

X射綫衍射仪鉴定开展式粘土矿物的甘油处理法

唐 誦 六 熊 毅

(中国科学院土壤研究所)

蒙脫石和埃洛石同属开展式粘土矿物。它們具有較大的吸收容量,膨脹收縮性能很强,在开展晶层間还可以吸附多种有机質构成复合体。这些粘土矿物的鉴定,以X射綫法較为簡便。但蒙脫石的底面間隔随着湿度而变动,埃洛石(多水高岭石)易受热脫水改变晶格結構。如在鉴定前沒有把蒙脫石和埃洛石的底面間隔扩展到一定大小,很难与伊利石和高岭石相区分。早期, Hellman等曾用控制湿度的方法来扩展蒙脫石的底面間隔^[1,2]。但手續过于复杂,所得間隔太小(16 Å),仍不足与其它矿物相区分。1944年, MacEwan^[3]发现蒙脫石能在晶层間吸附两层丙三层(甘油)分子而得到 17.7 Å 的底面間隔。其优点是鉴别力大,所得的 17.7 Å 反射不因湿度的改变而移动,且易于与其它 2:1 的粘土矿物相区分。差不多同时, Bradley^[4,5]发现粘土用乙二醇液体湿润时,蒙脫石能吸附两层乙二醇分子而得到 17 Å 的間隔,埃洛石(安潭石)能吸附一层乙二醇分子而从 10.1 Å 的間隔扩展为 10.8 Å。MacEwan^[6]用乙二醇和甘油冷液体处理埃洛石,得到同样的結果。他們认为,这是多元醇与粘土矿物間的极性吸附,是通过 C—H……O (粘土矿物表面)而复合起来的。接着, White 等^[7]用“甘油-乙醇-苯”三相液代替早期 Hellman 等所用的“水-乙醇-苯”三相液来处理鈣质蒙脫石,并曾在照相底片上得到过 18.4 Å 的(001)間隔。他們发现用甘油三相液比用甘油水溶液所得的衍射强度要大。

盖氏計数 X射綫衍射仪应用以后,粘土矿物的研究方法有了很大进展。本文作者之一熊毅对此曾进行大量的研究,并曾設計制备粘土的甘油化定向薄膜,以供 X射綫衍射仪鉴定粘土矿物之用。同时还发现用鎂离子飽和的样品得到最强的衍射峯^[8,9]。以后,很多人陆續研究乙二醇的处理。Brunton^[10]认为在已制就的定向薄片样品上直接加入乙二醇液体会破坏粘土的定向排列而降低衍射强度,因此建議用乙二醇蒸气处理。Kunze^[11]

认为在 65°C 的溫度下用乙二醇蒸气处理蒙脫石的定向薄片,可在 X射綫衍射譜上得到 17 Å 的峯值,而用乙二醇水溶液所制成的粘土复合体会因揮发而損失乙二醇,結果只能得到 16 Å 左右不稳定的間隔。近来, Hoffmann 等^[12]用不同浓度(2.5 × 10⁻²—50 × 10⁻²M)的甘油或乙二醇水溶液处理蒙脫石,发现随着浓度的增大,蒙脫石相应地吸收单层水分子、单层有机物分子和双层有机物分子。他們认为蒙脫石不能从甘油和乙二醇等低揮发性物的水溶液中吸收它們,但在混合物气干时,由于水分的揮发,留下的甘油或乙二醇即能与蒙脫石形成复合体。

自从 MacEwan 与 Bradley 等建立乙二醇和丙三醇的鉴定方法以来,各处所用的粘土矿物的鉴定方法很不一致。为此,我們曾将上述方法作了一些比較試驗,据初步研究結果,甘油三相液法鉴定效果較好,只是操作过程稍嫌冗长;甘油水溶液法可应用于大批样品的定性分析;乙二醇法并不够理想。现将实验結果簡介于后,以供参考。

試驗方法

(一) 样品制备

鎂离子飽和——50毫克粘粒(或含 50 毫克粘粒的悬浮体)置于离心管中,借离心机用 0.5N 氯化鎂溶液洗两次,继用 N 醋酸鎂溶液洗两次,再用 0.5N 氯化鎂溶液洗两次。制得的鎂质粘粒用下述方法制备定向薄片。

1. 甘油三相液法: 鎂质粘粒用无二氧化碳的水洗 1 次,继用甲醇洗 3 次以除去水分,用容积比为 10:1 的苯-无水乙醇溶液洗 3 次,再用甘油三相液(7.2 毫升甘油溶于 160 毫升无水乙醇,再加入 1600 毫升苯)洗 3 次,每次用 10 毫升,最后用 5 毫升苯洗 1 次。加 1 毫升甲醇以溶解多余的苯,又加数滴蒸餾水于离心管中以防样品在蒸发时变干,但勿使悬浮体总体积超过 2.5 毫升。管口加一小漏斗作为冷凝器,在水浴上加热至气泡

不再产生以去除苯及甲醇。冷却,加水至 2.5 毫升。摇匀(此时悬浮体浓度为 2%),用吸管吸取 1.5 毫升,均匀平铺于 4.3×3.3 厘米的载玻片上(约相当于每平方厘米 2 毫克粘粒),待干,移置载玻片于盛有硝酸钙饱和液的干燥器中(相对湿度约 50%),一昼夜后作 X 射线分析。

2. 甘油水溶液法: 镁质粘粒用 0.5M 甘油水溶液洗两次(如粘粒在所用的离心机中不易离清,可在第一次甘油水溶液洗时加数滴氯化镁溶液),倾去清液后加水至 2.5 毫升,摇匀,用吸管吸取 1.5 毫升,均匀平铺于 4.3×3.3 厘米的载玻片上,待干,移置载玻片于盛有硝酸钙饱和液的干燥器中,一昼夜后作 X 射线分析。

3. 乙二醇蒸气法: 镁质粘粒用蒸馏水洗两次,加水至 2.5 毫升,摇匀,用吸管吸取 1.5 毫升,均匀平铺于 4.3×3.3 厘米的载玻片上,待干。按照 Kunze 的方法^[11],将载玻片置于一底部盛有少量乙二醇液体的金属盒中(载玻片放在由玻璃棒制成的支架上而处于乙二醇液面之上),盖严。加热金属盒至 60—65℃ 并维持此温度 1 小时。将

载玻片移置于盛有乙二醇液体的干燥器中,12 小时以后作 X 射线分析。

(二) X 射线分析

本文所发表的结果,均用 X 射线衍射仪,以 CuK α 辐射(34KV、10mA)进行照射。所用出射狭缝为 1 度,接收狭缝为 0.2 度。以盖缪计数管作为探测器,扫描速度为每分钟 1 度(2 θ)。电子电位记录仪为线性。

结果及讨论

(一) 蒙脱石的鉴定

以高岭石作为稀释剂,制成蒙脱石含量为 10% 的样品。X 射线分析结果(表 1)表明,未经甘油或乙二醇处理的镁质蒙脱石得 16 Å 左右的峰值,其反射较宽;甘油三相液法和甘油水溶液法都得到 17.7 Å 的峰值;乙二醇蒸气法得到 17.0 Å 的峰值。3 种处理所得的(001)衍射强度(峰高)大致相同。另外,乙二醇处理后如露置于空气中,样品上已吸着的乙二醇会部分散逸而使间隔变小,反射加宽(16 Å—17 Å)。

表 1 不同处理蒙脱石的底面间隔及 X 射线衍射强度(峰高)

处 理	10%蒙脱石		50%蒙脱石		100%蒙脱石	
	间隔(Å)	强度(脉冲/秒)	间隔(Å)	强度(脉冲/秒)	间隔(Å)	强度(脉冲/秒)
无处理	16.0	32	16.0	144	16.0	200
乙二醇蒸气法	17.0	38	17.0	220	17.0	283
甘油三相液法	17.7	38	17.7	220	17.7	436
甘油水溶液法	17.7	41	17.7	228	17.7	307
甘油水溶液处理 4 次	—	—	—	—	17.7	302
甘油水溶液处理后用水洗 1 次	—	—	—	—	16.0	392

对于含蒙脱石 50% 的样品,甘油处理得到 17.7 Å 的峰值。未经处理的样品,只能得 16 Å 左右的峰值,且强度较低。经乙二醇处理后,得 17 Å 的峰值。3 种处理所得的衍射强度也大致相同(表 1)。

对于纯蒙脱石样品,甘油三相液处理所得的强度最大,约为同法含 50% 蒙脱石样品的两倍;甘油水溶液法所得强度较甘油三相液法弱;乙二醇蒸气法的强度最弱。对于乙二醇蒸气法,处理时间由 1 小时延长至 3 小时,并不能增高衍射强度。对于甘油水溶液法,增加甘油处理的次数至 4 次,其所得衍射强度与处理两次的接近,说明衍射强度与甘油处理的次数无关。如在 0.5M 甘油水溶

液处理后用蒸馏水洗 1 次,则蒙脱石的衍射强度虽能提高,但蒙脱石的底面间隔却又恢复到 16 Å。这说明在甘油水溶液处理后如用水洗,会移去部分甘油,从而达不到用甘油扩展蒙脱石晶层的目的。

(二) 蛭石和蒙脱石共存样品的鉴定

用乙二醇或甘油处理粘土的目的,是使蒙脱石在 X 射线图上能与相邻的矿物互相区分。紧接着蒙脱石(001)衍射,有蛭石(或绿泥石)的 14 Å 衍射,而蛭石又常与蒙脱石共存于土壤中。我们会配制样品,内含 10% 蛭石,60% 蒙脱石,最后以高岭石稀释。在 X 射线衍射图(图 1)上,未经处理的样品,只看到一个强的 16 Å 蒙脱石的衍射峰。

甘油或乙二醇处理的样品,蒙脱石晶层扩展,蛭石的 14.2 \AA 衍射出现,但乙二醇法分隔的程度较甘油法稍差。在另外配制含有 10% 蒙脱石和 60% 蛭石的样品(图 2)中,未经处理的样品只能得到蛭石的 14.2 \AA 反射而看不到蒙脱石。甘油三相液和甘油水溶液处理都能使蒙脱石反射在 17.7 \AA 处分出。但乙二醇处理却未能使蒙脱石的衍射峰与蛭石分开,只是在低角度方向有一斜坡状突起。

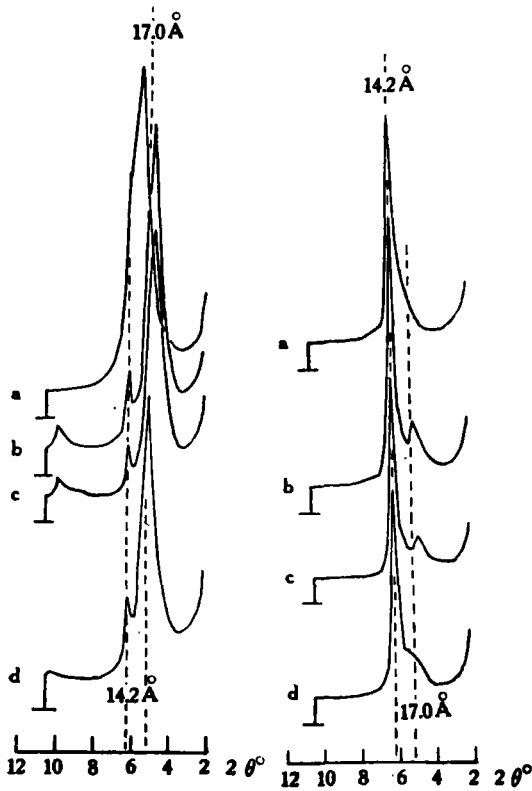


图 1 10%蛭石、60%蒙脱石的 X 射线谱

a. 无处理 b. 甘油三相液
c. 甘油水溶液 d. 乙二醇

图 2 60%蛭石、10%蒙脱石的 X 射线谱

a. 无处理 b. 甘油三相液
c. 甘油水溶液 d. 乙二醇

上述试验说明,甘油三相液法对蒙脱石的衍射强度是随着样品中蒙脱石含量的增多而加强,而富含蒙脱石的样品如用乙二醇蒸气法处理所得衍射强度较低,可能是在乙二醇处理过程中粘土的定向排列受到破坏。富含蒙脱石的样品用甘油水溶液法所得的衍射强度也低于甘油三相液法,这可能是由于试样表面过剩甘油对 X 射线的吸收作用。此外,当表现 14 \AA 衍射峰的矿物含量高时,用乙二醇法很难鉴定样品中的少量蒙脱石,可能

是蒙脱-乙二醇复合体的底面间隔 (17.0 \AA) 比蒙脱-丙三醇复合体的间隔 (17.7 \AA) 更靠近蛭石反射 (14 \AA)。

(三) 埃洛石的鉴定

采用发育在辉长岩母质上的土壤作为试验样品,从图 3 可以看出,未经处理的样品只具有 10 \AA 的衍射峰,这和伊利石的衍射相同。样品经甘油三相液或甘油水溶液处理后原 10 \AA 反射扩展为 11 \AA 。这和 MacEwan^[6] 用甘油冷液体处理埃洛石所得的结果相同。用乙二醇蒸气法处理样品,非但未能使埃洛石晶层扩展,反而使原有的 10 \AA 衍射峰趋于泯灭。作为对照的样品在 65°C 下作 1 小时加热处理,在 X 射綫图上, 10 \AA 的衍射消失而 7.3 \AA 处的衍射峰增强。这表明 65°C 加热过程引起了土壤中埃洛石晶层的失水收缩,而不利于埃洛石-乙二醇复合体的形成。从图 3 还可以看出,因 65°C 烘干而收缩的埃洛石,虽再经甘油处理也不能重行扩展。此外,在甘油水溶液法中,如在甘油处理后用水洗 1 次,则会洗去甘油而使埃洛石不能得到膨胀。这和处理蒙脱石所遇到的情况一样。

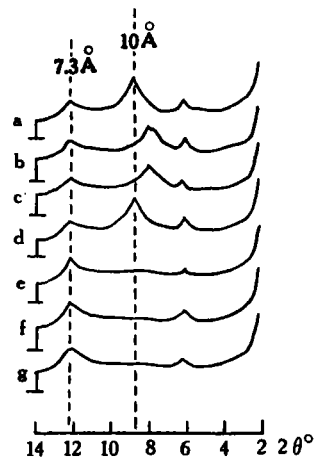


图 3 辉长岩发育土壤(5—2 μ)的 X 射线谱

a. 无处理 b. 甘油三相液 c. 甘油水溶液
d. 甘油水溶液处理后水洗 e. 乙二醇
f. 65°C 1 小时 g. 65°C , 甘油水溶液

对埃洛石的试验表明,甘油三相液法和甘油水溶液法都可用来鉴定样品中的埃洛石,而乙二醇蒸气法则有困难。此外,为了能准确鉴别埃洛石,应当避免将土壤样品作诸如 65°C 的加热等烘干处理。

摘 要

1. 对于富含蒙脱石的试样, 用甘油三相液法能得到较大的蒙脱石衍射强度, 衍射强度随试样中蒙脱石的含量增多而加强。因此, 要比较样品中蒙脱石的含量, 以采用甘油三相液法为宜。

2. 对于富含蛭石的样品, 乙二醇法鉴别其中少量蒙脱石的能力较甘油法小。

3. 用甘油三相液法或甘油水溶液法可同时鉴定样品中的埃洛石; 乙二醇蒸气法导致埃洛石晶层的失水收缩, 不能用来鉴定埃洛石。

4. 甘油水溶液法操作较简便, 大批样品的X射线定性分析可以采用。

参 考 文 献

- [1] Hellman, N. N., Aldrich, D. G., Jackson, M. L.: Further note on an x-ray diffraction procedure for the positive differentiation of montmorillonite from hydrous mica. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 7:194—200, 1942.
- [2] Aldrich, D. G., Hellman, N. N., Jackson, M. L.: Hydration control of montmorillonite as required for its identification and estimation by x-ray diffraction methods. *Soil Sci.*, 57:215—231, 1944.
- [3] MacEwan, D. M. C.: Identification of the montmorillonite groups of minerals by x-rays. *Nature*, 154:577—578, 1944.
- [4] Bradley, W. F.: Diagnostic criteria for clay minerals. *Amer. Mineralogists*, 30:704—713, 1945.
- [5] Bradley, W. F.: Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Amer. Chem. Soc.*, 67:975—981, 1945.
- [6] MacEwan, D. M. C.: Halloysite-organic complexes. *Nature*, 157—160, 1946.
- [7] White, J. L., Jackson, M. L.: Glycerol solvation of soil clays for x-ray diffraction analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 11:150—154, 1946.
- [8] 熊毅: 胶体矿物与土壤风化。(未刊印)
- [9] 熊毅: 由更新统沉积物的胶体矿物分析试论第四纪气候。《地质学报》, 32卷1—2期, 26—41页, 1952。
- [10] Brunton, G.: Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals. *Amer. Mineralogists*, 40:124—126, 1955.
- [11] Kunze, C. W.: Anomalies in the ethylene glycol solvation technique used in x-ray diffraction. *Clays and Clay Min.*, 3:88—93, 1955.
- [12] Hoffmann, R. W., Brindley, G. W.: Adsorption of ethylene glycol and glycerol by montmorillonite. *Amer. Mineralogists*, 46:450—452, 1961.