

蒙脱石热处理过程中的微结构变化及 μ -堇青石相的发现*

吴平霄^{1**} 张惠芬² 郭九皋² 胡澄³

1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642;

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 3. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093

摘要 采用现代谱学分析技术对广东和平蒙脱石及其热处理产物进行系统研究。结果表明, 热处理温度达到 659℃ 时, 蒙脱石八面体片中的羟基开始脱失, 对应着八面体片中 Al^{VI} 向 Al^{IV} 的转变。900℃ 时有新的矿物相 μ -堇青石产生, 1200℃ 出现方英石及莫来石相。1350℃ 出现较多的含铁堇青石相。

关键词 蒙脱石 热处理 微结构 μ -堇青石

蒙脱石的热稳定性及其热处理过程中的微结构变化直接影响着蒙脱石在矿物材料领域的应用。本文系统地对蒙脱石及其热处理产物进行了现代谱学分析测试研究, 为蒙脱石热产物的开发利用提供了实验依据。

1 实验

1.1 蒙脱石样品及其处理

蒙脱石样品取自广东省和平上陵膨润土矿。用沉降法对样品进行提纯, 提纯后的样品经粉晶 X 射线衍射半定量分析, 蒙脱石含量 > 90%。该蒙脱石含 SiO_2 65.56%, Al_2O_3 17.97%, SiO_2/Al_2O_3 分子比为 3.65。为了研究蒙脱石加热过程中物相的变化, 我们对蒙脱石进行了一系列温度的热处理, 恒温时间为 2 h。

1.2 测试方法及条件

用日本理学 D/MAX-1 200 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定产品的 XRD 谱及 d_{001} 值; 差热及热重分析仪器为 LCT-2 高温差示热天平, 样品称重 50 mg, 升温速率 20℃/min。MAS NMR 谱在 Bruker-300 核磁共振仪上测得。采用日本 Hitachi 公司的 S-3 500 N 型扫描电子显微镜用于观察蒙脱石热处理产物的背散射电子像, 工作电压为 15 kV。德国 Bruker 公司产的 ECS-106 型电子顺磁共振谱仪, 工作频率为 9.76 GHz, 扫描磁场宽 $6000 \times 10^{-4} T$ 。

2 结果与讨论

2.1 和平蒙脱石的差热曲线特征

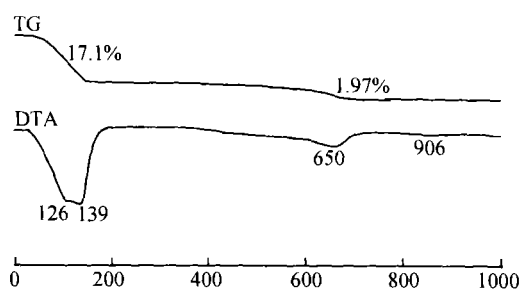
图 1 为和平蒙脱石差热和热重分析曲线, 其特征是, 在 126℃ ~ 139℃ 有一个大而宽的低温

2000-01-26 收稿, 2000-05-17 收修改稿

* 广东省自然科学基金(批准号: 994161, 000623)资助项目

** 现通讯地址: 华南理工大学环境科学与工程系, 广州 510640

吸热谷,即第1吸热谷,主要是脱出吸附水和层间水,谷面积的大小及形状在某种程度上反映了蒙脱石吸水、脱水性状.通常第1吸热谷宽大的蒙脱石水分含量越多,蒙脱石的粘性也越大.层间吸附的阳离子和样品所处环境的相对湿度是决定该吸热谷的大小、形状和温度的两个基本因素.由吸热复谷的形状可以判断和平蒙脱石为典型的钙基蒙脱石,层间水失重为17.1%.



在650°C左右,差热曲线上出现脱羟吸热谷,图1蒙脱石差热(DTA)和热重(TG)分析曲线也即第2吸热谷.此时,脱出结晶水,但不发生明显的非晶质化,虽然失去了结构羟基水,但还保持层结构格架,只是结构发生歪扭,蒙脱石的特性也丧失,脱羟失重量为1.97%.这一温度反映了蒙脱石热稳定性的大小,是评价其耐热性能的尺度.影响蒙脱石脱羟温度变化的主要因素是八面体的阳离子组成和矿物结晶度^[1].由于蒙脱石的八面体层中的Al部分为 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} 所置换,随着八面体中类质同象置换的增加,蒙脱石脱羟温度降低,而随着八面体 Al^{VI} 量的增加,蒙脱石脱羟温度增高. Fe^{3+} 对脱羟温度影响更加显著,高铁蒙脱石脱羟温度低;低铁蒙脱石脱羟温度高.

蒙脱石的第3吸热谷位于906°C,标志着蒙脱石结构的解体,呈非晶态.

2.2 蒙脱石及其热产物的X射线衍射特征

图2为蒙脱石及其热产物的粉晶X射线衍射图.未加热处理的蒙脱石其 $d_{(001)} = 1.556$ nm,500°C热产物中蒙脱石 $d_{(001)} = 0.996$ nm,600°C处理后 $d_{(001)} = 0.955$ nm,700°C时 $d_{(001)} = 0.974$ nm,当热处理温度为900°C时所有与蒙脱石有关的衍射峰都彻底消失,并开始出现0.343 nm的 μ -堇青石衍射峰, μ -堇青石是堇青石的亚稳相,为 $MgAl_2O_4-SiO_2$ 固溶体,晶体结构呈 β -石英型^[2];当热处理温度继续升高达到1000°C时, α -石英的衍射峰(0.426, 0.335, 0.182 nm)开始减弱, μ -堇青石的衍射峰增强.当热处理温度达到1200°C时, α -石英的衍射峰全部消失, μ -堇青石的衍射峰也减弱,转变为方英石(0.4117, 0.2514 nm),同时也出现莫来石的衍射峰(0.340, 0.288 nm),衍射峰形呈宽化弥散状,出现大量的非晶质相.当热处理温度继续升高达到1350°C时, μ -堇青石的衍射峰全部消失,莫来石的衍射峰稍有减弱,并出现较强的含铁堇青石的衍射峰(0.8566, 0.315 nm),同时由于样品的重熔结晶,使衍射峰形较为锐利,结晶度提高.

2.3 蒙脱石及其热产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱

2.3.1 ^{29}Si 谱

图3(a)为蒙脱石及其热产物的 ^{29}Si 谱.由图中可知,未经加热的蒙脱石的 ^{29}Si 谱其共振谱峰位置为 -93.1×10^{-6} , -107.3×10^{-6} 是杂质矿物 α -石英的共振谱峰.500°C处理后,蒙脱石谱峰向高场方向漂移了 2.5×10^{-6} ,达到 -95.6×10^{-6} ,且谱峰宽化.600°C处理后,蒙脱石谱峰变化不大,为 -95.7×10^{-6} .700°C处理后,谱峰明显宽化,向高场方向漂移了约 5×10^{-6} ,达到 -101.0×10^{-6} .900°C处理后,蒙脱石的谱峰消失,说明此温度下蒙脱石的层状结构已完全破坏.1200°C处理后, α -石英的共振谱峰消失,转变为方英石的谱峰.1350°C处理后,在 -100.0×10^{-6} 附近出现一较宽的峰,可能是堇青石的 ^{29}Si 谱峰,这与合成堇青石 ^{29}Si 谱主峰($-99.9 \times 10^{-6} \sim -100.4 \times 10^{-6}$)相一致^[3].

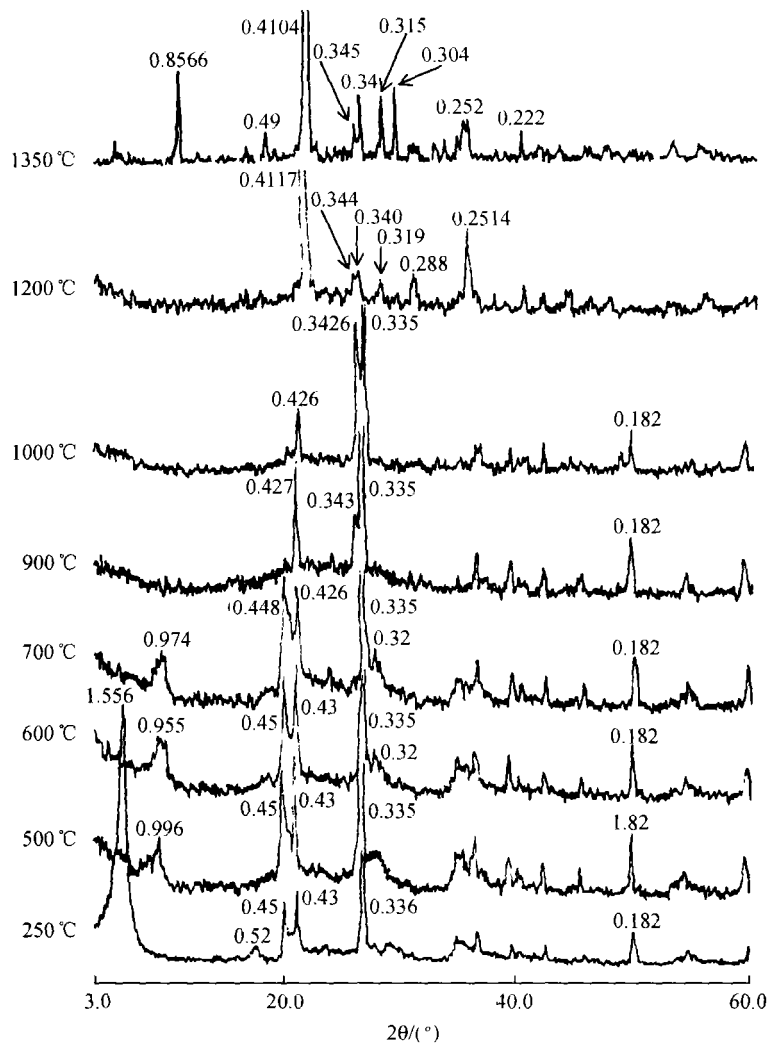
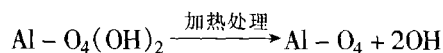


图 2 蒙脱石及其热产物的 X 射线衍射图

2.3.2 ^{27}Al 谱 图 3(b) 为蒙脱石及其热产物的 ^{27}Al 谱。由图中可知, 未经热处理的蒙脱石的 ^{27}Al 谱在 2.7×10^{-6} 出现 Al^{VI} 的谱峰。在 500°C 的热产物中, Al^{VI} 的谱峰向低场方向漂移 0.6×10^{-6} , 且谱峰强度减弱, 同时在 61.2×10^{-6} 处出现 Al^{IV} 的谱峰。 600°C 处理后, Al^{IV} 的谱峰强度增加, 而 Al^{VI} 的谱峰强度则进一步减弱。 700°C 处理后, Al^{IV} 的谱峰强度增加很快, 而 Al^{VI} 的谱峰趋于消失。 900°C 处理后, Al^{VI} 的谱峰完全消失, 所有的 Al 均为 4 次配位, 由于在这一温度状态下有 μ -堇青石相生成, 因此, μ -堇青石中的 Al 也应是四配位的, 这与前人的研究结果相吻合^[4]。在 1000°C 的热产物中, Al^{IV} 的谱峰向低场方向漂移了 8×10^{-6} , 达到 52.6×10^{-6} , 这与 900°C 以下的热产物 Al^{IV} 的谱峰完全不同, 标志着蒙脱石层状结构完全被破坏, 同时有较多的新的物相 μ -堇青石生成。 900°C 以下蒙脱石中 Al 谱的变化是由于铝氧八面体在加热过程中羟基脱失引起的



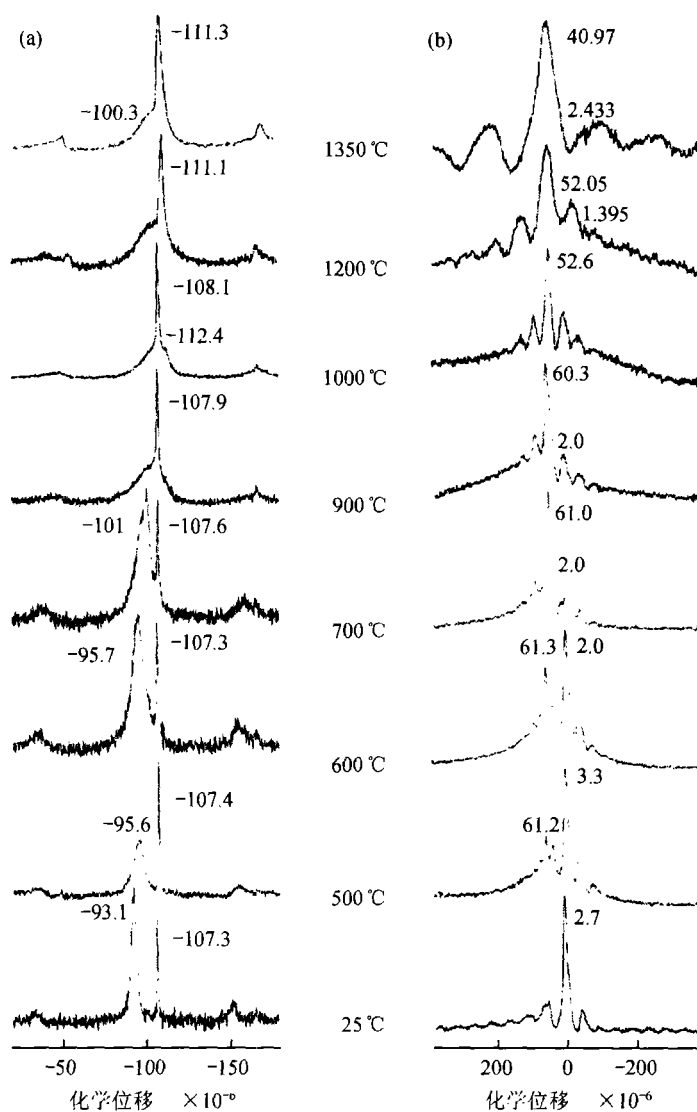


图3 蒙脱石及其热产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱

(a) ^{29}Si 谱; (b) ^{27}Al 谱

当热处理温度达到900℃时,蒙脱石铝氧八面体片中的羟基将全部脱出,所有的 Al^{VI} 将全部转变为 Al^{IV} ,此时大部分热处理产物呈非晶态,同时相变生成少量的 μ -堇青石;1000℃,则有较多的 μ -堇青石生成;当热处理温度达到1200℃时, μ -堇青石相失稳,分解成方英石相和莫来石相,此时在 1.395×10^{-6} 处出现一小的 Al^{VI} 峰(由于 Al^{VI} 峰叠加在 Al^{IV} 的旋转边带上,因此不易被分辨出来,若转子的转速能由现在的4.5 k提高到6.0 k,则此峰会比较明显),此峰应为莫来石相中的 Al^{VI} 峰.当热处理温度继续升高到1350℃时,热处理产物中莫来石相减少,同时有含铁堇青石相生成,此时在 2.433×10^{-6} 处出现一小的 Al^{VI} 峰,此峰应为含铁堇青石相中的 Al^{VI} 峰.

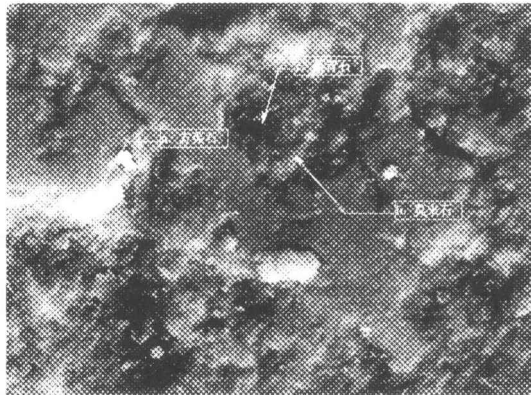


图 4 蒙脱石 1350℃ 热处理产物的背散射电子像
(15.0kV, $\times 8.0K$)

2.4 蒙脱石及其热产物的扫描电子显微镜研究

和平蒙脱石 1350℃ 热处理产物的扫描电子显微镜背散射电子图像见图 4. 从图中可以看出, HP 蒙脱石 1350℃ 热处理产物有 3 个相, 衬度较大(高突起)的是方英石相, 衬度中等(低突起)的是莫来石相, 衬度最小(凹陷)的是堇青石相. 从图 5 的能谱图上可以验证这一推断. 衬度较大的其能谱图中 Fe, Al 的含量很小; 衬度中等的其能谱图中 Fe 的含量很小, 而 Si, Al 的含量则较大; 衬度最小的其能谱图中 Fe 的含量较大.

2.5 蒙脱石及其热产物的顺磁共振(EPR)谱特征

蒙脱石中通常存在微量的过渡元素离子以及无机的和有机的自由基, 这些顺磁中心正好是 EPR 技术研究的对象, 其中研究最多的是 Fe^{3+} . Goodman 曾用 EPR 研究过蒙脱石^[5], 证明铁在其中有两种形式: 处于近斜方对称的结构铁($g \sim 4.3$)及附于蒙脱石晶体表面的某种超微粒富铁相($g \sim 2$ 的宽谱).

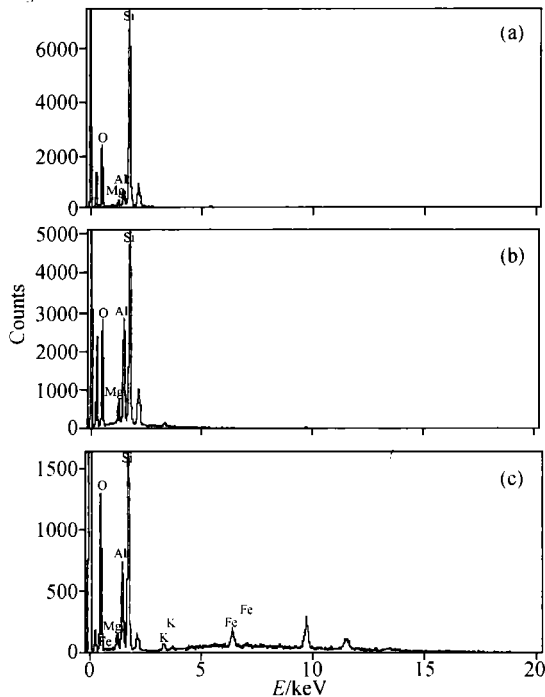


图 5 蒙脱石 1350℃ 热处理产物能谱图
(a) 方英石; (b) 莫来石; (c) 堇青石

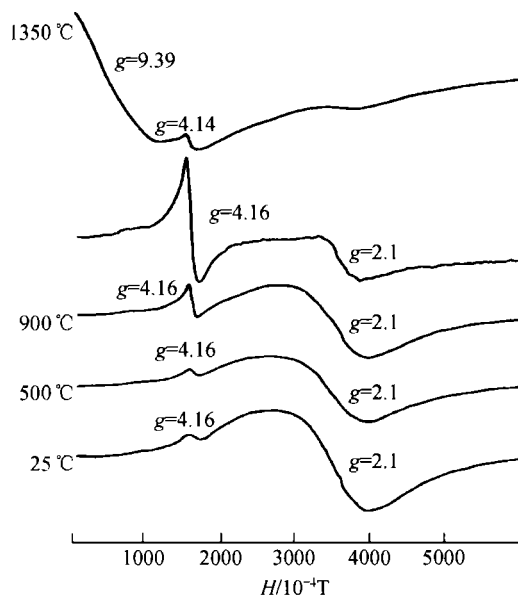


图 6 蒙脱石及其热处理产物的 EPR 谱图

图 6 为蒙脱石及其热处理产物的 EPR 谱图. 天然蒙脱石在不同温度处理后, 其 EPR 谱发生很大的变化. 在 500°C 加热后, $g \sim 2.1$ 信号开始减弱, 而 $g \sim 4.16$ 信号强度变化不大. 900°C 加热后, $g \sim 2.1$ 信号进一步减弱, 且 $g \sim 4.16$ 信号强度增加. 当 1200°C 加热后, $g \sim 2.1$ 信号进一步减弱, $g \sim 4.16$ 信号强度大大增加. 经 1350°C 加热后, $g \sim 2.0$ 信号基本消失, $g \sim 4.14$ 信号强度也大大减弱, 同时出现 $g \sim 9.39$ 的信号. 通常在低温加热情况下 ($< 500^{\circ}\text{C}$), 蒙脱石只是脱失层间水, 其八面体结构层仍然保持, 此外, 蒙脱石层间八面体的 Fe 存在着 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种状态, 当热处理温度 $< 500^{\circ}\text{C}$ 时, 不足以使其中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 故 $g \sim 4.16$ 信号基本保持不变. 而当热处理温度 $\geq 900^{\circ}\text{C}$ 时, 蒙脱石的层状结构发生解体, 这事实上也是一种相变过程, 在这一相变过程中八面体中的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 造成前者的明显减弱和后者的显著增强, 高岭石的热处理产物中也有类似的现象^[6]. 当热处理温度为 1200°C 时, 蒙脱石的热产物中有莫来石矿物相生成, 此时, 被蒙脱石吸附的铁的微细氧化物和氢氧化物便会发生结构转变, 从而使原先八面体中的结构铁和部分被蒙脱石吸附的铁的微细氧化物中的 Fe^{3+} 主要进入莫来石晶格, 部分替代 Al^{3+} 的结晶位置, 由原来弱场下的 Fe^{3+} 信号 $g \sim 2.1$ 转变为强场下的信号 $g \sim 4.16$, 造成 $g \sim 2.1$ 谱峰的降低和 $g \sim 4.16$ 谱峰的大大增强. 蒙脱石经过 $500, 900, 1200^{\circ}\text{C}$ 等不同温度的热处理后, 虽然晶体结构发生了很大的变化, 但其斜方对称的 $(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_6$ 单元仍然保存, 只是随着热处理温度的不同, 迁移进入八面体中的 Fe 的量不同而已. 莫来石的晶体结构属斜方晶系, 其 Fe 同样是斜方对称结构铁^[7], 纯莫来石 Fe 的 EPR 在 $g = 4.17$ 处有一尖锐的吸收谱峰, 与蒙脱石 1200°C 热产物 Fe 的 EPR 相似. 因此, 500°C 以下蒙脱石中斜方对称的结构铁、 $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 蒙脱石相变过程中的铁以及 1200°C 莫来石相中的铁具有相似的结构状态. 当热处理温度达到 1350°C 时, 蒙脱石的热产物中有堇青石矿物相生成, 此时, 有部分 Fe^{3+} 经相变进入堇青石晶格, 从而使莫来石的 $g \sim 4.16$ 信号减弱, 转变为堇青石的 $g \sim 9.39$ 信号.

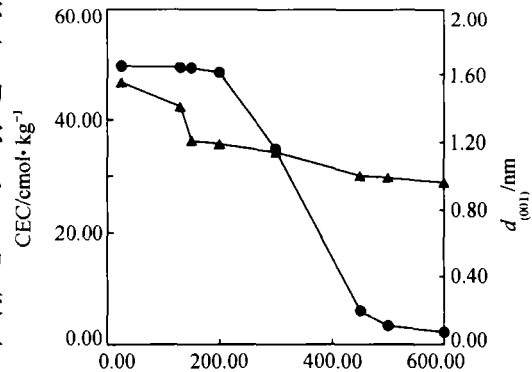


图 7

3 结论

由上述实验和讨论可以得出下列结论:

(1) 蒙脱石在热处理温度为 $126 \sim 139^{\circ}\text{C}$ 时, 主要脱出吸附水和层间水, 这一过程是可逆的.

(2) 当热处理温度达到 659°C 时, 蒙脱石八面体片中的羟基开始脱失, 但层状结构仍然保持. 从核磁共振谱来看, 蒙脱石羟基的脱失过程对应着八面体片中 Al^{VI} 向 Al^{IV} 的转变.

(3) 当温度达到 900°C 时, 蒙脱石的层状结构完全被破坏, 并有新的矿物相 μ -堇青石产生, 当温度为 1200°C 时, μ -堇青石失稳分解为方英石相及莫来石相. 当热处理温度达到 1350°C 时, 方英石及莫来石的含量略有减少, 并出现较多的含铁堇青石相.

致谢 本文是在中国科学院地质研究所叶大年院士的启发下完成的, 在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- 1 章庆和. 膨润土差热曲线与物理化学特性的关系. 矿物学报, 1989, 9(2): 177
- 2 沈步明, 等. 用电厂水淬渣合成铁堇青石的实验研究. 地质科学, 1977, 12(1): 83
- 3 王辅亚, 等. 堇青石的结构状态与合成温度、热膨胀的关系. 中国陶瓷, 1993, (2): 1
- 4 叶大年. 结构光学矿物学. 北京: 地质出版社. 1988. 100 - 101
- 5 Goodman B A. Investigation by Mössbauer and EPR spectroscopy of possible presence of iron-rich impurity phases in some montmorillonites. Clay Minerals, 1978, 13: 351
- 6 何宏平, 等. 我国北方两种高岭石的电子顺磁共振研究. 矿物学报, 1994, 14(3): 265
- 7 Mosser C, et al. Migration of cations in copper(II)-exchanged montmorillonite and laponite upon heating. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(6): 789