我国部分高岭土中非晶态 Si、Al、Fe

及其意义

沈忠悦 叶瑛 兰翔

(浙江大学地球科学系,杭州 310027)

提 要 高岭土中非晶质相是普遍存在的。本文采用草酸铵化学选择性溶出法研究了我国若干高 岭土。这种方法仅溶解非晶态的物相,对晶质却不受影响。研究表明,高岭土中非晶相的绝对量 Al >Si,但相对量总是 Fe>Al>Si。它们主要以氧化物或氢氧化物的胶体微粒形式被高岭石表面所吸 附。不同时代的高岭石中,年轻者含较多的非晶态相铁。 关键词 高岭石 非晶态 硅 铝 铁

粘土矿物中的非晶态组分早就为人们所注意。它们常常以氧化物或氢氧化物的胶体形式存在,有时也以水铝英石、蛋白石、髓石等非晶态准矿物形式出现。非晶态物质的存在,对于高岭土的物化性质、矿物的利用,都具有一定的影响。本文应用选择性溶出方法,研究了我国某些高岭土中 Si、Al、Fe 非晶态组分关系。

1 研究用矿物材料

本研究采用的高岭石矿物系取自侏罗系到石炭系地层,它们的矿物组成见表1。化学成份 列于表2。

样号	层位	粘土性质	高岭石 XRD 有序度 (Hinckley 指数)	矿物组成 (wt%)		
Ka-1	浙江上侏罗统磨石山组蚀变凝灰岩	硬质粘土	0.75	K:98 Q:1 Go:1		
Ka-2	上二叠统龙潭组	软质粘土	0.76	K:96 An:2 Q:1 Py:1		
Ka-3	下石碳统叶家塘组	半软质粘土	0. 92	K:97 I:1 Q:1 An:1		
Ka-4	辽宁中石碳统本溪组	硬质粘土	1.30	K:98 Ge:1 An:1		
Ka-5	辽宁中石碳统本溪组	硬质粘土	0. 91	K:40 Ge:13 Q:7 I:40		

表 1 研究用矿物材料 Table 1 Materials used in this research

说明:矿物代号 K:高岭石;Q:石英;I:伊利石;An:锐钛矿;Go:磷铝锶石;Ge:针铁矿;Py:黄铁矿

2 非晶态组分的提取方法

(1)用 700ml(约 28.3g/l)草酸铵与 535ml 0.2M 草酸(25.3g/l)混合调制成 pH3 草酸铵溶液,储藏于聚乙烯塑料瓶中备用。

(2)称取 100 目高岭土矿样 200mg,置于 100ml 聚丙烯离心管中,加入 80ml 0.2M pH3 的 草酸铵溶液。然后,将离心管置于黑色塑料盒中保持黑暗,并放在电动振动器上摇晃四小时,接 着以 3000 r.p.m 离心分离 10 分钟后,用虹吸法将上层清液抽取到 200ml 容量瓶中。最后用蒸 馏水稀释到刻度。为了验证本方法的精确性,采用双份平行试验。

最后在 ARL 3580B ICP 等离子体光谱仪上测定 Fe、Al、Si 的含量。其它可能非晶态组分 因含量低,未测。

样品	化学组成(%)			可溶性元素(×10-%)			原子数比值	占总量的百比(%)		
	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\rm Fe_2O_3$	Fe	Al	Si	Si/Al	Fe	Al	Si
Ka-1 平均值				180	4015	1235				
				125	4030	1320				
	46.36	39.27	0.21	152	4023	1278	0.30	10.34	1.93	0.59
Ka-2 平均值				380	1600	805				
				380	1635	870				
	44.82	37.87	0.75	380	1618	836	0.50	7.24	0.81	0.40
Ka-3 平均值				215	2800	1600				
				315	2820	1435				
ТАЦ	44.59	39.28	0.93	265	2810	1518	0.52	4.08	1.35	0.73
Ka-4 平均值				415	5910	2000				
				395	5945	2060				
	44.26	39.01	1.47	405	5928	2030	0. 33	3.94	2.87	0.98
Ka-5 平均值				3105	2385	1645				
				3095	2345	1635				
	44.35	24.24	12.38	3100	2365	1640	0.67	3.58	1.84	0.79

Table 2 Chemical and soluble compositions of Kaolins

说明:1. 化学成分全铁计为 Fe₂O₃;原子数比值指可溶性 Si/Al 原子数比值。

2. 平均值为二个平行试验的均值。

3. 可溶性原子比值=(可溶性 Si 含量/Si 原子量)/(可溶性 Al 含量/Al 原子量)。

4. 占总量的百分比=(可溶性元素含量/该元素含量)。

3 结果与讨论

82

近年来,草酸铵选择性溶出法被认为是有效的研究土壤中非晶态组分的方法^①。它能溶解 非晶态的 Fe、Al、Si 化合物,而对结晶质的硅酸盐矿物、针铁矿和赤铁矿几乎不受影响。结晶较 好的粘土矿物也不能被草酸铵溶解。只有结晶完全无序的以至非晶质的铝硅化合物,诸如高 Al:Si 比值的铝和硅胶体颗粒和非晶态 Fe、Mn 氧化物、氢氧化物,才极易被溶出。严格地控制 pH3 和反应时间以及使整个溶解非晶态相的反应均处于黑暗无光照的环境下进行,是获得可 靠的非晶态相 Fe、Al、Si 化合物的保证^①。

3.1 非晶态 Fe、Al、Si 的存在形式

研究的高岭土样品中普遍存在非晶态的 Si、Al、Fe 组分,其结果一并列于表 2。从表中可见,平行试验数据的误差小于 5%,仅样品 Ka-1 中非晶态 Fe 含量变化稍大。在所有高岭土样中均检出了数量可观的非晶态 Si、Al、Fe。非晶态 Si 含量 805×10⁻⁶~2066×10⁻⁶,占 Si 总量的 0.40%~0.98%;非晶态 Al 达 1600×10⁻⁶—5945×10⁻⁶,占 0.81%~2.87%;而非晶态 Fe 则 125×10^{-6} —3105×10⁻⁶,占了 3.58%~10.34%。非晶态 Si/Al 原子数比值表明,非晶态 Al 远较非晶态的 Si 多,反映了 Al 较 Si 易于形成非晶态物质。表 2 数据清晰地显示,虽然非晶态物质的绝对含量表现为 Al>Si,但相对含量却以 Fe>Al>Si 的顺序排列。这种相对含量的递减顺序,可能和带不同电荷的胶体吸附作用有关。一般粘土矿物与 SiO₂ 胶体带负电荷,而 Al 和 Fe 的氢氧化物胶体带正电荷。从电荷的平衡角度上说,高岭石应优先吸附 Al 和 Fe 氢氧化物。而 Fe³⁺的离子半径(0.64 Å)明显地大于 Al³⁺(0.51 Å),更容易被吸附。吸附态的 Al、Fe、Si 至 少有一部分是高岭石形成过程中从周围介质中俘获的。但是也有人认为高岭石形成后晶格表面破键是吸附带正电荷的胶体微粒的原因⁽²⁾。

非晶态 Si、Al、Fe 的含量与高岭石矿物中 Si、Al、Fe 的数量并不表现出规则化学计量关 系,所以,它们不太可能是以"极无序的高岭石"形式存在,只可能以无定形化合物存在。我们以 表 2 的可溶性 Al 和 Si 含量分别为纵坐标和横坐标作图,得图 1。显而易见,可溶性铝和硅的含 量大致呈线性正比关系。这表明了虽然可溶性(非晶态)铝和硅之间无确定的化学计量关系,但 它们仍以同步消长关系存在。这种非晶态物质可能是 Si 和 Al 的复杂化合物,而并非是简单的 氧化硅或氢氧化铝。笔者对 Ka-3 样品进行高岭土的电镜分析时,曾发现了粒径仅几个微米的 蠕虫状 AlSi 化合物。能谱分析显示 Al>Si,与本研究中的非晶态物质的绝对含量(Al>Si)吻 合。证实了独立的非晶态 Al、Si 化合物的存在。可见,当非晶态的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 大量存在时,必 须十分谨慎地解释高岭石的 Si/Al 比值。

Robertson 和 Eggleton 在研究花岗岩风化形成高岭石中,发现用电子探针的电子束连续 轰击高岭石表面时,Al的原子峰的强度随着轰击时间而不断降低,表明了在电子束的轰击下, 高岭石晶格中局域 Al 原子的迁移¹³。这可能解释部分可溶性 Al 不仅以非晶态存在,还可以是 那些高岭石晶格边缘的 Al 原子。

此外,在高分辨率电镜下,可以见到在晶格边缘非晶态物质总是与晶态物质呈过渡关系。

这是由于晶格边缘晶格的连续 性被破坏所致。这也可能解释 高岭石中非晶态物质的一小部 分来源。

3.2 非晶态物质的结晶化

从理论上说,结晶质的自 由能较非晶质低,因此更为稳 定。只要有足够的时间及合适 的环境,天然非晶态物质会逐 渐转入结晶相。据此可以推断, 年代老的高岭土中非晶态 Al、 Si、Fe 应较年青者低。本研究 中,非晶态 Fe 含量与地质年代 呈现明显的正相关:较年青的 上侏罗统高岭土中非晶态 Fe 相对含量最高,而二迭纪和石 碳纪样品依次降低(图 2)。这 一现象意味着,非晶态 Fe 的结 晶化作用持续时间长,说明它 较难以进入主晶晶格。



图 1 可溶性 Si 和 Al 的关系

Fig. 1 The relation between the contents of soluble Si and Al

从类质同象置换角度看,Fe³⁺可能进入高岭石中八面体位置,但占据该位置的 Alⁱ⁻与 Fe³⁻的离子半径相差较大。这种置换较难进行。相反,先前存在于高岭石八面体位置的 Fe³⁻, 在晶格有序化调整过程中倾向于被铝置换,从而被逐出高岭石晶格。这种作用可以称为晶格的 自净作用。可以推测,高岭石中吸附态的非晶质 Fe,在结晶过程中倾向于形成独立的铁矿物如 非晶态硅铁石,最终氧化环境下形成针铁矿或褐铁矿,还原环境下则形成黄铁矿,而不是进入 高岭石晶格。

在所测样品中非晶态 Al 和 Si 含量与地质年代无明显关系。这是否可以说明:非晶态 Al 和 Si 的结晶化倾向较强,即使在较年青的晚侏罗纪样品中业已大部分完成?对比英国康沃尔高岭土,这一观点是可以成立的。康沃尔高岭土形成于早第三纪。据 Follett 等人分析⁺⁺,非晶态 SiO₂ 占 3.1%~4.9%;Al₂O₃ 占 1.5%~5.9%,比本次研究的侏罗纪至石碳纪高岭石高出近一个数量级。可以认为,沉积物中高岭石晶格边缘的非晶态 Si 和 Al 在埋深成岩作用及后生作用过程中,部分伴随着高岭石的有序化转入结晶相。

3.3 高岭石有序度与非晶态物质

高岭石的 X 射线衍射曲线中,在 2θ 为 23°—25°间(Cokα 辐射)的三至四个衍射峰,按 Hinckley 方法计算获得样品的有序度(见表 1)。高岭石的结晶度是一种指示其 b 轴无序程度 的指标。在大量高岭土样品的测试中,笔者发现,对于同一地区,同一层位的高岭土,其结晶度 的变化是很大的。例如:浙北上二叠统龙潭组含煤层位顶底板广泛发育一层高岭土。其中高岭 84

石的有序度可以从 0.3~ 1.0 范围变化,明显地受 局域构造的影响。至于形 成不同有序度的根本原 因,目前尚不清楚⁽¹⁾。实验 室中已证实,由 Al 和 Si 胶体化合物合成高岭石的 过程中,随反应时间增长 而有序度提高⁽⁵⁾。然而实 际地质过程是一个十分复 杂的,总体趋势是地质年 代较老的高岭石结晶度较 高,但对于具体的高岭土 来说,结晶度受杂质成份、 结晶时的温度和压力及其 结晶速度的影响,就复杂 得多了。从研究的样品看, 随着 Hinckley 指数的增 高,非晶态 Fe 明显减少, 说明结晶过程中,Fe 具有 自净作用,趋于形成结晶 相;而非晶态 Al 和 Si 则 随结晶度的提高,变化很 小,表现出非晶态 Al 和 Si





的稳定性。硬质粘土中尤为明显。可能说明部分非晶态 Al 和 Si 化合物以胶结物或独立胶体物 质形式存在,它与高岭石矿物本身的结构调整-有序化作用关系不大之故。

4 存在问题

本次工作,未对不同粒级样品的非晶态组分情况作深入的研究。不同粒级的高岭土样品, 可能会出现不同含量的非晶态 Fe、Al 和 Si。事实上,前人对美国乔治亚高岭土的研究已表明非 晶态组分随粒级而变化⁶⁰。除此之外,诸如各种不同成因及广泛有序度的高岭土中非晶态组分 的分布等,都将有待于进一步研究。

5 结论

(1)草酸铵化学选择性溶出法研究表明,高岭土中存在着非晶态的 Al、Si、Fe 组分,其相对 含量以 Fe>Al>Si 顺序存在。

(2)高岭石中非晶态的 Al、Si、Fe 相,可能大部分来自于高岭石表面的少量破键负电荷对 带正电荷的非晶态胶体氧化物和氢氧化物吸附的结果。小部分可能是高岭石晶格边缘的破键 呈非晶态存在。

(3)不同地质时代的高岭土研究表明,年轻的高岭土明显地含较多的非晶态铁;而高岭土 形成时代与非晶态硅和铝的关系则无明显的规律性。

(4)不同结晶度的高岭土研究表明,结晶度高者非晶态 Fe 的相对含量较低;而不同结晶度 的高岭石中,非晶态 Al 和 Si 的相对含量则较稳定。

致谢:本研究获得浙江大学科研基金和英国 WBB 矿产服务公司资助。全部实验在英国 Macaulay Land Use Research Institute 完成,并得到 Dr. M. J. Wilson 和 A. R. Fraser 的指导。在 此一并表示谢意。

参考文献

- 1 Wilson M J. A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy, Blackie, Glasgow. 1987
- 2 Dixon J B Kaolin and serpentine group minerals. in: Minerals in Soil Environment. (J B Dixon and S B Weed eds.). second edition, Wisconsin. 1989;467-526
- 3 Robertson L D M and Eggleton R A. Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite. Clays and Clay Minerals, 1991, Vol. 39, 113~126
- 4 Follett E A C, McHardy W J, Mitchell B D and Smith B F L. Chemical dissolussion techniques in the study of soil clays. Clay Minerals, 1965 Vol. 6,23~24
- 5 Miyawaki R et al. Formation process of kaolinite from the amorphous mixture of silica and alumina. Clay Science The Clay Science Society of Japan, 1992, Vol. 8 pp273~284
- 6 Weaver C E, Pollard L D. The Chemistry of Clay Minerals. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1973

AMORPHOUS Si. Al. Fe CONSTITUTES AND THEIR SIGNIFICANCE IN SOME KAOLINS OF CHINA

Shen Zhong yue Ye Ying Lan Xiang (Dept. of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract

Selective dissolution method of ammonium oxalate was adopted to study some kaolins in China. It iseffective to extract amorphous constitutes and crystall material is not affected. The study shows that in kaolins, absolute amounts of amorphous constitutes are Al>Si, but relative amounts of studied elements of amorphous phases are in the order: Fe>Al>Si. The amorphous phases are dominated in the order: Fe>Al>Si. The amorphous phases are dominated in the order: Fe>Al>Si. The amorphous phases are dominated in the order: Fe>Al>Si. The amorphous phases are dominated in the order in the surface of kolinites. For kaolins of various geological ages, the younger one contains much more amorphous Fe phases.