

郭山高岭土铁钛赋存状态的 分析电子显微术研究

王宗良 张天乐

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

主题词 高岭土 结构铁 结构钛 赋存状态 分析电子显微术 微衍射

提 要 使用分析电子显微术对福建郭山高岭土中铁、钛元素的赋存状态进行了研究。结果表明, 高岭土中铁钛的赋存状态分为两类, 一类为参加到粘土矿物晶格中的铁和钛, 简称为结构铁、结构钛; 另一类为游离出现或吸附在高岭矿物(高岭石和埃洛石)颗粒表面的铁、钛矿物。查明了在全铁和全钛中, 结构铁和结构钛仅占少数, 大部分以铁、钛独立矿物形式出现。从而确定了可将高岭土粘粒级($<2\mu\text{m}$)中铁、钛含量降低到的最低限度, 这便为提高高岭土品级和经济价值提供了可靠的依据。

自然界中纯净的高岭土很少, 一般总伴有铁、钛等杂质。这些铁、钛的赋存状态大致可以分为两类, 一类是参加到粘土矿物(如高岭矿物)晶格中, 即置换结构八面体片中的Al, 简称为“结构铁”、“结构钛”。如不破坏粘土矿物的晶体结构, 就很难将它们除去, 因而, 是选矿工艺能将铁、钛含量降低到的最低限度。另一类是细分散的独立铁、钛矿物相, 它们往往吸附在粘土矿物颗粒表面或者游离存在。其中特别是铁的氧化物和含水氧化物矿物, 具有明显的染色作用, 并影响高岭土的物理化学性质、工艺性能及制品的质量。所以, 查明高岭土中铁、钛的存在形式及各种游离的铁、钛矿物相, 便可通过有效的选矿工艺将铁、钛杂质降低到最低限度, 从而提高高岭土的品级和经济价值, 合理开发利用高岭土资源。

在国外, 粘土中铁、钛赋存状态的早期研究局限于化学分析方法。近20年来, 随着穆斯堡尔谱学特别是分析电子显微术的发展, 使这方面的研究取得了较大的进展^[1,2]。本文以分析电子显微术对福建郭山高岭土中铁、钛赋存状态进行了详细研究。查明了铁、钛的赋存状态; 测定了高岭矿物结构中铁、钛的相对含量; 鉴定出独立存在的铁、钛矿物的种类、粒度分布及结构特征; 阐述了它们的生成和演变。实践证明, 分析电子显微术是研究粘土中铁、钛存在形式和细粒铁、钛矿物相的一种十分有效的手段。本文建立的研究方法, 不仅为郭山高岭土矿床质量评价提供了可靠的科学依据, 而且对我国各地区不同类型高岭土矿床合理开发利用也具有普遍意义。

1 地质产状

郭山高岭土矿区中郭山、前院和布塘三个矿段的二长花岗岩风化壳剖面发育较完全^[3],

本文于1992年10月4日收到, 1993年2月4日改回。

剖面自上而下划分出表土带、全风化带、半风化带和原岩带。风化带中上部的全风化带是高岭土主矿体赋存部位。高岭土矿石在风化剖面由上而下大致按花斑状、杂色和浅色高岭土矿石类型分布。其中花斑状和杂色高岭土与浅色高岭土相比,由于有较多的铁的污染而呈现出褐、红和黄等混杂色。这三种类型高岭土矿石的粘土矿物组分较简单,主要由粘粒级薄片状高岭石、较粗粒级高岭石聚晶及球状、管状7Å埃洛石组成。并含少量长石、云母、石英等残余矿物和铁、钛等矿物。

本文选取上述三个矿段全风化带钻孔岩芯6个组合样品(见表1),将这些样品分为 $< 2 \mu\text{m}$ 、 $2-5 \mu\text{m}$ 和 $5-48 \mu\text{m}$ 3个粒级进行研究,研究的重点是 $< 2 \mu\text{m}$ 粘粒级。

表1 取样位置和矿石类型

Table 1 Sampling locations and ore types

原样品编号	矿 段	钻 孔	样品的矿石类型
ZH-Fu-1	郭 山	ZK0026	杂色带组合样品
ZH-Fu-2	郭 山	ZK0026	浅色带上部组合样品
ZH-Fu-3	郭 山	ZK0026	浅色带下部组合样品
ZH-Fu-4	布 塘	多个钻孔	杂色带组合样品
ZH-Fu-5	布 塘	多个钻孔	浅色带组合样品
ZH-Fu-6	前 院	ZK655	整个钻孔组合样品

2 样品制备及实验方法

取数十克高岭土样品放在蒸馏水中浸泡和搅拌,加入适量分散剂,用超声波振荡器使样品充分分散,静置一定时间后提取小于 $2 \mu\text{m}$ 、 $2-5 \mu\text{m}$ 和 $5-48 \mu\text{m}$ 粒级的悬浮液,将其稀释至适当浓度,滴到敷有碳支持膜的铜网上,室温下干燥后以备电镜观察。

本文使用的分析电子显微术(AEM)包括透射电子显微术(TEM)、透射扫描(STEM)电子衍射(选区衍射SAED和微衍射MED)、X射线能谱(EDS)等分析方法。实验使用philips EM 400 T分析电镜,加速电压100 kV。透射电子显微术主要用于研究小于 $2 \mu\text{m}$ 粒级、部分 $2-5 \mu\text{m}$ 粒级样品中高岭矿物和铁、钛矿物的形貌特征、粒度大小,并配合电子衍射和能谱分析,确定矿物种属。透射扫描,主要用于获得元素面分布图,并主要对大于 $2 \mu\text{m}$ 粒级矿物表面进行形貌分析,获得立体感强的二次电子图象。电子衍射一般用选区衍射对大于 $1 \mu\text{m}$ 的高岭矿物和铁、钛矿物进行结构分析,而对于小于 $1 \mu\text{m}$ 的微细铁、钛矿物本文采用微衍射技术,以消除由于透镜球差等因素所造成的图象与衍射花样的不对应性。X射线能谱分析采用无标样定点分析和面扫描模式,以获得样品微区化学成分定性和定量的信息,并且从作出的元素面分布图上元素分布的均匀程度判断Fe、Ti的存在形式。

3 铁、钛的赋存状态

3.1 结构铁和结构钛

通过 TEM 观察揭示出, 样品中许多薄片状高岭石和管状埃洛石对电子束“半透明”, 它们的 EDS 定点分析亦无 Fe、Ti 显示或含量甚微, 说明这种形貌的高岭石和埃洛石在化学成分上是比较纯净的。而有些高岭石和埃洛石的 EDS 分析表明, 它们含有一定数量的 Fe、Ti, TEM 图象衬度均匀 (图版 I—1)。从元素面分布图上 (图版 I—2、3、4、5) 可以看出, Fe、Ti 元素同 Si、Al 元素一样, 在高岭石和埃洛石中分布均匀, 并与矿物形貌一致, 说明这些元素同属一个矿物相。因此可以认为, Fe、Ti 是高岭石和埃洛石矿物结构中的一个组成部分, 即所谓的“结构铁”和“结构钛”。通过对高岭石和埃洛石矿物单晶的 EDS 分析, 得出高岭石和埃洛石矿物中结构铁、结构钛的相对含量 (见表 2)。

表 2 结构铁和结构钛的相对含量 (wt%)

Table 2 Relative contents of structural iron and structural titanium (wt%)

原样品编号	TFe ₂ O ₃ *	结构铁 (Fe ₂ O ₃)	$\frac{\text{结构铁}}{\text{TFe}_2\text{O}_3}$	TTiO ₂ *	结构钛 (TiO ₂)	$\frac{\text{结构钛}}{\text{TTiO}_2}$
ZH-Fu-1	1.59	0.34	21	0.10	0.002	2
ZH-Fu-2	1.78	0.52	29	0.08	0.004	5
ZH-Fu-3	1.38	0.29	21	0.06	0.003	5
ZH-Fu-4	2.87	0.57	20	0.16	0.008	5
ZH-Fu-5	1.94	0.46	24	0.16	0.015	9
ZH-Fu-6	1.66	0.34	20	0.13	0.014	11

* 粘粒级 (<2 μm) TFe₂O₃和TTiO₂含量系根据福建省地矿局中心实验室提供的数据计算。

由表 2 可见, 在粘粒级高岭土中, 结构铁 (以 Fe₂O₃ 计) 占粘土矿物总量的 0.29—0.57%; 占粘粒级 TFe₂O₃ 的 20—29%; 结构钛 (以 TiO₂ 计) 占粘土矿物总量的 0.002—0.015%, 占粘粒级 TTiO₂ 的 2—11%。也即在全铁和全钛中, 结构铁和结构钛的含量仅占少部分, 而且比较稳定。因此, 粘粒级高岭土中 Fe、Ti 大部分以细粒铁、钛矿物的形式出现。

3.2 细粒铁、钛矿物相

利用分析电子显微术在粘粒级高岭土中所发现的独立的铁矿物主要有赤铁矿、磁赤铁矿、针铁矿、胶状铁等。钛矿物以锐钛矿为主。此外, 还有化学成分为 Fe—Ti、Mn—Fe—Ti、V—Fe—Ti 等的矿物。

3.2.1 赤铁矿 在高岭土中分布普遍。其粒度变化较大, 从几百埃 (Å) 至数微米 (μm) 不等。在形貌上多呈带角的不规则粒状及由其组成的集合体, 或者吸附在高岭矿物颗粒表面上, 或者游离存在 (图版 I—6)。有的薄晶体呈现出清晰的波纹花样 (图版 I—7), 这是由于重叠在一起的薄晶体其 (001) 面彼此平行, 并绕 [001] 转动一小角度而形成的。

在赤铁矿 [001] 晶带轴方向的微衍射图上, 衍射斑点呈六方对称分布 (图版 I—8), 图 1

是其标定的 $(001)^*$ 倒易面。几个强衍射点 110 和 300 对应的 d 值经计算分别为 2.53 \AA 和 1.45 \AA 。图版 I—9 为赤铁矿 $[21\bar{2}]$ 晶带微衍射花样，其指数标定如图 2 所示。由图 2 可以看出，衍射斑点排列在正交的网格点上。计算得出赤铁矿的晶胞参数为 $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.71 \text{ \AA}$ ，与赤铁矿标准值^[4]相近。

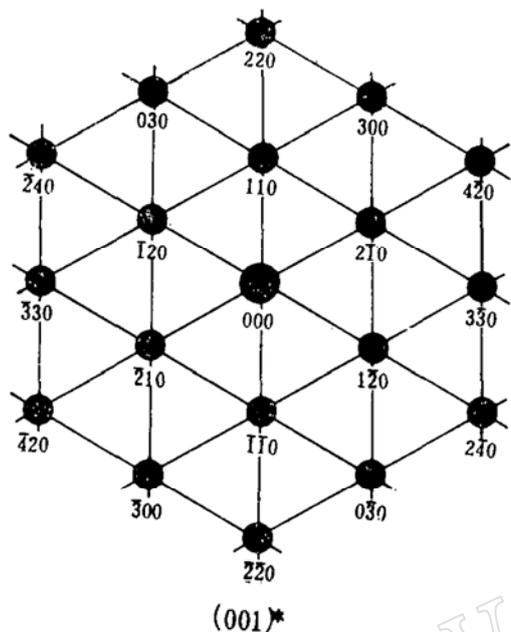


图 1 赤铁矿 $(001)^*$ 倒易面
Fig. 1. The $(001)^*$ reciprocal lattice section of hematite

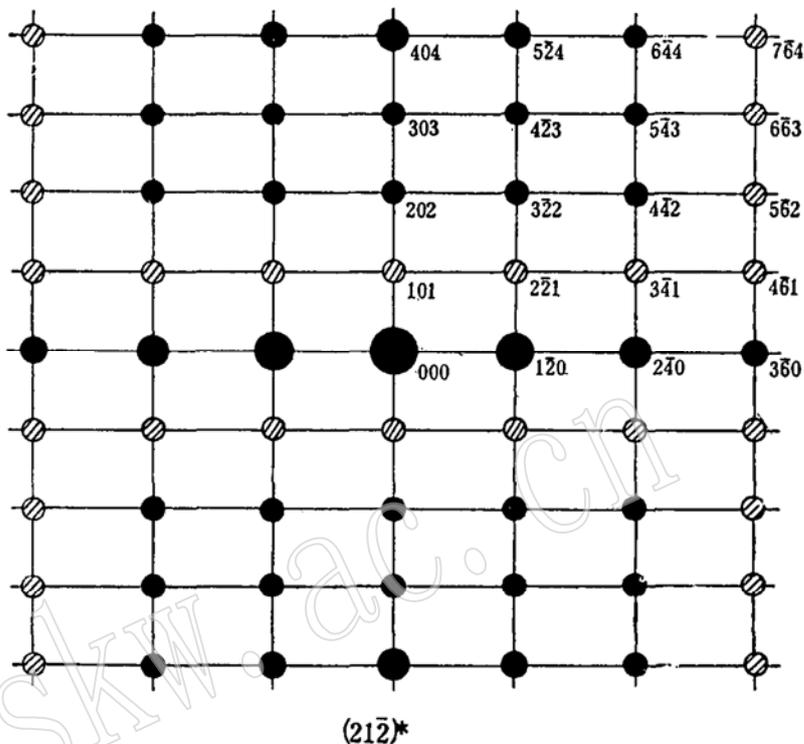


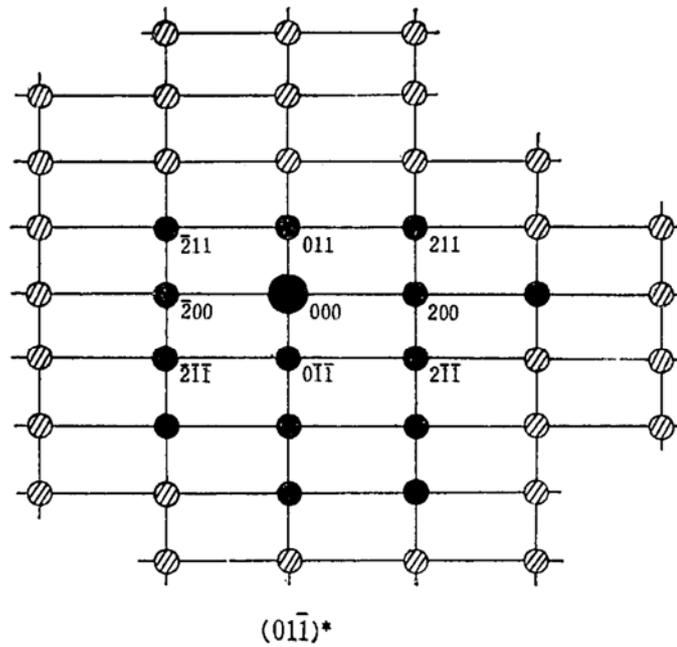
图 2 赤铁矿 $(21\bar{2})^*$ 倒易面
Fig. 2. The $(21\bar{2})^*$ reciprocal lattice section of hematite

3.2.2 磁赤铁矿 用 TEM 观察到的磁赤铁矿的形貌有两种，一种呈板片状（图版 II—1），似由磁铁矿氧化形成；另一种为束状，每个束由更细的“纤维”近于平行排列组成（图版 II—3），与纤铁矿的形貌极相似。可以推断，这种形貌的磁赤铁矿是由纤铁矿脱水结晶而成。

电子束沿板片状磁赤铁矿单晶（图版 II—1） $[01\bar{1}]$ 晶带轴方向入射的 SAED 花样如图版 II—2 所示，在该图上衍射点呈矩形排列。图 3 为其等轴晶系指数标定的衍射图，它是与图版 II—2 相对应的 $(01\bar{1})^*$ 倒易点阵平面。对图版 II—3 细束状磁赤铁矿进行的 SAED 分析得到了短弧状织构电子衍射花样（图版 II—4）。从以上分析测得了几个较强衍射点的的面间距值为 $d_{220} = 2.95 \text{ \AA}$, 2.55 \AA (311), 2.09 \AA (400), 1.73 \AA (422), 1.48 \AA (440) 等。求得该矿物晶胞参数平均值为 $a_0 = 8.35 \text{ \AA}$ 。

3.2.3 针铁矿 针铁矿的晶形多种多样，常见为针状（图版 II—5），或者以集合体的形式产出（图版 II—6）。也见有与 (021) 或 (101) 一致的星状双晶。

对针铁矿集合体进行的 SAED 分析得到了电子衍射花样（图版 II—7）。测算出 $d_{020} = 4.97 \text{ \AA}$, 2.65 \AA (130), 2.55 \AA (021), 2.46 \AA (111), 2.23 \AA (121), 1.91 \AA (041), 1.49 \AA (002, 250) 等几个较强衍射。指数标定后，按斜方晶系计算出该矿物晶胞参数为 $a_0 = 4.76$

图 4 锐钛矿^{*}(01 $\bar{1}$)^{*}倒易面Fig. 4. The (01 $\bar{1}$)^{*} reciprocal lattice section of anatase

4 结论

通过对郭山高岭土中 Fe、Ti 元素赋存状态的 AEM 研究, 可以得出:

1. 郭山高岭土中的 Fe、Ti 以吸附在高岭矿物颗粒表面或游离存在的铁、钛矿物以及结构铁、结构钛这两种形式存在。结构铁和结构钛仅占全铁和全钛的少部分, 大部分以铁、钛矿物形式产出。这就提供了可以降低铁、钛含量的基本前提和降低铁、钛可能达到的最低限度。实验证明, 用酸法或络合法可将高岭土白度提高到 82—87%。从而可以提高高岭土的品级和经济价值。

2. 郭山粘粒级高岭土中存在着风化过程各阶段的铁矿物, 其中常见者以赤铁矿、针铁矿为主。这些矿物的形成和演化与花岗岩母岩的高岭土化密切相关。在强烈化学风化作用下, 花岗岩中原生含铁矿物在氧化条件下由偏酸性水介质溶解出的 Fe^{2+} 经氧化形成非晶质的 $Fe(OH)_3$ 沉淀。老化后可向两个方向转化^[6], 一是形成针铁矿, 它进一步脱水晶化形成赤铁矿; 一是形成纤铁矿, 而纤铁矿在自然界中很不稳定, 很容易转变为磁赤铁矿, 本研究中所发现的细束状磁赤铁矿很可能是由纤铁矿演变而来的。

3. 研究区高岭土中 TiO_2 含量很低, 它们仅以极少部分作为结构钛参加到高岭矿物晶格中, 而大部分则以游离的锐钛矿形式出现。它是花岗岩中黑云母等暗色矿物中的 Ti 析离水解形成 $Ti(OH)_4$ 凝胶后沉淀脱水的产物。

参 考 文 献

- 1 Weaver C E. Mössbauer analysis of iron in clay minerals. *Sci.* 1967, 156: 504—508.
- 2 Jefferson D A et al. Electron microscopic and Mössbauer spectroscopic studies of iron-stained kaolinite minerals, *Clays and Clay Minerals*, 1975, 23: 355—360.

- 3 张天乐, 王宗良. 郭山高岭土矿床中高岭矿物的研究. 岩石矿物学杂志, 1992, 11(2):146—156.
- 4 Brindley G W and Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. 1980, 362.
- 5 JCPDS Mineral powder diffraction file data book. 1980.
- 6 Tamura T & Jackson M L. Structural and energy relationship in the formation of iron and aluminium oxides, hydroxides and silicates. Science, 1953, 117: 381.

Analytical Electron Microscopy (AEM) Investigation of the Mode of Occurrence of Iron and Titanium in the Guoshan Kaolin Deposit, Fujian Province

Wang Zongliang, Zhang Tianle

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Key words: kaolin; structural iron; structural titanium; microelectron diffraction(MED); analytical electron microscopy(AEM); mode of occurrence

Abstract

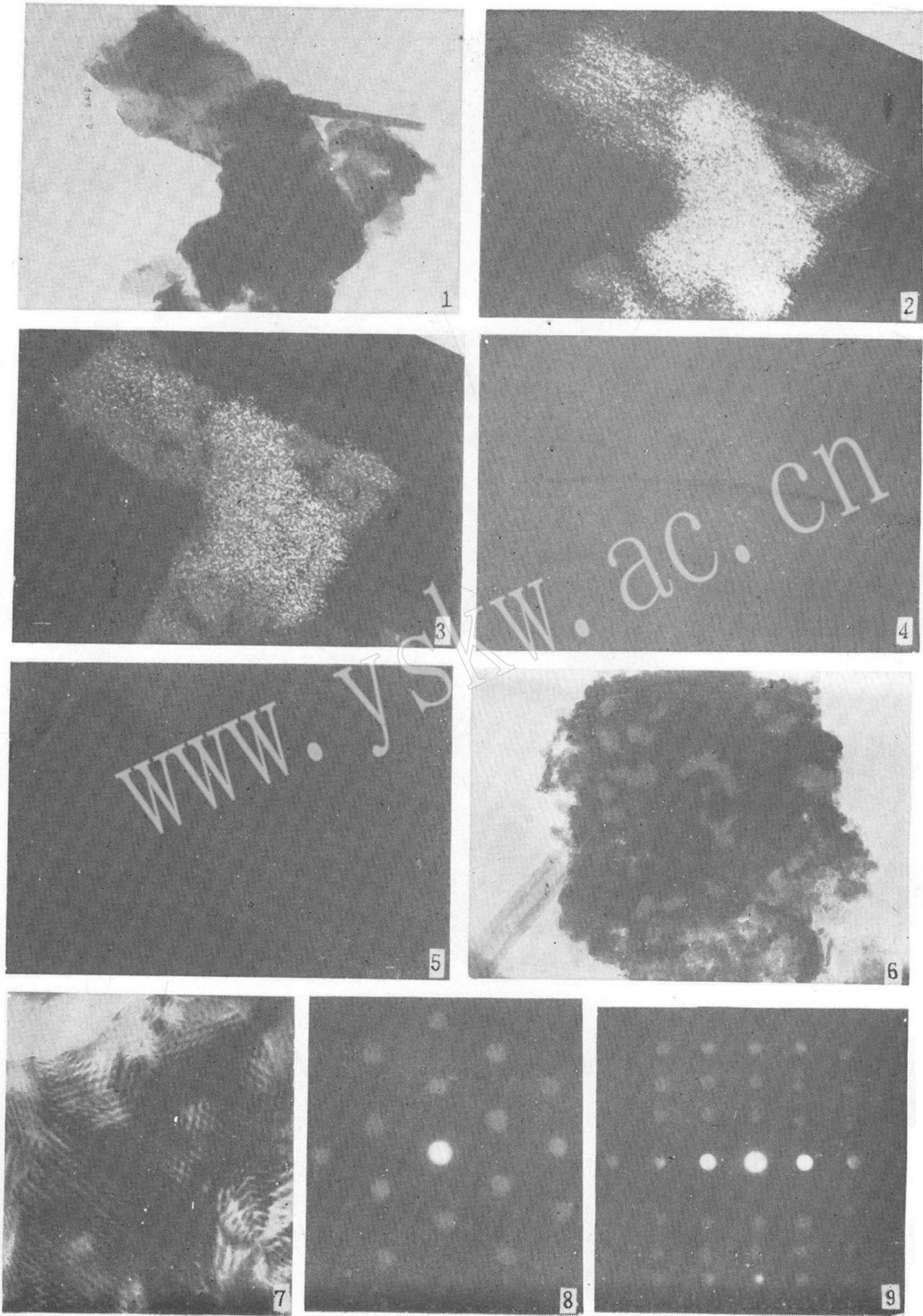
Using a transmission electron microscope equipped with an energy dispersive spectrometer(AEM), the authors have detailedly analysed and studied the mode of occurrence of iron and titanium in the kaolin deposit.

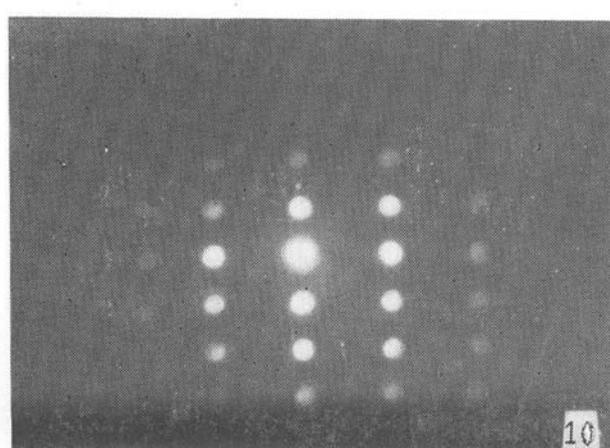
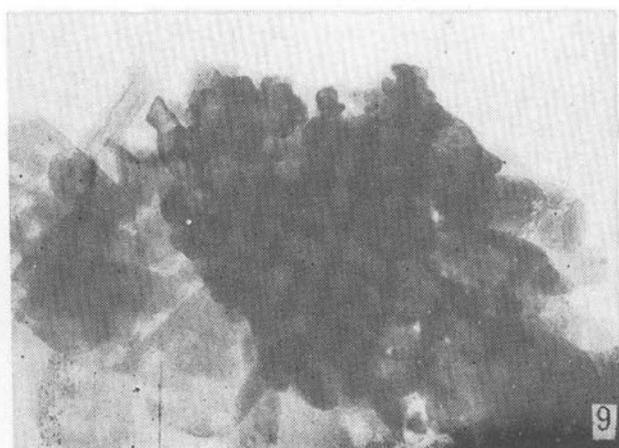
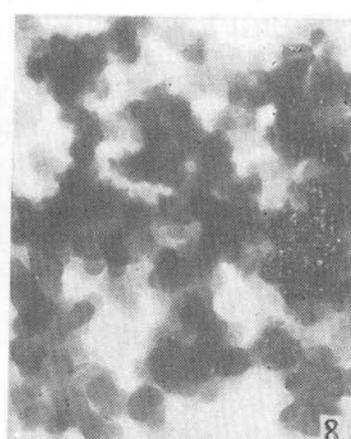
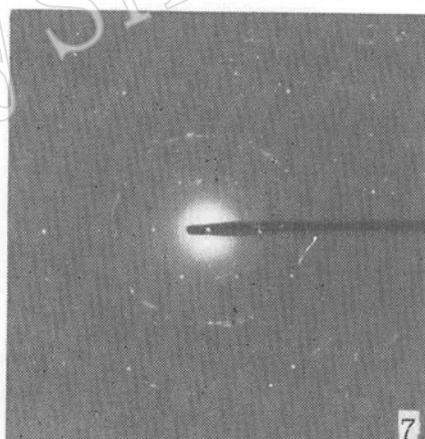
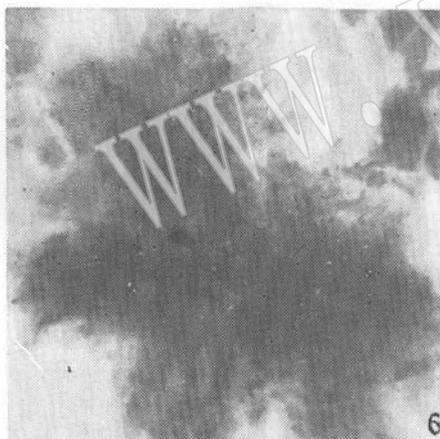
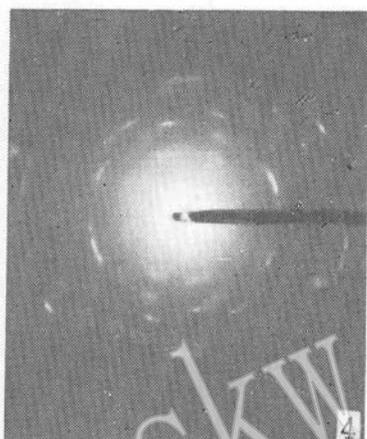
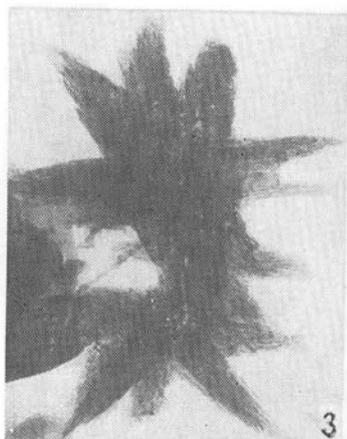
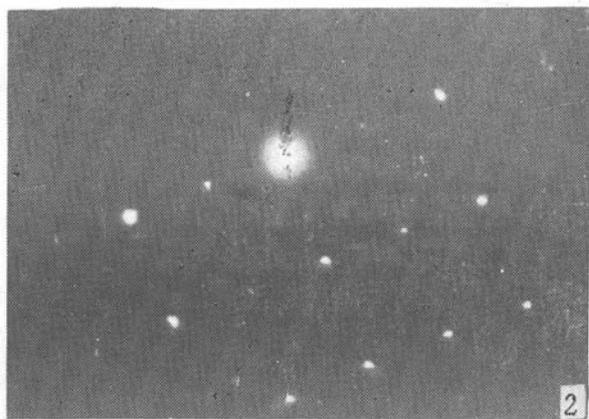
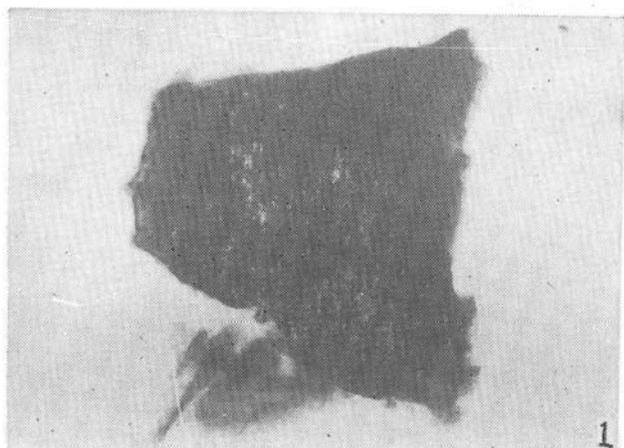
The AEM study has revealed two distinct forms of iron and titanium in the kaolin deposit:

(1) Fe^{3+} and Ti may substitute for Al in the octahedral layer and evenly distribute themselves throughout the lattice in the kaolin minerals, which convincingly suggests that Fe and Ti are structural components of the kaolin minerals, called structural iron and structural titanium respectively.

(2) There are separate iron and titanium minerals existing as impurities, such as hematite, maghemite, goethite and anatase. It is found that the iron minerals are present either as absorbed iron minerals on the surface of kaolin mineral flakes or as fine separate iron minerals, and that structural iron and structural titanium constitute only a small proportion, with most iron and titanium present as separate iron and titanium minerals.

Based on the above studies, the authors have presented in this paper a feasible technological process for reducing Fe and Ti content of kaolin, which provides a dependable scientific basis for improving the quality of kaolin, raising its economic value and putting the kaolin resources to rational use.





图版说明

图版 I

- 1 衬度均匀的片状高岭石和管状埃洛石 (实验号: 5838) TEM $\times 13000$
- 2 该矿物中Al元素面分布图象
- 3 该矿物中Si元素面分布图象
- 4 该矿物中Fe元素面分布图象
- 5 该矿物中Ti元素面分布图象
- 6 赤铁矿不规则粒状集合体 (实验号: 5894) TEM $\times 13000$
- 7 具有波纹花样的薄片状赤铁矿 (实验号: 4756) TEM $\times 13000$
- 8 赤铁矿[001]晶带MED花样 (实验号: 5904)
- 9 赤铁矿[212]晶带MED花样 (实验号: 5900)

图版 II

- 1 板片状磁赤铁矿 (实验号: 6074) TEM $\times 60000$
- 2 磁赤铁矿[011]晶带的SAED花样
- 3 细束状磁赤铁矿 (实验号: 6119) TEM $\times 100000$
- 4 细束状磁赤铁矿短弧状织构SAED花样 (实验号: 6124)
- 5 呈针状的针铁矿 (实验号: 4261) TEM $\times 28000$
- 6 针铁矿的集合体 (实验号: 5931) TEM $\times 60000$
- 7 上述针铁矿多晶SAED花样 (实验号: 5932)
- 8 胶状铁, 为小球状集合体 (实验号: 3413) TEM $\times 60000$
- 9 锐钛矿的微粒球状集合体 (实验号: 5381) TEM $\times 100000$
- 10 上述锐钛矿的MED花样 (实验号: 6022)