

元素在长石、云母、角闪石 表面吸附的 XPS 研究

Ⅱ. 钛、铬、钴、镍、铜、钼、钐、钆

赵 欣 魏连生 林漳基 汪德熙

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

用 X 射线光电子能谱(XPS)初步研究了 Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Nd、Sm、Gd 8 种元素在长石、云母、角闪石表面的吸附行为。结合各矿物在吸附不同元素后 O (1s) 结合能的化学位移, 对吸附机理进行了初步探讨。

关键词 XPS 分析 长石 云母 角闪石 表面吸附

在核素迁移研究工作中, 各种矿物及岩石与放射性核素相互作用的机制研究十分重要。为研究不同元素与花岗岩相互作用的机制, 作者曾选用了花岗岩中 4 种主要矿物(钾长石、钠长石、白云母、角闪石), 用 XPS 分析研究了 Cs、Sr、Eu、Ce 在上述 4 种矿物表面的吸附行为^[1]。本文再次采用 XPS 分析, 研究 Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Nd、Sm、Gd 在长石、云母、角闪石表面的吸附行为, 进一步探索吸附元素的价态、离子半径、配位数以及矿物结构与吸附机制的关系。

1 实验部分

1.1 样品 本工作选用的矿物均由中国地质博物馆标本厂提供。样品大小为 10mm×10mm×2mm。样品经抛光、洗净、烘干后使用。

1.2 模拟地下水 本工作使用的是与花岗岩长时间平衡后的模拟花岗岩地下水。

1.3 钛、铬、钴、镍、铜、钼、钐、钆的溶液 将分析纯的 TiCl_4 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别用模拟地下水配制成浓度为 10^{-4}mol/l 的溶液; 将 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 分别用浓 HNO_3 溶解、烘干后, 用模拟地下水配制成浓度为 10^{-4}mol/l 的溶液。

1.4 仪器 美国 PE 公司产 PHI-5300 XPS 系统, 配有专用的 APOLLO PH-3500 工作站, 可进行各种数据处理。实验条件: 真空度优于 $1.33 \times 10^{-7}\text{Pa}$; X 射线源为 $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV), 功率为 250 W; 全扫描通能为 89.45 eV, 步长为 0.5 eV; 窄扫描通能为 35.75 eV, 步长为 0.05 eV; 在该仪器中, $\text{Au}(4f_{7/2})$ 的结合能为 84.05 eV, $\text{Cu}(2p_{3/2})$ 的结合能为 932.7 eV; 结合能误差为 $\pm 0.2\text{ eV}$ 。以 C (1s) 284.6 eV 峰为定标标准校正样品表面荷电效应。

收稿日期: 1992-03-13 收到修改稿日期: 1992-06-25

1.5 实验程序 在分别含有 20 ml 上述浓度的 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Gd^{3+} 模拟花岗岩地下水中,分别放入所选 4 种矿物样片,在 25°C 下间歇振荡 20d,取出样片,用二次蒸馏水反复冲洗,在 105°C 下烘干后进行 XPS 能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 8 种元素在钾、钠长石表面的吸附

图1给出了钾长石在吸附前及吸附 8 种元素后的 XPS 能谱图。由图1中 a 谱线可看出吸附前样品表面除有 K、Al、Si、O 的能峰外,还有 C (1s) (284.6 eV) 峰和 N (1s) (403.7 eV), C 为校正表面荷电效应所加元素, N 可能为表面沾污所致。谱图中没有检出被吸附的各元素能峰; b 谱线上除有上述元素的能峰外,在 458.2 eV 及 464.2 eV 两处多出两峰,分别为 Ti ($2p_{3/2}$)

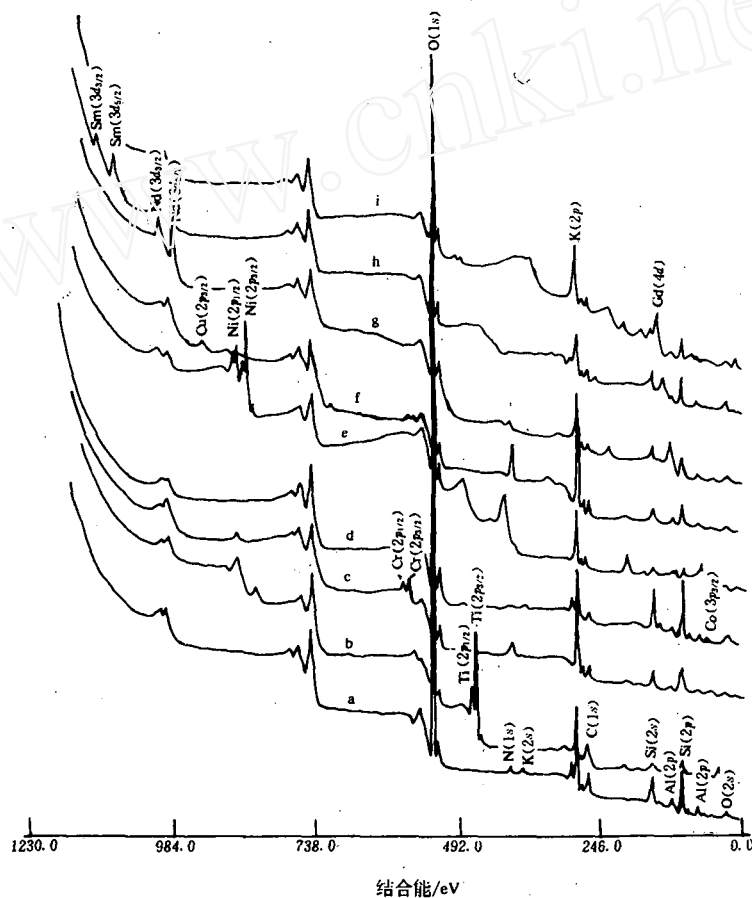


图1 钾长石吸附前后的 XPS 谱图

a——吸附前的钾长石; b——钾长石-Ti; c——钾长石-Cr;
d——钾长石-Co; e——钾长石-Ni; f——钾长石-Cu;
g——钾长石-Nd; h——钾长石-Sm; i——钾长石-Gd。

(458.2 eV)和 Ti ($2p_{1/2}$) (464.2 eV) 两峰; c 谱线上有 Cr ($2p_{3/2}$) (577.2 eV) 和 Cr ($2p_{1/2}$) (586.2 eV) 两峰; d 谱线上有 Co ($3p_{3/2}$) (64.3 eV); e 谱线上有 Ni ($2p_{3/2}$) (856.1 eV) 和 Ni ($2p_{1/2}$) (874.1 eV) 峰; f 谱线上有 Cu ($2p_{3/2}$) (934.0 eV); g 谱线上有 Nd ($3d_{5/2}$) (983.5 eV) 和 Nd ($3d_{3/2}$) (1004.5 eV) 峰; h 谱线上有 Sm ($3d_{5/2}$) (1084.1 eV) 和 Sm ($3d_{3/2}$) (1111.1 eV) 峰; i 谱线上有 Gd ($4d$) (142.6 eV)。8种元素在钠长石表面的吸附也有类似的结果。表1给出了8种元素在钾长石、钠长石、白云母、角闪石表面吸附的表观结合能数据,由表中 O ($1s$) 结合能数据可看出, Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Nd、Sm 及 Gd 在长石、云母、角闪石表面的吸附可能与这些元素的离子半径、离子价态、电负性及配位数有关。表2列出了有关元素的电负性、离子半径、离子价态及配位数的数据^[2]。

表1 矿物中氧与被吸附元素的结合能数据(eV)¹⁾

原子能级	钾长石		钠长石		白云母		角闪石	
	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后
吸附 Ti		532.3		532.3		531.8		531.9
吸附 Cr		531.9		532.2		531.9		532.4
吸附 Co		532.4		532.6		531.6		532.6
O ($1s$) 吸附 Ni	531.9	531.4	532.0	532.1	531.6	531.7	531.6	531.8
吸附 Cu		531.7		532.2		531.7		531.7
吸附 Nd		532.1		532.0		531.8		531.9
吸附 Sm		532.2		532.1		531.8		531.8
吸附 Gd		532.1		532.1		531.7		531.9
Ti ($2p_{3/2}$)		458.5		458.9		458.2		458.2
Cr ($2p_{3/2}$)		577.2		577.4		577.5		578.0
Co ($3p_{3/2}$)		64.3		63.7		63.9		63.9
Ni ($2p_{3/2}$)		856.1		856.1		856.2		856.3
Cu ($2p_{3/2}$)		934.0		934.5		934.6		934.3
Nd ($3d_{5/2}$)		983.5		983.6		983.7		984.0
Sm ($3d_{5/2}$)		1084.1		1084.3		1084.0		1084.1
Gd ($4d$)		142.6		143.1		142.5		142.4

1) 结合能误差为 ± 0.2 eV。

长石为架状结构,如图2、3所示^[3]。硅(铝)氧四面体通过共顶角组成四元环,四元环与四元环连接,形成曲折的无限长链,链间通过数量较小的 Si—O—Si 链结合形成三维骨架。骨架中的大空隙为阳离子 K、Na、Ca 等占据,配位数为9。

表2 有关元素的电负性、价态、离子半径、配位数

元素	电负性	价态	配位数	离子半径/ 10^{-8} cm
K	0.82	+1	9	1.55
			12	1.64
			6	1.02
Na	0.93	+1	7	1.12
			8	1.18
			9	1.24
Ca	1.00	+2	6	1.00
			7	1.06
			8	1.12
			9	1.18

续表2

元 素	电 负 性	价 态	配 位 数	离子半径/ 10^{-8}cm
Mg	1.31	+2	6	0.72
			8	0.89
Al	1.61	+3	4	0.39
			6	0.535
Si	1.90	+4	4	0.26
			6	0.40
Fe	1.83	+2	6	0.61
			8	0.92
		+3	6	0.645
			4	0.42
Ti	1.54	+4	5	0.51
			6	0.605
			8	0.74
			8	0.74
Cr	1.66	+3	6	0.615
Co	1.88	+2	4	0.58
			5	0.67
			6	0.745
			8	0.90
Ni	1.31	+2	4	0.55
			5	0.63
			6	0.69
Cu	1.90	+2	4	0.57
			5	0.65
			6	0.73
Nd	1.07	+3	6	0.983
			8	1.109
			9	1.163
			12	1.27
Sm	1.07	+3	6	0.958
			7	1.02
			8	1.079
			9	1.132
			12	1.24
Gd	1.11	+3	6	0.938
			7	1.00
			8	1.053
			9	1.107

对钾长石,因有较大的离子半径,具有大而规则的配位多面体,空隙较大,当 Ti^{4+} 占据骨架空隙中 K 的位置时,由于 Ti^{4+} 的离子半径($0.74 \times 10^{-8}\text{cm}$, 8 配位)较 K^{+} 离子半径($1.55 \times 10^{-8}\text{cm}$, 9 配位)小很多,而电负性大很多,与氧接近程度不如 K^{+} 高,应使 O (1s) 结合能产生负位移;但另一方面,高的正价态又可使 O (1s) 受外层电子的屏蔽减小,同时 Ti^{4+} 的 8 配位基本可以满足周围氧的配位需要,故宏观上表现出较小的正位移。当 Cr^{3+} 占据 K 的位置时,由于其离子半径($0.615 \times 10^{-8}\text{cm}$)及配位数(6)均小于 K^{+} 离子,而电负性又远大于 K,只有电荷较 K^{+} 高,正、负位移的结果是宏观上对 O (1s) 结合能没有产生位移。 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 由于其离子半径较小,电负性大,配位数不匹配,电荷又不很高,故占据 K^{+} 位置时,使 O (1s) 结合能产生了负位

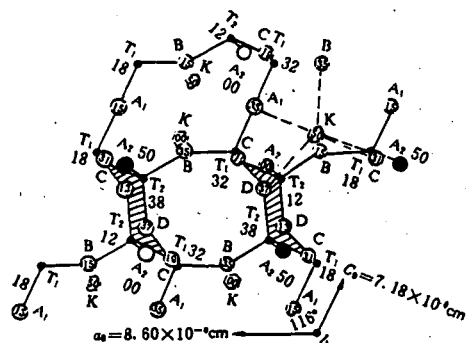


图2 长石在(010)上的投影

原子高度以轴率 b 的百分数表示。四面体(中心 Si, Al 以小圆点表示)共氧原子(圆圈)联结成骨架,对称面在高度为 00 和 50。图中仅表示出高度由 00 到 50 的原子,50 至 100 间原子呈镜面重复。 A_2 位的氧原子位于对称面内。 K 原子(以六边形表示)的配位以断线表示。单位晶胞以 A_1 氧原子划定。

对钠长石,较小的离子半径使 TO_4 四面体骨架褶皱,空间体积缩小,这一结构特点决定了被吸附元素的离子半径变化较其电荷对 $O(1s)$ 结合能位移影响减小,故吸附后 $O(1s)$ 结合能位移是 Ti 略大;而 Cr、Ni、Cu、Nd、Sm、Gd 基本相同。Co 的吸附对 $O(1s)$ 结合能产生了较大的位移,与 Cr、Ni、Cu 相比,可认为是 Co 能以 8 配位形式接近周围的氧,而其它 3 种元素只能以 6 配位。但与能以 9 配位的 Nd、Sm、Gd 比较,实验尚不能给出合适的解释。

2.2 8种元素在云母表面的吸附

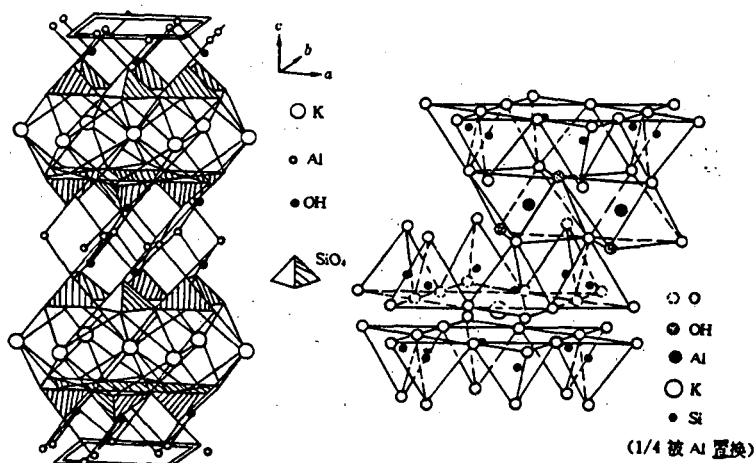
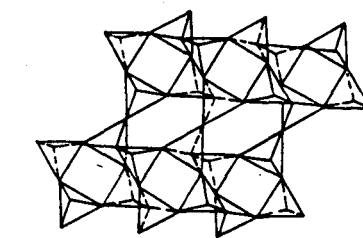


图4 白云母的晶体结构

白云母的晶体结构如图4所示^[4]。其基本结构是由呈八面体配位的阳离子层夹在两个相同

图3 长石以 TO_4 配位多面体形式表示
(在 C 轴方向呈四环链)

移。 Co^{2+} 虽也是二价离子,但它可有高的配位数(8)和较大的离子半径($0.90 \times 10^{-8} cm$),故对 $O(1s)$ 结合能产生了正位移。 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Gd^{3+} 均可以 9 配位,具有合适的配位数,虽有较 K^+ 小的离子半径和大的电负性,但具有较高的电荷,因此同样使 $O(1s)$ 产生了正位移。

的 TO,四面体网层之间而组成的,结构层内出现的剩余电荷,由 K 离子以 12 配位的形式存在于结构层间平衡。由表 1 中的数据可以看出,8 种元素在云母表面的吸附对云母中 O (1s) 结合能影响均不相同。结合白云母的结构,可以初步判定 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 可能都处在 K 的位置上。因这 3 种元素以 6 配位时,其离子半径较 Al 离子半径大很多,如这些元素占据八面体空隙中 Al 的位置时,势必会造成八面体的形变,无法保持其晶体结构的稳定性,故这种交换的可能性不大。又因这些元素均具有较 K 高的电荷,但离子半径均小于 K 离子半径,因此使 O (1s) 结合能产生的位移不大。 Ti 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Cu 以 6 配位时,其离子半径比 Al^{3+} 离子半径略大一些,且电荷和电负性也与 Al 相近,故这几种元素更有可能吸附在八面体的空隙中 Al 位置,且对 O (1s) 结合能影响不大,也可能吸附在层间 K 的位置。

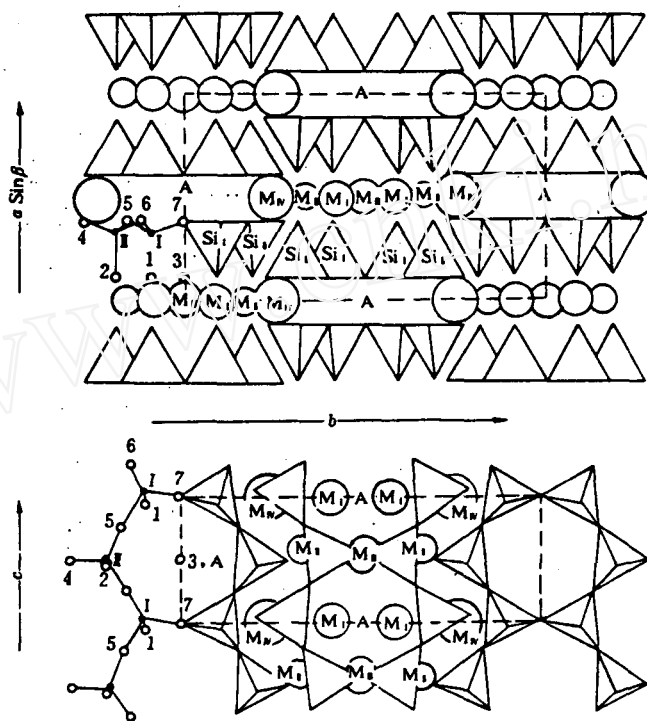


图5 角闪石晶体结构示意图

上图为在(001)上的投影,下图为在(100)上的投影

2.3 8种元素在角闪石表面的吸附

角闪石为硅氧四面体以角顶相连组成的双链结构,如图 5 所示^[5]。双链间以 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等阳离子连结,当这类阳离子位于双链中活性氧及 OH 组成的八面体空隙中时,这种空隙位置以 M_1 、 M_2 、 M_3 表示,配位数为 6。 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等阳离子位于上述链带两侧,其位置以 M_N 表示,配位数为 6—8。此外,在相背的双链间,分布着连续而较宽大的孔隙 A,它可部分或全部被 Na^+ 、 H_2O 、 Ca^{2+} 所占据,亦可以全部都空着。

当 Co 、 Ni 、 Cu 在角闪石表面吸附时,O (1s) 结合能产生了位移。由于 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 均为二价离子,根据角闪石的结构特点,它们可吸附在 M_1 、 M_2 、 M_3 三个位置上。实验数据反映不出吸附在这三个位置上 O (1s) 结合能变化的差异,故这 3 种交换都有可能。 Co 较 Ni 、 Cu 对 O (1s)

产生了更大的位移,可能是其可以8配位,与周围氧接近程度更高,故Co吸附在 M_n 位的可能性最大。Ti、Cr、Nd、Sm、Gd的吸附,同样看到了O(1s)结合能的位移。Ti、Cr具有与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 相近的离子半径及相同的配位数,故最可能吸附在 M_1 位置上。Nd、Sm、Gd从电荷看,应吸附在 M_1 位置上,但它们有较 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 大得多的离子半径,大的离子半径对整个分子的稳定性是否有影响,需作进一步的研究。因此,Nd、Sm、Gd的吸附位置可能是 M_1 或A位。

3 结 论

通过对Ti、Cr、Co、Ni、Cu、Nd、Sm、Gd 8种元素在不同矿物表面吸附时O(1s)结合能位移变化的分析,可以初步得出以下结论:(1)各种元素在长石、云母、角闪石表面的吸附可能为离子交换机制;(2)交换离子的电荷、半径、配位数及矿物的结构决定着离子交换的位置。

卢瑛同志参加了全部实验工作,在此表示谢意。

参 考 文 献

- 1 赵欣、魏连生、林漳基,等,元素在长石、云母、角闪石表面吸附的XPS研究Ⅰ. 铯、铷、铯、铯. 核化学与放射化学, 1992, 14(2), 7.
- 2 印永嘉主编. 大学化学手册. 第1版. 济南: 山东科学技术出版社, 1985. 109.
- 3 王 濮、潘兆椿、翁玲宝,等编著. 系统矿物学(中册). 第1版. 北京: 地质出版社, 1984. 29.
- 4 王 濮、潘兆椿、翁玲宝,等编著. 系统矿物学(中册). 第1版. 北京: 地质出版社, 1984. 432.
- 5 王 濮、潘兆椿、翁玲宝,等编著. 系统矿物学(中册). 第1版. 北京: 地质出版社, 1984. 332.

STUDY OF THE SORPTION OF ELEMENTS ON THE SURFACE OF FELDSPARS, MUSCOVITE AND HORNBLENDE BY MEANS OF XPS Ⅰ. Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Nd, Sm, Gd

ZHAO XIN WEI LIANSHENG LIN ZHANGJI WANG DEXI

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The sorption behaviour of Ti^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} and Gd^{3+} on the surface of Feldspars, Muscovite and Hornblende using X-ray photoelectron spectroscopy is studied. The chemical shifts of oxygen in different minerals are observed and the sorption mechanism is discussed.

Key words X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) Feldspars Muscovite Hornblends Surface sorption.