我国东北某鉛-鋅矿床氧化带中鋅濛脫石的研究

楊敏之　陶克捷

（中国科学院地質研究所）

鋅濛脫石(Sauconite)是濛脫石族中稀見的矿物之一，曾陆續在美国科罗拉多、威斯康辛、阿肯色[1,2]和苏联中哈薩克斯坦等地[3,4,5]的鉛-鋅矿床氧化带和碱性岩体风化壳內发現。但到目前为止，我国还沒有鋅濛脫石的报导和研究。

我們在进行某鉛-鋅矿床的野外工作时，在氧化带內采到一种未知的褐色土状矿物，經过室內詳細工作后，确定为鋅濛脫石。它的发現，不只是有助于氧化带形成和表生地球化学作用的研究，同时也为氧化带的分带，探寻原生鉛-鋅矿体和氧化矿石的綜合利用提供了重要的資料。

照片 1　鋅濛脫石和菱鋅矿組成的薄板状集合体
S-純鋅濛脫石（黑色）

照片 2　鋅濛脫石和菱鋅矿組成的豆状集合体

一　鋅濛脫石的地质产状

鋅濛脫石集合体成薄层状、团块状产于鉄帽带較下部的鋅濛脫石带，距地表 10—15 米，鋅濛脫石发育在低凹地区深氧化的鉛-鋅矿体內。含鋅濛脫石鉛-鋅矿体氧化带的围岩是前震旦紀的白云质灰岩和白云岩。原生矿体成凸鏡状沿北西——北北西向分布。原生矿石矿物有淡色閃鋅矿、方鉛矿、車輪矿、黝銅矿、黃鉄矿等。該鉛-鋅矿床的成因类型是低溫热液矿床。

鋅濛脫石浅褐色-褐色，带有微弱的油脂光泽，純的鋅濛脫石成被膜状、疏松团块状（0.2×0.3 毫米—1.2×1.0 毫米）产于菱鋅矿和白鉛矿的表面和孔隙內。少部分鋅濛脫石成菱鋅矿菱面体假象（1.0×0.2 毫米），鋅濛脫石和菱鋅矿組成豆状（0.3×0.3 毫米—0.8×0.8 毫米，照片 2）、薄板状（厚0.2—1.2 毫米，照片 1）和块状集合体。鋅濛脫石的伴生矿物有：菱鋅矿、白鉛矿、軟錳矿、水針鉄矿、褐鉄矿等。

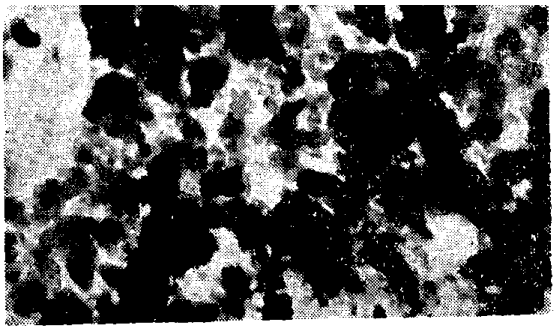
二　鋅濛脫石的物理性質

在电子显微鏡*下观查鋅濛脫石成延长的鱗片

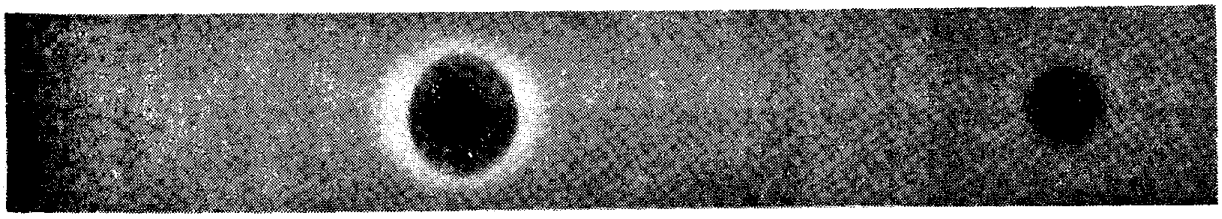
* 純的鋅濛脫石悬浮 24 小时制成悬浮液加入 4% 的偏磷酸鈉（数小滴），将悬浮液滴在塑料薄膜上，烘干，然后做透視，放大倍数 12,000 倍。由王騰仙同志作。

鱗片边緣模糊，表面光滑。

用单变法测得鋅濛脫石在黃光下的折光率 $N_D = 1.578$。干涉色是灰色，突起低。鋅濛脫石的比重 2.850（用重液法測定）。硬度 1。在紫外光綫*下照射鋅濛脫石发出天蓝色-白色的光。鋅濛脫石經亚甲基蓝染色出現蓝色，亚甲基蓝＋氯化鉀出現綠色。



照片 3　鱗片状鋅濛脫石电子显微鏡下照象。×12,000



照片 4　鋅濛脫石 X-射綫粉晶分析德拜图象

三　鋅濛脫石的 X-射綫分析

选純的鋅濛脫石**經过 X-射綫粉晶分析***結果見表 1，在 X-射綫粉晶分析的德拜图上出現鋅濛脫石强——中强的特征譜綫（照片4）：$d_{001}=13.12$，$d_{020}=4.64$，$d_{130}=2.664$，$d_{060}=1.538$。这与前人对鋅濛脫石的 X-射綫粉晶分析[2]結果相一致。經过指标化，参照前人 X-射綫单晶分析和粉晶分析結果計算得鋅濛脫石的晶格常数：$a_0=5.25\pm0.01$ Å，$b_0=9.26\pm0.02$ Å，$c_0=13.31\pm0.02$ Å，$\beta=99°54'\pm30'$，$V_0=649.13$ Å^3，$a_0:b_0:c_0=0.566:1:1.437$。

四　鋅濛脫石的热分析

鋅濛脫石經过差热分析****，結果見图 1，出現了五个吸热谷和二个放热峯，与前人对鋅濛脫石的差热分析[2]相一致。五个吸热谷：174℃、252℃是失去层間吸附水，439℃可能是二价鉄氧化的反应，579℃的吸热谷与 Al_2O_3 的相变和部分 [OH] 失去有关，696℃吸热谷是由于晶格內[OH]的失去和相变为 β-Zn_2SiO_4 引起的[2,6]。二个放热峯分别在 842℃和 955℃，这是与鋅濛脫石的相变(轉变为 α-Zn_2SiO_4 矿等)有关。

失重分析結果見图 2。在失重曲綫上表明鋅濛

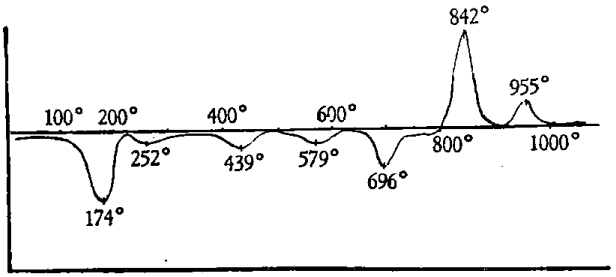


图 1　鋅濛脫石的差热分析曲綫

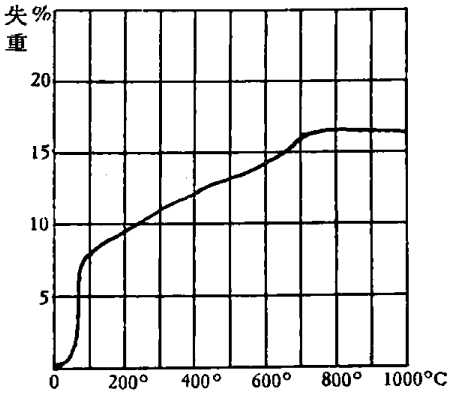


图 2　鋅濛脫石的脫水曲綫

* 用螢光仪測定。

** 利用手选后，在双目鏡下检查，选出純的鋅濛脫石。

*** 用 Fe 靶輻射($Fe\lambda_{k\alpha}=1.9373$ Å)，电压 35KV，电流 9mA，曝光时間 30 小时，照象机內径 $\varphi=114.6$ 毫米。由任培祜同志作。

**** 差热分析升溫速度平均每分鈡 25℃，检流計灵敏度 1×10^{-9}，用鉑-金，鉑-銠热电偶。失重分析試驗时間 90 分鈡，电压 30—120V，用自动化热重仪分析。由吳美清同志作。

表 1　鋅濛脫石的 X-射綫粉晶分析結果

鋅濛脫石				鋅濛脫石			
T. Faust, 1951				本　　文			
№	*hkl*	*I*	*d*	№	*hkl*	*I*	*d*
1	001	VS	16.1	1	001	10	13.12
2	002	S	8.4	2	002	1	7.14
3	020	m	4.61	3		2	6.54
4	110	mS	4.45	4		1	5.07
5	005	m	3.37	5		1	4.93
6	006	W	2.82	6	020	4	4.64
7	130	m	2.66	7	110	4	4.49
8	200	Wm	2.579	8		1	3.55
9	150	VW	1.754	9	005	2	3.34
10	310	VW	1.700	10		3	3.24
11	060	S	1.544	11		2	2.917
12	330	W	1.491	12	006	2	2.842
13	260,170	Wm	1.327	13	130	6	2.664
14	400	VVW	1.285	14	200	3	2.588
15	440	VVW	1.134	15	150	1	1.737
16	280	VVVW	1.067	16	310	4	1.692
17	190	VVW	1.006	17	060	8	1.538
18	550,390,(0.0.19)	VVW	0.891	18		2	1.505
						3	1.329
19	620	VVVW	0.844	19			
20	630	VVW	0.821				

脫石从 16℃ 开始脫水，16—100℃、100—200℃脫去层間吸附水，200—700℃ 緩慢脫去晶格中的 [OH]，到 700℃脫水結束。总的失重量16.0%，这与化学分析結果 H_2O^+, H_2O^- 的总含量 16.68%相近。

五　鋅濛脫石的化学組成

鋅濛脫石在盐酸、硝酸、硫酸(浓度 1:1)中分解，产生絮状硅胶。鋅濛脫石加水膨胀，表現有吸水性。

純的鋅濛脫石經化学定量全分析結果見表 2。主要組分与标准鋅濛脫石相近[1,2]。光譜半定量分析后鋅濛脫石含有微量元素：Pb≥0.1，Cu 0.001—0.003，Ag<0.0001，Ga≥0.0003，Ca≥0.003，沒有发現 In、Ge、Ba、Sr、Sb、As、Sc。根据主要組分，計算鋅濛脫石的結晶化学式：

$$[Zn_{1.46}Mg_{0.45}Fe^{2+}_{0.46}Al_{0.58}]_{2.95}[(Si_{3.38}Al_{0.62})_4O_{10}]\times$$
$$\times[OH]_2\cdot 3.99H_2O$$

表 2　鋅濛脫石的化学成分比較表

矿物名称	鋅濛脫石	鋅濛脫石
产　地	中国东北某鉛-鋅矿床	美国宾夕耳法尼亚薩抗谷 (Saucon Valley)
成分 \ 資料来源	本　文 1964	J. G. Fairchild 1946
SiO_2	38.68	34.46
Al_2O_3	11.34	16.95
ZnO	22.15	23.10
Fe_2O_3	0.07	6.21
FeO	6.27	—
MgO	3.40	1.11
CaO	—	—
MnO	0.03	—
TiO	0.52	0.24
K_2O	0.05	0.49
Na_2O	0.12	—
H_2O^+	10.45	6.72
H_2O^-	6.23	10.67
总　計	99.31	99.95

六　鋅濛脫石的成因及其指示意义

1.富含鋅濛脫石的氧化带位于低山区的較低凹地区，气候属于冷湿-溫湿区，在鉄帽带发育，氧化程度深的鉛-鋅矿体氧化带內較富含有鋅濛脫石。鋅濛脫石层位于菱鋅矿带的上部，断續出現在鉄帽带的較下部。这都說明鋅濛脫石形成在氧化带形成的晚期阶段。結合人工合成实驗資料[7,8,9]，說明鋅濛脫石是在冷湿-溫湿气候，弱碱性溶液 (pH = 8—9)，在富有 ZnO、SiO_2、MgO、Al_2O_3、H_2O 的条件下形成。

2.鋅濛脫石成被膜状、团块状生长复盖在菱鋅矿和白鉛矿上，被膜状軟錳矿、褐鉄矿复盖在鋅濛脫石上，鋅濛脫石被軟錳矿細脉(寬 0.1—0.3 毫米)穿叉，結合結构构造特征，說明鋅濛脫石与其伴生矿物的生成順序如下：

菱鋅矿 → 白鉛矿 → 鋅濛脫石 → 軟錳矿 / 褐鉄矿

3.在对該矿区氧化带分带研究时，鋅濛脫石是划分鉄帽带下限的标志，同时也是鉛-鋅矿体氧化作用和鋅表生地球化学作用晚期阶段的重要指示

体。鋅濛脫石的出現和分布規律的研究，能为探寻菱鋅矿带和原生鉛-鋅矿体提供依据。鋅濛脫石及其有关共生矿物組合、結构构造的研究能为氧化矿石的选矿、冶炼、綜合利用提供有利的資料。

志謝：本文蒙何作霖教授审閱，并提供意見，特此致謝。

[1] Ross C. S., *The American Mineralogist*, **31**, No. 9—10, p. 411—424 (1946).
[2] Faust R. T., *The American Mineralogist*, **36**, No. 11—12, p. 795—822 (1951).
[3] Гинзбург И. И., Витовская И. В., В сб.: Кора выветривания, **2** (1956).
[4] Семенов Е. И., Институт минер. геохимии и кристаллохимии редких элементов. АН СССР, Труды, **2** Стр. 124—137 (1959).
[5] Семенов Е. И., В сб.: Кора выветривания, **2**, (1956).
[6] Taylor H. F. W., *Amer. Mineralogist*. **47**, No. 7—8, p. 932—944 (1962).
[7] Roy D. M., *Econ. Geol.* **51**, p. 432—443 (1956).
[8] Takahashi Tako., *Econ. Geol.* **55**, p. 1083—1115 (1960).
[9] Чухров Ф. В., Коллоиды в земной коре, Изд-во, АН СССР, 1955.

$NiO\text{-}Li_2O$ 系催化剂上氧的不同吸附态*

王弘立　黄桂暢　楼佩佩

在氧化物催化剂上，氧的不同的吸附态，曾为許多学者所假設与討論[1-4]。所有这些假設和討論一直缺乏实驗的驗証。最近，Казанский 等[5]用順磁共振法研究了在 TiO_2 上吸附氧的不同状态，得到了两种信号。他們認为这是由 O_2^- 及 O^- 所引起的，从而提供了在 TiO_2 催化剂表面上存在着两种带不同負电荷的直接实驗証据。另外， Maxim 及 Braun[6] 在研究輻射对 NiO 上的化学吸附平衡的影响时，用不同的分析方法得到了表面氧有不同的含量，从而認为 NiO 上具有两种不同的化学吸附氧。一种是弱化学吸附，中性的；另一种为强化学吸附，带負电。本文应用吸附过程中催化剂的逸出功和电阻的变化，考察了在 $NiO\text{-}Li_2O$ 系催化剂上氧是否以不同吸附态存在的問題。

共制备了五种 $NiO\text{-}Li_2O$ 催化剂，其中 Li_2O 的加入量分别相应于 Li/Ni 原子百分比为 0、0.08、0.8、4 及 8%。NiO 由碳酸鎳制成，将碳酸鎳在 600℃分解三小时，冷却至室温，粉碎后在 3000 大气压下压制成片状，最后在空气中（1000℃）活化 8 小时。$NiO\text{-}Li_2O$ 是用 $NiCO_3$ 加入到 Li_2CO_3 的醋酸溶液中，攪拌均匀后，再进行同样条件的分解和活化制成。这五种催化剂的 BET 表面积，随着 Li_2O 加入量的增加而減小，分别为 0.33、0.33、0.25、0.12 及 0.11 米^2/克。催化剂經分析，对应于四个含鋰催化剂，鋰的实际含量分别为 0.04、0.40、1.9 及 3.8 原子% Li。

催化剂經 400° 抽空 4 小时，作为吸附前予处理，实驗溫度为 260°，氧的初压为～0.1毫米汞柱，用 MeLeod 眞空計测量压力的变化，以計算吸附量。在测量吸附量的同时，用振动电容法测量催化剂的逸出功，并在吸附进行时用交流电桥测量电阻的变化。

* 本文曾在全国第二次催化研究工作报告会上宣讀。