

江苏盱眙坡缕石的矿物学特征^①

杨婕 陈敬中

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要:对采自江苏盱眙的坡缕石进行了化学成分分析、扫描电镜、X射线衍射、差热和红外光谱的研究。结果表明研究区的坡缕石属沉积型的土状坡缕石,结构特征为单斜晶系,其结晶程度一般。

关键词:坡缕石;矿物学特征;江苏盱眙

中图分类号: K928.43

文献标识码: A

坡缕石(或称坡缕缟石, Palygorskite), 又称凹凸棒石(Attapulgite), 是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐矿物。根据 Bradley 建立的晶体结构模型^[1], Drits 等提出其晶体化学式为^[2] $Mg_{5-Y-Z}R_{Y\Box Z}^{3+}XSi_{8-X}R_X^{3+}O_{20}(OH)_2(OH_2)_4E_{(X-Y+2Z)/2}^{2+}(H_2O)_4$ 。这里, R^{3+} 通常是 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , \Box 代表八面体空位, E^{2+} 代表可交换阳离子。

坡缕石粘土是以坡缕石矿物为特征组分的粘土, 是一种稀有非金属矿物原料。由于坡缕石特殊的晶体结构和性质, 使这类粘土具有特殊的应用性能。这些性能可以归结为四大方面, 即胶体性能、吸附性能、补强性能、载体性能^[3]。前人对江苏盱眙地区的坡缕石的矿物学特征进行了较为详细的研究^[3, 6-13]。

1 坡缕石粘土地质背景

江苏盱眙地跨下扬子江地层分区的盱眙—滁县地层小区和华北地台区苏北地层分区的高邮小区。位于女山—古城断陷带内, 东临盱眙构造带, 西近洪泽凹陷和郟庐大断裂。

矿区位于盱眙县西南仇集乡, 东西长 2.18 km, 南北宽 1.61 km, 面积约 3.51 km²。本区地处淮河东泻洪泽湖段的南部, 属典型的丘陵地区。残存的玄武岩平顶山和大规模山间盆地中第四系堆积构成本区地貌的基本特征。

矿区仅出露上第三系下草湾组(N_{1x})和桂五组(N_{2g})。坡缕石粘土主要产于下草湾组。坡缕石粘土矿呈层状、透镜状产出, 一般厚 2~5 m, 长可达数百米或千米以上。产状与地层一致, 与蒙脱石粘土的界限有时清晰, 成因分析表明, 该坡缕石矿由蒙脱石粘土在一定条件

① 收稿日期 2004-02-15

万方数据

第一作者简介: 杨婕(1977~), 湖北武汉人, 硕士研究生, 从事矿物材料研究。

下转变而成^①。

2 样品及处理

样品采自江苏省盱眙县仇集乡第三系下草湾组,肉眼呈土黄色。手选较纯的坡缕石粘土样品,放入烧杯中,加入一定量的纯净水,通过搅拌机搅拌 30 分钟。根据水温,按照 Stokes^[4] 沉降时间进行沉降。将离心分离后的样品放置于 80℃ 的烘箱中烘干备用。

3 结果与讨论

3.1 坡缕石矿物的化学分析

在化学成分上(表 1)本区坡缕石主要由 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO 组成,烧失量较大;与长纤维状的坡缕石(产于安徽全椒)相比,本区 TiO₂、Fe₂O₃、CaO、Na₂O、K₂O 的含量较高,而 SiO₂、Al₂O₃、MgO 含量较低。

根据部分氧计算矿物化学式的氧原子计算法^[5-6]除去水的那部分氧,扣除少量石英所含的 SiO₂ 后(据提纯样的 X 射线衍射结果),以 21 个氧计算公约数,求得化学式为:K_{0.182}Na_{0.035}Ca_{0.230}(Al_{1.382},Fe_{0.410},Ti_{0.051},Mg_{1.672})Si_{8.093}O₂₀(OH)₂(OH₂)₄·4H₂O。表明该坡缕石八面体结构略有缺陷。

表 1 坡缕石的化学成分(%)

Table 1 Chemical compositions of palygorskite (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	H ₂ O ⁻	烧失	总计
仇集	54.36	7.88	3.66	0.45	7.54	1.44	0.96	0.12	0.05	0.13	13.16	22.96	99.55
全椒	56.72	10.98	0.93	0.08	10.14	0.16	0.08	0.05	—	0.02	—	—	79.16

3.2 坡缕石的形态特征

扫描电子显微镜下,清晰可见坡缕石以细小的针状与纤维状交织在一起,集合体由纤维状的坡缕石交织形成颗粒。纤维长度一般为 1μm 左右(图 1)。

3.3 X 射线衍射特征

未提纯坡缕石样品的 X 射线衍射分析图上,明显可见坡缕石的 d₁₁₀ = 1.06270 nm 特征衍射峰,并含有石英的 d₁₀₀ = 0.42543 nm 和 d₁₀₁ = 0.33424 nm 特征衍射峰、方解石的 d₁₀₄ = 0.30319 nm、白云石的 d₁₀₄ = 2.8829 nm 特征衍射峰。结合未提纯样的红外光谱分析可知,盱眙仇集坡缕石属沉积型坡缕石,其主要矿物成分坡缕石约 84%,蒙脱石约 10%,石英约 4%,白云石和方解石共约 2%。该坡缕石的结晶程度一般。

通过对坡缕石提纯样品的 X 射线衍射分析(图 2)可知,其结晶程度仍是一般,其纯度可达 96% 以上,仍含有少量的石英。经计算,盱眙仇

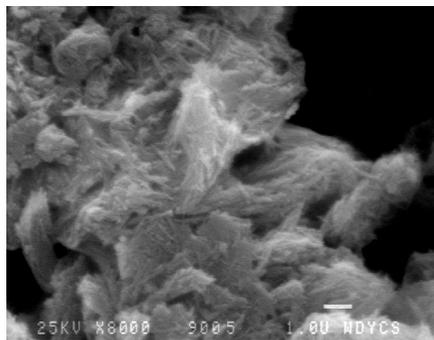


图 1 坡缕石的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photo of palygorskite

① 江苏省盱眙县仇集龙山凹凸棒粘土矿详细普查地质报告,江苏地质勘探大队一分队,1988.

集坡缕石的晶胞参数为 $a_0 = 1.2768 \text{ nm}$, $b_0 = 1.7870 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5235 \text{ nm}$, $\beta = 92^\circ 39'$, 属单斜晶系。

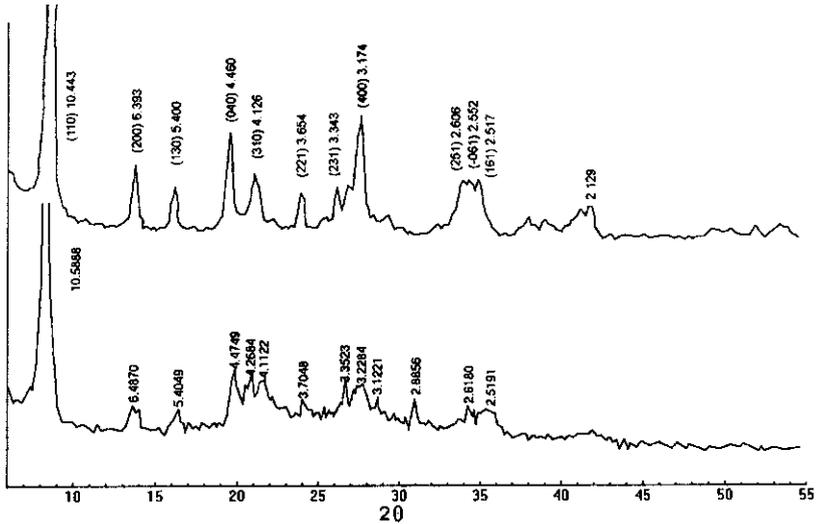


图2 纯坡缕石的X射线衍射分析

Fig. 2 XRD patterns of purified palygorskite

表2 坡缕石粉晶X射线数据

Table 2 XRD data for playgorskites

安徽全椒(斜方晶系)		盱眙仇集(单斜晶系)		
hkl	d(实测, nm)	hkl	d(实测, nm)	d(计算, nm)
110	1.0443	110	1.0589	1.0382
200	0.6393	200	0.6487	0.6377
130	0.5400	130	0.5405	0.5397
040	0.4460	040	0.4475	0.4468
121		300	0.4265	0.4252
310	0.4126	310	0.4112	0.4136
221	0.3654	131	0.3705	0.3719
150	0.3434			
231	0.3343	$\bar{3}11$	0.3228	0.3227
	0.3261	301	0.3228	0.3227
400	0.3174	250	0.3122	0.3118
321	0.3034			
331	0.2897	$\bar{1}51$	0.2886	0.2891
251	0.2691			
440	0.2606	002	0.2618	0.2615
061	0.2606			
102	0.2552			
112	0.2517	$\bar{4}31$	0.2519	0.2519
161	0.2517			

备注: 计算的标准偏差为 $S = 0.06914$

将安徽全椒的坡缕石(斜方晶系纤维状坡缕石)和盱眙仇集的坡缕石X射线衍射图和d值进行了对比分析(图2和表2),进一步确定了盱眙仇集的坡缕石应属单斜晶系土状坡

缕石。这两个不同产地、不同晶系的坡缕石虽然都出现了 $d_{110} = 1.040 \text{ nm}$, $d_{200} = 0.640 \text{ nm}$, $d_{130} = 0.540 \text{ nm}$, $d_{040} = 0.447 \text{ nm}$, $d_{310} = 0.414 \text{ nm}$ 等特征衍射峰,但全椒坡缕石在 $20^\circ (2\theta)$ 附近存在 0.446 nm 与 0.412 nm 的双峰,而仇集的坡缕石则为 0.4475 nm 、 0.4265 nm 和 0.4112 nm 的三重峰;其次是全椒的坡缕石 $d_{110} = 1.0443 \text{ nm}$,比仇集的坡缕石 $d_{110} = 1.0589 \text{ nm}$ 略小,用 d_{110} 峰高与半高宽比值来表征坡缕石的有序度^[10],则全椒 10.3,仇集 3.3,显然全椒坡缕石的有序度大大优于仇集坡缕石。另外,从图 2 中可清楚看出,全椒坡缕石的衍射峰强度、锐度及分裂清晰程度明显比仇集坡缕石好,而仇集坡缕石在 28° 、 $42^\circ (2\theta)$ 附近的衍射峰已宽化成衍射带。

坡缕石的晶胞参数计算结果见表 3。可见盱眙仇集坡缕石属单斜晶系,格子类型为原始格子(P),但全椒和仇集坡缕石的晶胞参数基本相似,平均 a 轴为 1.2789 nm , b 轴为 1.7849 nm , c 轴为 0.5211 nm 。与 Bradley(1940)和 Christ 等(1969)的晶胞参数比较一致^[1-2]。

表 3 坡缕石晶胞参数计算结果表

Table 3 Unit cell parameter of playgorskites

产地	$a_0(\text{nm})$	$b_0(\text{nm})$	$c_0(\text{nm})$	β	$V(\text{nm}^3)$
盱眙仇集(本文)	1.2768	1.7870	0.5235	$92^\circ 39'$	1.1931
安徽全椒 ^[10]	1.2868	1.7808	0.5172	90.00°	1.1852
	1.2730	1.7868	0.5227	90.00°	1.1914
Bradley(1940) ^[1]	1.2900	1.8000	0.5200	?	
Christ 等(1969) ^[2]	1.2725	1.7872	0.5242	90°	
	1.2780	1.7830	0.5240	95.78°	

综合分析表明,研究区的坡缕石属沉积型的土状坡缕石。结构特征上为单斜晶系,结晶程度一般,有序度较低,但纯度较高。该区坡缕石之所以纯度高而结晶度较低,是由于蒙脱石刚刚全部转化为坡缕石,还没来得及结晶完整就沉积下来,其化学成分上全部变成坡缕石,而结构上有所缺陷。

3.4 红外光谱特征

本区坡缕石的红外光谱见图 3。高频区($3\ 700 \sim 3\ 000 \text{ cm}^{-1}$)是羟基的伸缩振动区,部分吸附水和沸石水在此区也有反应。一般有五个吸收带^[11],但由于该样结晶度较低,只出现三个吸收带,分别为 $3\ 612.46 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 546.91 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 407.09 \text{ cm}^{-1}$ 。其中 $3\ 407.09 \text{ cm}^{-1}$ 是矿物层间吸附水或表面吸附水的吸收带,而其余几个吸收带都是晶格内部(OH)的伸缩振动。

中频区($1670 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)在 1654.18 cm^{-1} 有一明显的吸收带,为羟基弯曲振动吸收带,表现为一个比较对称的单一吸收峰。由于该样品结晶程度一般,所以其振动吸收频率波数值较低。

中低频区($1200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$)吸收带为坡缕石最强吸收带,结晶好的可分裂 6 个清晰吸收峰,结晶程度差的坡缕石仅分裂 4 个吸收峰,且峰弱或不尖锐,吸收带为 Si-O 或(Mg, Al)-O 伸缩振动引起^[11]。由于结晶一般,最为明显的吸收峰分别出现在 1096.04 cm^{-1} 、 1033.38 cm^{-1} 、 992.40 cm^{-1} 、 881.92 cm^{-1} 。对比海泡石和角闪石的晶体结构及其红外光谱特征,推测大约在 $1180 \sim 1190 \text{ cm}^{-1}$ 振动吸收可能为(Mg, Al)-O 的伸缩振动引起, 1096.04

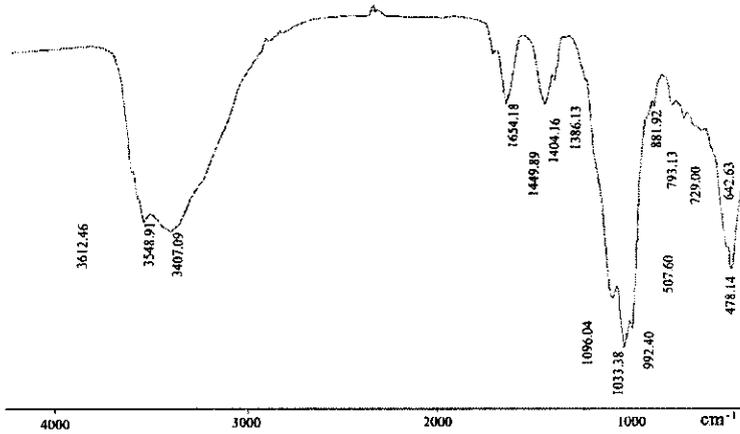


图3 坡缕石的红外吸收光谱

Fig. 3 IR spectra of palygorskite

(仪器 SP3-300 型红外分光光度计)

cm^{-1} 、 1033.38 cm^{-1} 为 Si-O 伸缩振动吸收带, 992.40 cm^{-1} 可能为“闪石双链”间桥氧 Si-O-Si 键伸缩振动吸收带, 900 cm^{-1} 附近的吸收可能为 OH- 的摆动或 Al-O-H 的弯曲振动^[11]; 其中 1033.38 cm^{-1} 、 992.40 cm^{-1} 也是坡缕石在该区的特征谱带。

$800 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 共出现三个吸收带。分别在 793.13 cm^{-1} 、 729.00 cm^{-1} 和 642.63 cm^{-1} 。该组谱带较弱。

低频区($600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)为坡缕石次级不对称的强吸收带,为 Si-O 键弯曲振动的结果,通常分裂出 4~6 个吸收峰^[11]。由于该样结晶程度一般,在该区可见两个分裂程度较弱的吸收带,分别在 507.60 cm^{-1} 、 479.14 cm^{-1} ,是坡缕石在该区的主要特征谱带。

3.5 差热分析

坡缕石差热曲线见图 4, 明显可见有四个吸热谷和一个放热峰。根据坡缕石晶体结构和化学式,坡缕石中存在四种状态的水,包括表面吸附水、孔道吸附水、结晶水、结构水^[3]。

坡缕石第一、二吸热谷最大值分别是 71.4°C 和 101.3°C , 它们表现为复谷形式,即在主峰一侧出现附加的吸热弯曲^[13]。由于外表面吸附水的脱除温度比较低,所以 71.4°C 代表外表面吸附水的释放, 101.3°C 代表孔道吸附水的释放。相对于这两个吸热谷的失重为 9.37%。

第三吸热谷最大值为 224.8°C , 表现为两个小吸热谷,吸热谷比较小而宽,相当于结晶水的脱出产生的吸热效应,相应失重为 1.86%。表明坡缕石八面体中同时存在镁和铝,可能导致结晶水和不同的八面体阳离子配位,具有不同的结合键力,结晶水脱出温度不同。在坡缕石晶体结构中,结晶水位于孔道边缘位置,又是中性水分子,脱出结晶水不影响结构中电荷平衡,不会引起结构破坏和结构重组。因而,加热脱出坡缕石的结晶水,只改变孔道内表面的性质,孔道孔径有微小增大,而没有改变晶体的结构和孔道分布^[3]。

第四吸热谷不明显,结合其失重的情况(相应失重为 5.81%),可知位于 470.0°C 左右存在吸热谷。可能由于样品中所含的杂质在这段温度下发生了某些放热反应抵消了部分吸热反应使其吸热谷表现得不明显。

第五吸热谷较宽,最大值为 685.4°C ,第四、五吸热谷的形成应该是由结构水的丢失。

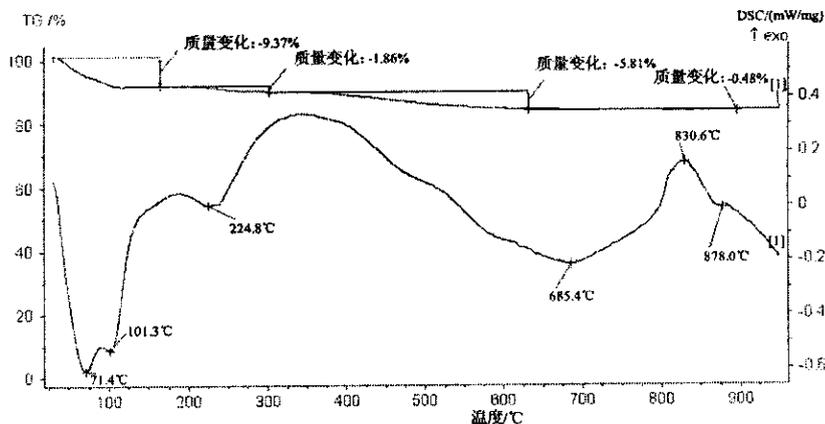


图 4 坡缕石的差热曲线和热失重曲线

Fig. 4 DTA and TG curves of palygorskite

(仪器 高温差热仪 NETZSCH STA 449C 测试条件 样量 10mg 升温 10°C/min, 温度范围 30°C ~ 950°C, 空气环境, 空气流速 20ml/min.)

结构水丢失导致坡缕石晶体结构破坏, 孔道结构破坏和变形, 主要是发生结构折叠。

放热峰位于 830.6°C, 此时坡缕石结构完全破坏, 形成新的矿物相。由于放热峰的大小与坡缕石的有序度有关, 有序度高则放热温度高, 有序度低放热温度低^[10]。显然本区坡缕石的有序度较低, 这与 X 射线粉晶得出的结果相符。

4 结论

(1) 研究区内的坡缕石属沉积型的土状坡缕石, 晶体呈针状、纤维较短, 集合体由纤维状的坡缕石交织形成颗粒。

(2) 化学成分上, 研究区的坡缕石主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 组成, 烧失量特别大。与长纤维的坡缕石(安徽全椒)相比, TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 的含量较高而 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 含量较低。

(3) 结构特征为单斜晶系, 结合红外光谱和 X 射线衍射的分析结果可知其结晶程度一般, 有序度较低, 但纯度较高, 该区坡缕石之所以纯度高而结晶度较低的原因应该是由于蒙脱石刚刚全部转化为坡缕石, 还没来得及结晶完整, 就沉积下来。所以其成分上全部变成坡缕石而结构上欠缺。

(4) 在热分析特征上(图 4), 470.0°C 左右的吸热谷不明显, 但结合其失重的情况(相应失重为 5.81%), 可知位于 470.0°C 左右应该存在一个吸热谷。可能由于样品中所含的杂质, 影响了该吸热谷的出现。

参考文献

- [1] Bradley W F. The structural scheme of attapulgite[J]. American Mineralogist, 1940, 25(6): 404-410.
- [2] Drits V A, Sokolova G V. Structure of palygorskit[J]. Soviet Physics Crystallography, 1969, 16: 183-185.
- [3] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石粘土纳米尺度矿物学及地球化学博士论文[D]. 合肥工业大学, 2003: 1-181.
- [4] 南京大学地质学系矿物岩石学教研室编. 粉晶 X 射线物相分析[M]. 北京: 地质出版社, 1980.

- [5] 徐登科编著. 矿物化学式计算方法 [M]. 北京 地质出版社 ,1979 27-40.
- [6] 王名瑟. 江苏盱眙龙王山凹凸棒石粘土矿物特征研究 [J]. 江苏地质 ,1982 (1) 21-22.
- [7] 方邨森. 苏皖地区凹凸棒石粘土 [J]. 南京大学学报(自然科学版) ,1990 26(1) :15-23.
- [8] 郑自立, 宋绵新, 易发成, 等. 中国坡缕石 [M]. 北京 地质出版社 ,1997. 62-63.
- [9] 贺玉珉. 江苏六合小盘山凹凸棒石粘土矿的物质组成及成因探讨 [J]. 江苏地质 ,1982 (1) :13-20.
- [10] 杨雅秀, 张乃娴. 中国粘土矿物 [M]. 北京 地质出版社 ,1994. 187-196.
- [11] 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 (2) 80-85.
- [12] 易发成. 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) 263-269.
- [13] 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册 [M]. 北京 科学出版社 ,1987. 513-514.

Mineralogical characteristics of palygorskite from Xuyi ,Jiangsu

YANG Jie ,CHEN Jing-zhong

(Faculty of Material Science and Chemistry Engineering ,China University of Geosciences ,Wuhan 430074 ,China)

Abstract

According to the results of chemical composition ,scanning electron microscope ,X - ray powder diffraction ,infrared spectra and thermogravimetry analysis ,the mineralogical characteristics of palygorskite from Xuyi ,Jiangsu province are studied in this paper. It shows that the crystal shapes assume fibrous , acicular and rod forms , and the aggregates vary greatly in shape. This kind of palygorskite belongs to monoclinic system. Its ordering degree is lower. Its morphological and physical features are somewhat different from the features of hydrothermal palygorskite from Quanjiao , Anhui province.

Key words Palygorskite ; mineralogical characteristics ; Xuyi , Jiangsu