0.67(8)	0.54(5)
500	0.79(4)	0.74(5)	0.23(2)	0.79(9)	0.63(8)	0.55(3)
550	0.74(4)	0.72(4)	0.21(3)	0.75(9)	0.57(8)	0.56(5)
600	0.71(5)	0.69(5)	0.14(4)	0.69(7)	0.51(8)	0.53(8)
650	0.70(6)	0.66(7)	0.10(4)	0.62(12)	0.44(9)	0.55(8)
700	0.66(7)	0.64(6)	0.08(5)	0.57(12)	0.42(10)	0.52(7)
750	0.60(8)	0.62(7)	0.07(6)	0.55(14)	0.34(13)	0.50(9)

\* 相对于  $\alpha\text{-Fe}$ ; \*\* 分析者: 武汉大学穆斯堡尔室, 徐斌富.

$\text{Fe}^{2+}$  有两种次近邻环境。由下面的电子探针成分分析可知, 八面体中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  约各占一半位置, 两套双峰即由此引起, 第 III 套双峰是八面体中  $\text{Fe}^{3+}$  产生的。 $\delta$  随  $T$  上升而线性下降是二次多普勒效应随  $T$  变化所致。第 I、II 套双峰的  $QS$  值随  $T$  上升而下降, 第三套的  $QS$  值几乎与  $T$  无关, 这是  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) 外层电子构型不同引起的。 $\text{Fe}^{3+}$  核外有 5 个  $d$  电子, 刚好分布于 5 个  $d$  轨道中, 核外电荷呈球形对称; 而  $\text{Fe}^{2+}$  核外有 6 个  $d$  电子, 核外电荷分布极不对称, 这不仅引起  $QS$  值增大, 而且温度升高; 第 6 个电子有一定几率跃迁到  $d_{xy}$  等轨道, 增加了核外电荷分布的对称性, 使  $QS$  值随  $T$  升高而降低。

### 3 电子探针分析值及其转换

计算实例和结果分别见表 2、表 3。因为铬尖晶石分子式中  $\text{RO}:\text{R}_2\text{O}_3=1:1$ , 偏离量很小; 由萨尔托海造矿铬尖晶石穆斯堡尔谱分析可知, 其晶格中  $\text{Fe}^{2+}$  仅占据四面体位置,  $\text{Fe}^{3+}$  仅占据八面体位置。据以上两点就可以进行电子探针分析值的转换。萨尔托海铬尖晶石电子探针分析值见表 2。其中  $\text{FeO}$  中包含有  $\text{Fe}^{3+}$ 。转换方法是将  $\text{RO}\cdot\text{R}_2\text{O}_3$  的分子数所差的  $1/3$  作为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的分子数量, 而从电子探针分析的  $\text{FeO}$  分子数中减去该差值的  $2/3$ , 将其剩余值作为实际  $\text{FeO}$  的分子数。

表 2 铬尖晶石电子探针点分析\* 及其计算值

组分	电子探针点分析值 / %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	37.477	38.135	59.147	38.347	38.546	40.032	37.739	50.672
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28.792	30.126	11.784	29.831	29.750	26.865	29.569	19.839
$\text{FeO}$	12.729	12.326	10.625	13.268	13.387	13.756	13.148	12.411
$\text{MgO}$	15.601	16.567	15.015	17.845	17.992	16.708	16.946	15.399
	计算值 / %							
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	39.534	39.173	61.194	38.452	38.495	40.935	38.611	51.464
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30.372	30.946	12.192	29.913	29.711	27.471	30.252	20.149
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.987	1.985	0.858	4.404	4.641	4.311	3.545	1.443
$\text{FeO}$	11.649	10.879	10.221	9.337	9.185	10.198	10.255	11.304
$\text{MgO}$	16.457	17.018	15.535	17.894	17.968	17.085	17.337	15.640
	单位晶胞中阳离子数							
$\text{Cr}^{3+}$	7.3	7.2	12.2	7.0	7.1	7.6	7.1	9.9
$\text{Al}^{3+}$	8.4	8.5	3.6	8.2	8.1	7.6	8.3	5.8
$\text{Fe}^{3+}$	0.3	0.3	0.2	0.8	0.8	0.8	0.6	0.3
$\text{Fe}^{2+}$	2.3	2.1	2.2	1.8	1.8	2.0	2.0	2.3
$\text{Mg}^{2+}$	5.7	5.9	5.8	6.2	6.2	6.0	6.0	5.7

\* 分析者: 武汉工业大学叶先贤

表 3 电子探针点分析值转换实例

组分	7# 点分析值			转换值	
	百分数 / %	分子数	$\text{RO}\cdot\text{R}_2\text{O}_3$	分子数	百分数 / %
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	37.739	0.2483		0.2483	37.739
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29.569	0.2900		0.2900	29.569
$\text{Fe}_2\text{O}_3$			0.0652	0.0217	3.545
$\text{FeO}$	13.148	0.1830		0.1395	10.023
$\text{MgO}$	16.946	0.4205		0.4205	16.946
总计					97.742
					100.000

## 4 讨论

由表 2 可知萨尔托海造矿铬尖晶石富 Mg, Al, 贫  $\text{Fe}^{3+}$ , 属尖晶石和铬铁矿两系列之间的富镁品种, 但铬尖晶石成分并不一致,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  变化范围在 38% ~ 62% 之间,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变化范围在 12% ~ 31% 之间。而文献[4]用化学分析所得结论是铬尖晶石成分极为一致,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  变化范围是 37% ~ 46%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变化范围是 22% ~ 32%。

对于铬尖晶石成分是可以用电探针, 配合穆斯堡尔谱用本文所述方法来确定的。若

$\text{RO-R}_2\text{O}_3$  之差值较小, 如单位晶胞中  $\text{Fe}^{3+} < 1$  时, 没有穆斯堡尔谱分析, 也能用此法进行计算, 因为当铬尖晶石中替换  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  较少时, 不产生或很少产生反尖晶石型结构, 即不发生  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  间的易位, 如当单位晶胞中  $\text{Fe}^{3+} < 1$  时, 反尖晶石型所占比数  $< 0.06^{[1]}$ 。

### 参考文献

- 1 da Silva E G *et al.* Appl Phys, 1980, 22: 309- 392.
- 2 Singh K *et al.* J Phys D: Appl Phys, 1978.
- 3 王恒升等. 中国铬铁矿床及成因. 北京: 科学出版社, 1983.
- 4 王 濮等. 系统矿物学, 北京: 地质出版社, 1982.
- 5 张宝峰. 穆斯堡尔谱学, 天津: 天津大学出版社, 1991.

# CHEMICAL COMPOSITION OF CHROMSPINELL IN CHROMIUM ORE FROM XINJIANG

Chen Jigao, He Xianchi, Ma Xiufen

*Department of Resource Engineering,*

*Wuhan Yejin University of Science and Technology, Wuhan 430081*

Chen Zhangrui

*Department of Resource Engineering,*

*Wuhang Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073*

**ABSTRACT** The Mössbauer spectra and the chemical composition of the ore making chromspinell found in Saertuohai, Xinjiang have been studied. The criteria and the method used to convert the analytical values of electron microscopic probes(EMP) into the actual chemical composition of chromspinell were also described.

**Key words** chromspinell electron microscopic probes chemical composition

(编辑 何学锋)