

# 关于黏土矿物粒级提取的方法探讨

牛 刚,王杰民

(兰州大学 资源环境学院,甘肃 兰州 730000)

**摘 要:**全球气候变化是关系人类的可持续发展和我国资源环境战略的重大科学问题。近年来,黏土矿物分析逐步被应用到气候和环境演化分析中,并取得了较好的研究成果。但黏土矿物的提取方法比较复杂,影响因素较多。就柴达木盆地东北部瓏格地区黏土矿物粒级提取的实验过程做了详细的阐述,采用去除碳酸盐、有机质、样品分散和提取等方法分离出黏土矿物,为黏土矿物提取实验提供借鉴。

**关键词:**黏土矿物提取;实验方法;矿物粒级

**中图分类号:**P578.16

全球气候持续变冷和亚洲季风系统形成,以及亚洲内陆干旱化是新生代以来全球环境最突出的变化,是关系人类可持续发展和我国资源环境战略的重大科学问题<sup>[1]</sup>。大量研究表明,黏土矿物的分析结果与孢粉、古生物化石遗迹和氢氧同位素所反映的古气候信息吻合,而且又有其独特的优势,因而成为研究古气候变化的重要方法<sup>[2]</sup>。黏土矿物的主体矿物是结晶质,一般为含水的层状硅酸盐或铝硅酸盐,具吸附性,可塑性和黏性<sup>[3]</sup>。近年来,黏土矿物研究已取得较大进步,许多国家不仅建立了研究机构,甚至一些国家还出版了定期刊物,如英国、美国和日本等<sup>[4]</sup>。但对于黏土矿物的结构认识还有待进一步的深入,仪器的精度及一体化还有待进一步提高<sup>[5]</sup>。由于黏土矿物颗粒极细( $\leq 2\mu\text{m}$ ),作为所有黏土矿物分析的前提—黏土矿物提取实验过程相对复杂,在此笔者就瓏格地区所采样品,同时总结前人所做实验的基础上,对黏土矿物提取实验作进一步的详细阐述来和大家探讨。

## 1 研究区的地质概况

瓏格剖面位于柴达木盆地东北部德令哈市南约43km处,出露有大于435m上白垩统的犬牙沟组、2802m中新统到上新统的下油砂山组、上油砂山组、狮子沟组地层。其中下油砂山组平行不整合于上白垩统犬牙沟组之上,岩性以棕红—褐红色粉砂岩、粉砂质泥岩、泥岩以及灰绿和青灰色细砂岩为主,夹砾质砂岩、砾岩、泥灰岩。上油砂山组整合于下油砂山组之上,以褐红、淡黄、褐黄、黑灰色的粉砂岩、粉砂质泥岩、泥岩以及灰绿和青灰色砂岩为主,夹砾质砂岩和砾岩,该组底部含脊椎动物化石和硅化木,顶部

含丰富鱼化石和三趾马化石<sup>[6]</sup>。狮子沟组整合于上油砂山组之上,以灰绿—青灰色砾岩和砂岩为主,夹褐黄色粉砂岩和泥岩。

研究区地处我国西北内陆干旱区,沉积地层跨越了中新世到上新世,因此,该地区为恢复亚洲内陆的干旱化过程和青藏高原对周边气候的影响具有十分重要的意义。从剖面整体岩性来看,泥岩层位较多,含量较高,有利于进行黏土矿物的分析。因此,我们希望通过对该套地层黏土矿物的性质和组成特征研究来获得研究区环境演化以及西北内陆干旱化过程的重要信息。

## 2 样品的前期处理

黏土矿物提取过程中的样品前期处理应随样品岩性特征的不同而采用不同的处理方法。徐昶在提取青海盐湖矿物时考虑到其有机质很少,尽量不采用过氧化氢和分散剂,碳酸盐的去除也留到粘粒提取分离后<sup>[7]</sup>;冯雪等采用跟进法对于黏土大粒径部分的提取,取得了以往黏土提取技术所不能达到的效果<sup>[8]</sup>。本文针对瓏格地区样品特征,主要就 $\leq 2\mu\text{m}$ 粒级黏土矿物的提取方法进行阐述。

### 2.1 样品烘干

由于采集的新鲜样品比较潮湿,或是在运输及储存过程中吸收水分,因此在样品前期处理时需要干燥,部分学者采用“风干法”,但风干法只是将样品外表干燥,且所需时间较长;而使用烘箱,在40℃的常温下将样品烘干1~2d则效果更好,同时又不会改变黏土矿物性质。为了准确获得样品中黏土矿物的含量,需要在提取前对烘干样品进行称重。

### 2.2 样品分散

黏土矿物的提取实验方法较多,常用的有水溶

法、反复冻融法、研磨法、去除胶结物等。由于瑞格剖面所采样品以泥岩、泥质粉砂岩为主,钙质胶结程度较高,简单的水溶法很难将其完全分散;反复冻融法只适合砂岩样品;而研磨会破坏长石、石英等矿物颗粒,其粉末将混在黏土矿物中造成黏土矿物纯度降低,且过分研磨、过量搅拌和超强度超声波振动不但会把非黏土物质(石英、长石等)粉碎到非常细的粒度,而且还会使具有完美晶形的黏土矿物颗粒破碎成形状不规则的微晶碎片<sup>[9]</sup>。严重时,还会引起黏土矿物结构的破坏。鉴于以上方法,本文采用盐酸和双氧水浸泡方法去除胶结物和有机质,从而达到分离样品中各种矿物的目的。

### 2.2.1 有机质的去除

样品中含有较多的有机质,这对黏土矿物微粒的分离提取具有很大的影响,因此必须将有机质去除。将烘干后的样品过0.1mm筛子,根据样品岩性特征和泥质含量的不同,取20~50g样品放入200ml烧杯中,用蒸馏水将样品没过,以除去可溶性盐类;之后加入1:3(过氧化氢:蒸馏水)的过氧化氢溶液至200ml刻度,加以搅拌,并将烧杯放入水浴锅中加热,为了保持黏土矿物本身的性质并加速有机质去除速度,水浴锅温度一般保持在50℃左右即可。如烧杯中有气泡产生则说明有机质存在(有机质发生分解),气泡越剧烈说明有机质含量越多。当气泡衰减时,继续加入过氧化氢溶液,直至再无气泡产生,则说明有机质分解完毕,然后加蒸馏水至八分杯左右继续水浴加热至水快干,分解残留的双氧水。待样品沉淀之后,将上清液倒掉。

### 2.2.2 碳酸盐类的去除

如果不需要保留碳酸盐,且加入盐酸以不影响实验结果为原则,可以加入盐酸去除碳酸盐。对瑞格样品分析的目的是获取黏土矿物组成特征,碳酸盐的去除不影响黏土矿物的组成,为了更好的分散样品,本实验采用碳酸盐去除方法。

将去除有机质的样品中加入1:3(盐酸:蒸馏水)的稀盐酸溶液。若有气泡产生,说明样品中存在碳酸盐胶结物,同除有机质的步骤,反复加入直到不再产生气泡为止,则说明样品中的碳酸盐已完全分解。因为盐酸具有絮凝作用,不宜黏土矿物颗粒悬浮,影响黏土矿物的提取,待样品完全反应之后,需不断用清水冲洗,样品沉淀后将上清液倒掉,最后用离心机在3000~4000r/min的情况下离心8~10min,将沉积物与上清液完全分离,最终使溶液pH值呈中性。

### 2.2.3 游离铁和其他杂质的去除

游离铁以包含物的形式出现,由于其常常包围于黏土矿物外部,使样品呈红褐色,并干扰黏土矿物的真实X射线衍射图,影响准确鉴定黏土矿物。研究剖面下部沉积物呈褐红色,经过热退磁分析获得该层位铁磁性矿物含量较高,游离铁的存在会对后期实验分析产生较大影响,因此除去这些铁化合物极其重要。除去铁的方法有很多种,本实验采用最常用的连二亚硫酸钠(保险粉)的方法进行游离铁的去除<sup>[10]</sup>。方英石和非晶质在本次试验样品中含量极少,不会影响最终试验结果,因此本实验没有对其进行排除。

## 3 黏土矿物的提取

黏土矿物的分离是黏土矿物粒级提取中比较重要的一步,分离的好坏直接导致提取的成功与否,选用好的分散剂对于黏土矿物的悬浮及提取具有重要的意义。

岩石样品中的有机质、铁、铝氧化物和碳酸盐等,能把分散的黏土颗粒胶结成较大颗粒,不易分散。黏土矿物颗粒表面一般都带有负电荷,所以黏土矿物颗粒表面常吸附有 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 等多种阳离子。这些阳离子与黏土矿物颗粒结合的力量较强,离子扩散范围很小,凝结力强,结果使黏土矿物颗粒不易散开。由于加入的化学分散剂既可以去除胶结物质,也可以改变黏土矿物颗粒表面的离子组成。所以,化学分散法可以使黏土矿物颗粒完全分散在水中,形成具有一定稳定性的黏土悬浮液。

### 3.1 分散剂的选取及使用

为使矿物充分地分散,部分学者使用超声波进行长时间震荡,但这样则人为地对矿物进行机械破坏,使矿物沿节理剥开,造成矿物颗粒变薄,从而造成矿物颗粒发生物理变化。目前最好的方法就是使用可溶性盐对黏土矿物进行分散<sup>[10]</sup>。但在分散的同时为了消除外界因素对黏土矿物本身的影响,要考虑到一般的黏土矿物对外来的物理、化学刺激比较敏感,所以用药品进行预处理时,要考虑到矿物与药品反应的情况,经常使用的分散剂有六偏磷酸钠、氨水等,本文选用六偏磷酸钠做为分散剂。

在1000ml蒸馏水中加入20g六偏磷酸钠配制成2%的六偏磷酸钠溶液,向前处理完毕的样品中加入50~60ml配置好的六偏磷酸钠溶液,并进行充分搅拌,静置(在加入六偏磷酸钠溶液后,也可选择

短时间超声波震荡,使矿物颗粒加快分散)。

### 3.2 矿物分离

样品分离在 1000ml 高型烧杯中完成,距离烧杯底部 5cm 处与 15cm 处各划一刻度线。将样品移入 1000ml 高型烧杯中,加入蒸馏水至上刻度线。用搅拌器充分搅拌 1min(最后一下反方向搅拌,使溶液静止,开始计时)。

不同粒级沉积物在静水中悬浮时间不同,为了提取实验所需粒级,须采用斯托克公式计算所需沉淀时间。其公式如下:

$$V = Kgr^2(d_1 - d_2)/\mu \quad (1)$$

式中: $V$ 为颗粒的沉降速度(cm/s); $g$ 为重力加速度; $r$ 为颗粒的半径(cm); $d_1$ 为颗粒的比重; $d_2$ 为水介质比重; $\mu$ 为水介质粘度; $K$ 为形状系数,随颗粒形状而变化,对球形颗粒, $K=0.22$ ;圆盘状颗粒, $K=0.143$ ;鳞片状颗粒; $K=0.040$ 。在此,采用 $K$ 的系数为 $2/9$ 即 $K=0.22$ , (张乃娴等,1992),把式(1)简化得:

$$V = cr^2, c = Kg(d_1 - d_2)/\mu$$

斯托克公式是在理想条件下(颗粒与比重相同的球体,20℃恒温,静水,无布朗运动,颗粒在液体中等速沉降)得出的,与实际情况有出入,公式只适用于粒径 $<0.05\text{mm}$ 的颗粒<sup>[9]</sup>。

所沉降的具体时间见表1。

表1 所沉降的具体时间

温度(t) (℃)	10cm 的沉降时间(t)			
	微砂 0.02 - 0.002 ml		黏土 < 0.002 ml	
	分(min)	秒(s)	小时(h)	分(min)
16	05	19	08	51
17	05	10	08	37
18	05	03	08	24
19	04	55	08	12
20	04	48	08	00
21	04	41	07	48
22	04	34	07	37
23	04	28	07	26
24	04	22	07	16
25	04	15	07	06
26	04	10	06	56
27	04	04	06	47
28	03	59	06	38
29	03	54	06	29
30	03	48	06	21
31	03	43	06	12
32	03	39	06	05

斯托克公式中没有加入气温影响因素,理想温

度在 20 ~ 30℃ 之间,如果在提取过程中温度相差过大,可根据表格中  $<2\mu\text{m}$ ,  $<20\mu\text{m}$  等粒级温度对其影响的时间来估计判断。

### 3.3 黏土矿物的提取

当悬浮液静止时间达到计算时间后立即开始黏土矿物的抽提。用 U 型管(管子的一边低于另一边,管口朝上)抽取下刻度以上的样品,因  $<2\mu\text{m}$  粒级的泥岩含量一般较大,且沉淀较慢,需进行多次抽提才能完成,因而应使用较大容器装载提取出的样品,一般使用大口径塑料桶则可,重复提取样品直至烧杯中的溶液变清澈。以瓏格剖面泥岩样品的实验结果来看,一般 20g 样品大概提取次数在 10 次左右,而 50g 样品大概在 35 次左右甚至更多。

#### 3.3.1 $>2\mu\text{m}$ 矿物颗粒提取

待烧杯溶液清澈之后,需将烧杯中  $>2\mu\text{m}$  的粒级提取出来,将样品在离心机中用 3000 ~ 4000r/min 的速度下离心 10min 即可,然后将矿物颗粒提出放入 100ml 的烧杯中,并放入水浴锅蒸干,待蒸干后将固体颗粒取出并放入标签好的自封袋中保存。

#### 3.3.2 $\leq 2\mu\text{m}$ 矿物颗粒提取

$\leq 2\mu\text{m}$  的颗粒由于沉降速度较慢,靠自身沉降所需时间较长,所以一般需要加入絮凝剂来加速黏土矿物的沉降,常用的絮凝剂为氯化钠溶液。而笔者在实验中发现,氯化钠溶液对于数量较少的矿物颗粒作用比较明显,而对于含较大数量黏土矿物的溶液效果则很差,在实验中我们发现用稀盐酸溶液作用相对明显,更有利于颗粒的沉降。所以本实验在黏土矿物悬浮液中加入 1: 9(盐酸:蒸馏水)的稀盐酸溶液,一般在 1 ~ 2d 黏土矿物便可完全沉降。

为了后继分析不受絮凝剂的影响,盐酸需要不断用去离子水冲洗,直至溶液变为中性。因为所得黏土矿物需做各项实验分析,如 X 射线衍射、离子分析研究等,而蒸馏水也会带有少量离子,从而影响实验结果,需用去离子水将其他离子去除。在  $\leq 2\mu\text{m}$  的颗粒提取出来之后,用高速离心机离心 30min 以上,放入水浴锅蒸干多余水分,将黏土矿物提出放入自封袋中保存。

## 4 结论

黏土矿物的提取方法应根据样品本身特征而设计改进,瓏格地区样品黏土整体含量较高,钙质胶结较好,有机质含量较高,通过多种实验方法的对比,本文认为上述实验步骤有利于黏土矿物的提取。

(下转第 47 页)

(上接第 44 页)

从上述实验步骤可知,黏土矿物粒级的提取是根据不同粒级的沉降速度依次提取,斯托克公式的准确运用以及时间的准确把握则是实验的关键。该方法简单易行,易于操作,经济高效,是分离提取黏土矿物粒级的一种较为可行的办法。

#### 参考文献:

[1] 宋春晖,孟庆泉,夏维民,等. 青藏高原北缘古近纪石英砂表面特征及其古环境意义[J]. 沉积学报,2009,27(1):94-103.

[2] 陈涛,王欢,张祖青,王河锦. 黏土矿物对古气候指示作用浅析[J]. 岩石矿物学志,2003,22(4):416-422.

[3] 傅圣勇,秦志刚,夏良忠. 沉积岩原料的选择方向[J]. 原燃材料,2004(1):05-09.

[4] 须藤俊男. 黏土矿物学[M]. 北京:科学出版社,1959:6-7.

[5] 马毅杰. 黏土科学的研究意义及现状[J]. 土壤,1994(3):281-283.

[6] Xiaoming Wang. Vertebrate paleontology, biostratigraphy, geochronology, and paleoenvironment of Qaidam Basin in northern Tibetan Plateau. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology[J]. 2007,254:363-385.

[7] 徐昶. 中国盐湖黏土矿物研究[M]. 北京:科学出版社,1993:11-20.

[8] 冯雪,吴朝东,奚娴婷. 碎屑岩黏土分离的一些改进[J]. 石油实验地质,2006,28(2):196-200.

[9] 张乃娴,李幼琴,赵慧敏,等. 黏土矿物研究方法[M]. 北京:科学出版社,1990:6-7.

[10] 高霞,左银辉. 黏土矿物分离及样品制备[J]. 新疆地质,2007,25(2):213-215.