

# 铬尖晶石类质同象系列的 X射线粉末法鉴定

西北地质科学研究所第一研究室岩矿实验组

## 一、引言

铬铁矿是我国急需矿种之一，我所地质科技人员自建所以来，在陕、甘、宁、青、新等地区对铬铁矿的物质成分与成矿规律作了研究工作，随着地质科研的深入，对铬尖晶石类质同象系列正确定名的要求也越来越迫切，能否通过X射线粉晶鉴定来解决这个问题，成了大家关心的课题。近十年来，我们收集了楼房沟、松树沟、绿梁山、金川、大道尔吉、萨尔托海等地的铬尖晶石类矿物X射线粉晶分析数据，通过与91个有化学分析资料的铬尖晶石进行对比、统计及数据处理，初步获得晶胞大小与矿物物质成分的关系，可以按晶胞值的大小，大致划分六种铬尖晶石类矿物。同时推导了铬尖晶石晶胞值的近似经验计算公式，从而对铬尖晶石巴甫洛夫分类与晶胞大小关系的规律有了进一步的认识。然而，必须指出，光凭晶胞值对铬尖晶石正确定名是不全面的，还须依靠化学分析等其他方法进行综合鉴定。

## 二、铬尖晶石晶胞大小与化学成分的关系

关于铬尖晶石晶胞大小与化学成分的关系，国内外有关资料是很多的。为了探索其规律，我们对所做的91个样品的晶胞值与主要化学成分的含量作图表示（图1）。晶胞值是通过粉末法照相，用蔡司比长仪对底片测量而求得的，采用外推法求晶胞轴长，精度一般为 $\pm 0.001 \text{ \AA}$ 。图1的纵坐标 $a_0$ 表示晶胞大小，横坐标图1a是 $\text{NCr}^{3+}$ 、 $\text{NFe}^{3+}$ 、 $\text{NA1}^{3+}$ ，图1b是 $\text{NFe}^{2+}$ 、 $\text{NMg}^{2+}$ （单位晶胞中组成铬铁矿的五个主要元素的阳离子数）。

从图1中我们能看到，不论是同一矿区，还是不同矿区， $a_0$ 与 $\text{NCr}^{3+}$ 、 $\text{NFe}^{2+}$ 、 $\text{NFe}^{3+}$ 是近似成正比的。而 $a_0$ 与 $\text{NA1}^{3+}$ 、 $\text{NMg}^{2+}$ 是近似成反比的。同时我们根据已知的铬尖晶石晶体结构特征，在一个晶胞中三价阳离子总数为16，二价阳离子总数为8个，而在晶胞中其他阳离子数的总和还不到0.5个，如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 等，所以可以认为 $\text{NCr}^{3+} + \text{NA1}^{3+} + \text{NFe}^{3+} = 16$ ， $\text{NFe}^{2+} +$

$NMg^{2+} = 8$ , 有了以上两点, 我们可以认为与 $ac$ 有关的变量是 ( $NFe^{2+}$ 、 $NCr^{3+}$ 、 $NFe^{3+}$ ), 因为  $NMg^{2+} = 8 - NFe^{2+}$ ,  $Na^{3+} = 16 - NCr^{3+} - NFe^{3+}$ , 这样五个变量就减成三个变量了。

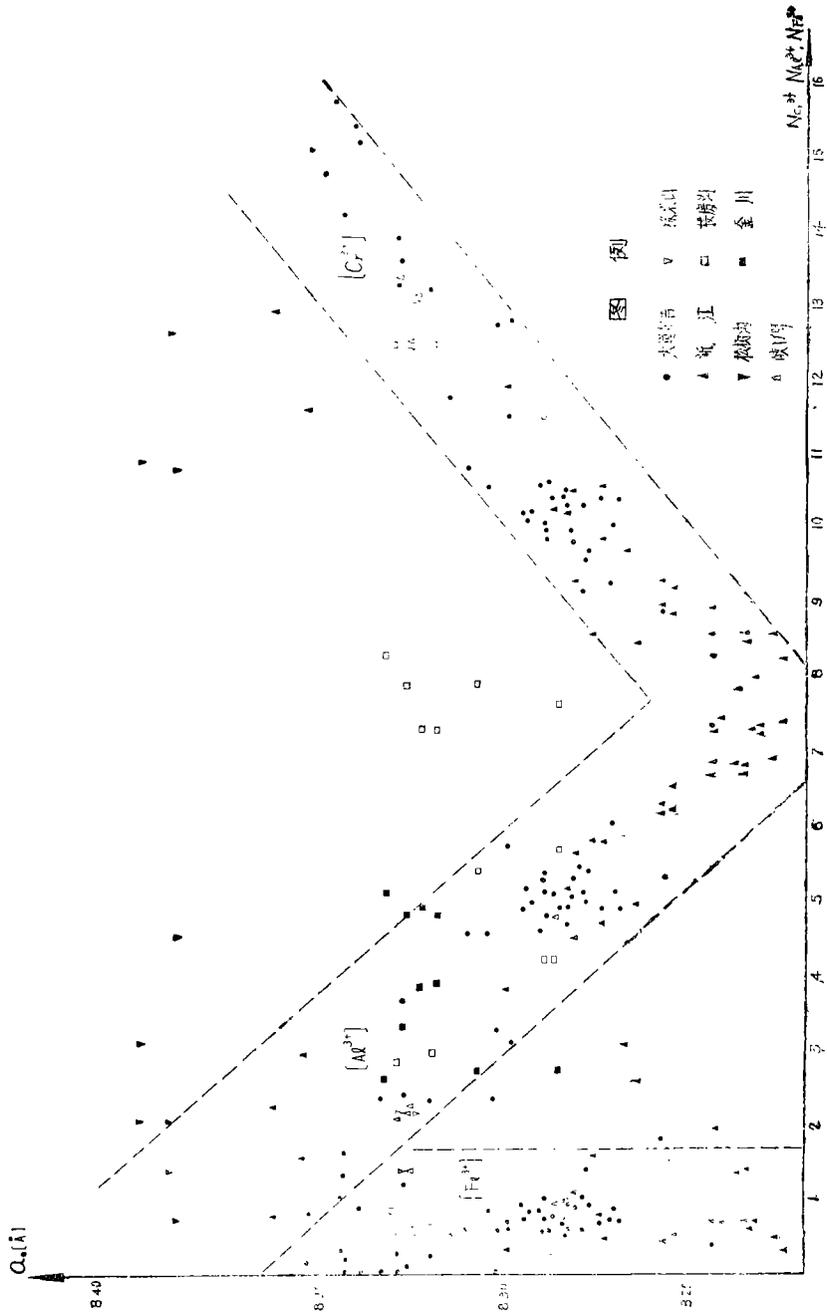
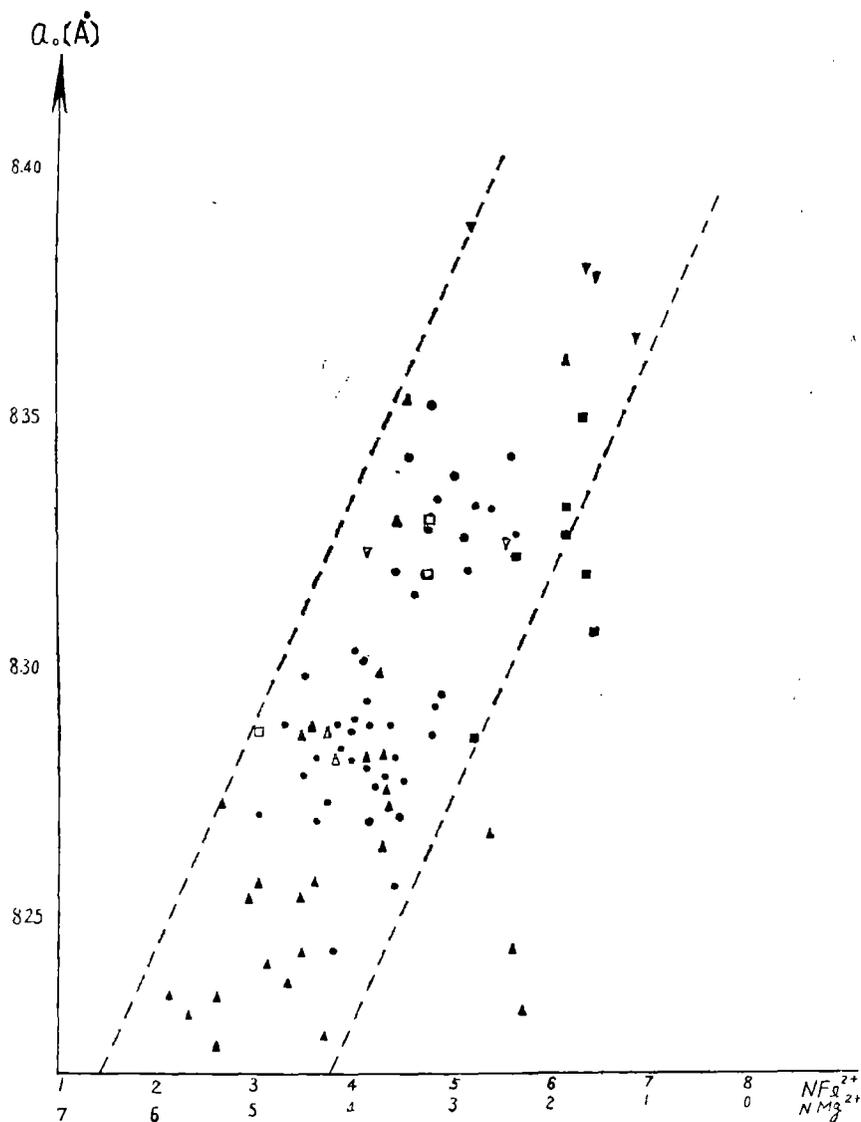


图 1 铬尖晶石类矿物的晶胞大小与其化学成分关系图  
a. 晶胞值与三价阳离子数关系图

同时从图 1 中也能看到绝大多数样品的  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  含量在图虚线以内，铬铁比值较高，而在虚线外的松树沟的 3 个样与金川的 6 个样铬铁比值较小。

### 三、 $a_0$ 值经验计算公式的获得及其误差

由于  $a_0$  与  $N\text{Cr}^{3+}$ 、 $N\text{Fe}^{3+}$ 、 $N\text{Fe}^{2+}$  均成线性正比关系，所以可以假设  $a_0 = M + XN\text{Fe}^{2+} + YN\text{Cr}^{3+} + ZN\text{Fe}^{3+}$ ，其中  $M$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  为待确定的系数。



b 晶胞值与二价阳离子数关系图

我们用最小二乘法及四元一次方程联立统计平均法求解了四个未知数，得：

$$X=0.005 (\text{Å})$$

$$Y=0.015 (\text{Å})$$

$$Z=0.017 (\text{Å})$$

$$M=8.098 (\text{Å})$$

所以：

$$a_o(\text{计算})=8.098+0.005N\text{Fe}^{2+}+0.015N\text{Cr}^{3+}+0.017N\text{Fe}^{3+}+\dots\dots(1)$$

下面我们来分析一下 $a_o(\text{计算})$ 值的误差问题。

设 $\Delta a_o = a_o(\text{计算}) - a_o(\text{测量})$

$\sigma_n(\Delta a_o)$ 为符合某一个 $\Delta a_o$ 值时铬尖晶石的样品数。

图2即为 $\Delta a_o$ 的正态分布图〔 $N(\Delta a_o) - \Delta a_o$ 图2〕。

$$\text{再作正态分布的误差概率方程曲线 } \Psi(x^2) = \frac{h}{\pi} 1^{-h^2x^2} \text{ (图3),}$$

其中 $h$ 为精密度指数。比较 $\Psi(x^2) - x^2$ 与 $N(\Delta a_o) - \Delta a_o$ 二个图得 $0.8 < h < 0.9$ 。

根据误差的统计理论求得：

$$\text{算术差: } \eta(\Delta a_o) = 0.008 (\text{Å})$$

$$\text{概然误差: } \gamma_o(\Delta a_o) = 0.004 (\text{Å})$$

由以上结果能说明经验计算公式是能够成立的。苏联米赫耶夫对尖晶石类晶胞值的理论公式为：

$$a_o = 5.778 + 0.95\bar{r}^{2+} + 2.79\bar{r}^{3+} + \dots\dots(2)$$

其中 $\bar{r}^{2+}$ 、 $\bar{r}^{3+}$ 为二价和三价离子半径平均值。

$$\text{一般用 } r\text{Mg}^{2+} = 0.66\text{Å}^\circ \quad r\text{Fe}^{2+} = 0.74\text{Å}^\circ$$

$$r\text{Fe}^{3+} = 0.64\text{Å}^\circ \quad r\text{Cr}^{3+} = 0.63\text{Å}^\circ$$

$$r\text{Al}^{3+} = 0.51\text{Å}^\circ$$

比较公式(1)与(2)，我们能看出公式(1)比公式(2)简单因为省掉了求离子半径平均值的过程。同时从我们做的我国西北地区的铬尖晶石类样品 $a_o$ 的测量值与公式(1)的结果较吻合。

#### 四、经验计算公式的应用

对铬尖晶石类矿物进行分类命名，目前我国一般通用的是巴甫洛夫分类法，即按已知的化学成分，计算 $N\text{Fe}^{2+}$ 、 $N\text{Mg}^{2+}$ 、 $N\text{Cr}^{3+}$ 、 $N\text{Fe}^{3+}$ 、 $N\text{Al}^{3+}$ ，然后在巴甫洛夫三角柱面上投点，从而确定铬尖晶石类矿物的名称。

前面我们已经讨论了铬尖晶石类晶胞的经验计算公式(1)，利用这个公式便于对铬尖晶石的分类进行研究。

(一)应用经验计算公式在巴甫洛夫分类法的三角柱面上作 $a_0$ 值的等值面与等值线,图4表示了N二价 $Fe=4$ 时巴甫洛夫三角形分类图中 $a_0$ 的等值线,图5表示三角柱面中 $a_0$ 的等值面。

(二)在巴甫洛夫图上由 $a_0$ 的计算等值面对铬尖晶石类矿物按晶胞大小进行分类,并把已知化学成分的91个铬尖晶石矿物在巴甫洛夫图上投点,按晶胞常数的测量值分类,通过比较,能够较明显地看到它们的分类区间是一致的,它既说明了经验计算公式是合适的,又提出了可用晶胞大小来大致划分铬尖晶石类质同象系列的可能性。

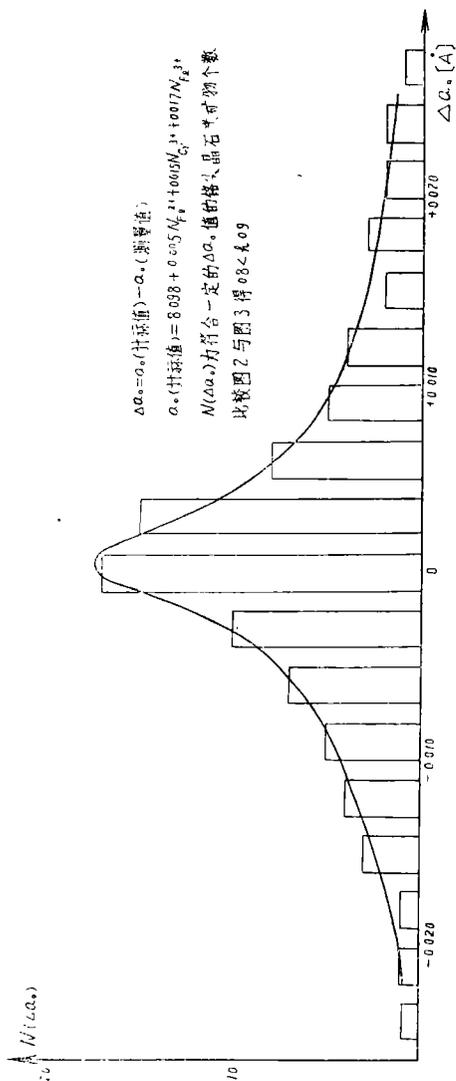


图2 铬尖晶石类矿物经验计算值误差概率曲线

注: 比较图2与图3得 $0.8 < h < 0.9$ 。

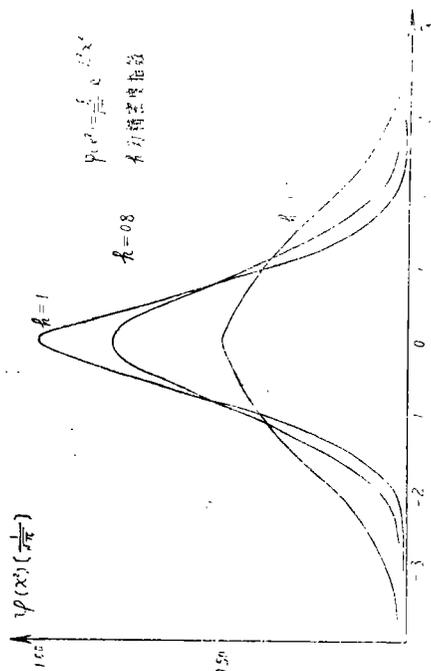


图3 误差概率方  
程曲线

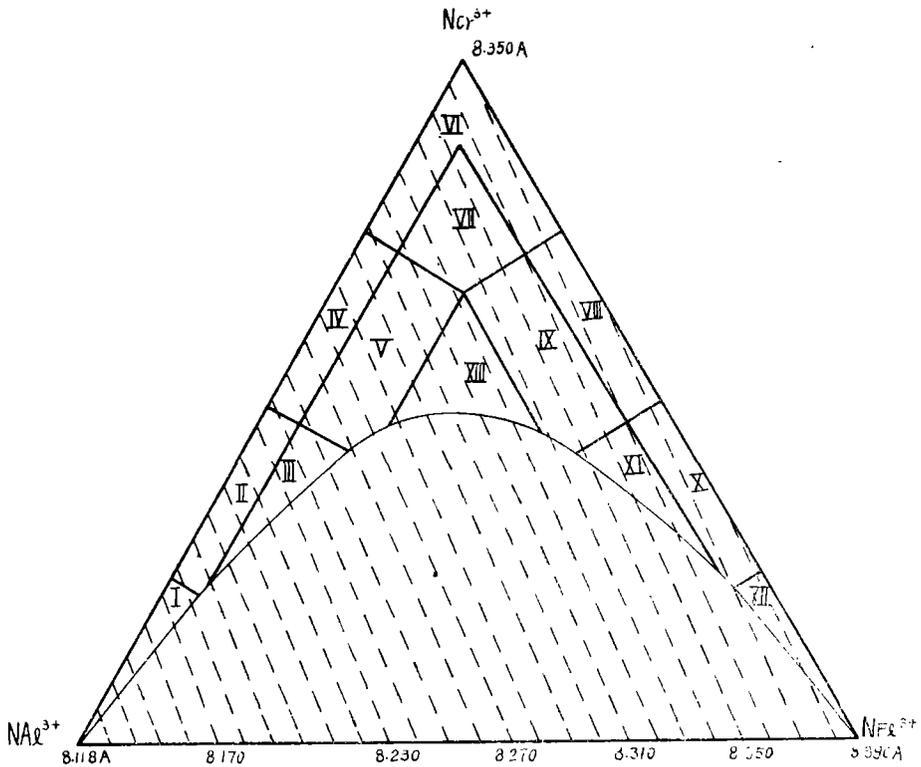


图4 当 $NFe^{2+}=4$ 时巴甫洛夫三角形上 $a_0$ 计算值的等值线

- |            |            |             |
|------------|------------|-------------|
| I—铬尖晶石;    | II—硬铬尖晶石;  | III—富铁硬铬尖晶石 |
| IV—铝铬铁矿;   | V—富铁铝铬铁矿;  | IV—铬铁矿;     |
| VII—富铁铬铁矿; | VIII—铁铬铁矿; | IX—富铁铁铬铁矿;  |
| X—铬磁铁矿;    | XI—富铁铬磁铁矿; | XII—磁铁矿;    |
| XIII—铁铝铬铁矿 |            |             |

## 五、小 结

(一) 根据按晶胞大小对铬尖晶石分类的测量值与计算值的比较,我们能看出,按晶胞大小仅能对铬尖晶石类质同象系列进行大致的划分,而不能进行详细的分类(图6),在两种矿物的交界处晶胞值有重迭现象,尤其是在 $8.290\text{Å}$ — $8.365\text{Å}$ 之间都有三种类别的铬尖晶石具有相同的晶胞。

(二) 由于粉末法鉴定矿物的局限性,我们认为对铬铁矿的粉晶鉴定工作不必全部都做,可以作为验证手段抽样做。它能大致指出铬尖晶石的类别,以验证由化验结果计算得到的铬尖晶石的类别;并能根据衍射图验证单矿物分离的纯度(如有二种类别的尖晶石,粉末图就有二套线条)。

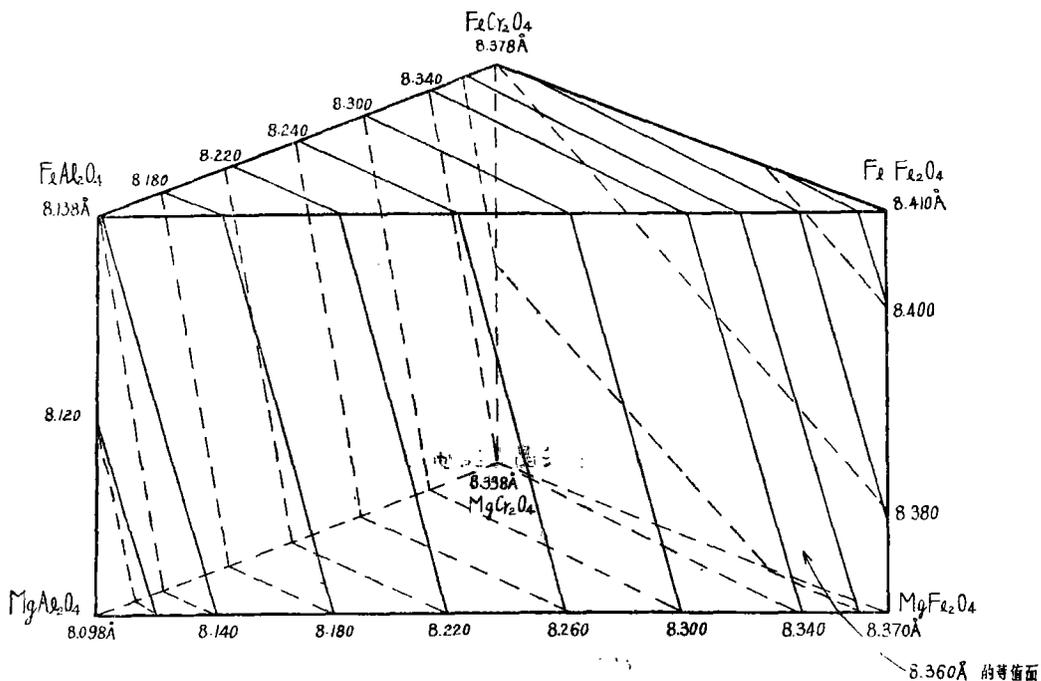


图5 巴甫洛夫三角柱面上 $ao$ 计算值的等值面

表1 按晶胞大小进行分类的测量值与计算值比较表

矿物名称	$ao$ 计算区间 [ Å ]	样品数量	$ao$ 测量区间 [ Å ]
铬尖晶石	8.100—8.170		
硬铬尖晶石 富铁硬铬尖晶石	8.165—8.250	4	8.230—8.244
铝铬铁矿 富铁铝铬铁矿	8.230—8.320	51	8.229—8.316
铁铝铬铁矿	2.275—8.350	8	8.268—8.325
铬铁矿	8.295—8.365	22	8.290—8.363
铁铬铁矿	8.320—8.385	4	8.328—8.390
铬磁铁矿 富铁铬磁铁矿	8.355—8.395	2	8.369—8.390
磁铁矿	8.395—8.410		

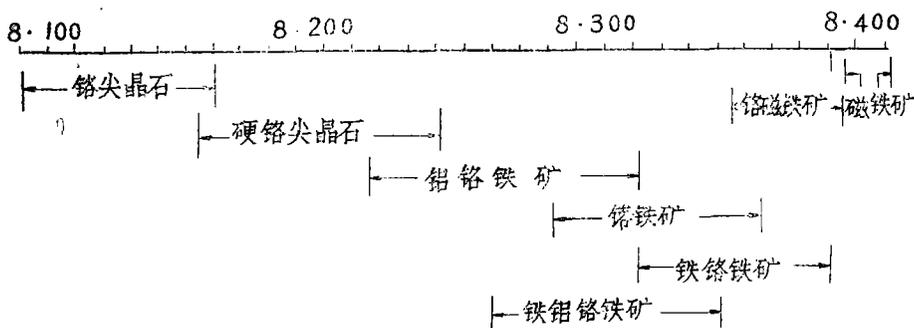


图6 按晶胞大小对铬尖晶石类质同象系列的分类

(三) 可以试用经验计算公式, 验证 $ao$  (测量) 值, 但必须注意 $R_2O_3$ ;  $RO \approx 1$ 时, 计算公式的误差也较大。

(四) 存在问题及工作方向:

1、以上小结的几点说明了目前用粉末法鉴定铬尖晶石类矿物仅能解决上述几个问题, 上述工作亦是仅就我们接触的我国西北地区的铬尖晶石类矿物为依据的。没有引举我国其它地区及国外的有关资料, 故有较大的局限性。

2、用 $ao$ 值分类, 没有涉及造矿铬尖晶石与附生铬尖晶石的区别及其变化规律, 也没有涉及不同岩体及矿体中铬尖晶石 $ao$ 值的变化情况, 这些工作准备今后深入做。

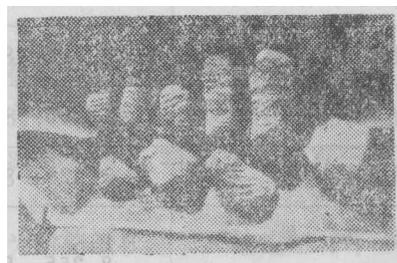
3、对 $R_2O_3 : RO \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 1$ 的几种现象反映到 $ao$ 值的变化规律, 尚未深入研究, 是今后探索的一个方向。

4、从衍射图几条特征谱线的强度定性了解二价与三价阳离子数的相对变化规律, 我们曾作了尝试, 但还是很不成熟的, 亦需进一步工作。

(上接38页所附照片)



照片 2



照片 4