



X射线衍射法在平果铝土矿矿物研究中的应用

广西冶金地质研究所 梁中章

近年来,我们承担广西平果大型堆积铝土矿物质成分研究工作,以衍射法为主要手段,对铝、硅、铁多相混合物以及细分散偏胶体粘土矿物、铝矿物的同质多相变体进行了以定性为主并大致定量的研究。200多份X射线衍射资料表明,衍射法具有分辨率和分析精度较高、掠射角的极限低等特点,适于鉴定低到中等角度衍射线的矿物,对多相混合物以及矿物定量估计等方面为其他方法所不及。

对多相混合物的鉴定

平果铝土矿矿石中有20多种矿物密切共生,它们的物理性质、光学性质、化学成分很相似,因此,使用光学、热学以及其他方法研究均较难区别,X射线衍射法则解决了这一难题,显示了该法对多相混合物进行快速、准确鉴定的优越性。

1. 鉴定方法和步骤 以一水硬铝石为主的四相混合物的鉴定为例(图1)。

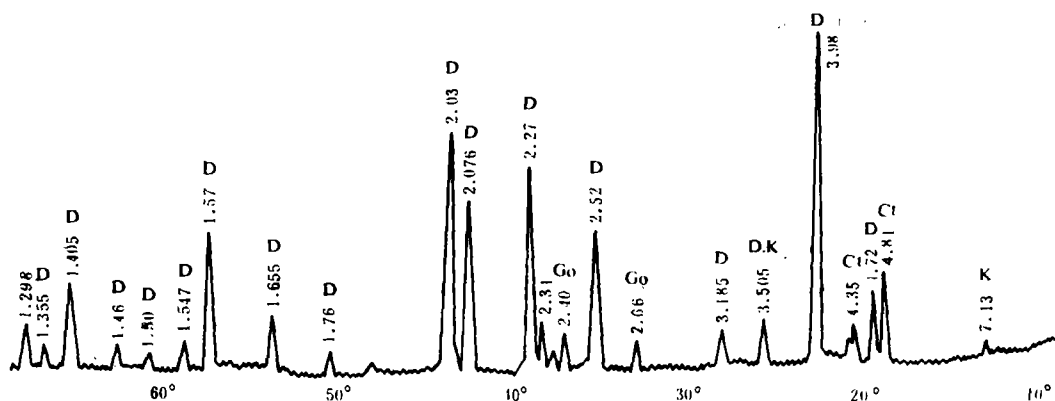


图1 一水硬铝石+三水铝石+针铁矿+高岭石的X射线衍射图

(地质部地质科学院X光室分析)

D——一水硬铝石; Ct——三水铝石; Go——针铁矿;

K——高岭石; 辐射—Cu, K α ; 强度—35KV、14mA

首先在衍射图上选出最强的谱线3.98 Å,对照《矿物X射线粉晶鉴定手册》^[3]索引,在索引中找到具3.98 Å相近谱线的数个矿物。因试样是铝土矿石,很容易在这数个矿物中初步定为一水硬铝石,衍射图上另一强线2.03 Å和2.52 Å也和索引中一水硬铝石的特征谱线吻合,因此定为一水硬铝石的可能性已相当大。接着,以一水硬铝石的标准粉晶数据和衍射图进行全面对比,把吻合的谱线逐一“消去”(在衍射峰尖上注明)。

通过对比,吻合的谱线共16条。主矿物定为一水硬铝石的依据相当充分。

消除主矿物的谱线后,在剩余的谱线中选择最强的谱线4.81 Å,按上法,初步定为三水铝石。此外,4.35 Å也是三水铝石的特征谱线。该矿物本身只具备二条特征谱线,都已吻合。再结合试样的产出特征、共生组合分析,第二种矿物为三水铝石无疑。

按照类似方法,根据2.66 Å、2.40 Å二谱线

确定第三种矿物为针铁矿。此二谱线较弱,和针铁矿含量不高有关,结合化学成分(含 Fe_2O_3)分析,针铁矿的鉴定也是可靠的。至此,尚余 $7.13\text{\AA}$ 极弱谱线,但很特征。铝土矿矿石中普遍存在高岭石,化学成分含二氧化硅,因此虽根据一极弱谱线也可确定高岭石。

全部谱线合理解释的结果,确定试样的四相为:主矿物—水硬铝石,次为三水铝石、针铁矿和高岭石。

此试样曾进行过X粉晶分析,只出现—水硬铝石谱线,说明在对多相混合物的鉴定方面,衍射法远胜于德拜法。

2. 几点说明

(1) 对多相混合物鉴定时,各相必须具有足以获得谱线的最低含量。对一般矿物来说,最低含量约为 $3\sim 10\%$ 。如上例,针铁矿含量约为 10% ,三水铝石、高岭石含量约 $3\sim 5\%$,均出现谱线,不过,这一界限在很大程度上由物质的衍射能力决定,不同矿物差别甚大。如衍射能力很强的石英,鉴定的最低含量为 1% ,非晶质玻璃中的金则为 $0.1\sim 0.5\%$ 。

(2) 混合物中各相物质的相应谱线强度还取决于该物质在混合物中的含量。不同矿物谱线的叠加亦可使谱线强度增大,鉴定时应具体分析。

此外,使用X射线粉晶分析标准谱线表对X

射线衍射图谱进行鉴定时,必须考虑衍射图上低角度的谱线比德拜图的相应谱线强,而高角度的谱线则相应弱这一系统误差因素。在进行矿物定量估算时更须注意。

(3) 结合多相混合物的产状、矿物共生组合关系、化学成分等因素考虑,可使鉴定结果更为可靠。

(4) 必要时辅以显微镜观察、差热分析、红外光谱等手段,以便对比验证。

对细分散及偏胶体粘土矿物的鉴定

平果铝土矿矿石中含有10多种化学成分相近的粘土矿物。其中仅高岭石含量较高,并存在单矿物岩,较易鉴定;其余矿物多在 5% 以下或偶见,但多呈细分散或偏胶体状。在衍射图谱上低角度(小于 12°)范围都有明显的特征谱线,如含铁绿泥石($7.05\sim 7.15\text{\AA}$ 、 $13.6\sim 14.3\text{\AA}$)、水云母($10\sim 14\text{\AA}$)、叶腊石($9.1\sim 9.2\text{\AA}$)、蒙脱石($14\sim 15\text{\AA}$)、钠斜沸石($9.3\text{\AA}$)、变叙永石($7.2\sim 7.5\text{\AA}$)等(据G. W. 布令得利、D. M. 马克—爱文)。使用X射线衍射法能较准确地鉴定。

1. 水云母粘土岩的鉴定 图2最强线 $10.199\text{\AA}$ 为水云母的特征谱线,此外尚有5条水云母谱线,主矿物显然为水云母。次要矿物为高岭石,拥有6条谱线。低角度区的 $15.644\text{\AA}$ 为蒙脱石特

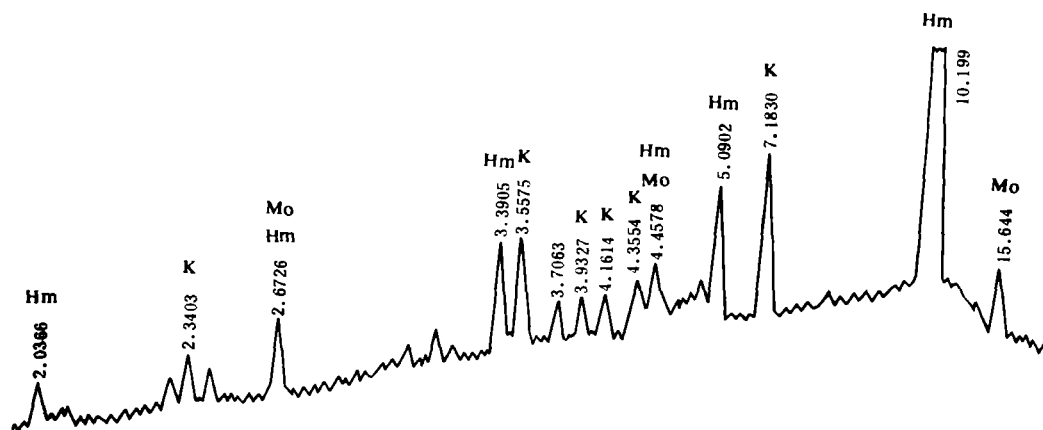


图2 水云母+高岭石+蒙脱石的X射线衍射图
(华北地质研究所分析)

Hm—水云母; K—高岭石; Mo—蒙脱石

征谱线,再结合另外二条和水云母相重叠的谱线分析,可以定为蒙脱石。本区蒙脱石罕见,其他手段尚未发现,鉴定依据尚欠充分。

2. 叶腊石的鉴定 手标本为灰白色,粘土岩

状。据图3 X射线衍射结果,主要矿物为叶腊石(共6条谱线)、一水硬铝石,次为高岭石。因叶腊石本区少见。为了慎重起见,曾辅以红外光谱分析,得到了确证。

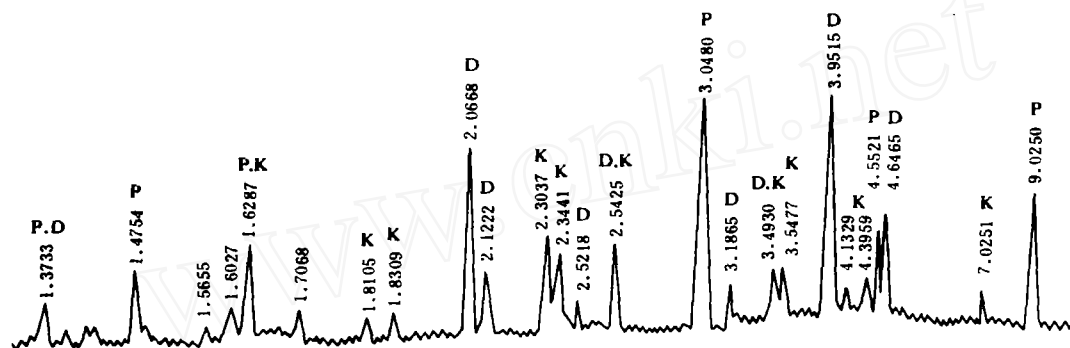


图3 叶腊石+一水硬铝石+高岭石的X射线衍射图

(化工部曙光研究所分析)

P—叶腊石; D—一水硬铝石; K—高岭石

3. 偏胶体高岭石的鉴定 该试样化学成分为: Al_2O_3 54.57%、 SiO_2 26.42%、 Fe_2O_3 8.47%、烧失量12.42%。镜下大约一半矿物呈偏胶体状,另有30%一水硬铝石和10%的针铁矿。

X射线衍射分析结果见图4。主矿物是高岭石,次为一水硬铝石、水云母和针铁矿。显然镜下所见偏胶体矿物即为高岭石。

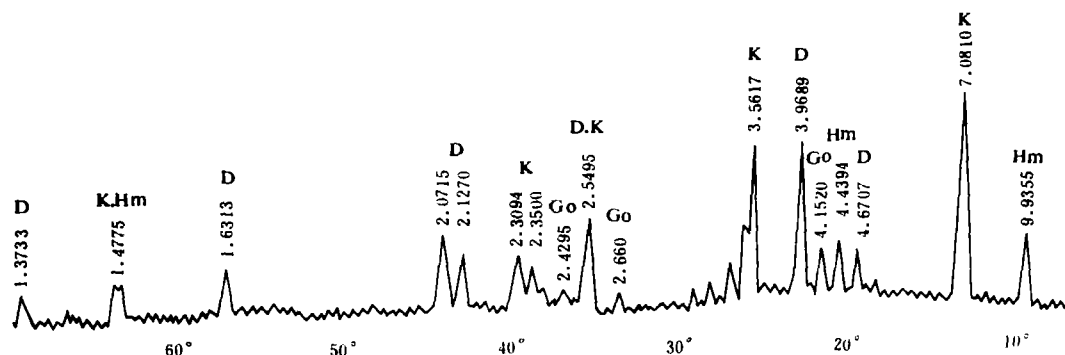


图4 高岭石偏胶体+一水硬铝石+水云母+针铁矿的X射线衍射图

(化工部曙光研究所分析)

K—高岭石; D—一水硬铝石; Hm—水云母; Go—针铁矿

4. 矿石胶结物成分的鉴定 平果堆积铝土矿石,由碎屑和胶结物(以1毫米为界)组成,约各占一半。由于拜耳法生产氧化铝不需选矿,碎屑矿石和胶结物一并参加溶出,因此,胶结物成分的研究也很重要。

图5为胶结物试样的X射线衍射图,主矿物

为三水铝石,次为一水硬铝石、高岭石和针铁矿。

对铝矿物同质多象变体的鉴定

铝的单水和三水氧化物均有两个同质二象变体。一水硬铝石和一水软铝石是铝的单水氧化物,二者光学性质极其相似,显微镜下难以区分。但

这两种矿物具有不同特征的X射线, 因此可利用衍射法加以鉴定。

一水软铝石是国外许多大型铝土矿的主要成

分, 较易溶出, 而在平果铝土矿床200多张衍射图中, 仅一张发现一水软铝石的6.23 Å极弱谱线, 说明该矿床不存在(或极微)一水软铝石。

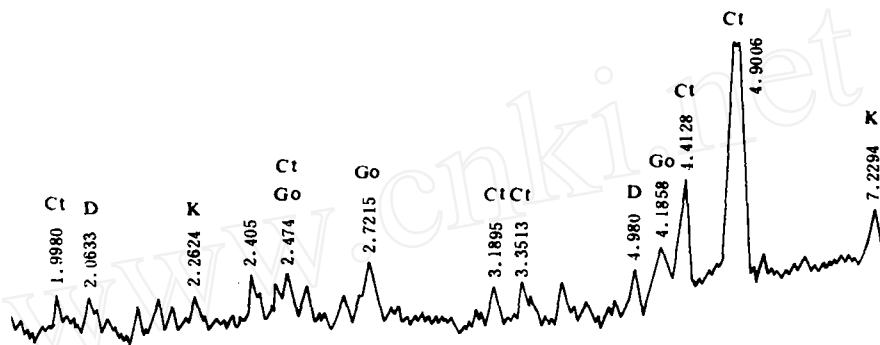


图5 铝土矿胶结物的X射线衍射图

(华北地质研究所分析)

Ct—三水铝石; D——一水硬铝石; K—高岭石; Go—针铁矿

湃铝石是铝的三水氧化物, 过去被认为是人工矿物, 而在自然界中发现, 并开始报道于1962年(Wall等), 后在国外又有多次发现。但我国迄今未见有正式发现的报道。图6为平果矿区发现的湃铝石和一水硬铝石共生的标本试样X射线

衍射图。最强谱线4.7566 Å为湃铝石的特征谱线, 此外还有4.4404 Å、3.2320 Å二谱线。其他为一水硬铝石的谱线。冶金部天津地质调查所刘长龄工程师以同法也发现该矿胶结物中有湃铝石。

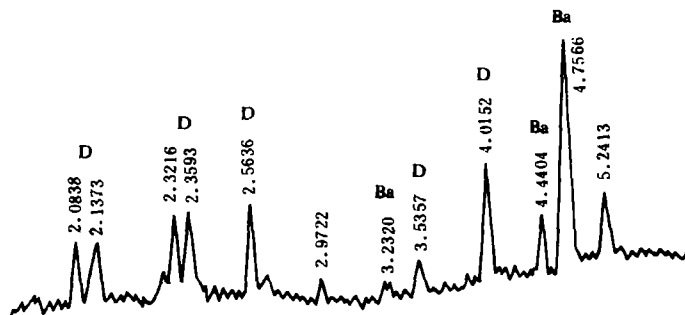


图6 湃铝石 + 一水硬铝石X射线衍射图

Ba—湃铝石; D——一水硬铝石

矿物相定量分析探讨

研究广西平果铝土矿矿物的过程中, 我们除以X射线衍射法作为矿物定性的主要手段外, 还以其作为矿物定量的辅助手段进行了一些探讨。大量的定性资料表明, 该区4种主要矿物(占矿物总量的95%左右)一水硬铝石、高岭石、针铁矿、三水铝石的衍射能力相近, 各具有多条特征

谱线, 在矿石混合样品的衍射图谱中互不重叠, 因此, 在进行定性的衍射图谱上可同时进行粗略的定量估算。但由于灵敏度低(一般能测定的最低含量>3%)、精度不高(测定的绝对误差视矿物含量不同而在5~10%或更大)、因此采用精度较高的化学物相法为定量的主要手段。值得指出的是, 对粘土岩矿石、铁铝粘土岩矿石以及矿石胶结物进行定量时, X射线衍射法是必不可少的。

因其成分主要是粘土矿物, 结晶细小或呈隐晶质至偏胶体状, 光学性质、化学成分、溶解性能均有许多相似之处。不宜使用化学物相法、化学成分换算法以及显微镜下测定, 而X射线衍射法最为有效。如上述对水云母粘土岩的鉴定(见图2)。主要矿物水云母和高岭石能准确定性并大致定量。这两种矿物的预脱硅性能相差很大, 高岭石高达80~90%, 而水云母仅40~50%。矿物的预脱硅性能和矿石溶出及工艺过程有密切关系。经X射线衍射分析等方法查定, 该区粘土矿物以高岭石为主, 水云母很少, 为工艺设计提供了有意义的资料。

当然, 无论是传统的还是现代的定量方法都不是万能的。衍射法有其独到之处, 但由于矿物之间衍射能力的差异、矿物结晶程度、样品粗细、风化强弱以及仪器性能、实验条件等的影响, 定量精度尚不能尽如人意。国外计算机自动化的衍射仪已广泛应用于粘土矿、铝土矿、铁矿石的矿物相定量, 我国对该法应用的潜在前景是很大的。

结 语

我国是世界上一水硬铝石型铝土矿储量最多的国家, 主要分布在广西、河南、山西、贵州、山东、云南等省(区); 其中以平果铝土矿规模最大。各地的粘土矿矿物成分有许多相似之处, 主

要的区别是平果铝土矿属高铁—水硬铝石型, 含铁矿物较多, 其他地方的铝土矿均属高铁—水硬铝石型, 含高岭石等粘土矿物较多。粘土类矿物的特征谱线多出现在低角度区, 衍射法可获得低至 3° 的掠射角, 用来研究外省的高硅—水硬铝石型矿石更为适宜。我们对贵州修文、河南新安两地铝土矿的研究中再次证明, 这种准确、快速、简便的现代测试方法对其他矿种也同样适用, 对多相混合物的鉴定远胜于其他方法, 因此, 在矿物测试领域具有重要的地位和广阔的应用前景。

本文所使用的X射线衍射资料为有关院所协助分析。引用了“广西平果铝土矿(那豆矿区)堆积矿石物质成分研究总结报告”的有关资料并得到王韦玉工程师指导, 在此一并致谢。

参考文献

- [1] G. W. 布令得利, D. M. 马克—爱文等, 1959, 粘土矿物的晶体构造与伦琴射线鉴定法, 科学出版社
- [2] B. H. 米赫耶夫, 1965, 矿物伦琴射线鉴定手册, 中国工业出版社
- [3] 中国科学院贵阳地球化学研究所, 1978, 矿物X射线粉末鉴定手册, 科学出版社
- [4] J. Zussman(董瑞节译), 1977, X射线衍射分析
- [5] Г. А. Соренко(刘玉山译), 1978, 矿物原料定量物相分析的现代方法

淘洗后的砂金样品要及时烘干

砂金样品, 尤其是砂钻样品, 常会有工具铁屑混入。淘洗后的灰砂如不及时晒干或烘干, 而直接装入袋内, 因潮湿形成铁的氧化物将附在金的表面。小的铁屑、褐铁矿和电磁性矿物有时还粘在金的颗粒上。当用磁选分离样品时, 金便进入电磁性甚至强磁性部分中, 从而降低了金的品位。这种现象在南方尤其严重。据湖南某地5000个见金样品的统计, 电磁性部分见金1146个, 占22.92%; 强磁性部分见金853个, 占17.06%。

我们对古龙干河砂金矿品位大于 $0.05\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的174个钻孔共2389个样品的电磁性部分, 用1:1盐酸进行溶解处理。见金的有121个钻孔, 占69.54%, 品位平均相对误差4.05%。其中一钻孔基本分析金

重27.73毫克, 酸溶后获电磁性金3.46毫克, 品位相对误差为26.06%。

在样品检查过程中还发现被铁染的多是大颗粒的金。

室内分离时采用化学溶解法, 可以回收因铁染而具电磁性的金, 但有以下弊端: 一不经济, 消耗大量的化学药品; 二影响分离效率; 三破坏了样品的自然状态, 有的矿物被溶解掉, 样品不能做详细分析和综合研究。

为使样品中的金不被铁质污染, 淘洗后的灰砂要及时晒干或烘干。样品要严防受潮。烘烤时, 注意温度不要过高, 升温不宜过急, 以防金粒流失。

(李宝华 供稿)