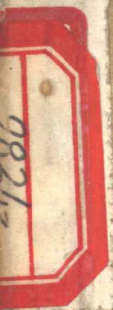


黏土礦物的色劑研究法 及其在沉積岩石學中的應用

維捷涅耶娃 維庫洛娃 著

地質出版社



黏土礦物的色劑研究法 及其在沉積岩石學中的應用

維捷涅耶娃 維庫洛娃著

地質出版社

1955•北京

本書係根據蘇聯國立地質書籍出版社 (Госгеоиздат) 1952年於莫斯科出版的“黏土礦物的色劑研究法及其在沉積岩石學中的應用”(Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей и его применение в литологии) 一書譯出。著者為蘇聯維捷涅耶娃(Н.Е. Веденёва)和維庫洛娃(М.Ф. Видулова)。

本書分兩部分。第一部分敘述應用有機色劑——亞甲基藍、2,4-二氨基(代)偶氮苯及二氨基聯苯測定黏土底礦物類型的方法;第二部分敘述該法在沉積岩層分析中的意義和適用於野外的簡化方案。黏土礦物原料在國家工業建設中具有重大的意義,但研究的方法大都繁複、昂貴而且不完善,本書介紹的方法正可消除上述這些缺點,而且,除了黏土底礦物類型外,還能測出許多種礦物雜質。本書可作從事研究黏土的工作者的野外工作指南。

本書由楊正華同志翻譯,地質部編譯出版室張予廉同志校訂。

黏土礦物的色劑研究法

書號0122

及其在沉積岩石學中的應用

35千字

著者	維捷涅耶娃	維庫洛娃
譯者	楊正華	
出版者	地質出版社	

北京安定門外六鋪炕

北京市書刊出版業營業登記證出字第壹壹號

發行者	新華書店
印刷者	北京市印刷一廠

北京西便門南大街一號

印數(京)1—5000冊

一九五五年一月北京第一版

定價3800元

一九五五年一月第一次印刷

開本31' × 43' 1/2

1 1/2印張

黏土礦物的色劑研究法 及其在沉積岩石學中的應用

維捷涅耶娃 維庫洛娃著

地質出版社

1955•北京

本書係根據蘇聯國立地質書籍出版社 (Госгеоиздат) 1952年於莫斯科出版的“黏土礦物的色劑研究法及其在沉積岩石學中的應用”(Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей и его применение в литологии) 一書譯出。著者爲蘇聯維捷涅耶娃 (Н.Е. Веденеева) 和維庫洛娃 (М.Ф. Видулова)。

本書分兩部分。第一部分敘述應用有機色劑——亞甲基藍、2,4-二氨基(代)偶氮苯及二氨基聯苯測定黏土底礦物類型的方法；第二部分敘述該法在沉積岩層分析中的意義和適用於野外的簡化方案。黏土礦物原料在國家工業建設中具有重大的意義，但研究的方法大都繁複、昂貴而且不完善，本書介紹的方法正可消除上述這些缺點，而且，除了黏土底礦物類型外，還能測出許多種礦物雜質。本書可作從事研究黏土的工作者的野外工作指南。

本書由楊正華同志翻譯，地質部編譯出版室張予康同志校訂。

黏土礦物的色劑研究法

書號0122

及其在沉積岩石學中的應用

35千字

著	者	維捷涅耶娃	維庫洛娃
譯	者	楊	正華
出	版	地質出版社	

北京安定門外六鋪炕

北京市書刊出版業營業登記證出字第零伍零號

發	行	者	新華書店
印	刷	者	北京市印刷一廠

北京西便門南大街一號

印數(京)1—5000冊

一九五五年一月北京第一版

定價3800元

一九五五年一月第一次印刷

開本31'×43'½

16印張

目 錄

原 序

維捷涅耶娃著	應用有機色劑測定黏土底礦物類型的新方法.....	5
	方法的原理	5
	試劑及使用這些試劑的工作方法	15
	結論	26
	參考文獻	27
維庫洛娃著	應用有機色劑使黏土着色的方法及其在沉積岩層分析中的意義.....	29
	黏土礦物和黏土底礦物類型的一般概念	29
	色劑法在岩性研究中的應用	39
	斷面分析	43
	染色結果的解釋	43
	結論	51
	參考文獻	53

原 序

由於沉積岩研究的發展，黏土底礦物成分的研究目前在滿足國民經濟各方面的需求上，具有了現實的意義。

過去幾年來，這種研究曾由於研究黏土礦物的困難而未能展開，如黏土礦物的分散度極大，以及在測定它們時必須用常常是繁複而昂貴的方法。所謂黏土礦物，就是組成黏土質岩和決定它們性質的主要物質。

在最近幾年中，曾提出過若干種研究沉積岩黏土礦物的新方法，這種新方法能使我們按着特種黏土礦物而來確定黏土質岩的礦物類型。在這些方法中，值得特別重視的是由維捷涅耶娃（Н.Е. Веденеева）（蘇聯科學院結晶研究所）所提出的使用有機色劑測定黏土礦物的方法。維庫洛娃（М.Ф. Викулова）（全蘇地質研究所）根據電子顯微鏡和其他方法所得的資料，把上述方法詳細地修改成了可以應用到野外條件下的簡化方案。

作者們曾在地質部全蘇礦物岩石化驗室工作人員會議上作過關於這些方法的報告，並向與會者作了實地操作表演。

出版這本小冊子的目的，是希望這個方法能够更廣泛地應用到各地質局、托拉斯、勘探隊及地質隊的實際工作中去。

蘇聯地質部技術管理局局長

波斯特諾夫

維捷涅耶娃

應用有機色劑測定黏土底 礦物類型的新方法

方法的原理

由於蘇聯國民經濟的蓬勃發展，迫切地需要一些技術簡便的研究礦物原料的方法，特別是能很快地知道黏土的礦物組成的方法。在野外條件下，這一方面的某些指示尤為重要。另一方面，由於黏土礦物是一種需要綜合研究的物質，所以，除了發展和改進已有的各種方法外，還必須創造新的方法。

色劑法就是在這些要求下成長和發展起來的，其目的也就是要儘可能地滿足這些要求。這個方法原則上是新的〔文獻2, 4, 5〕，無論在蘇聯，或者在其他國家，都未曾有過類似於此的方法。這個方法所根據的現象和陽離子交換現象近似，但由於這些現象不是在無機陽離子，而是在構造複雜的有機陽離子，首先是在色劑的有色陽離子方面發現的，所以，在這一方面的研究家過去都把它們忽略了。這些現象的造成，是由於黏土微粒能把有機色劑的陽離子^①（及一般的有機陽離子）結合到它的表面上去。這種結合的牢固程度是不相同的，它是各該礦物的一種特性。這個方法並不是指靠於單位面積上所結合的陽離子數量（即不靠吸附容量），而是指靠於結合陽離子的這些區域（所謂的表面“活性中心”）的性質。在一定的實驗條件下（例如在水介質中或在樣品的乾燥狀態下），這種性質可用活性中心

① 陽離子有色而陰離子無色的色劑稱為鹼性色劑；陰離子有色的色劑，稱為酸性色劑。

和色劑陽離子所成之靜電鍵的牢固度來表示。活性中心的性質和黏土礦物的晶格構造有着十分密切的關係，晶格構造決定了雜晶表面負電荷的多寡和分佈情形。

這個方法的操作很為簡單。將色劑的水溶液，或者本身雖無色但能把某些黏土礦物染上顏色的鹽酸二氨基聯苯的水溶液，注入盛粉末狀黏土樣品的試管中，或注入由黏土樣品配成的懸浮體中。分子構造複雜的各種色劑的陽離子在行為上的個別不同點，使得我們有可能用各種方法來測定這些陽離子和黏土微粒表面所成鍵的牢固度。測定時可利用如下這些特徵：是否有被某種色劑染色的性能、所得顏色的強度、色劑的吸着是否完全、被吸附的陽離子的表面轉移現象、着色樣品的顏色以及乾燥時的顏色變動等等。

研究被吸附的和使黏土染色的有機陽離子的吸收光譜，即測繪光譜曲線（參看圖 1、2、3 和 4）時，可得到最重要的指示。測繪光譜曲線的方法，最方便的是採用裝有一套單色濾光片 [文獻 2] 的 $\Phi M \text{ ①}$ 萬能光度計。曲線的測繪是在反射光線下進行的，着色的黏土懸浮液滴通常放在載物玻片上^②。測得的光譜曲線有規律地反映了被吸附的陽離子和黏土微粒表面的結合情況。

黏土微粒是極微小的晶粒，其中有許多晶粒，在電子顯微鏡下 [文獻 6] 能很容易地分辨出來。在這些晶粒的內部，構成品粒的離子之間的吸引力是互相平衡的，因為這裏邊的每一

① 工廠的標號。

② 着色黏土的光譜曲線是這樣組成的：橫軸表示波長 λ （單位為毫微米 $[m\mu]$ ），縱軸表示 $\lg J^0/J$ 。其中 J 係由着色黏土樣品反射出的單色光之強度； J_0 係未染色的樣品反射出的單色光之強度。吸收愈強， J^0/J 的數值也就愈大。

個離子都被它的隣近離子所完全包圍了。由於晶粒表面上隣近離子的不够而造成的力的過剩，使表面變成了活性的表面，也即具有了從周圍介質中吸引離子的能力。

顯然，這種表面愈發育，即粒子愈小，那表面在黏土微粒的物理化學性質上所表現的作用也就愈大。因此，色劑法實質上適用於高度分散的黏土碎屑。

組成黏土微粒表面的離子，並不是無秩序地分佈着的，而是按着它們晶格的幾何規律排列的。在這種表面上，活性中心的分佈也是按着晶格構造而排列的。組成晶格的離子和那些按着類質同晶原則進入晶格中的離子決定着表面的靜電力場，這個力場以強弱不同的結合力固着色劑陽離子。

本法的原理是利用陽離子和黏土微粒表面的相互作用，所以應取用色劑的水溶液，因為在水溶液中，色劑可以最充分地解離成離子。實驗證實，使用蒸餾水是沒有必要的。含有正常鹽量的飲用水十分適宜。

作為鍵牢固度的指示劑之色劑陽離子，其價值首先是由於它們在不高的濃度下，在溶液中或在被黏土吸着的狀態下，用肉眼就可以很容易地觀察到。

第二，因為色劑陽離子是由許多原子組成的，而每一個這種巨大的陽離子都具有它們各自的、在本法中可資應用的特性。色劑可由分子的大小和構造，以及色劑中最活性的原子和原子團的分佈而相互區別。例如，亞甲基藍在這些方面就和二氨基聯苯完全不同。

第三，這一點是特別重要的，色劑具有能隨着被吸附時條件的不同而改變自己顏色的特性。物品的顏色決定於這個物品吸收了可見光譜中的那一種波長的光線。

這種被吸收光線的波長會隨着礦物的改變而發生變動。這在形式上和變動收音機的自感應和電容量而能把收音機調度成各種波長的現象是很相似的。

按照吸收光譜的變動性來說，亞甲基藍是第一等鹼性色劑之一。在本法中它也是一種最重要的試劑。除色劑外，一些可溶於水的無色有機化合物也很有價值，因為當它們被吸附在黏土上時，它們也能把黏土染成深色。例如，鹽酸二氨基聯苯就是這樣的一種化合物，它是研究黏土時很有價值的一種試劑。

黏土礦物相互間的區別在於：（1）四面體層和八面體層交替次序的不同，以及相互間定位的不同；（2）在這些層中類質同晶替代的不同。雖然按着類質同晶原則進入晶格中的離子並不破壞晶格的構造，但是它們的大小和電荷量却不可能不影響表面的力場，也就是說不可能不影響活性中心的分佈和結合有機陽離子的能力。如上所述，有機陽離子既具有一定的結構，那幾何相應的因素在有機陽離子被吸附到黏土微粒的表面上時，不可避免地會發生作用的。例如，可以事先預料：具有同一構造的薄片狀礦物和纖維狀礦物對所有的有機陽離子的作用並不都是完全相同的，這一點可由實驗加以證實[文獻3,4]。所有以上的敘述，可以使我們更好地了解本法創議者所發現的規律底意義。色劑法就是根據這些規律而提出的。這些規律被愈來愈多的實驗資料所證實，而且可根據它們還作出許多事前判斷。因此，稱它們為規律是並無特別牽強之處的。

1. 轉移的規律 當表面彼此十分緊密地接觸着時，色劑的陽離子能够從與之結合得比較鬆弛的表面轉移到結合鍵更牢固的表面上去。伴隨着這些轉移現象的發生，被吸附色劑的光譜也發生了變動（光譜吸收帶的移動）。

2. 吸收帶的移動規律 光譜吸收帶移動的方向，是以色劑陽離子和表面所成的靜電（離子）鍵底牢固度的變動方向而定的。即當離子鍵底牢固度增加時，吸收帶朝光譜中波長更長的部分移動；或者反過來，那也一樣。

3. 吸收帶的反常移動規律 和上述第二條規律不相符合的情況指出，與離子鍵同時存在的，還有一種非離子鍵。

4. 呈現非離子鍵的結晶化學條件的規律 (1) 色劑分子底一部分的大小和結構與固着陽離子的晶面面網的圖形及標軸的相應性；(2) 離子鍵底足夠大的牢固度。

第一條規律可以通過下列方式來檢驗：將少量儘可能純淨的高嶺石黏土放入一試管中，加水並加以搖動。同時，使用傾泌法將最分散的黏土碎屑除去，以得到顆粒較大的高嶺石，因為在後一步與膠嶺石懸浮體一起搖盪時，這種較大的微粒能快速下沉和更顯著地表示出轉移的效應。此後，用 0.001% 亞甲基藍溶液將高嶺石染色，使它帶上顯著的紫色。如果色劑加得很多，部分色劑就會殘留在水溶液中。這時，應換注淨水，反復數次，直到目力不再能覺察出水中有色劑存在時為止。將水傾出，另加進無色的膠嶺石黏土的稀懸浮體。通常在搖盪幾次以後，就可把懸浮體染成顯著的紫色。這說明了色劑已從結合得比較鬆弛的高嶺石上轉移到結合色劑陽離子比較牢固的膠嶺石上了。

這個實驗也可以用矽凝膠^①來完成。先用亞甲基藍把高嶺石黏土同樣強烈地染成紫色，然後重複洗滌樣品，以除去殘

① 矽凝膠是一種人工合成的無定形矽酸，它大概和海相沉積礦物中的蛋白石很相近。

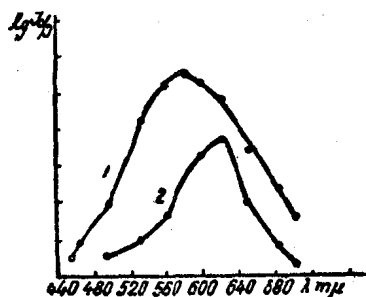


圖 1. 亞甲基藍的轉移
1—高嶺石；2—矽凝膠

留在水中的色劑。當黏土下沉後，在試管中加進矽凝膠粒子（直徑約為 1—2 公厘）。次日（甚至經過幾小時後），矽凝膠就會顯著地染上顏色，但已不再是紫色，而是淡綠-天藍色了。這就是說，在色劑轉移時，其吸收帶已移向矽凝膠。

這個實驗同時也可以說明第二條規律：紫色表示吸收黃光，天藍色表示吸收橙光。橙光的波長 λ 比黃光的長。由此可見，當從結合得比較鬆弛的高嶺石上轉移到結合得比較牢固的矽凝膠上時，陽離子吸收帶也朝向波長更長的部分移動。這種移動，可用圖 1 中的曲線來表示。在圖 1 中，橫軸表示被色劑所吸收的波長 λ ；縱軸表示一定波長的光線的吸收強度。可從圖中看出，當亞甲基藍吸附在高嶺石上時，它最強烈吸收的是波長 $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ 的光線；當轉移到矽凝膠上時，最高吸收點往光譜中波長更長的部分移動。

當亞甲基藍從高嶺石上轉移到膠嶺石黏土上時，圖形則較為複雜。按照第二條規律，可以這樣推斷：吸收帶朝光譜中橙紅或紅色部分移動，黏土應呈綠-天藍色或綠色。但是，如前所述，膠嶺石黏土懸浮體實際上被染成了紫色。同樣，如果直接用亞甲基藍溶液使膠嶺石黏土（基爾石，貢布林石等）染色，它們也呈紫色。顯然，這是和第二條規律相違背的。

這種現象可用第三條和第四條規律來解釋，即亞甲基藍陽離子和被染成紫色的膠嶺石表面所成的鍵，大概不是簡單的靜

電鍵，而是被第二種非離子鍵複雜化了的鍵。在盛於試管中的水裏，加進幾滴飽和 KCl 溶液時，就可證實這種顏色是反常的。在搖動試管後，顏色會不甚快速地開始變成天藍色，最後則會變成天藍—綠色，也就是說，最後變成了與第二條規律相符合的顏色。 NH_4^+ 離子能顯示出和 K^+ 離子相同的作用，而 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 則都沒有這種效應。

中性鹽類的加入並不會變動氫離子的濃度。K 鹽、 NH_4 鹽和 Na 鹽、Ca 鹽、Mg 鹽的不同作用無疑地不是化學的，而是物理的現象。只有某些離子才能破壞亞甲基藍陽離子和表面所成的非離子鍵。顯然，它們的半徑和電荷在這裏是起着某種作用的。

關於固着的空間條件的作用，可以清楚地說明如下：不具晶面的無定形矽凝膠不能顯露出亞甲基藍吸收帶的移動現象。它的顏色符合於由表面轉移現象顯露出來的靜電鍵的牢固度。纖維狀的黏土礦物沒有顯示出移動現象，因為它們的晶粒實際上沒有 (001) 晶面。膠嶺石和水雲母的 (001) 晶面很發達，所以可以觀察到它們有這樣的移動。

二氨基聯苯染在膠嶺石黏土上的天藍—藍色也是不符合於第二條規律的反常顏色。當着色的黏土樣品乾燥時[文獻 4]，也會顯露出反常現象。這時，藍色變成了黃色，或者甚至於使黏土樣品的顏色完全消褪。這表示早先分佈在光譜橙色部分的吸收帶已轉移到波長更短的部分——紫色部分和紫外部分中去了。但是，既然在乾燥時靜電鍵會加強，那吸收帶應當朝光譜的紅色部分移動。

無論在第一種情況下，或在第二種情況下，在高嶺石中却都不曾觀察到反常的顏色。其原因是由於靜電鍵過於鬆弛[文

獻4]。這一點可以用來說明第四條規律的第二部分。

如果比較一下各種黏土的反常顏色的話，那末就可以看出，第二條規律是並不會由於附添的非離子鍵的存在而被推翻的。例如，按照靜電鍵牢固度的不同，二氨基聯苯曲線的最高點可以規律地分佈在光譜的波長或長或短的部分中：結合色劑陽離子比較鬆弛的水雲母，其吸收帶是在波長 λ 不大於 $580m\mu$ 的範圍中，膠嶺石黏土的吸收帶則在波長 λ 等於或大於 $605m\mu$ 的範圍中。

根據陽離子可以從這一表面轉移到和該表面隣接的另一表面的規律，可事先推斷出色劑在染色混合組成的黏土時的行為。例如，在染色膠嶺石和高嶺石的混合物的開端，色劑實際上是全部被膠嶺石的活性中心所吸着，所以，在輕微的和中等的染色時，這種混合類型黏土所表現的特性就與單一的膠嶺石黏土一樣。正如拉捷也夫（M.A. Ратеев）所指出的，當用亞甲基藍輕度染色時，即加入少量色劑時，曲線的最高點在 $630m\mu$ 附近，所以能用分光光度計檢出3%到5%的膠嶺石或拜來石雜質。如繼續加進色劑溶液，那色劑的陽離子會開始被高嶺石晶粒的表面所吸着；這時，曲線的上述最高點也會消失，而呈現出像圖1所示的曲線形式。在判斷黏土時，這一點可以用來檢查少量膠嶺石或拜來石雜質。

黏土的天然顏色，即使是很深的天然顏色，不會干擾光譜曲線的測繪。隨着分散度的增大，這種顏色所起的作用一般的也就愈小。但是，如不用光度計進行工作，那天然顏色會使色劑所形成的顏色的測定變得更為困難的。在這一類情況下，就只能用樣品的最細部分來進行研究了。

根據維捷涅耶娃和拉捷也夫對許多種物質（沉積岩、淤

泥) 所進行的實驗, 可以得出如下的結論: 即使是根據未經充分解釋過的二氨基聯苯曲線和亞甲基藍曲線的總和, 也可以製定出一定的典型黏土性狀圖。這些黏土性狀圖能使我們很快地把這些黏土進行比較並按着陽離子和活性中心所成鍵的牢固程度進行分類。許多樣品的這種快速分類往往比那種偶然選出的樣品的週詳分析來得更為重要。

使用光譜曲線測定黏土底礦物類型時的根據當然應該是結合陽離子最牢固的礦物, 只是它們的存在量不能太少。

茲舉幾種礦物類型於下: 膠嶺石類型、拜來石類型、水雲母類型、高嶺石類型和其他類型; 其次還可以舉出由這些礦物混合組成的類型, 如水雲母—拜來石類型[文獻 5]。

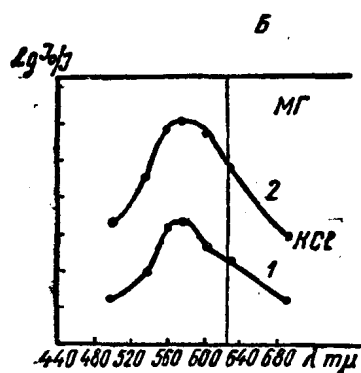


圖 2. 高嶺石類型

1—不加 KCl 時的亞甲基藍曲線
2—加有 KCl 時的亞甲基藍曲線

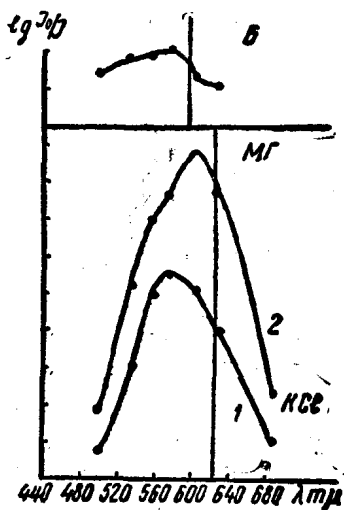


圖 3. 水雲母類型

上方: 二氨基聯苯曲線;
下方: 1—不加 KCl 時的亞甲基藍曲線;
2—加有 KCl 時的亞甲基藍曲線

在圖 2、3 和 4 中所列的高嶺石類型、水雲母類型和膠嶺石

類型黏土的曲線，可以作為典型曲線的例子。在這些圖形的上部，繪的是二氨基聯苯曲線。因為二氨基聯苯不能使高嶺石染色，所以高嶺石類黏土沒有這種曲線。膠嶺石的二氨基聯苯曲線的最高點在 $605\text{m}\mu$ 附近（由水雲母形成的拜來石，其二氨基聯苯曲線的最高點還向右邊移動些）。變動小的水雲母底最高點位在波長較短的範圍中（約為 $580\text{m}\mu$ ），但通常表現得並不那樣明晰，因為水雲母經常是一種變化階段彼此相近，但不相同的黏土微粒的混合物。

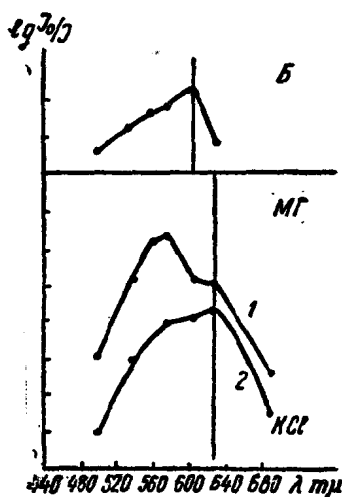


圖4. 膠嶺石（濛脫土）類型
上方：二氨基聯苯曲線
下方：1—不加 KCl 時的亞甲基藍曲線；2—加有 KCl 時的亞甲基藍曲線

加入 KCl 時，高嶺石的亞甲基藍曲線最高點的位置並不改變，而膠嶺石（參看圖4）^① 的最高點則由 $580\text{m}\mu$ 移動到 $630-640$

$\text{m}\mu$ ^② 附近。水雲母類樣品（參看圖3）的移動較小（大約移到 $605\text{m}\mu$ 處）。

解釋典型曲線時，應取用已經由其他方法——浸沒法、擊穿射線繞射譜法、電子圖譜法、熱譜法，特別是電子顯微鏡法——研究過的黏土樣品來進行（現在也是這樣進行的）。以後，僅一些光譜曲線和試劑的其他的一些指示，就可以作為能立刻指

① 在曲線1上（圖4）的 $630\text{m}\mu$ 處可以看到一個微弱的最高點。這應該是屬於拜來石雜質的。

② 在放置時，移動會更強烈些。