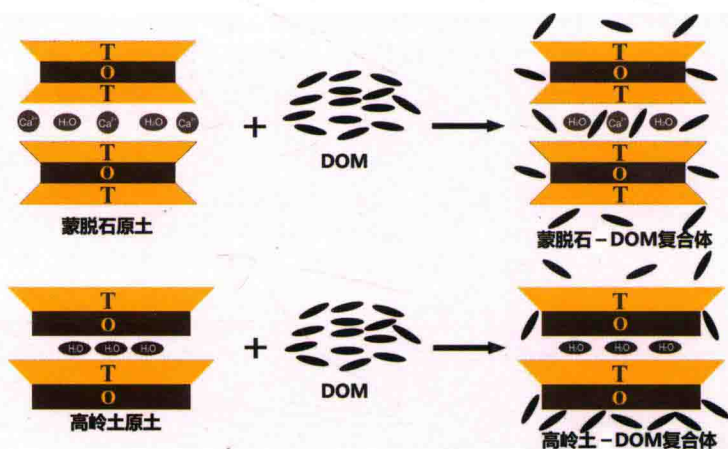


环境污染源头控制与生态修复系列丛书

功能化黏土矿物 与污染控制

吴平霄 黄柱坚 阮 博 琚丽婷 杨珊珊 陈梅青 著



科学出版社

环境污染源头控制与生态修复系列丛书

功能化黏土矿物与污染控制

吴平霄 黄柱坚 阮 博 琚丽婷 杨珊珊 陈梅青 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书基于笔者研究团队近 10 年的研究成果,主要阐述了阳离子型黏土矿物功能化方法,以及其在环境吸附、高级氧化和新型能源材料等方面的应用和机理研究的相关成果,阐述了黏土矿物与生命物质相互作用的机理,并对黏土矿物在环境修复中的应用前景进行展望。

本书可供矿物学、环境科学、材料科学等专业和 Related 学科的科研工作者使用,也可作为高等院校相关专业研究生的教材或课外读物。

图书在版编目(CIP)数据

功能化黏土矿物与污染控制 / 吴平霄等著. —北京: 科学出版社, 2019.1
(环境污染源头控制与生态修复系列丛书)

ISBN 978-7-03-059296-5

I. ①功… II. ①吴… III. ①黏土矿物-功能材料-应用-环境污染-污染控制 IV. ①X506

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第247688号

责任编辑: 万群霞 耿建业 / 责任校对: 彭 涛
责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

河北鹏润印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 1 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 1 月第一次印刷 印张: 22

字数: 430 000

定价: 158.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

主要作者简介



吴平霄 1968 年生，江西上饶人，中国科学院广州地球化学研究所矿物学专业理学博士，华南理工大学教授，博士生导师，获得过教育部“新世纪优秀人才支持计划”和广东特支计划“百千万工程领军人才”资助和奖励；中国矿物岩石地球化学学会环境矿物学专业委员会委员、矿物岩石材料专业委员会委员、矿物物理矿物结构专业委员会委员；现任广东省环境纳米材料工程技术研究中心副主任。主要从事新型环境功能材料与污染物多介质界面反应及削减机理、有机及重金属污染土壤/水体修复理论与技术、重金属及有机污染物环境风险防控及应急处置等领域的研究工作。先后承担国家及省部级科研项目 30 余项，在国内外学术刊物上发表论文 200 余篇，其中 SCI 收录 100 余篇，获授权国家发明专利 20 余件。获侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖、教育部高校科学研究优秀成果一等奖、广东省自然科学一等奖、全国发明展览会金奖、广东省专利优秀奖等奖励。

序

随着世界人口的快速增长和经济的高速发展,人类文明同自然环境之间的矛盾进一步激化,导致环境的恶化,引发全球性的环境问题。目前,全球性的环境危机已经成为威胁人类生存的最严重的问题之一,如何应对日趋严峻的环境形势,是摆在科研工作者面前的一道难题。黏土矿物具有大的比表面积和优良的孔道结构,作为环境友好材料,黏土矿物及其改性材料以其独特的优势在环境污染控制领域得到了广泛的研究和应用。

黏土矿物储量丰富,具有独特的优异性能,如耐热性、耐酸碱性、硬度、导电性、绝缘性、润滑性、吸附性、膨胀性等物理性能及各种化学性能。这些性能使其被广泛用于冶金、化工、石油、轻工、建材、机械、农业、国防及环保等工业部门。许多国家非常重视黏土矿物在环境污染修复方面的应用,如蒙脱石、蛭石、坡缕石、硅藻土、海泡石、凹凸棒石等在空气、水体及土壤的污染治理中都得到了不同程度的应用。随着科学技术的发展和工业化程度的不断提高,黏土矿物发展十分迅速。近年来黏土矿物在环境保护中的应用不断加强,已成为日常生活、工农业及高科技等领域不可缺少的矿物原料。近年来随着交叉学科领域的相互渗透,其在碳纳米材料、功能高分子材料、生物医学材料等新型领域也有了新的研究与进展。

十多年来,华南理工大学吴平霄教授及其研究团队在环境科学、环境地球化学、环境微生物学、材料学、物理化学和矿物学等多学科紧密结合的基础上,长期从事超强功能化黏土材料的研究与开发,特别是在毒害污染物的环境功能材料及环境地球化学行为等方面开展了大量研究工作,形成了丰富的学术积累。主要包括:①针对重大突发环境污染事故造成的流域环境有机或重金属污染,研制出一系列针对不同污染物的、具有超强吸附性能的环境修复材料,如通过系统研究柱撑黏土(pillared interlayered clays, PILCs)对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附容量、吸附选择性及其制约机制,发现柱撑黏土对重金属离子的吸附量、吸附富集系数远高于未改性黏土,可用作突发污染事故的吸附材料。②采用现代分析测试技术,系统研究了不同链长有机表面活性剂柱撑黏土的晶体化学特征及其层间微结构;结合有机黏土层间有机相微结构与相态变化的研究,系统地考察了有机柱撑黏土对有机污染物的吸附作用及机制,从结构特征上揭示了有机黏土对有机污染物吸附作用的科学构效关系,为有机黏土在材料制备与环境修复中的应用提供了重要的理论依据。③结合黏土矿物研制了黏土矿物微生物复合材料,可提

高细菌对毒害污染物的耐受能力，促进微生物对污染物的降解。这些研究成果为功能化黏土材料对重金属及毒性有机污染土壤修复提供了理论基础和技术保障。

该书是一本利用黏土矿物修复环境污染的专著，系统地阐述了环境修复技术的研究方向和应用发展趋势，主要介绍了阳离子黏土矿物的改性构建方法及其在环境吸附、高级氧化、碳纳米材料等方面的应用和机理研究的相关成果，分析了阳离子黏土矿物与生命物质及微生物相互作用的机理。该书是国内在环境修复领域理论与实际紧密结合的一本优秀著作，该书的出版对推动我国环境修复材料的应用具有重要的学术价值和现实意义。

谢先德

俄罗斯国家科学院院士

2018年5月于广州

前 言

黏土矿物广泛存在于各种地质体中,系含水二维空间延展的网层骨架硅酸盐矿物。典型的黏土矿物包括蒙脱石、蛭石、高岭土、累托石、云母、叶蜡石、埃洛石和蛇纹石等,其层板往往带负电,其层间通过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等阳离子进行电荷平衡。黏土矿物在结构单元层间存在层间域,这是一个良好的化学反应场所。黏土矿物特殊的晶体结构赋予其诸多优异性能,如阳离子交换性、吸附性、分散性、稳定性、膨胀和收缩性、可塑性等,因而也是理想的污染物固定场所和离子交换吸附材料。黏土矿物的诸多优点引起众多学者的关注,使其在环境修复和污染控制等诸多领域得到广泛的应用。

近年来,黏土矿物及其功能化材料在环境修复方面的研究发展迅速。开发黏土矿物与其他功能组分(如金属氧化物、碳纳米材料、生命物质、聚合物、表面活性剂、小分子有机酸等)构建的功能化黏土材料,探索改性黏土材料中矿物与改性剂间的相互关系及其协同作用,将有利于扩展黏土改性材料在环境修复领域的应用。黏土矿物的层间可调性和层板带电性等独特的性质,及其在吸附、高级氧化方面等所表现出优异的性能,都展现了其在土壤、水体、大气等各类环境中的应用潜力。黏土矿物的层间可交换阳离子可与环境中其他阳离子进行交换,因而可用作离子交换材料。另外,可以将各种阳离子(如无机和有机阳离子及配合物)、疏水性有机物通过离子交换或形成化学键引入矿物层间或吸附在矿物表面,从而将目标污染物固定在黏土矿物层间或表面,达到锁定毒害污染物的目的。黏土矿物具有吸附性好、离子交换容量大、资源丰富、价格低廉、环境友好、再生性好等优点,将纳米材料负载后可以增大颗粒与污染物的接触面积,从而使纳米材料(如各种金属、非金属及其化合物)的反应活性得到增强,因此黏土矿物负载纳米材料具有极为广阔的应用前景。除此之外,黏土矿物具有生物相容性,可以作为氨基酸、多肽、DNA 等生命物质和微生物的良好载体,在生物医药和微生物降解领域有着广阔的应用前景。

本书基于笔者研究团队近十年的研究成果,先简要介绍了黏土矿物的基本情况及其相关特性、环境效应和功能化黏土材料的构建方法,并结合现代谱学手段分析材料的微结构特征,重点对黏土矿物在吸附、高级氧化、与生命物质的相互作用、与纳米材料的界面反应等方向的应用进行总结。

本书是在华南理工大学环境与能源学院吴平霄教授及其所指导的数届博士及硕士研究生的共同努力下完成的,数届研究生的科学实验、学位论文及所发表的

学术论文是本书的写作基础。全书共 9 章, 由吴平霄、黄柱坚、阮博、琚丽婷、杨珊珊、陈梅青负责设计、整理、撰写和审校工作, 参与本书资料收集与整理工作的还有亢春喜、李丽萍、喻浪风、陈丽雅、杨奇亮、赖晓琳等博士和硕士研究生。

本书的研究成果主要基于国家重点研发计划项目“农田重金属污染地球化学工程修复技术研发(2017YFD0801000)”、国家自然科学基金项目“抗生素污染土壤中黏土矿物对抗性基因产生过程和环境归趋的调控机理研究(41673092)”“功能化石墨烯/黏土矿物复合材料的界面构建与强化光电催化机理研究(41472038)”“有机污染土壤降解菌/黏土矿物界面反应及其环境效应研究(41273122)”“表生环境中 DNA/黏土矿物界面反应特性及微结构变化研究(41073058)”“红壤中聚羟基交联黏土对毒害有机物锁定机理及可见光催化降解研究(40973075)”, 也包含了广东省科技计划项目“基于秸秆资源化利用的农田土壤毒害污染物削减关键技术研发及应用(2016B020242004)”“功能化黏土复合材料修复珠三角重金属污染农田土壤技术开发(2014A020216002)”“持久有机污染土壤可见光光催化原位修复技术开发(2008B030302036)”、广东特支计划百千万工程“领军人才项目(2014201626011)”、广州市产学研协同创新重大专项“广州市有机污染农田土壤光催化-微生物联合修复技术开发与示范(201604020064)”等项目的部分成果, 特此感谢。

最后特别感谢俄罗斯科学院院士谢先德研究员为本书作序。

由于作者水平及目前的认识程度有限, 本书不足之处恳请广大读者批评指正。

作 者

2018 年 2 月

目 录

序

前言

第 1 章 黏土矿物的分类与矿物学特征	1
1.1 黏土矿物概念、类型及其结构化学特征	1
1.2 黏土矿物的微细结构及其理化特性	6
1.2.1 晶体结构中类质同象置换	6
1.2.2 八面体和四面体晶格畸变	7
1.2.3 八面体和四面体的相互叠置特征	8
第 2 章 黏土矿物的无机改性方法	9
2.1 羟基铁柱撑蒙脱石(或蛭石)	10
2.1.1 羟基铁柱撑蒙脱石(或蛭石)的制备	10
2.1.2 羟基铁柱撑蒙脱石表征分析	10
2.1.3 羟基铁柱撑蛭石表征分析	17
2.2 羟基铁铝柱撑黏土矿物	24
2.2.1 羟基铁铝柱撑蒙脱石的制备方法	25
2.2.2 羟基铁铝柱撑蒙脱石表征分析	25
2.3 铁锆柱撑黏土矿物	29
2.3.1 聚合羟基 Fe、Zr 柱撑剂的制备	30
2.3.2 聚合羟基 Fe/Zr 柱撑蒙脱石的表征与分析	30
参考文献	37
第 3 章 黏土矿物的有机改性方法	38
3.1 阳离子表面活性剂(HDTMAB)改性蛭石	39
3.1.1 HDTMAB 改性蛭石的制备	39
3.1.2 HDTMAB 改性蛭石的表征分析	40
3.2 SDS、HDTMAB 及 APTES 改性蒙脱石分析对比	41
3.2.1 SDS 和 HDTMAB 改性蒙脱石的制备	42
3.2.2 APTES 有机硅烷改性蒙脱石的制备	42
3.2.3 SDS、HDTMAB 及 APTES 改性蒙脱石的表征分析	43
3.3 两性表面活性剂(BS-12)改性黏土矿物	50
3.3.1 两性表面活性剂(BS-12)改性黏土矿物的制备	51

3.3.2 两性改性蒙脱石的表征分析	51
3.3.3 两性改性蛭石的表征分析	58
3.4 黏土矿物-DOM 复合体	63
3.4.1 黏土矿物-DOM 复合体制备方法	64
3.4.2 黏土矿物-DOM 复合体的表征	65
参考文献	72
第 4 章 黏土矿物的无机-有机复合改性方法	73
4.1.1 无机-有机改性蒙脱石的制备	73
4.1.2 无机-有机改性蒙脱石的表征分析	74
参考文献	79
第 5 章 黏土矿物负载纳米材料	81
5.1 引言	81
5.2 蒙脱石负载纳米铁材料的制备与应用研究	81
5.2.1 蒙脱石负载纳米铁材料的制备与表征	82
5.2.2 蒙脱石负载纳米铁材料去除水中 Cr(VI) 的研究	89
5.2.3 蒙脱石负载纳米铁材料去除水中硝基苯的研究	98
5.3 有机蛭石和蛭石负载纳米钡铁颗粒材料的制备与应用研究	102
5.4 蒙脱石负载纳米双金属材料的制备与应用研究	115
5.4.1 蒙脱石负载纳米双金属 Fe/Ni 材料的制备与去除三氯生 (二氯苯氧氯酚) 研究	115
5.4.2 蒙脱石负载纳米双金属 Fe/Ag 材料的制备与去除三氯生的研究	121
5.5 黏土矿物负载金属化合物复合材料的制备与应用研究	130
5.5.1 蒙脱石负载金属硫化物复合材料的制备与应用研究	130
5.5.2 黏土矿物负载金属氧化铜复合材料的制备与表征	133
参考文献	137
第 6 章 阳离子黏土在环境吸附方面的应用及机理研究	141
6.1 吸附机理	141
6.2 阳离子黏土对有机污染物的吸附研究	143
6.2.1 对酚类的吸附	143
6.2.2 对苯类衍生物的吸附	145
6.2.3 对多环芳烃的吸附	162
6.2.4 对染料的吸附	175
6.2.5 对有机农药的吸附	176
6.2.6 对抗生素的吸附	177

6.3 阳离子黏土对无机离子的吸附	177
6.3.1 胡敏酸改性矿物对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附	177
6.3.2 有机改性黏土对 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 的吸附	191
6.3.3 有机改性黏土矿物对 Sr^{2+} 、 Cs^{+} 的吸附	208
6.3.4 黏土及改性黏土对无机阴离子的吸附	226
参考文献	226
第 7 章 黏土矿物在高级氧化技术上的应用及机理研究	231
7.1 钛柱撑蒙脱石的光催化性的研究	231
7.1.1 不同制备方法的钛柱撑蒙脱石的光催化活性	232
7.1.2 钛柱撑蒙脱石降解亚甲基蓝的机理研究	235
7.2 Cu 掺杂 TiO_2 /累托石复合光催化剂的光催化性能研究	239
7.2.1 光催化实验结果分析	240
7.2.2 对氯苯酚的光催化降解机理探讨	245
7.3 N、Cu 共掺杂 TiO_2 /累托石复合光催化剂的光催化性能研究	246
7.4 铁柱撑蛭石的 photo-Fenton 催化性能的研究	251
7.4.1 光催化实验装置和步骤	251
7.4.2 光催化实验结果分析	253
7.5 铁柱撑蒙脱石 photo-Fenton 催化性能的研究	261
7.5.1 光催化实验装置和步骤	261
7.5.2 光催化实验结果分析	262
7.6 掺杂 Ce 羟基铁铝插层蒙脱石的 photo-Fenton 催化性能研究	269
7.6.1 photo-Fenton 催化实验步骤	270
7.6.2 光催化实验结果分析	271
7.7 谷氨酸螯合铁插层蒙脱石的 photo-Fenton 催化性能研究	274
7.7.1 photo-Fenton 催化实验步骤	275
7.7.2 光催化实验结果分析	276
7.8 铁柱撑高岭石活化过硫一酸盐降解罗丹明 B	280
参考文献	285
第 8 章 黏土矿物的界面反应特征	288
8.1 引言	288
8.2 黏土矿物对 DNA 的吸附界面反应	288
8.2.1 蒙脱石和 DNA 概述	289
8.2.2 黏土矿物对 DNA 界面反应构建机制	292
8.2.3 黏土矿物对 DNA 界面反应影响因素	294

8.2.4	黏土矿物对 DNA 界面反应表征	300
8.2.5	蒙脱石与改性蒙脱石吸附解吸 DNA 机理模型	303
8.3	黏土矿物对微生物的界面反应	306
8.3.1	黏土矿物对微生物界面反应构建机制	307
8.3.2	黏土矿物对微生物反应构建-包埋法固定影响因素	309
8.3.3	黏土矿物对微生物反应构建-高岭土吸附影响因素	318
8.3.4	黏土矿物对微生物反应构建表征	321
8.3.5	黏土矿物对微生物的界面反应典型实例——固定化生物小球	325
8.4	黏土矿物对氨基酸、多肽和蛋白质的界面反应	333
	参考文献	334

第1章 黏土矿物的分类与矿物学特征

1.1 黏土矿物概念、类型及其结构化学特征

黏土的本质是黏土矿物。黏土矿物是细分散的含水的层状硅酸盐和含水的非晶质硅酸盐矿物的总称。晶质含水层状硅酸盐矿物有高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石等；含水非晶质硅酸盐矿物有水铝英石、胶硅铁石等。黏土矿物是黏土和岩石中最活泼的组分，它决定了整个黏土或岩石的性质。表 1-1 为黏土矿物的分类表。

表 1-1 黏土矿物和相关硅铝酸盐矿物分类表

结构类型	型 (type)	族 (group) (x 层间电荷)	层间物	亚族 (subgroup)	种 (species)
晶质	层状硅酸盐	$2:1$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	无	二八面体	叶蜡石、铁叶蜡石
				三八面体	滑石、镍滑石、杂蛇纹镁皂石
			阳离子或水化离子	二八面体	蒙脱石、贝得石、绿脱石、铬绿脱石
				二或三八面体	斯温福石
				三八面体	皂石、锂皂石、锌皂石、锂蒙脱石、斯皂石
				二八面体	二八面体蛭石(黏粒蛭石)
				三八面体	三八面体蛭石
				二八面体	伊利石、海绿石、水白云母、绿鳞石
				二八面体	白云母、钠云母、钒云母、多硅白云母、铬云母
				二或三八面体	锂云母、铁锂云母、锂铍云母
				三八面体	金云母、黑云母、镁黑云母、铁云母
				二八面体	珍珠云母
				三八面体	绿脆云母、黄绿脆云母
			可变	二八面体	累托石、托苏石
				三八面体	柯绿泥石、滑间皂石、绿泥间滑石、水黑云母
		$2:1:1$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	氢氧化物层	二八面体	顿绿泥石、硼锂绿泥石
				二或三八面体	须藤绿泥石、锂绿泥石
				三八面体	叶绿泥石、斜绿泥石、鲕绿泥石

续表

结构类型		型(type)	族(group) (x 层间电荷)	层间物	亚族 (subgroup)	种(species)
晶质	层状硅酸盐	1 : 1 Si ₂ O ₅ (OH) ₄	高岭石—蛇纹石 (x = 0)	无或有水分子	二八面体	高岭石、迪开石、珍珠陶土、埃洛石
					二或三八面体	镁绿泥石、绿锥石、凯利石、正鲕绿泥石
					三八面体	(斜)纤洛石、叶蛇纹石、镁绿泥石、镍蛇纹石、斜叶蛇纹石
	链状硅酸盐	2 : 1 层链状	纤维棒石 (x≈0.1)	水化阳离子	二或三八面体	坡缕石、约纤维贴石、锰坡缕石
					三八面体	海泡石、镍海泡石、蛭石
非晶质	水铝英石、硅铁石、伊毛缟石、硅锰矿					

注：1967 年国际矿物学会 (International Mineralogical Association, IMA) 审查通过。

黏土矿物的晶体结构主要是由两个最基本的结构单元组成，即硅氧四面体 (tetrahedron, T) 和铝氧八面体 (octahedron, O)，并沿 *X* 轴方向发展。四面体的中心是正四价的硅，而四个负二价的氧分布于四面体的四个顶角，四面体的四个面均为等边三角形[图 1-1(a)]；有时四面体中的氧原子被氢氧根代替，四面体的底面落在同一平面上，以三个尖顶彼此连结，第四个尖顶均指向同一个方向，在平面上组成六角形网格状结构或链状结构，成为四面体层(片)[图 1-1(b)]。

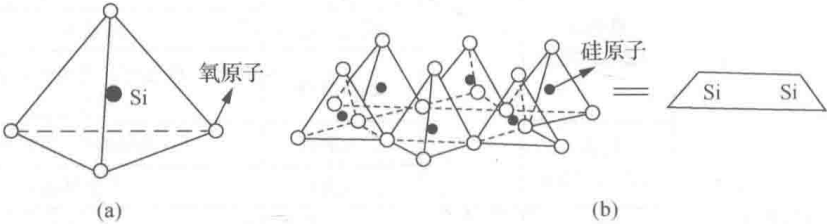


图 1-1 硅氧四面体(T)结构示意图

八面体由六个氧原子或氢氧根以等距排列而成， Al^{3+} (或 Mg^{2+}) 居于中心 [图 1-2(a)]；八面体亦可排列成层状态结构，成为八面体层(片)[图 1-2(b)]。

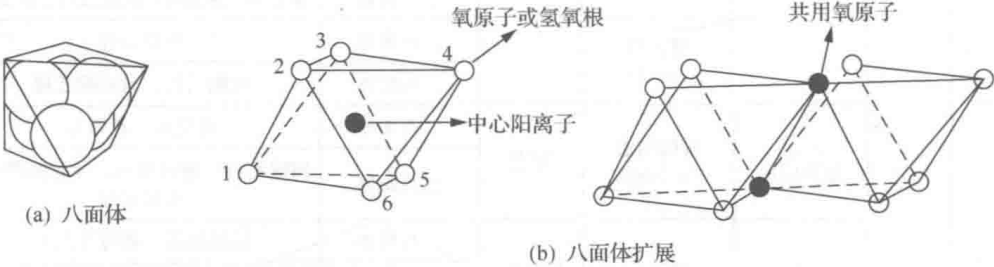


图 1-2 铝氧八面体(O)结构示意图

由于单位晶格的大小相近,四面体层与八面体层很容易沿 c 轴叠合而成为统一的结构层,此结构层称为结构单位层,简称晶层,几个结构层组成晶胞。四面体层与八面体层的不同组合堆叠重复,便构成了各种黏土矿物的不同层状结构。由一个四面体层与一个八面体层重复堆叠的称为 1:1 型结构单位层(如高岭石等),也称为二层型;由两个四面体层间夹一个八面体层重复堆叠的称为 2:1 型结构单位层(如蒙脱石、伊利石等),也称为三层型。在层状结构中,四面体层与八面体层间共用一个氧原子层,故四面体层与八面体层间连结较强,连结较强,但在 1:1 型或 2:1 型结构单位层间并不共用氧原子层,层间的联结较弱。

在高岭石类黏土矿物中,结构单位层为 TO 型(1:1)结构(图 1-3),发生堆叠时,在相邻两晶层之间,除了范德瓦尔斯力(van der Waals)增扩的静电能外,主要为表层(羟)基及氧原子之间的氢键,将相邻两晶层紧密地结合起来,使水不易进入晶层之间。即使有表面水合能撑开晶层,但不足以克服晶层间大的内聚力,几乎无阳离子交换[阳离子交换容量很小,其 CEC(cation exchange capacity)值为 $3\sim 15\text{cmol/kg}$ 干土]和类质同象置换现象,其基本层是中性的。同时,高岭石晶体基面间距(c 轴间距或 d_{001} 值)小(约 $7.2\text{\AA}$),没有容纳阳离子的地方,即晶层无阳离子存在。高岭石晶体只有外表面,没有内表面,比表面积很小(一般远小于 $100\text{m}^2/\text{g}$),被吸附的交换性阳离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)仅存于高岭石矿物外表面,这对晶层水合无重要影响。所以高岭石是较稳定的非膨胀性黏土矿物,层间联结强,晶格活动性小,最活跃的表面是在晶体的断口、破坏及残缺部位的边缘部分,浸水后结构单位层间的距离(c 轴间距或 d_{001} 值)不变,使高岭石膨胀性和压缩性都较小,但有较好的解理面。

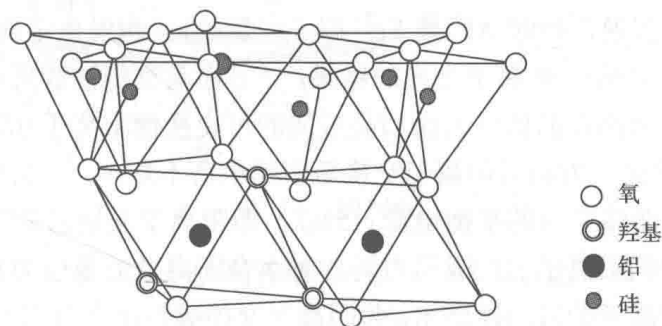


图 1-3 高岭石

蒙脱石类黏土矿物中结构单位层为 TOT 型(2:1 型)结构(图 1-4),相邻两晶层之间的联结力主要为范德瓦尔斯力,层间联结极弱,易于拆分。蒙脱石既有外表面,又有内表面,比表面积大(理论值为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 左右),其类质同象置换比较普遍,单位结构层内的阳离子[Al(III)、Si(IV)]能被其他阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+)部分置换,一般发生于八面体中(高价阳离子被低价阳离子置换,如 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 置

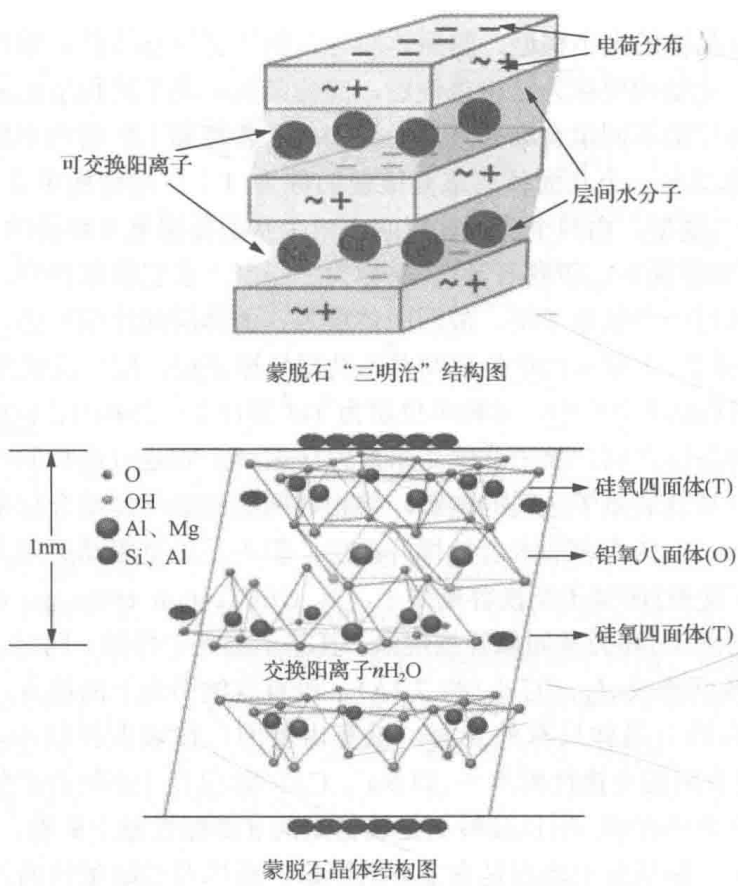


图 1-4 蒙脱石

T: tetrahedron; O: octahedron

换， Mg^{2+} 被 Na^+ 置换，有时 Al^{3+} 被 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 置换），也发生于四面体中[少量的 $Si(IV)$ 被 $Al(III)$ 置换]。阳离子交换的结果，一方面是高价被低价置换后所造成的正电荷亏损，由吸附在晶体外表面和晶层间的可交换性阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等)来中和平衡；另一方面是阳离子交换后引起电荷不均匀，八面体层内的平衡电荷(33%)大于四面体层内的平衡电荷(15%)，即阳离子交换后的主要电荷在八面体上，但它距层间阳离子远，吸引力弱，对水合阳离子的吸引力更弱。因此，层间可交换性的阳离子能自由地进出，为阳离子交换提供了十分有利的条件。可见，吸附的交换性阳离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)既存于蒙脱石晶体外表面，也充填于晶体内部表面(晶层间)，故蒙脱石类黏土矿物的晶格活性极大，其晶体基面间距(c 轴间距或 d_{001} 值)和阳离子交换容量比高岭石大(蒙脱石类黏土矿物阳离子交换容量为70~130cmol/kg干土)，层间无氢键，仅靠范德瓦尔斯力联系，范德瓦尔斯力较弱，所以允许交换性阳离子带着大量水分子和其他极性分子进入晶层(结构层)之间，并将其沿着 c 轴推动，表现出极强的膨胀性和极高的压缩性。蒙脱石内外表

面能量具有不等价性,即表面的阳离子与一个外部表面相作用,而层间的阳离子与两个表面(内表面)相互作用,结果使后者具有较多的配位数,使其电场应力减小,它们与其相互作用的物质之间的连结减弱。因此,当蒙脱土类黏土矿物水化时,其层间阳离子的配位圈保持水分子的能力比表面阳离子弱。

伊利石类黏土矿物与蒙脱石类黏土矿物同属于2:1型结构单位层,但伊利石的四面体六角形网眼中央嵌有 K^+ (图1-5)。伊利石阳离子交换容量比蒙脱石少,约 9.7cmol/kg 干土,其阳离子交换主要发生在 Si-O 四面体晶片内[Si(IV) 被 Al(III) 置换],所以不平衡电荷也主要在四面体晶片内,距层间阳离子很近,当结构层中出现阳离子 K^+ 时,便被紧紧地吸附住,并恰好嵌在上下两个四面体晶片氧原子的六角形网眼中(K^+ 离子半径约 $1.33\text{\AA}$,两个四面体六角形网眼为 $1.34\text{\AA}$,上下两个为 $2\times 1.34\text{\AA}$)形成一种较强的离子键,致使水难以进入晶层间,不会引起晶层的膨胀,对水的活跃性只是在表面外部。所以,伊利石属于非膨胀性黏土矿物,其晶格活动、膨胀性及压缩性均介于高岭石与蒙脱石之间。

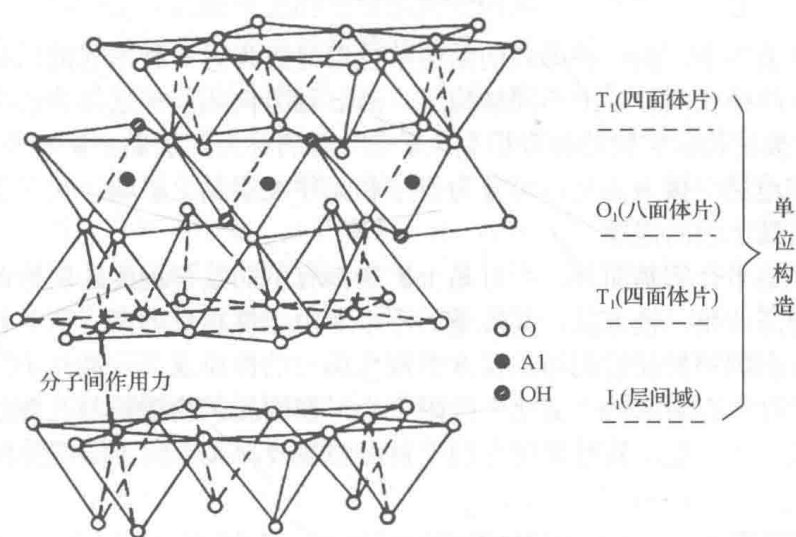


图 1-5 伊利石

绿泥石类黏土矿物类似于伊利石结构,即两个硅氧四面体片夹一个八面体片,不同之处是它多出一个氢氧镁石(水镁石)八面体片(图1-6)。绿泥石的阳离子交换容量比蒙脱石少,近似于伊利石。在绿泥石两个硅氧四面体片夹一个八面体片中,由于低价 Al(III) 置换高价 Si(IV) 所造成的正电荷亏损,由其附加在晶层间的八面体晶片中的高价阳离子 Al^{3+} 置换低价阳离子 Mg^{2+} 所赢得正电荷来平衡。可见,绿泥石的晶层间作用力除了范德瓦尔斯力和水镁石八面体上氢氧原子形成的氢键外,就是阳离子交换后形成的静电力,所以绿泥石晶层一般不具有膨胀性。