第 35 卷 第 2 期 2014 年 6 月

文章编号:1671-4814(2014)02-152-05

X 射线衍射和红外光谱法分析高岭石结晶度*

许乃岑,沈加林,骆宏玉

(南京地质矿产研究所,国土资源部华东矿产资源监督检测中心,南京 210016)

摘要:用 X 射线衍射和红外光谱法研究了浙江临安纤岭一带高岭石样品(A,B,C,D 四个样品)的结晶度,并考 察两种方法分析结果的相关性。分析结果表明 B 样品的 Hinckley 指数为 1.28、红外结晶指数为 1.57,结晶度最 好。两种方法相关性较好,均可用来分析高岭石结晶度。

 关键词:高岭石;结晶度;Hinckley结晶指数;红外光谱结晶指数

 中图分类号:O766
 文献标识码:A

矿物的结晶度是其物化性能的重要指标,可反 映矿物的表面吸附性、催化、离子交换等性能的强 弱,可以划分成岩作用阶段和变质作用程度,获得地 质演变、岩化过程等重要信息^[1,2]。

高岭石属于两层型铝硅酸盐,晶体化学式为 2Al₂(Si₂O₅)(OH)₈。Si-O四面体中四个氧原子 位于四个顶点,一个硅原子位于四面体的中心。硅 氧四面体群的三个顶点氧原子分别与相邻的三个硅 氧四面体连接,组成二维延伸的平面层;第四个顶点 氧原子仅与四面体中的硅原子连接,处于硅氧四面 体的同一侧和水铝氧八面体层的铝连接,为四面体 和八面体所共有^[2,3]。高岭石具有良好的烧结性、 耐火性、物化稳定性,良好的覆盖和遮盖性能,是陶 瓷、橡胶、塑料、化工、冶金、油漆等工业的主要原料, 大量用于陶瓷的制坯及釉料,橡胶、塑料、油漆等的 填充剂,化工工业的催化剂,冶金工业的耐火材料 等。结构单元层的堆垛和晶体结构的变化对高岭石 的物理化学性质有直接的影响。

分析矿物结晶度常用的方法有 X 射线衍射 (XRD)法、红外光谱(IR)法等多种方法。高岭石的 X 射线衍射研究内容多集中在高岭石的有序度、多 型、结构缺陷等问题上,对高岭石的精细结构方面研 究有待于进一步完善。红外光谱法也可用来分析一 些矿物结晶度,其相对于 X 射线衍射法主要的优势 在于利用红外光谱可以有效地分析矿物中的羟基振动,在分析高岭石的羟基和八面体空位等问题上有 独到之处。本文用 X 射线衍射法和红外光谱法分 别分析浙江临安纤岭一带高岭石样品(A,B,C,D 四 份样品)的结晶度,并分析其结果的相关性。

1 高岭石结晶度分析方法的基本原理

1.1 X射线衍射法

X射线衍射分析是研究、分析鉴定固体物质微 观结构的常用的方法,物质的结晶程度影响该物质 衍射谱线的强度和形状^[4,5]。结晶度高,结晶完整 的晶体,一般颗粒较大,内部质点的排列较规则,衍 射谱线强、尖锐且对称,衍射峰的半高宽接近仪器的 测量宽度。结晶度差的晶体由于晶粒过于细小,晶 体中有位错等多种缺陷,衍射能力弱,衍射峰变宽, 毗邻的衍射峰逐渐合并,衍射峰形宽且散。1962年 提出的 Hinkley 指数法,最初用来研究低对称性矿 物结晶程度。测试方法是在与被测晶体晶型完全相 同的结晶完好的晶体衍射图谱中,选取两个毗邻衍 射峰作为参照,分别测量其衍射峰的高度(A和B), 再测量其中最高衍射峰顶到背底线的距离(At)。 将A、B之和与At的比值称为 Hinkley 结晶度指

^{*} 收稿日期:2013-06-20 改回日期:2013-08-26 责任编辑:汪建宁

基金项目:矿产、海洋与油气资源调查中的现代测试技术体系研究工作项目(项目编码:1212011120273)和国土资源部公益性行业科研专项《火成岩岩石矿物鉴定检测技术方法研究》项目资助(201011029-2)。

第一作者简介:许乃岑,1985年生,女,工程师,从事 X 射线衍射、红外光谱分析工作。E-mail: xncsynge@163.com。

数,用Hi表示。

$$Hi = \frac{A + B}{At}$$

通过测试试样的 X 射线衍射图谱,选择与参照 样对应的两个衍射峰计算其结晶度指数。被测试样 的 Hi 愈高,愈接近参照样的 Hi,说明试样的结晶度 愈高,晶体缺陷愈少,晶体愈完整。

1.2 红外光谱法

红外光谱法(IR)已广泛应用于有机、无机官能 团的定性定量分析,是研究高岭石晶体结构的有效 手段[6-10],其振动谱带决定于高岭石中的基团构型 和晶胞对称性,能准确反映晶体结构变化。利用红 外光谱分析高岭石的结构有序度。通过对比不同温 度下无序高岭石与地开石的红外光谱,分析高岭石 的结构缺陷。红外光谱在高频区 3600~3700 cm⁻¹ 的 OH 伸缩振动谱带对于 1:1 型的堆垛顺序十分 敏感,若高岭石结构中的堆垛顺序发生改变将直接 影响 OH 在这一区域的振动性质,因此,红外光谱 常应用于对高岭石羟基振动的问题的研究。红外光 谱法分析高岭石的结晶度是根据其高频区出现的 3704~3698 cm⁻¹、3628~3620 cm⁻¹两个吸收带, 前一个吸收带为表面 Al-OH 伸缩振动谱带,后一个 是八面体内部 Al-OH 伸缩振动谱带。用 H₁表示 3704~3698 cm⁻¹吸收带(表面 Al-OH 伸缩振动谱 带)的强度,H₂ 表示 3628~3620 cm⁻¹(八面体内部 Al-OH 伸缩振动谱带)吸收峰的强度。 H_1 与 H_2 的比值称为红外结晶指数,用OI表示。

$$OI = \frac{H_1}{H_2}$$

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪;Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪;Milli-Q 超纯水系 统;202-FAB 型电热干燥箱;玻璃干燥皿;所用玻璃 量器为 A 级;实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

本文样品采自浙江临安纤岭一带,选用具有代 表性的四份样品进行测试比对。选用的样品经自然 晾干、球磨粉碎后,根据斯托克斯法则,采用自然沉 降法分离提取小于 2 μm 粒级组分,再利用离心机 加速沉降、富集粘粒。

分离出的样品粘粒加少量水充分搅拌均匀,分

别涂在毛玻璃片上,自然风干后制成定向片。将定向片进行 X 射线衍射分析。按照常见的粘土矿物 d 值对样品进行鉴定。

分离出的样品粘粒分别与光谱纯的 KBr 按照 1:100 的比例研磨混合均匀,移入压片模具,抽真 空、加压、脱模。形成 13 mm 直径的 KBr 透明圆 片,采用透射法进行傅里叶红外光谱测试,得到红外 吸收光谱图。根据其红外谱图进行鉴定。

3 结果与讨论

3.1 X射线衍射分析结果

A,B,C,D 四份样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,通过计算得出的 A,B,C,D 四份样品的 Hinkley 结晶指数见图 2。

从图 1 和图 2 可以看出:A,B,C,D 四份样品 Hinckley 结晶指数范围在 0.58~1.28 之间,其中 B 样品的 Hinckley 指数最大,为 1.28。根据 Hinkley 结晶指数可以将高岭石结晶程度分为四个等级:① 结晶度很高,Hi≥1.3,在(001)与(002)晶面之间的 6条衍射峰清楚出现;② 结晶度高,1.3>Hi≥1.0, 在(001)与(002)晶面之间的 6条衍射峰清楚出现, 出现二峰合而为一;③ 结晶度一般,1.0>Hi≥0.5, 除有峰的合并外,各峰强度降低,但(020)峰强度相 对增高;④ 结晶度很低,Hi<0.5,在(001)与(002) 晶面之间的 6条衍射峰不清楚,但(020)较明显。据 此标准,本文得出 B 样品结晶程度最高,A、C、D 样 品结晶程度稍差的结论。

3.2 红外光谱分析结果

高岭石的红外光谱是由它的结构决定的。其结构特点为:一层硅氧四面体层和铝氧八面体层在垂直方向上周期叠加而成^[9]。在硅氧四面体中,氧密堆积而硅充填于四面体孔隙之内。在铝氧八面体中,铝占据所有八面体孔隙的 2/3,形成铝氧八面体层。用红外光谱研究高岭石,主要分析结构中羟基(-OH)的谱带吸收和变化以及 Si-O、Al-OH、Si-O-Al 键的伸缩振动、弯曲和变形振动谱及其变化。

A,B,C,D四份样品的红外结晶指数分析过程 如图 3 所示。由图 3 可知,从样品低频区的红外光 谱中可以看出 OH 振动位于 950~900 cm⁻¹范围。 1100~1000 cm⁻¹处呈现一个强吸收带,由 3 个峰组 成。1088 cm⁻¹附近较宽、较弱,它是 Si-O 垂直层振 动的 A1 模式,在 1036 和 1002 cm⁻¹处附近呈一对 双峰,是由于Si-O四面体片有效对称性低,简并解



图 1 A、B、C、D 样品 X 射线衍射谱图 Fig. 1 XRD patterns of samples A,B,C and D







图 3 A、B、C、D 样品的红外结晶指数 Fig. 3 IR crystallization indexes of the samples A, B, C and D

除而分裂成两个谱带。在 800~600 cm⁻¹范围有 2 条谱带,分别位于 797 cm⁻¹和 694 cm⁻¹附近,具有 特征的 Al-OH 垂直振动,可能涉及到内表面羟基 层。550~400 cm⁻¹有 3 条强的吸收谱带,其中 539 cm⁻¹附近主要归属高岭石 Si-O-Al 伸缩振动,其余 470 cm⁻¹和 430 cm⁻¹附近是属于 Si-O 弯曲振动, 它们是石英的红外特征吸收峰,说明样品中存在石 英相。分析高岭石的红外结晶指数主要是根据其高 频区出现的 3704~3698 cm⁻¹、3628~3620 cm⁻¹两 个吸收带,前一个吸收带为表面 Al-OH 伸缩振动谱 带,后一个是八面体内部 Al-OH 伸缩振动谱带。根 据测试结果,四份样品的红外结晶指数 OI 在 0.97 ~1.57 之间,其中 B 样品的 OI 系数最大为 1.57, 结晶度最好,与 X 射线衍射分析结果一致。

3.3 两种方法分析结果的相关性

A,B,C,D 四份样品 Hinckley 结晶指数与红外 结晶指数对比如表 1 所示。从表 1 可以看出,两种 方法测试结果的相关性好,趋势一致,在判断高岭石 样品结晶度方面具有相似的可信度。

表 1 样品的 Hinckley 指数与红外结晶指数

Table 1 Hinckley and IR crystallization sample indexes of samples A, B, C and D

样品	Hinckley 指数	IR 指数
А	0.58	0.97
В	1.28	1.57
С	0.96	1.30
D	0.60	1.01

4 结论

采用 X 射线衍射法和红外光谱法分别分析了 采自浙江临安纤岭一带的高岭石 A、B、C、D 四份样 品的结晶度。其中 B 样品的 Hinckley 指数和红外 结晶指数均最高,结晶度最好。四份样品的 Hinckley 指数和红外光谱指数相关性较好。由于分析方 法的原理不同,采用两种方法分别分析高岭石的结 晶度,可获得样品的互为印证和补充的晶体结构信 息,且两种方法均可单独用来分析高岭石的结晶度。

参考文献

[1] 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,1990:22-26.

- [2] 魏克武.高岭石晶体结构和表面性质[J].非金属矿, 1992,1:48-53.
- [3] 崔吉让,方启学,黄国智. 一水硬铝石与高岭石的晶体 结构和表面性质[J]. 有色金属, 1999,51(4):25-30.
- [4] 任强,武秀兰,吴建鹏. XRD 在无机材料结晶度分析 中的应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 2003,3:18-20.
- [5] 刘钦甫,许红亮,张鹏飞.煤系不同类型高岭岩中高岭 石结晶度的区别[J].煤炭学报,2000,25(6):576-580.
- [6] 瓮诗甫.傅里叶变换红外光谱分析[M].北京:化学工

业出版社,2010:291-362.

- [7] 徐廷婧, 王河锦.景德镇地区高岭石红外光谱分析 [J]. 岩石矿物学杂志, 2010:29(1):59-66.
- [8] 杨志琼,赵杏媛,章聆.高岭石类粘土矿物的红外吸收 光谱分析[J].石油实验地质,1988,10(1):60-66.
- [9] 李小红,江向平,陈超,等.几种不同产地高岭土的 漫反射傅里叶红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析, 2011,31(1):114-118.
- [10] 李才群.用红外光谱法研究高岭石矿物[J].中国陶瓷, 1989,1:9-13.

Analysis for crystallinity of kaolinites by X-ray diffractometer and infrared spectroscopy

XU Nai-cen, SHEN Jia-lin, LUO Hong-yu

(Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)

Abstract: Study on crystallinity of kaolinites from Xianling area in Lin'an County, Zhejiang Province by X-ray diffractometer and infrared spectroscopy methods investigation of results of the two methods are carried out in this paper. The results show that the sample B has the highest crysallinity with the Hinckley and IR crystallization indexes of 1.28 and 1.57 respectively. The analysis results of the two methods show a favourable correlation, and both methods may be used for analysis of crystallinity of kaolinites

Key words: kaolinite; crystallinity; hinckley crystallization index; IR crystallization index

(上接第129页)



图 1 贵德盆地临夏组底部与二长花岗岩角度不整合面之上发现的火山碎屑岩 A-临夏组火山岩层剖面位置;B-火山角砾;C-火山弹;D-火山凝灰结构;E-尘屑凝灰结构;F-英 安质熔岩夹层

贵德盆地内临夏组产状近于水平,略向北倾,时代为新近系,发现火山岩的剖面位于贵德盆地南缘,应该 接近该组最底部层位。贵德盆地发育之初伴随有火山活动,即盆地形成之初可能伴随地壳伸展活动,之后转 化为断陷盆地,这一发现对重溯该盆地演化史具有重要意义。