

第一章 粘土矿物的结构和化学成分

引 言

尽管“粘土”及“粘土矿物”的含义已为人们所了解，但这两个术语迄今仍没有确切的定义。粘土矿物属于页硅酸盐或层状硅酸盐亚类，其结构由含义确切的硅酸盐层所组成。在这个亚类中，依其层的类型，可划分为族或亚族；而在亚族内，又可依其化学成分划分出特定的种。贝利（Bailey, 1980a）分析了现有的大量层状硅酸盐结构方面的资料认为，由单晶衍射分析所获得的这些资料，仅可用于鉴定颗粒大小有差异的那些粘土矿物；而以微晶形式存在的其它粘土矿物，除使用单晶电子衍射分析外，还需使用粉末衍射分析。矿物的种，主要依其化学成分鉴定。如采用纯样品时，化学分析可提供准确的资料。一种矿物的化学成分，往往决定特有的晶格间距、晶胞参数以及衍射强度等特征的衍射数据，根据这些数据常常可以确定出矿物的种。在深入研究粘土矿物时，很可能主要困难并不是粘土矿物微晶颗粒的大小，而是这种矿物通常存在于不易被分离的混合物之中。应用 X 射线衍射强度资料可以估计混合物中粘土矿物所占的比例，而且如果选择的标准比较合适，还可能进行定量的矿物分析。见布林德利（Brindley, 1980c）最近的评论。

粘土矿物的单个颗粒或晶体，往往呈现出与其基本的层状结构有关的具有一定程度的片状形式，拉长的似条片状和纤维状以及卷曲的似管状和球状的形式也存在，但其基本的形态总是层状结构。粘土矿物颗粒大小由几微米至 0.01 微米（100 埃），或更小。在任一方向上结构的单位晶胞数目，由约 10^3 可到某些情况下的单晶胞。粘土矿物的层状结构及其化学成分，使粘土质物质具有膨胀、可塑及胶体性质。

粘 土 矿 物 的 基 本 结 构

层状硅酸盐结构，是由四面体配位的原子片和八面体配位的原子片组成。这种片被分别称之为四面体片和八面体片。依据每一个八面体片与四面体片（1 个或 2 个）相连接的情况，可组合成所谓 1:1 或 2:1 层型，常用 T-O 型或 T-O-T 型来表示。层与层之间存在着阳离子、水分子、羟基和水络合物以及有机流体。这些统称为层间物质。依据层和层间物质的种类，可划分出粘土矿物的族。

粘土矿物的晶体结构，不仅取决于层和层间物质的种类，而且与各层相互排列有关。一些术语，如三斜 1-层、单斜 2-层等，就是用来表述每个单位晶胞的层数和总的排列对称性；它们通常可简化为 1TC、2M、3H、3T、6H 等。在大多数情况下，任何一种矿物中，层和层间物质基本上具有相同的结构和化学成分，然而粘土矿物却没有如

此严格的一致性。甚至还有这样的粘土矿物，有一种类型以上的层存在，被称之为间层结构。这种间层结构矿物中，两种（或两种以上）类型的层所占的比率可以相差很大，各种类型层的排列，可能是有序的，也可能是无序的。

在层状硅酸盐中，可能出现以下几种有序和无序的情况：1. 在原子面上，一种阳离子被另一种阳离子部分置换，例如硅被铝部分置换，可能是有序的、局部有序的或无序的。2. 按顺序排好的层，由于天然的或机械的处理，可造成层叠顺序的错乱。3. 在间层结构中，层类型的顺序可能是有序的，也可能是无序的。贝利（1975）和布林德利（1980a、b）曾归纳了层状硅酸盐中有序和无序的类型。

四面体片和八面体片

图 1—1 a 表示基本的、最简单的四面体片结构形式。四面体都是从纸面指向外面

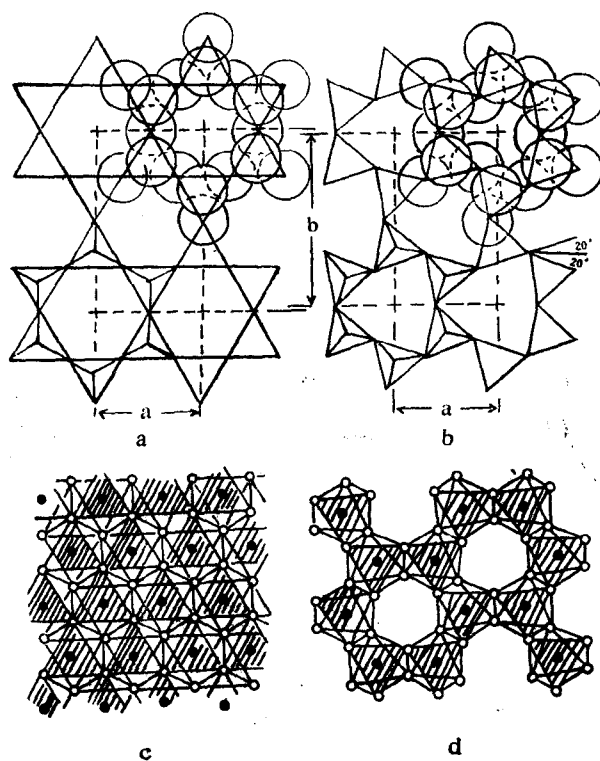


图 1—1 四面体片和八面体片结构

- a. 理想的四面体片，六方对称。
- b. 旋转四面体组合的结构 (a)。注意 b(a 参数的减小)。
- c. 三八面体片结构；八面体上面的部分画有影线。
- d. 二八面体片结构；注意八面体的变形及被阳离子占据的和未被占据的八面体大小的差异。

的；它通过与相邻的四面体共用三个氧而形成连续的片。一般用参数 \underline{a} 和 \underline{b} 来表述单位晶胞；每个单位晶胞的成分是 T_4O_{10} 其中 T 代表四面体中心的阳离子。当 T 为硅时，T-O 距离接近 1.62 埃，计算出的参数为 $a = 5.28$ 埃， $b = 9.15$ 埃。但是，如图 1—1 b 所示，四面体常会偏离这种理想的结构。当四面体交替地旋转 $+\alpha$ 和 $-\alpha$ 角度时，计算的参数值就会减少 $\cos \alpha$ 倍。这是四面体片同一个较小的、固定大小的八面体片相配位时，调整排列的主要方式。当四面体的位置部分地被铝离子占据时，因为 AlO_4 四面体比 SiO_4 四面体大 10% 左右，所以整个片的大小就要增加。

基本的八面体片结构，相当于 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 中的氢氧化物片，分别称之为水镁石和三水铝石。这些成分常写成 $Mg(OH)_6$ 和 $(Al_2\Box)(OH)_6$ ，其中“方框”表示空着的阳离子的位置。前者描述为三八面体片，后者为二八面体片。八面体配位组合是由被缩短的公共边相连接而成的片状结构。三八面体片趋于扁平，但在投影图上（图 1—1c）并不明显。二八面体片正如图 1—1d 所示，被更复杂的方式所修正，其变形近于斜方柱的形式。空位的八面体大于被 Al 或等价的离子所占有的八面体。

典型的层状结构

典型的层状结构有四种，包括两个基本类型：T—O 和 T—O—T 及两种八面体片。这些典型结构及其理论结构式如下：

四面体 / 八面体比率	二八面体	三八面体
1:1	高岭石 $[Al_2(OH)_4O_2]Si_2O_3$ $= Al_2Si_2O_5(OH)_4$	蛇纹石 $[Mg_3(OH)_4O_2]Si_2O_3$ $= Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2:1	叶腊石 $[Al_2(OH)_2O_4](Si_2O_3)_2$ $= Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	滑石 $[Mg_3(OH)_2O_4](Si_2O_3)_2$ $= Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

在这些结构式中，方括弧内是八面体片的成分，其中有些氢氧离子被氧离子替换，这些氧也同样属于四面体片。例如，在具有两个四面体片和每个结构式单元共计四个硅的叶腊石中，四个氢氧离子变成为四个氧离子。

在表 1—1 中比较了理想的 Si—O 四面体片，分别以三水铝石和水镁石存在的 $Al(OH)_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 八面体片及 1:1 和 2:1 典型结构的 \underline{a} 和 \underline{b} 参数。显然 在二八面体
表 1—1 二八面体、三八面体结构的 \underline{a} 、 \underline{b} 值比较

	二八面体		三八面体			
	\underline{a}	\underline{b}	\underline{a}	\underline{b}		
理想的 Si—O 片	5.28	9.15	5.28	9.15		
八面体片	三水铝石*	5.08(b)	8.68(a)	水镁石**	5.45	9.44
1:1 层型	高岭石	5.14	8.93	蛇纹石	5.31	9.20
2:1 层型	叶腊石	5.16	8.96	滑石	5.29	9.18

* 三水铝石中的 \underline{a} 和 \underline{b} 参数，正好与层状硅酸盐结构的相反。

** 水镁石是六方晶系， $a_h = 3.147$ 埃， \underline{a} 、 \underline{b} 参数分别为 $\sqrt{3} a_h$ 、 $3 a_h$ 。

矿物中，Si—O四面体片和似三水铝石八面体片分别被缩小和扩大，而在三八面体矿物中只是对片的单元做较小的调整。

与粘土矿物有关的层状硅酸盐的分类

由于层内阳离子的置换以及各种层间物质的存在，使得层状硅酸盐的典型结构变得复杂起来。当层内阳离子被低价离子置换时，如铝置换硅，镁置换铝，锂置换镁等，这些层就获得了负电荷；而当阳离子被高价离子置换时，如铝置换镁，则层内出现正电荷。但是，包括粘土矿物在内的页硅酸盐，则层最终电荷总是负的。通常，层间物质是阳离子，它提供了补偿的正电荷。在有利的环境下，这些阳离子的水化或溶解都会引起晶体内的膨胀。这也是许多粘土矿物的一种重要性质。

表 1—2 按矿物族对层状硅酸盐进行了分类，其根据是：1. 层型，1:1 或 2:1；2. 每个结构单元层电荷 q 的数量；3. 层间物质的性质 (Bailey 等人, 1979; Bailey, 1980b)。根据层的二八面体或三八面体性质，这些族又可分成亚族。在这个分类中， $q \approx 0.2—0.6$ 的蒙脱石以及 $q \approx 0.6—0.9$ 的蛭石呈现出晶内膨胀，这是由于层间阳离子的溶解作用引起硅酸盐层之间可逆地吸附了水和其它液体所致。当然，也不排除其它的机理。图 1—2 为一些层状硅酸盐结构的略图。

表 1—2 层状硅酸盐结构的分类

层型	族 $q =$ 单位化学式电荷数	亚族	有代表性的种
1:1	高岭石—蛇纹石 ($q \approx 0$)	高岭石 蛇纹石	高岭石、地开石、埃洛石 纤蛇纹石、蛇纹石、叶蛇纹石
	2:1	叶腊石—滑石 ($q \approx 0$)	叶腊石 滑石
	蒙皂石 ($q \approx 0.2—0.6$)	二八面体蒙皂石 三八面体蒙皂石	蒙脱石、绿脱石 皂石、锂蒙脱石
	蛭石 ($q \approx 0.6—0.9$)	二八面体蛭石 三八面体蛭石	二八面体蛭石 三八面体蛭石
	云母 ($q \approx 1$)	二八面体云母 三八面体云母	白云母、钠云母 金云母、黑云母
	脆云母 ($q \approx 2$)	二八面体脆云母 三八面体脆云母	珍珠云母 绿脆云母
	绿泥石 (q 变化)	二八面体绿泥石 三八面体绿泥石 二-三八面体绿泥石	顿绿泥石 斜绿泥石、鲕绿泥石 锂绿泥石
	海泡石—坡缕石	海泡石 坡缕石	海泡石 坡缕石

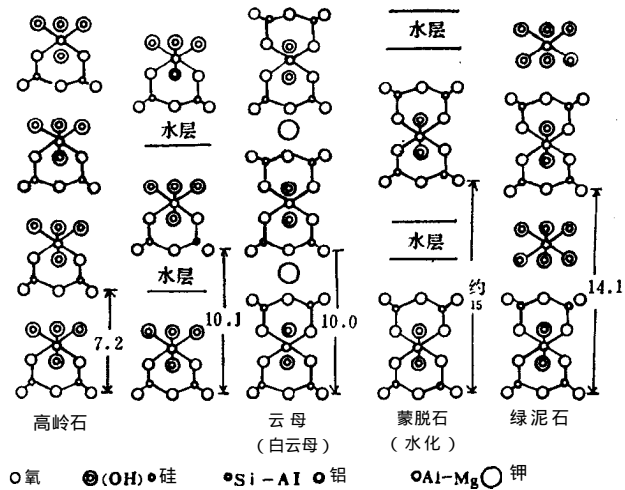


图 1—2 层状硅酸盐结构略图

电中性层和不具层间阳离子的典型层状结构，晶体内一般不膨胀。云母具有较高的层电荷，并且层间具有较强的静电吸引，一般也不膨胀。在 $q \approx 0.6$ 时，蒙皂石和蛭石区别并不明显，但蛭石作为一个族，其膨胀性则不如蒙皂石。晶体内膨胀的大小与层电荷的大小、层间阳离子的种类和数量有关，也与粘土所在的那种溶液的性质或浓度等物理条件有关。晶体内的膨胀量，可由层面（基面）的 X 射线衍射来测定。

1:1 型层状硅酸盐的结构和成分

高岭石族矿物

此类矿物的成分接近于结构式 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 。它可能存在的唯一化学变化是 Fe^{3+} 置换铝，但这种置换较少见，且规模小。已知三种有序的多型矿物：高岭石、地开石及珍珠陶土，在自然界是以此顺序排列的。高岭石属三斜晶系，每个单位晶胞只有一层；地开石及珍珠陶土具有不同的单斜结构，每个单位晶胞有二层。这些矿物具有不同程度的层叠无序性，是由于形成、搬运或沉积的地质条件，或者研磨等机械处理所造成。这种无序的情况往往是相当多的，在 x 射线粉末图谱上，曲线的幅度和对称性都有较大的变化。数年前已用衍射曲线广泛地进行了关于结构无序方面的理论研究（见 Plancon 和 Tchoubar, 1976, 1977）。

理想的 Si-O 片结构要比氢氧化铝片结构大。因此，单层高岭石结构将可能形成弯曲的形状，或者是似球形、圆柱形，或者是螺旋形。埃洛石是高岭石族的另一个成员，在电子显微镜下呈现出纤维状、卷曲及弯曲状，是高岭石族矿物中唯一呈现天然水化形式的矿物。在埃洛石中，由于存在厚度约为 2.9 埃的水分子片，高岭石层的 7.15 埃的间距可增加到约 10.1 埃。它不像蒙脱石中那样，水分子不缔合层间阳离子，而且在 60℃ 温度下，或者在室温真空条件下，甚至于长期置于实验室内，水分子都极易被除去。埃洛石脱水以后，就接近高岭石的层间距，并且不易出现再水化。人们曾赋予埃洛石的这些

形式以各种名称，为了避免含糊不清，建议采用埃洛石-10 埃和埃洛石-7 埃。

蛇纹石族矿物

本族矿物具有理想的成分 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ，并可进行各种离子交换。与其大小差不多的二价离子也能存在，例如 Fe^{2+} ，镍能置换镁，2Al成对地置换 $Mg + Si$ 。理想的 Si-O 片大小与氢氧化镁片的大小差不多，因此发育成卷曲形式的趋势较小。但成分接近于理想结构式的纤蛇纹石，可发育成以圆柱形或螺旋形层排列的长纤维状。由电子显微镜照片，可以清楚地看出结构的卷曲形式。从薄纤维束（而不是无定向粉末）所获得的 X 射线资料表明，这些层是按正或斜的形式排列的，其层间距接近 7.3 埃，略大于高岭石的层间距。

鳞蛇纹石 这种蛇纹石是以片状形式出现在块状细粒物质中的。现已识别出的有 1-层三角形和 2-层六边形形式，但往往很少发现良好的层叠排列。据认为，由于铝部分地置换了易于使四面体片膨胀和使八面体片收缩的镁和硅，而使形成弯曲层的趋势减少，常形成片状层。

叶蛇纹石 蛇纹石矿物的这种形式具有卷曲结构和平面结构的特点。其层具有似波状形式，即每半个波后，四面体指向相反方向，而八面体片则颠倒其位置，但四面体片仍然是连续的片。因此叶蛇纹石确属页硅酸盐矿物。这种似波状结构是在普通结构上有一个超格子周期。通常超格子参数约为 $\sqrt{3}$ 埃，其值范围可在 18 埃到 100 埃之间。尽管叶蛇纹石通常是粗的叶片状矿物，但它作为粘土粒级的矿物也时有出现。

蛇纹石族矿物的少见形式 其中包括由大量铝置换的镁绿泥石 ($Mg_2Al)(SiAl)O^x(OH)_4$ ；以铁为主要成分的磁绿泥石（以前称为鲕绿泥石——后叙）(Fe^{2+}, Mg) $_{3-5}(Fe^{3+}, Al)_x(Si_{2-x}Al_x)O_5(OH)_4$ ；镁被镍大量置换的镍磁绿泥石以及各种类似的矿物。在这些矿物中，磁绿泥石是最主要的，它存在于沉积铁矿矿床之中，以前认为它是鲕绿泥石。这种鲕绿泥石是绿泥石族的一种。结构中鉄的可变的氧化作用，会造成成分的变化以及衍射特征的某些变化。

2:1 型层状硅酸盐的结构和成分

叶腊石和滑石

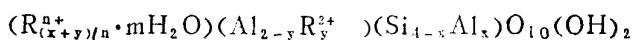
它们的典型结构的成分与理想结构的成分相近。在叶腊石中，离子交换作用很少，亦不广泛。但对于滑石，其它二价离子如 Ni^{2+} ，能够置换滑石的 Mg^{2+} ，也有少量的 2Al，能够对滑石的 Mg 和 Si 进行成对置换。

这两种矿物都以三斜晶系形式存在，每个单位晶胞一个层。叶腊石也有二层单斜结构，但滑石的类似结构却没有被证实 (Bailey, 1980a)。由于它们的层堆叠的不规则性，往往无法识别特殊结构的排列。由于包括分子键在内的弱的层间连接力及长距离的离子引力，使这些矿物都比较软。叶腊石和滑石的基面间距分别为 9.20 埃和 9.35 埃，所以在 X 射线粉末图上很容易区别出来。

蒙 皂 石

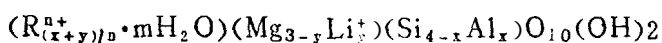
通过四面体和（或）八面体片中离子置换作用，从叶腊石和滑石的结构式可以得出二八面体和三八面体蒙皂石的一般结构式，其层间阳离子提供了必要的电荷平衡。

二八面体蒙皂石：

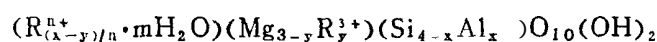


（蒙脱石、贝得石、绿脱石）

三八面体蒙皂石：



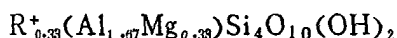
（锂蒙脱石）



（皂石）

在这些结构式中， R^{n+} 代表层间阳离子， mH_2O 代表层间水。在四面体位置，硅部分地被 Al^{3+} 离子置换，但也不排除一些 Fe^{3+} 离子的置换作用。在八面体位置，铝能部分地被 Fe^{3+} 离子置换，镁被 Fe^{2+} 和其它的二价离子置换。在第一和第二个结构式中，四面体片和八面体片总的电荷是负的，但在第三个结构式中，八面体片则为正电荷；它可以部分地平衡一个四面体片的较大的负电荷。

二八面体蒙皂石其中最重要的是蒙脱石，以八面体的阳离子交换为主，其理想结构式为：



贝得石以四面体的阳离子交换为主，其理想结构式为：



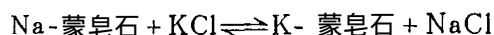
绿脱石也是以四面体的阳离子交换为主，八面体阳离子主要是 Fe^{3+} 其理想结构式为：



这些理想结构式便于引用，在任何情况下，层电荷均在 0.2—0.6 之间。端员矿物很少见，很可能大多数的八面体蒙皂石是发现于蒙脱石——贝得石系列以及贝得石——绿脱石系列之中的。

三八面体蒙皂石 在主要具有八面体的阳离子交换这点上，锂蒙脱石类似于蒙脱石。 Li^+ 是唯一的小得足以进入层结构的一价离子。皂石与其它蒙皂石的差别，在于其八面体片需要一个正电荷，以部分地平衡一个较大四面体的负电荷。在这方面，皂石与蛭石相似（后述）。

蒙皂石的阳离子交换反应和膨胀特性 如前所述，蒙脱石中存在的层间阳离子数要比云母中的少，这就造成层间阳离子的水化和溶解，以及可逆的晶内膨胀。由于阳离子水化，层结构的膨胀（扩展），就使原来的阳离子与溶液中的其它离子进行交换，例如：



在混合的 Na、K-蒙皂石和混合的 Na、K 氯化物溶液之间建立了平衡。经过反复处理和（或）使用浓度大的溶液，原始的层间阳离子完全能够被其它阳离子置换。在这

些反应中, R^{2+} 离子置换 R^+ 离子比 R^+ 离子置换 R^{2+} 离子更容易。粘土的阳离子交换能力, 可简便地使用在 110°C 烘干的 100 克粘土中交换阳离子的毫克当量来测量。在蒙脱石和蛭石的情况下, 离子交换能力几乎与层间阳离子数目同义, 即使象高岭石和伊利石(粘土粒级云母)那样的非膨胀性粘土, 它们虽然没有层间阳离子(如高岭石)或阳离子不可交换(如云母), 但通常仍然具有较小的交换能力。由此可见, 交换能力还有其它来源, 例如硅酸盐层边缘的吸附区。

蒙皂石的膨胀特性, 取决于所存在的层间阳离子的种类。例如由 Na^+ 和 Ca^{2+} 饱和的蒙脱石, 在含水条件下, 层间距会由原始的约 9.6 埃(粘土完全干燥)扩展到 20 埃(湿度达 100% 时)。在水中, Ca -蒙脱石晶内进一步略显膨胀, 而 Na -蒙脱石会仍然膨胀, 其膨胀后的间距, 用 X 射线衍射往往也观察不到。同时, Na -粘土的间距随水中钠离子的浓度 C 而变化, 其变化大约为 $1/C^{1/2}$ 。 Na -蒙脱石则从准晶质状态逐渐变成凝胶状态。由此可见, 在水中 Na^+ (还有 Li^+ 和 K^+) 离子从硅酸盐表面游离出来, 在溶液中呈离子分布, 并导致胶体状态的形成。另一方面, Ca^{2+} 离子则不以此方式分离, 而是分散成粘土小束, 其层间距可增加到约 20 埃。笔者尚不知束状物形成的机理, 但可能的或不完整的解释, 是由于各层的电荷不平衡所造成的。

蒙皂石的结构式 推导蒙皂石的结构式, 需要对纯物质进行仔细的化学分析。分离小于 1 微米或更小的组分, 往往会除去细粒石英、长石及较粗粒的粘土矿物, 故可用两种方法把化学分析结果变成结构式。一种方法是假定阴离子成分为 $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 其总的负化合价是 -22 。四面体、八面体及层间阳离子提供了 $+22$ 的平衡电荷。在此基础上, 可校正阳离子的数值。由于 $\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在超过一个水分子时, 在已校正的化学成分中, 过剩的水都处于层间的位置。另一种方法是假设四面体阳离子数为 4.0, 二八面体和三八面体的阳离子分别为 2.0 或 3.0 (根据 b 参数的大小而定, 后述)。当层间阳离子是不能进入层结构的 Na^+ 或 Ca^{2+} 时, 可用这种方法。最后把四面体加八面体的阳离子数校正到 6.0 或 7.0。大多数情况下, 这两种方法可推导出相似的结构式; 如果不同, 就必须考虑化学分析的精度, 杂质存在的可能性以及结构是否违反了理想排列。

蒙皂石的结构 一般认为其结构是与典型结构相似的 2:1 层型。目前尚不能确切地知道层间阳离子和水分子的位置。单价离子在某种程度上可能与四面体片结合, 二价离子可能位于中心。这个概念与 R^+ 离子尽可能局部地满足层电荷及二价离子满足相邻层的电荷相符。一般, 水分子首先形成, 其次可能是围绕阳离子的水化壳, 其空间也可能为水充填。在相对湿度合适的条件下, 或者用乙稀乙二醇或其它有机液体饱和矿物时, 层间距具有一定的稳定性, 并且由所获得的基面间距 $d(001)$ 可得到布拉格 (Bragg) 反射的完整系列。具有 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子的、完全闭合的蒙皂石层的间距约为 9.6 埃, 但随着相对湿度的增加, 就可得到 12.5 埃、15.5 埃, 18.5 埃……的间距, 且与总的水分子层相符合; 每层水分子大约占 3 埃的层间距。所得到的特定值, 取决于所包含的阳离子、层电荷以及相对湿度。通过使用具有可变链长的烷基氨离子研究蒙皂石膨胀的结果, 莱盖利 (Lagaly) 及威斯 (Weiss) (1976) 认为, 大多数蒙皂石各层的层电荷都是变化的, 因此它的膨胀不可能是非常均匀的。

由于蒙皂石层电荷较小, 层间阳离子较少, 以及一般为水化状态, 故控制其层堆叠

的力就比云母的弱。蒙皂石是紊乱结构，各层任意取向并平行排列。层内二维的规律性与 a 和 b 参数相适应；引起的二维衍射效应，可作为 hk 带的标志。如在第三维是无序的，就将消除 001 以外的所有 hkl 类型的衍射。任何一个晶体的层数一般都很少，可能为~5—10 层，因此 001 衍射总是宽带。如果间距均匀性差，则更会增加它的宽度及非完整性。hk 带在低角度边有明显的终止端，而朝向高角度一侧则拖着“尾巴”。鉴于与衍射过程有关的特殊原因，混合的 06, 33 带为中等的尖峰，有时却被误认为是 060 衍射峰。060 衍射带的位置，能很好地用来估计 b 参数， $b = 6d(060)$ 。

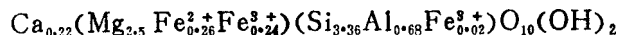
在自然界，或者在实验室处理中，都可以出现某些三维局部有序的蒙皂石，这一点已经变得日益明显了。据报道，贝得石和皂石所呈现出的明显的三维有序 hkl 衍射，很可能是这两种矿物的四面体片中大量的铝置换了硅的缘故。然而同样具有铝置换硅的绿脱石，看来并没有表现出层堆叠的有序性。在皂石的情况下 (Suquet 等人, 1975) 层的有序性最好，具有 Na^+ 或 K^+ 的层间阳离子和 0、1 或 2 层层间水，以及 Mg^{2+} 离子和 3 层层间水。玛米 (Mamy) 和高尔蒂耶 (Gaultier, 1976) 的有意义的研究表明，当 K-蒙脱石受到周期交替的润湿、干燥影响时，其基面间距会不可逆地减少到约为 10 埃左右，可与白云母的间距相比较；交换能力减少到原始值的约三分之一；正如单晶电子衍射图谱及 X 射线曲线所表明的那样，它的层叠也逐渐变得有序。1979 年普兰肯等人提出了有序过程的定量处理。

蛭 石

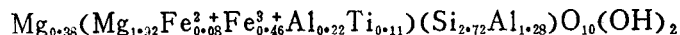
蛭石以宏观晶体著称，是一种每个结构单位具有层电荷约 0.6—0.9 的似云母物质。使用单晶衍射方法，详细地研究了蛭石晶体的结构得出，层间阳离子通常是 Mg^{2+} 离子，但也会因阳离子交换反应而引入其它的离子；由于具有较高的层电荷，致使膨胀性较之蒙皂石小些。在正常的湿度条件下，基面间距接近 14.35 埃 在水中可膨胀到约 14.8 埃。由于层间具有 Mg^{2+} 离子，当用甘油饱和时，层间距可膨胀到 14.5 埃，而 Mg-蒙脱石则可膨胀到约 17.8 埃 (见第二章)。

蛭石和皂石的化学成分可用下列结构式表示：

皂石 (Suquet 等人, 1975)



蛭石 (Walker, 1961)



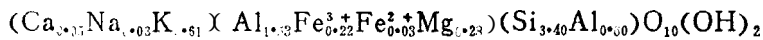
蛭石最终的层电荷约为皂石的二倍。皂石中八面体片 / 四面体片电荷为 + 0.24 / - 0.70；蛭石中则为 + 0.48 / - 1.28。蛭石的正八面体片对负的四面体片的平衡起了相当大的影响，有时可达到约 30%。

蛭石一般为三八面体矿物，表明它可能来源于三八面体云母和绿泥石。据报道，在土壤中 (Brown, 1953; Rich 和 Obenshain, 1955; Tamura, 1958; Martin Vivaldi 和 Camazano, 1961) 和在实验室中 (Kitagawa 和 Watanabe, 1970) 已用白云母制备了二八面体蛭石。

云母（伊利石）

云母常常是粘土和页岩层的主要成分。它们的成分和结构的范围，可从众所周知的宏观结晶云母特别是白云母 $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 和黑云母 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的细粒形式，到成分和结构都不太确定的无序矿物（包括伊利石和海绿石）。实际上，伊利石是所有粘土粒级云母的总称。结晶好的云母具有多种变型，如 1M_1 、 2M_1 、 2M_2 、 3T 等型。如果云母结晶好，而且是主要矿物时，这些多型大部分都能容易从 X 射线粉末衍射图谱上识别出来。在粘土粒级物质中，无序结构仍然能表现出单斜晶系排列的特点，被命名为 1Md 云母，而在高度无序的物质中，云母-d大概是最好的名称。

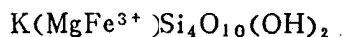
伊利石一般是二八面体，它的成分可与理想白云母的成分相类比。韦弗（Weaver）和波拉德（Pollard, 1973）通过对 24 个伊利石样品成分的调查，得出了平均的伊利石结构式：



具有四面体电荷 -0.60 ，八面体电荷 -0.13 ，并由 $+0.74$ 的层间电荷所平衡。伊利石的含水量往往多于 $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 至 $\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$ 所需的量，多余的水可能部分地由细粒片状颗粒边缘的端键所吸附，但也能进入层间，作为水分子或 H_3O^+ 阳离子。在描述伊利成分时，主要的困难是有许多蒙皂石或（和）似绿泥石层的间层作用。当它们的比例增加时，间层作用层的存在就变得愈加明显，当比例小于 10% 时，就不明显了。但是，石许多伊利石成分与白云母的不同，这不仅仅是归因于间层作用。例如，如果有 10% 的层钾含量为零，则伊利石成分平均 K 含量就将减少到 0.9（一般约 0.7）。在四面体位置，较低的 K^+ 和等价的层间阳离子，较低的铝和较高的硅，以及在八面体位置存在的镁，都可指明细粒云母的化学蚀变作用。尽管伊利石的层间电荷也在蛭石的层间电荷范围内，但并不表现出层间膨胀。它们的非膨胀性（除一小部分可变的似蒙皂石层以外）和较之蒙皂石低的阳离子交换能力，都可能与 K^+ 离子占优势有关（这一点正好与白云母的结构相符），同时也与它们的低的水化能有关。当溶液中 K^+ 的浓度极小的时候，云母中的 K^+ 离子才能被其它离子置换。由四苯硼酸钠溶液得到的钾盐几乎是不可溶的，因此在 K^+ 离子替换 Na^+ 离子时产生沉淀。

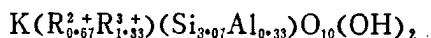
海绿石和绿鳞石 对这些与各种云母有关的矿物已有相当多的论述（Buckley 等人，1978；Bailey 等人，1979）。海绿石和绿鳞石是二八面体的富铁云母矿物，且理论上不具有蒙皂石的间层。其结构式如下：

绿鳞石，



四面体阳离子的范围很小约为 $\text{Si}_{3.8}\text{Al}_{0.2}$ ，其它阳离子亦有相应的变化。

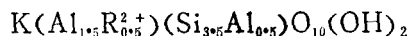
海绿石，



其 $\text{Fe}^{3+} \gg \text{Al}$ 及 $\text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$ ，四面体阳离子范围可变化到约 $\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9}$ 。在这些化学变化的同时，其体积也有相应的变化，海绿石 $d(060) > 1.510$ 埃，或 $b > 9.06$ 埃，绿鳞石其值更小。值得强调的是，成因类型并不是各种各样名称的正确标准，特别是“在海相沉

积物中的一种绿色球粒，正好符合绿鳞石的定义，被称为绿鳞石”。

多硅白云母 是指从白云母到多硅白云母范围内的各种云母，其结构式为：



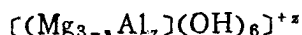
它们的四面体阳离子与海绿石的接近或相同；不同的是作为八面体阳离子的铝离子占据优势。

绿 泥 石

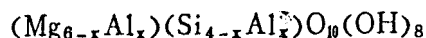
绿泥石是具有八面体氢氧化物片间层的 2:1 层型硅酸盐。八面体氢氧化物片最终具有的正电荷与层的负电荷相平衡。绿泥石大部分是具有大量阳离子交换作用的三八面体结构。2:1 层成分可写为：



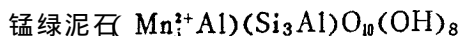
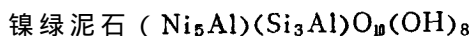
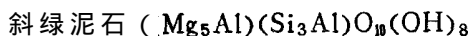
由于 $x > y$ ，层电荷为负。间层一般是三八面体，其成分是



电价平衡要求 $z = x - y$ ，但 z 不等于 y ，即二个八面体片不一定具有相同的成分。绿泥石的这个特点，就使得人们很难得出其结构式。在整个化学成分中，



只包含一个变量 x 。这个式子中， Mg^{2+} 能被 Fe^{2+} 和其它适当的二价离子所置换，而在八面体中 Fe^{3+} 仅置换 Al^{3+} 。为了描述绿泥石的化学成分的范围，曾使用了许多名称，但是贝利思 Bayliss, 1975) 认为，只有 4 个名称是必要的，即：



四面体成分的范围是由 $(Si_{2.4}Al_{1.6})$ 到 $(Si_{3.2}Al_{0.8})$ 。为了使电价平衡，八面体阳离子也得有相应的变化。采用适当的形容名称，如铝斜绿泥石，就可以用来表明基本比率 (Si_3Al) 的明显变化。

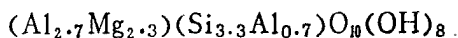
此外，还有包含二八面体片的绿泥石。如果两个片都是这种类型，绿泥石就叫做二八面体绿泥石。假定带负电荷的四面体片具有阳离子 $(Si_{4-x}Al_x)^{-x}$ ，并由超过理想八面体所需的 Al_4 的八面体阳离子 $(Al_{4+x}/3)_x$ 来补偿。贝利 (1980a) 得出的铝阳离子范围是 4.27—4.49，与 $x = 0.81—1.47$ 值的范围是相对应的；而这个范围又接近于上述三八面体绿泥石所引用的范围。矿物绿泥石的成分为



具有二八面体 2:1 层和三八面体间层的绿泥石，被称为二三八面体绿泥石。例如锂绿泥石和须藤绿泥石，前者具有理想的成分



但关于锂的分布，目前还没有统一的认识。贝利和布朗 (Brown, 1962) 同意诺里什 (Norrish) 的意见，认为在 2:1 层中为 $(Al_{1.78}Li_{0.36})$ ；在锂绿泥石样品的层间氢氧化物片中为 $LiAl_2$ 。须藤绿泥石总的成分接近于



目前对三一八面体绿泥石尚不了解。

海泡石、坡缕石

2:1层型硅酸盐的这个族，与以前描述的硅酸盐的区别在于，结构具有重要的似带状性质。在带的横截面上，呈现出“块状墙”（“block wall”）型结构。图 1—3A、B、C以图解说明了这种结构。这些矿物具有各种宏观形态，但在电子显微镜照片中，形态却显示出似板条状或纤维状。由于它们是按 TO_4 组合被连续联结成片的，结构基本属于2:1层状硅酸盐。八面体片仅在纤维方向上是连续的，其方向在以前文章中称为 Z（或 c）轴。

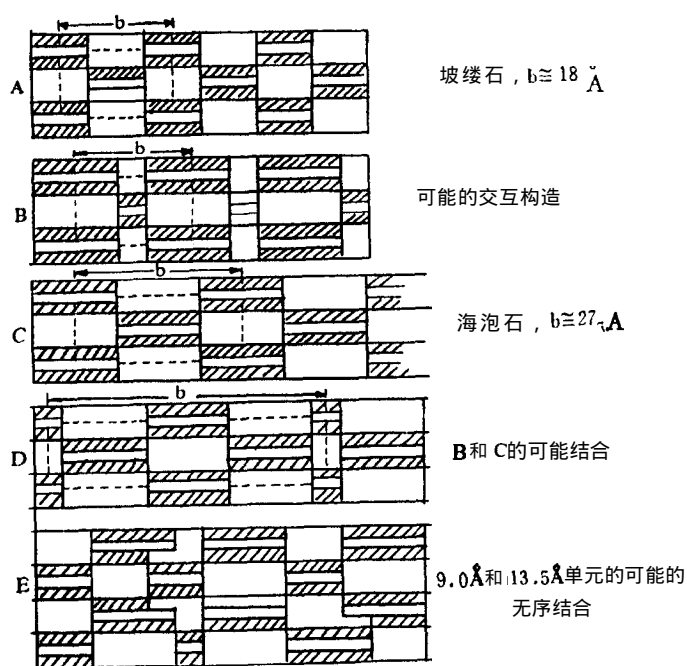


图 1—3 坡缕石及海泡石结构示意图

图中圆点区为八面体配位片，阴影区为四面体配位片。

其它层状硅酸盐的 a 参数相符。坡缕石和海泡石最强的 X 射线粉末衍射线，相应的间距分别为 10.5 埃和 12.1 埃左右，相当于 $d(011)$ 。这些反射出现在其它层状硅酸盐产生的强的基面反射 001 的 2θ 范围内。

海泡石和坡缕石存在着许多结构变化。认为存在着斜方和单斜的形式，并由 X 射线粉末图谱的形态，可明显看出它们的有序和无序程度。1980 年贝利和布林德利 (1980a) 曾总结了这些变化。图 1—3D、E 说明了马丁、维瓦尔迪 (Martin Vivaldi) 和罗伯逊 (Robertson, 1971) 所提出的一些可能性。“块状墙”的特点是，大约有二分之一的横截面积由空心的通道组成。象其它层状硅酸盐的边部一样，这些通道造成了层的边部具有不理想的化学键，以致在通道中造成有束缚水分子和非束缚水分子的差别；同时，在通道中还存在着可交换的阳离子。通过广泛研究矿物脱水时海泡石结构的变化（见 Serna 等

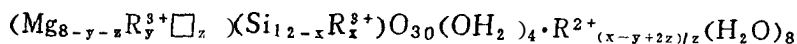
为了使此类矿物结构方向与其它层状硅酸盐的轴向相吻合现在也称之为 X（或 a）轴（当考虑它们的 X 射线粉末图谱时，必须记住轴向的这种变化）。四面体片在 X 和 Y 两个方向上的连续性以及八面体片在 X 方向上的连续性，使之联想到蛇纹石的似波状形式，但 2:1 层型并没有弯曲的趋势。

图 1-3A、C 图解示出坡缕石和海泡石的结构。图中所示 b 参数分别为 18 埃和 27 埃左右。图 1—3B 为坡缕石的另一种情况。在这些图中， c 参数约等于 13 埃，垂直于 b ， a 参数垂直于示意图平面，约为 5.2 埃，与其

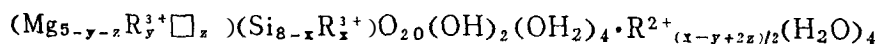
人,1975),证明在约 300℃ 失去通道中一半的配位水时,结构收缩,通道明显变小;在约 550℃ 左右,失去剩余的水。脱水的确切温度要取决于实验条件。第一阶段脱水以后,也可能再水化,这时结构会恢复到原始状态。

这些矿物的结构式如下:

海泡石:



坡缕石:



坡缕石较小的结构单位,反映它具有更小的结构“块”。 R_x^{3+} 通常为铝或 Fe^{3+} 在海泡石中, $x \cong 0.2-1.3$;坡缕石富含铝。在这些结构式中, (OH_2) 代表通道中的束缚水, H_2O 代表非束缚水。

间层层状硅酸盐

已知许多间层矿物,它们的成员层可以呈有序、部分有序或无序排列。当以有序为主时,可以使用特定的名字。以下是目前所知道的间层矿物:

累托石(钠板石)	1:1 二八面体钠云母—蒙皂石 (Brown and Weir, 1963, 1965)
柯绿泥石	1:1 三八面体绿泥石—“膨胀绿泥石”(Lippmann, 1954)
羟硅铝石	1:1 二八面体绿泥石—蒙皂石 (Frank-Kameentskii 等人, 1965)
滑皂石	1:1 三八面体滑石—皂石 (Veniale and van der Marel, 1969)
云蒙石	3:1 二八面体云母—蒙皂石 Lazarenko 和 Korolev, 1970)

这些矿物主要是由间距总和 $d(S) = d(A) + d(B)$, 即成员层 A 和 B 间距之和, 以及组合间距 $d(S)$ 的一整套 X 射线衍射来识别。它们必须满足两个条件层数 n_A 和 n_B 应有简单的比率, 一般为 1:1; 两种类型的层相间出现的几率应当是 $P_{AB} = 1, P_{AA} = P_{BB} = 0$ 。但是可以允许有较小的偏差, 例如具有误差的顺序是 ABABAABABABBABAB……, 在这里 $n_A \cong n_B$ 和 $P_{AB} \rightarrow 1, P_{AA}$ 和 $P_{BB} \rightarrow 0$ 。通常, 发现无序的要比有序的多得多。此后, 要分析的问题, 将涉及到所包含层的具体种类和它们的统计排列情况。

基本问题, 是要研究关于有序过程的根本机理。在实验室研究中, 各种改造过程都表明, 至少产生了局部长距离的有序。索尼 (Sawhney, 1972) 总结了在阳离子交换反应中, 规则间层作用的发展过程。沃克 (Walker, 1956) 已经识别出水化和脱水蛭石层的有序间层。许多研究者也先后识别出了地开石 (但不是高岭石), 蛇纹石和绿泥石在脱羟基作用期间, 至少是局部地有序间层化 (Brindley 和 Chang, 1974; Brindley 和 Wan, 1978; 和 a general survey in Brindley, 1980b)。埃伯尔 (Eberl, 1978) 曾在热液研究条件下, 对有序间层发展阶段的过程作了重要的研究。这将在以后章节中讨论。

在所有这些研究中, 出现的相同的主要问题, 是有序产生的机理问题。有两种不同的意见: 1. 一个间层的改造改变了 2:1 层中 OH 偶极子的取向, 以致使相邻间层的改造不易发生 (Norrish, 1973)。2. 在一个间层的化学改造期间, 相邻的四面体片也能发生改变。例如通过硅、铝比值的变化。被改变的 2:1 层就能获得极性, 这个极性就使得相邻间层的改变不易发生 (Lippmann 和 Johns, 1969) 这些问题都是与自然界中矿物改造过程有关的深奥的重要问题。由于适宜的压力—温度条件, 当反应过程完全平衡时, 就观

察不到过渡性的间层状态，但在较低的温度条件下，转化可能在中间阶段就停止或减缓。

目前，除识别所存在的层的种类以及统计层顺序的工作之外（这两者仅涉及到基面反射），极少进行过混合层矿物的结构分析。通过 06 衍射带或 060 间距可测量 b 参数，使用这个资料可以指明是二八面体层或是三八面体层。研究层顺序性的主要方法是，当矿物经处理，改变膨胀成分（一般为蒙皂石的某些形式）时，可观察其基本衍射图谱的变化。化学分析资料可给出总的成分，但要估计成员的成分则是困难的。如果层的顺序是足够好的有序化，就能给出高次的反射，以至达到 (0, 0, 20)，那么一个一维傅里叶变换就能提供阳离子分布的有用资料。这个方法有很大的局限性，这是因为不易区分四面体位置中的硅和铝，以及八面体位置中的铝和镁。但是，此方法却可能确定较重原子 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的分布状况。

- Bailey, S.W. (1975): Cation ordering and Pseudosymmetry in layer silicates. *Am. Mineral.* 60, 175-187.
- Bailey, S.W. (1980a): Structures of layer silicates. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (G.W. Brindley and G. Brown, Eds.), Ch. 1, Mineralogical Society, London.
- Bailey, S. W. (1980b): Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Am. Mineral.* 65, 1-7.
- Bailey, S. W., Brindley, G. W., Kodama, H. and. Martin, R. T. (1979), Report of Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1977 and 1978. *Clays Clay Min.* 27, 238-239.
- Bailey, S.W and Brown, B.E. (1962), Chlorite Polytypism, I. Regular and semi-random one-layer structures. *Am. Mineral.* 62, 819-850.
- Bayliss, P. (1975), Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Can. Mineral.* 13, 178-180.
- Brindley, G. W. (1980a), Order-disorder in clay mineral structures. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (G. W. Brindley and G. Brown, Eds.) Ch. 2, Mineralogical Society, London.
- Brindley, G. W. (1980b), Varieties of order and disorder in layer silicates. *Bull. Mineral.* 103, 395-403.
- Brindley, G. W. (1980c), Quantitative x-ray mineral analysis of clays. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (G. W. Brindley and G. Brown, Eds.), Ch. 7, Mineralogical Society, London.
- Brindley, G. W. and Chang, T. S. (1974), Development of long basal spacings in chlorites by thermal treatment. *Am. Mineral.* 59, 152-158.
- Brindley, G. W. and Wan, H. M. (1978); The 14\AA Phase developed in heated dickites. *Clay Minerals* 13, 17-23
- Brown, G. (1953); The dioctahedral analogues of vermiculite. *Clay Min. Bull.* 2, 64-70.
- Brown, G. and Weir, A. H. (1963); The identity of rectorite and allevardite. *Proc.*

- Int. Clay Conf., Stockholm (1963) 1, 27-35.
- Brown, G. and Weir, A.H. (1965); The identity of rectorite and allevardite. Proc. Int. Clay Conf., Stockholm (1963) 2, 87-90.
- Buckley, H. A., Bevan, J. C., Brown, K. M., Johnson, L. R. and Farmer, V. C. (1978); Glauconite and celadonite; two separate mineral species. *Mineral. Mag.* 42, 373-382.
- Eberl, D. (1978); Reaction series for dioctahedral smectites. *Clays Clay Min.* 26, 327-340.
- Frank-Kamenetskii, V., Logvinenko, N. V. and Drits, V. A. (1965); Tosudite-a new mineral, forming the mixed-layer Phase in alushtite. Proc. Int. Clay Conf., Stockholm (1963) 2, 181-186.
- Kitagawa, Y. and Watanabe, Y., (1970); Preparation of dioctahedral vermiculite from muscovite. *Clay Science* 4, 31-36.
- Lagaly, G. and Weiss, Armin (1976); The layer charge of smectitic layer silicates. Proc. Int. Clay Conf., Mexico City (1975) 157-172.
- Lazarenko, E. K. and Korolev, Yu. M. (1970); Tarascovite, a new dioctahedral ordered interlayer mineral. *ZaPiski Vses. Mineral. Obshch.* 99, 214-224.
- Lippmann, F. (1954); Uber einen Keuperton von Zaiserweiher bei Maulbronn. *Heidlb Beitr. Mineral. Petrog.* 4, 130-134.
- Lippmann, F. and Johns, W. D. (1969); Regular interstratification in rhombohedral carbonates and layer silicates. *Neues Jahrb. Mineral. Monats.*, 212-221.
- Mamy, J. and Gaultier, J. P. (1976); L'évolution de l'ordre cristallin dans la montmorillonite en relation avec la diminution d'échangeabilité du Potassium. Proc. Int. Clay Conf., Mexico City (1975) 149-155.
- Martin Vivaldi, J. L. and Sanches Camazano, M. (1961); A dioctahedral clay vermiculite in a soil from Saucelle, Salamanca. *Clay Min. Bull.* 4, 299-306.
- Martin Vivaldi, J. L. and Robertson, R. H. S. (1971); Palygorskite and sepiolite. In: *The Electron-Optical Investigation of Clays* (J. A. Gard, Ed.) Ch. 8. Mineralogical Society, London.
- Norrish, K. (1973); Factors in the weathering of mica to vermiculite. Proc. Int. Clay Conf., Madrid (1972) 417-432.
- Plancon, A., Besson, G., Gaultier, J. P., Mamy, J. and Tchoubar, C. (1979); Qualitative and quantitative study of structure reorganization in montmorillonite after Potassium fixation. Proc. Int. Clay Conf., Oxford (1978) 45-54.
- Plancon, A. and Tchoubar, C. (1976); Etude quantitative des fautes d'empilement dans les kaolinites. Proc. Int. Clay Conf., Mexico City (1975) 139-147.
- Plancon, A. and Tchoubar, C. (1977); Determination of structural defects in Phyllosilicates by x-ray Powder diffraction. I and II. *Clays Clay Min.* 25, 430-435; 436-45
- Rich, C. I. and Obenshain, S. S. (1955); Chemical and clay mineral Properties of a red yellow Podzolic soil derived from muscovite schist. *Soil Sci. Soc. Am. Proc* 19, 334-339.
- Sawhney, B. L. (1972); Selective sorption and fixation of cations by clay minerals a review. *Clays Clay Min.* 20, 93-100.

- Serna, C. Ahlrichs, J.L. and Serratosa, M. (1975): Folding in sepiolite crystals. *Clays Clay Min.*, 23, 452-457.
- Suquet, H., de la Calle, C. and Pezerat, H. (1975): Swelling and structural organization of saaponite. *Clays Clay Min.* 23, 1-9.
- Tamura, T. (1958) :Identification of clay minerals from acid soils. *J. Soil Sci.* 9, 141-147. See also, *Am. Mineral.* (1957) 42, 107-110.
- Veniale, F. and van der Marel, H.W. (1969): Identification of some regular trioctahedral clay minerals. *Proc. Int. Clay Conf., Tokyo (1969)* 233-244.
- Walker, G.F. (1956) :Mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Min.* 4, 101-115.
- Walker, G.F. (1961): Vermiculite minerals. In: *X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, and edition (G. Brown, Ed.) , Ch. VII, Mineralogical Society, London.
- weaver, C.E. and Pollard, L.D. (1973): *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier, Amsterdam, New York

第二章 粘土矿物的 X射线鉴定 (包括辅助技术)

引 言

X射线衍射分析是鉴定粘土矿物应用最广泛的方法。用X射线研究粘土及层状硅酸盐已有半个世纪之久。继莫规因 (Mauguin, 1928, 1930) 首次测定云母和绿泥石的晶胞参数后, 波林 (Pauling, 1930a, b) 又把这项研究工作进一步发展到识别云母、绿泥石、滑石及叶腊石的晶体结构。与此同时, 杰克逊 (Jackson) 及韦斯特 (West, 1930, 1933) 第一次详细地分析了白云母的结构。在后来, 对粘土及有关矿物的结构类型作了大量的研究。《粘土矿物的 X射线鉴定及晶体结构》一书第一版问世后 (Brindley, 1951), 1962 年又出版了布朗编辑的第二版增订版。正值本文撰写之时, 已经完全重新改写的《粘土矿物的晶体结构及 X射线鉴定》一书 (Brindley 和 Brown, 1980) 正处于出版的最后阶段。目前, 还有大量的关于粘土矿物结构及性质方面的其它书籍, 其中值得提及的是, 一本供 X射线衍射分析用的实验室手册——《页硅酸盐及粘土矿物》(Thorez, 1975), 以及关于这本书的一个简短概述 (Thorez, 1976)。卡罗尔 (Carroll, 1970) 写的一篇有用的介绍文章也值得一读。通常, 借助于 JCPDS 国际衍射中心 (1601 Park Lane, Swarthmore, PA19081) 出版的 X射线粉末衍射图, 把衍射资料用于物质分析。粘土矿物的 X射线鉴定则是一种特殊应用。由于粘土矿物的易变性, 会产生许多问题, 因此要格外注意。

粘土矿物的 X射线衍射鉴定, 包括把所记录的 X射线粉末衍射图, 如峰的位置 (或 d-间距)、峰强度以及峰曲线与那些已经建立了衍射图的矿物进行对比。用 2θ 角表示的峰位置, 取决于所用射线的波长, 一般用 $CuK\alpha$ 射线, 但也并不总是这样。可用布拉格关系式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 把测得的角度值换算成 d-间距。通过使用方和布洛斯 (Fang 和 Bloss, 1966), 或布郎 (1980) 等制的表, 或者用自动控制程序都可以很容易得到 $d/n = 2\sin\theta/\lambda$ 值。这些 d/n 值被称为 d-间距, 但它们往往是真正面网间距的整分数值。为了直接使用 $2\theta(CuK\alpha)$ 值而不必换算成 d-间距 (陈佩远 1977) 依据 $CuK\alpha$ 射线的 2θ 值, 从 2.90° 到 67° 。详细地列出了粘土及其伴生矿物的综合表。

用 X射线粉末衍射图谱的方法, 广泛进行了矿物的鉴定工作, 即寻找最强反射对应的矿物, 然后再通过研究次强反射来证实或澄清原来的选择。布林德利 (1951) 按 d-值递减顺序列出了粘土及其伴生矿物的重要 d-间距及强度。索来兹 (Thorez, 1975) 也列过类似的表, 并增加了许多资料。布朗和布林德利 (1980) 所列之表更为详细, 表中分为四项: (1) 粘土及相关页状硅酸盐; (2) 与粘土相伴生的其它硅酸盐; (3) 氧化物及氢