

新生相形成的模拟实验研究*

雍国平¹ 陈邦林²

(¹ 合肥经济技术学院 230052)

(² 华东师范大学化学系 上海 200062)

提要 通过模拟实验制备了硅酸盐类不溶性固体,从 X 射线衍射特征和红外光谱特征两方面看,制得的硅酸盐类与河口新生相成分、结构相似。表明铁水解成的 β -FeOOH 胶体吸附 Si, Al, Mg, K 等元素,经结构重组可形成硅酸盐矿物,这可能是河口体系新生相的形成原因。

关键词 新生相,模拟研究,吸附,硅酸盐,结构重组

作者曾用多种实验方法证实了长江口河水与海水相混可形成新生相,并研究了新生相相对痕量元素的捕集规律及其对水体的净化作用^[1],但对新生相的形成原因尚未进行深入研究。李法西提出了新生相的概念^[2]。郭劳动等通过河口硅酸盐吸附形成自生矿的模拟实验,认为水合 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体对硅等元素的吸附并经结构重排可转化为不溶性硅酸盐矿物^[3]。本文通过模拟实验,将溶解态 Fe, Al, Si 等与人工海水混合制得新生的不溶性固体,然后对该不溶性固体及长江口新生相进行比较分析,以探讨新生相的形成原因。

1 材料与实验

1.1 主要试剂和仪器

以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制成铁,铝和硅分别为 0.02mol/L, 0.04mol/L 和 0.04mol/L 的 3 种标准溶液;人工海水(盐度为 35, pH=8.0)。所用试剂均为分析纯,水为二次石英蒸馏水。

THZ-82 型恒温振荡器;RAX-10 型 X-射线衍射仪;PE-580-B 型红外光谱仪(美国 PE 公司)。

1996 年第 2 期

1.2 新生相的模拟制备

1.2.1 Fe : Al 原子比为 1 : 0 的模拟样的制备

移取 24ml 0.02mol/L 的 FeCl_3 , 10ml 0.04mol/L 的 Na_2SiO_3 于 250ml 碘量瓶中,加蒸馏水至 50ml,再加入 50ml 人工海水。在电磁搅拌下用微量滴定管徐徐加入 0.1mol/L NaOH 调节 pH 值为 8.0 左右。

将碘量瓶置于恒温振荡器上振荡(25℃),每振荡 1h 静置 1h,如此共 12h。然后在室温(25℃左右)下放置和间隔取出摇匀,如此陈化 15~20d 后,再在 65℃下陈化 2~3d。用 0.45 μm 微孔滤膜抽滤,并用 100ml 蒸馏水连续淋洗,抽滤至干。

1.2.2 Fe : Al 原子比为 1 : 1 模拟样的制备

移取 24ml 0.02mol/L FeCl_3 , 12ml 0.04mol/L AlCl_3 及 10ml 0.04mol/L Na_2SiO_3 于 250ml 碘量瓶中,以下操作同 1.2.1。

* 国家自然科学基金资助项目;本文工作过程中得到华东师范大学化学系韩庆平和夏福兴同志的帮助,特此致谢。

收稿日期:1995 年 7 月 17 日

1.2.3 Fe:Al 原子比为 0:1 模拟样的制备

移取 12ml 0.04mol/L $AlCl_3$ 和 10ml 0.04 mol/L Na_2SiO_3 于 250ml 碘量瓶中,以下操作同 1.2.1。

1.2.4 模拟样和新生相的分析实验

将模拟制得的 3 种不溶性固体用稀盐酸溶解后进行化学分析。并对 3 种模拟样和长江口新生相进行红外光谱和 X-射线衍射分析。

1.2.5 长江口新生相的收集

将经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后的长江口河水和海水按等体积混合,在室温下放置和间隔搅拌几天后再用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,用水冲洗,抽滤至干可收集到新生相颗粒。

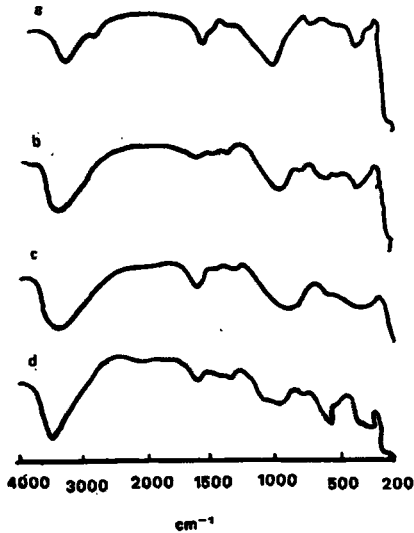


图 1 新生相和模拟样的红外光谱

a. 新生相; b. Fe:Al(原子比)=1:1;
c. Fe:Al=1:0; d. Fe:Al=0:1

Fig. 1 The infrared absorption spectrum of freshly forming phase and simulation samples

2 结果与讨论

2.1 模拟样的化学分析

3 种模拟样的化学分析结果见表 1。由表 1 可知,模拟样中 Si, Al, Fe, Mg 和 K 的原子比近乎为 1,表明它们可能是含 Mg, K 较多的铁铝

硅酸盐类化合物,而 Ca 和 Na 含量则很小。

表 1 模拟样的化学分析结果

Fe:Al 原子比	样品中各元素相对含量(原子比)						
	Si	Fe	Al	Mg	Ca	K	Na
1:0	1.0	0.8	0.0	0.86	0.010	0.85	0.032
1:1	1.0	0.8	0.7	1.20	0.013	1.00	0.035
0:1	1.0	0.0	1.1	0.77	0.009	0.73	0.033

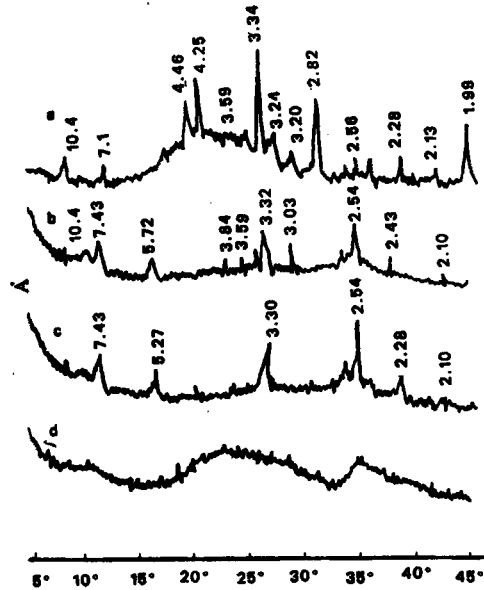


图 2 新生相和模拟样的 X-射线衍射图谱

a. 新生相; b. Fe:Al(原子比)=1:1;
c. Fe:Al=1:0; d. Fe:Al=0:1

Fig. 2 The X-ray diffraction spectrum of freshly forming phase and simulation samples

2.2 新生相和模拟样的红外光谱分析

图 1 为新生相及模拟样的红外光谱。

从图 1 可见模拟样与新生相具有相似的红外光谱。均有氢键络合的水分子(3200~3600 cm^{-1}),吸附态水分子(1650 cm^{-1}),Si-O 伸缩振动(900~1100 cm^{-1})及 Si-O 变角振动(430~470 cm^{-1})等。所不同的是模拟样的 Si-O 吸收频带比新生相的略小,即分别由 1080 cm^{-1} 减小到 1000 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 减至 450 cm^{-1} 。有人认为 Si-O 吸收是随着八面体中 Al 的减少, Mg 的增加而偏向波数小的一侧,而 Fe 的增加

波数更为减小。因此,作者制得的模拟样可能是含铁、镁较多的硅酸盐类物质。

2.3 新生相和模拟样的 X-射线衍射分析

将样品磨细调水涂在玻片上风干,置 RAX-10 型 X-射线衍射仪上用 $\text{CuK}\alpha$ 线经石墨过滤进行衍射分析,得新生相及模拟样的 X-射线衍射图谱如图 2 所示。

由图 2 可知,新生相具有很好的晶体结构, Fe : Al 原子比为 1 : 1 和 1 : 0 的模拟样具有一定的晶体结构,只是衍射峰强度比新生相小,可能是其中含有一定的水合氧化物胶体的缘故。Fe : Al 原子比为 0 : 1 的样品则为无定形结构,表明为水合氧化铝胶体。

对衍射峰进行分析发现, Fe : Al 原子比为 1 : 1 样品的主要衍射峰与新生相几乎一致,均有 7.1Å 和 10.4Å 特征衍射峰,表明该样品与新生相的成分相近,均为硅酸盐类矿物。只是模拟样中有 7.43Å ($\beta\text{-FeOOH}$) 衍射峰,新生相中有 3.34Å (SiO_2) 衍射峰。Fe : Al 原子比为 1 : 0 样仅有 $\beta\text{-FeOOH}$ 的衍射峰,表明铁水解形成 $\beta\text{-FeOOH}$ 胶体虽可吸附硅,但因不含铝而未能转化成硅酸盐类物质,因此铝在新生硅酸盐的形成过程中具有极其重要的作用。

综上所述,3 种模拟样中唯 Fe : Al 原子比为 1 : 1 样的成分与新生相相近,另两种与新生相有很大差距而未能转化为新生硅酸盐类矿物。通过模拟实验和分析研究,作者认为在河水与海水相混时,溶解态铁水解形成 $\beta\text{-FeOOH}$ 胶体,能强烈吸附溶解态硅、铝、镁和钾等,经结构重组可转化成不溶性新生硅酸盐矿物,这是形成河口体系新生相的原因,而在形成过程中,铝担负着极其重要的作用。

3 结论

本模拟研究显示了溶解态铁、铝和硅等与人工海水混合时,铁水解产生的 $\beta\text{-FeOOH}$ 胶体吸附 Si, Al, Mg 和 K 等元素,经结构重组可转化为新生硅酸盐矿物,从而探讨了长江口新生相的形成原因。新生相对河口水体的净化具有非常重要的意义。

参考文献

- [1] 雍国平、陈邦林,1994。海洋科学 1:56。
- [2] 李法西等,1980。海洋学报 2(1):43。
- [3] 郭劳动等,1983。海洋学报 5(2):172。

THE SIMULATION INVESTIGATION OF FORMATION OF THE FRESHLY FORMING PHASE

Yong Guoping¹ and Chen Banglin²

(¹Department of Processing & Technology, Hefei Institute of Economics & Technology, 230052)

(²Department of Chemistry, East China Normal University Shanghai, 200062)

Received: July, 17, 1995

Key Words: The freshly forming phase, Simulation investigation, Adsorption, Structure reconstitute, Silicate

Abstract

The silicates were prepared during simulation experiment in this paper. The investigations of X-ray and IR demonstrate that the adsorption of Si, Al, Mg, K and other elements on $\beta\text{-FeOOH}$ and the structure reconstitute can form silicates. It is a probable formation process for the freshly forming phase.