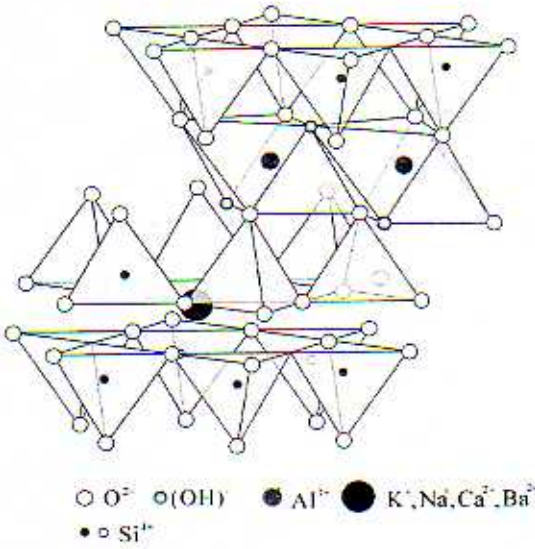
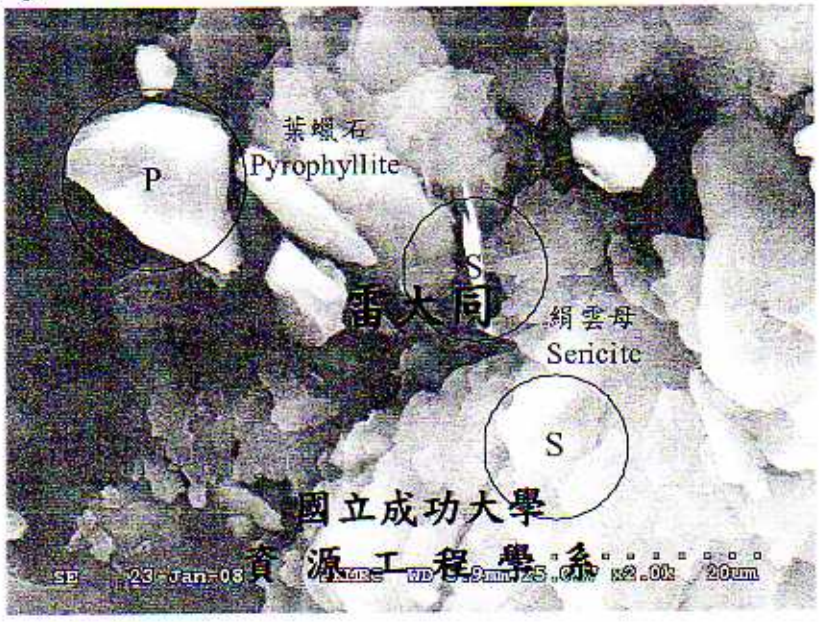
升等教授代表作



向陽絹雲母合成沸石及相關衍生礦物與片狀矽酸鹽礦物之改質研究

（論文集）





雷大同

中 華 民 國 一〇〇 年 七 月 十 日

前　言

代表作之研究緣起、目前成果及展望

台灣地區礦產資源不豐，金屬礦物過去以銅、金為主，但經百年餘之開採，已經耗竭，惟非金屬礦物資源尚稱可觀，以大理岩、蛇紋岩、矽砂、白雲岩及絹雲母為最大宗，儲量分別為大理岩 3000 億噸、蛇紋岩 20 億噸、矽砂 2 億噸、白雲岩 1 億噸及絹雲母 3000 萬噸(魏稽生、譚立平，臺灣經濟礦物第二卷 臺灣非金屬經濟礦物，88 年)。這五大非金屬經濟礦物是工業生產的重要原料，其中大理岩是生產水泥之原料，蛇紋岩用於煉鋼作造渣劑，矽砂是生產玻璃的原料，白雲岩亦可作煉鋼造渣劑，絹雲母則是紙、塑膠、橡膠、油漆等之填充料。

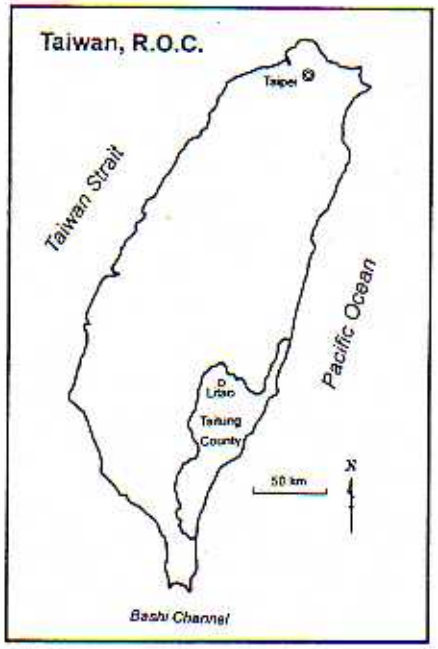
絹雲母雖在台灣五大非金屬礦產資源中儲量最小，但因其在工業產品中相較其它四類尚屬高單價者，故其重要性不減。在此要特別強調，全世界之雲母年產量亦僅為 30-40 萬公噸，下表為美國內政部地質調查所(USGS) 2009 年所編礦物年報(Minerals Yearbook) 中，世界雲母產量之歷年統計，由數據可知中華民國台灣地區

MICA: WORLD PRODUCTION
(Metric tons)

Country	2005(名次)	2006(名次)	2007(名次)	2008(名次)	2009(名次)
阿根廷	4,101 (10)	6,233 (7)	10,171 (6)	8,790 (6)	8,668 (6)
加拿大	17,500 (4)	17,500 (5)	18,000 (5)	17,000 (4)	15,000 (5)
芬蘭	9,473 (7)	8,097 (6)	8,000 (7)	8,000 (7)	8,000 (7)
法國	10,000 (6)	20,000 (4)	20,000 (4)	20,000 (5)	20,000 (4)
南韓	36,623 (3)	30,356 (3)	42,385 (3)	49,474 (3)	27,087 (3)
印度	3,700 (11)	3,900 (11)	3,900 (1)	4,000 (10)	4,100 (10)
馬來西亞	4,542 (9)	5,152 (8)	6,118 (8)	5,593 (8)	4,323 (9)
俄羅斯	100,000 (1)	100,000 (2)	100,000 (1)	100,000 (1)	100,000 (1)
西班牙	10,000 (5)	4,496 (10)	4,500 (9)	4,500 (9)	4,500 (8)
中華民國	**8,608 (8)**	**4,841 (9)**	**3,387 (11)**	**3,179 (13)**	**557 (16)**
美國	78,100 (2)	110,000 (1)	96,600 (2)	84,000 (2)	50,100 (2)
其它國家(略)					
Grand total	**359,000**	**385,000**	**387,000**	**379,000**	**315,000**

之雲母產量，在 95 年以前是居世界前 10 名內，民國 98 年莫拉克颱風造成礦區重大損害，產量突減，而使名次大幅落後。由這個數據觀之，台灣地區麻雀雖小，但是賦存有這個得天獨厚之資源，且能在世界舞台佔有相當的地位，應是吾等從事資源工程教育、研究的人員之最大鼓舞。下面將詳細說明申請人代表作之研究緣起、目前成果及展望。

台東縣海端鄉利稻村西北方約 2 公里處至向陽地區之間，賦存有相當龐大的絹雲母礦，係成連續性之層狀礦層，為台灣省唯一自片岩中生產雲母粉之礦區，稱為向陽絹雲母礦。向陽絹雲母礦屬於絹雲母–葉蠟石–石英片岩型礦床，為高鋁、高矽地質環境下的產物，是中性至酸性火山岩受到熱水淋濾的作用造成(陳其瑞，台東縣向陽雲母礦成因之初步研究，經濟部中央地質調查所特刊 3 號，161-169 頁，民國 73 年。)。本礦區之雲母礦床，以雲母含量 25%計算，總儲量為 3,000 萬噸，可採礦量約為 1,500 萬噸，是中華民國台灣地區目前最具經濟價值之工業礦物之一。原礦經洗選後，雲母粉成品含絹雲母約 52%，另一共生礦物為葉蠟石。



絹雲母(sericite) 分子式為 $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ 為層狀矽酸鹽礦物，屬單斜晶系，化學組成及物理性質與白(鉀)雲母及鈉雲母相同，僅粒徑極為細微，呈銀白色細鱗片狀結晶，因具有絹絲光澤，故稱為絹雲母。絹雲母之單位層由上、下二個矽氧四面體片夾一個鋁氧八面體片組成，屬於 2:1 型的層狀矽酸鹽礦物。四面體片中的矽有四分之一被鋁置換，缺少的正電荷以層間的陽離子，如 K^+、Na^+、Ca^{2+}等中和。絹雲母因具有抗紫外線、耐熱、絕緣、機械強度、化性安定、絹絲至珍珠光澤等物理化學特性，在橡膠、塑膠、造紙、塗料、防火隔熱材料、電絕緣材料、化妝品等方面有廣泛用途，目前向陽絹雲母係應用於傳統工業，作為填充料之用。葉蠟石(pyrophyllite) 分子式為 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$，亦屬於 2:1 型的層狀矽酸鹽礦物，屬單斜晶系，每單位結構由兩個矽氧四面體片夾一個鋁氧八面體片組成。葉蠟石具有珍珠光澤，斷口參差狀，解理完全，有脂滑感，外觀似滑石，硬度 1～2，絕緣、絕

熱性佳，化學性質穩定，耐火強度 SK8-10(>1700℃)，耐腐蝕性良好。主要用於耐火材料、陶瓷原料，亦用於造紙、橡膠填料、化妝品、油漆、屋頂材料等方面。

絹雲母的單位層厚度(即單位晶室之 c 軸長)為 2 nm，屬於奈米範圍，如能以層為單位剝開並插層，可製備成為有機/無機奈米複合材料。此種剝開技術已成功應用於同屬層狀矽酸鹽礦物的膨潤石類黏土礦物，如蒙脫石、蛭石等。蒙脫石的剝開插層工作，是將純化後的蒙脫石與陽離子界面活性劑混合，陽離子界面活性劑會取代層間之鈉或鉀離子，而成為插層處理之有機黏土。插層後之有機黏土乾燥後，與適當耦合劑及有機聚合物單體混合，可進行聚合反應及剝離程序，即成有機/無機奈米複合材料，可展現各種卓越的物理化學性質，可應用於電子元件的絕緣體，電池材料，膨潤、分散複合材料，吸附劑與離子交換劑，工程塑膠等。

向陽絹雲母礦經開採洗選後，主要組成礦物為絹雲母及葉蠟石，二者重量比例約為 3：2，由於絹雲母層間有鉀或鈉離子，是理想的插層候選礦物，而首要之務是要將絹雲母之含量提高。提高絹雲母含量，可以利用物理方法將葉蠟石與絹雲母分離，此即選礦所採用的方法，但絹雲母及葉蠟石均為粒徑微細之礦物，對於細微粒徑之礦物，一般物理方式之礦物處理技術效率不高。因此，另一思考方式為利用化學方法將葉蠟石轉換為絹雲母，則品質亦可提昇，化學方式成本較高，但若經處理提純後之絹雲母能再繼以插層處理，使最終產物能具備特殊之功能，如此可達到提昇礦產品質，並提高總體經濟價值，亦為可行之途。

本代表作之研究即基於此目標而設定研究方法及步驟，最初以物理分級方法處理，雖得知絹雲母集中於細粒部份，葉蠟石集中於粗粒部份，若以 10 μm 為分級粒徑，粒徑細於 10 μm 部份，重量佔 80%，絹雲母含量可提高至約 74%；而粒徑粗於 10 μm 部份，重量佔 20%，葉蠟石含量亦可提高至約 70%，繼之以浮選處理，然仍無法達到理想的 90%以上純度，因此轉向思考化學改質的方法。

化學改質設定有二項目標，一為將葉蠟石轉換為雲母，另一為以一價陽離子置換絹雲母中的層間鉀離子，為下一步之插層工作做準備，此二目標可用同一溶液條件，即將絹雲母礦置於一高濃度之鋁離子及一價陽離子(鋰、鈉、鉀、銨)溶液環境中，在高溫高壓，即水熱條件下，促使鋁離子進入葉蠟石晶格取代部份矽，同時間一價陽離子亦進入晶格平衡電荷，此外如果是鋰、鈉、銨離子，亦有可能取代絹雲母晶格中的鉀離子，因此初期研究，均致力於此類之實驗，而檢驗的方式則是對產物進行 XRD 晶相測定，及化學分析有多少一價陽離子進入晶格，及有多少鉀離子進入溶液，然均無符合目標之結果出現。由於結果不理想，在反向思考的直覺下，改為試加含 SiO_3^{2-} 陰離子的 Na_2SiO_3 進行實驗，結果出乎意料之外，鉀離子大量溶出，進入溶液，彼時甚至以為絹雲母已反轉成為葉蠟石，此「結果」雖與原設定目

標不符，但亦不失為獲得一礦物轉換的新方法，惟繼續深入分析，發現形成的新礦物並非絹雲母或含其它陽離子之雲母，而是沸石礦物類中的方沸石，研究方向至此轉離原設定之目標，而改變為方沸石的合成及利用，這是本代表作研究的緣起。

目前，以絹雲母合成方沸石的合成條件已完全確定，且申請中華民國專利，已獲核准，研究範圍亦自合成方沸石，擴大至合成似長石類礦物中的方鈉石及鈣霞石，此二礦物之結晶結構與沸石相同，所以功能及用途亦是多方面的，目前進行的研究有羣青顏料的合成，除水膜的製備，及除氟、溴陰離子功能提昇等，題材豐富，範圍無限廣闊。此外合成沸石之起始原料亦擴展至與絹雲母具有相同結構、相似組成之伊萊石，後者在水庫淤泥及台灣南部上新、更新世之古亭坑層泥岩(大家熟悉的「月世界」景觀)中普遍存在，證實伊萊石與絹雲母亦有類似之合成反應結果，惟因石英含量高，合成沸石之純度尚非完全滿意。申請人在結語前願再強調，代表作研究的對象－絹雲母及葉蠟石均屬層狀矽酸鹽礦物，而層狀矽酸鹽礦物在礦物界是最有趣且最有研究價值的礦物，其原因有二：一是層狀矽酸鹽礦物大多數屬三元礦物，亦即由三個元素組成；另一則是層狀矽酸鹽礦物的固溶性質普遍，亦即只要離子價數、大小在容許範圍內，均可自由置換，此二特性使層狀矽酸鹽礦物稍加調配混合，或提供特別溶液環境，即可合成包羅萬象的其它礦物。而申請人除在已有基礎的絹雲母、葉蠟石之研究繼續精進外，已進一步擴大將目標設定在台灣五大非金屬礦物的另一層狀矽酸鹽礦物，即蛇紋岩之轉換改質，且已經站在研究的起飛線上蓄勢待發，很快即將騰空而起。

結語

天然礦物資源具有耗竭的特點，為維持人類文明持續發展於不墜，應儘量減省天然資源的採取，因此不論資源豐富或資源缺乏的國家，均應致力於資源利用、礦物改質、礦物合成等方面之研究及實用化，這是傳統資源工程之外，未來可以馳騁活躍的新領域。「資源」的新觀點即是，將礦物資源自傳統原料供應者的角色脫離，而成為性質利用者，譬如：磁鐵礦傳統是鐵礦砂，是煉鐵煉鋼原料，然而從另一個觀點來看，磁鐵礦的磁性使其成為磁性流體(或變形磁鐵)不可或缺的主角，而外太空探險的得以實現，是磁性流體的發展或磁鐵礦從原料轉變為性質利用者後的成果，實為新「資源」觀點下的具體實例。絹雲母作為原料僅是填充料，然經過簡單的轉換，成為沸石及似長石類礦物後，其用途變為更加開闊、價值更為提昇。礦物資源的精緻化、高值化、減省化、永續化是從事資源教育、研究人員的光榮任務，而申請人有幸能從事此任務，不僅義不容辭，且樂在其中。