

固体核磁共振法研究镁铝复合氧化物的水热转化机制

陈漫游^{1,2,3}, 陶奇^{1,2}, 何宏平^{1,2}, 吉世超^{1,2,3}, 李尚颖^{1,2,3}, 张朝群^{1,2,3}

(1. 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 复合金属氧化物广泛分布于自然界, 其中镁铝复合氧化物(简称 MMO)则大量分布于基性-超基性岩浆岩、蒸发河湖相和海相沉积岩等之中。本研究以镁铝水滑石(HT)煅烧产物 MMO 为研究对象, 采用水热合成方法, 通过改变反应时长, 考察并揭示 MMO 在富硅、碱性和 160℃ 水热条件下的结构复原特性及其转化机制。X 射线衍射结果显示, 该条件下 MMO 首先复水形成水滑石相, 进而水滑石相逐渐向皂石转化, 并伴有钠霞石等杂相的形成与溶解。²⁹Si 和 ²⁷Al 魔角旋转核磁共振谱(MAS NMR)的结果证明, 在皂石结晶过程中, Al³⁺ 优先占据四面体片层的四配位位置。该研究对揭示水滑石稳定性、水滑石与硅酸盐矿物异相成核与生长、热液类型的天然皂石矿床的形成过程等具有重要指示意义。

关键词: 镁铝复合氧化物; 皂石; 水热合成; 魔角旋转核磁共振

中图分类号: P578.4; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0887-07

Hydrothermal transformation mechanism of Mg-Al mixed oxides revealed by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR

CHEN Man-you^{1,2,3}, TAO Qi^{1,2}, HE Hong-ping^{1,2}, JI Shi-chao^{1,2,3}, LI Shang-ying^{1,2,3}
and ZHANG Chao-qun^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Mixed metal oxides constitute a common kind of material in nature, in which Mg-Al mixed oxide (MMO) is widely distributed in the basic-ultrabasic magmatic rocks, evaporates of rivers-lakes and marine sedimentary rocks. In this study, MMO was obtained by calcining of Mg-Al hydrotalcite. Its rehydration features and the related transformation mechanism in silicic alkaline solution under hydrothermal condition were investigated by changing reaction time. X-ray diffraction (XRD) patterns showed that MMO reconstructed to form hydrotalcite firstly, after that hydrotalcite transformed to saponite gradually, along with the formation and disappearance of impure phase (e. g., natrodavyn). ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR results suggested that Al³⁺ cations tended to occupy the tetrahedral sites on tetrahedral sheets. The new findings of this research have great significance for understanding the stability of hydrotalcite, heterogeneous nucleation and growth of hydrotalcite and silicate minerals as well as the formation processes of the hydrothermal saponite deposits.

收稿日期: 2017-03-25; 接受日期: 2017-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41530313, 41372048); 中国科学院前沿科学重点研究项目课题(QYZDJ-SSW-DQC023-1); 广东特支计划青年拔尖人才基金项目(2015TQ01Z797)

作者简介: 陈漫游(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事实验矿物学方面的研究, E-mail: chenmy@gig.ac.cn; 通讯作者: 陶奇: E-mail: taoqi@gig.ac.cn

Key words: Mg-Al mixed oxides; saponite; hydrothermal synthesis; MAS NMR

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41530313, 41372048); CAS Key Research Program of Frontier Sciences (QYZDJ-SSW-DQC023-1); Guangdong Provincial Youth Top-notch Talent Support Program (2015TQ01Z797)

粘土矿物是组成粘土岩的最主要的矿物成分,在地球表层分布非常广泛(Wilson, 1999)。皂石是蒙皂族矿物的一种,具有 2:1 型三八面体结构,其理论结构式为 $M_{x/n}^{n+} [Mg_3] [Si_{4-x} Al_x] O_{10} (OH)_2 \cdot n H_2O$, M 代表层间可交换阳离子(Brigatti *et al.*, 2006)。皂石拥有诸如膨胀性、高表面酸性和强胶体性等优异性能,工业用量巨大,然而天然皂石矿的产出量却远远无法满足需求。前人研究表明,镁铝复合氧化物(简称 MMO)在适宜条件下与皂石成矿的地质过程密切相关,例如,产于上新统湖相-火山灰相(以 Mg、Al、Fe、Na 等金属元素的氧化物及氢氧化物为主)地层中的地处美国死谷的汉克托矿床是世界上最大皂石矿区,主要由深水热泉活动蚀变形成锂镁皂石(Post, 1984; 丁兆明等, 2000),而在大洋热泉活跃地带,高温海水与玄武岩相互作用过程中既可以形成水滑石又可以形成蒙皂石(Mottl and Holland, 1978; 刘玉山等, 1996)。同时,实验室的水-岩模拟实验结果也显示,玄武岩玻璃等无定型复合氧化物也能在碱液和硅源存在的水热条件下,经由水滑石相向皂石相转变(Abdelouas *et al.*, 1994)。前人采用均相水热和异相水热(方镁石 + Al^{3+} 体系)合成方法,已研究并揭示了皂石结构中 Al^{3+} 的类质同像置换特征及其在四、八面体中的占位选择性以及其对皂石结晶度、形貌和理化性质等的影响与制约(He *et al.*, 2014; 张旦等, 2016)。

为进一步探讨镁铝复合氧化物中 Al 的存在形式对皂石结构、理化性质和转化过程的影响,本研究选用煅烧镁铝水滑石(HT)所得的 MMO 提供骨架金属离子,探讨其在富硅碱性热液环境中的反应过程、水滑石矿物与蒙皂石矿物间的竞争沉淀析出及其影响和控制因素等,欲为揭示水滑石和皂石等层状矿物的形成机制与二者天然矿床的形成提供一定的理论参考。

1 实验

1.1 样品制备

实验所用试剂均属分析纯,其中 NaOH、 $NaHCO_3$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ 购于

广州化学试剂厂, $Na_2SiO_3 \cdot 9 H_2O$ 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

采用共沉淀法合成镁铝水滑石。将 0.1 mol 的 $Al(NO_3)_3$ 和 0.4 mol 的 $Mg(NO_3)_2$ 溶于 300 mL 的超纯水,配制成酸液 A。再将酸液 A 和碱液 B(5 mol/L 的 NaOH)共沉淀得到镁铝水滑石样品 HT-4。

镁铝复合氧化物的制备。在升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的马弗炉中,将 HT-4 以 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温焙烧 6 h, 获得镁铝复合氧化物样品 MMO-4。

皂石的合成。根据摩尔比 $Si:Mg:Al = 5.87:4.76:1$ 的比例称取 20.95 g $Na_2SiO_3 \cdot 9 H_2O$ 和 3.26 g MMO-4 及 7.85 g NaOH、14.31 g $NaHCO_3$, 将 $Na_2SiO_3 \cdot 9 H_2O$ 、NaOH、 $NaHCO_3$ 和 120 mL 超纯水充分搅拌溶解,再加入 MMO-4 均匀混合装入 teflon 内衬的水热反应釜中,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 进行不同时间的水热反应。反应所得固体沉淀用去离子水离心洗涤 5~6 次,烘箱 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后得到合成皂石样品 MMO-4- t (t 表示水热时间)。

1.2 分析表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)物相分析,实验条件为:铜靶 $Cu\text{ }K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\text{ }18\text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,2 θ 扫描范围为 $3^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,采用常规的粉晶法制样。

采用 Rigaku 100e 型波长色散型 X 射线荧光光谱仪进行 X 射线荧光(XRF)元素分析,实验条件为:4 kW 超薄端窗型($30\text{ }\mu\text{m}$),铑靶 X 射线管。

傅立叶红外光谱(FTIR)分析在 Bruker Vertex-70 型傅立叶转换红外光谱仪(德国)上进行,干样以常规的 KBr 压片法制样,将样品与 KBr 粉末混合研磨(约 1:100),压成透明或半透明的圆片,测试范围为 $4\text{ }000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 64 次,仪器分辨率为 4 cm^{-1} 。利用软件 OPUS 7.2 进行归一化处理并读取谱峰数据。

热分析(TG-DTG)数据在 Netzsch STA-409PC 型 TG/DSC 同步分析仪(德国)上获得。取 20 mg 左右的粉末样品均匀铺在 Al_2O_3 坩埚底部,加盖。氮气气氛,流量 $60\text{ cm}^3/\text{min}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温

范围 30 ~ 1 000℃。利用 NETZSCH-TA4-5 软件 Proteus Analysis 得到微分热重(DTG)并读取最大失重速率时的温度及各个失重段的失重量。

^{29}Si 、 ^{27}Al 魔角旋转核磁共振谱(^{29}Si 、 ^{27}Al MAS NMR)采用 Bruker 公司 AVANCE III 400 WB 型核磁共振谱仪测定,分析 Si 和 Al 配位种类与结构。 ^{29}Si 谱的测试条件为: 79.5 MHz, 9.4 Tesla, TMS 为外标,脉冲延迟 2 s,固体样品管转速 7 kHz,样品量约为 300 mg(粉末样)。利用 PeakFit 4.12 分析软件拟合皂石 ^{29}Si MAS NMR 波谱。 ^{27}Al 谱的测试条件为: 104.3 MHz, 9.4 Tesla, 脉冲延迟 0.5 s,固体样品管转速 17 kHz,样品量约为 300 mg(粉末样)。

2 结果及分析

2.1 XRF 分析

XRF 元素分析结果显示(表 1),起始物 MMO-4 含有较高的 Mg/Al 值,与无水热反应时间的产物 MMO-4-0 基本一致,约为 4.8。Mg/Al 值随水热反应过程的进行,略降低至 4.5 左右,而产物 Si/Al 值则从 3.06 逐渐增加至 4.06。由此可见,水热反应过程中,随着反应时间的延长 Si 析出量不断增加,同时伴随很少部分 Mg 的溶出。

表 1 MMO 和不同水热时间产物的元素组成

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of MMO and its hydrothermal products synthesized in different reaction time spans

样品名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	L. O. I	Total	$n(\text{Mg})/n(\text{Al})$	$n(\text{Si})/n(\text{Al})$
MMO-4	<0.01	19.71	73.51	0.95	0.04	0.03	3.81	99.99	4.76	—
MMO-4-0	2.68	13.09	49.64	0.17	0.04	<0.01	33.01	100.04	4.83	0.17
MMO-4-1d	34.63	9.60	34.17	2.95	0.04	0.02	17.44	99.74	4.54	3.06
MMO-4-4d	39.34	9.25	32.75	3.21	0.04	0.01	14.35	99.80	4.51	3.61
MMO-4-10d	42.41	8.96	31.48	3.65	0.04	0.02	12.60	99.94	4.48	4.02
MMO-4-15d	43.00	9.00	31.24	3.77	0.04	0.02	12.12	99.96	4.43	4.06

2.2 XRD 分析

MMO-4 呈典型的方镁石结构,加入水溶液后,结构迅速复原为水滑石相,其位于 2θ 角 11.5° 、 22.6° 、 34.6° 、 60.3° 和 61.9° 的特征衍射峰,分别归属于水滑石(003)、(006)、(009)、(110)和(113)晶面衍射(图 1)。其中 $d_{(003)} = 0.80 \text{ nm}$,为典型的 CO_3^{2-} 插层的水滑石结构,说明在此过程中没有生成其它杂相。反应 1 d 后,产物的 XRD 图中除了残留水滑石的(003)、(006)等衍射峰外,还出现(001)、(02, 11)、(13, 20)及(060)等蒙皂族矿物的特征衍射峰。对于蒙皂石族矿物,(001)和(02, 11)、(13, 20)衍射峰的强度分别反映晶体在 c 轴和 a 、 b 轴上结晶程度,而(060)衍射峰是区分二八面体结构和三八面体结构的重要标志。当 $d_{(060)} > 0.152 \text{ nm}$ 时,矿物相归属于三八面体结构矿物; $d_{(060)} < 0.152 \text{ nm}$ 时,则是二八面体结构矿物(Grauby *et al.*, 1993)。MMO-4- t 产物的 $d_{(060)}$ 均大于 0.153 nm ,说明合成的矿物是三八面体结构的皂石。 $d_{(001)}$ 介于 $1.26 \sim 1.33 \text{ nm}$ 之间,为典型的 Na^+ 插层皂石。随反应时间延长,中间相水滑石的衍射峰逐渐减弱至消失,皂石(001)衍射峰不断增强,即皂石在 c 轴的堆垛有序度提升。除

了无水热时间($t = 0$)的产物中存在 MMO 的微弱衍射峰外,其余水热样品均无明显方镁石相衍射峰,表明 MMO 在溶液中迅速复水形成了水滑石,后与溶液中缩合的 SiO_3^{2-} 反应结晶出皂石是一个缓慢的过程。水热过程中,产物中出现微弱的钠霞石物相,可能是由于固相中的铝溶出,导致溶液中局部的硅铝富集,产生了少量钠霞石结晶。

2.3 FT-IR 分析

FTIR 分析结果显示,水热产物八面体中存在 Al 对 Mg 的置换,使合成皂石的红外谱图与天然蒙脱石有一定相似性(图 2)。其中, $3\,690 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收归属于皂石 MgMgOH 的伸缩振动,区别于蒙脱石位于约 $3\,620 \text{ cm}^{-1}$ 宽泛的 AlAlOH 和 AlMgOH 伸缩振动的叠加吸收。 $1\,461 \text{ cm}^{-1}$ 的弱吸收归属于钠霞石杂相的硅铝氧骨架通道和笼结构中 CO_3^{2-} 的伸缩振动的叠加(Hackbarth *et al.*, 1999),而残余的水滑石层间的 CO_3^{2-} 的伸缩振动位于 $1\,388 \sim 1\,395 \text{ cm}^{-1}$ 处。 $600 \sim 1\,060 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收是 Si—O 六方面网上的振动信号,其中 999 cm^{-1} 归属于其平行于结构层方向的伸缩振动(e_1), $1\,056 \text{ cm}^{-1}$ 处的肩峰则为其垂直于结构层方向的伸缩振动(a_1);皂石结构中

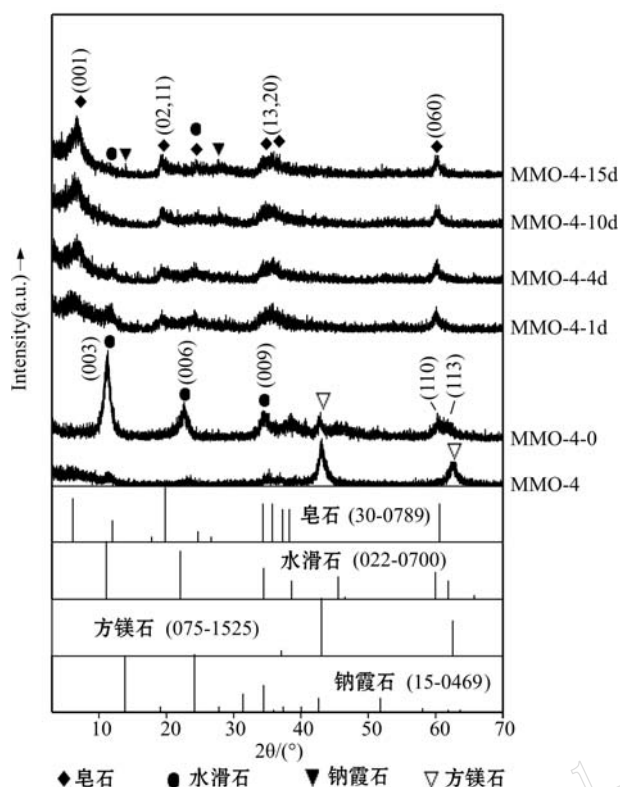


图1 MMO和不同水热时间样品的衍射结果

Fig. 1 XRD patterns of MMO and its hydrothermal products synthesized in different reaction time spans

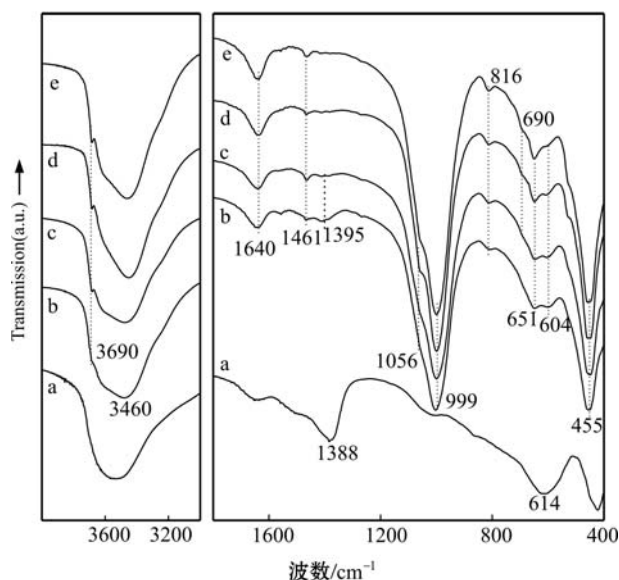


图2 不同水热时间样品的红外吸收变化

Fig. 2 FT-IR absorptions of MMO and its hydrothermal products synthesized in different reaction time spans
a—MMO-4-0; b—MMO-4-1d; c—MMO-4-4d; d—MMO-4-10d; e—MMO-4-15d

位于 817 cm^{-1} 的吸收归属于四、八面体相连的 Si—O—Al 伸缩振动。该信号对四面体中 Al 对 Si 的置换以及八面体中阳离子的种类较为敏感 (法默, 1982); 690 cm^{-1} 与 651 cm^{-1} 归属于 Si—O 的弯曲振动。 455 cm^{-1} 处的吸收归属于八面体片中金属离子与氧的弯曲振动。随着水热反应的进行, 体系中归属于皂石特征吸收的 3690 、 999 和 817 cm^{-1} 信号均明显增强, 而同时归属于水滑石特征吸收的 $1388\sim 1395\text{ cm}^{-1}$ 信号迅速减弱直至消失。这表明水滑石持续地转变为皂石, 并且皂石结晶度逐渐提高。

2.4 TG-DTG 分析

由于合成产物中皂石和水滑石共存, 样品的热分解表现出 3 个主要失重阶段 (图 3): 首阶段位于 260°C 之前宽大的吸热谷, 主要由吸附水和层间水脱失的叠加效应导致; 第 2 阶段失重终止于 500°C 左右, 主要归属于未被转化的水滑石的羟基和层间阴离子的脱失; 第 3 阶段是集中在 780°C 的失重则归属于皂石结构羟基的脱失。随着反应时间的延长, 产物中水滑石脱羟基和脱阴离子的失重比例下降, 而皂石结构羟基脱失所带来的失重比例增加, 集中脱羟基温度也逐步提高到 780°C , 说明氧化物经由水滑石逐渐向皂石转化, 皂石结晶度也在改善, 这一结果与之前的衍射结果相一致 (表 2)。

2.5 ^{29}Si 和 ^{27}Al MAS NMR 分析

固体核磁 ^{27}Al 谱中位于化学位移 $0\sim 20\text{ ppm}$ 区间的峰归属于八面体中六配位 $\text{Al}(\text{VI})$ 信号, $50\sim 75\text{ ppm}$ 之间的峰归属于四面体中四配位 $\text{Al}(\text{IV})$ 信号 (Bisio *et al.*, 2008) (图 4)。样品的 $\text{Al}(\text{IV})$ 信号化学位移在 68 和 61 ppm 左右, 分别是皂石四面体中 $\text{Al}(68\text{ ppm})$ 和少量钠霞石中的 $\text{Al}(61\text{ ppm})$; $\text{Al}(\text{VI})$ 信号的化学位移在 11 ppm 左右。随着反应时间的延长, 代表钠霞石结构的 $\text{Al}(\text{IV})$ 信号逐渐减弱, 而代表皂石四面体结构的 $\text{Al}(\text{IV})$ 信号逐渐增强, $\text{Al}(\text{VI})$ 信号随之减弱。 $\text{Al}(\text{IV})$ 与 $\text{Al}(\text{VI})$ 峰面积比值逐渐变大, 表明了系列样品中杂相逐渐减少, 反应在向形成皂石的方向进行, 且皂石结晶逐渐增加 (李甜等, 2013; He *et al.*, 2014)。

同时, ^{29}Si MAS NMR 谱显示 MMO-4-0 在 -81 ppm 的位置出现一个平滑的宽峰, 说明此时附着于水滑石表面和进入层间的 SiO_3^{2-} 正处于初步缩合, 整体配位环境紊乱的状态 (图 5)。皂石的固体核磁 ^{29}Si 谱信号用 $Q^m(n\text{Al})$ 表示, Q^m 表示四面体中 Si 的聚合度 (Smith *et al.*, 1983), m 表示配位数, n

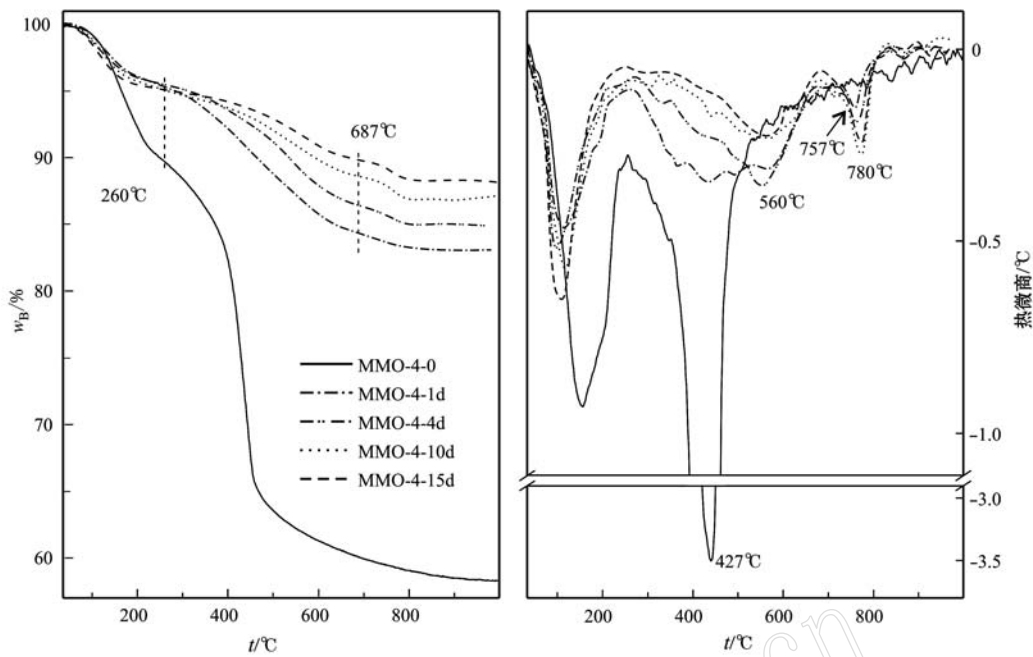


图 3 不同水热合成时间样品的 TG 变化(左)和 DTG 变化(右)

Fig. 3 TG (left) and DTG (right) curves of hydrothermal products synthesized in different reaction time spans

表 2 不同水热时间产物的热分析结果

Table 2 Thermal analyses of hydrothermal products synthesized in different time spans

样品名称	第 1 阶段		第 2 阶段		第 3 阶段	
	t/°C	质量损失/%	t/°C	质量损失/%	t/°C	质量损失/%
MMO-4-0	150	10.28	442	28.59	—	—
MMO-4-1d	101	4.75	450	10.99	760	1.21
MMO-4-4d	95	4.52	567	9.15	777	1.37
MMO-4-10d	112	4.95	541	6.43	772	1.66
MMO-4-15d	92	4.87	539	5.26	778	1.66

表示 Si 周围四面体中 Al 的个数 (Lipsicas *et al.*, 1984)。当反应 1 d 时,出现的化学位移 $-100 \sim -120$ ppm 间宽峰属于无定型硅的 Q^4 信号,随着时间的延长减弱至消失;合成皂石的 ^{29}Si MAS NMR 谱一般表现为 3 个峰,化学位移 -94 和 -89 ppm 处两个分裂较好的两个峰分别归属于 $Q^3\text{Si}(0\text{Al})$ 及 $Q^3\text{Si}(1\text{Al})$ (Lipsicas *et al.*, 1984);化学位移 -85 ppm 处的信号归属于 $Q^2\text{Si}(0\text{Al})$ (Vogels *et al.*, 2005)。如果 $Q^3\text{Si}(0\text{Al})$ 和 $Q^3\text{Si}(1\text{Al})$ 信号互相重叠为一个宽峰,分裂较差,则表明 Si 周围的局部结构的有序性较低。随着反应时间的延长, $Q^3\text{Si}(0\text{Al})$ 和 $Q^3\text{Si}(1\text{Al})$ 信号分裂逐渐明显,说明样品中 Si 周围局域结构的有序度增加。

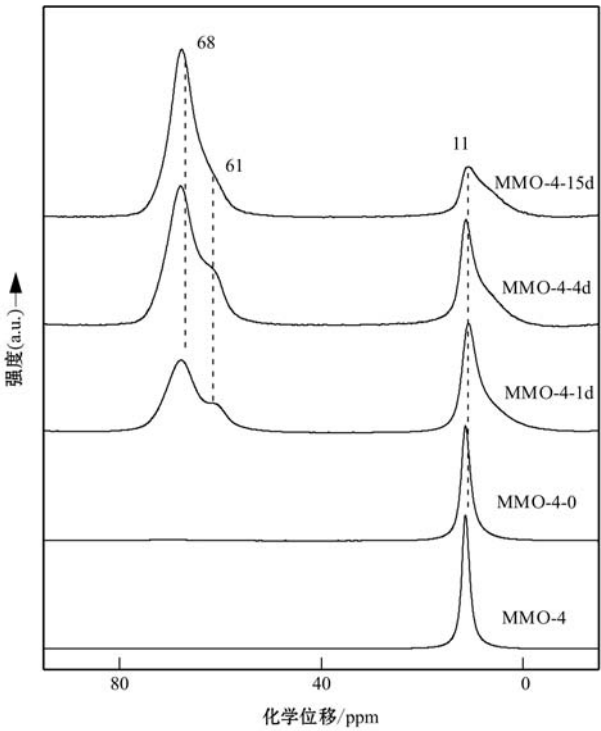


图 4 MMO 先驱体及水热产物的 ^{27}Al MAS NMR 结果

Fig. 4 ^{27}Al MAS NMR patterns of MMO and its hydrothermal products synthesized in different reaction time spans

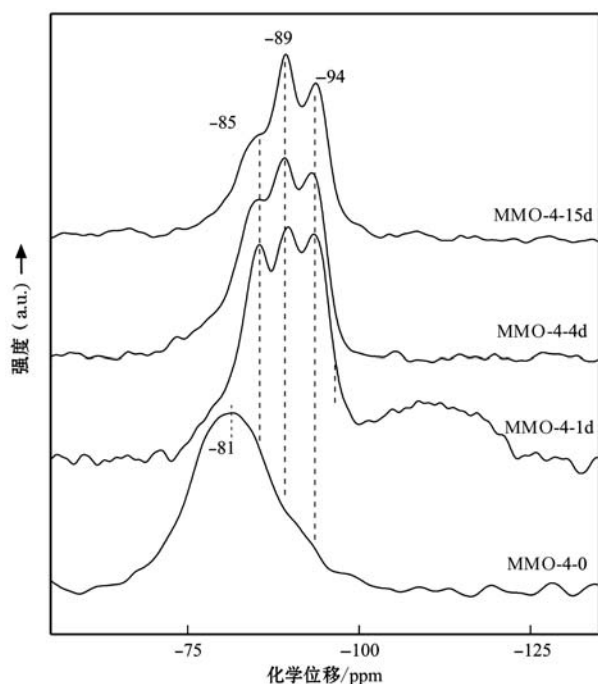
图 5 MMO 水热产物的 ^{29}Si MAS NMR 结果

Fig. 5 ^{29}Si MAS NMR patterns of MMO and its hydrothermal products synthesized in different reaction time spans

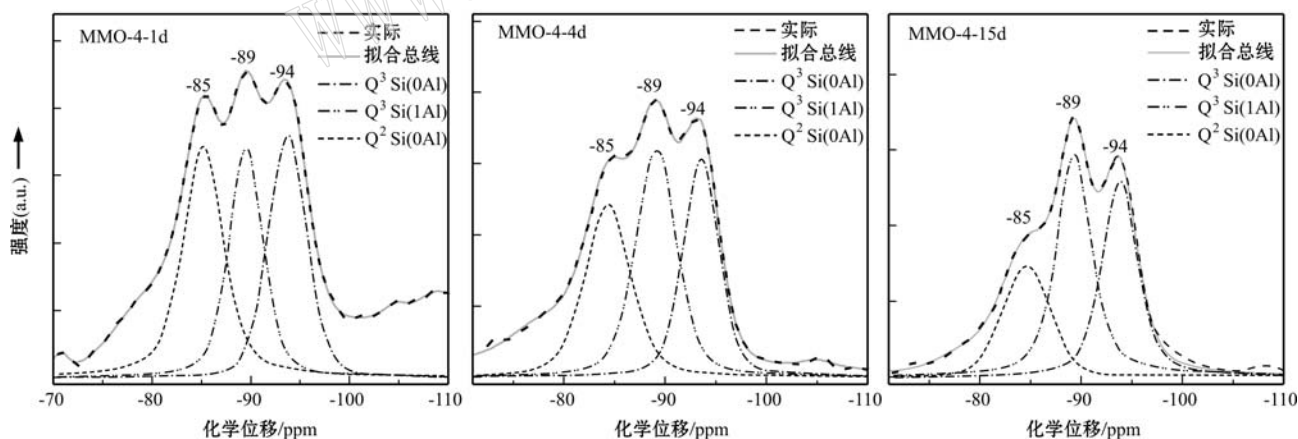


图 6 MMO 不同水热时间合成产物 Si 谱拟合处理结果

Fig. 6 The peak-fit processing results of ^{29}Si MAS NMR of products synthesized in different reaction time spans

表 3 MMO 不同水热时间合成产物 Si 谱拟合分峰面积比值

Table 3 The peak area ratio of ^{29}Si MAS NMR of products synthesized in different reaction time spans

样品名	$\text{Q}^3\text{Si}(1\text{Al})/\text{Q}^3\text{Si}(0\text{Al})$	$\text{Q}^3\text{Si}(0\text{Al})/\text{Q}^2\text{Si}(0\text{Al})$
MMO-4-1d	0.91	0.87
MMO-4-4d	1.21	0.98
MMO-4-15d	1.40	1.60

对该系列 ^{29}Si MAS NMR 谱进行拟合分峰处理(图 6),并对相应峰进行积分计算得出峰面积,获得了各峰的相对面积比值(表 3)。随着反应时间的逐步延长, $\text{Q}^2\text{Si}(0\text{Al})$ 峰面积比例逐渐减少,表明皂石的端面断键比例逐渐降低,即皂石晶体的片层在 a 、 b 轴方向上逐渐长大。同时, $\text{Q}^3\text{Si}(1\text{Al})$ 峰面积呈逐渐增长的趋势,表明进入皂石四面体中 Al 的量不断增多,与 Al 谱结果相吻合。这说明随着反应的进行,起始物中的 Al 不断溶出并趋于占据四面体位置,从而致使皂石的结晶度不断增强。

3 结论

水热条件下,MMO 在富硅碱液中首先迅速复水形成水滑石相;随后水滑石物相逐渐消失,Al 离子从八面体溶出,并与 Si 发生类质同像置换形成四面体片,进而与 Mg 八面体片结合形成皂石。随着水热反应时间延长,四配位 Al 含量显著增加,皂石的结晶度逐渐增加,脱羟温度升高,热稳定性增加。 ^{29}Si 和 ^{27}Al MAS NMR 谱显示, Al^{3+} 在皂石结晶过程中更倾向于进入四面体片中。

References

- Abdelouas A, Crovisier J L, Lutze W, *et al.* 1994. Formation of hydrotalcite-like compounds during R7T7 nuclear waste glass and basaltic glass alteration[J]. *Clays and Clay Minerals*, 42(5): 526~533.
- Bisio C, Gatti G, Boccaleri E, *et al.* 2008. On the acidity of saponite

- materials: A combined HRTEM, FTIR, and solid-state NMR study[J]. *Langmuir*, 24(6): 2 808~2 819.
- Brigatti M F, Galan E and Theng B K G. 2006. Structures and mineralogy of clay minerals[A]. Bergaya F, Theng B K G and Lagaly G. *Handbook of Clay Science*[C]. Amsterdam: Elsevier.
- Ding Zhaoming and Zhao Xingsen. 2000. A special kind of rare minerals in the World—Veegum, its formation and special use[J]. *Geology and Prospecting*, 36(4): 41~44(in Chinese).
- Farmer V C. 1982. *The Infrared Spectra of Minerals*[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Grauby O, Petit S, Decarreau A, *et al.* 1993. The beidellite-saponite series—An experimental approach[J]. *European Journal of Mineralogy*, 5(4): 623~635.
- Hackbarth K, Gesing T M, Fechtelkord M, *et al.* 1999. Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3.4}$, grown under low-temperature hydrothermal conditions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 30(2~3): 347~358.
- He Hongping, Li Tian, Tao Qi, *et al.* 2014. Aluminum ion occupancy in the structure of synthetic saponites: Effect on crystallinity[J]. *American Mineralogist*, 99(1): 109~116.
- Lipsicas M, Raythatha R H, Pinnavaia T J, *et al.* 1984. Silicon and aluminum site distributions in 2-1 Layered Silicate Clays[J]. *Nature*, 309 (5 969): 604~607.
- Li Tian, Tao Qi, He Hongping, *et al.* 2013. Structural characteristics of hydrothermally synthesized saponites with different Si/Al ratios [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(1): 110~114(in Chinese).
- Liu Yushan and Zhang Guilun. 1996. An experimental study on seawater-basalt interaction at 250~500°C and 100 MPa[J]. *Geochimica*, 25(1): 53~62(in Chinese).
- Mottl M J and Holland H D. 1978. Chemical exchange during Hydrothermal alteration of basalt by seawater. 1. Experimental results for major and minor components of seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8): 1 103~1 115.
- Post J L. 1984. Saponite from near Ballarat, California[J]. *Clays and Clay Minerals*, 32(2): 147~153.
- Smith K A, Kirkpatrick R J, Oldfield E, *et al.* 1983. High-resolution Si-29 nuclear magnetic-resonance spectroscopic study of rock-forming silicates[J]. *American Mineralogist*, 68(11): 1 206~1 215.
- Vogels R J M J, Klopogge J T and Geus J W. 2005. Synthesis and characterization of saponite clays[J]. *American Mineralogist*, 90(5~6): 931~944.
- Wilson M J. 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives[J]. *Clay Minerals*, 34(1): 7~25.
- Zhang Dan, Tao Qi, He Hongping, *et al.* 2016. Heterogeneous hydrothermal synthesis of saponite and factors affecting its crystallinity [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 36(2): 241~246(in Chinese).

附中文参考文献

- 丁兆明, 赵兴森. 2000. 锂镁皂土——一种稀缺矿种的形成机理和用途[J]. *地质与勘探*, 36(4): 41~44.
- 法默 V C. 1982. 矿物的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社.
- 李 甜, 陶 奇, 何宏平, 等. 2013. Si/Al 比对水热法合成皂石结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 41(1): 110~114.
- 刘玉山, 张桂兰. 1996. 250~500°C、100 MPa 下海水-玄武岩反应的实验研究[J]. *地球化学*, 25(1): 53~62.
- 张 旦, 陶 奇, 何宏平, 等. 2016. 皂石的异相水热合成及其影响因素[J]. *矿物学报*, 36(2): 241~246.