

漳平大琛高岭土的矿物学研究

张开瑞 黄进所 黄理跃 蓝心仁

(化学系)

福建漳平大琛高岭土矿经闽东南地质大队初步查明为一风化型矿床,成矿母岩为花岗斑岩。本文所用高岭土样品采自矿区地表有代表性地段,样品过 320 目筛后再用水细淘,取细淘后的细粒组分进行 x 射线衍射分析、红外吸收光谱分析及差热分析,并拍摄透射电子显微镜照片,以研究其主次要矿物成分及矿物特征,对其成因作粗浅的探讨。

一、X 射线衍射图谱分析

非定向天然样品用 CuK α 辐射得到 x 射线衍射图谱如图 1 所示。现把图中各衍射峰的衍射角 2θ 值及其相对应的面网间距 d 值、相对衍射强度 I 列于表 1。表中符号 S 代表强, m 代表中强, w 代表弱, vw 代表极弱。

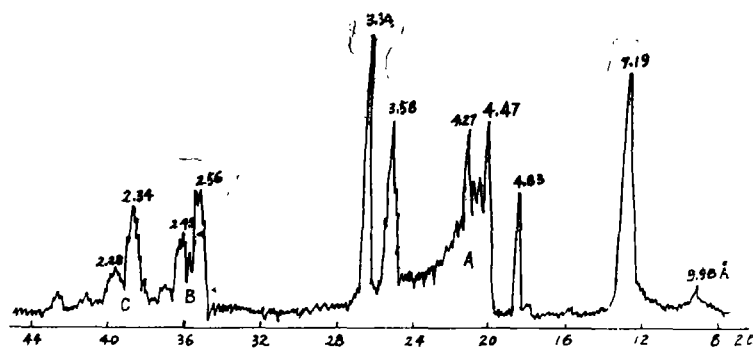


图 1 大琛高岭土 x 射线衍射图

高岭石的特征衍射峰 $d(001)7.19\text{ \AA}$, $d(020)4.47\text{ \AA}$, $d(002)3.58\text{ \AA}$ 均较强,峰形尖锐,衍射图中的 A 区域 ($4.47\text{ \AA} \sim 4.13\text{ \AA}$) 高岭石的四个峰 $d(020)$, $d(1\bar{1}0)$, $d(11\bar{1})$, $d(1\bar{1}\bar{1})$ 分裂清晰, B 区域 ($2.56\text{ \AA} \sim 2.49\text{ \AA}$) 的三个峰分裂也较清晰, C 区域 (2.37 \AA) 也可见分裂成三个峰。因此可以断定主要矿物为高岭石。但 $I(020)$ 较强,且 $d(001)$ 基面反射峰的低角度区稍缓,说明有一定量的多水高岭石存在。

A 区域分裂为四个峰,说明高岭石基本上属于有序,但 $I(11\bar{1})$, $I(1\bar{1}\bar{1})$ 很弱,峰

形宽, C 区域的三个峰中 $d(003)2.37 \text{ \AA}$ 、 $d(131)2.28 \text{ \AA}$ 强度也很弱且峰形扩散, B 区域的 $d(1\bar{3}0)2.56 \text{ \AA}$ 、 $d(13\bar{1})2.52 \text{ \AA}$ 、 $d(1\bar{3}\bar{1})2.49 \text{ \AA}$ 峰形较宽, 对称性差, 这些都显示主要矿物高岭石虽基本上属于有序, 但可能在 b 轴方向上存在变位(b 轴无序)。

除高岭石、多水高岭石之外, 石英的 $d(101)3.34 \text{ \AA}$ 、 $d(100)4.27 \text{ \AA}$ 衍射峰强而尖锐, 三水铝矿的 $d(002)4.83 \text{ \AA}$ 、 $d(110)4.33 \text{ \AA}$ 衍射峰也很突出, 强度中等。伊利石的 $d(001)9.98 \text{ \AA}$ 、 $d(002)4.98 \text{ \AA}$ 虽较弱但很清楚。

表 1 大琛高岭土 X 射线衍射数据

2 θ (度)	d(Å)	I	2 θ (度)	d(Å)	I
8.85	9.98	w	35.01	2.56	m
12.3	7.19	s	35.5	2.53	w
17.82	4.98	vw	35.95	2.49	m
13.85	4.83	m	36.6	2.45	w
19.85	4.47	s	37.9	2.37	w
20.3	4.37	w	38.5	2.34	m
20.5	4.33	w	39.4	2.28	w
20.8	4.27	m	41.15	2.19	w
21.3	4.17	w	42.51	2.12	w
21.5	4.13	w	45.68	1.98	w
24.85	3.58	s	46.85	1.94	w
27.65	3.34	s	50.19	1.82	w

二、差热曲线分析

大琛高岭土的差热曲线如图 2 所示。曲线上出现四个峰: 73°C 弱的吸热谷、 300°C 弱但尖锐的吸热谷、 575°C 强的吸热谷、 1008°C 狭窄尖锐的放热峰。 575°C 中温吸热谷及 1008°C 高温放热峰分别为高岭石的脱 OH 吸热谷及再结晶(晶相转变)放热峰。中温吸热谷强度大而尖锐, 形状基本上对称, 谷的温度比结晶完好的高岭石低 25°C , 根据任磊夫的意见这一温度是有序高岭石与无序高岭石的分界线^[8], 说明本样品的高岭石是处于有序与无序的中间状态。

在中温吸热谷之后, 基线有微弱的徐缓上升趋势, 在 1008°C 放热峰之前有一很微弱的吸热谷, 这被认为是高岭石结晶较好的标志。而 1008°C 放热峰虽然尖锐、狭窄, 但高度较小, 这又表明高岭石结晶程度不太完美, 或样品中含有较多杂质。

575°C 吸热谷虽基本上对称, 仍可看出谷的高温一侧比低温一侧稍陡, 同时 73°C 弱的吸热谷的存在, 这些特征表明样品中含有少量多水高岭石。

300°C 弱但尖锐的吸热谷是铁的氧化物或三水铝矿, 根据化学分析结果, 样品含 Fe_2O_3 只有 0.6% , 所以此谷主要是三水铝矿的贡献。

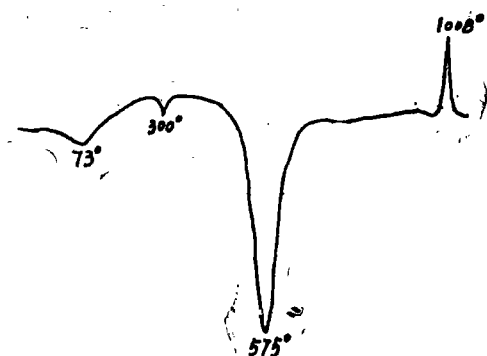


图 2 大孔高岭土差热曲线

三、红外吸收光谱分析

样品在 Perkin—Elmer 5983 型红外分光光度计上记录红外吸收光谱见图 3。各吸收谱带的波数位置及吸收强度列入表 2。

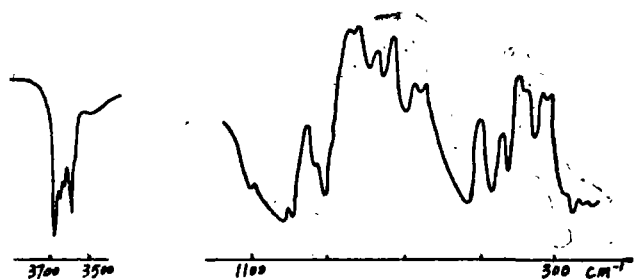


图 3 大孔高岭土红外吸收光谱图

表 2 大孔高岭土红外吸收谱带波数及强度

波数(cm^{-1})	3691	3670	3650	3619	3640	3420	1120	1030	1010	940
强 度	s	肩	肩	s	vw	vw	m	s	s	肩
波 数	913	794	753	692	650	541	471	431	370	346
强 度	s	w	w	m	w	s	s	m	肩	m

高岭石的吸收谱带可分为以下两个波段：1，高频区 ($3700 \sim 3000 \text{cm}^{-1}$)：是高岭石的羟基伸缩振动区，共有四个吸收峰，大多数学者认为^[7]， 3694cm^{-1} 的强吸收是高岭石结构中八面体层外侧羟基伸缩振动， 3619cm^{-1} 的强吸收归属于八面体层与四面体层之间的羟基伸缩振动，在这两个吸收峰之间还有 3670cm^{-1} 和 3650cm^{-1} 两个小峰成肩状，二者分离较好，呈锯齿形，也由外部羟基引起。这两个小峰的出现以及 3619cm^{-1} 吸收带窄而尖锐，是高岭

石结晶较好的标志,但 3694cm^{-1} 与 3619cm^{-1} 的强度差较小,又被认为是含有多水高岭石或高岭石结晶较差的标志。

2,中低频区($1200\sim 250\text{cm}^{-1}$):为高岭石的晶格振动区,可划分为五组谱带:

第一组, $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$,是 $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动带,由三个吸收峰组成: 1120cm^{-1} , 1033cm^{-1} , 1010cm^{-1} ,三个峰分裂较差,且 1010cm^{-1} 强度比 1033cm^{-1} 稍有减弱,这是高岭石结晶程度较差的标志。

第二组, $950\sim 900\text{cm}^{-1}$,归属于 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动,包括 913cm^{-1} 一个强峰,而 940cm^{-1} 小峰收缩成弱肩,也是高岭石结晶程度较差的证据之一。

第三组, $800\sim 600\text{cm}^{-1}$ 谱带,包括 794cm^{-1} 、 753cm^{-1} 两个弱峰及 692cm^{-1} 一个中等强度吸收峰。其中 794cm^{-1} 吸收较 753cm^{-1} 稍弱,这也是高岭石结晶稍差的标志。

第四组, $500\sim 400\text{cm}^{-1}$,有强度依次减弱的 541cm^{-1} 、 471cm^{-1} 、 431cm^{-1} 三个吸收峰。本样品 541cm^{-1} 与 471cm^{-1} 的强度差比较接近结晶差的高岭石。

第五组, 400cm^{-1} 以下,有 370cm^{-1} 的一个肩和 348cm^{-1} 中等强度吸收峰,这组谱带对于高岭石、多水高岭石及水合多水高岭石均无太大区别。

总之,本样品的高岭石在晶格振动区(包括 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 振动)显示出结晶较差的标志,说明在a或b轴方向有序度降低。

除了高岭石的特征谱带之外,在谱图中还可分辨出三水铝石(3540cm^{-1} 、 650cm^{-1})、水铝英石(3420cm^{-1})、石英(800cm^{-1})的微弱吸收。

伊利石的特征吸收峰与高岭石重合,因此只凭红外吸收图谱不能确定其存在与否。

四、电子显微镜分析

悬浮液制样,超声波处理,在透射电镜下拍摄照片1~4,由照片中可见粘土矿物主要由高岭石、多水高岭石组成,并含有一些云母粘土矿物。

主要矿物高岭石为假六方片状,半透明至透明,晶形不完正,棱边模糊不清,没有见到一条平直的边界。晶片约 $1\mu\text{m}$ 左右,大多在 $1\mu\text{m}$ 以下,个别可达 $1.8\mu\text{m}$ 。与国内其他地区产出的高岭石相比较,从形态上看更接近于b轴无序高岭石^[1]。

从放大倍数较高的照片1、3见到一些结晶较好的细小的假六方片状高岭石小晶体($0.1\mu\text{m}$ 左右),有的小晶体聚集成球状,并可见到高岭石大晶体由许多边界模糊的小晶体聚合而成。这种现象说明高岭石小晶体可以由球状水铝英石晶化而成,也可说明高岭石大晶体是由许多小晶体聚集、重结晶形成,或者是结晶较差的高岭石大晶体逐渐向结晶较好的小晶体转变的过渡形态。

次要矿物为多水高岭石,呈长短不一的管状,其集合体呈梳状。长管状见有垂直管体的分节现象(照片3正中),从照片1.4还可见到平行于长管方向的清晰的条纹,管腔和管壁界线分明,夏诤、陈开慧认为这些迹象是水合多水高岭石脱失层间水的结果^{[6]、[9]}。同时可见短管状晶体一端裂开,形成一端粗、一端细的形状,在照片1右下角及照片4左上方见到管状晶体裂开的一端生长出假六方片状的细小高岭石晶体。

这些现象说明,多水高岭石(7\AA 埃洛石)是由水合多水高岭石(10\AA 埃洛石)脱失层间水而形成,而多水高岭石进一步脱失层间水,就转化为细小的高岭石晶体。

照片4上方有一直径达 $4\mu\text{m}$ 的形态不规则的薄片状晶体,为水化云母,它属于白云母向伊利石转化的过渡类型矿物(见64面图版)。

五、 讨 论

综合以上分析结果,本样品主要矿物为结晶较差的片状高岭石(b 轴无序),次要矿物为管状多水高岭石,并含有少量石英、伊利石、三水铝矿,水铝英石、水化云母及铁的氧化物。这样的矿物共生组合对于花岗斑岩风化型高岭土矿床是合理的。在风化壳上部完全风化带,长石、云母全部转化为高岭石及多水高岭石,只余下少量抗风化的石英。三水铝矿的出现说明高岭石中 SiO_2 进一步淋失。由于风化作用的不均匀性,在淋滤作用较弱的局部区域形成少量水化云母及伊利石类矿物。

多水高岭石是水合多水高岭石的脱水产物,多水高岭石进一步脱失层间水转变为高岭石小晶体。高岭石小晶体聚集、再结晶形成现存的结晶较差的片状高岭石。但部分高岭石小晶体也可由水铝英石晶化形成。

多水高岭石脱水形成高岭石并重结晶应是属于早期成岩作用阶段,陈开慧称为风化作用的退化阶段。高岭石细小晶体沿着平行片状平面的 b 轴(或 a 轴)任意排列,再结晶形成较大晶体(或聚晶集合体),由于再结晶的程度不完全,导致高岭石在 b 轴(或 a 轴)方向的部分无序排列。这是否可以推测为是许多风化型乃至沉积型高岭土中高岭石 b 轴失序的原因之一。

由以上分析可知,大琛高岭土主要矿物为片状高岭石,基本上符合造纸涂料要求,值得进一步工作。但高岭石结晶较差、且含有一定量的多水高岭石,会使粘度及吸水性加大,可能影响其工业使用价值。

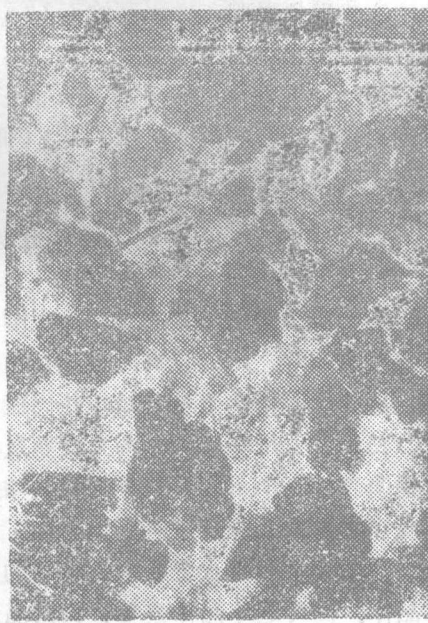
本文所用高岭土样品由闽东南地质大队程乾盛同志提供,地质科学院矿产所张天乐、宗良同志协助拍摄透射电镜照片、中国科学院地质研究所应育浦同志协助做 x 射线及差热分析,仅在此致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 张天乐、王宗良著:中国粘土矿物的电子显微镜研究。
- [2] V.C.Farmer 著,应育浦等译:矿物的红外光谱。
- [3] 辽宁省地质局中心实验室:矿为差热分析。
- [4] 中国科学院地球化学研究所:矿物X射线粉晶鉴定手册。
- [5] 彭文世、刘高魁著:矿物红外光谱图集。
- [6] 陈开慧:高岭石—多水高岭石矿物晶体形态与演化,地质科学,1(1981)。
- [7] 韩秀伶、陈开慧:高岭石—多水高岭石演化系列的红外吸收光谱研究.地质科学,1(1982)。
- [8] 任磊夫:粘土矿物及其研究方法。
- [9] 夏正:苏州阳西风化型高岭土矿物的形成与演化,地质科学,4(1981)。



照片 1 17000×



照片 2 8000×



照片 3 10000×



照片 4 13000×