

河南省永城芒山膨润土的试验研究

罗克济 邵国胜*

(机 械 系)

提 要

膨润土及其产品广泛用于石油、冶金、轻纺、陶瓷、化工、土木建筑和农药等国民经济的各个部门。在铸造生产中膨润土是配制型砂、芯砂和涂料的最基本粘结材料,因此它的性能好坏直接关系到铸件的质量和成本。

近廿年来,具有生产效率高、铸造尺寸精度和光洁度好、重量偏差小的高压造型新工艺获得了较快的发展,这种新工艺对选用优质膨润土作型砂粘结剂提出了更迫切的要求。本文对永城芒山地区发现的具有某些Na—Ca基膨润土特征的新矿点进行了较系统的试验研究。

前 言

膨润土(俗名又叫陶土)是一种以蒙托石为主要成分的粘土矿物,按其晶体结构和层间可交换阳离子的不同可分为钙基膨润土(可交换阳离子为 Ca^{++} ,又称钙蒙托石);钠基膨润土(可交换阳离子为 Na^+ ,又称钠蒙托石)。它们具有良好的粘结性、吸水膨胀性、可塑性、润滑性、阳离子交换性、吸附性和分散悬浮性……等。因此,它在国民经济中的用途越来越广泛,据资料⁽¹⁾报导:据不完全统计,到七十年代初膨润土及其制品在美国国民经济中已有24个领域获得了应用。

一、膨润土在工业上主要用途

近三十多年来随着对膨润土性能研究的日益深入,它在工农业生产中的应用也日益广泛,现在介绍其中主要方面:

(1) 在铸造生产中的应用

因为膨润土具有较好的胶体分散性,可以获得较高的型砂湿态强度和可塑性,是机械化造型的良好型砂粘结剂。特别是钠基膨润土具有较小的对水敏感性,热湿拉强度高、抗夹砂能力强⁽²⁾,型砂复用性好,型块不易坍塌,是近年来高压多触头造型线 and 无箱射挤压造型线的主要型砂粘结剂。据1974年资料报导:日本全年膨润土用量约45万吨,铸造消费占首位达37.1%。1979年我国第一机械工业部在浙江临安平山召开的铸造膨润土标准审定会估算我国年产膨润土约90万吨,铸造行业用量在30万吨以上。

(2) 在冶金工业上的应用

本文1983年10月收到

*参加试验工作的有:本院82届83届毕业生“膨润土课题组”。

用球团矿炼铁是瑞典人A.G. Anderson在1911年提出并获得专利,但在工业上的广泛应用是在1948年美国矿山局在直径 $D=0.915$ 米的半工业性试验高炉中获得令人满意的结果之后。采用球团矿可使低品位矿石经过磨细、精选,烧结后使含铁品位提高到62—68%,据美国和日本资料报导用烧结球团矿炼铁可节约熔剂和焦炭10—15%,使高炉生产率提高40—50%。因此使世界球团矿的产量从1955年的915万吨,猛增到1980年的近三亿吨⁽³⁾⁽⁴⁾。由于膨润土具有强烈的吸水作用、高度的分散性和粘结性能、阳离子交换能力强,故可以提高生球的湿态强度、调节原料水分、提高焙烧时的破裂温度,是目前烧结球团生产中应用较广、效果较好的粘结剂,如表1。

表1, $\phi 11-12.5$ 毫米球团加膨润土后性能对比

膨润土加入量 (%)	湿球落下次数 ($H=0.5$ 米)	湿球抗压强度 (公斤/个球)	干球抗压强度 (公斤/个球)
0	3.6	1.18	0.54
0.6	9.8	1.60	4.70

根据日本1974年资料:按球团原料种类和粒度的不同膨润土加入量为0.5—1.0%,全国用于生产球团矿的膨润土约占全国总消费量20%。我国自1978年浙江杭州半山钢铁厂用膨润土作竖炉球团矿粘结剂获得成功后,济南钢铁厂、萍乡钢铁厂等也相继开展了试验和推广。随着我国冶金工业的发展膨润土在炼铁球团中的应用也将迅速增长。⁽⁵⁾

(3) 在石油工业中的应用

由于钠基膨润土具有特别良好的水化膨胀能力,是近20年来新发展起来的石油钻井泥浆重要配浆原料。它可以使泥浆降低失水、提高粘度、控制切力、增加井壁的稳定性和提高钻井速度,从而减少油、气渗漏,提高油气井的产量。此外炼油厂还用它做石油裂化过程中各种油脂的滤色和净化剂⁽⁶⁾,还可以用它配制在 -55°C — $+180^{\circ}\text{C}$ 温度范围内工作的高级航空润滑脂⁽⁷⁾。因此石油工业也是目前世界上膨润土的最大消费者之一。

我国过去用于石油钻井泥浆的膨润土主要是从日本和美国进口。近年来华北油田、渤海油田和大港油田等均已试验成功并改用国产膨润土造浆。地质部、煤炭部所属一些石油钻机、水文钻机也陆续采用国产膨润土。

(4) 在化工部门的应用

目前不少造纸厂用膨润土作填充剂,可以增加纸张的光泽、减少透明度、使纸张柔软;油脂化学厂用它做日用肥皂的填充剂,可使泡沫稳定、增强去污能力、减少干缩变形;制造人造橡胶也常用它做填充剂。

(5) 在农业上的应用

在国外膨润土已被广泛用作各种粉状农药的载体,可增强农药与土壤的表面吸附,使药效提高;它还被用作混合肥料的添加剂,可以增加土壤的吸水保墒和吸附肥料的能力,起到延长肥效、改良土壤的效果。

此外,陶瓷、纺织印染、土木建筑等行业也广泛应用膨润土,这里就不一一列举。由于膨润土在国民经济各部门的应用日益增加,对其性能也提出了更高的要求。因此,积极开

展对膨润土矿产资源的试验、研究和开发工作，对加速我国的四化建设有着重要意义。

二、永城芒山膨润矿区概貌

根据资料^[1]介绍：永城芒山膨润土矿区座落在河南省永城县东北角的芒碭山上，属芒山公社离县城约33公里。矿区是两座小丘陵，东北的叫邵山，西南的叫徐山，南北宽约半公里，东西约有一公里，表面约有1—2公尺土石覆盖层，下面即为乳白色的膨润土。据河南省地质局地质11队1976年7月的勘探报告^[2]：该队为了寻找含碱玻璃瓷土，曾在徐山矿区钻探了563个孔点，钻探深度为20米，矿体远未钻透，延深不明。按钻深20米计算可采工业储量为：1047.87万吨。据当地群众反映：在两个小山坡周围打井时，深挖至十余丈仍是这种乳白的白土，越往深处越纯。如图1是从去掉浮土后在5—6米深的采坑中取的原矿，被水湿润时用手捻有滑腻感，还略带腊状光泽，风干后呈龟裂状。采坑中的积水略带碱性，具有一定的去污能力，农民常在其中洗衣服而不用肥皂。矿区西边约2公里有永城县至安徽省碭山县的柏油公路经过，产品经该公路向北17公里可与陇海铁路上的李庄火车站相接故该矿开采和运输条件都很方便。



图 1

我们在徐山和邵山周围的表面浮土下4—6米的采坑中先后取样10余个，其化学分析结果见表2。

表 2 永城芒山膨润土化学分析的结果

分析项目 送样号	化学分析结果(%)							备注
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
邵山1*	71.53	14.82	0.38	0.82	1.40	3.93	1.33	徐山1*、邵山1* 的耐火度委托洛阳 耐火材料研究所测 定结果为：1330℃ 和1490℃
邵山2*	73.41	13.72	0.24	0.92	0.45	4.06	0.66	
徐山1*	73.36	13.86	0.45	1.72	1.11	2.55	0.36	
徐山2*	71.58	17.26	0.25	0.16	0.15	3.42	2.06	
徐山3*	73.62	16.04	0.30	0.18	0.22	2.58	1.92	
徐山4*	73.64	14.35	0.25	0.95	0.31	5.09	1.08	
徐山5*	73.54	13.31	0.30	0.27	0.22	6.00	1.55	
徐山7*	71.46	15.50	0.48	1.26	0.18	5.03	1.55	
徐山10*	74.40	14.07	0.35	0.52	0.19	3.76	1.34	
徐山11*	70.98	15.38	0.68	1.73	1.25	2.81	0.86	

三、粘土矿物性能的试验研究

为了正确鉴别永城芒山膨润土,我们除了对原土进行化学分析外还对它进行了x—射线衍射、差热分析和电子显微镜照相。最后还对其各项铸造性能进行了试验研究。兹分别介绍如下:

(1) X射线衍射分析

x射线衍射分析是利用x射线通过晶体时发生衍射效应的特性来鉴别结晶物质的晶格构造特征。它是鉴别膨润土的交换性阳离子属性的重要手段之一。

据资料⁽¹⁰⁾认为:用x射线衍射法鉴别钠膨润土或钙膨润土时,其主要区别是粘土矿物的结晶结构沿C轴的晶层间距不同。尤其是底面反射强度最大的(001)面差别较为明显,可交换性阳离子为Na⁺的膨润土,其 d_{001} 值为 $12.5\text{\AA} \pm$,而交换性阳离子为Ca⁺⁺的膨润土,其 d_{001} 值为 $15.5\text{\AA} \pm$,介于 $12.5-15.5\text{\AA}$ 之间者可能为钙、镁、钠混合膨润土。另据资料⁽¹¹⁾介绍:在衍射角度的 2θ 内,其衍射线谱的峰形也有差别,交换性阳离子为钙的膨润土线谱的峰形高而陡峭,而交换性阳离子为钠的膨润土其线谱峰形则矮而弥散,峰脚较宽。图2为两种膨润土x射线衍射线谱的峰形特征示意图。

表3是河南永城芒山膨润土的晶层间距 d_{001} 值与国内外几种膨润土比较⁽¹²⁾、⁽¹³⁾、⁽¹⁴⁾。图3、图4和图5是河南永城芒山膨润土的x射线衍射线谱。从x射线衍射分析结果不难看出,尽管试样是在深度只有4—6米的采坑中取得,且未加提纯,杂质较多的情况下,其衍射线谱特征峰的衍射角 2θ 均出现在 6° 附近,晶层间距 d_{001} 值均在14—15之间,同时特征峰的峰形较矮而分散,且峰脚较宽。故该膨润土应属于钙—钠基混合膨润土矿。

表3 河南永城膨润土与国外几种膨润土比较

膨 润 土 产 地	美 国 怀俄明	浙 江 平山县	浙 江 仇山县	辽 宁 黑山县	河 南 信阳县	河南省永城县 芒山膨润土		
	钠 基 膨润土	钠 基 膨润土	钙 基 膨润土	钙 基 膨润土	钙镁基 膨润土	徐山 1*	徐山 10*	邵山 1*
晶层间距 $d_{001}(\text{\AA})$	12.3	12.50	15.6	15.3	14.0— 14.50	14.38	15.28	14.52

注: x射线衍射分析是委托北京地质局矿床地质研究所和河南省地质局实验室进行的。

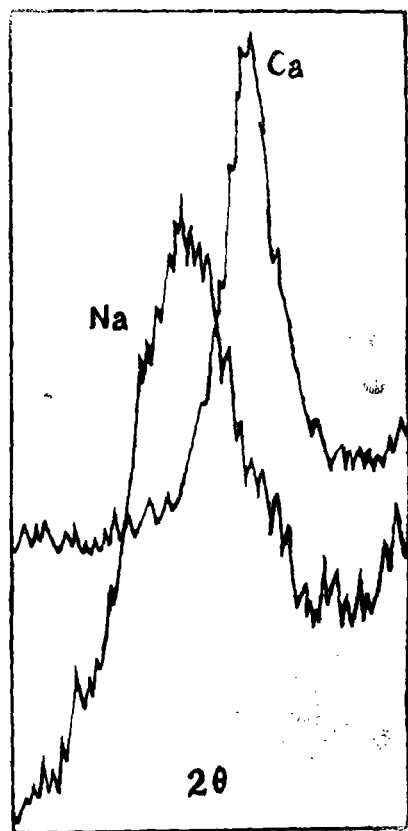


图2 Na基和Ca基膨润土x射线衍射线谱峰形特征⁽¹¹⁾

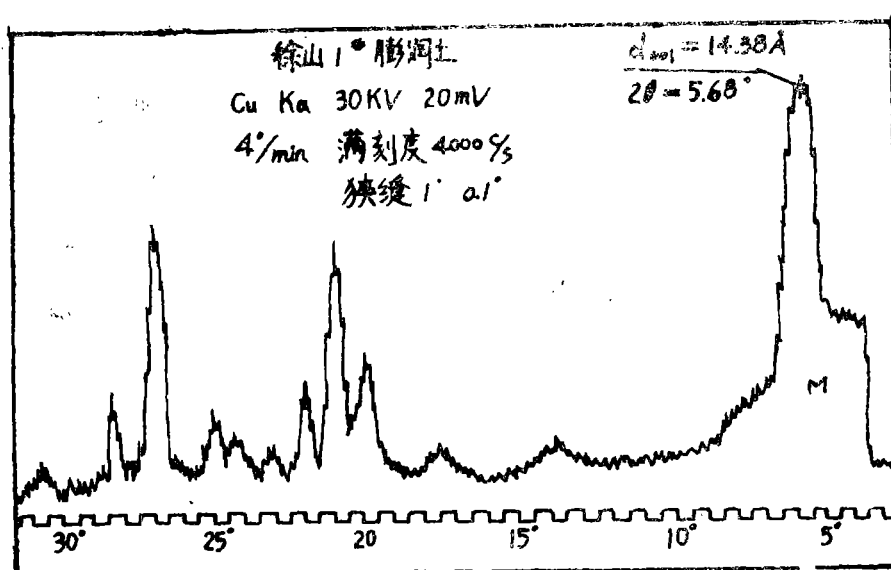


图3 徐山 1# 膨润土的 X 射线衍射分析线谱

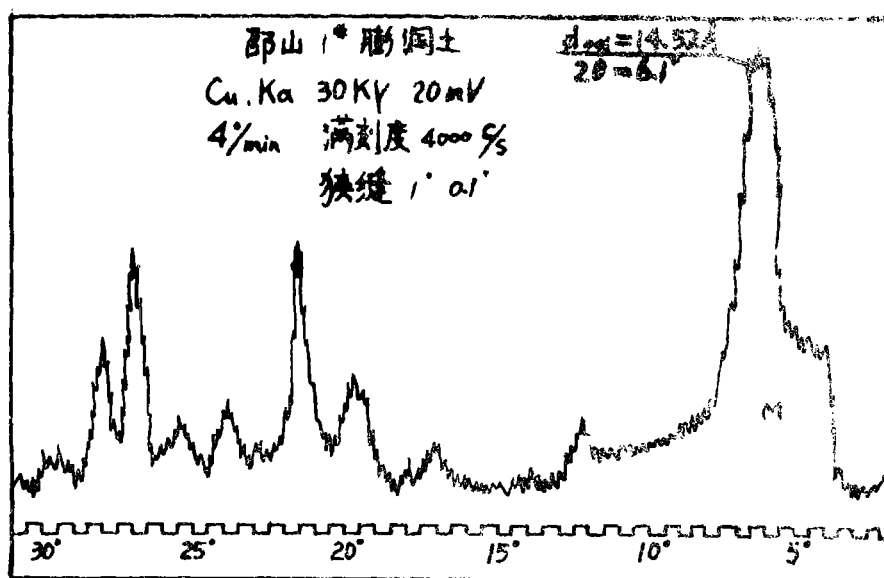


图4. 邵山 1# 膨润土的 X 射线衍射分析线谱

(2) 脱水失重分析和差热分析

粘土矿物为含水铝硅酸盐，如蒙脱石其结构分子式为： $(\text{OH})_4\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。当其加热时即失去水分，减失重量。各种粘土矿物都有自己特定的加热失重曲线，图 6 是河南省永城芒山膨润土的脱水失重曲线（北京地质部矿床地质研究所测定）和美国怀俄明天然钠基膨润土的脱水失重曲线^[13]相比较。它们有相近的脱水曲线。

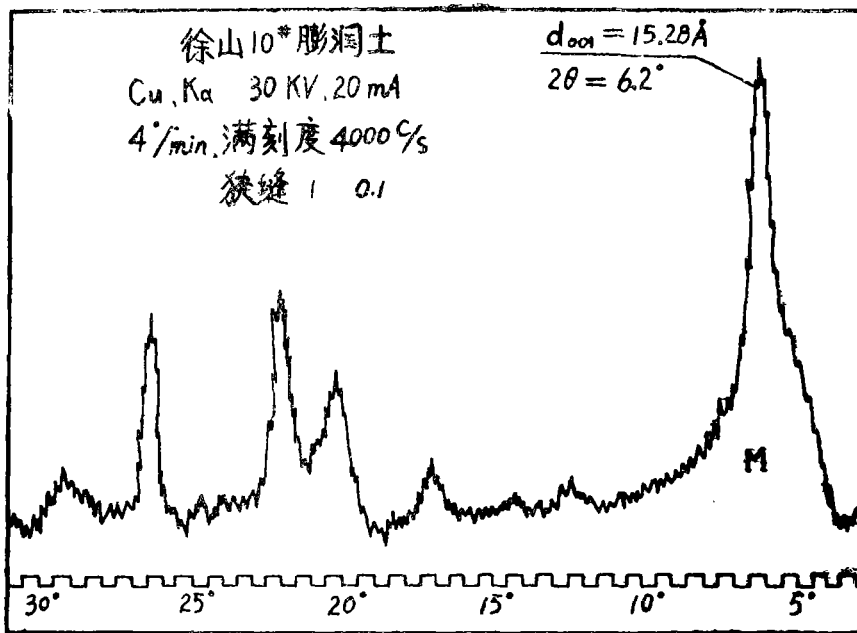


图5 徐山10*膨润土的X射线衍射分析线谱

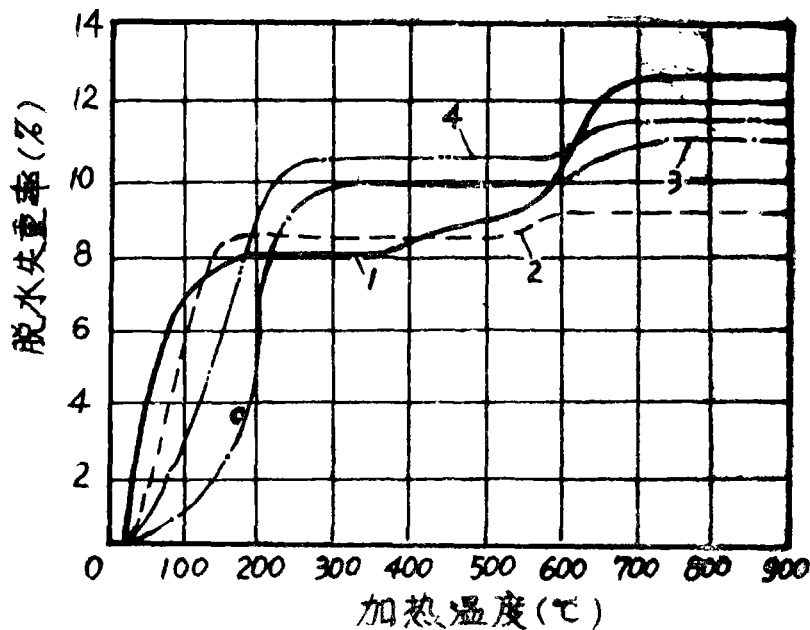


图6 河南永城膨润土与美国钠基膨润土的脱水失重曲线比较

- | | |
|---------------|-------------|
| 1、美国怀俄明钠基膨润土； | 2、邵山1*膨润土； |
| 3、徐山1*膨润土； | 4、徐山10*膨润土。 |

从图6的几种脱水曲线可以明显看出：第一个强的脱水阶梯发生在 $100^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间，是大量的层间水脱失结果；以后随着温度增加，曲线只徐缓上升，到 $500^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 为第二阶梯，曲线陡升是(OH)型的晶格水完全脱水。

差热分析法是鉴别粘土矿物的另一种重要手段。由于各种粘土的热效应特征(吸热谷和放热峰)不同，其差热曲线也有明显的差别，故它也被用于区别各种粘土矿物。图7是河南永城几种膨润土和美国怀俄明钠基膨润土差热分析曲线的比较。根据^[10·12·16·17·18]所

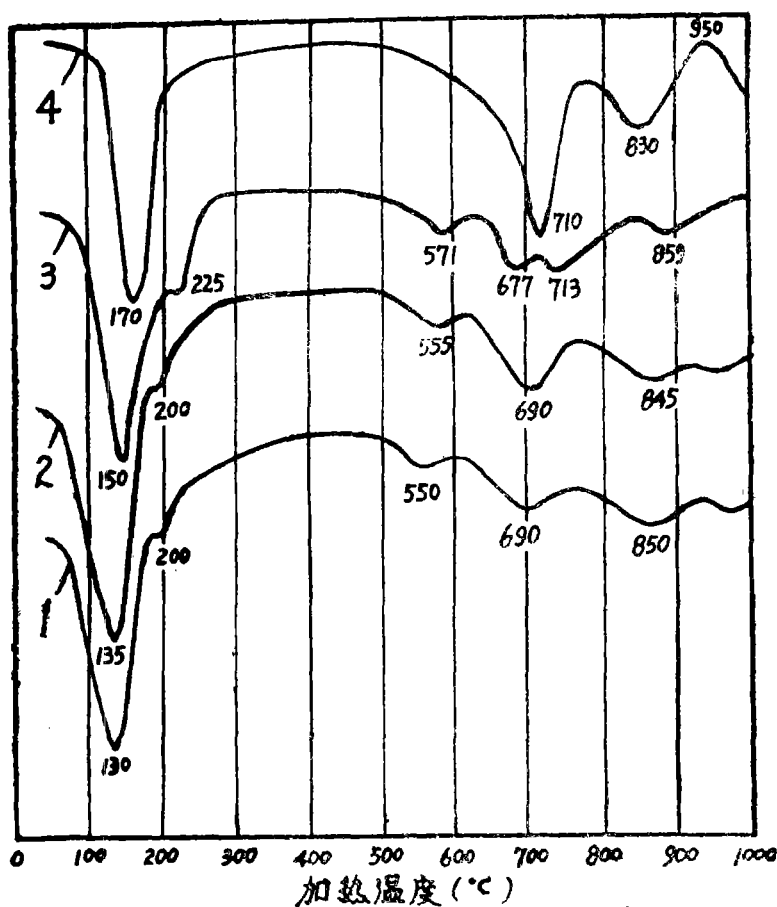


图7 各种膨润土的差热分析曲线比较

- | | |
|------------|----------------|
| 1、徐山1*膨润土； | 2、徐山10*膨润土； |
| 3、邵山1*膨润土； | 4、Wyoming钠膨润土。 |

载：蒙脱石的差热曲线通常有三个吸热谷和一个放热峰。对于层间可交换阳离子是以一价的 Na^+ 为主时，其差热曲线的第一吸热谷的谷形为单谷。而可交换阳离子是以二价的 Ca^{++} 或 Mg^{++} 为主时，其第一吸热谷多为复谷，且其吸热谷的面积一般都较大。从图7中可以看出采

自永城芒山三个采坑(坑深4—6米)的试样的第一吸热谷均为复谷,但其突肩位置较高,复谷浅小而不太明显,整个谷形与单谷相近;故这种粘土矿物中主要是由晶层间只吸附一层水分子的Na蒙脱石组成,但其中也含有晶层间可吸附两层水分子的Ca蒙脱石或Mg蒙脱石,所以永城芒山膨润土应属于钙—钠基或钙—镁基膨润土。

(3) 盐基总量和各阳离子含量的测定

测定粘土矿物的盐基总量和各种阳离子含量,通常是鉴别钠基或钙基膨润土的一种较直接的手段。Ю.Д.Позднеев^[10]认为膨润土的可交换盐基总量 $E_{总}$ 一般在40—150毫克当量/100克干粘土之间, $E_{总}$ 通常与其中蒙脱石含量成正比。并提出按表4所列各阳离子含量所占的百分比来划分钠基或钙基膨润土。铸造上使用的质量较好的膨润土其 $E_{总}$ 在70以上。

表 4、划分膨润土性质的各种阳离子含量

膨润土属性	各阳离子量占 $E_{总}$ 百分比(%)
Na基	$E_{Na^{+}} > 50 E_{总}$
Na—Ca基	$E_{Na^{+}} > 30\% E_{总}$, $E_{Ca^{++}} < 45\% E_{总}$
Ca—Na基	$E_{Na^{+}} > 30\% E_{总}$, $E_{Ca^{++}} > 45\% E_{总}$
Ca基	$E_{Ca^{++}} > 60\% E_{总}$, $E_{Mg^{++}} < 25\% E_{总}$

我们用醋酸铵淋洗法测定了永城芒山膨润土的盐基总量和各阳离子量,其具体试验装置和测定步骤见^[10]。所获得结果如表5。

表 5、几种膨润土交换性阳离子量的比较

试样编号 或 膨润土名称	盐基总量 $E_{总}$ 毫克当量/100 克干土	各交换阳离子量及占盐基百分比			备 注
		$E_{Ca^{++}}$	$E_{Mg^{++}}$	$E_{Na^{+}} + E_{K^{+}}$	
河南永城 徐山1*	78.18	45.36 58.01% $E_{总}$	8.90 11.3% $E_{总}$	24.52 31.36% $E_{总}$	
河南永城 徐山10*	72.60	42.80 58.9% $E_{总}$	15.55 21.4% $E_{总}$	14.45 19.9% $E_{总}$	
河南永城 邵山1*	62.38	38.35 61.5% $E_{总}$	10.5 16.8% $E_{总}$	13.59 21.9% $E_{总}$	
美国怀俄明 Na膨润土	131.0	29.5 22.5% $E_{总}$	2.9 2.2% $E_{总}$	98.6 75.3% $E_{总}$	摘自资料 (21)
苏联奥格蓝林 Na膨润土	95.6	23.0 24.1% $E_{总}$	19.0 19.8% $E_{总}$	53.6 56.1% $E_{总}$	同 上

(4) 电子显微镜照相分析:

应用电子显微镜可以较准确地鉴别粘土矿物。用悬浮液法制备的蒙脱石水悬浮液试样中,其颗粒在悬浮液中的分散状态、在电子显微镜下呈现的形态往往与其层间可交换阳离子的种类密切相关。对钠膨润土而言由于其层间可交换阳离子主要是一价的 Na^{+} ,故它在水中能形成十分稳定的悬浮液,颗粒被分散成很细薄的鳞片,有些甚至接近于单胞厚度的薄片。因

此，它们在电子显微镜照片上能呈现为分散性很高、勉强可以辨认的云雾状的细薄片。而层间可交换阳离子主要是二价的 Ca^{++} 或 Mg^{++} 的钙膨润土时，在水中就不易形成稳定的悬浮液，其颗粒多凝聚成粗大致密的集合体。在电子显微镜照片上则多呈现为大小不同、厚度不等的团块状或团絮状集合体^[22]。

为了鉴别河南省永城芒山膨润土的属性，我们委托地质部矿床地质研究所对取自三个不同采坑的试样进行了透射电子显微镜分析，图8、图9、图10是该所提供的电镜照片。从图片中可以看出：徐山1*的颗粒在水中的分散性较好，大部分呈半透明的云雾状薄片，但也有相当一部分是较厚的、团絮状的集合体，具有Na—Ca基膨润土特征。而徐山10*和邵山1*，则分散性较差，其颗粒多凝聚成粗大致密的团块状集合体，呈明显的钙基膨润土特征。



图8、徐山1*膨润土的电子显微镜照片26,400×（地质部矿床地质所摄）



图9、徐山10*膨润土的电子显微镜照片34,200×（地质部矿床地质所摄）



图10、邵山1#膨润土的电子显微镜照片34,400×(地质部矿床地质所摄)

(5) 粘土矿物的吸水率测定

粘土吸收水分后,重量增加的百分数称为吸水率。各种粘土矿物由于其结晶构造的不同吸水能力有很大差别,如蒙脱石的晶层间能吸收大量水分子,而高岭石则不能。故普通粘土2小时的吸水率一般都不超过100%,钙膨润土常在100%以上,而钠膨润土则可达200%。这种明显的差别也常被用来作为简直鉴别粘土矿物的手段。

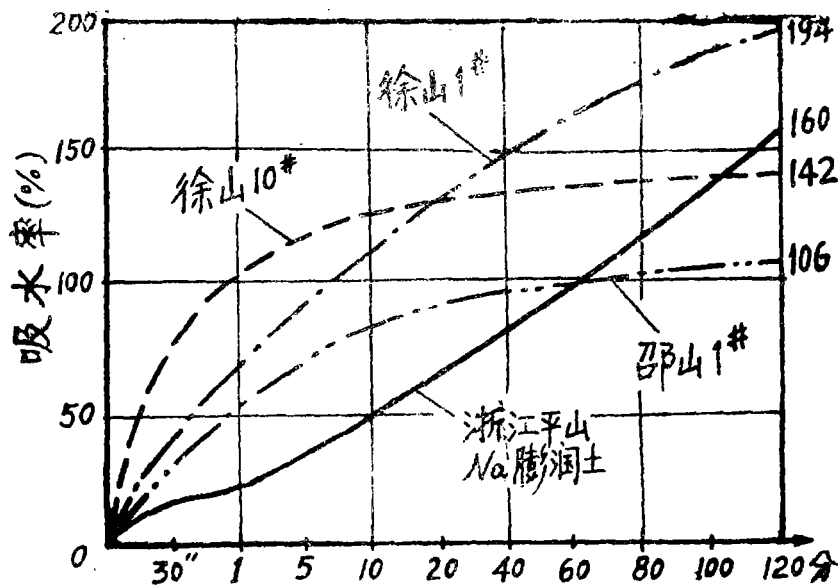


图11 几种膨润土的吸水率曲线

图11是几种膨润土的吸水率的测定结果。从曲线的比较中可以看出，徐山1*与浙江平山钠质膨润土较相近，不仅2小时的吸水率较大（分别为194%和160%），而且2小时以后吸水率仍在不断增加。而徐山10*和邵山1*不仅吸水率较低，而且吸水速度较快在40分钟左右吸水率就已接近饱和状态，显示了钙基膨润土的特征。

四、粘土的铸造性能试验

为了掌握永城芒山膨润土的各种铸造性能，我们分别测定了与铸造性能有关的各项理化特性和各种常规的铸造工艺性能。下面分别介绍试验结果。

（1）与铸造性能有关的理化特性

我们按一机部标准（JB438—63）和1977年11月临安会议通过的膨润土标准及试验方法（报批稿）分别测定了它们的吸蓝量、蒙脱石、胶质价、PH值和膨胀倍数，其结果详见表6。

表6、几种膨润土的理化性能比较

项 目 试样名称	吸蓝量 克/100克 干土	蒙脱石 含量 (%)	PH 值	胶 质 价 (%)	膨 胀 倍 数	备 注
徐 山 1 *	38.5	87.5	8.1	58	11.5	
徐 山 10*	29.3	66.6	7.6	48	10	
邵 山 1 *	28.0	63.6	6.8	47	7.5	
河南信阳	36.6	83.2	7.1	68	12	《铸工》1978.No.1
浙江平山	27	61.4	9.5	100	29	《铸工》1976.No.5
浙江仇山	26	59.1	6.4	45	10	同 上
美国怀俄明	29	65.9	8.8	100	—	资料〔21〕
苏联奥格蓝林	—	—	8.6	100	—	同 上

（2）型砂铸造工艺性能试验

根据永城芒山膨润土一系列的矿物性能和与铸造有关的理化特性的试验研究结果，有充分理由认为永城芒山膨润土矿是我国豫东地区一座很有开发价值的优质钙—钠基或钙—镁基钠膨润土矿。（由于我们这次取样深度只有4—6米，1976年河南省地质局地质11队在寻找含碱玻璃瓷土时也只进行了深度为20米钻探，矿体远未钻透，延深不明。1983年夏季河南省科委已同意委托省地质局进行深度为200米左右的深部勘探）。为了做好开发前期的准备工作，我们还针对高效率的高压造型用型砂特点，对永城芒山膨润土的各项铸造工艺性能进行了测定。型砂配方和试验结果如表7。

表 7 几种膨润土配方及工艺性能

项 目 膨润土 种 类	型砂配方(%)			型砂工艺性能(三锤法)				
	标准 砂 sc50/100	膨 润 土	加 水 量	试 样 重 量 (克)	湿压强 公斤/厘米 ²	干压强 公斤/厘米 ²	热湿拉 克/厘米 ²	透 气 性
徐山1*膨润土	100	5	3	160	0.39	5.28	18.2	193
徐山10*膨润土	100	5	3	165	0.35	2.63	12.5	148
邵山1*膨润土	100	5	3	165	0.31	3.21	10.7	136
美国怀俄明钠土	96	4	3.5	160	1.05	9.17	—	135
浙江平山钠土	95	5	4	—	0.34	8.6	21.7	167

注: 美国怀俄明钠土和浙江平山钠土资料来源同表6。

五、浇注试验结果

为了进一步考察永城芒山膨润土所配型砂的抗夹砂性能, 我们采用了 D. Boenisch 和 W. Patterson 提出的用于观察夹砂时间和综合评定型砂抗夹砂能力的夹砂试块浇注试验。试块尺寸及浇注方法见资料^[23]。

浇注用型砂配方为: 吉林省大林标准砂(4S100/50)95%; 被试验膨润土5%; 外加水为4%; 煤粉6%。砂型表面硬度约85左右。浇注是在实验室用国产GP60—CR13型高频感应电炉熔炼的HT20—40铁水浇注的。图12是试块的浇注结果。

上型面

下型面

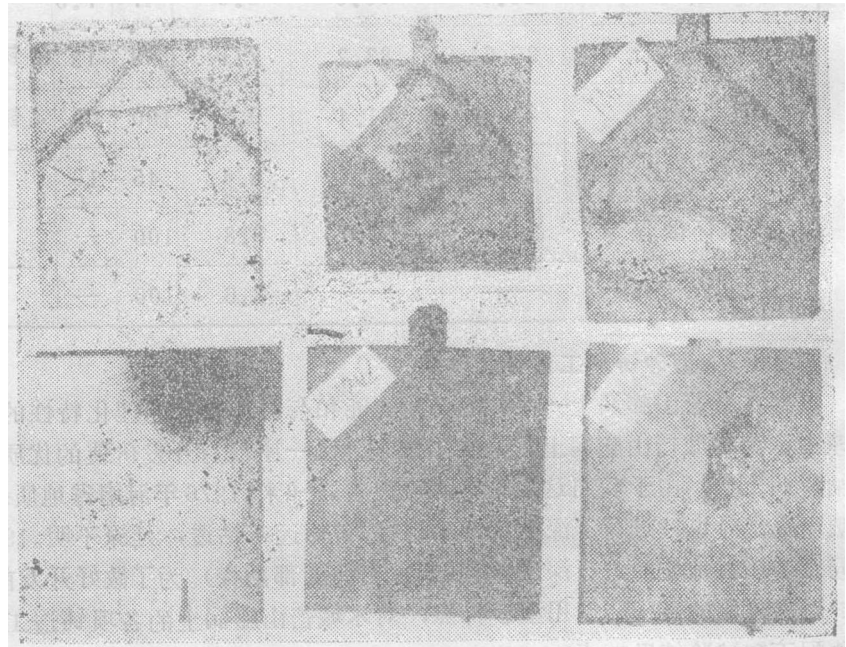


图12、夹砂试块的浇注结果

粘土编号	徐山1•	徐山10•	邵山1•
砂型硬度	82—85	82—85	82—85
浇注温度(°C)	1450	1420	1410
浇注时间(秒)	44.2	59	37.2

六、结 论

通过以上一系列试验结果,我们认为永城芒山膨润土矿是很有开发前途的优质膨润土。根据国内外已开发的钠基膨润土矿其埋藏深度均在100米以上,而我们所有样品均从4~6米的采坑中取得,它们的不少矿物性能和工艺性能已接近钙—钠基膨润土的指标。为此建议河南省有关部门尽快组织力量对该矿做进一步的地质详查,为今后的开发利用提供可靠的地质勘探资料,为我国铸造、冶金、石油、等部门提供更多更好的优质膨润土。

参 考 文 献

- [1]、地质部情报所非金属组：国外膨润土资源及其利用概况。1979。
- [2]、W.R.Roberts: BCIRA Journal, Vol.9, No.3, 1961, p.327—346
- [3]、一丁编译：国外球团矿生产概况，冶金部黑色金属矿山设计院，1977。
- [4]、付菊英：影响烧结球团成球过程的主要因素，《烧结球团》1982, No.2。
- [5]、张志勋：我国球团矿技术的发展，《烧结球团》、1982, No.4
- [6]、华东石油学院、胜利油田编：钻井泥浆，石油工业出版社，1977, p.11—13
- [7]、石油化工科学院编：润滑油，石油工业出版社，1982, 第124—126
- [8]、河南省科技情报所、河南省机械局科技处：河南省铸造原材料调查报告，1977年9月，p.94—95
- [9]、河南省地质局地质11队：《河南省永城县徐山含碱玻璃瓷土（花岗斑脱岩）的勘探报告》，1976年7月。
- [10]、彭琪瑞等著：中国粘土矿物研究，科学出版社，1963, p.49—51。
- [11]、H.A.Stephens等：《Brit.Foundryman》Vol.61, 1968, No.5, p.202—219
- [12]、须藤俊男：粘土矿物，科学出版社，1959, P.35—70
- [13]、浙大铸工教研室：浙江临安平山钠基膨润土研究，《铸工》1976, No.5, p.1—8
- [14]、郑州工学院、罗克济：信阳膨润土试验和应用，《铸工》，1978, No.1, P.1—5。
- [15]、F.Hofman: 《Brit.Foundryman》、Vol.52, 1959, No.4, P.161—170
- [16]、R. E. 格里姆：粘土矿物学、地质出版社，1960。
- [17]、C.A.Sanders等：《Transaction AFS》、Vol. 75, 1976, P. 408—427
- [18]、辽宁省地质局中心实验室：矿物差热分析，地质出版社，1975, P.201—235
- [19]、B. Д. Цоцнев: 《Литейное производство》，1966, No.8, P. 16—19
- [20]、中国科学院林业土壤研究所：《土壤通报》，1965, No. 2, P.31—34。
- [21]、A.A.Горшков: Теория формирования, Москва, 1961, P. 24—38
- [22]、张天乐、王宗良：中国粘土矿物的电子显微镜研究、地质出版社，1978
- [23]、郑州工学院罗克济：石英长石砂抗夹砂性能研究，《铸工》1980, No. 3。