

高岭石矿物结晶有序化程度与成因关系研究新进展

刘长龄¹, 刘钦甫²

(1. 天津地质研究院, 天津 300061; 2. 中国矿业大学 北京校区资源开发工程系, 北京 100083)

摘 要: 粘土矿物高岭石的有序化程度与其成因关系密切, 而又受诸因素的作用和影响。通过对我国沉积岩中高岭石的大量研究和资料收集, 获得新的发现和认识。无序高岭石一般在常温常压下通过结晶八面体中离子交换而形成, 并可在较稳定的地质条件下长期保存, 或因相邻晶层错位而无序等。但总的说, 在地热与高温热水作用或水岩作用中它常由无序向有序化固相发展。过去国内一般认为高度有序高岭石系受浅成脉岩或喷出岩热液蚀变而成。这种情况在国内外都是存在的。然而研究后发现大范围更高度有序化高岭石则是煤系紫矸(高岭石软质粘土)受后生阶段区域岩浆上升热水进入粒间空隙叠加于地温等作用之上而形成的。

关键词: 高岭石; 高度有序化; 后生上升热水; 成因

中图分类号: P578.964; P571 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2002)02-0073-09

高岭石粘土矿物的有序化程度是其主要结晶学性质和成因的反映。而成因还受诸因素的作用和影响。它又影响着高岭石矿的理化性质与工艺性能, 从而对其工业应用起着指导性的作用。本文通过对大量中国高岭石, 特别是沉积岩中的高岭石的研究^[5, 7, 8], 探讨了高岭石有序度与其成因及有关因素之间的关系。

高岭石的有序度指其组成晶体结构的原子或离子各有其固定的位置, 谓之有序。因离子交换如八面体中 Al 离子被 Fe 或 Ti 所交换, 则形成无序。也有因相邻晶层错位, 即使是古生代重结晶粗大高岭石有时仍表现为无序结构。由于高岭石颗粒很细或晶层的卷曲等等, 亦可造成无序。相反的, 因所受的热能作用增大, 在石化阶段可使无序高岭石向有序高岭石发展, 直至高度有序。

一般来说, 高岭石的有序度与其成因又有密切的关系。例如球粘土属于新生代沉积成因高岭石而粒度很细; 还有风化残积的高岭石亦为常温常压下形成, 这两种成因的高岭石绝大多数属于无序高岭石。特殊情况可另解释, 如我国著名的茂名第三纪高

岭石矿常呈自生六角片状(实为成岩矿物, 而与前述二种不同), 其 Hinckley 指数 1.12 ~ 1.34, 多属有序结构, 偶为高度有序, 但还明显低于紫矸而不够高级布纸张原料的要求。在茂名该矿层的下部即先沉积的夹层高岭石矿则系风化残积的经过水流机械搬运而来, Hinckley 指数只为 0.79 ~ 0.95, 属于“较无序”, 这与正常的情况不同(内蒙等地中生代高岭石矿也有类似情况)。一般来说, 地层时代早的高岭石有序度较高是因地温较高; 反之, 高岭石趋于无序。而此处相反, 实因茂名属于成岩高岭石(自形自生于砂岩孔隙)形成于湿热气候并在有机酸长期作用下的硅铝胶体而转变的, 这种成岩高岭石地温也较高, 又有有机质氧化热能叠加, 且质量较纯, 含铁、钛杂质很少, 则其离子交换极少, 且所受热能作用较大, 故形成了有序高岭石^[18]。

1 高岭石的有序化程度

所谓高岭石的有序化程度, 可从煤系高岭石中表

收稿日期: 2002-03-11;

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 49802010)和教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励基金联合资助。

作者简介: 刘长龄(1926-), 男, 湖南华容人, 教授级高级工程师, 英国皇家联盟科学院荣誉院士, 四十多年来主要从事粘土铝土矿的地质找矿及应用开发研究。

现的十分清楚。煤系高岭石指高岭石矿层与煤层共生(如紫矸,或产于煤层中(如夹矸),或与褐煤及褐煤质粘土共生而为新生代未固结或稍固结成岩者(如球粘土)等。这种高岭石粘土称为沉积型粘土,过去人们

认为沉积型粘土的高岭石结晶不会是高度有序的。而我们通过大量的野外和室内工作,特别是其X射线衍射仪分析,(并参考其他资料)认为这种沉积型的高岭石有序化程度一般可分为4个等级(图1)。

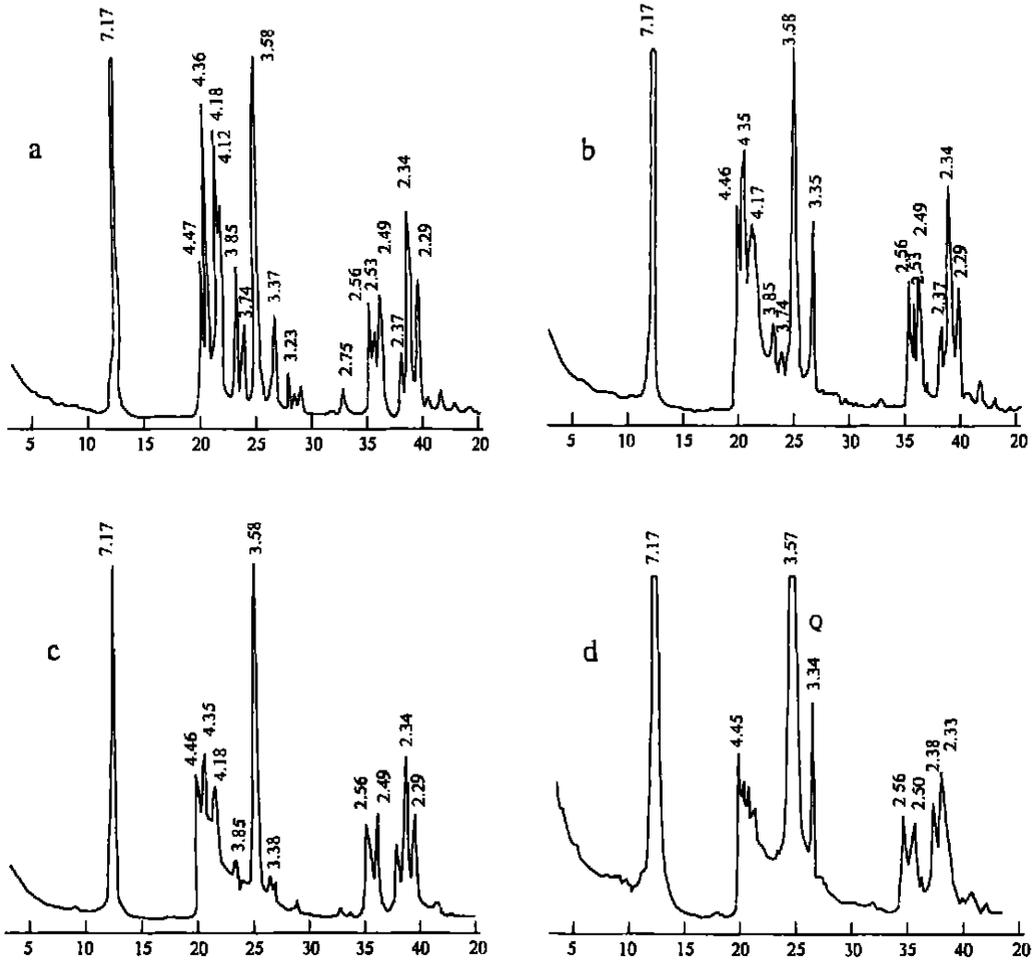


图1 不同有序度高岭石的X射线衍射仪分析曲线形态

Fig. 1 X-ray diffraction diagram of kaolinite with various crystallization orders

a. 高度有序, HL= 1. 58; b. 有序, HL= 1. 22; c. 较无序, HL= 0. 86; d. 无序, HL= 0. 25

(1) 高度有序。在(001)与(002)晶面之间的6条衍射峰清楚出现,即 $(11\bar{1})$ 与 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 已分裂开。Hinckley指数大于1.3(实测为1.30~1.65,平均为1.46)。

(2) 有序。在(001)与(002)晶面之间的6条衍射峰清楚出现,但 $(11\bar{1})$ 与 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 二峰合而为一。Hinckley指数为1.3~1.0(实测平均为1.15)。

(3) 较无序。除有的峰合并外,(如 $(11\bar{1})$ 与 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 峰),各峰强度降低,但(020)峰强度相对增高,Hinckley指数为1.0~0.5(实测平均为0.80)。

(4) 无序。上述六条衍射峰基本上不清楚了,但(020)较明显。Hinckley指数 < 0.5 (实测为0.2~0.5)。

后来我们又按沉积型中的球粘土及耐火粘土划分,耐火粘土再按夹矸、紫矸、顶底板或不相邻煤碎屑高岭石进行统计(表4),结果证明特点各不相同,说明多数情况如此,少数情况例外(但可另外解释)。例如夹矸高岭石的有序化一般为有序,很少为高度有序(如狼儿沟^[4]),因处于破碎带上升热水能进入而高度有序化。

2 高岭石有序度实例统计

根据笔者等的工作及历届全国粘土会议与其他方面的高岭石有序度资料统计列于表 1、表 2、表 3。其中表 1 煤系紫矸中高岭石 23 个样品的有序度统计,高度有序约占 80%(实测 78.3%);另 13%为有序(与矿区局部地层较稳定且矿石较致密有关);8.7%为无序(这 2 个样是 $< 1\mu$ 钠土偏细,若用 $< 2\mu$ 的粘土样结果可能有序或较无序者增多)。表 2 煤系夹矸中高岭石 81 个样品的有序度统计,属于有序占

80.3%;高度有序占 6.2%(可能是接近破碎带的缘故);较无序占 12.4%(主要因相邻晶层错位);无序(因高岭石结晶与少量地开石混层(据何瑞林))仅 1 个占 1.3%。其中真正煤系夹矸有序高岭石占 69.4%,因而可以说夹矸有序高岭石占 70%~80%,是有代表性的。表 3 为非煤系软质粘土沉积中高岭石的有序度统计,属于无序(占 47.6%)与较无序(占 23.8%)共计 70%以上;而有序(19.1%)与高度有序(占 9.5%)共计 30%以下。由于其一般为机械沉积及地热作用,而有一定的铁、钛离子交换且缺少有机质的氧化与上升热水等作用的热能叠加,故有序度不高。

表 1 煤系(古生代)紫矸中高岭石有序度统计

Table 1 Statistics of crystallization order of kaolinite in purple partings of Mesozoic coal series

样品号	产地	高岭石有序度	HL	资料来源	矿物特征或含量
朔 9-1	山西朔县	高度有序	1.465	刘长龄等(1987)	高岭石>95%,石英等微量
朔 9-2	山西朔县	高度有序	1.465	刘长龄等(1987)	高岭石>70%,勃姆石 34%
S01	山西朔县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄等(未刊)	高岭石>95%
朔 6	山西朔县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄(未刊)	高岭石约 98%
S04	山西朔县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄等(未刊)	高岭石>80%,勃姆石约<20%
朔 1	山西朔县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄等(未刊)	高岭石约 40%,勃姆石约 60%
朔 3	山西朔县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄等(未刊)	高岭石约 90%,勃姆石、锐钛矿少量
朔 4	山西朔县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄等(未刊)	高岭石约 50%,勃姆石约 50%
朔 6-1	山西朔县	有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄等(未刊)	高岭石>95%,勃姆石<10%
2616-7	山西朔县	有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄(未刊)	高岭石约 98%
X001	山西兴县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄等(未刊)	高岭石>95%
深色 1 号	山西兴县	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄等(未刊)	高岭石>90%,三水铝石<10%
内 2	内蒙老石旦	有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄等(未刊)	高岭石>95%(矿区局部)
H-11-1	内蒙准格尔	高度有序	1.33	刘钦甫等(1997)	高岭石>89%,伊利石<5%
H-11-2	内蒙准格尔	高度有序	1.41	刘钦甫等(1997)	高岭石>90%,伊利石<5%
H-20	内蒙准格尔	高度有序	1.45	刘钦甫等(1997)	高岭石>93%,石英 6%
H-25	内蒙准格尔	高度有序	1.58	刘钦甫等(1997)	高岭石约 100%
SLC-1	山西平鲁	高度有序	1.35	刘钦甫等(1997)	高岭石>98%,伊利石 2%
PL-1	山西平鲁	高度有序	1.65	刘钦甫等(1997)	高岭石>95%
千 1 号	山西千井	高度有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	吴六汀(未刊)	高岭石>87%,石英长石微量
Lr21 号	内蒙老石旦	高度有序	1.559	陈杨杰(未刊)	以高岭石为主,伊利石少量
复州 1	辽宁复县	无序	/	彭琪瑞等(1963)	<1 μ 钠土(粒级偏小)
铜川 1	陕西铜川	无序	/	彭琪瑞等(1963)	<1 μ 钠土(粒级偏小)

注:共 23 个样品,其中高度有序 18 个占 78.3%,有序 3 个占 13%,无序 2 个占 8.7%。

表2 煤系(古生代)紫矽中高岭石有序度统计

Table 2 Statistics of crystallization order of kaolinite in purple partings of Palaeozoic coal series

样品号	产地	高岭石有序度	HL	资料来源	备注
黑砂石(6个样)	晋北地区	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄(1984)	高岭石> 90%, 结晶较大
黑砂石(1个样)	晋北狼儿沟	高度有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	刘长龄(1984)	高岭石> 90%, 结晶较大
高铝粘土(2个样) Δ	晋北石炭纪	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄(未刊)	高岭石> 50%, 铝矿物< 50%
夹矽齐石(1个样)	山西朔县	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄(1987)	高岭石> 95%
夹矽宁3(1个样)	宁夏石嘴山	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄(未刊)	高岭石> 95%
夹矽石2(1个样)	河北石门寨	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄(未刊)	高岭石> 30%, 勃姆石等< 60%
85056(1个样)	山西吕梁	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	刘长龄(未刊)	高岭石> 95%
B- 23(1个样)	内蒙包头	较无序	0.92	刘钦甫(1997)	高岭石> 60%, 伊利石< 30%
B- 2526(2个样)	内蒙包头	有序	1.09	刘钦甫(1997)	高岭石为主, 伊利石次之
H- 8等(8个样)	内蒙准格尔	有序	1.13	刘钦甫(1997)	高岭石为主, 伊利石次之
H- 2等(3个样)	内蒙准格尔	较无序	0.97	刘钦甫(1997)	高岭石为主, 伊利石次之
MG- 1等(4个样)	山西平鲁	较无序	0.87	刘钦甫(1997)	高岭石为主, 伊利石次之
FX- 1(1个样)	山西平鲁	高度有序	1.45	刘钦甫(1997)	高岭石> 70%, 伊利石< 30%
DT- 1(1个样)	山西大同	较无序	0.98	刘钦甫(1997)	高岭石> 90%, 伊利石< 10%
DT- 2等(3个样)	山西大同	有序	1.08	刘钦甫(1997)	高岭石95~10%, 伊利石< 5%
27(1)(1个样) Δ	辽宁本溪	有序	1.10	杨雅秀(1994)	基本都由高岭石组成
G1- G5(5个样)	山西大同	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	常青(1989)	基本都由高岭石组成
新1(1个样)	山东新汶	高度有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	方邨林(会议)	基本都由高岭石组成
2- 29明水(1个样) Δ	山东章丘	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	方邨森(1990)	高岭石80%~90%
2- 26大同(1个样)	山西大同	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	方邨森(1990)	高岭石80%~90%
五号煤夹矽(1个样)	陕西蒲白	无序	0.438	何瑞林(会议)	因高岭石结晶与少量地开石混层
王石凹(1个样)	陕西铜川	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	李晋(会议)	高岭石多呈粗晶状
井田夹矽(1个样)	河北漳村	高度有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 分开	张善德(会议)	高岭石多呈粗晶状
LY24号(1个样)	内蒙老石旦	有序	1.154	陈杨杰(会议)	高岭石多呈粗晶状
NO1.3(2个样)	陕西蒲白	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	陈杨杰(会议)	高岭石致密状(五号煤夹矽)
NO2(1个样)	陕西蒲白	较无序		陈杨杰(会议)	高岭石粒状(五号煤夹矽)
SP12(1个样) Δ	晋西北	有序	1.14	邓红灯(未刊)	硕士论文
144(1个样)	山西煤田	有序	11 $\bar{1}$ 与1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	邵益生(未刊)	硕士论文
硬粘(18个样) Δ	华北等地	有序	平均1.18	孟伟(未刊)	硕士论文
高铝粘(6个样) Δ	华北等地	有序	平均1.06	孟伟(未刊)	硕士论文
H182等(2个样) Δ	山西阳泉	有序	平均1.09	覃志安(未刊)	硕士论文
H207(1个样) Δ	山西阳泉	高度有序	1.45	覃志安(未刊)	硕士论文

注: 共计81个样品, 其中高岭石高度有序5个样占6.2%, 有序65个样占80.3%, 较无序10个样占12.4%, 无序1个样占1.3%。符号 Δ 表示有关的硬质粘土与高铝粘土计32个, 而真正煤系夹矽计49个, 其中有序34个占69.4%, 其他15个样占30.6%。

表 3 非煤系软质粘土沉积中高岭石的有序度统计

Table 3 Statistics of crystallization order of kaolinite in soft clay sediments of non-coal series

样品号	产地	高岭石有序度	HL	资料来源	备注
上三叠统 B 矿层	鄂尔多斯	高度有序	1.45	毕先梅(2000年)	主要由高岭石组成
中侏罗统	鄂尔多斯	有序	1.09	毕先梅(2000年)	主要由高岭石组成
第三系	广东茂名	有序	11 $\bar{1}$ 与 1 $\bar{1}\bar{1}$ 未分开	林毓川(1989)	主要由高岭石组成
第三系山阁矿	广东茂名	有序	1.12- 1.34	张汉(会议)	主要由高岭石组成(偶见高度有序)
第三系山阁矿下部夹层	广东茂名	较无序	0.79- 0.95	张汉(会议)	高岭石为主,伊利石为次
上刘庄软粘	河南修武	有序	1.13	陈廷臻(会议)	高岭石含量 35% ~ 90%
白木节(< 1 μ)	河北唐山	无序		彭琪瑞(1963)	样品粒级偏细(< 1 μ 氢土)
紫木节(< 1 μ)	河北唐山	无序		彭琪瑞(1963)	样品粒级偏细(< 1 μ 氢土)
树皮粘(< 1 μ)	河北唐山	无序		彭琪瑞(1963)	样品粒级偏细(< 1 μ 氢土)
四节(< 1 μ)	河北唐山	较无序		彭琪瑞(1963)	样品粒级偏细(< 1 μ 氢土)
新生代风化型	江西高岭村	无序		彭琪瑞(1963)	< 1 μ 钠土
钟岭粘土	河南巩县	无序		彭琪瑞(1963)	中石炭统
上店粘土	陕西铜川	无序		彭琪瑞(1963)	二叠系
第四系康龙	福建南安	无序		杨雅秀(1984)	碎屑建造沉积高岭土(球粘土)
第三系球粘土	吉林水曲柳	无序		刘长龄(1992)	高岭石 77%, 其次为石英等
第四系球粘土	广西南宁	无序		刘长龄(1992)	高岭石> 95%
第四系球粘土	广东南部	无序		刘长龄(1992)	以高岭石为主,石英、三水铝石少量
千 2 白木节	山西千井	较无序		吴六汀(会议)	高岭石> 70%, 石英长石> 20%
千 3 碎屑粘土	山西千井	无序		吴六汀(会议)	高岭石> 70%, 石英长石> 20%

注:表中无序(占 47.6%)与较无序(占 23.8%)共计 70% 以上;而有序(占 19.1%)与高度有序(占 9.5%)约占 30%。

3 煤系高岭石有序度差别产生的原因

煤系高岭石一般指在古生代(次为中生代)与煤

层共生或产于煤系地层中的高岭石,属于耐火粘土。而产于新生代的球粘土因与褐煤伴生或含褐煤及有机质,以无序高岭石为主要成分,故也应属于煤系高岭石。已于前述,这些不同矿种的煤系高岭石的结晶有序度往往有所不同(表 4),其差别的原因主要是:

表 4 沉积型(球粘土、耐火粘土)高岭石矿的产状、组成、有序度与成因

Table 4 Occurrences, composition, crystallization order and origin of kaolinite in sedimentary refractory ball clay

产出成因类型	矿物组成(%)				HL (有序度)	物质来源与成因
	高岭石	伊利石	软铝石	石英		
球粘土						
新生代沉积高岭石矿	82.5	6.87	三水铝石< 5	10.98	0.50 (无序)	既有以碎屑高岭石为主的,也有以胶体化学沉积的自生无序高岭石为主的湖泊相,未经重结晶及有序化。
煤层夹矸(薄层状较均匀稳定)	78.04	13.82	4.50	2.77	1.21 (有序)	在沼泽水中胶体沉积(火山灰蚀变为主)的无序高岭石,于后生阶段受地热等而有序化。
耐火粘土						
煤层紫矸(非薄层状,主要非火山物质)	86.2	3.99	7.5	2.38	1.46 (高度有序)	在(湖沼水中)煤盆边缘机械沉积的无序高岭石,于后生阶段受地热及上升热水(进入孔隙)的水岩作用而高度有序化。
碎屑高岭石矿(不邻煤层)	86.98	3.28		9	0.68 (较无序)	机械沉积的碎屑高岭石在后生阶段因构造较稳定,或八面体中 Al 离子空位或被 Fe 等离子占据仍为无序。

* 表中数字系由部分样品的平均测试结果。高岭石含量< 50% 的未计入。

3.1 球粘土与耐火粘土有序度差别

球粘土一般形成于新生代,少数也有形成于中、古生代,但均由无序高岭石组成,且在水中浸散性好,具有很好的可塑性及粘结性。球粘土的生成时代较晚,其上覆盖岩层不厚或很少覆盖,故受地温的影响较小,而一般形成于常温常压的地表情况,故为无序高岭石。这种煤系球粘土常沉积于富含有机质的湖沼水体中。

其物质来源主要有二。一为经水流搬运而来的陆源风化壳粘土物质,在湖沼盆地水体中为碎屑粘土或碎屑高岭石沉积。由于长期在水流及盆地水体波浪中悬浮、磨损,颗粒磨得很细,朝结晶无序化发展,这在人为的实验中可以得到证明(人所共知,在玛瑙研钵中长时间研磨,高岭石可以由有序变化为无序)。另一种情况为火山灰物质降落在湖沼水体中(也可以是陆源碎屑物质或部分陆源碎屑物质,经水流搬运而来),因水中含有机酸较多,使水的pH值在5~6或更低而形成硅铝凝胶,经过沉积阶段而高岭石化。这种自生高岭石在透射电镜呈假六角片状(粒径较小0.05~0.5 μm),是无序的(如广西、广东、福建的第四纪球粘土,吉林、黑龙江的第三纪球粘土)。过去认为球粘土都是他生的、机械沉积的,而自生沉积成因的在我国较多,在国外似乎尚未正式报道过。再者偶有人报道球粘土中“有序高岭石”存在^[10],这可能是原为热液蚀变的高岭土,是有序的高岭石,经水流短程搬运到附近堆积或为新生代以前的粘土(高岭土)受后期热液蚀变叠加作用而成。

我国最早发现的两种球粘土因时代老应称为球粘土变种,但是它们由无序高岭石组成,粘度细而可塑性好,其一为晋北二叠纪球粘土,主要由无序高岭石及水云母组成,其湿润的手标本颇似“麻糖”般柔软,可见其粒度细可塑性好,经穆斯堡尔效应测定(样号S1-1)所含铁以结构铁为主,以Fe³⁺为主,置换无序高岭石及伊-蒙间层矿物八面体中的铝^[10]。从而阻碍无序高岭石的有序发展,但是伴生的煤测其反射率为0.60(表5),相当于长焰煤阶段。其有机质已向固定碳发展而不再增加可塑性及干燥强度了。另一种四川三叠纪球粘土(变种),由于时代老已经过成岩阶段,有固结成岩以及重结晶有序化等现象,但是经后期较强烈风化淋滤作用而局部粒度细且可塑性较好。其规模不大且不规则,质量较差而不均匀,所含有机质也不会增加球粘土的可塑性,伴生煤的反射率为0.55,相当于长焰煤阶段。其价值不大,可以用做陶土使用,一般为有序化或高度有序化高

岭石,并固结成岩或重结晶,使颗粒变粗,可塑性变差,与球粘土有明显的不同。

表5 与球粘土伴生的煤的反射率测定

Table 5 Reflectance of coal associated with ball clay

样号	产地	时代	反射率	说明
吉3	吉林	第三纪	0.18	低于褐煤成岩阶段
SO2	晋北	二叠纪	0.6	长焰煤阶段(煤的成岩阶段)
川O3	四川	三叠纪	0.55	段)

3.2 煤系高岭石紫矸与夹矸的有序度差别

我们先后几次对紫矸及夹矸进行了大量的X射线粉末衍射仪分析,发现一个规律,即紫矸(软质粘土)为高度有序高岭石,而夹矸(硬质粘土)为有序高岭石^[5,8]。这是何原因?研究后初步认为它们除了在后生阶段受地温的影响外,还是可能有区域岩浆岩的深部热水上升进入粘土的孔隙,因软质粘土疏松多孔,在上升热水中易被浸散而进行水岩作用;但硬质粘土致密坚硬,在水中不浸散,作为隔水层不被上升热水进入,故二者常有有序与高度有序的差别^[7]。经测定前者空隙率达40.9%,后者仅为3.5%^[5]。推测上升热水的热能作用约在140℃,使直接接触的高岭石由有序变为高度有序,而属于固相反应未溶解紫矸中的高岭石再形成高度有序高岭石的。夹矸中的高岭石未能有上升热水进入,直接接触岩石中的成岩后生水在后生阶段受地温影响,温度可达120℃左右,一般达不到高度有序化。由于这种高岭石主要系胶体化学成因,质点小表面积大,颗粒紧密相接,在水岩作用中产生压溶,从而产生部分地开石结晶(偶见少量的珍珠陶石)则属液相反应。狼儿沟夹矸高岭石因含有少量地开石,其稳定氧同位素分析结果有所改变(表6)。

表6 煤系高岭石夹矸与紫矸稳定同位素分析结果

Table 6 Stable isotope analysis of kaolinite parting and purple parting in coal series

名称	产地	矿物组成	$\delta^{18}O/10^{-3}$ (SMOW)	成因解释
夹矸	狼儿沟	高岭石,地开石	14.36	胶体化学沉积,后生地开石
夹矸(齐石)	朔县	高岭石	15.39	胶体化学沉积
紫矸	朔县	高岭石	15.23	古风化壳,机械沉积
高岭土	海南岛	高岭石	15.30	第四纪风化壳

可以认为,表6中4种高岭石均形成于常温常

压下,惟狼儿沟夹矸(高岭石部分压溶而在后生阶段形成了地开石)的分析结果偏低($\delta(^{18}\text{O}) = 14.36 \times 10^{-3}$)。现将煤系高岭石紫矸与夹矸的主要区别归纳于表 7。而紫矸高岭石的高度有序及夹矸高岭石的有序规律只是多数或大多数情况,例外情况当另作解释。

煤系高岭石往往或多或少含有机质,而有机质的氧化可具有较大的热能作用促使高岭石有序化进一步发展^[3,8]。然而因具体情况的不同,也可以表现

为不一样。例如在地表附近的球粘土,因含有机质呈黑色常被称为黑泥,当期氧化于地表的热能很快散失掉。如在后生阶段耐火粘土之上覆盖层很厚,长期受到压力大、温度高的水岩作用,此时如加上有机质氧化的热能作用,则其有序度必然产生明显的变化;反之,不含有有机质的不邻煤层的高岭石有序度较差。这就是说,它们的有序化程度又是综合作用的结果,而各处表现不同。

表 7 煤系高岭石紫矸与夹矸的主要区别^[7]

Table 7 Major difference of kaolinite purple parting and parting of coal series

煤系高岭石粘土(岩)俗称	(软质粘土)紫矸	(硬质粘土)夹矸(黑砂石、齐石等)
物质来源与成因	主要由陆源风化产物无序高岭石、水云母等物质,在含有机酸不多的浅部沼泽水中,主要呈机械沉积(盆地边缘较快沉积)。	主要由火山灰(长石等物质)空降至沼泽,在含有机酸的水中溶解或蚀变,往往经硅铝胶体而转变为无序高岭石,自形,较慢沉积。
与煤层的空间关系及本层厚度与分布范围	与煤层同一层位,赋存于沼泽边缘高位沼泽相沉积,紫矸层厚常> 1 m,分布不广。	与煤层为上下层位关系,呈多层状,单层多< 0.5 m,为薄层状,分布很广。
在成岩后生阶段的主要变化	固结成岩但致密度差,在水中能浸散,高岭石重结晶弱,经地热及上升热水 140 左右而高度有序化(固相反应)。	固结成岩致密坚硬,不透水,不浸散,重结晶明显,而结晶“有序化”,经地热达 120 ,压溶能见地开石,偶见珍珠陶石等的结晶。
高岭石从有序到高度有序变化的主要原因	后生阶段受区域岩浆热液叠加进入孔隙,即外来热水热变而成(水岩作用)。	区域岩浆热液未能叠加进入,属“隔水层”,一般不能“高度有序化”。例外情况少。
退后生作用(表生成岩作用)的主要变化	受上升热水作用继续高度有序化;地层上升,下降水使有机质氧化,去硅而勃姆石化(退后生阶段)。表生阶段高岭石脱硅三水铝石化。	局部或地表处岩层受力破裂有下降水进入,有机质氧化,去硅而勃姆石化,此作用一般很微弱,但也可见到勃姆石化(85%),这可能与裂隙发育有关。

煤系高岭石在沉积后的成岩后生阶段长期的水岩作用下,由于有机质的氧化而变白^[3],并能形成有机酸不断溶蚀石英等碎屑及其他杂质而排走使粘土质量更纯。特别值得详述的伴生 Fe_2O_3 变为 FeO 时较易被溶解而迁移走,还能为有机质的氧化物在每个阶段提供氧,使上述变白作用形成于高岭石沉积后的各个演化阶段。白水江硬质粘土因有机质氧化的变白作用十分明显,而白色部分有较均匀的重结晶作用,看来有机质的保留曾阻碍了高岭石的重结晶作用(可是黑色部分仍为有机质浸染的胶体高岭石或微晶高岭石,即重结晶弱或无)。且变白部分的重结晶作用往往与有序化或高度有序化同步进行,这是由于氧化热能及后期脉岩热液与上升热水叠加在地热基础上的结果。

4 我国高岭石高度有序化研究进展

彭琪瑞(1963)在研究中外驰名的江苏苏州高岭土时明确指出其“为我国已知惟一结晶较好的高岭石”^[11]。又说,“然而, $(11\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 这一双生线已逐渐退化为一宽带,说明它有由结晶良好的高岭石过渡为结晶较差高岭石的趋势”^[11]。刘长龄与郭奕清(1980)认为白水江硬质粘土高岭石超过了苏州高岭土的高岭石,是我国已知“结晶最好的高岭石,因 $(11\bar{1})$ 与 $(1\bar{1}\bar{1})$ 两个衍射峰已清楚分开”。并主张其成因与后生阶段的变白作用有关,即其在后生阶段所受压力与温度均显著超过一般表生作用,尤其是有机质的氧化更具有较高的热能,因而促使高岭石产

生强烈的重结晶作用和高度的有序化。晚期在其裂隙中充填的(热液)高岭石有序化稍差,如(111)与(111)两峰仍合而为一,类似苏州高岭石,比前者缺少有机质氧化的热能作用^[2,3]。

后来刘长龄和王双彬(1987)研究山西朔县紫矽的成因,从其样品粉末X射线衍射分析结果(图2)发现这个沉积型高岭石都为高度有序的,即(111)与(111)已明显分裂为二峰,且Hinckley指数为1.465^[5]。经过7年后,杨雅秀等的粘土矿物专著^[6]出版(1994),提出河北宣化砂岭子样品是高度有序的高岭石,系侏罗系张家口组二段的流纹岩蚀变产物,其指数为1.39,但仍低于紫矽,长期以来学术界总是认为沉积型高岭石形成于常温常压下,即紫矽高岭石所受的热能作用不会超过火成岩热液蚀变的高岭石(如苏州、白水江、宣化、北山、高州等地的局部热液蚀变)。然而刘长龄(1987,1999)^[5]、刘钦甫和张鹏

飞(1997)的研究表明“煤系紫矽高岭石的指数最高,一般在1.33~1.65之间,平均为1.46^[7]”,这就证明,煤系高岭石中的软质耐火粘土紫矽是我国区域性结晶最好、有序化最高的高岭石。其形成原因是在有机质氧化及地热等热能作用的基础上叠加区域岩浆上升热水进入直接影响所致。刘长龄(1999)还认为,紫矽与夹矽高岭石有序度的不同系区域岩浆上升热液进入与否所致,并与二者致密程度差异有关。

5 结语

煤系高岭石矿物结晶有序化程度的无序、较无序、有序、高度有序几种情况都可以见到。但是新生代的球粘土一般表现为无序的,由于形成于常温常压、并且粒度很细小所致。而第三纪的茂名自生高岭石常为有序至高度有序,实为纯净硅铝胶体在成岩作用中产物。在时代较老的耐火粘土或碎屑高岭石因地质构造稳定,或缺有机质的氧化、或因结晶八面体铝离子缺位或为铁-钛离子交换、或因粒度极细,或因质地致密不被地下水热水进入等缘故,仍可保持无序,或较无序而有序化程度差。反之,古生代煤系高岭石(耐火粘土)在成岩后生阶段因上面覆盖层很厚,长期受到压力大、温度高的水岩作用,且同时还可加上有机质氧化的热能作用而常表现为夹矽有序化;但是紫矽因固结程度差而且孔隙多易被区域岩浆的上升热水进入而受到直接的热能作用,常表现为高度有序化。这还说明,它们的有序化程度又是综合作用的结果或受先后各种叠加的作用,还可以各自表现的不同。

迄今为止,我国的已知大范围结晶最好、有序度最高的高岭石当属紫矽(软质耐火粘土),少数例外情况可以另做解释。我国高度有序的高岭石形成对比见表8。

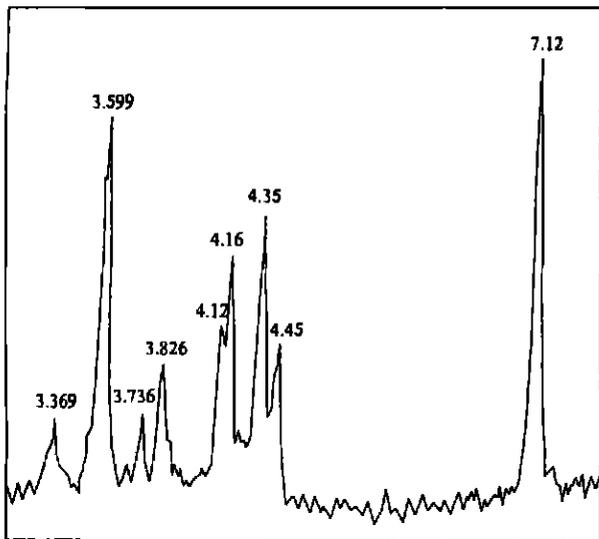


图2 晋北紫矽的X射线衍射仪分析曲线

Fig.2 X-ray diffraction analysis of purple partings from the Northern Shanxi province

表8 我国已知“高度有序化”高岭石形成对比

Table 8 Comparison of genesis of the known highly ordered kaolinite in China

地区或产地	华北地区	苏州	白水江	北山、高州	宣化砂岭子	茂名
类型	石炭二叠纪紫矽	热液型高岭土	硬质粘土后生蚀变高岭土	凝灰岩蚀变高岭土	流纹岩蚀变高岭土	成岩(纯净)高岭石矿
成因(或叠加作用)	区域(岩浆)热液上升	局部脉岩热液蚀变	局部脉岩热液蚀变及有机质氧化	局部岩浆热液蚀变	局部岩浆热液蚀变	成岩作用(硅铝胶体)及有机质氧化

致谢: 本文承张鹏飞教授、王双彬高工、覃志安博士及卞建玲同学等参加过部分工作并给予支持, 表示感谢。

参考文献:

- [1] 彭琪瑞, 李夷, 顾雄飞. 中国粘土矿物研究[M]. 北京: 科学出版社, 1963.
- [2] 刘长龄, 郭奕清. 白水江硬质粘土——我国已知结晶最好的高岭石[J]. 科学通报, 1980, (11): 528.
- [3] 刘长龄. 硬质粘土的变白作用与高岭石的有序化[J]. 硅酸盐学报, 1982, 10(2): 146-150.
- [4] 刘长龄. “黑砂石”——粗晶高岭石的成因[J]. 矿物岩石, 1984, (3): 54-62.
- [5] 刘长龄, 王双彬. 论晋北石炭二叠系紫色高岭石粘土的成因[J]. 岩石学报, 1987(2): 25-36.
- [6] 杨雅秀, 张乃娴. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 33-43.
- [7] 刘长龄. 煤层夹矸及紫矸中高岭石有序度的差别探讨[J]. 冶金地质动态, 1999, (5).
- [8] 刘钦甫, 张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究[M]. 北京: 海洋出版社, 1997. 24-30.
- [9] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京: 海洋出版社, 1990. 9-22.
- [10] 刘长龄. 球粘土的物质成分特点[J]. 非金属矿, 1994, (5): 14-61.
- [11] 刘长龄. 论砂状硬质耐火粘土新种的化学矿物组成[J]. 硅酸盐学报, 1960, 4(3): 119-124.
- [12] 常青, 邢善举. 大同煤田石炭二叠纪高岭岩的物质组成与工艺性能研究[J]. 山西地质, 1989, 4(1): 53-65.
- [13] 周国平, 林毓林. 高岭石的结晶有序度及其对纸张涂布粘浓度的影响[J]. 地质学报, 1991, 11(3): 266-273.
- [14] 国家建材局地质公司. 中国高岭土矿床地质学[M]. 上海: 上海科技文献出版社, 1984. 135-139.
- [15] 毕先梅, 陈守田. 内蒙古东胜地区高岭土矿床的岩石矿物学研究[J]. 现代地质, 2000, 14(1): 45-50.
- [16] 刘钦甫, 许洪亮, 张鹏飞. 煤系不同类型高岭石中的高岭石结晶及其区别[J]. 煤炭学报, 2000, 25(6): 576-580.
- [17] 刘长龄, 王双彬. 煤系紫矸高度有序高岭石的工艺特性及其合理应用[J]. 非金属矿, 2001, (5): 10-12.
- [18] Plancon A. Seacking Faults in the Kaolin-Group Minerals: Defect Structures of Kaolinite[J]. Clays and Clay Minerals 1989, 137, (3): 203-210.

ADVANCE ON THE RELATION OF ORDERS OF KAOLINITE CRYSTALLIZATION IN COAL SERIES TO THE ORIGIN

LIU Chang-ling¹, LIU Qin-fu²

(1. Tianjin Geological Research Institute, Tianjin 300061, China;

2. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The order of kaolinite represents its origin. A new discovery and understanding about the relationship of kaolinite order and its origin are obtained from the detail study of kaolinite in coal measures. Disorder kaolinite is generally formed under the conditions of normal temperature and pressure and will be preserved as disorder because of substitution of Fe or Ti ion for Al ion in octahedron and dislocation of neighbouring crystal layers for long period under the stable geological conditions. However, the disorder kaolinite is generally turned to the ordered under geotherm, high temperature water and water-rock reactions. In the past, the experts in our country thought that very well order kaolinite is related to the shallow hydrothermal alteration of shallow dyke and extrusive rocks. But our studies in this paper show that very well order kaolinite in the purple partings (soft kaolin clay) of coal is formed by superimposition of ascended hydrothermal fluid related to regional magmatism on geotherm in intergrain space.

Key words: Kaolinite; very well order; epigenesis; ascended hydrothermal solution; origin