

F ENGHUAXING GAOLINGTU SHENJIAGONG JISHU

风化型高岭土 深加工技术

李凯琦 陆银平 等著

中国建材工业出版社

风化型高岭土深加工技术

李凯琦 陆银平 等著

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

风化型高岭土深加工技术 / 李凯琦等著 . --北京：
中国建材工业出版社，2017.6

ISBN 978-7-5160-1869-9

I. ①风… II. ①李… III. ①土壤风化—高岭土—加工 IV. ①P619.23

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 101958 号

内 容 提 要

本书介绍了风化型高岭土的概念、鉴别方法、矿床特征、工艺性能、利用途径、加工工艺等；重点介绍了风化型高岭土的漂白、分散降黏、合成分子筛、生产抛光粉、生产无熟料白水泥、偏高岭土、脱硅高岭土等近十几年来开发利用研究的新动向和新技术。本书对高岭土矿产的开发利用具有重要的实用价值。

本书可供矿物加工工程、矿产资源综合利用、非金属矿开发利用和无机非金属材料等领域的技术人员、管理人员及大专院校师生参考。

风化型高岭土深加工技术

李凯琦 陆银平 等著

出版发行：中国建材工业出版社

地 址：北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编：100044

经 销：全国各地新华书店

印 刷：北京中科印刷有限公司

开 本：787mm×1092mm 1/16

印 张：31.25

字 数：720 千字

版 次：2017 年 6 月第 1 版

印 次：2017 年 6 月第 1 次

定 价：148.80 元

本社网址：www.jccbs.com 微信公众号：zgjcgycbs

本书如出现印装质量问题，由我社市场营销部负责调换。联系电话：(010) 88386906

前　　言

风化型高岭土主要分布在我国的福建、广东、广西、海南和东南亚的越南、马来西亚、印尼等地，是一种宝贵的自然资源和重要的非金属矿产，因其独特的工艺物理性能和化学组成而广泛应用于陶瓷、造纸、橡胶、塑料、石油化工、精细化工、水泥混凝土等领域。我国风化型高岭土分布广，储量巨大，质量较好，具有巨大的开发利用价值。

风化型高岭土是赋存于近代地层中的以高岭石为主要成分的风化产物或松散的沉积物。风化型高岭土形成过程中的原岩、气候、地貌、生物等因素决定了它特殊的结构、构造、化学组成及工艺物理性能，而这些特征又决定了风化型高岭土独特的加工工艺和设备，即便是在经过各种加工工序以后的高岭土产品中，仍或多或少地保留着风化型高岭土的固有特性，从而显示出巨大的价值和广泛的用途。

本书共十六章，第一章主要介绍高岭土的概念、常用术语、鉴别方法和分类；第二章介绍了几个典型风化型高岭土矿床的构造、层位、矿石、矿体、主要组分、赋存状态等矿床学特征；第三章介绍了风化型高岭土的工艺物理性能和利用途径；第四章介绍了风化型高岭土的开采、水洗、分级、分散、干燥等加工工艺；第五章研究了风化型高岭土的增白技术；第六章研究了风化型高岭土的分散降黏技术；第七章介绍了高岭土合成分子筛的原理、工艺、原料选择和预处理，重点研究了4A、13X及3A、5A、10A分子筛和分散剂用分子筛的制备技术；第八章介绍了风化型高岭土的表面改性机理、方法和用途；第九章研究了脱硅高岭土的制备方法，并指出了它的特性和发展前景；第十章研究了风化型高岭土制备无熟料白水泥及其涂料的技术；第十一章研究了风化型高岭土制备抛光粉的技术；第十二章研究了风化型高岭土制备偏高岭土的技术；第十三章研究了偏高岭土-混凝土的特性和用途；第十四章研究了偏高岭土基地质聚合物的制备技术，并开发了功能性地质聚合物涂料；第十五章研究了风化型高岭土矿山尾矿的综合利用；第十六章研究了偏高岭土在耐火浇注料中的应用。

本书由河南理工大学李凯琦（第四章和第七章）、河南理工大学陆银平（第三章、第八章和第九章）、郑州工业贸易学校汪洋（第二章和第十六章）、河南省地矿局第二地质矿产调查院蔡丽娜（第五章）、重庆地质矿产研究院栾进华（第六章）、华北水利水电大学袁小会（第十章）、中煤科工集团西安研究院有限公司汤红伟（第一章和第十一章）、江苏省有色金属华东地质勘查局张燕（第十二章）、四川省煤田地质局一三七队席书娜（第十三章）、中国建筑材料工业地质勘查中心河南总队孙春晓（第十四章）和河南理工大学余加平（第十五章）共同撰著。

本书撰著和课题研究过程中始终得到了河南理工大学葛宝勋教授的精心指导，研究过程中得到了河南理工大学曾玉凤、刘宇、邓寅生、韩星霞，中国矿业大学刘钦甫教授等同志的鼎力协助，也得到了焦作市煜坤矿业有限公司、茂名兴煌矿业公司和湛江科华高岭土公司协助野外调研和提供样品的支持，在此表示衷心的感谢。

风化型高岭土加工是一个多学科融合又不断发展的新学科，涉及众多学科领域，加之作者学识有限，书中难免存在诸多不足或错误，恳请读者不吝指正。

作者

2017年5月

目 录

第一章 高岭土概论	1
第一节 高岭土的概念	1
第二节 高岭土的相关术语	2
第三节 高岭石族矿物及鉴别	5
第四节 高岭土的分类	15
第五节 我国的高岭土资源	17
参考文献	19
第二章 我国风化型高岭土矿床	20
第一节 广东湛江高岭土矿床	20
第二节 广东茂名高岭土矿床	24
第三节 广西钦州高岭土矿床	27
第四节 海南高岭土矿床	30
第五节 其他类型的高岭土矿床	38
第六节 结语	42
第三章 风化型高岭土的性能及用途	44
第一节 风化型高岭土的工艺物理性能	44
第二节 风化型高岭土的用途	51
参考文献	94
第四章 风化型高岭土加工工艺	96
第一节 风化型高岭土加工过程	96
第二节 分散降黏	102
第三节 选矿提纯	110
第四节 脱水与干燥	129
参考文献	138
第五章 高岭土漂白技术研究	140
第一节 高岭土的白度及漂白技术研究现状	140
第二节 高岭土漂白技术研究	144

第三节 漂白高岭土返黄机理及处理方法研究	155
第四节 赤铁矿-磁铁矿转化条件研究	160
参考文献	165
第六章 高岭土分散降黏技术研究	168
第一节 高岭土分散降黏研究概况	168
第二节 高岭土黏度的影响因素分析	173
第三节 高岭土分散降黏方法的研究	177
参考文献	187
第七章 高岭土制备沸石分子筛	189
第一节 分子筛简介	189
第二节 高岭土制备分子筛的原理及工艺	196
第三节 制备分子筛用高岭土的选择	198
第四节 4A 沸石原粉的制备	199
第五节 高岭土制备 13X 分子筛	203
第六节 3A、5A 和 10X 分子筛原粉的制备	208
第七节 高岭土制备的沸石分子筛原粉质量	212
第八节 高岭土制备分散剂用分子筛	220
第九节 结语	223
参考文献	225
第八章 改性高岭土的生产与应用	227
第一节 概述	227
第二节 风化型高岭土表面改性	235
第三节 风化型高岭土表面改性机理	238
第四节 改性高岭土的应用	240
参考文献	242
第九章 脱硅高岭土的制备及应用研究	243
第一节 高岭土的脱硅原理	243
第二节 脱硅高岭土的制备及成分研究	244
第三节 脱硅高岭土制备莫来石的研究	247
第四节 脱硅高岭土——一种新型多孔材料	253
第五节 脱硅高岭土制备铝质材料	258
第六节 脱硅高岭土副产品的综合利用	260
参考文献	264

第十章 高岭土生产无熟料白水泥及干粉涂料	265
第一节 原理及工艺	265
第二节 原料的选择和预处理	267
第三节 高岭土生产无熟料白水泥	276
第四节 高岭土生产干粉涂料	294
参考文献	299
第十一章 高岭土生产抛光粉	301
第一节 抛光粉简介	301
第二节 高岭土生产抛光粉的原理及工艺流程	304
第三节 高岭土生产抛光粉的实验研究	305
参考文献	323
第十二章 偏高岭土制备技术研究	325
第一节 偏高岭土与混凝土外加剂简介	325
第二节 偏高岭土制备原理与研究现状	331
第三节 偏高岭土用原料	335
第四节 偏高岭土制备条件的研究	341
第五节 偏高岭土制备条件的系统研究	346
第六节 偏高岭土应用	350
第七节 年产 10 万吨偏高岭土项目的可行性分析	352
第八节 结语	356
参考文献	358
第十三章 偏高岭土在混凝土中的应用研究	361
第一节 高性能混凝土的研究概况	361
第二节 偏高岭土在混凝土中的应用研究现状	369
第三节 偏高岭土在高性能混凝土中的应用研究	375
第四节 偏高岭土-混凝土的应用领域	386
第五节 偏高岭土在高性能混凝土中的作用机理分析	389
第六节 结语	395
参考文献	395
第十四章 偏高岭土地质聚合物涂料的研究	400
第一节 绪论	400
第二节 实验条件及实验测试方法	411
第三节 偏高岭土地质聚合物的制备	415
第四节 偏高岭土地质聚合物涂料的制备	423

第五节 功能型地质聚合物涂料的研究	433
第六节 结语	441
参考文献	441
第十五章 偏高岭土在耐火浇注料中的应用	445
第一节 耐火浇注料简介	445
第二节 偏高岭土替换浇注料中的硅灰和氧化铝的研究	457
第三节 偏高岭土替代氧化铝和硅灰提高流动性机理分析	470
第四节 结语	476
参考文献	477
第十六章 高岭土尾矿的开发利用	479
第一节 石英砂来源及矿石特征	479
第二节 石英砂的应用领域与技术指标要求	479
第三节 石英砂加工方法	484
参考文献	491

第一章 高岭土概论

第一节 高岭土的概念

高岭土是指一种可以制瓷的白色黏土，它因首先发现于我国江西景德镇高岭村而得名。“高岭”一词原为瓷工、土工便于呼唤，一时所杜撰，命名时无明确的含义。清康熙五十一年（1712年）和康熙末年（1722年）法国传教士殷弘绪（Le · P · d' Entrecolles）神父假借传教士身份，在中国景德镇秘密收集制瓷情报，终于在景德镇东北鹅湖乡高岭村找到了当地制瓷的主要黏土，揭开了中国制瓷之谜，他写了两封信寄回法国汇报，称这种黏土为“高岭土”，从而成为以中国地名命名的矿物学名词，英文名称为 kaolin。但也有另一种说法，即 1769 年德国学者李希霍芬（Richthofen）在中国考察时，发现景德镇高岭村产黏土，遂按音译成“kaolin”，介绍给欧美矿物学界，因而高岭土一词才具有地质学上的定义。

关于高岭土的概念大概有两种说法。第一，“高岭土是由高岭石族矿物为主组成的黏土岩”。这个定义可以看作是从岩石学领域给“高岭土”的定名，它简要地阐述了“高岭土”的岩石学属性。第二，“高岭土是一种岩石，其特征是所含的高岭石矿物（kaolinminerals）达到有用的含量”——依据国际地质协调计划高岭土成因组（IGCP NO. 23 · 1972 年）布拉格会议。这个定义包括了可以利用的、各种颜色的、松散土状和坚硬石状的高岭土。这一定义更强调“可用性”，显然该概念重点阐述了“高岭土”的矿产学或者说矿床学属性。

作者认为上述两种概念都是正确的，当站在岩石学或地质学的角度研究高岭土的成因时，最好把高岭土看作“由高岭石族矿物为主组成的黏土岩”；当站在矿产加工利用的角度研究高岭土的利用价值时，最好把高岭土看作是“所含的高岭石矿物达到有用含量的一种岩石”。

应该指出，仅仅从有用矿物含量方面评价高岭土质量还是相当不够的。例如，某些煤系高岭土，高岭石含量可以很高，甚至达到 80% 以上，只是某些组分（有害杂质）含量高，又分选困难，仍然无法利用或利用价值不大；而南方的风化型高岭土，它普遍含有大量的石英砂，甚至还有钾长石、白云母、角闪石等其他矿物，但是经过简单的水洗就可以进行分离，使得该矿床具有开采价值。此外，高岭土的价值还在于用于何处，即不同的用途体现不同的价值。

所以，作者认为，从利用的角度定义高岭土就是在评价高岭土类矿产的价值和利用途径，应该从高岭石含量（一般称为品位）、有害杂质含量、矿石可选性以及高岭土综合性能几个方面进行评价和定义，这种定义具有更大的实用价值。

第二节 高岭土的相关术语

一、高岭石 (Kaolinite)

高岭石是一种黏土矿物，属高岭石亚族（包括高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石等），是一种二八面体层状结构硅酸盐矿物。高岭石的晶体结构如图 1-1 所示。

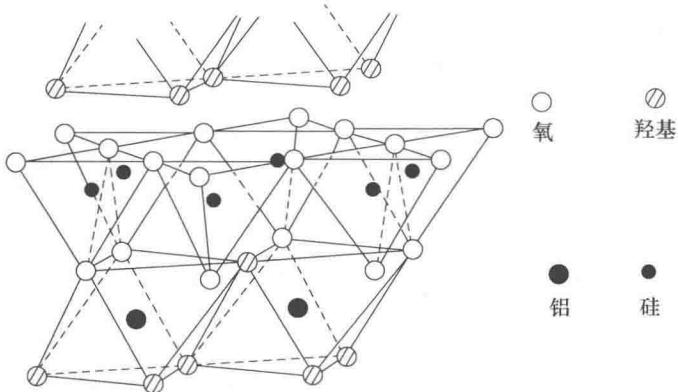


图 1-1 高岭石晶体结构示意图

高岭石是由硅氧四面体组成的 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 层和铝氧八面体组成的 $(\text{OH})_6\text{Al}_4(\text{OH})_2$ 层按 1:1 的比例、通过共同的氧原子结合而组成基本的结构单元层，其基本结构单元层沿晶体 c 轴方向重复堆叠组成高岭石晶体，相邻的结构单元层通过铝氧八面体的 OH 与相邻硅氧四面体的 O 以氢键相联系，晶体常呈假六方片状，易沿 (001) 方向裂解为小的薄片。

二、高岭土 (Kaolin)

高岭土是以高岭石亚族矿物为主要成分的软质黏土，因最早发现于我国江西省景德镇附近的高岭村而得名。高岭土常呈致密块状、土状及疏松状，质纯者呈白色，含杂质者可呈灰、黄、褐、红、蓝、绿等色，珍珠光泽或无光泽，土状断口，密度 $2.2 \sim 2.6 \text{ g/cm}^3$ ，莫氏硬度 1~2.5，吸水性强，在水中可解离成小片状颗粒并能悬浮于水中，可制成胶泥，具有良好的可塑性，粘结性能好。高岭土包括了所有可利用的各种颜色的松散土状和坚硬岩石状的高岭土（杨雅秀，1989）。由于在实际应用中，人们发现“土”与“岩”在物化性能上的差别很大，所以习惯将两者分开，即松散、软质者称“高岭土”，而对原矿为块状岩石的称为“高岭岩”。但是在加工利用过程中，块状高岭岩常常需要通过粉碎变成粉状物料才能加以利用，这种粉碎后的产物也可称为高岭土。

三、高岭岩 (Kaolinitic rock)

高岭岩是 1959 年沈永和先生在研究内蒙古大青山石炭纪煤系地层时首先提出来的概念，指一种主要由片状高岭石矿物及其他有关矿物组成的硬质岩石，它在产状、结构、矿

物成分、化学组成和物理性质上都有一定的特征，常以煤层的顶板、底板、煤层夹矸形式产出，或赋存于距煤层较近的层位。煤系地层中赋存的主要还是硬质高岭岩，由于含有有机质及杂质而呈黑灰、褐、淡绿、灰绿等色，致密块状或砂状，瓷状断口或似贝壳状断口，无光泽至蜡状光泽，条痕灰白至白色，莫氏硬度3左右。例如貌似砂岩的“大同黑砂石”（实际是煤系硬质高岭岩）多呈黑色，砂状断口，暗淡光泽，高岭岩中突出的“砂粒”是高岭石晶体。煤系高岭岩中的高岭石一般吸水性极差，粉碎后呈小颗粒状，故无可塑性及粘结性。

四、砂岩型高岭土 (Sandstone-type Kaolin)

此种高岭土是一种经成岩作用改造了的沉积型高岭土，具有砂岩的表观特征。该类高岭土矿石是一种胶结物或杂基以高岭石为主的泥质石英砂岩或石英杂砂岩，石英含量一般为60%~90%，高岭石含量10%~40%，并含其他一些杂质矿物。矿石呈灰白色、白色，砂泥质结构，砂土状构造，受力或在水中浸泡可分散，经过水力洗选可得高岭土精矿。实际上它也是一种软质高岭土，比硬质高岭土具有更好的可选性，更高的自然白度，更好的粒度分布。

五、燧石黏土 (Flint Clay)

主要在北美、南非、以色列、法国等国使用。最早是由 Wheeler (1896) 提出，指一种非可塑性、高耐火度的硬质岩石，具有贝壳状断口，硅含量较高，含有分散的含硅凝胶或蛋白质硅孔洞，结构变化较大，可以是隐晶质的、鲕状的、砾状的，并且可以递变到硬水铝石—勃姆石黏土岩，岩石中可含少量的伊利石、石英、菱铁矿、赤铁矿、锐钛矿等矿物。

六、焦宝石

我国山东一带常将二叠纪煤系中的A层黏土矿称为“焦宝石”，其主要组成矿物为高岭石，呈灰色、灰白色，致密坚硬，隐晶质结构，块状构造，性脆。露出地表后易碎裂成棱角尖锐的碎块，节理发育，沿节理面有次生氧化铁薄膜（铁锈）。方邺森（1990）认为，焦宝石是典型的沉积型高岭土，实际上是硬质高岭岩。

七、耐火黏土 (Fireclay)

耐火黏土系一工业名词，泛指可用作耐火材料的黏土和用于耐火材料的黏土矿。根据耐火度可将黏土分为易熔黏土（耐火度小于1350℃）、难熔黏土（耐火度为1350~1580℃）、耐火黏土（耐火度大于1580℃）。耐火黏土的主要矿物成分为高岭石、硬水铝石，其次为软水铝石、三水铝石、叶蜡石和碳酸盐等。根据理化性能、矿石特征和工业用途可将耐火黏土分为软质耐火黏土、半软质耐火黏土、硬质耐火黏土和高铝黏土四种。由于许多高岭岩（土）的耐火度都在1580℃以上，因此耐火黏土包含了相当一部分的高岭岩（土），这往往导致术语应用的混乱，工业中应用的一些称为耐火黏土的原料实际上是高岭土或高岭岩。

八、铝土质黏土 (Bauxitic clay)

1922 年由 Wilson 定义，指分布比较广泛，源于风化壳受侵蚀后沉积形成的、具有贝壳状断口、以高岭石为主要组成矿物（但许多局部以勃姆石和硬水铝石占主导地位）的一类黏土岩。实际上，其构造、结构及组成和北美燧石难以区分。

九、木节土或木节黏土

此名词来自日本，指含煤地层中主要由高岭石族矿物组成的、富含有机质、可塑性高的黏土。我国也有人称之为软质耐火黏土，在华北、东北地区广泛分布，主要产地有唐山、介休、平鲁、朔州、清水河、准格尔、老石旦等。从内蒙古、山西等地的分布情况来看，凡是地表有风化煤出露的地方，其下必然赋存有木节土，且以紫木节土最为常见。木节土中的主要矿物是高岭石，但常伴生有石英、白云母、伊利石、软水铝石等矿物。准格尔矿区 N₁、N₂、N₃ 软质黏土及山西省平鲁地区与 4 号煤地表风化煤共生的软质高岭土即属此种类型。

十、球土 (Ball clay)

此名源于日本，指一种细粒，含有机质、可塑性高的黏土，主要组成矿物为高岭石，并含有石英、云母、长石等，成分和物理性质与木节土类似。

十一、高岭石黏土岩夹矸 (Tonstein)

1863 年 Bischof 在研究德国鲁尔矿区石炭纪煤系地层时最早提出的术语，特指该区那些赋存在煤层中的、薄的、富含高岭石的泥质夹层，其德文含义是 claystone (黏土岩)。Tonstein 当时并没有成因上的意义，但随着国内外学者对其进行的广泛而深入的研究，它逐渐被赋予成因方面的含义。Williamson (1970) 认为 Tonstein 是指产出在煤系沉积层序中致密的高岭质泥岩夹矸，它以高岭石为主要组成矿物，由隐晶和微晶团粒、板状和蠕虫状晶体、微晶和隐晶或非结晶基质组成，单层常常分布范围广，具有固定的地层层位。Bohor (1993) 特指非海相地层由火山灰原地蚀变而来的高岭石夹层，它通常与煤层共生在一起。目前基本上趋同于特指含煤地层中由火山灰蚀变而来的高岭石黏土岩夹层。国外提出的其他与火山灰蚀变黏土岩有关的术语还有 Cinerites (火山渣岩)、Kaolinite bentonites (高岭石斑脱岩)。“Cinerites” 系 Bouroz (1962) 提出，将其应用于所有的空降火山灰沉积，而不管其矿物组成、沉积环境和蚀变状况如何。Fisher 和 Schmincke (1984) 甚至建议取消 Tonstein 这一术语，而代之以 Bentonite 来泛指所有薄的、广泛分布的、可能是火山成因的富黏土夹层，而不必考虑其矿物组成和沉积环境。但由于这两个术语的含义太广泛而难以被大家所普遍接受。

十二、水洗高岭土

将软质或砂质高岭原矿制成泥浆，使高岭土以细小颗粒状均匀分散在液体中，可除去石英、云母和岩屑等粗碎杂质，同时也可除去一部分铁钛化合物。通过水洗得到的高岭土称为水洗高岭土，根据具体应用范围又可分为刮刀土、气刀土和陶瓷土。

十三、煅烧高岭土 (Calcined kaolin)

煅烧高岭土是高岭土或煤系高岭岩在一定温度、气氛、时间下的煅烧产品。根据煅烧温度可分为低温煅烧 (600~1000°C)、中温煅烧 (1000~1200°C) 和高温煅烧 ($\geq 1200^{\circ}\text{C}$) 三种产品。低温煅烧时高岭石脱除羟基而转变为偏高岭石，高温煅烧时已发生高岭石向莫来石及尖晶石的相转变。

十四、偏高岭土 (Metakaolin)

偏高岭土是以高岭土为原料，在适当温度下 (600~900°C) 经脱水形成的无水硅酸铝。由于偏高岭土的分子排列是不规则的，呈现热力学介稳状态，在适当激发下具有胶凝性。

十五、改性高岭土

改性高岭土是根据需要用物理、化学或机械方法对高岭土粉体表面进行处理，以改变其表面的物理化学性质，如表面晶体结构、官能团、表面能、表面电性、表面润湿性、表面吸附性和反应特性等。

第三节 高岭石族矿物及鉴别

一、高岭石族矿物的种类及特性

高岭石族矿物包括高岭石、地开石、珍珠陶石、*b* 轴无序高岭石、7Å 埃洛石、10Å 埃洛石等，它们的化学成分相近，仅层间含水量和结构单元层叠置方式稍有不同。高岭石族矿物的结构式和成分等特征见表 1-1。

表 1-1 高岭石族矿物的结构式和成分特征

矿物名称	结构式	化学式	氧化物含量 (理论值, %)	曾用名
高岭石	$\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 : 39.50 SiO_2 : 46.54 H_2O : 13.96	—
地开石	$\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 : 39.50 SiO_2 : 46.54 H_2O : 13.96	迪恺石、迪开石
珍珠陶石	$\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 : 39.50 SiO_2 : 46.54 H_2O : 13.96	珍珠陶土、珍珠石
7Å 埃洛石	$\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3 : 39.50 SiO_2 : 46.54 H_2O : 13.96	7Å 多水高岭石、埃洛石、二水型埃洛石、低水化埃洛石、脱水埃洛石、准埃洛石、变埃洛石、偏埃洛石

续表

矿物名称	结构式	化学式	氧化物含量 (理论值, %)	曾用名
10 \AA 埃洛石	$\text{Al}_4 [\text{Si}_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3: 34.7$ $\text{SiO}_2: 40.8$ $\text{H}_2\text{O}: 24.5$	10 \AA 多水高岭石、埃洛石、四水型埃洛石、高水化埃洛石、叙永石、安潭石

1. 高岭石、地开石和珍珠陶土

高岭石、地开石、珍珠陶土三者的化学成分相同，都不含层间水，是三种不同的多型变种。它们的理想化学式是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，理论化学成分为： $\text{Al}_2\text{O}_3 39.50\%$ ， $\text{SiO}_2 46.54\%$ ， $\text{H}_2\text{O} 13.96\%$ 。这三种矿物晶层内缺乏同形置换，结构单元层间没有阳离子，但其结构单元层两面组成不同，一面全是氧，另一面全是氢氧。氢氧离子面与氧原子面直接叠置，通过氢键紧紧连结，所以晶层内解理完整而缺乏膨胀性。高岭石、地开石、珍珠陶石三种多型变体的区别仅在于结构单元层重叠时堆叠的方式不同。

高岭石的各层八面体空位位置相同，单位晶胞只有一层结构单元层组成，厚约 7.20 \AA ，属三斜晶系，单晶体呈六方板状，集合体呈叠片状，粒径多为 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ ，个别可结晶成大的蠕虫体，长达数毫米。地开石的单位晶胞由两层 1:1 型结构单元层组成，相邻结构单元层的八面体空位一左一右交替出现，单胞厚度约 14.42 \AA ，属单斜晶系，结构有序度高，能够生成形态完整的厚大晶体。珍珠陶石的晶体结构既不同于高岭石，也不同于地开石，相邻结构单元层平移 $-b/3$ ，而不是 $-a/3$ ，并且旋转 180° ，因此单位晶胞是由六层 1:1 型结构单元层组成的。

高岭石结构上纯粹是 OH 的这一面，OH 都与 b 轴平行，相隔 $b/3$ ，因此相邻结构单元层平移 $b/3$ 或 $2b/3$ 都不至于改变层间 OH-O 键。若考虑到八面体空位，结构单元层沿 b 轴方向平稳 $nb/3$ 的整数位 ($n \neq 3$)，就会破坏八面体空位的正常堆叠秩序，形成 b 轴无序高岭石，又称 $b/3$ 无序高岭石。b 轴无序高岭石与高岭石相比，颗粒一般较细 ($0.2\mu\text{m}$) 和较薄 ($0.02\mu\text{m}$)，黏性大，阳离子交换能力强，晶体结构中部分 Al^{3+} 能被 Fe^{3+} ， Fe^{2+} ， Mg^{2+} 等阳离子置换。

2.7 \AA 埃洛石与 10 \AA 埃洛石

7 \AA 埃洛石与 10 \AA 埃洛石的化学式分别为 $\text{Al}_4 [\text{Si}_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_8$ 和 $\text{Al}_4 [\text{Si}_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，和高岭石具有相同的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比，由类似高岭石的结构单元层组成，但各层可沿 a 轴、b 轴两个方向任意错动，因而结构上的有序度比 b 轴无序高岭石还低。由于晶层堆叠凌乱，层间没有氢键连结，水分子便乘虚而入，故埃洛石的含水量比高岭石高。若包括羟基水在内，10 \AA 埃洛石中的含水量为 $4\text{H}_2\text{O}$ 或接近于这个数值。高岭石的单胞厚度为 7.20 \AA ，而 10 \AA 埃洛石的单胞厚度为 10.1 \AA ，比高岭石多出 2.9 \AA ，相当于多一层层间水分子的厚度（图 1-2）。

10 \AA 埃洛石的层间水大部分在 50~95℃ 就会失掉，剩下一小部分水封闭在层间，脱水后即转变为 7 \AA 埃洛石。7 \AA 埃洛石含有 $2.2\sim 2.3\text{H}_2\text{O}$ ，它包括羟基水和层间的少量残留水，单胞厚度缩小到 7.3~7.9 \AA ，7 \AA 埃洛石比较稳定，在自然界发现的埃洛石多半是这种变种。若 10 \AA 埃洛石脱水不完全，可重新吸水，使单胞厚度恢复到 10.1 \AA 。埃洛石一般

比高岭石纯，Fe、Ti含量低，但也有含铁很高或富含Cr、Ni、Cu的埃洛石。

高岭石是自然界中最常见的一种黏土矿物，它是在缺乏碱金属和碱土金属的酸性介质中，由火成岩和变质岩中的长石或其他铝硅酸盐类矿物经风化作用形成，或在含碳酸和硫酸的热液作用下形成。地开石是罕见的黏土矿物，主要发现于热液矿床的矿脉和晶洞中，与石英、硫化物等共生，也有表生成因。 b 轴无序高岭石则广泛分布于沉积型耐火黏土中。

7\AA 埃洛石与 10\AA 埃洛石是风化壳中非常典型的矿物，大多产于地壳表生作用带，它们是火成岩与变质岩早期风化的产物，一般在风化壳中呈小透镜体状产出，或在各种岩石的空洞中呈结核状。埃洛石也产于Cu、Ni、Zn等硫化矿床氧化带中，从它们与高岭石、明矾石、三水铝石、一水铝石、水铝英石等伴生，可以推断它们是在酸性介质的条件下生成。此外，有些埃洛石是由水铝英石经去硅作用或蒙脱石在风化和成土过程中，在生物作用参与下脱硅形成。

二、高岭石族矿物的X射线衍射分析

许多学者曾对高岭石族矿物进行X射线分析。布令得莱和鲁宾逊（Brindley and Robinson, 1948）按结晶有序度又把高岭石分为：①结晶良好高岭石；②普通高岭石；③结晶差高岭石；④多水高岭石。其X射线衍射图谱如图1-3所示。

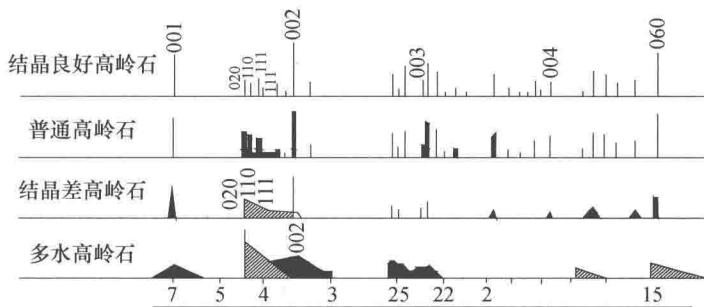


图1-3 高岭石和多水高岭石的X射线衍射图谱

(据 Brindley and Robinson, 1948)

莫里和隆斯（Murray and Lyons, 1956）在研究了不同结晶有序程度的高岭石族矿物后，亦提出了它们典型的X射线衍射图谱（图1-4）。

下面介绍它们彼此之间的区别：

1. 高岭石、地开石、珍珠陶石的区别

高岭石、地开石、珍珠陶石的共同特征谱线是(001)底面反射，高岭石的 $d_{(001)} =$

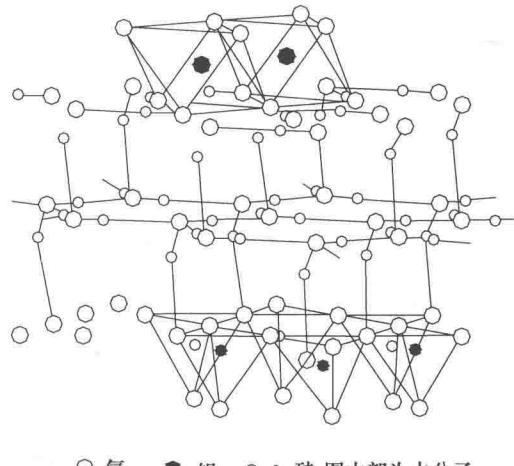


图1-2 10\AA 埃洛石的晶体结构

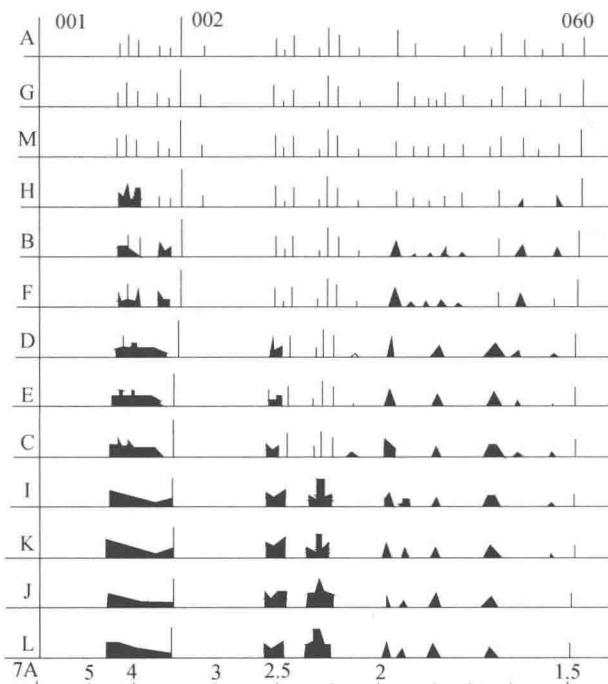


图 1-4 高岭石族矿物结晶有序度程度 X 射线衍射图谱
(从上往下结晶有序度降低) (据 Murray and Lyons, 1956)

7.13\AA , $d_{(002)} = 3.57\text{\AA}$, 地开石 $d_{(002)} = 7.16\text{\AA}$, $d_{(004)} = 3.58\text{\AA}$, 珍珠陶石的 $d_{(002)} = 7.18\text{\AA}$, $d_{(004)} = 3.59\text{\AA}$, 这是鉴定这三种矿物的特征衍射峰。它们在 X 射线衍射图谱中的特征如图 1-5 所示, 区别是:

- (1) 地开石具 $d_{(021)} = 4.27\text{\AA}$ 的峰, 高岭石、珍珠陶石无此峰。
- (2) 高岭石不存在 $d_{(\bar{1}\bar{1}2)} = 3.59\text{\AA}$ 的峰, 地开石、珍珠陶石具此峰。
- (3) 地开石具 $d_{(022)} = 3.79\text{\AA}$ 的峰, 珍珠陶石无此峰。
- (4) 珍珠陶石在 $d_{(022)}$ 之后, 即 $2\theta = 25^\circ \sim 27^\circ$ 之间, 出现一对双峰; $d_{(202)} = 3.48\text{\AA}$, $d_{(\bar{1}\bar{1}3)} = 3.41\text{\AA}$ 。

(5) 在 $2\theta = 34^\circ \sim 40^\circ$ 之间, 高岭石、地开石、珍珠陶石均双峰值。但高岭石每组有三个峰, 即 $d = 2.56\text{\AA}$, 2.52\AA , 2.49\AA 为一组, $d = 2.38\text{\AA}$, 2.34\AA , 2.29\AA 为另一组。地开石每组只有两个峰, 第一组有 $d = 2.56\text{\AA}$, 2.51\AA 两个峰组成, 第二组有 $d = 2.39\text{\AA}$, 2.32\AA 组成。珍珠陶石第一组由两个峰组成, 前面一个峰 $d = 2.57\text{\AA}$, 后面一个峰, 顶部分裂为两个峰, 即 $d = 2.54\text{\AA}$, 2.52\AA , 第二组在顶部分裂为三个峰, 即 $d = 2.44\text{\AA}$, 2.42\AA , 2.40\AA 。

2. 结晶良好的高岭石与结晶差的高岭石的区别

一般来说, 结晶良好的高岭石, 衍射峰数目多, 锋形狭窄、尖锐、对称 (图 1-6), 随着结晶程度的降低, 由于某些衍射峰的合并, 峰的数目减少。

从结晶完好的高岭石到结晶差的 b 轴高岭石, 在 X 衍射图谱中, 可以由 2θ ($\text{Cu K}\alpha$) 在 $19^\circ \sim 24^\circ$ ($d = 4.5 \sim 4.1\text{\AA}$)、 2θ 在 $34^\circ \sim 37^\circ$ ($d = 2.4 \sim 2.6\text{\AA}$)、 2θ 在 $37^\circ \sim 40^\circ$ ($d = 2.20 \sim 2.40\text{\AA}$) 三个区域判别其结晶程度。