

福建龙岩风化型高岭土矿床中 粘土矿物的研究

张天乐 王宗良

(中国地质科学院矿床地质研究所)

主题词: 高岭矿物*(高岭石、埃洛石); 水白云母; 高岭土化; 福建

提要: 福建龙岩高岭土矿床风化剖面各风化带有特征的粘土矿物组合。高岭矿物在风化剖面中由下而上逐渐增多, 反映出花岗岩中原生矿物高岭土化程度逐渐加强的阶段性变化。高岭石结晶较差, 以薄片状或具长石、云母假象的大于 $2\mu\text{m}$ 粒级出现。埃洛石为 7\AA 或 10\AA 型, 多富集在小于 $2\mu\text{m}$ 粒级中。埃洛石结晶形态的多样性及多变性与矿物形成时的物质来源及水化状态有关。长石蚀变为高岭矿物, 可以经由水铝英石向球状或管状埃洛石直到高岭石的转变、长石的固态转变和从溶液中直接结晶等几个途径。白云母的高岭土化能直接转变为具云母假象的高岭石。

福建龙岩高岭土矿位于龙岩市北东约 4km 处, 在大地构造上, 处于永梅上古凹陷带次一级构造龙(岩)漳(平)复式向斜之北西翼、龙岩山字型构造脊柱东侧。大部分以脉状产出的主矿体呈北西向分布在东宫下村至青草盂一带。矿床的发育与区内广泛出露的燕山早期黑云母花岗岩密切相关。后者在垂直方向由上而下相变为: 1.似伟晶岩带; 2.云英岩带; 3.白云母钠长石花岗岩带; 4.铁锂云母钠长石花岗岩带; 5.黑云母花岗岩带。其中白云母钠长石花岗岩是本区高岭土矿的主要成矿原岩。高岭土矿床属风化残积型, 由花岗岩就地风化水解而成。高岭土储量可观, 矿石自然白度高, 是优质的陶瓷原料, 也可用作造纸的填料和涂料, 具有很大的经济价值。笔者在对高岭土物质组分研究的基础上, 重点探讨了高岭土中粘土矿物的分布和组合, 以及粘土矿物的矿物学特征及其形成与转化。

一、粘土矿物的分布与组合

对具代表性的钻孔ZK812的32个高岭土岩心样品进行了小于 $2\mu\text{m}$ 、 $2\text{--}5\mu\text{m}$ 和 $5\text{--}10\mu\text{m}$ 粒级的粒度分析(表1)。同时, 根据用沉降法提取的该钻孔各风化带小于 $2\mu\text{m}$ 和 $2\text{--}5\mu\text{m}$ 粒级6个样品的化学分析结果(表2), 采用经过部分修改的五十嵐俊雄粘土标准矿物计算程序^[1], 在EDAX 9100能谱系统进行高岭土矿物相对含量的计算, 结果见表3。以上分析结果表明, 高岭土矿床风化剖面上弱风化带仅有少量粘土矿物生成, 随着风化作用的加强, 有大量粘土矿物生成, 细粒级的数量也随之增加。因此, 高岭矿物主要富集于强风化带中。这与长石由弱而强的风化及其数量由多而少的变化相对应, 说明高岭矿物主要由长石风化而来。水白云

* 在本文高岭矿物仅指高岭石、埃洛石。

表1 龙岩高岭土矿石的粒度分布

Table 1 Grain size distribution of kaolin ores in Longyan

风化带		钻孔深 (m)	粒径(μm)和含量(%)				
			<2	2-5	5-10	<10	>10
强风化带	染色带	0.7-4.8	22.43	7.16	14.90	44.49	55.51
	浅色带	4.8-43.6	9.41	4.63	10.51	24.55	75.45
弱风化带		43.6-64.0	2.60	1.81	5.31	9.72	90.28

表2 龙岩高岭土矿石的化学成分(%)

Table 2 Chemical composition of kaolin ores from Longyan (in percentage)

风化带 化 学 成 分 品 号	强风化带				弱风化带		钠长石化花 岗岩①	标准 高岭石
	染色带		浅色带		3a	3b		
	1a	1b	2a	2b	3a	3b		
SiO ₂	46.65	48.69	45.40	47.21	48.57	51.02	74.89	46.54
TiO ₂	0.01	0.01	0.03	0.02	0.05	0.02	0.01	
Al ₂ O ₃	36.95	35.41	37.54	37.50	35.59	33.19	13.50	39.50
Fe ₂ O ₃	1.03	1.01	0.04	0.05	0.19	0.12	1.54	
FeO	0.05	0.18	0.04	0.04	0.02	0.04	0.98	
MnO	0.02	0.04	0.01	0.01	0.05	0.04	0.02	
MgO	0.22	0.26	0.10	0.11	0.17	0.17	0.28	
CaO	0.09	0.09	0.09	0.11	0.11	0.16	0.97	
Na ₂ O	—	0.03	0.01	0.03	0.91	1.87	4.14	
K ₂ O	1.16	2.03	1.06	1.73	2.42	2.98	4.43	
H ₂ O ⁺	11.08	10.90	11.37	11.54	9.83	8.62	13.96	
H ₂ O ⁻	3.18	1.68	4.65	1.64	2.67	1.16	0.95	
CO ₂	0.09	0.25	—	0.09	0.25	0.09		
总和	100.53	100.58	100.34	100.08	100.80	99.48	101.71	100

注：样品号：ZK812钻孔，染色带，深4.8m，1a <2 μm ，1b 2-5 μm ；浅色带，深33.5m，2a <2 μm ，2b 2-5 μm ；弱风化带，深58.3m，3a <2 μm ，3b 2-5 μm 。

分析者：中国地质科学院岩矿测试技术研究所刘以建

①据福建省闽西地质大队资料，1985年。

表3 龙岩高岭土矿石的矿物相对含量(%)

Table 3 Relative mineral contents of kaolin ores from Longyan (in percentage)

风化带	样品号	粒径(μm)	矿物相对含量(%)						
			Ka+Ha	M+Kf	Ab	An	Q	Ch	He
强风化带	染色带	1a	<2	83.33	9.83	—	0.45	3.03	0.61
		1b	2-5	72.13	17.16	0.25	0.45	6.75	0.72
弱风化带	浅色带	2a	<2	85.75	8.96	0.08	0.45	1.08	0.28
		2b	2-5	79.93	14.63	0.25	0.55	2.87	0.30
弱风化带	3a	<2	65.75	20.46	7.70	0.54	3.04	0.47	0.20
	3b	2-5	50.79	25.50	15.82	0.79	4.60	0.47	0.18

注：Ka—高岭石；Ha—埃洛石；M—水白云母；Kf—钾长石；Ab—钠长石；An—钙长石；Q—石英；Ch—绿泥石；He—褐铁矿(针铁矿)；Ru—金红石

样品号同表2

母在风化剖面由下而上其数量由多而少的变化，反映出白云母风化的阶段性变化。花岗岩风化壳的分带及各带矿物组合见表4。综上所述，龙岩高岭土矿床风化剖面上弱风化带粘土矿物组合为水白云母—高岭矿物，强风化带粘土矿物组合为高岭矿物—水白云母。

表 4 龙岩高岭土矿床风化带矿物组合

Table 4 Mineral assemblages of different weathering zones
in the Longyan kaolin deposit

风 化 带		矿 物 组 合	
		主 要 矿 物	次 要 矿 物
强 风 化 带	染 色 带	石英、高岭石、埃洛石	水白云母、钾长石、针铁矿
	浅 色 带	石英、高岭石、埃洛石	水白云母、钾长石、钠长石
弱 风 化 带		石英、水白云母、高岭石、钾长石、钠长石	埃洛石、白云母

二、粘土矿物的特征

(一) X射线衍射分析

实验在 Philips PW-1730型(自动狭缝)X射线衍射仪上进行。笔者使用自行设计制作的侧装样的样品座，能消除粘土矿物的择优取向，以获得全部 hkl 反射。

在各风化带粘土矿物X射线衍射图上(图1)，高岭矿物产生的特征反射有：高岭石的7.19—7.20 Å (001) 和3.57 Å (002) 较强的反射；7 Å 埃洛石的7.20—7.40 Å (001) 和3.57—3.60 Å (002)；10 Å 埃洛石的10.1 Å (001) 和3.35—3.40 Å (003)。在高岭土中经常见到高岭石与埃洛石相伴而生，由于埃洛石结构的特点，使得在这种混合物的X射线衍射图上很难正确地估算埃洛石的存在或其数量的多寡，这时应借助于透射电子显微术加以鉴别。水白云母(或细粒白云母)主要依据10 Å (001) 和4.98—5.0 Å (002) 反射。石英的特征反射为4.26 Å 和3.34 Å，长石为6.40 Å、4.03 Å、3.18 Å 和2.93 Å 等反射。

图1强风化带小于2 μm 粒级样品7.25 Å (001) 反射不对称， $k \neq 3n$ 的021, 111 ($2\theta = 19^\circ - 25^\circ$) 反射变成宽的衍射带或略有分裂，而且 hkl 反射线数目减少，因此，样品应以7 Å 埃洛石为主，并含少量10 Å 埃洛石和高岭石(图1, 1a、2a)。2—5 μm 和5—10 μm 粒级样品的001和002底面反射尖锐而对称，021, 111 反射系列中020、110和111各反射分裂较清晰，所以样品主要显示高岭石的特征反射，埃洛石较少(图1, 1b、1c; 2b、2c)。弱风化带，高岭矿物特征峰数目减少，强度减弱，而水白云母、长石和石英的反射增强(图1, 3a、3b、3c)。

以上分析表明，高岭石主要分布于风化剖面中上部强风化带大于2 μm 粒级高岭土中，而小于2 μm 粒级主要富集7 Å 和10 Å 埃洛石。由于晶层作nb/3位移引起 $k \times 120^\circ$ 的相变化，因此 $k \neq 3n$ 的 hkl 反射对 b 轴无序是敏感的，可作为高岭石结晶有序度的指示^[2]。从上述主要显示高岭石特征反射的强风化带2—5 μm 和5—10 μm 粒级衍射图判断，其高岭石有序度较小，但基本上仍属于结晶较差高岭石。与我国南方各地区如江西星子、景德镇附近^[3]、福建同安郭山①风化型高岭土中高岭石的结晶有序度类似。

① 福建地质科技情报(增刊), 1984。

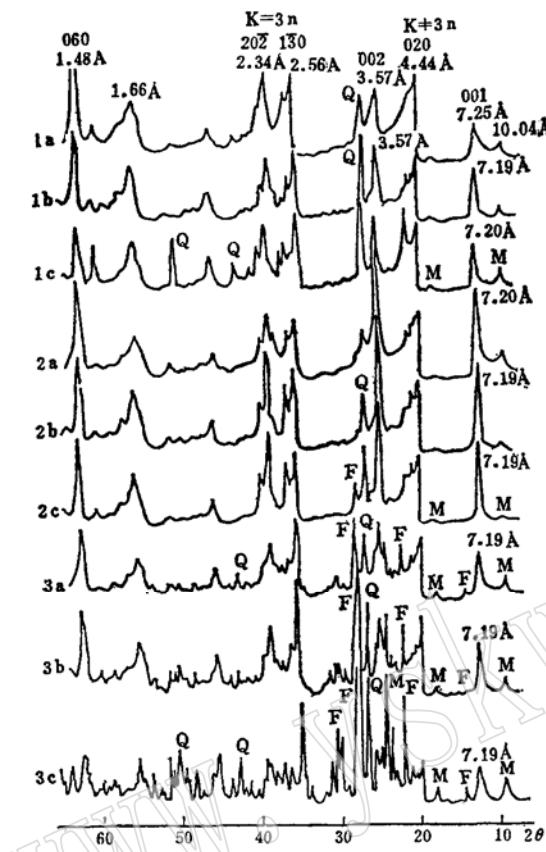


图1 龙岩高岭土矿各风化带粘土矿物的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of clay minerals from different weathering zones of the Longyan kaolin deposit

M—水白云母；Q—石英；F—长石。样品号同表2，其中1C、2C和3C为上述样品的5—10 μm 粒级。

实验条件：CuK α 辐射；电压40kV；电流40mA

3654 cm^{-1} 处有一小峰。3553 cm^{-1} 处有一由层间水引起的肩状小峰。中低频区1031—1033 cm^{-1} 的强吸收峰分裂不甚明显。936 cm^{-1} 吸收仅以912 cm^{-1} 的小肩出现（图3，1a、2a）。因

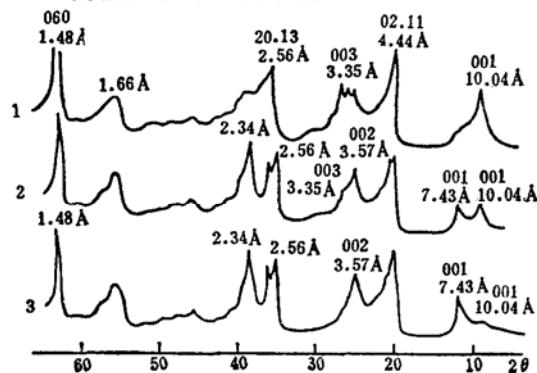


图2 埃洛石的X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of halloysite

1—10 \AA 埃洛石，样号：ZK808—3，样品为潮湿状态（TEM见图版I—5）；2—10 \AA —7 \AA 过渡型埃洛石，样号：3—2b，样品为潮湿状态（TEM见图版I—6）；3—7 \AA 埃洛石，样号：3—2a，样品为3—2b之干燥状态。实验条件同图1。

在钻孔岩心和细脉状高岭土中，发现有纯净的10 \AA ($4\text{H}_2\text{O}$)及其向7 \AA ($2\text{H}_2\text{O}$)过渡的不同水化程度的埃洛石，其衍射图因水含量多少而异。在自然界中保持潮湿状态的样品为10 \AA 埃洛石（图2—1）。另一潮湿状态的样品产生10 \AA 和7 \AA 两种水化型埃洛石的特征反射，说明10 \AA 埃洛石已局部脱水，向7 \AA 型过渡（图2—2）。该样品在室温下干燥后，埃洛石由10 \AA 型转变为7 \AA 型（图2—3）。同时，笔者注意到，在局部脱水埃洛石10 \AA 和7 \AA 反射峰之间，还可分辨出几个较弥散的反射，面间距不为常数（图2—2），说明在这两种水化程度不同的埃洛石之间存在间层状态的连续系列。N. Kohyama根据在10 \AA 管状埃洛石单晶电子衍射图上10 \AA 和7 \AA 反射之间几个弥散反射的出现，推断完全水化和局部脱水部分可在同一个管体中共存^{〔4〕}。这意味着一个埃洛石管状单晶可在完全水化型和完全脱水型之间形成无序间层结构。

（二）红外吸收光谱分析

使用分辨率极高的傅里叶变换红外分光光度计进行分析。为克服KBr压片法因吸潮引起的对粘土矿物水区光谱的影响，用柏油浆糊涂片法制备样品。

强风化带小于2 μm 粒级样品红外吸收谱的高频区，出现3696 cm^{-1} 和3620 cm^{-1} 两个中强吸收峰，后者的强度稍大于前者。其间

3654 cm^{-1} 处有一小峰。3553 cm^{-1} 处有一由层间水引起的肩状小峰。中低频区1031—1033 cm^{-1} 的强吸收峰分裂不甚明显。936 cm^{-1} 吸收仅以912 cm^{-1} 的小肩出现（图3，1a、2a）。因

此, 谱图主要显示7 Å 埃洛石的吸收特征, 并含少量10 Å 埃洛石和高岭石, 在2—5和15—10 μm 粒级, 3696cm^{-1} 和 3620cm^{-1} 两个较强吸收峰之间, 3669cm^{-1} 和 3653cm^{-1} 处有两个锯齿形小吸收峰, 3553cm^{-1} 峰消失或减弱。 3620cm^{-1} 峰的增强, 由水白云母该波段特征的强吸收峰叠加在高岭矿物谱带上引起。1031 cm^{-1} 和 1005cm^{-1} 处有一对分裂清晰的峰。因此, 谱图特点表明, 大于 $2\mu\text{m}$ 粒级以高岭石为主, 而且水白云母的数量有所增加(图3, 1b、1c、2b、2c)。

在弱风化带, 高岭石特征吸收峰强度减弱, 3620cm^{-1} 峰强度大于 $3695—3697\text{cm}^{-1}$ 峰强度。表明水白云母数量的增加(图3, 3a、3b、3c)。以上结果与X射线衍射分析基本吻合。

在埃洛石的红外吸收光谱图上(图4, 1、2), 在 3693cm^{-1} 和 3620cm^{-1} 处有两个强度相近的呈钳形的吸收谱带。其间 3653cm^{-1} 处有一弱的小峰。另外, 两个样品在 3550cm^{-1} 附近都出现由层间水引起的小吸收峰。

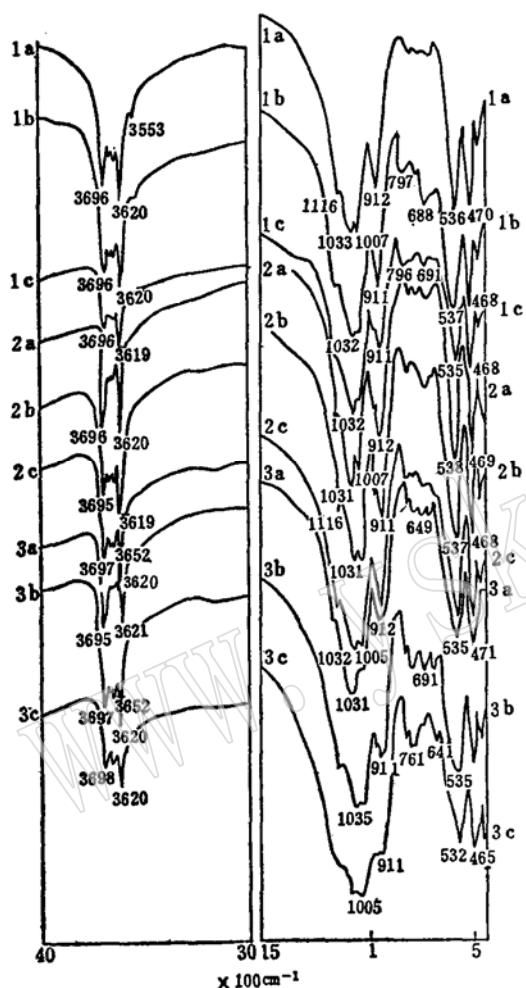


图3 龙岩高岭土矿各风化带粘土矿物的红外吸收光谱图

Fig. 3 Infrared absorption spectra of clay minerals from different weathering zones of the Longyan kaolin deposit

样品号同图1. 测试者: 王宗明

(三) 化学成分特征

从表2看出, 高岭土化学成分具有以下的特点: 1. 强风化带高岭土化学成分以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 H_2O 为主, 其平均值接近于高岭石或7 Å 埃洛石的理论值, 说明高岭土主要由高岭矿物组成, 杂质很少; 2. Fe_2O_3 、 TiO_2 和 MnO 是高岭土中主要杂质成分, 其含量的多少, 直接影响到高岭土的白度和陶瓷、纸张等制成品的质量。 Fe_2O_3 在强风化带土部染色带含量较高, 可达1%, 而其它各带含量较低, 皆小于0.5%, 因此, 高岭土的自然白度高, 砂状高岭土

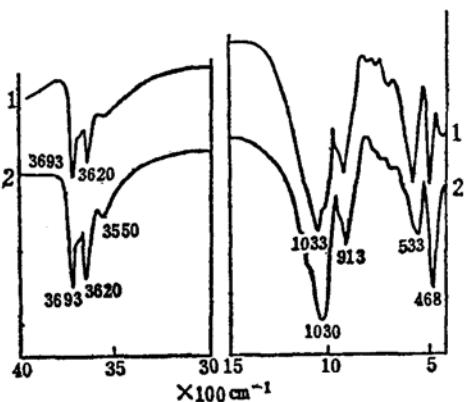


图4 埃洛石的红外吸收光谱图

Fig. 4 Infrared adsorption spectra of halloysite

样品号同图2. 测试者: 王宗明

造纸涂布实验表明，其白度可达88.7%，高于苏州阳山高岭土的白度（81%）①；3.在高岭土矿床风化剖面上，化学成分呈规律性变化。由花岗岩原岩沿剖面向上， SiO_2 、 Na_2O 和 K_2O 含量减少， Al_2O_3 和 H_2O 含量增加。这与长石的高岭土化由弱而强、高岭矿物由少而多生成的风化过程相一致。 K_2O 减少的速度不如 Na_2O 明显，反映出斜长石（主要是钠长石）和钾长石耐风化程度上的差别。

（四）分析电子显微术(AEM)和扫描电子显微术(SEM)

使用EM400T分析电子显微镜，对高岭土中粘土矿物进行了透射电子显微术(TEM)和选区电子衍射分析(SAED)。以装配在EM400T上的EDAX 9100系统，采用无标样点分析法，进行了矿物微区化学成分定性和定量的X线射能谱分析(EDS)。用S—450型扫描电子显微镜对较粗粒级高岭土中粘土矿物形貌和长石高岭土化机制作了观测(SEM)。

1. 透射电子显微术和选区电子衍射分析

龙岩高岭土矿中结晶较差的高岭石在透射电镜下大多呈形态不规则的薄片状，假六方轮廓隐约可见，粒径约 $2\mu\text{m}$ 左右（图版I—1）。以高岭石底面垂直于电子束得到的选区电子衍射花样，由点状反射构成的二维六方网格组成，各衍射点呈六方对称排列（图版I—1b）。几个强衍射点面间距经计算为 $d_{020} = 4.46\text{ \AA}$ ， $d_{050} = 1.49\text{ \AA}$ ， $d_{130} = 2.56\text{ \AA}$ 。

高岭石和埃洛石主要由花岗岩中长石风化水解而成，所以常保留长石假象，以厚板状、书册状或叠片状高岭石出现（图版I—2）。白云母经高岭土化形成具云母假象的高岭石（图版I—3）。

TEM研究揭示出埃洛石结晶形态的多样性和多变性。球状埃洛石粒径较小，一般在 $0.2\mu\text{m}$ 以下，球体内部具有盘绕状结构，也称为水铝英石—埃洛石小球^②，它是非晶态水铝英石向管状埃洛石转变的过渡阶段产物（图版I—4）。空心角锥状埃洛石外形呈角锥状，据推测是管体两端受到大小不同的内应力作用而引起的形貌上的差异，为 10 \AA 型（图版I—5）。在南矿段平硐中发现的管状发育较差的 10 \AA 埃洛石，管腔不明显，管径约 0.07 — $0.1\mu\text{m}$ ，管两端不开口，连生有次圆球状水铝英石小球，形若“哑铃”，该现象有助于说明水铝英石向 10 \AA 埃洛石转变的机制（图版I—6）。北矿段平硐细脉状高岭土中的细长管状 10 \AA 埃洛石，由于脱水并向 7 \AA 型转变，管体展开和破裂，沿管轴出现平行条纹（图版I—7a）。这种 7 \AA 型管状单晶SAED花样的特点是含有线化的 hkl 衍射点和清晰的 $h0l$ 衍射斑点两类反射。 $02l$ （ 021 ， $02\bar{1}$ ）反射位于 020 的对称位置，而且强度与 020 相近，这意味着 c^* 轴方向上 $00l$ 反射只能按 002 、 004 ……指标化，故埃洛石为具有两层周期的单斜结构，管轴为 b^* 轴（图版I—7b）。经计算，该 10 \AA 埃洛石脱水后的 $d_{002} = 7.20\text{ \AA}$ ， $d_{020} = 4.44\text{ \AA}$ ， $d_{060} = 1.48\text{ \AA}$ 。由 d_{050} 值计算得到 $b_0 = 8.88\text{ \AA}$ 。上述数据与 7 \AA 埃洛石相符。 7 \AA 埃洛石进一步脱水和晶化，管体末端呈六方齿状，矿物结晶有序度提高，细小鳞片状高岭石应运而生（图版II—1）。与高岭矿物伴生的水白云母，呈轮廓清晰的不规则薄片状，等倾条纹清晰可见（图版II—2）。

2. X射线能谱分析

各种粘土矿物一般都有一定的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比值，该比值虽然因各种因素的影响有所变动，但不会超出它的范围值。因此，它对研究粘土矿物的矿物学性质、混合物中矿物

① 据福建省闽西地质大队资料，1985年。

种属的鉴定，以及矿物相互转化关系的确定，都是一个有用的参数。EDS分析结果表明， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比值对于高岭石为1.85:1—2.01:1，7 Å 埃洛石为1.78:1—2.05:1，与高岭石理论比值2:1十分接近，并与苏州阳山结晶良好的高岭石(1.85:1)相近。水白云母该比值为2.01:1—2.14:1，略高于高岭矿物。具云母假象高岭石为1.95:1，位于水白云母和高岭石之间。高岭石和埃洛石中钾含量极少，如高岭石是由白云母转变而来，钾含量逐渐减少，在具云母假象高岭石中，尚含少量从云母中残留的钾(图5)。化学成分的这种变化，也证实了这种形态的高岭石来源于白云母的高岭土化。

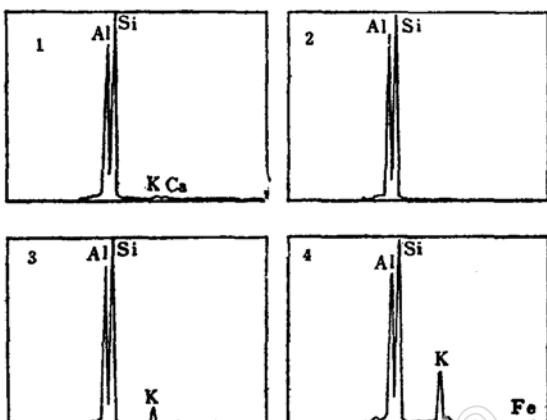
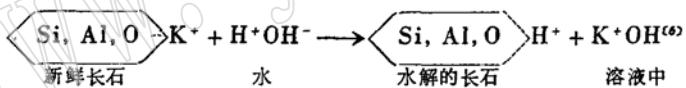


图 5 高岭土矿石中粘土矿物的X射线能谱图(EDS)
 Fig. 5 Energy dispersive X-ray spectra of
 clay minerals in kaolin ores
 1—高岭石; 2—7 Å 埃洛石; 3—具云母假象高岭石;
 4—水白云母

三、粘土矿物的形成与转化

花岗岩的风化，从粘土矿物成因观点看，其中重要的是硅酸盐矿物的水解和离子交换反应。原生硅酸盐矿物的水解，主要由 H^+ 引起。由水的电离产生的 H^+ 以及酸的存在，提供出高浓度的 H^+ 源。水解作用从能量方面考虑是 K^+-H^+ 交换，也即水化作用。如钾长石的水解：



H^+ 将加速全部 K^+ 和部分 SiO_2 的淋失，发生高岭土化：

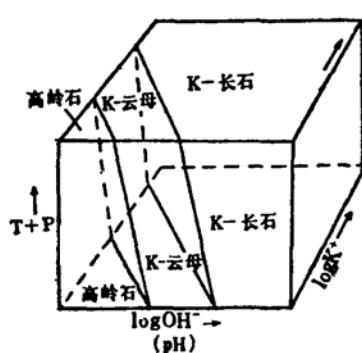
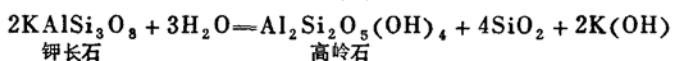


图 6 高岭石、钾云母和钾长石在 $\text{pH}(\log \text{OH}^-)$ 、
 $\log K^+$ 和温度(T)压力(P)坐标系中的平衡⁽²⁾

Fig. 6 Equilibria of kaolinite, K-mica and K-feldspar in a coordinate system calibrated in pH ($\log \text{OH}^-$), $\log \text{K}^+$ and temperature-pressure⁽²⁾

从高岭石、钾长石和钾云母的相平衡图(图6)看出⁽³⁾, 长石的高岭土化主要取决于介质的pH值、K⁺浓度、环境的温度和压力等因素。低的pH值和低的K⁺/H⁺比值有利于高岭矿物的形成。龙岩地区属于亚热带气候, 常年平均温度约20℃。雨量充沛, 植物茂盛, 产生了丰富的腐植质和有机酸, 促使化学风化剧烈进行。长石中K⁺的大量淋失, 使环境中的K⁺浓度降低, 上述化学反应式得以向右方不断地进行, 通过以下途径, 而向高岭矿物转变。

(一)从非晶质水铝英石向管状埃洛石和 莲片状高岭石的转变

关于长石风化向高岭矿物转变是否经过非晶质水铝英石阶段，以及由它向埃洛石和高岭石转变过程的争论由来已久。T. F. Bates 认为^[9]，从水铝英石到管状埃洛石和六边形高岭石，存在一个连续的形态转变系列。W. E. Parham 在温度78℃和pH 6.5条件下对长石进行的低温风化淋滤实验与天然风化之对比研究^[9]以及 R. A. Eggleton 和 P. R. Buseck 所做的风化长石高分辨电子显微术观察^[10]，也都证实长石蚀变经过一个非晶质凝胶相阶段。而西澳大利亚风化石英二长岩中风化长石的研究表明^[11]，非晶质可能以独立的相或长石颗粒覆盖层出现，但不会是主要的蚀变产物或长石到次生矿物的中间相。

应当指出，上述研究报道中，各地区长石的风化是在不完全相同的地质条件下进行的。宏观或微观地球化学环境和蚀变机制的不同，其蚀变产物也不会完全相同。而且由于采用的研究手段的限制，对于非晶质矿物的检测，有时难以奏效。

笔者使用分析电子显微术并配合其它方法，以形貌与微区化学成分的大量观测为手段，发现龙岩高岭土矿中不同形态水铝英石与高岭矿物密切共生。水铝英石在透射电镜下呈数百至数千埃直径独立的凝胶状颗粒，也以水铝英石-埃洛石小球或10 Å 埃洛石管体两端“哑铃”状小球的形式出现。众所周知，水铝英石为短程序无定形物质，具有 Si—O—Al 键合。其特点之一是具有巨大的表面积，化学活性高，因此不稳定，可在一个较长的时间内老化，从无定形的转化为晶质的。水铝英石-埃洛石小球球体破裂之外壳剥落并卷曲成 10 Å 管状埃洛石，后者脱水向 7 Å 型转化，7 Å 管体的展开和破裂并进一步晶化，结晶有序度提高，被薄片状细颗粒高岭石所代替。有资料表明，水铝英石也可经过类晶质硅酸盐矿物伊毛缟石而向埃洛石转化^{[12][13]}。

(二) 长石直接转变为高岭矿物

花岗岩类岩石风化时，水沿岩石裂隙和破碎带流动，长石发生分解。在偏光显微镜下观察到风化的长石由双折射率较低的泥质斑点组成。SEM研究表明，长石在溶滤液作用下的水解，沿长石解理面、双晶结合面和位错等结构薄弱面发育了杏仁状溶蚀坑（图版 II—3），这是长石早期风化阶段高岭土化形成的一种晶体表面蚀变现象。溶滤液对长石不断地淋洗，各种形状的溶蚀坑如棱柱状、蜂窝状溶蚀坑（图版 II—4）由长石晶体表面深入到晶体内部。这些溶蚀坑的连结和合并，形成了平行于长石某一结晶学方向的沟槽（图版 II—5）。长石的结构破坏，而向高岭矿物转变，导致书册状或叠片状（图版 I—2）等形态高岭石聚晶和绒球状管状埃洛石集合体的形成。长石中碱和碱土金属离子的有效淋失，硅部分淋失，铝相对富集，叠片状高岭石聚晶和管状埃洛石的束状集合体可以在长石表面及溶蚀坑的溶液中直接晶出（图版 II—6）。这与 W. D. Keller^[14] 报道的美国某些地区风化花岗岩和伟晶岩溶蚀坑溶液中高岭矿物的结晶作用类似。

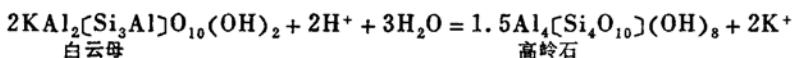
龙岩高岭土矿风化花岗岩中的钾长石，由于排水条件良好，钾的淋洗彻底，从而抑制了高岭土化过程中云母中间矿物的形成。虽然长石的高岭土化是在水溶液参与下进行的，但次生矿物是在长石晶体原地形成，并且保留了长石的原有体积和假象。因此，这是在水参与下进行的一种固态转变^[15]。马来西亚半岛深风化花岗岩中长石的蚀变，似乎也经历了这种转变过程^[16]。

(三) 白云母直接转变为高岭石

龙岩高岭土中的高岭矿物主要由长石风化而成，已如上述。但是通过分析电子显微研

究发现，一部分高岭石也可由白云母风化直接转变而成，这便是具云母假象的高岭石。

众所周知，风化壳中白云母退化作用的最终产物是高岭石的形成：



由于白云母和高岭石有类似的层状结构，因此，结构的转变比较容易进行。云母晶层重组为高岭石晶层，首先是铝从四面体配位转移到层间，组成新的八面体片，同颠倒的四面体片结合^[17]。层间钾在酸性条件下于高岭土化之前脱去，从环境中加入水，完成了向高岭石的直接转变。龙岩高岭土矿中具云母假象高岭石单晶的TEM和EDS分析表明，白云母转变为高岭石后，仍保留白云母的薄片状晶形和晶体取向，等倾条纹清晰可见。其化学成分和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比值与高岭石相同，但残留有少量钾。

笔者在野外地质工作中得到福建省闽西地质大队林长江等同志的大力支持和帮助。本所黄家山、地质研究所杨安国同志协助进行有关分析，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 五十嵐俊雄, 1984, 粘土质试料のノルム计算. 地质=コース, 一月号, pp.37-47.

[2] Brindley, G.W., 1961. Kaolin, Serpentine, and kindred minerals, In "The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals" (G. Brown ed.) Mineral Society, London. pp.64-68

[3] 陶维屏主编, 1987, 中国工业矿物和岩石(上册). 地质出版社. p. 194页.

[4] Kohyama, N., 1978. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. Clays and Clay Minerals, 26, pp.25-40.

[5] Sudo, T., et al., 1981. Electron micrographs of clay minerals, p.18.

[6] H.詹尼(李季芳等译), 1988, 土壤资源——起源与性状. 科学出版社, p.125.

[7] Garrels, R.M. and Howard, P., 1959. Reaction of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. In Proc. 6th Conf., Clays and Clay Minerals, pp.68-88.

[8] Bates, T.F., 1959. Morphology and crystal chemistry of 1:1 layer lattice silicates. Amer. Mineral, 44, pp.78-114.

[9] Parham, W.F., et al., 1969. Formation of halloysite from feldspar in low temperature artificial weathering versus natural weathering. Clays and Clay Minerals, 17, pp.13-22.

[10] Eggleton, R.A. and Buseck, P.R., 1980. High resolution electron microscopy of feldspar weathering. Clays and Clay Minerals, 28, pp.173-178.

[11] Anand, R.R., et al., 1985. Feldspar weathering in lateritic saprolite. Clays and Clay Minerals, 33, pp.31-43.

[12] 张天乐、王宗良, 1989, 伊毛缟石在我国的首次发现及其分析电子显微术研究. 岩石矿物学杂志, 第8卷, 第4期, pp.347-352.

[13] Sudo, T. and Shimoda, S., 1978. Clays and Clay Minerals of Japan, pp.147-187.

[14] Keller, W.D., 1978. Kaolinization of feldspar as displayed in scanning electron micrographs. Geology, 6, pp.184-188.

[15] Huang, W.H., 1974. Stabilities of kaolinite and halloysite in relation to weathering of feldspar and nepheline in aqueous solution. Amer. Min. 59, 335-371.

[16] Eswaran, H., et al., 1978. A study of a deep weathering profile on granite in Peninsular Malaysia: in Soil Sci. Soc. Amer. J. 42, pp.144-158.

[17] Kukovsky, E.G., 1969. Alteration processes in clay minerals. Clay Minerals, 8, pp.234-237.

A Study of Clay Minerals from the Longyan Weathering-Type Kaolin Deposit, Fujian Province

Zhang Tianle, Wang Zongliang

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Key words: Kaolin minerals (kaolinite, halloysite); hydromuscovite; kaolinization; Fujian

Abstract

Detailed studies have been made on composition and characteristics of clay minerals as well as kaolinization process of feldspar in the Longyan weathering type kaolin deposit of Fujian province by means of X-ray diffraction, infrared absorption spectrometry, analytical electron microscopy, scanning electron microscopy and chemical analysis. The results suggest that the weathering profile of the granite shows distinct vertical zonation and can be divided in downward succession into three zones, i.e., strongly weathering, weakly weathering and parent rock zones, which make up a typical weathering crust formed by in-situ weathering of the parent rock. The clay minerals in the kaolin deposit are rather simple and consist mainly of kaolin minerals (kaolinite as well as 7 Å and/or 10 Å halloysite) and hydromuscovite. Each weathering zone has its own characteristic clay mineral assemblage: the strongly weathering zone and the weakly weathering zone are noted respectively for kaolin mineral—hydromuscovite assemblage and hydromuscovite—kaolin mineral assemblage. The difference in clay mineral composition indicates kaolinization degrees of feldspar at different stages.

Studies show that kaolinite in the Longyan kaolin deposit is poorly crystallized and generally assumes irregular flaky form. Book-shaped kaolinite after pseudomorph of feldspar and large flaky crystals after pseudomorph of mica can also be recognized with grain size generally larger than 2 μm. Halloysite is of 7 Å and/or 10 Å type and is mostly less than 2 μm in granularity; it is characterized by diversity in shape with the tubular form being most common. The apparent unrolling and longitudinal fracturing displayed by many tubules are related to dehydration of halloysite.

The conversion of feldspar into kaolin minerals results from the following process: First, there is a continuous transformation series from subspherical

第9卷 第3期
1990年8月

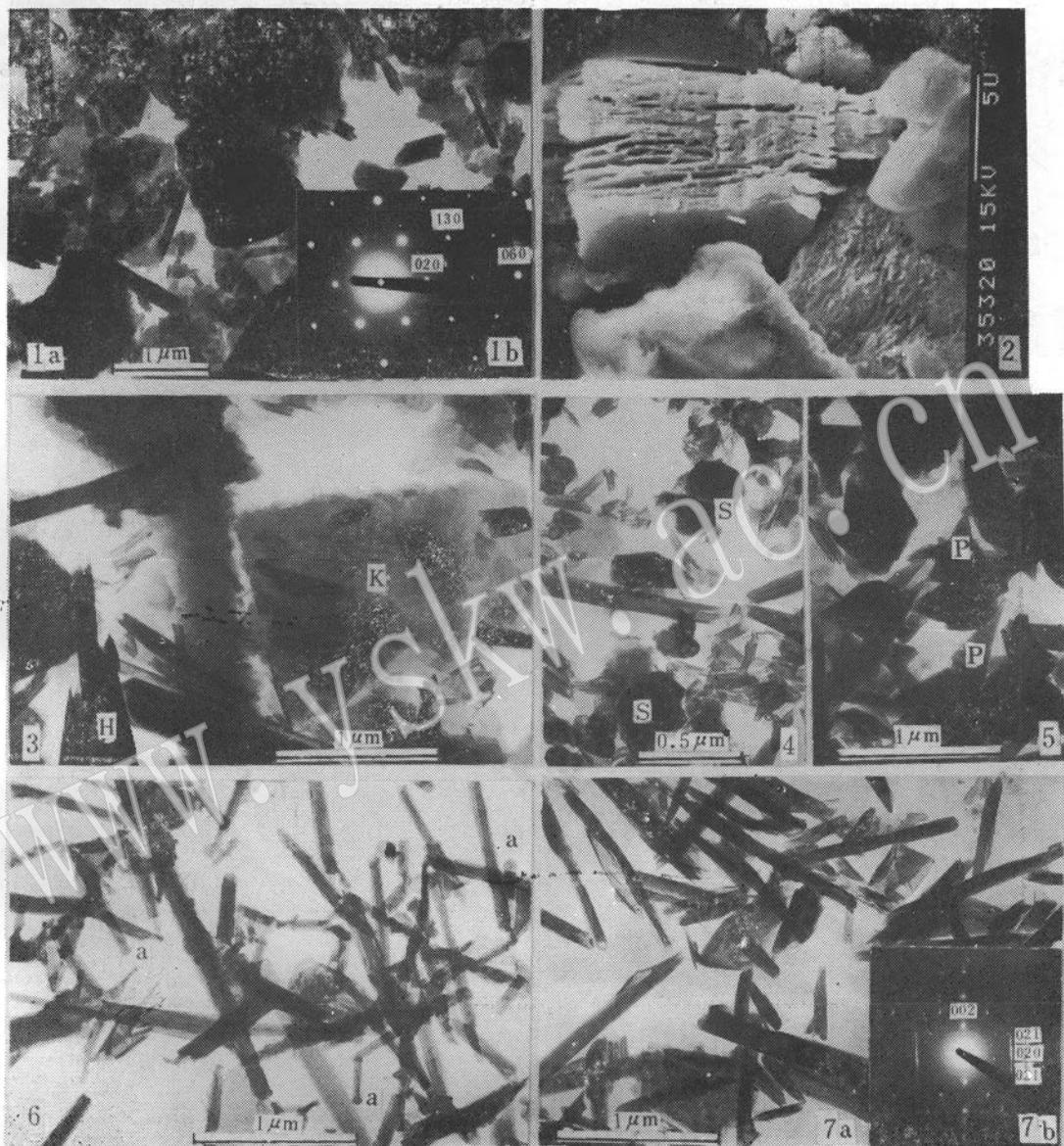
岩石矿物学杂志
ACTA PETROLOGICA ET MINERALOGICA

Vol.9, No.3
Aug. 1990

www.yskw.ac.cn

(接上页)

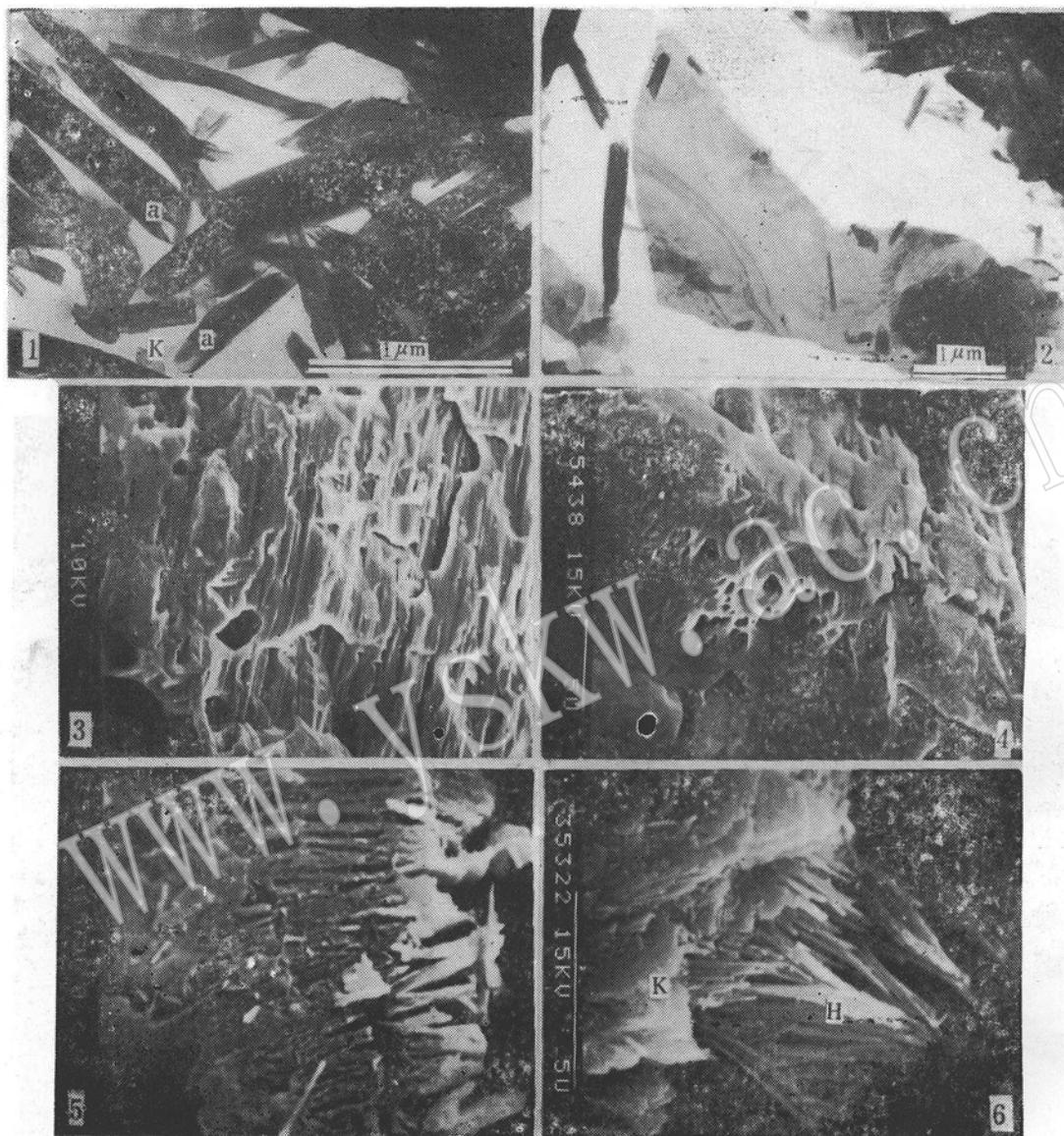
amorphous allophane through spherical or tubular halloysite to hexagonal flaky kaolinite; second, some feldspar is directly altered into kaolin minerals either by solid-state transformation or by crystallization from solutions that have filled etch pits in feldspar. The muscovite-kaolinite transition may take place directly, forming kaolinite after pseudomorph of biotite.



图版 I 说明

- 1a、假六方轮廓隐约可见的薄片状高岭石 TEM
- 1b、高岭石的 SAED 图
- 2、书册状或叠片状高岭石 SEM 浅色带
- 3、具云母假象高岭石(K)，伴有管状埃洛石(H) TEM 浅色带
- 4、水铝英石—埃洛石小球(S) TEM
- 5、空心角锥状10 Å 埃洛石(P) (样品号: ZK808-3) TEM
- 6、10 Å 埃洛石、管体两端连生有次圆球状水铝英石小球(a) (样品号: 3532b) TEM
- 7a、10 Å —7 Å 过渡型埃洛石 TEM
- 7b、7 Å 埃洛石的 SAED 图

图版 II



图版 II 说明

1. 7 \AA 埃洛石，管状末端呈六方齿状破裂(a)，而向薄片状高岭石(K)过渡 TEM
2. 不规则薄片状水白云母 TEM 浅色带
3. 长石晶面上的杏仁状溶蚀坑 SEM 浅色带
4. 长石晶体中的蜂窝状溶蚀坑 SEM 弱风化带
5. 长石中溶蚀坑连结而成的沟槽 SEM
6. 在长石溶蚀坑溶液中直接晶出的管状埃洛石束状集合体(H)和叠片状高岭石聚晶(K) SEM