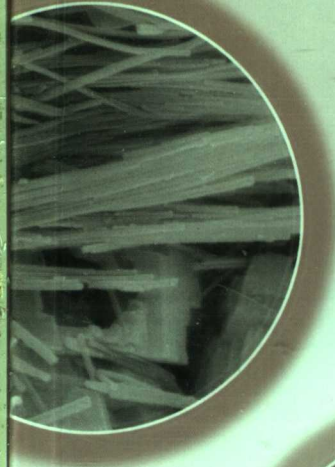




苏
皖

陈天虎 徐晓春 岳书仓 著

凹凸棒石黏土 纳米矿物学及 地球化学

. 230. 625

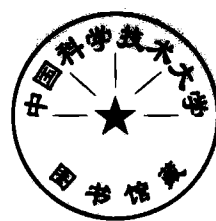


科学出版社

www.sciencep.com

苏皖凹凸棒石黏土 纳米矿物学及地球化学

陈天虎 徐晓春 岳书仓 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是国家自然科学基金项目研究成果。书中以纳米尺度观察研究为基础,配合传统的光学显微镜、X射线衍射、扫描电镜、ICP-MS、XRF等现代分析技术,对苏皖凹凸棒石黏土进行了较为系统的凹凸棒石矿物学、凹凸棒石黏土成因矿物学和凹凸棒石黏土应用矿物学以及地球化学研究。深入揭示了凹凸棒石形成机制、成矿过程、与玄武岩之间的演化关系;认识了凹凸棒石物理化学性能以及加工处理改变凹凸棒石性能的本质,为凹凸棒石黏土深加工和应用奠定理论基础;探讨了凹凸棒石在纳米材料和环境材料科学领域的应用前景和加工技术;揭示了环境中纳米颗粒,表生条件下矿物结晶作用和机制,纳米矿物形成过程,纳米孔地球化学现象,以及纳米孔界面地球化学等问题。

本书可供非金属矿产资源加工与应用、矿物学、地球化学、材料科学、化学工程等领域的人员、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学/陈天虎,徐晓春,岳书仓著.

—北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-014405-8

I. 苏… II. ①陈…②徐…③岳… III. ①坡缕石-矿物学②黏土-非金属矿床-江苏省③黏土-非金属矿床-安徽省 IV. ①P578.94②P619.230.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 102468 号

责任编辑:胡晓春 曲丽莉/责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年11月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2004年11月第一次印刷 印张:13

印数:1—1 000 字数:308 000

定价:46.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序 一

非金属矿作为与金属矿对应的一大类矿产资源,在当今社会中有着极为重要的作用。早在第二次世界大战结束以后,世界非金属矿的开发速度就不断提高,至 20 世纪 50 年代,世界非金属矿的开发速度已开始大于金属矿的开发速度。目前在发达国家,非金属矿的产值要比金属矿的产值高出一倍,甚至非金属矿总产值与金属矿总产值的比值已成为衡量国家发达程度的标志之一。非金属矿突出的社会意义在于:非金属矿产值增长迅速,有利于促进国家经济的发展和进步;与非金属矿有关的某些工业在社会经济发展中具有超前发展的特性;非金属矿制品和材料与当代新技术革命关系非常密切,非金属矿可以用作高速反应催化剂、光纤材料、红外和远红外材料、磁记录材料、磁流体密封材料、光电转换材料、新型生物材料、超高强度高韧的陶瓷材料、环境治理材料、环境友好材料、环境自净材料、火箭助燃剂等等。因此,开展非金属矿的理论和应用研究无疑有着极其重要的意义。

本书作者在致力于非金属矿凹凸棒石应用研究的基础上,结合我国安徽和江苏两省交界处丰富且有特色的凹凸棒石资源优势,在国家自然科学基金的支持下,经过多年的潜心研究,取得了一系列凹凸棒石黏土研究的重要成果。作者在广泛吸收前人对凹凸棒石应用研究成果的基础上,从地质学和地球化学角度对苏皖凹凸棒石矿床进行了全面而深入的研究,总结了苏皖凹凸棒石黏土矿床的特征及其成因机制。同时对凹凸棒石黏土进行了深入的矿物学研究和探索,指出凹凸棒石是重要的天然一维纳米材料,提出其优异性能是纳米颗粒效应的新认识;发现了单根凹凸棒石纤维晶体呈现弹性,认识到凹凸棒石晶体弹性对材料制品工艺性能以及充分利用这一性质制备具有纳米空隙结构材料的意义;发现了凹凸棒石平行于蒙脱石(001)面网连生超微观结构,提出蒙脱石向凹凸棒石转化的直接证据,从而揭示了黏土矿物转化的机制和材料科学意义;发现苏皖凹凸棒石黏土中的白云石具有纳米粒径和纳米孔特征,提出了白云石化过程中纳米孔地球化学问题,研究了纳米孔地球化学对白云石形成的作用,为进一步解决百年“白云石问题”提供了新的思路;发现液相

体系中蒙脱石和凹凸棒石颗粒之间面-面缔合作用,并提出了其纳米材料科学意义和对X射线衍射定量分析的影响。此外,作者还在引入纳米矿物学和纳米孔地球化学概念的同时,把纳米矿物学研究与矿物环境材料研究紧密结合,着眼于天然纳米矿物材料应用于环境治理材料、环境友好材料、环境自净材料;把界面化学延伸到纳米孔隙界面化学,着眼纳米孔地球化学、矿物纳米结构现象的地质学意义,成为诸多学科的国际前沿领域,具有明显的创新性。该成果对进一步促进凹凸棒石、凹凸棒石黏土及凹凸棒石黏土矿床的深入研究,推动凹凸棒石黏土应用技术发展和产业化,开拓环境矿物学、矿物材料、纳米矿物学、纳米孔地球化学等方面的研究,将具有重大的科学意义。因此,这本专著的出版对相关领域的教学和科研人员有很好的参考价值。

常印佛

2004年9月

序 二

在我的书桌上,放着一叠厚厚的书稿,是由合肥工业大学几位老师编写的关于非金属矿凹凸棒石的研究著作。这是近年来我所看到的一本内容丰富、资料翔实、见解新颖、具有特色的力作。

凹凸棒石是一种非常重要的、特殊的镁质黏土矿物。凹凸棒石黏土矿床有其特殊的产出和分布特征。作者的这部著作着重从矿物学、矿床学和地球化学方面探讨凹凸棒石黏土矿床的地质特征和成因机制、凹凸棒石黏土的微观结构和物理化学性质等,取得了重要的研究成果。作者从宏观的矿床野外观察,直到最微观的透射电镜观察,均有详细研究和深入的讨论。作者以电子显微镜和 X 射线衍射研究为主要手段,在凹凸棒石的矿物学和晶体化学方面也作了相当细致的工作,如晶体化学中四次配位铝的问题,并将其与成因条件相联系,符合晶体化学和热力学的规律;提出苏皖凹凸棒石黏土有两种成因机制,一种是由蒙脱石转化而成,另一种是化学沉积成因,作者有充分的电子显微镜观察作依据;对凹凸棒石黏土中的白云石和蛋白石的研究是前人的薄弱环节,作者从这两种特征矿物的研究中进一步证实了凹凸棒石黏土矿床成因。作者创新的见解中尤以凹凸棒石具有纳米效应、是天然纳米材料的见解最为新颖,除注意到凹凸棒石是一维纳米材料之外,还注意到凹凸棒石纤维中纳米孔隙的作用,提出了凹凸棒石天然纳米特征为何能保留上千万年的“不稳定状态”的问题及原因,足以表明作者较强的洞察力。

作者最大的贡献在于引入纳米矿物学和纳米地球化学的概念,从纳米尺度认识地质作用现象及其地质意义,揭示纳米尺度的地质记录,认识纳米效应对地球物质运动的影响,在更深层次认识地球运动规律。把纳米矿物学研究 with 矿物环境材料研究紧密结合,利用纳米尺度的表征手段,揭示凹凸棒石纳米尺度结构现象的地质学意义,并着眼于天然纳米矿物材料应用于环境治理材料、环境友好材料、环境自净材料。作者还提出了纳米孔地球化学问题,把界面化学延伸到纳米孔隙界面化学,并提出纳米孔在白云石化中的作用问题,为解决百年白云石问题提供了新的思路。

我在这里祝贺这部著作的出版,相信这部著作的问世,将引导人们更加重视学科交叉,不断开创地球科学新的生长点,从更微观和更深的层次揭示地球科学的秘密,推动地球科学的发展。

叶大年

2004年7月10日于北京

前 言

凹凸棒石是具有特殊结构、形态、物理化学性质的镁铝硅酸盐黏土矿物。凹凸棒石产出地质环境的特殊性、应用的多宜性以及尚待挖掘的巨大潜在应用价值,使其在国际矿物学、黏土和黏土矿物学、材料科学、物理化学、土壤科学、环境科学和工程以及考古科学等诸多领域得到广泛的重视。苏皖凹凸棒石黏土矿带是我国重要的大型非金属矿床,也是世界最重要的凹凸棒石黏土矿集区之一。虽然自苏皖凹凸棒石黏土矿带发现以来,国内有关单位从矿床地质地球化学、凹凸棒石黏土资源评价方法以及加工应用技术方面开展了很多研究,但是,由于凹凸棒石颗粒细小、黏土矿物组成的复杂性以及前人研究方法的局限,对于苏皖凹凸棒石黏土矿床的地质地球化学特征和成因机制以及凹凸棒石黏土的物理化学性能的认识还不够系统和深入,甚至存在诸多误区。

本书系国家自然科学基金项目“液相体系中凹凸棒石吸附性能、吸附机理及其与蒙脱石互相作用”和国土资源部资源调查项目“苏皖凹凸棒石黏土资源评价——矿床成因及成矿预测”研究成果之总结,旨在通过凹凸棒石黏土矿床的矿物学、成因矿物学、岩石化学、地球化学及超微观结构的系统研究,进一步了解凹凸棒石的形貌、晶体结构和化学成分特征,认识凹凸棒石黏土矿床形成过程中矿物变化、转化轨迹及矿床地质地球化学演化,深入揭示凹凸棒石黏土矿床的形成机制、成矿过程、与玄武岩之间的演化关系;同时,通过凹凸棒石黏土应用矿物学和纳米矿物学的深入研究,认识凹凸棒石的物理化学性能以及加工处理改变凹凸棒石性能的本质,探讨凹凸棒石在纳米材料和环境材料科学领域的应用前景和加工技术,为凹凸棒石黏土深加工和应用奠定理论基础,进而揭示自然环境中纳米颗粒、表生条件下矿物结晶作用、纳米矿物形成过程、纳米孔地球化学现象以及纳米孔界面地球化学问题。

通过多次野外考察和研究,收集了大量区域地质资料和必要的钻孔资料,在系统采集各种地质标本和岩心样品的基础上,以高分辨透射电镜为主要研究手段,以纳米尺度观察研究为基础,配合传统的光学显微镜、X射线衍射、扫描电镜、等离子光谱质谱(ICP-MS)、X射线荧光光谱(XRF)等分析技术以及岩石化学、微量元素和同位素测试等,对苏皖凹凸棒石黏土进行了较为系统的凹凸棒石矿物学、凹凸棒石黏土成因矿物学和凹凸棒石黏土应用矿物学及地球化学研究,取得了以下研究成果:

(1) 在岩石化学和矿物化学研究的基础上,通过微量元素地球化学、稀土元素地球化学以及稳定同位素地球化学的系统研究,认为:①玄武岩中矿物风化次序是橄榄石—玻璃质—辉石—斜长石,玄武岩中矿物风化直接产物是蒙脱石族矿物,作用机理主要是矿物直接水化过程和结构原位调整,而不是溶解迁移、再结晶过程;②玄武岩化学风化过程中化学成分变化及主量元素迁移规律表现为:铁、铝、钛是惰性组分,钠、镁、钙是活性组分,钾和硅是弱活性组分,玄武岩的风化导致活性组分和惰性组分分异,并分别以胶体形式和溶解形式迁移;③玄武岩和风华玄武岩化学成分与凹凸棒石黏土和蒙脱石黏土成分对比提供了凹凸棒石黏土与玄武岩的成因关系的信息;④微量元素标准化蛛网图显示,玄武

岩和风化玄武岩微量元素基本一致,凹凸棒石黏土和风化玄武岩相比,明显富集铷、铯,亏损锶、钡等,指示凹凸棒石黏土中有陆壳风化物质的加入;⑤凹凸棒石黏土的钕、铈同位素组成和玄武岩比较接近,指示凹凸棒石黏土的成矿物质主要来源于玄武岩,有少部分物质来源于古老变质岩的风化物;⑥氢氧同位素计算结果显示,与凹凸棒石等矿物平衡的水的氢氧同位素组成远高于大气降水的同位素组成,这是蒸发作用导致空隙水同位素分馏的结果,由此推测凹凸棒石的形成与干旱环境下的蒸发作用有关。

(2) 通过透射电镜的仔细观察和研究,查明凹凸棒石晶体直径只有 20~40nm,晶体直径比较均匀。凹凸棒石是天然一维纳米材料,表现出化学沉淀纯凹凸棒石 BET- N_2 比表面积为 $205\text{m}^2/\text{g}$,热液型为 $108\text{m}^2/\text{g}$,阳离子交换容量 11meq/g ,近饱和湿度吸附水量为 30%,凹凸棒石对水等极性无机分子的吸附为内孔道吸附,并不受酸、碱改性和晶体直径大小的影响。凹凸棒石对有机分子包括非极性的 N_2 分子吸附皆为外表面吸附,凹凸棒石的吸附性质、胶体性质等主要与凹凸棒石的纳米颗粒效应和较大的外比表面积有关。纳米尺度观察发现,单根凹凸棒石纤维晶体呈现弹性,这一发现对认识凹凸棒石材料制品保持次生空隙结构和良好的工艺性能以及充分利用这一性质制备具有纳米空隙结构材料具有重要的意义。

(3) 运用透射电镜对苏皖凹凸棒石黏土矿层的蒙脱石进行纳米尺度的成分和形貌研究,表明蒙脱石有各种类型、成因和来源:富铁的绿脱石,主要是玄武岩中橄榄石、辉石风化作用的产物,纳米、亚微米粒径,不规则形态;富铝的蒙脱石,主要由玄武岩中斜长石和玻璃质风化形成,纳米、亚微米粒径,不规则形态;富钾的伊蒙混层,其成分和形态与张八岭群绢云母片岩风化产物一致,可以推测此类蒙脱石来源于陆源风化,主要是张八岭群绢云母片岩风化产物,具有微米粒径和磨圆形貌特征。蒙脱石纳米尺度成因矿物学研究,提供了凹凸棒石黏土物源的成因信息,与其他矿物提供的成因信息及地球化学研究结果一致。

(4) 纳米尺度的透射电镜(TEM)观察发现凹凸棒石平行于蒙脱石(001)面连生超微观结构,这种超微观结构反映了蒙脱石向凹凸棒石转化的成因关系,进而提出蒙脱石向凹凸棒石的转化是由于蒙脱石黏土孔隙液中镁离子浓度因蒸发作用增高,镁离子进入蒙脱石层间域导致蒙脱石结构调整的结晶学新认识,这一推测部分得到模拟实验的证实。蒙脱石向凹凸棒石的转化是镁离子与蒙脱石的反应,并且是干旱-半干旱古气候环境的指示。

(5) 认识到蒙脱石向凹凸棒石转化导致蒙脱石崩解的材料科学意义。因为蒙脱石向凹凸棒石的转化导致蒙脱石结构破坏,蒙脱石颗粒崩解成为纳米粒级的凹凸棒石和蒙脱石混合物,使得凹凸棒石黏土具有较高的比表面积,因而可能具有优异的性能。TEM 观察结果和得到的新认识可以很好的解决凹凸棒石含量和脱色率大小等应用性能的矛盾,并且对凹凸棒石黏土特性的认识和凹凸棒石应用有重要的意义。

(6) TEM 和 X 射线衍射分析(XRD)研究结果表明,苏皖凹凸棒石黏土矿层中存在富 Opal-A 和富 Opal-CT 的交互层,单层厚度仅几厘米厚。矿物组成特征表明,蛋白石凹凸棒石层的矿物组分(硅、镁、铝)来源于盆地周围玄武岩淋滤水。Opal-CT 和 Opal-A 层矿物特征及其超微结构显示,Opal-CT 并非 Opal-A 成岩过程中由 Opal-A 转化形成,而是自溶液中直接沉淀的。沉淀 SiO_2 的结构状态取决于补给湖水溶解 SiO_2 的浓度。富 Opal-CT 层指示高补给流入量、低蒸发量,湖水低盐度和低溶解组分,代表较湿润气候时期;而富 Opal-A

层代表低补给流入量、高蒸发量、高溶解组分浓度,代表较干旱气候时期。富 Opal-A 和富 Opal-CT 交互层的形成是古气候、古水文周期性变化的指示。

(7) 发现苏皖凹凸棒石黏土中的白云石具有纳米粒径和纳米孔特征,这种白云石在自然界尚未见报道。初步研究已经发现很多重要现象和特征,并根据纳米尺度研究观察结果,提出纳米孔界面化学和地球化学对白云石化的可能影响,初步模拟实验验证了白云石化与纳米孔界面化学、纳米孔地球化学的关联,白云石交代过程中成分转化和结构转化的多步骤过程。这对于从纳米尺度研究白云石化问题、白云石化过程中矿物结构转变过程以及现代白云石成因,解决一百多年来的白云石问题具有重要理论意义。

(8) 根据透射电镜观察、扫描电镜观察、XRD 矿物组成分析以及地质特征,苏皖矿带沉积型凹凸棒石黏土中同时存在两种形成机理。第一种是由蒙脱石转化形成,其特征是凹凸棒石与蒙脱石构成复合颗粒,保留蒙脱石的假象,形态表现为凹凸棒石表面不光滑,经常连生蒙脱石崩解引起的次生蒙脱石晶片,纳米尺度的化学成分表现出富铝,晶体化学计算多表现出有四面体铝替代硅现象,体现出转化成凹凸棒石对蒙脱石结构和成分的继承性。第二种类型是化学沉淀形成,其特征是与白云石、蛋白石共生,很少原生碎屑或胶体搬运的黏土矿物,凹凸棒石形态表现出表面光滑,无蒙脱石转化痕迹,凹凸棒石覆盖白云石、蛋白石表面,但也有蛋白石包裹凹凸棒石和白云石,凹凸棒石成分富镁。

(9) 通过对蒙脱石样品化学剥片和对凹凸棒石样品的分散处理、悬浮液混合、固液分离、制样处理、X 射线粉末衍射分析、高分辨透射电镜分析以及比表面积分析,证实蒙脱石和凹凸棒石颗粒之间为面-面缔合。这一发现的意义在于:①由于这一互相作用会有利于形成纳米孔隙结构,从而影响其固体产物比表面积和物理性质,为合理解释凹凸棒石黏土吸附现象提供理论基础和新的视角;②在蒙脱石黏土中添加少量的凹凸棒石即可达到提高性能的效果,此实验结果预示凹凸棒石可以作为蒙脱石黏土的改性剂,形成类似柱撑黏土的纳米孔结构材料,液相体系中,凹凸棒石和蒙脱石互相作用有可能成为以黏土原料为基础的新型纳米孔材料制备方法;③蒙脱石和凹凸棒石干、湿不同的混合方法,得到不同的 X 射线衍射分析结果,说明在处理样品时,水悬浮体系中不同矿物胶体颗粒互相作用会影响 X 射线粉末衍射分析结果,对此现象在黏土矿物定量研究中应引起重视。

(10) 调查了热液型和沉积型凹凸棒石与酸作用过程中产物、形态、结构、成分、物理化学性质的变化。结果表明随着酸浓度的增加和凹凸棒石与酸反应时间的延长,凹凸棒石中八面体阳离子溶解增加,凹凸棒石晶体长度变短。在凹凸棒石中八面体阳离子溶解的同时,四面体硅部分分解成硅酸或聚硅酸溶胶,部分四面体硅保持凹凸棒石纳米针状晶体形态假象,直至八面体阳离子完全溶解。四面体硅分解形成的硅酸或聚硅酸溶胶,部分在过滤时由于水溶液 pH 值升高而絮凝形成硅酸凝胶,构成固体产物的一部分,大部分溶解硅酸溶胶进入滤液。凹凸棒石中八面体阳离子完全溶解后得到的固体产物为纳米棒状多孔活性 SiO_2 ,其比表面积为 $202\text{m}^2/\text{g}$ 。

(11) 研究并掌握了凹凸棒石-Au、凹凸棒石-Ag、凹凸棒石- TiO_2 、凹凸棒石-NiO 等纳米复合催化剂和抗菌剂功能材料制备和表征方法。研究了制备纳米棒状活性二氧化硅最佳工艺参数。成功利用凹凸棒石酸活化废液等制备阴离子黏土(LDH)产品,为进一步研究凹凸棒石黏土在纳米材料科学技术领域的应用奠定了基础。

全书共分 6 章,具体编写分工如下:第一章、第四章、第五章由陈天虎、岳书仓撰写;第

二章、第三章、第六章由陈天虎、徐晓春撰写。

本书在撰写过程中得到安徽省国土资源厅常印佛院士、中国科学院地质与地球物理研究所叶大年院士的大力支持和精心指教,中国科学技术大学郑永飞教授、南京大学王汝成教授及北京大学鲁安怀教授等提出许多宝贵修改意见,美国圣地亚国家实验室王益锋博士对研究工作给予很多支持并提出许多有益建议,美国新墨西哥大学徐惠芳博士在透射电镜观察方面给予大力支持,江苏建材地质勘察中心李锦忠总工在岩心观察和岩心样品采集中提供很大帮助,合肥工业大学理化中心唐述培、中国科技大学结构中心李凡庆教授、南京大学尹琳教授、中国科学院地质与地球物理研究所郑祥身教授、中国地质科学院矿产资源研究所王成玉研究员在分析测试中给予大力支持,在此一并致以衷心的感谢。

限于作者的学识和水平,书中错漏之处在所难免,敬请同行专家和读者不吝赐教。

目 录

序一

序二

前言

第一章 凹凸棒石黏土概述	1
一、凹凸棒石黏土的特性和用途	1
二、凹凸棒石黏土的世界分布	3
三、凹凸棒石黏土在中国的分布	5
四、凹凸棒石(黏土)的研究现状	6
五、凹凸棒石黏土的研究目的和意义	11
第二章 苏皖凹凸棒石黏土矿床地质特征	13
一、凹凸棒石黏土矿床的区域地质背景	13
(一) 地层	14
(二) 火山岩	18
二、凹凸棒石黏土矿层的空间分布	21
三、凹凸棒石黏土矿床的矿石特征和矿石类型	26
(一) 矿石特征、矿石结构和构造	26
(二) 矿石矿物组成和矿石类型	33
(三) 矿石化学组成	34
第三章 苏皖凹凸棒石黏土矿床地球化学	37
一、凹凸棒石黏土的形成年龄	37
二、玄武岩的化学风化作用	38
(一) 玄武岩风化过程中的矿物演化	38
(二) 玄武岩风化过程中的化学成分演化	42
(三) 凹凸棒石黏土与玄武岩的化学组成对比	47
三、凹凸棒石黏土矿床的微量元素地球化学	50
四、凹凸棒石黏土矿床的稀土元素地球化学	53
五、凹凸棒石黏土矿床的同位素地球化学	57
(一) 氢、氧同位素	57
(二) 碳、氧同位素	60
(三) 钕、锶同位素	61
六、结论	63
第四章 苏皖凹凸棒石矿物学研究	65
一、凹凸棒石的晶体结构	65
(一) 凹凸棒石晶体结构模型和孔道分布	65

(二) X 射线衍射特征	68
(三) 红外光谱特征	70
二、凹凸棒石的成分特征	70
三、凹凸棒石的形态特征	77
四、凹凸棒石的物理化学性质	80
(一) 凹凸棒石晶体纳米尺度的力学性质	81
(二) 凹凸棒石的带电性	82
(三) 凹凸棒石的离子交换能力	83
(四) 凹凸棒石的比表面积	85
(五) 凹凸棒石的吸附性质和吸附机理	89
五、结论	97
第五章 苏皖凹凸棒石黏土成因矿物学	98
一、苏皖凹凸棒石黏土中的蒙脱石	98
(一) 蒙脱石成因矿物学特征	98
(二) 蒙脱石向凹凸棒石转化的直接证据	100
(三) 蒙脱石向凹凸棒石转化的机制	105
(四) 蒙脱石向凹凸棒石转化的材料科学意义	108
(五) 蒙脱石向凹凸棒石转化对黏土 X 射线衍射分析的影响	108
二、苏皖凹凸棒石黏土中的蛋白石	109
(一) 蛋白石矿物学和成因矿物学研究现状	109
(二) 苏皖凹凸棒石黏土中蛋白石的矿物学特征	110
(三) 苏皖凹凸棒石黏土中蛋白石的成因机制	114
三、苏皖凹凸棒石黏土中的白云石	117
(一) 白云石的研究现状和矿物学特征	117
(二) 苏皖凹凸棒石黏土中白云石的分布和矿物组合	120
(三) 苏皖凹凸棒石黏土中白云石的矿物学特征和成因	121
四、苏皖凹凸棒石黏土的成因	135
(一) 国内外关于凹凸棒石形成机制的认识	135
(二) 苏皖凹凸棒石黏土的形成机制	136
(三) 苏皖凹凸棒石黏土形成的物理化学条件	137
(四) 苏皖凹凸棒石黏土的形成过程	138
五、结论	139
第六章 凹凸棒石黏土应用矿物学	141
一、水悬浮体系中蒙脱石和凹凸棒石的互相作用	141
(一) 实验方法	142
(二) 结果讨论	142
(三) 结论	145
二、凹凸棒石的酸处理	145
(一) 国内外凹凸棒石酸处理研究现状	145

(二) 实验程序和方法	147
(三) 结果讨论	147
(四) 结论	159
三、凹凸棒石的热处理	160
(一) 热处理凹凸棒石的结构变化	160
(二) 热处理凹凸棒石的形貌变化	162
(三) 热处理凹凸棒石的物理化学性质变化	162
四、凹凸棒石制备纳米棒状活性氧化硅	164
五、凹凸棒石-金属纳米复合材料制备	167
(一) 凹凸棒石纳米金催化剂制备和表征	167
(二) 凹凸棒石载银抗菌剂的制备和表征	169
(三) 凹凸棒石载钛纳米光催化剂的制备和表征	172
六、凹凸棒石酸活化废液制备 LDH	174
(一) 实验方法	175
(二) 结果讨论	175
(三) 结论	181
参考文献	182
英文摘要	190

第一章 凹凸棒石黏土概述

凹凸棒石,又称坡缕石或坡缕缟石,英文有两个名称,分别为“palygorskite”和“attapulgit”,最早发现于俄罗斯的一个热液型矿脉中,并以产地名命名为“palygorskite”,[因其野外产出的外观特征非常类似于山野腐朽的树皮,也有称为“leather mountain”(山软木)的]。1935 年在美国佛罗里达州和佐治亚州发现沉积型凹凸棒石黏土,并按照佐治亚州一个城镇“Attapul”地名命名为 attapulgit。在人们系统研究其矿物组成之前,该黏土在历史上一直作为漂白土使用了一个多世纪。1940 年,Bradley 首先通过 XRD 分析资料计算确立凹凸棒石的晶体结构模型。后来很多学者发现“palygorskite”和“attapulgit”具有基本相同的 XRD 衍射模式,表明其结构可能完全相同,物理化学性质也基本相同,只是产出的状态和成因不同。许冀泉、方邨森等黏土矿物学家在把它们翻译成汉语时,结合外文的音译和矿物特征分别翻译成为坡缕石或坡缕缟石(palygorskite)和凹凸棒石(attapulgit)。由于当时两种成因的矿物之间的关系还不十分清楚,是属于一个矿物种,还是划分为两个矿物种尚不好定论。过去在国际黏土矿物命名中(国际矿物命名委员会),把黏土矿床和土壤中沉积成因的称作凹凸棒石(attapulgit),而把热液成因的称作坡缕石(palygorskite)。Weaver 等(1977)收集黏土矿物分析资料,对比研究曾经注意到它们化学成分的差别,并指出将来有可能把此两种成因的凹凸棒石划分成不同的矿物种。但近几十年来的研究,仍然没有真正地解决它们结构上的差别,尚不能把它们划分成两个矿物种。仅仅成因不同而导致成分的差异,从而分别给予不同的矿物名称显然是不必要的。因而,在国外它们的界限越来越模糊,在名词的使用上越来越混淆。根据国外文献检索,越来越多的学者,包括国际上最著名的黏土矿物学家 Singer、Weaver、Galan、Brindley 等皆使用“palygorskite”作为正式的名称,代表所有成因的此类矿物。而“attapulgit”一词变得越来越少人使用,并且使用者多为工业界从事黏土加工和应用的学者,他们不太讲究矿物名称的科学性和严谨性,而主要考虑商业的习惯名称。在中文里,凹凸棒石一词比较通俗易懂,尤其在非矿物学领域使用比较普遍,反映此种矿物形态特征,而坡缕石一词比较生僻、拗口,建议根据国外对此种矿物名词使用发展趋势,用凹凸棒石作为此类矿物的正式名称,而对应的英文翻译使用“palygorskite”,并根据其成因主要分为热液型凹凸棒石和沉积型凹凸棒石类型。正是基于此考虑,本书皆使用凹凸棒石作为此种矿物的正式名称。

一、凹凸棒石黏土的特性和用途

凹凸棒石是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐矿物。凹凸棒石黏土是以凹凸棒石矿物为特征组分的黏土。凹凸棒石黏土是一种重要的稀缺非金属矿物原料。由于凹凸棒石特殊的晶体结构和性质,使这类黏土具有特殊的应用性能。这些性能可以归结为 4 个方面,即胶体性能、吸附性能、补强性能和载体性能(表 1.1)。

表 1.1 凹凸棒石矿物物理特性和凹凸棒石黏土应用

物理性质	应用性能	应 用 领 域		应用状况
具有特定直径和发育的孔道	具有分子筛的性能	食品工业等物料干燥剂、储藏防潮干燥剂, 气体或液体混合物料分离、净化, 工业催化剂, 化肥、农药、饲料添加剂, 吸附剂, 环保功能材料	吸附性能应用	是目前凹凸棒石黏土主要应用领域, 仍有开发潜力
具有很大内外比表面积	具有很好的吸附性能			
表面带有多余正负电荷	具有离子交换能力			
特殊的电荷分布, 表现出良好的胶体性质和水悬浮性	增稠、触变性	各种类型涂料和悬浮液稳定、防沉、增稠、触变添加剂	胶体性能应用	是目前凹凸棒石黏土主要应用领域, 精细加工技术仍有待开发
	胶体热稳定性好	地热资源勘查和超深钻井泥浆		
	胶体体系抗电解质凝聚性能好	海上石油钻井泥浆		
纳米粒径、大长径比	增强、补强功能	橡塑材料工业补强填料	补强性能应用	正处于研究和开发研究阶段, 很多微观机理尚没有被人们认知
	化学活性	活性吸附剂和补强剂	反应活性应用	
	热活性	陶瓷原料		
	纳米自组织孔结构	催化剂载体		

凹凸棒石与其他黏土矿物的区别是, 其晶体结构骨架中贯穿着纵向孔道(被称为“沸石型的孔道”)。这种孔道(横断面积为 $0.38\text{nm} \times 0.63\text{nm}$)使一个单位晶胞容纳下 4 个水分子。这是凹凸棒石黏土对水等极性小分子具有吸附性能的根源之一。据此, 可将凹凸棒石黏土用作廉价而卓有成效的干燥剂和吸附剂。凹凸棒石选择性吸附性有可能表现在两个方面: 一是分子、离子直径的选择性, 其可能与具有一定大小的沸石通道以及小分子在通道间的扩散有关, 小分子畅通无阻的进入内孔孔道而大分子不能进入, 因此大分子吸附作用仅局限于凹凸棒石的外表面。二是对分子、离子带电性和极性的选择性。由于凹凸棒石黏土具有选择性吸附性能, 故可将其作为分子筛和吸附剂用于各种物料的分离和杂质组分去除。凹凸棒石由其晶体结构所决定的物理化学性质(分散性、比表面积、亲水性等), 与其他黏土矿物相比居特殊的地位。

凹凸棒石晶体的链层状结构、针状-纤维状结晶习性、纳米尺度的晶体直径, 有可能将凹凸棒石分散成很小的颗粒。在这种情况下, 凹凸棒石还表现出一种很好的胶体性能, 即与电解质的絮凝作用相反, 它能形成稳定性很高的悬浊液。

凹凸棒石晶体在分散条件下, 如果不具有最佳的方向性和高的表面电荷, 则呈毛毡状物质杂乱无序地沉淀于水中, 在脱水干燥时形成微细的绸状结构, 导致凹凸棒石黏土形成次生孔隙(沸石通道组成了初始的孔隙), 具有很高的比表面积, 从而宜于将这种黏土制作成有效的吸附剂。凹凸棒石黏土的吸附性能不只是决定于大的比表面积, 而且还取决于表面的物理化学结构及其电离状态。酸活化可能改变凹凸棒石表面的物理化学结构及其电离状态。

凹凸棒石及其组成的黏土的上述性质可以通过各种不同改性方法改善性能。例如超声波法处理凹凸棒石黏土的悬浮液, 是在少量碱存在的情况下, 加剧了颗粒的胶溶作用和自分散作用, 从而可改善凹凸棒石黏土流变性质。采用热处理、酸化处理、挤压法等方

法都可以在一定程度上提高凹凸棒石黏土的吸附性和催化活性。也可以利用凹凸棒石黏土的离子交换性质,用有机质进行处理,把凹凸棒石黏土改性为有机黏土,这种有机黏土在油漆、涂料工业有珍贵性质。

因此,上述凹凸棒石黏土的特点,决定了它在国民经济各部门得到广泛应用的可能性。在美国,凹凸棒石黏土在工业中用途已逾 80 种。胶体级的凹凸棒石黏土主要用以制备耐热和抗盐泥浆,也可以作为各种填料、黏结和增塑添加剂。吸附级黏土已广泛用作石油加工、气体、化学、水法冶金、原子能工业吸附剂,以及用于水的净化和环境保护等方面。凹凸棒石黏土在农业上也得到极有成效的利用,即用以制备液态悬浮肥料、毒性化学药剂的载体、抗铵质硬化剂以及家畜的铺垫、饲料添加剂等。

二、凹凸棒石黏土的世界分布

20 世纪 60 年代前,许多国家的地质学家还认为凹凸棒石是较稀有的矿物,因为除了在西班牙、美国等少数几个国家有发现外,其他国家几乎未见有关凹凸棒石的报道。然而,经过几十年来的研究,发现这种矿物几乎遍及世界各地,在日本、印度、阿富汗、伊朗、伊拉克、土耳其、叙利亚、沙特阿拉伯、以色列、埃及、阿尔及利亚、塞内加尔、埃塞俄比亚、索马里、肯尼亚、南非、西班牙、法国、俄罗斯、美国、墨西哥、澳大利亚等,均发现有凹凸棒石产出(图 1.1)。然而,具有工业意义的矿床并不多见,分布也仅限于美国、西班牙、法国、土耳其、塞内加尔、南非及澳大利亚等国家。

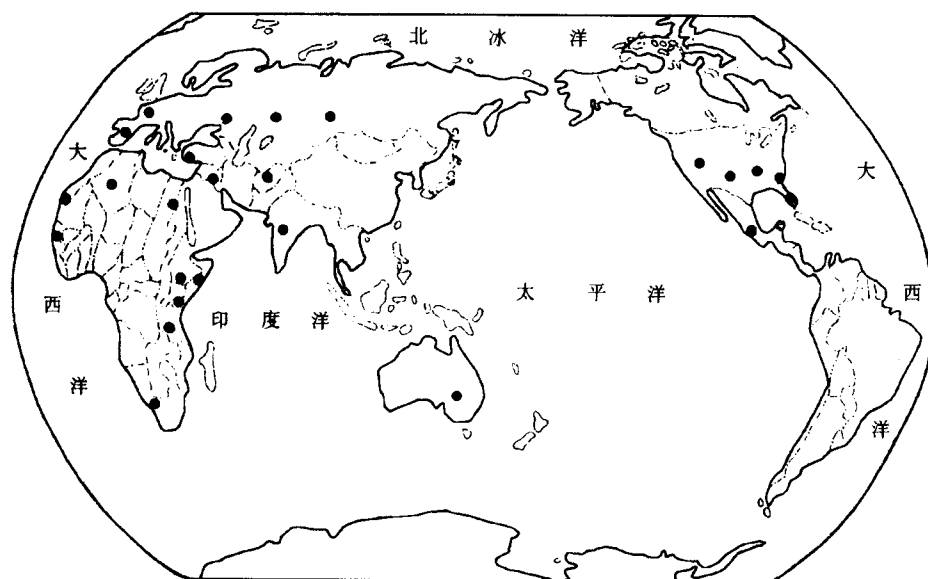


图 1.1 凹凸棒石全球分布略图

• 凹凸棒石矿床、矿点

大量的实际资料已经证实,整个白垩纪和第三纪期间是世界陆相凹凸棒石黏土的主要形成时期,它们分布在地中海沿岸干旱气候带的北纬 $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 和南纬 $10^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 之间,凹