

浙江方家山高岭土矿床中高岭石 亚族矿物的研究*

沈忠悦 叶 瑛

(浙江大学地球科学系, 杭州 310027)

主题词 高岭石 珍珠陶石 X射线衍射 红外光谱 夹层作用

提 要 珍珠陶石、地开石和高岭石是高岭石亚族矿物的三种多型。其中高岭石最常见, 地开石较少见, 而珍珠陶石是十分罕见的多型。本文作者应用X射线衍射、红外光谱和醋酸钾夹层化合物的方法, 研究了浙江方家山高岭石矿物特征。研究表明, 用醋酸钾为夹带剂形成的珍珠陶石夹层化合物具有 14.0 \AA 的特征衍射峰, 经水分子取代后形成 8.35 \AA 特征的珍珠陶石水合化合物, 而高岭石仅部分形成 7.30 \AA 水合夹层化合物。从而确定了方家山高岭土矿床是以高岭石为主含珍珠陶石的矿床, 其珍珠陶石主要赋存于粗粒级的高岭土中。高岭石与珍珠陶石晶畴呈消长关系可能说明珍珠陶石是后期较强应力下由高岭石转变来的。

高岭石的化学式是 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 为层状硅酸盐矿物。由于层与层之间堆垛的不同, 分为三种多型。高岭石的重复层数为1; 地开石是二层重复; 珍珠陶石与地开石的区别在于珍珠陶石相邻结构层沿b轴错动 $\frac{1}{3}$, 并且转了 180° ^[1], a轴与b轴互相交换, 并以六层为一重复单元。由于它们之间结构的相似性, 高岭石各多型矿物当以高岭石为主; 其与少量地开石和珍珠陶石共存时, 一般只能分辨出高岭石, 而地开石和珍珠陶石则常常被忽视^[2]。要完全确定地开石和珍珠陶石的存在, 往往需要其它辅助的鉴定方法。红外光谱法和醋酸钾夹层化合物法都被证明是非常有效的。作者应用红外光谱、X射线衍射以及形成夹层化合物的方法, 研究了方家山高岭土矿床。研究表明, 方家山高岭土是含珍珠陶石的高岭土矿床。以往, 珍珠陶石矿物在我国仅有过一例正式报导^[3]。

已经知道, 不同的高岭石多型形成于不同的地质环境。高岭石一般形成于风化、热液和沉积环境中, 而地开石通常在温度较高的热液蚀变作用下形成, 珍珠陶石则在较高的温压条件下形成^[4]。因此, 正确地鉴定出珍珠陶石的存在, 对于探讨高岭土矿床的成因具有十分重要的地质意义。

1 地质概况

方家山高岭土矿床位于杭州复向斜西南缘江山复向斜西北翼的次一级褶皱中, 受华夏系

* 本文系浙江大学科研基金资助项目的部分成果
本文于1994年5月10日收到, 1994年8月9日改回。

构造的控制,沿北东 30° — 60° 方向展布(图1)。区内出露地层为上奥陶统长坞组、下石炭统叶家塘组、中-下石炭统黄龙组及上石炭统船山组。岩性为砂岩、泥岩、泥质灰岩、硅质灰岩、白云质灰岩和灰岩。含矿地层为叶家塘组下段,为砂泥质、泥质湖相-沼泽相沉积。

粘土赋存于叶家塘组底部之煤层下部。由于煤层薄,煤质差,厚仅10—20cm,为不可采煤。矿体呈透镜状或似层状。其底板是砂砾岩或直接覆盖在长坞组泥岩之上。主矿体长1200m,延深260m,厚1.15—6.05m^[5]。矿石呈块状,有时具微层理。矿物以高岭石为主,伴生矿物有其它高岭石亚族矿物以及绢云母、石英、长石和少量方解石及锐钛矿。石英呈细脉状。另外,在方家山高岭土矿床以南约15km的二叠系礼贤组煤系地层的高岭土粘土岩中,也发现这类含珍珠陶石的高岭土矿床。

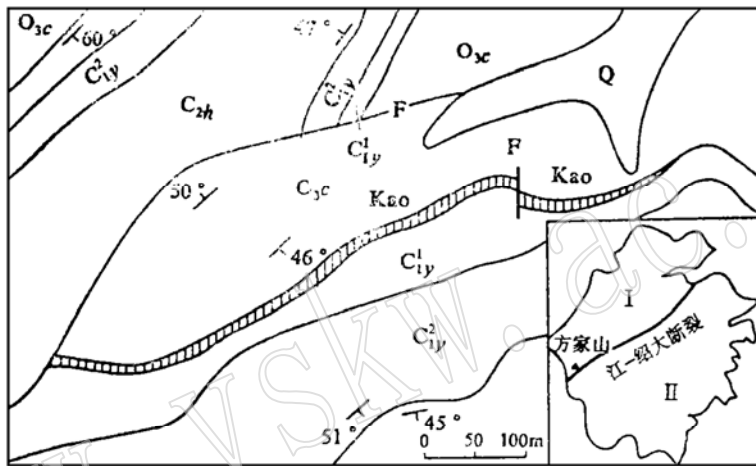


图1 方家山高岭土矿区地质图

Fig. 1 Geological map of Fangjiashan kaolin deposit

Q—第四系; C_{2h}—黄龙组; C_{1y}¹—叶家塘组上段; C_{1y}²—叶家塘组下段; O_{3c}—长坞组; F—断层;
Kao—矿体
I—扬子准地台区; II—华南褶皱区

2 实验方法

本文采用Philips 1130型X射线衍射仪(CoK α 辐射线)和Perkin Elmer 580B型红外光谱仪(KBr压片法制样)对研究样品进行测试。样品和KBr以1:170混合研磨后压制成透明样片,经 150°C 烘干16小时除去吸附水后测定其红外光谱。

高岭土的醋酸钾夹层化合物的形成分二步进行。先以醋酸钾做夹带剂形成醋酸钾夹层化合物,再以铵盐处理,使水与高岭土进行夹层作用:

(1) 在玛瑙研钵中,把2克粘土样品与3.5克醋酸钾混合研磨20分钟,然后移入盛有20ml饱和醋酸钾溶液的离心管中。摇动离心管数分钟后,静置二天。抛弃上层清液,接着用蒸馏水清洗粘土,直至粘土呈悬浮状为止。最后,用滴管将粘土悬浮液滴于玻璃片上,制成粘土X射线定向样品。

(2) 将上述醋酸钾夹层作用后的粘土浸于4N NH₄Cl溶液,静置15天,然后离心分

离出粘土。再加入 70 ml 5N 醋酸钾溶液，摇匀后让其静置二天。最后用蒸馏水清洗粘土三次，离心分离出不同粒级，制成 X 射线定向粘土样片。

3 结果与讨论

3.1 方家山高岭土的一般特征

粘土样品的 X 射线衍射图谱主要是高岭石极强的 7.16 Å 和 3.58 Å 底面衍射，并且含少量伊利石、绿泥石和锐钛矿（图 2a）。X 射线衍射图中清晰可辨的 4.46 Å—4.13 Å 四条衍射线，表明样品主要由较高结晶度 ($H.I=1.06$) 的高岭石组成。这时珍珠陶石的特征峰极弱，无法确定珍珠陶石的存在。然而，红外光谱除显示出高岭石的 3694, 3668, 3650 和 3619 cm^{-1} 四个羟基吸收峰外（图 3），还可发现一个微弱的肩形峰 3629 cm^{-1} ，它是由珍珠陶石结构层内羟基的伸缩振动引起的^[6]，说明可能有珍珠陶石的存在。珍珠陶石的其它吸收峰与高岭石重叠。Russell 等（1992）指出，根据 3629 cm^{-1} 吸收峰，红外光谱法能从高岭土中区分出 10% 或更低含量的珍珠陶石^[7]。但是由于这里珍珠陶石的 X 射线衍射和红外光谱特征都很弱，有必要通过形成夹层化合物的方法，寻找更为有效的证据。

3.2 醋酸钾夹层作用的特征

原岩样品的醋酸钾夹层作用产生了尖锐但较弱的 14.0 Å 和 8.35 Å 衍射峰（图 2b）。经 NH_4Cl 取代醋酸钾并水洗后，14.0 Å 的衍射峰消失，仅出现一个 8.35 Å 强衍射峰（图 4）。这个 8.35 Å 衍射线为珍珠陶石的特征水合夹层化合物^[8]。高岭石本身也出现了一个 7.30 Å 水合夹层化合物弱衍射峰，并紧紧与高岭石 7.16 Å 衍射线相连，其强度与矿物颗粒大小有关。细粒级的试样不见 7.30 Å 衍射峰。随着粒级的增大，7.30 Å 衍射峰的强度也增加。

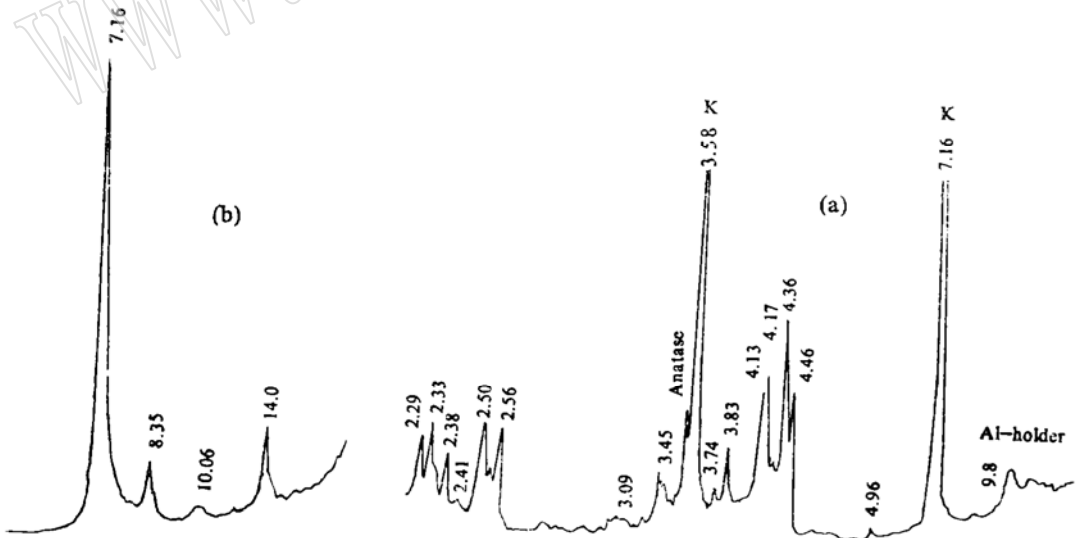


图 2 方家山高岭土 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of Fangjiashan kaolins

(a) 一原岩样；(b) 一醋酸钾夹层作用后，产生 14.0 Å 和 8.35 Å 衍射峰

3.3 高岭土粒度与珍珠陶石含量

上述表明, 夹层作用能够有效地区别出珍珠陶石的存在。粒度分析表明这种高岭土以小于 $20\mu\text{m}$ 粒级为主(见表1)。用离心分离的方法, 分离出经醋酸钾夹层作用处理的样品。实验显示, 在 $<1\mu\text{m}$ 、 $1-2\mu\text{m}$ 、 $2-5\mu\text{m}$ 和 $>5\mu\text{m}$ 的不同粒级中, 粗粒级样品珍珠陶石的 8.35 \AA 衍射峰明显地增强(图4)。由于所有图谱都是在相同仪器条件下获得的, 故较高强度的衍射峰说明相应的珍珠陶石的含量较高。当粒度在 $>2\mu\text{m}$ 时, 8.35 \AA 夹层化合物衍射峰尖锐而强, 而 $<1\mu\text{m}$ 粒级中, 仅出现较弱的 8.35 \AA 衍射峰。说明粗粒级中含较多的珍珠陶石。这一结论也可以从红外图谱(图3)中得到验证。 3629 cm^{-1} 吸收峰是珍珠陶石的特征吸收峰, 其强度与珍珠陶石含量成正比。在 $<1\mu\text{m}$ 粒级中, 3629 cm^{-1} 吸收峰仅表现为一微弱的折曲;

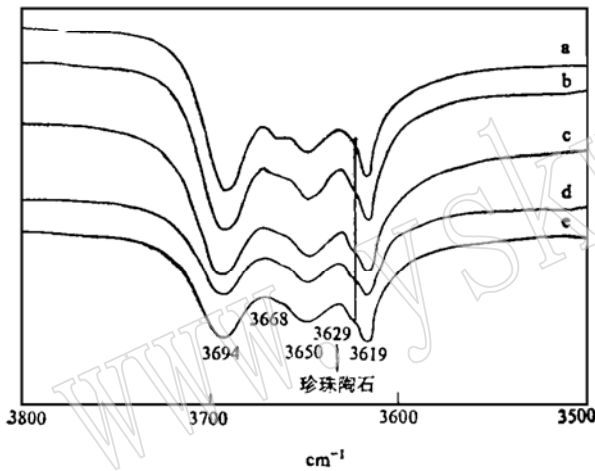


图3 不同粒级高岭土的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of Fangjiashan kaolin of various particle sizes

a— $<1\mu\text{m}$; b— $1-2\mu\text{m}$; c— $2-5\mu\text{m}$; d— $5-10\mu\text{m}$; e— $>10\mu\text{m}$

$1-2\mu\text{m}$ 粒级中该吸收峰较明显; $2-5\mu\text{m}$ 粒级中已呈明显的肩形峰了。

为了比较不同粒级中珍珠陶石与高岭石的相对含量, 用图5表示不同粒级水合夹层化合物与珍珠陶石 8.35 \AA 和高岭石 7.16 \AA 底面衍射强度比值间的关系。很清楚, 这个比值随着粒级的增大而迅速提高。上述这些迹象都表明珍珠陶石主要出现在粗粒级的晶畴中。换言之, 粗颗粒比细颗粒具有较多的珍珠陶石。应用谢乐方程, 由高岭石 7.16 \AA 和珍珠陶石 8.35 \AA 衍射线的半高宽, 可以计算出高岭石和珍珠陶石晶畴的大小(表2)。如果考虑到谢乐方程的误差在10%以内, 高岭石和珍珠陶石总晶畴的大小并不随粒级的变化而改变。但是珍珠陶石的晶畴厚度随着高岭石晶畴的减小而增加。这种消长关系意味着对给定的高岭石来说, 高岭石

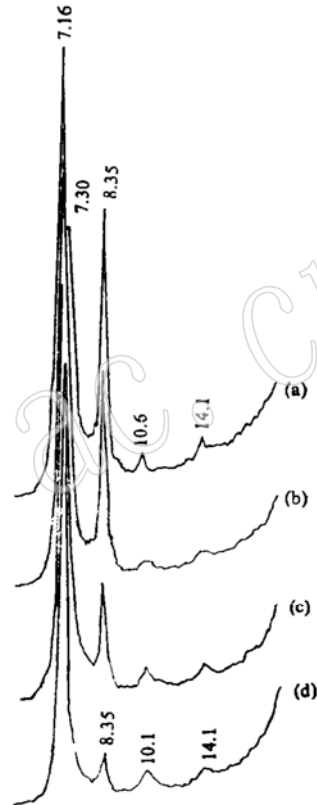


图4 高岭土水合夹层化合物的X射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of kaolin hydrate intercalation

(a)— $>5\mu\text{m}$; (b)— $2-5\mu\text{m}$; (c)— $1-2\mu\text{m}$
(d)— $<1\mu\text{m}$

表 1 浙江方家山高岭土粒度分布

Table 1 Particle size distribution of kaolins in Fangjiashan, Zhejiang Province

| 样品 | 粒 级 (%) | | | | | |
|----|-------------|-------------|------------|------------|------------|--------------|
| | <20 μ m | <10 μ m | <5 μ m | <2 μ m | <1 μ m | <0.5 μ m |
| 1 | 87 | 70 | 54 | 34 | 24 | 15 |
| 2 | 86 | 79 | 59 | 27 | 19 | 12 |

表 2 不同粒级高岭土夹层化合物与其高岭石、珍珠陶石晶畴关系

Table 2 Relations between intercalation compounds of kaolins of different particle sizes and domains of kaolinite and nacrite

| 粒 级 (μ m) | $\frac{l}{l} \frac{8.35 \text{ \AA}}{7.16 \text{ \AA}}$ | 高岭石 7.16 \AA 峰 宽 (mm) | 高岭石 晶 畴 (\AA) | 珍珠陶石 8.35 \AA 峰 宽 (mm) | 珍珠陶石 晶 畴 (\AA) | 总晶畴 (\AA) |
|-------------------|---|---|--------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------|
| >5 | 0.60 | 4.3 | 218 | 3.9 | 241 | 459 |
| 2—5 | 0.40 | 3.8 | 247 | 3.8 | 247 | 494 |
| 1—2 | 0.20 | 3.5 | 268 | 4.3 | 218 | 486 |
| <1 | 0.15 | 3.4 | 276 | 6.0 | 156 | 432 |

注：总晶畴 = 高岭石晶畴 + 珍珠陶石晶畴

堆垛层数的减少对应于珍珠陶石堆垛层的增加。它可能说明了珍珠陶石是由原来的高岭石通过层状构造的重新排列而转变来的。

3.4 珍珠陶石水合夹层化合物的稳定性

珍珠陶石水合夹层化合物的结构是单位晶胞中有 2 个水分子。这 2 个水分子平卧于硅氧四面体组成的六方孔洞中，水分子的氧原子一端稍稍倾斜，以便使 OH 键朝向下方。这样排列与实测和计算的 001 衍射线的强度一致⁽⁸⁾。衍射图中，珍珠陶石水合夹层化合物不仅 (001) 衍射线 8.35 \AA 尖锐，同时伴有高级序 (002) 衍射线 4.17 \AA 。这种珍珠陶石水合夹层化合物的网面间距是很稳定的。实验中在室温下保持 20 多天，未发现 8.35 \AA 衍射峰减弱或消失。不过，当把珍珠陶石夹层化合物置于 65 $^{\circ}\text{C}$ 乙二醇饱和蒸汽中时，8.35 \AA 衍射峰的强度迅速降低（图 6），4 小时后完全消失。这个现象可能表明，在非极性分子（例如乙二醇）的气氛中，夹层化合物中的极性水分子层被破坏。因此反过来，利用乙二醇饱和蒸汽中珍珠陶石水合夹层化合物的 8.35 \AA 衍射峰的消失，可进一步证实珍珠陶石的存在。

3.5 珍珠陶石发现的地质意义

一般认为，高岭石是由沉积、风化作用形成的，地开石和珍珠陶石则是热液蚀变的产物。在成岩作用下，随着温度升高，高岭石结构层可以转变为地开石结构层⁽⁹⁾。有利于地开石的形成温度是 110—160 $^{\circ}\text{C}$ ；珍珠陶石的形成温度与地开石相当，但常常与较强的应力条件有关⁽⁷⁾。所以，珍珠陶石被认为是强应力的指示计⁽⁴⁾。

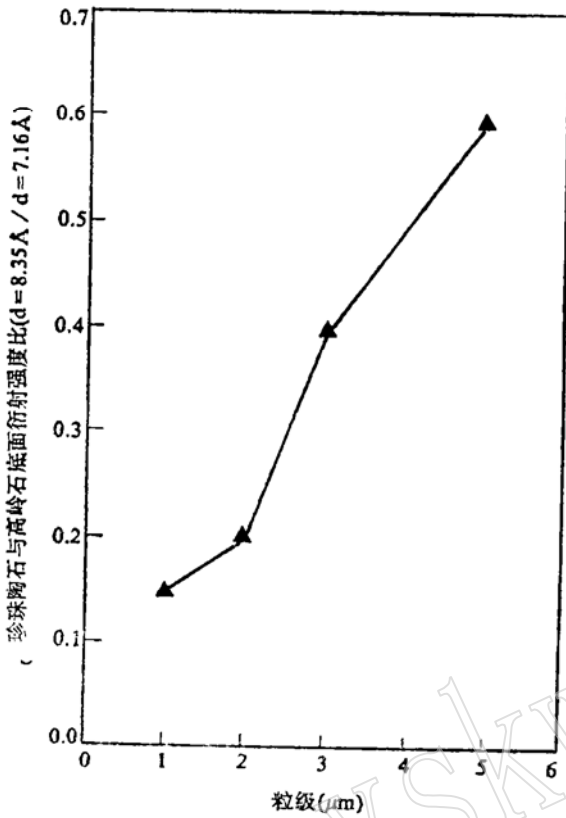


图5 不同粒度高岭土与其高岭石、珍珠陶石底面衍射强度比的关系

Fig. 5 Relation between particle sizes and intensity ratio (8.35 Å/7.16 Å) of kaolins



图6 经乙二醇饱和蒸汽作用的珍珠陶石水合夹层化合物的X射线图谱

Fig. 6 XRD patterns of nacrite hydrate intercalation after ethylene glycol solvation

方家山高岭土矿床是与煤系伴生的沉积型矿床, 沉积时代属于早石炭世^[5]。从大地构造角度看, 该矿床位于扬子准地台与华南褶皱带的过渡地带, 江山-绍兴大断裂的北侧。有意义的是, 含珍珠陶石的高岭土矿床在两个大地构造单元之间的过渡带出现, 可能说明自石炭纪以来, 本区构造挤压活动不断出现。尽管江山-绍兴大断裂的活动高峰期在元古代, 它的后期持续性挤压和压剪作用, 可能一直延续到海西期以至于燕山期, 使本区遭受强烈的构造应力作用。宏观上最明显地表现为矿体的挤压塑性柔皱现象常见。正是这种强应力地质环境, 为后期高岭石向珍珠陶石转变提供了有利条件。珍珠陶石与高岭石晶畴的消长关系, 证实了珍珠陶石是由高岭石堆垛层的重新调整而形成的。

4 结论

(1) 方家山高岭土主要是由高岭石组成且含珍珠陶石的矿床, 其中, 珍珠陶石主要赋存于2—5μm较粗粒级中。

(2) 醋酸钾的夹层作用使珍珠陶石矿物形成14.0 Å夹层化合物, 经水分子取代后, 形

成特征的 8.35 \AA 珍珠陶石水合夹层化合物；而高岭石则仅部分形成 7.30 \AA 的夹层化合物。夹层作用是区分高岭石亚族矿物的十分有效的方法。

(3) 珍珠陶石的水合夹层化合物是稳定的。

(4) 珍珠陶石与高岭石晶畴具有互相消长关系，这可能说明，在地质环境的变动下，原来的高岭石结构重新排列而向珍珠陶石堆垛转化。

(5) 方家山石炭纪高岭土矿床中出现珍珠陶石，为江山-绍兴大断裂延续活动至海西期以至于燕山期提供了佐证。

本文的部分实验是作者在英国Macaulay Land Use Research Institute进修期间完成的。在工作中得到了Wilson博士和A. R. Fraser的热情指导和帮助，在此表示谢意。

参 考 文 献

- 1 任磊夫. 粘土矿物与粘土岩. 北京: 地质出版社, 1992. 22—30.
- 2 Wilson M J. X-ray diffraction. In: Wilson M J, ed. A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie Glasgow, 1987. 26—98.
- 3 夏 峰, 张宁克. 珍珠石的研究. 地质科学, 1986, (4): 365—370.
- 4 Shutov V D, Aleksandrova A V, Losievskaya S A. Genetic interpretation of the polymorphism of the kaolinite group in sedimentary rocks. Sedimentology, 1970, 15(1): 69—82.
- 5 何英才. 浙江高岭土(瓷土)矿床成因类型及其应用途径探讨. 浙江地质, 1987, 3(2): 53—64.
- 6 Russell J D. Infrared methods. In: Wilson M J, ed. A handbook of determinative methods in clay Mineralogy. Blackie Glasgow, 1987. 133—173.
- 7 Russell J D, Kirkpatrick W M. Nacrite from the southern upland fault near Abington, Strathclyde, Scotland. Clay Minerals, 1992, (27): 253—255.
- 8 Wada K. Intercalation of water in kaolin Minerals. American Mineralogist, 1965, 50: 924—941.
- 9 Cruz R M D, Real M L. Diagenetic kaolinite/dickite (Betic Cordilleras, Spain). Clays and Clay Minerals, 1993, 41(5): 570—579.

A Study of Kaolinite Minerals from Fangjiashan, Zhejiang Province

Shen Zhongyue, Ye Ying

(Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Key words: kaolinite; nacrite; X-ray diffraction; infrared spectroscopy; intercalation

Abstract

Kaolinite, dickite and nacrite are polytypes of the kaolinite family, in which kaolinite is quite common while nacrite is very rare in nature. As is well known, different kaolinite polytypes occur in different geological environments. Nacrite usually appears in an environment with relatively high temperature and pressure. Therefore, it is of great significance in theory and practice to distinguish kaolinite polytypes in detail.

Characteristics of the kaolinite family from the Early Carboniferous Fangjiashan kaolin deposit were studied by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and potassium acetate intercalation. With the entrainer of K-acetate acted on the kaolin, an intercalated compound with a 14.0 Å spacing appeared. After it was replaced by water, a characteristic 8.35 Å base spacing of nacrite hydrate intercalate was formed. Under the condition of normal atmosphere, the nacrite hydrate was stable. However, when the nacrite hydrate was placed in an atmosphere with saturated ethylene glycol, the nacrite hydrate was destroyed rapidly. This demonstrates that Fangjiashan kaolin is a nacrite-bearing kaolin deposit. Furthermore, IR and intercalation technique also show that the nacrite mineral exists in a form of coarser fraction larger than 2 μm and the domain of kaolinite decreases with the increase in that of nacrite. This may indicate that nacrite was formed through reconstruction of kaolinite under geological structural stress. The nacrite-bearing kaolin deposit is only seen in the vicinity of the Jiangshan-Shaoxing deep fault, along the transitional zone of two geological units, suggesting that the movement of the Jiangshan-Shaoxing deep fault might have continued to the Hercynian period or even to the Yanshanian period. It is the compression and compresso-shearing of the fault that provided the pressure for the formation of nacrite in this area.