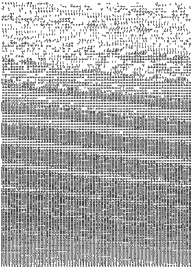


石英和碳酸钙表面位的 FDIR 谱学研究

吴宏海 吴大清

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)



【摘要】 本文采用漫反射红外光谱(FDIR)方法对石英、方解石、合成碳酸钙和孔雀石等矿物表面位(基团)作了研究。随着溶液 pH 值的升高,由于表面基团间氢键的影响,石英表面位 $>Si-O$ 和 $>Si-O-Si$ 的吸收峰向高频方向漂移,即 $>Si-O$ 非对称伸缩振动吸收峰由 $1036\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1045\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1047\text{ cm}^{-1}$, $>Si-O-Si$ 对称伸缩振动吸收峰由 $777\text{ cm}^{-1} \rightarrow 782\text{ cm}^{-1} \rightarrow 788\text{ cm}^{-1}$, 而 $>Si-O$ 弯曲振动的吸收峰由 $463\text{ cm}^{-1} \rightarrow 470\text{ cm}^{-1} \rightarrow 472\text{ cm}^{-1}$ 。方解石和合成碳酸钙的 $>CO_3H$ 和 $>CaOH$ 形态的表面位的 FDIR 吸收峰分别对应于 $2509\text{ cm}^{-1} \sim 2981\text{ cm}^{-1}$ 和 $471\text{ cm}^{-1} \sim 472\text{ cm}^{-1}$ 。可能因 $>CO_3^-$ 表面弛豫和重建,故于 1795 cm^{-1} 处出现特殊的强吸收峰。由于受体相结构羟基的影响,孔雀石的 $>CO_3$ 质子化效应不明显。

【关键词】 石英 碳酸钙 表面位 漫反射红外光谱
中图法分类号:P574

0 引言

地球表层中元素的地球化学循环均要受到矿物表面对阴阳离子的吸附作用和矿物溶解速率的影响^[1]。例如,人类活动的副产物,如有机污染物杀虫剂,或有毒金属镉和铅,它们的迁移活性在很大程度上由矿物表面吸附或溶解作用所控制。吸附或解吸作用对自然界中元素成矿作用以及土壤中营养成分是否能被植物有效地利用都有很大影响。在海洋环境中,吸附和表面沉淀作用在固着金属离子方面扮演着极其重要的角色。上述矿物-水界面反应主要决

定于矿物表面反应性与水介质的各种性质。然而,矿物表面反应性通常与矿物组成、表面结构和微形貌有关^[2]。实际上,是矿物表面因存在有悬空键,从而形成了各种决定表面反应活性的官能团,被称作“表面位”。这些表面位制约矿物-水界面中各种反应以及矿物-水界面(双电层结构)的电学性质。例如,表面位密度和性质制约着表面电荷和离子吸附容量。总之,表面位类型与表面反应模式紧密相关。

傅立叶变换红外光谱可以探测浓度非常低的羟基官能团^[3]。传统的透射红外光谱(FTIR),或近来发展起来的漫反射(Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy, 简称 FDIR)都被用来测定在真空条

形成氢键,从而导致其 $>Si-O$ 键振动频率降低,谱峰向低频方向漂移,故当溶液 pH 值低至 $pH < 2.9$ 时,主要是 $>SiOH$ 和 $>SiOH_2^+$ 表面位的吸收峰。在 $2000\text{ cm}^{-1} \sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 高频区也未见有 3649 cm^{-1} 和 3627 cm^{-1} 吸收峰,这与 Koretsky *et al* 的研究结果一致。因此,一般认为,羟基位间或羟基与吸附水分子之间的氢键可使 $>Si-OH$ 的伸缩振动吸收峰向低频方向。所以,石英表面质子化程度和水化程度都会影响 $>Si-OH$ 的伸缩振动强度,从而 $>Si-OH$ 的伸缩振动吸收频率作相应的变化。

图 2 是方解石、合成碳酸钙和孔雀石的漫反射红外光谱。从图 2C 可见,方解石的 CO_3^{2-} 基团的漫反射红外吸收峰出现于 1435 cm^{-1} (ν 不对称伸缩振动), 876 cm^{-1} (ν 面外弯曲振动), 711 cm^{-1} (ν 面内弯曲振动),而 2509 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} 和 2981 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于方解石表面 CO_3^{2-} 的基团

质子化形态 ($>CO_3H$) 的伸缩振动吸收峰。 $1606\text{ cm}^{-1} \sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 为水分子吸收峰。 $471\text{ cm}^{-1} \sim 472\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰,可能是 $>Ca-OH$ 表面位中的羟基 (OH) 的弯曲振动。

与方解石透射红外光谱明显不同的是, FDIR 谱在 1795 cm^{-1} 处出现一个强度最强的吸收峰。此峰应归因于方解石表面的 $>CO_3^-$ 基团,可能是由于 $>CO_3^-$ 基团表面弛豫和重建而含有类似于羰基的 $C=O$ 双键。石英的 FDIR 谱也在 $1790\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 间出现几个类似的吸收峰,但强度较弱。 1795 cm^{-1} 这个吸收峰的归属问题尚待进一步研究。合成碳酸钙的漫反射红外光谱与方解石大体相同,其吸收峰的位置偏差在误差允许范围之内。从方解石表面的 XPS 谱^[10]看,方解石表面 C、O 和 Ca 元素原子的 XPS 谱峰形在高结合能一侧均出现肩台,这表明方解石表面原子的化学环境不是单一的,即表面存在质子化表面位 $>CO_3H$ 和 $>CaOH$ 。这也与吸附理论相符合。

孔雀石的 FDIR 谱(图 2A)中, $3305\text{ cm}^{-1} \sim 3427\text{ cm}^{-1}$ 几个吸收峰归属于孔雀石结构羟基的伸缩振动, 1055 cm^{-1} 和 881 cm^{-1} 归属于结构羟基的弯曲振动,而 $>CO_3^-$ 基团的红外谱吸收峰出现于 1097 cm^{-1} (ν 反相对称伸缩,后同方解石), 781 cm^{-1} (ν), 1435 cm^{-1} (ν) 和 746 cm^{-1} (ν)。 3464 cm^{-1} 可能属水分子的羟基吸收峰, 1537 cm^{-1} 应属水分子弯曲振动吸收峰。孔雀石结构中 $Cu-(O,OH)$ 振动吸收峰对应于 596 cm^{-1} , 561 cm^{-1} 。不过在 1795 cm^{-1} 和 $2500\text{ cm}^{-1} \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 等处未出现象方解石或合成碳酸钙那样的强吸收峰。孔雀石结构中存在 CO_3^{2-} 和 OH 两套点阵振动,故其 FDIR 谱比较复杂;由于体相结构羟基的影响,故孔雀石表面质子化基团 $>CO_3H$ 不能用 FDIR 谱确定。

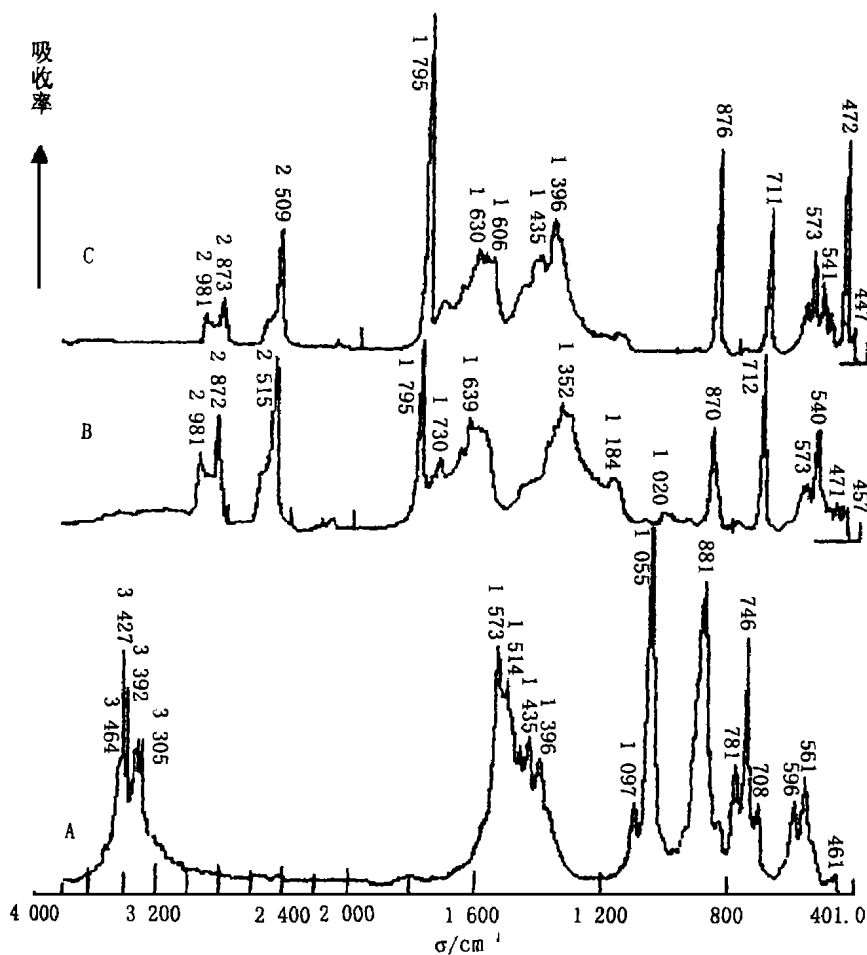


图 2 方解石、合成碳酸钙和孔雀石的漫反射红外光谱

A·孔雀石; B·合成碳酸钙; C·方解石

Fig. 2 FDIR spectra of calcite, synthetic calcium carbonate, and malachite

A·malachite; B·synthetic $CaCO_3$; C·calcite

3 结论

3.1 石英表面受质子化形成 $>\text{SiOH}$, $>\text{SiOH}_2^+$ 和 $>\text{SiO}^-$ 等形态的表面位。随着溶液 pH 值的升高, 在石英的 FDIR 中, 伸缩振动和弯曲振动吸收频率均往高处漂移, 即 $>\text{Si}-\text{O}$ 基团非对称伸缩振动吸收峰由 $1\,036\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1\,045\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1\,047\text{ cm}^{-1}$, 而 $>\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 基团对称伸缩振动吸收强特征峰由 $777\text{ cm}^{-1} \rightarrow 782\text{ cm}^{-1} \rightarrow 788\text{ cm}^{-1}$, 而 $>\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动吸收峰由 $463\text{ cm}^{-1} \rightarrow 470\text{ cm}^{-1} \rightarrow 472\text{ cm}^{-1}$ 。这

表明在溶液 pH 值低的条件下, 石英表面位主要是以 $>\text{SiOH}$ 和 $>\text{SiOH}_2^+$ 的形式存在, 反之, 则主要以 $>\text{SiOH}$ 和 $>\text{SiO}^-$ 的形式存在。

3.2 方解石或碳酸钙表面质子化形成 $>\text{CO}_3\text{H}$ 和 $>\text{CaOH}$ 等形态的表面位。它们的 FDIR 吸收峰分别对应于 $2\,509\text{ cm}^{-1} \sim 2\,981\text{ cm}^{-1}$, $471\text{ cm}^{-1} \sim 472\text{ cm}^{-1}$ 。 $>\text{CO}_3\text{H}$ 的吸收峰较 $>\text{CaOH}$ 的强, 这与方解石表面 XPS 的分析结果一致。可能是因为表面 $>\text{CO}_3^-$ 发生表面弛豫和重建, 故于 $1\,795\text{ cm}^{-1}$ 处出现特殊的强吸收峰。由于体相结构羟基的影响, 故孔雀石表面质子化基团 $>\text{CO}_3\text{H}$ 不能用 FDIR 谱确定。

参考文献

- 1 Koretsky C M, Sverjensky D A, Sahai N. A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: Implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics. *Am J Sci*, 1998; 298:349~438
- 2 Hochella Jr M F, White A F. Mineral-water interface geochemistry: an overview. In: Hochella Jr, M F Ed. *Mineral-water interface Geochemistry*. Review in Mineralogy 23. Washington D.C.: Min Society of Am, 1990;1~16
- 3 Kats A. Hydrogen in alpha-quartz. *Philips Res Repts*, 1962;17:133~195
- 4 Aines R D, Rossman G R. Water in minerals? A peak in the infrared. *J Geophys Res*, 1984;89:4 059~4 071
- 5 Mcdonald R S. Study of the interaction between hydroxyl groups of Aerosil silica and non-polar molecules by infrared spectrometry. *J Amer Chem Soc*, 1957;79:850~854
- 6 Mcdonald R S. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. *J Phys Chem*, 1958;62:1 168~1 178
- 7 Gallei E, Park G A. Evidence for surface hydroxyl groups in attenuated total reflectance spectra of crystalline quartz. *J Colloid Interface Sci*, 1972;38:650~651
- 8 Koretsky C M *et al.* Detection of surface hydroxyl species on quartz, γ -alumina, and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997;61:2 193~2 210
- 9 Sverjensky D A, Sahai N. Theoretical prediction of single-site surface protonation equilibration constants for oxides, silicates in water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996;60:3 773~3 797
- 10 Stipp S L *et al.* Cd^{2+} uptake by calcite: solid-state diffusion, and the formation of solid solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochim Cosmochim Acta*, 1992;56:1 941~1 954

STUDY ON SURFACE SITE TYPES OF QUARTZ AND CALCIUM CARBONATE BY FDIR SPECTROSCOPY

Wu Honghai Wu Daqing

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract With the microscopic technique of diffuse reflectance infrared spectroscopy (FDIR), we have studied the surface site types of quartz immersed in aqueous solution over the pH range from 2.0 to 11, as well as of calcite, synthetic calcium carbonate and malachite. The FDIR absorption bands of $\text{Si}-\text{O}$ groups on quartz surface change regularly in the range from $1\,036\text{ cm}^{-1}$ to $1\,047\text{ cm}^{-1}$, 463 cm^{-1} to 472 cm^{-1} and those of $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ group change regularly in the range from 777 cm^{-1} to 788 cm^{-1} . The FDIR spectra shows that $\text{Si}-\text{OH}_2^+$ predominates over $\text{Si}-\text{O}^-$ at low pH ($\text{pH}_{\text{zpc}}=2.9$) solution. In a word, hydroxylate occurs as quartz is exposed to water and the forms of surface protonation or deprotonation species depend on solution pH. The FDIR absorption bands of $>\text{CO}_3\text{H}$ and $>\text{CaOH}$ species on calcite and synthetic calcium carbonate are $2\,509\text{ cm}^{-1} \sim 2\,981\text{ cm}^{-1}$, $471\text{ cm}^{-1} \sim 472\text{ cm}^{-1}$ respectively. The strongest absorption band occurred at $1\,795\text{ cm}^{-1}$ in FDIR of calcite and synthetic calcium carbonate suggests the possibility of relaxation and reconstruction of the surface sites of $>\text{CO}_3$. The species of surface protonation or deprotonation on malachite can not be detected by FDIR spectroscopy.

Key words quartz calcium carbonate surface sites FDIR