

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）。

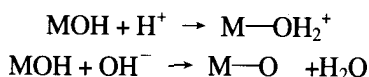
1.2.1 永久电荷（结构电荷）

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，并且八面体电荷蒙脱石的膨胀性能比四面体电荷蒙脱石的要好。

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

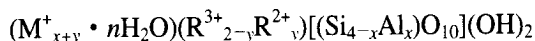
1.4.1 蒙脱石

矿物蒙脱石(Montmorillonite)是 1847 年 Damour A. A. 和 Salvetat 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。

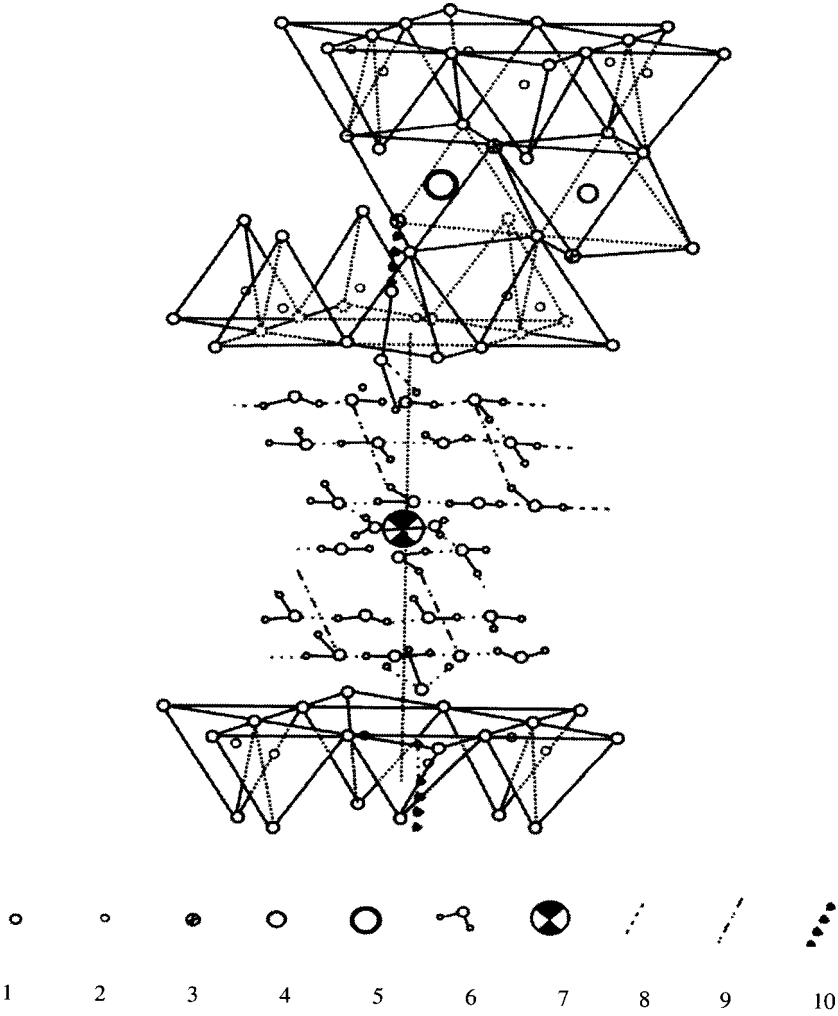


图 1.1 蒙脱石的结构示意图（据 M.B.埃里什，3.H 埃里什，1980）

Fig. 1.1 Schematic structural diagram of montmorillonite

1— O^{2-} ；2— OH^- ；3— Si^{4+} ；4— Al^{3+} 、 Fe^{3+} ；5— Mg^{2+} ；6— H_2O 分子；7—层间阳离子；8—电价键；

9—H 的分子键；10—H 的羟基键

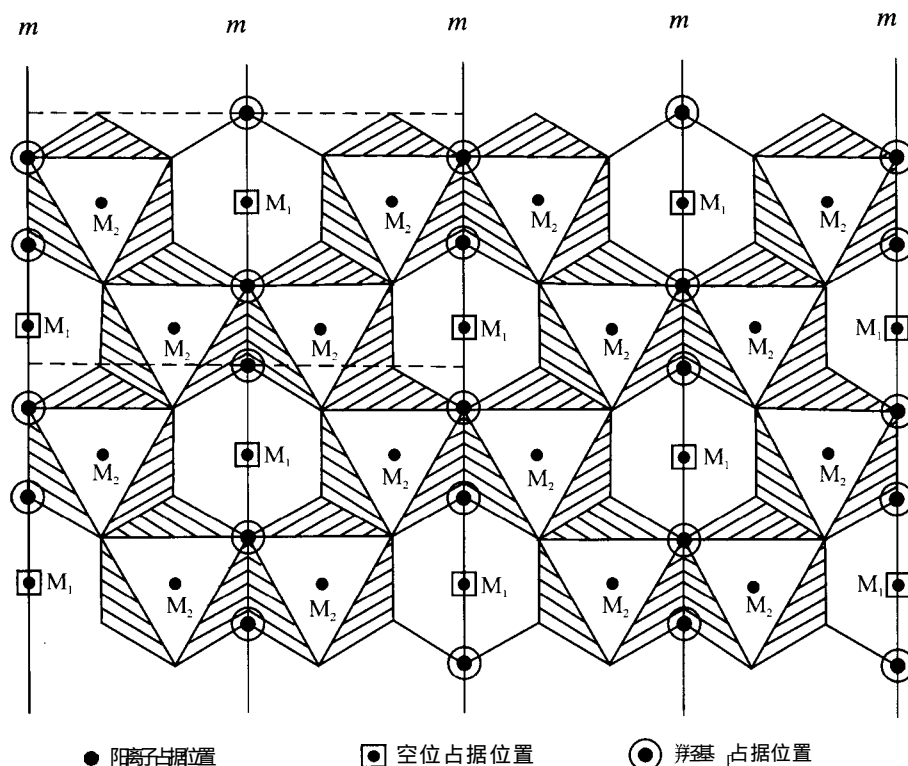


图 1.2 理想蒙脱石中羟基的排列结构示意图

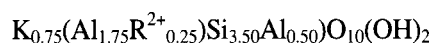
Fig. 1.2 Schematic diagram of the arrange of hydroxyl in perfect montmorillonite

(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。

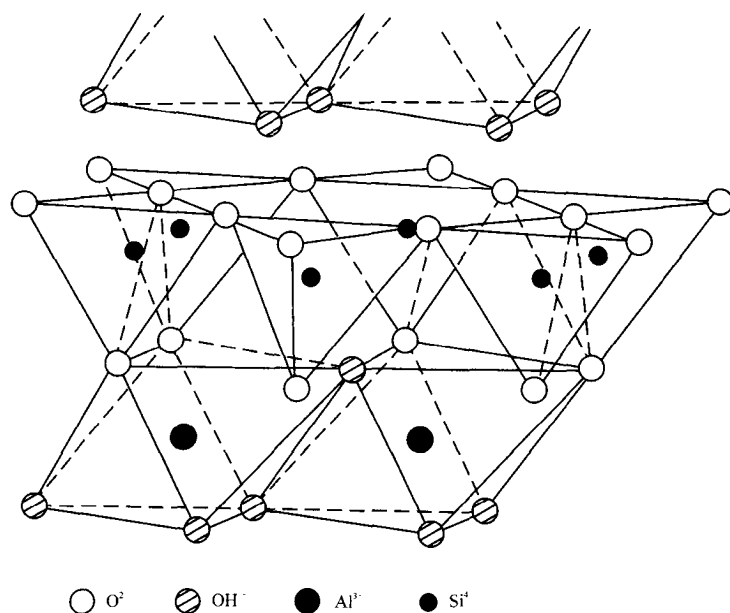


图 1.3 高岭石的结构示意图

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 $4\mu m$) 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 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 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 $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ 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。

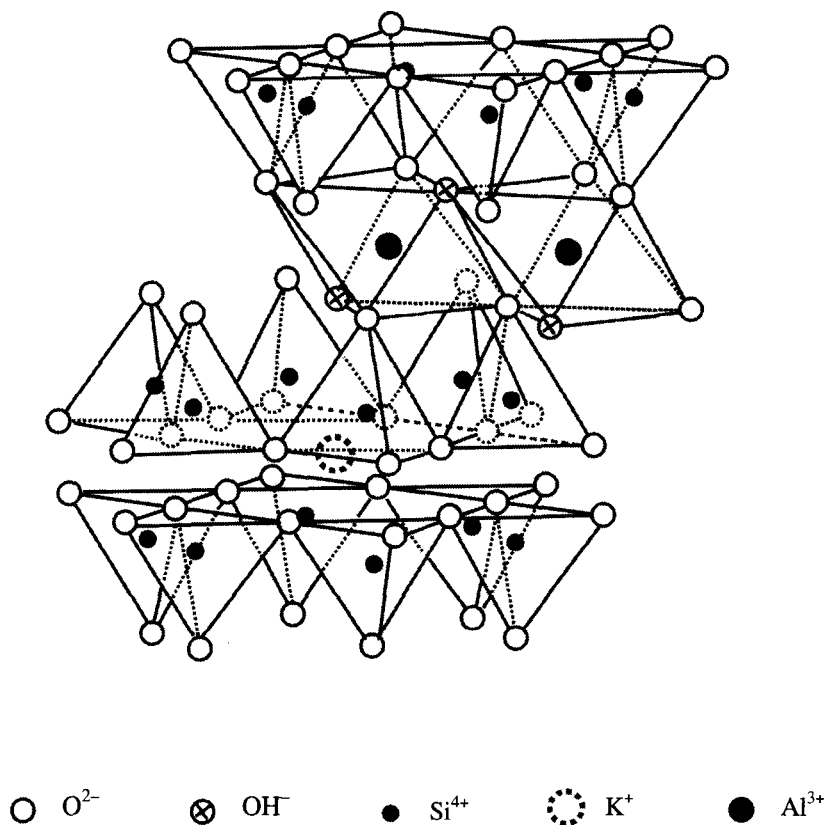


图 1.4 伊利石的结构示意图
Fig. 1.4 Structural diagram of illite

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、张乃嫻等(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。

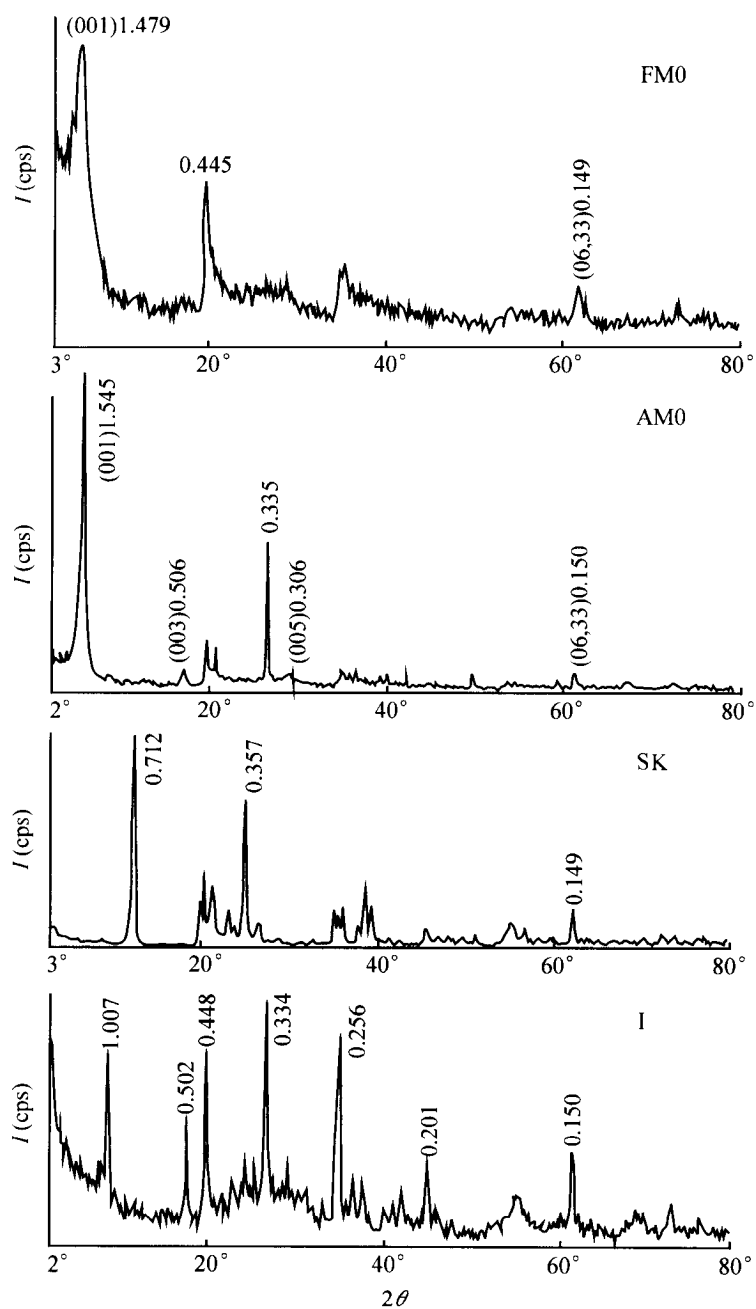
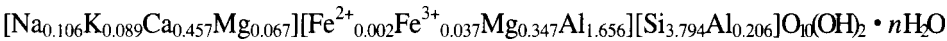
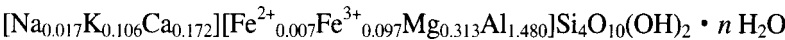


图 1.5 蒙脱石 (FM0、AM0)、高岭石 (SK) 和伊利石 (I) 的 X-射线衍射 (XRD) 图
 Fig. 1.5 XRD patterns of montmorillonite (FM0, AM0), kaolinite (SK) and illite (I)

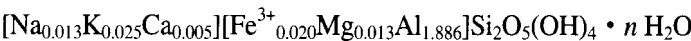
封开蒙脱石：



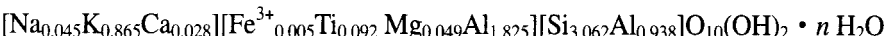
安吉蒙脱石：



高岭石：



伊利石：



由上述结果可知，在安吉蒙脱石中，不等价离子的类质同象置换主要存在于铝氧八面体片中，也即它的层电荷主要来源于八面体片；而在封开蒙脱石（FM0）中，在铝氧八面体片和硅氧四面体片中都存在不等价离子的类质同象置换，它的层电荷由两部分组成，一部分来自铝氧八面体片，一部分来自硅氧四面体片。

1.5.2 蒙脱石、高岭石和伊利石的表面物理化学性质测试

根据中华人民共和国国土资源部颁布的《非金属矿物物化性能测试规程》对蒙脱石、高岭石和伊利石的阳离子交换容量（CEC）、交换性阳离子量、可溶性离子量等进行了测试，测试结果见表 1.3。

表 1.3 蒙脱石、高岭石和伊利石的物理化学性质

Table 1.3 Physical-chemical properties of montmorillonite, kaolinite and illite

样 品		封开蒙脱石 (FM0)	安吉蒙脱石 (AM0)	高岭石 (K)	伊利石 (I)
项 目					
阳离子交换容量 CEC(mmol/100g)		84.8	62.6	6.7	9.7
交 换 性 阳 离 子 量 (mmol/100g)	Na ⁺	35.7	0.71	1.38	0
	K ⁺	19.5	0.309	0.21	3.98
	Ca ²⁺	10.5	35.32	0.10	0.53
	Mg ²⁺	22.4	2.395	0.01	0.23
可溶性离子量 (mmol/100g)	Na ⁺	0.18	—	0.069	0.018
	K ⁺	0.043	—	0	—
	Ca ²⁺	0	—	0	0
	Mg ²⁺	0.022	—	0	0

表 1.3 表明，蒙脱石的阳离子交换容量（CEC）明显高于高岭石和伊利石的阳离子交换容量，而伊利石则略高于高岭石。

在本实验中，高岭石和伊利石物理化学性能的测试均用蒙脱石的测试方法。伊利石样品中 Na^+ 含量在可交换阳离子测试中未检出，但在可溶性盐的检测中有少数检出，这可能是误差所引起的。

1.5.3 蒙脱石、高岭石和伊利石的 X-射线衍射（XRD）特征

1.5.3.1 实验条件

本书中的 X-射线衍射工作均在中国科学院广州化学研究所的日本理学 D/MAX-1200 型转靶 X-射线衍射仪上进行。实验条件为：电压 40kV，电流 30mA，用封闭式铜靶射线源，石墨单晶干涉器，扫描速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.5.3.2 蒙脱石

封开蒙脱石（FM0）和安吉蒙脱石（AM0）的 X-射线衍射结果见图 1.5。AM0 的（001）衍射峰窄且锐， $d(001)=1.556\text{nm}$ ，而 FM0 的（001）衍射峰比较宽， $d(001)=1.479\text{nm}$ 。同时，在 AM0 样品的 XRD 图上，出现了典型的（001）、（003）、（005）等奇数级底面反射，而 FM0 样品则不明显。潘建强（1994）对不同类型的蒙脱石进行了系统研究，结果表明：Ca-蒙脱石出现奇数级的底面反射， $d(001)=1.518\sim 1.555\text{nm}$ ；Na-蒙脱石出现偶数级底面反射， $d(001)=1.240\sim 1.299\text{nm}$ ，（006）反射较弱。苗春省（1984）提出 $d(001)$ 在 $1.2\sim 1.3\text{nm}$ 为 Na-蒙脱石， $1.3\sim 1.4\text{nm}$ 为钠钙基蒙脱石， $1.4\sim 1.5\text{nm}$ 为钙钠基蒙脱石， $1.5\sim 1.6\text{nm}$ 为 Ca-蒙脱石。基于上述结果和认识，安吉蒙脱石（AM0）为 Ca-蒙脱石，而封开蒙脱石应为钙钠基蒙脱石，但从化学分析结果和 Na^+ 、 Ca^{2+} 的可交换阳离子量来看，封开蒙脱石应属于钠钙基蒙脱石，其 $d(001)$ 偏大是由于 Na-蒙脱石的吸水性比较强，使得其层间水多于一层。与此同时，AM0 和 FM0 样品均出现了明显的（06,33）衍射峰，并且 d 值均小于 1.51nm ，反映了二八面体的结构特征。

1.5.3.3 高岭石

高岭石的 X-射线衍射结果见图 1.5。在 XRD 图中，除了高岭石的 0.712nm （001）和 0.357nm （002）等特征衍射峰外，在 0.337nm 和 0.334nm 位置出现了云母和石英的衍射峰，根据高岭石、云母和石英的特征衍射峰强度及其相关因子，计算得样品中三种矿物的含量分别为：高岭石 87%；云母 3%；石英 10%。

高岭石（02, 11）衍射带的谱峰强而分裂清晰，说明有较好的有序度。G. W. Brindley（1963）提出了用 Hinckley 指数（HI）来量化高岭石的有序度，HI 的数学意义为 $HI=(B+C)/A$ （见图 1.6）。HI 值越大，高岭石的有序度越高；反之，则有序度越低。茂名高岭石的 $HI=1.25$ 说明它具有较高的有序度。图 1.7 为高岭石（SK）的（02,11）衍射带放大图。

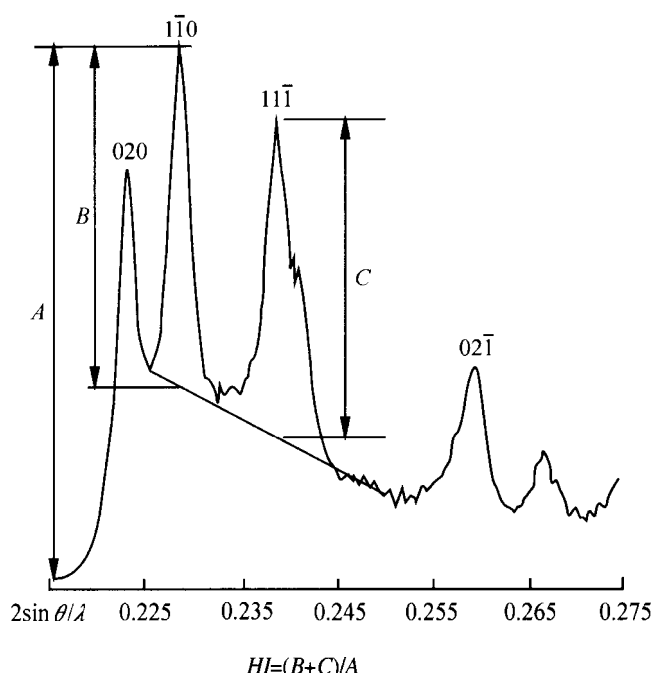


图 1.6 Hinckley 指数(HI)计算方法示意图

Fig. 1.6 Diagram of Hinckley index (HI) calculation

1.5.3.4 伊利石

伊利石的 X-射线衍射结果见图 1.5。从图 1.5 可见，伊利石的 (002) 衍射峰 ($d=1.007\text{nm}$) 锐而强，同时，在 $2\theta = 22^\circ \sim 32^\circ$ 区间出现了七条清晰的非基面特征峰。杨雅秀、张乃嫻等 (1994) 认为伊利石矿物 $2M_1$ 多型和 $1M$ 多型的区别主要在 $2\theta = 22^\circ \sim 32^\circ$ 之间，在 0.33nm 峰两侧， $2M_1$ 多型有清晰的七条衍射峰，而 $1M$ 多型只有对称的 0.37nm 和 0.306nm 两个峰，由此可见，金沙伊利石(I)应属于 $2M_1$ 多型。

由于石英的主要衍射峰与伊利石的衍射峰重叠，并且目前国内报道的

伊利石样品的 SiO_2 含量不尽相同，最多的为 57.35% ，最低的为 44.28% (杨雅秀、张乃嫻等，1994)，而 I 样品化学分析结果表明 SiO_2 含量为 45.18% 明显偏低，因此笔者认为 I 样中石英含量很少或不存在，在讨论有关问题时，不考虑其中 SiO_2 杂质。

1.5.4 蒙脱石、高岭石和伊利石的红外吸收光谱 (IR)

红外吸收光谱是研究物质红外辐射的光谱现象，它是一种用于结构分析和化学组成分析的物理方法。20 世纪 50 年代以后在矿物，特别是粘土矿物的分析、研究领域得到了广泛应用。红外吸收光谱是矿物波谱分析方法的一种，是由于矿物中分子、基团等在振动能级或转动能级间发生跃迁而产生的一种吸收谱，它反映了晶格内所有分子和基团的振动行为，在一定条件下，某些简正振动主要取决于某一特殊的基团或化学键的特征振动。当基团或化学键所处的化学环境发生变化时，特征吸收频率及强度往往会发生变化，因此，研究这种频率及强度的变化可获得基团或化学键所处的分子环境的变化信息。每一种粘土矿物都有自己的特征吸收带。此外，特征吸收带的位置和强度除了与组成粘土矿物的各原子质量和化学键的性质有关外，还和粘土矿物的结构有关，所以红外光谱可以用于粘土矿物的分析和鉴定。

本书所用的红外光谱仪为 Perkin Elmer 1725X 型傅里叶红外光谱仪 用 KBr 法制样。

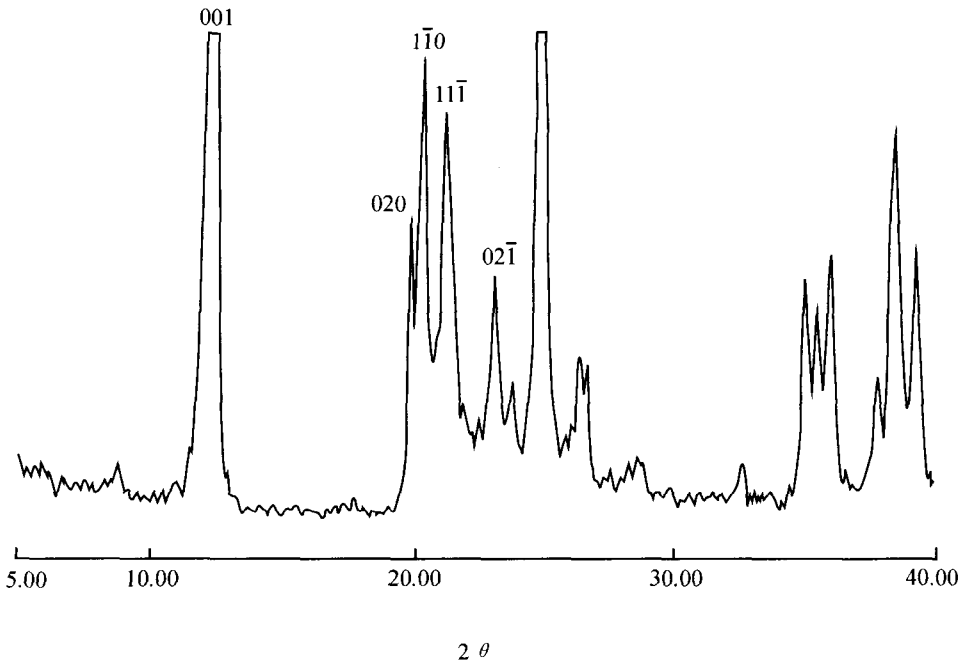


图 1.7 高岭石(SK)的 (02,11)衍射带

Fig. 1.7 (02, 11) X-ray diffraction band of kaolinite (SK)

1.5.4.1 蒙脱石

在 FM0 和 AM0 样的 IR 谱中(见图 1.8, 表 1.4), AM0 样的 IR 谱谱峰明显比 FM0 的分裂程度要高, 这与它们的有序度有关。在 3621 cm^{-1} 和 3425 cm^{-1} 位置出现了两个较强的结构水伸缩振动吸收带。在 1040 cm^{-1} 附近的 Si—O—Si 伸缩振动峰分裂为 1093 cm^{-1} 和 1026 cm^{-1} 双峰, 前者与 Si—O 伸缩振动有关, 后者与 Si—O 伸缩振动有关。潘建强等(1994)研究认为, 1040 cm^{-1} 附近的 Si—O—Si 伸缩振动峰分裂是 Na-蒙脱石的一个重要特征, 无论是天然 Na-蒙脱石还是人工改型 Na-蒙脱石均有这一特点, 而在 Ca-蒙脱石中 1040 cm^{-1} 附近常表现为单峰。潘建强等(1994)对此作了解释, 他们认为这是由于 Na^+ 水化能力弱于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等离子, 由于 Ca^{2+} 的强水化, Ca-蒙脱石层表面均与 H_2O 形成氢键, 通过氢键的作用, 使 Si—O 键吸收减弱, 以致消失, 因而 Ca-蒙脱石在 1040 cm^{-1} 附近常表现为单峰。但是, XRD 研究表明, 虽然 FM0 为钠钙质蒙脱石, 但 AM0 为典型的 Ca-蒙脱石, 可见 1040 cm^{-1} 附近的 Si—O—Si 伸缩振动峰的分裂程度并不能作为 Ca-蒙脱石和 Na-蒙脱石的区分标志。同时, 正如杨雅秀、张乃嫻等(1994)指出的, 由于水合 Ca^{2+} 对 Si—O 四面体片的作用要比 Na^+ 的强, 这种作用会降低 Si—O

四面体片的对称程度，因此，Ca-蒙脱石 1040 cm^{-1} 附近的 Si—O—Si 伸缩振动峰比较容易分裂。

表 1.4 蒙脱石红外光谱主要吸收谱峰及其归属（彭文世等，1982）

Table 1.4 The main IR absorption peaks of montmorillonite and their contribution

波数 (cm^{-1})	谱峰归属
3015~3630	羟基 (Al—OH) 伸缩振动
3420~3430	水分子伸缩振动
1635~1645	水分子弯曲振动
1030~1050	Si—O—Si 键伸缩振动
915 $\pm$	Al ^{VI} —OH 弯曲振动
890 $\pm$	Fe ^{VI} —OH 弯曲振动
840 $\pm$	Mg ^{VI} —OH 弯曲振动
520~535	Si—O—Al ^{VI} 弯曲振动
470 $\pm$	Si—O—Si 弯曲振动

1.5.4.2 高岭石

张锡秋、方邨森等（1988）根据前人的工作，总结了高岭石各主要吸收峰的位置及其归属（见表 1.5）。

表 1.5 高岭石红外光谱主要吸收谱峰及其归属

Table 1.5 The main IR absorption peaks of kaolinite and their contribution

波数 (cm^{-1})	谱峰归属
3700~3600	—OH 伸缩振动
3420 $\pm$	层间水伸缩振动
1620 $\pm$	层间水弯曲振动
1200~1000	Si—O 伸缩振动
950~900	Al—OH 弯曲振动
800~600	Si—O—Si 或 Si—O—Al 振动
500~400	Si—O 弯曲振动，540 cm^{-1} 为 Si—O—Al 振动

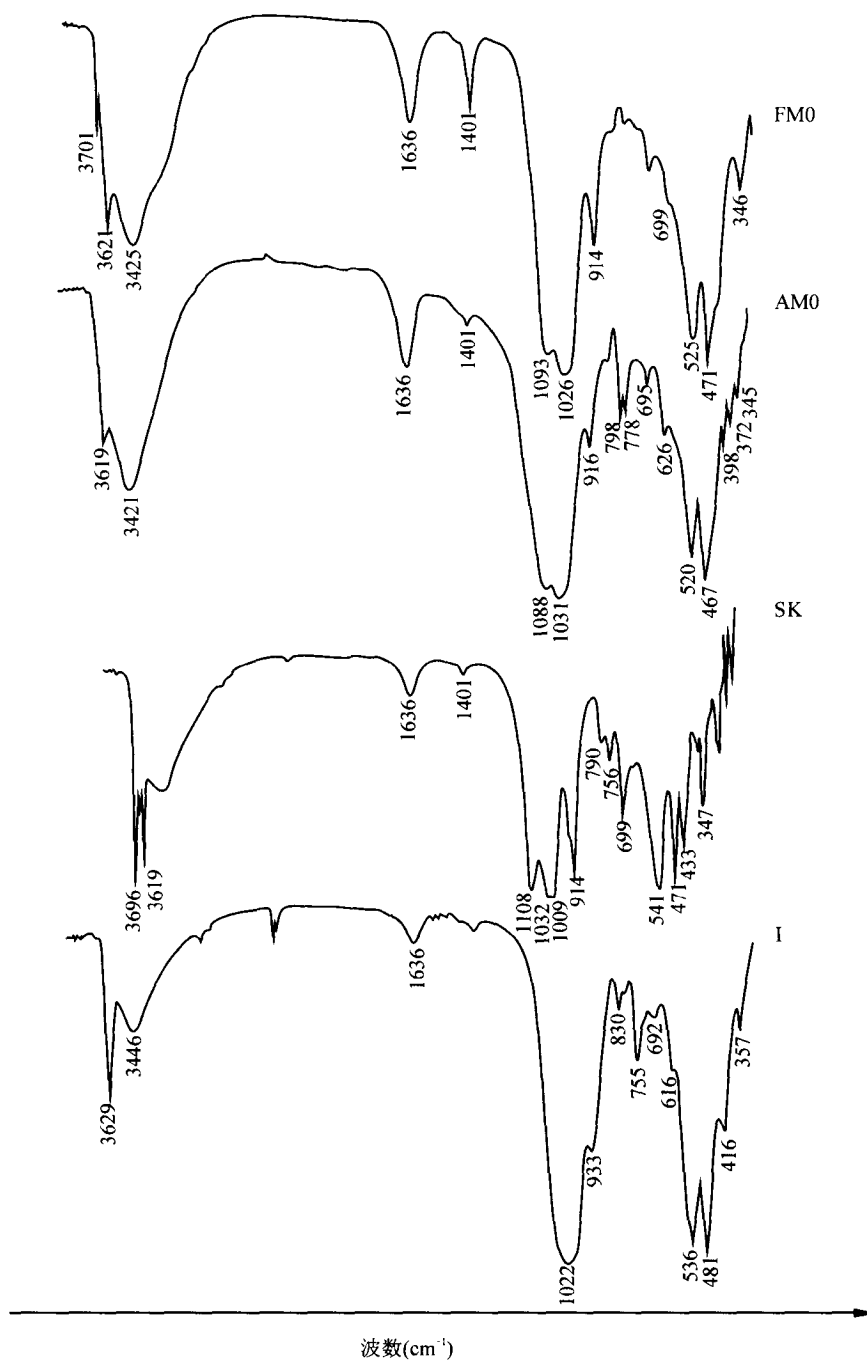


图 1.8 蒙脱石、高岭石和伊利石的红外吸收光谱 (IR) 图

Fig. 1.8 IR patterns of montmorillonite, kaolinite and illite