

文章编号: 1000-4734(2021)01-0085-10

铝离子对黑云母溶解/转化的制约及机制研究

韦寿淑^{1,2,3}, 马灵涯^{1,3}, 梁晓亮^{1,3}, 吉世超^{1,2,3}, 李尚颖^{1,2,3},
朱建喜^{1,3}, 陈情泽^{1,3}, 何宏平^{1,2,3*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 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, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 地球科学研究院, 北京 100029)

摘要: 采用X射线衍射、傅里叶红外光谱、热重分析、透射电子显微镜和穆斯堡尔谱等手段, 研究了Al³⁺对黑云母溶解/转化过程的影响, 重点分析了不同Al³⁺浓度作用下黑云母转化产物的矿物学特征及黑云母转化机制。结果显示, Al³⁺通过水解作用产生质子, 加速黑云母片层的溶解及转化。当Al³⁺浓度较低时(0.01~0.10 mol/L), Al³⁺水解产生的少量质子对黑云母片层结构溶解有一定促进作用, 转化产物以蛭石、水黑云母和绿泥石为主, 优先溶出的Fe聚集成核, 同时吸附溶出的Si, 形成具有核壳结构的球形纳米颗粒和结晶良好的赤铁矿。当Al³⁺浓度较高时(0.30~0.60 mol/L), Al³⁺水解产生大量质子, 显著加速黑云母结构溶解, 黑云母转化产物主要为高岭石和弱结晶的铁氧化物。Al³⁺能明显改变黑云母的溶解速率及转化产物, 从而影响黑云母的风化过程。

关键词: 黑云母; 溶解; 铝; 转化机制

中图分类号: P571; P574; P579

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.154

第一作者: 韦寿淑, 女, 1989年12月生, 硕士研究生, 主要从事成因矿物学方面研究. E-mail: weiss@gig.ac.cn

The effect of aluminum ion on the dissolution/transformation of biotite and the related mechanism

WEI Shou-shu^{1,2,3}, MA Ling-ya^{1,3}, LIANG Xiao-liang^{1,3}, JI Shi-chao^{1,2,3}, LI Shang-ying^{1,2,3},
ZHU Jian-xi^{1,3}, CHEN Qing-ze^{1,3}, HE Hong-ping^{1,2,3*}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Institutions of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, the effect of Al³⁺ on the dissolution/transformation process of biotite has been studied by using the X-ray diffraction, Fourier infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, transmission electron microscopy, and Mossbauer spectroscopy. Especially, the mineralogical characteristics of the transformation products and the transformation mechanism of biotite in solutions with different concentrations of Al³⁺ were emphatically analyzed. The results show that protons produced through the hydrolysis of Al³⁺ in solutions had accelerated the dissolution and transformation of biotite. When the solutions have low concentrations of Al³⁺ (0.01–0.10 mol/L), a small amount of protons, produced by the hydrolysis of Al³⁺, contributed slightly to the dissolution of lamellar structure of biotite, with main transformation products including vermiculite, hydrobiotite, and chlorite. The preferentially dissolved Fe congregated into the nucle which had adsorbed the dissolved Si to have formed the spherical nanoparticles with core-shell structure and the well-crystallized hematite. When the solutions have high concentrations of Al³⁺ (0.30–0.60 mol/L), Al³⁺ a large amount of protons, produced by the hydrolysis of Al³⁺, obviously accelerated the dissolution of biotite, with the main transformation products including kaolinite and weakly crystallized iron oxides. The concentration of Al³⁺ can

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41921003; 41825003; 41772039)

* 通讯作者, E-mail: hehp@gig.ac.cn

change obviously the dissolution rate of biotite and the corresponding transformation products, thus can affect the weathering process of biotite.

Keywords: Biotite; dissolution; aluminum; transformation mechanism

黑云母是一种重要的造岩矿物, 常见于花岗岩和中低变质岩中。它是一种典型的 2:1 型三八面体层状硅酸盐矿物, 约占暴露地壳质量的 8%^[1]。受地表水、微生物等化学风化作用的影响, 黑云母会发生溶解和转化, 生成水黑云母、蛭石、高岭石等次生矿物^[2], 是形成土壤矿物组分的重要来源。其层间的 K^+ 会逐渐被 H^+ 或其他水化金属阳离子交换, 并常伴随八面体 Fe^{2+} 的氧化和其他阳离子的溶解^[3-4], 所释放的 K 、 Mg 和 Fe 等元素是生物圈营养元素的重要来源^[5]。此外, 黑云母风化消耗 CO_2 , 是全球碳循环的净汇, 进而影响全球气候^[6]。可见, 黑云母的风化作用影响着土壤形成、元素迁移富集、生物圈营养供应和全球碳循环等地球化学过程。模拟实验研究表明, 黑云母的风化受到环境条件的强烈影响。如在酸性条件下, H^+ 浓度越大 (即溶液 pH 越低), 黑云母风化速率越快^[7]; 当有机酸存在时, 有机配体与矿物表面金属离子的络合作用也能促进矿物溶解^[8-9]。

由于地表环境中无机阳离子种类多 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)、分布广、浓度变化大, 无机阳离子对黑云母风化的影响也不容忽视。Kim 等在模拟阳离子对黑云母风化的实验中, 发现 Na^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 由于与 K^+ 具有相同电荷和相似半径, 能明显提升黑云母层间 K^+ 的释放量, 其中, Na^+ 进入黑云母层间后形成可膨胀片层, 打开了结构层间通道, 从而促进片层结构的溶解^[10]。Jun 等在酸性水热条件下研究 Na^+ 和 K^+ 对黑云母溶解/转化的影响时, 发现溶液中少量的 K^+ 就能明显抑制黑云母的溶解, 低浓度 Na^+ (小于 0.5 mol/L) 能促进黑云母的溶解, 而高浓度 Na^+ (大于 0.5 mol/L) 的促进效果反而降低 (归因于 Na^+ 和质子的竞争作用)^[11]; 而且, 在 Na^+ 存在时, 反应后的黑云母表面出现明显裂纹, 并生成纤维状伊利石^[12]。这些研究表明, 共存阳离子对黑云母溶解过程和转化产物有重要影响。

Al 是地壳中最丰富的金属元素, 在地球化学环境中广泛分布。虽然 Al 在自然界中主要以铝硅酸盐矿物形式存在, 但这些矿物的风化作用会释放 Al^{3+} , 显著增强地表环境中 Al 的活性^[13]。与上述的碱金属离子相比, Al 不仅能 1) 以离子或聚合离子形式进入层状硅酸盐层间, 打开层间通道, 促进进一步的片层溶解; 2) 还能参与次生矿物形成, 降低局域离子浓度, 促进母体矿物元素的溶出; 3) 并且通过 Al^{3+} 水解提供大量氢离子, 降低体系 pH ^[14-17]。因此, Al 对黑云母溶解/转化的影响是多方位的, 比碱金属离子的影响更为复杂。已有少量研究关注到 Al 的影响, 例如, Jolicoeur 等在黑云母风化的第一阶段产物中同时发现高岭石和三水铝石, 而传统认为黑云母及其次生产物会优先吸附矿物溶解释放的 Al^{3+} , 从而抑制三水铝石生成 (即“抗三水铝石效应”)^[18], 因此作者认为外源 Al 可能对黑云母的风化有重要影响, 且在这种土壤微环境中风化体系可能更加复杂^[19]。另一方面, Al 的浓度受到环境条件强烈影响, 变化范围大, 如在矿山废水和酸性土壤等低 pH 环境下 (pH 2~4), Al 的溶解量会大大增加^[20-22], 而 Al 浓度变化是否会制约黑云母风化, 也有待进一步明确。因此, 厘清 Al 对黑云母溶解/转化的影响, 有助于深入认识硅酸盐矿物的风化作用。

本研究工作中, 我们采用实验模拟不同 Al^{3+} 浓度体系中黑云母的溶解/转化过程, 结合多种现代谱学和微区微束表征手段, 对比黑云母溶解/转化的产物的矿物学特征, 揭示 Al 对黑云母风化的影响。

1 实验与方法

1.1 试剂与原料

实验所用黑云母 (Bt) 产自河北灵寿, 原始样品通过手工拣选、简单清洗和磁选提纯后, 用研钵磨细成粉, 过 200 目筛, 收集筛下样品进行后续实验。该黑云母的化学组成为: $w(SiO_2)=37.87\%$, $w(Al_2O_3)=16.54\%$, $w(MgO)=15.55\%$, $w(Fe_2O_3)=15.33\%$, $w(K_2O)=8.83\%$, $w(TiO_2)=1.73\%$, $w(MnO)=$

0.15%, $w(\text{Na}_2\text{O})=0.26\%$, $w(\text{CaO})=0.29\%$, $w(\text{F})=0.5\%$, 烧失量 1.87%, 结构化学式为 $(\text{K}_{0.87}\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{0.02})(\text{Mg}_{1.69}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_{0.92}\text{Ti}_{0.10}\text{Al}_{0.17})(\text{Al}_{1.25}\text{Si}_{2.5})\text{O}_{10}(\text{F}_{0.06}(\text{OH})_{0.92})_2$ 。六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和盐酸(HCl , 37%)购自广州化学试剂厂, 上述化学试剂均为分析纯, 直接使用。

1.2 黑云母溶解实验

配制不同浓度(0.01、0.06、0.10、0.30 和 0.60 mol/L)的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 以浓度为 0.10 mol/L 的 HCl 溶液调节体系 pH 值为 2, 分别量取 50 mL 置于密闭反应釜(含聚四氟乙烯内胆)中, 然后加入 0.1 g 黑云母。接着, 将反应釜转移至 150 °C 烘箱中进行黑云母溶解/转化实验。在本研究中, 体系 pH 和反应温度的设置, 均是为了加快矿物反应速率^[4]。待反应至设定时间点(第 1、7、14、30 d)取样。将反应后悬浊液离心, 得到的固体产物用超纯水洗涤至中性, 室温晾干, 收集样品, 用于结构和形貌分析。根据所用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的浓度, 将最终的相应产物标记为 Bt- $x\text{Al}$ - $y\text{d}$ (其中, x 为 Al^{3+} 浓度, y 为取样天数)。例如, Bt-0.01Al-30d 代表黑云母在 0.01 mol/L $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中反应 30 d 得到的产物。此外, 对照实验(空白体系)除了不添加 Al^{3+} 外, 其他条件与上述实验一致, 相应产物标记为 Bt- $y\text{d}$ (y 为取样天数)。

1.3 分析方法

X 射线粉晶衍射(XRD)采用德国 Bruker AXS D8 ADVANCE X 射线粉晶衍射仪测定。将粉末样品装入试样架凹槽, 用玻璃片压平待测。测试条件设置如下: 使用 Ni 滤波片和 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$, 扫描范围从 2° 到 70° (2θ)。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析在德国 Bruker Vertex-70 傅里叶变换红外光谱仪上进行。将 80 mg KBr 粉末和 0.9 mg 样品混合, 研磨均匀。称取 50 mg 混合粉末装入模具中压制成半透明至透明的薄片。采谱范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 连续扫描 64 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

热重分析(TG/DTG)在德国 Netzsch STA 409PC 同步热分析仪上进行。称取约 10 mg 粉末样品装入刚玉坩埚中, 在氮气气流($60 \text{ mL}/\text{min}$)中从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

扫描电子显微镜(SEM)分析在日本 Hitachi SU-8010 冷场发射扫描电子显微镜上进行。将少量粉末样品固定在导电胶表面, 然后送入仪器中, 抽真空后直接测试。

透射电子显微镜(TEM)分析(TEM 图、高角环形暗场像(HAADF)和能量色散 X 射线谱(EDS))在美国 FEI Talos F200S 场发射透射电子显微镜上获得。工作电压为 200 kV。取少许待测样品粉末于无水乙醇中超声分散, 将一滴悬浊液滴在附有碳膜的铜网上, 自然晾干后上机观察。

穆斯堡尔谱采用 Silver Double Limited WSS-10 穆斯堡尔光谱系统测定。所用光源为 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, 速度驱动传感器在能量 $\pm 15 \text{ mm}/\text{s}$ 范围内以三角波形模式工作, 所得光谱以标准 $\alpha\text{-Fe}$ 箔校正。将一定量样品均匀装入样品固定器, 测试在室温下进行, 所得光谱使用 *MossWinn* 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 矿物物相分析

原始样品 Bt 的 XRD 图谱(图 1)呈现出很强的(001)、(003)、(131)等黑云母特征衍射谱线^[11], 未出现其他物相信号, 表明所用样品具有较高纯度。在无 Al^{3+} 反应体系中, 反应 1 天时, 产物的 XRD 图中除了保留原有较强的黑云母(001)特征反射外, 出现底面间距为 1.400 nm 的蛭石特征衍射峰(图 1a), 表明黑云母结构中溶解释放的金属阳离子进入层间, 并以水合阳离子或羟基聚合离子形式存在^[23-24]。此外, 图谱中还能观察到少量绿泥石和水黑云母的特征反射。其中, 水黑云母属于黏土矿物中的 2:1 型规则间层矿物, 其结构是由蛭石层和黑云母层按照 1:1 隔层堆垛形成。反应时间增加至 30 天, 产物的组成整体变化不大(图 1a)。

当加入 Al^{3+} 后, 所得产物的物相组成发生了明显变化。在 $0.06 \text{ mol/L Al}^{3+}$ 体系中, 反应 1 天得到的产物同时出现蛭石、绿泥石、水黑云母, 仍保留有少量黑云母 (图 1b); 当反应进行到第 7 天时, 产物出现勃姆石, 继续反应至 30 天, 出现了赤铁矿。当 Al^{3+} 浓度增加至 0.60 mol/L , 反应 1 天后产物只出现水黑云母和少量未反应黑云母的特征衍射峰。随着反应的进行, 逐渐出现较弱的高岭石的衍射峰, 反应 30 天后呈现出明显的高岭石特征衍射峰 (图 1c), 意味着高岭石物相的相对含量增多。层状硅酸盐 (060) 晶面衍射峰的 d 值是区分三

八面体和二八面体结构的重要依据, 当 $d_{(060)}$ 大于 0.152 nm 时为三八面体结构, 小于该值则为二八面体 [25-26]。图 1c 显示, 随着反应时间延长, $d_{(060)} = 0.153 \text{ nm}$ 的衍射峰逐渐减弱, 而 $d_{(060)} = 0.148 \text{ nm}$ 的衍射峰逐渐增强, 进一步证实三八面体的黑云母转变为二八面体的高岭石。从上述体系的对比结果可知, Al 不仅能加速黑云母的溶解, 并且影响转化过程及次生产物。

黑云母在不同 Al^{3+} 浓度体系中反应 30 天后产物的 XRD 图显示 (图 1d), 当 Al^{3+} 浓度较低时 ($0.01 \sim 0.10 \text{ mol/L}$, 简称低铝体系), 黑云母的转化产物以水黑云母、蛭石和绿泥石为主, 且体系中还出现了勃姆石; 随 Al^{3+} 浓度增加, 水黑云母衍射峰逐渐减弱, 而蛭石衍射峰增强, 这可能与它们相对含量的变化有关。当 Al^{3+} 浓度较高时 ($0.30 \sim 0.60 \text{ mol/L}$, 简称高铝体系), 除了水黑云母和蛭石外, 还出现高岭石的特征衍射峰, 其峰强随 Al^{3+} 浓度增加而增加 (图 1d, Bt-0.30Al-30d)。上述结果表明, Al^{3+} 浓度变化对黑云母溶解过程和转化产物均有显著影响。

2.2 傅里叶变换红外光谱分析

图 2 为黑云母和不同 Al^{3+} 浓度体系 30 天后产物的 FTIR 图。矿物的红外振动位置及归属见表 1 [27-30]。原始样品 Bt 呈现出黑云母的典型红外振动光谱, 吸附水的伸缩振动 (3445 cm^{-1})、Si-O 键伸缩振动强

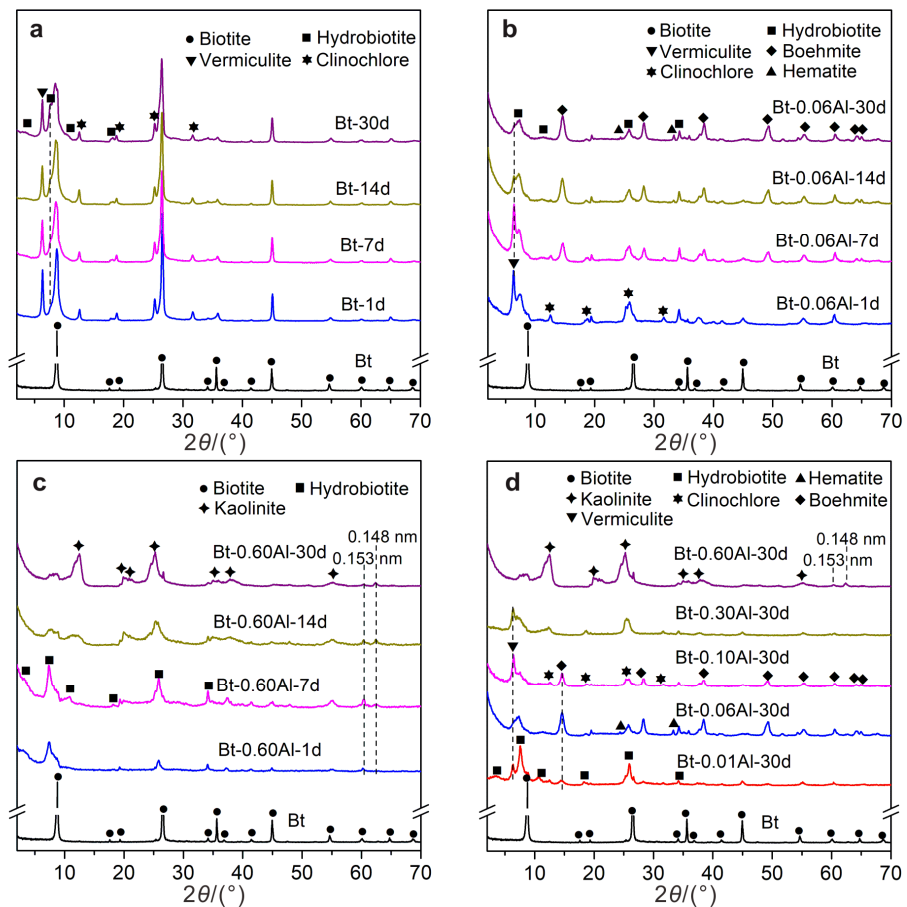


图 1 (a) 对照体系 (不添加 Al^{3+}) 和 (b 和 c) Al 体系 (0.06 和 0.6 mol/L) 中不同天数产物的 XRD 图, (d) 不同 Al^{3+} 浓度体系反应 30 天后产物的 XRD 图

Fig. 1. XRD patterns for the products obtained from reference system (without addition of Al^{3+}) (a) and Al-containing systems (with the Al^{3+} concentrations varying from 0.06 to 0.6 mol/L) (b and c) after different days of dissolution. (d) XRD patterns for the products obtained from the dissolution of biotite with various concentrations of Al^{3+} after 30 days.

吸收区 (1001 cm^{-1}) 和弱吸收区 (707 和 684 cm^{-1}) 和 Si-O 弯曲振动 (462 cm^{-1}) [27]。在低铝体系中, 产物的 FTIR 图谱均出现明显的勃姆石特征红外振动, 即 Al-OH 伸缩振动 (3307 、 3101 和 1065 cm^{-1}) 和 Al-O 弯曲振动 (745 和 637 cm^{-1}) [28]。随体系 Al^{3+} 浓度增加, 产物的 FTIR 图谱均出现高岭石的特征红外振动, 即结构 Al-OH 伸缩振动 (3698 、 3649 、 3620 cm^{-1})、 Si-O 伸缩振动 (1109 、 1033 、 1007 cm^{-1})、 Al-OH 弯曲振动 (913 cm^{-1})、 $\text{Si-O-Si(Al}^{\text{VI}}\text{)}$ 伸缩振动 (790 、 754 、 699 cm^{-1}) 和 Si-O 弯曲振动 (538 、 470 、 432 cm^{-1}) [29-30]。 Al^{3+} 浓度越高, 高频区的 OH 伸缩振动和中频区的骨架振动分裂越明显, 说明高岭石的结晶度增加。由于三八面体黑云母最终转变为二八面体高岭石, Si-O 四面体有效对称性下降, 导致位于低频区的 Si-O 弯曲振动分裂为两个谱带 (图 2)。受八面体阳离子变化 (主要占位离子从 Mg^{2+} 变为 Al^{3+}) 的影响, 原始样品 Bt 的 Si-O 弯曲振动频率 (462 cm^{-1}) 低于转化产物 (538 和 470 cm^{-1})。与 Mg^{2+} 相比, Al^{3+} 价态高、半径小, Al 电负性强, 使 Si-O 键长增大, 因此, Si-O 弯曲振动频率增加 [31]。同时, 转化产物中出现 $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$ 振动和 Al-OH 振动。

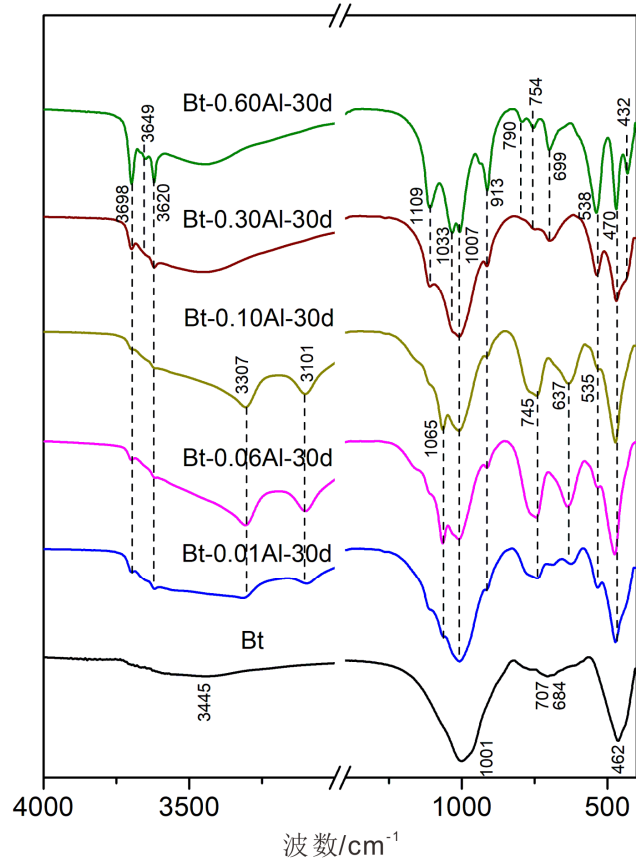


图 2 黑云母和不同 Al^{3+} 浓度体系反应 30 天后产物的傅里叶红外光谱

Fig. 2. FTIR spectra for raw biotite samples and the products obtained from the dissolution of biotite treated using solutions with various concentrations of Al^{3+} after 30 days.

表 1 样品傅里叶红外光谱中红外振动的位置和归属

Table 1. Positions and assignments of the FTIR vibrational bands for the samples

波数/ cm^{-1}	归属
3698, 3649, 3620	高岭石 Al-OH 伸缩振动
3445	吸附水伸缩振动
3307, 3101, 1065	勃姆石 Al-OH 伸缩振动
1109, 1033, 1007	Si-O 伸缩振动
913	Al-OH 弯曲振动
790, 754, 699	高岭石 $\text{Si-O-Si(Al}^{\text{VI}}\text{)}$ 伸缩振动
745, 637	勃姆石 Al-O 弯曲振动
707, 684	黑云母 $\text{Si(Al}^{\text{IV}}\text{)-O}$ 、 $\text{Si-O-Si(Al}^{\text{IV}}\text{)}$ 伸缩振动
538	$\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$ 弯曲振动
470, 432	Si-O 弯曲振动、 Al-O 弯曲振动、 OH 平动

2.3 热重分析

原始样品 Bt 在氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线如图 3a 所示。由于不含吸附水和层间水, 结构稳定的黑云母在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下无明显失重峰。对于低铝体系得到的样品 Bt-0.01Al-30d, 出现位于 75 、 384 和 $463\text{ }^\circ\text{C}$ 的 3 个失重台阶 (图 3b), 分别归属于水黑云母和蛭石吸附水/层间水的脱失、羟基铝聚合离子

的脱羟和勃姆石的脱羟^[31-32]。随着体系中 Al³⁺浓度增加，勃姆石羟基脱失量先增强后减弱，失重量也呈现相似变化(图 3b-d)。当 Al³⁺浓度继续增加，TG 图中出现高岭石的结构羟基脱失。随着浓度从 0.30 增加到 0.60 mol/L，脱羟温度从 460 °C 提高至 480 °C，该温度区间 DTG 积分面积明显增加(图 3e-f)，表明高岭石含量

增加，结晶度提高。这些特征与上述 XRD 和 FTIR 反映的物相变化相一致。

2.4 形貌分析

低铝体系产物 Bt-0.06Al-30d 的 SEM 图像显示(图 4a)，反应 30 天后的样品表面出现较多纤维状聚集体。相应高分辨 TEM 图像中出现 0.610 nm 晶面间距(图 4d)，为勃姆石(020)晶面^[33]。该样品的 TEM 图像显示，在纤维旁边出现大颗粒团聚体(图 4b)，高分辨 TEM 图像呈现出 0.360 nm 晶面间距(对应赤铁矿(012)晶面)和菱形晶粒形貌(图 4c)，证实了该团聚体是由赤铁矿颗粒组成^[34]。此外，TEM 图像中还出现了尺寸不均一、呈核壳结构的球形颗粒(图 4b 和 e)，其高分辨 TEM 图像呈现模糊的赤铁矿晶格条纹，结晶度较低。能谱结果显示外围的壳体是无定形硅氧化物(图 4f)。因此，这些球形颗粒具有以铁氧化物为核、硅氧化物为壳组成的核壳结构。推测 Fe 优先从黑云母结构中溶解并聚集形成弱结晶铁氧化物纳米颗粒，后溶出的 Si 吸附沉淀在这些纳米颗粒表面，形成核壳结构。其次，铁硅原子比(Fe/Si)从核壳球形颗粒的 0.61 增至大颗粒团聚体的 8.75(基于 EDS 数据)，推测与弱结晶铁氧化物更容易吸附 Si 有关。

对于高铝体系产物 Bt-0.60Al-30d，其 SEM 图像显示(图 5a)，黑云母颗粒表面呈现出大量细小颗粒；与低铝体系产物相比，该体系中黑云母片层上出现明显的溶蚀裂痕，说明片层结构溶解破坏程度较高。前人在研究层状硅酸盐的溶解时也观察到类似现象。例如，Aldushin 等用原位原子力显微镜研究金云母的溶解过程(pH=1.5~10, t=20~140 °C)时，发现在高温酸性溶液中，金云母基面上会形成溶蚀坑，且溶蚀坑会通过 TOT 层累积达到一定深度^[35]。Brandt 等在盐酸溶液(pH=2~5)中研究绿

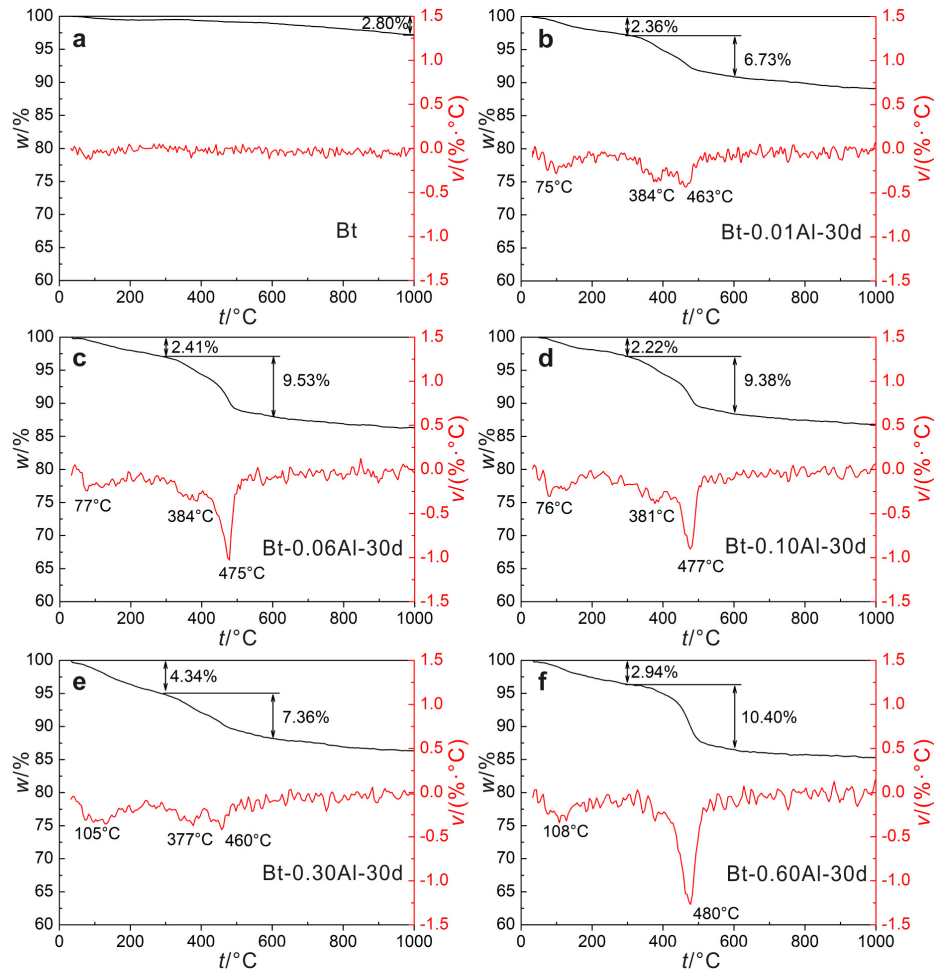


图 3 黑云母 (a) 和不同 Al³⁺浓度体系反应 30 天后产物 (b~f) 的 TG/DTG 曲线
 Fig. 3. TG and DTG curves of raw biotites (a) and the products obtained from the dissolution of biotite treated using solutions with various concentrations of Al³⁺ after 30 days (b-f).

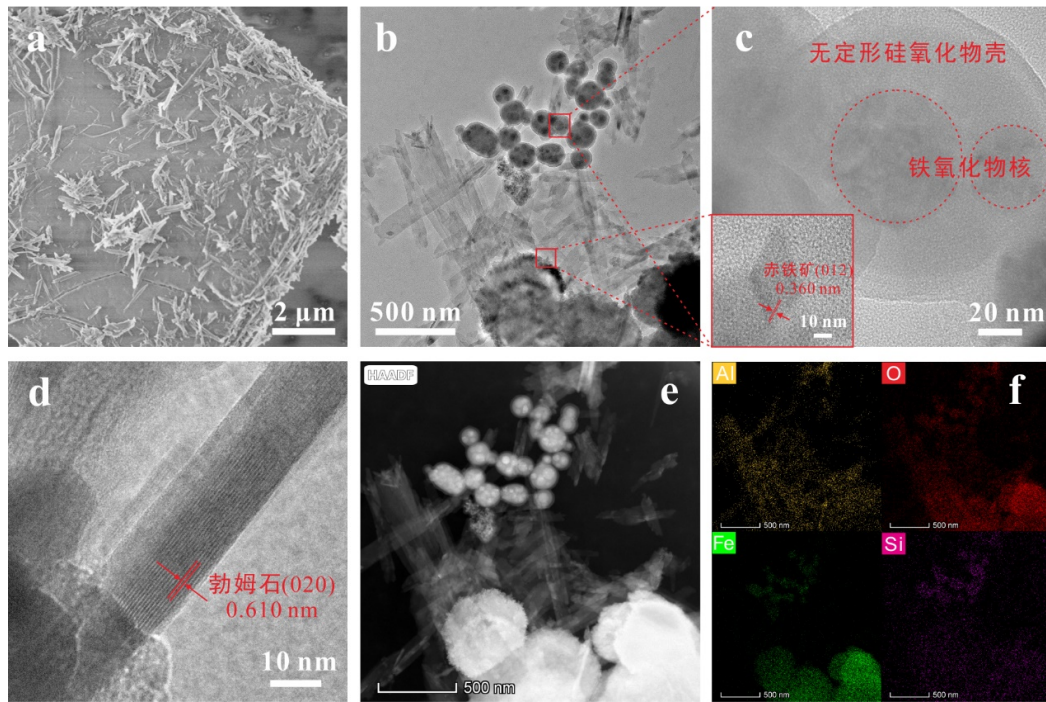


图 4 Bt-0.06Al-30d 的形貌分析: (a) SEM 图, (b) TEM 图, (c 和 d) 高分辨 TEM 图, (e) 高角环形暗场像, (f) 元素分布能谱面扫
 Fig. 4. The morphology for Bt-0.06Al-30d. (a) SEM image, (b) TEM image, (c—d) high-resolution TEM images, (e) HAADF image, and (f) EDS mapping image.

泥石的溶解时,发现单层溶蚀坑优先在片层基面的缺陷处形成^[36]。最近,Bray 等通过黑云母溶解实验 (pH =2~6, t=25 °C) 计算其溶解速率时,发现黑云母的溶解具有高度的空间各向异性,片层边缘的反应活性是片层基面的~120 倍^[3]。在本研究高铝体系中,片层基面出现明显溶蚀裂痕,一方面表明该体系中黑云母溶解速率比低铝体系更快,另一方面也证实了黑云母的溶解除了从片层边缘开始,还能从片层基面开始(比如结构缺陷或裂缝处),而基面形成的溶蚀裂痕又能进一步促进黑云母的溶解。此外,该样品的 TEM 图像呈现出大量的假六方片层状高岭石,直径约为 100 nm (图 5b 和 c),能谱结果显示片层中硅铝原子比接近 1 (图 5d)。高岭石片上还附着一些不规则颗粒,能谱结果证明为铁氧化物,由于其结晶较弱,未能观测到明显晶格条纹。

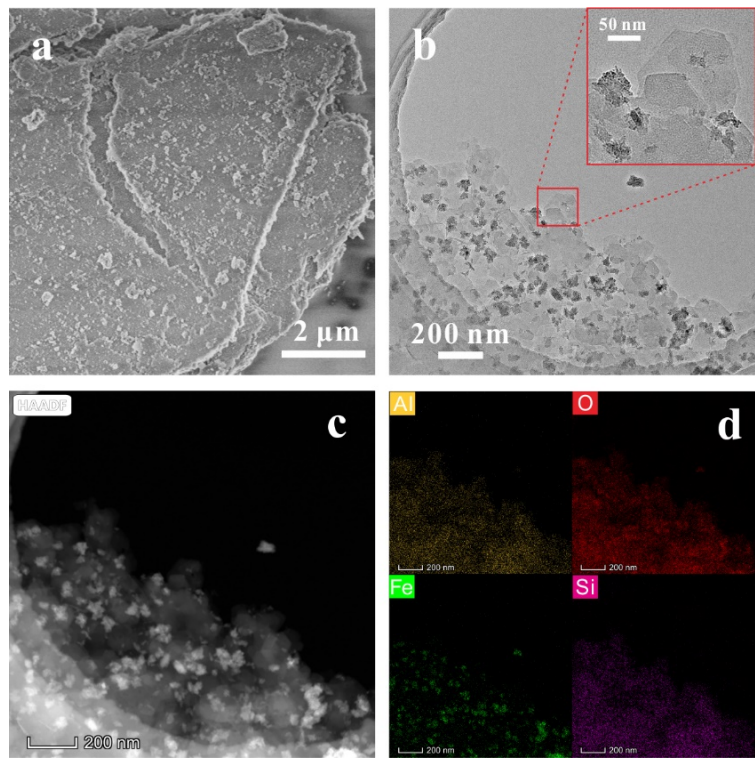


图 5 Bt-0.60Al-30d 的形貌分析: (a) SEM 图, (b) TEM 图, (c) 高角环形暗场像, (d) 元素分布能谱面扫
 Fig. 5. The morphology for Bt-0.60Al-30d. (a) SEM image, (b) TEM image, (c) HAADF image, and (d) EDS mapping image.

同时, 我们通过肉眼观察反应前后样品的颜色也发生明显变化。原始黑云母粉末呈灰黑色, 反应得到的低铝体系产物 Bt-0.06Al-30d 呈赤红色, 这是因为存在结晶良好的赤铁矿; 而在高铝体系产物中, 由于弱结晶铁氧化物分散在生成的大量高岭石片上, 产物 Bt-0.60Al-30d 最终呈现淡黄色。

2.5 穆斯堡尔谱分析

图 6 为黑云母和不同 Al³⁺浓度体系反应产物的穆斯堡尔谱。穆斯堡尔图谱拟合参数结果列于表 2。根据样品的结构和组成, ⁵⁷Fe 穆斯堡尔谱可能由一个或多个单线谱、4 级分裂二线谱和磁分裂六线谱组成。单线谱只会出现在 Fe³⁺立方对称结构的谱图中, 因此在层状硅酸盐的穆斯堡尔谱中不会观察到单线谱。六线谱源于含 Fe 的磁有序样品, 出现在极富铁的层状硅酸盐 (小于 10 K 的低温测试条件) 和具有良好结晶度及高纯度的铁 (氢) 氧化物的谱图中。层状硅酸盐的穆斯堡尔谱一般由具有不同氧化态的结构 Fe 的二线谱组成。如图所示 (图 6a), 原始黑云母样品的穆斯堡尔谱呈现出不对称特征, 分峰拟合可以得到 3 组二线谱, 分别对应于黑云母结构中不同位置和不同氧化态的 Fe^[37]。由拟合结果可知, 该黑云母样品含有约 63% 的 Fe²⁺ 和 37% 的 Fe³⁺。低铝体系产物 Bt-0.06Al-30d 的穆斯堡尔谱经过分峰拟合得到 1 个六线谱和 2 个二线谱 (图 6b), 分别归属赤铁矿和黏土矿物中不同氧化态 Fe^[37-38], 进一步证实黑云母的部分结构 Fe 最终转变为了赤铁矿, 与 XRD 和 TEM 结果一致。结构 Fe³⁺ 含量从原始黑云母中的约 37% 增加至 Bt-0.06Al-30d 的 61%, 这可能与转化产物蛭石、水黑云母和绿泥石的八面体中结构 Fe³⁺ 含量较高有关, 以往研究也表明黑云母结构 Fe²⁺ 的氧化是其风化的重要过程^[3]。而高铝体系产物 Bt-0.60Al-30d 的图谱只出现 1 个二线谱 (图 6c), 对应黏土矿物的结构 Fe³⁺, 与低铝体系相比, 结构 Fe²⁺ 的消失反映了高铝体系中黑云母溶解和转化过程更彻底。此外, 并未观察到赤铁矿的六线谱, 这可能与其结晶弱、粒径小有关^[38]。

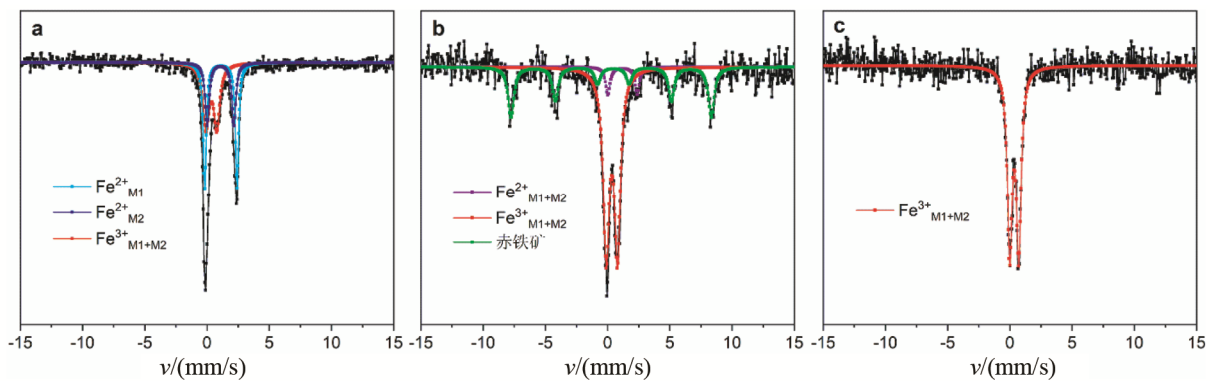


图 6 黑云母 (a)、Bt-0.06Al-30d (b) 和 Bt-0.60Al-30d (c) 的室温穆斯堡尔谱图

Fig. 6. Mössbauer spectra for the raw biotite (a), Bt-0.06Al-30d (b), and Bt-0.60Al-30d (c) recorded at room temperature.

表 2 黑云母和反应产物的穆斯堡尔谱参数

Table 2. Mössbauer parameters of the raw biotite and reaction products

样品	IS ^① /(mm/s)	QS ^② /(mm/s)	B _{HF} ^③ /T	相对面积/%	归属
Bt	1.09	2.15	-	24.23	Fe ²⁺ _{M1}
	1.12	2.60	-	38.71	Fe ²⁺ _{M2}
	0.36	0.87	-	37.06	Fe ³⁺ _{M1+M2}
Bt-0.06Al-30d	1.21	2.37	-	6.70	Fe ²⁺ _{M1+M2}
	0.34	0.90	-	61.06	Fe ³⁺ _{M1+M2}
	0.39	-0.18	50.05	32.24	赤铁矿
Bt-0.60Al-30d	0.36	0.72	-	100.00	Fe ³⁺ _{M1+M2}

注: ①同质异能位移 (isomer shift); ②四级矩分裂 (quadrupole splitting); ③超精细磁场 (magnetic hyperfine field)。

3 讨论

实验模拟黑云母的溶解/转化过程, 对转化产物的矿物学特征进行了考察, 对比空白体系(未添加 Al^{3+}) 和不同 Al^{3+} 浓度体系结果, 发现 Al 能显著影响黑云母的溶解/转化的过程和产物。相比于空白体系, Al 的存在促进了黑云母溶解和转化过程, 并且 Al^{3+} 浓度不同导致黑云母的转化速率和转化产物不同。研究表明, 酸性条件下黑云母骨架离子的溶解主要受质子影响, 通常八面体片的 Mg 和 Fe 等离子先溶出, 其次是四面体片的 Al 和 Si, 这是因为八面体中的 Mg 和 Fe 与 O 之间的化学键弱于四面体片中的 Al 和 Si 与 O 之间的化学键^[3]。当反应体系中存在 Al^{3+} 时, Al^{3+} 易水解产生质子, 质子能够削弱四面体和八面体的结合键、有效攻击连接四面体和八面体的氧原子^[39], 从而加速黑云母的溶解, 但并不影响片层骨架离子的溶出顺序, 这与酸性条件下降低溶液 pH 值的作用类似^[40]。当 Al^{3+} 浓度较低时, Al^{3+} 水解产生的质子较少, 对黑云母结构溶解的贡献小, 黑云母弱风化形成蛭石、水黑云母和绿泥石等, 而 Al 更倾向于沉淀生成勃姆石; 优先溶出的 Fe 则聚集成核, 同时吸附后溶出的少量 Si, 形成具有核壳结构的球形纳米颗粒(图 4), 以及结晶较好的赤铁矿。在 Al^{3+} 浓度较高的体系中, Al^{3+} 水解产生大量质子, 显著加速黑云母结构解体, 片层上出现明显的溶蚀裂痕, 溶解出大量 Si 与 Al 结合, 通过再结晶过程最终生成高岭石(图 5); 由于高岭石颗粒的分散作用, 次生铁氧化物结晶生长受到一定程度抑制。

4 结论

本文通过黑云母的溶解实验, 研究了 Al^{3+} 对黑云母溶解/转化的影响, 综合采用多种现代谱学和微区微束方法, 重点考察了所得产物的矿物学特征及相关转化机制, 主要得到了以下几点认识:

- 1) 与不含 Al^{3+} 的空白体系相比, Al^{3+} 的存在能促进黑云母溶解和转化过程。
- 2) 不同 Al^{3+} 浓度对黑云母溶解/转化的影响不同。当 Al^{3+} 浓度较低时, 黑云母转化产物以蛭石、水黑云母和绿泥石为主, 并形成以 Fe 为核、Si 为壳的球形颗粒以及结晶良好的赤铁矿; 当 Al^{3+} 浓度较高时, Al^{3+} 水解产生大量质子, 加速黑云母结构解体, 体系出现高岭石和弱结晶的铁氧化物。
- 3) 黑云母的溶解可以从片层边缘和片层基面的结构缺陷或裂缝处同时进行, 而基面形成的溶蚀裂痕又能进一步促进片层溶解。

参 考 文 献:

- [1] Nesbitt H W, Young G M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 1523-1534.
- [2] 王彦华, 谢洪德, 罗立峰. 花岗岩中黑云母风化的矿物变化机制 [J]. *地球化学*, 1999, 28: 239-247.
- [3] Bray A W, Oelkers E H, Bonneville S, *et al.* The effect of pH, grain size, and organic ligands on biotite weathering rates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 127-145.
- [4] 李福春, 李莎, 杨用钊, 等. 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展——以云母和长石为例 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25: 440-448.
- [5] Bowser C J, Jones B F. Mineralogic controls on the composition of natural waters dominated by silicate hydrolysis [J]. *American Journal of Science*, 2002, 302: 582-662.
- [6] 吴卫华, 郑洪波, 杨杰东, 等. 硅酸盐风化与全球碳循环研究回顾及新进展 [J]. *高校地质学报*, 2012, 18: 215-224.
- [7] Pachana K, Zuddas P, Censi P. Influence of pH and temperature on the early stage of mica alteration [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(9): 1738-1744.
- [8] Haward S J, Smits M M, Ragnarsdóttir K V, *et al.* In situ atomic force microscopy measurements of biotite basal plane reactivity in the presence of oxalic acid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22): 6870-6881.
- [9] Ganor J, Reznik I J, Rosenberg Y O. Organics in water-rock interactions [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2009, 70: 259-369.
- [10] Kim J-Y, Kim Y. Sorption of cesium on weathered biotite: The effects of cations in solution [J]. *Catena*, 2015, 135: 107-113.
- [11] Min Y, Kim D, Jun Y-S. Effects of Na^+ and K^+ exchange in interlayers on biotite dissolution under high-temperature and high- CO_2 -pressure conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13638-13646.

- [12] Hu Y, Ray J R, Jun Y-S. Biotite-brine interactions under acidic hydrothermal conditions: Fibrous illite, goethite, and kaolinite formation and biotite surface cracking [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14): 6175-6180.
- [13] 张虎才. 元素表生地球化学特征及理论基础 [M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1997.
- [14] 何宏平, 谢先德, 郭九皋. 离子交换蒙脱石的热稳定性研究 [J]. *矿物岩石*, 2000, 20: 1-3.
- [15] Cho Y, Komarneni S. Synthesis of kaolinite from micas and K-depleted micas [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2007, 55: 565-571.
- [16] Chen Q, Zhu R, Ma L, *et al.* Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 135: 129-135.
- [17] 吴平霄, 黄瑞敏. Al^{3+} 交换蛭石层间铝的赋存状态研究 [J]. *矿物岩石*, 2004, 24: 1-5.
- [18] Graham R C. Geomorphology, mineral weathering, and pedology in an area of the Blue Ridge Front, North Carolina [D]. North Carolina State University, 1986.
- [19] Jolicoeur S, Ildefonse P, Bouchard M. Kaolinite and gibbsite weathering of biotite within saprolites and soils of central virginia [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64: 1118-1129.
- [20] Bhatti T M, Bigham J M, Vuorinen A, *et al.* Weathering of biotite in acidithiobacillus ferrooxidans cultures [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2011, 28(2): 130-134.
- [21] Uzarowicz L, Šegvić B, Michalik M, *et al.* The effect of hydrochemical conditions and pH of the environment on phyllosilicate transformations in the weathering zone of pyrite-bearing schists in Wieściszowice (SW Poland) [J]. *Clay Minerals*, 2012, 47(4): 401-417.
- [22] 李学先. 酸性矿山废水影响下喀斯特流域水文地球化学特征及演化规律研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- [23] 苏小丽, 吴道, 陈情泽, 等. 河北灵寿蛭石晶体化学特征与层间水化行为 [J]. *矿物学报*, 2019, 39: 673-680.
- [24] 彭同江, 刘福生, Huang J, 等. 含蛭石晶层间层矿物的可交换性阳离子及交换容量研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(4): 391-396.
- [25] He H, Li T, Tao Q, *et al.* Aluminum ion occupancy in the structure of synthetic saponites: Effect on crystallinity [J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(1): 109-116.
- [26] Grauby O, Petit S, Decarreau A, *et al.* The beidellite-saponite series - An experimental approach [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1993, 5(4): 623-635.
- [27] 赵杏媛, 张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990.
- [28] Boumaza A, Favaro L, Lédion J, *et al.* Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(5): 1171-1176.
- [29] 方燕, 陶奇, 陈爱清, 等. 机械研磨高岭石的固体 ^{29}Si 、 ^{27}Al 核磁共振光谱研究 [J]. *矿物学报*, 2017, 37(6): 677-683.
- [30] 陈树恒, 王林江, 谢襄漓, 等. 微结构特征对高岭石插层反应的影响 I ——特征基团红外吸收光谱研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27: 269-275+284.
- [31] 杨雅秀. 中国粘土矿物 [M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- [32] Yang J, Frost R L, Yuan Y. Synthesis and characterization of chromium doped boehmite nanofibres [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 483(1): 29-35.
- [33] Wang C, Han L, Zhang Q, *et al.* Endogenous growth of 2D AlOOH nanosheets on a 3D Al-fiber network via steam-only oxidation in application for forming structured catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 3762-3765.
- [34] Patra A K, Kundu S K, Bhaumik A, *et al.* Morphology evolution of single-crystalline hematite nanocrystals: magnetically recoverable nanocatalysts for enhanced facet-driven photoredox activity [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 365-377.
- [35] Aldushin K, Jordan G, Schmahl W W. Basal plane reactivity of phyllosilicates studied in situ by hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(17): 4380-4391.
- [36] Brandt F, Bosbach D, Krawczyk-Bärsch E, *et al.* Chlorite dissolution in the acid pH-range: A combined microscopic and macroscopic approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(8): 1451-1461.
- [37] 杨学明, 张培善. 天然富铁黑云母中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的有序-无序及其岩石学意义 [J]. *中国科学技术大学学报*, 1992, 22: 58-633.
- [38] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. John Wiley & Sons, 2003.
- [39] Bickmore B R, Bosbach D, Hochella M F, Jr., *et al.* In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms [J]. *American Mineralogist*, 2001, 86(4): 411-423.
- [40] Bray A W, Benning L G, Bonneville S, *et al.* Biotite surface chemistry as a function of aqueous fluid composition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128: 58-70.