

原子力显微镜研究 Pb^{2+} 在黑云母表面吸附的形貌*

谭文峰[†] 刘永红 李学垣 吴金明 董元彦

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

胡钧 汪颖

(中国科学院上海原子核研究所 STM 组, 上海 201800)

MORPHOLOGY OF LEAD (II) ADSORBED ON BIOTITE SURFACE USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Tan Wenfeng[†] Liu Yonghong Li Xueyuan Wu Jinming Dong Yuanyan
(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Hu Jun Wang Ying
(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

关键词 原子力显微镜; 黑云母; 表面电荷
中图分类号 S153 文献标识码 A

吸附行为是土壤中最常见、最重要的物理、化学现象之一。已有研究主要涉及土壤及不同组分对离子吸附容量的大小、吸附形态、吸附动力学等。由于测试手段的限制,关于被吸附态离子在土壤固相表面的形貌少有报道。随着表面测试技术及纳米技术的发展,原子力显微镜(AFM)被应用到土壤学领域。此技术是通过测量物体表面和挠性针尖之间的原子力来绘出表面图像。AFM是扫描隧道电镜(STM)的主要拓展,但与STM不同,AFM不仅能观测导体与非导体物质表面结构,还可研究物质表面微观的反应过程^[1,2]。不少学者利用AFM观察到蛇纹石、钠长石、绿泥石和赤铁矿的表面原子分辨图像^[3~6],以及白云母、蒙脱石等层状硅酸盐矿物与重金属离子相互作用的微观过程^[7~9]。本研究以土壤中常见的原生矿物——黑云母为材料,探讨 Pb^{2+} 在其表面的吸附形貌,进而分析黑云母表面电荷分布特点。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

供试样品为黑云母(购于中国地质大学)。

1.2 实验方法

用去离子水将黑云母表面洗净、烘干。称取三份 1 g 样品,放入 100 ml 离心管中,分别加入 50 ml pH2.0 的 HNO_3 、 $1\text{ mmol L}^{-1} Pb(NO_3)_2$ 和 $10\text{ mmol L}^{-1} Pb(NO_3)_2$, 浸泡 24 h, 去除上清液,用去离子水清洗样品表面残留的 $Pb(NO_3)_2$, 烘干备用。处理后的样品一部分用作 AFM 观测;另一部分用王水处理,测定其 Pb^{2+} 含量,计算出黑云母表面对 Pb^{2+} 的吸附量。 Pb^{2+} 用等离子体发射光谱仪(Vista-MPX)测定。

1.3 AFM 测试条件

将不同处理后的黑云母置于白云母玻片上,在 NANQ-SCOPE IIIb(美国 DI 公司生产)原子力显微镜上观察。

2 结果与分析

2.1 黑云母对 Pb^{2+} 的吸附量

由表 1 可知,当加入 Pb^{2+} 的浓度为 1 和 10 mmol L^{-1} 时,吸附量分别为 3.5 和 4.9 mmol kg^{-1} , 浓度增加

* 国家自然科学基金项目(49831005, 40101017)资助

[†] 通讯作者

作者简介:谭文峰(1971~),男,博士,副教授。主要从事土壤与环境化学研究工作。E-mail: tanwf@mail.hzau.edu.cn

收稿日期:2003-09-06;收到修改稿日期:2003-12-25

表 1 黑云母对 Pb^{2+} 的吸附量

加入 Pb^{2+} 的浓度($mmol L^{-1}$)	吸附量($mmol kg^{-1}$) ¹⁾
1	3.5
10	4.9

1) 用王水处理吸附 Pb^{2+} 前后的黑云母, 计算 Pb^{2+} 含量的差异, 再除以黑云母质量, 即为黑云母对 Pb^{2+} 的吸附量

到 10 倍, 而吸附量增幅仅为 $1.4 mmol kg^{-1}$, 这表明黑云母表面已趋于饱和和吸附。

2.2 Pb^{2+} 在黑云母表面的形貌

图 1(见图版 I) 是经 pH2.0 的稀 HNO_3 处理的黑云母表面形貌, 表面起伏较小、比较平整, 表明酸性介质对黑云母表面破坏作用较小。图 2a 和图 2b(见图版 I) 是经 $1 mmol L^{-1} Pb(NO_3)_2$ 处理后的黑云母表面形貌, 其表面有较多颗粒状突起, 起伏在 $1\sim 2 nm$, 而经稀 HNO_3 处理的表面比较平整, 说明这些突起物可能为 $Pb(NO_3)_2$ 的颗粒; 图 3a 和图 3b(见图版 I) 是经 $10 mmol L^{-1} Pb(NO_3)_2$ 处理后的黑云母表面形貌, 与图 2 相比, 其表面呈现出更多的颗粒物, 起伏变化也在 $1\sim 2 nm$ 。这种变化体系与 Pb^{2+} 浓度的增加而吸附量增加是相一致的。图 2 和图 3 的表面起伏都在 $1\sim 2 nm$ 之间变化, 平面尺度大约为 $5\sim 20 nm$, 可见黑云母表面吸附的 Pb^{2+} 以纳米颗粒大小存在。

2.3 黑云母表面的电荷特点

矿物对离子具有吸附能力是由于其表面带有电荷。黑云母为硅氧烷型表面, 带有永久负电荷, 对阳离子有一定的吸附能力。当 Pb^{2+} 与黑云母相互作用时, Pb^{2+} 被吸附在黑云母表面, Pb^{2+} 便以颗粒状物存在于黑云母表面, 颗粒越大, 表明此位点吸附的 Pb^{2+} 可能越多, 对 Pb^{2+} 的引力越强, 即所带的负电荷量越多; 反之颗粒越小, 此位点所带的负电荷量越

少。由上述可知, 黑云母表面的颗粒状物呈非均态分布, 不同颗粒之间差异较大, 可推测黑云母表面的负电荷分布是不均匀的、不规则的, 不同位点之间的电荷量和电荷密度不同。我们知道黑云母是 2:1 层状硅酸盐矿物, 所带负电荷主要是硅氧四面体中的 Si(IV) 被 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 替代, 这种电荷分布特点可能与其离子间的同晶替代有关。

参考文献

- [1] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- [2] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56: 930~933
- [3] 廖立兵, 施倪承, 等. 方铅矿及辉钼矿表面结构的 STM 研究. *科学通报*, 1991, 36(8): 606~608
- [4] Vrdoljak G A, Henderson G S, Fawcett J J, *et al.* Structure relation of the chlorite surface by the atomic force microscope. *American Mineralogist*, 1994, 79: 107~112
- [5] Hochella M F Jr, Eggleston C M, Flings V B, *et al.* Atomic structure and morphology of albite {010} surface: An atomic force microscope and electron diffraction study. *American Mineralogist*, 1990, 75: 723~730
- [6] Johnsson P A, Eggleston C M, Hochella M F. Imaging molecular-scale structure and microtopography of hematite with the atomic force microscope. *American Mineralogist*, 1991, 76: 1442~1445
- [7] Gan H, Bailey G B, Yu Y S. Morphology of lead(II) and chromium(III) reaction products on phyllosilicate surfaces as determined by atomic force microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44(6): 734~743
- [8] Junta J L, Hochella M F Jr. Manganese(II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 4985~4999
- [9] Zhang Z Z, Bailey G W. The reactivity of basal surfaces, steps and edges of muscovite were studied by imaging surface precipitates of $PbCl_2$ using atomic force microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46(3): 290~300