

再论偏岭石与变高岭石的区别

——评《天然烧变高岭石中水铝英石的发现》一文

刘长龄 陈新邦 覃志安

(冶金部天津地质研究院,天津 300061)

提要 《矿物学报》1995年第4期发表了何宏平的“天然烧变高岭石中水铝英石发现”一文。该文用核磁共振谱中 -79.0×10^{-6} 附近的谱峰,认为该信号来自水铝英石,而不是来自 Al-Si尖晶石。这种说法较合理,因刘长龄早就阐明偏岭石在成岩阶段由水铝英石变来。但是我们不同意“天然煤烧变高岭石经后期水化作用变成水铝英石”的观点,而主张“水铝英石是沼泽相原生沉积的;在成岩作用中转变为偏岭石不是煤烧的,有一些理化性质与变高岭石的不同”。

关键词 偏岭石 变高岭石 水铝英石 核磁共振谱 准晶质粘土矿物

分类号 P 575.9

第一作者简介 刘长龄 男 70岁 高工 铝土矿粘土地质学

《矿物学报》1995年第4期发表了何宏平同志等的《天然烧变高岭石中水铝英石的发现》论文,学报编辑部将此论文放在该期的首篇位置,并属于“未退改”的论文发表,可见异常重视。同时又属国家自然科学基金资助项目。

高岭石矿物的加热相变问题及有关矿物研究,有如数学中的哥德巴赫猜想难题一样,颇为吸引人,而很难得到解决。国内外许多著名的粘土矿物学家(如 G. W. Brindley 章元龙教授等),地质学家(如 F. C. Loughnan 教授等),工艺矿物家(苏联 D. C. 别良金院士,日本吉木文平等,以及郭存剂、李中和、陈景炎等)久经研究而未能解决或没有完全获得令人信服的结论。刘长龄等虽作过较多而全面的研究(见《全国第三届粘土学术讨论会论文集》38~41页,1991年),也未获得公认,至今仍有不少的人对其研究结果持有异议。我国年青的矿物学硕士何宏平通过²⁹Si和²⁷Al的 MAS NMR等对“天然烧变高岭石”的研究,认为“首次在天然烧变高岭石的²⁹Si魔角旋转核磁共振谱中(MAS NMR)记录到了 -79.0×10^{-6} 位置附近的水铝英石的特征²⁹S信号,说明在一定的自然条件下,经过沉积的化学作用,变高岭石可以转变成水铝英石”。他并说“这些发现对完善高岭石的相变理论具有重要的科学意义。”

何宏平等用核磁共振谱中 -79.0×10^{-6} 附近的

谱峰中,认为该信号来自水铝英石,而不是来自 Al-Si尖晶石。我们同意这一较为合理的解释(这正好证明刘长龄所谓“偏岭石系由水铝英石在成岩作用中转变而成的”)。下面我们根据《双百方针》还简要提出几个问题与何宏平同志商讨,不当之处希望得到各方的批评指正。

1 请问“变高岭石+水铝英石”(混合物)与“偏岭石”(单矿物)如何区别?

关于偏岭石的研究何宏平硕士是知道的(国内外久已发表,国内争论过),也许何文是用“变高岭石与部分水化的水铝英石”解释偏岭石这个老大难问题?当然其也可能与二者不同?何文没有说明,而我们认为不能含糊应该把问题谈清楚!

我们认为偏岭石与变高岭石(Metakaolinite)是两个不同的物相,在自然界均有发现,但二者很易混淆;若经深入研究,仍可区别。

1.1 偏岭石与变高岭石在宏观上的区别

如果是因煤自燃焙烧的,必有明显的温度梯度变化的反应分带,特别是高温带和中温带。例如澳大利亚新南威尔士的高温带为莫来石和方石英,中温带为硅铝尖晶石;在我国华北及西北地区的烧变岩

也是这样 如果没有高温及中温带,很可能是偏岭石而不是变高岭石(常呈规则的层状沉积泥岩产出,而无燃烧痕迹)。当然也有偏岭石粘土岩经煤自燃焙烧(浑源及河曲等地有),如浑源的高温带见有莫来石、方石英、磷石英及董青石;中温带见有硅铝尖晶石及非晶质 SiO_2 等。这时的偏岭石与变高岭石需要深入特别是室内各种测试研究,仍是可以区别的(详见刘长龄的有关十多篇论文及陈新邦的硕士论文《晋北的八个偏岭石硬质粘土矿床的成因研究》1991年)此外,二者肉眼鉴定可以区别,也常有一定效果(下面还要谈到)。

1.2 偏岭石含有机质又是与变高岭石不同的有力证据

例如有的偏岭石呈浅灰至黑色,具油脂-玻璃光泽,甚至半透明,致密状贝壳断口,与经煤烧过的变高岭石(光泽暗淡或亮度较差)明显不同。尤其是黑色偏岭石中含有机质。例如“小 3-2a”样品在差热分析时,有机质氧化而出现 325°C 的宽敞放热峰

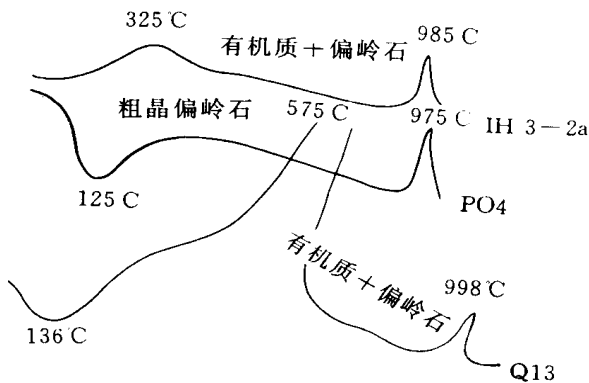


图 1 偏岭石的差热曲线

Fig. 1 DTA of pianilite

(见图 1 所示),可见它在氧化带至少没有受到过 325°C 以上的热烘烤;如果说在这样样品中的偏岭石是由高岭石经煤烧变而来的变高岭石,则一定经过了脱结构水的阶段,即至少经过了脱结构水所需的温度 $500-600^\circ\text{C}$;可是 325°C 氧化的有机质还存在,安然无恙。这就是偏岭石非煤烧高岭石的结果,可以是其铁证!又内蒙产 Q13 号样品为深黑色的炭质偏岭石粘土岩(有机质+偏岭石,图 1 之 Q13 差热曲线所示)。其中含有机炭高达 10.81% (化验结果),在差热曲线中其氧化的放热峰温度为 575°C ,此时正是高岭石脱结构水为“变高岭石”的温度;样品经 X

射线鉴定为偏岭石,而所含有机质仍存在证明未经过煤自燃烘烤。否则,如经煤自燃应该使“结构水与有机质”比翼齐飞同时脱失,标本已经变白。事实却非如此,而截然不同。

1.3 核磁共振谱分析并非万能

何文的研究结果取得新的认识,主要是根据 ^{29}S 和 ^{27}A 魔角旋转核磁共振谱的分析;而化学分析,DTA TG XRD 等手段是次要的。总的令人感到似乎方法不多,资料不够丰富,理由不大充足。当然,在我国开始用核磁共振谱分析进行非晶质或准晶质粘土矿物研究是非常必要的、可喜的!五年前何宏平向我单位要偏岭石标本时,我已联系北京医大卓济苍教授进行核磁共振分析工作,不久卓教授将有关资料带到美国(任职)去了。但他在信中说“进行过核磁共振谱分析,将自然界的偏岭石与烧 550°C 的变高岭石对比,证明两者有明显差别”。他原来还同意我们的意见,核磁共振谱分析是必要的,但不是万能的唯一可行的,还进行了电子衍射(单晶)分析予以佐证……等等。至于何文的其它分析也不大理想在此不谈。

1.4 水铝英石的赋存状态与成因

何文提到“ -79.0×10^6 位置谱峰的出现应归属于水铝英石的出现,说明在一定的自然条件下,变高岭石可经水化作用转变成水铝英石”。刘长龄多次认为“ Al_2O_3 与 SiO_2 溶液交互沉淀的胶体沉积(沼泽, $\text{pH} < 4.5$) 转变而成偏岭石。后期风化在裂隙中可见次生的 10\AA 埃洛石”。这在岩石薄片鉴定中可以见到。众所周知,经水化作用形成的次生水铝英石一般应呈细脉状或洞隙充填(其形成的介质环境 pH 值一般地表比较难得到)其实这种构造用放大镜在手标本中就可以见到;在偏光显微镜下的薄片及光片内(可测显微硬度,偏岭石硬度 6~7,水铝英石硬度 3,而变高岭石硬度 5~6)可以鉴定;在扫描电镜加能谱或电子探针分析更可区别(详后)。偏岭石 ($N_g = 1.541 \pm$, $N_p = 1.532 \pm$) 比水铝英石 ($N = 1.49 \pm$) 的突起相差大(二者差别大在薄片里很易区别);又二者干涉色不同(偏岭石一级浅黄,而水铝英石为均质性)。还有二者的红外光谱分析结果有差别^[3,8],而且是明显的。X 射线粉末照相(长时间的拍照,但背景暗,最好用真空相机)数据有所不同^[1,4]。最近我们又进行了高灵敏度的 X 射线衍射仪分析结果可见明显的不同。现将偏岭石的能谱图及 X 射线衍射仪分析结果论述于下。

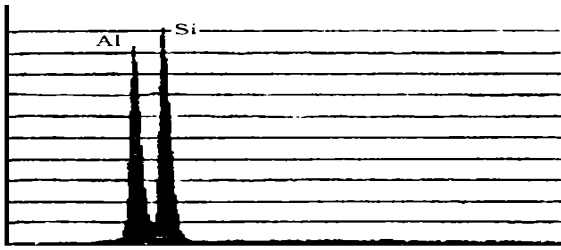


图 2 偏岭石能谱图其排除结合沉积的化学成分
 Al_2O_3 41.23%; SiO_2 58.77%; $Al/Si=0.7016$

Fig. 2 Energy spectra of pianlinite

我们曾用扫描电镜加能谱(图 2)或电子探针测得偏岭石的 $Al/Si=0.68\sim 0.7\pm$;而变高岭石的 Al/Si 则近于 0.85;水铝英石的 $Al/Si=0.98\sim 1.84$ ^[7]。可见三者的成分或 Al/Si 是各不相同的。显然,由单晶测得的 Al/Si 数据要比全岩的化学分析结果计算的较准确(因为这种“单矿岩”有时仍含有少量游离 SiO_2 石英,或少量游离氧化铝 rAl_2O_3)。

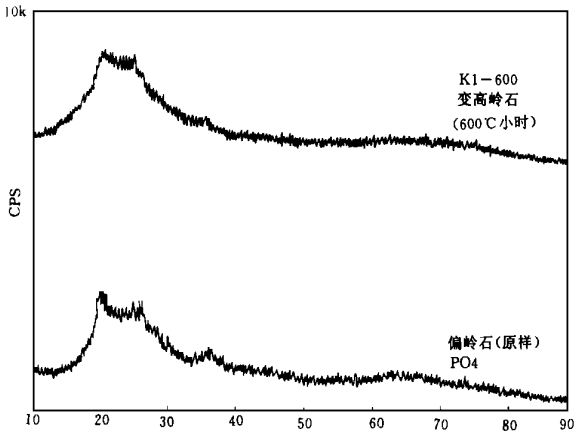


图 3 偏岭石(PO4)与变高岭石(K1-600)的 X 射线衍射仪分析曲线

Fig. 3 XRD pattern of pianlinite and metakaolinite(600°C /hour)

从何文的图 2, P₂、P₄ 等 X 射线衍射图看来,与变高岭石有所不同。而与笔者最近所作 X 射线衍射仪分析衍射图相似(图 3)。从图 3 看来,可以概括为两点:① 变高岭石(K1-600,为高岭石烧 600°C,保温 1 小时)的结晶相比较少,而非晶相(成分)较多。因之可以认为偏岭石比变高岭石具有较高的结晶度(结晶度 = $\frac{\text{结晶相含量}}{\text{结晶相含量} + \text{非晶相含量}}$)。② 变高岭石

(K1-600)的非晶相第二个宽峰($2\theta=60\sim 70$ 附近),峰位略高于偏岭石(PO₄),暗示它们的微观结构还可能有所不同。笔者在此感谢天津理工学院陈济舟教授大力支持“偏岭石与变高岭石不同的观点”,并给予协助!他在非晶材料结构研究方面成绩突出,尤其是方向异性及不均匀性研究的 X 射线结构分析专家,不久前被选为美国纽约科学院院士。因此,笔者等对偏岭石非变高岭石的观点更具有信心!

从何文测试结果看来^[6],水铝英石(分子)含量估计在 20%~40%左右。如此多的含量所谓“次生水铝英石”,是在偏光显微镜及电子显微镜下看出来的(证明其是混合物);否则,呈单矿物存在,则一定是同一结构中的两种成分(或分子)。

总之,水铝英石只有核磁共振谱资料,看来是不十分充足的。而所谓“水化次生”的水铝英石只是推想并无任何直接证明。事实上,研究标本的外观往往为比较均匀稳定,色调一致的单矿岩石,而不像混合物的复矿岩石,且呈坚硬的固结的化学沉积粘土岩(硬质粘土)层状产出,十分致密成为良好的隔水层。因为自由水很难进入而使之水化,又这种风化地表的 pH 值更难使之产生水铝英石(一般是沿偏岭石粘土岩的次生裂隙水化为 10Å 埃洛石)。

(2) 何文在提要中写道“水铝英石是一种非晶质相物质,它不稳定,易脱失结构水而转变成其它物相”。我们认为其中“结构水”应改为“结合水”较妥。又所谓转变成其它物相,是指的什么物相不够明确。

又何文仅用核磁共振谱分析把 P₂、P₃、P₄ 样品鉴定为“变高岭石+水铝英石”混合物,即复矿粘土岩。请问能否像 Mackenzie 等(1991)一样,把(单矿)水铝英石的结构定为“具有依毛镒石(Imogolite)和变高岭石两种结构的混合成分”;我们似乎也可以把何文中的 P₂、P₃、P₄ 大胆怀疑为单矿物的偏岭石粘土岩(如果在手标本中观察,在偏光显微镜及扫描电镜下鉴定是单矿的而非复矿的,详见前述),则其结构“具有变高岭石和水铝英石两种结构的混合成分(分子,而不是复矿的混合物)”,似乎较好。并且刘长龄早就从理论和实践上指出,偏岭石是在成岩作用中经水铝英石转变而成的(并有这种显微镜照片发表过^[2,3])。

(3) 何文还有如文字上的错误,有的必须指出,否则影响太大。例如:该文表 1 中 P₂、P₃、P₄ 的化学成分,其 K₂O 含量 P₃ 为 8.36 P₄ 为 6.76 而

H₂O 含量 P3为 1.05, P4为 1.17 看来有可能是这两项数据交互弄错。如不是笔误,则就是排版中的错误。否则,还应认真检查化验结果或样品弄错?!

参 考 文 献

- [1] 刘长龄. 偏岭石矿物新资料. 科学通报, 1979, (12): 553~ 556.
- [2] 刘长龄. 晋北煤层夹矸粘土岩、偏岭石及紫矸的物质来源与成因. 沉积学报, 1990, 8(1): 65~ 78.
- [3] 刘长龄. 对“晋北烧变高岭岩的矿物学研究”一文几个问题的讨论和意见. 山西地质, 1989, 4(1): 77~ 86.
- [4] 刘长龄. 变高岭石在自然界的发现. 地质找矿论丛, 1986, 1(2): 70~ 76.
- [5] 陈新邦. 晋北的八个偏岭石硬质粘土矿床的成因研究. 冶金部天津地质研究院硕士论文, 1991.
- [6] 何宏平等. 天然烧变高岭石中水铝英石的发现. 矿物学报, 1995, 15(4): 367~ 371.
- [7] Mackenzie KJD, et al. The structural and thermal transformations of allophanes studied by ²⁹Si and ²⁷Al high resolution solidstate NMR. Clay and Clay Minerals, 1991, 39(4): 337~ 346.
- [8] 鲍学昭, 关雅先. 偏岭石及煨烧高岭石的红外光谱研究. 矿物学报, 1992, 12(4): 329~ 333.

A Comment on the Difference between Pianlinite and Metakaolinite —— On " The Existence of Allophane Heated Metakaolinite " in Acta Mineralogica Sinica

Liu Changling Chen Xinbang and Qin Zhian

(Tianjin Geological Academy, M M1, Tianjin 300061)

Abstract

The paper "The Existence of Allophane Heated Metakaolinite" was published by He Hongping et al in No4 of Acta Mineralogica Sinica, 1995. In the paper, the author thought that the spectrum peak around -79.0×10^{-6} of MASNMR spectra was originated from allophane, not from Al-Si spinel. This opinion is relatively rational because Liu Changling had stated that pianlinite originated from allophane during diagenetic stage. However, we don't agree with the opinion that heated kaolinite became allophane through late hydration, we think allophane is originally deposited in swamp; during diagenesis it changes into pianlinite, thus pianlinite is not formed by coal combustion, Some of its physical and chemical properties are different from that of metakaolinite.

Key Words pianlinite metakaolinite allophane nuclear magnetic resonance (MASNMR) quasicrystal clay mineral