

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2022.02.006

三水铝石至一水软铝石转化的机制： 对铝土矿中一水软铝石成因的启示

陈 博¹, 陈小明^{1*}, 陈迪云²

(1. 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210093;

2. 广东省放射性核素污染控制与资源化重点实验室, 广州大学环境科学与工程学院, 广州, 510275)

摘 要: 铝土矿的矿石矿物主要为三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石, 是化学风化作用的产物, 主要形成于炎热而潮湿气候条件下的风化壳中, 但不同矿床中的主要矿物组合存在显著差异。其中, 一水软铝石既是铝土矿中重要的矿石矿物, 也是一种重要的无机新材料, 查明该矿物的成因机制对理解铝土矿的成因及其资源的高效利用均有重要的意义。研究表明, 细粒三水铝石($D_{50}=0.5\ \mu\text{m}$)作为前驱体分别在 175 °C 的水蒸气和热水中恒温 12 h 后, 三水软铝石消耗殆尽, 完全转化为具有完好自形晶体的一水软铝石。粗粒三水铝石($D_{50}=120\ \mu\text{m}$)在 165 °C 的水蒸气中恒温 12 h 后, 在三水铝石的(001)晶面上生长出呈平行四边形板片状形貌的一水软铝石微晶; 在 175 °C 的热水中恒温 12 h 后, 同样生成了大量平行四边形板片状一水软铝石微晶。一水软铝石晶体的大小和形貌特征表明, 三水铝石向一水软铝石的转变受溶解-沉淀机制控制。由此可见, 铝土矿中一水软铝石的形成可能与三水铝石的溶解有关, 即受控于溶解-沉淀机制。

关键词: 三水铝石, 一水软铝石, 一水硬铝石, 成因机制, 铝土矿

中图分类号: P571

文献标志码: A

Transformation mechanism of gibbsite to boehmite: Implication for the genesis of boehmite in bauxite

Chen Bo¹, Chen Xiaoming^{1*}, Chen Diyun²

(1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Radioactive Contamination Control and Resources, School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The main ore minerals of bauxite are gibbsite, boehmite and diasporite, which are the products of chemical weathering under hot and humid climate conditions. The mineral constituents and mineral assemblages can be significantly different from one deposit to the other. Among them, boehmite is not only an important ore mineral in bauxite, but also an important inorganic material. Unraveling the genetic mechanism of this mineral is of significance to understand the genesis of bauxite and the efficient utilization of resources. In this study, the fine-grained gibbsite ($D_{50}=0.5\ \mu\text{m}$) was used as the precursor for the transformation experiments that were conducted in water vapor and hot water at 175 °C for 12 h, respectively. Our characterizations of the obtained products show that gibbsite was completely transformed into boehmite with intact idiomorphic morphology. In the case of the coarse-grained gibbsite ($D_{50}=120\ \mu\text{m}$) that was hydrothermally treated in water vapor at 165 °C for 12 h, boehmite microcrystals with parallelogram plate morphology formed on the (001) crystal plane of gibbsite. Similarly, after treated in hot water at 175 °C for 12 h, a large number of parallelogram plate-like boehmite

基金项目: 国家自然科学基金(U1501231)

收稿日期: 2021-08-03

* 通讯联系人, E-mail: xmchen@nju.com

microcrystals formed. The size and morphology of the resulting boehmite crystals suggests that the transformation from gibbsite to boehmite was controlled by the dissolution-precipitation mechanism. These observations imply that the formation of boehmite in bauxite might be related to the dissolution of gibbsite, i.e., a dissolution-precipitation mechanism is involved in the transformation.

Key words: gibbsite, boehmite, diaspora, formation mechanism, bauxite

铝土矿通常是指以三水铝石、一水软铝石(又称勃姆石)或一水硬铝石为主要组成矿物,赤铁矿、针铁矿、高岭土、蛋白石、石英、金红石、锐钛矿等为次要组成矿物的集合体^[1]. 我国的铝土矿资源以古风化壳沉积型为主,矿石矿物主要是一水硬铝石. 国外铝土矿以红土型矿床为主,矿石矿物主要为三水铝石、一水软铝石或二者混合型矿石. 有关铝土矿床矿石矿物的成因一直备受争议,其三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石在不同矿床中存在的比例不同,三者之间有何成因联系,存在多种假说. 刘长龄^[2]主张我国大多数铝土矿中的一水硬铝石是在成岩作用早期由凝胶老化结晶而形成的;程东等^[3]认为山西一水硬铝石铝土矿是三水铝石铝土矿就位后,通过巨厚覆盖层的埋藏变质作用,由三水铝石脱水形成;李启津等^[4]则提出,我国大多数一水型和少数三水型铝矿由高岭石脱硅直接转变而来.

我国是全球铝土矿消耗量和氧化铝生产量最大的国家^[5],全球90%以上的铝土矿资源用来生产氧化铝,部分用于生产耐火材料^[6],而在高新技术行业的应用还没有得到足够重视. 铝土矿中一水软铝石是一种重要的无机材料,同时也是许多氧化铝材料的前驱体^[7],被广泛用作塑料的填料和阻燃剂、催化反应的表面活性剂,最近还广泛应用于水处理等领域^[8]. 近年来,一水软铝石作为阻燃、导热和储能材料,在集成电路^[9]、锂离子动力电池^[10]、电线电缆等领域得到了很好的应用.

然而,由于铝土矿矿石的矿物成分复杂,直接从矿石分离出一水软铝石十分困难,故人工合成一水软铝石受到高度重视. 已有大量研究表明,在开放体系中^[11],或者在密闭容器中热处理^[12],包括在水热条件下^[13],一水软铝石可直接由三水铝石相变形成. 然而,文献中关于三水铝石的相变数据不完整,且存在较大争议. 譬如,Panasjuk

et al^[8]和Candela et al^[14]认为三水铝石转变成一水软铝石是一种固相相变过程;Lopushan et al^[15]则认为,在水蒸气条件下三水铝石通过溶解-沉淀机制转化为一水软铝石. 显然,三水铝石—一水软铝石的转化机制还存在诸多争议.

鉴于一水软铝石的形成机制存在争议,且形貌和颗粒尺寸对其在高新技术领域的应用有重要影响^[16],因此,查明三水铝石—一水软铝石的转化过程和机理,具有重要的理论意义和实用价值,也对探讨铝土矿矿石矿物的成因具有重要启示. 本研究以氧化铝厂大量而廉价的三水铝石作为前驱体,通过不同条件下的水-矿物反应,探究三水铝石向一水软铝石转化的控制因素及机制.

1 实验材料和方法

实验分别采用细粒($D_{50}=0.5\ \mu\text{m}$)和粗粒($D_{50}=120\ \mu\text{m}$)两种粒径的三水铝石作为水热反应的起始物. 细粒三水铝石的化学组成为 Al_2O_3 (65.5 wt%), Na_2O (0.14 wt%), SiO_2 (0.04 wt%), SO_3 (0.03 wt%), CaO (0.02 wt%), ZrO_2 (0.01 wt%), Fe_2O_3 (0.01 wt%), MgO (0.01 wt%), K_2O (0.01 wt%), 其在960℃时烧失量为34.25 wt%. 粗粒三水铝石的化学组成为 Al_2O_3 (59.3 wt%), Na_2O (0.09 wt%), SiO_2 (6.63 wt%), CaO (0.02 wt%), Fe_2O_3 (0.01 wt%), K_2O (0.01 wt%), Ga_2O_3 (0.01 wt%), P_2O_5 (0.01 wt%), 其在960℃时烧失量为33.93%. 实验用水为 $18\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 高纯水, pH为5.4. 不锈钢反应釜的容积为100 mL,聚四氟乙烯内衬.

采用蒸汽辅助结晶法(Steam-Assisted Crystallization, SAC)和水热处理法两种实验技术研究三水铝石的物相演化过程. 蒸汽辅助结晶法的实验步骤:称取5 g三水铝石,放入聚四氟乙烯烧杯中,向反应釜中注入10 mL去离子水,然后将烧

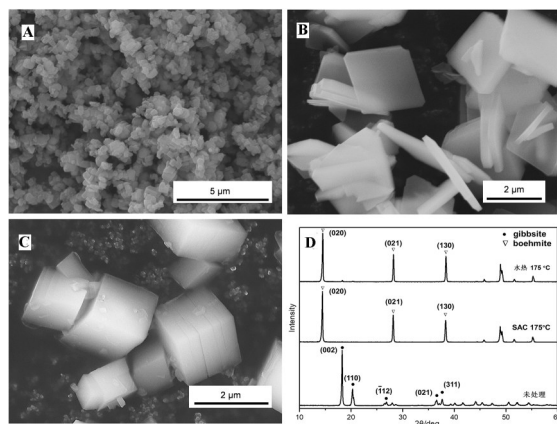
杯放进反应釜内,盖紧釜盖放入烘箱,在 175 °C(细粒样品)和 165 °C(粗粒样品)条件下恒温 12 h. 待样品冷却后取出烘干,105 °C下烘 4 h. 水热处理法的步骤与 SAC 法的区别在于,样品直接放进含有 10 mL 去离子水的反应釜中,温度均为 175 °C,恒温 12 h. 因样品浸泡在水中,反应结束后,用离心机进行固-液分离,烘干温度和时间同 SAC 法.

扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析在美国 FEI 公司的 Nova NanoSEM 230 型热场发射扫描电子显微镜上进行. 电子束加速电压为 15 kV,工作距离(WD)为 5.0 mm. X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析使用的是 Rigaku D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪,采用 Cu 靶 Ka 射线源($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$),光管电压为 40 kV,光管电流为 20 mA. 扫描单位计数时间 0.3 s,扫描步进角 0.02°,扫描范围为 10°~80°. 得到的 XRD 图分别与三水铝石的标准衍射图(JCPDS Card 74-1775)和一水软铝石的标准衍射图(JCPDS Card 21-1307)进行比对,从而进行物相识别.

2 结果与讨论

2.1 三水铝石向一水软铝石的物相转变 细粒三水铝石(图 1A)在 175 °C 下经 SAC 法处理 12 h 后,生长成了板块状的自形晶体(图 1B). 在同样的温度和时间条件下,通过水热法处理则生成了类似方糖形状的完好晶体(图 1C). XRD 结果表明均为一水软铝石(图 1D),三水铝石消耗殆尽,完全转化成了一水软铝石.

粗粒三水铝石颗粒(图 2A)呈晶簇状集合体,由三水铝石的假六方形柱状晶体组成. 在 165 °C 下经 SAC 方法处理 12 h 后,三水铝石的晶簇状结构没有明显变化(图 2B),但是在三水铝石的(001)晶面上发育有呈平行四边形形貌的板片状一水软铝石微晶(图 2C);相应地,在其 XRD 图中也显示了一水软铝石的(020)特征衍射峰(图 2F). 然而,在 165 °C 条件下,用水热法处理 12 h 后,样品的扫描电镜形貌和 XRD 图均与未处理的三水铝石相同,没有发现一水软铝石生成. 但在 175 °C 条件下,水热处理 12 h 后,形成了大量平行四边形板片状的一水软铝石微晶(图 2D~E). 相



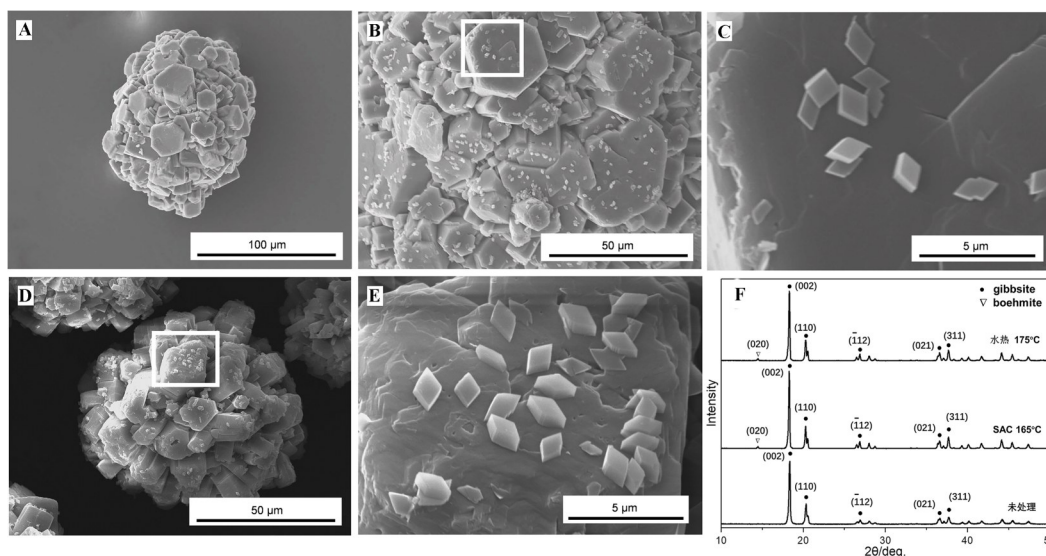
(A)细粒三水铝石的 SEM 图;(B)细粒三水铝石在水蒸气中转化成一水软铝石的 SEM 图;(C)细粒三水铝石在热水中转化成一水软铝石的 SEM 图;(D)细粒三水铝石和转化成一水软铝石的 XRD 图

图 1 细粒三水铝石转化成一水软铝石的 SEM 图和 XRD 图
Fig. 1 SEM images and XRD patterns of the boehmites transformed from fine-grained gibbsite

应地,在图 2F 上也显示了一水软铝石的(020)特征衍射峰,一水软铝石的形貌和分布与在 165 °C 下 SAC 方法处理 12 h 后的一水软铝石的特征相同.

我们的研究还表明,无论是 SAC 法还是水热法,不管是细粒的三水铝石还是粗粒三水铝石,随着温度的升高,从三水铝石向一水软铝石的转化速度都加快. 在给定温度条件下,随着时间的延长,一水软铝石晶体的生长发育过程为:半自形平行四边形板状晶体-自形平行四边形板状晶体-方糖状晶体,晶体发育逐渐完好^[17]. 因此,温度和时间是控制三水铝石向一水软铝石转化的关键因素.

2.2 三水铝石转化成一水软铝石的机制 在上述对细粒三水铝石转化成一水软铝石的实验中,未经处理的原料三水铝石的粒径多数为约 0.5 μm(图 1A),而生成的一水软铝石的粒径接近 2 μm(图 1B~C),后者约为前者粒径的 3~4 倍,显然这是一种获得更大粒径矿物的生长过程. 在粗粒三水铝石向一水软铝石转化的实验中,可以看到生成了具有平行四边形晶面特征的一水软铝石,与具有六边形晶面特征的三水铝石在形态上明显不同,而且是以三水铝石的晶面作为生长基点,显然是从流体(水或水蒸气)中结晶出来的(图



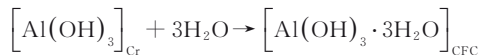
(A)粗粒三水铝石的SEM图;(B,C)在165℃水蒸气中恒温12 h后粗粒三水铝石的SEM图;
(D,E)在175℃热水中恒温12 h后粗粒三水铝石的SEM图;(F)粗粒三水铝石处理前和处理后的XRD图

图2 粗粒三水铝石处理前和处理后的SEM图和XRD图

Fig. 2 SEM images and XRD patterns of the coarse-grained gibbsite before and after processing

2C和图2E)。因此,本研究认为流体参与是三水铝石转化成一水软铝石的必要条件,这种转化受溶解-沉淀机制控制。

在水和水蒸气中,三水铝石的溶解有相关实验数据支持。譬如,Lopushan et al^[15]在高压釜中对粒径5~30 μm的三水铝石进行热处理,并使其转化成了一水软铝石,提出一水软铝石晶体的形成及生长受控于溶解-沉淀机制(Dissolution-Precipitation Mechanism, DPM)。该观点认为其转化过程包括在给定的热力学条件下三水铝石晶体的溶解、与水形成成晶配合物(Crystal-Forming Complexes, CFC),以及配合物在一水软铝石表面的堆置;在水蒸气中,三水铝石晶体表层铝原子(离子)可能发生水合反应,即:



由此形成了铝的电中性单核羟基水络合物(Hydroxyl-Aquacomplexes, HAC),且易被水蒸气溶解成CFC。Tsuchida^[18]利用水热法开展了三水铝石转化为一水软铝石的实验研究,对200℃条件下的反应溶液进行²⁷Al核磁共振谱测试,发现反应溶液中存在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子,其浓度与反应的时间呈正相关,这表明三水铝石在水热条件下被溶

解形成了 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,并通过 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的聚合-缩合作用(Polymerization-Condensation)形成了一水软铝石。因此,三水铝石在热水和水蒸气条件下转化成一水软铝石并非在固体状态下的脱水过程,与Panasyuk et al^[8]和Candela et al^[14]提出的三水铝石向一水软铝石的转化是一个固态过程的观点完全不同。

2.3 一水软铝石的形成机制对铝土矿中矿石矿物成因的启示 有关铝土矿矿床中矿石矿物的成因一直备受争议,三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石是如何形成的,三者之间有何成因联系,存在多种假说。

廖士范等^[19]研究发现,天然水中铝元素含量甚微($<2 \times 10^{-6}$),认为铝元素不可能溶解在正常酸碱度的天然水体中。也有研究认为,铝元素只能溶解在强碱(pH>10)或强酸(pH<4)溶液中,以离子或络合物形式存在^[20-22]。刘长龄^[2]认为铝土矿的形成除与物质来源、温度和压力有关外,更受Eh、pH、溶液浓度和成分的控制。其中,一水硬铝石形成于还原环境的碱性(呈针状)及酸性介质(呈柱状)中,三水铝石形成于氧化环境的酸性介质中,而一水软铝石形成于半氧化至半还原环境的弱酸性至弱碱性介质中^[23],大多数铝土矿中的

一水硬铝石是在成岩作用早期由凝胶老化结晶形成。李启津等^[4]发现,我国大多数一水铝石型(一水硬铝石和一水软铝石的统称)和少数三水铝石型铝矿由高岭石脱硅直接转变而来,显微镜下可见高岭石被一水硬铝石交代的现象,也可观察到橄榄石和黑云母转变成高岭石和高岭石脱硅形成一水硬铝石的现象,同时还发现长石和云母可直接转变为一水软铝石。在漳浦、文昌铝土矿床中发现,三水铝石沿着拉长石和辉石晶体生长,母岩结构保持完好,形成假辉绿结构,以此认为三水铝石是由介质溶液与母岩在固态下发生离子交换作用而形成。成矿母岩为玄武岩变化而来的三水铝石,无须经过高岭石这一转变过程。可见,一水铝石并非都是三水铝石脱水转变的产物,三水铝石也并非都由高岭石脱硅而成。此外,谌建国等^[22]研究发现,广西平果等地堆积在晚古生代碳酸盐岩地层上的铝土矿是三水铝石—一水硬铝石共生的大型矿床,其间三水铝石交代一水硬铝石,认为前者是后者通过进一步风化淋滤作用形成的。程东等^[3]通过对山西铝土矿矿床的成因研究后,认为山西铝土矿是堆积—沉积在碳酸盐岩古陆上的风化壳铝土矿,现今的一水硬铝石铝土矿是三水铝石铝土矿就位后,通过巨厚盖层的埋藏变质作用所形成,也就是说一水硬铝石是由三水铝石脱水形成的。总之,对于铝土矿中矿石矿物的成因和相互关系的认识存在诸多解释。

通常,铝土矿是在潮湿的热带-亚热带气候条件下地表风化作用的产物^[24],无论是现代风化作用形成的风化壳铝土矿床,还是古风化作用形成的古风化壳铝土矿床,都是与大气降水有关的风化作用的产物^[20]。但是,它们在矿石矿物组合上存在明显差别。譬如,在热带和亚热带地区形成的新生代风化壳红土型铝土矿的矿石矿物主要是三水铝石,或三水铝石和一水软铝石的组合,如几内亚、澳大利亚、巴西等国家的铝土矿。古风化壳型铝土矿床的形成年代久远,而且埋藏深度大,铝土矿矿物一般由一水软铝石或一水硬铝石组成,如地中海地区 and 中国的铝土矿。值得注意的是,地中海地区的铝土矿矿层之上常常为中生代的侏罗纪、白垩纪地层,少数为三叠纪地层,所以除了有一水软铝石外,还含有一定数量的一水硬铝

石。我国的铝土矿矿床主要分布在华北陆块和扬子陆块上,矿石都是早古生代风化形成的,其上覆为晚古生代地层,埋藏深度一般在 200~500 m 之间,最大埋深可达 760 m^[25],加之地壳又有一定的活化作用,铝土矿矿物主要(>99%)都是一水硬铝石。已有资料显示,新生代形成的铝土矿矿石矿物主要是三水铝石,中生代形成的铝土矿矿石矿物主要是一水软铝石,古生代形成的铝土矿则主要是一水硬铝石^[1,24]。蒋文钰等^[26]认为矿床形成之初的铝土矿组成矿物均为三水铝石,经受后变质成矿作用,则可能转变为一水软铝石或一水硬铝石。若以单一类型的含铝矿物为主的矿床可能是热液成因的。如在 Brother 活火山的蚀变岩中发现了一水硬铝石,这是较强酸性条件下和较高温度下(230~350 °C)水岩反应的产物^[23]。可见,现代风化作用/古风化作用、成矿时代早/晚,以及埋藏深度深/浅等地质条件决定了矿石矿物的种类和组合的差别。

鉴于上述分析和本实验研究,笔者认为铝土矿中一水软铝石的成因可能受控于溶解—沉淀过程。因为在本实验研究中使用的水为高纯水,pH 为 5.4,接近于天然水的特质。尽管转化的快慢与温度呈正相关,但低温也能发生三水铝石向一水软铝石的转化,只是转化速率较慢而已。实验研究的转化是以小时为计量单位的,无论是现代风化作用形成的风化壳红土型铝土矿床,还是古风化作用形成的古风化壳沉积型铝土矿床,矿石矿物受到的地质作用是以地质年代度量的漫长的转化过程。因此推测:风化作用过程中形成的三水铝石,在炎热、多雨的气候条件下,风化壳包含了粒间溶液或水蒸气;在交替的降水和蒸发过程中,可能引起三水铝石的溶解和一水软铝石的结晶沉淀,形成了以三水铝石与一水软铝石共生的矿物组合,并逐渐转化成以一水软铝石为主要矿石矿物的铝土矿。通过埋藏变质作用,即温度和压力升高,促使一水软铝石向一水硬铝石的转化,最终形成以一水硬铝石为主要矿石矿物的铝土矿。

3 结论

在水蒸气或热水中,三水铝石作为前驱体可以转化为一水软铝石,其转化机理为溶解—沉淀机

制. 在水蒸气中, 三水铝石更容易转化为一水软铝石, 相对于在热水反应体系, 其转化温度较低.

无论是在水蒸气中, 还是在热水中, 温度越高, 三水铝石向一水软铝石的转化速度越快; 延长反应时间, 有利于形成晶形完好的一水软铝石晶体.

基于矿床地质特征观察及本实验研究, 笔者认为铝土矿中的一水软铝石是通过溶解-沉淀途径由原生矿物三水铝石转化而来, 一水软铝石通过埋藏变质作用继而转化为一水硬铝石.

参考文献

- [1] 杨卉芃, 张亮, 冯安生, 等. 全球铝土矿资源概况及供需分析. 矿产保护与利用, 2016(6): 64—70. (Yang H, Zhang L, Feng A, et al. Study on general situation and analysis of supply and demand of global bauxite resources. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(6): 64—70.)
- [2] 刘长龄. 论铝土矿的成因学说. 河北地质学院学报, 1992(2): 195—204. (Liu C. On the theory of bauxite genesis. Journal of Hebei College of Geology, 1992(2): 195—204.)
- [3] 程东, 沈芳, 柴东浩. 山西铝土矿的成因属性及地质意义. 太原理工大学学报, 2001(6): 576—579. (Cheng D, Shen F, Cai D. Genetic attribute and geological significance of bauxite ores in Shanxi. Journal of Taiyuan University of Technology, 2001(6): 576—579.)
- [4] 李启津, 杨国高, 侯正洪. 铝土矿床成矿理论研究中的几个问题. 矿产与地质, 1996(1): 22—26.
- [5] 潘昭帅, 张照志, 张泽南, 等. 中国铝土矿进口来源国别研究. 中国矿业, 2019, 28(2): 13—17. (Pan Z S, Zhang Z Z, Zhang Z N, et al. Analysis of the import source country of the bauxite in China. China Mining Magazine, 2019, 28(2): 13—17.)
- [6] 许斌. 新形势下我国铝土矿行业发展战略. 轻金属, 2018(2): 6—8.
- [7] Mathieu Y, Lebeau B, Valtchev V. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions. Langmuir, 2007, 23(18): 9435—9442.
- [8] Panasyuk G P, Belan V N, Voroshilov I L, et al. Hydrargillite \rightarrow boehmite transformation. Inorganic Materials, 2010, 46(7): 747—753.
- [9] 王碧武, 奚龙, 杨虎, 等. 勃姆石在覆铜板中的应用研究. 印制电路信息, 2013(9): 13—15. (Wang B W, Xi L, Yang H, et al. The application study of Boehmite in CCL. Printed Circuit Information, 2013(9): 13—15.)
- [10] 张鹏, 彭龙庆, 沈秀, 等. 锂离子电池功能隔膜的研究进展. 厦门大学学报(自然科学), 2021, 60(2): 208—218. (Zhang P, Peng L Q, Shen X, et al. Research progress in the functional separator for lithium-ion battery. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2021, 60(2): 208—218.)
- [11] Wang H P, Xu B G, Smith P, et al. Kinetic modelling of gibbsite dehydration/amorphization in the temperature range 823~923 K. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67(12): 2567—2582.
- [12] Mishra D, Anand S, Panda R K, et al. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. Materials Letters, 2000, 42(1—2): 38—45.
- [13] Panda P K, Jaleel V A, Devi S U. Hydrothermal synthesis of boehmite and alpha - alumina from Bayer's alumina trihydrate. Journal of Materials Science, 2006, 41(24): 8386—8389.
- [14] Candela L, Perlmutter D D. Kinetics of boehmite formation by thermal decomposition of gibbsite. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31(3): 694—700.
- [15] Lopushan V I, Kuznetsov G F, Pletnev R N, et al. Kinetics of phase transitions of gibbsite during heat treatment in air and in water vapor. Refractories and Industrial Ceramics, 2007, 48(5): 378—382.
- [16] Alemi A, Hosseinpour Z, Dolatyari M, et al. Boehmite (γ -AlOOH) nanoparticles: Hydrothermal synthesis, characterization, pH-controlled morphologies, optical properties, and DFT calculations. Physica Status Solidi B, 2012, 249(6): 1264—1270.
- [17] Chen B, Xu X, Chen X, et al. Transformation behavior of gibbsite to boehmite by steam-assisted synthesis. Journal of Solid State Chemistry, 2018 (265): 237—243.
- [18] Tsuchida T. Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(11): 1759—1764.
- [19] 廖士范, 梁同荣. 中国铝土矿地质学. 贵州, 中国: 科技出版社, 1991.

- [20] 廖士范. 论铝土矿床成因及矿床类型. 华北地质矿产杂志, 1994(2): 153—160.
- [21] 柳建春, 黄宝贵. 红土型铝土矿中三水铝石的分离方法研究. 岩矿测试, 1995(3): 161—165. (Liu J C, Huang B G. An investigation on the separation of hydrargillite in reddle type aluymte. Rock and Mineral Analysis, 1995(3): 161—165.)
- [22] 湛建国, 刘云华, 许俊文. 广西两种三水铝石铝土矿成矿的差异性. 地学前缘, 1999(S1): 251—256. (Chen J G, Liu Y H, Xu J W. Differences of mineralization of two gibbsite bauxites in Guangxi province. Earth Science Frontiers, 1999(S1): 251—256.)
- [23] De Ronde C, Humphris S, Hofig T, et al. Critical role of caldera collapse in the formation of seafloor mineralization: The case of Brothers volcano. Geology, 2019, doi:10.1130/G46047.1.
- [24] 王庆飞, 邓军, 刘学飞, 等. 铝土矿地质与成因研究进展. 地质与勘探, 2012, 48(3): 430—448. (Wang Q F, Deng J, Liu X F, et al. Review on research of bauxite geology and genesis in China. Geology and Prospecting, 2012, 48(3): 430—448.)
- [25] 张文旭. 论山西省河东地区保德-兴县一带铝土矿资源特征. 华北国土资源, 2015(2): 85—88.
- [26] 蒋文钰, 代丽芬, 欧阳月娣. 铝土矿成因与矿石类型关系的探讨. 南方国土资源, 2013(1): 39—41.

(责任编辑 杨 贞)