

10078-01-011

P578.9

1452

31

XX

煅烧斜发沸石结构状态的研究

XX

张振禹

郭竞雄

梁春林

刘加林

双
木

中国科学院地质研究所

煅烧斜发沸石结构状态的研究

张振禹 郭竞雄

梁春林 刘加林

(中国科学院地质研究所)

斜发沸石是片沸石族矿物中的一种, 它的化学组成和晶体结构均与片沸石相似。单就化学成分而言, 两者之间并无严格的界限。片沸石为富含二价阳离子的低硅沸石, 斜发沸石为富含一价阳离子的高硅沸石。一般认为, 硅铝比低于4的为片沸石, 硅铝比高于4的为斜发沸石。表1列出了我国几个沸石产地的斜发沸石岩的化学组成。由表1可以看出: 我国的斜发沸石大部分为富含二价阳离子的高硅沸石, 即属于过渡类型的富钙斜发沸石。其热稳定性普遍比典型的斜发沸石低。

一、斜发沸石的热稳定性研究

样品处理: 首先把沸石样品粉碎磨细, 缩分, 把缩分后的样品分别放在马弗炉中在100、200、400、600、800、900、1000℃ 恒温煅烧一小时, 把样品取出放在干燥器中冷却至室温。然后分别做X光粉末衍射分析、红外吸收光谱分析和化学性质分析。其结果见图1、2和表2。由图1可以看出: 该斜发沸石的热稳定性较差, 样品加热至600℃, 斜发沸石的衍射峰的强度已急剧降低,

表 1 我国几个沸石产地的斜发沸石岩的化学成分

产地 氧化物 含量 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	烧失量	总 计
山西灵丘	70.35	11.37	0.63	0.16	3.19	1.16	2.50	0.68	痕	0.14	9.55	99.73
黑龙江海林	67.56	13.24	1.88		3.13	1.00	2.36	0.39			9.72	98.54
河北围场	70.17	13.06	1.14	0.17	3.52	0.80	1.50	1.05	0.03	0.18	8.69	100.31
河北独石口	70.47	11.86	1.24	0.10	2.12	1.16	2.96	1.30	0.03	0.14	8.30	99.68

表2 煅烧温度对斜发沸石的活性影响

煅烧温度(℃) (恒温1小时)	活性SiO ₂ (%)	活性Al ₂ O ₃ (%)	CaO吸收值 (mg/g)
原 样	12.50	7.04	271.6
200	9.75	8.00	271.6
300	10.12	7.24	275.6
400	9.75	5.33	275.6
500	9.75	4.57	283.4
600	11.50	3.80	275.6
700	11.50	3.52	287.41
800	11.50	3.33	263.73
900 字变	7.35	1.92	291.35
1000	2.75	0.80	68.0

活性降低

而且衍射峰宽化。当加热温度超过600℃，斜发沸石的最强衍射峰完全消失。按照传统的晶体结构观念，矿物晶体加热后X光衍射谱线消失，就意味着该矿物的晶体结构完全破坏，成为非晶态的玻璃。故从煅烧斜发沸石的X光粉末衍射分析来看斜发沸石的热稳定性可分为两个阶段，低温（小于600℃）脱水阶段和高温晶体结构破坏阶段（高于600℃）。

图2为煅烧斜发沸石的红外吸收光谱图（300~1400cm⁻¹）。

由于沸石水的脱除并不改变沸石的硅(铝)氧四面体骨架,所以,在此我们不研究由于沸石水的变化而引起的红外吸收谱带的改变,而着重分析与硅(铝)氧四面体骨架有关的吸收谱带的变化情况,即只研究在 $300\sim1400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外吸收谱带的变化情况。未经煅烧的天然斜发沸石在此波数范围内,最强的红外吸收带谱是由硅(铝)氧四面体内部和外部耦合的非对称伸缩形成的吸收带。其主极大值在 1075 cm^{-1} 附近,是硅(铝)氧四面体内部的非对称伸缩形成的。主极大值的位置与四面体的聚合程度和硅铝比的高低有关,一般说来,四面体的聚合程度越低,硅铝比越高,主极大值的位置波数越大,反之,波数变小。在该强吸收带波数大的一侧,于 1190 cm^{-1} 处有一肩起,是硅(铝)氧四面体外部耦合的非对称伸缩形成的,该肩起的明显与否与硅、铝在晶体结构中有序分布的程度有关,硅、铝分布的有序度愈高,该肩起愈明显。斜发沸石的次强吸收谱带的极大值在 465 cm^{-1} 处,是硅(铝)氧四面体内的 $\text{T}-\text{O}$ 键吸收带。中等吸收带是由硅(铝)氧四面体外部耦合的对称伸缩形成的,其主极大值的位置在 790 cm^{-1} 处。斜发沸石的两个弱吸收带一个在 725 cm^{-1} ,是硅(铝)氧四面体内的对称伸缩吸收带;另一个在 575 cm^{-1} ,是与斜发沸石晶体骨架中的四面体双环有关的吸收带。

比较在不同温度下煅烧斜发沸石的红外吸收光谱,有以下几点

变化:

1. 在 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 温度范围内, 除了 725 cm^{-1} 的弱吸收带随着温度的升高而逐渐变小之外, 其它吸收谱带均未发生明显的改变。

2. 在 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围内, 725 cm^{-1} 吸收带完全消失, 随着温度的升高, 575 cm^{-1} 吸收带逐渐减少, 1075 cm^{-1} 最强吸收带的主极大值位置逐渐向波数较大的方向移动至 1090 cm^{-1} 处, 同时, 1190 cm^{-1} 肩起逐渐减小。但其基本形态仍与天然斜发沸石或低温煅烧的斜发沸石的红外吸收光谱 ($300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 范围内) 相似。

3. 在 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 温度范围内, 最强吸收带的波数较大的一侧 1190 cm^{-1} 处的肩起完全消失, 而在波数较小的一侧于 950 cm^{-1} 处出现新的肩起。在此温度范围内的红外吸收光谱与天然的斜发沸石或低中温煅烧的斜发沸石的红外吸收光谱有了比较明显的差别, 它基本接近于硅铝酸盐玻璃结构的红外吸收光谱图。

表 2 列出了不同的煅烧温度对斜发沸石的活性硅, 活性铝和氧化钙钙吸收质的影响。由表 2 中的数据可见: 在 $0 \sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围内, 活性硅和氧化钙吸值基本上没有变化; 而活性铝的含量, 低温煅烧 ($< 400^\circ\text{C}$) 基本不变, 高于 400°C 随着温度的升高而减小。当煅烧温度超过 900°C 时, 不论是活性硅、氧化钙吸值或是活性

铝都急剧降低，说明斜发沸石已经变成了活性很低的非晶态玻璃。

综上所述，根据煅烧斜发沸石的物理化学性质，煅烧温度大致可分为三个阶段：低温脱水阶段、中温脱铝（指晶格中的活性铝）阶段和高温晶体结构破坏阶段。

二、煅烧斜发沸石的结构特点

沸石煅烧，从化学组成上来看，除了沸石水被脱除外，其它化学成分并未发生变化，为什么不同的煅烧温度斜发沸石具有不同的物理化学性质呢？为了解释这一问题，首先必须弄清天然斜发沸石的结构特点。

A. Alberti (1975) 测得的两个斜发沸石的晶体结构与片沸石的晶体结构几乎是一样的。图3 a 为斜发沸石的以复合4—4—1环结构单位（图3 b）为其特征组态互相连接而成的层状结构。这种以复合4—4—1结构单位为基础组成的四面体层具有较多的五元环和六元环，从能量的观点来看，在晶体结构中，由四面体组成的五元环和六元环的相对能量最低，所以，在斜发沸石晶体结构中，这种四面体层比较稳定。这种稳定的四面体层平行于(010)平面，由位于对称反映面上的氧桥彼此互相连接，形成了斜发沸石的架状结构（图4 a）。图4 a所画的斜发沸石的硅（铝）氧四面体的架状结构是取假斜方晶胞，沿C轴方向在XY平面内的投影。斜发沸石的单斜晶胞与假斜方晶胞之间的相互关系如图4 b所示。在斜发沸石的晶体

结构中，铝对硅的置换主要发生在连接四面体层的层间四面体中（图 4 a 中画阴影的四面体）。铝在这个位置上的占有率约为 30~40%。在此需要指出的是，在斜发沸石的晶体结构中，对称反映面上的键密度最低。平均每 $100 \text{ \AA}^2$ 面积中只有 1.7 个键（方沸石约有 4.2 个键）。而且铝对硅的置换主要发生在层间的四面体中，由于 $\text{Al}-\text{O}$ 的键长约 $1.67 \text{ \AA}$ 比 $\text{Si}-\text{O}$ 的键长（约 $1.61 \text{ \AA}$ ）长。所以在斜发沸石的晶体结构中，这些稳定四面体层之间的结合力较弱。

根据上面对斜发沸石的热稳定性能的研究和斜发沸石的晶体结构特点，对应于斜发沸石的三个煅烧温度阶段，煅烧斜发沸石的结构应有以下三种状态：

1. 低温脱水，长程有序的架状结构

低温煅烧的斜发沸石，从其 X 光粉晶衍射分析，红外吸收光谱分析和化学性质分析结果来看，都与未加温的天然斜发沸石几乎完全一样，表明斜发沸石脱水后仍保持原来的架状结构。

2. 中温煅烧，部分脱铝，长程无序的层状结构。

如前所述，按照一般的看法，斜发沸石加热煅烧后，X 光粉晶衍射峰消失，就意味着斜发沸石的晶体结构已完全破坏，成为非晶态的玻璃。事实上，斜发沸石经适当温度煅烧后，虽然它的 X 光粉晶衍射峰已完全消失，但其红外吸收光谱和其化学性质（如活性硅、活性铝和氧化钙吸收值等）均未发生明显的变化，基本上与未煅烧的天然斜

发沸石相似。而与经高温煅烧的斜发沸石截然不同。故此，我们称这种状态的结构为斜发沸石的“准沸石结构”。根据斜发沸石的晶体结构特点，当斜发沸石在适当温度下煅烧时，斜发沸石的晶体结构首先在结合能力比较弱的层与层之间断开，破坏了原来的层与层之间的有序排列，降低了硅（铝）氧四面体的聚合状态，同时，四面体层两侧的四面体（主要是铝氧四面体）失去了原来的平衡状态，变得不稳定，在加热煅烧的情况下，容易从四面体层中脱离下来，由原来不稳定的四次配位转化为相对稳定的六次配位，形成没有活性的氧化铝，从而使四面体层中的硅铝比增高，活性铝减少。但它仍然保持着斜发沸石的特征结构组态。因此，所谓斜发沸石的“准沸石结构”是仍然保持着斜发沸石的特征结构组态，部分脱铝的（硅铝氧）四面体层在空间呈无序排列的不稳定结构。煅烧斜发沸石的“准沸石结构”模式，与煅烧斜发沸石的物理化学性质是极其吻合的。即：由于它仍然保持了斜发沸石的特征结构组态，硅（铝）氧四面体在四面体层中的排列是有序的，所以它的红外吸收光谱保持了天然斜发沸石的特征。其活性硅、氧化钙吸收值与天然的斜发沸石相似，而非晶态的玻璃完全不同；由于“准沸石结构”的硅（铝）氧四面体的聚合状态比天然斜发沸石的低四面体层中的硅铝比比天然斜发沸石高，故“准沸石结构”的红外吸收光谱的最强吸收带的主极大位置移向波数较高的地方，而活性铝比天然的斜发沸石低。但是，由于斜发沸石的“准沸石结构”的四

面体层在空间呈无序排列，所以其X光粉晶衍射图很象完全无序的玻璃，没有衍射峰。

3. 高温煅烧，完全无序的非晶态玻璃

经高温煅烧的斜发沸石，晶体结构彻底破坏，成为没有活性的、完全无序的非晶态玻璃，其X光粉晶衍射图无衍射峰，红外吸收光谱中 1190 cm^{-1} 肩消失， 525 cm^{-1} 吸收带消失， 950 cm^{-1} 出现新的肩起，活性硅、活性铝和氧化钙吸收值很低。

四、讨论

1. 通过对斜发沸石晶体结构的热稳定性研究，作者认为，在斜发沸石与其玻璃结构状态之间，有一个中间状态——“准沸石结构”状态。在这一状态下，由于它仍保持着斜发沸石的特征结构组态，所以它具有斜发沸石的基本物理化学性质，但又具有一些特殊的性质。因此，进一步深入研究其它沸石矿物的这一不稳定结构特点，对于了解煅烧沸石的物理化学性质和扩大沸石矿物的应用范围，将会有一定的促进作用。

2. 由于各矿区的斜发沸石的化学组成不同，即一价阳离子与二价阳离子的多少不同，硅铝比不同，其热稳定性亦不相同。因而斜发沸石的三个不同煅烧温度阶段的划分不能采用一个标准，而应根据具体实验来确定。

本研究得到了苏明迪、叶大年付研究员的指导和帮助，韩秀玲、李幼勤同志为该实验做了红外吸收光谱分析，在此谨表感谢。

主要参考文献

1. A. Alberti, TPM (Tschermaks Min. Petr. Mitt.)
22, P25-37 (1975)
2. A. B. Merkle and M. Slaughter, The American
Mineralogist 53, 5-8, P1120-1138 (1968).
3. A. Mietti and M. F. Brigatti, Modena, and L. Poppi,
Bologna, Neues Jahrbuch für Mineralogie
Monatshefte JG 11, p493-501 (1977)
4. A. Alietti, The American Mineralogist, 57,
p1448-1462 (1972)
5. J. R. Boles, The American Mineralogist 57, p1461
-1493 (1972)
6. 郭竞雄, 梁春林, 硅酸盐学报, 8, 3 p244-258 (1980)