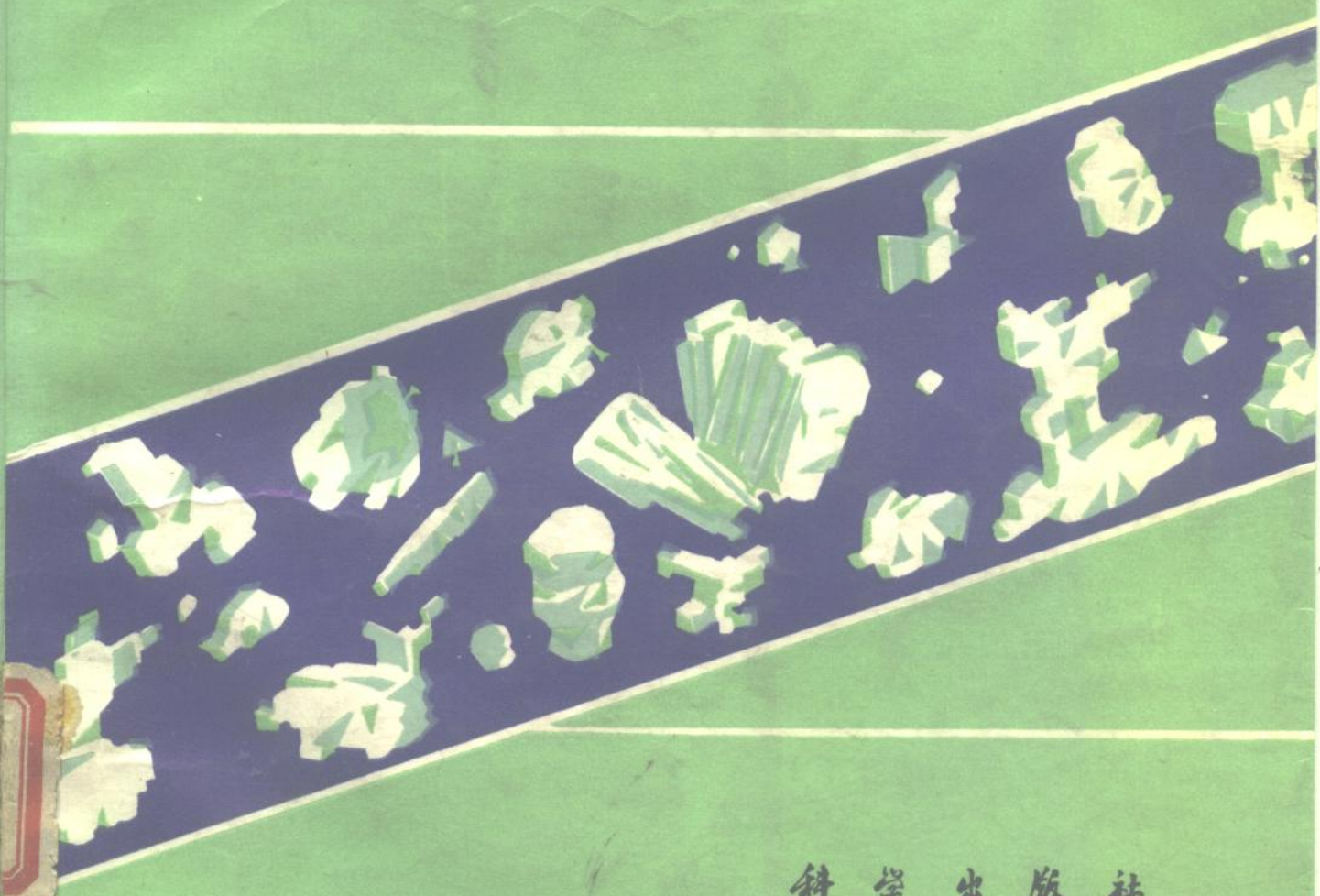


粘土矿物研究方法

张乃娴 李幼琴 著
赵惠敏 姬素荣



科学出版社

粘土矿物研究方法

张乃娴 李幼琴 著
赵惠敏 姬素荣

13K546/35

3K546



内 容 简 介

本书对粘土矿物学作了较系统的阐述,着重介绍了研究粘土矿物的主要方法,并引述了国内外最新的研究成果。书后附有粘土矿物标准数据。因此该书是一本实用性很强的工具书,可供地质科研、教学,特别是从事实验室工作的同志使用。对建材、陶瓷、化工和地质找矿勘探工作者也有一定的参考价值。

粘土矿物研究方法

张乃娴 李幼琴 著
赵惠敏 姬素荣

责任编辑 衣晓云

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年1月第一版 开本:787×1092 1/16

1990年1月第一次印刷 印张:15 插页:2

印数:0001—680 字数:339,000

ISBN 7-03-001257-7/P·231

定价:17.60元

序 言

粘土矿物作为细分散矿物,有其特殊性,故在研究方法上常有别于其他矿物列入专门的一类。粘土矿物是极为重要的非金属矿产资源,又是土壤和沉积岩的重要组成部分。因此,粘土矿物的研究越来越受到重视。

中国有极为丰富的粘土资源,但是作为近代的粘土矿物学研究,起步较晚,五十年才开始。关于粘土矿物学的研究方法,虽有格里姆(Grim)、布来得令(Brindley)以及须藤俊男的著作和国内一些教科书,但是仍使科学工作者感到不满足,不能对粘土研究方法有个较全面的了解。本书作者张乃娴、李幼琴、赵惠敏和姬素荣是从事粘土矿物研究多年的行家。她们在本书中对粘土的X射线、红外吸收光谱、电子显微镜、热分析以及物理化学性质测试的方法作了详细的介绍,尤其可贵的是把她们多年的研究成果和工作经验写在书中,想必读者能从中获益不浅。

本书中X射线部分,关于海绿石和混合层粘土的论述尤为详尽,反映了作者的研究成果。既强调晶体结构特征的叙述,又不忽视衍射曲线的鉴定特点。书后附有各种粘土(包括混合层粘土)的五条强线和(060)反射的 d 值,使用起来很方便。红外光谱部分,除给出较完整的数据资料外,对每个吸收带的性质有所说明。电子显微镜部分虽然受篇幅和出版条件限制不能附出较多的图版,但是对各种粘土的特点仍作了清楚的论述,尤其是制样方法上,作者有独道的经验。鉴于粘土的差热分析在有关的书籍中已有较详尽的叙述,本书既考虑到这一点,同时又为了自身的系统完整,只作简要的论述,这种处理方法是得当的。第六章粘土矿物物理化学性质的研究,是应用性很强的,对研究单位实验室,尤其是工矿实验室更为有用。

本书的另一个特点是附有较为详细的参考文献,因而对科研人员,即使是行家也有参考的价值。

我和本书的四位作者共事多年,对她们的的工作比较了解,为她们的成果得以出版感到高兴,张乃娴同志请我为此书作序,我欣然同意。

目前科技著作出版艰难,象这样一本书出版定是不容易的,我希望各级各界有识之士关心和支持科技出版事业。

叶大年

一九八八年十一月十一日

前 言

粘土和粘土矿物在自然界分布极广,是最常见的矿物和矿产。粘土在国民经济中用途广泛,用量巨大,从日常生活用品到尖端技术领域,许多产品都离不开粘土,所以,粘土在四个现代化的建设中具有重要意义。在漫长的历史中,人类在认识自然,改造自然和利用自然所进行的科学实验和生产斗争中,与粘土和粘土矿物有愈来愈密切的接触,人们对粘土和粘土矿物的认识、利用和研究有了不断的进步和发展。粘土科学是地球科学中的重要分支,它和地质学、土壤学、水利学、环境保护科学以及物理学、化学等各学科都有十分密切的关系。

自1912年劳厄(Laue)把X射线用于矿物晶体结构的研究之后,也揭开了粘土矿物研究的新一页。X射线衍射分析表明,大部分粘土矿物为结晶质。由于粘土矿物往往是极微细的颗粒,迄今X射线分析方法仍是研究粘土矿物最有效的方法。随着新技术手段的发展,相继又出现了从不同角度研究粘土矿物的方法,如差热分析、红外吸收光谱、电子显微镜等,这些方法与X射线分析方法一起,使粘土矿物的研究工作不断深入发展。大量的研究成果表明,粘土矿物可形成于不同的地质环境和经历各种地质作用,因而,粘土矿物的研究对于解决地球科学中许多重大问题展示了新的前景。本书中着重介绍了目前研究粘土矿物的几种主要方法,也对其他各种研究方法作了简单介绍。

本书的作者长期从事粘土和粘土矿物研究,对中国科学院地质研究所和其他许多单位重要地质课题的粘土矿物进行过分析研究,积累了大量的数据资料,具有较丰富的分析工作经验,但由于篇幅所限,未能更大量地引用实际资料。

本书由张乃嫻主编。第三章由李幼琴执笔;第四章由赵惠敏执笔;第五和第六章由姬素荣执笔;其余各部分由张乃嫻完成。

在写作过程中,得到李毓瑞副研究员的大力支持和热情帮助,中国科学院地质研究所李秉伦研究员和北京大学任磊夫教授审阅了全稿,并提出了宝贵意见,沈晓东和孙桂梅完成了全书的绘图工作,邵兴亚、张祥光、宋云华等同志也给予了很多帮助,在此一并致以深切的谢意。

目 录

第一章 绪论.....	1
第一节 粘土矿物的晶体结构和分类.....	1
一、晶体结构	1
二、粘土矿物的分类	3
第二节 粘土样品的制备.....	4
一、样品中非粘土矿物的处理	5
二、粘粒的提取	6
第二章 粘土矿物的 X 射线研究方法	9
第一节 X 射线衍射的基本原理和方法.....	9
一、X 射线衍射的基本原理	9
二、德拜法和衍射法	11
三、分析样品的制备	11
第二节 高岭石族.....	12
一、高岭石亚族	12
二、蛇纹石亚族	22
第三节 云母族粘土矿物.....	25
一、关于“水云母”和“伊利石”名称	26
二、晶体结构和同质多象	26
三、伊利石的变种和结晶度	30
四、X 射线衍射特征和鉴别	33
五、海绿石	34
六、绿鳞石	41
第四节 蒙皂石族.....	42
一、晶体结构、化学成分和分类	42
二、X 射线衍射特征和鉴别	44
三、蒙脱石的结晶度	49
第五节 绿泥石族.....	49
一、绿泥石分类	50
二、晶体结构和化学组成	56
三、X 射线衍射特征和鉴别	59
第六节 蛭石族.....	62
一、晶体结构和化学组成	62
二、X 射线衍射特征和鉴别	65
第七节 滑石-叶蜡石族	67
一、滑石-叶蜡石的晶体结构.....	67
二、X 射线衍射特征和鉴别	68

第八节 坡缕石-海泡石族	69
一、坡缕石晶体结构和鉴别	70
二、海泡石晶体结构和鉴别	72
第九节 混层(间层)粘土矿物	74
一、混层结构类型和理论基础	74
二、混层粘土矿物的名称和种类	80
三、混层粘土矿物的X射线衍射特征和鉴别	81
第十节 粘土矿物的定量分析问题	88
一、几种定量(半定量)方法的介绍	88
二、标准粘土矿物的提取问题	94
三、关于定量分析的误差	95
第十一节 非晶质粘土矿物	96
一、水铝英石	96
二、伊毛缟石	97
三、硅铁石	97
第三章 粘土矿物的红外光谱研究方法	98
第一节 红外光谱学基础理论	98
一、红外光谱	98
二、红外吸收的选择定则	99
三、分子振动的模式	100
第二节 红外分光光度计和实验方法	102
一、仪器的基本结构	102
二、仪器的工作原理	105
三、傅里叶变换红外光谱仪	106
四、样品的制备方法	107
第三节 粘土矿物的红外吸收光谱特征和鉴别	109
一、高岭石族	110
二、云母族	119
三、蒙皂石族	127
四、绿泥石族	130
五、叶蜡石-滑石族	132
六、蛭石族	133
七、坡缕石-海泡石族	134
第四章 粘土矿物的电子显微镜研究方法	136
第一节 透射电子显微镜的结构及工作原理	136
第二节 仪器的发展趋势	137
一、X射线谱仪	137
二、超高压透射电镜	137
第三节 样品的制备方法	138
一、样品的支撑	138
二、样品的分散和固定	139
三、投影和复型技术	140

第四节 透射电子显微镜在粘土矿物研究中的应用	144
一、高岭石族矿物的形态特征	142
二、蒙皂石族矿物的形态特征	145
三、云母族粘土矿物的形态特征	147
四、混合层粘土矿物的形态	148
五、粘土矿物的电子衍射	148
六、云母晶体的精细结构	162
七、某些粘土矿物在透射电镜中脱失晶格水的实验研究	164
第五节 扫描电子显微镜	165
第五章 粘土矿物的热分析方法	168
第一节 差热分析原理和仪器组成	168
一、差热分析原理	168
二、仪器组成	169
第二节 实验方法	171
一、基本操作步骤	171
二、实验注意事项	172
第三节 主要粘土矿物差热曲线特征	172
一、高岭石族	173
二、云母族	173
三、蒙皂石族	174
四、定性估计与定量估计	176
第四节 热重 (TG) 测定	178
一、热重定性分析	178
二、热重曲线的结果和解释	178
第六章 粘土矿物物理化学性质的研究	180
第一节 阳离子交换	180
一、阳离子交换容量的测定	180
二、交换性阳离子的分析	182
第二节 吸蓝量、pH 值、胶质价、膨胀倍的测定	183
一、吸蓝量测定	183
二、pH 值的测定	184
三、膨胀倍、胶质价测定	185
第三节 粘土矿物的化学定量方法	186
一、高岭石的测定	186
二、高岭石样品分析前的预处理	189
第四节 沉积粘土岩中的碳酸盐的测定	190
一、快速相分析基本原理	190
二、仪器装置	190
三、装置的校正	191
四、分析方法	192
五、实验结果	194

第七章 其它研究方法	195
第一节 穆斯堡尔效应.....	195
第二节 电子顺磁共振.....	196
第三节 核磁共振和核四极共振.....	196
第四节 氢、氧同位素在粘土矿物研究中的意义	197
第五节 放射性同位素 X 射线荧光分析.....	198
第六节 电子探针、离子探针和激光显微探针	199
第七节 拉曼光谱分析.....	200
参考文献	202
附表 1 粘土矿物及有关层状硅酸盐矿物英中名称对照	208
附表 2 层状硅酸盐、粘土矿物及其混合层矿物的五条强反射线和(060)反射的面 间距值 (Å)	213
附表 3 $2\theta^\circ$ (Cu Kα)-d(Å) 换算表	228

第一章 绪 论

第一节 粘土矿物的晶体结构和分类

一、晶 体 结 构

在硅酸盐结构中,每个硅原子一般为四个氧原子所包围,构成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,它是硅酸盐的基本结构单位。由于 Si^{4+} 离子的化合价为4价,配位数为4,它赋予每一个氧离子的电价为1,即等于氧离子电价的一半,氧离子另一半电价可以用来联系其他阳离子,也可以与另一个硅离子相联。因此,在硅酸盐结构中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体既可以孤立地被其他阳离子包围,也可彼此以共同角顶的方式连结起来形成各种形式的硅氧骨干。层状结构是硅氧四面体联接的一种硅氧骨干形式。

大多数粘土矿物属于层状结构的硅酸盐矿物。在本类矿物的晶体结构中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体分布在一个平面内,彼此以三个角顶相连组成向二维空间延展的网层,其中最主要的是六方形网层;活性氧都指向一边, OH 位于六方网格的中心,与活性氧处于同一高度。两层活性氧(和 OH)按最紧密堆积的形式,上下层位置错开,由此而形成八面体空隙,并为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子充填,形成八面体层,与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层相接。在相当于每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所组成的六方环的范围内,能容纳三个阳离子配位八面体。当这三个八面体位置均为二价阳离子所占据时,所形成的结构称三八面体型结构;若充填八面体空隙的是三价阳离子,上述三个八面体位置将只有两个被阳离子充填,这时所形成的结构称二八面体型结构。若同时存在二价和三价阳离子时,则为二型之间的过渡型结构。

层状硅酸盐矿物晶体结构主要是由上述的四面体层和八面体层两种基本结构层组成。这两种基本结构层彼此相连组成结构单元层。按四面体层和八面体层组合型式不同,结构单元层又有两种基本型式:

(1) 双层型结构单元层,即1:1型层。这是由一个四面体层和一个八面体层组成的,如高岭石族矿物等。

(2) 三层型结构单元层,即2:1型层。这是由活性氧指向相反的两个四面体层夹一个八面体层组成,如云母族和蒙皂石(*Smectite*)族矿物等。

结构单元层在垂直层网方向周期性地重叠构成矿物的空间格架,而在结构单元层之间存在着空隙。如结构单元层内部电荷已达平衡,则层间无需其他阳离子存在,也很少吸附水分子或有机分子,如高岭石和叶蜡石等;如未达平衡,则层间有一定量的 K^{+} 、 Na^{+} 或 Ca^{2+} 等阳离子充填,还可吸附一定量的水分子或有机分子,如蒙脱石和云母等。所谓层间水,便是结构单元层之间空隙内所吸附的水分子。这种层间不同的吸附性质,不但影响着矿物的晶胞参数,也能影响矿物的某些物理性能。

结构单元层叠置的方式不同,则构成多型。粘土矿物的多型结构普遍发育,以云母

族、绿泥石族矿物尤为突出。层状硅酸盐的基本结构型式见图 1.1。

有些粘土矿物是纤维状的,如坡缕石-海泡石族矿物。它们的晶体结构特点是沿 c 轴延伸,具有链状和层状的过渡型结构特征。坡缕石与海泡石的区别是前者沿 b 轴有相当于两倍辉石链 ($b_0 = 2 \times 9.0 \text{ \AA}$) 的硅氧四面体带 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$,而后者是沿 b_0 轴有相当于三倍辉石链的硅氧四面体带 $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ (见图 1.2)。

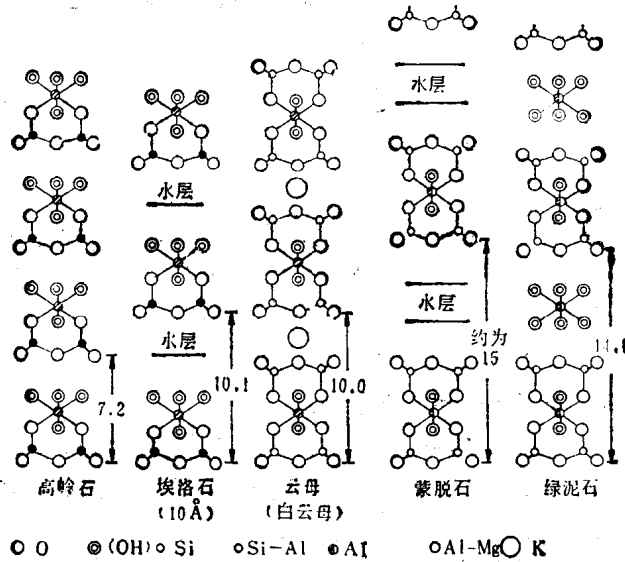


图 1.1 层状硅酸盐的基本结构型式

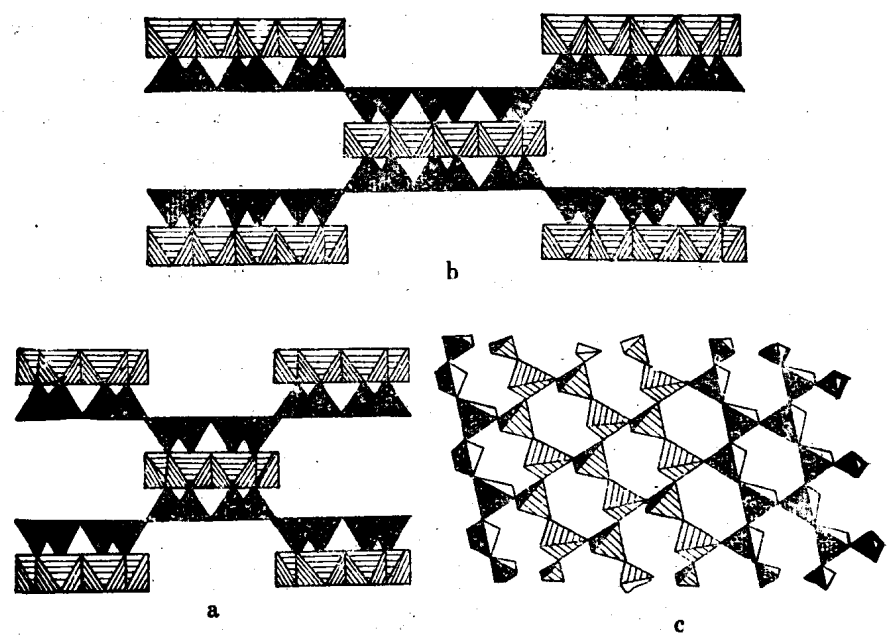


图 1.2 坡缕石和海泡石结构示意图

a. 坡缕石结构 b. 海泡石结构 c. 海泡石的波状结构网格

另外,尚有一些非晶质粘土矿物,如水铝英石等,成分不固定,也无一定的晶体结构。

在粘土矿物结构中,存在复杂的类质同象置换,特别是四面体层的硅被铝代替关系和八面体层内的镁、铁和铝的相互代替关系,这种替换关系可引起粘土矿物许多物理性质的改变。如叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 中,没有硅被铝代替,结构单元层内电性中和,层间为分子键,故硬度小,解理薄片仅具挠性而无弹性;在白云母 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构单元层中有硅被铝代替,层内电荷不平衡,层间有 K^{1+} 充填补偿其负电荷,因此,提高了矿物的硬度,解理薄片具弹性,而珍珠云母 $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 中,因有两个硅被铝代替,结构单元层内空隙相应要有钙加入,使硬度又有提高,解理易碎而显脆性。以上情况说明,粘土矿物的许多物理性质,是由其层状结构的特征所决定的。

二、粘土矿物的分类

关于粘土矿物的分类,许多学者曾提出不少方案(须藤俊男,1953;Brown,1955;Frank-Kamenetsky,1962;Mackenzie,1966;Brindley,1966)。为了统一认识,在1958年召开的布鲁塞尔粘土矿物分类预备会后,曾把各家的分类表汇总,广泛征求意见(Mackenzie,1959)。1963年斯德哥尔摩会议,是粘土矿物分类史上的一大转折点,会上对以美国粘土矿物学会的提案为基础的分类方案草案获得了多数代表的赞成,并呈报国际矿物协会审批,于1966年公布。该分类表是把粘土矿物按层型(1:1,2:1,2:1:1)、族、亚族、种四级进行划分,同时在族名下附注层电荷数($x = 0, 0.5-1, 1-1.5, 2, 4$)。族名中,高岭石-蛇纹石族和叶蜡石族采用二名法;蒙脱石-皂石族采用二名法或称为蒙皂石族未作决定。当族名为单名时,亚族分别用二八面体或三八面体标明;当族名为复合名时,亚族可分别命名。伊利石在以前的各家分类表中都自成一种独立的矿物,这次讨论中一致认为,它实际上可能是混层矿物。伊利石可作为一个野外名称继续使用,在分类表中暂时作为脚注加以说明。这个分类表基本上一直沿用至今,中间虽有几次小修改,但原有格式未变。

在1969年东京会议上,对此分类表作了三点修改:①不用层电荷数,改用单位化学式电荷数(数值比原先减少一半),并把蒙脱石-皂石族和蛭石族的电荷范围稍加扩大($x = 0, 0.25-0.6, 0.6-0.9, 1, 2$);②将绿泥石族分成三个亚族,中间加了过渡性亚族,并分别确定了代表性种名;③采纳了Forman等的意见,以Clintonite作为三八面体蛭云母的代表种,取代Seybertite, Xanthophyllite, Brandisite (Bailey, 1971)。1980年公布的国际分类方案又有两点修改:①根据1975年墨西哥城会议的决议,正式采用蒙皂石代替蒙脱石-皂石,作为2:1型中单位化学式电荷数为0.2—0.6的族名;②取消2:1:1型,把绿泥石看作层间含有氢氧化物的2:1型矿物,强调它与含有层间物质的其他矿物的相似性。但用Kandite和7Å绿泥石作为族名的建议始终未能通过。

表1.1为粘土矿物及有关层状硅酸盐矿物分类表,是按层型、族、亚族、种四级进行划分,在层型与族之间注明层间物质和层电荷,作为划分族的依据。表中未列入混层粘土矿物和非晶质粘土矿物,但为了区别粗粒云母,特将粘粒云母划出,成立水云母族。伊利石虽可能是混层矿物,但在自然界分布很广,故仍列入表1.1中。

表 1.1 粘土矿物及有关层状硅酸盐矿物分类表

层型	层间物质	族 (x = 单位化学式电荷)	亚族	种 ¹⁾
1:1 Si_2O_5	无 或有残留水	高岭石——蛇纹石 $x \sim 0$	二八面体	高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石
			过渡型	铁蛇纹石
			三八面体	叶蛇纹石、纤蛇纹石、利蛇纹石、镁铝蛇纹石
2:1 Si_4O_{10}	无	叶蜡石——滑石 $x \sim 0$	二八面体	叶蜡石
			过渡型	铁滑石
			三八面体	滑石
	阳离子或 水化阳离子	蒙皂石 $0.2 < x < 0.6$	二八面体	蒙脱石、贝得石、绿脱石、铬绿脱石
			过渡型	斯温福石
			三八面体	皂石、锌皂石、汉克托石、斯蒂文石、脂镍皂石
		蛭石 $0.6 < x < 0.9$	二八面体	粘粒蛭石
			三八面体	蛭石
		水云母 $0.6 < x < 1$	二八面体	水白云母、水钠云母、伊利石
			三八面体	水金云母、水黑云母
		云母 $x \sim 1$	二八面体	白云母、钠云母、钒云母、钙云母
			过渡型	锂云母、铁锂云母
			三八面体	金云母、黑云母
		脆云母 $x \sim 2$	二八面体	珍珠云母
			三八面体	绿脆云母、锁铁云母、锂铍云母
	氢氧化物	绿泥石 x 不定	二八面体	蛭绿泥石、硼锂绿泥石
			过渡型	须藤石、锂绿泥石
			三八面体	斜绿泥石、叶绿泥石、镍绿泥石
2:1 Si_2O_{10} 和 $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	水化阳离子和 沸石水	纤维棒石 $x \sim 0.2$	过渡型	坡缕石、茆弗蒂石
			三八面体	海泡石

(引自许冀泉、方郅森, 1982)

1) 举代表性种为例。

第二节 粘土样品的制备

粘土矿物颗粒极细,存在于页岩、粘土岩、砂质泥岩、砂质胶结物风化壳以及土壤中,经常与非粘土矿物,如长石、石英、方解石、铁的氧化物和有机质等形成一些复杂的混合物。为了正确鉴定粘土矿物,样品必须经过严格的分选,以除去非粘土矿物和有机质、铁质等杂质,从而集中 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒。同时,因粘土矿物晶体结构上的相似性,常使粘土矿物产生相似的X射线衍射数据,因而必须利用各族粘土矿物晶体结构上的特殊性,用各种物理和化学的方法处理粘粒,以达到正确地区分各种粘土矿物的目的。所以,粘土矿物的

X射线粉末样品的制备与其他矿物相比,具有特殊的样品处理和技术。

一、样品中非粘土矿物的处理

(一) 碳酸盐类的去除

首先选择一定数量的具有代表性的标本破碎(若为土样,可采用风干土,弃去草皮,树根);然后用四分法取样 20—50g,通过孔径为 0.1mm 的筛子。

称样 20—50g,加蒸馏水 100—200ml 搅拌;加入浓度为 3% 的稀盐酸以破坏碳酸盐,并使溶液酸度 $\text{pH} \approx 4$,可见气泡释放出来,这表明盐酸已与碳酸盐发生反应放出 CO_2 气体,如此反复处理数次,直至盐酸加入后不再出现气泡为止,最后静置过夜,吸出清水溶液。然后,用蒸馏水洗涤数次,除去钙氯离子。若样品中无碳酸盐或含量很低时,可以不进行此步骤。

(二) 有机质的去除

将已去除碳酸盐的样品放入 100ml 的烧杯内,加入蒸馏水,放在 40°C 水浴锅上,缓缓倒入 20—50ml 30% 的双氧水(若反应剧烈可浸在冷水中进行),如有有机质存在则明显地发生起泡(因有机质发生分解)。含有机质多的样品呈黑色,在这项操作过程中,随着有机物的分解,样品的颜色变淡,当发生气泡衰减下来时,追加双氧水,直到不发生气泡为止。然后加入 100—200ml 蒸馏水,煮沸去除多余的双氧水,并静置过夜后倾出上部清液。

(三) 游离铁的去除

所谓游离铁是指未参加到粘土矿物晶体结构的铁质。它们包含在粘土、土壤中,以氢氧化物、氧化物状态存在。去除这种含铁化合物极其重要,常常因其包围了粘土矿物,使样品呈红褐色,并干扰粘土矿物真实的 X 射线衍射图,影响准确鉴定粘土矿物。去铁的方法有多种,下面介绍连二亚硫酸钠(即保险粉)方法:

(1) 将上述样品加入 $\text{pH} = 7.3$ 的柠檬酸钠缓冲溶液 300—400ml,在水浴锅上加热至 60°C 。

(2) 在不断搅拌下,缓缓加入连二亚硫酸钠 2g,连续搅拌 15—20min。这时发生三价铁还原为二价铁的反应,形成柠檬酸铁,进入溶液中,样品由红色变为灰白色。

(3) 离心分离(或过滤),弃去上部清液,并用 100ml 柠檬酸钠缓冲液洗涤一次,用蒸馏水洗涤 2—3 次。如分离困难,可加入固体 NaCl 和丙酮,使悬浮液絮凝,便于离心分离。

(4) 若按上述方法去铁后样品仍呈淡红、黄色,表明铁未除净,可重复上述操作,直至样品变为灰白色为止。

(四) 方英石的去除

方英石在许多粘土样品中均有存在。我国法库钙型蒙脱石矿床是一个储量大、质地较好的资源矿床。但是,在蒙脱石中存在一定数量的极其细小的方英石,较难以沉降分离法将它们与蒙脱石矿物分开。为此,作者经过多次试验,终于成功地采用化学方法达到了去除方英石的目的。

化学反应原理:



将浓度为 3% 的 NaOH 试剂加入粘土样品中,α-方英石 (SiO_2) 与 NaOH 反应生成可溶性的 Na_2SiO_3 进入溶液,从而达到完全去除方英石的目的。试验证明,3% 的 NaOH 对粘土矿物本身并无影响。

(五) 非晶质的去除

将上述样品移至大瓷坩埚内,加入浓度为 2% 的 Na_2CO_3 溶液,使 pH = 10 左右,在不断搅拌下煮沸得 5 min,取下后,迅速冷却至室温,离心分离弃去上部清液,即达目的。

二、粘粒的提取

(一) 沉降分离法

1. 基本原理

粘土矿物主要存在于粒径 $< 0.002\text{mm}$ (或 $2\mu\text{m}$) 范围内。根据斯托克斯公式,球体在媒液中下降速度与球体半径 r 的平方成正比,而与粘滞系数 η 成反比。关系式如下:

$$v = \frac{2}{9} q r^2 \left(\frac{d_1 - d_2}{\eta} \right)$$

其中: v ——速度; q ——重力加速度; d_1 ——颗粒比重; d_2 ——水介质的比重; η ——媒液的粘滞系数。

上式的关系是指静止状态。当颗粒开始沉降时,其速度增加,引起摩擦阻力也增加,当重力与阻力平衡时,则颗粒作等速运动。设 F 是半径为 r 的球体在液体中运动,当速度为 v 时产生的阻力, η 为摩擦系数,则 $F = 6\pi\eta r v$ 。半径为 r 的球体重量 $w = \frac{4}{3} \pi r^3 d_1$ 。

球体粒子在悬浮液中下降,重力为 F' , 这时, $F' = \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_2) q$, $v = \frac{2}{9} q r^2 \frac{d_1 - d_2}{\eta}$ 。

(1)。因等速运动时, $s = vt$ (s ——位移距离, t ——位移时间), 故 $v = \frac{s}{t}$ (2), 将式(2)

代入式(1)得: $\frac{s}{t} = \frac{2}{9} q r^2 \frac{d_1 - d_2}{\eta}$ 。由此,根据沉降速度和粘滞系数之间的关系式便可分

离出某一粒径的粘土矿物。

斯托克斯方程式必须在满足下列条件情况下才能适用：① 适用于粒径 $<0.05\text{mm}$ 的颗粒；② 颗粒是球形、光滑和非弹性的；③ 当加速度等于零时，颗粒在液体中应是等速沉降；④ 颗粒在介质中无布朗运动，液体介质是均一的。

2. 提取程序

提取 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒时，切不可将岩石加以研磨，一定要使岩石保持在自然状态下，通过温和的作用，让各种矿物颗粒充分分散，然后提取出粘粒。具体方法如下：①称取原样30g（可视岩石中粘粒的含量和需要酌情增减），可用铁锤敲碎成小块，然后放在1000ml烧杯内；②在烧杯内加入0.1mol/L稀盐酸，使样品中所含的碳酸盐矿物溶解。如此反复数次，直至加盐酸不再产生气泡，碳酸盐矿物全部分解为止；③用蒸馏水反复洗涤数次，离心沉淀，倒掉上面清液，直至 Cl^- 全部被洗去为止；④用超声波振荡器或电动搅拌机操作20min，使颗粒充分分散。若悬浮液不稳定，可加几滴氨水（ NH_4OH ）帮助分散，并使之稳定。按照上法处理，一般均可使样品颗粒充分分散。对不含碳酸盐矿物的样品，可省去此步骤，直接用蒸馏水反复洗涤数次，除去可溶性盐，即直接达到分散而成为稳定的悬浮液；⑤所得到的悬浮液过80目筛湿选，过筛后的泥质水，放入2000ml高型烧杯中，留作提取粘粒用，筛上的粗粒洗净烘干；⑥将悬浮体搅拌后，静置一定时间，按照斯托克斯公式计算后用沉降法，或用超速离心机提出 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒。反复操作，直至悬浮液中 $<2\mu\text{m}$ 的粘粒全部抽提完为止；⑦将提出的悬浮液进行离心分离弃去清液，烘干（ 50°C 以下），备用。

粘土矿物为层状的铝硅酸盐，受自然界复杂的地质条件影响，其晶体结构、化学成分等均会有很大变化。所以，在提取粘土时，要谨慎处理，特别要注意化学试剂的选择，如使用不当，常会造成某些低含量粘土矿物的散失。产于沉积岩和土壤中的粘土矿物，一般结晶度低，混层结构较多，矿物组合也较复杂，因此，在提取粘土试样时更要小心。作者认为，进行分析鉴定粘土矿物时，一般用量不多，在有机质、铁质等含量不大的情况下，可以对原始样品不加任何处理，直接吸出一定数量的悬浮液取得样品。例如，作X射线分析时，可将少量自然样品放入10ml试管中，加入蒸馏水，用玻璃棒搅动至粘粒悬浮，停片刻后，用吸液管吸出约1ml悬浮液滴到玻璃片上，晾干后即可使用。在这样的样品片中，常会含有少量石英或碳酸盐等非粘土矿物，但并无妨碍，石英的存在还可以作为内标物帮助我们准确鉴定。实践证明，这种不加处理的样品，也能取得较好的分析效果。

（二）重液分离和重液离心分离法

重液分离主要是利用不同的粘土矿物或者粘土矿物与非粘土矿物之间的比重差异来进行分离的方法。这种方法用于经过筛分的有一定粒度范围的样品，使用的是高比重的溶液，有以下几种：

杜列重液：在80ml蒸馏水里溶解270g碘化汞（ HgI_2 ）和230g碘化钾（KI），用瓷制蒸发皿在水浴锅上加热，待其表面蒸发到生成结晶性皮膜后，用水适当稀释即可获得比重为1—3.2（ 18°C ）的任意比重的溶液。

三溴甲烷（ CHBr_3 ）：比重为2.902（ 15°C ）的挥发性液体，用来分离粘土矿物和水铝

石是成功的。

二碘甲烷 (CH_2I_2): 比重为 3.333 (15°C) 的黄色到红褐色液体, 与三溴甲烷相同, 用于分离粘土矿物和非粘土矿物是有效的。

克列里奇液: 蚁酸第一铊的饱和水溶液 [$\text{Ti}(\text{HCO}_2)_3$] (10°C 的 1ml 水中溶解 5g), 用水稀释, 比重可在 2.0 到 4.2 中间任意变化。

用克列里奇重液分离粘土矿物时, 首先在小的分液漏斗里加入比重最大的浓缩重液, 将矿物粉末投入其中, 多数情况下全部粉末浮在重液上面。于其中逐渐加入少量蒸馏水并充分振荡, 随着液体比重的下降, 有些粘土颗粒开始沉降, 如水量适当就可以完全分离。这种重液分离, 必须是样品的粒度均一, 极细微的颗粒由于表面张力的影响, 虽然比液体的比重大, 但有时也漂浮起来。用克列里奇重液(比重 2.75—3.08) 几乎完全能从石英(比重 2.65) 和云母(比重 2.8—3.0) 混合物中分离出这两种矿物。

利用离心分离法对分散在重液里的粘土进行分离是成功的。重液是比重在 2.50—2.20 之间以 0.04 为间隔制成的比重不同的重液, 各放入离心分离管中, 并放入被甲醇浸湿的粘土, 在 2000 转下离心分离 12—14h。用这种方法可以把石英(2.60)¹⁾、高岭石(2.48)、白云石(2.22)和蒙脱石(<2.20)的混合物很好地分离。

(三) 分散剂的选择

在进行粘土分离或提取粘土时, 为使其分散顺利, 常要使用分散剂。但是, 一般粘土矿物对外来的物理、化学的刺激较敏感, 所以, 在使用酸、碱及其他药品预先处理时, 要充分研究药品与粘土矿物反应的影响。常使用的分散剂有氨、查尔酮(以六偏磷酸钠为主的聚偏磷酸钠 [$(\text{Na}_2\text{PO}_3)_2$])、氢氧化钠和聚丙烯酸钠(MC)等。分散剂必须充分洗涤, 清除干净。

1) 括号内的数值指分离比重点。