

二甲亚砜饱和法测定高岭石和7Å埃洛石含量

林 知 勋

福建省地质科学研究所

高岭石与埃洛石的化学成分相似,晶体结构也相似,两者的区别是埃洛石晶层内存在层间水合物。埃洛石分7Å埃洛石和10Å埃洛石。在室温下,10Å埃洛石也能容易地失去层间水合物变成7Å埃洛石。这种失水收缩是不可逆性的⁽¹⁾。在X射线衍射图上,10Å埃洛石 $d(001)=10.1\text{Å}$,7Å埃洛石 $d(001)=7.2\text{Å}$,高岭石 $d(001)=7.15\text{Å}$ 。所以在同一混合相中,如果含有10Å埃洛石和高岭石,可以很容易地测定它们的含量,如果含有7Å埃洛石和高岭石,两者含量的测定就很困难了。人们发现,某些盐类和化合物,如醋酸钾、尿素、联氨能很容易地进入埃洛石的晶层内,形成夹盐或夹层复合体,而使埃洛石的(001)晶层间距膨胀⁽²⁾。Churchman采用钾酰胺饱和埃洛石,经饱和的埃洛石 $d(001)$ 由7.2Å膨胀到10.04Å,而在相同的饱和时间内,高岭石 $d(001)$ 保持不变,仍为7.15Å。他利用这特征测定混合相中高岭石和7Å埃洛石的含量⁽³⁾。

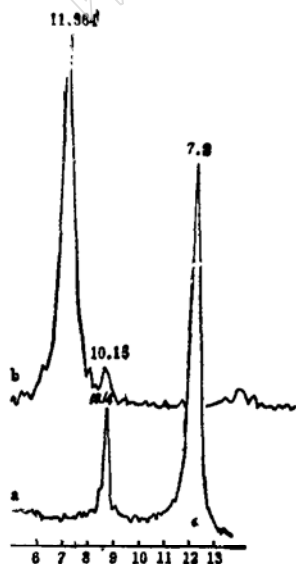


图1 云母 $d(001)$ 不受二甲亚砜饱和影响
a, 埃洛石+云母未经饱和和处理; b, 埃洛石+云母饱和和处理20小时。

福建龙岩东官下高岭土是云母质粘土,它的主要粘土矿物成分为:高岭石、7Å埃洛石和水云母。因为水云母的 $d(001)=10.1\text{Å}$,所以要定量分析东官下高岭土中高岭石和7Å埃洛石的含量,用Churchman的方法不合适。本文介绍用二甲亚砜(Dimethyl Sulfoxide)饱和7Å埃洛石和高岭石,经饱和和处理后,埃洛石(d_{001})由7.2Å膨胀到11.2Å,而高岭石 $d(001)$ 则保留7.15Å,云母保留10.1Å(图1)。这种方法可以测定东官下高岭土中高岭石和7Å埃洛石的含量。

实验部分

一、标准样的选择

我们选择河北宣化沙岭子高岭石和龙岩东官下高岭土矿中埃洛石细脉为标样。沙岭子高岭石为结晶度好的片状高岭石,东官下埃洛石(PD4-2)为7Å管状埃洛石。此外我们还选四川叙永埃洛石作为东官下埃洛石的参照样品。

二、饱和时间的确定

对沙岭子高岭石、东官下埃洛石、四川叙永石进行了系统的不同时间的二甲亚砜气体饱和实验,目的是了解它们对二甲亚砜的反应情况,以确定合适的饱和和处理时间界限。

东官下埃洛石和四川叙永石饱和四小时后, $d(001)$ 都由7Å膨胀到11.2Å,沙子岭高岭石饱和10小时后, $d(001)$ 仍然保留7.15Å不变。由此可见,饱和5小时是区分龙岩东官下高岭土中高岭石和7Å埃洛石的适合时间界限。在这一时间区间内,混合相中所有7Å埃洛石(001)晶层间距由7.2Å膨胀到11.2Å,而高岭石(001)晶层间距仍保留7.15Å(图2)。

三、K值的确定

经过饱和的高岭石与埃洛石,埃洛石 $d(001)$ 由7.2Å膨胀到11.2Å,而高岭石则保留7.15Å不变。这时它们的11.2Å和7.15Å衍射峰强度反映了这两种矿物在混合相中的含量。因此可以用衍射强

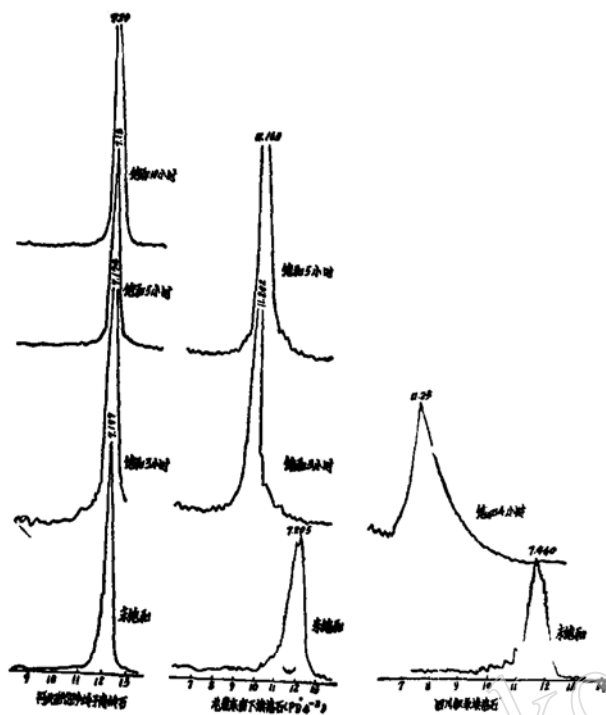


图2 埃洛石高岭石经二甲亚砜饱和前后
d(001)的变化

度对比法来测定这两种矿物的含量。

对于两种矿物组成的混合相,矿物的衍射强度比 I_p/I_q 等于它们的重量比 W_p/W_q 乘上一个系数 K (4):

$$I_p/I_q = (k_p/k_q) (w_p/w_q) = K p q (w_p/w_q) \dots (1)$$

由等式 (1) 可得:

$$w_p/w_q = I_p/I_q \cdot \frac{1}{K p q} \dots \dots \dots (2)$$

那么我们只要测量饱和后埃洛石11.2 Å 衍射强度和高岭石7.15 Å 衍射强度的比值,乘上 K 值就能计算出埃洛石与高岭石的重量比,从而测出这两种矿物的含量。

取两种矿物的重量比为1,则等式 (1) 为:

$$I_p/I_q = K p q \dots \dots \dots (3)$$

所以测定 K 值可各取等量的高岭石和埃洛石标样混均后,经二甲亚砜饱和5小时,测它们的(001)衍射峰强度比求得。5次实验测量 K 值的平均值为0.770,变化范围为0.741~0.820。

四、样品制备

本方法主要是测量埃洛石和高岭石(001)晶层间距,所以需制备定向样品。定向样品的制备方法很简单。在直径为8.5厘米的平底培养皿内倒入

一定浓度的小于2微米的悬浮液,容器底部事先平铺 2.5×4 (Cm)² 的载玻片。使悬浮液中的粘土矿物在安静的条件下沉淀在载玻片上,其上方清水在 $40^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 温度下蒸发,就可得到令人满意的定向样品。

在粉末衍射测试中,对样品厚度(t)要求满足如下关系(6):

$$t \geq \frac{3.2}{\mu \text{mp}'} \sin \theta \text{ (Cm)}$$

我们在实验时,选择的衍射角区间为 $5 \sim 15^\circ (2\theta)$, 所以要求试样厚度 $(t) \geq 0.05 \sim 0.1$ 毫米。在制样时,称样1克,所制成的定向片厚度约为1.1毫米,满足上述关系式。

五、实验方法

1. 实验工具

所用的X射线衍射仪为D/Max-rA型(日本理学公司),测试条件为Cu-Kα,石墨单色器,40kV,60mA,狭缝Ds/ss = 1/2°, Rs = 0.15mm。

二甲亚砜溶液(Dimethyl Sulfoxide)(化学纯)。

2. 实验步骤和方法

a. 将高岭石和埃洛石标样用沉降法提纯小于2微米的粒级,在 $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干备用。

b. 称取0.5克高岭石标样和0.5克埃洛石标样,充分混合均匀,放在玻璃烧杯里,加入75ml蒸馏水。

c. 将装有样的烧杯放在超声波振荡仪内,振荡15分钟。

d. 制备定向样品,方法见前述。

e. 将定向片放在干燥器内备用。

f. 在能密闭的容器里倒入100ml二甲亚砜溶液,将定向片置于溶液上方,在 $40^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 进行气体饱和5小时。

g. 对经饱和的试样要求在数小时内进行X射线衍射测试。选定衍射角为 $5 \sim 15^\circ (2\theta)$ 。

h. 用半高宽×峰高求出高岭石和埃洛石(001)衍射峰的强度(6)。代入公式(3)求出 K 值。

i. 称取东官下高岭土1克加75ml蒸馏水按步骤C~h操作,后代入公式(2)求出高岭石和埃洛石的重量比,然后再计算它们百分含量。

计算实例及误差

以东官下高岭土矿区2K813—30样品为例。衍射强度法测定该样含有91.47%的高岭石,6.37%

钾长石, 2.16% 水云母。由 X 衍射图分析, 该样 91.47% 的高岭石含有 7 Å 埃洛石。对该样进行二甲砷饱和 5 小时, 在 X 射线衍射仪上测得埃洛石 $d(001)$ 11.2 Å 峰高为 6 厘米, 半高宽 0.6 厘米; 高岭石 $d(001)$ 7.15 Å 峰高为 2 厘米, 半高宽 0.6 厘米。

1. 计算两矿物 (001) 衍射峰强度

埃洛石 $I_E = 6 \times 0.6 = 3.6$

高岭石 $I_H = 2 \times 0.6 = 1.2$

2. 求两矿物 (001) 衍射强度比

$$I_E/I_H = \frac{3.6}{1.2} = 3$$

3. 求两矿物重量比

$$W_E/W_H = I_E/I_H \times \frac{1}{K} = 3 \times \frac{1}{0.77} = 3.89$$

4. 求两矿物的含量百分比

$$\text{埃洛石} = 3.89 \div (1 + 3.89) \times 100\% = 79.56\%$$

$$\text{高岭石} = 20.44\%$$

计算结果表明, 2K813—3e 样品中“高岭石”

是由 79.55% 7 Å 埃洛石和 20.44% 高岭石组成。

5. 重新计算 2K813—3e 样品的矿物含量如下:

$$\text{高岭石} \quad 20.44\% \times 0.9147 = 18.69\%$$

$$\text{埃洛石} \quad 79.55\% \times 0.9147 = 72.76\%$$

$$\text{水云母} \quad 2.16\%$$

$$\text{钾长石} \quad 6.37\%$$

为了检查实验的误差, 我们用两种标样制成不同比例的混合样, 按本方法的实验步骤求出高岭石与 7 Å 埃洛石的百分含量。下表列出这些检查样的实际值和计算值的对比结果及误差。

表 计算结果与误差

样品号	实 际 值 %		衍射强度比 $I_H(001)/I_E(001)$	计 算 值 %		误 差
	高 岭 石	7 Å 埃 洛 石		高 岭 石	7 Å 埃 洛 石	
1	80	20	0.26	74.66	25.34	5.34
2	60	40	0.65	54.16	45.84	5.84
3	40	60	1.41	35.38	64.62	4.62
4	20	80	2.80	21.55	78.45	1.55
5	20	80	2.93	20.64	79.36	0.64

$I_H(001)$: 7 Å 埃洛石 (001) 衍射强度; $I_E(001)$: 高岭石 (001) 衍射强度。

参考文献

[1] H.van Olphen 著, 许冀泉等译, 《粘土胶体化学导论》, 北京农业出版社, 1982年。

[2] Theng, B.K.G., 《The chemistry of clay-Organic Reaction》, Adam Hilger, London, 1974.

[3] Churchman G.J., Whitton, J.S., Clavidge, G.C. and Theng, B.K.G., 《Intercalation Method using Formamide for Differentiating Halloysite from Kaolinite》, Clays and clay Minerals, Vol. 32 No.

4, P241~248.

[4] Brindley, G.W. and Brown, G., 《Crystalline Structures of clay Minerals and their X-Ray Identification》 Mineralogical Society, London, P416~417 1980.

[5] 南京大学地质系岩矿教研室, 《粉晶 X 射线物相分析》, 北京地质出版社, 1980年。

[6] 叶大年, 金成伟, 《X 射线粉末法及其在岩石学中的应用》, 北京科学出版社, 1984年。

Distinguishing Halloysite from Kaolinite by the Use of Dimethyl Sulfoxide Treatment

Lin Zhixun

It is difficult to differentiate kaolinite from the 7 Å dehydrated halloysite. A rapid and simple test for the distinction was developed which is based on the

difference in the extent of dimethyl sulfoxide intercalation. Halloysite was completely intercalated and expands to 11.2 Å after dimethyl sulfoxide treatment for 5 hours, whereas no significant intercalation occurs with kaolinite. Kaolinite and the 7 Å dehydrated halloysite can be estimated by this method from the intensities of the 7 Å and 11 Å peaks.