

河南内乡西峡一带海泡石的研究

张 善 德

(焦作矿业学院地质系)

主题词：海泡石，方解石，白云质大理岩，离子交换剂，河南

提 要：海泡石是一种层链状硅酸盐，是含水富镁的粘土矿物。该区海泡石矿层厚度一般为2~3厘米，海泡石的单个纤维长一般为几厘米，有的长达十几厘米。笔者对海泡石作了差热、X射线衍射、红外光谱、扫描电镜和化学全分析。它的化学成分为： SiO_2 56.16%， MgO 22.61%， H_2O $\pm 17.88\%$ 。海泡石是由白云质大理岩经构造破碎、分解使镁离子集中沉淀形成的。海泡石的用途较广，可以作为离子交换剂、吸附剂、催化剂、地热和深部石油钻井中的泥浆原料等。

海泡石 (Sepiolite) 是一种层链状硅酸盐，含水富镁的粘土矿物。海泡石的工业用途较广，地热钻井和深海石油钻井中作为泥浆原料，另外，做离子交换剂、吸附剂和催化剂比其它粘土矿物有较好的效果。国外早已进行研究和利用。国内业已开始重视，并着手研究和利用。但大型海泡石矿床不多，资料尚少。江西、湖南的海泡石大部分呈土状、颗粒细小，只有在偏光显微镜或电子显微镜下才能见到^[1]。而河南内乡—西峡一带海泡石分布广，纤维状晶体较长（有的长达10厘米以上），产在白云质大理岩的裂隙中，是一种质量很好的海泡石，因此，对其研究有着重要的意义。

一、海泡石的产状与形态

海泡石产在上元古界震旦系上统子母沟组与赶脚沟组白云质大理岩中，这套白云质大理岩地层分布在东起镇平经内乡、西到西峡等三个县境内^①。在白云质大理岩中有两组裂隙，

① 易克诚等，1984，河南内乡—西峡海泡石石棉和某地坡缕石。全国第二届粘土学术会议论文。

海泡石就赋存在两组裂隙中。其中一组走向北西，另一组走向北东。两组裂隙倾向多变，倾角较陡，一般在 $50^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ，在两组裂隙交叉处，裂隙宽度为数毫米，局部可达十几厘米。海泡石的厚度一般为2~3厘米，单个纤维长度一般为几厘米，有的长达十几厘米以上。海泡石的纤维多结合在一起组成似薄片状，这反映海泡石兼有链状和层状结构特征，俗称“石棉”。在水中海泡石可以泡软，有滑感，经长时间浸泡后，海泡石的纤维形状像毛管状、束状等。其共生矿物简单，通常只有方解石、白云石等二、三种矿物。

二、海泡石的物理性质与化学成分

海泡石的肉眼鉴定特征一般为纯白色，受铁质污染者为黄褐色，本身不与盐酸反应，但由于夹有方解石和白云石，遇盐酸起泡。比重1.95、硬度2。偏光显微镜下单纤维无色，集合体略带微黄色，平行消光，正延性， $N_g=1.524$ 、 $N_p=1.504$ 、 $N_g-N_p=0.020$ 。二轴晶负光性， $2V=50^{\circ}$ 。为了进一步确定该矿物的性质、形态及成分，笔者又作了差热分析、红外光谱分析、X射线衍射分析、扫描电镜分析、化学全分析等。现分别叙述如下：

1. X射线衍射分析

自然干燥的原始海泡石样品的X射线衍射谱如图1，衍射数据见表1。表内也列出了其它地区海泡石的有关资料以便对比。从图1和表1可以看出，海泡石的最强衍射峰 d_{011} 为 12.1 \AA ，其次有 $d_{4.50}\text{ \AA}$ ， $d_{4.31}\text{ \AA}$ ， $d_{3.75}\text{ \AA}$ ， $d_{3.36}\text{ \AA}$ ， $d_{3.20}\text{ \AA}$ ， $d_{2.69}\text{ \AA}$ ， $d_{2.61}\text{ \AA}$ ， $d_{2.56}\text{ \AA}$ 。此外，从资料对比可以看出， d_{011} 的衍射峰值比其它地区的海泡石衍射峰值略小，其余峰值也不尽相同。

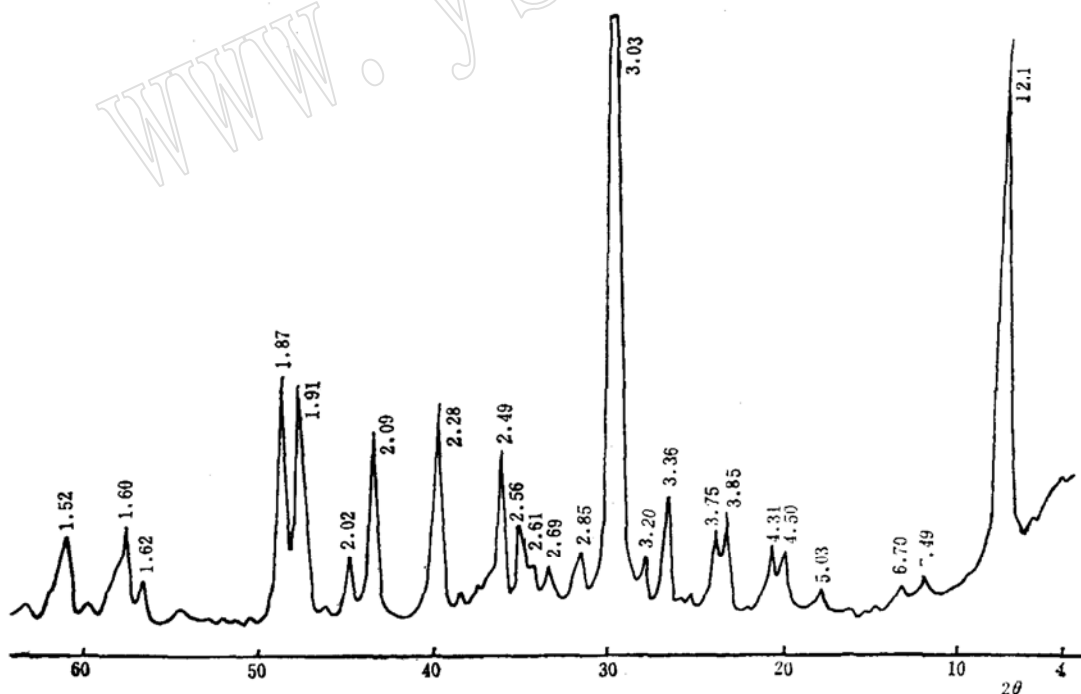


图1 海泡石X射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of sepiolite

分析条件：发射 1° ，防散射 0.16° ，接收 1° ，辐射CuK α

分析者：焦作矿业学院X光室李玉琼

表 1 海泡石X射线衍射数据

Table 1. X-ray diffraction data of sepiolite

1		2		3		4	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
12.1	45	12.05	100	12.23	极强	12.1	10
7.49	4	7.47	10	7.531	45	7.6	3
6.70	2	6.73	5	6.732	65	5.05	2
5.03	2	5.01	7	5.036	25	4.60	10
4.50	7	4.498	25	4.515	85	3.82	5
4.31	7	4.306	40	4.324	85	3.60	1
3.85	11	4.022	7	3.997	20	3.40	2
3.75	7	3.750	30	3.759	100	3.22	5
3.54	2	3.533	12	3.542	35	2.61	8
3.36	13	3.366	30	3.360		2.54	7
3.20	6	3.196	35	3.198	100	2.23	6
3.03	100 Ca	3.050	12	3.054	40	2.09	5
2.85	4 Ca	2.932	4	2.831	10	1.97	1
2.69	3	2.825	7	2.690	90	1.88	2
2.61	5	2.774	4	2.623	65	1.7	2
2.56	7	2.691	20	2.565	75	1.60	4
2.49	16 Ca	2.617	30	2.449	40	1.56	4
2.40	3	2.586		2.405	40	1.52	2
2.28	22 Ca	2.560	55	2.260	55	1.38	2
2.09	18 Ca	2.479	5	2.124	20	1.36	2
1.93	8 Ca	2.449	25	2.072	65	1.31	3
1.91	25 Ca	2.263	30	1.879	15		
1.87	25 Ca	2.206	3	1.759	15		
1.60	10 Ca	2.125	7	1.700	30		
		2.069	20	1.594	60		
		2.033	4	1.589			
		1.887	7	1.580			
		1.760	6	1.550	30		
		1.700	10	1.519	20		
		1.587	10	1.415	55		
		1.550	15	1.350	15		
		1.518	15	1.299	75		
		1.416	9				
		1.299	15				

1. 本文实测;
2. 参考文献[2]中 Brindley 1959的数据;
3. 参考文献[2]中 Nagata 1974的数据;
4. 任磊夫, 1982, 粘土矿物及其研究方法. 福建地质局科技情报室。
Ca—方解石

海泡石原始样品的X射线衍射图中同时也出现方解石的最强衍射峰 d_{104} 为 3.03 \AA , 其次

积也大于海泡石,从而说明在纤维状海泡石之间存在着虽然量少但结晶较好的方解石,这与肉眼和偏光显微镜下观察到方解石的存在是相符的。另外,从表1中也说明:本文海泡石的X射线衍射特征与其它标准海泡石是接近的。

2. 热分析

海泡石的原始样品差热曲线如图2所示。根据海泡石的结构特征分析,海泡石含有三种类型的水。从图3可见,在 $130^{\circ}\sim 830^{\circ}\text{C}$ 区间有 130°C 、 280°C 、 500°C 、 830°C 的吸热谷,但 500°C 左右的吸热谷不明显。在 840°C 出现明显的放热峰。 130°C 吸热谷是由于样品加热时,随着温度的升高样品中矿物的吸附水和沸石水吸热脱失而成。 280°C 吸热谷是由于一部分参加配位的结合水吸热析出而成。 500°C 处微小的吸热谷是由于另一部分结合水吸热析出造成的。 830°C 处陡而窄的吸热谷,是由于在高温下结构水(OH)吸热析出和矿物结构的解体所引起。 840°C 处为尖锐放热峰是由于矿物形成新的结晶相——顽火辉石而形成的。

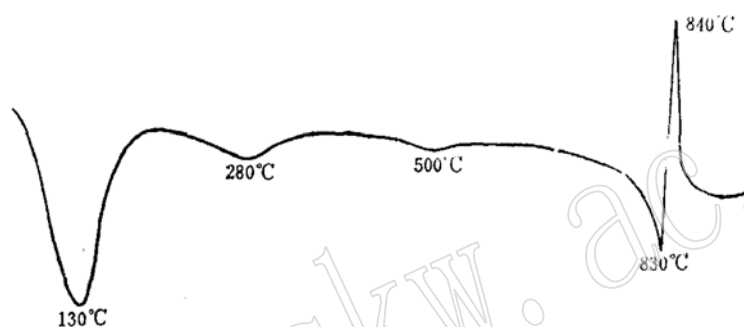


图2 海泡石的差热曲线

Fig. 2 Differential thermal curve of sepiolite

分析者: 郑州轻金属研究所岳冰夫

海泡石的热失重分析如图3所示,其分析数据列入表2中。热失重图上所显示的特征是由海泡石在热分析过程中失水引起的。在室温到 200°C 的范围内,特别是在 130°C 失重明显,主要失去吸附水和沸石水,失重率为10.37%。在 $200^{\circ}\sim 380^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 280°C 失重较为明显,主要失去一部分结合水,在此范围内失重率为3.456%。在 $380^{\circ}\sim 680^{\circ}\text{C}$ 范围之内, 500°C 失重不太明显,主要失去另一部分结合水,失重率为2.4196%。在 $680^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 范围之内,

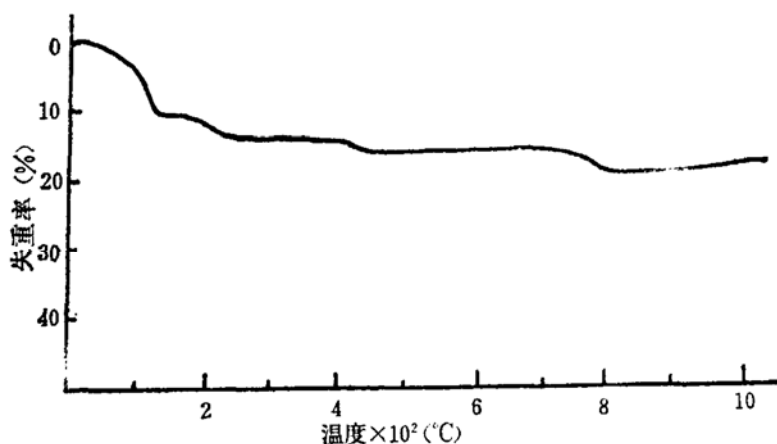


图3 海泡石的热重分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curve of sepiolite

分析者: 郑州轻金属研究所岳冰夫

830℃失重较为明显,失去的水主要为结构水,830℃以后随着温度的增高失重曲线逐渐变得平缓,失重率为2.4196%。表2中本文失重数据与其他研究者的数据相近,与理论值比较,除200°~380℃范围内的失重率比理论值偏高外,其余均低于理论值。

表2 海泡石的热重分析数据

Table 2. Thermogravimetric analyses of sepiolite

阶 段		各阶段失重百分数				失 重 率 (%)
		—	二	三	四	
温度范围(℃)		<200	200~380	380~680	680~900	
资 料 来 源	本 文	10.37	3.456	2.4196	2.4196	18.665
	H. Hayashi(1969) ⁽³⁾	8.3	3.5	2.4	3.0	17.2
	H. Nagata(1974) ⁽⁴⁾	11.1	2.9	2.9	3.8	20.70
	理 论 值 ⁽²⁾	11.1	2.78	2.78	2.78	19.44

3. 红外光谱分析

海泡石的红外吸收光谱如图4所示,从图上可以看出,海泡石的红外吸收带 3685cm^{-1} 、 3620cm^{-1} 、 3565cm^{-1} 以及 1210cm^{-1} 、 1075cm^{-1} 分别是(OH)的伸缩振动与弯曲振动。 3380cm^{-1} 、 3240cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 分别是 H_2O 的伸缩振动与弯曲振动所引起。 1025cm^{-1} 、 1000cm^{-1} 、 975cm^{-1} 和 540cm^{-1} 、 470cm^{-1} 、 440cm^{-1} 、 430cm^{-1} 分别是Si-O的伸缩振动与弯曲振动引起,当然,其中还包括Si-Mg的振动和Mg-O的振动。海泡石虽然与少量的方解石、白云石共生,但从红外吸收光谱图上没有见到由 CO_3 振动而引起的 1400cm^{-1} 波数,说明此两种共生矿物含量少,或者是由于方解石、白云石本身含量就少,又是颗粒状矿物,在制样时被丢失所致^[5]。

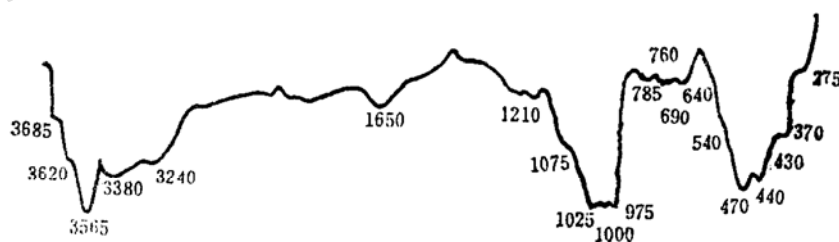


图4 海泡石的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectrum of sepiolite

分析者: 郑州轻金属研究所申景龙

4. 扫描电子显微镜观察

在扫描电子显微镜下,海泡石呈单个纤维或呈束状条带(见照片),束状条带是由许多平行排列的单个纤维组成,单个纤维和束状条带均可弯曲,但单个纤维弯曲度较大。此外,在海泡石纤维之间尚分布有方解石的颗粒。

5. 化学成分

通过对自然干燥的白色长纤维海泡石原样进行化学全分析,其分析结果表明, SiO_2 含量为56.16%, MgO 为22.61%,烧失量($\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$)为17.88%,上述三项共计96.65%,

表 3 海泡石化学分析结果
Table 3. Chemical analyses of sepiolite

分析 项目 样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃	CO ₂	资料来源
1	56.16	2.27	0.42	0.85	22.61	0.16	0.11	0.03	17.88		0.01	0.08	0.09			本 文
2	52.65	痕	4.34	0.29	23.07	1.28	0.1	0.06	10.47	7.96	0.04	0.06	0.03			[2]
3	52.85	1.03	0.01	0.01	23.74	0.51			9.04	12.67			<0.01			[1]*
4	56.06	0.12	0.27	0.27	24.16	0.24			9.29	9.25			痕	0.14	0.3	[1]**

[1]* 系参考文献[1]内中村忠晴;

[1]**系参考文献[1]内丘赫洛夫。

分析者: 北京大学地质系地球化学实验室

其它氧化物共计只有3.35%。其化学全分析结果与国内外其它地区海泡石成分对比如表3所示。

三、海泡石的成因探讨

海泡石的成因有许多种, 根据以往文献记载归纳有以下几种^[2]:

1. 现代或古代高盐度和高碱度的湖泊相及泻湖相沉积, 与盐类矿物、碳酸盐岩矿物及其它粘土矿物共生。

2. 海相沉积形成。在沉积成岩过程中生成, 与白云石、方解石及其它粘土矿物共生。在深海中, 火山凝灰物质与海水作用生成。

3. 是各种含镁含硅质矿物风化或热液蚀变的产物。

4. 洞穴沉积。

5. 各种镁质岩石(凝灰岩、白云石、蛇纹岩)中的断层及细脉的充填物。

本文研究的海泡石产在白云质大理岩地层两组裂隙中, 一般只沿裂隙分布, 在海泡石矿体内部有的还残留白云质灰岩, 而海泡石纤维之间也有方解石晶粒存在。关于海泡石的形成机理, 根据海泡石在白云质大理岩裂隙中赋存状况, 笔者认为: 可能是白云质大理岩(或白云质灰岩)经构造变动(特别是裂隙附近, 应力比较集中), 使白云质大理岩遭到剧烈破坏以致破碎。在含硅较高的地下水或地表水的作用下, 使破碎的白云质大理岩溶解而析出镁离子, 这些镁离子和水溶液中的硅离子相结合生成海泡石, 然后沉淀充填在断裂带的裂隙中。剩余的碳酸钙溶液, 有的被水搬运到别处, 有的在海泡石周围沉淀形成方解石(据有关资料表明, 白云岩的饱和溶液pH值为8, 海泡石沉淀温度约80°~70℃, 而方解石为80°~60℃^[2])。遭受破坏不甚剧烈的白云质大理岩, 由于镁离子没有析出或较少析出, 形成残留的白云质大理岩。

参 考 文 献

[1] 任磊夫, 1985, 海泡石在成岩作用过程中向滑石转化的研究。科学通报, 第四期, P.284—287。

[2] 曹正民, 1982, 一种特殊产状的海泡石。地质研究论文集, 北京大学出版社, P.92—99。

- [3] Hayashi H., Otsuka R. and Imai N., 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. Amer. Mineral., 54, 1613—1624.
- [4] Nagata H., Shimoda S. and Sudo, 1974. On dehydration of bound water of sepiolite. Clays and clay minerals, 22, 285—294.
- [5] 彭文世等, 1982, 矿物红外光谱图集。科学出版社。

A Study on a Long Fibrous Sepiolite

Zhang Shande

(Jiaozou Mining Institute)

Key words: sepiolite, calcite, dolomitic marble, ion exchanger, Henan

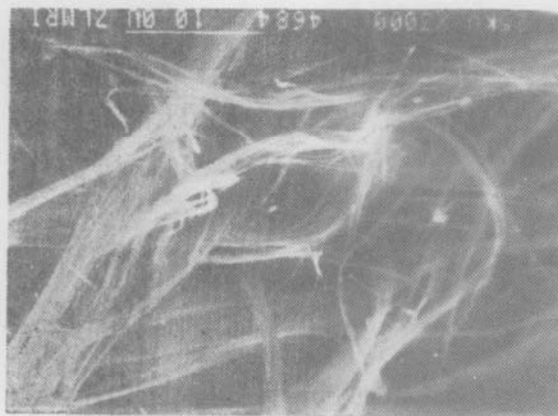
Abstract

Sepiolite is a kind of chain and layered silicate mineral containing water and enriched in magnesium, with its mineral veins generally being 2—3 centimeters in thickness. Its fibres are usually several centimeters long and may even reach over ten centimeters. Various sorts of analyses were carried out by the author, including differential thermography, infrared spectrometry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and chemical analysis, showing the composition to be SiO_2 56.16%, MgO 22.61% and H_2O^* 17.88%. Following tectonic fragmentation, as a result of dissolution, the original dolomitic marble concentrated and precipitated its magnesium ions to form the mineral called sepiolite.

Sepiolite finds wide application in different purposes, being now used as ion exchanger, absorbent, catalyst and sludge material for deep geothermal and oil drilling.

www.yskw.ac.cn

张善德：河南内乡西峡一带海泡石的研究



照片：海泡石呈单个纤维或束状，方解石呈颗粒状