

多光谱表征酸碱电位滴定对天然伊利石表面结构与性质的影响

刘文新,汤鸿霄 (环境水化学国家重点实验室,中国科学院生态环境研究中心,北京 100085)

摘要:应用多光谱技术研究酸碱电位滴定对不同地域天然伊利石表面性质的影响.特征衍射线的强度变化与 XRD 标准模式的匹配结果表明,酸碱滴定过程的产物为表面硅铝络合物,在显微喇曼光谱中,酸量滴定导致 Si—O 键和 Al—O 键的谱峰强度显著削弱,而在碱量反滴定之后又有所恢复.在 ^{27}Al 核磁共振光谱中,四配位铝与六配位铝共振信号的强度比率在酸量滴定前后发生明显变化,而样品比表面积的变化却不大,这些现象说明伊利石层状晶体结构中相对稳定的基础层面同活性较高的边缘侧面一样对表面反应活性产生影响.固体基质酸解释放的硅酸、水合铝形态与伊利石表面位相互作用生成新的表面硅铝络合物.

关键词:天然伊利石;酸碱滴定;光谱证据;表面硅铝络合形态;表面络合;表面沉淀

Spectroscopic investigation of alterations of illite surface properties by acid-base titration

LIU Wenxin, TANG Hongxiao (State Key Lab. of Environmental Aquatic Chemistry, Research for Eco-environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: Spectroscopic approaches were applied to study the changes in surface properties of different natural illites, caused by acid-base potentiometric titration. Based on matching results with the standard XRD patterns, the changes in intensities of the diagnostic reflections indicated that the formation of surface Al—Si complexes. Similar features were also shown in the microscopic Raman spectra, where the vibrational peaks of Si—O and Al—O bonds diminished following acid attack, then rose again after hydroxide back titration. The varied ratio of signal intensity between $^{\text{IV}}\text{Al}$ and $^{\text{VI}}\text{Al}$ species in the ^{27}Al NMR spectra, together with the nearly stable BET surface areas after acidic titration, inferred that the basal planes in the layer texture of natural illite contributed to the release of structural components as well as the edge faces. The combined spectroscopic evidence suggested the interactions of illite surface sites with silicic acid and hydrolyzed aluminum, generating from dissolution of illite substrate.

Keywords: natural illites, acid-base titration, spectroscopic evidence, surface Al—Si species, surface complexation

溶解、络合和沉淀反应是控制粘土矿物风化和再生的重要过程,对污染物的行为和归宿影响显著^[1].在上述过程中,主要反应成份包括水解铝形态、溶解硅酸及水合铝硅酸盐(hydrous aluminosilicates, HAS). HAS对铝的形态分布和生物可给性具有重要影响^[2,3](包括低级单体、多核络合物直至胶状沉淀).研究表明,体系中共存的阴离子(例如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 NO_3^-)会影响硅酸和铝离子的相互作用,生成的无定型铝硅酸盐具有类似蒙脱石的结构^[4].另外,天然颗粒物作为载体或反应相经常参与水环境中各种表面反应,对化学物的形态分布产生影响.迄今为止,电位滴定仍然是研究粘土矿物表面酸碱化学的主要方法.有报告指出固体基质的溶解以及后续的表面络合反应会对粘土矿物的表面酸碱行为产生影响^[5,6],因此,水解铝形态与硅酸的相互作用不能忽略.

天然伊利石是地壳岩石圈中粘土矿物的主要成份,但现有的热力学宏观方法只能提供间接的信息,因此,有必要从微观尺度上直接观察伊利石的表面性质及其变化,并鉴定反应生成的表面络合物.本文尝试利用多种光谱技术研究酸碱电位滴定过程中不同地域天然伊利石表面结构和性质的变化,为验证相应的表面络合模式提供分子水平上的证据.

收稿日期:2000-06-30;修订日期:2001-05-25

作者简介:刘文新(1967—),男,副研究员(博士)

1 材料与方法

1.1 样品制备

天然伊利石样品采自河北围场(WC)、贵州六盘水(LPS)和澳大利亚威廉姆斯镇(WT).原始样品经研磨混匀,筛选出小于 $53\mu\text{m}$ 的组分.然后,分别制备下述固态样品.

1.1.1 水解样品 经 4 水解平衡两周后,将 10 g/L 的悬浮液(不含支持电解质)在 10 和 20000 r/min 条件下离心 30 min .分离的固相在 60°C 下烘干 12 h ,并研磨成粉末.剩余的溶液相作为滴定体系的中性上清液.

1.1.2 酸量滴定样品 将 10 g/L 悬浮液在 0.1 mol/L NaNO_3 介质中,用标准的 0.1 mol/L HNO_3 酸量滴定至 pH 低于 3(因 WT 样品表现出很强的酸性缓冲,故改用 $\text{pH } 4$ 作为其酸量滴定终点).在 25°C (恒温油浴)、连续搅动和鼓 N_2 条件下,平衡标准为每次加入滴定剂后,电位监测读数的漂移值低于 1 mV/h .滴定结束后,固液分离和干燥步骤与水解样品一致,剩余的溶液部分作为酸量滴定上清液.

1.1.3 碱量反滴定样品 在酸量滴定的基础上,利用标准的 0.05 mol/L NaOH 溶液继续进行碱量反滴定,直至 pH 达到 $5.5\text{--}6.0$,并稳定 24 h .再按照同样过程制备固体粉末.

样品比表面积利用 N_2/BET 方法(Micrometrics ASAP Model 2000)测定.原始样品的化学组成和 2 种上清液的溶解成分由电感耦合等离子体光学发射光谱 ICP-OES(ARL Model 3580)检测.

1.2 光谱分析

1.2.1 富氏变换红外光谱 将 1 mg 样品与 100 mg KBr 混匀.利用漫反射富氏变换红外光谱技术(DRIFT),在 Perkin-Elmer FT IR 2000X 型光谱仪上记录有关数据,光谱分辨率为 4 cm^{-1} .在 $370\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,以 $0.2\text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度累积扫描 200 次,取其平均值.

1.2.2 粉末 X 射线衍射 粉末 X 射线衍射分析仪(Siemens, Model D5000)采用带有 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的反射模式.信号响应在 5 至 $85^\circ(2\theta)$ 范围内具有可重复性.扫描速率和层间距的检测精确度分别为 0.02° s^{-1} 和 0.001 nm .

1.2.3 显微喇曼光谱 利用 Renishaw 1000 型显微探针系统检测室温条件下由 Spectra-Physics 127 型氦-氛激光器(633 nm)激发的喇曼散射.样品固定在配备 50 倍物镜(Olympus BHSM)的显微镜平台上.在 100 至 2000 cm^{-1} 波数范围内,累积检测 25 次,每次 $8\sim 10\text{ s}$,光谱分辨率为 2 cm^{-1} .所有结果均利用标准硅薄片的 520 cm^{-1} 散射线校正.

1.2.4 固态核磁共振光谱 在室温条件下,固态核磁共振信号由 CMX 360 型光谱仪获取(8.45 Tesla , Chemagnetics).样品填入并密封在直径 7 mm 的魔角自旋(MAS)转子中. ^{29}Si 和 ^{27}Al 的共振频率分别为 71.508 和 93.795 MHz . ^{29}Si 的 $\pi/2$ 脉冲宽度和间隔分别为 $4.5\mu\text{s}$ 和 2 s , ^{27}Al 则为 $2.4\mu\text{s}$ 和 2 s . ^{29}Si 的信号获取时间为 $68\mu\text{s}$,延迟 $25\mu\text{s}$ ($900\text{--}3000$ 次累积), ^{27}Al 则为 $41\mu\text{s}$ 和 $20\mu\text{s}$ ($128\text{--}1024$ 次累积). ^{29}Si 和 ^{27}Al 的自旋速率分别为 6.0 和 7.0 kHz .选择四甲基硅烷(TMS)和 $1.0\text{ mol/L Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ 溶液分别作为 ^{29}Si 和 ^{27}Al 化学位移值的外部参比.前期实验显示 ^1H 交叉极化技术对 ^{29}Si NMR 信号的分辨率没有明显的提高作用,所以在实测过程中未加采用.

2 结果

2.1 固体样品及上清液的化学组成

固体样品的化学组成、上清液中结构元素的溶解浓度列于表 1.在酸性上清液中硅、铝总浓度相对于中性条件有显著增加,这表明酸性环境中延时的滴定过程能促进结构元素的释放.

2.2 富氏变换红外光谱

3 种伊利石样品的红外光谱基本相似,限于篇幅,仅以 LPS 样品为例(如图 1),主要官能团红外振动的匹配关系列于表 2.

通过比较,酸量滴定对样品整体结构的影响并不显著,硅、铝等结构元素的解离也小于基体总量的 1% (表 1).不过,经电位滴定,谱图出现硝酸根基团的 ν_3 红外振动^[9],其来源可能有两种:一是固液分离后的残余;二是作为外层反向离子以保持带正电荷的表面硅铝络合物的电荷平衡.有研究表明,包括 NO_3^- 在内的阴

离子会影响无定型铝硅酸盐中硅、铝的局部结构,并改变其表面电荷和吸附容量等性质^[4],这些结果在一定程度上支持上述推断.

表 1 伊利石固体样品主要的化学组成(均值 ± 单倍标准差)和两种上清液中主要的溶解成份

成份	WC 样品	LPS 样品	WT 样品
SiO ₂ (质量) , %	72.5 ±0.2	64.7 ±0.1	55.7 ±0.3
Al ₂ O ₃ (质量) , %	14.9 ±0.2	15.6 ±0.1	28.9 ±0.5
Si ^a / Si ^b / % ^c	3.92 / 8.79 / 0.42	4.84 / 7.87 / 0.29	3.74 / 10.08 / 0.74
Al ^a / Al ^b / % ^c	0.22 / 2.54 / 0.83	0.167 / 2.04 / 0.64	0.33 / 5.86 / 0.62
K ^a / K ^b / % ^c	1.05 / 3.78 / 3.25	0.77 / 7.62 / 4.94	2.20 / 60.61 / 43.15
BET 比表面积 ^d , m ² /g	25.15 ±0.14	49.19 ±0.27	19.04 ±0.05
BET 比表面积 ^e , m ² /g	26.19 ±0.21	53.40 ±0.03	19.01 ±0.11
d(001) 间距, nm	0.999 ±0.001	0.999 ±0.001	0.991 ±0.001

a. 中性上清液, 10⁻⁴ mol/L; b. 酸量滴定上清液; c. 悬浮液中 (10 g/L) 固体基质的溶解程度, %; d. 中性上清液中颗粒特定比表面积; e. 酸量滴定上清液中颗粒特定比表面积

2.3 喇曼光谱

喇曼谱线的匹配关系列于表 2. 限于篇幅,图 2 仅显示在滴定前后 LPS 样品的显微喇曼光谱(其它样品的谱图相似).

在 465 cm⁻¹ 附近, Si—O 键对称弯曲振动的强度变化最为明显. 相对水解样品而言, 酸量滴定不仅造成谱峰高度的削弱, 谱峰宽度也明显增加, 而碱量反滴定又致使该光谱信号有所恢复. 在 650—750 cm⁻¹ 范围内的 Al—O 键振动^[9]也能观察到类似的情况. 显微喇曼光谱的数据表明, 在电位滴定过程中, 酸解释放的铝和硅酸发生相互作用, 在伊利石表面生成含有 Al—O—Si 配位键的络合物.

2.4 X 射线衍射

图 3 显示酸碱滴定过程前后, LPS 样品的 X 射线衍射图(其它样品类似).

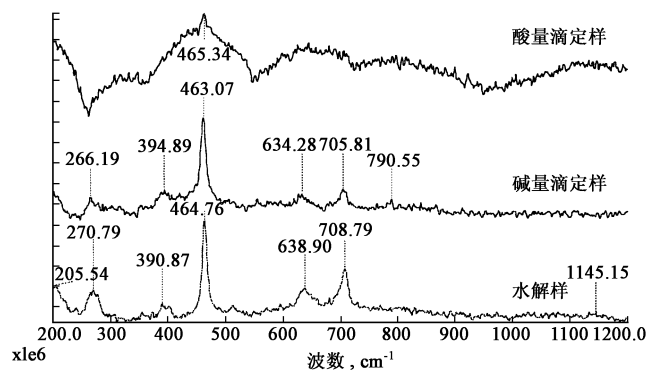


图 2 LPS 的显微喇曼光谱

Fig. 2 Microscopic Raman spectra of LPS sample

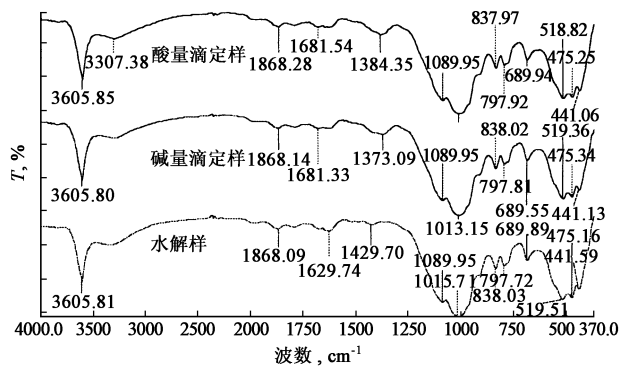


图 1 LPS 样品的富氏变换红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of LPS sample

由图 3 可见, 在酸量滴定后, 天然伊利石特征衍射线的强度, 例如, 9 2θ (d001)、18 2θ (d002) 和 26.5 2θ (d003)^[10], 与相应的水解样品相比明显降低, 而当碱量反滴定至 pH 5.5—6 时, 某些衍射线的强度有所恢复, 尤其是位于 26.5 2θ、层间距为 0.334—0.337 nm 的衍射线, 说明有新的固态分散相生成. 将碱量反滴定样品的 XRD 剖面图与标准衍射模式进行匹配, 没有出现与 Al (OH)₃ 沉淀相匹配的特征模式, 因而反应产物很可能属于表面(水合)硅铝络合物, 这在某种意义上确认了硅酸可抑制 Al (OH)₃ 成核作用的机理解释.

表 2 伊利石样品的红外及喇曼光谱振动的匹配关系

Table 2 Assignment of the vibrations in IR and Raman spectra of the illite samples

红外峰值吸收, cm ⁻¹	振动匹配	参考文献
3600—3630	内侧 OH 伸展振动,如 Mg ₂ OH,Al ₂ OH	[7]
3300—3350	有机物振动	[7]
1610—1650	HOH(水分子)弯曲振动	[7]
1370—1385	NO ₃ ⁻ 基团的 ν ₃ 振动	[7]
798 和 1090	石英 (自由 Si—O 键) 振动	[8]
1010—1030	Si—O (Si—O—Si) 键面内伸缩振动	[7]
915—950	面内 Al ₂ OH 振动	[7]
825—840	Al—Mg—OH 键 (或四面体内 Al—O) 面外振动	[7]
750	Al—O—Si 键面内振动	[7]
600—700	OH 弯曲振动	[7]
400—550	Si—O (或 Si—O—Al) 键面内弯曲振动	[7]
喇曼峰值振动, cm ⁻¹	振动匹配	参考文献
1000—1100	Si—O—Si 键非对称振动(喇曼信号弱/红外信号强)	[9]
650—750	Al—O 键振动	[9]
450—550	Si—O—Si 键对称振动(喇曼信号强/红外信号弱)	[9]
750—830	SiO ₄ 结构单元的 ν ₁ (A ₁) 振动	[9]
300—400	SiO ₄ 结构单元的 ν ₂ (E) 振动	[9]
800—1000	SiO ₄ 结构单元的 ν ₃ (F ₂) 振动	[9]
450—600	SiO ₄ 结构单元的 ν ₄ (F ₂) 振动	[9]

性)表明 3 种伊利石样品具有不同的结晶程度以及伊利石(I)与蒙脱石(S)成分层面不同的混和镶嵌方式^[10]。另外, - 108.5 ppm 的谱峰体现了石英杂质的影响^[14],这与样品在 1090 和 798 cm⁻¹波段上的红外吸收(参见图 1)也是一致的。

除去 WC 碱量反滴定样品中 Q³ mAl 结构单元的共振强度明显降低外,酸碱电位滴定对²⁹Si NMR 光谱的影响并不显著。对此,有两种可能的解释:首先,相对整体结构而言,硅、铝的溶出释放量不足以被检测到;其次,光谱分辨率较低或相邻宽幅共振信号的重叠导致解析困难。

2.5.2 ²⁷Al 核磁共振光谱 层状铝硅酸盐中铝的络合形态通常由四配位的四面体铝(^{IV}Al)和六配位八面体铝(^{VI}Al)组成。²⁷Al 共振信号的匹配关系以及相应的谱图分别参见表 3 和图 5。

有研究认为,2 1 型粘土矿物的溶解优先从层状结构的边缘侧面向内发生^[11],因此,六配位铝形态的 NMR 信号强度比四配位铝形态更易变化,因为后者通过同晶置换作用处于相对稳定的四面体结构单元中(即硅氧四面体的三维框架内)^[14]。不过,若出现浅型阶梯状边缘、结构缺陷和杂质^[15],层状结构中的基础层面(硅氧四面体层面)也具有很高的反应活性。Komadel 等人^[8]也曾指出,部分八面体层面溶解之后,在硅氧四面体层面上能够生成无定型的硅酸。

对于酸量滴定的 WC 和 WT 伊利石,^{IV}Al 和^{VI}Al 谱峰强度的比率相对各自的水解样品降低。这一现象表明由于硅氧四面体层面内存在硅、铝的同晶置换作用,为补偿电荷不足,部份

2.5 固态魔角自旋核磁共振光谱

2.5.1 ²⁹Si 核磁共振光谱 图 4 为伊利石样品的²⁹Si MAS NMR 光谱。层状硅酸盐中主要结构单元常以 Q³ mAl (m = 0—3)形式存在^[11],上标 3 代表与硅原子配位的架桥氧原子数目,m 代表次最临近配位层中四面体铝形态的替代程度^[12]。

- 80—100 ppm 之间的宽峰显示在硅氧四面体层面中存在多种 Al 替代 Si 的模式^[11]。根据数值模拟结果,以 - 92 ppm(WC 和 LPS 样品)和 - 86.5 ppm(WT 样品)为中位值的信号源于几个 Q³ mAl 结构单元共振响应的叠加,例如, - 86.5 ppm (Q³ 1Al)、- 89.5 ppm (Q³ 0Al)以及蒙脱石层面结构镶嵌造成的 - 94.2 ppm 信号(Q³ 0Al)^[12,13]。这里,各种 Q³ mAl 结构单元的分布模式和相对贡献与相应的 XRD 剖面图所表现的特征一致:位于 9 和 35 °2θ 的特征衍射线的峰形参数(例如强度、锐度和对称

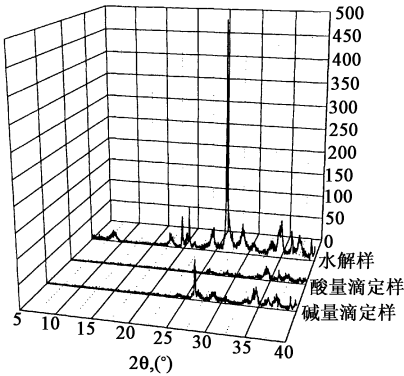


图 3 LPS 样品的粉末 X 射线衍射图 (所附表格列举了鉴定天然伊利石的重要特征线)

Fig. 3 Powder XRD trace of LPS sample. The incorporated table shows the diagnostic diffraction for natural illite

d(hkl) ^[10]	d(001)	d(002)	d(020 或 110)
2θ 角	9 °	18 °	20 °
	d(111)	d(003 或 022)	d(200 或 131)
	21 °	26.5 - 27 °	35 °

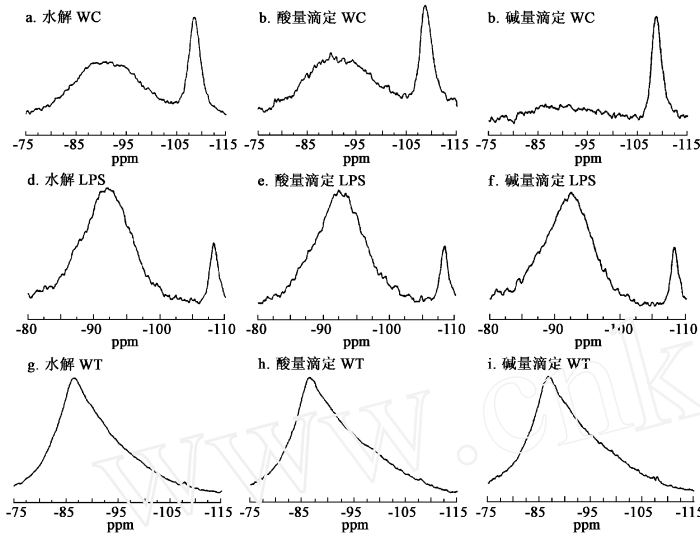


图4 伊利石样品的²⁹Si 固态魔角自旋核磁共振光谱

Fig. 4 Solid state ²⁹Si MAS NMR spectra for the illite samples

表3 ²⁷Al 核磁共振光谱中的化学位移值以及^{IV}Al 与^{VI}Al 的信号强度比率

Table 3 Chemical shift values of ²⁷Al NMR and intensity ratio between ^{IV}Al and ^{VI}Al

铝形态/样品	WC	LPS	WT	^{IV} Al/ ^{VI} Al	WC	LPS	WT
^{VI} Al	2.8 ppm	3.6 ppm	3.5 ppm	水合样品	0.73	0.17	0.89
^{IV} Al	60.3 和 71 ppm *	61 和 69 ppm *	61 和 69 ppm *	酸量滴定样品	0.58	0.17	0.67
边带	- 73 * * ppm	- 73 和 79 ppm	- 73 * * ppm	碱量滴定样品	0.69	0.17	0.65

* ——在强磁场中,^{VI}Al 形态的共振信号分裂为两个成分; * * ——另一边带信号被^{IV}Al 谱峰所掩盖

的三维框架内(即替代部分硅原子),这种替代导致²⁹Si 共振信号强度的降低.不过,在其它两种伊利石样品中并没有观察到这一特性.另外,LPS 样品共振信号的变化难以辨识,原因可能是信号响应过于微弱.

3 讨论

在前期研究中^[6],我们利用一些表面反应描述不同来源天然伊利石的表面酸碱行为,并将颗粒表面视为均一化分布.文中选择简易的恒定容量模式(CCM)作为界面假设.除水溶液中 Al³⁺ 和 Si(OH)₄ 的质子化反应,还考虑了可溶性低级硅铝络合形态(即单体形式).

$Al^{3+} + H_4SiO_4 \leftrightarrow Al(OSi(OH)_3)^{2+} + H^+$

(1)

— SOH $\leftrightarrow$ SO⁻ + H⁺

(2)

架桥的氧原子被羟基所取代(即 —Al—OH—Si(Al)— 形式),因此,不仅边缘侧面上的八面体铝(^{VI}Al),而且基础层面上的四面体铝(^{IV}Al)在酸量滴定过程中都表现出反应活性.另外,比较水解样品和酸量滴定样品的 BET 比表面积(如表 1),相对稳定的数值也从一个侧面显示硅氧四面体基面对伊利石的表面反应活性也有影响.

就 WC 样品而言,四配位铝的相对贡献在碱量反滴定过程后高于酸量滴定样品,说明反应产物中包含此种铝形态;同时,^{IV}Al 谱峰高度的增加与²⁹Si NMR 光谱中 Q³ mAl 共振信号强度的降低存在某种联系.一些铝核被限制在重新构建的四面体层面

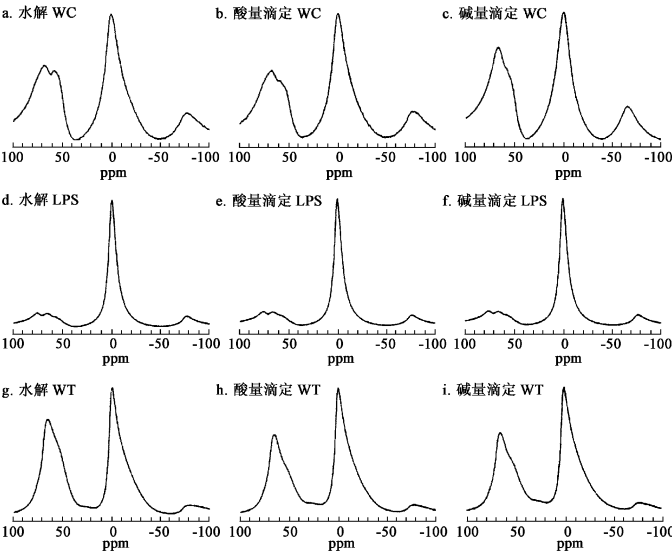
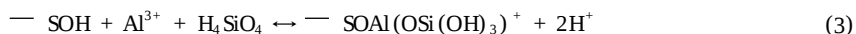


图5 伊利石样品的²⁷Al 固态魔角自旋核磁共振光谱

Fig. 5 Solid state ²⁷Al MAS NMR spectra for the illite samples



此处, —SOH 代表均质分布的酸碱两性表面位。

研究引入离子交换反应以便描述 WT 样品较强的酸性缓冲容量和酸量滴定过程中 K^+ 的显著释放(见表 1):



这里, —XH 代表弱酸性离子交换表面位。良好的模拟结果^[6]确认了源于伊利石酸解释放的水解铝形态和硅酸之间的相互作用,并且与上述多光谱信息所提供的证据相一致。

致 谢:作者衷心感谢中国科学院地质研究所的陈开慧教授、澳大利亚昆士兰理工大学的 Ray Frost 博士为本项研究提供伊利石样品。主要的分析测试在瑞典律勒欧理工大学完成,为此,对提供大力支持的 Willis Forsling 教授、孙中溪博士、吴流明博士、O. N. Antzutkin 博士、Mats Lindberg 博士、Maine Ranheimer 女士以及 Vania Engström 小姐表示真诚的谢意。

参考文献:

- [1] Nagy K L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates[A]. White A F, Brantley S L. (Eds.), Chapter 5 in Chemical Weathering rates of silicate minerals, Reviews in Mineralogy, Vol. 31, Mineralogical Society of America, 1995. 173—233
- [2] Browne B A, Driscoll C T. Soluble aluminum silicates: stoichiometry, stability, and implications for environmental geochemistry[J]. Science, 1992, 256: 1667—1670
- [3] Farmer V C, Lumsdon D G. An assessment of complex formation between aluminum and silicic acid in acidic solutions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 3331—3334
- [4] Miyazaki A, Yokoyama T. Effects of anions on local structure of Al and Si in aluminosilicates[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 214: 395—399
- [5] Lu W P, Smith E H. Modeling potentiometric titration behavior of glauconite. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60: 3363—3373
- [6] 刘文新, 汤鸿霄. 不同地域天然伊利石表面酸碱特性的比较[J]. 环境科学学报. 2001, 21(6): 695—700
- [7] Farmer V C. The layer silicates[A]. In: Farmer V C(eds.), Infrared Spectra of Minerals[C]. London: The Mineral Society, 1974. 331—362
- [8] Komadel P, et al. Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions[J]. Appl Clay Sci, 1990, 5: 113—122
- [9] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5th Edition[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1997. 257—261
- [10] Srodon J. X-ray powder diffraction identification of illite materials[J]. Clays Clay Minerals, 1984, 32: 337—349
- [11] Kinsey R A, et al. High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals[J]. Am Mineral, 1985, 70: 537—548
- [12] Weiss C A, et al. High-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates: correlations among chemical shift, structural distortions, and chemical variations. Am Mineral, 1987, 72: 935—942
- [13] Lausen S K, et al. Solid-state ^{29}Si MAS NMR studies of illite and illite-smectite from shale[J]. Am Mineralogist, 1999, 84: 1443—1438
- [14] Tkáč I, et al. Acid-treated montmorillonites—a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR[J]. Clay Minerals, 1994, 29: 11—19
- [15] Johnsson P A, et al. Direct observation of muscovite basal (plane) dissolution and secondary phase formation: An XPS, LEED, and SFM study[A]. In: Kharaka Y K, Maest A S(eds.), Water Rock Interaction[C]. Balkema, Rotterdam, 1992. 159—162