

层间阳离子对蛭石水化特征影响的研究

苏小丽^{1,2,3}, 何宏平^{1*}, 陶奇¹, 朱建喜¹, 陈爱清^{1,3}, 杨宜坪^{1,3},
张朝群^{1,3}, 杨美君^{1,3}, 李旭锐^{1,3}

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333001; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

蛭石是一种性质独特的层状硅酸盐矿物, 加热易膨胀似手风琴状, 具有很强的吸附性能和离子交换性能。蛭石的单位晶胞由上下两个硅氧四面体片之间夹一镁(铝)氧八面体片组成, 属 2:1 型层状硅酸盐矿物; 由于蛭石内部存在广泛的类质同象置换及其它因素的综合影响(如四面体片中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等置换 Si^{4+} , 以及八面体片中少量的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 等置换 Mg^{2+} ; 片层边缘 Al-O、Si-O 键断裂形成不饱和和断键), 蛭石片层往往带负电荷, 为了保证电荷平衡, 需要吸附外部的 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 H^{+} 、 Li^{+} 等阳离子来补偿, 所吸附的阳离子位于蛭石矿物的层间, 无固定的晶格位置, 具有强的水化能力, 带有结合水, 与片层之间的结合力较弱, 它们脱附时所需要的能量也较低, 容易与外界阳离子发生交换。因此, 蛭石良好的阳离子交换性能可广泛用于处理含重金属废水和有机阳离子废水等, 其应用取决于不同阳离子在蛭石层间的赋存状态和物化性能特征, 如吸附性、粘结性和膨胀性能的差异。这些特征和差异可能与蛭石结构特征以及阳离子在蛭石片层水化能力有关。鉴于此, 研究不同阳离子交换蛭石的水化特征, 对于其广泛应用提供理论依据。

本研究以河北灵寿膨胀蛭石(EVrm)为原料, 采用 1 mol/L 不同类型的阳离子(Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+}) 盐溶液对蛭石进行交换, 获得不同类型的阳离子交换蛭石(Al^{3+} -EVrm、 Ca^{2+} -EVrm、 Mg^{2+} -EVrm、 Li^{+} -EVrm、 Na^{+} -EVrm、 K^{+} -EVrm), 并对阳离子交换的蛭石采用 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)、热分析(TG-DTG)、红外光谱(FTIR)。XRD 结果表明, 在相同条件下制备的不同阳离子交换蛭石的基面间距存在明显差异, EVrm、 Al^{3+} -EVrm、 Ca^{2+} -EVrm、 Mg^{2+} -EVrm、 Li^{+} -EVrm、 Na^{+} -EVrm、 K^{+} -EVrm 的 $d(001)$ 值分别为 14.3、14.8、14.3、12.2、12.0、10.1 Å (图 1)。一价阳离子 K^{+} 在蛭石层间为 0 层水分子, 而 Na^{+} 、 Li^{+} 在层间水化为 1 层水分子; 二价阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 水化为 2 层水分子; 三价阳离子 Al^{3+} 在层间水化为 2 层阳离子。蛭石层间水化性质受层间阳离子的水化能力、硅氧表面对层间阳离子的静电势能的差异的影响。离子的水合能力大小顺序为: $\text{Li}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$ 和 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 。由于蛭石层电荷比较高, 钾离子在层间难以水化(0 层水的状态), 且钾离子和硅氧面六方空洞尺寸相当, 迁移进入层间趋向于在六方空洞的位置。从理论上讲, Al^{3+} 的水合能力最强, 在层间水化后能获得更大的层间距, 而实际上 Al^{3+} -EVrm 层间距小于 Mg^{2+} -EVrm 和 Ca^{2+} -EVrm, 可能由于蛭石层间 Al^{3+} 与水分子的结合的方式不同于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。Hsu 认为 Al^{3+} 进入蛭石层间后存在水解反应有效降低 Al^{3+} 的离子势, Al^{3+} 型蛭石层间不但存在与阳离子紧密结合的水和松散结合的水, 也可能存在 (OH^{-})。热分析结果和 XRD 结果十分吻合, 在小于 300°C 层间水的脱失区间, Ca^{2+} -EVrm、 Mg^{2+} -EVrm 和 EVrm 出现两个吸热谷, 表明层间可能存在 2 层水分子; 而 Al^{3+} -EVrm 出现一个宽的吸热谷, 表明层间蛭石层间 Al^{3+} 与水分子结合方式不同于其他离子。 Al^{3+} 进入层间后发生水解反应为 $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, 价态降低, 离子半径增大, 因此, Al^{3+} 型蛭石层间不但存在与阳离子松散结合的水和紧密结合的水两种外, 还存在 OH^{-} , 有趣的是在 Al^{3+} -EVrm 的 DTG 曲线上在 450°C 左右出现微弱的吸热谷, 可能与 OH^{-} 的脱失有关。 K^{+} 层间水的失重为 0.5%, 表明层间几乎为无水状态。在 FTIR 结果可以看出(图 2), 相比 EVrm, 发生明显变化的是 K^{+} -EVrm 和 Al^{3+} -EVrm, K^{+} -EVrm 样品的 FTIR 图谱中在高频区出现 3710 cm^{-1} 的尖峰, 3658 cm^{-1} 的峰变得尖锐, 这是由于层间的钾离子(直接位于 O-H 轴上, 在羟基的下方)产生的电场使其比层间其它离子的蛭石中的 Mg-OH 伸缩振动频率增高约 35 cm^{-1} 。而在低频区, K^{+} 、

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 41402038)

作者简介: 苏小丽, 女, 1978 年生, 博士研究生, 环境科学专业. E-mail: quickly985@163.com

* 通讯作者, E-mail: hehp@gig.ac.cn

Na^+ 对蛭石的 Si-O 伸缩振动影响较大,表现在 1083 cm^{-1} 的峰向高波数漂移,表明 K^+ 、 Na^+ 离子在层间的位置靠近六方空洞位置,对 Si-O 键的影响较大。而 Al^{3+} -EVrm 在 FTIR 图谱中出现位于 2912 cm^{-1} 和 $2800\sim 3589\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰,由于铝离子强的极化能力,它们的配位水分子对配位范围外的水形成了较强的氢键。

综上所述,将蛭石分散在高浓度的盐溶液中,在浓度梯度影响下,阳离子会渗入单元层间,把原有的可交换阳离子置换出去,自身作为新的可交换阳离子出现在结构单元层之间,这种交换作用不改变蛭石的基本晶体结构。蛭石片层间的可交换阳离子凭借静电引力结合于蛭石晶体内部,不同类型的阳离子在层间水化状态不同, K^+ -EVrm 层间为零层水, Na^+ -EVrm 层间包含一个水分子层, Ca^{2+} -EVrm、 Mg^{2+} -EVrm 层间包含两层水。 K^+ -EVrm 层间 K^+ 可能直接位于 O-H 轴上,在羟基下方的六方空洞中心位置。 Al^{3+} -EVrm 层间 Al^{3+} 水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$,使离子势降低,脱水温度降低。

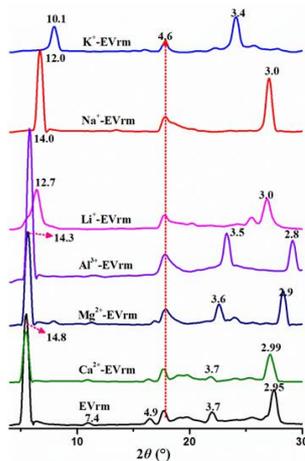


图 1 蛭石和阳离子交换蛭石的 XRD 图谱

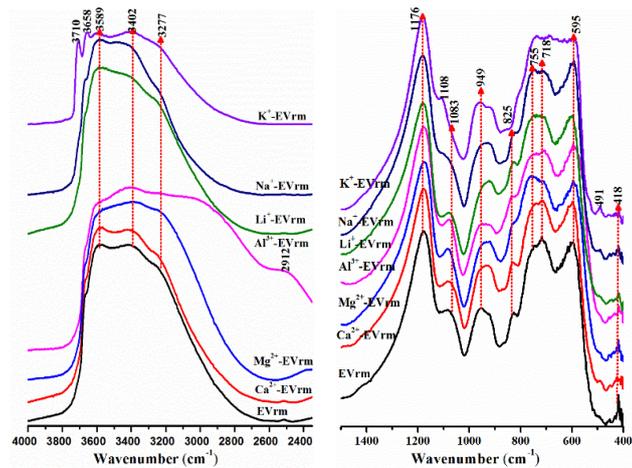


图 2 蛭石和阳离子交换蛭石的 FTIR 图谱

参 考 文 献:

- 吴平霄, 黄瑞敏. 2004. Al^{3+} 交换蛭石层间铝的赋存状态研究. 矿物岩石, 24: 1-5.
 Hsu P.H. 1992. Reaction of OH-Al polymers with smectites and vermiculite. Clays and clay minerals, 40: 300-305.