Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

*ПЕТРОГРАФИЯ*

Л. И. КАРЯКИН и П. Д. ПЯТИКОП

# ИЗМЕНЕНИЕ ХРОМШПИНЕЛИДОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

*(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 I 1955)*

Хромиты в настоящее время широко используются в качестве сырья для производства хромомагнезитовых огнеупоров, в том числе и безобжиговых. Однако процессы, происходящие при нагревании хромшпинелидов, входящих в состав хромитовых руд, еще не достаточно изучены. Это объясняется отчасти тем, что методика их исследования мало разработана.

При изучении хромшпинелидов нами применен метод «термического травления». Последний заключается в следующем: полировка (пластинка, отполированная с одной стороны), изготовленная как из необожженного, так и обожженного хромшпинелидов, нагревается в окислительной атмосфере в течение 5—8 мин. при температуре 600—650°. Такая «протравленная» полировка в дальнейшем исследуется под микроскопом в отраженном поляризованном свете.

Этот метод позволяет установить наличие и характер распределения окиси железа, получающейся при окислении входящей в состав хромшпинелидов закиси железа. По литературным данным, образующаяся при этом избыточная окись железа ([1], [2]) входит в кристаллическую решетку хромшпинелида ([3]), вследствие чего строение ее нарушается, а внутренняя энергия увеличивается. Увеличивается и объем образцов ([4]). По нашим данным, эта избыточная окись железа вследствие распада твердого раствора может выделяться в виде мельчайших кристалликов гематита.

В качестве объекта исследования нами были взяты хромшпинелиды Кемпирсайского и Сарановского месторождений. Химический состав хромшпинелидов предварительно очищенных от вмещающих пород, приведен в табл. 1.

Из хромшпинелидов изготовлялись образцы, которые в дальнейшем нагревались в электропечи при температурах от 450 до 1700°. При этом было установлено, что на полировках, изготовленных из кемпирсайского хромшпинелида и нагретых до 530° в окислительной атмосфере, на поверхности зерен хромшпинелида появляются анизотропные участки, а при температуре 600—650° в таких участках различимы мельчайшие игольчатые образования. С повышением температуры нагрева размер иголочек и их количество увеличиваются, а распределение их по площади зерен хромшпинелида становится более равномерным. Иголочки эти анизотропны, обладают прямым угасанием и при нагревании в крепкой соляной кислоте легко растворяются в течение 2—3 мин. Принадлежат они гематиту. Иголочки последнего распределяются вдоль трещин спайности (111), образуя при этом характерную структуру распада твердого раствора ([5], [6]). При температуре 850—900° иголочки гематита становятся изотропными вследствие перехода их в маггемит ([7]) и при еще более высокой температуре — в магнетит.

Штрассен ([9]), ссылаясь на данные Руера и Накомото, указывает, что гематит при температуре 1330—1400° в атмосфере воздуха и при 1440—1470° в атмосфере кислорода переходит в магнетит.

Таблица 1

Химический состав хромшпинелидов

| Окислы | Вес. % | Мол. количество | | Хромшпинелид $MgOAl_2O_3$ | Хромшпинелид $MgOCr_2O_3$ | Хромшпинелид $FeOCr_2O_3$ | Хромшпинелид $FeOFe_2O_3$ | Остаток | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Из кемпирсайской хромитовой руды** | | | | | | | | | |
| $SiO_2$ | 0,17 | 0,002 | | — | — | — | — | 0,17 | $R_2O_3 : RO = 1$ |
| $TiO_2$ | 0,17 | 0,002 | | — | — | — | — | 0,17 | $Cr_2O_3 : Al_2O_3 = 3,5$ |
| $Al_2O_3$ | 11,41 | 0,112 | | 11,41 | — | — | — | — | $MgO : FeO = 1,1$ |
| $Cr_2O_3$ | 61,44 | 0,404 | 0,516 | — | 35,00 | 26,44 | — | — | $Cr_2O : FeO = 2,35$ |
| $Fe_2O_3$ | нет | — | | — | — | — | — | — | Молекулярные группировки |
| FeO | 12,53 | 0,174 | | — | — | 12,42 | — | — | $MgO \cdot Al_2O_3 = 15,86$ |
| CaO | нет | — | | — | — | — | — | — | $MgO \cdot Cr_2O_3 = 44,21$ |
| MgO | 13,66 | 0,341 | 0,517 | 4,45 | 9,21 | — | — | — | $FeO \cdot Cr_2O_3 = 38,86$ |
| MnO | 0,16 | 0,002 | | — | — | — | — | — | Минеральный вид по А. К. Болдыреву — магнохромит |
| NiO | следы | — | | — | — | — | — | — | $(Mg, Fe)Cr_2O_4$ |
| Сумма . . | 99,54 | | | 15,86 | 44,21 | 33,86 | — | 0,34 | |
| **Из сарановской хромитовой руды** | | | | | | | | | |
| $SiO_2$ | 0,16 | 0,003 | | — | — | — | — | 0,16 | $R_2O_3 : RO = 1,07$ |
| $TiO_2$ | 0,62 | 0,008 | | — | — | — | — | 0,62 | |
| $Al_2O_3$ | 17,32 | 0,171 | | 17,38 | — | — | — | — | $Cr_2O_3 : Al_2O_3 = 1,78$ |
| $Cr_2O_3$ | 46,22 | 0,304 | 0,538 | — | 23,90 | 22,32 | — | — | $MgO : FeO = 1,28$ |
| $Fe_2O_3$ | 9,95 | 0,063 | | — | — | — | 3,57 | 6,38 | $Cr_2O_3 : FeO = 1,78$ |
| FeO | 12,30 | 0,171 | | — | — | 10,60 | 1,70 | — | Молекулярные количества |
| CaO | нет | — | | — | — | — | — | — | $MgO \cdot Al_2O_3 = 24,29$ |
| MgO | 13,14 | 0,328 | 0,502 | 6,81 | 6,33 | — | — | — | $MgO \cdot Cr_2O_3 = 30,23$ |
| MnO | 0,24 | 0,003 | | — | — | — | — | — | $FeO \cdot Cr_2O_3 = 32,92$ |
| NiO | следы | — | | — | — | — | — | — | $FeO \cdot Fe_2O_3 = 5,27$ |
| | | | | | | | | | Минеральный вид по А. К. Болдыреву — хромпикотит $(Mg, Fe) \cdot CrAl_2O_4$ |
| Сумма . . | 100,01 | | | 24,29 | 30,23 | 32,92 | 5,27 | 7,16 | |

Максимальное количество игольчатых псевдоморфоз магнетита по гематиту наблюдается в наших образцах при 1400° (рис. 1). При 1600° количество их резко уменьшается, а при более высокой температуре они исчезают вследствие перехода их в виде твердого раствора в состав хромшпинелида.

Изменение окислов железа при нагревании можно представить в виде такой схемы:

$$\underset{\text{магнетит до } 220°}{FeOFe_2O_3} \xrightarrow[220—800 \text{ для естеств. магнетита}]{220—250 \text{ для искусств. магнетита}} \underset{\text{маггемит}}{Fe_2O_3} \xrightarrow{530—700°} \underset{\text{гематит}}{Fe_2O_3} \xrightarrow{700—1400°} \underset{\text{маггемит}}{Fe_2O_3} \xrightarrow{1400—1600°} \underset{\text{магнетит}}{FeOFe_2O_3} \longrightarrow$$

входит в состав хромшпинелида в виде твердого раствора *.

Указанные превращения сопровождаются изменением структуры вещества.

* Первая, вторая и третья реакции приведены по А. К. Болдыреву (8), а остальные на основании наших исследований и отчасти по литературным данным.

По наблюдениям А. Н. Овчинникова маггемит представляет собой промежуточный продукт, образующийся при переходе магнетита в гематит и обратно ([7]). Наличие в магнетите примесей повышает температуру перехода ([7,8]).

В сарановском хромшпинелиде, в отличие от кемпирсайского, анизотропная пленка на поверхности зерен хромшпинелида появляется при температуре 650—700°, а игольчатые выделения гематита не образуются даже при 850°. В образцах, нагретых до 900°, наблюдаются псевдоморфозы маггемита по гематиту. Различия эти связаны прежде всего с неодинаковым химическим составом исследуемых хромшпинелидов. Кроме того, закись железа в кемпирсайском хромшпинелиде (табл. 1) входит только в состав железистого хромита ($FeOCr_2O_3$), тогда как в сарановском хромшпинелиде закись железа входит, кроме того, и в состав магнетита. Очевидно, что закись железа, входящая только в состав $FeOCr_2O_3$, более легко переходит в окись, чем в том случае, когда закись железа входит, кроме того, и в состав магнетита (табл. 1). Эта легко окисляющаяся часть закиси железа в то же время является легко подвижной.

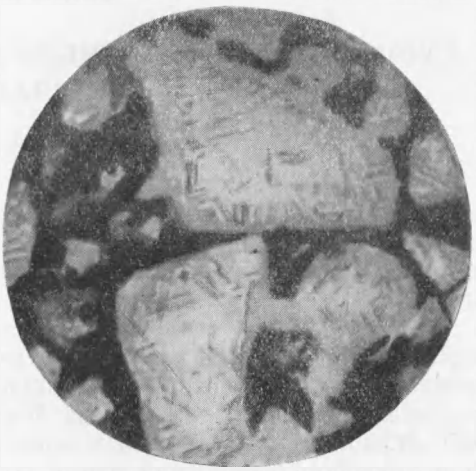


Рис. 1. Полировка, изготовленная из хромшпинелида, нагревавшегося в течение 2,5 час. при 1500°. В зернах хромшпинелида видны игольчатые псевдоморфозы магнетита по гематиту. Свет отраженный. ×130

Как показали наши исследования, при нагревании хромшпинелидов Сарановского и Кемпирсайского месторождений с MgO или с магнезиальными силикатами тех же месторождений иголочек гематита (маггемита) в зернах хромшпинелида не наблюдается. Избыточная окись железа мигрирует в первом случае в периклаз, окрашивая его в красно-бурый цвет вследствие образования в нем твердого раствора магнезиоферрита, а во втором случае — в магнезиальные силикаты.

При нагревании образцов, состоящих из хромшпинелида, MgO и магнезиальных силикатов, легкоподвижная окись железа мигрирует только в зерна периклаза.

Наличие легко окисляющейся и легко подвижной закиси железа и характер ее распределения в зернах хромшпинелида легко могут быть обнаружены примененным нами методом «термического травления». Термическое травление применяется нами при исследовании хромитовых руд хромомагнезитовых огнеупоров как до, так и после их службы. Этот метод найдет, возможно, применение и при изучении некоторых минералов, в состав которых входят элементы, обладающие разной валентностью.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт огнеупоров
Харьков

Поступило
29 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Я. Пинес, Е. И. Тер-Микоэльянц, Тр. Укр. инст. огнеупоров, 37 (1936). [2] А. С. Бережной, В. М. Цынкина, Сб. матер. по вопросам огнеупор. промышлен., № 2 (1940). [3] Л. В. Таусон, Вопр. петрографии и минералогии, I, Изд. АН СССР, 1953. [4] А. С. Бережной, Сб., посвящ. 50-летию П. П. Будникова, 1946. [5] С. А. Вахромеев, Хромиты (хромшпинелиды) Урала и их классификация, Свердловск, 1935. [6] С. А. Вахромеев, Руководство по минералографии, М., 1950. [7] Л. Н. Овчинников, Тр. горно-геологич. инст., 20, Уральский филиал АН СССР, 1953. [8] А. К. Болдырев, Курс описательной минералогии, 3, М., 1935. [9] H. Strassen, Fortschr. d. Mineral., Kristal. und Petrograph., 20 (1936).