

文章编号: 1000-4734(2012)04-0475-06

富镁与贫镁坡缕石在热处理下的结构变化研究

颜文昌^{1,2}, 吴大清¹, 袁鹏^{1*}, 陈鸣¹, 刘冬¹, 詹建华³, 谭道永^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;

3. 中国建筑材料工业地质勘查中心 安徽总队, 安徽 合肥 230001)

摘要: 研究了安徽明光富镁坡缕石和江苏盱眙贫镁坡缕石热处理后的结构变化, 结果表明: 富镁坡缕石八面体片对称性好, 晶体结构稳定性高, 结晶度高, 热稳定性好; 贫镁坡缕石八面体片中存在连续八面体空位, 对称性差, 晶体结构稳定性低, 结晶度差, 热稳定性差。在脱除结晶水和羟基过程中, 富镁坡缕石由正交晶系转变为单斜晶系, 层间距变小, 孔道变形、塌陷但一直保持链层结构, 显示晶质特性; 而贫镁坡缕石的晶体结构发生折叠, 链层结构逐步破坏, 700 °C煅烧后部分四面体片遭到破坏, 虽然显示多晶特性为主, 但开始出现非晶化现象。

关键词: 坡缕石; 热处理; 热稳定性; 结晶度; 晶体结构

中图分类号: P578.964; P579; X781 **文献标识码:** A

作者简介: 颜文昌, 男, 1974年生, 博士研究生, 主要从事粘土矿物表界面物理化学方面的研究. E-mail: yanwenchang@gig.ac.cn

坡缕石(工业上也称作凹凸棒石)是一种含水的2:1型链层状镁铝硅酸盐矿物, 其理想结构的晶体化学式为 $Mg_2Al_2Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ [1]。它与蒙脱石等2:1型层状硅酸盐矿物的主要结构差异在于, 其四面体片角顶的朝向并非同一方向, 而是每隔一定的周期沿a轴方向呈180度翻转, 从而构成一系列平行于c轴的微孔孔道, 孔径尺寸约为0.37 nm×0.64 nm [2]。由于坡缕石具有纳微米尺度的纤维状形貌、特殊的一维微孔孔道结构和巨大的比表面积 [3], 它在吸附、催化、钻探、填料等领域有着非常广泛的应用 [4-8]。

坡缕石的特殊孔道结构及其结构中的羟基种类(结晶水或结构羟基等)是其应用的重要基础。在热处理条件下, 孔道结构和羟基种类均会发生变化; 如随着煅烧温度的升高, 依次发生脱除表面吸附水、沸石水、结晶水、结构羟基、结构无定形化以及顽火辉石相变 [9]。然而, 尽管前人对坡缕石热处理脱水过程和结构变化已进行过一些研究, 但主要讨论的多为富镁坡缕石 [9-12]。而实际上, 坡缕石富镁与贫镁, 其晶体结构(如八面体中阳离子占位)差异较大, 对其热稳定性的影

响很大。

为此, 本研究采用X射线荧光(XRF)成分分析、热重分析(TG)、X射线衍射分析(XRD)和透射电镜(TEM)等方法, 比较了我国典型的富镁与贫镁坡缕石晶体结构的差异, 以及在热处理条件下的结构和形貌变化, 以期揭示富镁与贫镁坡缕石晶体结构(如八面体中阳离子占位)与热稳定性之间的关系。

1 实验及分析方法

2个样品分别采自安徽明光官山与江苏盱眙龙王山, 均为沉积型土状坡缕石。样品粉磨后, 采用物理沉降法对其进行提纯, 方法如下: 将50 g坡缕石粉末和15 g六偏磷酸钠加入5 L水中电磁搅拌1 h, 使其充分分散, 24 h后取上层悬浮液离心洗涤4次。

对提纯后的明光坡缕石(MG-Pal)与盱眙坡缕石(XY-Pal)样品进行热处理, 方法为: 取1 g坡缕石粉末放入氧化铝坩埚并置于马弗炉中, 以10 °C/min的速度升温至比预定的温度低50 °C, 再以1 °C/min升温到预定温度, 并保持1 h。热处理的坡缕石样品以“产地英文缩写-热处理温度值”的形式标出, 如“MG-200”。

TG分析: 在德国Netsch STA 409 PC同步热分析仪上进行。将约10 mg样品置于刚玉坩埚内,

收稿日期: 2012-03-27

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目(No. KZCX2-YW-QN101); 国家自然科学基金(批准号: 41072032)

* 通讯作者, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

氮气气氛中加热, 升温速率5 °C/min, 加热温度30~900 °C。

XRD测试: 在Bruker D8 Advance衍射仪上完成。扫描速度为1 (°)/min, 扫描步长0.01, 采用Cu靶K α 辐射, 管电压40 kV, 管电流40 mA。

TEM观测: 将坡缕石粉末加入到乙醇中, 超声分散5 min, 然后取一滴上层悬浮液滴于覆碳膜的TEM专用铜网上静置10 min; 再用日本JEM-2100透射电子显微镜观测。

2 结果与讨论

2.1 矿物成分与基础性质分析

XRD 结果表明, MG-Pal(明光坡缕石)和XY-Pal(盱眙坡缕石)的主要成分为坡缕石, 但均含少量石英(图1a)。Chisholm^[13] 计算了正交和单斜晶系坡缕石的XRD 图谱, 指出正交晶系坡缕石出现约0.425 nm(121)特征衍射, 而单斜晶系坡缕石出现约0.436 nm (021)特征衍射, 据此, MG-Pal 和 XY-Pal 均为正交晶系坡缕石(图1a)。XY-Pal 的衍射峰强度、锐度和分裂清晰程度明显比MG-Pal 差, 说明MG-Pal 的结晶度明显优于XY-Pal^[2]。

TEM 图像(图1b)显示, MG-Pal 表现出很典型的坡缕石的纤维状晶体形态, 而XY-Pal 的结晶度较差, 这与上述XRD 结果一致。2种坡缕石的单纤维直径均约为10 nm; MG-Pal 单纤维长度约100~300 nm, 纤维分散性较好, 而XY-Pal 单纤维长度仅约50~150 nm, 且呈团聚状, 分散性差。盱眙坡缕石主要由于纤维较短, 纳米效应导致其

容易团聚。

2种样品的矿物成分分析结果见表1。MG-Pal 与XY-Pal 样品Mg²⁺/R³⁺(Al³⁺+Fe³⁺)分别为1.11和0.45。考虑到坡缕石四面体中存在少量Al 置换Si的情况, 八面体中Mg²⁺/R³⁺比值应略大于表中计算值, 即MG-Pal 相比理想化学式富镁, 而XY-Pal 贫镁。

理想坡缕石晶体结构中^[14](图2), 半个单位晶胞中3价阳离子与2价阳离子数和为4, 总电价为10。其中Mg²⁺占据孔道边缘的M₁位, Al³⁺占据M₂位, M₃位空位(图3a)^[15]。但实际上, 由于Fe³⁺与Al³⁺电负性相同、离子半径相近, 很容易发生类质同象替换。

为保持半个单位晶胞电价平衡, 在富镁的明光坡缕石中, Mg²⁺除占据M₁位外, 多余的Mg²⁺还占据M₂、M₃位(图3b)^[16,17], 即显示三八面体特征的稳定结构; 也有可能出现少数R³⁺置换Mg²⁺, 即R³⁺占据其中的一个M₂位, Mg²⁺占据M₁、M₃及另一个M₂位, 对应的四面体中出现Al³⁺置换Si⁴⁺以平衡电荷^[16]。在贫镁的盱眙坡缕石中, Mg²⁺占据其中一个M₁位, R³⁺占据M₂位及另一个M₁位, M₃位空位; 另外, 由于R³⁺不足够多, 必然出现Mg²⁺占据其中一个M₁位, R³⁺占据M₂位, M₃及另一个M₁位空位(图3c)。这种连续的八面体空位的出现, 使孔道边缘的结晶水因无阳离子束缚, 而很容易缺位(图3c虚线部分), 以及这种八面体片结构的不对称和电价不平衡, 易形成晶体缺陷, 从而导致结晶度和晶体结构稳定性差, 表现为纤维状晶体形态特征略差, 单纤维长度相对较短。

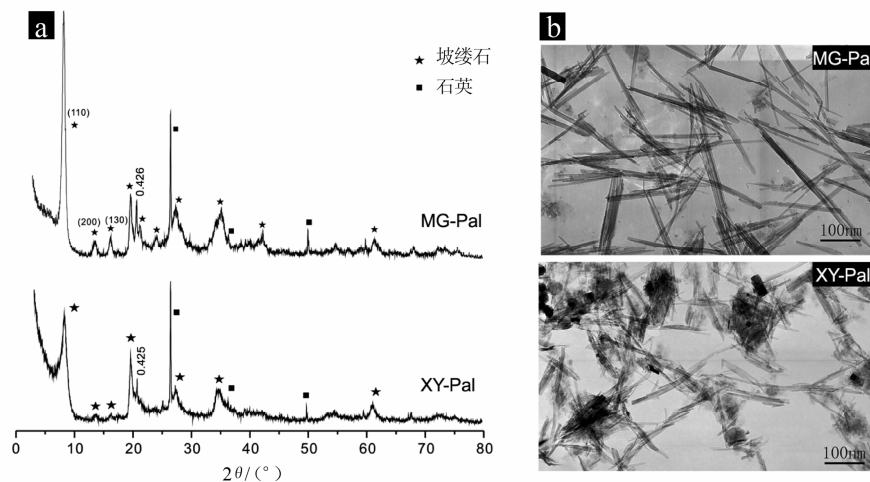


图1 坡缕石的XRD图(a)和TEM明场像(b)

Fig. 1. XRD patterns (a) and TEM images (b) of palygorskite.

表 1 坡缕石 XRF 成分分析结果($w_B/\%$)

Table 1. XRF results of palygorskite

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	L.O.I	总量	Mg ²⁺ /R ³⁺
MG-Pal	56.86	10.57	6.21	0.56	1.05	12.63	0.10	0.06	0.15	0.99	10.67	99.85	1.11
XY-Pal	56.51	12.47	9.04	0.81	1.77	6.47	0.16	0.98	0.63	1.78	8.92	99.54	0.45

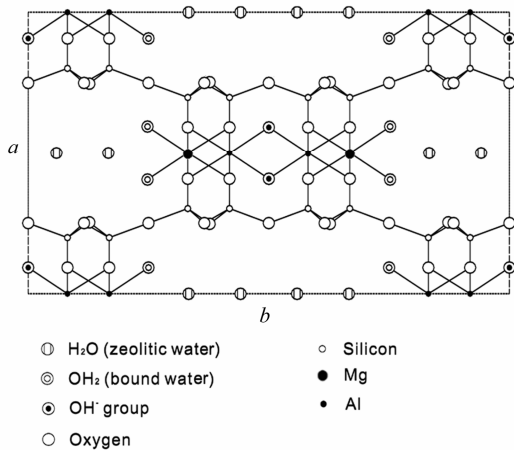


图 2 理想坡缕石(001)方向晶体结构图

Fig. 2. Structural scheme of palygorskite projected on (001).

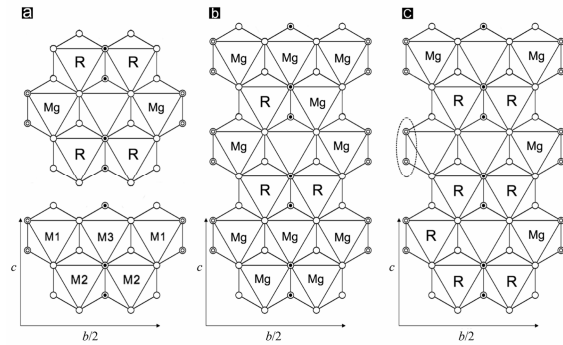


图 3 八面体片中阳离子占位分布图

Fig. 3. Configuration of the octahedral ribbons in the palygorskite structure.

图 4 为 2 种样品的热重分析结果。根据坡缕石晶体结构和晶体化学式, 坡缕石中存在 4 种状态的水, 包括表面吸附水、孔道内沸石水、结晶水和结构羟基。其中沸石水存在 2 种形式, 一种与四面体顶氧或结晶水以氢键结合, 另一种为平衡结构电荷的阳离子水^[18]。图 4a 显示富镁的 MG-Pal 存在 118、236、444 和 649 °C 四个质量损失峰。前 3 个质量损失峰分别对应于脱除吸附水和氢键结合形式存在的沸石水的热效应(<180 °C)、平衡结构电荷阳离子水脱除的热效应(180~300 °C)、结晶水和结构羟基脱除的热效应(300~550 °C)。图 4b 显示贫镁的 XY-Pal 存在 109、215、453 °C 三个质量损失峰, 分别对应于富镁的 MG-Pal 前 3 个质量损失峰, 但并未出现第 4 个质量损失峰(图 4a 中 650 °C 左右), 可能与坡缕石的微结构相关。富镁坡缕石由于其 Mg₃-OH 稳定性较高, 以及热处理过程中结构变形导致少量结晶水进入六方孔洞(需较高温度才能脱除^[19]), 因此, 位于约 649 °C 处的第 4 个质量损失峰(对应的温度范围约 550~700 °C)应归属为残余结晶水和羟基的脱失。

明光坡缕石 300~900 °C 范围内质量损失为 7.33%, 而盱眙坡缕石质量损失仅 6.23%。这个温度范围内脱失的主要为结晶水和结构羟基。由于结构羟基的相对含量差不多(单位晶胞中羟基的

数量一致, 图 3b、c), 而盱眙坡缕石质量损失相对较少, 所以其结晶水相对含量较少, 这与矿物成分分析中所讨论的贫镁坡缕石中连续八面体空位导致结晶水缺位的结论一致。

2.2 热处理富镁与贫镁坡缕石的结构变化

经 200、300 °C 煅烧后, 坡缕石样品的衍射峰位置、强度基本没有变化(图 5), 说明此时脱除的主要为外表面吸附水和沸石水, 矿物的结构没有遭到破坏, 这与热重分析结果一致。经 900 °C 煅烧后, 2 种样品中都出现了明显的顽火辉石相(特征衍射的 d 值为 0.287、0.317 和 0.252 nm), 以及富 SiO₂ 的非晶相(其衍射呈弥散状, 中心位置位于约 22°, 2θ)^[20]。

经 450、550 °C 煅烧后, 富镁的 MG-Pal 其(110)衍射变得非常微弱, (200)和(130)衍射强度则无明显变化, 只是位置向高角度方向偏移, 其它特征衍射强度都不同程度地降低(图 5a)。这一结果说明, 在结晶水和结构羟基脱除过程中, 明光坡缕石的矩形孔道发生变形, 层间距变小, 但仍保持链层结构。此外, 0.912 和 0.435 nm 处出现新衍射峰, 这是坡缕石脱除结晶水和羟基过程中形成的“坡缕石酞”特有的现象^[21]。其中 0.435 nm 衍射是单斜晶系坡缕石特征衍射^[13], 说明 MG-Pal 此时已由正交晶系转变为单斜晶系, 从而显示层间

距变小。700 °C煅烧后,样品的(110)特征衍射强度没有进一步变化,而(200)和(130)衍射则明显变弱,且位置向高角度偏移;0.912 nm的衍射消失,其它特征衍射强度都发生不同程度的降低。这说明,明光坡缕石晶体经700 °C煅烧,已完全失去结晶水和羟基,其孔道进一步变形、塌陷,层间距继续缩小,但总体上仍保持链层结构。

盱眙坡缕石经450、550 °C煅烧后,并未出现单斜晶系的特征衍射(0.435 nm),说明其结构演化与明光坡缕石不同。(200)和(130)衍射位置未发生变化,但强度已非常微弱,这说明部分结构发生了折叠,而这些只是残余部分的体现。700 °C煅烧后,样品的(110)特征衍射强度没有进一步变化,(200)和(130)衍射难以辨别,说明结构折叠后

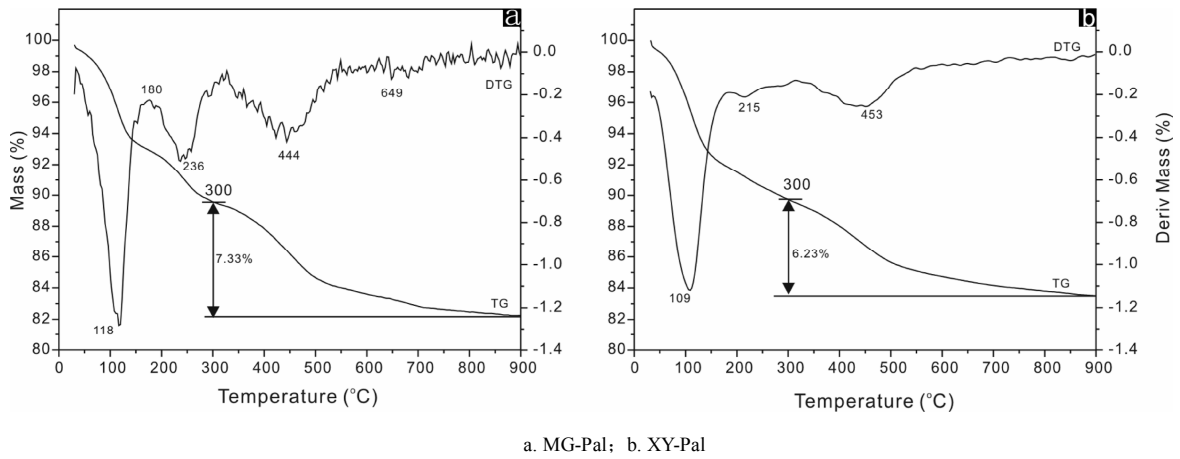


图 4 坡缕石样品的 TG 与 DTG 分析
Fig. 4. TG and DTG patterns of palygorskite.

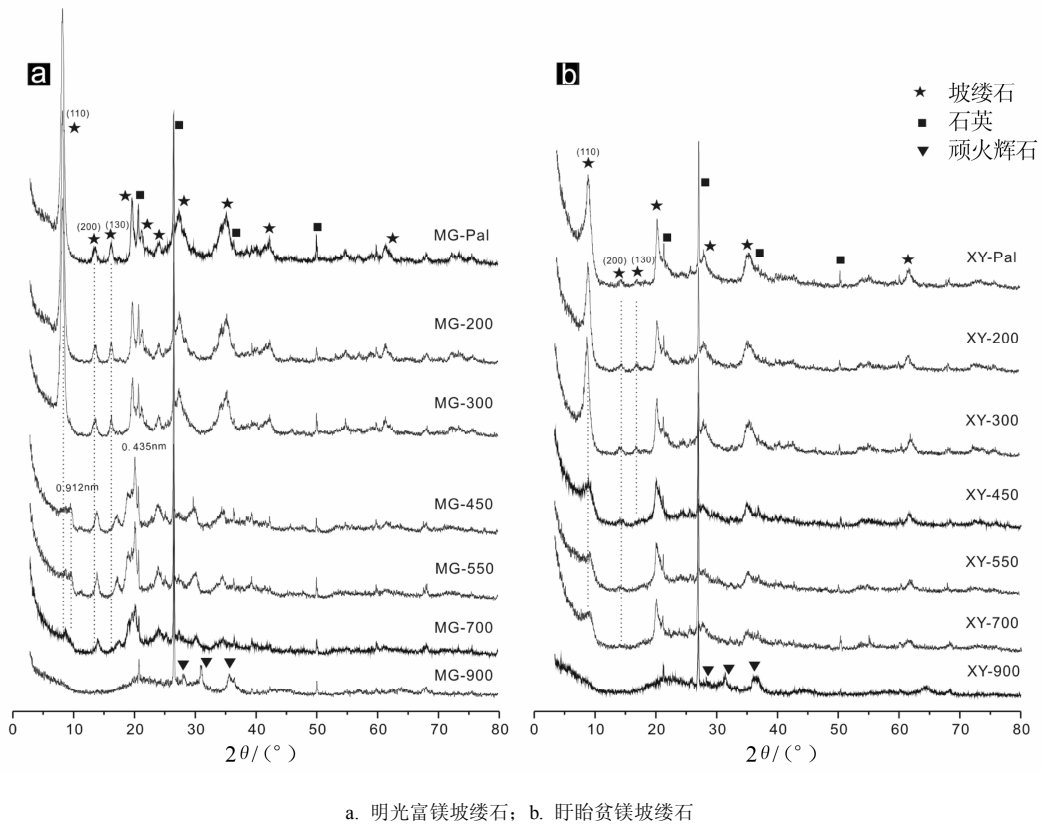


图 5 不同温度热处理后坡缕石样品的 XRD 分析结果
Fig. 5. XRD patterns of heated palygorskite.

链层结构遭到破坏,原平行C轴的规整孔道消失。(110)衍射存在的原因可能是与结构折叠后,两层硅氧四面体片与八面体片形成的“基元”没有完全破坏有关。若将每个“基元”看作一个晶体,则原坡缕石纤维由多个单晶组成,从而显示多晶体特性。这种结构变化差异很显然与晶体本身结构相关:富镁坡缕石八面体片无连续空位,结构稳定性高,结晶度高,其热稳定性好;而贫镁坡缕石八面体片存在连续空位,对称性低,结构稳定性低,结晶度差,其热稳定性差。

2.3 热处理富镁与贫镁坡缕石的形貌变化

不同温度热处理富镁的 MG-Pal 和贫镁的 XY-Pal 形貌特征见图 6。

经 550 °C 煅烧的 MG-Pal 晶体形态没有明显变化,其微区电子衍射(SAED)显示规则的坡缕石电子衍射斑点^[10],轻微弥散(图 6a),说明晶体链层结构没有破坏。

经 700 °C 煅烧的 MG-Pal 仍保持纤维状形貌,其晶格条纹可以分辨,但电子衍射花样图形与 MG-550 有所差别,且微区电子衍射斑点弥散(图 6b),结合 XRD 结果表明,结晶水和羟基完全脱除后的“坡缕石酞”显示单晶特性,晶体结构没有完全破坏。

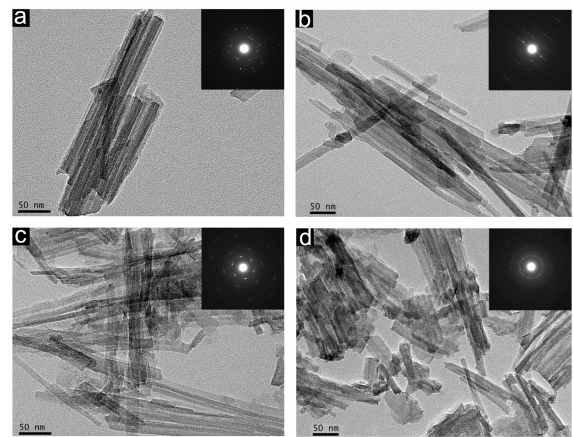
图 6c 显示经 450 °C 煅烧的 XY-Pal 晶体形态没有明显变化,其微区电子衍射图呈轻微弥散的同心圆弧,衍射环宽化,结合 XRD 结果(没出现“坡缕石酞”的衍射特征,也没有新相产生),说明链层结构遭到破坏,晶体结构折叠后,显示由“基元”组成的多晶特性。

700 °C 煅烧后其 SAED 图中(图 6d)出现的衍射斑点和衍射环说明仍以多晶特性为主,但衍射图开始出现星芒化,主要与部分四面体片遭到破坏有关。其 TEM(图 6d)显示坡缕石形态开始出现弯曲变形,这与 800 °C 煅烧富镁坡缕石硅氧骨干完全解体后的状态^[10]相似,说明部分四面体片破坏后,盱眙坡缕石开始出现非晶化现象。

以上结果说明富镁的 MG-Pal 晶体结构相对稳定,经 700 °C 煅烧仍显示晶质结构,而贫镁的 XY-Pal 晶体结构稳定性差,450~700 °C 煅烧后其晶体结构发生折叠,显示多晶特征。

参考文献:

- [1] Vivaldi M, Robertson J R. *Palygorskite and Sepiolite* [M]. London: Electron-Optical Investigation of Clays Mineralogical Society, 1971: 255-276.
- [2] 杨雅秀, 张乃娴, 苏昭冰, 等. 《中国粘土矿物》[M]. 北京: 地质出版社, 1992.



a. MG-550; b. MG-700; c. XY-450; d. XY-700

图 6 热处理坡缕石 TEM 明场图像和选区电子衍射花样
Fig. 6. TEM and SAED pictures of heated palygorskite.

3 结论

明光富镁坡缕石和盱眙贫镁坡缕石在热处理过程中都经历脱除吸附水、沸石水、结晶水和结构羟基的过程。当热处理温度<180 °C,坡缕石脱失的主要为外表面吸附水和氢键结合的沸石水;180~300 °C,脱除孔道内结构平衡电荷阳离子水;300~700 °C,脱除结晶水和羟基。900 °C 煅烧后都形成顽火辉石和富 SiO₂ 成分的非晶相。

明光富镁坡缕石八面体片中无连续空位,晶体结构稳定性高,结晶度高,热稳定性高,单纤维长度较长,分散性较好;而盱眙贫镁坡缕石八面体片存在连续八面体空位,对称性差,晶体结构稳定性低,结晶度差,热稳定性差,单纤维长度短,分散性差。

在脱除结晶水和羟基过程中,明光富镁坡缕石从正交晶系转变为单斜晶系,层间距逐步缩小,孔道变形、塌陷,但一直保持链层结构,显示晶质特性;盱眙贫镁坡缕石在 450 °C 煅烧后,其链层结构即遭到破坏,晶体结构发生折叠,由四面体片和八面体片组成的“基元”从规则排列转变为无规则排列,显示多晶特性。700 °C 煅烧后链层结构基本破坏,孔道消失,其中部分四面体片遭到破坏,虽然仍以多晶特征为主,但开始出现非晶化现象。

- [3] 陈天虎, 徐惠芳, 彭书传, 汪家权, 徐晓春. 凹凸棒石与酸反应纳米尺度研究——反应机理和表面积变化[J]. 高校地质学报, 2004, 10(1): 98-105.
- [4] 陈天虎. 凹凸棒石粘土吸附废水中污染物机理探讨[J]. 高校地质学报, 2000, 6(002): 265-270.
- [5] 易发成, 傅依备, 李玉香, 金承黎. 官山凹凸棒石饱和吸附铈铀核素后的结构表征[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(2): 271-276.
- [6] 李金虎, 张先龙, 陈天虎, 刘海波, 施培超. 凹凸棒石负载锰氧化物低温选择性催化还原催化剂的表征及对氨的吸脱附[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(4): 454-460.
- [7] An L, Pan Y, Shen X, Lu H, Yang Y. Rod-like attapulgite/polyimide nanocomposites with simultaneously improved strength, toughness, thermal stability and related mechanisms [J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(41): 4928-4941.
- [8] Galan E. Properties and applications of palygorskite–Sepiolite clays [J]. *Clay Miner*, 1996, 31(4): 443-453.
- [9] 方馨. 安徽嘉山坡缕石加热相变的研究[J]. 矿物学报, 1989, 9(4): 322-329.
- [10] 陈天虎, 王健, 庆承松, 彭书传, 宋垠先, 郭燕. 热处理对凹凸棒石结构, 形貌和表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 34(11): 1406-1410.
- [11] 郑自立, 唐家中. 坡缕石耐压性及相变特征研究[J]. 矿产综合利用, 1996, (6): 29-31.
- [12] Frini-Srasra N, Srasra E. Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties [J]. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008, 44(1): 43-49.
- [13] Chisholm J. Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1992, 30(1): 61-73.
- [14] Bradley W. The structural scheme of attapulgite [J]. *American Mineralogist*, 1940, 25(6): 405-410.
- [15] Goven N. The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40(4): 457-461.
- [16] García-Romero E, Barrios M S, Revuelta M A B. Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid basin (Spain) [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52(4): 484-494.
- [17] Chahi A, Petit S, Decarreau A. Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2002, 50(3): 306-313.
- [18] Blanco C, Herrero J, Mendioroz S, Pajares J. Infrared studies of surface acidity and reversible folding in palygorskite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36(4): 364-368.
- [19] Frost R L, Cash G A, Klopogge J T. ‘Rocky Mountain leather’, sepiolite and attapulgite- an infrared emission spectroscopic study [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1998, 16(2): 173-184.
- [20] Yuan P, Yang D, Lin Z, He H, Wen X, Wang L, Deng F. Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with trimethylchlorosilane [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(36): 3762-3771.
- [21] Hayashi H, Otsuka R, Imai N. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating [J]. *American Mineralogist*, 1969, 53(1): 613-1.

Structure Changes of Mg-rich and Mg-poor Palygorskite Under Heating

YAN Wen-chang^{1,2}, WU Da-qing¹, YUAN Peng¹, CHEN Min¹, LIU Dong¹, ZHAN Jian-hua³, TAN Dao-yong^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. China Building Materials

Industry Geological Exploration Center Anhui Branch, Hefei 230009, China)

Abstract: Structure changes of Mg-rich palygorskite from Mingguang, Anhui Province, China, and Mg-poor palygorskite from Xuyi, Jiangsu Province, China under heating were investigated. Compared with the Mg-rich palygorskite, Mg-poor palygorskite has continuous vacancy in ribbons and shows low symmetry of octahedron ribbon, high structure stability, high degree of crystallization, and high thermostability. During the removal of bound water and dehydroxylation, Mg-rich palygorskite changes from orthorhombic structure into monoclinic structure, and shows deformation and collapse of channels, but keeps layered structure and crystalline characteristic; Mg-poor palygorskite exhibits the structural folding, gradual damage of layered structure and polycrystal properties, and appears amorphous characteristic because of the damage of tetrahedron ribbons when heating at 700 °C.

Key words: palygorskite; heating; thermostability; degree of crystallization; crystal structure