

吉林长白山硅藻土的红外光谱研究

肖万生, 彭文世, 王冠鑫, 王辅亚, 翁克难

中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640

摘要 对长白山硅藻土在 100~1330 温度范围进行热处理并开展红外光谱研究, 结果表明经 500 热处理样品开始出现 3745 cm^{-1} 峰, 在 900 达到最大, 1200 消失, 此时硅藻土转变成方石英。对 3745 cm^{-1} 峰所反映的以孤立 Si—OH 形式存在的水的含量进行了半定量计算, 表明这种 OH 除存在于样品表面外, 还存在于内部的结构缺陷处, 并推测硅藻土转变成方石英与这种孤立 Si—OH 的消失有关。

关键词 硅藻土; 红外光谱; Si—OH 基团; 方石英

中图分类号: O657.33 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2004)06-0690-04

引言

硅藻土是一种生物成因的硅质岩石, 由单细胞硅藻的骨骸形成, 其衍射特征和化学成分均与蛋白石-AG 类似, 化学式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。虽然从微观结构来看, 硅藻土和蛋白石-AG 均为直径数十至数百纳米的含水 SiO_2 小球呈立方或六方密积方式在三维空间有序排列而成; 但它们的形成方式有本质的不同, 蛋白石-AG 是由水体中溶解的 SiO_2 沉淀而成的致密块体, 而硅藻土是生物成因, 其结构仍保持了硅藻的原始结构形态, 并具有独特的孔隙结构。

目前世界上硅藻土制品的年产量达数十万吨, 为满足深加工和开发新的应用领域的需要, 对硅藻土的研究大多集中在与工业应用有关的性质和结构变化等方面^[1,2]; 对于其微观结构的认识, 一般借鉴蛋白石的相关研究结果。近年来, 李新安等^[3]、冯璜等^[4]、袁鹏等^[5]利用核磁共振技术对硅藻土的结构和水进行了研究; 袁鹏等^[6]还利用红外光谱漫反射技术研究了硅藻土的表面羟基。

红外光谱是了解物质近邻结构特征的一种重要方法, 特别是对于非晶态物质结构的认识, 红外光谱弥补了 X 射线衍射的不足。另外, 红外光谱对于 OH 基团的反应非常灵敏, 这对于硅藻土这种本质上以水作为主要杂质的非晶态物质的结构和缺陷研究显得更具优势。本文拟利用傅里叶变换红外光谱技术, 以吉林长白山硅藻土为对象, 研究其随热处理温度不同红外光谱所发生的变化, 据此探讨所反映的结构变化本质。

1 样品制备及实验测试方法

实验样品为吉林长白山硅藻土, 颜色为灰绿色, 产出的地质背景和形成时代以及硅藻土的基本特征参见文献[1]。硅藻土原样的 X 射线衍射结果, 2 θ 角在 18~28 之间有一个很宽的不对称衍射峰(CuK), 这与蛋白石-AG 衍射图谱基本一致^[7]。另外在宽的衍射峰上有一个很弱的石英(101)衍射峰(0.334 nm), 其强度与相应位置的背景值相当, 估计含量在 1% 以下; 没有检测出其他物相。原样的化学分析结果, 主要成分 SiO_2 占 80.31%, 烧失量为 13.77%。其他次要成分包括: Al_2O_3 (1.58%), FeO (1.97%), Na_2O (0.18%), K_2O (0.44%), MgO (0.36%), CaO (0.97%), TiO_2 (0.15%)。由此看来, 吉林长白山硅藻土的非晶 SiO_2 纯度非常高。

为了研究硅藻土随温度升高可能发生的结构和其他变化, 我们在 100~1330 温度范围对吉林长白山硅藻土样品进行热处理。100, 300 样品在烘箱中加热, 用水银温度计测温, 恒温 4 h; 更高温度的热处理在马弗炉中进行, 热电偶测温(未进行温度校正), 加热到所要求的温度后, 恒温 2 h, 断电让样品在炉中自然冷却。共获得经不同温度热处理粉末样品 11 个。

红外光谱测试在 Perkin-Elmer 1725X 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 测试方法为 KBr 压片透射光谱法, 分辨率为 4 cm^{-1} 。为获得理想的红外光谱测试效果, 采用分区段的测试方法, 使用不同的样品量。在 $1500\sim250\text{ cm}^{-1}$ 光谱区段, 样品量为 0.7 mg; $4000\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 光谱段, 样品量为 1 mg。每一测试样品中 KBr 用量为 65 mg。红外光谱测试前,

收稿日期: 2002-12-28, 修订日期: 2003-05-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJ CX2-SW-N03)资助

作者简介: 肖万生, 1968 年生, 中国科学院广州地球化学研究所副研究员, 博士

所有样品均在 100 °C 恒温 2 h 以尽量减小空气中吸附水的影响。

2 结果与讨论

2.1 1 500 ~ 250 cm⁻¹ 光谱段的测试结果

经不同温度热处理的样品在 1 500 ~ 250 cm⁻¹ 光谱段的红外光谱测试结果如图 1 所示。由于在 100 ~ 1 100 °C 热处理温度范围在该区段的红外光谱特征没有明显变化, 故仅示出 100 和 1 100 °C 两个样品的测试结果, 其特点是出现 3 个强的吸收谱带: 1 100 cm⁻¹ 不对称强吸收宽带, 且在 1 200 cm⁻¹ 处有一肩状吸收, 归属于 Si—O 反对称伸缩振动; 801 cm⁻¹ 吸收带, 归属于 Si—O 对称伸缩振动; 471 cm⁻¹ 吸收带, 归属于 SiO₄ 四面体中 O—Si—O 反对称弯曲振动。上述两个红外光谱结果与非晶 SiO₂ 相一致, 反映了非晶样品 SiO₄ 四面体基本振动特征^[8]。

1 200, 1 330 °C 热处理样品的红外光谱特征与 1 100 °C 热处理样品相比表现出明显的差异。首先是出现了 3 个新的吸收带, 分别位于 618, 386, 301 cm⁻¹; 其次是 801 cm⁻¹ 峰宽度明显减小, 并位移至 795 cm⁻¹ 处; 第三是 1 100 cm⁻¹ 的宽吸收带分裂更明显, 出现 1 200 cm⁻¹ 峰, 并在 1 163 cm⁻¹ 处呈肩状峰。上述的红外光谱特征变化表明硅藻土已转变成方石英^[8], 3 个新出现的吸收峰反映了方石英 SiO₄ 四面体六元环沿立方密积 <111> 方向三层重复堆垛的有序结构; 1 100 cm⁻¹ 宽峰的明显分裂是由于低温方石英 SiO₄ 四面体中 Si—O 反对称伸缩振动三重简并态解离所致, 这一特征和 795 cm⁻¹ 的明显锐化, 反映了结构有序化程度较硅藻土明显提高。而 1 200 °C 样品红外光谱中反映方石英的特征不如 1 330 °C 样品明显, 表明 1 200 °C 样品中方石英的结晶度和有序度不如 1 330 °C 热处理样品。对经 1 330 °C 热处理样品进行 X 射线衍射分析, 结果表明为结晶度很高的方石英。

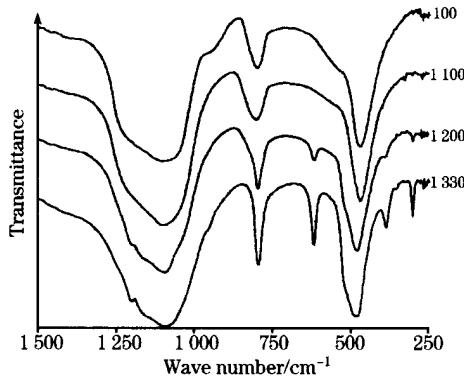


Fig. 1 Infrared spectral of changbaishan diatomite after different temperature treatment

2.2 4 000 ~ 3 000 cm⁻¹ 光谱段的测试结果

11 个样品在 4 000 ~ 3 000 cm⁻¹ 区间的红外光谱如图 2 所示, 基本特点是在中心位置 3 440 cm⁻¹ 处有一很宽的强吸收峰, 500 °C 热处理后在 3 743 cm⁻¹ 出现一弱峰, 并随着热处理温度升高, 3 743 cm⁻¹ 峰的强度逐渐增强, 到 900 °C

处理的样品其强度达到最大, 1 000, 1 100 °C 处理的样品该峰仍清晰可辨, 而 1 200, 1 330 °C 热处理后的样品, 未探测到该峰的存在。不同温度热处理后样品大致在 3 745 cm⁻¹ 的吸收峰的峰位、吸光度 A (峰高) 见表 1。

Table 1. IR results of 3745 cm⁻¹ band by different temperature treatment

Temperature / °C	Wavelength / cm ⁻¹	Absorbance	c _{H₂O} (Si—OH) / wt %
100	-	-	-
300	-	-	-
500	3 743	0.002 9	0.22
600	3 745	0.006 4	0.47
700	3 746	0.007 5	0.56
800	3 745	0.010 5	0.78
900	3 747	0.014 6	1.08
1 000	3 746	0.007 2	0.53
1 100	3 748	0.006 4	0.47
1 200	-	-	-
1 330	-	-	-

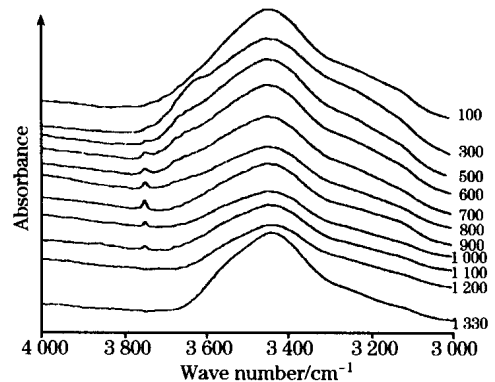


Fig. 2 OH-stretching infrared spectra change of Changbaishan diatomite

3 440 cm⁻¹ 处强的宽峰归属于自由水 OH 反对称伸缩振动, 其 OH 基团受不同结合强度氢键的影响。由于 KBr 的强吸水性, 谱图中 3 440 cm⁻¹ 峰除样品的贡献外, KBr 吸附水也起了重要作用, 因此对该峰的讨论难以深入。根据对不同类型蛋白石晶片的红外光谱测试结果, 反映了蛋白石样品中总是存在 3 440 cm⁻¹ 附近的吸收峰, 表明样品中存在受氢键影响的多种类型的 OH^[9-11]。袁鹏等^[6] 的红外光谱漫反射测试结果也表明经较高温处理后的硅藻土样品中仍存在 3 440 cm⁻¹ 吸收峰, 只是随温度升高, 该峰强度降低。因此我们认为, 硅藻土经不同温度热处理后, 仍存在不同氢键结合强度的 OH (包括结构 OH 或自由水), 其含量随温度升高而降低。

4 000 ~ 3 000 cm⁻¹ 波段光谱一个显著特征是加热到 500 ~ 1 100 °C 样品中出现了 3 745 cm⁻¹ 尖带, 如此高频的振动在天然矿物的研究中相当罕见。Ahlich 等^[12] 在海泡石的加热样品 (880 °C) 中发现 3 740 cm⁻¹ 的 Si—OH 带。Frondel^[9] 在研究玉髓结构中的 OH 时, 加热样品到 400 °C 即出现 3 744 cm⁻¹ 吸收峰, 加热到 600 和 800 °C 时该峰的强度还要增大。

作者把该峰归属为表面孤立的 Si—OH 基团的 OH 振动所致, 并认为这种基团是更复杂的表面 OH 基团受热破坏转变而成。Graetsch 等^[10]在研究加热的玉髓时, 同样在 500 以上的样品中发现了 3 740 cm^{-1} 峰, 750 时该峰强度更高, 对其归属和成因与 Frondel^[9]观点相同。袁鹏等^[6]在研究硅藻土样品时同样发现该峰的存在。根据上述文献, 本文把吉林长白山硅藻土经热处理后出现的 3 745 cm^{-1} 峰归属为孤立的 Si—OH 基团中 OH 反对称伸缩振动所致。硅藻土经热处理后出现 3 745 cm^{-1} 如此高频的吸收峰, 只比水蒸汽中 OH 的非对称伸缩振动 (3 756 cm^{-1}) 稍低, 反映引起这一振动的 OH 基本上没有受到氢键或其他原子的影响, 处于一种孤立的结构位置。

2.3 3 745 cm^{-1} 峰的半定量估算

Lambert-Beer 定律是红外光谱定量求解物质浓度的基础, 其表达式为:

$$A = \epsilon \times c \times h$$

求解的方法有面积法和峰高法两种, 本文采用峰高法, 上式中各量及其单位分别为, A : 吸光度(无量纲); 若 c : 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), h : 厚度 (cm), 则 ϵ -摩尔吸收系数 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。11 个硅藻土样品在 4 000 ~ 3 000 cm^{-1} 光谱段的测试条件相同, 即上式中, h 在系统误差范围内相等, 浓度值与 A 成正比。

为计算经不同温度热处理后硅藻土中以孤立 Si—OH 基团形式存在的水的含量, 需要获得 3 745 cm^{-1} 峰的摩尔吸收系数。Graetsch 等^[10]给出了以晶片法测量玉髓红外光谱时 3 740 cm^{-1} 峰的摩尔吸收系数 $\epsilon = 35 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 本研究对 3 745 cm^{-1} 峰的计算也采用这一数据。虽然玉髓与硅藻土的结构存在较大的差异, 我们的红外光谱测试制样方法 (KBr 压片法) 与 Graetsch 等的 (晶片法) 也不同, 采用这一摩尔吸收系数值必然带来误差, 计算的结果也仅是半定量的; 不过这是在现有资料基础上的最佳选择了。

另一个需要获得的参数是样品的厚度 h 。4 000 ~ 3 000 cm^{-1} 光谱段红外光谱测试中样品的使用量为 1 mg, 压片为直径 13 mm 的圆片。方石英的密度为 2 330 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 常温下在所有 SiO_2 多形中密度最小, 硅藻土在压实无空隙的理想条件下的密度与方石英相当, 因此我们取硅藻土的密度值为 2 300 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。根据上述数据估算出本研究测试样品厚度, 相当于 3 μm 的晶片法测试样品厚度。据此计算出不同温度热处理硅藻土样品中以孤立 Si—OH 基团形式存在的水含量, 如表 1 所示。从表中可看出, 经 900 热处理的样品中以孤立 Si—OH 基团形式存在的水的含量达到 1.08 wt %, 这一数据与现有的经高温处理的蛋白石和玉髓含水量数据相比相对偏高^[10], 其原因可能为下列两种情况之一: 其一是硅藻土本身的含水量就高于玉髓和蛋白石中的含水量, 这种偏高在误差范围内符合实际; 其二是计算中参数的选择, 特别是 ϵ 的选择存在较大误差, 导致与真实值相比偏高。应该强调的是, 本研究的系列样品红外光谱测试条件完全相同, 因此 3 745 cm^{-1} 峰的强度变化规律反映了以孤立 Si—OH 基团形式存在的水的含量变化趋势。

完全水化的 SiO_2 表面的羟基密度为 4.6 nm^{-2} ^[12]。随着

热处理温度的升高, 比表面积减小。吉林长白山硅藻土的比表面积, 原土为 19.7 ~ 23.1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 600 时为 16.4 ~ 17.9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 800 时为 13.2 ~ 15.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 1 000 时为 6.1 ~ 6.7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (煅烧时间均为 2 h)^[11]。采用上述的比表面积值及全部水化的羟基密度, 可计算出长白山硅藻土经 800 热处理后以表面羟基存在的最大含水量为 0.18 ~ 0.21 wt %, 1 000 时最大含水量为 0.08 ~ 0.09 wt %。这一计算结果比表 1 所列以孤立 Si—OH 形式存在的水的含量低, 表明硅藻土样品除存在表面羟基外, 还存在内部羟基, 位于硅藻土内部某些缺陷处。

2.4 硅藻土的结构转变机制

生物成因硅藻土的微观结构, 本质上存在大量的内部缺陷, 其衍射特征与蛋白石-AG 类似, 表明其结构短程有序而长程无序, 其有序范围应小于 5 ~ 10 nm。这种短程有序畴构成数十到数百纳米的含水非晶 SiO_2 小球, 其间的缺陷位置主要由不同状态的水填充, 并由 Na 等元素的进入来达到电价平衡。蛋白石-C、蛋白石-CT 中均以方石英基本结构为主, 硅藻土有序化过程中主要也是先形成方石英^[13]。长白山硅藻土经 1200 以上热处理后转变成方石英, 而这一温度尚处于 SiO_2 相图鳞石英的稳定区域。在本研究的热处理温度范围, 各种涉及 Si—O 断键与重建的 SiO_2 多形间固-固转变是很困难的, 由此我们推测, 硅藻土短程有序范围的原子排列方式与方石英结构具有相似之处, 导致硅藻土在有序化过程中优先形成方石英。值得注意的是, 高温下方石英与鳞石英具有完全相同的结构层单元, 均为 SiO_4 四面体六元环在二维空间排列, 相邻 SiO_4 四面体的顶角朝向相反; 不同之处在于, 方石英以立方堆积的形式沿 $\langle 111 \rangle$ 方向三层重复排列, 而鳞石英以六方堆积形式沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向二层重复排列。因此某些硅藻土热处理后也有少量鳞石英出现^[2]。

硅藻土转变成方石英是一种固-固相变, 转变过程主要涉及原子和缺陷的扩散和重排。基于硅藻土转变为方石英的温度条件不易发生大量 Si—O 键断裂的认识, 我们认为这种原子和缺陷的扩散和重排主要涉及杂质成分, 特别是水和 Na 等活动组分。硅藻土热处理过程中, 在不同形式水脱失的同时形成大量孤立的 Si—OH 基团, 并伴随着缺陷位置的迁移和类型的改变。900 时孤立的 Si—OH 基团的浓度达到最大, 位于硅藻土样品的表面和内部缺陷。随着温度进一步升高, 孤立的 Si—OH 基团浓度下降, 到 1 200 时基本消失, 此时硅藻土转变为方石英。由此看来, 孤立的 Si—OH 基团的脱失与方石英形成可能存在本质上的联系。推测 Si—OH 基团脱失的化学反应机制为: $\text{Si—OH} + \text{HO—Si—Si—O—Si} + \text{H}_2\text{O}$ ^[10], 硅藻土结构中以 OH 形式存在的非桥氧变成桥氧 (Q^3 — Q^4), 排出脱失的水后原来的结构缺陷消失, 从而形成方石英的长程有序结构。活泼的杂质元素 Na 等强的扩散特性, 可能有利于提高孤立 Si—OH 基团的脱失速率 (Na^+ — H^+) 和缺陷迁移速率, 从而降低硅藻土转变成方石英的温度^[2], 加速有序化进程。

3 结 论

1. 吉林长白山硅藻土经热处理后, 于 1 200 左右开始

转变成方石英。推测硅藻土在短程有序范围内原子排列与方石英有相似之处。

2. 长白山硅藻土经 500 °C 热处理后出现特征的 3 745 cm^{-1} 吸收峰, 并在 900 °C 时其强度达到最大, 1 200 °C 以上消失。该峰归属于孤立的 Si—OH 基团的基频振动, 是热处理过程中由其他更复杂的含水形式转变而来, 位于样品的表面和内部缺陷处。高的波数反映这种 Si—OH 基团基本不受

周围其他原子的影响。

3. 硅藻土转变成方石英与孤立的 Si—OH 基团脱失有关。Si—OH 基团脱失过程中, SiO_4 四面体的非桥氧变成桥氧 (Q^3 — Q^4), 缺陷消失从而形成方石英长程有序的结构。Na 等扩散性强的杂质元素的存在有利于提高 Si—OH 基团的脱失速率和有序化进程, 降低硅藻土转变成方石英的温度。

参 考 文 献

- [1] HUANG Cheng-yan et al (黄成彦等). China Diatom Earth and its Application (中国硅藻土及其应用). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1993.
- [2] Calacal E L, Whittemore O J. Am. Ceram. Soc. Bull., 1987, 66: 790.
- [3] LI Xin-an et al (李新安等). Acta Mineralogical Sinica (矿物学报), 1999, 19: 154.
- [4] FENG Huang et al (冯 璜等). Acta Mineralogical Sinica (矿物学报), 1999, 19: 210.
- [5] YUAN Peng et al (袁 鹏等). Chinese Science Bulletin (科学通报), 2001, 46: 342.
- [6] WU Da-qing, LIN Zhong-yu, YUAN Peng et al (吴大清, 林种玉, 袁 鹏等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 783.
- [7] Adams S J, Hawkes G E, Curzon E H. Am. Minerals, 1991, 76: 1863.
- [8] Graetsch H, Ges H, Topalovic I. Phys. Chem. Minerals, 1994, 21: 166.
- [9] Frondel C. Am. Minerals, 1982, 67: 1248.
- [10] Graetsch H, Flörke O W, Miede G. Phys. Chem. Minerals, 1985, 12: 300.
- [11] Graetsch H, Flörke O W, Miede G. Phys. Chem. Minerals, 1987, 14: 249.
- [12] Ahlrichs J L, Serna C, Serratos J M. Clays and Clay Minerals, 1975, 23: 119.
- [13] Murata K J, Nakata J K. Science, 1974, 184: 567.

Infrared Spectroscopic Study of Changbaishan Diatomite

XIAO Wan-sheng, PENG Wei-shi, WANG Guan-xin, WANG Fu-ya, WENG Ke-nan
Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract Changbaishan diatomite was treated under the conditions of temperature from 100 to 1 330 °C, and examined by infrared spectroscopy applying the KBr-technique. In the range from 250 to 1 500 cm^{-1} , the spectra of the samples at 100 to 1 100 °C show the same three characteristic broad bands at 1 100, 801 and 471 cm^{-1} , which are similar to amorphous silica. Besides the above three broad bands, the spectra of 1 200 and 1 330 °C treated samples exhibit three new bands at 618, 386 and 301 cm^{-1} , which indicate that the diatomite transforms into cristobalite. While all of the eleven samples show an asymmetric broad band at 3 440 cm^{-1} in the range from 3 000 to 4 000 cm^{-1} , the spectrum of 500 °C treated sample begins to exhibit a 3 745 cm^{-1} band assigning to isolated Si—OH group stretching vibration. The 3 745 cm^{-1} band shows the highest intensity at 900 °C, and disappears at 1 200 °C. According to the absorbance of the 3 745 cm^{-1} band of different temperature treated samples, the H_2O content in the form of Si—OH group was calculated semi-quantitatively, which indicates that the Si—OH group exists at the internal structure defects in addition to existing at the surface. The transform mechanism of diatomite into cristobalite was also discussed.

Keywords Diatomite; Infrared spectroscopy; Silanol group; Cristobalite

(Received Dec. 28, 2002; accepted May 16, 2003)