

Cr³⁺ 在蒙脱石中吸附位置研究

——基于蒙脱石、CTAB-和 NH₄⁺-交换层间域的蒙脱石吸附铬研究

张晓科, 蔡元峰, 潘宇观

南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210046

内容提要: 蒙脱石具有良好的阳离子可交换吸附特性。在提纯蒙脱石的基础上, 用氯化铵(NH₄Cl)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分别交换蒙脱石层间阳离子制备了改性蒙脱石, 并用提纯蒙脱石、改性后的蒙脱石吸附碱式硫酸铬溶液中的铬离子, 获得含铬蒙脱石样品。针对上述的含铬蒙脱石进行包括粉末 X 射线衍射术(XRD)、电子顺磁共振谱术(EPR)和傅里叶变换红外吸收光谱术(FTIR)以及电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)等测试和分析。吸附残余液的化学分析结果和含铬蒙脱石样品的 XRD 结果显示 CTAB 对蒙脱石的层间的封闭是较完全的, 层间几乎未发生交换吸附; 而 NH₄⁺-蒙脱石和蒙脱石层间则发生交换吸附。吸附前后样品的红外吸收谱发生了较大变化, 表明三个含铬样品的红外吸收谱上出现的硅醇和铝醇向低波数延展的现象是由铬离子吸附在蒙脱石结构片的六方孔中所致。EPR 的结果指示甚至在蒙脱石的少量四面体和(或)八面体位中也有 Cr³⁺ 占位。

关键词: 蒙脱石; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB); 结构片的六方孔

蒙脱石为 2:1 型层状结构硅酸盐矿物, 因结构单元层中广泛存在的 Al³⁺ 取代部分四面体片的 Si⁴⁺ 和八面体片的 Mg²⁺ 等导致其结构层有一定数量但不确定的负电荷, 故在层间域中需要填充水化阳离子以平衡此额外的负电荷, 位于该层间域中的阳离子普遍具有可交换性。此外, 可理论预测的可交换位置还有 TOT 结构片(2:1 层状结构硅酸盐矿物的结构单元, 由两个 Si—O 四面体片夹一个八面体片构成)的边缘位、粘粒的表面位、TOT 结构的六方孔中, 甚至替代部分结构中的八面体或四面体阳离子。至目前为止, 前人针对可交换阳离子在蒙脱石结构中的占位已经进行了较多的研究, 已大体上查明了阳离子在结构中的占位, 阳离子一般存在于 TOT 结构片的层间域或水很难触及的位置, 如四面体片的六方孔中等等(Heller-Kallai et al., 1995; Bahranowski et al., 1996; Mosser et al., 1997; He Hongping et al., 2001a, 2001b)。Mosser 等(1997)研究了铜置换蒙皂石的电子顺磁共振谱(EPR), 认为 $g = 2.33$ 和 $g = 2.05$ (g 是波谱分裂因子)电子共振信号的出现指示 Cu²⁺ 处在一个不易被水到达的位置, 认为是 Cu²⁺ 向结构内部迁移的开始。众多学者

均认为 $g = 2.05$ 的电子共振信号不随蒙脱石的脱水而消失, 表明该信号的存在表示铜处于水分子所不能到达的位置: 四面体片六元环的中间孔洞底部或八面体位(Heller-Kallai et al., 1995; Bahranowski et al., 1996; Mosser et al., 1997; He Hongping et al., 2001a, 2001b); 此外 Cr³⁺ 甚至可以占据蒙脱石除层间域以外的四面体位和八面体位置(努尔太·麦地娜等, 2014)。然而, 对粘粒表面、TOT 边缘位和六方孔中的占位还有较大的不确定性。

本研究利用 NH₄⁺ 和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)交换层间的阳离子后的改性蒙脱石粘土吸附 Cr³⁺, 试图排除层间水合离子的影响, 以期查明 Cr³⁺ 在蒙脱石中的可交换占位, 特别是区分物理吸附和结构片六方孔的吸附。

1 样品和分析方法

1.1 样品的制备

1.1.1 蒙脱石样品及提纯

蒙脱石原矿主要由钙基蒙脱石组成, 含有少量的石英、钾长石和方解石组成。

粘土矿物的分离方法和步骤随目的和要求不同

注: 本文为国家重点基础研究发展计划(编号:2012CB822001)的成果。

收稿日期:2015-09-25; 改回日期:2016-08-17; 责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2016.06.017

作者简介: 张晓科, 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: zxxvictory@163.com。通讯作者: 蔡元峰, 男, 教授。主要从事粘土矿物学、金属硫化物、矿物-水反应机制等研究。Email: caiyf@nju.edu.cn。

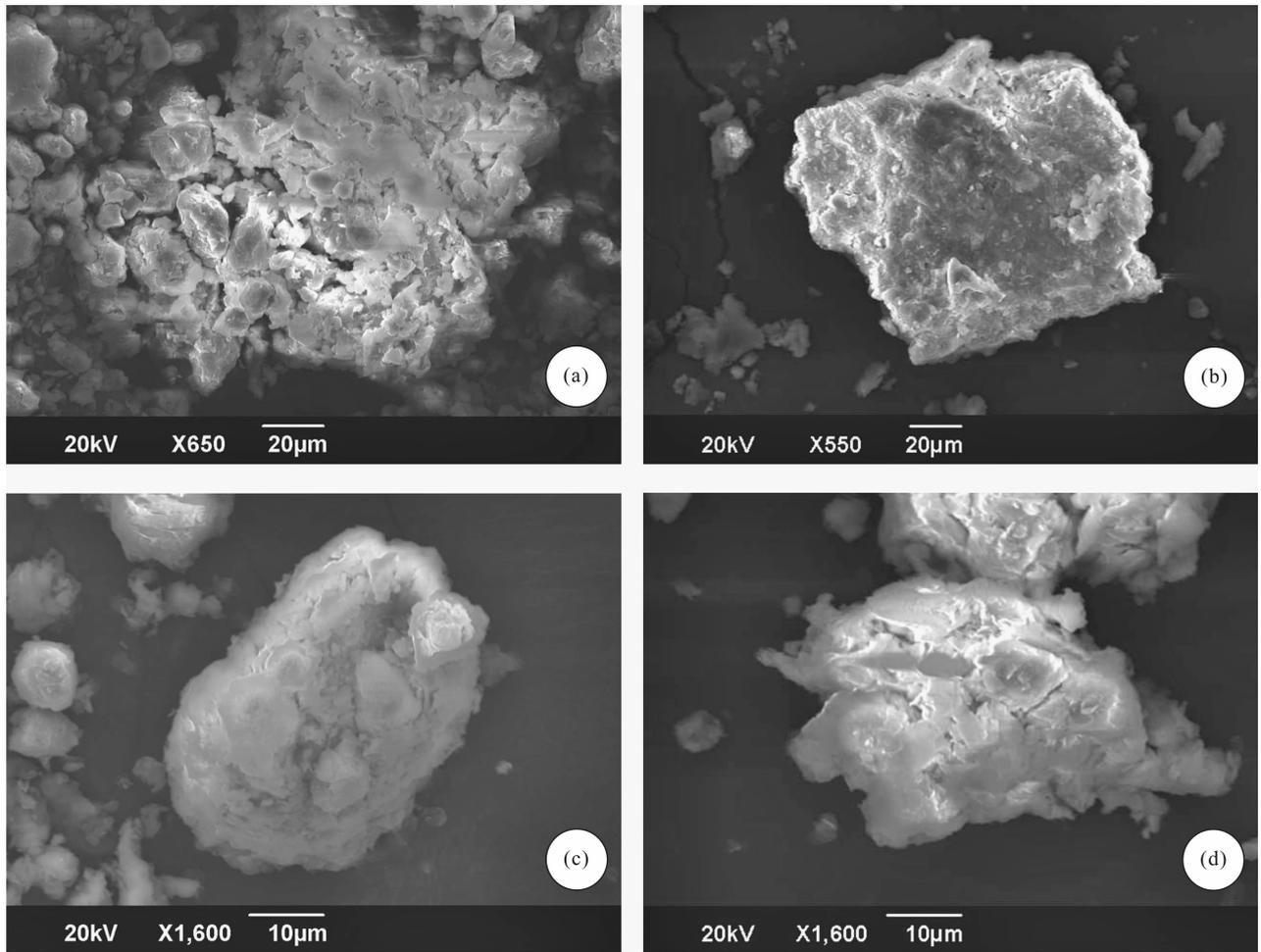


图 1 蒙脱石、NH₄⁺ 和 CTAB 层间交换的蒙脱石的二次电子像

Fig. 1 SEM images of the purified, NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite

而异。在本文中采用的是高速离心和静水沉降相结合的方法(蔡元峰,2003),其主要流程如下:①粘土样品的洗涤和分散,将样品置于烧杯中,浸泡、超声波分散并多次洗涤样品;②静水沉降提纯,用虹吸沉降法吸取粘土悬浮液。③粘土分离,将吸出的粘土悬浮液离心分离(转速 5000 转/min,时间 30min),

表 1 NH₄⁺、CTAB 交换蒙脱石层间后反应残余溶液中元素含量分析(单位:mg/L)

Table 1 The chemical composition after NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite of the residual solution (unit:mg/L)

	Na	Mg	K	Ca	Sr	CEC
NH ₄ Cl 交换	4.17	12.0	3.76	152	1.59	0.875mmol/g
空白溶液 1	1.76	0.09	0.55	0.48	0.002	
CTAB 交换	8.02	5.80	1.52	68.0	0.66	0.844mmol/g
空白溶液 2	0.47	0.01	0.17	0.13	0.001	

注:空白溶液 1 是 NH₄⁺ 交换蒙脱石层间阳离子所用的二次去离子水,且交换时蒙脱石的用量为 10g,空白溶液 2 是 CTAB 交换蒙脱石层间所用的二次去离子水,且交换时蒙脱石用量为 5g。

并在烘箱中低温烘干。离心后的上层清液集中蒸发提取其中的粘土;提纯实验中使用的均是二次去离子水。

1.1.2 NH₄⁺-改性蒙脱石的制备

按照 NH₄⁺ 法测定蒙脱石的层间阳离子交换量(CEC)的流程制备改性粘土,其流程如下:①配制 pH 为 8.20 的 0.5mol/L 氯化铵—60% 乙醇溶液 1 L(姜桂兰,2005);②蒙脱石样品洗涤预分散,称取 5.000g 粘土置于离心管中,用 50% 乙醇洗涤多次;③阳离子交换,在离心管内加入 250mL 交换液,磁力搅拌 30min 后取下,离心,清液收集到 1000mL 容量瓶中,并将残渣和离心管内壁用 95% 乙

醇洗涤(约 50mL),经搅拌离心后,清液合并于上述 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀待测。④收集 NH_4^+ -改性粘土,底部剩余物质则为用 NH_4Cl 交换过层间离子后的蒙脱石。⑤计算 NH_4^+ -CEC,用

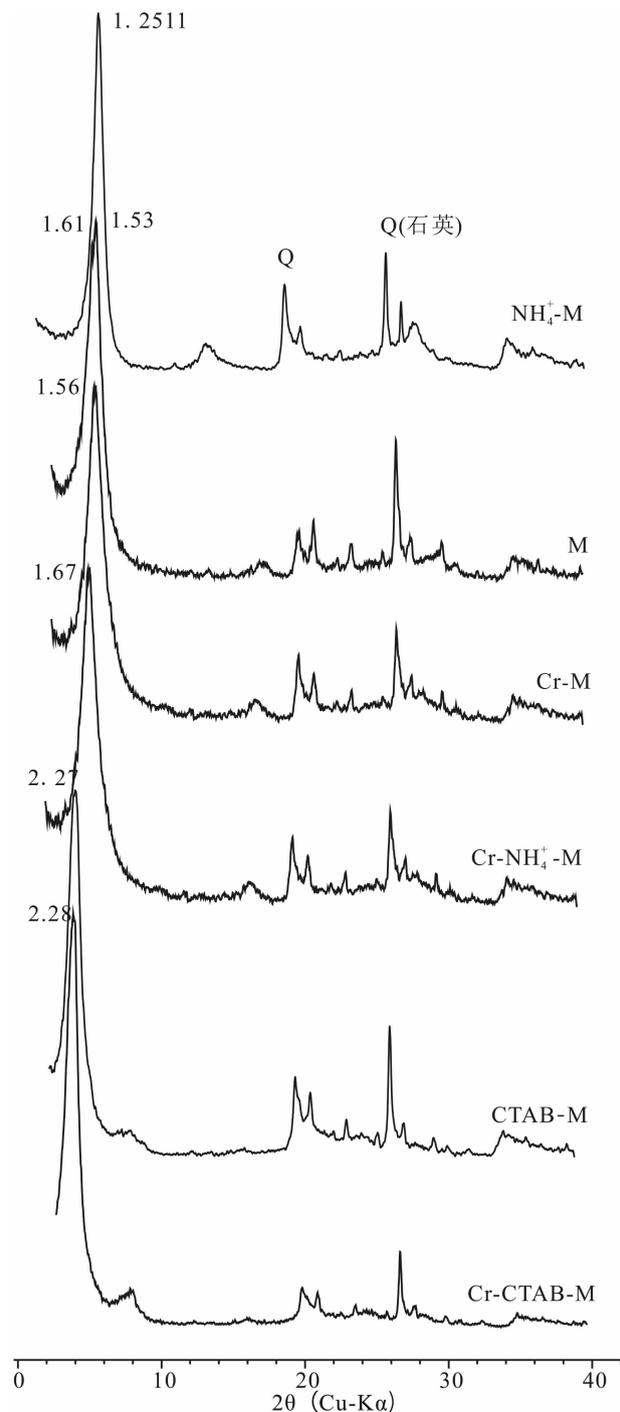


图 2 提纯蒙脱石、 NH_4^+ 、CTAB 置换层间离子后吸附了 Cr^{3+} 的 XRD 谱图

Fig. 2 The XRD patterns of the Cr^{3+} adsorbed montmorillonite, NH_4^+ and CTAB exchanged montmorillonite

ICP-AES 测定里面的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子的含量,计算蒙脱石的层间阳离子交换量(CEC)。

1.1.3 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)-改性蒙脱石的制备

将一定量的蒙脱石加入二次水中,充分搅拌成悬浊液,然后加入 1.0 CEC 相当量的 CTAB,置电磁搅拌器上搅拌 8h,随后静置分离,并用二次水洗涤 5~7 次,离心分离制成有机粘土。CTAB 用量 = 蒙脱石的层间阳离子交换量 × CTAB 分子量 × 蒙脱石所需量。

1.2 吸附实验

Cr^{3+} 的三个吸附实验均在 0.10mol/L 的溶液中完成,溶液初始 $\text{pH} = 2.12$,获得的含铬蒙脱石依次被命名为 Cr-M、Cr- NH_4^+ -M、Cr-CTAB-M。样品名中 M 为提纯的蒙脱石, NH_4^+ 和 CTAB 交换层间阳离子后所得改性蒙脱石。吸附实验中蒙脱石用量为 7g,固液比为 1:30,水浴温度为 50℃,交换吸附时间为一星期。含 Cr^{3+} 的溶液为使用分析纯 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ 溶液和去离子水配制。实验结束后离心分离、洗净并烘干含铬蒙脱石粘土。收集残余溶液、清洗液等并定容至 1L,测试离子浓度。

1.3 分析方法

样品的微形貌观察在 JEOM-6490 型扫描电子显微镜(配有能谱仪)下完成,工作条件:电压 20kV,WD10mm;EPR 的测试工作在德国 Bruker 公司生产的 X 波段 ER200 型波谱仪上完成,测试条件:微波频率为 9.76GHz,功率为 19.920mW,信号转换时间为 81.920ms,时间常数为 40.96ms,测试所用的样品重量为 0.100g;红外吸收光谱(FTIR)是在美国热电公司的 Nicolet 8700 红外光谱仪上采集,采用溴化钾压片法制备样品。XRD 测试在日本理学的 D/MAX-IIIa 型固定靶 X 射线衍射仪上进行,测试条件:Cu 靶,40kV,30mA,扫描范围 $3^\circ \sim 40^\circ$,步进扫描,步长 $0.02^\circ/\text{步}$,预置时间 0.3s/步。以上分析均在南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室和南京大学分析测试中心完成。

2 结果

2.1 反应前后溶液的 ICP-AES 分析

如表 2 所示,实验所用初始溶液为 0.1mol/L 的硫酸铬溶液中除铬以外,各阳离子的含量均很低或低于检测限。初始溶液的 $\text{pH} = 2.12$,吸附反应结束后,残余溶液的 pH 分别为 2.21、2.20、2.19。根据吸附后的铬离子浓度变化,可以看出 Cr-CTAB-M

的吸附量最小(0.223mmol/g),表明 CTAB 封闭了蒙脱石的层间域。在 NH₄⁺ 和 CTAB 置换层间离子样品的吸附铬离子的残余液中,金属阳离子的浓度均比较低,Si、Mg、Fe、Mn、Ni 等均低于 2 × 10⁻⁶,仅 K 和 Ca 的浓度比较高。而与 Cr-M 相比,K⁺ 的浓度在三个样品中都比较高。值得注意的是在 Cr—CTAB-M 的残余液中,Al 的含量为 4.78 × 10⁻⁶ 显著大于 Cr—NH₄⁺-M、Cr-M 的残余液中的 Al 的含量,后者分别为 1.79 × 10⁻⁶、1.25 × 10⁻⁶。此外,吸附前后溶

液的 pH 稍增大,但三者几乎相同,表明如果 Al 来源于粘粒的溶解,那么三个残余溶液中 Al 和 Si 的量也应大致相当,而在 Cr—CTAB-M 残余液中 Al 显著高于后两者的事实应该表明部分 Cr³⁺ 代替了 Cr—CTAB-M 样品中的四面体或八面体中部分的 Al³⁺。

2.2 蒙脱石的形貌特征

在扫描电镜下蒙脱石下可观察到完整的片状形态,图 1a 是提纯的蒙脱石的二次电子像,其形貌多

表 2 提纯蒙脱石、含 Cr 蒙脱石及 NH₄⁺、CTAB 置换层间域蒙脱石吸附 Cr³⁺ 后残余溶液中元素含量分析 (单位:mg/L)

Table 2 The chemical composition of the residual solution after the purified montmorillonite, NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite adsorbed Cr³⁺ (unit:mg/L)

样品	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Sr
0.1M Cr(OH)SO ₄	0.47	0.01	-	-	0.17	0.13	-	-	0.02	0.001
Cr-M	4.38	6.82	1.25	0.57	4.82	83.3	1.14	1.47	0.38	0.70
Cr—NH ₄ ⁺ -M	3.04	1.48	1.79	1.43	3.63	5.32	0.89	1.88	0.25	0.34
CTAB—Cr-M	2.25	1.72	4.78	1.54	7.81	7.81	0.96	1.32	0.24	0.21
样品	pH		Cr ³⁺ 初始浓度		残余液中 Cr ³⁺ 浓度		Cr ³⁺ 吸附量		Cr ³⁺ 吸附量 (mmol/g)	
0.1M Cr(OH)SO ₄	2.12		617		-		-		-	
Cr-M	2.21		617		409		208		0.571	
Cr—NH ₄ ⁺ -M	2.20		617		399		218		0.599	
Cr—CTAB-M	2.19		617		536		81		0.223	

表 3 蒙脱石、NH₄⁺ 和 CTAB 层间交换的蒙脱石加热红外吸收谱的振动归属表 (1) (单位:波数/cm⁻¹)

Table 3 The assignments of vibrations of montmorillonite, NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite heated (Unit: Wavenumber/cm⁻¹)

谱带归属	M	Cr-M	Cr—NH ₄ ⁺ -M	Cr—CTAB-M	M	Cr-M	Cr—NH ₄ ⁺ -M	Cr—CTAB-M	M	Cr-M	Cr—NH ₄ ⁺ -M	Cr—CTAB-M
	室温				100℃				300℃			
υAl ₂ OH	3624.2	3624.2	3624.3	3623.9	3624.2	3624.3	3624.7	3623.7	3624.2	3625.9	3626.8	3622.7
H ₂ O	3429.8	3418.2	3422.4	3432.1	3431.1	3418.9	3420.8	3441.8	3440.0	3430.3	3426.7	-
H ₂ O	3248.0	3244.7	3242.3	3240.2	3234.6	3230.9	3231.7	3234.6	3240.8	3228	3226.1	-
δH ₂ O	1639.5	1639.6	1641.0	1638.3	1641.2	1637.6	1636.4	1646.4	1641.0	1635.5	1641.0	1630.4
Si—O—Si	1038.9	1039.6	1039.1	1038.3	1039.8	1040.7	1039.4	1038.6	1036.9	1044.5	1035.4	1042.7
Al ₂ OH	913.4	915.0	914.9	909.3	915.0	915.3	914.8	912.4	915.5	920.4	919.1	916.3
MgAlOH	846.6	847.0	844.9	845.9	846.7	846.6	865.7	844.5	847.4	-	-	840.8
Si—O—Si _{石英}	796.1	795.0	795.9	794.9	795.6	796.5	796.4	793.9	795.6	795.0	795.9	794.9
Si—O—Si _{石英}	778.0	778.6	780.6	778.6	777.8	777.5	778.0	778.1	777.3	777.6	780.6	778.6
CH ₂	-	-	-	723.0	-	-	-	723.0	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	726.5	728.5	724.4	732.6
Si—O—Si	694.2	695.1	693.0	695.5	693.4	695.3	693.6	694.4	693.6	697.9	695.6	697.9
Si—O—Si	625.4	624.4	624.5	625.3	626.3	626.7	626.3	625.6	622.4	-	-	624.5
Si—O—Si	521.1	522.1	522.5	521.7	521.6	522.0	521.5	520.4	521.1	524.9	523.5	521.7
Si—O—Si	467.5	467.8	467.3	465.1	466.1	466.1	466.6	462.8	466.2	466.3	467.3	464.6
Si—O—Si	420.0	420.3	422.0	420.4	422.4	421.7	421.2	420.9	424.5	421.1	420.1	424.9

注:“-”为峰不显著或不易辨认。

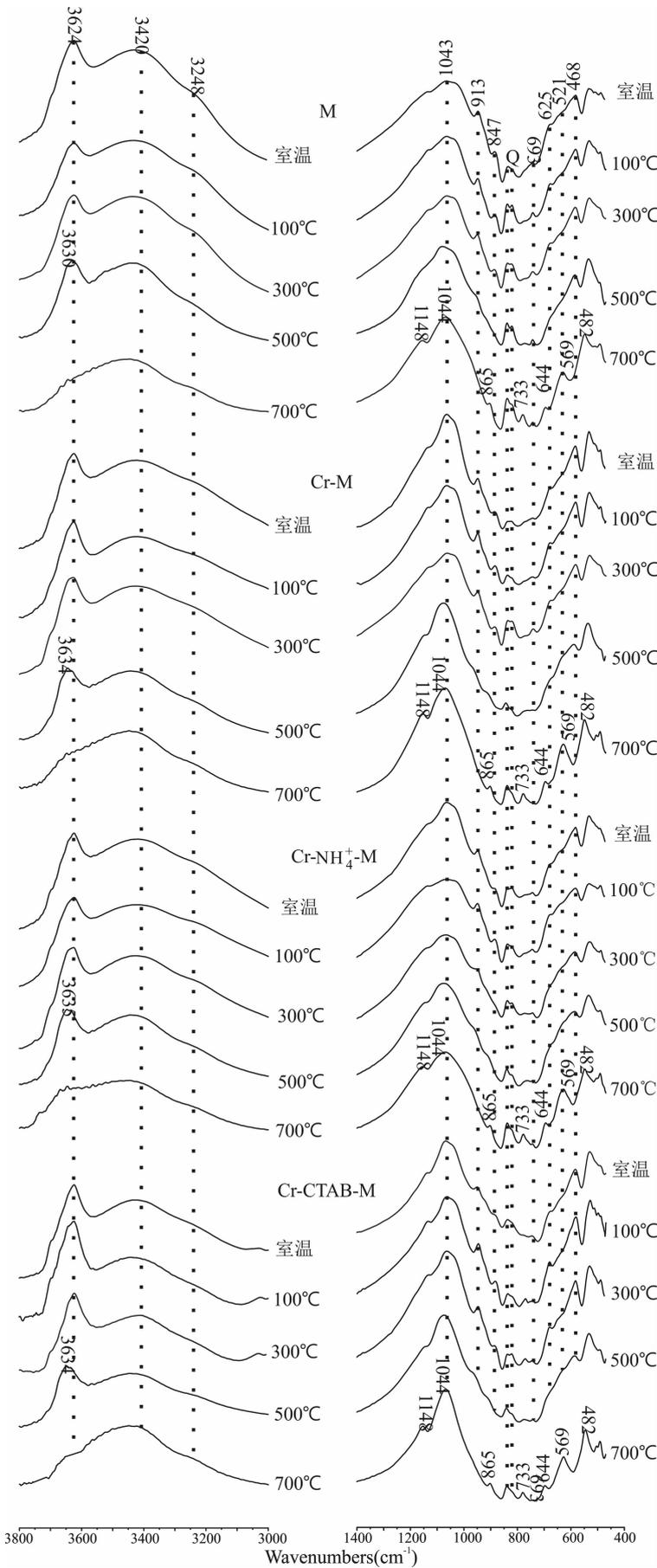


图3 提纯蒙脱石、含Cr蒙脱石及NH₄⁺、CTAB 置换层间离子后吸附Cr³⁺加热红外谱图
 Fig. 3 The FTIR spectra of montmorillonite including the purified, Cr³⁺ adsorbed after purifying, Cr³⁺ adsorbing after NH₄⁺ and CTAB exchanged heated

为片状、小颗粒状。图1b是铵根离子交换了层间离子的蒙脱石,其表面粗糙、粘附有少许小颗粒,颗粒较致密;图1c和1d均是CTAB交换层间离子所得蒙脱石的形貌像,常见比较明显的片状形态,单颗粒表面光滑,甚少见到粘附小颗粒状蒙脱石,样品比较松散。此外,CTAB交换层间所得蒙脱石片状颗粒表面有一些孔洞(图1d)。在片间不均匀地分布着大小和形状不等的孔洞。

2.3 XRD 分析结果

从XRD谱图可知提纯后的样品中依然残留有少量的石英。改性后的蒙脱石和纯样分别在相同浓度的Cr³⁺溶液完成吸附实验,得到的含铬蒙脱石的XRD谱图上可以看出。蒙脱石样品的d₀₀₁值为1.53nm,而吸附了Cr³⁺后的Cr-M中d₀₀₁为1.56nm; Cr-NH₄⁺-M和Cr-CTAB-M的d₀₀₁分别为1.67nm和d₀₀₁为2.28nm。

2.4 红外吸收光谱特征

图3所示为提纯后的蒙脱石、改性后吸附铬和在不同温度下受热处理的样品的红外吸收光谱,针对谱图上吸收峰的详细解译列于表3、4之中。从谱图分析可知,吸附前后、热处理前后各组样品的红外吸收谱的变化高度相似。

与提纯后样品M的红外吸收光谱相比,吸附了铬的样品,如Cr-M、Cr-NH₄⁺-M、Cr-CTAB-M等,的光谱在3500~3100cm⁻¹范围内的谱线形态具有明显差异,归属于吸附水(或硅醇和铝醇)振动的吸收峰明显的向低波数方向延展,且在此范围内, Cr-M、Cr-NH₄⁺-M、Cr-CTAB-M的图谱走向是趋近于平行的,表明致使谱线向低波数方向延展的原因是相同的。在Cr-CTAB-M谱上在3000~2700cm⁻¹范围

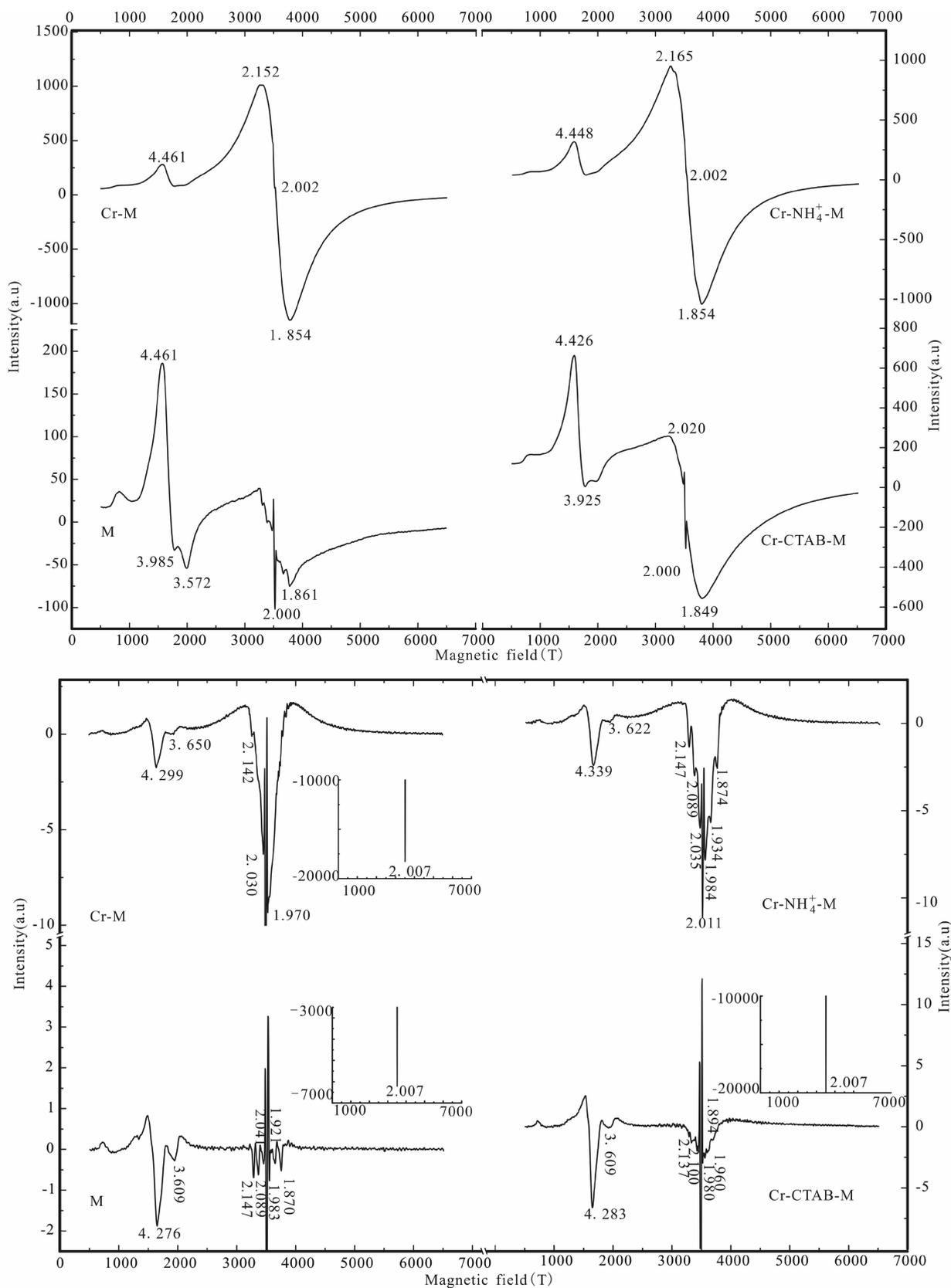


图 4 蒙脱石、NH₄⁺、CTAB 置换层间离子后吸附了 Cr³⁺ 的电子顺磁共振谱一、二阶导数图

Fig. 4 The first or second order derivative EPR spectra of the Cr³⁺ adsorbed montmorillonite, NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite

内出现甲基的伸缩振动峰,表明位于蒙脱石层间的CTAB并未被水合Cr³⁺离子所取代。也就是说,CTAB已将蒙脱石层间封闭,并阻碍Cr³⁺离子进入其层间。故上述向低波数延展的现象不可能是由层间水合阳离子的作用所致。

在不同温度的热处理后,四组样品的红外吸收光谱形态的变化高度一致,表现为蒙脱石脱去吸附水、结构羟基而导致结构的坍塌。其中Al₂OH(913cm⁻¹)和(AlMg)OH(847cm⁻¹)的伸缩振动、不对称伸缩振动的信号均随温度的升高而逐渐减弱,直至融合在硅氧骨干的伸缩和不对称伸缩振动中,而Cr³⁺的信号并未凸显出来。Cr₂O₃的Cr—O伸缩振动的吸收峰出现在652和562cm⁻¹附近(Farzaneh and Najafi,2011)。四组样品受700℃的热处理后,均出现了421、437、482、570、644、733和865cm⁻¹的吸收峰,这些吸收峰的出现应该与脱羟基后形成了Al—O、Fe—O、Mg—O和Cr—O键耦合振动有关。如482cm⁻¹的吸收峰被归属为莫来石及合成前驱体的硅氧四面体中O—Si—O和铝氧八面体中的Al—O—Al的耦合弯曲振动,865cm⁻¹的吸收峰被归属于铝氧四面体的Al—O伸缩振动,570cm⁻¹的吸收峰

被归属为铝氧八面体的Al—O伸缩振动(Beran et al.,2001)。而Basak和Ghose(1994)等针对铜铬尖晶石的红外吸收谱中出现425、502和644cm⁻¹的三个宽的吸收峰,认为其与结构的四面体和八面体中存在的不同种类的阳离子成键有关。因此可推知经过热处理后Cr³⁺可能由层间进入到八面体片的空位中,与Al、Fe、Mg等共同构成了八面体片。

2.5 电子顺磁共振(EPR)结果

原始纯蒙脱石M的EPR一阶导数谱上出现了g=4.461(+),3.985(-),3.572(-)和2.0的共振峰,并在g=2.0左右出现了一系列超精细分裂的“六线”共振信号,表明此样品中存在Fe³⁺和Mn²⁺(Toloman et al.,2009;Cai Yuanfeng et al.,2009;侯碧辉等,2005)。吸附铬离子后,Cr-M、Cr—NH₄⁺-M、Cr—CTAB-M的一阶谱图表现出显著的区别,在2000~5000Hz的区域中顺磁振动信号显著增强,甚至掩盖了原来的来自Mn²⁺的共振信号。由二阶谱图可以看出,Cr—NH₄⁺-M和Cr-M相对于Cr—CTAB-M、M有较大的变化。在Cr-M的EPR谱上出现1.970新的共振信号,且以1.970为主峰,此共振信号被认为由是[Cr(H₂O)₆]³⁺引起的(Zheng

表4 蒙脱石、NH₄⁺和CTAB层间交换的蒙脱石加热红外吸收谱的振动归属表(单位:波数/cm⁻¹)

Table 4 The assignments of vibrations of montmorillonite, NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite heated (Unit: Wavenumber/cm⁻¹)

谱带归属	M	Cr-M	Cr—NH ₄ ⁺ -M	Cr—CTAB-M	M	Cr-M	Cr—NH ₄ ⁺ -M	Cr—CTAB-M	M	Cr-M	Cr—NH ₄ ⁺ -M	Cr—CTAB-M
温度	室温				500℃				700℃			
υAl ₂ OH	3624.2	3624.1	3624.3	3624.2	3630.1	3624.0	3625.4	3624.1	-	-	-	-
H ₂ O	3429.8	3418.2	3422.4	3432.1	3443.1	3418.9	3420.8	3441.8	3440.3	3445.3	3447.9	3447.5
H ₂ O	3248.0	3244.7	3242.3	3240.2	3214.0	3220.7	3211.3	-	-	-	-	-
δH ₂ O	1639.5	1639.6	1641.0	1638.3	1635.4	1634.6	1635.7	1636.2	1633.4	1633.5	1636.4	1642.4
Si—O—Si	1038.9	1039.6	1039.1	1038.3	1056.6	1040.7	1039.4	1038.6	1044.9	1045.5	1045.1	1042.7
Al ₂ OH	913.4	915.0	914.9	909.3	918.3	930.3	926.8	930.4	-	-	-	-
MgAlOH	846.6	847.0	844.9	845.9	-	875.5	875.5	871.4	866.4	866.0	865.7	865.0
Si—O—Si _{石英}	796.1	795.0	795.9	794.9	796.8	798.7	799.4	799.9	795.6	796.5	796.4	796.7
Si—O—Si _{石英}	778.0	778.6	780.6	778.6	777.8	778.6	780.6	777.5	777.3	777.5	-	-
-	-	-	-	-	726.0	721.0	723.5	727.5	732.8	731.5	731.7	733.0
Si—O—Si	694.2	695.1	693.0	695.5	693.8	694.3	693.0	693.4	693.4	690.8	691.6	690.6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	641.4	641.7	642.3	643.8
Si—O—Si	625.4	624.4	624.5	625.3	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	572.3	570.7	570.5	558.9
Si—O—Si	521.1	522.1	522.5	521.7	523.6	525.0	526.5	524.7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	484.1	484.3	485.3	481.9
Si—O—Si	467.5	467.8	467.3	465.1	469.1	469.1	469.3	467.8	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	442.5	437.1	438.2	436.4
Si—O—Si	420.0	420.3	422.0	420.4	422.4	422.7	421.2	426.5	-	-	-	-

注:“-”为峰不显著或不易辨认。

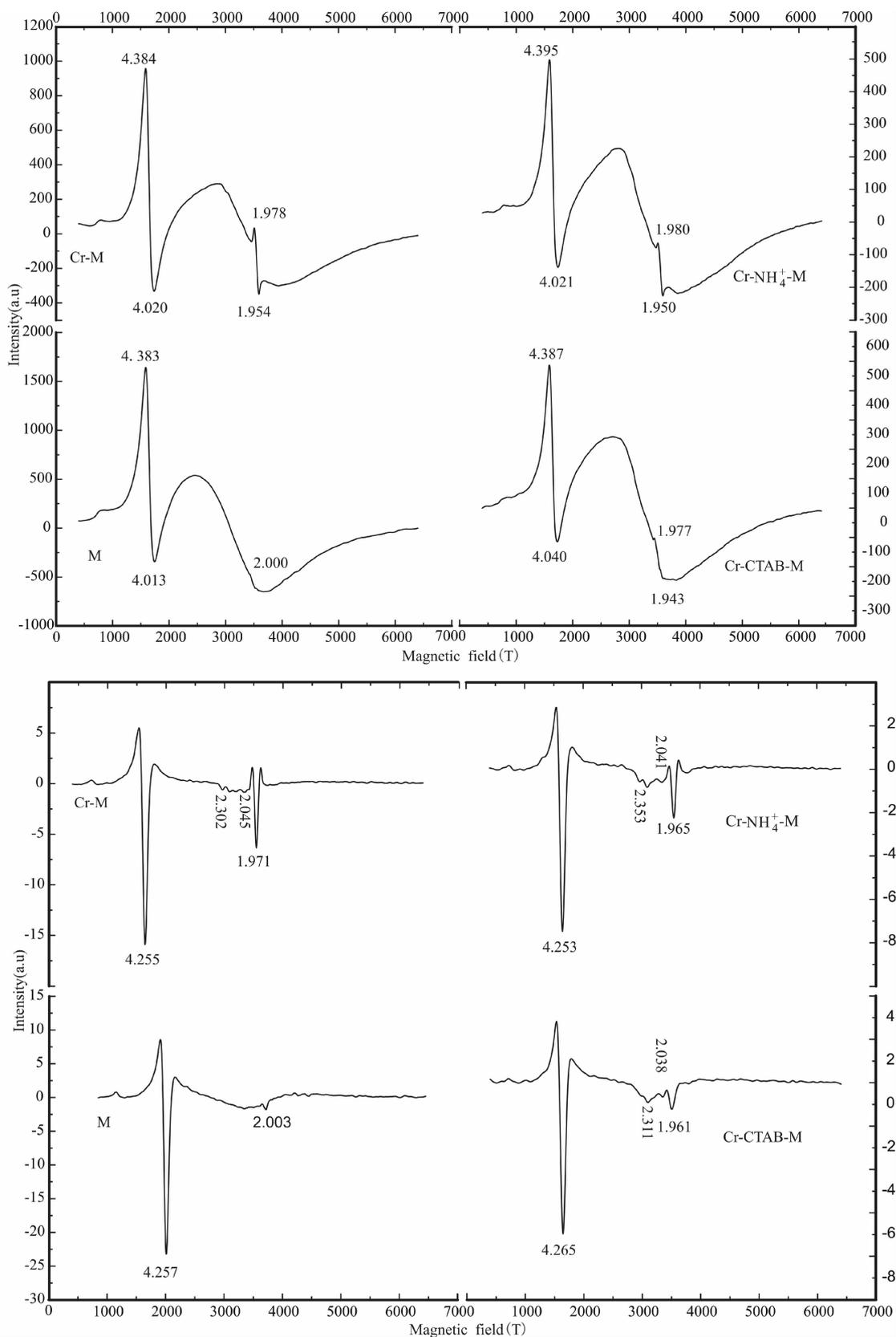


图 5 蒙脱石、NH₄⁺、CTAB 置换层间离子后吸附了 Cr³⁺ 加热 500℃ 的电子顺磁共振谱一、二阶导数图

Fig. 5 The first or second order derivative EPR spectra of the Cr³⁺ adsorbed montmorillonite, NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite heated to 500℃

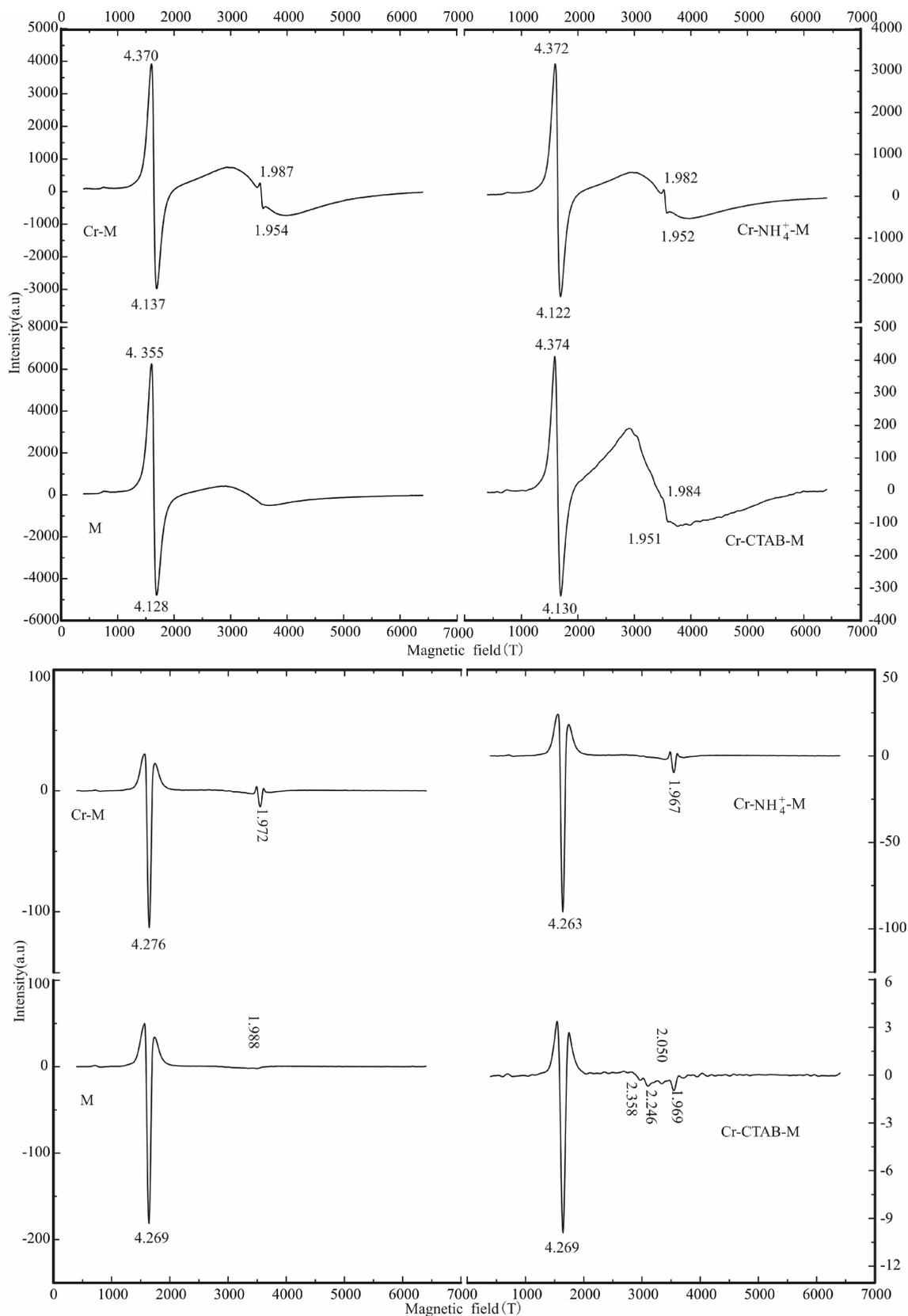


图6 蒙脱石、NH₄⁺、CTAB 置换层间离子后吸附了 Cr³⁺ 加热 700℃ 的电子顺磁共振谱一、二阶导数图

Fig. 6 The first or second order derivative EPR spectra of the Cr³⁺ adsorbed montmorillonite, NH₄⁺ and CTAB exchanged montmorillonite heated to 700℃

Wenchen,1991)。而在 Cr—NH₄⁺-M 的 EPR 谱上出现了 $g = 2.089$ 新的共振信号,何宏平等将出现在 $g = 2.070$ 的共振信号归属于铜在蒙脱石结构片六方孔的占位 (He Hongping et al., 2001a), 因此 $g = 2.089$ 可被类推为 Cr³⁺ 存在于上述类似占位。Cr—CTAB-M 中出现 $g = 1.980$ 新的共振信号, 而 $g = 1.980$ 的共振吸收峰则被解释为 Cr³⁺ 在八面体位置的证据 (Henning et al., 1976), 也被解释为蒙脱石层间 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 阳离子存在的证据 (Zheng Wenchen, 1991)。

四组样品在分别经过 500 和 700℃ 的热处理后, 它们的电子顺磁共振谱发生了类似的变化。经 500℃ 的热处理后, 含铬样品的二阶谱图上出现了 $g = 2.330$ 、 2.035 和 1.970 左右的振动峰, 前两个振动信号在含铜蒙脱石中被解释为铜处于不受水影响的结构位置 (Mosser, 1997), 也就表明 Cr³⁺ 进入到蒙脱石不受水影响的结构位置。经过 700℃ 的热处理后, Cr-M、Cr—NH₄⁺-M、Cr—CTAB-M 的一阶谱图均出现了 $g = 1.970$ 左右的振动峰, 表明蒙脱石层间 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 离子脱羟基并进入到八面体中 (Henning et al., 1976) 或从水不能到达的结构位置迁移进入八面体位。

3 讨论

3.1 三种离子在蒙脱石层间域的高度分析与可能的安置方式

钙基蒙脱石的 001 面网间距为 1.51nm 左右 (TOT 高度为 0.96nm), 在被其它阳离子替代后, 其层间域的高度发生改变, 随阳离子种类的不同, 其改变的幅度也不同。根据阳离子的种类, 可根据理论的有效离子半径并结合实测的 XRD 图谱推知阳离子在层间的安置方式。CTAB 和 Cr³⁺ 在层间的安置方式已经有研究。朱建喜等 (2003a, 2003b) 根据 XRD 结果并结合理论分析计算, 推知 CTAB 在蒙脱石层间大致为单层平躺 (0.2CEC)、双层平躺、假三层、单层斜立和双层斜立 (> 2.2CEC) 等几种存在方式, 与之对应的 001 面网间距分别为 1.47nm、1.78nm、1.98nm、3.05nm、4.03nm。努尔太·麦地娜等 (2014) 理论计算了 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 水合离子在蒙脱石层间按 L⁴、L³ 和 L² 方向垂直 TOT 结构层安置时的 001 面网间距分别为 1.75nm、1.47nm 和 1.52nm。NH₄⁺ (尺寸为 0.148nm) 在溶液中可以与 4 个水分子形成以氢键为主导的四面体形的水合阳离子 (Pei Shitu et al., 2015), 其沿 L³ 方向的尺寸最大,

约为 0.718nm。因此, 理论上 [NH₄(H₂O)₄]⁺ 充填在层间域后的蒙脱石的 001 面网间距可达到 1.67nm; 而本文用 NH₄⁺ 交换层间离子后样品的 001 面网间距为 1.25nm, 与蒙脱石的一层水结构的面网间距一致; 可能表明 NH₄⁺ 在层间并不以 [NH₄(H₂O)₄]⁺ 存在。

上述三个样品在 0.1mol/L 碱式硫酸铬溶液中吸附后, 其层间域发生了不同程度的改变。经 NH₄⁺ 和 CTAB 交换的蒙脱石的 001 面网间距分别为 1.67 和 2.28nm, 而 Cr-M 的 001 面网间距为 1.56nm。与蒙脱石原样相比, 提纯的蒙脱石吸附铬离子后层间域增大了 0.028nm, NH₄⁺ 和离子交换后的样品的层间域显著增大, 达到 1.67nm, 此二样品均表现出层间域为二层水合 Cr³⁺ 离子充填的特征。而经过 CTAB 交换的样品的 001 面网间距几乎没有改变。说明 CTAB 占据层间域后阻碍了 Cr³⁺ 离子进入此位置, 亦表明结构层的柱撑后蒙脱石对 Cr³⁺ 的吸附能力减弱, 甚至丧失。

3.2 吸附位置

根据已有资料表明, 蒙脱石吸附阳离子的可能位置有层间阳离子位、八面体位和四面体位, 以及因物理吸附发生的位置诸如粘粒的表面、边缘等 (Heller-Kallai et al., 1995; Bahranowski et al., 1996; Mosser et al., 1997; He Hongping et al., 2001a, 2001b; 努尔太·麦地娜等, 2014)。

与蒙脱石的红外吸收光谱相比, 吸附 Cr³⁺ 离子后的三个样品的红外吸收光谱在高频区的谱形变化较大, 而在低频区的谱的形态几乎没有改变。在高频区的变化均表现在 3500 ~ 3200cm⁻¹ 之间吸收峰的强度增强, 而导致谱峰向低波数方向延伸。Farmer (1974) 将这种变化归因于强极性的离子替代层间的 Ca²⁺ 所致。而在中、低波数区域中的吸收峰其形态、强度均和蒙脱石的基本相同, 这或许暗示了 Cr³⁺ 离子并未进入蒙脱石结构片。但在 CTAB—Cr-M 中 Al₂—OH 振动峰由 913cm⁻¹ 移动到 909cm⁻¹ 处, 该样品在加热处理前后均出现了 $g = 1.980$ 的峰 (Henning et al., 1976), 该样品因为 CTAB 的柱撑而变得疏水, 受层间阳离子水合离子的影响比较弱, 且残余液中 Al³⁺ 含量的异常变化, 这表明有少量的八面体位的 Al³⁺ 被 Cr³⁺ 替代。

同时, 与蒙脱石的电子顺磁共振谱相比, 吸附 Cr³⁺ 离子后的 Cr-M、Cr—NH₄⁺-M、CTAB—Cr-M 等三个样品的 2000 ~ 5000Hz 区间中的一阶导数谱均出现了 Cr³⁺ 离子后的信号, 前两个样品因大量 Cr³⁺

离子(吸附了约 0.6mmol/g 的 Cr^{3+})存在于层间域而导致谱的信号饱和。而在 Cr—CTAB-M 中出现 $g = 1.980$ (吸附了约 0.22mmol/g 的 Cr^{3+})左右的共振信号比 Cr-M 和 Cr— NH_4^+ -M 的信号要弱很多,表明 CTAB 离子的存在阻碍了 Cr^{3+} 离子进入层间,而可能存在诸如粘粒的表面、结构片六方孔、结构片边缘位、甚至进入结构片等位置。吸附了 Cr^{3+} 的 Cr-M、Cr— NH_4^+ -M、Cr—CTAB-M 等三组样品经 500℃ 和 700℃ 的热处理后,均出现了 $g = 2.33$ 和 $g = 2.05$ 左右信号的事实,表明 Cr^{3+} 位于水不能轻易到达的位置,即 Cr^{3+} 进入到四面体片六元环的中间孔洞底部或八面体位,该位置已被其他学者的研究提出(Heller-Kallai et al., 1995; Bahranowski et al., 1996; Mosser et al., 1997; He Hongping et al., 2001a, 2001b)。而在 700℃ 热处理后的样品上仅剩余 $g = 1.970$ 左右的共振信号,表明 Cr^{3+} 由上述位置或层间脱羟基而迁移进入八面体位。

4 结论

Cr^{3+} 离子被吸附在蒙脱石粘粒的表面、结构层的层间域、结构片的六方孔中以及结构的八面体等位置。

EPR 的谱图研究表明, $g = 1.980$ 左右的电子顺磁共振吸收信号热处理前后的强度减弱但一直存在的现象,指示了 Cr^{3+} 离子能够迁移至 TOT 结构片的六方孔或八面体位。

致谢:感谢南京大学分析中心睦云霞高工、朱卫工程师帮助测试样品。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 蔡元峰. 2003. 链层状矿物——坡缕石的酸溶解、吸附和解吸附的表面矿物学机理. 导师:薛纪越. 南京:南京大学博士学位论文;18~19.
- 姜桂兰,张培萍. 2005. 膨润土加工与应用. 北京:化学工业出版社;44~48.
- 努尔太·麦地娜,图尔荪·麦尔旦,蔡元峰,王洪涛,潘宇观. 2014. 含铬蒙脱石铬离子占位研究. 高校地质学报,20:558~563.
- 侯碧辉,李勇,刘国庆,张桂花,刘凤艳,陶世荃. 2005. 单晶 LiNbO_3 : Mn^{2+} ESR 谱研究. 物理学报,54:373~379.
- 闻轲,梁婉雪,章正刚,黄进初. 1989. 矿物红外光谱学. 重庆:重庆大学出版社;398.
- 朱建喜,何宏平,郭九皋,杨丹,谢先德. 2003. HDTMA⁺ 柱撑蒙脱石层间有机离子的排布模式及演化. 科学通报,48:302~306.
- 朱建喜,何宏平,郭九皋,杨丹,谢先德. 2003. HDTMA⁺ 柱撑离子空间几何尺寸与柱撑蒙脱石层间排列方式的研究. 矿物岩石,23:1

~4.

- Cai Yuanfeng. 2003&. Surface-mineralogical mechanism of acid dissolution, adsorption, and desorption for Chain-layer mineral. Supervisor: Xue Jiyue. Nanjing: Nanjing University Doctoral dissertation;18~19.
- Bahranowski K, Dula R, Lambanowska M. 1996. ESR study of Cu centers supported on Al-, Ti-, and Zr-pillared montmorillonite clays. Applied Spectroscopy,50:1439~1445.
- Basak D, Ghose J. 1994. Infrared studies on some substituted copper chromite spinels. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy,50:713~718.
- Beran A, Voll D, Schneider H. 2001. Dehydration and structural development of mullite precursors; an FTIR spectroscopic study. Journal of the European Ceramic Society,21: 2479~2485.
- Cai Yuanfeng, Li Xiang, Hu Xiumian, Chen Xiaoming, Pan Yuguan. 2009. Paleoclimatic approach to the origin of the coloring of Turonian pelagic limestones from the Vispi Quarry section (Cretaceous, central Italy). Cretaceous Research,30:1205~1216.
- Farmer V C. 1977. Infrared Spectra of Minerals. London: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland ;539.
- Farzaneh F, Najafi M. 2011. Synthesis and Characterization of Cr_2O_3 Nanoparticles with Triethanolamine in Water under Microwave Irradiation. Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran,22:329~333.
- He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, Peng Jinian. 2001a. Location and migration of cations in Cu^{2+} -adsorbed montmorillonite. Environment International,26:347~352.
- He Hongping, Guo Jiugao, Zhu Jianxi, Yang Dan. 2001b. An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals. Acta Petrologica Et Mineralogica,20:573~578.
- Heller-Kallai L, Mosser C. 1995. Migration of Cu ions in Cu montmorillonite heated with and without alkali halides. Clays and Clay Mineral,43:738~743.
- Henning J C M, Den Boef J H. 1976. High-Resolution ESR-Spectrum of Cubic Cr^{3+} - in MgO. Physics Letters A,59:241~242.
- Hou Bihui, Li Yong, Liu Guoqing, Zhang Guihua, Liu Fengyan, Tao Shiquan. 2005&. ESR study of the Mn^{2+} center in LiNbO_3 . Acta Physica Sinica,54:373~379.
- Jiang Guilian, Zhang Peiping. 2005#. Preparation and Application of Bentonite. Beijing: Chemical Industry Press;44~48.
- Maidina Nuertai, Maierdan Tuersun, Cai Yuanfeng, Wang Hongtao, Pan Yuguan. 2014&. Cation occupation study for a chromium bearing montmorillonite. Geological Journal of China Universities,20:558~563.
- Mosser C, Michot L J, Villieras F. 1997. Migration of cations in copper (II)——exchanged Montmorillonite and saponite upon heating. Clays and Clay Mineral,45:789~802.
- Toloman D, Giurgiu L M, Ardelean I. 2009. EPR investigations of calcium phosphate glasses containing manganese ions. Physica B, 404:4198~4201.
- Wen Lu, Liang Wanxue, Zhang Zhenggang, Huang Jinchu. 1989#. Infrared Spectra of Minerals. Chongqing: Chongqing University Press;398.
- Zheng Wenchen. 1991. Determination of the Local Compressibility of the $(\text{Al} \cdot 6\text{H}_2\text{O})^{3+}$ group in $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from the Pressure and Stress Dependences of Epr-Spectra for Substituting Cr^{3+} and Fe^{3+} Ions. Journal of Physics and Chemistry of Solids,52:871~874.

Pei Shitu, Jiang Shuai, Liu Yirong, Huang Teng, Xu Kangming, Wen Hui, Zhu Yupeng, Huang Wei. 2015. Properties of Ammonium Ion – Water Clusters: Analyses of Structure Evolution, Noncovalent Interactions, and Temperature and Humidity Effects. *Journal of Physical Chemistry*, 119:3035 ~ 3047.

Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, Yang Dan, Xie Xiande. 2003#. Arrangement models, evolution and conformation of alkylammonium-

cations in the interlayers of HDTMA⁺ Pillared montmorillonite. *Chinese Science Bulletin*, 48:302 ~ 306.

Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, Yang Dan, Xie Xiande. 2003#. Study on the relationship between the arrangement models of organic cation in HDTMA⁺-montmorillonite and its theoretic sizes. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 23:1 ~ 4.

The Study of Adsorbing Site in Cr³⁺-bearing Montmorillonite

—Based on the Purified, CTAB- and NH₄⁺-Exchanging the Interlayer Cation Ones

ZHANG Xiaoke, CAI Yuanfeng, PAN Yuguan

State key Laboratory of Mineral Deposits Research, School of Earth Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210046

Objective: Montmorillonite has a good property of cation exchanging and adsorbing. According to purified montmorillonite properties, modified samples were prepared by using NH₄Cl and Hexadecyl trimethyl ammonium Bromide (CTAB) to exchanging the interlayer cation, respectively. Subsequently, the modified montmorillonites were used to adsorb Cr³⁺ ions in the chromium sulfate solution. Then, the obtained chromium bearing montmorillonites were analyzed and tested. The techniques of testing include powder X-ray diffractometry (XRD), Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectrometry and Frourie Transform Infrared (FTIR) spectrometry. The chemical analysis of residual solution show that the CTAB effectively closed the interlayer region of montmorillonite and hindered the Cr³⁺ to occupy this region. However, the Cr³⁺ exchange occurred in NH₄⁺-montmorillonite and purified montmorillonite. Samples before and after the adsorption of FTIR spectra had significant changes occurred, These suggested that extending to the lower bands in the region of silanol and aluminols in the FTIR spectra resulted from the adsorption mainly occurred in hexagonal cavities of TOT sheets. EPR results also suggested that even a small amount of octahedrons or tetrahedrons.

Methods: We used purified montmorillonites and modified montmorillonites to adsorb Cr³⁺ + ions in the chromium sulfate solution(0.1 mol/L), modified samples were prepared by using NH₄Cl and Hexadecyl trimethyl ammonium Bromide (CTAB) to exchanging the interlayer cation. The techniques of testing include powder X-ray diffractometry (XRD), Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectrometry and Frourie Transform Infrared (FTIR) spectrometry were used to study the obtained chromium bearing montmorillonites.

Results: The results show before Cr-adsorption, the CTAB and NH₄⁺ ions were used to exchange the interlayer cations and the 001 diffraction line shifts from 1.54nm to 2.28 and 1.25nm, respectively. After Cr-adsorption, 001 reflection of no exchanged and NH₄⁺-exchanged to 1.55nm, the one of CTAB-exchanged kept steady at 2.28 nm. These may suggest that the Cr³⁺ can not exchange the CTAB and may be present the surface of the montmorillonite grains or into the hexagonal cavities of TOT sheets. In first derivative EPR spectra, the intensity of peak centered at g = 2.00 increased with the amount of Cr-adsorbed at room temperature. Very slight increase for Cr—CTAB-M and one weak peak at g = 1.98 in second derivative spectra, huge increase for Cr-M and Cr—NH₄⁺-M. It may suggest that the g = 1.97 peak resulted from the [Cr(6H₂O)]³⁺ ions in interlayer space or Cr³⁺ in octahedral sheets.

Conclusions: Heating can impulse the Cr³⁺ entering the hexagonal cavities and then octahedral sites. Cr³⁺ can exchange the interlayer NH₄⁺ ions, but cannot exchange the CTAB ions. Hence, the CTAB cations protected the interlayer regions when the Cr³⁺ adsorbing. It encouraged the Cr³⁺ enter into either hexagonal cavities or octahedral sites.

Keywords: Montmorillonite; Hexadecyl trimethyl ammonium Bromide; Hexagonal cavities of TOT sheets

Acknowledgements: This study by the National Key Basic Research and Development Program (Project Number:2012CB822001) funded thanks Nanjing University of Engineering and Analysis Center Sui clouds, Zhu Wei help engineers test sample.

First author: ZHANG Xiaoke, male, Master graduate student, Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Email: zxkvictory@163.com.

Corresponding author: CAI Yuanfeng, he is a professor of Mineralogy. Email: caiyf@nju.edu.cn

Manuscript received on: 2015-09-25; Accepted on: 2016-08-17; Edited by: ZHANG Yuxu

Doi: 10.16509/j.georeview.2016.06.017

中国地质学会第二届“野外青年地质贡献奖——金罗盘奖”评选揭晓

Doi: 10.16509/j.georeview.2016.06.020

中国地质学会“金罗盘奖”设立于2014年。为鼓励青年人扎根基层,在野外一线建功立业,中国地质学会联合国土资源部地质勘查司、科技与国际合作司、人事司共同发起并设立了“中国地质学会野外青年地质贡献奖——金罗盘奖”。该奖项每两年评选一次,每届评选100人。

第二届“金罗盘奖”申报及推荐工作于2016年3月31日启动,经过候选人申报、单位推荐等环节,进入到专家评审阶段,8月19日,中国地质学会第二届“金罗盘奖”评审会召开,评审会主任委员由孟宪来常务副理事长担任,委员由中

国地质学会咨询委员会的两院院士、专家及中国地质学会常务理事单位、部分省级地质学会主要负责人共计32人组成,经无记名投票,产生了第二届“金罗盘奖”获奖者。评选结果经公示无异议后于2016年9月8日正式发布。

本届100名“金罗盘奖”获奖者均来自地质勘探野外一线,他们在艰苦的野外工作条件下,在地质理论探索和地质找矿实践中取得了优异成绩,希望全国广大青年地质工作者向他们学习,在各自工作岗位上建功立业,为地质事业的发展作出贡献。

(高梦瑶 供稿)

中国地质学会“第二届野外青年地质贡献奖——金罗盘奖”获奖名单(按获奖者姓氏拼音排序)

姓名	工作单位	推荐单位	姓名	工作单位	推荐单位
别庆礼	中化地质矿山总局云南地质勘查院	中化地质矿山总局	韩强强	宁夏回族自治区水文环境地质勘察院	宁夏回族自治区地质学会
蔡建芳	核工业二四三大队	中国核工业地质局	郝延海	新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局第二地质大队	新疆维吾尔自治区地质学会
蔡雄翔	浙江省第一地质大队	浙江省地质学会	何洪潮	华东冶金地质勘查局八一二地质队	安徽省地质学会
蔡学文	深圳市勘察测绘院有限公司	广东省地质学会	侯建华	山东省地质调查院	山东省地质学会
曹楠	四川省地矿局成都水文地质工程地质中心	四川省地质学会	胡兴优	中国冶金地质总局第一地质勘查院	中国冶金地质总局
陈丰	天津市地质工程勘察院	天津市地质学会	胡云喜	重庆市地勘局川东南地质大队	中国矿业联合会地质勘查协会
陈贺起	中国冶金地质总局西北地质勘查院	中国冶金地质总局	黄传冠	江西省地质调查研究院	江西省地质学会
陈群	贵州省地质矿产勘查开发局一一五地质大队	中国矿业联合会地质勘查协会	黄栋良	湖南省地质科学研究所	湖南省地质学会
陈小荣	浙江省第七地质大队	浙江省地质学会	黄小强	湖南省核工业地质局三一一大队	湖南省地质学会
陈琰(女)	中国石油青海油田分公司	中国石油勘探与生产分公司	黄增保	甘肃省地质调查院	甘肃省地质学会
陈玉峰	甘肃省有色金属地质勘查局张掖矿产勘查院	甘肃省地质学会	靳军	中国石油新疆油田公司实验检测研究院	新疆维吾尔自治区地质学会
陈宗念	江苏煤炭地质勘探二队	江苏省地质学会	景山	江苏华东基础地质勘查有限公司	江苏省地质学会
程晓军	中国石化西北油田分公司采油三厂	中国石油化工股份有限公司	居维伟	江苏华东有色深部地质勘查有限责任公司	江苏省地质学会
崔原	辽宁省第十地质大队	辽宁省地质学会	李朝灿	中国建筑材料工业地质勘查中心湖南总队	中国建筑材料工业地质勘查中心
代连锋	辽宁省有色地质局一〇五队	辽宁省地质学会	李成	陕西省地质环境监测总站	陕西省地质学会
窦磊	广东省地质调查院	广东省地质学会	李钢柱	武警黄金第二支队	武警黄金指挥部
符启基	海南省资源环境调查院	海南省地质地理学会	李睿	甘肃煤炭地质勘查院	甘肃省地质学会
高显忠	中国建筑材料工业地质勘查中心四川总队	中国建筑材料工业地质勘查中心	李石桥	武警黄金第十二支队	武警黄金指挥部
郭高轩	北京市水文地质工程地质大队	城市地质专业委员会	李玉彬	西藏自治区地质调查院	西藏地质学会