

一种白云母/蒙皂石1:1规则 间层矿物的初步研究

张荣英 吴方启

(湖北省地质实验研究所, 武汉)

主题词: 白云母; 蒙皂石; 规则间层矿物

提 要: 在湖北随县长岭地区变钠长辉绿岩与绢云母千枚岩接触带中, 产出一一种青灰色粘土矿物。经X射线衍射、红外、热分析、电镜观察及化学分析等方法研究, 证明该矿物是一种二八面体白云母与二八面体蒙皂石的1:1规则间层粘土, (K_2O 含量达到4.97%)。风干样的001衍射具有良好的整数倍关系, $\delta=0.059$, $VC=0.239$, $d_{000}=1.503\text{\AA}$, $a_0=5.20\text{\AA}$, $b_0=9.02\text{\AA}$, $c_0\sin\beta=24.70\text{\AA}$ 并依据化学分析值计算出该矿物的化学结构式。

一九八一年, 我们在鉴定湖北随县长岭地区粘土样品时, 发现一种具有大面间距的1:1规则间层矿物。 d_{001} 衍射具有规则的整数系列, $d_{001}=24.74\text{\AA}$, 为类云母与类蒙皂石的间层矿物。曾定名为累托石^①。近两年来, 我们对湖北累托石矿进行研究比较时, 发现随县的规则间层矿物与累托石粘土虽然基本结构相同, 但有许多明显差异。分离纯样的化学分析数据、经各种化学方法处理后的X射线衍射谱及红外谱都与累托石不同, 独具特色。它的膨胀层既有二八面体蛭石的一些特征, 有些方面又有蒙皂石的性质, 具有高电荷蒙皂石的特性。近来日本也发现一种具有蛭石特征的高电荷蒙皂石^[1]。Gruner (1934)^[2]最早发现的云蛭石是黑云母的风化产物, 系黑云母与三八面体蛭石的规则间层矿物。在我国冀西土壤中亦有发现^[3]。本区的间层矿物系二八面体白云母和二八面体高电荷蒙皂石1:1规则间层矿物(下文图表中用 $\mu/h.c.s$ 表示)。

一、产出特征

该间层矿物产于湖北随县长岭地区。区内出露地层主要是元古界大狼山群柳林组, 由老到新依次为: 钠长绢云母千板岩、绢云母石英千枚岩、绿帘石石英白云母片岩、凝灰质绢云母千枚岩, 上覆第四系坡、冲积层。该矿点是大狼山复式倒转背斜北侧, 为一向北东倾斜的单斜构造, 未见大断裂。区内岩浆岩有变钠长辉绿岩, 是府居山岩体的一部份。该规则间层矿物赋存于变钠长辉绿岩与钠长绢云母千枚岩的接触带, 是变钠长辉绿岩的蚀变产物。粘土带长约300米, 宽20—30米, 厚3—4米。粘土矿物外观呈灰白色或青灰色, 土状, 有滑感, 放入水中自动碎裂成浆糊状。粘土中的主要矿物有: 钠长石、石英、二八面体白云母/高电

① 1981年在长沙第一届矿物学学术会议上报告的论文。

荷蒙皂石1:1规则间层矿物, 次要矿物有黑云母、蒙皂石、绿泥石、方英石、水云母和针铁矿等。

二、物理性质

该间层矿物在偏光显微镜下为无色或很淡的绿色, 形态呈不规则小鳞片状, 平行消光,

表 1 阳离子交换量和吸兰量(meq/100g)

Table 1 Cation exchange capacity and methylene blue absorbed (meq/100g)

分析项目	$\mu/h \cdot c \cdot s$	rectorite
阳离子交换量	CEC	52.67
	ECa	35.63
	EMg	10.67
	EK	0.30
	ENa	0.28
	EH	5.79
吸兰量	26.3	64

$N_g' = 1.5494$, $N_p' = 1.5436$, 二级干涉色, 镜下似白云母。扫描电镜观察其形貌亦为不规则片状(照片1), 在透射电镜下见有极少数板条状晶体。 a^*b^* 平面的电子衍射图呈六方对称(照片2), 06 、 $0\bar{6}$ 、 33 、 $\bar{3}3$ 、 $3\bar{3}$ 、 $\bar{3}3$ 衍射强度大, a 轴和 b 轴方向可能存在 $1/3$ 的滑移。晶胞参数: 由电子衍射图测得 $a_0 = 5.20 \text{ \AA}$, 由X射线衍射谱测得 $b_0 = 9.02 \text{ \AA}$ 、 $c_0 \sin \beta = 24.70 \text{ \AA}$, 硬度2—3, 用比重瓶法测得的比重为2.79, 阳离子交换量和吸兰量列于表1。

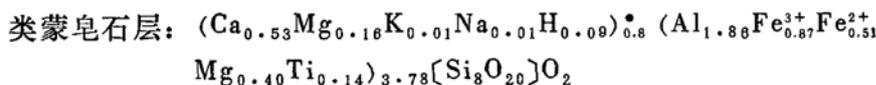
三、化学成分与化学式

化学分析样品经过分离提纯。先将样品用超声波处理, 使矿物解离成单体, 然后用无离子水制成浓度为2%的悬液, 置于1000ml量筒内, 参照斯托克公式, 按不同沉降时间, 分别提取五个粒级的样品。其中粗粒级主要是长石、石英; 细粒级中蒙脱石、方英石居多; 沉降8—24小时的第三级样品最纯, 纯度约97%, 少量杂质主要是水云母和石英。故用第三级样品作为试验样品进行各项分析。化学分析结果(已扣除杂质元素)列于表2。按无水成分, 以每个单晶中44个氧原子计算无水化学结构式如下:

表 2 $\mu/h \cdot c \cdot s$ 的化学成分

Table 2 Chemical composition of the $\mu/h \cdot c \cdot s$ interstratified mineral

项 目	分析值 (%)	无水换算为100%	阳 离 子 数
SiO ₂	51.76	56.26	14.08
Al ₂ O ₃	24.33	26.44	7.78
Fe ₂ O ₃	4.33	4.71	0.87
TiO ₂	0.67	0.73	0.14
FeO	2.23	2.42	0.51
MgO	1.35	1.47	0.56
CaO	1.76	1.91	0.51
K ₂ O	4.79	5.21	1.65
Na ₂ O	0.78	0.85	0.42
H ₂ O ⁺	8.15		
合 计	100.15	100	



* 根据阳离子交换量计算, H⁺为 CEC-ΣE 的差值, Ca 为 0.53 大于化学分析值 0.51 系分析误差。

从表 2 可知, 类云母层为钾质白云母, 钠的含量为 0.78%。膨胀层中, 可交换性阳离子以 Ca²⁺ 为主, Mg²⁺ 次之。八面体层内以 Al³⁺ 为主, 伴有少量 Fe³⁺、Fe²⁺ 和 Mg²⁺, 四面体层全由 Si⁴⁺ 占据。层负电荷主要来自八面体层中二价阳离子对三价阳离子的取代。化学结构式证明类云母层和类蒙皂石层都是二八面体型。另外, 锂饱和 300°C 加热 24 小时后再用甘油处理的样品, 平均层厚 $d_{001} = 9.82 \text{ \AA}$, 不发生膨胀, 亦证明层负电荷来自八面体层。

四、X 射线衍射数据

经各种化学方法处理后的该间层矿物的 X 射线衍射数据, 是在 D/max-rA 衍射仪上, 用 CuKα 辐射, 管压 40kV, 管流 100mA, 室温 23°C, 相对湿度为 50% 的条件下获得的。从不定向样品测得 $d_{000} = 1.503 \text{ \AA}$, 证明它属二八面体型。各种化学方法处理定向样的底面衍射数据列于表 3。图 1 是几种化学处理定向样的衍射图谱。它们的平均层厚列于表 4, 为了便于比较, 表 4 中列入了湖北钟祥累托石的有关数据。

表 3 经不同化学方法处理后 $\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ 的底面衍射数据
Table 3 X-ray diffraction data of 001 of the $\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ interstratified mineral treated by various methods

001	RT23°C RH 50% $d(\text{\AA})$	NaCl $d(\text{\AA})$	Li ₂ SO ₄ $d(\text{\AA})$	KCl $d(\text{\AA})$	H ₂ O $d(\text{\AA})$	MgCl ₂ +G $d(\text{\AA})$	E.G $d(\text{\AA})$	300°C25h $d(\text{\AA})$	Li ₂ SO ₄ 300°C24h+G $d(\text{\AA})$
001	24.744	23.766	22.257	10.031	25.598	28.169	27.139	9.913	9.874
002	12.378	11.467	11.084	4.979	12.676	13.606	13.533	4.921	4.907
003			7.343	3.320			8.881	3.198	3.194
004		5.549	5.520	2.488	5.004			2.473	2.480
005	4.951	4.465		1.990			5.327	1.984	1.984
006			3.649	1.651	3.612	4.755	4.475		
007	3.518	3.170	3.159		3.158	4.012			
008	3.088	2.772	2.764			3.492	3.331		
009	2.752	2.470	2.474		2.510	3.107	2.959		
0010	2.467	2.133				2.767	2.662		
0011		2.032	1.997		2.108	2.559			
0012	2.051				1.938				
0013	1.895	1.652					2.309		
0014						2.002	1.895		
0015						1.869			

注: G—甘油 E.G—乙二醇

根据室温干燥定向样的 001 系列衍射, 计算其标准偏差 $\delta = 0.059$, 波动系数 $VC = 0.239$ (表 5), 远远低于国际对规则间层矿物所定的界限 $VC < 0.75$ 。说明它的 1:1 规则比较完善。

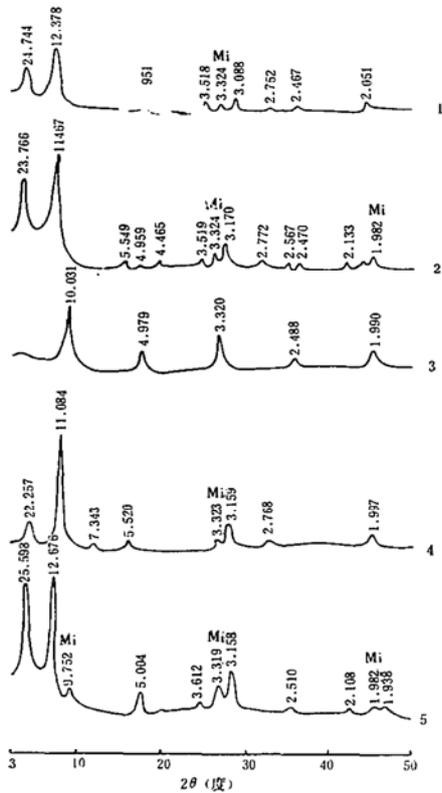


图 1 mu/h.c.s 定向样的X射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the oriented specimen of the mu/h.c.s interstratified mineral treated by various methods.

1—风干样, 2—钠饱和样, 3—钾饱和样, 4—锂饱和样, 5—水饱和样, Mi—水云母杂质衍射线。

表 4 经各种化学方法处理后 mu/h.c.s 和累托石的单元层平均厚度
Table 4 Layer height of the mu/h.c.s interstratified mineral and of rectorite, both treated by various methods

处理条件	湖北随县 mu/h.c.s d(Å)	湖北钟祥 Rectorite d(Å)	处理条件	湖北随县 mu/h.c.s d(Å)	湖北钟祥 Rectorite d(Å)
23°C RH50%	24.70	24.69	MgCl ₂ +G	27.98	27.62
NaCl	22.46	22.14	CaCl ₂ +G	27.98	27.14
KCl	9.96	22.34	Li ₂ SO ₄ +300°C+G	9.82	27.38
MgCl ₂	23.96	24.19	H ₂ O	25.26	28.84
CaCl ₂	24.47	24.81	E·G	26.73	26.78
Li ₂ SO ₄	22.10	22.17	300°C24h	9.83	19.63
NaCl+G	28.08	27.40	500°C 1h	9.93	19.83
KCl+G	9.97	27.42	Li ₂ SO ₄ +300°C24h	9.94	19.49

注: G—甘油, E·G—乙二醇。

从表4可以看出, 钾饱和后层厚收缩为 9.96 Å, 室温时的层厚是 24.70 Å = 9.96 Å (白云母) + 14.74 Å (钙蒙皂石); 钠饱和样的层厚为 22.46 Å = 9.96 Å + 12.50 Å (钠蒙皂石); 镁饱和样的层厚为 23.96 Å = 9.96 Å + 14.00 Å (镁蒙皂石); 镁甘油处理样的层厚是 27.98 Å = 9.96 Å + 18.02 Å (膨胀蒙皂石); 热处理样的层厚是 9.82—9.94 Å。因此, 除热处理和钾饱和样外, 其它处理样均可分为类云母层和类蒙皂石层两个层次。符合 $d_{AB} = d_A + d_B$ 的规律。

本区规则间层矿物与累托石相似之处主要有: 两者都是类云母层与膨胀层 1:1 规则间层矿物; 膨胀层均有能被各种阳离子代换的可交换性阳离子; 甘油和乙二醇有机试剂可进入膨

表 5 $\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ 的 $d_{00l} \times l - d_{001}$ 数据($\text{RT}=23^\circ\text{C}$ $\text{RH}=50\%$)
Table 5 d_{00l} data of $\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ interstratified mineral

00l	d_{00l} (Å)	$d_{00l} \times l$ (Å)	Δd (Å)
001	24.744	24.744	0.047
002	12.378	24.756	0.059
005	4.951	24.755	0.058
007	3.518	24.626	-0.071
008	3.088	24.704	0.007
009	2.752	24.768	0.071
0010	2.467	24.670	-0.027
0012	2.051	24.612	-0.085
0013	1.895	24.635	-0.062
平·均		24.697	± 0.085
标准偏差		0.059	

胀层,使之扩张。

从X射线衍射数据分析,这两者之间的差异十分明显:本区规则间层矿物钾饱和后收缩为单层云母的厚度,不再能分出A成分层与B成分层;钾饱和后再用甘油处理不发生膨胀,有机试剂不再进入层间;锂饱和和 300°C 后再加甘油处理亦不发生膨胀;热处理 100°C 以上时,层厚收缩为 9.9 \AA (表4中 300°C 和 500°C 的数据);水饱和样几乎不膨胀或很微弱。

五、红外光谱和热分析

本区间层矿物的红外吸收谱(图2)与累托石的红外吸收谱明显不同(表6)。与文献中二八面体云母红外谱^[4]极相似。

表 6 $\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ 与累托石的红外波数
Table 6 Infrared spectroscopic wavenumber(cm^{-1}) of the $\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ interstratified mineral and rectorite

矿 物	波 数 (cm^{-1})						
$\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$	3640 (w)	3630 (w)	3590 (s)	3400 (s)	1620 (s)	—	1080 (s)
累托石	3638 (s)	—	—	3400 (s)	1620 (s)	1112 (w)	1082 (s)
$\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$	—	1020 (s)	—	910 (m)	815 (m)	—	745 (m)
累托石	1048 (m)	1018 (s)	930 (m)	905 (m)	818 (m)	802 (m)	—
$\mu\text{u/h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$	690 (m)	—	645 (w)	530 (s)	470 (s)	—	428 (m)
累托石	698 (m)	675 (w)	640 (w)	540 (s)	488 (s)	465 (s)	—

(注: s—强 m—中 w—弱 —表示双峰)

本区规则间层矿物的综合热分析曲线图中(图3),差热(DTA)曲线有五个吸热谷: 105°C 大吸热谷主要是脱去吸附水和部分自由的层间水, 195°C 吸热谷是与阳离子键合的层间水的脱失反应, 500°C 和 710°C 有两个平缓交叉重叠的吸热谷是脱羟基热效应。这四个吸热谷

在失重 (TG) 和失重微分 (DTG) 曲线上均有反应。980°C 的吸热谷在 TG 和 DTG 上无反应, 为结构分解。1030°C 的放热峰是新相形成。

在 TG 曲线上可以看出本区间层矿物的失重分为三个阶段 (表 7), 500°C 和 710°C 两个脱羟失重过程由于邻近重迭, 难以分开, 但在 DTG 曲线上仍可清楚地看出是两个阶段。

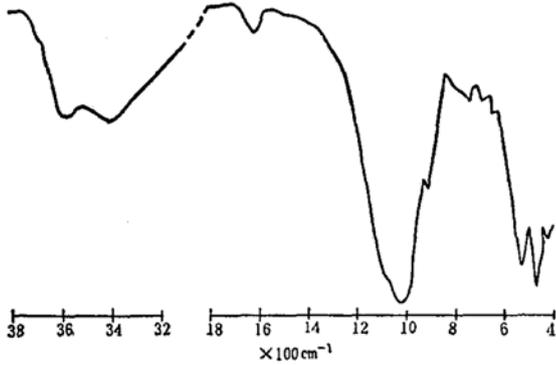


图 2 mu/h.c.s 红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of the mu/h.c.s interstratified mineral.

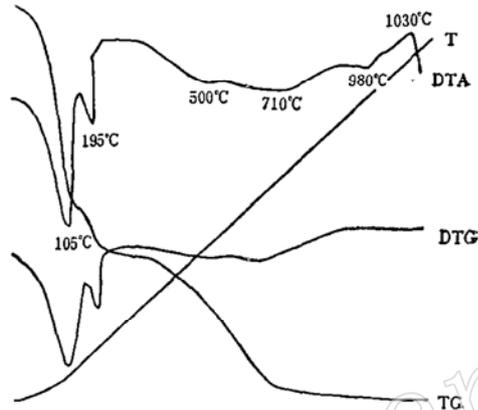


图 3 mu/h.c.s 热分析曲线

Fig. 3 Thermal analytic curves of the mu/h.c.s interstratified mineral.

表 7 mu/h.c.s 失重变化

Table 7 Weight loss variation of the mu/h.c.s interstratified mineral

温度范围	20—130°C	130—200°C	300—800°C	20—1000°C
失重量	6%	1%	4.9%	11.9%

六、讨 论

从上述各实验结果来看, 本区产出的间层粘土矿物为 1:1 二八面体规则间层矿物是可以肯定的, 类云母层属钾质云母 (白云母) 亦无疑义; 关于膨胀层为二八面体层也有依据, 但它是属二八面体蒙皂石类还是二八面体蛭石类, 值得深究和探讨。关于蛭石和蒙皂石的区别, Bailey⁽⁵⁾认为主要应依据单位化学式 (半个晶胞) 层电荷数量, 蛭石为 0.6—0.9, 蒙皂石为 0.2—0.6。另有许多粘土工作者认为两者从成分到层电荷变化都可连续过渡, 应根据矿物的 X 射线衍射数据来区分, Brindley⁽⁶⁾, Harward et al.⁽⁷⁾、Douglas⁽⁸⁾提出用镁饱和和乙二醇处理的 X 射线衍射谱区分, 蛭石的底面衍射只扩张到 14.2 Å, 蒙皂石可膨胀到 17.7 Å; Harward et al. 还提出钾饱和后蛭石的 $d_{001} = 10.4 \text{ \AA}$, 而蒙皂石 $d_{001} = 12.2 \text{ \AA}$ 。本区间层矿物层电荷为 0.75, 钾饱和样的 $d_{001} = 10.03 \text{ \AA}$, 具有蛭石特性; 但经乙二醇处理后的 d_{001} 胀到 27.139 Å, 具有蒙皂石特性; 从化学结构式看, 膨胀层内四面体无 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的取代, 层电荷来自八面体层; 可交换性阳离子主要为 Ca^{2+} 等均似蒙皂石。故把本区的间层矿物定为白云母/高电荷蒙皂石 1:1 规则间层矿物, 而不定为累托石主要依据有:

1、钾饱和样的 X 射线衍射资料, 平均 $\bar{d}_{001} = 9.96 \text{ \AA}$, 膨胀层从 24.70 Å 收缩至 9.96 Å (白云母层)。

- 2、300°C热处理后的X射线衍射数据, 平均 $\bar{d}_{001} = 9.83 \text{ \AA}$, 膨胀层收缩更大。
- 3、水饱和样的X射线衍射数据表明, 它的层厚变化很微小, 即吸收膨胀性很差。
- 4、膨胀层的层电荷较高, 为0.75, 而蒙皂石的层电荷一般 < 0.6 , 多为0.33。

.....

综上所述, 本区规则间层矿物颇似白云母/高电荷蒙皂石1:1规则间层, 也有点像二八面体云蛭石, 有待深入研究。

由于水平和条件所限, 研究程度尚浅, 不当之处在所难免, 请批评指正。

本文中的化学分析由戴鸿霞同志承担, 红外吸收图谱由张代红同志提供, 热分析曲线由李邦松同志供给, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Egashira, K., Dixon, J. B. and Hossner, L. R., 1981. High charge smectite from lignite overburden of East Texas. International clay conference 1981. pp. 335—346.
- [2] Gruner, J. W., 1934. The structures of vermiculite and their collapse dehydration. Am. Miner., 19, pp. 557—575.
- [3] 杨雅秀等, 1982, 广西德保二叠纪含煤岩系中的累托石粘土岩及其成因. 硅酸盐学报, 第10卷, 第2期, pp. 221—225.
- [4] Van Der Marel, H. W., 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, pp. 150—159.
- [5] Bailey, S. W., 1980. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. Clay Miner., 15, pp. 85—93.
- [6] Brindly, G. W., 1966. Ethylene glycol and glyceryl complexes of smectite and vermiculite. Clay Miner., 6, pp. 237—259.
- [7] Harward, M. E., Carstea, D. D. and Sayegh, A. H., 1969. Properties of vermiculites and smectites: expansion and collapse. Clays Clay Miner., 16, pp. 437—447.
- [8] Douglas, L. A., 1977. Vermiculite. In: J. B. Dixon and S. B. Weed, (Editors), Minerals in soil Environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., pp. 259—292.

A Preliminary Study on a Muscovite/Smectite (1:1) Regularly Interstratified Mineral

Zhang Yongying and Wu Fanqi

(Hubei Laboratory of Geological Sciences, Wuhan)

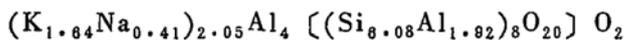
Key words: muscovite; smectite; regularly interstratified mineral

Abstract

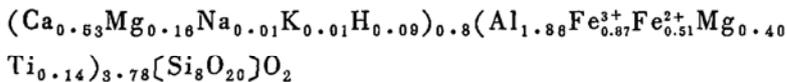
A sort of clay mineral bearing resemblance to rectorite is found in Changling area, Suixian County, Hubei Province. It occurs at the contact zone between metaholyokeite and albite-sericite phyllite as a product of alteration. It has irregular scaled shape, with $G = 2.79$, $H = 2-3$, $Ng' = 1.5494$, and $Np' = 1.5436$. The data obtained from such means as chemical analysis, X-ray diffraction, infrared absorption, thermal analysis and electron microscopy all indicate that this mineral is made up of alternate dioctahedral mica and dioctahedral smectite layers, having $d_{060} = 1.503 \text{ \AA}$, $a_0 = 5.20 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.02 \text{ \AA}$ and $c_0 \sin \beta = 24.70 \text{ \AA}$. A good integral sequence of 001 diffraction obtained at room temperature suggests a regular interstratification, with $\delta = 0.059$ and $VC = 0.239$.

Following are the formulae of dehydrated chemical structures:

Mica-like layer:



smectite-like layer:



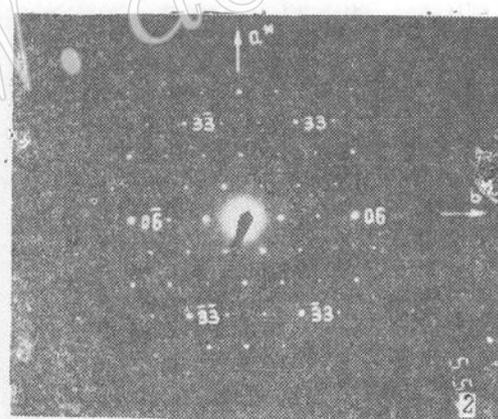
The following experimental data of this mineral distinguish it from rectorite:

1. X-ray diffraction of the K-saturated sample shows $\bar{d}_{001} = 9.96 \text{ \AA}$.
2. After being heated at 300°C , $\bar{d}_{001} = 9.83 \text{ \AA}$.
3. Its water-saturated sample has $\bar{d}_{001} = 25.26 \text{ \AA}$, showing only negligible expansion.
4. Its expanded layer has layer charge of 0.75, higher than that of rectorite (0.3—0.6).

It is thus tentatively considered that this mineral must be a muscovite/highly charged smectite (1:1) regularly interstratified mineral.



照片1. $\mu\text{u}/\text{h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ 扫描电镜形貌 $\times 3000$



照片2. $\mu\text{u}/\text{h}\cdot\text{c}\cdot\text{s}$ 电子衍射图(a^*b^* 平面)