

一种三八面体绿泥石/皂石1:1 规则间层矿物(绿间皂石)的初步研究

张 荣 英

(湖北省地质实验研究所)

主题词: 绿泥石; 皂石; 规则间层矿物

提 要: 在湖北恩施利川地区的三叠系中统巴东组钙质砂质粘土岩及砂质泥质岩中, 产出一
种褐灰色粘土矿物。通过X射线粉末衍射、红外、热分析、化学分析及电镜观察等测试研究, 各
项实验数据证明该粘土矿物是三八面体绿泥石与三八面体皂石1:1规则间层矿物(绿间皂石)。自
然风干样和各种化学处理样的001衍射数据, 都具有良好的整数倍关系。风干样001衍射的标准偏
差 $\delta = 0.1007$, 波动系数 $vc = 0.347$ 。 $d_{000} = 1.531 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.19 \text{ \AA}$, $c_0 \sin \beta = 29.05 \text{ \AA}$ 。并计算出了
该矿物的化学结构式。

一九八六年, 作者对湖北恩施利川地区的粘土岩, 进行系统地X射线粉末衍射相分析,

发现有一种大面间距的粘土矿物, d_{001} 为 28.9 至 29.1 Å, 00 l 衍射高达16级。各级 00 l 衍射之间具有良好的整数倍关系, 奇数级和偶数级的衍射峰有相同的锐度。经过多种方法系统地测试, 确认它为三八面体绿泥石与三八面体皂石1:1规则间层矿物(以下简称 C/Sap), 属柯绿泥石(绿间蒙皂石)类矿物。发现和研究这种规则间层矿物, 对寻找盐矿和了解地质体的沉积环境都有重要意义。虽然柯绿泥石(绿间蒙皂石)的成因有沉积成岩作用, 也有热液蚀变作用, 可产于不同类型的岩石中, 但经常与碳酸盐(特别是白云岩)及蒸发岩伴生。我国新疆库车地区第三系泥质页岩中, 在盐层下部出现柯绿泥石。在欧洲的三叠系地层中, 也普遍出现柯绿泥石(绿间蒙皂石), 如德国 Keuper 的中层页岩及泥灰岩, 西班牙 Catalan 海岸和法国与瑞士接壤的 Keuper 地层。国内已报导的柯绿泥石(绿间蒙皂石)与本区的不同, 束秀琴等报导的是绿泥石/蒙脱石规则间层矿物(C/M)^[1]; 王行信报导的是绿泥石/蛭石间层矿物(C/V)^[2], 这些都不是典型的沉积成岩型柯绿泥石(绿间蒙皂石)。

一、地质产状及层位

恩施利川地区出露的三叠系地层有: 下统大冶组(T_1d)和嘉陵江组(T_1j)、中统巴东组(T_2b)、上统沙镇溪组(T_3s)。柯绿泥石产于巴东组上部。巴东组地层按岩性自下而上分为五个岩性段:

1. 第一岩性段(T_2b^1): 中、下部为灰色厚层微晶灰岩、灰黑色胶泥; 上部为黄绿色粉砂质粘土岩, 夹泥灰岩。
2. 第二岩性段(T_2b^2): 紫红色中—厚层粉砂质粘土岩和钙质泥岩。
3. 第三岩性段(T_2b^3): 浅灰色薄—中层含粘土质微晶灰岩, 夹钙质泥灰岩。
4. 第四岩性段(T_2b^4): 紫红色钙质、粉砂质粘土岩, 夹少量砂质泥岩。
5. 第五岩性段(T_2b^5): 紫红色和灰绿色微晶白云岩, 夹黄绿色页岩及泥岩。

这套蒸发岩系地层, 沉积于封闭的泻湖相环境, 当时的古气候炎热干旱, 是良好的成盐环境。绿泥石/皂石间层矿物(C/Sap)主要产出在第四、第五岩性段。主要伴生矿物有水云母、石英、白云石、方解石和绿泥石, 次要矿物有长石、石膏、赤铁矿等。

二、物理性质

含大量 C/Sap 的粘土岩呈褐灰色土状或团块状, 遇水膨胀、冒气泡, 很快分散解离, 干后又可再结成块。经过沉降分离, 提取出纯的 C/Sap 矿物, 置于偏光显微镜下观察, 呈淡黄绿色至浅褐黄色, 晶体形态大部分呈不规则片状, 少数呈板状。有微弱吸收多色性, 干涉色达一级黄, 折射率为 1.558—1.572。相对密度 $G = 2.75$ 。硬度 $H = 1—2$ 。从扫描电镜(照片1)和透射电镜(照片2)可观察到 C/Sap 晶体呈不规则片状, 边界清楚, 晶片有一定厚度, 似绿泥石。根据 X 射线粉末衍射数据, 计算求得 $b_0 = 9.19 \text{ \AA}$; $c_0 \sin \beta = 29.05 \text{ \AA}$ 。膨胀层的层间可交换阳离子以 Mg^{2+} 为主, Ca^{2+} 次之(见表1)。

表1 C/Sap的阳离子交换量 (meq/100g)

Table 1. Cation exchange capacity (meq/100g) of C/Sap

项 目	CEC	EMg ²⁺	ECa ²⁺	EK ⁺	ENa ⁺	EH ⁺
分析值	46.7	27.3	17.4	0.83	0.12	1.1

三、化学成分与化学式

分析样品经超声波处理分散,使充分解离,按3%浓度用蒸馏水配制悬浮液,用斯托克公式进行沉降分级,选取小于1 μ 粒径样品,用X射线衍射分析检查纯度,未见杂质。用纯样进行化学分析,结果列于表2。按50个负电荷单位,以O₂₀(OH)₁₀为基准,计算化学结构式。其化学式如下: (Mg_{0.26}Ca_{0.18}K_{0.09}Na_{0.03}H_{0.1})_{0.66} (Mg_{6.32}Al_{1.56}Fe³⁺_{0.48}Fe²⁺_{0.15})_{8.51} [Si_{8.47}Al_{1.53}]₈O₂₀(OH)₁₀·nH₂O

表2 C/Sap的化学组成

Table 2. Chemical composition of C/Sap

成 分	wt%	去H ₂ O ⁻ (%)	100%	原 子 比	
SiO ₂	38.26	40.71	40.52	Si	6.47
Al ₂ O ₃	15.51	16.50	16.43	Al	3.09
Fe ₂ O ₃	3.80	4.04	4.02	Fe ³⁺	0.48
MgO	25.80	27.45	27.31	Mg	6.58
FeO	1.11	1.18	1.17	Fe ²⁺	0.15
CaO	1.01	1.07	1.06	Ca	0.18
Na ₂ O	0.12	0.13	0.13	Na	0.03
K ₂ O	0.47	0.50	0.50	K	0.09
H ₂ O ⁺	8.37	8.90	8.86	H	9.44*
H ₂ O ⁻	6.03	—	—		
Σ	100.48	100.48	100		

* (OH)应为10,测试结果偏低,可能是H₂O⁺分析误差。

依据可交换阳离子的测定值,计算皂石层间可交换阳离子数量, Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺、H⁺分别为0.26、0.17、0.01、0.001和0.1。从化学分析值计算Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺和H⁺离子数是6.58、0.18、0.09、0.03和9.44。其中, Mg²⁺主要占据八面体晶位, H⁺是OH形式存在, 它们绝大部分为不可交换形式。只有极少部分位于层间, 为可交换阳离子。Ca²⁺和Na⁺基本平衡。可交换K⁺偏低, 其原因可能是分析时交换不完全, 也可能有部分K⁺在层间呈不可交换状态存在。从上述化学结构式可看出, 八面体晶片中总的阳离子数为8.51, 三个八面体晶位未填满, 有空位, 八面体片带有1.06个正电荷, 四面体晶片带1.53个负电荷, 2:1层结构总电荷为-0.47个, 层负电荷来自四面体晶片。

四、X射线衍射

各种化学处理的 C/Sap 的 X 射线衍射数据, 是用日本理学 D/Max-rA 型衍射仪测试, 在室温 24°C 和相对湿度为 50% 的条件下获得。衍射数据列于表 3, 衍射图谱见图 1。表 4 列出各种处理样的平均层厚 (\bar{d}_{001})、标准偏差 (δ)、波动系数 (vc)。从不定向风干样测得 $d_{060} = 1.531 \text{ \AA}$, 说明 C/Sap 矿物为三八面体型。00 l 衍射最高达 16 级。各级之间具有良好的整数倍关系。从表 4 可知, 除 K 饱和、Li 饱和及 500°C 处理样外, 其它样品, 包括风干样的

表 3 各种方法处理后 C/Sap 的 X 射线衍射数据 (\AA)Table 3. X-ray diffraction data of C/Sap treated by various methods (\AA)

衍射指数	风干(d)	风干(d)	MgCl(d)	NaCl(d)	KCl(d)	Li ₂ SO ₄ (d)	500°C(d)	E,G*(d)	G,*(d)	500°C+G(d)	Li ₂ SO ₄ +300°C(d)
hkl	不定向	定向	定向	定向	定向	定向	定向	定向	定向	定向	定向
001	28.898	29.048	29.218	29.302	28.169	30.067	23.841	31.512	32.198	32.001	32.186
002	14.447	14.614	14.564	14.534	14.348	15.086	12.294	15.666	16.086	16.004	16.086
003	9.670	9.722	9.677	9.628	9.660	9.960	8.113	10.075	10.623		10.814
004	7.280	7.315	7.259	7.306	7.292	7.623	5.999	7.821	8.020	8.020	8.035
005	5.800	5.802	5.792	5.800	5.838	6.003	4.763	6.245	6.432		6.446
006	4.854	4.862	4.832	4.813	4.877	5.015	3.982	5.201	5.338	5.363	5.351
020	4.588										
007	4.178	4.185	4.149	4.141	4.198	4.347	3.399	4.462	4.581	4.623	4.591
008	3.635	3.650	3.619	3.661	3.665	3.703	2.970	3.901			
009	3.232	3.233	3.236	3.260	3.267	3.340	2.698	3.468	3.554	3.549	3.560
0010	2.913	2.920	2.898	2.916	2.915	3.004	2.397	3.139	3.234	3.231	3.232
0011	2.636			2.669	2.646	2.764		3.836	2.908	2.909	2.915
0012	2.416						1.976				2.676
0013				2.249							
0014		2.085	2.073						2.286		2.291
0015			1.928						2.141		
0016									2.001	2.000	2.003
060	1.531										

* E,G.—乙二醇, G.—甘油

vc 都小于 0.75 (国际上对规则间层矿物定名的界限)。这些数据表明它具有完善的规则交替层序。自然风干样的层厚 29 \AA , 为 14 \AA (绿泥石层) + 15 \AA (皂石层) 之和。用 Mg、K、Na 离子饱和的 C/Sap 矿物, 层厚度不变, 这与 Britti 等人 (1985) 的试验结果一致^[3]。这说明它的可膨胀层不是蒙脱石, 也不可能是蛭石。若膨胀层为蒙脱石, 则 K、Na 饱和样的层厚应是 26.5 \AA (14 \AA + 12.5 \AA); 如果它是蛭石层, K 饱和后蛭石层收缩到 10 \AA , 间层矿物层厚应是 24 \AA 。Li 饱和后 C/Sap 的层厚比风干样略增大, 可能离子半径较小的 Li⁺ 不仅进入层间晶位, 而且进入八面体空位。500°C 处理样的层厚为 23.999 \AA , 等于绿泥石层 (14 \AA) 与脱水皂石层 (10 \AA) 之和。用乙二醇 (E、G) 处理样, 层厚膨胀至 31.3 \AA 左右。甘油 (G) 饱和样, 层厚膨胀到 32 \AA , 恰好是 14 \AA (绿泥石层) 与 18 \AA (甘油化皂石层) 之和。这些数据说

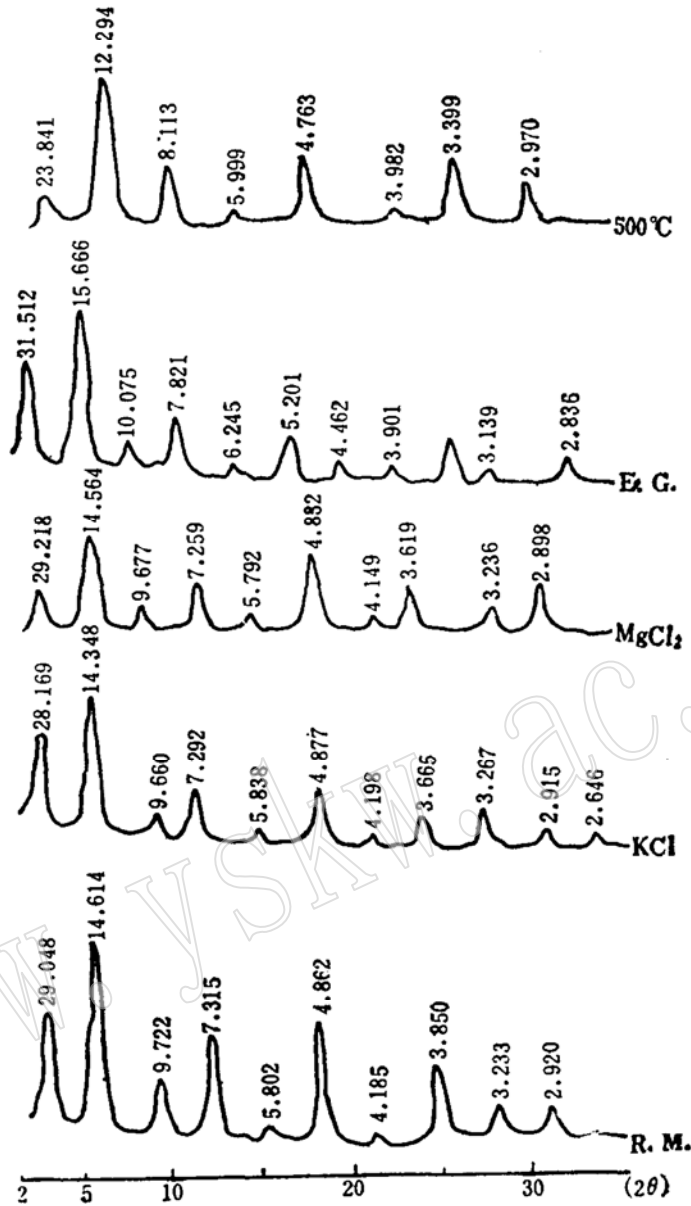


图 1 C/Sap的X射线衍射图

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of C/Sap

明膨胀层不是蛭石，只能是皂石。500℃处理层厚收缩为 23.996 Å，表明膨胀层不可能是膨胀绿泥石。综合上述衍射资料，结合化学式和阳离子交换测定结果，确定此矿物是由三八面体绿泥石与三八面体皂石1:1交替组成的规则间层矿物。根据乙二醇处理后 C/Sap 的衍射数据，用 Katsutoshi Tomita 等人的图解方法^[4]，测定绿泥石和皂石层的比例和连接概率，

$P_{cs} = 1$ 、 $P_{sc} = 0.95$ 、 $P_{cc} = 0$ 、 $P_{ss} = 0.05$ ， $P_c:P_s = 0.95:1 = 0.487:0.513 = 49:51$ ，十分接近1:1。即结构中绿泥石层占49%，皂石层占51%。

表4 C/Sap的 \bar{d}_{001} , δ , 和 ν_c 值
Table 4. Layer height and standard deviation of C/Sap

处 理 方 法	\bar{d}_{001} (Å)	δ	ν_c	n^*
风干 (不定向)	29.047	0.1007	0.347	12
风干 (定向)	29.101	0.1120	0.385	11
MgCl ₂	29.034	0.082	0.282	12
NaCl	29.144	0.1671	0.573	12
KCl	29.067	0.3370	1.159	11
Li ₂ SO ₄	30.116	0.2422	0.804	11
500°C	23.996	0.2715	1.125	11
E.G.	31.266	0.1035	0.331	11
G.	32.077	0.1151	0.359	13
500°C + G.	32.098	0.1424	0.444	9
Li ₂ SO ₄ + 300°C + G.	32.157	0.1136	0.353	13

* n —衍射线数

五、红外吸收谱和热分析

本地区的C/Sap矿物与文献中报导的柯绿泥石 (绿间蒙皂石) 红外谱^[2,5,8]十分相似。C/Sap的红外吸收谱见图2。从表5的红外谱波数比较, 本区C/Sap的红外谱波数与意大利

表5 C/Sap和柯绿泥石 (绿间蒙皂石) 的红外波数 (cm⁻¹)
Table 5. IR spectroscopic wavenumbers (cm⁻¹) of C/Sap and corrensite

产 地	湖北	辽宁	意大利	日本	日本	意大利
数据来源	本文	[2]	[5]	[5]	[5]	[6]
红 外 吸 收 谱 波 数 (cm ⁻¹)	3670		3670	3640	3642	3685
	3556	3550	3570	3540	3528	3570
	3415	3390	3420	3380	3350	3420
		2910				
		2840				
	1630	1625	1630	1640	1635	1640
	1080		1082	1122	1117、1076	1085
				1043	1031	
	1002	1005	998	1018	1010	1005
	953	950	954	980	969	955
	898	875		915	940	
			777	882	826	830
				747		760
	668		671		704	670
650	645	658	630	627	650	
		552	570	563	548	
520		518	536	530	518	
			477	498		
460		459		470		
445	450	442		452	440	
	380		429	425	375	

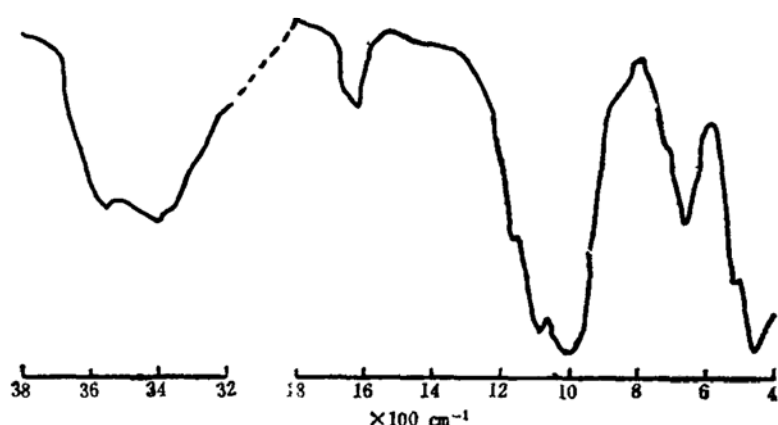


图2 C/Sap的红外光谱

Fig. 2. IR spectra of C/Sap

的柯绿泥石(绿间蒙皂石)波数十分接近。F、Bergaya等人^[6]认为三个羟基伸缩振动吸收带中, 3415 cm^{-1} 带的吸光度(强度)随可交换阳离子种类不同略有变化, 而3670和3556 cm^{-1} 两带不发生变化。3556和3415 cm^{-1} 两吸收带强度随热处理温度升高而减弱, 到600 $^{\circ}\text{C}$ 时全部消失。而3670 cm^{-1} 吸收带一直保持到750 $^{\circ}\text{C}$ 时才消失。此结果与热分析数据一致, 3415 cm^{-1} 带归属为吸附水的伸缩振动, 3556 cm^{-1} 带为水镁石层内OH伸缩振动, 3670 cm^{-1} 带则是2:1层内三八面体片中OH的伸缩振动。1630 cm^{-1} 带为 H_2O 的弯曲变形振动。Farmer^[7]认为668和650 cm^{-1} 带是三八面体层中Mg—OH的变形振动, 1080和1002 cm^{-1} 带是Si—O伸缩振动, 460和445 cm^{-1} 是Si—O弯曲振动。C/Sap矿物红外谱的重要特征是有三个成对的吸收带: 953和898, 668和650, 460和445 cm^{-1} 。

C/Sap矿物的热分析曲线(图3)的差热曲线(DTA)上有四个吸热谷和一个放热峰, 118 $^{\circ}\text{C}$ 和235 $^{\circ}\text{C}$ 两吸热谷为脱吸附水和层间水热效应, 600 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热谷是脱绿泥石层中水镁石片的羟基(OH), 820 $^{\circ}\text{C}$ 是脱2:1层内的羟基(OH); 852 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰是生成新相橄榄石的热效应。从失重(TG)和失重微分曲线(DTG)上可看出有四个失重阶段(见表6), 与DTA上四个吸热谷相对应。各阶段的失重量, 尤其是两个脱羟基区间的失重变化, 与结构中(OH)的数量基本吻合。绿泥石的结构通式为: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_8(\text{OH})_8[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$; 皂石的结构通式为 $(\text{Ca}, \text{K}, \text{Mg}\dots)_{0.3-0.7}\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 因此, 在C/Sap中共有10个(OH), 其中水镁石片中有6个(OH), 2:1层八面体中有4个(OH), 两者的比例为6:4=1.5, 而两个脱羟基区间的失重量比值是4.94:3.43=1.44, 数值接近1.5。

表6 C/Sap的失重变化

Table 6. Weight loss variation of C/Sap

温度范围($^{\circ}\text{C}$)	23—200	200—260	260—630	630—1000	28—1000
失重(%)	6.33	1.20	4.94	3.43	15.9

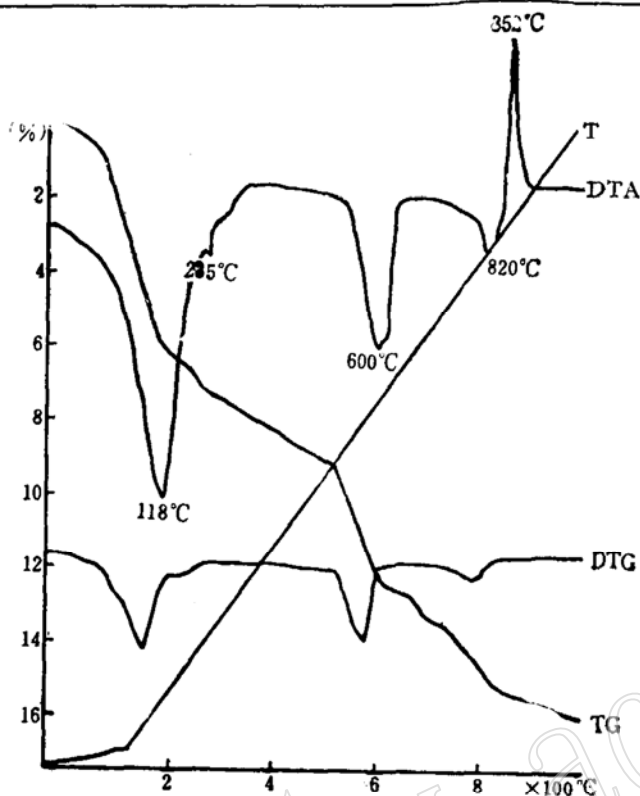


图3 C/Sap的热分析曲线

Fig. 3. Thermal analysis curves of C/Sap

六、讨论

Lippmann^[8]第一次把三八面体绿泥石与膨胀绿泥石的1:1间层矿物称为柯绿泥石(绿间蒙皂石),后来他又指出柯绿泥石(绿间蒙皂石)的可膨胀层是蛭石^[9]或皂石^[10]。人们已公认柯绿泥石(绿间蒙皂石)的非膨胀层是绿泥石,但对膨胀层的组份没有统一的认识。Bailey^[11]在国际粘土矿物命名委员会上作有关规则间层矿物命名的报告时指出:目前最流行的柯绿泥石(绿间蒙皂石)用语是指三八面体绿泥石/蒙皂石的间层矿物。在正式通过的命名方案中,柯绿泥石(绿间蒙皂石)被定义为三八面体绿泥石与三八面体蒙皂石或三八面体蛭石1:1规则间层。Brigatti和 Luciano Poppi^[12]报导了已发表的40个柯绿泥石(绿间蒙皂石)化学结构式,其中21个为绿泥石/皂石(C/Sap)间层,7个绿泥石/蒙脱石(C/M)间层,7个绿泥石/蛭石(C/V)间层;4个铝绿泥石/蒙脱石(Al-C/M)间层;1个绿泥石/膨胀绿泥石(C/Sc)间层。根据国际粘土矿物命名委员会对柯绿泥石(绿间蒙皂石)的定义及绿柯泥石(绿间蒙皂石)的历史资料,结合本区C/Sap的成分和结构特征,该矿物可以隶属于柯绿泥石(绿间蒙皂石)族。为了更明确指出膨胀层的成分和性质,更准确、更清楚地说明该矿物的特征,将该矿物定名为三八面体绿泥石/皂石1:1规则间层矿物——绿间皂石。

参考文献

- [1] 束秀琴、张淑苓, 1982, 一种与铀矿有关的1:1绿泥石-蒙脱石规则混层矿物的发现。岩矿测试, 第1卷, 第2期, pp. 43-47。

- [2] 王行信, 1986, 沉积火山角砾岩中的绿泥石间蛭石及其形成条件. *矿物学报*, 第6卷, 第4期, pp.360—366.
- [3] Brigatti, M.F. and Luciano Poppi, 1985. Interlayer water and swelling properties of natural and homologous corrensite. *clays and clay miner.*, 33, pp. 135-144.
- [4] Katsuoshi Tomita and Hidewo Takahashi, 1985. Curves for quantification of mica/smectite and chlorite/smectite interstratification by X-ray powder diffraction. *clays and clay miner.*, 33, pp. 379-390.
- [5] Van der Marel, H. W. and Beutelspacher, H., 1976. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, pp. 185-186, 204-206.
- [6] Bergaya, F., Brigatti, M. and Fripiat, J. J., 1985. Contribution of infrared spectroscopy to the study of corrensite. *Clays and clay miner.*, 33, pp. 458-462.
- [7] Farmer, V. C., 1974. The infrared spectra of minerals. *Mineralogical society, London*, p. 539.
- [8] Lippmann F., 1954. Über einen Keuper-ton von Zaisersweiher bei Maulbronn. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 4, pp. 130-134.
- [9] Lippmann F., 1956. Clay minerals from the Rot Member of the Triassic near Göttingen, Germany. *J. Sedim. Petrol.*, 26, pp. 125-139.
- [10] Lippmann F., 1959. Über corrensite. in: *Hintze-Hudobas handbuch der mineralogie; Ergänzungsband II, Lieferung 9*, Berlin, pp. 688-691.
- [11] Baley, S. W., 1982. Nomenclature for regular interstratification. *clays and clay miner.*, 17, pp. 243-248.
- [12] Brigatti, M. F. and Luciano Poppi, 1984. Crystal chemistry of corrensite: A review. *clays and clay miner.*, 32, pp. 391-399.

A Preliminary study of a Chlorite/Saponite(1:1) Regularly Interstratified Mineral

Zhang Yongying

(Hubei Laboratory of Geological Sciences)

Key words: chlorite; saponite; regularly interstratified mineral

Abstract

A trioctahedral chlorite/saponite (1:1) regularly interstratified clay mineral (C/Sap) is found in Lichuan area, Enshi county, Hubei province. Occurring in calcic-sandy clay rocks and sandy pelite of Triassic Badong Group, it has irregular scaled shape, with $G = 2.75$, $H = 1 - 2$, and $n = 1.558 - 1.572$. Detailed chemical analysis, X-ray diffraction, infrared absorption, thermal analysis and electron microscopy all indicate that this mineral is made up of alternate trioctahedral chlorite and trioctahedral saponite layers, having $d_{060} = 1.531 \text{ \AA}$, $b_0 = 9.19 \text{ \AA}$, and $c_0 \sin \beta = 29.05 \text{ \AA}$. A good integral sequence of 001 diffraction obtained for the air dry sample suggests a regular interstratification, with $\delta = 0.1007$, $vc = 0.347$. The chemical structural formula is $(\text{Mg}_{0.28}\text{Ca}_{0.18}\text{K}_{0.09}\text{Na}_{0.03}\text{H}_{0.10})_{0.66}(\text{Mg}_{8.32}\text{Al}_{1.56}\text{Fe}^{3+}_{0.48}\text{Fe}^{2+}_{0.15})_{8.51}(\text{Si}_{8.47}\text{Al}_{1.56})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10}n\text{H}_2\text{O}$.

C/Sap of Lichuan resemble corrensite in IR spectra. Its wave numbers of absorption are 3670, 3556, 3415, 1630, 1080, 1002, 953, 898, 665, 650, 520, 460 and 445

cm^{-1} . On DTA curve there are four endothermic effects(118°C, 235°C, 600°C, 820°C) and one exothermic effects (852°C). The total weight loss of C/Sap is 15.9%, of which dehydroxylation weight loss is 8.37%.

www.yskw.ac.cn