

В. В. МАНК, академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО, Л. В. ГОЛОВКО,
Н. Г. ВАСИЛЬЕВ, А. Я. КАРУШКИНА

О ПРИРОДЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КАОЛИНИТЕ

Среди ряда исследованных нами методом э.п.р. природных аллосиликатов (^{1, 2}) каолиниты отличаются наличием в их спектрах интенсивной узкой полосы в области поглощения свободного электрона ($g \simeq 2$), характерной для парамагнитных центров (п.м.ц.) с аксиальной симметрией. С другой стороны, каолиниты выделяются среди других глинистых минералов повышенной каталитической активностью (³). Поскольку такого типа полосы поглощения присущи только каолинитам, то выяснение структуры обуславливающих их п.м.ц. очень важно и для получения информации о генетических преобразованиях минералов в естественных условиях.

Относительно природы обнаруженных в каолините п.м.ц. в литературе нет единого мнения. В одной из первых работ по э.п.р. в каолинитах (⁴) сигнал при $g \simeq 2$ был отнесен к ионам Fe^{3+} , замещающим Al^{3+} в аксиально-искаженных октаэдрических позициях структуры минерала. Позже Анжелл и Холл (⁵) провели детальное исследование природы полос поглощения э.п.р. в каолинитах и пришли к аналогичному заключению. Фридландер и др. (⁶) предположили, что резонансное поглощение при $g \simeq 2$ в образцах каолинита и других глинистых минералов может быть отнесено к свободным радикалам, представляющим остатки гуминовых кислот, которые часто присутствуют в глинах. Так как при обработке каолинита хлороформом и кислородом не обнаружено заметного влияния на форму и интенсивность полос поглощения при $g \simeq 2$, в работе (⁷) сделан вывод о существовании п.м.ц. в структуре минерала. На основании изучения спектров э.п.р. каолинитов большого числа месторождений мы предположили (²), что сигнал при $g \simeq 2$ следует отнести к радикалам ионов кислорода, стабилизированным в структуре минерала в процессе его образования.

В спектрах э.п.р. каолинитов (²) присутствуют две группы полос: в области $g \simeq 4,3$ (А), относящихся к ионам железа в аксиально-искаженных октаэдрических позициях минерала, и при $g \simeq 2$ (В), выяснение природы которых является целью настоящей работы.

Спектр В является сложным и представляет собой суперпозицию полос поглощения от нескольких типов п.м.ц. (рис. 1). При нагревании образца сначала наблюдается удаление слаборазрешенной полосы (α), которая практически полностью исчезает в спектре при повышении температуры до 300°С. Форма и амплитуда наиболее интенсивного анизотропного сигнала с $g_{\perp} = 2,005$ и $g_{\parallel} = 2,048$ (β) при этом практически не меняются. При температуре 300° и выше начинается уменьшение интенсивного сигнала β при неизменности его формы. На рис. 2 представлены результаты изменения амплитуды сигнала β , измеренной как расстояние между максимумом и минимумом производной кривой поглощения при $g_{\perp}$ (рис. 1) и выраженной в произвольных единицах относительно сигнала исходного образца при различных условиях обработки. На этом же рисунке представлены кривые изменения пиковой интенсивности сигнала А при $g = 4,3$ в результате соответствующей термообработки. Можно видеть, что скорость уменьшения интенсивности сигнала поглощения β и рост сигнала А сильно зависят от температуры обработки минерала и давления воздуха. Так при нагревании каолинита на воздухе при 300° сигнал β незначительно умень-

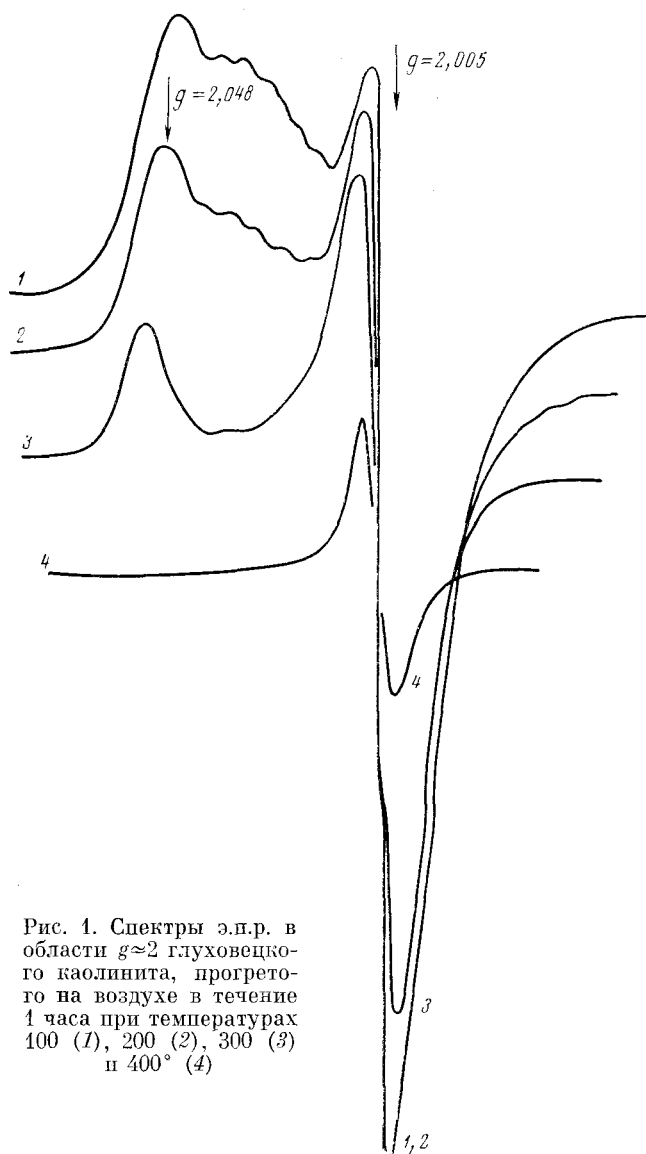


Рис. 1. Спектры э.п.р. в области $g \approx 2$ глуховецкого каолинита, прогретого на воздухе в течение 1 часа при температурах 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400° (4)

шается по интенсивности со временем обработки. Более резкое уменьшение амплитуды сигнала наблюдается при вакуумировании образца при этой же температуре. Повышение температуры обработки каолинита на воздухе до 350° практически эквивалентно вакуумированию при 300°. На кривых 2 и 3 (рис. 2) после 4–5-часовой обработки наблюдается некоторое повышение интенсивности сигнала и даже рост ее. Последнее связано с тем, что при данных условиях обработки начинает заметно выделяться новый симметричный сигнал при $g=2,002$ (γ), который особенно хорошо заметен после полного удаления сигнала β при 400° (рис. 1). Интенсивность сигнала γ сильно увеличивается при вакуумировании образца. После термообработки в вакууме при 400° в ампулу с образцом был открыт доступ воздуха. Сигнал γ мгновенно уменьшился почти на порядок. Отмечено, что при повышении температуры или времени термообработки каолинита интенсивность этого сигнала сначала растет, а затем уменьшается.

При температуре обработки 500° и выше в спектре э.п.р. при $g \approx 2$ виден только узкий сигнал γ . Облучение этого образца рентгеновскими лучами

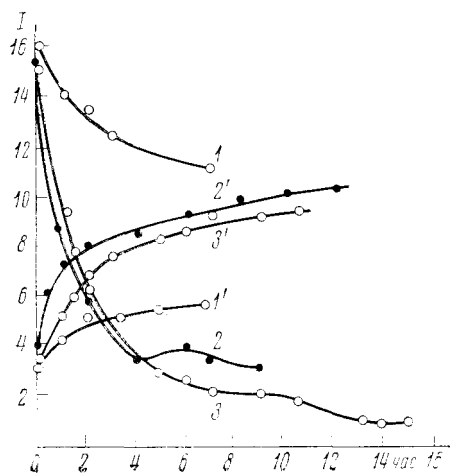


Рис. 2

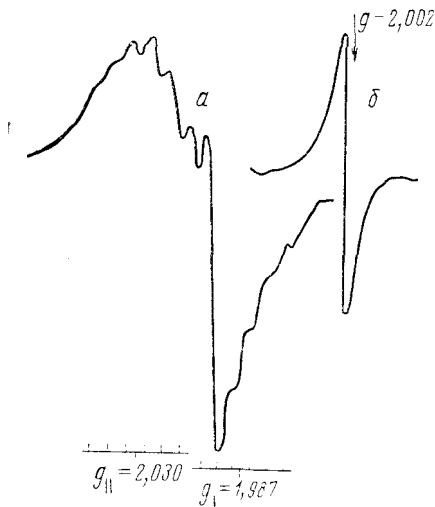


Рис. 3

Рис. 2. Изменение пиковых интенсивностей производных сигналов поглощения β и A (I' , $2'$, $3'$) со временем термообработки каолинита на воздухе при 300° (1) и 350° (3) и в вакууме при 300° (2)

Рис. 3. Спектры э.п.р. каолинита, предварительно дегидратированного при 500° и подвергнутого рентгеновскому облучению (а), затем повторно прогретого при 300° (б)

на дифрактометре УРС50П-М (CuK_α -излучение, $U=35$ кв, в течение 1 часа) приводит к появлению сигнала с разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 3а). Параметры этого сигнала полностью совпадают с таковыми для сигнала α в исходном образце. Так же как и сигнал α , он исчезает в спектре при прогреве облученного каолинита до 300° (рис. 3б). Следовательно, природу парамагнитных центров, возникших в результате облучения и существующих в исходных образцах, можно считать одинаковой. К этому добавим, что облучение исходных каолинитов, в которых сверхтонкая структура не проявляется, приводит к появлению таковой. Параметры этого сигнала ($g_{\parallel}=2,030$, $g_{\perp}=1,987$, $a_{\perp}\approx a_{\parallel}=10,5$ э) близки к аналогичным данным для γ -облученного цеолита⁽⁸⁾. Его следует отнести к V-центрам, которые возникают при рентгеновском облучении за счет удаления электрона из иона кислорода, связанного с атомом Al и Si типа

$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ / \quad \backslash \\ \text{Si} \quad \text{Al} \end{array}$. Радикал находится в кристаллическом поле аксиальной симметрии, а сверхтонкая структура из 6 линий в параллельной и перпендикулярной ориентациях возникает в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{27}Al ($I=5/2$). Этот центр наименее термоустойчив в каолините и рекомбинирует при термообработке в диапазоне $200\text{--}300^\circ$.

Полоса γ относится к п.м.ц., которые возникают в результате термоэлектронной эмиссии. Термовозбужденные электроны возникают обычно при нагревании твердых тел, имеющих дефекты. Они являются легко подвижными и делокализованы по большому числу связей. В каолините они делокализованы, по-видимому, на атомах кислорода гексагональных колец базопинакоидной поверхности. Особенно много термовозбужденных электронов возникает на внешней поверхности частичек каолинита, которые после доступа воздуха быстро рекомбинируют. Аналогичные полосы возникают при нагревании различных окислов^(9, 10).

Наибольшие трудности возникают при отнесении полосы β . Детальный анализ соотношения интегральных интенсивностей полос поглощения A и B в спектре э.п.р. каолинита при разных температурах обработки (для этой цели был выбран каолинит, в спектре которого интенсивность по-

лосы *B* более чем на порядок превышала сигнал *A*) показал, что после термообработки при 450° интенсивность полосы *B* уменьшается почти на 2 порядка, тогда как сигнала *A* почти не меняется. Последний лишь незначительно растет по амплитуде за счет сужения. Таким образом, предположение об отнесении полосы *B* к ионам Fe^{3+} в октаэдрических позициях, высказанное в работе (5), не соответствует действительности.

Сигнал β является характерным для парамагнитных форм кислорода O^- , O_2^- , O_3^- , O_2^{3-} и др., возникающих на поверхности и в объеме окислов металлов (10, 11) при радиационном облучении. Наиболее близким по параметрам является ион O_2^{3-} , обнаруженный в MgO (12, 13). Вполне вероятно присутствие таких ионов в структуре каолинита, которые в результате радиационных или химических воздействий возникли на кремнекислородной поверхности минерала и были стабилизированы в структуре в процессе роста кристаллов при геологических преобразованиях. Известно, например, появление аналогичного сигнала э.п.р. при фотосорбции кислорода на поверхности Al_2O_3 (14). Перекисные формы кислорода могут также образовываться в природных условиях при выветривании материнских пород.

На основании такой модели можно объяснить наблюдаемое уменьшение интенсивности сигнала β при вакуумировании образцов (рис. 2). Оно непосредственно связано с разрушением гидроксильного покрова каолинита.

В результате диссоциации $\text{O}_2^{3-} \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{O}^-$ и реакции $\text{O}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{O} + \text{H}$ может образоваться атомарный кислород и водород, которые удаляются из минерала при откачке или при повышении температуры обработки. Атомарный водород был обнаружен при анализе газов, образующихся в результате дегидратации ряда окислов и каолинита (15).

Существование таких дефектов в структуре каолинита, концентрации которых составляет примерно 10^{17} на 1 г минерала, должно также оказывать влияние на степень его совершенства. Нами действительно отмечена корреляция между степенью совершенства каолинита и интенсивностью полосы *B* в спектре э.п.р. В ряду минералов Глуховского, Просяновского и Глуховецкого месторождений, степень совершенства которых, по Хинкли, меняется от 0,6 до 0,8 и 1,4 (16), амплитуда сигнала *B* увеличивается в 2,2 и 1,8 раза по сравнению с наиболее совершенным глуховецким.

В заключение отметим, что надежных критериев для однозначного отнесения полос поглощения в спектрах э.п.р. к различным парамагнитным формам кислорода на поверхности или в объеме твердых тел в настоящее время не имеется (10, 11). Для объяснения наблюдаемых закономерностей поведения полосы β в спектрах э.п.р. каолинита мы предположили существование ионов O_2^{3-} на плоскостях спайности минерала. Однако не исключено наличие иных парамагнитных форм ионов кислорода, которые могут располагаться в местах кислородных вакансий или в других дефектах структуры каолинита.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
24 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Д. Овчаренко, В. В. Манк и др., Сб.: Физическая механика и дисфидальность дисперсных систем, Киев, «Наукова думка», в. 5, 1973, стр. 3. ² В. В. Манк, А. Я. Карушкина и др., ДАН, т. 218, 921 (1974). ³ Ч. Томас, Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, М., «Мир», 1973. ⁴ E. Boesman, D. Schoemaker, C. R., v. 252, 1931 (1961). ⁵ B. R. Angell, P. L. Hall, Preprints Int. Clay Conf., Madrid, v. 1, 1972, p. 70. ⁶ H. Z. Fridlander, Nature, v. 199, 61 (1963). ⁷ R. D. Wanchope, R. Haque, Nature Phys. Sci., v. 233, 141 (1971). ⁸ I. C. Vedrine, A. Abou-Kais et al., J. Catal., v. 29, 120 (1973). ⁹ P. A. Berger, I. F. Roth, J. Catal., v. 4, 717 (1965). ¹⁰ E. I. Hamilton, H. Fisher, Magnet. Resonance Rev., v. 1, 351 (1972). ¹¹ M. C. R. Symons, J. Phys. Chem., v. 76, № 21, 3095 (1972). ¹² N. B. Wong, I. H. Lunsford, ibid., v. 55, № 6, 3007 (1971). ¹³ К. Наккаш, М. Ше, Кинетика и катализ, т. 14, № 1, 90 (1973). ¹⁴ В. А. Ботельников, И. М. Прудников, там же, т. 10, № 5, 1112 (1969). ¹⁵ F. Freund, H. Gentsch, Ber. Dtsch. Keram. Gesellschaft, B. 44, № 2, 51 (1967). ¹⁶ D. C. Hinkley, Clays and Clay Min., Pr. 2d Nat. Conf., 1963.