

贵州修文铝土矿床显微结构 及其堆积特征和次生富集现象

杨冠群

(郑州轻金属研究所)

内容提要 用扫描电镜和能谱仪研究了贵州修文铝土矿的物质成分及显微结构。着重讨论了铝土质粘土岩, 致密状、豆鲕状、土状铝土矿及其过渡型试样。铝土质粘土岩以高岭石为主, 根据其显微结构特征, 确认电镜下所见高岭石为浅海相沉积自生矿物。铝土矿石以一水硬铝石为主。致密状铝土矿中含较多重金属元素, 沉积吸附现象较为明显; 土状铝土矿中多次生孔洞, 孔洞中多填充完整的次生水铝石晶体。认为矿层的富集与淋滤次生富集有关。

主题词 铝土矿 沉积矿物 扫描电镜 贵州修文

第一作者简介 杨冠群 男 43岁 工程师 电子显微分析和冶金物理化学

前 言

贵州修文铝土矿床与山西孝义、河南巩县等, 同属卡斯特古风化壳沉积类的大型铝土矿床^{1,2)}[1,5]。对于后者, 已发表过有关矿物成份及显微结构的SEM资料。而对于修文铝土矿床, 尚未见有关资料发表。本文则在SEM测试的基础上, 对其铝土质粘土岩和铝土矿石的主要矿物成份及显微结构进行了描述。为地质工作者进一步研究其矿物成因及冶金工作者探讨影响加工性能的微观因素提供信息。

一、研究方法

根据矿石宏观特征, 选取铝土质粘土岩及铝土矿层的致密铝土矿、豆状-鲕状铝土矿、土状铝土矿以及它们的过渡类型等试样, 破碎成约10毫米左右大小的块状, 选择具有代表性的新鲜表面作为观察面, 用D-550导电银胶将块状试样粘附于黄铜试样台上。为了避免镀制的导电层对微区成份分析产生干扰, 采用JEE-4X真空蒸发器喷镀碳导电层(个别试样为了获得较高分辨率的二次电子像, 用JFC-1100离子溅射仪镀金导电层); JSM-35C型SEM观察显微结构, 与之联用的PV-9100X射线能量色散谱仪(EDX)进

1) 杨冠群, 1983, 河南新安铝土矿显微结构初步研究, 河南冶金地质, №1。

2) 杨冠群, 杨晓雯, 1983, 河南小关铝土矿物质成份及显微结构研究, 河南冶金, №1。

行原位的微区成份分析,从而对矿物组成作出鉴别,结合X射线衍射等的定性分析结果,最后确定各矿物成份显微结构特征及分布状态。

二、修文铝土矿床地质及物质成份概况

修文铝土矿位于扬子准地台黔中隆起南侧滇黔浅海边缘沉积区。产在早石炭世大塘组旧司段地层中。该段厚0~44m,一般厚5—22m。上覆地层为下石炭系摆佐组或大塘组上司段,呈整合或假整合接触。矿体呈似层状、透镜状,产状平缓,倾角5—10°,多向北东倾斜。其矿体规模、形状、含矿系厚度都受下伏寒武系碳酸盐岩的古岩溶凹凸面控制,地形低洼则矿层加厚。达工业要求的铝土矿层,居含矿系的中部,多由致密状铝土矿、豆觚状铝土矿、土状铝土矿及其过渡类型组成。这些结构和品位各异的矿石,各呈大小不等的小矿体或小包体,彼此分布无一定层位,呈渐变关系。铝土矿层的顶、底板为灰色致密粘土岩,再下,是铁质页岩或铅铁岩¹⁾。

修文铝土矿石主要化学成分的平均含量见表1。

表1 修文铝土矿主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of the bauxite deposits, Xiuwen County

资 料 来 源	化 学 成 份 (%)				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
I	67.75	11.13	2.25		6.10
II	65.96	12.72	1.38	2.77	5.20
III	68.23	9.4	1.18		7.26

I、——《当代中国》初稿；II、III——山东铝厂研究所研究报告。

光谱定性分析结果表明,主要元素有铝、硅、铁、钛;稀少元素有硼、镁、钠、铅、铬、镓、镍、钒、锆、钙、锰、铜、钇等。

修文铝土矿的矿物组成,铝矿物以一水硬铝石为主,其次是一水软铝石,少量水铝英石和刚玉等;硅矿物主要是高岭石,次为云母类矿物,少量绿泥石等;此外尚有少量铁矿物、钛矿物、锆石、地开石、电气石等陆源碎屑。

图1是修文小山坝一个碎屑铝土矿样的X射线衍射图谱。图上最强的峰是一水硬铝石,其次是一水软铝石和高岭石。锐钛矿的峰不太明显。其余矿物的含量太低,衍射图上难以辨别。

1) 根据贵州省地质局廖士范1958年资料。

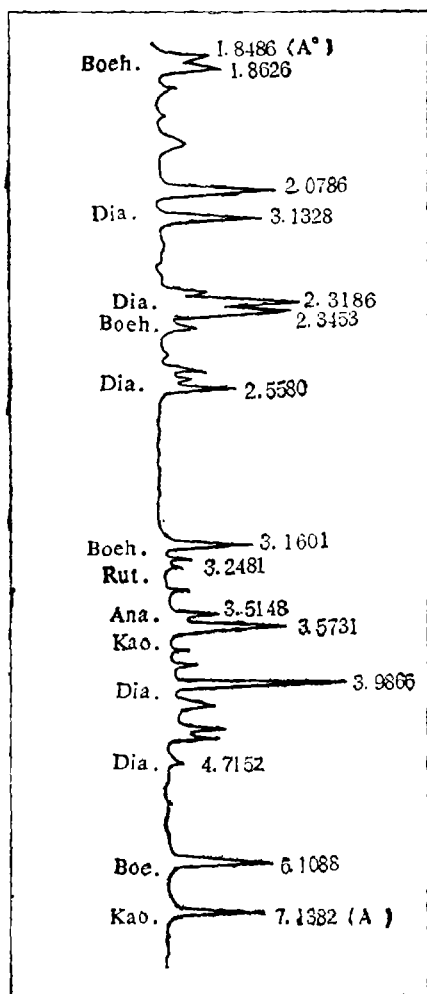


图1 修文铝土矿X射线衍射图
Fig. 1 The X-ray diffraction illustration of the bauxite deposits, Xiuwen County

三、SEM分析结果

1. 铝土质粘土岩

取自铝土矿层底板的铝土质粘土岩试样，灰色致密，表面有少量铁红色或浅绿色，局部碎屑状，少有鲕粒。矿物成分高岭石约占60%以上；一水硬铝石约20—30%；云母类矿物约5—10%，其他还有少量一水软铝石、地开石、锆石及铁钛矿物等。

高岭石的微观结构主要以鳞片状晶体形态存在，似六方，但晶形不完整，不规则，棱边残缺不齐；单晶体大小约1—2 μ ，聚集较为致密，排列无一定方向，卡片多米加结构较为明显。据此，电镜下所见高岭石为同生阶段海水中自生矿物，沉积环境应为强电解质，有足够的离子供高岭石晶体的晶棱和晶面选择性吸附。这与章柏盛1982年报道为咸度很大的海水沉积的结论相一致¹⁾。

1) 章柏盛，1982，黔中石炭系铝土矿沉积相标志及其沉积环境分析，中国地质科学院矿床地质研究所刊4期。

除鳞片状晶体外,尚有部分高岭石呈泥晶-微晶状。这里所谓的泥晶微晶,意指单晶体大小在 1μ 以下,SEM下仍难以分辨其晶粒界线。

该试样的一水硬铝石部分呈柱状自形晶,或圆钝形的他形晶体,粒度较细,多为 $1-3\mu$ 左右;常杂有少量高岭石鳞片状晶体。但颗粒界线清楚,孔隙度较大,渗漏性比高岭石聚集的部位好得多。图版I, 1是这部分一水硬铝石的典型形态。能谱显示其成份为较纯的水铝石。20000倍下方能分辨其晶体颗粒。

一水软铝石的聚集体所占比例甚少。SEM下一水软铝石往往由粒度在 0.5μ 以下的微小薄片状晶体彼此紧密结合,聚集成 $5\times 10\mu$ 左右的块状体。块与块之间联系较为松散,具有较大的孔隙度。

云母类矿物含量较高,约占 $5-10\%$ 。多呈典型的薄片状晶体;单晶体大小约 5μ 左右,比高岭石的鳞片状晶体粗得多。但从EDX获得的数据可知,这部分矿物含钾量在较大范围内波动。含钾量愈低,晶体也愈细。本文根据目前矿物学命名的趋势,将它们不作更细的划分,而统称云母类矿物^[2]。图版I, 2是其典型形态之一。

2. 铝土矿石

(1) 致密铝土矿 矿石致密,灰色或灰白色;60—70%为一水硬铝石,多为层状、隐晶块状或他形晶体,部分一水硬铝石不显晶粒,孔隙度和渗漏性也较差。通常成分较纯的一水硬铝石晶体化程度较好。随着硅、钛或钾等少量杂质元素的存在,晶体化程度变得越差,结构也越致密。

该试样平均含钾量略高。局部存在着较多的次生云母片状晶体,生长在完好的一水硬铝石晶体之间。

一种介于典型的致密铝土矿和土状铝土矿之间的矿石,其基质呈深灰色,夹以浅灰色碎屑。碎屑颗粒从小于 1mm 到几十 mm 不等。成份以一水硬铝石为主,其显微结构一部分与上述相似,另一部分则类似于图版I, 1所示的微晶形态。一水软铝石占有一定的比例,往往由细小鳞片状晶体形成不规则聚集体,附存于次生孔洞之中,聚集体的大小常在 $10-50\mu$ 左右,在低倍或光学显微镜下观察,则容易把它当成粒状。高岭石约20—30%,显微结构与铝土质粘土岩中见到的高岭石没有明显差别。云母类等含钾矿物,则主要集中分布于浅灰色的碎屑颗粒之中,深灰色基质中含钾矿物较少。

偶而发现刚玉的晶体,呈纺旋形,颗粒细微,数量很少,似陆源碎屑。

多次见到成份很纯的锆英石,为陆源碎屑。较少完整的晶体,能见到机械破损后的碎块,在沉积过程中被镶嵌在一水硬铝石或高岭石的微晶堆积之中。图版I, 3是其中典型的一例,从轻微的磨蚀和溶蚀现象推测,经短距离搬运后堆积的。此外,亦见少量赤铁矿、锐钛矿、绿泥石等。

还发现很纯的铝硅酸镁矿物。相对含量约为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}\approx 2:1:1$,不含其他杂质;晶体成致密块状,似陆源碎屑。与镁榴石相比,其晶体不似等轴晶系及成份不含铁而与镁榴石有所区别。与典型的绿泥石相比,硅的相对含量偏高,铝含量偏低,也不含铁等成份;有可能是白绿泥石。

该试样的重要特征之一是含有较多的重金属元素及氯、硫等阴离子。特别是有较多含金、银、铜的矿物。图版I, 1中条状晶体为自然金的二次电子像,约 $10\times 100\mu$ 大

小, 无一定的几何形态。也发现有金银共生矿物。一些约20—50 μ 大小的颗粒, 约含10—20%的金和30—40%的银, 其余元素是铝、硅; 少量铁、钛和氯等。另一种是钛、铁、钒、金等元素共存的晶粒, 以钛为主。

特别是发现氯化金的存在。金的低价氯化物极不稳定, 自然界几乎不可能存在。这里当是三氯化金。三氯化金在200 $^{\circ}$ C左右开始分解, SEM下观察时, 在电子束轰击下, 可以看到其逐渐分解的迹象。因此, 难以获得清晰的二次电子像。EDX测定其成份, 能谱曲线显示主要为金的氯化物。三氯化金的形成, 需要较高的温度或较高的压力条件; 而三氯化金易溶于水, 在淋滤条件较好的环境下, 很难长期存在。由此推测, 三氯化金是变质或表生阶段由高温变质作用生成。在该阶段, 很可能经历了高温或高压过程。这与章柏盛关于黔中铝土矿硬水铝石成因问题的论述相似^[3]。他认为, 黔中地区铝土矿层曾经有过250 $^{\circ}$ C以上高温, 这种温度条件驱使三水铝石转变为一水硬铝石。笔者则认为, 这种温度条件也正是生成三氯化金的驱动力。

该试样中较频繁地见到一种矿物颗粒, 含有铝、硅、氯、硫、钠、银、钾、钙等多种元素。以铝硅为主, 氯、硫等的相对含量在较大范围内波动。很可能是粘土矿物沉积过程中, 对环境其他元素强烈吸附而形成的。

(2) 豆鲕状铝土矿 豆粒、鲕粒及基质都以一水硬铝石为主, 少量高岭石、云母类矿物、一水软铝石、锆石等; 鲕粒内部也发现有成份十分复杂的晶粒, 如其中一些晶粒同时含有铝、硅、氯、硫、钠、钙、钾、钛、铁等元素。高岭石大多呈较完整的鳞片状晶体, 排列无一定方向, 一水硬铝石较多呈微晶状, 无典型的形态, 界线不清晰, 成份也多不纯。但在孔洞内往往聚集了成份很纯的致密块状一水硬铝石。

仔细观察鲕的切面。基本上可以分为四层, 鲕的中心以高岭石为主, 夹少量蒙脱石。第二层以水铝石为主, 但晶体化程度差, 结构较致密。第三层以水铝石为主, 晶体化程度有所好转, 孔隙度也略有增加。第四层以结晶很好的鳞片状高岭石为主, 含少量绿泥石、蒙脱石还发现氯化钠的棒状晶体。

(3) 土状铝土矿 一种白色和灰白色土状铝土矿, 质地疏松, 手感粗糙, 品位极高。其成份以一水硬铝石为主, 晶体化程度很高, 晶粒度均匀, 大多为0.5—1 μ 左右, 少数达2 μ 。晶形完整, 多为典型的假六方柱状, 明显地表露其次生特征。这种品位极优的铝土矿多见于基岩中寒武统高台组石灰岩的铝土矿层中。在斗蓬山、长冲河、卧龙山、魏家寨等矿区都采到过这种矿样。

另一种土状铝土矿, 颜色浅灰, 夹有白色碎屑和灰色豆鲕, 局部有浅绿和土黄色。其成份也以一水硬铝石为主, 少量高岭石、一水软铝石、云母类矿物、锆石及铁、钛矿物。此矿样的突出特点是多次生孔洞, 孔洞形态各异, 孔洞内外结构明显不同。

其中一种孔洞, 中心为很纯的铝矿物聚集体。高倍下可以看到一水硬铝石的柱状晶体和一水软铝石的薄片状晶体。它们互相混杂, 结构比较致密; 单晶体大小约1—2 μ 。整个聚集体约60—70 μ 。局部与孔洞边沿相连, 而将整个聚集体悬在孔洞之中。

图版 I, 5是另一种孔洞, 孔洞内疏松地填充着较粗大的一水硬铝石柱状晶体及三水铝石的假六方板状晶体。单晶体大小约10—20 μ , 晶形完整典型, 无磨蚀。是由铝硅酸盐类矿物在表生阶段还原改造带经淋滤而成的次生矿物。

图版 I, 6 孔洞内的胶体状物质为水铝英石, 似非晶质; 成份以铝为主, 含少量硅和钾。照片上可以清楚地看到非晶质中“长”出一水硬铝石的柱状晶体和三水铝石的板状晶体来。可以设想, 在一定的温度和压力条件下, 铝硅酸盐可以直接淋滤生成一水硬铝石而不需经历三水铝石的阶段。非晶质部分残留的纤维状痕迹, 很象多水高岭石(埃洛石)的结构, 可以认为这种水铝英石系多水高岭石部分地脱硅、钾而来。

图版 I, 7 又有所不同, 孔洞中除有纯的一水硬铝石和三水铝石外, 尚有一种形态较奇特的矿物, 似竹叶状、纤维状或剑麻状, 刘德镒曾在砂岩中发现过这种形态的伊利石(水云母)^[4]。而本文图版 I, 7 中的这种矿物, 其成份硅、钾含量比典型的伊利石低得多, 较接近水铝英石的成份。笔者认为, 有可能和图版 I, 6 的非晶质同属于铝硅矿物演变成水铝石过程的中间矿物。

还有一种孔洞, 其中充满着较粗的一水硬铝石晶体, 大小不匀, 构造疏松。孔洞边缘则聚集着大片结晶良好、粒度均匀的一水硬铝石晶体。单晶体约 1—5 μ , 轮廓鲜明, 毫无磨蚀, 为表生阶段次生晶体。图版 I, 8 是这部分一水硬铝石的高倍像, 主要是一水硬铝石的假六方柱状晶体, 也有少量三水铝石的板状晶体。三水铝石占整个矿样的比例甚微, 但在上述某些孔洞中较为集中。

还值得一提的是, 该矿样中见到一种棒状晶体, 横切面直径约 1.2 μ , 长约 18 μ , 成分为镁钾的铝硅酸盐, 质纯, 不含其他杂质, 相对含量约为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}\approx 3.5:3:1.5:1$ 。成分和显微形态与此类似的矿物在铝土矿床中尚为少见, 也未见有关资料报道, 笔者尚难以定名。

感谢廖士范高级工程师对本研究的热情支持和指导! 感谢李余才、张廷恩、华涤英在实验工作中给予的援助!

收稿日期 1985年2月9日

参 考 文 献

- [1] 杨冠群、顾志山, 1985, 矿物学报, 5卷3期, 285—288页
- [2] 刘宝珺, 1980, 沉积岩石学, 地质出版社。
- [3] 章柏盛, 1984, 地质论评, 30卷6期, 553—560页。
- [4] 刘德镒, 1984, 沉积学报, 2卷3期, 124—130页。
- [5] G. Bardossy, et al., 1978, Clay and clay minerals, V. 26, N. 4, p. 245—261.

MICROSTRUCTURE AND ACCUMULATIONAL CHARACTER AND DOWNWARD ENRICHMENT OF THE BAUXITE DEPOSITS IN XIUWEN COUNTY, GUIZHOU PROVINCE

Yang Guanqun

(Zhengzhou Institute of Light Metal)

Abstract

The composition and microstructure of the bauxite deposits from Xiuwen County, Guizhou Province have been studied with JSM-35C scanning electron microscope and PV-9100 X-ray energy dispersive analyzer.

The body of bauxite deposits in Xiuwen is in layered or lenticular structure with different size. The occurrence is gently. The bauxite bed is in median of congenial. Upper and lower parts of the bauxite bed are bauxitic clay in grey and compact texture, and downward, there is hematiteshale. The bauxitic clay and compact bauxite, oolitic bauxite soil bauxite and their transitional types are mainly dealt with in this paper.

The bauxitic clay under bauxite bed is grey and compact. Its main component is kaolinite and the crystal is mainly scaly. From its microstructure, the kaolinite, seen under electro-micro-scope, is authigenic mineral in syngenetic stage of epicontinental sea sedimentation.

In bauxite layer, there are compact bauxite, soil bauxite, oolitic bauxite and their transitional types. In their components, the diaspore is dominated, and the following are: boehmite, kaolinite, mica-group mineral and several kinds of terrigenous clastic sediments. According to the abrasion of the sediments, it is considered that the accumulation in bauxite layer is connected with the remove of the terrigenous sediments in a short distance.

The potassium is more high in compact bauxite. The crystal grain which contains some heavy metals, such as gold, silver and copper or several kinds of elements, has been found, the author considers that it is the result of absorption during sedimentation. The existence of the gold chloride proves that the bauxite bed may have undergone the process of high temperature or high pressure.

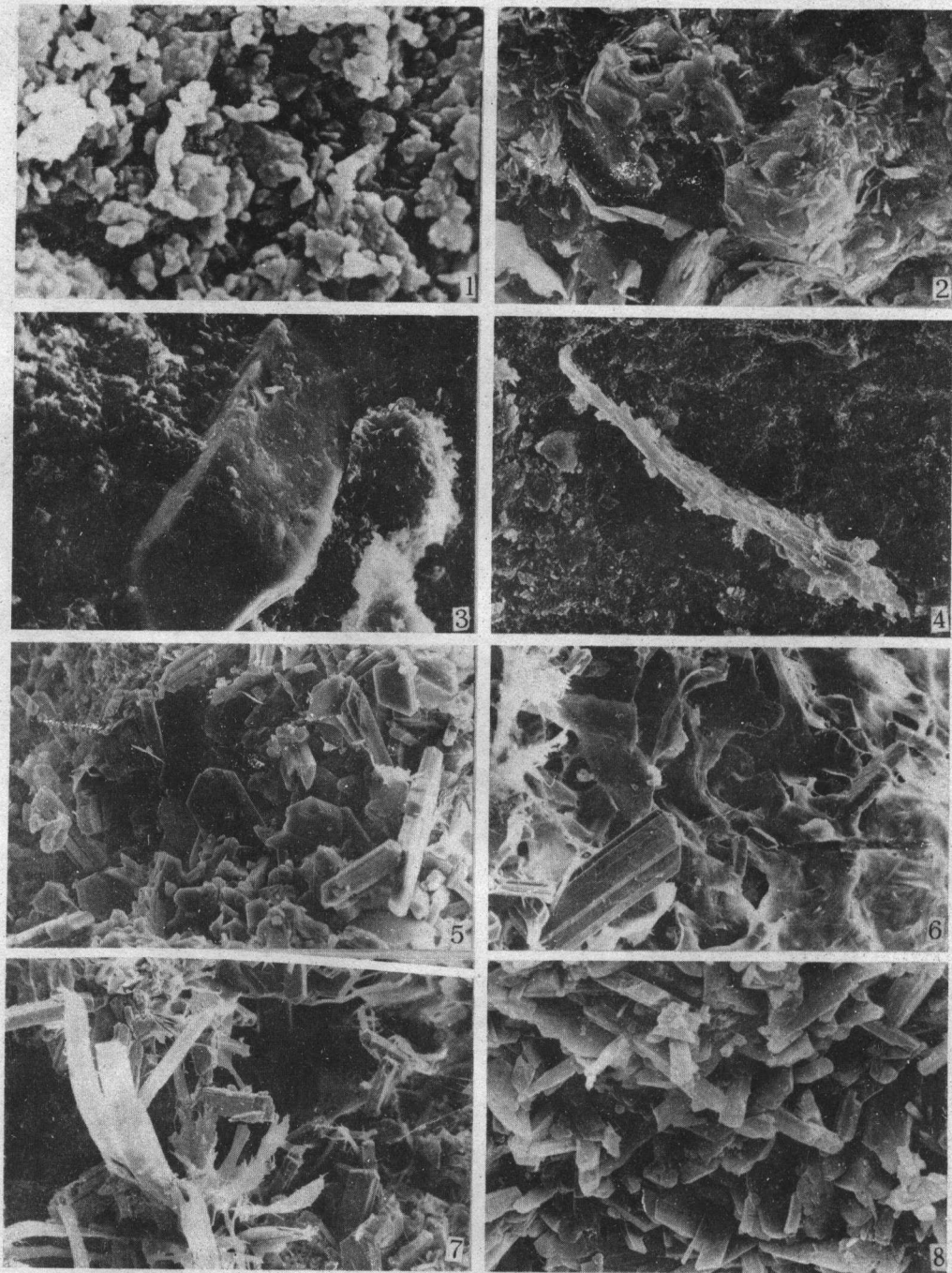
In the inner part and matrix of the oolitic bauxite, the major component is diaspore, the minor components are kaolinite, mica-group mineral, a few boehmite and some of terrigenous clastic sediments. Several cross-sections of oolite and bean have

been observed carefully. Generally, there are four layers from core to outside. The main component in the core is kaolinite. In the component of the second and third layers, the diasporite is dominated. But the microstructure in the second and third layers is different. In the fourth layer, the main component is kaolinite, its crystallinity is fine, but absorption is obvious and impure elements are varied.

Most of soil bauxite are soft and their tenor is in high grade. They contain a lot of columnar pseudohexagonal crystal with complete shape and uniform size. In their microstructure, the character of secondary enrichment is obvious. There are many secondary holes in some of soil bauxite. The shapes and microstructures of these holes are varied. Most of holes are filled with complete macrocrystalline diasporite. In some of these holes, typical crystals of diasporite and gibbsite exist together. In a few holes, the indications of transform from clay to bauxite are obvious.

The characters mentioned above indicate that the concentration of the bauxite is connected with leaching and downward enrichment.

MICROSTRUCTURE DOWNWARD ENRICHMENT BAUXITE, XIUWEN



1. 铝土质粘土岩中的一水硬铝石, $\times 20000$ 2. 铝土质粘土岩中的云母类鳞片状晶体, $\times 5000$ 3. 致密铝土矿中的锆石, $\times 3000$ 4. 致密铝土矿中的自然金, $\times 1000$ 5. 土状铝土矿中的孔洞, $\times 1000$ 6. 土状铝土矿中的孔洞, $\times 1000$ 7. 土状铝土矿中具有特殊形态的矿物, $\times 1000$ 8. 土状铝土矿中孔洞边缘结晶很好的铝矿物, $\times 5000$