景德镇地区高岭石红外光谱分析

徐廷婧 ,王河锦

(北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室,北京大学地球与空间科学学院,北京 100871)

摘 要:采用红外光谱实验结合氢氟酸化学处理方法深入研究景德镇地区高岭石结构特征。通过解析红外光谱图确定该区高岭石为无序高岭石范畴,其结构中含有似地开石结构 BCBCBC 的八面体空位取代。通过对比氢氟酸处 理前后的红外图谱,分析出该地区高岭土不含有地开石和珍珠石这两种多型。实验表明红外光谱分析对高岭土中 存在的次要矿物伊利石不灵敏,而利用氢氟酸处理可以有效地鉴别,因而提出了一种利用红外光谱鉴定高岭石-伊利 石混合物相的新方法。

关键词:红外光谱 氢氟酸处理法 景德镇高岭石

中图分类号: P578.964 : P575.4

文献标识码 :A

文章编号:1000-6524(2010)01-0059-08

An IR spectroscopy study of kaolinite from Jingdezhen area

XU Ting-jing and WANG He-jin

(Key laboratory of Orogenic Belt and Crustal Evolution, Ministry of Education; School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Kaolinite is an important kind of ceramic and chemical raw material, with its name derived from the Gaoling Mountain of Jingdezhen area in Jiangxi Province. The physical and chemical properties of kaolinite can be affected by the changes of the stacking structure and crystal defects between its unit layers. These variations in structure can be sensitively reflected in Infrared (IR) spectroscopy, and the high frequency range of IR, in particular, can be effectively used to analyze the OH stretching vibration in kaolinite. The sample studied was collected from the Gaoling deposit in the middle of Ehu granite, east of Jingdezhen. The residual kaolin was derived from the hydrolysis and weathering of granite and pegmatite in a hot and humid environment. The structural characteristics of kaolinite from the Gaoling deposit were studied by means of hydrofluoric acid (HF) treatment and infrared (IR) spectroscopy analysis. According to the Stockes' Law, the authors concentrated the frictions of kaolin in $\leq 4 \,\mu m$, and mixed 200 mg of them with 16 mL and 8 mL hydrofluoric acid (12 mol/L) for 5 minutes, respectively. The residual clay JDZ-8HF-1 and JDZ-8HF-2 were studied by IR. In view of the very weak bands v_2 and v_3 of the IR spectrum in the high frequency range of the untreated sample JDZ-8HF $(<4 \,\mu\text{m})$, the authors hold that kaolinite from this area is in the range of disorder. This disorder is mainly caused by the decreasing of the angle between c^* axis and O–H axis within the kaolinite crystal and the increasing of the interlayer cohesive energy. Based on analyzing the characteristics of four bands in the high frequency range, the authors also consider that the structure of kaolinite has a dickite-like displacement of BCBCBC octahedral vacancy. From the low IR frequency range of JDZ-8HF ($\leq 4 \mu m$), the characteristic peaks of kao-

基金项目:国家自然科学基金项目(40872034)

收稿日期:2009-06-08;修订日期 2009-12-08

作者简介:徐廷婧(1986-),女,汉族,硕士,主要从事粘土矿物学研究,E-mail:xtjapril1986@163.com;通讯作者:王河锦,男,教授,E-mail:hjwang@pku.edu.cn。

linite and quartz could be identified, but other phases within the sample could not be found. After 16 mL (12 mol/L) HF treatment, the IR spectrum of JDZ-8HF-1 displays a typical illite IR. From the intensity and pattern of 830 and 744 cm⁻¹ bands, this illite can be determined as the 1Md polytype and possesses disorder structure. The authors failed to find any band related to kaolinite from the IR spectrum of JDZ-8HF-1, and the 3 weak bands 797, 779 and 372 cm⁻¹ suggest that there exists a very small amount of quartz. The JDZ-8HF-1 IR spectrum suggests that 16 mL HF could dissolve some quartz and all kaolinite within kaolin from Jingdezhen area. The IR spectrum of JDZ-8HF-2, which was treated by 8 mL HF (12 mol/L), also shows the characteristic bands of 1Md illite and possesses more feature peaks related to quartz than JDZ-8HF-1. This means that less quartz within kaolin was dissolved by 8 mL HF. Based on a comparison between the IR spectra before and after the treatment with hydrofluoric acid, it is concluded that the kaolin from the Gaoling Mountain does not contain the polytypes of dickite and nacrite. The IR experiment results suggest that IR spectra may be insensitive to minor illite mixed in kaolinite. Through HF treatment , however, illite can be identified effectively. A new method is proposed in this paper for identifying the kaolinite-illite mixture.

Key words : infrared spectroscopy ; hydrofluoric acid ; Jingdezhen kaolinite

高岭石名称源自于我国景德镇地区高岭山 (Dana, 1892; Dana and Ford, 1949), 在自然界分布 十分广泛,是重要的陶瓷和化工原料。高岭石是典 型的 1:1 型二八面体层状硅酸盐粘土矿物,其结构 单元层由硅氧四面体片和铝氧八面体片沿c轴堆垛 形成,单元层间由氢键连接,理想的化学式为 Al₂Si₂O₅(OH)₄(Pauling, 1930;Gruner, 1932)。 由 于结构单元层的堆垛和晶体结构的变化对高岭石的 物理化学性质有直接的影响 因此高岭石晶体结构 的研究意义重大。红外光谱是研究高岭石晶体结构 的有效手段,其振动谱带决定于高岭石中的基团构 型和 晶 胞 对 称 性,能 准 确 反 映 晶 体 结 构 变 化 (Farmer, 1982)。Parker(1969)最早利用红外光谱 分析高岭石的结构有序度,并将其与 HI 指数相比 较,得到了很好的线性关系。Prost 等(1989)通过对 比不同温度下无序高岭石与地开石的红外光谱,分 析出高岭石中的结构缺陷。红外光谱常应用于对高 岭石羟基振动的问题的研究当中(Farmer, 1964, 1974, 1998; Brindley et al., 1986; Prost, et al., 1989; Balan et al., 2005)。这是因为红外光谱在高 频区 $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 的 OH 伸缩振动谱带对于 1: 1型的堆垛顺序十分敏感 若高岭石结构中的堆垛顺 序发生改变将直接影响 OH 在这一区域的振动性质 (Balan, 2005).

氢氟酸化学处理方法可以有效地用于鉴别粘土 矿物中的次要矿物。Fraser 等(2002)分析经氢氟酸处 理前后高岭土的红外光谱图,认为这是一种鉴别高岭 土中是否含有次要物相地开石/珍珠石的有效方法。 本文利用红外光谱结合氢氟酸处理研究了景德镇地 区高岭石红外光谱 并分析出其晶体结构特点。

由于目前高岭石的 X 射线粉末衍射(XRD)研究 内容多集中在高岭石的有序度、多型、结构缺陷等问 题上,并且各个研究人员的研究结果还存在着许多 争议,尤其表现在对高岭石的精细结构和羟基、氢键 方面还未达到统一认识。而红外光谱研究相对于 X 射线衍射研究最主要的优势在于利用红外光谱可以 有效地分析粘土矿物中的羟基振动(Farmer, 1982), 补充了 XRD 对 H和 O 原子不灵敏的不足之处,在 分析高岭石的羟基和八面体空位等问题有独到之 处,因此利用红外光谱分析高岭石的晶体结构有其 重要的研究价值。

1 区域地质概况

本文样品采集区域位于景德镇以东的燕山期俄 湖花岗岩体中部。俄湖花岗岩体侵入于麻仓山北东 向背斜的轴部,岩体内断裂构造发育(图1)。该岩体 侵入于前震旦系变质岩内,由中粒黑云母花岗岩、中 粒白云母花岗岩、细粒花岗岩及花岗斑岩所组成,中 粒黑云母花岗岩和中粒白云母花岗岩是同一时期不 同阶段的侵入产物,于岩体边缘部分有伟晶岩脉穿 切。这一侵入体地表出露的花岗岩和伟晶岩脉普遍 遭受风化。

高岭村矿区周围分布的中粒黑云母花岗岩和矿 区中部的中粒白云母花岗岩的接触带附近出现了蚀 变的云英岩化细粒花岗岩,本区各种岩相的花岗岩 和伟晶岩在湿热的气候条件下,原岩物质经过水解 风化后形成了残余的高岭土(夏峥等,1979)。



图 1 高岭村高岭土矿床地质图(据陶维屏等,1984)

Fig. 1 Geological map of the kaolin deposit in Gaoling village (after Tao Weiping *et al.*, 1984)

Q—第四系覆盖层;γ_π—花岗斑岩;γ_s—细粒花岗岩;γ_z—中粒白云母花岗岩;_{πγz}—现状中粒白云母花岗岩;γ_{zx}—中粒黑云母花岗岩;feiq—矿渣及采空区;Ka—高岭土矿体;Anz—前震旦系千枚岩;F—硅化带及断层;I~IV—矿体编号;▲—采样点
Q—Quaternary overburden;γ_π—granite porphyry;γ_s—fine-grained granite;γ_z—medium-grained muscovite granite;_π/_z—porphyritic medium-grained muscovite granite;γ_z—medium-grained biotite granite; feiq—slag and goaf;Ka—kaolin ore body;Anz—Presinian phyllite;F—silicified zone and fault;I~IV—serial number of ore body;▲—sampling point

2 样品与实验

样品 JDZ-8 采自江西景德镇高岭村一带(东经 117°35.879′,北纬 29°33.452′),样品自然晾干经适 当粉碎后 根据 Stokes '沉降法则富集<4 μ m 部分。 将部分提取的粘土样品用不同用量的氢氟酸进行化 学处理。分别用 16 mL 和 8 mL 氢氟酸(12 mol/L) 与 200 mg 样品(<4 μ m 部分)在塑料烧杯中混合, 搅拌 5 min 使其充分反应,而后加入大量去离子水 终止反应。将反应后的悬浮液高速离心,去掉上层 清液,取底部残余粘土矿物,编号为 JDZ-8HF-1 (16 mL HF)和 JDZ-8HF-2(8 mL HF)。分别对未经 化学处理的样品 JDZ-8(4 μ m)和经 HF处理后所得的 样品 IDZ-8HF-1、IDZ-8HF-2 进行红外光谱测定。

红外光谱实验在 PE983G 型红外分光光度计上进

行,其分辨率为 3 cm⁻¹,扫描范围 4 000~180 cm⁻¹。 取样品 0.6~0.8 mg,并与 200 mg KBr 混合后压片, 抽真空 2 min 后加压到 7~8 吨 加压时间 3 min。

3 结果与讨论

3.1 未经 HF 处理样品

JDZ-8 样品的红外吸收光谱(图 2)的高频区 3700~3600 cm⁻¹有两条比较尖锐的谱带,分别是 ν_1 (3688 cm⁻¹)和 ν_4 (3613 cm⁻¹),其中3688 cm⁻¹ 谱带要强于 3613 cm⁻¹谱带,由此可以判断出此样 品含有高岭石亚族矿物中的高岭石多型(Prost *et al*.,1989)。其中 ν_1 和 ν_4 分别属于高岭石内表面 羟基(inner-surface hydroxyls)和内羟基(inner hydroxyls)吸收,其中内羟基的O—H 轴几乎与层平 行,因此频率较低(Farmer,1998;Frost and Johansson,1998)。在这两条尖锐的谱带之间,还有两条肩 状的微弱的吸收谱带,分别是 ν_2 (3660 cm⁻¹)和 ν_3 (3642 cm⁻¹),二者和 ν_1 一样,也是由于高岭石内表 面羟基振动引起的。



图 2 景德镇地区高岭石样品与氢氟酸处理后样品 的红外光谱高频区对比图



Farmer(1964,1974)认为高岭石单位晶胞的 3 个内表面羟基近似与三次轴相关,O—H 轴对 *c**轴 倾斜 14°~17°,这时在光谱中将只出现两个内表面 羟基带,分别是:1个偶极矩垂直于层,是由 3 个内表 面羟基同相振动耦合产生的,吸收较强,频率较高; 另 1 个偶极矩平行于层,是 3 个内表面羟基反相振 动耦合产生,吸收较弱。当 3 个内表面羟基偏离三 次对称关系时(图 3),简并模式分裂成两个带,即 ν_2 和 ν_3 谱带。从红外光谱中可以得出, ν_2 谱带与 ν_3 谱带都非常弱,并且 ν_2 谱带仅为 ν_3 谱带的肩,几乎 消失,这是高岭石有序度低的特征。主要是由于高 岭石晶体 c^* 轴与 O—H 轴的倾斜角减小使得层间 的内聚能增大导致的(Cruz-Cumplido *et al.*, 1982)。



图 3 高岭石中内表面羟基偏离三次对称示意图 [根据 Neder(1999)数据用相关软件绘制]

Fig. 3 The deviation of inner-surface hydroxyls in kaolinite from a three-fold axis of symmetry (modified after Neder, 1999)

高频区高岭石矿物的红外光谱特征的差异,不 仅反映不同的多型特征,也反映了高岭石矿物有序 度的差异(Prost et al., 1989; Farmer, 1998)。随着 有序度的降低,一般吸收峰会由多、强、锐逐渐变得 少、弱、钝(杨雅秀等, 1992)。以表面羟基伸缩振动

的3688 cm⁻¹吸收带强度为 A,以四面体和八面体片 间的内部羟基振动的3613 cm⁻¹带强度为B,A/B的 值为1.08,属无序高岭石的范畴(Parker, 1969)。同 时,注意到 ν1 和 ν4 谱带强度相差仅 3.111%,并且 ν2 谱带强度很弱,因此无序高岭石高频区的吸收带 几乎变成3个,这是非常典型的无序高岭石朝着无 序地开石过渡的红外光谱特点。从图 4 可以看到, 高岭石晶体结构的特点是 Si-O 四面体片与 Al-O 八面体片连接为一层并不断重复,即1:1型结构,并 且在两层之间由上层的四面体氧平面与下层相邻的 八面体 OH 表面构成 OH-O 的配位, 形成 1 个较长 的氢键(Pauling, 1930; Gruner, 1932)。根据 Bailey (1980)提出的高岭石八面体 B、C 空位的定义,通过 对比图 4 中高岭石与地开石结构差异可以知道,在 高岭石中八面体中有 2/3 的位置被 AI占据,其空位 始终位于B空位。在地开石中八面体空位一左一右 交替出现,即 BCBCBC 空位。结合上述对该样品的 红外光谱分析可知,该样品中高岭石的结构特点是 从有序高岭石中连续的八面体B空位变成了无序高 岭石的 BBBCCC 空位,同时还存在类似地开石的 BCBCBC 空位(图 4),说明在景德镇地区 IDZ-8 样品 中的高岭石存在八面体空位取代的结构缺陷。

从图5中JDZ-8样品低频区的红外光谱中可以看出,OH 摆动位于 950~900 cm⁻¹范围,呈现一强一弱的吸收带,即 913 cm⁻¹的尖锐谱带和 936 cm⁻¹的肩状弱带。根据二者强度对比可知,前者属于内表面羟基引起的,后者属于内羟基引起的(Prost



图 4 高岭石结构的 B 空位及地开石结构的 B、C 空位[根据 Neder(1999)数据用相关软件绘制] Fig. 4 The B site vacancy in kaolinite structure and the B, C site vacancy in dickite structure(modified after Neder, 1999)



图 5 景德镇地区高岭石样品与氢氟酸处理后样品 的红外光谱低频区对比图



et al., 1989)。在1100~1000 cm⁻¹处呈现一个强吸 收带,由3个峰组成。在1099 吸收带较弱、宽,它是 Si—O 垂直层振动的 A₁ 模式 Percival *et al*., 1974), 在1030和1008 cm⁻¹处呈一对双峰,它们属 E 模 式 是由于 Si—O 四面体片有效对称性低、简并解除 而分裂成两个谱带的(Farmer, 1974)。在 800~600 cm⁻¹范围内有3条谱带,分别位于797、757和696 cm⁻¹, Farmer(1974)认为 757 和 696 cm⁻¹的吸收 具有特征的 Al—OH 垂直振动 ,可能涉及到内表面 羟基层。在 $550 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有 4 条强的吸收 谱带归属于高岭石,其中 536 cm⁻¹强带主要归属于 ν_{Si-O-Al}^{vi}振动,其余3条强的谱带,分别位于470、 429、345 cm⁻¹,是由于 δ_{Si=0}振动、_{νAl=0}振动对 OH 平动的耦合产生的(表1)。此外在 JDZ-8 样品的红 外光谱中,还具有 3 431 cm⁻¹ 宽缓的谱带、1 086 cm⁻¹弱吸收峰(属 Si-O 非对称伸缩振动),797 与 779 cm⁻¹双峰(属 Si—O—Si 对称伸缩振动)以及 400 和 371 cm⁻¹谱带(属 Si-O 弯曲振动),它们是 石英的红外特征吸收峰(Farmer,1982),说明在JDZ -8 样品中存在石英物相。

3.2 16 mL 氢氟酸处理后样品

表 1	JDZ-8 样品中高岭石的红外光谱解析
able 1	IR analyses of kaolinite in sample JDZ-8

谱带/ _{cm} -1	振动形式	参考资料	谱带/ _{cm} -1	振动形式	参考资料
3 688	対称伸缩振动 ν1 ~	a ,b	913	Al—OH 摆动	е
3 660	面外弯曲振动 ν2	a,b	757	Al—OH 垂直振动	d
3 642	反对称伸缩振动 23	a,b	696	Al—OH 垂直振动	d
3 613	面内弯曲振动 ν ₄	a,b	536	Si—O—Al ^{VI} 伸缩	d
1 009	Si—O 垂直层 A ₁ 模式	с	470	Si—O 弯曲振动	d
1 030 , 1 008	Si—O 垂直层 E 模式	d	429	Al—O 伸缩振动	d
936	Al—OH 摆动	е	345	OH平动	d

资料来源:a—Farmen(1998);b—Frost和 Johanssor(1998);c—Percival等(1974);d—Farmen(1974);e—Prost等(1989)。

利用 16 mL 氢氟酸(12 mol/L) 与 200 mg JDZ-8 号样品($<4 \mu m$ 部分)反应所得的 JDZ-8HF-1 号样 品的红外光谱图中(图 2、图 5)具有特征的伊利石 3 620 cm⁻¹附近(3 618 cm⁻¹)较弱的宽带 属 Al₂OH 伸缩振动。这是受四面体中 Al 替代 Si 的影响, 3 412和 1 634 cm⁻¹分别由层间水的伸缩振动和变形 振动导致(Sarasra *et al*., 1994),1 028 cm⁻¹为 Si— O—Si 伸缩振动,921 cm⁻¹为八面体中 Al—OH 变形 振动所致 830 cm⁻¹为垂直偏振的 Al—O 伸缩振动, 744 cm⁻¹ 为 Si—O—Al^{IV} 的 面 内 振 动。Farmer (1974) Mahmut 和 Reichenbach(1978)对二八面体 云母的研究认为,吸收带的尖锐度是矿物有序度的 很好指示。830 cm⁻¹带的强度随着四面体 Al 的增 加而增强,而 744 cm⁻¹带则随着八面体 Al 的增加而 移向较高的频率同时强度增加。其中 830 和 744 cm⁻¹较弱且钝,是结构无序的表现,为伊利石 1Md 多型。在 500 cm⁻¹±有两个强的吸收带,吸收带较 锐,主要是由 $\delta_{Si=O}$ 振动产生的,属于 E 模式。二重 简并 E 模式分裂为 535 和 478 cm⁻¹两个带,谱带分 裂比较深。414 cm⁻¹谱带可能主要与 OH 摆动有 关。357 cm⁻¹的弱吸收是 OH 摆动、平动混合产生 的(Sarasra *et al*., 1994)(表 2)。此外,在 797、779、 372 cm⁻¹存在 3 个非常弱的吸收谱带,指示着样品 中存在非常少的石英(Farmer, 1982)。

从样品 JDZ-8 与 JDZ-8HF-1 的红外光谱对比可 知(图 2、图 5),氢氟酸溶解了 JDZ-8 号样品中的原 本含量较多的高岭石和石英,经氢氟酸反应后使得 原本在 JDZ-8 样品中含量较少的伊利石得以聚集, 并在红外光谱中显示出来。

由于高岭石红外光谱高频区的 ν_1 谱带是确定 其结构特征的一个重要参数,其变化可能与以下因 素有关:①高岭石中羟基结合阳离子的种类和数量, 结合阳离子原子量越大,其波数值越低(Farmer, 1974);② 混入其他粘土矿物,如云母的影响(Parker,1969)。JDZ-8 样品高岭石的 ν_1 谱带的波数值与 其他地区,如:美国 Iowa 州 Keokuk 地区(Farmer, 1998)、葡萄牙 Sao Vicente de pereira 矿区(Bobos Iuliu *et al*.,2001)、巴西北部 Capim 地区(Sousa, 2007)等地区的高岭石 ν_1 谱带波数值相比偏低。结 合氢氟酸溶解实验结果及上述因素可推断其原因与 本样品中混有伊利石粘土矿物有关。

3.3 8 mL 氢氟酸处理样品

利用 8 mL 氢氟酸(12 mol/L)与 200 mg JDZ-8

样品(<4 μm 部分)混合反应所得 JDZ-8HF-2 号样 品的红外光谱图(图 2、图 5)与 JDZ-8HF-1 光谱图相 似 具有特征的伊利石 3 620 cm⁻¹附近(3 617 cm⁻¹) 谱带 具有伊利石的 3 421、1 629 cm⁻¹层间水的伸缩 振动和变形振动谱带 ,同时 826 cm⁻¹为垂直偏振的 Al—O 伸缩振动 ,754 为 Si—O—Al^{IV}的面内振动 ,它 们与 JDZ-8HF-1 一样 这两个峰弱且钝 ,是无序伊利 石 1Md 多型的特征 ,此外还具有伊利石二重简并 E 模式分裂的 533 和 475 cm⁻¹两个带及可能与 OH 摆 动有关的 414 cm⁻¹谱带和 OH 摆动、平动混合产生 的 357 cm⁻¹的弱吸收谱带(表 2)。从红外光谱中 ,还 可以辨析出特征的石英 1 086 cm⁻¹弱吸收峰(属 Si— O 非对称伸缩振动)、798 与 778 cm⁻¹双峰(属 Si— O—Si 对称伸缩振动)、398 和 372 cm⁻¹谱带(属 Si—O 弯曲振动)、Farmer ,1982) 说明存在较多的石英。

3.4 关于氢氟酸处理法鉴定高岭石混合物相的讨论 由于高岭石、地开石和珍珠石3种多型的结构

表 2 JDZ-8HF-1 与 JDZ-8HF-2 样品中伊利石的红外光谱解析 Table 2 IR analyses of jllite in samples IDZ-8HF 1 and IDZ-8HF 2

Table 2 IN analyses of infine in samples JDE-offr-1 and JDE-offr-2									
谱带/cm ⁻¹	振动形式 🧹 🏹	参考资料	≧ 谱带/ _{cm} -1	振动形式	参考资料				
3 618 3 617	Al ₂ OH 伸缩振动	a	744 ,754	Si—O—Al ^{IV} 面内振动	с				
3 412 3 421	层间水的伸缩振动	a	535 533	_{δsi—O} 振动 E 模式	а				
1 634 ,1 629	层间水的变形振动	а	478 A75	_{δsi—O} 振动 E 模式	а				
1 028 ,1 026	Si—O—Si 伸缩振动	а	414	OH 摆动	а				
921 934	Al—OH 变形振动	b	357	OH摆动、平动混合	а				
830 826	🏹 垂直偏振 Al—O 伸缩	с							

资料来源:a-Sarasra 等(1994);b-Farmer(1974);c-Mahmut 和 Reichenbach(1978)。

相似,所以混合物若主要为高岭石并含有地开石或 珍珠石次要物相时,通常只能分辨出高岭石,而地开 石和珍珠石常常被忽视。要完全确定地开石和珍珠 石的存在,往往需要其他辅助的鉴定方法(Wilson, 1987)。红外光谱法结合氢氟酸处理是辨别高岭石 多型的有效方法。

Fraser 等(2002)实验表明当样品为高岭石与地 开石按 7:3 比例混合时,其红外光谱的 ν_3 谱带 (±3642 cm⁻¹)明显强于 ν_4 (±3660 cm⁻¹)谱带,并 且 ν_4 谱带(±3613 cm⁻¹)相比纯高岭石的谱带强度 增加。当混合物中的地开石含量降低至 10%时,则 从红外光谱中只能辨析高岭石,不能辨析出地开石; 当样品为高岭石与珍珠石二者的混合物时,其红外 光谱中具有高岭石的 ν_4 谱带(±3613 cm⁻¹),同时 也可以辨认出珍珠石的特征谱带,即强度较高的 ±3647及 3629 cm⁻¹谱带及强度较低的±3695 cm⁻¹谱带;当混合物中存在 3种多型且含量均较大 时,其红外光谱则随着三者相对含量多少而变化。 实验表明,当其中的高岭石较多时,其混合物谱带以 高岭石的特征谱带为主,此外可以看到₂₃ 谱带强度 增加,表明存在地开石,同时具有3629 cm⁻¹的珍珠 石特征谱带。因此,Fraser 等(2002)所做实验表明 当高岭石中含有地开石或珍珠石次要物相时,红外 光谱中只能辨别出高岭石的存在,而不能有效地辨 别出地开石或珍珠石物相,此时利用氢氟酸处理混 合样品,可以明显得出地开石或珍珠石的特征红外 光谱。从而 Fraser(2002)提出了一种新的识别高岭 石多型的方法。

通过上述分析,对比本次研究的JDZ-8样品和 氢氟酸处理后的JDZ-8HF-1与JDZ-8HF-2样品可 知,在氢氟酸处理前,样品JDZ-8中只存在高岭石多 型的特征峰,而在氢氟酸处理后并没有出现地开石 或者珍珠石的特征红外光谱峰,因此可以得出JDZ-8 样品中只含有高岭石一种多型,不含有地开石和珍 珠石多型。

本文中实验证明氢氟酸化学处理方法可应用于 高岭土中伊利石杂质的鉴定。从样品溶解干氢氟酸 前后的红外光谱对比可知 JDZ-8 样品在利用氢氟酸 处理完后 溶解了其中的高岭石 使得原本较少的伊 利石在红外光谱中显示出来。JDZ-8HF-2 中氢氟酸 的量与 IDZ-8HF-1 相比减少了一半,使得溶解于氢 氟酸的石英量也减少,从而有较明显的石英吸收谱 带。从实验可以说明、高岭石相比伊利石更易溶解 于氢氟酸中,可能的原因是高岭石含有较多的八面 体空位取代结构缺陷。实验表明当伊利石含量很少 时 在与高岭石、石英的混合物相的红外光谱中是很 难鉴定出的,其原因应与 Fraser(2002) 实验中的少 量地开石、珍珠石不能从红外光谱中辨别出来的原 因是一致的,即红外光谱对一些主要的杂质和组分 变化常常不灵敏(Farmer, 1982)。其他可能的原因 是伊利石具有±3618 cm⁻¹附近的宽阔的特征吸收 谱带,它可能会与高岭石的 ν_{4} 谱带(± 3.613 cm⁻¹) 发生强烈叠加,因而从红外光谱中无法鉴定出伊利 石物相(Parker, 1969)。然而利用氢氟酸化学处理 方法溶解混合物相之后,可以将高岭石溶解,并获得 伊利石的红外光谱,从而鉴定出伊利石物相。这对 红外光谱鉴定高岭石(主要物相) 伊利石(次要物 相)-石英的混合物中伊利石提供了一种新的方法。

4 结论

经氢氟酸处理前后的高岭石的红外光谱实验表 明景德镇地区高岭土中不含有地开石和珍珠石这两 种多型,高岭石的表面羟基伸缩振动吸收带强度与 四面体和八面体片间的内部羟基振动吸收带强度之 比为1.08,为无序高岭石,其高频区的红外吸收谱带 特点表明无序高岭石正朝着无序地开石过渡,而且 无序高岭石 BBBCCC 八面体空位中还存在着类似于 地开石的 BCBCBC 空位,说明在景德镇地区高岭石 存在八面体空位取代的结构缺陷。同时实验表明, 红外光谱对高岭石-伊利石-石英混合相中的伊利石 不灵敏,而利用氢氟酸处理后能够很好地将高岭石 去除,从而获得伊利石的红外光谱,因此本文提出了 一种利用红外光谱鉴定高岭石(主要物相)-伊利石 (次要物相)-石英的混合物中伊利石的方法。

References

Bailey S W. 1980. Structures of Layer Silicates : in Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification [M]. Brindley G W and Brown G. London : Mineralogical Society, 495.

- Balan E , Lazzeri M , Saitta A M , et al. 2005. First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite , dickite and nacrite[J]. American Mineralogist , 90(1):50~60.
- Bobos Iului , Duplay Joelle , Rocha Joao , et al. 2001. Kaolinite to Halloysite 7Å transformation in the kaolin deposit of sao Vicente de Pereira , Portuga[J]. Clays and Clay Minerals , 49(6):596~607.
- Brindley G W , Kao C , Harrison J L , et al. 1986. Relaiton between structure disorder and other characteristics of kaolinites and dickites [J]. Clays and Clay Minerals , 34(3):239~249.
- Cruz-Cumplido M , Sow C and Fripiat J J. 1982. Spectre infrarouge des hydroxyles , cristallinite et energie de cohesion des kaolins Infrared spectra of hydroxyls , crystallinity and energy of cohesion of kaolins [J]. Bulletin de Mineralogie , 105(5):493~498.
- Dana E S. 1892. System of mineralogy (6th ed J M]. New York : John Wiley & Sons. , 1 134.
- Dana E S and Ford W E. 1949. A Textbook of Mineralogy [M]. New York : Wiley , 851.
- Farmer V C. 1964. Infrared absorption of hydroxyl groups in kaolinite [J]. Science, 145(3637):1189~1190.
- Farmer V C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals M J. London : Mineralogical Society. 38.
- Farmer V C. 1998. Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite J]. Clay Minerals, 33(4):601~604.
- Farmer V C (Translated by Ying Yupu , Wang Shousong , Li Chungeng et al.). 1982. The Infrared Spectra of Minerals [M]. Beijing : Science Publishing House , 262~277 (in Chinese).
- Fraser A R , Wilson M J , Roe M J , et al. 2002. Use of hydrofluoric acid dissolution for the concentration of dickite and nacrite from kaolin deposits : an FTIR study[J] Clay Minerals , 37(3):559~570.
- Frost R L and Johansson U. 1998. Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins-a drift spectroscopic study. J J. Clays and Clay Minerals , 46(4):466~477.
- Gruner J W. 1932. The crystal structure of kaolinite J]. Zeitschrift fur Kristallographie, 83(1):75~88.
- Johansson U , Frost R L , Forsling W , et al. 1998. Raman spectroscopy of the kaolinite hydroxyls at 77K[J]. Applied Spectroscopy , 52 (10):1277~1282.
- Mahmut S and Reichenbach von H G. 1978. Infrared spectra of muscovites as affected by chemical composition , heating and particle size [J]. Clay Minerals , 13(3):241~254.
- Neder R B , Burghammer M , Grasl T , et al. 1999. Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data[J]. Clays and Clay Minerals , 47(4):487~494.
- Parker T W. 1969. A classification of kaolinites by Infrared spectroscopy [J]. Clay Minerals , (8): 135~141.
- Pauling L. 1930. The structure of micas and related minerals J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the united states of American , 16:123~129.
- Percival H J , Dancan J F and Foster P K. 1974. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from Infrared absorption spectra [J] J. Am. Ceramic Soc. , 57:57~61.
- Prost R , Dameme A , Huuard E , et al. 1989. Infrared study of structural OH in Kaolinite , Dickite , Nacrite , and poorly crystalline Kaolinite at 5 to 600 K[J]. Clays and Clay Minerals , 37(5):464~468.

- Sousa D J L , Varajao A F D C , Yvon J , et al. 2007. Mineralogical , micromorphological and geochemical evolution of the kaolin facies deposit from the Capim region (northern Brazil [J]. Clay Minerals , 42 $(1):69 \sim 87.$
- Srasra E, Bergava F and Fripiat J.J. 1994. Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an Interstratified illitesmectite J]. Clavs and Clav Minerals, 42(3):237~241.
- Tao Weiping, Sun Qi, Yang Yaxiu, et al. 1984. The Geology of China Kaolin Deposite M]. Shanghai : Science and Technology Literature Press, 206 (in Chinese).
- Wilson M J. 1987. A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy [M]. Blackie Glasgow, 26~98.

Xia Zheng, Chen Kaihui and Ji Surong. 1979. The new understanding of kaolin

from Kaolin village J] Geology Science , (4): 322~329 (in Chinese). Yang Yaxiu and Zhang Naixian. 1992. China Clay mineral [M]. Beijing : Geological Publishing House , 44 (in Chinese).

附中文参考文献

法默 V C(应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等译). 1982. 矿物的红外光谱 [M] 北京 科学出版社, 262~272.

- 陶维屏 孙 祁 杨雅秀 、等, 1984, 中国高岭土矿床地质学 M] 上 海:科学技术文献出版社,206.
- 夏 峥,陈开惠,姬素荣. 1979. 关于高岭村高岭土矿物的新认识 []]. 地质科学(4):322~329.

杨雅秀,张乃娴. 1992. 中国粘土矿物[M]. 北京:地质出版社 44.

"扬子地台金刚石找矿工作研讨会"在湖南顺利召开

"扬子地台金刚石找矿工作研讨会 "于 2009 年 12 月 6 号~7 号在湖南长沙普瑞温泉酒店顺利召开。此次研讨会由中国 地质调查局、湖南省地质矿产勘查开发局主办、湖南省地质调查院、湖南省地质矿产勘查开发局 413 队承办、会议以总结、交流 近年来扬子地台及其他地区金刚石找矿进展并提出扬子地台下一步金刚石找矿工作思路为主题。

原地质矿产部部长宋瑞祥、中国地质调查局副局长/总工程师张洪涛、中国地质调查局资源评价部矿产二处副处长张生 辉、湖南地勘局局长/衡阳市市委副书记李金东、湖南省地勘局副局长邓荣生、湖南省科技厅副厅长姜郁文、湖南省国土资源 厅总工程师彭悦、山东瓦房店钻石矿原董事长李荣先生、国土资源部珠宝首饰管理中心研究部主任陈华研究员及全国各地金 刚石找矿专家、科研工作者等60多人参加了这次找矿研讨会。

原地矿部部长宋瑞祥首先对在扬子地台(湖南地区)寻找金刚石原生矿的前景发表了自己独到的看法,通过对加拿大等 国家金刚石找矿案例的分析,认为钻石找矿风险非常大,但只要思路正确,终究会有收获,他认为湖南原生金刚石的找矿道路 曲折、前景光明 需要在科学思维和总结的基础上坚持下去 选准重点区域进行突破 才能取得成绩。

中国地调局副局长和总工程师张洪涛发表了重要讲话 认为金刚石找矿工作对于国计民生来说同样非常重要 湖南金刚 石找矿工作应该做到、目标不放、决心不移、队伍不散、工作不断"面对找矿困难,必须解放思想、尊重规律,关注国内外相关领 域的新理论、新进展 通过加强找矿队伍的建设及学术交流来推动扬子地台钻石原生矿找矿工作的突破。

研讨会开始 湖南地勘局 413 队总工程师董斌首先对该队在扬子地台(湖南)金刚石找矿所做的主要工作以及所取得的主 要成果进行了详细的汇报。其后 湖南省国土资源厅原地矿厅厅长董和金、湖南地勘局 413 队原总工程师李子云各自从区域 地质背景和金刚石及其指示矿物特征等方面总结了湖南金刚石原生矿成矿方面取得的成绩 反思了找矿存在问题及工作难 度,并进一步对找矿的思路与方向进行了探讨。

湖南省国土资源信息中心高级工程师饶家荣、中山大学地球科学系副教授丘志力、中科院广州地化所副研究员梁新权分 别从各自的科研领域出发 提出了自己对湖南金刚石找矿工作的见解。饶家荣工程师展示了近年来以物化探方法获得的湖 南相关地质数据资料 认为物化探方法是湖南金刚石原生矿找矿工作不可或缺的部分。丘志力副教授根据近年来对湖南宁 乡钾镁煌斑岩及相关岩石重砂锆石 U-Pb 年龄的测定,指出湖南宁乡钾镁煌斑岩的形成时代主要是燕山晚期而不是原来认为 的加里东期 .该地区钾镁煌斑岩的活动具有多期次的特点。梁新权副研究员发表了对湖南洞口那溪地区的 "过斑煌斑岩 "野 外调查和室内地球化学研究工作的成果 ,认为其为富钠碱性橄榄玄武岩质或辉长质(隐爆)角砾岩 ,可能是另外一种能将金刚 石带到地表的有别于金伯利岩或钾镁煌斑岩的载体。

湖北地勘局原总工刘源骏、贵州省地勘局 101 队总工程师杨宗文、辽宁省第六地质大队原总工程师韩柱国分别介绍了湖 北、贵州及辽宁金刚石找矿中遇到的问题及最近取得的成果,同时也提出了各自面对的难题以及对湖南寻找金刚石原生矿的 看法和建议。

研讨会第二天 ,各位专家学者从湖南金刚石找矿工作的前景、找矿远景区和找矿方法等方面进行了热烈讨论。 大家普遍 认为湖南具有良好的金刚石原生矿找矿远景 应该定期举办金刚石找矿研讨会 促使找矿工作继续深入进行 注意将物化探 找矿方法与传统地质找矿方法相结合 加强对原有重砂资料进行二次开发和金刚石本身指示作用的研究 进一步加强对重点 靶区进一步分析查证与勘查工作。研讨会为推进扬子地台金刚石找矿工作开拓了思路 ,振奋了大家对湖南金刚石找矿的信 心。最后,中国地调局张生辉副处长对会议进行了总结,建议应尽快建立全国金刚石找矿的工作平台,实现各地找矿队伍、科 研教学单位之间良好和及时的信息交流与互动,争取尽快实现扬子地台金刚石找矿工作的突破。

> 中山大学地球科学系/宝玉石研究鉴定中心 王 琦 报道