

新疆尉犁金云母表生风化的实验模拟研究

张奇^{1,2}, 彭同江^{1,2,3}, 孙红娟^{1,2}, 罗利明^{1,2,4}, 周灿^{1,2}, 张玉^{1,2}

(1. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;

2. 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳, 621010;

3. 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010;

4. 西南科技大学国防学院, 绵阳 621010)

摘要: 本文在常压条件下模拟金云母蛭石化的地表风化环境, 探讨金云母晶层向蛭石晶层转变的过程, 研究不同氯化钠浓度下的混合溶液对金云母向蛭石转变过程的影响规律. 本文采用 XRD、XRF、ICP、SEM 研究转化过程中物相、结构、化学成分和微观形貌的变化, 利用 TG-DSC 研究转化前后样品的热学性质的变化, 并测定了样品的阳离子交换容量(CEC). 研究结果表明, 金云母经模拟环境溶液处理后, 发生了金云母晶层向蛭石晶层转化的现象, 转化过程表现为金云母结构中 K^+ 含量明显降低, 结构中引入水化钠离子, 层电荷数降低, CEC 提高. 本文的研究结果对于新疆尉犁蛭石矿床中低利用率的金云母矿物的开发利用具有一定意义.

关键词: 常压条件; 金云母; 蛭石; 晶层转变

中图分类号: TD985

文献标识码: A

DOI: 10.19907/j.0490-6756.2022.034003

Experimental simulation study on the surface weathering of phlogopite in Yuli, Xinjiang

ZHANG Qi^{1,2}, PENG Tong-Jiang^{1,2,3}, SUN Hong-Juan^{1,2},

LUO Li-Ming^{1,2,4}, ZHOU Can^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

4. College of National Defense, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The surface weathering environment of phlogopite vermiculization was simulated under atmospheric pressure, the transformation process from phlogopite crystal layer to vermiculite crystal layer was discussed, and the effects of mixed solutions under different sodium chloride concentrations on the transformation process from phlogopite to vermiculite were studied. XRD, XRF, ICP and SEM were used to study the changes of phase, structure, chemical composition and micro morphology during the transformation. TG-DSC was used to study the changes of thermal properties of the samples before and after the transformation, and the cation exchange capacity (CEC) of the samples was measured. The results show that the transformation from phlogopite crystal layer to vermiculite crystal layer occurs after being treated.

收稿日期: 2021-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(41972042, 42072048)

作者简介: 张奇(1995-), 女, 四川眉山人, 硕士研究生, 研究方向为矿物材料.

通讯作者: 彭同江. E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

ted with simulated environmental solution. The transformation process shows that the content of K^+ in phlogopite structure is significantly reduced, sodium hydrate ion is introduced into the structure, the number of layer charges is reduced and CEC is increased. The research results have certain significance for the development and utilization of phlogopite minerals with low utilization rate in Yuli vermiculite deposit, Xinjiang.

Keywords: Atmospheric conditions; Phlogopite; Vermiculite; Crystal layer transformation

1 引言

层状硅酸盐矿物在地球表层分布广泛,具有种类多、含量高及比表面积大、离子交换能力强等特点,对地球化学循环和生态系统的影响尤为明显^[1]. 地球表层的含氧环境对于矿物的风化蚀变具有非常重要的作用. 在层状硅酸盐矿物风化蚀变过程中,结构中含 Fe^{2+} 高的更容易向其他层状硅酸盐矿物转化,如黑云母向水化黑云母、蛭石^[2]甚至皂石^[3]转化,以及伊利石向累托石和蒙脱石^[4]转化. 硅酸盐风化蚀变过程在自然环境中进程缓慢,主要受其周围环境酸度、离子种类和温度等多种因素综合作用的控制. 在共存离子和质子的作用下,从云母结构到蛭石可发生快速的化学风化^[5]. 通过人为提供风化环境,在实验室能够短时间内实现硅酸盐矿物的风化演变^[6, 7].

我国新疆尉犁县且干布拉克蛭石矿是世界上少有的几个超大型蛭石矿床之一,此蛭石矿床产出的工业蛭石包括规则、不规则金云母-蛭石间层矿物及分结型蛭石常与金云母、弱水化金云母共伴生,在采矿选矿过程中金云母和弱水化金云母常因水化程度低、膨胀性较差或无膨胀性、利用率低,造成矿产资源的浪费. 金云母晶层的层间域为 K^+ ,蛭石晶层的层间域为水化阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等. 在风化过程中,金云母晶层八面体中的 Fe^{2+} 大部分被氧化为 Fe^{3+} , K^+ 随水流失,同时在层间域增加了层间水,因为不同气候条件下化学风化作用不同而形成了金云母-蛭石和蛭石等粘土矿物.

风化过程中粘土矿物的形态、结构等特征中包含有丰富的环境变化信息,其中一些已被作为环境代用指标广泛应用于古环境重建,如伊利石结晶度、蒙脱石/高岭石的比值等^[8]. 矿物结构演变重组对地球化学循环起着重要作用. 在研究黑云母在地质封存 CO_2 中发现,卤水中的 Na^+ 可以与云母中的 K^+ 进行离子交换^[9]. 云母是土壤中钾元素的重要来源,从云母中释放的 K 是维持许多生物

和植物旺盛生长所必需的,并且可以提高土壤的长期肥力^[10]. 在实验室还原硅酸盐矿物风化过程,由于温度、压力、氧化还原气氛等的影响,大多需要较长时间或较高温压等条件下完成. Ma 等^[11]利用氯化钠和醋酸在 200 °C 水热条件下通过间歇排除溶液中的 K^+ ,反应 4 d 后,金云母完全转化为蛭石. Meng 等^[2]用 Ba^{2+}/K^+ 离子交换法从黑云母中成功提取钾,经过 4 次 $Ba(NO_3)_2$ 重复处理后,原始黑云母转变为 1.2210 nm 水合钡云母. Hinsinger 等^[12]利用细磨金云母作为维持植物生长的唯一营养来源,与琼脂熔化制备成植物培养基,培养 32 d 后,凝胶中的金云母颗粒转化为蛭石. Min 等^[13]使用 95 °C、10 MPa CO_2 的高温高压反应器模拟黑云母在 Na^+ 和 K^+ 浓度不同的地下环境,黑云母在该反应过程中发生了蛭石化现象.

本文以新疆尉犁县金云母为原料,在实验室模拟自然界金云母地表风化的水环境条件,研究了金云母在低温常压条件下,环境溶液中不同氯化钠浓度对金云母蛭石化的影响,以及矿物相结构、热学性质、微观形貌等的变化. 本文旨在为新疆尉犁县蛭石矿床中低利用率金云母的开发利用提供基础研究数据.

2 实验

2.1 原料和试剂

原料:工业金云母原矿(P-0)取自新疆尉犁县且干布拉克矿,样品呈片状、钢灰色,具有油脂光泽,灼烧不膨胀.

试剂:双氧水溶液(质量分数为 30%),分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;柠檬酸,分析纯,成都科龙化工;氯化钠,分析纯;去离子水(UHO),电阻率 $>18.2 M\Omega \cdot cm$,自制.

2.2 实验步骤

(1) 取金云母原料在 105 °C 烘箱中干燥后置于打粉机粉磨以通过 100 目筛,得到金云母粉末.

(2) 称量 5 份(每份 0.2 g)柠檬酸置于 5 个 150 mL 锥形瓶中,向每个锥形瓶中依次加入 10

mL 双氧水以及 20 mL 浓度分别为 0.5、0.75、1.0、1.25 和 1.5 mol/L 的氯化钠溶液。

(3) 向上述混合液中各加入 1 g 金云母粉末,在摇床中以 45 ℃ 恒温振荡(150 r/min)24 h 后取出,过滤洗涤至中性,于 60 ℃ 烘箱中烘干 24 h,获得系列样品。根据混合溶液中 Na⁺ 的浓度,样品分别被标记为 P-V-Na_{0.5}、P-V-Na_{0.75}、P-V-Na_{1.0}、P-V-Na_{1.25}、P-V-Na_{1.5}。

2.3 样品分析

样品的结构及物相分析由日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪测定,测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,功率 2.2 kW,扫描范围 3°~80°。

化学成分利用荷兰帕纳科公司生产的 Axios 型 X 射线荧光光谱仪(XRF),Rh 靶,管电压 60 kV,管电流 100 mA。

热重分析在 NETZSCH STA 449F5 同步热分析仪上进行,测试条件:为 30~1200 ℃,升温速率为 20 ℃/min,空气气氛。

样品的微观形貌采用德国 Zeiss 仪器公司 Ultra55 型场发射扫描电子显微镜观察。

滤液中钾含量利用电感耦合等离子发射光谱仪 Thermo iCAP6500 测定,检出限为 0.03,滤液处理方法为:65%浓硝酸(体积比为 10:1)于电热板上加热消解,至试液呈浅色后加入 2%硝酸温热溶解可溶盐,冷却后加入定容至原体积。

样品的阳离子交换容量通过 CaCl₂-甲醛缩合法测定。

3 结果与讨论

3.1 转化前后的结构变化

金云母原样及氯化钠浓度不同的混合溶液反应后样品的 XRD 图如图 1 所示。我们用 X'pert HighScore Plus 计算了不同样品中金云母和蛭石的相对含量及金云母晶层的晶胞参数。图 1 中原样 P-0 主要物相是金云母($d_{001}=1.0092$ nm、 $d_{002}=0.5031$ nm、 $d_{003}=0.3361$ nm、 $d_{113}=0.2523$ nm、 $d_{005}=0.2020$ nm)与标准卡片 JCPDS(42-1437)对应良好,峰形尖锐,结晶度高。经过含有不同氯化钠浓度的混合溶液处理后,所获样品的结构发生了明显变化,XRD 图上可见典型的蛭石的特征衍射峰均与标准卡片 JCPDS(76-0847)对应。随着反应体系中 Na⁺ 浓度的增加,溶液中的 Na⁺ 和金云母层间 K⁺ 浓度差增大,更多的 Na⁺ 进入金云母层间

使得反应继续正向进行,层间空间扩展,蛭石化程度不断提高。

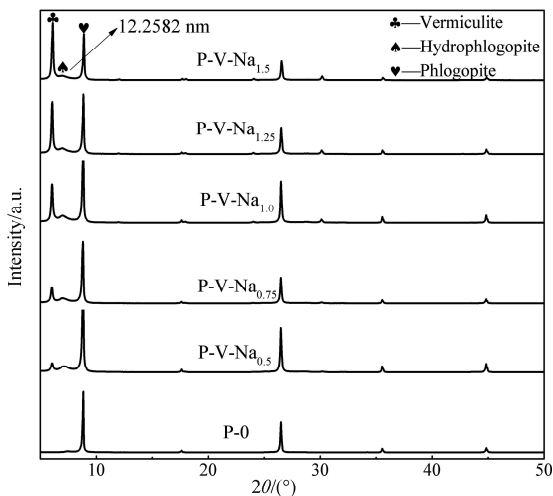


图 1 金云母经不同 Na⁺ 浓度的混合溶液反应后样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of phlogopite after reaction with mixed solutions of different Na⁺ concentrations

表 1 列出了金云母经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后各物相的层间距及金云母、蛭石的相对含量。半定量分析结果中显示蛭石和金云母的相对含量呈现:蛭石的含量逐渐增加,金云母的含量逐渐减少。当氯化钠的浓度 1.5 mol/L 时,蛭石含量达到 47%,金云母(001)面层间距也由原来的 1.0174 nm 减少到 0.9901 nm。金云母向蛭石转化的产物中还出现了少量金云母-蛭石间层矿物,在 XRD 图谱中表现为蛭石和金云母特征衍射峰之间 $d_{002}=1.2582$ nm 附近的宽衍射。

表 2 列出了原样及经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后样品中金云母晶层的晶胞参数。表 2 中数据显示不同样品的晶胞参数差异明显,表明晶胞产生不同程度的扭曲。Na⁺ 浓度较低时,金云母(001)峰的半高宽显著增加是由于金云母片层厚度减小^[14],随着 Na⁺ 浓度的升高呈现半高宽减小,说明金云母在原有的结构基础上,保留母体三八面体结构不断进行结构调整,随着 Na⁺ 逐步替代 K⁺,新形成的蛭石相结晶度不断提高,蛭石生成量逐渐增多。不同浓度下,金云母晶胞的横向尺寸 a 随着反应过程中八面体阳离子的浸出而变化。金云母形成蛭石的过程中,随着 K⁺ 被其他离子去除和取代, b 轴长增加^[15]。经氯化钠浓度为 1.5 mol/L 混合溶液反应后,样品 P-V-Na_{1.5} 中金云母晶层转化为蛭石晶层为主晶层。金云母晶层堆叠有序度下降,导致晶体结晶度下降,同时金云母结构层对称

性降低,晶胞参数 c 轴轴长增大. 样品 P-V-Na_{1.5} 在向蛭石晶层转化时需要克服内应力, β 偏转角度增大.

表 1 金云母经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后样品中金云母和蛭石的 d 值及相对含量

Tab. 1 The d values and relative contents of phlogopite and vermiculite in the sample after the reaction of phlogopite with mixed solutions with different sodium ion concentrations

样品	蛭石		金云母	
	d_{001}/nm	含量/ $\%$	d_{001}/nm	含量/ $\%$
P-0	—	—	1. 0174	100
P-V-Na _{0.5}	1. 4617	2	1. 0383	98
P-V-Na _{0.75}	1. 4667	5	1. 0430	95
P-V-Na _{1.0}	1. 4619	9	1. 0192	91
P-V-Na _{1.25}	1. 4576	19	0. 9965	81
P-V-Na _{1.5}	1. 4473	47	0. 9901	53

表 2 原样及经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后样品中金云母晶层的晶胞参数

Tab. 2 Cell parameters of phlogopite crystal layer in the original sample and the samples after reaction with mixed solutions with different sodium chloride concentrations

样品	半高宽/nm	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\text{^\circ})$
P-0	0. 1013	5. 42	9. 10	10. 25	99. 82
P-V-Na _{0.5}	0. 1342	5. 42	9. 28	10. 33	101. 34
P-V-Na _{0.75}	0. 1558	5. 33	9. 26	10. 24	99. 49
P-V-Na _{1.0}	0. 1323	5. 23	9. 36	10. 27	100. 19
P-V-Na _{1.25}	0. 1508	5. 41	9. 25	10. 25	99. 75
P-V-Na _{1.5}	0. 1086	5. 30	9. 24	10. 27	100. 26

3.2 经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后滤液中 K^+ 浸出变化规律

金云母风化作用形成金云母-蛭石间层矿物、蛭石过程中涉及到最主要的反应是层间阳离子和八面体阳离子的表面选择性浸出^[16]. 对不同混合溶液反应后滤液中 K^+ 溶解规律进行了测定,结果如图 2 所示. 从图 2 中可以看出随着氯化钠的浓度升高, K^+ 的释放量总体呈现 S 曲线增加趋势,当混合溶液中 Na^+ 浓度为 1 mol/L 时, K^+ 的释放量降低,这是因为 Na^+ 、 K^+ 离子之间的交换不仅受 Na^+ 浓度影响,还受 K^+ 影响,溶液中共存的 K^+ 对金云母层间 K^+ 溶出具有很高的抑制作用^[17]. 这

与该浓度下样品 P-V-Na_{1.0} 的 XRD 图谱中金云母衍射峰强度并未继续降低的表现一致. 继续增加 Na^+ 浓度, K^+ 释放量也继续增加,由于离子之间的“阻塞效应”,当交换过程从边缘向中心区域扩散时,中心区域的 K^+ 被交换到层间的水化钠离子阻塞,导致 K^+ 释放速率减缓.

反应过程中加入的柠檬酸作为三羧基弱酸,电离出的质子对阳离子交换有协同作用,晶体表面(hk0)在质子的攻击下 K^+ 的释放量增加^[18]. 其次柠檬酸根阴离子作为有机配体与金云母表面金属离子形成强络合物,补偿质子促进金云母溶解^[19-21],比盐酸更有效地转化云母. 在络合作用下,晶格发生了部分溶解和转化,主要去除了 K^+ 元素,溶解过程中层间 K^+ 优先溶解^[22].

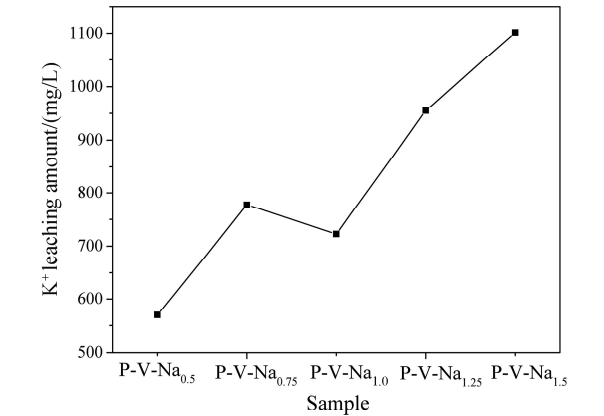


图 2 经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后滤液中 K^+ 的浸出量

Fig. 2 Leaching amount of K^+ in filtrate after reaction with mixed solutions with different sodium chloride concentrations

3.3 原样及不同氯化钠浓度的混合溶液反应后的样品成分变化

从表 3 样品的化学成分可以看出原料是富镁型金云母,反应后的金云母-蛭石间层矿物较金云母原样的化学组分中 K_2O 逐渐减少, Na_2O 的含量逐渐增加,而原有的 Ca 也丢失了. 不同氯化钠浓度反应后的产物经 1000 $^\circ\text{C}$ 灼烧后的烧失量并非持续增加. 当混合溶液中氯化钠浓度为 1.5 mol/L 时,层间水和结构水总量减少,这可能是由此过程中相转变时发生的再聚合反应造成的. 由金云母母体结构溶解后重新聚合为蛭石时,相邻的 Si-OH 基团交叉连接形成 Si-O-Si ,释放出氢和水,导致晶格收缩^[16],这与 XRD 的分析结果中金云母结构层间空间坍塌至 0. 9901 nm 的分析结果相同.

表 3 原样及经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后样品的化学成分(wB/%)

Tab. 3 Chemical compositions of the original sample and the samples after reaction with mixed solutions with different sodium chloride concentrations (wB/%)

成分	P-0	P-V-Na _{0.5}	P-V-Na _{0.75}	P-V-Na _{1.0}	P-V-Na _{1.25}	P-V-Na _{1.5}
SiO ₂	42.78	42.85	44.17	43.47	44.24	43.85
MgO	21.84	22.50	21.86	21.99	21.91	22.04
Al ₂ O ₃	14.33	14.53	14.51	14.38	14.57	14.30
K ₂ O	10.42	9.62	8.91	8.87	8.13	7.93
Fe ₂ O ₃	7.10	7.00	7.05	7.47	7.23	7.64
TiO ₂	1.75	1.60	1.57	1.63	1.62	1.61
BaO	0.46	0.31	0.26	0.27	0.25	0.20
Cr ₂ O ₃	0.27	0.29	0.29	0.29	0.31	0.31
Na ₂ O	0.14	0.86	1.05	1.23	1.43	1.71
CaO	0.50	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Loss	1.20	3.30	6.90	7.20	7.60	7.00
Total	99.62	99.60	99.67	99.61	99.69	99.58

我们采用 11(O)为基础计算方法对金云母原样及系列转化产物的晶体化学式进行分配计算,各样品化学式的计算在化学成分含量测定值减去烧失量归一化处理的结果如表 4 所示.从晶体化学式可以看出,对比原样 P-0 转化产物 P-V-Na_{0.5} 中 Na⁺ 几乎占据了层间 K⁺ 三分之一位点.随着氯化钠浓度升高,反应后样品的层间矿物的层电荷数总体呈下降趋势:当溶液中的氯化钠浓度为 0.5 mol/L 时,溶液中电离的大量 H⁺ 进入晶格内部极大补偿了结构单元层的负电荷^[23],使反应后的样品 P-V-Na_{0.5} 层电荷数由 1.018 降低至 0.959;当溶液中的氯化钠浓度为 1.0 mol/L 时,可以发现 P-V-Na_{0.5} 层电荷数不降反升,因为此时 Na⁺、K⁺ 的交换受阻;当溶液中的氯化钠浓度继续升高时,层电荷数降低并不明显.这是因为即使结构单元层的静电相互作用力很小,结构中仍然有过多的非膨胀性物质严重阻碍了水化膨胀^[24].

层电荷减少主要与 Fe²⁺ 的氧化有关,也与反应过程中加热和有机酸结合处理有关^[25].蛭石化过程中,双氧水由边缘向内渗透,将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺ 引入过量的层电荷,多余的电荷通过向溶液中释放 K⁺ 来平衡^[26].不同氯化钠浓度下金云母转化产物溶出的阳离子总量不一样,层电荷的变化也不同,这可能与反应过程中阳离子交换分量变化有关.不同样品中蛭石晶层的含量和层电荷的大小决定阳离子交换容量的大小^[27].新疆尉犁金云母原料的 CEC 通过氯化铵-乙醇法测定为 10

mmol/100 g. Na⁺ 由于其电价低、电荷密度和离子半径小,随着反应的进行不断代替 K⁺ 进入金云母层间,蛭石晶层相对含量增加,因此转化产物能更好地被其他多价阳离子置换.经测定,水化程度和风化程度较高的样品 P-V-Na_{1.5} 的阳离子交换容量提高至 50 mmol/100 g,表明转化产物 P-V-Na_{1.5} 的交换性能得到提升.

表 4 原样及经不同氯化钠浓度的混合溶液反应后转化产物层电荷的推算

Tab. 4 Calculation of the charges of the conversion product layer as it is and those after reacting with mixed solutions of different sodium chloride concentrations

样品	化学结构式	层电荷
P-0	K _{0.903} Ba _{0.012} Na _{0.018} Ca _{0.036} (Si _{2.906} Al _{1.093})(Al _{0.053} Fe _{0.362} Cr _{0.014} Ti _{0.089} Mg _{2.211})O ₁₀ (OH) ₂	1.018
P-V-Na _{0.5}	K _{0.829} Ba _{0.008} Na _{0.112} (H ₂ O) _n (Si _{2.897} Al _{1.158})(Al _{0.055} Fe _{0.356} Cr _{0.015} Ti _{0.081} Mg _{2.267})O ₁₀ (OH) ₂	0.959
P-V-Na _{0.75}	K _{0.762} Ba _{0.006} Na _{0.136} (H ₂ O) _n (Si _{2.961} Al _{1.038})(Al _{0.108} Fe _{0.355} Cr _{0.015} Ti _{0.079} Mg _{2.185})O ₁₀ (OH) ₂	0.912
P-V-Na _{1.0}	K _{0.762} Ba _{0.007} Na _{0.160} (H ₂ O) _n (Si _{2.927} Al _{1.072})(Al _{0.069} Fe _{0.378} Cr _{0.015} Ti _{0.082} Mg _{2.207})O ₁₀ (OH) ₂	0.937
P-V-Na _{1.25}	K _{0.693} Ba _{0.006} Na _{0.185} (H ₂ O) _n (Si _{2.957} Al _{1.042})(Al _{0.105} Fe _{0.363} Cr _{0.016} Ti _{0.081} Mg _{2.182})O ₁₀ (OH) ₂	0.891
P-V-Na _{1.5}	K _{0.673} Ba _{0.005} Na _{0.222} (H ₂ O) _n (Si _{2.937} Al _{1.062})(Al _{0.066} Fe _{0.385} Cr _{0.016} Ti _{0.081} Mg _{2.201})O ₁₀ (OH) ₂	0.910

3.4 P-0 及 P-V-Na_{1.5} 的热学性质变化

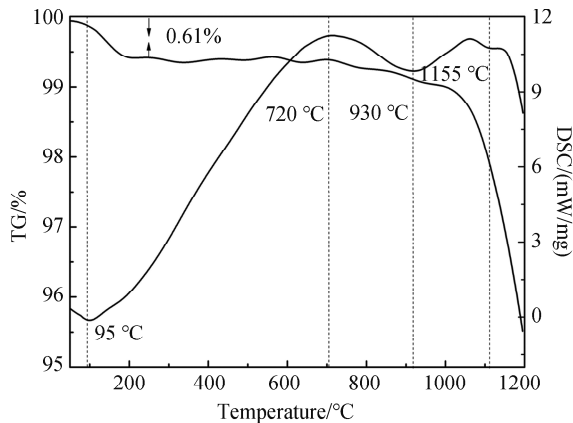
金云母风化作用形成金云母-蛭石层间层矿物过程中涉及到最主要的反应还包括水合阳离子的引

入。当温度从 30 °C 加热到 1200 °C 时,金云母原样 P-0 和反应后的间层矿物 P-V-Na_{1.5} 的 TG-DSC 分析结果如图 3 所示。

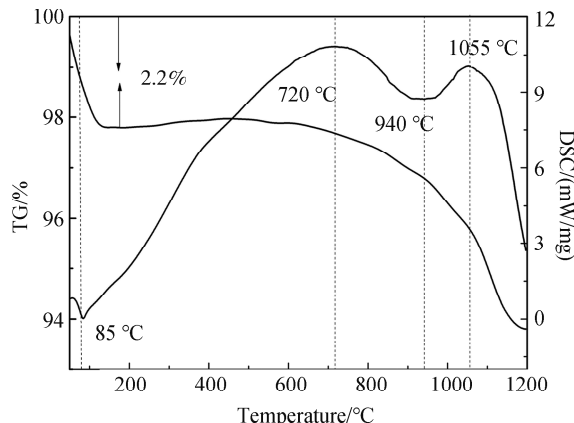
金云母原样 P-0 样品经过了五个阶段,第一个阶段是发生在 95 °C,原样在该温度下的重量损失为 0.61%,此过程脱除了吸附在金云母表面的水分。在 720 °C 的放热反应可能是硅酸盐结构的破坏以及羟基水的损失^[28],900 °C 之后的连续质量损失反映了金云母原样结构的塌陷^[29]。在 1100 °C 的吸热谷是金云母的特征吸热谷^[25],在 930 ~ 1200 °C 发生的热分解反应说明了新化合物的形成,如莫来石、镁橄榄石^[30]。

反应后间层样品 P-V-Na_{1.5} 的热效应与原样 P-0 相比有两个明显不同之处:其一是层间水的热

效应不同,从图 3(b)可以看出 P-V-Na_{1.5} 在 85 °C 左右丢失层间水,对应于 Na 型蛭石层间水的脱除温度^[31]。此处吸热谷变得尖锐,重量损失增加为 2.2%,表明反应后的样品 P-V-Na_{1.5} 层间水增多,金云母水化程度提高。同时本阶段失去水的温度降低表现为钠型蛭石的热效应,这是因为反应后钠离子随水进入层间,水化钠离子的配位数小结合力弱,脱水反应所需要的能量降低^[30],说明了金云母发生了向蛭石的转化。其二是经过反应后的样品 P-V-Na_{1.5} 在 1055 °C 处金云母特征 S 形特征吸热谷消失^[25],由于金云母晶层和蛭石晶层结构破坏的温度点是不同的,所以差热曲线也证实了金云母晶层向蛭石晶层的转变。



(a) Sample P-0



(b) Sample P-V-Na_{1.5}

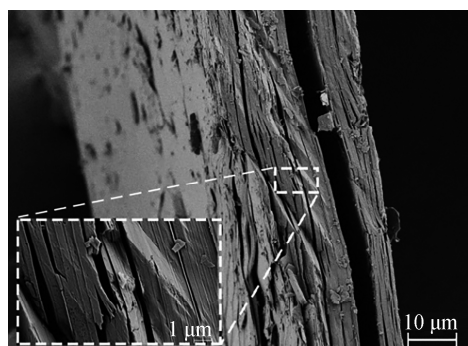
图 3 P-0 和 P-V-Na_{1.5} 的 TG-DSC 图
Fig. 3 TG-DSC diagrams of P-0 and P-V-Na_{1.5}

3.5 P-0 及 P-V-Na_{1.5} 的微观形貌变化

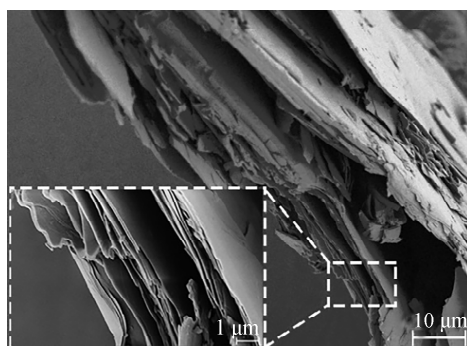
我们对转化前金云母原样 P-0 及转化后以蛭石为主相的样品 P-V-Na_{1.5} 进行了形貌观察。图 4 分别为两者扫描电子显微镜照片。由图 4a 可见,经机械研磨后的 P-0 样品片层破裂,边缘磨损。表面附着许多细粒,层状结构明显,层与层之间结合紧密且规则。

当金云母原样转化为由蛭石占据主相的 P-V-Na_{1.5} 样品时,由图 4b 可见,样品仍保持完整的层状结构,表面变得光滑,片层产生层解变薄,层边缘清晰伴有卷曲,整体层结构松散且不规则,视野中部分层紧密结合没有发生变化。这表明金云母蛭石化过程中,层状结构未遭到破坏,水合钠离子未完全插层进入层间,与 XRD 结果中金云母衍射峰仍保留下来的结果一致,也说明了蛭石化是在继承

母体矿物的基础上逐渐转化而来^[25]。在反应过程中过氧化氢分子渗透到金云母层间,溶液中的铁离子可以加速双氧水分解,在加热过程中渗入的双氧水受热分解产生大量气体,所形成的压力致使片层也沿层间域方向膨胀^[32]。随着 Fe²⁺ 氧化产生多余的电荷,层间释出大量 K⁺ 抗衡电荷变化,层间产生了较大的静电排斥力也导致了硅酸盐片的分层和卷曲^[2]。由于与水的交换,氧原子也会攻击硅酸盐结构的氢氧化物基团,导致氢氧化物从硅酸盐结果中剧烈释放,这种相互作用破坏了层与层间阳离子的静电平衡,导致层间阳离子的溶解和层间分离^[33]。从 P-0 到 P-V-Na_{1.5} 的形貌变化说明氧化过程对金云母蛭石化作用明显,这与自然界矿物的表生风化过程一致。



(a) Sample P-0

(b) Sample P-V-Na_{1.5}图4 P-0和P-V-Na_{1.5}的SEM图Fig. 4 SEM images of P-0 and P-V-Na_{1.5}

4 结 论

本文通过实验室模拟金云母蛭石化的过程研究,获得如下结论:(1)金云母风化的实质:随着双氧水渗透晶体结构,破坏了晶体结构的稳定性,反应体系中位于层间 K^+ 离子浸出量变化明显, K^+ 的损耗是过程中金云母蛭石化的重要原因,水化钠离子插层进入金云母层间,金云母发生蛭石化现象;(2)在蛭石化过程中,金云母向蛭石转化后的层电荷数减少,阳离子交换容量增加,对粘土矿物的拓展应用具有重要意义;(3)金云母向蛭石转变过程中,层间水含量发生变化,两者热效应有着明显不同。

参考文献:

- [1] Bowser C J, Jones B F. Mineralogic controls on the composition of natural waters dominated by silicate hydrolysis [J]. *Am J Sci*, 2002, 302: 582.
- [2] Meng P, Li Z, Huang Z, *et al.* Extraction of potassium from biotite by Ba^{2+}/K^+ ion exchange and the structural transformation [J]. *Phys Chem Miner*, 2016, 43: 387.
- [3] Banfield J F, Eggleton R A. Transmission electron microscope study of biotite weathering [J]. *Clay Clay Miner*, 1988, 36: 47.
- [4] White J L. Transformation of illite into montmorillonite [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1951, 15: 129.
- [5] Wu H, Qiang S, Fan Q, *et al.* Exploring the relationship between Th (IV) adsorption and the structure alteration of phlogopite [J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 152: 295.
- [6] Ferrow E A. Experimental weathering of biotite, muscovite and vermiculite: a Mossbauer spectroscopy study [J]. *Eur J Mineral*, 2002, 14: 85.

- [7] White A F, Brantley S L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? [J]. *Chem Geol*, 2003, 202: 479.
- [8] Liu Z, Alain T, Clemens S C, *et al.* Quaternary clay mineralogy in the northern South China Sea (ODP Site 1146) [J]. *Sci China Ser D*, 2003, 46: 1223.
- [9] Shao H, Ray J R, Jun Y S. Dissolution and precipitation of clay minerals under geologic CO_2 sequestration conditions: CO_2 -Brine-Phlogopite interactions [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 5999.
- [10] Vetterlein D, Kühn T, Kaiser K, *et al.* Illite transformation and potassium release upon changes in composition of the rhizosphere soil solution [J]. *Plant Soil*, 2013, 371: 267.
- [11] Ma T, Sun H, Peng T, *et al.* Transformation process from phlogopite to vermiculite under hydrothermal conditions [J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 208: 106094.
- [12] Hinsinger P, Jaillard B. Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass [J]. *J Soil Sci*, 1993, 44: 525.
- [13] Min Y, Kim D, Jun Y S. Effects of Na^+ and K^+ exchange in interlayers on biotite dissolution under high-temperature and high- CO_2 -pressure conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 13638.
- [14] Tolpeshta I I, Sokolova T A, Vorob'eva A A, *et al.* Transformation of trioctahedral mica in the upper mineral horizon of podzolic soil during the two-year-long field experiment [J]. *Eurasian Soil Sci*, 2018, 51: 843.
- [15] Leonard R A, Weed S B. Effects of potassium removal on the b-dimension of phlogopite [J]. *Clay*

- Clay Miner, 1970, 18: 197.
- [16] Rufe E, Hochella M F. Quantitative assessment of reactive surface area of phlogopite during acid dissolution [J]. Science, 1999, 285: 874.
- [17] Malmström M, Banwart S. Biotite dissolution at 25 °C: the pH dependence of dissolution rate and stoichiometry [J]. Geochim Cosmochim Ac, 1997, 61: 2779.
- [18] Golubev S V, Bauer A, Pokrovsky O S. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25 °C [J]. Geochim Cosmochim Ac, 2006, 70: 4436.
- [19] Johnson S B, Yoon T H, Slowey A J, *et al.* Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 3. Implications of surface dissolution for adsorption of oxalate [J]. Langmuir, 2004, 20: 11480.
- [20] Hay M B, Myneni S C B. X-ray absorption spectroscopy of aqueous aluminum-organic complexes [J]. J Phys Chem A, 2010, 114: 6138.
- [21] Clausén M, Öhman L O, Axe K, *et al.* Spectroscopic studies of aluminum and gallium complexes with oxalate and malonate in aqueous solution [J]. J Mol Struct, 2003, 648: 225.
- [22] Shao H, Ray J R, Jun Y S. Effects of salinity and the extent of water on supercritical CO₂-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45: 1737.
- [23] Steudel A, Batenburg L F, Fischer H R, *et al.* Alteration of swelling clay minerals by acid activation [J]. Appl Clay Sci, 2009, 44: 105.
- [24] 聂建华, 皮丕辉, 郑大峰, 等. 酸处理对皂石层电荷数和膨胀性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37: 2048.
- [25] 江曙, 廖立兵. 金云母结构修饰及有机改性实验[J]. 矿物学报, 2012, 32: 9.
- [26] Ferrow E A. Experimental weathering of biotite, muscovite and vermiculite: a Mossbauer spectroscopy study [J]. Eur J Mineral, 2002, 14: 85.
- [27] 彭同江, 刘福生, Huang J, 等. 含蛭石晶层间层矿物的可交换性阳离子及交换容量研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22: 391.
- [28] El Mouzdahir Y, Elmchaouri A, Mahboub R, *et al.* Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment [J]. Powder Technol, 2009, 189: 2.
- [29] Niu H, Kinnunen P, Sreenivasan H, *et al.* Structural collapse in phlogopite mica-rich mine tailings induced by mechanochemical treatment and implications to alkali activation potential [J]. Miner Eng, 2020, 151: 106331.
- [30] Feng J, Liu M, Fu L, *et al.* Enhancement and mechanism of vermiculite thermal expansion modified by sodium ions [J]. RSC Adv, 2020, 10: 7635.
- [31] 霍小旭, 王丽娟, 廖立兵. 新疆尉犁蛭石的物相组成[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39: 1517.
- [32] 解颜岩, 孙红娟, 彭同江, 等. 膨胀蛭石的化学-微波法制备及其膨胀率与柔韧性的关系[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48: 1325.
- [33] Obut A, Girgin I. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite [J]. Miner Eng, 2002, 15: 683.

引用本文格式:

中 文: 张奇, 彭同江, 孙红娟, 等. 新疆尉犁金云母表生风化的实验模拟研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 034003.

英 文: Zhang Q, Peng T J, Sun H J, *et al.* Experimental simulation study on the surface weathering of phlogopite in Yuli, Xinjiang [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 034003.