

我国发现的格羟铬矿的研究

中国地质科学院地质研究所 王炳熙

在我国发现的铬氧化物——格羟铬矿 (grimaldiite) 具羟钴矿 (heterogenite, CoOOH) 型结构, 产于云南省墨江县金厂超基性岩岩体与围岩接触带中。

经研究, 金厂的格羟铬矿不同于圭亚那发现的格羟铬矿, 后者为杂羟铬矿 (merumite) ——一种复杂的多种铬矿物混合物的主要成分之一, 而且常与铜铬矿 (mcconnellite, CrOOCu) 呈交生体出现, 而金厂格羟铬矿则为单一的物相。

一、国外杂羟铬矿的研究概况

以格羟铬矿为主要成分之一的杂羟铬矿于1937年首先在圭亚那的冲积砂砾层中发现, 它在圭亚那的Mazaruni地区Robello山麓一条为Merume河支流的Director小河上游处最为富集, 杂羟铬矿 (merumite) 因此而得名^(1,2)。最初, S. Bracewell (1946) 将其作为一种简单的含水铬氧化物 (也含一些铝) 加以描述⁽³⁾。而后在1958年, C. Milton 和 E. C. T. Chao 发现它是以艾斯科拉矿 (eskolaite, Cr_2O_3 , 曾译为绿铬矿, 1958年由Kouvo 和 Kuorelainen 发现于芬兰的Outokumpu矿山) 为主要成分的一种复杂的铬矿物混合物⁽⁴⁾。目前已研究证实, 圭亚那的杂羟铬矿至少可由七种铬矿物组成, 它们是: 铬氧化物 (艾斯科拉矿)、三种铬的羟化物 (圭羟铬矿, quyanaitite, 与斜方晶系的 InOOH 同结构; 布羟铬矿, bracewellite, 与针铁矿同结构; 格羟铬矿, grimaldiite。三者的化学式均为 CrOOH)、铜-铬氧化物 (铜铬矿, mcconnellite, CrOOCu , 与赤铜铁矿, delafossite, FeOOCu , 同结构)、含铬的锌铝尖晶石 (chromian gahnite) 和含铬的叶蜡石, 当然它们并不同时出现于同一标本中⁽⁵⁾。据Milton (1976) 报导, 仅其中的艾斯科拉矿、圭羟铬矿和含铬的叶蜡石三种矿物曾在圭亚那以外的两个地方发现过^(6,7)。因此, 在我国发现格羟铬矿存在尚属首次。目前, 除布羟铬矿外, 所有在杂羟铬矿中发现的其他铬矿物均已在实验室中获得⁽⁸⁾。

如上所述, 再把“杂羟铬矿”一词作为一种矿物名称显然是不合适的, 因此, 实际上它只是作为一种复杂的多种铬矿物混合物的名称而被保留。

二、我国格羟铬矿的产状

格羟铬矿产于金厂岩体西侧与围岩的接触带中。超基性岩强烈蚀变为蛇纹岩、滑石片岩、菱镁岩和含黄铁矿的次生石英岩。格羟铬矿主要赋存于一种富含伊利石等粘土矿物的绿色、褐色泥岩中, 该泥岩多聚集于断层、层间裂隙或破碎带中, 一般长10米, 宽3—5米, 断续成带分布。据化学分析, 泥岩中 Al_2O_3 可达27%。其次, 格羟铬矿还见于含黄铁矿的次生石英岩中, 这种岩石还是该地区原生金矿的主要含矿母岩。金厂格羟铬矿呈他形粒状浸染分布, 局部集成团块状。其伴生矿物有石英、伊利石、绿泥石、绢云母、针铁矿、锑铁矿 (FeSb_2O_6)、黄铁矿及自然金等, 较为复杂。

三、矿物学特征及化学成份

金厂格羟铬矿在双目镜下呈棕褐—黄褐色, 一般为他形粒状, 有时具不完整的晶面, 粒度0.01—1毫米左右。不透明, 无解理, 条痕为淡黄色, 摩氏硬度3—4左右。比重为3.80。在薄片为浅褐—浅棕色, 半透明, 表面呈网状裂纹。据初步测定其折光率大于1.96 (人造六方 CrOOH , 在钠光下 $n_e = 1.975$, $n_o = 2.155$ ⁽²⁾)。正交偏光下具不均匀的干涉色, 一轴晶负光性, 有时为二轴晶小光轴角。有的颗粒接近于非晶质, 可能为后期进一步蚀变所致。

化学分析样品经淘洗、盐酸—氢氟酸处理及电磁选后在双目镜下挑选而获得, 分别进行了光谱半定量分析、电子探针定量分析和化学分析。

- 据云南省地质局第二区测队、冶金局地质勘探公司综合研究队。
- 由中国地质科学院石柱华用重液法测定。

光谱半定量分析结果见表 1。

电子探针定量分析结果见表 2。矿物的反射电子象见图版 I—5。图版 I—6、7、8 分别为 Cr、Al、Ti 的元素分布象，其分布特征表明各元素在矿物中分布是均匀的，因此，金厂格羟铬矿显然是单一的物

相，而不象圭亚那格羟铬矿那样为含铜铬矿的共生体。

化学分析结果及化学式计算见表 3。为对比起见，特将圭亚那杂羟铬矿的几个化学分析结果列于表 4。金厂格羟铬矿在化学成分上显然与圭亚那的

金厂格羟铬矿的光谱半定量分析

表 1

样品	Be	Si	Al	Sb	Mg	Mn	Fe	Ga	Cr	Ti	Ca	V	Na	Cu
1. 金厂格羟铬矿	0.001	0.1	~3	0.1—0.3	0.05	0.001	0.1	<0.001	>10	~0.5	~0.05	~0.05	~0.05	~0.001
2. 圭亚那格羟铬矿		0.01	3		0.01	0.3			>10	0.03	0.01			

1. 分析者：中国地质科学院陈善科；2. 分析者：美国地质调查所 C. L. Waring⁽²⁾。

金厂格羟铬矿的电子探针定量分析*重量(%)

表 2

组分	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	总计
1.	0.68	3.95	0.85	1.29	0.78	0.39	70.92	1.59	80.45
2.	0.68	3.24	0.67	1.27	0.94	0.36	70.19	2.72	80.07

* 定量结果采用 Albee 和 Bence 法校正 (以同类氧化物作标样)。分析者：中国地质科学院 陈克樵

金厂格羟铬矿的化学分析结果*及化学式计算

表 3

组分	重量 %	扣除杂质	剩余重量(%)	校正后重量(%)	分子数	阴离子数	阳离子数	阳离子系数
Cr ₂ O ₃	70.19		70.19	73.74	0.485	1.455	0.970	0.800
Fe ₂ O ₃	1.44	-0.19 ⁽¹⁾	1.25	1.31	0.008	0.024	0.016	0.013
Al ₂ O ₃	10.23	-0.42 ⁽²⁾	9.81	10.30	0.101	0.303	0.202	0.167
CaO	0.20	-0.20 ⁽³⁾						
MgO	0.39	-0.39 ⁽³⁾						
MnO	0.01							
TiO ₂	1.15		1.15	1.21	0.015	0.030	0.015	0.012
V ₂ O ₅	0.19							
(V ₂ O ₅)	(0.16)		0.16	0.17	0.001	0.003	0.002	0.002
Sb ₂ O ₃	0.68							
(Sb ₂ O ₃)	(0.75)	-0.75 ⁽¹⁾						
SiO ₂	0.72	-0.72 ⁽²⁾						
H ₂ O*	12.72	-0.09 ⁽²⁾	12.63	13.27	0.735	0.610	1.220	
CO ₂	1.90	-1.90 ⁽³⁾						
总计	99.82		95.19	100.00		2.425		公约数 = 2.425/2 = 1.2125

化学式为：(Cr_{0.800}Al_{0.167}Fe_{0.013}Ti_{0.012}V_{0.002})_{0.994}OOH

注：(1) 按锑铁矿 (FeSb₂O₆) 的分子量扣除 Sb₂O₃ 和 FeO (换算为 Fe₂O₃)；

(2) 据伊利石化学分析结果，按比例扣除 SiO₂、Al₂O₃ 及 H₂O*；

(3) 据碳酸盐矿物分子式扣除 MgO 及全部的 CaO 和 CO₂；

(4) 过量的水，可能因样品不纯而引起的，换算为重量百分数为 2.25%。

* 分析者：中国地质科学院 曾祥灿

圭亚那杂羟铬矿及芬兰艾斯科拉矿的化学成分^(2,5)

表4

成分 样品	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	SiO ₂	CuO	H ₂ O*	比重
1	81.30	6.55	1.58	0.75	0.15	0.06	1.30		8.08	4.49
2	76.74	6.82	5.91	1.40	0.15	0.06	0.95		8.25	4.44
3	88.8	3.1							5.8	
4	77.3	4.3	0.85				0.42	5.5	11.5	
5	94.13	0.19	0.55		4.58	0.03	0.20		0.10	5.18

1. 样品具绿色条痕 (Bracewell, 1946)。分析者: W. H. Bennett, 皇家研究所, 伦敦。

2. 样品具褐色条痕 (Bennett, 1969)。分析者: 同上。

3. 含圭羟铬矿63%, 艾斯科拉矿37%, 黑色块状。分析者: J. I. Dinnin, 美国地质调查所。

4. 格羟铬矿—铜铬矿交生体。分析者: F. Cuttitta 和 H. J. Rose, 美国地质调查所。

5. 芬兰 Outokumpu 矿山的艾斯科拉矿。分析者: J. Kinnunen。

格羟铬矿较为接近, 仅后者由于含有铜铬矿, 故CuO含量较高。

电子探针分析结果与化学分析结果在Cr₂O₃含量上相当一致, 但其他次要成分则不很一致。这可能有二个原因, 其一是电子探针在分析含羟基矿物时, 有一定误差, 其次化学分析样品虽经多种方法处理后挑选, 仍不可避免地带入少量杂质或包体, 特别是粘土矿物, 因而化学分析中Al₂O₃含量偏高。

根据矿物的结构类型(与羟钴矿同型)、组分百分数, 以阴离子系数为2, 求得化学式

为: $(Cr_{0.800}Al_{0.167}Fe_{0.011}Ti_{0.012}V_{0.002})_{0.994}OOH$

可简化为: $(Cr, Al)OOH$

菱面体单位晶胞中“分子数”Z=1, 若按六方晶胞则Z=3。

按晶胞参数计算的理论密度D_z=3.926, 与实测的相近。

四、X射线粉晶分析与 红外吸收光谱分析

经X射线粉晶分析, 金厂格羟铬矿与人工合成的偏铬酸(HCrO₂或CrOOH)为同一结构类型, 属三方晶系, 空间群为D_{3d}⁵-R3m, 晶胞参数a₀=4.76±0.01 Å, α=36.37°(按六方晶系指标化后求得a₀=2.973±0.004 Å, C₀=13.34±0.02 Å)。粉晶数据见表5。为便于对比, 表内同时列入圭亚那格羟铬矿和几个人造CrOOH的有关数据。

金厂格羟铬矿及其他同型矿物的晶胞参数对比

见表6。

金厂格羟铬矿的粉末红外吸收光谱见图1*。使用KBr片法, 在岛津IR-450红外分光光度计上测定, 样品重量1毫克左右。

位于3420cm⁻¹的吸收谱带是OH伸缩振动, 在1197cm⁻¹处吸收谱带是M-OH弯曲振动, 位于532cm⁻¹处的强吸收谱带是Cr-O伸缩振动。

五、讨论

1. 杂羟铬矿中的各种铬矿物均为罕见矿物, 据报导目前仅发现于圭亚那和芬兰, 在我国发现尚属首次, 因此对其进行必要的矿物学特征及其成因研究具有一定的实际意义。

2. 金厂格羟铬矿的化学成分、X射线粉晶数据与圭亚那的格羟铬矿十分近似, 不同处在于前者成分单一, 无交生体, 仅有少量的Al、Ti、Fe、V的类质同象混入物, 而后者则与铜铬矿呈交生体形式共存, 在电子探针分析的Cr、Cu元素分布象上可以明显地看出, Cr呈均匀分布, 但Cu则呈平行矿物延长的条带状分布在矿物边缘⁽²⁾。

3. 关于格羟铬矿成因问题, 据其产状及伴生矿物来看, 可能为中低温热液成因。富含硅质、硫化物及金、铬元素的热液作用于超基性岩体接触带, 导致岩石强烈蚀变, 并相继生成了自然金、含金硫化物和格羟铬矿。另据A. W. Laubengayer等人(1952)的研究表明, 在三价铬氧化物—水系统

* 据中国地质科学院 郭立鹤

金厂格羟铬矿与其他同型矿物的 X 射线粉晶数据对比

表 5

金厂格羟铬矿*	圭亚那格羟铬矿— 铜铬矿(+石英) ⁽²⁾ (Milton 等, 1976)	HCrO ₂ A. S. T. M. 9—331 (Thamer 等, 1957)	α-CrOOH ⁽²⁾ (Torokin 等, 1968)	CrOOH ⁽⁷⁾ (Laubengayer 等, 1952)
I d(实测) ^{hkl} (按六方)	I d(实测)	I d(实测) d(计算) hkl	I d(实测)	I d
3 (4.88) (003β)	VW 10.05			
10 4.45 003	VW 4.97	100 4.44 4.47 003	3 4.46	VS 4.46
	VVS 4.47			
	W Q 3.33			
	VW 3.22			
	MS M 2.85			
1 2.53 101	W 2.528	5 2.529 2.537 101	9 2.51	
	MS M 2.462			
4 2.403 012	VS 2.401	30 2.407 2.411 012		VS 2.42
1 2.24 006	VW 2.232	5 2.227 2.233 006		
	VW M 2.21			
1 2.05 104	VW 2.040	5 2.042 2.046 104		
	VVW 1.99			
2 1.85 015	VS 1.857	25 1.858 1.860 015	2 1.861	S 1.85
1 1.533 107	MW 1.537	10 1.536 1.538 107		
2 1.485 009	MS 1.486	15 1.490 1.489 009	10 1.489	M 1.49
	VW M 1.420			
2 1.413 113	W 1.409	10 1.414 1.415 113	2 1.414	M 1.41
		5 1.404 1.406 018		
		<5 1.284 1.286 021		VW 1.28
(以下线条太弱)	W 1.267	5 1.266 1.269 202	2 1.263	
	(Q—石英 M—铜铬矿)	(以下还有一些弱线)		(以下还有一些弱线)
VVS—最强, VS—很强, S—强, MS—中强, M—中, W—弱, MW—中弱, VW—很弱, VVW—最弱				

* 金厂格羟铬矿的 X 射线粉晶数据由中国地质科学院戎合测定并计算。实验条件：靶 FeK_αK_β, 相机直径 57.3mm, I/I₁ 目估。

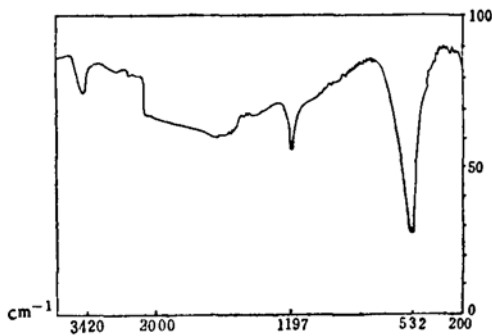


图 1 金厂格羟铬矿的粉末红外吸收光谱

中, 在 419—424℃ 以下通过热液釜可以生成蓝灰色

的 CrOOH (密度为 4.12), 在 430℃ 时则吸热分解为 Cr₂O₃。实验还表明, 当热液釜中的水为稀的氢氧化钠溶液所代替时, CrOOH 的生成速率显著增加⁽⁷⁾。

但是, 另一方面, Romdohr(1960)曾认为杂羟铬矿是铬铁矿的风化产物, 这也不能完全排除。因为金厂格羟铬矿出现在超基性岩体接触带, 而超基性岩体本身是富含铬铁矿的。此外, 在格羟铬矿样品中也发现少量新鲜的铬铁矿颗粒, 还有一些似乎介于格羟铬矿与铬铁矿之间的过渡性颗粒, 其光泽不如铬铁矿强, 但又呈黑褐色, 较格羟铬矿颜色深。这种过渡性质的颗粒究竟是铬铁矿风化的中间产物, 还是格羟铬矿脱水而形成, 尚待进一步研究。

金厂格羟铬矿与其他同型矿物的晶胞参数对比

表 6

矿物名称	三方晶系		资料来源
	空间群 $R\bar{3}m$	$Z = 3$	
	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	
金厂格羟铬矿	2.973 ± 0.004	13.34 ± 0.02	本文
圭亚那格羟铬矿	2.973 ± 0.002	13.392 ± 0.01	C. Milton, 1976
(同上)	2.99	13.40	Strunz, 1970
CrOOH (人造)	2.984 ± 0.003	13.40 ± 0.01	Douglass, 1957
羟钴矿 (CoOOH)	2.855	13.156	Kondrashev, 和 Federova, 1954

作者衷心感谢云南省原元江 308 队刘景虹等同志,在野外工作期间,为我们详细介绍了地质情况并采集了有关样品。

参加本项工作的还有王希斌同志。此外还得到周康靖、杨凤英等同志的帮助。

全文承中国地质科学院矿床所副研究员黄蕴慈同志审阅,并提出宝贵的修改意见。

作者对以上提及的各位同志表示深切的谢意!

参 考 文 献

[1] Milton, C. and Narain, S., 1969, Merumite Occurrence in Guyana. *Econ. Geology*, Vol. 64, p. 910-914.

[2] Milton, C., Appleman, D., et al., 1976, Merumite - A Complex Assemblage of Chromium Minerals from Guyana. *Geological Survey Professional Paper* 887.

[3] Bracewell, S., 1949, Merumite. *The Amer.*

Mineralogist. Vol. 34, p. 339.

[4] Milton, C., and Edward, C. T. Chao, 1958, Eskolaite, Cr_2O_3 , in "Merumite" from British Guyana. *The Amer. Mineralogist*. Vol. 43, p. 1203.

[5] Olavi Kouvo and Yrjö Vuorelainen, 1958, Eskolaite, A new Chromium Mineral. *The Amer. Mineralogist*, Vol. 43, p. 1098-1106.

[6] Yrjö Vuorelainen, Häkli T. A. and M. Kataja, 1968, A Hydrated Oxide of Chromium as a Pseudomorph after Eskolaite, Outokumpu, Finland. *Geol. Soc. Finland, Bull.*, Vol. 40, p. 125-129.

[7] Laubengayer, A. W. and H. W. McCune, 1952, New Crystalline Phases in the System Chromium (III) Oxide-Water. *Amer. Soc. Jour.*, vol. 74, p. 2362-2364.

图 版 说 明

图版 I—5 金厂格羟铬矿的反射电子象 $\times 900$

图版 I—6 金厂格羟铬矿的 Cr 面分布象 $\times 900$

图版 I—7 金厂格羟铬矿的 Al 面分布象 $\times 900$

图版 I—8 金厂格羟铬矿的 Ti 面分布象 $\times 900$

A Study of Grimaldiite Recognized for the First Time in China

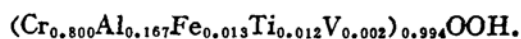
Wang Bingxi

Abstract

Grimaldiite, a hydroxylate of chromium recognized recently in Yunnan Province of China, occurs mainly in the contact zone of an ultrabasic mass. It differs from Guyanese merumite, a complex mixture of varied chrome mine-

rals, in that it has single mineral constituent and although it bears similarity to Guyanese grimaldiite in composition and properties, the latter is present as an intergrowth of grimaldiite-mcconnellite.

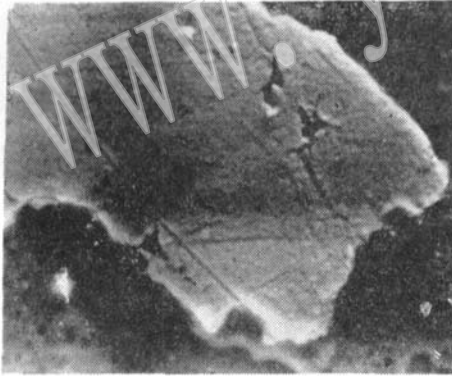
Grimaldiite is of the heterogenite type structure belonging to rhombohedral system with space group $R\bar{3}m$, where $a_0 = 2.973 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.34 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (according to hexagonal system). Chemical analysis yielded: Cr_2O_3 70.19, H_2O^+ 12.72, Al_2O_3 10.23, Fe_2O_3 1.44, TiO_2 1.15, V_2O_5 0.16, SiO_2 0.72, sum 99.82%, corresponding to



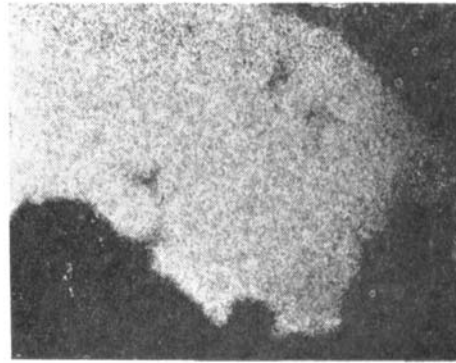
Its refractive index is higher than 1.96, density 3.80, (meas.) 3.926 g/cm^3 (calc.).

www.yskw.ac.cn

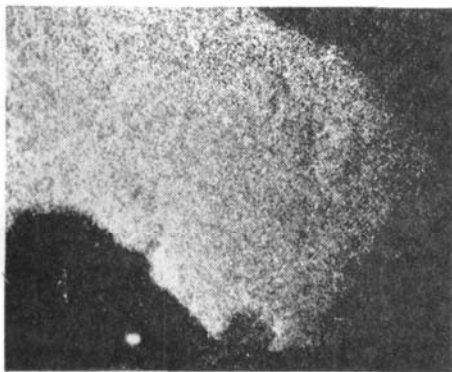
王炳熙：我国发现的格羟铬矿的研究



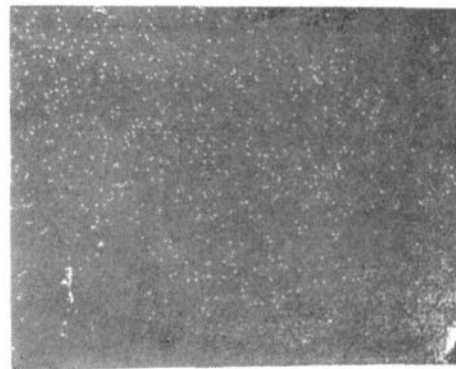
5.



6.



7.



8.