

www.yskw.ac.cn

苏州光福瓷石中绢云母的X射线衍射 及红外吸收光谱研究

汪 灵 李朝毅

(四川建筑材料工业学院, 绵阳 621002)

主题词: 瓷石; 陶瓷原料; 绢云母; X射线衍射; 红外吸收光谱

提 要: 光福瓷石矿床规模巨大, 矿石主要由颗粒细小的石英(62%±)和绢云母(38%±)组成, 具有中国瓷石富钾、贫铝、高硅、低铁的化学成分特征和典型的梅花状结构。光福瓷石中绢云母为二八面体型, 多型为 $2M_1$, 其晶胞参数 $a = 5.15 \text{ \AA}$, $b = 8.97 \text{ \AA}$, $c = 20.10 \text{ \AA}$, $\beta = 96.18^\circ$,

具有结晶度较高、水化程度较低的特征。光福瓷石中绢云母的 10 \AA 和 5 \AA 衍射峰的半高宽值 W_1 和 W_2 基本相等,表明它是一种不含蒙脱石(间层)的绢云母。根据绢云母的 $d(060)$ 衍射峰和红外吸收光谱 530 cm^{-1} 等波数研究,其八面体晶格中几乎不含Fe、Mg等有害杂质。它的晶体化学式为: $(K_{0.869}Na_{0.037}Ca_{0.003})_{0.849}(Al_{2.683}Fe_{0.003}Mg_{0.075})_{2.164}[(Si_{3.272}Al_{0.728})_4O_{10}](OH)_2$ 。总之,光福瓷石矿质量优良,是陶瓷生产的良好原料。

江苏省苏州光福瓷石矿是国内外罕见的特大型瓷石矿床。瓷石主要是由颗粒细小的石英和绢云母组成的岩石^[1]。绢云母是瓷石中最重要的组份,在成瓷中兼有长石和粘土的工艺性能。但是瓷石中绢云母的粒度一般在 5μ 左右,有的甚至小于 2μ ,这就给瓷石矿质量鉴定和岩石矿物学研究带来了较大的困难。实验研究证明,运用X射线衍射和红外吸收光谱研究方法,尚能克服这些困难,而且具有颇高的工作效率。

一、矿床地质及矿石特征简介

矿区(城隍山)位于扬子准地台凹陷区。矿区西部为西华背斜,东部有青山—玉屏山逆掩断层和木渎倾伏向斜。矿区仅出露岩浆岩和第四系地层,矿区外围的玉屏山、青山等地有志留系茅山群石英砂岩及粉砂岩、泥盆系五通组石英砂岩及粘土质页岩、石炭系船山黄龙组灰岩及粉砂质泥岩和二叠系龙潭组页岩夹薄层砂质页岩及灰岩等地层出露。

通安桥—光福断裂是区域性的大断裂,呈北东走向,也是矿区最大的断裂和唯一的控矿构造。成矿原岩——石英斑岩呈岩瘤或岩株状及脉状沿该断裂陆续分布,与志留系茅山群和石炭系地层呈侵入接触。光福城隍山矿体(区)只是岩瘤状石英斑岩出露部分。矿体长 2000 m 左右,宽 $480\text{—}700\text{ m}$,延深近 200 m ,已全部蚀变成矿。矿区其余的石英斑岩被第四系地层覆盖,尚难确定其具体边界。

在矿区(体)中还见有两期次级断裂。第一期以北东东走向为主,少数为北西向。断裂直立,长 $200\text{—}500\text{ m}$,宽 $10\text{—}40\text{ m}$,断层角砾岩由石英斑岩组成。断裂中有受其控制的长 $100\text{—}200\text{ m}$ 、宽 $10\text{—}40\text{ m}$ 的花岗闪长斑岩脉,并发生青盘岩化、次生石英岩化和黄铁矿化现象。该期个别断裂的局部地段能见宽 1 m 左右的萤石脉穿插现象。第二期断裂也有北北东向及北西向两组。该期断裂长 $200\text{—}600\text{ m}$,宽 10 m 左右,有辉绿玢岩脉分布其中,并发生高岭土化和蒙脱石化现象。

关于矿床成因目前尚无系统资料。笔者测得矿石中石英包体的均一温度为 $286\text{ }^{\circ}\text{C}\text{—}363\text{ }^{\circ}\text{C}$,平均为 $329\text{ }^{\circ}\text{C}$,显然矿床成因与热液有关。从穿插于矿体中的花岗闪长斑岩脉和辉绿玢岩脉的规模和蚀变特征来看,它们对矿床可能有一定的叠加改造作用,但很难想象能对如此巨大的瓷石矿床的形成产生决定性的影响。笔者认为该矿床的形成主要是成矿原岩——石英斑岩的岩浆期后热液自身改造的结果。这是一种有别于中国赣北皖南地区脉状瓷石矿床成因的新的成因类型^[2]。

矿石呈白色、灰白色,致密块状构造,较细腻,参差状或瓷状断口,鳞片变晶结构。矿石主要由石英($62\%\pm$)和绢云母($36\%\pm$)组成,并有少量或微量黄铁矿、长石、氧化铁、玉髓和蛋白石等。其中,绢云母呈微鳞片状,粒度大小为 5μ 左右;石英为无色矿物,粒度为 0.12 mm 左右。它们多呈港湾状或穿孔状,在偏光显微镜下形如一朵朵梅花,较均匀地

分布在鳞片状的绢云母中,笔者曾将这种结构称为梅花状结构^[2],它是中国瓷石的特征结构。矿石化学成分比较稳定均,匀,平均含量(%)是:SiO₂ 76.026, Al₂O₃ 14.102, Fe₂O₃ 0.424, FeO 0.116, K₂O 3.924, Na₂O 0.180, CaO 0.142, MgO 0.180, TiO₂ 0.010, H₂O⁺ 1.562, H₂O⁻ 0.054, 烧失量2.005, 具有中国瓷石富钾、贫铝、高硅、低铁的特征。

二、绢云母的X射线衍射分析

用于实验的绢云母样品是用通常采用的沉降分选法得到的。

绢云母的多型通常有2M₁、1M和1Md等,可以利用 $2\theta=20^{\circ}-35^{\circ}$ 区间的 hkl 衍射特征加以区分^[3]。为了充分显示光福瓷石中绢云母各个衍射峰特征,将浮选得到的绢云母样品不作任

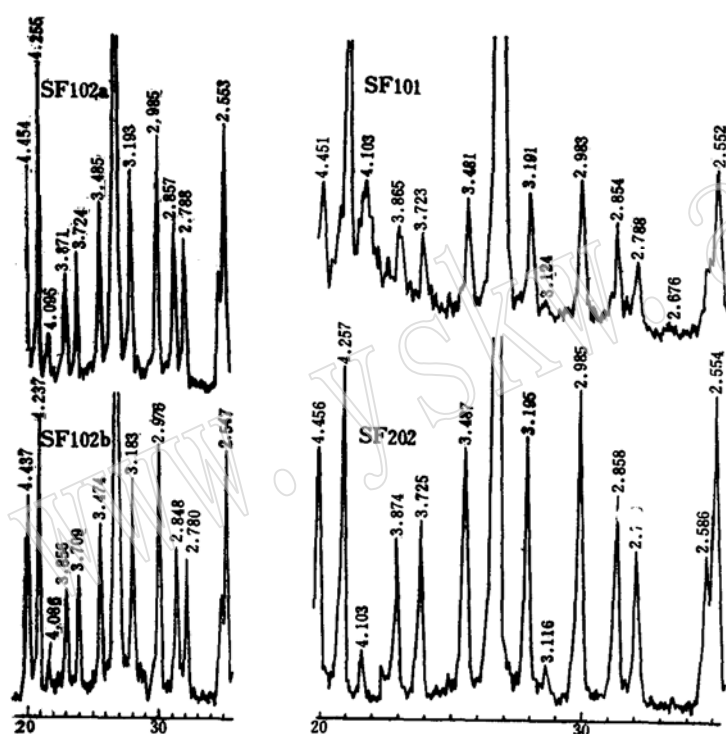


图1 光福瓷石中绢云母的随机样品X射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of sericite random samples from Guangfu porcelain stone

实验条件: D/Max IIIA型全自动X射线衍射仪, 粉晶, CuK α , CPS=1000, 扫描速度: 一般采用2°/分, 样品SF101、SF202采用4°/分。

何取向处理, 直接进行随机样品的实验分析, 其图谱曲线如图1所示。从图1看出, 光福瓷石中绢云母的3.50 Å (114)和3.20 Å (114) 衍射峰明显而尖锐, 3.90 Å (113)、3.74 Å (023)、3.00 Å (025)、2.87 Å (115)和2.80 Å (116)等衍射峰同样如此。这些都是2M₁型绢云母的特征, 说明光福瓷石中绢云母的多型为2M₁。值得说明的是图1中尚有4.25 Å等石英衍射峰, 说明浮选后的绢云母样品中还含有一定数量的石英。

2M₁型白云母的(00 l)反射峰有: 10.0 Å (002), 5.02 Å (004), 3.35 Å (006), 2.51 Å (008), 2.01 Å (00,10)等^[4]。将浮选得到的绢云母在玻片上进行定向处理, 制成定

向样品, 再进行实验, 得到(00 l)底面反射较好的X射线衍射图谱(图2, 天然状态)。统计光福瓷石中绢云母定向样品的各(00 l)底面反射的平均值分别为: 9.976 Å, 4.988 Å, 3.336 Å, 2.495 Å, 1.996 Å, 它们都分别很接近2M₁型白云母的标准值; 其次, 图2中各(00 l)反射峰强度较大, 而且峰形尖锐、对称, 这些都表明光福瓷石中绢云母的结晶度较高, 水化程度较低, 而且不含蒙脱石(间层)。

光福瓷石中绢云母在扫描电镜下为带尖角或直角边的片状，结晶情况较好。它的水化情况以及是否含蒙脱石（间层）可采用将定向样品作乙二醇饱和处理后进行X射线衍射实验进行研究^[3,5]。从图2看出，定向样品SF101经乙二醇饱和后，第一个底面反射值 $d(002) = 10.007 \text{ \AA}$ ，而天然状态的 $d(002) = 9.992 \text{ \AA}$ ，前后底面位移值 $\Delta d = 0.015 \text{ \AA}$ 。Б. И. Омелянко等的研究表明：当 $\Delta d = 0$ 时，为非水化绢云母；当 $\Delta d = 0.03 - 0.1 \text{ \AA}$ 时，为弱水化绢云母；当 $\Delta d = 0.1 - 0.15$ 时，为强水化绢云母^[5]。由于光福瓷石中绢云母的 Δd 在 $0 - 0.03 \text{ \AA}$ 之间，所以它是一种水化程度很低或几乎未水化的绢云母。此外，乙二醇饱和状态的谱线在低角度区域内均未发现新的变化，这是不含蒙脱石（间层）的特征^[3]。

Haruo Shirzu等的研究表明：绢云母的 10 \AA 和 5 \AA 峰的半高宽值 W_1 和 W_2 与蒙脱石（间层）

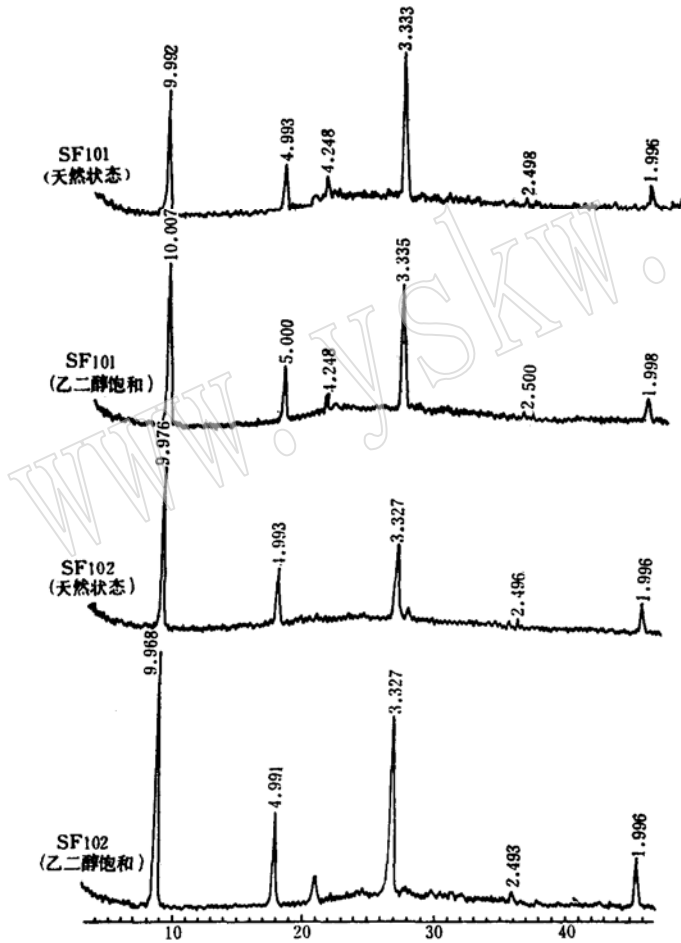


图2 光福瓷石中绢云母定向样品的X射线衍射图谱
 Fig. 2. X-ray basal reflection patterns of sericite samples from Guangfu porcelain stone(oriented aggregates)
 实验条件: Cu靶, CPS = 2000, 扫描速度采用 $4^\circ/\text{分}$, 其它条件同图1。

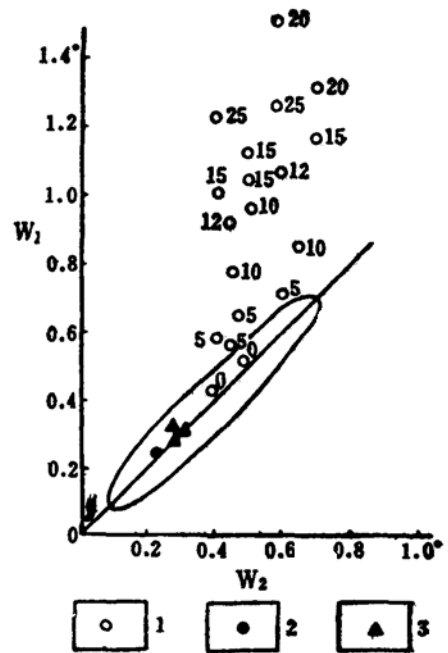


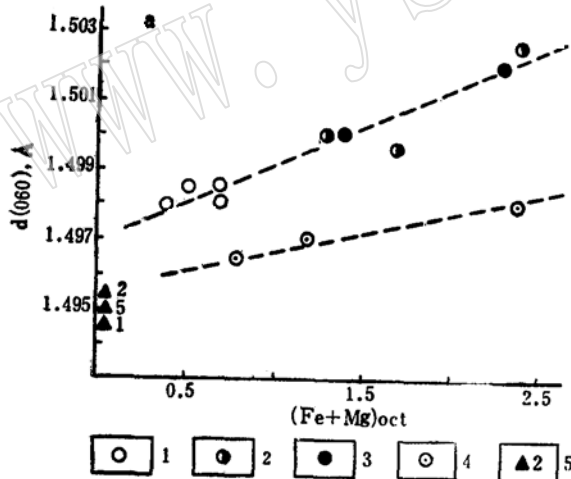
图3 反映绢云母与蒙脱石（间层）矿物含量关系的 W_1-W_2 图
 Fig. 3. W_1-W_2 plot showing relationship of sericite to montmorillonite(interlayer) minerals
 1—日本绢云母，数字表示膨胀间层百分数；
 2—日本伟晶岩中的白云母；3—中国光福瓷石中绢云母（多个样品重合）。

层)含量有密切关系,并绘制出 W_1 - W_2 关系图(图3)^[6]。从表1看出,光福瓷石中绢云母的 W_1 和 W_2 值基本相等,投影到 W_1 - W_2 关系图中,各点均落在45°直线上,说明光福瓷石中绢云母是不含蒙脱石(间层)的绢云母。

表1 光福瓷石中绢云母的多型和底面反射及 $d(060)$ 值Table 1. Polytype, basal reflection and $d(060)$ value of sericite from Guangfu porcelain stone

样品编号	多型	底面反射值(Å)			半高宽(°)			$d(060)$ (Å)
		d_1	d_2	d_3	w_1	w_2	w_3	
SF101	2M ₁	9.999	4.993	3.335	0.32	0.30	0.32	1.495
SF102a	2M ₁	9.992	4.993	3.330	0.30	0.30	0.30	1.495
SF102b	2M ₁	9.999	4.997	3.330	0.32	0.32	0.30	1.495
SF202	2M ₁	9.936	4.979	3.324	0.32	0.32	0.32	1.496

$d(060)$ 值对于确定层状构造粘土矿物的八面体类是非常有用的参数,当 $d(060)=1.525-1.56$ Å ($2\theta=60.7-59.2^\circ$) 时为三八面体,当 $d(060)=1.48-1.50$ Å ($2\theta=62.8-61.8^\circ$) 时为二八面体。光福瓷石中绢云母的 $d(060)$ 值比较稳定(表1),平均为1.495 Å,属二八面体型绢云母。根据光福瓷石中绢云母的 $d(060)$ 等值,笔者采用电子计算机换算出它的晶胞参数为 $a=5.15$ Å, $b=8.97$ Å, $c=20.10$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=96.18^\circ$, $\gamma=90^\circ$ 。这些参数与2M₁白云母的标准值比较吻合。

图4 绢云母的 $d(060)$ 值及多型与八面体中Fe+Mg含量之间的关系图Fig. 4. Fe+Mg contents of octahedra in relation to $d(060)$ value and polytype of sericite

1—日本2M₁型绢云母; 2—日本2M₁+1M型绢云母; 3—日本1M型绢云母; 4—日本1Md型绢云母; 5—中国光福瓷石中2M₁型绢云母,数字表示样品个数。

的标准值比较吻合。

shoji Higashi 的研究表明:绢云母的 $d(060)$ 值与其八面体中Fe、Mg离子含量呈直线正比关系(图4)^[3]。众所周知,在二维空间中,已知曲线轨迹和横、纵坐标中任一点,是很容易确定出另一点的。据此,将光福瓷石中绢云母的 $d(060)$ 值投影到图4中,得到其八面体中Fe、Mg离子数(含量)几乎趋于零。笔者采用电子探针测出光福瓷石中绢云母的平均化学成分(%)为:SiO₂ 47.715, Al₂O₃ 36.238, FeO(二、三价铁之和)0.120, MgO 0.770, CaO 0.067。由此计算它的晶体化学分析式为:(K_{0.809}Na_{0.037}Ca_{0.003})_{0.849}(Al_{2.083}Fe_{0.006}Mg_{0.075})_{2.164}[(Si_{3.272}Al_{0.728})₄O₁₀]

(OH)₂。可见,八面体中Fe+Mg离子总数为0.081,与上述分析结果是基本一致的。

三、绢云母的红外吸收光谱分析

光福瓷石中的3个绢云母样品的红外吸收光谱曲线见图5。

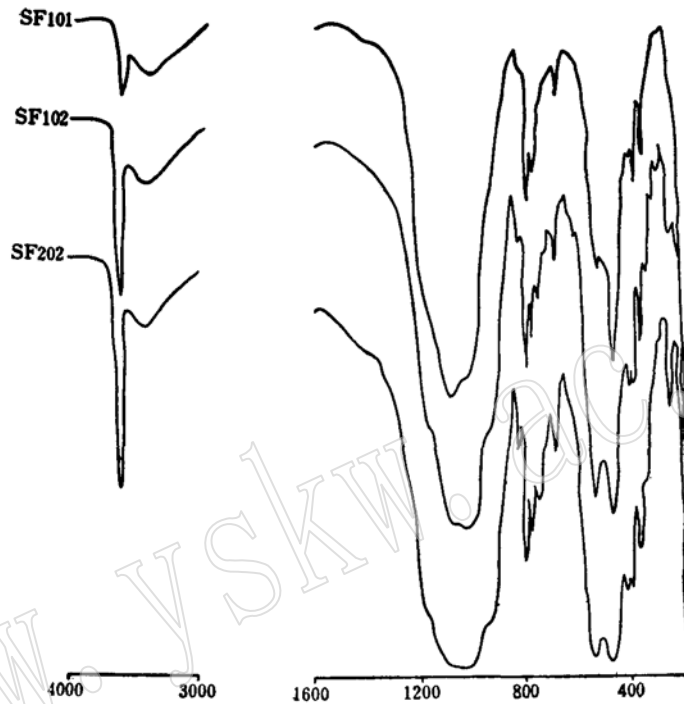


图5 光福瓷石中绢云母的红外吸收光谱谱线

Fig. 5. Infrared absorption patterns of sericite from Guangfu porcelain stone

实验条件：仪器是美国帕金·埃尔默公司生产的983—G型红外分光光度计；分析的波数范围为4000—200 cm^{-1} ；样品采用KBr压片法制备。

从图中可看出，绢云母的吸收带特征得到较好的反映，如：由OH振动引起的3628 cm^{-1} 、830 cm^{-1} 等吸收带和反映Si—O—Al振动的750 cm^{-1} 等吸收带都清楚地表现出来。

吸收带530 cm^{-1} 能灵敏地反映Fe、Mg离子替换绢云母八面体中Al离子的情况；470 cm^{-1} 和410 cm^{-1} 也是研究绢云母八面体中Fe、Mg特征的敏感带^[3]。Shoji Higash的研究结果表明：530 cm^{-1} 和470 cm^{-1} 的波数大小与绢云母八面体中Fe、Mg离子含量成直线性的反比关系，而410 cm^{-1} 的波数大小则与八面体中Fe、Mg离子含量成直线性的正比关系，并绘制了相应的关系图(图6)^[3]。光福瓷石中绢云母在550 cm^{-1} —400 cm^{-1} 之间的530 cm^{-1} 、470 cm^{-1} 和410 cm^{-1} 等三个吸收带的峰谷是很清晰的。表2所列的数据表明，光福瓷石中绢云母的上述三个吸收带波数的平均值分别为：537 cm^{-1} 、477 cm^{-1} 、412 cm^{-1} ，将它们分别投影到图6中得到：其八面体中Fe、Mg离子数(含量)几乎趋于零。这与X射线衍射分析结果是一致的。

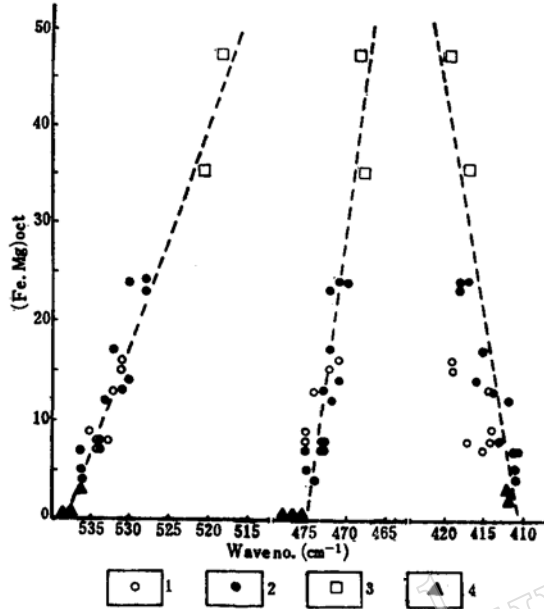


图 6 二八面体型云母矿物中八面体的Fe、Mg离子含量与红外吸收光谱550—400 cm^{-1} 区间三个吸收带之间的关系

Fig. 6. Relationship of frequencies of three IR bands in 550—400 cm^{-1} region to number of Fe and Mg ions in octahedra of dioctahedral mica minerals

1—日本含铍离子的云母; 2—日本钾云母; 3—日本结晶好的云母; 4—中国光福瓷石中绢云母(多个样品重合)

四、结 论

1. 光福瓷石矿床规模巨大, 其矿床成因是有别于中国赣北皖南地区脉状瓷石矿床的新类型, 其矿石中石英包体均一温度为286 $^{\circ}\text{C}$ —263 $^{\circ}\text{C}$, 平均为329 $^{\circ}\text{C}$ 。光福瓷石主要由石英(62% \pm)和绢云母(36% \pm)组成, 具有中国瓷石富钾、贫铝、高硅、低铁的特征和典型的梅花状结构。

表 2 光福瓷石中绢云母的530 cm^{-1} 、470 cm^{-1} 和410 cm^{-1} 数据

Table 2. Variation in data of 530 cm^{-1} , 470 cm^{-1} and 410 cm^{-1} frequency bands of sericite from Guangfu porcelain stone

样品编号	530 cm^{-1}	%T	470 cm^{-1}	%T	410 cm^{-1}	%T
SF102	539	7.95	479	4.14	413	28.91
SF101	535	30.96	477	13.51	412	51.50
SF202	538	3.49	476	2.31	412	16.00

2. 光福瓷石中绢云母为二八面体型, 多型为 $2M_1$; 其晶胞参数 $a=5.15\text{ \AA}$, $b=8.97\text{ \AA}$, $c=20.10\text{ \AA}$, $\beta=96.18^{\circ}$, 它的X射线衍射谱线特征反映出它的结晶程度较高。由于天然状态的绢云母定向样品被乙二醇饱和后, 第一个底面反射峰几乎没有发生位移现象(Δd 在0—0.03之间), 说明光福瓷石中的绢云母几乎未发生水化现象或水化程度很低。

3. 光福瓷石中绢云母的10 \AA 和5 \AA 衍射峰的半高宽值 W_1 和 W_2 基本相等, 表明它是一种不含蒙脱石(间层)的绢云母, 定向样品在乙二醇饱和状态下的X射线衍射谱线特征进一步证实了这个问题。

4. 光福瓷石中绢云母的 $d(060)$ 值较低, 平均为 1.495 \AA , 同时, 550cm^{-1} — 400cm^{-1} 之间的三个吸收带的平均波数分别为 537cm^{-1} 、 477cm^{-1} 和 412cm^{-1} 。这些波谱特征的研究表明: 光福瓷石中绢云母八面体的 Fe、Mg 离子数(含量)几乎趋于零。电子探针的分析结果与上述结论基本一致。

此外, 光福瓷石中的石英无色透明, 它和绢云母一样都不是 Fe、Mg 等有害成分的矿物载体。笔者的研究表明, 矿石中所含的很少量铁质(全铁含量平均为 0.540%)主要呈薄膜状、浸染状分布在矿石表面或裂缝中, 这种赋存状态的铁是易于剔除的。

综上所述, 光福瓷石矿质量优良, 是陶瓷生产的良好原料。

参 考 文 献

- [1] 汪灵, 1986, 瓷石·瓷土、陶石·陶土等陶瓷原料术语探讨。陶瓷研究, 第2期。
- [2] Wang Ling, Li Chaoyi and Song Gonbao, 1989. On minerogentic regularity and geology of porcelain stone deposits in north Gan—south Wan area, China. 2ND WCNMM, International Academic Publishers, vol.1, 219—222.
- [3] Shoji Higashi, 1980. Mineralogical studies of hydrothermal dioctahedral mica minerals. Series E. Geology, vol.1, 1—39.
- [4] Joint committee on powder diffraction standards, 1974. Selected powder diffraction data for minerals data book. First edition, U. S. A.
- [5] Омеляненко, Б. И 等, 1982, 论绢云母的概念。地质地球化学, 第4期。
- [6] Haruo Shirzu and Shoji Higashi, 1972. X-ray examination of sericite minerals associated with Kuroko deposits. Clay Science vol.4, 137—142.

X-ray Powder Diffraction and Infrared Absorption Spectroscopic Study of Sericite from Guangfu Porcelain Stone, Suzhou, Jiangsu Province

Wang Ling, Li Chaoyi

(Sichuan Institute of Building Materials, Mianyang)

Key words: Porcelain; ceramic materials; sericite; X-ray diffraction; infrared absorption spectra

Abstract

The Guangfu porcelain stone deposit is of gigantic size, and the porcelain stone consists mainly of fine-grained quartz (making up some 62%) and sericite (about 36%). It is noted for rich potassium, high silicon, poor aluminium and low iron in chemical composition and shows quincuncial texture typicality of porcelain stone from China. The sericite in the porcelain stone belongs to dioctahedral type with polytype being $2M_1$ and unit cell parameters being

$a=5.15\text{ \AA}$, $b=8.97\text{ \AA}$, $c=20.10\text{ \AA}$ and $\beta=96.18^\circ$. It is characterized by high crystallinity and low degree of hydration. The approximate equality of the peak width W_1 and W_2 of basal reflection 10 \AA and 5 \AA suggests that sericite in Guangfu porcelain stone does not contain montmorillonite (interlayer) minerals. According to characteristics of values of $d(060)$ and 530cm^{-1} frequency band, there are almost no such harmful impurities as iron and magnesium in octahedra of the sericite. The chemical formula of sericite is $(\text{K}_{0.809}\text{Na}_{0.037}\text{Ca}_{0.003})_{0.849}(\text{Al}_{2.083}\text{Fe}_{0.006}\text{Mg}_{0.075})_{2.164}[(\text{Si}_{3.272}\text{Al}_{0.728})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. It is therefore concluded that Guangfu porcelain stone is excellent in quality and will serve as a kind of good raw materials for ceramic production.

www.yskw.ac.cn