

我国与美国球粘土的对比研究

刘长龄

(冶金部天津地质研究院)

球粘土是一种高可塑性粘土, 中国过去从美国进口。近年来, 笔者等在吉林省、黑龙江省的第三纪及山西省的二叠纪首次发现了中国的球粘土; 与进口的美国肯塔基球粘土对比研究, 认为两者性质基本相似, 而化学成分及耐火度等, 比美国的球粘土稍好, 可不再进口。

关键词: 球粘土; 中国; 美国; 对比研究



岩矿工作

球粘土 (ball clay) 是一种可塑性极好的软质粘土, 主要用于细瓷、耐火材料、一般陶瓷及搪瓷釉。也作动物饲料添加剂, 肥料中的抗固结剂和橡胶

及塑料的填料。过去一些国家的学者把球粘土划为软质粘土或高岭土或耐火粘土的一个变种, 认为只是具有高可塑性的特点; 其实它的颗粒极细, 浸散性及粘结性也很好, 含高岭石往往在 70% 以上, 其中以无序高岭石为主, 还有少量的蒙脱石或伊利石或 1/S 间层矿物, 并具有高的干燥强度, 宽的烧结范围, 烧成后色浅 (但非白色), 在高温煅烧不开裂。因此, 在国外越来越多的国家, 特别是经济发达的美、英、日等国的学者, 把球粘土作为一个独立的矿种, 与高岭土、耐火粘土等并列, 尤其国际市场上球粘土一直作为独立矿种报价 (现已涨到每吨最高达 100 英镑)。

然而, 我国没有球粘土的地质储量规范和部颁产品标准, 学术界与生产部门也未曾注意这一问题。回顾解放初期, 我国学习苏联优先发展重工业, 需要大量的耐火原料, 在苏联专家帮助下, 我国开始勘探耐火粘

土。由于他们强调“软质粘土应把耐火度的要求高放在首位, 也可找半软质耐火粘土代替软质耐火粘土”。例如 1952 年我们冶金地质队首先在开平盆地勘探耐火粘土, 用三节、五节半软质耐火粘土代替软质耐火粘土。这一思路狭隘, 从而忽略了软质粘土的可塑性重要性能。更没有承认找球粘土的必要。一直到 80 年代我国钢铁工业引进世界先进水平的工程中, 高档耐火材料必需球粘土作结合剂, 用高岭土及耐火粘土代替不行 (经日本为该工程设计的试验, 认为在高温中煅烧要开裂或者因可塑性不够)。当时还经有关方面多处找矿, 认为“中国无球粘土”, 只得用高价从美国进口。我国著名耐火材料专家钟番崇教授等说“我国尚从国外进口球粘土深为遗憾!”作者得此信息后, 首先回忆 1983 年在晋北找到的一种高可塑性粘土, 经研究确定是球粘土; 1990 年初作者又在该矿区外围数十公里处找到了球粘土。晋北这两处球粘土的储量规模不大, 质量不高 (含铁及钾较高) 可用于一般陶瓷, 作耐火材料还需提纯或配料使用。1990 年秋作者等又在东北地区张广才岭两侧的地堑中找到多处球粘土, 矿床规模较大, 质量较

好,有的矿区还有质量较好的特级品矿石。并且根据作者所掌握的地质资料认为福建、广西、广东、海南、江西及四川等省区完全可能找到球粘土。

国内外地质概况

球粘土于1680年首先在英国发现和开采,开采时为了便于用马车装车运输,人工将其滚成球状而干燥之称为球粘土(每个球重约20~30英磅,故其名称来源于英国,一直为世界生产部门及学术界所习惯采用。1860年在美国也发现并开采了田纳西州的球粘土,以后又在肯塔基、密西西比、得克萨斯、加利福尼亚、马里兰等州相继发现和开采了球粘土。现有储量在1亿t以上,近20年来每年生产大约70~100万t,预测到2000年时可能超过200万t,年产量直线上升。国际上以美、英两国出口较多,而其它国家产量较少。

国内外球粘土研究资料不多,但可以归纳为以下几点:

1. 时代

美、英等国球粘土一般产于第三纪的渐新世—古新世;我国球粘土主要产于第三纪(东北地区),也可产于二叠纪(晋北地区)。看来,时代老对成矿不大有利。由于固结成岩作用,上覆岩层压力影响使高岭石等矿物产生有序化或重结晶,浸散性变差。少量蒙脱石变为蒙脱石—伊利石间层矿物。以致影响矿物的粒度及可塑性等性能。但因含3%左右的 $F_{e_2}O_3$,铁含量增高时而高岭石的有序度进一步降低,导致八面体空位的位移所致。故在成岩阶段虽经一定的成岩固结压实作用,但无重结晶及有序化,且在后期风化及长时间的人工捆料,可恢复其浸散性与可塑性。这种古生代的球粘土在世界上可能是首次报道。

2. 空间分布

世界上球粘土矿床多分布在北纬40~

50°,少数为30~40°,如英国南部、美国东南、西班牙、印度、土耳其、德国、捷克、墨西哥、法国、加拿大及日本等。在我国应多注意东北、华北及沿海和湖沼与中酸性岩风化产物有关地区。

3. 湖沼环境

球粘土往往与褐煤有关,应注意与褐煤伴生的温暖湿润气候风化产物(个别混有热液蚀变产物)经水流较长距离搬运,波浪中泥沙反复撞击磨蚀的河漫滩—湖沼沉积或沼泽沉积。无序高岭石常磨成不规则之片状;已看不到自形及半自形而为他形的高岭石。

4. 地质构造

球粘土的大规模分布或成群出现,常受地质构造的控制。例如在古隆或古隆起周边的断陷盆地。我国东北地区张广才岭隆起(吉林花岗岩大面积风化产物)的两侧,伊舒地堑与辉桦地堑内的槽状盆地是较为理想场所。

5. 产状

球粘土一般呈浅灰到黑灰色,烧成后呈浅色而与高岭土不同。矿体一般呈透镜状及似层状产出,常与粉砂及砂质粘土或粘土质粉砂及砂岩互层。质量不稳定,在小范围内就可以有较大的变化。常含有机质,植物化石或胞粉。

6. 物质成分

球粘土不仅矿物颗粒很细,其中主要矿物成分为无序高岭石,在水流波浪中长时间磨蚀呈不规则片状,即边缘呈不整齐之参差状。不仅粘土矿物磨得很细,其中石英碎屑也可磨得很细。美国球粘土与我国高岭土及耐火粘土的理化性质对比之后,可见美国球粘土的耐火度及化学成分都较差^①,但是王子连^②认为美国球粘土比我国高岭土及高岭

^①刘长龄,我国球粘土的首次发现,冶金地质动态,1991(2)。

^②王子连,关于耐火原料的规划意义。中国金属学会论文集,1989年。

石粘土的颗粒较细，可塑性与粘结性也较好。尤其在我国引进铬刚玉滑板砖时，日本品川（株）试验其中所用球粘土经高温煅烧后不开裂，而当时用我国高岭土及耐火粘土经高温煅烧后大多数都有不同程度的开裂，测不到试样整体气孔率和体积密度。

国内外球粘土常含有少量蒙脱石及伊利石或蒙—伊间层矿物可增加球粘土的 $<2\mu\text{m}$ 粒级的含量，提高可塑性并利于烧结。

中、美两国球粘土的 测试结果对比

1. 化学全分析

将情况相似、矿石级别相当的中、美两国球粘土的化验结果（我院化验）列于表1。看来，二者总的情况很相似，而中国球粘土的铝高、硅低，易熔杂质总量（3.87%）较

低（美国的易熔杂质共5.53%），明显地比美国球粘土的质量好。

2. 矿物成分

两国球粘土的矿物成分（表2）同样说明二者很相似，且中国球粘土中的杂质矿物石英等含量更少。无序高岭石是二者的主要组份。其X射线衍射仪分析的低角度区衍射峰见图1；差热及失重分析曲线见图2。基本上是一样的（测重量程：美国100mg，中国50mg）。

二者含蒙脱石5%及8%左右，也相近似。美国球粘土中含2%左右的伊利石，中国球粘土的部分样品也含百分之几或微量的伊利石。其它矿物常见有很少的锐钛矿、锆石、针铁矿及有机质等。

中、美两国球粘土中常含少量的氧化铁，呈类质同象存在，即有相当部分在无序高岭石的晶格中。这在X射线分析结合物

中、美两国球粘土的化学全分析结果对比（%）

表 1

国别	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	IL
美国	55.51	27.25	1.29	0.29	1.16	2.05	0.14	0.08	0.002	0.46	0.06	0.13	12.08
中国	54.04	30.83	1.04	0.37	0.36	1.20	0.13	0.055	0.007	0.37	0.25	0.18	11.74

中、美两国代表性球粘土的矿物成分（%）

表 2

产地	时代	无序高岭石	蒙脱石	伊利石	石英	其它
美国肯德基	第三纪	70	8	2	17	3
中国伊舒地壑	第三纪	77	5	微量	15	3

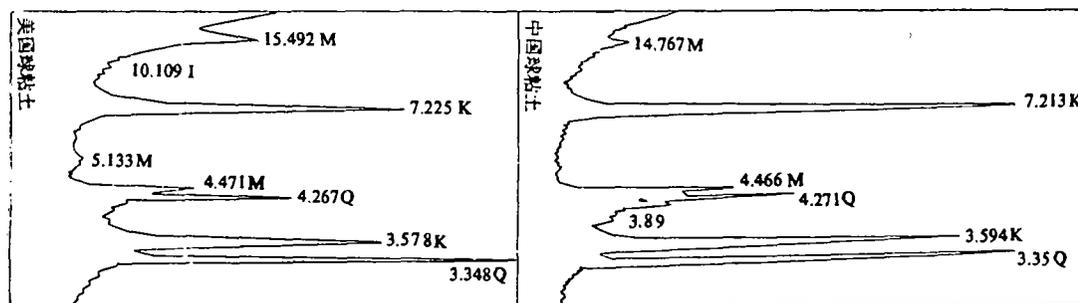


图 1 中、美两国球粘土的 X 射线衍射仪分析低角度区的衍射峰

K—无序高岭石；M—蒙脱石；Q—石英；I—伊利石

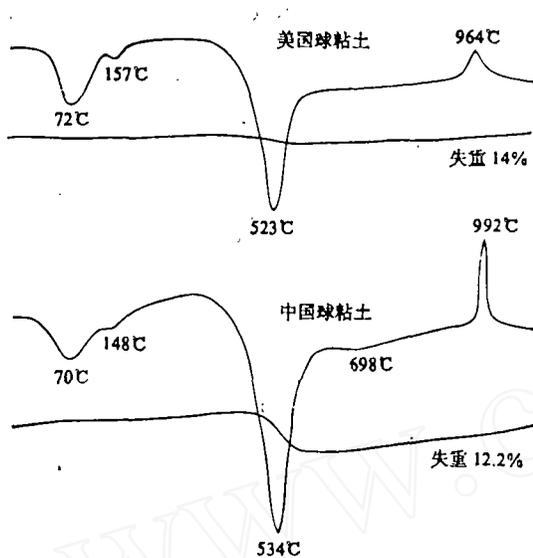


图2 中、美两国球粘土的综合热分析曲线

(测重量程: 美国100mg, 中国50mg)

相分析的结果可以得知。Brindley.G.W.等(1986)指出第三纪高岭石粘土的特点为极细的粒度, 窄的粒度分布范围, 低的晶体结构有序度以及高的铁含量。相反, 白垩纪高岭石粘土的粒度较粗, 粒度分布范围较宽, 晶体结构有序度较高, 铁含量较低。白垩纪高岭石粘土矿床的变化常比第三纪的大。由于铁含量高时高岭石的有序度降低, 这一情况常被认为是指数关系。相反, 高岭石结晶好的样品, 没有发现全铁和有序度的相关关系。因此, Mestdash等(1982)所谓“ Fe^{3+} 进入八面体层导致八面体空位的位移, 降低了有序度”。这是有一定的道理的, 晋北的情况明显。

两国球粘土样品经鉴定一般未见铝土矿物, 三水铝石更未见到, 可知其物源风化壳没

有达到铝土矿化阶段。在我国东北球粘土中局部偶见少量软水铝石, 显然是在沉积盆地酸性沼泽水略有高岭石脱硅变为软水铝石的现象, 当时并未达到湿热, 而是比较温湿的气候。

3. 物理性能

两国球粘土代表性样品的主要物理性能测试结果列于表3。对比情况简要说明如下:

(1) 美国球粘土的粒度比我国东北的稍细(表3), 但都符合球粘土的定义; 而比我国晋北的则稍粗(晋北球粘土 $<1\mu m$ 的达85.2%, $1\sim 2\mu m$ 的为8.87%), 又因美国球粘土出售前已加工到400目, 较细粒级有所增加, 看来两国球粘土的粒度也是近似的。

(2) 美国球粘土已加工到400目左右的所测得可塑性指标为5.0, 比我国东北略加工的4.5稍高; 比晋北提纯样的5.6则稍低。看来两国球粘土的可塑性相似, 都属于高可塑性的。后来在条件相似的情况下, 测得二者的可塑性指标, 美国的为4.5, 我国东北的为4.6。又球粘土中的有机质可提高其可塑性, 日本素木洋一教授曾用加入有机质以增加软质粘土的可塑性。我国古生代粘土紫干或紫木节粘土也常含有有机质, 与球粘土的不同, 因这种耐火粘土往往浸染有沥青质煤似的有机质, 此类物质不会增加可塑性。

(3) 美国球粘土已加工约400目的干燥线收缩为11.9%, 而我国稍加工的仅为8.4%; 但5个(加工程度不同)的样品平均结果为11.86%, 则与美国的很接近。

(4) 我国球粘土的易熔杂质含量较低(见表1), 且铝含量较高, 硅含量较低, 故

中、美两国代表性球粘土的物理性能对比

表3

产地	颗粒分析 (%)				可塑性指标	干燥线收缩 (%)	耐火度 (°C)
	$<1\mu m$	$1\sim 2\mu m$	$2\sim 5\mu m$	$>5\mu m$			
美国	78.00	9.68	5.56	6.76	4.5	11.9	1650
中国	57.18	17.74	8.73	15.96	4.6	8.4~11.86	1710

其耐火度较高达1710℃；而美国球粘土则相反，致耐火度较低为1650℃。

其它物理性质二者在条件相似的情况下也是比较接近的。因此，可以用我国新发现的级别相当的球粘土取代从美国进口的球粘土，填补我国这一空白。

矿床对比及开发利用问题

球粘土属沉积矿床，在世界上分布并不很广，由于水流长距离的搬运，掺和作用明显及沉积作用与沉积环境的影响，虽说由于沉积分异作用也可分选，其成分与矿体形态往往变化较大。又因时代老则易固结成岩而分散性较差，甚至其中高岭石等有序化和重结晶而使粒度增大，致影响可塑性及粘性与干燥强度变差，故以第三纪成矿为佳。世界上的球粘土矿床主要分布于美、英两国的第三纪，在生产和出口方面也以它们为多。而美国后来居上，生产已超过英国。

美国于1860年首先在田纳西开采球粘土，用于当地的陶瓷业。墨西哥湾沿海平原生产美国球粘土的85%左右。最好的球粘土矿体呈透镜状，产于古新世、早始新世及中始新世地层中。肯塔基和田纳西西部广泛的矿带是美国球粘土的主要产地。该矿带的球粘土出现在透镜状地质体中，其中粘土与砂、粉砂和褐煤互层。粘土层厚<1~>5m，呈薄层状到厚层块状。单独矿山中球粘土的累积厚度达10m。任何已知矿床中球粘土的物理及陶瓷性能都变化很大，原因是矿物成分不同。因此，球粘土应选择性地开采以满足不同用途产品的需求。球粘土可采矿体从最长100m左右到800m，宽300m。多数粘土为灰色，有些为暗灰色，这主要由细分散的炭质颗粒所致。石化叶片、树枝和其它植物碎片的黑色碳化印模常见。褐煤质粘土分布于断续的层和透镜体中，厚度从几厘米到局部的近3m，常位于球粘土之上，在少数地方两者呈互层状(Whitlatch; 1940)。

肯塔基-田纳西球粘土一般由粘土矿物与非粘土矿物组成，成分变化很大。无序高岭石仍常为主要成分。在11个分析样品中，间层粘土占粘土部分的5~25%，伊利石是次要粘土矿物，蒙脱石和绿泥石在矿床某些部位可少量出现。石英是主要的非粘土矿物，含量4~43%。少量斜长石、方解石、白云石及可能的钾长石也有出现(Patterson, 1984)。

有人(Olive等, 1969)根据有关花粉组合研究对球粘土的沉积环境作了如下解释：许多组合含淡水藻、水羊齿(蕨类)单元，表明在湖和淡水池塘(岸边湖泊)沉积。其它还含有经长距离搬运的孢子，一个粘土样含丰富的勾状刺球藻和少量沟鞭藻类，以及丰富的植物组织，这指示似为一种海洋或近海沉积环境。季节性的洪流造成主河道的移位和河道部分的废弃，这就形成粘土矿床和伴生沉积物聚集的场所。

德克萨斯州主要球粘土矿床产于下始新世。其它如产于密西西比的球粘土为中始新世，与北部大的肯塔基-因纳西球粘土带中的多数矿床同时代，且地质产状和矿物含量方面也明显与肯塔基-田纳西带的球粘土相似。

加利福尼亚的一种白色高岭土矿床被矿山地质加州分部划分为球粘土(Keller, 1966)，虽说这种高岭土具塑性和类似球粘土的其它物理性质，但为热液成因的，而与沉积成因的美国其它球粘土不同。它由高铝低碱的喷出岩蚀变形成的，已不符合球粘土的定义。

我国目前已知球粘土主要产于东北地区，次为晋北。东北地区球粘土主要分布于张广才岭隆起的两侧，伊舒地堑与辉桦地堑的新生代槽状盆地。与国外主要球粘土一样，产于第三纪，尚未固结成岩。其中以伊舒地堑内球粘土矿区呈系列出现，已知近10个矿区，储量在1亿t以上，构成我国目前的

球粘土基地。该地堑为东北向，系郟一庐深大断裂的北段，呈狭长条带状展布，长240km，宽 $n \sim 20$ km。地堑内地层为第三纪渐新一中新世，河床相砂及粘土层，局部有白垩系砂砾岩层分布，东南部见有大片海西期花岗岩出露。第四纪冲积淤积层及玄武岩广泛覆盖于含矿岩系之上。

伊舒地堑内球粘土矿层一般可以分为3层，自下而上，第一层矿质量较好，呈5000m以上长度的似层状，其中有用矿体为连续的扁豆体状，其长轴大致与矿体走向近一致。矿体厚度变化大，自数厘米到十余米。一般厚4~5m。一级与特级品矿石常分布于这一层。第二层矿分布较普遍，即比第一层矿发育，常呈稳定之层状，一般厚2~4m。但质量稍差，多为二级品矿石。第三层球粘土，因含石英粉砂及易熔杂质较多，仅可作陶土使用。常呈较厚之层状，夹有2~4层透镜状粉砂及细砂以至粗砂层。层厚一般达15~25m。从整个舒兰组含矿岩系的物质成分及岩石结构构造看来，其物质来源与张广才岭的海西期花岗岩风化壳有主要关系。即在温暖潮湿的气候下，主要经水、碳酸与有机酸等化学分解的产物；可见其与褐煤伴生或有机质浸染，主要矿物组成为无序高岭石，颗粒极细且为不规则片状或参差状边缘，见不到六角片状及部分平直的晶体边缘。说明上述风化产物在长距离的水流搬运过程中，因波浪使泥砂互相撞击、磨蚀作用，不仅使粘土颗粒磨细，还使石英等碎屑也磨细并成滚圆状。在不同的水流冲蚀、搬运和沉积作用下，既产生了分异作用，也有掺和作用，致形成了含矿岩系的不同组合。而球粘土特别是较纯的球粘土矿层的沉积环境，应与国外的相类似，即粉砂质粘土与较纯的球粘土互层，应为洪积平原沉积物与洪水下降平静湖沼或沼泽沉积。球粘土特别是黑褐色炭质粘土中的植物残体或根条可以证明这一点。球粘土内的胶体质点是存在的，

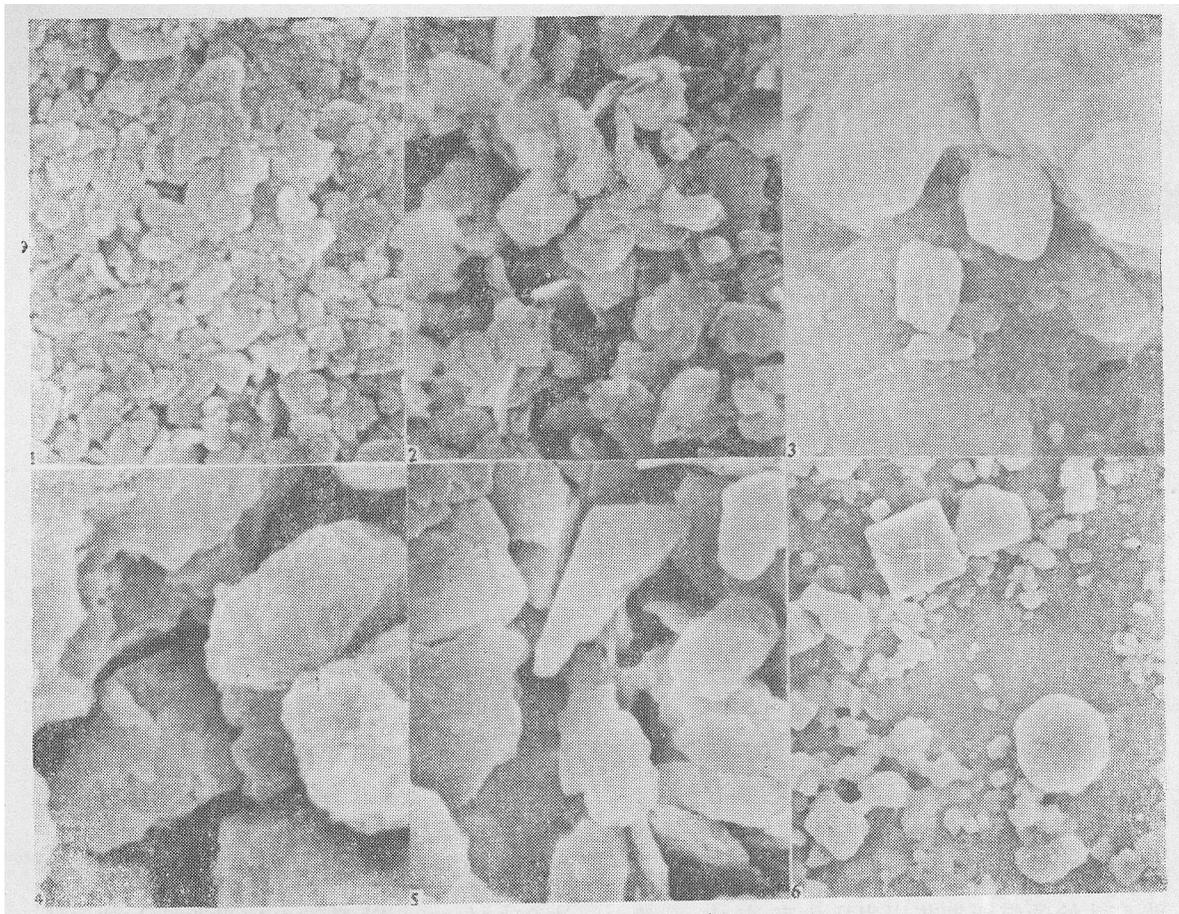
不是由 Al_2O_3 与 SiO_2 溶液结合而形成的高岭石等粘土矿物，而是碎屑高岭石等粘土矿物剧烈磨蚀的结果，这在扫描电镜内可以查明。

辉桦地堑处于张广才岭的东侧，其中球粘土矿区已知不多，而其形成条件与西侧的伊舒地堑球粘土矿床是一样的。其中黄花北山矿区为一大型球粘土矿床，矿石以灰白色粘土为主。致密块状，土状光泽，含砂量小于8%，可塑性指标3.6~5.5，指数在21以上，属于高可塑性。颗粒分析： $<1\mu m = 58.84\%$ ， $1 \sim 2\mu m = 12\%$ ， $2 \sim 4\mu m = 11.80\%$ ， $>4\mu m = 18\%$ 。

晋北球粘土产于下二叠统煤系地层之上，由于时代较老，矿层遭受过明显的固结成岩作用，使其浸散性受到了一定的影响，但经长时间的水浸捆料或超声波震动后可以恢复。当矿层出露地表受到后期的风化淋滤作用后，也可恢复其浸散性及可塑性。由于其颗粒很细（ $<1\mu m = 85\%$ 以上），主要由无序高岭石组成，干燥强度很大，粘结能力可达 95kg/cm^2 ，以致过去被当做粘土矿层的顶板。呈薄层状，其中很少含石英或不含石英，却含少量有机质，看来也属于平静的沼泽相沉积。

球粘土的开采方法取决于矿层的深度、厚度、品级质量、覆盖层的深度及矿层的倾角。质量较高的球粘土可以进行地下开采（如伊舒地堑的高品级球粘土。但是这种简易地下开采竟有72%的矿石主要是特级一级品白白浪费掉，则应改为露天开采。只有较深的优质矿石宜用正规的地下开采）。而杂质多的陶器用球粘土只应露天开采（如缸窑矿区的陶瓷级球粘土），否则是不经济的。

我国球粘土经伊舒地区矿山部门的试验，证明其烧结性能十分优良。煅烧中不开裂，不变形，整体性好，瓷化程度较高，莫来石晶体长大迅速、完整。由此说明（伊舒地堑）球粘土可与进口的美国球粘土媲美。完



照片

1—晋北二叠纪的球粘土，无序高岭石经磨蚀，边缘不正齐，粒径 $<1\mu\text{m}$ 。 $\times 30000$ ；2—晋北二叠纪球粘土含矿层混合样深加工的 $<1\mu\text{m}$ 的部分，粒度较前者为粗，但磨蚀仍明显。 $\times 10000$ ；3—美国球粘土，主要由边缘不规则的无序高岭石组成，多数粒度 $<1\mu\text{m}$ ，大颗粒为集合体之团粒，磨蚀明显。 $\times 10000$ ；4—东北球粘土，由不规则的片状无序高岭石组成集合体（团粒），可人工分离。 $\times 10000$ ；5—粗白泥（作软质耐火粘土或为次生高岭土），可见边缘较平直规则的高岭石，其搬运距离较短，磨蚀较差。 $\times 10000$ ；6—山西羊油矸（多水高岭石），系硫化物风化成因，见正方形的明矾石及圆粒状水铝英石，杂质较多。 $\times 1200$

全可以应用于高档耐火材料及陶瓷。

从扫描电镜照片（图版）看来，中美两国球粘土粒度均较细小，边缘因磨蚀而不整齐。而粗白泥的粒度稍粗，可见边缘平直的高岭石；山西羊油矸（埃洛石）为硫化物风化成因的，含明矾石及水铝英石等杂质较多，且矿体形态极不规则；苏州高岭土有序度高且粒度较粗，可塑性较差。因此，在某些耐火材料及陶瓷生产中作粘结剂，用球粘土取

代羊油矸、粗白泥及苏州高岭土，会提高制品的可塑性与干燥强度。

* * *

后志：本文属于冶金部部级课题。参加工作的还有覃志安、陈新邦等。冶金部王泽田处长及我院连俊坚处长给予大力支持，东北地勘局等单位提供大量资料，上海冶金系统提供美国球粘土，统此致谢！