

离子交换反应合成铅长石的实验研究

刘瑞¹, 鲁安怀², 秦善²

(1. 长春工程学院 国土资源系, 吉林 长春 130021; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 对长石与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 粉末在 380°C 条件下反应 48 h 的产物进行 XRD 分析, 显示出现了 d 值分别为 6.54、3.42、3.32、3.27、2.57 Å 的铅长石的 5 个特征峰。XPS 分析表明 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 在长石矿物中的结合能为 138.39~138.44 eV。实验证明 Pb^{2+} 与长石结构中的碱性或碱土性离子发生了离子交换反应, 生成了铅长石。

关键词: 离子交换; 铅长石; XRD; XPS

中图分类号: P578.968; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0511-04

An experimental study of Pb_feldspar synthesis by ion exchange reaction

LIU Rui¹, LU An_Huai² and QIN Shan²

(1. Land and Resources Department, Institute of Changchun Technology, Changchun 130021, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Feldspar and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ power were mixed and reacted at 380°C . The product was analyzed with XRD. The XRD power diagram of the reaction results was observed, which had five strong reflection peaks of Pb_feldspar, with d values being 6.54, 3.42, 3.32, 3.27 and 2.57 Å respectively. XPS analysis of reaction results shows that the binding energy of $\text{Pb } 4f_{7/2}$ in feldspar is between 138.39 and 138.44 eV. Pb^{2+} can replace alkali and alkali earth elements in feldspar structure through ion exchange reactions, forming Pb_feldspar.

Key words: ion exchange; Pb_feldspar; XRD; XPS analysis

长石族矿物主要为 Na、Ca、K 和 Ba 的铝硅酸盐 (Smith, 1974)。长石矿物的化学通式为 $\text{M}[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8]$, 其中 M 为离子半径 (0.09~0.15 nm) 较大的碱金属及碱土金属离子, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 以及各种微量元素如 Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 等 (Heier, 1962; White *et al.*, 2003)。作为地壳中最常见、最重要的矿物之一, 长期以来人们对其进行了广泛而深入的研究 (Smith, 1974; Ribbe, 1983)。正因为如此, 对长石矿物研究每一新的特征和性质的揭示, 都具有十分重要的理论和实践意义。

长石是岩浆岩中含铅最高的造岩矿物之一。Pb 常以微量成分存在于长石矿物中 (Heier, 1962), 但自然界中还没有发现铅长石矿物。Sorrell (1962) 认为钾长石与铅长石的结构和热力学性质相似, 钾长石和铅长石可以形成类质同像系列。Doe 和 Tilling (1967) 测得伟晶岩中钾长石矿物中 Pb 含量可高达 114×10^{-6} , 并认为 ① 岩浆岩中的 Pb 含量与硅化度 (富

钾长石属于高硅岩石) 成正相关关系; ② 钡长石和铅长石具有相似的结构, 可以和钾长石形成完全的固熔体系列, 因而 Pb 可以优先赋存在钾长石中。花岗岩长石矿物中的 Pb 含量最高可以达到 $100 \sim 10,000 \times 10^{-6}$ (Plimer, 1976)。张乾等 (2004) 认为自中元古代以来, 碱性岩浆岩、富含钾长石的花岗岩和变质岩中钾长石矿物的含铅量随着时代的变新明显增高。长石含量达 50%~70% 的碱性岩中, 长石中铅元素含量约占全岩总含铅量的 70%~95%。Wedepohl (1974) 研究了花岗岩中 638 个钾长石样品中的 Pb, 发现 Pb 含量达到 $n \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$; 结晶花岗岩 54 个天河石样品中含 $\text{Pb } 130 \times 10^{-6} \sim 6800 \times 10^{-6}$; 产于澳大利亚 Bron Ken Hills 花岗岩脉中的天河石含 $\text{Pb } 11000 \times 10^{-6}$, 而其他造岩矿物 (云母类、斜长石、角闪石、石英、辉石等) 中铅元素含量则相对要低得多。Scheel (1971) 和 Benna 等 (1996) 曾将 PbO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 置于密闭的铂坩埚中混合, 分别在 $750 \sim 1450^\circ\text{C}$ 和 1280°C 条

收稿日期: 2005-08-29; 修订日期: 2005-10-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划前期研究专项 (2001CCA02400)

作者简介: 刘瑞 (1963-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境矿物学及宝石矿物学研究; 联系作者: 鲁安怀, E-mail: ahl@pku.edu.cn。

件下加热合成了铅长石。然而通过离子交换反应生成铅长石的实验研究还未见报导。本文对碱性长石与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 粉体离子交换反应产物的 XRD 衍射以及 XPS 测试分析表明, 反应产物中出现了铅长石, 离子交换反应实验说明长石矿物具有较好的离子交换性, 这一结果也对开发利用长石矿物在化工和环境工程材料领域的应用提供了实验依据。

1 样品及实验方法

长石样品来自于河北灵寿县。化学成分分析是在北京大学化学学院完成的, 长石 XRF 成分分析结果 ($w_B/\%$) 为 SiO_2 66.8, Al_2O_3 17.4, Na_2O 3.35, K_2O 9.29, CaO 1.45, Fe_2O_3 0.7, BaO 0.43, MnO 0.02, Cr_2O_3 , BaO 0.01, MgO 0.15, 合计 99.63。

离子交换实验使用的加热设备是北京电炉厂生产的 SG2_1.5_12 型电阻炉, 并采用 Pt_Rh 热电偶控制离子交换反应温度(误差 $\pm 5^\circ\text{C}$)。将 2 g 长石粉装入坩埚内, 再加入纯度为 99% 的 40 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 分析纯, 混合搅拌均匀后, 放入温控电炉中, 在 380°C ($\pm 20^\circ\text{C}$) 的条件下, 加热 48 h, 使长石与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 进行反应, 然后缓慢冷却至室温。反应后的产物用去离子水反复冲洗, 以去掉未参加反应的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 粉末以及其他杂质, 最后在烘箱中加热烘干, 以便进行 XRD 物相鉴定和 XPS 分析。

2 实验产物的 XRD 分析

XRD 分析是在北京大学化学学院 XRD 实验室进行的, 仪器为 Rigaku X-ray Diffractometer (DMAX 2400 series), 测试条件为: 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 发散狭缝 $\text{DS}=1/2^\circ$, 散射狭缝 $\text{SS}=1/2^\circ$, 接收狭缝 $\text{RS}=0.3\text{ mm}$; $\text{Cu K}\alpha 1$, 石墨单色器, 扫描范围 $10\sim 70^\circ$ 。

反应前长石粉末与加热反应后产物的 XRD 分析结果见图 1。从图中可发现反应产物中出现了 d 值分别为 6.54、3.42、3.32、3.27、2.57 Å 的 5 个强峰。这与 Scheel(1971) 合成的 d 值分别为 6.53、3.45、3.32、3.27 和 2.56 Å 的铅长石的 5 个 XRD 强峰具有明显的一致性(表 1)。由于 ^{VI}Pb 的离子半径(1.19 Å) 小于 ^{VI}K 的离子半径(1.38 Å), 因而交换后产物的 d 值变小, XRD 谱峰出现向高角度漂移的现象(图 1)。从表 1 中衍射峰强度对比上看, 尽管通过离子交换反应生成的铅长石衍射峰与 Scheel(1971) 合成的铅长石有一定的差别, 但是交换产物中铅长石的几个特征峰还是很明显的, 这无疑说明离子交换反应产物中生成了新的铅长石物相。至于衍射峰强度上的差异, 则可能是由于离子交换反应生成的铅长石与原来物相衍射峰之间相互干扰, 使得长石衍射峰强度发生了改变。

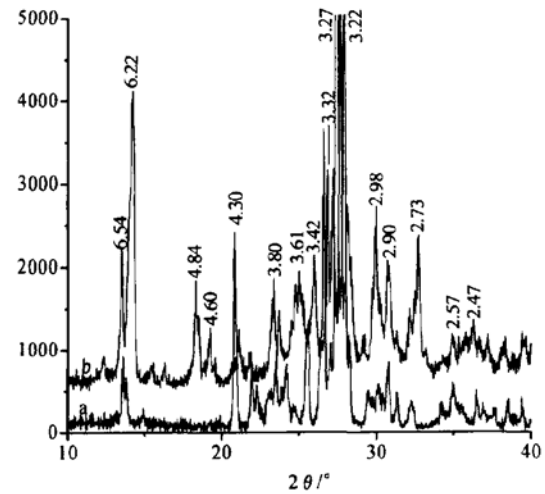


图 1 长石(a)与离子交换反应生成的铅长石(b) XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of feldspar and Pb_feldspar

表 1 铅长石、合成铅长石、正长石 XRD 特征对比
Table 1 XRD contrast of orthoclase, Pb_feldspar and synthetic Pb_feldspar

铅长石 $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (本文)		铅长石 $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Scheel, 1971)		hkl	正长石 (K, Na) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (本文)	
$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0		$d/\text{Å}$	I/I_0
6.54	72	6.53	100	$\bar{1}10$	6.50	6.1
3.80	47	3.80	35	111	3.78	6.0
3.61	19	3.61	20	$13\bar{1}$	3.56	30
3.42	47	3.45	72	$11\bar{2}$	3.48	10.7
3.32	98	3.31	50	$20\bar{2}$	3.35	29.2
3.27	100	3.26	50	002	3.25	100
2.98	81	3.00	25	131	2.96	1.7
2.57	19	2.56	60	$\bar{3}31$	2.56	3.9

3 铅长石 XPS 分析

XPS 是研究物质表层元素与离子状态的表面分析技术, 是元素定性及定量分析的有效方法之一。其基本原理是用单色射线照射样品, 使样品中原子或分子的电子受激发射, 然后测量中心电子的能量分布。通过与已知元素原子或离子不同壳层的电子能量相比较, 就可确定未知样品表层中原子或离子的组成和状态(吴刚, 2002)。在不同化学环境中, 同一原子结合能的变化, 即内层电子电力势的变化, 被称为化学位移。化学位移的普遍存在, 可以用来研究处于不同晶位(非等效性质)离子的位置几何学(键长、局域对称等)和化学性质(配位数、价态、氧化还原条件、键性等)(陈丰等, 1995)。利用 X 射线光电子能谱测定 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与长石反应后 Pb^{2+} 在长石矿物表面和近表面的成键环境, 可以用于研究长石与这些元素

的键合特征,从而判断这些离子与长石矿物中的离子是否发生了离子交换和表面络合反应。

XPS 分析是在北京大学化学学院完成的,使用的仪器为英国 Kratos 公司 Axis Ultra 光谱仪。采用单色器的铝靶 X 射线源(Al K α , $h\nu = 1486.71$ eV)、功率为 225 W (15 mA, 15 kV)的 X 射线源,污染碳(内标)248.8 eV。反应前后的结果见表 2,结合能误差为 ± 0.1 eV。图 2 是铅长石的 XPS 全谱图,图 3 为 Pb4f $_{7/2}$ 结合能局部放大图。

XPS 光谱特征显示 Pb 4f $_{7/2}$ 结合能为 138.39~138.44 eV。而 PbO、Pb(OH) $_2$ 、Pb(NO $_3$) $_2$ 和 PbSiO $_3$ 的结合能分别为 137.2、137.3、138.3 和 138.45 eV (Farquhar *et al.*, 1997),这些含铅的化合物都是以离子键为主,键性较强。表 2 中铅长石中 Pb 的结合能值与 PbSiO $_3$ 中 Pb 的结合能相近,说明 Pb $^{2+}$ 所处的化学环境是在硅酸盐结构的长石矿物中。反应产物中 Ca $^{2+}$ 、K $^+$ 、Na $^+$ 含量降低,出现了新的 Pb $^{2+}$,这说明 Pb $^{2+}$ 与 Ca $^{2+}$ 、K $^+$ 、Na $^+$ 等发生了离子交换反应。从 XPS 谱图和结合能值数据分析,铅元素是以 Pb $^{2+}$ 形式存在的,并且占据了长石结构中 Ca $^{2+}$ 、K $^+$ 、Na $^+$ 等孔道离子的位置。

表 2 长石矿物原样与铅长石中 K $^+$ 、Na $^+$ 、Ca $^{2+}$ 、Pb $^{2+}$ 的 XPS 结合能及含量
Table 2 XPS electron binding energy of K $^+$, Na $^+$, Ca $^{2+}$, Pb $^{2+}$ and their content

谱线	样品	结合能/eV	含量/%
Na 1s	反应前	1072.01	1.186
Ca 2p $_3$		348.10	0.219
K 2p $_3$		293.07	2.72
Na 1s	反应后	1091.93	0.165
Ca 2p $_3$		0	0
K 2p $_3$		293.06	0.696
Pb 4f $_7$		138.39	0.932

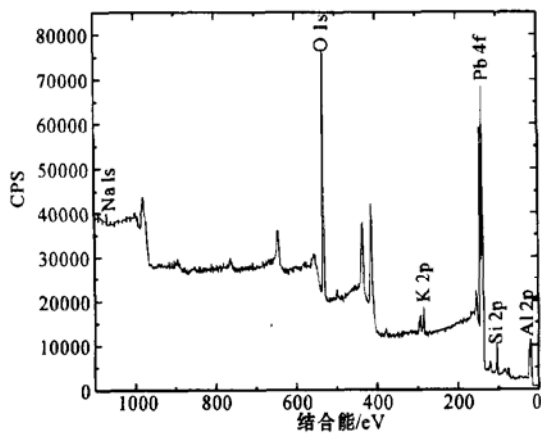


图 2 长石与 Pb(NO $_3$) $_2$ 离子交换反应产物 XPS 谱图
Fig. 2 Wide_scan XPS of exchange reaction between feldspar and Pb(NO $_3$) $_2$

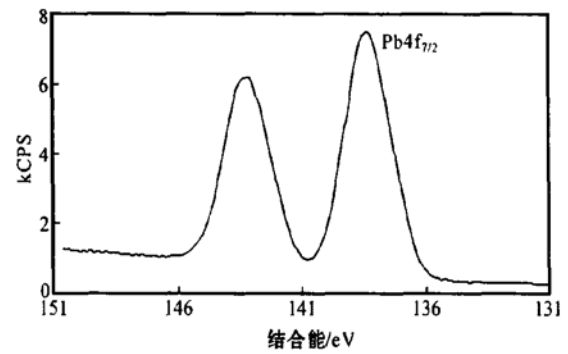


图 3 长石中 Pb4f $_{7/2}$ 结合能局部放大图
Fig. 3 Pb4f $_{7/2}$ binding energy in feldspar

4 分析与讨论

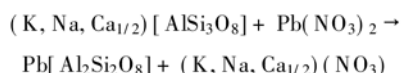
矿物晶体结构特征在很大程度上决定了矿物的离子交换性质。在硅酸盐矿物中当长石矿物中部分 Si $^{4+}$ 被 Al $^{3+}$ 取代时,过剩的负电荷由碱金属或碱土金属离子补偿。这些阳离子和铝硅酸盐格架结合能较小,具有一定的活动性,可以参加离子交换反应而不破坏原有矿物的晶体结构。人们很早就注意到了长石矿物的离子交换性能,但是由于其交换速度较慢,对其研究还只是局限于成矿理论方面,如元素的迁移和扩散等 (O'Neil and Taylor, 1967; Smith, 1974)。

温度常常可以影响固相条件下矿物的离子交换能力(段淑贞等, 1990)。某些阳离子半径较大,正常情况下不能进入到长石矿物的结构中。但在加热条件下,长石矿物晶体格架的伸缩性增强,格架孔隙增大。同时结构中的阳离子也可以获得足够高的能量,增大了离子的扩散速度,易于发生离子交换反应,使原来不易进入的 Pb $^{2+}$ 也能进入到长石矿物的结构中。

自然界中的铅长石一般不以单独的物相形式存在, Pb 常常以微量成分存在于各种类型的长石中,尤其是钾长石中 (Ribbe, 1983)。Fouque 和 Levy 曾经将相应组分的氧化物在陶瓷坩埚中混合,高温熔融合成出了铅长石 (PbAl $_2$ Si $_2$ O $_8$),他们认为铅长石属于三斜晶系,密度为 4.093 g/cm 3 (Scheel, 1971)。Sorrell (1962) 将高岭石和多水高岭石与 Sr、Ba 和 Pb 的硫酸盐进行反应,生成了含量约 10% 的铅铝硅酸盐相物质,并将该物相的 XRD 谱图与其他长石 XRD 数据相对比,认为该铅长石应为三斜晶系。Scheel (1971) 在合成尖晶石时,在盛装原料容器盖的表面出现了淡黄色、透明的长条形晶体,实验检测为 PbAl $_2$ Si $_2$ O $_8$ - KAlSi $_3$ O $_8$ 固熔体材料。通过 X 射线测定其晶格常数和晶体结构,证明是长石结构型晶体——即铅长石,但为单斜晶系。本次长石矿物与 Pb(NO $_3$) $_2$ 粉体离子交换实验产物的 XRD 与 Scheel (1971) 合成的铅长石衍射峰特征相吻合,表明实验产物中出现了铅长石。

关于 Pb 在长石矿物结构中的位置问题,综合前人的工作和本文离子交换的实验结果,从长石矿物结构特征进行分

析,笔者认为铅长石矿物中 Pb 的存在与长石矿物结构空隙有关。 $^{VI}Pb^{2+}$ 半径为 1.19 \AA $^{VI}K^{+}$ 为 1.38 \AA $^{VI}Na^{+}$ 为 1.02 \AA $^{VI}Ca^{2+}$ 为 1.00 \AA 。Pb 离子的半径大小介于 K^{+} 和 Na^{+} 、 Ca^{2+} 之间。在一定的温度条件下, Pb^{2+} 完全可以交换长石矿物结构孔道中的 K^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 等,进入到长石矿物的结构中,生成铅长石。考虑到长石矿物的结构特征及其所表现出来的离子交换性, Pb^{2+} 是替代了长石格架结构中的 K^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 等,形成了新的铅长石物相。离子交换反应式为:



Farquhar 等(1997)认为将条纹长石和含 Pb(II) 溶液进行反应后,长石中 80% 的 K^{+} 会发生离子交换,并且在酸性条件下离子交换反应的速度会加快。这也从另一个侧面说明 Pb^{2+} 可以和长石矿物结构中的碱性、碱土性离子发生交换反应,生成铅长石。

此实验结果可以较好地解释地壳中长石矿物的高含 Pb 性特征。在地质环境中, Pb^{2+} 占据了长石格架中阳离子的位置,形成了富含 Pb 的长石。另外在长石矿物形成后,由于环境的变化,在一定的条件下可以发生离子交换反应。 Pb^{2+} 交代了长石矿物结构中的碱性、碱土性离子,使得长石矿物中富含 Pb 元素。

5 结论

长石矿物中的阳离子占据长石矿物架状结构的大孔隙,以相对较弱的键与长石骨架结构相连,这些阳离子表现出一定的离子交换性。将长石与 $Pb(NO_3)_2$ 混合,在 $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行加热反应 48 h 后, Pb^{2+} 与长石矿物发生了离子交换反应,在离子交换产物的 XRD 谱图中出现了铅长石的特征峰。交换产物的 XPS 分析表明离子交换产物中 Pb^{2+} 的结合能与 $PbSiO_3$ 中的铅离子结合能相似,表明离子交换反应前后 Pb^{2+} 所处的化学环境发生了改变,离子交换反应后 Pb^{2+} 进入了长石矿物的孔道结构中。离子交换反应实验结果和反应产物的检测数据均证明在一定温度条件下长石矿物中的碱性或碱土性的阳离子可以被 Pb^{2+} 取代,形成含 Pb 的铝硅酸盐材料——铅长石。

References

Benna P, Tribaudino M and Bruno E. 1996. The structure of ordered and disordered lead feldspar($PbAl_2Si_2O_8$)[J]. *American Mineralogy*, 81: 1337~1343.

Chen Feng, Lin Chuanyi, Zhang Huifen, *et al.* 1995. Generality of Mineral Physics [M]. Academic Press, 389~401 (in Chinese).

Doe B R and Tilling R I. 1967. The distribution of lead between coexisting K_feldspar and plagioclase[J]. *The American Mineralogist*, 52: 805~816.

Duan Shuzhen and Qiao Zhiyu. 1990. Chemistry of Melt Salt—Principles and Applications[M]. Metallurgy Industry Press (in Chinese).

Farquhar M L, Vaughan D J, Hughes C R, *et al.* 1997. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cation with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3051~3064.

Heier K S. 1962. Trace elements in feldspars—a review[J]. *Norsk Geol. Tidsskr.*, 42: 415~454.

O'Neil J R and Taylor H P. 1967. The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspar[J]. *American Mineralogist*, 52: 1414~1437.

Plimer I R. 1976. A Plumbian feldspar pegmatite associated with the Broken Hill ore bodies, Australia[J]. *N. Jahrb. Minera. Monatsh.*, 272~288.

Ribbe P H. 1983. Feldspar Mineralogy[M]. Reviews in Mineralogy (Vol. 2, 2nd Edition), Mineralogical Society of America.

Scheel H J. 1971. Lead feldspar I[J]. *Zeitschrift Für Kristallographie*. Bd. 133. S: 264~272.

Smith J V. 1974. Feldspar Minerals. I. Crystal Structure and Physical Properties[M]. Springer-Verlag: Heidelberg.

Sorrell C A. 1962. Solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay_sulfate mixtures[J]. *American Mineralogist*, 47: 291~309.

Wedepohl K H. 1974. Handbook of Geochemistry[M]. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, II(4): 82_C_1_82_O_1.

White J C, Holt G S, Parker H F, *et al.* 2003. Trace element partitioning between alkali feldspar and peralkalic quartz trachyte to rhyolite magma. Part I: Systematics of trace element partitioning[J]. *American Mineralogist*, 88: 316~329.

Wu Gang. 2002. Token and Application of Material Structure[M]. Chemistry Industrial Press, 347~392 (in Chinese with English abstract).

Zhang Qian, Liu Zhihao, Qiu Yuzhuo, *et al.* 2004. Lead in potassium feldspar and contribution to mineralization[J]. *Geology and Prospecting*, 40: 45~49 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈丰, 林传易, 张蕙芬, 等. 1995. 矿物物理学概论[M]. 科学出版社, 389~401.

段淑贞, 乔芝郁. 1990. 熔盐化学——原理和应用[M]. 冶金工业出版社.

吴刚. 2002. 材料结构表征及应用[M]. 化学工业出版社, 347~392.

张乾, 刘志浩, 裘愉卓, 等. 2004. 钾长石中的铅及其对成矿的贡献[J]. *地质与勘探*, 40: 45~49.