

含盐硫酸溶液对金云母蛭石化过程的影响及作用机制

黄少坤^{1,2}, 罗利明^{2,3}, 孙红娟^{1,2}, 彭同江², 陈仕泽^{1,2}

(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学, 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 层状硅酸盐矿物的风化蚀变研究对于了解地球表层化学循环、土壤的形成及环境变化等具有重要意义。本工作基于金云母在氧化环境下易转化形成金云母-蛭石或蛭石的特性, 以新疆尉犁金云母为原料, 通过改变硫酸溶液的氧化环境、pH 值、溶液阳离子浓度等, 调控金云母的蛭石化过程; 利用 X 射线衍射、电感耦合等离子体发射光谱、红外光谱、热重等分析手段, 研究了硫酸溶液 pH 值、阳离子浓度等对金云母蛭石化过程中组分释出的规律, 产物的物相、谱学特性和热学性能的影响。结果表明: 在溶液中 H_2O_2 质量分数不变的情况下, 随着溶液中 Mg^{2+} 浓度的增加, 金云母的蛭石化程度会逐渐增强, 但转化效果有限, 使用硫酸调节溶液 pH 值后, 转化效果会进一步加强, 这是由于酸性环境会提高双氧水的氧化能力, 同时 SO_4^{2-} 浓度的增加, 会生成更多的黄钾铁矾, 从而加速金云母的蛭石化。

关键词: 金云母; 蛭石化; 氧化电势; 组分释出

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1783-09

网络出版时间: 2023-05-29



Influence of Saline Sulfuric Acid Treatment on Vermiculite Process and Its Mechanism

HUANG Shaokun^{1,2}, LUO Liming^{2,3}, SUN Hongjuan^{1,2}, PENG Tongjiang², CHEN Shize^{1,2}

(1. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 3. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: The study of weathering alteration of phyllosilicate minerals is of great significance for understanding the chemical cycle of the earth surface, soil formation and environmental changes. A phlogopite from Xinjiang, China was used as a raw material to control the oxidation environment, pH value, ion species and concentration of sulfuric acid solution in the process of phlogopite vermiculization. The phase, composition release law, spectroscopic properties and thermal properties were characterized by X-ray diffraction, inductive coupled plasma emission spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and thermogravimetry-differential scanning calorimetry, respectively. The results show that the degree of vermiculite increases with the increase of Mg^{2+} ions concentration in the solution, but the less conversion effect exists at a certain H_2O_2 content in the solution. The conversion effect can be enhanced after the use of sulfuric acid to adjust the solution pH value, because the acidic environment can improve the oxidation capacity of hydrogen peroxide and the increase of SO_4^{2-} ions concentration. The more jarosite substances are formed, thus accelerating the process of vermiculization.

Keywords: phlogopite; vermiculization; oxidation electric potential; release of components

收稿日期: 2023-01-12。 修订日期: 2023-02-12。

基金项目: 国家自然科学基金项目(42002039, 42072048, 41972042);
四川省科技厅项目(21ZHSF0157)。

第一作者: 黄少坤(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 罗利明(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-01-12. Revised date: 2023-02-12.

First author: HUANG Shaokun (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1635702773@qq.com

Correspondent author: LUO Liming (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: luolimingdoc@163.com

矿物在所处环境的影响下不断发生着成分的释出与交换,结构的演变与重组等过程^[1-2]。在特定的环境温度、压力、酸碱度等的影响下,层状硅酸盐矿物会风化蚀变形成新的矿物,如金云母、黑云母的蛭石化过程,以及伊利石的蒙脱石化过程等^[3-5]。金云母在长期的风化淋滤和蚀变作用下会形成金云母-蛭石间层结构矿物或蛭石,这种变化与其层间离子的活化以及结构中的离子与外界离子的交换有关^[6-7]。同时,金云母、蛭石作为中国重要的非金属矿资源,研究金云母的蛭石化过程对于金云母、蛭石的深度开发利用具有重要的意义。

国内外研究人员发现金云母的蛭石化程度与其所处的环境、离子的释出与交换、以及结构的演变有关。如有研究指出,不同产地蛭石的形成与金云母或黑云母与所处环境的水溶液作用有关^[8-10],地下水中的阳离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 等)通过交换云母层间的 K^+ 促进了这种转化^[11]。为进一步研究阳离子对金云母蛭石化的影响,有学者通过在实验室模拟金云母的转化过程,发现当用 MgCl_2 、 MgSO_4 溶液处理黑云母时,云母更易转化为蛭石^[12-14];当用一定浓度的 NaCl 与金云母的混合溶液在一定的温度下反应一段时间后,金云母的蛭石化程度会不断增强^[15-16]。上述研究表明,环境中某些特定阳离子的(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等)的存在,有助于云母的蛭石化作用。由于自然界生物演变以及人类活动的影响,土壤中或多或少存在着一些酸性物质,如真菌和植物产生的草酸、酸雨中存在的硫酸或硝酸以及人类活动(如化肥、燃油等)造成的酸性物质的排放等^[17-19],那么这些酸性物质是否对矿物的风化存在着影响呢?有学者通过研究发现,酸性条件下,橄榄石型硅酸盐易与酸溶液发生反应^[20-21];金云母和黑云母在酸性条件下易发生风化,在膨胀的同时,形成混层矿物^[22];伊利石等矿物在酸性条件下,结构中的碱性阳离子会大量流失,进一步风化作用下形成蒙脱石^[23-24];同时,有机酸还可以通过与矿物结构中的某些离子(如 Al^{3+} 、 Fe^{3+})产生络合作用,促进矿物的风化蚀变^[25-26]。上述研究表明,酸性条件对矿物的转化以及结构变化具有重要的影响,但目前对于金云母在酸性条件下的结构、性能变化,特别是氧化环境下,酸对金云母的蛭石化作用机制等方面鲜有研究。

本研究以新疆尉犁金云母为研究对象,在恒温水浴条件下,通过能控制溶液的pH值、介质浓度、温度等,讨论溶液离子浓度以及溶液氧化环境等对

金云母蛭石化的影响规律,探讨金云母蛭石化过程的结构、性能变化规律,对进一步揭示金云母蛭石化过程的演化机制以及金云母的开发利用具有重要的意义。

1 实验

1.1 样品制备

原料:金云母(XJP),采自新疆尉犁且干布拉克金云母矿床。试剂:30%双氧水溶液、硫酸、硫酸镁、分析纯;实验用水为超纯水,电阻率不小于 $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1) 原样的制备:取金云母原料经研磨粉碎后,粉末过100目筛($150 \mu\text{m}$)后备用。

2) 不同浓度的 MgSO_4 溶液的配制及反应样品的处理:称取定量的 MgSO_4 固体加入到100 mL烧杯中,加入40 mL超纯水溶解后,加入20 mL物质的量为30%的 H_2O_2 ,得到不同浓度的 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液;加入1.0 g金云母后,置于45℃的恒温水浴搅拌器中加热搅拌反应10 h,反应完成后进行抽滤,滤渣置于100℃烘箱中烘12 h后取出,研磨后封袋保存,样品编号为XJP-V-Mgx(P-金云母、V-蛭石、x为 MgSO_4 溶液浓度)。

3) 不同pH值的 MgSO_4 溶液的配制及反应样品的处理

称取定量的 MgSO_4 固体加入到100 mL烧杯中,加水溶解后,加入20 mL浓度为30%的 H_2O_2 ,再用硫酸调节溶液pH值,最终得到60 mL不同pH值的 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合溶液(溶液中 MgSO_4 浓度为 1.0 mol/L);加入1.0 g金云母后,置于45℃的恒温水浴搅拌器中加热搅拌反应10 h,反应完成后进行抽滤,滤液定容至100 mL,滤渣置于100℃烘箱中烘12 h后取出,研磨后封袋保存,样品编号为XJP-V-pH y (P为金云母、V为蛭石、y为溶液pH值)。

1.2 样品分析

样品的结构及物相分析由日本理学Ultima IV型X射线衍射仪测定,测试条件为:Cu靶,管电压40 kV,管电流40 mA,功率2.2 kW,扫描范围 $3^\circ\sim 80^\circ$;溶液中离子含量利用电感耦合等离子体发射光谱仪Thermo ICA500测定;热重分析在NETZSCH STA 449F5同步热分析仪上进行,测试条件为:30~1200℃,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,空气气氛;用Nicolet-5700型红外光谱仪(FTIR)分析样品的官能团,KBr压片法制样,室温下测定,扫描范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的 MgSO_4 溶液对金云母蛭石化的影响

图 1 为不同浓度的 MgSO_4 溶液中金云母蛭石化产物的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 当 MgSO_4 浓度低于 0.4 mol/L 时, 随着 MgSO_4 浓度的增加, 蛭石 (002) 晶面衍射峰强度在缓慢增加, 这是由于随着溶液中 Mg^{2+} 浓度的增加, 离子浓度差导致 Mg^{2+} 进入金云母层间, 并与 K^+ 发生了交换作用(水合半径与 K^+ 相近的阳离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等能够与金云母层间位点作用, 使层间域中的 K^+ 释出^[27-28]); 同时由于 Mg^{2+} 相较于 K^+ 具有更强的水合能力, 形成了水合络离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 水化的 Mg^{2+} 使得金云母层间扩展, 并向蛭石转化, 但当溶液浓度大于 0.4 mol/L 后, 进一步提高浓度对金云母的蛭石化过程影响较小, 这说明单纯 Mg^{2+} 浓度和络合作用已无法进一步促进金云母的蛭石化过程。

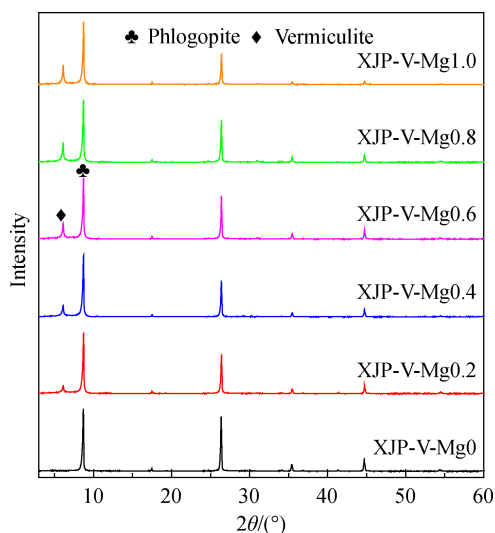


图 1 不同浓度的 MgSO_4 溶液中金云母蛭石化产物的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of vermiculite in MgSO_4 solution with different concentration

图 2 为经不同浓度的 MgSO_4 溶液处理后样品中金云母与蛭石的相对含量(物质的百分含量)变化, 该结果是利用 Jade 软件对样品进行 X 射线全谱拟合分析得出, 拟合方差 R 均小于 15%。从图 2 可以看出, 随着 MgSO_4 浓度的增加, 金云母蛭石化产物中蛭石的含量逐渐增加, 而金云母的含量逐渐减少, 当溶液浓度大于 0.6 mol/L 之后, 金云母和蛭石含量的差异几乎不再改变, 并且产物样品中蛭石的含量始终显著低于金云母的含量, 说明盐溶液是金云母蛭石化的重要因素, 但在地质作用中, 金云

母向蛭石矿物转化不仅受到盐溶液的影响, 还可能与矿物所处的地质环境有关。

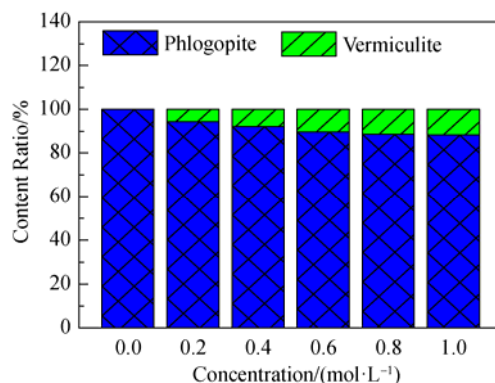


图 2 经不同浓度的 MgSO_4 处理后样品中金云母与蛭石的相对含量变化

Fig. 2 Changes of relative contents of mica and vermiculite in MgSO_4 solution with different concentrations

2.2 不同 pH 值的 MgSO_4 溶液对金云母蛭石化的影响

单独的 MgSO_4 与 H_2O_2 的混合溶液对金云母的蛭石化作用有限, 但许多研究指出, 酸性环境对于矿物的风化蚀变起着较大的作用, 为进一步研究酸对金云母蛭石化的影响, 通过在 $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 的混合溶液中添加硫酸, 使溶液处于不同的 pH 值, 研究了溶液 pH 值对于金云母蛭石化的影响。

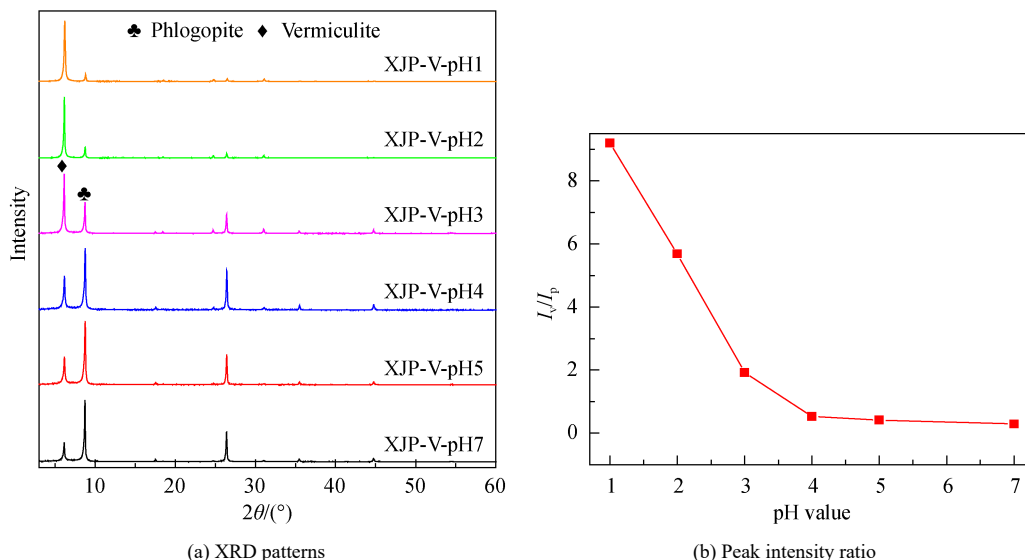
图 3a 为不同 pH 值的 MgSO_4 溶液中金云母蛭石化的 XRD 谱。从图 3a 可以看出, 随着溶液 pH 值的降低, 金云母的蛭石化程度明显增强, 并在 $\text{pH}=1$ 时达到最大, 此时金云母几乎完全转化。相较于单独的 MgSO_4 盐溶液(图 1a), 不同 pH 值溶液下的金云母具有更好的转化效果, 说明酸性环境存在时将更有利于金云母的蛭石化。这是由于随着溶液 pH 值的降低, 金云母的四面体和八面体层会逐渐遭到破坏^[29], 造成更多阳离子的释出, 从而使得金云母向蛭石发生转化; 同时由于 pH 值的降低, 造成双氧水的氧化性增强(相关结论见 2.6), 使得结构中更多 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 打破了金云母结构中原有的电荷平衡, 加速了结构中离子的释出, 促进了金云母向蛭石的转化。

图 3b 为经不同 pH 值的 MgSO_4 溶液处理后样品中蛭石 (002) 晶面与金云母 (001) 晶面衍射峰强度比。从图 3b 可以看出, 在溶液 pH 值大于 3 时, 衍射峰强度比的变化趋势较为平缓, 说明此时 pH 值对金云母的蛭石化影响较小; 但当溶液 pH 值低于

4 后, 随着溶液 pH 值的降低, 衍射峰强度比开始迅速增大, 蛭石的含量快速增加, 金云母的蛭石化程度显著增强, 说明较低的酸性环境对于金云母的蛭石化过程具有巨大的影响。

图 4 为经不同 pH 值的 MgSO_4 溶液处理后样品中金云母与蛭石的相对含量变化图谱。从图 4 可以看出, 当溶液 pH 值为 4~7 时, 随着溶液 pH 值的

降低, 蛭石的含量在缓慢的增加, 但蛭石的含量始终低于金云母的含量; 而当溶液 pH 值小于 4 后, 随着溶液 pH 值的降低, 金云母蛭石化产物中蛭石的含量开始高于金云母的含量, 说明大量的金云母已经转为蛭石, 并且随着溶液 pH 值的继续降低, 蛭石的含量呈现明显增加的趋势, 这进一步说明了酸性环境有利于金云母的蛭石化。



I_v is intensity of vermiculite; I_p is intensity of phlogopite.

图 3 不同 pH 值的 MgSO_4 溶液中蛭石化产物的 XRD 谱及样品中蛭石(002)与金云母(001)晶面衍射峰强度比

Fig. 3 XRD patterns of vermiculite in MgSO_4 solution at different pH value and intensity ratio of vermiculite (002) and phlogopite (001) crystal plane diffraction peak in samples

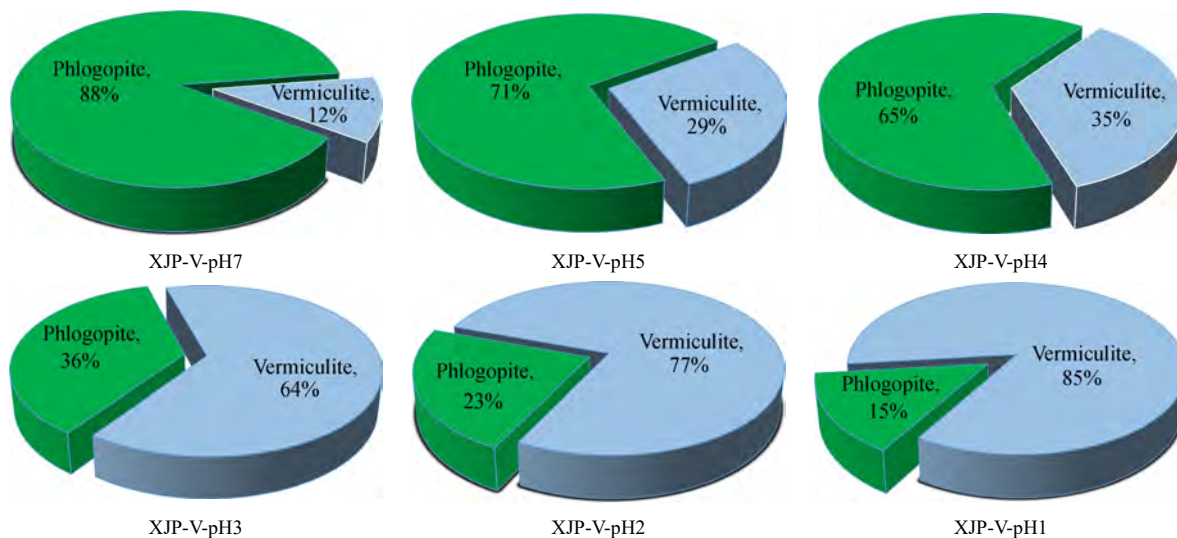


图 4 经不同 pH 值的硫酸处理后样品中金云母与蛭石的相对含量变化图谱

Fig. 4 Changes of relative contents of mica and vermiculite in MgSO_4 at different pH value

2.3 金云母经不同 pH 值的 MgSO_4 溶液处理后与新疆蛭石样品的振动光谱变化特征

图 5 为金云母经不同 pH 值的 MgSO_4 溶液处理后产物和新疆蛭石样品的 FTIR 谱。图 5a 中,

3716 cm^{-1} 处为金云母的 Mg_3OH 基团^[14]的羟基伸缩振动频率的振动吸收带, 该峰在溶液 pH 值小于 4 后逐渐减弱, 说明样品中大量金云母已经转化为蛭石, 这与图 3 中 XRD 谱显示的结果一致。

$1\,637\text{ cm}^{-1}$ 处为层间水分子的振动收缩带, $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 处为水分子的羟基伸缩振动频率的振动吸收带,可以看出,随着溶液 pH 值的降低, $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰有增强的趋势,这说明金云母在向蛭石转化的过程中结构中的水分子含量会逐渐增多^[28]; 995 cm^{-1} 处为 Si—O 的伸缩振动带,从图 5b 可以看出,随着 pH 值的减小,该吸收峰的强度呈现微小的减弱趋势,说明金云母蛭石化过程中,其四面体结构遭到

了一定的破坏。

2.4 金云母原样与 XJP-V-pH1 的热学性质变化

图 6 为金云母原矿 XJP 和反应后样品 XJP-V-pH1 的 TG-DSC 曲线。从图 6a 和图 6b 可以看出,金云母原矿与反应后样品的热稳定性具有明显的差别:金云母原矿在加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后出现连续的质量损失,这是由于温度超过 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,金云母失去结构水。而反应后的样品在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后就出现了连续的质量损失。

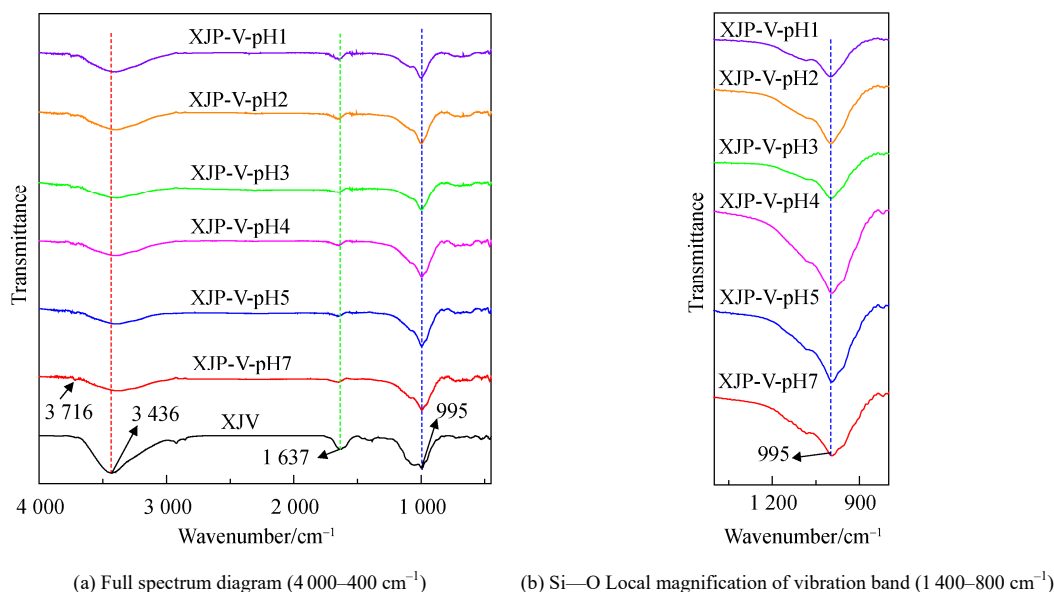


图 5 金云母经不同 pH 值的 MgSO_4 溶液处理后以及新疆蛭石(XJV)的 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR map of phlogopite treated with MgSO_4 solution at different pH value and Xinjiang vermiculite (XJV)

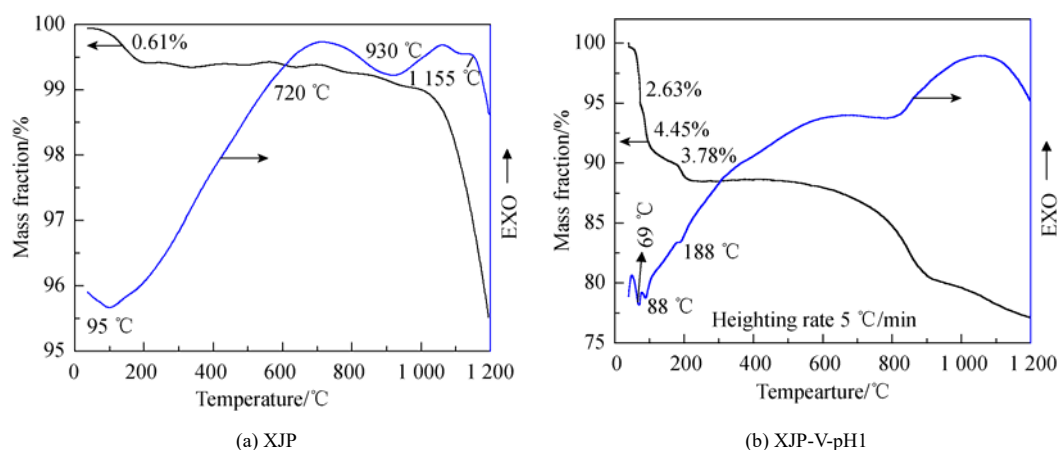


图 6 XJP 和 XJP-V-pH1 的 TG-DSC 曲线

Fig. 6 TG-DSC curves of XJP and XJP-V-PH1

从金云母原矿 XJP 的 TG-DSC 曲线(图 6a)可以看出,样品在 $0\sim 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现了明显的质量损失,约为 0.61% ,这是由于吸附在金云母表面的水分被加热脱除所致;样品在 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处出现的明显放热反应是由于顽火辉石相形成所致;在 $800\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间

出现的吸热峰是由于金云母结构的破坏以及结构中羟基水的脱除造成的。

从反应后样品 XJP-V-pH1 的 TG-DSC 曲线图(图 6b)可以看出,样品在 69 、 88 、 $188\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现了 3 个明显的吸热谷,对应的质量损失分别为 2.63% 、

4.45%、3.78%，相较于原矿，反应后样品在 69 °C 和 188 °C 处新出现了 2 个吸热谷，其中 69 °C 处为吸附在矿物表面的水分被加热脱除造成；而 188 °C 处出现的原因由以下 2 个方面造成：一是样品层间出现了不同类型的阳离子，因为层间阳离子种类的不同，会造成水的赋存状态和脱除温度也不同^[30–31]；二是由于硫酸盐(如金云母结构中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的释出，会在产物表面形成微溶硫酸钙及黄钾铁矾等硫酸盐)结构中结晶水的蒸发。对比可以发现，原矿和反应后的样品在 1 000 °C 以后都出现了 1 个明显的放热反应，这是由于高温条件下镁橄榄石和顽火辉石相生成的缘故^[30, 32]。

2.5 不同 pH 值 MgSO_4 溶液中的离子浸出关系

在酸性盐溶液的影响下，金云母晶格会发生部分溶解，结构中的部分离子会溶出或与外界离子发生交换，从而导致金云母的蛭石化，其中层间 K^+ 的释出以及八面体阳离子 Fe^{2+} 的氧化是导致金云母向蛭石转化的重要影响因素^[33]。图 7 为不同 pH 值的 MgSO_4 溶液中 K^+ 、 Fe 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的浸出量曲线。从图 7a(K^+ 的释出曲线)可以看出,随着溶液 pH 值的降低,溶液中 K^+ 的释出量呈现出了逐渐上升

的趋势，结合图 3 的 XRD 谱的分析结果，说明金云母结构中 K^+ 的释出有利于金云母向蛭石的转化，并且 K^+ 的释出量越大，金云母的蛭石化程度也越高。

从图 7b 可以看出，随着溶液 pH 值的降低，溶液中 Fe 离子的含量呈现上升的趋势；特别是当溶液 pH 小于 3 后， Fe 离子的释出量出现了明显的增加，这是由于较低的 pH 值使得金云母的四面体和八面体遭到了破坏，使得 Fe 离子释出增加；同时由于酸性氧化环境会引起八面体中 Fe^{2+} 的氧化，导致金云母结构中电荷的改变，为维持结构电荷的平衡，结构中的 K^+ 、 Fe^{3+} 也会释出。

从图 7c 和图 7d 可以看出，随着溶液 pH 值的降低，溶液中 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 呈现逐渐下降的趋势，这是由于 pH 值的降低，溶液中 H_2SO_4 浓度的增加，表现为溶液中的 SO_4^{2-} 浓度显著增加，促进了 CaSO_4 、 BaSO_4 的形成，使离子发生了沉淀；同时由于沉淀的形成，会加速结构中 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的释出，离子的释出会导致结构中电荷数的改变，为维持电荷的平衡，结构中的 K^+ 、 Fe^{3+} 等离子也会加速从结构中释出，从而加速金云母的蛭石化。

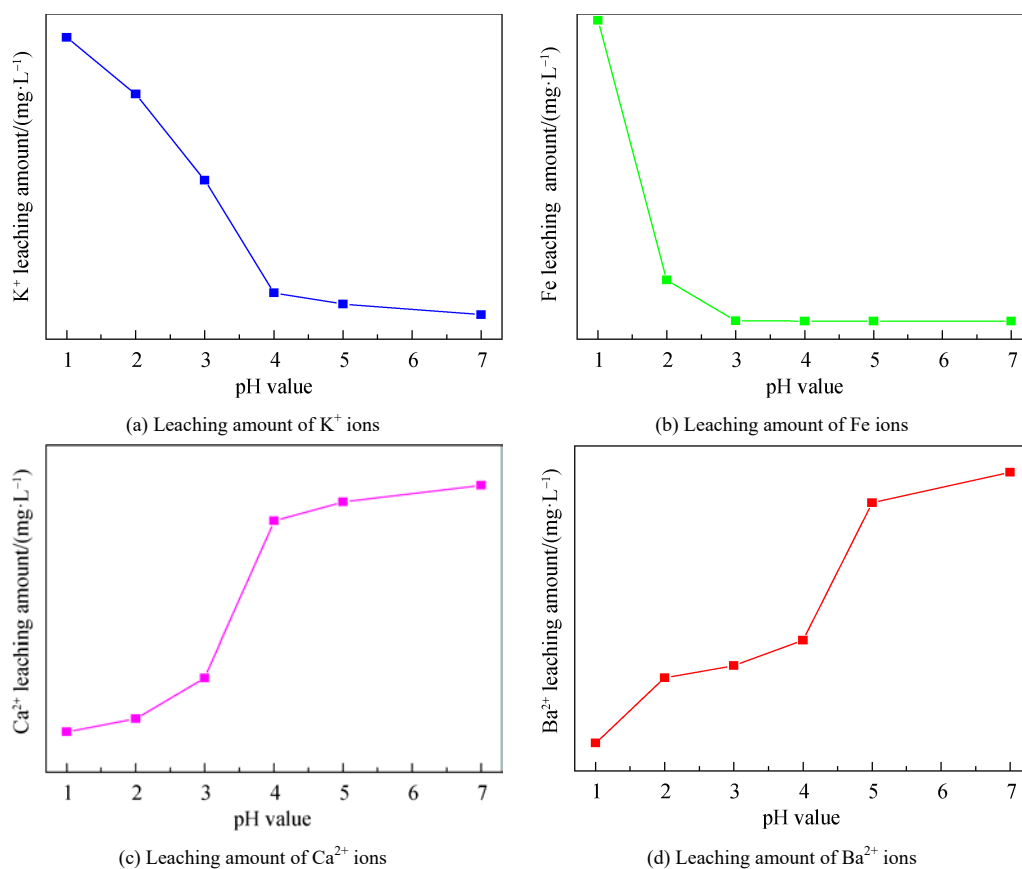
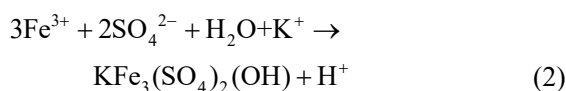
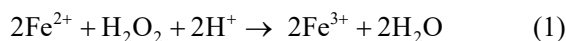


图 7 不同 pH 值的 MgSO_4 溶液中 K^+ 、 Fe 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的浸出量曲线
Fig. 7 Leaching of K^+ , Fe , Ca^{2+} and Ba^{2+} in MgSO_4 solution at different pH value

2.6 含双氧水的 MgSO_4 溶液中金云母蛭石化的过程及机制

金云母的蛭石化过程如图 8 所示, 具体过程可以概括为以下内容: 1) 由于氧化环境存在, 金云母八面体中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 从而导致结构层负电荷的降低, 为维持电荷的平衡, 八面体阳离子和层间 K^+ 会释出; 2) 酸性环境使得金云母层间 K^+ 活化, 从而使其与外界阳离子(Mg^{2+})发生交换, Mg^{2+} 进入矿物结构中, 形成水合络离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 使金云母层间扩展; 3) 在 1) 和 2) 的共同作用下, 使得金云母结构中的部分离子溶出或与外界离子发生交换, 同时使金云母层间发生扩展, 从而促进了金云母的蛭石化。

图 8 涉及的反应如式(1)、式(2)所示。



如反应方程式所示, SO_4^{2-} 会与金云母结构中溶出的 Fe^{3+} 、 K^+ 离子发生反应, 生成黄钾铁矾, 该物质沉积在矿物表面, 加速了金云母结构中离子的溶出, 从而加速了金云母的蛭石化过程。有研究指出 100 mmol/L 的 K^+ 足以引起黄钾铁矾的沉淀^[34]; 同时有学者通过在富铁、富硫酸盐的酸性溶液中添加金云母, 在得到了金云母-蛭石间层矿物的同时发现了黄钾铁矾的生成(FeSO_4 浓度为 60 mmol/L 时开始生成), 并且发现金云母的蛭石化程度与溶液中铁、硫酸盐的浓度呈正相关^[35], 这说明黄钾铁矾的生成确实有利于金云母的蛭石化。

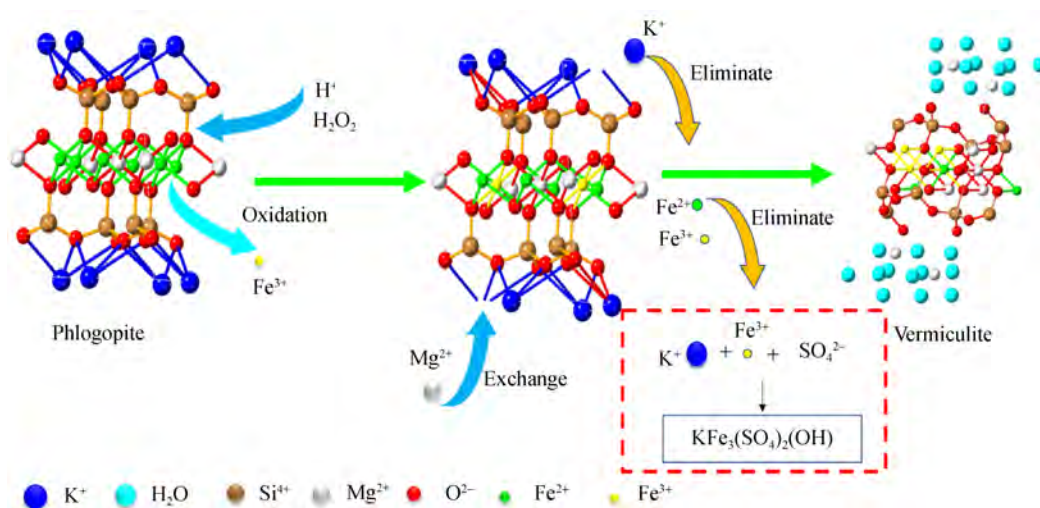
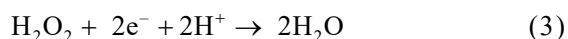


图 8 含双氧水的 MgSO_4 溶液中金云母蛭石化的过程

Fig. 8 Process diagram of vermiculite in MgSO_4 solution containing hydrogen peroxide

此外, 溶液的酸碱度是否对 H_2O_2 的氧化能力有着显著的影响, 国内外学者通过在 H_2O_2 溶液中添加 H_3PO_4 、 H_2SO_4 或 HCl 等, 发现酸的加入不仅促进了 H_2O_2 与烟煤、黄铁矿中硫(FeS_2 、有机硫等)的反应, 而且加快了矿物的溶解^[36-38]; 同时, 人们发现碱性环境对于 H_2O_2 的氧化能力也有所影响, 有学者通过在 H_2O_2 溶液中添加碳酸氢盐, 发现碳酸氢盐的加入提高了 H_2O_2 对污染物的降解能力^[39-40]。以上研究表明溶液 pH 值对于 H_2O_2 的氧化能力有一定的影响。

电极电势的大小可以反映物质氧化还原能力的相对强弱, 电极电势越大, 物质氧化性越强。双氧水在酸性环境中可发生如下反应:



可通过如下公式(电极电势的 Nernst 方程)计算不同 pH 值的溶液中($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)的电极电势:

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{C_1/C^\theta\}^a}{\{C_2/C^\theta\}^b} \quad (4)$$

式中: φ 为电极电势; φ^θ 为标准电极电势; C_1 、 C_2 分别为氧化态和还原态物质的浓度; C^θ 为标准浓度(一般为 1 mol/dm^3); n 为反应中转移电子的物质的量; a 、 b 为化学计量数。

表 1 为不同 pH 值的溶液中($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)的电极电势变化。由表 1 可知, 随着溶液 pH 值的降低, $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 的值显著增加, 这说明溶液中 H_2O_2 的氧化能力也在逐渐的增强, 进一步促进了金云母八面体中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 引起结构层负电荷

的变化及电荷平衡的打破, 表现为金云母结构中大量阳离子和层间 K^+ 会释出, 结构由金云母转化为蛭石。

表 1 不同 pH 值的 $MgSO_4$ 溶液中的电极电势变化 [$\varphi(H_2O_2/H_2O)$]

Table 1 Electrode potential changes in $MgSO_4$ solution at different pH value[$\varphi(H_2O_2/H_2O)$]

Solution	pH value	φ
XJP-V-pH1	1	1.717
XJP-V-pH2	2	1.658
XJP-V-pH3	3	1.598
XJP-V-pH4	4	1.539
XJP-V-pH5	5	1.480
XJP-V-pH7	7	1.362

3 结论

1) 金云母的蛭石化程度随溶液中 Mg^{2+} 浓度的增加而逐渐增强, 这是由于 Mg^{2+} 会与金云母结构中的 K^+ 发生交换, Mg^{2+} 进入层间的同时, 会带入更多的水分子, 使金云母层间开始膨胀; 当溶液中 Mg^{2+} 浓度大于 0.4 mol/L, 进一步提高浓度对金云母的蛭石化过程影响较小, 这说明单纯 Mg^{2+} 浓度和络合作用已无法进一步促进金云母的蛭石化过程;

2) 溶液 pH 值降低会进一步促进金云母的蛭石化, 这是由于 H_2O_2 的氧化能力会随溶液 pH 值的降低而逐渐增强, 使得结构中更多的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 从而造成金云母结构中电荷的失衡, 为维持电荷的平衡, 金云母结构中的阳离子(如 K^+ 、 Fe^{3+} 等)会释出, 同时 SO_4^{2-} 会与金云母结构中溶出的 Fe^{3+} 、 K^+ 发生反应, 生成黄钾铁矾, 该物质沉积在矿物表面, 加速金云母结构中离子的溶出, 从而加速金云母的蛭石化;

3) 金云母蛭石化过程中, 层间水分子含量会逐渐增多, 而且相较于金云母原矿, 金云母蛭石化产物的热稳定性会有所降低, 这说明金云母转化后, 结构稳定性会变差。

参考文献:

- [1] HAO W D, FLYNN S, KASHIWABARA T, et al. The impact of ionic strength on the proton reactivity of clay minerals[J]. Chem Geol, 2019, 529: 119294.
- [2] HAZEN R M, SVERJENSKY D A, AZZOLINI D, et al. Clay mineral evolution[J]. Am Mineral, 2013, 98(11/12): 2007–2029.
- [3] MURAKAMI T, UTSUNOMIYA S, YOKOYAMA T, et al. Biotite dissolution processes and mechanisms in the laboratory and in nature:

- Early stage weathering environment and vermiculitization[J]. Am Mineral, 2003, 88(2/3): 377–386.
- [4] BIONDINO D, BORRELLI L, CRITELLI S, et al. A multidisciplinary approach to investigate weathering processes affecting gneissic rocks (Calabria, southern Italy)[J]. Catena, 2020, 187: 104372.
- [5] MURAKAMI T, ITÔ J, UTSUNOMIYA S, et al. Anoxic dissolution processes of biotite: implications for Fe behavior during Archean weathering[J]. Earth Planet Sci Lett, 2004, 224(1/2): 117–129.
- [6] JEONG G Y, BIN KIM H. Mineralogy, chemistry, and formation of oxidized biotite in the weathering profile of granitic rocks[J]. Am Mineral, 2003, 88(2/3): 352–364.
- [7] SOLIN S A. Clays and clay intercalation compounds: properties and physical phenomena[J]. Annu Rev Mater Sci, 1997, 27: 89–115.
- [8] BASSETT W A, MATERIALS P. The origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana[J]. Am Mineral, 1959, 44(3/4): 282–299.
- [9] KULP J L, BROBST D A. Notes on the dunite and the geochemistry of vermiculite at the day book dunite deposit, yancey county, north carolina[J]. Econ Geol, 1954, 49(2): 211–220.
- [10] WALKER G F. Trioctahedral minerals in the soil-clays of north-east Scotland[J]. Mineral Mag J Mineral Soc, 1950, 29(208): 72–84.
- [11] VELBEL M A. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge[J]. Am J Sci, 1985, 285(10): 904–930.
- [12] GILKES R J, SUDDHIPRAKARN A. Biotite alteration in deeply weathered granite. I. morphological, mineralogical, and chemical properties[J]. Clays Clay Miner, 1979, 27(5): 349–360.
- [13] HODA S N, HOOD W C. Laboratory alteration of trioctahedral micas[J]. Clays Clay Miner, 1972, 20(6): 343–358.
- [14] FARMER V C, RUSSELL J D, MCHARDY W J, et al. Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites[J]. Mineral Mag, 1971, 38(294): 121–137.
- [15] MA T, SUN H J, PENG T J, et al. Transformation process from phlogopite to vermiculite under hydrothermal conditions[J]. Appl Clay Sci, 2021, 208: 106094.
- [16] 张奇, 彭同江, 孙红娟, 等. 新疆尉犁金云母表生风化的实验模拟研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2022, 59(3): 121–128.
ZHANG Qi, PENG Tongjiang, SUN Hongjuan, et al. J Sichuan Univ Nat Sci Ed(in Chinese), 2022, 59(3): 121–128.
- [17] BOJÓRQUEZ-QUINTAL E, ESCALANTE-MAGAÑA C, ECHEVARRÍA-MACHADO I, et al. Aluminum, a friend or foe of higher plants in acid soils[J]. Front Plant Sci, 2017, 8: 1767.
- [18] TAN K H. Degradation of soil minerals by organic acids[J]. Interactions of soil minerals with natural organics microbes, 1986, 17: 1–27.
- [19] INOUE K, HUANG P M. Influence of citric acid on the natural formation of imogolite[J]. Nature, 1984, 308(5954): 58–60.
- [20] SANTELLI C M, WELCH S A, WESTRICH H R, et al. The effect of Fe-oxidizing bacteria on Fe-silicate mineral dissolution[J]. Chem Geol, 2001, 180(1–4): 99–115.
- [21] DOPSON M, LÖVGREN L, BOSTRÖM D. Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: implications for heap bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(4): 288–293.
- [22] BIGHAM J M, BHATTI T M, VUORINEN A, et al. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2/3): 301–309.
- [23] ANDRADE G R P, FURQUIM S A C, DO NASCIMENTO T T V, et

- al. Transformation of clay minerals in salt-affected soils, Pantanal wetland, Brazil[J]. *Geoderma*, 2020, 371: 114380.
- [24] WAROSZEWSKI J, EGLI M, KABALA C, et al. Mass fluxes and clay mineral formation in soils developed on slope deposits of the Kowarski Grzbiet (Karkonosze Mountains, Czech Republic/Poland)[J]. *Geoderma*, 2016, 264: 363–378.
- [25] MCKEAGUE J A, CHESHIRE M V, ANDREUX F, et al. Organo-mineral complexes in relation to pedogenesis[M]//SSSA Special Publication. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2015: 549–592.
- [26] DREVER J I, VANCE G F. Role of soil organic acids in mineral weathering processes[M]//PITTMAN ED, LEWAN MD. *Organic Acids in Geological Processes*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1994: 138–161.
- [27] WU H Y, QIANG S R, FAN Q H, et al. Exploring the relationship between Th(IV) adsorption and the structure alteration of phlogopite[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 152: 295–302.
- [28] MENG P, LI Z Q, HUANG Z L, et al. Extraction of potassium from biotite by $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^{+}$ ion exchange and the structural transformation[J]. *Phys Chem Minerals*, 2016, 43(6): 387–393.
- [29] ACKER J G, BRICKER O P. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1992, 56(8): 3073–3092.
- [30] NIU H, KINNUNEN P, SREENIVASAN H, et al. Structural collapse in phlogopite mica-rich mine tailings induced by mechanochemical treatment and implications to alkali activation potential[J]. *Miner Eng*, 2020, 151: 106331.
- [31] 胡光锁, 李政一, 朱永平, 等. 高膨胀率高质量蛭石粉体制: II. 蛭石热膨胀过程[J]. *过程工程学报*, 2006, 6(5): 763–767.
HU Guangsuo, LI Zhengyi, ZHU Yongping, et al. *Chin J Process Eng*(in Chinese), 2006, 6(5): 763–767.
- [32] FENG J P, LIU M, FU L Z, et al. Enhancement and mechanism of vermiculite thermal expansion modified by sodium ions[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(13): 7635–7642.
- [33] TOLPESHTA I I, SOKOLOVA T A, VOROB'EVA A A, et al. Transformation of trioctahedral mica in the upper mineral horizon of podzolic soil during the two-year-long field experiment[J]. *Eurasian Soil Sci*, 2018, 51(7): 843–856.
- [34] GRAMP J P, JONES F S, BIGHAM J M, et al. Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 94(1–4): 29–33.
- [35] BHATTI T M, BIGHAM J M, VUORINEN A, et al. Weathering of phlogopite in simulated bioleaching solutions[J]. *Int J Miner Process*, 2011, 98(1/2): 30–34.
- [36] VASILAKOS N P, CLINTON C S. Chemical beneficiation of coal with aqueous hydrogen peroxide/sulphuric acid solutions[J]. *Fuel*, 1984, 63(11): 1561–1563.
- [37] DIMITRIJEVIĆ M, ANTONIJEVIĆ M M, DIMITRIJEVIĆ V. Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions[J]. *Miner Eng*, 1999, 12(2): 165–174.
- [38] 李钰涵, 孙奥, 刁忠秀, 等. 磷酸对过氧化氢氧化脱除高硫煤泥中硫的影响[J]. *煤炭与化工*, 2022, 45(9): 151–155.
LI Yuhan, SUN Ao, DIAO Zhongxiu, et al. *Coal Chem Ind*(in Chinese), 2022, 45(9): 151–155.
- [39] XU A H, LI X X, XIONG H, et al. Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1190–1195.
- [40] 胥雯, 郭明浩, 肖全志, 等. 碳酸氢盐活化过氧化氢去除四环素的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(4): 254–264.
Xu Wen, Guo Minghao, Xiao Quanzhi, et al. *J Environ Sci*(in Chinese), 2023, 43(4): 254–264.