

金云母-蛭石间层矿物的酸浸取物与酸蚀机理研究

彭同江, 刘福生, 张宝述, 孙红娟

(西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010)

摘要: 对采自新疆尉犁蛭石矿的金云母-蛭石间层矿物样品进行了酸处理实验研究。在样品化学成分和 XRD 分析的基础上, 研究了样品酸处理后酸浸取物的化学组成、含量及结构变化特征; 分析讨论了金云母-蛭石间层矿物在酸处理过程中不同阳离子浸出率的变化规律和酸蚀机理。结果表明, 层间可交换性阳离子的氧化物 CaO 和 Na₂O 的酸浸取率最高, 层间不可交换性阳离子的氧化物 K₂O 次之, 八面体中阳离子的氧化物 MgO、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 具有较高的酸浸取率, 而四面体阳离子的氧化物 SiO₂ 的酸浸取率最低; 金云母-蛭石间层矿物中蛭石晶层含量高的样品酸浸取率高, 金云母-蛭石间层矿物的耐酸蚀性能不如金云母。

关键词: 金云母-蛭石; 间层矿物; 酸浸取物; 酸浸取率

中图分类号: P578.963; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0622-07

The acid corrosion mechanism and the soak_out substances after treating phlogopite-vermiculite interstratification minerals with hydrochloric acid

PENG Tong_jiang, LIU Fu_sheng, ZHANG Bao_shu and SUN Hong_juan

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The phlogopite-vermiculite interstratification mineral samples from the Weli mine of Xinjiang were acidized with hydrochloric acid. Based on an analysis of chemical composition and XRD of the samples, the authors studied chemical composition and contents of the acid soak_out substances as well as the structure characteristics of the samples treated with hydrochloric acid. The acid corrosion mechanism and the content variation tendency of the soak_out substances with the increase of hydrochloric acid concentration were also investigated. The results show that the acid soak_out ratios of CaO and Na₂O are the highest, followed by K₂O. The acid soak_out ratios of MgO, Fe₂O₃ and Al₂O₃ are relatively high, while the acid soak_out ratios of SiO₂ are the lowest. The acid corrosion amounts of the samples with more vermiculite layers are relatively high. The acid-resistant property of the phlogopite-vermiculite interstratification mineral is not so good as phlogopite.

Key words: phlogopite-vermiculite; interstratified minerals; acid soak_out substances; acid soak_out ratio

工业蛭石是一种重要的工业矿物原料,它不仅具有良好的阳离子交换性和吸附性,被广泛应用于农业、园艺和环保等领域,而且膨胀后的蛭石具有松散密度小、化学性质稳定及保温、隔热、隔音、抗菌和吸附性好等优良性能,在建筑、电力、石油、化工、冶金及环保等行业中具有广泛的用途。前期矿物学研究工作(彭同江等,1996;刘福生等,1997)表明,我国工业蛭石主要是由含蛭石晶层间层矿物所构成的,包括矿物学意义上的蛭石(Vermiculite)、水黑云母(Hydrobiotite)、水金云母(Hydrophlogopite)、高电荷柯绿泥石(Corrensite)及蛭石晶层

与黑云母、金云母、绿泥石晶层形成的不规则间层矿物。工业蛭石良好的灼烧膨胀性、阳离子交换性和吸附性是由于结构中含有蛭石晶层所致。研究发现(Suquet *et al.*, 1991; Suquet *et al.*, 1994),酸处理后的蛭石呈现多孔特征,晶片破裂,并出现多种大小不等的孔(0.01~0.4 μm),热及水热稳定性增强,比表面积增加,活性和吸附性增强;工业蛭石采用 H₂SO₄ 进行淋滤活化后可制成蛭石絮凝剂用于处理废水(彭同江等,1997),将这种絮凝剂加入到生活废水中可以清除其中可萃取的乙烷,处理后的厨房废水中的乙烷含量可以从

收稿日期: 2005-06-23; 修订日期: 2005-08-23

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

190 mg/L 降到 7(或 6) mg/L。这种絮凝剂也可用于工业废水的沉淀净化。许多研究结果(封克等, 2002; 贺水山等, 2002)表明, 由于蛭石具有良好的阳离子交换性和吸附性, 在农业上可用作土壤改良剂, 改善土壤结构, 储水保墒, 并提高土壤的透气性和含水性, 使酸性土壤变为中性土壤; 蛭石还可起到缓冲作用, 阻碍 pH 值的迅速变化, 使肥料在作物生长介质中缓慢释放。此外, 蛭石还可向作物提供自身含有的 K、Mg、Ca、Fe 以及微量 Mn、Cu、Zn 等元素。

目前, 尚未见对蛭石酸浸物的研究报导, 本文首次对采自新疆尉犁蛭石矿的金云母-蛭石间层矿物样品进行了酸处理实验, 研究了酸浸取物的化学组成、含量及其随酸浓度变化的规律、酸处理后样品的结构变化特征, 分析讨论了酸浸取机理。农业和园艺上利用工业蛭石时通常是处在弱酸性土壤(或环境)中, 此外蛭石在酸处理后可明显提高活性与吸附性。因此, 对蛭石进行酸处理、酸浸取物和酸蚀残留物的研究非常必要, 不但可以揭示酸浸取后蛭石的成分与性能变化的机理, 还可为蛭石在环保领域及农业和园艺中应用提供理论依据。

1 样品及其矿物学特征

1.1 样品特征与选纯

采自新疆尉犁蛭石矿的 4 个样品编号为 Wv_1、Wv_6a、Wv_16 和 Wvg_1, 前 3 个样品为选纯的矿物样品, 后者是工业样品。主要特征如下:

Wv_1: 采自金云母蚀变岩带中, 为一 10.5 cm × 8.5 cm × 1.5 cm 的板状晶体。边部灼烧时稍有膨胀, 而中心部位灼烧时肉眼难以观察到膨胀现象。棕黑色, 薄片棕色-浅棕色, 玻璃光泽, 解理极完全, 解理片具弹性, 具菱形裂开, 交角约 60°(或 120°)。取中心部位进行化学成分、X 射线衍射分析及酸处理实验等。X 射线衍射分析定名为金云母。

Wv_6a: 取自蛇纹岩型蛭石富矿体中, 呈板状、片状。片的大小约 0.5~ 8 cm², 厚度 0.3~ 0.6 cm。棕黑色, 油脂光泽, 极完全解理, 解理薄片具挠性, 发育菱形裂开, 交角约为 60°(或 120°)。灼烧时急剧膨胀。X 射线衍射分析定名为金

云母-蛭石间层矿物。

Wv_16: 采自碳酸盐岩型蛭石岩的裂隙中, 呈细鳞片状、片状、颗粒状。古铜色, 玻璃光泽, 解理薄片具挠性, 灼烧时急剧膨胀。X 射线衍射分析定名为水金云母(即金云母-蛭石的 1:1 规则间层矿物)。

Wvg_1: 呈片状、鳞片状, 片径 1~ 2 mm, 黄褐-褐黑色, 肉眼可见少量方解石等杂质, 油脂光泽, 灼烧时大部分样片急剧膨胀, 个别样片膨胀不剧烈或不明显。X 射线分析鉴定主要为金云母-蛭石间层矿物, 含少量金云母、蛭石及方解石。

用不锈钢剪刀或刀片除去样品边部和表面被污染的部分, 然后用刀片沿解理剥分以除去在解理缝中沉淀的方解石, 并用剪刀剪成片径为 3~ 5 mm 的小片。将小片样品在双目镜下挑选, 除去含有杂质的小片。选纯后, 再将样品在电动粉碎机中碎成更细的片, 筛去小于 1 mm 的颗粒, 以这种方式进一步除去样片解理缝中的杂质。

样品通过上述方法处理后, 经 X 射线衍射分析除 Wvg_1 外都未显示含有其他杂质矿物。选纯后的样品在玛瑙乳钵中干磨至 100 目备用。

1.2 化学成分分析

在热分析及脱水吸水实验中发现, 样品中吸附水和层间水的含量随环境温度和湿度的变化而产生一定的变化。此外, 吸附水与层间水的失水温度之间很难确定一个明确的界限。为了使所得到的除水以外其他成分分析结果具有更好的可比性, 将样品经钨制乳钵研磨后置高温炉中在 1 000 °C 下加热 2 h, 除去吸附水、层间水及部分结构水, 然后置于干燥器中冷却备用。

样品的化学成分分析是在加拿大 Laurentian 大学分析测试中心完成的, 分析仪器为荷兰 Philips 公司生产的 PW1404 型 X 射线荧光光谱分析仪。用于 X 射线荧光光谱分析(XRF)的试样样片采用浇铸法制成, 所采用的溶剂是 Li₂B₄O₇ (47%)、Li₂CO₃ (37%) 和 La₂O₃ (16%) 的混合物。取 3 次分析结果的平均值作为最后的分析值。化学成分分析结果如表 1 所示。

表 1 样品的化学成分分析结果
Table 1 Chemical composition of the samples

样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量*	总和
Wv_1	39.91	1.64	14.06	4.95	0.32	0.42	0.05	25.17	0.04	0.33	10.92	2.75	100.56
Wv_6a	42.69	1.39	13.71	5.04	0.23	0.29	0.57	27.45	0.04	1.54	6.95	0.17	100.07
Wv_16	42.24	1.50	13.79	5.69	0.33	0.37	0.34	26.99	0.04	1.98	6.49	0.09	99.85
Wvg_1	42.98	1.21	13.19	5.29	-	-	0.50	26.62	0.02	1.09	7.14	1.23	99.27

注: * 是高于 1 000 °C 样品制备 XRF 分析样片过程中的失重百分数。

由表 1 可以看出, 金云母-蛭石样品(Wv_6a、Wv_16)与金云母样品(Wv_1)相比较, 前者 SiO₂、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O 含量较高, 而后者 TiO₂、Al₂O₃、K₂O 含量较高。样品的晶体化学式计算结果(刘福生等, 2002)表明, 金云母晶层层间阳离子

主要为 K⁺, 含少量 Na⁺ 和 Ca²⁺; 蛭石晶层层间阳离子主要为 Ca²⁺ 和 Na⁺, 含少量 K⁺ 和 Mg²⁺。无论是金云母晶层还是蛭石晶层, 硅氧四面体空隙中主要是 Si⁴⁺, 含少量 Al³⁺、Fe³⁺; 八面体空隙中主要是 Mg²⁺, 含少量 Fe²⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、

Ti⁴⁺。样品的可交换性阳离子及交换容量研究(彭同江等, 2003)表明, Wv_1 样品的可交换性阳离子主要为 Mg²⁺ 和 K⁺, 少量 Ca²⁺ 和 Na⁺, 阳离子交换总量仅为 9.5 mmol/100 g。金云母-蛭石间层矿物样品(Wv_6a、Wv_16、Wvg_1)的可交换性阳离子主要为 Ca²⁺ 和 Na⁺, 其次为 Mg²⁺ 和 K⁺, 阳离子交换总量高达 70.76(Wv_6a)、81.40(Wv_16)和 69.08 mmol/100 g(Wvg_1)。

工业蛭石样品 Wvg_1 相对于金云母-蛭石间层矿物含有较高的 K₂O, 结合高于 1000 °C 样品的烧失量及 X 射线衍射分析, 表明这是由于样品 Wvg_1 中含有一定量金云母造成的, 并且金云母的热稳定性高于金云母-蛭石间层矿物。

上述样品的化学成分特点、阳离子的占位和化学键特点是决定样品酸蚀量大小的主要因素。

1.3 X 射线衍射分析

在西南科技大学 X 射线分析室利用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪对样品进行了分析, 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 1°, DS 1°, RS 0.15 mm, 走纸速度 0.1 mm/步, 时间常数 0.2 s。

由图 1 可以看出, Wv_1 样品符合金云母的衍射特征, Wv_16 样品符合水金云母的衍射特征(彭同江等, 1996), 而 Wv_6a 样品的衍射特征恰如金云母和水金云母混合物的衍射特征, 定向晶片的 X 射线研究结果(彭同江等, 1996)表明, 这是由于金云母-蛭石间层结构中存在分凝型的金云母晶层所造成的, 这表明 Wv_6a 样品较 Wv_16 样品含有较多的金云母晶层。金云母-蛭石间层矿物分晶层晶体化学式计算结果(刘福生等, 2002)也证明了这一点。

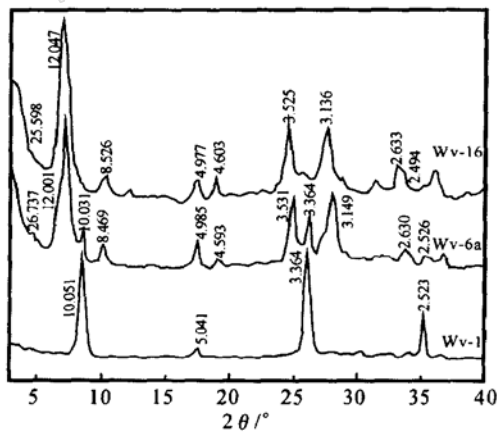


图 1 样品的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD patterns of the samples

2 酸处理与酸浸取物

2.1 酸处理实验与酸浸取物分析

酸处理实验步骤与方法如下: 将烧杯在 100 °C 下烘干 1 h 后称重; 分别在烧杯中加 0.5 g 样品; 将盛样品的烧杯放在烘

箱中在 100 °C 下烘干 2 h; 从烘箱中取出烧杯在干燥器中凉至室温后称重, 计算出样品除去吸附水后的质量; 将烧杯中分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0 M 稀盐酸 30 mL, 搅拌均匀后静置 12 h; 过滤、洗涤、定容后用原子吸收光谱法测定滤液中 K、Na、Mg、Si、Fe、Al 的含量。

利用上述方法对所选的 3 个样品进行了酸处理和酸浸取物的分析, 测定结果列于表 2。

2.2 酸蚀量与酸浸取物的变化规律

由表 2 和图 2a 可以看出, 随溶液盐酸浓度由 0.5 → 2.0 M, 金云母样品(Wv_1) 主要氧化物的酸蚀量之和(Y) 从 0.60% → 1.36%, 呈直线缓慢上升。两个金云母-蛭石样品(Wv_6a、Wv_16) 的酸蚀量变化非常相近, 随溶液盐酸浓度的增加, 酸蚀量之和从 4.78% → 8.86%, 呈直线急剧增加。3 个样品的酸蚀量(Y) 随盐酸溶液浓度(X) 变化的相关方程和相关系数(r) 分别为: $Y_{Wv_1} = 0.254x + 0.375$, 相关系数 $r = 0.994$; $Y_{Wv_6a} = 1.185X + 3.790$, 相关系数 $r = 0.993$; $Y_{Wv_16} = 1.365x + 3.625$, 相关系数 $r = 0.990$ 。可以看出, 在不同盐酸浓度溶液的情况下, 金云母样品主要氧化物的酸蚀量都大大低于金云母-蛭石样品主要氧化物的酸蚀量, 这表明金云母的耐酸性能高于金云母-蛭石间层矿物。

由表 2 和图 2a 可以看出, 金云母-蛭石样品 Wv_16 较 Wv_6a 的酸蚀量大。刘福生等(2002) 研究表明, 样品 Wv_16 中蛭石晶层的含量(42.6%) 较 Wv_16 中蛭石晶层的含量(38.16%) 高, 因此认为 Wv_16 和 Wv_6a 酸蚀量的差别是由于间层结构中蛭石晶层的含量不同所致, 蛭石晶层含量高的酸蚀量高, 而金云母晶层含量高的酸蚀量低。

对于同一样品随着盐酸溶液浓度的增加, 不同氧化物的酸蚀量变化情况较为复杂。金云母样品与金云母-蛭石间层矿物样品相比不同氧化物的酸蚀量变化情况有较大的差别, 而两个金云母-蛭石间层矿物样品不同氧化物的酸蚀量变化

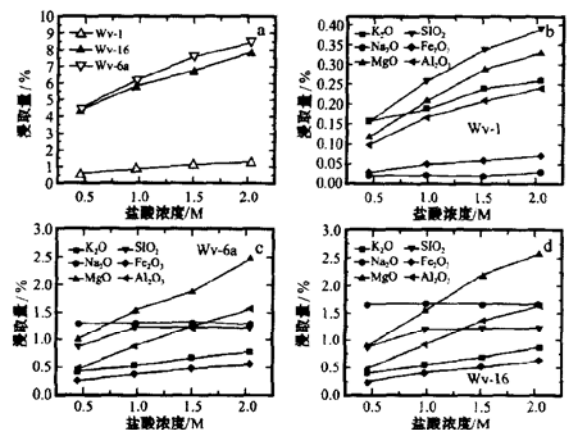


图 2 样品酸蚀量和各氧化物腐蚀量与盐酸溶液浓度的变化关系
Fig. 2 Acid corrosion amounts of oxides in relation to hydrochloric acid concentrations of the solution

表 2 不同浓度的稀盐酸对样品不同氧化物的腐蚀量

$w_B/\%$

Table 2 Acid corrosion amounts of oxides from the samples

样品号	X	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	TFe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	酸蚀量 Y
W _{v_1}	0.5	0.16	0.02	0.01	0.12	0.16	0.03	0.10	0.60
	1.0	0.19	0.02	0.01	0.21	0.26	0.05	0.17	0.91
	1.5	0.24	0.02	0.01	0.29	0.34	0.06	0.21	1.17
	2.0	0.26	0.03	0.04	0.33	0.39	0.07	0.24	1.36
W _{v_6a}	0.5	0.43	1.29	0.47	1.01	0.87	0.26	0.48	4.81
	1.0	0.54	1.31	0.53	1.54	1.22	0.39	0.88	6.41
	1.5	0.67	1.31	0.55	1.88	1.22	0.48	1.23	7.34
	2.0	0.77	1.30	0.55	2.48	1.22	0.56	1.57	8.45
W _{v_16}	0.5	0.39	1.64	0.29	0.88	0.86	0.24	0.48	4.78
	1.0	0.54	1.66	0.31	1.55	1.19	0.40	0.90	6.55
	1.5	0.68	1.67	0.32	2.19	1.21	0.52	1.37	7.96
	2.0	0.85	1.66	0.32	2.57	1.21	0.62	1.63	8.86

注: X—盐酸溶液的浓度, 单位 mol/L。

情况大致相同。这取决于金云母和金云母-蛭石间层矿物的晶体结构特点。

表 3 是依据表 1、表 2 的数据, 并考虑样品在 100~1 000 ℃之间的热失重量, 经换算得出的不同浓度稀盐酸所腐蚀的氧化物占该氧化物总量的百分数(酸浸取率)。3 个样品在 100~1 000 ℃之间的热失重量分别为 W_{v_1}: 1.06%, W_{v_6a}: 5.41%, W_{v_16}: 5.09%。

由表 3 可以看出, 金云母样品(W_{v_1})的层间阳离子氧化物酸浸取率最大, 从大到小依次为 CaO 20.21~80.86%, Na₂O 6.13%~9.19%, K₂O 1.48%~2.41%; 八面体阳离子的氧化物酸浸取率次之, 其中 MgO 0.48%~1.33%; Al₂O₃、TFe₂O₃ 酸浸取率也较大, 分别为 0.72%~1.73% 和 0.62%~1.43%。分析认为这与 Al³⁺、Fe³⁺ 占据四面体和 Fe³⁺ 占据八面体时所引起的结构不稳定性有关(刘福生等, 2002); 四面体阳离子的氧化物酸浸取率最小, SiO₂ 0.41%~0.99%。

由表 3 和图 2b 可看出, 随溶液中盐酸浓度的增大, MgO、SiO₂ 的酸蚀量明显增加, K₂O 和 Al₂O₃ 的酸蚀量增加较明显,

而 CaO、Fe₂O₃ 和 Na₂O 的酸蚀量则增加不明显。

金云母-蛭石间层矿物两个样品不同氧化物的酸浸取率大致相同。按氧化物的酸浸取率的大小可分为 3 种情形。

a. 处于蛭石晶层层间域中的水化阳离子 刘福生等(2002)给出的金云母-蛭石间层矿物样品的可交换性阳离子氧化物的含量(不考虑 H₂O⁺) 分别为, W_{v_6a}: CaO 0.612%, Na₂O 1.30%; W_{v_16}: CaO 0.394%, Na₂O 1.79%, 考虑所含 H₂O⁺ 后样品的可交换性阳离子氧化物的含量分别为, W_{v_6a}: CaO 0.580%, Na₂O 1.231%; W_{v_16}: CaO 0.375%, Na₂O 1.702%, 这些数值与表 2 中 CaO 和 Na₂O 的腐蚀量非常相近(其差别来源于对样品进行不同的处理及分析的误差)。由于水化阳离子与结构层间的结合最弱, 故 CaO 和 Na₂O 的酸浸取率最高, 其中 CaO 几乎全部浸出, Na₂O 的浸取率在 82.27%~89.24% 之间。

b. 在结构中以离子键相结合的阳离子 在结构中阴离子呈离子键结合的阳离子主要有: K⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Al³⁺。相应氧化物酸浸取率分别为 K₂O 6.33%~13.80%, Al₂O₃

表 3 不同浓度稀盐酸所腐蚀的氧化物占该氧化物总量的百分数(酸浸取率)

$w_B/\%$

Table 3 Acid soak_out ratios of oxides in different concentrations of hydrochloric acid solution

样品号	盐酸浓度/M	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	TFe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
W _{v_1}	0.5	1.48	6.13	20.21	0.48	0.41	0.61	0.72
	1.0	1.76	6.13	20.21	0.84	0.66	1.02	1.22
	1.5	2.22	6.13	20.21	1.16	0.86	1.23	1.51
	2.0	2.41	9.19	80.86	1.33	0.99	1.43	1.73
W _{v_6a}	0.5	6.54	88.56	87.17	3.89	2.15	5.45	3.70
	1.0	8.21	89.93	98.30	5.93	3.02	8.18	6.79
	1.5	10.19	89.93	102.01	7.24	3.02	10.07	9.48
	2.0	11.71	89.24	102.01	9.55	3.02	11.75	12.11
W _{v_16}	0.5	6.33	87.27	89.87	3.44	2.15	4.44	3.67
	1.0	8.77	88.33	96.07	6.05	2.97	7.41	6.88
	1.5	11.04	88.87	99.17	8.55	3.02	9.63	10.47
	2.0	13.80	88.33	99.17	10.03	3.02	11.48	12.45

3.67%~12.45%, Fe_2O_3 4.44%~11.75%, MgO 3.44%~10.03%。离子键的结合力高于蛭石晶层层间水化阳离子与结构层之间的结合力,而又小于硅氧四面体内的共价键结合力,因此,以离子键结合的阳离子氧化物的酸浸取率低于层间水化阳离子氧化物,而又高于以共价键结合的阳离子氧化物。

c. 在结构中以共价键结合的阳离子 在结构中与阴离子呈共价键结合的阳离子只有 Si^{4+} , SiO_2 的酸浸取率最低,为 2.15%~3.02%。

图 2c、d 表明:蛭石晶层的水化阳离子最容易被酸淋滤出来,即使在低浓度的盐酸溶液中也一样,且它们的酸蚀量随盐酸浓度的增大变化很小;其次是处于金云母晶层的层间 K^+ 。 MgO 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 也具有较高的酸蚀量百分数,其中 MgO 、 Al_2O_3 的酸蚀量随盐酸浓度的增大而急剧增大, Fe_2O_3 酸蚀量随盐酸浓度的增大而缓慢增大; SiO_2 的酸蚀量最低,且酸蚀量随盐酸浓度的增大变化很小。

金云母-蛭石样品与金云母样品相比较,层间阳离子、八面体阳离子、四面体阳离子都具有较高的氧化物酸蚀量百分数。这表明金云母-蛭石的结构稳定性较金云母差,即使是金云母-蛭石间层结构中的金云母晶层也如此。这一结果与热分析所得出的结果(彭同江等,1995)是完全一致的。

2.3 酸蚀残留物的 XRD 分析

称取 2 g 磨细的工业样品 (Wvg_1) 两份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,再分别往锥形瓶中加入 1.0 M 和 2.0 M 的稀盐酸 40 mL,搅拌均匀,用橡胶塞塞住瓶口,在室温下静止作用 12 h 后过滤,并用蒸馏水清洗,将样品连同滤纸放在恒温至 37℃ 的烘箱内烘干。样品编号分别为 Wvg_1(1.0M)、Wvg_1(2.0M)。为研究金云母-蛭石酸蚀后结构的变化,采用与 1.3 节相同的方法对样品 Wvg_1(原样)和 2 个酸蚀样品进行了 X 射线衍射分析(图 3)。

由图 3 可以看出,样品 Wvg_1 在经过酸处理后其衍射谱特征发生了较明显的变化,2 θ 在 24°~29° 范围内衍射峰强度的变化最大。与原样相比,经过酸处理的样品水金云母 $d_{(008)} = 3.14 \text{ \AA}$ 衍射峰强度显著变小,而 $d_{(007)} = 3.5 \text{ \AA}$ 衍射峰强度与靠近的金云母 $d_{(003)} = 3.36 \text{ \AA}$ 衍射峰强度相比显著增大。与原样相比,酸处理样品的面网间距也发生了较明显的变化。其中水金云母的衍射峰值随酸浓度的增加明显减小,对 3 个样品中水金云母所有 $d_{(001)}$ 进行计算,获得 $d_{(001)}$ 的算术平均值分别为 24.581、23.928 和 23.822 \AA 。进而得出,酸处理使金云母-蛭石间层矿物晶层的厚度减小。从衍射数据还可看出,3 个样品中蛭石的 $d_{(001)}$ 值分别为 14.614、13.998 和 13.875 \AA 即与原样相比酸处理后蛭石晶层的厚度明显减小,且随酸浓度的增加而减小。对于酸处理样品中的金云母所有 $d_{(001)}$ 进行计算,获得 $d_{(001)}$ 的算术平均值分别为 10.087、10.095 和 10.067 \AA 酸处理前后金云母晶层的厚度没有发生明显的变化。可见酸处理使水金云母结构层厚度的减小是蛭石晶层的厚度减小引起的。

分析认为,上述样品的 X 射线衍射谱特征的变化主要是

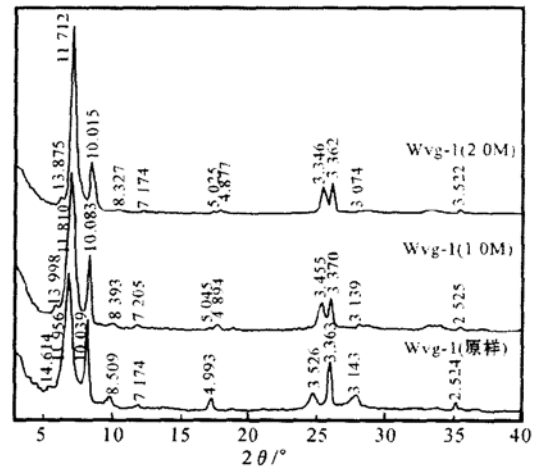


图 3 Wvg_1 原样及其不同盐酸浓度处理后样品的 XRD 分析谱

Fig. 3 XRD patterns of the original sample and the samples treated with hydrochloric acid

酸处理时溶液中 H^+ 对蛭石晶层层间域中可交换阳离子交换作用的结果。 H^+ 的离子半径小于 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等阳离子,因此经酸处理后含有蛭石晶层的水金云母和蛭石晶层厚度减小。而金云母由于层间阳离子不具有可交换性,所以酸处理后金云母晶层的厚度无明显变化。酸处理后水金云母中蛭石晶层层间物发生了改变,同时也导致衍射强度的相对变化。

3 金云母-蛭石间层矿物酸蚀机理

对于蛭石及含蛭石晶层的间层矿物酸蚀机理的研究不多,但对于蒙脱石活化机理研究已经很深入,并得出比较一致的结论。即当用酸处理蒙脱石时,蒙脱石层间的可交换性阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等)可被氢离子交换而溶出,同时随之溶出的还有蒙脱石八面体结构中的铝离子及羟基。因此,活化后的蒙脱石比表面积增大,形成多孔活性物质,使其吸附性及离子交换性进一步增强(张晓妹,2002)。下面结合前面的实验与分析结果对金云母-蛭石间层矿物酸蚀机理进行讨论。

3.1 酸浸取反应机理

金云母-蛭石间层矿物中蛭石晶层的结构和阳离子占位与蒙脱石大致相同,只是蛭石晶层八面体中的阳离子主要是 Mg^{2+} ,而蒙脱石则主要是 Al^{3+} ,而与蛭石晶层相间排列的还有金云母晶层。因此,金云母-蛭石间层矿物的酸蚀机理可以看成是蛭石晶层和金云母晶层分别与酸进行作用。蛭石晶层与盐酸产生两种化学反应,即离子交换反应和酸腐蚀反应,后者导致结构的局部破坏。其中离子交换反应是氢离子将样品中蛭石晶层的层间可交换阳离子如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等置换出来,即: $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg})_x \{ \text{Mg}_3 [\text{Al}_x \text{Si}_{4-x} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (蛭石晶层) + $\text{HCl} \rightarrow \text{H}_x \{ \text{Mg}_3 [\text{Al}_x \text{Si}_{4-x} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \} \cdot$

$n\text{H}_2\text{O}$ (氢质蛭石晶层) + NaCl + KCl + CaCl_2 + MgCl_2 + ...。氢质蛭石晶层在酸的继续作用下结构产生局部破坏, 溶出八面体中的阳离子及羟基, 硅氧四面体转化为偏硅酸, 即: $\text{H}_x\{\text{Mg}_3[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}](\text{OH})_2\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (氢质蛭石晶层) + HCl → MgCl_2 + AlCl_3 + FeCl_3 + H_2SiO_3 + H_2O + ...。金云母晶层与盐酸产生酸腐蚀反应, 局部结构被破坏, 溶出层间阳离子、八面体中的阳离子及羟基, 硅氧四面体转化为偏硅酸, 即: $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})\{\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$ (金云母晶层) + HCl → NaCl + KCl + CaCl_2 + MgCl_2 + AlCl_3 + FeCl_3 + H_2SiO_3 + H_2O + ...。上述反应可归为3类: H^+ 与蛭石晶层层间可交换阳离子的交换反应; H^+ 与结构中八面体片上的 $(\text{OH})^-$ 和四面体片中 $\text{Si}-\text{OH}$ 上 $(\text{OH})^-$ 中和形成 H_2O 的反应; 阳离子从结构上解离形成盐和偏硅酸的反应。

3.2 酸浸取规律的晶体化学分析

金云母-蛭石间层矿物属三八面体层状硅酸盐矿物。由金云母的晶体结构特点可知, 结构中阳离子与阴离子结合有两种化学键, 即离子键和共价键。其中, 四面体阳离子(主要为 Si^{4+})与阴离子(氧)的化学键主要为共价键, 因而在结构中的联结力最强; 八面体阳离子(主要为 Mg^{2+})以离子键与阴离子(氧和羟基)结合, 联结力相对较强; 层间阳离子位于层间域内与底面氧以弱离子键结合, 联结力较弱。金云母-蛭石间层矿物结构中金云母晶层的情形与金云母相类似, 蛭石晶层的八面体和四面体两种位置的化学键特点与金云母的情形也相类似。在金云母-蛭石间层结构中联结力相对最弱的位置是蛭石晶层层间水化阳离子的位置, 由于水分子的存在, 层间阳离子与结构层的联结力比金云母的更弱。

上述晶体化学特点决定了四面体阳离子 Si^{4+} 的酸浸取率最小, 八面体阳离子 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 酸浸取率较大, 层间可交换性阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 最大。从金云母和金云母-蛭石间层矿物样品的酸浸取率可以看出, 金云母结构的稳定性高于金云母-蛭石间层矿物结构的稳定性。因此, 金云母-蛭石间层矿物样品不同氧化物酸浸取率的大小取决于晶体结构的强度和阴阳离子之间的化学键强度的大小。

3.3 酸蚀作用历程与结构破坏

根据酸蚀实验和分析结果, 结合金云母-蛭石的晶体结构特点, 得出金云母-蛭石酸蚀作用和结构破坏的过程如下:

酸蚀过程中各种酸蚀反应首先沿矿物颗粒边缘和结构缺陷部位进行。 H^+ 与层间可交换阳离子产生交换反应, 形成氢质蛭石, 交换出来的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等形成盐; H^+ 与八面体中的 $(\text{OH})^-$ 作用, 形成 H_2O , 其结果导致与 $(\text{OH})^-$ 呈配位关系的 Mg^{2+} 和其他阳离子随 $(\text{OH})^-$ 的解离而裸露于外表面并变得不稳定, 从而脱离结构表面并进入溶液形成盐; H^+ 与四面体片边缘的 $\text{Si}-\text{O}$ (或 OH)作用, 中和后形成 H_2O , 并使 Si^{4+} 裸露, 进一步使 Si^{4+} 解离并形成偏硅酸络阴离子; 伴随着 H^+ 的这些反应, 还会导致金云母晶层边缘的层间阳离子(主要为 K^+)从结构中解离出来; 整个结构的破坏程度和酸蚀量随 H^+ 浓度增大和反应时间的增长而增大。酸蚀反应主要发

生在结构层的边缘、层间域和结构缺陷部位。

X射线分析结果表明, 金云母-蛭石间层矿物具有较好的耐酸蚀性能, 层间可交换性阳离子的氢交换反应和边缘与缺陷部位离子的解离和浸取, 没有导致金云母-蛭石间层结构的破坏。但结合酸浸取物和酸浸取残留物的研究, 金云母-蛭石间层矿物的耐酸蚀性能不如金云母。

酸浸取的结果导致金云母-蛭石间层矿物中蛭石晶层的可交换性阳离子几乎全部被淋滤交换出来, 同时也在结构层边缘和结构缺陷部位淋滤出其他组分。其结果导致金云母-蛭石间层矿物比表面积增大, 形成多孔活性物质, 使其吸附性及离子交换性进一步增强(Suquet *et al.*, 1991; Suquet *et al.*, 1994)。因此, 酸处理后的金云母-蛭石间层矿物可用于环保方面作污水处理剂。

金云母-蛭石间层矿物具有良好的阳离子交换性, 结构中的 Ca 、 Mg 、 K 、 Fe 等元素在酸性条件下易被淋滤出来。因此, 它可在农业上用作储水和储肥载体, 同时又是长效肥料, 一方面可为植物提供 K 、 Mg 、 Ca 、 Si 、 Fe 等有用元素; 另一方面可以起到改良土壤的作用, 即增加土壤的保水、保肥性能, 减小土壤的密度, 提高土壤的透气性能, 等等。因此, 酸浸取试验与分析研究结果对于工业蛭石在农业上的应用也具有一定的理论指导意义。

4 几点结论

(1) 随溶液盐酸浓度增加, 金云母样品主要氧化物的酸蚀量之和呈直线缓慢增加, 金云母-蛭石样品的酸蚀量呈直线急剧增加。在不同浓度盐酸溶液中金云母样品主要氧化物的酸蚀量都大大低于金云母-蛭石样品, 表明金云母-蛭石的耐酸腐蚀性不如金云母强。

(2) 不同金云母-蛭石样品的酸蚀量差别是由于间层结构中蛭石晶层的含量不同所致。蛭石晶层含量高的酸蚀量高, 而金云母晶层含量高的酸蚀量低。

(3) 金云母-蛭石样品中层间水化阳离子的酸浸取率最大, 以 CaO 和 Na_2O 的酸浸取率最高, K_2O 的酸浸取率次之, 表明蛭石晶层的水化阳离子最容易被酸淋滤出来, 其次是金云母晶层的层间阳离子。金云母-蛭石中八面体中的阳离子 MgO 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 也具有较高的酸浸取率。 SiO_2 的酸浸取率最低, 且酸浸取率随盐酸浓度的增大变化很小。

(4) 金云母-蛭石间层矿物与金云母相比较, 八面体阳离子、四面体阳离子及金云母晶层的层间阳离子都具有较高的酸蚀量百分数, 这表明金云母-蛭石的结构稳定性较金云母差。即使是金云母-蛭石间层结构中的金云母晶层的稳定性也不如金云母稳定。

(5) 酸蚀后的金云母-蛭石, 由于淋滤掉了大部分水化阳离子及部分层间阳离子、部分八面体及四面体阳离子, 因而具更强的吸附性能和表面活性, 可用于环保方面作污水处理剂。

(6) 间层矿物酸浸取物和酸蚀机理的分析与研究, 一方

面可以确定金云母-蛭石间层结构中金云母晶层和蛭石晶层的相对含量,研究间层结构中不同晶层的化学稳定性;另一方面对于金云母-蛭石的应用开发研究也具有重要的意义。

Reference

- 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 with English abstract).
- He Shuishan, Luo Jianghong, Shao Beibei, *et al.* 1997. Effect on floor matter for bonsai plant upgrowth[J]. *Zhejiang Agriculture Science*, (1): 38~ 40 (in Chinese).
- Liu Fusheng and Peng Tongjiang. 2002. The calculation and significance of individual crystal layer chemical formula of phlogopite-vermiculite interstratified mineral[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(2): 238~ 246 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Peng Tongjiang and Liu Fusheng. 1997. Applied mineralogy of industrial vermiculite and its research and application[J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, S1: 26~ 29 (in Chinese).
- Peng Tongjiang, Liu Fusheng, John Huang, *et al.* 2003. Exchangeable cations and exchange capacity of interstratified minerals include vermiculite layers[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 391~ 396 (in Chinese with English abstract).
- Peng Tongjiang, Wan Pu, Pan Zhaolu, *et al.* 1995. Study on thermal analysis of phlogopite-vermiculite interstratified mineral from Weili Mine, Xinjiang [J]. *Journal of southwest China institute of technology*, 10(4): 16~ 21 (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).

- Suquet H and Chevalier S. 1991. Preparation of porous materials by chemical activation from Llano vermiculite[J]. *Clay Minerals*, 26: 49~ 60.
- Suquet H and Franck R. 1994. Catalytic properties of two pre-cracking matrices: a leached vermiculite and a Al-pillared saponite[J]. *Applied Clay Science*, (8): 349~ 364.
- Zhang Xiaomei. 2000. Discussion on bentonite activation[J]. *Industrial Minerals & Processing*, (1): 25~ 26 (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]. *植物营养与肥科学报*, 8(1): 77~ 80.
- 贺水山, 骆江洪, 邵蓓蓓, 等. 1997. 基质对无土栽培盆景植物生长的影响[J]. *浙江农业科学*, (1): 38~ 40.
- 刘福生, 彭同江. 2002. 金云母-蛭石间层矿物分晶层晶体化学式的计算及意义[J]. *岩石学报*, 18(2): 238~ 246.
- 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(S1): 23~ 27.
- 彭同江, 刘福生. 1997. 蛭石的应用矿物学研究与开发利用现状[J]. *中国非金属矿工业导刊*, S1: 26~ 29.
- 彭同江, 刘福生, John Huang, Nelson Belzile 等. 2003. 含蛭石晶层间层矿物的可交换性阳离子及交换容量研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 391~ 396.
- 彭同江, 万朴, 潘兆楹, 等. 1995. 新疆尉犁蛭石矿金云母-蛭石间层矿物的热分析谱研究[J]. *西南工学院学报*, 10(4): 16~ 21.
- 彭同江, 万朴, 潘兆楹, 等. 1996. 新疆尉犁蛭石中金云母-蛭石的间层结构研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 15(3): 250~ 258.
- 张晓梅. 2000. 关于膨润土活化问题的讨论[J]. *化工矿物与加工*, (1): 25~ 26.