

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

贝得石在水热条件下的异相成核研究

李尚颖^{1,2}, 陶奇¹, 何宏平^{1*}, 陈爱清^{1,2}, 吉世超^{1,2}, 张朝群^{1,2}

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

层状硅酸盐矿物按照四面体和八面体的配合比例分为 1:1 层型(如高岭石)和 2:1 层型(如蒙脱石)2 个类型, 根据八面体片中阳离子的配位占比可分为二八面体结构和三八面体结构。贝得石具有典型的 2:1 型二八面体结构, 属于蒙皂石族矿物的 Al 端元矿物, 铝元素在贝得石中既可以四配位类质同象置换部分硅氧四面体(SiO_4)中的 Si 存在于四面体片中, 也可形成六配位存在于硅氧骨架之外的八面体片中。贝得石成核方式的研究可以为探索 2:1 型层状硅酸盐矿物的生长机制和晶体化学结构提供一定的理论依据。

本研究采用固相水合氧化铝(AlOOH)提供 Al 源, 九水合偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)提供 Si 源, 考察在 350°C 水热条件下反应时间对于合成贝得石的影响, 通过对合成产物进行晶体化学结构和微观形貌的表征, 推测贝得石的成核和生长过程。X 射线粉晶衍射(XRD)结果发现, 产物中除了前驱体的矿物相之外, 新出现了贝得石和少量的钠云母。 d 值为 1.239 nm ~ 1.296 nm 的峰归属于贝得石的(001)晶面的衍射峰, 随着反应时间的延长, 其(001)衍射峰的强度在逐渐增强, 表明合成的贝得石在 C 轴的有序度在逐渐提高或其结构片层在产物中的含量在逐渐增加。特别地, 当反应时间为 1 d 时, 在尚未可见明显的(001)衍射峰, 却已出现 d 值约 0.445 nm 的蒙皂石族矿物非对称的(0211)衍

射峰, 其反映的是贝得石在 a - b 方向上的晶面。0.979 nm 的峰归属于钠云母的(001)晶面的衍射峰。0.149 nm 的衍射峰表明合成产物中的层状硅酸盐矿物具有二八面体结构(Brigatti 等, 2013)。傅里叶变换红外光谱(FTIR)显示, 波数为 3628 cm^{-1} 的红外吸收峰归属于层状硅酸盐矿物(贝得石、钠云母)Al-OH 的伸缩振动峰, 说明产物中的层状硅酸盐矿物具有 2:1 型的 TOT 结构。SEM 图像显示随着反应时间的推移, 前驱体的颗粒减少并伴有溶蚀孔的出现, 具有弯曲叶片状形貌的聚集体逐渐增加。采用 AFM 分析发现产物中存在二维方向大小为 $0.2 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 左右、高度为略大于 1 nm 的片层, 其中部分片层具有笔直的边界, 推测这些片层为被剥离的贝得石片层。TEM 结果显示在反应时间为 2 周的样品中也存在具有笔直边界的片层, 傅里叶变换(FFT)分析表明其为贝得石片层, 这也验证了 AFM 图像的推测结果。

根据 XRD 和 FTIR 的结果表明层状硅酸盐矿物在 a - b 方向上的生长速率大于其在 c 轴方向上的生长速率。SEM、TEM 和 AFM 结果显示当反应时间为 2 周时, 产物中存在具有笔直边界的贝得石片层, 其形貌继承了前驱体矿物的外形, 推测前驱体在水热条件下以固相转变的方式与 Si 反应生成贝得石, 并且在此过程中伴有少量的铝元素溶出。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41530313)

第一作者简介: 李尚颖(1992-), 男, 博士研究生, 专业方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: lishangying@gig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 何宏平(1967-), 研究员, 研究方向: 矿物学. E-mail: hehp@gig.ac.cn.