

118

p619.23
H31

粘土矿物与金属离子作用研究

何宏平 著



A0999424

石油工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

粘土矿物与金属离子作用研究/何宏平著.
北京:石油工业出版社, 2001.12
ISBN 7-5021-3643-6

I. 粘…
II. 何…
III. 粘土矿物-作用-金属离子-研究
IV. P578.94

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 092624 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 6.5 印张 210 千字 印 1—800

2001 年 12 月北京第 1 版 2001 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3643-6/TE· 2678

定价: 28.00 元

前 言

随着人类社会物质文明的不断进步和经济的飞速发展，一方面社会创造了巨大的物质财富，但另一方面，我们赖以生存的环境受到了严峻的负面影响。当今，全球环境保护和可持续发展已成了各国政府和人民关注的焦点。

地表环境是环境科学研究的主要对象，它由大气—水—生物圈和岩石圈顶部的矿物组成。环境的变迁主要是物质和能量在各圈层之间及内部的交换、迁移和转化，了解矿物在地表环境中的各种特性是解决许多环境问题的重要前提之一。虽然，矿物在环境污染自净化工程中的作用早已被科学家们所认识，但环境矿物学被作为一门独立的分支学科却是近年矿物学与环境科学结合和发展的产物。它主要包括如下四方面内容：（1）环境指示矿物；（2）环境污染矿物；（3）环境治理矿物；（4）矿物表面物理化学及矿物与污染物相互作用机理。环境矿物学的研究在国内还处于起步阶段，在国外也开始不久，但众多有识之士已深刻认识到其作用、意义及长远的发展前景。

本书是国家自然科学基金项目（项目批准号：49602024）、广东省自然科学基金项目（项目批准号：970570）和广东省科技厅科技攻关项目（项目批准号：963108）的研究成果。全书主要包括四部分内容：第一部分主要介绍蒙脱石、伊利石和高岭石的基础矿物学研究结果，并对膨润土中含铁杂质矿物的可除性进行了研究；第二部分主要介绍蒙脱石、伊利石和高岭石对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 五种重金属离子的吸附容量、吸附选择性及样品性质、介质条件与粘土矿物吸附性能的相关关系；第三部分主要介绍粘土矿物在吸附重金属离子前后其 EPR、IR、XRD、DTA 等特征的变化，并对其吸附机理进行了深入地探讨；第四部分主要讨论经 13 种金属离子交换的蒙脱石的层间域特征、热稳定性及层间阳离子的存在状态。

特别值得一提的是作者在粘土矿物对重金属离子吸附机理的研究中取得了某些突破性进展，首次在 Cu-蒙脱石的电子顺磁共振（EPR）谱线上记录到了 Cu^{2+} 的超精细结构线，并认为这是 Cu^{2+} 离子进入了蒙脱石八面体空位的证据，在此工作基础上，作者对目前一些国外学者已有的观点进行了修正和完善。

在本项研究及写作过程中，得到了中国科学院地质与地球物理研究所叶大年院士、张培善研究员、中国科学院地球化学研究所肖金凯研究员、中山大学彭明生教授、南京大学薛纪越教授、中国科学院广州地球化学研究所吴大清研究员、王辅亚研究员、王冠鑫研究员、陈鸣研究员、黄舜华副研究员、何松裕高级工程师、彭金莲高级工程师、白韵兰高级工程师、陈国玺高级工程师、温桂兰副研究员、彭文世研究员、王扬传工程师、胡光黔工程师，浙江省地质科学研究所的吴六汀教授、夏安宁教授、孔佑华教授，浙江省安吉县高禹膨润土矿技术科，广东省封开县工业局等单位 and 个人的帮助和指导，在本

书的出版过程中，得到了石油工业出版社卢冰博士的热情帮助，在此对上述单位和专家表示衷心的感谢！

最后，作者要特别感谢国家自然科学基金委和广东省科技厅给予的经费资助，感谢作者的导师谢先德研究员、张惠芬研究员、郭九皋研究员，他们无微不至的关怀、严谨的治学态度和一丝不苟的钻研精神使我受益匪浅，并将继续激励我努力前行。

由于作者水平有限，书中难免存在错误或不当之处，恳请各位读者不吝赐教。

著 者

2001. 11

序

环境矿物学是一门新兴的边缘学科，是矿物学与环境科学的交叉领域。它的主要研究内容包括：(1) 环境指示矿物；(2) 环境污染矿物；(3) 环境治理矿物；(4) 矿物表面物理化学及矿物与污染物相互作用机理。环境矿物学的研究在国内还处于起步阶段，在国外也开始不久，但众多有识之士已深刻认识到其作用、意义及长远的发展前景。

近几十年来，由于世界工业的迅猛发展，工业排污量急剧上升，如大规模的采矿和冶炼造成大量重金属污染物向环境中释放，不少工业部门通过“三废”向环境中排放各类污染物，使全球环境日益恶化，严重威胁着人类的生存环境。为了保护和改善人类的生存环境，人们开展了旨在控制环境污染的矿物自净化工程研究，因此作为环境自净化剂的粘土矿物越来越受到人们的重视。

在国家自然科学基金、广东省自然科学基金和广东省科技攻关项目的支持下，何宏平博士在粘土矿物与金属阳离子相互作用的特征、机理等方面进行了深入而详细的研究，取得了丰硕的成果。在蒙脱石等粘土矿物对重金属离子的吸附容量的实验研究中，作者采用不改变重金属离子的浓度，通过增大吸附液体积的方法来增加吸附体系中的重金属离子的含量，这在实验方法上是一种创新，使实验过程更接近自然条件。通过竞争吸附的实验研究，揭示了不同粘土矿物对重金属离子的吸附选择性，为重金属污染的治理提供了坚实的基础。此外，在粘土矿物对重金属离子吸附机理的研究中也取得了突破性进展，作者首次在 Cu-蒙脱石的电子顺磁共振 (EPR) 谱线上记录到了 Cu^{2+} 的超精细结构线，并认为这是 Cu^{2+} 离子进入了蒙脱石八面体空位的证据，在此工作基础上，作者对目前一些国外学者已有的观点进行了修正和完善。

本专著的部分成果已在国内外的一些刊物上发表，在第十七届国际矿物学大会上也应邀作专题发言，引起了国内外有关学者的很大兴趣。本专著是我国环境矿物学方面的第一部学术著作，相关的成果具有较大的创新性和较高的学术水平，相信会对环境矿物学学科的发展起推动作用。

在人类社会跨入 21 世纪之际，这部环境矿物学方面的专著即将与读者见面，实乃我国矿物学界的一大喜事，作为作者的原导师，我欣然为其作序，以表示我由衷的祝贺。

第 15 届国际矿物协会主席
俄罗斯科学院外籍院士

 教授

目 录

1 蒙脱石、伊利石、高岭石的晶体化学特征及其矿物学研究	1
1.1 粘土矿物的分类.....	1
1.2 粘土矿物的电荷.....	2
1.3 表面类型.....	3
1.4 蒙脱石、高岭石和伊利石的晶体化学特征	4
1.5 蒙脱石、高岭石和伊利石的矿物学研究	8
1.6 蒙脱石的除铁、改性.....	21
1.7 小结.....	27
2 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子的吸附实验研究	29
2.1 引言.....	29
2.2 样品与实验方法.....	30
2.3 实验结果.....	30
2.4 讨论.....	41
2.5 小结.....	47
3 粘土矿物的电子顺磁共振（EPR）研究及其吸附机理探讨	48
3.1 引言.....	48
3.2 样品说明.....	51
3.3 实验方法和条件.....	52
3.4 实验结果.....	52
3.5 重金属离子在粘土矿物中的存在方式	69
3.6 小结.....	72
4 离子交换蒙脱石的性质研究.....	73
4.1 实验方法.....	73
4.2 实验结果.....	73
4.3 有关问题的讨论.....	84
4.4 小结.....	87
5 结论.....	88
参考文献.....	90

1 蒙脱石、伊利石、高岭石的晶体化学特征 及其矿物学研究

1.1 粘土矿物的分类

粘土矿物的分类随着粘土矿物学资料的丰富及研究的深入而不断发展。1991 年，国际粘土研究协会名词术语委员会提出了粘土矿物分类的最新报告（表 1.1，Martin 等，1991）。

表 1.1 层状硅酸盐的分类

Table 1.1 Classification of planar hydrous phyllosilicates (Martin et al., 1991)

层型	层间物质	族	八面体特征	种
1 : 1	无水或仅有水分子	蛇纹石-高岭石	三八面体	利蛇纹石、铁蛇纹石、克铁蛇纹石、镁铝蛇纹石等
			二八面体	高岭石、迪开石、珍珠陶土、埃洛石（平面状）
			二八-三八面体	钛云母
2 : 1	无水	滑石-叶蜡石	三八面体	滑石、镍滑石、杂蛇纹镁皂石、脂镍皂石
			二八面体	叶蜡石、铁叶蜡石
	含水的可交换的阳离子	蒙皂石	三八面体	皂石、锂皂石、锌皂石、斯皂石、Li-蒙脱石
			二八面体	蒙脱石、贝得石、富铬绿脱石
	含水的可交换的阳离子	蛭石	三八面体	三八面体蛭石
			二八面体	二八面体蛭石
	不含水的一价阳离子	云母（挠性的）	三八面体	黑云母、金云母、锂云母等
			二八面体	伊利石、白云母、海绿石、绿鳞石、钠云母等
	不含水的二价阳离子	脆云母	三八面体	绿脆云母、钡镁脆云母、锂铍脆云母、钡铁脆云母
			二八面体	珍珠云母
	氢氧化物片	绿泥石	三八面体	斜绿泥石、鲕绿泥石、锰绿泥石、镍绿泥石、贝绿泥石
			二八面体	顿绿泥石
			二八-三八面体	锂绿泥石、须藤绿泥石
2 : 1	不同	规则间层	三八面体	柯绿泥石、滑间皂石、水黑云母、绿泥间滑石
			二八面体	累托石、托苏石

1.2 粘土矿物的电荷

粘土矿物的结构层（四面体片和八面体片）通常带有电荷。粘土矿物的电荷是使粘土矿物具有一系列电化学性质的根本原因并直接影响着粘土矿物的性质。根据电荷的来源，粘土矿物的电荷可分为两类：永久电荷（也称结构电荷）和表面电荷（也称可变电荷）。

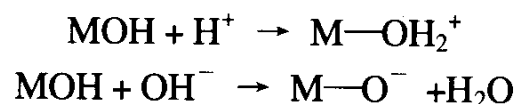
1.2.1 永久电荷（结构电荷）

永久电荷一般源于矿物晶格中的类质同象置换，但也可以由结构缺陷产生。例如，硅氧四面体中的四价硅离子（ Si^{4+} ）被三价铝离子（ Al^{3+} ）替代，或铝氧八面体中的三价铝离子（ Al^{3+} ）被二价镁（ Mg^{2+} ）、二价铁离子（ Fe^{2+} ）等替代，均可以产生过剩负电荷，这种负电荷的数量取决于晶格中的替代离子的多少，与环境的 pH 值无关，因此称为永久电荷。由于不同粘土矿物晶格中的离子替代情况不同，所以，不同的粘土矿物的永久电荷多少也不同。蒙皂石族矿物每个单位晶胞含有 0.25~0.60 个结构负电荷，它们主要是源于四面体片中的 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的替代（贝得石）和/或八面体片中的 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等对 Al^{3+} 的替代（蒙脱石）。而伊利石因为大约有四分之一的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代，所以，每个单位晶胞中的负电荷数为 0.6~1。一般地说，高岭石是电中性的，其化学式通常写成指示没有永久电荷存在的形式。

粘土矿物的永久（或结构）负电荷大部分是分布在粘土矿物晶层的层面上。

1.2.2 表面电荷（可变电荷）

表面电荷一般是源于发生在粘土矿物表面的结构变化，同样，表面电荷也可以由表面离子的吸附作用产生。表面电荷与 pH 有关，因此，表面电荷也称为可变电荷。与永久电荷不同，表面电荷不是产生于粘土矿物结构层的内部，而是产生于矿物的表面，如层状硅酸盐矿物边缘裸露的各种醇、端面的断键、1:1 型层状硅酸盐矿物的铝氧八面体基面。表面电荷是由沿粘土矿物结构表面的 $\text{Si}-\text{O}$ 断键、 $\text{Al}-\text{OH}$ 断键等的水解作用产生的，如 O^{2-} 与 H^+ 成键形成羟基（ $-\text{OH}^-$ ）。这些具有路易斯酸碱特征的表面羟基是两性的，既能作为酸，也可以作为碱，是产生可变电荷的重要机理。它们可以以下述形式进一步与 H^+ 或 OH^- 的作用：



式中 M 代表 Al^{3+} 、 Si^{4+} 等离子。

由这些表面反应形成的净电荷可以是正电荷，也可以是负电荷，主要取决于硅酸盐

矿物的结构、溶液的 pH 值和盐度。在相对较低的 pH 值条件下，样品将具有阴离子交换能力；在相对较高的 pH 值条件下，样品将具有阳离子交换能力。

在类似于蒙脱石等的 2 : 1 层状粘土矿物中，表面电荷小于总电荷的 1%，然而，在象高岭石等粘土矿物（该类矿物中的离子替代量近于零）中，可变电荷构成总净电荷的主要部分。

粘土矿物的净电荷是其正负电荷的代数和。由于粘土矿物的负电荷一般都多于正电荷，所以，粘土矿物一般都带有净负电荷。

1.2.3 电荷位置

前面已经讲过，表面可变电荷是一个不定量，它的电荷性质和数量会随介质的变化而改变，并且可变表面电荷是由层状硅酸盐矿物的羟基铝层基面上的铝醇(—AlOH)、硅氧烷基面上由断键产生的硅烷醇(—SiOH)、以及边缘裸露的铝醇(—AlOH)、铁醇(—FeOH)等通过对 H^+ 的解吸与缔合产生的，因此，可变表面电荷均分布在粘土矿物的表面，并与相应的 H^+ 位置相对应。而粘土矿物的永久电荷主要来自不等价离子的类质同象置换，由于不同矿物不等价离子类质同象置换的位置不同，其产生的净电荷的位置也不同，如蒙脱石的净电荷主要来自 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ， $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 等离子的置换，因此它的电荷主要分布在铝氧八面体片中，而伊利石则不同，它的净电荷主要来自 Si—O 四面体片中 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 置换，因此电荷主要分布在 Si—O 四面体片中。由于净电荷分布的位置不同，对粘土矿物的性能有很大影响。如蒙脱石，由于它的净负电荷主要分布在八面体片中，与层间的水合阳离子有一定的距离，因而它们之间的吸引力也相对较弱，容易与其他离子发生交换反应；而伊利石则不同，由于它的净电荷分布在 Si—O 四面体片中， K^+ 是被直接吸附在硅氧四面体片上，吸引力相对较大，因而不易发生离子交换反应。Sato(1992)等研究表明，蒙脱石的电荷位置既可在四面体片，也可在八面体片，并且八面体荷电蒙脱石的膨胀性能比四面体荷电蒙脱石的要好。

1.3 表面类型

根据粘土矿物表面电荷的来源，粘土矿物的表面可分为两类（武玫玲，1985）：

- （1）硅氧烷型表面；
- （2）水合氧化物型表面。

1.3.1 硅氧烷型表面

硅氧烷型表面由氧离子层组成，紧接着是硅离子层。这是一种非极性的疏水表面，不易解离，其电荷来源主要是由于类质同象置换作用引起，即四面体中的 Si^{4+} 部分地为 Al^{3+} 置换，八面体中的 Al^{3+} 部分地为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子置换，因而产生负电荷。2 : 1 型

层状铝硅酸盐矿物的顶底面以及 1 : 1 型层状铝硅酸盐矿物的 Si—O 基面均属此类, 前者如蒙脱石、伊利石, 后者如高岭石, 其电荷量不随介质条件 (如 pH, 介质浓度) 变化。

1.3.2 水合氧化物型表面

水合氧化物型表面指的是以金属离子和氢氧基团组成的表面, —OH 基团暴露在其表面上。层状硅酸盐矿物边缘由断键产生的铝醇 (—AlOH), 铁醇 (—FeOH) 和硅醇 (—SiOH), 以及 1 : 1 型层状硅酸盐矿物的羟基铝层基面均属此类。

水合氧化物型表面与层状硅酸盐矿物的硅氧烷型疏水表面不同, 它是一种极性的亲水性表面, 其表面羟基可通过氢键与吸附水结合, 这与惰性的硅氧烷型表面有明显不同。这种表面电荷的产生是由于固相表面从介质中吸附离子或向介质中释放离子而引起的, 其中最常涉及的是 H^+ 和 OH^- 。换言之, 水合氧化物型表面电荷的来源是由于表面暴露的 OH^- 基团中质子的解离和缔合。显然, H^+ 的解离和缔合, 取决于溶液中 H^+ 的活度和电解质溶液的浓度, 因此, 这种表面电荷是一个变量。对于可变电荷表面来说, 溶液的 pH 值愈低, 表面正电荷的数量愈多; 溶液的 pH 愈高, 表面负电荷的数量愈多。

1.4 蒙脱石、高岭石和伊利石的晶体化学特征

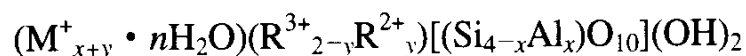
1.4.1 蒙脱石

矿物蒙脱石 (Montmorillonite) 是 1847 年 Damour A. A. 和 Saluetat D. 在研究法国的 Montmorillon 粘土时, 对其中的含水铝硅酸盐矿物所取的名称。1887 年 Lee Chatelier 提出它的化学式为 $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + aq$ 。1933 年 Hofmann、Enden 和 Wilm 提出了该矿物的晶体结构特征的原始假设。蒙脱石是蒙皂石 (Smectite) 族矿物最常见的一种, 长期以来, 我们一直以蒙脱石-皂石 (Saponite) 作为族名。1976 年, 在墨西哥召开的国际粘土讨论会上决定采用“蒙皂石族”这一术语代替过去的“蒙脱石-皂石族”矿物, 而把蒙脱石这一术语专用于二八面体蒙皂石。

蒙脱石属 2 : 1 型的二八面体结构, 单斜晶系, 空间群 C_2/m , 对称型 L^2PC 。结构单元层由两片顶角朝里的 Si—O 四面体片中夹一 Al— $O_4(OH)_2$ 八面体片组形成。四面体片与八面体片靠共用的氧原子连接, 结构单元层之间由氧层相连。晶层沿 a 轴和 b 轴方向延伸, 沿 c 轴方向叠置, (001) 解理完全。由于蒙脱石颗粒极细, 肉眼不能确定其晶形, 在电子显微镜下其集合体为球形 (由极细的球粒堆积), 海绵状 (由卷曲的薄板状、板条组成), 片状 (包括叶状、板状、网状集合体)。蒙脱石具 001 型特征反射, 晶体内部的可膨胀性导致 001 反射随样品的层间阳离子、湿度等的不同而变化。典型 Ca-蒙脱石的理想晶胞参数 $a=0.5095nm$, $b=0.883nm$, $c=1.52nm$, 化学成分 (以 wt% 表示) SiO_2 : 49%、 Al_2O_3 : 23%、 Fe_2O_3 : 0.3%、CaO : 1.6%、MgO : 2.9%、烧失量 : 23%。蒙脱石的结构

式是在 Hofmann 蒙脱石假设结构的基础上根据晶体类质同象和层间阳离子吸附状态等确定的。

1978 年 Grim R. E. 和 Guven 提出二八面体蒙脱石的一般晶体化学式为：



式中 x 、 y 、 n 为自然数， $y \leq 2$ ， M 代表层间阳离子，通常是 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 等，但也可以是其他阳离子或有机分子。层间阳离子与部分水分子构成水合阳离子，在不同的介质中，阳离子可以相互交换，因此蒙脱石矿物具有较高的阳离子交换性能。八面体中的 R^{2+} ，一般为 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} ； R^{3+} 常为 Al^{3+} 或 Fe^{3+} ，也可以有 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Li^{+} 等离子，它们可以形成类质同象系列。在四面体片中除了通常出现的 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 置换外，也可以有少量的 Fe^{3+} 置换 Si^{4+} 。附加阴离子 OH^{-} 可被 F^{-} 置换，但这种置换很少见。类质同象置换除可以引起结构变化外，阳离子与氧离子的键长、键角也要发生变化。蒙脱石的晶体结构简图见图 1.1。

蒙脱石矿物结构层中每个四面体有一个硅原子与四个氧原子配位，氧原子位于以硅原子为中心的等边四面体的四个角顶。硅氧四面体排列成六方形的网络，无限重复，形成四面体片。在其间有六个氧原子组成的环出现。在 $Al-O_4(OH)_2$ 八面体片中， Al 原子与六个 O 原子或 OH 原子团配位， O 原子或 OH 原子团围绕着 Al 原子，其中心在八面体的六个角顶上，八面体间以共棱的方式形成八面片。 O 原子或 OH 原子团排列成两个平行的平面， Al 原子在两平面中间。 O 原子或 OH 原子团形成六方紧密堆积。由于八面体片具有不同的阴离子以及蒙脱石矿物具有的 C_2/m 空间群，因此，八面体片中可以区分出两种不同的位置，一种是位于对称面 (m) 上的八面体位置 (M_1)，其八面体中两个羟基位于该八面体的对顶位置，称为 M_1 -Trans 型羟基；另一种是位于对称面 (m) 左右两侧的八面体位置 (M_2)，其八面体中两个羟基邻接在该八面体的一侧，称为 M_2 -Cis 型羟基。二八面体蒙脱石阳离子通常占据 (M_2) 位置，占八面体总数的 $2/3$ ；而空位为 (M_1) 位置，占八面体总数的 $1/3$ 。图 1.2 为理想蒙脱石中羟基的排列结构示意图。

1.4.2 高岭石

“高岭石”是因产于我国江西省景德镇一个名叫高岭村的地方而得名的，此地盛产一种白色瓷土，其主要矿物成分即为高岭石。图 1.3 为高岭石的结构示意图。

高岭石是 1 : 1 型的层状硅酸盐矿物，理想化学式为 $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ，亦可写为： $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，其理论化学成分是： SiO_2 46.5%， Al_2O_3 39.53%， H_2O 13.95%，其结构单元层是由一 $Al-O_2(OH)_4$ 八面体片和一 $Si-O$ 四面体片组成，单元层平行于 a ， b 轴，沿 c 轴堆叠，其结构单元层的重复层数为一，厚约 0.72nm。其结构单元层顶底二面的组成不同，一面全由 O 原子组成，另一面全为 OH 基团。 OH 原子面与 O 原子面直接接触，通过氢键紧紧连接，所以晶层内解理完全而缺乏膨胀性。在 $Al-O_2(OH)_4$ 八面

体中，六个配位体（二个氧原子和四个羟基）的分布是固定的，在背离 Si—O 四面体的一侧，分布有三个羟基，称为外羟基，而在紧邻 Si—O 四面体的一侧，有一个羟基，和其他两个氧原子同时作为 Si 的配位体。

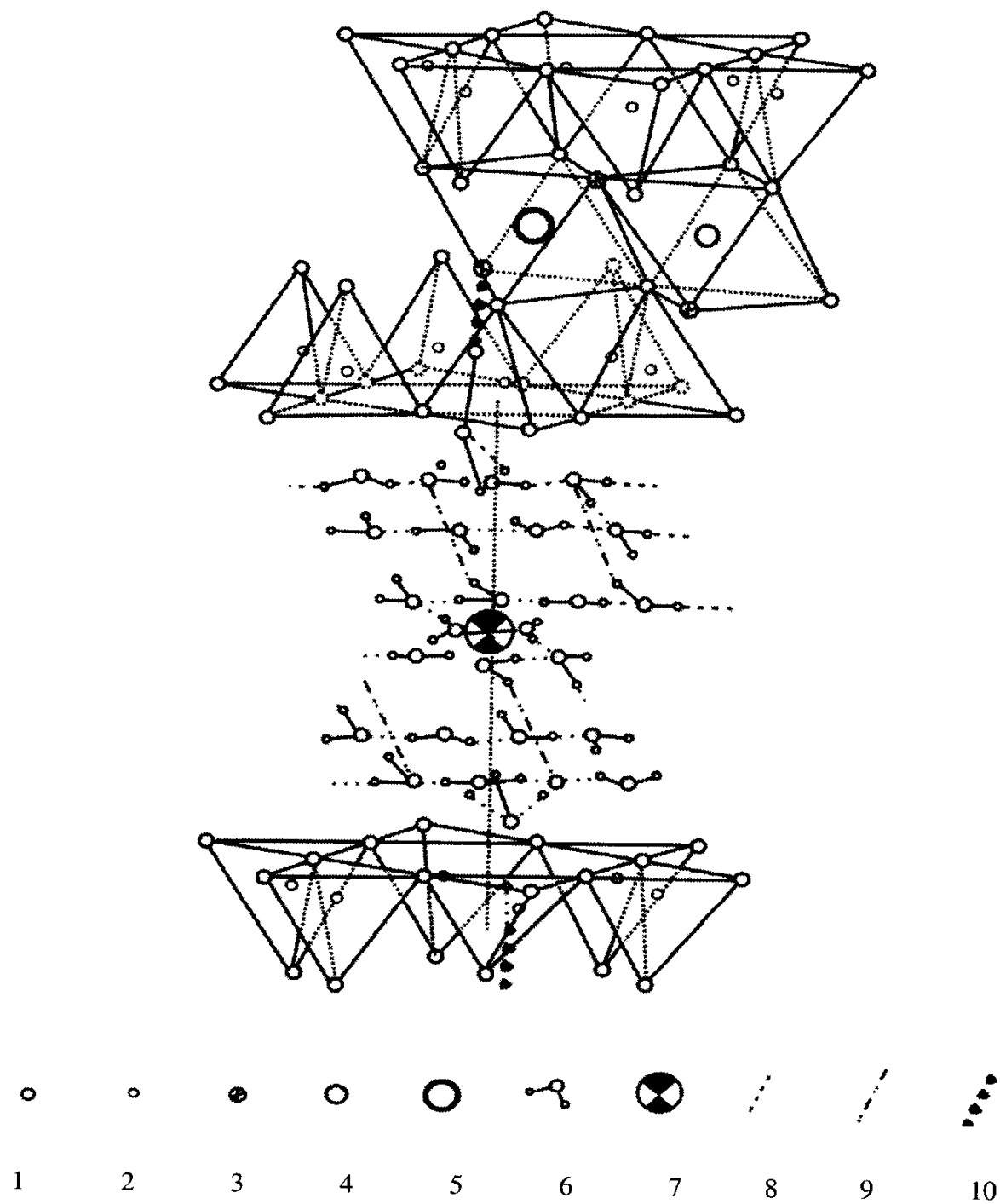


图 1.1 蒙脱石的结构示意图（据 M.B.埃里什，3.H.埃里什，1980）

Fig. 1.1 Schematic structural diagram of montmorillonite

1—O²⁻；2—OH⁻；3—Si⁴⁺；4—Al³⁺、Fe³⁺；5—Mg²⁺；6—H₂O 分子；7—层间阳离子；8—电价键；
9—H 的分子键；10—H 的羟基键

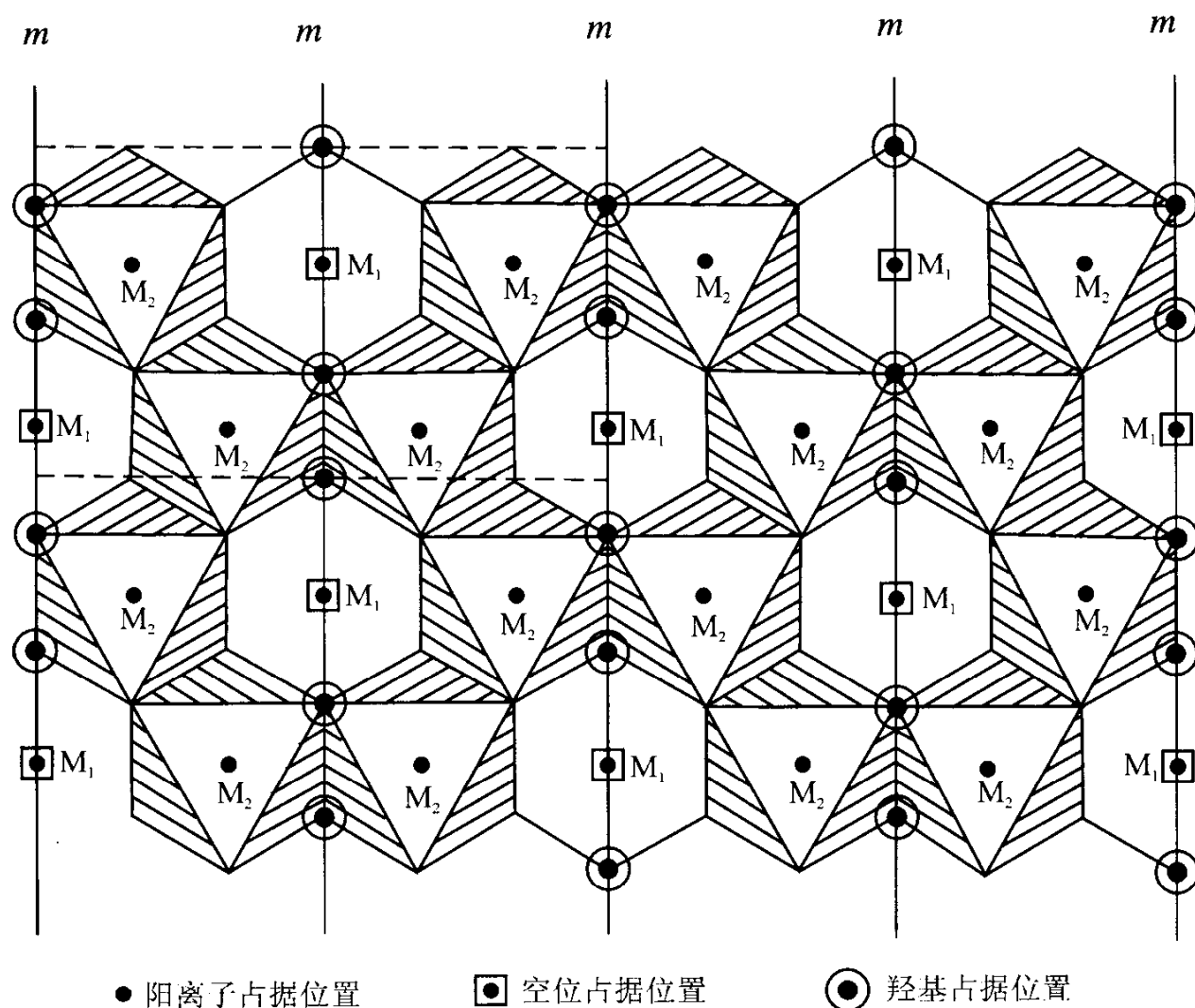


图 1.2 理想蒙脱石中羟基的排列结构示意图

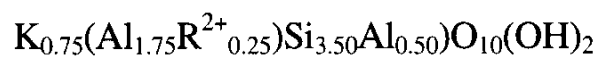
Fig. 1.2 Schematic diagram of the arrange of hydroxyl in perfect montmorillonite

(据 Guven, 1988)

1.4.3 伊利石

“伊利石”一词是格里姆 (Grim)、布雷 (Bradley) 和布雷德利 (Brindley) 于 1937 年提出的, 用来表示细小粘土粒级的云母类泥质沉积物。伊利石在沉积岩中是分布最广泛的一种粘土矿物, 从结构上讲它属于云母类。图 1.4 为伊利石的结构示意图。

Bailey (1984) 在 1982~1983 年粘土命名委员会的报告中建议, “伊利石”的定义应是: 不膨胀二八面体, 成分类似多硅白云母, 每个分子式中八面体片负电荷为 0.2~0.3, 层间阳离子空位 (或水分子) 0.2~0.4, 最大层电荷为 0.8, 代表性分子式为:



式中 R^{2+} ——金属离子。

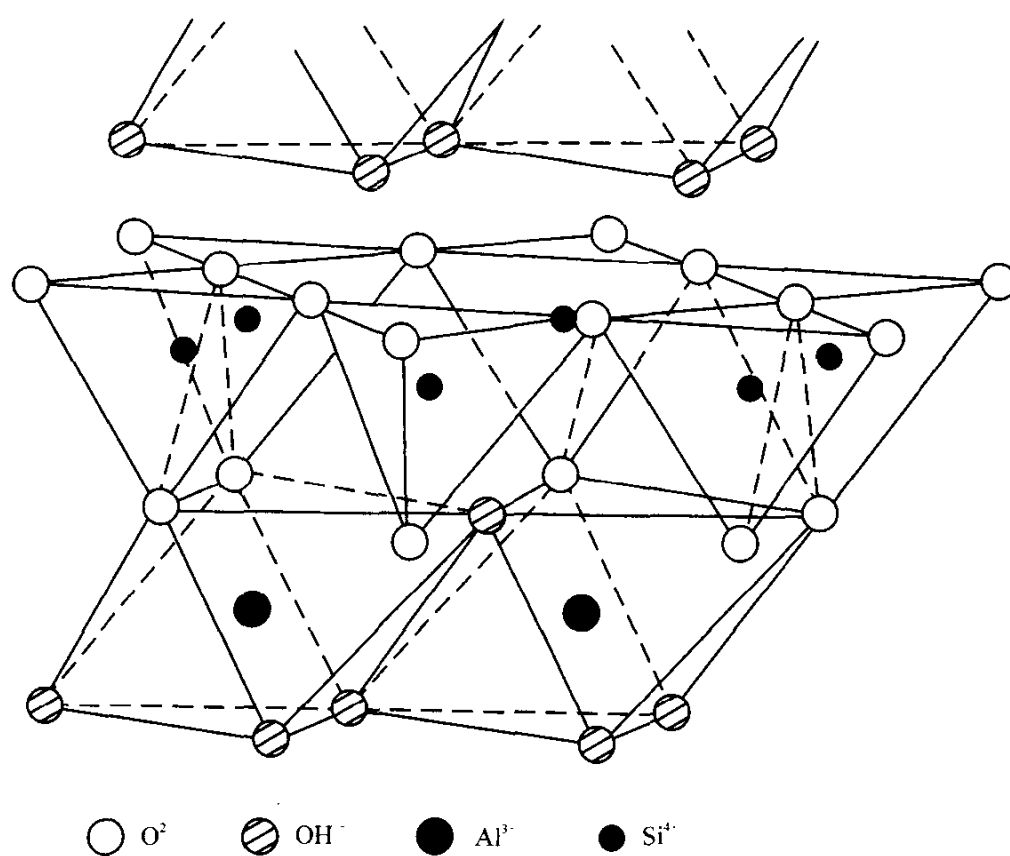


图 1.3 高岭石的结构示意图

Fig. 1.3 Structural diagram of kaolinite

后来, Srodon 等 (1984) 对伊利石的含义、特征、鉴定方法、成因产状等进行了详细的论述, 将伊利石定义为: 不膨胀的、二八面体、铝的、钾质的以粘土粒级 (小于 $4\mu\text{m}$) 产出的类云母矿物。

伊利石属于 2:1 型层状硅酸盐矿物, 由于在其硅氧四面体片中广泛存在 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 的类质同象置换, 同时在少数伊利石的铝氧八面体片中存在 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 等类质同象置换, 因

此伊利石总是带有一定的净负电荷。由于伊利石带有一定的净负电荷, 因此它总会在层间吸附部分 K^+ , 并且其层与层之间是靠层间 K^+ 连接起来的。

1.5 蒙脱石、高岭石和伊利石的矿物学研究

1.5.1 化学分析

本书研究的样品有蒙脱石、伊利石和高岭石。蒙脱石 (FM0) 采自广东省封开县南丰镇的四水塘, 属于风化型蒙脱石, 常常出露于地表, 样品带粉红色, 主要为含铁杂质矿物“污染”所致; 蒙脱石 (AM0) 采自浙江省安吉县, 属于沉积型蒙脱石, 呈灰白色; 伊利石 (I) 采自贵州省金沙; 高岭石样品 (SK) 为广东省茂名高岭土公司产品 (全书同)。封开蒙脱石 (FM0)、安吉蒙脱石 (AM0)、高岭石 (SK) 和伊利石 (I) 的化学成分见表 1.2。

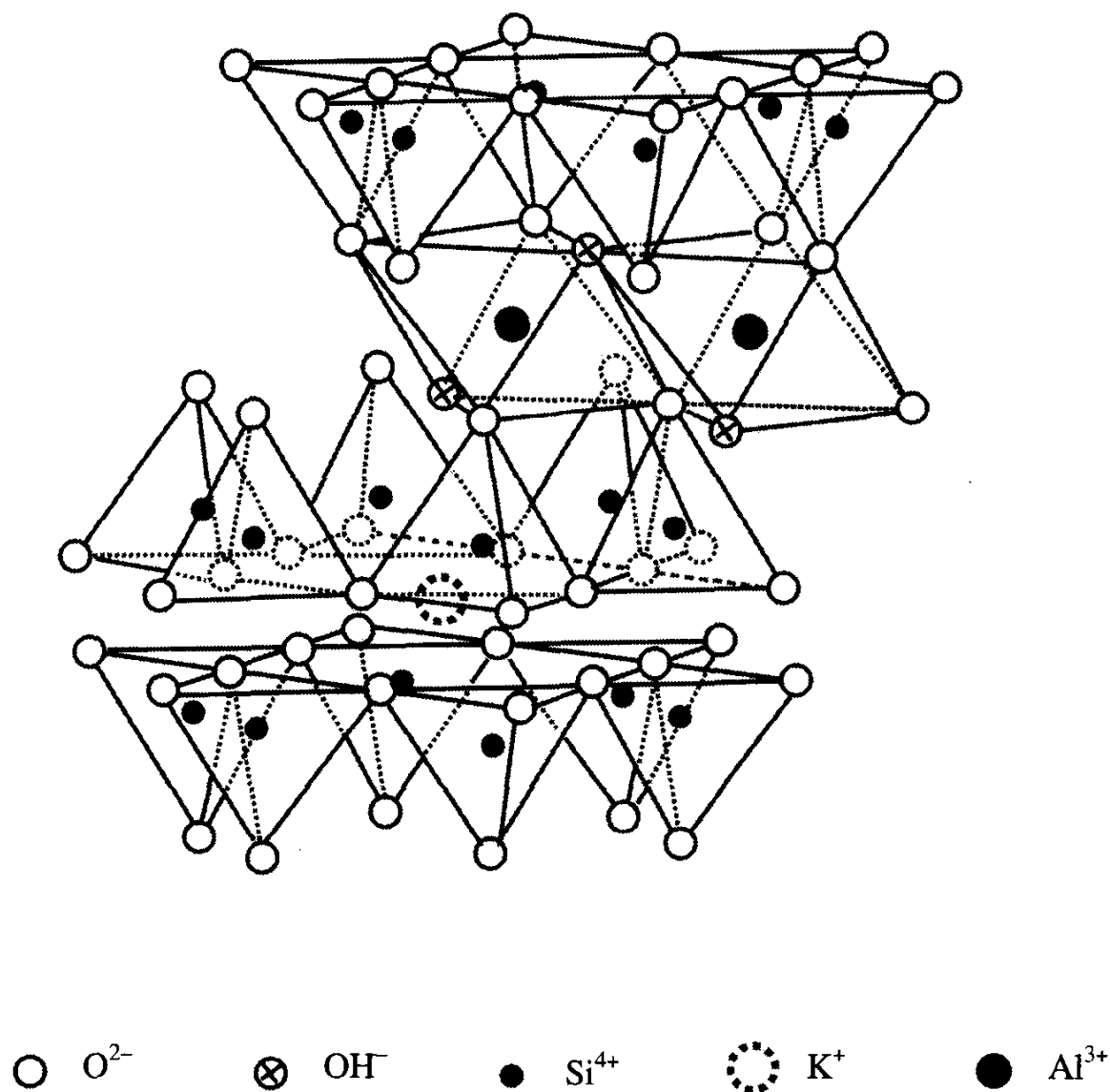


图 1.4 伊利石的结构示意图

Fig. 1.4 Structural diagram of illite

由表 1.2 可见，封开蒙脱石的铁含量高于安吉蒙脱石的铁含量，这与其成因类型和产状一致。封开蒙脱石属于风化型，常常出露于地表，因此铁含量相对较高，铁主要以 Fe^{3+} 的杂质矿物形式混杂在蒙脱石中，所以封开蒙脱石带粉红色。而安吉蒙脱石属于沉积型，因此铁含量相对较低，但含一定量的石英。

根据化学分析结果，我们对三种矿物的化学式进行了计算。由于矿物中或多或少地含有一定量的杂质，我们根据 XRD、EPR、CEC 等结果给予去除，说明如下：

(1) 在封开蒙脱石中，化学分析结果表明 Fe_2O_3 含量为 2.35%，但其中主要为含铁杂质矿物，因此，我们根据 EPR 结果算得结构 Fe 含量为 0.65%（详细计算见 1.6 节）；在封开蒙脱石的 IR 谱上出现了高岭石族矿物的谱峰，估计含量小于 5%，在分子式的计算中笔者还参考了其 CEC 值。

(2) 在安吉蒙脱石的 XRD 图中 (见图 1.5), 出现了石英 $d=0.3347\text{nm}$ 的特征衍射峰。在高岭石中出现了云母 $d=0.338\text{nm}$ 和石英 $d=0.334\text{nm}$ 的衍射峰, 根据衍射峰强度的半定量计算方法得出其矿物含量为:

$$\text{矿物含量} = (I_i \cdot N_i) / \sum (I_i \cdot N_i)$$

式中 I ——矿物的衍射强度;

i ——自然数;

N ——矿物的 K 因子。

计算得安吉蒙脱石中石英含量为 7.3%; 高岭石中云母和石英含量分别为 9.8% 和 3%。

表 1.2 蒙脱石 (FM0、AM0)、伊利石 (I) 和高岭石 (SK) 的化学成分

Table 1.2 Chemical compositions of montmorillonite (FM0, AM0), illite (I) and kaolinite (SK)

样 品	FM0 (封开蒙脱石)	AM0 (安吉蒙脱石)	I (伊利石)	SK (高岭石)
SiO ₂	52.05	63.03	45.18	47.51
Al ₂ O ₃	22.72	17.35	34.66	38.22
Fe ₂ O ₃	2.37	1.78	0.1	0.01
FeO	0.04	0.11	0.15	—
TiO ₂	0.04	0.11	1.81	0.01
MnO	0.016	0.027	—	—
MgO	3.62	2.28	0.48	0.06
CaO	0.12	2.21	0.38	0.13
Na ₂ O	0.15	0.12	0.34	0.30
K ₂ O	1.25	1.15	10.0	0.12
H ₂ O ⁺	10.16	5.52	4.28	12.60
H ₂ O ⁻	7.38	5.02	1.53	1.26
P ₂ O ₅	0.003	0.11	0.02	—
挥发分	—	0.54	—	—
总 计	99.93	99.96	99.82	100.22

(3) 在伊利石中, 化学分析结果表明 SiO₂ 含量为 45.18%, 根据杨雅秀、张乃娴等 (1994) 报导, 该伊利石样的 SiO₂ 含量偏低, 同时, 石英的 $d=0.334\text{nm}$ 等衍射峰与伊利石的衍射峰重叠, 很难确定是否有石英杂质矿物存在, 因此, 我们在计算伊利石的化学式时不考虑石英杂质的存在。下面是蒙脱石、高岭石和伊利石的化学式。

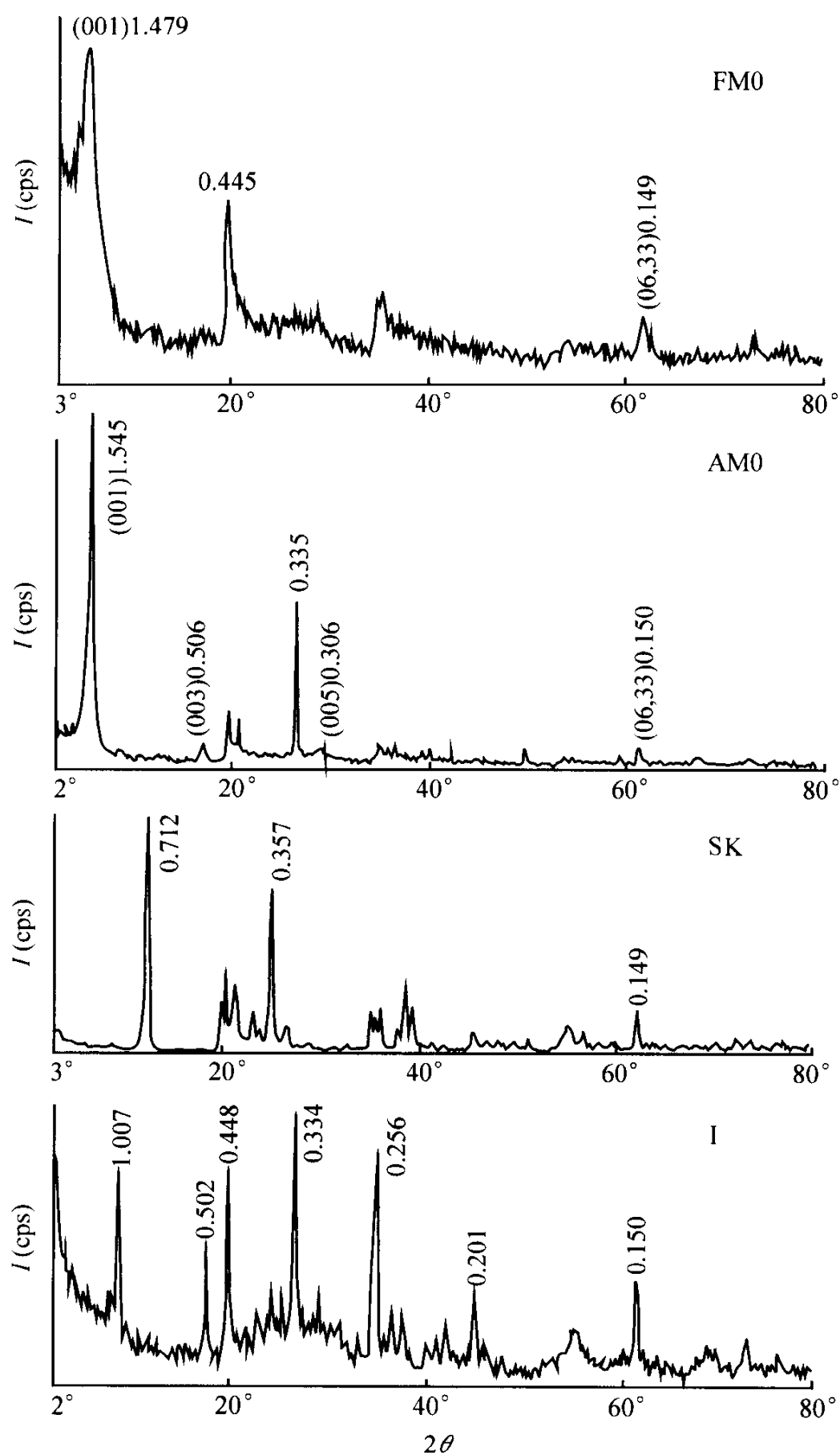


图 1.5 蒙脱石(FM0、AM0)、高岭石(SK)和伊利石(I)的 X-射线衍射(XRD)图
 Fig. 1.5 XRD patterns of montmorillonite (FM0, AM0), kaolinite (SK) and illite (I)