

福建漳州龙海铁染高岭土磁选尾矿的矿物特征分析

张阳阳¹, 王景泉¹, 罗书明², 宓锦校^{1*}

(1. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 漳州市京顶非金属矿业有限公司, 福建 漳州 363118)

摘要: 对福建龙海红褐色铁染高岭土磁选尾矿进行了提纯, 分离出强磁性含铁矿物, 并对其进行了 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、穆斯堡尔谱和磁性测试等分析. 研究结果表明: 该尾矿所含的强磁性含铁氧化物并非文献报道的磁铁矿 (Fe_3O_4), 而是磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). 穆斯堡尔谱分析未检测出样品中存在二价铁, 结合 XRD 及磁性分析, 表明磁选尾矿的磁性主要由磁赤铁矿引起. 磁赤铁矿在福建省境内尚属首次发现. 综合考虑该矿区其他伴生矿物的矿物成分、形貌等特征, 及其所处的亚热带温暖潮湿性气候环境, 确定该矿区具备形成磁赤铁矿的客观地质条件. 通过对矿区的高岭土矿物形貌的大量分析, 观察到罕见的高岭土形貌——卷曲型双壁或多壁微米管.

关键词: 红褐色铁染高岭土; 磁选尾矿; 磁赤铁矿; 多壁微米管; 穆斯堡尔谱

中图分类号: P 575

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2013)01-0091-07

高岭土是一种在国民经济和日常生活中均具有广泛用途的粘土矿物原料^[1]. 该原料在工业中的应用范围, 不仅依赖其粒度 ($<2\ \mu\text{m}$ 的含量)、白度 (自然白度和烧成白度) 和含铝量, 同时还取决于其矿物形貌和杂质元素种类及含量. 比如不同形貌的高岭土有着不同的用途, 假六方片层状高岭土可用于造纸涂布, 而管状高岭土可作为催化剂载体. 高岭土中所含的铁、钛等过渡金属杂质元素的种类和含量将直接影响其白度^[2], 从而影响其在工业中的应用. 因此, 高岭土在工业利用之前一般都需要经过除铁增白处理. 而除铁处理需采取的方案和工艺路线, 主要取决于高岭土中铁的赋存状态. 因此, 对高岭土中含铁矿物种类及其存在形式的研究, 是确定除铁处理工艺及其选型的先决条件.

由于高岭土中含铁氧化物含量低, 大多属于地表次生矿物, 结晶程度较差, 这给铁的赋存状态研究和磁性含铁氧化物物相鉴定带来了一定的困难. 含铁氧化物含量虽低, 但其对高岭土白度影响大, 如红褐色铁染高岭土, 它是一类以自然白度低为特征的风化型高岭土, 在我国福建、广东、广西和云南等地广泛分布. 本文主要通过福建龙海红褐色铁染高岭土磁选尾矿中强磁性矿物进行实验室二次提纯富集, 并通过 Co 靶 X 射线粉末

衍射 (XRD)、穆斯堡尔谱、磁性和扫描电子显微镜 (SEM) 等分析, 揭示我国南方代表性高岭土——红褐色铁染高岭土中强磁性含铁矿物种类及其铁的赋存状态. 通过本研究发现, 该类型高岭土中所含的强磁性矿物并非文献资料中所报道的磁铁矿 (Fe_3O_4), 而是磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Fe_2O_3 的 2 种同质二像变体即磁赤铁矿和赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 是该高岭土矿的主要含铁矿物, 工业上可分别采取磁选和化学漂白予以去除^[3].

1 实验

1.1 样品原料

本研究所用样品, 均由福建省漳州市京顶非金属矿业有限公司提供, 主要有龙海红褐色铁染高岭土原矿、水洗尾矿、强电磁磁选尾矿及 +80 目、80~200 目、200~325 目和 -325 目水洗高岭土精矿. 本文对高岭土原矿、尾矿及各种粒级高岭土精矿进行了常规的 X 射线物相鉴定和形貌观察 (包括光学显微镜和 SEM). 龙海 -325 目铁染高岭土精矿具有含铝高 (质量分数高达 37%~38%)、含硅低 (质量分数低达 45%)、烧失量大 (质量分数约 14%)、不含黄铁矿及杂质矿物少 (如云母-伊利石类矿物含量低) 等特点, 但其主要缺点是 TFe_2O_3 (全铁) 含量高 (质量分数约为 0.8%), 自然白度低, 仅为 50%~55%, 呈红褐色, 工业上不能直接利用. 对该矿采用传统的强电磁磁选和化学漂白除铁工艺处理, 可使其自然白度提高到 72%~75%, 1 280 °C 烧成白度达到 90% 以上, 符合陶瓷工业使用

收稿日期: 2012-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40972035); 福建省区域重大项目 (2009H4012)

* 通信作者: jxmi@xmu.edu.cn

的要求,目前已实现工业化规模生产,在此不做详细讨论.下文主要针对磁性尾矿开展矿物学研究,该尾矿主要呈暗红色或深灰色.

1.2 实验方法

1.2.1 尾矿中强磁性矿物的富集

取适量磁选尾矿样品,加入烧杯中并加去离子水搅拌,超声 10 min 使其分散,然后使用永磁体小磁棒紧贴杯壁和杯底吸引,将没有被永磁体吸引的杂质随水一起分离除去.再加去离子水,重复以上步骤 3~5 次,直至尾矿中大部分高岭石、石英等非磁性矿物被除去.将提纯后的尾矿置于恒温鼓风干燥箱中在 80 °C 下恒温干燥 24 h.

1.2.2 XRD 分析

采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert Pro 型粉末 X 射线衍射仪对福建龙海铁染高岭土原矿、水洗尾矿及各种粒度的高岭土精矿进行物相分析.辐射源为 Cu-K α 射线,石墨单色器,波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,工作电压为 40 kV,工作电流 30 mA,扫描步长 $0.016\ 7^\circ$,每步扫描时间 10 s,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim80^\circ$.

由于含铁矿物使用 Cu 靶 X 射线衍射易产生荧光散射效应,为了避免荧光散射效应对测试结果的负面影响,采用德国 Huber 公司的 G670 型 X 射线衍射仪钴靶(Co-K α)对磁选尾矿进行物相鉴定.采用锗单色器,波长为 $\lambda=0.178\ 897\ \text{nm}$,扫描步长 0.005° ,扫描范围 $2\theta=3.5^\circ\sim100.5^\circ$,由德国马普协会德累斯顿固体物理和化学研究所协助测定.

1.2.3 SEM 分析

采用德国 Philips 公司的 LEO-1530 场发射扫描电子显微镜,对高岭土样品进行显微形貌观察.所用样品包括不同粒度的高岭土水洗精矿和磁选尾矿,还包括未经水洗处理的高岭土原矿中不同颜色(或颜色深浅)的原始风化物(在光学显微镜下经由人工分离而得).待观察粉末样品先用导电胶固定在样品台上,用真空喷溅仪在样品表面喷金,再将喷金后的样品放入 SEM 中,抽真空后观测.

1.2.4 穆斯堡尔谱分析

穆斯堡尔谱采用等加速驱动模式,以 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 作为辐射源,使用 $25\ \mu\text{m}$ 厚铝箔进行速度定标,在室温条件下测定.同质异能位移为相对于室温下 $\alpha\text{-Fe}$ 标准吸收体的数值,采用 MossWinn^[4] 程序进行拟合解谱.由中国科学院上海应用物理研究所协助测试.

1.2.5 磁性分析

采用美国 Quantum Design 公司的产品低温物性

测试系统(physical property measurement system, PPMS)测试磁选尾矿磁学性能.由中国科学院上海硅酸盐研究所协助测试.

2 结果与分析

2.1 龙海高岭土的矿物特征分析

对前文所述的各种不同粒度和颜色(或深浅)的龙海铁染高岭土样品分别进行了 Cu 靶 XRD 分析,研究表明:不同颜色样品其主相均为高岭石矿物,主要非粘土矿物为石英,可含少量云母-伊利石和长石类矿物杂质,主要含铁矿物为赤铁矿和磁赤铁矿,未检测到黄铁矿等非氧化环境下形成的杂质矿物.铁的赋存状态研究为后续工业上除铁工艺选型和处理提供了理论依据.限于篇幅,下文只讨论代表性样品龙海-325 目铁染高岭土样品的矿物特征,其 XRD 谱如图 1 所示(只列出 $2\theta=5^\circ\sim45^\circ$ 部分).从图中可以看出,龙海高岭土-325 目样品的主要物相为高岭石,并含少量石英.

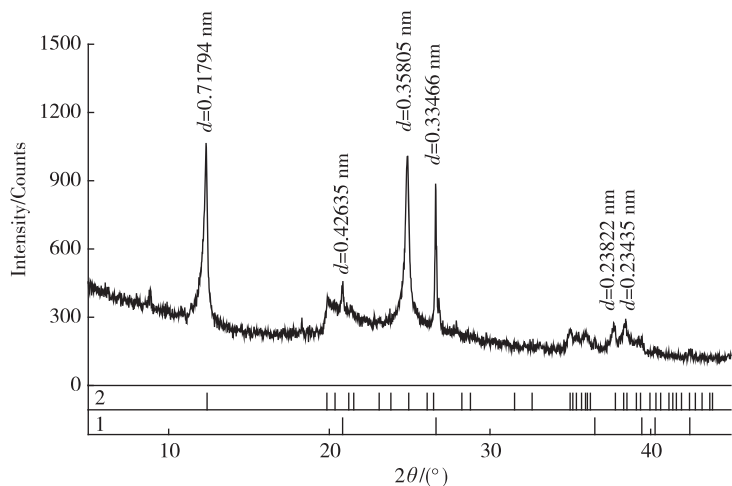
对龙海-325 目铁染高岭土进行了 SEM 形貌观察,其 SEM 照片如图 2 所示.从图中可以看出,龙海-325 目铁染高岭土以片层状形貌为主并含有少量管状.对该矿区中不同颜色、不同粒度高岭土进行系统观察,观察到一种罕见的高岭土形貌——卷曲型双壁或多壁的微米管,其外壁直径约 150~250 nm,内壁直径约 70~120 nm,如图 2(e)、(f)所示.

2.2 磁选尾矿的矿物组成分析

对实验室精选后的磁选尾矿进行了 Co 靶 XRD 分析,其衍射图谱如图 3 所示,从图中分析可以看出,该磁选尾矿中的主要物相为磁赤铁矿、赤铁矿和单质铁.采用 K 值法^[5] 计算尾矿中各物相的大致质量分数为:磁赤铁矿 78%,赤铁矿 16%,单质铁 6%.铁在自然界中很少以单质铁的形式存在,因此该尾矿中单质铁应属于高岭土选矿过程中机器磨损混入的碎屑铁.

由于磁赤铁矿和磁铁矿的晶体结构类似,它们的 XRD 标准图谱非常相似,因此仅从 XRD 分析中并不能明确区分磁铁矿和磁赤铁矿.虽然实测图谱更接近于磁赤铁矿的理论谱,但是并不能完全肯定磁选尾矿中是否不含磁铁矿,因此我们对其进行了进一步的穆斯堡尔谱分析.

磁赤铁矿和磁铁矿的区别在于磁赤铁矿中不存在 Fe^{2+} .穆斯堡尔谱可以分析矿物中铁的价态和配位情况等^[6].实验测得的图谱可以用 4 个六线峰和 1 个双



1. 石英(JCPDS No.46-1045); 2. 高岭石 1A(JCPDS No.83-0971).

图 1 龙海—325 目铁染高岭土的 Cu 靶 XRD 谱

Fig. 1 The powder XRD pattern of -325 mesh iron-contaminated Longhai kaolin using Cu as a target

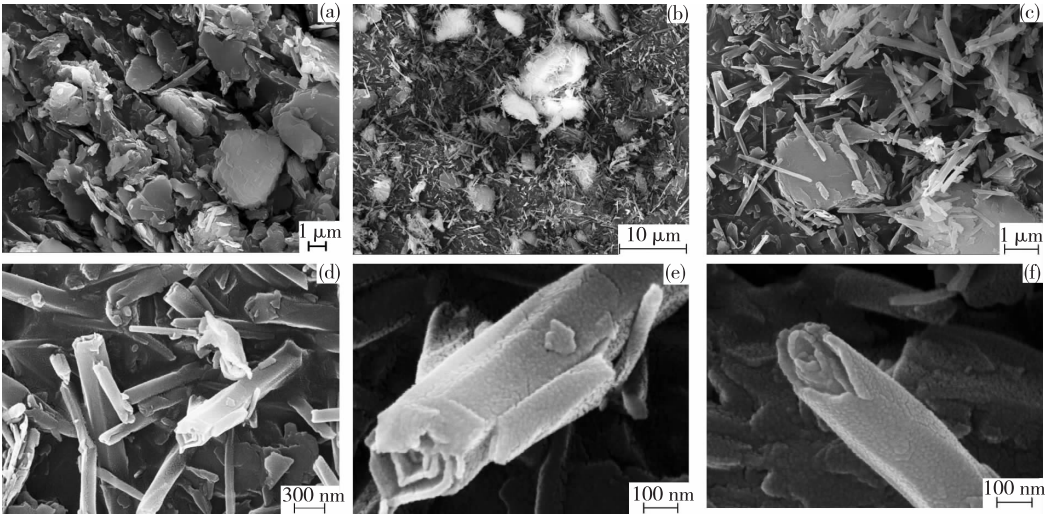


图 2 龙海—325 目铁染高岭土的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM images of -325 mesh iron-contaminated Longhai kaolin

线峰来拟合,如图 4 所示. 图中黑点表示实验数据点,1~5 为拟合的子谱,6 为拟合谱,7 为实验谱和拟合谱的残差,从残差可以看出拟合的效果良好. 根据表 1 的穆斯堡尔谱参数可以看出,第 1 个六线峰为单质铁 α -Fe 中的铁原子形成的;第 2 个六线峰是赤铁矿八面体位置上的铁离子形成的;第 3 个六线峰是磁赤铁矿八面体位置上的铁离子形成的;第 4 个六线峰是磁赤铁矿四面体位置上的铁离子形成的;双线峰是由残留的高岭土矿物所产生的. 从图 4 中分析可以看出,尾矿中主要含有 α -Fe, α -Fe₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃,与 XRD 分析结果一致. 磁铁矿中 Fe²⁺ 位于一个氧八面体的中心,其同质异能位移约为 1.10 mm/s^[7],而表 1 中各成分的同质异能位移都远小于该值,这说明磁选尾矿中不含磁铁矿.

2.3 磁选尾矿的磁性特点

为了研究磁选尾矿的磁学特性,使用约 90 mg 精选的磁选尾矿样品对其进行外场依赖的磁学特性测试,测试温度:300 K、外加磁场范围: -2~2 T. 该样品在不同外场下的磁化强度变化 M - H 曲线(磁滞回线)如图 5(a)所示. 其中图 5(b)为磁滞回线的局部放大图,磁化曲线与磁滞回线基本重合. 从磁化曲线可以看出,在磁场强度 H 较小时, H 的微小增加即可使磁化强度 M 迅速增大. 因此,样品的初始磁导率 μ_i 和最大磁导率 μ_{max} 都很高. 从磁滞回线可以看出,样品具有低的矫顽力 H_c (3 820 A/m)、高的饱和磁化强度 M_s (47.2 A·m²/kg)及低的剩余磁化强度 M_r (3.5 A·m²/kg). 因此该磁选尾矿是典型的软磁材料^[8].

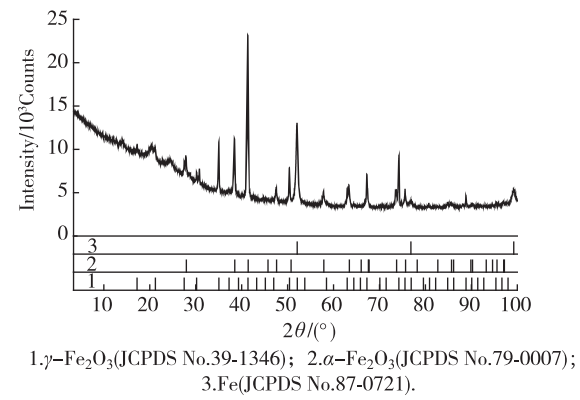


图3 磁选尾矿的Co靶XRD谱

Fig. 3 The powder XRD pattern of magnetic separation tailings using Co as a target

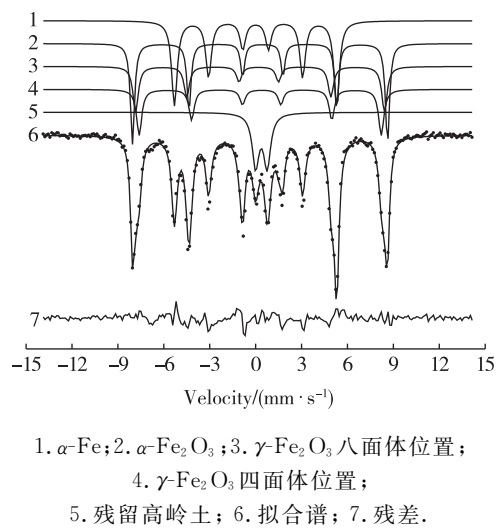


图4 磁选尾矿的穆斯堡尔谱图

Fig. 4 Mössbauer spectrum of magnetic separation tailings

磁选尾矿中的赤铁矿为反铁磁性物质,而单质铁含量较少.因此,磁选尾矿所具有的磁性主要是由磁赤铁矿引起的.磁赤铁矿的化学成分虽为 Fe_2O_3 ,但结构却与磁铁矿 Fe_3O_4 类似.磁铁矿的晶体结构为立方晶

系反尖晶石型结构^[9],每个晶胞中包含32个 O^{2-} 、8个 Fe^{2+} 和16个 Fe^{3+} . O^{2-} 作立方最紧密堆积, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 填充在 O^{2-} 密堆积的间隙内.一个磁铁矿晶胞可以分割成8个小立方体,其中相间排列的4个小立方体的结构是一致的,如图6所示.每个小立方体中有1个四面体间隙(A位)被 Fe^{3+} 占据,2个八面体间隙(B位)被 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共同占据.因此,磁铁矿的化学式可以表示为 $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})_{\text{B}}\text{O}_4$.由于A、B 2个位置的 Fe^{3+} 自旋方向相反,数目相等,磁矩相互抵消,而剩余B位的 Fe^{2+} 磁矩使磁铁矿具有铁磁性.

当八面体间隙中的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 时,磁铁矿就转变成了磁赤铁矿.为使整个晶体电价平衡,2/3的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,另外1/3的 Fe^{2+} 即被空位取代.因此,每个磁赤铁矿晶胞中包含32个 O^{2-} ,21.33个 Fe^{3+} 和2.67个空位.磁赤铁矿的化学式可以表示为 $(\text{Fe}^{3+}_{\text{A}})_{\text{A}}(\text{Fe}^{3+}_{13.33}\square_{2.67})_{\text{B}}\text{O}_{32}$ ($\square$ =空位).A、B 2个位置里的 Fe^{3+} 自旋方向相反,但数目不等,即具有不相等的磁矩,无法相互抵消,因此磁赤铁矿具有亚铁磁性.

2.4 磁赤铁矿的成因分析

磁赤铁矿通常是由另一种铁的氧化物或氢氧化合物经固态转化形成.根据文献[10-11]报道,针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)、赤铁矿和磁铁矿等都可以转化成磁赤铁矿.磁赤铁矿的微观形貌取决于其转变前的矿物形貌.由磁铁矿氧化形成的磁赤铁矿呈立方等轴状或不规则状颗粒.通过纤铁矿脱羟基形成的磁赤铁矿呈板条状.针状的磁赤铁矿则先由针铁矿脱去羟基形成赤铁矿,赤铁矿还原形成磁铁矿,再经磁铁矿氧化形成^[12].因此,可以通过观察磁选尾矿的微观形貌,来推测其中磁赤铁矿的成因.图7为磁选尾矿的SEM图.从图中可以看出,磁选尾矿主要以颗粒状为主,颗粒轮廓清晰、棱角分明,大部分粒径为1~10 μm .由此推测磁赤铁矿是由磁铁矿氧化转变而成的.

表1 磁选尾矿的穆斯堡尔谱参数

Tab. 1 Mössbauer parameters of magnetic separation tailings

编号	子谱	IS/(mm·s ⁻¹)	QS/(mm·s ⁻¹)	H/T	LW/(mm·s ⁻¹)	Area/%
1	$\alpha\text{-Fe}$	0.00		32.95	0.44	30.8
2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.37	-0.18	51.795	0.31	26.1
3	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 八面体位置	0.34	-0.10	49.172	0.41	15.7
4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 四面体位置	0.24	0.08	50.54	0.41	15.7
5	残留高岭土	0.38	0.75		0.54	11.9

注:IS. 同质异能位移;QS. 四极分裂;H. 磁场强度;LW. 线宽;Area. 子谱的面积百分比.

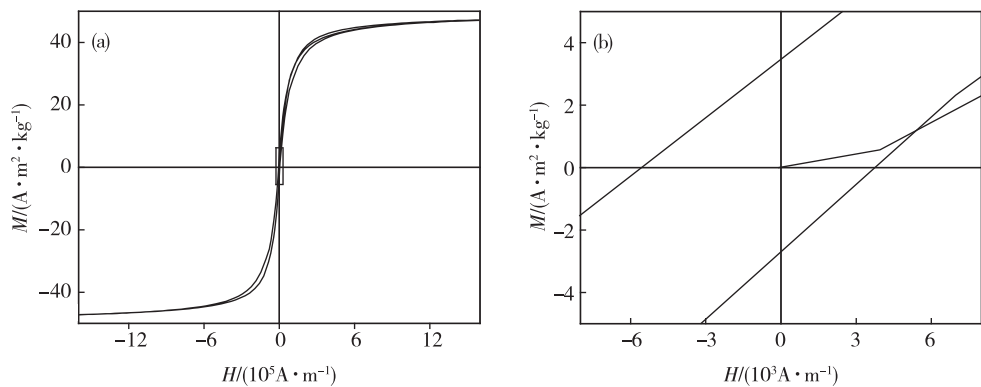


图 5 磁选尾矿的磁滞回线
Fig. 5 Magnetic hysteresis loop of magnetic separation tailings

根据 SEM 观察,在与磁赤铁矿伴生的高岭土矿物中,含管状的高岭土. 据 Joussein 等^[13]对埃洛石的文献综述,埃洛石形貌可为管状、球粒状、圆柱状、褶皱式片状和卷形条板状等. 一般认为管状高岭土为埃洛石矿物特有,因此,龙海红褐色铁染高岭土除高岭石矿物外,还含有埃洛石矿物. 更有趣的是,通过大量形貌观察,在该矿区中观察到卷曲型双壁或多壁微米管,鉴于管状高岭土属于埃洛石矿物特有,因此推测这种具有罕见形貌的高岭土也可能属于埃洛石矿物. 据我们不完全的文献检索,目前尚未发现有关埃洛石双壁或多壁微米管状的报道. 石墨烯的单壁或多壁纳米管是目前研究的热点之一,具有许多潜在的广泛应用,因此对埃洛石双壁或多壁微米管形成机理及其应用的研究值得今后进一步展开. 据报道^[14],管状埃洛石主要形成于热带、亚热带温暖潮湿型气候中.

3 讨论

磁赤铁矿是古气候和古地磁学研究的热点之一,它是人类了解地球气候环境变迁和地球南北地磁极倒转的重要矿物. 而与其形成鲜明对比的是,在我国矿物

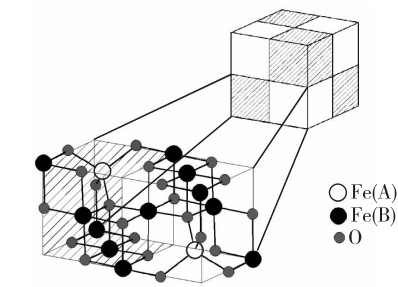


图 6 磁铁矿的晶体结构
Fig. 6 The crystal structure of magnetite

学,特别是在高岭土研究中却很少有人注意到该矿物,此外在国内矿物学教科书和专著中也如此,如讨论矿物磁性及粉末能被永久磁铁吸引的矿物种类时,一般只列举出磁铁矿、磁黄铁矿、自然铁和铬铁矿等矿物,而未将磁赤铁矿列入其中^[15-16]. 这可能与属于地表次生矿物有关,与赤铁矿具有相同化学成分的同质多像变体磁赤铁矿,因其与磁铁矿具有相同的晶体结构和相类似的强磁性,故仅从磁性和 XRD 上很难与磁铁矿相区分. 鉴于穆斯堡尔谱研究在国内尚未普及,两者难以通过常规测试差异鉴别,强磁性含铁氧化物常

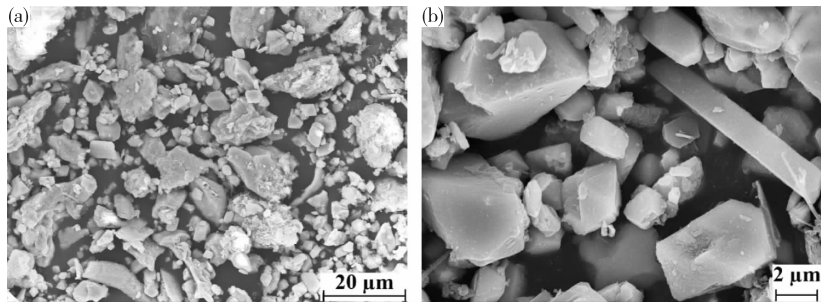


图 7 磁选尾矿的 SEM 图
Fig. 7 The SEM images of magnetic separation tailings

被误认为是磁铁矿,也有研究者笼统地称其为磁性含铁氧化物或假象赤铁矿^[17]。但两者在成因环境上仍有一定差异,古地磁和土壤学研究表明:磁铁矿广泛分布于我国北方黄色土壤中^[18],而磁赤铁矿则更多见于我国南方红色土壤中。尧德中等^[19]曾应用穆斯堡尔谱对海南多文、云南昆明和景洪等地强磁性的玄武岩发育土壤磁性矿物进行了研究,确定第四纪红土中主要磁性矿物为磁赤铁矿。卢升高^[20]利用磁赤铁矿存在于游离氧化铁中,而磁铁矿不被连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠(DCB)溶解,能溶于酸性草酸铵溶液的特点,运用 DCB 提取土壤中的游离氧化铁,证明浙江、江西、广西和云南等地的亚热带富铁土中的氧化铁矿物由赤铁矿、磁赤铁矿和针铁矿组成,基本不存在磁铁矿。这些土壤的古气候和古地磁研究表明磁赤铁矿可形成于我国南方热带、亚热带温暖潮湿型红壤中。Matsusaka 等^[21]根据 χ 值、FeO 含量及 XRD 提出夏威夷土壤中的磁性矿物是磁赤铁矿,它是在发育度高的红壤中唯一的强磁性矿物。

福建龙海地处亚热带地区,属于亚热带季风性湿润气候。福建龙海红褐色铁染高岭土矿具有与其地表红壤环境相类似的地理和气候环境,因此该矿区具备形成磁赤铁矿的客观条件。通过本研究表明福建龙海红褐色铁染高岭土中磁选尾矿的强磁性矿物只含单一的磁赤铁矿,而不含磁铁矿,这与以往人们的认识相左。磁赤铁矿在福建属于首次发现,磁赤铁矿和与其伴生的赤铁矿是构成该矿区的主要含铁矿物,两者在土壤中的共存被认为是热带、亚热带土壤中氧化铁转化的最终产物^[21],因此,龙海红褐色铁染高岭土矿的气候形成环境与发育度高的红壤环境相一致。值得指出的是,在 Matsusaka 等^[21]研究夏威夷土壤之前,国际上也曾普遍地误认为土壤中的强磁性矿物为磁铁矿。本文研究的红褐色铁染高岭土在我国南方高岭土中具有较强的代表性,因此以往有关我国南方铁染高岭土中含磁铁矿的报道有待进一步考证。

4 结 论

通过 XRD、SEM、穆斯堡尔谱和磁性测试等分析,首次在福建省境内发现磁赤铁矿,确定出福建龙海红褐色铁染高岭土磁选尾矿所含的强磁性矿物,并非文献报道的磁铁矿,而是磁赤铁矿。依据前人对美国夏威夷和我国南方部分省份红土中所报道的磁赤铁矿的形成条件的类比,结合该矿区观察到的高岭土特殊地貌——卷曲型双壁或多壁的埃洛石微米管,以及矿区

所处的亚热带温暖潮湿性气候环境特点,确定该矿区具备形成磁赤铁矿的客观地质条件。

致谢:本研究得到了中国科学院上海应用物理研究所林俊博士、上海硅酸盐研究所赵景泰研究员和本校与德国马普所联合培养研究生周燕博士等的帮助,在此表示衷心感谢!

参考文献:

- [1] Murray H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview [J]. *Applied Clay Science*, 2000, 17(5/6): 207-221.
- [2] 于瑞敏. 过渡金属氧化物及化学漂白工艺对高岭土白度影响规律的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- [3] 张锡秋, 方邗森, 胡立勋. 高岭土[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 166.
- [4] Klencsar Z, Kuzmann E, Vertes A. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis[J]. *J Rad Nucl Chem*, 1996, 210(1): 105-118.
- [5] 杨南如. 无机非金属材料测试方法[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2007: 74.
- [6] 应育浦, 李哲. 穆斯堡尔效应在矿物学中的应用[M]. 北京: 地质出版社, 1977: 90.
- [7] 马如璋, 徐英庭. 穆斯堡尔谱学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 594.
- [8] 近角聪信. 铁磁性物理[M]. 葛世慧, 译. 兰州: 兰州大学出版社, 2002: 503.
- [9] Teja A S, Koh P Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009, 55: 22-45.
- [10] Barron V, Torrent J. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(5): 2801-2806.
- [11] Tite M S, Linington R E. Effect of climate on the magnetic susceptibility of soils [J]. *Nature*, 1975, 256: 565-566.
- [12] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 92.
- [13] Joussein E, Petit S, Churchman J, et al. Halloysite clay minerals—a review [J]. *Clay Minerals*, 2005, 40 (4): 383-426.
- [14] Lybrand R, Rasmussen C, Jardine A, et al. The effects of climate and landscape position on chemical denudation and mineral transformation in the Santa Catalina mountain critical zone observatory[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26: S80-S84.
- [15] 潘兆橹. 结晶学及矿物学: 上册[M]. 3 版. 北京: 地质出

版社,1993:207.

[16] 郭守国,何斌. 非金属矿产开发利用[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1991:10.

[17] 王常任. 磁电选矿[M]. 北京:冶金工业出版社,1986:21-22.

[18] 谢巧勤,陈天虎,徐晓春,等. 中国黄土中磁性矿物赋存形式研究[J]. 中国科学:地球科学,2008,38(11):1404-1412.

[19] 尧德中,俞劲炎,刘榜华. 红壤中磁性矿物的磁性与含量的穆斯堡尔谱研究[J]. 科学通报,1989,16:1263-1265.

[20] 卢升高. 亚热带富铁土的磁学性质及其磁性矿物学[J]. 地球物理学报,2000(4):498-504.

[21] Matsusaka Y,Sherman G D. Magnetism of iron oxide in Hawaiian soils[J]. Soil Science,1961,91:239-245.

Investigation on Mineralogical Properties of Magnetic Separation Tailings of the Fe-contaminated Kaolin from Longhai,Zhangzhou,Fujian Province

ZHANG Yang-yang¹,WANG Jing-quan¹,LUO Shu-ming²,MI Jin-xiao^{1*}

(1. College of Materials,Xiamen University,Xiamen 361005,China;2. Jingding Nonmetallic Ltd.,Zhangzhou 363118,China)

Abstract: Iron oxide minerals,as the major constituents of the tailings from Fe-contaminated kaolin ores (Longhai,Fujian province,in southern China) after magnetic separation,have been characterized by using X-ray powder diffraction (XRD),scanning electron microscopy (SEM),Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. These analyses show that the magnetic separation tailings do not consist of magnetite (Fe₃O₄) which was commonly assumed to be,but mainly maghemite (γ-Fe₂O₃) plus a small amount of hematite (α-Fe₂O₃). The isomer shift values of the measured sample in Mössbauer spectroscopy are quite different from those of divalent iron. Maghemite,herein identified by both XRD and Mössbauer spectroscopy,has scarcely been reported in previous studies of kaolin ores in China,and this is the first reported location in Fujian Province. Maghemite as well as its associated mineral species,colors and morphologies imply that Longhai kaolin was formed under a subtropical environment,which is consistent with the conditions of maghemite in red soils observed in other locations (southern China and Hawaii,USA). In addition,a rare morphology of halloysite,double-or multi-wall mirco-tube,was observed by using SEM for the first time as well.

Key words: reddish-brown Fe-contaminated kaolin;magnetic separation tailings;maghemite;multi-wall micro-tube;Mössbauer spectroscopy