

文章编号: 0254 - 5357(2002)03 - 0190 - 05

我国各地膨润土的矿物学性质

侯梅芳¹, 马北雁², 万洪富², 周国逸¹

(1. 中国科学院华南植物研究所, 广东 广州 510650;

2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 运用 X 射线衍射分析技术对我国不同产地膨润土的矿物学性质进行考察; 利用 K 值法测蒙脱石含量。实验表明, 各地膨润土具有蒙脱石的含量较高且均为二八面体的矿物学特点; 可能由于所处的矿层或局部地球化学环境不同, 使得相同矿床的不同颜色膨润土矿物的蒙脱石含量有所差异。

关键词: 膨润土; X 射线衍射; 矿物学; 蒙脱石

中图分类号: P575.5; P619.255 **文献标识码:** A

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的细粒粘土(岩), 其应用日益广泛, 被人们誉为“万能材料”。我国在新疆、广西等地发现和探明大量的膨润土矿产资源, 总储量居世界前列, 1999 年统计的膨润土储量达 24.41 亿吨^[1]。目前, 我国各部门多偏重于储量调查和开发利用, 对于其矿物本性的研究甚少, 不利于膨润土的深加工利用, 一定程度上制约着我国膨润土的资源优势向经济优势的转变。

本文运用 X 射线衍射 (XRD) 分析技术对我国不同产地的膨润土进行了全面的考察, 以揭示我国主要膨润土的矿物学性质, 从而有助于今后有效地开发利用。

1 实验部分

1.1 样品来源

选择我国各地具有代表性的矿床矿样, 其膨润土原胶体的矿物组成见表 1。原矿石采自矿体主矿脉, 其中对矿石颜色差异明显的样品进行了分别取样。

1.2 样品制备

膨润土胶体原样的制备采用超声波分散 (300 mA, 21.5 kHz), 按沉降速率提取 $< 2 \mu\text{m}$ 胶体, 然

后将其悬浮液在 60 °C 的红外灯下烘干, 磨细备用^[2]。

1.3 样品表征

样品的晶相采用 X 射线衍射分析法。仪器为日本理学 Dmax - 1200 型 X 射线衍射仪, 铜靶, 石墨单色器, 扫描范围 3~65 °。K 值法确定矿物组成和相对含量。

2 实验结果

2.1 样品 X 射线衍射特征

表 1 列出我国各地膨润土原胶体的矿物组成。表 1 中的编号与表 2 的编号所对应的样品一致。表 2 列出供试膨润土原胶体非定向样品的粉末 XRD 衍射特征数据, 其中略去了杂质数据。图 1 为不同含量蒙脱石膨润土的 XRD 图。膨润土原胶体的矿物组成, 矿物晶体基本结构中阳离子类质同象置换引起的结构畸变、层间离子的种类、湿度对 d_{001} 的影响和层堆垛等问题在 XRD 上均有反映。如表 2 所示, 各样品晶面衍射指数均呈现 (00 l) 和 (hk) 带衍射, 特别是 (001)、(02, 11) 和 (13, 20) 等蒙脱石的特征谱线均很清晰, 表明膨润土的原胶体以蒙脱石为主。

收稿日期: 2001-12-03; 修订日期: 2002-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助 (40001009); 广东省自然科学基金资助 (000196); 广东省农业环境综合治理重点实验室基金

作者简介: 侯梅芳 (1976 -), 女, 山西临汾人, 在读博士生, 近年来主要从事硅酸盐化学以及环境催化方面的研究。

表 1 膨润土原胶体的矿物组成^①

Table 1 The mineral constitution of the bentonite colloids

编号 No.	矿床类型 deposit type	样品名 sample	w _B / %					
			蒙脱石 montmorillonite	方石英 cristobalite	石英 quartz	伊利石 illite	高岭石 kaolin	斜长石 plagioclase
1	火山沉积岩型	广东高州	97.1	1.9				
2	火山岩型	辽宁黑山白	81.6	17.4				
3	火山岩型	吉林九台黄	94.6	4.4				
4	火山岩型	吉林九台青	60.1	38.9				
5	沉积岩型	吉林刘房子	89.3	1.3	8.4			
6	侵入岩型	浙江缙云	99.0					
7	火山岩型	辽宁黑山钠	86.9	1.9				10.1
8	火山沉积岩型	辽宁法库	93.1	5.9				
9	火山沉积岩型	浙江临安	78.9		20.1			
10	火山岩型	浙江余杭青	98.0		1.0			
11	火山岩型	浙江余杭白	87.0				12.0	
12	侵入岩型	江苏溧阳	90.4	8.6				
13	火山沉积岩型	江苏淳化白	99.0					
14	火山沉积岩型	江苏淳化红	95.5	4.0				
15	火山沉积岩型	江苏甲山	90.2	8.8				
16	火山岩型	河南信阳红	96.5	2.5				
17	火山岩型	河南信阳白	72.9	26.0				
18	火山岩型	辽宁凌源	88.3	10.7				
19	火山沉积岩型	浙江安吉	78.2	20.8				
20	火山沉积岩型	新疆夏子街红	70.5		14.3	5.6	5.8	3.0
21	火山沉积岩型	新疆夏子街精	77.3		16.7	3.5	1.6	
22	沉积岩型	新疆和丰县	74.3	3.2	10.8	4.4	6.5	
23	沉积岩型	甘肃金昌	55.5		14.2		29.3	

①按质量分数表示膨润土原胶体的矿物组成,全文同。

由 XRD 结果可见,所有样品的蒙脱石均出现奇数级的底面反射,钠质土如黑山、临安、余杭的样品出现偶数级(002)和(004)的底面反射。蒙脱石含量高的样品,其基面 d_{001} 均是最强峰。临安、夏子街和金昌的样品,蒙脱石含量低于 80 %;尤其是金昌样品蒙脱石含量仅为 55.5 %,石英含量较高,故出现石英峰超过 d_{001} 峰的图谱,但 d_{001} 仍为次强峰。其中,各样品的(001)峰强度、锐度和对称程度有很大不同,这反映了样品的有序度不一样, d_{001} 较弱通常反映其 c 轴的无序或晶体厚度较小。

样品各衍射峰均表现出低角度一侧较陡,高角度一侧舒缓的薄晶体衍射特征。XRD 峰形较宽,说明蒙脱石粒度细,晶体结构、晶层结构和晶层叠置不规则。晶片厚度越小,高角度一侧舒缓越严重。由 XRD 衍射结果还可看出,不同产地的膨润土原胶体晶体厚度略有差异。样品衍射峰数目较少,是结晶高度不规则,该样品有些 hkl 峰消失引起的。总体而言,XRD 衍射峰仅(001)保持对称,而 hkl 峰几乎都弱而宽且不对称,表明各膨润土均有晶层不规则位移,部分失去三维规则性,蜕化为二维结构。

表 2 膨润土原胶体的 XRD 衍射特征数据
Table 2 The XRD data of the bentonite colloids

编号 ^①	d 晶面间距/ nm									
	001 ^②	002	003	02,11	004	005	13,20	04,22	007	06,33
1	1.567 4		0.513 1	0.449 2		0.307 2	0.257 6		0.201 3	0.150 0
2	1.567 4		0.515 4	0.450 1		0.311 2	0.252 9		0.210 1	0.149 8
3	1.761 0		0.532 7	0.463 0		0.317 7	0.255 2			0.150 1
4	1.601 5		0.516 0	0.451 4		0.314 5	0.258 6		0.202 2	0.150 0
5	1.584 3		0.511 9	0.450 5		0.311 8	0.247 0		0.212 9	0.149 8
6	1.556 4		0.507 8	0.448 7		0.307 8	0.257 7			0.149 6
7	1.575 0	0.591 3	0.516 0	0.450 1	0.292 6	0.312 5	0.258 0	0.223 9		0.150 0
8	1.545 5		0.515 4	0.447 8		0.314 0	0.256 9	0.225 9	0.212 1	0.149 3
9	1.543 4	0.584 3	0.515 4	0.449 6	0.289 0	0.307 8	0.245 6	0.224 1	0.202 0	0.149 3
10	1.561 9	0.541 7	0.517 8	0.448 7		0.308 6	0.256 6			0.149 3
11	1.561 9		0.516 6	0.445 1		0.309 5	0.256 1		0.198 0	0.149 7
12	1.567 4		0.513 7	0.447 8		0.312 0	0.255 7			0.149 6
13	1.529 5	0.576 0	0.506 1	0.447 8		0.306 8	0.255 4			0.149 4
14	1.578 8		0.507 2	0.450 5		0.319 5	0.256 4			0.150 3
15	1.550 9		0.513 7	0.450 1		0.322 0	0.258 0	0.235 3		0.150 0
16	1.567 4		0.511 3	0.448 7		0.312 0	0.253 9			0.149 6
17	1.551 0		0.514 3	0.447 3		0.310 7	0.256 7			0.149 6
18	1.590 1		0.503 8	0.455 1		0.311 8	0.257 4	0.222 4		0.150 0
19	1.540 1		0.509 6	0.448 3		0.310 3	0.248 7			0.149 8
20	1.534 8		0.515 4	0.449 2		0.310 3	0.256 4	0.228 0	0.181 7	0.150 1
21	1.483 0			0.447 4		0.312 2	0.257 6	0.227 8	0.198 0	0.149 7
22	1.458 8		0.496 5	0.446 1		0.311 8	0.256 4	0.228 2	0.198 0	0.149 2
23	1.573 0		0.505 5	0.446 9			0.256 0	0.228 1	0.181 7	0.149 0

① 编号所对应的样品与表 1 的编号一致。② 此行数值为由衍射指数代表的晶面。

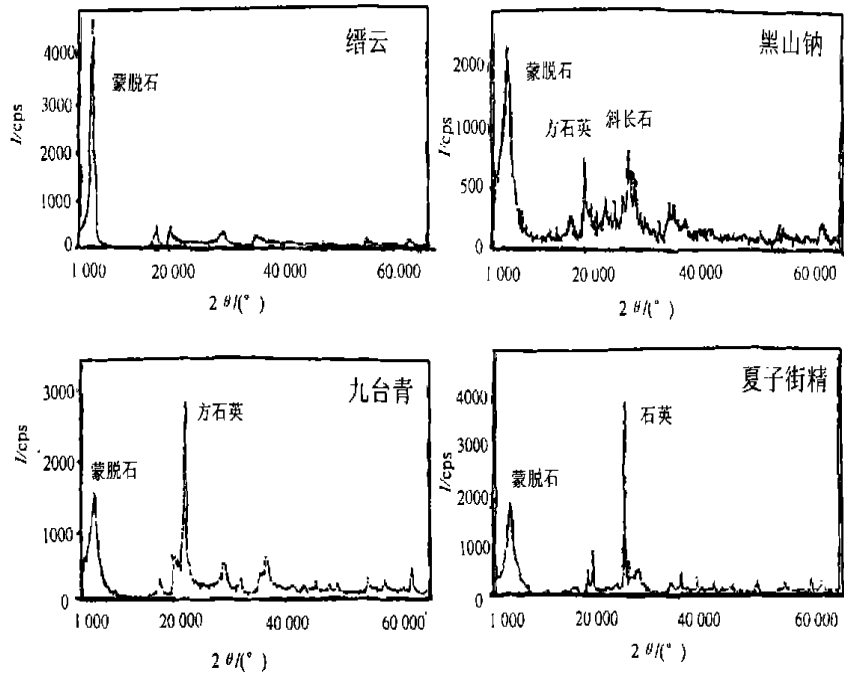


图 1 膨润土的 X 射线衍射图
Fig. 1 Spectra of X-ray diffraction for bentonites

用 d_{060} 特征峰的数值可判断二八面体和三八面体蒙脱石,通常二八面体蒙脱石 d_{060} 大约为 $0.1490\sim 0.1520\text{ nm}$,三八面体蒙脱石的 d_{060} 约为 $0.1530\sim 0.1550\text{ nm}$ 。供试样品的 d_{060} 值介于 $0.1493\sim 0.1503\text{ nm}$,故可知我国各地膨润土原胶体中所含蒙脱石均为二八面体。

由膨润土的 d_{001} 可大概推断其层间阳离子的类型,一般层间为 Ca^{2+} 时, d_{001} 约为 1.55 nm ,而层间为 Na^{+} 时, d_{001} 约为 1.25 nm 。由表2的XRD数据知,我国主要膨润土的 d_{001} 值介于 $1.4588\sim 1.7610\text{ nm}$,均值为 1.5631 nm ,说明总体上,供试样品呈Ca基膨润土的特征。但由于实验时,环境湿度大,有可能Na基膨润土的 d_{001} 值受湿度影响而增大。因此,仅由膨润土的 d_{001} 值来判断样品的层间阳离子类型是不够的,还需要其他手段进行佐证。

2.2 膨润土样品原胶体的物相组成

根据XRD实验结果,利用K值法可得各样品的矿物组成及相对含量。如表1所示,各样品原胶体中蒙脱石含量均较高,平均达85.1%。其中,浙江缙云与江苏淳化白的样品中蒙脱石含量最高,达到99%;金昌的样品蒙脱石含量最低,仅55%,高岭石和石英的含量较高,这可能与成矿环境有关。蒙脱石是碱性介质条件下形成的不稳定的中间性矿物。碱性介质条件只有在封闭或半封闭的水循环系统中才能得到,干燥气候条件下的化学风化可以形成这种条件^[3];干旱半干旱的地球化学环境中蒸发大于降水,则地表附近水体碱金属、碱土金属离子含量较高,易使高岭石转化为蒙脱石^[4]。只有满足上述条件的矿床中形成与保藏的样品蒙脱石含量高。对于火山成因的矿床,普遍存在方石英,是火山物质富硅相在沉积蚀变过程中形成的。

值得注意的是,不同颜色的同一产地和矿床的样品中江苏淳化白的蒙脱石含量(99.0%)与江苏淳化红的蒙脱石含量(95.5%)、新疆夏子街红的蒙脱石含量(70.5%)与新疆夏子街精(77.3%)以及辽宁黑山钠(86.9%)与辽宁黑山白(81.6%)较为接近外,其余均呈现出蒙脱石含量在不同颜色样品中的很大差异,如河南信阳红(96.5%)与河南信阳白(72.9%)、浙江余杭青(98.0%)与浙江余杭白(87.0%)以及吉林九台黄(94.6%)与吉林九台青

(60.1%),尤其后者相差最大。这其中可能的原因是:尽管样品同属于相同的矿床类型甚至是同一矿床,但由于所处的矿层位置或者其局部的地球化学环境不同会导致样品的矿物组分及颜色有很大的差异。美国怀俄明海相火山沉积岩型矿床中,膨润土矿一般为蓝绿色、绿色、橄榄色、黄色、奶油色或白色,可因有机物污染成黑色,地表风化层由于氧化铁污染而变为棕黄色、红色或因淋滤而成漂白色,次生方解石侵染而呈蓝色和浅蓝-灰色;膨润土矿层往往由若干个不同粒级的单位组成,每个单位的粒度均由粗变细,单位界线不清,但颜色各有差异;颜色变化的部分原因是粗粒中含有浅色或暗色矿物颗粒,如黑云母、石英沙粒,或在细粒级中含有铁系物等^[5]。因此,在评价某一产地相同矿床的膨润土矿物时,应区别对待不同矿层或不同局部地球化学环境的矿样,尽量做到有的放矢,使各具特殊性质的膨润土矿样得到有效的开发。

3 结语

所测我国各产地膨润土的蒙脱石含量较高,样品的XRD图谱均明显呈现蒙脱石典型的(001)和(hk)带衍射; d_{060} 特征峰的数值显示膨润土原胶体中所含蒙脱石均为二八面体;K值法测得甘肃金昌样品的蒙脱石含量最低(55%),浙江缙云与江苏淳化白样品的蒙脱石含量最高(99%),部分颜色有所不同但为同一产地相同矿床的膨润土矿物,可能因形成于不同矿层或不同局部地球化学环境,其矿物组成、蒙脱石含量有较大差异。

4 参考文献

- [1] 中华人民共和国国土资源部. 1999年中国国土资源报告[M]. 北京:海洋出版社,2000. 159—160.
- [2] 马毅杰,杨德涌. 钙钠离子对蒙脱石晶格膨胀的影响[J]. 矿物学报. 1981,3:186—191.
- [3] 王鸿禧. 膨润土[M]. 北京:地质出版社,1980. 198—199.
- [4] 周钦贤. 外生风化条件下膨润土(蒙脱石)自然改型机理的认识[J]. 浙江地质科技情报. 1982,1:34—44.
- [5] 栾文楼,李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京:地质出版社,1998. 8—9.

Mineralogical Properties of Various Bentonites in China

HOU Mei-fang¹, MA Bei-yan², WAN Hong-fu², ZHOU Guo-yi¹

(1. South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2. Guangdong Institute of Eco-environment and Soil Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: X-ray diffraction analysis method was used to investigate the mineralogical properties of bentonites from different regions of China. The contents of montmorillonite in bentonites were determined by K-value method. The results show that the contents of montmorillonites in bentonites from different regions are high and with di-octahedral structure for most of them. It is also found that the differences in content of montmorillonites existed in samples with different color in the same deposit may be caused by the location of samples and their local geochemical environments.

Key words: bentonite; X-ray diffraction; mineralogy; montmorillonite

欢迎征订《分析测试学报》

《分析测试学报》是由中国分析测试学会主办的全国性学术刊物。刊登电子显微学、质谱学、光谱学、色谱学、波谱学及电化学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果,介绍新仪器装置及在医药、化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、大专院校、医学、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

本刊一直列入中国科技期刊统计源,2000年再次入选为化学类核心期刊;1987年以来多次入选美国化学文摘千种表。被美国科学引文索引(SCI)引证的文献每年18篇以上,此外还被英国皇家化学学会《分析文摘》(AA)及《质谱公报》(MBS)系统摘录。

本刊为双月刊,国内外公开发行。国际标准刊号 ISSN 1004-4957,国内刊号 CN 44-1318/TH,国际刊名代码 CODEN:FCEXES,国内邮发代号 46-104,大16开,单价 8.00元/册。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法:请从邮局汇款至广州市先烈中路100号《分析测试学报》编辑部(邮编 510070,电话 020-87759776 或 87775600-3606),E-mail: fxcxb@china.com,写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期)。