

# 可膨胀性层状粘土矿物对铜离子吸附机理的模拟研究

何宏平, 郭九皋, 谢先德(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640, E-mail: hehp@gig.ac.cn)

**摘要:** 对 Cu-蒙脱石、Cu-蒙脱石的热产物及其复水产物进行了 XRD、EPR 和 DTA 研究。在 Cu-蒙脱石的 EPR 谱中同时记录到了  $g=2.14$ 、 $g=2.07$ (精细结构线)、 $g\sim 2.7-2.2$ (超精细结构线) 3 组  $\text{Cu}^{2+}$  的信号, 分别对应于蒙脱石层间水合铜离子、进入 Si-O 四面体片复三角形孔洞和铝氧八面体空位中的  $\text{Cu}^{2+}$ , 阐明了蒙脱石对重金属离子的吸附以交换吸附和专性吸附 2 种方式进行。

**关键词:** Cu-蒙脱石; 吸附机理; 电子顺磁共振

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)04-0047-05

## Adsorption Mechanism of Expansible Layered Clay Minerals to Copper Ion

He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China E-mail: hehp@gig.ac.cn)

**Abstract:** In this paper, Cu-montmorillonites, their thermal products and rehydrated products were studied using XRD, EPR, DTA, etc. In the EPR spectra of Cu-montmorillonites, three signals related with  $\text{Cu}^{2+}$  are recorded simultaneously. They are respectively located at  $g=2.07$ ,  $g=2.14$  which are fine lines and  $g\sim 2.2-2.7$  which is super fine line. It is proposed that there are three different structural states of  $\text{Cu}^{2+}$ .  $g=2.14$  signal is related with hydrated copper ions existing in the interlayer of Cu-montmorillonite and  $g=2.07$  signal is related with  $\text{Cu}^{2+}$  migrating into ditrigonal cavities of Si-O sheet while the hyperfine line of  $g\sim 2.2-2.7$  reflects  $\text{Cu}^{2+}$  migrating into octahedral vacancies. It suggests that there are two adsorption styles for montmorillonite to heavy metals, exchangeable adsorption and special adsorption.

**Keywords:** Cu-montmorillonite; adsorption mechanism; electron paramagnetic resonance

目前,人们对有关粘土矿物对重金属离子吸附机理的认识还存在较大的分歧<sup>[1-5]</sup>,其中争论的焦点之一是重金属离子是否进入了粘土矿物的晶格。在自然界重金属离子与粘土矿物的作用常常是在痕量浓度下进行的,因此常规的谱学方法对其吸附机理的研究都显示出了一些不足,而电子顺磁共振谱(electron paramagnetic resonance, EPR)研究的最佳离子浓度却是在千分之一至百万分之一之间。由于  $\text{Cu}^{2+}$  离子是稳定的顺磁性离子,因此本文以 Cu-蒙脱石为例,以 EPR 为主要技术,对粘土矿物对重金属离子的吸附机理进行了研究。

### 1 样品与实验方法

实验所用蒙脱石(FM0)采自广东封开,阳离子交换容量为  $84.4\text{ mmol}/100\text{g}$ ,组成式为  $[\text{Na}_{0.106}\text{K}_{0.089}\text{Ca}_{0.457}\text{Mg}_{0.067}][\text{Fe}_{0.002}\text{Fe}_{0.037}\text{Mg}_{0.347}\text{Al}_{1.656}][\text{Si}_{3.794}\text{Al}_{1.206}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,经 BET 法测定,其比表面积为  $56.37\text{ m}^2/\text{g}$ 。

(1) Cu-蒙脱石的制备 实验所用的含

基金项目:国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 49602024 和广东省自然科学基金(970570)资助项目。

作者简介:何宏平(1967~),男,博士,副研究员,主要从事矿物学研究。

收稿日期:1999-11-13

$\text{Cu}^{2+}$  离子的吸附溶液浓度为  $4\text{mg/L}$ , 溶液的 pH 值分别为 3.0、4.5 和 6.0, 吸附反应时间约 6h. 所得 Cu-蒙脱石样品分别记为 FM0-Cu-3.0、FM0-Cu-4.5 和 FM0-Cu-6.0.

(2) Cu-蒙脱石的热处理 用 ICT 型差热天平对 FM0-Cu-4.5 经  $300^\circ\text{C}$  热处理的样品表示为 FM0-Cu-4.5-300, 其它样品的标记方法类同.

(3) 复水样品的制备 对 FM0-Cu-6.0 样品进行了热处理, 升温速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 每一温度点恒温 1h. 样品 FM0-Cu-4.5-300 测 EPR 谱, 装有 FM0-Cu-4.5-400 和 FM0-Cu-6.0-400 样品的玻璃管中滴加一定量的去离子水, 使蒙脱石完全浸泡在水中, 放置 4d. 然后在烘箱中烘干, 烘烤温度为  $80^\circ\text{C}$ . 复水产物分别标记为 FM0-Cu-4.5-400(W) 和 FM0-Cu-6.0-400(W).

样品的 X 射线衍射分析在日本理学 D/MAX-1200 型转靶 X 射线衍射仪上完成; 样品的 EPR 测试是在 Bruker 公司生产的 ECS106 型顺磁共振谱仪上完成.

## 2 实验结果

### 2.1 X 射线衍射(XRD)

图 1 为蒙脱石原样(FM0)和 Cu-蒙脱石(FM0-Cu-4.5)的 XRD 图. Cu-蒙脱石的 XRD 结果表明, 其  $d(001)$  已由 FM0 的  $1.479\text{nm}$  移至  $1.523\text{nm}$ , Cu-蒙脱石的  $d(001)$  与经  $\text{Cu}^{2+}$  离子交换蒙脱石的  $d(001)$  有很好的重复性\*, 说明已有水合铜离子进入了蒙脱石的层间.

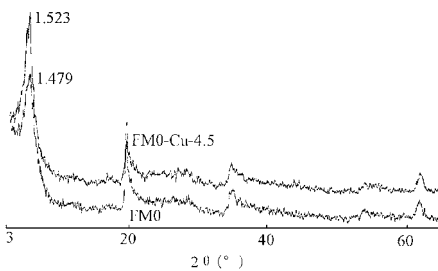


图1 蒙脱石原样(FM0)和 Cu-蒙脱石(FM0-Cu-4.5)的 XRD 图

### 2.2 电子顺磁共振(EPR)

蒙脱石和 Cu-蒙脱石的 EPR 谱见图 2. FM0 的 EPR 谱在  $g = 4.1373$ 、 $g \sim 2-4$  和  $g = 2.009$  位置出现了 3 个较强的信号.  $g = 4.1373$  信号应归属于铝氧八面体片中  $\text{Fe}^{3+}$  对  $\text{Al}^{3+}$  的置换,  $g = 2.009$  信号与存在于蒙脱石层间的水合离子(如  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ) 有关,  $g \sim 2-3$  位置的宽峰主要与混杂在蒙脱石中的含铁杂质矿物有关<sup>[7]</sup>. 与 FM0 的 EPR 谱相比, Cu-蒙脱石的 EPR 谱发生了明显的变化. 在低场区,  $g = 4.1373$  谱峰强度有明显减弱, 这是由于部分结构  $\text{Fe}^{3+}$  被溶出. 在高场区, 在 FM0 的  $g = 2.009$  谱峰上叠加了两个信号,  $g$  值分别为 2.07 和 2.14; 同时, 在  $g \sim 2-4$  的宽峰上叠加了一组  $\text{Cu}^{2+}$  的超精细结构线(共 4 条,  $g_1 = 2.65$ ,  $g_2 = 2.47$ ,  $g_3 = 2.34$ ,  $g_4 = 2.20$ ). 这 3 组新出现的信号与被蒙脱石吸附的  $\text{Cu}^{2+}$  有关.

FM0-Cu-4.5 和 FM0-Cu-6.0 热处理样 EPR 谱的变化基本一致, 图 3 为 FM0-Cu-6.0 系列样品的 EPR 谱. 当样品加热到  $300^\circ\text{C}$ , 其 EPR 谱发生明显变化, 在低场区, 蒙脱石的  $g \sim 4$  谱峰明显增强; 在高场区, 随着  $g = 2.14$  谱峰的消失,  $g = 2.07$  信号明显增强, 而  $g \sim 2.7-2$  的超精细结构线没有明显变化. 当温度升高到  $400^\circ\text{C}$ , EPR 谱没有明显的变化. 当升温到  $600^\circ\text{C}$ , 蒙脱石的  $g \sim 4$  和  $g \sim 2$  谱峰没有明显的变化, 而  $g = 2.7-2$  的超精细结构线却变得非常清晰. 当温度再升高到  $700^\circ\text{C}$ , 4 条超精细结构线反而又变得模糊, 其它谱线无明显变化. 图 4 为 FM0-Cu-6.0 样 EPR 谱的放大图, 从中能更清晰地观察到  $g = 2.7-2$  超精细结构线的变化.

图 5 为 FM0-Cu-4.5-400(W) 和 FM0-Cu-6.0-400(W) 的 EPR 谱. 与 FM0-Cu-4.5-400 和 FM0-Cu-6.0-400 样的 EPR 谱相比, 除了  $g = 2.07$  信号和  $g \sim 2.7-2.2$  的  $\text{Cu}^{2+}$  的超精细结构线外, 一个非常弱的  $g = 2.14$  的信号失而复得, 说明该信号与  $\text{Cu}^{2+}$  的复水作用有关.

## 3 讨论

### 3.1 $g = 2.14$ 和 $g = 2.07$ 信号的归属

\* 何宏平, 中国科学院地质研究所博士论文, 1999.

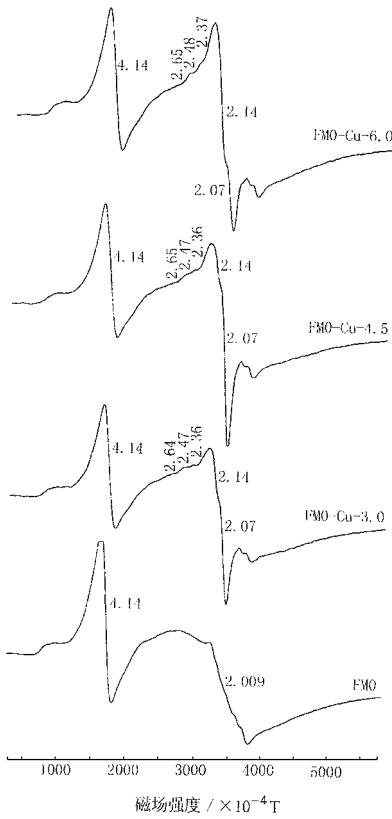


图 2 蒙脱石和 Cu-蒙脱石的 EPR 谱图

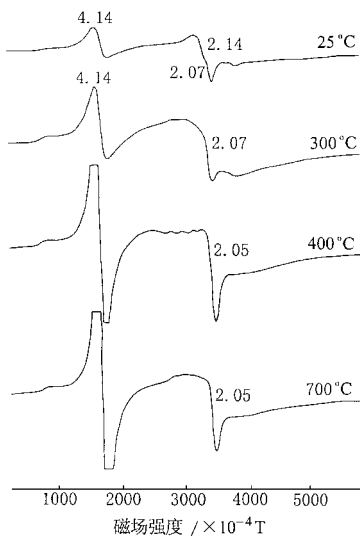


图 3 FM0-Cu-6.0 及其热处理产物的 EPR 谱图

Cu-蒙脱石的 EPR 谱(见图 2)表明,在蒙脱石 EPR 谱的  $g \sim 2$  谱峰上叠加了 2 个信号,  $g = 2.07$  和  $g = 2.14$ ,与此同时,在  $g \sim 2.7-2.2$  区间出现了 1 组(4 条)超精细结构线. 3 组不同  $g$  值的 EPR 信号说明在 Cu-蒙脱石中存在 3 种不同结构状态的  $\text{Cu}^{2+}$ . FM0-Cu-6.0 样热产物的 EPR 研究表明(见图 3),当温度升到  $300^\circ\text{C}$ ,在 Cu-蒙脱石  $g = 2.14$  信号消失的同时,  $g = 2.07$  信号有明显的增强,表明与  $g = 2.14$  信号相关的  $\text{Cu}^{2+}$  由原来的结构状态转变成了与  $g = 2.07$  信号相关的结构状态. Cu-蒙脱石的 XRD 研究显示(见图 1),其  $d(001)$  已由 FM0 的  $1.479\text{nm}$  移至  $1.523\text{nm}$ ,表明已有水合铜离子进入了蒙脱石的层间,水合铜离子的水合层数应为二层<sup>[7]</sup>;而 Cu-蒙脱石的 DTA 研究表明,在  $300^\circ\text{C}$  以前, Cu-蒙脱石的变化主要是吸附水和层间水(包括水合铜离子的配体水)的脱失,可见  $g = 2.14$  信号与蒙脱石层间水合铜离子有关. FM0-Cu-4.5-400 和 FM0-Cu-6.0-400 样的复水试验也证明了这一点. 在图 5 中,除了  $g = 2.07$  信号和  $g \sim 2.7-2.2$  的  $\text{Cu}^{2+}$  超精细结构线外,一个非常弱的  $g = 2.14$  信号失而复得,这充分说明  $g = 2.14$  信号来自水合铜离子. 相关研究表明<sup>[1, 2, 5, 8, 9]</sup>蒙脱石层间水合离子脱失配体水后其层间阳离子会进入  $\text{SiO}_4$  四面体片的复三角形孔洞中. 蒙脱石层间水合铜离子的这种结构状态变化必然会引起其 EPR 谱的变化:在与层间水合铜离子相关的  $g = 2.14$  信号消失的同时,与进入  $\text{SiO}_4$  四面体片复三角形孔洞的  $\text{Cu}^{2+}$  相关的 EPR 信号必然会明显增强. FM0-Cu-6.0-300 样 EPR 谱的变化与预测的结果一致,在  $g = 2.14$  信号消失的同时,  $g \sim 2.7-2.2$  的  $\text{Cu}^{2+}$  超精细结构线没有明显的变化,但  $g = 2.07$  信号有显著的增强. 由此可见,  $g = 2.07$  信号与进入  $\text{SiO}_4$  四面体片复三角形孔洞中的  $\text{Cu}^{2+}$  相关.

### 3.2 $g \sim 2.7-2.2$ 超精细结构线的归属

文献[1, 2]曾对不同湿度和温度( $25 \sim 500^\circ\text{C}$ )条件下的 Cu-蒙脱石进行了 EPR 研究,

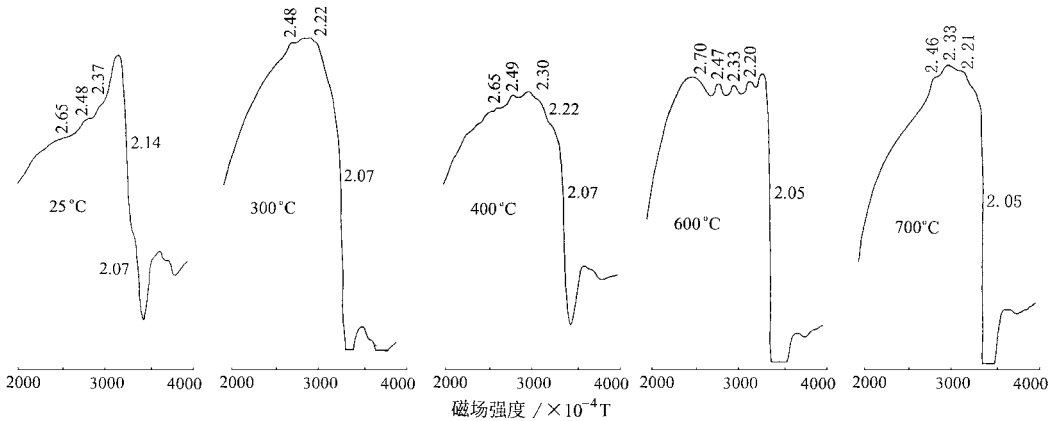


图4 FM0-Cu-6.0及其热处理产物EPR谱的放大图

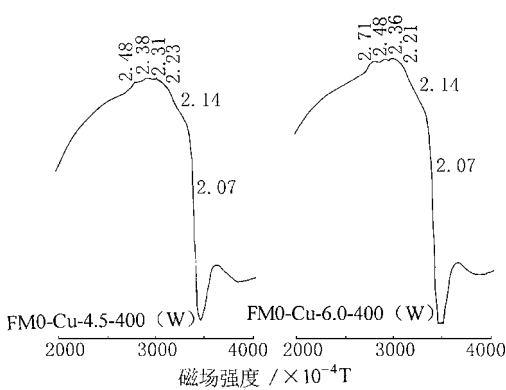


图5 FM0-Cu-4.5-400(W)和  
FM0-Cu-6.0-400(W)EPR谱图

认为各向同性的  $g = 2.15$  谱峰与  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  有关, 谱峰  $g = 2.15 \rightarrow g = 2.05$  转变是由于  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  脱失了配位体水后, 先进入了  $\text{SiO}_4$  四面体片的复三角形孔洞, 而后可能转入到了  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  八面体空位中, 但并没有探测到  $g \sim 2.7-2.2$  的  $\text{Cu}^{2+}$  超精细结构线. 在FM0-Cu-4.5和FM0-Cu-6.0样的整个热处理过程中,  $\text{Cu}^{2+}$  的超精细结构线呈现出这样一种变化: 不清晰  $\rightarrow$  清晰  $\rightarrow$  不清晰; Cu-蒙脱石EPR谱的这种变化反映了Cu-蒙脱石中  $\text{Cu}^{2+}$  离子局域结构环境的变化. 在样品的热处理过程中, 一方面水合铜离子脱失了与其键合的配位水分子而成为裸露的  $\text{Cu}^{2+}$ , 使得其有效离子半径大大减小, 由水合铜离子半径的  $0.347\text{nm}$  减小到裸露  $\text{Cu}^{2+}$  的  $0.072\text{nm}$ , 与蒙脱石八面体

位置中的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子半径十分相近, 使得  $\text{Cu}^{2+}$  容易进入八面体空位; 另一方面, 由于羟基结构位置的不同<sup>[10]</sup>(指对位羟基和邻位羟基)及类质同象等原因, 八面体片中羟基的热稳定性并不完全一致. 笔者在经不同金属阳离子交换的蒙脱石的热稳定性研究中发现, 有少量羟基在远远低于其脱羟吸热峰峰值温度时便开始脱失, 这些羟基的脱失, 为  $\text{Cu}^{2+}$  从  $\text{SiO}_4$  四面体片复三角形孔洞进入八面体空位减少了障碍<sup>[11]</sup>; 与此同时, 外部的加热作用也给  $\text{Cu}^{2+}$  提供了能量, 增强了  $\text{Cu}^{2+}$  的活动性, 因此在加热过程中  $\text{Cu}^{2+}$  相对比较容易进入八面体片中的空位.

FM0-Cu-6.0系列样品的EPR谱表明, 在  $600^\circ\text{C}$  附近,  $g \sim 2.7-2.2$  的  $\text{Cu}^{2+}$  超精细结构线分辨很好. DTA研究表明, 在  $600^\circ\text{C}$  附近, 蒙脱石已脱失了部分羟基, 其结构已遭到了一定的破坏. 人们用MAS NMR技术对蒙脱石受热过程中 $^{29}\text{Si}$ 和 $^{27}\text{Al}$ 的局域结构环境进行了研究\*, 在蒙脱石受热过程中, 其结构的变化包括2个过程, 在  $700^\circ\text{C}$  以前, 主要是羟基的脱失, 但其层状构架没有改变; 在  $700^\circ\text{C}$  以后, 蒙脱石的结构发生了剧变, 出现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的分凝. 正如前面所分析的, 在蒙脱石受热过程中, 水合铜离子配位水和蒙脱石羟基的脱失为  $\text{Cu}^{2+}$  经

\* 吴平雷, 中国科学院广州地球化学研究所博士论文, 1998

由 Si-O 四面体复三方形孔洞进入铝氧八面体空位创造了条件,而加热给  $\text{Cu}^{2+}$  的迁移提供了能量,因此在加热过程中  $\text{Cu}^{2+}$  会不断进入八面体空位中.铜离子的迁移随着蒙脱石结构层在  $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  的崩塌而终止,蒙脱石八面体中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度在其结构崩塌前达到最大值,因此在  $600^\circ\text{C}$  的 EPR 谱上出现了清晰的  $\text{Cu}^{2+}$  超精细结构谱线.到了  $700^\circ\text{C}$ ,蒙脱石的结构羟基完全脱失,同时发生了  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的分凝, $\text{Cu}^{2+}$  也随蒙脱石的结构的崩塌而进入一种新的结构状态,因此其谱线也相应地发生了变化.可见蒙脱石 EPR 谱中的  $g \sim 2.7-2.2$  超精细结构线与进入八面体空位的  $\text{Cu}^{2+}$  相关.

#### 4 结论

在 Cu-蒙脱石中,蒙脱石对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附存在 3 种方式

(1)  $\text{Cu}^{2+}$  以水合离子的形式存在于蒙脱石的层间.

(2)  $\text{Cu}^{2+}$  进入了蒙脱石 Si-O 四面体片的复三方形孔洞.

(3)  $\text{Cu}^{2+}$  进入了铝氧八面体空位.前者属于交换吸附的范畴,后者属于专性吸附的范畴.

参考文献:

- Heller-Kallai L, Mosser C. Migration of Cu ions in Cu Montmorillonite heated with and without alkali halides. *Clays and Clay Minerals*, 1995, 43: 738~ 743.
- Mosser C, Michot L J, Villieras F et al. Migration of cations in copper(II)-exchanged montmorillonite and laponite upon heating. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45: 789~ 802.
- Bahranowski K, Dula R, Labanowska M et al. ESR study of Cu centers supported on Al-, Ti-, and Zr-pillared montmorillonite clays. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50: 1439~ 1445.
- Stadler M, Schindler P W. Modeling of  $\text{H}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41: 288~ 296.
- Madejova J, Bujdak J, Gates W P et al. Preparation and infrared spectroscopic characterization of reduced-charge montmorillonite with various Li contents. *Clay Minerals*, 1996, 31: 233~ 241.
- Goodman B A and Hall P L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: Wilson M J ed. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London: Chapman & Hall, 1994.
- 潘兆鲁, 万朴. 应用矿物学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993. 216~ 217.
- Brigatti M F, Campana G, Medici L et al. The influence of layer charge on  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  sorption by smectites. *Clay Minerals*, 1996, 31: 477~ 483.
- Theng B K G, Hayashi S, Somasiri S et al. Nuclear magnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of lithium migration in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45: 718~ 723.
- 汪灵, 张振禹. 2:1 型二八面体层状硅酸盐 b 轴无序定量分析的原理与方法. *科学通报*, 1997, 42: 1298~ 1301.