

耐火黏土的礦物組成分析

劉 長 齡

祖國社会主义工業建設需要大量耐火材料，而耐火黏土是耐火材料中最主要的原料，為了滿足開採和生產的設計要求，勘探工作中必須分析耐火黏土的礦物組成。因為耐火黏土的礦物組成可以決定礦床成因和分類，更可以在生產方面影響產品的性質和生產操作的方法。但是耐火黏土一般多呈隱晶質或膠凝體。顯微鏡的一般方法受到一定限制，必須綜合各種試驗的結果來決定。現將我們在分析耐火黏土礦物組成時的初步經驗介紹出來，希望同志們多加批評和指正。

法有四種：薄片法、染色法、油浸法和顆粒測定法。

(A) 薄片法——將硬質黏土像磨普通岩石薄片一樣，磨成 0.03mm 厚之薄片（軟質黏土由於硬度很低，極易鬆散不能直接磨成薄片，但用膠煮過後，採用乾磨，仍可磨成薄片。）然後採用普通透明礦物鑑定方法來鑑定。耐火黏土礦物一般結晶度很低，即使在高倍鏡下也只能看到顏色、突起、晶形和干涉色等現象（圖 1）。而其組織構造在顯微鏡下能看的比較清楚（圖 2）。其他現象因晶体太小不易看

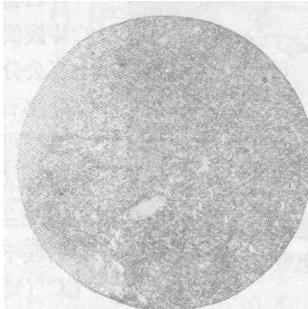


圖 1 蚯蚓狀高嶺石晶体和膠凝體。45×12, 正分偏光下

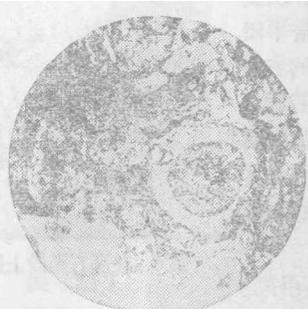


圖 2 蠕狀結構，D—水鋁石；K—高嶺石。45×12, 正分偏光

出來。因此如只根據這幾個現象就確定礦物的名稱，是不可靠的。還必須參考其他分析結果。茲將主要黏土礦物的名稱和光性列表如下：

(一) 顯微鏡觀察

耐火黏土礦物的鑑定在顯微鏡下可以做得到的方

礦物類別	性質 礦物名稱	化學成分	晶系	折光率			重折率	光性 正負	其他
				Ng	Nm	Np			
高嶺石類	高嶺石	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	單斜晶系	1.566	1.565	1.561	0.005	(-)	(001)劈紋完全，消光角 = $1^{\circ}30' \sim 3^{\circ}30'$
	地開石	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	單斜晶系	1.566	1.562	1.560	0.006	(+)	消光角 = $15^{\circ} \sim 20^{\circ}$
	富鋁高嶺石	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	單斜晶系	1.566	1.565	1.561	0.005	(+)	似高嶺石，惟光性略有不同
	珍珠陶土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	單斜晶系	1.566	1.563	1.560	0.006	(-)	消光角 = $10^{\circ} \sim 15^{\circ}$
	多水高嶺石	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	單斜晶系	1.470~1.552				很低	細鱗片集合體，似均質體
	鋁英石	$mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$	非晶質	1.470~1.500					均質體，玻璃狀，透明或半透明可區別於蛋白石
微晶高嶺石類	微晶高嶺石	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3H_2O$	偽六方系 (單斜晶系)	1.516~1.527	1.516~1.526	1.493~1.503	0.035~0.025	(-)	為顆粒極小的無色葉片狀、鱗片狀或纖維狀之集合體
	綠高嶺石	$Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$	單斜晶系	1.610~1.560		1.575~1.530	0.035~0.030		綠色，似海綠石
	皂石	$2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$	單斜晶系	1.527	1.525	1.490	0.037	(-)	
	拜來石	$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$	單斜晶系	1.560~1.530		1.530~1.500	0.035~0.025		纖維狀，小鱗片狀或板狀
葉石類	葉蠟石	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	單斜晶系	1.600	1.538	1.552	0.048	(-)	似滑石，但加 CO(N ₂) ₂ 之後變藍色。平行消光
水母類	水白雲母	$0.2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 1.5H_2O + 5H$	單斜晶系	1.550~1.570			0.020~0.030		消光角近似直角，光軸角小於白雲母

(B)染色法——用孔雀綠作為染色劑(天津中國醫藥公司出售, B, D, H, MICROSCOPIC REAGENT Malachite Green)。以其百分之一的水溶液對黏土進行浸染(硬質黏土可以磨成薄片,不蓋玻璃;軟質黏土不能在薄片內進行,可放在瓷碗內浸染)。浸染時間15~20分鐘。然後放在器皿內用蒸餾水洗乾淨,

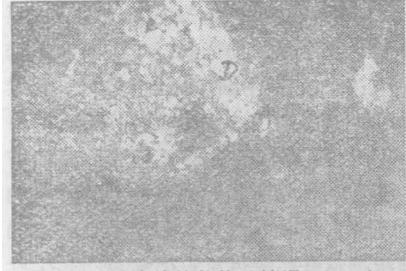


圖5 用孔雀綠來染色的情況。A—水鋁石(未染部分); B—高嶺石(已染部分)。45×8, 平行光下

並乾燥之。再用顯微鏡來觀察。觀察其染色的程度和所呈的顏色(圖3)。这个方法我們是从一本蘇聯文獻找到的。K. K. Стрелов;

Технический контроль производства огнеупоров。其具体作書中沒有詳細敘述,不過我們从其他分析結果与之对照,还能相符,適用。)茲將黏土礦物及其所含雜質礦物對於孔雀綠染色的結果列表如下:

礦物	强度	顏色	礦物	强度	顏色
綠高嶺石	++	藍綠色	地開石	+	藍色
鋁英石	-	不着色	富鋁高嶺石	+	藍色
水鋁石	-	不着色	火山玻璃	-	不着色
勃姆鋁礦	-	不着色	石膏	-	不着色
菱鐵礦	-	不着色	重晶石	-	不着色
白雲石	-	不着色	褐鐵礦	-	不着色
方解石	-	不着色	水雲母	++	藍綠色
鈉長石	-	不着色	水鋁氧	-	不着色
正長石	-	不着色	高嶺石	+	藍色
石英	-	不着色	拜來石	++	藍色
葉蠟石	+	淡藍色	微晶高嶺石	++	藍色
白雲母	-	不着色	多水高嶺石	++	藍色
絹雲母	+	亮綠色	蛋白石	+	藍色
珍珠陶土	-	不着色			

符號表示: 礦物着色良好(+, +); 礦物着色弱(+); 礦物不易着色(-)。

另外还有拉祖莫娃(B. H. Разумова)的研究,將其鱗片狀的礦物用染色法得的結果,列表如下:

(C)油浸法——這是將礦物壓碎至0.5~0.05mm左右的顆粒,用已經配好的折光率油測定它的折光率

礦物	Кристалльiolet		玫瑰精 B		Папенблау		Метилгрюн	
	水溶液	酒精溶液	水溶液	酒精溶液	水溶液	酒精溶液	水溶液	酒精溶液
高嶺石	+	-	-	-	-	-	-	-
絹雲母	+	+	±	±	-	±	±	(+)
白雲母	(-)	-	(-)	-	(-)	-	(-)	-
多水高嶺石	+	+	+	-	-	-	-	+
微晶高嶺石	+	+	+	-	-	+	+	+
滑石	+	-	+	-	(+)	-	(+)	-
葉蠟石	(+)	-	(+)	-	(+)	-	(+)	-
水白雲母	+	+	+	-	-	-	-	+

+明顯的反應; (+)(-)±不明顯的反應; -貧反應。大小。黏土礦物的折光率測定,只要確定其高低範圍後,大致就可以定出其名稱來。首先選定1.465; 1.537; 1.557; 1.575; 1.600等折光率油。如礦物的折光率低於1.465,則可以定為蛋白石。如礦物的折光率高於1.465,應再用1.537的油進行測定。如其折光率小於1.537時,則可以定為長石及微晶高嶺石等礦物。(在耐火黏土內長石較少,如有長石出現,一般多為鈉,鈉長石)。依此進行,其折光率在1.537與1.557之間的,可以定為石英,多水高嶺石等礦物。其折光率在1.600以上的可以定為雲母、勃姆鋁礦、水鋁石等。然後再根據每種礦物的折光率範圍進行測定。例如在黏土中常見的礦物用油浸法求得的折光率如下:石英——自1.544到1.553;微斜長石——在1.522與1.530之間;高嶺石——在1.531與1.566之間;微晶高嶺石——1.493±0.003;葉蠟石——1.588±0.003。

(D)顆粒測定——將軟質黏土泡在水中,使其原始顆粒鬆散分離。然後取一部分置於玻璃片上,用顯微鏡來測定其顆粒的大小(硬質黏土可以在薄片內進行)。用顯微鏡來測定黏土顆粒大小,是不大準確的。因為所有原始顆粒不見得都能分离開來,而常常幾個合在一起,同時黏土顆粒在1μ(0.001mm)以下者連顯微鏡也難分辨。所以最好用沉降法(此法下面將要談到)來測。

(二)顆粒分析

軟質黏土礦物組成的定量分析,以顆粒分析為最重要。這是由於顆粒大小可因礦物組成不同而異。一般情況可將0.01~0.005mm之間顆粒成分定為殘餘礦物。如石英,長石,黑雲母和重礦物:柘榴子石,磁鐵礦,黃鐵礦,鋁英石及滑石等; 0.005~0.001mm

之間的成分，殘餘礦物和黏土礦物可能都有；0.001mm以下的成分都為黏土礦物。如鉛英石，高嶺石，多水高嶺石，水白雲母，拜來石，葉蠟石，微晶高嶺石，絹雲母，綠高綠嶺石，鉄多水高嶺石及二氧化矽等是。

對於黏土顆粒分析通常最準確的方法，採用沉降法。沉降法的原理是在靜止的液體中，黏土顆粒因大小不同而下降的速度亦異。其分析方法是首先將黏土泡在蒸餾水中，攪拌或搖動之，然後經過一定時間的靜止，在懸液面下一定深度用吸液管取出定量之試

學變化，而產生的吸熱放熱反應（物理化學變化係指：礦物的脫水，氧化，還原，變為新的礦物等現象）。這種反應因礦物不同而異，可藉以鑑定礦物。例如高嶺石在450°C~600°C時脫水產生一吸熱谷（圖4之2），900°C~1050°C時由脫水作用而生之無定形態偏高嶺石起結晶現象，故有一放熱峯出現（也有人認為 Al_2O_3 與 SiO_2 分離，而 Al_2O_3 變成結晶的 $\gamma-Al_2O_3$ ）至1150°C~1300°C時產生新礦物莫來石，還能有小的熱量放出來，故有第二個放熱峯出現。但D. C. 別梁金認為係：偏高嶺石 $3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \rightarrow$ 莫來石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + 石英 SiO_2 ，石英在此溫度時變為磷石英而有放熱反應，雖說現在礦物學家們對其吸熱放熱反應的原因還有不同的解釋，但其吸熱放熱的現象為一定的事實，我們只要根據這些現象就可定出礦物的名稱來。再如微晶高嶺石在900°C以後並無放熱反應出現。這和高嶺石就不相同了。（這是由於高嶺石在脫水以後，結晶格子隨即遭受破壞——在鋁原子上有兩個鍵與OH基連接；而微晶高嶺石結晶格子並未破壞——在鋁原子上僅有一個鍵與OH基連接，只是層間距離有所改變。）這樣我們就能很準確地鑑定出來。

雖說差熱分析裝置目前在我國一般地質工作部門尚未普遍設置，但其構造並不複雜，操作方法亦很容易。係將試料粉碎後與中性體 $\alpha-Al_2O_3$ 同置於高溫爐內，並以鉑銻熱電偶相連，從自動照像記錄中即可得出其吸熱放熱的曲線圖來。（參閱科學通報1953年8月號，章元龍：“差熱分析裝置及實驗”。）

(B) X射綫分析——耐火黏土礦物組成的X射綫分析一般都採用粉末法。係用帶狀感光膠片置入照像機中，將粉末試料搗成約0.2~0.5mm直徑圓柱形的標本，放到照像機的中心，使標本在中心轉動。當X射綫與晶體的晶面成布拉格(Bragg)角度 θ 時，發生繞射在底片感光成各種強弱不同的弧綫。根據這種弧

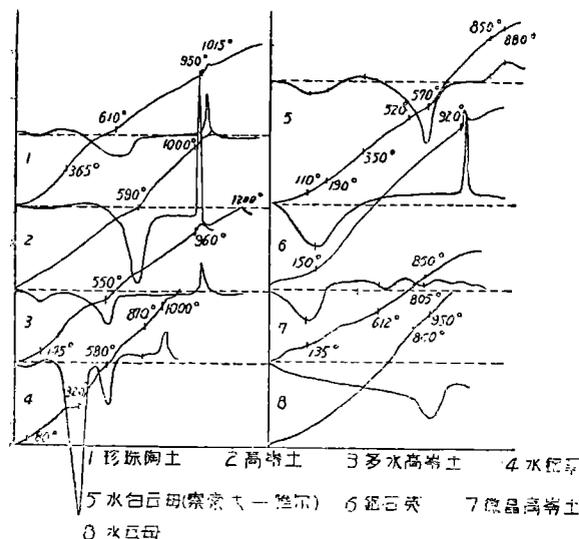


圖4 黏土礦物的差熱分析曲綫圖
(選自溫其光性礦物俄譯本)

樣，然後使其乾燥秤量，再依公式求得其顆粒的大小：
 $V = \frac{a - a_1}{18n} g \cdot t^2$ (V = 懸液中黏土顆粒落下的速度，a = 試料的密度， a_1 = 液體的密度，g = 重力加速度，n = 液體的黏度，r = 顆粒的直徑。)

(三) 差熱分析，X射綫分析及化學分析：

黏土礦物組成分析比較簡單而可靠的方法當算差熱分析；X射綫分析也同其他礦物組成分析一樣，是比較準確的。化學分析對於黏土礦物的定量分析和所含少量礦物（雜質）的分析也是必要的工作。關於差熱分析，X射綫分析及化學分析的方法，已有專門書籍詳細討論，我們在這裏僅僅簡單地介紹一下黏土礦物分析使用時的情況。

(A) 差熱分析——根據黏土礦物在高溫中因物理化

* 目前在蘇聯的差熱分析已能進行到1300°C。

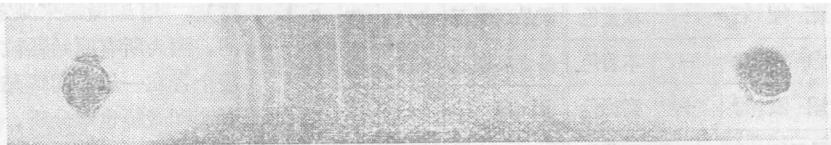


圖5 水鋁石+高嶺石



圖6 高嶺石

綫的位置，可依布拉格公式： $\lambda = 2d \sin \theta$ 計算出晶面間距 d 及估計其各綫強度。與卡片比較，或用標準的照片對比（圖 5、圖 6）。而得各種礦物之名稱，成分……。

(C) 化學分析——準確的黏土礦物定性和定量分析，必須要化驗室代作黏土的全分析，一般應分析主要成分 Al_2O_3 、 SiO_2 ；次要成分（雜質） Fe_2O_3 、 FeO 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 及灼減（水份和有机物等）。化學分析配合顯微鏡鑑定等先確定礦物種類，然後根據分析結果，以其中元素的原子量和分子量比換算出礦物的百分比來。

(四) 結語

總之耐火黏土礦物組成分析是項比較複雜的工作。單靠某一个方法很難作得完善，必須綜合各種試驗的結果。譬如顯微鏡觀察對於組織構造和定量分析以及少量礦物的鑑定最方便，但對於某些光性相似的礦物（如高嶺石，地開石，真珠陶土的折光率均為

1.560~1.566。）及隱晶質礦物它就無能為力了。這就必須依靠差熱分析和 X 射綫分析。（X 射綫對於那些不含化學結構水 CO_2 等的礦物，比差熱分析要可靠些。）但準確的定量分析和少量礦物（雜質）分析它們又是無法作得出來的。這就必須有賴於顯微鏡和化學分析了。根據經驗一般耐火黏土礦物組成分析，用差熱分析和顯微鏡觀察大致就可以解決了。但若耐火黏土內含有 15% 或 5% 以下的石英時，在差熱分析內表示不明顯，在 X 射綫照像中則其綫非常清楚。這就說明如遇此種情況，顯微鏡若不能決定時，則必須依靠 X 射綫照像才能解決，而差熱分析起不了什麼作用。另外多水高嶺石和微晶高嶺石在 X 射綫照像時，它們有許多干涉綫的 d 值相等；又如在微晶高嶺石組礦物以內，用 X 射綫來鑑定微晶高嶺石，綠高嶺石，拜來石及皂石是不可能的。因為它們的結晶格的構造相同。在這種情況時，顯微鏡觀察，差熱分析及化學分析就非常必要了。總之對於耐火黏土礦物組成分析各種方法聯合使用，須視具體情況而定。

親愛的讀者同志們：

《地質知識》這個為你們所愛好的刊物，自 55 年改為月刊以來，在各方面熱烈的重視和支持下，曾又出刊了 12 期。在這裏首先讓我們向熱心指導和支持本刊的同志們、作者同志們、審稿同志們以及愛好本刊的讀者們致以崇高的敬意。

地質工作隨着國民經濟的發展，必須為國家社會主義工業化提供必需的礦產資源，同時為第二個五年計劃尋找和擴大新的後備礦產地。因此《地質知識》會配合地質部當前的中心任務，向讀者初步地介紹了有關普查銅、鉛鋅、石油、煤、磷……等方面的知識和勘探工作經驗，以及我國應用鑽探、物探、化探等在探礦工作中的基本理論和經驗體會。並隨着國家開展重要流域的地質勘察和各種工程的地質勘察工作，《地質知識》也向讀者介紹了工程地質與水文地質等方面的問題和工作方法。此外還報導了野外、室內及教學工作等方面的新知識和收穫。這些對於野外工作的同志及在校學習的同學來說是有了一定的幫助的。但隨着當前地質勘探事業的迅速發展，及本刊所存在的缺點，如文字敘述不夠通俗，讀者面照顧不夠廣泛……等，在目前還不能滿足廣大讀者的要求，更不能適應當前工作的需要。因此本刊根據各方面的反映，決定從明年元月起，在原有基礎上繼續介紹在工業上所必需的黑色金屬、有色金屬、金剛石及石棉等，以及農業上所必需的磷灰石、鉀鹽等，工業燃料所需的石油、煤……等等礦種的基本理論及實際勘探工作經驗外，並在文字內容方面力求通俗，淺顯易懂。此外還準備增闢《普通地質講座》，為轉業幹部和初學地質的同志們介紹有關地質科學的基本知識。同時還要連期刊登《各式鑽機圖解》，通過清晰的圖案和系統的簡要說明，以便從事於鑽探工作的同志們和同學們，能了解各式鑽機的構造，操作過程……等方面的知識。有關各種礦物在工業上的用途和其特性，也是廣大讀者所需要了解的知識。從明年起，我們也準備向大家作系統的介紹。其次有關地質名詞的解釋，野外工作經驗的系統介紹……等方面的稿件，編委會正在努力籌劃和準備。

同志們：目前編委會正努力於邀請和組織有經驗的老地質學家們，將他們多年來的經驗和心得，以通俗的方式介紹或傳播給你們，但地質知識的範圍究竟是很廣泛的，如何才能滿足你們在工作上、學習上的需要呢？只有在廣泛徵得你們意見的基礎上，才能在刊物的內容上、形式上、……有所改進。因此希望你們無論在基本理論方面、實際勘探經驗方面、學習……等等方面，提出你們寶貴的意見，協助我們共同來改進這一個刊物。

最後祝你們新年快樂！

地質知識編委會啓

一九五五年十二月