

河南小关低品位铝土矿矿物 成分的扫描电镜研究

杨 冠 群

(郑州轻金属研究所)

关键词: 铝土矿; 品位; 扫描电镜; 河南

提 要: 本文用扫描电子显微镜和能量色散谱仪对河南小关低品位铝土矿的主要矿物成分及其微观结构进行了观察分析, 并与高品位铝土矿进行了比较, 发现有如下特点: 低品位铝土矿的矿物成分复杂, 常见多种矿物共生; 铝矿物主要为硬水铝石, 晶体化程度较差, 或晶形不完整; 结构比高品位铝土矿致密; 淋滤次生孔洞及结晶完好的次生软水铝石晶体较少。

南斯拉夫学者S. 拉霍德尼 (S. Lahodny) 于1972年发表了第一批铝土矿的扫描电子显微镜 (SEM) 资料, 接着用SEM研究铝土矿的研究者越来越多。匈牙利学者G. 巴多西 (G. Bardossy) 等经过两年的努力, 研究了二十多个国家的65种铝土矿样品, 于1977年发表了一篇较为完整的铝土矿SEM资料^[1]。

国外的研究工作, 多以软水铝石或三水铝石型矿床为主, 较少涉及硬水铝石型矿床。而国内见到的几篇硬水铝石型矿床的SEM资料^[2,3,4], 则着重于高品位铝土矿。

矿石逐渐贫化是工业发展的必然趋势, 从而引起了人们对低品位矿开发利用的广泛重视。本文用SEM和能量色散谱仪 (EDX) 对河南小关低品位铝土矿的矿物成分, 各矿物相的微观结构, 杂质元素的分布状态等进行了初步探讨。并与高品位矿略作比较, 以期揭示它们不同工艺加工特性的微观依据。

一、研究 方 法

小关铝土矿床是河南巩县铝土矿带的一个矿区, 属卡斯特古风化壳沉积型, 处于嵩峻背斜北翼, 是我国大型铝土矿之一。其含矿岩系属上石炭统, 下伏基岩为中奥陶统灰岩, 上覆太原统生物灰岩及其底部煤层。铝土矿层位于含矿岩系的中上部。含矿岩系自上而下为: 炭质硬质粘土; 铝土矿; 夹有铝土矿的浅灰白硬质粘土; 灰白或浅绿硬质粘土; 铁质硬质粘土; 杂色硬质粘土。

本文只讨论铝土矿层。矿层中略具水平层纹。一般上部颜色较浅, 分层现象较为明显, 结构多豆鲕状、碎屑状; 愈往矿层深部, 颜色愈深, 分层现象也愈不明显, 结构多呈致密块状或半粗糙状。本研究从现场分层采样, 进行人工筛选。在获得相应的化学成分分析和物相分析数据后, 选出代表性矿样进行试样制备: 破碎至块度小于10毫米, 选择具有代表性新鲜断口作为观察面, 将试样用D-550导电银胶粘附在铜试样台上; 在JEE-4X真空镀膜机上喷镀10—15毫微米厚度的碳导电层, 个别试样为了获得较高分辨率的二次电子象, 用JFC-1100离子溅射仪镀金导电层。用JSM-35C型SEM观察并拍摄二次电子形貌象, 用与之联用的PV-9100

型EDX分析, 观察各微区原位化学成分。根据矿物的形貌特征^①, 化学成分, 并参考X-射线衍射的物相分析结果, 确定矿物组成、微观结构特征及杂质元素分布状态等。

二、研究结果

根据不同的宏观特征, 在小关铝土矿床挑选了青色致密状、棕色细蜂窝状、灰色土质状、铁红色致密状以及豆鲕状等五种较低品位的试样。其化学组成与附近地区较高品位试样的比较列于表1。

主要矿物成分与高品位矿的比较见表2。

表1 小关铝土矿化学组成举例*

Table 1. An example of chemical composition of the Xiaoguan bauxite

试 样		主 要 化 学 成 分(重量%)					
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	灼碱	A/S
I	1	64.7	13.6	2.2	3.0	13.7	4.76
	2	64.6	13.7	3.0			4.72
II	3	72.5	3.3	4.6	3.9	14.6	22.0
	4	70.3	9.4	0.9	3.5	13.6	7.5

* 郑州轻金属研究所分析。

I—较低品位试样; II—较高品位试样。

表2 小关铝土矿矿物成分*

Table 2. Mineral composition of the Xiaoguan bauxite

试 样		主 要 矿 物 成 分 (%)						
		硬水铝石	高岭石	针铁矿	赤铁矿	金红石	锐钛矿	伊利石、叶腊石、方解石、云母等
I	1—2	50—70	5—15	1—5		1—5		5—20
II	3	81.9	高岭石少许 石英1.2	3.6	1.9	2.0	2.3	各少许
	4	76.0	高岭石3.2 石英0.7	0.4	0.6	0.9	2.5	伊利石12.5 叶腊石1.5

* 郑州轻金属研究所分析。菲利普X-射线衍射仪, CuK α 辐射。

I—较低品位试样; II—较高品位试样。

SEM观察结果分述如下:

1. 铝矿物

上述五种不同宏观特征的小关铝土矿样, 除杂质矿物含量有所差别外, SEM下观察到的

① 杨冠群, 1985, 我国铝土矿主要矿物成分的扫描电镜图谱。

铝矿物微观结构没有明显的差别。这与河南新安铝土矿的高品位矿情况有所不同。后者不同宏观特征的矿样具明显不同的微观特征^①。

小关低品位矿的铝矿物主要是硬水铝石，其微观结构比较致密，晶体形状很不典型，往往与粘土矿物胶结在一起，没有明显的晶界，如照片1所示。部分硬水铝石晶体星散分布于粘土为主的基质中，被紧密镶嵌。部分晶体呈次滚圆状一次棱角状，有一定的浑圆度，晶体粒度10—20微米，表现出铝土矿石经破碎搬运再堆集而成的迹象。堆积过程中，有些空隙被粘土矿物紧密充填，甚至相互胶结；有些空隙中的充填物经长期淋滤，硅质流失，形成孔洞，如照片2所示。个别孔洞中已有次生晶体发生，如照片3。但是，与高品位矿相比，低品位矿中这种次生孔洞和次生晶体数量很少，晶体较细，形状也不够典型，这一现象反映了从低品位矿到高品位矿的淋滤富集过程。

照片4是附近贾家洼高品位矿中的淋滤次生孔洞和孔洞中的次生晶体，大晶体达200微米以上，比小关低品位矿的铝矿物约大20倍。照片5是贵州修文高品位铝土矿的次生晶体。其晶体粒度也比小关矿的大得多，晶形也完整得多。在山西孝义、河南新安等矿中，都较容易见到这种现象。这些矿床中往往还含有少量软水铝石或三水铝石，这些矿物也大都集中在这种次生孔洞之中。

小关铝土矿床中还存在大的致密块状硬水铝石，表面留有平行磨擦痕，可视为短距离搬运的依据之一。这部分晶体所占比例很小，约为铝矿物的5%左右，其孔隙率低，比表面积小，可能溶出性能比其他形态的晶体差。

2. 铁矿物

对于氧化铝生产工艺，铁的存在形态不十分重要。但对酸法除铁过程至关重要。目前铝土矿酸法除铁生产高级耐火材料或直接电解生产铝硅合金的研究，引起了国内外广泛的重视，资料认为^[6]，铁在铝土矿中的存在形态与除铁效果有着密切的关系。

小关铝土矿中的铁主要以针铁矿、赤铁矿、钛铁矿等形式存在，也有少量黄铁矿和铁铝榴石。照片6的中央六方板片状晶体聚集成书册状结构，是其中赤铁矿的典型形态之一，其

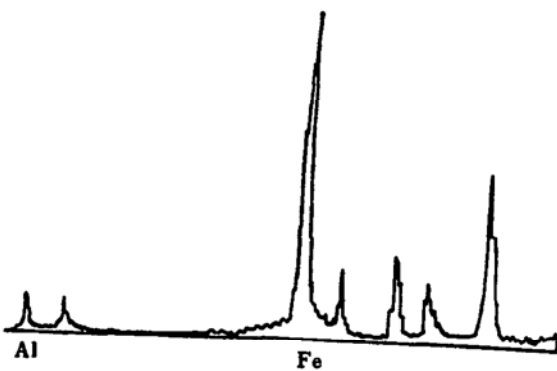


图1 照片6的EDX分析结果(加速电压25kV)
Fig. 1. Result of EDX analysis of photograph 6. (Accelerate voltage, 25kV)

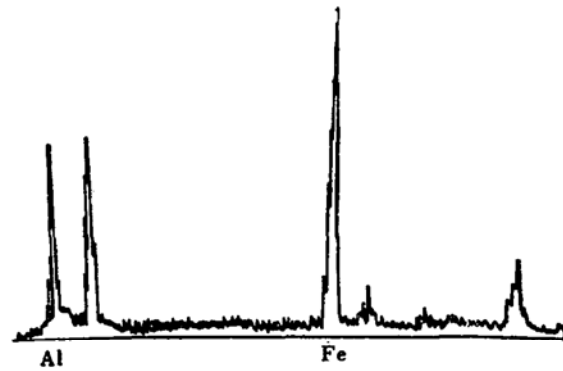


图2 照片7的EDX分析结果(加速电压25kV)
Fig. 2. Result of EDX analysis of photograph 7. (Accelerate voltage, 25 kV)

① 杨冠群, 1983, 河南新安铝土矿微观结构的初步探讨. 河南冶金地质, №1.

晶形比较完整,成分也较纯。图 1 是 EDX 分析其化学成分的结果。图谱中的金谱线系样品制备镀的金导电层所致。照片左上角鲕粒状结构是赤铁矿的另一种形态,成分也较纯。棕色细蜂窝状试样中有较多溶蚀孔洞,孔洞中往往聚集这种鲕粒状结构的赤铁矿。

另一种主要的铁矿物是针铁矿。在小关矿中,针铁矿所占比例往往比赤铁矿更高。针铁矿的化学成分中总不同程度地含有铝。铝和铁相互形成类质同象代换。有些以铁为主,铝置换铁在晶格中的位置,晶体保留纯针铁矿的晶形;有些以铝为主,铁置换铝在晶格中的位置,晶体保留纯水铝石的晶形;但更多的是处于二者之间,形成一系列过渡形态。照片 7 是针铁矿晶体形象。中心的斜方晶体含铁较高,可视为以铁为主的针铁矿。其 EDX 成分分析结果如图 2。左边有纵向晶纹的假六方柱状晶体含铁量较低,可视为以铝为主的铝针铁矿。这种以铝为主的铝针铁矿,要用酸法除去其中所含的铁是比较困难的。因此,小关铝土矿用常规方法进行酸法除铁,除铁程度达到含氧化铁 0.3% 以下是一个难题。

还有少量的铁以钛铁矿形式存在。这些钛铁矿中含有铝,故应称之为铝钛铁矿。其中铝含量的变化范围较大。照片 8 是其二次电子形貌象,似陆源碎屑物质。

有更少量的铁以黄铁矿或铁铝榴石形式存在。这些矿物往往有较好的晶形。其分布往往在铝土矿层的深部。浅部的铁大多已完全氧化。

3. 粘土矿物

小关铝土矿中的粘土矿物较为复杂。其主要为高岭石,结构一般比较致密,在 3000 倍扫描电子显微镜下也难以发现孔洞。一部分分散分布于硬水铝石晶体之间,起填充或胶结作用。也有大片集中分布的,呈显微鳞片状晶体。

少量粘土矿物为多水高岭石,在 8000 倍电子显微镜下可以看到其典型的管状晶体,如照片 9 所示。

在铝土矿层的上部,与炭质硬质粘土相衔接处,往往多豆鲕状结构,豆鲕内部成分以高岭石为主,有时高岭石、硬水铝石或地开石相间组成同心环带。豆鲕内一般结构致密,坚硬,难以破碎,大者几毫米,小的几十微米。作者采集铝土矿层上部的试样做破碎筛分试验,最后难以破碎留于筛上的几乎全是这种豆鲕。高品位矿中也有鲕粒,但成分多以软水铝石为主,并有溶蚀孔洞,孔洞中往往聚集结晶很好的次生软水铝石晶体,结构较疏松,易于破碎。低品位矿与高品位矿鲕粒结构也有差别,可见豆鲕内部同样存在淋滤富集过程。照片 10 是小关铝土矿中的一个鲕粒,成分以高岭石为主,照片基本显示了其致密坚硬的特征。

小关铝土矿伊利石含量较高,钾主要赋存于伊利石之中,其晶体呈薄片状,比高岭石略粗,结构略疏松。照片 11 是其典型形貌之一。

4. 钛矿物及其它矿物

钛除少量以上述钛铁矿形式存在外,主要以锐钛矿和金红石存在。它们为陆源碎屑物质,其成分较纯。照片 12 是其中一个金红石碎屑。

其它矿物有叶腊石、电气石、方解石和锆石等。锆石常见次圆状或次棱角状。有较明显的磨蚀痕。

三、小 结

较低品位的小关铝土矿与高品位铝土矿相比,有如下几个特点:

1. 矿物成分较为复杂, 往往多种成分共生, 或相互胶结, 无明显晶界, 呈致密结构。
 2. 铝矿物主要为硬水铝石, 晶体化程度较差, 或晶形不完整, 多见次圆状或次棱角状, 可能为碎屑经搬运再沉积而成。与高品位铝土矿相比, 较少淋滤次生孔洞及结晶完好的次生软水铝石晶体。
 3. 铝土矿上层的豆鲕状结构, 成分以高岭石为主, 致密坚硬。
- 衷心感谢杨晓雯及有关化验人员给予的支持和配合。

参 考 文 献

- [1] Bardossy, G. 1978. Scanning electron microscope study of bauxite of different ages and origins. *Clays and Clay Minerals*, vol. 26, no. 4, p. 254—262.
- [2] 杨冠群, 1984, 平果铝土矿微观结构的研究。地质与勘探, no. 10, p. 21—24。
- [3] 杨冠群, 1985, 山西孝义铝土矿扫描电镜研究。矿物学报, vol. 5, no. 3, p. 285—288。
- [4] 杨冠群, 1985, 四川铝土矿物质成分的扫描电镜研究。矿物岩石, vol. 5, no. 4, p. 90—96。
- [5] 杨冠群, 1984, 拉南铝土矿酸法除铁可能性的研究。耐火材料, no. 2, p. 24—28。

Scanning Electron Microscope Study of the Mineral Compositions of Low-tenor Bauxites from the Xiaoguan Deposit, Henan

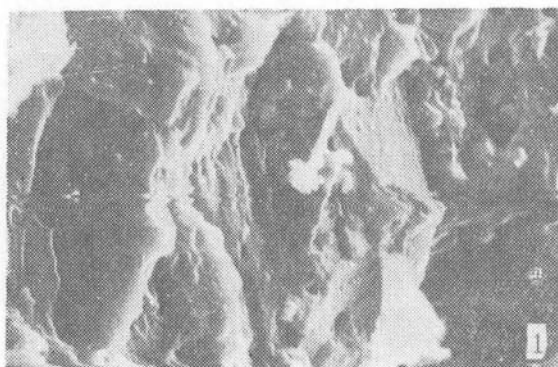
Yang Guanqun

(Light Metal Research Institute, Zhengzhou)

Key words: bauxite; tenor; scanning electron microscope; Henan

Abstract

The main mineral compositions and microstructures of the low-tenor bauxites from the Xiaoguan deposit, Henan province have been studied with SEM and EDX. These bauxites have been compared with the high-tenor bauxites. It is considered from this that for the low-tenor bauxites the mineral compositions are more complex; several kinds of mineral association are common; the main aluminium mineral is diaspore, but it is lower in purity; the microstructure is more compact than that of the high-tenor bauxites. There are less secondary leaching holes; the crystallinity is also lower. It may be one of the reasons why the performance of technical processing for the low-tenor bauxites is less.



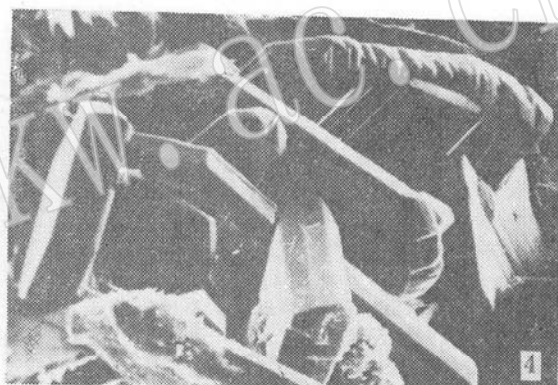
照片 1. 小关铝土矿的致密状硬水铝石 $\times 3000$



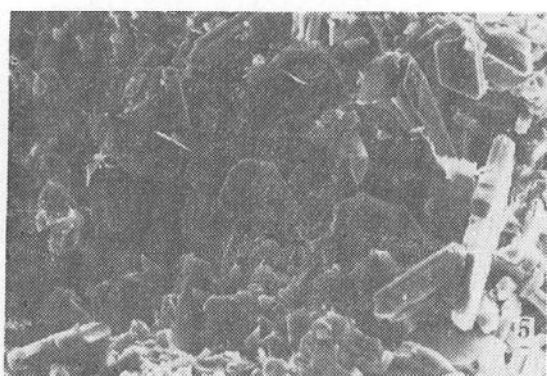
照片 2. 小关铝土矿的碎屑状硬水铝石晶体及其周围的孔洞 $\times 5000$



照片 3. 小关铝土矿中出现的次生水铝石晶体 $\times 5000$



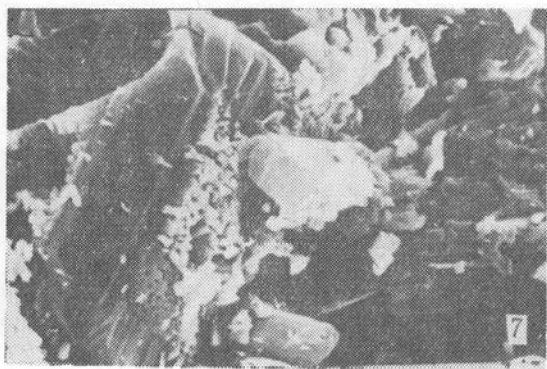
照片 4. 贾家洼铝土矿中的淋滤次生孔洞及次生晶体 $\times 430$



照片 5. 修文铝土矿中的淋滤次生孔洞及其次生晶体 $\times 1000$



照片 6. 小关铝土矿中的赤铁矿 $\times 5000$



照片 7. 小关铝土矿中的针铁矿 $\times 5000$



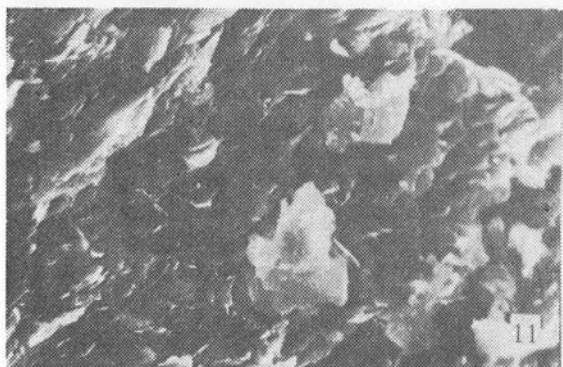
照片 8. 小关铝土矿中的钛铁矿 $\times 10000$



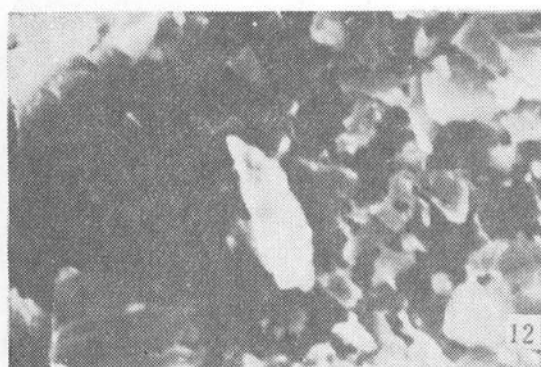
照片 9. 小关铝土矿中的多水高岭石 $\times 8000$



照片 10. 小关铝土矿中的高岭石豆鲡 $\times 30$



照片 11. 小关铝土矿中的伊利石 $\times 2000$



照片 12. 小关铝土矿中的金红石 $\times 10000$