

文章编号:1008-0244(2003)01-0070-04

我国各地膨润土化学组成及其矿床矿样间差异性

侯梅芳¹, 马北雁², 李芳柏², 万洪富², 马毅杰³

(1. 中国科学院华南植物研究所, 广东 广州 510650; 2. 广东省农业环境综合治理实验室 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要:考察了我国各地膨润土的化学组成以及各类型矿床矿样间的差异性, 并对膨润土各化学组分间的相关性进行了分析。研究表明, 硅和铝相对含量的变化是控制膨润土化学成分最主要的因素, 富镁环境有利于蒙脱石形成, 钛含量在供试样品间差异较小。

关键词:膨润土; 蒙脱石; 化学组成

中图分类号: X142; **文献标识码:** A

众所周知, 膨润土的许多物理化学性质, 诸如 CEC 和热性质在不同的样品之间存在着差异, 并且这种差异与样品的化学组成有着非常重要的关系^[1]。近年来的研究表明, 膨润土的工业应用在某种程度上依赖于其矿物化学性质^[2]。因此, 对膨润土的矿物化学特征进行研究受到国内外学者的关注。化学成分分析是研究膨润土的基本方法之一, 是评价矿石质量的一个重要依据; 同时对研究矿石矿物组成和成因也具有重要的意义。当前有关我国各地膨润土化学组成较为详细的考察非

常少, 仅有我国部分膨润土矿的化学组成分析结果^[3,4]。鉴于此, 本文考察了我国各地具有代表性的矿床矿样的化学组成, 并对供试膨润土矿物化学组成的特征和差异性进行了研究。

1 样品与测试方法

1.1 样品来源

本文选择的原矿石采自矿体主矿脉(表 1), 其中对矿石颜色差异明显的样品进行了分别取样, 得到如表 2 所示的 23 个样品。

表 1 供试样品的产地及其地质背景

Table 1. The source and geological background of the samples

编号	样品产地	矿床类型	矿床地质背景
1	辽宁省黑山县	火山岩型	白垩世初期层凝灰岩, 火山沉积盆地中
2	辽宁省凌源市	火山岩型	侏罗系上统建昌组湖泊相火山沉积型
3	吉林省九台县	火山岩型	火山岩蚀变
4	河南省信阳市	火山岩型	白垩系下统陈棚组, 火山岩蚀变产物, 与珍珠岩共生
5	浙江省余杭市	火山岩型	侏罗系上统芳村组断陷盆地火山洼地酸-超酸性火山碎屑岩
6	甘肃省金昌市	沉积岩型	二叠系下统海西断陷盆地湖泊相非火山型大型沉积矿床
7	吉林省刘房子	沉积岩型	早白垩世下白垩统营城组 B1 煤层顶板酸性灰岩脱玻化岩层
8	新疆和丰县	沉积岩型	非火山型沉积矿床
9	浙江省缙云县	侵入岩型	热液蚀变
10	江苏省溧阳县	侵入岩型	晚侏罗统大王山组火山岩盆地热液蚀变
11	辽宁省法库县	火山沉积岩型	上侏罗系吐呼噜组火山岩
12	新疆夏子街镇	火山沉积岩型	湖泊相
13	浙江省临安县	火山沉积岩型	侏罗系上统寿昌组断陷盆地详勘的大型矿床湖泊相
14	浙江省安吉镇	火山沉积岩型	产于侏罗系上统坡凝灰岩和沉积凝灰岩中
15	江苏省淳化镇	火山沉积岩型	无具体资料
16	江苏省甲山镇	火山沉积岩型	下伏侏罗系上统大王山组地堑式向斜盆地内大型矿床
17	广东省高州市	火山沉积岩型	新生界下统三系古新统茂名盆地河谷山麓相玻屑凝灰岩

1.2 测试方法

膨润土矿物化学组成分析采用 900 下 Na₂CO₃ 碱熔法处理样品。重量法测定 S₂O₂, KF 取代 EDTA 容量法测定 Al₂O₃, 原子吸收光谱测定

收稿日期: 2002-05-27; 修回日期: 2002-11-20

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

第一作者简介: 侯梅芳(1976—), 女, 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。

Fe₂O₃、MnO₂、CaO 和 MgO, 变色比色法测 TiO₂, 钼铋抗比色法测定 P₂O₅, 火焰光度法测 K₂O, CaCO₃ - NH₄Cl 熔出火焰光度法测定 Na₂O, 减量法测定烧失量。测定误差在 ±0.001 范围以内。

2 结果与讨论

2.1 膨润土的化学组成

膨润土的主要矿物成分是二八面体蒙脱石 -

表 2 膨润土的化学组成和元素比率表

Table 2. The chemical composition and element-ratio of bentonites

	W/%										Si/Al	Ti/Al	Fe/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅			
凌源	70.440	14.340	1.780	0.140	0.040	1.940	2.410	0.420	1.510	0.020	4.168	0.006	0.079
黑山纳	71.970	12.800	1.000	0.120	0.034	0.540	0.370	3.360	2.160	0.049	4.771	0.006	0.050
黑山	71.120	13.730	1.420	0.170	0.060	1.660	3.180	0.470	0.420	0.066	4.395	0.008	0.066
九台黄	68.780	16.460	1.960	0.160	0.035	1.160	2.810	0.560	0.460	0.042	3.545	0.006	0.076
九台青	74.560	13.010	1.490	0.120	0.034	0.700	2.670	0.480	1.120	0.031	4.863	0.006	0.073
余杭青	70.410	13.120	1.810	0.110	0.020	1.280	1.550	3.180	1.670	0.010	4.553	0.005	0.088
余杭白	65.290	20.290	1.940	0.660	0.020	0.810	1.640	0.310	0.050	0.040	2.730	0.021	0.061
信阳红	71.780	13.920	0.750	0.070	0.180	1.910	3.430	0.290	0.150	0.100	4.375	0.003	0.034
信阳白	72.950	13.460	0.950	0.090	0.040	1.600	3.480	0.110	0.120	0.110	4.599	0.004	0.045
金昌红泉	57.230	22.050	2.340	0.440	0.010	0.150	1.910	0.830	0.500	0.040	2.202	0.013	0.068
刘房子	70.760	14.930	1.890	0.200	0.003	0.510	2.340	0.770	1.940	0.050	4.021	0.009	0.081
和丰县	67.870	16.980	2.670	0.600	0.020	0.030	3.160	0.750	0.960	0.060	3.391	0.023	0.100
缙云	62.620	19.160	1.430	0.260	0.290	1.580	3.390	0.740	1.650	0.028	2.773	0.009	0.048
溧阳	69.150	15.990	1.380	0.130	0.020	1.600	3.420	0.520	0.120	0.020	3.669	0.005	0.055
淳化白	63.930	17.620	1.910	0.290	0.010	3.380	3.630	0.340	1.080	0.090	3.079	0.011	0.069
淳化红	60.630	17.750	2.390	0.290	0.050	3.680	4.410	0.510	0.430	0.080	2.898	0.010	0.086
夏子街钙	66.590	15.110	5.820	0.590	0.040	0.520	2.200	1.220	1.760	0.020	3.739	0.025	0.246
夏子街红	62.810	16.020	6.210	0.620	0.100	1.180	2.470	1.220	1.670	0.220	3.327	0.025	0.248
夏子街精	68.980	15.360	3.810	0.600	0.090	0.100	3.160	0.810	1.110	0.080	3.810	0.025	0.158
甲山	67.390	15.700	2.520	0.290	0.020	3.820	1.980	0.420	1.410	0.120	3.642	0.012	0.102
法库	69.990	14.690	0.940	0.190	0.081	1.820	1.240	0.290	0.950	0.036	4.043	0.008	0.041
临安	67.500	16.700	1.510	0.060	0.040	1.820	3.170	0.830	1.720	0.030	3.430	0.002	0.058
安吉	73.280	13.350	1.800	0.100	0.020	1.660	2.860	0.310	0.220	0.010	4.657	0.005	0.086
高州	68.730	14.610	0.630	0.100	0.016	1.110	4.480	0.920	0.310	0.031	3.992	0.004	0.028
总体平均	68.115	15.715	2.098	0.267	0.053	1.440	2.723	0.819	0.979	0.058	3.678	0.011	0.085
火山岩型	70.811	14.570	1.456	0.182	0.051	1.289	2.393	1.020	0.851	0.052	4.124	0.008	0.064
沉积岩型	65.287	17.987	2.300	0.413	0.011	0.230	2.470	0.783	1.133	0.050	3.080	0.015	0.082
侵入岩型	65.885	17.575	1.405	0.195	0.155	1.590	3.405	0.630	0.885	0.024	3.181	0.007	0.051
火山沉积岩型	66.983	15.691	2.754	0.313	0.047	1.909	2.960	0.687	1.066	0.072	3.622	0.013	0.112

注: Si, Al, Ti, Fe 元素的相对原子量据文献[7]。

表 2 是供试样品原矿的化学组成分析结果。由表中数据可见, 膨润土 SiO₂ 含量在 57.230% ~ 74.560% 之间变动, 平均值为 68.115%, 略大于蒙脱石 66.700% 的理论值。SiO₂ 含量总体呈现略向低含量方向偏移(偏斜度为 -0.88), 峰态略散(峰态值 0.54) 的正态分布, 符合膨润土主要成分为蒙脱石的特点。Al₂O₃ 也是组成蒙脱石的主要成份, 其在蒙脱石中的理论含量为 25.300%, 供试膨润土样品的 Al₂O₃ 含量在 12.800% ~ 22.050%

贝得石系列矿物^[5], 其主要矿物化学成分为 SiO₂、Al₂O₃、H₂O 以及少量的 Fe₂O₃、MnO₂、MgO、CaO、K₂O、Na₂O、TiO₂ 等。我国膨润土由于产地和成因等变异性较大, 致使各地膨润土在蒙脱石的含量、蒙脱石层间阳离子的种类和数量以及非粘土矿物杂质(如石英、长石、方解石等)方面差异较大^[6], 从而使膨润土化学组成在相当大幅度内变化。

之间变动, 均值为 15.715%, 大大低于蒙脱石的理论值。总体上, Al₂O₃ 的分布显现略偏向低含量方向峰态略散的正态分布。Si 和 Al 相对含量的变化是控制蒙脱石化学成分最主要的因素, Si 高 Al 低反映膨润土在成矿过程中 Al 的不断被淋溶和置换。

TiO₂、MnO₂ 和 P₂O₅ 被认为是来源于膨润土中的杂质。由表 2 中的数据知, 三种氧化物含量均较低, 其中 TiO₂ 在 0.060% ~ 0.660% 间变动, 均

值为0.267%,总体呈略向高含量方向偏移、峰形尖锐的正态分布,显示样品间差异较小,是因Ti在风化、沉积、成岩和变质过程中化学性质是稳定的; MnO_2 则在0.003%~0.290%间变动,均值为0.053%,总体呈向高含量方向偏移,峰形弥散(峰态达8.57),显示样品间含量分布的差异较大; P_2O_5 在0.010%~0.220%间变动,均值为0.058%,亦呈与 MnO_2 类似的正态分布,只是峰值向高含量偏移的程度大,但又具有峰态弥散度小的特点。

MgO 的含量在0.370%~4.480%之间,均值为2.723%,是除Si、Al两元素外含量最多的元素之一,反映出高Mg水介质环境可能有利于形成膨润土。

CaO、 K_2O 和 Na_2O 一般是层间阳离子含量的反映,它们含量均值的顺序为:CaO> Na_2O > K_2O ,依次为1.440%、0.979%、0.819%,说明供试膨润土总体以Ca基土为主,这与我国膨润土资源以钙基膨润土为主的资源特点有些吻合。其中CaO的变动范围在0.030%~3.820%间, Na_2O 在0.050%~2.160%间, K_2O 则在0.110%~3.360%之间。

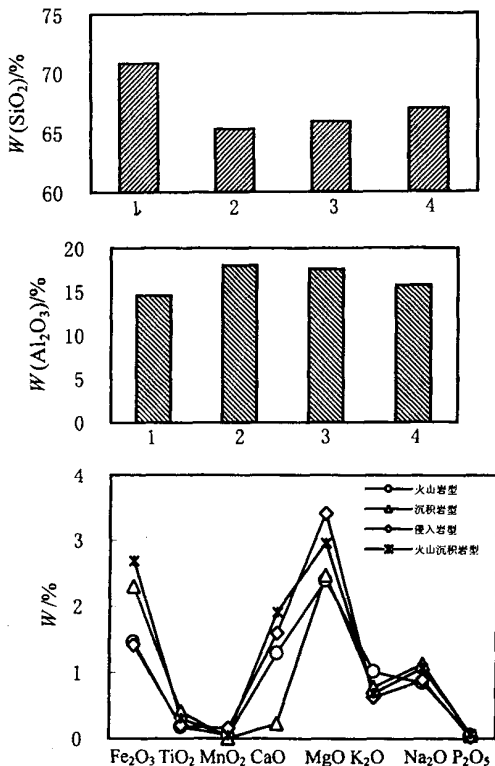


图1 不同矿床类型间膨润土化学组成的差异

Fig. 1. Differences in bentonites' chemical composition among different types of deposits.

2.2 膨润土化学组成在矿床间和矿床内变异性

各种不同类型的矿床由于成因各异,在成矿物质、成矿环境、后生改造作用等方面存在显著差异,这必然导致其膨润土品位(即蒙脱石含量)的差异,从而反映在其化学组成的变化上。

由四种不同类型矿床化学组成含量的均值可见(表2,图1),不同元素在不同矿床间呈现不同的变异规律。 SiO_2 的平均含量呈火山岩型>火山沉积岩型>侵入岩型>沉积岩型的规律; Al_2O_3 呈沉积岩型>侵入岩型>火山沉积岩型>火山岩型的特点,刚好与 SiO_2 呈相反的趋势; Fe_2O_3 则呈火山沉积岩型>沉积岩型>火山岩型>侵入岩型的规律。这些充分说明在膨润土成矿过程中,不同类型的矿床在物质来源和成矿因素作用下脱玻淋溶程度等方面的差异。

MgO 的含量为侵入岩型>火山沉积岩型>沉积岩型>火山岩型,侵入岩型矿样较高的 MgO 含量可部分地解释自然界中侵入岩型矿床易形成蒙脱石含量较高的优质膨润土的现象;CaO则呈火山沉积岩型>侵入岩型>火山岩型>沉积岩型,沉积岩型矿床CaO含量明显较低;而 Na_2O 在沉积岩型和火山沉积岩型中的含量接近且较高,在火山岩型与侵入岩型中的含量接近,这正是沉积岩型矿样以钠基土为主的一个证据; K_2O 除火山岩型中的含量明显高于其他三类矿床外,其余三类矿床的 K_2O 含量非常接近,可能与供试火山沉积岩矿样较高的伊利石杂质有关。 TiO_2 含量呈现沉积岩型>火山沉积岩型>侵入岩型>火山岩型的变化规律,值得注意的是: Ti/Al 也呈现沉积岩型>火山沉积岩型>火山岩型>侵入岩型规律,其中火山岩型的 Ti/Al (0.008%)与侵入岩型的 Ti/Al (0.007%)最为接近。 MnO_2 的含量呈现侵入岩型>火山岩型>火山沉积岩型>沉积岩型。

同一矿床内不同矿样间在化学组成上也存在一定程度上的变异性,这可从表2所列的样品 Si/Al 、 Fe/Al 、 Ti/Al 得到说明。例如余杭青色样品和白色样品的 Si/Al 差异较大,其中余杭白因蒙脱石含量较高,其 Si/Al 接近蒙脱石 Si/Al 的理论值2。淳化和九台样品也不同程度地呈现类似的规律。

由表2的元素比可知,不同矿床类型间 Si/Al 呈现火山岩型高的特点,反映了火山岩型矿床成矿母质为富硅特点。有人提出用 Fe/Al 和 Ti/Al 检测膨润土的来源组成,特别是Ti和Al被认为在风化、沉积、成岩和变质过程中化学性

质是稳定的。由表 2 的结果可知, Ti/Al 进一步证实沉积岩型和火山沉积岩型矿床的母质为基性非富硅物质。Ti 在膨润土研究中是值得重视的元素, 不能仅仅把其视为杂质元素, 应做进一步深入研究。

3 结论

(1) 供试膨润土 SiO₂ 含量在 57.230% ~ 74.560% 间变动, 平均值为 68.115%, 略大于蒙脱石 66.700% 的理论值; Al₂O₃ 含量在 12.800% ~ 22.050% 间变动, 均值为 15.715%, 大大低于蒙脱石的理论值。Si 和 Al 相对含量的变化是控制蒙

脱石化学成分最重要的因素, Si 高 Al 低反映膨润土在成矿过程中 Al 的不断被淋溶和置换。

(2) MnO₂ 含量总体呈向高含量方向偏移, 样品间含量分布的差异较大; P₂O₅ 含量峰值向高含量偏移的程度大, 但又具有峰态弥散度小的特点。

(3) 供试膨润土 MgO 的含量在 0.370% ~ 4.480% 间变动, 均值为 2.723%, 是除 Si、Al 外含量最多的元素之一, 反映膨润土可能在成矿时水环境中富镁。

(4) 供试膨润土 TiO₂ 在样品间差异较小。不能把 Ti 元素仅仅视为杂质元素, 应对 Ti 在膨润土母质来源差异指示中的作用作进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] Alberti A, Brigatti M F. Crystal chemical differences in Al-rich smectites as shown by multivariate analysis of variance and discriminant analysis[J]. *Clays and clay mineral*, 1985, 33(6): 546 ~ 558.
- [2] 潘建强. 影响膨润土应用的因素讨论[J]. *建材地质*, 1991, 4: 39 ~ 44.
- [3] 王鸿禧. 膨润土[M]. 北京: 地质出版社, 1980, 4 ~ 5.
- [4] 马毅杰. 钙钠离子对蒙脱石吸水特性的影响[J]. *矿物学报*, 1988, 8(3): 268 ~ 271.
- [5] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 1998, 5 ~ 14.
- [6] 侯梅芳, 马北雁, 万洪富, 等. 我国各地膨润土的矿物学性质[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(3): 190 ~ 194.
- [7] 刘珍. 化验员读本化学分析(上册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996, 418 ~ 439.

CHEMICAL COMPOSITION OF BENTONITES FROM VARIOUS PARTS OF CHINA AND DIFFERENCES AMONG ORE SAMPLES

Hou Meifang^{1,2}, Ma Beiyan², Li Fangbai², Wan Hongfu², Ma Yijie³

(1. South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650; 2. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650; 3. Nanjing Institute of Soil, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract

The chemical compositions of bentonites from various parts of China were investigated. The differences among different ore samples and deposits were examined. The correlations in chemical composition were analyzed. The results showed that variations in contents of Si and Al are the main factor that could control the chemical composition of bentonite. The Mg-rich environment is favorable to the formation of bentonite; little difference is noticed in Ti contents of the samples analyzed.

Key words: bentonite; montmorillonite; chemical composition