

济南海泡石的矿物学研究及成因

杜心君

(山东省地质矿产局实验室)

一、前言

海泡石 (Sepiolite) 是一种罕见而有用的层状镁质硅酸盐矿物, 它是热液作用或风化作用的产物, 这种矿物国内过去很少发现和报导。近年来在湖南、江西等地的二叠系地层中发现具工业价值的海相沉积海泡石粘土矿床。由于它具有耐热、耐盐浸及高粘度等特性, 是优质钻探泥浆原料, 在地热、石油和深海钻探中尤为宝贵, 在工业上十分有用。

据报导¹⁾, 海泡石发现于1750年, 但直到1937年才确定它是一种独立矿物。1955年提出海泡石的结构模型。1957年 Brauner和Preisinger在前人工作的基础上对海泡石的结构进行了较为系统的研究, 其结论是: 海泡石由滑石型的链组成, 每条链与4个相同的链相连接, 围成平行于链方向的断面为矩形的孔道, 每条链的尖顶相对的三对辉石链组成三八面体层, 孔道中充以沸石水, 孔道两侧各有两个水分子配位于三八面体层阳离子的八面体角顶, 为结合水 (见图1); 链的方向为c轴, 垂直于滑石层为a轴, 空间群为 $P2_1/n \ 2/c \ 2/n$, 属斜方

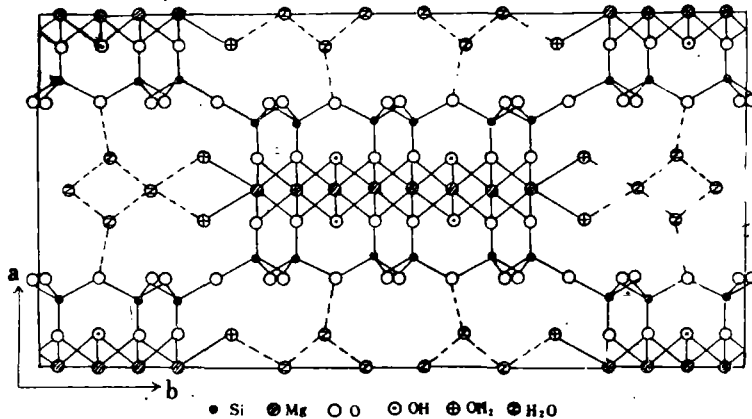


图1 海泡石的晶体构造 (根据Brauner和Preisinger, 1956)

晶系。B. B. Zayagin建议, 为了同其它粘土矿物的结晶方位取向一致, 将a轴与c轴对换, 使a轴平行于链的方向, c轴平行于层的方向, 于是空间群为 $Pnan$, $a = 5.28$, $b = 26.8$, $c = 13.4 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ 。按照Brauner和Preisinger的研究, 海泡石的理想结构式应为 $(Mg_8) [Si_{12}] O_{30} (OH)_4 (OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ 。其中水以三种状态存在, 一种是 (OH) , 另一种是进入空洞的水分子 H_2O , 剩下的是结合水, 以 OH_2 表示⁽¹⁾。

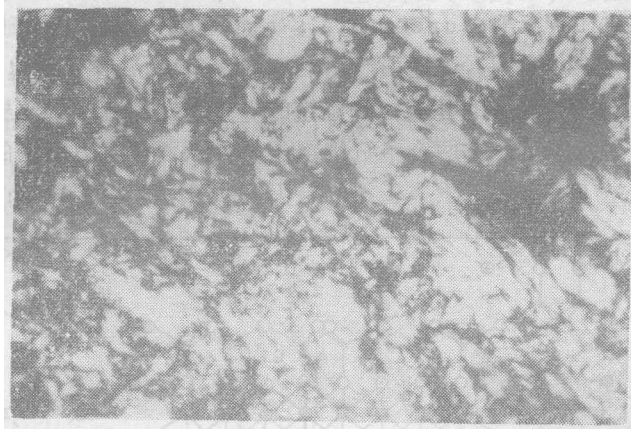
1) 曹正民, 1980, 某热液蚀变带中的海泡石。未刊稿。

我省目前还未发现有工业价值的海泡石矿床,但于70年代初山东省地质局第五地质队在济南东郊大辛庄发现了结晶良好的海泡石矿脉(或矿层)。本文是对济南海泡石晶体进行的化学成分、物理性质以及成因等方面的研究总结。希望有助于我省海泡石粘土矿床的寻找和利用。

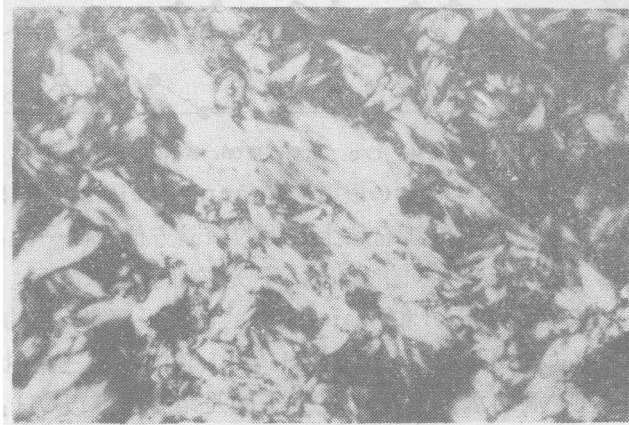
一、海泡石的物理性质及光学特征

海泡石呈纤维状单晶,集合体呈束状,手标本中呈块状;白色、具丝绢及土状光泽,肉眼观察像石棉矿,用锤击之似软木,韧性强,以舌舐有很强的吸着感,吸水性特强,粉末浸泡在水中呈泥浆状。矿物比重用扭力天平法测出为2.03,显微硬度为 $27.09\text{kg}/\text{mm}^2$,摩氏硬度为2.1(矿物集合体硬度)。

偏光显微镜下矿物无色透明,呈纤维状集合体,一束束的海泡石有的杂乱分布(见照片1),有的略呈方向性分布(见照片2);负突起,跟踪消光,干涉色一级灰;用油浸统计法测出 $N_g = 1.5253$, $N_p = 1.5170$,重折射率0.0083,延长方向与慢光平行, $(-)2V = 52^\circ$ 。共生矿物只有自形晶白云石。

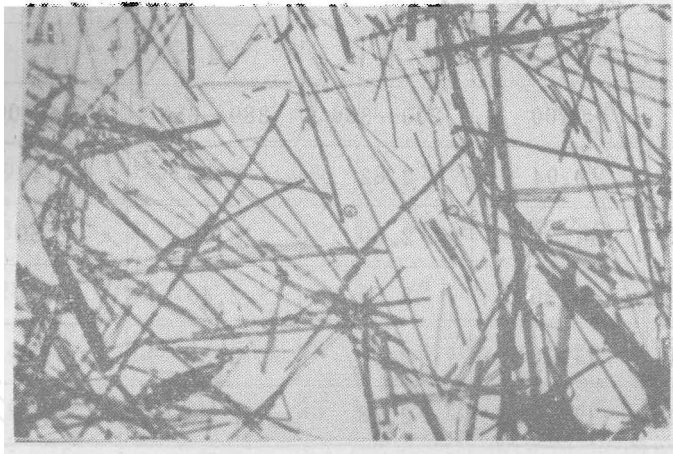


照片1 杂乱分布的海泡石纤维束状集合体,正交偏光,放大倍数: $100\times$



照片2 具方向性分布的海泡石纤维束状集合体,正交偏光,放大倍数: $100\times$

海泡石的透射电镜象见照片3,可以看出晶体轮廓清晰,呈纤维状晶体,纤维终端平整,照片中最长纤维约 $10\mu\text{m}$,纤维直径约 $0.3\text{--}0.03\mu\text{m}$,显示晶体非常细小。



照片3 海泡石透射电镜照片,放大倍数 $6000\times$
(山东化工研究所电镜组照)

二、海泡石的热分析及热重分析

对经过提纯并自然风干的样品进行了差热和热重分析,从而获得了完整的差热曲线和失重曲线,这对了解矿物的结构和成分大有帮助。

海泡石的差热曲线上有三个明显的吸热谷: 130°C 吸热谷大而尖锐,对称性好; 380°C 和 820°C 吸热谷小而尖锐,对称性较差;另外在 550°C 左右也显示出一个大而平缓的吸热谷,它代表一个缓慢而微弱的吸热效应, 830°C 有一个明显的放热效应,放热峰虽小,但尖锐陡峻。显然, 130°C 的吸热效应是由于湿存水、沸石水及部分边缘吸着水的放出所引起,而 380°C — 550°C 以后的吸热效应为结合水放出引起, 820°C 的吸热效应为结构水(OH)的最后排出所引起, 830°C 放热峰是由于新相顽火辉石的生成所致。海泡石的差热曲线如图2所示。

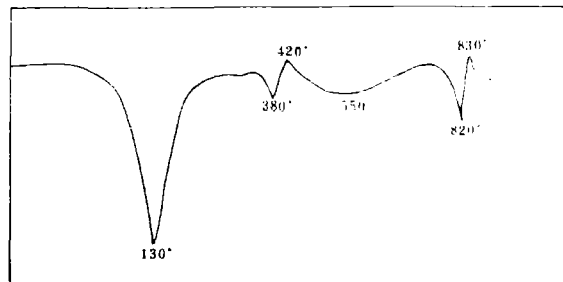


图2 济南海泡石的差热曲线(温度为摄氏度,分析者:山东省地质矿产局实验室赵云杰)

海泡石的热失重数据及失重曲线列于表1和图3。由图看出曲线表现为阶梯状失重,这是由海泡石失水特性所引起,而且与差热曲线的吸热效应基本吻合,两者都反映了矿物中水的

表1 海泡石的失重数据

海 泡 石 失 重 百 分 数 wt%						
阶 段		I	II	III	IV	总失重量
温度范围(°C)		<200	200—380	380--680	680—900	
资 料 来 源	本 文	9.04	2.82	2.80	3.40	18.05
	曹 正 民	11.20	2.50	2.10	2.30	18.10
	Hayashi·H	8.30	3.50	2.40	3.00	17.20
	NaGata·H	11.10	2.90	2.90	3.80	20.28
	理 论 值	11.10	2.78	2.78	2.78	19.04

注：据曹正民表补充

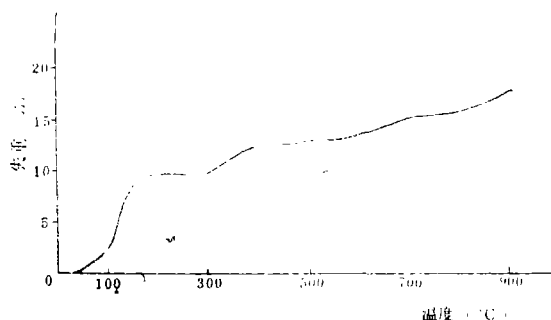


图3 济南海泡石的失重曲线

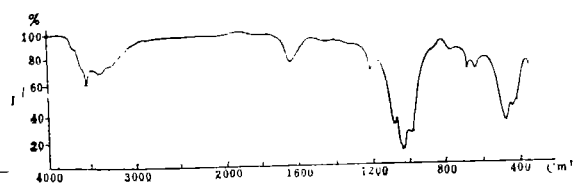


图4 济南海泡石红外吸收图谱

(分析者：中国科学院地质研究所 李幼琴)

脱失特点。失水总量为18.05%，和化学分析水总量18.52%基本相符。

三、海泡石的X光衍射分析

用上述样品测试的X光衍射数据见表2；与美国犹他州A. S. T. M. 卡片数据对比的结果表明，济南海泡石与世界各地产出的海泡石具有相似的衍射数据（ $d(110) = 12.10$ 是海泡石的特征衍射谱线）。

四、海泡石的红外吸收光谱分析

用提纯自然风干的海泡石样品摄取的红外吸收图谱见图4，其研究范围为400—4000 cm^{-1} ，所获得图谱吸收带与国内外有关海泡石的资料非常吻合（见表3）。

表2 济南海泡石X-射线数据

参考资料 衍射数据		A·S·T·M. 卡片号: 13—595		参考资料 衍射数据		A·S·T·M. 卡片号: 13—595	
d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
12.10	100	12.1	100	2.61	40	2.617	30
7.50	30	7.47	10	2.56	45	2.560	55
6.71	25	6.73	6	2.45	20	2.449	25
5.00	15	5.01	8	2.40	20	2.406	16
4.48	40	4.50	25	2.26	40	2.263	30
4.31	45	4.31	40	2.12	10	2.125	8
3.97	10	4.02	8	2.06	25	2.069	20
3.75	45	3.75	30	2.03	25	2.033	4
3.53	13	3.53	12	1.92	5	1.921	2
3.45	10			1.88	10	1.881	8
3.36	60	3.37	30	1.81	5	1.818	2
3.21	45	3.20	35	1.76	5	1.760	6
3.06	15	3.05	12	1.70	15	1.700	10
2.92	5	2.932	4	1.64	5	1.637	4
2.83	10	2.825	8	1.60	25	1.592	10
2.69	40	2.691	20	1.55	15	1.550	16
				1.52	13	1.518	16
				1.50	13	1.502	8
				1.47	5	1.468	4

测试条件: Cu K α , 电压40kV, 电流30mA, 滤波Ni.

分析者: 山东省地质矿产局实验室 庞运铭

表3 海泡石的红外光谱

	济南海泡石	德国莫因克海泡石*	湖南某地海泡石*	安徽全椒海泡石**
波 数 (cm^{-1})	3680	3690	3680	3677
	3620		3625	3600
	3560	3570	3560	3560
	3440	3440	3420	3400
	1660	1660	1658	1660
	1630	1635	1626	1635
	1210	1210	1200	1200
	1075	1072	1070	1064
	1025	1025	1015	1020
	985	985	985	972
	780	782	780	
	690		685	683
	647	640	651	640
	475	475	475	464
	445	443		432

*曹正民, 1980, 某热液蚀变带中的海泡石。未刊稿。

**引自方磐等, 1980, 安徽全椒海泡石的矿物学研究。未刊稿。

表4 济南海泡石的光谱分析结果

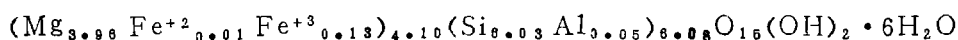
元 素	Be	Mn	Ga	Cr	Ni	Ti	Cu	Ag
含 量(%)	<0.001	0.08	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.005	0.0002
元 素	Zn	Fe	Al	Ca	Mg	Si	Na	K
含 量(%)	0.01	1	0.2	0.5	>>1	>>1	0.002	1

表5 海泡石化学成分及计算结果

氧化物	含量 (%)	扣除CaO和CO ₂ 后的百分含量	阳离子原子数	氧离子原子数	含氧为23计算的阳离子原子比	理论值
SiO ₂	53.67	54.50	0.9083	1.8166	6.03	55.62
CaO	0.51					
MgO	23.66	24.05	0.5967	0.5967	3.96	24.91
Al ₂ O ₃	0.42	0.427	0.0084	0.0126	0.05	
Fe ₂ O ₃	1.68	1.682	0.021	0.0315	0.13	
TiO ₂	0.012					
K ₂ O	0.04	0.041				
Na ₂ O	0.09	0.091				
FeO	0.12	0.122	0.0017	0.0017	0.01	
MnO	0.08	0.081				
Cr ₂ O ₃	0.02					
NiO	0.01					
CO ₂	0.76					
H ₂ O ⁺	17.73	18.02	2.0022	1.0011	13.31	19.46
H ₂ O ⁻	0.82	0.833				
总计	99.622	99.847		3.4602		99.99

$$3.4602 \div 23 = 0.1504$$

结晶化学式应为:



五、海泡石的化学成分

表4和表5中列出了济南海泡石的光谱半定量分析和化学全分析结果,并且根据M. Fleischer的方法计算出化学式,计算结果亦见表5。

六、海泡石的成因

海泡石的成因可分为内生、外生两大类，但以外生成因较多，而且有工业价值的海泡石矿床主要由沉积形成。可进一步划分为以下几类：

1. 低温热液海泡石：如安徽全椒海泡石便是。据方磐研究，矿体呈脉状产于正长闪长岩的外接触带的大理岩中，共生矿物有方解石、金云母等。又如湖南某地与热液黄铁矿共生的海泡石，据曹正民研究，海泡石产于黄铁矿脉围岩的晶洞中，洞壁为白云岩，海泡石形成于成矿作用晚期。由于成矿后期富含硅质的同源热液进入白云岩空穴中，对白云岩及早期生成的矿物进行溶蚀，经过长期作用热液中的镁、钙浓度增加，当处于低温（约80—70℃）、碱性（pH值为8）环境中海泡石便沉淀出来。共生矿物有萤石、白云石、石英等。

2. 各种含镁矿物和含硅矿物（如金云母、蛭石、蒙脱石、蛇纹石、各种矽卡岩矿物和白云石等）的低温热液蚀变产物海泡石。

3. 海相沉积海泡石：如湖南和江西的海泡石粘土矿便属于此类。湖南浏阳的海泡石产于下二叠统栖霞组地层中，海泡石含在粘土岩和泥灰岩中，呈灰及灰黑色，页片状、块状构造，比重轻。共生矿物有方解石、石英、滑石、蒙脱石及少量高岭石、伊利石等。其形成过程是，在碱性海水中镁质与硅质沉淀成岩，后经风化改造而成¹⁾。

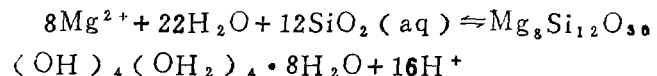
4. 湖相沉积海泡石。其成矿条件为高盐度、碱性环境，共生矿物有盐类矿物、碳酸盐及其它粘土矿物等。

5. 在深海中沉积的火山凝灰物质与海水或地下水作用生成的海泡石。

6. 蛇纹岩的风化壳中由表生冷水蚀变作用生成的海泡石。

关于海泡石的生成条件，Siffort和Wey（1962）通过实验指出：较高的pH值、富钙、低温和还原条件对海泡石形成有利。Wollast等（1968）

认为海泡石的沉淀取决于pH值、 α_{Mg} 和 $\alpha_{SiO_2}(aq)$ ，在溶液中形成海泡石的反应为：



当pH增大时反应向右面进行。

济南海泡石产于济南东郊大辛庄矽卡岩铁矿区，钻孔中海泡石矿厚度为40cm，见于孔深192m部位，矿层夹在大理岩中（见图5）。大理岩由晶质方解石组成，局部见蛇纹石化、滑石化和绿泥石化。大理岩的产状与接触带大致平行，倾角15—20°。根据以上地质特征分析海泡石成因有两种可能性：一种可能为热液作用形成，海泡石呈小于40cm宽的矿脉穿在蚀变大理岩中，形成于绿泥石化、蛇纹石化之后，属于低温热液矿脉，和安徽全椒的海泡石成因相同。第

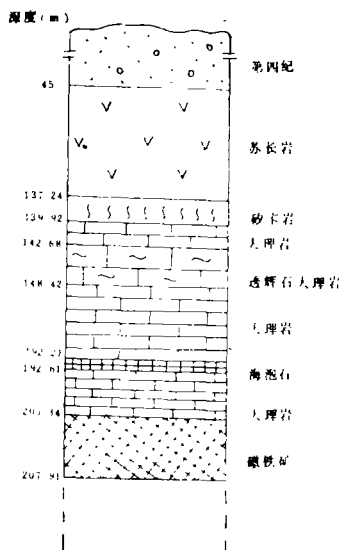


图5 济南大辛庄铁矿区ZK159孔钻
孔柱状示意图(表示海泡石的产状)

1)唐桂秋,1983,谈谈海相沉积型海泡石粘土矿。地质报603号。

二种可能是：鉴于海泡石的矿层厚、稳定、矿物组合简单等特点，推测其成因是，夹在大理岩中的镁质砂卡岩夹层，在后期热液及矿物间隙水的作用下，在碱性、低温环境中经蚀变作用形成。笔者更倾向于热液蚀变形成。由于单孔所见，野外产状难以确定，因此关于成因的看法难免有误，仅提供商讨。

文中钻孔资料由山东省地质矿产局第五地质队李开森提供，矿物化学式由成都地质学院张如柏帮助计算，单连芳、郑若惠协助测试硬度和比重，在此一并致谢。

参 考 文 献

- 〔1〕须藤俊男，1974，粘土矿物学（中译本，严寿鹤等译，地质出版社）。
- 〔2〕南京大学地质学系岩矿教研室，1978，结晶学和矿物学。地质出版社。
- 〔3〕Floischer, P., 1972, Sepiolite associated with Miocene diatomite, Santa Cruz Basin, California. *Amer. Mineral.*, 57, pp.903—931.
- 〔4〕方磐等，1983，安徽全椒坡缕石研究。《矿物学报》，第3卷，第1期。
- 〔5〕刘德镒，1986，陕西宁强海泡石及其成因的初步研究。《矿物学报》，第6卷，第3期，第273—277页。

MINERALOGICAL STUDY OF SEPIOLITE FROM
JINAN AND ITS ORIGIN

Du Xinjun

(The Laboratories, Shandong Bureau
of Geology and Mineral Resources)

Abstract

The sepiolite studied occurs in the altered marble in a skarn-type iron mine near Jinan. The mineral is white in colour with a silky and earthy luster and occurs as fibrous aggregate in general. The microhardness (HV) of the mineral is 27.09 kg/mm^2 (Mohs' hardness = 2.1); its specific gravity = 2.03, $N_g = 1.5253$, $N_p = 1.5170$, $(-)\alpha = 52^\circ$. The sepiolite is usually associated with dolomite.

The chemical composition of the sepiolite is given as follows: $\text{SiO}_2 = 53.67\%$, $\text{MgO} = 23.66\%$, $\text{H}_2\text{O} = 18.55\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.68\%$, $\text{CaO} = 0.51\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.42\%$, etc. with a total of 99.62%. The X-ray powder diffraction data of the sepiolite are in good agreement with the A.S.T.M. data. In the paper are also presented its DTA and infrared absorption spectrum data.

It is suggested that the sepiolite is a hydrothermal alteration product in terms of its origin.