

文章编号: 1000-6524(2003)04-0391-06

# 含蛭石晶层间层矿物的可交换性阳离子 及交换容量研究

彭同江<sup>1</sup>, 刘福生<sup>1</sup>, John Huang<sup>2</sup>, Nelson Belzile<sup>2</sup>, 孙红娟<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621002; 2. 劳伦丁大学 化学系, 加拿大  
安大略省萨德贝利, P3E 2C6)

**摘要:** 对采自新疆尉犁蛭石矿、河南灵宝—陕西潼关蛭石矿的工业蛭石矿物样品进行了可交换性阳离子与交换容量研究,发现新疆尉犁蛭石矿金云母-蛭石中可交换性阳离子主要为  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ , 其次为  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ ; 而河南灵宝—陕西潼关蛭石矿工业蛭石样品的可交换性阳离子主要为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 其次为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等。金云母-蛭石和绿泥石-蛭石间层矿物的阳离子交换容量随间层结构中蛭石晶层的含量增加而增大,一般在 56.92~98.95 mmol/100 g 之间,仅为蛭石最大阳离子交换容量的一半。金云母-蛭石样品阳离子交换容量大小与  $\text{K}_2\text{O}$  含量呈负相关关系,与  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$  含量呈正相关关系。

**关键词:** 金云母-蛭石; 绿泥石-蛭石; 间层矿物; 可交换性阳离子; 阳离子交换容量

中图分类号: P573

文献标识码: A

## Exchangeable cations and exchange capacity of interstratified minerals with vermiculite layers

PENG Tong-jiang<sup>1</sup>, LIU Fu-sheng<sup>1</sup>, John HUANG<sup>2</sup>, Nelson Belzile<sup>2</sup> and SUN Hong-juan<sup>1</sup>

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China; 2. Laurentian University, Sudbury P3E 2C6, Canada)

**Abstract:** The changeable cations and the exchange capacities of industry vermiculite samples from the Weli Mine of Xinjiang, the Lingbao Mine of Henan Province and the Tongguan Mine of Shaanxi Province have been studied. It is found that the changeable cations in phlogopite-vermiculite samples from the Weli Mine are mainly  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , followed in importance by  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$ , while the changeable cations in phlogopite-vermiculite samples from the Tongguan Mine are mainly  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , with  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  possessing the second place. The cation exchange capacities of phlogopite-vermiculite and chlorite-vermiculite increase with the content of vermiculite crystal layer in interstratified structure. The cation exchange capacities are commonly between 56.92 mmol/100 g and 98.95 mmol/100 g, only half of the maximal value of cation exchange capacity of vermiculite. The cation exchange capacities of phlogopite-vermiculite are negatively related to the content of  $\text{K}_2\text{O}$  and positively related to the content of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{CaO}$ .

**Key words:** phlogopite-vermiculite; chlorite-vermiculite; interstratified minerals; exchangeable cation; exchange capacity

蛭石作为一个矿物种是指结构单元层为 2:1 型、层间具有水分子和可交换性阳离子的三八面体或二八面体铝硅酸盐。工业上所指的蛭石通常是一组灼烧时体积能剧烈膨胀的类云母层状硅酸盐矿物,它们的共同特征是结构中均含有蛭石晶层。由于蛭石晶层中水化阳离子层的存在,使其具有良

好的阳离子交换性能和加热急剧膨胀性能。蛭石的阳离子交换性能可用于处理含重金属和有机阳离子的废水、制备抗菌材料和有机蛭石等(Shen *et al.*, 1997; Bors *et al.*, 1997; 郭继香等, 1998; 李晖等, 2001a, 2001b; 谭光群等, 2001; 李博文等, 2001; 吴平霄, 2001; 朱建喜等, 2001; 封克等, 2002)。这些

收稿日期: 2003-03-14; 修订日期: 2003-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40102006)

作者简介: 彭同江(1958-), 男, 博士, 教授, 矿物晶体化学专业, E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

研究工作的依据是蛭石具有良好的阳离子交换性能。因此,蛭石的可交换阳离子和阳离子交换容量的研究是上述许多研究工作的基础。X射线衍射分析与间层矿物研究表明,新疆尉犁蛭石工业蛭石是由金云母-蛭石的间层矿物组成,且主要是金云母-蛭石的1:1规则间层矿物,即水金云母(Hydrophlogopite)(彭同江等,1996),河南灵宝-陕西潼关蛭石工业蛭石主要由金云母-蛭石、绿泥石-蛭石(高电荷柯绿泥石)(刘福生等,1997)间层矿物组成。本文选择上述地区蛭石矿蛭石样品,在化学成分和X射线物相分析的基础上,进行了可交换阳离子和阳离子交换容量及其影响因素的研究。

## 1 实验与结果

### 1.1 样品特征

样品分别采自新疆尉犁、陕西潼关-河南灵宝蛭石矿。新疆尉犁蛭石矿的工业蛭石样品由金云母-蛭石间层矿物构成,呈片状、板状,片径为20~40 mm,棕褐-褐色,弱油脂光泽,解理极完全,解理片具挠性,灼烧时急剧膨胀。陕西潼关蛭石矿的工业蛭石样品由金云母-蛭石间层矿物构成,呈片状、板状,片径为30~50 mm,具深浅不同的古铜色、银白色,弱油脂光泽,解理完全,解理片具挠性,灼烧时急剧膨胀。河南灵宝两个蛭石矿的工业样品分别由金云母-蛭石和绿泥石-蛭石间层矿物构成:金云母-蛭石样品呈大片状,片径一般在

30~80 mm,呈黑绿色,并带橙色调,油脂光泽,解理完全,薄片略具弹性,灼烧时膨胀;绿泥石-蛭石样品呈片状,片径20~50 mm,呈暗绿色-橙黄绿色,解理较完全,解理面不平整,薄片具挠性,灼烧时膨胀。样品经肉眼挑选后在不锈钢电动搅磨机中剥离成小片,筛去小于1 mm的细末,取1~5 mm的小片在双目镜下选纯后备用。

### 1.2 化学成分分析

为了使分析结果具有更好的准确性和可比性,将选纯的样品经钨制乳钵研磨后置马弗炉中在1000℃加热2 h,除去吸附水、层间水、结构水及其他可烧失物。

用于X射线荧光光谱分析的试样片采用浇铸法制成。采用的溶剂为Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(47%)、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(37%)和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(16%)的混合物。称取2.9552 g溶剂置于铂坩锅中,在Meker灯上加热至熔融状态除去CO<sub>2</sub>后,再称取加热处理好的样品0.5448 g放入坩锅中,在Meker灯上加热待溶剂与样品的熔融物混合均匀后,迅速将熔融物倒在一表面光滑的黄铜质加热板上,采用黄铜质金属环使样片定形。

样品分析在加拿大劳伦丁大学分析测试中心完成,仪器为荷兰Philips公司的PW1400型X射线荧光光谱分析仪,钨靶,管压70 kV,管流40 mA,石墨弯晶单色器滤光。采用标准样品外标法,测试数据经计算机多重回归拟合后给出,然后经计算机处理后给出各氧化物的百分含量,取3次测试结果的平均值作为最后的分析值列入表1,经穆斯堡尔谱和常规

表1 金云母-蛭石与绿泥石-蛭石间层矿物样品的X射线荧光光谱成分分析结果

*w<sub>B</sub>* / %

Table 1 XRF analyses of interstratified mineral samples

样品	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CaO	FeO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	烧失量	总和	产地	间层矿物类型
Wv_4	42.45	1.47	13.66	3.93	0.21	0.36	0.66	1.70	26.90	0.05	1.16	7.17	0.26	99.98	新疆	金云母-蛭石
Wv_6a	42.69	1.39	13.71	4.14	0.23	0.29	0.57	0.81	27.45	0.04	1.54	6.95	0.17	99.98	新疆	
Wv_14a	43.10	1.25	13.45	4.86	0.14	0.33	1.01	0.81	27.21	0.04	0.64	6.87	0.29	100.00	新疆	
Wv_14b	42.89	1.58	13.90	5.52	0.10	0.30	1.53	0.84	27.05	0.05	0.58	6.18	0.26	100.78	新疆	
Lgs_8	39.82	0.37	15.54	6.96	0.12	0.08	1.07	4.86	21.26	0.11	0.23	7.97	1.38	99.77	新疆	
Hv_1	42.28	0.73	15.97	2.07	0.00	0.34	0.99	3.53	27.03	0.07	0.39	6.53	0.00	99.93	河南	
Wv_6b	42.29	1.39	13.49	5.27	0.20	0.26	0.65	0.37	26.99	0.04	1.89	5.84	1.85	100.53	新疆	水金云母
Wv_9b	40.22	1.22	12.52	3.66	0.29	0.24	1.34	0.78	26.92	0.05	1.19	5.82	0.07	94.32	新疆	
Wv_14d	43.86	1.12	13.42	6.02	0.09	0.24	2.07	0.44	27.63	0.05	0.49	4.90	0.17	100.50	新疆	
Wv_15	42.10	1.34	13.21	4.70	0.28	0.40	0.88	0.44	28.03	0.05	2.03	5.91	0.33	99.70	新疆	
Wv_16	42.24	1.50	13.79	4.76	0.33	0.37	0.34	0.84	26.99	0.04	1.98	6.49	0.09	99.76	新疆	
Tlz_13	42.02	0.61	16.20	8.07	0.10	0.09	2.31	1.19	23.97	0.06	0.19	4.43	0.91	100.15	陕西	
Lcc_5	37.57	0.17	17.08	4.64	0.14	0.08	2.22	1.44	35.33	0.05	0.13	0.10	1.34	100.29	河南	柯绿泥石
Lcc_6	42.20	0.30	17.78	5.70	0.14	0.01	0.37	0.11	32.51	0.07	0.11	0.03	0.99	100.32	河南	柯绿泥石

化学分析获得Fe<sup>3+</sup>和Fe<sup>2+</sup>的比率,进而求出FeO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量。

### 1.3 X射线物相分析

在西南科技大学X射线分析室利用D/max-III A型X射线衍射仪对蛭石样品进行了物相分析。分析测试条件:Cu

靶,石墨弯晶单色器,管压40 kV,管流30 mA,步进扫描,步宽(2θ)0.01°,狭缝:SS=DS=1°,RS 0.15 mm,走纸速度0.1 mm/步,时间常数0.2 s。将选纯的样品用玛瑙乳钵研磨至一定细度,使用铝制平板样品架制取粉末样,代表性样品的X射线衍射数据列于表2。

表 2 金云母-水金云母-水金云母与柯绿泥石的 X 射线衍射数据  
Table 2 X-ray powder diffraction data of interstratified mineral samples

W <sub>v</sub> _4		W <sub>v</sub> -6a		W <sub>v</sub> _14a		hkl	W <sub>v</sub> _14d		W <sub>v</sub> _16		TLZ_13		hkl	LCC_5		LCC_6	
d/Å	l/l	d/Å	l/l	d/Å	l/l		d/Å	l/l	d/Å	l/l	d/Å	l/l		d/Å	l/l	d/Å	l/l
		26.737	36			0, 0, 1h	23.856	33	25.598	47			0, 0, 1h	14.348	100	14.155	100
11.990	100	12.001	100	12.059	100	0, 0, 2h	12.715	100	12.047	100	12.294	100	0, 0, 2h	7.113	46	7.121	3
10.031	160	10.031	37	10.039	75	0, 0, 1p	8.186	8						4.750	35	4.763	4
8.498	12	8.469	11	8.469	10	0, 0, 3h	4.985	19	8.526	12	8.424	80	0, 0, 3h			4.574	3
4.989	25	4.985	17	5.000	20	0, 0, 5h	4.591	4	4.977	22	4.998	10	0, 0, 5h			4.46	2
4.586	5	4.593	6	4.596	5	0, 2, 0p	3.588	21	4.603	16	4.568	11				4.391	2
3.525	38	3.531	33	3.537	28	0, 0, 7h	3.244	6	3.525	35	3.530	16	0, 0, 7h			4.208	1
3.363	144	3.364	36	3.364	59	0, 0, 3p	3.098	24			3.159	23				3.921	1
3.154	35	3.149	33	3.154	33	0, 0, 8h	2.967	5	3.136	32	3.116	17	0, 0, 8h	3.564	31	3.575	7
2.752	8	2.733	6	2.737	6	0, 0, 9h	2.792	6						2.850	9	2.863	9
2.629	9	2.630	10	2.618	8		2.636	6	2.633	21	2.620	32		2.584	3	2.583	3
2.523	19	2.526	6	2.523	10	0, 0, 4p	2.498	4						2.541	4	2.544	2
2.499	7	2.495	5			0, 0, 10h	2.419	4	2.494	8	2.447	15	0, 0, 10h	2.380	3	2.387	3
2.424	5	2.418	7	2.419	6		2.301	2	2.421	14	2.412	18		2.037	2	2.046	2
2.066	13	2.070	12	2.073	9	0, 0, 12h			2.206	10						1.791	1
2.020	29	2.021	7	2.020	14	0, 0, 5p	2.090	7	2.067	14			0, 0, 12h			1.679	1
1.944	4			1.938	4	0, 0, 13h								1.571	2	1.592	3
1.683	7	1.693	6	1.696	4		1.916	3			1.873	5		1.537	3	1.533	3
1.538	6	1.538	7	1.540	4				1.698	9	1.674	8				1.433	1
		1.463	3	1.466	4	0, 0, 16h	1.538	5	1.536	16	1.535	25		1.399	2		
1.445	4					0, 0, 7p								1.320	1	1.332	1
1.263	4	1.264	2	1.263	3	0, 0, 8p	1.372	3			1.323	10					

注: 表中 hkl 后带 h 者为水金云母的衍射指数, 带 p 者为金云母的衍射指数。

### 1.4 阳离子交换容量

根据蛭石样品的化学成分研究, 蛭石晶层中可交换性阳离子的种类主要有: K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 等。用醋酸铵(NH<sub>4</sub>Ac)作为淋洗剂, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 可将蛭石中可交换性阳离子交换出来: 工业蛭石+ nNH<sub>4</sub>Ac → NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质工业蛭石+ NaAc + KAc + MgAc<sub>2</sub> + CaAc<sub>2</sub> + BaAc<sub>2</sub> + SrAc<sub>2</sub>, 测定提出液中的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 含量即可求出各种可交换性阳离子的含量。若加入 CaCl<sub>2</sub> 溶液, Ca<sup>2+</sup> 又可将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质工业蛭石中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交换出来: 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 质工业蛭石+ CaCl<sub>2</sub> → Ca<sup>2+</sup> 质工业蛭石+ 2NH<sub>4</sub>Cl, 测定提出液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的含量即可求出样品中阳离子交换容量(CEC)。

称取 1 g 研磨至 0.25 mm 的样品置于 250 mL 的塑料杯中(塑料杯已在 100 °C 下烘干 1 h 并称重), 然后置于烘箱中, 在 100 °C 条件下烘 2 h, 取出后置于干燥器中, 冷却后立即称重。在烘干称重后盛有样品的塑料杯中加入 40 mL (pH= 7) 醋酸铵溶液, 在磁力搅拌器上搅拌 5 min 后放置 24 h。然后, 用醋酸铵溶液(1 mol/L, pH= 7) 将样品全部移入漏斗中, 并洗涤杯子 3~ 4 次, 用慢速定量滤纸过滤。继续洗涤滤纸与沉淀 15 次, 滤液收入 100 mL 的容量瓶中, 用 HCl 溶液酸化至阳离子标准溶液(即原子吸收光谱用阳离子标准溶液)的浓

度, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀后用原子吸收光谱测定 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 的浓度。将滤纸连同沉淀物用乙醇冲洗 12 次以洗掉残余的 NH<sub>4</sub>Ac 后将沉淀物和滤纸一同移入 250 mL 的三角瓶中, 并加入 50 mL 氯化钙甲醛混合液, 再加入约相当于阳离子交换容量 80% 的氢氧化钠标准溶液, 加塞后在磁力搅拌器上搅拌 5 min。静止 24 h 后加入 6 滴酚酞指示剂, 用氯化钠标准溶液滴定至稳定的粉红色为止。阳离子交换容量的计算公式: CEC= (C × V/G) × 100, 式中 CEC 为阳离子交换容量(mmol/100 g), C 为氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度, V 为所耗氢氧化钠标准溶液的总体积(mL), G 为样品的质量(g)。所获实验数据经上式计算后得出样品的阳离子交换容量(总量)及阳离子交换分量见表 3。

## 2 结果讨论

### 2.1 化学成分与可交换阳离子氧化物成分特征

将每一样品的化学成分分析数据(表 1) 总和归为 100 后, 并结合 X 射线分析结果表明, 金云母-蛭石样品较水金云母样品含 K<sub>2</sub>O 高, 而含 CaO+ Na<sub>2</sub>O 低; 在金云母-蛭石样品中金云母晶层含量高的样品含有较高 K<sub>2</sub>O, 而含有较低的

表3 金云母与含蛭石晶层间层矿物样品不同阳离子的交换分量与阳离子交换总量

mmol/100 g

Table 3 Cation exchange capacities of different cations and total exchange capacity of the phlogopite-vermiculite samples

样品	K	Na	Ca	Mg	Sr	Ba	CEC(1)	CEC(2)
Wp_1	2.484	0.87	1.248	4.073	0.000	0.146	8.82	9.50
Wv_4	3.356	21.62	19.686	10.426	0.119	0.816	56.02	56.92
Wv_6a	2.420	39.69	20.614	6.353	0.146	0.757	69.98	70.76
Wv_6b	2.294	57.50	23.179	6.501	0.142	0.670	90.28	91.50
Wv_9b	2.931	40.21	43.154	9.331	0.247	1.456	97.33	97.36
Wv_14a	2.803	19.56	39.586	10.023	0.342	1.456	73.77	72.35
Wv_14b	1.890	9.42	60.983	7.743	0.210	1.922	82.17	80.33
Wv_14d	1.995	7.10	77.390	9.035	0.297	2.388	98.20	97.36
Wv_15	3.056	54.92	29.242	9.726	0.228	1.252	98.42	98.95
Wv_16	3.100	54.79	3.338	8.237	0.210	1.572	81.25	81.40
Tlz_13	3.78	1.17	24.85	3.74	0.05	0.07	62.37	nd
Hv_1	4.28	2.70	2.79	28.64	0.01	0.10	70.06	nd
Lgs_8	2.63	2.09	12.65	3.26	0.01	0.04	36.66	nd
Lcc_5	0.74	1.22	27.45	13.35	0.03	0.01	83.63	nd
Lcc_6	1.35	1.66	4.33	39.24	0.01	0.03	90.25	nd

注: Wp\_1 为采自新疆尉犁蛭石矿的金云母; CEC(1) 为各实测阳离子交换分量之和; CEC(2) 为实测阳离子交换总量; nd—未测定。

CaO+ Na<sub>2</sub>O。不同产地的样品其化学成分特征有明显不同, 陕西潼关—河南灵宝的金云母-蛭石和水金云母样品较新疆尉犁的样品含有较低的 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub>, 而含有较高的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO。柯绿泥石样品与金云母-蛭石和水金云母样品相比较, 含有较高的 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而含有较低的 SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O 等。

彭同江等(1997)对新疆尉犁蛭石矿的金云母和金云母-蛭石间层矿物的化学成分特征进行了研究。金云母较金云母-蛭石间层矿物样品含较高的 K<sub>2</sub>O、FeO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>, 而含较低的 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 这表明金云母变化为金云母-蛭石间层矿物的过程是一个析出 K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>, 而使 SiO<sub>2</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O 富集的过程, 并且该过程是在富 H<sub>2</sub>O 的氧化条件下进行的。金云母-蛭石间层矿物中金云母和蛭石晶层比例的计算结果(彭同江等, 1996)也反映了这一变化规律, 即金云母晶层含量高的相对富 K<sub>2</sub>O、FeO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>, 蛭石晶层含量高的相对富 SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>。因此, 在含蛭石晶层的间层矿物中, 可交换性阳离子主要与间层矿物中蛭石晶层的存在和含量大小有关。蛭石晶层含量高的间层矿物相对可交换性阳离子及其氧化物含量高, 反之则低。结合阳离子交换容量的分析, 可交换性阳离子氧化物主要包括 CaO、Na<sub>2</sub>O、MgO、K<sub>2</sub>O 和 BaO。

## 2.2 含蛭石晶层间层矿物与阳离子可交换性

根据样品 X 射线衍射特征的比较分析, 将样品分成 3 组: 金云母-蛭石、水金云母和柯绿泥石。

(1) 水金云母 在 Wv\_6b、Wv\_9b、Wv\_14d、Wv\_15、Wv\_16 样品的 X 射线衍射谱上, 特征较强的衍射线其 *d* 值主要为 12.0、8.48、5.0、4.6、3.5、3.15、2.63、2.42、2.06 和 1.53 Å (表 2)。这组衍射线不同于任何已知矿物的衍射谱, 属于一种新的物相。彭同江等(1996)研究表明它属于一种新的规则间层矿物, 即金云母-蛭石的 1:1 规则间层矿物, 定名为水金云母

(彭同江等, 1996)。

(2) 金云母-蛭石 对 6 个具良好膨胀性能的工业蛭石样品的粉末 X 射线衍射分析发现, 在 X 射线衍射谱上除去金云母的衍射线之后, 还出现 12 Å± 8.5 Å± 3.5 Å± 和 3.14 Å± 的强衍射线及一些弱线, 与水金云母组样品的衍射谱吻合, 多数呈金云母与水金云母的混合相状态存在, 亦即在 X 射线衍射谱图上既有金云母的衍射线也有水金云母的衍射线, 看起来恰似金云母和水金云母的两相混合物(表 2)。产生这种现象的原因是金云母与蛭石晶层形成分结型间层矿物(彭同江等, 1996)。

(3) 蛭石-绿泥石间层矿物与高电荷柯绿泥石 在样品 LCC\_5、LCC\_6 的 X 射线衍射谱上, 特征较强的衍射线其 *d* 值主要有 14.3 Å± 7.1 Å± 4.7 Å± 3.5 Å± 2.8 Å± (表 2), 表现为柯绿泥石的衍射谱, 在单一晶片的 X 射线衍射谱上这一特征表现得更为明显。由于柯绿泥石与蛭石和绿泥石的 001 系列衍射峰 *d* 值相差不大, 所以仅根据衍射数据很难将它们区别开来。根据该组样品在灼烧时剧烈膨胀和高的阳离子交换容量等可以确定间层矿物结构中含有蛭石晶层, 故将其确定为柯绿泥石。

## 2.3 阳离子交换容量及其变化规律

由表 3 可知, 河南灵宝—陕西潼关工业蛭石中的可交换性阳离子主要为 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup>, 而新疆尉犁工业蛭石中的可交换性阳离子主要为 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>, 其次有 Mg<sup>2+</sup> 和 K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> 和 Sr<sup>2+</sup> 含量均很低。从阳离子交换分量之和与阳离子交换总量来看, 二者非常吻合, 说明测定间层矿物样品阳离子交换容量的方法是合理的, 测试结果是准确的; 除所测定的可交换性阳离子以外, 其他未被测定的可交换性阳离子(如 Rb 等)含量非常低。

具有层间水化阳离子层的层状硅酸盐矿物其阳离子交换

容量大,如蒙脱石最高约为 140 mmol/100 g,蛭石最高约为 180 mmol/100 g。不具有层间水化阳离子层的层状硅酸盐矿物其阳离子交换容量小,如新疆尉犁金云母为 8.82 mmol/100 g,与高岭石-绿泥石相近(潘兆橹等,1993)。阳离子交换容量大小和可交换阳离子的种类主要取决于两方面因素。对于蒙脱石、蛭石等层间具有水化阳离子层的矿物,阳离子交换容量的大小 80% 以上取决于层电荷数的大小,其余与结构层边缘羟基键的水解作用有关。本文样品分别为金云母与蛭石晶层和绿泥石与蛭石晶层所构成的间层矿物,阳离子交换容量的大小主要取决于间层矿物中蛭石晶层的含量及其层电荷数的大小,而可交换性阳离子的种类则主要取决于蛭石晶层层间水化阳离子的种类。根据表 3,金云母-蛭石间层矿物样品的阳离子交换总量在 56.92~98.95 mmol/100 g 之间,绿泥石-蛭石间层矿物样品的阳离子交换总量在 83.63~90.25 mmol/100 g 之间,分别约为蛭石(CEC 为 100~180 mmol/100 g)的一半。

表 3 表明,新疆尉犁金云母-蛭石样品的可交换性阳离子 Na 和 Ca 的阳离子交换容量分别在 7.0~57.5 mmol/100 g 和 13.3~77.39 mmol/100 g 之间,而 Mg、K 等阳离子交换容量很小,分别在 6.35~10.42 mmol/100 g 和 1.89~3.10 mmol/100 g 之间。因此,金云母-蛭石间层结构中的蛭石晶层属 Na-Ca 型及 Na-Ca 混合型。河南灵宝-陕西潼关蛭石矿工业蛭石间层结构中蛭石晶层属于 Mg-Ca 型。

通过对新疆尉犁工业蛭石的研究表明,金云母-蛭石阳离子交换容量大小与  $K_2O$  和  $Na_2O+CaO$  百分含量之间具有很好的线性关系(图 1),其中:  $CEC = -32.15 K_2O\% + 289.12$ ,相关系数为 0.92;  $CEC = 37.05(Na_2O+CaO)\% - 2.89$ ,相关系数为 0.90。结果表明,新疆尉犁蛭石矿金云母-蛭石样品的阳离子交换容量的大小与  $K_2O$ 、 $Na_2O$  和  $CaO$  含量的大小密切相关,而其他组分如  $SiO_2$  等对其影响很小。

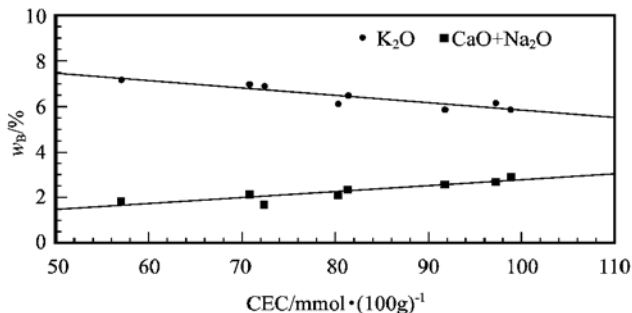


图 1 金云母-蛭石样品阳离子交换容量(CEC)随  $K_2O$  和  $Na_2O+CaO$  含量的变化

Fig. 1 Cation exchange capacities versus content of  $K_2O$  and  $(Na_2O+CaO)$  of phlogopite-vermiculite samples

笔者还发现金云母-蛭石样品阳离子交换容量的大小与粉末 X 射线衍射谱特征有一定关系。一般阳离子交换容量

小于 75 mmol/100 g 的样品,其粉末 X 射线衍射图上有较强的金云母衍射峰,高于 95 mmol/100g 样品,有蛭石的衍射峰。这进一步表明对样品阳离子交换容量的贡献主要来自于间层结构中蛭石晶层的含量,蛭石晶层的含量越高,间层矿物的阳离子交换容量越大;随  $K_2O$  含量增加,蛭石晶层的含量降低;随  $(Na_2O+CaO)$  含量增加,蛭石晶层的含量增加;在金云母变化为金云母-蛭石的过程中,溶液中富含  $Na^+$  和  $Ca^{2+}$  组分。

### 3 结 论

(1) 不同产地和类型的含蛭石晶层的间层矿物,其化学成分有较大差异,其可交换性阳离子的种类也有较大差别。新疆尉犁金云母-蛭石样品可交换性阳离子主要有  $Na^+$  和  $Ca^{2+}$ ,其间层结构中的蛭石晶层为 Na 型、Ca 型和 Na-Ca 混合型。灵宝-潼关金云母-蛭石和绿泥石-蛭石样品的可交换性阳离子主要为 Ca 型、Mg 型,其间层结构中的蛭石晶层为 Ca 型、Mg 型和 Ca-Mg 混合型。

(2) 金云母-蛭石和绿泥石-蛭石间层矿物的阳离子交换容量随间层结构中蛭石晶层含量增加而增大,一般在 56.92~98.95 mmol/100 g 之间,仅为蛭石最大阳离子交换容量的一半。

(3) 金云母-蛭石样品阳离子交换容量大小与  $K_2O$  和  $Na_2O+CaO$  百分含量之间具有很好的线性关系:与  $K_2O$  含量呈负相关关系,与  $(Na_2O+CaO)$  含量呈正相关关系。

### Reference

- Bors J, Gorny A and Dultz S. 1997. Caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite[J]. *Clay Minerals*, 32(1): 21~28.
- Feng Ke, Tang Yan, Wang Xiaoli, et al. 2002. Effect of potassium on surface adsorption and interlayer fixation of ammonium in vermiculite [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 8(1): 77~80 (in Chinese).
- Guo Jixiang, Yuan Cunguang, Zheng Canjun, et al. 1998. Removal of heavy metals from waste water by using vermiculite adsorption [J]. *Journal of the University of Petroleum, China*, 22(2): 60~63 (in Chinese).
- Li Bowen, Yu Shuhui, Lu Anhuai, et al. 2002. Modes of occurrence of  $Cu^{2+}$  in the Cu-vermiculite antimicrobial agent[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 495~499 (in Chinese with English abstract).
- Li Hui, Tan Guangqun and Li Rui. 2001a. Study on the adsorption property of vermiculite to mercury[J]. *Chongqing Huanjing China Journal*, 23(2): 65~67 (in Chinese).
- Li Hui, Tan Guangqun and Peng Tongjiang. 2001b. The dynamic study on the adsorption of Cd(II) in vermiculite[J]. *Chemistry Study and Application*, 12(6): 661~663 (in Chinese).
- Liu Fusheng, Peng Tongjiang and Zhang Jianhong. 1997. The discovery

- and research of high charge corrensite from Lingbao, Henan[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 16(Supp): 23~ 27 (in Chinese with English abstract).
- Pan Zhaolu and Wan Pu. 1993. *Application Mineralogy*[M]. Wuhan Industry University Publishing Company, 204~ 211(in Chinese).
- Peng Tongjiang, Huang Zhongxi and Wan Pu. 1997. Study on chemical compositions of phlogopite and phlogopite-vermiculite from Weili, Xinjiang[J]. *Geological Laboratory*, 13(2): 112~ 117 (in Chinese).
- Peng Tongjiang, Wan Pu, Pan Zhaolu, *et al.* 1996. A study of the interstratified structure of phlogopite and vermiculite from Weili Mine, Xinjiang[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 15(3): 250~ 258 (in Chinese with English abstract).
- Shen Siyuan. 1997. Equilibrium and kinetic study of ammonium adsorption and fixation in sodium-treated vermiculite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 61(6): 1611~ 1618.
- Tan Guangqun, Li Hui and Peng Tongjiang. 2001. Study on the adsorption of heavy metals ion onto vermiculite[J]. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 33(3): 59~ 61 (in Chinese).
- Wu Pingxiao. 2001. Research on the structural characteristic of HDT-MA-vermiculite[J]. *Earth Science Frontiers*, 8(2): 321~ 326 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Jianxi, Hu Daqian and He Hongping. 2001. Study on the influence of quantity of interlayer water on vermiculite's organic modification[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 464~ 466 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 封克, 汤炎, 汪小丽, 等. 2002. 钾对铵离子在蛭石矿物表面吸附与层间固定的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 8(1): 77~ 80.
- 郭继香, 袁存光, 郑参军, 等. 1998. 用蛭石吸附法脱除污水中的重金属[J]. *石油大学学报*, 22(2): 60~ 63.
- 李博文, 于淑会, 鲁安怀, 等. 2001. 铜型蛭石抗菌剂中  $\text{Cu}^{2+}$  的赋存状态[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 495~ 499.
- 李晖, 谭光群, 李瑞. 2001a. 蛭石对汞的吸附性能研究[J]. *重庆环境科学*, 23(2): 65~ 67.
- 李晖, 谭光群, 彭同江. 2001b. 蛭石对 Cd(II) 的动态吸附研究[J]. *化学研究与应用*, 12(6): 661~ 663.
- 刘福生, 彭同江, 张建洪. 1997. 河南灵宝高电荷柯绿泥石的发现与研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 16(增刊): 23~ 27.
- 潘兆桢, 万朴. 1993. *应用矿物学*[M]. 武汉工业大学出版社, 204~ 211.
- 彭同江, 黄中熙, 万朴. 1997. 新疆尉犁金云母和金云母-蛭石的成分特征[J]. *地质实验室*, 13(2): 112~ 117.
- 彭同江, 万朴, 潘兆桢, 等. 1996. 新疆尉犁蛭石矿中金云母-蛭石的间层结构研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 15(3): 250~ 258.
- 谭光群, 李晖, 彭同江. 2001. 蛭石对重金属离子吸附作用的研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 33(3): 59~ 61.
- 吴平霄. 2001. HDTMA 改性蛭石的结构特征研究[J]. *地学前沿*, 8(2): 321~ 326.
- 朱建喜, 胡大千, 何宏平. 2001. 层间水含量对蛭石有机改性影响的研究[J]. *矿物学报*, 21(3): 464~ 466.