

茂名山阁高岭土中 铁赋存状态的 EPR 研究*

林金辉 闻 轲 龚夏生

(成都理工学院材料科学与工程系, 成都 610059)

关键词 结构铁 游离铁 高岭土 EPR 谱 山阁

提 要 EPR 研究表明, 茂名山阁高岭土中铁的赋存状态有两种, 即结构铁和游离铁。结构铁存在于高岭石晶格中, 以 Fe^{3+} 置换八面体中的 Al^{3+} , 分为处于斜方晶场对称的结构铁 I 和处于更高晶场对称的结构铁 E。结构铁含量(Fe_2O_3) 0.081% ~ 0.122%, 其中, I 铁含量 0.031% ~ 0.055%, E 铁含量 0.050% ~ 0.067%。I 铁和 E 铁含量均与高岭石结晶度指数呈密切负相关, 而 E 铁和 I 铁含量比值与高岭石结晶度指数呈正相关。游离铁以杂质形式存在, 含量(Fe_2O_3) 0.467% ~ 0.648%, 主要为赤铁矿、褐铁矿和针铁矿。化学除铁处理对结构铁不产生影响, 而可去除绝大部分游离铁。

1 引 言

近年来, 电子顺磁共振(EPR)已开始应用于粘土研究, 对区分以类质同象进入晶格的顺磁性离子和不参与晶格的微细顺磁性杂质离子以及提供晶格中顺磁性离子的价态、配位和局部对称性等具有一定的成效。

茂名山阁高岭土属沉积-风化型矿床, 规模大, 矿石质量好, 在国内外并不多见。矿石经初步选矿与造纸涂布性能试验, 证实可作为优质刮刀涂布原料。铁是高岭土中的主要有害元素, 是影响高岭土白度的主要因素。 Fe^{3+} 离子的 3d 壳层有 5 个电子, 其中有一个不成对电子。本文旨在利用 EPR, 辅以化学分析和 X 射线衍射等分析方法, 对茂名山阁高岭土中铁的赋存状态进行研究, 为指导高岭土的选矿加工提供依据, 并对提高其造纸涂布性能具有重要意义。

2 实 验

样品的提纯与分离是进一步分析研究的基础, 作者采用筛分法与 Stokes 沉降法相结合, 对代表性钻孔 ZK105 不同深度高岭土进行了系统的提纯分离, 理想地分离出高纯度的 $-2\mu m$ 高岭土。经 X 射线衍射检测, $-2\mu m$ 高岭土中高岭石含量达 99% 以上。图 1 是 $-2\mu m$ 高岭土粉末样品的 EPR 谱。

* 第一作者简介 林金辉, 32 岁, 硕士, 讲师, 矿物学专业。研究方向为应用矿物学。
收稿日期 1997-12-22, 改回日期 1998-04-12

3 结果和讨论

从图1可以看出,山阁高岭土的EPR谱中可观察到三种不同性质的共振吸收信息,即 $g \sim 4.27$ 、 $g \sim 2.2$ 和 $g \sim 2.0$ 吸收谱线。

$g \sim 4.27$ ($H = 1600\text{G}$ 左右)附近的共振吸收信号是顺磁性 Fe^{3+} 离子置换高岭石八面体

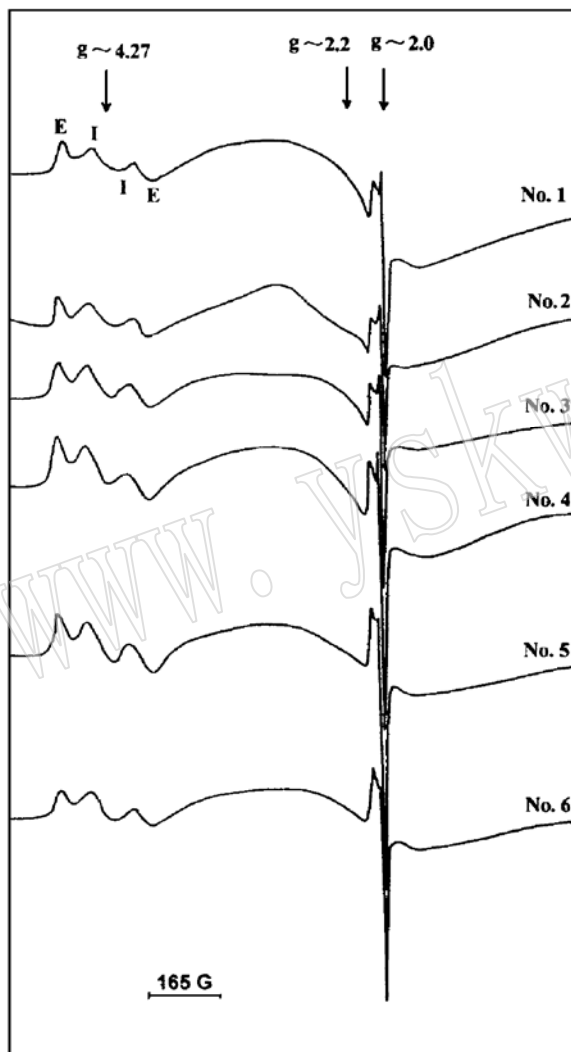


图1 $-2\mu\text{m}$ 高岭土 EPR 谱

Fig. 1 EPR spectrum of $-2\mu\text{m}$ kaolins
(测试仪器: ER200D-SRC 型电子顺磁共振谱仪;
测试条件: 共振频率 982GHz, 测试温度 常温;
测试单位: 四川联合大学测试中心)

中 Al^{3+} 离子引起的,属于 Fe^{3+} 离子 $3/2 \leftrightarrow -3/2$ 的禁戒跃迁在三个主轴方向上产生的谱线叠加。在低对称晶场中, Fe^{3+} 离子通常用自旋哈密顿来描述^[1],其中有效 g 因子依赖于“斜方性-轴向性”之比 $\lambda(B_2^0/3B_0^0)$, λ 值反映了配位的局部对称性, $0 \leq \lambda \leq 1/3$ 。其中, $\lambda = 0$ 相当于轴对称, $\lambda = 1/3$ 表示斜方对称。根据图解法^[2]确定的“斜方性-轴向性”比值表明,山阁高岭石中结构铁可以区分为两类: $\lambda = 1/3$, 处于斜方对称的结构铁 I; $\lambda = 0.22$, 处于更高晶场对称的结构铁 E。不同样品中结构铁 E 的共振吸收强度均大于结构铁 I, 说明山阁高岭石中结构铁 E 的含量大于结构铁 I, 两者含量之比为 1.2:1~1.7:1。前人^[3,4]研究合成高岭石的 EPR 谱认为, 结构铁 E 与高有序度或高岭石层的有序堆垛有关, 而结构铁 I 与高岭石层的无序堆垛有关。由于层的无序堆垛, 使羟基取向发生改变, 或层间键发生破坏, 导致 Al^{3+} 在不同结构层中占据不同的八面体位, 同时, 羟基矩发生变化极有可能降低八面体中 Al^{3+} 的对称程度。

$g \sim 2.2$ ($H = 3100\text{G}$ 左右)附近出现一宽谱线, 线宽 ΔH 大于 300G, 吸收强度中等, 该共振吸收信号在经化学除铁处理 ($\text{pH} = 2 \sim 4$, 温度为 $25 \sim 50^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 2.0\%$, 矿浆浓度为 $15\% \sim 20\%$, 时间为 $60 \sim 80$ 分钟) 之后的 $-2\mu\text{m}$ 高岭土 EPR 谱中基本消

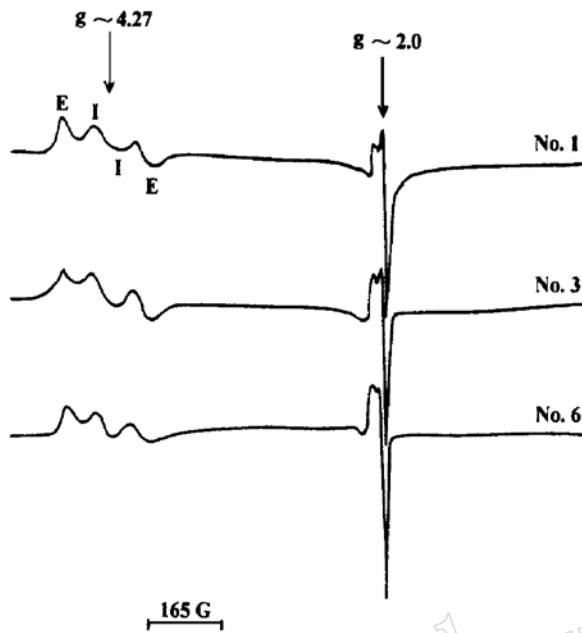


图2 漂白的-2 μm 高岭土 EPR 谱

Fig. 2 EPR spectrum of bleaching -2 μm kaolins

(测试单位：四川联合大学测试中心)

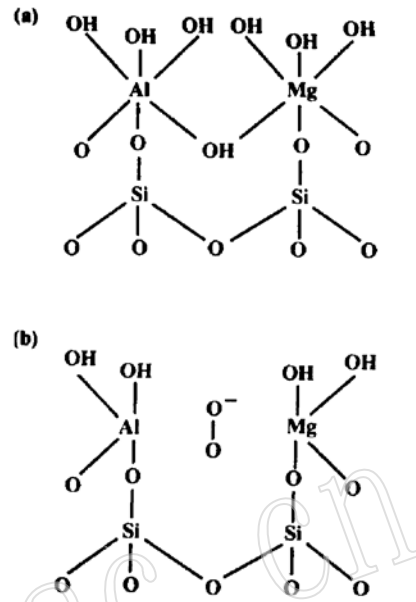


图3 (a)高岭石层中桥氧捕获一个空穴模型；(b)高岭石层中 O_2^- 离子模型

Fig. 3 Model of a hole trapped on a bridging oxygen in the kaolinite lattice (a); Model of the O_2^- ion in the kaolinite lattice(b)

失(图2)。显然, $g \sim 2.20$ 附近的共振吸收谱线是由顺磁性游离铁 Fe^{3+} 引起的, 其谱线增宽是由于微细磁性体的“自旋-自旋”相互作用的缘故。根据电子显微镜观察, 游离铁主要以赤铁矿、褐铁矿和针铁矿形式存在。从图2可以看出, $g \sim 4.27$ 附近的吸收谱线的形态和相对强度与未经除铁处理高岭土的基本一致, 说明化学除铁对结构铁不产生影响。

$g \sim 2.0$ ($H = 3300\text{G}$ 左右)附近的共振吸收谱线可能是由于伴随 Mg^{2+} 对八面体中 Al^{3+} 的置换, 产生顺磁性晶格缺陷($\text{Si}-\text{O}^- - \text{Al}$ 或 O_2^- 心)的缘故^[3](图3), 但研究表明, 山阁高岭土中 $g \sim 2.0$ 共振吸收谱线的相对强度较稳定, 与 MgO 含量之间无明显正相关性(图4)。作者认为, 并非所有的 Mg^{2+} 置换八面体中的 Al^{3+} 都可产生顺磁性晶格缺陷, 由 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 引起的顺磁性晶格缺陷可能有限地处于高岭石结构内部比较稳定的环境, 而相当一部分 Mg^{2+} 可能以 $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ 的方式使电荷达到平稳, 从而高岭石有可能局部微区成为三八面体型, 这有待于结构分析进一步证实。

根据高岭土中顺磁性 Fe^{3+} 离子的分布和漂白除铁前后高岭土化学分析结果(表1), 山阁高岭土中结构铁含量(Fe_2O_3)为 $0.081\% \sim 0.122\%$, 其中 I 铁为 $0.031\% \sim 0.055\%$, E 铁为 $0.050\% \sim 0.067\%$; 游离铁含量为 $0.467\% \sim 0.648\%$ 。研究表明, 结构铁 E 和结构铁 I 的含量均与高岭石结晶度指数呈密切负相关, 而 E 铁和 I 铁的含量之比与高岭石结晶度指数呈密切正相关(图5、6、7), 说明随着结构铁含量的增加, 高岭石结晶度指数下降。高有序

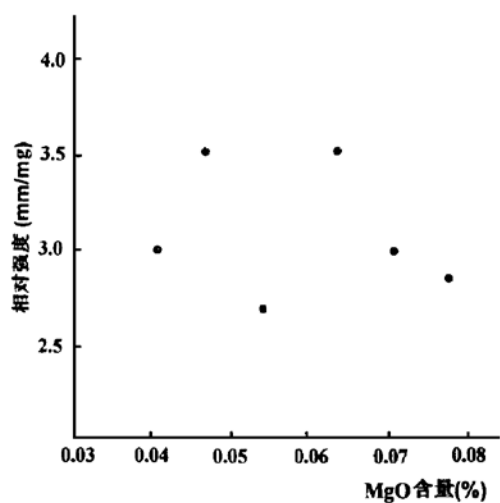


图4 g~2.0 信号相对强度与 MgO 含量之间相关关系图

Fig. 4 Relationship between relative intensity of g~2.0 signal and MgO content

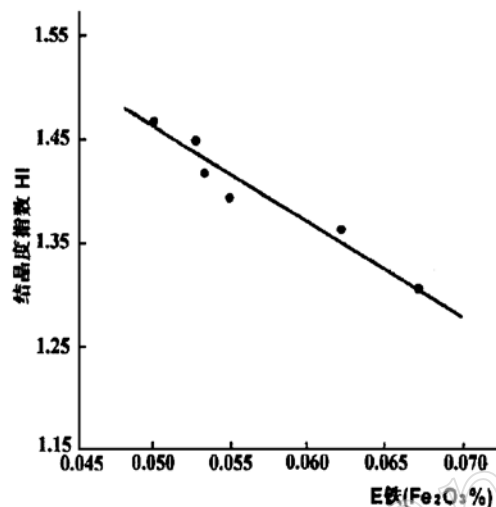


图5 高岭石结晶度指数(HI)与 E 铁含量之间相关关系图

Fig. 5 Correlation between the Hinckley crystallinity index (HI) and iron contents associated with the E signal (E iron)

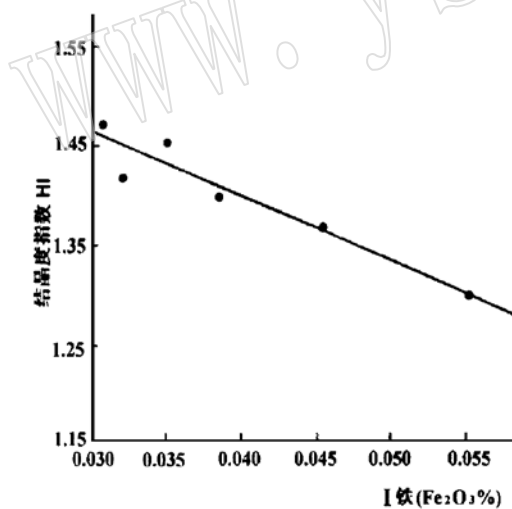


图6 高岭石结晶度指数(HI)与 I 铁含量之间相关关系图

Fig. 6 Correlation between the Hinckley crystallinity index (HI) and iron contents associated with the I signal (I iron)

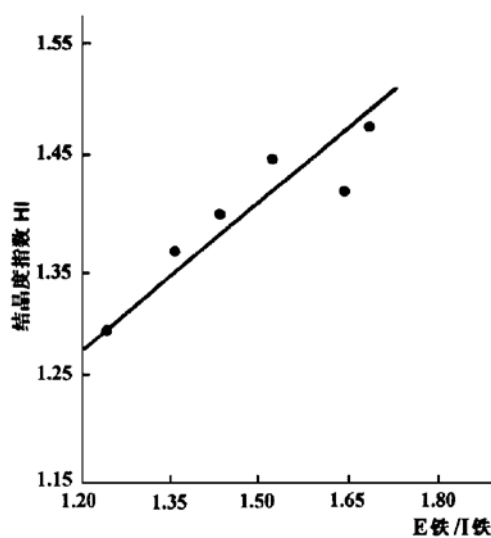


图7 高岭石结晶度指数(HI)与 E 铁/I 铁含量比值之间相关关系图

Fig. 7 Correlation between the Hinckley crystallinity index (HI) and the ratio between E iron and I iron

度高岭石具有更高的 E 铁/I 铁比值, 低有序度高岭石中具有斜方对称结构铁 I 的相对强度增大, 这与前人对合成高岭石的 EPR 研究结果是一致的^[5]。

表 1 -2 μm 高岭土中铁的分布Table 1 Distribution of iron in -2 μm kaolins

| 样 品 | 钻孔深度 (m) | 总铁含量 (Fe ₂ O ₃ %) | 结构铁含量(Fe ₂ O ₃ %) | | | 游离铁含量 (Fe ₂ O ₃ %) | MgO% | 结晶度指数 HI |
|-------|-------------|--|---|-------|-------|---|-------|-------------|
| | | | E 铁 | I 铁 | 合计 | | | |
| No. 1 | 20 | 0.69 | 0.052 | 0.035 | 0.087 | 0.603 | 0.041 | 1.45 |
| No. 2 | 35 | 0.56 | 0.050 | 0.031 | 0.081 | 0.479 | 0.078 | 1.47 |
| No. 3 | 45 | 0.56 | 0.055 | 0.038 | 0.093 | 0.467 | 0.056 | 1.39 |
| No. 4 | 55 | 0.64 | 0.053 | 0.032 | 0.085 | 0.555 | 0.047 | 1.42 |
| No. 5 | 65 | 0.73 | 0.062 | 0.045 | 0.107 | 0.623 | 0.064 | 1.36 |
| No. 6 | 85 | 0.77 | 0.067 | 0.055 | 0.122 | 0.648 | 0.071 | 1.29 |

测试单位: 成都理工学院测试中心

4 结 论

(1) 茂名山阁高岭土中铁的存在形式包括结构铁和游离铁两种。结构铁含量(Fe₂O₃)为 0.081%~0.122%, 其中处于斜方晶场对称的结构铁(I 铁)含量为 0.031%~0.055%, 处于更高晶场对称的结构铁(E 铁)含量为 0.050%~0.067%, 均以 Fe³⁺ 离子置换高岭石八面体中 Al³⁺ 离子。游离铁含量(Fe₂O₃)为 0.467%~0.648%, 主要以赤铁矿、褐铁矿和针铁矿形式存在。

(2) 随着结构铁含量的增加, 高岭石结晶度指数下降, 但随着 E 铁与 I 铁含量比值的增大, 高岭石结晶度指数增高。

(3) 化学漂白处理可除去绝大部分游离铁, 而对结构铁不产生影响。

参 考 文 献

- 1 Meads R E et al. Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe³⁺ and other transition metalions. Clay Miner., 1975, 10, 313~345.
- 2 Марфунин А С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. Москва, Недра, 1975.
- 3 Mestdagh M M et al. Iron in kaolinite: II The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. Clay Minerals, 1980, 15, 1~14.
- 4 Angel B R et al. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite I. Clay Minerals, 1974, 10, 247~255.
- 5 Jones J P E et al. Electron spin resonance studies of doped syntheric kaolinite II. Clay Minerals, 1974, 10, 257~269.

EPR Studies of the Modes of Occurrence of Iron in Kaolins from Shange, Maoming Area

Lin Jinhui Wen Lu Gong Xiasheng

(Department of Materials Science and Engineering, Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

Key words: structural iron; free iron; kaolin; EPR spectrum; Shange

Abstract

Studies of kaolins from Shange with EPR technique indicate that the iron in kaolins exists in two forms: structural Fe^{3+} ion, which is isomorphously substituted for Al^{3+} ion in the octahedral sheet in kaolinite and free Fe^{3+} ion, which exists in hematite, limonite and goethite. Structural iron which exists in the octahedral sheet occupies two distinct substitutional sites (I and E). The I iron is due to Fe^{3+} ion at a site having orthorhombic symmetry, and the E iron is due to Fe^{3+} ion at a site of higher symmetry.

The structural iron content is 0.081% ~ 0.122% Fe_2O_3 (I iron 0.031% ~ 0.055%, E iron 0.050% ~ 0.067%). The free iron content is 0.467% ~ 0.648% Fe_2O_3 . It is concluded that the content of I iron and that of E iron are both correlated inversely with the X-ray crystallinity of kaolinite, whereas the ratio of E iron content to I iron content is correlated directly with the degree of order of kaolinite.

Chemical bleaching fails to affect structural iron, but can remove most of free iron from kaolin.