

苏南地区膨润土物理化学和矿物学特性研究*

干方群¹ 杭小帅² 刘云^{3†} 马毅杰³

(1 江苏开放大学(江苏城市职业学院)环境与生态学院, 南京 210017)

(2 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042)

(3 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要 膨润土的经济价值和应用价值源于其主矿物蒙脱石的含量及其独特的矿物学特性。通过对苏南地区 8 个主要矿区膨润土样品的 pH、矿物组成、化学组成、颗粒分布、阳离子交换量及阳离子组成等性质进行分析, 进而探讨该地区膨润土的主要矿物学特性。结果发现, 8 种苏南天然膨润土总体偏碱性, pH 平均约为 8.83。矿物组成均以蒙脱石为主, 含有一定量的伴生矿物, 且伴生矿物的种类和含量因样品而异。8 种苏南膨润土样品的 X 射线衍射分析结果表明其均属于钙基膨润土, 化学组成及阳离子组成等因矿床类型不同存在一定的差异, 阳离子交换量与交换性阳离子量密切相关, 阳离子交换量总体偏低。8 种膨润土样品中蒙脱石含量和 <50 μm 粒级存在显著正相关性 ($p < 0.05$)。通过对苏南地区天然膨润土样品物理化学和矿物学特性的分析, 合理运用其特性, 已成为开拓膨润土应用领域的关键。

关键词 化学组成; 矿物特征; 颗粒分布; 膨润土; 苏南

中图分类号 P583 **文献标识码** A

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的细粒黏土, 有“具千种用途的黏土岩”之称, 广泛应用于工业和农业领域。近年来, 膨润土已成为材料学、农业科学和环境科学竞相研究的热点, 国内外研究人员在环境保护和土壤改良等方面相继开展了诸多应用研究, 并取得显著进展。我国是世界膨润土资源较为丰富的国家之一, 膨润土资源量达 77 亿 t^[1-2]。膨润土矿在江苏省的分布较广、品种较多, 主要分布在南京江宁、句容、溧水、丹徒、溧阳等地^[3]。其中, 仅句容甲山矿床就探明储量 1.4 亿 t 以上, 且部分已开发利用。通常膨润土矿品种有钙基、钠基、钙钠基、钙镁基和氢基等 5 种, 其中, 以钙基膨润土为主。就目前开发利用情况而言, 苏南地区膨润土的开发和利用较我国相关地区尚有差距, 主要处于原矿开采、低级产品加工阶段, 且开采规模较小, 属于粗放型开采。苏南地区膨润土现有的相关产品附加值低, 经济潜力远未释放出来, 亟待充分发挥该地区矿产资源优势, 提高区域非金属矿产资源利用的效率^[4]。研究表明, 膨润土的经济价值和应用价值源于其主要矿物成分蒙脱石的含量和独特的矿物学特性。因此, 本文着重研究苏南地区具有代表性的膨润土的矿物组成、化学组成、颗粒分布、阳离子交换量及阳离子组成等物理化学性质和矿物特性, 以期为推动苏南地区膨润土的开发和合理利用提供科学依据和途径。

1 材料与方

*江苏开放大学‘十三五’规划课题(17SSW-Z-Z-020)、江苏省环境工程重点实验室开放课题(KF2015001)资助 Supported by the 13th Plan of Five-year National Development of Jiangsu Open University (No. 17SSW-Z-Z-020) and the Key Laboratory of Environmental Engineering of Jiangsu Province in China (No. KF2015001)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: yliu@issas.ac.cn

作者简介: 干方群(1984—), 女, 安徽巢湖人, 博士, 主要从事环境矿物材料研制与应用研究。E-mail: qunfanggan@163.com

收稿日期: 2017-11-24; 收到修改稿日期: 2018-02-24; 优先数字出版日期(www.cnki.net):

1.1 样品采集区域

本研究选择了苏南地区 8 个具有代表性的主要矿区膨润土样品, 分别为句容郭庄甲山红灰(JS01)、甲山红(JS02)、甲山白(JS03)、甲山(JS04)、江宁淳化白(CH01)、淳化红(CH02)、江宁上峰(SF)和溧阳平桥(LY01)等矿区。

1.2 样品分析方法

本研究测试膨润土样品的吸蓝量、阳离子交换量(CEC)和阳离子组成均采用文献[5]中的方法测定。pH 和化学组成应用参考文献[6]中的方法。X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)应用 XRD 仪(D/max-rB 型, 理学, 日本), Cu 靶、40 kv、80 mA, 扫描速度为 $4(^{\circ}) \text{min}^{-1}$, 各矿物含量采用内标法掺入标准物质进行定量表征。颗粒分析采用激光粒度仪(Beckman LS230, 美国)测定。

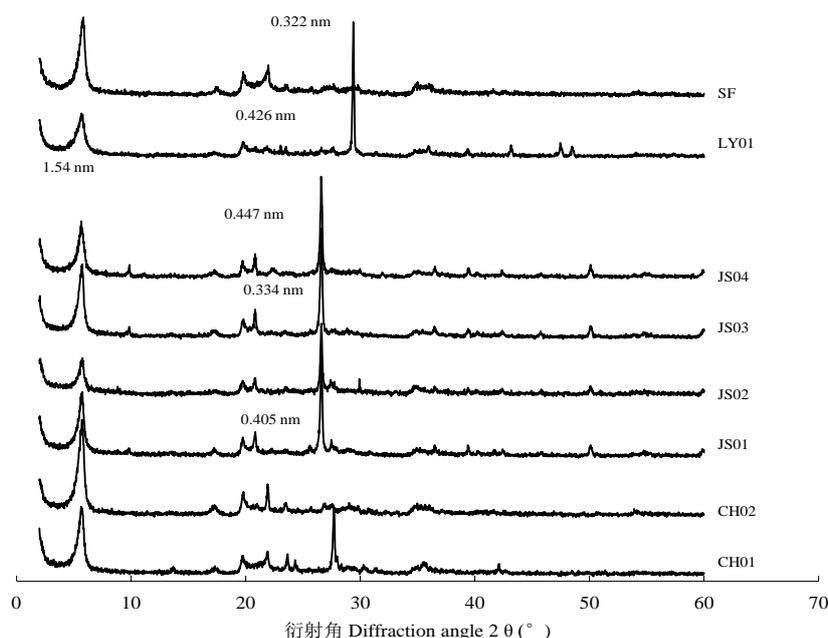
1.3 数据处理

试验数据汇总后用 Excel 2013 软件进行整理统计, 采用 R 软件包进行相关性和回归分析。

2 结果

2.1 苏南地区膨润土矿物组成

X 射线衍射图谱结果如图 1 所示, 苏南地区膨润土均显示(001)带衍射, 层间距为 0.49 nm。蒙脱石的特征谱线明显, 表明天然膨润土以蒙脱石为主。蒙脱石的晶层厚度为 0.96 nm^[7], 供试天然膨润土的(001)晶面间距(d_{001})在 1.54 nm 左右。有关研究资料^[8-9]表明, 含有二价层间阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})的蒙脱石特征峰为 1.40~1.55 nm, 钠基的特征峰为 1.25 nm, 8 个膨润土样品特征峰均显示为钙基膨润土, 定量矿物组成见表 1。供试膨润土中 SF 和 CH02 样品中含有较多蒙脱石, 伴生有较少的方英石和长石; LY01 样品中除了含有较多蒙脱石外, 还含有一定量的方解石; JS01、JS02、JS03 和 JS04 中的蒙脱石含量均比较相近, 并且均含有一定量的石英; 除 JS02 伴生一定的水云母外, 其他三种甲山膨润土伴生有一定量的片沸石; CH01 样品中蒙脱石含量虽然比较高, 但是与 CH02 相比较, 除了有少量方英石外, 还含有一定量的长石。



注: CH01: 淳化白; CH02: 淳化红; JS01: 甲山红灰; JS02: 甲山红; JS03: 甲山白; JS04: 甲山; LY01: 溧阳平桥; SF: 江宁上峰。下同 Note: CH01: Chunhua white; CH02: Chunhua red; JS01: Jiashan red gray; JS02: Jiashan red; JS03: Jiashan white; JS04: Jiashan; LY01: Liyang pingqiao; SF: Jiangning shangfeng. The same below

图 1 苏南地区膨润土的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of natural bentonites in South Jiangsu

表 1 苏南地区膨润土的矿物组成

Table 1 Mineral composition of the natural bentonites in South Jiangsu (%)

样品 Sample	蒙脱石 Montmorillonite	水云母 Hydromica	片沸石 Zeolites	方英石 Christobalite	石英 Quartz	长石 Feldspar	方解石 Calcite
CH01	88	—	—	1	—	10	1
CH02	97	—	—	2	—	1	—
JS01	80	—	8	—	10	2	—
JS02	85	7	—	—	7	1	—
JS03	79	—	9	—	11	1	—
JS04	77	—	14	—	9	—	—
LY01	78	—	—	—	—	1	21
SF	96	—	—	2	—	1	1

注: 表中“—”表示未检测出 Note: Symbol — indicates that it was not detected

2.2 苏南地区膨润土化学组成

膨润土的主要矿物成分是蒙脱石, 其化学组成取决于蒙脱石的成因类型、产地、成矿环境等。因此, 世界各地蒙脱石的化学组成均会有所变化。我国的蒙脱石统计分析结果表明, 与世界各地的平均结果相比, 二氧化硅 (SiO_2) 和氧化铝 (Al_2O_3) 的平均值偏低, 而三氧化二铁 (Fe_2O_3) 和氧化镁 (MgO) 的含量偏高^[8]。由表 2 膨润土样品化学组成分析结果可见, SiO_2 含量变幅为 $439\sim 702\text{ g kg}^{-1}$, 符合蒙脱石主要成分特点; Al_2O_3 次之, 为 $121\sim 175\text{ g kg}^{-1}$, 平均值为 139 g kg^{-1} 。结合上述 XRD 结果可以看出, 所研究的膨润土除主要含有蒙脱石外, 尚伴生有其他矿物杂质 (石英、方英石和长石等), 致使含有少量的铈 (Ti)、锰 (Mn) 和磷 (P) 等。该结果与侯梅芳等^[9]研究全国主要地区膨润土和句容甲山膨润土的结果相一致。

表 2 苏南地区膨润土的化学组成

Table 2 Chemical composition of the bentonites in South Jiangsu (g kg^{-1})

样品 Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO_2	P_2O_5	TiO_2
CH01	576	158	15.5	33.0	24.6	7.20	14.7	0.00	0.60	2.50
CH02	552	162	21.6	22.9	31.3	19.4	13.0	0.30	0.60	2.70
JS01	651	128	19.7	21.4	20.3	12.7	12.3	1.60	0.60	2.60
JS02	602	151	49.0	13.0	20.5	31.0	11.7	0.60	1.20	5.60
JS03	660	122	14.6	14.2	21.3	12.4	10.3	0.40	0.50	2.30
JS04	647	124	17.4	21.9	17.6	16.2	9.60	0.80	0.70	2.80
LY01	439	121	16.4	131	22.2	11.0	7.60	0.60	0.10	0.90
SF	558	147	24.0	21.3	21.3	11.6	7.20	0.30	0.70	2.40

膨润土的化学组成与其矿床类型密切相关。根据有关地质调查资料, 苏南地区膨润土在成因上与火山岩特别是富含火山灰的凝灰岩有密切的关系, 是上述岩石在碱性介质条件下蚀变而成。在成因类型上, 溧阳平桥、江宁淳化、上峰为热液蚀变类型; 句容郭庄甲山为热液蚀变—风化类型^[10]。表 2 结果表明, 句容郭庄甲山 4 个样品中, SiO_2 的含量变幅为 $602\sim 660\text{ g kg}^{-1}$, 平均值为 640 g kg^{-1} ; 而其他 4 个矿点样品的变幅为 $439\sim 576\text{ g kg}^{-1}$, 平均值为 531 g kg^{-1} , 明显低于前者, 即热液蚀变—风化类型的句容郭庄膨润土 SiO_2 的含量高于其他热液蚀变的样

品,可见矿床类型明显影响膨润土主要化学组成 SiO_2 的含量。 Al_2O_3 同样是膨润土的主要化学组成成分,表 2 中 Al_2O_3 平均值含量为 139 g kg^{-1} ,热液蚀变—风化类型的句容郭庄膨润土 Al_2O_3 的平均值为 131.2 g kg^{-1} ,其他热液蚀变的样品为 147 g kg^{-1} ,后者高于前者。由此可见,膨润土在其成矿过程中,不同类型的矿床在物质来源和成矿因素作用下脱玻淋溶程度等方面存在差异,脱玻水解作用的实质是火山玻璃中硅的逐渐析出,各种元素释放和重组的过程^[11]。

2.3 膨润土的蒙脱石含量和颗粒分布及其相关性

如上所述,膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的黏土岩。蒙脱石是一种铝硅酸盐矿物,具有层间阳离子交换的能力。膨润土分散于水溶液中,具有吸附亚甲基蓝的能力,其吸附的量被称为吸蓝量,膨润土中蒙脱石含量越高吸附的量越多^[7]。根据膨润土国家标准 GB/T 20973-2007^[12]中确定 100 g 膨润土在水中饱和吸附无水亚甲基蓝的克数为吸蓝量,应用其来确定膨润土中蒙脱石的含量,已经得到了比较广泛的应用。膨润土的蒙脱石含量是评价膨润土质量的最重要指标。刘承帅等^[13]研究了我国主要产地 21 个膨润土样品中蒙脱石含量,得出江苏淳化和浙江缙云两个样品中蒙脱石含量相对最高。由表 3 得出本研究采集的苏南地区膨润土样品蒙脱石含量均在 50% 以上,品质尚好;淳化和江宁上峰样品相对最佳。国家《固体矿产勘查工作规范》^[13]规定蒙脱石的边界品位 $\geq 40\%$,工业品位 $\geq 50\%$ 才具有工业价值。因此,苏南地区膨润土具有较好的开发潜力和利用前景。

表 3 膨润土吸蓝量与蒙脱石含量
Table 3 Adsorption capacity of the bentonites in South Jiangsu for methylene blue and content of montmorillonite

样品 Sample	吸蓝量 Adsorption capacity for methylene blue (g kg^{-1})	蒙脱石含量 Montmorillonite content (%)
CH01	294	61.3
CH02	455	94.9
JS01	286	59.6
JS02	297	62.0
JS03	316	65.9
JS04	277	57.8
LY01	279	58.2
SF	339	70.6

膨润土颗粒组成是膨润土的物质基础,颗粒大小影响其吸水性、可塑性及工艺物理性能。表 4 列出本文所研究膨润土样品的颗粒分布数据。结果表明,所研究膨润土样品中 $<2 \mu\text{m}$ 黏粒含量 $107\sim 178 \text{ g kg}^{-1}$,其中,江宁上峰 SF (178 g kg^{-1}) 和甲山红 JS02 (175 g kg^{-1}) 相对最高,次之为淳化红 CH02 (163 g kg^{-1}); $2\sim 50 \mu\text{m}$ 为 $563\sim 836 \text{ g kg}^{-1}$,均高达 500 g kg^{-1} 以上,其中,淳化红 CH02 样品相对最高 (836 g kg^{-1}),淳化白 CH01 (769 g kg^{-1}) 和江宁上峰 SF (722 g kg^{-1}) 次之。总体上, $<50 \mu\text{m}$ 颗粒组成范围在 $678\sim 999 \text{ g kg}^{-1}$ 之间。

表 4 苏南地区膨润土的粒级组成分布

Table 4 Particle size composition and distribution of the bentonites in South Jiangsu (g kg^{-1})

样品 Sample	粒级大小 Particle size						
	$<2 \mu\text{m}$	$2\sim 50 \mu\text{m}$	$50\sim 100 \mu\text{m}$	$100\sim 250 \mu\text{m}$	$250\sim 500 \mu\text{m}$	$500\sim 1\ 000 \mu\text{m}$	$1\ 000\sim 2\ 000 \mu\text{m}$
CH01	142	769	26	28	24	11	0
CH02	163	836	1	0	0	0	0

JS01	107	597	110	98	41	43	4
JS02	175	563	68	98	59	37	0
JS03	107	575	98	84	61	74	1
JS04	122	556	108	109	43	62	1
LY01	118	627	126	101	25	4	0
SF	178	722	52	44	4	0	0
平均值 Average	139	656	74	70	32	29	1

蒙脱石含量与颗粒组成的相关性分析见表 5。蒙脱石含量与 2~50 μm 粒级具有显著正相关关系 ($p < 0.05$)，蒙脱石含量分别与 50~100 μm 、100~250 μm 粒级呈现显著负相关性 ($p < 0.05$)，而与其他粒级的相关性均未达到显著水平，说明膨润土中蒙脱石大部分存在于 2~50 μm 的粒级中，与刘承帅等^[14]得出的结论近同。

表 5 膨润土颗粒组成与蒙脱石含量的相关性

Table 5 Correlation between particle size composition of the bentonite and montmorillonite content

粒径 Particle size (μm)	线性关系 Linear relationship	相关系数 Correlation coefficient	p
<2	$M=1.978N+387.9$	0.0982	0.233
2~50	$M=0.859N+99.92$	0.4719	0.036
50~100	$M=-2.079N+816.1$	0.4880	0.032
100~250	$M=-2.414N+832.4$	0.5742	0.018
250~500	$M=-3.278N+767.7$	0.2700	0.107
500~1 000	$M=-1.822N+715.6$	0.0509	0.285
1 000~2 000	$M=-28.30N+681.9$	-0.0637	0.475

注: N 表示不同粒级的矿物含量, g kg^{-1} ; M 表示蒙脱石的含量, g kg^{-1} Note: N stands for particle size composition (g kg^{-1}) and M for montmorillonite content (g kg^{-1})

2.4 膨润土 pH、CEC 和阳离子组成及属性

膨润土的酸碱性 (pH) 是其物理化学性质的综合反映, 对于膨润土性质具有深刻影响, 是评价其质量的主要指标之一。表 6 所示供试样品 pH 的变动区间为 8.03~9.58, 平均值为 8.83, 总体呈偏碱性特点, 反映了膨润土在成矿过程中需要偏碱性水环境条件^[15]。苏南镇江地区和南京市郊, 地处丘陵山区, 除正常沉积岩外, 广泛出露侏罗一白垩纪火山沉积岩系。在火山岩中还常伴有小型超浅成岩体的侵入 (如花岗斑岩), 膨润土在成因上即与上述岩石特别是富含火山灰的凝灰岩有密切的亲缘关系, 通常是上述岩石在碱性介质条件下蚀变而成^[16]。

阳离子交换量 (CEC) 是评价膨润土质量的一项重要指标, 它的高低显示其离子交换吸附性能。黏土矿物的晶体结构不同, 阳离子量也有很大差别。蒙脱石矿物结构内广泛发生类质同相置换, 因此阳离子交换量较大。阳离子交换性能是膨润土的重要工艺特性, 利用这一特性, 可进行膨润土的改型, 如由钙基膨润土改型为钠基膨润土, 制取活性白土、锂基膨润土、有机膨润土、柱撑蒙脱石等产品。表 6 显示, 各样点膨润土的 CEC 变动区间为 219~749 mmol kg^{-1} , 平均为 483 mmol kg^{-1} 。其中, 淳化红 CH02 样品相对最高 (749 mmol kg^{-1}), 江宁上峰 SF (595 mmol kg^{-1}) 次之, 相对最低为溧阳平桥 LY01 (219 mmol kg^{-1}) 和甲山 JS04 (289 mmol kg^{-1})。有关文献资料^[14]报道, 一般蒙脱石的阳离子交换量为 700~1300 mmol kg^{-1} 。由此看来, 苏南地区膨润土的交换量总体不高。本文对膨润土阳离子交换量与其蒙脱石含量相关性进行

分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 8 种苏南膨润土样品中蒙脱石的含量与阳离子交换量不具有显著相关性 ($R^2=0.1864$, $p=0.1577$)。鉴于影响膨润土阳离子交换量的因素较多, 如组成矿物本身及环境条件等, 且各个因素所起的作用大小也不同, 不同的膨润土矿床中, 蒙脱石的成分变化很大。在大多数蒙脱石样品中, 可交换阳离子的数量不同, Ca^{2+} 是占主导地位的可交换阳离子^[17]。

表 6 膨润土的交换性阳离子组成及属性
Table 6 Composition and properties of exchangeable cations in the bentonites in South Jiangsu

样品 Sample	pH	蒙脱石含量 Montmorillonite content ($g\ kg^{-1}$)	阳离子交换量 CEC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	$Ca^{2+}+Mg^{2+}+Na^+$ $+K^+$	$(Na^++K^+)/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$	属性 Property
CH01	8.03	613	533	175	41.4	3.1	5.6	225	0.04	钙基 Calcium-Based
CH02	8.28	949	749	214	46.4	3.3	3.0	267	0.02	
JS01	9.28	596	468	142	68.5	3.5	8.2	222	0.06	
JS02	9.06	620	497	110	66.7	2.6	5.6	185	0.05	
JS03	8.88	659	511	118	68.2	3.4	5.3	194	0.05	
JS04	9.58	578	289	102	65.0	3.4	1.3	181	0.09	
LY01	8.88	674	219	126	65.1	2.8	6.8	201	0.05	
SF	8.66	582	595	152	73.7	1.2	3.3	230	0.02	

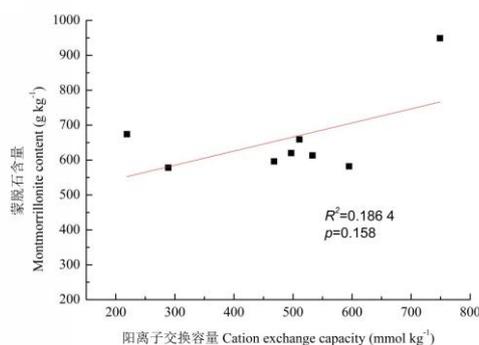


图 2 蒙脱石含量与阳离子交换量之间的相关性
Fig. 2 Correlation between montmorillonite content and cation exchange capacity

膨润土在工业和农业等方面的广泛应用主要取决于上述 CEC 及阳离子组成。因此, 常常将其作为膨润土属性划分的判定依据^[18]。1977 年, 浙江地质技术人员开始依据膨润土的可交换性阳离子划分其类型, 并用于评价浙江临安县平山膨润土为钠基膨润土矿床的指标^[19]。由表 6 看出, 供试膨润土交换性阳离子组成主要由钙 (Ca)、镁 (Mg)、钠 (Na) 和钾 (K) 离子组成, 其中, 交换性钙离子数量相对较高, 变动区间为 $101.6\sim 214.0\ mmol\ kg^{-1}$; 淳化红样品数量比较高 ($214.0\ mmol\ kg^{-1}$), 淳化白和江宁上峰次之, 分别为 174.9 和 $152.1\ mmol\ kg^{-1}$ 。交换性 Mg 离子变动区间为 $41.4\sim 73.7\ mmol\ kg^{-1}$, 相对江宁上峰比较高 ($73.7\ mmol\ kg^{-1}$)。 $Ca+Mg+Na+K$ 总量结果显示, 其变动区间为 $81.3\sim 266.8\ mmol\ kg^{-1}$; 其中, 淳化红样品相对最高 ($266.8\ mmol\ kg^{-1}$), 次之为江宁上峰 ($230.3\ mmol\ kg^{-1}$)、淳化白 ($225.1\ mmol\ kg^{-1}$)、甲山红灰 ($221.9\ mmol\ kg^{-1}$)、江苏溧阳平桥 ($200.8\ mmol\ kg^{-1}$); 甲山其他三个样品相对较低。根据膨润土国家标准 GB/T 20973-2007^[12]中属性分类, 膨润土依据阳离子交换量和交换性阳离子含量, 按属性分类为钠基膨润土和钙基膨润土, 其标准为:

$$\frac{\Sigma\text{Na}^+ + \Sigma\text{K}^+}{\Sigma\text{Ca}^{2+} + \Sigma\text{Mg}^{2+}} \geq 1 \text{ 时, 为钠基膨润土 (NaB)}$$

$$\frac{\Sigma\text{Na}^+ + \Sigma\text{K}^+}{\Sigma\text{Ca}^{2+} + \Sigma\text{Mg}^{2+}} < 1 \text{ 时, 为钙基膨润土 (CaB)}$$

基于上述膨润土国标, 由表 6 看出, $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 均小于 1, 由此可见, 苏南地区膨润土皆为钙基膨润土, 与上述 XRD 结果相一致, 也充分表明所研究的苏南地区 8 种膨润土均为钙基膨润土, 这与我国膨润土以钙基膨润土为主的特点相吻合。此外, 膨润土的阳离子交换量与交换性阳离子含量密切相关, 两者呈显著正线性相关 ($R^2=0.4998$, $p=0.030$) (图 3), 其交换性阳离子含量越高, 其阳离子交换容量越大。

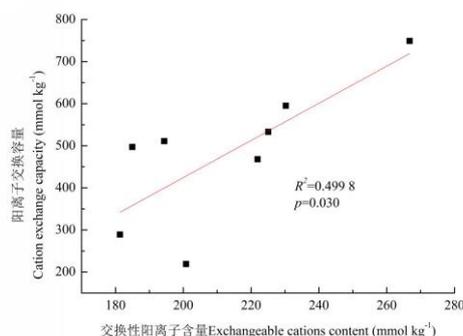


图 3 阳离子交换量与交换性阳离子含量之间的相关性
Fig. 3 Correlation between cation exchange capacity and exchangeable cation content

3 讨论

我国膨润土成因和产地各异, 在物化性质和矿物性质上存在明显的区域专属性。根据蒙脱石的形成机理, 苏南地区膨润土矿床为火山成因和热液蚀变成因两类, 通常是富含火山灰的凝灰岩在碱性介质条件下蚀变而成, 因此, 苏南膨润土总体偏碱性。比较不同样品 pH、CEC 和层间离子含量的差异可见, pH 与 Ca^{2+} 含量之间存在一定的负相关性, pH 高则 Ca^{2+} 含量较低, 这可能是由于成矿条件和成矿作用等的不同造成蒙脱石同晶置换和晶格有序度的差异。膨润土层间离子的种类、数量和比例是影响其物理化学性质的主要因素, 从而影响其在不同领域应用的各项工艺性能, 最终决定其工业应用的价值。膨润土中的粗粒矿物属杂质范畴, 由粒度区间分布的均值结果可见, 100 μm 以上粗颗粒含量较少, 因此, 在生产实践中通常以 200 目 (约 75 μm) 作为膨润土工艺技术性能及使用价值的重要细度加工指标。火山成因膨润土矿床的蒙脱石含量取决于母岩中火山玻璃的多寡, 火山玻璃质的岩石经脱玻水解、再结晶后形成以蒙脱石为主的膨润土矿床。不同母岩的膨润土矿床, 由于蒙脱石形成期所处的水介质环境不同, 会明显影响膨润土中伴生矿物的赋存状态。苏南地区天然膨润土蒙脱石含量较高, 以钙基型为主, 伴生有少量的方英石, 一定量的水云母、片沸石、长石和方解石等, 通常长石、石英等晶屑在选矿时运用沉降法较易去除, 而黏土类杂质 (如云母、沸石) 则较难除去, 去除难度最大的杂质当属方英石, 因此, 富含方英石的膨润土难以用通常的物理方法获得高纯蒙脱石精矿, 影响此类膨润土加工制备成高精产品^[11]。

不同成因的膨润土矿床会造成矿物组分的差异, 从而会影响膨润土在不同领域的应用。不同矿物晶体结构上的差异又会显示出不同的物理化学性能, 认识和合理运用这些物化性能, 已成为开拓膨润土应用领域的关键^[11]。甲山膨润土矿床规模较大, 主要矿物成分为蒙脱石,

质地比较纯,除陶瓷工业外,铸造、化工及其他部门均可使用,可制备成中高档膨润土产品。此外,甲山膨润土矿上部通常是钙基膨润土,下部为钠基膨润土,并常与沸石、珍珠岩等矿物伴生^[20],因此,不仅对钙基蒙脱石和钠基蒙脱石分别开发,而且对于浅部钙基蒙脱石也应进行分类开发,便于后期的提纯、分离等^[21]。溧阳平桥膨润土是一个小型黏土矿,产量较有限,白度较高,属高可塑黏土,是陶瓷工业上值得试用的结合黏土。江宁膨润土是目前苏南地区已发现的最大膨润土矿区,江宁、淳化膨润土矿物成分以蒙脱石为主,这种热液蚀变型的蒙脱石含量取决于母岩中长石的含量,该类矿可选性好,是生产有机膨润土和纳米蒙脱石的潜力材料。

4 结论

苏南地区天然膨润土以钙基型为主,主矿物为蒙脱石,蒙脱石含量较高,总体品位较高,伴生有一定量的杂质矿物,伴生矿物的种类和含量因样品而异。苏南地区天然膨润土的化学组成因矿区、成矿环境等不同存在一定的差异,供试矿物总体呈偏碱性,主要与成矿母岩在碱性介质条件下蚀变而成有关。苏南地区天然膨润土阳离子交换量总体偏低;其蒙脱石含量与<50 μm 粒级含量存在显著的相关关系,且蒙脱石含量随大颗粒的增多而降低,蒙脱石主要存在于<50 μm 粒级中。本研究采集的苏南地区膨润土样品蒙脱石含量均在 50%以上,品质尚好;淳化和江宁上峰样品相对较佳。8 种苏南地区膨润土样品均具有一定的工业价值。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国土资源部. 1999 年中国国土资源报告. 北京: 海洋出版社, 2000: 159-160
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. China national land and resources report in 1999 (In Chinese). Beijing: Ocean Press, 2000: 159-160
- [2] 马毅杰. 膨润土资源、性质及其利用. 土壤学进展, 1994, 22(2): 21-28
Ma Y J. Bentonite resources, properties and uses (In Chinese). Progress in Soil Science, 1994, 22(2): 21-28
- [3] 钱凤仪. 江苏矿产地质工作程度. 江苏地质, 1997, 21(3): 138-144
Qian F Y. Geologic research degree of minerals in Jiangsu Province (In Chinese). Jiangsu Geology, 1997, 21(3): 138-144
- [4] 夏嘉生. 苏南及沿江地区矿产资源优势及前景分析. 江苏地质, 2001, 25(2): 73-77
Xia J S. Superiority and prospect of mineral resources in south Jiangsu and rivercoasts (In Chinese). Jiangsu Geology, 2001, 25(2): 73-77
- [5] 季桂娟, 张培萍, 姜桂兰. 膨润土加工与应用. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2013
Ji G J, Zhang P P, Jiang G L. Processing and application of bentonite (In Chinese). 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2000: 22-58
Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 22-58
- [7] Hutson N D, Gualdoni D J, Yang R T. Synthesis and characterization of the microporosity of ion exchanged Al₂O₃-pillared clays. Chemistry of Materials, 1998, 10: 3707-3715
- [8] 杨雅秀, 张乃娴. 中国粘土矿物. 北京: 地质出版社, 1994: 107-116
Yang Y X, Zhang N X. Chinese clay minerals (In Chinese). Beijing: Geological Press, 1994: 107-116
- [9] 侯梅芳, 马北雁, 李芳柏, 等. 我国各地膨润土化学组成及其矿床矿样间差异性. 地质地球化学, 2003, 30(1): 70-73
Hou M F, Ma B Y, Li F B, et al. Chemical composition of bentonites from various parts of China and differences among ore samples (In Chinese). Geology-Geochemistry, 2003, 30(1): 70-73
- [10] 宜兴地质研究所. 苏南膨润土. 江苏陶瓷, 1979(2): 29-71

- Yixing Geology Institute. Bentonite in South Jiangsu (In Chinese). Jiangsu Ceramics, 1979(2): 29-71
- [11] 袁慰顺. 膨润土的成因类型与应用方向关系探讨. 中国非金属矿工业导刊, 2011(5): 1-4
Yuan W S. The causes of formation of bentonite type and application direction relations (In Chinese). China Non-metallic Mineral Industry Herald, 2011(5): 1-4
- [12] 中国国家标准化管理委员会. 膨润土: GB/T 20973-2007. 北京: 中国标准出版社, 2007
China National Standardization Management Committee. Bentonite: GB/T 20973-2007 (In Chinese). Beijing: Standards Press of China, 2007
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 固体矿产勘查工作规范: GB/T 33444-2016. 北京: 中国标准出版社, 2017
State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. General requirements for solid mineral exploration: GB/T 33444-2016 (In Chinese). Beijing: Standards Press of China, 2017
- [14] 刘承帅, 万洪富, 侯梅芳, 等. 我国主要产地膨润土颗粒组成和蒙脱石含量研究. 非金属矿, 2005, 28(1): 40-43
Liu C S, Wan H F, Hou M F, et al. Study on particle size distribution & montmorillonite content of bentonite in main deposits (In Chinese). Non-Metallic Mines, 2005, 28(1): 40-43
- [15] 侯梅芳, 马北雁, 李芳柏, 等. 膨润土的交换性阳离子组成及其属性分析. 华南地质与矿产, 2003(1): 61-64
Hou M F, Ma B Y, Li F B, et al. Composition and property of exchangeable cations in bentonites (In Chinese). Geology and Mineral Resources of South China, 2003(1): 61-64
- [16] 方邗森, 胡立勋. 苏南高岭土. 江苏陶瓷, 1980(1): 26-28
Fang Y S, Hu L X. Kaolin in South Jiangsu (In Chinese). Jiangsu Ceramics, 1980(1): 26-28
- [17] Muazzez Ç K, Necati K, Şuayip K. Mineralogical and geochemical properties of the Na- and Ca-bentonites of Ordu (Ne Turkey). Clays and Clay Minerals, 2011, 59(1): 75-94
- [18] 金翠叶, 陆志均, 张雪芬, 等. 句容甲山膨润土矿的地质特征和成因探讨. 地质学刊, 2011, 35(3): 251-257
Jin C Y, Lu Z J, Zhang X F, et al. Discussions on geological characteristics and genesis of bentonite deposit in Jiashan of Jurong (In Chinese). Journal of Geology, 2011, 35(3): 251-257
- [19] 《中国矿床》编委会. 中国矿床. 北京: 地质出版社, 1994: 252-260
Editorial Committee of Chinese deposit. Chinese deposit (In Chinese). Beijing: Geological Press, 1994: 252-260
- [20] 中国地质学会非金属矿产地质专业委员会. 我国非金属矿产地质工作的主要成就及展望. 地质论评, 1982, 28(6): 276-283
Geological Society of China's Non-metallic Mineral Geology Professional Committee. The main achievements and prospects of non-metallic mineral geological work in China (In Chinese). Geological Review, 1982, 28(6): 276-283
- [21] 王新江, 马亮, 雷建斌, 等. 我国主要膨润土矿床原矿理化性能测试分析研究. 中国非金属矿工业导刊, 2010(5): 26-28
Wang X J, Ma L, Lei J B, et al. Study on physico-chemical properties test and analysis of main bentonite mineral resources in China (In Chinese). China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2010(5): 26-28

Physicochemical and Mineralogical Properties of Bentonites in

South Jiangsu

GAN Fangqun¹ HANG Xiaoshuai² LIU Yun^{3†} MA Yijie³

(1 College of Environment and Ecology, Jiangsu Open University (The City Vocational College of Jiangsu), Nanjing 210017, China)

(2 Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China)

(3 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract 【Objective】 Bentonite, as is widely used in industry and agriculture, has become an research hotspot in material science agricultural science and environmental science. Montmorillonite is the main mineral component of bentonite, and its content and unique mineralogical properties determine the economic and application values of bentonite. Bentonite ore is found widely distributed in Jiangsu Province. From the perspective of the current development and utilization of bentonite in China, the mineral is mined at a local small-scale to make low-level processing products. It is necessary to study how to further exploit the mineral resource. In this paper, based on the researches reported, the bentonites in South Jiangsu were chosen for analysis of their mineralogical properties, in an attempt to provide certain scientific basis for further development and reasonable utilization of the mineral. 【Method】 To comprehensively explore mineralogical properties of the mineral, bentonite samples were collected from eight major bentonite mines in South Jiangsu and analyzed for pH, mineral composition, chemical composition, particle size distribution, cation exchange capacity and cation composition. 【Result】 Results show that the natural bentonites in South Jiangsu tend to be high in pH, with an average being about 8.83 and are mainly composed of montmorillonite and a certain amount of associated minerals, which vary in type and content with origin of the samples. X-ray deflection analysis shows that the 8 samples are all calcium-based bentonites Their chemical composition and cation composition varies somewhat in line with their metallogenic environments. Generally their CECs tend to be low. In the samples, CEC is found to be closely and positively related to the content of montmorillonite. All the findings in this study on physicochemical and mineralogical properties of the bentonite in South Jiangsu demonstrate that it has a good prospect in exploiting the resource. 【Conclusion】 The natural bentonites in South Jiangsu are all of the calcium-based type, and composed mainly of montmorillonite and certain associated minerals, which vary slightly with the origin of the samples. The samples also vary slightly in chemical composition due to their difference in metallogenic environment. The samples are generally basic in pH, which is mainly attributed to derivation of the mineral from its parent rock under an alkaline environment. The natural bentonite in South Jiangsu is generally low in cation exchange capacity, which is related to the content of montmorillonite in bentonite. The relationship is positive and significant. The content of montmorillonite decreases with increasing particle size, and montmorillonite exists mainly in particles <50 μm in size.

Key words Chemical composition; Mineralogical properties; Particle size distribution; Bentonite; South Jiangsu

(责任编辑: 陈荣府)