

文章编号:1673-9468(2008)04-0073-04

邯郸膨润土的特征研究

郑柏平¹,徐博会²,王明振²

(1.中国煤炭地质总局第一勘探局,河北邯郸,056004;2.河北工程大学资源学院河北邯郸056038)

摘要:采用化学成分分析、X-射线衍射分析、红外光谱、差热分析和扫描电镜等分析方法,研究了邯郸膨润土的特征。分析结果显示,邯郸膨润土是一典型的钙基膨润土,蒙脱石含量50%左右。进行人工钠化改性所获得的膨润土具有天然钠基膨润土同样的特性。

关键词:邯郸;膨润土;X-射线衍射分析;红外光谱;差热分析

中图分类号: P619.25

文献标识码: A

The study on characteristics of Handan bentonite

ZHENG Bai-ping¹, XU Bo-hui², WANG Ming-zhen²

(1. The First Exploration Bureau, CNACG, Handan 056004, China; 2. 1. College of Resource, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Based on the analysis of the chemical composition, X-ray diffraction(XRD), infrared spectroscopy(IR), differential thermal analysis(DTA) and scanning electron microscopy(SEM), the characteristics of Handan bentonite were studied. The results show that the Handan bentonite is a typical Ca-bentonite, and its montmorillonite content is around 50%. Na-bentonite is successfully prepared by manual modification, and its characteristics is same with natural sodium bentonite

Key words: Handan; bentonite; XRD; IR; DTA

膨润土(Bentonite)又称膨土岩,源于1898年在美国怀俄明州福特本顿堡(Fort Benton)附近发现的黄绿色的、柔和的、吸水可膨胀的、以蒙脱石为主要成分的粘土岩。之后,人们把凡具有膨润土部分物理性质的粘土统称为膨润土^[1]。邯郸地区膨润土形成的地质时代为第三纪(N₃)晚期,距今约2~3 Ma,一般呈层状或透镜状赋存于半胶结状碎屑岩系中,矿层呈单层或多层,单层厚度1~10m,局部数十米,矿层厚度、质量在不同的地域变化较大。在横向上,矿床均分布在京广铁路以西、太行山东麓与华北平原接壤的过渡带上。

详细研究其特征,对于膨润土的深加工利用和开发具有重要意义^[2-4]。本文采用化学成分分析、X-射线衍射仪(XRD)、差热分析(TDA)、红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)等分析测试手段研究了邯郸膨润土的特征。

1 化学成分与结构式表征

实验选择了具有代表性的邯郸M₅膨润土作为原土,其化学成分及阳离子原子比率见表1。

表1 邯郸膨润土(蒙脱石)的化学成分与阳离子的原子比率

Tab.1 The chemical composition and the atom ratio of cations of Handan montmorillonite

氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
成分含量 Wt(%)	61.10	19.19	5.30	0.18	1.59	2.90	1.90	1.28
单原子氧化物分子量	60.08	50.98	79.84	71.84	40.30	31.00	47.10	28.04
原子比率	1.0170	0.3764	0.0664	0.0025	0.0720	0.0613	0.0272	0.0567

收稿日期:2008-09-01

基金项目:河北省自然科学基金资助(编号:D2007000695)

作者简介:郑柏平(1963-),男,江苏江阴人,高级工程师,从事地质工程方面的研究。

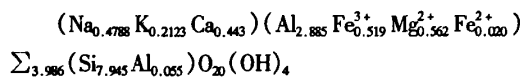
利用常规诱导法计算其结构式。

蒙脱石单位晶胞结构通式为^[2]：

$[E](Al_{x-y}Fe_3^{2+}Fe_2^{2+}Mg_a)(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH \cdot F)_2$
式中[E]-层间可交换性阳离子(层电荷或永久负电荷);y-四面体中 Al^{3+} 的原子数(单位半晶胞);a-四面体、八面体中总的 Al^{3+} 原子数;b、c、d-为八面体中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 的原子数。

在计算时一般假定:①每个晶胞有20个氧原子和4个OH基(有时OH被一部分F置换),单位半晶胞 $O(OH \cdot F)$ 的总的负电荷为22;②Si全部分配到四面体中,四面体中Si未被充满(单位半晶胞中不足4)时,由 Al^{3+} 补充,占有四面体中的空位;③其余的 Al^{3+} 及 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等全部分配在八面体中;④可交换性 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ 、 Al^{3+} 等离子分配在层间。

通过计算可得出蒙脱石的结构式为



2 X-射线衍射特征

蒙脱石的X-射线衍射图上常见的是(001)反射,同时可以出现五组不同的反射带。底面反射d(001)面网间距离随着层间吸附水分子量、层间交换阳离子种类和比例的不同而不同。完全脱水蒙脱石d(001)约为 9.6\AA 。现将制备好的样品用日本理学D/max-2500型X-射线衍射仪进行分析,测试结果见图1。

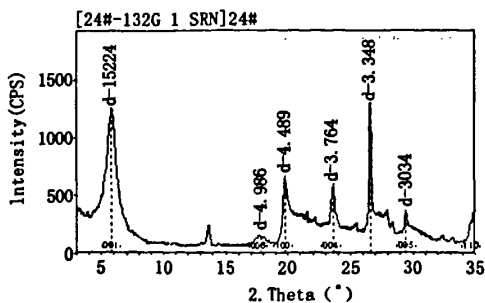


图1 邯郸天然膨润土的XRD图(单位:Å)

Fig.1 XRD spectra of raw bentonite in Handan

从图1中可以看出d(001)为 15.224\AA ,并出现典型的(003)衍射峰(4.974\AA)和(005)衍射峰(3.032\AA)。杨雅秀等(1994)^[3]对我国20个样品进行了分析,结果表明:钙基蒙脱石出现奇数级的底面

反射,d(001)为 $15.182 - 15.550\text{\AA}$;这说明邯郸膨润土中的蒙脱石为含2个水分子的Ca-蒙脱石,与标准的钙蒙脱石XRD图一致,d= 3.348\AA 为石英的特征反射峰。通过XRD综合分析(N,EG,550℃),计算得出邯郸天然膨润土中蒙脱石的含量约为50%。

3 红外光谱特征

红外吸收光谱一种振动光谱,是由于分子中的振动能级或转动能级发生跃迁而产生的一种吸收光谱。它反映了晶格内所有原子的振动行为。因此两种矿物只要组成分子的原子量不一样、或化学键性质不同或结构有差异,都会使得到的红外光谱不一样。所以红外光谱可以用于粘土矿物的分析和鉴定^[3-5]。

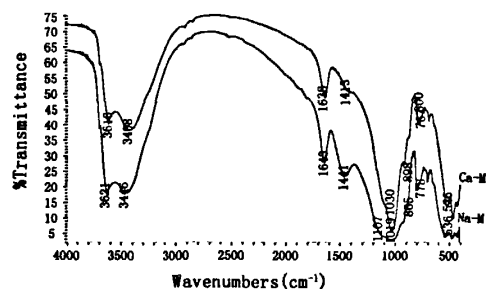


图2 邯郸钙-蒙脱石(Ca-M)和人工钠化蒙脱石(Na-M)的红外吸收光谱

Fig.2 The IR pattern of Ca-montmorillonite and Na-montmorillonite in Handan

邯郸钙-蒙脱石与人工钠化钠-蒙脱石的红外光谱图及谱峰解释如图2。从图2中可以看出,钙蒙脱石在中频段 1030 cm^{-1} 附近的Si-O-Si反对称伸缩振动为一个单峰,这是由于钙、镁、铝等离子的强水化性而加强蒙脱石层表面与水的氢键作用,使Si-O键吸收减弱,以致消失,从而导致Si-O及Si-O-Si吸收简并。钠蒙脱石在 1030 cm^{-1} 的吸收峰变得宽泛并分裂为双峰,在 1010 cm^{-1} 和 1107 cm^{-1} 附近。一般认为, 1040 cm^{-1} 附近出现较强Si-O-Si伸缩振动峰分裂是钠蒙脱石的一个重要特征。这是由于钠离子水化作用弱于钙、镁、铝等离子,减弱了蒙脱石层表面与水形成的氢键作用,使蒙脱石的Si-O及Si-O-Si吸收增强,引起Si-O-Si与Si-O的分裂。钠蒙脱石与钙蒙脱石红外光谱相比,钙蒙脱石中所有的特征吸收峰在钠蒙脱石中均明显存在,而且峰值和峰强度基本不变,

由此表明蒙脱石经钠化后其结构没有发生变化。

4 差热分析特征

邯郸钙蒙脱石(Ca-M)和人工钠化改性蒙脱石(Na-M)的DTA和TG分析曲线如图3所示。由图3可以看出Ca-M和Na-M的DTA和TG曲线有明显的区别。

第一吸热谷的特征。在低于200℃范围内,DTA曲线上呈现出一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。第一吸热谷的面积和形状在某种程度上反映了蒙脱石吸水、脱水性状。通常,第一吸热谷宽大的蒙脱石水分含量越多,粘性也越大。Ca-M的低温吸热谷为典型的双谷,谷值分别为130℃和187℃,失重为12.05%。第一吸热谷出现双谷是钙蒙脱石的特征曲线。Na-M在低于200℃范围内出现较窄的单一的吸热谷,谷值为136℃。钠蒙脱石层间吸水量小,故吸热谷的面积也小,层间水失重6.7%左右。文献报道^[2],一般情况下,当蒙脱石中Na⁺与Ca²⁺含量之比大于或等于1/3时,DTA曲线上第一吸热谷呈现单谷,为钠蒙脱石。

第二吸热谷的特征。蒙脱石加热到550~750℃左右,在DTA曲线上出现第二吸热谷。此时,脱出结晶水,但不发生明显的非晶质化,虽失去了结构羟基水但仍保持层结构格架,但已丧失了蒙脱石的某些物性特征。第二吸热谷出现的早晚,是用来评价蒙脱石耐热性能的优劣。从图3可以看出Ca-M和Na-M的第二吸热谷都呈不对称的“V”字形,但区别很大,Ca-M的脱羟基吸热谷为单谷,谷值为646℃,失重3.3%;而Na-M的脱羟基吸热谷为双谷,谷值分别567℃和660℃,其中567℃的吸热谷较强,两吸热谷的失重分别为2.6%和1.26%。钠蒙脱石脱羟双谷的出现,反映了有两种结晶程度或类质同象系列中有两种组成不同的蒙脱石^[6]。同时,从蒙脱石DTA曲线上第二吸热谷的形态还可以反映参与晶格置换的阳离子种类和数量的多少。

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的结晶度^[7]。随八面体Al^{VI}量的增加,蒙脱石脱羟温度增高,而随Fe³⁺+Fe²⁺+Mg²⁺替代量的增加,脱羟温度降低。Fe³⁺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^[8]。蒙脱石的脱羟温

度还与矿物的有序度有关,有序度越高的蒙脱石脱羟温度越高。

第三吸热谷的特征。第三吸热谷的温度为800~900℃附近,几乎排出所有的结构水,标志着蒙脱石结构的解体,生成无水蒙脱石,呈非晶质体。920℃~1100℃附近出现的放热峰标志着尖晶石、堇青石、石英、方英石等新相的形成,这与蒙脱石的化学成分、结晶度、产状等有关。蒙脱石层间阳离子的种类对其放热峰是否出现以及放热峰的强度有很大的关系。

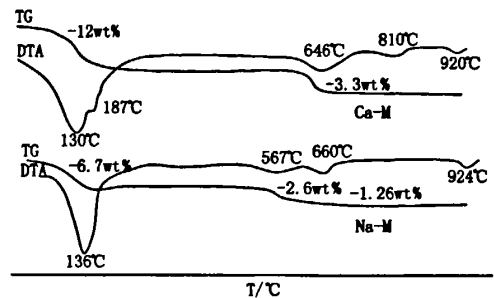


图3 邯郸膨润土的热分析曲线图谱

Fig. 3 The DTA curve of bentonite in Handan

5 扫描电镜特征

为了解邯郸膨润土中钙蒙脱石及其钠蒙脱石的微观形貌特征,对钙蒙脱石和钠蒙脱石进行了扫描电镜观察,结果见图4。邯郸蒙脱石原矿特征为:自然状态下为松散状或土状,新鲜面常见滑动擦痕,无光泽,呈灰绿色或灰白色。由于膨润土中Fe的存在,使其氧化后呈褐黄斑杂色,遇水膨胀。蒙脱石结晶颗粒细小,常聚集成薄厚不一的团块或花絮状集合体,片状较厚的具尖刺状、漩涡状,大多片体还呈现淡化边(如图4A)。钙蒙脱石经人工钠化后的扫描电镜照片显示粒径在2μm以下,基本没有结晶完好的单晶可见,轮廓线较为清晰,有明显的层状结构,颗粒分散性较好(如图4B),而且没有絮状或边部突刺特征。

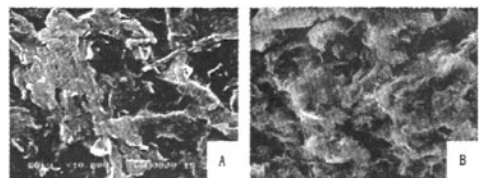


图4 邯郸蒙脱石的扫描电镜图

Fig. 4 The SEM micrographs of montmorillonite in Handan

5 结语

邯郸膨润土的主要矿物成分是蒙脱石,蒙脱石的含量为50%左右,次要矿物为高岭石、伊利石、石英、长石和石膏等。邯郸膨润土中蒙脱石是典型的钙蒙脱石,经人工钠化改性后转变为典型的钠蒙脱石,其特征与国内(Ca基)膨润土具有可比性。邯郸膨润土在球团、铸造、活性白土、动物饲料、土木工程、环境保护等方面具有较大的开发应用潜力。

参考文献:

- [1] VILLAR M V. Water retention of two natural compacted bentonites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2007, 55(3): 311 - 322.
- [2] 姚道坤. 中国膨润土矿床[M]. 北京:地质出版社,1994.
- [3] 杨雅秀,张乃娴. 中国粘土矿物[M]. 北京:地质出版社,1994.
- [4] 赵杏媛,张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析[M]. 北京:海洋出版社,1990.
- [5] 彭文世. 红外光谱图集[M]. 北京:科学出版社,1982.
- [6] 吴平霄. 粘土矿物材料与环境修复[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [7] GRZEGORZ J, DOROTA M S. Effect of acid treatment and alkali treatment on nanopore properties of selected minerals [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2006, 54(2): 220 - 229.
- [8] 杨萃娜. 邯郸膨润土吸附含镍废水的实验研究[J]. 河北工程大学学报(自然科学版), 2007, 24(1): 63 - 66.

(责任编辑 刘存英)

作者: [郑柏平](#), [徐博会](#), [王明振](#), [ZHENG Bai-ping](#), [XU Bo-hui](#), [WANG Ming-zhen](#)
 作者单位: [郑柏平, 徐博会, ZHENG Bai-ping, XU Bo-hui \(中国煤炭地质总局, 第一勘探局, 河北, 邯郸, 056004\)](#), [王明振, WANG Ming-zhen \(河北工程大学, 资源学院, 河北, 邯郸056038\)](#)
 刊名: [河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) ISTIC
 英文刊名: [JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING \(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)
 年, 卷(期): 2008, 25 (4)
 被引用次数: 3次

参考文献(8条)

1. [VILLAR M V](#) Water retention of two natural compacted bentonites[外文期刊] 2007(03)
2. [姚道坤](#) [中国膨润土矿床](#) 1994
3. [杨雅秀;张乃娴](#) [中国粘土矿物](#) 1994
4. [赵杏媛;张有瑜](#) [粘土矿物与粘土矿物分析](#) 1990
5. [彭文世](#) [红外光谱图集](#) 1982
6. [吴平霄](#) [粘土矿物材料与环境修复](#) 2004
7. [GRZEGORZ J;DOROTA M S](#) Effect of acid treatment and alkali treatment on nanopore properties of selected minerals[外文期刊] 2006(02)
8. [杨萃娜](#) [邯郸膨润土吸附含镍废水的实验研究](#)[期刊论文]-[河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) 2007(01)

本文读者也读过(10条)

1. [刘娜](#). [刘温霞](#) [膨润土性质及其对麦草浆的协同助留作用](#)[期刊论文]-[造纸化学品](#)2003, 15(3)
2. [陈文娟](#). [吴武伟](#). [CHEN Wen-juan](#). [WU Wu-wei](#) [膨润土及有机改性膨润土热性能研究](#)[期刊论文]-[洛阳工业高等专科学校学报](#)2005, 15(4)
3. [牟其伍](#). [朱红梅](#). [栗笛](#). [MOU Qiwu](#). [ZHU Hongmei](#). [SU Di](#) [环氧树脂/有机膨润土复合体系的性能研究](#)[期刊论文]-[材料导报](#)2009, 23(z1)
4. [邵红](#). [孙伶](#). [SHAO Hong](#). [SUN Ling](#) [铁钛改性膨润土对铬的吸附性能研究](#)[期刊论文]-[环境科学与技术](#)2006, 29(7)
5. [王进](#). [陈克复](#). [赵传山](#). [陈夫山](#) [阳离子聚丙烯酰胺/膨润土微粒体系的助留助滤性能](#)[期刊论文]-[造纸科学与技术](#) 2003, 22(6)
6. [邵红](#). [孙伶](#). [SHAO Hong](#). [SUN Ling](#) [铁镍交联改性膨润土的表征及对铬的吸附性能研究](#)[期刊论文]-[化学世界](#) 2007, 48(12)
7. [梁虎南](#). [龙柱](#). [杨淑蕙](#) [膨润土酸化改性及其在彩喷纸应用研究](#)[会议论文]-2008
8. [毛俊云](#). [薛国新](#). [徐晓霞](#). [郭小燕](#). [MAO Jun-yun](#). [XUE Guo-xin](#). [XU Xiao-xia](#). [GUO Xiao-yan](#) [钠基膨润土的有机改性](#)[期刊论文]-[造纸化学品](#)2008, 20(2)
9. [蒙永松](#). [郑援](#). [甘琴](#) [广西南明膨润土矿石特征及应用试验研究](#)[期刊论文]-[南方国土资源](#)2009(8)
10. [张华](#). [杨建文](#). [李宝军](#). [罗上庚](#) [富烧绿石在模拟处置条件下的浸出行为研究](#)[期刊论文]-[核化学与放射化学](#) 2004, 26(2)

引证文献(3条)

1. [印航](#). [高惠民](#). [管俊芳](#). [王长会](#). [肖曲](#). [刘剑锋](#). [林浩](#) [新疆某地钠基膨润土提纯试验研究](#)[期刊论文]-[矿产综合利用](#) 2009(5)
2. [徐博会](#). [丁述理](#) [变差系数法在伊/蒙混层矿物混层有序性判断中的应用](#)[期刊论文]-[河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) 2009(2)

3. 葛金龙. 王传虎. 秦英月. 广丰膨润土物相分析与钠化改性研究[期刊论文]-非金属矿 2009(6)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjkjxyxb200804020.aspx