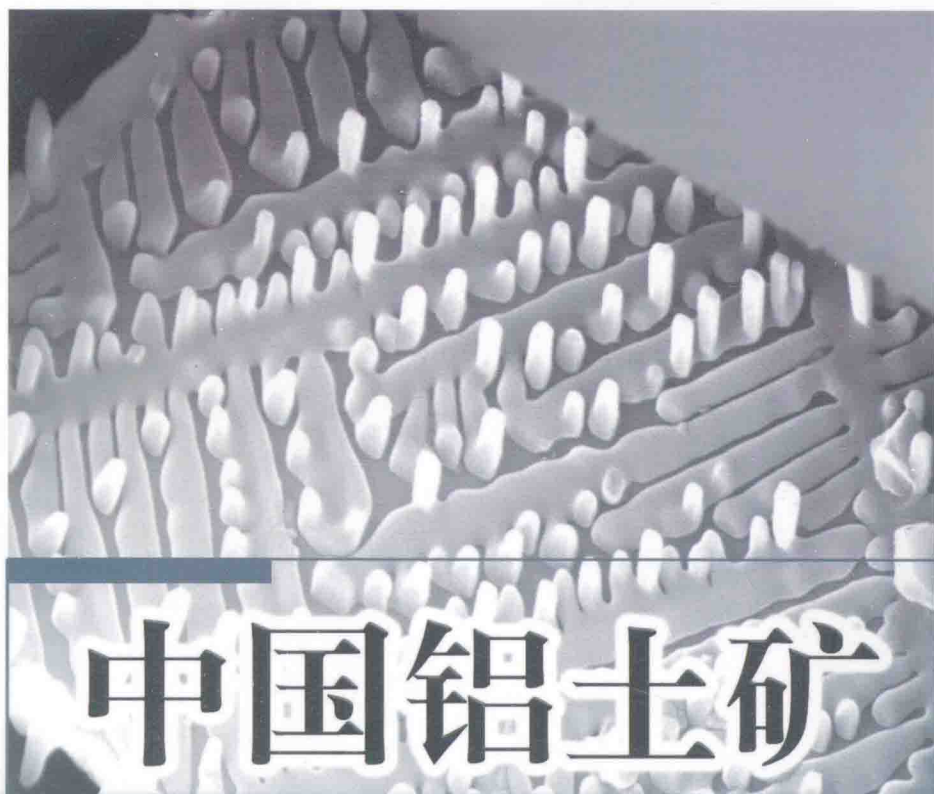




中国铝土矿 显微结构研究

高振昕 刘百宽 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

中国铝土矿显微结构研究

高振昕 刘百宽 著

北京

冶金工业出版社

2014

内 容 简 介

本书包括中国铝土矿的化学-矿物组成和分类、铝土矿主矿物的热分解相变研究、铝土矿的烧结与均化烧结、高温反应生成新相和熔融析晶五部分内容。利用场发射扫描电镜-能谱仪 (FESEM-EDS) 并辅以化学分析、X 射线衍射分析等方法对铝土矿的化学-矿物组成、晶体形貌特征和各相的组成做了翔实鉴定, 通过大量的、高分辨力的显微图像, 展示了许多不曾被发现的、具有丰富的结晶学内涵的新现象, 并对某些传统观念进行了回顾和探讨, 提出了新的见解。

本书可供地矿、铝冶金、钢铁、耐火材料、陶瓷等专业技术人员和师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

中国铝土矿显微结构研究/高振昕, 刘百宽著. —北京:
冶金工业出版社, 2014. 11

ISBN 978-7-5024-6671-8

I. ①中… II. ①高… ②刘… III. ①铝土矿—显微
结构—研究—中国 IV. ①P618.45

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 244622 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010) 64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 曾 媛 李维科 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6671-8

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2014 年 11 月第 1 版, 2014 年 11 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 15.5 印张; 298 千字; 229 页

69.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010) 64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010) 64044283 传真 (010) 64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号 (100010) 电话 (010) 65289081 (兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

序

显微结构是决定耐火材料物理化学性能及应用效果的重要因素之一。研究耐火材料原料及其制品的显微结构特征及其演变过程与其物理性能之间的关系,是现代耐火材料科学研究的中心内容。

铝土矿是国内外生产高铝耐火材料的主要原料。铝土矿显微结构研究对于原料应用、制造工艺和制品性能等都至关重要。中国铝土矿研究始于20世纪50年代初,那时在河北省古冶发现了铝土矿。1954年,郁国城先生发表了《水铝石的烧结》一文,开启了中国铝土矿研究的先河。随之,许多国内外学者相继投入到中国铝土矿研究中,引起国际关注。1984年,高振昕先生和李广平先生总结了多年的研究成果,共同发表了《中国高铝矾土分类的研究》,对中国铝土矿进行了化学-矿物组成的系统分析和科学分类。随着社会发展和科技进步,研究手段也从光学显微镜、差热分析、X射线衍射发展到现在普遍应用的场发射扫描电镜-能谱仪等。人们对中国铝土矿的认识也在不断深入。

近两年,高振昕先生会同刘百宽等研究人员开展了铝土矿再研究的课题,获得了一系列新成果,遂著成《中国铝土矿显微结构研究》一书。通过高分辨率的显微图像,展示了许多不曾被发现的、具有丰富结晶学内涵的新现象。

高振昕先生见证了20世纪50年代初至今,中国铝土矿发现、研究、开发和应用的全过程,他将半个多世纪来对中国铝土矿的认知和情感融入到了这本书中。全书涵盖了铝土矿的化学-矿物组成分析,主矿物的热分解相变研究,铝土矿烧结与均化烧结,高温反应生成新相和熔融析晶等铝土矿研究的全部内容。同时,对我国喀斯特铝土矿的化学-矿物组成做了深入的补充研究,发现了新的类型,丰富了中国铝

土矿的内容。特别是他近年来通过高分辨率电镜观察到的一些前所未有的新现象,为进一步了解传统观念和显微结构分析实践之间的关系提供了新内容,为今后中国铝土矿的研究提出了新的思路。

60年来,高振昕先生潜心研究耐火材料显微结构,古稀之年仍笔耕不辍。他一贯严谨的治学态度和高深的理论素养令我们敬仰。

高振昕先生是家父挚友,1956年,两人在异地研究杨维骏先生安排的同一批铝土矿样品;在1963—1964年和1973—1984年期间,曾几度在一起合作研究中国铝土矿。在我的记忆中,仍萦绕着他与家父在一起废寝忘食般地研讨实验结果和论文撰写细节的情影,这些对我的学术成长起了潜移默化的影响。

谨致此序,感谢为中国铝土矿研究与应用打下坚实基础的前辈们。

李柳生

2014年于洛阳理工学院

前 言

20 世纪 50 年代初,在我国河北省古冶发现了铝土矿。最初发现铝土矿能用于制造高铝耐火材料,具有重大实用价值,而在这之前,我国尚没有这类耐火材料。唐山钢厂生产的高铝砖以外形规整、致密度高、耐化学侵蚀和高温性能优良等优点著称,其在 1955 年法国里昂国际博览会上展出,受到各国科技界重视,引起国外冶金界和地质界学者的关注。1956 年,苏联科学院通讯院士 П. П. Будников 来华访问,专程来古冶参观高铝砖生产线和实验室。

60 年来,诸多国内外学者对我国铝土矿的研究从未中断过,在常规的铝土矿岩石学研究方法如 OM、XRD、TGA 和 DTA 等基础上还补充了扫描电镜分析,但在铝土矿组成矿物及其热分解和烧结过程的显微学研究尚缺乏手段和深度。近几年,我们采用高分辨力场发射扫描电镜重新研究了一些铝土矿矿区的矿物类型,发现远不止 30 年前认识的五种矿物组成类型,还有更复杂的却又丰富多彩的矿物类型。如广西铝土矿基本上是水铝石-三水铝石-高岭石(D-G-K)型;贵州铝土矿包含水铝石-白云母类型;河南还有含白云母和明矾石的复杂类型;而湖南地区的铝土矿分为勃姆石-高岭石(B-K)和水铝石-白云母(D-M)两种类型,其中含有无结晶形态的伊利石和黄铁矿氧化现象都很新奇。这些新发现,完全得益于晶体形貌的表征和微区元素的定量检测,从而弥补了历史上单以岩相法分析的不足,提高了对铝土矿的认知程度。

说起铝土矿的高档次和高附加值应用,首先当然是作为铝工业制造工业氧化铝和萃取稀有贵金属的原料;其次它也是耐火材料和陶瓷工业的重要原料,而且原则上是利用原矿,经相对简单的工艺工程便

可获得烧结料或均化烧结料，俗称熟料。铝土矿熟料的显微结构取决于矿石的组成和构造，它又会影响制品的显微结构和技术性能。因此，耐火材料工业对铝土矿的要求较为严格。然而，多年来，耐火材料界受片面“高纯”、“高密”理念的影响，对铝土矿的品质提出了苛刻的要求，总以为氧化铝含量越高越好，杂质含量越低越好，而将大量有一定缺陷的原矿视为废物抛弃，忽视了耐火材料的实际性能并非仅受化学纯度的影响，而在更大程度上受显微结构控制的理念。早在国家“八五”科技攻关期间（1990~1995年），研究人员就发现，从国外引进的电炉用高铝砖的 Fe_2O_3 含量达2%以上，残存线膨胀率大于1%。按我国产品标准要求，这种高铝砖当属废品；然而，在实际使用中这种砖的使用效果良好。通过显微结构剖析发现，砖的颗粒组分复杂，可能就是用来自中国的铝土矿熟料混级料生产的。可见，我们应该重新审视高铝耐火材料的质量水平考核标准和对铝土矿要求的多元化，人们或许能从本书所述内容中得到某些启示。

作为耐火材料的重要原料，铝土矿的原矿烧结和均化烧结现象是首要的研究课题，多年前即开展了相关工作并提出了理念，基础理论和实验方法都是一脉相承的。但受当时检测仪器分辨力的限制，许多微结构细节都不曾被发现，无论是对矿石还是熟料，研究得均不够深入。诸如，水铝石分解后变为所谓刚玉“假象”，实际上是生成了纳米粒级刚玉，只有在100000倍放大倍率下才能观察到；稀有元素的结晶形貌和受热变化行为，也要在高倍率下才能被发现细节。其他现象如高岭石分解为莫来石和玻璃相及其析晶和二次莫来石化过程、钛酸铝的结晶形貌和固溶范围、六铝酸钙的结晶习性、白云母和明矾石熔融促进液相烧结、磁铁矿结晶和黄铁矿氧化等现象，也都要在高分辨显微尺度上对其形貌和组成进行研究。这在通常的岩相分析的范畴内是无法企及和认知的。

许多传统文献认为，铁、钛离子在刚玉和莫来石晶体中有较大固溶度，在铝土矿烧结和熔融条件下更易固溶。此观点被学界普遍接受，

但实际上是在固相反应的条件下,两相纯净界面间发生扩散行为时,铁、钛离子在刚玉和莫来石晶体中确有一定固溶度,但在界面存在液相,而且从含铁、钛的液相中析晶的刚玉和莫来石都很纯净,很少固溶铁、钛离子。这是通过测试晶体的点组成且观察到玻璃相中含有氧化铁、氧化钛的纳米析晶而获得证实的。那些纳米晶体黏附在刚玉和莫来石的表面,且被玻璃相掩蔽,用常规检验方法难以发现。这些问题过去都不曾被提及和讨论过,如今得以被发现,获得了新的启迪。

以上就是作者撰写本书的冀望。

本书第1、2章对我国喀斯特铝土矿的化学-矿物组成做了补充研究,发现了新的类型,由原来的5大类型扩充到水铝石-高岭石(D-K)型、勃姆石-高岭石(B-K)型、水铝石-叶蜡石(D-P)型、水铝石-伊利石(D-I)型、水铝石-高岭石-金红石(D-K-R)型、水铝石-三水铝石-高岭石(D-G-K)型和水铝石-云母(D-M)型共七大类型。本书中的晶体形貌图像和EDS分析结果展示了稀有元素的赋存形态,为合理地综合利用铝土矿资源提供了依据。第3~5章论述了铝土矿在固相烧结反应和熔体析晶两类不同过程中所表征的显微结构内容,显示出同一相的组成、结构和形态的差异,为进一步了解传统观念和显微结构分析实践之间的差异,提供了新内容,即为人们从实践中重新认识传统观念找到了新依据。

纵观本书内容,可概括出如下要点:

(1)就化学-矿物组成而论,我国绝大部分铝土矿的矿床质地良好,铝矿物以一水硬铝石为主,部分为勃姆石或三水铝石;而黏土矿物主要为高岭石和叶蜡石。部分矿石的结构复杂,多鲕体和疏松结构,而且但凡结构均匀、致密的矿石,其水铝石晶体略小且晶形不完整;而结构疏松的部分,水铝石都结晶良好且晶体粗大。绝大部分矿石杂质含量不高,无需选矿,可直接进行工业利用。

伊利石、云母和明矾石属含碱类矿物,一些含碱类矿物多的原料可供炼铝行业使用;而氧化铝含量范围较宽和杂质较少的原料可供耐

火、陶瓷行业使用。有些矿区的原料中存在 Ce、Nd、Sr、As、Ga、Dy、Gd、Os 和 La 等稀有元素，多与磷酸盐伴生，或以完整结晶（较大晶体 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ ）或无定形状态赋存，均可在高分辨 SEM 鉴定下展示其特征形貌。

(2) 铝土矿烧结过程主要是水铝石分解形成刚玉假象后，仍保持其原始的形貌，能观察到许多微孔；当在 20000 倍率下观察便发现铝土矿已生成微粒状刚玉，彼此黏结在一起，也因脱水收缩，留下许多空隙和气孔。随温度升高刚玉微晶聚集长大，但晶间、晶内气孔不易排除。黏土矿物进行莫来石化和与水铝石分解后的刚玉反应进行二次莫来石化，同时伴随液相生成。

含钛矿物为重矿物搬运、沉积的，在水铝石之间的分布有些是均匀的，但更多是不均匀分布，也有富集的情况，而且它不一定具有平衡反应的条件。在水铝石与金红石直接接触的纯净界面上，在高温下发生 Al^{3+} - Ti^{4+} 互扩散，是不平衡过程，所以烧结的含 TiO_2 铝土矿的钛酸铝的相组成是不能计算的，可能生成计量化合物，也可能是非计量的，还可以与 Fe_2O_3 - TiO_2 系的二元化合物 Fe_2TiO_5 形成固溶体，因其构造与 AT 相似。

早年形成的传统概念，认为钛、铁离子可以在很大程度上固溶于刚玉和莫来石中，经 HF 溶液处理的化学法分析可当作证据，新近研究揭示，这是不完全准确的。在均化烧结的条件下，当刚玉与含钛、锆、铁相界面之间存在液相（即便很少）时，这些元素都会以相应相析晶（纳米-亚微米尺度）而不是固溶于刚玉和莫来石中。这些微结构现象不曾被识别出来而被误认为是固溶；当于 100000 倍的倍率下观察时，便会发现液相中有 ZrO_2 、 Al_2TiO_5 两相共生的结构细节，部分 ZrO_2 呈小柱状结晶以及 ZrO_2 、 Al_2TiO_5 分相结构。

(3) 铝土矿的岩石层理间常附生石灰石（ CaCO_3 ），当矿石为铝矿物时，在烧结料的钙质熔融区中生成典型六方片状 CA_6 结晶簇，对烧结料并无大碍；若遇黏土矿物，将生成低熔相或液相。明矾石是铝土

矿中少见的矿物，过去不曾被发现，它与云母共生，在 1200°C 完全熔融形成液相，一些刚玉微晶溶解于其中；又在较稀薄的液相中析出细微的柱状刚玉。

铝土矿原料中存在的稀有元素经高温烧结会被蒸发掉，而有些高熔点元素会残存于烧结料中，清晰可辨。因其含量微小，对于其影响行为尚待研究。

铝土矿中常见锆英石以自形和半自形的颗粒混杂在矿石中，尽管其数量很少，但因其具有高分解点和化学稳定性，因此只有在很高的（如 1600°C 或以上）温度才分解为氧化锆和高硅质液相。 Zr^{4+} 既不固溶于刚玉、莫来石、AT，也不溶于液相。这似乎是一规律，在许多系统中都是如此。

(4) 1957 年提议的铝土矿均化烧结，主要是针对结构疏松、复杂的原料中膨胀的部分与收缩的部分平均一下，促进致密化烧结。将结构疏松的水铝石、多鲕体结构的水铝石-高岭石混杂料共同进行湿法或干法粉碎，成坯烧结，获得刚玉-莫来石两相熟料，以实现铝土矿均化烧结的宗旨。铝土矿原料中的夹杂矿物呈非均态分布，在原始状态下烧结生成的反应产物依旧为非均态分布，它们可能是具有较高熔点的氧化物或化合物，如 ZrO_2 、AT、MA、 M_2S 及其固溶体，也可能是低熔点含铁相和玻璃相。相对于主晶相刚玉和莫来石而言，它们的正效应或负效应均在局部起作用，对原料的使用效果的影响并不显著。一旦将铝土矿磨细，夹杂矿物被分散开并在一定程度上均化、彼此混合，都将形成液相填充于主晶相之间。高氧化铝含量均化料的缺点是使赋存于不均匀状态的低熔物均匀分散于所有晶间，以薄膜状液相包裹刚玉，减少了固-固结合率。例如，以刚玉质颗粒为主的体系中，含有少许低熔颗粒，易蚀损的只是体系的局部；倘若将其均化，将使整个体系弱化，就如同为“癌细胞扩散”一样。在杂质含量一定的条件下，两相材料的显微结构优于单相材料者，这就比原来单纯追求高 Al_2O_3 含量的观念有所改进。因为，时下的均化烧结工艺不包含原料提纯，

不会减少杂质的数量。而均化料的致密度之所以与理论密度相差甚远，是因为其中含有很多的封闭式气孔。

不加拣选的块状料烧后的显微结构，会呈现出疏松状刚玉质熟料的结构和玻璃相胶结的致密结构，而这两种典型结构皆不理想；将它们混合磨细均化烧结，演变为“致密的玻璃相胶结”的均化料，也未必好。

(5) 电熔铝土矿泛称为棕刚玉，为熔体析晶的产物， Al_2O_3 和杂质含量的波动范围很大，而从含杂质的液相中结晶的刚玉却很纯净，很少固溶 Fe、Ti 离子。莫来石只固溶少许 Ti 离子而不固溶 Fe，这是很值得关注的现象。Fe、Ti 离子与 Al、Si、K、Na 等组分很容易生成液相，而不易置换或插入刚玉或莫来石晶格。所以，稀薄环境相中析出的晶体，易于保持晶体形貌的自范性，是因为原子在晶格构造中的有序排列。电熔铝土矿的熔融条件偏向于还原性，所以，冷凝材料中存在一定量还原相，如各种金属、合金和 Ti-Fe 的碳-氧化物。

棕刚玉、亚白刚玉可以是相对纯净的原料，适用于耐火材料行业；而有的杂质较多，生成大量液相及其二次析晶，为研究多元系熔融-析晶行为提供了丰富的材料。含铁、钛、硅等杂质多的棕刚玉则是做磨料的好原料。

(6) 同一组分的铝土矿在原块料烧结、均化烧结和电熔三种不同处理条件下所获得的原料，在相的组合、晶体形貌和共生与固溶关系上，存在原则上的区别。笔者通过大量显微图像加以翔实说明，对某些传统观念提出了不同意见。

让我们在更精细的尺度上来认知研究也许被视为粗糙的、简单的铝土矿的组成、显微结构和性能关系，深入剖析被发现的新奇现象、重新认识某些传统理念进而推陈出新。

自笔者 1957 年 6 月在《矽酸盐》（《硅酸盐学报》的前身）创刊号发表《高岭石-水铝石质矾土在烧结过程中的变化》一文至今，已过去了近 60 年。在这漫长的学术研究过程中，承蒙杨维骏、郁国城、李

广平三位先生的指导与合作，使笔者对我国铝土矿的组成、显微结构和性能关系的探究始终抱有极大的热情。随着时代的进步，研究、检测方法的改进，知识系统也同时不断丰满和更新。2011~2014年，濮阳濮耐高温材料（集团）股份有限公司开展了“铝土矿再研究”课题。刘百宽、贺中央和李学军制订、组织并参加了铝土矿及其烧结反应-熔融析晶的研究课题并安排相关人员采集样品，张厚兴组织分析检验工作。参加各项检验工作的单位和人员还有：张巍、范青松、傅秋华、何自战、李君霞、郑小平和濮耐化学分析室的诸位同仁；刘岩、方正国、徐延庆、王廷力、齐进、廖玉超和广西铝矿公司，为本研究课题提供了各类样品，他们都为本书的编写提供了大量帮助，笔者在此一并表示衷心感谢！本书的付梓，倘能激发同仁在铝土矿方面进行更多、更深、更广的探讨和实践，笔者则感幸甚。

著 者

2014年5月

目 录

1 铝土矿的化学-矿物组成和分类	1
1.1 D-K 型铝土矿 (山西)	7
1.1.1 化学组成	7
1.1.2 矿物共生形貌	8
1.1.3 伴生矿物	10
1.2 D-G-K 型铝土矿 (广西)	15
1.2.1 化学组成	16
1.2.2 主要矿物的组成和结构特征	17
1.2.3 次要矿物的组成	25
1.3 D-M-K 型铝土矿 (贵州)	25
1.3.1 化学组成	27
1.3.2 矿物组成	27
1.3.3 稀有元素的赋存状态	35
1.4 含明矾石的铝土矿 (河南)	49
1.4.1 化学组成	50
1.4.2 明矾石的结晶形貌	51
1.4.3 稀有元素的赋存形态	61
1.4.4 围岩的矿物组成	63
1.5 B-K 和 D-(I-M) 型 (湖南)	65
1.5.1 A 矿区 B-K 型	66
1.5.2 B 矿区 D-M 型	74
参考文献	81
2 铝土矿的热分解	84
2.1 水铝石的热分解	84
2.1.1 分解与相变的温度	86
2.1.2 在不同温度下分解的刚玉形貌	88
2.1.3 刚玉晶体生长	90
2.2 勃姆石的热分解	96

2.2.1 分解相变的学说	96
2.2.2 分解产物的形貌	97
2.3 高岭石的热分解	100
2.3.1 高岭石热分解学说	100
2.3.2 高岭石莫来石化的结晶形貌	101
2.4 二次莫来石化	104
参考文献	108
3 烧结料与均化烧结料	110
3.1 烧结料	110
3.1.1 致密度指标与显微结构	110
3.1.2 工业生产烧结料的非均性	116
3.2 铝土矿的均化烧结	130
3.2.1 均匀度概念	130
3.2.2 均化料的显微结构	132
参考文献	145
4 高温反应新生相	146
4.1 钛酸铝	146
4.1.1 Al_2O_3 - TiO_2 系化合物	146
4.1.2 钛酸铝的组成与分布	149
4.1.3 钛酸铝的结晶形貌	153
4.2 CA_6 的结晶习性	157
4.2.1 CA_6 在 CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系相图中的相区	157
4.2.2 烧结铝土矿中 CA_6 的结晶形貌	158
4.3 尖晶石和橄榄石	161
4.4 $(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体与稀有元素化合物	166
4.5 明矾石的熔融分解行为	171
4.5.1 热分解反应	171
4.5.2 明矾石的熔融反应	173
4.6 玻璃相中的纳米析晶	178
参考文献	187
5 熔融铝土矿的析晶行为	191
5.1 耐火材料级棕刚玉	192

5.1.1 氧化物	195
5.1.2 碳氮化物和合金	202
5.2 磨料级棕刚玉	206
5.2.1 炉帽料	208
5.2.2 炉底料	212
5.3 莫来石-钛铁矿磨料	222
参考文献	229

1 铝土矿的化学-矿物组成和分类

我国铝土矿研究始于 20 世纪 50 年代初。

当时在古冶有个规模不小的、日伪时期留下的“古冶礬土矿公司”，开采出的高岭石质矿石被煅烧成熟料，称其为“礬土”，该词系日语，即指高岭石类原料。新发现的铝土矿 Al_2O_3 含量高，便称之为“高铝礬土”，后简化为“矾土”，一直沿袭至今。由于最先发起应用研究的是耐火材料工业生产-科研系统^[1~11]，此称谓多流传于耐火材料-钢铁业界；而在地质学界却称其为铝土矿。从学术观点出发，应该用学名铝土矿（bauxite），定义为铝矿物和铝硅酸盐矿物复合的岩石，沉积岩。

1954 年，郁国城在中科院的《金属工作研究报告会刊》^[1]上发表了《水铝石的烧结》一文，介绍了古冶铝土矿原矿石的烧结变化，开启了中国铝土矿研究的新纪元。随之，张名大^[2]、周宗^[3]、高振昕^[4]、钟香崇、李广平^[5]等，都在 20 世纪 50 年代进行了古冶铝土矿研究，其后，一些研究者发表了更多矿区原料的研究结果^[6~11]。

Александрова^[12]在 1957 年发表文章，报道了中国铝土矿原料的特点和制造高铝砖的工艺要点；同年，Schueller^[13]也研究了河南巩义某矿的铝土矿手标本，发现了水铝石-叶蜡石共生的铝土矿新类型；1979~1980 年，Hill^[14]和 Schneider 等^[15]也都撰文介绍了中国的铝土矿。不过，他们往往只凭借某地标本或个别手标本的检验结果来评论“中国铝土矿的化学-矿物组成”，并在国外刊物和会议上发表论文，显然缺乏信服力。如 1975 年，Г. И. Бушинский 出版的《铝土矿地质学》^[16]也只是粗略地提到了中国山东、巩义、昆明等地的矿床构造，没有多少实质内容。再如，1984 年 2 月末，美国矿冶工程师学会（AIME）的工业矿物分会在洛杉矶召开的铝土矿专题学术会议（出版专集《Bauxite》一书^[17]）上，澳大利亚国立大学的 A. B. Ikonnikov 撰文介绍了中国铝土矿的地质构造，其中的许多素材还是引自我国的地质期刊。国内地质界的崔毫^[18]和马既民^[19]在 1981 年研究过河南省黏土矿的地质特征，但也只简单地描述了铝土矿的矿物组成，因此这些文献均有一定的时代局限性。针对这种情况，高振昕和李广平^[20]在 1984 年

注：书中有矿物、晶体和相三个名词，前者指岩石学定义，即天然界晶体称矿物；后两者为材料科学称谓。

发表了多年以来的研究成果,以冀东、山西、山东、河南、四川和贵州各矿区近400余组化学-矿物组成分析结果为依据,将中国铝土矿划分为水铝石-高岭石(D-K)型、勃姆石-高岭石(B-K)型、水铝石-叶蜡石(D-P)型、水铝石-伊利石(D-I)型和水铝石-高岭石-金红石(D-K-R)型五类。矿藏量最大、分布最广的就是水铝石-高岭石(D-K)型,矿石中 Al_2O_3 的质量分数为48%~82%。

特别是近几年(2009~2012年)地质勘探和研究部门进行了更广泛的地质学和岩石学研究,充实了对河南^[21,22]、贵州^[23,24]、广西^[25,26]和湖南^[27~29]铝土矿构造、组成和赋存稀土元素的认识,并指出:“我国铝土矿分布在山西、河南、贵州、桂西等地,均属典型喀斯特型铝土矿;少部分红土型铝土矿分布在福建和桂中地区”^[22]。

按岩石学定义,铝土矿是岩石名称,为铝矿物和黏土矿物的复合岩石。铝矿物包括一水硬铝石(简称水铝石, diaspore) $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ 、一水软铝石(即勃姆石, boehmite), $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 和三水铝石(gibbsite), $\text{Al}(\text{OH})_3$ 三种矿物;黏土矿物为高岭石、迪开石、叶蜡石和伊利石等。水铝石是成岩风化(diagenetic weathering)产物,与其他含水氧化铝矿物不同;勃姆石和三水铝石是成土风化(pedogenic weathering)产物。而与水铝石相同组成的拜耳石(bayerite, 即 $\text{Al}(\text{OH})_3$)是人工晶体,为Bayer法制造氧化铝的副产品,不在铝土矿范畴。

水铝石,化学式为 $\text{AlO}(\text{OH})$,斜方晶系,理论密度为 $3.48\text{g}/\text{cm}^3$,结晶形状为柱状、片状或粒状,结晶形状取决于沉积环境。铝土矿中的晶粒尺寸波动在 $1\sim 50\mu\text{m}$ 范围^[4],具有完全解理,在光学显微镜下检验可观察到粒状、片状晶形,但因晶体细小且双折射率高($N_g - N_p = 0.048$),常观察不到完整的结晶形状而呈微晶(隐晶质)结构,而在SEM下观察断口可见短柱状和板状结晶形貌。勃姆石的化学式和相对分子质量与水铝石一样,即化学式为 $\text{AlO}(\text{OH})$,相对分子质量 $M = 59.99$,而且也同为斜方晶系。但其晶胞体积比水铝石大些(勃姆石为 $127.75\text{\AA}^3$,水铝石为 $117.81\text{\AA}^3$),这就表明,它的理论密度较小:(理论密度为 $3.07\text{g}/\text{cm}^3$)。当晶体很大时,可根据折射率和双折射率差异加以区别,即勃姆石的折射率为 $1.661\sim 1.646$, $N_g - N_p = 0.015$;水铝石的折射率为 $1.752\sim 1.700$, $N_g - N_p = 0.052$,但两者的 $2V$ 值都大于 80° 。20世纪50年代,笔者曾在河北铝土矿中观察到 $50\sim 100\mu\text{m}$ 的粗大水铝石,测出 $2V$ 值接近 90° ,光性为(+)。勃姆石的结晶微细,特别是当与高岭石均匀的混生在一起时,两者很难分辨;如用XRD分析,可凭借勃姆石的最强线($6.11\text{\AA}$),很容易将勃姆石与水铝石区分。笔者早年研究山东铝土矿时获得了XRD谱线,如图1-1所示。

三水铝石,化学式为 $\text{Al}(\text{OH})_3$,单斜晶系,理论密度为 $2.44\text{g}/\text{cm}^3$,是以矿物收藏家C. G. 吉布斯(Gibbs)的姓氏命名的,于1822年在耶鲁大学公布。它是沉积岩铝土矿的主要组成矿物之一,著名的圭亚那铝土矿就是由三水铝石构