

叶蜡石加热相变及其演化特征

魏存弟^{1,2}, 赵峰³, 马鸿文¹, 李金洪¹, 杨殿范², 三国彰⁴

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 吉林大学 汽车材料教育部重点实验室, 吉林 长春 130026; 3. 吉林大学 环境与资源学院, 吉林 长春 130026; 4. 日本山口县产业技术中心, 日本宇部市 7550151)

摘要:通过对叶蜡石 20~1 300℃ 热处理产物进行系统的差热分析、X 射线衍射分析和红外光谱分析等的研究, 发现叶蜡石加热相变过程具有明显的阶段性。根据主要物相及其变化和组合特征, 可以将叶蜡石的加热相变过程分为 4 个阶段, 即叶蜡石阶段(室温~660℃)、偏叶蜡石阶段(660~1 100℃)、不定形 SiO₂ 与莫来石形成阶段(1 100~1 200℃)、莫来石与方石英共存阶段(≥1 300℃)。

关键词:叶蜡石; 相变; 偏叶蜡石; 莫来石; 方石英

中图分类号: P578.958

文献标识码: A

文章编号: 1671-5888(2005)02-0150-05

Heating Phase Transformation and Evolutionary Characteristics of Pyrophyllite

WEI Cun-di^{1,2}, ZHAO Feng³, MA Hong-wen¹, LI Jin-hong¹, YANG Dian-fan², MIKUNI Akira⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Automobile Materials Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130026, China; 3. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 4. Industry Technology Center of Ymaguti, Ube 7550151, Japan)

Abstract: The characteristics of heating phase transformation of pyrophyllite during 20~1 300℃ are studied by DTA analysis, X-ray diffraction analysis and IR spectra analysis. The results show that the phase transformation of pyrophyllite occurs stage by stage during heating. According to the major phase and their assemblage, four stages can be divided, i. e., the pyrophyllite stage(indoor temperature~660℃), pyrophyllite anhydride stage(660~1 100℃), amorphous SiO₂ and mullite crystallite forming stage(1 100~1 200℃), and coexistence stage of mullite and cristobalite(≥1 300℃).

Key words: pyrophyllite; phase transformation; pyrophyllite anhydride; mullite; cristobalite

叶蜡石为三层构造电中性含水铝硅酸盐矿物, 其单位晶胞由 4 个 Al₂[Si₄O₁₀](OH)₂ 分子构成。理论化学成分(质量分数)如下: Al₂O₃ 28.3%, SiO₂ 66.7%, H₂O 5%。叶蜡石作为一种无机非金属原料在陶瓷和耐火材料工业中得到广泛的应用, 因此对于其加热相变及演化特征的研究在理论和实践应用上均具有重要意义, 国内外的一些学者也做过一些研究。Heller^[1]采用 X 射线粉晶衍射分析方法研

究了叶蜡石经 970℃、1 150℃ 和 1 200℃ 处理后的物相特征, 并讨论了叶蜡石向莫来石转化的问题。Wardle 和 Brindley^[2]采用 XRD 对新西兰产叶蜡石脱水前后的晶体结构进行了精细结构分析, 提出了铝氧八面体脱水后的 5 次配位结构模型。而 MacKenzie 等^[3]采用 MAS NMR 谱证实了脱水叶蜡石(pyrophyllite anhydride)中铝具有 5 次配位结构。在国内, 汪灵、张振禹^[4]对不同温度下处理的叶

收稿日期: 2004-04-27

基金项目: 国家留学基金委出国留学基金资助(2003)

作者简介: 魏存弟(1968-), 男, 内蒙古包头人, 副教授, 在站博士后, 主要从事矿物材料学的教学和研究, Tel: 0431-8502234, E-mail: weicd1996@sina.com.

蜡石进行了系统的X射线粉晶衍射分析,根据物相变化和组合特征,将叶蜡石从室温到熔点(1 710℃左右)划分为7个演化阶段。张惠芬、蔡秀成、姜泽春和陈大梅等^[5-7]采用XRD等方法研究了青田山口叶蜡石分别经600℃、800℃、1 000℃、1 200℃处理样品的物相特征。陈全庆^[8]则研究了青田山口叶蜡石经760℃、860℃、966℃和1 150℃处理样品的高分辨电镜像和电子衍射的特征。

尽管国内外的学者做了不少工作,但与高岭石的研究相比,叶蜡石的相转变研究在广度和深度上均显不够。本文以日本广岛县胜光山矿的叶蜡石为实验样品,采用差热分析(DTA)、红外光谱分析(IR)和X射线衍射(XRD)等分析测试技术对20~1 300℃范围的加热产物进行研究,以期在叶蜡石加热相变及其演化特征研究上提供一些新的认识。

1 样品来源、制备及实验条件

实验样品采自日本广岛县胜光山矿。矿石的主要化学组成(质量分数)为:SiO₂ 63.39%, Al₂O₃ 25.54%, Fe₂O₃ 1.16%, TiO₂ 0.23%, CaO 0.18%, MgO 0.06%, K₂O 1.01%, Na₂O 1.28%, 烧失量 6.78%。矿石的矿物组成主要为叶蜡石,其次含有少量的高岭石和石英。将矿石粉碎至200目以下,每次取10 g粉体置于刚玉坩埚中,放入到高温炉中加热,升温到预定温度,分别为600℃、800℃、900℃、1 000℃、1 100℃、1 200℃、1 300℃,保温2 h,然后炉冷却至室温,得到不同煅烧温度的样品。

差热分析在日本电子TG-DTA2000S型热分析仪上完成,升温速率为10℃/min。X射线衍射分析采用粉末压片法在日本理学RINT2000型X射线衍射仪上完成,实验条件:Cu靶、40 kV、200 mA,阶梯步宽0.02°。红外光谱分析在日本电子JIR-6500型傅立叶红外分光光度仪上采用KBr粉末固体压片法进行。

2 实验结果与讨论

2.1 差热分析(DTA)

图1为未煅烧叶蜡石样品的差热曲线。由图可以看出,在450~700℃温度范围内产生了两个宽而深的吸热谷,峰值温度分别为557℃和662℃。而在峰值温度为999℃的位置则产生一小的放热峰。由于样品中含有部分高岭石,因此可以推断,557℃的

吸热峰是由高岭石向偏高岭石转变过程中脱出结构水形成,999℃的放热峰则是由偏高岭石分凝形成新的矿物相 γ -Al₂O₃而形成^[9]。剔除高岭石的影响后,剩余的662℃吸热谷则应该是叶蜡石向偏叶蜡石转变过程中脱羟基吸热而形成的吸收峰。由于高岭石理论含水量达14%,远高于叶蜡石的5%,因此,尽管样品的主要组成矿物是叶蜡石,但高岭石557℃吸热谷的强度要大于叶蜡石662℃吸热谷的强度。

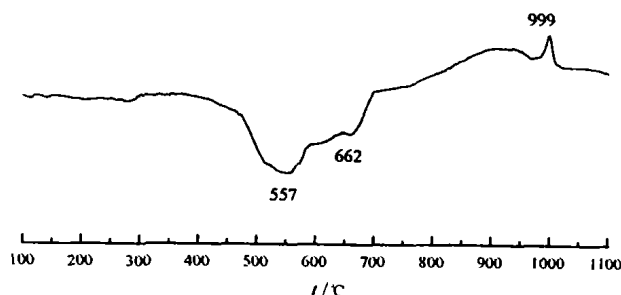


图1 叶蜡石的差热曲线

Fig. 1 TDA curves of pyrophyllite

2.2 X射线衍射分析(XRD)

图2为不同温度煅烧叶蜡石的X射线衍射图谱。根据不同煅烧温度下图谱的特征及物相组合特征可以将图谱分为5个温度段。

(1)20℃,为原始样品的X射线衍射曲线。可以看出,样品的主要组成矿物为叶蜡石,其特征衍射峰为: $d(002)=9.193\text{\AA}$ 、 $d(004)=4.598\text{\AA}$ 、 $d(006)=3.066\text{\AA}$ 。此外还含有少量的高岭石和石英。

(2)600℃,矿物组合为叶蜡石和石英,高岭石衍射峰消失。结合DTA曲线可知,在此温度下,高岭石脱出结构水转变为非晶质的偏高岭石。此时叶蜡石结构无变化,其特征衍射峰与20℃时基本相同。

(3)800~1 000℃,矿物组合为偏叶蜡石和石英。当煅烧温度超过662℃时,叶蜡石开始失去结构水,形成偏叶蜡石。对比叶蜡石和偏叶蜡石的X射线衍射图谱可以看出,二者非常相近,说明叶蜡石在失去结构水向偏叶蜡石转变过程中保持了其原有的层状结构。但在微观结构上,偏叶蜡石的特征衍射峰分别为 $d(002)=9.329\text{\AA}$ 、 $d(004)=4.671\text{\AA}$ 、 $d(006)=3.112\text{\AA}$ 。与叶蜡石相比,面网间距明显增大。其对应的X射线衍射峰也向 2θ 角低角度方向发生了偏移。

(4) 1 100~1 200℃, 矿物组合为莫来石和石英。当温度升高到 1 100℃时, 偏叶蜡石的 $d(002)$ 、 $d(004)$ 和 $d(006)$ 等特征衍射峰全部消失, 同时在 d 值为 5.392Å、3.433Å、3.394Å、2.889Å、2.698Å 和 2.546Å 等处出现了莫来石的特征衍射峰, 且随着煅烧温度的升高莫来石特征峰的强度逐渐增强。说明偏叶蜡石从 1 100℃开始分解, 结晶生成莫来石, 而组分中多余的 SiO_2 则可能以不定形非晶质 SiO_2 的状态存在^[4]。

(5) 1 300℃, 矿物相组合为莫来石、石英和方石英。在此温度条件下, 莫来石衍射峰的强度增高, 莫来石晶相的含量进一步增多。同时, 在 $2\theta=22^\circ$ 左右出现了方石英的衍射峰 $d(101)=4.076\text{Å}$, 且衍射峰的强度很高, 说明当温度升高到 1 300℃时, 随着莫来石结晶相的形成和增多, 非晶质的 SiO_2 也大量结晶为方石英。

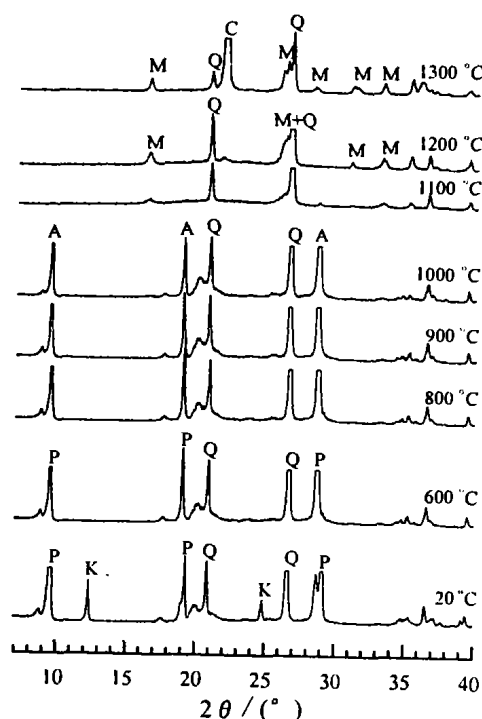


图2 不同温度煅烧叶蜡石的X射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattered of pyrophyllite calcined at different temperatures

P. 叶蜡石; K. 高岭石; Q. 石英; M. 莫来石; A. 偏叶蜡石; C. 方石英

2.3 红外光谱分析(IR)

图3为不同煅烧温度下叶蜡石的IR图谱。由于样品中含有一些高岭石和石英杂质, 因此在原始

样品(20℃)的谱图中除有主要组成矿物叶蜡石的吸收峰外还叠加了部分高岭石和石英的吸收峰。

3 621 cm^{-1} 、912 cm^{-1} 吸收峰分别由高岭石羟基的振动和摆动形成, 峰强度相对较弱, 显示其含量较低。这两个峰在 600℃时完全消失, 说明当温度升高到 600℃时, 高岭石羟基已完全脱除而转变为偏高岭石。而在 400~1 350 cm^{-1} 范围内表征高岭石 Si—O 键和 Al—O—Si 键振动的谱带均与主要组成矿物叶蜡石重合而没有单独表现出来。800 cm^{-1} 、780 cm^{-1} 和 695 cm^{-1} 吸收峰作为石英 Si—O—Si 对称伸缩振动的特征吸收峰而在各温度煅烧样品中均单独出现, 显示杂质矿物石英稳定地存在于各温度中。其它峰则由于和叶蜡石重合而未能显现。

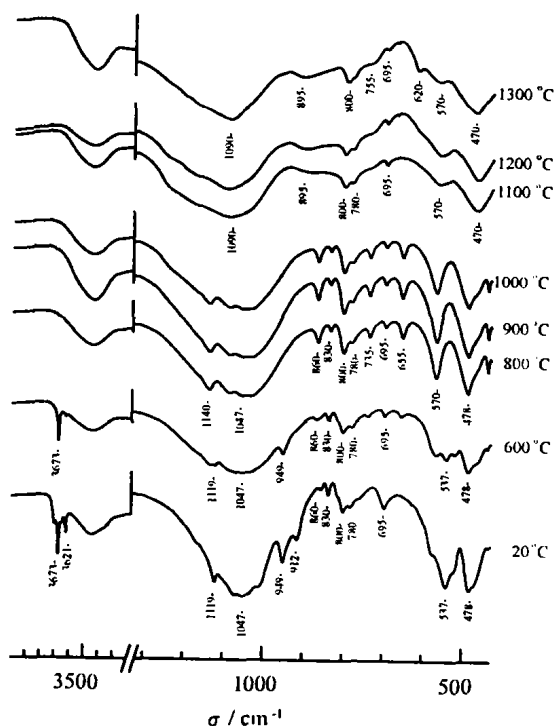


图3 不同煅烧温度下叶蜡石的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of pyrophyllite calcined at different temperatures

虽然在原始样品(20℃)中存在杂质矿物高岭石和石英的影响, 但剔除这些杂质矿物的吸收峰后, 样品中叶蜡石的红外吸收谱与标准叶蜡石的谱非常相近^[10]。3 673 cm^{-1} 出现的尖而深的锐谱属于叶蜡石中羟基的伸缩振动, 940 cm^{-1} 位置出现的中等强度的吸收谱带则属羟基的弯曲震动。1 119 cm^{-1} 、1 047 cm^{-1} 位置的吸收谱带属于 Si—O—Si 的伸缩

振动, Si—O—Si 的弯曲振动吸收则出现在 537 cm^{-1} 和 478 cm^{-1} 位置。

当样品加热到 600°C 时,叶蜡石的各个吸收峰除峰的强度有些变化外,峰的位置并无变化,说明叶蜡石在 600°C 煅烧后仍保持了其原有的结构和物相。

煅烧温度上升到 800°C 时,表征叶蜡石中羟基伸缩振动和弯曲振动的 $3\,673\text{ cm}^{-1}$ 、 940 cm^{-1} 吸收谱带均消失,显示在此温度下叶蜡石的羟基已完全脱出而转变为偏叶蜡石。此时,表示 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动的 $1\,119\text{ cm}^{-1}$ 谱带移向波数较高的 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 位置,而表示 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲振动的 537 cm^{-1} 峰也移向了波数较高的 570 cm^{-1} 位置。

800~1 000℃范围,谱图无变化,均显示为偏叶蜡石的特征。1 100℃时,表示 Si—O—Si 伸缩振动的 1 140 cm⁻¹、1047 cm⁻¹ 谱峰消失,在 1 080 cm⁻¹ 位置合并为一宽的吸收带。表示 Si—O—Si 弯曲振动的 570 cm⁻¹、470 cm⁻¹ 峰的强度也发生很大变化,570 cm⁻¹ 峰的强度明显减弱。同时在 895 cm⁻¹ 位置出现新的弱吸收峰。这些特征表明,偏叶蜡石在 1 100℃发生结构的改变,产生了莫来石新矿物相^[10]。

1 300℃时, 570 cm^{-1} 峰的强度进一步减弱, 并在 620 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} 位置处出现了新的吸收峰, 显示新矿物相方石英的生成^[10]。

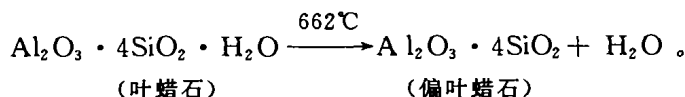
图 3 中 830 cm^{-1} 、 860 cm^{-1} 两个弱吸收峰的归属有待进一步讨论。一般认为这两个峰应该是由 $\text{Al}-(\text{OH})$ 的面外弯曲振动产生,而 912 cm^{-1} 的吸收峰则由 $\text{Al}-(\text{OH})$ 的面内弯曲振动产生^[7,10]。由图 3 知道,当煅烧温度升高到 800°C 、叶蜡石向偏叶蜡石转变时, 912 cm^{-1} 吸收峰消失,说明在此温度下叶蜡石中的羟基脱出。但需注意的是, 830 cm^{-1} 、 860 cm^{-1} 两峰此时并没有消失,而一直保持到 1000°C ,显然这是相互矛盾的。因此,文献[7,10]中关于 830 cm^{-1} 、 860 cm^{-1} 两个弱吸收峰的归属值得商榷,有待进一步研究。

2.4 叶蜡石加热相变及演化分析

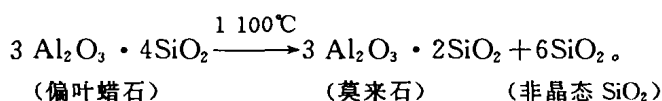
综合上述 DTA、XRD、IR 各项分析结果可知, 叶蜡石在加热相变过程中具有明显的阶段性特点。根据主要物相及其变化和组合特征, 可以将叶蜡石的加热相变过程分为 4 个阶段:

(1)叶蜡石阶段(室温~662℃)。在662℃以下的温度范围内,叶蜡石结构稳定,无矿物相的转变。

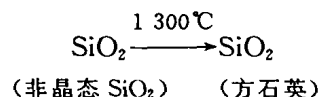
(2)偏叶蜡石阶段(662~1 100℃)。当煅烧温度超过 662℃时,叶蜡石中的羟基变得不稳定,开始逐渐脱失,形成偏叶蜡石,其反应方程式为



(3)不定形 SiO_2 与莫来石形成阶段(1 100~1 200℃)。随着温度继续升高到 1 100℃,偏叶蜡石开始变得不稳定,分解形成不定形的非晶态 SiO_2 ,同时形成了莫来石。这一阶段发生的化学反应主要为偏叶蜡石的分解反应,即



(4)莫来石与方石英共存阶段($\geq 1\,300^{\circ}\text{C}$)。随着温度的升高,莫来石的结晶进一步增强,不定形 SiO_2 的生成量也逐渐增多。当温度到达 $1\,300^{\circ}\text{C}$ 时,非晶态的 SiO_2 开始结晶,形成了方石英,其反应式为



3 结 论

(1) 叶蜡石的加热相变过程可分为 4 个演化阶段, 即叶蜡石阶段 (室温 $\sim 662^{\circ}\text{C}$), 偏叶蜡石阶段 ($662 \sim 1\,100^{\circ}\text{C}$), 不定形 SiO_2 与莫来石形成阶段 ($1\,100 \sim 1\,200^{\circ}\text{C}$) 和莫来石与方石英共存阶段 ($\geq 1\,300^{\circ}\text{C}$)。

(2)叶蜡石在 662℃以上温度时,随着结构水的脱失而转变为偏叶蜡石,此时偏叶蜡石继承了叶蜡石的层状结构,只是在面网间距上稍有增大。

(3) 偏叶蜡石在 1 100℃ 时, 其层状结构完全破坏, 分解形成不定形的非晶态 SiO_2 , 同时形成了莫来石。

研究工作得到国家留学基金委 2003 年度出国留学基金的资助。红外光谱分析在吉林大学材料学院完成, X 衍射分析和差热分析在日本山口大学完成。在此向上述单位和有关测试人员表示感谢。

参考文献 (References):

- [1] Heller L. The thermal transformation of pyrophyllite to mullite[J]. American Mineralogist, 1962, 47, 156 – 160.
- [2] Wardle R, Brindley G W. The crystal structure of py-

- rophyllite, 1Tc, and of its dehydroxylate[J]. American Mineralogist, 1972, 57: 732 - 750.
- [3] MacKenzi K J D, Brown I W M, Meinhold R H, et al. Thermal reactions of pyrophyllite studied by high-resolution solid-state ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Journal of American Ceramic Society, 1985, 68(5): 266 - 272.
- [4] 张振禹, 汪灵. 叶蜡石加热相变特征的 X 射线粉晶衍射分析[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(5): 618 - 629.
ZHANG Zhen-yu, WANG Ling. X-ray powder diffraction analysis on characteristics of heating phase transformation of pyrophyllite[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1998, 26(5): 618 - 629.
- [5] 蔡秀成, 张惠芬, 曹敏德, 等. 天然叶蜡石及其热处理产物的电子顺磁共振(EPR)研究[J]. 矿物学报, 1990, 10(1): 15 - 22.
CAI Xiu-cheng, ZHANG Hui-fen, Cao Min-de, et al. EPR study of pyrophyllite and their dehydroxylates[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1990, 10(1): 15 - 22.
- [6] 张惠芬, 杨振固, 马钟玮. 叶蜡石、高岭石和地开石的吸收光谱研究[J]. 矿物学报, 1990, 10(1): 23 - 28.
ZHANG Hui-fen, YANG Zhen-gu, MA Zhong-wei. A study of absorption spectra of pyrophyllite, kaolinite and dickite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1990, 10(1): 23 - 28.
- [7] 陈大梅, 姜泽春, 张惠芬. 叶蜡石的热物理特性研究[J]. 矿物岩石, 1991, 11(1): 45 - 50.
CHEN Da-mei, JINAG Ze-chun, ZHANG Hui-fen. A study of thermophysical characteristics of pyrophyllite[J]. Mineralogy and Petrology, 1991, 11(1): 45 - 50.
- [8] 陈全庆, 卢星, 王幼文. 叶蜡石加热过程相变的电子显微镜研究[J]. 硅酸盐学报, 1988, 16(5): 385 - 392.
CHEN Quan-qing, LU Xing, WANG You-wen. Electron microscopy study of the thermal phase transformation of pyrophyllite[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1988, 16(5): 385 - 392.
- [9] 郭九皋, 何宏平, 王辅亚, 等. 高岭石—莫来石反应系列: ^{27}Al 和 ^{29}Si MAS NMR 研究[J]. 矿物学报, 1997, 17(3): 250 - 259.
GUO Jiu-gao, HE Hong-ping, WANG Fu-ya, et al. Kaolinite - mullite reaction series: a ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1997, 17(3): 250 - 259.
- [10] Farmer V C. 矿物红外光谱[M]. 彭文世译. 北京: 科学出版社, 1982: 267 - 270.
Farmer V C. Infrared spectra of minerals[M]. Translated by PENG Wen-shi. Beijing: Science Press, 1982: 267 - 270.

下 期 要 目

- 西藏申扎地区奥陶纪鹦鹉螺化石 程立人, 张予杰, 张以春
- 铌矿物晶体化学和地球化学 范 裕, 周涛发, 袁 峰
- 陕西富平全新世古气候的初步研究 李秉成
- 冈底斯带巴嘎区二云母花岗岩 SHRIMP 锆石 U - Pb 定年 和钟铎, 杨德明, 王天武, 郑常青
- 胶东地区裸露含金构造的地球化学评价 纪宏金, 孙丰月, 胡大千, 时艳香, 朱永正
- 山西耿庄金矿重晶石巨晶中多相态包裹体研究 黄 菲, 金成洙, 姚玉增, 赵玉山, 温守钦
- 泌阳凹陷下第三系构造特征与沉积体系 李 斌, 孟自芳, 李相博, 卢红选, 郑 民
- 涨渡湖通江前后调蓄能力模拟分析 李 涛, 吴胜军, 蔡述明, 薛怀平, Yasunori Nakayama
- 水文响应单元法在盐渍化风险评价中的应用 章光新, 邓 伟, 何 岩, Ramsis Salama
- 地质雷达数值模拟中有损耗介质吸收边界条件的实现 刘四新, 曾昭发, 徐 波
- RPROP 算法在测井岩性识别中的应用 张治国, 杨毅恒, 夏立显