

文章编号: 100020550(2005)0320467208

# 论高岭石粘土和铝土矿研究的新进展

刘长龄

(天津地质研究院 天津 300061)

**摘要** 过去我国地质界向前苏联学习,把球粘土(Ball clay)作为高岭土或耐火粘土的一个变种,使我们找矿走入误区,以致后来从美国进口球粘土。其实球粘土的结晶性质这个内在因素与高岭土或耐火粘土常不相同,则派生的性能更不一样,应成为独立的矿种,还可与国际接轨。又过去国内外学者认为高岭石高度有序为热液型的,而沉积型的为无序高岭石。但笔者等的研究,我国高岭石高度有序而规模大且均匀稳定的,应算沉积型的紫矸(古生代高岭石软质粘土),可以作流动性好的造纸涂料。又我国硬水铝石岩溶铝土矿,应属于生物有机质成矿作用的沉积型铝土矿。

**关键词** 球粘土 高岭土和耐火粘土变种 独立矿种 高度有序高岭石 紫矸 岩溶铝土矿生物成因

**作者简介** 刘长龄 男 1926年出生 教授级高级工程师 粘土铝土矿地质学

**中图分类号** P512.2 文献标志码 A

## 1 更新观念,寻找优质球粘土矿床

球粘土的主要特点,常由无序高岭石组成,粒度很细( $< 2 \mu\text{m}$ ),可塑性很好,且常含少量伊利石或 D/M 间层粘土矿物及有机质,还会增加其可塑性、粘结性及干燥强度。国外球粘土常含伊利石 3% ~ 45%<sup>[4]</sup>,则钾钠较高一般用于陶瓷(今后我国通过找矿研究,此类球粘土会逐步增多。例如四川省最近找到大型球粘土矿床,其中  $\text{K}_2\text{O}$  达 3%?,  $\text{Na}_2\text{O}$  为 0.14%,即伊利石为 30%现只用于地砖生产),而我国目前已知球粘土中高岭石含量较高(近于单矿的)则易熔杂质少多用于耐火材料。近年来研究,进一步证明我国球粘土中的 / 内胶体 0 自生成因(呈假六方片状)的高岭石较多(见图 1),这与其含有机质较多的水介质环境(湖沼)有关。即其成因与生物有机质的成矿具有重要作用,可见其常含有机质及植物碎片或与褐煤伴生。现在看来,球粘土与耐火粘土或高岭土有很大的不同,可以说有本质的区别。由于高岭石矿物的结晶学性质有序度及晶体外形,晶粒大小是其内在因素而差别较大,则对理化性质及工艺性能有重要的影响。这就说,从理论上也不应把球粘土当成耐火粘土或高岭土的变种。例如球粘土常为无序高岭石,粒度极细( $< 1 \sim 2 \mu\text{m}$ ),假六方片状自生高岭石,着色杂质铁、钛多存在于高岭石八面体结构内,选矿

时难以除掉;而耐火粘土经过成岩固结作用则高岭石重结晶有序化,使着色杂质铁、钛等常呈单独矿物存在较易利用选矿法除去。再如球粘土粒度细小则表面能较大而可塑性与粘结性较好,且常常干燥强度较高。但作造纸涂料不能太粘而要求高岭石高度有序而粘浓度高流动性好(经有序化的软质耐火粘土)。兹将球粘土与耐火粘土、高岭土的主要区别列于表 1 所载。因此,我们应更新观念,充分认识球粘土的特征和性质,走出找矿误区。

## 2 高岭石的有序度研究新进展

高岭石矿物有序与无序产生的原因是,在结晶过程中质点总是倾向于进入特定的结构位置,即形成有序结构,以便最大限度降低内能。根据晶体结构的热力学原理,随着温度的增高变体的对称性也增高,这是由于温度的增高使原子和分子的热运动(包括振动和旋转)强度增大,从而使原子和分子的对称性增高,导致整个结构的对称性增高<sup>[7]</sup>。因此,沉积成因(球粘土)与残积成因(高岭土)的高岭石一般为无序的,形成于常温常压下。但长泽等(1978)认为 / 沉积高岭石不论其时代新老都是无序类型 0<sup>1</sup> 这与事实不符。根据笔者等的研究认为我国古生代煤系高岭石主要为有序(夹矸)和高度有序(紫矸)<sup>[5,6]</sup>。至于二者可以密切伴生为何有此差别?它们在原生阶段受

<sup>1</sup> 长泽敬之助 1 高岭土类矿物 1 日本粘土与粘土矿物, 19781  
收稿日期: 2004211212 收修改稿日期: 2005203224

地温的影响外, 还有区域岩浆的深部热水上升进入粘土的孔隙, 因紫矽软质粘土疏松多孔在水中浸散容易被上升热水进入孔隙而遭受水岩作用; 但在夹矽硬质粘土致密坚硬在水中不浸散而作为隔水层不被上升热水进入, 故二者常有: 有序和高度有序的差别<sup>[6]</sup>。例外情况很少, 还可以另作解释<sup>1</sup>。再如刘钦甫等学者<sup>[5]</sup>认为次生的一水软铝石总形成于软质粘土紫矽中, 说明其岩石孔隙较多, 已被地下水侵入, 而且一水软铝石形成于地下水中溶解  $\text{HCO}_3^-$  浓度较高的地段。最近据耿作明介绍呼市附近发现的超大型紫矽矿, 其中一水软铝石很丰富, 多用于高温耐火材料。

经过塑县矿区的测定紫矽的孔隙率达 40%, 夹矽的仅为 3%。推测上升热水的热能作用约在 140e 左右, 使直接接触的高岭石有序度变为高度有序, 而属于固相反应不是溶解紫矽中高岭石再形成高度有序高岭石的。夹矽中的高岭石未能有上升热水进入, 直接接触岩石中的成岩后生水在后生阶段受地温影响温度可达 120e 左右, 一般达不到高度有序化, 由于这种高岭石主要系胶体化学成因的质点小表面能大, 颗粒紧密相接在水岩作用中产生了部分压溶, 从而产生部分地开石结晶则属液相反应。又高岭石在成岩后生作用中重结晶为 / 黑砂石 0 粘土, 其结晶 C 轴常

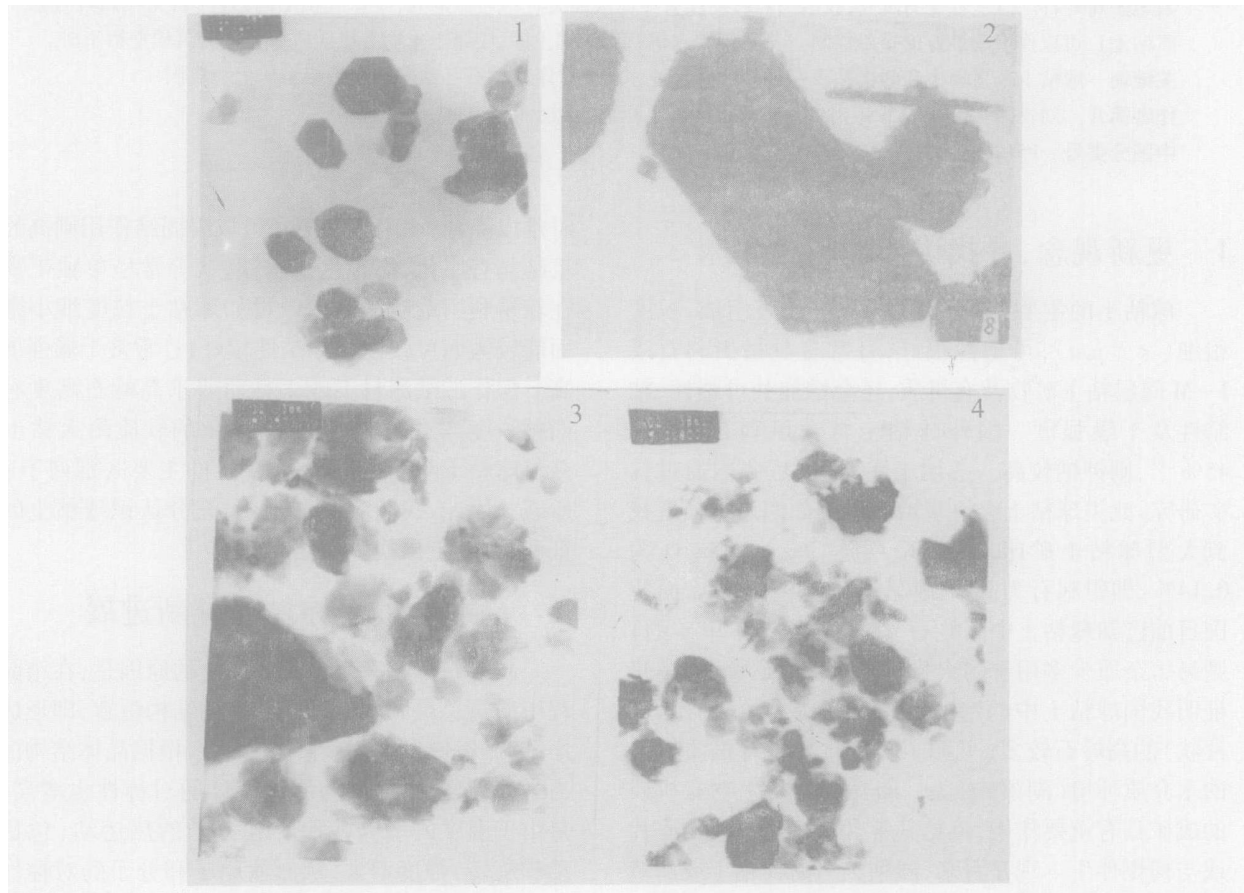


图 1 球粘土与耐火粘土的透射电镜 (TEM)

1# 南宁球粘土 (高岭石呈假六角片状) 内胶体自生成因 (约 10 万倍); 2# 伟晶岩风化型高岭土, 其中有它形及结晶良好, 自形的假六角条状高岭石晶体, 粒度大到 7μm 左右 TEM @36000 (据胡安国); 3# 山西紫矽 (耐火粘土, 高岭石呈不规则片状) 碎屑成因 (约 10 万倍); 4# 广东球粘土 (高岭石呈不规则片状、少量水云母等) 碎屑成因 (约 10 万倍)

Fig 1 TEM image of ball clay and refractory clay

Nanning ball clay#1 with colloidal platy pseudo-hexagonal kaolinite Kaolinite ore weathered from pegmatite#2 dyke with anhedral and euhedral pseudo-hexagonal kaolinite platy crystals (- 7μm) TEM @36000 (after HU An'guo); Shanxi purple stone band#3 refractory clay with irregular and scaly detrital kaolinite Guangdong ball clay#4 with irregular and scaly detrital kaolinite and a little hydrothermal kaolinite

<sup>1</sup> 刘长龄 1 煤系紫矽和夹矽中高岭石有序度的差别探讨 1 冶金地质动态 1 1999 51

表 1 球粘土与耐火粘土、高岭土的主要区别\*

Table 1 Differences between ball clay and refractory clay and kaolinite

矿种名称	球粘土	耐火粘土	高岭土	
生成时代	新生代	多为古生代	多为新生代	
结晶学	有序度	一般为无序	(残积)无序、较无序	
	晶形	自形(六角片状)或它形	高度有序(煤系紫矽) 常为它形,很少自形	(热液)有序、高度有序 它形或假象,或自形
	大小(平均)	< 2Lm 南宁 0.94Lm	多为 2~5 或 10 山西 2.77Lm	平均 5~20 湖南 4.84Lm
	水流搬运(复盖层)	搬运或长途搬运(很薄)	搬运或长途搬运(很厚)	未搬运(很薄或无)
	可塑性(实例)	很好(南宁 36~53)	较好(山西 19.84)	较差(湖南加工 18.9)
	粘结性	很好	较好	较差
	含水云母	5~4%	常小于 3%	常含 5~45%
	耐火度	> 或 < 1580e	> 1580e	< (或)偶 > 1580e
	烧结温度范围(实例)	宽(南宁 1320~1550e) 常较多(共 1.9%~2%)	稍宽(山西 1300~1390e) 常很多(共 1.9%~2%以上)	窄(湖南 1500~1570e) 常较少(共 < 1%~2%)
	铁钛含量(白度)	(< 50%~70%以上)	(< 50%~70%)	(> 70%~85%)
	含有机质并增可塑性	常含、能增	常含、不能增	不含
	主要成因	内胶体沉积或碎屑沉积	沉积(或成岩重结晶有序化)	残积或热液
	主要用途	陶瓷、耐火材料、填料、涂料、 饲料等	耐火材料、造纸涂料及填料等	造纸填料、涂料、橡塑等填料,陶瓷、 搪瓷釉等

\* 表中数字资料来自矿床实例:球粘土) 南宁、水曲柳等地,耐火粘土) 山西、内蒙及河北的紫矽(软质)、夹矽(硬质),高岭土) 龙岩、华容及华林<sup>[8]</sup>

平行岩石层理,说明因侧向挤压力下的固相反应所成。

煤系高岭石常含有少量有机质,而有机质的氧化可具有较大的热能作用促使高岭石有序化进一步发展,然而因具体情况的不同,也可以表现不一样,例如地表的球粘土,因含有机质呈黑色常被称为黑泥,当其氧化后颜色变白则被称为白泥。但这种白泥仍为无序高岭石(如广西第四纪),可见氧化于地表的热能很快散失掉。反之,后生阶段耐火粘土(紫矽)上覆盖层很厚,长期受到压力大、温度高的水岩作用,若此时再加上有机质氧化的热能作用的叠加则其有序化程度必有明显的发展,可高度有序化。

煤系高岭石在沉积后的成岩后生阶段的长期水岩作用中,由于有机质的氧化而变白,并能形成有机酸不断溶蚀石英等碎屑及其它杂质而排走,使粘土质量更纯,特别是值得详述的伴生  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  变为  $\text{FeO}$  时较易被溶解而迁移走,还能为有机质的氧化物在每个阶段而提供氧,使上述之变白作用形成于高岭石沉积后的各个演化阶段,白水江硬质粘土因有机质氧化的变白作用十分明显,而此地表现白色部分有较均匀的重结晶作用,看来有机质的保留曾阻碍了高岭石重结晶作用的进行(可是黑色部分的为有机质浸染的胶体高岭石或微晶高岭石,即重结晶弱或无)。且变白部分的重结晶作用往往与有序化或高度有序化同步进

行的。这是由于氧化热能及后期脉岩热液与上升热水叠加在地热基础之上缓慢作用的结果。但是我国南方地区有些地表白泥(球粘土)因很快氧化变白且缺地压,以致没有成岩的有序化及重结晶作用。

我国已知的大范围呈/矿集区0高度有序高岭石,而且均匀稳定的矿层出现则属/紫矽0(古生代软质粘土)<sup>[5,6]</sup>,因高度有序而粘土含量高,铁、钛等着色杂质容易选矿除掉,很可能是较好的造纸涂料原料。

### 3 硬水铝石岩溶铝土矿的成因新进展

产于碳酸盐岩不整合面上的古生代硬水铝石岩溶铝土矿,是我国最主要的类型,世界这一类型铝土矿 90% 以上产于我国。关于其成因的认识因受国外特别是前苏联学者的影响,至今仍然分歧较大<sup>[8,9,20]</sup>。建国初期因受前苏联院士 . . 阿尔汉格尔斯基(1933, 1937)化学沉积论的影响,一般认为是胶体化学沉积的。五十年代因前民主德国许勒院士对河南巩县铝土矿岩石学的研究认为/非)次胶体化学而属机械沉积0。特别是 20 世纪 60 年代以后受前苏联学者 . . 布申斯基/红土沉积粗粒碎屑岩型学说0的影响,越来越多的人主张碎屑沉积的,尤其是廖世范教授似乎有过之而无不及,正式提出/中国古风化壳类型铝土矿0,并说/认为古风化壳类型铝土矿实

际上就是古红土型铝土矿<sup>[13]</sup>。为了说明残积成因的古红土型铝土矿,把事实上的搬运和沉积改称/迁移和就位<sup>0</sup>。总之,其观点很明确,中国的铝土矿都是/红土型<sup>0</sup>的,对时代老的加一个/古<sup>0</sup>字而已<sup>[13]</sup>。而笔者等的认为则有不同,首先我国岩溶地质界有异议,符必昌等认为/持有碳酸盐岩上覆红土是碳酸盐岩风化壳观点,掩盖了这种红土形成的真相是欠客观、欠科学的<sup>0</sup>。<sup>[16]</sup>另外铝土矿地质工作者有不同看法,简述于下。

### 3.1 矿石颜色与成分不都是红土型铝土矿

我国岩溶铝土矿原生矿石一般不是红色而呈灰黑甚至黑色<sup>[8]</sup>(因含有机质,我国铝土矿有一半以上为低铁低硫型,常用于耐火材料,现每年有一百万吨出口,很受国外欢迎。),不能叫红土化,有时也称为高铝粘土<sup>[19]</sup>。胡安国研究河南铝土矿廿多年认为/铝土矿沉积成因的佐证<sup>0</sup>说/矿物成分上的依据:菱铁矿、方解石、白云石、黄铁矿为沉积形成,它们自本溪组的底部至顶部普遍存在,且数量甚大与硬水铝石和粘土矿物密切共生。这至少间接说明本溪组始终是在正常沉积环境下形成(见图 2),用红土风化壳和泥石流类的简单机械搬运是难以解释的<sup>0</sup><sup>[8]</sup>。又/矿石结构上的标志:从矿石结构特点来探讨铝土矿的成因,能得到最有说服力的证据。如豆鲕核中见到内碎屑,又予西、予中的鲕核内发现有黑云母、透闪石、橄榄石、蛇纹石等易风化的矿物,它们不属于红土化阶段鲕<sup>0</sup><sup>[8]</sup>。又/矿石碎屑(含豆鲕)结构可分塑性碎屑(含豆鲕)和固结碎屑(含豆鲕),有明显的压扁豆鲕和不封闭的豆鲕,以及廖世范所说的/见蝌蚪状小尾巴<sup>0</sup><sup>[13]</sup>,不可能是红土型的。矿石中的胶状结构(含假碎屑)相当普遍。泥晶可由胶体结晶,泥晶可重结晶为细晶或粗晶硬水铝石,也可是胶体凝聚的结晶<sup>[13]</sup>。硬质粘土(Flint clay)常为铝土矿体的顶底板或边缘的变质部分,二者应属同一矿体,只是含矿组分在纵、横向上有所变化而已,已知硬质粘土是胶体化学成因,故铝土矿也应有相同的沉积成因<sup>[8]</sup>。又/矿石构造、条带构造、平行定向构造以及宏观的层状构造等都是典型的正常沉积构造<sup>0</sup><sup>[8]</sup>。又/整个本溪组自下而上有固定的层序,而和红土型铝土矿(自下而上)的相素系列<sup>0</sup>粘土)铝)铁/与沉积型(岩溶)铝土矿(自下而上)的含矿岩系<sup>0</sup>铁)铝)粘土/是剥蚀区)沉积区的蚀积平衡关系,在层序上相反,应符合沉积建造学的道理<sup>[9]</sup>。

### 3.2 中国岩溶铝土矿内有无胶体化学沉积的成分

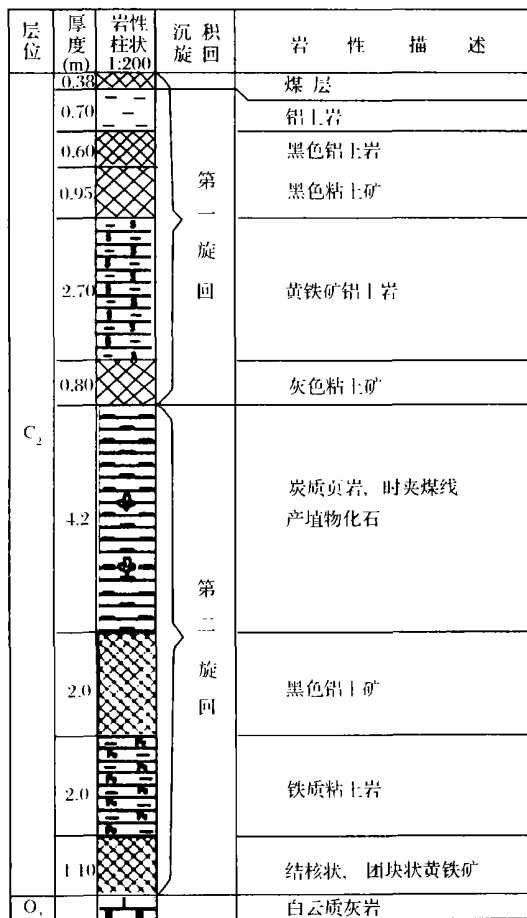


图 2 费庄铝土矿区本溪组柱状图(据胡安国)

Fig 2 Columnar section of Benxi Formation of Feizhuang clay

笔者认为/或多或少是有的/。再从廖教授专著<sup>[13]</sup>内也是能找到的。例如所谓/渗流管及渗流凝胶<sup>0</sup>这种成分也就是大家公认的硬水铝石胶体成分。虽被说成是/矿床就位以后继续在潜水面以上渗流带中红土化的证据<sup>0</sup><sup>[13]</sup>。但有不少的胶体硬水铝石部分不是管状也不呈渗流状。作为豆鲕铝土矿及碎屑铝土矿的基质及胶结物产出的胶体硬水铝石,又怎么确切证明它们不是沉积作用形成的?何况许勒(Schiller 1975)认为/在成岩作用阶段,才发育硬水铝石的豆鲕和其结核<sup>0</sup><sup>[8]</sup>。他还认为铝土矿形成于多次迁移转变的物质,硬水铝石和高岭石是同时的同生矿物相(上下及水平方向均如此)<sup>[18]</sup>,又廖教授<sup>[13]</sup>也承认/局部也常成均匀的胶结物,或不含任何种类碎屑的均匀的致密状矿石<sup>0</sup>。由于颗粒极小,而且也局部呈胶状,一般在镜下不易辨别的胶状硬水铝石<sup>[8]</sup>。那些呈柱状、针状、板状自形晶,其中还含有

少量类质同像的铁、钛元素的硬水铝石,难道不是铝氧凝胶在成岩作用中结晶或重结晶作用形成的? G # Bardossy(1982)认为 / 铝土矿是一种胶体系统,具有胶体化学因素。也受胶体化学定律的制约,正是这些定律控制风化过程中独立成分的胶溶作用、分散作用或凝结作用 (Coagulation)、溶解作用也常以胶体溶液形式发生。Kiss 和 V; r; s(1965)认为胶体分凝作用非常重要,他们认为甘特铝土矿区:可是一到那里,使分别凝结沉淀下来,这部分由于它们的重量不同,部分由于环境的 pH 值所引起。Kiss 和 V; r; s 推测在沉积过程中及其后去硅作用都不强烈。这种胶体分凝作用确实存在,但不可能用它单独解释甘特铝土矿的形成。因铝土矿中频繁发现的粗碎屑构造,包括砾石和集块,以及粒序层(在一些矿床局部),都说明除了胶体分凝作用外,也有以碎屑形成的铝土矿流入。热带的山洪暴发还可把粗粒、稠密的浆状物而不是细粒悬浮物带入面上的凹陷地带<sup>1</sup>。既然外国学者认为国外岩溶铝土矿可以有铝土矿碎屑与胶体同时被搬运而沉积;而我国古生代岩溶铝土矿更应有这个可能,因成矿条件更加优越。笔者可以肯定 / 我国岩溶铝土矿中碎屑与胶体成分不同程度的兼有<sup>0</sup>。<sup>[20]</sup>

### 3.3 致密块状构造问题

/ 主要由泥晶和细晶硬水铝石组成的块状构造<sup>0[8]</sup>, 廖教授称 / 60% 左右的铝土矿层属于红土块状构造,没有层理,也无化石<sup>0</sup>。其实伴生的硬质粘土(高岭石的)因是粒度细小的胶体沉积,其它杂质少,故常呈致密块状构造<sup>0</sup>。

又我国有无沉积型铝土矿?

廖教授<sup>[13]</sup>认为 / 我国 98% 以上的铝土矿储量是古风化类型铝土矿,其中铝土矿物 98% 以上是)水硬铝石。,, 古风化壳型铝土矿就是古红土型铝土矿<sup>0</sup>。他在整个铝土矿床分类中还有一个 / 0 型)红土型铝土矿<sup>0</sup>,而 N 型只多了一个 / 古 0 字,也就是说中国铝土矿只有一种红土型的,即一般成因上所说的原生残积型矿床。我国有无 / 沉积型铝土矿<sup>0</sup>? 广大的铝土矿工作者不会反对,就连廖世范教授本人在事实上也不得不承认 / 异地海相沉积型铝土矿<sup>0</sup>。他说 / 简称麻栗坡式铝土矿床”。是国外习称的机械碎屑沉积铝土矿床。还有华北的 A 层矿、B 层矿也是。矿层呈层状夹于泥质灰岩或砂岩之中,有交错层较普遍;矿石中有海相动物化石,有海水中自生碳酸盐矿物,或硫化铁矿物<sup>0[13]</sup>。当然还有其它沉积型的铝土矿,例如他称的 / 碳酸盐岩风化岩异地淡水或咸水沉

积型铝土矿<sup>0[13]</sup>等这都是大家所谓的标准岩溶铝土矿或沉积铝土矿。但他既承认也否认。

### 3.4 硬水铝石的成因

我国岩溶铝土矿的成因,实质是硬水铝石的成因。从理论上过去国内外许多学者认为无论在试验室合成或自然界见到的硬水铝石,都是在 200e 以上及 100 大气压以上的高温高压下形成,而红土化属于氧化的常温常压环境不能生成硬水铝石。廖世范教授所搜集世界红土型铝土矿资料只有 / 个别地区矿石中有极微量(痕量)的硬水铝石 (Schasrabudne Y. S. 1978)。应是渗流管(就位后的胶体硬水铝石)<sup>0[13]</sup>。虽然他说 / 古风化壳型铝土矿、红土型铝土矿、土壤三者的表现形式,成因机理是一回事<sup>0</sup>。又说 / 只是铝土矿物多,粘土矿物少而已<sup>0[13]</sup>。即他已肯定硬水铝石为红土风化作用所成,这是他主要论述所在。土壤学家认为 / 土壤中常见的氧化铝为三水铝石  $Al(OH)_3$ , 软水铝石也可能存在。凡是有迅速脱硅条件的土壤,常含三水铝石,特别是湿润的热带酸性土壤<sup>0[14]</sup>。而无硬水铝石。我国铝土矿的实际情况是硬水铝石常与黄铁矿伴生,软水铝石常与菱铁矿伴生,三水铝石常与针铁矿伴生。铝土矿物虽不是变价元素所成,但其常与变价铁矿物伴生,可知其氧化还原环境。鉴于硬水铝石常与黄铁矿伴生,故知硬水铝石不是红土化大气条件下的产物,而是成岩阶段还原环境的产物。廖著<sup>[13]</sup>第五章矿物学系由盛章琪工作结果并执笔,通过大量工作后阐明了我国硬水铝石铝土矿中的硬水铝石九种产出情况。其中第四为 / 硬水铝石胶状产出<sup>0</sup>,第五为 / 胶状硬水铝石<sup>0</sup>, / 在异地亚型铝土矿床中的硬水铝石成胶状集合体,呈层纹状产出或呈透镜状胶状集合体,有的呈脉状贯

<sup>1</sup> 最近(2003年5月上旬)贵州凯里(此地也有岩溶碎屑铝土矿)因雨后大面积山体滑坡,数十人被埋,数十亩农田被盖其下,因这种岩石碎屑缺乏粘性。堆积型碎屑铝土矿也有过这种现象。现在还可到平果地区视察,这种现象不多,也不是什么高密度流或泥石流。

。笔者近年来参加粘土及铝土矿的深加工,用湿法经剥片机及搅拌球磨机后,再经压滤泥样风干或晒干,其在空气中很快固结成岩,而不需要5沉积岩石学6所规定的埋深 500m 以上,这种成岩作用其质坚硬,用铁锤也不易击碎,也呈致密块状构造。

» 笔者与王双彬研究认为“文山州及其外围弥勒等地区,已有铝土矿点 60 多处,其中具有一定规模的矿床有西畴县卖酒坪(堆积矿)和麻栗坡铁厂(堆积矿及海相沉积矿),广南县板茂(沉积矿及堆积矿),文山县的元生桥(沉积矿)等 6 处。此外,麻栗坡县还有石关门)落水洞的刚玉矿床(沉积铝土矿动力变质而成)。

入 0。并说 / 在淡水环境部分氢氧化铝胶体可以呈有机络合物作短距离迁移再沉积, 而硬水铝石则可由迁移、再沉积的氢氧化铝胶体陈化脱水转化而成  $0^{[13]}$ 。这个观点很符合实际, 也和国内外许多学者有共识。可能和廖世范教授本人的 / 纯红土化理论 0 有些不合。

### 3.5 内碎屑和内胶体

铝土矿的碎屑构造分布很广, 其成因也较复杂, 有些来自陆源或风化壳 (则称为机械碎屑沉积); 有些是在盆地内波浪、风暴、浊流等作用下形成的内碎屑。有些则是成岩后生阶段物质重结晶和相互交代形成的假碎屑 (或交代残留假碎屑), 有些则为次生岩溶碎屑和断层等碎屑。经覃志安与笔者已作初步不完全的统计<sup>[11]</sup>, 大致情况是以内碎屑含量为最多 (可能不够准确, 外形呈可塑状长条状, 或具棱角, 在多数浅色碎屑中有一个或两个深色碎屑等等)。假碎屑、次生岩溶碎屑、断层碎屑三者的和才比陆源碎屑多些<sup>[11]</sup>。当然具体矿区有所不同, 例如次生岩溶坠积碎屑铝土矿<sup>[15]</sup>, 碎屑坠积而迁移的多。总之, 碎屑绝不是 / 红土碎屑 0 一种。肯定还有内碎屑等。

内胶体是指沉积盆地内形成的胶体溶液, 凝聚而沉积。具体是红土化风化壳物质粘土 (包括硅与氢氧化铝新生的粘土) 及铝氧凝胶等超细质点进入沉积盆地 (如湖沼水体) 长期呈悬浮状, 而这种水体在自然界中有机酸最富, 特别是底部水体更如此, 其中 pH 值可在 4 以下, 使粘土等铝硅酸盐矿物及氧化铝溶解。由于有机质吸附作用形成 Fe-Al 有机复合体或 Al 有机复合体, 还因在干湿气候的变化影响有机质含量而在胶体沉积的铝土矿物鲕、豆粒内形成同心层状结构。又在我国石炭纪岩溶铝土矿中的豆鲕粒内常见有机质浸染及自生黄铁矿 (黄铁矿常呈自形立方体, 八面体及五角十二体见显微照片<sup>[9 15 20]</sup>, 而伴生的硬水铝石理应形成更晚, 均在还原环境的成岩阶段形成。且这种豆、鲕粒为塑性, 其外缘表现不平直 (受挤压弯曲)。又我国球粘土内的自生高岭石 (假六角片状) 也是这种 / 内胶体 0 形成的 (但由于 pH 值不在 4 以下, 一般不出现铝土矿物)<sup>[13]</sup>。又 Schiiller (1957) 研究, 中国河南岩溶铝土矿的硬水铝石豆、鲕和硬水铝石结核属成岩作用所成, 而其中硬水铝石与高岭石是同时的同生矿物相。看来, 他也是主张有胶体或内胶体成因成分的。因他还说 / 铝土矿形成于多次转生的物质  $0^{[18]}$ , 即胶体与碎屑均有。

### 3.6 生物有机质的成矿作用

笔者认为生物有机质对铝土矿的成矿作用很重要<sup>[9 10 11 15 20]</sup>, 特别是在叶连俊院士有关研究获重大突破性成果<sup>[12]</sup>的影响下更加重视。认为我国岩溶铝土矿的生物有机质成矿作用可以深入认识许多重要具体事实, 而且其作用贯穿到整个沉积成矿过程的各个阶段。再如通过他们对生物有机质成矿作用的实验研究, 证明藻类是地质体有机质的主要来源, 它是水体有机物的主要创造者<sup>[12]</sup>。有机质对金属元素的络合与螯合、溶解、迁移 (铝凝胶由腐殖酸护胶而搬运) 和再富集的关系极大。我国岩溶铝土矿形成于古赤道附近的古热带地区, 气候非常湿热, 雨水充沛, 生物繁盛, 使经红土化的古风化壳岩石除遭受一般物理风化、化学风化外, 又受到生物物理作用和生物化学作用。由于微生物的活动及有机质 (达 20% 以上) 的分解而产生极多的  $CO_2$ 、HS 和有机酸, 使水介质的 pH 值与 Eh 值受到很大的变动, 从而使风化壳岩石进一步风化, 强烈遭受红土化和铝土矿化<sup>[10]</sup>。如叶连俊院士所说 / 铝土矿的成矿, 它并不是把成矿元素集中到自己的体内或其周围, 而是把被风化岩层中的与成矿元素共生的非成矿元素溶蚀淋滤掉, 最后仅仅难溶的  $Al_2O_3$  残留下来, 造成铝的富集。这也应当属于生物成矿的一种类型。可以叫做生物淋余矿床  $0^{[12]}$ 。这是红土型铝土矿。由红土型到沉积型或岩溶型铝土矿, 生物有机质的成矿作用更是重要。因整个含矿岩系如本溪组有固定的沉积岩层层序, 而红土化则为相反层序, 且含动植物化石。综合各方面的资料, 已见动物化石主要有扭月贝、戟贝、珊瑚幼体、网格长身贝、有孔虫及昆虫翅膀等, 腕足类保存有壳刺、应属原地埋藏<sup>[8]</sup>; 植物化石主要有大脉羊齿、网脉羊齿、微铁楔叶、鳞木、鳞脆叶、李希霍芬贝叶及芦木等。尤其硬水铝石矿石因含有机质而常呈黑色或黑灰色, 薄片常呈棕黑及褐色。有机碳化验含量: 山西铝土矿为: 0.19% 到 0.38%; 广西堆积铝土矿为: 0.12% 到 0.17%。巩县铝土矿为 3.0%<sup>[17]</sup>。在岩石矿物表面的风化作用中, 螯合作用起着关键性影响, 岩石矿物开始风化时, 是地衣、细菌和真菌通过产生有机螯合剂而使之进行风化的<sup>[14]</sup>, 廖世范教授也认为 / 尽管生物化学风化不如地球化学风化作用重要, 但是在我国古风化壳型铝土矿的铝土矿石形成过程中, 生物化学作用的重要  $0^{[13]}$ 。还说 / 对细菌形成高岭石、铝土矿物的报导也很多  $0^{[13]}$  他还用显微照片说明 / 勃姆矿交代植物碎片 0, 又说 / 渗流管及渗流凝胶, 可能是植物根茎腐烂后富集的遗迹  $0^{[13]}$ , 这也都

是生物成矿的见解。且许多事实说明生物对成矿元素的浓集作用,决不仅仅是吸附或吸着,而确实还存在着生物吸收作用<sup>[12]</sup>。夏荣基的研究还说/酸性土( $\text{pH} < 5.5$ )中的  $\text{Al}^{3+}$  有时可以富集到产生毒害的水平,而在腐殖质含量较高的土壤中,由于  $\text{Al}^{3+}$  与有机物的相互作用,控制着土壤溶液中  $\text{Al}^{3+}$  的水平<sup>[14]</sup>。布申斯基(1975)在主张/红土))) 沉积的粗粒碎屑岩学说0的同时并说/非洲沼泽的  $\text{pH}$  值从 2.4 变化到 4.0 红土地区沼泽化时,氧化铝完全冲走0。然而布申斯基在此却忽略了热带地区在湿热气候条件下,植物很繁茂,有机酸更丰富,例如 G. 巴杜西(1982)曾统计在各个地质时代以石炭纪和二叠纪含还原的铁矿物组合最多(92%及 87%),而氧化的铁矿物组合为最少(8%及 13%)。这可证明有机质不仅在风化作用中起了很重要的作用,而且对 Al、Fe 及粘土胶体的搬运过程中起了护胶作用。并且有机质对氧化铝的老化有抑制作用。刘志礼等的实验证明/地质体有机质主要来源于藻类,不可能来源于细菌和真菌。有机质对金属元素的络合和螯合、溶解、迁移和再富集,这种过程除有关活性基团的丰度外,它和  $\text{pH}$  关系极大, $\text{pH}$  的下降幅度取决于藻类有机质降解的过程,即产生有机酸和  $\text{CO}_2$  的数量<sup>[12]</sup>。我国岩溶铝土矿形成于石炭纪二叠纪的湿热气候的赤道热带地区,生物非常繁茂,有机质十分丰富。无论是红土化的古风化壳或附近的湖沼及泻湖水域均如此,可能比现在非洲沼泽的  $\text{pH}$  值 2.4 更酸性(特别是某些湖沼的部分底部水域)其  $\text{pH}$  值可以小于 2,不仅能形成铝氧胶体溶液(结晶呈柱状、针状、板状自形晶),而且这些矿区的氧化钛也部分溶解,形成钛氧凝胶(可呈尖锐的双锥状的自形锐钛矿)<sup>[9]</sup>。又胡安国报导/在河南的矿区常见其生成锐钛矿组成的,直径约 1 cm 左右,呈圆形至椭圆形的泥状薄片,称榆钱状泥片构造,应是二氧化钛胶体絮团从水中直接沉淀而成<sup>[8]</sup>。还有 Sherman(1952)也观察到二氧化钛结核直径达 1 cm (形成于  $\text{pH} < 2$  的腐殖酸强酸性环境)<sup>[17]</sup>。笔者认为把沉积盆地形成氧化铝及氧化钛溶胶称为/内胶体0以区别于外胶体。前述塑性豆鲮内受有机质浸染的属于自形黄铁矿伴生的硬水铝石集合体也属于内胶体形成的(成岩阶段结晶)。

总之,我国岩溶铝土矿的生物有机质成矿作用不仅表现在原岩的风化阶段(或红土化阶段或古风化壳阶段)<sup>[13]</sup>,也表现在搬运、沉积(或迁移就位)阶段,也表现在成岩、后生、表生以及后期风化等成矿的

各个阶段。这种岩溶铝土矿或沉积铝土矿的成矿模式可以概括为/各阶段、多因素、不同程度的连续成矿0,其中生物有机质是最重要的成矿作用,其搬运方式属于碎屑与胶体不同程度的兼有或称混合沉积<sup>[9]</sup>,与阿尔汉格尔斯的化学沉积及布申斯基的红土粗碎屑岩沉积不同。在此也呼吁有关学者做更深入更广泛的研究,使笔者获得教益,而廖世范教授的专著早已正式出版,他的功劳和观点是不会被埋没的。在人类历史的长河中,对自然现象的认识,常有不同的观点,总是相比较而存在,相斗争而发展的。

#### 参考文献 (References)

- 1 刘长龄. 我国与美国球粘土的对比研究. 地质与勘探, 1993, 28 (6): 22~ 28 [Liu Changling Economic study on ball clay in China and U. S. A. Geology and Exploration, 1993, 28 (6): 22~ 28]
- 2 刘长龄. 球粘土应被列为独立的矿种. 非金属矿, 1997, 25~ 28 [Liu Changling Ball clay as a separate class of clay mineral deposit Nonmetal Ore Deposit 1997, 25~ 28]
- 3 刘长龄, 李生才, 刘钦甫. 南宁地区球粘土的地质特征与矿床成因. 地质找矿论丛, 2002, (4): 246~ 251 [Liu Changling Li Shengcai Liu Qin fu Geological features and genesis of Nanning Ball clay deposit Geology and Ore Survey Bulletin, 2002, (4): 246~ 251]
- 4 Womall W. E. Clays and Ceramic Raw Materials London: 1986 60~ 69
- 5 刘钦甫, 张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究. 北京: 海洋出版社, 1997. 24~ 34 [Liu Qin fu, Zhang Pengfei Study on Ore Composition and Formation Model for the North China Coal Series Kaolinite Layer Beijing Ocean Press 1997 24~ 34]
- 6 刘长龄, 刘钦甫. 高岭石矿物结晶有序化程度与成因关系研究新进展. 地质找矿论丛, 2002, 17(2): 73~ 81 [Liu Changling Liu Qin fu Recent progress of relation between crystal order degree of kaolinite and its genesis Geology and Ore Survey Bulletin 2002, 17(2): 73~ 81]
- 7 张冠英. 非金属矿产矿物学. 武汉工业大学出版社, 1989. 34~ 43 [Zhang Guanying Mineralogy of Nonmetal Ore Wuhan Wuhan Industry University Press 1989. 34~ 43]
- 8 胡安国, 张天乐. 中国河南粘土))) 铝土矿床和江西高岭土、瓷石矿床及应用研究. 北京: 地质出版社, 1993 [Hu Anguo, Zhang Letao Study on the Clay Ore Bauxite in Henan Province Kaolinite China Stone and Their Application Beijing Geological Publishing House 1993]
- 9 刘长龄, 等. 中国铝土矿和高铝粘土. 天津: 天津科技出版社, 1992 [Liu Changling et al. Bauxite and High Al Clays in China Tianjin Tianjin Scientific and Technology Press, 1992]
- 10 刘长龄, 覃志安. 我国岩溶铝土矿的成因和生物的成矿作用. 地质找矿论丛, 1999 (4): 24~ 28 [Liu Changling Qin Zhian Genesis and biological ore formation of karst bauxite deposits in China Geology and Ore Survey Bulletin 1999 (4): 24~ 28]

- 11 刘长龄, 覃志安. 中国沉积型铝土矿岩(矿)石结构构造与成因. 河北地质学院学报, 1989, 12(3): 263~274 [Liu Changling Qin Zhan. Texture and structure and genesis of sedimentary bauxite ore in China. Hebei Journal of Hebei Institute of Geology, 1989, 12(3): 263~274]
- 12 叶连俊, 等. 生物有机质成矿作用和成矿背景. 北京: 海洋出版社, 1998. 1~41 [Ye Lianjun et al. Ore Formation and Background of Biological Organic Materials. Beijing: Ocean Press, 1998. 1~14]
- 13 廖世范, 等. 中国铝土矿地质学. 贵阳: 贵州科技出版社, 1991 [Liao Shifan et al. Geology of Bauxite Deposits in China. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press, 1991]
- 14 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987 [Yu Tianren. Principles of Soil Geochemistry. Beijing: Science Press, 1987]
- 15 刘长龄. 次生岩溶蚀积再生铝土矿床新类型的物质成分与成因. 矿床地质, 1988(2): 83~91 [Liu Changling. Ore composition and genesis for a new type of secondary karst collapse renewed bauxite deposit. Ore Deposit Geology, 1988(2): 83~91]
- 16 符必昌, 黄英. 试论碳酸盐岩上覆红土的形成模式及演化趋势. 地质科学, 2003, 38(1): 128~136 [Fu Bichang Huang Ying. An approach to forming and evolution of laterite overlying carbonate rocks. Chinese Journal of Geology, 2003, 38(1): 128~136]
- 17 Bardossy G. Karst bauxite bauxite deposits on carbonate rocks. Published by A Rademai K. ind. o Budapest. Printed in Hungary, 1982. 108~164
- 18 Valeton I. Developments in soil science 1/ bauxites. Elsevier publishing company Amsterdam London New York, 1972
- 19 Keller W D, et al. Physical arrangement of high alumina clay types in a Missouri Deposit and implications for their genesis. Clay and Clay and Clay Minerals, 1983, 31(6): 422~434
- 20 刘长龄. 中国的铝土矿. 见: 中国沉积学, 北京: 海洋出版社, 1994. 689~719 [Liu Changling. Bauxite Ore Deposits in China. In China Sedimentology. Beijing: Ocean Press, 1994. 689~719]

## Recent Progress in Study on Kaolinite Clay and Bauxite

LU Changling

(Tianjin Geological Academy, Tianjin 300061)

**Abstract** In the past, the Chinese geologists followed the pre-Soviet union specifications to consider ball clay as a variety of refractory kaolinite clay. Thus we Chinese geologists were misled in searching for ball clay and China has to import ball clay from U. S. A. In fact, ball clay is crystallogenetically varied to kaolinite or refractory clay and the physical properties are also varied. Ball clay should be classified to a separate ore type according to international standard.

Previously, the highly ordered kaolinite is thought to be hydrothermal kaolinite and the disordered sedimentary kaolinite. The author and his colleagues have worked in the large kaolinite deposits in China, revealing that large size kaolinite deposits with homogeneous highly ordered kaolinite are sedimentary purple stone band (palaeozoic soft clay). Such kind of clay can be used as high mobility material in paper industry. And karst diaspore bauxite deposits belong to biogenic sedimentary deposits.

**Key words** ball clay, a variety of kaolin and refractory clay, a separate ore type, purple stone band with highly ordered kaolinite, biogenic karst bauxite.