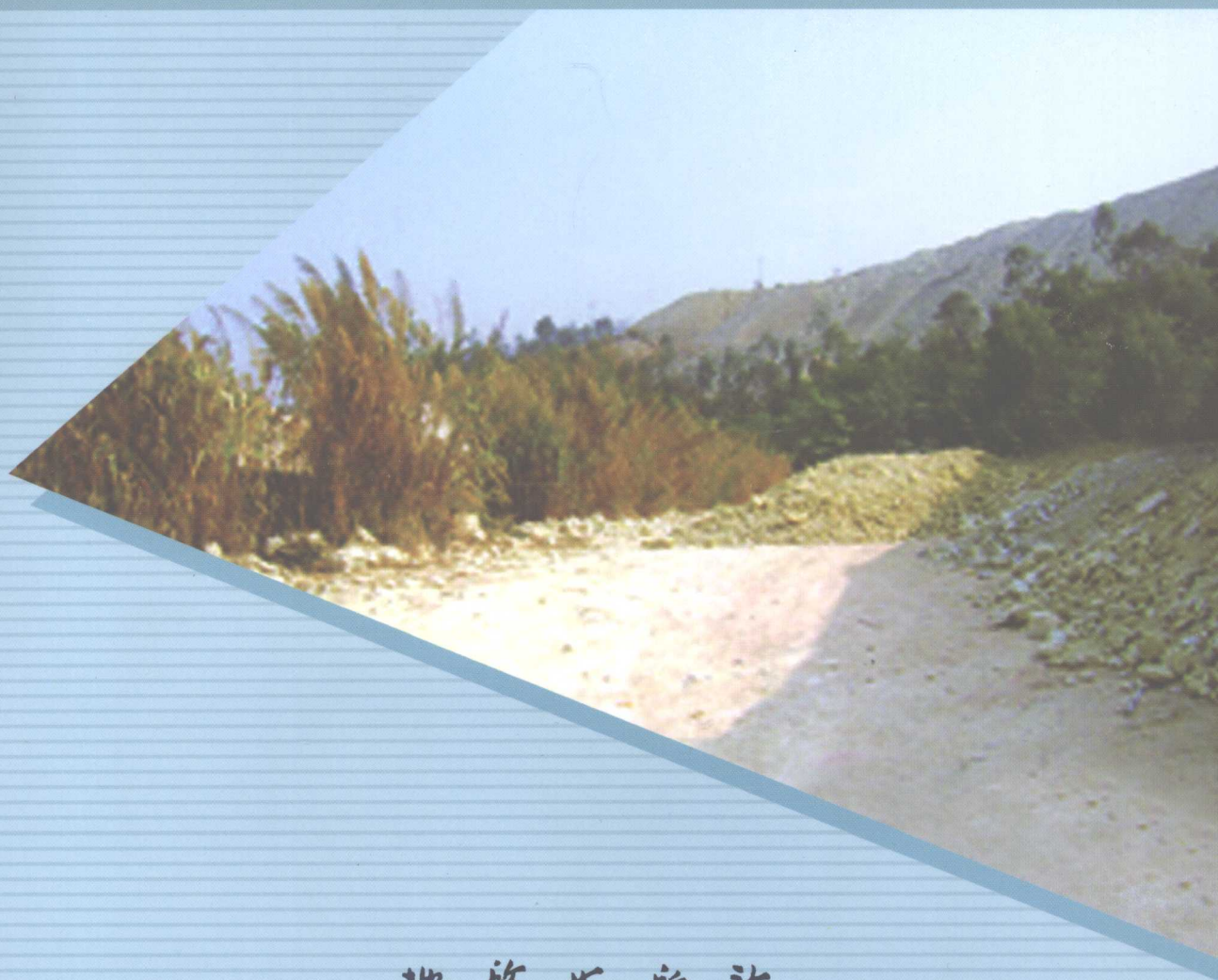


高岭土的矿物学特征 及插层复合物的制备技术

王万军 袁跃清 王金亮 著



地质出版社

高岭土的矿物学特征 及插层复合物的制备技术

王万军 袁跃清 王金亮 著

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书主要介绍了高岭土的矿物学特征,高岭土有机插层复合物的研究概况,高岭土有机插层复合物的直接插层法制备技术、两步插层法制备技术(包括溶液法、熔融法、插层原位聚合、聚合物熔融插层制备方法)、三步插层法制备技术。另外,还介绍了高岭土有机插层作用在剥片中的应用和制备纳米金属-高岭土复合物中的应用。

本书可供从事高岭土的矿物学研究及开发利用的工程技术人员、科研人员 and 高等院校师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

高岭土的矿物学特征及插层复合物的制备技术/王万军等著.

—北京:地质出版社,2008.11

ISBN 978-7-116-05836-1

I. 高… II. 王… III. ①高岭石-矿物学-研究 ②高岭石-非金属复合材料-制备 IV. P619.2 TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 177572 号

组稿编辑:王大军

责任编辑:于春林 白 铁

责任校对:关风云

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083

咨询电话:(010)82324579(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@ gph.com.cn

传 真:(010)82310759

印 刷:北京地大彩印厂

开 本:787mm×1092 mm $\frac{1}{16}$

印 张:9

字 数:250 千字

印 数:1—1000 册

版 次:2008 年 11 月北京第 1 版·第 1 次印刷

定 价:30.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-05836-1

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

纳米复合材料是近年来发展较为迅速的一种新兴复合材料,插层是制备纳米复合材料的重要方法。插层作用是指某些物质(原子、分子或离子)进入层状固体层间缝隙的插入反应,通常称层状固体为主体,而被插入的物质为客体,由此形成的化合物称为插层复合物。层状硅酸盐因其结构本身具有纳米尺度的层状结构,用分子插层或者离子插层方法可以将这些片状结构加以剥离得到纳米结构材料的前驱体,在插层纳米复合材料中被广泛采用。其中,高岭石片层的刚性特征使其在插层反应过程中能保持基本不变形,有利于层间插层分子的自组装和分子识别,从而制备出具有独特物理、化学和机械性能的纳米材料,在催化剂、吸附剂、先进陶瓷材料等方面具有广阔的应用前景。另外,高岭土是中国的优势矿产,其开发利用特别是高附加值的开发利用是充分利用矿产提高经济效益的有效手段,利用高岭土有机插层复合物开发功能材料是拓展高岭土应用范围和开发新产品的重要途径。系统介绍高岭土有机插层复合物的制备及应用,以新视角探求高岭土开发的新途径是作者撰写本书的出发点和根本宗旨。

高岭土有机插层复合物的制备方法可分为液相插层法和机械力化学插层法,根据插层剂的特点和插层反应的步骤又可分为直接插层、两步插层和三步插层,从系统阐述高岭土有机插层复合物的制备及应用着眼,全书共分为七章:第一章简述我国的高岭土矿产资源概况,详细介绍了高岭土的主要矿床类型及实例、高岭石族矿物的矿物学特征和高岭土的应用现状;第二章系统阐述高岭土有机插层复合物的制备方法、表征手段、影响因素、反应机理、插层复合物的应用及研究发展趋势;第三章从简单的直接插层法入手,详细探讨了用乙酸钾、二甲基亚砷等有机小分子直接插层制备高岭石插层复合物的工艺流程和表征;第四章介绍了两步插层法制备高岭土插层复合物的代表性制备方法,包括溶液插层法、熔融插层法和插层原位聚合法;第五章主要介绍了国内目前采用三步插层法制备的几种高岭土有机插层复合物和表征;第六章介绍去插层作用在高岭土剥片中的应用,并对比了不同高岭土有机插层复合物的剥片效果;第七章介绍以高岭土有机插层复合物为前驱体制备高岭土—纳米金属复合物的方法。全书由王万军同志(博士、副教授)负责大纲和主要内容组织,并撰写第一章第一节、第三章、第四章、第五章、第六章、第七章,王金亮同志(高级工程师)参加第一章第二节、第三节和第二章第一节、第二节的撰写,袁跃清同志(高级工程师)参加第一章第四节和第二章第三节、第四节、第五节第六节、第七节的撰写。

初稿撰写完毕后,全书由王万军负责修改定稿。

本书的突出特色是较为系统全面地介绍了高岭土有机插层复合物的常见种类、制备原料、制备方法和相应的表征特征,突出了可操作性及表征的针对性,为制备和开发高岭土功能材料提供了一条可靠的途径。研究成果既具有一定的理论和学术价值,又有较强的实用性和针对性,或许能对国内在高岭石插层复合物的研究及对高岭土的高值开发方面起到一定的推动作用。

本书是中国非金属矿工业集团总公司建材地质勘查中心项目“湘中地区高岭石质煤矸石高值开发利用研究”、中南大学博士论文选题“高岭石有机插层复合物的制备、表征及应用探讨”和河南理工大学博士基金项目“高岭石有机插层复合物在有机污染治理中的应用”的部分研究成果。本书引用了许多国内外研究者,特别是夏华、张生辉等研究者的部分数据成果或重要理论成果,作者诚表谢意!在上述项目研究期间,中国建材地质勘查中心湖南总队、中南大学地学与环境工程学院、河南理工大学资源环境学院、河南有色地质矿产局给予了大力支持,刘纯波博士(中南大学)、赵彦巧硕士(河南理工大学)参加了部分研究工作,在此一并致谢!

由于作者理论水平和研究条件有限,以及国内外在高岭土有机插层复合物方面研究基础薄弱,本书主要着眼于较全面地介绍高岭土有机插层复合物的制备方法及其表征,以期起到抛砖引玉之作用,疏漏与不妥之处,恳请专家和读者批评指正!

作 者

2008年8月10日于焦作

目 录

前 言

第一章 高岭土的矿物学特征及开发利用现状	(1)
第一节 我国高岭土资源及进出口概况	(1)
第二节 高岭土的矿床类型	(4)
第三节 高岭石族矿物的矿物学特征	(17)
第四节 高岭土的应用现状	(22)
参考文献	(26)
第二章 高岭土-有机插层复合物的研究进展	(29)
第一节 高岭土-有机插层复合物的发展历程	(29)
第二节 高岭土-有机插层复合物的制备方法	(31)
第三节 高岭土-有机插层复合物的表征	(33)
第四节 高岭土-有机插层反应的影响因素	(35)
第五节 高岭土-有机插层反应机理	(38)
第六节 高岭土-有机插层复合物的应用	(38)
第七节 高岭土-有机插层复合物的研究重点及趋势	(40)
参考文献	(41)
第三章 直接插层法制备高岭土插层复合物	(44)
第一节 高岭土-乙酸钾插层复合物的制备	(44)
第二节 高岭土-二甲基亚砷插层复合物的制备	(55)
第三节 高岭土-甲酰胺插层复合物的制备	(62)
第四节 高岭土-乙酰胺插层复合物的制备	(66)
第五节 高岭土-N-甲基甲酰胺插层复合物的制备	(70)
第六节 高岭土-脲插层复合物的制备	(71)
第七节 高岭土-水合肼插层复合物的制备	(73)
参考文献	(74)
第四章 两步插层法制备高岭土有机插层复合物	(75)
第一节 两步插层法插层效果的表征	(75)
第二节 溶液法制备高岭土-有机插层复合物	(75)
第三节 熔融法制备高岭土-有机插层复合物	(82)
第四节 插层原位聚合制备高岭土-聚合物插层复合物	(92)
第五节 熔融插层法制备高岭土-聚合物插层复合物	(98)
参考文献	(103)
第五章 三步插层法制备高岭土有机插层复合物	(105)
第一节 高岭土-对硝基苯胺插层复合物的制备	(105)

第二节	高岭土-聚丙烯腈插层复合物的制备	(110)
第三节	高岭土-吡啶插层复合物的制备	(112)
第四节	高岭土-甘氨酸插层复合物的制备	(115)
参考文献		(117)
第六章	插层作用在高岭土剥片中的应用	(118)
第一节	去插层作用剥片方法简介	(118)
第二节	高岭土有机插层作用在剥片中的应用	(118)
参考文献		(125)
第七章	高岭土-纳米金属复合物的制备	(126)
第一节	高岭土-纳米银复合物的制备	(126)
第二节	高岭土-纳米钼复合物的制备	(133)
参考文献		(136)

第一章 高岭土的矿物学特征 及开发利用现状

从 20 世纪 80 年代开始,新的技术革命在世界范围内兴起,其标志是微型电子计算机、新能源、新材料(特别是纳米材料)、遗传工程、光导技术、激光技术、纳米技术、海洋工程和宇航工程等新技术的广泛开发利用,新材料是新技术革命的核心之一,又是其他新技术的基础。新材料中除金属材料外,几乎都多少与非金属矿有关。在未来世界中非金属材料将占有极为重要的地位,现代科学技术和社会文明对非金属材料的大量需要远比人类在以往漫长历史中的任何一个时期都更为迫切^[1]。近年来,非金属材料的开发应用已扩展渗透到国民经济的各个领域,发展十分迅速,其产值快速增长,已超过金属材料,在经济发展中占有越来越重要的地位。

高岭土作为一种重要的非金属矿产,因具有良好的可塑性、高白度、易分散性、高粘结性和优良的电绝缘性等,广泛应用于陶瓷、电子、造纸、橡胶、塑料、搪瓷、石油化工、涂料和油墨等行业。另外,高岭土还具有抗酸溶性、低的阳离子交换性和较高的耐火度等理化性能,在光学玻璃、玻璃纤维、化纤、砂轮、建筑材料、化肥、农药杀虫剂载体及耐火材料等行业得到应用。近年来,高岭土在新材料中的应用也得到深入研究,如用于制备高岭土有机插层纳米材料、赛隆材料(Sialon)、地聚物材料(geopolymeric materials)、层柱分子筛^[2~3]等。整体来看,中国对高岭土的加工与应用研究,尤其在新材料方面的应用研究水平与国外相比存在着较大差距,这与中国的高岭土产出大国地位极不相称。高岭土有机插层纳米材料的研究在中国始于 1992 年,只有短短十几年的时间,而较多的研究则集中于 2000 年以后。高岭土插层纳米材料的制备及其应用研究是提高高岭土产品档次的重要途径,可以大幅度提高产品的附加值。因此,对高岭土插层复合材料的研究工作有着十分重要的现实意义和理论意义。

第一节 我国高岭土资源及进出口概况

一、高岭土资源分布和储量

高岭土(kaolin)是高岭石族矿物为主要成分并达到有用含量的一种岩石,可以是土状或石状。我国高岭土矿床类型多,分布广泛,资源丰富,资源储量居世界第二位(图 1-1)。据国土资源部资料,截至 2006 年底的统计,我国非煤系高岭土已有矿床(点)有 318 处,基础储量为 6.36 亿 t,储量为 2.31 亿 t,已查明资源储量为 19.14 亿 t^[5]。我国非煤系高岭土资源以广东最多,其中,广东西部的茂名盆地高岭土储量居我国探明同类型高岭土储量的第一位,高岭土基础储量达 2.8 亿 t,特别是茂名盆地南部,查明的高岭土资源量达 4.7 亿 t 以上。陕西次之,其他省份还有福建、广西、江西、湖南和江苏等。

煤系高岭土是我国独具特色的高岭土资源,资源丰富,探明远景储量及推算储量为 180.5 亿 t,储量居世界首位^[5]。主要以煤层中夹矸、顶底板或单独形成矿层独立存在。我

国煤系高岭土在纵向(地质时代)上分布广泛,从晚古生代至新生代的各主要煤系地层中均有分布;在横向(地理区域)上分布的规律也很明显,晚古生代的煤系高岭土主要分布在华北地区,中生代煤系高岭土主要分布在华北北部、东北北部、内蒙古、新疆一带,而新生代煤系高岭土主要分布于南方广东、广西、云南以及西藏、台湾一带,东北及山东也有少量分布。其中以晚古生代石炭纪一二叠纪煤系高岭土分布广、厚度大、层位多、质量好,开发利用价值巨大,中、新生代煤系高岭土次之。

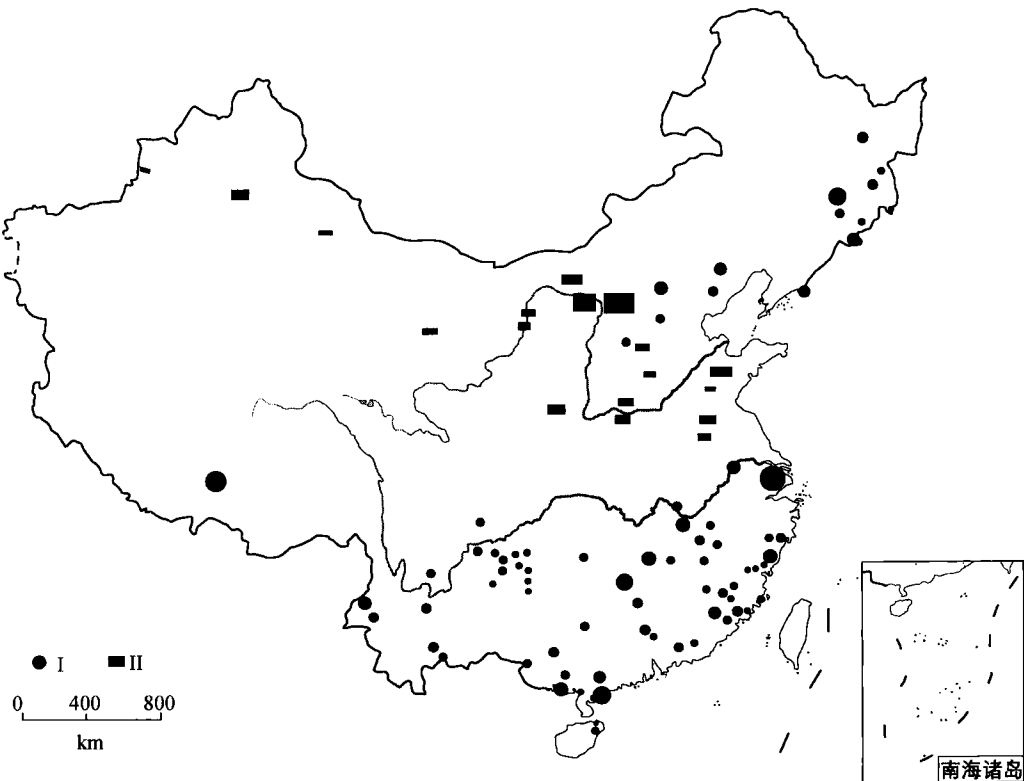


图 1-1 中国高岭土矿床、矿点分布示意图^[4]

I—非含煤地层中高岭石粘土岩类型; II—含煤地层中高岭石粘土岩类型

二、高岭土生产状况

目前,全国县以上高岭土生产企业有 100 多家,乡镇企业 700 多家;2006 年,全国高岭土矿年生产能力超过 600 万 t,精矿产量约为 360 万 t,其中机选土约 180 万 t,主要集中在江苏苏州、广东茂名和湛江、福建龙岩地区等地。

据 2004 年资料^[5],中国主要的生产厂家有:

1) 广东茂名高岭土科技有限公司:1997 年建成投产,以生产造纸涂料、油漆涂料、陶瓷釉料 3 大系列产品为主,目前深加工企业的年生产能力已达到 90 万 t,实际生产 25 万 t。

在茂名的企业还有:茂名山阁瓷土公司,1997 年成立的联营企业,年采矿能力 50 万 t;茂名石化矿业公司,1996 年建成投产,年生产能力 30 万 t,2006 年实际产量 13 万 t。

2) 江苏苏州中国高岭土公司,位于苏州阳山,1975 年建成投产,年生产能力 25 万 t,

2006 年实际产量 20 万 t, 其中部分为水洗土。

3) 福建龙岩高岭土有限公司, 年产高岭土原矿 60 万 t, 精矿 50 多万 t; 主要生产优质陶瓷原料。经加工改性后, 还可用于造纸、橡胶、油漆、涂料等。

4) 广西瓷矿北海高岭土有限公司, 大型国有矿山企业, 2001 年建成, 年生产能力 55 万 t, 2006 年实际产量约 30 万 t, 主要用于陶瓷生产。

5) 广西合浦锦海高岭土有限公司, 预计年生产能力 40 万 t (在建)。

6) 潮州飞天燕瓷土矿, 2006 年生产 15 万 t。

其中, 苏州、湛江和龙岩等地的高岭土均可用作涂布级造纸原料和高级陶瓷原料。

另外年产低于 10 万 t 的企业还有漳州威亚高岭土公司 (2 万 t)、广东高州福利厂 (4 万 t)、云南临沧, 安徽雪纳非矿材料有限公司 (3 万 t), 湛江新东成矿业有限公司; 以及广西合浦, 湖南界牌、衡山, 浙江松阳, 河南焦作, 河北沙河、徐水以及山西大同等地均有小的生产厂家生产高岭土。

煤系高岭土: 部分煤系高岭土含高岭石纯度高, 晶形比较完整, 可用于生产超细煅烧高岭土。中国煅烧高岭土从 20 世纪 90 年代起步, 但发展迅速, 截止 2005 年, 国内不同规模煅烧高岭土企业近 45 家, 总生产能力达 30 万 t 以上, 生产能力在 1 万 t 以上的有 15 家左右。多数为年产产量数百吨到几千吨的小型加工厂, 主要以生产中、低档产品为主。

主要生产厂家有淮北金岩高岭土开发公司, 年生产加工能力为 20 万 t, 2006 年生产原矿 30 万 t, 主要产品为煅烧高岭土。其他年产 5 万~10 万 t 的企业有广西北海、合浦; 湖南的界牌、衡山; 浙江松阳; 河北的沙河、徐水以及山西大同等 (表 1-1)。

表 1-1 国内煤系煅烧高岭土主要生产厂家^[5]

厂 家	地 址	产量/万 t	应 用
蒙西高岭粉体有限公司	内蒙古	3	造纸、涂料、医用包装材料等
山西金洋煅烧高岭土公司	山西	3	造纸、涂料、橡胶等
山西朔州平安高岭土公司	山西	3	造纸、涂料、橡胶等
内蒙古三保高岭土公司	内蒙	2	造纸、涂料、橡胶等
安徽淮北金岩高岭土开发公司	安徽	10	造纸、涂料、橡胶等
湖南耒阳超牌化工有限公司	湖南	0.8	造纸、涂料、橡胶等

三、高岭土的进出口情况

我国高岭土进出口情况见表 1-2。从进出口情况看, 存在 2 个特点: 一个特点是进出口价格比大约为 4~12; 另一个特点是近年来进口高岭土商品量急剧增加, 进口贸易额远远超过出口贸易额。这表明随着我国工业生产和科学技术的发展, 对深加工的高档高岭土的需求量呈现出逐年增加的趋势, 另一方面也说明我国大量出口的高岭土产品为初加工的低档产品, 而进口的为高档产品。

我国对深加工高档产品的开发与生产能力还远远不能满足国内市场需求, 与国外存在着较大差距。要摆脱这种落后局面, 就必须研制高附加值的新材料, 特别是对我国独具特色且储量位居第一的煤系高岭土要加大研发力度, 发挥资源优势, 提高经济效益。据中国海关统计: 中国高岭土产品出口的主要流向是: 中国香港、中国台湾省, 日本、韩国、菲律宾、泰国、

表 1-2 1996 年到 2006 年我国高岭土进出口情况^[5~6]

年 份	出 口			进 口		
	商品量/ 万 t	贸易额/ 万美元	出口平均值/ (美元·t ⁻¹)	商品量/ 万 t	贸易额/ 万美元	进口平均值/ (美元·t ⁻¹)
1996	88.2	1927	21.85	3.72	959	257.80
1997	82.0	1850	22.55	5.43	1326	244.27
1998	88.2	1766	20.02	6.43	1473	229.08
1999	89.3	1807	20.25	10.52	2537	241.19
2000	87.1	2072	23.77	18.28	3545	193.93
2001	77.1	1930	24.85	19.18	4430	230.96
2002	70.8	2236	31.58	23.30	5091	218.49
2003	70.3	2179	31.00	25.52	5380	210.82
2004	95.7	3399	35.50	33.70	6916	207.00
2005	104.4	4601	44.07	29.30	6006	204.91
2006	113.0	6477	57.20	41.40	8391	202.90

注：出口以中国香港、中国台湾省为主，次为日本、马来西亚、菲律宾、韩国；进口以美国、英国的为主，次为中国台湾省。

印度、意大利、越南、荷兰、阿拉伯联合酋长国和印度尼西亚等国家和地区。而进口主要来自美国、巴西、英国、马来西亚、日本、朝鲜和印度尼西亚等，中国台湾省和日本主要使用内地生产的高岭土，经过再加工之后，以高价返销中国内地。

第二节 高岭土的矿床类型

一、高岭土矿床的分类

近代对高岭土矿床的分类，一般都是根据其主要的成矿作用来进行，将其划分为风化（包括风化残积和风化淋积）、沉积和蚀变 3 大类^[4]，见表 1-3。

表 1-3 主要高岭土矿床类型及矿床实例

	成因类型	矿床实例
风化型	(一)风化残积亚型	湖南衡阳界牌
		福建龙岩东宫下
	(二)风化淋积亚型	四川叙永
		湖南辰溪仙人湾
热液蚀变型	(三)热液蚀变亚型	江苏苏州观山
		吉林长白
	(四)现代热泉蚀变亚型	云南腾冲
		西藏羊八井
沉积型	(五)沉积和沉积-风化亚型	广东茂名
		广西合浦
	(六)含煤地层中之高岭石粘土岩亚型	山西大同
		江西萍乡

二、主要类型高岭土矿床的基本特征及实例^[4]

(一) 风化残积亚型高岭土矿床

中国南方大部分地区属于热带和亚热带气候区。在这些地区,年平均温度大约为 15~25℃;年平均降雨量为 1000~2000mm。干湿季节的交替为母岩的风化淋滤带来良好的条件。从地形上看,风化残积矿床往往保存在丘陵、台地或山间盆地的残丘上。在我国南方,风化深度一般为 50m 左右,深者可达百米以上。

形成高岭土矿的风化壳原岩大都是花岗类岩石,有时为混合岩或伟晶岩。它们大都受到后期构造和岩脉侵入的影响,有不均匀的蚀变作用,主要是钠长石化和白云母化。这些蚀变作用为长石和云母向高岭土转化创造了有利的条件。一般说斜长石和白云母易于高岭土化,其次是钾长石和黑云母。从化学成分看,含铁较高的矿物对形成优质高岭土是不利因素。

从地表向下到新鲜的岩石,根据风化的程度强弱可分为:强风化带、弱风化带、微风化带和原岩。强风化带中以石英、高岭石、埃洛石为主,有时在顶部见有三水铝石和褐铁矿。强风化带常以地表水下渗,使高岭土铁染严重。高岭土中见网状斑的褐铁矿脉,形成花斑状。因此,优质的高岭土矿体多集中在分布于弱风化带的上部。风化壳的下部微风化带常常出现伊利石,有时还有蒙脱石。

各风化带矿物粒径大小从微风化带到强风化带逐渐有规律的变细。微风化带大于 2 μm 者占多数;弱风化带粘土粒级的含量增加;强风化带中更增加了小于 2 μm 粒级颗粒的含量。在中国南方,花岗岩类风化壳高岭土,在 2 μm 粒级或更细小的小粒级中,经常有埃洛石出现。

风化残积型高岭土矿床在中国南方广泛分布。这一类高岭土矿床是中国目前生产陶瓷原料的主要来源。下面列举湖南衡阳界牌和福建龙岩东宫下高岭土矿床作为实例。

1. 湖南衡阳界牌高岭土矿床

湖南衡阳界牌高岭土是中国著名的制瓷用高岭土。该矿床分布在衡阳县和衡山县交界地区。由衡山县的望峰、东湖、马迹,衡阳县的界牌、国清、温家坳、坪田丘、小台岭、大力湾、大鹅山、大排岭、江柏堰等一系列矿区组成。这些矿区是沿一条大的断裂带分布,位于燕山早期白石峰二云母花岗岩与前震旦系板溪群五强组凝灰质板岩、泥质粉砂岩的接触带上。在这里见有条纹条带状钠化混合岩、绢云母斜长片麻岩、白云母片岩、石英钠长岩;并见有伟晶岩脉穿插。

条纹条带状钠化混合岩的主要矿物成分是钠长石、钾长石、石英、白云母,并含有少量黑云母,微量副矿物有磷灰石、锆石等。石英钠长岩的主要矿物组分是石英、钠长石、白云母、黑云母,微量副矿物有磷灰石、锆石、石榴子石、电气石。高岭土主要是母岩中各种长石经高岭土化的产物;部分是白云母转化的。矿物成分以高岭石、埃洛石、伊利石为主。矿体呈似层状产出,走向 NE,倾向 NW,倾角 30°~40°。矿体厚度上部为 25~30m,沿倾向延伸 70~150m,逐渐呈楔形尖灭。底板为钠化混合岩,顶板为石英岩。矿体内常见板岩、千枚岩、片岩等残留体。优质的界牌高岭土的化学成分如表 1-4。

界牌高岭土的成矿母岩混合岩应为五强溪组变质而成。后期 Na、K 交代将原岩的硅质大量析出,Al₂O₃ 含量相应提高,给高岭土矿的形成创造了物质前提。后期热液蚀变——云英岩化、黄铁矿化、绢云母化、高岭土化普遍发育,尤其是硅化岩发育地段更为明显。因此,该区高岭土矿床成因应为热液蚀变-风化双重作用的结果。

表 1-4 优质界牌高岭土化学成分

(w_B/%)

化学成分 矿石类型	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	灼减
白色块状高岭土(高火泥)	70.69	19.27	0.12	0.55	0.20		0.31	8.45
桃红色片状高岭土(桃红泥)	69.96	20.95	0.49	0.64	0.11	0.48	0.12	7.75

2. 福建龙岩东宫下高岭土矿床

福建龙岩东宫下高岭土矿床位于龙岩市东北约 4km 处,分布范围约 10km²。晚侏罗世黑云母花岗岩(150.2~140.4Ma)沿 NW 向断裂侵位于二叠系文笔山组、栖霞组、林地组之中。岩体在地表出露形态为岩枝、岩脉状,断续出露,长度约 3000m,宽约数百米。地表所出露的岩枝、岩脉,在深部均连成一体,呈岩床状。

花岗岩体垂直分带明显。自上而下可分为:云英岩带、白云母钠长花岗岩带、铁锂云母钠长花岗岩带、黑云母花岗岩带。各带之间呈渐变过渡关系。

高岭土矿体受垂直风化影响,呈漏斗状、囊状。矿体与地层围岩界线清楚;与花岗岩则是渐变过渡关系。矿体厚度一般为 30~40m,但局部地段厚度可达 100m 以上。

-320 目精矿率一般为 25%~40%,平均为 30%。所含高岭石为片状,但结晶度较差,粒度一般大于 2μm;埃洛石粒度多小于 2μm。矿层之中上部主要以高岭石、埃洛石为主,见少量伊利石;下部高岭石类矿物与伊利石含量相近;再向下部伊利石含量增加,以伊利石为主要成分。局部地段出现蒙脱石。非粘土矿物主要有石英、钾长石、斜长石、云母等。

砂性高岭土矿石原矿化学成分为:SiO₂ 71.26%~78.62%, Al₂O₃ 14.75%~20.35%, TFe 0.07%~0.11%, TiO₂ 0.01%, K₂O 0.70%~1.64%, Na₂O 0.06%~0.08%。白度达 76%~79.5%。

块状高岭土矿石原矿化学成分为:SiO₂ 53.78%~55.87%, Al₂O₃ 31.29%~32.7%, TFe 0.07%~0.14%, TiO₂ 0.01%, K₂O 1.90%~2.78%, Na₂O 0.06%~0.10%。白度达 78.9%~85.4%。

一般白云母钠长花岗岩(部分云英岩)风化之矿石 TFe<1%;铁锂云母钠长花岗岩风化之矿石 TFe 为 1%~2%;黑云母花岗岩风化之矿石 TFe>2%。

强烈的钠长石化、白云母化花岗岩是龙岩东宫下高岭土矿床形成的物质基础。区内断裂多次活动对母岩的风化和矿床的形成起到了良好的促进作用。为典型的蚀变花岗岩风化残积矿床。

(二) 风化淋积亚型高岭土矿床

本亚型矿床系指含黄铁矿的高岭石粘土岩,由于地表水和地下水的淋滤活动,以及黄铁矿氧化形成的酸性水溶液对母岩的淋滤作用,并在下部灰岩喀斯特发育面上沉积、聚集形成的以 10Å 埃洛石为主要成分的高岭土矿床。它是一种比较少见的高岭土矿床类型。

川、黔、滇交界处的高岭土矿俗称“叙永石”,产于上二叠统乐平统龙潭煤系和下二叠统阳新统茅口灰岩的喀斯特侵蚀面间。山西阳泉高岭土矿产于上石炭统本溪组和中奥陶统马家沟组灰岩的喀斯特发育面之间。苏州阳东淋滤型高岭土矿产于下二叠统栖霞组大理岩化灰岩的喀斯特溶洞内,矿体形态受溶洞形态控制,多呈囊状。现以四川叙永埃洛石高岭土矿

床和湖南辰溪仙人湾高岭土矿床作为实例。

1. 四川叙永埃洛石高岭土矿床

叙永埃洛石高岭土矿床分布在四川台向斜南缘的叙永台凹内,矿体产于龙潭煤系和茅口灰岩之间。

矿区内及其周围的构造主要以平缓的复式背斜为主。埃洛石矿主要分布在背斜的轴部和翼部的抬升部位,常出现在海拔较高的山腰。单个矿体为巢状、鸡窝状、漏斗状等。形态复杂。底面受下伏茅口灰岩喀斯特溶洞的影响和限制;顶面和龙潭煤系的黄灰、黄棕色含褐铁矿的风化高岭石粘土高岭岩相接触,两者呈渐变关系,向上过渡至半风化的含黄铁矿高岭石粘土岩。单个矿体面积一般为数平方米或数十平方米,厚度变化大,一般为0~3m。

龙潭组的含黄铁矿高岭石粘土岩是叙永式埃洛石矿的主要成矿物质来源。新鲜的含黄铁矿高岭石粘土岩为灰至深灰色,质地致密。顶部常有煤层或煤线。薄煤层下部为灰黑至深褐色的煤矸石,向下为含黄铁矿高岭石粘土岩。新鲜的黄铁矿呈星散状、树枝状、团块状等各种形态,分布在高岭石粘土岩之中。分布极不均匀,常局部富集。有时含量高达30%~40%。在黄铁矿集合体周围,经常含有一些淡绿色的蜡状物质。经X射线衍射分析发现这些蜡状物质是一种地开石和高岭石的混合物,同时还含有少量伊利石/蒙脱石的规则和不规则混层矿物。

埃洛石主要分布在风化淋积剖面的下部,矿石在外观上呈现各种颜色,主要为白色,此外有浅蓝色、黄白色、黄棕色及杂色。空间分布上,黄棕色矿石主要分布在矿体的上部,白色和浅蓝色在下部,常呈似层状分布。矿体底部常为黑色或黑白相间。

各种矿石的主要矿物组分为10Å埃洛石,次要矿物组分包括三水铝石、伊利石、石膏、方解石、水铝英石和石英,有时见三羟铝石。

叙永式埃洛石矿床的风化残积剖面,自上而下划分为5个带:

1)弱风化淋滤带 该带一般暴露地表,地貌上呈现平缓残丘状。高岭石粘土岩经地表水淋洗发生退色作用而呈灰白色,黄铁矿部分已经氧化,粘土岩出现褐色锈斑。高岭石矿物的有序度降低。

2)淋滤氧化带 粘土岩疏松,黄铁矿消失出现较多的褐铁矿。有时形成铁盘。高岭石已部分解体。

3)淋滤淀积带 本带构成了叙永式埃洛石的主矿体。原先在粘土岩中大量存在的高岭石已经消失。无论是从矿物的颜色或是矿物组合都发生了突变。这说明该带的埃洛石并非由母岩的高岭石晶体在原地直接转变而成,而是通过中间的铝、硅胶体凝聚而成。

4)淋滤脱硅带 形成了三水铝石或三羟铝石。埃洛石脱硅所排出的 SiO_2 在附近沉淀,形成了次生石英或玉髓。

5)灰岩风化溶蚀带 该带位于喀斯特发育面上,它是由含强酸性硫酸溶液的地下水长期对灰岩进行侵蚀的结果。随着方解石的解体,易溶的物质流失,残留的方解石碎块和粘土物质组成了这层薄的风化残积带。粘土矿物以高岭石、埃洛石、三水铝石和伊利石/蒙脱石混层矿物为特征。该带的发育程度控制了埃洛石矿体的形态和厚度。

2. 湖南辰溪仙人湾高岭土矿床^[7~9]

新发现的湖南辰溪仙人湾埃洛石型高岭土矿床就位于二叠系/石炭系角度不整合面及上二叠统/下二叠统假整合面上,分布在岩溶洞穴体系中。矿化主要集中在形态不完整、轴

向 NW 向的叠加向斜的槽部及其附近。矿体呈似层状与囊状形态。矿区探明储量达 $200 \times 10^4 \text{ t}$ 以上。

矿体自浅部到深部可划分为 3 带：①氧化带：因风化氧化作用，部分矿物分解，有机质被氧化。其发育于地表和近地表，矿物主要为 0.7nm 埃洛石、1nm 埃洛石及三水铝石，常见铁的高价氧化物，少量石英碎屑及腐殖质。②混合带：矿物主要为 1nm 埃洛石，部分 0.7nm 埃洛石，少量三水铝石及腐殖质，有时也见沿裂隙分布的铁氧化物。③原生带：矿石颜色多为纯白色、天蓝色，纯度很高，主要为 1nm 埃洛石，矿石未遭受风化作用影响，很少有外来杂质。

原生带矿石结构类型主要包括变凝胶状结构和超显微自形晶结构，其中矿石的主体组成矿物埃洛石都为超显微自形晶结构。原生带矿石构造主要为块状构造，偶有条带状构造；混合带矿石主要为团块状构造，少量角砾状构造；氧化带矿石主要为粉末状构造，少量碎屑状构造。

矿石的化学组成比较稳定，除部分氧化带类型者外， $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 35% ~ 39%； $w(\text{SiO}_2)$ 为 41% ~ 45%； $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 在 0.02% ~ 1.02%； $w(\text{TiO}_2)$ 在 0.00% ~ 0.10% 之间； $w(\text{K}_2\text{O})$ ， $w(\text{Na}_2\text{O})$ ， $w(\text{CaO})$ ， $w(\text{MgO})$ 等杂质均不足 0.30%； $w(\text{C})$ 最高为 0.72%。总体来看，原生带块状高岭土矿石除总碳平均含量略高外，有害组分 TiO_2 含量极低， Fe_2O_3 和其他杂质组分含量也很低。

矿区不同层位的高岭土矿物组成除因风化氧化而偶尔出现三水铝石、无定形高价铁氧化物及腐殖质外，原生块状矿石的主要组成矿物为管状埃洛石（1nm 埃洛石为主，部分 0.7nm 埃洛石），其含量达 95% 以上。偶有粒径 $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 微细粒碎屑状石英和附着于埃洛石管状晶体表面、粒径约 $0.05 \mu\text{m}$ 的变凝胶态石英。

该高岭土矿床为次生淋滤胶体溶液沉积-重结晶成因高岭土矿床，系温暖湿润、岩溶发育的环境中，受强淋滤作用，由来自上覆地层砂页岩、煤层、泥灰岩及泥质灰岩中的硅铝物质经过相对富集，形成硅铝溶胶，迁移，在岩溶洞穴中沉淀并再次富集成为凝胶体，脱水老化形成埃洛石。

该矿区高岭土为优质埃洛石型高岭土矿，应致力于高层次开发利用：作为超薄精细陶瓷原料是具有现实价值的高层次利用途径；在限时释放器、微反应器、纳米膜组装以及环境净化材料开发等^[9]方面，经过适当处理，也是理想原料，有巨大潜在开发利用价值。

（三）热液蚀变亚型高岭土矿床

本亚型矿床是由中、低温热液蚀变形成的低岭土矿床。在我国，该类矿床常与火山活动有关。成矿原岩一般为中酸性火山岩和火山碎屑岩。这类岩石结构较疏松，利于气液渗透。岩石主要由长石和石英等浅色矿物组成，易于蚀变成矿。构造断裂起着重要的控矿作用。它可作为热液活动的通道和蚀变矿化的空间。在有些情况下，以高岭石为主要成分的泥岩、页岩等也可作为通过气液蚀变形成高岭土矿床。矿床的成矿时代，在中国东部主要与中生代中—晚期火山活动有关。大多数矿床赋存于侏罗系上统的火山岩中。本亚型矿床在中国分布较广。主要沿中国东部环太平洋西带和华北地台北缘侏罗纪—白垩纪火山岩带分布。较著名的矿床包括江苏苏州观山，浙江瑞安仙岩和松阳峰洞岩，福建德化金竹坑，吉林长白马鹿沟，河北宣化沙岭子等。现仅以苏州观山高岭土矿床作为典型实例，叙述如下：

苏州高岭土矿床是中国规模最大的高岭土生产基地。主要包括阳西、阳东、观山三大矿

区,其中观山高岭土矿床规模又居首位。苏州高岭土矿床在成矿原岩、地质构造条件、矿物组合上均显示出较大的复杂性,在成矿后期又受到地下水不同程度的淋滤改造,从而导致对苏州高岭土矿床提出各种不同成因观点。现仅以苏州观山高岭土矿床为例,讨论热液蚀变的成矿作用。

观山高岭土矿床位于扬子拗陷太湖隆起湖州-苏州断块东缘,木桠短轴向斜与潭东-光福-通安断裂 NE 延伸交汇处。区内出露地层有;二叠系孤峰龙潭组($P_{1y} - P_{2l}$)砂页岩,二叠系长兴组—三叠系青龙群($P_{2c} - T_{1-2q}$)灰岩和侏罗系龙王山组(J_2l)火山岩及第四系(Q)棕红色粘土和亚粘土。岩石普遍受热液蚀变。矿体位于龙王山组火山岩和青龙群—长兴组灰岩及孤峰龙潭组砂页岩的接触部位。

矿区发育 NNE 向、NE 向和 NW 向成矿前断裂,其间普遍存在有火山岩脉的穿插现象。矿体主要受印支期剥蚀面所控制,总体呈 NW 向倾斜。

矿区内中生代燕山期岩浆活动剧烈而频繁。晚侏罗世发育了一套以次生石英安粗质凝灰岩和凝灰熔岩为主的火山岩,接踵而至的是岩枝状次石英安粗岩在矿区内普遍侵入。同时,石英二长岩和二长花岗岩在矿区局部地区也随之侵入。侏罗纪以后,又有多期酸性、基性岩脉,如花岗斑岩、石英斑岩、辉绿玢岩沿高角度断裂块状侵入。

矿区内中、低温热液蚀变活动普遍,主要与火山活动后期的热液有关;晚期岩脉侵入又有叠加的蚀变作用,从而使岩石发生强烈蚀变,形成各种蚀变的共生组合。蚀变分带特征可简述如下:

1)大理岩化带 位于矿体下部,多数为矿体直接底板。灰岩强烈退色,主要由重结晶方解石组成。局部出现硅化。至剥蚀面或破碎带附近常为硅化大理岩。

2)菱铁矿化带 呈孤立透镜体断续产于大理岩化带与高岭土化带之间,有时为矿体直接底板。含少量黄铁矿、菱锰矿、闪锌矿、方解石和石英等。地表处常氧化为褐铁矿。

3)高岭土化带 呈不规则似层状、透镜状或脉状产出,厚度平均为 20m。主要组成矿物为高岭石和埃洛石,含少量绢云母、明矾石、黄铁矿、石英。下部因淋滤改造作用形成较多 $10\text{\AA}$ 埃洛石和三水铝石。

4)明矾石化带 厚度变化不一,常呈断续似层状或透镜状产出,有时和高岭土化带成互层或合并。主要矿物为明矾石,含少量高岭石、埃洛石、黄铁矿和石英。

5)绢云母、硅化带 该带构成矿体顶板。矿物组成以次石英为主,绢云母次之,伴有少量黄铁矿、明矾石,局部含少量氯黄晶。该带下部绢云母增加,并出现少量高岭石。

以上分带中,菱铁矿带并不甚发育;明矾石化带变薄,层位下移,甚至和高岭土化带合并,但不同蚀变带中主要特征蚀变矿物的分布则具有明显的指带意义。

观山高岭土矿中主要组成矿物是高岭石、 $7\text{\AA}$ 埃洛石、 $10\text{\AA}$ 埃洛石,含少量水云母和蒙脱石。伴生的非粘土矿物主要有明矾石、三水铝石、黄铁矿及磷酸盐矿物。

高岭石具有较好的有序度,其结晶指数平均为 1,最高为 1.3,红外光谱 $3700 \sim 3620\text{cm}^{-1}$ 的吸收分解清晰。晶体常呈完好的六方片状,大多在 $1\mu\text{m}$ 左右,由长石斑晶形成的高岭石结构致密,为大的蠕虫状叠片。

矿体上部 $7\text{\AA}$ 埃洛石与高岭石共生;矿体下部以 $10\text{\AA}$ 埃洛石为主,有时和三水铝石共生。高岭石可以直接由长石转变或者经过中间绢云母阶段。当铁变水介质条件较充裕时, K^+ 能被迅速带出,以第一种途径为主;反之,以第二种途径占主要地位。在富水的情况下,

易生成 $10\text{\AA}$ 埃洛石。

明矾石在高岭土和火山岩中均大量出现。常呈自形的菱形晶体,大小在 $15\sim 20\mu\text{m}$ 之间。以钾明矾石为主, K_2O 含量可达 9.28% 。在高岭土中呈团块状或条带状,另一种则呈细粉末状产出。

(四)现代热泉蚀变亚型高岭土矿床

本亚型矿床指由现代中、低温酸性热泉使围岩蚀变而成的高岭土矿床。围岩应以花岗质岩石为主。其成矿作用与第四系火山活动和地热活动有关。蚀变温度一般不超过 200°C 。常形成高岭石、埃洛石、明矾石、蛋白石、石英为主的蚀变矿物组合。现代热泉分布区常和断裂构造带相吻合。本亚型矿床较典型的代表为云南腾冲和西藏羊八井高岭土矿。

云南腾冲高岭土矿床位于腾冲地热区以热海热泉为中心的约 100km^2 的区域内。主要包括硫磺塘、澡堂河、黄瓜箐、襄宋、热水塘等数十个热水泉群。区内出露地层自下而上为:下古生界高黎贡山群(Pz_1gl)绢云母千枚岩、片岩、片麻岩等变质岩。石炭系勐洪群(Cmh)的泥岩、板岩、含砾杂砂岩、角岩和白云岩组合。上第三系分2个组:南林组(N_1n)为花岗质砂砾岩、砂页岩夹少量煤层,为主要含矿层;芒棒组(N_1n)为灰黑色致密状玄武岩直接覆于南林组之上。第四系(Q)以火山堆积和河湖相堆积为主。

热区内岩浆活动频繁,分布广泛,持续时间长。从燕山至近代的整个地史时期,形成了一套由深成-中深成-浅成侵入的直至喷出的岩浆旋回。尤其是新生代以来强烈的基性-中基性的火山喷发,形成了宏伟壮观和千姿百态的火山地貌。

区内基底岩石由燕山期花岗岩组成。被 SN 断裂带切割,以硫磺塘一魁阁坡断裂和杏塘-热水塘断裂为主,近 SN 向分布。地热区内分布着许多低温、中温、中高温和高温热泉沸泉喷气孔等。分布趋势大都呈 EW 向和 SN 向,与区域构造方向一致。热水区水热蚀变强烈,岩石发生硅化、高岭土化和泥化作用,出现了以高岭土矿物为主的一系列中、低温蚀变矿物。其特征如下:

1)高岭土矿物 高岭石是地热地区地表岩石水热蚀变的主要粘土矿物,也是矿床的主要组成矿物,它是完整的六方片状,结晶度指数接近 1,具较高的有序度。高岭石常和石英、绢云母共生。当伴有明矾石、蛋白石时,有序度降低,并出现较多管状埃洛石。高岭石的形成与母岩性质有关。南林组花岗质砂砾岩蚀变后主要形成高岭石,而地开石是热区内较高温蚀变的产物。它产于侵入花岗岩与花岗质的围岩接触部位,有时和高岭石混生。

2)绢云母 常和高岭石、石英共生,有时也和蛋白石共生,呈不规则片状产出,含量较少。X 射线衍射曲线表明属于水化程度较低的 2M_1 型白云母。主要出现在南林组蚀变岩石中。

3)蒙脱石、绿泥石和伊利石 这些矿物的蚀变母岩主要是玄武岩类。蒙脱石由含铁、镁较高的矿物和斜长石蚀变而成。绿泥石含量较少,主要和蒙脱石共生,这些矿物产于离热泉较远的部位。

4)混层矿物 包括规则和不规则混层矿物。其中,伊利石/蒙脱石不规则混层矿物大量出现,主要呈不规则片状集中在 $<1\mu\text{m}$ 的粒级中。混层矿物膨胀层含量最多不超过 40% 。蒙脱石/绿泥石不规则混层矿物仅出现在母岩为玄武岩的蚀变岩石中,含量较少。伊利石/蒙脱石规则混层矿物主要分布在沿断裂构造带出露的热泉周围,蚀变母岩以南林组花岗质砂砾岩为主。混层类型以伊利石/蒙脱石(IS)型居多,含部分长周期间距为 $3.4\sim 3.5\text{nm}$ 的