

文章编号:1001-8166(2002)05-0659-05

伊利石单元粒子及其研究意义

杨献忠^{1,2}

(1. 中国地质大学地学院,湖北 武汉 430074;2. 南京地质矿产研究所,江苏 南京 210016)

摘 要:单元粒子是单晶体构成的细小的粘土颗粒,是由一种或多种层状结构的硅酸盐构成的混层粘土的基本单元。多数伊利石单元粒子以混层晶体的“建筑砌块”的形式产出,“砌块”与“砌块”之间,在 a、b 方向通过“砌块”的边缘界面相“砌合”而连接,在 c 轴方向通过平面界面相“砌合”而连接。还对伊利石单元粒子的生长机理及形成过程中的形态变化、利用伊利石单元粒子的厚度划分成岩作用阶段等方面的研究成果进行了综述。伊利石单元粒子的形成过程有三个阶段:蒙脱石伊利石化过程中 2 nm 厚的伊利石粒子的成核作用阶段、成核作用与生长作用阶段和表面控制生长阶段。伊利石单元粒子生长过程中,伊利石单元粒子呈现从板状体到条状体的生长,而板状颗粒又呈现各种螺旋生长图案,有圆形、残缺的圆形、多边螺旋、平行阶梯状螺旋、交错螺旋等。伊利石单元粒子的厚度分布服从对数正态型,其峰值为 10.5 nm。单元粒子与纳米科技两者的主要研究内容和所采用的方法基本一致,建议今后将研究单元粒子与研究纳米粘土矿物学有机地结合起来。

关 键 词:伊利石;单元粒子;形成机理;形态和厚度;纳米粘土矿物学

中图分类号:P57

文献标识码:A

1 单元粒子的概念

经典矿物学理论认为,(混层)粘土矿物的结构是以硅酸盐结构层垂直[001]方向堆垛形成;传统矿物学理论也认为,粘土矿物是在相对较大的晶体中各单元层以固定的序列堆垛而成,每个晶体的晶胞数 N 不小于 5,因为 X 射线衍射(XRD)的前提为,若 N 小于 5,则散射强度太弱,几乎不能产生布拉格衍射现象。

Nadeau 等^[1]的研究并提出“单元粒子”(Fundamental particle)的概念,打破了上述基本的看法。研究表明,单元粒子是最薄的、自然可分离的粘土矿物颗粒,也就是说单元粒子是单晶体构成了细小的粘土颗粒(蒙皂石颗粒厚约 1 nm,伊利石颗粒 2 nm 或更大)。单元粒子是由一种或多种层状结构的硅酸盐构成,是构成混层粘土的基本单元,粒子之间没有结晶学上的连续性。虽然当时对于单元粒子这一模型的定义还不是十分清楚^[2],但随后的研究发展了

单元粒子的内在本质^[3,5]。通过对保持原始组构特点的全岩样品的高分辨透射电镜(HRTEM)图像分析^[3]和全岩样品 XRD 分析^[4],发现多数单元粒子以混层晶体的“建筑砌块”(Building blocks)的形式(即所谓 MacEwan 锥晶)产出:透射电镜(TEM)观察,以独立个体形式产出的单元伊利石粒子,沿着含有水化阳离子的层间(即“蒙皂石层间”),导致混层晶体的无限渗透膨胀。这种膨胀产生了单一的 2:1 层(蒙皂石单元粒子)、通过固定作用“砌合”的 2:1 层的组合和非水化阳离子层(伊利石单元粒子)^[5]。笔者认为,这就是单元粒子最基本的“建筑砌块”模型:“砌块”与“砌块”之间,在 a、b 方向通过“砌块”的边缘界面相“砌合”而连接,在 c 轴方向通过平面界面相“砌合”而连接,边界或界面之间具有吸附水、有机极性分子的能力。互相平行的单元粒子之间原子平面可以产生散射,即所谓粒间衍射^[2,6],但对较厚的伊利石的粒间衍射是微小的。这样,伊利石单元粒子的厚度等同于晶体的厚度^[5]。伊利石

收稿日期:2002-01-14;修回日期:2002-05-24.

作者简介:杨献忠(1962-),男,江苏省靖江市人,高级工程师,在读博士,主要从事粘土矿物学研究. E-mail:ngyxian_zhong@cas.gov.cn

-蒙皂石是由薄的伊利石粒子组成,这些粒子不一定伴生蒙皂石单层。伊利石-蒙皂石粒子的大小必然比混层伊利石-蒙皂石的晶体要小。随着膨胀层的增加,每个混层晶体的单元粒子的数量逐渐增加到大约 5 个^[7]。

2 伊利石单元粒子的厚度

2.1 基本原理

XRD 图上,伊利石第一级底面反射峰即 $d = 10\text{\AA}$ (1 nm) 峰的形状、宽度受除实验条件以外的、伊利石自身产生的多种因素独立或相互依赖地制约,伊利石的晶体厚度就是控制 XRD 峰宽的主要参数之一。

根据 Scherrer^[8] 观点,伊利石 XRD 峰的半高宽值(FWHM; Full width at half-maximum height)与相干散射畴(CSD; Coherent scattering domain)的大小成反比,有:

$$\text{FWHM} = K \times \lambda / (T \times \cos\theta) \quad (1)$$

这里, K 是 Scherrer 常数,范围在 0.89 ~ 0.94 之间; λ 为 X 射线辐射波长; T 是 CSD 的厚度; θ 为所选反射的布拉格角。对于伊利石第一级底面反射峰即 (001) 衍射峰而言,上述 FWHM 的值实际上就是 K \ddot{u} bler 指数^[9] (Δ° , 2θ) 所反映的伊利石结晶度指数。若不考虑伊利石结构因子、洛仑兹极化因子的影响,因仪器而产生的误差得到充分排除,那么,在含有较低含量蒙皂石的伊利石-蒙皂石中,伊利石的层数 N 可通过 $T = N \times d$ 得到^[10]。因此,在准确测定 K \ddot{u} bler 指数后,即可通过(1)式求得 T 和 N 。

2.2 其他参数

事实上,自然界大多数伊利石粒子中或多或少地含有蒙皂石膨胀层而成为伊利石-蒙皂石单元粒子即 MacEwan 雏晶,导致 C^* 方向的非周期结构。伊利石单元粒子中是否含有膨胀层可通过 $IR = (I_{001}/I_{003})_{AD} / (I_{001}/I_{003})_{EG}$ 来判断^[11] (这里, AD、EG 分别为空气干燥和乙二醇处理, $I_{001(1=1,3)}$ 是 001 衍射峰的强度)。如果存在蒙皂石膨胀层,则蒙皂石间层的含量(膨胀能力,即 $S\%$)可通过乙二醇处理的样品进行测定^[12,13]。单元粒子的平均厚度(N_a)、混层晶体的平均厚度(T)和膨胀能力($S\%$)之间是互相关联的,在 $[001]^*$ 方向具有混层特征^[14]:

$$N_a = 100 \times T / [(T-1) \times S\% + 100] \quad (2)$$

这里, T 是混层粘土脱水(300℃, 过夜)^[14] 后的层数(等于脱水伊利石-蒙皂石的厚度^[5,14], nm)。上式表明,混层晶体的平均厚度和膨胀能力可用于计算

伊利石单元粒子的平均厚度。

Nadeau 等^[1] 曾用铂-阴影法(Pt-shadowing)测定伊利石单元粒子的厚度。由于 XRD 技术受伊利石单元粒子形态的影响,因此一些作者还利用 BWA (Bertaut-Warren-Averbach) 技术^[14]、积分法、统计法(数量加权、面积(长×宽)加权、体积加权)等技术对测出的伊利石单元粒子的厚度进行技术处理和分析,最终得到单元粒子的平均厚度和厚度分布等相关信息,并通过线性回归得出影响厚度的因素。

测定伊利石单元粒子的厚度及大小,除了 XRD 以外,上文提及的 TEM、HRTEM 也是一种有效的方法,将 XRD 与 HRTEM(TEM)结合起来,将更为有效。

3 伊利石单元粒子的研究意义

自 Nadeau 等^[1] 提出“单元粒子”的概念以来,不同的作者利用不同的现代化手段,从不同的角度研究伊利石或伊利石-蒙皂石单元粒子,其目的就是为了探讨伊利石自身的矿物学基本特征、结构特征,研究伊利石在自然界的形成过程、形成机理及形态变化,为将来发掘伊利石单元粒子更广泛的用途做好充分地基础准备和技术储备。

3.1 单元粒子中钾含量的测定

对伊利石单元粒子的平均厚度(T)测定后,可根据下式求出伊利石单元粒子 CSD 相对应的钾含量(0.89 为伊利石每半个晶胞的层电荷)^[14]:

$$\text{钾含量(半晶胞)} = 0.89 \times [(T-1)/T] \quad (3)$$

如果伊利石中含有膨胀层而构成伊利石-蒙皂石单元粒子,则在测定伊利石-蒙皂石单元粒子的平均厚度(T)和膨胀层含量($S\%$)后,可根据下式求出伊利石-蒙皂石单元粒子 CSD 相对应的钾含量(假定典型蒙皂石的层电荷为 $-0.4/O_{10}(\text{OH})_2$)^[14]:

$$\text{钾含量} = 0.01 \times [(T-1)/T] \times [0.4 \times S\% + 0.89 \times (100 - S\%)] + 0.4/T \quad (4)$$

3.2 单元粒子的厚度分布

Eberl 等^[15] 在研究伊利石单元粒子的厚度时发现,伊利石单元粒子的平均厚度分布有两种分布形式:一种为斜率小于 0 的渐近线型,另一种为对数正态分布型;而 Drits 等^[7,14] 的研究表明,伊利石单元粒子的平均厚度分布仅为对数正态分布型。笔者认为,自然界多数矿物的厚度分布都遵循着对数正态分布的规律,当然也包括伊利石矿物, Eberl 等^[15] 所研究的伊利石单元粒子平均厚度分布的渐近线型应该为对数正态分布型的右支。Eberl 等的研究表明,

自然界伊利石单元粒子平均厚度的对数正态分布峰值为 10.5 nm。

3.3 划分成岩作用阶段

Jaboyedoff 等^[16]利用伊利石结晶度指数(Kübler 指数)研究伊利石单元粒子的层数以界定近变质带的界限时发现,从成岩作用到近变质带的转变与从近变质带到低级变质的浅变质带的转变,伊利石单元粒子的层数分别为 20 层和 70 层。这一研究从过去单一利用伊利石结晶度指数划分成岩作用阶段上升到利用伊利石的晶体结构定量判别成岩作用阶段,因为伊利石单元粒子的层数与相干散射晶畴(CSD)有关,而 CSD 的大小和分布具有矿物理想晶体的特征^[14]。因此,这一研究对成岩作用阶段的划分又上升到一个新高度。

3.4 伊利石单元粒子的生长机理

Srodon 等^[5]通过对蒙皂石伊利石化作用和伊利石单元粒子的研究,发现蒙皂石在伊利石化作用过程中,伊利石单元粒子的形成过程有 3 个阶段:①在早期伊利石化过程中,为 2 nm 厚的晶体的成核作用阶段,直到粘土中含有 75% 的单层形成(此时,XRD 测定含有约 70% 的膨胀层);②在粘土中含 75% ~ 0% 的单层范围内(含有 70% ~ 20% 的膨胀层),2 nm 厚的核的成核作用与生长作用同时发生,生长与成核发生于封闭系统,成核作用的速率不断衰减;③在 <20% 的膨胀层时,进入表面控制生长阶段,该阶段在三维方向进行。该研究的前提是,伊利石在蒙皂石层之间沉淀,后来沿[001]面的生长完全取决于蒙皂石的方向,伊利石发生三维方向生长时,所有的蒙皂石层基本上被溶解。

在先前的研究中,已有作者提出^[17],蒙皂石伊利石化作用有两种途径:其一为固态转变途径:该途径涉及伊利石对蒙皂石的形衍替代(即固态反应转变),替代过程中伊利石的 Reichweite 有序、多型、大小和形态均逐步变化,而且在颗粒大小和形态上继承了先前已形成的蒙皂石^[18];其二为溶解作用和结晶作用途径:该途径涉及蒙皂石的完全溶解作用和伊利石的结晶作用的过程,该过程中 Reichweite 有序、多型和形态都是突发性的变化^[18]。由此可见,Srodon 等^[5]提出的 3 个阶段是这两种途径的综合。

3.5 伊利石单元粒子形成过程中的形态变化

伊利石单元粒子的形态变化虽然使某些手段的应用受到限制,但也为利用其形态变化研究某些地质特征提供了有利的条件。

Lanson 等^[19]研究了不同埋藏史的沉积盆地中,

在蒙皂石向伊利石转变时,由于蒙皂石的分解作用而产生伊利石单元粒子的形态变化:在较低的但恒定的地热梯度(30 ~ 35℃/km)和较长时间且稳定的埋藏过程中,随着温度和埋藏的增加,伊利石单元粒子向较小的 CSD 颗粒(CSDS)转变的同时,单元粒子的结晶度也明显增高;在较低的但恒定的地热梯度(30 ~ 35℃/km)和较短时间且也稳定的埋藏过程中,随着温度和埋藏的增加,伊利石单元粒子向着较小的 CSDS 转变为主,结晶度的增加并不明显;在较高的但恒定的地热梯度(>35℃/km)和较短时间的埋藏过程中,随着温度和埋藏的增加,伊利石单元粒子向较大的 CSDS 转变,且单元粒子的结晶度也明显增高。

Rajec 等^[20]在研究伊利石对铯的吸附作用时发现,伊利石单元粒子的不同形态影响吸附效果:在提出的伊利石单元粒子三种形态:板状、“似桶状”和丝状毛发状)中,丝状(毛发状)的吸附最差,可能与其晶体沿一个方向加长有关;而“似桶状”的吸附较好。通过研究,发现伊利石单元粒子的吸附能力与整个表面积(底面表面积+边缘表面积)有关,而且是单元粒子平均厚度的函数;伊利石单元粒子在溶液中的分布,与整个表面积无关,但与边缘表面积密切相关,这可能与破损的边缘有关。这就解释了“似桶状”单元粒子吸附能力较高的原因。

Ylagan 等^[21]在研究与热液蚀变有关的蒙皂石伊利石化作用的反应机理时,发现伊利石单元粒子的形态与温度密切相关:在 50 ~ 70℃,流纹质玻璃向 cv-蒙皂石结晶,形成 1 nm 的他形板状体;80 ~ 125℃,为自形板状体的生长、结晶作用,并向六边形结晶,形成 2 ~ 3 nm、cv 或 tw、R=0、1 到 2 的 1 Md 到 1M 伊利石—蒙皂石单元粒子;140 ~ 225℃,为板条状、六边形、板状体的生长,形成 >4 ~ 5 nm、tw 型、R=3 的 1M 伊利石—蒙皂石单元粒子到 1M 或 2M₁ 伊利石单元粒子。

Kuwahara^[22]利用原子力显微镜研究了热液伊利石单元粒子的形态特征,并提出了 5 种伊利石单元粒子的生长条件。研究表明,伊利石单元粒子呈现从板状体到条状体的生长,而板状颗粒又呈现各种螺旋生长图案,有圆形、残缺的圆形、多边螺旋、平行阶梯状螺旋、交错螺旋等,并提出了各种图案单元粒子的生长条件。

我们相信,随着伊利石单元粒子研究的不断深入,将会有越来越多的伊利石单元粒子的形态被发现;伊利石单元粒子的形态变化将为解释某些地质

现象提供更好的佐证。

4 结 语

作为粘土矿物的一员,伊利石存在单元粒子,因此可以大胆地预测,其他粘土矿物如高岭石,也一定存在单元粒子。今后,对类似的粘土矿物,也应该加强单元粒子的研究。

粘土矿物学中晶体结构的研究,涉及到晶形、位移、缺陷、有序、无序等诸多方面的问题,正如上文所述,单元粒子具有理想晶体的特征,因此开展伊利石等粘土矿物单元粒子的研究,正是为了揭示粘土矿物晶体结构中上述诸多问题。目前,开展单元粒子研究的手段较多,除了 XRD 以外,上文提及的 TEM、HRTEM 也是一种有效的方法,将 XRD 与 HRTEM(TEM)结合起来,将更为有效。另外还有红外光谱、顺磁共振、穆斯堡尔谱等方法。自从原子力显微镜(AFM)发明后,相信原子力显微镜作为一种高科技手段,在不远的将来,将为研究伊利石单元粒子的性质和用途发挥巨大的作用。

对单元粒子的研究,除了发展矿物学基础理论以外,笔者认为更重要的是利用单元粒子的性质、特点为国民经济建设和社会可持续发展作出贡献,21 世纪将以纳米技术的广泛应用为代表。纳米理论能使原有的认识更接近于事实,更富有创造性,而单元粒子具有理想晶体的特征;纳米的范围为 1~100 nm,单元粒子的大小正处于这一范围之内;单元粒子的研究手段与研究纳米科技的主要手段一致。因此,单元粒子与纳米科技两者的主要研究内容和所采用的方法基本一致。现在,国内外正致力于纳米粘土矿物的研究。由此可知,用纳米学来研究粘土矿物学是完全可以而且是必要的,它可将粘土矿物学的研究推向一个更深更广的应用范畴。因此,今后对单元粒子的研究,应该与纳米级粘土的生产、制造、应用等有关联的纳米粘土矿物学有机的结合起来,并与物质科学、材料科学相结合,将单元粒子的研究提升到一个新高度。

参考文献(References):

- [1] Nadeau P H, Wilson M J, McHardy W J, *et al.* Interstratified clay as fundamental particle[J]. *Science*, 1984, 225: 923-935.
- [2] Zhang Shengyang. A new concept in clay mineralogy—Fundamental particle and interparticle diffraction[J]. *Geology-Geochemistry*, 1988, 2: 26-28. [张胜扬. 粘土矿物学中的新概念——单元粒子和粒间衍射现象[J]. *地质地球化学*, 1988, 2: 26-28.]
- [3] Srodon V, Andreoli C, Elsass F, *et al.* Direct high-resolution transmission electron microscopic measurement of expandability of mixed-layer illite/smectite in bentonite rock[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 34: 368-378.
- [4] Reynolds R C, Jr. X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, < 1 μ m randomly oriented powders, and < 1 μ m oriented powder aggregates: The absence of laboratory induced artifacts [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40: 387-396.
- [5] Srodon J, Eberl D D, Drits V A. Evolution of fundamental-particle size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48: 446-458.
- [6] Nadeau P H, Wilson M J, McHardy W J, *et al.* Interparticle diffraction: A new concept for interstratified clays[J]. *Clay Minerals*, 1984, 19: 757-759.
- [7] Drits V A, Eberl D D, Srodon J. XRD measurement of mean illite crystallite thickness: Reappraisal of the Kübler index and Scherrer equation[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45: 461-475.
- [8] Scherrer P. Bestimmung der grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen[J]. *Nachrichten Gesellschaft Wissenschaft Gottingen*, 1918, 26: 98-100.
- [9] Kübler B. les argiles indicateurs de metamorphisme[J]. *Revue Institut Francais du Petrole*, 1964, XIX(10): 1 093-1 113.
- [10] Arkai P, Merriman R J, Roberts B, *et al.* Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: Comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1996, 8: 1 119-1 137.
- [11] Srodon J, Eberl D D. Illite [A]. In: Bailey S W, eds. *Mica* [C]. Chelsea, Michigan: Mineralogical Society of American, 1984. 495-544.
- [12] Srodon J. Precise identification of illite/smectite interstratification by X-ray powder diffraction[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1980, 28: 401-411.
- [13] Srodon J, Elsass F. Effect of the shape of fundamental particles on XRD characteristics of illitic minerals[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1994, 6: 113-122.
- [14] Drits V A, Eberl D D, Srodon J. XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite/smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46: 461-475.
- [15] Eberl D D, Nuesch R, Sucha V, *et al.* Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46: 89-97.
- [16] Jaboyedoff M, Bussy F, Kübler B, *et al.* Illite "crystallinity" revisited[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2001, 49: 156-167.
- [17] Altaner S P, Ylagan R F. Comparison of structural models of mixed-layer illite-smectite and reaction mechanisms of smectite illitization[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45: 517-533.
- [18] Barronnet A. Polytypism and stacking disorder [A]. In: Buseck P R, ed. *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy* [C]. Chelsea, Michigan: Mineralogical Society of American, 1992. 231-288.
- [19] Lanson B, Velde B, Meunier A. Late-stage diagenesis of illitic clay minerals as seen by decomposition of X-ray diffraction pat-

- tems; contrasted behaviors of sedimentary basins with different burial histories[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46: 69-78.
- [20] Rajee P, Sucha V, Eberl D D, *et al.* Effect of illite particle shape on cesium sorption[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47: 755-760.
- [21] Ylagan R F, Altaner S P, Pozzuoli A. Reaction mechanisms of smectite illitization associated with hydrothermal alteration from Ponza Island, Italy[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48: 610-631.
- [22] Kuwahara Y, Uehara S, Aoki Y. Atomic force microscopy study of hydrothermal illite in Izumiyama Pottery stone from Arita, Saga Prefecture, Japan[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2001, 49: 300-309.

ILLITE FUNDAMENTAL PARTICLE AND ITS SIGNIFICANCES

YANG Xian-zhong^{1,2}

(1. *Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;*

2. *Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)*

Abstract: The fundamental particle is the very fine clay particle composed of single crystal, and is the basic unit of mixed-layer clays formed by one or several kinds of silicates with the sheet structure. Most of illite fundamental particle were found to occur as "building blocks" of mixed-layer crystals (MacEwan crystallites). Between the "blocks", the adjacent edges were joined with bonded blocks in a, b direction, and the adjacent surface interfaces are joined with blocks of longer bond in c direction. The recent achievements for illite fundamental particle including the formation mechanisms, the shape variations in the formation process, and the diagenetic stages division were also summarized in the paper. There are three stages in the formation process of illite fundamental particle: ① the nucleation stage of 2-nm thick illite particle at the incipient process of montmorillonite illitization; ② the simultaneous nucleation and growth stage and ③ the surface-controlled growth stage. Illite fundamental particles showed platy to lath shapes. Platy particles exhibited various spiral growth patterns, *i. e.* circular, malformed circular, polygonal single unit-cell layer spirals, polygonal parallel step spiral, interlaced spiral patterns, *etc.* The crystal thickness distribution of illite fundamental particle submit to the lognormal-type distribution which maximum value is 10.5nm. Because the major contents and methods of fundamental particle are basic similar to those in the nano-science and technology, it is suggested that the relationship between illite fundamental particle and the nano-clay mineralogy be regarded together in future.

Key words: Illite; Fundamental particle; Formation mechanism; Shape and thickness; Nano-clay mineralogy.