

蒙脱石热处理产物的电子顺磁共振研究^{*}

吴平霄 张惠芬 王辅亚 郭九皋

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

主题词 蒙脱石 热处理 电子顺磁共振

提 要 本文对广东和平蒙脱石及其热处理产物进行了化学分析、差热和热重分析、X 射线粉末衍射分析、红外吸收光谱分析及电子顺磁共振研究。结果表明, 在热处理过程中, 蒙脱石的结构发生很大的变化。蒙脱石的电子顺磁共振谱中有两个主要的特征信号, 其 g 值分别为 4.16 和 2.1, 前者对应于蒙脱石八面体片中 Fe^{3+} 的结构信号, 后者对应于蒙脱石晶体表面吸附的某种超微粒富铁相——无定形的氧化物和氢氧化物中的 Fe^{3+} 的结构信号。随着蒙脱石热处理温度的不同, 两者的信号强度发生很大的变化。这种变化反映出蒙脱石结构中的 Fe 和吸附的 Fe 在相变过程中所发生的价态和结构变化及迁移。

蒙脱石是一种重要的粘土矿物, 自然界中贮量十分丰富, 在国民经济的许多部门都有着广泛的应用, 是许多工业的重要原料。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。本文系统地利用化学分析、差热和热重分析、X 射线粉末衍射分析、红外吸收光谱分析及电子顺磁共振研究等手段对蒙脱石及其热处理产物中 Fe^{3+} 离子的结构状态的变化及迁移进行了研究。

1 材料与方 法

1.1 膨润土样品及其处理

膨润土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, 提纯过程中加入一定量的三聚磷酸钠, 使蒙脱石呈胶溶状, 以分散状态悬浮在水溶液中, 从而与杂质矿物分离。提纯后的样品经粉晶 X 射线衍射半定量分析, 蒙脱石含量大于 90%。该膨润土 SiO_2 含量 65.56%, Al_2O_3 17.97%, SiO_2/Al_2O_3 分子比为 3.65, 其化学成分分析结果见表 1。

表 1 膨润土的化学成分分析结果(wt%)

Table 1 Chemical analysis of bentonite(wt%)

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	$H_2O(+, -)$	总计
65.56	17.97	3.45	1.27	1.54	0.20	0.07	0.06	0.20	-	9.83	100.15

为了研究蒙脱石加热过程中物相的变化, 作者对蒙脱石进行了一系列温度条件下的热

^{*} 国家自然科学基金(49472089)和广东省自然科学基金(953204)联合资助项目
第一作者简介 吴平霄, 男, 1969 年生, 博士, 矿物物理与矿物材料学专业。
收稿日期 1998-02-24, 改回日期 1998-07-13

处理,恒温时间为2小时。

1.2 测试方法及条件

用中国科学院广州化学研究所的日本理学 D/MAX-1200 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定样品的 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 50mg,升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。红外光谱采用 Perkin-Elmer 1725X 型 FT-IR 红外谱仪,称重 1mg,用 KBr 压片。电子顺磁共振用德国 Bruker 公司产的 ECS-106 型电子顺磁共振谱仪在室温下测定,工作频率为 9.76GHz ,扫描磁场宽 $6000 \times 10^{-4}\text{T}$ 。

2 蒙脱石的矿物学特征

2.1 和平蒙脱石的差热曲线特征

图1为和平蒙脱石的差热和热重分析曲线。其特征是,在 $126\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有两个大而宽的低温吸热谷,即第一吸热谷,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出蒙脱石的吸水、脱水性状。通常,第一吸热谷宽大的蒙脱石水份含量越多,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 10%。

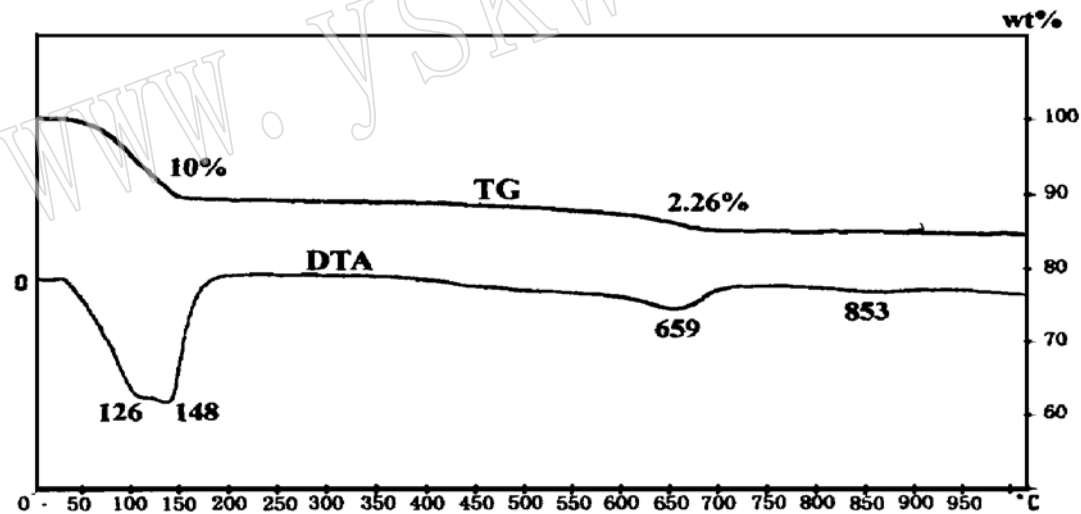


图1 蒙脱石的差热和热重分析曲线

Fig. 1 DTA and TG curves of montmorillonite

测试仪器型号: LCT-2 高温差示热天平; 测试条件: 样品称重 50mg, 升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

测试单位及测试者: 中国科学院广州地球化学研究所 陈国玺

在 $659\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,差热曲线上出现脱羟吸热谷,也即第二吸热谷。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 2.26%。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+} 对脱羟温度的影响更加显著,高铁蒙脱石的脱羟温度低,低铁蒙脱石的脱羟温度高。

蒙脱石的第三吸热谷位于853℃,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。未经热处理的蒙脱石其 $d_{(001)} = 1.556 \text{ nm}$; 500℃热产物中蒙脱石 $d_{(001)} = 0.996 \text{ nm}$; 600℃处理后, $d_{(001)} = 0.995 \text{ nm}$; 700℃时, $d_{(001)} = 0.939 \text{ nm}$ 。当热处理温度为900℃时,所有与蒙脱石有关的衍射峰都彻底消失,并开始出现石英的高温相 $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ 的衍射峰 $d = 0.34 \text{ nm}$; 当热处理温度继续升高达到1000℃时, α -石英的衍射峰开始减弱, $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ 的衍射峰增强。当热处理温度达到1200℃时, α -石英的衍射峰全部消失, $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ 的衍射峰也减弱,转变为方英石的衍射峰 $d = 0.41 \text{ nm}$; 同时也出现莫来石的衍射峰 $d = 0.25 \text{ nm}$ 。当热处理温度为1350℃时,莫来石的衍射峰减弱,出现较强的堇青石的衍射峰 $d = 0.857 \text{ nm}$ 。

2.3 蒙脱石及其热产物的红外光谱分析

图3为蒙脱石及其热产物的红外光谱图。与未经热处理的蒙脱石相比,600℃以下,3627 cm^{-1} 左右的OH基伸缩振动吸收峰保持不变,700℃以上OH基伸缩振动吸收峰消失,这与差热曲线的659℃的脱羟温度有很好的对应。未经热处理的蒙脱石的Si-O-Si伸缩振动为一单峰,在1039 cm^{-1} 附近,这是由于蒙脱石层间含有钙离子,而钙离子水化作用较强,增强了蒙脱石层表面与层间水形成的氢键作用,使蒙脱石的Si-O及Si-O-Si伸缩振动减弱,从而形成Si-O-Si与Si-O的单峰结构^[2]。加热后,Si-O及Si-O-Si伸缩振动吸收峰向高波数方向移动。916 cm^{-1} 左右的OH基弯曲振动峰(A1AlOH)随着加热温度的升高,其变化趋势为峰→肩→消失。470 cm^{-1} 附近的Si-O-Fe吸收峰随着加热温度的升高其谱峰强度减弱,但并不消失。520 cm^{-1} 附近的Si-O-Mg吸收峰随着加热温度的升高其谱峰强度减弱,当加热温度大于900℃时谱峰消失。当热处理温度为1200℃时,蒙脱石热产物中杂质矿物石英的谱峰消失,出现方英石、莫来石等高温矿物的吸收谱峰。当热处理温度为1350℃时,则出现堇青石的吸收谱峰。

3 蒙脱石热处理产物的EPR特征

电子顺磁共振(EPR)现象是前苏联物理学家К. К. Завойский在1944年发现的,常用来研究具有未成对电子的化合物,60年代初开始应用于矿物学研究^[3]。矿物的EPR谱可以提供矿物中具有顺磁中心的杂质的配位数、价态、局域对称、浓度和晶体场参数等信息,可用于研究基态电子结构和化学键性,解释矿物的某些物理性质等。矿物的EPR谱一般由三组参数表征:(1)精细结构参数(“初始分裂”);(2)g因子(由磁场作用产生的分裂);(3)超精细结构参数(与核磁矩相互作用产生的分裂)。由于粘土矿物一般呈细分散状,很难得到足够用于EPR测试的单晶体,所以,蒙脱石的EPR谱只能是粉末谱。

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+} 。在低对称晶场中, Fe^{3+} 可用自旋

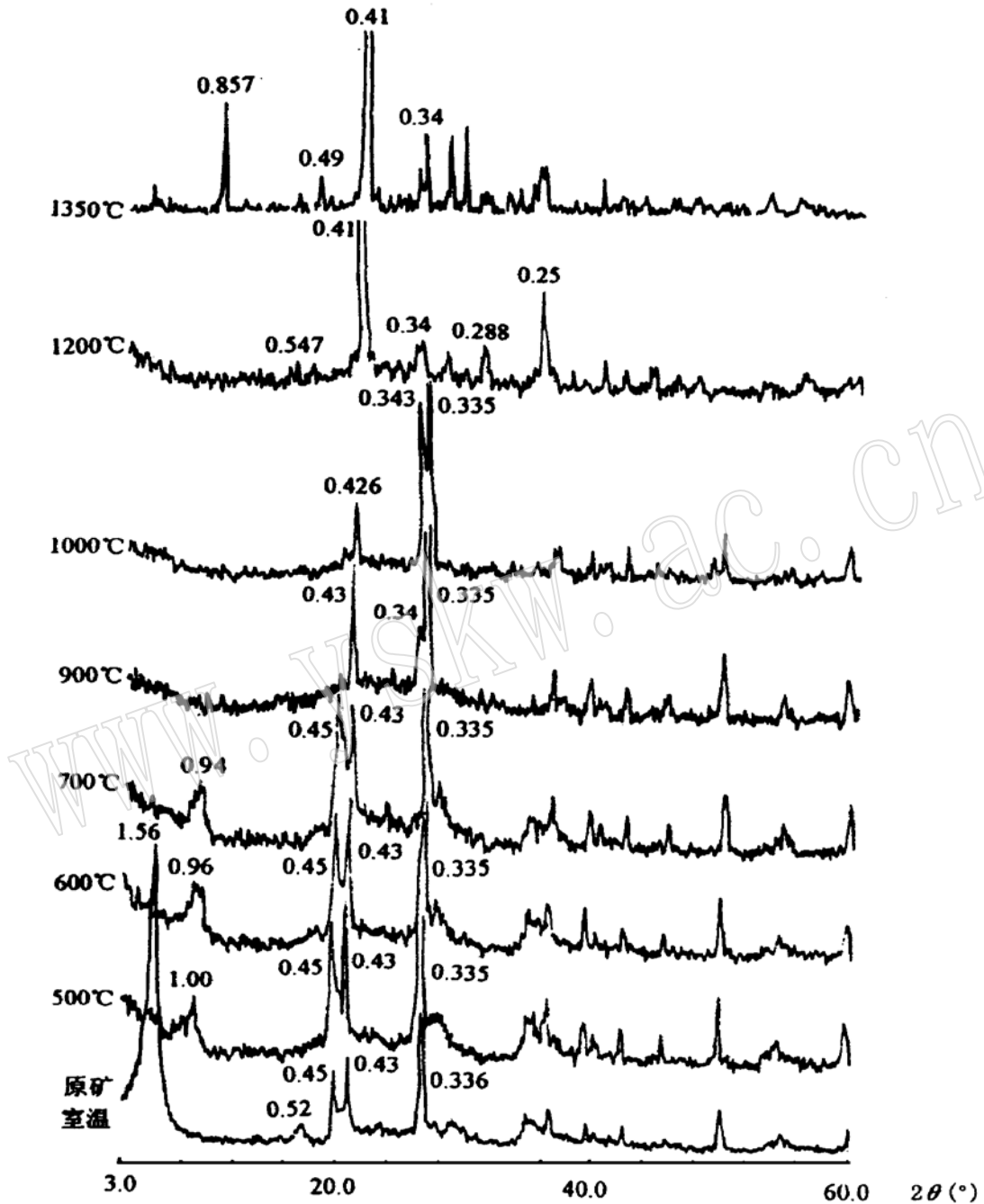


图2 蒙脱石及其热产物的X射线衍射图

Fig. 2 X ray diffraction pattern of montmorillonite and its thermal treatment products

测试仪器型号: 日本理学 D/MAX-1200 型转靶 X 射线粉末衍射仪; 测试条件: 电压 40kV, 电流 30mA, 铜靶, 石墨单晶干涉器, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$; 测试单位及测试者: 中国科学院广州地球化学研究所 胡萍春

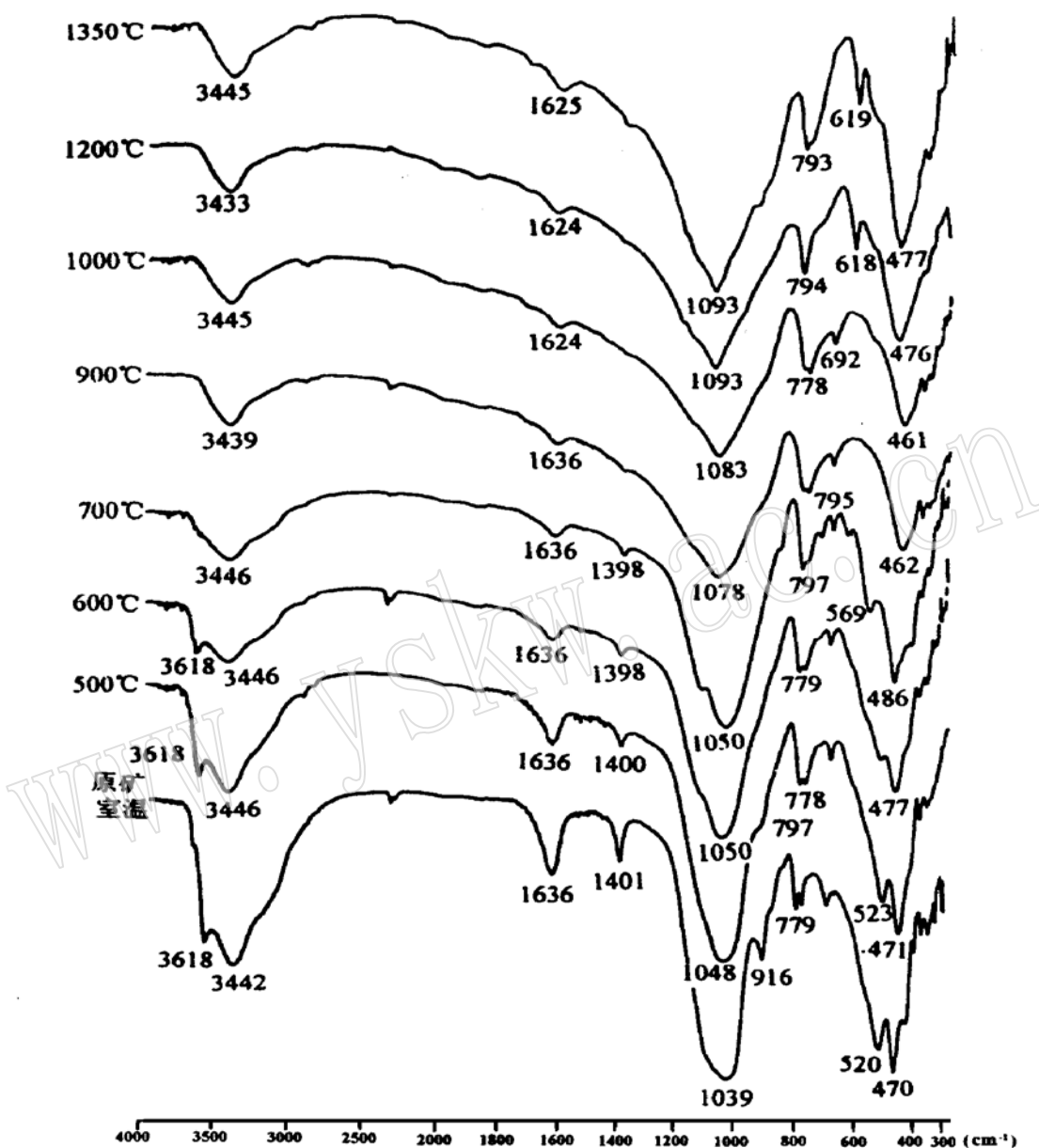


图 3 蒙脱石及其热产物的红外光谱图

Fig. 3 IR of montmorillonite and its thermal treatment products

测试仪器型号: 英国 Perkin- Elmer 1725X 型 FT- IR 红外光谱仪; 测试条件: 称重 1mg, 用 KBr 压片;

测试单位及测试者: 中国科学院广州地球化学研究所 彭文世

Hamilton 量来描述^[4]:

$$H = g \beta \vec{B} \cdot \vec{S} + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2)$$

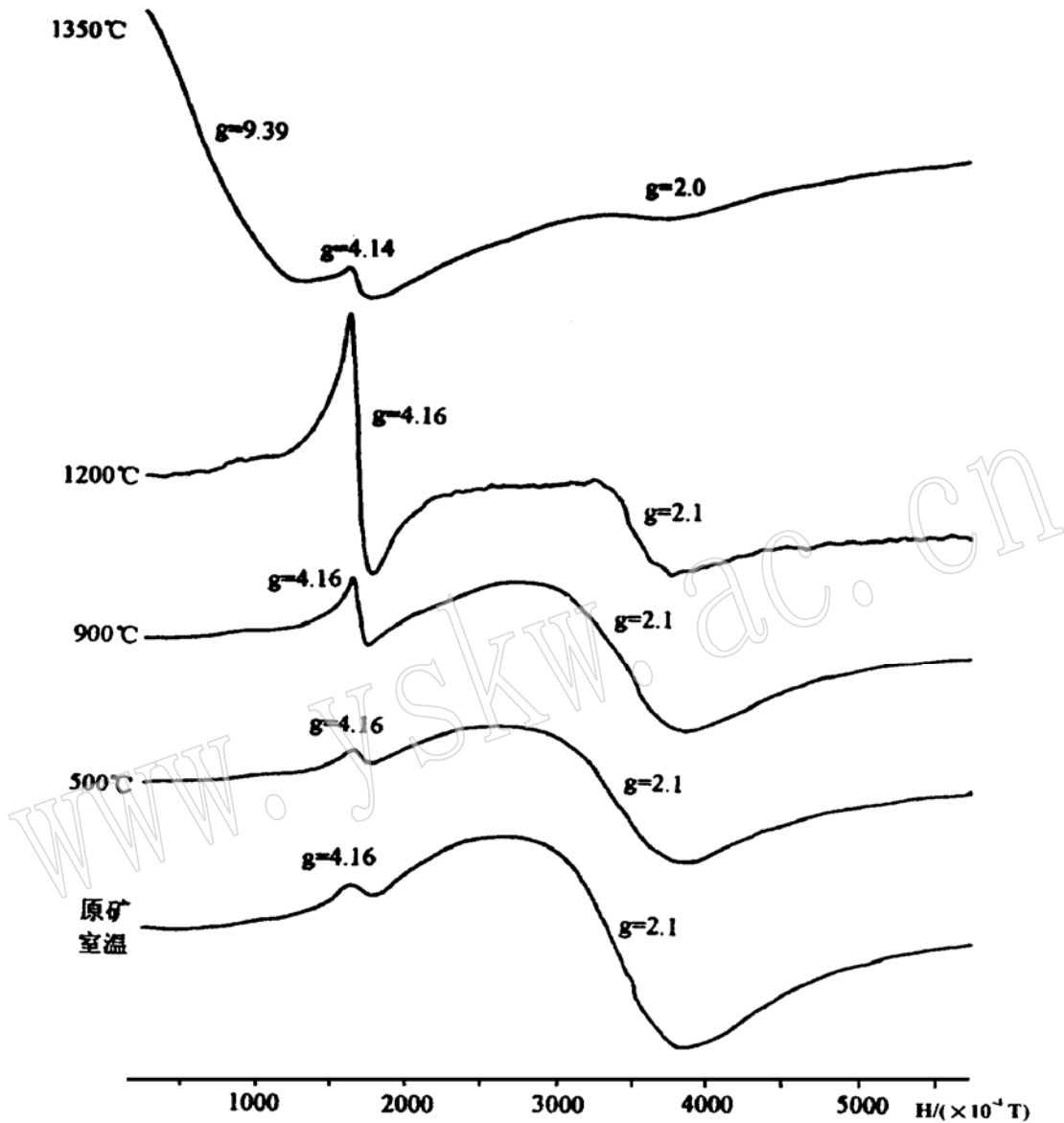


图4 蒙脱石及其热处理产物的EPR谱图

Fig. 4 EPR of montmorillonite and its thermal treatment products

测试仪器型号: 德国 Bruker 公司产的 ECS-106 型电子顺磁共振谱仪; 测试条件: 工作频率 9.76GHz,

扫描磁场宽 $6000 \times 10^{-4} \text{T}$; 测试单位及测试者: 中国科学院广州地球化学研究所 温桂兰

式中第一项表示电子 Zeeman 分裂, 第二、三项分别表示零场分裂的轴对称和斜方对称的晶场分量。 S^{\rightarrow} 为 Fe^{3+} 自旋磁矩, S_x 、 S_y 、 S_z 为其沿晶体场主轴 (x 、 y 、 z) 方向的分量, β 为电子的 Bohr 磁子, D 和 E 为晶场势按球谐函数展开的分量 (展开系数)。B. A. Goodman (1978) 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4为蒙脱石及其热处理产物的EPR谱图。天然蒙脱石经不同温度处理后,其EPR谱发生很大的变化。在500℃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℃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℃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℃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($< 500^\circ\text{C}$)情况下,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,高岭石热处理产物中也有类似的现象^[6]。当热处理温度为1200℃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℃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 $(\text{Al, Fe})\text{O}_6$ 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谱在 $g = 4.17$ 处有一尖锐的吸收谱峰,与蒙脱石1200℃热产物Fe的EPR谱相似。因此,500℃以下蒙脱石中斜方对称的结构铁、500℃~900℃蒙脱石相变过程中的铁以及1200℃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℃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。

4 结 论

蒙脱石 Fe^{3+} 的EPR谱可用 $g \sim 2.1$ 、 $g \sim 4.16$ 来表征。其中 $g \sim 2.0$ 是一个展宽的信号,与铁的氧化物、氢氧化物EPR信号类似,描述了与蒙脱石吸附的超细微粒富铁相相关的EPR信号,为非结构层 Fe^{3+} 的信号,其强度则取决于样品中夹杂富铁相的多少。而 $g \sim 4.3$ 信号则起因于 Fe^{3+} 的Kramers二重态 $\pm 3/2$ 间跃迁, $\lambda \sim 1/3$,它与八面体片中 Fe^{3+} 类质同象置换量呈正相关。在对蒙脱石进行加热处理时,当温度 $< 500^\circ\text{C}$ 时, $g \sim 4.3$ 的信号变化很小;当温度 $\geq 900^\circ\text{C}$ 时则明显增强;而当温度为1350℃时,又有所降低,并出现一个 $g \sim 9.39$ 的新信号。 $g \sim 2.0$ 的信号则随温度的升高逐渐减弱以至消失。反映了位于蒙脱石结构中的Fe和吸附的超细微粒富铁相物质中的Fe在相变过程中发生了价态和结构变化及迁移。

参 考 文 献

- 1 章庆和等. 膨润土差热曲线与物理化学特性的关系. 矿物学报, 1989, 9(2): 177~180.
- 2 袁望治等. 蒙脱石类质同象置换的IR和EPR研究. 矿物学报, 1990, 10(3): 248~254.
- 3 Schinder P. Electron paramagnetic resonance. in: Amer. Geol. Inst. Ed. Short Course Lecture Notes Resonance Spectroscopy in Mineralogy. Chicago: Univ. Chicago, 1968, S1~17.

- 4 陈 丰等. 矿物物理学概论. 北京: 科学出版社, 1995.
- 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~ 356.
- 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~ 269.
- 7 Aksay I A, Dabbs D M et al. Mullite for structural, electronic, and optical applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(10): 2343~ 2357.

The EPR Study of Montmorillonite and Its Thermal Treatment Products

Wu Pingxiao Zhang Huifen Wang Fuya Guo Jiugao
(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Key words: montmorillonite; thermal treatment; EPR

Abstract

Montmorillonite in Heping County, Guangdong Province, was studied by chemical analysis, DAT, TG, XRD, IR and EPR. It is found that montmorillonite dehydrates adsorbed water and interlayer water when the temperature is between 126~ 148 °C, and that this process is reversible. When the thermal treatment temperature reaches 659 °C, the hydroxyl in octahedra sheet begins dehydrating, but the layer structure remains unchanged. When the temperature reaches 900 °C, the layer structure of montmorillonite is destroyed, and the new mineral phase $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is formed; when the temperature reaches 1200 °C, cristobalite and mullite appear; when the temperature reaches 1350 °C, cordierite occurs. There are two main signals in montmorillonite EPR: one ($g = 4.16$) is a sharp peak corresponding to the structural Fe^{3+} ions of octahedron sheet in montmorillonite, and the other ($g = 2.1$) is a broad peak corresponding to Fe^{3+} of the amorphous oxide and hydroxide adsorbed on montmorillonite surface. Both peaks change greatly after thermal treatment at different temperatures. When the temperature is lower than 500 °C, the signal with $g = 4.16$ does not show obvious change; when the temperature is higher than 900 °C, the change becomes remarkable; when the temperature equals 1350 °C, the signal decreases again and a new signal with $g = 9.39$ appears. The signal with $g = 2.1$ weakens gradually and eventually disappears with the rising temperature. This change is attributed to the structural change and migration of Fe^{3+} ions in montmorillonite.