

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

一种不规则伊/蒙混层粘土矿物堆垛 序列的研究

——兼论具二维晶格—一维准晶格的矿物的存在

陆 琦 雷新荣 刘惠芳

(中国地质大学, 武汉)



研究不规则混层粘土矿物的结构主要包括两个方面: 一是混层粘土矿物的基本结构单元层的种类及比例; 二是构造单元层的连结概率。不规则伊/蒙混层粘土矿物(以下简称 I/S)在自然界分布极为广泛。在研究二叠/三叠系(以下简称 P/T)界线层粘土矿物时, 发现从我国西北到东南很多地区, 该界线粘土层中均发育有 I/S。利用 X 射线、红外光谱、电子显微镜和化学分析方法对湖南、湖北、四川和浙江等地的这种 I/S, 进行了系统的矿物学研究, 并对其构造单元层的堆垛序列进行了深入探索(做了 MacEwan 一维直接傅里叶变换), 还发现在 c 轴方向上, 伊利石晶层和蒙脱石晶层的堆垛, 可用 Fibonacci 序列进行推导, 由此作者提出了这种 I/S 具有二维晶格—一维准晶格的设想。

关键词 伊/蒙混层粘土矿物 P/T 界线 MacEwan 直接傅里叶合成 准晶态 微粒分数维结构

1 矿物的基本特点

1984 年, 在研究 P/T 界线层粘土时, 作者确定了这种不规则 I/S 混层粘土矿物。该种 I/S 分布十分广泛, 自四川至湖南、湖北、浙江等地的 P/T 界面处均有发育。粘土层厚度从几毫米到十几厘米不等, 但是分布稳定, 灰黄色, 质软, 粘土矿物单一, 杂质少。呈片状集合体, 单个晶体略为弯曲。现以湖南桑植 P/T 界线层 I/S (编号 HRIS) 样品为例, 对其特点作一介绍。

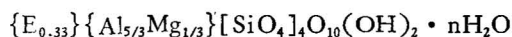
各种类型制片的 X 射线测定结果(图 1)可以确定 HRIS 是一种不规则 I/S 混层粘土矿物, 该矿物的化学成分及各离子数的计算列于表 1。

由下列方法求得该矿物的结构式:

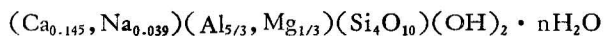
注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号 4880082)。

本文 1991 年 2 月收到, 8 月改回, 刘淑春编辑。

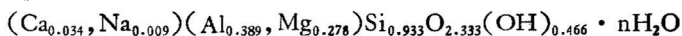
假定 Ca^{2+} 、 Na^{+} 离子分布于蒙脱石(可膨胀层)晶层中, K^{+} 分布于伊利石(非膨胀层)中, 蒙脱石的标准分子式为:



这里, Ca^{2+} 与 Na^{+} 之和 ($\text{Ca}_{0.034}$, $\text{Na}_{0.009}$) 便是 E, 若要使电价配成 0.33, 则需乘以系数 4.285, 则层间阳离子数应为 ($\text{Ca}_{0.145}$, $\text{Na}_{0.039}$), 写成标准的蒙脱石分子式:



因而在 ($\text{Ca}_{0.034}$, $\text{Na}_{0.009}$) 时, 蒙脱石的分子式为:



用化学分析求得的各离子数量, 减去蒙脱石晶层所需量, 则余下:



把氧配成 10, 则上式变为:

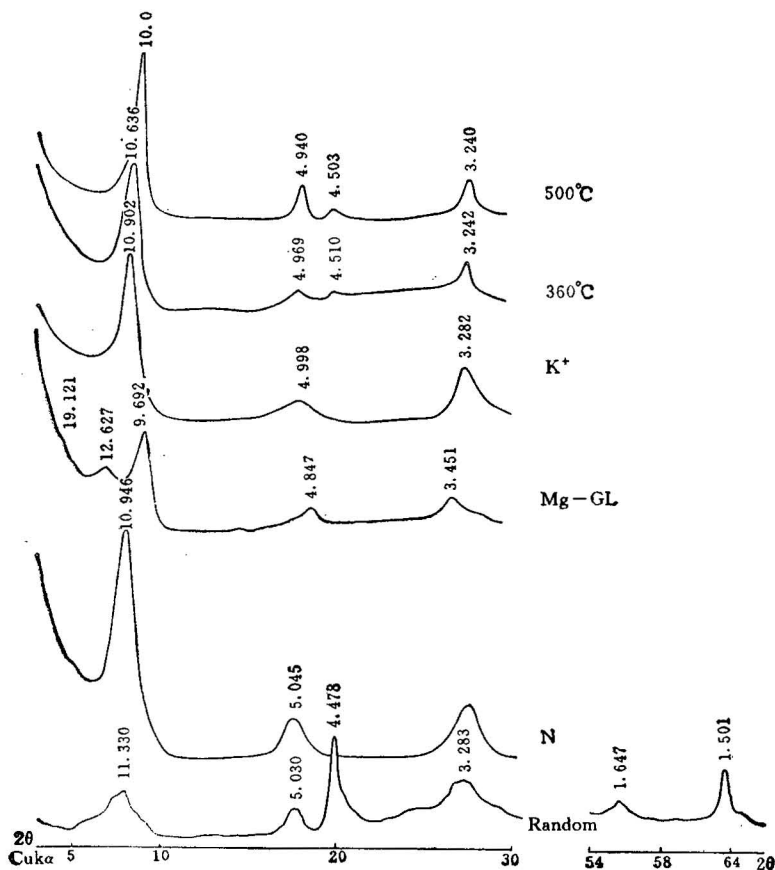


图 1 HRIS 样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of HRIS

Random. 不定向片; N. 自然风干片; Mg-GL. 镁-甘油饱和片; K^{+} . 钾饱和片; 360, 500°C. 加温片。实验条件: $\text{Cu K}\alpha$, Ni 滤波片。

Random. Nonoriented; N. natural air-dry; Mg-GL. Mg-glycerined; K^{+} . K^{+} saturated; 360, 500°C. heated ($\text{Cu K}\alpha$ radiation, Ni filter)

表 1 HRIS 的化学成分及阴阳离子数目的计算*

Table 1 Chemical composition and number of cations and anions of HRIS

氧化物	百分含量	分子比	氧原子数	阳离子数	氧数目**	阳离子数***
SiO ₂	50.80	0.847	1.694	0.847	7.279	3.639
Al ₂ O ₃	21.94	0.215	0.645	0.430	2.771	1.848
Fe ₂ O ₃	2.40	0.015	0.045	0.030	0.193	0.129
FeO	0.58	0.008	0.016	0.016	0.069	0.069
MgO	3.41	0.085	0.085	0.085	0.365	0.365
CaO	0.45	0.008	0.008	0.008	0.034	0.034
Na ₂ O	0.05	0.001	0.001	0.002	0.004	0.009
K ₂ O	5.86	0.062	0.062	0.124	0.266	0.533
H ₂ O ⁺	6.72	0.373	(0.373)		(1.603)	
H ₂ O ⁻	7.49	0.441	(0.441)		(1.895)	
TiO ₂	0.12	0.020	0.004	0.002	0.017	0.009
P ₂ O ₅	0.01	—				—
MnO	0.01	—				—
Σ	99.84					

* 中国地质大学测试中心化分室分析。

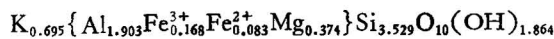
** 在伊利石、蒙脱石中独立的氧离子数目为 10，所以氧离子总数配成 10。

*** 考虑属于阴离子的还有两个 (OH)，其价态相当与一个 O²⁻，所以在配平阳离子时，氧用 11 计算。

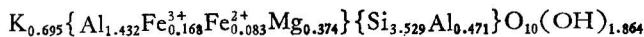
表 2 伊利石的四面体层、八面体层和层间的电荷计算

Table 2 Calculation of charges from tetrahedral and octahedral sheet and 2:1 layer of illite

八面体	电荷	四面体	电荷	层间	电荷	层	层电荷
Al	1.432	Si	3.529	K	0.695	八面体层	-0.286
Fe ³⁺	0.168	Al	0.471			四面体层	-0.471
Fe ²⁺	0.083					总层电荷	-0.757
Mg	0.374	Σ	4.000			层间电荷	+0.695
Σ	2.057						



则伊利石分子式为：



该伊利石分子式经表 2 中的电荷计算，知其四面体层、八面体层的电荷与层间电荷(包括 OH 在内)已达平衡，所以是合理的。

根据上述蒙脱石及伊利石分子式的计算，并以氧作为标准，可得到在 HRIS 中蒙脱石晶层占 23.3%，伊利石晶层占 76.7%。

作者根据 X 射线倒易矢量原理，曾提出二元系混层粘土矿物各组分的计算公式^[1]：

$$\frac{1}{d_{001}(AB)} = \frac{\alpha}{d_{001}(A)} + \frac{\beta}{d_{001}(B)}$$

其中 $d_{001}(AB)$ 为二元不规则混层粘土矿物之 d_{001} 值(定向片，相对湿度 50%—60%，Cu

$K\alpha$), $d_{001}(A)$ 为 A 晶层 d_{001} 的理论值, $d_{001}(B)$ 为 B 晶层的 d_{001} 理论值。如伊利石晶层取 $10 \times 10^{-10} \text{ m}$, 高岭石晶层取 $7 \times 10^{-10} \text{ m}$, Ca 蒙脱石晶层取 $15.5 \times 10^{-10} \text{ m}$, 绿泥石晶层取 $14 \times 10^{-10} \text{ m} - 14.5 \times 10^{-10} \text{ m} \dots\dots$ 。 α 为混层矿物中 A 晶层之百分含量, β 为 B 晶层之百分含量, $\alpha + \beta = 1$ 。

HRIS 实测 d_{001} 为 $10.946 \times 10^{-10} \text{ m}$, 取蒙脱石晶层 d_{001} 为 $15 \times 10^{-10} \text{ m}$ (层间以 Ca 为主, 含少量 Na), 取伊利石晶层 d_{001} 为 $10.05 \times 10^{-10} \text{ m}$ (因为 500°C 加温二十小时后测得 d_{001} 为 $10.05 \times 10^{-10} \text{ m}$), 代入上面公式可求得: $\alpha = 24.80\%$, $\beta = 75.20\%$, 即含蒙脱石晶层 24.8%, 伊利石晶层 75.2%。这与由化学分析所计算的结果(蒙脱石晶层 23.3%, 伊利石晶层 76.7%)十分吻合。

通过上述论述可得两个结论:

1. HRIS 中伊利石晶层含量为 76% ($\pm 0.8\%$), 蒙脱石晶层含量为 24% ($\pm 0.8\%$), 或者说 I 晶层与 S 晶层含量比为 3.167 (± 0.01)。

2. 在计算二元系混层粘土矿物中两种晶层的含量比时, 可采用上述倒易向量的计算公式。

2 MacEwan 直接傅里叶变换

上面论述了 HRIS 的成分特征, 并用不同的方法求得了混层比; 下面讨论各晶层的连接概率问题。对二元系混层粘土, 若用 P_A , P_B 表示成分参数, 则

$$P_A + P_B = 1$$

且用 $P_{A \cdot A}$, $P_{A \cdot B}$, $P_{B \cdot A}$, $P_{B \cdot B}$ 表示连接概率, 分别指在 A 晶层或 B 晶层后出现 A 晶层或 B 晶层的概率。MacEwan 直接傅里叶变换是描述各晶层分布概率的最直接最常用的方法^[2], 其基本公式为:

$$W(R) = \sum I_s(\mathcal{E}|G|^2) \times \cos(4\pi R \sin \theta / \lambda)$$

函数 $W(R)$ 意指晶体中找到层-层距为 R 的概率, I_s 为衍射强度, $\mathcal{E}$ 为洛伦茨-极化因子, 对平板状的粘土矿物:

$$\mathcal{E} = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 2\theta \cdot \sin \theta)$$

G 为层因子, 可理解为层的结构因子 F_0 。

用自编的求 $W(R)$ 的计算机程序, 根据该样品的定向片 X 射线衍射强度, 计算出 $W(R)$ 函数, 并绘制出相应的直接傅里叶变换图(图 2)。

图中横坐标单位为 10^{-10} m , 表示距离, 纵坐标为函数的强度, 代表距假设原点为某个距离的某种晶层出现的几率。对该样品而言, $10 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处的峰代表了伊利石(I)晶层出现的几率, $15 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处的峰代表蒙脱石(M)晶层出现的几率, 显然这就

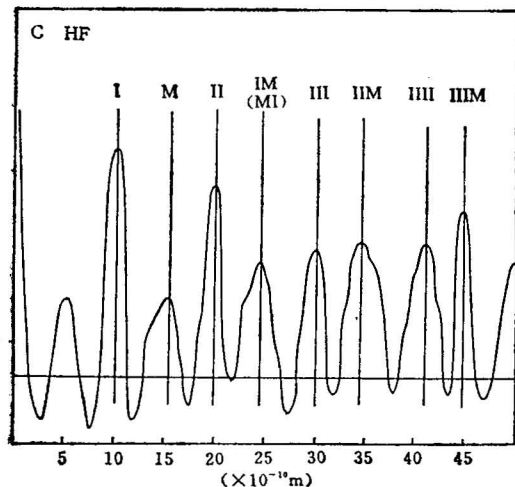


图 2 HRIS 的 MacEwan 一维直接傅里叶变换图

Fig. 2 The direct Fourier transform pattern of HRIS

给出了成分参数 P_A 及 P_B 。 $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处为 I-I 晶层组合出现的几率,即 I-I 连接概率,又如 $25 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的峰代表了 I-M 连接概率。为了使 $W(R)$ 的值标准化而成为一个概率尺度,每个峰高 H 都要归一化,其方法是乘以一个常数 K , K 值的定义为:

$$K = 1/(H_A + H_B)$$

各连接概率和峰高的关系式有:

$$P_A = h_A, \quad P_B = h_B$$

$$P_A \cdot P_{A \cdot A} = h_{A \cdot A} \text{ 即 } P_{A \cdot A} = h_{A \cdot A} / P_A, P_{A \cdot B} = 1 - P_{B \cdot A}$$

$P_A \cdot P_{A \cdot B} + P_B \cdot P_{B \cdot A} = h_{A \cdot B}$, 从而可求得 $P_{B \cdot A}, P_{B \cdot B} = 1 - P_{B \cdot A}$, 也可用其他公式求得 $P_{A \cdot B}, P_{B \cdot A}$ 等, 在此从略。

根据图 2 可计算求得:

$P_I = 0.75$, $P_M = 0.25$ (这与前面用化学方法及倒易矢量法所得结果一致)

$$P_{1.1} = 0.81, \quad P_{1.M} = 0.19$$

从图 2 还可看到, 该样品中除 II, IIM 两层型与四层型局部有序外, IIM 三层局部有序化也比较明显, 这与镁-甘油饱和后的 X 射线衍射图上的现象是一致的(图 1)。在图 1 中可看到镁-甘油饱和使得 $10.946 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的峰分裂为 $12.627 \times 10^{-10} \text{ m}$ 与 $9.69 \times 10^{-10} \text{ m}$ 两个峰, $12.627 \times 10^{-10} \text{ m}$ 主要为 IIM 型有序 ($37 \times 10^{-10} \text{ m}$ 厚)的三级衍射, 而 $9.69 \times 10^{-10} \text{ m}$ 为伊利石 ($10 \times 10^{-10} \text{ m}$) 与镁-甘油饱和 $17 \times 10^{-10} \text{ m}$ 蒙脱石的二级衍射 ($8.5 \times 10^{-10} \text{ m}$) 的合成峰。

MacEwan 方法可用于计算成分参数和晶层的连接概率,在计算机已普及的今天已可广泛应用。关于这方面的详细描述和计算机程序的基本内容,作者已另文发表。

3 晶层堆垛序列的探讨

粘土矿物一般为含水的层状铝硅酸盐。其基本结构特征是呈六方网格状的四面体片和与之相匹配的八面体片在晶胞的 a 、 b 方向无限延伸,规则重复,片与片组成构造单元层。如果是三维晶格,则在晶胞的 c 方向上也有平移周期。不规则混层粘土矿物在 a 、 b 方向虽具一般粘土矿物的平移周期,但在 c 方向则无平移周期。经研究,在特殊条件下形成的 $1/S$ 混层粘土矿物,在 c 方向具一维准晶格,本文列举的 HRIS 即为一例。下面讨论 HRIS 的一维准晶格的推导。

众所周知,迄今为止所发现的准晶体均具有敏锐的 X 射线衍射斑点(线),而不具宽化模糊的衍射带,这说明准晶体结构中存在着某种周期,但不是一般晶体所具有的简单的平移周期,而具一种准周期(quasiperiod),从对称的观点看,即具自相似性(selfsimilarity)。根据准晶体构筑原理^[3],准周期数为 1.618 者较为常见。现引入 Fibonacci 序列: F_n 为 Fibonacci 数,在该序列中, $F_0 = F_1 = 1, F_n = F_{n-1} + F_{n-2}, n \geq 2$ 。当 $n \rightarrow \infty$ 时, $F_{(n+1)}/F_n = (\sqrt{5} + 1)/2 = 1.618$ 。现假定 a, b 为两个基本单位, $a/b = 1.618$, 按 Fibonacci 序列可有以下排列:

a b a ab aba abaab abaababa abaababaabaab abaababaabaababaabaababa
abaababaabaababaabaababaabaab.....

在该序列中, a, b 出现的几率也为 1.618, 这也是一种周期性, 或称为准周期。

IIIMIIIIIMIIIMIIIIIMIIIIIMIIIMIIIIIMIIIMII

(abaababaabaababaababa)

按上述原则,当 $n \rightarrow \infty$ 时, I/S 中 I 晶层的含量是 83.96%, M 晶层的含量为 16.04%。湖北黄石 P/T 界面上的混层粘土矿物(编号 HBIS)中 I 晶层和 M 晶层的含量与之完全吻合(图 3)。另外从晶层厚度方面来看,经计算和实测得出这种产状的 I/S 单体的最小厚度约 $700 \times 10^{-10} \text{m}$ — $1500 \times 10^{-10} \text{m}$, 即 70—100 层构造单元层, 因而有可能形成以上排布的序列。

由此可见, HRIS 和 HBIS 两个具相同成因的混层粘土矿物中 I 晶层与 M 晶层在 c 轴上的堆垛均可通过 Fibonacci 序列进行推导,符合黄金中值原理。根据彭志忠提出的准晶态微粒分数维结构理论, HRIS 和 HBIS 均具一维分数维结构。另外通过对我国其他地区 P/T 界线层上的 I/S 的测定,均得到了较满意的结果^[4,5],这充分证明这类 I/S 的晶体结构具二维晶格一维准晶格。

4 结束语

I/S 混层粘土矿物是自然界分布十分广泛的一种粘土矿物。在对数千个不同成因的 I/S 样品进行定量分析后,发现极大多数 I/S 在 c 轴方向上的堆垛均是无序的, X 射线衍射峰十分宽化,不少成阶梯或拖尾状,其中 I 晶层与 S 晶层的相对含量变化很大^[5,6]。产出于 P/T 界线层的 I/S 混层粘土矿物,由于其物质来源可能是火山喷发物或宇宙尘埃^[7],是在一种高温尘埃沉降时迅速冷却的条件下形成的,具有较高的热稳定性。从图 1 可见,在加温到 360℃ 时,峰形和 d 值的变化均不明显,这与成岩型 I/S 有显著差异^[8]。其晶体结构具二维晶格一维准晶格,为一种天然产出的准晶态物质,因此对于这种矿物的研究将有助于探索自然界矿物中的准晶态物质的存在,同时也会对了解生命、粘土矿物、宇宙之间的关系提供一些新的信息。

本文的构思开始于1985年在长沙召开“第一届粘土矿物X射线会议”时,当时与彭志忠先生就矿物-准晶体等方面的问题进行了深入的讨论。在微粒分数维准晶态理论的基础上,提出在天然矿物中存在有准晶体,其晶格可为三维准晶格、二维准晶格-一维晶格及一维准晶格-二维晶格三种形式。1986年彭志忠先生过早地离开了我们,作者撰写此文以示对他的怀念,也是对他提出的微粒分数维准晶态理论的支持和补充。

参 考 文 献

- 1 陆琦. 粘土矿物X射线分析. 中国地质大学(武汉). 1984.
- 2 Brindley G W, Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London Press, 1984. 249—300.
- 3 彭志忠. 含五次对称的准晶格的推导和维粒分数维结构模型. 中国科学, 1988, (5) B辑: 541—550.
- 4 Lu Qi, Lei Xinrong, Liu Huifang. Genesis types and crystalchemical classification of irregular illite/smectite interstratified clay minerals. The 15th International Mineral Meeting, BEIJING. 1990.
- 5 陆琦, 雷新荣, 刘惠芳. 不规则伊/蒙混层粘土矿物的成因类型及晶体化学分类. 矿物学报, 1991, 11(2): 97—102.
- 6 Bailey S W. Micas. Reviews in mineralogy. 1984, 13: 495—538.
- 7 殷鸿福. 华南二叠纪-三叠纪之交的火山活动及其对生物绝灭的影响. 地质学报, 1989, 63(2): 170—178.

STUDY OF THE STACKING SEQUENCES OF A KIND OF IRREGULAR MIXED-LAYER ILLITE-SMECTITE (I/S) CLAY MINERAL—WITH A DISCUSSION OF THE EXISTENCE OF MINERALS WITH TWO- DIMENSIONAL LATTICE AND ONE- DIMENSIONAL QUASI-LATTICE

Lu Qi, Lei Xinrong and Liu Huifang

(China University of Geosciences, Hubei)

Abstract

The study of irregular mixed-layer clay minerals from the P/T boundary layer have great significance in mineralogy and stratigraphy. The authors calculated the ratio of two kind structural units by chemical analysis and X-ray reciprocal vectors analysis, and also calculated the junction probabilities of the structural unit by MacEwan direct Fourier transform. Compared with the I/S minerals from the general sedimentary rocks, this kind of I/S has some special characteristics in mineralogy and thermodynamics. It is proved that it was formed by volcanic or cosmic dust. Using quasicrystal constructing theory, the authors attempt to construct the stacking sequences of the I/S crystal layers, the results are good. It is proposed that there exists in nature the material having two-dimensional crystal lattice and one-dimensional quasicrystal lattice, which is a supplement to the theory of quasicrystal particle fractional dimension model.

Key words mixed layer illite/smectite clay minerals, P/T boundary. MacEwan direct Fourier transform. quasicrystal lattice, particle fractional dimension

作 者 简 介

陆 琦, 1942 年 6 月生。1966 年毕业于北京地质学院岩矿专业, 1981 年武汉地质学院北京研究生部研究生毕业获矿物学理学硕士学位。现为中国地质大学(武汉)副教授, 从事矿物晶体结构晶体化学, 粘土矿物学等方面的研究工作。通讯地址: 湖北武汉中国地质大学测试中心。邮政编码: 430074。