

苏皖凹凸棒石矿物红外光谱特征研究

郑自立 田煦

(四川建筑材料工业学院非金属矿系 绵阳 621022)

关键词 凹凸棒石 红外吸收光谱 成因分类 江苏-安徽地区

提要 苏皖凹凸棒石粘土矿物包括沉积、风化及火山碎屑蚀变三种成因类型。成矿物质来源于内陆浅水湖盆水下玄武岩风化蚀变及地表玄武岩的风化。不同成因类型的凹凸棒石在矿物晶体结晶程度上有较大差异。通常,由风化作用生成并与碳酸盐共生的沉积型凹凸棒石结晶程度低,较纯的并与硅质岩共生的沉积型凹凸棒石结晶程度高。它们在红外吸收光谱特征上表现为:前者红外振动吸收带分裂程度低,吸收峰弱且峰形钝。后者红外振动吸收带分裂程度高,吸收峰尖锐。因此研究凹凸棒石的红外吸收光谱特征可基本上区分出它们的成因类型。本文还对凹凸棒石红外吸收光谱振动波数带进行了划分,并对相应的振动类型作了探讨。

自1979年首次在我国苏北地区发现凹凸棒石粘土矿以来,先后有不少人对矿区的凹凸棒石矿物作过红外光谱特征研究(贺玉珉和王名瑟等1987)。本文在前人工作的基础上进一步划分凹凸棒石红外光谱吸收带类型及探讨不同成因类型和不同结晶程度下的凹凸棒石红外光谱特征。

一、地质背景

苏皖凹凸棒石粘土矿产于我国华东中生代火山岩带第三纪晚期碱性-钙碱性橄榄玄武岩系的沉积岩夹层中。区内可分硅质型及碳酸盐型两类不同的含矿岩层。矿石类型有凹凸棒石粘土、硅质凹凸棒石粘土(相当于硅化泥质岩)、白云石凹凸棒石粘土、以及含蒙脱石的混合粘土。成矿物质主要来源于地表玄武岩风化作用及水下玄武岩风化分解作用,部分来自同期异地火山碎屑,矿石成因包括沉积作用、火山碎屑蚀变作用及风化作用三种类型。

二、样品的采集及其特征

样品分别取自江苏省六合县白土山,盱眙县黄泥山及安徽省嘉山县官山等矿区。各样品的特征如下:

样品B22 白土山含化石粘土层中,原样呈灰白色块状,质地疏松。X射线衍射分析表

明,除石英外,无其它杂质矿物存在,凹凸棒石矿物结晶程度中等,它们在透射电镜下为细小的针状体。

样品G8 原样(官山矿区)呈微粉红色致密块状,取样点有一薄层砂状外观的蒙脱石-凹凸棒石混合粘土沉积夹层,凹凸棒石矿物X射线衍射分析表明该矿物结晶程度高, d_{110}

(10.46 Å)有很强的反射。透射电镜观察矿物呈现结晶粗大的短棒状晶体,共生矿物为石英。

样品G2 原样(官山矿区)系凹凸棒石含矿层中楔形状玄武岩夹层尖灭部位强风化粘土层。X射线衍射分析表明其凹凸棒石矿物结晶程度差,共生矿物有蒙脱石、石英及极少量的碳酸盐。电镜观察表明该矿物晶形细小,呈绒线状,晶体形态不完整。

样品TC3-6、TC3-5、TC1-2、409-5、409-8、409-6各样皆取自黄泥山矿区。

样品TC3-5 原样系硅质凹凸棒石含矿层中质量较纯的凹凸棒石粘土,呈青灰色、致密坚硬、遇水不易分散。X射线衍射分析结果反映凹凸棒石结晶程度高,共生矿物为石英。透射电镜下矿物呈晶形完整的短棒状(照片1)。

样品TC1-2 原样为硅质型凹凸棒石含矿层中上下皆为蛋白石层的凹凸棒石粘土,具微层理构造,加水极易分散。X射线衍射分析及扫描电镜下观察都表明其凹凸棒石矿物结晶程度较高,含有蒙脱石(照片2)。

样品409-8、409-5、409-6各样皆为碳酸盐凹凸棒石含矿层中凹凸棒石粘土,经X射线衍射分析及电镜观察表明凹凸棒石矿物结晶程度低,并与白云石及少量蒙脱石矿物共生(照片3)。

样品TC3-6 原样为强风化玄武岩中呈团粒状及细小鲕状产出的凹凸棒石粘土,X射线衍射分析表明凹凸棒石矿物结晶程度低,与蒙脱石共生。电镜观察结果表明凹凸棒石与蒙脱石呈过渡关系(照片4)。

以上各样均采用水析法(含碳酸盐及有机质的加稀盐酸和 H_2O_2 处理)提纯。X射线衍射分析检查。样品采用溴化钾压片法制样,帕金-埃尔默公司产P-E983G型红外分光光度计分析。

三、凹凸棒石红外光谱特征

凹凸棒石为层链状结构的含水镁铝硅酸盐矿物(Bradley, 1955),理论结构化学式为 $Si_8Mg_6O_{20}(OH)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$,化学成分中通常含有较多的 Al_2O_3 ,Mg:Al比值可达1:1。单位晶胞由两个分子组成,多数为单斜晶系,空间群为 $C2/m$,晶胞参数 $a=5.22 \text{ \AA}$, $b=18.06 \text{ \AA}$, $c=12.75 \text{ \AA}$, $\beta=95^\circ 50'$ 。在凹凸棒石晶体结构中,四个Si—O四面体构成与角闪石晶体结构相似的双链,相邻的“双链”倒转 180° ,”双链”间由氧离子连接,其间构成了 $3.8 \text{ \AA} \times 6.3 \text{ \AA}$ 的构造空穴通道(图1),单矿物晶体呈针状、棒状,沿 a 轴延长方向生长(Bradley, 1940, Christed, 1969)。

众多的凹凸棒石热分析及红外吸收光谱分析(Lokantha & Bhattacharjee, 1983; Hayashi et al, 1969; Vanscoy et al, 1979; George et al, 1979)证实了该矿物晶体结构内,存在有三种不同形式的水:OH⁻水(又称结构水),它与氧原子结合,构成Mg、Al八面体配位的阴离子;受镁或铝离子束缚的结晶水OH₂以及晶体内部空穴通道中的沸石水和吸附水。热刺激电流技

术分析(贺玉琨, 1988)表明, 研究区域内产出的凹凸棒石中后一类型的水有三种不同存在状态, 它们包括: 结构空穴水-沸石水, 其键能(激活能)均为 2.05eV; 矿物外表面吸附水, 其键能约为 0.43eV; 矿物内表面或内层吸附水, 键能约为 0.82eV。六合小盘山凹凸棒石穆斯鲍尔谱分析^①反映了加热条件下, 凹凸棒石结构水(OH⁻)的脱去并不是在全部失去配位水之后才进行, 很可能在300°C以后脱羧和失去配位水(结晶水)是同时进行的, 结晶水的脱去分两个以上阶段进行, 这说明了参与八面体配位的结晶水键能较强。穆斯鲍尔谱分析结果还证实了凹凸棒石晶体结构中“闪石双链”边缘位置的配位体是畸变很小的八面体, 不同于内部的另两个八面体。在凹凸棒石晶体结构中可能存在着不同类型的Si—O—Si键, 包括: 相邻彼此倒转的“闪石双链”间直线型Si—O—Si键, “闪石双链”内部由桥氧结合的非直线型Si—O—Si键; 以及单个四面体间非桥氧作用的Si—O—Si键。上面所述的凹凸棒石晶体中水的类型及存在形式、Si—O—Si键型式、八面体的种类以及Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺对八面体位中Mg²⁺的类质同像置换型式和数量都将对凹凸棒石的红外光谱特征产生较大的影响, 并使其复杂化。

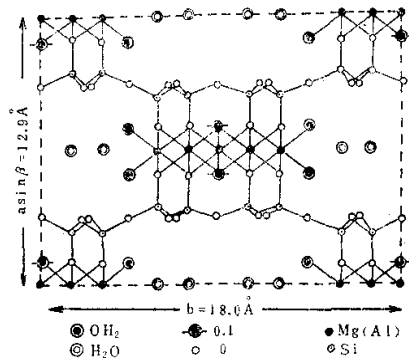


图 1 凹凸棒石晶体结构图
Fig.1 The crystal structure of attapulgite

表 1 列出了不同矿区各种类型凹凸棒石红外吸收带波数, 图2~5为它们对应的红外吸收

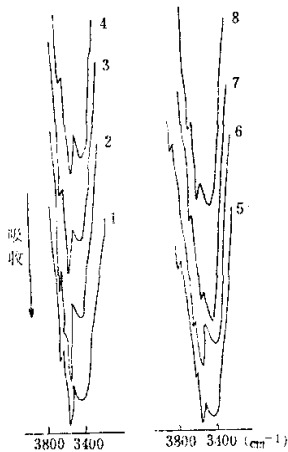


图 2 凹凸棒石红外吸收带(3700~3000cm⁻¹)特征
1. G8; 2. TC3-5; 3. TC1-2; 4. B22; 5. 409-8;
6. 409-5; 7. G2; 8. TC3-6
Fig.2 Infrared absorption pattern (3700~3000cm⁻¹) of attapulgite

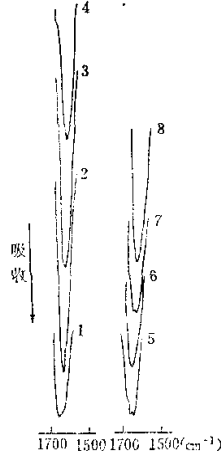


图 3 凹凸棒石红外吸收带(1670~1600cm⁻¹)特征
1~8的样品号同图2
Fig.3 Infrared absorption pattern (1670~1600cm⁻¹) of attapulgite

①成都地质学院, 1985, 《矿物红外光谱》。

图谱，下面讨论各谱带特征并探讨所对应的可能振动类型。

表 1 凹凸棒石红外吸收带光谱特征谱(cm^{-1})

Table 1 The characteristic belt of attapulgite's infrared absorption spectral

1	2	3	4	5	6	7	8	9	苏联 坡缕石	凹凸棒石 摩根图谱	海泡石 摩根图谱
G8	TC3-5	TC1-2	B22	409-8	409-5	G2	TC3-6	409-6			
				3694	3692						3690
3813	3613	3613	3612	3615*	3612*	3612*	3610		3612	3612	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3581*	3580*					3580*				
3549	3549	3551	3550	3547*	3555	3542	3549	3542*	3560	3560	3570
3432	3421	3440	3421	3432	3421	3430	3424	3425	3400	3400	3400
	3275										
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1644	1654	1653	1649	1629	1643	1627	1653	1630	1660	1660	1660
									1640		1635
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1194	1194	1196	1189	1191	1196	1194	1198*	1195*	1200	1200	1200
1118	1119			1119		1119		1119*	1125	1125	1172
1089	1087	1085	1091	1109		1109		1098*	1090	1090	
1035	1037	1035	1033	1033	1032	1034	1032	1032	1035	1035	1035
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
989	987	991	993	994	995	991	986*		1000	1000	985
913	910	914	913		913	919	908	912	915	915	
											890
											850
											782
617*	643	638	634				636*		640	640	640
578*	577*	566	575*						580	580	600
506	508	505*	514*	512	510	513	513	514	512	512	500
477	484	480	477	471	478	478	471	469	485	485	475
	311	351							445	445	443

注“*”号表示该波数对应峰极弱。

高频区($3700\sim 3000\text{cm}^{-1}$)为羟基和结晶水及沸石水分子等的伸缩振动吸收带，通常表现为宽大的谷，并分裂为三个频率不等的吸收峰。由图2可知：结晶程度高的凹凸棒石(TC3-5、G8)，该吸收带峰形尖锐，一般分裂为4~5个吸收峰(肩)；结晶程度差的凹凸棒石(TC3-6、409-8、409-5)不仅吸收带宽，而且吸收峰分裂性也差。

$3700\sim 3610\text{cm}^{-1}$ 为羟基伸缩振动(ν_{OH})吸收带，对比海泡石红外分析(Ahrid et al., 1975)结果，推测近于 3700cm^{-1} 振动吸收带的出现说明了凹凸棒石晶体边缘位置有大量SiO—OH的存在，它们为SiO—OH振动吸收的结果。 $3540\sim 3555\text{cm}^{-1}$ 为结晶水伸缩振动(ν_{OH_2})吸收带； $3400\sim 3440\text{cm}^{-1}$ 以及微弱的 $3240\sim 3280\text{cm}^{-1}$ 为沸石水及吸附水分子的伸缩振动吸收带。结晶程度差的凹凸棒石于 3610cm^{-1} 处 ν_{OH} 分裂不显，吸收弱。

中频区($1670\sim 1600\text{cm}^{-1}$)为羟基弯曲振动吸收带，表现为一个比较对称的单一吸收峰(图3)。结晶程度高的凹凸棒石(TC3-5、G8、TC1-2)该吸收峰峰形尖锐、且振动吸收频率波

数值大($>164\text{cm}^{-1}$)而结晶程度低的凹凸棒石(409-89, G2等)其振动吸收频率波数值降低,这可能与晶体结晶程度降低有关。

中低频区($1200\sim 800\text{cm}^{-1}$)吸收带为凹凸棒石最强吸收带,结晶好的可分裂6个清晰吸收峰,结晶程度差的凹凸棒石仅分裂4个吸收峰,且峰弱或不尖锐(见图4),吸收带为Si—O或(Mg, Al)—O伸缩振动引起。对比海泡石和角闪石的晶体结构及其红外光谱特征推测及 1194cm^{-1} 及 1119cm^{-1} 振动吸收频数可能为(Mg, Al)—O的伸缩振动引起。 $1090\sim 1030\text{cm}^{-1}$ 为Si—O伸缩振动吸收带, $1000\sim 980\text{cm}^{-1}$ 可能为“闪石双链”间桥氧Si—O—Si键伸缩振动吸收带, 910cm^{-1} 可能为OH⁻的摆动或Al—O—H的弯曲振动(贺玉珉1985),由于八面体位中,类质同像置换阳离子数目增加、八面体类型(对称度)改变,同时也发生红外光谱的简并解除。凹凸棒石相对于海泡石在化学成分上含Al量增加,有时Mg:Al可达1:1,故出现 1194cm^{-1} 与 1119cm^{-1} 的分裂吸收峰,不同于海泡石 1200cm^{-1} 单一的吸收峰。海泡石晶体结构中,“闪石双链”带加宽, Si—O—Si桥氧键增加,因而可能出现了凹凸棒石矿物所没有

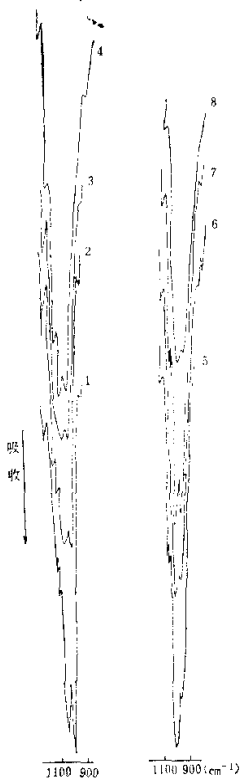


图4 凹凸棒石红外吸收带($1200\sim 800\text{cm}^{-1}$)特征
1~8样品号同图2

Fig.4 Infrared absorption pattern($1200\sim 800\text{cm}^{-1}$)
of attapulgite

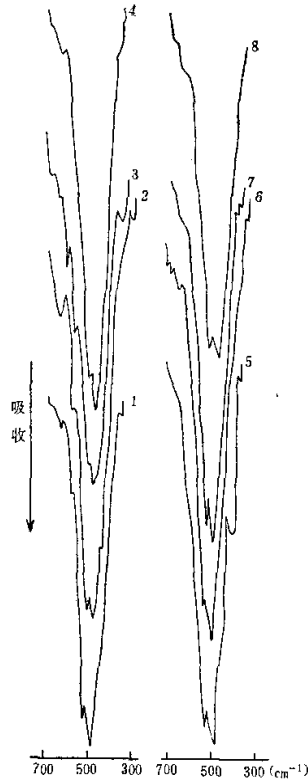


图5 凹凸棒石分解吸收带($650\sim 300\text{cm}^{-1}$)特征
1~8样品号同图2

Fig.5 Infrared absorption pattern($650\sim 300\text{cm}^{-1}$)
of attapulgite

的 $900\sim 600\text{cm}^{-1}$ 的三个吸收峰,它可能为非直线型桥氧键 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动吸收。

低频区($650\sim 300\text{cm}^{-1}$)为凹凸棒石次级不对称的强吸收带,为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的弯曲振动($\delta_{\text{Si}-\text{O}}$)结果,通常分裂出4~6个吸收峰(图5)。结晶程度高的凹凸棒石(例TC 1-2)在吸收带高频数一侧可分裂出四个阶梯状明显的吸收小峰或“肩”, 508cm^{-1} 与 484cm^{-1} 分裂为两个尖锐的嵌形峰。结晶程度低的凹凸棒石在此吸收带不仅 510cm^{-1} 与 485cm^{-1} 处的两个特征峰分裂程度弱,而且峰形钝、更为特别的是缺失 640cm^{-1} 、 570cm^{-1} 处的两个吸收峰,低频数的 350cm^{-1} 吸收峰也不明显。

四、结 论

上面所讨论的红外光谱吸收带的分裂特征、振动吸收波数及吸收强度在各样品中是有较大区别的。结合到样品代表矿物的成因类型及X射线衍射分析和电子显微镜分析资料,得出如下结论:

1. 凹凸棒石的成因类型影响了或在很大程度上控制了该矿物的晶体结晶程度。碳酸盐型含矿岩系中的沉积型凹凸棒石与风化作用形成的凹凸棒石结晶程度都较低,它们在红外光谱特征上表现出 $3700\sim 300\text{cm}^{-1}$,特别是 $1200\sim 800\text{cm}^{-1}$, $650\sim 300\text{cm}^{-1}$ 振动吸收带,而比较纯的沉积型凹凸棒石分裂程度低,吸收强度弱。

区内所有凹凸棒石红外吸收光谱谱图与热液脉型坡缕石相似而有别于美国凹凸堡凹凸棒石,这启示我们考虑区内凹凸棒石的形成有一定的热液蚀变作用。即玄武岩岩流注入水盆时,加热湖水,热湖水再水解水下玄武岩。

2. 凹凸棒石的结晶程度对其红外吸收光谱特征的影响主要表现在:高频波数带结晶程度高的凹凸棒石 ν_{OH} 振动吸收带分裂明显,吸收强度相对较强。而结晶程度低的凹凸棒石 ν_{OH} 吸收峰极弱,且后者的结合水、沸石水及吸附水(内层吸附水)的伸缩振动带在分裂程度上及吸收强度上都不及前者。中频波数带,结晶好的凹凸棒石可分裂出五个极为明显的吸收峰,且 1032cm^{-1} 及 987cm^{-1} 分裂清晰,峰锐吸收强。结晶差的 $\nu_{\text{Mg}(\text{Al})-\text{O}}$ 及 $\nu_{\text{Si}-\text{O}}$ 振动吸收带分裂差,峰形钝,且多呈“小肩”出现。低频波数带,两种结晶程度不同的凹凸棒石差异较大,结晶差者缺失 $575\sim 640\text{cm}^{-1}$ 处的两个吸收峰,且其它峰也变钝或分裂程度降低。

3. 化学成分对于凹凸棒石红外吸收光谱有一定的影响。由化学分析资料表明,碳酸盐含矿岩层中产出的凹凸棒石中除了 Al^{3+} 替代 Mg^{2+} 的程度减小外,尚有一定的 Ca^{2+} 对 Mg^{2+} 的类质同像置换,进而导致了凹凸棒石晶体结构中“闪石双链”内八面体占位机制和八面体形态的变化,表现在 ν_{OH} 振动吸收带的分裂、振动吸收频数增加,而 3610cm^{-1} 吸收峰显著减弱。这与角闪石族内含Ca(Ca质系列)角闪石矿物红外吸收光谱 ν_{OH} 频率比其它系列,尤其比碱性闪石系列高的特征是一致的。

矿物成分中 Al_2O_3 含量较低的凹凸棒石(409-5、409-8)出现近 3700cm^{-1} 吸收峰,反映了它们晶体边缘有较多 $\text{Si}-\text{OH}$ 的存在。

致谢 样品的红外光谱分析由我院张国君、易发成、张宝述三同志完成,在此表示感谢。

主要参考文献

- 贺玉珉和王名瑟等, 1988, 用热刺激电流技术分析凹凸棒石粘土的吸附机理, 地质实验室。
Vander Mard, H.W. and Beutelspacher H., 1976, Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixture, Elsevier Scientific Publishing Company, New York.
Serna C. et al., 1977, hydroxyl groups and water in palygorskite, *Am. Miner.*, 62, 784~792.
George, E. et al., 1979, structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation, *Am. Miner.*, 64, 215~223.

RESEARCH ON INFRARED ABSORPTION SPECTRAL FEATURES OF ATTAPULGITE MINERALS IN JIANGSU-ANHUI

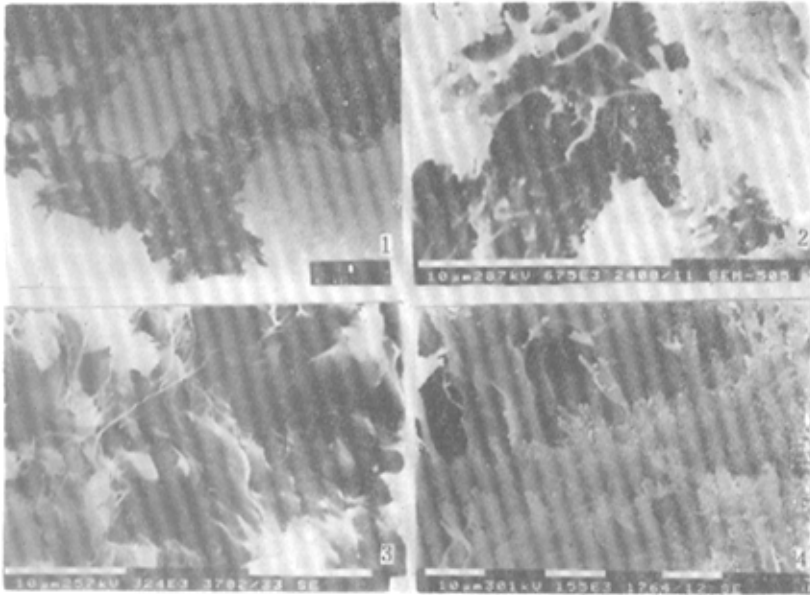
Zeng Zili Tian Xu

(*Sichuan Building Materials Institute, Miangyang, 621022*)

Key words: Attapulgitic; Infrared absorption; Genetic type; Jiangsu-Anhui area

Abstract

There are three genetic types of attapulgitic clay minerals in Jiangsu-Anhui area i.e. sedimentary, weathering and altered volcano-clastic types. The minerogenetic materials come from altered basalts in shallow lakes and weathered basalts on the earth surface. In general, these genetic types of attapulgitic differ greatly in their crystallinity. The attapulgitic formed from weathering or sedimentary processes are associated with carbonatite, their crystallinity is relatively bad. The sedimentary attapulgitic in some cases are associated with silicolites, their crystallinity is better. The infrared absorption spectroscopic stripes of the former split in lower degree, the peak of their ID is not sharp, and peak-shape is lead, But the infrared absorption spectroscopic stripes of the latter split in higher degree, and absorption peaks of their ID are sharp relatively. So it is possible that genetic type of attapulgitic can be distinguished by studying their infrared absorption spectroscopy characteristics.



照片说明见正文。