

国外凹凸棒石粘土的若干情况^①

周济元, 崔炳芳

(南京地质矿产研究所, 江苏南京 210016)

摘要 本文主要介绍国外特别是美国凹凸棒石或坡缕缟石的名称由来、分布、基础理论和物化性能研究、开发应用、产品标准、公司及规模, 与我国凹凸棒石粘土研究、开发应用的比较等。

关键词 凹凸棒石 坡缕缟石 分布 晶体结构 物理化学性能 开发应用 产品标准

中图分类号: P619.25

文献标识码: A

为了促进我国凹凸棒石或坡缕缟石的开发利用, 借鉴外国经验, 对世界特别是美国凹凸棒石或坡缕缟石的分布、研究、开发和应用等有关情况的了解是重要和必要的。笔者仅就在美国期间对凹凸棒石了解的若干情况介绍于下:

1 凹凸棒石或坡缕缟石的名称由来

1860年, 俄罗斯学者萨夫钦科夫(Tsavitshenkov)最早在乌拉尔坡缕缟斯克(Palygorsk)矿区的热液蚀变带中发现了该矿物, 外貌像马粪, 1862年其据产地命名; 1913年费尔斯曼(A. E. Fersman)将该矿物正式命名为palygorskite(палигорскит, 俄), 中译名为坡缕缟石、坡缕石。1935年, 法国学者拉帕伦特(J. D. Lapparent)在美国凹凸堡(Attapulgis)、佐治亚、昆斯、佛罗里达和法国莫尔摩隆的沉积岩中发现该矿物, 并命名为Attapulgit(аттапульгит, 俄)。许冀泉译为凹凸棒石, 并据它们的结晶大小、纤维长短、产状和成因等不同, 把结晶粗大、长纤维状和皮革状, 呈脉状产出, 热液成因者, 称为坡缕缟石(如安徽全椒); 把结晶细小、短纤维状或土状, 呈层状产出, 沉积成因者称为凹凸棒石(如江苏盱眙)。1982年, 世界粘土矿物命名委员会认为, 坡缕缟石与凹凸棒石两者晶体结构一致、化学成分相同, 应属同一矿物种, 按照命名优先原则, 规定统一命名为坡缕缟石。尽管如此, 这两种名称在文献和演讲中, 同时见及, 广为流传。其实, 有关该矿物名称还有许多, 如镁山软木, 山软木, 山柔皮, 山皮, 山石棉、石棉, 山石棉状聚集物, 绿坡缕缟石, 打白石, 漂白土, 活性蛋白、蛋白石、白土, 马雅蓝(系与蓝靛混合制成著名“马亚蓝”染料)等。800年前, 前哥伦比亚印地安人把墨西哥东南犹加敦半岛的坡缕缟石粘土称为Sac lum(气囊粘土), 等等, 还远不止这些。

① 收稿日期 2004-05-30

第一作者简介: 周济元(1936~), 男, 教授, 博导, 从事构造地质、地质力学、构造动力成岩成矿学和非金属矿万方数据 研究、开发。

从网上统计,该矿物名称使用几率依次为:坡缕缟石、凹凸棒石、山软木和漂白土或白土。

2 世界凹凸棒石的分布

过去了解凹凸棒石主要产在美国、前苏联、中国、西班牙、法国、英国、德国、墨西哥、巴西、土耳其、澳大利亚、印度、尼泊尔和南非等国;现在了解日本、阿尔及利亚、摩洛哥、葡萄牙、瑞士、波兰、以色列、苏丹、叙利亚、约旦、阿曼、沙特阿拉伯、南也门、伊拉克、埃及、塞内加尔、加蓬、多哥、尼日利亚-尼日尔、突尼斯、尼日尔等国,苏联解体后有俄罗斯、白俄罗斯、乌克兰、哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦、吉尔吉斯斯坦、塔吉克斯坦、阿塞拜疆、亚美尼亚等国及里海一带也有分布。不仅在陆地、包括土壤在内的陆相沉积物中,而且在海洋、包括海相沉积物中都有分布,如大西洋、太平洋、印度洋和红海亚丁湾等深海沉积中钻探打到坡缕缟石粘土。具成型矿床的国家有:美国、中国、巴西、以色列、沙特阿拉伯、瑞士、英国、俄罗斯、吉尔吉斯斯坦、哈萨克斯坦、乌克兰、亚美尼亚、阿塞拜疆、白俄罗斯、尼日尔、西班牙、法国、土耳其、塞内加尔、南非和澳大利亚等国,据不完全统计,世界探明储量约 1.5 亿吨。

3 凹凸棒石的研究、开发和应用

3.1 凹凸棒石基础理论和物化性质研究

3.1.1 晶体结构和化学成分

凹凸棒石和海泡石同属海泡石族(Hormotes),是一类新型粘土矿物。在我国,1976 年许冀泉等在江苏省六合县竹镇小盘山发现凹凸棒粘土矿;1982 年江苏盱眙县雍小山等发现凹凸棒石粘土矿,经江苏地勘部门勘查评价,为大型矿床规模;1984 年在南京地质矿产研究所帮助下安徽嘉山县明光一带也找到了凹凸棒石粘土,之后相继在全国 14 个省区发现凹凸棒石粘土矿床(点),研究开发历史不长。在国外,利用包括扫描隧道显微镜(STM—导电)、原子力显微镜(AFM—非导电)在内的现代仪器设备,在晶体结构和化学成分等研究方面有长足进步。凹凸棒石为含水链层状富镁铝硅酸盐矿物,具 2:1 型层状结构。沿 y 轴向四面体片角顶每隔一定周期作 180° 翻转,构成平行 x 轴(纤维延长方向,即 a 轴,长 5.2 Å)的链条及通道,并提出晶体构造图(图 1)(Zoltai - Stoull, 1985)。凹凸棒石链条中有 5 个八面体位置,通道截面积半径为 (3.7 Å × 6.4 Å),比沸石孔径 (2.9 ~ 3.5 Å) 还大。孔道内充填沸石水。晶体形状为针状、棒状、纤维状,纤维长约 0.5 ~ 1 μm,长、径比为 20:1,有些纤维长达 1 cm 以上,如被称为山软木的凹凸棒石。

凹凸棒石理想结构式为 $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$ 。理论化学成分为:SiO₂56.96%; MgO23.83%; H₂O19.21%。实际上,凹凸棒石晶体结构中有较多 Al³⁺ 取代 Mg²⁺,及 Na、Fe 等杂质。富 Al³⁺、Fe³⁺、Na⁺、Mn²⁺ 变种称为铝凹凸棒石、铁凹凸棒石、钠凹凸棒石, Mn²⁺ 变种命名为 "yofortierite", 译为锰坡缕缟石,也有音译为约佛帖石。凹凸棒石有 Bradley (1940)、Caillere - Henin (1961) 理想结构式: $MgAl_3Si_8O_{20}(OH)_3(OH_2)_3 \cdot (H_2O)_{4-5}$ 和 Zoltai - Stoull (1992) 理想结构式: $Mg_5(HO)_2Si_8O_{20} \cdot 4H_2O$; 有: Bradley (1940) (图 2 左)、Bailey (1980) (图 1) 和 Zoltai - Stoull (1992) 晶体结构,有 Gard - Follett (1968) (图 2 右)、Drits - Sokolova (1971) 和 Zoltai - Stoull (1992) 等晶体结构模型。凹凸棒石粘土不同的变种、理想结构式、晶体结构和晶体结构模型的物化性能有差异,应用也不完全相同,要具体研究。

3.1.2 物化性能

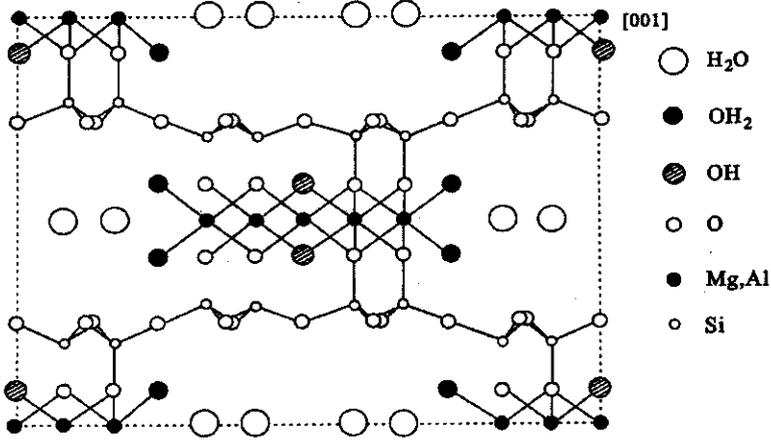


图1 坡缕缟石的晶体结构图 [001] 面投影 (据 Bailey 修改,1980)

Fig.1 Crystal structure of palygorskite

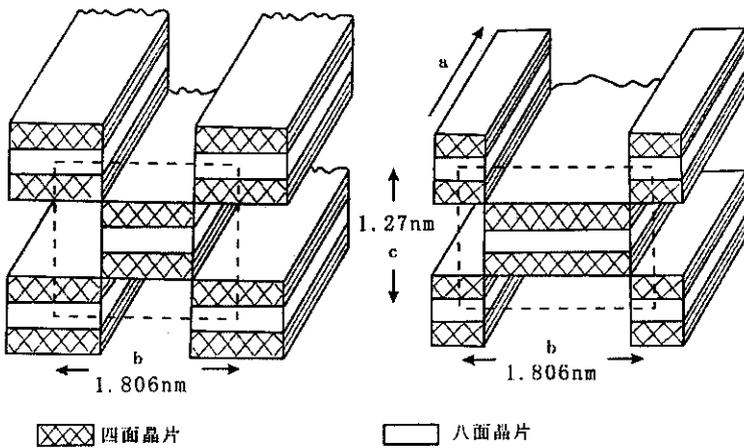


图2 坡缕缟石晶体结构模型图

Fig.2 Crystal structure model of palygorskite

据 Singer, 1975, 修改的 Bradley 和 Gard - Follett 晶体结构模型

目前,反映凹凸棒石的物化性能主要有以下指标,并与蒙脱石略作比较,现简述如下:

- (1)吸蓝量。凹凸棒石粘土的吸蓝量,一般低于蒙脱石,为 $24\text{g}/100\text{g} \pm$ 。
- (2)胶质价。凹凸棒石的胶质价低于蒙脱石,一般为 $40 \sim 50\text{ml}/15\text{g}$ 。
- (3)膨胀容。凹凸棒石粘土的膨胀容低于蒙脱石粘土,一般为 $4 \sim 6\text{ml}/\text{g}$ 。
- (4)pH 值。凹凸棒石粘土呈碱性,pH 值为 $8 \sim 9$ 。
- (5)比表面积。凹凸棒石比表面积很高,大于其他粘土矿物,通常为 $146 \sim 210\text{m}^2/\text{g}$ (BET 法)。
- (6)阳离子交换容量(CEC)。凹凸棒石粘土的阳离子交换容量比蒙脱石低。凹凸棒石粘土可交换 Ca 离子为 $15 \sim 25\text{mmol}/100\text{g}$,可交换 Mg 离子为 $5 \sim 15\text{mmol}/100\text{g}$ 。
- (7)吸附脱色性。凹凸棒石不同品位(%)的脱色力有差异,如:30% 45~50;70% 55~

万方数据

100, 75%, 110 ~ 115, 85%, 120 ~ 130。表明凹凸土含量在 75% ~ 85% 时, 脱色力可达到或超过活性白土(蒙脱石)脱色力(114)标准。

(8) 选择性吸附。为蒙脱石所没有。极性分子主要是水和氨, 其次是甲醇、乙醇, 都能被其管道吸附, 而氧等非极性分子则不能。其吸附能力依次为: 水 > 醇 > 醛 > 酮 > 正烯 > 中性脂 > 芳烃 > 环烷烃 > 烷烃。吸附能力高低取决于比表面积大小, 而吸附选择性则与矿物结构、通道尺寸、形状等有关。凹凸棒石对水的吸附在 200 ~ 400°C 焙烧后达到最大值(比表面积大), 超过 400°C 则吸附量减少。在不同温度下凹凸棒石脱水量也有差异, 如下表 1。

表 1 不同产地凹凸棒石粘土的脱水量

Table 1 Dehydration of attapulgite in different countries

样品产地	美国	阿尔及利亚	摩洛哥	法国	理论计算值
沸石水 (<200°C)	10.8	10.7	8.0	9.8	8.60
结晶水 (250 ~ 400°C)	3.6	2.7	4.0	4.0	8.60
晶格水 (>400°C)	4.2	6.2	6.2	6.5	2.15
总水量	18.6	19.6	18.2	20.3	19.35

(9) 催化性。凹凸土具有表面活性中心, 除吸附外, 还有催化作用。凹凸土可用作乙醇转化为乙烯的催化剂, 也可作为催化剂载体。

(10) 粘滞性。是指流体内部假想平面两侧流体相对流动性质, 用粘度表示。表示胶粘剂性能的一项指标, 不同用途有不同要求。标准值 3300 ~ 4500, 单位: cPs。

(11) 吸水性。凹凸土有很强吸水性, 一般为 24.3%, 较蒙脱石(20.2%)高, 加之热稳定性, 适于配制深钻井泥浆, 由其配制的悬浮体经搅拌后, 纤维相互交叉、淀积, 形成"乱稻草堆状"网架结构, 是其保持悬浮体稳定的决定因素, 即悬浮体的流变特征取决于纤维结构的机械参数而不取决于颗粒的静电引力; 它又有良好抗盐稳定性, 用其配制钻井泥浆用于海洋钻井和钻高压盐水层有很好的悬浮性能。

(12) 灭菌、除臭、去毒、杀虫性, 凹凸土具很强灭菌、除臭、去毒、杀虫能力。如用于腹泻, 是用其吸附肠胃中的毒菌, $40\text{g}/\text{m}^3$ 凹凸土能使气体中的 NH_3 由 100×10^{-9} 降低到 18×10^{-9} ; 凹凸土细小针状颗粒对昆虫表面磨蚀及对昆虫类脂化合物吸附, 导致昆虫快速死亡, 以及军工用于防护装置吸附毒气, 吸除动、植物油色素、黄曲霉素及臭味等。

3.1.3 加工工艺技术

美国 Floridin 公司凹凸土主要加工流程为: 选矿提纯、挤压研磨、活化、改性、干燥、粉碎、过筛等加工工艺过程。现将通常的主要加工技术介绍如下:

(1) 选矿提纯, 凹凸土中常伴有白云石、方解石、蒙脱石、蛋白石、石英及少量重矿物。高纯度凹凸土储量较少, 中低品位矿石居多, 在利用前一般都要选矿提纯, 才能满足生产需要。凹凸土越纯, 其物理化学及工艺性能越好, 使用属性越易控制, 使用范围也越广; 可充分利用中、低品位凹凸土, 提升凹凸土应用性能和利用价值, 也是凹凸土资源综合利用和可持续发展的最积极办法。选矿提纯方法有干法和湿法。据不同要求用不同方法, 但大多采用湿法。湿法提纯以控制分散、重力和离心力以及选择性絮凝分离等物理方法为主, 辅以利于分离的化学药剂的综合选矿提纯工艺。经提纯, 凹凸土含量大为提高, 如 30% 提高到 90% 左右。

(2) 活化, 分为酸活化和热活化。

① 酸活化, 是凹凸土常用改性方法。天然凹凸土脱色力不高, 经酸处理后可提高其脱色力。

所用酸主要为盐酸、硫酸和硝酸,单独用或混合用。盐酸活化效果优于硫酸,但硫酸成本低,常为工业使用。影响凹凸土活化效果的因素主要为:矿物纯度、粒度、化学成分、酸浓度、液固比和活化时间等。如,在相同时间、不同浓度盐酸处理所得产品的脱色率列于表2。其中以2~3N(HCl)处理所获得脱色率最高。凹凸棒石粘土的不同物化性能,其用途是不同的。

表2 凹凸棒石粘土经不同浓度盐酸处理后的脱色力

Table 2 Decolorization of attapulgite under HCl treatment

HCl 浓度(%)	0	1	2	3	4	6	10	20
龙王山	85	204	234	178	150	131	103	76
雍小山	125	241	264	238	232	154	94	67
美国佛罗里达	140		234		267		136	114

西班牙 Saramenia Segovia 地区镁质凹凸棒石用 HCl 处理获类似效果。2N HCl 处理(回流加热 1 h)可使凹凸棒石八面体层部分溶解(约 50%),孔隙增加,比表面积由 $138\text{m}^2/\text{g}$ 增至 $399\text{m}^2/\text{g}$,孔隙体积从 $0.538\text{cm}^3/\text{g}$ 降到 $0.507\text{cm}^3/\text{g}$ 。微孔隙变化与酸处理、 SiO_2 结构变化有关。酸处理主要溶出 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等离子,破坏了 2:1 型结构,对硅酸盐中的 Si^{2+} (SiO_2) 不起作用而其残留在固相中。处理后所得产品实际为一种活性二氧化硅材料。如果采用较低(1N)浓度酸处理,可得另一种吸附材料—催化氧化剂。

②热活化是凹凸土活化的另一种方法。当凹凸土加热到 200°C 以前,仅失去吸附水和沸石水,比表面积显著提高, 250°C 达最大值,大大提高其吸附性能。随着温度升高达 400°C 后,失去结构水,晶格坍塌、折叠,比表面积反而急剧下降。

(3)凹凸土经挤压剪切,使其纤维束分离、撕开,增加孔隙体积和比表面积,提高粘度、脱色和过滤能力。加工过程:将已粉碎、提纯凹凸土与水混合后,经挤压压机挤压剪切,然后干燥机干燥。干燥温度视凹凸土用途而异,但不能过高。挤压剪切凹凸土的粘度、吸附能力、脱色力和过滤能力均有较大提高。其中,在淡水中粘度提高 54%,在 3% NaCl 溶液中提高 33%;在低水分高压挤压下,脱色力一般可提高 35% 左右,当挤压力达 716.768 kPa 时,脱色力显著提高,当压力超过此界限后,脱色力提高变缓;用于过滤的滤液澄清度可提高 50% 左右。

(4)表面改性用作橡胶和塑料制品,如丁腈橡胶、环氧树脂、聚脂树脂等填料的凹凸土要表面改性处理,以改善其与高聚物基料的相容性,提高填充料的综合性能。凹凸土常用改性剂有硅烷偶联剂、铁酸酯偶联剂、表面活性剂(如十八烷基胺)等。对凹凸土改性所使用药剂种类须视其用途和使用对象加以选择。改性方法有干法和湿法。对选矿和粉磨产品,一般用干法改性工艺,主要用高速加热混合机和连续式粉体表面改性机等设备,湿法提纯和粉碎后产品,一般在干燥前进行湿法表面改性,然后再干燥。湿法表面改性设备一般用反应釜或可控温反应罐等。

3.1.4 复合材料

过渡金属盐,如 Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等过渡元素的硫酸盐配制 $0.5 \sim 5.0\text{ mL/L}$ 浓度溶液,采用等量浸渍法与改性凹凸土一起加工。过渡金属外围电子具有 $(n-1)^2-10d\text{ns}^{1,2}$ 结构,其化合态除 s 电子可成键外,有些 d 电子也能成键,便有多种连续氧化态。多价是过渡元素最主要化学特征,与凹凸土一起加工成催化剂,有很多用途。如用于处理印染污水时,其反应有:低价态催化剂 + $\text{O}_2 \rightarrow$ 高价态催化剂,高价态催化剂 + 微生物 + 有机物 \rightarrow 微生物 + CO_2 + H_2O + 无机物,提高了活性污泥法中氧化传递速率和利用效率, COD

和色度的去除率。印染污水(COD_{Mn} 155.78、色度 110)经处理后, COD_{Mn} 、色度分别下降为 41.78 和 40, 去除率分别达 73.13%(COD_{Mn})和 63.3%(色度)。用活性炭处理同样污水, COD_{Mn} 、色度则分别下降为 65.21 和 20, 去除率为 58.13%(COD_{Mn})和 81.8%(色度)。

3.1.5 凹凸棒石粘土纳米材料

蒙脱石、海泡石、凹凸棒石等粘土矿物都是天然纳米材料, 单晶体大小: 蒙脱石为 $100\text{nm} \times 100\text{nm} \times 1\text{nm}$, 而海泡石、凹凸棒石的片层与蒙脱石稍有不同, 前者不完全是平板状, 而有一定链状, 其层链状晶体分解成颗粒时尺寸较蒙脱石要小, 为 $20 \sim 70\text{nm}$ 。而蒙脱石纳米材料开发利用较好, 海泡石、凹凸棒石等粘土矿物开发利用较为局限。凹凸棒石有良好吸附性、离子交换性、吸水性、热稳定性、粘结性和催化性等。蒙脱石与凹凸棒石之间有可转化性。在国外, 纳米复合材料在 20 世纪 80 年代初由 Roy 等提出。它与单一相组成的纳米结晶材料和纳米相材料不同, 是由两种或两种以上的吉布斯固相至少在一个方向以纳米级大小($1 \sim 100\text{nm}$)复合而成的复合材料。矿物聚合物纳米复合材料可利用层状、层链状粘土矿物的吸附性、离子交换性、热稳定性和粘结性等, 将许多单体或聚合物嵌入矿物层间域而制得。粘土矿物聚合物纳米复合材料与一般填料复合材料有显著不同的性能, 在粘土矿物含量远远低于玻璃纤维或矿物补强聚合物中填料含量时就能获得粘土矿物质优良的刚度、强度和热稳定性, 以及聚合物的断裂性能、可加工性能和介电性能等。这些性能的提高将使这类新材料在汽车、飞机、电子、建材、化工和其他高新技术领域得以广泛应用。凹凸棒石纳米材料研究开发 20 世纪末就已开始, 如荷兰飞利浦石油公司是国际上较早尝试用层状(蒙脱石)、层链状粘土(海泡石、凹凸棒石等)矿物制备聚烯烃催化剂等的公司, 并取得了许多成功实例和专利。利用海泡石和凹凸棒石等粘土进行原位聚合复合, 形成柱状海泡石和凹凸棒石等纳米前驱体, 再负载铬活性中心, 可制得铬负载聚乙烯催化剂。当然, 还有其他制备无机粘土纳米聚合复合材料的方法, 如纳米前驱体负载金属催化剂制备聚乙烯, 等等。有关这方面的发展趋势, 前景很好。

3.1.6 凹凸棒石与蒙脱石的相互关系

根据凹凸棒石成因研究认为, 在湖或海洋中溶解一定量离子, 在一定沉积层位不仅形成海泡石、凹凸棒石、蒙脱石, 还可形成大量白云石。因而可看出如下相变规律: 蒙脱石相 \rightarrow 凹凸棒石相或海泡石 \rightarrow 白云石相。相应地, 可划分三种矿石类型: 蒙脱石凹凸棒石粘土、凹凸棒石粘土或海泡石粘土、白云石凹凸棒石粘土。

可见, 在常温常压和碱性条件下, 凹凸棒石与蒙脱石可以相互转化。据 SEM 观察: 多数絮状、云片状蒙脱石集合体, 实质上是由凹凸棒石构成的, 在蒙脱石边缘或表面有许多细小凹凸棒石晶出现象(图 3)。从这两种矿物的晶体化学成分来看, 蒙脱石转化为凹凸棒石的过程是增加 SiO_2 、 MgO 和 Al_2O_3 , 减少 Fe_2O_3 和 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子的过程。

凹凸棒石与蒙脱石之间的关系表现为热力学平衡关系:

$$\lg [Mg^{2+}] + 2pH + 2\lg [H_4SiO_4] = 5.75 [\text{蒙脱石} - \text{凹凸棒石}]$$

可见 $[Mg^{2+}]$ 、 pH 、 $[H_4SiO_4]$ 参数中的一个或一个以上的参数增大, 都有利于链状结构凹凸棒石生成, 而且当 $\lg [H_4SiO_4] \geq 4.25$ 蒙脱石将转化为凹凸棒石; 若溶液中 Al_2O_3 浓度较大时, 则仅有蒙脱石稳定存在而无凹凸棒石形成。

凹凸棒石与 SiO_2 的关系。生成凹凸棒石水溶液是富含 SiO_2 、 MgO 及 Al_2O_3 和 $pH = 8.5$ 水溶液环境。随着凹凸棒石结晶及大量 Mg^{2+} 消耗, pH 下降, 原处于饱和状态的 SiO_2 , 多以

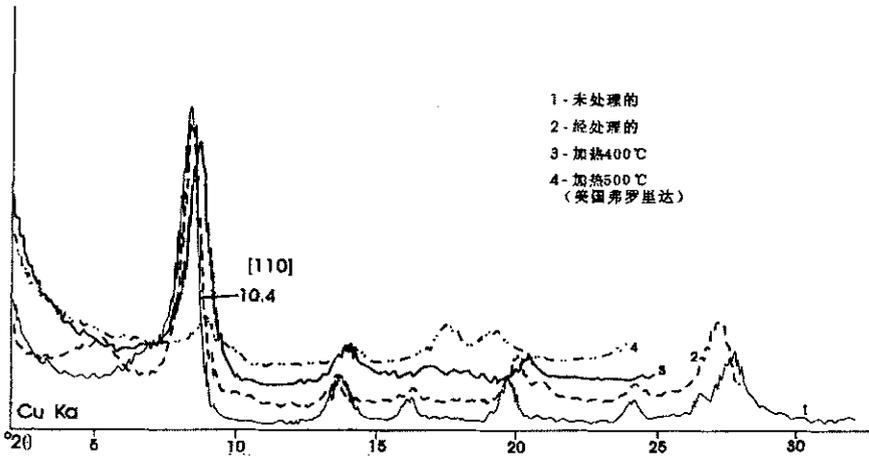


图3 射线衍射曲线图(坡缕缟石表面伴有小的蒙脱石)(据 Wilson,1987; Singer,1989)

Fig. 3 XRD patterns of palygorskite

由上而下为:1-未处理的 2-经处理的 3-加热400°C 4-加热500°C。(佛罗里达)

[H_4SiO_4]形式存在。尽管水溶液仍处于碱性条件,其胶体凝聚作用仍在发生, SiO_2 减少,溶液再次达到生成凹凸棒石条件。

3.1.7 应用

由于凹凸棒石粘土具有独特的晶体结构、化学成分和物理化学性能,它具有强的吸附性(不仅吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等阳离子或大分子、极性有机分子,还可吸附润滑油脂、醇、醛、芳香烃链等大分子或微菌、霉块等),选择吸附性,吸附-缓释性,吸色性,吸水性,除臭、去味性,催化性,离子交换性,营养性,分散性,悬浮性,触变性,平流性,流变性,粘结性,抗盐性,热稳定性,以及天然纳米材料等,与其他粘土矿物既有相同处,也有不同点。所以,在农业、石油、化工、建材、造纸、医药、环保、机械、冶金、陶瓷、轻工、化妆、纺织印染、食品、能源、飞机和军工等行业广泛应用,展示广阔前景。

目前,美国生产的凹土产品主要有两大系列:一是胶粘系列;二是吸附系列;此外,还用于纳米前躯体及复合材料、药品(如赋形剂,美国药名:Attapulgit等)、(饲料、肥料)载体和添加剂等。应用领域十分广泛,约100多个部门,1000多个方面。专利近万项。

国内外凹土开发应用领域,主要用途和产品,现综合列于表3。

4 凹土产品标准及测试方法

美国凹土公司的产品或产品系列都有统一标准,并有规定的测试方法或程序。美国两大公司的产品标准:一是"Engelhard/ITC"的产品标准,另一是"Milwhite/ZEMEX"的产品标准。这些产品标准,部分规定了测试方法或程序。当然,其他国家也有各自的产品标准和测试方法或程序。

5 美国凹凸棒石粘土的分布、公司及其规模

美国凹凸棒石粘土主要在佐治亚州西尔夫和佛罗里达州,墨西哥湾、南卡罗莱纳、新泽西、犹他、科罗拉多、怀俄明、华盛顿、阿拉斯加、内华达—德克萨斯高原和底斯河流域等13个州分布。美国自1921年开始利用凹凸棒石粘土,首先在Attapulgitus, Georgia制造厂生产

表 3 凹凸棒石的主要用途

Table 3 Utilization of attapulyite

应用领域	主要用途	适用产品
农业	土壤改良剂, 禽畜复合、混合肥料添加剂、悬浮剂, 粘结剂, 着色剂, 吸附-缓释剂, 制作干燥、不结块、稳定钾肥和氮肥添加剂, 种子包衣剂, 育种液态载体, 禽畜治痢疾等药剂, 动物饲料添加剂(营养剂)、粘结剂及载体, 水产饲料添加剂、净水剂, 杀虫剂及其载体, 杀菌剂, 除草剂, 植物生长调节剂载体, 禽畜、猫砂等	白云石凹土、高粘凹土、活性凹土、颗粒凹土、凹土粘结剂
化工	吸附剂(油、水、气-水蒸汽、有机蒸汽、烷、苯、甲醇等, 固), 脱色剂, 漂白剂, 过滤剂, 催化剂及其载体, 用于去除石油中水分、硫等杂质吸附剂, 油脂脱色、净化剂, 分子筛, 干燥剂, 洗涤助剂, 洗涤剂, 离子交换剂, 悬浮剂, 抗胶凝剂, 增稠剂, 触变剂和添加剂等日用化工助剂、添加剂, 香烟过滤剂	高粘凹土, 活性凹土, 凹土洗涤剂助剂, 颗粒凹土, 凹土分子筛
石油	抗盐、抗高温特殊钻井泥浆材料, 深海钻井、内陆含盐地层钻井、石油钻井和地热钻井泥浆原料, 堵漏剂, 石油、油脂、石蜡、石蜡油、煤油等精练脱色和净化剂(颗粒白土、聚醚净化剂等), 裂化催化剂及催化剂载体, 沥青稳定剂, 润滑油稠化剂	抗盐凹土, 活性凹土, 高粘凹土, 改性凹土, 颗粒凹土
冶金	铁矿球团粘结剂, 铸造型砂粘结剂, 水化型砂粘结剂, 表面稳定剂, 铸造高温涂料悬浮剂, 水煤浆悬浮剂, 电焊条药皮材料	凹土粉, 改性凹土粉
食品	油料脱色、净化剂, 葡萄酒、啤酒、蔬菜和果汁及糖汁澄清、稳定、脱色剂, 过滤剂, 干燥剂, 糖汁处理剂, 食品除臭防霉去毒剂、抗菌剂、添加剂	活性凹土, 改性凹土, 颗粒凹土
纺织印染	填充剂, 漂白、抗静电涂层材料, 淀粉替代料, 印花糊料-海藻酸钠替代料	高粘凹土, 改性凹土
环保	硫化物、氮化物、氯化物等废气吸附净化剂, 空气净化剂, 工业、生活污水处理剂、清洗剂, 饮用水矿化净化剂、饮用水净化剂、饮用软化剂, 冰箱除膻(臭)剂, 地板清洁剂、食品业废料处理吸附剂, 环境密封胶(剂)、密封层等	活性凹土, 改性凹土, 颗粒凹土
造纸	复写纸、压敏纸活性染色剂和显色材料、研磨剂, 颜料填料压敏复写纸、印刷纸、复写接受纸, 活性染料印刷基板、成色影象复合材料, 纸张填料, 油墨填充剂、增稠剂, 无碳纸显色颜料发泡灵脱色剂等	活性凹土, 改性凹土
建材	新型墙体材料, 矿棉吸音板粘结剂, 高镁耐火材料耐高温涂层泥浆槽悬浮液、土层稳定剂, 打夯润滑剂, 混凝土增塑剂和添加剂, 颜料、涂料、油漆悬浮剂、增稠剂, 水下混凝土添加剂, 地下工程防渗漏剂, 水泥混合料, 防水、火、腐蚀、保温、隔热、隔音新型材料。	高粘凹土, 白云石凹土, 改性凹土, 颗粒凹土
陶瓷	陶瓷增塑剂、釉料添加剂、搪瓷添加剂及蜂窝状陶瓷材料等, 以提高陶瓷坯体抗压强度, 釉料和搪瓷性能, 特殊耐高温涂层材料, 玻璃珐琅、特种陶瓷, 替代石棉用于摩擦材料等。	高粘凹土, 改性凹土
医药	赋形剂, 抗酸剂、凝血剂等药剂, 药物添加剂及载体, 药物吸着剂, 减轻药物对皮肤和粘膜的刺激作用, 药膏、药片、药丸悬浮剂, 粘结剂, 蚊香添加剂	改性凹土, 高粘凹土, 活性凹土
化妆品	化妆品底料, 增稠剂, 触变剂, 液态乳剂, 芳香贮存-缓释剂, 面膏活性剂, 牙膏研磨吸菌剂, 油膏悬浮剂, 干洗洗发波吸油剂	改性凹土, 活性凹土
塑料、橡胶	功能填料、添加剂, 改良剂, 揉革剂、研磨剂, 凉爽垫原料	改性凹土
油漆、涂料	填充剂、添加剂、增稠剂、流平剂、触变剂、稳定剂和彩色涂料	高粘凹土, 改性凹土
能源	贮热材料和太阳能贮热材料	改性凹土
飞机、军工	放射性废物、防辐射处理吸附剂, 隐形材料配料及航天、卫星、火箭等材料	改性凹土

凹凸棒石粘土产品,用于美国各经济部门,之后逐渐扩大。1987年成立 Engelhard 公司和 Floridin 公司,随后又建立 Milwhite 公司成为美国凹土生产的三大公司,分别占有 34%、49% 和 17% 市场份额。1995 年前二者合并。Engelhard 公司在日本和台湾有支公司,在我国上海也有代表处,除经营凹土产品外,还经营别的项目。由于长期开采,矿产资源相对减少,年产量略有降低。美国至今仍然是世界凹土最大生产国,也是最大消费国:1998 年前凹土年产量 93 万吨(1999 年降为 83 万吨),占世界年产量 110 万吨的 84.55%,其中销往国外仅 10 万吨左右,占其年产量的 10.75%。

6 与我国凹凸棒石粘土开发应用的比较

(1)美国凹土公司的数量少、规模大。美国在 1987 年以后凹土公司主要有三家,1995 年合并成二家,市场占有率高或较高。我国现有公司多、规模小,年产量少,市场占有率低,待发展、扩大,在市场运行中调整。

(2)美国凹土产品系列化。产品系列:主要有胶粘和吸附系列,以及其他系列;产品包括胶粘剂、吸附剂、干燥剂、净化剂、脱色剂、催化剂、除臭吸毒剂、药剂(包括人、畜禽、植物等)、添加剂(饲料、肥料、药品等)、环境保护(如圈垫-猫砂等),以及纳米前驱体和纳米复合材料等。两家都有系列化产品。我国则尚待开发。

(3)美国凹土产品有统一质量标准和测试方法。每一种产品都有质量标准或有规定的测试方法或程序。我国待建设或完善。

(4)美国凹土开发时间长,产品用量大,质量稳定,应用领域广泛,专利多。我国则开发时间短,应用领域局限,用量小,质量尚不够稳定,专利少(不到 300 项)。待提高、发展与扩大。

(5)加工设备先进,测试仪器精密,管理规范,讲究效益。值得我国借鉴,并加强建设、研制或引进和提高。

这次笔者在美国时间不长,了解情况有限,谬漏之处,敬请批评指正。

参考文献

- [1] 许冀泉,方邨森.中国粘土矿物的分类命名[J].硅酸盐通报,1982,(2).
- [2] Bingaman A. K. United States district court middle district of Georgia thomasville division[EB]. <http://www.usdoj.gov/atrc/cases/0400/0453.htm> 3/5/2004.
- [3] Blanco C., Gonzalez F., Pesquera C., Benito J., Mendioroz S., and Pajares J. A. Differences between one aluminic palygorskite and another magnesian by infrared spectroscopy. Spectroscopy Letters, 1989, 22(6): 659-673.
- [4] Bonatti E. and Joensuu O. Palygorskite from Atlantic deep sea sediments[J]. Am. Miner., 1968, 53: 975-983.
- [5] Bradley W. F. The structural scheme of attapulgite[J]. Amer Mineral 1940 25: 405-410
- [6] Caillere S. and Henin S. Palygorskite in Brown G. (ed.) The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, Chapter 9[J]. Mineralogical Society London, 1961: 343-353.
- [7] Callen R. A. Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age and distribution, in Singer A. and Galan E. (eds.) Palygorskite - Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses: Developments in Sedimentology, v. 37[M], Elsevier, New York NY, 1984: 1-38.
- [8] Cases J. M., Grillet Y., Francois et al. Evolution of the porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment [J]. Clays and Clay Minerals, 1991, 39(2): 191-201.
- [9] Chamley H. and Robert C. Late Cretaceous to Early Paleogene environmental evolution expressed by the Atlantic clay sedi-

- mention[A]. In Christensen ,W. K. and Birkelund ,T. (Editors) ,Cretaceous -Tertiary boundry events II[C]. 1979 71-77.
- [10] Chamley . H. Millot ,G. Sequences sedimentaires a Attapulgitite dans une carotta profonde prelevee en mer lonienne (Mediterranean orientasle) Sequence of sediments with attapulgitite as deduced from a bore in the Ionian Sea (western Mditerranean). C. r. heb[J]. Acad . Sci. Paris Ser ,D ,1970 270 :1084-1087.
- [11] Charles ,E. W. Origin and geologic implications of the palygorskite deposit of S. I[M]. United States . 1984 39-
- [12] Church ,T. M. ,Velde ,B. Geochemistry and origin of a deep - sea Pacific palygorskite deposit[J]. Chem. Geol. ,1979 : 26 31-39.
- [13] Couture ,R. A. Composition and origin of palygorskite - rich and montmorillonite - rich zeolite - containing sediments from the Pacific Ocean[J]. Chem. Geol. 1977 ,19 :113-130.
- [14] Fersman ,A. Magnesia Silicates Studies . Selected writings[J]. USSR Acad. Sci. Publishers ,1955 ,1 :125-512.
- [15] Galan ,E. Castillo ,A. Sepiolite - palygorskite in Spanish tertiary basins :Genitcal paterns in continental environments. Palygorskite - sepiolite occurrences genesis and uses[M] ,Singer ,A. ,Editor ,1984 87-124.
- [16] Goldbunova ,Z. N. Palygorskite vosadkakh iz kernov glubokovodnogo burenuja v Tikhom okeane (Palygorskite in sediments from cores obtained in deep sea drilling in the Pacific)Dokl. Akad[J]. Nauk SSSR ,1972 207 :172-174.
- [17] Gorbunova ,Z. N. Palygorskite in sediments from cores obtained by deep drilling in Pacific Ocean[J] ,Int . geol . Rev. , 1973 ,15 #83 (sbstruct).
- [18] Grim ,R. E. Clay Mineralogy 2nd edition[M] , McGraw - Hill Book Company , New York , 1968 #4.
- [19] Habib ,H. R. ,Al - Saigh ,N. H. ,Ghaib ,F. A. A reconnaissance geobotanical ,biogeochemical and geophysical survey for palygorskite vein deposits in Jabal Maqlub area ,NE Iraq[J] :Journal of the Geological Society of Iraq ,1987 ,20(1) :89-105.
- [20] Harben ,P. W. Minerals and chemicals round - up in Harben ,P. W. (ed.) ,Raw materials for the oilwell drilling industry [J] ,Metal Bull. London ,United Kingdom ,1978 :75-81.
- [21] Hasnuddin Siddiqui ,K. M. Occurrence of palygorskite in the Decca Trap formation in India . Palygorskite - sepiolite occurrences genesis and uses[M] ,Singer ,A. ,etal Editor 1984 243-252.
- [22] Hassouba ,H. and Shaw ,H. p. The occurrence of palygorskite in Quaternary sediments of the coastal plain of North - west Egypt[J]. Clay Miner. ,1980 ,15 :77-83.
- [23] Mclean ,S. A. ,Allen ,B. L. , Craig ,J. R. The occurrence of sepiolite and attapulgitite on the southern High Plains[J]. Clays Clay Miner. 1972 ,20 :143-219.
- [24] Mendelovici ,Efraim ,Infrared study of attapulgitite and HCl treated attapulgitite[J] :Clays and Clay Minerals ,1973 21(2) : 115-119.
- [25] Heezen B. C. ,Nesteroff ,W. D. ,Oberlin ,A. et al. Decouverte d'attapulgitite dans les sediments profonds du golfe d'Aden et de la mer Rouge .(Discovery of attapulgitite in the deep sediments of the Gulf of Aden and the Red Sea.) C. R. Summ. Seand[J]. Soc . geol. Fr. 1965 260 5819.
- [26] Imai ,N. ,Otsuka ,R. ,Sepiolite and palygorskite in Japan . Palygorskite - sepiolite occurrences genesis and uses[M] , Singer ,A. ,Editor ,1984 211-232.
- [27] Isphording ,W. C. Discussion of the occurred and origin of sedimentary palygorskite - sepiolite deposit[J]. Clays Clay Miner. ,1972 21 391-401.
- [28] Isphording ,W. C. The clays of Yucatan ,Mexico :A contrast in genesis. Palygorskite - sepiolite occurrences genesis and uses[M] ,Singer ,A. ,Editor ,1984 59-73.
- [29] Kapur ,S. ,Yaman ,S. ,Goekcen ,S. L. et al. Soil stratigraphy and Quaternary caliche in the Misis area of the Adana Basin , southern Turkey[J] :Catena ,1993 20(5) :431-445.
- [30] Kidd ,R. B. and Davies ,T. A. India Ocean sediment distribution since the Late Jurassic[J]. Marine Geol. ,1978 26 : 49-70.
- [31] Kukovasky ,Y. G. Ostrovskaya ,A. B. First palygorskite (attapulgitite) deposit in the USSR[J]. Proceeding of the All - Union Mineralogical Society ,1961 90 598-601.

- [32] Kukovsky ,Y. G. Palygorskite clay in the Ukrain[J]. Soviet Geology ,1960 7 :117-119.
- [33] Kulbicki G. Phses in sepiolite attapulgite and saponite[J]. Am. Mineral . ,1959 44 :752-764.
- [34] Lapparent J. De. Formula and structure of attapulgite[J]. Structural identification. Compt rend. 1936 202 :1728-1731.
- [35] Lapparent J. De. Défense de l'attapulgite[J]. Bull Soc France Mineral . Detailed structure. 1938 61 :253-283.
- [36] Lomova ,O. S. Glubokovodnyye palygorskito vyvye gliny Vostochnoy Atlantiki i geneticheskaya svyaz ikh s shchelochnym vulkanizmom (ploymaterialam 2 – go i 14 – go reysov NIS "Glomar Chellendzher").(Abyssal palygorskite clay of the eastern Atlantic and their genetic relation to alkalic volcanism from data of Legs II and XIV of the Glomar Challenger [J]Litol. Polez . Iskop. 1975 4 :10-27.
- [37] Lomova ,O. S. Palygorskity i sepiolity kak indikator y geodolicheskikh obstanovok (Palygorskites and sepiolites as indicators of sedimentary environments [M]. Akad. Nauk SSSR ,Geol. Inst. ,Tr. ,1979 :336.
- [38] Millette J. R. ,Twyman J. D. ,Hansen ,E. C. ,et al. Chrysotile ,palygorskite and halloysite in drinking water[M] : Scanning Electron Microscopy ,1979 ,579-584
- [39] Moore ,D. M. and Reynolds ,R. C. X – ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals :2nd edition [M],Oxford University Press ,New York ,NY ,1997 :378 .
- [40] Nadeau ,P. H. ,Tait J. M. Transmission electron microscopy in Wilson ,M. J. (ed.) A handbook of determinative methods in clay mineralogy[C] ,Chapman and Hall ,New York ,NY ,1987 :209-247.
- [41] Nathan ,Y. An improved x – ray method for detecting small quantities of palygorskite in clay mineral mixtures[J]. Clays and Clay Minerals ,1970 ,18(6) :363-365.
- [42] Novich ,B. E. and Ring ,T. A. Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy[J]. Clays and Clay Minerals ,1984 32(5) :400-406.
- [43] Ovcharenko ,F. D. ,Kukovsky ,T. G. ,Nichiporenko ,S. P. ,et al. Tretinnik ,V. Y. ,Kruglitsky ,N. N. and Panasevitch ,A. A. The Colloid Chemistry of Palygorskite[M]. Daniel & Co. ,New York ,1967 :101
- [44] Ovcharenko ,F. D. ,Kukovsky ,Y. G. ,1984. Palygorskite and sepiolite deposits deposits in USSR and their uses . Palygorskite – sepiolite occurrences ,genesis and uses[M] ,Singer ,A. etal Editor. 1984 :233-241.
- [45] Skornyakova ,N. ,Kurnosov ,V. B. ,Sval'nov ,V. N. ,Sepiolites and palygorskites in the Indian Ocean. Lithol[J]. Miner. Res . ,1979 ,13 :672-686.
- [46] Singer ,A. ,Norrish ,K. Pedogenic palygorskite occurrences in Australia[J] ,Am. Miner . 1974 ,16 :415-419.
- [47] Singer ,A. Note on the texture of palygorskite from the rift valley ,southern Isae[J]. Clay Miner. 1981 59 :508-517.
- [48] Singer A . E. ,Galar(Editors) ,Palygorskite – Sepiolite Occurrences ,Genesis and Uses ; Developments in Sedimentology [M] ,Elsevier ,Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo. 1984 .
- [49] Singer ,Arieh ,Palygorskite and sepiolite group minerals in Dixon J. B. and Weed S. B. (eds.) Minerals in soil environment[M] Soil Science Society of America ,Madison ,WI 2nd Ed. ,1989 :829-872.
- [50] Sval'nov ,V. N. Neogenic palygorskite in bottom sediments at station 4599(Indian Ocean [J]. Oceanology ,1974 ,14 :110-113.
- [51] Vanden Heuvel ,R. C. The occurrence of sepiolite and attapulgite in the calcareous zoon of a soil near Las Cruces ,New Mexico[J] ,Clays and Clay Min. ,1967 ,13 :193-207.
- [52] U. S. Geological Survey Open – File Report 01 – 041 ,A Laboratory Manual for X – Ray Powder Diffraction ,Sepiolite and Palygorskite[EB]. 2004 – 5-8.
- [53] Watts ,N. L. Paleopedogenic palygorskite from the basal Permo – Triassic of Northwest Scotland[J] : American Mineralogist ,1976 ,61(3-4) :299-302.
- [54] Weaver ,C. E. Origin and geologic implications of the palygorskite deposit of S. E. United States. Palygorskite – sepiolite occurrences ,genesis and uses[M] ,Singer ,A. etal Editor . 1984 :39-58.
- [55] Yariv S. and Heller – Kallai ,L. Thermal treatment of sepiolite – and palygorskite – stearic acid associations[J]. Chemical Geology ,1984 ,45(3-4) :313-327.
- [56] Zainullin ,I. L. Assessment of the Palygorskite Clays in the USSR[M]. Geological Survey of Non – Metal Deposits M. V. Ims ,1977 :31.

- [57] Zakirov ,M. Z. ,Petrographical types of Uzbekistan rocks with palygorskite content[J]. Uzbek SSR Geological Journal , 1974(4) 21-25.
- [58] Zelazny L. W. Calhoun F. G. Palygorskite(attapulgite) ,sepiolite ,talc ,pyrophyllite and zeolites .In Dixon J. B. (Editor) ,Minerals in soil environments[J]. Soil Sci. Am. (Madison Wisconsin) ,1977 :435-470.

Attapulgite clay in the oversea

ZHOU Ji-yuan ,CUI Bing-fang

(*Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources Nanjing 210016 China*)

Abstract

The paper mainly introduces overseas ,especially American attapulgite or palygorskite 's named origin ,compared with China attapulgite ore in distribution ,basis theory and physical - chemical property ,exploitation and utilization ,criterion and companies.

Key words attapulgite or palygorskite ,named origin ,distribution ,basis theory ,physical - chemical property ,exploitation and utilization ,products criterion