

高岭石, 结构缺陷, 杂质元素  
热转变

118-122

### 高岭石的结构缺陷、杂质元素存在形式及热转变研究(摘要)

p578.964

硕士研究生 姚林波

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002)

本研究主要研究了高岭石的结构缺陷、杂质元素(特别是铁、钒)的存在形式以及高岭石-莫来石的热转变过程。应用先进的 X 射线衍射结合多重峰分离方法, 解析了高岭石的结构缺陷, 重新修正了 Hinkley 结晶指数(HI), 使之更能反映实际的结构信息。首次在低温条件下观察到苏州高岭石钒的顺磁共振谱的超精细结构线发生分裂的现象(这种现象尚未见诸报道), 这是由于四价钒进入高岭石八面体晶格替代三价铝, 且占据两种八面体位置的结果。<sup>27</sup>Al、<sup>29</sup>Si 魔角旋转核磁共振研究证实, 高岭石脱羟变为偏高岭石后, 铝的配位数由 VI 转为 IV、V 和 VI 三种形式并存, 且以 V 配位为主; 引起 1000℃ 放热反应的主要因素为准莫来石的形成。莫来石约在 1100℃ 开始生成。研究样品来自贵州的丹寨、马场坪、小山坝和江苏苏州的阳山。贵州高岭土属含煤建造沉积型矿床, 其中丹寨和马场坪高岭土产自二叠系煤系地层, 小山坝高岭土产自石炭系。阳山高岭土属古溶洞充填风化石型矿床。

#### 1 高岭石结构缺陷的 X 射线衍射研究

本研究采用了先进的 Dmax/2200 型 X 射线衍射仪, 结合仪器配置的多重峰分离程序 (Multiple peak separation program) 对高岭石 02, 11 和 20, 13 两组衍射峰进行了分离, 从而获得了峰高、峰强、半高宽等数据, 并尝试利用分峰结果对高岭石的结构缺陷进行了分析。应用 X 射线衍射研究高岭石缺陷存在一定的局限性, 因为衍射结果只能反映高岭石长程的有序-无序特点, 而无从反映高岭石局域环境的缺陷。因此, X 射线衍射对解析高岭石层堆垛缺陷(层错)是一种有效的方法, 其分析结果与高岭石的面缺陷紧密相关。

1.1 高岭石结晶指数 高岭石结晶指数是反映缺陷含量的一个标志, 结晶度越高, 则缺陷含量越低。我们应用分峰程序对(111)和(111)峰进行了精确的拟合, 根据拟合数据修正了 Hinkley 指数(HI), 重新定义的结晶指数(CI)为:

$$CI = (I_{111} + I_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}) / I_{1\bar{1}0} \quad (1)$$

完全以三个峰的真实强度进行计算, 能更真实地反映高岭石的结构信息。计算结果显示高岭石的结晶度的大小顺序是苏州高岭石 > 小山坝高岭石 > 丹寨高岭石 > 马场坪高岭石, 这也反映了缺陷量由小到大的顺序。HI 指数反映的顺序虽与之相同, 但可以看出丹寨、马场坪两地高岭石的 HI 指数几乎相同, HI 指数不能明显地分辨二者的差别, 而 CI 指数却能灵敏地把两者区分开来。

1.2 高岭石结构对称性、有序度的比较 这四个高岭石样均属三斜晶系, 为衡量它们对称性的差别, 我们选择了(111)和(111)衍射峰, 因为(111)和(111)晶面在 a、b、c 对称轴上的截距都为 1, 且二者具垂直于 b 轴的假镜象对称面。我们用两峰的强度比来反映高岭石的对称性, 定义对称指数为:

$$SI = I_{111} / I_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \quad (2)$$

有序度指数根据红外光谱计算出, 即

$$OI = I_{11} / I_{14} \quad (3)$$

式中  $I_{v1}$ 、 $I_{v4}$  分别是 3697、3621 两个强吸收带的强度。计算结果证实,高岭石对称性、有序度和结晶指数成正相关性。

1.3 高岭石层堆垛缺陷估计 为了对  $Pb/3$  ( $p = 0, \pm 1$ ) 滑移缺陷相对大小进行估计,我们用 (020) 与 (11 $\bar{1}$ ) 峰的半高宽 ( $W$ ) 比值的倒数来衡量滑移缺陷的相对大小,即

$$Pb = \frac{1}{W_{020}/W_{11\bar{1}}} = W_{11\bar{1}}/W_{020} \quad (4)$$

计算结果证明,随着  $Pb$  值的增大,结晶指数逐渐减小。

关于衍射晶畴中单位构造层的平均数(简称层平均数)的计算,可由下式计算得到:

$$M_z = L/d_{ool} = K\lambda/d_{ool}B\cos\theta \quad (5)$$

式中  $B$  为 (ool) 反射的峰宽(以弧度表示);  $L$  为衍射晶畴厚度;  $K$  为常数,一般取 0.91;  $\lambda$  为 X 射线波长。我们以方差大小来衡量层平均数的稳定性。方差越小,则层平均数越稳定,也反映了高岭石结构越稳定,结构缺陷含量就越低。计算结果证明,方差由小至大的顺序是:苏州高岭石 < 小山坝高岭石 < 丹寨高岭石 < 马场坪。与前述的结论相一致。把谱峰分离方法引入缺陷研究,是笔者的初步尝试,尽管还有许多不成熟之处,但该方法的优越性是显而易见的。

## 2 高岭土中主要杂质元素的存在形式(顺磁共振波谱研究)

2.1 实验结果 这四个高岭石样的全场范围 ( $2550 \pm 2500Gs$ ) 的 EPR 谱的显著特征是在  $g \approx 2$  附近位置呈现两条非对称双线,经计算得出的  $g$  值分别为 2.039 和 2.008,后者强度明显高于前者。钒的超精细结构线(一组弱的八线谱),除小山坝高岭石外(钒含量极低),其余样品明显可辨。在  $g \approx 4$  附近,这四个样品均产生一条三价铁的各向同性共振峰,其中以丹寨高岭石最强。从低温下的 EPR 谱可以看出,各共振峰位明显向高场移动,且  $g$  值递减。最有意义的结果来自低温下对苏州高岭石的观察。我们所观察到的钒的超精细结构线发生分裂的现象,文献尚未见诸报道。

2.2 铁的存在形式 从实验结果可以区分高岭土中有两种形式的铁:一种铁是进入高岭石晶格中的  $Fe^{3+}$ , 表现为在  $g \approx 4$  位置产生一条各向同性共振峰,是由  $Fe^{3+}$  置换了八面体  $Al^{3+}$  造成的,与高岭石内表面缺陷有关,这种铁称之为 I 铁,而 E 铁的峰在所有的样品谱图中均不明显。另一种铁为非晶格铁,即含铁杂质矿物,主要是铁的氧化物和羟基氧化物(具 -OOH 基团的铁化合物,如针铁矿;下面简称为铁化合物),它们以独立的方式存在于高岭石颗粒表面、粒间、缝隙之中,或以薄膜状涂敷在高岭石表面,其中以薄膜状铁杂质对高岭土的白度影响最大,被称为“铁染色物”;当它们以超微粒(粒度在 200~50Å 以下)存在时,就转变为超顺磁状态,微粒成了一个具有均一自发磁化率的均匀体,其穆斯鲍尔谱参数中不再出现磁超精细结构的六线谱。在 EPR 谱中,这些含铁杂质一般在  $g = 2 \sim 3$  位置出现宽的吸收峰(线宽  $\Delta H > 1000Gs$ )。铁的氧化物和羟基氧化物由于它们的结构不同,磁学性质各异,在 EPR 谱上就表现出独有的可鉴定特征。由于各种铁化合物磁学性质有别,当其转变为顺磁体时就具有不同的奈尔温度(反铁磁体转为顺磁体时的温度)和居里温度(铁磁体转为顺磁体时的温度),因此,通过测量高岭石加热产物的 EPR 谱,就可对其种类作出判断。从高岭石热产物的 EPR 谱来看,丹寨高岭土中的铁化合物可能是针铁矿,而苏州高岭土中以赤铁矿为主。

2.3 钒的存在形式 四价钒离子在高岭土中有三种可能的存在形式:①以  $VO^{2+}$  离子吸附于高岭石颗粒表面;②以  $VO_2$  微聚合物形式存在;③以  $V^{4+}$  或  $VO^{2+}$  离子形式进入高岭石晶格,取代八面体中的  $Al^{3+}$  及四面体中的  $Si^{4+}$ 。从实验结果来看,苏州和丹寨的高岭石均清楚分辨出 V(IV) 的两套八线谱,说明 V(IV) 具有磁分散特性,可以排除 V(IV) 以  $VO_2$  微聚合物存在的可能性;另外,不论是吸附形式的  $VO^{2+}$  或水溶液中的  $VO^{2+}$ ,其超精细耦合参数  $A_{//}$ 、 $A_{\perp}$  值普遍大于高岭石的观

察值,说明高岭石中V(IV)处于较强的配位场中。从以上两点可以推测V(IV)可能进入了高岭石的晶格中,但同时也不能排除V(IV)进入高岭石层间并与氧通过氢键连接的可能性。显然,如果V(IV)进入高岭石晶格,那么钒的超精细结构线在高岭石脱羟前要保持其稳定性,实验结果表明苏州高岭石的钒谱具热稳定性,直到600℃脱羟后才消失;而丹寨高岭石在300℃时,钒谱已难分辨。由此可以推断,丹寨高岭石晶格中没有钒存在,而苏州高岭石晶格中有V(IV)进入。那么,晶格钒是处于四面体还是八面体?蔡秀成(1985)在研究地开石中钒的存在形式时指出,VO<sup>2+</sup>以独立的结构单元进入了八面体,占据了一种Al<sup>3+</sup>位置,这种不等价置换造成了八面体畸变,使VO<sup>2+</sup>的EPR谱具明显的轴对称性。Gehring(1993)认为,V(IV)进入了高岭石八面体,但是以V<sup>4+</sup>离子形式而非VO<sup>2+</sup>形式进入的。苏州高岭石的钒谱的热稳定性证实,钒的超精细结构线的消失与八面体羟基脱失密切相关;而且,其超精细结构参数与Gehring(1993)的结果非常接近。所以,V<sup>4+</sup>离子很可能进入了苏州高岭石八面体晶格。由于四配位V(IV)具有很低的电子激发态,自旋弛豫时间缩短,需在液氮温度(<77K)下才能观察到钒谱,我们的实验结果无论常温或低温(120~173K)均清晰地看到了钒的八线谱,故钒进入四面体的可能性很小。对于低温下苏州高岭石钒的超精细结构线的分裂现象,笔者认为是由于V<sup>4+</sup>离子占据了高岭石两种八面体位(A位和C位)引起的,A位和C位八面体由于羟基取向不同,阳离子所处配位环境略有差异。常温下由于晶格热振动造成的谱线增宽,使A位和C位钒的谱线相互重叠;低温下,由于自旋-晶格相互作用减弱,弛豫时间增大,谱线变窄,使A位和C位的钒谱线产生了分离而可以分辨。Gaite(1993)观察到在与我们相近的低温条件下E铁的精细结构线发生分裂的现象,他认为这是因为Fe<sup>3+</sup>占据了两种不同的八面体位置造成的。

### 3 高岭石热转变产物的研究

高岭石的热转变是一个古老而又新的课题。1887年法国人Chatlier以“900℃附近的温度上升”为题发表论文以来,引发了长达一个多世纪的争论,但至今没有一个确切的定论。本世纪80年代中期以来,固体高分辨核磁共振技术的应用,为人们打开了研究非晶态物质结构之门,因为该技术可以清楚地分辨硅、铝局域环境的变化情况。于是,该问题的研究又引起广大学者的关注。本研究采用固体高分辨魔角旋转核磁共振(MAS-NMR)手段,结合红外光谱、X射线衍射等对苏州高岭石在400~1600℃范围内的加热产物进行了研究,以加深对高岭石-莫来石的热转变过程的认识,并提出新的见解。

**3.1 高岭石脱羟后的产物** 高岭石中一个Si是通过三个桥氧与另外三个Si相连,从而组成二维展布的六方网环的。Si处于Q<sup>3</sup>(0Al)的环境中。未经加热处理的高岭石,其<sup>29</sup>Si谱只有一个位于 $-91.5 \times 10^{-6}$ 的峰,而<sup>27</sup>Al的谱峰位于0,显示了八面体Al的配位特征。高岭石在500~700℃脱羟并生成偏高岭石,对此已无异议。但偏高岭石的结构问题仍为分歧所在,大量事实证明高岭石加热转变成偏高岭石再到莫来石,整个过程保持了结构上的连续性,其脱羟产物为具有某种结构的偏高岭石(metakaolinite)。在500~700℃范围内,随着温度的上升,Al(IV)、Al(V)的峰强不断增大,而Al(VI)则减弱,这是高岭石不断脱羟的结果。900℃时仍保有Al(IV),Al(V),Al(VI)三种配位形式也证明此时的偏高岭石中仍含有残留羟基。高岭石脱羟后,表征层状硅酸盐Si的Q<sup>3</sup>聚合特点的 $(-101 \pm 1) \times 10^{-6}$ 的峰一直保存,说明偏高岭石依然继承了高岭石原有的Si-O层状骨架。<sup>29</sup>Si谱化学位移向高场方向的移动主要是由于Si-O-Si键角增大的缘故,而其谱线增宽则是结构无序化的表现。红外、X衍射分析结果证明,偏高岭石为非晶相、无定形物质,说明晶格高度无序。我们认为,脱羟后的偏高岭石的结构有如下特点:①偏高岭石依然保留了原来的二维硅氧骨架,仍具Q<sup>3</sup>的聚合特征,但Si-O-Si键角增大,在a、b轴方向短程有序;②Al-OH键断裂后、

面体重新排列,仍有残留羟基,使 Al 以 IV、V 和 VI 三种配位形式存在,并以 V 配位为主,c 轴方向的排列无序化。

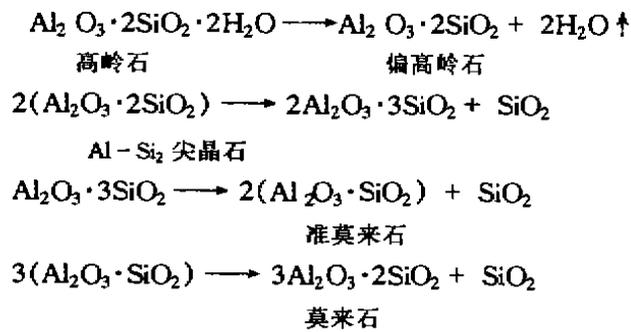
3.2 偏高岭石转变为莫来石的机理 800℃ 时<sup>29</sup>Si 谱出现 -107 的峰,是由 Q<sup>4</sup> 聚合态的 Si 引起的,说明 SiO<sub>2</sub> 已从偏高岭石中分离出来,同时有新相开始生成, SiO<sub>2</sub> 的分凝现象也意味着偏高岭石的解体并开始了向莫来石的转化历程。800℃ 时<sup>27</sup>Al 谱中 Al(VI) 的峰强与 700℃ 时的相比存在一个突变,表明某种具 VI 配位 Al 的新相开始出现,此时 Al(IV) 峰也明显增强,但 Al(IV)、Al(VI) 峰的化学位移值与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有明显区别,说明没有游离的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成。900℃ 时红外光谱出现的新谱带 570cm<sup>-1</sup> 和 740cm<sup>-1</sup> 代表了 VI 配位 AlO<sub>6</sub> 和 IV 配位 AlO<sub>4</sub> 的 Al-O 键的振动吸收,而 570cm<sup>-1</sup> 吸收带的出现则表明了表明 Al-Si 尖晶石相的形成。Al(IV) 峰的增强是由于 SiO<sub>2</sub> 相的分凝和偏高岭石的解体,造成残留羟基迅速脱失,使 IV 配位 Al 数目增加所致。1000℃ 时<sup>29</sup>Si 谱的 -78.2 和 -82.9 峰的出现进一步说明了 Al-Si 尖晶石的存在,而位于 -87.9 和 -94.9 的共振峰虽然具有莫来石的特征,但并不典型,因为 -91 的肩峰尚未出现,而且<sup>27</sup>Al 谱也未呈现莫来石典型的 Al(IV) 和 Al(VI) 的共振峰,而 1000℃ 时的<sup>29</sup>Si、<sup>27</sup>Al 谱均表现为某种过渡相的特点。因此,我们认为,把该相定为形成莫来石时的另一个中间相——“转变中的莫来石”,即准莫来石(quasi-mullite)比较合理。Wiegmann 和 Horte 从 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 共沉凝胶的差热分析曲线上观察到,在 1000℃ 附近有放热峰,当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> 为 1:1 时,这种放热峰最大;900℃ 以上的 XRD 表明生成了夕线石或莫来石(这两种矿物的 XRD 图谱极为相似),故断定其生成物为 1:1 摩尔比的夕线石。所以,1000℃ 时生成的过渡相在成份上应与夕线石接近,但其四面体位置的 Si、Al 分布无序,与莫来石相似。值得注意的是,1000℃ 时 SiO<sub>2</sub> 的峰 -108 比 900℃ 时明显增强,说明放热反应、新相的生成使 SiO<sub>2</sub> 的量激增,而此时 -101.2 的峰表明偏高岭石的硅氧骨架尚有部分存留。鉴于 Al-Si 尖晶石在约 900℃ 时就已存在,我们认为 1000℃ 时放热反应的主要原因是准莫来石的形成。

关于 1000℃ 左右的放热反应有许多种解释,概括起来不外分为两种:单成因说和多成因说。单成因观点认为:不是由于无定形 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变为 g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,就是由于无定形 SiO<sub>2</sub> 转变成 b-SiO<sub>2</sub> 所致,但也有人认为是由于莫来石或夕线石的形成造成的,其中最具代表性的是 Brindley 等(1959)提出的具有缺陷的 Al-Si 尖晶石的观点。多成因观点则把放热反应归因于莫来石、方石英、g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等晶相的生成。无论如何,1000℃ 附近的放热现象是高岭石的一个共同的特征,因此其成因也应是一致的(或具有某种共性)。可以肯定的是,这是一种相变过程,即朝着在这一温度范围内更稳定、更有序的结构(自由焓最低)转变的过程,而有序结构的形成(熵减小,自由焓降低)必然伴随放热反应。

当 Al-Si 尖晶石转变为准莫来石时,必然出现铝对四面体硅的替代,这使得铝在 IV、VI 位置重新分配,同时引起 SiO<sub>2</sub> 的分凝。1000℃ 时 Al(V) 的消失说明大量的 Al(V) 已转移到 IV、VI 位置上,这种不稳定 V 配位铝的消失,正是结构上转为有序的标志。转变的结果生成了准莫来石,产生了放热效应。因此,从微观的角度考虑,1000℃ 左右铝在 IV、VI 位置的强烈的重新分配作用是产生放热反应的原因。

随着温度的上升,伴随着 O<sup>2-</sup> + 2Si<sup>4+</sup> → 2Al<sup>3+</sup> 的替代,使 Al/Si 比值不断增高;当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> 分子比接近 3:2 时,稳定的莫来石开始出现。莫来石的生成温度应在 1100℃ 左右,该温度下的红外光谱 570cm<sup>-1</sup> 和 470cm<sup>-1</sup> 两谱带显示了强度相等、峰形对称的特征,这正是莫来石形成的标志,X 射线衍射分析结果也证明有结晶良好的莫来石大量生成。

苏州高岭石向莫来石的转变过程可表示如下:



偏高岭石转变为莫来石的每一步骤都伴随  $\text{SiO}_2$  的分凝,使  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  分子比产生了一个渐变过程,这个渐变过程是维持结构上连续性的保证。

#### 4 结 论

(1) 高岭石-偏高岭石-莫来石的转变系列的确存在结构上的连续性。其转变经历了四个阶段:脱羟阶段(约  $400\sim 600^\circ\text{C}$ )、偏高岭石阶段( $600\sim 800^\circ\text{C}$ )、相分离阶段( $800\sim 1100^\circ\text{C}$ )和莫来石阶段( $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ )。

(2) 莫来石形成过程没有出现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的大量分凝,但存在  $\text{SiO}_2$  的分凝。

(3) 偏高岭石-莫来石转变过程的中间相为 Al-Si 尖晶石和准莫来石。

(4) 引起  $1000^\circ\text{C}$  时放热反应的主要因素是准莫来石的形成。

本研究是在导师高振敏研究员的指导下完成的。