

湖南辰溪仙人湾埃洛石型高岭土的矿物学特征与成因简析

张术根, 刘小胡, 丁俊

(中南大学 地质与环境工程学院 湖南 长沙 410083)

摘要: 运用化学成分分析、X射线衍射、红外吸收光谱、差热-热重分析以及扫描电镜等研究手段,着重研究了湖南辰溪仙人湾高岭土矿的矿物学特征,并结合矿床的地质成矿特征讨论了其成因机制。研究表明,该矿床除有极少量碎屑状石英以及附着于埃洛石外表面的凝胶成因石英外,以10 Å埃洛石为主,部分为7 Å埃洛石。埃洛石为形态完整的管状晶体,管长一般为1.0~1.5 μm,外径一般0.05~0.1 μm。认为该矿床为古岩溶洞穴胶体沉积型埃洛石矿床。

关键词: 高岭土, 埃洛石, 矿物学, 成因, 湖南

中图分类号: P578.964; P619.23+2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)05-0433-07

A tentative discussion on mineralogical characteristics and genesis of Xianrenwan halloysite type kaolin in Chenxi, Hunan

ZHANG Shu-gen, LIU Xiao-hu and DING Jun

(College of Geology and Environment Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: By means of XRD, IR, DTA, SEM and chemical composition analysis, the authors studied mineralogical characteristics of kaolin from the newly discovered Xianrenwan kaolin orefield in Chenxi, Hunan Province and discussed ore genesis on the basis of geological and mineralogical properties of the ore deposit. It is shown that kaolin in this orefield is a halloysite type one dominated by 10 Å halloysite and partially by 7 Å halloysite. With very small amounts of clastic quartz and colloid quartz adsorbed on the outer surface, halloysite crystals are tubules about 1.0~1.5 μm in length and 0.05~0.1 μm in outer diameter. The authors hold that kaolin in this orefield is ancient karst cave colloidal precipitate in origin.

Key words: kaolin; halloysite; mineralogy; genesis; Hunan

湖南辰溪仙人湾埃洛石型高岭土矿是新发现的优质高岭土矿床,研究其矿物学特征及成因机制,既有益于探索合理高效应用途径,也有益于我国埃洛石型高岭土矿的找矿。

1 矿区地质矿化特征

1.1 成矿地质背景简述

区域范围内,出露地层除少量中上元古界板溪

群低绿片岩相变质岩系外,古生界发育较齐全,分布最广泛,出露地层包括上二叠统长兴组(P_2ch)、吴家坪组(P_2w)、下二叠统茅口组(P_1m)、栖霞组(P_1q)以及上石炭统船山组(C_2h) (图1)。吴家坪组下段为滨海沼泽相含黄铁矿粘土岩、细砂岩夹炭质页岩,局部含煤,底部常发育厚度多在1 m左右的灰白色、紫红色粘土岩层,常含黄铁矿。栖霞组下段主要由灰白色石英砂岩、含黄铁矿粉砂质页岩及炭质页岩

组成,局部含煤。中、新生界小片零散分布,仅见三叠系、侏罗系及第四系。区域构造主要发育一系列北北东向断裂以及轴向近东西向和北东向,形态不完整,略呈短轴状延伸的宽展型褶皱。研究区及其邻域近千平方公里范围内,除在板溪群偶见点状分布、时代不详、规模甚小的辉绿岩外,岩浆活动表现微弱,古生界及其以上地层未见岩浆活动痕迹。上古生界及其上覆地层没有遭受明显的区域变质作用影响。因为晚古生代海相、海陆交互相沉积作用发育,煤炭、耐火粘土、石灰石、高岭土等非金属矿产较发育。

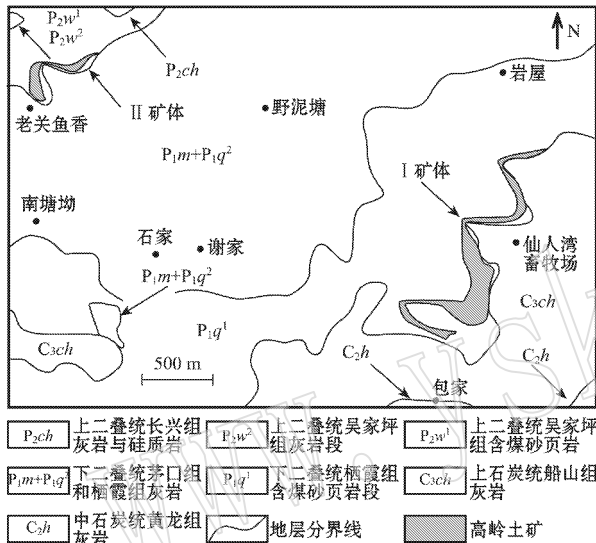


图 1 湖南辰溪仙人湾高岭土矿区地质略图

Fig. 1 Sketch geological map of Xianrenwan kaolin orefield, Chenxi, Hunan Province

1.2 矿床矿化特征

1.2.1 矿体形态、产状与分布

现场观察与工程揭露表明,沿上述两个区域不(假)整合面分布的矿体呈囊状、串珠状及似层状等多种形态就位于紧贴二叠系与石炭系角度不整合面和上、下二叠统假整合面的岩溶洞穴体系。矿化主要集中在形态不完整、轴向北西向的叠加向斜的槽部及其附近。矿体直接顶板围岩为不(假)整合面之上的砂页岩,局部直接为煤层,底板围岩主要为不(假)整合面之下的碳酸盐岩,部分为不(假)整合面上的砂页岩。受褶皱变形特点、断裂裂隙发育强度、不(假)整合面起伏变化以及碳酸盐岩的岩性与组构等多种因素控制,下伏碳酸盐岩的岩溶发育强度、规模、洞穴形态以及连通性等随空间部位变化,从而矿体形态复杂,与上覆或下伏地层都为不整合接触。

1.2.2 矿石物质组成

因长期风化作用,矿床氧化分带明显:氧化带矿石为黄白色的粉末状、土状,外来杂质含量较高;混合带矿石呈白色、天蓝色、灰白色的粉末状或斑杂状,腐殖质含量较高;原生带矿石主要呈纯白色、天蓝色的块状,少量呈杂色的条带状。勘查表明,原生带矿石构成矿床主体,占总资源量的 80% 以上,故本文以原生带矿石为主要研究对象。

光学显微镜、X 射线衍射以及扫描电镜等研究表明,矿石的矿物组成简单:原生条带状矿石除埃洛石外,碎屑状石英含量较高,出现水针铁矿、方解石以及炭质物,氧化带、混合带还偶尔出现三水铝石、无定形高价铁氧化物及腐殖质。但是,原生块状矿石的主要组成矿物为埃洛石(10\AA 埃洛石为主,部分 7\AA 埃洛石),偶有粒径 $1.0\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的微细粒碎屑状石英和附着于埃洛石管状晶体表面、粒径约 $0.05\ \mu\text{m}$ 的变凝胶态石英。

原生带块状高岭土矿石的多元素化学成分分析结果(表 1)表明,其化学组成比较稳定,除全碳平均含量约 0.66% 外,有害组分 TiO_2 含量极低, Fe_2O_3 和其他杂质组分含量也很低, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值与高岭土族矿物理论比值接近。

1.2.3 矿石结构构造

(1) 矿石构造

原生矿石的构造类型只有两种:①块状构造,矿石颜色、质地有较大空间范围内均匀稳定,为主要矿石构造类型,尤其是在矿体厚度较大的地段,几乎是唯一的矿石构造类型;②条带状构造,为较次要的矿石构造类型,通常由白色、灰白色、黄色以及紫红色等不同颜色的高岭土呈厚度 $1\sim 5\ \text{cm}$ 的条带交互而成,多见于矿体靠近顶、底板围岩的部位,是高岭土沉积环境动荡的标志。混合带和氧化带矿石常具有团块状、角砾状以及粉末状等构造。

(2) 矿石结构

原生带矿石结构类型主要包括:①变凝胶状结构,是最重要的矿石结构类型,为质地均匀细腻、致密坚硬的高岭土矿石所具有。变凝胶体呈球粒状和椭球状等形态,其粒径多在 $0.3\ \text{mm}$ 左右,常有粒度更细微的炭质有机物团粒与之相伴(图 2a),有时可见凝胶老化所形成的龟纹状裂隙(图 2b)。因为重结晶成因的晶体集合体定向排列,正交光学显微镜下常定向消光(图 2c)。②超显微自形晶结构:扫描电镜观察表明,矿石的主体组成矿物埃洛石都为超

表 1 块状高岭土矿石化学成分

 $w_B/\%$

Table 1 Chemical compositions of massive Kaolin ores

样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	loss	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	FeO	C _{total}
K0010	43.27	0.00	38.49	18.25	0.07	0.18	0.14	0.032	0.15	0.023	0.025	0.012	0.60
K2015	44.02	0.05	38.57	16.11	0.08	0.20	0.18	0.030	0.08	0.250	0.000	0.015	0.54
K2012	42.18	0.00	38.59	18.05	0.12	0.16	0.16	0.046	0.29	0.240	0.025	0.073	0.55
K0014	44.06	0.00	37.50	17.09	0.28	0.08	0.06	0.030	0.08	0.400	0.000	0.037	0.68
K4078	44.44	0.00	37.69	16.93	0.14	0.04	0.04	0.046	0.12	0.025	0.000	0.022	0.72
K4144	44.25	0.00	36.64	18.80	0.17	0.05	0.05	0.045	0.28	0.147	0.000	0.020	0.83
K0003	45.04	0.05	38.75	15.34	0.48	0.22	0.18	0.030	0.35	0.025	0.025	0.044	0.71
均值	43.89	0.01	38.03	17.22	0.19	0.14	0.12	0.370	0.19	0.158	0.011	0.032	0.66

分析单位 湖南建材与非金属矿测试利用研究所,分析总量 200 g,各组分分析方法:CaO 和 MgO 采用溶 EDTA 溶量法, SiO₂ 采用动物胶凝聚重量法, Al₂O₃ 采用酸碱中和容量法, Fe₂O₃ 采用基水杨酸比色法, K₂O、Na₂O 采用火焰光度法, Loss 采用灼减重量法, MnO、P₂O₅、TiO₂、Fe 采用比色法, C 采用溶量法。

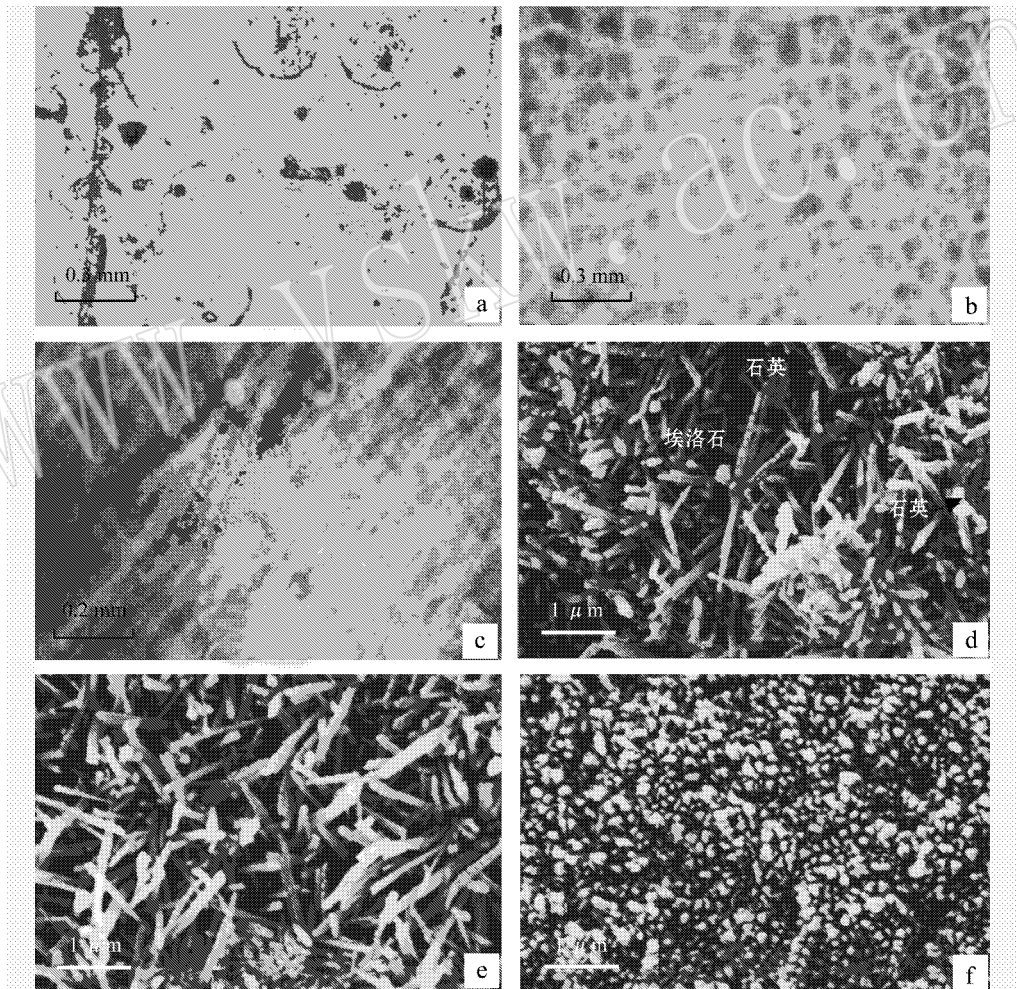


图 2 光学显微镜与扫描电镜照片

Fig. 2 Optical microscope and stereoscanning photographs

a—球粒状、椭球状高岭土变凝胶体,单偏光;b—变胶状高岭土的龟裂现象,单偏光;c—微细埃洛石晶体集合体定向排列,正交偏光;d—埃洛石外壁附着变胶状石英,SEM;e—管状埃洛石径向形态,SEM;f—管状埃洛石晶体端面形态,SEM
a—granular and ellipsoidal colloid kaolin, single polarized; b—polygonal cracks in colloid kaolin, single polarized; c—oriented arrangement of halloysite crystal aggregate, cross polarized; d—colloid quartz on the outer surface of halloysite, SEM; e—longitudinal section of halloysite, SEM; f—cross section of halloysite, SEM

显微自形晶体。晶体呈较平直的管状,管间无相互穿插或溶蚀交代现象,但局部可见碎屑状石英以及附着于埃洛石晶体表面的变胶状石英(图 2d)。

2 矿物学特征

2.1 晶体化学组成

为了研究埃洛石的化学成分,在扫描电子显微镜观察定位后,利用能谱仪进行微区成分分析,结果如表 2(各样品均为 5 个微区的平均值)。

从表 2 的数据容易看出,埃洛石的 Fe_2O_3 平均含量仅 0.143%,略低于矿石的 Fe_2O_3 平均含量;

TiO_2 平均含量仅 0.075%,略高于矿石的平均含量; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值明显高于埃洛石的理论值(任磊夫,1992)。由此可见,各样品的 Si-O 四面体片需要外还明显过剩,可以推断埃洛石的 Si-O 四面体片不可能存在其他阳离子(比如 Al 、 Fe 、 Ti)取代,而扫描电镜观察发现埃洛石管状晶体外表面还常附着有少量粒径 $0.01\sim 0.05\ \mu\text{m}$ 的变胶状石英,因此各样品的 SiO_2 过剩应该是与埃洛石紧密嵌联的变胶状石英所致。据此,以 Al-O 八面体片的阳离子位被 Al 、 Fe 、 Ti 原子饱和为标准计算埃洛石晶体化学式和变凝胶状石英含量,结果如表 3。

2.2 X 射线衍射特征

表 2 埃洛石微区化学成分

Table 2 Microprobe analyses of halloysite composition

样品编号	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	$w_B/\%$
Kao-01	0.02	37.98	61.23	0.08	0.08	0.45	0.15	
Kao-03	0.02	38.75	60.28	0.12	0.20	0.45	0.16	
Kao-04	0.01	40.19	59.36	0.05	0.06	0.26	0.07	
Kao-05	0.04	38.89	60.14	0.05	0.02	0.67	0.19	
总均值	0.023	38.953	60.253	0.075	0.090	0.458	0.143	

分析单位:长沙矿冶研究院扫描电镜室,实验条件:加速电压 20 kV,分析仪器:日立 S2450 型。

表 3 埃洛石晶体化学式(以 Al 原子为标准)

Table 3 Calculated chemical formulae of halloysite (Al atom as the standard)

样品编号	晶体化学式	变凝胶态石英含量
Kao-01	$\{ \text{Na}_{0.0019}\text{K}_{0.0044}\text{Ca}_{0.0216} \} \{ \text{Al}_{1.9922}\text{Fe}_{0.0053}\text{Ti}_{0.0027} \} \text{Si}_{2.0000} \text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.37%
Kao-03	$\{ \text{Na}_{0.0013}\text{K}_{0.0104}\text{Ca}_{0.0208} \} \{ \text{Al}_{1.9909}\text{Fe}_{0.0052}\text{Ti}_{0.0039} \} \text{Si}_{2.0000} \text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.44%
Kao-04	$\{ \text{Na}_{0.0013}\text{K}_{0.0029}\text{Ca}_{0.0117} \} \{ \text{Al}_{1.9962}\text{Fe}_{0.0022}\text{Ti}_{0.0016} \} \text{Si}_{2.0000} \text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.93%
Kao-05	$\{ \text{Na}_{0.0035}\text{K}_{0.0013}\text{Ca}_{0.0314} \} \{ \text{Al}_{1.9954}\text{Fe}_{0.0030}\text{Ti}_{0.0017} \} \text{Si}_{2.0000} \text{O}_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.19%

选择代表性矿石样品送 X 射线衍射分析(日本理学 D max/2200- γ A10 型 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,石墨单色器 $4^\circ/\text{min}$)结果(图 3)表明,K4079、K0010、K2012 以及 H0027 等样品没有明显的 7\AA 埃洛石底面反射,K0011、K4078 以及 K0010-1 则除 10\AA 埃洛石的底面反射外, 7\AA 埃洛石的底面反射也比较清晰(中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》编著组,1978)。同时,所有样品的各峰位衍射峰都存在宽化和畸变现象。这既表明埃洛石晶体颗粒微细,又表明 10\AA 埃洛石虽未完全转化为 7\AA 埃洛石,但存在部分脱水现象。另外,各样均出现衍射强度较弱的石英衍射峰型组合,明显遭受风化氧化作用影响的 K0011 还出现三水铝石的特征峰型组

合。由此可见,该地高岭土除普遍含石英外,高岭石族矿物为埃洛石,部分脱水后转变为埃洛石,属于典型的埃洛石型高岭土。但是,遭受风化氧化的矿石中部分埃洛石已经转变为三水铝石。

2.3 差热-热重分析

差热-热重分析表明(图 4),样品的差热曲线在 90°C 附近出现不对称的“V”字形吸热谷,为埃洛石失去层间水所致。在 520°C 附近又出现一个很大的不对称的“V”字形吸热谷,为失去羟基而引起。在 1000°C 附近和 1190°C 附近所出现的较对称的倒“V”字形放热峰,是新相结晶以及相变所致(张振儒等,1987)。热重分析曲线表明,样品在加热过程中,总失水量达 $18.567\% \sim 22.748\%$ 。各样品在 520°C

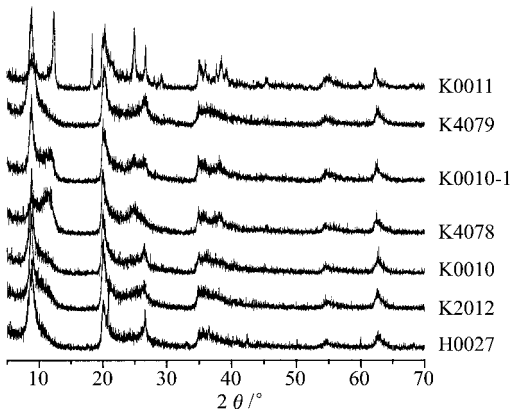


图 3 代表性矿石样品 X 射线衍射谱线图

Fig. 3 XRD patterns of representative ore samples

附近的失水量接近,约为 14%,而 90℃ 附近的失水量则差别显著,最低约 4%,最高约 9%。由此证实矿区埃洛石的层间水含量有较大差别。

2.4 红外吸收光谱

代表性矿石样品的红外吸收光谱(NEXUS 470 型,分析单位:长沙矿冶研究院,条件:20℃/min-1 300℃,N2100mL/min,样重:8.500 mg)分析结果表明(图 5)除风化氧化程度较高的 K0011 样品外,其余样品的红外光波谱曲线高频区出现 3 623cm⁻¹ 附近和 3 696 cm⁻¹ 附近 OH 伸缩振动带,中频区出现了 1 628~1 646 cm⁻¹ 范围的吸附水弯曲振动带、1 031~1 039cm⁻¹ 范围的 Si—O 伸缩振动带以及 910~913cm⁻¹ 范围的 OH 弯曲振动带。低频区出

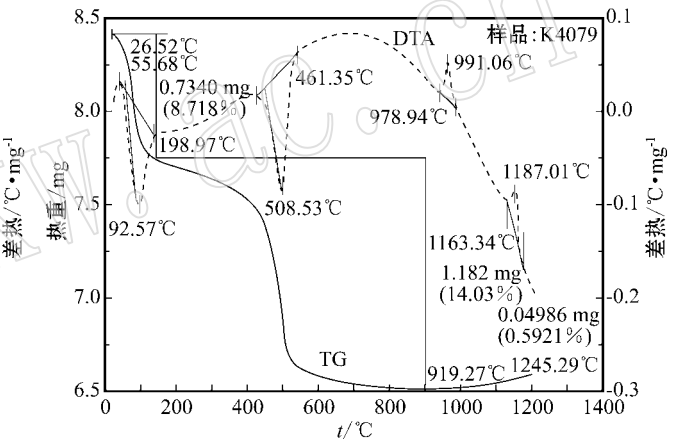
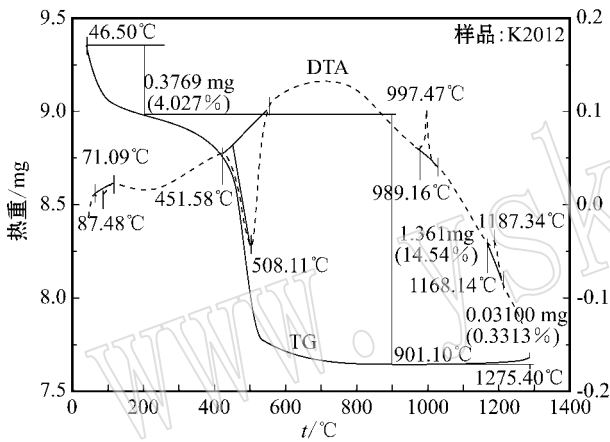


图 4 代表性样品的差热-热重曲线图

Fig. 4 DTA-TG curves of representative samples

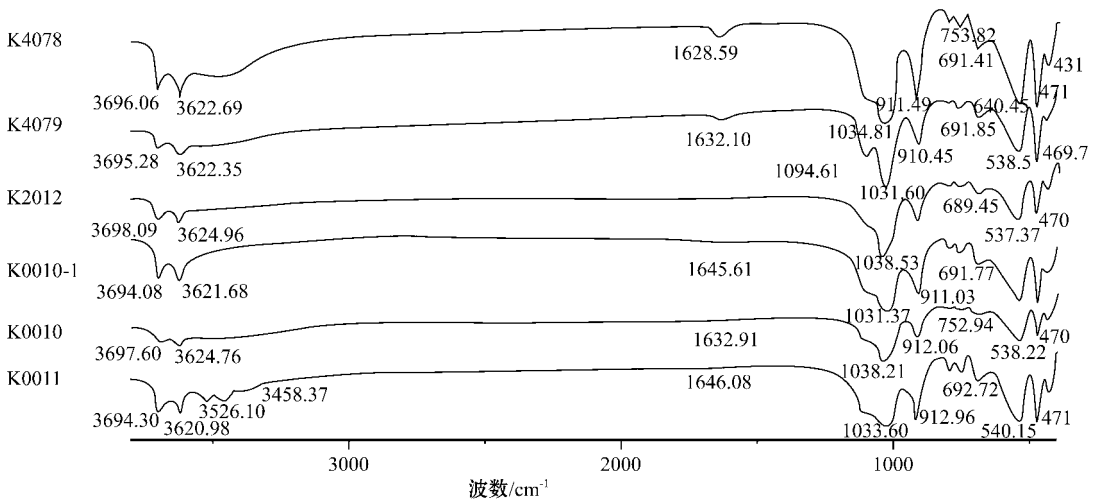


图 5 代表性高岭土样品的红外吸收光谱

Fig. 5 FTIR spectra of representative kaolin samples

现了 $696 \sim 755 \text{ cm}^{-1}$ 范围的 OH 弯曲振动带以及 $538, 470, 433 \text{ cm}^{-1}$ 等波数附近的 Si—O 弯曲振动带 (须藤俊男, 1981)。虽然埃洛石与高岭石在中低频区的吸收带很相似, 但二者在 $3\,750 \sim 3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 波段的高频区, 即羟基伸缩振动区的差别较大: 有序的高岭石在此区有 $3\,700, 3\,670, 3\,650$ 和 $3\,200 \text{ cm}^{-1}$ 4 个吸收带, 而埃洛石在此区段只有 2 个吸收带: $3\,623 \text{ cm}^{-1}$ 附近和 $3\,696 \text{ cm}^{-1}$ 附近 (Farmer, 1998; Beauvais and Bertaux, 2002)。结合 X 射线衍射分析结果, 可知该矿区高岭石族矿物几乎只有埃洛石。K0011 样品在高频区出现了 $3\,526.10 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,458.37 \text{ cm}^{-1}$ 两个强吸收峰, 使得该样品在高频区出现 4 个吸收带, 但它们的位置与高岭石明显不同。结合 X 射线衍射分析结果, 这两个样品具有的其他样品所没有的强吸收峰, 是三水铝石的羟基伸缩振动的吸收峰。

2.5 扫描电镜观察研究

扫描电镜(日立 S2450 型)观察表明, 埃洛石为细长管状晶体。管体完好, 无明显卷曲破裂或套管现象(图 2e)。埃洛石晶体的管长主要集中于 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$, 管外径主要集中在 $40 \sim 100 \text{ nm}$ 。晶体集合体呈束状或晶簇状定向排列(图 2e~f)。另外, 在部分埃洛石晶体的外壁附着粒径约 $0.05 \mu\text{m}$ 的断续薄膜状或颗粒状物质。虽然利用扫描电镜能谱仪无法获得其准确成分, 但以其为中心的微区成分只有 Si、Al、O, Si/Al 原子比值介于 $3.3 \sim 2.7$ 之间, 显著偏离无水铝英石的化学组成。在红外吸收光谱图上, 各样品均无水铝英石在 $3\,450 \sim 3\,420 \text{ cm}^{-1}$ 附近的强红外吸收带。结合 X 射线衍射分析结果, 推断这些附着物为变凝胶态石英。

3 矿床成因与成矿过程简析

根据矿床矿化就位、矿体形态产状、矿石组构、物质组成以及矿物学特征研究, 初步认为该矿床为古岩溶洞穴胶体沉积型矿床, 其成矿过程是成矿物质在分散体系与其他物质分离、逐步集中富集的过程。如果从初始物质来源追溯开始, 可大致分以下 3 个阶段。

(1) 初始成矿物质聚集

伴随早二叠世和晚二叠世两次海侵事件, 本区在栖霞期早期和吴家坪期早期, 亦即海进早期, 沦为浅水海湾环境, 广泛接受富含粘土物质的含炭砂泥质沉积, 构成了主要成矿物质的初步富集。另外, 印

支运动后长期暴露于地表的二叠、石炭系碳酸盐岩经风化分解, 在大气水、地表水及地下水的物理化学作用下, 一些易溶的活动组分如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子被地下水和地表水以不同形式全部或近乎全部迁出原岩, 部分硅铝质则残留下来(万国江, 1995), 也促使这类岩石所含部分成矿物质初步富集。因此, 后续埃洛石成矿具有充分的物质基础。

(2) 成矿物质溶胶化

印支运动以来, 特别是燕山运动使本区地层发生褶皱与破裂变形后, 该区长期处在风化剥蚀环境, 在大气降水的淋滤下, 含少量黄铁矿等硫化物的不(假)整合面上覆砂页岩含煤地层, 经富氧淋滤水的作用, 产生无机酸, 使得淋滤水呈酸性, 而腐殖质等有机物质被细菌、微生物降解后, 所产生的有机酸、氨等也参与系统作用。随着有机质演化成熟, 在成烩热降解时分解出大量 CO_2 , 也使得这种流体具有较强的溶蚀能力(万国江等, 1995; 曾明果等, 1996; 刘长岭等, 1999)。因此, 大气降水经过上述物理化学过程后, 逐渐演化成为了具有强淋滤作用的酸性水。这些酸性水沿褶皱虚脱空间、断裂裂隙、层理面以及岩石孔隙下渗, 为下伏碳酸盐地层提供岩溶水的来源。

在这种水的淋滤作用下, 砂页岩地层和碳酸盐岩内的硅铝质矿物溶胶化, 形成硅铝质胶体溶液, 沿岩石破裂带、不(假)整合面等通道运移。在运移环境未显著改变前, 流体物理化学性状无显著改变, 加之其内有机物的保护, 这些溶胶不致于迅速聚凝沉淀。当运移到不(假)整合面附近的碳酸盐岩岩溶洞穴体系时, 水动力条件突然改变, pH 值也因为碳酸盐类矿物分解缓冲作用向偏碱性变化, 硅铝质溶胶聚凝和絮凝迅速, 凝胶体沉淀、富集(丁世辉, 1996)。

(3) 凝胶老化结晶

在成矿物质以胶体絮凝沉积方式富集后, 已有的岩溶洞穴因硅铝质胶体絮凝充填而逐渐脱离岩溶作用体系, 凝胶逐渐脱水老化, 结晶成为埃洛石(周国平, 1990), 而过剩的 SiO_2 转变为石英(玉髓)附着于埃洛石晶体外表面。其反应为: $2\text{Al}(\text{OH})_3\text{aq} + 2\text{SiO}_2\text{aq} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{aq} (10\text{\AA} \text{ 埃洛石}) + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$ (玉髓)。

4 结论

(1) 本区高岭土为埃洛石型。原生块状矿石的

矿物组成除埃洛石外,只偶尔可见粒径 $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的碎屑状石英和粒径 $0.05 \mu\text{m}$ 左右的变胶状石英。有害化学成分 Fe_2O_3 平均含量约 0.19% , TiO_2 平均含量约 0.01% 。

(2) 本区埃洛石主要为 10\AA 埃洛石,部分因脱水转变为 7\AA 埃洛石(准埃洛石)。其晶体的管状形态完整,无卷曲破裂或套管现象,尺寸分布稳定,管长 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$,管外径 $50 \sim 100 \text{nm}$ 。

(3) 本区埃洛石型高岭土矿床的成矿物质主要来自不(假)整合面之上的含黄铁矿砂页岩地层,部分为碳酸盐岩岩溶所残留的硅铝质矿物,为古岩溶洞穴胶体沉积型矿床。

References

- Beauvais A and Bertaux J. 2002. In situ characteriza and differentiation of kaolintes in lateritic weathering profiles using infrared microspectroscopy[J]. *Clay and Clay Minerals*, 50(3): 314~330.
- Ding Shihui. 1996. Genesis and metallogenic model of Karst-Type kaolin ore deposit in Suzhou, Jiangsu Province [J]. *Jiangsu Geology*, 20(2): 78~84 (in Chinese).
- Farmer V C. 1998. Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolint[J]. *Clay Minerals*, 33: 601~604.
- 《Handbook of XRD identification of Minerals》Compile Group, Guiyang Geochemistry Graduate School, Academia Sinica. 1978. Handbook of XRD Identification of Minerals [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Liu Changling and Qin Zhi'an. 1999. On origin of karst bauxite in China and bio-organic metallogenesis[J]. *Contributions to Geological and*

- Mineral Resovrces Research*, 14: 24~28 (in Chinese).
- Ren Leifu. 1992. *Clay Minerals and Claystones* [M]. Beijing: Geological Publishing Hous (in Chinese).
- Wan GuoJiang. 1995. *Carbonate Rock and Environment (Book one)* [M]. Beijing: Earthquake Press (in Chinese).
- Zeng Mingguo, Fu Yuyong and Yang Daxiong. 1996. A Study on ore formation model and catalytic characters for oil refining of halloysite in Guizhou [J]. *Guizhou Geology*, 13(13): 255~264 (in Chinese).
- Zhang Zhenru, Luo Xianchang, Yang Sixue, et al. 1987. *New Methods and Techniques for Test and Measurement of Rock and Minerals in Morden Times* [M]. Changsha: Press of CSUT (in Chinese).
- Zhou Guoping. 1990. A study on the evolution of minerals in Xuyong halloyte deposi [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 10(1): 46~51 (in Chinese).

附中文参考文献

- 丁世辉. 1996. 苏州岩溶型高岭土矿床的成因及成矿模式 [J]. *江苏地质*, 20(2): 78~84.
- 刘长龄, 覃志安. 1999. 论中国岩溶铝土矿的成因与生物和有机质的成矿作用 [J]. *地质找矿论丛*, 14(4): 24~28.
- 任磊夫. 1992. *粘土矿物与粘土岩* [M]. 北京: 地质出版社.
- 万国江. 1995. *碳酸盐岩与环境 (卷一)* [M]. 北京: 地震出版社.
- 须藤俊男, 日 曙, 严寿鹤, 刘万, 贾克实译. 1981. *粘土矿物学* [M]. 北京: 地质出版社.
- 曾明果, 付育勇, 杨大雄. 1996. 贵州埃洛石的成矿及炼油催化特性研究 [J]. *贵州地质*, 13(13): 255~264.
- 张振儒, 罗贤昌, 杨思学, 等. 1987. *近代岩矿测试新技术* [M]. 长沙: 中南工业大学出版社.
- 中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》编著组. 1978. *矿物 X 射线粉晶鉴定手册* [M]. 北京: 科学出版社.
- 周国平. 1990. 叙永式埃洛石矿中矿物演化的研究 [J]. *矿物学报*, 10(1): 46~51.