

# 徐州石炭—二叠系中首次发现 一种特殊形态的地开石

伊海生 宋天锐

(成都地质学院)(地质科学院地质所,北京)

**内容提要** 徐州煤田上二叠统石千峰组地层底部粗粒石英砂岩中,发现了晶体沿a轴方向延伸的假六方板条状粘土矿物。扫描电镜观察到清晰的单体形态轮廓,片体长一般约 $25\mu\text{m}$ ,最长达 $40\mu\text{m}$ ,宽约 $4\mu\text{m}$ ,长宽比为 $6:1-10:1$ 板条状片体面对面叠置成“书册”状集合体,聚集在砂岩孔隙中。薄片光性观察、X射线衍射分析、差热分析和红外光谱分析证实为地开石。这种特殊形体的地开石是从孔隙沉淀中直接沉淀的。缓慢地结晶速度是地开石形态变化的主要原因。

**主题词** 地开石 胶结物 砂岩 相图

**第一作者简介** 伊海生 男 29岁 博士生 沉积学

地开石是一种比较少见的粘上矿物,它与高岭石同属于 $1:1$ 型的二八面体层状硅酸盐,各层的位移都是 $-\frac{1}{3}a_0$ 。所不同的是上下层铝氧八面体片中空位左右交替,因此属单斜晶系<sup>[1]</sup>。虽然这种矿物在我国一些地方早有发现,但在煤系地层中作为砂岩孔隙胶结物产出尚未见报道。尤其值得注意的是本文发现的地开石具有独特的形态,即单体呈沿一个方向延长的板条状,等大的板条状片体面对面堆积成“书册”状,而以前描述的地开石仅晶形比高岭石厚、大,集合体状似塔形,即假六方片状单位叠成柱状,一端较小,另一端较大。

## 一、样品采集和处理

标本来自徐州煤田张小楼矿12-3孔。层位在二叠系上统上部石千峰组和下部上石盒子组分界处,俗称“上界砂岩”。

样品轻微粉碎后过筛,细粒级须提纯后取小于 $2\mu\text{m}$ 的粘土粒级进行X射线衍射分析、差热分析和红外光谱分析。

另取大小 $1\text{cm}^3$ 的原岩新鲜样品,吹掉灰尘污染物,选一大致平坦的断面镀膜后在扫描电镜下观察。

## 二、砂岩岩石学及地开石矿物学特征

砂岩呈灰白、粉红色调,主要为含砾粗砂岩、粗砂岩,岩层厚度大于5米,横向分布稳定。分选好,磨圆度高。主要碎屑组分为石英,含量达97%以上,其中单晶石英和复晶石英含量比为3:1;长石少见,反见个别燧石岩屑。副矿物有电气石、锆石等,含量<1%。属成熟的石英砂岩。

显微镜下观察,地开石产于砂岩孔隙之中(图版I,1),具特征的长条状形态,经观察能与假六方晶系的鳞片状高岭石区别开来。地开石单体在单偏光下为无色、透明、板条状;集合体成束状。低正突起。正交偏光下具一级灰、灰白干涉色,负延性。

在扫描电镜下,可看到这种地开石清晰的一向延长的结晶形态(图版I、2、3)。这种形态与六方形板片比较,相当于假六方柱状单形一对平行柱面的拉伸,片体顶端保持120°的夹角。有时晶体的自形轮廓不很规则,但一向延伸的特征仍然保存下来(图版I、4)。偶而可见到晶体边缘有三角形小缺口。片体长约25 $\mu\text{m}$ ,最长可达40 $\mu\text{m}$ ;宽度一般为4 $\mu\text{m}$ ,长宽比约6:1—10:1。已发表的有关地开石透射电镜和扫描电镜照相的图片,除了晶形稍微拉长外,这种显著一维延长的性质尚无报道。等大的板条状片体平行于(001)晶面叠置成“书册”状。

按照单斜晶系假六方鳞片状地开石的晶体定向和光性方位,可确定这种地开石是沿a轴方向延伸的。 $N_m$ 光轴平行于晶体延长方向,而 $N_g$ 光轴与之垂直且与b轴重合,故具负延性。

砂岩薄片观察发现碎屑石英广泛发育次生加大边(图版I、1)。在石英增生晶的平直晶面上丛生有地开石晶体(图版I、3)。这种结构关系表明地开石沉淀发生在石英次生加大边之后。地开石是砂岩孔隙中唯一沉淀的粘土矿物,没有发现其它共生矿物的出现。

## 三、地开石的鉴定

用X射线衍射分析、差热分析、红外光谱分析等方法可以把地开石同其它高岭石族矿物区分开来。

### 1. X射线衍射分析

地开石的X射线衍射图谱如图1所示。地开石与高岭石在X射线衍射谱上的区别,主要是 $019^\circ$ — $27^\circ$ 间的峰及 $35^\circ$ — $40^\circ$ 间的峰。首先地开石有一个高岭石所没有的 $3.97$ 峰;另外地开石的 $3.80$  Å峰与高岭石的 $3.84$  Å峰值接近,但高岭石这个峰较弱。其次在 $35^\circ$ — $40^\circ$ 间高岭石有六个峰,分别以两个“山”字形出现,d值依次为 $2.74$  Å、 $2.524$  Å、 $2.493$  Å、 $2.37$  Å、 $2.338$  Å和 $2.293$  Å;而地开石是四个峰,分别呈两个“指”形出现,实测值为 $2.56$  Å、 $2.51$  Å、 $2.383$  Å和 $2.32$  Å。

### 2. 差热分析

差热曲线(图2)表明,在 $578^\circ\text{C}$ 和 $670^\circ\text{C}$ 处各有一明显的吸热谷,前者为石英的相

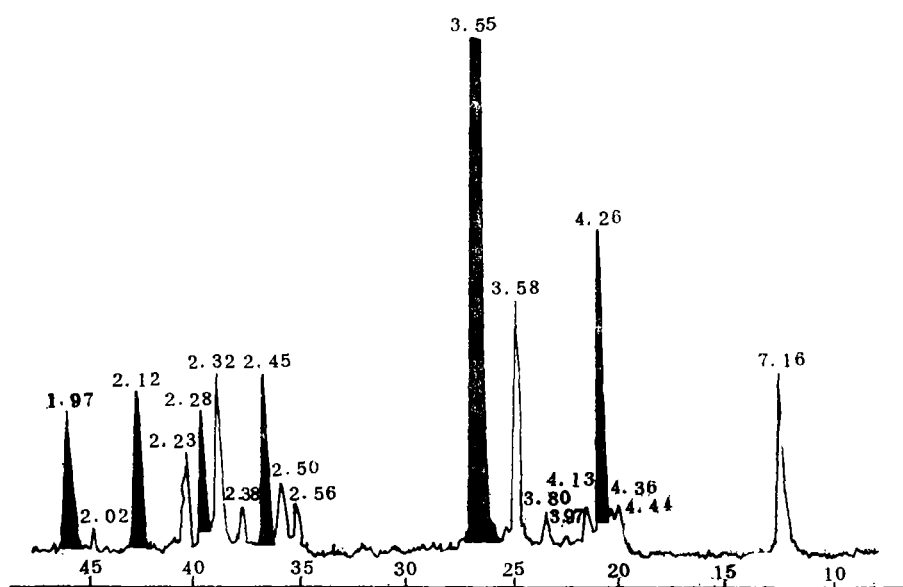


图1 地开石的X射线衍射谱线

Fig.1 X-ray diffraction pattern of dickite

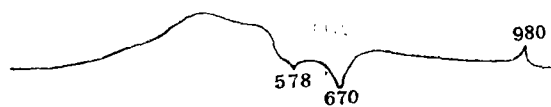


图2 地开石差热分析曲线

Fig.2 DTA curve of dickite

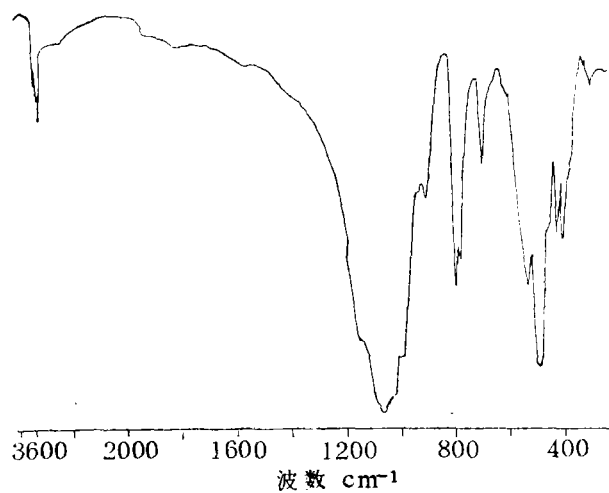


图3 地开石红外光谱图

Fig.3 Infrared absorption spectrum of dickite

变所致,后者谷形宽,为地开石脱失结构水(OH)的吸热反应,温度比高岭石高出100℃多,980℃处有一个尖锐的放热峰为地开石晶格破坏后的相变。

### 3. 红外光谱分析

红外光谱示于图3。从3712 $\text{cm}^{-1}$ 到3631 $\text{cm}^{-1}$ 显示有较大的吸热带。在红外吸收光谱上地开石和高岭石的主要差别是(OH)振动的四个吸收峰。标准地开石的(OH)振动的四个吸收峰波数由大到小,吸收强度一个比一个强,它的波数分别为3712 $\text{cm}^{-1}$ 、3666 $\text{cm}^{-1}$ 、3631 $\text{cm}^{-1}$ ,其中最后一个峰3631 $\text{cm}^{-1}$ 是两个峰(3627 $\text{cm}^{-1}$ 、3622 $\text{cm}^{-1}$ )合二为一产生的。而标准高岭石(OH)振动的四个吸收峰波数分别为3690 $\text{cm}^{-1}$ 、3668 $\text{cm}^{-1}$ 、3651 $\text{cm}^{-1}$ 、3620 $\text{cm}^{-1}$ ,其中两个波数(3690 $\text{cm}^{-1}$ 和3620 $\text{cm}^{-1}$ )吸收峰较强,中间两个波数(3668 $\text{cm}^{-1}$ 和3651 $\text{cm}^{-1}$ )吸收,较弱因此谱图3显然与标准地开石谱线一致,应为地开石。

## 四、地开石的成因

地开石是Dick(1888, 1908)基于光性和化学成份特征首先识别出来做为高岭石族的一个独立矿物单元,由Ross和Kerr(1931)利用X射线数据加以确定和命名。地开石起初发现于晶洞充填和热液脉中,它的形成与热液活动有一定的联系,常把它看做高岭石族的一种高温型矿物。后来,澳大利亚和英国等地相继在石炭系、三叠系和侏罗系未变质的砂岩的孔隙中发现了自生地开石,于是使人们改变了单一热液成因的看法。Schmidt(1959)曾描述过热液脉中具一向延伸结晶习性的地开石。但是,本文描述的地开石发现于砂岩中,并无热液活动的痕迹。

根据地开石产状可以证明它是从空隙溶液中结晶而成。其依据是:

- (1) 地开石呈完好的自形晶体轮廓,具平直的晶面,尖的棱角。
- (2) 含地开石的砂岩孔隙中没有高岭石存在。

(3) 含地开石砂岩的上下相邻地层中仍有高岭石胶结的砂岩,高岭石并未变为地开石。

(4) 地开石晶体大小约为25 $\mu\text{m}$ ,高岭石一般约为3—10 $\mu\text{m}$ ,二者大小悬殊。不可能由高岭石转化为地开石。

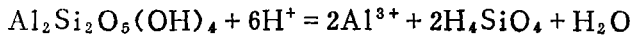
## 五、地开石形成条件分析

Giese(1973)通过晶格能的计算表明,地开石比高岭石更稳定。它在水溶液中不易被溶解而应该代替高岭石沉淀。高岭石属准稳定相,最终将转化为地开石。在沉积成岩环境中高岭石广泛发育这一事实说明这一转化过程进行得极为缓慢。深埋成岩过程产生地开石并不意味着地开石是一个高温矿物相,仅说明温度促进了最稳定相沉淀的发生。因为晶格能计算指出,地开石在地表温度下是稳定的。

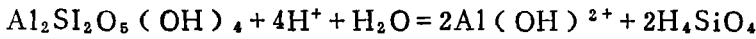
具有 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 成份的多型矿物至少有四种:地开石、珍珠陶土,有序(三斜)和无序(单斜)高岭石。一般把埃洛石也作为高岭石类矿物之一。其中珍珠陶土是

典型的热液矿物。从埃洛石, 无序高岭石, 有序高岭石到地开石, 热力学稳定性增加。研究区内的自生成因地开石和高岭石是从水溶液中结晶而非转化的产物。依据矿物相律, 相的数目(水加矿物种数)不能超过组分数( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 和水)。在 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{-H}_2\text{O}$ 系统中, 平衡条件下不能结晶出多余于一的矿物相。所以, 任何单个不稳定多型的存在, 两个或两个以上矿物的共生(如地开石加埃洛石, 无序高岭石加有序高岭石)都指明是热力学的非平衡过程。研究区内稳定相地开石的单独产生说明其沉淀结晶过程是在平衡或近于平衡条件下发生的。

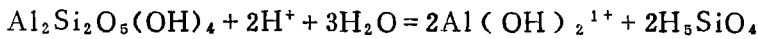
作为铝的硅酸盐矿物主要组成元素之一的铝, 在水溶液中以 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{1+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})^0$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 水溶型体存在。其中 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 和 $\text{AlO}_2^-$ 在总铝浓度中所占的比例少, 可以忽略。当 $\text{pH} < 10$ 时, 硅主要以 $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 型体存在。25℃ 1个大气压条件下地开石在水溶液中建立如下平衡:



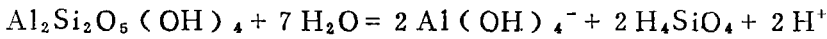
$$K_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2 [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{[\text{H}^+]^6}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]^2 [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{[\text{H}^+]^4}$$



$$K_3 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^{1+}]^2 [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{[\text{H}^+]^2}$$



$$K_4 = [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2 [\text{H}^+]^2$$

平衡常数( $K_1, K_2, K_3, K_4$ )的值由反应自由能变化计算,  $\Delta G_r$ (千卡·摩尔 $^{-1}$ ) =  $-1.3641\text{gK}$ 。有关水溶离子和矿物的生成自由能见表1。

表1 不同类型水溶液离子和矿物在25℃和1个大气压下的生成自由能[4]

Table 1 Free energy of ions and minerals formed in different liquid at 1 atm. and 25℃.

$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	-115.0
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}(\text{aq})$	-164.9
$\text{Al}(\text{OH})_2^{1+}(\text{aq})$	-215.1
$\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$	-311.7
$\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	-312.7
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-56.69
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-37.59
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
(1)高岭石	-902.9
(2)地开石	-904.4 ± 0.7

整理得方程:

$$\log [\text{Al}^{3+}] = \frac{1}{2} \lg K_1 - \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] - 3 \text{pH}$$

$$\log [Al(OH)^{2+}] = \frac{1}{2} \lg K_2 - \lg [H_4SiO_4] - 2pH$$

$$\log [Al(OH)_2^{+}] = \frac{1}{2} \lg K_3 - \lg [H_4SiO_4] - pH$$

$$\log [Al(OH)_4^{-}] = \frac{1}{2} \lg K_4 - \lg [H_4SiO_4] + pH$$

由于地开石胶结砂岩中石英次生加大广泛发育, 取硅的浓度为饱和石英水溶液中的  $H_2SiO_2$  浓度值, 即  $\lg [H_4SiO_4] = -4$ 。做  $\lg Al_{总} - pH$  图 (图 4)。

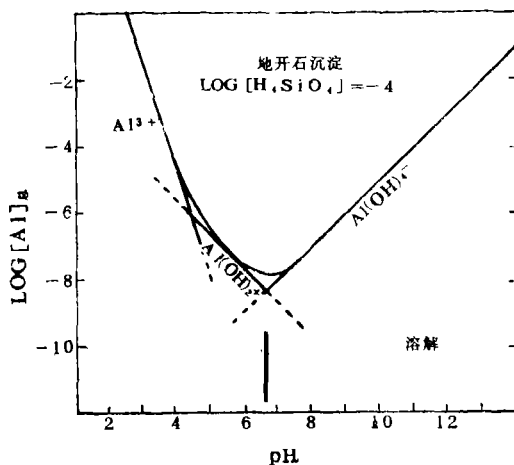


图 4 25°C 时地开石溶解—沉淀图

Fig. 4 Dissolution-precipitation diagram for dickite at 25°C

从图中可以看出, 地开石最有利的形成区间, 也就是溶解度最低点, 对应 pH 值为 5.5~6, 所以弱酸性介质是地开石最有利的形成条件。

## 六、讨 论

从本区含地开石砂岩的沉积特征和古生物组合来看, 属滨海平原上陆相河流沉积。二叠纪末整体抬升进入长期淡水作用的环境中。淡水离子浓度极低, 近于酸性, 这是地开石广泛发育的地质条件。其次, 在沉淀和溶解近于平衡的状况下, 由于缓慢结晶速度 (由粗大的晶体反映出来), 地开石晶体成核和生长过程中 a, b 轴方向结构细微差异就明显的表现出来, a 轴方向优先生长, 最终发育一向延伸的晶体形态。相反, 在高离子浓度孔隙水中 (如压实水), 快速的结晶和大量竞争离子参与沉淀作用, 使假六方柱面各向生长速度基本一致, 则形成 a, b 两个方向近乎等大细小六方形片体。

徐州煤校王祥珍老师, 徐州矿务矿孙善达处长曾为作者提供诸多方便及支持, 在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- Bailey, S. W., 1961, *Am. Mineralogist*, Vol. 48, p. 1196-1209.  
Bayliss, P. et al., 1965, *Anstralia. Am. Minerologist*, Vol. 50, p. 418-426.  
Giese, Jr. et al., 1973, *Clays and clay min.*, Vol. 23, p. 193-200.  
Iglesia, A. La., 1978, *Clays and clay min.*, Vol. 26, p. 397-468.  
Hoffman, J., et al., 1979, *Aspeets of diagenesis* Edited by Peter A. et al.  
Schmidt, E. R. et al., 1959, *Minoral Mag.*, Vol. 132, p. 314-323.  
Shutov, V. D. et al., 1970, *Sedimentology* Vol. 15, p. 69-82.  
Smithson, F., 1954, *Geo. Mag.*, Vol. 16, p. 177-178.

## A DICKITE WITH PARTICULAR MORPHOLOGY FOUND IN XUZHOU COAL BASIN

Yi Haisheng

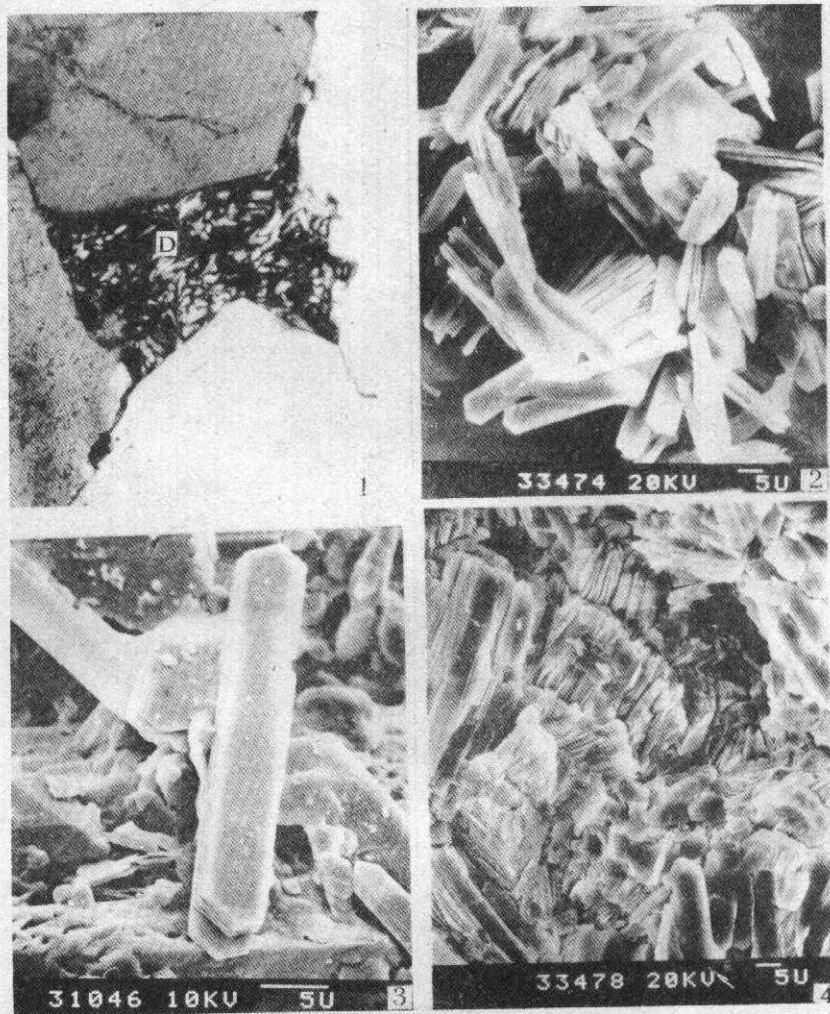
( Chengdu College of Geology )

Song Tianrui

( Institut of Geology, Chinese Academy of  
Geological Sciences, Beijing )

### Abstract

A dickite with an elongated crystal habit in the direction of the a-axis occurs as pore fillings in coarse quartzite sandstone of Upper Permian Shiqianfeng Formation in Xuzhou coal basin, Jiangsu province. Scanning electron microscope micrographs of the dickite clearly show euhedral crystal outlines. The length of its plates is from 25 to 40  $\mu\text{m}$  and the width 4  $\mu\text{m}$ ; The ratios of the length and width varies from 6:1 to 10:1. Elongated pseudo-hexagonal flakes commonly stacked in book-like assemblages. Results of thin section observation, X-ray diffraction pattern, infrared spectrum and different thermal analysis confirm it as a dickite. It was precipitated from pore fluids after the overgrowths of quartz formed. Log(AI) - PH solubility diagram was constructed and indicated that the dickite was formed in acidic environment. The particular morphology with elongated crystal habit probably was caused by dilute porewater and slow crystallization.



1. 砂岩孔隙中充填的地开石胶结物。其板状状态与等度的高岭石易于区别, 可见石英次生加大边。正交偏光  $10\times 20$   
2. 地开石板条状片体“面对面”叠置在一起。扫描电镜 3. 放大的地开石晶体片, 一向延长的结晶形态清晰可见。注意  
自生石英 (Q) 的自形晶体。扫描电镜 4. 形态不规则的隙间充填地开石胶结物, 但一维延长的特征仍然存在。扫描电镜