

硫酸处理对伊利石和蒙脱石结构和形貌的影响

周 灿^{1, 2}, 孙红娟^{1, 2}, 彭同江^{1, 2, 3}, 张 奇^{1, 2}
(1. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;
2. 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010;
3. 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

摘 要: 由于伊利石和蒙脱石结构四面体中 Al^{3+} 代 Si^{4+} 的数量不一样, 所以层电荷数不同, 酸处理过程结构的破坏程度也不同. 本文以浙江安吉膨润土和吉林安图伊利石为原料, 用硫酸和过氧化氢溶液对两种原料进行酸处理对比实验研究. 我们对原料和酸处理样品的物相、结构、热学属性、谱学特性及微观形貌进行了表征分析. 结果表明, 蒙脱石样品在酸处理浓度 2 mol/L 时其结构被破坏, 随着酸处理浓度的升高, 片层表面由光滑平整变成边缘卷曲至层间坍塌; 而伊利石样品在酸处理浓度 6 mol/L 时其结构和形貌基本完好; 蒙脱石的耐酸蚀性能不如伊利石. 本文的研究结果对伊利石和蒙脱石的应用开发具有一定的意义.

关键词: 伊利石; 蒙脱石; 酸处理; 结构变化; 形貌变化

中图分类号: TD985 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.025001

Influence of sulfuric acid treatment on the structure and morphology of illite and montmorillonite

ZHOU Can^{1, 2}, SUN Hong-Juan^{1, 2}, PENG Tong-Jiang^{1, 2, 3}, ZHANG Qi^{1, 2}
(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
3. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In the structures of the illite and montmorillonite, because the amount of Al^{3+} replacing Si^{4+} in the tetrahedrons is different, the number of layer charge is different, and the degrees of damage to the structure during acid treatment are also different. In this work, two raw materials, Zhejiang Anji bentonite and Jilin Antu illite, were respectively acid treated with sulfuric acid and hydrogen peroxide for comparative experimental study. The phases, structures, thermal properties, spectroscopic properties and microscopic morphologies of the raw were characterized and analyzed. The results show that the montmorillonite structure of the montmorillonite sample is destroyed when the acid treatment concentration is 2 mol/L. With the increase of the acid treatment concentration, the surface of the lamellae changes from smooth and flat to edge curling to collapse between layers. The structure and morphology of illite of the sample are basically intact when the acid treatment concentration is 6 mol/L, and the acid corrosion resistance of montmorillonite is not as good as that of illite. The results in this study are of signif-

收稿日期: 2021-07-26
基金项目: 国家自然科学基金(42072048, 41972042)
作者简介: 周灿(1997—), 女, 安徽铜陵人, 硕士研究生, 研究方向为矿业工程. E-mail: 1661050609@qq.com
通讯作者: 孙红娟. E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

importance to the application and development of illite and montmorillonite.

Keywords: Illite; Montmorillonite; Acid treatment; Structural change; Morphological change

1 引言

层状硅酸盐矿物在地表风化层中分布广泛,在水溶液中作用下不断发生着成分溶出、结构演变和重组等物理或化学过程,且不同二维结构单元体的异同形成了成分、结构和理化性能的异同^[1,2].一些研究人员对层状硅酸盐矿物在偏酸性水体系中的组分与结构演变过程进行了研究.吴平霄等^[3]以广东和平的钙基膨润土为研究对象,对其酸处理后的膨润土中蒙脱石的表面结构及物相变化进行研究,结果表明,经浓度较大的酸处理后,蒙脱石表面的溶蚀加强,其对应着蒙脱石硅氧四面体中 Si 结构的重组, Q^3Si 结构已有部分转变为畸变的 Q^3Si 结构和 Q^4Si 结构.彭同江等^[4]对采自新疆尉犁蛭石矿的三八面体金云母-蛭石间层矿物进行酸处理实验,结果表明,金云母-蛭石间层矿物的耐酸蚀性能不如金云母,且金云母-蛭石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.因此,研究层状硅酸盐矿物在地表含水岩层中变化的过程和规律性是非常重要的矿物学课题.

伊利石和蒙脱石是二八面体 2:1 型层状硅酸盐矿物,其结构层由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧二八面体构成,其中硅氧四面体中部分 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 置换,铝氧八面体中部分 Al^{3+} 常被 Mg^{2+} , Fe^{2+} 及 Li^+ 等低价阳离子置换^[5,6].由于存在这些类质同像置换,伊利石和蒙脱石的结构单元层有永久负电荷,称为层电荷.伊利石结构层中硅氧四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换要高于蒙脱石结构层,因此伊利石具有较高的层电荷密度(半晶胞层电荷为 $0.9\sim 1\text{ eq/O}_{10}(\text{OH})_2$),这些负电荷常由层间的 K^+ 进行补偿,其化学式通常表示为 $K_{1\sim 1.5}Al_4[Si_{6.5\sim 7}Al_{1\sim 1.5}O_{20}](\text{OH})_4$,属于单斜晶系^[7].由于伊利石层间域中不是水化阳离子,结构单元之间静电相互作用较强,伊利石在水中膨胀性能差,阳离子交换容量也较小^[8].蒙脱石结构层层电荷密度低,且层间域中是水化阳离子,具有良好的阳离子交换性、吸水膨胀性和剥离分散性^[9],两种层状硅酸盐矿物经酸处理后结构的变化对其在工业中的应用起着重要作用. Yang

等^[10]对采自江西乐平的膨润土矿进行酸处理研究,结果表明,酸处理过程中蒙脱石孔道中的杂质被酸溶去除,孔道被疏通,有利于吸附质的扩散;蒙脱石层间的阳离子被酸中小半径的 H^+ 交换,形成孔道,同时层间键力削弱,层状晶格裂开,孔道直径增大;八面体结构中的部分 Al^{3+} , Fe^{3+} 或 Mg^{2+} 等离子被酸溶解,晶体端面的孔道增加,比表面积增加. Steudel 等^[11,12]以不同浓度的硫酸作为活化助剂, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别与伊利石、蒙脱石和蛭石水浴反应时间 $20\sim 96\text{ h}$. 结果表明,二八面体层状硅酸盐矿物比三八面体层状硅酸盐矿物更耐酸,且非膨胀性层状硅酸盐矿物的反应时间比八面体片组成相似的可膨胀性层状硅酸盐矿物长;伊利石的溶解速率比蒙脱石和蛭石的慢,这是因为此反应沿八面体片的 OH(边缘)进行,而可膨胀性矿物的溶解则沿着层间域和八面体片的 OH 进行. 因此,尽管有众多学者对层状硅酸盐矿物进行酸处理和应用研究,但对二八面体层状硅酸盐矿物在酸处理条件下的结构、形貌变化规律的对比尚未重视.

本实验以浙江安吉膨润土和吉林安图伊利石为实验材料,研究了两种样品的矿物组成和化学成分等晶体化学特征,对其进行酸处理,研究在 $0.5\sim 6\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 浓度和 $30\%\text{ H}_2\text{O}_2$ 的酸处理条件下伊利石和蒙脱石的结构变化过程与异同规律,为其得到有效开发利用提供基础数据.

2 实验

2.1 原料和试剂

原料:所选伊利石样品产自吉林安图,膨润土样品产自浙江安吉,编号分别为 JL-It、ZJ-Mt. 表 1 为吉林安图伊利石(JL-It)和浙江安吉膨润土(ZJ-Mt)样品的化学成分.从表 1 可以看出,两种样品的主要化学成分与伊利石和蒙脱石的理想化学成分大致相同,主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,其次为 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 TFe_2O_3 和 Na_2O ,含少量 TiO_2 、 MnO 和 BaO 等^[15].其中,ZJ-Mt 样品中 SiO_2 含量比较高,高达约 60% . JL-It 样品中 P_2O_5 组分可能是因为成岩过程中 P 的迁移使其富集^[16].

表 1 JL-It 和 ZJ-Mt 样品的化学组成成分 (wB/%)

Tab. 1 Chemical compositions of JL-It and ZJ-Mt samples (wB/%)

样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	TFe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	L. O. I
JL-It	46.45	35.19	8.60	0.45	0.92	0.39	0.32	0.24	0.22	6.69
ZJ-Mt	61.22	18.60	0.64	3.55	0.13	—	1.82	3.20	0.04	10.64

试剂:实验所用硫酸溶液(质量分数为 98%)为分析纯,购于成都化学试剂厂;过氧化氢溶液(质量分数为 30%)为分析纯,购于天津市光复精细化工研究所;实验用水为电阻率大于 18.25 MΩ·cm 超纯水.

2.2 实验步骤

向锥形瓶中依次加入 5 g JL-It、ZJ-Mt 样品,再分别加入 0.5、1、2、3、6 mol/L 硫酸 75 mL,之后加入 25 mL 浓度为 30%的 H₂O₂,并在水浴中恒温活化 5 h,活化温度控制在 90±2 °C,然后用去离子水洗涤至 pH=5~6,再在 60 °C 烘箱中烘 12 h,研磨封袋保存. 样品分别编号为 JL-It-m、ZJ-Mt-m(m 为不同浓度的硫酸).

2.3 样品测试与表征

用 X’pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析样品的物相及结构,将粉末样品装入试样架凹槽,用玻璃片压平待测. 测试条件为:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,发射狭缝(DS):(1/2)°,防散射狭缝(SS):0.04 rad;接收狭缝(AAS):5.5 mm;扫描步长:0.02°;扫描范围:3°~80°,连续扫描. 用 Axios 型 X 射线荧光光谱仪(X Ray Fluorescence, XRF)分析样品的化学成分,压片法制样,测试条件为:陶瓷 X 射线光管(Rh 靶),最大功率 2.4 kW. 用 Nicolet-5700 型红外光谱仪(Fourier Transform infrared

spectroscopy, FT-IR)分析样品的官能团, KBr 压片法制样,将 1 mg 样品和 100 mg KBr 充分研磨混合后压制成片,室温下测定,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹. 用 SDT Q600 同步热分析仪(TG-DSC)测定样品的热重和差示量热的变化,测试条件为:温度范围为 30~1200 °C,升温速率为 20 °C/min,空气气氛. 用 Carl Zeiss Sigma 300 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察样品表面形貌,测试条件为:分辨率:≤1.2 nm @15 kV; ≤2.2 nm @1 kV;放大倍数:10~10⁶倍.

3 结果与讨论

3.1 原料样品的物相组成

图 1 为 JL-It 和 ZJ-Mt 样品的 X 射线衍射(XRD)谱. 从图 1 可见, JL-It 样品中主要有伊利石^[17]($d_{002}=1.0055$ nm, $d_{004}=0.5008$ nm, $d_{110}=0.4484$ nm, $d_{006}=0.3344$ nm, $d_{025}=0.3023$ nm, $d_{131}=0.2553$ nm, $d_{136}=0.2000$ nm, $d_{-3,3,1}=0.1497$ nm), 及少量石英($d_{100}=0.4255$ nm, $d_{001}=0.3344$ nm); ZJ-Mt 样品的主要物相是蒙脱石^[18]($d_{001}=1.5114$ nm, $d_{003}=0.5083$ nm, $d_{100}=0.4490$ nm, $d_{110}=0.2579$ nm, $d_{006}=0.1499$ nm), 及少量石英($d_{100}=0.4256$ nm, $d_{001}=0.3345$ nm)和方解石($d_{004}=0.3033$ nm, $d_{113}=0.2282$ nm).

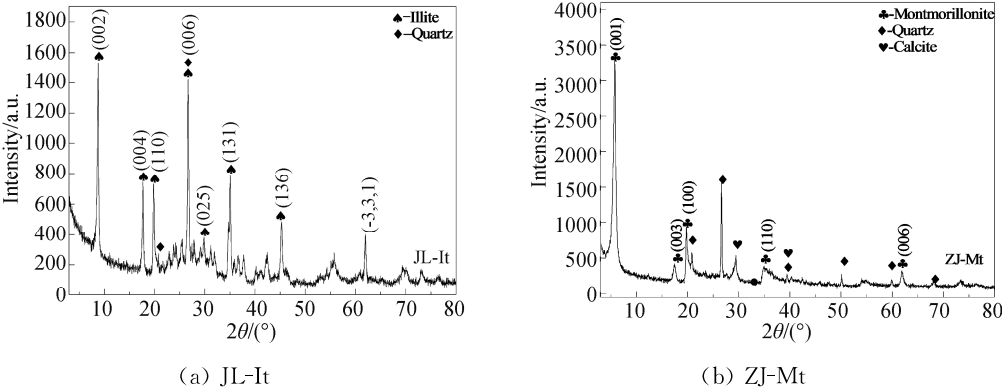


图 1 JL-It 和 ZJ-Mt 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of JL-It and ZJ-Mt samples

3.2 酸处理过程中样品结构变化特征

图 2 为不同 H₂SO₄ 浓度处理的伊利石、膨润土

样品的 XRD 图谱. 图 2a 中, 位于 8.79°和 17.70°处的衍射峰分别对应伊利石(002)和(004)晶面的

特征峰. 这两个峰是伊利石有序层状结构的重要特征. 从图 2a 可以看出, 经各浓度硫酸处理 5 h 后, 伊利石 XRD 图谱中的(002)和(004)衍射峰仍然明显, 峰位变化也较小. 这表明在本实验所设置的硫酸浓度范围内, 伊利石的有序层状结构并未随硫酸浓度的升高发生明显的改变. 这是因为伊利石层间阳离子不具有可交换性, 故酸处理后伊利石晶层的层间距无明显变化.

图 2b 中, 蒙脱石经各浓度硫酸处理 5 h 后各衍射峰峰强都有不同程度的减弱, 其中(001)衍射峰强度随着硫酸浓度上升呈现明显下降的趋势, 且蒙脱石峰形逐渐宽化、强度逐渐降低. 未经酸处

理的蒙脱石 $d_{001}=1.5114\text{ nm}$, 当硫酸浓度为 0.5 mol/L 时, 蒙脱石的(001)衍射峰没有明显变化; 当硫酸浓度超过 1 mol/L , 蒙脱石的(001)衍射峰强度明显降低; 当硫酸浓度达到 2 mol/L 时, 蒙脱石(001)衍射峰向高角度偏移, 此时 $d_{001}=1.2403\text{ nm}$, 这是酸处理时溶液中 H^+ 对蒙脱石晶层层间域中可交换性阳离子交换作用的结果, 因为 H^+ 的离子半径小于 Ca^{2+} 、 Na^+ 等阳离子, 因此层间距减小^[4]. 这说明 2、3 mol/L 硫酸和过氧化氢溶液处理破坏了蒙脱石的层状结构, 但石英的衍射峰则基本保持不变.

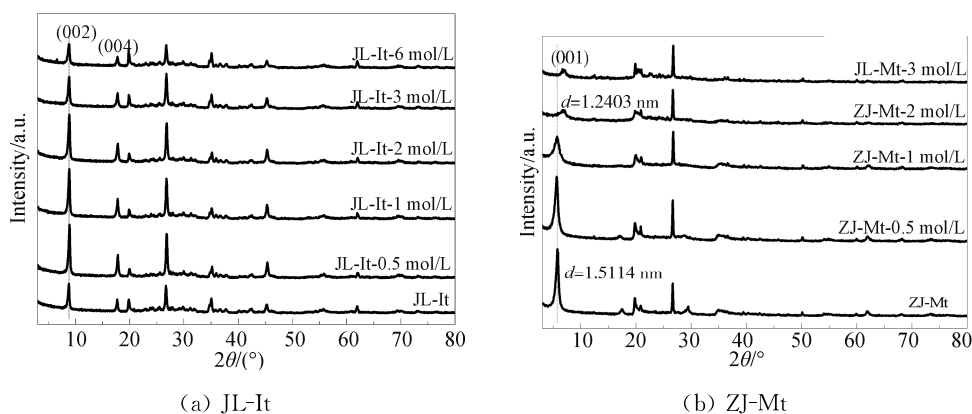


图 2 样品经不同浓度 H_2SO_4 处理前后的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of samples before and after treatment with different concentrations of H_2SO_4

伊利石矿物中伊利石晶层的结构和阳离子占位与金云母大致相同, 只是伊利石八面体阳离子主要是 Al^{3+} , 而金云母是 Mg^{2+} . 其酸蚀机理是伊利石晶层与硫酸和过氧化氢产生酸腐蚀反应, 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^[4]. 蒙脱石与硫酸和过氧化氢的反应是产生两种, 即离子交换反应和酸腐蚀反应, 先是 H^+ 与层间阳离子迅速进行离子互换, 不影响基本的层状结构, 待置换完全, H^+ 从结构单元层端面和侧面攻击, 通过脱羟基作用逐步破坏晶体结构, 使 Mg 、 Fe 和 Al 析出^[19,20].

3.3 酸处理过程中样品分子振动光谱变化特征

图 3 为不同 H_2SO_4 浓度处理的伊利石、膨润土样品的 FT-IR 图谱. 硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的中 Si-O-Si 键伸缩振动是伊利石和蒙脱石的主要特征之一, 图 3a 和 3b 中分别在 1008 cm^{-1} 和 1049 cm^{-1} 附近, 此峰的强弱反映了硅氧四面体骨架、层状结构各层间区域的完整程度, 并且此区域在 FT-IR

图谱中比较清晰, 可用来判断伊利石和蒙脱石与酸反应的程度, 吸收带宽且不对称, 这是四面体中 Al 取代部分 Si 的结果^[13].

由于伊利石矿物层间不存在水化阳离子, 故原样 FT-IR 中没有层间水分子的振动. 从图 3a 中可以看出, 酸处理样品的红外谱图和原样基本一致, 说明它们的结构大致相同, 虽然经过不同浓度的硫酸处理, 但伊利石的层状结构没有被破坏, 甚至连结构水 (OH) 的伸缩振动 (3645 cm^{-1}) 都没有减弱. 从 JL-It-6M 样品的红外光谱中可以看出, 与原样相比, 其在 3407 cm^{-1} 和 1655 cm^{-1} 处形成两个新的吸收带, 分别对应着水的伸缩和弯曲振动. 这可能和 6 mol/L 硫酸和过氧化氢处理 JL-It 样品后晶体尺寸减少有关^[21]. 图 3b 中, 与未酸处理的蒙脱石相比, 硫酸浓度小于 1 mol/L 时, 3637 cm^{-1} 处的 OH 伸缩振动吸收峰变化较小, 这是与八面体 Al^{3+} 阳离子结合的羟基, 当硫酸浓度大于 2 mol/L 时, OH 伸缩振动吸收峰基本消失, 表明由于八面体阳离子的去除, 导致羟

基在酸处理过程中被脱除,因此八面体失去其原有稳定性,结构发生调整^[22]. 随着酸浓度的升高,蒙脱石 1049 cm⁻¹左右的 Si-O-Si 伸缩振动吸收峰

向高波数移动^[23]. 这表明硅氧四面体原子间键长、键能、电荷平衡和结构等方面发生变化, Si 结构发生一定程度上的畸变和重组.

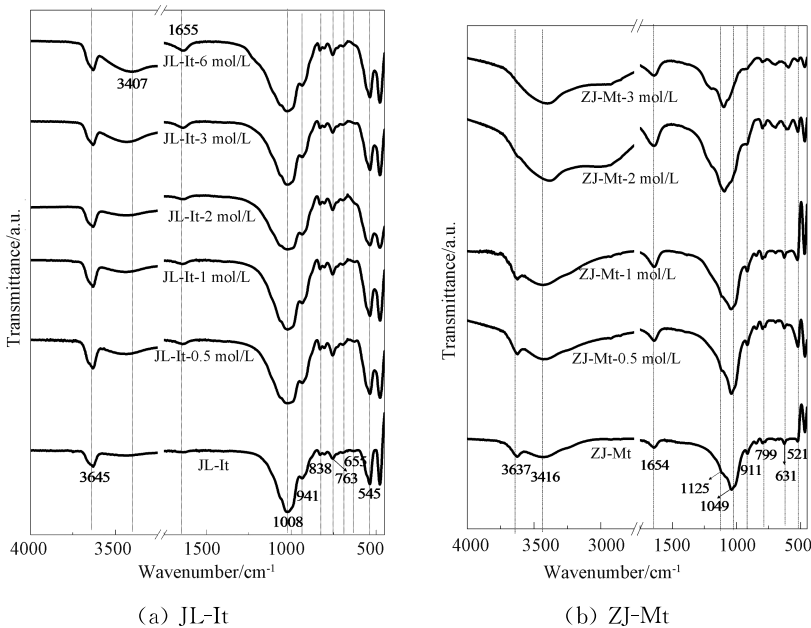


图 3 两种样品经不同浓度 H₂SO₄ 处理前后的 FT-IR 图谱
Fig. 3 FT-IR spectra of two samples before and after treatment with different concentrations of H₂SO₄

3.4 酸处理过程中样品的动态加热曲线特征

图 4 为不同 H₂SO₄ 浓度处理的伊利石、膨润土样品的 TG-DSC 图. 从图 4a 和 4c 中可知, 伊利石及酸处理样品的 TG 曲线主要存在两个失重台阶^[25]: 第 1 个失重台阶和宽缓的吸热谷出现在室温~200 °C 的低温区, 这是样品中的吸附水被脱除所致, JL-It 样品的失重量约为 1.1%, JL-It-6 mol/L 样品的失重量约为 11.62%, 与上述该样品 FT-IR 中吸附水带的增加相一致, 这可能与酸处理过程中物理吸附水的解吸有关^[26]; 第 2 个失重台阶出现在 500~800 °C, 与伊利石结构羟基的脱除有关, JL-It 样品的失重量约为 4.45%, JL-It-6 mol/L 样品的失重量约为 11.01%, 推测是和样品结构层端面的四面体类质同象替代位(Si-O-Al)所吸附的 H₃O⁺脱水后形成的 Si-OH-Al 有关^[27]. 在 1100~1130 °C 有一个放热峰, 为伊利石在此温度下发生相变所致^[17]. 从它们的 TG-DSC 图可以看出, JL-It-6 mol/L 样品的 DSC 曲线与原样几乎一致, 这与以上分析结果相一致, 在该实验设置的酸浓度范围内对 JL-It 样品的热稳定性没有太大的影响.

从图 4b 和图 4d 中可以看出, 蒙脱石及酸处

理产物前后均出现了 3 个明显的吸热效应, 分别对应于蒙脱石脱去吸附水与层间水^[28], 脱去结构水和蒙脱石结构层的坍塌^[29,30]. 第 1 个吸热效应出现在室温~200 °C 区间范围内, 失重量约为 13%, 与蒙脱石矿物脱去吸附水和层间水有关. 第 1 个吸热谷在 80~90 °C, 第 2 个小吸收谷在 120~160 °C 处. 这表明该蒙脱石为钙基蒙脱石, 与 XRD 图谱相一致, 其层间含有两层水分子且 Ca²⁺ 水化能较大, 故在加热过程中首先失去吸附水和远离 Ca²⁺ 的层间水分子, 然后在 120~160 °C 附近失去与 Ca²⁺ 配位结合的水分子^[31]. 第 2 个和第 3 个吸热效应分别对应脱羟基(结构水)和结构层坍塌^[32]. 对于酸处理产物, 其第 2 个阶段的吸热效应对应的可能是硅烷醇的羟基高温脱失^[33]. 此外, 在 1065 °C 附近新出现了一个放热峰, 其对应的是酸处理蒙脱石在此温度下的相变, 即新结晶的出现^[34]. 与原样的 TG-DSC 图相比, 说明 ZJ-Mt-3 mol/L 样品的相变温度与原样相比升高了. 结合图 4 可得, 经过酸处理后的伊利石和蒙脱石较原料的脱水及脱羟基阶段的总质量损失均有明显提高, 且与蒙脱石相比, 伊利石的热稳定性能更好.

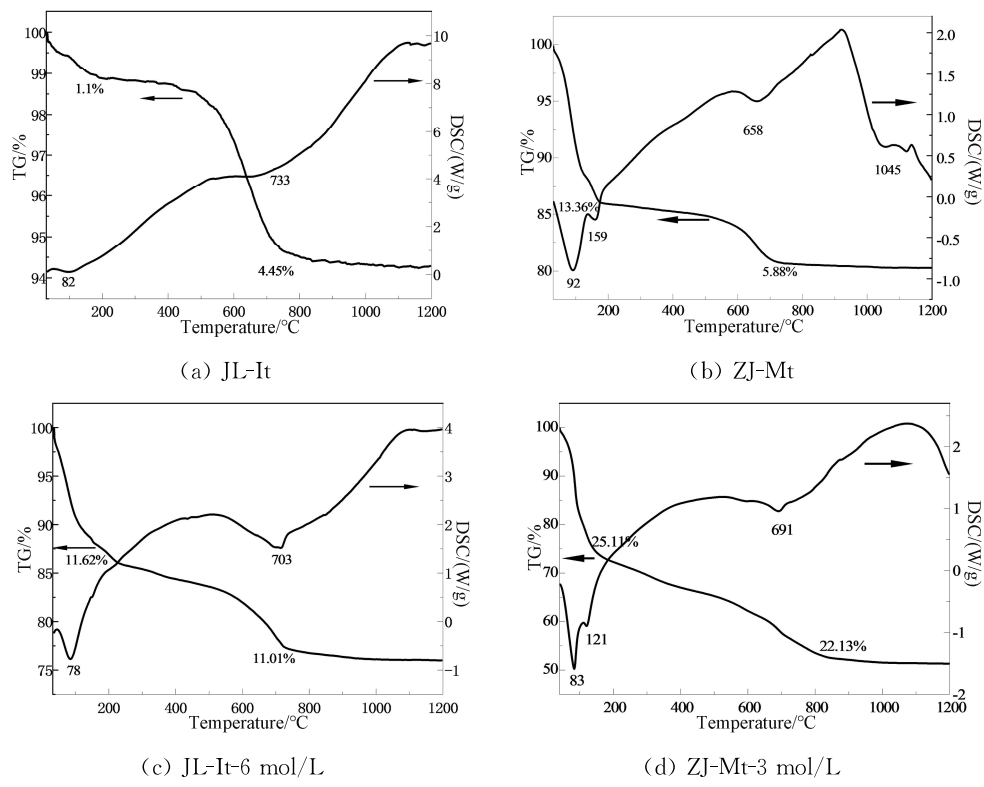


图 4 两种样品经一定浓度 H_2SO_4 处理产物的 TG-DSC 图

Fig. 4 TG-DSC graphs of the products of two samples treated with a certain concentration of H_2SO_4

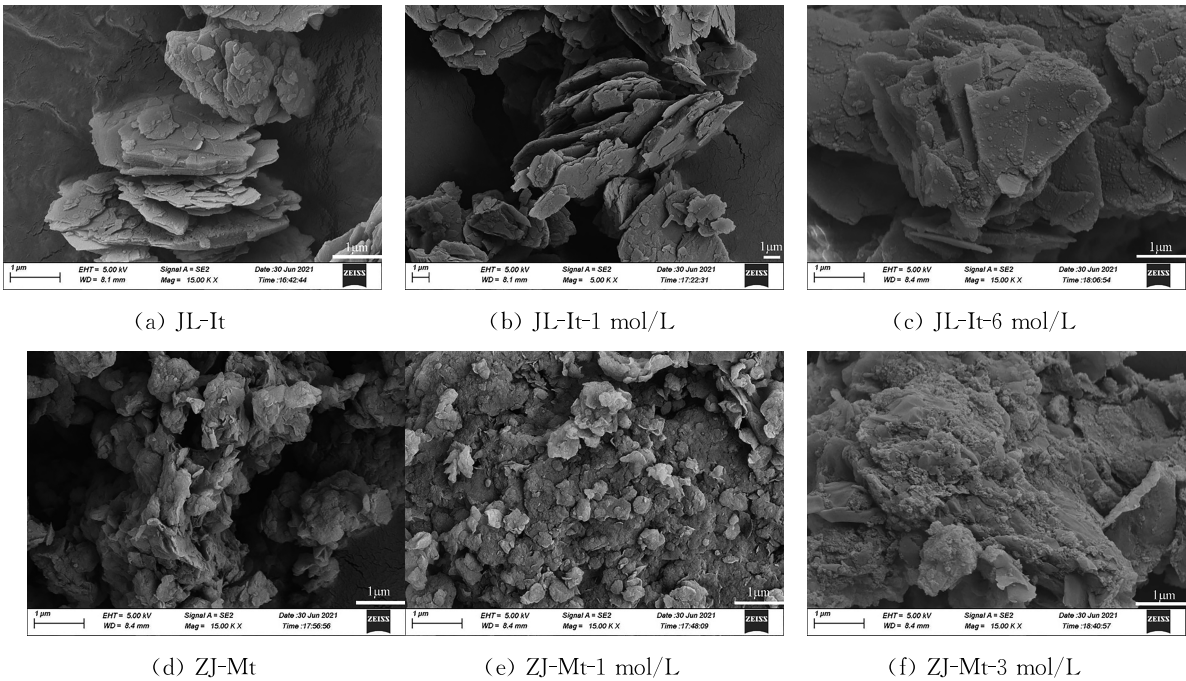


图 5 两种样品及经一定浓度 H_2SO_4 处理产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of two samples and products treated with a certain concentration of H_2SO_4

3.5 酸处理过程中样品的形貌变化

图 5 为原料及经一定 H_2SO_4 浓度处理的伊利石、膨润土样品的 SEM 图。从图 5a 可以看出，JL-It 样品片层结构完整，表面相对光滑，轮廓线较为清晰。观察图 5b 和 5f 可以看出，此时样品表面没有发生太大变化。根据酸处理前后样品的

SEM 图像,可以得出酸处理没有改变伊利石的形貌,但可以去除杂质和提高晶体的分散性^[35]。

从图 5d 可看出, ZJ-Mt 样品片层结构明显且完整,结合紧密,呈现不规则的疏松片状结构。观察图 5e 可以看到,此时样品出现片层边缘卷曲,表面粗糙程度加大,这表明结构已受到部分破坏,硫酸和过氧化氢对膨润土有一定的溶蚀作用使蒙脱石的结晶度有所降低。与图 5e 比较可知,即使酸浓度很小,蒙脱石的形貌也会发生改变,变成碎屑片状,存在不同的团簇,而伊利石仍保持平坦均匀的层状结构。随着酸浓度的增大,蒙脱石的形貌从大的片层变成较小的层和碎片至层结构消失,这和硅氧四面体、铝氧八面体及阳离子的溶解有关,它通过破坏蒙脱石的晶体结构,使得单个颗粒的聚集体减少^[36]。结合前面 TG-DSC、XRD 和 FT-IR 分析,相比于 ZJ-Mt 样品,经浓度为 3 mol/L 的硫酸和过氧化氢共处理后的蒙脱石片层结构坍塌(图 5f),相互堆叠在一起,样品结构受到较大破坏,其层状结构大部分分解,形成非晶相物质^[36]。

4 结 论

本文通过对膨润土和伊利石样品及其酸处理产物的结构、分子振动的变化特征及微观形貌进行研究,得到以下结论:(1) ZJ-Mt 样品经 2 mol/L 硫酸和过氧化氢处理后,蒙脱石的结构被破坏,层间坍塌; JL-It 样品经硫酸和过氧化氢共处理后,结构基本保持完整,片状单体形貌没有发生变化,且酸处理过程中去除部分杂质并提高了晶体的分散性。(2) 硫酸浓度大于 2 mol/L 时, ZJ-Mt 样品中蒙脱石 OH 的伸缩振动完全消失;而硫酸浓度 6 mol/L 时, JL-It 样品中伊利石的 OH 的伸缩振动无变化,这表明蒙脱石的结构稳定性较伊利石差。(3) ZJ-Mt 样品经酸处理后,溶解掉了大部分层间水化阳离子及部分八面体片和四面体片中的阳离子。两种样品中, JL-It 样品具有一定的耐酸稳定性,表明其更适用于酸环境,这与其较高的层电荷数有着一定的关系。

参考文献:

- [1] Hao W, Flynn S L, Kashiwabara T, *et al.* The impact of ionic strength on the proton reactivity of clay minerals [J]. *Chem Geol*, 2019, 529: 119294.
- [2] 彭同江,孙红娟,刘福生. 层状硅酸盐矿物晶体结

- 构的多体性组装模式与构筑原理[J]. *矿物学报*, 2006, 26: 121.
- [3] 吴平霄,张惠芬,郭九皋,等. 蒙脱石酸处理产物的微结构变化研究[J]. *无机材料学报*, 1999, 14: 909.
- [4] 彭同江,刘福生,张宝述,等. 金云母-蛭石间层矿物的酸浸取物与酸蚀机理研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24: 622.
- [5] Kühnel R A, Van der Gaast S T, Broekmans M A T M, *et al.* Wetting-induced layer contraction in illite and mica-family relatives [J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 135: 226.
- [6] Pentrák M, Madejová J, Komadel P. Effect of chemical composition and swelling on acid dissolution of 2:1 clay minerals [J]. *Philos Mag*, 2010, 90: 2387.
- [7] 何宏平,郭九皋,朱建喜,等. 蒙脱石,高岭石,伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20: 573.
- [8] 历新宇,孟万,姜男哲. 焙烧活化后伊利石酸浸溶出铝钾动力学研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37: 1487.
- [9] 彭同江,孙红娟,罗利明,等. 河南信阳上天梯膨润土的矿物学特征与可控改造性技术研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39: 173.
- [10] Yang M, Sun H, Peng T, *et al.* Structural alteration of montmorillonite by acid activation and its effect on the decolorization of rapeseed oil [J]. *JOM*, 2019, 71: 3667.
- [11] Steudel A, Batenburg L F, Fischer H R, *et al.* Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation [J]. *Appl Clay Sci*, 2009, 44: 95.
- [12] Steudel A, Batenburg L F, Fischer H R, *et al.* Alteration of swelling clay minerals by acid activation [J]. *Appl Clay Sci*, 2009, 44: 105.
- [13] 聂建华,皮丕辉,郑大峰,等. 酸处理对皂石层电荷数和膨胀性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37: 2048.
- [14] 杨梦娜,孙红娟,彭同江,等. 膨润土常压低温焙烧法制备活性白土及其性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47: 578.
- [15] 彭同江,孙红娟,罗利明,等. 河南信阳上天梯膨润土的矿物学特征与可控改造性技术研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2020, 39: 173.
- [16] Varga A R, Szakmány G, Raucsik B, *et al.* Chemical composition, provenance and early diagenetic processes of playa lake deposits from the Boda Silt-

- stone Formation (Upper Permian), SW Hungary [J]. *Acta Geol Hung*, 2005, 48: 49.
- [17] 何东升, 冯其明, 张国范, 等. 焙烧对伊利石在酸中溶解行为的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2011, 42: 1533.
- [18] 黄彦林, 李英堂, 吴彬. 信阳上天梯膨润土矿工艺矿物学特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2000, 19: 88.
- [19] Komadel P, Janek M, Madejová J, *et al.* Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite [J]. *J Chem Soc; Faraday Trans*, 1997, 93: 4207.
- [20] Warren C J, Dudas M J, Abboud S A. Effects of acidification on the chemical composition and layer charge of smectite from calcareous till [J]. *Clay Clay Miner*, 1992, 40: 731.
- [21] Krupskaya V V, Zakusin S V, Tyupina E A, *et al.* Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions [J]. *Minerals*, 2017, 7: 49.
- [22] Tyagi B, Chudasama C D, Jasra R V, *et al.* Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta A*, 2006, 64: 273.
- [23] 吴平霄. 蒙脱石活化及其与微结构变化关系研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 1998.
- [24] 吴平霄. 蒙脱石酸活化与微结构变化关系研究[J]. *现代化工*, 2005, 25: 36.
- [25] de Araújo J H, da Silva N F, Acchar W, *et al.* Thermal decomposition of illite [J]. *Mater Res*, 2004, 7: 359.
- [26] Jadambaa T, Mamoru S, Tsedev J, *et al.* Characterization and bleaching properties of acid-leached montmorillonite [J]. *J Chem Technol Biot*, 2006, 81: 688.
- [27] 刘冬, 袁鹏, 刘红梅, 等. 基于氨吸附-红外光谱及程序升温脱附法分析蒙脱石及其热产物的固体酸性[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2011(增刊): 288.
- [28] Boeva N M, Bocharnikova Y I, Belousov P E, *et al.* Determining the cation exchange capacity of montmorillonite by simultaneous thermal analysis method [J]. *Russ J Phys Chem A*, 2016, 90: 1525.
- [29] Alver B E, Günel A. Thermal, structural and ethylene adsorption properties of Ag-, Cu- and Fe-modified bentonite from Turkey [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 126: 1533.
- [30] Emmerich K, Koeniger F, Kaden H, *et al.* Microscopic structure and properties of discrete water layer in Na-exchanged montmorillonite [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 448: 24.
- [31] Balek V, Beneš M, Málek Z, *et al.* Emanation thermal analysis study of Na-montmorillonite and montmorillonite saturated with various cations [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2006, 83: 617.
- [32] Holtzer M, Bobrowski A, ymankowska-Kumon S. Temperature influence on structural changes of foundry bentonites [J]. *J Mol Struct*, 2011, 1004: 102.
- [33] 谢襄漓, 王林江. 用硫酸选择性浸取高岭石制备微孔氧化硅[J]. *材料导报*, 2007, 21: 56.
- [34] Wu Z S, Li C, Sun X F, *et al.* Characterization, acid activation and bleaching performance of bentonite from Xinjiang [J]. *Chinese J Chem Eng*, 2006, 14: 253.
- [35] Belviso C, Cavalcante F, Niceforo G, *et al.* Soda-lite, faujasite and A-type zeolite from 2 : 1 dioctahedral and 2 : 1 : 1 trioctahedral clay minerals. A singular review of synthesis methods through laboratory trials at a low incubation temperature [J]. *Powder Technol*, 2017, 320: 483.
- [36] Angaji M T, Zinali A Z, Qazvini N T. Study of physical, chemical and morphological alterations of smectite clay upon activation and functionalization via the acid treatment [J]. *World J Nano Sci Eng*, 2013, 3: 161.

引用本文格式:

中 文: 周灿, 孙红娟, 彭同江, 等. 硫酸处理对伊利石和蒙脱石结构和形貌的影响[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2022, 59: 025001.

英 文: Zhou C, Sun H J, Peng T J, *et al.* Influence of sulfuric acid treatment on the structure and morphology of illite and montmorillonite [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2022, 59: 025001.