

碱性长石中的微孔及微裂隙特征研究

王志华, 刘 瑞

长春工程学院 勘查与测绘学院, 长春 130021

摘 要: 扫描电镜(SEM)显示长石矿物中存在不同形态的微孔和微裂隙,大小从几十纳米到几十微米不等,其表面形态主要有圆形、椭圆形和槽形。不同类型的长石微孔和微裂隙的分布不均匀,无色透明的长石比较致密,微孔和微裂隙较少;而半透明长石中的微孔和微裂隙较多,孔密度较大。 N_2 吸附实验表明,碱性长石矿物的比表面积为 $1.833\text{ m}^2/\text{g}$;长石矿物的BET吸附等温线为II型,吸附回线类型为H3和H4型回线,表明长石中主要为圆形孔和裂隙形孔。

关 键 词: 碱性长石;微孔;扫描电镜;吸附等温线

中图分类号:P578.968 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2009)02-0143-04

Characteristic Research of Micropores and Microcracks in Alkali Feldspar

WANG Zhihua, LIU Rui

School of Prospecting and Survey, Changchun Institute of Technology, Changchun, 130021, China

Abstract: Scanning Electronic Microscopy (SEM) study showed that there were different kinds of micropores and microcracks, from tens of nanometers to several tens of millimeters, in the minerals of feldspar. The major surface types of micropores or microcracks in feldspars are round, ellipse and slot. Micropores and microcracks were not homogeneously distributed in the different types of feldspar. Only a small amount of micropores and microcracks were found in the colorless and transparent feldspar, while a large amount of micropores and microcracks were found in the translucent and pink feldspars. The BET analysis using N_2 gas showed that the surface area of micropores and microcracks in alkali feldspar was $1.833\text{ m}^2/\text{g}$, the BET adsorption isotherm of feldspar was type II isotherm with a hysteresis of H3 or H4 type. All of these results indicated that the major types of the micropore existed in feldspar samples were round and crack-like.

Key words: alkali feldspar; micropores; scanning electronic microscopy; adsorption isotherm

随着无机多孔性材料功能性性质和作用的发现,人们研究各种材料的微孔特征的兴趣也越来越浓^[1]。矿物作为自然界的无机物,普遍发育着各种形式的孔,主要有:沸石矿物晶格中的笼、孔道和蛇纹石矿物中的纤维管;各种矿物颗粒堆积过程中形成的粒间孔;矿物晶体受应力作用产生的微裂隙等等^[2]。孔直径小于2 nm者称为微孔,2~50 nm为中孔,大于50 nm的为微孔^[3]。为了阐述方便,文中笼统地将扫描电子显微镜观察到的孔都称为微孔,不仅限于IUPAC所指的微孔范围,以更符合矿物材料的实际,便于讨论和阐述。

除了矿物晶体格架内部固有的结构孔外,还有受外力作用而形成的次生孔^[4,5];其大小受矿物颗

粒的形态、大小和堆积方式,以及外部应力作用等因素的制约^[6],因此次生孔的形态多样,密度分布复杂,规律性不甚明显。

长石中普遍存在微孔和微裂隙,长石的孔隙度一般为1%左右,高者达体积的475%^[7,8]。事实上,长石中的孔除有结构格架中的结构孔外,还有一定的宏观裂隙^[4]。微孔和微裂隙对 $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ 测年、热事件测年、O同位素的交换迁移、Rb和Sr等的扩散、长石的风化作用和低温溶解作用、次生孔的形成和成岩钠化作用、金属淋滤、放射性核废料的储存、岩石的形变,以及地震各向异性 and 电导率等都有重要影响^[9~12]。因此,长石中微孔和微裂隙的研究有着重要的理论和实际意义。由于长石的微孔已超出

收稿日期:2008-12-08收到,2009-01-05改回

基金项目:国家重大基础研究发展规划前期研究专项(2001CCA02400);吉林省教育厅“十一五”科技项目

第一作者简介:王志华(1959—),男,教授,主要从事地球化学和矿物材料研究。

了普通光学显微镜的分辨能力,因而长期以来未受到足够的重视;国内有关研究鲜见报道。本文通过对长石矿物的扫描电镜观察和孔分布与比表面积进行测试,提出了一些认识。

1 样品来源与分选

样品采自新疆东准噶尔巴里坤花岗岩岩体,其同位素年龄约 $300\text{ Ma} \pm [13]$ 。岩石白色或肉红色,风化程度较低。矿物主要有长石、石英和黑云母。粗晶结构,块状构造。样品经机械破碎,冲洗过筛,双目镜下手选。挑选出的长石矿物颗粒平均粒径为 $250\sim 280\text{ }\mu\text{m}$ 。经 XRD 检测,矿物属碱性长石。

2 扫描电镜下长石中的孔

长石表面的微形貌和微孔结构特征的观察在北京大学信息科学技术学院电镜室完成。仪器为菲利普公司生产的多功能场发射 XL30SFEG 扫描电子显微镜 (SEM)。二次电子成像 (SE) 分辨率为 $1.5\text{ nm}(10\text{ kV})$ 。长石经喷碳处理,此外未经抛光或离子减薄等处理。

我们挑选了无色透明和半透明的肉红色两类长石样品。在 60 倍镜下观察解理面方向,没有见到孔隙,长石表面致密光滑。SEM 下观察时,见有不同形态的孔(图 1)。

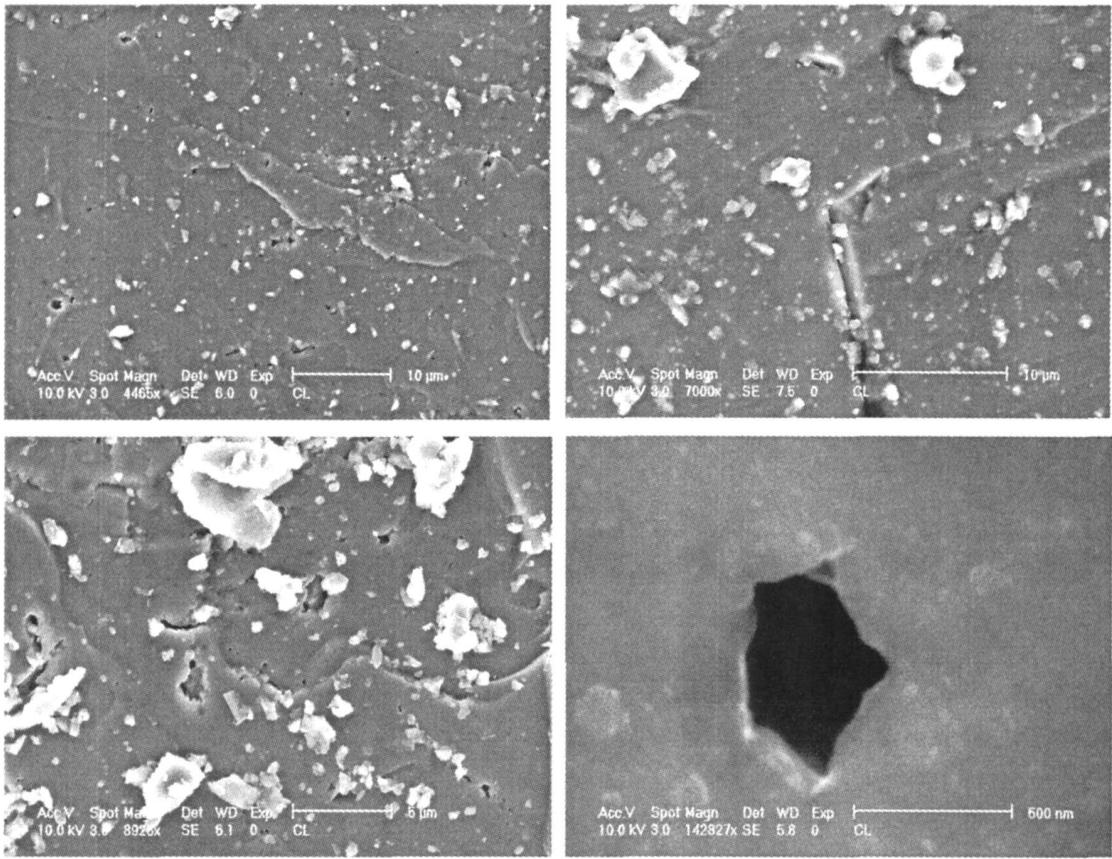


图 1 长石矿物扫描电镜图
Fig. 1 SEM of feldspar

长石中的孔主要有两种形态:一种是圆形或近圆形孔;另一种为长条状的槽形孔(图 1)。孔多呈零散、孤立状分布,孔密度不均匀。在所选的样品内观察到的最大的孔长达 $50\text{ }\mu\text{m}$,小的孔直径只有几十 nm ,大多数孔的直径为几 μm 。透明度较高的无色长石孔分布零散,数量较少,孔密度低;半透明至微透明的粉红色长石矿物颗粒中孔的数量则相对较多,密度较大。这与前人的观测结果基本吻合^[7,8]。

3 长石矿物的微孔特征分析

分析工作在北京大学化学学院中级实验室完成。长石平均粒度为 $250\text{ }\mu\text{m}$ 左右。测试仪器为美国 Micromeritics 公司生产的 ASA P2010 比表面和孔径分布分析仪,压力测定范围是 $0\sim 950\text{ mmHg}$,分辨率为 0.001 mmHg 。实验条件为: 77.38 K 下对所测样品脱气处理,脱气时间为 3 h 。当内压小于 0.10132 Pa 时抽气结束。测试介质为 N_2 。

长石吸附曲线如图 2 所示, 属 ⑦型吸附等温线^[14]。从图 2 可以看出, 开始部分较平缓, 呈现微向上凸的趋势, 表明长石中有微孔。随着压力的增加, 一段平缓上升的区间表明吸附质的量不断增加。曲线的后段吸附量急剧放大, 一直到接近饱和蒸汽压也未出现饱和吸附现象。这可解释为发生了毛细管的凝聚, 说明长石矿物中有大孔存在。

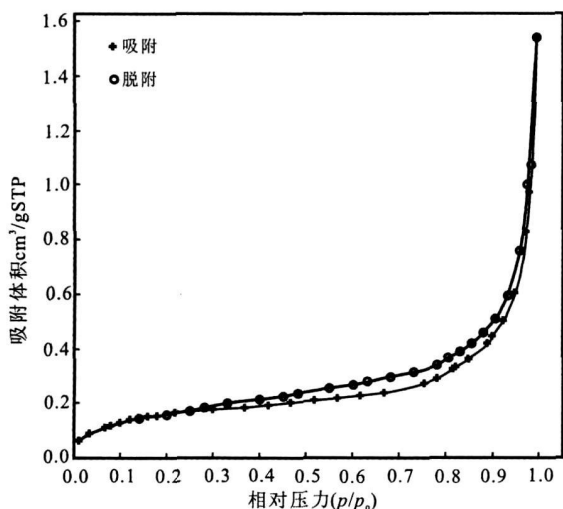


图 2 长石矿物吸附-脱附曲线图

Fig. 2 Adsorption-desorption hysteresis of a feldspar sample

吸附回线的形状反映了孔结构特征^[13], 可以揭示长石中的微孔和微裂隙分布特征。长石的吸附分支曲线与脱附分支曲线形态相似, 近于平行, 且在相当的压力范围内为近于水平(图 2)。长石矿物的吸附和脱附分支曲线同时具有 H3 和 H4 型特点, 此种吸附回线类型说明长石中主要存在微孔和微裂隙形孔^[14]。

根据图 2, 利用 B. E. T. 方程^[14]: $x/Vd(1-x) = 1/VmC + (C-1)x/VmC$ 。式中 Vd 为相对压力 x 相应的吸附量, Vm 为单分子层饱和吸附量, C 为常数^[8]。选用相对压力在 0.05~0.30 范围内的六个吸附量的数据, 计算得出长石的比表面积为 $1.833 \text{ m}^2/\text{g}$ 。BJH 孔分布数据显示长石的孔分布主要有三个级别: 1.0~2.0 nm(最小)、10~15 nm 中间和大于 50 nm 的孔。

4 讨 论

微孔结构与长石的成分和晶体结构密切相关, 也与长石的形成过程、后期粗晶化作用以及含水溶液的淋滤有关^[9,10]。长石中的双晶和解理也有助于矿物孔隙的形成^[7,8]。Parson^[11]注意到富钾相的片状条纹长石多发育有圆形空洞, 使长石变得浑浊, 不再具高透明度。

长石中的大孔无规则状表明裂隙孔不是应力作用的产物。否则, 这些大孔应有明显的方向性, 而不是呈不规则、无规律分布。长石微孔和微裂隙的形成与分布可能与岩浆在亚固相条件下长石-流体间的相互作用有关^[12]。长石中的大孔与小孔可能还与孔隙的连通性有关。由于矿物形成时的地质环境复杂, 加上后期热液蚀变作用的影响, 使长石中的微孔和微裂隙形态变化多端, 孔的分布规律性也不明显。长石中微孔和微裂隙的产生可能是在相对高温的岩浆后期水溶液作用下, 矿物微结构重组的结果^[10]。微裂隙部分起因于长石溶解水的出溶^[10]。矿物结晶格架中的晶格孔穴、位错以及长石中的双晶纹都可能是产生微孔的原因。我们认为长石中也可能有类似沸石的孔道结构, 如铵长石中的水分子在低温条件下就可以较容易地自由进出长石的晶体结构^[15], 这说明架状结构的长石矿物也有类似沸石矿物的结构通道。

大比表面积长石的形成既有内在原因, 也有外部因素。Lee^[16]通过长石的酸蚀溶解实验研究其微构造, 指出长石高比表面积的原因可能有: 1) 颗粒表面淋滤层具高孔隙度, 可以吸附 N_2 ; 2) 实验过程中造成长石破裂, 使之具较高的比表面积; 3) 实验过程中形成的次生相增加了长石的吸附能力^[15]。我们认为长石高比表面积除外部因素影响外, 主要原因在于长石的架状的硅酸盐结构, 硅氧四面体格架造成了比较空旷的结构特征。而一些半径较大的金属阳离子(如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等) 充填在结构格架大的空隙中。在一定的条件下, 阳离子与其他离子的交换反应在一定程度上破坏了晶体的格架平衡。矿物在后期环境变化和成矿流体的影响下也会发生破裂, 因而出现微孔和微裂隙。

长石中的微孔、解理、双晶, 以及矿物的粒间边界构成了长石的渗透系统^[17], 使长石更具渗透性。微孔隙和微裂隙促进了流体在长石中的渗透, 反过来流体的渗透又促进了微孔隙和微裂隙的发展。流体带进带出化学组分, 导致长石的蚀变, 从而影响到 Ar-Ar 同位素定年和 Rb-Sr 同位素定年, 以及长石与流体之间的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 交换^[10,12,17,18]。

世界上许多著名的矿泉水产地都处于花岗岩地区, 这可能与花岗岩中的主要组成矿物——长石的高孔隙度有一定的关系。微孔和微裂隙的发育加速了水体对矿物的水解反应^[19], 使长石中 K^+ 、 Na^+ 、 Sr^{2+} 、 Li^+ 等析出, 成为水中的有益元素组分。此外, 普遍发育的微孔和微裂隙造成了长石在低温条件下易于发生蚀变, 形成高岭石、绢云母和粘土等次

生物矿^[6]。长石中的微孔和微裂隙是长石易于风化蚀变的控制因素之一。

5 结 论

长石中有着各种形式的微孔和微裂隙。无色透明长石较致密,微孔数量较少;半透明的肉红色长石中微孔和微裂隙相对较发育。长石中微孔和微裂隙的表面形态主要呈圆形、椭圆形和槽形等,大小在几十 nm 到几十 μm 不等。

长石中既有微孔,也有大孔。实验测知,长石的比表面积为 $1.833 \text{ m}^2/\text{g}$ 。孔分布主要有 $1.0\sim 2.0 \text{ nm}$ 、 $10\sim 15 \text{ nm}$ 和大于 50 nm 三个级别。吸附回线类型同时具 H3 和 H4 型特点,说明长石可能存在微小的结构孔和较大的裂隙形孔。微孔和微裂隙与碱性长石的结构特征、亚固相下的微结构重组,以及长石与流体的相互作用有关。

致谢:实验得到北京大学化学学院中级实验室和物理学院电镜室老师的帮助,在此一并致谢。

参考文献 (References):

- [1] 鲁安怀. 无机界矿物天然自净化功能之矿物超微孔道效应[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 503–510.
Lu Anhuai. Mineralogical effects of ultra-microchannel structures in natural self-purification of inorganic minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2005, 24(6): 503–510. (in Chinese with English abstract)
- [2] Mikhail R S, Robens E. Microstructure and thermal analysis of solid surfaces[M]. A Wiley Heyden publication, 1983.
- [3] Rouquerol J, Javniir D, Fairbridge C W, *et al.* Pure appl[J]. Chem., 1994, 66: 1739–1742.
- [4] 刘瑞, 鲁安怀, 秦善. 离子交换反应合成铅长石的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 511–514.
Liu Rui, Lu Anhuan, Qin Shan. An experimental study of Pb-feldspar synthesis by ion exchange reaction[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2005, 24(6): 511–514. (in Chinese with English abstract)
- [5] 刘瑞. 孔道结构矿物与长石孔道结构特征研究[D]. 北京: 北京大学地球与空间学院, 2005.
Liu Rui. Channel structure minerals and feldspar channel structure features[D]. Beijing: Peking University, 2005. (in Chinese with English abstract)
- [6] Hodson M E. Micropore surface area variation with grain size in unweathered alkali feldspars: Implications for surface roughness and dissolution studies[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(21/22): 3429–3435.
- [7] Montgomery C W, Brace W F. Micropores in plagioclase[J]. Contrib. Mineral. Petrol, 1975, 52(1): 17–28.
- [8] Walker F D L, Lee M R, Parsons I. Micropores and microporeable texture in alkali feldspars: Geological and geophysical implication[J]. Mineralogical Magazine, 1995, 59(2): 505–534.
- [9] Worden R H., Walker F D L, Parsons I, *et al.* Development of microporosity, diffusion channels and deuteric coarsening in perthitic alkali feldspars[J]. Contrib. Mineral. Petrol., 1990, 104(3): 507–515.
- [10] 刘伟. 碱性长石在次固相下的微组构重组组织: 碱性长石-流体相互作用[J]. 地学前缘, 2001, 8(4): 391–396.
Liu Wei. Microtextural reorganization of alkali feldspar during deuteric alteration: Alkali feldspar-fluid interaction[J]. Earth Science Frontiers, 2001, 8(4): 391–396. (in Chinese with English abstract)
- [11] Parson I. Feldspars and fluids in cooling plutons[J]. Mineralogist Magazine, 1978, 42(1): 1–17.
- [12] 刘伟, 李新俊, 秦克章. 碱性花岗岩的动力学氧同位素交换和流体流动几何学: 交换机制和平流冷却[J]. 岩石学报, 2002, 18(3): 331–339.
Liu Wei, Li Xinjun, Qin Kezhang. Oxygen isotope exchange and flow geometry of meteorite-derived water within an alkali granite pluton: Exchange mechanism and advective cooling[J]. Acta Petrologica Sinica, 2002, 18(3): 331–339. (in Chinese with English abstract)
- [13] 朱笑青, 王中刚, 王元龙, 毕华. 新疆后造山碱性花岗岩的地质特征[J]. 岩石学报, 2006, 22(12): 2945–2956.
Zhu Xiaqing, Wang Zhonggang, Wang Yuanlong, Bi Hua. Geological characteristics of the post-orogenic alkaline granites in Xinjiang[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(12): 2945–2956. (in Chinese with English abstract)
- [14] 严继民, 张启元, 高敬综. 吸附与凝聚——固体的表面与孔[M]. 第二版, 北京: 科学出版社 1986.
Yan Jimin, Zhang Qiyuan, Gao Jingzong. Adsorption and Agglomeration—Surface and aperture of Solid(II)[M]. Beijing: Science Press, 1986. (in Chinese)
- [15] Erd R C, White D E, Fahey J J, *et al.* Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water[J]. Am. Mineral., 1964, 49(3): 831–850.
- [16] Lee M R, Hodson M E, Parsons I. The role of intragranular microtextures and microstructures in chemical and mechanical weathering: Direct compositions of experimentally and naturally weathered alkali feldspars[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(6): 2771–2788.
- [17] Walker F D L. Ion microprobe study of intragrain microporeability in alkali feldspars[J]. Contrib. Mineral. Petrol., 1990, 106(1): 124–128.
- [18] Han B F, Wang S G., Jahn B M, *et al.* Depleted-mantle come the fast exchanger. Magma source for the Ulungur river A-type granites from north Xinjiang, China: Geochemistry and Nd-Sr isotopic evidence, and implication for Phanerozoic crustal growth[J]. Chem. Geol., 1997, 138: 135.
- [19] Liu W. Fluid-rock interaction during subsolidus microtextural development of alkali granite as exemplified by the Saertielieke pluton, Ulungur of the northern Xinjiang, China[J]. Chem. Geol., 2002, 182(3): 473–482.