

# 伊毛缟石在我国的首次发现及其 分析电子显微术研究

张天乐 王宗良

(中国地质科学院矿床地质研究所)

**主题词:** 伊毛缟石; 原始伊毛缟石; 水铝英石; 分析电子显微术; 福建

**提 要:** 伊毛缟石是一种具有纤维状形态的类晶质水化铝硅酸盐矿物。本文对我国首次发现于福建郭山风化型高岭土矿床中的伊毛缟石用分析电子显微术进行了矿物学研究。研究表明, 在透射电镜下, 伊毛缟石呈长数 $\mu\text{m}$ , 宽60—250 $\text{\AA}$ 的似线状或纤维状, 这是它最重要的矿物学特征之一。选区电子衍射分析给出 $d_{111} = 3.30$ 、 $d_{010} = 2.10$ 和 $d_{001} = 1.40$  $\text{\AA}$ 三个比较弥散的衍射环所表征的典型伊毛缟石衍射花样。其化学成分主要由 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 组成。

伊毛缟石(imogolite)是一种具有纤维状构造和结晶有序度较低的类晶质水化铝硅酸盐矿物。经国际粘土研究协会(AIPEA)命名委员会1969年东京会议批准, 确认这是一种与其它粘土矿物都不同的新的粘土矿物<sup>[1]</sup>。

伊毛缟石最初发现于日本熊本县球磨盆地黄褐色玻璃质火山灰土壤粘土粒级中<sup>[2]</sup>。在这些土壤中, 除了结晶质的粘土矿物以外, 还含有两种不同的矿物胶体。一种用X射线衍射分析是非晶质的水铝英石; 而另一种显示出某种程度的有序性, 以弯曲的细毛发状或纤维状形态出现, N. Yoshinaga和S. Aomine<sup>[2]</sup>根据土壤产地Imogo而命名为imogolite。中文译名为伊毛缟石<sup>[3]</sup>。

七十年代初期以来, 由于透射电子显微术在粘土矿物研究中的逐渐应用, 陆续有该矿物研究成果的报导。证实长数 $\mu\text{m}$ 、直径100—200 $\text{\AA}$ 的纤维状伊毛缟石, 是由更细的、外径约17—21 $\text{\AA}$ 、内径约7—10 $\text{\AA}$ 的管状体组成<sup>[4]</sup>。关于该矿物的结构争论较多, 最新的看法是P. D. G. Cradwick等人<sup>[5]</sup>提出的。由于考虑到伊毛缟石的管状形态和孤立的正硅酸盐阴离子的存在, 将其结构与三水铝石联系起来, 提出羟基被正硅酸盐阴离子代替, 而导致三水铝石片卷曲的假说。P. Violante等人<sup>[6]</sup>用透射电镜发现, 在意大利南部Vulture火山附近, 碱玄岩-碧玄岩成分的火成碎屑岩之火山灰土壤中, 有管状发育较差的纤维状伊毛缟石, 称之为原始伊毛缟石(proto-imogolite)。认为它是伊毛缟石的“先驱”, 在一定条件下可以转变成管状明显的伊毛缟石。V. C. Farmer等人<sup>[7]</sup>已在实验室中人工合成了这种矿物。

1983至1984年期间,笔者对我国福建郭山高岭土矿床进行了系统的研究。在透射电镜下,高岭土中一种形态特殊的纤维状物质引起了笔者的注意,继而以分析电子显微术进行了综合分析研究。表明它具有与其它已知粘土矿物不同的形貌、结构和成分特征,从而证实了伊毛缟石的存在。

## 一、地质概况

郭山高岭土矿位于福建省同安县城至新圩一带。构造位置处于长乐—南澳变质活动带的边缘。高岭土矿是在湿热气候条件下由富含长石、云母等铝硅酸盐矿物的燕山期二长花岗岩风化而成的风化残积型矿床。整个矿区分为三个矿段:郭山矿段,前院矿段和布塘矿段<sup>①</sup>。

花岗岩风化壳剖面分带性明显。剖面自上而下可划分为腐植土带、全风化带、半风化带和花岗岩原岩。其中全风化带为高岭土矿赋存部位。高岭土矿石中的粘土矿物主要为结晶较差的薄片状高岭石和管状埃洛石(7Å型),后者大多集中在小于2μm粒级中。含有少量水化白云母、水铝英石和绿泥石等。也残留有少量钾长石、白云母和石英等原生矿物。原岩中铁、钛成分的副矿物如磁铁矿、赤铁矿、锐钛矿等,或残留下来,或向含水氧化物、氢氧化物转变。

伊毛缟石目前仅发现于剖面的二个部位,一个是前院矿段全风化带中上部浅色高岭土矿石中,伊毛缟石与球状和管状埃洛石以及少量薄片状高岭石密切共生;另一部位在郭山矿段全风化带上部杂色高岭土矿石中,共生的粘土矿物以有序性较差的薄片状高岭石为主,管状埃洛石少量。

## 二、实验技术及样品制备

笔者使用分析电子显微术(AEM),包括透射电子显微术(TEM)、选区电子衍射(SAED)和X射线能谱分析(EDS),对伊毛缟石作了观测和研究。实验是在Philips EM400T分析电子显微镜上进行的。加速电压为100kV,放大倍数2.8—10万倍。透射电子显微术应用于粘土矿物的形貌观测、矿物相互之间的转化以及粒度大小的测定等。选区电子衍射分析是选择适当孔径的选区光栏,圈定所要分析的矿物,以保证衍射花样与透射图象的对应关系。X射线能谱分析,使用直接装配在EM400T上的EDAX9100系统能谱仪,以薄样品无标样点分析法进行定性和定量测定。在观测矿物形貌的同时,也获得了与该矿物对应的微区成分和晶体结构的信息。与X射线衍射分析相比较,分析电子显微术可以更准确地判断粘土和土壤中微量类晶质和非晶质矿物的存在。

取数十克高岭土样品,放在烧杯中用蒸馏水浸泡、搅拌。用超声波振荡器使样品充分分散。待粘土悬浮液静置一定时间以后,提取小于2μm粒级的悬浮液并将它稀释至透射电镜观察所要求的浓度,滴到载物网的碳支持膜上,干燥后置于电镜中观测。

## 三、透射电子显微术

伊毛缟石在透射电镜下呈现的纤维状形态是其重要的矿物学特征,也是与其它粘土矿物

① 张天乐、王宗良,1984,福建郭山高岭土矿床粘土矿物的矿物学特征、形成与演变及其分布规律。福建地质科技情报增刊。

在形态上相互区别的鉴别标志之一。

郭山矿段杂色高岭土小于 $2\mu\text{m}$ 粒级样品中的伊毛缟石,在中等放大倍数下观察,呈现出长度小于 $1\mu\text{m}$ 的线状、毛发状或纤维状,其集合体呈交织状(照片1-I)。与伊毛缟石共生的高岭石为晶角圆滑但假六方轮廓隐约可见的等度片状,粒径大都小于 $1\mu\text{m}$ (照片1-K)。根据X射线衍射分析,属于结晶有序度较低的类型。在透射电镜下也见到长度小于 $2\mu\text{m}$ 、直径约 $0.1-0.3\mu\text{m}$ 的空心管状埃洛石( $7\text{\AA}$ 型)(照片1-H)。由上述透射电镜观测可知,伊毛缟石与其共生的高岭石和埃洛石在形态上是很容易区分的。

在较高放大倍数下,可以观察到伊毛缟石的形貌细节。在前院矿段的浅色高岭土中,纤维状伊毛缟石平行延伸或呈柔性弯曲,在载物铜网碳支持膜上呈网脉状分布(照片2)。伊毛缟石纤维对电子束半透明,表明纤维较薄。但纤维的集合体由于厚度增加,象的衬度也增大,因此在电子显微照片上观察到沿纤维轴方向的厚度显得不够均匀。由于电子束辐照产生的热,常使粘土矿物脱失部分层间水。在电子显微照片上可以看到,纤维状伊毛缟石因不均匀脱水而出现的杂乱分布的斑点状微孔(照片3)。测得伊毛缟石单根纤维的直径约 $60-250\text{\AA}$ 。与日本玻璃质火山灰土壤和风化浮岩中直径 $100-300\text{\AA}$ 的伊毛缟石相似<sup>[2]</sup>。同时也发现,伊毛缟石单根纤维的衬度比较均匀,但纤维的空心管状形态不够明显。它在形态上与意大利南部Vulture火山附近火山灰土壤中所谓的原始伊毛缟石比较相似<sup>[8]</sup>。

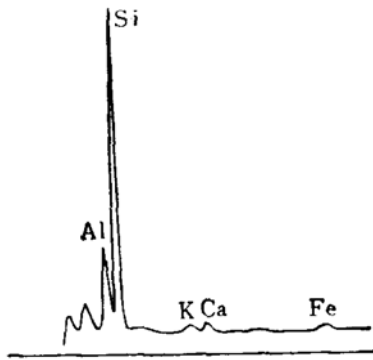
#### 四、选区电子衍射分析

纤维状伊毛缟石通常以其纤维轴方向平躺于载物铜网的碳支持膜上。当电子束垂直于观察平面,即垂直于纤维轴方向入射,便获得了纤维状伊毛缟石的选区电子衍射花样(照片4)。在衍射图上显示出以透射束为中心、面间距 $d$ 值为 $3.30, 2.10$ 和 $1.40\text{\AA}$ 几个比较弥散的环状反射所表征的典型伊毛缟石电子衍射特点<sup>[5][6][8][9]</sup>。衍射图上大于 $d=3.30\text{\AA}$ 的反射,由于靠近透射束而难以测量。V. C. Farmer等人<sup>[7]</sup>通过伊毛缟石的人工合成实验证实了,管状的形成过程,首先由稍弥散的 $1.40\text{\AA}$ 反射的外貌指示出来。这表明, $1.40\text{\AA}$ 反射强度与矿物结晶程度有关。因此较弱的 $1.40\text{\AA}$ 反射,反映了郭山伊毛缟石结晶有序度低、管状发育不全的特点。随着管状形态的进一步发展,该反射将变得尖锐起来<sup>[7]</sup>。郭山伊毛缟石上述电子衍射数据,与意大利南部火山灰土壤中管状发育较差的原始伊毛缟石,以及国外其它地区所产的伊毛缟石电子衍射数据相吻合<sup>[5][8]</sup>。

在电子衍射图上 $2.10$ 和 $1.40\text{\AA}$ 反射,出现在平行于纤维轴,也即平行于结构单位延长的方向上。取纤维轴方向为 $c$ 轴, $b$ 轴与 $c$ 轴垂直。则 $d$ 值为 $3.30, 2.10$ 和 $1.40\text{\AA}$ 的反射,指标化为 $(kl)42, 04$ 和 $06$ <sup>[5]</sup>。由 $d_{00c}=1.40\text{\AA}$ 值计算得到的 $c$ 轴周期等于 $8.40\text{\AA}$ ,与已知资料相符<sup>[10]</sup>。

#### 五、化学成分

X射线能谱分析(EDS)表明,郭山伊毛缟石的化学成分,主要由Si、Al组成,此外含有少量的K、Ca和Fe等杂质(见图1)。由于EDS无法测出 $\text{H}_2\text{O}$ 的含量,故按无水计算给出的定量分析结果为(wt%):  $\text{SiO}_2$  74.75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19.11,  $\text{MgO}$  0.18,  $\text{K}_2\text{O}$  0.64,  $\text{CaO}$  3.71,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.60。



伊毛缟石的化学成分变化较大,迄今为止,有关精确的化学组成的报导,并不多见。根据J. Russell等人<sup>[10]</sup>以及K. Wada等人<sup>[9]</sup>的经验公式,分别为:  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $1.1\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.2-2.8\text{H}_2\text{O}$ 。由此看来,郭山伊毛缟石 $\text{SiO}_2$ 含量明显偏高。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比值高于上述经验公式。

图1 伊毛缟石的X射线能谱图

Fig.1 Energy dispersive x-ray spectrum of imogolite

## 六、矿物成因探讨

伊毛缟石的早期研究,大多限于火成碎屑岩的风化产物。日本玻璃质火山灰土壤、夏威夷玄武岩腐泥土以及西德浮岩凝灰岩土壤中的伊毛缟石,以风化岩石中填充物、复盖层或风化浮岩颗粒上的凝胶膜形式产出。该产状表明,伊毛缟石是从溶解的硅酸盐或铝硅酸盐溶液中沉淀而成。K. Wada等人<sup>[11]</sup>认为,热带和亚热带地区高的降雨量、风化物质良好的地下水排泄和渗透、溶液中高含量的有机质和较低的pH值,这都是伊毛缟石形成的有利环境。火山灰土壤中风化斜长石表面扫描和透射电子显微镜复型研究表明,纤维状伊毛缟石类晶体之发育是长石中碱和碱土金属元素溶解的同时,氧化铝和氧化硅沉淀的结果<sup>[12]</sup>。V. C. Farmer等人<sup>[7]</sup>的人工合成实验表明,氢氧化铝阳离子与正硅酸盐在 $\text{pH} < 4.5$ 的稀释溶液中相互作用,首先生成管状不明显的伊毛缟石纤维。在红外图谱上位于 $348\text{cm}^{-1}$ 的吸收带可以证明。当将溶液加热至 $56-100^\circ\text{C}$ ,伊毛缟石的管状趋向于明显。

郭山高岭土中伊毛缟石主要赋存于花岗岩类岩石风化壳剖面的全风化带。该带风化作用发育,长石等铝硅酸盐矿物在酸性水解质作用下,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键合遭到破坏,分解出的铝、硅等元素,在水溶液中常以胶体状态运移。铝氧化物溶胶对氧化硅溶胶有很强的亲和力,能够从浓度很低的风化溶液中吸附氧化硅并与其共沉淀。这种共沉淀的硅铝混合凝胶,经老化脱水而导致次圆球状水铝英石的形成,它进一步结晶向伊毛缟石转化。可以预料,在伊毛缟石SAED图上(照片4)的几个比较弥散的环状反射,随着管状的进一步发展,将趋向于清晰,类晶质伊毛缟石的结构将逐渐向较有序方向转化。实际上伊毛缟石是从非晶质水铝英石向层状硅酸盐(如埃洛石、高岭石)转化的一种过渡性矿物。因此伊毛缟石的发现及成因研究,对于探讨高岭矿物中各个形态矿物种的成因及相互转化,具有很大意义。

郑直先生审阅了本文,并提出了宝贵意见,在此深表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Pedro, G., 1970, Report of the AIPEA Nomenclature Committee, AIPEA Newsletter, no. 4, pp. 3-4.
- [2] Yoshinaga, N. and Aomine, S., 1962, Imogolite in some Ando soils, Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo), 8(3), pp. 22-29.
- [3] 张天乐、王宗良, 1978, 中国粘土矿物的电子显微镜研究, 地质出版社, 第17页。
- [4] Wada K. and Yoshinaga N., 1970, High resolution electron micrographs of imogolite, Clay Minerals, 8, pp. 487-439.

- [5] Cradwick, P. D. G., et al., 1972. Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Physical Science*, 240, pp. 187-189.
- [6] Violante, P., and Tait, J. M., 1979. Identification of imogolite in some volcanic soils from Italy. *Clay Minerals*, 14, pp. 155-158.
- [7] Farmer, V. C., et al., 1978. Synthetic imogolite, a tubular hydroxyaluminium silicate, in *Proc. Int. Clay Conf. Oxford 1978*. M. M. Mortland and V. C. Farmer, eds., Elsevier, Amsterdam, pp. 547-553.
- [8] Yoshinaga, N., and Yotsumoto, H., 1968. An electron microscopic study of soil allophane with an ordered structure. *Amer. Mineral*, 53, pp. 319-323.
- [9] Wada, K., and Yoshinaga, N., 1969. The structure of imogolite. *Amer. Mineral*, 54, pp. 50-71.
- [10] Russell, J. D., et al., 1969. Imogolite, a unique aluminosilicate. *Clay Minerals*, 8, pp. 87-89.
- [11] Wada, K., and Henmi, T., 1972. Imogolite and allophane formed in saprolite of basalt on Maui, Hawaii. *Clays and Clay Minerals*, 20, pp. 375-380.
- [12] Tazaki, K., 1979. Scanning electron microscopic study of imogolite formation from plagioclase. *Clays and Clay Minerals*, 27, pp. 209-212.

## The First Discovery of Imogolite in China and Its Analytical Electron Microscopy (AEM) Investigation

Zhang Tianle      Wang Zongliang

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

**Key words:** imogolite; proto-imogolite; allophane; analytical electron microscopy; Fujian

### Abstract

Imogolite is a hydrous aluminium silicate mineral with a fibrous shape and a low degree of crystal structural order. This paper reports the imogolite occurring in kaolin deposits of weathering residual type formed by the weathering of Guoshan granite at Tongan county, Fujian province. The mineral was studied by analytical electron microscopy (AEM) including transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and energy dispersive X-ray spectra (EDS).

The fibrous shape is the most characteristic property of imogolite. Imogolite appeared in the electron microscope as thread-like or fibrous particles several  $\mu\text{m}$  long and 60—250  $\text{\AA}$  wide, but without well-developed tubular shape.

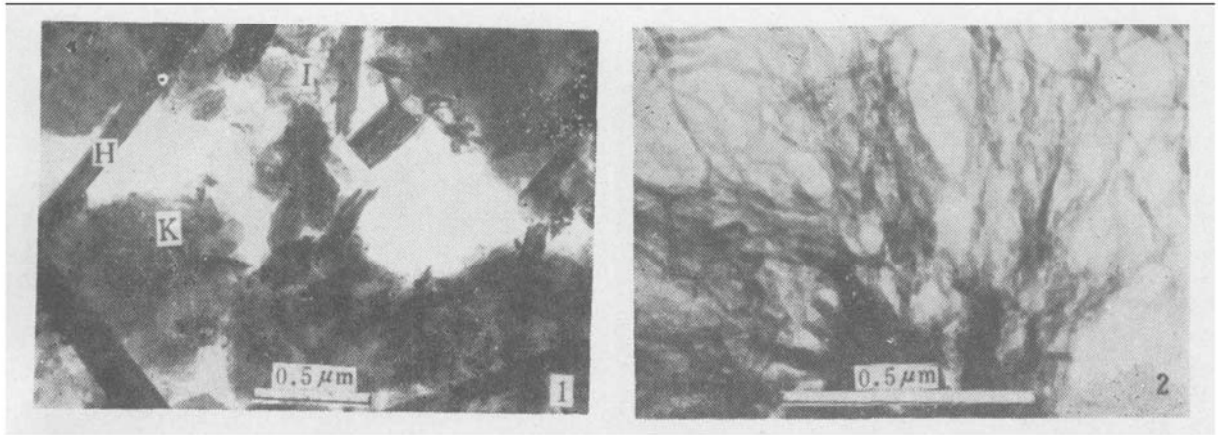
Selected area electron diffraction of threads gives a typical electron diffraction pattern characterized by three diffuse rings at 3.30, 2.10 and 1.40  $\text{\AA}$  spacings. These three reflections on the electron diffraction pattern may be

assigned the following indices: 42, 04, 06. The repeat distance along the fibrous axis calculated from the 06 reflection is  $8.4 \text{ \AA}$ .

Imogolite varies widely in chemical composition and its chemical data are still limited. Energy dispersive X-ray spectra (EDS) analyses show that the imogolite is composed mainly of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Small amounts of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the form of impurities are also detected.

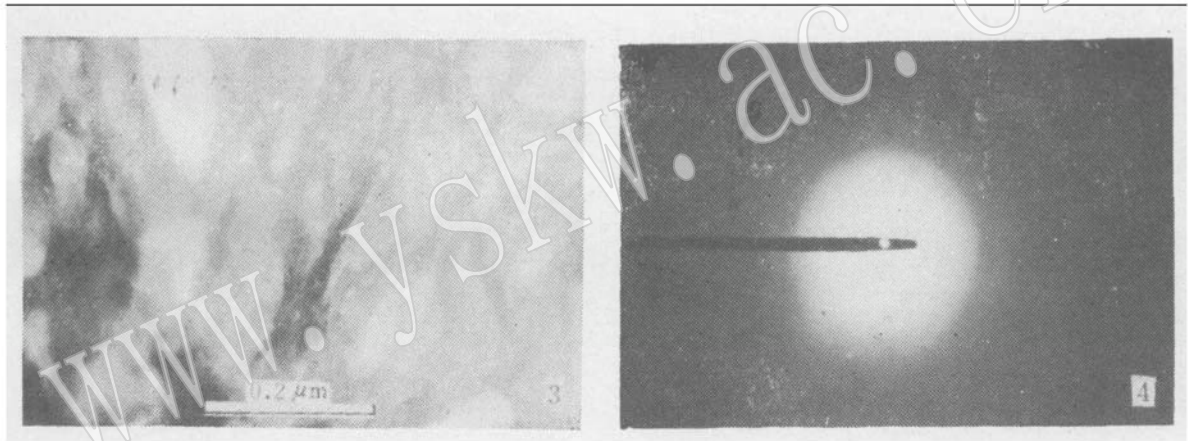
This is the first discovery of imogolite, a paracrystalline aluminosilicate mineral, in China.

www.yskw.ac.cn



照片1. 与纤维状伊毛缟石 (I) 共生的结晶较差的等度片状高岭石 (K) 和管状 7 Å 埃洛石 (H) TEM

照片2. 呈网脉状分布的纤维状伊毛缟石 TEM



照片3. 纤维状伊毛缟石的高倍放大图象 TEM

照片4. 伊毛缟石的选区电子衍射花样 SAED