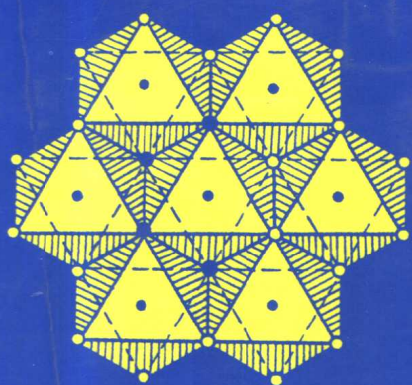


膨 润 土 的 开 发 应 用

栾文楼 李明路 著



地 质 出 版 社



D619.25
313

膨润土的开发应用

栾文楼 李明路 著

地质出版社
· 北 京 ·

878622

内 容 简 介

本书简述了膨润土的矿物学特征, 属性、属型划分及测试方法; 重点介绍了膨润土在冶金、石油、建筑工程、陶瓷、农业中的应用和效果, 以及膨润土的深加工工艺, 膨润土在静态破碎、印花涂料、卷烟等 20 余个新的应用领域中的应用机理和方法; 概要介绍了膨润土的成矿作用、选矿方法和工艺流程。

图书在版编目 (CIP) 数据

膨润土的开发应用/栾文楼, 李明路著. —北京: 地质出版社, 1998.4

ISBN 7-116-02595-2

I. 膨… II. ①栾… ②李… III. ①膨润土-开发②膨润土-应用 IV. P588.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 10276 号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑: 江晓庆 白 铁 渠洁瑜

*

北京印刷学院实习工厂 新华书店总店科技发行所经销

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张: 10 字数: 243 千字

1998 年 4 月北京第一版·1998 年 4 月北京第一次印刷

印数: 1—600 册 定价: 24.00 元

ISBN 7-116-02595-2

T·47

(凡购买地质出版社的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行处负责调换)

前 言

被称之为具“千种用途土”的膨润土,在非金属矿产开发利用中异军突起,倍受人们关注。其用途据统计达 400 余种。我国膨润土资源丰富,然而,其累计开采量不到探明储量的 1%,开发出的用途也只有数十种,一些产品不能满足国内需要,有机膨润土仍以进口为主。为使膨润土在国民经济建设中发挥更大的作用,必须加强有关方面的多学科交叉研究工作,研制专有设备、新工艺,开发深加工产品,并形成系列,大力推广科研新成果,使其尽快转化为工业生产。本书的问世如能在膨润土的开发应用中起到抛砖引玉的作用便是笔者最大的欣慰。

全书共分十章。第一章概括论述了膨润土开发应用史、现状及发展方向;第二、三、四章论述了膨润土的矿物学特征、属性属型的分类及研究测试方法,这是开发应用的基础;第五、六章着重论述了膨润土在冶金、石油、建筑工程等领域应用的理论基础及有关性质;第七章论述了膨润土在农业中应用的机理与效果,这将是膨润土应用最有前景的领域;第八章阐述了膨润土深加工的机理及工艺过程,这是今后膨润土开发应用的发展方向;第九章阐述了近年来膨润土开发应用的新领域;第十章论述了膨润土矿床的成矿作用,提出了新的分类方案,并就勘查评价中有关应用方面的问题进行了论述。

本书是笔者近年来对膨润土在农业及其它领域中应用研究的阶段性成果(参加膨润土碳铵肥效试验的还有河北省农业农科学院粮油作物研究所刘海忠副研究员)。书中的许多理论、概念已超出了地质领域,涉及农业、化工、轻工、冶金、建筑等数十个领域。由于笔者的知识水平有限,书中错处在所难免,真诚期望得到有关专家、同行和广大读者的批评指正。

本书的出版得到了我院(石家庄经济学院)各位领导的鼓励和支持,于耀先教授审阅了书稿并提出了宝贵的修改意见,潘恩沛、杜汝霖、庞其清、牛树银、梁会社教授等对本书的撰写给予了热情的鼓励和帮助,中国地质科学院矿床地质研究所侯增谦研究员不但提供了许多宝贵的资料,还衷恳地提出了建议。河北省图书馆为笔者查阅资料提供了方便,河北电视报彩印中心周正主任等给予了大量帮助,崔雅清清绘了部分图件,在此一并表示深切的谢意。

栾文楼

1998 年 2 月于石家庄

目 录

前 言

第一章 绪论	(1)
第一节 国外膨润土的开发应用史.....	(1)
第二节 我国膨润土的开发应用史、现状、发展方向.....	(2)
第二章 膨润土的矿物学特征	(5)
第一节 膨润土的概念.....	(5)
第二节 蒙脱石的矿物学特征.....	(5)
第三章 膨润土属性、属型的划分	(15)
第一节 膨润土的属性划分及鉴别	(15)
第二节 膨润土的属型划分及鉴别	(18)
第四章 膨润土开发应用的基础研究和测试方法	(21)
第一节 膨润土的 X 射线研究	(21)
第二节 膨润土的热分析研究	(22)
第三节 膨润土的红外光谱研究	(26)
第四节 膨润土的电子显微镜研究	(28)
第五节 阳离子交换性能的研究与测定	(30)
第六节 吸蓝量、pH 值、胶质价、膨胀倍的测定	(33)
第五章 膨润土在冶金工业中的应用	(36)
第一节 膨润土在铸造型砂中的应用	(36)
第二节 铁矿球团粘结用膨润土	(44)
第六章 膨润土在石油工业、建筑工程及陶瓷工业中的应用	(48)
第一节 膨润土在石油工业中的应用	(48)
第二节 膨润土与工程有关的性质及其应用	(52)
第三节 膨润土与陶瓷有关的性质及应用	(57)
第七章 膨润土在农业中的应用	(62)
第一节 膨润土与土壤肥力的关系	(62)
第二节 膨润土在几种土壤中的应用效果	(65)
第三节 原捷克斯洛伐克应用膨润土改良土壤的效果	(69)
第四节 膨润土碳酸氢铵的研制及作用	(71)
第五节 膨润土作为尿素载体的可能性研究	(75)
第六节 膨润土在饲料中的应用	(77)
第七节 膨润土在农药中的应用	(78)
第八章 膨润土的深加工及应用	(80)

第一节	膨润土的钠化处理	(80)
第二节	膨润土的酸活化处理及其在油脂脱色上的应用	(85)
第三节	有机膨润土的应用和加工	(92)
第四节	锂基膨润土的制备及应用	(101)
第五节	膨润土凝胶的应用和加工	(103)
第六节	交联蒙脱石的应用和加工工艺	(105)
第九章	膨润土开发应用新领域	(107)
第一节	钠基膨润土在静态破碎剂中的应用	(107)
第二节	膨润土在印花糊料中的应用	(108)
第三节	膨润土在改性沥青防水涂料中的应用	(111)
第四节	膨润土在建筑涂料中的应用	(114)
第五节	膨润土在造纸中的应用	(117)
第六节	膨润土在卷烟复合滤咀制造中的应用	(119)
第七节	膨润土在防潮粘合剂中的应用	(121)
第八节	膨润土在味精废水处理中的应用	(124)
第九节	果汁澄清助凝剂制备	(126)
第十节	膨润土在其它领域的应用	(127)
第十章	膨润土矿床与选矿	(133)
第一节	膨润土的成矿作用	(133)
第二节	膨润土矿床的分类	(140)
第三节	典型矿床实例	(142)
第四节	膨润土矿床勘查中有关应用评价的几个问题	(145)
第五节	膨润土的选矿方法和工艺流程	(149)
主要参考文献		(151)

第一章 绪 论

第一节 国外膨润土的开发应用史

人们古时候就熟知膨润土。古代生产和制造毡子和呢子等毛毡品成毡时必须使用专门的粘土——漂白粘土。在此之前,原毛成毡时通常涂上动物油,使其具有结合力,并使每根羊毛的小鳞片粘合在主体上;而用漂白粘土加工羊毛即使不用动物油,羊毛也能粘贴成毡子。

古罗马时代也广泛地应用漂白粘土。古罗马的庞培城被火山灰埋没多年后,人们在挖掘一条最豪华的街道——麦尔库里亚大街时,曾掘出一个造毡作坊。在其院内角落的大柱上(晒毡子凉台的支柱)发现一组壁画,画有毡子的加工模样;在其中一幅壁画上(图 1-1)展示了毡子的毡合方法,这种毡合工序是在盛水且掺入粘土的大桶(漂白白)里进行的。图中漂白工手扶支柱,脚踩毡子,像在跳舞。

在罗马也用粘土来清洗弄脏的毛料衣服,这种洗涤液的配方流传下来了。“首先需将衣服随同萨尔金的粘土一起洗;然后用硫磺熏,并用乌姆勃里(罗马以北的一个地区)或基莫利(希腊一小岛)的粘土去擦;如果纺织品是白色的,则用‘粉碎’粘土再加压烫平。”罗马漂白工们十分清楚漂白粘土(“漂白土”)性质的差异,因而在使用时考虑到了这些粘土的质量特点。

上世纪末,尤其是本世纪初,漂白粘土的利用途径明显扩大。其一是,这些粘土被用作铸型的组分之一;其二是,用来净化石油的轻质分馏物(汽油和煤油)以及重润滑油。

在铸型时粘土是型砂的重要成分,主要起粘合砂粒的作用,尽管型砂的牢度和耐火度已经足够,而“粘结”还是需要的;但在粘结的同时,要求透过气体,而这种粘结应仅仅使砂粘接触,在颗粒间留下的空隙便于气体流通。为此目的,粘土应具备最大的胶体性质。美国在粘土的实际应用方面最先采用制作铸造型砂。早在 1898 年,发现怀俄明的粘土质量最好,即取名为“膨润土”,作为一个技术名词,其它公司也采用了。



图 1-1 漂白工的“舞蹈”

与此同时,粘土也被用来净化石油产品。这种粘土的主要有用性质几乎与漂白土的一样,即它能吸附高分子物质,而后者却是污染轻质石油分馏物的不易燃的混合物。美国的实践表明,利用佛罗里达和佐治亚州的粘土,效果最好,于是赋予其技术名词——“漂白土”。以后,在这两个部门,粘土的应用继续扩大。无论哪一种应用方式,只要粘土有很高的胶质性,就称呼这种粘土为膨润土;而在生产部门,能利用吸附性的粘土,就取名为“漂白”粘土。

在 20 世纪初期的文献中,一般都将粘土划分成膨润土和漂白土,而美国的研究工作者

则将粘土划分为两类,即蒙脱石粘土——膨润土和吸附性粘土(旧名为“漂白土”);之后亨德里克斯在 1945 年用 X 射线法研究了漂白粘土,认为蒙脱石是粘土中分布最广的矿物。

1930~1940 年,粘土的需求量发生了变化,利用漂白土净化石油开始占第一位。战后,石油工业的发展,不是朝净化简单的分馏物的方向进行,而是对石油进行深入的化学加工。此时,天然漂白性粘土只是用来制造铝质催化剂。此外,利用粘土胶质性的一些工业部门明显地增加了对粘土的需求;大量的膨润土粘土开始用于石油工业,制作泥浆。同时,在选矿方面开发出许多精矿粉成球的新技术。这一技术需要采用具有良好粘结性能的高分散性膨润土,这就明显地提高了膨润土的需求量。显然,它也要求地质人员更注意普查勘探这种膨润土。

随着科学技术的发展,研究方法和手段的完善,对膨润土成分、性质和性能了解的深化以及社会发展对矿物原料需求的增加,膨润土矿的应用范围越来越广泛。到 50 年代,它已成为冶金工业铁球团的粘合剂,化学工业的吸附剂、脱色净化剂和环保消毒防护剂,并随之出现了形形色色的膨润土有机复合物,大大扩大了膨润土的应用领域。由于膨润土经精细加工处理后的产品应用广泛,国外在这方面的专利特多,达数百项。如日本为改善其在钻井泥浆中的应用效果,在膨润土中添加少量的氧化镁,即可制成高表观粘度、高塑性粘度、高造浆率的钻进泥浆;美国在膨润土中加入无机氧化物,制成耐热陶瓷面罩;德国用膨润土加石灰处理含油废水(可使油类凝聚后除去);英、法、德用膨润土(加入氯化镁、氧化镁、硅酸作稳定剂)制作加固复合材料;日本用膨润土加粘合剂制备蓄水水泥;原苏联用膨润土加玄武岩纤维和石棉、水泥、工业废料制做绝热建筑材料;日本用膨润土与硫酸铝混合料处理含染料废水,用膨润土和碳酸钠溶液来净化酒类产品等等。至今,膨润土的行业达十余个(表 1-1),与膨润土有关的产品达 500 余种。它被人们誉为万能矿物原料。

美国是开发利用膨润土矿最早的国家,怀俄明土世界著称。迄今美国膨润土矿山遍布全美十余个州,产量占世界总产量的一半以上,产品品种多,畅销世界 80 余个国家。同时为美国的膨润土开发行业也带来了巨大的经济效益。据美国统计年鉴资料,1973 年,美国境内膨润土总开采量达 381.9 万 t,总价值超过 6200 万美元。此外,希腊、意大利等国开发利用膨润土矿也较早,其产品在国外市场上也占有一定位置。目前,世界上生产膨润土的国家已发展到数十个之多。

第二节 我国膨润土的开发应用史、现状、发展方向

我国早在唐代医学名著《本草拾遗》中就记载了膨润土的用途,当时称为甘土。“甘土无毒、主治草药及诸菌毒、热汤调末服之,甘土洗腻服如灰,水和涂衣,去油垢”。可见我国在唐代就发现并利用了膨润土的吸附能力,但之后开发应用膨润土相对处于停滞状态。从 40 年代开始应用膨润土做铅笔心粘结剂。50 年代,为适应机械和化学工业的发展和满足钻探泥浆原料的需要,开始建立膨润土矿工业。初期膨润土矿产品主要是型砂粘结粘土、活性土和钻井泥浆原料。从 70 年代开始,膨润土的应用进入了一个新的发展阶段,试制有机膨润土,作润化脂稠化剂。1978 年杭州钢铁厂用膨润土作铁球团粘合剂,80 年代研制成功膨润土防

表 1-1 膨润土用途简表

使用部门	漂白土(酸性活化)	膨润土 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 膨润土)	钠膨润土 (活化的或天然的)	有机膨润土
动植物油炼制工业	动植物油、油脂的脱色和净化			
石油工业	石油、油脂、石蜡、石蜡油 (煤油)的精炼、脱色和净化、石油裂化			润滑脂(油脂) 的稠化剂
造纸工业	复写纸的染色剂、颜料、填料			
林业和水(土)保护	灭火器的粉末,消除水中油的粘结剂			
食品(粮食)工业	葡萄酒和汁液的澄清剂、啤酒的稳定化处理、糖化处理、糖汁的净化			
化学工业	催化载体和催化剂、杀虫剂农药和杀菌剂的载体、橡胶和塑料的填充剂、干燥剂和过滤剂、放射性废物的吸附剂			
水净化和污水处理	吸收剂和絮凝剂			
洗涤剂工业	有机干燥洗涤剂再生	抛光、修理和清洁(洗涤剂),肥皂和洗涤剂的添加剂		
钻探工业		盐水钻井泥浆	作钻井泥浆的触变 (摇溶)乳浊液	
采矿工业		铁精矿球团的粘结剂		
民用工业		泥浆槽的悬浮液、土的稳定剂、打夯的润滑剂、混凝土的增塑剂和混凝土的添加剂		
陶瓷工业		陶瓷原料的增塑剂、增加干强度,作为一种熔剂		
农 业		土壤改良、混合肥料的添加剂,动物饲料填料		
铸造工业		一种专门造型砂的 粘合剂	作为合成造型砂和型 蕊砂的粘合剂	作水化型砂的粘 合剂、表面的稳定剂
制药工业		医用药物的原料、药膏和美容(化妆)的底料		
染色颜料与涂料工业		颜料、原浆涂料的触变和增稠(浓化)		
焦油(沥青) 利用工业		制备焦油-水的乳化液	沥青表层的稳定剂	

注:摘译自 1976 年《第二届国际工业矿物会议录》。

毒药剂。此外,膨润土已推广应用到建筑工程地下连续墙、石油催化蒸馏、粗苯净化、放射性物质的吸附和固化、环境保护、造纸、纺织、陶瓷、水泥混合材料、电绝缘材料和饲料添加剂等方面。近期我国又开发出了新的用途,如武汉工业大学将膨润土应用在玻璃钢复合材料中,提高了性能,降低了成本。

目前,国内以生产钙基膨润土为主,县以上的企业有 40 余家,乡镇企业有几百家,年总生产量为 100 万 t。其中,机械铸造、铁矿球团、钻进泥浆占 85% 左右;陶瓷、农药、电子、建材、饲料等约占 5%,深加工产品包括活性白土 7.5 万 t、有机土 400 t、医药用 200 t、其他深加工产品 600 t,共计 7.6 万 t,占 9.5%。出口量为 2%。国内市场上,一般钙基膨润土销量已趋饱和,活性土由于受到硫酸原料供应的限制和“三废”处理问题的影响,加之生产工艺技术还不够稳定,没有配套的设备,使产品质量不能得到保证,产品还未形成系列化。使用昂贵的有机覆盖剂提高了产品成本,故国内用的有机膨润土仍以进口为主。开发膨润土新品种,进行深加工,一直受到国内矿山及有关科研单位的重视。

随着国民经济建设的深入发展,各个领域对膨润土的需求量有增无减。根据我国非金属矿工业的发展战略,到 2000 年,重点发展钠基膨润土,研究推广有机膨润土和化工催化剂载体膨润土,并扩大其在农业、饲料业及环保工业中的应用范围。为实现以上目标,还必须加强有关方面的科研工作,研制专用设备、新工艺,完善测试手段,开发深加工产品,并形成系列,大力推广科研新成果,使其尽快转化为工业生产力,使膨润土在国民经济建设中发挥更大的作用。

第二章 膨润土的矿物学特征

第一节 膨润土的概念

膨润土(Bentonite)又叫斑脱岩或膨土岩,系1888年美国地质学家W.C. Knight发现,以美国怀俄明州落基山河附近的钠质膨润土产地“Fort Benton”命名为“Bentonite”。原是对比普通可塑性粘土吸有多量的水(按质量计算到5倍),且体积膨胀显著(比干燥状态约胀大15倍),并呈凝胶状态的黄绿色粘土所取的名称。起初在美国以肥皂粘土、矿物肥皂、膨土(volclay)、水凝胶(aquagel)等商品名出售。后来,有些人把凡具有膨润土部分物理性质的粘土统称膨润土。天然漂白土中的氢质蒙脱石粘土也被叫作膨润土。20世纪早期,一些地质学家如Hewitt(1917)、Wherry(1917)、Ross和Shannon(1926)等,均突出强调“膨润土主要是由火山物质蚀变而成的结晶的粘土矿物所组成”。一些岩石工作者则把从火山物质变化而成,主要含有蒙脱石(montmorillonite)或贝得石(beidellite)或两者都有的全归入膨润土(岩)类。局限于膨润土与火山成因的观点曾风行一时,但实际上世界各国都不同程度地发现不少膨润土与火山物质没有直接的成因联系。1972年在西班牙马德里举行的国际粘土会议(AIPEA)上R.E. Grim提出了膨润土的广泛定义,认为“膨润土是以蒙脱石类矿物为主要组分的岩石,是蒙脱石矿物达到可利用含量的粘土或粘土岩”。

膨润土的颜色有白色、乳酪色、浅灰色、淡绿黄色、浅红色、肉红色、砖红色、褐红色、黑色、斑杂色等;具油脂光泽、蜡状光泽或土状光泽,贝壳状或锯齿状断口;地表一般松散如土,深部较为致密坚硬。膨润土的结构类型较多,有泥质、粉砂、细砂、角砾凝灰、变余火山碎屑等结构。构造类型主要有微层纹状、角砾状、斑杂状、致密块状、土状等构造。击之,声音发哑。膨润土吸湿性强,放入水中出现迅速或缓慢的膨胀、崩解,最大吸水量为其体积的8~15倍。膨胀倍数从数倍到30余倍。有较好的粘结性,在阳光下晒干后干裂成碎块。密度一般在 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

膨润土的主要矿物成分是二八面体蒙脱石—贝得石系列矿物。次要粘土矿物包括伊利石、高岭石、埃洛石、绿泥石、水铝英石等。其中伊利石、绿泥石和高岭石等可与蒙脱石机械混合,也可以构成规则或不规则的间层矿物。非粘土矿物有斜发沸石、方沸石、 α 方石英、鳞石英、石英、蛋白石、长石、黄铁矿、石膏、方解石、凹凸棒石,铁的氧化物以及火山岩屑、晶屑、陆源碎屑及一些硝酸盐、氯化物等。

第二节 蒙脱石的矿物学特征

蒙脱石是膨润土的主要矿物,蒙脱石的特性决定了膨润土的基本性能。

蒙脱石(montmorillonite)是1847年A. A. Damour和D. Saluetat在研究法国Montmorillon粘土时,对其中含有少量碱和碱土金属的含水铝硅酸盐矿物所取的名称;1887年Le Chatelier提出,其化学式为 $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。1933年Hofmann、Enden和Wilm提出了该

矿物的结晶构造特征的原始假设。1954 年 Ross 等经进一步研究,明确了蒙脱石的矿物学性质。以后又发现蒙脱石是化学成分复杂的一大族矿物,经国际粘土研究协会决定使用 Smectite 作为族名,即蒙皂石族,亦称蒙脱石族。该族矿物包括二八面体和三八面体两个亚族(表 2-1)。膨润土中所含的通常是二八面体亚族中的矿物。

表 2-1 蒙脱石族矿物分类表

X_t/X_o ①	二 八 面 体		三 八 面 体	
	八面体阳离子	矿 物 种	八面体阳离子	矿物种
<1.0	$Al^{3+}(Mg^{2+})$	蒙脱石(montmorillonite)	Mg^{2+} $Mg^{2+}(Li^+)$ $Mg^{2+}(Li^+, Al^{3+})$ 单个或多个 3d 过渡金属离子	斯皂石(stevensite) 锂皂石(hectorite) 富锂皂石②(swinefordite) 缺陷的三八面体过渡金属蒙皂石 (transition metal "defect" trioct smectites)
<1.0	Al^{3+} Fe^{3+} Cr^{3+} V^{3+}	贝得石(beidellite) 绿脱石(nontronite) 铬绿脱石(volchonskoite) 钒蒙皂石(vanadium smectite)	Mg^{2+} Fe^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} Mn^{2+} 单个或多个过渡金属离子	皂石(saponite) 铁皂石(iron saponite) 锌皂石(sauconite) 钴皂石(cobalt smectite) 锰皂石(manganese smectite) 三八面体过渡金属蒙皂石 (transition metal trioct. smectites)

注:据 Güven 1988 年资料。① X_t 为四面体电荷, X_o 为八面体电荷; ② Swinefordite 的分类位置不清,暂放于此,并译为富锂皂石。

一、蒙脱石的晶体结构及晶体化学

端员矿物蒙脱石属单斜晶系, $a_0 = 0.517 \text{ nm}$, $b_0 = 0.894 \text{ nm}$, $c_0 = 1.52 \text{ nm}$; $\beta \approx 90^\circ$, $Z = 2$ 。是由两层硅氧四面体片和一层夹于其间的铝(镁)氧(羟基)八面体片构成的 2:1 型层状硅酸盐矿物。硅氧四面体片系由处于同一平面的硅氧四面体的三个顶点氧与相邻硅氧四面体共用而连结成一系列近似六方环网格的硅氧片;铝(镁)氧(羟基)八面体片是以铝(镁)为中心原子,并与彼此顶点相对四面体片的四个顶点氧处于同一平面的两个羟基构成六配位的铝(镁)氧(羟基)八面体,这些八面体彼此借 $O \cdot (OH)$ 与相邻八面体中心原子配位相连组成铝(镁)氧(羟基)八面体片(图 2-1、2-2、2-3、2-4)。

八面体片及离子占位 由于八面体铝(镁)氧(羟基)片具有不同的阴离子以及该族矿物所具有的 C_2/m 空间群,因此,八面体网中可以区分出两种不同位置,一种是位于对称面 m 上的八面体位(M_1),其八面体中两个羟基位于该八面体的对顶位置;另一种是位于对称面 m 左右两侧的八面体位(M_2),其八面体中两个羟基邻接在该八面体的一侧。蒙脱石的空位通常为 M_1 位,而阳离子占据 M_2 位;但也有阳离子占 M_1 位(Tispursky 和 Drists, 1984),有的占位率可达 75%~100%。Cardile(1987)用穆斯堡尔谱检查五个蒙脱石样时发现,八面体占据 M_1 位。具 M_1 空位,八面体组成为 $(Al_{3.5}Mg_{0.5})$ 的蒙脱石,常表现为短程有序,形成 $2ab$ 超晶格,结构中一半 M_1 空位被四个带过剩电荷的阴离子包围,另一半 M_1 空位则沿

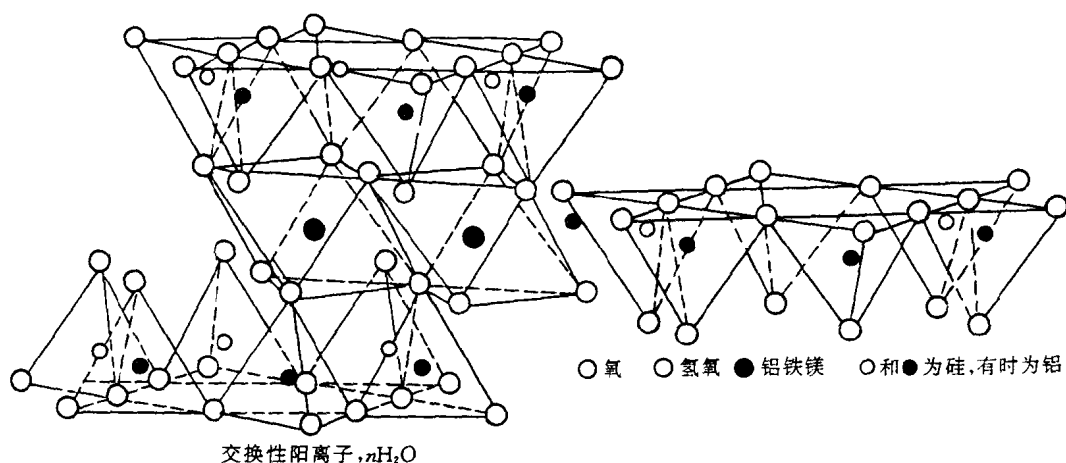
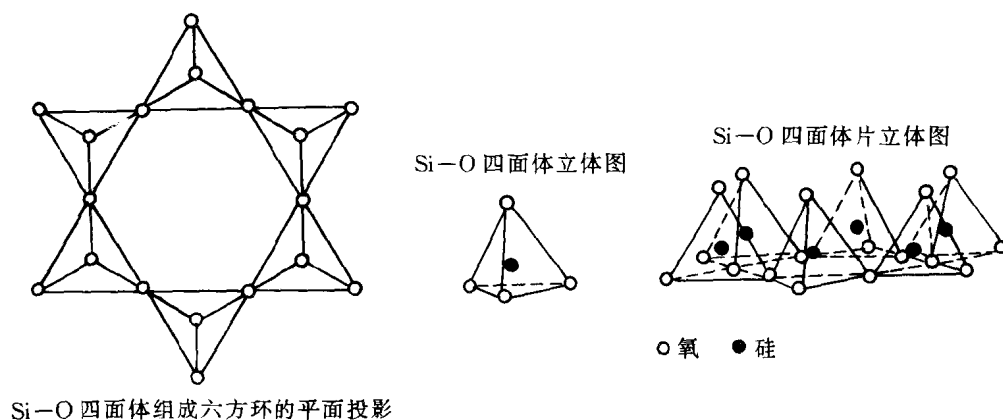


图 2-1 蒙脱石构造示意图体



Si-O 四面体组成六方环的平面投影

图 2-2 硅氧四面体

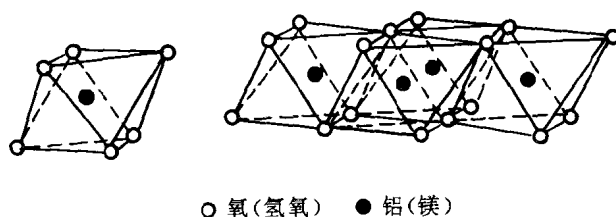


图 2-3 铝(镁)氧(氢氧)八面体片立体图

a 轴方向排列, 仅为两个带过剩电荷的氧所包围。据 Güven(1988)估计, 蒙脱石的八面体畸变参数 $eu/es = 1.10 \pm 0.08$, $\phi = 57^\circ \pm 1^\circ$ 。

四面体片及离子占位 蒙脱石四面体中 Si 被 Al 替代经常是无序的, 但 $(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5})$ 组成的四面体中, 八个四面体就可能有一个是铝氧四面体, 可导致四面体片中阳离子占位的有序化, 形成短程 $2ab$ 超晶格。据 Güven(1988)估计, 蒙脱石四面体的畸变旋转角 $\alpha \approx 1^\circ \sim 10^\circ$ 。

层间域及层的堆垛 蒙脱石八面体及四面体的负电荷是以可交换的一价或二价阳离子来平衡。对理想的四面体, 层间阳离子一般位于四面体六方空穴中心, 形成十二次配位。而

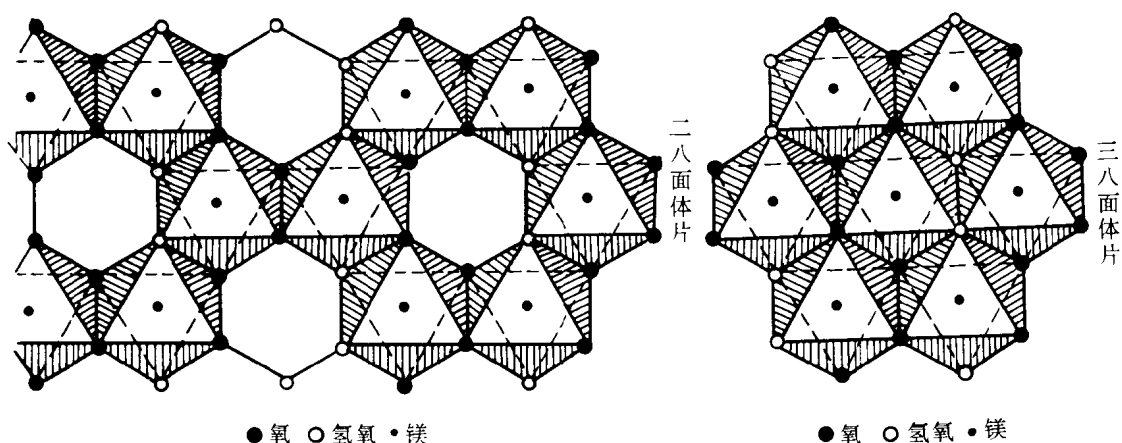


图 2-4 铝(镁)氧(氢氧)八面体平面投影图

对于 $\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x$ 结构, 尤其是 $\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}$ 超晶格, 层间阳离子可能偏离了六方空穴的中心, 一种可能是位于铝氧四面体底面氧中心, 其投影正好与 Al^{3+} 吻合, 与上下两个结构层中的底面氧形成八面体配位; 另一种可能是进入四面体片六方空穴内, 接近 Al^{3+} 四面体的两个底面氧和一个顶端氧。

层间阳离子均以水化状态出现, 一价阳离子, 离子势较小, 形成一层连续水分子层; 二价阳离子离子势较高, 形成二层连续分子层, 表明水分子进入层间与层格架没有直接关系。蒙脱石单个晶粒一般由十余个单元层堆垛, 常在 ab 方向表现出无序, 相邻层间完全随机旋转、平移, 层间不具有假六方空穴, XRD 分析中 $(00l)$ 衍射良好, 其余仅显示低角度一侧陡, 高角度一侧缓的不对称衍射峰 (hk) 。

层电荷 由于阳离子置换位置不同, 层电荷可以是以四面体为主或八面体为主, 尤其是当阳离子在八面体及四面体中占位产生有序化时, 更增加了电荷在层间表现形式的复杂化, 故通过计算获得的仅是平均层电荷。蒙脱石层电荷不均匀性是用烷基铵离子交换蒙脱石测定层电荷密度来评价 (Lagaly 和 Weiss, 1969、1970、1976; Lagaly, 1981)。根据不同碳链烷基铵在层间单层或双层定向, 用 $d(001)$ 间距考察单层转变为双层的碳链计算层电荷, 其公式为

$$\bar{\xi} = a_0 b_0 / 2(5.7 n_c + 14)$$

可从单层的最大 n_c 计算最大层电荷, 双层的最小 n_c 计算最小层电荷, 以了解层电荷分布范围。进一步根据每个 n_c 值的 $d(001)$ 与双层 $d(001)$ 值的百分数绘制电荷分布直方图, 可清晰地显示蒙脱石的层电荷分布 (Lagaly, 1981)。

蒙脱石的有序度 由于蒙脱石具有湍流构造, 晶体薄而细小, 所以它属于结构无序的矿物。Biscaye(1965)提出用 V/P 参数表征蒙脱石的结晶度 (Crystallinity), 也即 c 轴的有序度。它是一个观测值, V 表示乙二醇处理的蒙脱石 1.7 nm 峰高角度一侧的谷深, P 表示 1.7 nm 峰的净高度。 V/P 值愈接近 1, 矿物 c 轴的有序度愈好, 接近 0 时有序度很差。Thorez(1974)据乙二醇化蒙脱石的 $1.7 \text{ nm}(001)$ 、 $0.86 \text{ nm}(002)$ 、 $0.54 \text{ nm}(003)$ 衍射峰的锐度、对称程度和强度, 将有序度 (结晶度) 分为五级。其中相应于 $V/P > 0$ 的结晶较好的矿

物又细分为三级; $V/P = 0$ 的为第四级; $V/P < 0$ 的, 即结晶极差的被划为第五级。我国一些学者曾对蒙脱石有序度的应用方面做过尝试(张乃娴等, 1980; 杨献忠等, 1987; 李佩玉等, 1988 等)。杨雅秀、张乃娴等(1994)测得我国 27 个矿床中蒙脱石的 V/P 值(甘油饱和样)介于 0.6 与 0.98 之间, 均属有序性较好的矿物, 也即 Thorez 所划分的第一和第二级。试以同样方法求出相应的非定向样、自然风干定向片的 V/P 值分别在 0.71 与 0.98 和 0.72 与 0.96 之间。测试说明, 除个别样品外, 用这三种方式处理的蒙脱石, V/P 值相差不大。因此, 当样品较纯时, 似乎可以在上述任何处理状态下了解蒙脱石的 c 轴有序度。实际上, 在我国许多新地层和现代沉积物中, 蒙脱石的 c 轴有序度是很差的, 不能与上述矿床中的矿物相比。如甘肃天水 and 青海西宁盆地中, 第三系中产出的蒙脱石 V/P 值多数 < 0.50 , 约有近 1/3 的蒙脱石 $V/P \leq 0$, 有序度相当差(图 2-5)。由于蒙脱石与伊利石、绿泥石等粘土矿物共生, 故测 V/P 值时一定要用乙二醇或甘油饱和样。又由于乙二醇比较容易进入层间, 故日常测试中常用它来饱和样品。

李佩玉等(1988)提出了测定 b 轴有序度的方法, 并认为蒙脱石基本结构层中异价阳离子置换及活化引起八面体 Al^{3+} 的溶出均会造成结构畸变, 这种变化又反映在 b 轴有序度的变化上。从这一设想出发, 提出以 (02) ——实际上还应包括 $(11, 1\bar{1})$ ——带的峰高(H)与 $2/3$ 高处的宽度(W)之比 H/W 作为衡量 b 轴有序度的指数。

H/W 值受很多因素的控制及影响: ①如前述的 (02) 带实际上包括了 $(11, 1\bar{1})$ 反射, 因此, H/W 值会因 a/b 及 β 偏离 90° 的程度, 导致 (02) 和 $(11, 1\bar{1})$ 不同程度的分离而变化; ② H/W 值受样品原始片厚的影响, 片厚变小, H/W 变小(Ahn 和 Peacor, 1986); ③样品处理, 如沿层理滑移也会对 H/W 产生影响。特别是, 蒙脱石属湍流层堆垛的二维晶体, 因此, 不仅仅意味着有 b 轴无序, 而 a 轴方向的无序也是重要的。从以上讨论可知, H/W 值的意义比较复杂、具体情况要具体分析。表 2-2 是部分蒙脱石 H/W 测定结果, 须指出, 由于不同研究者获得数据的仪器条件不同, 不能直接进行对比。 H/W 的变化范围为 $0.76 \times 100\text{cps} \sim 2.69 \times 100\text{cps}$ (cps 即 2θ , 下同)之间。引起样品 H/W 值变化的原因中, 不同蒙脱石之间原始结晶度或有序度是主要的, 结晶度或有序度越佳、粒晶越大, H/W 值就越大。新疆榆树沟蒙脱石的粒晶最小, 所以在胶体应用方面效果最佳。

二、蒙脱石的化学组成

蒙脱石的一般结构式为

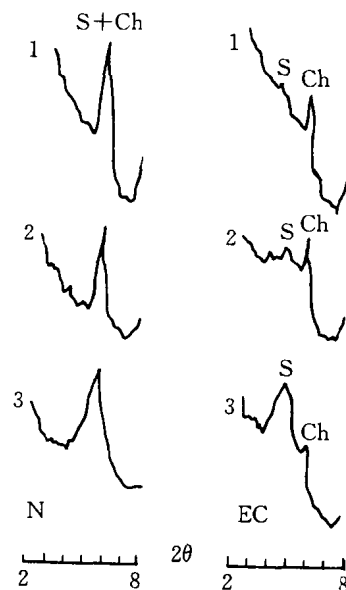


图 2-5 天上地区第三系蒙脱石的 (001) 峰特征

N—风干片; EG—乙二醇片; S—蒙脱石; Ch—绿泥石 1— $V/P = 0$; 2— $V/P = 0.2$; 3— $V/P = 0.45$

表 2-2 27 个样品的 H/W 值单位(单位:100cps(2 θ))

产 地	矿 物	H/W	产 地	矿 物	H/W
宁 明	钙质蒙脱石	1.95	信 阳	钠质蒙脱石	1.42
枝 江	钙质蒙脱石	1.89	吉木萨尔	钠质蒙脱石	1.48
横 县	钙质蒙脱石	1.26	凌源-2	钠质蒙脱石	2.36
安 吉	钙质蒙脱石	1.70	铜 陵	钠质蒙脱石	1.76
黑 山	钙质蒙脱石	2.12	朋 口	铝氢质蒙脱石	1.93
三 台	钙质蒙脱石	1.37	上 熊	铝氢质蒙脱石	1.27
溧 阳	钙质蒙脱石	1.65	吴 坑	铝氢质蒙脱石	1.58
九台-1	钙质蒙脱石	1.82	老莱黄	贝得石	1.82
定 南	钙质蒙脱石	2.69	安 丘	贝得石	1.92
凌源-1	钙质蒙脱石	0.98	柯尔碱	钙钠质蒙脱石	2.18
金牛岭	钙质蒙脱石	0.91	红 泉	镁质蒙脱石	1.79
宣 化	钠质蒙脱石	1.09	马鞍山	绿脱石	1.72
临 安	钠质蒙脱石	2.24	榆树沟	皂 石	0.76
九台-2	钠质蒙脱石	2.15	平均值		1.69

注:据杨亚秀等 1994 年资料。

由于类质同象种类多,使化学成分复杂,表 2-3 列出 101 个蒙脱石样品的化学分析结果和结构式中的统计数据。杨雅秀、张乃娴等(1994)对我国 64 个蒙脱石化学成分统计分析结果表明,国内样品的 SiO_2 和 Al_2O_3 平均值偏低,而 Fe_2O_3 和 MgO 值稍高, Si 、 Al 、 Fe 、 Mg 的氧化物是蒙脱石的主要组分,它们的总含量在 80% 以上。

表 2-3 101 个蒙脱石样品的化学成分分析结果和结构式统计数据

成 分	$w_B/\%$		晶体结构位置	配位离子数	
	平均值	变化范围		平均值	变化范围
SiO_2	59.488	51.20~65.00	八面体 Al^{3+}	1.492	1.10~2.00
Al_2O_3	21.934	15.20~34.00	Fe^{3+}	0.187	0.00~0.68
Fe_2O_3	3.770	0.00~13.61	Fe^{2+}	0.007	0.00~0.09
FeO	0.197	0.00~1.61	Mg^{2+}	0.354	0.10~0.71
MgO	3.548	0.09~7.38	四面体 Al^{3+}	0.158	0.00~0.66
CaO	1.176	0.00~4.23	Si^{4+}	3.837	3.34~4.00
Na_2O	0.824	0.00~3.74	层 间 Ca^{2+}	0.007	0.00~0.49
K_2O	0.342	0.00~1.82	Na^+	0.010	0.00~0.52
TiO_2	0.250	0.00~2.90	K^+	0.004	0.00~0.16
H_2O^+	8.380	5.21~13.75			

Weaver 和 Pollards(1973)对国外样品氧化物频率分布的结论是: SiO_2 呈负偏分布,均值低于峰态值; Al_2O_3 和 MgO 显双峰分布; Fe_2O_3 和 FeO 均呈正偏分布,具良好的对数正态分

布。而我国含铝蒙脱石 SiO_2 呈多峰分布, 离散性较大; Al_2O_3 和 MgO 似乎呈双峰分布, 但不明显; Fe_2O_3 和 FeO 的正偏分布明显(图 2-6)。

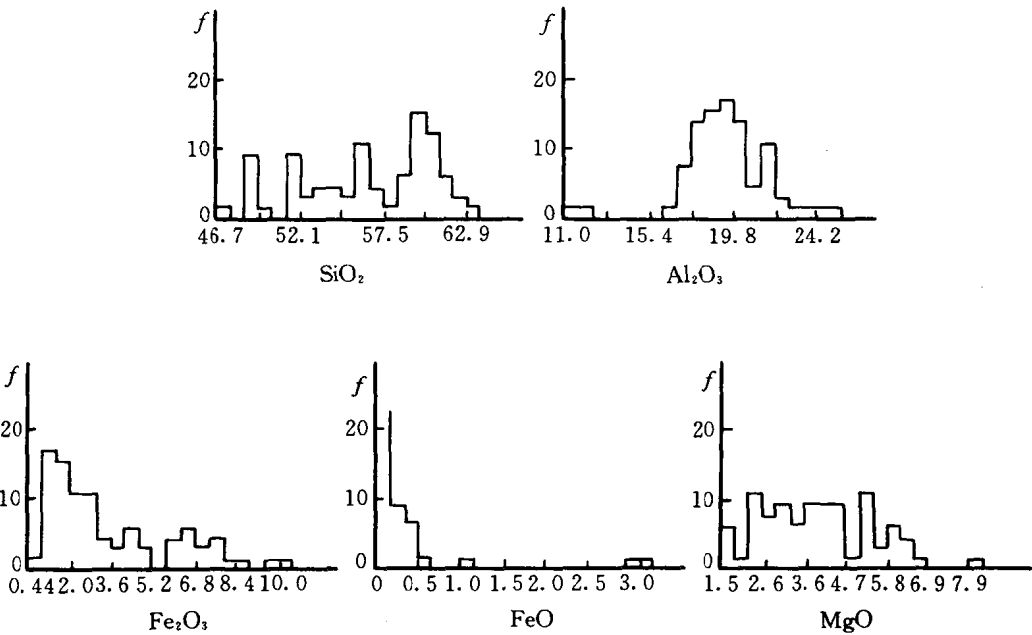
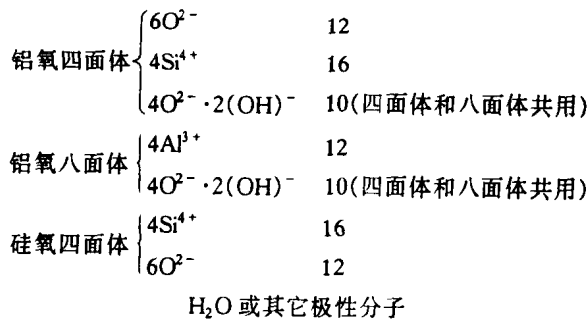


图 2-6 64 个二八面体含铝蒙皂石氧化物频率分布
(据杨雅秀等, 1994)

三、蒙脱石的基本特性

1. 晶格置换

晶格内的异价类质同象置换是蒙脱石最基本、最重要的构造特性。蒙脱石的硅氧四面体和(或)铝氧八面体中的硅、铝离子被其它不等价阳离子(Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 等)所置换, 其结果是: ①不同的置换离子、置换位置、置换量构成了一系列亚族矿物及化学成分的复杂形式; ②形成层间负电荷。晶格置换前, 蒙脱石电荷分配理论式如下:



当发生晶格置换时, 其化学键就发生了变化。几种阳离子和氧之间的电负性大致是: Si^{4+} —