DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 05. 009

X 射线荧光光谱 – X 射线衍射 – 红外光谱联用技术鉴别 锰矿与锰冶炼渣

武素茹,宋 义,谷松海,郭 芬,孙 鑫 (天津出入境检验检疫局,天津 300456)

摘要:鉴别锰矿与锰冶炼渣对于锰矿进口贸易和环境保护具有重要意义,由于锰冶炼渣与一些锰矿具有相 似的元素组成,都含有锰和硅铝镁钙等杂质元素,仅从元素含量的高低无法准确将其鉴别。本文按国别收集 我国主要进口锰矿及不同工艺的主要锰冶炼渣作为研究样品,应用 X 射线荧光光谱、X 射线衍射及傅里叶 变换红外光谱技术相结合,建立了锰矿与锰冶炼渣的鉴别方法。在元素组成上,锰冶炼渣的硅含量较高, 水淬渣和空气冷却渣的钙含量较高。在物相上,锰矿的特征物相包括软锰矿、氧化锰、方锰矿、菱锰矿等;而 锰冶炼渣因为经过冶炼的过程存在硅酸铁、锰橄榄石等特征峰,从而对样品属性进行鉴别。红外光谱显示, 锰矿在 600~400 cm⁻¹范围内有两个强吸收带,并单独或者同时在 1420 cm⁻¹处有特征吸收峰;而锰冶炼渣 在 960 cm⁻¹左右有宽强吸收峰。本法建立了锰矿的物相谱图库及锰冶炼渣的物相特征,并充分利用红外光 谱技术作了有力佐证,确定了锰矿及其冶炼渣的主要区别点。

关键词: 锰矿; 锰冶炼渣; X 射线荧光光谱法; X 射线衍射法; 傅里叶变换红外光谱法

中图分类号: P578; P575.4; P575.5 文献标识码: A

锰矿是自然界存在的矿物,是提炼锰元素的重 要原料,在钢铁工业中应用广泛,具有十分重要的战 略地位。而锰渣是锰矿经冶炼后的废渣,一些锰渣 的锰含量较低,冶炼价值很低,而且含有大量有毒有 害重金属(如铅、锌、砷、铜等),会污染地表水、地下 水及土壤,对生态环境造成严重破坏。越来越多的 企业开展了锰矿进口贸易,而在市场化条件下,国内 外不法商贩为追求最大的利润,常以次充好,以假充 真,掺杂我国禁止进口的冶炼废渣等的现象不断出 现,严重影响了我国贸易环境,同时对生态环境造成 了严重破坏。而由于锰冶炼渣与一些锰矿有相似的 元素组成^[1]及含量,仅从元素含量的高低无法准确 将其区别。研究锰矿及其冶炼渣的有效鉴别方法, 对于海关部门、检验检疫部门和贸易商具有重要的 现实意义。

近年来,X 射线荧光光谱分析(XRF)在元素 定量及半定量检测方面已经获得广泛的应用^[2-5]。 X 射线衍射分析(XRD)在晶体物质的物相分析方 面有明显的技术优势^[6-10],能准确获得被测物的物 相组成,但其缺点在于对被检测样品的质量和结晶 程度有严格限制。傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR)^[11-14]可用来鉴定非晶质和结晶程度很差的 矿物,且兼具经济实惠、分析速度快等优点,也是获 取矿物样品定性^[15]和定量信息的理想方法。锰矿 的物相特征已有一些研究,但矿种很少,覆盖面窄, 本研究搜集了15个不同国家产地的锰矿,进行较为 全面的锰矿物相分析,通过XRF、XRD及FTIR 三种 分析手段相结合,进行各仪器的优劣互补,从组成到 物相进行综合对比研究,建立了有效的锰矿和锰冶 炼渣鉴别方法。

1 实验部分

1.1 样品制备

在天津港按国别收集进口锰矿共66批,包括 15个出口国家:南非、澳大利亚、加蓬、纳米比亚、土 耳其、赞比亚、科特迪瓦、阿曼、摩洛哥、埃及、加纳、 墨西哥、塞内加尔、肯尼亚和瑞士。收集锰冶炼渣3 批,全部来自一个锰合金生产厂的典型锰渣。

收稿日期: 2014-09-06; 修回日期: 2015-09-25; 接受日期: 2015-11-10

基金项目:国家质检总局科研计划项目(2013IK019)

作者简介:武素茹,工程师,主要从事矿产品检测鉴别工作。E-mail: wusr1@tjciq.gov.cn。

每个样品经初级破碎至1 cm 以下后,称取质量 不少于 100 g 样品按四分法缩分,应用研磨仪研磨 (转速 350 r/min,时间 15 min)至全部通过 74 μm (200 目)筛网制成分析样。将分析样于 105℃烘 干,置于干燥器内冷却至室温,待用。

1.2 测量仪器及分析方法

1.2.1 元素分析

P-7型行星研磨仪(德国飞驰公司)。半自动 油压机(国产), HP-40型, 最大压力40t。S4型 X射线荧光光谱仪(德国 Bruker公司)。

分析方法:称取 1.1 节中的待用样品 10 g,加入 硼酸垫底,于压片机中(30 t 压力下保持 40 s)制成测 试样片,放入 X 射线荧光光谱仪中,利用无标样半定 量分析软件进行测试、分析主要元素含量,储存待查。 测试前应用德国 Bruker 公司的标准物质样片对仪器 线库、全元素含量测量准确度进行检测、校正。

1.2.2 X射线衍射物相分析

D8 型 X 射线衍射分析仪(德国 Bruker 公司), 仪器工作条件为:铜靶,探测器 Lynxeye,扫描速度 0.2 秒/步,测角范围 10°~90°。

分析方法:将试样放入样品盒中,压实、平整后 放入X射线衍射谱仪样品室中,扫描并存入谱图, 自动分析谱峰,储存待查。

1.2.3 傅里叶变换红外光谱特征分析

溴化钾,光谱纯,并研磨至2μm以下。粉末压 片机(FW-4A型,长春科光机电有限公司):最大压 力24 t。Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司),检测器:DTGS 溴化钾;分束器:溴化 钾。采集参数为:扫描次数 32 次,光谱分辨率 4 cm⁻¹,测量范围 4000~400 cm⁻¹。

分析方法:称取 1.1 节中的待用样品 0.002 g, 加溴化钾 0.2 g,于玛瑙研钵中研细并混匀,利用粉 末压片机压片,置于红外光谱仪中测量。

2 结果与讨论

2.1 锰矿和锰冶炼渣的元素组成特征

通过 X 射线荧光光谱分析可以初步判断样品 的组分^[1-2],从成分的角度分析锰矿^[4]和锰冶炼渣 元素组成的差异。

15个国家的66个样品及不同锰矿冶炼工艺产 生的3种锰矿冶炼渣,其X射线荧光光谱仪的半定 量分析结果分别见表1和表2。表1和表2的分析 结果表明,虽然锰冶炼渣的元素含量均在考察的锰 矿的范围内,但就水淬渣、空气冷却渣、富锰渣这三 种锰冶炼渣而言,其元素含量仍存在一些特点,即: 硅含量较高,水淬渣和空气冷却渣的钙含量也较高, 这两点与锰矿相比,是一个可以区分的特点;而锰矿 的特点是锰含量高,铁含量相对也高,除阿曼、摩洛 哥、墨西哥和肯尼亚的锰矿的硅含量很高以外,其他 国家锰矿的硅含量都不高。同时,阿曼锰矿样品的 锰含量很低,因富锰渣属于富集锰的过程,其锰含量 高于阿曼锰矿。所以总体而言,锰冶炼渣各组分含 量均在锰矿的相应含量范围内,因此仅从组分含量 上无法准确区分锰矿和锰冶炼渣。

表 1 进口锰矿组分含量范围

Table 1 Concentration range of the components in imported manganese ore samples

		6	1	1 8		1				
进口矿	组分含量(%)									
国别	MnO	SiO_2	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	K20	BaO	
南非	35 ~ 62	2~6	0~36	0.02~0.11	0~11	0.01 ~12.12	0.004 ~ 3.000	0~1.5	0~1.5	
澳大利亚	36~70	$3 \sim 24$	$2 \sim 43$	$0.02 \sim 0.23$	$2 \sim 4$	$0.01 \sim 8.56$	$0.100 \sim 2.300$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
加蓬	39 ~62	2~6	5~30	0.23~1.15	$2 \sim 10$	0.16~2.20	$0.020 \sim 1.250$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
纳米比亚	45 ~72	2~15	3~22	$0.02 \sim 0.11$	$0 \sim 3$	0.09~1.68	$0.010 \sim 2.020$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 6$	
土耳其	37~52	15 ~22	4~8	$0.02 \sim 0.11$	$1 \sim 5$	2.10~5.20	$0.005 \sim 1.650$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
赞比亚	58~63	1~3	$0 \sim 6$	$0.02 \sim 0.06$	$0 \sim 1$	$0 \sim 0.14$	$0 \sim 0.080$	$0 \sim 1.5$	0 ~ 3	
科特迪瓦	45 ~ 58	12 ~17	6~13	0.19~0.21	$8 \sim 10$	$0 \sim 0.01$	$0 \sim 0.005$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 6$	
阿曼	30 ~ 32	53 ~ 57	2~3	$0.02 \sim 0.09$	$1 \sim 2$	$0 \sim 0.01$	$0 \sim 0.005$	0~1.5	$0 \sim 6$	
摩洛哥	36~37	25 ~ 30	$2 \sim 4$	$0.02 \sim 0.05$	$1 \sim 6$	$0.08 \sim 0.32$	$0.010 \sim 0.79$	0~3	$0 \sim 6$	
埃及	36~37	5~12	$17 \sim 29$	$0.05 \sim 0.32$	0~3	$0.05 \sim 2.92$	$0.400 \sim 1.180$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
加纳	34 ~36	$11 \sim 14$	3~4	0.09~0.15	2~3	$0.04 \sim 0.08$	0~4.590	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
墨西哥	$27 \sim 28$	$20 \sim 22$	$24\sim\!26$	$0.87 \sim 0.91$	$6 \sim 7$	$0 \sim 0.01$	$0 \sim 0.005$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
塞内加尔	65~66	2~5	3~5	$0.02 \sim 0.14$	$4 \sim 6$	$0.01 \sim 0.35$	$0.120 \sim 0.170$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
肯尼亚	$41 \sim 43$	$24 \sim 28$	$0 \sim 1$	$0.02 \sim 0.11$	5~7	$0 \sim 0.01$	$0 \sim 0.005$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 6$	
瑞士	$48 \sim 49$	7~9	9~10	$0.02 \sim 0.05$	约0.4	9.89~11.25	$1.580 \sim 2.030$	$0 \sim 1.5$	$0 \sim 1.5$	
统计	27~72	1~57	$0 \sim 43$	$0.02 \sim 0.91$	$0 \sim 11$	0 ~12	0~4.59	0 ~ 3	0~6	

表 2 锰冶炼渣化学成分

Table 2 Composition of components in manganese smelting slag

经运达支口	组分含量(%)								
通信烁广的	MnO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	Ni	Cu	Zn
水淬渣	9.92	32.66	19.24	5.07	11.1	2.1	0.012	0.01	0.03
空气冷却渣	10.76	31.89	17.2	7.53	9.82	2.47	0.02	0.009	0.02
富锰渣	33	40.93	3.29	1.29	-	6.02	0.018	0.005	0.02

2.2 锰矿和锰冶炼渣的物相特征

锰矿和锰冶炼渣的元素组成有一些相似的特 点,所以需要从其物相特征方面,再查找一些显著的 差异。

2.2.1 锰矿的物相特征

15 个国家的 66 批进口锰矿样品用 X 射线衍射 光谱分析的特征物相组成见表 3。

其共性特征是:物相组成主要以氧化锰(MnO₂, $d_1 = 6.9424$ Å, $d_2 = 4.9054$ Å, $d_3 = 3.4712$ Å)、软锰 \vec{v} (MnO₂, $d_1 = 3.1101$ Å, $d_2 = 2.405$ Å, $d_3 = 2.199$ Å, $d_4 = 2.110$ Å, $d_5 = 1.623$ Å)、褐锰矿($d_1 = 3.3274$ Å, $d_2 = 3.3112$ Å, $d_3 = 2.7072$ Å, $d_4 = 2.1378$ Å, $d_5 = 1.6556$ Å)、菱锰矿($d_1 = 3.6670$ Å, $d_2 = 2.8504$ Å, $d_3 = 2.0049$ Å, $d_4 = 1.7732$ Å, $d_5 = 1.5376$ Å)、 方锰矿($d_1 = 3.8424$, $d_2 = 2.7162$ Å, $d_3 = 2.3527$ Å, $d_4 = 1.4178$ Å, $d_5 = 1.4520$ Å)为主。且所有自然形 成的锰矿均有晶型^[10],所以均具有其特征 XRD 谱 图,其中含有软锰矿、氧化锰、方锰矿和石英的澳大 利亚锰矿的 XRD 图如图 1(a)所示。

表 3 主要进口国别的锰矿物相组成

Table 3 Phase compositions of manganese ore from major import countries

样品编号	进口矿原产国	主要物相
1	南非	氧化锰、方锰矿、菱锰矿、锂硬锰矿
2	澳大利亚	软锰矿、氧化锰、方锰矿、石英
3	加蓬	氧化锰、针铁矿、四方纤铁矿
4	纳米比亚	褐锰矿、氧化锰、六方硫锰矿、锰钡矿
5	土耳其	菱锰矿、氧化锰、碳酸钾钙石、锰白云石
6	赞比亚	褐锰矿、氧化锰
7	科特迪瓦	氧化锰、石英、镍绿泥石、白云母
8	阿曼	石英、软锰矿
9	摩洛哥	石英、氧化锰、碱硬锰矿
10	埃及	软锰矿、赤铁矿、水钙沸石、白云石
11	加纳	菱锰矿、白云母、白云石
12	墨西哥	石英、赤铁矿、方解石镁、软锰矿
13	塞内加尔	锰钾矿、锂硬锰矿、石英
14	肯尼亚	石英、氧化锰
15	瑞士	褐锰矿、方解石镁

2.2.2 锰冶炼渣的物相特征

采取 X 射线衍射法对锰冶炼渣样品进行分析, 分析结果如图1(b)所示,样品的物相组成特征是 锰矿的氧化锰、软锰矿等谱线并不存在,却表现出了 极强的硅酸铁(Fe₂SiO₄)峰(d_1 = 4.7517 Å, d_2 = 2. 4824 Å, $d_3 = 2.0287$ Å, $d_4 = 1.8434$ Å, $d_5 = 1.4561$ Å)等峰。富锰渣、空气冷却渣、水淬渣三种不同工 艺的锰冶炼渣以硅酸铁、单斜辉石及锰橄榄石 [(Fe_{0.454}Mn_{0.546})(Fe_{0.146}Mn_{0.854})(SiO₄)]的物相特 征 $(d_1 = 3.6056 \text{ Å}, d_2 = 2.8623 \text{ Å}, d_3 = 2.5989 \text{ Å},$ *d*₄ = 2.5409 Å, *d*₅ = 1.8036 Å) 为主,或者是由于没 有晶体形态而导致没有特征的 XRD 图。这一点同 时也是锰冶炼渣与锰矿的一个区别点,因为所有锰 矿均是自然结晶的产物,均属晶体物质,而水淬渣没 有特定晶型。由此可知,锰冶炼渣与锰矿相比,其物 相主要区别在于含有硅酸铁和锰橄榄石,或者没有 XRD 特征谱图。对于没有晶型的水淬渣,可以进一 步通过红外光谱特征加以辅助鉴别。

由锰冶炼渣产生的主要工艺可知以下三点:第一,用高炉生产锰的几种合金时,需要在原料中加入 硅石,经高温熔融后,生成了含有硅酸盐的矿物(如 硅酸铁)。所以经冶炼后的锰矿产生的渣中,从化 学成分的角度分析,含有大量 SiO₂,从物相的角度 分析,均含有硅盐酸类的矿物。第二,在生产硅锰合 金的工艺中,加入了原料白云石和石灰,所以产生的 锰冶炼渣中 CaO 含量也很高。第三,生产锰铁合金 时,排放出锰渣,为水淬粒状,即在高温下呈熔融状 态,经水淬急冷而得到,没有形成良好的结晶,固没 有特定晶型,导致没有特征的 XRD 谱图。因此通过 X 射线衍射分析才会得出上述结论。



图 1 锰冶炼渣(a)和锰矿(b)的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of (a) manganese smelting slag and (b) manganese ore

2.3 锰矿和锰冶炼渣的红外光谱特征

红外光谱分析可以从阴离子官能团的角度得出 明确结论,对衍射的结论进行很好的佐证,尤其是对 于类似水淬渣的结晶度差、没有特征 XRD 谱图的样 品,体现出明显优势,弥补 XRD 的不足。

2.3.1 锰矿的红外光谱特征

对进口自15个国家的锰矿进行红外特征峰的 分析得出,锰矿主要有两种类型的红外特征:一是, 在 691、538、411 cm⁻¹波数处有很强的吸收峰,是氧 化锰的特征峰;或者在685、550、410 cm⁻¹波数处有 很强的吸收峰,是软锰矿的特征峰,均归属于 Mn-O的振动吸收,属于氧化物矿物,在1000 cm⁻¹以上 没有特征的红外吸收,如图2(c)所示。而大多数天 然锰矿中,会同时存在两种或两种以上的锰矿物相, 所以其特征峰会有一定位移。二是,在1422 cm⁻¹ 处有宽强吸收峰、879、726 cm⁻¹处均有尖锐吸收,是 含有菱锰矿的特征峰,如图2(b)所示,其归属分别 为:在1422 cm⁻¹附近的宽强吸收属于C—O伸缩振 动^[15],879 cm⁻¹处的为 C-O 面内弯曲振动,726 cm⁻¹处的吸收是 C—O 面外弯曲振动。因菱锰矿属 于碳酸盐矿物,所以会出现明显的 C-O 振动的红 外特征吸收峰,但因结合不同阳离子的影响,特征峰 会有一定位移。

若该锰矿属于菱锰矿类型,则其红外谱图分别 在1422、879、726 cm⁻¹三处有很明显的特征吸收峰, 否则,其特征吸收峰仅在1000 cm⁻¹以下有强吸收 峰,如图2(c)所示。这些结论与X射线衍射的结论 一致。所以,进口锰矿的共性特征是:仅在600~ 400 cm⁻¹范围内有两个强吸收带,谱带较宽。除菱 锰矿在1422 cm⁻¹处有特征吸收峰之外,其他类型 的锰矿在1000 cm⁻¹以上没有强的吸收峰。

2.3.2 锰冶炼渣的红外光谱特征

-662 -

分析富锰渣、空气冷却渣、水淬渣的锰冶炼渣红 外谱图可见,这三种不同工艺的锰冶炼渣具有相同 的红外特征峰,即在 960 cm⁻¹附近有宽强吸收峰, 且是整个谱图中最强的吸收带。其归属为 Si—O 伸 缩振动吸收带^[11]。对于没有 XRD 特征峰的水淬 渣,红外光谱也能得出确定的结论,如图 2(e)所示, 弥补了 XRD 的缺陷。

锰冶炼渣的特征主要是:在960 cm⁻¹有较宽的 最强吸收峰,同时经过冶炼的锰矿不再含有碳酸盐, 因此在1420 cm⁻¹左右一定没有特征峰。另外,有 些锰含量较低的锰矿,含有大量的硅酸盐,会表现出 明显的 Si—O 振动吸收峰,表现在红外谱图上是



图 2 高硅锰矿(a)、菱锰矿(b)、氧化锰锰矿(c)、富锰渣 (d)、水淬渣(e)和空气冷却渣(f)的红外特征谱图

Fig. 2 FTIR spectra of (a) high silicon manganese ore, (b) rhodochrosite, (c) manganese ore (MnO_2), (d) rich manganese slag, (e) water quenching slag and (f) air cooling slag

1100 cm⁻¹有吸收峰,如图2(a)所示,归属于石英矿物中的Si-O特征峰,这与XRD分析的结论一致,图2(a)为阿曼的SiO₂含量为55%的锰矿的红外特征吸收,所以同样是Si-O振动吸收峰,但因物相不同,其红外特征峰位置有所不同,因此锰冶炼渣的这一特征峰不会与高硅锰矿相混淆。

3 实际样品鉴别程序

实际样品的鉴别步骤为:①先进行组分元素的 半定量分析,初步判断样品的元素含量是否在锰矿 或锰冶炼渣的范围内;如果样品的锰含量较低,而 硅、钙含量较高,则初步判断可能属于锰冶炼渣,再 继续利用物相分析和红外特征加以验证。②通过 XRD 查找锰矿中的软锰矿、氧化锰、方锰矿、菱锰矿 等特征谱峰,以及与锰冶炼渣的硅酸铁等特征峰的 分析对比,对样品物相属性进行鉴别。如样品中有 明显的硅酸铁和锰橄榄石的特征,或者没有特征的 XRD 谱峰,可初步确证样品是锰冶炼渣;如无此明 显特征,需红外光谱进行检测。③可以通过红外光 谱特征进行佐证,如果样品在 960 cm⁻¹附近存在宽 强吸收峰,并且在 600~400 cm⁻¹范围内没有较强 吸收带,并单独或者同时在 1420 cm⁻¹处有特征吸 收峰,可对锰矿属性进行确认鉴别。

4 结论

通过对锰矿和锰冶炼渣化学组分、物相分析及 红外吸收特征的比对研究,认为两者的区分点较为 明显,可作为鉴别锰矿和锰冶炼渣的有效方法。总 体鉴别思路为:先进行组分元素的半定量分析,初步 判断其含量是否在锰矿或锰冶炼渣的范围内;再利 用 XRD 进行物相特征分析;并利用红外特征加以验 证。研究结果表明,锰矿常以软锰矿、氧化锰、方锰 矿、菱锰矿等物相存在,锰冶炼渣则是以硅酸铁的特 征峰存在,这是两者物相的显著区别。而水淬渣 (锰渣的一种)因无晶体形态而没有特征的 XRD 谱 图,却有明显的红外光谱特征,此时红外光谱技术无 疑起到了很好的补充鉴别作用。总体上,锰矿在 600~400 cm⁻¹范围内有两个强红外吸收带,并单独 或者同时在 1420 cm⁻¹处有特征吸收峰,而三种锰 冶炼渣均在 960 cm⁻¹附近有宽强吸收峰。

本鉴定方法提出了锰矿与锰冶炼渣的有效可行 的鉴别方法,对维护国家经济利益、保护国家生态环 境方面具有重要意义。

5 参考文献

- [1] 佘宗华,陈文勇,宁顺明,等. 褐锰矿湿法冶炼工艺研究[J]. 矿冶工程,2010,30(4):65-68.
 She Z H, Chen W Y, Ning S M, et al. Study on Hydrometallurgical Smelting Technology of Braunite[J].
 Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(4): 65-68.
- [2] 宋义,郭芬,谷松海.硝化后熔融制样法-X射线荧光 光谱同时测定锰矿中主、次元素[J].光谱学与光谱分 析,2007,27(2):404-407.

Song Y, Guo F, Gu S H. Method of Fused Sample Preparation after Nitrify—Determination of Primary and Minor Elements in Manganese Ore by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007,27(2):404-407.

[3] 张建波,王谦,林力,等. 锰的价态研究及在 X 射线荧光光谱测定锰矿中的应用[J]. 冶金分析,2011,31
 (4):20-25.

Zhang J B, Wang Q, Lin L, et al. Study on Chemical Valence of Manganese and Its Application in X-ray Fluorescence Spectrometry Determination of Manganese Ore[J]. Metallurgical Analysis,2011,31(4):20-25.

 [4] 刘江斌,党亮,和振云.熔融制样-X射线荧光光谱法 测定锰矿石中17种主次组分[J].冶金分析,2013,33
 (9):37-41.

> Liu J B, Dang L, He Z Y. Determination of Seventeen Major and Minor Components in Manganese Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33 (9): 37-41.

- [5] 朱春要,顾锋,年季强,等.X 射线荧光光谱法测定冶金 渣料中主次成分[J]. 冶金分析,2014,34(8):39-44.
 Zhu C Y, Gu F, Nian J Q, et al. Determination of Major and Minor Components in Metallurgical Slags by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014,34(8):39-44.
- [6] 庞小丽,刘晓晨,薛雍. 粉晶 X 射线衍射法在岩石学和 矿物学研究中的应用[J]. 岩矿测试,2009,28(5): 452-456.
 Pang X L,Liu X C,Xue Y. Application of Powder X-ray Diffraction in Petrology and Mineralogy [J]. Rock and Mineral Analysis,2009,28(5):452-456.
- [7] 鱼鹏涛,梁杰,陈颖,等.贵州某低品位氧化铅锌矿物 相分析[J]. 冶金分析,2010,30(12):14-21.
 Yu P T, Liang J, Chen Y, et al. Phase Analysis of One Low-grade Lead-Zinc Oxide Ore in Guizhou [J]. Metallurgical Analysis, 2010,30(12):14-21.
- [8] 丁仕兵,张庆建,郭兵,等. X 射线衍射法鉴定铁矿石 中氧化皮[J]. 冶金分析,2013,33(6):14-17.
 Ding S B,Zhang Q J,Guo B, et al. Identification of Mill Scale Doped in Iron Ore by X-ray Diffraction Method [J]. Metallurgical Analysis,2013,33(6):14-17.
- [9] 殷辉,冯雄汉,赵巍,等.不同氧化度六方水钠锰矿的 结构研究[J].土壤学报,2013,50(1):96-105.
 Yin H,Feng X H,Zhao W, et al. Structure of Hexagonal Birnessites as Affected by Oxidation State [J]. Acta Pedologica Sinica,2013,50(1):96-105.
- [10] 邓晓东,李建威. 隐钾锰矿⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 定年及锰矿脉生 长速率:以云南巴夜次生氧化锰矿为例[J]. 中国科 学(地球科学),2013,43(8):1365-1375.
 Deng X D, Li J W.⁴⁰ Ar/³⁹ Ar Dating of Cryptomelane from the Baye Manganese Deposit,SW Yunnan Plateau, China: Implications for Growth Rate of Supergene Mnoxide Veins[J]. Scientia Sinica Terrae, 2013,43(8): 1365-1375.
- [11] 曹娟,徐灿,朱莉芳.(SiO₂)_nO₂H₄的红外振动光谱的
 理论研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(9):1715
 -1718.
 Cao J, Xu C, Zhu L F. Theoretical Study on Infrared

Vibration Spectrum of $(SiO_2)_n O_2 H_4 [J]$. Spectroscopy and Spectral Analysis,2007,27(9):1715 – 1718.

[12] 张永旺,曾溅辉,刘琰.周口店花岗闪长岩中斜长石 晶体化学及谱学特征研究[J].光谱学与光谱分析, 2009,29(9):2480-2484.
Zhang Y W, Zeng J H, Liu Y. Study on Crystal Chemistry and Spectra of Feldspar from Zhoukoudian Granodiorite [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2009,29(9): 2480-2484.

第6期

- [13] 徐廷婧,王河锦.景德镇地区高岭石红外光谱分析
 [J].岩石矿物学杂志,2010,29(1):59-66.
 Xu T J, Wang H J. An IR Spectroscopy Study of Kaolinite from Jingdezhen Area[J]. Acta Petrololgica et Mineralogica,2010,29(1):59-66.
- [14] 赵巍,刘凡,冯雄汉,等.水钠锰矿吸附 Pb²⁺亚结构变化的红外光谱研究[J].地球化学,2011,40(1): 99-107.

Zhao W, Liu F, Feng X H, et al. FTIR Study on the

Variance of Substructure of Birnessite before and after Pb^{2+} Adsorption[J]. Geochimica, 2011, 40(1):99 – 107.

[15] 武素茹,谷松海,马德起,等. 傅里叶变换红外光谱法 快速鉴别非金属矿物中重烧镁[J]. 冶金分析,2013, 33(3):35-38.
Wu S R,Gu S H,Ma D Q,et al. Fast Identification of Dead Burnt Magnesite in Nonmetallic Minerals by Fourier Transform Infrared Spectrometry [J].

Metallurgical Analysis, 2013, 33(3):35 - 38.

Identification of Manganese Ore and Manganese Smelting Slag by X-ray Fluorescence Spectrometry, X-ray Diffraction and Fourier Transform Infrared Spectroscopy

WU Su-ru, SONG Yi, GU Song-hai, GUO Fen, SUN Xin (Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300456, China)

Abstract: It is very important to identify manganese ore and manganese smelting slag for manganese ore import trade and environmental protection. Due to the similarity of elements in manganese smelting slag and some manganese ore, such as Mn, Si, Al, Mg, Ca and other impure elements, they cannot be identified only by the content of the elements. China's main imported manganese ore and the main manganese smelting slag samples were chosen as the research subject, which was studied by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The silicon content of the manganese slag is relatively high, whereas the calcium content of the water quenching slag and air cooling slag are relatively high. The phase characteristics of manganese ore include pyrolusite, manganese oxide, bixbyite, rhodochrosite, among others. The phase characteristics of manganese smelting slag include iron silicate and tephroite because of being smelted. The characteristics of infrared absorption show that manganese ore has two strong absorption bands in the range of $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$, and dependently or at the same time has infrared characteristic peaks at 1420 cm⁻¹. Manganese smelting slag has widely strong infrared characteristic peaks at around 960 cm⁻¹. The phase spectrogram database of imported manganese ore and manganese smelting slag in China has now been established. Primary differences between the manganese ore and smelting slag were determined ultimately, and were proved by FTIR. Key words: manganese ore; manganese smelting slag; X-ray Fluorescence Spectroscopy; X-ray Diffraction; Fourier Transform Infrared Spectroscopy