

矿物粉尘表面活性位及其变化分析*

董发勤 万 朴 冯启明 宋功保 彭同江 李 平 李国武

(西南工学院矿物材料及应用研究所, 绵阳 621002)

主题词 矿物粉尘 表面官能团 活性位 矿物表面/细胞物理化学作用

提 要 本文通过酸碱蚀、强机械力和极性分子等表面作用, 利用红外吸收光谱手段分析7种重要矿物粉尘的表面基团裸露、转化过程, 总结了矿物粉尘表面存在的基团类型及其表面活性位的分布及在不同环境条件下的转化, 对讨论粉尘生物活性及矿物表面/细胞物理化学作用过程有重要意义。

矿物粉尘的表面官能团与其生物活性相关, 并决定其表面活性位的特征与分布, 进而影响矿物表面/细胞物理化学作用^[1]。

1 样品制备

研究样品为陕南纤维水镁石、四川温石棉、吉林硅灰石、湖南海泡石、江苏坡缕石、河南斜发沸石、四川硅藻土等。粉体经盘磨加工至-100目后在YMJ-II型陶瓷研磨机上研磨40分钟至-200目, 后在CP-20型试验机上干法气流超细加工粉体; 柔性纤维样球磨后在超声波振荡器上分散3~5小时。不纯样品经超声波分散后, 以1:50的固液比沉降24小时, 经LXJ-II型离心机沉淀(3500 r/min, 30min), 60℃烘干备用。在表面对比分析时, 把制得的纯样进行酸碱洗蚀(易溶者洗蚀15分钟, 难溶者洗蚀40分钟)后, 洗净、烘干备用。

吡啶吸附采用回流法, 吸附时间为36小时, 固液比为1:30, 作用完样品经过滤、50℃烘干。

2 测试结果与讨论

测试主要采用红外光谱(PERKIN-ELMER 983)压片法(酸蚀过程用定量压片法)。

2.1 矿物表面官能团的裸露过程与变化

矿物表面官能团裸露是指整体结构未变, 仅接近矿物表面的部分基团打开或逐渐活化外露(表面能升高)的表面变化。由于表面官能团的裸露而使矿物表面结构和成分失去平衡, 出现表面电荷非平衡集中位和各种粒子缺陷位即为矿物表面活性位。在化学连续处理过程中, 由于化学活性的差异, 原有裸露的表面官能团有可能消失并被新的某种基团所取代, 会引起内部结构的变化, 但矿物表面官能团的裸露过程在起初是存在的, 如在低浓度和

* 国家自然科学基金资助项目(编号: 49502025)部分成果

第一作者简介 董发勤, 男, 1963年生, 教授, 主要从事矿物材料和环境矿物学研究及教学工作。

收稿日期 1998-10-27, 改回日期 1999-03-12

短时间范围内。化学作用是从矿物表面开始的,最先受到影响的是外露(已知归属)的谱带。

先选取硅灰石的原始样(200目)和不同酸洗蚀样(HCl浓度分别为0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M, 0.5M, 0.6M)分别作红外光谱分析。图1和表1是代表性样品硅灰石在酸蚀过程中的变化及红外光谱分析结果。从中可以看出,随着酸浓度的增加, $\nu_{\text{Si-O}}$ 伸缩振动的 901cm^{-1} 峰由强变弱并最终消失, 逐渐出现 1200cm^{-1} 峰(SiO_2); $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ 振动中的 1096cm^{-1} 逐渐变弱, 1058cm^{-1} 、 1035cm^{-1} 依次逐渐消失; $\nu_{\text{O-Si-O}}$ 振动的 926cm^{-1} 逐渐变强, 后又变弱, 1016cm^{-1} 、 965cm^{-1} 依次逐渐消失。 $\delta_{\text{Si-O-Si}}$ 的 644cm^{-1} 峰最终消失, 新出现 801cm^{-1} 峰(归为 SiO_2)。属于 $\nu_{\text{Si-O-Ca}}$ 的 483cm^{-1} 、 452cm^{-1} 、 405cm^{-1} 峰消失, 393cm^{-1} 峰逐渐下移并消失。 $\delta_{\text{Si-O}}$ 的 569cm^{-1} 、 472cm^{-1} 、 346cm^{-1} 、 323cm^{-1} 峰位稍下移。分析表明, 硅灰石的 Si-O-Si、O-Si-O、Si-O-Si-O-Ca 外露, 在酸蚀过程中硅灰石的表面基团逐渐转变为 SiO_2 的表面基团, Si-O-Si、O-Si-O 的位置对称逐渐趋同, Ca-O 基团消失。

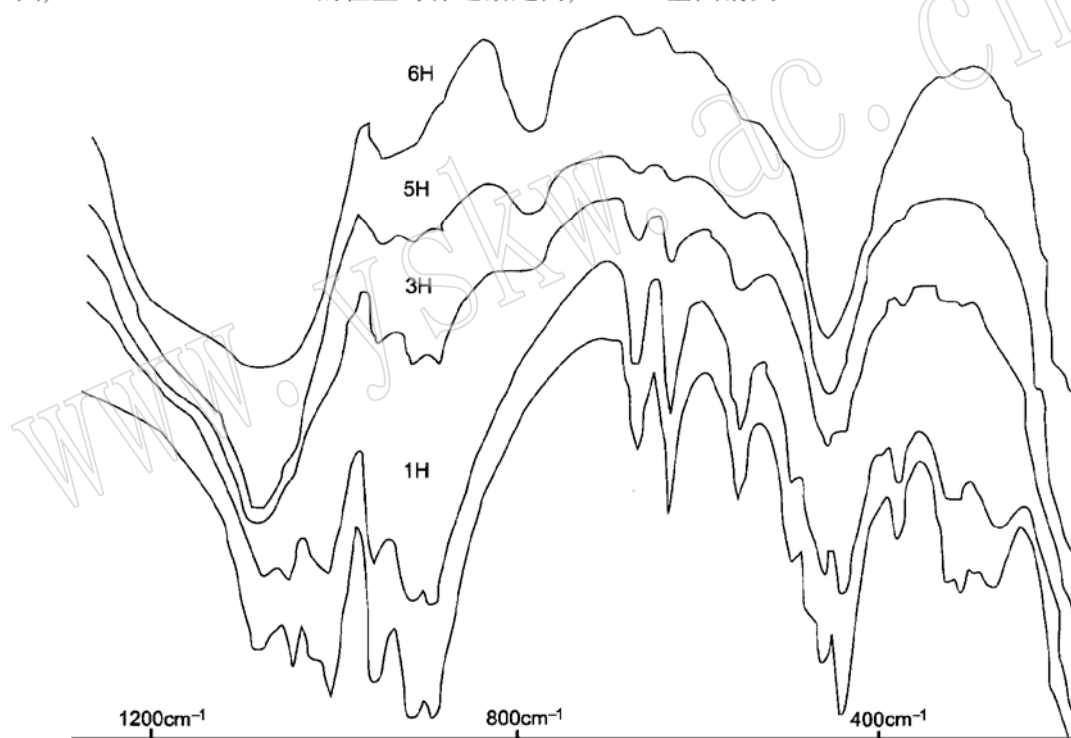


图1 硅灰石在不同酸浓度下基团裸露变化过程和红外吸收光谱对比

Fig. 1 IR spectra of wollastonite groups naked in a series of acid concentrations

2.2 表面官能团的对比研究

对纤维水镁石、纤维蛇纹石石棉、海泡石纤维、坡缕石纤维、斜发沸石、硅藻土、青石棉的原始样(200目)和不同酸碱洗蚀样(HCl浓度分别为0.1M, 0.25M, 0.5M, 1M, 1.5M, 2M, 3M, 4M; NaOH浓度分别为1M, 2M, 3M, 4M)分别先作活性(脱色力法)和酸蚀量测定, 然后选取活性和酸蚀量变化最大的进行系列红外光谱分析。图2是原样及活性与酸蚀率最大的样品的红外光谱。结合矿物表面结构和成分特点, 表面官能团的分析结果和振动基团归

属^[2]见表 2。

表 1 硅灰石的酸洗蚀红外吸收光谱峰位变化特征及其归属

Table 1 Variation features of IR spectra of wollastonite etched by acids and their category

样品	$\nu_{\text{Si-O}}$	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	$\nu_{\text{O-Si-O}}$	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	$\nu_{\text{Si-O-M}}, \delta_{\text{Si-O}}$
原样	901 (16)	1096(26) 1058(24) 1035(25)	1016(19) 965(21) 926(16)	681(59) 644(48)	569(41), 483(33 肩) 472(26), 452(18) 405(肩), 393(46) 346(45), 323(38) 288(39)
1H (0.1M)	901 (18)	1089(22) 1059(21) —	1017(23) 966(24) 926(18)	682(47) 644(69)	568(47), 509(40) 483(肩), 472(25) 452(21), 405(肩), 392(39)
3H (0.3M)	1200 (肩) 900 (46)	1097(21) — —	— 965(50) 927(47)	810(78) 682(66) 644(64)	568(59), 509(肩), 471(36) 451(肩), 390(46), 335(肩) 321(48), 340(35)
5H (0.5M)	1200 (肩) 900 (68)	1098(20) — —	— 964(62) 928(64)	802(67) 682(74) 643(70)	568(64), 470(40) 390(肩), 345(肩), 321(肩)
6H (0.6M)	1200 (肩) 900 (肩)	1096(5) — —	— 962(38) 926(44)	801(42) 681(72) 643(68)	568(62), 469(11) 345(肩), 321(肩)

测试仪器: PERKIN-ELMER 983 型红外光谱仪; 测试条件: 压片法;

测试单位及测试者: 西南工学院 宋功保。下同。括弧内为透过率。

酸洗样品的红外活性振动基团出现明显变化的酸浓度是: 纤维水镁石和纤蛇纹石石棉为 0.25M, 海泡石、坡缕石和沸石为 1.5M(纤维样的酸浓度还要偏高)。除纤维水镁石经酸蚀最终全部溶解外, 纤蛇纹石石棉、海泡石、坡缕石和沸石的酸蚀最终残余物均为非晶多孔 SiO_2 ^[3,4]。

酸洗处理的最终结果如下: 纤维水镁石的 3695cm^{-1} (ν_{OH^-} , 伸缩振动) 首先消失, 外表面 OH^- 损失后即裸露 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 或 MgO ; 纤蛇纹石石棉的 3683cm^{-1} 峰 (ν_{OH^-}) 首先消失, $\nu_{\text{Si-O}}$ 的 1078cm^{-1} 、 1022cm^{-1} 、 955cm^{-1} (与 OH^- 有关) 伸缩振动简并, 且上移 (1097cm^{-1}) 归并于垂直于层面的 A_{12} 模式, 629cm^{-1} 、 612cm^{-1} 的 $\nu_{\text{Si-O}}$ 伸缩振动 (A_{12} 模式) 和 603cm^{-1} 的 ρ_{OH^-} 面内摆动峰消失, 581cm^{-1} 、 558cm^{-1} (为 $\delta_{\text{Mg-O}}$ 面外弯曲振动)、 435cm^{-1} (为 $\delta_{\text{Si-O}}$ 弯曲振动) 峰也消失, 仅残留 480cm^{-1} 峰, 表明纤蛇纹石石棉的 OH^- 、 Mg-OH 、 Si-O 等基团裸露; 海泡石、坡缕石的 3679cm^{-1} (ν_{OH^-})、 3562cm^{-1} (ν_{OH_2}) 峰消失, 1029cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) 变成肩状, 1068cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Al}}$) 峰消失, 1073cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O}}$) 上移到 1089cm^{-1} , 属于 $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ 内振动的 979cm^{-1} 变化不大或呈肩状, 属于 $\nu_{\text{Al-OH}}$ 振动的 913cm^{-1} 峰消失, 属于 $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ 振动的 785cm^{-1} 峰上移到 791cm^{-1} 处, 而 765cm^{-1} 、 730cm^{-1} 双峰消失, 纤维样的 $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ 内外振动强度高于粘土样, 纤维样的 OH^- 、非 OH^- 振动均强于粘土样, 表明纤维样的 Si-O-Si 对称低

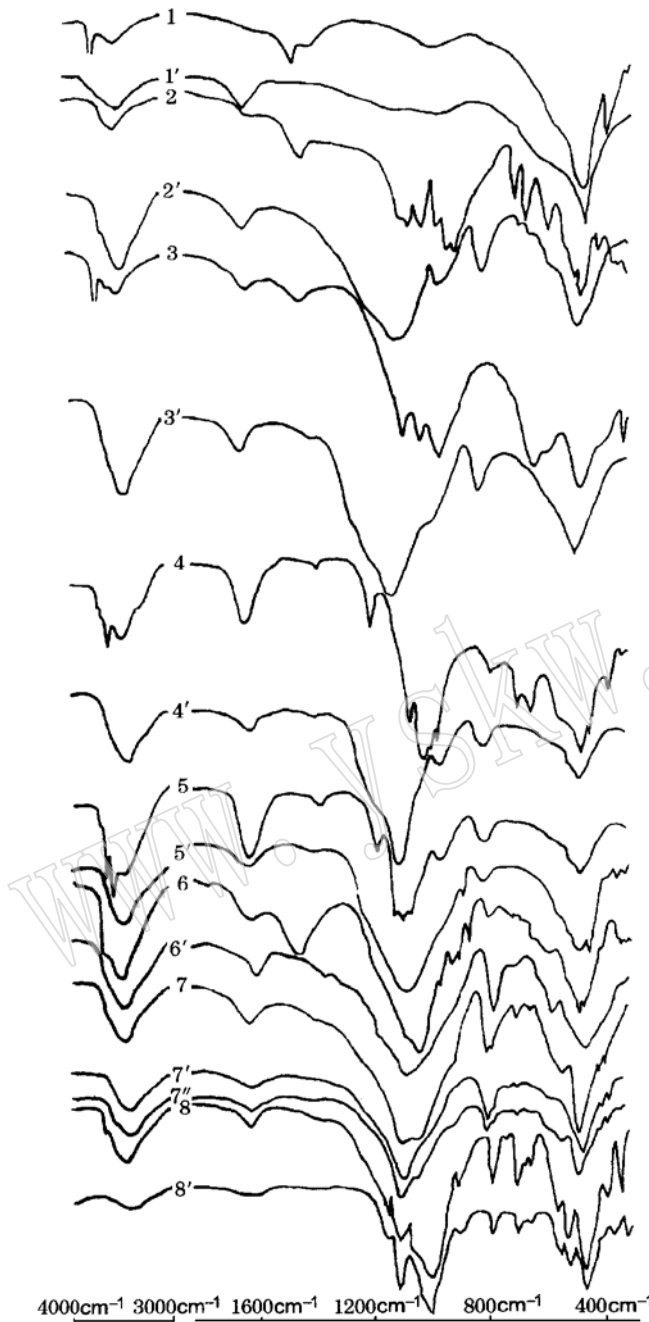


图2 粉尘原样和酸蚀样的红外吸收光谱
 Fig. 2 IR spectra of the original dust samples and acid etched samples

1—纤维水镁石; 2—硅灰石; 3—温石棉; 4—海泡石(纤); 5—坡缕石(纤); 6—斜发沸石; 7—硅藻土; 8—青石棉。对应样号为酸处理样: 1'—1M, 2'—0.5M, 3'—4M, 4'—4M, 5'—4M, 6'—4M, 7'—2M, 7''—2M NaOH, 8'—2M

于粘土样(结晶好);斜发沸石无 ν_{OH^-} 峰,酸蚀后 ν_{OH_2} 的 3600cm^{-1} 变成肩状, Si - O 骨架的 1075cm^{-1} 、 1200cm^{-1} 峰消失, 522cm^{-1} 振动变成肩状;硅藻土和青石棉酸洗蚀后变化不大,硅藻土 ν_{Si-O} 振动的 1040cm^{-1} 、 919cm^{-1} 与 δ_{Si-O} 振动的 532cm^{-1} 峰消失, $\nu_{Si-O-Si}$ 振动的 759cm^{-1} 也消失,青石棉酸蚀后 ν_{OH^-} (与 M_1 、 M_3 位的 Fe、Mg 直接相关,并受 M_4 位影响)振动的 3645cm^{-1} 峰消失, 3634cm^{-1} 峰变成肩状, $\nu_{Si-O-Si}$ 的 955cm^{-1} 峰变锐,其它峰位基本无变化^[2,4]。

纤维水镁石、硅灰石、纤蛇纹石石棉和沸石碱洗蚀后无变化,海泡石、坡缕石无明显变化。纤维状海泡石碱蚀后 3679cm^{-1} 、 1384cm^{-1} 、 978cm^{-1} 、 470cm^{-1} 峰消失,新出现 1429cm^{-1} 峰,原 3562cm^{-1} 峰上移至 3575cm^{-1} 、 3439cm^{-1} 峰下移至 3431cm^{-1} 、 1209cm^{-1} 峰下移至 1203cm^{-1} 。土状坡缕石碱蚀后, 3687cm^{-1} 、 3613cm^{-1} 、 3580cm^{-1} 、 3543cm^{-1} 峰变弱, 3439cm^{-1} 峰下移至 3432cm^{-1} 、 1443cm^{-1} ~ 1384cm^{-1} 吸收带消失,原 1085cm^{-1} 、 920cm^{-1} 、 880cm^{-1} 、 510cm^{-1} 峰变成肩状。纤维状坡缕石碱蚀后 3693cm^{-1} 、 3655cm^{-1} 弱化,原 3420cm^{-1} 峰下移 10cm^{-1} (3410cm^{-1})。

硅藻土碱蚀后则出现 3705cm^{-1} 、 3613cm^{-1} 弱峰 (ν_{Si-OH} , 见图 2 左侧的 7'' 曲线)。土状海泡石碱蚀后 3669cm^{-1} 峰变强, 3559cm^{-1} 峰变弱, 3440cm^{-1} 峰下移 8cm^{-1} (3432cm^{-1})、 1384cm^{-1} 、 1208cm^{-1} 、 980cm^{-1} 、 920cm^{-1} 、 646cm^{-1} 、 445cm^{-1} 峰消失,新出现 1165cm^{-1} 、 395cm^{-1} 峰,而 798cm^{-1} 、 779cm^{-1} 、 691cm^{-1} 、 668cm^{-1} 、

373cm⁻¹峰极大增强,原473cm⁻¹峰下移4cm⁻¹(469cm⁻¹)。

碱蚀样品的表面基团分析表明,碱蚀使多孔矿物的OH⁻·H₂O·Si-O-Al的环境发生了变化,使Si-O-Si(Al)、Al-OH的振动受到了破坏,与L酸位有关的吸收基本消失。上述变化和破坏在土状样中比纤维样更明显;硅藻土在3705cm⁻¹、3613cm⁻¹出现OH⁻的肩状峰;海泡石、坡缕石、斜发沸石的ν_{OH₂}振动强度减弱。1400cm⁻¹~1380cm⁻¹处的与Lewis酸位有关的振动减弱甚至消失,另外,在结晶不好的土状样品中外OH⁻振动有所加强,并对Si-O-Si-O-Si(Al)振动的强度和分裂有影响。

表2 几种纤维原样/酸蚀(碱蚀)样基团振动的变化特征及其归属

Table 2 Variation features of group vibration of fibrous samples/acid etched (alkali etched) samples and their category

样品	ν _{M-OH}	ν _{Si(Al)-O}	ν _{Si-O-Si(Al)}	δ _{M-OH}	δ _{Si-O-Si(Al)}	ν _{Si-O-M} , δ _{Si-O} , ν _{M-O} , OH ⁻ 平移
1 水镁石 (纤)	3695/—					555/肩, 369/—
3 温石棉	3683/— 3640/肩	1078/1096 1022/— 955/—	777/790	955/—	629/— 612/—	581/—, 558/— 460/469 435/— 410/—, 398/—
4 海泡石 (纤)	3679/— 3613/肩 3562/—	1075/1089 1029/肩 1008/—	1209/肩 979/978	912/— 690/691 644/642	795/791 765/— 730/—	510/515, 471/469 442/肩, 366/— 310/—
5 坡缕石 (纤)	3693/— 3611/肩 3540/—	1093/1074 1042/1029 —/1215(肩) 901/908(肩)	61190/1097(肩) 988/— 944/—	912/873	785/803 765/— 690/680 649/—	516/肩, 486/467 442/—, 342/— 310/308
6 斜发 沸石	3614/肩	1075/— 1047/1090	1200/— 794/795		726/726	592/592, 522/肩, 471/471, 346/346, 303/肩
7 硅藻土	(—/3705 —/3613)	1085/1096 1040/— 919/—	798/798 781/778 759/— 694/695 497/肩			532/— 472/468 400/398 374/373
8 青石棉	3663/肩 3645/— 3634/—	903/905	ν _{Si-O-Si} 1145/1145 1108/1107 1045/肩		ν _{Si-O-Si} 784/783 691/690 668/668 648/646	547/546, 516/516, 454/454, 375/373, 321/320

青石棉样品由华西医科大学罗素琼教授提供。水镁石和温石棉的ρ_{OH⁻}振动分别为456/449(肩) 604/—;青石棉的ν_{Si-O-Si}振动为1010/肩, 995(肩)/995(锐)。

超细粉碎过程实际上是矿物的强机械力对撞磨擦,这种表面强力作用会对物质的表面结构和表面基团产生影响。

土状坡缕石的超细使其3580cm⁻¹、3613cm⁻¹吸收变强,3540cm⁻¹结晶水的吸收稍有分裂,沸石水3440cm⁻¹吸收减弱且下移8cm⁻¹,3270cm⁻¹下移10cm⁻¹,1631cm⁻¹、1443cm⁻¹变强,与表面L酸位有关的1384cm⁻¹吸收消失进而被吸附水的振动所取代,1664cm⁻¹为最

强吸收, 1644cm^{-1} 呈弱肩状, 1631cm^{-1} 消失; 超细使其 $\nu_{\text{Si-O}}$ 的 1194cm^{-1} 吸收变强。超细使土状海泡石的 3668cm^{-1} 、 3613cm^{-1} OH^- 吸收变强, 原沸石水 3444cm^{-1} 下移 5cm^{-1} (3439cm^{-1}) 且吸收变弱, 3271cm^{-1} 下移 10cm^{-1} , 沸石水位置出现 1769cm^{-1} 肩状吸收, 1662cm^{-1} 成为强吸收, 1642cm^{-1} 变弱, 1383cm^{-1} 吸收消失, 原有 $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ 的 1208cm^{-1} 上移 (1212cm^{-1})、 1198cm^{-1} 下移 (1195cm^{-1}) 且分裂加剧, 峰间距拉大, 吸收变强, 920cm^{-1} 峰消失; 1074cm^{-1} 、 644cm^{-1} 、 347cm^{-1} 变弱^①。

超细海泡石和坡缕石的内 OH^- 谱峰分裂、与 Lewis 振动有关的峰加强以及 Si-O-Si-O-Si(Al) 吸收峰的分裂加强等红外证据说明, 强机械力已引起矿物内部结构对称性的微小变化, 特别是斜发沸石和硅藻土有明显的附加峰出现, 如沸石出现了 969cm^{-1} 、 929cm^{-1} 、 903cm^{-1} 、 864cm^{-1} 、 717cm^{-1} 、 701cm^{-1} 、 687cm^{-1} 、 644cm^{-1} 、 574cm^{-1} 、 505cm^{-1} 、 456cm^{-1} 、 400cm^{-1} 、 339cm^{-1} 、 318cm^{-1} 、 301cm^{-1} 等峰; 硅藻土出现了 759cm^{-1} 、 348cm^{-1} 、 328cm^{-1} 、 313cm^{-1} 等新峰。矿物的粉化过程可使其表面官能团更多地裸露, 表面官能团的组合种类也要增多。强机械对撞磨擦表明, 原样有外 OH^- 振动的其强度有所降低, 原样没有 OH^- 振动的, 如硅藻土、硅灰石吸水后有极弱的附加 OH^- 的峰。

2.3 矿物表面官能团的转化过程

矿物粉尘表面裸露的官能团处于较高的能态, 带有表面断键和电荷, 拥有较强的选择吸附能力。当不同偶极距和不同表面基团的物质被矿物粉尘吸附以后, 矿物的表面官能团和活性会发生较大变化。这里讨论的是海泡石对极性较强的吡啶和丁胺化学吸附及对表面活性位的影响。实验条件和测试方法见前, 结果见图3和图4。

从图3可以看出, 纤维状海泡石在吸附吡啶初期, 其外 OH^- 3613cm^{-1} 峰稍有加强, 新出现 1429cm^{-1} 、 877cm^{-1} 峰。随着作用强度的加大(用研磨的方式), 内 OH^- 出现 3686cm^{-1} 、 3705cm^{-1} 分裂, 外 OH^- 3613cm^{-1} 弱化, 直至后来内 OH^- 3678cm^{-1} 吸收变强(有时出现弱的 3686cm^{-1} 吸收), 外 OH^- 振动基本消失, 新出现 1554cm^{-1} 、 1440cm^{-1} [1430cm^{-1} (肩)]、 877cm^{-1} 、 743cm^{-1} 、 723cm^{-1} 、 703cm^{-1} 峰, 而 1005cm^{-1} 峰弱化。

土状海泡石在吸附吡啶初期, 其外 OH^- 3615cm^{-1} 稍有加强, 3680cm^{-1} 内 OH^- 带稍有分裂。随着作用强度的加大, 原有的沸石水吸收下移到 3417cm^{-1} , 并新增 1596cm^{-1} 、 1443cm^{-1} 峰, 原有的 1656cm^{-1} ~ 1632cm^{-1} 吸收带变锐, 以 1662cm^{-1} 为最强且不对称性增大, 直至后来 3675cm^{-1} 吸收大为增强, 3615cm^{-1} 峰基本消失, 沸石水以 1664cm^{-1} 为最强, 两侧 1661cm^{-1} 、 1625cm^{-1} 为肩状吸收, 新出现的 1595cm^{-1} 、 1441cm^{-1} 吸收大为增强, 同时出现 748cm^{-1} 、 703cm^{-1} 、 620cm^{-1} 峰的新吸收, 而 1201cm^{-1} 的肩状吸收变弱。作用到最后, 海泡石原有的内 OH^- 3679cm^{-1} 峰呈强吸收, 外 OH^- 3648cm^{-1} (肩)消失, 配位水的 3561cm^{-1} 吸收增强, 新增的三个峰位也增强。另外, 在 1545cm^{-1} 、 1531cm^{-1} 、 1400cm^{-1} 处均有明显吸收。

由图4可见, 土状海泡石在吸附丁胺初期, 3679cm^{-1} 分裂成 3680cm^{-1} 、 3697cm^{-1} 双峰, 外 OH^- 振动出现 3648cm^{-1} (肩)、 3640cm^{-1} 、 3620cm^{-1} 分裂, 配位水出现 3580cm^{-1} 、 3560cm^{-1} 双峰, 同时在 2962cm^{-1} 、 2940cm^{-1} 、 2874cm^{-1} 处出现依次减弱的新峰。在沸石水吸收带附近出现 1795cm^{-1} (肩)、 1664cm^{-1} 、 1655cm^{-1} 分裂; Si-O 振动的 1208cm^{-1} 、

① 李平. 海泡石、坡缕石吸附性研究. 中国地质大学(北京)硕士论文, 1997.

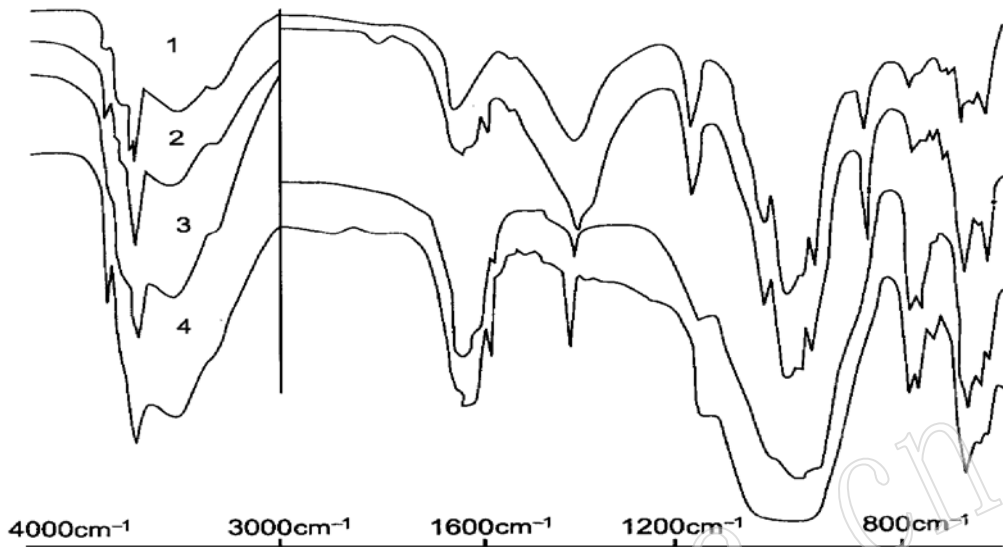


图3 海泡石吸附吡啶的IR谱

Fig. 3 IR spectra of sepiolite adsorbed pyridine

1—纤维海泡石; 2—研磨纤维海泡石; 3—土状海泡石; 4—研磨土状海泡石

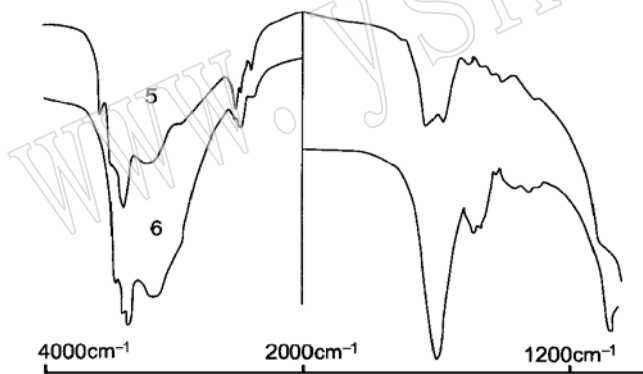


图4 海泡石吸附丁胺的IR谱

Fig. 4 IR spectra of sepiolite adsorbed butylamine

5—土状海泡石; 6—研磨土状海泡石

1074 cm^{-1} 峰变成肩状, 920 cm^{-1} 峰基本消失。吡啶吸附样的红外光谱表明: 海泡石、坡缕石

(包括沸石)中存在的 $\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Al}$ 、

$\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Si}$ 吸收与吡啶相互作用后发生变化, 如新出现的1429 cm^{-1} 峰应属于Lewis酸位与吡啶配位所形成的, 1554 cm^{-1} 峰属于吡啶化离子(B位)。这种配合体的出现影响到 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 和 OH^- 基团的振动, 导致新峰的出现和1005 cm^{-1} 峰的弱化以及某些 OH^- 基团振动的消失, 如3615 cm^{-1} 峰^[5]。

丁胺吸附主要在沸石水的位置上进行转换和产生相互作用, 其中2962 cm^{-1} 、2940 cm^{-1} 、2874 cm^{-1} 为丁胺吸收最强峰。由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的1208 cm^{-1} 、1079 cm^{-1} 因丁胺离

子化-配位作用而变弱, 说明丁胺与 $\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Si}$ 的相互作用是比较强的, 故而把1664 cm^{-1} 、1655 cm^{-1} 归属于丁胺配位-Lewis酸键合; 1795 cm^{-1} 归属于丁胺离子化(B位)^[6]。

3 结 论

(1) 实心粉尘纤维的活性部位集中在其纤维的端部, 空心纤维活性部位集中在缺陷和孔洞的外端边缘。对于小分子其内部活性部位亦起重要作用。粉尘形态影响其表面活性位的分布和密度。强机械力和弱化学力会改变活性位的特征, 矿物的粉化过程可使其表面官能团更多地裸露, 表面官能团的组合种类也要增多; 强化学破坏作用可改变和降低矿物粉尘的表面状况与活性度。

(2) 粉尘活性的大小主要与表面官能团的类型、分布和裸露程度有关, 所研究粉尘的表面官能团如下: 纤维水镁石 $\text{OH}^- \text{Mg}(\text{OH})^+$; 硅灰石 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}, \text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$; 纤蛇纹石石棉 $\text{OH}^- \text{Mg}(\text{OH})^+ \text{Si}-\text{O}$; 海泡石 $\text{OH}^- \text{Si}-\text{O}-\text{Si}, \text{Mg}-\text{OH}_2, \text{Al}(\text{Si})-\text{OH}$; 坡缕石 $\text{OH}^- \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al}), \text{Mg}(\text{Al})-\text{OH}_2, \text{Al}(\text{Si})-\text{OH}$; 斜发沸石 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al}), \text{Mg}(\text{Ca})-\text{OH}_2, \text{Ca}-\text{O}$; 硅藻土 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}, \text{Si} \cdots \text{OH}$; 青石棉 $\text{OH}^- \text{Si}-\text{O}-\text{Si}, \text{Mg}(\text{Fe})-\text{OH}$ 。不同矿物由于其表面物质组成和结构的差异, 使其表面官能团的活性种类和性质有较大差别, 如硅灰石、硅藻土、斜发沸石没有表面 OH^- , 而纤维水镁石只有单一的表面 OH^- 基团, 纤蛇纹石石棉晶片一侧的表面官能团与纤维水镁石一致, 晶片粉化将使其裸露更多; 海泡石和坡缕石纤维的表面 OH^- 与青石棉相似, 其裸露与表面结构缺陷和解理有关, 缺陷越发育, $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O}^+)$ 含量越高; 斜发沸石中以 H_2O^+ 形式为主, 部分可以转化为 H^+ 、 NH_4^+ 或 OH^- 。

(3) 酸蚀作用可以改变表面矿物纤维表面的 OH^- 浓度和分布, 增多表面的缺陷数量和空隙; 碱蚀对海泡石和坡缕石及斜发沸石中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$ 等表面基团不起作用, 但对 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{OH}^-$ 有破坏酸性位的作用。酸碱蚀残余物的表面基团有的已完全不同于原始粉尘的类型, 如硅灰石、纤蛇纹石石棉等残余物明显向 SiO_2 转化, 这对体内酸性环境如肺泡内、胃内或碱性环境如小肠部位的粉尘生物溶解残余物有类比价值。

(4) 小极性分子或中小型分子的极性支链的表面作用会产生离子化和新的配位键合,

从而改变原有粉尘的活性性质和强度, 如在多孔矿物中产生的 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Al} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \end{array}$ 酸位会在生物化学作用中有一定的助催化作用。

参 考 文 献

- 1 Santaren J, Alvaraz A F. Assessment of the Health Effects of Mineral Dusts. *Industrial Minerals*, 1994, 319: 101~ 109.
- 2 闻 珞, 梁婉雪, 章正刚等. 矿物红外光谱学. 重庆: 重庆大学出版社, 1988.
- 3 冯启明, 董发勤, 李国武等. 矿物纤维粉尘的活性特征及其危害性探讨. *非金属矿*, 1998, 21(增刊): 50~ 54.
- 4 董发勤, 万 朴, 潘兆鲁等. 纤维水镁石(FB)应用矿物学研究. 成都: 四川科学技术出版社, 1997.
- 5 Blanco C. Infrared studied of surface acidity and reversible folding in palygorskite. *Clay & Clay Minerals*, 1988, 36(4): 364~ 368.
- 6 Inagaki S, Fukushima Y, Doi H et al. Pore size distribution and adsorption selectivity of sepiolite. *Clay Minerals*, 1990, 25: 99~ 105.

A Study of the Surface Active Sites of Mineral Dusts and Their Variation

Dong Faqin, Wan Pu, Feng Qiming, Song Gongbao
Peng Tongjiang, Li Ping, Li Guowu
(Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002)

Key words: mineral dust; surface group; active site; mineral surface/cell physico-chemistry

Abstract

The authors analysed naked and transformed groups of fibrous brucite, wollastonite, chrysotile asbestos, sepiolite, palygorskite, clinoptilolite, crocidolite and diatomaceous earth mineral dusts by IR under acid and alkali etching and strong mechanical and polarized molecular interaction. The results show that the active sites focus on ends in stick dusts and on defects or hole edges in pipe dusts. The inside active sites of dusts play a major role in small molecular substances. The shapes of dusts affect their distribution and densities of active sites. The strong mechanical force and weak chemical force change the active site feature of minerals, the powder process makes more surface groups naked and causes the increase of combined types. The dust activity is related to the types, contribution and degree of nakedness of surface groups. The studied surface groups of dusts are as follows: fibrous brucite: OH^- , $\text{Mg}(\text{OH})^+$; wollastonite: $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$; chrysotile asbestos: OH^- , $\text{Mg}(\text{OH})^+$, $\text{Si}-\text{O}$; sepiolite: OH^- , $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $-\text{Mg}-\text{OH}_2$, $-\text{Al}(\text{Si})-\text{OH}$; palygorskite: OH^- , $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$, $-\text{Mg}(\text{Al})-\text{OH}_2$, $-\text{Al}(\text{Si})-\text{OH}$; clinoptilolite: $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$, $-\text{Mg}(\text{Ca})-\text{OH}_2$, $\text{Ca}-\text{O}$; diatomaceous earth: $-\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $-\text{Si}\dots\text{OH}$; crocidolite: OH^- , $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Mg}(\text{Fe})-\text{OH}$. Due to the differences in surface composition and structure, the minerals show remarkable disparity in activity and character of surface groups: wollastonite, diatomaceous earth and clinoptilolite have independent surface OH^- while fibrous brucite only has surface OH^- . The one side surface group of chrysotile layer is the same as that of fibrous brucite, and stripped layers have more naked groups. The surface OH^- of fibrous sepiolite and palygorskite is similar to that of crocidolite, whose nakedness is related to the surface structural defects and cleavages. The better developed the mineral defects, the higher the OH^- (H_2O^+) content. The main H_2O^+ form of clinoptilolite can be partly transformed into H^+ , NH_4^+ or OH^- . The acid etching process may change OH^- concentration and distribution and increase the defects and porosity of mineral fiber surface. The alkali etching has no effect on $\text{Si}-\text{O}$ and $\text{Si}-\text{OH}$ but will

(下转第 287 页) (to be continued on p. 287)

(上接第 272 页) (continued from p. 272)

destroy Al-O and Al-OH⁻ acid sites of sepiolite, palygorskite and clinoptilolite. Some surface groups of remnants quite differ from original dusts; wollastonite and chrysotile asbestos remnants, for example, become SiO₂. The surface process of small polarized molecule or middle molecule branch may produce ionization and new coordinate bond and change the active proper-

ties and level of original dusts, such as the porous minerals producing Si- $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$ -Al, Si- $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$ -Si acid site, which might play some assistant catalytic role in biochemical process.