

应用扫描电镜对一些膨润土形貌的观察*

于震宗 黄天佑 余笃武
(清华大学)

OBSERVATION ON THE MICROMORPHOLOGICAL FEATURES OF BENTONITES WITH SEM

Yu Zhen-zong, Huang Tian-you and Yu Du-wu
(Qinghua University)

用透射电子显微镜对膨润土形貌的观察,并用它来鉴别膨润土类型的方法早已被人们采用^[1,2,3]。一般认为钙膨润土的蒙脱石颗粒不易分散成薄片,而且聚集成大小不同,厚度不等的团块或花絮状集团,轮廓清楚,边缘常呈突刺状或涡旋状,而钠膨润土的蒙脱石薄片极薄,横向延续极大,边界勉强可辨^[4]。

近年来,随着扫描电子显微镜在各个领域的广泛应用,也有人开始用它来观察膨润土的形貌^[5],研究膨润土对型砂的粘结机理^[6-7],但是还没有人用它对膨润土类型做过详细的形貌鉴别。

从1978年开始,我们陆续对国内外几十种不同类型的膨润土做了扫描电镜观察。本文从膨润土类型与扫描电镜形貌关系方面作一简单介绍。

一、样品的类型和研究方法

在样品进行扫描电镜观察之前,先对样品进行阳离子交换量、胶质价、膨润值、吸水率、pH、X射线衍射、差热分析等方法的检验。检验结果表明本文所例举的几种膨润土其中1-4(托克逊),110-1(怀俄明)属于钠基膨润土;17-1(黑山),12-11(罗山)属于钙基膨润土;3-2(和平)属于氢基膨润土。这几种膨润土的一些有关性能的数据列于表1及表2。

扫描电镜试验是在日本光学株式会社制造的JSM-U3型扫描电子显微镜上进行,试验电压25千伏,束流 10^{-11} — 10^{-10} 安,观察图象为二次电子象。

样品的制备:称取烘干的膨润土粉末0.1克放在烧杯中,加蒸馏水20毫升,搅拌后静置,用玻璃棒沾一滴上部稀悬浮液,将它滴在铜样品台上,然后在硅胶干燥器中放置一昼夜后进行镀碳和镀银。镀层厚度都在100 Å左右。观察矿石断口时直接在矿石断口上

* 中国科学院地质研究所二室黄伯龄同志帮助审阅本文初稿,提出了宝贵意见,特此表示感谢。

1) 石油工业部石油勘探开发科学院:《扫描电镜在石油地质上的应用》(一)、(二)、(三),1977—1980。

镀碳和镀银。

表 1 几种膨润土的性能

样品号	产地	X射线衍射 $d_{001}(\text{Å})$	pH	胶质价	膨润值	吸水率 (%)	前10分钟吸水量	第一吸热谷 ($^{\circ}\text{C}$)	第二吸热谷 ($^{\circ}\text{C}$)
							总吸水量 (%)		
1-4	新疆托克逊	12.8	9.75	100	86	455	52	175	690
110-1	美国怀俄明	12.44	8.80	100	100	545	35	147	719
17-1	辽宁黑山	13.79	8.50	50	11	158	78	175,235	685
12-11	河南罗山	15.22	8.70	43	10	180	80	175,270	670
3-2	广东和平		4.95	35	8	105	85		

表 2 几种膨润土的阳离子交换量

样品号	产地	阳离子交换量 ΣEc	钾离子含量 EK^+	钠离子含量 ENa^+	钙离子含量 ECa^{++}	镁离子含量 EMg^{++}	所属类型
1-4	新疆托克逊	77.33	0.94	39.16	31.05	1.17	钠基
110-1	美国怀俄明	73.36	1.28	50.32	15.43	8.98	钠基
17-1	辽宁黑山	69.13	1.62	1.89	49.50	11.33	钙基
12-11	河南罗山	70.54	0.17	0.84	45.70	20.89	钙基
3-2	广东和平	71.85	1.98	1.08	36.45	14.83	氢基

二、试验结果与讨论

通过几十种膨润土的几百张扫描电镜照片的观察,发现它们的图象与透射电镜下的图象有明显的差别,而且不同类型膨润土的图象区别很显著。现选择其中一些典型的照片分别说明如下:

1. 钠基膨润土在较低倍数下图象中膨润土以小的开花状絮团出现,絮团之间相互联结成明显的网状结构,并且有时可以看到絮团中有似花瓣状的薄片(图版 I 照片 1)。在较高倍数下可以清楚地看到膨润土开花团絮中极薄的蒙脱石花瓣,薄片折皱弯曲,呈现出波浪似的起伏,薄片面积远远大于钙基膨润土的鳞片(图版 I 照片 2 和照片 3)。

2. 钙基膨润土在较低倍数下图象中膨润土以小的团块出现,分布零散,轮廓清晰,团块之间没有什么联系(图版 I 照片 4)。在较高倍数下,可以看到每个小团块上有重叠的细小鳞片,鳞片很少出现卷曲(图版 I 照片 5)。分散得较好的 17-1(黑山)膨润土在高倍下虽可清楚地看到许多分散的小薄片,但薄片的最大长(宽)度一般不超过 1μ ,薄片较平直,很少有卷曲出现(图版 I 照片 6)。

3. 氢基膨润土的形貌特征与钙基膨润土很相近(图版 II 照片 7)。

4. 钠基膨润土与钙基膨润土原矿石断口在扫描电子显微镜下有比较明显的区别。钠基膨润土矿石断口上可以看到许多明显折皱、卷曲的较大蒙脱石薄片(图版 II 照片 8)。钙

基膨润土矿石断口上虽然可见到鳞片状,但蒙脱石片较平直,并无卷曲现象(图版 II 照片 9)。氢基膨润土矿石断口的形貌特征与钙基膨润土相似,膨润土片也很平直,有小碎块存在,没有卷曲,折皱出现(图版 II 照片 10)。

5. 铸造及其它一些生产过程中常向钙基膨润土中加入 Na_2CO_3 来进行人工钠化处理,以提高铸造生产中砂型的热湿拉强度等性能。图版 II 照片 11 就是经人工活化后钙基膨润土的扫描电镜图象。这里人工钠化的过程是先在膨润土中加入 3% Na_2CO_3 粉末,然后加水摇匀,而后的制样方法与上面相同。从照片可以看出,人工钠化并不能改变膨润土片的形状,它仍然保持钙基膨润土的形貌特征,只是鳞片比原来薄些,更细小,边界也还是比较清晰。

钠基膨润土和钙基膨润土无论原矿石断口或是悬浮体在扫描电镜下都有不同的形貌特征,这是由于粘土晶体所吸附的不同离子所造成的。钠蒙脱石吸水后晶层间的膨胀程度比钙蒙脱石大得多,甚至晶层之间可以完全分离。所以钠蒙脱石的分散性比钙膨润土好,蒙脱石片可以分散得很薄,所以一般呈现出折皱、波浪。而钙膨润土加水分散时仍有鳞片重叠的团块出现。

膨润土的这种由于吸附的离子不同而造成的水化性能上的差别,可能在膨润土的形成过程中就已开始。由于粘土所处的环境中水里所含的阳离子不同(Na^+ 或 Ca^{++} 等),沉积型膨润土在形成过程中已经历了一个悬浮、搬运的过程,所以在扫描电子显微镜上看到的矿石断口的形貌特征与膨润土悬浮液的薄片形貌大体吻合。

钠基、钙基以及氢基膨润的这种扫描电镜下形貌的区别,能满意地解释这几种不同类型膨润土的一些有关性能上的差别,因为钠膨润蒙脱石晶层间易因吸水而膨胀,所以易分散成面积大且极薄的薄片,所以同样多的钠膨润土吸水量比钙膨润土多,吸水率可达 400% 以上;它易在水中悬浮不易下沉,所以胶质价都在 100 左右,膨润值一般大于 50。反之钙基膨润土和氢基膨润土的吸水率一般小于 200%,而且前 10 分钟吸水量已占总吸水量的 80% 以上,胶质价和膨润值也很低。

三、小 结

1. 扫描电镜可以作为鉴定膨润土类型时的一种有效手段,而且比透射显微镜更直观、所见膨润土形貌上的差别更显著。

2. 使用扫描电子显微镜对几十种膨润土的观察表明,加水分散后钙基膨润土为细小的鳞片状,薄片平直;而钠基膨润土为开花絮团的网状联结,薄片花瓣有折皱弯曲,面积远大于钙基膨润土。氢基膨润土的形貌与钙基膨润土相似。

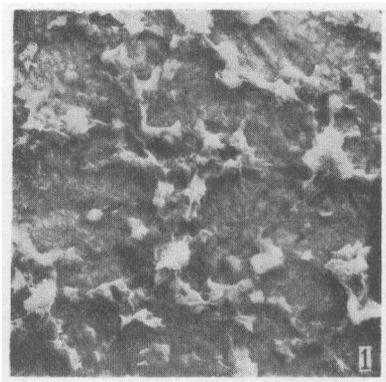
3. 钠基膨润土矿石断口呈波浪起伏的片状,而钙基、氢基膨润土鳞片平直、碎小。

4. 人工钠化并不能改变膨润土的形貌,只是使更加分散、鳞片更薄一些。

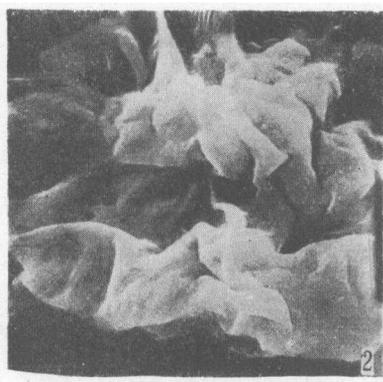
5. 钠基、钙基以及氢基膨润土的这种不同的形貌差异,是由于蒙脱石晶层间吸附着不同种类的阳离子,具有不同的水化作用所造成的;而这种作用可能在膨润土的地质形成过程就开始了,所以矿石断口的形貌与其水悬浮液的形貌大体吻合。

参 考 文 献

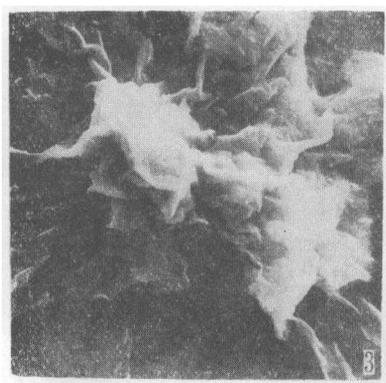
- [1] 格里姆(许冀泉译, 1960), 1953: 粘土矿物学。地质出版社。
- [2] 张天乐、王宗良, 1978: 中国粘土矿物的电子显微镜研究。地质出版社。
- [3] Böenisch, D., Lange, B., Mollenkott, E., 1973: Giebereiformstoffe im bild des rasterelektronenmikroskopes. Alumium, 49: 401—404.
- [4] Böenisch, D., Burchard, W. G., 1973: Die bedeutung der sernkur intergranularer binderbrücken. Giesserei, 60(17): 516—524.
- [5] Grim, R. E., Güven, N., 1978: Bentonites. Elsevier Scientific Publishing Co.
- [6] Lange, B., 1975: Untersuchung der kernobeiflächen tongebundener formstoffe. Giesserei-Rundschau. 3: 26—32.
- [7] Кваша, Ф. С., Туманова, Л. П., Зильберман, А. Г., 1976: Растровая электронная микроскопия песчано-глинистых смесей. Литейное Производство, 11: 17—18.



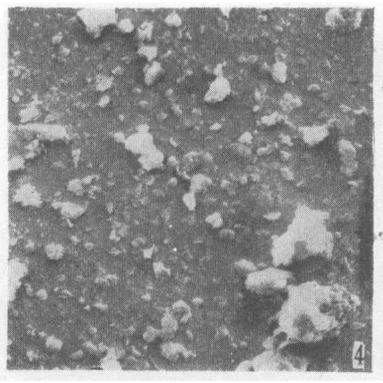
照片 1 (1-4) 新疆
托克逊钠基膨润土 ($\times 500$)



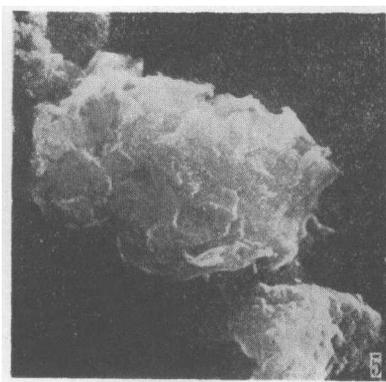
照片 2 (1-4) 新疆
托克逊钠基膨润土 ($\times 5000$)



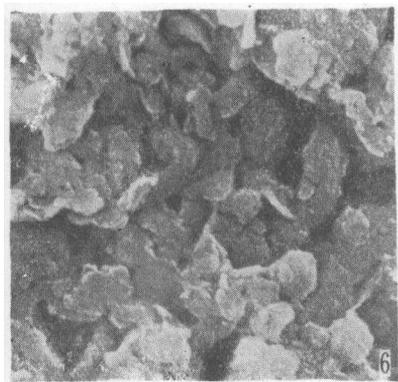
照片 3 (110-1) 美国
怀俄明钠基膨润土 ($\times 5000$)



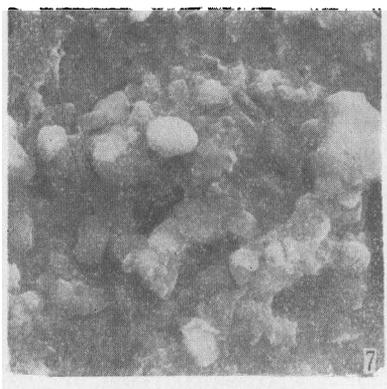
照片 4 (12-11) 河南
罗山钙基膨润土 ($\times 5000$)



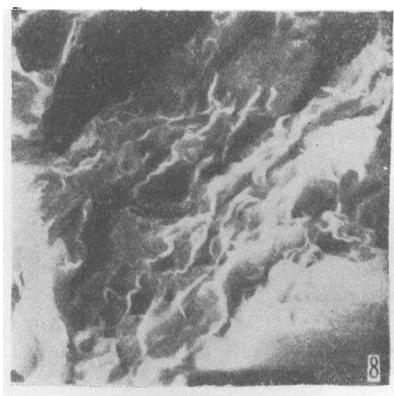
照片 5 (12-11) 河南
罗山钙基膨润土 ($\times 5000$)



照片 6 (17-1) 辽宁
黑山钙基膨润土 ($\times 5000$)



照片 7 (3-2) 广东
和平氢基膨润土 ($\times 1500$)



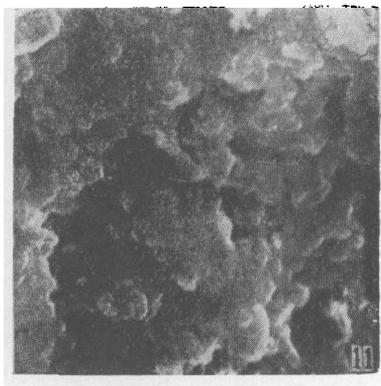
照片 8 (1-4) 新疆
托克逊钠基膨润土矿石断口 ($\times 1500$)



照片 9 (12-11) 河南
罗山钙基膨润土矿石断口 ($\times 1500$)



照片 10 (3-2) 广东
和平氢基膨润土矿石断口 ($\times 1500$)



照片 11 (17-1) 辽宁
黑山钙基膨润土人工钠化 ($\times 10000$)