

文章编号: 1000-4734(2019)06-0673-08

河北灵寿蛭石晶体化学特征与层间水化行为

苏小丽^{1,2,3}, 吴逍^{1,3}, 陈情泽¹, 马灵涯¹, 梁晓亮¹,
陶奇¹, 朱建喜¹, 何宏平^{1,3*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院 江西 景德镇 333001; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 河北灵寿蛭石是矿物学意义上的蛭石, 其晶体化学特征对蛭石的开发应用具有重要的意义。本文利用 X 射线衍射(XRD)、化学分析(XRF)、红外光谱(FTIR)、热分析(TG-DTG)等技术对提纯后的河北灵寿蛭石矿物的成分和晶体结构等矿物学特征进行了研究。在此基础上, 通过控制不同相对湿度条件, 考察了晶体化学特性对蛭石层间水化行为的影响。结果表明, 河北灵寿蛭石属于矿物学意义上的三八面体蛭石, 层间水化阳离子为 Ca^{2+} , 平均层电荷数为 $0.61 \text{ eq/O}_{10}(\text{OH})_2$ (半晶胞)。晶层之间电荷分布不均匀, 表现为部分层间域中含有一定量的 K^+ 。该蛭石具弱膨胀性, 其 d_{002} 随环境湿度不同而变化。

关键词: 灵寿; 蛭石; 晶体化学; 层间水化

中图分类号: 575; P575; P579

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.072

作者简介: 苏小丽, 女, 1978年12月, 副教授, 博士研究生, 环境科学专业. E-mail: quickly985@163.com

The crystal chemical characteristics and interlaminar hydration behavior of the vermiculite in Lingshou County, Hebei Province, China

SU Xiao-li^{1,2,3}, WU Xiao^{1,3}, CHEN Qing-ze¹, MA Ling-ya¹, LIANG Xiao-liang¹,
TAO Qi¹, ZHU Jian-xi¹, HE Hong-ping^{1,3*}

(1. *Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Material/CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*
2. *School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China;*
3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The crystal chemical characteristics of the Lingshou vermiculite, a mineral defined by using XRD, in Hebei Province are significantly important for its development and application. In this work, the XRD, XRF, FTIR, and TG-DTG techniques are applied to study mineralogical characteristics including mineral composition and crystal structure of the purified vermiculite samples in Lingshou County, Hebei Province. On the basis of above works, the effects of crystal properties on the hydration behavior of vermiculite have been investigated by controlling conditions of different relative humidities. The results show that the Lingshou vermiculite is a trioctahedral one with the interlaminar hydration cation of Ca^{2+} and average layer charge of $0.61 \text{ eq/O}_{10}(\text{OH})_2$ (half unit cell). The inhomogeneous charge distribution between different crystal layers is represented by a certain amount of K^+ contained in partial interlamination. The d_{002} values of vermiculite samples, which have weak expandability, vary with the variation of ambient humidities.

Keywords: Lingshou; Vermiculite; Crystal chemistry; Interlaminar hydration

收稿日期: 2018-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41530313; 41825003; 41402038); 广东省科技计划项目 (编号: 2017B030314175); 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室开放基金 (编号: GLMPM-045; GLMPM-008); 广东省特支计划青年拔尖人才基金项目 (编号: 2015TQ01Z797).

* 通讯作者, E-mail: hehp@gig.ac.cn

蛭石是一种 2:1 型的层状硅酸盐矿物,其结构单元层由上下 2 个硅氧四面体片之间夹 1 镁(铝)氧八面片组成^[1]。蛭石结构中广泛存在类质同像置换,结构层往往带负电,具有较高的层电荷密度(半晶胞层电荷为 0.6~0.9 eq/O₁₀(OH)₂),这些净负电荷主要由其层间具有可交换性的阳离子来补偿^[2]。蛭石空间群为 C2/c 或 Cc,晶胞参数 $a = 0.53 \text{ nm}$, $b = 0.92 \text{ nm}$, $c = 2.89 \text{ nm}$,化学成分也较稳定,根据层间八面体阳离子类型,可以分为二八面体和三八面体蛭石^[3]。上述独特的结构决定蛭石具有较高的阳离子交换容量、良好的热稳定性和热膨胀性,以及较强的吸附性能和催化性能,广泛应用于农业、环境修复、能源和纳米复合材料等领域^[4-6]。

蛭石主要是金云母或黑云母经热液蚀变或风化形成,此过程中,矿物结构单元层的类质同像程度明显增加,层间的 K⁺也逐渐被淋滤交换为 Mg²⁺、Ca²⁺等,形成底面间距为 $d_0 = 1.45 \text{ nm}$ 的蛭石晶层,这种转变程度的高低与蚀变或风化的强度紧密相关,导致大多数蛭石矿床产出的蛭石中还保存有部分金云母或黑云母的结构单元层^[7]。如,美国蒙大拿州利比蛭石矿是由黑云母-蛭石间层矿物组成^[8],我国唯一的特大型蛭石矿,新疆尉犁且干布拉克蛭石矿则主要由金云母-蛭石间层矿物所组成,而河南灵宝同时产出分别以金云母-蛭石间层矿物和绿泥石-蛭石间层矿物为主要矿物组成的蛭石矿^[9]。这种同时含蛭石和云母晶层的间层矿物是云母类矿物蚀变或风化的产物^[10],产业界虽然也称之为蛭石,但这只是一个泛称或矿产名称,并不是严格矿物学意义上的蛭石。为便于区别,本文以“间层蛭石或工业蛭石”代指传统产业或矿产中所泛称的蛭石,以“蛭石矿物”代称严格矿物学意义上的蛭石。

值得注意的是,蛭石矿物结构层的高电荷允许水分子进入层间空间,层间阳离子具有强烈的水化倾向,导致晶层的膨胀。而蛭石矿物晶体结构特征(层间阳离子的类型和层电荷)决定其层间水化行为。例如, Mg-蛭石存在单相的 2 层水化状态和 1 层水化状态,也存在 1 层和 2 层水规则的间层相^[11],蛭石的保水率随层电荷的增加而增加^[12]。蛭石矿物层间水化对土壤的保水能力^[13]、有机物的插层、改性、吸附以及对污染物和植物营养的归趋产生关键的影响^[14-15]。因此,了解蛭石矿物层间水化,对于评估其在众多环境下的物理化学反应性至关重要。

目前,国内对蛭石的研究中,主要是以间层蛭石或工业蛭石为研究对象。一方面,受成矿条件的限制,我国 100 多处蛭石矿床(点)中,矿物学意义上的蛭石矿物产出极为少见^[16],因而鲜有针对蛭石矿物的研究报道。另一方面,间层蛭石和蛭石矿物可能形成于在不同的地质事件^[7]。间层蛭石(如水黑云母)是黑云母或金云母水热蚀变或风化过程的产物,而蛭石矿物是黑云母或金云母表生蚀变完全的结果^[8]。由此可见,虽然间层蛭石和蛭石矿物具有相似的性质和应用,但成分和结构上存在差异,进而影响到其物理化学性质,要真正拓展蛭石基础和应用研究,必须了解蛭石矿物的晶体化学特征。

河北灵寿蛭石矿床含有大量矿物学意义上的蛭石,本文重点研究了河北灵寿蛭石的矿物组成、化学成分等晶体化学特征,通过红外光谱(FTIR)和热分析(TG-DTG)获得其结构特征信息,并进一步研究该蛭石矿物晶体化学特征对在不同相对湿度条件下的层间水化的影响,为该蛭石矿物更有效的开发利用提供基础数据。

1 实验与方法

1.1 试剂、蛭石原料

实验所用的蛭石(vermiculite, Vrm)原矿采自河北灵寿,由河北灵寿灵燕矿业公司提供。实验所用盐酸($w(\text{HCl})=37\%$)、MgCl₂、乙二醇均为分析纯,购于广州化学试剂厂。

1.2 蛭石纯化处理和不同相对湿度样品的制备

由于蛭石原矿含有一定量的杂质矿物,提纯预处理具体为: 1) 磁选,将 1.0 kg 粒度为 1~3 mm 的蛭石原矿分散于自来水中配成料浆,多次清洗除去浮土和悬浮物等杂质,采用磁铁棒反复搅拌料浆,

去除磁性矿物(如磁铁矿)。2) 离心淘洗, 将磁选后样品置于盛水的淘沙盘中, 反复离心旋转淘洗样品, 蛭石等轻矿物随水漂出, 重矿物留于盘底, 收集含蛭石的轻矿物烘干待用。3) 酸洗, 将含蛭石矿物的轻矿物和稀盐酸(1%)按1:20混合, 搅拌2h后经离心、洗涤、105℃下干燥和研磨后, 密封保存。所获提纯的蛭石矿物标记为Vrm, 未提纯的蛭石原矿标记Vrm-R。

1.3 不同相对湿度(relative humidity, RH)蛭石矿物的制备

将提纯的蛭石矿物在105℃烘干24h, 在室温温度为25℃条件下, 分别置于充满惰性气体的真空手套箱、LiCl、MgCl₂、KCl和K₂SO₄的饱和盐溶液中(相当于置于相对湿度为0%、17%、42%、80%和98%的环境中), 保持7d后进行物相检测, 样品分别标记为0%RH、17%RH、42%RH、80%RH、98%RH。

1.4 测试表征

物相测试在Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)上完成, 采用铜靶, K_α为辐射源(λ=0.154nm), Ni滤波片, 测试所用的管电压40kV, 管电流40mA, 扫描速度为2θ3(°)/min。样品自然定向片(Vrm-N)是将15.0mg样品置于含1mL蒸馏水的10mL试管中, 超声分散5~10min后滴加到玻璃片上, 在室温下自然风干; 乙二醇饱和定向片(Vrm-EG)是将自然定向片置于室温下乙二醇饱和蒸汽中处理24h; 550℃煅烧片的制备是将定向片置于马弗炉中550℃煅烧1h; Mg饱和片(Mg-Vrm)是将蛭石放置在1mol/LMgCl₂溶液中处理24h获得。

主量元素化学分析在Rigaku RIX2000型波长色散型X射线荧光光谱仪(XRF)上完成, 采用4kW超薄端窗型(30μm)和铑靶X射线管, 称取2.0g样品与Li₂B₄O₇和混合助剂在1150℃熔融制成玻璃片后测定, 测量误差在1%~5%之间。

透射红外光谱(FTIR)测试在Bruker Vertex 70型傅立叶变换红外光谱仪上完成。采用KBr压片法, 将0.9mg样品和80.0mgKBr充分研磨混合后压制成片。室温下测定, 测试范围为400~4000cm⁻¹, 扫描次数为64次。

热分析在德国Netzsch 409 PC同步热分析仪上完成。将约10.0mg样品平铺在Al₂O₃坩埚中, 在氮气气氛下以10℃/min的升温速率从30℃加热至1000℃。样品的微分热重曲线(DTG)通过NETZSCH-TA4_5-Proteus Analysis软件分析获得。

2 结果与分析

2.1 矿物组成与化学成分分析

2.1.1 矿物组成

图1是提纯前后蛭石样品的XRD图, 未提纯样品(Vrm-R)含有蛭石矿物(Vrm)、非角闪石、黑云母、钠长石和石英, 其中蛭石矿物含量约为40%, 杂质总含量约为60%。经磁选-淘洗-酸洗方法提纯后蛭石矿物含量约为96%。提纯后样品衍射图中出现了 $d_{002} = 1.45$ nm、 $d_{004} = 0.73$

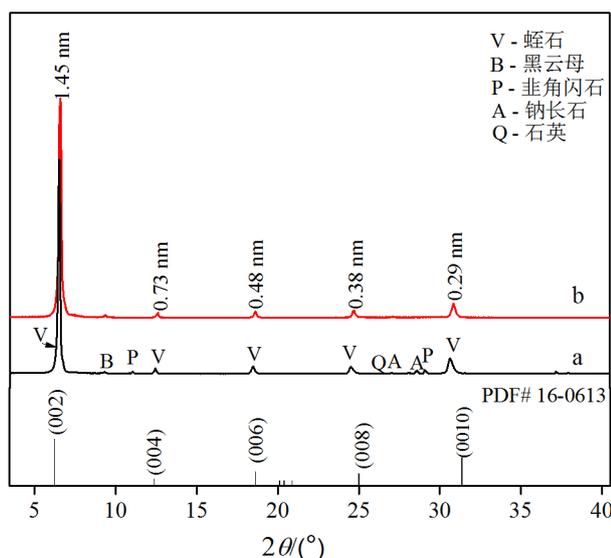


图1 提纯前(a)后(b)蛭石的XRD图
Fig. 1. XRD patterns for vermiculite before (a) and after (b) the purification.

nm、 $d_{006} = 0.48$ nm、 $d_{008} = 0.38$ nm、 $d_{0010} = 0.29$ nm 系列衍射峰,符合蛭石矿物的 X 射线衍射特征,但 d_{002} 值约为 2.4 nm 间层蛭石相的特征衍射峰不存在^[17],而出现了微弱的黑云母杂质 $d_{002} = 0.99$ nm 衍射峰(图 1)。

为了进一步鉴别蛭石矿物特征,对蛭石矿物进行乙二醇饱和、550 °C 煅烧和 Mg-饱和处理的定向样品进行 XRD 分析(图 2),蛭石矿物的自然定向片(001)系列衍射峰均发生分裂,可能与层间阳离子类型和分布不均匀性有关。经过乙二醇饱和和处理后,(002)衍射峰分裂为 1.42 nm 和 1.53 nm 两个衍射峰,进一步证明了该蛭石矿物层电荷的不均匀。定向片经 550 °C 煅烧后,(002)衍射峰向高角度移动,对应的 d 值降低为 1.00 nm,表明蛭石矿物层间水脱除导致层间塌陷为硅酸盐结构层的厚度。经 $MgCl_2$ 溶液饱和处理后,(002)衍射峰尖锐 d 值基本保持不变,表明蛭石矿物容易与 Mg^{2+} 发生离子交换作用,层间基本上由单一的 Mg^{2+} 取代,单元层堆垛更具有周期性。

2.1.2 化学成分分析

表 1 为蛭石样品提纯前后的 XRF 分析结果,根据化学成分数据计算提纯后蛭石矿物中各组分的阳离子数,得出其晶体结构化学式如下:

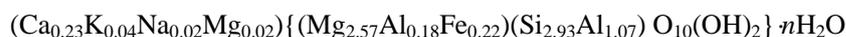


表 1 蛭石样品提纯前后的化学组成和结构式中的阳离子数

Table 1. The chemical compositions and cationic numbers in structural formula of unpurified and purified vermiculite samples

样品	wt/%										总和
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Loss		
Vrm-R	42.22	12.76	17.20	4.67	9.71	0.88	0.86	0.54	11.51	100.35	
Vrm	40.68	14.75	24.10	4.05	3.03	0.42	0.14	0.61	11.72	99.50	
样品	计算的阳离子数										层电荷(eq/O ₁₀ /(OH) ₂)
	四面体		八面体				层间				
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	TFe ³⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	
Vrm	2.93	1.07	2.57	0.22	0.18	0.03	0.23	0.04	0.02	0.02	0.61

从河北灵寿蛭石矿物晶体化学结构式可以看出,四面体片阳离子主要为 Si^{4+} 和 Al^{3+} 。其中, Si^{4+} 的离子数为 2.93, Al^{3+} 的离子数为 1.07, Si/Al 比值为 2.73:1,八面体片中的主要阳离子是 Mg^{2+} ,离子数为 2.57,为三八面体蛭石,其余为少量 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 。特别指出的是,该蛭石矿物样品中的 Fe 几乎都是 Fe^{3+} 的形式^[7],而本文中 TFe₂O₃ 较低为 4.05%,Fe 的含量均比我国潼关(7.38%)、张家口(6.40%)和灵宝(6.46%)等地蛭石矿物低^[18],这可能与河北灵寿蛭石在氧化环境中形成有关。本文

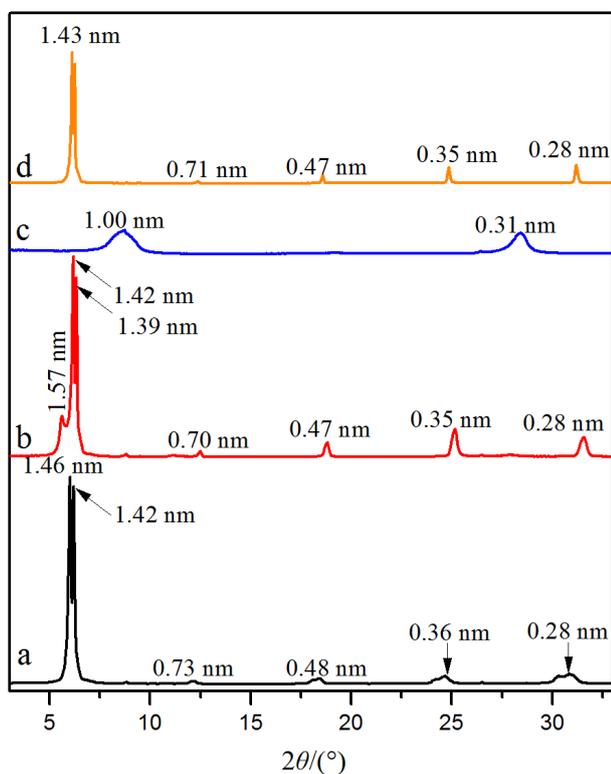


图 2 蛭石定向片 (a)、乙二醇饱和片 (b)、550 °C 煅烧片 (c) 和 Mg 饱和片 (d) 样品 XRD 图

Fig. 2. XRD patterns for the oriented (a), glycolated (b), heating treated (c), and Mg-saturated (d) vermiculite samples.

蛭石矿物层间阳离子主要是 Ca^{2+} , 离子数为 0.23, 有少量的 K^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 。通过晶体化学结构式计算该蛭石矿物半晶胞平均层电荷为 $0.61 \text{ eq/O}_{10}(\text{OH})_2$, 四面体片中 $\text{Al}(\text{VI})$ 和八面体片中 $\text{Al}(\text{IV})$ 的离子数比为 5.94。

自然界中大多数蛭石矿物层间为 Mg^{2+} , 如前述的潼关、张家口和灵宝等地, 而本文研究发现河北灵寿蛭石矿物层间以 Ca^{2+} 为主, 且层电荷较低。这与我国潼关、张家口和灵宝等地蛭石矿物层电荷较高 ($0.78 \sim 0.90 \text{ eq/O}_{10}(\text{OH})_2$), 层间离子以 Mg^{2+} 为主不同^[18], 也与新疆尉犁蛭石矿物八面体中不含 Al^{3+} 和层间阳离子主要为 K^+ 的特征不同^[19]。可能由于不同成因蛭石晶体化学特征也不同, 河北灵寿蛭石是岩体中的辉石、角闪石经过热液蚀变成黑云母, 后经长期的地下水和地表水的风化作用形成。在风化阶段, 黑云母八面体片中阳离子替代程度增加, 层间 K^+ 和 Na^+ 逐渐溶出被 Ca^{2+} 所交换, 矿物结构发生变化, 最终转化为蛭石矿物^[20-21]。

2.2 FTIR 分析

图 3 为蛭石矿物的 FTIR 图, 表 2 列出了振动峰的归属^[22]。从图 3 可以看出, 高频区存在 5 个振动带, 分别归属于 OH 的伸缩振动和水分子的伸缩振动。典型蛭石的 FTIR 在 3668 cm^{-1} 处的峰为 OH 的伸缩振动, 而本文中的蛭石矿物在 3710 cm^{-1} 出现的肩峰是由于层间含有钾离子。若蛭石矿物层间存在钾离子, 钾离子位于八面体片羟基上方的六方环孔洞中心位置, 接近于 O-H 轴, 使 OH 伸缩振动频率增高大约 35 cm^{-1} , 在 3710 cm^{-1} 处出现类似于金云母的 OH 伸缩振动频率^[23-24]。在 3400 cm^{-1} 处的吸收峰以及 3589 和 3250 cm^{-1} 处的肩峰归属于层间水分子的伸缩振动, 该谱带的位置受层间阳离子配位水分子的比例影响较大^[25]; 靠近 3400 cm^{-1} 的主要吸收谱带对应层间水分子的伸缩振动, 与 Si-O-Si 键合的氧形成的氢键带有感应电荷, 这种氢键在 3590 cm^{-1} 附近产生一个弱的肩。 3250 cm^{-1} 附近的肩峰可以归属为位于 1647 cm^{-1} 附近的水分子弯曲振动的泛音^[26]。中频区在 1647 cm^{-1} 左右处的峰归属于层间水分子的弯曲振动。

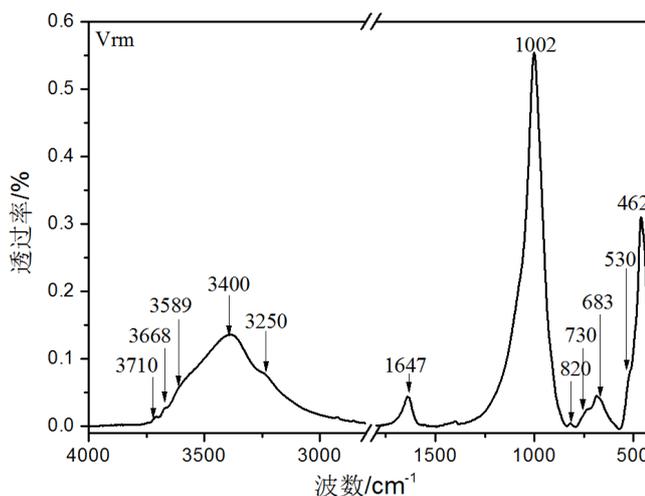


图 3 蛭石的红外光谱图
Fig. 3. Infrared spectra of vermiculite.

表 2 蛭石矿物红外光谱中红外振动的位置及归属

Table 2. Positions and assignments of the IR vibration bands of the vermiculite

波数/ cm^{-1}	归属	备注
3710	$\nu(\text{O}_x\text{-H})$	OH 伸缩振动
3668		
3589	$\nu(\text{O-H})$	物理吸附的水分子伸缩振动 (水分子与 Si-O-Si 键中氧形成氢键)
3400	$\nu(\text{O-H} (\text{H}_2\text{O}))$	层间水分子的伸缩振动 (水分子与 Si-O-Al 键中氧形成的氢键)
3250	$\nu(\text{O-H} (\text{H}_2\text{O}))$	水分子与 Si-O-Al 间的氢键
1647	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	水分子的弯曲振动
1002	$\nu(\text{Si-O}_x\text{b} (\text{A}))$	硅氧骨架中硅氧的伸缩振动
820	$\nu(\text{Si-O}_x\text{b-Si} (\text{Al}^{\text{IV}}))$, $\nu(\text{Si} (\text{Al}^{\text{IV}})\text{-O})$	820 cm^{-1} 垂直偏振与 AlO_4 四面体的顶角 Al-O _x a 键的一个振动有关, 730 和 683 cm^{-1} 面内振动与 Al-O-Si 键有关
730		
683		
530	$\delta(\text{Si-O})$, $\nu(\text{Si-O}_x\text{a-M})$,	Si-O 键的弯曲振动和 Si-O-M(八面体阳离子)振动与 M-O 振动、OH 平动的耦合
462	$\nu(\text{M-O}_x\text{a})$, $\nu(\text{OH 平动})$	

注: ν : 伸缩振动, δ : 弯曲振动。

低频区位于 1002 cm^{-1} 处的吸收带是蛭石矿物主要的强谱带,它属于四面体中 Si-O-Si 键伸缩振动,吸收带宽且不对称,这是四面体中 Al 取代部分 Si 的结果。位于 820 、 730 和 683 cm^{-1} 附近的吸收带与四面体 Si-O 和 Al-O 振动有关, 820 cm^{-1} 附近的谱带是 Si-O 垂直偏振的振动,它与 AlO_4 四面体的顶角的 Al-O 键的一个振动相关,而其它 2 个面内振动可能与 Al-O-Si 键相关,所有这些振动都可能和 AlO_4 四面体周围的 SiO_4 四面体的振动相耦合^[27-28]。位于 530 和 462 cm^{-1} 附近属于 Si-O 弯曲振动和 Si-O-Mg 为的伸缩振动与 Mg-O 振动、OH 平动的耦合区^[29]。

2.3 热分析及其热稳定性

蛭石矿物的 TG 曲线主要存在 2 个明显的失重台阶(图 4):第 1 个失重台阶出现在室温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 区间范围内,失重量约为 11%,与蛭石矿物物理吸附水和层间水的脱除有关;第 2 个失重台阶出现在 $600\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$,失重量为 7%,是由于蛭石结构羟基的脱除。而在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢的失重,可能是由于蛭石矿物的无序性,一部分结构羟基或者非晶态二氧化硅中的 Si-OH 提前脱出造成的^[30]。DTG 曲线上,在 111 和 $199\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 2 个双峰, $111\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重峰不对称,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有 1 个肩峰,反映蛭石矿物中存在 3 种水环境,即物理吸附水和 2 种环境的层间水,层间水分别为与阳离子配位的水和在层间没有与阳离子配位的层间“自由水”。这与蛭石晶体结构化学式中层间阳离子主要为 Ca^{2+} 相吻合。在 855 和 $892\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的 2 个宽的失重峰,反映出该三八面体蛭石矿物中存在 2 种不同状态的蛭石,与 XRD 分析结果一致。

2.4 蛭石矿物的层间水化特征

图 5 为不同环境相对湿度条件下蛭石矿物的 XRD 图。由图可知,环境相对湿度分别为 0%、17%、42%、80% 和 98% 时,蛭石矿物的 d_{002} 值分别为 1.00 nm 、 1.22 nm (肩峰 1.38 nm)、 1.41 nm 、 1.43 nm 和 1.44 nm 。在环境相对湿度为 17% 的条件下, d 值为 1.22 nm 衍射峰宽泛且出现 1.38 nm 弱的峰,表明可能存在 2 种状态(不同层间阳离子)的蛭石;而当环境相对湿度分别为 42%、80% 和 98% 时,衍射峰均窄且锐。基于 Bradley 采用 XRD 测定不同含水量的蒙脱石底面间距,当底面间距分别为 $\sim 1.00\text{ nm}$, $\sim 1.20\text{ nm}$ 和 $\sim 1.40\text{ nm}$ 时,

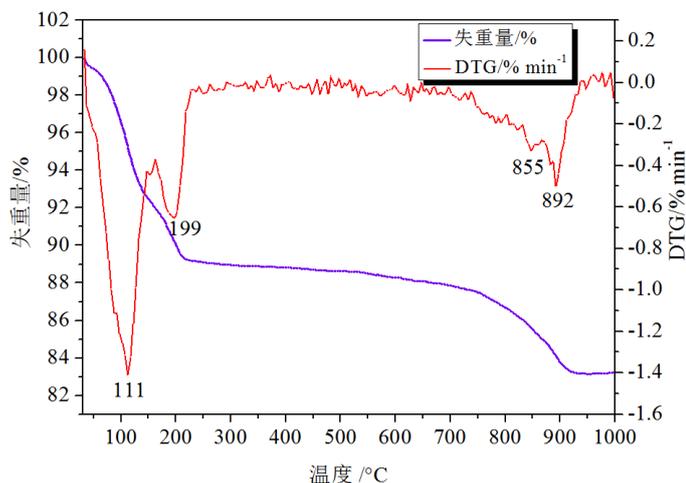


图 4 蛭石矿物的失重(TG)和 DTG 曲线
Fig. 4. TG and DTG curves for the vermiculite.

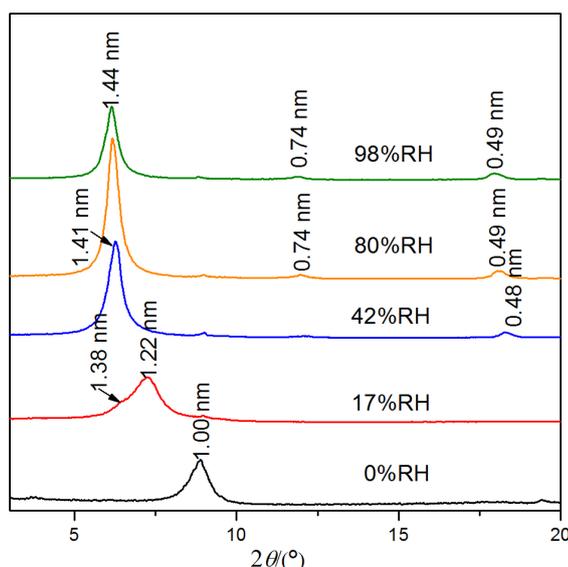


图 5 不同相对湿度下蛭石矿物样品的 XRD 图谱
Fig. 5. XRD patterns for vermiculite samples under different relative humidities (RH).

层间水分子层数分别定为 0、1 和 2 层^[31]。由此可见, 随着环境湿度增加, Ca-蛭石矿物层间水含量发生变化, 变化趋势为由 0 层 → 1 层 → 1 层和 2 层混合 → 2 层水, 层堆垛有序性增加, 这可能由于蛭石矿物高的层电荷, 层间水的熵低于液态水, 结构层与层间水合阳离子组成的体系有序度较高。当环境相对湿度较低地(17%)时, 蛭石矿物已存在 1 层水和 2 层水共存的状态, 说明 Ca-蛭石对环境相对湿度的变化比较敏感, 即在低相对湿度下层间阳离子已发生水化作用, 这种高敏感度与前人对 Na-蛭石的研究结果不同, Na-蛭石在相对湿度为 40% 仍保持 1 层水的状态^[32], 这可能由于 Ca-蛭石层间 Ca^{2+} 对水分子的极化作用高于 Na-蛭石层间的 Na^+ 。由此可见, 蛭石矿物晶体化学特征影响其层间水化, 层间的 Ca^{2+} 对环境相对湿度变化敏感。

3 结论

河北灵寿蛭石是矿物学意义上的蛭石三八面体矿物, 平均层电荷数为 $0.61 \text{ eq/O}_{10}(\text{OH})_2$, 层电荷分布不均匀, 乙二醇饱和后蛭石矿物部分晶层发生弱膨胀。

Al 和 Si 占据蛭石矿物的四面体片位置, 其比例为 1.07:2.93。八面体片阳离子以 Mg^{2+} 为主, 少量的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 置换 Mg^{2+} , Fe 的含量较低; 层间以含 2 层水分子层的 Ca^{2+} 为主, 部分层间含有少量的 K^+ 。层间 Ca^{2+} 对环境相对湿度敏感, 当相对湿度为 0%、17%、42%、80% 和 98% 时, 蛭石矿物层间阳离子水化状态从无水到 2 层水转变, 层堆垛有序性增加, 且存在 1 层水分子合 2 层水分子混合的相。

参考文献:

- [1] Tunega D, Lischka H. Effect of the Si/Al ordering on structural parameters and the energetic stabilization of vermiculites - a theoretical study[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, 30(9): 517-522.
- [2] Campos A M, Moreno S, Molina R. Approach to a descriptive model of charge reduction in vermiculite by hydrothermal treatment[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2010, 58(1): 97-109.
- [3] Gruner J W. The structures of vermiculites and their collapse by dehydration[J]. *American Mineralogist*, 1934, 19: 557-575.
- [4] Marwa E M M, Hillier S, Rice C M, et al. Mineralogical and chemical characterization of some vermiculites from the Mozambique Belt of Tanzania for agricultural use[J]. *Clay Minerals*, 2009, 44: 1-17.
- [5] Wu P X, Liu C M, Huang Z J, et al. Enhanced dechlorination performance of 2,4-dichlorophenol by vermiculite supported iron nanoparticles doped with palladium[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 25580-25587.
- [6] Yang S S, Wu P X, Ye Q Y, et al. Efficient catalytic degradation of bisphenol A by novel Fe^0 -vermiculite composite in photo-Fenton system: Mechanism and effect of iron oxide shell[J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 335-342.
- [7] Boettcher A L. Vermiculite, hydrobiotite, and biotite in the Rainy Creek igneous complex near Libby, Montana[J]. *Clay Minerals*, 1966, 6(4): 283-296.
- [8] Bassett W A. The origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana[J]. *American Mineralogist*, 1959, 44(3-4): 282-299.
- [9] 彭同江, 刘福生, Huang J, 等. 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*, 2003, 22(s1): 391-396.
- [10] 殷宝祥. 新疆尉犁县蛭石矿床成因及矿床模式探讨[J]. *新疆地质*, 1992(1): 6-21.
- [11] Ramirez-Valle V, de Haro M C J N, Aviles M A, et al. Effect of interlayer cations on high-temperature phases of vermiculite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 84: 147-155.
- [12] Laird D A. Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47(5): 630-636.
- [13] Sung J M, Chiu K Y. Hydration effect on seedling emergence strength of watermelon seeds differing in ploidy[J]. *Plant Science*, 1995, 110(1): 21-26.
- [14] da Fonseca M G, de Oliveira M M, Arakaki L N H, et al. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 285(1): 50-55.
- [15] Dzene L, Ferrage E, Hubert F, et al. Experimental evidence of the contrasting reactivity of external vs. interlayer adsorption sites on swelling clay minerals: The case of Sr^{2+} -for- Ca^{2+} exchange in vermiculite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132/133: 205-215.
- [16] 刘福生, 彭同江, 张宝述, 等. 我国工业蛭石矿床地质特征及其成因类型探讨[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2004(3): 48-51.
- [17] Ruthruff R F. Vermiculite and hydrobiotite[J]. *American Mineralogist*, 1941, 26: 478-484.
- [18] 杨雅秀, 张乃娴. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 166-172.
- [19] 彭同江. 新疆尉犁县蛭石矿床的的化学成分研究[J]. *四川建材学院学报*, 1992(3): 24-30.

- [20] 王志刚, 吴翠芝. 西彩庄蛭石矿床特征及成因探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(5): 53-56.
- [21] 刘会军. 河北省滦平县安纯沟门蛭石矿床地质特征[J]. 科技创新导报, 2015, 12(1): 64-65.
- [22] Madejova J. FTIR techniques in clay mineral studies[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 31(1): 1-10.
- [23] Ritz M, Zdralkova J, Valaskova M. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2014, 70: 63-69.
- [24] Serratos J M, Johns W D, Shimoyama A. IR Study of alkyl-ammonium vermiculite Complexes[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1970, 18: 107-113.
- [25] Farmer V C, Russell J D, Mchardy W J, et al. Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites[J]. *Mineralogical Magazine*, 1971, 38: 121-136.
- [26] Farmer V C. 矿物的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 262-284.
- [27] Vedder W, McDonald R S. Vibrations of OH ions in muscovite[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1963, 38: 1583-1515.
- [28] Farmer V C, Smith B F L, Wilson M J, et al. Readily-extractable hydroxylaluminium interlayers in clay-sized and silt-sized vermiculite[J]. *Clay Minerals*, 1988, 23(3): 271-277.
- [29] Arab M, Bougeard D, Smirnov K S. Experimental and computer simulation study of the vibrational spectra of vermiculite[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(10): 1957-1963.
- [30] Marcos C, Arango Y C, Rodriguez I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 42(3): 368-378.
- [31] Brindley G W, Zalba P E, Bethke C M. Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers[J]. *American Mineralogist*, 1983, 68: 420-425.
- [32] Lanson B, Ferrage E, Hubert F, et al. Experimental aluminization of vermiculite interlayers: An X-ray diffraction perspective on crystal chemistry and structural mechanisms[J]. *Geoderma*, 2015, 249: 28-39.