

蒙脱石相变中 (00l) 衍射线的消失和再现

王大志 朱 斌¹⁾ 周贵恩 俞文海

(中国科学技术大学物理系)

1986 年 8 月 30 日收到

提 要

用 X 射线粉晶衍射方法 (XRD) 研究了不同温度下脱水的蒙脱石样品, 发现经一定程度的脱水蒙脱石(00l)特征衍射会消失, 在一定条件下又可再现. 讨论了其结晶学意义及可能的相变过程.

一、引 言

有着广泛应用的蒙脱石^[1]是层状铝硅酸盐. 层与层虽然平行叠置, 但各层之间相对位置是任意的, 因此其粉晶衍射峰出现二维反射的不对称分布^[2]. 由于层间可交换阳离子和极性分子(水、甘油等)的复杂变化, 其 (00l) 反射也有很复杂的表现. 为确定蒙脱石的这些结构变化前人对蒙脱石的粉晶衍射做了大量的工作. 布莱得利^[3], 格里姆^[4]曾对此做了综述. 所有的工作表明蒙脱石 X 射线衍射图由两类点阵面反射组成. 一类为 (hk) 谱带是蒙脱石类矿物晶体构造的特征反射, 不受外界条件变化所影响; 一类为 (00l) 反射, 其中强度最大的 (001) 反射是鉴定蒙脱石矿物种类的特征反射, 其强度和位置对层间阳离子, 水和其它极性分子极其敏感. 本工作研究了蒙脱石在不同温度下脱水产物的 (00l) 反射的变化. 发现在一定脱水程度 (00l) 衍射可以完全消失, 一定条件下又可以再现, 对其结晶学意义和涉及的相变过程进行了讨论.

二、实验和方法

1. 原料 实验用蒙脱石样品为安徽赤沙膨润土厂提供的天然钙基膨润土, 其中蒙脱石含量经检验大于 75%. 主要化学成分见表 1.

表 1 样品主要化学组分

| 化学组分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | MgO | 其它* |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------|-----|
| 含量(wt%) | 72.64 | 13.21 | 1.25 | 3.69 | 0.95 | 1.76 | 6.5 |

* 其它包括水和微量杂质元素.

1) 合肥职工科学技术大学.

原料的粉晶衍射图见图 1。其主要物相为蒙脱石(标注 M),伴生相石英(标注 C)。

2. 仪器和实验条件 粉晶衍射用 Rigaku 产 D/Max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨单色器结合 PHA 单色化, 40kV, 50mA, 2θ 综合测角精度优于 $\pm 0.01^\circ$ 。

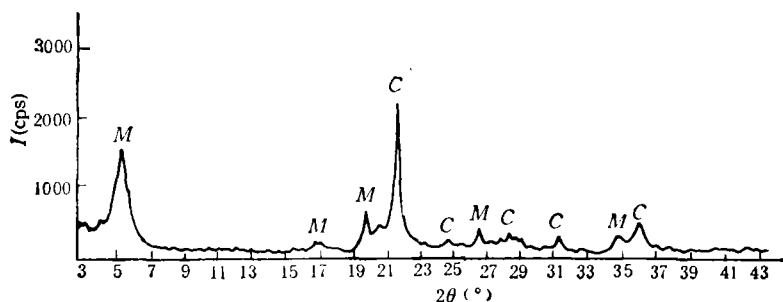


图 1

热失重用国产电光分析天平,灵敏度万分之一克。

热处理用箱式恒温器和箱式炉,自动恒温控制,控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。空气气氛。

3. 实验程序 把在 25°C 、相对湿度 70% 条件下饱和吸水的蒙脱石粉称重后送入恒温炉处理 1h, 取出样品立即称重,与原重量相减得到绝对减重,被原重除得到相对减重 $\Delta w\%$ 。用 $\Delta w\%$ 对处理温度作图得到热失重曲线图 2。样品出炉后立即进行 XRD 物相分析。

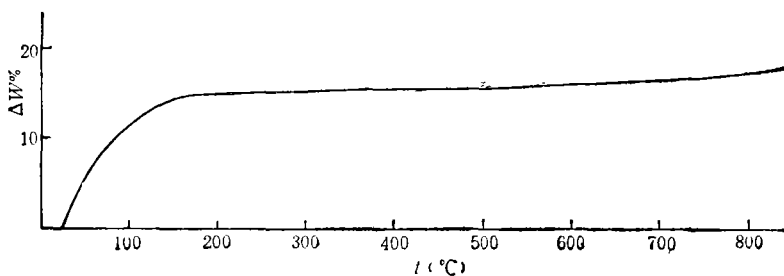


图 2

三、结果和讨论

从图 2 可见脱水曲线和文献[5]报道的基本相同,呈“S”型。从室温到 200°C 左右是一脱水过程,脱水量随处理温度升高而加大。 $200\text{—}400^\circ\text{C}$ 出现平台。脱水量基本不随温度变化。 $450\text{—}850^\circ\text{C}$ 为另一脱水过程,脱水量再次随温度升高而加大。

图 3 给出原样(25°C , 相对湿度 70%)和经 80, 120, 180, 220, 350, 400, 600, 850°C 恒温处理 1h 产物的 XRD 粉晶衍射图。为使图面清晰,伴生石英的衍射已去除。

从图 3 可见底面衍射峰 $b_1(001)$, $b_2(003)$ 和一般衍射峰 $P_1(11)$, $P_2(20)$ 。不同温

度处理对一般衍射谱影响不大,而底面谱发生明显的变化.表 2 给出图 3 中(001)反射的 d 值.

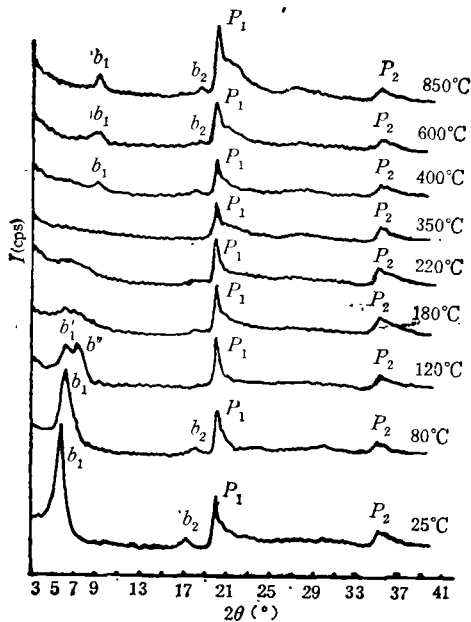


图 3 不同温度处理后样品蒙脱石相衍射图变化

间水分两类,一类是与可交换阳离子紧密结合的,可称为结合离子水;另一类是与可交换阳离子结合很弱的,可称为非结合离子水.由于可交换阳离子数量有限,水化能力有

表 2 不同温度处理蒙脱石 d_{001}

| 样品编号 | d_{001} (nm) | 处理温度(°C) | 附 注 |
|------|----------------|----------|----------|
| 1 | 1.553 | 25 | 原始样 |
| 2 | 1.458 | 80 | |
| 3 | 1.422 | 120 | 双 峰 |
| | 1.216 | | |
| 4 | 1.477 | 180 | 弥 散 |
| 5 | 1.453 | 220 | 弥 散 |
| 6 | 无 | 350 | 无(001)反射 |
| 7 | 0.986 | 400 | |
| 8 | 0.960 | 600 | |
| 9 | 0.975 | 850 | |

限,所以结合离子水一般比非结合离子水少.具体比率由蒙脱石中晶格置换情况和阳离子种类、数量所决定. $d_{001} = 1.553\text{nm}$ 的相对应于通常状态含有全部层间水的相,这时层间水由连续的二层水分子层构成. $d_{001} = 1.422\text{nm}$ 的相对应于非结合离子水基本脱去,层间由结合两层水分子的阳离子构成,这时层间水厚度仍为两层,但有一定的间断. $d_{001} = 1.216\text{nm}$ 的相对应于非结合离子水基本脱去,层间由结合一层水的阳离子构成,

随着处理温度增高, $b_1(001)$ 峰的变化是有规律的.从室温的 $d_{001} = 1.553\text{nm}$ 随脱水温度升高 d 值变小强度减弱.在 120°C 处理 1h 的样品衍射图中(001)分裂成双峰.处理温度升高双峰强度同时减小而变成很宽的弥散线.在 350°C 样品(001)反射完全消失. 400°C 样品(001)反射重新出现,强度很弱, d_{001} 减小到 0.986nm 左右.处理温度再升高(001)反射强度有所增加, d 值基本不变. $b_2(003)$ 的变化很好地跟随着(001)的变化.这些变化与过去文献报道的一般规律一致^[6],新的而有趣的是(001)双峰的出现和(001)反射在一定条件下的完全消失.双峰的出现表明样品中存在着两相,其(001)面间距分别对应于 1.422 和 1.216nm . (001)反射的完全消失说明了其 c 方向周期性的消失.

从晶体结构我们提出以下物理模型来解释上述衍射现象.通常条件下的钙蒙脱石层

这时层间水为一层，间断性更大。 d_{001} 完全消失的相对应于层间水基本完全脱净的相。 $d_{001} = 0.986\text{nm}$ 的相对应于阳离子嵌入层结构和层结构紧密结合丧失水化能力的不可复水相。

由于层间的非结合离子水，第二层离子结合水，第一层离子结合水与阳离子及晶体骨架的结合能依次递增，所以脱水过程中单个晶粒总是首先脱去非结合离子水，由层间水为连续的二层水分子层相变为间断的二层水分子层相再依次变为一层水分子层相和无层间水相。蒙脱石的晶粒通常只有几百纳米，大量的晶粒相互粘结聚集成微米大小的颗粒。聚集体内部不同部位的晶粒脱水条件不同，造成聚集体中存在着多种不同脱水程度的晶粒。实际测得的(001)峰是由几种相的(001)峰迭加而成的(见图4所示)。随着不同相含量的相对变化，合成的(001)峰在1.553—1.216nm之间可表现出多种多样的形态和 α 值。因此本实验中各样品所表现的(001)面间距和峰宽情况(见表2)，都是样品中各相混合的效应。适当地控制脱水条件，可使某一相成为样品的主要物相，这时的(001)面间距可以较接近该相的值。单相的准确值是难以测得的，但为了叙述简便，下面仍以1.553, 1.422, 1.216nm分别表示具有连续的二层水分子层相、具有间断的二层水分子层相、具有一层水分子层相。

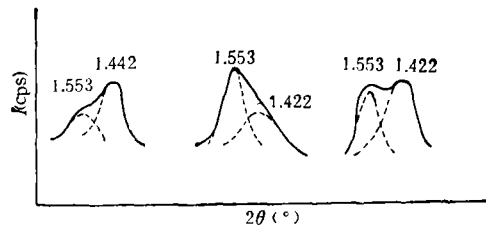


图 4

层间水全部脱净后、蒙脱石(001)反射消失。由于聚集体效应这种相也可和前述的三种相共存。低温脱水过程中(001)峰总强度(按面积计算)逐渐减小就是由于这种相的含量逐渐增多造成的。

在较高温度下(实验中为400℃以上)完全脱水的阳离子热激活后嵌入层结构，形成

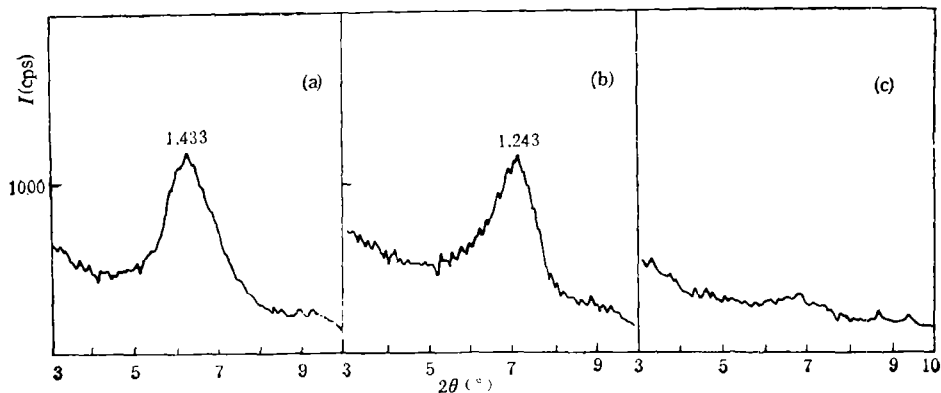


图 5

众所周知的蒙脱石不可复水的无层间水相。在升温脱水过程中它一般不和 1.553, 1.422, 1.216nm 相共存,但常常和没有(001)反射的无层间水相共存。

按上述模型可以预测在远低于 350℃ 的温度下只要完全脱去层间水也应该使 (001) 反射消失,这为进一步的实验所证实。

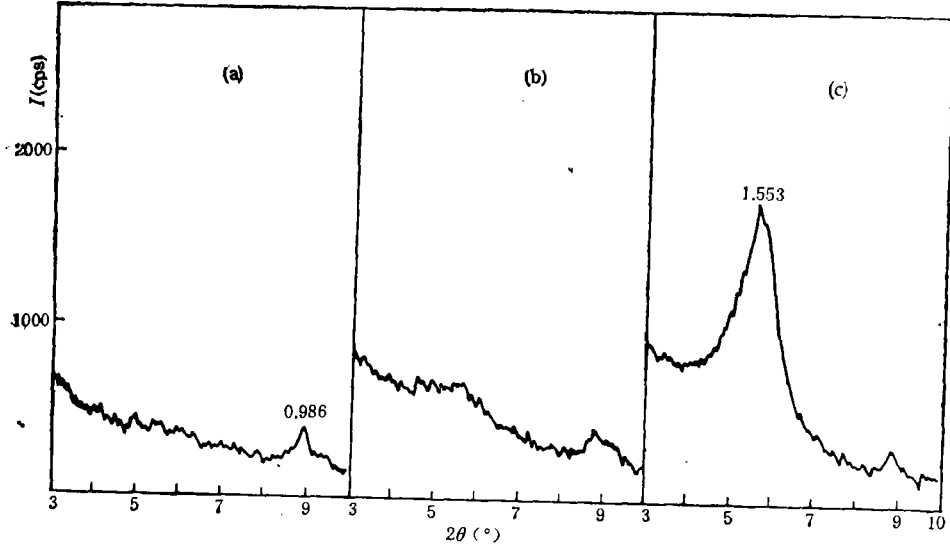


图 6

图 5 给出的是蒙脱石样品在 100℃ 下恒温脱水不同时期样品的粉晶衍射 (001) 峰变化的情况。它由 1.553nm 经 25min 变成 1.433nm, 经 45min 成为 1.243nm, 经 3h 成为没有 (001) 反射。

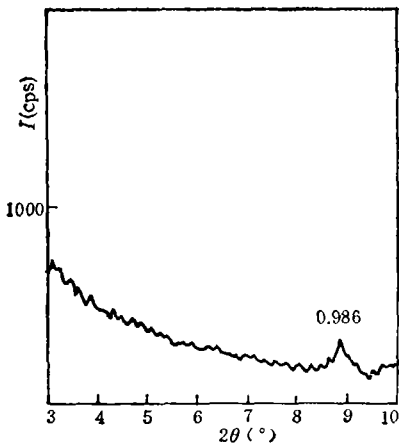


图 7

上述模型也被脱水后蒙脱石在 25℃, 相对湿度 70% 条件下复水样品的粉晶衍射所证实。

图 6 给出经 400℃ 恒温脱水 1h 后样品 (a) 复水 3h 样品 (b), 复水 72h 样品 (c) 的 (001) 反射的变化。2θ 角范围为 3—10°。比较 (a) 和 (b), 可见经 3h 复水 5—6° 范围内衍射底线就有所凸起, 表明 1.553nm 的相已经开始生成。经过 72h 复水 (c) 中 1.553nm 相已有较锐的线形和相当大的强度。由于 Ca²⁺ 水化能力强, 25℃, 70% 相对湿度时气氛含水量已相当大, 所以 1.216, 1.422 nm 的相一旦生成就迅速转变为 1.553nm 的相, 看不到这些亚稳相。(a) 中原有的 0.986nm 峰在复水过程中基本不发生变化。这说明了复水过程是

发生在完全脱水但未嵌入层结构的阳离子上。0.986nm 相是阳离子嵌入层结构的相, 由于阳离子与层结构强的结合, 丧失了其水化能力, 整个结构不再能够复水, 也就不能再膨胀。

图7为600℃处理1h后的样品在25℃, 70%相对湿度下复水3d后做的粉晶衍射(001)反射。没有任何含层间水的相出现, 0.986nm的(001)反射基本没有变化。清楚地说明了0.986nm相不可复水性。

综合上述结果可以得出结论: 1.553nm相, 1.422nm相, 1.216nm相和不含层间水相是我们研究的这种钙蒙脱石低温脱水过程中的几个亚稳相。这些相之间可以相互转变, 没有确定的相变温度, 主要随着环境水蒸汽压和温度而变化。0.986nm相是高温形成相, 温度高于一定的值(约400℃), 完全脱去层间水, 蒙脱石开始形成这种相。这种相一旦生成就不能可逆地变成上述各相。

蒙脱石的脱水相变过程过去被许多学者用差热分析方法做过大量的研究^[6,7]。由于差热分析是一种非平衡测量方法, 当过程中有多种相变同时发生时常常无法辨认细节。本工作的准静态测量给出了比差热分析丰富得多的信息。按照本工作提出的物理模型, 用0.986nm(001)峰出现来测定的形成非膨胀相的温度及离子性能和文献[8]报道的Ca蒙脱石离子交换性与温度的关系一致。也与文献[9]报道的蒙脱石湿润热与焙烧温度的关系一致。

参 考 文 献

- [1] 王鸿禧, 膨润土, 地质出版社, 北京, (1980), 10页。
- [2] 须藤俊男, 粘土矿物学, 严寿鹤等译, 地质出版社, 北京, (1981), 129页。
- [3] C. W. 布莱得利, 粘土矿物的晶体构造与伦琴射线鉴定法, 邵光忠译, 科学出版社, 北京, (1959), 101; 112页。
- [4] R. E. 格里姆, 粘土矿物学, 许冀泉译, 地质出版社, 北京, (1960), 89页。
- [5] 见文献[1], p. 46; 112。
- [6] 见文献[3], p. 141。
- [7] 见文献[1], p. 83。
- [8] 见文献[1], p. 79。
- [9] 见文献[4], p. 162。

DISAPPEARANCE AND REAPPEARANCE OF THE (00 l) REFLECTIONS OF MONTMORILLONITE

WANG DA-ZHI ZHU BIN* ZHOU GUI-EN YU WEN-HAI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Montmorillonite samples treated at different temperatures had been studied by XRD. The (00 l) reflections of some samples disappeared, and reappeared under some conditions. The crystallographic significance and the possible phase transformation had been discussed.

* University of Science and Technology of Staffs and Workers of Hefei.