

# 上店土之研究

祝炳和 殷之文

(中國科學院冶金陶瓷研究所)

## 摘 要

對我國陝西省銅川縣上店硬質土進行了研究。首先介紹了上店土的礦藏和地質情況，然後進行礦物鑑定和重要窯業性能的測定。從試驗結果說明在上店土中，除包含少量的高鋁氧物質以外，它的主要組成礦物是結晶性較差的高嶺石類礦物。它呈現出各種以高嶺石為主的粘土的窯業性能而可以將它歸入於硬性耐火土的型類。根據它的組成和性能適宜於用作制瓷的主要原料。

## 一 引 言

在我國西北陝西省銅川縣附近，有許多粘土礦床。這些粘土礦床大多是由別地方的長石，經風化成粘土後與其他泥土夾雜在一起沖至當地沉積，和經再風化而形成的。以後又因為地殼運動，產生斷層和褶皺，而使地層上下倒置，變得非常複雜<sup>(1)</sup>。上店土即是這些粘土礦床之一。它位於銅川縣上店村東，根據地質報告<sup>(2)</sup>，是屬於二疊紀的沉積岩層，成層狀出現，為次生沉積礦床。礦床頂部為雜色頁岩，其上為一穩定的長石砂岩層。礦床底部過渡為紅色粘土岩。礦層厚度變化不大，由2.4米至1.1米。從外表來看好像分成上下兩層。復蓋層的變化則較大，為0~90米。根據初步的調查估計，其儲量在100萬噸以上。

上店土是銅川地區許多粘土礦床中屬於質地較純，藏量豐富而有開採價值的礦層。本文的目的是在通過礦物鑑定和它的某些窯業性能的測定，作為其在矽酸鹽工業中應用時的參考。

## 二 實 驗

### 一、初步試驗

#### 1. 取樣及外貌觀察

由於產位的不同，按上下層分別取樣各1.5噸。經外貌觀察後全部粉碎通過20號篩。除取出一小部分為進行顆粒分佈試驗外，將其餘部分磨細通過40號篩。然後用環錐法<sup>(3)</sup>混勻和用斜槽分樣器縮減<sup>(4)</sup>，俾獲得均勻樣品進行礦物鑑定和化學分析。

上店土的大部分樣品呈石塊狀，具貝殼斷口。它性硬而脆，缺少滑膩感。顏色從灰白至青白，極不易水化。在1300°C燒後呈淺灰白色，多裂紋。經光學檢查其折光率為1.561左右。用重液分離<sup>(5)</sup>，比重大於2.63的部分僅佔0.8%，小於2.43者也極微。將樣品切片在偏光顯微鏡下檢查，發現有少量游离石英，此項石英多呈一般沉積粘土中所具有的滾圓顆粒外形。

#### 2. 化學組成

表1列出上店土上下層及上層小於0.5微米部分的化學分析成分。小於0.5微米部分是用沉澱法製備的。

表1 黏土的化学分析

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	燒 失 量	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
上 店 上 層	45.64	37.54	1.66	0.88	0.46	0.56	0.11	0.02	13.81	2.065
上 店 下 層	46.08	37.62	1.36	1.08	0.36	0.15	0.06	0.23	13.46	
上店上層<0.5μ	43.88	39.44	1.53	0.88	0.34	0.43	0.14	0.13	13.79	1.89

### 3. 顆粒分佈

当進行顆粒分佈試驗时,使用20号篩之粉末样品,以焦磷酸鈉为分散剂,采用B. D. 罗姆他捷<sup>(6)</sup>比重計法來測定。圖1以对数座标示出上店土的顆粒分佈曲綫。

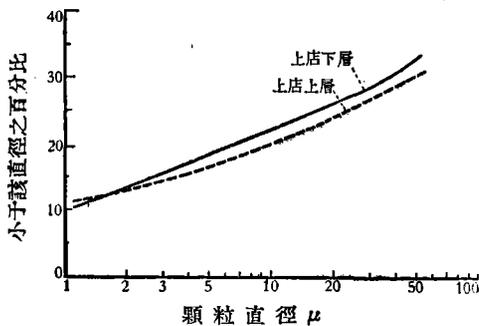


圖1 上店土顆粒分佈曲綫

### 二、粘土礦物鑑定

粘土中的粘土礦物决定着粘土的各项性質<sup>(7)</sup>。为了預見和解釋粘土的窯業性能,首先必需鑑定粘土中所包含的粘土礦物。由于天然粘土非常复雜,單用一种方法往往容易引向錯誤的結論,因此就有必要采用多种方法綜合地來進行粘土礦物的鑑定。

#### 1. 热分析

在此項試驗中热分析应用了差热分析和測定脫水曲綫等两种方法。差热分析主要按照 Sidney Speil<sup>(8)</sup>的方法進行。脫水曲綫則采用了 H. H. 高尔布諾夫<sup>(9)</sup>的方法。圖2、圖3示出各种不同上店土試样的差热分析曲綫和脫水曲綫。

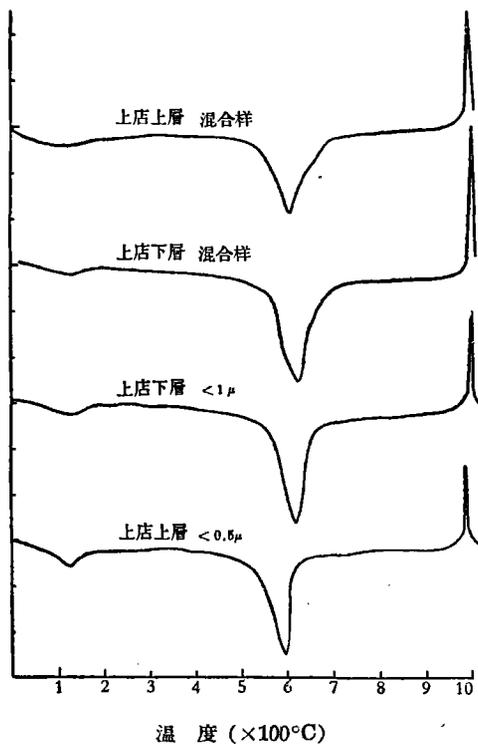


圖2 上店土差热分析曲綫

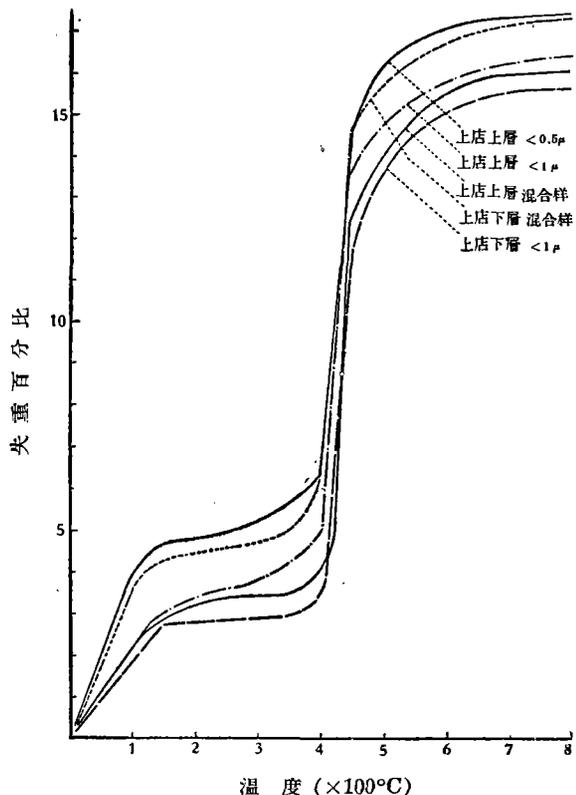


圖3 上店土脫水曲綫

2. 电子顯微鏡觀察

按照 Humbert<sup>(10)</sup>方法將充分分散、濃度小于1%的粘土懸浮液一滴放于用膠棉的乙酸戊脂溶液所做成的薄膜上,干燥后在电子顯微鏡下進行觀察。上下層在觀察中所呈現的差別不大。大部分为如圖 4a 所示具有清楚輪廓的顆粒片,呈现出貧結晶的电子顯微鏡外貌。少量为如圖 4b 所示具有膠体顆粒堆聚体的外貌。从圖中偶而可以見到(如圖 4b 中箭头所示)比較清晰的成120度交角边界的顆粒。为了利于比較起見,圖4同时示出了經空气精选的美國乔其亞高嶺的电子顯微照相(圖4c)。从圖 4c 很容易看出,乔其亞高嶺主要包含着完整的六角片狀晶体,是屬於發展优良的高嶺礦物。

3. X射綫檢查

試驗时采用通过40号篩的試样,先在水中沉積以除去粗砂部分。然后將懸浮液烘干用 Debye-Scherrer 法進行X射綫衍射照相(圖 5)。从圖 5 的衍射圖案計算出的較強綫条的 d 值为 4.45、3.55、2.55、2.36、2.00、1.67、1.49Å 等,除去 7.01 Å 附近的譜綫由于仪器限制未能攝出外,其他各值皆相应于一般高嶺石所具的譜綫。当將其与精选乔其亞高嶺的譜綫相比較,則从圖 5 不难看出它們是互相对应的。

4. 染色試驗

染色試驗是按照維捷涅耶娃的方法進行<sup>(11)</sup>。采用亞甲基藍及二氨基联苯两种染色剂。試驗結果示于表 2。

表 2 黏土及标准黏土礦物的染色反应

	亞 甲 基 藍	亞甲基藍加KCl	亞甲基藍及砂凝膠	二氨基联苯(24小时后)
上店上層	淺 紫 藍	淺紫藍略深	顏色轉移至砂凝膠而呈天藍	沉澱天藍, 干燥后 藍-天藍
上店下層	同 上	同 上	同 上	同 上
高嶺石类	紫 色	紫 色	顏色轉移至砂凝膠而呈天藍	不 染 色
水云母类	紫 藍 - 藍	紫藍-藍-天藍	不 轉 移	污 藍, 灰 藍
蒙脫石类	深紫,紫藍, 綠(拜來石)	淡天藍, 綠(拜來石)	不 轉 移	藍 色, 污 藍 色
水鋁英石	紫-天藍, 天藍	天 藍, 藍 色		

5. 化学溶解率試驗

为了判明粘土中非高嶺石組粘土礦物之存在,進行化学溶解率試驗。試驗主要根据 B. B. 多利伏多布洛沃斯基的方法<sup>(12)</sup>,將上店上層土在 23N 100°C 的硫酸中浸潤 4 小时,然后計算氧化鋁的溶入率。試驗結果氧化鋁的溶入率为 17.5%,而一般高嶺則僅为 1~2%<sup>(12)</sup>。

三、窯業性能測定

在窯業性能方面,進行了下面各項試驗:

1. 粘土的可塑性能,包括按照 A. M. 華西里也夫的方法測定最大分子吸水量<sup>(13)</sup>,求出压力为 65~70 kg/cm<sup>2</sup>、时间为 2 分鐘的泥餅含水百分比;用華氏平衡錐測定液性限度<sup>(14)</sup>;和按照 П. A. 齐米耶欽斯基的方法測定粘土的可塑性指标<sup>(15)</sup>。試驗結果列于表 3。

表 3 上店土的可塑性能

	液性限度 %	最大分子吸水量 %	可 塑 指 数	可塑指标 $\pi=(d-b)p$	相应含水量 %
上店上層	25.95	12.86	13.09	3.17	21.28
上店下層	28.37	13.10	15.27	3.21	22.04

2. 粘土的泥漿性能,包括用恩格利粘度計法測定泥漿相对粘度对含水率的关系曲綫及不同种

类和数量的电解質（或保护胶体）对泥漿性能的影响；按照茹可夫<sup>(16)</sup>的方法測定泥漿的滲透性和按 K. C. Mc Cartt 法<sup>(17)</sup>測定提取液中的可溶性鹽类以探討上店土泥漿容易下沉的原因。試驗結果示于表4、表5、圖6和圖7。

表4 泥漿滲透性能

	泥漿含水量 (微微流动含水量%)	最初5分鐘過濾百分量	濾液总量 (c.c.)	過濾時間(分)	泥餅含水量(%)
上店上層	58.1	93.7	5.48	10	24.8
上店下層	54.2	92.9	4.82	10	26.5

表5 黏土中可溶性鹽类的含量

	CaO	MgO	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	備 註
上店上層	11.3	3.0	6.6	表中数据均以 p.p.m.作單位
上店下層	8.0	2.6	7.6	

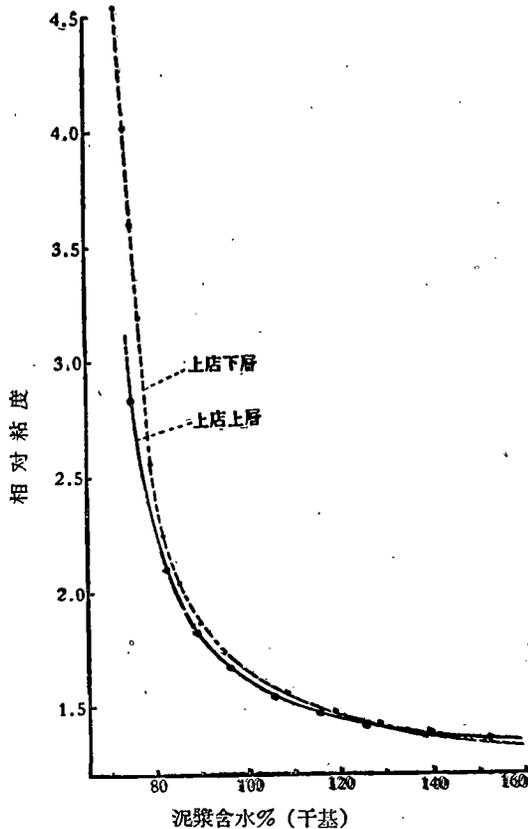


圖6 上店土泥漿的粘滯度—水分曲綫

3. 粘土的干燥性能，包括試样的干燥收縮、干燥气孔率和干燥強度。干燥試条是用真空鍊泥机成型的。試驗結果列于表6。

表6 黏土干燥性能

	可塑水分 %	体積收縮 %	顯气孔率 %	抗折強度 kg/cm <sup>2</sup>
上店上層	22.13	14.2	25.9	43.3
上店下層	22.35	13.8	25.0	35.3

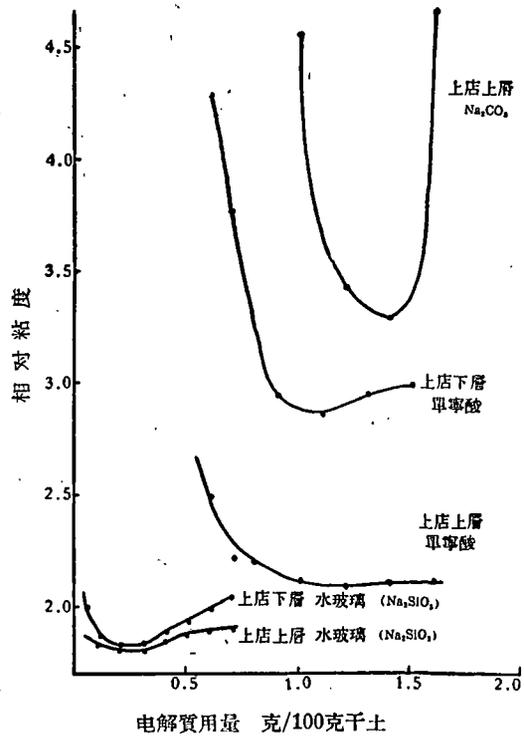


圖7 电解質对上店土泥漿粘滯度的影响

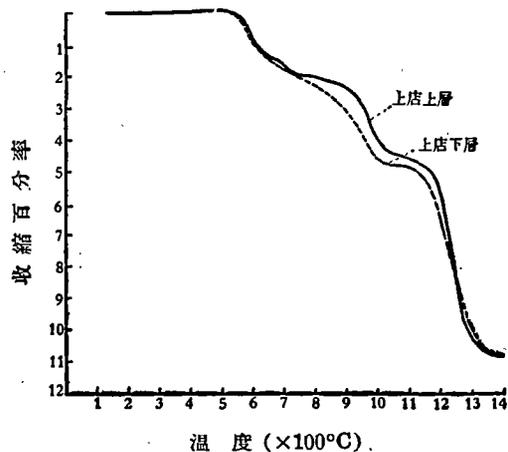


圖8 上店土的燒結收縮曲綫

4. 粘土的燒結性能,包括燒成收縮和耐火度等兩項。測定收縮曲線是根據周仁<sup>(18)</sup>等的方法,即用5厘米長的空心圓柱試條,在電爐中以每分鐘3°C的溫升速率加熱,以千分表通過耐火棒測定試條的長度改變。數據校正後得出收縮曲線如圖8所示。耐火度則按照ГОСТ 4069—48的方法測定<sup>(19)</sup>,試驗結果上店上下層土皆為ПК 173—175。

### 三 討 論

1. 在觀察各項數據後,例如它們的外貌特徵,差熱曲線在500°左右的吸熱谷和980°左右的放熱峯,400°以後的急劇脫水,X射線數據,折光率以及其他窯業性能皆說明上店土上下層都是屬於硬性耐火土的类型。它們所包含的主要粘土礦物是高嶺石,但從其差熱曲線中的放熱峯不如一般高嶺石礦物來得驟然,脫水溫度偏低(400~450°,而一般為400~550°),電子顯微鏡檢查中成120度角和六角形片狀顆粒者較不明顯而多數則成不規則形狀的顆粒,這些特徵都說明它們是屬於結晶較差的高嶺石<sup>(20)</sup>。從化學分析數據也可看出,在細顆粒中鐵和鈦的含量並不較混合試樣中它們的含量為低,若鐵鈦在粘土中呈鐵鈦的重礦物雜質存在時,那末由於它們的比重大都大於3~3.5,在用沉澱法製備細顆粒試樣時,早應下沉(估計其顆粒度不會太細而與粘土顆粒在同一數量級),現在上店土中小於0.5 $\mu$ 的顆粒中仍含有一定量的此項物質,似可認為這是由於粘土晶格中有少量的鋁離子為鐵鈦離子所替代的結果。在發展較差的高嶺石晶體中是容易發生這種替代現象的<sup>(21)</sup>。至於要從X射線衍射照相圖案上來區分高嶺石礦物的晶形發展程度那是有困難的。圖5就部分說明了這個問題。

2. 比較上店土上下層的組成和性能可以看出,它們在組成上和性能上是很接近的,能夠把它們當作一層看待。至於上店下層的液性限度比之上層稍高,對電解質的靈敏度兩者也稍有不同,這可以用由於上層和下層粘土中所含可溶性鹽的量不全相同來解釋。

3. 上店土的染色反應並不是單獨的高嶺石的反應。在脫水曲線上150°附近的脫水量(達4%)也顯得較一般高嶺石在該溫度的脫水量為高(一般高嶺石小於1.5%),在400°後的脫水量為8.5~9%,小於一般純高嶺石(純高嶺石為10%左右)<sup>(22)</sup>,這種現象表明在上店土中除了高嶺石以外,尚包含有一定量的其他礦物。參看化學分析中小於0.5微米部分的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比,是低於高嶺石的理論SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比2的,這說明上店土中包含有一定量的高鋁氧礦物,而這種礦物在細顆粒部分較為集中。在高鋁氧礦物中,一水硬鋁石(Диапор)及一水軟鋁石(Бёмит)在低溫時脫水均極微<sup>(23)</sup>,且比重大(2.7~3.5)而上店土低溫脫水量高,比重大於2.63部分極少。如為水鋁礦(Гиббсит),則在250~350°左右應有大吸熱谷<sup>(24)</sup>,但上店土在此範圍內差熱曲線平直。這都表明在上店土中很少可能有此類礦物的存在。但若將此未知礦物與水鋁英石(Аллофан: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·~5H<sub>2</sub>O)的脫水曲線<sup>(25)</sup>、差熱曲線<sup>(26)</sup>、電子顯微鏡下的外形、染色反應及矽鋁含量比等相比較均較近似。水鋁英石為非晶形物質,在X射線衍射圖案上不產生譜綫,且較易溶于硫酸。雖然水鋁英石的比重小(1.8~2.0),但是非常不易將它和結晶物質分開<sup>(27)</sup>。從各種徵象來看,水鋁英石是可能性較大的包含在上店土中的另一種粘土礦物。此外膠體氫氧化鋁在差熱和脫水曲線上,好像亦和此項礦物的特徵相似<sup>(23)(24)</sup>,且易溶于硫酸,所以上店土中含有少量膠體氫氧化鋁也是有可能的。從各種數據並不能說明上店土中有蒙脫石或水雲母類粘土礦物存在。

4. 上店土是次生沉積的硬質耐火土,由於水化不良,比表面小,因此最大分子吸水值、可塑指數、可塑水分等均較低。上店土的主要粘土礦物是高嶺石並含有一定量的可溶性鹽類,因此對於電解質的反應是不太靈敏的;例如需0.3~1.5%的電解質才能使泥漿粘度由微微流動變為流動。正由於它的主要組成是高嶺石故具有優良的滲透性,泥漿在壓濾時去水迅速。上店土為沉積礦層,雖具有中等的可塑性和乾燥強度<sup>(28)</sup>,但其結合性還是不足夠的;在陶瓷工業中使用時,仍

需配合一定量的結合粘土。就燒成性能而言，它所含的主要組分既為高嶺石，因此在 500~800° 左右不若濛脫石或水云母類發生膨脹而在高溫也不易過火起泡。上店土雖純粹但也包含有少量的溶劑物質，它在 1400°C 左右開始接近燒結。

#### 四 結 論

上店土的主要組成礦物為高嶺石組礦物，並未發現有水云母或濛脫石類的粘土礦物存在，但却含有一定量的高鋁礦物。從各種現象判斷此項高鋁礦物在最大可能上是屬於非晶質的水鋁英石或膠體氫氧化鋁類物質。

上店土是一種比較純粹並具有中等可塑性和干燥強度的硬性耐火土。它的上下兩層在礦物組成和性能上是很接近的，可以當作一層來看待和應用。根據它的組成和性能適宜於用作制瓷的主要原料。

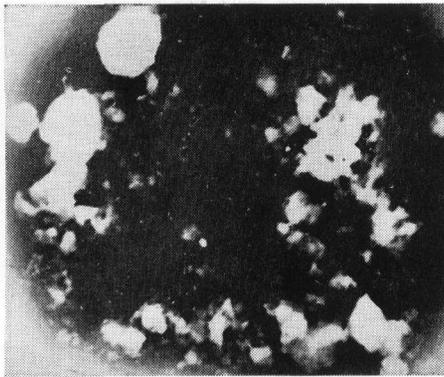
誌謝 在進行本研究時，我所王天寶、李玉芝、施詠蘭及西安高壓電瓷廠張樹芬等同志都參加了實驗工作。此外，粘土的化學組成是由我所化驗室分析的，電子顯微照相由朱健同志協助進行，均此表示謝意。

#### 參 考 文 獻

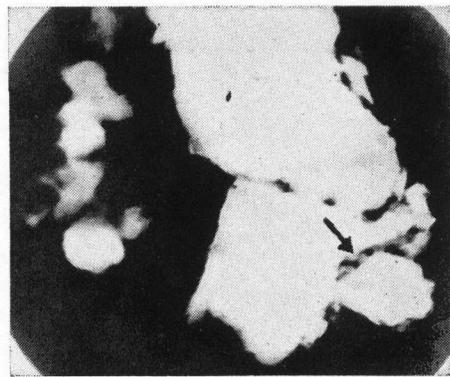
- (1) “電瓷原料取樣工作報告”，中國科學院冶金陶瓷研究所，1954年3月（未發表）。
- (2) “上店區粘土取樣報告”，西北地質局 684 隊，1956年（未發表）。
- (3) (4) Г. А. 哈恩等，“工業原料與產品的取樣”，pp. 101, 107 (1956)，李德春譯。
- (5) П. П. 阿弗杜辛，“粘土沉積岩”，p. 32 (1953)，周鴻生譯。
- (6) В. Д. 羅姆他捷，“砂土和粘土的物理力學性試驗法”，p. 41 (1952)，饒鴻雁譯。
- (7) Н. И. 高爾布諾夫，土壤學雜誌（蘇聯），No.11, p.35(1955)。
- (8) U. S. Bureau of Mines Tech. Paper, 664 (1945)。
- (9) Н. И. 高爾布諾夫等，“土壤和粘土礦物繞射綫差熱曲綫及脫水曲綫”（1952），孫繼先譯。
- (10) R. H. Humbert, Bull. Amer. Cer. Soc., p. 260 (1942)。
- (11) Н. Е. 維捷涅耶娃等，“粘土礦物之色劑研究法”（1952），楊正辛譯。
- (12) В. В. 多利伏、多布洛沃爾斯基等，“礦石物相分析”，p. 129 (1947)，陳樹元譯。
- (13) 錢家歡，“土壤力學試驗”，p. 32 (1954)。
- (14) 同(6)，p. 77。
- (15) Г. Н. Дудеров，“Практикум по технологий керамики и огнеупоров”，p. 31 (1953)。
- (16) 同(15)，p. 96。
- (17) K. C. Mc Cartt, Bull Amer. Cer. Soc., p. 266 (1942)。
- (18) 周仁、李家治、郭演儀、李國楨，“中國瓷器的研究”，1957年（尚未發表）。
- (19) 同(15)，p. 267。
- (20) R. E. Grim, “Clay Mineralogy”，pp. 212, 108 (1953)。
- (21) 同(20)，p. 49。
- (22) (23) 同(9)，pp. 58, 114。
- (24) 同(9)，p. 113。
- (25) (26) 同(20)，pp. 193, 196。
- (27) 同(20)，p. 46。
- (28) В. Ф. 薩莫伊洛夫，“高嶺石”，p.31 (1951)，趙福寧譯。

# 上店土之研究

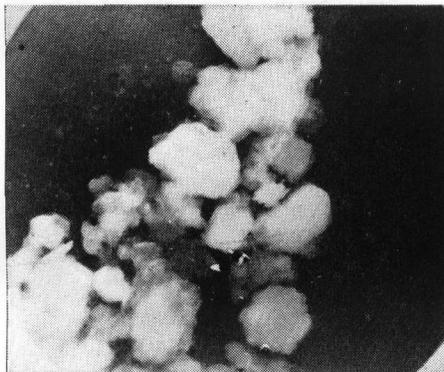
圖4 上店土电子顯微鏡照相



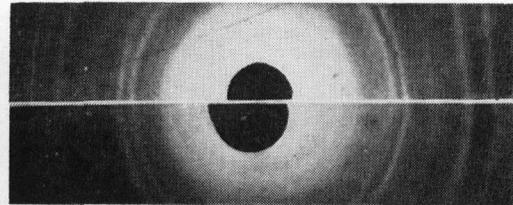
a ×7000



b ×4500



c ×4500



a) 上店上層

b) 乔其亞高嶺

圖5 上店土X射綫衍射圖案  
銅靶, 不用濾光器 电压 40 kv 电流 10 ma 曝光二小时

## 用掺有混合材的水泥制造石棉水泥制品的研究

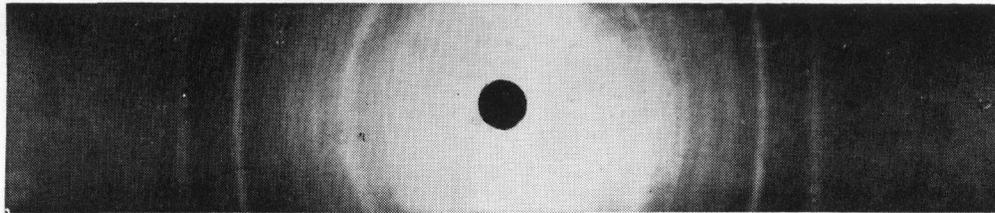


圖1 涇源棉  
Co  
32 kv  
10 ma  
未濾,  
轉动,  
1.2m/m  
2×45分

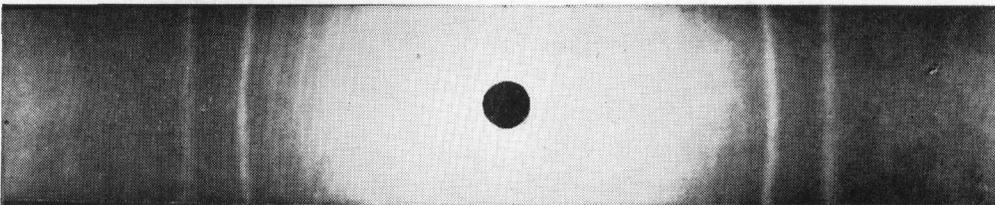


圖2 大連棉  
照法同  
上

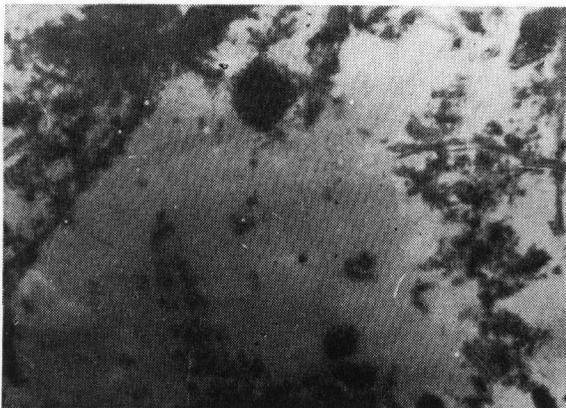


圖4 15% 涇源棉+85% 淨水泥, 水化28天后研碎試样顯微鏡照相(×110)。纖維四周粘附了水泥及水化物的顆粒, 并有相当数量大顆粒(未完全水化)存在。

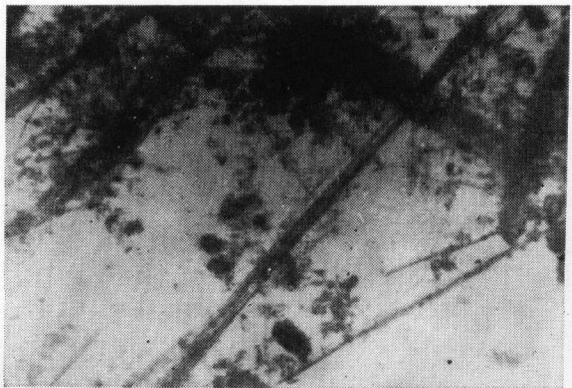


圖5 15% 涇源棉+85% 火山灰水泥, 水化28天后研碎試样顯微鏡照相(×110)。未充分松散的纖維, 四周粘附的粉料較少, 而細小纖維粘附粉料較多。