

战略性非金属矿产

叶蜡石在超硬材料等关键矿物材料领域的研究和应用*

杜培鑫^{1,2}, 袁鹏^{1,2}

1. 中国科学院地球科学研究所 广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049

中图分类号: TD973⁺.1; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)06-0087-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.013

摘要 综述了叶蜡石在超硬材料、耐火材料、陶瓷工业、环境治理等领域的应用矿物学研究进展。重点对叶蜡石作为超硬材料合成体系的密封传压介质的研究现状、存在问题和未来展望进行了详细评述。叶蜡石由于自身独特的结构和性质, 尤其是热特性, 在超硬材料合成领域占据着不可替代的地位, 是我国具有资源优势的一种战略性非金属矿产资源。叶蜡石复合密封传压介质研发是该领域今后需大力关注和投入的研究方向。

关键词 叶蜡石; 密封传压介质; 超硬材料; 非金属矿

叶蜡石是一种具层状结构的 2:1 型含水铝硅酸盐矿物^[1]。其分子式为 $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 或 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, 晶体结构中仅有少量 Al^{3+} 可被 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或 Mg^{2+} 取代, 几乎不带结构电荷^[2], 层间域基本不含阳离子或水分子^[3-4]。结构单元层间的作用力非常弱, 在剪切力作用下优先沿 (001) 面滑动。属单斜晶系或三斜晶系, 其中单斜晶系较为常见^[5]。此外, 还存在一种具无序结构的叶蜡石^[6]。常以片状、放射状、块状和隐晶质鳞片状等集合体形式产出。叶蜡石矿因通常伴生其它杂质矿物而呈现不同的颜色, 常见的包括白色、黄色、浅蓝色和灰绿色等。半透明, 具有玻璃光泽、珍珠光泽或蜡状光泽, 珍珠状晕彩^[7]。密度为 $2.65 \sim 2.90 \text{ g/cm}^3$, 莫氏硬度为 1~2, 耐火温度为 $1\ 710 \sim 1\ 770 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

一般来说, 叶蜡石常产于富铝岩石中, 其成因主要包括低级变质成因和热液成因两大类^[8]。天然叶蜡石以纯相集合体形式产出极为罕见, 一般与其它矿物共生或伴生而形成复杂多样的矿石类型^[5]。按

照杂质种类和含量不同, 叶蜡石可分为蜡石质叶蜡石、水铝石质叶蜡石、高岭石质叶蜡石和石英质叶蜡石等^[9]。按照用途的不同, 叶蜡石可分为工业叶蜡石和雕刻叶蜡石, 其中工业叶蜡石又可进一步分为高铝型 ($Al_2O_3 \geq 25\%$)、中铝型 ($18\% \leq Al_2O_3 \leq 24\%$) 和低铝型 ($Al_2O_3 \leq 17\%$)^[5]。

我国位于环太平洋西北部叶蜡石成矿带, 叶蜡石资源丰富, 是世界上少数盛产叶蜡石的国家之一, 已发现叶蜡石矿 100 余处, 已探明储量达 5 000 万 t, 仅次于日本 (约 7 000 万 t)^[5, 10]。此外, 韩国、美国、澳大利亚、巴西和印度也是世界上叶蜡石的主要生产和消费国^[11-12]。叶蜡石在我国福建、浙江、内蒙古、北京、广东等省 (区、市) 均有产出。其中, 福建省具有丰富的叶蜡石资源, 其探明储量及资源总量居全国省 (区、市) 之首。建瓯市井后矿区共圈定六个叶蜡石矿体, 规模为特大型矿床, 为我国乃至全球最大的叶蜡石矿床^[13-14], 其发现被评为中国地质学会 2017 年度十大地质找矿成果之一。按 2016 年全国叶蜡石矿资源储

* 收稿日期: 2019-10-11

基金项目: 国家高层次人才领军人才项目、中科院青年创新促进会优秀会员项目 (2016-81-01)、广东省省级科技计划项目 (2017B020237003)、中国博士后科学基金 (2018M640831) 和广东省自然科学基金项目 (2019A1515011957)

作者简介: 杜培鑫 (1990-), 男, 博士, 主要从事纳米矿物的结构及表-界面反应性研究, E-mail: dupeixin@gig.ac.cn。

通信作者: 袁鹏 (1975-), 男, 博士, 研究员, 从事矿物结构和表-界面作用及其资源与环境效应研究, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn。

量 10 280 万 t 计算, 井后矿区叶蜡石矿为我国新增资源储备高达 44%。全国叶蜡石年生产能力约为 14 万 t, 其中雕刻用叶蜡石仅 1 000 多 t。国内工业用叶蜡石需求量巨大, 截至 2010 年, 我国叶蜡石总需求量达 150 万 t 以上, 且每年递增 5.8% ~ 6.8%^[6]。

叶蜡石具有无毒、耐高温、耐化学腐蚀、热膨胀系数低、传压性与密封性好、导热性与导电性差、高温下不收缩以及在水中无膨胀性和可塑性等特点^[15], 是一种重要的结构和功能材料, 可广泛用于建材、冶金、石油、化工、轻工和国防等领域^[7, 16-17]。下面重点对目前叶蜡石在超硬材料、耐火材料、陶瓷工业和环境治理等领域的应用研究现状进行总结。

1 超硬材料合成

目前, 我国超硬材料合成工业发展迅速, 产品数量已跃居全球第一, 其产量超 100 亿克拉, 占世界总产量的 90%^[18], 产品质量也在稳步提升, 部分产品质量已达世界先进水平^[9]。在静态超高压合成金刚石等超硬材料的过程中, 密封传压介质是重要的合成辅料, 其为静压法合成超硬材料的腔体。叶蜡石由于具有好的传压性、密封性、绝缘性、耐热保温性和机械加工性等特点, 被广泛用作超高压合成体系的密封传压介质^[19], 其具有传压、密封、隔热、绝缘和支撑等作用^[20-21]。此领域的叶蜡石需求量很大, 年耗量 4 万 t 以上^[18]。国内外学者在叶蜡石用作超硬材料合成体系的密封传压介质的机理、性能影响因素、目前面临挑战与未来发展方向等方面开展了大量研究工作。

1.1 密封传压机理

如前所述, 叶蜡石的结构片层主要靠范德华力结合, 在剪切力作用下易发生滑移, 是理想的传压介质^[22], 而高压下片状结构的紧密排列赋予其良好的密封性^[23]。邓雯丽等^[24]发现, 合成金刚石后, 粉压叶蜡石的热导率减小, 且不同区域的热导率存在差异(中间层最大, 内层次之, 外层最小); 叶蜡石晶格在高温高压下发生等量压缩, 卸压后晶面间距不仅未减小反而有所增大, 且膨胀率与热导率显著相关。邓雯丽等还对北京门头沟叶蜡石粉末进行了高压同步辐射 X 射线衍射分析, 发现升压至 15 GPa 时, 叶蜡石的(002)衍射消失, 说明此时叶蜡石的层状有序堆垛结构被破坏, 其准等静压功能丧失, 因此, 叶蜡石作为传压介质的极限压力为 15 GPa^[18]。叶蜡石高压下的传压性依赖于应变硬化和相硬化^[20-21], 而卸压过程中的密封性能与(002)、(200)晶面的回弹效应密切相关^[18]。叶蜡石的密封性直接影响其传压性, 密封性较

差则无法提供高压合成所必需的压力环境^[25]。

1.2 影响叶蜡石密封传压性能的因素

(1) 化学成分

不同产地或同一产地不同矿区的叶蜡石在化学成分上往往存在较大差异^[26]。张战^[27]分析了大量叶蜡石的化学成分后提出, 用作密封传压介质的叶蜡石的烧失量应控制在 5.5% ~ 7.5%, 氧化铝含量应控制在 27% ~ 35%, 氧化硅含量应控制在 47% ~ 65%, 其它氧化物含量应不超过 3%。然而, 需要指出的是, 虽然叶蜡石的化学成分对其密封传压性能具有显著影响^[28], 但却不能完全决定叶蜡石能否用作密封传压介质。事实上, 化学成分在一定范围内变化的叶蜡石均可能被用作传压介质^[29]。一般来说, SiO₂ 含量高的叶蜡石具有较好的传压性, 但含量过高将导致原料质地发硬, 影响其密封性^[9]; Al₂O₃ 含量高的叶蜡石具有较好的密封性; Fe₂O₃ 含量高的叶蜡石具有较高的内摩擦系数; 烧失量(即结构水含量)高的叶蜡石质软, 回弹性好, 但烧失量过高则不利于金刚石合成^[30]。另外, 水在高温高压下将促进叶蜡石发生相转变, 形成有害的硬壳层, 影响金刚石的合成^[26]。总的来说, 叶蜡石用作密封传压介质时, 应选择成分相对较软的叶蜡石^[31], 宜选用水铝石质叶蜡石或高铝型叶蜡石。我国大多数产地的叶蜡石化学成分很不均一, 但主要为高硅低铝叶蜡石, 其中 SiO₂ 含量较高(大于 60%), 而 Al₂O₃ 含量偏低(小于 30%)。该类型叶蜡石作为密封传压介质的效果很不理想, 需要进行选矿使物料满足 SiO₂ 与 Al₂O₃ 含量比例。此外, 可通过制备叶蜡石复合介质材料来调控化学成分, 如门头沟叶蜡石烧失量较大, 也选择烧失量低的矿物与之复合。

(2) 矿物组成

较之化学成分, 矿物组成对叶蜡石作为密封传压介质的影响更为显著^[2, 28]。叶蜡石矿石中的杂质矿物主要包括一水硬铝石、明矾石、长石、高岭石、绢云母、绿泥石、石英、赤铁矿、钛铁矿、褐铁矿和金红石等。其中, 具有层状结构的杂质矿物含量不超过 10% 时, 不会影响叶蜡石的传压性能; 而非层状结构的杂质矿物含量应控制在 5% 以内, 否则影响粉压块体的静压流变性; 纯净的叶蜡石可制备出高传压性的材料, 但其密封性能差, 少量赤铁矿、钛铁矿、褐铁矿和金红石等杂质矿物的存在可提高其密封性能^[2]。徐国平等^[32]发现, 含有约 20% 石英的叶蜡石做传压介质, 有利于降低合成压力, 提高金刚石制品的质量; 另外, 在选择作为密封传压介质的叶蜡石时, 不能只要求其硬度低、叶蜡石含量高, 而应全面考虑矿石所含

矿物组分及其在高温高压环境中的可能变化。另外,直接使用叶蜡石块体作为传压介质,金刚石产品性能波动大,常采用粉压叶蜡石块,即先将叶蜡石矿粉碎后压制所需形状和尺寸再经焙烧后使用。这大大降低了矿物组成不均一对金刚石合成工艺的影响^[30]。

(3) 热处理工艺

天然叶蜡石性质不稳定,使用前需进行热处理,合理的热处理工艺能提高叶蜡石的内摩擦系数,进而提升其密封性能、耐温性能和力学性能^[33]。苏承东等^[34]发现,叶蜡石粉压块在200~300℃下热处理,其在单轴和三轴压缩条件下的力学特性基本保持一致,同时表现出良好的密封性和传压性。叶蜡石适合做密封介质得益于其被挤压初期表现出的流动性,而结合水的存在是其具备流动性的关键,500℃以上长时间焙烧会使结合水脱出,因此,叶蜡石的最高烘烤温度不宜超过500℃^[23]。需要注意的是,虽然不同产地、不同多型的叶蜡石具有相似的高温物相转化规律^[35],但不同的叶蜡石原料用作密封传压介质时的最佳焙烧工艺可能存在差异。如,南非深灰色叶蜡石经875℃焙烧后比经400℃焙烧更有利于金刚石的合成,而门头沟灰白色叶蜡石经400℃焙烧比经600℃焙烧合成的金刚石质量更好^[33]。叶蜡石的传压性能受焙烧温度影响,焙烧温度升高,叶蜡石内部压力差增大,导致其传压性能降低^[36]。此外,加热方式也会对叶蜡石的密封传压性能产生影响。韦家新等^[37]发现,较之传统的电炉丝加热,红外线加热管分层加热处理得到的叶蜡石的硬度、传压性和密封性更好,用于合成立方氮化硼时,工艺更稳定且合成效果更好。

(4) 其它因素

除上述因素外,一些其它因素也可能影响叶蜡石的密封传压性能。如,升压阶段的密封性主要取决于叶蜡石内部颗粒之间的连接方式、结合水的含量和鳞片状结构的尺寸,其中,鳞片状结构尺寸大的叶蜡石具有更好的密封性能^[23]。叶蜡石粉压块的几何形状也很关键,设计合理的长方体叶蜡石块较立方体叶蜡石块可提高金刚石的产量和品级^[38]。另外,王前进等^[39]指出,根据高压模具的尺寸来进行叶蜡石尺寸的设计,可提高金刚石合成工艺的稳定性。

1.3 目前面临的挑战与未来展望

虽然我国叶蜡石产出较为广泛,但国内金刚石制造业所用的叶蜡石绝大部分采自北京门头沟。门头沟叶蜡石由于形成地质条件特殊,具有其它产地叶蜡石无法取代的独特性能,其最大特点是高温下的绝热性与传压性较国内同类矿石更优越,且物理化学性质

更稳定,是目前用于超硬材料合成的最理想辅助材料。然而,自1961年开采至今,该矿区的可开采资源已接近枯竭,而且门头沟作为旅游产业基地,已开始限制叶蜡石矿的开采。因此,急需寻找新的可用作超硬材料合成所需的固体密封传压介质^[18],这就要求我们理解叶蜡石的矿物学性质及密封传压性的关系及机理,并在此基础上寻找可代替门头沟叶蜡石的其它产地叶蜡石或其它层状硅酸盐矿物(如绿泥石、伊利石、高岭石和滑石等)。此外,将自然资源依赖型的结构材料调整为人工配置的多元复合功能结构材料或许是更具前景的研究方向^[29]。如,目前已普遍采用的叶蜡石-白云石复合密封传压介质结合了叶蜡石的密封性和白云石的传压性,有利于提升金刚石制品的合成效果^[9,40]。

2 耐火材料和陶瓷工业

由于具备耐热性好、导热率低、加热过程中脱水缓慢以及脱水后仍能保持晶体结构稳定性等优异的热特性^[5,41],目前叶蜡石主要被用于耐火材料和陶瓷工业^[42]。叶蜡石被广泛用于生产各类传统陶瓷(如建筑卫生陶瓷、抛光砖、釉面砖和墙地砖等)和功能陶瓷(如介电陶瓷等)^[7],且所得陶瓷制品表现出优异特性^[43-44]。如,以叶蜡石为主要原料生产的介电陶瓷具有电绝缘性能好、热膨胀系数小、高频下介质损耗小和介电常数小等优点^[45-46],而以叶蜡石为主要原料生产的卫生陶瓷具有抗热震性好、性能稳定等优点^[7,47]。此外,20世纪90年代以前,全国的釉面砖几乎均以叶蜡石为主要原料,所得制品具有性能稳定、热稳定性好、坯釉适应性强等优点,可减少制品的变形、龟裂和湿膨胀。目前一些高档的釉面砖、卫生洁具及瓷质砖仍以叶蜡石为原料^[6]。

由于叶蜡石在一定温度下发生体积膨胀,可将其添加到不定形耐火材料(一种不经烧成而直接使用的耐火材料)中,以防止裂缝和剥落等现象的发生,延长耐火材料的使用寿命;也可将其添加到定形的耐火砖中,使其在使用过程中表现良好的体积稳定性^[7]。此外,叶蜡石也可用于制备矾土-叶蜡石喷涂耐火材料、焦宝石-叶蜡石喷涂耐火材料和Sialon-TiNC复相粉体等^[48-49]。以叶蜡石为原料生产耐火材料和陶瓷等制品,不但可以提高制品的使用性能,延长其使用寿命;还可以替代某些价格较高的原料,降低成本。

3 环境污染治理

叶蜡石是一种具有吸附活性的天然矿物材料,在环境污染治理方面具有应用潜力。一方面,结构层中

类质同象置换导致的结构电荷,需通过层间离子进行中和,从而使其具备一定的离子交换能力;另一方面,叶蜡石的表面羟基在近中性溶液中将发生电离,导致表面荷负电,进而通过静电引力吸附阳离子^[50]。已有大量关于叶蜡石用于环境污染治理的研究,如用于吸附重金属离子^[51-53]、放射性核素^[1, 54-55]、阴离子^[56]、有机物^[57-59]以及微生物^[60]等。除了直接用于污染物去除,叶蜡石可作为载体负载铜或钴分解有机物^[61-62]或负载二氧化钛用于光催化分解污染物^[63],也可制备叶蜡石-氧化铝复合陶瓷膜用于处理低强度生活污水^[64]。此外,叶蜡石尾矿可制备低聚物用于重金属污染治理^[65-66]。

叶蜡石的结构和表面特征(如表面能、比表面积等)决定了其作为吸附剂时的吸附量和离子交换量^[67]。相对于蒙脱石或伊利石而言,叶蜡石的化学式与理想2:1型黏土矿物($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)偏差很小^[68]。结构中仅有约0.1%的Si被Al取代^[69]。它的结构片层几乎不带电。因此,叶蜡石对离子的吸附仅归因于边缘表面位上羟基的质子化或去质子化^[70-71],吸附量通常较小。可通过物理或化学方法(如机械球磨、酸洗或有机改性)提升叶蜡石的吸附活性。另外,目前叶蜡石主要用于污水处理,在废气及固体废物处理方面的研究相对匮乏^[72]。

4 其它领域的应用

叶蜡石是制备玻璃纤维的主要原料,一般选用中铝型叶蜡石, Al_2O_3 含量过高或过低都不利于玻璃纤维的生产。叶蜡石用于制备沸石分子筛、高纯氧化硅、莫来石、堇青石、 β -Sialon材料和SiC材料等^[73-76],不仅可提供 SiO_2 和 Al_2O_3 成分,还可在高温煅烧时发生膨胀以抵消制品的体积收缩。叶蜡石的脱水温度为600~800℃,是一种较理想的烧蚀材料,已应用于航天领域^[77]。叶蜡石因具有耐化学腐蚀、绝缘性高、价格低廉等优点,是一种很好的无机填料,已在橡胶、沥青、塑料、电缆、造纸、颜料、油漆、化妆品和牙膏等行业得到广泛应用^[6]。此外,叶蜡石是我国印章类雕刻石以及装饰品的原料^[78],早在一千多年前,福州寿山石、青田的青田玉和临安鸡血石即被用作刻制图章和雕刻工艺品^[6]。此外,随着相关研究的不断开展,叶蜡石的应用领域越来越广泛。

5 结论和展望

叶蜡石作为一种非常重要的非金属矿产资源,已广泛应用于超硬材料、耐火材料、陶瓷工业、环境治理、玻璃纤维、烧蚀材料、化工原料、无机填料和印章

雕刻等诸多领域,尤其在静态超高压合成金刚石等超硬材料领域占据着不可取代的地位,具有重要的战略意义。因而,应加快叶蜡石复合密封传压介质的研发工作,提升我国在世界超硬材料合成领域的竞争力和地位。

同时,也要注意,作为我国具有资源优势的重要工业矿物,叶蜡石目前的开发应用,无论在广度还是深度上,均不如世界上先进的叶蜡石生产国,每年仍有大量原矿出口海外。当前,美国、日本等国主要将叶蜡石用于(作)耐火材料、陶瓷工业、农药杀虫剂载体以及橡胶和塑料填料等,而我国主要将其用于(作)建筑陶瓷、玻璃纤维、雕刻材料和密封传压介质等^[17]。未来,不仅要科学合理地开发叶蜡石资源,做好其综合利用与保护,还须不断扩展叶蜡石的工业应用领域,缩小与美国、日本等国在叶蜡石应用方面的差距。另外,叶蜡石矿是我国地质勘探工作开展较少、矿物学研究较低的矿种之一,有必要加强对叶蜡石矿勘探工作的重视,对我国现有叶蜡石资源进行全面摸底并开展系统、深入的矿物学研究,为叶蜡石资源的高效利用提供理论支撑。

参考文献:

- [1] Kremleva A, Martorell B, Krüger S, et al. Uranyl adsorption on solvated edge surfaces of pyrophyllite: A DFT model study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(16): 5815-5823.
- [2] 陈天虎,王道轩,方啸虎,等.合成金刚石生产中叶蜡石传压密封材料矿物学研究[J].*矿物学报*,2001,21(3):547-550.
- [3] Drits VA, Derkowski A, McCarty DK. New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite [J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(1): 153-171.
- [4] Drits VA, Guggenheim S, Zviagina BB, et al. Structures of the 2:1 layers of pyrophyllite and talc [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2012, 60(6): 574-587.
- [5] 张莉丽,林峰,吕智,等.我国叶蜡石的开发研究及其应用现状(上) [J]. *超硬材料工程*,2014,26(3):35-38.
- [6] 楼家毅,吴琳梅,童东绅,等.叶蜡石的改性加工与利用 [J]. *中国非金属矿工业导刊*,2012,(2):63-66.
- [7] 张巍.我国叶蜡石的应用进展 [J]. *矿物岩石*,2016,36(3):15-28.
- [8] 张少颖,张华锋.叶蜡石化蚀变过程中的元素活动性与流体性质:以山西五台地区白云叶蜡石矿为例 [J]. *岩石学报*,2017,33(6):1872-1892.
- [9] 杨炳飞,刘杰.高压合成工艺中固体密封传压介质研制探讨 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*,2012,32(2):57-62.
- [10] 张国防.浙江省龙泉市兰头叶蜡石矿地质特征及应用前景研究 [J]. *科技创新导报*,2009(27): 125,127.
- [11] Son Y-S, Kang M-K, Yoon W-J. Pyrophyllite mapping in the Nohwa deposit, Korea, using ASTER remote sensing data [J]. *Geosciences Journal*, 2014, 18(3): 295-305.
- [12] Öner F, Taş A. Geochemistry, mineralogy and genesis of pyrophyllite deposits in the Pötürge region (Malatya, Eastern Turkey) [J]. *Geo-*

- chemistry International, 2013, 51(2): 140–154.
- [13] 林子华. 福建省建瓯市井下叶蜡石矿床地质特征及找矿标志 [J]. 化工矿产地质, 2018, 40(2): 89–95.
- [14] 林子华. 福建省建瓯市井下叶蜡石矿床蚀变矿物特征及找矿意义 [J]. 居舍, 2017, (24): 143–145.
- [15] Izci E. The investigation of dielectric properties of pyrophyllite [J]. Key Engineering Materials, 2004, 264–268: 1361–1364.
- [16] Kim B–J, Cho KH, Chang B, et al. Sequential microwave roasting and magnetic separation for removal of Fe and Ti impurities in low–grade pyrophyllite ore from Wando mine, South Korea [J]. Minerals Engineering, 2019, 140: 105881.
- [17] 郑日升, 王大伟, 方啸虎. 六面顶超高压下叶蜡石流变量与压缩位移的关系研究 [J]. 有色金属, 2011, 63(2): 219–224.
- [18] 邓雯丽, 邓福铭, 马向东, 等. 叶蜡石高压同步辐射 X 射线衍射分析 [J]. 矿业科学学报, 2019, 4(3): 254–260.
- [19] 杨炳飞, 刘杰. 高岭石质密封传压介质金刚石合成扩大试验研究 [J]. 人工晶体学报, 2012, 41(6): 1581–1586.
- [20] 贾攀, 卢灿华, 郝兆印. 叶蜡石的性能及密封、保温作用(下) [J]. 超硬材料工程, 2009, 21(6): 28–32.
- [21] 贾攀, 卢灿华, 郝兆印. 叶蜡石的性能及密封、保温作用 [J]. 超硬材料工程, 2009, 21(5): 23–27.
- [22] Hicks TL, Secco RA. Dehydration and decomposition of pyrophyllite at high pressures: Electrical conductivity and X–ray diffraction studies to 5GPa [J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1997, 34(6): 875–882.
- [23] 贾攀, 卢灿华, 郝兆印. 金刚石生长相关技术的讨论 [J]. 超硬材料工程, 2011, 23(2): 19–23.
- [24] 邓雯丽, 邓福铭, 杨雪峰, 等. 高温高压合成金刚石用叶蜡石腔体热导率研究 [J]. 矿业科学学报, 2018, 3(3): 284–289.
- [25] 李瑞, 马红安, 贾晓鹏. 叶蜡石塑性本构模型的初探 [J]. 超硬材料工程, 2006(1): 14–18.
- [26] 李达明, 刘光照, 周军学. 水促进的叶蜡石在超高压高温下的相转变及其对技术应用的影响 [J]. 科学通报, 1978(8): 481–485, 495.
- [27] 张战. 卸压放炮与传压介质 [J]. 超硬材料工程, 2012, 24(2): 8–13.
- [28] 许晨阳, 邓雯丽, 朱江坡, 等. 叶蜡石的水含量对传压密封性能的影响 [J]. 山东工业技术, 2018, (2): 59–60.
- [29] 刘彦玲. 天然叶蜡石与复合叶蜡石材料的探讨 [J]. 超硬材料工程, 2011, 23(4): 26–28.
- [30] 汪洋, 万隆, 刘小磐, 等. 叶蜡石性能对合成金刚石的影响 [J]. 超硬材料工程, 2005, (3): 21–24.
- [31] 张莉丽, 林峰, 吕智, 等. 我国叶蜡石的开发研究及其应用现状(下) [J]. 超硬材料工程, 2014, 26(4): 43–46.
- [32] 徐国平, 郑日升, 梁红原. 叶蜡石的矿物成分对合成金刚石的影响 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005(2): 64–66.
- [33] 王松顺. 叶蜡石性质对金刚石合成技术的影响 [J]. 珠宝科技, 2003(3): 22–25.
- [34] 苏承东, 尹斌华, 郭保华. 天然叶蜡石及粉压块力学性能的试验研究 [J]. 河南理工大学学报: 自然科学版, 2010, 29(3): 375–381.
- [35] 汪灵, 张振禹. 叶蜡石高温物相及其演化特征 [J]. 科学通报, 1996(13): 1201–1204.
- [36] 李瑞, 马红安, 尹斌华, 等. 基于 ANSYS/LS–DYNA 的叶蜡石传压性能的有限元分析 [J]. 吉林大学学报: 工学版, 2008, 38(2): 292–297.
- [37] 韦家新, 林峰, 何绪林, 等. 影响立方氮化硼单晶合成效果的工艺探讨 [J]. 超硬材料工程, 2006(5): 15–17.
- [38] 武艳强, 林玉, 李效政, 等. 长方体叶蜡石块在人造金刚石合成中的应用 [J]. 超硬材料工程, 2012, 24(4): 25–27.
- [39] 王前进, 杨晓军, 唐营, 等. 叶蜡石在合成金刚石中的流动规律研究及行为探析 [J]. 中国新技术新产品, 2015(12): 55.
- [40] 郝兆印, 贾攀, 卢灿华, 等. 高温高压条件下叶蜡石的相变 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003, (3): 59–63.
- [41] Sainz–Diaz CI, Escamilla–Roa E, Hernández–Laguna A. Pyrophyllite dehydroxylation process by First Principles calculations [J]. American Mineralogist, 2004, 89(7): 1092–1100.
- [42] Erdemoglu M, Birinci M, Uysal T, et al. Mechanical activation of pyrophyllite ore for aluminum extraction by acidic leaching [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(19): 13801–13812.
- [43] 潘彦华. 叶蜡石瓷的研制 [J]. 中国陶瓷, 1986(4): 21–26, 45.
- [44] Mukhopadhyay TK, Ghatak S, Maiti HS. Effect of pyrophyllite incorporation in porcelain composition on mechanical properties and microstructure [J]. Ceramics International, 2009, 35(7): 2555–2562.
- [45] 孙乙庭. 叶蜡石制备介电陶瓷及其性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [46] 张培萍, 孙乙庭, 于德利, 等. 低温低介电陶瓷的制备及其性能影响因素 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(6): 1446–1449.
- [47] 李国盛. 叶蜡石制卫生陶瓷 [J]. 陶瓷, 1986(6): 8–12.
- [48] 张巍, 李雪东, 戴文勇. SiO₂ 微粉加入量对聚焦石基喷涂耐火材料抗热震性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2011, 35(8): 30–32, 36.
- [49] 杨林, 廖立兵, 钱忠俊, 等. Sialon–TiNC 复相材料在高炉出铁沟耐火材料中的应用研究 [J]. 炼铁, 2011, 30(6): 44–46.
- [50] Laskowski J. Electrokinetic measurements in aqueous solutions of weak electrolyte type surfactants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 159(2): 349–353.
- [51] 石志恒, 陈加加, 李云霞, 等. 钠基蒙脱石和叶蜡石吸附水溶液中的铜离子研究 [J]. 广州化工, 2019, 47(4): 51–54.
- [52] Prasad M, Saxena S. Attenuation of divalent toxic metal ions using natural sericitic pyrophyllite [J]. Journal of Environmental Management, 2008, 88(4): 1273–1279.
- [53] Erdemoglu M, Erdemoglu S, Sayilkan F, et al. Organo–functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property [J]. Applied Clay Science, 2004, 27(1–2): 41–52.
- [54] 陈忠村, 赵耀林, 杨琳. 铈在叶蜡石孔隙中吸附与扩散的分子动力学研究 [J]. 中国科学: 化学, 2019, 49(1): 65–70.
- [55] 张陶娜, 徐雪雯, 董亮, 等. 分子动力学方法模拟不同温度下铈在叶蜡石上的吸附和扩散行为 [J]. 物理化学学报, 2017, 33(10): 2013–2021.
- [56] Goswami A, Purkait MK. Kinetic and equilibrium study for the fluoride adsorption using pyrophyllite [J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(11): 1797–1807.
- [57] Miyah Y, Lahrichi A, Idrissi M, et al. Assessment of adsorption kinetics for removal potential of crystal violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite [J]. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 2017, 23(1): 20–28.
- [58] Hideo H. Removal of some aromatic hydrocarbons from water by pyrophyllite [J]. Clay Science, 2013, 17(3): 49–55.
- [59] Gücek A, Şener S, Bilgen S, et al. Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(1): 53–60.
- [60] Kang J–K, Lee C–G, Park J–A, et al. Adhesion of bacteria to pyrophyllite clay in aqueous solution [J]. Environmental Technology, 2013, 34(6): 703–710.

- [61] El Gaidoumi A, Loqman A, Benadallah AC, et al. Co(II) – pyrophyllite as catalyst for phenol oxidative degradation: optimization study using response surface methodology [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10(4): 1043 – 1051.
- [62] El Gaidoumi A, Doña – Rodríguez JM, Pulido Melián E, et al. Catalytic efficiency of Cu – supported pyrophyllite in heterogeneous catalytic oxidation of phenol [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2019, 44(7): 6313 – 6325.
- [63] El Gaidoumi A, Doña – Rodríguez JM, Pulido Melián E, et al. Mesoporous pyrophyllite – titania nanocomposites: synthesis and activity in phenol photocatalytic degradation [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 45(2): 333 – 353.
- [64] Jeong Y, Lee S, Hong S, et al. Preparation, characterization and application of low – cost pyrophyllite – alumina composite ceramic membranes for treating low – strength domestic wastewater [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 536: 108 – 115.
- [65] Panda L, Rath SS, Rao DS, et al. Thorough understanding of the kinetics and mechanism of heavy metal adsorption onto a pyrophyllite mine waste based geopolymer [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 428 – 441.
- [66] Singh S, Jena SK, Das B. Application of pyrophyllite mine waste for the removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(19): 8952 – 8966.
- [67] 陆现彩, 尹琳, 赵连泽, 等. 常见层状硅酸盐矿物的表面特征 [J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(1): 60 – 65.
- [68] Kwon KD, Newton AG. Structure and stability of pyrophyllite edge surfaces: Effect of temperature and water chemical potential [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 190: 100 – 114.
- [69] Evans B. Talc, pyrophyllite, and related minerals [J]. *Hydrous phyllosilicates*, 1988: 225 – 294.
- [70] Keren R, Grossl PR, Sparks DL. Equilibrium and kinetics of borate adsorption – desorption on pyrophyllite in aqueous suspensions [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58(4): 1116 – 1122.
- [71] Scheidegger AM, Lamble GM, Sparks DL. Investigation of Ni sorption on pyrophyllite: An XAFS study [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(2): 548 – 554.
- [72] 张巍. 叶蜡石在环境污染治理中的应用与进展 [J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(1): 109 – 116.
- [73] Gaidoumi AE, Benabdallah AC, Bali BE, et al. Synthesis and characterization of zeolite HS using natural pyrophyllite as new clay source [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(1): 191 – 197.
- [74] Idiawati R, Fuad A, Mufti N, et al. Preparation of molecular sieve from natural pyrophyllite and characterization of its Al/Si ratio, crystal structure, and porosity [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, 853(1): 012037.
- [75] Jun K, Lee K, Kim G, et al. A new route for the synthesis of β – sialon: Eu^{2+} phosphors using pyrophyllite powders [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: S349 – S353.
- [76] Fuad A, Mufti N, Diantoro M, et al. Synthesis and characterization of highly purified nanosilica from pyrophyllite ores [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1719(1): 030020.
- [77] 张巍. 叶蜡石性能研究进展 [J]. *金属矿山*, 2017(8): 1 – 11.
- [78] 陈延芳. 青田石、昌化石的岩石学特征与成因分析 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.

Studies and Applications of Pyrophyllite in Key Mineral Material Areas Such as Superhard Materials

DU Peixin^{1,2}, YUAN Peng^{1,2}

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny/Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Institutions of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Research advances on the application of pyrophyllite in fields of superhard material, refractories, ceramic industry and environmental remediation are reviewed. The research status, challenges and prospects of using pyrophyllite as a sealing and pressure – transmitting medium in the synthesis of superhard materials are mainly discussed. Due to its unique structure and properties, especially the thermal behavior, pyrophyllite plays an irreplaceable role in synthesizing superhard materials, rendering it a strategic resource with superiority in China. Research and development of pyrophyllite – based hybrid sealing and pressure – transmitting medium is a research area that needs to pay more attention and devotion in the future.

Key words: pyrophyllite; sealing and pressure – transmitting medium; superhard material; non – metallic mineral

引用格式: 杜培鑫, 袁鹏. 叶蜡石在超硬材料等关键矿物材料领域的研究和应用 [J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(6): 87 – 92.

Du PX and Yuan P. Studies and applications of pyrophyllite in key mineral material areas such as superhard materials [J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2019, 39(6): 87 – 92.

官方网站: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn