

贵州大方坡缕石矿矿物岩石学特征

张杰^{1,2}, 何林¹, 练强¹

1. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550003;
2. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059

【摘要】 利用矿物成分特征、化学成分特征、矿石类型、热学性质特征及坡缕石矿成因等分析方法,对贵州大方县坡缕石进行研究,将坡缕石分为3种类型:Ⅰ型为薄至中厚板片状纤维坡缕石,Ⅱ型为薄-中厚层浸染状坡缕石,Ⅲ型为角砾状粘土状坡缕石。前两种类型坡缕石的 SiO_2 , Al_2O_3 质量分数(平均为54.74%,12.15%)低于苏皖地区龙玉山-嘉山等地凹凸棒石;据纤维状坡缕石、浸染状坡缕石的晶体化学特征等分析认为属热液成因类型。纤维状坡缕石热学特征表明主要含吸附水、配位结晶水和沸石水,红外光谱中各频段吸收峰形态及特征,证明了其所含水类型及结晶程度,并表现出热液型坡缕石谱线特征。

【关键词】 坡缕石;纤维状坡缕石;贵州大方县

中图分类号:P578.95 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2008)04-0017-07

0 引言

坡缕石是一种含水的镁铝硅酸盐矿物,理想的化学式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其成份中常有Al,Fe混入; MgO 常被 Al_2O_3 替代,晶体呈毛发状或纤维状,电子显微镜下呈长柱状或针状,白、灰、浅绿或浅褐色,硬度一般2~3,当加热到700

℃~800℃时,硬度能提高到5,密度 $2.05\text{ g/cm}^3 \sim 2.32\text{ g/cm}^3$,平行纤维轴方向有良好的理解,具有较大的比表面积、吸附能力、很好的流变性和催化性能,具有理想的胶体性能和耐热性能,因其具有以上诸多特殊的矿物学、物理化学及加工利用性能,被广泛应用于化工、农药、国防、医药、建材、轻纺等行业,近年来在环保、汽车、绝缘、陶瓷工业的应用,也有突出进展,例如国内成功研制出以坡缕石为主要

收稿日期:2008-09-01; 改回日期:2008-12-02

基金项目:国家自然科学基金项目(50464005);贵州省委组织部人才特助项目

作者简介:张杰,男,53岁,教授(博士生),矿物学、岩石学、矿床学专业,研究方向:应用矿物学方向。

成分的高性能 SM 复合硅酸盐保温材料^[1],坡缕石亦可作为高温耐摩擦材料的理想材料^[2]。

我国西南地区坡缕石矿床(点)分布于北起四川奉节南止于贵州盘县的大方北东-南西向川黔成矿带内,产于碳酸岩(灰岩)、钙质粘土岩等中的构造裂隙、层间裂隙或岩溶裂隙中,以脉状、透镜状、囊状、扁平书页状等形态产出^[3],其中贵州大方县是纤维状坡缕石矿的主要产地之一。针对大方坡缕石矿床,在 20 世纪 90 年代,谢志强研究认为大方坡缕石属风化淋滤型矿床,并以产状特征划分为坡缕石矿、含坡缕石粘土矿、含坡缕石晶粒状方解石矿、含坡缕石岩溶砾岩矿、含坡缕石灰岩角砾岩矿等 5 种类型^[4],龚和强等^[5]则认为大方纤维状坡缕石矿床属交代蚀变矿床。介于对矿床成因上的分歧,有必要对坡缕石进行矿物岩石学、晶体化学特征及红外光谱分析等分析对比,厘清坡缕石的成因,为开发该矿床提供理论依据。

1 地质特征

贵州西北部坡缕石矿床、矿化点分布较广,其中纤维状坡缕石等矿床(点)相对集中分布于大方马场等地区。产于三叠系夜郎组第二、三段中厚层含粘土生物屑泥晶灰岩、紫红色中厚层钙质粘土岩及泥灰岩,以及飞仙关组紫灰、褐黄色粘土岩、灰绿色泥灰岩及间夹侵入相辉绿岩中,受层位控制明显^[4]。北北东向大方断层近南端及派生同向次级断裂控制着坡缕石矿体的产出(图 1)。纤维状坡缕石矿多产于陡倾斜的断层破碎带内及其两侧的节理裂隙带中,主要以充填片状、脉状或胶结角砾等的形态产出。其中碳酸盐岩岩溶凹地等也对坡缕

石矿体的产出具控制作用。

根据坡缕石矿的野外产状及显微镜下观察,将大方坡缕石矿划分为 3 种类型: I 型为薄至中厚板片状、透镜状、纤维状坡缕石(照片 1,2), II 型为薄-中厚层浸染状坡缕石,充填或胶结细粒方解石(或其他成分)产出于岩石断裂裂隙带中(照片 3,4)。III 型为粘土状坡缕石充填或胶结角砾的形式产出于断层破碎带角砾岩内,呈透镜状、团块状及不规则脉状等,称为角砾状粘土状坡缕石(照片 5,6)。其伴生矿物有石英、方解石、高岭石,角砾成分主要为泥灰岩,次为白云质灰岩及灰质白云岩等。

2 分析测试条件

III 型坡缕石因产于断裂破碎带中,其分析效果较差,故主要针对 I、II 型坡缕石取样进行化学分

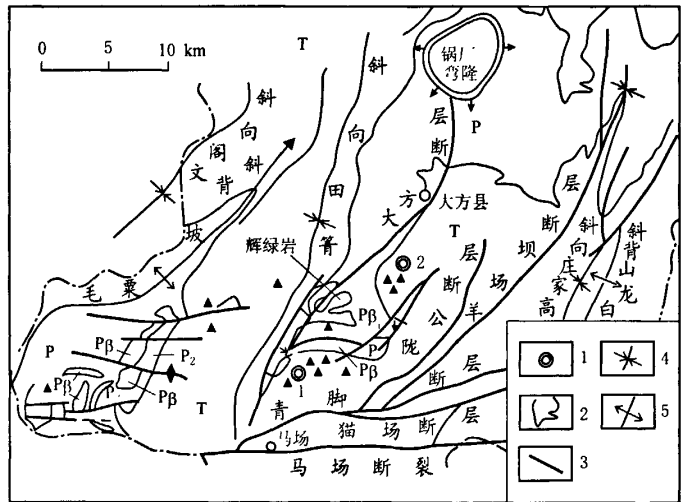
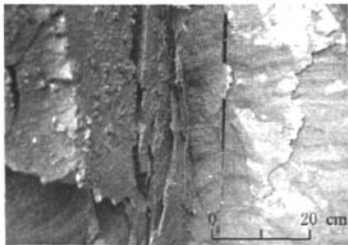


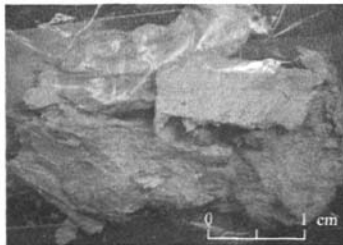
图 1 大方纤维状坡缕石矿床、矿化点分布简图(据贵州地矿局区调队资料所编)

1. 取样点; 2. 地质界限; 3. 断裂; 4. 向斜; 5. 背斜; J. 侏罗系; T. 三叠系; Pp. 峨眉山玄武岩; Pp₂. 辉绿岩; ▲. 矿床(点)

Fig. 1 Distribution of ore deposits and mineralization spots of palygorskite in the Dafang area



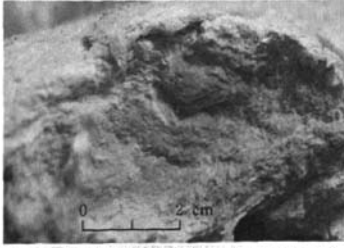
照片 1 纤维状坡缕石产于断裂裂隙中(大方马场)
Photo 1 Palygorskite occurred in the cracks of the rock



照片 2 纤维状坡缕石坡缕石呈树皮状、薄片状、透镜状产于断裂裂隙带中(大方马场)
Photo 2 Palygorskite occurred as laminated layer

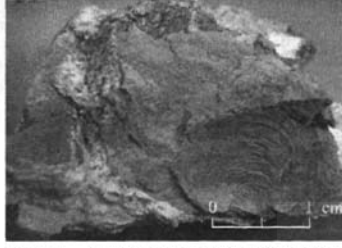


照片 3 浸染状坡缕石产于层间裂隙带中(大方马场)
Photo 3 Palygorskite occurred in the interbedded cracks of the rock



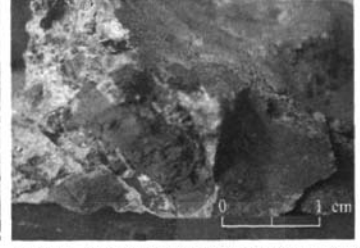
照片4 浸染状坡缕石与粘土矿物共生(大方猫场)

Photo 4 Palygorskite occurred with clay minerals



照片5 角砾状粘土状坡缕石 粘土岩角砾含腕足类化石(大方马场)

Photo 5 Brecciated palygorskite



照片6 角砾状粘土状坡缕石 见粘土岩角砾被坡缕石胶结(大方马场)

Photo 6 Brecciated clay palygorskite

析、晶体化学、XRD、IR 及 DTA-TG 等分析。

化学成分分析:采用 GX-9 型原子吸收分光光度计,主检依据 GB/T14506-1993,测试单位为国土资源部贵阳矿产资源监督检测中心测试。

XRD 分析由宜昌地质矿产研究所完成。分析仪器为 D/max-RB,分析条件:铜靶,石墨单色器,操作电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 40 /min,扫描范围 30~700。

DTA-TGS 分析:采用 STA409PG/PC 型热分析仪进行。红外吸收光谱分析使用: TENSOR27 型红外光谱仪,实验条件:测定温度为室温至 1 200 °C。升温速度为:10 °C/min,20 °C/min。DTA-TG 测试样品重量: I 型两个样品 Po1 35.8 mg, Po1-1 36.8 mg; II 型两个样品 Po2 27.0 mg, Po2-1 22.8 mg。DTA 范围 0.002 g~30 g, TG 范围:20 μm~5 000 μm。

3 坡缕石特征

3.1 矿物学特征

3.1.1 I 型薄至中厚板片状纤维状坡缕石 纯度较高,坡缕石含量大于 90%,少量伊利石。白色,略具丝绸光泽。富韧性,硬度小,一般为 2.0 左右,易被撕碎成碎片状。比重较轻,具吸水性,吸水后不具膨胀性。呈薄片状、树皮状、毡状及透镜状产出于断裂裂隙带中,主要以充填形式产出(照片 7a)。

3.1.2 II 型薄-中厚层浸染状坡缕石

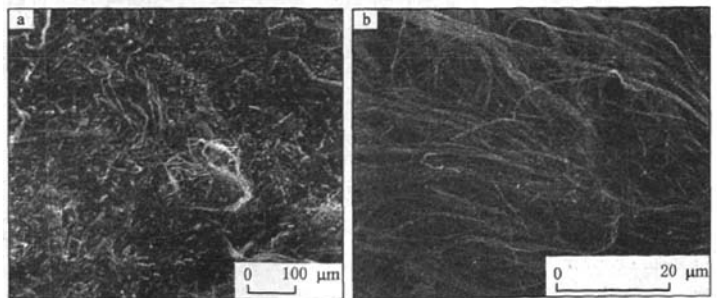
镜下观察呈针状、棒状及短纤维状坡缕石与细微粒粘土矿物混生,灰白色土状集合体。其余粘土矿物主要为伊利石,另有石英及方解石混入等。由于粘土矿物及石英及方解石的混入等增加了可磨性(照片 7b)。

3.1.3 III 型角砾状粘土状坡缕石 以粉砂质粘土岩类角砾出现,构成角砾状粘土状坡缕石产出于断裂破碎带中,有腕足类化石产出。角砾大小不均,伴生有方解石、石英等矿物。角砾成分主要为粘土岩,其次泥灰岩、白云质灰岩及灰质白云岩等(照片 5, 6)。

3.2 坡缕石主要化学成分特征

研究用样品经研磨、分离提纯后,进行化学分析测试结果(表 1)表明,两类坡缕石 SiO₂ 质量分数为 53.94%~55.55%,对比苏皖地区龙王山-嘉山等地凹凸棒石(61.59%~66.92%)^[6]。两类坡缕石中(CaO)质量分数明显高于苏皖地区凹凸棒石,而 MgO 质量分数较低,为 9.03%~9.10%。与陕西八龙-百石蒙脱石^[7]相比也显示 SiO₂ 及 Al₂O₃ 明显偏低;但 MgO, CaO 明显偏高,说明研究区坡缕石在热液成矿过程中有钙镁质成分的加入。

与苏皖地区关山-黄泥山^[6]及美国凹凸堡坡缕石对比^[8],大方两类坡缕石 SiO₂, MgO 质量分数与之相近, Al₂O₃ 质量分数稍高而 CaO 质量分数则明显偏高,表明与坡缕石产出母岩为钙质粘土岩、粉砂质粘土岩及钙质页岩中 CaO 质量分数较高有明显关系,反映了大方坡缕石形成过程中其物质成分来源受到控矿地层明显的控制,属热液充填型矿床。



浸染状坡缕石 300 X

纤维状坡缕石 1 500 X

照片7 大方坡缕石的表面形貌(据何林、练强等,2008)

Photo 7 Surface morphology of the palygorskite (from He Lin and Lian Qiang, 2008)

表1 坡缕石矿主要化学成分特征, w(B)/%
Table 1 Characteristics of main chemical constituents of palygorskite (in percentage)

样号	岩石类型	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO
Po1	纤维状坡缕石	55.55	12.36	1.28	0.24	0.02	9.10	2.02
Po2	浸染状坡缕石	53.94	11.95	1.45	0.14	0.02	9.03	3.75
3	龙毛山凹凸棒石	66.92	10.82	7.23	0.11	—	13.75	0.45
4	嘉山长纤维凹凸棒石	61.59	14.88	6.54	—	—	16.66	—
5	鹰小山凹凸棒石	66.30	11.19	8.10	0.09	—	13.20	0.49
6	嘉山蒙脱石	56.79	27.20	8.38	—	—	4.40	0.49
7	陕西八龙蒙脱石	64.26	15.38	4.91	1.32	0.22	1.43	1.59
8	陕西百石蒙脱石	64.89	15.69	7.50	1.82	0.55	2.00	1.60
9	苏皖地区关山	54.67	8.25	3.72	0.66	0.33	12.09	0.60
10	黄泥山	56.67	8.91	6.52	0.36	—	8.14	0.35
11	美国凹凸堡	55.86	10.54	3.23	0.05	0.68	9.20	0.35

注:样品3~6来自陈天虎^[6];样品7,8引自周国华^[9];样品9~11引自易发成^[8,9],9号样为3个样平均值

3.3 大方纤维状坡缕石及浸染状坡缕石的晶体化学特征

取纤维状坡缕石、浸染状坡缕石化学成分中Fe为Fe³⁺,进行晶体化学组分计算结果(表2)。表明Al³⁺,Fe³⁺,Mg²⁺离子总量变化总体偏差不大,除个别样Fe³⁺变化较大外,其余变化幅度在0.12~0.29,显示出成因上的相关性。

表2 大方坡缕石晶体化学组分

Table 2 Chemical composition and crystal-chemical formula of palygorskite

样品	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Σ
Po1	7.107	1.863	0.125	1.736	0.038	0.005	0.277	
Po2	7.277	1.900	0.149	1.817	0.024	0.005	0.542	
DF1	7.944	1.983	0.07	2.013			0.2	4.01
DF2	7.783	1.958	0.311	2.031				4.083

注:样品DF1,DF2引自郑自立,田煦^[10]

Mg²⁺-Al³⁺-Fe³⁺组分三角图解(图2)显示,样品分布均在Mg²⁺-Al³⁺离子二元组分中部,显示Mg²⁺/Al³⁺≈1,而投点位于热液型纤维状坡缕石分布的位置^[11]。

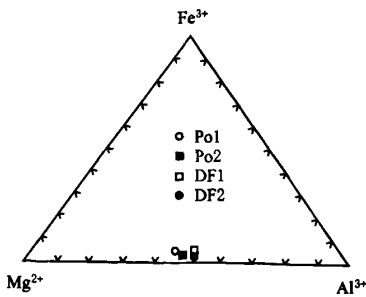


图2 坡缕石Mg²⁺-Al³⁺-Fe³⁺组分三角图解
(底图据郑立强等^[12])

Fig. 2 Mg²⁺-Al³⁺-Fe³⁺ diagram for palygorskite

Mg²⁺-Al³⁺-Fe³⁺二元图解(图3)显示,其间位置靠近,表明晶体化学间的相似性,线性关系不明显。晶体化学计算结果指示大方纤维状坡缕石之间存在四面体层中Si⁴⁺的亏损,差值可达0.84,其Si⁴⁺的亏损可由Al³⁺离子类质同象替换补充。

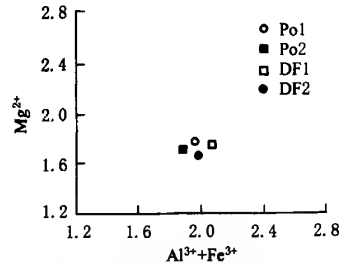


图3 坡缕石Mg²⁺-Al³⁺-Fe³⁺二元图解
(底图据郑立强等^[12])

Fig. 3 Mg²⁺-Al³⁺-Fe³⁺ diagram of palygorskite

根据其晶体结构单元层具双链结构特征,计算其晶体化学式为(Mg, Al, Fe, K)_{3.724~4.3}Si_{7.12~7.94}O₂₀(OH)₂₄(H₂O)·nH₂O,其中K为空位。

4 纤维状坡缕石XRD分析

挑选片状、毡状坡缕石,经研磨分离提纯后作为XRD分析的样品。XRD测试分析表明,纤维状坡缕石(I型)具有单斜坡缕石特征(图4),其特征衍射峰为d₍₁₁₀₎10.0x, d₍₂₀₀₎6.3x, d₍₁₃₀₎5.4x, d₍₀₄₀₎38~4.64及d₍₄₀₀₎3.25。与苏皖等地坡缕石特征衍射峰特征相类似。出现d=1.04 nm, d=0.64 nm, d=1.04 nm的峰值,与典型纤维状坡缕石峰值相同。在d=0.44 nm~0.47 nm出现双衍射峰,峰值较强于苏皖等地坡缕石, d=0.33 nm~0.29 nm出现多

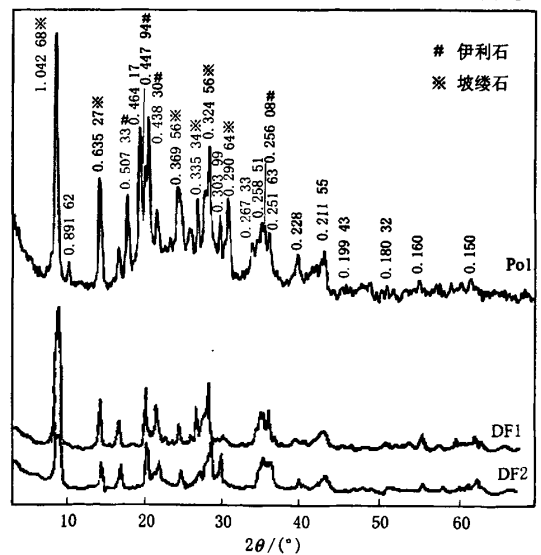


图4 纤维状坡缕石的XRD图(单位为nm)
(DF1,DF2引自郑自立,1996^[10])

Fig. 4 XRD patterns of fibrous palygorskite

峰值,其原因是样品混有伊利石所致。

XRD 分析测试结果表明,大方马场纤维状坡缕石与苏皖等地坡缕石相比为较典型纤维状坡缕石,只是由于少量伊利石的混入对 $d=0.44\text{ nm}\sim 0.47\text{ nm}$ 双衍射峰值有影响,使其峰值有所加强。

5 纤维状坡缕石的热学实验及数据分析

将原矿样品研磨、分离提纯用于实验分析。从热学实验数据分析中,可以得出纤维状坡缕石主要以沸石水、配位水(结晶水)、结构水为主。

样品 Pol(I 型):在 $126.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现一明显较大的吸热谷, $225.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现一小的吸热谷(图 5a),和标准纤维状坡缕石(图 6)相比,一大一小的吸热谷明显向低温方向偏移,标志失去沸石水和部分配位水为主,同时有少量吸附水溢出。同时伴有失重 5.8% 和 1% 左右。失重明显偏低。表明大方纤维状坡缕石中吸附水所占比例可能较少。 $411.6\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热谷属于大量配位水脱除温度范围,加热至 $411.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时应有一半以上的结晶水失去,伴有失重 6% 左右。与标准纤维状坡缕石对比,配位水失去温度范围偏高,但失重相同。 $982.0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 100.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的较小吸热谷,表明结构水完全脱出。在 $870\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\ 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现两个主要放热峰,标

志和表明新的矿相开始出现到形成。脱失结构水于脱失的吸附水、沸石水、配位水大约为 $1:3$ 左右。

Pol-1 样品升温速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,情况与 Pol 样品相似,只是吸热谷向高温方向偏移,同时纤维状坡缕石结构破坏的放热谷前一个明显强于后者(图 5b)。

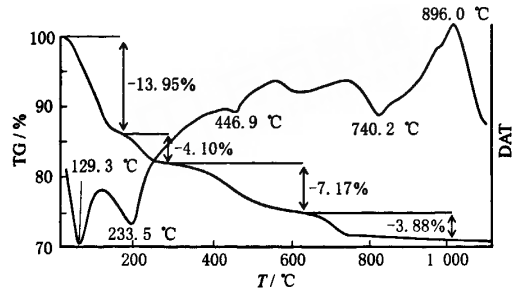


图 6 坡缕石的差热(DTA)与热失重(TG)曲线^[2]
Fig. 6 DAT-TG map of normal polygorskite

样品 Po2 在 $118.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现明显较大的吸热谷,但峰值低于样品 Pol。 $225.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现一较小的吸热谷,一大一小的吸热谷也有明显向低温方向偏移现象,伴有失重 7.63% ,主要反映吸附水、沸石水的脱失。在 $118.0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 669.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间没有较大的吸热谷形成,表明在将样品粉碎到 40 目时,已经有部分的吸附水、沸石水、配位水失去(图 7a)。样品 Po2-1 为升温速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 样品,情况与前者相同^[18](图 7b)。

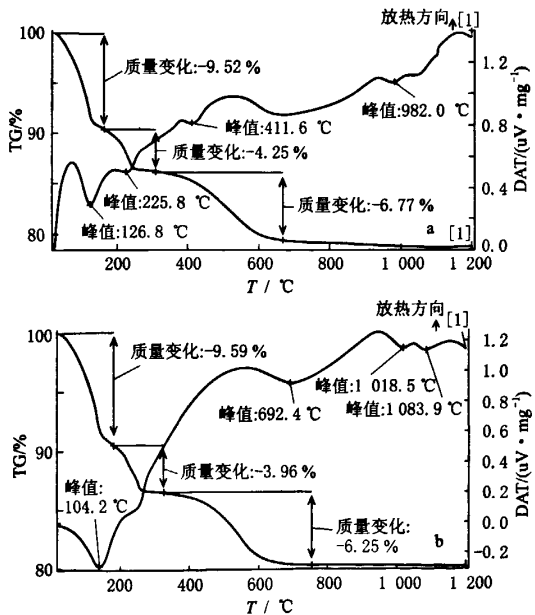


图 5 纤维状坡缕石 Pol(a),Pol-1(b)样品热重图
Fig. 5 DTA-TG map of fibrous polygorskite for samples Pol(a),Pol-1(b)

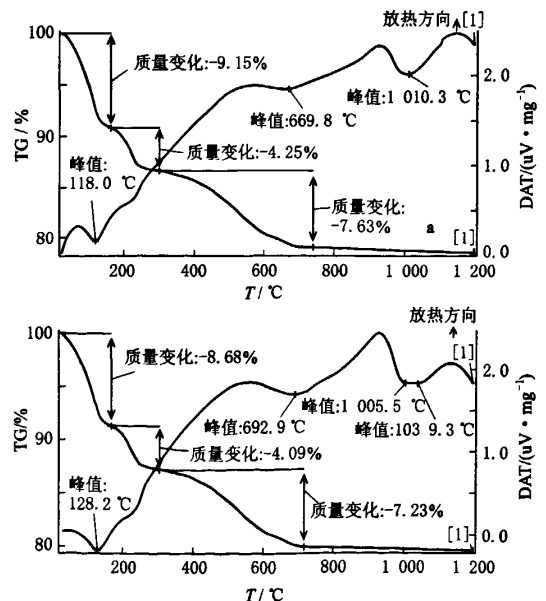


图 7 纤维状坡缕石 Po2(a),Po2-1(b)样品热重图
Fig. 7 DTA-TG map of fibrous polygorskite in samples Po2(a),Po2-1(b)

分来源受到控矿地层明显的控制,其成因以属热液充填型矿为主。

7.4 热重分析结果显示在 870 °C ~ 1 180 °C 出现两个主要放热峰,标志和表明新的矿相开始出现到形成。脱失结构水于脱失的吸附水、沸石水、配位水大约为 1:3 左右,结合红外光谱分析结果可得出坡

缕石主要含吸附水、配位结晶水和沸石水。

7.5 大方纤维状坡缕石的红外光谱中各频率段吸收峰形态及特征,证明了其所含水类型及晶体结构,表现出热液型坡缕石谱线特征。纤维状坡缕石,针状、短纤维状坡缕石与粘土矿物等混合增加了其可磨性。

参考文献

- [1] 郑自立,宋绵新,易发成,等.中国坡缕石[M].北京:地质出版社,1997.
- [2] 何林,闫建伟,聂爱国,等.贵州大方坡缕石的热学性能研究[J].矿产保护与利用,2005,24(5):13-16.
- [3] 郑自立,童光庆,胡发社,等.我国川黔纤维状坡缕石成矿带矿产资源及开发应用评[J].中国非金属矿工业导刊,1997,s1:125-128.
- [4] 谢志强,黄关明.大方县坡缕石矿床地质特征及成因初步探讨[J].贵州地质,1991,8(1):32-43.
- [5] 龚和强,阿孝仁,杨松平.黔西北坡缕石矿地质特征及成矿作用分析[J].贵州地质,2005,(1):39-42.
- [6] 陈天虎.苏皖凹凸棒石粘土纳米尺度矿物学及地球化学[D].合肥工业大学,2003.
- [7] 周国华,陈代忠,唐子林.陕西某膨润土矿床中的蒙脱石[J].西安冶金建筑学院学报,1986,48(4):36-52.
- [8] 易发成,李虎杰.苏皖交界地区坡缕石的矿物学特征[J].岩石矿物学杂志,1995,14(3):263-270.
- [9] 易发成,田煦,郑自立,等.坡缕石的热力学性质研究[J].非金属矿,1997,19(5):29-31.
- [10] 郑自立,田煦,王浓.中国坡缕石粉晶 X 射线衍射特征研究[J].矿产综合利用,1996,(6):4-8.
- [11] 宋功保,刘福生.坡缕石的红外光谱研究[J].岩石学报,1999,2(3):69-74.
- [12] 郑自立,田煦,蔡克勤,等.中国坡缕石晶体化学[J].矿物学报,1997,17(2):107-114.
- [13] 王多义.绵竹醴春池温泉坡缕石的特征及成因探讨[J].矿物岩石,2004,24(2):14-18.
- [14] 郑自立,田煦.苏皖凹凸棒石矿物红外光谱特征研究[J].岩石学报,1990,6(2):80-86.

CHARACTERISTICS OF MINERAL AND CHEMICAL COMPOSITIONS OF PALYGORSKITE IN THE DAFANG AREA, GUIZHOU

ZHANG Jie^{1,2}, HE Lin¹, LIAN Qiang¹

{ 1. Mining College of Guizhou University, Guiyang 550003, China; }
 { 2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China }

Abstract: Observation through microscope, chemical constitution analysis, X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis and infrared spectrum analysis are used to study the mineral composition, ore type and mineral genesis of palygorskite in the Dafang area. The palygorskite can be classified into three types, the thin-medium bedded fibrous palygorskite, the thin-medium disseminated palygorskite and the brecciaed palygorskite. The contents of SiO₂ and Al₂O₃ of the former 2 types are lower than those of the Attapulgitic shan and Jiashan of Suwan area. Crystal chemical composition analysis indicates that the fibrous palygorskite of Dafang is hydrothermal in origin. And the observation of clay-brecciaed palygorskite by microscope shows that it is resulted from the deposition.

Key words: palygorskite; fibrous palygorskite; Dafang county of Guizhou

ISSN 1001-6872(2008)04-0017-07; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Zhang Jie, male, 53 years old, a professor of mineralogy, petrology, mineral deposit. Now he is engaged in the research of applied mineralogy.