

离子交换蒙脱石的热稳定性研究

何宏平 谢先德 郭九皋

(中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640)

【摘要】 经 Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} 等 12 种不同金属离子交换的 Ca 基蒙脱石的差热(DTA)和热重(TG)分析表明,其第一吸热峰区的峰形和失重量发生了明显的变化,第二吸热峰的脱羟终止温度普遍下降;其放热峰的峰值温度和强度也发生了变化,经 Pb^{2+} , K^+ , Na^+ 等离子交换的蒙脱石的放热峰基本消失。金属离子的电子构型对蒙脱石层间阳离子配体水的脱失温度有显著影响。

【关键词】 蒙脱石;金属离子;热学性质

中图分类号: P575.6 **/文献标识码** A

对于粘土矿物与金属离子间的交换吸附,人们已作了大量的研究。由于蒙脱石有很好的离子交换性能,因此在有关粘土矿物的离子交换性研究中它是一个被广泛研究的对象。马毅杰^[1,2]先后讨论了钠、钙离子对蒙脱石脱水、吸水及胶体稳定性的影响。袁慰顺、李佩玉等^[3,4]以仇山蒙脱石为例,详细研究矿物吸附 15 种不同电价金属离子后的晶层变化后指出,蒙脱石的 $d(001)$ 变化受离子势(离子电价/离子半径)所控制。Berend, *et al*^[5], Cases, *et al*^[6] 讨论了不同水压条件下蒙脱石层间阳离子的水合状态,并指出在不同的水压条件下层间阳离子的水合层数是多变的。但是,人们很少从金属离子的结构特性、水化学等角度去探讨经不同金属离子交换后蒙脱石的层间水、层间离子及其热稳定性等问题。而一些有关粘土矿物与重金属离子的作用研究表明,重金属离子的水化学特性、电子构型等对水合重

金属离子的稳定性有很大的影响。既然,多数金属离子会在水溶液中形成水合离子,那么水合金属离子的稳定性必然会影响到粘土矿物的离子交换性、层间域结构状态及其物化性能。这是目前有关粘土矿物离子交换吸附领域研究的一个薄弱环节。为此,我们对经不同金属离子交换后的蒙脱石进行了 DTA 和 TG 等研究,以阐明金属离子的电子构型对其热稳定性的影响。

1 样品和实验方法

钙基蒙脱石样品采自浙江安吉,阳离子交换容量为 $84.4 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$, 分子可表示为 $[\text{Na}_{0.017} \text{K}_{0.106} \text{Ca}_{0.172}][\text{Fe}_{0.007}^{2+} \text{Fe}_{0.097}^{3+} \text{Mg}_{0.313} \text{Al}_{1.480}]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

阳离子交换蒙脱石样品的制备方法为:将一定

量的蒙脱石样品放入到装有相应金属离子、 $c(\text{HCl})$ 为 1 mol/L 的盐溶液的试管中,在温度为 $75^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的烘箱放置 96 h ,其间不间断地摇晃试管。用滤纸滤去残液,并用蒸馏水洗涤样品 5 次,然后用高速离心机分离,将分离后的样品在约 70°C 在烘箱中烘干。

差热和热重分析在改进的 LCT-2 差示热天平上进行,升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,样品称重 40 mg ,测量量程 20 mg ,差热量程 $100 \mu\text{V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热学性质的变化

经不同阳离子交换的安吉蒙脱石的 DTA 图(图略)可分为三个区间(见表 1),即第一吸热峰区、第二吸热峰区和放热峰。第一吸热峰区脱失的主要是层间水,第二吸热峰区是由蒙脱石羟基的脱失引起的,放热峰则是与蒙脱石的结构崩塌和新相的形成有关。

在不同阳离子交换的安吉蒙脱石的第一吸热峰区,经 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} 交换的样品与原始安吉蒙脱石样比较相似,均呈双峰型,并且低温吸热峰的强度大于高温吸热峰的强度;而经 Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} 交换的样品虽也呈双峰形式,但高温峰强度大于低温峰的强度;经 Cr^{3+} , Ni^{2+} 交换的样品虽呈单峰形式,但峰形明显不对称,低温侧较平缓,而高温侧则较陡。经不同阳离子交换的样品的第二吸热峰区与原始样品比较相似,呈单峰型,但脱羟终止温度普遍下降。该系列样品放热峰的变化可分为三类:第一类是由 M^{3+} 阳离子(Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+})置换的样品,其放热峰温度有升高的趋势,第二类是部分 M^{2+} 阳离子(Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+})置换的样品的放热峰基本不变或略有下降,第三类是由二价阳离子(Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+})和一价阳离子(Na^+ , K^+)置换的样品,其放热峰消失不见了。

与原始样品相比,经不同阳离子交换的安吉蒙脱石的第一吸热峰区和第二吸热峰区的失重量均有不同程度的下降,其中以 K^+ , Na^+ , Pb^{2+} 等离子最为明显。这可能与离子的水化热有关(见表 2),离子的水化热越低,越难形成水合离子,因此当低水化热的离子置换层间的 Ca^{2+} 离子时带入层间的水分子量也越少。当然,经不同离子交换的蒙脱石失重量的变化还与该离子的交换能力有关。

2.2 层间阳离子特性对其配体水脱失温度的影响

经不同阳离子交换的安吉蒙脱石的 DTA 结果

表 1 经不同阳离子交换后安吉蒙脱石 DTA 和 TG 曲线的特征参数

Table 1 Characteristic values of DTA and TG curves of montmorillonite exchanged by various cations

层间 离子 类型	离子 势	第一吸 热峰区 类型	第一吸热峰		第二吸热峰 区温度/ $^\circ\text{C}$	放热峰 / $^\circ\text{C}$
			T_1	T_2		
原土		复峰	140 强	190 弱	696	924
Al^{3+}	4.92	复峰	124 弱	170 强	673	957
Cr^{3+}	4.29	单峰	164	不对称	678	987
Fe^{3+}	4.11	复峰	109 弱	158 强	689	926
Ni^{2+}	2.60	单峰	166	不对称	708	920
Cu^{2+}	2.47	复峰	141 强	218 弱	735	925
Zn^{2+}	2.41	复峰	131 强	192 弱	699	914
Co^{2+}	2.41	复峰	151 强	220 弱	723	925
Cd^{2+}	1.94	复峰	强	205 弱	698	—
Ca^{2+}	1.85	复峰	133 弱	190 强	707	—
Pb^{2+}	1.59	复峰	113 弱	161 强	721	—
Na^+	0.91	单峰	137	—	704	948 极弱
K^+	0.68	单峰	110	—	682	—

层间 离子 类型	第一吸热峰区		第二吸热峰区		失重总量 /%
	温度区间 $t/^\circ\text{C}$	失重量 /%	温度区间 $t/^\circ\text{C}$	失重量 /%	
原土	46~218	11.70	560~753	2.79	14.49
Al^{3+}	48~198	9.01	548~703	2.13	11.14
Cr^{3+}	62~211	8.01	551~710	2.29	10.30
Fe^{3+}	48~174	7.83	540~730	2.44	10.27
Ni^{2+}	56~224	12.41	552~750	2.69	15.10
Cu^{2+}	60~238	8.23	569~756	2.48	10.71
Zn^{2+}	44~213	10.97	586~737	2.13	13.10
Co^{2+}	54~228	10.47	599~750	2.27	12.74
Cd^{2+}	46~218	11.70	560~753	2.79	14.49
Ca^{2+}	39~211	11.68	602~747	2.86	14.54
Pb^{2+}	42~177	6.72	611~772	2.11	8.83
Na^+	42~160	8.09	585~738	2.63	10.72
K^+	48~122	2.72	598~709	2.56	5.28

表 2 相关离子的水化热*

Table 2 Hydration energy of related cations

离子类型	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
水化热/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	4 690.0	4 618.9	4 481.2	119.3	2 119.3	2 056.6
离子类型	Co^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Na^+	K^+
水化热/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	2 077.5	1 826.7	1 596.8	1 500.6	418	330.2

* 据张文绍等,1987(after Zhang Wenshao, et al, 1987)

表明,它们的层间水脱失温度与原始样品相比有了很大的变化。在本实验研究过程中,由于实验条件完全相同,因此层间水的热稳定性完全决定于层间阳离子的性质。由于经不同阳离子交换后的蒙脱石的第一吸热峰区温度区间比较大,既包括了吸热水的脱失,又包括了配体水的脱失,而且在某些样品中出现了极不对称的单峰,这给我们确定配体水的脱失温度点造成了困难,但有一点是不容置疑的,即配体水的脱失温度高于吸附水的脱失温度,因此我们在讨论配体水的稳定性时,以第一吸热峰的脱水终止温度点为讨论对象。在本研究中,实验所用的 12 种金属阳离子按其电子构型大致可分为三类:

A. d^{1-10} 电子构型的过渡金属离子: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ;

B. 惰性气体型金属离子: Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ ;

C. $d^{10}s^2$ 电子构型的金属离子: Pb^{2+} 。

不同阳离子交换后的蒙脱石第一吸热峰区的终止温度见表3。由表3可见,具有 d^{1-10} 电子构型过渡

表3 不同金属阳离子的 Z^2/r 值及其交换后的蒙脱石第一吸热峰区的终止温度

Table 3 Temperatures of losing interlayer-water of montmorillonite and Z^2/r value of cations

离子类型	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}
$t/^\circ\text{C}$	211	174	224	238	228	213
Z^2/r	129	123	58.8	49.4	48.2	48.2
离子类型	Cd^{2+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Pb^{2+}
$t/^\circ\text{C}$	218	198	211	160	122	177
Z^2/r	38.8	148	37.0	9.1	6.8	31.7

金属离子交换的蒙脱石的脱水温度最高,其原因在于在金属离子和水配体之间除了静电作用外,配体中的氧可以提供孤对电子与过渡金属离子形成共价键,这样使得配体水较难脱失,因而其配体水的脱失温度较高。由于惰性气体型离子的外层电子构型为 s^2p^6 ,没有发挥作用的 d 电子,因此水配体与金属离子间不可能形成共价键,它们之间的作用主要靠静电引力,因此其层间水的脱失温度与金属离子的电

荷和半径密切相关。金属离子的电荷越高,半径越小,脱水温度越高;反之则越低。并且其层间水的脱失温度普遍比具有 d^{1-10} 电子构型的过渡金属离子交换蒙脱石的脱水温度要低。对于 $d^{10}s^2$ 电子构型的 Pb^{2+} 离子,它的外层虽有 d 电子,但因受到 s 电子的屏蔽而不能发挥作用,因此它与配体水间的作用主要是静电作用,与电荷相同、半径相近的 d^{1-10} 电子构型的过渡金属离子相比,其脱水温度要低些。由此可见,金属离子的电子构型对其层间配体水的脱失温度起着重要作用。

3 结论

3.1 经不同金属阳离子交换的蒙脱石的热学性质发生了明显的变化,具体表现为峰形的变化、峰值位置的漂移、失重量的降低,在 Pb^{2+} , Na^+ , K^+ 等离子交换的蒙脱石的 DTA 曲线上,甚至缺失了 920°C 附近的放热峰。

3.2 金属离子的电子构型对其层间配体水的脱失温度起着重要作用。

参考文献

- 1 马骏杰. 钙钠离子对蒙脱石胶体稳定性的影响[J]. 矿物学报, 1985, 5(3): 251~256.
- 2 马骏杰. 钙钠离子对蒙脱石吸水特性的影响[J]. 矿物学报, 1988, 8(3): 268~271.
- 3 袁慰顺, 林鸿福, 蒋栋材等. 蒙脱石吸附金属离子后的层间变化[J]. 地质研究, 1985(1): 1~17.
- 4 李佩玉, 袁慰顺, 林鸿福等. 对影响蒙脱石层间距诸因素的探索[J]. 中国地质科学院南京地矿所所刊, 1986(1): 61~74.
- 5 Berend I, Cases J M, Francois M, et al. Mechanism of adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites; 2. The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ -exchanged Forms[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1995, 43: 324~336.
- 6 Cases J M, Berend I, Francois M, et al. Mechanism of adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites; 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} -exchanged Forms [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45: 8~22.
- 7 张文绍, 王鹤年, 王曼云. 配位化学及其在地质学中的应用[M]. 北京: 地质出版社, 1987, 128~150.

THERMAL STABILITY OF CATION EXCHANGED MONTMORILLONITE

HE Hong-ping XIE Xian-de GUO Jiu-gao

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract The Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermal Gravity (TG) study of montmorillonite exchanged by 12 kinds of metal ions, such as Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , etc, show that the configuration and amount of weight losing of the first peak of heat absorption change obviously and the end temperature of structural water losing commonly decreases. Their center temperature and strength of the peak of releasing heat is different from the original sample. In the DTA curves of the montmorillonites exchanged by Pb^{2+} , K^+ , Na^+ , the peak of releasing heat disappears. It is suggested that the electronic structure of metal ions have an important effect on the temperature of losing ligand water of metal ions in the interlayer of montmorillonite.

Key words montmorillonite; metal Ions; thermal property; electronic structure

ISSN 1001-6872(2000)01-0001-03; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author He Hongping, male, born in 1967, Ph D, Associate Research Fellow of Mineralogy with Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Now he is engaged in mineralogy and mineral material sciences.