

苏皖交界地区坡缕石的矿物学特征*

易发成 李虎杰 田 煦 郑自立

(西南工学院非金属矿研究所, 绵阳 621002)

主题词 坡缕石 矿物学 苏皖地区

提 要 本文对苏皖交界地区内沉积成因的坡缕石及全椒热液成因的坡缕石进行了物性、形貌、化学成分和晶体化学特征及结构特征的研究。研究表明, 研究区内坡缕石的矿物学特征与美国凹凸堡的坡缕石一致, 而有别于全椒热液型坡缕石。此外, 对坡缕石的吸附性能也进行了讨论。

坡缕石是一种含水的镁铝硅酸盐矿物, 由于其具有许多优良的物理化学性能及工艺性能而得到广泛的应用。在自然界, 坡缕石矿物只有在富镁、硅并有适量铝参与的碱性条件下才能形成。它可形成于干旱地区的土壤、沉积物以及海洋沉积物、泻湖及内陆湖盆环境, 亦见有形成于玄武岩风化壳中的报道^[1-3]。但具有工业价值的凹凸棒石粘土矿床均形成于内陆湖盆环境^[2,4]。象我国苏皖地区晚第三纪玄武岩分布区这样大规模的与玄武岩有关的湖盆沉积的凹凸棒石粘土矿床实为罕见^[5,6]。本文旨在对这一地区坡缕石的矿物学特征进行讨论, 为进一步合理开发利用这一优势资源提供理论基础。

1 地质背景

在苏皖交界地区的女山一方山第三纪玄武质火山岩分布区内, 现已发现凹凸棒石粘土矿床(点)近30余处, 矿化面积达3000km², 资源远景十分可观, 构成了南东起江苏省仪征县大铜山、北西至安徽省嘉山县官山, 长达100余公里, 宽30余公里, 呈北西向展布的凹凸棒石粘土成矿带。

区内出露地层主要为下第三系始新统张山集组, 渐新统三垛组及上第三系中新统下草湾组和新统桂五组。凹凸棒石粘土矿层便位于下草湾组顶部。矿体呈水平层状产出。其顶板为桂五组(N_2g')玄武岩, 底板为下草湾组(N_1x_2)玄武岩。矿石的自然类型有凹凸棒石粘土、硅质凹凸棒石粘土、白云石凹凸棒石粘土、混合粘土及蒙脱石粘土。主要矿物成分为坡缕石、白云石、蛋白石及蒙脱石^[6]。

2 样品的采集及处理

为全面了解苏皖地区坡缕石的矿物学特征, 样品分别采自江苏省盱眙县的龙王山、雍小山、黄泥山及安徽省官山等地区(表1)。同时, 为了对比这一地区沉积成因坡缕石与热液成因

* 该成果由国家建材局行业基金及西南工学院科研基金资助。

本文于1994年12月19日收到, 1995年4月5日改回。

坡缕石的差异,亦对安徽省全椒坡缕石进行了研究。样品采用常规方法进行分离、提纯处理^[7],然后分别进行物性、形貌、化学成分及结构等分析、测试。

表 1 样品特征及采样位置
Table 1 Sample features and sampling locations

样 号	名 称	层 位	地 点	备 注
Tc ₃₋₅	凹凸棒石粘土	下草湾组顶部 N ₁ xa ₁ 矿层中部	江苏盱眙黄泥山	沉积成因
L-6	凹凸棒石粘土	下草湾组顶部 N ₁ xa ₁ 矿层中部	江苏盱眙黄泥山	
G70-3	凹凸棒石粘土	下草湾组顶部 N ₁ xa ₁ 矿层中部	安徽官山 70# 采坑	
Yz-4	凹凸棒石粘土	下草湾组顶部 N ₁ xa ₁ 矿层中部	江苏盱眙雍小山	
Qp-1	坡缕石	正长岩与硅质灰岩(大理岩)接触带	安徽全椒红草洼	热液成因

3 结果与讨论

3.1 坡缕石的物理性质及光学性质

对全椒及官山样品的测试、分析表明,两产地的坡缕石在外貌特征、比重、纤维长度及折光率等方面均有差异(表 2)。

表 2 坡缕石的物理性质及光学性质
Table 2 Physical and optical properties of palygorskite

特 征	全椒(热液型)	官山(沉积型)
外 观	白色,略具丝绸光泽,树皮状、马粪纸状集合体,亦可见纤维状集合体。富韧性,不易折断,以锤击之似软木,弹性好,不易碎,但可撕成很小的片。纤维状集合体韧性差,易碎	灰白色,土状,质轻。粘土湿水后无明显裂纹,入水嘶嘶作响。掰开后具似贝壳状断口。不具韧性,易碎
纤维长度	2μm—10cm	0.5—6μm
硬 度	2.0—2.5	1.9—2.0
比 重	2.00—2.26	1.96—2.00
光学性质 ^[8]	纤维状集合体,无色透明 油浸法测定: $N_f' = 1.5272 \pm$ $N_p' = 1.5175 \pm$ 平行消光,正延性,二轴晶,正光性, $2V = 30^\circ - 40^\circ$	土状,无色透明 油浸法测定: $N_f' = 1.5315 \pm$ $N_p' = 1.5048 \pm$ 平行消光,正延性,二轴晶,正光性, $2V = 31^\circ$
其 它	以舌舔之有强的粘舌感,吸水性强,但不膨胀、不松散	有强的粘舌感,吸水性强,不膨胀,缓慢松散或不松散
产 状	脉 状	层 状

3.2 坡缕石的形态特征

坡缕石晶体呈纤维状、针状、棒状(图版 I-1)。其集合体呈束状或交织状。据其集合体形态可归纳为:(1)帚状坡缕石;(2)树枝状坡缕石;(3) 绒球状坡缕石;(4) 纤维网状坡缕石;(5)片状坡缕石(图版 I-2,I-3)。全椒热液成因坡缕石的形态主要为细长纤维状、网状及干草

堆状(图版 I-4)。

3.3 坡缕石的化学成分及晶体化学特征

坡缕石的理论化学成分为 MgO 23.83%, SiO_2 56.96%, H_2O 19.21%^[9]。区内坡缕石的化学成分有一定的变化范围(表 3), SiO_2 50.60%—56.67%, 平均值为 54.29%, 极差 6.07%; Al_2O_3 6.75%—10.61%, 平均值 7.66%, 极差 3.86%; MgO 5.37%—15.59%, 平均值 9.87%, 极差 10.22%, 与美国凹凸堡坡缕石的化学成分特征一致^[10]。区内坡缕石与全椒热液成因的坡缕石相比较, 具有 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等含量高而 Al_2O_3 、 SiO_2 含量低的特点。呈短纤维状集合体产出的坡缕石与产于其孔隙间呈长纤维状产出的坡缕石, 在化学成分上也有差异。前者的 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TFe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等含量较后者高, 而 SiO_2 、 MgO 含量较后者低, 显示出两者形成方式及介质条件有所差异^[6]。

表 3 坡缕石的电子探针分析结果
Table 3 Chemical composition of palygorskite

组 份 (wt%)	官 山			黄泥山	雍小山	龙王山		小盘山	全椒	美国凹凸堡
	1	2 [#]	3 ^①	4	5	6	7 ^①	8 ^②	9	10 ^[10]
SiO_2	54.72	56.10	53.20	56.67	53.75	55.07	54.22	50.60	56.72	55.86
TiO_2	0.40	0.28	0.69	0.95	0.72	0.52	0.88	1.53	0.08	0.47
Al_2O_3	9.24	6.75	8.76	8.91	9.78	8.88	7.38	10.61	10.98	10.54
Fe_2O_3	3.91	2.38	4.77	6.52	7.14	4.86	5.24	6.47	0.93	3.23
FeO			0.11				0.03	0.20		
MnO	0.07	—	0.10	0.11	0.09	0.05	0.29	0.11	0.02	—
MgO	11.49	15.59	9.19	8.14	8.28	11.32	9.59	5.37	10.14	9.20
CaO	0.48	0.12	1.21	0.35	0.30	0.37	0.19	0.95	0.16	1.58
Na_2O	0.58	0.42	0.09	—	0.32	0.09	0.10	0.07	0.05	0.68
K_2O	0.73	0.36	0.91	0.36	1.71	1.16	1.06	0.98	0.08	0.05
P_2O_5	—	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—
H_2O^+	—	—	8.39	—	—	—	8.26	9.63	—	9.13
H_2O^-	—	—	10.57	—	—	—	11.10	13.47	—	8.71
总 和	81.62	82.00	99.29	82.01	82.09	82.32	98.34	99.99	79.16	99.45

* 为短纤维坡缕石孔隙间的长纤维坡缕石(长>2μm)。
① 黄翠蓉、章少华、阎国志等。国内外凹凸棒石矿产资源及开发应用调研报告。1986。
② 成都地质学院非金属矿研究所矿物物性研究室。我国几种主要纤维状矿物及其性能研究(下)(科研报告)。1985。
测试所用仪器: 日本岛津 EPM-810 电子探针。
测试单位及测试者: 中国地质大学(北京)电子探针室 胡享生。

根据坡缕石的理想晶体化学式 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[9], 按 Caillere 和 Henin (1961) 的计算方法计算出坡缕石的晶体化学式(表 4)。可以看出, 在八面体位中, 二价阳离子与三价阳离子占位数近于各占一半, 属二八面体与三八面体的过渡类型^[10]。与全椒热液型坡缕石相比较, 具有 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 高, Al^{3+} 低的特点。产于短纤维坡缕石孔隙间的细长纤维状坡缕石具有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 低, Mg^{2+} 高的特点。在四面体中, 区内坡缕石中 Al^{3+} 取代 Si 的数值为 0.13—0.41, 平均 0.27, 远高于热液成因的坡缕石, 而与美国凹凸堡的坡缕石一致^[10]。
四面体、八面体及层间阳离子的总电价数变化范围为 41.72—42, 平均值小于 42, 这表明其表面呈负电性, 与实测结果一致^[11]。由于坡缕石具有表面负电性, 因而具有较大的表面活性

和吸附性。

3.4 坡缕石的晶体结构特征

坡缕石的X射线粉晶衍射分析表明(图 1),龙王山、雍小山、黄泥山及官山的坡缕石具有单斜坡缕石的特征,而全椒坡缕石具有斜方坡缕石的特征^[12]。所有的坡缕石均出现了 $d_{(110)}$ 10.40 Å、 $d_{(200)}$ 6.40 Å、 $d_{(130)}$ 5.14 Å、 $d_{(040)}$ 4.45 Å 及 $d_{(400)}$ 3.20 Å 的衍射峰,但不同产地坡缕石

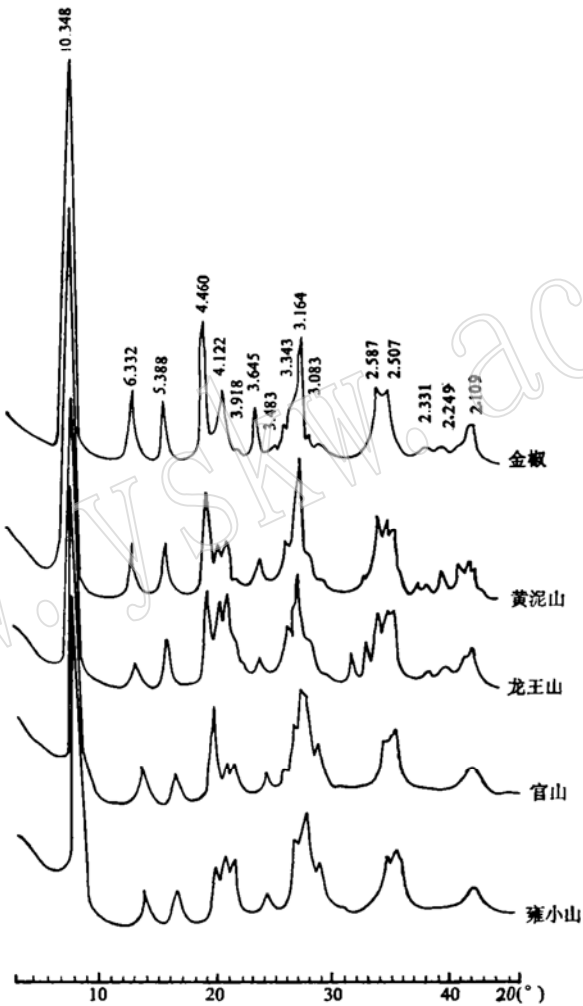


图 1 坡缕石 X 射线粉晶衍射图

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of palygorskite

测试所用仪器：日本 DMAX-III A 型 X 射线粉晶衍射仪。
测试条件：CuK α 辐射；电压 40kV；电流 30mA；自动狭缝系统；扫描速度 4°(2 θ /min.)。
测试单位及测试者：西南工学院资源工程系 李和玉

的结晶程度有所差异。由其衍射峰的强度、分解程度及峰的数目可以看出，全椒坡缕石的结晶程度明显高于区内沉积型坡缕石。将坡缕石的实测晶胞参数与八面体中主要阳离子比值 $[Mg^{2+}/(Fe^{3+} + Al^{3+})]$ 作图(图 2)可以看出，坡缕石的 $a \sin \beta$ 和 $c \sin \beta$ 值与 $Mg^{2+}/(Fe^{3+} +$

Al^{3+}) 关系不明显(图 2-a,b),而 b 值随 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ 的增加而减小(图 2-c)。这表明, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子对 Mg^{2+} 的置换可引起坡缕石的晶格发生不同程度的畸变^[13]。

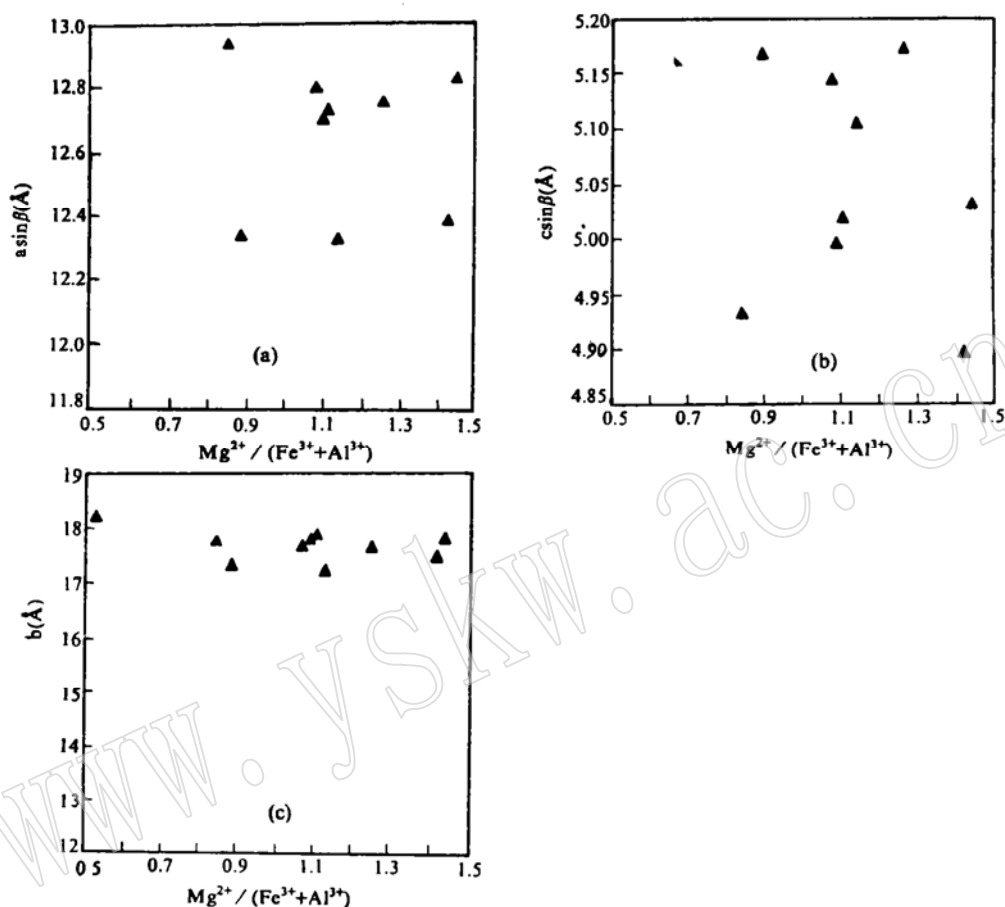


图 2 坡缕石八面体中 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ 与晶胞参数的关系

Fig. 2 Relationship of $\text{Mg}^{2+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ in octahedra of palygorskite to cell parameters

在红外吸收光谱图上,不同产地的坡缕石由于结晶程度的差异,其谱带分裂程度、吸收强度及吸收带的形状亦有所不同(图 3),与 X 射线衍射分析结果一致。在热分析特征上,区内坡缕石与全椒热液成因的坡缕石亦有所差异(表 5)。

3.5 坡缕石的吸附性能

吸附性能是坡缕石所具有的重要性能之一。影响坡缕石吸附性的因素主要有粒度、比表面积及其活化处理的方式^[14]。分析表明,一定粒度坡缕石的吸附性能取决于其比表面积的大小及微孔隙体积的大小(图 4,表 6)。比表面积随粒度变化而变化,粒度减小,总比表面积及内比表面积增大,而外比表面积减小。酸活化处理可增加比表面积,增大微孔隙体积,从而提高其吸附性能^[15]。

坡缕石经活化处理后,吸附性能大为改善。这一优越的性能使其在环境保护、油脂脱色、医药及农药等领域得到了应用。

表 4 坡缕石的晶体化学式
Table 4 Crystallochemical formula of palygorskite

产 地		官 山			黄泥山	雍小山	龙 王 山		小盘山	全椒	美 国 凹凸堡
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
八 面 体	Al ³⁺	1.22	0.89	1.31	1.33	1.24	1.14	1.29	1.50	1.79	1.50
	Fe ³⁺	0.41	0.25	0.53	0.68	0.77	0.51	0.58	0.73	0.09	0.33
	Fe ²⁺	—	—	0.01	—	—	—	—	0.03	—	—
	Ti ⁴⁺	0.04	0.03	—	0.09	0.08	0.05	—	0.17	0.01	—
	Mg ²⁺	2.41	3.22	2.01	1.69	1.77	2.35	2.11	1.19	2.12	1.90
	合 计	4.08	4.39	3.86	3.79	3.86	4.05	3.98	3.62	4.01	3.73
	正电荷	9.87	10.00	9.55	9.77	9.89	9.85	9.83	9.81	9.92	9.29
四 面 体	Al ³⁺	0.31	0.21	0.20	0.13	0.41	0.32	—	0.33	0.04	0.23
	Si ⁴⁺	7.69	7.79	7.80	7.87	7.59	7.68	8.02	7.67	7.96	7.77
	正电荷	31.69	31.79	31.80	31.87	31.59	31.68	32.08	31.67	31.96	31.77
层 间	Ca ²⁺	0.07	0.02	0.20	0.05	0.05	0.06	0.03	0.15	0.02	0.47
	Na ⁺	0.13	0.11	—	—	0.09	0.02	—	0.02	0.01	—
	K ⁺	0.13	0.06	—	—	0.31	0.17	—	0.19	0.01	—
	正电荷	0.40	0.21	0.40	0.10	0.50	0.31	0.06	0.52	0.06	0.94
总正电荷		41.96	42.00	41.75	41.74	41.98	41.84	41.97	42.00	41.94	42.00

注：据表 3 数据计算。

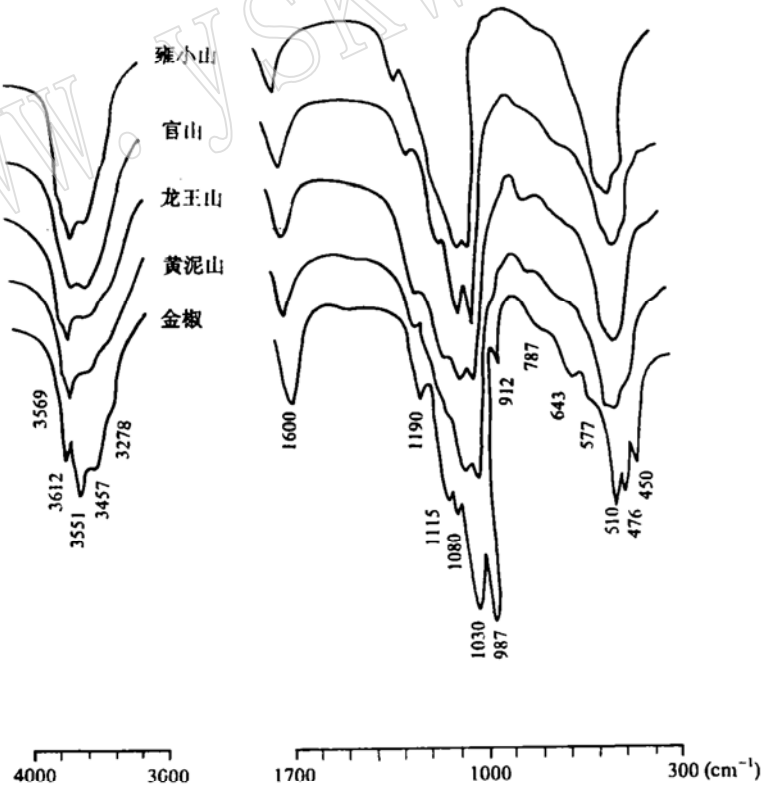


图 3 坡缕石的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared absorption spectra of palygorskite

测试所用仪器：美国 PE983G 型红外分光光度计。测试条件：KBr 压片，样量 0.8mg，KBr 200mg。

测试单位及测试者：西南工学院资源工程系 张宝述

表 5 坡缕石的热分析特征
Table 5 Thermoanalytical features of palygorskite

产地	温度范围 (℃)	失重 (wt%)	吸热效应 (℃)	脱水状态	谷特征
全椒	<200	11.19	80, 130	$H_2O^+ + H_2O^-$	深而强的复谷 $N_1^1 < N_1^2$
	200—300	4.58	250	OH_2	深谷
	330—640	6.10	490	$OH_2 + OH$	深谷
	640—1000	0.63	880	OH	宽缓
龙王山	<200	10.15	85, 130	$H_2O^+ + H_2O^-$	深而强的复谷 $N_1^1 > N_1^2$
	220—380	2.98	280	OH_2	不明显的宽谷
	380—580	3.66	470	$OH_2 + OH$	宽缓谷
	580—878	1.81	830	OH	不明显的宽谷
黄泥山	<215	12.59	100, 145	$H_2O^+ + H_2O^-$	深而强的复谷 $N_1^1 > N_1^2$
	215—350	4.26	264	OH_2	宽缓
	350—585	3.16	480	$OH_2 + OH$	宽谷
	585—920	1.11	820	OH	宽谷
官山	215	15.66	90, 135	$H_2O^+ + H_2O^-$	深而强的复谷 $N_1^1 > N_1^2$
	215—380	3.76	270	OH_2	宽缓
	380—580	4.44	490	$OH_2 + OH$	宽谷
	580—880	1.82	800	OH	宽谷

测试所用仪器：日本 TSM-1000 型快速升温热分析仪。测试条件：升温 20℃/min.; TG 量程 10mg; DTA 范围 200mV; 走纸速度 5mm/min.; 样量 40mg; 空气环境。测试单位及测试者：西南工学院资源工程系 刘显杰。

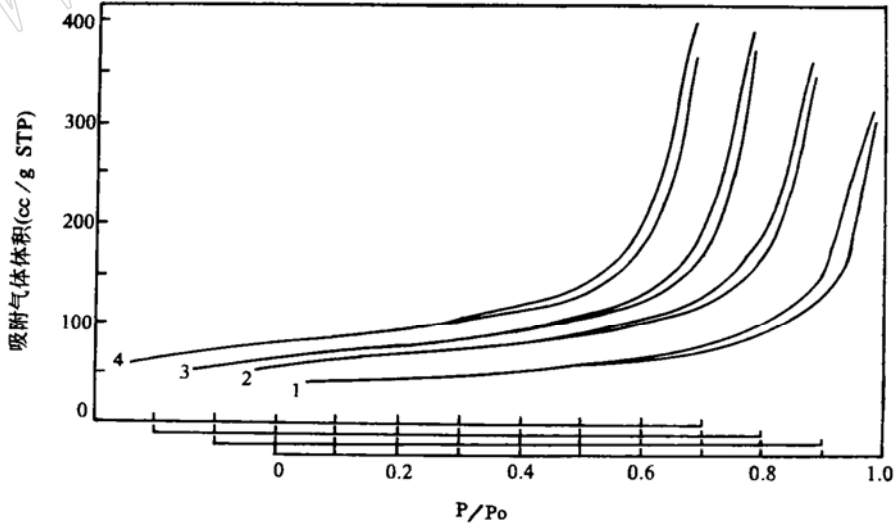


图 4 坡缕石的吸附等温线(官山)
Fig. 4 Absorption isotherms of palygorskite
1-未处理样品; 2-0.5M HCl 处理样品; 3-1M HCl 处理样品; 4-2M HCl 处理样品

表 6 坡缕石的比表面积(官山) (m^2/g)
Table 6 Specific surface area of palygorskite (m^2/g)

	粒度(目)	+80	+120	+160
1	总比表面积	369.0	370.0	371.0
2	外比表面积	121.8	120.8	119.5
3	内比表面积	247.2	249.2	251.5

	HCl 处理浓度 (M)	0	0.5	1	2
4	B.E.T 比表面积	164	235	231	257
5	孔隙体积 (ml/g)	0.43	0.49	0.52	0.54

1—乙二醇醚法测定(湖北省地质实验研究所测); 2—B.E.T 氮低温吸附法测定(湖北省地质实验研究所测); 3—1项与3项之差求得; 4, 5—仪器法测定 (ASAP-2400 吸附仪, 北京石油化工科学研究院测)。

4 结语

由以上讨论可以得出如下几点认识:

(1) 研究区内的坡缕石呈土状, 比重小。晶体呈纤维状、针状、棒状, 纤维短, 集合体的形态多样, 有别于全椒热液成因的坡缕石。

(2) 在化学成分上, 研究区内的坡缕石与美国凹凸堡的坡缕石一致, 具有 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 含量高而 Al_2O_3 、 SiO_2 低的特点。晶体化学特征表现为属二八面体与三八面体的过渡类型, 具有 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 高而 Al^{3+} 低的特点。这些均不同于全椒热液成因的坡缕石。

(3) 在结构特征上, 研究区内的坡缕石为单斜晶系, 其结晶程度不如全椒热液成因的斜方晶系坡缕石。坡缕石晶体结构中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对 Mg^{2+} 的置换可引起晶格畸变。

(4) 粒度、比表面积及酸活化处理均可影响坡缕石的吸附性能。比表面积与粒度有关, 用一定浓度的酸对坡缕石进行处理, 可增大其比表面积及微孔隙体积, 提高其吸附性能。

参 考 文 献

- 1 Millot G. Geology of clays. New york: Springer-Verlay, 1970.
- 2 Singer A and Galan E. Palygorskite—sepiolite occurrence genesis and uses. Developments in sedimentary 37, Elsevier, 1984.
- 3 Weaver C E. Clays, muds and shales. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1990.
- 4 Weaver C E and Beck K G. Miocene of the S. E. United States: a model for chemical sedimentation in a perimarine environment. Sedim. Geol., 1977, 17: 1—234.
- 5 方邱森、许冀泉、李立文. 苏皖地区凹凸棒粘土. 南京大学学报, 1990, (1): 15—23.
- 6 Yi Facheng, Tian Xu, Yuan Jianqi, Hou Chengyu and Cai Keqing. The geological characteristics and geneses of attapulgitic clay deposits on Jiangsu-Anhui border. In: Clay Minerals, their natural resources and uses. Proceedings of workshop WB-1. The 29th International Geological Congress, Nagoya, Japan, 1992, 145—151.
- 7 Wilson M J. A handbook of determinative methods in clay mineralogy. New york: Published in USA

by Chapman and Hall, 1987.

- 8 方 盘. 安徽嘉山坡缕石加热相变研究. 矿物学报, 1989, 9(40): 322—328.
- 9 Bradley W F. The structure scheme of attapulgite. Amer. Mineral., 1940, 25: 405—410.
- 10 Weaver C E and Pollard L D. The chemistry of clay minerals. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1973.
- 11 郑自立、田 煦. 苏皖凹凸棒石矿物红外光谱特征研究. 岩石学报, 1990, 6(2): 3—12.
- 12 Christ C L. Palygorsikte: New X-ray data. Amer. Miner., 1969, 54: 198—205.
- 13 丘翠薇. 四川洛表坡缕石的初步研究. 矿物学报, 1983, 3(2): 143—147.
- 14 Ovcharenko F. The colloid chemistry of palygorskite. Isreal, Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1964.
- 15 Gonzalez F, Pesquera C, and Benito I. Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite. Clays and Clay Minerals, 1989, 37(3): 258—262.

Mineralogy of Palygorskite from the Jiangsu-Anhui Border Area

Yi Facheng, Li Hujie, Tian Xu, Zheng Zili

(Institute of Nonmetallic Deposits, Southwest Engineering College, Mianyang 621002)

Key words: palygorskite; mineralogy; Jiangsu-Anhui area

Abstract

Palygorskite occurs in clay sediments at the top of the Miocene Xiacaowan Formation. Its crystals assume fibrous, acicular and rod forms, and the aggregates vary greatly in shape. Its morphological and physical features are somewhat different from features of hydrothermal palygorskite from Quanjiao, Anhui Province.

Palygorskite from the study area is in accord with palygorskite from Attapulgs, U. S. A. in chemical composition, both characterized by high TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O and K_2O and low Al_2O_3 and SiO_2 . Crystallochemically, it is of a dioctahedral-trioctahedral transitional type rich in Fe^{3+} and Mg^{2+} and deficient in Al^{3+} . In contrast, hydrothermal palygorskite from Quanjiao is noted for low Fe^{3+} and Mg^{2+} and high Al^{3+} . Palygorskite from the study area belongs to monoclinic system, with degree of crystallization lower than that of hydrothermal orthorhombic palygorskite from Quanjiao. The substitution of Fe^{3+} and Al^{3+} for Mg^{2+} might cause distortion in its crystal lattice.

The absorbability of palygorskite is related to such factors as its grain size, specific surface area and acid active treatment. Acid treatment can enlarge the specific surface area and microporous volume of palygorskite, hence raising its absorbability.

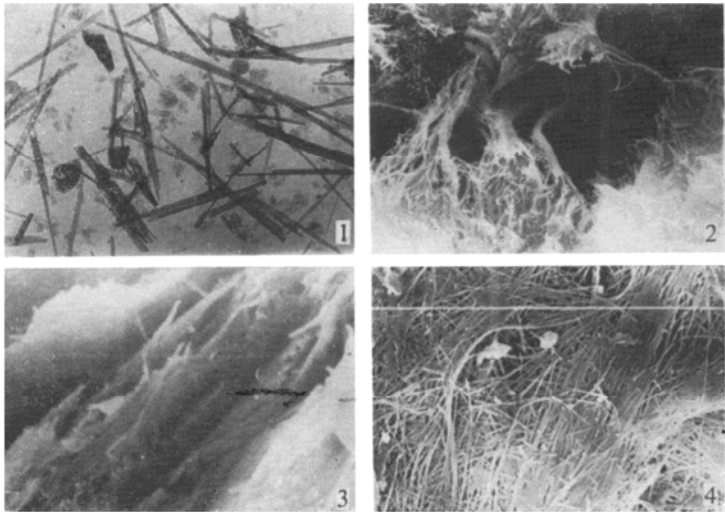


图 版 说 明

- 照片 1 棒状、针状坡缕石 官山 TEM $\times 3500$
照片 2 网状坡缕石纤维集合体 官山 SEM $\times 2500$
照片 3 呈片状产出的坡缕石纤维集合体 官山 SEM $\times 10000$
照片 4 干草堆状坡缕石 全椒 SEM $\times 2500$

测试所用仪器：飞利浦 SEM501B 扫描电镜；飞利浦 CM12 透射电镜。测试条件：SEM—样品为自然断面，镀金膜后测试；TSM—样品为粉末样（ -200 目）。测试单位及测试者：SEM—无锡石油地质实验中心 吴可棠；TEM—中国地质大学（武汉）电镜室 杨光明