

# 试论粘土矿物转化过渡结构

任磊夫

(北京大学地质系)

**内容提要** 文中论述了一种粘土矿物向另外一种粘土矿物转化过程中存在一个过渡阶段,在这个过渡阶段的矿物结构状态称为过渡结构。本文系统讨论了(1)2:1结构向1:1结构转化;(2)2:1结构向相邻的2:1结构转化;(3)层链状结构向层状结构转化;(4)多型转化等过渡结构。

**主题词** 粘土矿物 过渡结构 伊利石 高岭石 蒙脱石 海泡石 滑石 多型

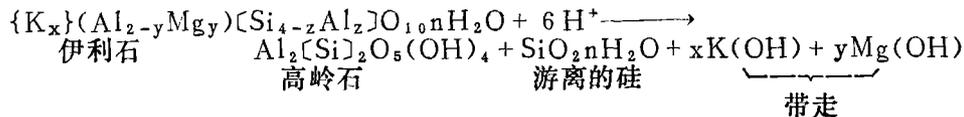
**作用简介** 任磊夫 男 56岁 副教授 粘土沉积岩

粘土矿物的基本结构极为相似。在自然界中,因为物理化学环境的变化,这些多敏性的粘土矿物也随之发生变化,而这些矿物的变化,一般并不需要矿物“*A*”的解体重新结晶成矿物“*B*”,它们通常是在结构上发生一些小的变化,而后渐次调整,使其适应新的物理化学环境。在自然界这种调整是不可能在一个短时期完成的,而是在一个漫长的地质岁月中逐渐完成的,因而由矿物“*A*”转化成矿物“*B*”的过程中,它必然有一个过渡阶段,在这个过渡阶段的结构状态就是本文中所要讨论的问题。

## 一、2:1结构向1:1结构转化的过渡结构

这可以伊利石向高岭石转化为例。伊利石是一个二八面体2:1型结构的矿物,它要转变成1:1型结构的高岭石,必须丧失一个四面体层,并使其八面体底面羟基化,才能形成高岭石。要完成这个转化,首先要有足够的H<sup>+</sup>离子浓度的介质条件,当H<sub>2</sub>O渗入伊利石层间时,层间的K<sup>+</sup>离子便有被移出的趋势,当K<sup>+</sup>离子被带出层间时,在四面体Al<sup>3+</sup>占位处便出现一个“O<sup>-</sup>”负荷不平衡,于是H<sup>+</sup>离子乘虚而入,作用在四面体与八面的结点处的“O<sup>-</sup>”离子而发生(OH)化,这时由于八面体底面羟基化,使四面体的Si丧失了价键平衡而脱落(图1),这些脱出的Si恰好置换相邻底层的四面体的Al<sup>3+</sup>离子,使其价键达到平衡而稳定,因此使其恰好保留一层四面体层,一层八面体层,这就是1:1结构的高岭石。

其化学反应式可以简写如下:



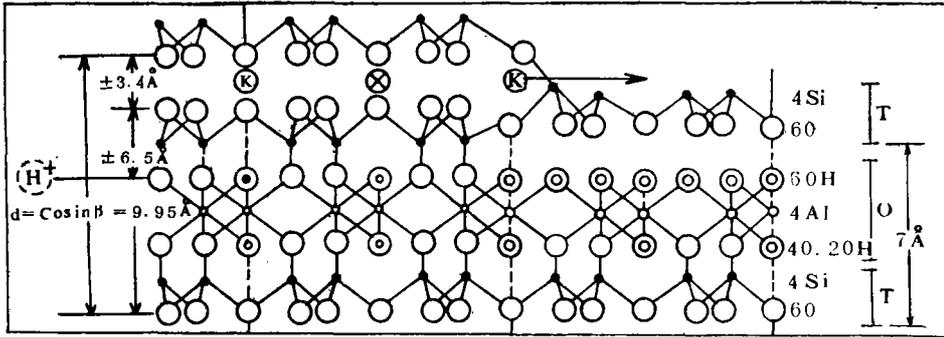


图 1 伊利石向高岭石转化过渡结构图示

Fig 1 Intermediate structure of the transformation from illite into kaolinite

在表生带，特别是我国南方雨量充沛，酸性地表水长期作用下，云母类矿物，特别是火山碎屑沉积物中的细粒伊利石，它们并不一定要通过蒙脱石阶段才向高岭石转化，而是以过渡结构的形式最终转化成高岭石。

因为在自然界这种转化不可能是均衡的，而往往是随机的，因而在一个中晶层八面体羟基面可能出现反向180°倒转，无论是横向上，或纵向上，都可能出现伊利石与高岭石的晶畴相间，这一点可以通过高分辨电镜晶格像加以证实（图版 I，1）从电镜照片中可以看到10 Å晶层与7 Å晶层相间，有趣的是这些晶层若断若续，有的发生弯曲和尖灭，这种晶格像在液态晶出的矿物中是不可想象的，所以只有在固态转化中才有可能出现这种过渡型结构。

这种过渡型结构除用高分辨电镜直接观察外，还可以通过X-光衍射谱加以分析，这种过渡型矿物在X-光衍射谱上初看很象两种矿物的混合物，但稍加注意就可以发现10 Å峰的底脚开放方向恰与伊利石开放方向相反，伊利石通常是向低角度一侧开放，而这种矿物却向高角度一侧开放，但其7 Å峰则向低角度一侧开放。这种反向开放可能是由于10 Å畴与7 Å畴两种反射在相邻部位发生干涉引起的。但在作出这种判断时，应注意不会有高岭石与蒙脱石的混层的存在（尽管这种可能性是很小的），最好用乙二醇或KCl处理，加以证实高岭石/蒙脱石混层矿物是否存在。

这种过渡型矿物不仅有理论上的意义，而且有较重要的工业意义，其工业性能又取决于过渡结构状态，为了定量的描述其过渡状态我们采用了两个参数①D<sub>o</sub>值（暂称畴比指数）②N<sub>s</sub>值（不对称指数）现分别定义如下：

$$D_o = \frac{S_k}{S_i} \quad S_i \text{ 为 } 10 \text{ \AA} \text{ 峰开放一侧面积 (图 2)}$$

S<sub>k</sub> 为 7 Å 峰开放一侧面积 (图 2)

$$N_s = \frac{b}{a} \quad a \text{ 为 } 10 \text{ \AA} \text{ 峰半高宽高角度一侧宽度 (图 2)}$$

b 为 10 Å 峰半高宽低角度一侧宽度 (图 2)

这两个参数D<sub>o</sub>值愈大暗示着7 Å畴域愈宽，转化深度愈大，反之10 Å畴域愈大转化程度较浅。N<sub>s</sub>愈小开放不对称度愈大，它暗示着2 : 1结构被动摇的程度。所以这两个

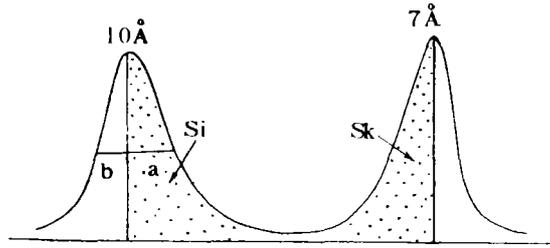


图2 D<sub>0</sub>及N<sub>s</sub>两个参数测定图示

Fig 2 Determination of D<sub>0</sub> and N<sub>s</sub> indexes

参数，直接或间接反映着粘土的烧结度与成瓷性，飞天燕的瓷土所具有的优良成瓷性与这种过渡结构有密切关系。

在自然界这种过渡型矿物可能分布很广，仅就目前所知福建闽清瓷土中，郭山黑云母变白物中，大丘头瓷土中，以及广东飞天燕瓷土矿等都发现有这类过渡型矿物存在。

### 二、2:1结构向相邻2:1结构矿物转化的过渡结构

这可以伊利石向蒙脱石转化，或蒙脱石向伊利石转化为例。伊利石在表生带，特别是在偏硷性的水化条件下，层间K<sup>+</sup>离子被带出，H<sub>2</sub>O潜入层间，Mg离子置换八面体中的Al<sup>3+</sup>或Fe<sup>2+</sup>则向蒙脱石转化，在这种转化过程中其过渡结构就是伊利石/蒙脱石混层矿物(I/S)，在自然界无论是水化还是离子代换都是一个过程，这个过程不可能是均衡的而是随机的，因而伊利石向蒙脱石转化最初必然是某些部位先形成膨胀层，其余部份尚为伊利石层或被动摇了的伊利石层(图3)，这种转化首先表现为10 Å峰向低角度扩散并拖大一个底脚，进而峰值逐渐增大向15 Å发展，这种变化主要是水份子潜入层间，并发生离子代换，于是形成一些小的膨胀层，起初这种膨胀层可能是一些透镜状的小畴区，进而扩展成为无序间层，这种无序间层根本就谈不上周期率，所以它根本不能

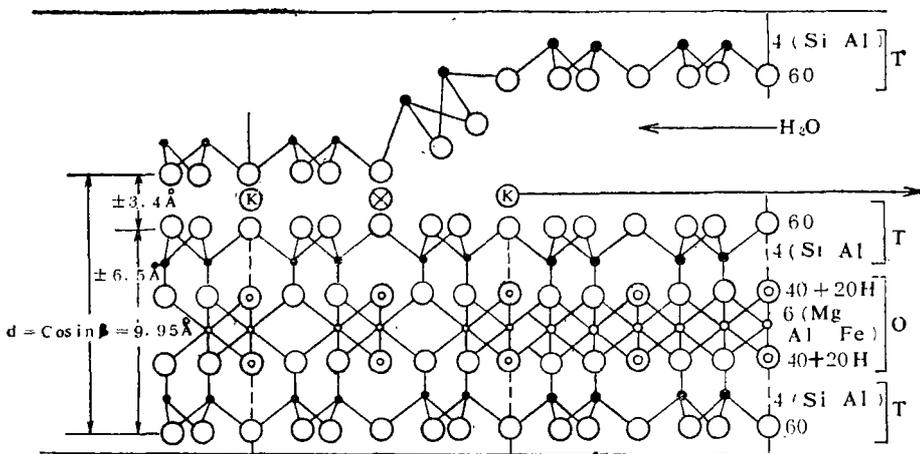


图3 伊利石向蒙脱石转化过渡结构图示

Fig 3 Intermediate structure of the transformation from illite into montmorillonite

出现 $dA + dB = dAB$ 的反射, 由于间层的无序性, 所以伊利石层底面反射与蒙脱石层底面反射靠的很近, 这两种靠近的反射极易发生干涉, 由于这种干涉而使两条反射线变成了一条, 其 $d$ 值与蒙脱石层含量正变于 $10-15 \text{ \AA}$ 之间, 这就是所谓I/S无序混层矿物。

另外与上述形成过程相反, 蒙脱石在成岩作用过程中随着埋藏深度的增加(800—1500m)温度加大(80—100℃)伴随着 $K^+$ 离子的潜入, 层间水的排除, 于是 $15 \text{ \AA}$ 间距发生收缩向 $10 \text{ \AA}$ 转化<sup>[1]</sup>。但由于 $K^+$ 离子的潜入和水的排出层间都是随机的, 有的转变成 $10 \text{ \AA}$ , 有的尚保留 $15 \text{ \AA}$ 间距, 因而它们便形成所谓的I/S混层矿物, 而这种混层矿物开始也必然是无序的, 但随着成岩强度增加其堆积规则性会得到某种程度的调整。

这种过渡结构的结构状态, 通常是以混层比或蒙脱石层含量百分数来描述, 但是只有混层比这个参数还不够, 还应该加一个相对有序度这个参数, 因为它能说明晶层沿C轴堆积的整齐性, 相对有序度的测定可考虑采用1980年波兰科学院地质研究所Jan S'rodan'提出的方法<sup>[6]</sup>此地不多重复。

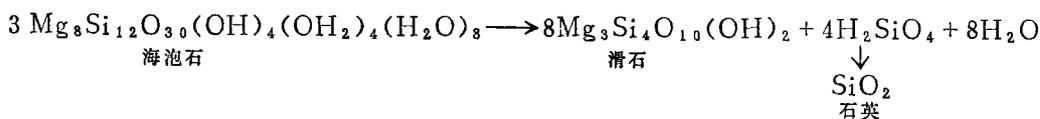
### 三、层链状结构向层状结构转化的过渡结构

这种结构可以海泡石向滑石转化为例。在我国南方二叠纪茅口组底部广泛分布着一种海泡石—滑石粘土岩, 对这种粘土矿物我们在高分辨电子显微镜下进行研究, 发现矿物的晶格像由海泡石向滑石转化的全过程(图版I, 2—4), 首先看电镜照片(图版I, 2)这是岩石中未发生转化的海泡石的晶格像, 摄像面平行b轴, 层链展开构成菱形格子, 如果仔细观察, 它并不是菱形, 而是象砖块搭花墙一样搭起来的, 每一个砖块是一个2:1型三八面体单元层。其中白色的小块是链笼孔道。

随着埋深增加渐渐出现了层状格子, 其层面间距约为 $9.8-9.4 \text{ \AA}$ , 而视域内还保留着菱形格子残迹及塌陷不完全的层状格子, 其条纹间距变化很大(图版I, 3), 这就是典型的过渡结构。

随着层状格子畴区的逐渐扩大, 最终全部转变为 $9.4 \text{ \AA}$ 的滑石格子(图版I, 4)这一系列事实充分说明这种滑石是由海泡石转变的。这种转变可能是这样:

海泡石是一种层链状结构, 随着埋藏深度的增加, 温度压力的加大, 成岩作用的加强, 海泡石链笼中的沸石水首先脱除, 相继笼道中与 $Mg^{2+}$ 离子键结合的质子化的水( $OH_2^-$ )也开始动摇脱键, 因而这时八面体笼壁的 $Mg^{2+}$ 离子对相邻的四面体的氧增大了引力, 而这时脱出的质子化的水( $OH_2$ )被相邻失氧状态的四面体的 $Si^{4+}$ 所吸引, 于是这个四面体便产生了硅酸化而游离出来, 因此层链结点被破坏了, 从而引起了层链塌陷(图4), 其反应式可能是:



在层链塌陷后, 则转变成近似滑石的层状结构, 再略加调整则转变成滑石。但这种塌陷不可能是均一的, 也不可能是同时的, 一般讲是随机的, 局部首先发生塌陷, 形成一些小的滑石畴, 而后逐渐扩大, 这时海泡石畴区相对缩小, 其格子像发展过程如下式

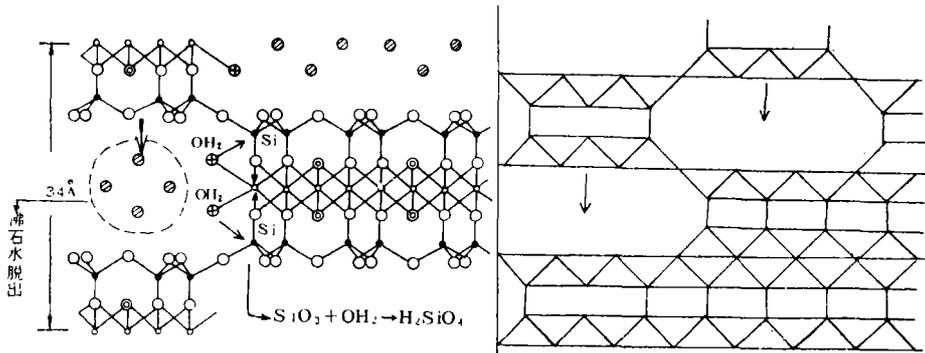
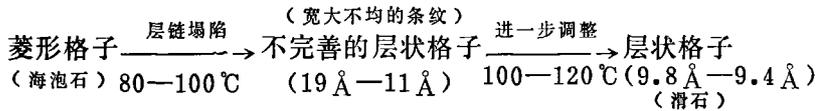


图4 海泡石层链塌陷向滑石转化的过渡结构图示

Fig 4 Intermediate structure of the transformation from layered chain collapse of sepiolite into talc

(图版 I, 3), 最终全部转变成层状格子的滑石(图版 I, 4)



这种过渡结构, 在X-光衍射上的特征<sup>[2]</sup>是海泡石的(110)反射衰减扩散(OKO)较快的发生湮灭相应的出现9.4 Å滑石的(001)反射, 当滑石的(003)反射出现时, 层链格子大部都遭到动摇, 当海泡石(110)峰消失时, 晶格像上表现为粗细不均的条纹, 以及两个条纹的末端合并成一个条纹的现象, 这些现象充分说明层链塌陷错位的不均匀性, 甚至某些部位尚有残笼, 这都是过渡结构的特点。

在传统地质学上把滑石作为变质作用产物, 最低温度不小于300°C。而这种过渡结构的滑石, 根据共生矿物存在蒙皂石, 分析其最高温度不超过130°C, 因为超过130°C蒙皂石就不可能存在, 事实上它的温度比130°C还要低, 因为在同一个剖面上由海泡石向滑石是过渡关系, 因而有可能根据结构的过渡状态相对确定(划分)成岩作用强度<sup>[1]</sup>

在粘土资源上它具有海泡石与滑石的过渡性能, 比如滑石陶瓷具有高频低耗中等强度, 便于研磨加工, 常被应用于制造绝缘装置, 电感线圈骨架等。但滑石瓷有一个弱点就是易于开裂, 这主要是由于高温原顽辉石在低温时向斜顽辉石转变, 体积发生收缩而造成的, 而这种过渡性的镁质粘土(暂称海泡—滑石), 不开裂, 而且具有良好的成瓷性。可以预见这种具有过渡结构的镁质粘土还会有其它好的材料性能, 有待进一步研究。

#### 四、多型转化的过渡结构

这种结构可以高岭石(1TC)向地开石(2M)转化为例。1981年全国第一届粘土会议陈芸菁以沉积岩中地开石—高岭石混层矿为题<sup>[3]</sup>报道了这种过渡型结构矿物, 1984年全国第二届粘土会议又有何瑞林、任大伟等<sup>1)</sup>在陕西蒲白地区也发现了这种矿物, 并

1) 何瑞林、任大伟、陈杨杰1984.9. 陕西蒲白地区煤层夹石于中粗粒高岭石的X射线研究, 全国第二届粘土会论文。

选取较大的单晶进行魏森堡照像,经指标化在 $C^D$ 轴方向的选置间距为 $14.49 \text{ \AA}$ 、 $14.97 \text{ \AA}$ ,这恰好相当于地开石在 $C$ 轴方向上的单位轴长从而证实了地开石间层的存在,同时刘长龄<sup>[4]</sup>、夏铮<sup>[5]</sup>在山西分别也发现了这种矿物。

这种矿物的主要特点就是同一晶体中同时存在有单斜指数与三斜指数。首先是单斜的 $(001)$ 与三斜的 $(001)$ 基本是重合的,所以 $(001)$ 相对于其它 $(hkl)$ 表现大为加强,而相应的三斜的 $(hkl)$ 相对衰减,并出现了单斜指数,如 $2M$ 的 $(022)$ 、 $(200)$ 、 $(132)$ 等反射较为明显。

这种所谓混层,实质上是一种多型转化过渡结构。大家知道,高岭石是三斜一层结构,用多型符号来表示为 $1TC$ ,以其八面体 $B$ 空位连续堆垛为特征,而地开石为单斜二层结构,其多型符号为 $2M$ ,以其八面体 $B$ 空位与八面体 $C$ 空位二层为一个单位结构层连续堆垛而成(图5)。随着成岩作用加深,温度压力加大, $1TC$ 型结构的层间应力则

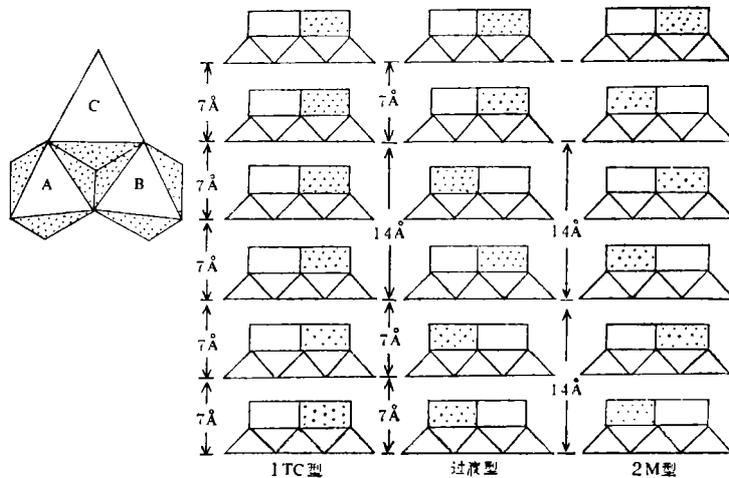


图5 1TC型向2M型转化过渡结构图示

Fig. 5 Intermediate structure of the transformation from 1TC into 2M

出现了不均衡,为了维持在新的物理化学条件下的结构应力平衡,八面体空位则发生了调整,因而出现了 $2M$ 结构层,但这种调整必然是渐进的,而且可能是一个相当长的过程,所以 $2M$ 结构层多为随机地出现在 $1TC$ 结构的堆垛中,这就是一些作者所说的地开石-高岭石混层。这种过渡结构进一步发展便转变成地开石了。

这种过渡结构的重要地质意义,主要在于它提供了一个 $110-120^\circ\text{C}$ 狭窄区间的地质温度计<sup>[3]</sup>,因为超过 $120-140^\circ\text{C}$  $1TC$ 不能存在,而小 $110^\circ\text{C}$  $2M$ 结构层不能形成,因而这种 $2M/1TC$ 型矿物的地质温度限定在 $10-30^\circ\text{C}$ 的狭窄区间内,所以这是一个非常理想的地质温度计。

类似这种过渡型结构在表生带搬运过程中也能形成,这就是所谓假单斜无序化。这主要是由于在四面体与八面体结点平面的 $(\text{OH})$ 键能小于八面体羟基面上的 $(\text{OH})$ 键能,因而造成 $\text{Al}^{3+}$ 占位不稳定性,所以高岭石在迁移过程中易发生空位混乱颠倒,使局

部出现了二层畴,因而造成假单斜无序化,这种无序化在淡水无硷性阳离子参与,其无序化仅发生在b轴上而不涉及c轴,如果是在咸水环境有较多的硷性阳离子作用下,则要动摇C轴的有序度,所以在海相高岭石多为假单C轴无序的!而淡水湖相多为假单斜b轴无序高岭石。

综上所述研究粘土矿物转化过渡结构,是有重要地质意义与工业实践意义的,而且可以预见,转化过渡型粘土矿物在自然界分布会是十分广泛的,粘土所具有的许多特性可能都和粘土结构的过渡状态有关,因而这是一个很值得重视研究的新领域。

收稿日期 1986年2月21日

### 参 考 文 献

- [1] 任磊夫等, 1984, 石油与天然气地质, 5卷4期, 325—334页。
- [2] 陈芸菁等, 1985, 科学通报, 30卷4期, 284—287页。
- [3] 陈芸菁, 1984, 沉积学报, 2卷2期, 91—97页。
- [4] 刘长龄, 1984, 矿物岩石, 4卷3期, 54—61页。
- [5] 夏铮, 1984, 科学通报, 29卷23期, 1442—1445页。
- [6] Srodon J., 1980, Clay and Clay minerals. V. 28, N. 6, P. 401—411.

## INTERMEDIATE STRUCTURES OF CLAY MINERALS DURING TRANSFORMATION

Ren Leifu

(Department of Geology, Peking University)

Abstract

The basic structures of clay minerals are vary similar. The phase of clay minerals varies with the variation of physicochemical conditions during geological processes and it need not be disintegrated from one mineral A and then recrystallizes into another mineral B but A may be transformed towards B by a regulation of internal structure during a long time of geological process, so that there must be a transformational stage of structure between mineral A and mineral B. The intermediate structures during transformation are just the problems which are discussed here.

1. The intermediate structure from 2:1 structure towards 1:1 structure (Fig.1.): it is formed by hydration of illite, the cations of  $K^+$  move out and the cations of  $H^+$  act on the oxygens on the conjunction points between tetrahedras and octahedras and change into  $(OH)^-$ , so the 2:1 structure transforms into 1:1 structure. During the transitional stage, the structure of the clay mineral is intermediate between the two kinds of domains under high resolution electron microscope and there are two kinds

of coexisting lattices, 10Å and 7Å (photo.1.).

2. The intermediate structure from 2:1 form towards adjacent 2:1 form (Fig.4): in montmorillonite, because cations of  $K^+$  infiltrate into structure and interlayer water is moved out, the 15Å of d(001) is converted into 10Å, the product of the intermediate structure is a disordered mixed layered mineral (I/S). In the hypergenic zones it is just the reverse, the illite is hydrated and transformed towards montmorillonite, and the product of intermediate structure is also the mixed-layered mineral (I/S).

3. The intermediate structure from layered chain structure towards layered structure (Fig.6): here is an example of sepiolite transformation into talc, under high resolution electron microscope the lattice image shows the coexistence (photo.2.3.4.) of rhombic lattice and layered lattice. The presence of such a kind of lattice image may indicate that with the loss of zeolitic water in sepiolite the  $(OH_2)^-$  of sepiolite loses equilibrium, then acts with Si in the adjacent tetrahedra during diagenesis, and as a silicic acid sets free from sepiolite, that makes collapse of the layered chain of sepiolite and leads to the transformation into talc. At first, it shows a little domains of talc in sepiolite, subsequently the domains of talc increase with the decrease of sepiolite domains and finally the sepiolite is substituted by talc completely.

4. The intermediate structure of polymorphic conversion (Fig.8): the transformation from kaolinite into dickite may be a good example, this transformation happens at about 110°C-140°C due to the loss of equilibrium of interlayer stress, in order to keep the equilibrium the  $Al^{+++}$  cations begin to move and form the domains of 2M type, the 2M domains increase with the decrease of the Tc domains of kaolinite and the kaolinite changes into dickite completely at last.

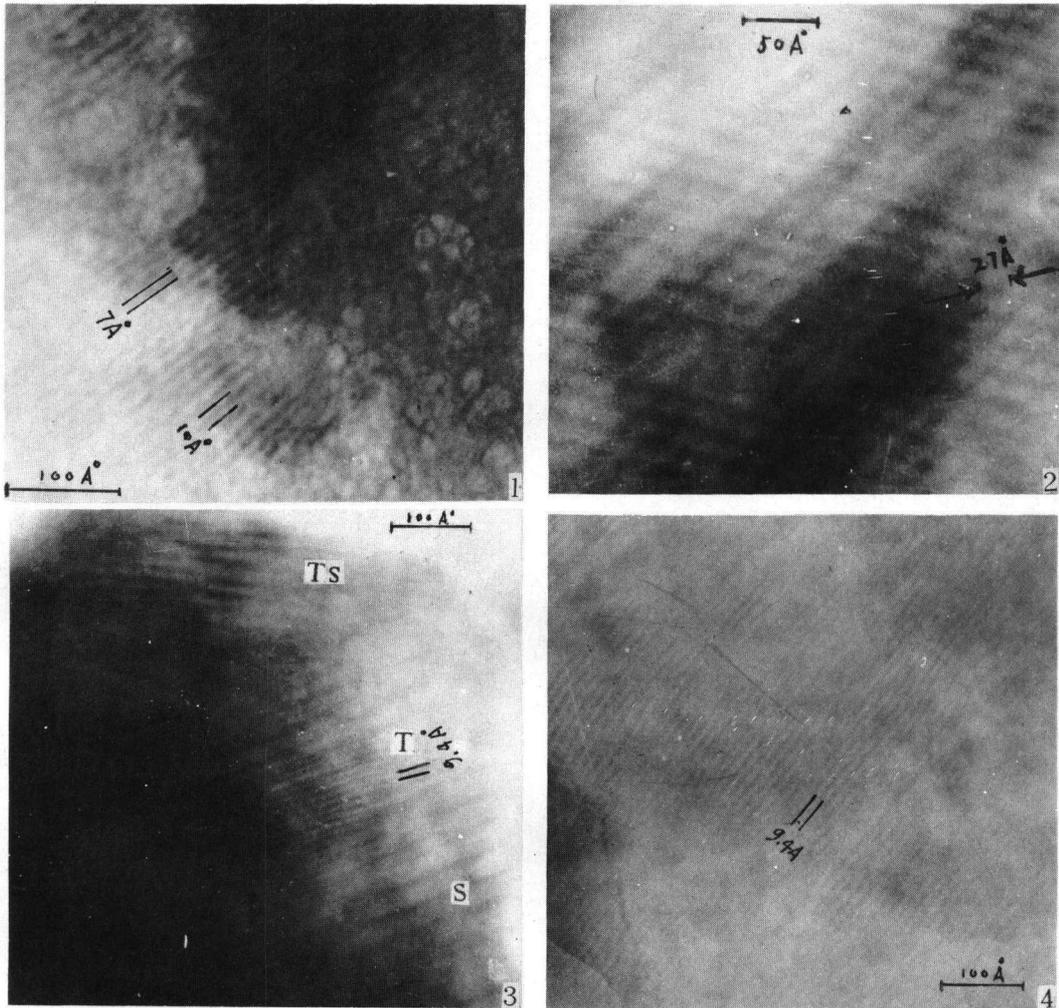
The significance of research of intermediate structures in geology and industrial application has also been discussed. in the present paper.

任磊夫:

试论粘土矿物的转化过渡结构

图版 I

Ren Leifu INTERMEDIATE STRUCTURES OF CLAY MINERALS



高分辨电子显微镜下的晶格像照片: 1. 伊利石向高岭石转化的晶格像 (飞天燕瓷土) 2. 没有大变化的泡石晶格像 (江西 牯牛岭海泡石) 3. 海泡石向滑石转化过渡的晶格像 (江西牯牛岭钻孔样品) T. 为以转变 9.4Å 的滑石格子畴 S. 为尚保留菱形格子残迹畴 Ts 为不完善的层状格子畴, 层间距 19Å - 11Å 并可见到亚铃状的变形笼孔 4. 海泡石全部转变成滑石的晶格像 (距牯牛岭不远的柳家湾样品)

127-5