

广东省红粘土中铁杂质及其赋存形式分析

邱柏欣¹, 罗宏杰^{2*}, 王 芬¹, 朱建锋¹, 刘一军³, 郝瑶睿¹

1. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021
2. 上海大学文化遗产保护基础科学研究院, 上海 200444
3. 蒙娜丽莎集团股份有限公司, 广东 佛山 528211

摘要 中国细白瓷历经数百年的发展, 使得优质粘土矿物资源的紧缺形势日益严峻, 对中低品质矿物的提纯和利用越来越受到关注。其中, 劣质矿产的除杂即是提高其品质要解决的重点问题。铁杂质是陶瓷生产中最主要的有害物质, 对 Fe 的赋存方式进行探究可为除杂技术的应用建立相关基础。目前, 对中低品质的粘土矿物中铁杂质赋存形式的研究仍较少。广东省红粘土分布广、储存量大, 但其较高含量的 Fe 降低了其使用价值, 限制其作为优质资源进一步利用。该研究对中国广东省梅州市的低品质红粘土中铁杂质和其赋存形式进行分析。Fe 在矿物中的赋存形式复杂, 结晶程度较低, 采用传统的测试方法难以对其进行有效地分析。因此, 通过拣选红粘土原矿中红、黄、灰绿三种杂质组分, 并分别进行淘洗和过筛法分离粘土矿物。采用 X 射线荧光光谱、扫描电镜和能谱、透射电镜和选区电子衍射、可见光-近红外吸收光谱仪及可见光一阶导数光谱法对其矿物组成、化学成分、显微结构及谱学特征进行测试分析, 探讨 Fe 元素的赋存形式。结果表明: Fe 元素是影响该红土矿外观颜色的最主要元素。所有样品中粘土矿物主成分为高岭石和伊利石。红色和黄色杂质组分中, Fe 元素主要以赤铁矿-针铁矿的自由团聚体夹杂或附着于片状粘土矿物表面; 灰绿组分中 Fe 元素主要以 Fe-Mg 云母的结构铁形式存在。研究发现, 在对红粘土矿物的分离过程中, Fe 杂质以自由铁和结构铁的形式随着粘土矿物一同被选出。该研究结果有助于南方红粘土提纯方法的选择, 并有助于提高低品位粘土的处理效率和质量。

关键词 红粘土; 赋存形式; 铁杂质; 选区电子衍射

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1551-08

引言

中国细白瓷历经数百年的发展, 使得优质粘土矿物资源的紧缺形势日益严峻。我国粘土矿物资源丰富、种类繁多, 但绝大多数为中低品质粘土矿。因此, 粘土矿物的开发必须走可持续发展之路, 劣质粘土矿物资源的开发和利用显得尤为重要。

广东省属于亚热带地区, 红土的分布比较广泛, 储存量巨大, 利用前景和经济价值可观^[1-2]。红土主要含有高岭石类和伊利石类粘土矿物, 因而被应用于制备陶瓷。但红土中含有 Fe、Ti 和 Mn 之类过渡金属元素及与矿物一起沉积的有机碳等杂质, 其中铁杂质是陶瓷生产中最主要的有害物质, 其存在若超过一定水平将大大影响陶瓷产品的白度、介

电性能和化学稳定性等。因此, 杂质的去除对提高红土的性能非常重要。目前常用物理和化学法对矿物进行除杂提纯, 如采用磁选法、浮选法、酸处理法等。杂质的赋存形式是选择有效提纯方法的重要决定因素。

对矿物中 Fe 杂质赋存形式的探究越来越受到关注。武慧君等采用偏光显微镜、X 射线衍射、电子探针等分析了伟晶岩型钾长石中铁的赋存状态, 发现 Fe 以褐铁矿和固溶形式存在于矿物母体中^[3]。Zhou 等通过高梯度磁选分选了含铁磁选尾渣作为研究对象, 探究了磁选渣中 Fe 的存在形式。发现 Fe 以二价和三价的形式铁氧化物形式孤立或存在于高岭石晶体上, 并结合 XPS 算出了铁氧化物杂质中不同种类铁氧化物的比例^[4]。这些研究主要分析了铁在花岗岩或者高岭土等矿物中的赋存状态, 对于主要含伊利石和高岭石的中低品质粘土中铁的赋存状态的研究仍较少。粘土矿物中含

收稿日期: 2020-05-15, 修订日期: 2020-09-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51972201)资助

作者简介: 邱柏欣, 1993 年生, 陕西科技大学材料科学与工程学院博士研究生 e-mail: bx_qiu@163.com

* 通讯作者 e-mail: hongjieluo@shu.edu.cn

铁矿物往往表现为结晶差、铁含量低、磁性弱或者同晶替换存在于晶体结构中的特点。利用传统的矿物分析方法对其进行准确分析效果不明显。本研究对广东红粘土矿进行杂质元素富集的预处理,采用可见-近红外光谱以及 X 射线荧光光谱、能量散射光谱、透射电镜和选区电子衍射对预处理后粘土矿物中的杂质元素赋存形式进行分析,有助于南方红土矿提纯方法的选择,提高处理效率和产品质量,同时为其资源化利用方向提供了理论支撑起到关键性作用。

1 实验部分

1.1 样品来源

广东红粘土矿(RC)取自中国南部广东省梅州市平远县,系亚热带的地带性风化沉积粘土。亚热带季风具有高温多雨、干湿季节明显的气候特点。在这种条件下,岩石风化、淋溶强烈、土质较松散。土层中常有红、黄、灰绿、白相间的纹土层。

1.2 杂质元素富集预处理

矿物在不含着色杂质情况下一般呈白色。由于杂质的存在,使得 RC 整体呈浅红色,局部可出现一定含量比例的红、黄、灰绿色,其中红色比例最多。颜色是影响矿物品质的最直接的性能,其深浅与杂质的含量相关。为了更精准地分析杂质的赋存形式。以颜色为选矿特征,从 RC 中人工准确拣选出白色矿,其在原矿中受污染程度最小。同样选出深红矿、黄矿和灰绿矿,对这些特征颜色杂质元素进行富集预处理。

1.3 粘土矿物的分离

在提取 RC 中粘土矿物成分时,利用粘土矿物悬浮性好和颗粒尺寸小的特点,结合使用淘洗法和过筛法分离出原矿中的粘土矿物。具体操作如下:将 RC 的不同部位随机取适量的样品放入淘洗桶中,按 1:10 的比例加入相应含量的去离子水后搅拌至浆料呈悬浮状。通过重复搅拌和倾泻法分离悬浮在上层的粘土成分,对所获得的上层液过 200 目筛后烘至恒重即可得到精泥^[5],标记为 W-C;重复上述操作对红(red)、黄(yellow)和灰绿(gray green)三种颜色矿进行处理,分别标记为 W-R, W-Y 和 W-G。如图 1 所示,经分离后所得的杂质精泥 W-R, W-Y 颜色仍为显著红色和黄色,而 W-G 颜色较浅,呈浅灰色。对这三种杂质淘泥进行 1 200 °C 煅烧,分别记为 C-W-R, C-W-Y 和 C-W-G。经煅烧后, C-W-R 和 C-W-Y 外观分别呈土黄色和红色,而 C-W-G 则呈粉白色。可推测 W-R 和 W-Y 烧后对白度影响较大, W-G 则影响较小。

1.4 测试与表征方法

用 XGT-7200V 型 X 射线荧光光谱仪对矿物原料进行化学组成分析。采用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品物相进行分析。采用美国 FEI 公司生产的扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)以及透射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射谱(SEAD)对样品中杂质铁的赋存状态进行测试分析。采用美国布鲁克公司生产的紫外-可见光-分光光度计(LAMBDA950)对样品在可见光和近红外波段吸收特性进行

分析。利用 origin 软件对吸收光谱进行一阶求导处理。



图 1 不同样品外观

(a): 粘土原矿; (b): 精泥; (c): 尾砂; (d): 红泥; (e): 黄泥; (f): 绿泥; (i-k): 1 200 °C 烧后的红泥, 黄泥, 绿泥

Fig. 1 Appearance of different samples

(a): RC; (b): W-C; (c): tailing; (d): W-R; (e): W-Y; (f): W-G; (i-k): W-R, W-Y, W-G after calcination at 1 200 °C

2 结果与讨论

2.1 红粘土原矿性能表征

2.1.1 XRD 分析

图 2 为 RC 及其淘洗过筛分离后的精泥 W-C 和尾砂的 XRD 图谱。原矿中粘土矿物为高岭石和伊利石和少量的 Fe-Mg 云母,非粘土矿物为石英。经分离后尾砂中仍有部分粘土矿物存在,其主要为云母类矿物,相对于精泥来说高岭石含量明显减少。图谱中未能找到含 Fe, Ti 和 Mn 矿物的特征峰。

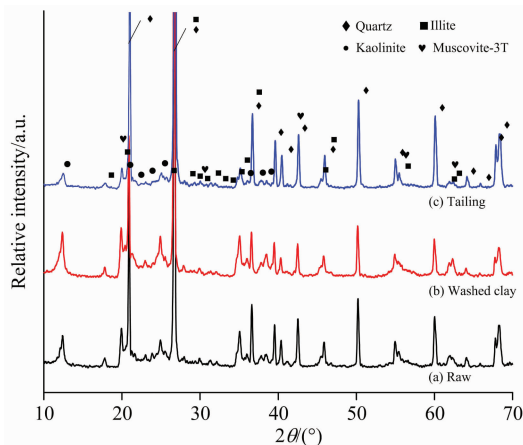


图 2 红土矿样品 XRD 谱

a: 红粘土原矿; b: 精泥; c: 尾砂

Fig. 2 XRD patterns of red clay samples

a: Raw; b: Washed clay; c: Tailing

2.1.2 化学组成分析

WR 经粘土矿物分离后化学组成如表 1 所示。结合图 1 可看出,经过淘洗后,密度、颗粒尺寸较大悬浮性差的瘠性矿物石英和部分伊利石类矿物沉淀在淘洗池底部,密度小悬

浮性好的微小粒径的粘土矿物与沉淀物分离。因此水洗精泥 W-C 中 Al 含量明显增多, Si 含量明显减少。Fe 为最主要的着色元素。有意思的是经粘土矿物分离后, W-C 中 Mg 含量

和 Fe 含量增加, 明显高于尾矿, 这说明含 Mg 和含 Fe 的物质可能与粘土矿物存在某种“结合”作用, 在分离过程中伴随粘土矿物一同被选出。

表 1 广东红土矿样品化学组成

Table 1 Chemical compositions of Guangdong red clay samples (Wt%)

| Sample | Na ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO ₂ | TiO ₂ | MgO | CaO | SO ₃ |
|---------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|-----------------|
| RC | 0.01 | 4.16 | 70.92 | 21.07 | 2.25 | 0.12 | 0.11 | 0.84 | 0.17 | 0.35 |
| W-C | 0.10 | 3.30 | 68.70 | 23.52 | 2.85 | 0.03 | 0.03 | 1.37 | 0.06 | 0.04 |
| Tailing | 0.21 | 4.31 | 79.25 | 13.01 | 1.39 | 0.11 | 0.12 | 0.38 | 0.65 | 0.57 |

2.1.3 显微结构分析

W-C 和尾渣的 SEM 形貌如图 3 所示。从图 3(a1)和(a2)中可以看出 W-C 中主要存在书册状和花瓣片状的晶体, 结合 XRD 和粘土矿物的形貌特点可推测出书册状晶体为高岭石, 花瓣片状晶体为伊利石^[6]。由图 3(b1)和(b2)可发现尾渣中存在大量的块状石英晶体和花瓣片状晶体伊利石晶体, 书册状晶体较少。矿物中的铁杂质往往结晶度差, 且 W-C 中 Fe 杂质经处理后整体上分布较均匀, 含量较少, 难以通过扫描电镜测得较全面、直观的微观形貌。采用杂质元素富集法对其进行预处理有利于更好地分析其赋存形式。

2.2 特征杂质矿粘土分离后性能表征

从不同颜色杂质的粘土分离后图片可知(图 1), 经处理后的铁杂质矿物与粘土矿物存在某种联系而残留在分离出的粘土矿物中。因此, W-C 在外观颜色上实际为不同颜色杂质(红、黄、绿)矿物中分离出的粘土矿物集合, 可将 W-C 中 Fe 的杂质存在形式分解为不同颜色杂质中的粘土矿物部分中 Fe 的杂质赋存形式进行检测分析。

2.2.1 化学组成分析

表 2 为 3 种不同颜色杂质淘洗精泥化学组成。W-R 和 W-G 中 Al 含量较高, 意味着含有较多的粘土矿物。W-G 中 K 含量达到 8.14%, 其中粘土矿物主要为云母类粘土。W-R 和 W-Y 外观上为颜色较为鲜艳的红色和黄色, Fe 含量的显著提高, 其分别为 4.84 和 7.56%, 明显高于 W-C 中的 Fe 含量(2.85%)。W-G 外观表现为灰绿色, 其组成中 Fe 含量较

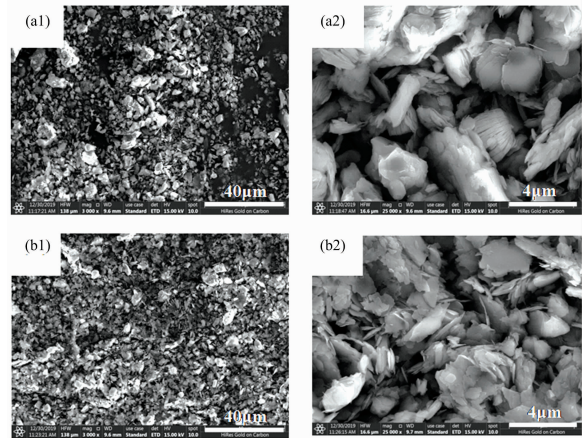


图 3 淘洗与过筛后 W-C 和尾渣的 SEM 图

(a1): W-C; (a2): W-C 中书册状和花瓣片状晶体; (b1): 尾渣; (b2): 尾渣中花瓣片状晶体

Fig. 3 SEM images of washed clay and tailing after elutriation and sieving

(a1): morphology of W-C; (a2): crystal with shapes of tome and petal platy in W-C; (b1): morphology of tailing; (b2): crystal with shape of petal in tailing

少, 仅为 1.49%, 明显低于 W-C。三种杂质精泥中其他着色元素 Mn 和 Ti 含量均非常低(小于 0.15%), 因而忽略讨论其影响。

表 2 W-R, W-Y 和 W-G 的化学组成

Table 2 Chemical compositions samples W-R, W-Y and W-G (Wt%)

| Sample | Na ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO ₂ | TiO ₂ | MgO | CaO | SO ₃ |
|--------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|-----------------|
| W-R | 0.36 | 4.12 | 61.05 | 27.38 | 4.84 | 0.02 | 0.20 | 1.01 | 0.32 | 0.70 |
| W-Y | 0.55 | 4.26 | 65.71 | 20.57 | 7.56 | — | — | 0.87 | 0.43 | 0.05 |
| W-G | 1.41 | 8.14 | 59.49 | 27.05 | 1.49 | 0.01 | 0.13 | 1.87 | 0.39 | 0.02 |

2.2.2 XRD 分析

W-C, W-R, W-Y, W-G 的 XRD 分析结果如图 4 所示。杂质精泥在物相组成上与 W-C 相近, 均为粘土矿物相和石英相。W-R 中高岭石峰最高, 在晶相组成上与原矿精泥更接近, 可推测其在原矿中含量最多。W-G 相比于其他水洗后的精泥在晶相组成上, 伊利石和 Fe-Mg 云母为主要晶相, 结合 XRF 证实 W-G 为粘土矿物种类中的云母类粘土。然而, 尽

管这些杂质精泥存在明显的颜色特征及较高的 Fe 含量, 借助 XRD 仍不能有效地检测出来。

2.2.3 SEM 显微形貌及微区成分分析

W-R 中 SEM 形貌及元素分布如图 5 所示。检测区域中主要元素为 Si, Al, O, K, Fe 和 C。结合 XRF 和 XRD 可推测区域中矿物为石英、高岭石和伊利石矿物, C 元素也被检测出说明精泥中存在一定量的有机物。由 Fe 元素分布图可

发现元素谱中存在明显浓度较高的铁富集区域(Area 1), 可推断这类富集体为铁杂质体。图 6 为 Area 1 的显微结构, 可发现富铁杂质呈不规则球体状存在于片状晶体表面处且夹杂在花瓣状伊利石和书册状高岭石矿物之间; 此外, 在 W-R 中也发现类似不规则粒状附着在花瓣状伊利石表面, 如图 7 所示。图 6 和图 7 中点 1 和点 2 处 EDS 结果显示两种不规则球体区域中主要元素除了 Si, Al 和 O 之外还存在一定含量的 Fe。意味着这些不规则球体包含铁杂质矿物, 两者 Fe 含量分别为 21.26% 和 19.39%。上述结果说明两种不同存在位置的不规则球体颗粒都为铁质矿物, 大小均在 500 nm 左右, 且 Fe 含量相近。

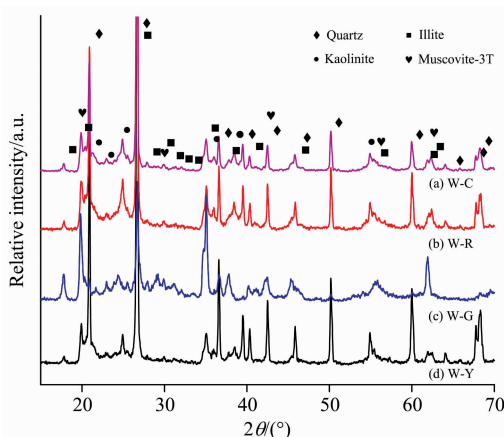


图 4 W-C, W-R, W-Y, W-G 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of W-C, W-R, W-Y and W-G

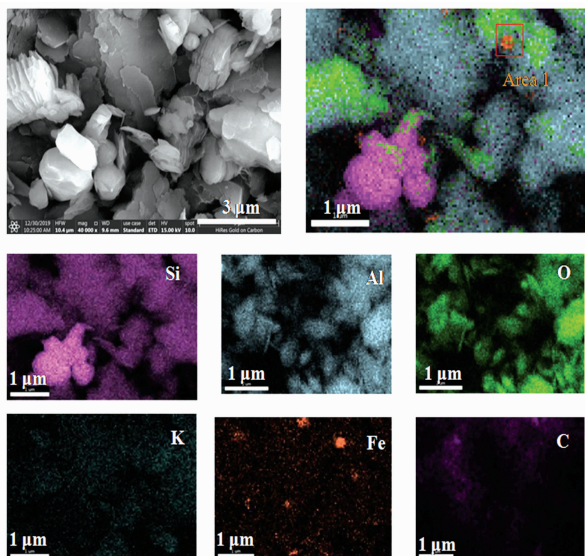


图 5 W-R 的 SEM 图及元素分布图

Fig. 5 SEM image and element mapping in W-R

W-Y 的 SEM 形貌及 Si, Al, O, K, Fe 和 C 的元素分布如图 8 所示。可发现 Fe 元素分布中主要富集在 Area 1, Area 2 和 Area 3 处, 结合元素分布图可推测富铁浓度点密布于花瓣片状和层状区域。

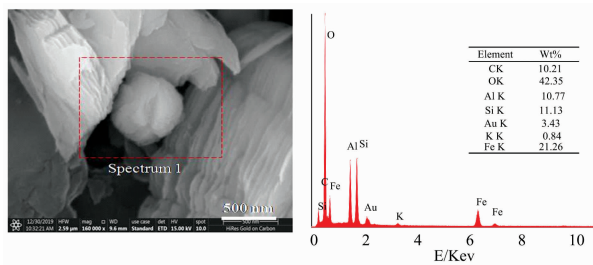


图 6 W-R 中铁杂质矿物夹杂存在于片状和层状结构间的 SEM 和 EDS 图

Fig. 6 SEM/EDS image of iron impurity mineral occurring between structures of layer and sheet in W-R

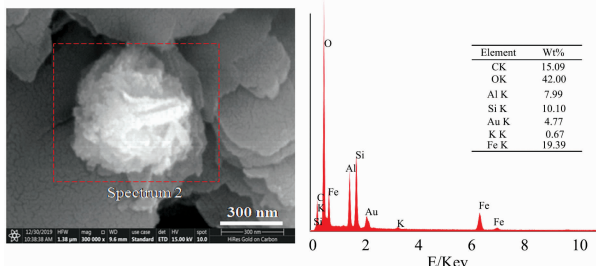


图 7 W-R 中附着在片状结构上铁杂质矿物 SEM 和 EDS 图

Fig. 7 SEM/EDS image of iron impurity occurring on layer structure in W-R

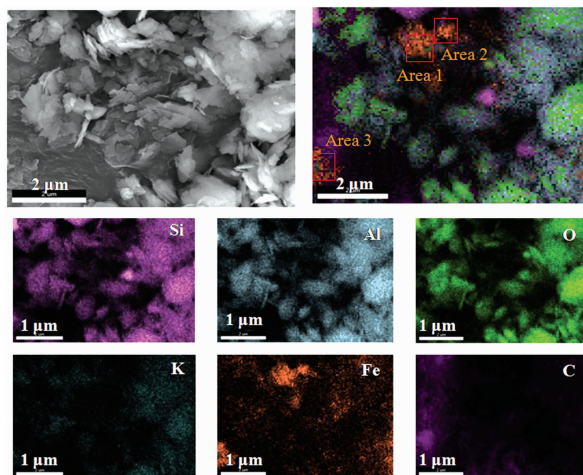


图 8 W-Y 中 SEM 图片及元素分布图

Fig. 8 SEM image and element mappings in W-Y sample

图 9(a,b) 分别为富铁浓度区域放大显微结构图和对应 EDS 结果。可以清晰看出层状和花瓣片状结构上密布着大量纳米级米粒状颗粒, 尺寸约几十纳米。测试区域 A 为花瓣片状, 区域表面光滑无干扰杂质颗粒存在, 其 EDS 结果发现该区域中主元素为 O, Si, Al 和一定量的 K, 制样时留下的 Au 也被检测出, 但没检测出 Fe。结合 XRD 结果可推测该片状结构矿物为伊利石。区域 B 为大量米粒状颗粒及其团聚体, EDS 检测结果发现该区域中主元素为 O, Si, Al 和 Fe。可推测该类细小米状颗粒体为含 Fe 杂质矿物, 且分布在伊利石

表面。

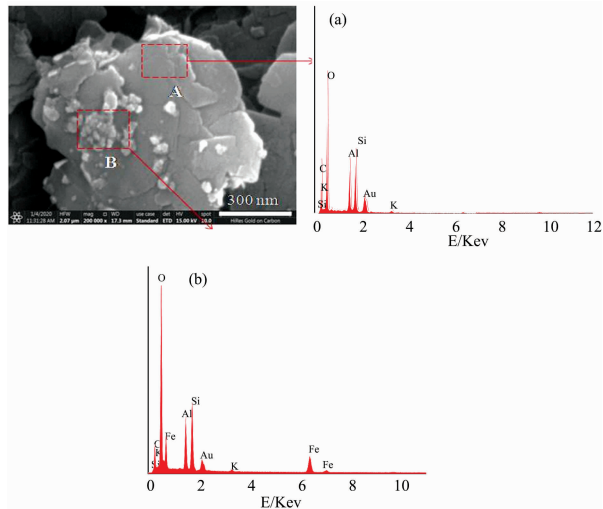


图 9 W-Y 中散乱分布在片状结构上大量细小颗粒与相应的 EDS 数据

Fig. 9 SEM image of iron impurities distributed randomly in the W-Y sample and corresponding EDS data

W-G 的显微形貌及元素分布图如图 10 所示。W-G 中主要为花瓣片状晶体，元素分布图显示区域中主要元素为 Si, Al, O 和 K。结合 XRD 和 XRF 结果证实花瓣片状晶体为云母类粘土矿物。除了上述主要元素外还存在少量的 Mg 和 Fe，这意味着面扫描区域中存在含铁矿物。但 W-G 中 Fe 元素浓度分布较均匀，没有明显的 Fe 富集程度高和浓度高的区域，区别于图 5 和图 8 中 Fe 元素浓度分布图。这意味着 Fe 元素浓度分布均匀，没有明显的 Fe 富集体存在。Fe 和 K 以及 Mg 都均匀密布于大量片状形貌区域，且分布形状相似。因此可推测 Fe 与 K、Mg 以结构铁形式存在于片状云母类粘土矿物晶体结构中，当云母类粘土矿物晶体中含 Mg 和 Fe 时，外观上呈灰绿色^[7]。

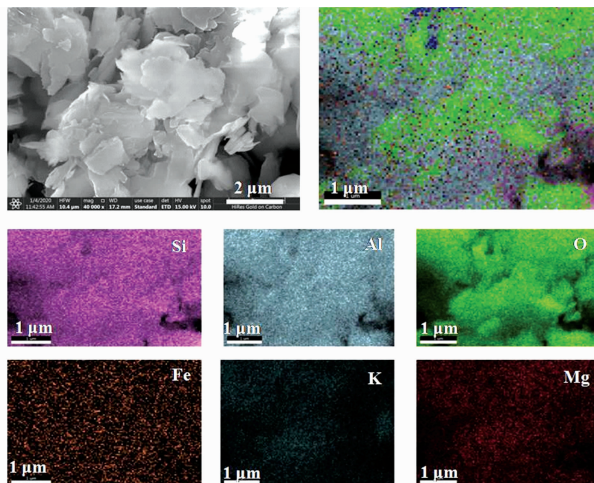


图 10 W-G 的 SEM 和元素分布图

Fig. 10 SEM images and element mappings in W-G sample

2.2.4 TEM 及选区衍射分析

上述结果可知 W-R 中存在大小约 500 nm 的不规则球状含铁物质附着在片状结构表面。根据这特征可在其 TEM 图中找到相应特征的透射显微形貌。如图 11 所示。从图 12 中可发现尺寸约 500 nm 的团状物质附着于片状晶体表面。为了清楚这一黑色物质的成分，对点 1 区域进行选区衍射分析，分析结果如表 3 所示。所测试的数据值与赤铁矿 (Fe_2O_3) 的标准值吻合，意味着赤铁矿相的存在。衍射环 $d=0.270\text{ nm}$ 具有高的衍射强度，可推测衍射环 $d=0.270\text{ nm}$ 也对应于针铁矿 (130) 晶面。另外 $d=0.220\text{ nm}$ 和 $d=0.184\text{ nm}$ 也分别对应针铁矿的 (140) 和 (211) 晶面。因此，可推断该区域中除了赤铁矿之外，还存在针铁矿。这也意味铁氧化物在粘土矿物中存在不仅仅是单种矿物的形式存在，其往往都是多种的结合^[5]。

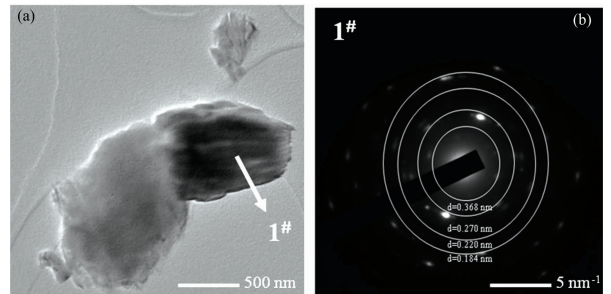


图 11 W-R 样品中含铁矿物的 TEM 照片 (a) 以及点 1 处 SAED 图谱 (b)

Fig. 11 TEM image of iron-bearing mineral in W-R sample (a) and SAED pattern of point 1# (b)

表 3 点 1 处选区电子衍射数据

Table 3 Selected area electron diffraction analysis data of point 1#

| Indicator values 1 | ED/ ($d \cdot \text{nm}^{-1}$) | 0.368 | 0.270 | 0.220 | 0.184 |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Goethite/ $(d \cdot \text{nm}^{-1})$ | — | — | 0.269 | 0.218 | 0.180 |
| Standard values | Intensity | — | 80 | 50 | 40 |
| Hematite/ $(d \cdot \text{nm}^{-1})$ | 0.368 | 0.270 | 0.220 | 0.184 | — |
| Intensity | 33 | 100 | 17 | 31 | — |

W-Y 中含铁矿物以尺寸几十到两百纳米间的米粒状存在于花瓣片状晶体表面。根据这特征可在透射电镜下找到其相应特征的显微形貌，如图 12(a, b) 所示。可发现尺寸约几十纳米的米粒状晶体附着于花瓣片状晶体表面，上述检测证实该类花瓣片状晶体为伊利石。为了弄清该黑色米粒状物质的组成，对米粒状存在的区域 2 进行选取衍射分析，分析结果如表 4 所示，所测试的指标值与针铁矿 [$\text{FeO}(\text{OH})$] 的标准值非常吻合。衍射环 $d=0.218$ 和 0.149 nm 处也分别对应赤铁矿中的 (113)、和 (214) 晶面；此外，衍射环 $d=246\text{ nm}$ 也对应于磁铁矿中的 (222) 晶面。而 $d=0.172\text{ nm}$ 对应于赤铁矿中的 (116) 晶面和磁铁矿中的 (422) 晶面。因此，W-Y 中区域 2 处米粒状区域中主要为针铁矿，还可能还存在少量的

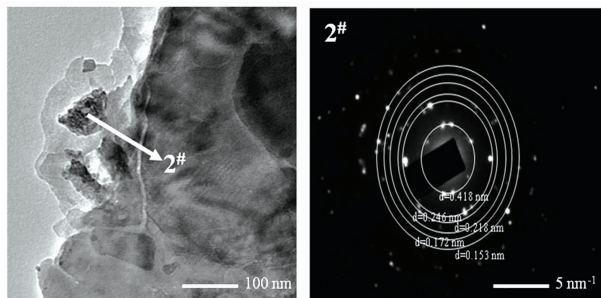


图 12 W-Y 样品中含铁矿物的 TEM 照片以及点 2 处 SAED 图谱

Fig. 12 TEM image of iron oxides in W-Y sample and SAED pattern of point 2#

磁铁矿和赤铁矿。

Vermmer 等认为铁氧化物与粘土矿物的“胶结”是两者间的静电引力作用。在酸性条件下带正电荷的氧化铁靠近带负电荷的层状硅酸盐矿物时，两者产生的静电引力而稳固结合^[8]。程昌炳等认为针铁矿与硅酸盐矿物间的胶结作用并非简单的“机械”混合，其胶结本质是不同作用力导致了两类矿物间的表面复合^[9]。除了静电引力之外，粘土矿物表面 Al—O、Si—O 中的 O 原子会与针铁矿表面 H 原子间形成氢键而胶结。

W-R 和 W-Y 中杂质含铁矿物主要为赤铁矿和针铁矿。两者的尺寸小，发育差，夹杂和附着于片状粘土矿物的表面。因此，尽管满足 XRD 中检测限要求（质量百分比大于 1%），仍没有与之对应明显的衍射峰。

表 4 点 2 处选区电子衍射数据

Table 4 Selected area electron diffraction analysis data of point 2#

| Indicator values 2 | ED/(d · nm ⁻¹) | 0.418 | 0.246 | 0.218 | 0.172 | 0.153 |
|--------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Goethite | 0.418 | 0.245 | 0.218 | 0.172 | 0.151 |
| | Intensity | 100 | 80 | 50 | 70 | 40 |
| Standard values | Hematite/(d · nm ⁻¹) | — | — | 0.220 | 0.169 | 0.149 |
| | Intensity | — | — | 17 | 36 | 22 |
| | Magnetite/(d · nm ⁻¹) | — | 0.243 | — | 0.171 | — |
| | Intensity | — | 30 | — | 50 | — |

2.2.5 杂质精泥的可见-近红外分光光度分析

图 13 为 W-C, W-R, W-Y, W-G 在可见-近红外波段的吸收光谱。近红外波段中约 1 400 和 1 900 nm 处的吸收峰可以归因于矿物中不同位置的分子水的振动结合。2 200 nm 附近处的吸收峰属于 R(metal)—OH 键弯曲和 O—H 键伸缩振动的结合，是鉴定粘土矿物的特征。2 300~2 400 nm 为 Mg—OH 以及 O—H 的伸缩振动的结合^[10-11]。由于 W-G 主要云母类粘土矿物，Mg 含量较多，因此在该位置处表现出较强的吸收特性。

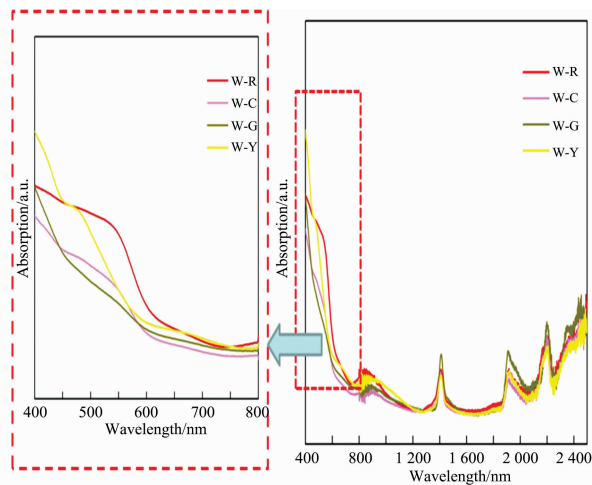


图 13 样品 W-C, W-R, W-Y 和 W-G 的 VIS-NIR 吸收光谱
Fig. 13 Vis-NIR spectra of samples W-C, W-R, W-Y, W-G

大图(左图)所示。可发现在 460 和 540 nm 波段存在明显的吸收特征。吸收峰在 460 nm 处是由于 Fe³⁺-Fe³⁺ 的反铁磁性耦合引起的 Fe³⁺ (3d⁵) 的晶体跃迁造成的。Katsuya 等在探究红色花岗岩石头中发现针铁矿在红色波长区 430 nm 处有明显的吸收峰，因而外观上呈现其补色即黄色^[12]；同样在赤铁矿在绿色波长 540 nm 处发现有明显吸收峰，在外观上呈现其补色为红色。一些研究也有相同的报道^[13]。可推测 460 nm 处和 540 nm 处分别对应为针铁矿和赤铁矿的 Fe³⁺ 的电子跃迁。从图中可以看出 W-R 在 540 nm 处吸收强度最高，W-C 次之，而 W-G 和 W-Y 在此处没有明显的吸收峰。因而只有 W-R 和 W-C 同样有明显的红色发色，且 W-R 在红色发色程度上明显优于 W-C，两者分别呈红色和浅红色。而在

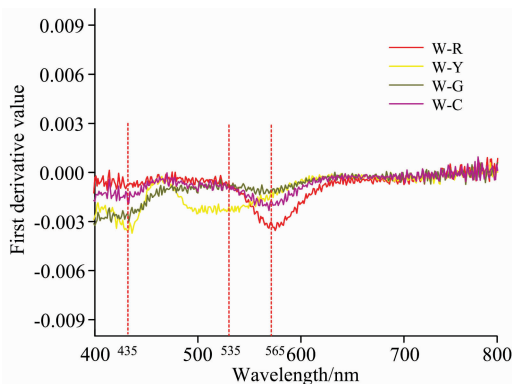


图 14 样品 W-C, W-R, W-Y 和 W-G 的可见光吸收一阶导数谱

Fig. 14 First derivative curves from visible absorption data of samples W-C, W-R, W-Y, W-G

测试样品在可见光波长范围内的吸收特性如图 13 中放

460 nm 处只有 W-Y 有明显的吸收峰, 外观上呈现黄色。W-R 和 W-C 在此处可能有吸收峰, 因在 540 nm 处的吸收峰合并而难以分辨出。W-G 外观上呈浅灰绿色, 在可见波长内没有明显的吸收。

为了更清楚地检测铁氧化物的种类和相对含量关系, 使用可见光吸收一阶导数特征峰值法对其进一步分析, 如图 14 所示。样品的吸收峰出现在 435, 535 和 565 nm 处。有研究表明了赤铁矿和针铁矿在可见光范围内都有明显的一阶导数峰, 其中赤铁矿的特征峰中心在 565 nm 左右, 峰高随赤铁矿含量的增加而增高。针铁矿有两个一阶导数峰, 波长分别为 535 与 435 nm。由于 535 nm 的峰与赤铁矿的峰较难区别, 且峰值较低, 所用 435 nm 处峰的存在与否能更好地指示针铁矿的存在^[14-15]。因此, W-R 可见光吸收一阶导数在 565 nm 峰值最高, 意味着赤铁矿含量最多, 在 435 nm 处有微弱的峰强, 结合 SAED 结果推测其中含有少量的针铁矿, 总体上外观呈现为大红色; W-Y 在一阶导数谱 435 nm 处峰值最高, 意味着含针铁矿含量最多, 在 565 nm 处无明显峰, 可能是因为与 535 nm 处针铁矿的峰位重合难以辨别或者所含赤铁矿含量过少而检测不出。因此, W-Y 中铁氧化物主要为针铁矿, 可能存在少量的赤铁矿, 外观呈现为黄色。W-G 中在 435 和 565 nm 处有微弱的特征峰, 表明除了以 Fe 杂质以结构铁存在之外, 其中仍混杂着微量的赤铁矿和针铁矿, 但含量远远小于其他三种样品。W-C 中有害杂质可理解为一定比例的 W-R, W-Y 和 W-G 中有害杂质的结合。图 14 中主峰位于 565 nm, 次峰位于 435 nm, 因此 W-C 中主要含有赤铁矿和一定含量的针铁矿, 也说明 W-C 中含 W-R 的比例最高, 在其他成分“稀释”下外观上仍表现为浅红色。

广东红土矿中铁杂质主要以赤铁矿和针铁矿和粘土矿物晶格中结构铁的形式存在。通过酸浸法或还原法对赤铁矿和针铁矿进行有效去除。结构铁的存在使得该红土矿获得高纯

白度难度较大。可采用离子置换法, 如通过引入 Al^{3+} 替代矿物晶格中 Fe^{3+} 的方法以促进其中 Fe^{3+} 的浸出^[15]。

3 结 论

(1) Fe 为广东红粘土原矿的主要杂质元素。经粘土矿物分离后的 Fe 的相对含量和粘土矿物的相对含量增加。其中粘土矿物主要为高岭石和伊利石。

(2) 该红土矿尽管经过杂质元素富集后含有较高的 Fe 元素, 其铁杂质仍不能通过 XRD 检测出来。借助电镜、EDS 和 SAED 分析可知: 该红土矿中的红泥和黄泥中的 Fe 以针铁矿和赤铁矿的形式被夹杂和附着于片状粘土矿物表面, 其烧制后对产品白度影响较大。其中铁杂质在红泥中以 500 nm 左右大小的类球状颗粒存在, 其主要为赤铁矿, 还含有少量的针铁矿。而黄泥中铁杂质主要以几十纳米的类似米粒状颗粒存在, 其主要为针铁矿。灰绿泥中 Fe 以结构铁的形式稳定存在于云母类矿物的晶格中, 其对烧后白度影响较小。Fe 杂质尺寸小、结晶度差及以同晶取代存在于晶体结构中的赋存形式是导致 XRD 难以检测的原因。

(3) VIS-NIR 吸收光谱和一阶导数光谱分析证实广东红土矿洗泥中赤铁矿和针铁矿是影响陶瓷白度的主要因素, 两者主要存在于红泥和黄泥中。红泥在该红土矿中占比最大, 因此广东红土矿外观呈红色。

因 Fe 在广东红粘土中以结构铁和自由铁形式存在。在原矿粘土矿物分离过程中与粘土矿物结合一同被选出, 对其白度性能带来较大的负面影响。

本工作有助于中国南部红粘土提纯方法的选择, 提高处理效率和质量。同时对其资源化利用方向提供了理论支撑, 起到关键性作用。对应的处理方法与结果另文报道。

References

- [1] Liu R, Yan C, Wang H. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, 15(9): 7385.
- [2] LI Bao-sheng, WEN Xiao-hao, David Dian, et al(李保生, 温小浩, David Dian, 等). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2008, (22): 2793.
- [3] WU Hui-jun, LI Zhen, WU Jian-fang, et al(武慧君, 李 珍, 吴剑芳, 等). *Acta Mineralogica Sinica(矿物学报)*, 2013, 33(3): 427.
- [4] Zhou C, Liang Y, Gong Y, et al. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 14579.
- [5] Sathy Chandrasekha. *Applied Clay Science*, 2006, 33(3-4): 269.
- [6] Brigatti M F. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Science, 2013. 11.
- [7] HU Da-qian, HAN Chun-yuan, MA Rui, et al(胡大千, 韩春元, 马 瑞, 等). *Acta Petrologica Sinica(岩石学报)*, 2012, 28(9): 3042.
- [8] Vermeer A, van R, Koopal L et al. *Langmuir*, 1998, (4115): 4210.
- [9] CHENG Chang-bing, CHEN Qiong, ZHOU Liang-zhong(程昌炳, 陈 琼, 周良忠). *Chinese Journal of Magnetic Resonance(波谱学杂志)*, 1995, 12(6): 593.
- [10] Viscarra R, Rossel R, McGlynn A, et al. *Geoderma*, 2006, 137(1-2): m70.
- [11] Edward A, Cloutisa M J, Gaffeyb, et al. *Fuel*, 1995, 74(6): 874.
- [12] Katsuya O. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(7): 781.
- [13] YUAN Xiao-kang, LI Xu-sheng, HAN Zhi-yong, et al(苑晓康, 李徐生, 韩志勇, 等). *Geological Journal of China Universities(高校地质学报)*, 2017, 23(2): 350.
- [14] ZHONG Qian, LIAO Zong-ting, LAI Meng, et al(钟 倩, 廖宗廷, 赖 萌, 等). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2020, 48(1): 104.

[15] Lu M, Xia G H, Cao W, et al. *Applied Clay Science*, 2017: 354.

Analysis of Iron Impurity and Its Occurrence Form in Red Clay of Guangdong Province

QIU Bo-xin¹, LUO Hong-jie^{2*}, WANG Fen¹, ZHU Jian-feng¹, LIU Yi-jun³, HAO Yao-rui¹

1. Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

2. Fundamental Science Institute of Cultural Heritage Conservation, Shanghai University, Shanghai 200444, China

3. Monalisa Group Co., Ltd., Foshan 528211, China

Abstract The centuries of development of fine white porcelain in China has made the shortage of high-quality clay mineral resources increasingly serious. How to remove impurities of low-/medium-quality clay minerals and effectively utilize them have been attracted many attentions from potters, artists and material researchers. Iron, as a common impurity in minerals, plays a key harmful role in ceramic productions. One of the key technologies of improvement of low-/medium-quality clay minerals is to remove iron impurities. However, the unclear understanding of occurrence forms of iron in clay minerals limits the development of purification technology. The red clay in Guangdong province has a wide distribution and large storage. However, the high iron content restricts its further utilization as a high-quality resource. In this work, the occurrence forms of iron impurities in the red clay from Meizhou city, Guangdong province were investigated. Three types of impurities (red, yellow and gray green, respectively) in the red clay were selected and separated elaborately via washing and sieving processes. X-ray fluorescence spectrometer, scanning electron microscope equipped with energy disperse spectroscopy, transmission electron microscope equipped with selected area electron diffraction, visible-near infrared spectroscopy and first derivative spectra of visible absorption spectra were exploited to analyze the mineral assemblages, chemical composition, microstructure and spectral characteristics of the separated clay minerals. The occurrence forms of iron were identified. The results showed that iron was the key element that affected the appearance of the red clay. The clay minerals in the three samples were mainly composed of kaolinite and illite. In the red and yellow impurities, iron was absorbed or clamped on the surfaces of laminated clay minerals in the forms of hematite-goethite aggregate. In gray-green impurity, the iron was in the form of ions locked in Fe-Mg muscovite structure. The results also found that during the separation of red clay minerals, iron impurities were separated together with clay minerals from the red clay in the forms of both free and structural irons. This work is helpful for the selection of purification methods for southern red clay and for improving the processing efficiency and quality of low-grade clay.

Keywords Red clay; Iron impurity; Occurrence forms; Selected area electron diffraction

(Received May 15, 2020; accepted Sep. 26, 2020)

* Corresponding author