

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

影响 SiO₂ 矿物零电荷点的几种结构因素

于文彬¹, 牛延慧^{1,2,3}, 覃宗华¹, 万泉^{1*}

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州师范学院, 贵阳 550018

矿物-水界面作用对水体乃至地球表层物质的循环和元素地球化学过程具有十分重要的作用。矿物的界面反应性与其表面的带电性质是密切相关的。零电荷点(Point of Zero Charge, PZC), 指一定温度、压力和溶液介质条件下矿物表面电荷为零时的 pH 值, 是矿物表面带电性质最重要的特征常数, 也是解释界面反应机理的核心参数。氧和硅是地壳中丰度最高的 2 种元素, 硅氧化物(SiO₂)及硅酸盐矿物约占地壳质量的 90% 以上。SiO₂ 矿物-水界面作用在整个地壳元素的迁移、转化和富集过程中的作用不可忽略。SiO₂ 矿物 PZC 的准确测定, 不仅有助于解答矿物-水界面反应机制, 对环境地球化学和材料科学均具有重要意义。然而, 目前关于 SiO₂ 矿物的 PZC 还存在较大问题, 不同研究者给出的同种 SiO₂ 矿物的 PZC 往往差别较大, 有的甚至超过几个 pH 单位。本文作者在前期工作的基础上, 提出影响 SiO₂ 矿物 PZC 的几种结构因素:

(1) 晶体结构的影响。化学成分为 SiO₂ 的矿物包括一系列同质多像体矿物(石英族矿物和非晶质矿物等), 它们的晶体结构间存在着或大或小的差别, 其表面微结构和表面性质也有一定的差异。研究表明, 晶体结构不同的 SiO₂ 矿物其表面硅羟基的类型(孤立、孪位等)、浓度及分布各不相同(Tang *et al.*, 2014); 且不同类型的硅羟基具有不同的脱质子常数(Fisk *et al.*, 2005)。SiO₂ 矿物的 PZC 受硅羟基的质子化和脱质子化过程控制, 由此可见, 晶体

结构的差异必然影响 SiO₂ 矿物的 PZC。

(2) 纳米孔隙结构的影响。纳米孔隙结构的成因包括晶体内部结构、颗粒的聚集和压实、组分移除等(Rouquerol *et al.*, 1994)。天然 SiO₂ 矿物(如蛋白石等)以及一些合成样品(如纯硅沸石 Silicalite-1、MCM-41、SBA-15 等)中往往存在各种尺度的纳米孔隙结构。与非孔 SiO₂ 矿物相比, 含孔 SiO₂ 比表面积大, 表面基团所占比例高, 在各种界面反应(吸附、催化等)中应用广泛。Wang 等研究表明, 当纳米孔隙结构存在时, 由于双电层叠加将显著改变样品表面的电荷密度和活性基团数量(Wang *et al.*, 2003); 加之, 纳米孔内流体的性质(凝固点、介电常数、黏度等)具有明显的孔尺寸依赖性(Jahnert *et al.*, 2008)。这表明纳米孔隙结构也是 SiO₂ 矿物 PZC 的重要影响因素。

(3) 颗粒尺寸的影响。由于尺寸和表面效应等因素的影响, 与宏观颗粒相比, 纳米颗粒的诸多性质(如力学、热学、磁学、力学等)常呈现出数倍甚至数量级的差异。近期, 有研究表明不同尺寸的纳米颗粒由于曲率的差异可影响其表面基团的 pK_a(Wang *et al.*, 2010)。这表明研究 SiO₂ 矿物的 PZC 同样应该关注颗粒尺寸这个因素。

综上所述, 晶体结构、纳米孔隙结构及颗粒尺寸是影响 SiO₂ 矿物 PZC 的 3 种结构因素, 对它们的深入研究有助于准确确定 SiO₂ 矿物的 PZC, 进而正确解释矿物-水界面反应机制。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473064, 41603165)

第一作者简介: 于文彬(1986-), 男, 助理研究员, 主要从事矿物表界面反应性研究。E-mail: yuwenbin@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 万泉, 男, 研究员, 主要从事纳米地球化学和矿物材料应用研究。E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn.