

数种粘土矿物的 比較研究

唐 衡 楚

科学出版社

757
452

中国科学院地质研究所編輯

数种粘土矿物的比較研究

唐 衡 楚

34846/27

科 学 出 版 社
1957年10月

內 容 提 要*

这是一篇研究的論文报告，內容可分：

- (1) 粘土的选矿方法，以及如何除去杂质与碳酸鈣；
- (2) 对粘土主要化学成分分析的方法；
- (3) 脫水分析方法及其仪器操作的說明；
- (4) X-射綫鑑定粘土的方法；
- (5) 总结划成七付圖表，明显地指出了不同类型粘土的区别。

粘土是个很难鑑定的矿物。这篇报告告訴了我們應該作些什么研究，并如何按步驟进行。所研究的标本中有一种可認為是“海泡石”的类質同相体，另有一种未能列入数种已知粘土矿物之一，是特別值得进一步加以研究的。

* (本文系唐衡楚先生在法国的博士論文，茲由唐先生本人譯成中文以供参考。)

数种粘土矿物的比較研究

編著者 唐 衡 楚

編輯者 中国科学院地質研究所

出版者 科 学 出 版 社

北京朝陽門大街117号

北京市書刊出版業登記許可証出字第061号

印刷者 北 京 新 华 印 刷 厂

总經售 新 华 書 店

1957年1月 第 一 版

書号：0659 字数：51,000

1957年1月第一次印刷

开本：767×1092 1/25

(京) 0001-5-255

印张：2张 插頁：1

定价：(10)0.42元

目 录

緒 言	1
第一章 选矿	3
一、地層略述	3
二、洗泥分泥方法	3
三、标本的制备	7
第二章 化学分析	10
一、分析方法	10
二、分析結果	13
三、結論	22
第三章 脫水分析(热天秤法)	24
一、方法及設備	24
二、已知粘土的曲綫分类	24
三、莫尔摩洪粘土标本的曲綫分类	28
四、結論	34
第四章 X-射綫分析	35
一、試驗設備	35
二、預备标本及研究方法	35
三、已知粘土的X-射綫分析結果	36
四、莫尔摩洪标本与已知标本的比較	42
五、結論	44
第五章 总結	48

緒 言

粘土的純粹程度不一。它常与石灰土、砂土堆积而成,其中又常混有許多長石、石英、云母等的雜質。鑑別粘土的先决条件是要使它与雜質分离,然后才可以作化学物理的分析。著者对这些方面作了一系統的研究,今依照分析的次序及其相互关系,写成此書。

著者在研究粘土时用了一些化学物理的方法,其中值得注意的是純粹粘土的提取方法。所以在本文的第一章就介紹了如何把不純粹的标本冲洗,分离成为各种不同純粹的粘土的方法。

第二、三兩章介紹了研究时所用的化学分析和脫水分析(热天秤法)等方法,及所获得的研究成果。

第四章是有关用 x 射綫研究的結果,除报告研究記錄外,特別指出在 x 射綫研究方法上所用制标本的技术,以及將粘土加热和加甘油后的影响。此外,著者用同样方法又研究了目前已知的几种粘土。

最后一章总结了我們的研究工作,并把五种已知粘土和新發現的粘土的研究,加以詳細的比較。說明方法多半是采取比較的表格方式。

目前已知的粘土大約可分为六种:(1)高嶺石(Kaolinite);(2)云泰石(illite);(3)蒙脫石(Montmorillonite);(4)打白石(Attapul-gite)¹⁾;(5)海泡石(Sépiolite);(6)綠脫石(Nontronite)。

矿物学界对粘土分类問題的意見并不一致。有人認為某些粘土可以成为一族,是矽鋁与水化合物中的一串“类質同相体”,它們的化

1) Attapul-gite一字至今無合适的中文譯名,著者認為把它譯成“打白石”較為相宜,因为(1)“打”字有ta之音,“白”字有pu之音;(2)此种粘土的純粹标本呈純白色,(3)莫尔摩洪产的打白石又名白土(Terre blanche)。

学分子式中,鋁、鉄、鎂可以互相代替。論文中对前五种粘土都作过詳細的分析(指化学分析,脫水曲綫和 x 射綫分析),在每一章的結論內并附有扼要的說明和不同的研究方法,并比較了已知粘土与未定粘土。

分析和鑑定粘土有許多种方法,我們选用了化学分析、脫水分析和 x 射綫分析,这些方法都有优缺点。論文中按照它們的重要性章順序进行分析,例如第二章論及化学分析,結果只能大約的由化学成分中看出粘土近于某种标准标本,而不能肯定它的分类,于是在第三章內加上脫水曲綫,就加强了鑑定方面的認識。但是脫水曲綫也不能完全解决問題,于是在第四章內再加用 x 射綫分析。三个方法的綜合才可以作出最后的肯定。每章結論談到每个方法不完整的情形,使讀者容易体会。

論文中对綠脫石并未举出例証,所以沒有談及。

可是在所定标本中,我們發現了一种海泡石的类質同相体(标本第39号),这种类質同相体会引起粘土研究者們的注意。另外有二十五个相同的标本,無法列入已知粘土种类,也值得大家注意(第五章总结中称它为第五組粘土)。

粘土的經濟价值和工業用途正在与日俱增,在我們进行社会主义建設中,粘土的研究將成为开发我国粘土資源的必要工作,因此本書可能对研究粘土的同志們有一些帮助。

文題原来是“莫尔摩洪粘土研究的工作报告”,因为在研究和鑑定时非將它們与已知标准粘土去比較不可,所以工作中把已知几种粘土也作了同样的分析,遂將題目改为“数种粘土矿物的比較研究”。

唐衡楚

1956年1月

第一章 选 矿

一、地 層 略 述

法国南部的莫尔摩洪(Mormoiron)地方,有一片很厚的粘土層,附近泉水很多。在 25 公里左右的地方,有很高的阿尔卑斯(Alpes)山脉与索格(Sorgue)河流。盆地自南至北,夾于山水之間,長約 13 公里,寬 1—3 公里不等。

地層本身是含碳酸鈣質的泥土,其中一層已被人鑑定為打白石,土下又堆疊了幾層含砂粘土。所採標本四十餘種中,几乎全部都不純粹。

作者撰述本文時的導師 H. 龍香本(H. Longchambon)教授[見文章末參考文獻],曾主張蒙脫石族中的種類有一串類質同相體的關係。所以作者在研究結果的分類中,就依照這個方法。原文中本無研究所用方法的說明,我們在這裡加以解釋,以便利讀者。

二、洗泥分泥方法(見本章末參考文獻)

我們首先是利用了一些物理的化學的原理和方法,以提取純粹粘土使其與一切雜質分開。

物理方法系先將混合的雜質除去,如長石、石英和一些比重較粘土大的礦物,後經過分散作用(Dispersion)、懸浮作用(Suspension)和澄清及傾瀉作用,才能夠把它們分開。

碳酸鈣(CaCO_3)也是雜質的一種,非常細微,它常常與粘土凝結在一起,非用化學方法分洗不可。我們曾用了不同濃度的鹽酸和硫酸,在不同溫度和不同時間的條件下,做過許多實驗,再用各種不同的純粹標準粘土,做同樣實驗。其主要目的是找出如何洗淨粘土,而

不損害純粹粘土本質的方法。

實驗結果可由下列各表看出。

表 1 用冷硫酸(濃度 1—10%)处理(打白石,不純,其中含 CaCO_3 12%,下同)

[表中数字是硫酸对此粘土中各种成分溶解的程度]

H_2SO_4	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%	10%
SiO_2 %	0.2	1.05	0.775	0.75	1.05	0.975	1.025	1.025	0.925	0.85
Al_2O_3 %	0.4	0.275	0.525	0.50	0.475	0.45	0.60	0.60	0.725	0.85
Fe_2O_3 %	0.2	0.325	0.45	0.45	0.475	0.45	0.45	0.50	0.725	0.70
CaO %	10.68	10.95	12.00	10.72	10.82	12.00	10.44	11.59	11.13	10.42
MgO %	0.236	0.326	0.289	0.271	0.273	0.271	0.271	0.289	0.307	0.405

表 2 同一标本用热鹽酸(濃度 1—10%)处理

HCl	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%	10%
SiO_2 %	11.80	11.80	9.20	8.75	7.05	6.70	4.45	4.00	3.65	3.40
Al_2O_3 %	2.95	5.50	6.00	5.30	5.60	4.80	5.40	5.90	6.00	6.12
Fe_2O_3 %	2.70	3.07	3.00	3.60	3.70	2.77	3.80	3.80	3.90	3.90
CaO %	12.00	11.47	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	11.97	12.00
MgO %	0.334	1.031	1.18	1.60	1.91	0.905	1.19	2.09	2.135	2.28

表 3 同一标本用冷鹽酸(濃度 1—10%)处理

H Cl	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %
SiO ₂ %	0.425	0.55	0.575	0.725	1.025	1.075	0.85	0.55	0.425	0.40
Al ₂ O ₃ %	0.275	0.05	0.575	0.722	0.75	1.12	0.425	0.50	0.455	0.50
Fe ₂ O ₃ %	0.150	0.40	0.50	0.50	0.40	0.45	0.625	0.40	0.455	0.35
CaO %	12.00	10.77	10.30	9.77	11.25	12.00	11.87	12.00	11.97	11.95
MgO %	0.035	0.253	0.278	0.271	0.289	0.271	0.289	0.306	0.373	0.416

表 4 另一种打白石, 其中含 CaCO₃ 3.6%

粘 土 未 洗 前 的 分 析	用 1% 冷 鹽 酸 洗 后 的 分 析
SiO ₂ 62.20%	63.40%
Al ₂ O ₃ 11.40%	14.44%
Fe ₂ O ₃ 3.60%	3.76%
CaO 3.60%	0.60%
MgO 7.80%	6.80%
H ₂ O 10.00%	11.50%

表 5 高 嶺 石

粘 土 未 洗 前 的 分 析	用 1% 冷 鹽 酸 洗 后 的 分 析
Al ₂ O ₃ 40.00%	39.60%
SiO ₂ 49.00%	49.70%
H ₂ O 11.40%	11.00%

表 6 云 泰 石

粘 土 未 洗 前 的 分 析		用 1% 冷 鹽 酸 洗 后 的 分 析
SiO ₂	57.80%	59.30%
Al ₂ O ₃	24.25%	29.79%
Fe ₂ O ₃	2.95%	3.42%
CaO	2.00%	0.50%
MgO	2.50%	1.95%
H ₂ O	7.50%	6.00%

表 7 蒙 脫 石

粘 土 未 洗 前 的 分 析		用 1% 冷 鹽 酸 洗 后 的 分 析
SiO ₂	57.60%	57.40%
Al ₂ O ₃	18.20%	18.10%
Fe ₂ O ₃	1.40%	1.70%
CaO	1.90%	0.50%
MgO	4.90%	5.50%
H ₂ O	15.00%	16.00%

表 8 海 泡 石

粘 土 未 洗 前 的 分 析		用 1% 冷 鹽 酸 洗 后 的 分 析
燒失	33.90%	
SiO ₂	20.30%	88.20%
Al ₂ O ₃	0.50%	0.75%
Fe ₂ O ₃	0.50%	0.45%
CaO	26.30%	0.00%
MgO	19.15%	2.55%
		H ₂ O 7.80%

試驗結果綜述:

- (1) 很稀的冷硫酸或冷鹽酸都可以溶化全部碳酸鈣。
- (2) 1% 冷鹽酸洗打白石、云泰石、高嶺石、蒙脫石, 对它們的原有化学成分沒有变更和損失(參閱表4, 5, 6, 7)。
- (3) 唯有海泡石是例外: 1% 的冷鹽酸可把它的全部氧化鎂洗去。(參閱表 8)
- (4) 洗泥的时间長短不一, 以含碳酸鈣多少而定, 最少要 24 小时, 最多时可延至一星期。
- (5) 时间的長短与粉末顆粒大小有关。以白云石为例, 顆粒粗时, 用 1% 冷鹽酸需要 24 小时, 粉末顆粒大小約为 10 微米时, 只需五六小时即可。

三、标本的制备

利用粘土遇水即刻膨脹和分散的特性, 將标本先磨成粗粉粒, 浸入蒸餾水中, 用力攪动, 靜置 10 秒鐘后, 將浮于水中的粘土取出, 于是長石、石英及一切比重較大的矿物都与粘土分开。如此重复数次, 直至水清为止。

將分出的粘土, 用 1% 冷鹽酸去洗, 洗至加入鹽酸后不生气泡时为止, 此时标本中的碳酸鈣即已全部洗尽。然后用蒸餾水洗五六次, 用試紙試驗其酸度, 当 pH 为 6—7 时可算是中性, 表示已經洗去鹽酸。

有些粘土在当时已显出悬浮現象, 如云泰石在 pH 为 6 时即悬浮, 若此現象不显著时, 則此粘土屬於另一种。各粘土悬浮性随氫离子濃度 pH 而定, 我們可以加入一点氫氧化氨使 pH 为 8, 9, 10, ……于是可使不同粘土次第悬浮, 次第分开。这种悬浮現象, 即粘土分类物理特性之一。高嶺石在 pH 为 11—12 时之悬浮亦如是。

最后將悬浮在水中的粘土用澄清及傾瀉作用取出, 取出悬浮部分, 置烘箱中, 在 110°C 以下温度烘干, 粘土干后, 成为薄片, 可作各

項不同的分析。

悬浮时所用玻璃杯的深度約为15厘米。

結論： 用1% 冷鹽酸洗粘土，效用很大，不仅可以把杂质和碳酸鈣洗去，而且不致損害粘土本質。我們用这个方法处理各种标准純粹粘土，洗后与洗前都用化学、X-射綫和脫水曲綫进行分析，所得結果是一样的。这証明了对粘土本質沒有損害，但对海泡石則屬例外。

参 考 文 献

[1] 龙香本，关于巴里各土基特土的特性。

(H. Longchambon, Sur les propriétés caractéristiques de Palygoskites C. R. *Ac.Sc.*, 1936. **203**, 672.)

[2] 龙香本，同上題目。1937. **204**, 55。

[3] 拉巴朗，关于漂布泥的基本構造。

(J. de Lapparent, Sur un constituant essentiel des terres à foulon, C. R. *Ac.Sc.*, 1935. **201**, 481.)

[4] 拉巴朗，为打白石辯論。

(J. de Lapparent, Défense de l'attapulgit. *Bull. soc. Franç. de minéralogie*, t. LXI, 1938.)

[5] 米若，沉积岩与粘土的構造关系。

(G. Millot, Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses. Thèses Fac. de Nancy, 1950.)

[6] 墨尼焉、粒維野耳，对陶磁業有用粘土的研究。

(P. Munier-A. Rivière, Contribution à l'étude des argiles utilisées en céramique, Fas I et II, Institut de ceramique Française, 1948.)

[7] 得株、巴士的土，膠体粘土的分散作用。

(A. Demdon, E. Bastisse, Sur la dispersion des colloïdes argileux, *anuales agron.* 1935. №1, p.1)

[8] 得里伯耳，pH概念对地質学上的用途。

(M. Deribere-Applications géologiques de la notion de pH, C. R. *Somm. soc. géol. Fr.*, 1938. p.17.)

[9] 得勒已而士，沉积岩的粘土分离方法。

(M. Dreyeuss, Méthodes pour la séparation de la fraction argileuse des ro-

ches sédimentaires, *C. R. Ac. Sc.*, 1934, **199**, 1631.)

[10] 哥蘭和可第尼, 分散控制粘土纖維組織的应用。

(J. Jr. Collan, M-R. Codini, The application of controlled dispersion to the textural grading of soil, *Sci. Juin*, 1943, **55**, p.23.)

[11] 若耳班, 研究岩石学和地球化学粘土岩的导言。

(P. Urbain, Introduction à l'étude pétrographique et géochimique des roches argileuses, *Ac. Sc. et Ind.*, 1937, **IV**(499), 23.)

[12] 若耳班, 岩石学和地球化学的研究。

(Recherches pétrographiques et géochimiques, Ministère de l'industrie et de l'énergie, 1951.)

第二章 化学分析

一、分析方法

把要鑑定的粘土标本，經過上述提純手續后，再进行化学分析。
茲將具体分析方法逐項叙述如下。（見本章末参考文献）

（1）矽酸的定量分析法：

加5—8倍的碳酸鈉于1克粘土中，在鉑鉗鍋中加熱約至 1000°C ，待全部粘土融化后，加鹽酸（50%）溶解，然后将溶液在温度不超过 100°C 的条件下蒸發干，磨成細粉，再溶解于热鹽酸（20%）內，立刻過濾，留在漏斗內濾紙上的白色物質就是矽酸，然后用 50°C 热水洗四五次。

濾过的液体 $\text{L}_{(1)}$ 中含有其他物質，必須小心保存，留待以后分析。

將热水洗后的矽酸置鉑鉗鍋內，在电爐中烘干后，繼續使温度漸次增高至 1000°C 左右。待所有濾紙燒完，此时矽酸呈純白色粉末狀，再保持在 1000°C 下一刻鐘，將鉑鉗鍋放在干燥器中約15分鐘。冷后立即秤之，动作要迅速，因为矽酸吸收水分，动作不快时重量容易增加，称下重量叫做 $P_{(1)}$ 。

称后在鉑鉗鍋內加二、三滴硫酸及二、三厘升氟氫酸，慢慢在蒸汽爐上蒸發，矽酸变成氟化矽随液体蒸出。蒸干后置电热板上，燒至白煙燒尽为止，然后把温度增高至 1000°C ，維持三四分鐘后，鉑鉗鍋应在干燥器內冷却約五六分鐘，第二次再称，称得重量为 $P_{(2)}$ 。

將前后兩次称得重量相減，即得矽酸的重量，

$$\text{SiO}_2 = P_{(1)} - P_{(2)}。$$

然后在鉑鉗鍋中加入少許碳酸鈉和硼砂，热至 1000°C ，使鉑鉗

鍋內的剩餘物質融解，其中可能有少數的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 。冷卻後，將它溶化在以前過濾所得的液體中 $L_{(1)}$ ，切勿在沒有冷卻前放進濾液，以免發生強烈爆炸。

(2) 氧化鋁與氧化鐵的定量分析法：

加入 5 克氯化氨于濾液 $L_{(1)}$ 中，煮沸，用氫氧化氨使 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 沉淀，濾過，並將沉淀物用開水洗三四次，然後溶解在鹽酸內 (20%)。用同上方法再沉淀一次，再用開水洗。洗後將兩次所得的濾液集合在一起，稱為 $L_{(2)}$ ，留下做為以後分析氧化鈣與氧化鎂之用。

將第二次所沉淀之物溶于硫酸中 (H_2SO_4 30%)，加蒸餾水，使其總容量成為 200cc。

以 100cc 用來定 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ …………… (甲)

以 100cc 專為定 Fe_2O_3 之用 …………… (乙)

(甲) 加氯化氨于 100cc 硫酸溶液中，煮沸後用氫氧化氨沉淀，與以前在鹽酸中所用的沉淀方法完全相同。用開水洗三四次，烘乾，燒至不見濾紙踪跡後，稱其重量為 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 之半數，乘以 2，即得 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 之總數。…… (甲)

(乙) 將另一份 100cc 硫酸溶液裝入玻璃瓶中，加少許鋅，在熱電板上慢慢燒熱，使鋅溶化後，迅速冷卻，用過錳酸鹽 $N = \frac{1}{10}$ 或 $N = \frac{1}{100}$ 滴定二價鐵，而後算出高鐵氧化物。得數以二乘之，即為 Fe_2O_3 的總數。…… (乙)

(甲) - (乙) = Al_2O_3 的重量。

(3) 氧化鈣的定量分析法：

將上述濾液 $L_{(2)}$ 燒熱，加入少許草酸氨，煮沸一二分鐘後，使其結晶體較大。沉淀物為白色粉狀，放置 8 小時，氧化鈣已全部沉淀完畢。過濾後用熱水洗三四次，將沉淀物烘乾，濾紙燒盡後，稱得結果即氧化鈣的重量。

所余濾液稱作 $L_{(3)}$ ，留做定氧化鎂之用。

為求得純粹氧化鈣起見，可將沉淀物再溶于鹽酸中（20%）。用同上方法作二次沉淀，沉淀物燒后稱之，再燒，再稱，如此循環，直到最後兩次重量相同為止。

（4）氧化鎂的定量分析法：

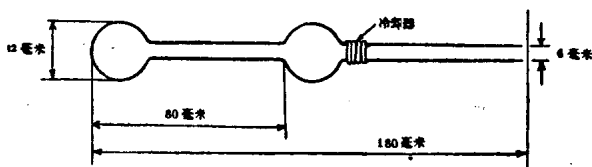
將濾液 $L_{(3)}$ 煮開，趁熱時加上二三克的磷酸氨，然后用氫氧化氨使之沉淀。氧化鎂多時，立刻可見到白色粉末狀物質，其中微量鎂須待 24 小時後才能全部沉淀完畢。沉淀所需要的優良條件為：（i）液體須呈鹼性，可多加三四厘升的氫氧化氨；（ii）須置于平靜和溫暖的室中，溫度約為 $15-20^{\circ}\text{C}$ 。

沉淀物過濾後，用 5% 氫氧化氨水去洗三四次，烘乾，將濾紙燒盡後稱之，所得重量為焦磷酸鎂。得數乘以 0.3621，即為氧化鎂的重量。

（5）水的定量分析法：

用標本 0.5 或 1 克，裝入長玻璃管中，燒熱後將水驅出，稱其相差的重量。

所用玻璃管（下圖）的內口直徑為 6 毫米，長 180 毫米，管底與其腰中各有一小球，球直徑為 12 毫米，第二球後有冷卻器。



將粘土標本裝入管底第一球內，慢慢加熱至八九百度，待粘土中水分燒干，約二十餘分鐘後，水蒸汽跑出，遇到第二球外的水冷裝置，凝結成水，流入第二球內。然後切去第一球，使之冷卻，將剩下玻璃管與第二球中的水分一同稱之，記下重量。稱後將第二球中之水倒出，用純酒精洗玻璃管，以熱風吹干，冷卻後再稱。前後兩次所稱重量之相差數，即為粘土中所含之水重。

二、分析結果

每次分析取用标本 1 克, 每样标本分析兩次。研究报告表中計分下列三項: (i) 指洗后純粘土的分析; (ii) 指未洗前所含氧化鈣与氧化鎂的成分; (iii) 用 1 % 冷鹽酸洗后的影响, 标本号碼以先后順序排列。

由下列表中的(乙)、(丙)兩項, 我們可以看出 1 % 冷鹽酸洗泥的效力, 它可把不純标本中的氧化鈣全部洗去, 又在(丙)項中看到用 1 % 冷鹽酸洗泥时, 对 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的损失非常小。

№ 2

(甲) SiO_2	62.50%	(乙) CaO	11.00%
Al_2O_3	18.70%	MgO	0.50%
Fe_2O_3	3.50%		
CaO	0.50%	(丙) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.35%
MgO	2.50%	CaO	10.50%
H_2O	10.50%	MgO	0.70%

№ 3

(甲) SiO_2	61.50%	(乙) CaO	24.75%
Al_2O_3	20.07%	MgO	2.26%
Fe_2O_3	4.33%		
CaO	0.30%	(丙) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.90%
MgO	3.14%	CaO	24.40%
H_2O	11.50%	MgO	0.25%

№ 4

(甲) SiO_2	61.20%	(乙) CaO	19.10%
Al_2O_3	21.50%	MgO	0.40%
Fe_2O_3	2.50%		
CaO	0.50%	(丙) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.75%
MgO	2.80%	CaO	18.60%
H_2O	10.50%	MgO	0.14%