

【开发利用】

对凹凸棒石粘土成因及应用问题的探讨

袁慰顺

摘要：根据古地理环境的分析，对我国东部新近系玄武岩喷发间隙期形成的湖盆中生成不同种类粘土矿产的成因作了论述：在封闭性的湖盆中会产生凹凸棒石；在开放性的湖沼中则能产出硅藻土。介绍了盱眙凹凸棒石粘土的矿物组成，提出了不同矿物组合的凹凸棒石粘土开发成高精产品的方向。

关键词：凹凸棒石粘土；湖相粘土矿产；粘土矿物提纯

中图分类号：P619.231；TD985

文献标识码：A

文章编号：1007-9386(2008)06-0019-02

1 凹凸棒石粘土的成因

1980年许冀泉、方邨森在《科学通报》上报导了在江苏六合、盱眙玄武岩所夹的粘土岩层中发现了凹凸棒石的喜讯。当时在地质界和粘土工作者中引起很大反响，因为这不仅在我国粘土矿产中增添了新成员，同时我国海上钻井所需抗盐泥浆国产化有了物质基础。在江苏成就的启发下，浙江地矿工作者在浙东出露新生代玄武质火山沉积岩系区域，开展了凹凸棒石的探寻。经全面踏勘后表明：浙江嵊县、新昌一带广泛出露于玄武岩夹层中的粘土为硅藻土，而没有发现凹凸棒石。而后就江苏与浙江两地新近系的玄武质火山沉积岩系及其古地理环境作了系统对比，获得以下认识。

1.1 两地经历过相同的火山活动

江浙两地上新世都曾发生过两次规模较大的火山喷发活动，相应地形成两套以玄武岩为主的火山岩系。在火山喷发间隙期，区内形成众多的以玄武岩为基底的湖泊盆地，大量玄武岩风化产物在湖泊中沉积。玄武岩虽属硅不饱和的基性火山喷溢岩，但在水中却是较易将化学成分（如Si、Mg、Al等）分解出来的岩石。这些溶解于湖盆中的元素，为形成凹凸棒石和硅藻土提供了物质基础。

1.2 两地有不同的古地理环境

江、浙两地玄武岩区，上新世均分布着众多面积不大的湖泊，但所处的古地理环境却不尽相同；苏皖地区是一群封闭型湖盆，浙东地区却是一连串水流畅通的开放型湖沼。虽然两地湖泊的基底均为玄武岩，涌入湖中的沉积物亦多是周边的玄武质火山碎屑，但由于湖泊中水体的流动状态不同，引起水体中化学成分的差异，从而造成两地玄武岩喷发间隙期形成的湖盆中不同的矿物和矿物组合。

苏皖地区上新世分布着的是一群孤立小盆地，如安徽嘉山—涧溪、来安—张山，盱眙花果山—龙王

山、六合小盘山—黄岗等，它们均为面积仅几平方公里的封闭型湖盆，而且在新近系处于干旱、半干旱的气候环境。在这群浅水湖盆中，随着玄武质沉积物的水解，提升了湖水的pH值为8~11，在碱性水体中，大量Si、Mg、Al等元素从玄武质岩石中溶出。硅初始以单分子正硅酸 H_4SiO_4 的形式存在。当水体中阳离子（ Mg^{2+} 、 Al^{3+} ）含量增加， SiO_2 溶解度降低，逐渐产生氧化硅溶胶和氧化铝溶胶，在有镁离子（ Mg^{2+} ）的参与下，当 SiO_2 与 Al_2O_3 分子比达到4~5时，蒙脱石开始形成，随着蒙脱石的晶出，水体中 Al^{3+} 浓度逐渐降低。当形成富硅、富镁、贫铝的碱性水体时，则生成凹凸棒石（只有长期保持这种特殊水化学环境的湖泊中，才能产出凹凸棒石）。上述矿物的生成条件，也决定了在这种成因的矿床中，凹凸棒石必然会与蒙脱石共生。由于层状结构的蒙脱石生成在先，促使水体降铝和提高硅、镁浓度，有利链层状结构的富镁矿物——凹凸棒石产出。两种结构不同的硅酸盐矿物，若无外界环境的剧烈改变，一般是不会相互转化的。

浙东的新昌、嵊县平原地区，上新世玄武岩的喷发间隙期出现了许多浅水湖沼。这些开放性湖盆中，玄武质岩石溶出的元素，大多随水流去。但由于上新世浙东地区气候和水文环境的适宜，在浅水湖沼中繁殖了大量藻类植物，其中以直链藻为主，还有少量圆盘藻、桥穹藻和舟形藻，它们均系淡水硅藻。这些藻类以其细胞壁高度硅质化为特征。玄武质岩石中析出的硅被这类植物所吸取，保存于细胞壁中，当硅藻的原生质分解后，硅质细胞壁沉淀于湖底，堆积而成生物化石类矿产——硅藻土矿。在这类硅藻土矿层中，常伴生有蒙脱石，估计这是当水流不够通畅时，湖沼中形成了富镁的微碱性水体，水中硅、铝溶胶浓度提高，促成了蒙脱石的形成。

综上所述，凹凸棒石和硅藻土，均为玄武岩喷发

间隙阶段，在湖相水盆环境中形成的矿产。凹凸棒石产于封闭的水体环境中；硅藻土则产于开放的水体环境，这两种矿物不可能在同一矿床中共生。浙江上新统玄武岩所夹粘土岩层中，只有硅藻土却找不到凹凸棒石的现实，也就不难理解了。

2 对盱眙凹凸棒石粘土的认识

我们曾对江苏玖川粘土科技发展公司研制的提纯盱眙凹凸棒石样，汇同浙江大学分析测试中心，在多晶X-衍射仪上采用阶梯式扫描采集数据，运用模型定量分析法进行了矿物定量测定，结果表明：此样提纯效果极佳，杂质仅含微量石英（<1%），其余99%为凹凸棒石，它们具有斜方晶系和单斜晶系两种结构，其中单斜晶系凹凸棒石含量为65%，晶体化学式为 $Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ ，它五个八面体核心阳离子均为二价 Mg^{2+} ，属三八面体；斜方晶系凹凸棒石含量为34%，其晶体化学式为 $Mg_{2.74}A_{1.26}(Si_4O_{10})_2(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ ，它五个八面体阳离子位置上实际上只有四个被占据，其中二价阳离子 Mg^{2+} 约占70%，三价阳离子 A^{3+} 约为30%，属二八面体和三八面体的过渡类型。这与韦佛(Weaver)和波拉特(pollard)1973年统计的有出入。他们调查了自然界坡缕石(凹凸棒石)矿物的八面体核心阳离子状况后，认为约有一半为三价，另一半为二价。这可能由于本区地质背景的因素，造成盱眙斜方晶系凹凸棒石八面体中 Mg^{2+} 的占位较通常为多。

盱眙—六合凹凸棒石矿床中的伴生矿物除了成因上有联系的蒙脱石外，还有碳酸盐类的白云石和方解石以及结晶形态不同的 SiO_2 (蛋白石)和石英。这些伴生矿物是湖盆沉积物在成岩过程中演变而成的。由于各湖盆的地球化学条件有差异，从物源区进入湖盆物质的不同，因此在各湖盆中形成的矿物组合亦不尽相同。这说明本区各湖盆凹凸棒石的形成条件有其共性和个性，不仅造成各矿区间凹凸棒石含量的差别，也使伴生矿物不尽相同。若此湖盆周边有石灰岩、白云岩地层出露，则湖中会生成碳酸盐类矿物。矿床中的硅质来源，极大部分是玄武岩在碱性水体中解析出来的，以生成结晶度低的蛋白石为主，而后若受到后期火山喷溢产生的热力作用，蛋白石有可能向结晶度高的石英转化，有些石英是从物源区带入湖盆沉积的。

3 按矿物组合开发其应用领域

由于矿床成因和所处的客观地质环境的不同，促使盱眙有众多矿物相组合的凹凸棒石矿床出现。不同组分的凹凸棒石粘土应有不同的应用领域。大致可以按提纯难易，划分为两个大类。

3.1 易提纯的凹凸棒石矿

属于此类的，有石英—凹凸棒石组合和白云石—凹凸棒石组合。这类矿石一般凹凸棒石含量低，但用常规的物理方法就能提纯，是生产高精化工产品的物质来源。尤其是杂质仅为石英的矿石，提纯较易；含白云石的凹凸棒石中作为杂质的白云石较易去除，而与其共生的海泡石，在物理提纯时会与凹凸棒石一同保留下来，鉴于两者同属链层状矿物，物化性能相似，可以一并加工。这类提纯的凹凸棒石是制备有机凹土和纳米凹凸棒石的材料。

3.2 难提纯的凹凸棒石矿

属此类的首推蒙脱石—凹凸棒石组合，与其成因上有关联的矿物还会出现水云母和蛋白石。分离蒙脱石与凹凸棒石，难度极大，合理的应用途径是不必提纯，运用这类复式矿石，生产凹土吸附剂，还可大量节约用酸，不产生工业废水。但这两种矿物在矿石中的含量颇不稳定，有互为消长之势，故要生产高质量的复合吸附剂，务需严格按蒙脱石含量，调节用酸量，生产优质复式吸附剂。

4 开发精细凹凸棒石产品的技术问题

凹凸棒石单个棒晶，为一种天然的二维纳米体，鉴于它具有的大比表面积、良好的表面活性和吸附相容性，是理想的纳米级无机分散相，当其均匀分布于高分子聚合物连续相中，能形成具有纳米效应的有机/无机复合材料，能明显改善材料的拉伸、弯曲强度和模量；提高材料热变形温度和尺寸稳定性；改善阻燃性能和材料轻量化。欲达上述良好性能，首先要制备出优质的纳米级凹凸棒石，因此将成捆的凹凸棒石聚合束分离成纳米级凹凸棒石纤维的分散技术，是制备聚合物/凹凸棒石复合体的关键所在。

4.1 凹凸棒石纤维的分散

只有将成捆的凹凸棒石聚合束分离成纳米级纤维时，才能显示出纳米材料的功能。当前在凹凸棒石浆液中，用超声波的震荡，促其分散。这种物理的分散技术，初见成效。还有人曾采用“控制水分、瞬间加压”的方式来分散凹凸棒石，其原理是：当凹凸棒石孔道中沸石水处于饱和状态下，利用瞬间冲击力，促使凹凸棒石结晶体结合力最弱的部位，双链间由0起着联结作用的结合点快速断开，使棒束分散。这项工艺的关键是水的控制，水分过多，有游离水存在，产生可塑性，则冲击力会引起棒束间滑动而发挥不了断链的作用；孔隙中沸石水未灌满，冲击力只促使孔隙压缩，不能使棒晶间分离。也有提出用挤压方式，促使凹凸棒石聚合束分散的报导，即运用(下转第43页)

超细硬石膏粉(球磨机+分级机加工)和2007年4月来料3t1250目超细硬石膏粉(球磨机+分级机加工),要求进行超微细硬石膏粉的加工。以下是分级结果举例:

原料为3t1250目超细硬石膏粉;试验时间2.0h。分级产品细度 $d_{50}1.117\mu\text{m}$, $d_{97}3.86\mu\text{m}$, $d_{100}5.754\mu\text{m}$;分级产品产量203kg/h,总计406kg,细度检测仪器为马尔文激光颗粒分析仪,产品应用于橡胶管件,塑料吹膜。

(2) 重质碳酸钙超微细工业分级生产。

2007年3月,青阳县磊鑫粉业有限公司来料5t1000目超细重钙粉(球磨机+分级机加工),要求分级 $d_{97}=5\mu\text{m}$ 和 $d_{97}=3\mu\text{m}$ 的超微细重钙粉。以下是分级结果举例:

原料为5t1000目超细重钙粉;试验时间1.5h/次,2次,总计3h。分级产品细度及产量 $d_{97}4.8\mu\text{m}$, 570kg/h,总计850kg,平均粒径 $1.10\mu\text{m}$; $d_{97}2.912\mu\text{m}$, 167kg/h,总计245kg,平均粒径 $0.68\mu\text{m}$,细度检测仪器为四川晶新JL-1177,产品应用于塑料吹膜,电缆等。

(3) 煤系煅烧高岭土超微细工业分级生产。

2007年7月安徽省雪纳非金属材料有限责任公司来料1.5t-2 μm 83%的超细煅烧高岭土粉,要求分级

到-2 μm 95%。以下是分级结果举例:

原料为1.5t-2 μm 含量83%超细煅烧高岭土。分级产品细度及产量 $d_{97}2.08\mu\text{m}$, $d_{100}4.33\mu\text{m}$,总计450kg/1.5h,平均粒径 $0.394\mu\text{m}$, -2 μm 含量96.56%,细度检测仪器为丹东沉降式粒度分析仪,产品应用于造纸、塑料和电缆。

4 结语

综上所述,我们研发的ATT360亚微米超微细分级机系统,实践证明其设备性能、成品质量均已达到或超过了预定的技术指标,产品各项技术指标已全部达到了进口分级机生产的产品水平,可与国际先进水平相媲美。2007年12月本项目通过了科技部委托安徽省科委组织的技术成果鉴定,获得了清华大学等国内知名粉体专家的高度肯定。

ATT360亚微米超微细分级机系统完全可达到采用进口设备的同等效果,起到替代进口的目的,从而使我国非金属矿的超细加工设备走向国产化和产业化。

【参考文献】

方苍舟.超细重质碳酸钙干法生产技术综述[C].2005年全国碳酸钙行业技术与交流大会,2005:31-45.

【收稿日期】2008-10-07

dd