

中国科学院地质研究所

# 地質丛刊

第1号

科学出版社

# 地質叢刊

第1号

科学出版社

1956年12月·北京

本書內容提要，請參閱每篇文章前面的摘要即可。

### 地質叢刊 (第1号)

編輯者 中國科學院地質研究所

出版者 科 學 出 版 社

北京朝陽門大街 117 号

北京市書刊出版發行許可證字第 061 号

印刷者 北京新華印刷廠

總經售 新 華 書 店

1956年12月第一版

書名：0662

1956年12月第一次印刷

字數：270,000

(京) 號：1—3,468

開本：787×1092 1/16

印張：15 1/2

印製：15 1/2 插頁：2

(京) 號：1—4,070

定价：(10) 道林本 3.20 元

插頁本 2.20 元

## 目 錄

- 三水鋁礦加熱相轉變的新研究 ..... 章元龍 (1)  
高嶺石放熱反應的性質及其控制的研究 ..... 章元龍 (41)  
測定X-射線吸收系數的一個簡易方法 ..... 章元龍 (79)  
磷酸在岩礦分析及礦物鑒定上的應用 ..... 郭承基 鍾志成 (87)  
斷層面的測算 ..... 何作霖 (157)  
中國東北部地層的發育 ..... 劉鴻允 (167)  
青海東部黃河上游地質 ..... 陳慶宣 李玉龍 (209)

## **СОДЕРЖАНИЕ**

### **CONTENTS**

New investigations on the thermal reactions of gibbsite.....	Chang Yuan-lung (39)
The thermal reactions and the control of phase changes of Kaolinite .....	Chang Yuan-lung (77)
A simple device for the determination of absorption coefficient of X-rays.....	Chang Yuan-lung (86)
Применение фосфорной кислоты для анализа горных пород минералов и определения минералов.....Гуэ Чун-ги и Чжун Чжай-чэн	(154)
Determination of the fault plane .....	Ho Tso-lin (166)
Стратиграфия Северо-Восточного Китая (Дунбэй) .....	Лю Хун-юнь (199)
Geology along the upper reaches of the Huangho in Eastern Chinghai .....	C. H. Chen and Y. L. Lee (230)

1956年12月

# 三水鋁礦加熱相轉變的新研究

章 元 龍

(中國科學院地質研究所)

## 目 次

一. 緒言.....	2
二. 設備與技術.....	2
三. 标本的描述.....	4
四. 關於自然界和人工製造的三水鋁礦的幾種類型.....	5
A. 溶鋁石和三水鋁礦在自然界的共存問題	
B. 廉鋁礦的兩種類型	
五. 三水鋁礦和溶鋁石在空氣中、在熱液中和在靜壓下的脫水和相轉變.....	11
A. 热液脫水	
B. 在空氣中脫水	
C. 在靜壓強下脫水	
六. 真空預熱對於三水鋁礦和溶鋁石高溫相轉變和冷卻後再水合的影響.....	19
A. 真空預熱對於三水鋁礦高溫相轉變的影響	
B. 真空預熱後三水鋁礦和溶鋁石的再水合現象	
C. 從三水鋁礦經真空預熱後在結晶構造上的轉變解釋高溫放熱和再水合作用的現象	
七. 對於 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系統的相變化前人實驗結果的綜述和意見.....	33
八. 結論.....	37

### 關於本文所用的幾個礦物名詞和插圖編號的說明：

1. 本文涉及的若干礦物名詞中有一些未曾採用前中國科學院編譯局所編訂的(1954年12月版)，而採用了著者自己所提出的。茲表列如下：

原 訂 名	本文採用名	英 文 名	分 子 式
水鋁礦(或勃姆鋁礦)	薄水鋁礦	boehmite	$\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
水鋁石	單水鋁礦	diaspore	$\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
——	溶鋁石	bayerite	$\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$
敘永石	多水高嶺石	halloysite	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$
蒙脫石(蒙德土,高嶺石)	蒙脫石	montmorillonite	$\text{Al}_4(\text{Mg})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8\cdot x\text{H}_2\text{O}$

2. 本文插圖的編號分兩個系統，第一個是按 A, B, C, D……為序排列的，凡非本文直接實驗所得的插圖和有關結構構造的構想圖均屬於此系統。第二個主要是本文實驗所得的差熱曲線，系按本文節目次序排列的。除第4節所述的實驗者按 4A, 4B, 4C……為排列序外，其他各曲線均以節號居前，目次之，然后再按 1, 2, 3 編號。如：5, B, 1 系指第5節 B 目第1圖。

實驗參加者：尹樹森、林卓然。

## 摘 要

从實驗礦物學上久經研究但至今存疑的三水鋁礦加熱相轉變問題里，本文分析了以往結論分歧的原因，并在新的控制條件下獲得了一系列的新的實驗結果。充分地表現X-射綫粉晶繞射譜和差熱分析的有機的聯合應用在相分析上起着極為有效的作用。本文總結了前人實驗，并與本文實驗結果和我國若干自然情況相結合廣泛地討論了水鋁氧礦物在自然界形成及轉變的可能程序，包括渾鋁石在自然界的存在問題和單水鋁礦在我國的大量形成問題。除發現工廠制三水鋁礦于真空中預熱脫水后之再水合現象外，并證明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶化速度和相應的放熱反應的強度是可以由三水鋁礦在真空中脫水而顯著增高的。這一發現為爭執已久的高嶺石高溫放熱反應成因問題開辟了解決的途徑。本文從晶体構造的可能變化及其與晶格能的關係上，對所發現的新現象作了初步的解釋。

## 一. 緒 言

三水鋁礦加熱相變化乃是實驗礦物學上的一个久經研究的問題。為了解決若干存疑之點並從而獲得新的啟示，我們必須在新的控制條件下進行實驗。並且有必要重複舊的實驗以探尋以往許多研究結果相互分歧的原因。

在上述目的之下，對於自然界所產和人工制備的三水鋁礦在空气中、在熱液中、在靜壓強下，特別是在真空中預熱脫水的效應進行了比較研究。研究對象包括這些預熱過的標本的再水合性能，以及重新加熱時所表現的熱反應等和相應的相變化等。並且進一步試從結晶構造上的可能變化及其與晶格能的關係上對所發現的新現象作了初步的解釋。

實驗證明， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶化速度和相應的放熱反應的強度是可以由三水鋁礦在真空中脫水而顯著提高的，這一發現為爭執已久的高嶺石高溫放熱反應成因問題開辟了解決的途徑，同時也喚起我們注意到礦物脫水時的邊界條件對於以後加熱相轉變的程序和速度的影響，是非常值得進一步研究的問題。

於綜述前人對於 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系統在熱液條件下以及在空气中脫水的相平衡實驗研究成果後，作者提出了根據本實驗的修正意見，並結合我國若干實際情況廣泛地討論了水鋁氧礦物在自然界形成及轉變的可能程序。關於單水鋁礦的成因問題不是本文的重點，所涉及的實驗根據有些雖然並非直接經驗所得，但有充分理由認為可信。至於地質情況則有待於深切研究，所論僅供地質學者參考。

依據相當程度的實証，推論渾鋁石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ )在三水鋁礦中可能少量存在。對於膠鋁氧的可能類型問題也進行了一些實驗。

## 二. 設備與技術

由於熱液條件已經多人充分的研究，且結果漸趨一致。本文僅重複低溫範圍內少

數實驗，所用設備至為簡單。熱液彈如尋常所用者，以鋼制成，螺旋蓋與彈體間墊以紫銅襯板以保氣密，其容量為 12 厘升。于加熱前將彈局部充以水以獲致所需之壓強。于 70%，35% 和 22.2% 充以水時，溫度與壓強之關係，各根據奈溫伯和布路門德（Von Nieuwenburg, Blumendal 1932）諾爾（Noll 1936）和佛利曼（Fred Foreman 1929）所提供之數據綜合之，繪于圖 A.。

以粒度小於 60 索目的標本裹在鋁頁中分為兩包，其一置熱液彈內，另一置小坩堝中，二者同置于自動調節着的馬弗爐內，以便于共同加熱后可做效應上的比較。

若干脫水實驗曾在靜壓強下進行。為壓標本，使用一套簡單的活塞和厚壁鋼管，以小電爐包圍鋼管以便加熱。在疊于上方的活塞中央鑽一（內徑 7 毫米）孔以容熱電偶以測定溫度，並可放置一份不加壓強的標本。活塞之橫斷面積為一平方英寸，利用一個帶壓強表的 20000 磅的油壓機以達致所需之壓強。

在真空中的熱處理是在一個自動調節的具管形熱腔（4 厘米內徑 × 30 厘米長）的電爐內進行的。在其中央插入一個石英管以緩沖爐溫。管（2 厘米內徑 × 99 厘米長）具足夠的長度使兩端不致過熱，以便用軟臘密封。石英管之一端通過橡皮管接于高效率的抽氣機上。測定爐溫之熱電偶經接線柱通過橡皮塞封入石英管之一端內。電爐取水平裝置。

在真空熱處理和若干次空气中熱處理時，標本均系包于鋁頁中，亦曾一度採用特制之標本保持器系于直徑 16 厘米，長 17 厘米之不銹鋼柱中鑽一孔（11 厘米內徑 × 15 厘米深）而成。以蓋閉之但易漏氣，僅使粉不外溢為度。此式標本保持器經試用后知不利真空實驗，一切新效果均將因標本坐之不適當而不可得。

在實驗工作中充分的利用了差熱分析法，不僅用以研究原始標本熱反應，而且也用以表現原標本于經過各種脫水實驗；包括熱液條件下的處理，和經過真空預熱處理等所

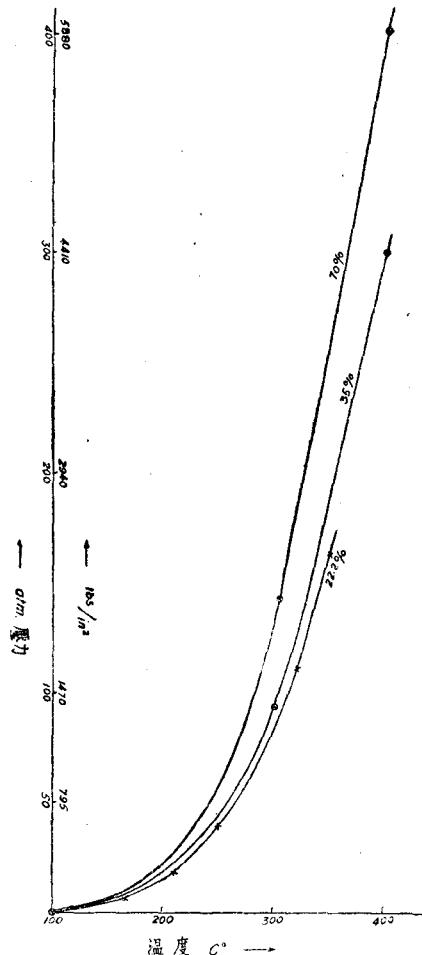


圖 A 热液彈中在不同充水百分率下溫度與壓強之關係

經歷的变化。該仪器系完全自動的光学記錄式，并能于一次实验分析兩份标本，因此，極便于兩者之比較。（該仪的初步設計和实验載“科学通報”，1953年8月号，后来的改進曾于1955年初1月1日“光明日报”所報導。）

由于差热分析法对于三水鋁礦，沸鋁石和活性的 $\gamma$ -鋁氧之鑒定非常灵敏，但对于薄水鋁礦和單水鋁礦的鑒別上可靠性較差，在相变化的研究上必須与X射綫粉晶繞射法相配合。如此則  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  系統內以及所有各相均將得到明确的鑒定。有一系列的粉晶照相是用出自鈷靶經過鐵濾膜的X-射綫攝取的，此外凡不含鐵的标本均曾用出自銅靶經過鎳濾膜的X-射綫攝譜。含量較少的各相的最后鑒定是在設法除去含量最多的主相以后才明确的。特別是沸鋁石的鑒定是在主相和該相失水后，而該相又独自达到了高度的再水合状态，才明确不疑的。

### 三. 标本的描述

所研究的标本有三个曾为地質部南京陈列館所藏，各采自云南、福建，和一个未証实的產地。北京地質学院贈送了一塊云南的标本。此外，某治鋁厂贈送了兩份用拜尔法所得的三水鋁礦人工制品，其一是該厂实验室制的，另一是工厂制的，本实验直接証明工厂制品含沸鋁石、并推測实验室制品含沸鋁石之量較多。該工厂制的标本有一特征，即在差热曲線上表現一个很尖銳的低温( $125^{\circ}\text{C}$ )脱水吸热峰，这是由于粒度細小达4—5微米的約占40—50%所致。其他尚有兩种自制的膠体标本將專章討論之。在所得标本中以未經証实產地的标本在成份上为最純(本文所謂“自然界标本”即以此为

表1 數个三水鋁矿标本的化学分析

化 学 成 分 产 地	云 南		福 建	未 証 实
	紅 色 部 分	白 色 部 分		
$\text{SiO}_2$	0.30	0.31	5.43	0.49
$\text{Al}_2\text{O}_3$	59.03	43.76	42.36	59.96
FeO				3.11
$\text{Fe}_2\text{O}_4$	12.39	22.27	24.15	0.84
$\text{TiO}_2$	2.81	3.56		
$\text{Mn}_2\text{O}_4$	0.28	0.49		1.37
CaO			痕 迹	
MgO	痕 迹	痕 迹	痕 迹	0.01
$\text{SO}_3$	0.43	0.62		
$\text{H}_2\text{O}^{(-)}$	0.58	0.20	0.13	0.97
燒失量	24.84	27.93	27.68	34.46
总量	100.66	99.34	99.75	99.34

代表)具豆狀結構，所含顆粒呈紫色，X-射線繞射譜證明其為菱鐵礦。福建標本屬紅土型，含赤鐵礦，後來推論可能含拜鋁石。地質學院所贈的雲南標本赤白兩色相滲，內含若干有機質，系由差熱曲線指示出來，經雙氧水處理可以完全除去。

據將三水鋁礦除去以後之X-射線分析，並據與已知成分之三水鋁礦和薄水鋁礦人工混合標本之對比，直接證明上述各人工標本皆含少量的但相當顯著的薄水鋁礦，就差熱曲線推測各自然界的標本內的薄水鋁礦含量皆甚少；大約不到5%。另一個得自南京陳列館的雲南標本則含少量高嶺石。所有大量或小量存在的成分都將於下節由差熱曲線表示出來。自然界的標本的化學分析百分數如表1所示（該項分析工作系由本所化學分析研究室侯瑛同志所做）：

#### 四. 關於自然界和人工製造的三水鋁氧化物的幾種類型

本節的內容可以說是上節“標本的描述”的補充資料，作者準備比較深入一步地討論若干有關三水鋁礦的問題，特別是在自然界是否有拜鋁石存在的問題。我們知道，如果包括自然界所產和人工所製三水型鋁氧化物當有如下數種類型：

成 分	結 晶 相		非 結 晶 相
	$\alpha$ -相	$\gamma$ -相	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(拜 鋁 石)	三 水 鋁 矿	膠鋁礦，氫氧化鋁溶膠類

膠鋁礦是一個意義含混的名稱。是否一定是三水型還有問題，當然也應該有三水型的。本節的主要目的雖然僅是要研究拜鋁石在自然界是否可與三水鋁礦伴存的問題。為了解決這一問題，同時也研究了實驗室製造膠狀鋁氧化物的可能類型；有一種在加熱分解的性質上看來是屬於三水型的，另一種在含水量上看來雖然也似乎是三水型的，不過經過進一步研究的結果知道是一水型的沉淀的薄水鋁石帶着二分子的吸着水。茲將所要討論的問題分述如下：

##### A. 拜鋁石和三水鋁礦在自然界的共存問題

自然界沒有“游離”狀態的拜鋁石和 $\gamma$ -鋁氧化物，似乎是理所當然的。但有不少研究者認為，在自然界還沒有發現過拜鋁石則未免言之過甚。茲將利浦曼 (Friedrich Lippmann, 1952)對於這個問題的敘述重複在下面，其內容對於本文是有用的。

“拜鋁石”、三水鋁礦 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、薄水鋁礦和單水鋁礦 ( $\text{AlOOH}$ ) 的失水都可以通過強烈的吸熱效應來辨認。在自然界尚未發現的拜鋁石是在近  $250^\circ$  失水的，三水鋁礦的吸熱峯頂在  $320^\circ$ 。由於反應進行時扫描如此遙遠而又顯著，以致當三水鋁礦僅有少量存在時也能在差熱曲線上明確辨認出來。薄水鋁礦在  $450^\circ$

和 550° 之間失水，但其峯頂位置約在 500°。至于單水鋁礦的吸熱峯範圍則稍高一些，約在 480—600° 之間。此二礦物在差熱曲線上頗為近似難于分曉。鋁-氫氧化物的簡易鑑定對於鋁土礦和熱帶泥質之研究具有重大意義。

在這裡，利浦曼和有些位研究者和礦物學書籍的著者們一樣認為湃鋁石在自然界尚未發現，他綜合的報導了湃鋁石、三水鋁礦、薄水鋁礦和單水鋁礦在差熱曲線上的特徵。至于所述的一些反應峰的確切位置，則應該是有賴於個別的鋁-氫氧化物作為標本而稍稍有所不同的，和所使用的儀器以及加熱的速度也都有一些關係。在他的報告中，湃鋁石、三水鋁礦和薄水鋁礦在一個實驗室製造的標本中的共存情況是用差熱曲線表現出來了（圖 4, K）。值得注意的是它的形式和我國福建漳浦所產的天然三水鋁礦的差熱曲線几乎完全一致（圖 4, B）。

湃鋁石的失水溫度較三水鋁礦為稍低，這一事實也同樣可以由靜待的脫水實驗如弗萊克和思飛倫（Fricke, Severin, 1932）所做的等溫脫水曲線（圖 B）所示者來證明。

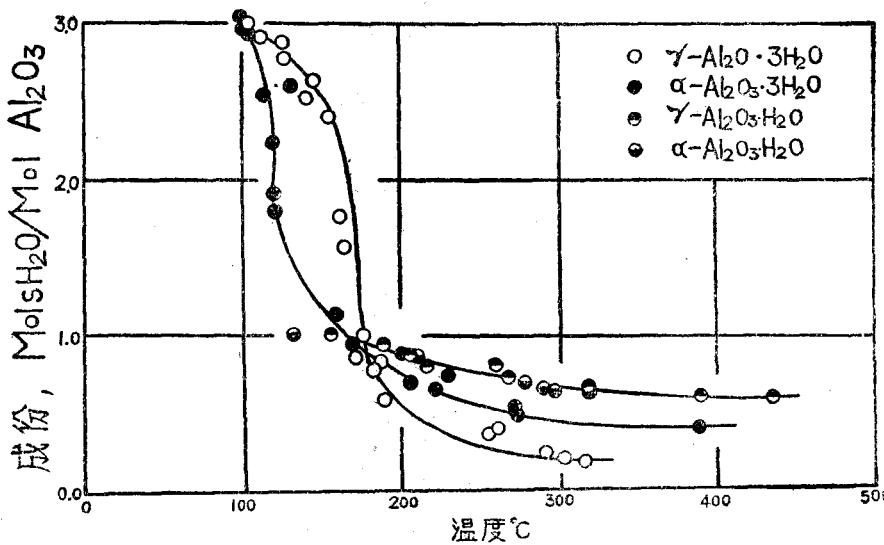


圖 B  $\alpha$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\alpha$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的等溫脫水曲線  
(據 Fricke 和 Severin)

在工廠制的標本中那設想是湃鋁石的少量存在的相，終於由 X-射線的繞射譜得到了証實。這並不是直接了當地從原標本的 X-射線粉晶繞射譜可以看得出來的，而是經過了一系列的脫水和再水合作用之後，湃鋁石的含量遠遠超過了三水鋁礦的含量才得顯示出來。詳細情況將於本文的第 6 節 B 加以說明。

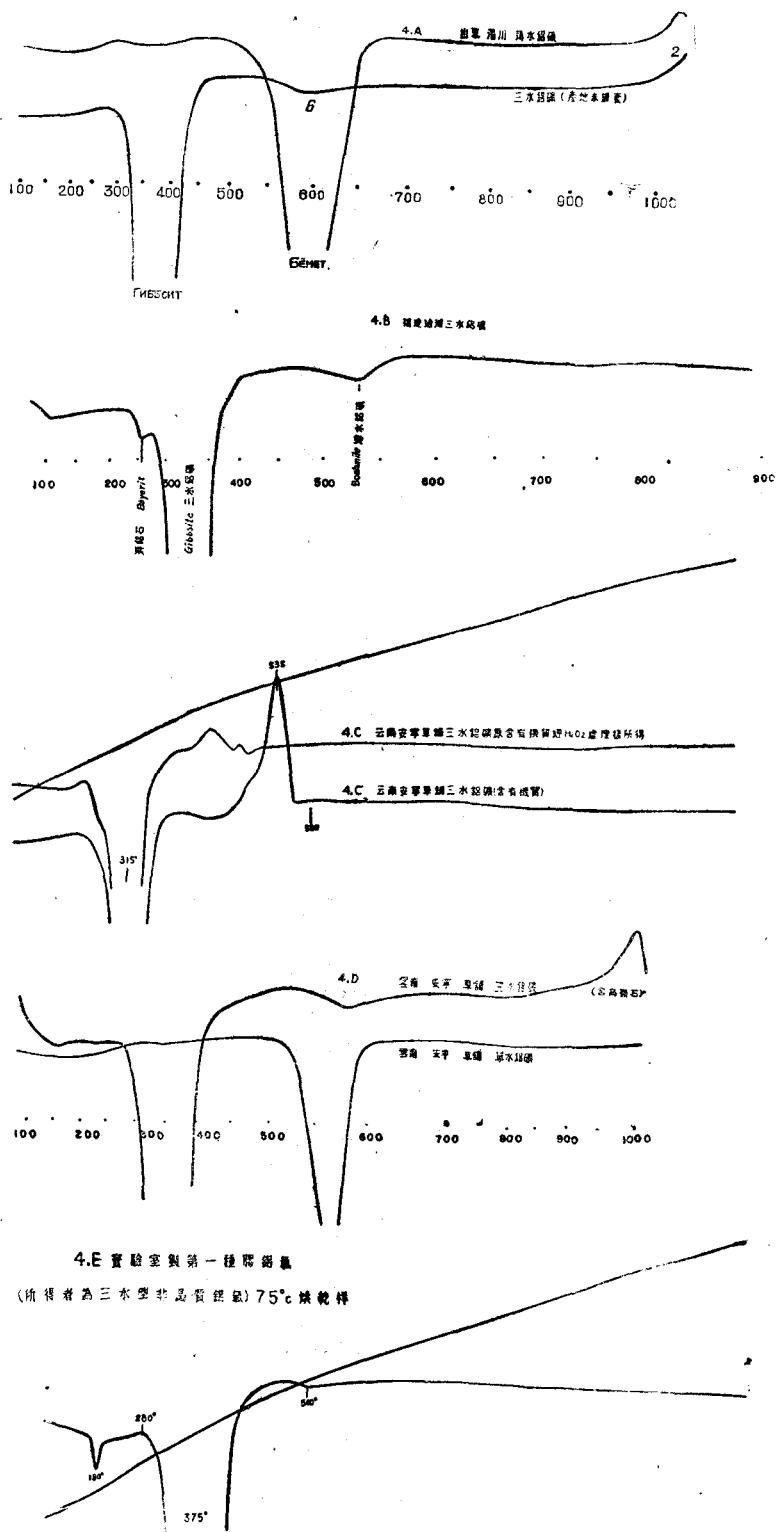
因此可以相信，凡三水鋁礦內含有少量湃鋁石者，其差熱曲線必具小吸熱峰。但反過來說，就不能輕易承認，凡三水鋁礦的差熱曲線具有同样的小附峰者必含有少量的湃

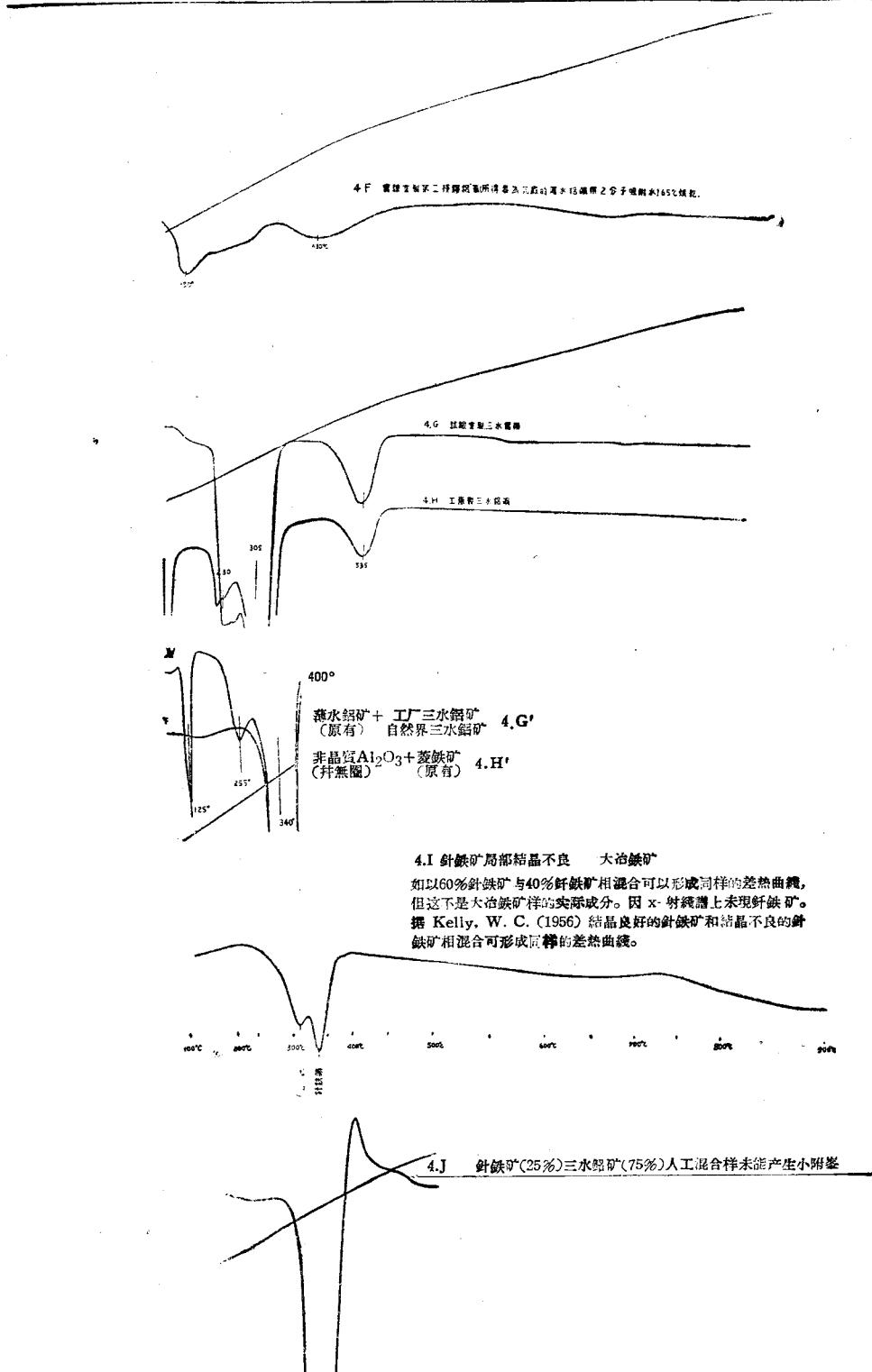
鋁石。因為應該考慮到是不是可能有別的礦物如纖鐵礦或針鐵礦或者鋁土礦中別的相如膠鋁礦，或結晶程度不良的三水鋁礦也會產生同样的小附峰。基於這樣的認識，經與有相當理由可以提出的和現有的關於小放熱峰的他種解釋和一切可以設想的其他可能性相比較，我們認為應該相信所有產在自然界的三水鋁礦標本，凡在差熱曲線上具有這個先到的小吸熱附峰的都同樣是由於含湃鋁石所致。

設如差熱曲線上的小附峰果然代表湃鋁石，那麼福建三水鋁礦中所含的湃鋁石較工場制標本所含之量更少，自然不能利用X-射線直接看出湃鋁石的存在。我們嘗試以25%針鐵礦與75%的純三水鋁礦相混合，並沒有產生出任何小吸熱峰來。也就是說針鐵礦的吸熱峰被包括在三水鋁礦的峰之內了（圖4,J）。因此，可以斷定福建三水鋁礦的差熱曲線上的小附峰並非由針鐵礦摻入所致（實際上福建的三水鋁礦含有赤鐵礦並無針鐵礦和纖鐵礦）。

巴斯克和達維斯（Pask, Davies, 1945）曾把这个領先到來的小吸熱峰歸結於膠鋁礦的存在，但這個解釋似乎是不對的。我們並不是否定膠鋁礦也有在三水鋁礦內共存的可能性。我們在實驗室所制的兩種鋁氧溶膠中之一曾經X-射線證明其為非晶質或膠質，但其差熱曲線實與三水鋁礦無異。如果認為人造膠鋁氧和膠鋁礦的熱反應相同，就不能推論膠鋁礦的放熱峰能特別提前至與所研究的小峰相合。膠狀鋁氧尚且不能形成提前的放熱峰，可見結晶不良的三水鋁礦也更不能成顯著形提前的放熱峰。人造膠狀鋁氧的兩種類型將於下節詳述之。所謂自然界的膠鋁礦于達納礦物學大系中曾約略一提，其熱效應究竟如何尚無直接資料可征，但膠鋁礦也不是一個穩定的相則是可以想像的。

在自然界的三水鋁礦中倘不含湃鋁石則已，如果含有湃鋁石，那麼由於三水鋁礦主體所產生的吸熱峰和由於湃鋁石所產生吸熱峰的面積之比雖然不一定是，但往往是非常近似某一定比例或者小於這個比例，是一非常值得注意的事實。似乎可以這樣想，介於穩定的湃鋁石變化到與三水鋁礦成一定範圍的比例時，便被與之密切混合在一起的三水鋁礦主相所“凍結”，延滯了變化的進行。因此，這一階段被發現的機會也就較多。在中國產的三水鋁礦中，福建的三水鋁礦中三水鋁礦和湃鋁石之比即近于一定的最常遇到的比值，而雲南含有機質的一種三水鋁礦和湃鋁石之比就小於這個比值。在許多國外產的三水鋁礦中，含一定比量的湃鋁石這一事實之非常習見（但迄未被國外學者所確認），至於何等程度，頗可以從諾頓（Norton F. H. 1952）所發表的“三水鋁礦”的差熱曲線示意圖窺見一般（圖4,Q）。他竟把小附峰當作經常存在的一部分，按他所畫，小峰高度當主峰高度的六分之一，習見情形却是如此。至於這個小峰有何特殊意義，則未加解釋。再者，費道替夫（Феодотьев, К. М. 1939）著文稱此小吸熱反應峰經常出現於自





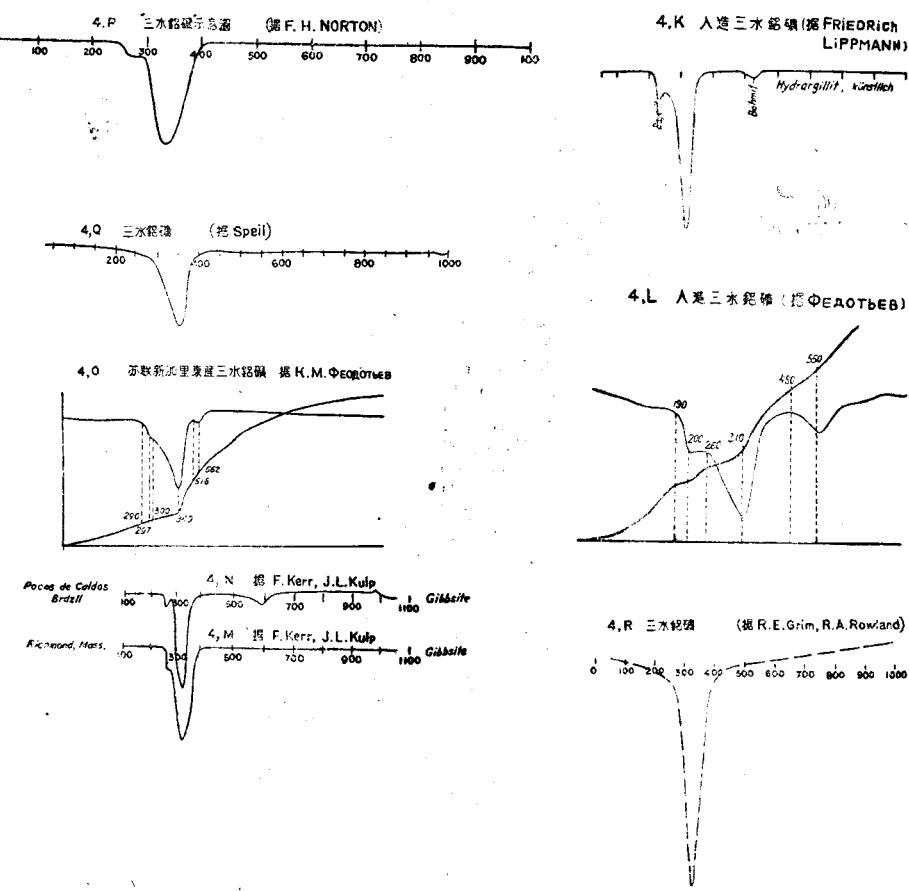


圖 4 自然界和人工製造的三水鋁礦和沸鋁石及與之共存的薄水鋁礦  
(包括國外標本)和實驗室製膠鋁氧兩種

然界的三水鋁礦差熱曲綫中(如圖 4.O 所示), 但也同未加以解釋。如果認為所有的三水鋁礦都有小附峰, 那顯然是不對的; 比如未明確其產地的標本就沒有這個小附峰(圖 4.A.2.)。但小附峰是由沸鋁石之失水而產生應該是可以相信的了。

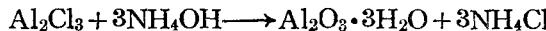
薄水鋁礦也是常常和三水鋁礦共存的一個少量的相。有些三水鋁礦含有高嶺石和薄水鋁礦, 含高嶺石的三水鋁礦內有沒有薄水鋁礦, 僅憑差熱分析也不易分曉, 因為吸熱峰可能重合在一起。在國外實驗室所做的差熱曲綫中, 美國來錫蒙特, 麻省(Richmond, Mass., U. S. A.)所產生的標本, 經克爾和庫爾普(Kerr, P. F., Kulp, J. L., 1948)分析的圖 4M, 就可用來說明——有些三水鋁礦中含有一些沸鋁石, 但不含薄水鋁礦的一例。此外斯波爾(Speil, 1945)和吉爾姆與羅蘭德(Grim, R. E. Rowland, R. A. 1944)都曾經發表過僅具一個吸熱峰的純三水鋁礦的差熱曲綫(圖 4.Q 和 4.R)。第四節B 中將指出, 當三水鋁礦在空氣中加熱雖然時間延長, 也不能行成薄水鋁礦。本節所指出的

一些差熱曲線已經說明進行差熱分析時在空气中加熱不能使三水鋁礦變為薄水鋁礦，而只能轉變到 $\gamma$ -鋁氧。

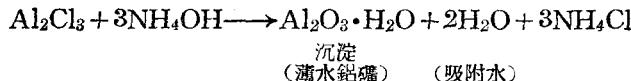
### B. 膠鋁氧的兩種類型

由可溶性的鋁鹽加氨水可以得到兩種類型的膠鋁氧：

在一種情況下，得到一種非晶質的膠狀體几乎不能顯示X-射線的繞射譜（樣本是在70°烘干的，由於沒有十分洗淨，尚有若干NH<sub>4</sub>Cl的綫條出現。），其差熱曲線（圖4，E）是和三水鋁礦的完全一致，這一點上文已經說過了。根據熱效應來看，這一膠體應該屬於三水鋁型的鋁氧，不過是非晶質體。在製造過程中所起的反應如下：



在另一種情況下，沉淀出來的是薄水鋁礦，但因顆粒極微，以致其X-射線繞射譜綫條呈泛粗現象，其差熱曲線（圖4，F）示富含吸附水的情形。反應式宜改為：



據羅克思培（Rooksby, H. P. 1951）報導，薄水鋁礦也是膠狀鋁氧中的主要成分。這樣沉淀出來的薄水鋁礦經過漫長的時效作用，結果往往是形成若干份量的湃鋁石和三水鋁礦，而並不是使生來極微小的晶粒有任何顯著的增長。

如果事實果然如此，也就是說如果羅克思培沒有忽略第一種膠鋁氧的可能產生，而沒有把上述第一種膠鋁氧誤認為第二種的話（二型的沉淀條件不易區別，很有可能引起誤會），那麼這正是表現了吸附水漸漸轉變為晶格間(OH)組或稱結晶水的一個已知的實例。不過按熱效應和分子式看起來，第一種膠狀鋁氧似乎應該更容易轉變為三水鋁礦和湃鋁石。羅克思培指出：沉淀出來的薄水鋁礦，在室溫下形成三水鋁礦是需要相當漫長的時間的。

菲克羅娃（Викулова, М. Ф. 1952）把利凡多（Левендо Е. П.）以曲頸瓶封存於實驗室條件下經歷了十年的膠鋁氧沉淀中所得的再結晶產物加以電子顯微鏡的觀察，知道除掉六方形的三水鋁礦小晶體之外，殘余的非晶質膠體依然存在着。可見要等到更完全的晶化，還要通過更漫長的時間。可惜的是他們的實驗並沒有提及究竟是從那一種膠鋁氧開始沉淀的，也沒有提到湃鋁石是否存在。

### 五. 三水鋁礦和湃鋁石在空气中、在熱液中和在靜壓強下的脫水和相轉變

布拉格（Bragg W. L., 1937）在其所著的“礦物的原子構造”一書中說：“三水鋁礦

脫水成薄水鋁礦而此轉為  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 乃  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之一型具尖晶石型構造。”这样簡單的說法为一般的和权威的礦物学書籍所采用, 包括別杰赫金(Бетехтин А. Г. 1950)的著作‘礦物学’在內。在有些对于这一点叙述得更詳細的書中, 并提出三水鋁礦——薄水鋁礦的轉变温度为  $150^{\circ}\text{C}$ , 由于一般叙述頗少涉及進行如此順序的轉变时所处的环境究竟如何, 致使許多讀者以为三水鋁礦在平常条件下, 在空气中热到  $150^{\circ}\text{C}$ , 就可以直接了当地即使是較緩慢地变成薄水鋁礦了。但事实并不这样。

密爾根 (Milligan C. H. 1922) 以一人造的三水鋁礦标本在含有已知分量的水蒸气的一股自由空气流中進行脫水实验, 以所得到的等温脫水曲綫看來, 所用的标本肯定 是三水型的鋁礦, 但是关于形成任何單水型鋁礦的一点指示也沒有得到。密爾根的实验虽早在 1922 年完成, 所得結果相当正确。

魏斯尔和密爾根 (Weiser, Milligan) 从 1932 年到 1934 年間对于这个問題在觀点上的改变可引罗克思培 (Rooksby, H. P. 1951) 的綜述來說明:

“魏斯尔和密爾根 (1922) 起初認為他們的实验結果表現 X-射綫所認識到的結晶成分是無水鋁氧, 并称之为‘待尔他型’ (Delta form)。后来由于分析了别的标本 (1934), 他們放弃了这个解釋, 并且‘正确’地鑒定了从三水型鋁氧導來的結晶成分为薄水鋁礦, 因此应当是一水型鋁礦中的一种。”罗克斯培進一步說: “如上所述, 三水鋁礦和渾鋁石在空气中于  $150^{\circ}\text{C}$  热处理產物中含有薄水鋁礦, 但如此所得者与由热液条件下所形成的薄水鋁礦所不同者在于与無水的  $\gamma\text{-鋁氧}$ 相混合”。

審慎地看來, 这个問題不能就認為是已經解決了。因为事实可能这样, 魏斯尔和密爾根在 1932 年所用的三水鋁礦原來就不含薄水鋁礦, 而在 1934 年所用者原來就含有薄水鋁礦, 或者含量多少有所不同。

特尔坦 (Tertian 1950) 用一种緩慢加热的方法使一个大的三水鋁礦單晶脫水, 据称得到了在效果上相当于單晶的  $\gamma\text{-鋁氧}$ 晶体。他認為所得到的是由脫水后形成的許多小晶体共同保持着原來三水鋁礦單晶固有的方向, 自然組合起來一个复晶, 因此攝得了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  單晶所应有的劳厄照像。特尔坦并未提到薄水鋁礦在兩相中間會否形成。如果該單晶的任何一部份曾經渡过一个中間階段——薄水鋁礦的話, 似乎是不應該被特尔坦所完全忽視的。至于他所指出的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小晶群的排列方式是否正确、則又当別論。

在另一方面, 司且普等 (Stumpf, H. C., Russel, A. S., Newsome, J. W. & Tucker, C. M., 1950.), 阿漢技赫 (Achenbach, 1931) 都采取了另一極端的觀点, 認为三水鋁礦 (人工标本) 在干燥空气中加热时于第一階段轉变为薄水鋁礦。

弗利克 (Frike, 1944) 総述了較早期关于  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  系統的研究, 主要包括在大