

元素在长石、云母、角闪石表面吸附的 XPS 研究 I. 铯、锶、铈、钕

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Cs, Sr, Eu, Ce在长石、云母、角闪石表面的吸附行为。通过观察矿物中氧结合能谱的化学位移, 对吸附机理进行了初步探讨。

关键词 X射线光电子能谱(XPS), 长石、云母、角闪石、表面吸附。

一、前 言

核素迁移的实验室研究目前主要集中在平衡实验, 碎石柱实验及扩散实验, 并已获得了大量有关分配系数 K_d 、阻滞系数 R_d 和扩散系数 D 等数据^[1], 为高放废物深地质处置提供了参考数据, 但有关岩石与放射性核素相互作用机制的研究还远不够深入^[2]。为研究不同元素与花岗岩相互作用的机制, 我们选用了花岗岩中的4种主要矿物(钾长石、钠长石、白云母、角闪石), 采用对表面敏感的实验技术(XPS), 初步研究了 Cs^+ , Sr^{2+} , Eu^{3+} , Ce^{4+} 4种元素在上述4种矿物表面的吸附行为, 以期得到这4种元素与4种矿物在表面相互作用的微观信息。

二、实验部分

1. 样品 本实验选用的钾长石、白云母、角闪石由地质博物馆标本厂提供; 钠长石由西安矿冶学院提供。样品大小为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$, 经抛光、洗净、烘干后使用。

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。

3. 铯、锶、铈、钕的溶液 将分析纯的 CsCl , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用模拟地下水分别配制成浓度为 10^{-2}mol/l , 10^{-2}mol/l 和 10^{-4}mol/l 的溶液。将 Eu_2O_3 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。

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 MgK_α (1253.6eV), 功率为 250W; 全扫描通能为 89.45eV, 步长 0.5eV; 窄扫描通能为 35.75eV, 步长 0.05eV; 在该仪器中, $\text{Au}(4f_{7/2})$ 的结合能为 84.05eV; $\text{Cu}(2p_{3/2})$ 的结合能为 932.7eV; 结合能误差为 $\pm 0.2\text{eV}$ 。以 $\text{C}(1s)$

1991年4月23日收到, 1991年11月13日收到修改稿。

(284.6eV)峰为定标标准校正样品表面荷电效应。

5. 实验程序 在分别含有20ml 上述浓度的 Cs^+ , Sr^{2+} , Eu^{3+} , Ce^{4+} 模拟花岗岩地下水中分别放入4种不同的矿物样品,在25℃下间歇振荡20d,取出样品,用二次水反复冲洗,在105℃下烘干后进行XPS能谱分析。

三、结果与讨论

1. 4种元素在钾、钠长石表面的吸附

图1示出了钾长石对4种元素吸附前后的XPS能谱图。由图1中a谱线可看出,吸附前样品

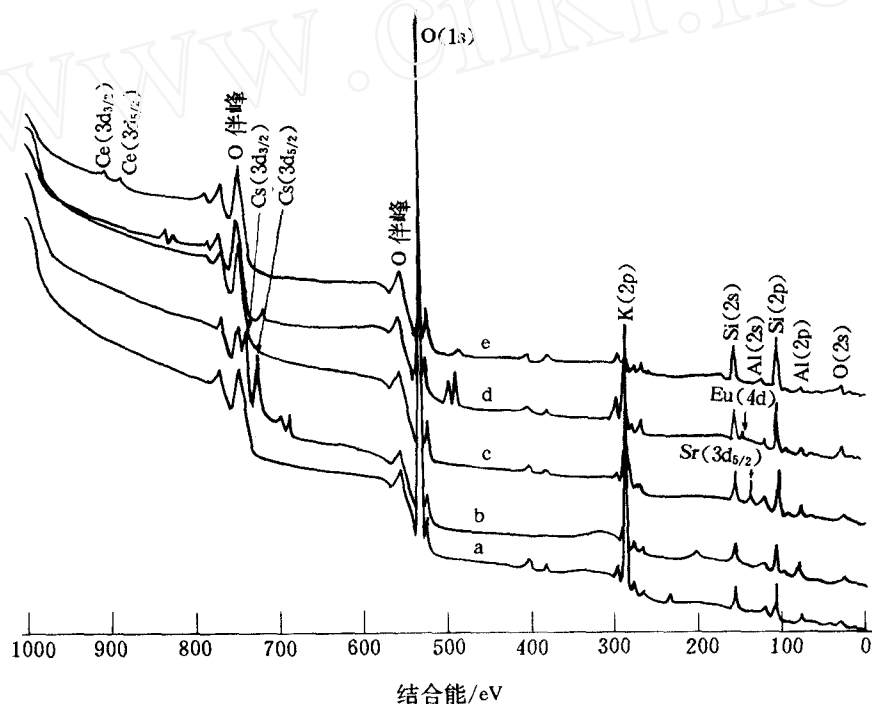


图1 钾长石吸附前后的XPS谱图

a——吸附前的钾长石;b——钾长石-Cs;c——钾长石-Sr;d——钾长石-Eu;e——钾长石-Ce。

表面除有K,Al,Si,O的峰外,在241eV;285eV和407eV附近还有三个峰,估计可能是表面沾污产生的Ar(2p)峰,C(1s)峰和N(1s)峰;b谱线上除有上述4元素峰外,在725.1eV,739.1eV两处多出两峰,分别为Cs(3d_{5/2})(725.1eV)和Cs(3d_{3/2})(739.1eV)峰;c谱线上有Sr(3d_{5/2})(134.2eV)峰;d谱线上有Eu的(4d)(136.5eV)峰;e谱线上有Ce(3d_{5/2})(886.4eV)和Ce(3d_{3/2})(904.7eV)两峰,Cs,Sr,Eu,Ce在钠长石、白云母、角闪石表面上的吸附也有类似的结果(见表1)。实验中我们采用了两种方法鉴定矿物表面测得的Cs,Sr,Eu,Ce 4种元素是吸附上去的,还是残留在表面上未洗净的残留液。第1种方法是采用超声洗涤;第2种方法是采用测量时先溅射5min。经上述两种方法处理后再进行XPS分析。结果表明矿物表面仍有4种元素存在,这说明矿物表面与4

种元素的确进行了某种相互作用。由表1中结合能的数据可看出,Cs,Sr,Eu,Ce在4种矿物表面吸附对矿物中氧的结合能有不同的影响。图2示出了钾长石吸附4种元素前后氧的1s结合能变化曲线,这与吸附元素的价态、离子半径、电负性及矿物的不同结构有着密切关系。表2列出了有关元素的电负性、离子半径及价态数据^[3]。

表1 成矿元素及被吸附元素结合能数据(eV)·

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**
Al(2p)	73.6	74.0	73.9	74.8	73.6	74.4	73.9	73.8
		73.7		74.1		73.9		73.8
		73.9		74.5		74.0		73.6
		74.0		74.2		74.4		74.3
Si(2p)	102.1	102.3	102.0	101.9	101.8	102.0	101.9	101.9
		102.1		102.3		102.1		101.9
		102.4		102.9		102.0		102.1
		102.5		102.8		102.4		102.7
O(1s)	531.8	532.2	531.9	531.7	531.5	531.5	531.7	531.7
		532.0		532.2		531.6		531.8
		532.3		532.6		531.9		532.1
		532.4		532.5		532.0		532.1
K(2p)	292.8	293.1			292.8	292.7		
		293.0				292.8		
		293.0				292.8		
		292.8				293.0		
Na(1s)			1072.6	1072.6			1072.6	1072.6
				1073.0				1072.6
				1073.1				1073.1
				1073.0				1073.2
Ca(2p _{3/2})							347.2	347.1
								347.2
								347.0
								347.4
Mg(2p)							49.7	49.6
								49.7
								49.6
								50.0
Fe(3p)							55.5	56.3
								56.0
								55.3
								56.5
Cs(3d _{5/2})		725.1		724.7		724.6		724.6
Sr(3d _{5/2})		134.2		134.5		134.3		134.0
Eu(4d)		136.5		136.6		136.1		136.1
Ce(3d _{5/2})		886.4		886.0		886.2		886.1

* 结合能误差为±0.2eV; ** 4行数据为:第1行,吸附铯;第2行,吸附锶;第3行,吸附铕;第4行,吸附铈。

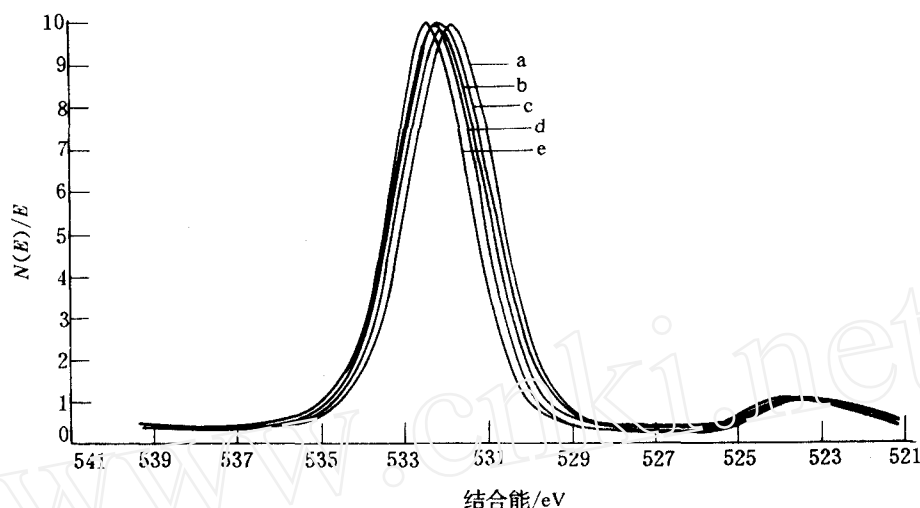


图2 钾长石中氧的结合能曲线在吸附前后的变化

a——吸附前;b——吸附 Cs 后;c——吸附 Sr 后;
d——吸附 Eu 后;e——吸附 Ce 后。

表2 有关元素的电负性、离子半径及价态数据

元 素	Si	Al	O	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cs	Sr	Eu	Ce
电负性	1.90	1.61	3.44	0.82	0.93	1.00	1.31	1.83	0.79	0.95	1.01	1.06
离子半径	0.41	0.50	1.40	1.33	0.95	0.99	0.80	0.76	1.69	1.13	0.95	0.92
价 态	+4	+3	-2	+1	+1	+2	+2	+2	+1	+2	+3	+4

长石矿物晶体结构为架状基型, TO_4 (T 为 Si 或 Al) 四面体通过共顶角组成四元环, 两个顶点向上, 两个顶点向下。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 键结合而成三维骨架。骨架中的大空隙为阳离子 M (K, Na, Ca……) 占据, 其配位数为 9。图 3、4 为长石晶体结构示意图^[4]。

钾、钠长石具有类似的晶体结构, 但 K 的离子半径较大, 具有大而规则的配位多面体, 能撑起 TO_4 四面体骨架, 对称为单斜; 而在室温下, 较小的 Na 离子远较骨架空隙小, 致使 TO_4 四面体骨架褶皱, 空间体积缩小, 配位多面体不规则, 骨架结构畸变为三斜。这一结构特点决定了钾、钠长石吸附 4 种元素后氧结合能的不同位移。对钾长石, 由于有较小的空隙, 而 Cs^+ 有较 K^+ 更大的离子半径和较小的电负性, 当 Cs 占据骨架空隙中 K 的位置时, 同与其配位的氧接近程度较 K 高, 从而减少了氧的外层电子云对内层电子的屏蔽, 使 $\text{O}(1s)$ 结合能产生了正位移。而 Sr^{2+} 由于离子半径较 K^+ 略小, 与氧的接近程度不如 K^+ 高, 应使 $\text{O}(1s)$ 结合能略为降低; 但另一方面它是二价离子, 高的氧化数会使 $\text{O}(1s)$ 结合能增大。XPS 谱图上显示 $\text{O}(1s)$ 发生了很小的正位移 (0.2 eV), 不如 Cs 引起的位移大, 这表明在交换时阳离子价态对邻近氧的结合能位移影响更大。Eu, Ce 对氧的影响主要是因其高价态, 使 $\text{O}(1s)$ 结合能产生了更大的化学位移。对钠长

石,较小的骨架空隙决定了可交换离子的电荷较其离子半径对氧结合能的位移影响更大,故吸附后氧的化学位移是 Sr 大于 Cs,而 Eu,Ce 则更大些。在 TO_4 四面体中, $\text{Si}-\text{O}$ 键长为 $1.62 \times 10^{-8} \text{cm}$, $\text{Al}-\text{O}$ 键长为 $1.72 \times 10^{-8} \text{cm}$,如果 Eu,Ce 进入长石的 TO_4 四面体取代 Si 或 Al,由于 Eu,Ce 较大的离子半径,可使 TO_4 四面体变形,无法保持其晶体结构,故这种交换可能性较小。

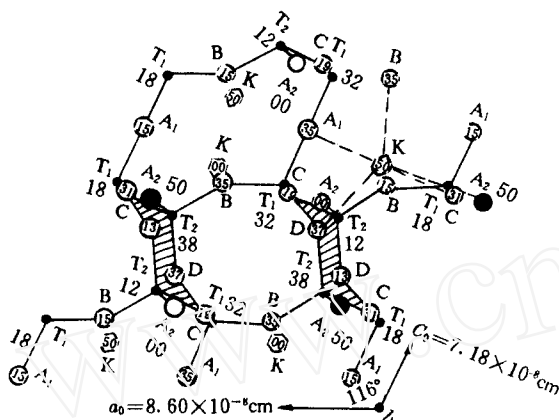


图3 长石在(010)上的投影

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。

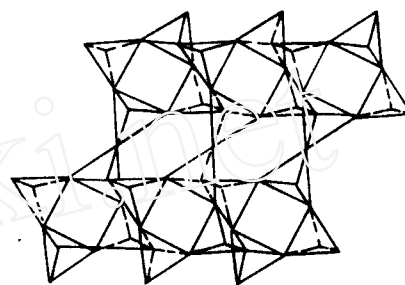


图4 长石以 TO_4 配位多面体形式表示
(在 c 轴方向呈四环链)

2. 4种元素在白云母表面的吸附

白云母晶体结构示于图5^[4]。由图5可见,白云母的基本结构是由呈八面体配位的阳离子层夹在两个相同的 TO_4 四面体网层之间而组成的。 TO_4 四面体共三个角顶。相连成六方网层,四面体活性氧朝向一边。附加阴离子 OH 位于六方网层的中央,并与活性氧位于同一平面上,两层六方网层活性氧的指向相对,并沿 $[100]$ 方向位移 $a/3$ (约 $1.7 \times 10^{-8} \text{cm}$),使两层的活性氧和 OH 呈最密堆积,其间所形成的八面体空隙有 $2/3$ 为 Al 所充填,从而构成两层六方网层、中夹一八面体的云母结构层。六方网层中的 Si 有 $1/4$ 为 Al 所代替,使结构层内出现了剩余电荷,故需有较大阳离子 K 以 12 配位形式存在于结构层之间以平衡电荷。Cs, Sr 在白云母上的吸附,氧的结合能曲线未出现位移,这可能是 Cs, Sr 与结构层间的 K 发生了交换,对六方网层中的活性氧影响不大。对于 Eu, Ce 的吸附,氧的结合能曲线出现位移,这可能是 Eu, Ce 吸附在八面体空隙的未被 Al 占据的位置上,或是与八面体空隙中的 Al 发生了交换,如果 Eu, Ce 与六方网层间的 K 交换,而使氧结合能出现位移,目前 XPS 尚不能确定。故 Eu, Ce 的吸附位可能是八面体空隙,或是层间 K 的位置。

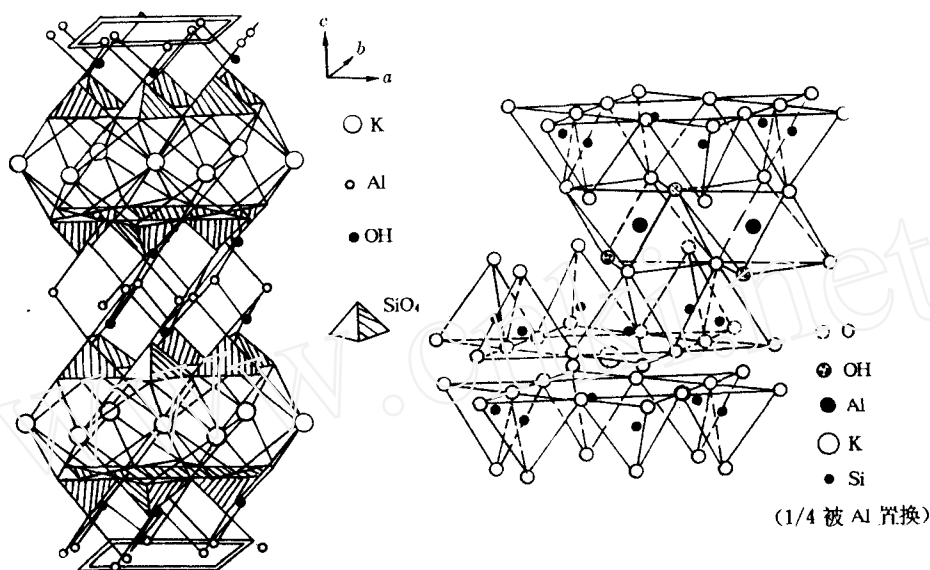


图5 白云母晶体结构

3. 4种元素在角闪石表面的吸附

角闪石晶体结构示意图示于图6^[4]。由图6可见,角闪石晶体结构特点为硅氧四面体以角顶相连组成平行 c 轴的双链,这种双链可以看成是由两个单链结合而成的,络阴离子以 $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{8-}$ 表示。双链间以 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} 等阳离子连结。这类阳离子位于双链中活性氧及OH组成的八面体空隙中,这种空隙位置以 M_1 , M_2 和 M_3 表示,它们所构成的配位八面体链带亦平行 c 轴延伸。 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} 等阳离子位于上述链带的两侧,其位置以 M_4 表示。此外在相背的双链间,分布着与 c 轴平行的连续而较宽大的孔隙,其中为 Na^+ , Ca^{2+} , H_3O^+ 等阳离子所充填。

M_4 位的阳离子,系位于硅氧四面体链中氧形成的多面体空隙中,配位数为6—8。当此位置被离子半径小的 Mg^{2+} , Fe^{2+} 占据时,配位数为6,形成歪曲的八面体。当被较大半径的阳离子 Na^+ , Ca^{2+} 占据时,配位数为8。

M_1 , M_2 , M_3 位阳离子配位数均为6,但其配位体和空隙不完全相同, M_3 位于双链中6个氧形成的八面体孔隙中。而 M_1 , M_2 则位于4个属于双链中的氧及另外2个OH所组成的规则八面体空隙中。 M_1 , M_2 位置由2价阳离子 Fe^{2+} , Mg^{2+} 占据; M_3 位由离子半径较小的3价阳离子 Fe^{3+} , Al^{3+} 占据,也可被4价阳离子占据。

A位上的阳离子,主要是用来平衡晶体结构中的电价。它可以部分或全部被 Na^+ , H_3O^+ 所占据,亦可以全部空着。

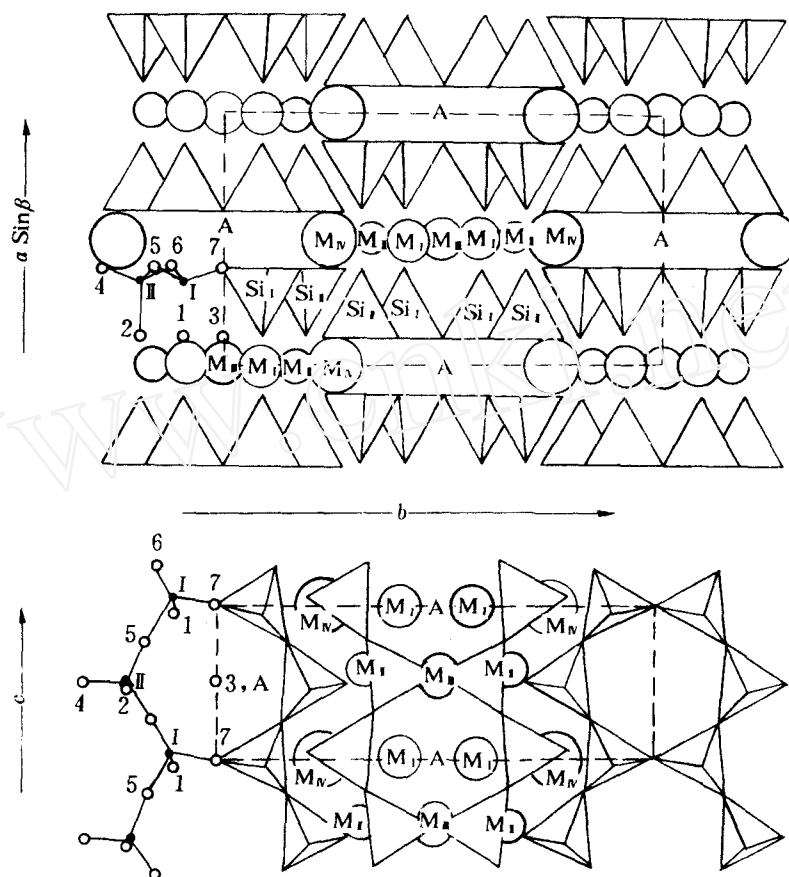


图6 角闪石晶体结构示意图

上图为在(001)上的投影,下图为在(100)上的投影。

当 Cs 吸附在角闪石表面时,氧的结合能没有发生化学位移,这说明 Cs 所交换的位置对氧影响不大。因此 Cs 可能是交换 A 位的 Na^+ , H_3O^+ , 或是交换 M_{IV} 位的 Na^+ , 这二者的差别由于仪器的误差无法反映出。Sr 的吸附,由于 M_{I} , M_{II} , M_{IV} 3 个位置上氧结合能的变化差异实验中测不到,故 Sr 在这 3 个位置上的交换都有可能,但与 M_{IV} 位 Ca^{2+} 交换的可能性最大。Eu, Ce 的吸附在光电子谱图上看到了氧结合能的化学位移,结合角闪石结构, Eu, Ce 可能吸附在 M_{II} 位上,与 Al^{3+} , Fe^{3+} 交换。

四、结 论

通过对 Cs, Sr, Eu 和 Ce 的不同矿物表面吸附时 $\text{O}(1s)$ 结合能位移大小的分析,可以初步提出以下结论:

1. 铯、锶、镧、铈在长石、云母、角闪石表面的吸附可能为离子交换机理。
2. 离子交换位置与交换离子的电荷、半径及矿物的不同结构有关。

参 考 文 献

- [1]刘元方.核化学与放射化学,1990,12(1):1.
[2]赵 欣.原子能科学技术,1991,25(2):91.
[3]印永嘉主编.大学化学手册.济南:山东科学技术出版社,1985:20,41.
[4]王 璞,潘兆椿,翁玲宝等编著.系统矿物学(中册).北京:地质出版社,1984:29,432,322.

**STUDY OF THE SORPTION OF ELEMENTS ON THE
SURFACE OF FELDSPARS, MUSCOVITE AND HORNBLLENDE
BY MEANS OF XPS I. Cs, Sr, Eu, Ce**

ZHAO XIN WEI LIANSHENG LIN ZHANGJI WANG DEXI

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

ABSTRACT

The sorption behaviour of Cs^+ , Sr^{2+} , Eu^{3+} and Ce^{4+} 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, Hornblende, Surface sorption.