

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

富镁和贫镁坡缕石及其酸浸蚀产物的 红外吸收光谱研究

蔡元峰, 薛纪越

南京大学地球科学系, 210093

内容提要: 本文对两个富镁和贫镁坡缕石的红外吸收光谱高频区的拟合结果表明, 富镁坡缕石(p0)和贫镁坡缕石(g0)的八面体离子的配置有区别, 前者除出现 Mg_3OH 振动外, $MgM_2\Box OH$ 振动的比例比 $AlM_2\Box OH$ 振动的大, 后者则反之。经酸短时间浸蚀的和未经浸蚀的坡缕石红外吸收光谱相比, 除部分吸收峰(如 3560 cm^{-1})的峰形发生明显变化外, 其余各吸收峰的峰形相似、强度稍有变化, 且 Si_U-O-Si_D 的不对称振动吸收峰向低波数方向偏移、对称吸收峰向高波数方向偏移; 坡缕石中 790 cm^{-1} 左右的吸收峰的归属是不明确的, 据实验确认它是由 Si_U-O-Si_D 的对称吸收所致; 由 985 cm^{-1} 、 1030 cm^{-1} 、 1080 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 左右4个吸收峰组成 Si-O 骨架振动吸收带的峰形、强度和峰位移反映了酸浸蚀过程中坡缕石的结构改变。两个坡缕石经 360 h 盐酸浓度为 1 mol/L 和 3 mol/L 浸蚀后, 所得产物的粉末 X 射线衍射谱虽仍具有坡缕石的衍射线, 但它们的红外吸收光谱却只有与表面 OH 振动、物理吸附水相关的 OH 振动和几个 SiO 振动吸收峰, 而无代表八面体振动、硅氧骨干中的大部分 SiO 振动和晶格中的结晶水的振动, 说明酸对坡缕石浸蚀的最后产物是以硅氧为主。

关键词: 红外吸收光谱; 酸浸蚀; 坡缕石

坡缕石的吸附性能是工业应用的根本特性, 为提高其吸附性能, 经常采用的是热活化法和酸活化法。上述两种活化对坡缕石结构的影响无法直接观测, 红外吸收光谱(FTIR)则可间接地提供活化引起的结构变化。OH 的振动形式和位置变化一直广为研究者所重视(Otsuka et al., 1968; Hayashi et al., 1969; Mendelovici, 1973; Serna et al., 1977; Van Scoyoc et al., 1979; Blanco et al., 1988, 1989; 吕夏, 1988; 方磐, 1989; Khorami et al., 1989; Vicente-Rodríguez et al., 1996; Frost et al., 1998; Augsburger et al., 1998; 宋功保等, 1999; 蔡元峰等, 2001; Chahi et al., 2002; McKeown et al., 2002)。前人对坡缕石的 OH 振动研究从三个途径入手: 一是用热处理来确定各 OH 吸收峰的属性(Hayashi et al., 1969; Blanco et al., 1988; 方磐, 1989; Chahi et al., 2002), 这方面的工作首先由 Hayashi 等(1969)将 OH 的振动划分为八面体片中的 OH 振动、成键水的振动和沸石水的振动三类, 将 3685 cm^{-1} 的吸收峰指定为八面体中的 OH 的吸收振动。Khorami 等(1989)在 Hayashi 等(1969)分类

的基础上新增一类物理吸附水, 该类型水的振动和沸石水的振动是部分重叠的。二是结合 D_2O 置换的热处理来确认 OH 吸收峰的属性(Serna et al., 1977; Van Scoyoc et al., 1979; Chahi et al., 2002), 如 Serna 等(1977)用不同温度下 D_2O 取代坡缕石中的 H_2O 导致红外光谱上吸收峰的变化, 细化了与 OH 相关的吸收峰的振动归属。Van Scoyoc 等(1979)用该方法发现了两个新的 OH 振动(3657 cm^{-1} 和 3644 cm^{-1}), 并将其归属为 $Al_2\Box OH$ 的 OH 发生折叠诱发的振动。三是酸处理来确定 OH 吸收峰的属性(Mendelovici, 1973; Blanco et al., 1989; Vicente-Rodríguez et al., 1996)。Mendelovici 等(1973)认为酸对坡缕石晶体结构的破坏是全面的, 长时间的强酸浸蚀大大削弱了 OH 的振动, 同时也削弱了坡缕石的晶格振动。

上述研究者都充分重视了坡缕石中的 OH 的振动, 但 Yariv(1986)注意到坡缕石和海泡石的红外光谱与其他层状硅酸盐矿物红外光谱的不同, 将 1200 cm^{-1} 左右的振动归属为 Si_U-O-Si_D (Si_U 代表顶氧朝上的 SiO_4 四面体的 Si, Si_D 则代表顶氧朝下的 SiO_4 四

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 40172016)资助成果。

收稿日期: 2004-01-15; 改回日期: 2004-06-18; 责任编辑: 刘淑春。

作者简介: 蔡元峰 男, 1971年生。现为南京大学地球科学系博士研究生。通讯地址: 210093, 南京大学地球科学系。

面体中的 Si) 的不对称伸缩振动。Blanco 等(1989)还对比研究了一个富铝和一个富镁的坡缕石的红外光谱, 注意到八面体成分的差异对红外振动的影响, 指出 3585 cm^{-1} 的吸收峰因成分的不同可归属为 (Al, Fe)OH 或 (Al, Mg)OH 的伸缩振动, 并确定了 685 cm^{-1} 左右的吸收振动是 Mg_3OH 的弯曲振动。Chahi 等(2002)研究了含镁铝比例不同的两个坡缕石的红外光谱, 指出 3583 cm^{-1} 的吸收峰是成键水和 (Al, Fe)OH 伸缩振动的复合。同年, McKeown 等(2002)通过理论计算给出了坡缕石的红外光谱的各吸收峰的振动归属与实测谱上的位置还有比较大的偏差, 这种偏差可能来自于八面体成分的复杂性和四面体中的 Al 代替 Si 的影响。综合前人的研究成果, 笔者认为在坡缕石的红外光谱研究中还存在着一些有待解决的问题: ① 八面体中阳离子的种类对 OH 伸缩振动的影响; ② 对坡缕石(和海泡石)与层状硅酸盐矿物结构的差异在红外吸收谱上的表现。笔者对两个 Mg/Al 比例不同的坡缕石进行了红外光谱的研究, 并重点考查了被不同浓度的盐酸浸蚀过的富镁坡缕石的红外光谱的细微变化。

1 样品描述

本文涉及的两个样品同蔡元峰等(2001), 它们的八面体位中 $\text{R}^{2+}/\text{R}^{3+}$ 值分别为 1.4 (灰白色) 和 3.8 (粉红色)。在文中未经酸处理和经酸处理的灰白色样品均冠以 g, 粉红色者冠以 p 表示。

笔者对提纯后的富镁坡缕石用酸进行浸蚀实验, 酸溶解液的 ICP-AES 分析表明, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等八面体离子和四面体离子 Si 的溶出具有明显的阶段性特征, 其阶段性可用三阶段表示, 即快速溶出阶段、溶出阻断阶段和再溶出阶段(蔡元峰等, 2003)。挑选了代表三个阶段特征的两个样品进行了红外光谱的测试, 红外光谱的测试是在南京大学分析测试中心的 Nexus 870 型傅立叶变换红外光谱仪上完成的。样品分别为: p3-2, p3-6, p3-10, p5-2, p5-6, p5-10。前三个样品分别为经 3 mol/L HCl 溶液溶解 0.5 h, 3 h 和 7 h 的样品, 后三个样品为经 5 mol/L HCl 溶液溶解 0.5 h, 3 h 和 7 h 的样品, 溶解 0.5 h 者为文献蔡元峰等(2003)中快速溶出阶段的样品, 3 h 者为溶出阻断阶段的样品, 7 h 的为再溶出阶段的样品。此外还采集两个坡缕石被 1 mol/L 和 3 mol/L 盐酸浸蚀达 360 h 的产物的红外光谱。

2 实验结果

国内外众多学者都曾对坡缕石做过红外光谱的

研究。坡缕石的红外光谱可分为三个波段: ① $3700\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ (—OH 的伸缩振动区域); ② $1700\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (水的一 OH 弯曲振动区); ③ $1300\sim 400\text{ cm}^{-1}$ (Si, Al 成键区域)。笔者实验获得的经短时间 ($<7\text{ h}$) 和长时间 (360 h) 酸浸蚀后残留物的红外光谱分别列图 1 和图 2, 各吸收峰的振动归属列于表 1。从表 1 中可归纳以下结果。

(1) 贫镁、富镁坡缕石的红外光谱在高频区 ($3700\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) 略有不同, 富镁坡缕石 (p0) 出现了 3686 cm^{-1} 左右的隶属于 Mg_3OH 伸缩振动的吸收峰 (Farmer, 1974; Ahlrichs et al., 1975)。经酸 7 h 浸蚀后的富镁坡缕石 p3-10 和 p5-10 在该波段还出现 3677 cm^{-1} 的吸收峰, 该吸收峰对应于 $(\text{Mg}_2, \text{Fe}^{2+})\text{OH}$ 的振动 (Farmer, 1974)。贫镁坡缕石 (g0) 和富镁坡缕石 (p0) 均出现了 3615 cm^{-1} 和 $3550\sim 3560\text{ cm}^{-1}$ 的吸收振动, 分别归属为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{OH}$ 和 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{OH}$ 的振动。而在 3580 cm^{-1} 左右的吸

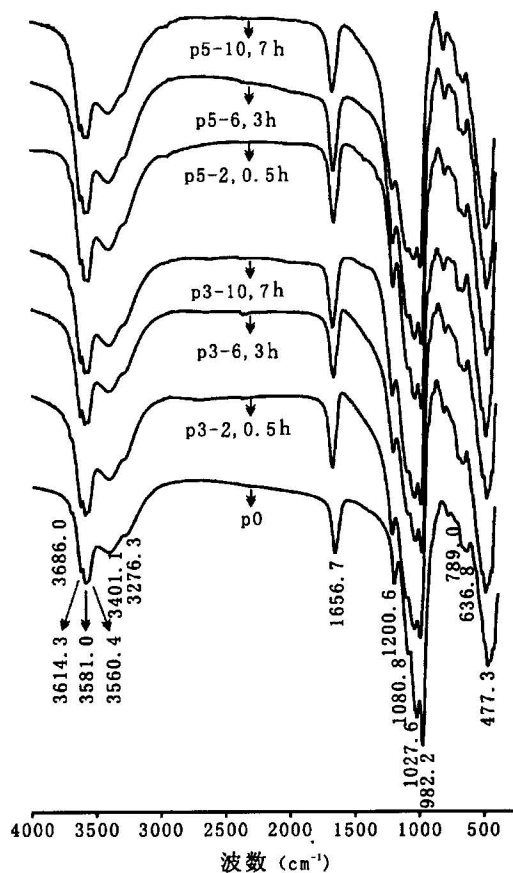


图 1 短时间盐酸浸蚀富镁坡缕石后残留物的红外吸收光谱

Fig. 1 FTIR for relict from shot time leached magnesium-rich palygorskite by HCl solution

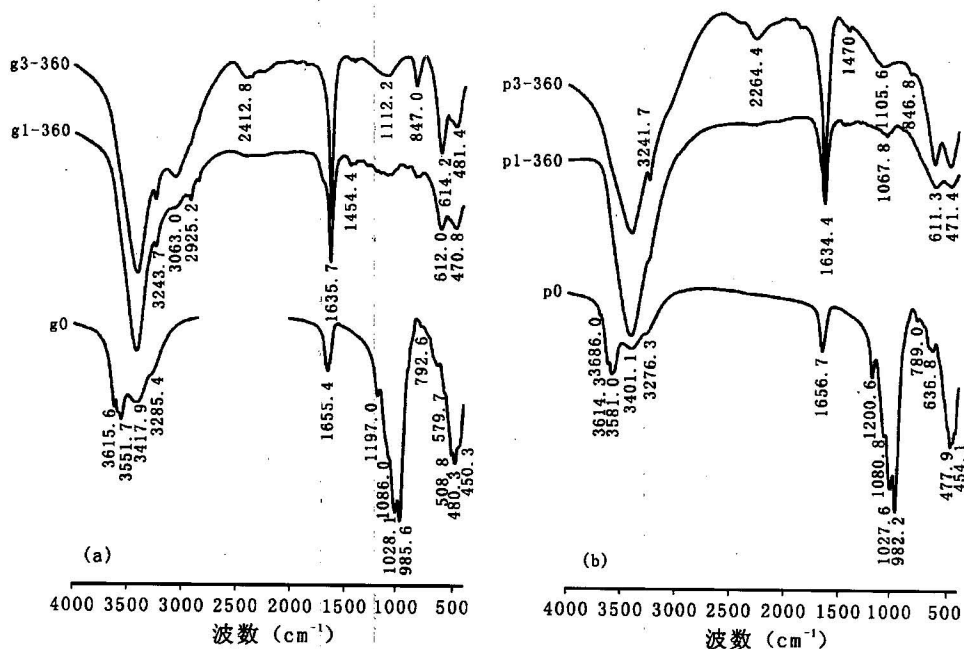


图 2 经盐酸处理 360 h 坡缕石的残留物的红外吸收谱

Fig. 2 FTIR spectra of relict for 360 h leached palygorskite by HCl solution

(a)—贫镁坡缕石; (b)—富镁坡缕石

(a)—Magnesium-poor palygorskite; (b)—magnesium-rich palygorskite

收峰则分别归属为 $\text{Mg}_2\text{□OH}$ (富镁坡缕石) 或 $\text{Al}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{□OH}$ (贫镁坡缕石)。

(2) 两个坡缕石的中、低频区 ($1700 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) 的红外光谱相似, 除正常的 Si-O 骨干振动、沸石水或结构水 ($-\text{OH}$)、M-O 和 M-OH 振动外, 均出现 1200 cm^{-1} 左右的吸收峰。灰白色坡缕石红外谱上出现 790 cm^{-1} 的吸收肩, 而富镁坡缕石的红外谱上则出现一分辨率很好的弱吸收峰, 在经过酸浸蚀的坡缕石的谱上, 该吸收峰均变得更清晰而尖锐。

(3) 短时间酸浸蚀后的各个坡缕石的红外光谱十分相似, 但经酸浸蚀后各主要吸收峰的强度均增强, 强度数据如表 2 所列。表 2 中所列各吸收峰的强度变化具有一定的规律性, 按强度变化规律大致可看出: ① 3685 cm^{-1} 吸收峰的强度随酸浸蚀时间的延长逐渐减弱; ② 其余吸收峰经过酸浸蚀后其强度均变大, 但规律不明显。

(4) 两个坡缕石经 1 mol/L 、 3 mol/L 盐酸分别浸蚀 360 h 的 4 个样品 (表 1 中 g1-360, g3-360, p1-360, p3-360) 红外光谱上只剩下了几个主要吸收峰 (图 2), 它们分别是 $3400 \sim 3417 \text{ cm}^{-1}$ 的吸湿水和 Si-OH 的复合 OH 振动以及在 3240 cm^{-1} 左右的 Si-(OH)-Al 的吸收肩; 1636 cm^{-1} 的吸附水的弯曲振

动; 470 cm^{-1} 左右的 Si-O 骨架的弯曲振动。此外, 还出现 1110 cm^{-1} 、 847 cm^{-1} 和 615 cm^{-1} 等三个不属于坡缕石的吸收峰, 表明坡缕石结构中八面体键已断开。

3 讨论

(1) 从两个坡缕石的结构式可知: 在八面体中 $\text{R}^{2+}/\text{R}^{3+}$ 的值分别为 1.4 (灰白色) 和 3.8 (粉红色), 其中 R^{3+} 为 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , R^{2+} 为 Mg^{2+} 。因而在八面体中, 八面体离子的组合可能为 Mg_3OH , $\text{Al}_2\text{□OH}$, AlMg□OH , $\text{AlFe}^{3+}\text{□OH}$, $\text{Mg}_2\text{□OH}$, $\text{MgFe}^{3+}\text{□OH}$ 和 $\text{Fe}_2^{3+}\text{□OH}$ 等。Besson 等 (1997a, 1997b) 研究了若干不同成分的二八面体云母类的红外光谱, 并通过分峰法分离出各种组合方式的八面体离子的 OH 伸缩振动, 各八面体离子组合对应的吸收峰的波数为: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{□OH} - 3505 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{□OH} - 3521 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{□OH} - 3535 \text{ cm}^{-1}$, $\text{MgFe}^{2+}\text{□OH} - 3543 \text{ cm}^{-1}$, $\text{AlFe}^{2+}\text{□OH}$ 或 $\text{MgFe}^{3+}\text{□OH} - 3559 \text{ cm}^{-1}$, $\text{AlFe}^{3+}\text{□OH} - 3573 \text{ cm}^{-1}$, $\text{Mg}_2\text{□OH} - 3583 \text{ cm}^{-1}$, $\text{AlMg□OH} - 3604 \text{ cm}^{-1}$, $\text{AlAl□OH} - 3621 \text{ cm}^{-1}$, $\text{AlAl□OH} - 3641 \text{ cm}^{-1}$, $\text{AlAl□OH} - 3658 \text{ cm}^{-1}$, 所有吸收振动的位置偏差不超

表 1 坡缕石的红外吸收光谱的振动归属

Table 1 Vibrational assignment of FTIR spectra of palygorskites

谱带归属	g0	g1-360	g3-360	p0	p1-360	p3-2	p3-6	p3-10	p3-360	p5-2	p5-6	p5-10
$\nu\text{Mg}_3\text{OH}$	—	—	—	3685, w	—	3689.5, m	3685.8, w	3691.7, w	—	3686.6, w	3685.8, w	3690.2, w
$\nu\text{Mg}_2\text{Fe}^{2+}\text{OH}$	—	—	—	—	—	—	—	3677.5, w	—	—	—	3677.1, w
$\nu\text{Al}_2\text{OH}$	3615.6, s	—	—	3614.3, m	—	3615.8, s	3615.6, s	3614.4, s	—	3614.6, s	3615.3, s	3614.5, s
$\nu\text{Mg}_2\text{OH}$	—	—	—	3581.0, s	—	3583.6, s	3583.8, s	3581.9, s	—	3581.2, s	3582.4, s	3583.5, s
$\nu\text{Al, Fe}^{3+}\text{OH}$	3578.4, s	—	—	—	—	—	—	3570.2, s	—	—	—	3569.9, s
$\nu\text{Mg, Fe}^{3+}\text{OH}$	3551.7, s	—	—	3560.4, m	—	3562.4, s	3558.0, s	3556.2, s	—	3556.3, s	3559.8, s	3555.1, s
$\nu\text{Si(OH)Si}$	3417.9, s	3417.0, vs	3405.9, vs	3401.1, m	3408.2	3393.7, m	3395.7, m	3397.7, m	3401.5, vs	3398.6, m	3398.6, m	3393.7, m
$\nu\text{Si(OH)Al}$	3282.9, m	3243.7, s	3241.1, s	3276.2, m	3244, sh	3291.0, m	3285.3, m	3286.8, m	3241.7, s	3286.4, m	3285.7, m	3290.2, m
~	—	—	—	—	—	—	—	—	2264.4, w	—	—	—
~	—	—	—	—	—	—	—	—	1856.9, w	—	—	—
δOH_2	1655.4, m	—	—	1656.7, m	—	1659.6, m	1659.4, m	1654.8, m	—	1654.5, m	1657.8, m	1655.3, m
δHO_2 (吸附水)	—	1635.7	1635.7	—	1634.4	—	—	—	1636.9, s	—	—	—
δHO_2 (吸附水)	—	—	1415.0	—	—	—	—	—	1417.0, w	—	—	—
$\nu_{\text{as, SiU-O-SiD(b)}}$	1197.0, m	—	—	1200.6	—	1201.8	1200.7	1198.6	—	1199.3	1199.0	1197.9
$\nu_{\text{as, Si-O}}$	—	1116.2	1112.2	—	—	—	—	—	1105.6	—	—	—
$\nu_{\text{as, Si-O(nb)}}$	1086.1, s	—	—	1088.8, s	1067.8, w	1090.2, s	1089.5, s	1086.5, m	—	1086.2, vs	1086.3, vs	1087.2, vs
$\nu_{\text{as, Si-O-Si(nb)}}$	1028.1, vs	—	—	1027.6, vs	1031.8, w	1028.5, vs	1032.2, vs	1032.1, vs	—	1034.9, vs	1034.9, vs	1032.3, vs
$\nu_{\text{as, Si-O-M(nb)}}$	985.5, vs	—	—	982.2, vs	—	984.7, vs	985.4, vs	985.9, vs	—	984.9, vs	985.1, vs	985.0, vs
$\nu\text{Al}_2\text{-OH}$	919.1, m	—	—	909.6, m	—	915.8, w	917.9, w	915.2, w	—	912.8, w	914.9, m	913.4, m
弯曲 SiOH	—	846.2, w	847.0, w	—	—	—	—	—	846.8, m	—	—	—
$\nu_{\text{as, SiU-O-SiD(b)}}$	790.4, w	—	—	789, w	—	790.8, w	792.7, w	794.5, vw	—	792.1, w	793.5, w	795.4, w
$\nu_{\text{as, Si-O-Si(nb)}}$	—	—	—	725.4, w	—	726.7, w	727.6, w	728.3, vw	—	719.3, w	728.2, vw	721.5, w
$\delta\text{Mg}_3(\text{OH})$	—	—	—	679.2, m	—	674.6, m	680.2, m	676.1, w	—	676.8, w	679.5, m	675.9, m
$\nu_{\text{as, Si-O(nb)}}$	—	—	—	649.2, m	—	651.1, m	650.9, m	652.3, w	—	647.2, m	650.2, m	—
$\rho(\text{OH})$	639.3, m	—	—	636.8, m	—	639.9	639.5, m	642.6, w	—	638.6, m	637.2, m	639.7, m
垂直层的 Si-O	—	612.0, m	614.2, s	—	611.3, m	—	—	—	621.1, s	—	—	—
平行层的 $\delta\text{Si-O}$	508.8, s	—	—	502.5, s	—	505.8, s	507.6, s	508.6, s	—	507.2, s	506.3, s	506.8, s
平行层的 $\delta\text{Si-O}$	480.3, s	470.8, m	481.4, m	477.3, s	471.4, m	478.0, s	477.8, s	477.5, s	477.9, s	476.8, s	477.1, s	474.1, s
平行层的 $\delta\text{Si-O}$	—	—	—	455.7, s	—	454.8, s	456.7, s	457.8, s	—	456.7, s	455.1, s	456.2, s
OH 平动	444.4, s	—	—	—	—	—	433.4, s	434.7, s	—	434.7, s	436.3, s	438.1, s
OH 平动	—	—	—	430.1, s	—	430.5, s	—	—	—	—	—	—

注: “—”代表该振动未出现或极弱, “~”代表振动归属未知, “w, m, s, vs”代表该振动的强度为“弱、中、强和极强”, “sh”代表吸收峰呈肩状。

过 3 cm^{-1} (Besson et al., 1997a)。他们还认为具有类似于云母结构的矿物应该具有相似的振动类型。笔者所研究的两个成分不同的坡缕石主要差别就在于其八面体的占位率有差异, 粉红色坡缕石的三八面体占位率达82%, 而灰白色者仅达68%, 为更精细地查明二价和三价阳离子配位八面体的组合方式在红外吸收谱上的反映, 笔者参照 Besson 等(1997a)指出的云母中八面体离子的组合方式及其振动位置, 并以洛伦兹函数为基本函数对坡缕石结构中八面体离子的可能组合方式(如 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{OH}$, $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{OH}$, $\text{MgFe}^{2+}\text{OH}$, $\text{AlFe}^{2+}\text{OH}$ 或 $\text{MgFe}^{3+}\text{OH}$, $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$, Mg MgOH , AlMgOH , AlAlOH , Mg_3OH 等)、对实测的八面体振动位置进行了分峰计算拟合, 拟合结果如图3和表3所示。从图3可见, 两个坡缕石的吸收振动有差别, 富 Al 坡缕石中没有出现 Mg_3OH 和 AlMgOH 的吸收振动,

这和它成分中的贫镁有关。而富 Mg 坡缕石中没有出现 $\text{MgFe}^{3+}\text{OH}$ 的振动, 却出现了 $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{OH}$, 表明 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 在富镁坡缕石的八面体位置中的排列是有序或部分有序的, 即它们替代 Mg^{2+} 的位置, 同时这与 Heller-Kallai 等(1981)所认为的 Fe^{3+} 也是位于八面体的边缘位置是吻合的。从表中各吸收振动的相对含量来看, 贫镁坡缕石的 AlM_2OH 振动大于 MgM_2OH 的振动, 分别为 62% 和 24%; 而富镁者该二吸收振动的含量分别为 28% 和 42%, 以 MgM_2OH 振动比例大于 AlM_2OH 为特征, 且出现了代表三八面体特征的 3682 cm^{-1} 的 Mg_3OH 伸缩振动吸收峰 (Farmer, 1974; Ahlrichs et al., 1975)。富镁坡缕石中出现 $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$ 振动是可以理解的, 但其含量达到 30%, 相对于晶体结构式中 Fe^{3+} 仅占 16% (蔡元峰等, 2003), 就显得不合理了, 为什么出现这种情况, 尚需做进一

步的研究。

表 2 酸浸蚀后富镁坡缕石主要吸收峰的强度变化
(波数: cm^{-1} , 强度: 峰高)

Table 2 Intensity of main absorption band of acid leached palygorskites
(wavenumber: cm^{-1} , intensity: height of peak)

振动归属	波数	p0	p3-2	p3-6	p3-10	p5-2	p5-6	p5-10
$\nu\text{Mg}_3\text{OH}$	3685	1.1	1.9	1.4	1.3	2.6	1.6	1.2
$\nu\text{Al}_2\text{OH}$	3614	29.7	38.0	36.2	37.6	39.5	37.9	37.5
$\nu\text{Mg}_2\text{OH}$	3581	33.9	40.8	39.0	41.0	45.2	41.9	40.0
$\nu\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}\text{OH}$	3560	33.0	39.7	38.0	41.0	45.6	41.8	40.1
$\nu\text{Si}(\text{OH})\text{Si}$	3400	14.8	18.3	17.7	20.0	22.5	20.6	20.1
$\nu\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$	3240	11.6	14.4	14.1	15.8	17.3	16.4	17.0
$\nu_{\text{as}}, \text{Si}_U\text{-O-Si}_D(\text{b})$	1200	19.4	30.9	29.7	30.4	32.1	31.3	34.1
$\nu_{\text{as}}, \text{Si-O}(\text{nb})$	1089	51.9	85.1	71.1	75.3	76.4	76.1	80.3
$\nu_{\text{as}}, \text{Si-O-Si}(\text{nb})$	1027	73.3	83.6	80.3	84.2	86.3	83.3	83.5
$\nu_{\text{as}}, \text{Si-O-M}(\text{nb})$	985	82.5	87.3	84.4	86.7	89.6	85.7	86.7
$\nu_s, \text{Si}_U\text{-O-Si}_D(\text{b})$	790	4.7	10.7	9.7	7.3	8.9	9.3	13.0
$\nu_s, \text{Si-O-Si}(\text{nb})$	725	6.8	13.6	10.4	4.7	9.5	7.3	10.4
$\delta\text{Mg}_3(\text{OH})$	679	15.1	26.5	21.2	14.4	21.5	19.2	21.8
$\delta\text{Si-O}$	649	16.8	28.2	22.7	14.7	23.1	20.5	23.5
$\delta\text{Si-O}$	505	47.5	65.9	59.1	55.3	62.8	60.5	63.5
$\delta\text{Si-O}$	477	55.7	72.5	66.4	64.4	71.2	69.7	74.2
$\delta\text{Si-O}$	457	53.7	69.6	63.2	60.0	68.9	66.1	72.8
OH 平动	430	50.3	65.7	57.6	50.4	62.6	59.6	67.9

(2) 在坡缕石的硅氧骨架振动中, 有一类是比较特殊的, 它们是连接相邻四面体带的 Si-O-Si 振动。1200 cm^{-1} 左右的振动被 Yariv (1986) 归属为 $\text{Si}_U\text{-O-Si}_D$ 不对称伸缩振动吸收峰, 而对其对称伸缩振动吸收峰的归属还没有明确的说法。宋功保等 (1999) 曾提及将 790 cm^{-1} 左右出现的吸收峰归属

表 3 计算拟合的坡缕石高频区红外光谱吸收峰的归属
Table 3 Assignments and positions of infrared band in calculated and fitted spectra of palygorskite

振动归属	g0			p0		
	波数 (cm^{-1})	面积	含量 (%)	波数 (cm^{-1})	面积	含量 (%)
Mg_3OH	—	—	—	3682.0	37.8	0.5
Al_2OH	3634.2	1536.9	14.6	—	—	—
Al_2OH	3620.1	296.0	2.8	3622.3	1079.4	13.4
AlMgOH	—	—	—	3607.6	416.1	5.2
Mg_2OH	3588.9	443.7	4.2	3581.0	2884.1	35.9
$\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$	3578.6	4739.1	44.9	3572.6	1210.5	15.0
$\text{MgFe}^{3+}\text{OH}$	3555.6	2131.8	20.2	—	—	—
Fe_2^+OH	—	—	—	3538.2	2406.7	30.0
$\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{OH}$	3523.4	1409.51	13.3	—	—	—

注: “—”表示拟合图中未出现该类型吸收峰。

为 $\text{Si}_U\text{-O-Si}_D$ 的对称伸缩振动吸收峰, 而多数学者 (Blanco et al., 1989; Vicente-Rodríguez et al., 1994a, 1994b, 1996; Mohamed et al., 1995; Chahi et al., 2002) 认为该振动应归属为 SiO_2 (如石英或玉髓等) 的振动。笔者注意到与云母类似结构的层状和链状硅酸盐矿物的红外谱上均未出现 790 cm^{-1} 左右的吸收峰, 而在具有倒置 Si-O 四面体的叶蛇纹石的红外光谱中却具有该吸收峰 (Farmer, 1974; 彭文世等, 1982; Yariv, 1986) (尽管其强度很弱)。众所周知, OH 弯曲振动频率介于 600~950 cm^{-1} (Farmer, 1974), 而 Si-O 伸缩振动频率位于 700~1200 cm^{-1} (Farmer, 1974), 790 cm^{-1} 左右的振动恰恰位于二者的耦合带内。因而, 对未经盐酸浸蚀的坡缕石 (p0 和 g0) 而言, 受 OH 弯曲振动的干扰, 加之

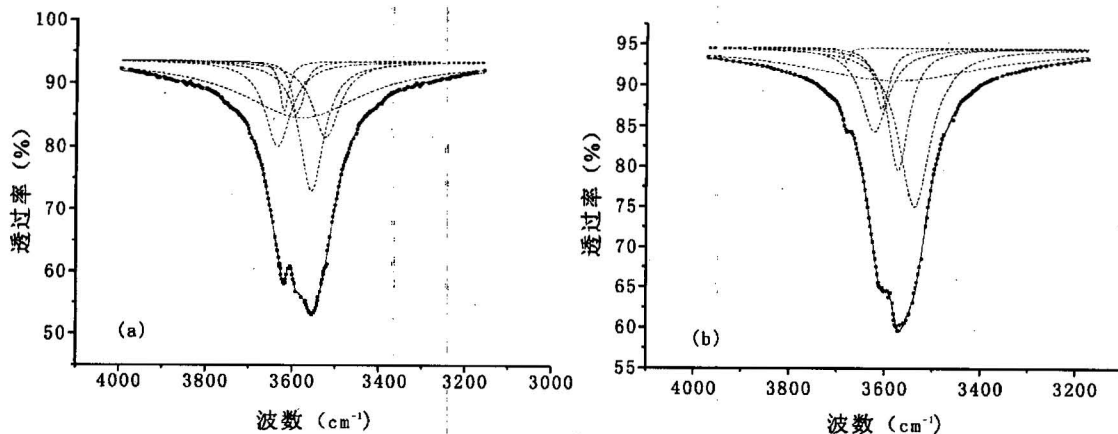


图 3 两个富镁和贫镁坡缕石红外光谱 OH 伸缩振动区的分峰拟合图

Fig. 3 Decomposition of the hydroxyl-stretching of FTIR spectra of two magnesium-rich and magnesium-poor palygorskites

(a) 灰白色贫镁坡缕石; (b) 粉红色富镁坡缕石; ■—为实测数据; 实线—拟合后的图谱; 虚线—拟合所采用的各伸缩振动峰

(a)—Gay magnesium-poor palygorskite; (b)—pink magnesium-rich palygorskite; ■—experiment data; real line—calculated spectra; dashed line—the adopted vibrations

该吸收峰比较弱,峰形不好,故较难判别。而经盐酸浸蚀后,由于八面体离子比四面体离子被溶出的多,OH 弯曲振动对该振动的影响大大减弱,凸显了该振动,故在短时间浸蚀的坡缕石的红外光谱上该吸收峰变得清晰且尖锐、很凸出,易于分辨。另一事实是被1 mol/L 和3 mol/L 盐酸浸蚀360 h 的坡缕石的红外吸收谱上未出现该吸收峰,因此可以认为该振动不是非晶态 SiO_2 的振动所致,而应该是 $\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ 的对称伸缩振动吸收峰。坡缕石360 h 浸蚀后, $\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ 键同样被破坏,790 cm^{-1} 的吸收峰的消失便很好理解了。

(3) Vicente-Rodríguez 等(1996)指出坡缕石的900~1200 cm^{-1} 的 Si-O 伸缩振动吸收带中的980 cm^{-1} 、1024 cm^{-1} 、1086 cm^{-1} 和1200 cm^{-1} 左右的峰随酸浸蚀加深逐渐靠拢、变宽,直至前3个吸收峰合并,并在1088 cm^{-1} 处形成一个宽大的吸收峰。他们还认为吸收带的合并、宽化证实了非晶态的硅胶形成。Vicente-Rodríguez 等(1996)的酸浸蚀实验还显示1200 cm^{-1} 的吸收峰变成1088 cm^{-1} 的高波数一侧的一肩状吸收。也就是说,随着酸浸蚀时间的延长,900~1200 cm^{-1} 的 Si-O 伸缩振动吸收带有合并成单一吸收峰的趋势。笔者注意到被3 mol/L 和5 mol/L 的盐酸浸蚀0.5 h, 3h 和7h 的样品的 $\nu_{\text{as}}\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ (1200 cm^{-1} 左右)振动吸收峰随浸蚀时间的延长和盐酸浓度的增加均向低波数方向移动,而且吸收峰显著增强;相应的 $\nu_{\text{as}}\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ (790 cm^{-1} 左右)振动的吸收峰随浸蚀时间的延长和盐酸浓度的增加均向高波数方向移动。这种变化是因为酸浸出了部分八面体离子,减弱了八面体离子对 $\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ 键的影响,因而,该键的不对称伸缩振动频率变小,相反其对称伸缩振动频率变大。

(4) 1 mol/L 和3 mol/L 盐酸浸蚀360 h 的坡缕石(g1, g3, p1, p3)的红外光谱仅剩与硅氧骨干相连的表面 OH 的伸缩振动(3390~3400 cm^{-1} 和3240~3290 cm^{-1}) 和平行四面体片的 Si-O 弯曲振动(470~480 cm^{-1}), 并出现了1110 cm^{-1} 、847 cm^{-1} 和611~621 cm^{-1} 左右等三个坡缕石没有的吸收振动,该三个振动分别归属为垂直层的 Si-O 振动 A_1^1 (Farmer, 1974)、SiOH 的弯曲振动(Benesi et al., 1959)和垂直层的 Si-O 振动 A_1^2 (Farmer, 1974)。高频区与八面体相关的振动和900~1200 cm^{-1} 的 Si-O 伸缩振动吸收带的消失、水的弯曲振动由1655 cm^{-1} 偏移至1635 cm^{-1} 左右反映坡缕石的结构被完全破坏,而611~625 cm^{-1} 的吸收峰与理想 Si-O 六元环

的 A_1^2 振动吸收峰(611 cm^{-1}) (Farmer, 1974) 很吻合,该振动是垂直四面体片的伸缩振动。470 cm^{-1} 和611~621 cm^{-1} 的吸收峰成为坡缕石酸浸蚀产物的中低波段的主要吸收峰,该二吸收峰均与四面体的六元环有关,前者是平行六元环的 Si-O 弯曲振动、后者是垂直六元环的 Si-O 伸缩振动,表明在酸浸蚀产物中 Si-O 四面体片还存在。由于没有八面体离子的束缚,它们的连接趋于理想的六元环。酸蚀后产物 g1、g3 和 p1 的粉末 X 射线衍射图谱均具有未经酸处理的坡缕石的大部分衍射线,只是110衍射线的强度均明显减弱, d_{110} 值明显减小,且其余衍射线宽化分裂, p3 样品的110衍射虽清晰可见但强度明显减弱,其余衍射线均宽化分裂,甚至不可辨认。以上事实表明经过长时间的酸浸蚀后,大部分八面体离子被溶出,但由硅氧四面体构成的骨架基本保留。

4 结论

(1) 对两个富镁和贫镁坡缕石的高频区红外光谱的计算拟合结果表明, $\text{R}^{2+}/\text{R}^{3+}$ 比例不同中存在不同种类的 $\text{M}_1\text{M}_2\text{□OH}$ 伸缩振动,其中富铝坡缕石中出现的振动为 $\text{Al}_2\text{□OH}$ 、 AlFe□OH 、 $\text{MgFe}^{3+}\text{□OH}$ 、 $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{□OH}$ 和少量的 $\text{Mg}_2\text{□OH}$, 富镁坡缕石中则出现了 Mg_3OH 、 $\text{Al}_2\text{□OH}$ 、 AlMg□OH 、 $\text{Mg}_2\text{□OH}$ 、 $\text{AlFe}^{3+}\text{□OH}$ 和 $\text{Fe}_2^{3+}\text{□OH}$ 伸缩振动,贫镁坡缕石的 $\text{AlM}_2\text{□OH}$ 和 $\text{MgM}_2\text{□OH}$ 伸缩振动吸收峰在总 $\text{M}_1\text{M}_2\text{□OH}$ 振动中所占的百分比分别为62%和24%,而富镁者该二吸收振动的面积比分别为28%和42%,前者 $\text{AlM}_2\text{□OH}$ 振动的比例大于 $\text{MgM}_2\text{□OH}$ 振动的比例,而后者则反之。因此,红外光谱能反映八面体结构中的占位离子的变化。

(2) 对前人有争议的790 cm^{-1} 附近的吸收峰,笔者将其归属为 $\nu_{\text{as}}\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ 振动。该振动随酸溶解时间的延长明显变锐,向高波数方向移动,而与此对应的不对称伸缩振动向低波数方向移动,表明八面体和四面体的差异溶解解放了部分八面体与四面体连接部位的 Si-O-Si 键,因而 $\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ 振动体现了其结构的微观变化。

(3) 360 h 的酸浸蚀溶出了大部分八面体离子、相邻四面体带已断开而硅氧骨干基本被保留,导致八面体离子 OH 振动和900~1200 cm^{-1} 的 Si-O 振动吸收带的消失、611~621 cm^{-1} 的 Si-O 振动和847 cm^{-1} 左右的 SiOH 弯曲振动的形成、硅氧骨干振动相关的表面 OH 振动吸收峰大大增强。坡缕石经长时间酸浸蚀后,硅氧骨干只在连接两个 TOT 带的

Si_U-O-Si_D 的原位破键,而得以基本保留。键已断,但骨干仍保留的原因,尚待进一步查明。

参 考 文 献

- 蔡元峰,薛纪越. 2001. 安徽两种坡缕石粘土的成分与红外吸收谱. 矿物学报, 21(3): 323.
- 蔡元峰,薛纪越. 2003. 坡缕石在 HCl 溶液中的溶解行为及溶解机制. 自然科学进展, 13(10): 73~78.
- 方馨. 1989. 安徽嘉山坡缕石加热相变的研究. 矿物学报, 9(4): 322~329.
- 吕夏. 1988. 河南省中西部石炭系铝土矿中硬水铝石的矿物学特征研究. 地质论评, 34(4): 293~301.
- 彭文世,等. 1982. 矿物红外光谱图集. 北京: 科学出版社.
- 宋功保,刘福生,曹永革,彭同江,董发勤,万朴. 1999. 坡缕石的红外光谱研究. 岩石学报, 15(3): 467~474.

References

- Ahlrichs J L, Serna C, et al. 1975. Structure hydroxyls in sepiolites. *Clays and Clay Minerals*, 23: 119~124.
- Augsburger M S, Pedregosa J C, Strasser E, Perino E, Mercader R C. 1998. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(2): 175.
- Benesi H A, Jones A C. 1959. An infrared study of the water-silica gel system. *J. Phys. Chem.*, 63: 179~182.
- Besson G, Drits V A. 1997a. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I: Identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals*, 45(2): 158~169.
- Besson G, Drits V A. 1997b. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained micaceous minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part II: The main factors affecting OH vibrations and quantitative analysis. *Clays and Clay Minerals*, 45(2): 170~183.
- Blanco C, Herrero J, Mendioroz S, Pajares J A. 1988. Infrared studies of surface acidity and reversible folding in palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 36(4): 364~368.
- Blanco C, González F, Pesquera C, Benito I. 1989. Differences between one aluminic palygorskite and another magnesian by infrared spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 22(6): 659~673.
- Cai Yuanfeng, Xue Jiyue. 2001. Compositions and infrared spectra of two kinds of Guanshan palygorskite clay. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 323 (in Chinese with English abstract).
- Cai Yuanfeng, Xue Jiyue. 2004. Dissolution behavior and dissolution mechanism of palygorskite in HCl solution. *Progress in Natural Science*, 14(2): 47~52.
- Chahi A, Petit S, Decarreau A. 2002. Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 50(3): 303~313.
- Fang Pan. 1989. Thermal phase transitions of palygorskite from Jiashan, Anhui. *Acta Mineralogica Sinica*, 9(4): 322~329 (in Chinese with English abstract).
- Farmer V C. 1974. The layer silicate. In: Farmer V C, ed. *The infrared spectra of minerals*. Monograph 4, London: Minera. Soc., 331~364.
- Frost R L, Cash G A, Klopogge J T. 1998. "Rocky Mountain leather", sepiolite and attapulgite— an infrared emission spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy*, 16(2): 173~184.
- Hayashi H, Otsuka R, Imai N. 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *American Mineralogist*, 53: 1613~1624.
- Heller-Kallai L, Rozenson I. 1981. Mössbauer studies of palygorskite and some aspects of palygorskite mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 29(3): 226~232.
- Khorami J, Lemieux A. 1989. Composition of attapulgites from different sources using TG/DTG and FTIR. *Thermochimica Acta*, 138: 97~105.
- Lü X. 1988. The mineralogical characteristics of diasporite in carboniferous bauxite in westing-central Henan Province. *Geological Review*, 34(4): 293~301 (in Chinese with English abstract).
- McKeown D A, Post J E, Etz E S. 2002. Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 50(5): 667~680.
- Mendelovici E. 1973. Infrared study of attapulgite and HCl treated attapulgite. *Clays and Clay Minerals*, 21: 115~119.
- Mohamed M M, Shafei G M S E. 1995. Treatment and halogenation on low molybdenum silica: diffuse reflectance IR Fourier transform study (DRIFTS). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Section*, 51(9): 1525~1531.
- Otsuka R, Hayashi H, Shimoda S. 1968. Infrared absorption spectra of sepiolite and palygorskite. *Mem. Sch. Sci. Eng., Waseda Univ.*, 32: 13~24.
- Peng Wenshi, et al. 1982. *The infrared spectral atlas of minerals*. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Serna C, Van Scoyoc G E, Ahlrichs J L. 1977. Hydroxyl groups and water in palygorskite. *American Mineralogist*, 62: 784~792.
- Song Gongbao, Liu Fusheng, Cao Yongge, Peng Tongjiang, Dong Faqing, Wan Pu. 1999. Infrared spectrum study of palygorskite. *Acta Petrologica Sinica*, 15(3): 469~474 (in Chinese with English abstract).
- Van Scoyoc G E, Serna C J, Ahlrichs J L. 1979. Structure changes during dehydration and dehydroxylation. *American Mineralogist*, 64: 215~223.
- Vicente-Rodríguez M A, Lopez-Gonzalez J D, Banares-Munoz M A. 1994a. Acid activation of a Spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Minerals*, 29: 361~367.
- Vicente-Rodríguez M A, Suarez Barrios M, Lopez-Gonzalez J D, Banares-Munoz M A. 1994b. Acid activation of a ferrous saponite (griffithite): physicochemical characterization and surface area of products obtained. *Clays and Clay Minerals*, 42(6): 724~730.
- Vicente-Rodríguez M A, Suarez M, Banares-Munoz M A, Lopez-Gonzalez J D. 1996. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Section*, 52(13): 1685~1694.
- Yariv S. 1986. Infrared evidence for the occurrence of SiO groups with double-bond character in antigorite, sepiolite and palygorskite. *Clay Minerals*, 21: 925~936.

FTIR Spectra of Magnesium-rich, Magnesium-poor and Acid Leached Palygorskites

CAI Yuanfeng, XUE Jiyue

Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093

Abstract

The FTIR spectra of pure magnesium-rich and magnesium-poor palygorskites, short-time leached (<7 h) and 360 h leached palygorskites are involved in this paper. Comparison of decomposition spectra of pure magnesium-poor and magnesium-rich palygorskites clearly shows that octahedral cation pairs are different depending on their different chemical contents. The results show that most of vibrations of short-time leached palygorskite are similar to those of pure one except for 3685 cm^{-1} and 790 cm^{-1} , and are slightly different in intensity and shape. The bands near 1200 cm^{-1} and 790 cm^{-1} are very sensitive to acid attack. As the acid attack progresses, the band at 1200 cm^{-1} shifts to lower wavenumbers, and the band at 790 cm^{-1} shifts to higher ones. The shift to higher and lower wavenumbers gives information of structural modification. The band near 790 cm^{-1} is assigned to $\text{Si}_\text{U}\text{-O-Si}_\text{D}$ symmetrical stretching vibration. The disappearance of $900\sim1200\text{ cm}^{-1}$ absorption bands shows that the palygorskite has been eroded to amorphous silica. Sever vibrations are related to OH, i. e. $3390\sim3420$, $3240\sim3290$ and 847 cm^{-1} , hygroscopic water (1635 cm^{-1}), Si-O vibrations 1100 , $611\sim621$, $470\sim481\text{ cm}^{-1}$ etc. appear in the FTIR spectra of 360 h acid leached palygorskite. The bands resulting from octahedral and mostly vibrations of SiO skeleton disappear. Three bands near 1100 , $611\sim621$ and $470\sim481\text{ cm}^{-1}$ are related to Si-O vibration of the hexagonal $(\text{Si}_2\text{O}_5)_\text{n}$ sheet.

Key words: FTIR spectra; palygorskite; acid leaching