

马里亚纳海槽热液硅质烟囱上的 自生绿脱石*

张德玉

(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266003)

摘 要

本文详细地叙述了马里亚纳海槽热液硅质烟囱上自生绿脱石的矿物学和化学特征, 并根据其产状对其形成进行了初步探讨, 认为它是在构成烟囱外壁的非晶质氧化硅沉淀后, 由于热液物化条件改变而在低温、氧化条件下从热液中直接沉淀形成的一种二八面体 2:1 型膨胀粘土矿物。

关键词: 马里亚纳海槽, 热液自生绿脱石, 形成机理

海洋绿脱石是最近 20 年在现代海洋环境中发现的一种自生粘土矿物。因其形成和分布与海底热液活动有关, 引起了许多有关学者的高度重视。自 1972 年 Bischoff 首次报道了红海的绿脱石以来^[1], 先后在 Galapagos 裂谷^[2]、东太平洋海隆^[3]、大西洋中脊^[4]和南太平洋等海区也都发现了自生绿脱石^[5]。通过这些研究, 不仅对该矿物本身的特征及其形成机理有了一定了解, 而且对于海底热液场物化条件变化和热液作用过程的研究也具有重要意义。目前, 海洋绿脱石的研究已成为海底热液活动调查与研究的一项重要内容。

本文研究的绿脱石是 1988 年中·德合作“太阳号”第 57 航次在马里亚纳海槽扩张中心热液硅质烟囱上发现的(图 1)。它们以不同颜色的粘土斑块产于热液烟囱上, 其中绝大多数为黄—黄绿色, 产于烟囱外壁上; 少数呈暗绿色, 产于烟囱中的硫化物附近。目前对具此种产状的海洋绿脱石研究

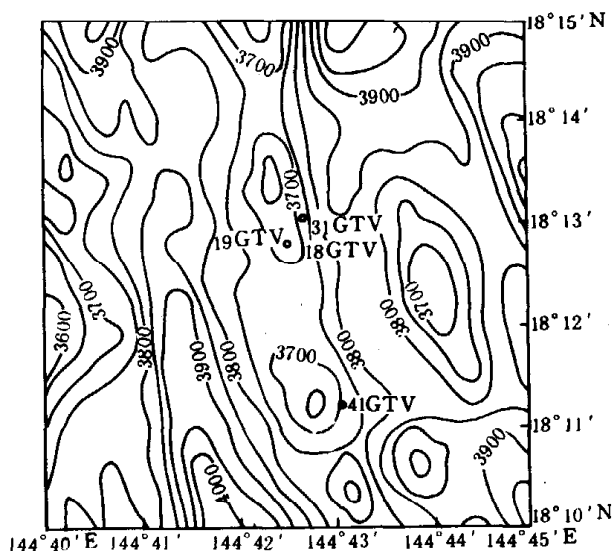


图 1 研究区及绿脱石取样站位

本文 1990 年 5 月 7 日收到, 1991 年 7 月 19 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

很少. 本文旨在介绍这些绿脱石的矿物学和化学特征, 并根据其产状特征对其形成做初步探讨.

一、样品描述及分析方法

本文选取 5 个样品进行研究. 其站位及主要岩性特征已列入表 1.

对上述样品, 除 19GTV₂ 样品只进行了 X 射线分析外, 其余分别进行了 X 射线、差热、电子显微镜、红外和化学等项分析. 这些分析均在 $< 2 \mu\text{m}$ 粘土粒级中进行.

表 1 绿脱石样品的主要岩性特征

取样站位	位置	水深(m)	主要岩性特征
18GTV	18°12.78 'N 144°42.51 'E	3614	褐黄色粘土, 未固结
19GTV ₁	18°12.86 'N 144°42.46 'E	3622	黄绿色粘土, 未固结
19GTV ₂			暗绿色粘土, 轻微固结
31GTV	18°13.01 'N 144°42.68 'E	3605	黄绿—灰绿色粘土, 未固结
41GTV	18°11.21 'N 144°43.05 'E	3728	深黄绿色粘土, 未固结

X 射线矿物学分析主要在 $< 2 \mu\text{m}$ 粘土定向片上, 利用装有石墨单色器的 Philips X 射线衍射仪和 $\text{CoK}\alpha$ 辐射进行. 为了解绿脱石样品纯度, 对全样粉末也进行了 X 射线鉴定. 粘土定向片用真空吸滤法和自然沉降法制得. 对同一块定向片分别进行了未处理、乙二醇蒸气饱和、加热 $350^\circ\text{C}/1\text{h}$ 和 $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ 等处理. 差热分析用 Perkin Elmer 1700 DTA 高温差热仪进行. 矿物形态用 JEOL JEN 100CX 透射电子显微镜鉴定. 红外分析用 NICO-LETTE FTIR 红外光谱仪, 在 KBr 圆盘上进行. 常量元素和微量元素分别用 X 荧光和原子吸收光谱仪测定.

二、结 果 和 讨 论

1. X 射线矿物学分析

(1) 全样矿物学分析 在各样品的粉末衍射图上可清楚看到 $14.8 \text{ \AA}$, $4.54 \text{ \AA}$, $2.58 \text{ \AA}$ 和 $1.71 \text{ \AA}$ 4 个主要反射峰(图 2). 这显然是 2:1 型粘土矿物的反射峰. 经与文献中纯绿脱石的衍射特征对比^[5,6], 上述各峰应是绿脱石的反射峰(表 2).

除上述各峰以外, 18GTV, 19GTV₁ 和 41GTV 样品中未见其它较强反射峰, 说明它们基本不含副矿物; 但 19GTV₂ 和 31GTV 样品中分别出现 $2.71 \text{ \AA}$ 和 $2.41 \text{ \AA}$ 及 $4.05 \text{ \AA}$ 和 $3.198 \text{ \AA}$ 等较弱反射峰(图 2 中 c, d), 说明它们分别含少量黄铁矿和斜长石. 此外, 各样品的衍射曲线都从 $22^\circ(2\theta, \text{CoK}\alpha)$ 左右开始抬高, 背景增大, 反映出样品中有大量非晶质氧化硅存在^[7].

(2) $< 2 \mu\text{m}$ 粘土的矿物学分析 由图 3 可见, 各样品均以 $14.8 \text{ \AA}$ 峰为主要特征. 该峰强度高、对称性好, 经乙二醇处理后完全移到 $17.10 \text{ \AA}$, 加热 350°C 和 500°C 后分别移到 $10 \text{ \AA}$ 和 $9.6 \text{ \AA}$ (图 3(a)). 在乙二醇处理后的衍射曲线上还可见 $8.56 \text{ \AA}$, $5.57 \text{ \AA}$, $3.39 \text{ \AA}$ 和 $2.88 \text{ \AA}$ 等反射峰, 但加热后全部消失, 说明它们是 $17 \text{ \AA}$ 峰的高级反射峰. 结合化学分析, 上述各峰应为

绿脱石的底面反射峰。具如此特征的绿脱石文献中也有广泛报道^[5]。根据 17Å 峰强度,峰形特征及其高级底面反射的出现,说明该矿物的结晶程度较高。为进一步评价其结晶度,本文用 17Å 峰半峰高宽度与峰高比值 K 来度量, K 值越小,表明矿物结晶度越高。由表 2 可见,各样品的 K 值均小于 0.2。为了比较,用 Biscaye 的方法进行测量^[9],结果各样品的 v/p 值都在 1.0 左右(表 2),比文献报道的数值(0.7—0.85)高^[10]。可见,两种方法所得结果都表明本文绿脱石结晶度较高。

除上述各峰外,大多数样品中未见其他反射峰,说明 $<2\mu\text{m}$ 粘土中结晶矿物主要由绿脱石组成。但 19GTV₂ 样品中可能伴有一定数量的黄铁矿(图 3(a))。在红海的绿脱石样品中也发现类似现象^[10]。据认为,在缺氧环境中绿脱石往往

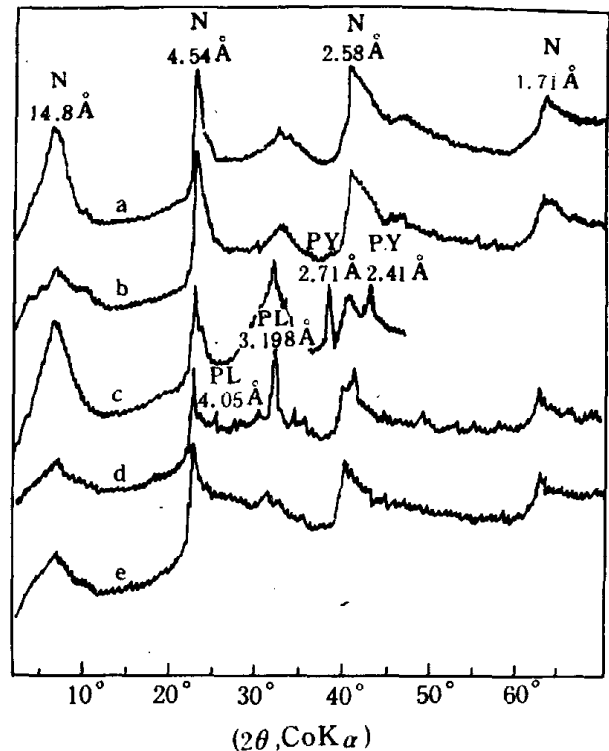


图 2 绿脱石全样 X 射线粉末衍射图谱
(a——18GTV, b——19GTV₁, c——19GTV₂,
d——31GTV, e——41GTV, N——绿脱石,
PL——斜长石, PY——黄铁矿)

表 2 绿脱石的 X 射线粉末衍射数据 *

hkl	1		2		3		4		5		6		7	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
001	15.1	8	14.87	6	14.20	10	14.8	6	14.8	7	15.0	>10	14.8	>10
002											7.64	n.d.	7.62	n.d.
003											5.03	n.d.	4.94	n.d.
12, 11	4.54	10	4.53	10	4.52	10	4.56	10	4.57	10	4.53	10	4.55	10
004											3.73	1	3.59	1
005	3.19	3	3.20	3	3.17	5	3.02	2	3.18	1	3.02	3	3.00	2
20, 13	2.59	6	2.59	5	2.56	4	2.58	4	2.60	5	2.61	4	2.61	4
04, 22	2.27	2	2.28	1					2.27	1			2.26	1
31, 15	1.71	3	1.71	3			1.71	2	1.72	2	1.72	2	1.72	2
060	1.514	7	1.518	7			1.518	6	1.519	6	1.523	7	1.519	7
b(Å)**	9.084		9.108				9.108		9.114					
K***	0.15		0.17		0.20		0.14		0.15					
v/p****	1.0		1.0		1.0		1.0		0.96					

*1—5 为本文绿脱石的分析数据: 1——18GTV, 2——19GTV₁, 3——19GTV₂, 4——31GTV, 5——41GTV。
6——7 为文献中纯绿脱石的分析数据^[6], d——面网间距(用 Å 表示), I——相对衍射强度, n.d.——未测到。

** 按照 $b(\text{Å}) = d_{(060)} \times 6$ 计算^[8]。

*** 在乙二醇处理后的 X 射线衍射图谱上, 以 17Å 峰计算: $K = 17\text{Å}$ 半峰高宽度 / 17Å 峰高。

**** 在乙二醇处理后的 X 射线衍射图谱上, 以 17Å 峰计算^[9]。

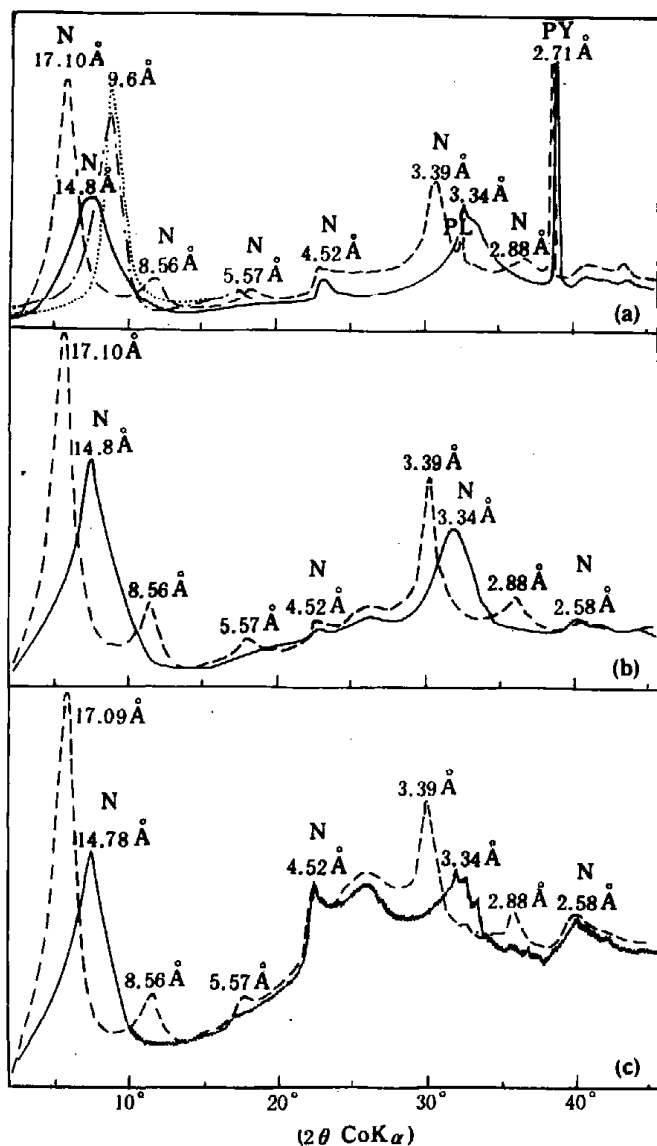


图3 绿脱石的X射线衍射图谱

((a) 19GTV₂, (b) 31GTV, (c) 41GTV. — 为未处理, — — — 为乙二醇饱和处理, - · - · - 为加热 350°C/2 h, 为加热 500°C/1 h. N — 绿脱石, PL — 斜长石, PY — 黄铁矿)

与黄铁矿伴生^[10]. 至于各样中出现的 4.52 Å 和 2.58 Å 弱峰, 可能是绿脱石的非底面反射峰, 它们的出现与样品的定向程度有关. 此外, <2 μm 粘土中依然有非晶质氧化硅存在.

(3) 绿脱石的(060)反射及其 *b* 轴值特征

在 1.514—1.518 Å 之间, 各样品都有一个强度较高、对称性较好的反射峰(图 4), 表明它们均具备典型的二八面体结构特征. 据 Brindley 等^[8], 二八面体蒙皂石的 *b* 轴值与其 (0.60) 反射之间有下列关系: $b(\text{Å}) = d_{(060)} \times 6$. 据此对本文绿脱石的 *b* 轴值进行了计算. 如表 2 中所示, 各样品的 *b* 轴值均在 9.10 Å 左右.

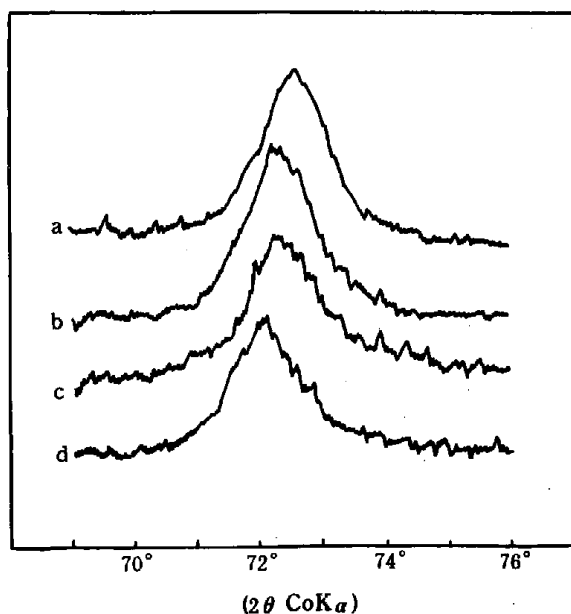


图4 绿脱石的(060)反射峰

(a — 18GTV, b — 19GTV₁, c — 31GTV, d — 41GTV)

Russell 等曾指出, 绿脱石的 *b* 轴值与其八面体 Fe^{3+} 的数量之间大体呈线性关系^[11]. 根据他们的研究, 上述计算的 *b* 轴值应与大约 3.4 个八面体 Fe^{3+} 相对应. 由化学分析得知, 本文绿脱石的八面体 Fe^{3+} 平均在 3.35 左右, 与上述 *b* 轴值基本吻合. 根据 Aoki 等对绿脱石 *b* 轴值与其八面体层中 $\text{Fe} + \text{Mg}$ 总数间关系的研究^[12], 本文绿脱石的 *b* 轴值与其八面体层中 $\text{Fe} + \text{Mg}$ 总数 (~ 3.9) 也基本吻合. 可见, 绿脱石的 *b* 轴值与八面体层的化学组成密切相关.

2. 差热分析

绿脱石脱羟基温度 (~ 400°C) 一般比蒙脱石的 (> 500°C) 低^[12, 13]. 根据表 3 中数值, 本文绿脱石的脱羟基温度普遍在 400°C 左右, 与文献报道值基本相符. 但 41GTV 样品的脱羟基温度只有 365°C, 远低于文献报道值. 此外, 在 815—836°C, 各样品均有一个较弱的放热峰.

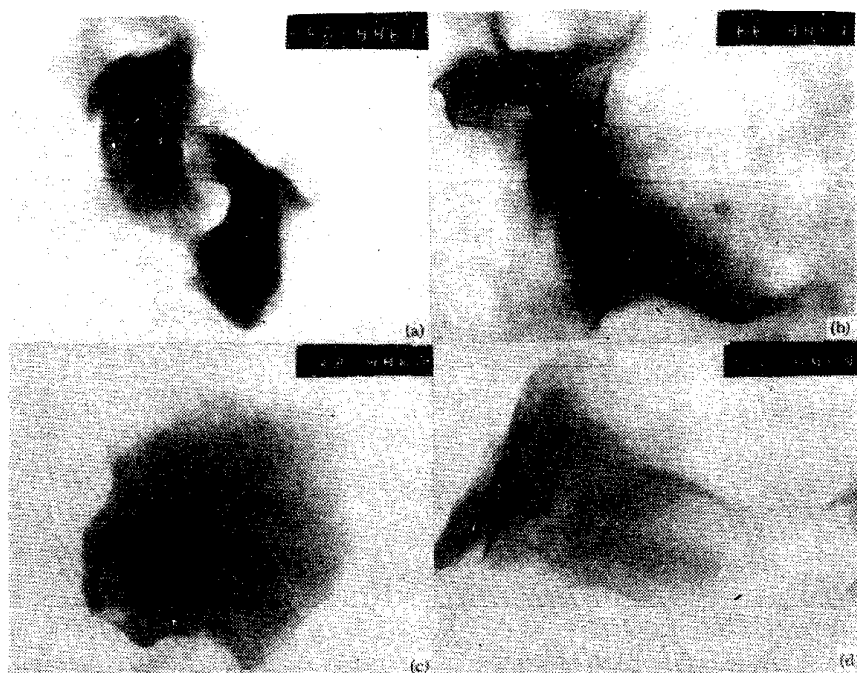


图 5 透射电子显微镜下的绿脱石形态

((a)—— 18GTV, $\times 5000$; (b)—— 19GTV₁, $\times 4620$; (c)—— 31GTV, $\times 2310$; (d)—— 31GTV, $\times 7000$)

表 3 绿脱石的差热分析结果

样品站号	脱羟基温度($^{\circ}\text{C}$)	放热峰温度($^{\circ}\text{C}$)
18GTV	431	820
19GTV ₁	418	815
31GTV	391	836
41GTV	365	823

这与 Aoki 等报道的结果相似^[12]。

3. 电子显微镜分析

本文绿脱石的形态以边缘模糊的薄片状为主,并多以片状集合体出现(图 5)。由于矿物薄片重叠方式和程度不同,多数集合体出现厚薄不匀的现象(图 5(b)——(d))。在 31GTV

样品中,部分矿物薄片边缘呈羽状或纤维状,薄片内可隐约见到似条带状阴影(图 5(c))。

绿脱石的典型形态一般为板状或条带状^[14],但也有纤维状和与蒙脱石相似的薄片状^[10,15]。本文绿脱石的主要形态大体与 Cole 等^[10]和 Singer 等^[15]报道的相似。

4. 红外分析

在绿脱石的红外吸收谱线上,可清楚看到在 3555cm^{-1} , 1016 或 1030cm^{-1} 及 817.8cm^{-1} 附近出现 3 个较强的吸收谱带(图 6)。这与文献中绿脱石的特征吸收谱带基本一致^[16]。其中 3555cm^{-1} 和 817.8cm^{-1} 附近的吸收谱带分别归咎于绿脱石的 OH 伸缩振动和摆动振动,而 1016 或 1030cm^{-1} 附近的吸收谱带则归咎于该矿物的 Si—O 伸缩振动^[16,17]。

OH 伸缩吸收和摆动吸收 绿脱石的 OH 伸缩吸收主要由八面体层中 Fe—OH—Fe 缔合的振动产生^[5],其吸收谱带一般在 $3572—3564\text{cm}^{-1}$ 之间^[16,17]。但随着八面体 Mg^{2+} 的增加,它可降到 3545cm^{-1} ^[5]。本文绿脱石的 OH 伸缩吸收偏低可能就是由于八面体 Mg^{2+} 的存在所致。

OH 伸缩和摆动吸收可反映八面体层的化学组成^[17]。如图 6 所示,各样品的 OH 伸缩吸收基本一致,尤其 OH 摆动吸收几乎相同,说明本文绿脱石八面体层化学组成变化不大。

Si—O 伸缩吸收 各样品的 Si—O 伸缩吸收差别较大:18GTV 和 19GTV₁ 中为 1016

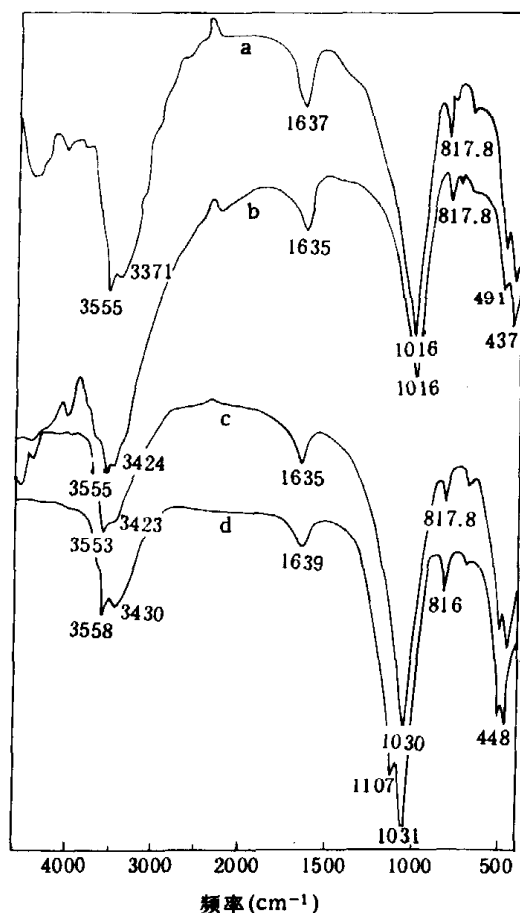


图 6 绿脱石的红外吸收谱线

(a — 18GTV, b — 19GTV, c — 31GTV, d — 41GTV)

cm^{-1} ; 而 31GTV 和 41GTV 中则为 1030cm^{-1} (图 6)。根据 Goodman 等^[16], 绿脱石的 Si—O 伸缩吸收与四面体层中的含 Fe 量有关: 含量 Fe 为 30—0% 时, Si—O 吸收谱带相应为 $1000—1020\text{cm}^{-1}$; 超过 1020cm^{-1} , 四面体层一般不含 Fe. 该结论已得到穆斯堡尔分析的证实^[16]. 因此, 上述差别反映出本文绿脱石的四面体层可能有含 Fe 和不含 Fe 之别。

5. 化学分析

表 4 中化学分析结果表明, 本文绿脱石的 Fe, Al, Mg 含量及 $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比值均在海洋绿脱石常见的范围内, 但 Si, K 含量和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值则与其它海区的绿脱石不同. 本文绿脱石的 SiO_2 含量普遍较高 ($>50\%$), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 普遍偏低 (<0.7). 这可能是由于样品中含较多非晶质氧化硅的缘故. 至于其 K_2O 含量 (普遍小于 0.3%) 与迄今发表的海洋绿脱石 (一般大于 1%) 相比过低, 可能主要与该矿物所在环境介质中含 K 量有关. 关于其它常量元素如 Ca, Na,

Mn 等及所分析的 Cu, Zn 和 Co 3 个微量元素含量虽然相对偏低, 但皆在文献报道范围内 (表 4)。

表 4 海洋绿脱石的化学分析*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	52.41	52.37	55.78	58.52	50.39	41.86	29.1	44.06	44.68	45.5
Al_2O_3	0.11	0.28	3.13	0.10	0.027	4.29●	1.92	0.47	0.89	0.2
Fe_2O_3	35.17	30.75	27.39	29.96	36.24	27.45	36.96	25.51	29.13	37.9
MnO	0.03	0.06	0.05	0.01	0.09	0.6	0.84	0.092	0.1	1.07
MgO	3.23	6.03	2.98	1.99	3.75	2.84	1.17	3.42	3.27	2.91
CaO	0.03	0.05	0.62	0.04	n.d.	0.66	5	1.23	0.34	0.6
Na_2O	0.75	0.18	0.69	0.26	0.03	—	0.75	1.88	1.89	1.71
K_2O	0.29	0.15	0.57	0.26	1.68	2.33	0.72	2.73	2.94	3.23
TiO_2	0.01	0.03	0.27	0.01	0.01	0.2	7.0	0.027	0.02	0.02
P_2O_5	0.93	1.74	1.01	1.16	0.04	—	—	—	—	—
V_2O_5	—	0.01	0.02	—	—	—	—	—	—	—

表 4 (续)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr ₂ O ₃	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	0.02	0.03	0.04	0.02	—	—	—	—	—	—
ppm										
Co	2	2	—	2	10	59	—	6.6	—	2
Cu	5	3	—	5	n.d.	50	6100	70.5	—	46
Ni	—	—	—	—	6	88	—	27	—	2
Zn	53	54	—	2	107	365	25700	106	—	6
Cd	—	—	—	—	—	—	—	13	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	130	—	59
Ba	—	—	—	—	33	—	—	507	—	43
V	—	—	—	—	82	97	—	32	—	5
Cr	—	—	—	—	28	33	—	13.5	—	4
B	—	—	—	—	—	—	—	359	—	75
Pb	—	—	—	—	3	11	—	74	—	—
Rb	—	—	—	—	47	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	38	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	0.67	0.59	0.50	0.51	0.7	0.7	1.3	0.6	0.9	0.8
MgO/Fe ₂ O ₃	0.09	0.19	0.10	0.07	0.1	0.1	0.03	0.13	0.11	0.08

*1—4 为本文研究的绿脱石；5—10 为文献中的绿脱石^[5]；n.d.——未测到。

1——18GTV, 2——19GTV₁, 3——31GTV, 4——41GTV, 5——南太平洋, 6——东太平洋 Cyamex 海区, 7——红海, 8——Galapagos 裂谷, 9——东太平洋 Aden 海区, 10——大西洋中脊。

根据表 4 所列结果,对绿脱石的结构式进行了近似计算(表 5)。计算中假设各样品全部由二八面体蒙皂石和非晶质氧化硅组成。X 射线分析表明,这种假设是可行的。

表 5 马利亚纳海槽绿脱石结构层中的阳离子分布*

	18GTV	19GTV ₁	31GTV	41GTV
Si ⁴⁺	7.66	7.72	7.82	7.98
Al ³⁺	0.02	0.05	0.18	0.02
Fe ³⁺	0.32	0.23		
四面体层	8.00	8.00	8.00	8.00
Fe ³⁺	3.54	3.17	3.04	3.64
Al ³⁺			0.36	
Mg ²⁺	0.46	0.83	0.56	0.36
Ti ⁴⁺			0.03	
八面体层	4.00	4.00	3.99	4.00
Ca ²⁺	0.01	0.01	0.10	0.01
Mg ²⁺	0.25	0.50	0.10	0.11
Mn ²⁺	0.01	0.01	0.01	
K ⁺	0.05	0.02	0.10	0.06
Na ⁺	0.21	0.05	0.20	0.08
层间阳离子	0.53	0.59	0.51	0.26
层电荷	0.80	1.11	0.74	0.38
层间电荷	0.80	1.11	0.73	0.38

* 以每个结构式单位为 O₂₀(OH)₄ 计算；假设全部 Fe 均为 Fe³⁺ 形式。

由表 5 中近似结构式可见,本文绿脱石在四面体层组成上明显不同:18GTV 和 19GTV₁ 含有四面体 Fe^{3+} ;而 31GTV 和 41GTV 则缺失四面体 Fe^{3+} ,但八面体层组成变化不大:几乎都由 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 组成. 这与红外分析结果十分相符. 此外,含四面体 Fe^{3+} 的绿脱石往往缺失八面体 Al^{3+} ,而缺失四面体 Fe^{3+} 的绿脱石有时含少量八面体 Al^{3+} . 这种现象在已发表的海洋绿脱石中似乎比较普遍.

由上述结构式计算出的层电荷表明,本文绿脱石层电荷普遍高于 0.7,且主要分布于八面体层. 但 41GTV 样品例外,其层电荷只有 0.38. 具如此低层电荷的绿脱石文献中未见报道.

三、关于绿脱石的形成

如前所述,马里亚纳海槽的绿脱石主要以粘土斑块的形式直接产于海底热液硅质烟囱上,并且是作为组成烟囱外壁的一种结晶矿物相分布于非晶质氧化硅之上. 这种产状特征清楚地表明,它们是硅质烟囱形成过程中的产物,而且是在非晶质氧化硅沉淀之后从热液中直接沉淀而成的自生矿物. 因此,它们的形成与硅质烟囱形成过程中物化条件的变化密切相关.

据 Cole 等对红海和 Galapagos 裂谷热液区的自生绿脱石的研究^[10],海洋绿脱石的形成需要具备两个必要的物质条件:一是要有 Si;二是要有 Fe 氢氧化物作骨架. 由这两种物质在温度较低、含氧适度的中-碱性环境中相互吸附形成绿脱石. 又据 Hander 进行的绿脱石低温合成实验表明^[18],绿脱石的形成要求溶液中 Si 的浓度不宜过高,否则将发生 SiO_2 聚合作用,导致非晶质氧化硅沉淀,阻碍绿脱石的形成. 关于绿脱石形成所需要的 Fe 氢氧化物,也只有在氧化环境中才能形成. 根据我们对马里亚纳海槽硅质烟囱矿物学和化学的研究,形成烟囱的热液中含有大量 Si 和 Fe,这为绿脱石的形成提供了必要的物质条件. 但是,烟囱中非晶质氧化硅和黄铁矿的分布表明,烟囱内部温度高,含氧低,因而大部分 Fe 则以硫化物的形式析出;而在烟囱外壁,温度降低,含氧增高,因而导致非晶质氧化硅沉淀及非结晶的 Fe 氧化物和氢氧化物形成, Si 的浓度也因此而降低. 所以,绿脱石的形成主要发生在烟囱外壁上. 而不是在烟囱内部.

至于绿脱石颜色的差别,主要与晶格中 Fe 的氧化状态有关. 本文暗绿色绿脱石的存在很可能是在其形成后,由于从氧化环境转变到还原环境而使其晶格中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 之故.

四、结 论

(1) 马里亚纳海槽热液硅质烟囱上的绿脱石是在构成烟囱外壁的非晶质氧化硅形成后,由于热液物化条件改变而在低温、氧化条件下从热液中直接沉淀而成的一种二八面体 2:1 型自生膨胀粘土矿物;

(2) 该矿物结晶程度较高, b 轴值较大,脱羟基温度较低,并以薄片状形态为主. 其化学成分比较接近于绿脱石-贝托石系列中的纯 Fe 端员矿物;

(3) 该矿物四面体层有含 Fe^{3+} 和不含 Fe^{3+} 之别,而八面体层组成变化不大. 但缺失四面体 Fe^{3+} 的绿脱石有时含少量八面体 Al^{3+} ;

(4) 该矿物层电荷一般较高,并主要分布于八面体层;

(5) 本文绿脱石与其它海区绿脱石相比, SiO_2 含量偏高, K_2O 含量过低. 前者与非晶质氧化硅的存在有关,而后者与所在环境介质中 K 的含量有关.

承蒙德国基尔大学地质古生物研究所提供部分分析资料,本所徐小微、吴颖生协助绘图,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Bischoff, J. L., *Clays & Clay Minerals*, **20**(1972), 217 — 223.
- [2] Corliss, J. B. et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**(1978), 12 — 24.
- [3] Haymon, R. M. & Kastner, M., *ibid.*, **53**(1981), 363 — 381.
- [4] Hoffert, M. et al., *Oceanologica Acta*, **1**(1978), 73 — 86.
- [5] Singer, A. et al., *Clays & Clay Minerals*, **32**(1984), 375 — 383.
- [6] Eggleton, R. A. *Clay Minerals*, **12**(1977), 181 — 194.
- [7] Hoffert, M. et al., in *Initial Reports of DSDP* (Eds. Rosendahl, B. R. et al.), **54**(1980), 339 — 376.
- [8] Brindley, G. W. & Brown, G., *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society, London, 1980, 459.
- [9] Biscaye, P. E., *Amer. Geol. Soc. Bull.*, **76**(1965), 803 — 832.
- [10] Cole, T. G. & Shaw, H. F., *Clay Minerals*, **18**(1983), 239 — 252.
- [11] Russell, J. D. & Clark, D. R., *ibid.*, **13**(1978), 133 — 137.
- [12] Aoki, S. et al., *Deep-Sea Res.*, **21**(1974), 856 — 857.
- [13] Brigatti, M. F., *Clay Minerals*, **18**(1983), 177 — 186.
- [14] Grim, R. E., *Clay Mineralogy*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1968, 384.
- [15] Singer, A. & Stoffers, P., *Clay Minerals*, **22**(1987), 251 — 267.
- [16] Goodman, B. A., *Clays & Clay Minerals*, **24**(1976), 53 — 59.
- [17] 法默, V. C., (应育浦等译), 矿物的红外光谱, 科学出版社, 1982, 428.
- [18] Hander, H., *Chem. Geol.*, **18**(1976), 169 — 180.