

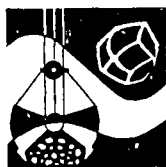
海泡石的确认

周永璋 王双斌 鲍家宽

(冶金部天津地质研究院)

海泡石是世界上用途最广泛的矿物原料之一。但海泡石的鉴定比较困难,使人们难以充分利用海泡石。作者通过研究,提出了综合鉴定海泡石的方法。

关键词 海泡石 鉴定方法



工业矿物开发

我国多数地质工作者对海泡石粘土矿物还比较生疏。原因是在80年代以前,在我国没有这类矿床的发现和较深入的研究,在高等院校教科书中也很少编入有关内容。海泡石粘土矿物为较特殊的层、链状富水镁硅酸盐。它与其他粘土矿物差别较大,特别在地质调查中应用常规的X射线衍射分析鉴定方法出现的疑难,使人们迟迟不能正确认识和利用它。因此海泡石不如其他主要粘土矿物那样引起人们的注意。

海泡石,源自希腊文“σηπτα”,意思是乌贼。这是由于它与轻质而多孔的乌贼的骨头相似的缘故。

海泡石与凹凸棒石都是具有层、链结构的富水镁硅酸盐,有很多相同的性质。国内外不少文献中将海泡石与凹凸棒石混为一谈,有将两者称为海泡石,有的统称为凹凸棒石(坡缕缟石)。其实它们是海泡石族矿物中具不同结构的两种矿物。

据Brauner和Presnqer提出的结构(图1),海泡石由3个辉石链连接成两个角闪石链,有4个(OH),4个(OH₂)和8个沸石水(H₂O)。因此,海泡石的纤维结构由

类滑石条带组成,具有两层硅氧四面体层,它们的中心是镁的氧原子八面体层相连结。硅氧四面体层是连续的。但是,四面体顶角的方向是颠倒的。每6个硅氧四面体为一个颠倒单位。它决定了与纤维延长方向一致的通道存在。通道的横切面积为 $3.6 \times 10.6\text{\AA}$ 。

计算大量海泡石结构证实,四面体中不少Si⁴⁺被Al³⁺和Fe³⁺所替代,镁占据90%~100%的八面体中心位置,并且有足够的阳离子填满近于8个八面体位置。

海泡石理想化学分子式为 $\text{Mg}_8[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,其中有4个结晶水,其余为沸石水和结构水。

海泡石的理想化学成分为:SiO₂=55.65; MgO=24.89; H₂O⁺=8.34; H₂O=11.12。表1列出了国内外部分海泡石化学成分。

海泡石的结构和化学组成决定了它具有特殊的物理、化学和工艺性能。依其结构式计算,海泡石内表面积为500m²/g,外表面积400m²/g,总表面积为800~900m²/g。海泡石的粘度在盐水中或高温下保持稳定。天然状态的海泡石粘土具极强的吸附性能,可吸附自身重量200%~250%的水。海泡石的脱色性能主要是对呈色物质的吸附及促使

本文1993年4月收到,张启芳编辑。

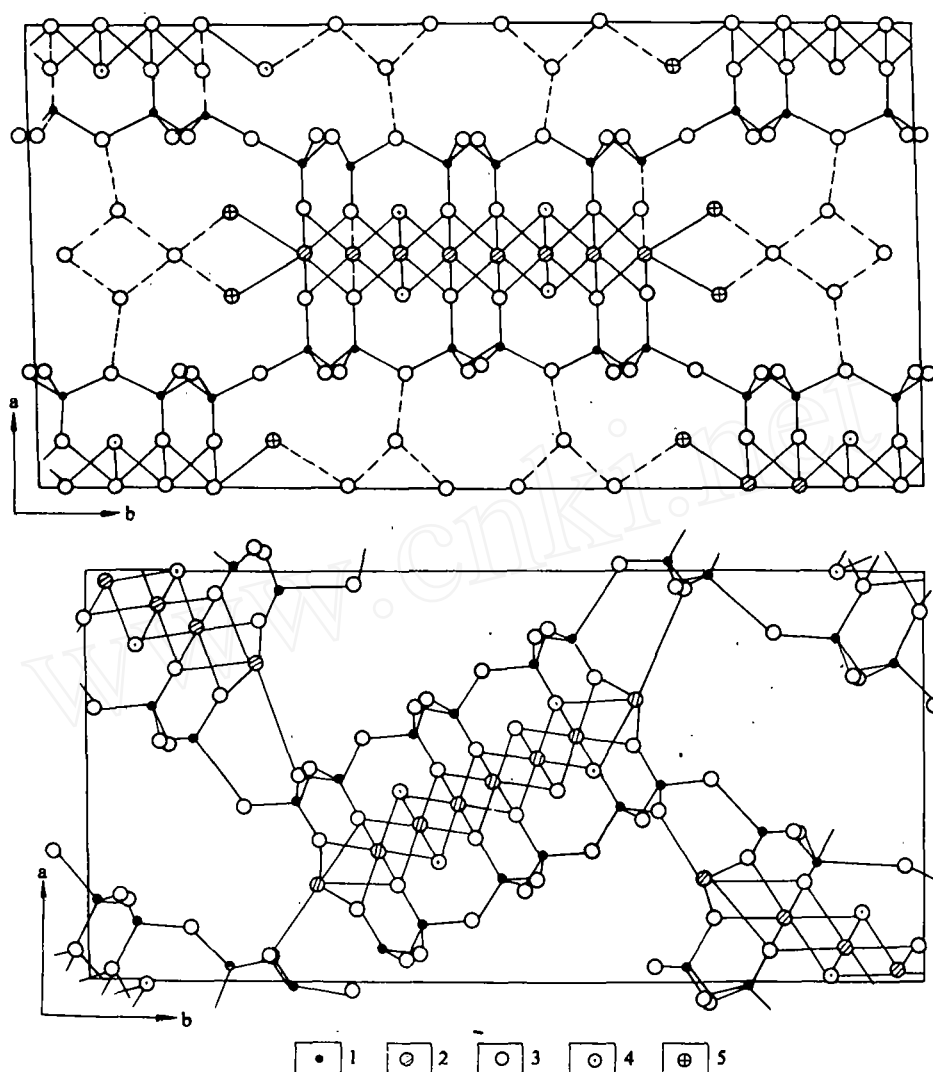


图1 海泡石沿c轴投影。

上一海泡石沿c轴投影；下一脱水后的海泡石沿c轴投影；
1—Si；2—Mg；3—O；4—OH；5—结晶水；6—沸石水

表1 海泡石化学成分 (%)

样号	1	2	3	4	5	6	7	样号	1	2	3	4	5	6	7
成分								成分							
SiO ₂	60.58	41.56	25.04	53.98	52.85	52.15	59.18	Na ₂ O	0.16	—	0.09	0.58	—	0.18	0.25
TiO ₂	0.20	0.02	0.01	—	痕量	0.05	—	K ₂ O	1.97	—	1.30	0.16	—	0.06	0.58
Al ₂ O ₃	6.40	0.83	3.76	0.20	1.03	0.12	1.85	H ₂ O ⁺	13.53	4.96	—	8.64	9.04	9.08	12.60
Fe ₂ O ₃	1.65	0.25	0.49	0.01	0.04	8.23	0.65	H ₂ O ⁻	—	5.64	—	11.54	12.67	9.01	—
FeO	0.16	0.09	0.27	—	0.01	1.66	23.40	P ₂ O ₅	0.018	0.01	—	—	—	<0.01	—
MnO	0.08	0.01	0.00	—	<0.01	0.10	—	CO ₂	—	—	—	—	—	0.01	—
MgO	14.90	17.05	17.91	22.80	23.74	17.99	—	烧失量	—	20.20	34.42	—	—	—	—
CaO	0.63	16.88	12.50	0.04	0.51	0.74	0.52	合计				97.77	99.89	100.18	99.03

注：1—中国蓟县 90%±；2—湖南浏阳原矿；3—中国蓟县 50%±；4—美国内华达州地区；5—日本栃木省；
6—日本岐阜省；7—西班牙 Yuncillos 地区。

呈色化合物转变为不显色或易被吸附的化合物。矿物油或植物油通过一定粒度海泡石渗透,海泡石不但起到除臭、脱水、脱色作用,而且显示特有的低阻流和极好的过滤性能。海泡石悬浮液具流变性能,在剪切应力增高的条件下恢复为触变性,等等。

海泡石特殊的性能决定它具有极广泛的用途。它是海洋和盐水地层及超深钻进最佳泥浆原料。用它作橡胶充填剂和塑料溶胶。用它作特殊的保温、隔音喷涂材料,同时起到分散、均匀和增稠剂作用。它是最佳干燥剂、除臭剂、脱色剂材料。在电焊条生产及各种高级化妆品等生产中替代价格昂贵的钛白粉,用它作为农药载体和均匀剂,且能固药缓释延效,而海泡石本身就是有效杀死不少害虫的药剂。用作复合肥料均匀剂加载体,可节约肥料延长肥效并可收到改良土壤结构的效果。用作各种动物饲料添加剂,不仅节约有机饲料,且能作为粘合剂、生长促进剂,防病抗病、增加长肉率(猪、肉鸡、鱼、肉牛等)和产蛋数量和重量(蛋鸡、鸭等)。海泡石是优质洗涤剂,它可取代 30% 脂肪酸,改变肥皂性能,提高质量。利用它极强吸附性能的洗涤效果起到依化学作用进行洗涤的各种洗涤剂无法取代的作用。国防用其制造军用防毒土、抗辐射制品。用作各种催化剂载体、医药载体。还有造纸填料、铸造型砂、陶瓷珐琅、炼铁造团粘合剂、粮仓干燥剂等。海泡石粘土已成为世界上用途最广泛的矿种之一。

人们将海泡石就其结晶形态分为两大类: α -海泡石,多为热液成因,以粗大的纤维束产出; β -海泡石,多为沉积成因,呈微晶纤维束或非晶质集合体以及小的扁圆形颗粒状产出。因此,对海泡石应用单一常规测试方法进行定性、定量,往往难以收到理想的效果。

我们自 90 年起在蓟县承担海泡石科研找矿任务。找出并初步评价了蓟县巨大型低

品位海泡石工业矿床。矿体为震旦系雾迷山组二段、三段白云岩、白云质灰岩夹层。层位稳定、厚度变化不大。我们在河北省玉田县、迁西县、滦县、遵化县、丰润县的震旦系相当层位找到了该矿层。在迁西震旦系高于庄组地层中找到并评价了中大型海泡石工业矿床。预计我国华北震旦系海泡石储量远远超过世界现有总储量。现有三个海泡石选矿厂正在建设中,可望近期陆续投产。粗选产品海泡石含量可达 50% 左右,精选产品海泡石含量可达 90% 左右,可以满足不同生产用户的需要。

中国北方震旦系丰富的海泡石资源迟迟未能确认的主要原因是测试资料分析认识问题。

海泡石矿物的结晶程度变化大。以粗大的结晶纤维束产出的 α -海泡石,应用 X 射线衍射分析是较准确的定性、定量分析方法之一。X 射线衍射峰出现在 12.07 Å 和 2.07 Å 之间,结晶程度稍差的可能出现在大约 12.6 Å、4.31 Å、2.62 Å 处。对微晶或非晶质结合体的 β -海泡石,往往并无特征的 X 衍射峰出现,可能只在应该出现衍射峰的地方弥散加宽为一个鼓包。这也许就是导致中国北方震旦系海泡石迟迟未被人们认识的原因之一。对于呈非晶质集合体的 β -海泡石,单一的 X 射线衍射分析方法是难以得出正确结论的。

差热分析(DTA)和热重分析(TG)辅以 X 射线分析测试鉴定海泡石可以收到较好的效果。

海泡石差热分析曲线在 150 °C 左右出现一个大的吸热谷,为脱落沸石水和吸附水;在约 300 °C 左右出现一个弱谷,是失掉 4 个结晶水分子中的 2 个水分子。500 °C 左右出现的吸热谷,为脱落另外 2 个结晶水分子。800 °C 左右的吸收谷为脱落结构水造成的。接着的放热峰,归因于镁硅酸盐相变结果,结晶出顽火辉石。

海泡石热重分析曲线表明, 对应差热曲线吸热谷, 200℃以前发生11%的失重, 200~350℃可以记录到2.8%的失重; 400~600℃失重3.0%。温度高于750℃失重2.4%(Caillere,1957)列于表2。

表2 海泡石温度与失重

吸热谷 (℃)	失重 (%)
<200	11
250~350	2.8
350~600	3.0
>600	2.4

图2是我国河北某地热液脉型 α -海泡石差热和热重分析曲线。200℃以前的大而宽吸热谷是海泡石失去湿存水和沸石水, 它取决于样品相对湿度。在266℃左右的吸热谷是海泡石脱落1/2结晶水, 失重0.41mg, 为总样品重量的2.05%, 可直接计算出样品中海泡石含量为73.21%。伴生碳酸盐矿物, 依其失重计算碳酸盐含量为26.13%, 即样品中海泡石含量为73.87%。可见, 由于海泡石结晶较好, 依海泡石失重计算出的含量与依伴生碳酸盐矿物失重计算出的碳酸盐

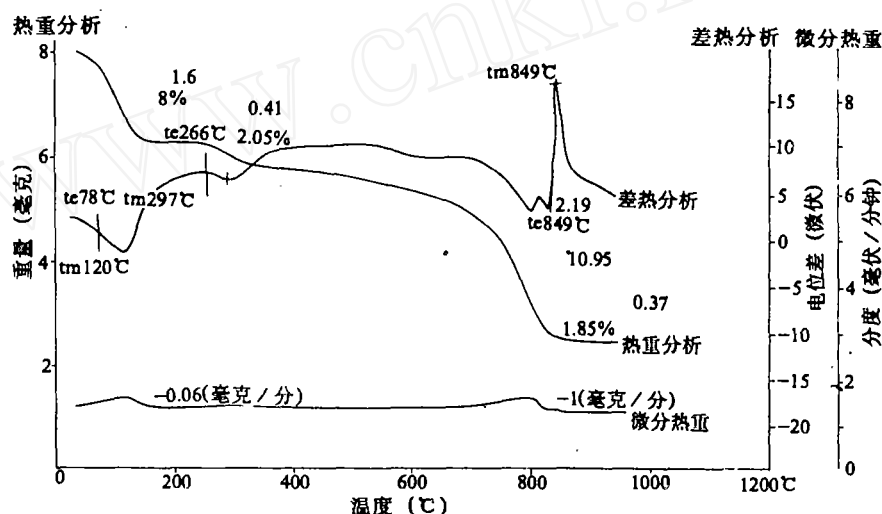


图2 河北某地 α -海泡石热分析图

tc—起始温度; tin —“峰”或“谷”的温度

含量反算的海泡石含量是一致的。对于 α -海泡石, 利用差热分析和热重分析是比较可靠的定性、定量分析手段。

对于 β -海泡石, 应用差热分析、热重分析和X射线衍射分析, 能提供海泡石更可靠的判定依据。蓟县盘山西海泡石样品的X射线分析图谱中并无明显的海泡石特征衍射峰。但是, 在d值12.07Å处有一个开阔的鼓包, 难以确定海泡石的存在。它的差热和热重分析如图3。可以见到230℃左右和570℃左右有明显的吸热谷和相应的

失重;测得200℃至600℃之间失重1.06%, 由此可以确认海泡石的存在。根据吸热谷失重条件试验, 结合X射线衍射分析对样品的物相分析, 基本上可以对海泡石含量进行定量。为更好地利用差热和热重分析鉴定海泡石矿物, 避免热分析方法本身不可避免的样品中伴生矿物产生的差热和失重曲线的叠加和消减作用, 我们可将经常伴生海泡石的白云石、方解石、蒙脱石、滑石、绿泥石、伊利石等矿物的差热和失重变化温度进行参照对比。

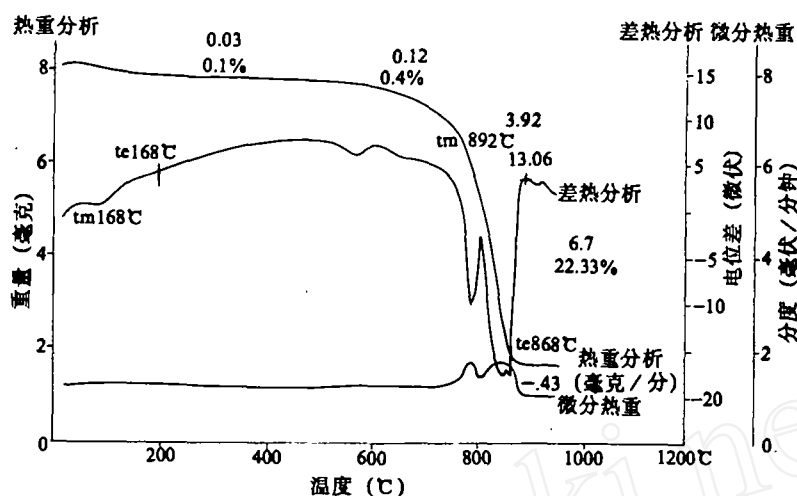


图3 盘山西海泡石样品热分析图

te—起始温度; tm—“峰”或“谷”的温度

海泡石粘土,一般颗粒极细,在普通显微镜下无法观察。电子显微镜提供了直观的观察研究海泡石矿物最有效的方法。利用扫描电镜或透射电镜可以把极细的海泡石放大一万倍以上,能直观地观察鉴定海泡石和伴生矿物。并可望近期做到镜下自动扫描统计出各种矿物百分含量。

其他测试鉴定方法,如红外吸收光谱分析。海泡石矿物中含有三种类型的水分子,所以它的红外吸收光谱特征曲线比较明显。常规的理化分析,可以大致地、快速有效地

判定海泡石的存在。经试验,高温燃烧海泡石至1500℃左右,海泡石不会熔化而呈现黑色,且放出异臭味道。在常温下放置一段时间后又会长变为白色。另一种办法是将海泡石放在封闭的试管内,加温后释放出气和水,若滴入硝酸钴溶液,则呈现淡红色,再将其倒入盐酸中立即出现胶凝体。

化学分析是一种基础分析工作,并可以大致区分海泡石和凹凸棒石。在利用其他测试手段确认海泡石矿物样品的化学分析数据,是进一步研究评价海泡石矿的基础资料。

Appraisal of Sepiolite

Zhou Yongzhang Wang Shuanbin Bao Jiakuan

Sepiolite is one of the mineral materials which have the most widely use in the world. Sepiolite could not be fully utilized because it is difficult to confirm sepiolite. Through a series of study, the authors set forth the comprehensive methods to confirm sepiolite.