

湖南下二叠统海泡石及其主要伴生粘土矿物的扫描电镜研究

刘德锰

(湖南地质研究所二叠纪课题组)

海泡石是一种富镁的纤维状粘土矿物,为链-层状结构的含水硅酸盐。在自然界中分布不广,很少形成单独的大量堆积。但是因为它具有一系列有别于其他粘土矿物的极其有用的物理化学性能,因此,有着广泛的工业用途。

海泡石的成因大体分为两类,一是热液蚀变产物,常呈纤维状或“石棉”状,集合成脉状产出,规模较小,工业意义不大。另一类为沉积成因(包括成岩作用或新生作用而成),往往成为土状海泡石粘土,集合成层状、似层状或透镜状产出,规模一般较大,工业矿床多属此类成因。

中国的海泡石粘土矿床都分布在中国南方,而且主要集中在下二叠统,其中湖南约占80%,所以被誉为“海泡石之乡”。在我国“科学的春天”里,湖南有关野外队先后发现了四个矿床和十来个矿点或矿化点。湖南地质研究所参加了地质矿产部“七五”期间重点攻关项目中以海泡石为主要研究对象的三级课题研究工作,三年来取得了新的认识和进展,还发现了几个海泡石新矿点。湖南的海泡石粘土矿均赋存于下二叠统栖霞组上段中。根据其含海泡石岩石的岩性和海泡石含量,大致可分为三个基本类型。

(1) 泥灰岩型。包括燧石泥灰岩、含生物碎屑泥灰岩、白云质泥灰岩和生物泥晶灰岩。这种类型中仅含痕量至少量海泡石。

(2) 钙镁质页岩型。这是一个野外术语,实际是一种生物碎屑泥晶灰岩,具有较高的粘土含量,且具有明显纹层。在这种类型中,海泡石含量为5—40%,但个别可达60%。

(3) 粘土型。主要为含海泡石的钙镁质页岩和泥灰岩的风化产物。呈灰色、灰白色和白色,土状,泥质结构,具片状构造。有的还包含有生物碎屑,往往局部被黄铁矿和玉髓交代。粘土为弱丝绢或腊状光泽。具滑感和粘结性,可塑性和吸水性强。用水泡之,迅速崩解。干样体轻、性脆、断口呈参差状。这种类型矿石中一般含海泡石20—50%,个别可高达80%左右,但有的含较多滑石。粘土型矿石多分布在地表或浅部。

无论那种类型中,海泡石都非常细小,光学显微镜无能为力,透射电镜制样时破坏了矿物间的依赖关系,因而也不理想。本文用扫描电镜来研究海泡石及其主要伴生粘土矿物的形态、矿物学变化,海泡石的形成、风化改造和富集特征。

一、研究方法

既然海泡石是一种非常细小的粘土矿物,通常的研究方法有 X 射线衍射分析、差热和热重分析、红外吸收光谱分析、化学分析、透射电镜和扫描电镜研究等。用扫描电镜来研究海泡石,其注意力集中在研究它的形态,及其与其他伴生矿物,特别是其他粘土矿物的关系和矿物学变化,还可探讨海泡石的成因及其在风化改造作用过程中的变化和富集特征。这对矿床的评价和开发利用是有裨益的。

扫描电镜研究,无需对样品进行繁杂地提纯处理(实际上从海泡石粘土样品中提纯单矿物几乎是不可能的,经多次反复纯化,也只能提纯到 95%),因此样品制备较为简单。从野外露头或岩心样品上取下小的碎块(最好用丙酮洗一下),将新鲜的破碎面(有意识地取垂直和平行微层面的观察面,两个方向上的特征和变化均能观察到)向上,镶在铝座或铜座上,然后用钼或铝镀膜,但对细小粘土矿物样品,为获得清晰图象,最好用金镀膜。放大倍数至少在 3000 倍以上,一般要 10000 倍—15000 倍才能观察到海泡石的细微特征。

为观察低倍镜下的现象,本文还使用了常规的偏光显微镜。

二、海泡石

1. 形态特征

湖南下二叠统中的海泡石肉眼观察有四种形态或产状。

1) 土状海泡石:土状海泡石是由含海泡石的泥灰岩和钙镁质页岩经风化改造富集而成。多成似层状或透镜状产出,单层厚度数厘米至半米不等。偏光显微镜下为泥状结构,常含少量钙质生物碎屑(图 1, A 和 B)。

扫描电镜下,土状海泡石为纤维和纤维状集合体,其纤维长短一般为 $1.0-1.5\mu$ (图 2)。其中还混有少量蒙脱石和滑石等粘土矿物杂质。

2) 鱼皮状(纸状)海泡石:在单层厚度较大的土状海泡石层微裂隙中偶尔可见到白色带黄色色调象“草纸”一样的纸状纯海泡石,有的为银白色、丝绸光泽,状似鱼腹部之皮,故得名。苏联学者把这种产状产出的海泡石称为“山软皮”。

在高倍扫描电镜下,它由细纤维状海泡石交织而成。

3) “石棉”状海泡石:在含海泡石泥灰岩的方解石脉壁上有时可见到少量“石棉”状海泡石。这种海泡石为黄白色或白色,3—5 毫米厚,牢固地粘附在方解石脉壁上。纤维较粗也较长,肉眼可辨。

扫描电镜下,绝大多数为定向排列的长纤维,少数短纤维杂乱分布(图 3)。

4) 泥灰岩和钙镁质页岩中的海泡石:在湖南四个海泡石矿床和十多个海泡石矿点或矿化点的下二叠统栖霞组顶部的泥灰岩和钙镁质页岩中有 5—40% 的海泡石。手标本与普通岩石没有什么区别,无法辨认。

但在高倍扫描电镜下,可清楚地看到细小纤维状海泡石,或在碳酸盐颗粒间生长发育,或在孔隙中相搭成“桥”(图 4),或附着在碳酸盐颗粒之上(图 5)。

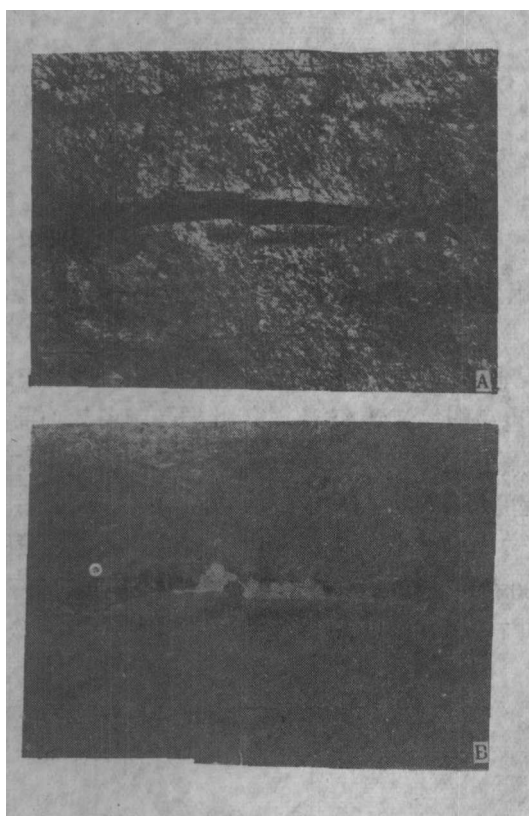


图1 海泡石粘土。下二叠统栖霞组。

湖南浏阳县永和镇

A. 海泡石粘土(深灰、灰白色)中夹有生物碎屑(黑色),平行纹层分布,整个粘土具整体消光现象。正交偏光, $\times 100$

B. 生物屑局部被黄铁矿(黑色)和玉髓(白色)交代,在海泡石粘土(灰色)中也有黄铁矿(黑色)分布。单偏光, $\times 100$

Fig. 1 Sepiolite clay from the Lower Permian Qixia Formation, Yonghe, Liuyang, Hunan

A) Sepiolite clay (dark grey and greyish white) with bioclasts (black) is distributed along the laminae and shows mass extinction under a microscope.

Cross-polarized light, $\times 100$.

B) Bioclasts are replaced locally by pyrite (black) and chalcocite (white). Pyrite (black) is also present in sepiolite clay (grey). Plane-polarized light, $\times 100$

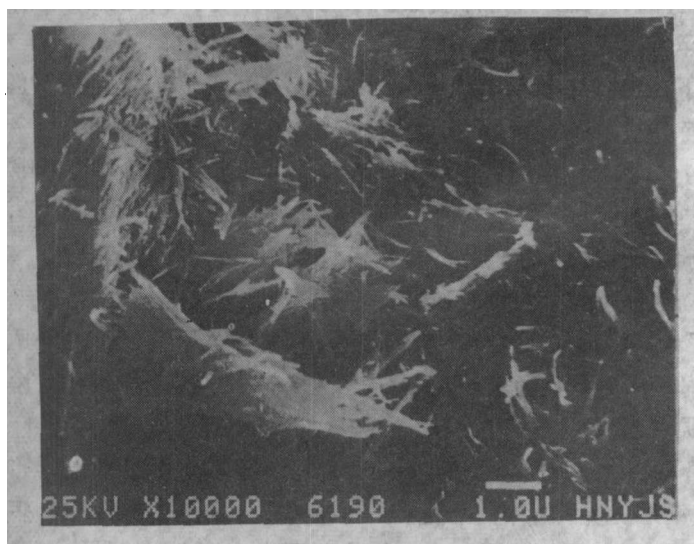


图2 海泡石的纤维和纤维状集合体。扫描电镜二次电子图像

Fig. 2 SEM photomicrograph of fibres and fibrous aggregates of sepiolite



图 3 “石棉”状海泡石的扫描电镜二次电子图像

Fig. 3 SEM photomicrograph of "asbestiform" sepiolite



图 4 海泡石纤维集合体在碳酸盐岩孔隙中相搭成“桥”。扫描电镜二次电子图像

Fig. 4 SEM photomicrograph showing "bridges" built by sepiolite fibres across the pores of carbonate rocks



图 5 海泡石纤维依附在碳酸盐颗粒之上。扫描电镜二次电子图像

Fig. 5 SEM photomicrograph of sepiolite fibres on carbonate grains

2. 成因探讨

根据国内外有关的文献记载和我们研究的实际资料,海泡石的产状可归纳为以下几种。

A. 高盐度和碱性的湖相及泻湖相,现代和古代沉积,与盐类矿物、碳酸盐岩及其他粘土矿物共生。

B. 深海中火山凝灰物质与海水或地下水作用而产生。

C. 蛇纹岩等的风化壳由表生冷水蚀变作用而成。

D. 各种含镁含硅矿物,如金云母、蛭石、蒙脱石、蛇纹石、斜发沸石、硼镁石、白云石、各种矽卡岩矿物和硅藻土等的低温热液蚀变产物。

E. 各种镁质岩石(如凝灰岩、白云岩、蛇纹岩等)中的断层及细脉中的充填物。

F. 与金属矿床伴生的海泡石,它作为裂隙充填物产在切割细晶灰岩及其有关的矽卡岩

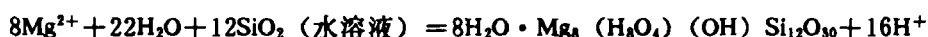
裂隙中。如日本两个赤铁矿矿床中发现一种特殊的含二价锰的海泡石。

G. “岩溶区”或洞穴沉积的海泡石。它可作为充填物沿断层分布,海泡石脉与围岩灰岩接触界线明显。它也可作为洞穴充填物产于白云石大理岩中,与各种矿物,如滑石、绿泥石-蒙脱石混层矿物、角闪石和黄铁矿等密切共生。它还可产在黄铁矿脉之白云岩围岩的萤石、白云石晶洞之中。

H. 在海相沉积成岩作用中由新生作用而成,常与白云岩、石灰岩及其粘土矿物共生。如湖南下二叠统中产出的海泡石就为此种成因。

尽管海泡石有多种产状,也有各种不同的外貌,但综观其形成方式有三种:①由蒙脱石等粘土的结构转化而成;②为火山灰及先成矿物的蚀变产物;③自溶液(包括孔隙溶液)中直接结晶作用(即新生作用)而成。它们都兼有内生及外生两种成因。

关于海泡石的生成条件 Siffert 和 Wey (1962) 通过试验指出:较高的 pH 值(碱性条件),富钙,低温和还原条件对形成海泡石有利。Wollast 等 (1968) 认为海泡石的沉淀取决于 pH 值、镁和氧化硅的浓度。在溶液中海泡石形成的反应为:



平衡常数 $K = a_{\text{H}^+}^{16} / a_{\text{Mg}^{2+}}^8 \cdot a_{\text{SiO}_2}^{12} (\text{水溶液})$ (a 表示浓度) 可见海泡石的形成取决于 pH 值的大小,当 pH 值增大,反应就向右边进行,有利于海泡石的形成。

本文研究的海泡石均赋存于下二叠栖霞组顶部一套碳酸盐岩中,其环境为碱性、富钙、低温且还原的条件(参见图 1)。在形成海泡石所必需的硅和镁的地化条件下,在成岩作用期由新生作用形成了海泡石。

扫描电镜分析支持了这种观点。大量 SEM 照片显示海泡石短纤维或依附于碳酸盐矿物生长(参见图 5),或在碳酸盐颗粒间的显微孔隙中发育(参见图 4)。海泡石短纤维包围碳酸盐矿物细小颗粒生长,成为显微粒状海泡石粘土(图 6)。在有利地化条件下,在碳酸盐矿物的较大孔洞中,海泡石纤维象“豆芽菜”一样长了出来,显示出蓬勃发展的生机(图 7)。

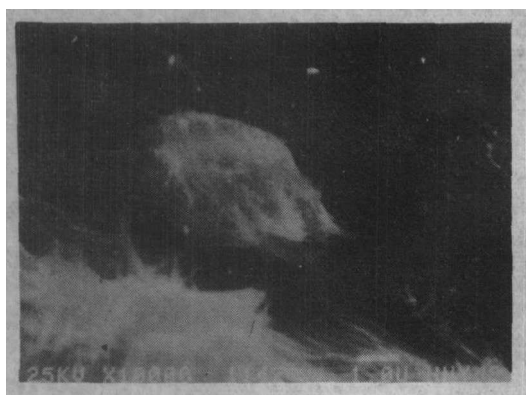


图 6 海泡石纤维围绕碳酸盐矿物颗粒生长发育。

扫描电镜二次电子图像

Fig. 6 SEM photomicrograph of sepiolite fibres
around carbonate grains

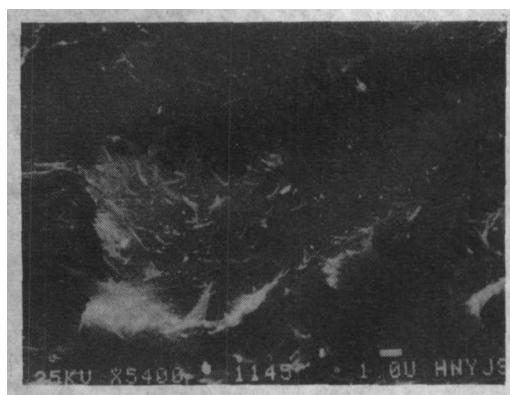


图 7 海泡面纤维密集生长发育,其中还包裹着
细小碳酸盐矿物颗粒。扫描电镜二次电子图像

Fig. 7 SEM photomicrograph of sepiolite fibres in
which fine carbonate grains are enclosed

综上所述,湖南下二叠统泥灰岩和钙镁质页岩中的海泡石是在成岩作用过程中由新生作用而成;海泡石粘土矿床(主要为土状海泡石)是由含海泡石的泥灰岩和钙镁质页岩风化改造富集而成(下面有较详叙述);纸状和鱼皮状海泡石是风化改造作用后期由淋滤作用在微裂隙中富集而成;而“石棉”状海泡石则往往作为低温热液方解石脉的脉壁充填物。

三、伴生粘土矿物

与海泡石伴生的粘土矿物主要有两类:蒙脱石和滑石。

1. 蒙脱石

蒙脱石含量很少,一般仅有 1—3%,通过 X 射线衍射分析,方能鉴别出来。

扫描电镜下个别视域偶尔可以见到,蒙脱石常呈无定形状或菜花状,其边缘还有少量海泡石纤维残余存在。

Isphording (1973) 总结道,海泡石通常自生成于海水和湖水中。所提出的稳定图解表明它形成于高 pH 和高镁环境。减少 OH^- 和 Mg^+ 的活度可能造成在土壤环境中海泡石的不稳定性。他们在 150°C、20000 磅/平方英寸水压力和热液条件下,完成了海泡石向蒙脱石的转化实验。在相似条件下,经过 72 小时,海泡石就转化成了富镁蒙脱石。这些研究暗示了在较高温度和压力条件下,海泡石没有蒙脱石稳定。然而,这可能包含相当缓慢的动力学过程,因为这些纤维状矿物(海泡石)的溶解速度和蒙脱石的形成速度都是相当缓慢的。

2. 滑石

在湖南所有的海泡石矿区、矿点或矿化点所采的大量样品经 X 射线衍射分析发现海泡石和滑石往往密切共生,其含量互为消长关系。

扫描电镜下,滑石为细小片粒状,与海泡石伴生。高倍电镜下(10000 倍),有的海泡石纤维聚集成片粒状,有向滑石转化的趋势(图 8)。

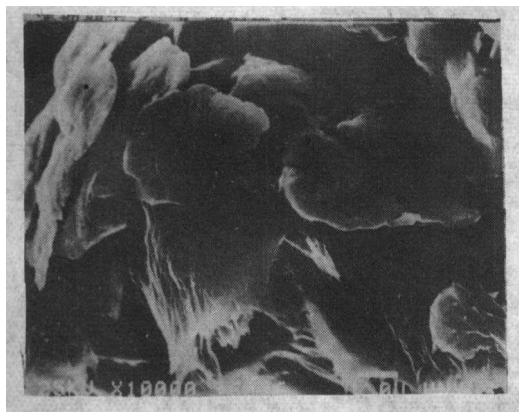
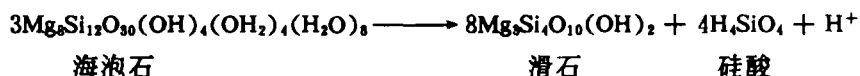


图 8 滑石和海泡石伴生。纤维状海泡石向片粒状滑石转化。描电镜二次电子图像。

Fig. 8 SEM photomicrograph of sepiolite associated with talc, showing a transition from sepiolite fibres to talc flakes

早二叠世形成的海泡石经历了二亿七千多万年漫长的地质历史演化,有的必然遭受相变,发生转化。Otsuka 等(1968)研究了热液条件下海泡石的相变现象,揭示了在 250kg/cm² 水蒸气压下,若温度超过 300°C,海泡石就转化成“水化滑石”;若温度大于 450°C,就转化

成了滑石。日本学者大冢良平等在 1974 年做过海泡石在热液中转化为滑石的人工实验,得到了类似的结果。北京大学任磊夫教授(1984)提出了海泡石在成岩过程中,发生层链塌陷转变成滑石的论点。他经高分辨电镜晶格像,观察到这一过程的不同阶段的晶格变化过程;并指出海泡石向滑石的转化过程中有硅酸析出:



任教授的晶格像照片显示,这种滑石的晶格不是液态晶出的,而是固态转化而成的。这种晶格的不完善性,是由于层链塌陷的不均一性造成的,这种滑石有的尚存在有海泡石的残笼。

本区扫描电镜照片显示了纤维状海泡石向片粒状滑石的转化现象,有的滑石还保存着部分海泡石纤维残余(参见图8)。

本区原岩型海泡石(即含海泡石的泥灰岩和钙镁质页岩)在上覆岩层的静压力和随深度递增的地温之共同作用下,以及区域构造和潜在催化剂的影响,实现海泡石向滑石的逐步转化是完全可能的。在野外露头 and 钻孔岩蕊所采集的许多样品中,发现海泡石和滑石密切共生,二者含量互为消长关系。在风化和半风化的粘土型矿石,特别是海泡石-滑石粘土中,所含生物碎屑或多或少都被硅化(参见图1, A 和 B)。这部分硅很可能来源于海泡石向滑石转化时释放出的硅酸。浏阳永和海泡石矿区向西南,海泡石含量逐渐减少,而滑石却有递增趋势,到礼陵一带,都成了镁质粘土层,其矿物成分均为滑石。

在下二叠统中找寻和开发利用海泡石时,对海泡石和滑石的密切关系应予以足够重视。

四、海泡石粘土矿受到风化作用控制

图9绘出了湖南浏阳县永和海泡石矿区具有代表性的钻孔剖面,显示了含海泡石矿的层位、岩性特征和粘土矿物含量及变化。可以得出带有规律性的认识:

A. 含矿层主要集中在下二叠统栖霞组顶部(P_1q^3)的第三(P_1q^{3-3})和第五(P_1q^{3-5})两个岩性段;

B. 其岩性为一套碳酸盐岩,主要是泥灰岩、钙镁质页岩和粘土或粘土岩,且常含有燧石结核和透镜体;

C. 粘土矿物中蒙脱石含量很少,而海泡石和滑石往往密切共生,其含量互为消长关系;

D. 海泡石粘土矿层主要分布在近地表,为含海泡石碳酸盐岩经风化改造作用富集而成。

本区粘土型海泡石矿一般发育在侵蚀基准面附近及其以上地带,与原岩型海泡石矿层呈渐变过渡关系。自地表到深部,可见到强风化土状海泡石矿→半风化的原岩型海泡石矿→原岩型海泡石矿的垂直分带现象。风化越强,海泡石含量越高,用途也越大(若作抗盐海上钻探泥浆,造浆率也会明显增高)。这是因为风化改造作用使原岩型矿石颜色变浅,体积和孔隙度增大;在矿物成分上淋失的仅是混在矿石中的碳酸盐矿物,如方解石和钙质生物化石等,而在表生条件下稳定的海泡石则相对富集起来。

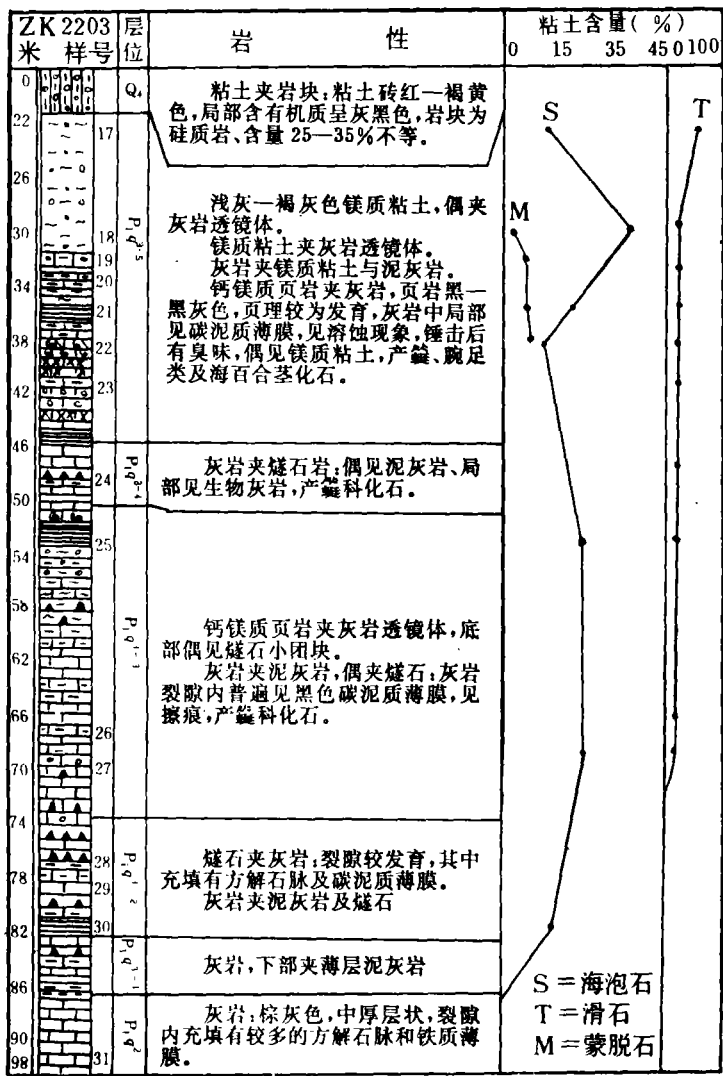


图9 浏阳永和矿区 ZK2203 钻孔剖面柱状图 (示含矿岩系层位、岩性和粘土矿物含量)
Fig. 9 Columnar section of Borehole ZK 2203 in Yonghe, Liuyang showing horizons, lithology and clay mineral content (in %)

许多粘土型海泡石矿的扫描电镜照片显示方解石等钙质矿物已被淋失, 留下了一个个的空洞, 有的象“鸡窝”状, 全由海泡石“编制”而成 (图10)。化学分析和 X 射线衍射分析的结果完全证实了扫描电镜的观察结果。海泡石粘土样品中, CaO 含量很低, 多数为 1—3%; 而原岩型海泡石矿中, CaO 含量一般在 30% 左右。X 射线衍射分析表明前者的矿物成分主要为海泡石和/或滑石; 后者主要为方解石。因此, 后期的风化改造作用对形成海泡石工业矿床是非常重要的。

粘土型海泡石矿的控制因素与一般风化残余矿床类似。风化作用愈强, 愈有利于形成粘土型海泡石矿。而原岩型海泡石矿的品位愈高 (即海泡石含量愈多)、钙镁质页岩愈多, 就愈有利于形成高质量粘土型海泡石矿。含矿岩系产状平缓有利于形成宽广的风化壳, 有利于形成规模较大的粘土型海泡石矿。小断裂或不整合面通过含矿岩系, 容易形成线状风化壳。地形平缓且含矿岩系产状平缓的小山包, 物理风化作用较弱而化学风化作用较强的地区

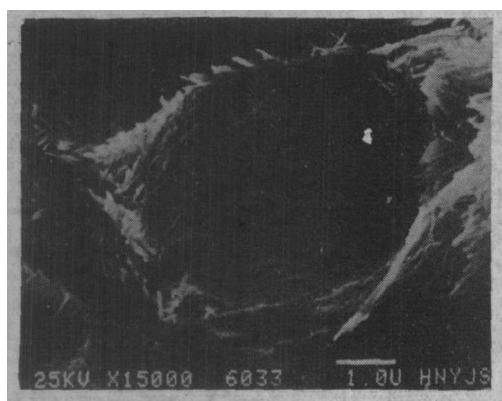


图10 显示在风化条件下,方解石淋失(黑洞和黑色部位),剩下的均为海泡石。扫描电镜二次电子图像。

Fig. 10 SEM photomicrograph of remnant sepiolite after leaching of calcite (dark) by weathering

有利于风化壳的形成和保存。这些因素对粘土型海泡石矿的找矿、普查和勘探有一定影响,应予以注意。

主 要 参 考 文 献

浙江省地质科学研究所, 1984, 《粘土和粘土矿物译文(选辑)第二辑》中, 大家良平等(1974), 热液条件下海泡土的相转化。

任磊夫等(1984)海泡石向滑石转化在高分辨电镜下晶格像的分析, 北京大学地质系论文摘要, 全国第二届粘土学术讨论会交流资料, 1984。

曹正民, 1983, 北京大学地质系《地质研究论文集》P. 92-99。

Isphording, W. C., 1973, Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite deposits. *Clay and Clay Minerals*, 21, 391-401.

Ovcharenko F. D. and Kukovsky YE. G., 1984, Palygorskite and sepiolite deposits in the USSR and their uses, in the *Sedimentology* (37).

Otsuka, R. et al, 1968, Infrared absorption spectra of sepiolite and palygorskite. *Memo. Sch. Sci. and Eng., Waseda Univ.*, 32, 13-24.

Siffert, B. and Wey, R., 1962, Synthèse d'une sépiolite à température ordinaire. *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 254, 1460-1462.

Wollast, R. et al, 1968, Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *Am. Mineral.*, 53, 1645-1661.

THE USE OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY IN THE STUDY OF LOWER PERMIAN SEPIOLITE AND ITS MAIN ASSOCIATED MINERALS IN HUNAN

Liu Deyi

(Hunan Institute of Geology)

Abstract

The sepiolite clay deposits of hunan are all confined to the upper members of the Lower Permian Qixia Formation. These deposits may be classified into the marl type, "Ca-Mg shale" type and clay type according to lithology and sepiolite contents.

By means of scanning electron microscopy, this paper deals with the form and mineralogy of sepiolite and its bearings on the main associated clay minerals, as well as the formation and enrichment of sepiolite during weathering and reworking.

Four types of sepiolite are recognized in terms of the occurrence, form and genesis. Sepiolite in marls and Ca-Mg shales is thought to be formed by neoformation; Earthy sepiolite is the weathering products of the sepiolite-bearing rocks; paper sepiolite owes its origin to leaching, and "asbestiform" sepiolite is a kind of The infilling material within vein walls.

Both talc and montmorillonite were derived from sepiolite. The former is usually associated with sepiolite, and its content is inversely proportional to that of sepiolite. The scale, tenor and quality of sepiolite clay deposits are controlled mainly by weathering and reworking.