

变高岭石在自然界的发现^{*}

刘长龄^{**}

一、前言

硅酸盐主要矿物原料高岭石的加热相变问题,是国内外实验矿物学与工艺界学者极为重视和久经研究的一个老大难课题,同主要放热反应一样,脱结构水的相变问题也没有彻底解决,主要有两种不同的意见,一为非晶质混合物说(即为非晶质 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物),另为介稳定的化合物变高岭石说。无论从理论和实践上来说后者的见解较为正确,尤其通过笔者1963年“变高岭石的强非均质性及2V的发现”^[3],似乎可以进一步肯定变高岭石为化合物半晶质矿物。

变高岭石在显微镜下的光学性质继承了高岭石,惟其折光率下降,Д.С.Белянкин测得其 $N_{cp} = 1.524$,^[1]而笔者曾测得其 N_g 由 $1.566 \rightarrow 1.525 \pm$, N_m 由 $1.565 \rightarrow 1.522 \pm$, N_p 由 $1.561 \rightarrow 1.514 \pm$ 。其重折率 $N_g - N_p$ 由 0.005 增至 $0.011 \pm$ 。^[3]

Brindley等(1959)提到高岭石结晶加热到 $490^\circ \sim 850^\circ\text{C}$,高岭石的 OOL 与 HKL 的反射面普遍出现缺陷,即变高岭石沿 a 与 b 轴保持高岭石结构,但沿 c 轴的周期性已经消失。

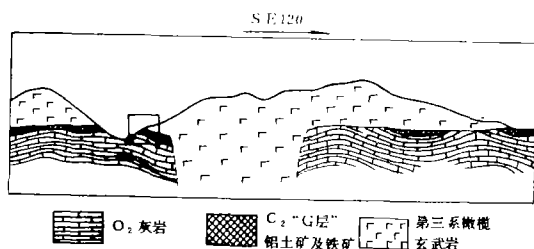
变高岭石及硅铝尖晶石都属于高岭石加热相变的中间产物,稳定性很差(容易转变)。尤其变高岭石属于“半晶质”(或准晶质)矿物,在X射线分析中(多晶的)呈现非晶质结构,难以鉴定,在自然界的很少有人报导。F. C. Loughnan 与 F. Ivor Roberts (1981)报导澳大利亚的新南威尔士燃烧山附近一种高岭石硬质粘土矿层,被煤层自燃而焙烧发生相变,其具有不同的温度梯度。即在燃烧层之上的高温区,有序高岭石已转变为莫来石和方石英;而在燃烧层之下的低温区,则产生变高岭石。并说这是有文献记载的第一次^[7]。然而其差热分析曲线为一条水平直线,即没有 980°C 附近的放热峰。其红外光谱(图7、核心)也不像变高岭石,而近于硅铝尖晶石。因此,本文所报导的变高岭石,测试数据与产出资料确切,又不是所谓煤自燃的结果,将属于自然界的第一次发现,即由高岭石经火山岩的热变质而形成的。其由农民小型开采,作为天然熟料应用于工业。

二、产出特征

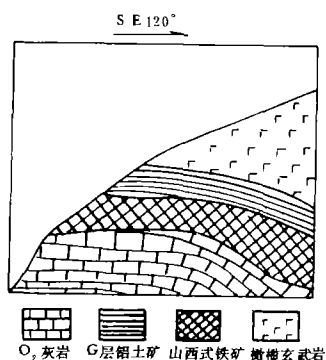
本产区属于阳泉盆地的东部平定县境,亦即沁水拗陷的东北边缘。盆地北面为五台古陆,

^{*} 本文曾在85年全国铝土矿学术会议交流。

^{**} 参加野外工作的还有武国英、井喜贵、王双彬、时子桢等同志;我院分析室及实验室提供测试资料。



图一、晋东第三系玄武岩与“G层”铝土矿层接触关系



图二、将图一中的小方块放大

东面为太行古陆，区内地层平缓，倾角一般在 $8 \sim 15^\circ$ 之间。从而有可能因古剥蚀使中石炭统的所谓“G层”铝土矿层出露地表，遭受新生界第三系的橄榄玄武岩覆盖，故使铝土矿高铝粘土矿层因热变质，产生了变高岭石等变质矿物。其详细地质产状见图一及图二所示。即矿区下部地层为中奥陶统的马家沟灰岩（ O_2 ），由緻密状及角砾状或碎屑状的碳酸盐岩组成。在马家沟灰岩（ O_2 ）的不整合

面之上，为中石炭统本溪组下部地层，即由于早期风化剥蚀作用，仅见有G层铝土矿（包括高铝粘土）及其底部的山西式铁矿。在中石炭统铝土矿之上即为新生代的橄榄玄武岩（其中含浮石率达15%）。

变质铝土矿高铝粘土矿层厚度一般在 $2 \sim 3$ 米左右。矿石颜色因受热烘烤褪色、呈白及浅黄白等色。但铝土矿高铝粘土的结构构造仍保留完好，常为豆鲕状、碎屑状、豆鲕~碎屑状，粗糙状及致密块状等。有时在玄武岩的底部还可见到少量蚀变的铁质粘土岩或泥灰岩，其中变质矿物主要有透辉石、钠长石、磁铁矿、赤铁矿等，已成为棕褐色角页岩。其化学成分见表1。

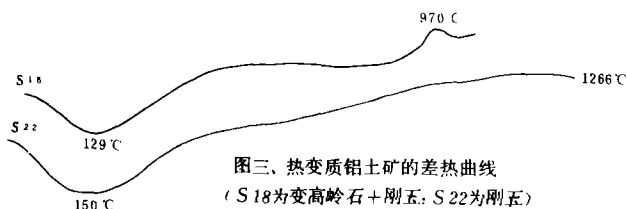
三、矿物学研究

在晋东平定县内的热变质铝土矿高铝粘土矿床中变高岭石矿物，往往与刚玉伴生。除接触带或局部可见交代蚀变矿物外，大部分变质铝土矿高铝粘土没有发生“双交代”。这可能由于其矿石质地緻密，且化学性质稳定，而玄武岩流冷却也较快的缘故。现将平定县境内由于玄武岩烘烤而成的变高岭石的矿物学研究简要介绍于下：

1. 显微镜观察—由于变高岭石系高岭石经热变质而成（固体状态遭受脱水的结果），故仍保留高岭石的假像及一些光学性质。因此在镜下见到的变高岭石呈鳞片状、蠕状、隐晶质及胶状。除折光率降低，重折率加大外，其它性质如颜色、透明度、劈纹、消光、光性等等都和高岭石一样。但另外由于脱水体积变化及沿C轴失序，致使沿001劈纹产生稀疏的裂开。经初步测定其平均折光率 $N_{sp} = 1.554 \sim 1.559$ ，比 Белянкин 测得的 $N_{sp} = 1.524$ 较高，

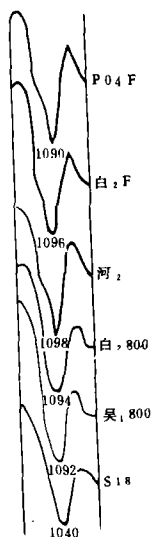
或相当其 $400^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间之温度^[1]。也许与自然界的“保温”时间较长有关。变高岭石的特征请见其显微镜照片（照片1.照片2）。

2. 差热分析—变高岭石的差热分析曲线见图三S 18所示, 129°C 附近为一宽敞的小吸热谷, 系后来的吸附水脱出所致。 970°C 有一放热峰, 虽不高且锐(因质不纯含刚玉), 证明为变高岭石转变成硅铝尖晶石(及非晶质 SiO_2 与莫来石)无误。有人说自然界的变高岭石还会天然复水而回到高岭石的结晶, 在此看来, 没有恢复丝毫的高岭石结构水。图三S 22为此地变质铝土矿刚玉的差热曲线, 因不含变高岭石(或很少)没有 1000°C 附近的放热峰。



图三、热变质铝土矿的差热曲线
(S 18为变高岭石+刚玉; S 22为刚玉)

3. 红外吸收光谱—变高岭石(S 18样品)及有关的红外光谱分析见图四所示。其中所表示的是 $1000-1100\text{Cm}^{-1}$ 以上范围内由于Si—O伸缩振动所引起的吸收峰。对P 04F、白2F、河2三个样品因主要为硅铝尖晶石, 次为非晶质 SiO_2 及莫来石, 其形状似鸭嘴状(不对称); 对于白2800、吴1800、S 18三个样品因主要为变高岭石, 其形状为对称的山谷状。因此前后对比有显著的不同。(红外光谱鉴定准晶质矿物很重要)。



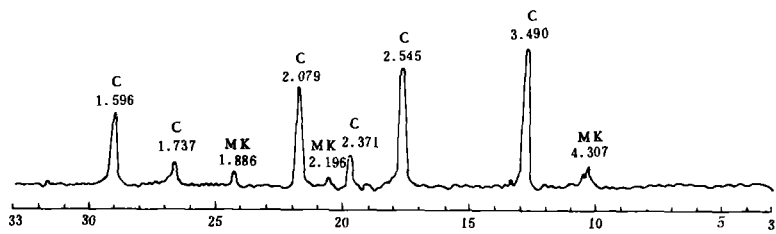
图四、红外吸收光谱
(P 04 F 白2 F、河2
为硅铝尖晶石+莫来
石等; 白2800、吴1
800 S 18 为高岭石等)

4. X射线分析—用数个样品进行了粉末的X射线衍射仪分析, S 18样品的衍射曲线如图五所示。其中含刚玉虽不多, 但由于对称性强, 故衍射峰的强度也较大(如 $3.490 \text{ \AA}$, $2.545 \text{ \AA}$, $2.371 \text{ \AA}$, $2.079 \text{ \AA}$, $1.737 \text{ \AA}$, $1.596 \text{ \AA}$); 而变高岭石含量虽不少, 但由于系半晶质或准晶质(OOL)及(HKL)都存在衍射面缺陷, 故衍射峰的强度也很弱, 但一些特征峰仍能隐约可见(如 $4.307 \text{ \AA}$, $2.196 \text{ \AA}$, $1.886 \text{ \AA}$)。这三条是变高岭石的特征峰(即高岭石的残留峰: 110 , 220 , 133)。由于变高岭石沿C轴失序, 故OOL的衍射峰全部消失。如果用粉末相机(或纪尼亚细聚焦相机)长时间拍照, 一定可见HKL更多的线条。但由于用各种方法测试综合分析可以完全肯定为变高岭石, 故无此必要。何况又从其原岩原矿物的成分经热变质的必

然结果, 以及伴生矿物热变质结果足以证明为变高岭石。

5. 扫描电镜分析—变高岭石继承了高岭石的外形, 其在扫描电镜中仍呈鳞片状。伴生的刚玉也保持了一水硬铝石的粒状及半自形柱状外形(见照片3所示)。

6. 化学分析—变高岭石质铝土矿及有关样品的化学分析结果列于表1所载。除灼减(H_2O^+)



图五、X射线衍射仪分析曲线(Cu Kα)、C—刚玉、MK—变高岭石

比阳泉地区G层铝土矿高铝粘土有明显的不同外，其它各项都是完全相当的。在矿石结构构造上的化学成分（或矿石的工业品级）含量多少也是一致的。例如粗糙状矿石含铝最高（含刚玉也多，变高岭石则少）；鲕状矿石含铝较低（含刚玉则少，而变高岭石较多）；致密状矿石则介乎其中。至于少量 H_2O^+ （即大于110℃温度所失水量）从差热分析看来，显然是后期的吸附水所致。至于接触带少量棕褐色角页岩的化学成分由于“双交代”的作用，使 Al_2O_3 含量有明显的降低，而 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 等有明显的增高，在矿物成分上出现了透辉石、钠长石等接触变质矿物。

变高岭石质铝土矿及有关的化学分析结果（%）表 1

矿石 \ 成分	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO	H_2O^+	刚玉	变高岭石
鲕状铝土矿	55.37	31.69	2.66	0.64	0.28	2.54	0.36	0.64	0.06	0.04	5.06	28	59
粗糙状铝土矿	79.44	7.03	3.19	1.03	0.64	4.68	0.16	0.12	0.21	0.02	2.46	74	13
致密状铝土矿	72.79	13.70	2.79	0.84	0.28	3.85	0.19	0.16	0.15	0.09	3.94	61	25
棕褐色角页岩	13.96	46.09	2.92	8.45	7.42	12.56	2.46	3.25	0.91	0.25	2.53	透辉石、钠长石 磁铁矿、赤铁矿	

7.痕量元素分析—将含变高岭石的变质铝土矿与正常未变质的（王家庄及孟县）铝土矿高铝粘土的痕量元素含量（根据化验）进行对比，结果颇相类似，证明前者是由与后者同类型的铝土矿高铝粘土经热变质而来的。又所列全部铝土矿（见表2）的Rb、K含量差不多，其Rb / K均小于0.0029，证明为淡水陆相沉积。且所列全部铝土矿（见表2）的B、Ga含量也差不多，其B / Ga均小于2，证明为淡水湖相沉积的铝土矿（指热变质的原岩）。表2中的Sr、Ba含量及Sr / Ba的情况较复杂，即对于含变高岭石的热变质铝土矿的Sr / Ba小于1仍为陆相沉积物^[12]。惟王家庄及孟县正常沉积铝土矿的Sr / Ba偏高，受Ca的影响，也可能由于后生阶段含Sr的深埋水交代Ba的结果。至于Cu、Ni、Cr、V等的含量较复杂，且受物质来源及地下水的影响。总之，这种含变高岭石的原铝土矿高铝粘土沉积看来是陆相的。

我们曾见到阳泉地区铝土矿高铝粘土中的重矿物主要为锆石及磁铁矿、针铁矿，赤铁矿；此外有锐钛矿、金红石、自然铅及方铅矿等。

变高岭石—刚玉铝土矿的痕量元素分析结果 (ppm)

表 2

产 地 铝土矿	矿 物	Rb	K	Rb/K	B	Ga	B/Ga	Cr	Ni	V	Cu	Sr	Ba	Sr/Ba
平 定 鲕状铝土矿	变高岭石 刚 玉	5	2028	0.0025	100	66	1.51	190	29	140	46	183	200	0.915
平 定 致密状铝土矿	刚 玉 变高岭石	< 2	1577	0.0013	150	190	0.79	160	20	90	63	272	370	0.735
王家庄 粗粒状铝土矿	硬铝石 高岭石	2	4800	0.0004	170	94	1.81	140	80	230	55	470	140	3.357
孟 县 特级高铝粘土	硬铝石 高岭石	6	2100	0.0029	80	76	1.05	100	14	47	39	293	140	2.093

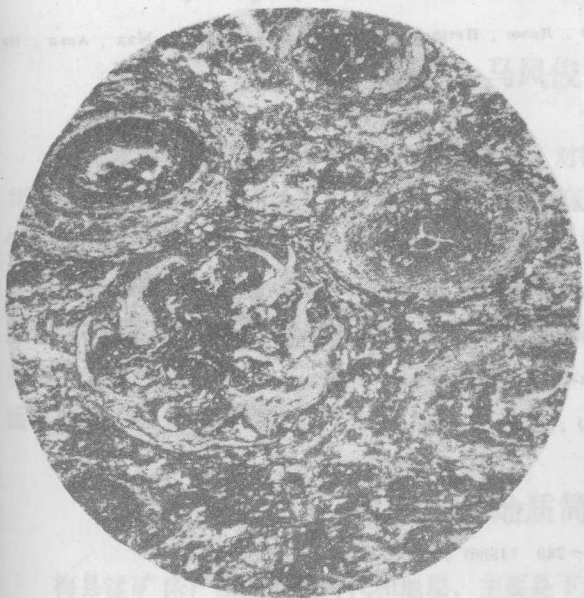
四、结 语

变高岭石是高岭石脱结构水的产物, 首先失去“较外”一层的结构水, 而后“较内”一层的 OH 亦随之失去。关于变高岭石具有半晶质矿物的性质, 早已为 G. W. Brindley 等所指出^[4], 根据高岭石单晶的研究, 将其加热 490° ~ 850 °C 间隔内, 进行 X 射线分析, 由振动法得到的 X 射线六角形斑点, 表明其参数 a 和 b 按实质来说与高岭石仍一样, 但这些斑点比较扩散。绕 C 轴的 X 射线旋转和振动图, 其结果是扩散的, 不间断分布的花样, 失去了沿 C 轴方向的周期性。这是由于原高岭石中的 OH 层已被 O 所代替, 而硅氧四面体所形成的六角网眼已经不同于高岭石, 变得更加弯曲。因此, 变高岭石仍具有类似高岭石的层状结构, 但已经有了显著的变化。例如其层面之间比较疏松, 使密度有所下降, 折光率下降而重折率升高, 沿 001 的劈纹或裂纹比原来稀疏等等。

F. C. Loughnan 等 (1981) 报导澳大利亚的新南威尔士燃烧山附近一种高岭石硬质粘土矿层, 被煤层自燃而焙烧发生相变。他们提到产生“变高岭石”, 而未提及硅铝尖晶石, 并认为是自然界的第一次发现, 实际上从其差热曲线、红外光谱及 X 射线分析的结果看来, 像硅铝尖晶石, 而不是变高岭石。

笔者认为平定县内的 G 层铝土矿高铝粘土矿层经玄武岩热变质所形成的变高岭石, 非煤层自燃的结果, 这才是自然界所产的第一次正式报导。因为从其地质产状, 伴生矿物来看, 只能是变高岭石; 从其显微镜鉴定、差热分析、X 射线分析、化学分析、红外吸收光谱分析等等结果, 完全可以肯定是变高岭石。G. W. Brindley 等认为变高岭石形成于 490° ~ 850 °C 之间, 看来平定县内的天然的变高岭石亦如此。变高岭石在自然界的首次发现, 有着重要的理论意义。同时这种“变高岭石—刚玉铝土矿”又是一种矿床新类型, 也已有一定的经济价值。并且高岭石的加热相变全部产物, 均已至此获得在自然界发现^[9, 10]。

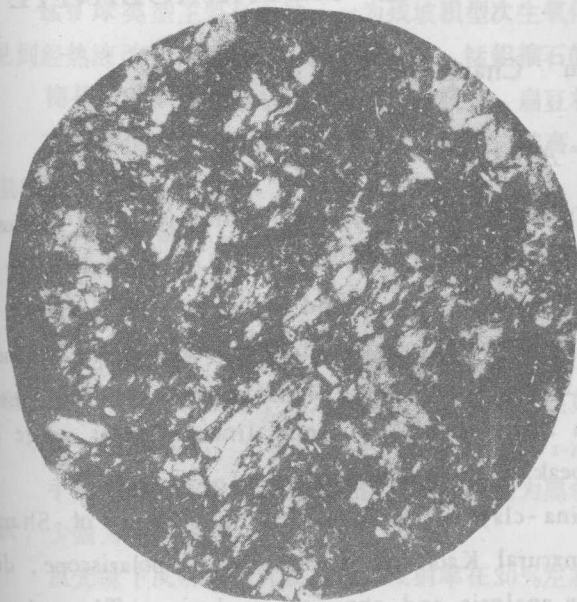
广东梅县猛坑岭物质成份的研究



照片1.含变高岭石的铝土矿豆鲕结构完全保留。单偏光、 $\times 63$



照片3.变高岭石的电镜扫描 $\times 8800$



照片2.具高岭石假象的蠕状变高岭石晶体 正交 $\times 160$

参 考 文 献

- (1) Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лалин, Петрография Технического камня. Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 81~85 (1952)。
- (2) 章元龙, 地质丛刊⁽¹⁾, 41 (1956)。
- (3) 刘长龄, 科学通报⁽¹⁰⁾, 63 (1963)。
- (4) G. W. Brindley, M. Nakahira, Jour. Am. Ceram. Soc (42), 311 ~ 324 (1959)。
- (5) 都筑芳郎, 长沢敬之助, 粘土科学の进步 (4), 1 ~ 13 (1962)。
- (6) 小坂丈予, 粘土科学の进步 (4), 33 ~ 47 (1962)。
- (7) F. C. Loughnan, F. Ivor Roberts, American mineralogist, [66], 997 ~ 1005 (1981)。
- (8) A. K. Chakraborty, D. K. Gnosh, Jour. Am. Ceram. Soc [61], 3 ~ 4, 170 ~ 173 (1978)。
- (9) 刘长龄, 硅酸盐学报⁽¹³⁾, 2, 190 ~ 197 (1985)。
- (10) 刘长龄, 硅酸盐⁽¹⁾, 23 ~ 27 (1981)。
- (11) 李中和等, 陶瓷⁽³⁾, 28 ~ 33 (1983)。
- (12) 刘宝君主编, 沉积岩石学, 地质出版社, 286 ~ 289 (1980)。

THE FINDING OF NATURAL METAKAOLINITE

Liu Changlin

Abstract

Metakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is an artificial mineral which is made by losing the textural water from kaolinite. The author (1963) discovered strong anisotropy of metakaolinite and 2V to which the metakaolinite found this time is similar. So it is the first time to find the natural metakaolinite in the world. The mineral found in the New South Wales by F. C. Loughnan (1981) seems not to be a natural metakaolinite because, it has a differential thermal linear line at range of $0-1000^\circ\text{C}$ without a exothermic peak about 1000°C .

There is a natural high alumina-clay "grog" in Pingding County of Shanxi province. The author found the natural Kaolinite determined by polariscope, differential thermal analysis, X-ray analysis and chemical analysis. The natural metakaolinite associated with corundum is formed from the high-Al clay by basalt-lava-thermal metamorphism (kaolinite-metakaolinite, diaspore-corundum).