

郭山高岭土矿床风化 剖面上矿物的演化

张 开 瑞

(应用化学系)

摘 要

郭山 zk013 号钻孔的系统样品经砂薄片分析、化学分析、红外光谱、x-射线衍射、差热、示差扫描量热计、电子显微镜、穆斯堡尔谱、比表面积等研究,结果表明本矿区主要矿物为高岭石、7Å 多水高岭石;次要矿物为水云母、石英、钾长石、斜长石、针铁矿,副矿物为蛭石、磁铁矿、钛铁矿、锆石等。随着垂直深度的加大,高岭石和石英逐渐减少,水云母和蛭石逐渐增加;高岭石结晶逐渐变差,粒度逐渐加大,7Å 多水高岭石比例增加。矿物的共生组合和演化规律证实这是一个典型的花岗岩类风化型矿床。

从 DSC 热分析的数据推断高岭石中羟基以八面体位及四面体位两种形式存在。距地表的垂直深度越大,高岭石中所含四面体位羟基越多,而八面体位羟基越少。作者认为这是长石直接向高岭石转化而不须经过完全分解阶段的证据之一。

对福建同安郭山高岭土矿区 zk013 号钻孔进行系统的采样。由地表至原岩垂直剖面的岩性见表 1。样品过 320 目筛之后取 -320 目部分,进行砂薄片观察及化学分析,并从中选择有代表性的样品,做红外光谱分析、差热、DSC 图谱、比表面积测定、非定向及微孔陶瓷定向片 x-射线衍射、电镜、穆斯堡尔谱等。综合这些分析结果,得知郭山高岭土主要矿物成分的高岭石、7Å 多水高岭石,次要矿物为水云母、石英、钠长石、钾长石及针铁矿,副矿物有铁石、磁铁矿、钛铁矿、白钛矿、锆石等。高岭石为假六方片状,在地表晶粒较细,约 1—0.4μ,结晶较好,约占 60%,7Å 多水高岭石为管状,约占 20%。越接近原岩,高岭石颗粒越粗,结晶越差,7Å 多水高岭石含量增加。

一. 主、次要矿物含量计算

1. 高岭石类矿物和水云母的相对含量

本文 1984 年 11 月 7 日收到。

表 1 zk013 孔风化剖面的厚度及岩性

样品编号	厚 度	岩 性
zk013—1	0.45m	耕 作 土
zk013—2	2.00m	花斑状砂质粘土
zk013—3	5.86m	浅色砂质粘土
zk013—4	2.77m	砂 质 粘 土
zk013—5	3.45m	石英砂为主的泥砂层
zk013—6	1.36m	浅色高岭土矿
zk013—7	4.00m	杂色高岭土矿
zk013—8	4.00m	杂色高岭土矿、含较多斜长石
zk013—9	2.75m	杂色高岭土矿
zk013—10	3.03m	弱高岭土化二长花岗岩
zk013—11	3.99m	强高岭土化二长岩
zk013—12	8.50m	弱高岭土化二长花岗岩
zk013—13	2.77m	中粒二长花岗岩

采用非定向片 x -射线衍射图 (001) 峰强度来估计相对含量 (表 2)。

$$\text{表中高岭石相对含量} = \frac{\text{高岭石 (001) 峰高}}{\text{高岭石 (001) 峰高} + \text{水云母 (001) 峰高}} \times 100\%$$

$$\text{水云母相对含量} = \frac{\text{水云母 (001) 峰高}}{\text{高岭石 (001) 峰高} + \text{水云母 (001) 峰高}} \times 100\%$$

表 2 高岭石、水云母相对含量

样 品 号	高 岭 石 类		水 云 母	
	(001) 峰高 (cm)	相对含量 (%)	(001) 峰高	相对含量
zk13—1	12.3	90.44	1.3	9.56
zk13—3	25.7	94.83	1.4	5.17
zk13—6	28.6	91.96	2.5	8.04
zk13—7	25.2	90.65	2.6	9.35
zk13—8	16.8	87.50	2.4	12.50
zk13—11	11.8	76.13	3.7	23.87
zk13—13	12.6	78.75	3.4	21.25

2. 石英

在衍射仪上随着 2θ 角增大, 衍射强度减弱, 所以采用 2θ 角比较接近的特征衍射峰的面积强度比来确定矿物的含量, 以减少误差。非定向天然样品的 x -射线衍射图上, 高岭石 (002) 特征衍射峰 ($2\theta 25^\circ$) 与石英 (101) 特征衍射峰 ($2\theta 26.6^\circ$) 最为靠近, 以这两个衍射峰的面积强度来计算石英含量 (图 2)。

在 $2\theta 26.6^\circ$, 石英的 (101) 衍射峰与高岭石 (111) 峰重迭, 而高岭石 (111) 衍射峰

强度为 (002) 衍射峰的 17/57 (据任磊夫: 粘土矿物及其研究方法), 因此把 $2\theta\ 26.6^\circ$ 峰面积减去高岭石 (002) 峰面积的 17/57, 即为石英 (101) 衍射峰强度。根据砂薄片定量, zk13—3 石英含量只有 3%, 同时石英衍射峰强度随着其含量不同而呈现明显变化, 因此可以根据 zk13—3 的石英含量及衍射峰强度大约计算其它样品的石英含量, 见表 3。

表 3 - 320 目样品中石英含量

样 品 编 号	A	B	C	D
zk13—1	4.16	3.90	2.66	2.3
zk13—3	4.73	4.92	3.51	3.0
zk13—6	4.56	1.89	0.53	0.5
zk13—7	3.98	1.43	0.24	0.2
zk13—8	5.31	1.62	0.03	0.03
zk13—11	4.03	1.41	0.21	0.2
zk13—13	3.24	1.28	0.29	0.3

注: A 为高岭石 (002) 峰面积 (cm^2)
B 为高岭石 (111) 与石英 (101) 峰面积之和 (cm^2)。
C 为石英 (101) 峰面积, $C = B - A \times \frac{17}{57}$
D 为石英含量 (%), $D = \frac{C}{3.51} \times 3.0\%$

3. 钠长石、钾长石含量计算

用化学分析所得样品中 Na_2O 、 K_2O 百分含量, 减去水云母中所含 K_2O 、 Na_2O , 折算成钠长石、钾长石含量。计算步骤如下:

①根据定向片 x-射线衍射图的峰面积约略估计 1—7 号样品中粘土矿物总量约占 90%, 8—13 号样品约占 75%, 再根据表 2 算出样品中水云母大约含量。

②按水云母中含 Na_2O 0.25%, K_2O 7.02% 计 (据 C. E. Weaver 和 L. D. Pollard: “The chemistry of clay minerals” 的分析平均值), 算出样品中水云母所含 Na_2O 、 K_2O 量。

③化学分析所得样品中 Na_2O 、 K_2O 含量减去水云母中所含 Na_2O 、 K_2O , 余下的就是钠长石、钾长石中所含 K_2O 、 Na_2O 。按分子式计算, 钠长石中含 Na_2O 11.82%, 钾长石中含 K_2O 16.92%, 计算结果见表 4、5。

表 4 钠 长 石 含 量 计 算

样 品 号	Na_2O (%)	水云母中所含 Na_2O (%)	钠长石含量 (%)
zk13—1	0.13	0.02	0.9
zk13—3	0.13	0.01	1.0
zk13—6	0.07	0.02	0.5
zk13—7	0.07	0.02	0.5
zk13—8	1.05	0.02	8.7
zk13—11	1.94	0.04	16.1
zk13—13	2.01	0.04	16.7

表 5 钾 长 石 含 量 计 算

样 品 号	K ₂ O 含 量 (%)	水云母中所含 K ₂ O (%)	钾长石含量 (%)
zk13—1	1.18	0.61	3.4
zk13—3	1.72	0.33	8.2
zk13—6	2.23	0.51	10.2
zk13—7	2.06	0.59	8.7
zk13—8	2.34	0.66	9.9
zk13—11	2.55	1.26	7.6
zk13—13	2.52	1.11	8.3

以上计算结果与 x -射线衍射图上长石特征峰的强度变化相一致,说明计算结果 还是可信的。

4. 铁的氧化物

铁对铜靶 x 射线吸收较强,因此在 x 射线衍射图上铁氧化物的峰不明显,主要依据化学分析及砂薄片观察估算其含量。

从砂薄片上观察,1—6号样品出现褐铁矿,对1号样品作了穆斯堡尔谱分析,证实褐铁矿是以斜方晶系的针铁矿(HFeO_2)的形式存在。1—6号样品的高岭石、水云母均有铁染现象,说明针铁矿除了以分散状态存在之外,还可被高岭石吸附。

磁铁矿在1—7号样品中含量很小,从8号开始含量增加较大。

用化学分析所得 Fe_2O_3 百分含量减去水云母所含 Fe_2O_3 (按水云母中含 4.0% Fe_2O_3 计算,据 C. E. Weaver 和 L. D. Pollard 分析平均值),再折算成针铁矿及磁铁矿的含量。高岭石晶格中含 Fe_2O_3 很少,蛭石占矿物总量小于 3%,其中所含的 Fe_2O_3 忽略不计。

从图 1 差热曲线上看,只有 zk13—1 出现 287° 的针铁矿特征吸热谷,与表 6 计算结果相符。

表 6 针 铁 矿、磁 铁 矿 含 量

样 品 号	Fe ₂ O ₃ 含量 (%)	水云母中所含 Fe ₂ O ₃ (%)	针铁矿含量 (%)	磁铁矿含量 (%)
zk13—1	4.04	0.35	4.1	微
zk13—3	1.24	0.18	1.2	微
zk13—6	1.20	0.29	1.0	微
zk13—7	1.89	0.34	0.7	1.3
zk13—8	2.10	0.38	0	2.5
zk13—11	2.21	0.27	0	2.2
zk13—13	3.42	0.64	0	4.0

二. 矿物成分演化规律

综合以上计算结果，把各矿物含量及淘洗率、比表面积测定结果列成表 7。

表 7 zk013 孔矿物成分及比表面积、淘洗率

样品号	高岭石类 (%)	水云母 (%)	钾长石 (%)	钠长石 (%)	石 英 (%)	针铁矿 (%)	磁铁矿 (%)	比表面积 (m ² /g)	淘洗率 (%)
zk13-1	80.8	8.5	3.4	0.9	2.3	4.1	微	53.82	36.6
zk13-3	82.1	4.5	8.2	1.0	3.0	1.2	微	40.49	28.4
zk13-6	80.7	7.1	10.2	0.5	0.5	1.0	微	35.86	51.4
zk13-7	80.3	8.3	8.7	0.5	0.2	0.7	1.3	35.38	50.3
zk13-8	69.0	9.9	9.9	8.7	0.03	0	2.5	36.85	44.7
zk13-11	56.3	17.6	7.6	16.1	0.2	0	2.2	28.37	28.1
zk13-13	55.7	15.0	8.3	16.7	0.3	0	4.0	28.85	14.9

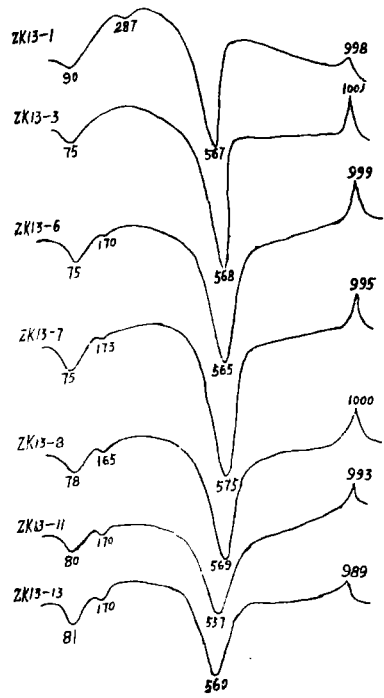


图 1 差热曲线

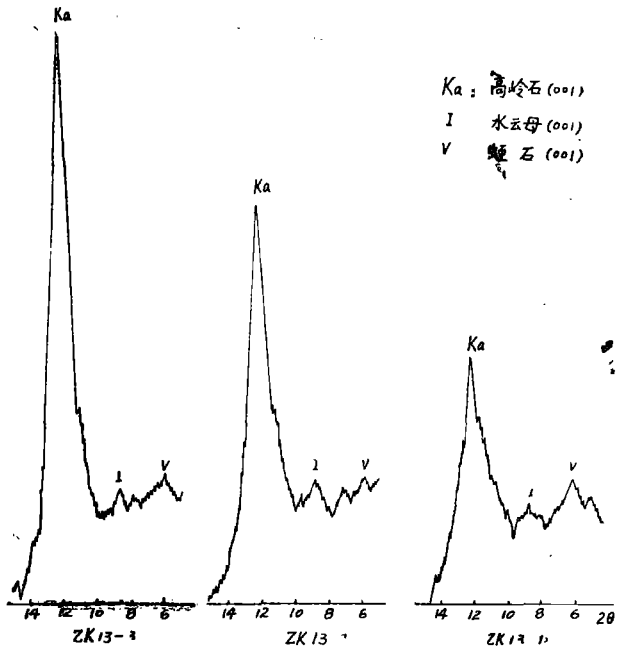


图 2 定向片 x-射线衍射图 (206°—14°)

由表 7 可以看到：

1. 高岭石类矿物占矿物总量 55—82 %，从风化壳下部往上逐渐增多，水云母占 4—18%，由风化壳下部往上逐渐减少。从 x 射线衍射图的峰面积看，蛭石含量也是由下往上明

显地少。由此可以断定,随着风化程度的加深,水云母、蛭石逐渐向高岭石转化。

图1差热曲线上水云母、蛭石的特征吸热谷(160° — 170°C)从上至下逐渐明显加大,定向片 x 射线衍射图上高岭石(001)峰面积从上至下明显减小(图2),都是明证。

2. 长石类矿物中,钠长石在8号以上的样品中含量极少,而钾长石在整个剖面中均有出现,含量比较均一,这说明钾长石抗风化能力比斜长石强。

3. 石英在整个剖面中均出现,其含量从风化壳下部往上逐渐增多,说明机械破碎程度是由上而下逐渐变弱,因而石英在细粒级含量减少。

4. 针铁矿在zk13—6以上的样品中出现,磁铁矿在zk13—8以下的样品中含量突然增加,这说明由 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 的氧化程度是随着深度加大而变弱,在zk13—8氧化环境有一个突变。

5. 从风化壳下部往上,比表面积及淘洗率增大,说明随着风化程度的加深,机械破碎程度加大,颗粒平均粒径减小。

以上的矿物演化规律足以说明,从地表到原岩,随着深度的加大,物理风化与化学风化作用逐渐减弱,两者的递变是相一致的。因此,这是一个比较典型和隐定的花岗岩风化型剖面。它的矿物共生组合也证明本矿床属于典型的花岗岩风化残余型矿床。主要矿物高岭石的形成可以有几条途径:①长石 \rightarrow 高岭石类,②长石 \rightarrow 水云母 \rightarrow 高岭石类,③黑云母 \rightarrow 蛭石 \rightarrow 高岭石类。以第一条途径为主。

三. 高岭石类矿物结晶程度的演变

表8列出定向片 x -射线衍射图上高岭石(001)及(002)峰高,峰面积及高、宽比值。由此表可见,除zk13—1外,从上至下高、宽比值减小,其中zk13—8是突变的位置。

表 8 定向片 x -射线衍射图高岭石(001)(002)峰形变化

样品号	(001)				(002)			
	峰 高 (cm)	半高宽 (cm)	峰面积 (cm^2)	高:宽	峰 高 (cm)	半高宽 (cm)	峰面积 (cm^2)	高:宽
zk13—1	10.90	0.75	8.18	14.5	10.90	0.50	5.45	21.8
zk13—3	16.70	0.65	10.86	25.7	14.95	0.50	7.48	29.9
zk13—6	10.30	0.70	7.21	14.7	9.40	0.58	5.45	16.2
zk13—7	11.10	0.70	7.77	15.9	9.05	0.55	4.98	16.4
zk13—8	7.70	0.95	6.32	8.1	6.10	0.70	4.27	8.7
zk13—11	7.45	0.90	6.71	8.3	5.15	0.88	4.53	5.8
zk13—13	7.30	0.85	6.21	8.6	5.20	0.85	4.42	6.1

从图3非定向天然样品 x -射线衍射图 $2\theta 37^{\circ}$ — 40° 区域高岭石的 $d=2.38$ — 2.30\AA 这组山字形峰来看,越往下峰的分裂程度越差。

从图1差热曲线上观察, zk13—3往下,高岭石的中温吸热谷峰形逐渐变得宽而浅,高

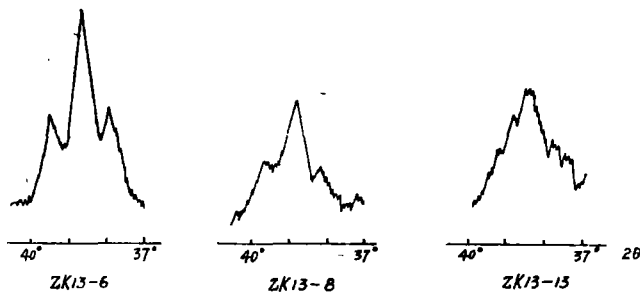


图 3 非定向 x-射线衍射图 (2θ37°~40°)

温放热峰高度逐渐减小。

从七个样品的红外光谱图中可见，高岭石 3700cm⁻¹ 与 3620cm⁻¹ 的相对吸收强度呈现规律性的变化。从上到下 3700cm⁻¹ 的吸收逐渐减弱而 3620cm⁻¹ 的吸收逐渐增强（见图 4）。

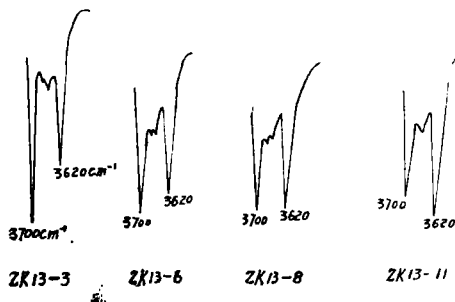


图 4 红外光谱图的高频振动区

其中 zk13—1 至 zk13—6 3700cm⁻¹ 吸收强度大于 3620cm⁻¹，zk13—7 及 zk13—8 两个样品 3700cm⁻¹ 与 3620cm⁻¹ 的吸收强度相差不大，zk13—11 及 zk13—13 两个样品则是 3620cm⁻¹ 的吸收强度大于 3700cm⁻¹。

以上各点均有力地证明，从 zk13—3 开始向下，高岭石的结晶程度逐渐变差，同时 7Å 多水高岭石含量增加。

红外光谱 3700cm⁻¹ 与 3620cm⁻¹ 均属于高岭石的羟基伸缩振动。由此可以断定高岭石的羟基以两种形式存在。晶格内不同位置上的羟基，由于受到周围原子的影响，其 O—H 键力会有改变。

根据功能基振动方程式：

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

式中 ν 为振动频率， K 为键力常数， c 为光速， μ 为原子折合质量。

振动频率高的羟基其键力常数较大。所以，本剖面上部的高岭石，O—H 键结合力强的羟基较多，而剖面下部的高岭石，O—H 键结合力弱的羟基较多。

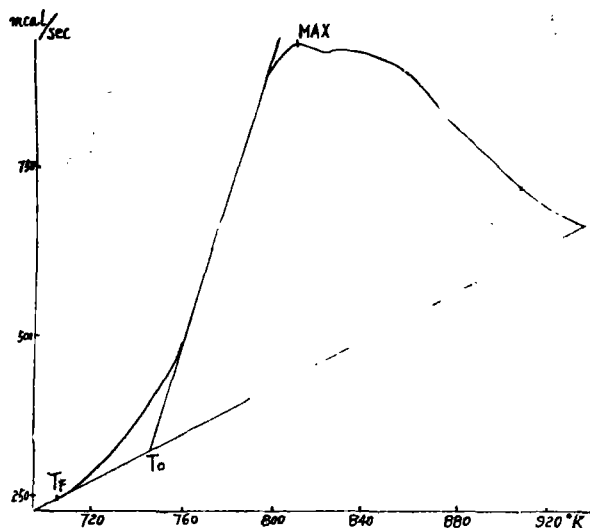


图 5 zk13-7 DSC 图谱

在 Peakin Elmer DSC 热分析仪上扫描的图谱, 可以精确地给出高岭石羟基脱出峰的吸热量 (比热), 峰的斜率起点温度 (T_0 , 即吸热峰上升最陡处切线与基线的交点。) 及峰的开始温度 (T_F), 最大吸热温度 (MAX)。 (见图 5, 图中横坐标为绝对温度, 纵坐标为吸热量[毫卡/秒])。

DSC 热分析仪与差热分析 (DTA) 的区别在于, 它是始终保持所测样品与基准物的温度相同, 通过测量供热源的功率变化来精确地计算样品的吸热量。它可以定量, 精确度比 DTA 高。

表 9 列出各样品的 T_F 、 T_0 及 MAX 数据。从表中可见, 由地表往下, T_F 、 T_0 逐渐增加。根据 S. Arrhenius 公式:

$$\ln K = \frac{-\varepsilon}{RT} + \ln Z$$

表 9 DSC 数据

样 品 号	T_F (°C)	T_0 (°C)	MAX (°C)
zk13—1	411	452	520
zk13—3	411	463	523
zk13—6	427	475	535
zk13—7	430	476	539
zk13—8	434	477	534
zk13—11	437	477	572
zk13—13	432	474	569

(式中 K 为反应的速度常数, ε 为反应的活化能, T 为反应的温度, R 为气体常数, Z 为经验常数), 在指定温度下, 活化能小的化学反应其反应速度大, 所以, 从地表往下, 高岭

石脱羟反应所须活化能增大,也就是说,羟基与中心离子(Si^{4+} 或 Al^{3+})结合的平均键能增加。羟基中氧原子电子云密度较集中于中心离子一边,必然导致 O—H 键力的削弱。

其次,从DSC图谱的峰形上可见,1、3号样品为单峰,MAX为 $519\text{—}524^\circ\text{C}$,6号样品仍为单峰,但高峰一侧变缓。从7号样品开始出现双峰,MAX分别为 533°C 及 567°C 左右。7、8两号样品两个峰基本相当,11、13两号样品以高温峰为主。这也说明高岭石中的羟基是以两种形式存在,而且风化程度越弱,与中心离子结合键能大的羟基(也就是 O—H 键力小的羟基)数目增多。这个结论与红外光谱的结论是一致的。

典型多水高岭石其 Si—O 四面体层的活性氧原子的顶点一部分朝上,一部分朝下。(据成都地质学院:结晶学与矿物学、西北大学地质系:矿物学)。朝上的四面体顶点上的氧原子被 OH^- 替代,所以,多水高岭石的结构中存在着四面体位置的羟基。四面体中心离子是 Si^{4+} ,它与 Al^{3+} 相比,半径小而电荷大,极化能力强,所以四面体上的 Si—OH 键比八面体上的 Al—OH 键强得多,因而其羟基脱出温度也相应升高。结晶好的高岭石四面体羟基少,结晶差的高岭石及多水高岭石四面体羟基多,结果表现为后者DSC图象上高温峰面积加大。这与上面所述随着风化程度加深,高岭石的结晶程度升高,羟基与中心离子结合的平均键能减弱是一致的。

如前所述本矿区为典型的花岗岩风化型高岭土矿,所以高岭石大多数由长石风化而成,长石的晶格由 Si—O 及 Al—O 四面体构成架状,在架状空隙中充填 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子。本区地表水呈弱酸性, H^+ 首先进入长石晶格中替代这些阳离子,并与氧的多余负价结合形成四面体上的羟基。在中性或弱酸性介质中, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 四面体溶解度比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 四面体溶解度大(见南京大学地质系:地球化学)因而 Si—OH 四面体逐渐被淋滤。而 Al—O 四面体则由于在酸性环境下 H^+ 的加入使 Al—O 键削弱,配位数升高而转变为 $\text{Al—O}(\text{OH})$ 八面体,最后转变为结晶完好的高岭石晶体。因此,随着风化程度加深,四面体羟基数量逐渐减少,高岭石的结晶逐渐完善。

四. 问题讨论

本文所提供的矿物含量,是综合了各种分析数据得出的,基本上能反映实际情况。但因不是精确定量,其绝对数值会有一定的误差。此外,7A多水高岭石在垂深上的含量变化数据及其形态变化,还有待于进一步工作来确定。

根据仪器测试得出的矿物含量相对变化规律及高岭石结晶程度的演化规律是可信的。

郭山高岭土接近地表样品已做了造纸涂布试验,证明它适合于做为造纸涂布原料。但根据以上论述可知,郭山高岭土中高岭石的含量是随着距地表深度的加大而逐渐减少,结晶程度逐渐变差,多水高岭石含量有增加的趋势,同时粒度变粗,淘洗率减少,这几个因素都会影响高岭土的某些物理性能,如粘度、吸水性及加工效果,因此在进行小型选矿试验的同时,还必须采取不同深度样品做系统性能测试及涂布试验,以定出可采深度。

本文承中国科学院夏璋同志、应育浦同志、喻先铎同志、闽东南地质大队程乾盛同志,山东海洋学院王兆祥同志,华侨大学化学系黄进所、黄理跃、蓝心仁同志做了许多测试工作,概此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 彭琪瑞等, 中国粘土矿物研究, 科学出版社, (1963)。
[2] C. E. 威维尔、L. D. 普拉德, 粘土矿物化学, 地质出版社, (1983)。
[3] 任磊夫, 粘土矿物及其研究方法, 福建省地质局科技情报室, (1982)。
[4] 南京大学地质系, 地球化学, 科技出版社, (1979)。

The Evolution of Minerals on Weathering Section of Guo-Shan Kaoline Deposit

Zhang Kairui

Abstract

Systematic samples of Guo-shan ZK013 drill hole were studied by psammitic thin section analysis, Chemical analysis, Infrared spectra, x-ray diffraction, DTA, DSC, electronic microscope, Moessbauer spectra, and Interface area. The results indicate that essential minerals of this ore body are kaolinite and 7\AA halloysite; next minerals are Hydromica, Quartz, Potash feldspar, Albite and Limonite, accessory minerals are Vermiculite, magnetite, Ilmenite and Azorit, et al. With the increase of vertical extent, Kaolinite and Quartz decrease gradually, Hydromica and Vermiculite increase gradually, Kaolinite crystal gradually becomes irregularity. The granularity gradually increases, 7\AA Halloysite gradually increases. Association and evolution of minerals prove that this is a typical weathering deposit of granite.

From the data of DSC thermal analysis we judge that hydroxyls in kaolinite exist in the form of octahedron and tetrahedron, The deeper is the vertical extent, the more tetrahedron, hydroxyls the kaolinite contain and the less octahedron it is. The author considers that it is one of the evidences that feldspar changes directly toward kaolinite without complete disintegration.