

深海黏土沉积物蒙皂石的有机改性、 表征和层间域微环境*

张海平^{1,2,3}, 石学法^{4*}, 黄显怀³, 吕华华⁴

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 安徽建筑工业学院 环境与能源工程学院, 安徽 合肥 230022;

4. 国家海洋局 第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

摘要:利用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)对取自太平洋表层的深海沉积物中的黏土组分实施改性,并利用 X 射线衍射仪(XRD)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)及傅立叶红外变换光谱仪(FTIR)对其进行表征。实验结果表明,CTMAB 可以随机进入深海蒙皂石矿物的层间并使其层间距增大。随着负载量的增加,有机阳离子在矿物层间趋于定向排列。有机深海蒙皂石的层状硅酸盐晶体结构没有改变,但在 HRTEM 下呈现出更加明显的剥离和破碎趋势,矿物的活性中心增多。FTIR 提供了有机阳离子进入蒙皂石层间的直接证据,矿物表面的疏水性因有机分子的介入而得以改善。实验条件下,有机阳离子可能以较小角度($<43^\circ$)进入蒙皂石矿物层间。有机深海蒙皂石的层间域微环境值得进一步关注,以更好地理解深海黏土的环境矿物学属性。

关键词:深海黏土沉积物;蒙皂石;有机改性;表征;层间域微环境

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2010)04-0455-10

蒙皂石族矿物的单元层除 c 轴以一定间距堆垛外, a, b 轴方向常存在不规则位移, 具有二维晶体的特征。该族矿物含有层间水, 并具 Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等可交换的金属阳离子。四、八面体中的类质同像普遍, 其中四面体层中的 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 置换, 八面体层中的 Al^{3+} 可被 Fe^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 和 Li^+ 等阳离子置换, 不等价阳离子置换导致蒙皂石单元层带有负电荷。这种特殊的晶体结构使蒙皂石矿物具有较大的表面积、较高的阳离子交换容量(CEC)及良好的吸附性能, 在污染治理与环境修复领域中具有独特的作用^[1-3]。蒙皂石可经过一系列有机改性, 增大其层间距并使其表面由亲水性向亲油性转变, 大大提高其对水体、土壤等介质中疏水性有机污染物的吸附能力。

深海拥有丰富的黏土矿物资源。它们经历了由陆向洋搬运途中不同物化条件的改造, 或沉积于特殊的大洋环境(如海底热液或火山活动区), 颗粒细小、无序性强、结构缺陷多, 是值得关注的一类环境矿物。长期以来, 人们对深海黏土的研究主要集中在古环境、古气候及海洋沉积等领域^[4], 与其环境矿物学属性相关的研究较少。本文对深海沉积物黏土组分进行有机改性, 并对改性后的有机蒙皂石产物进行表征, 特别关注其层间域微环境, 为理解其环境矿物学属性提供依据。

* 收稿日期: 2009-04-08

资助项目: 中国大洋矿产资源研究开发协会资源勘察与评价项目——中国大洋调查区黏土沉积物应用的前瞻性研究(DY105-01-03-02); 安徽省教育厅自然科学基金项目——中国大洋调查区沉积物蒙皂石的矿物标型及应用性研究(2004kj093)

作者简介: 张海平(1975-), 女, 安徽安庆人, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事环境矿物学方面研究。E-mail: wding@aiai.edu.cn

* 通讯作者, E-mail: xfshi@fio.org.cn

(王佳实 编辑)

1 样品来源及有机蒙皂石的制备

1.1 样品来源

实验所用深海沉积物样品为采自太平洋表层的硅质黏土,地理坐标:144.93°W, 8.01°N,水深 5 037 m。沿用海洋黏土的传统提取方法提取其中 $<2\ \mu\text{m}$ 的黏土组分:加蒸馏水稀释沉积物样品并洗去海盐;用 30% 的双氧水去除有机质;以小于 3% 的稀盐酸去除钙质;据 Stokes 沉降定律提取 $<2\ \mu\text{m}$ 的悬浮液后以 4 000 rad/min 的速率离心 20 min,将所在鼓风式烘箱内低温烘干(40~60 °C),即得原始土样。根据定向 XRD 谱图计算,其中蒙皂石相对含量为 52.9%^[5]。

1.2 有机蒙皂石的制备

1.2.1 CEC 的测定

原始土样 CEC 的测试方法^[6]如下:称取 1 g 左右的土样于 30 ml 离心管中,以 0.1 mol/L 的 CaCl_2 溶液将土样中可交换阳离子全部置换成 Ca^{2+} ,再以 0.1 mol/L 的 BaCl_2 溶液交换其 Ca^{2+} ,用原子吸收分光光度计测定置换下来的 Ca^{2+} 浓度,计算样品的 CEC。该法测得原始土样 CEC 值为 20.8 mmol/100 g,代表沉积物中所有黏土矿物的可交换阳离子总和,其中蒙皂石对该值贡献最大。

1.2.2 改性方法

原始土样为改性基体,以十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, 99.9%;分析纯)作为改性试剂。对照实验证明,干法改性效果优于水浴加热下的湿法改性。干法改性的步骤为:以少量无水乙醇分散、溶解一定量的 CTMAB 晶体,加入原始土样,研磨 30 min 后用蒸馏水充分洗涤,以去除残余在矿物表面的 CTMAB,离心分离后放入鼓风干燥箱内,在 60 °C 条件下干燥数小时后取出。实验中设计系列改性浓度,本文以低负载量(0.25 倍于原土 CEC)和高负载量(5.0 倍于原土 CEC)的两个有机黏土样品(分别记作 0.25-Sm 和 5.0-Sm)为例,做对比研究。

2 主要表征手段及测试条件

分别利用 X 射线衍射仪(XRD)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)及傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对改性前后的样品进行测试和表征。

2.1 XRD

利用粉末压片衍射法对样品进行测试。仪器型号:D/MAX- Γ b。测试参数:管压:40 KV,管流:100 mA,RS 狭缝:0.3 mm,SS 狭缝:1°,扫描速度:4°/min,扫描范围(2θ):3~70°(连续扫描),采样间隔:0.02°,X 射线波长: $\lambda=0.150\ 46\ \text{nm}(\text{CuK}_\alpha)$ 。

2.2 HRTEM,EDS 及 SAED

利用超声波将提纯后的黏土样品分散 10 min,载入铜网后低温烘干,利用 JEM-2010 型 HRTEM 及其附属的 X 射线能谱(EDS)分别进行微区形貌观察和成分测试;选区电子衍射(SAED)用来测定矿物微区晶体结构。仪器系统几何参数及测试条件为:加速电压:200.0 kV;束流:2.562 nA;经过时间:100 s;能量范围:0~20 keV。其中,EDS 定量程序中扣除了来自检测系统的 Cu 和 C 影响。

为了更好地观测样品的层间信息,利用环氧树脂对样品 0.25-Sm 和 5.0-Sm 包埋浸润、固化^[7],而后在显微镜下用超薄切片机制片,切片平均厚度 60.0~70.0 nm,采用双倾样品台观测,其余测试条件同上。

2.3 FTIR

称取 1 mg 的待测土样,以 KBr 为分散介质与其混磨,然后压成透明薄片。利用 WQF-300 型傅立叶变换光谱仪,在 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内扫描。

3 结果与讨论

3.1 CTMAB 在深海蒙皂石上的吸附

前人研究表明,烷基季铵盐类表面活性剂(如 CTMAB)在黏土类矿物上的负载量可以高于其 CEC^[8-10]。Grim 等认为超出 CEC 的有机阳离子可通过范德华力固定在黏土类矿物表面^[8]。CTMAB 在黏土表面的初始吸附过程以离子交换反应为主,随着矿物表面所吸附的季铵盐阳离子的增多,发生在非交换位上的吸附(通过季铵离子的烷基链间及烷基链与矿物表面位间的相互作用来完成的吸附)增加。因此,吸附过程中除了范德华力外,还有离子—离子间以及离子—偶极子间的作用力^[8-10]。从本文实验结果来看,深海黏土矿物对 CTMAB 的负载量已超出其 CEC。这证实有机季铵盐阳离子除以离子交换方式进入深海黏土矿物(如本文中的蒙皂石)层间外,二者间也发生了非交换位上的吸附。

3.2 深海蒙皂石/有机蒙皂石的 XRD 特征

原始土样、0.25-Sm 及 5.0-Sm 的 XRD 粉末衍射图谱见图 1(a,b,c),各矿物特征衍射峰列于表 1。

由图 1a 可识别出原始土样中存在蒙皂石 (5.42°)、伊利石 (8.60°)、高岭石+绿泥石 (12.10°)、石英 (25.81°)和长石 (20.24° 及 27.11°)等矿物。其中, 5.42° 处不对称的峰形在一定程度上反映了可膨胀类矿物在 c 轴上的无序性(是薄晶体普遍具有的衍射特征); 19.25° 处的衍射峰则是蒙皂石存在的有力证据。

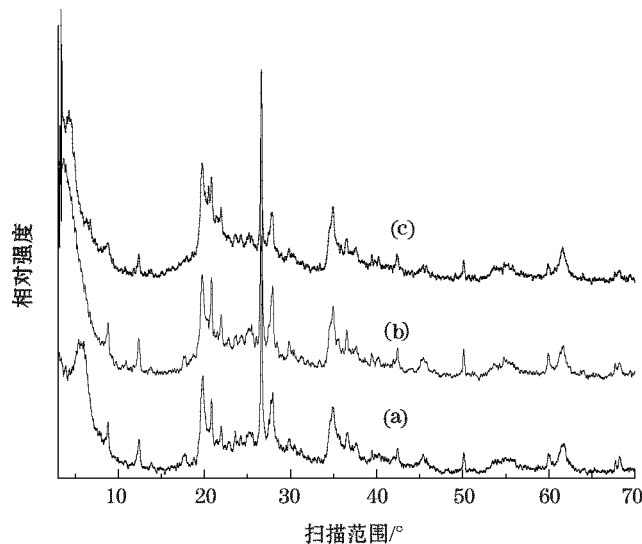


图 1 深海黏土组分及其有机复合体的粉末衍射图

a. 原始土样; b. 0.25-Sm; c. 5.0-Sm

Fig. 1 XRD diffraction spectra of pelagic clay fractions and their organo-complexes

a. pelagic clay fraction in the original samples; b. a sample for 0.25-Sm; c. a sample for 5.0-Sm

由图 1 及表 1 可见,非膨胀矿物(蒙皂石以外的矿物)的层间距在改性前后几乎没有发生变化,而有机化反应后蒙皂石(001)网面衍射峰不同程度地向低角度方向偏移,这是有机分子进入矿物片层间并使层间距增

大的结果。在图 1c 的低角度区有两个值得关注的衍射峰,一个出现在预期的小角位置($d=2.6118\text{ nm}$, $2\theta=3.33^\circ$),为(001)面衍射主峰;另一个则出现在约 2 倍于前者的位置($d=1.3065\text{ nm}$, $2\theta=6.61^\circ$),可视为大角度的次级衍射峰,但峰强较弱。后者是因为当层间距足够大时,有机分子有充分的调整空间,从而出现有序化排列的结果^[11]。此外,低角度区还出现了 $2\theta=4.12^\circ$ ($d=2.1028\text{ nm}$) 的衍射峰,但强度较低,是有机分子进入蒙皂石层间不均匀撑开某些颗粒的结果。

表 1 深海黏土组分沉积物及其有机复合体中黏土矿物的 XRD 特征峰

Table 1 XRD spectral peaks of the pelagic clay fraction and its organo-complexes in the sediment

待测土样	低角度区	伊利石		高岭石		蒙皂石	
		$2\theta/^\circ$	峰形	$2\theta/^\circ$	峰形	$2\theta/^\circ$	峰形
原土	不对称的 5.42° 峰	8.6	尖锐	12.1	尖锐而对称	19.25	尖锐
0.25-Sm	尖锐的 3.66° 峰;未见明显的 6.17° 峰	8.64	尖锐	12.12	尖锐而对称	19.2	尖锐
5.0-Sm	尖锐对称的 3.33° 峰;向高角度变陡的 4.12° 峰及宽化、不对称的 6.17° 峰	8.61	弥散	12.1	尖锐	19.16	尖锐

3.3 深海蒙皂石/有机蒙皂石的电子显微学特征

原样中的蒙皂石在 TEM 下对电子束呈半透明或近乎透明状,无固定形态。镜下可见边缘扭曲、几近透明的层状矿物集合体(图 2a)。HRTEM 下所测层间距为 $1.49\sim 1.57\text{ nm}$ (图 2b)。蒙皂石颗粒的层状结构清晰可见,但晶格纹的延伸并不规整。图 2c 所示的 SAED 图中弥散的多晶衍射环可证明纳米级蒙皂石微晶的存在。

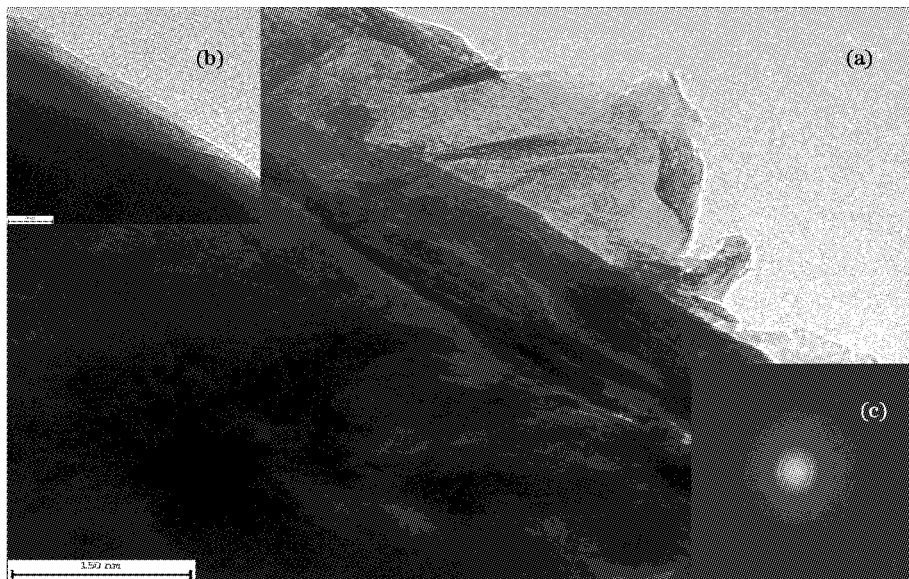


图 2 原始土样中蒙皂石的 TEM 及 SAED 图

a. 蒙皂石颗粒的低倍 TEM 像; b. 蒙皂石颗粒的 HRTEM 像; c. 矿物颗粒的 SAED 图

Fig. 2 TEM and SAED images of smectite in the original sedimental samples

a. low-magnification TEM image; b. HRTEM image of smectite particles; c. SAED image of a particle

HRTEM 下,较原土而言,深海有机复合体中的蒙皂石形态扭曲,破碎、变形严重,矿物的分散性提高(图 3)。此外,可直接观测到不同 CTMAB 负载状态下两个样品中的蒙皂石单元层被均匀或不均匀撑开,与前述 XRD 结论一致。图 3 所示的有些硅酸盐片层终止于晶体内部,另一些则在晶体内部连续发育,说明有机蒙皂石片层内部硅酸盐片的堆垛具随意性^[12]。这种微观证据揭示,有机深海蒙皂石较改性前具有更多的

活性中心。

EDS 测试结果列于表 2,可见除 K, Si 及 Al 外,还有少量的 Mg, Ca 和 Fe。因深海蒙皂石成因不同,且少数颗粒的微区化学成分代表性小,在此不做讨论。

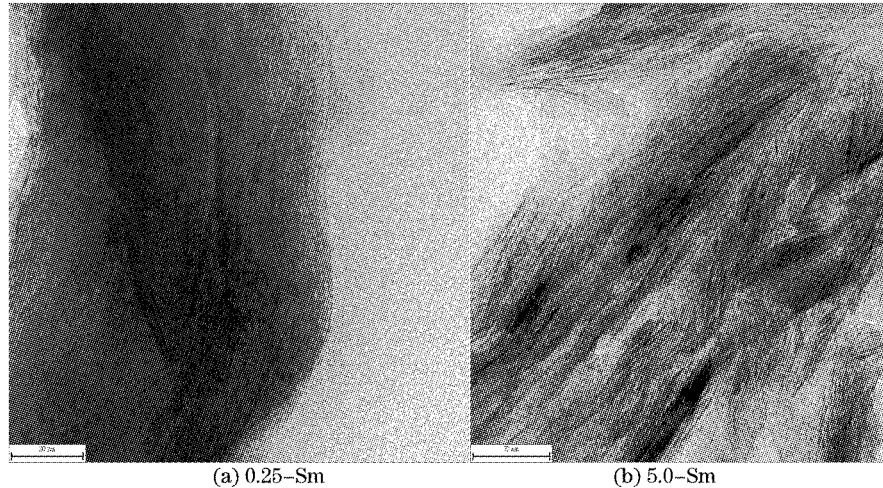


图 3 有机深海蒙皂石的 HRTEM 图

Fig. 3 HRTEM images of pelagic organo-smectite

表 2 原土及有机复合体中蒙皂石的化学组成(据 EDS, %)

Table 3 Chemical compositions of smectites in the original sample of clay/organo-complexes (for EDS, %)

测点	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
原土		11.29	25.55	61.086	0.517	0.119 3	0.278 4
0.25-Sm		6.32	15.612	72.975	2.526	0.884	1.694
5.0-Sm-1		5.297	17.636	72.357	3.317		1.392
5.0-Sm-2	11.7		19.294	64.488	1.103	3.278	0.142
5.0-Sm-3		5.091	13.74	78.144	1.73		1.251

注:0.25-Sm 和 5.0-Sm 均为环氧树脂包埋后的样品,EDS 定量程序中扣除了环氧树脂包埋制样中带进的 Cl

3.4 深海蒙皂石/有机蒙皂石的 FTIR 特征

从原土的谱线(图 4)来看,原始沉积物样品中的有机质几乎被处理殆尽(在 2920 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 附近无吸收)。 1637 cm^{-1} 处为蒙皂石的 OH 吸收峰,是其晶格中含结晶水的证据; 1028 cm^{-1} 附近宽而强的吸收峰可归属为内层 Si-O-Si 键的伸缩振动谱带,低波段区 463 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O-Si 键的弯曲振动谱带; 693 cm^{-1} 处为层状硅酸盐矿物的 Al-Si 吸收峰。对照典型黏土矿物红外光谱图,可知试样中的蒙皂石为二八面体型钙蒙皂石。

在有机复合体谱图(图 4)中,在 2918 cm^{-1} 和 2847 cm^{-1} 处分别出现了强度不同的吸收峰,分别归属为 CTMAB-CH₂ 基团中 C-H 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动; 1473 cm^{-1} 附近是 CTMAB 的特征吸收峰,即有机分子中 CH₂ 的弯曲振动(变形振动)吸收带^[13-14]。对比图 4 的谱线可见,CTMAB 的负载量是影响上述峰强的关键因素。例如,样品 0.25-Sm 复合体在 1473 cm^{-1} 处仅出现微弱的吸收峰,样品 5.0-Sm 则在相近波段中出现较尖锐且分化为 1486 cm^{-1} 和 1473 cm^{-1} 双吸收峰。上述与 CH₂ 相关的吸收峰均是 CTMAB 分子有效进入蒙皂石层间的直接证据^[15]。此外,原土中 2355 cm^{-1} 的吸收峰在改性后向高频区漂移,5.0-Sm 在该处的谱线甚至锐化,都是受有机分子影响的结果。这种偏离程度越大,表明晶格的扭曲程度越大^[16],矿物的活性中心因此增多。有机蒙皂石结构水的吸收峰(3620 cm^{-1} 附近)无明显变化,但层间吸附水的吸收峰(1637 cm^{-1})强度显著减弱且宽泛化。这表明改性后进入蒙皂石层间的疏水性的 CTMAB 分子将层间水分子大量脱去,但结构水未受影响。总体上,深海有机蒙皂石晶格中与 Si-O-Si 及 Si-O 振动有关的

吸收峰($1\ 024\ \text{cm}^{-1}$ 附近, $910\ \text{cm}^{-1}$ 附近, $798\ \text{cm}^{-1}$ 附近, $516\ \text{cm}^{-1}$ 附近及 $463\ \text{cm}^{-1}$ 附近等, 可视为硅酸盐类矿物的精细吸收区)均未发生显著变化, 可见有机改性对蒙皂石的层状硅酸盐的晶体结构不带来影响, 与本研究其他结论一致。

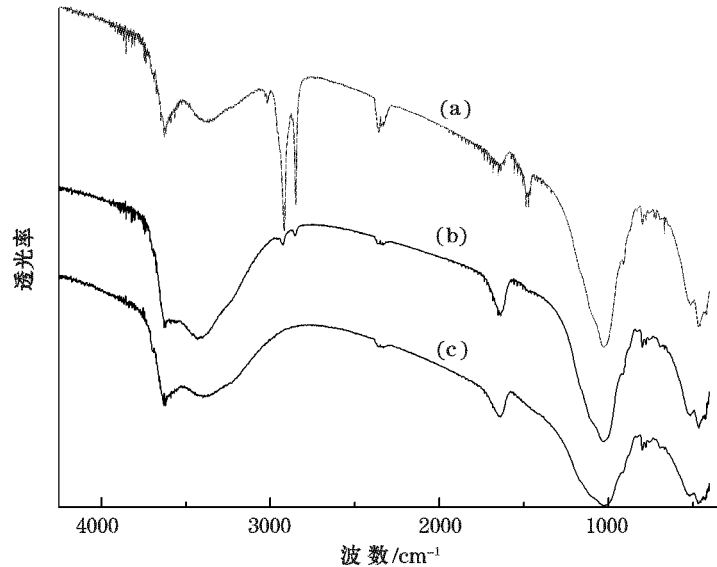


图4 深海黏土组分及其有机复合体的 FTIR 谱图

a. 0.25-Sm; b. 5.0-Sm; c. 原土

Fig. 4 FTIR spectra of pelagic clay fractions and their organo-complexes

a. a sample for 0.25-Sm; b. a sample for 5.0-Sm; c. non-modified marine clay fractions

3.5 深海有机蒙皂石的层间域微环境

膨胀类矿物的层间域既是一个特殊的化学反应场所, 也是污染物的滞留空间。有机蒙皂石吸附性能的改善在一定程度上可归结为改性所致的层间域微环境的变化。因此, 有效层间域的高度变化、烷基链在层间的排列方式及构形因此成为研究者密切关注的内容。通常认为烷基链在黏土矿物层间的排布模式受层电荷密度和烷基链长度影响^[17], 而母体矿物的结晶度和电荷分布均匀程度对有机柱撑行为具制约作用^[18]。朱建喜等研究表明, 有机相在层间的构形受宿主矿物的影响很明显^[8, 19-20]。吴平霄利用差热分析(DTA)和 XRD 等手段研究了 HDTMA-蛭石的层间结构及有机分子在矿物层间可能的排列方式, 并指出层间阳离子类型及矿物的粒度是制约改性的关键因素^[10]。

有机阳离子的几何学指标可由下列公式计算:

$$L_C = 0.15 + 0.1265n \quad (1)$$

$$d_{(001)} = (L_C + L_G)\sin\theta + 0.96 \quad (2)$$

式中, L_C 为烷基有机阳离子的长度; n 为烷基链中的碳原子数; θ 为有机阳离子沿长碳链方向与晶体水平层面的交角; 季铵离子头基长度 L_G 约为 $0.2 \sim 0.3\ \text{nm}$ ^[21], 本文取 $L_G = 0.25\ \text{nm}$; $0.96\ \text{nm}$ 代表稳定的硅酸盐层高度^[22]。根据文献中已知有机阳离子的理论截面积^[23], 即可计算出理论直径 d (表 3)。

表3 烷基链季铵盐阳离子的几何参数

Table 3 Geometric parameters of CTMAB⁺

改性剂类型	理论截面积/nm	理论直径/nm	烷基链的长度/nm
CTMAB	1.11	0.457 9	2.424

可膨胀类矿物的层间域(h):

$$h = d_{(001)} - 0.96 \quad (3)$$

据式(2)可得:

$$\theta = \arcsin[(d_{(001)} - 0.96)]/L \quad (4)$$

$$L = L_C + L_G \quad (5)$$

根据 XRD 结果计算的 h 值见表 4。

h 可视为矿物的有效层间高度,反映了表面活性剂对可膨胀类矿物层间的撑开程度。由表 4 可知,对于不同改性浓度的有机深海蒙皂石,其有效层间高度 h 均小于 CTMAB 阳离子的总长度 L ,故可排除有机阳离子以直立方式插入层间的可能。同时,结合表 1 和表 3,改性后有机蒙皂石的有效层间距都不是有机阳离子理论直径 d 的整数倍或接近其整倍数,排除有机阳离子以平躺方式存在于层间的可能(图 5b)。因此,最大的可能是大部分有机阳离子以斜插方式进入矿物层间(图 5a),表 4 中的 θ 值即可描述这些阳离子的倾斜状态。由计算结果可见,样品 0.25-Sm 和 5.0-Sm 中的有机阳离子均以较小的角度($<43^\circ$)进入矿物层间(表 4),这一结论与以往文献中所报道的分子模拟结果一致^[24-26]。对于样品 0.25-Sm,进入蒙皂石层间的有机阳离子量小于其 CEC,因无充分证据说明所有可膨胀矿物层间阳离子被置换的比例,且不排除少量层间水分子的存在,有机阳离子在矿物层间的排列情况可能更加复杂。

目前的文献报道中仅推测这种倾斜排列与 N 原子的构形有关。即随着 CTMAB 负载量的增加,N 原子在插层过程中逐渐克服界面上烷基与 Si-O 间的静电力和范德华力而表现出明显的憎水性,导致 CTMAB 在矿物层间的倾斜式排列。然而,上述基于 XRD,FTIR 及 HRTEM 等手段及分子几何学基本参数推断出的有机分子可能的堆垛和定位方式,尚缺乏直接或直观的证据。同时,也掩盖了有机阳离子可能以非刚性状态排列于层间的事实。何宏平等利用¹³C 魔角旋转核磁共振技术(MAS NMR)的研究结果证实,通常所认为的烷基铵离子仅以有序的刚性排列方式存在于宿主矿物层间域内的认识是不全面的。随着层间有机离子堆垛密度的增大,蒙脱石层间域内的有机阳离子存在一个从类似固体状态到类似液体状态、再到类似固体状态的变化^[27]。

表 4 烷基季铵盐在蒙皂石层间的排列方式

Table 4 Orientation of CTMAB molecules in the interlayer of the smectite

土 样	有效层间距/nm	烷基链长度/nm	层面夹角/ $^\circ$
0.25-Sm	1.452 2	2.424	36.823 59
5.0-Sm	1.651 9	2.424	42.980 95
	1.142 8	2.424	28.142 87

注:原土层间域为 0.669 2 nm。

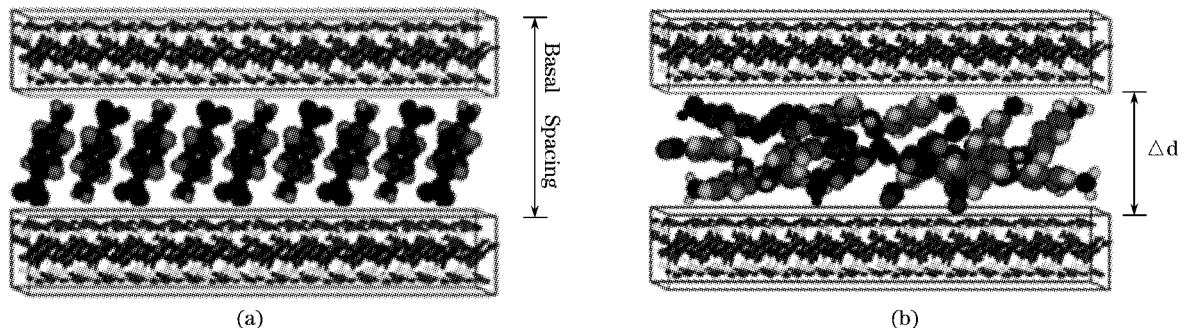


图 5 有机分子在矿物层间的排列方式^[28]

(a) 倾斜式插层;(b) 平卧式插层(假多层); Δd -有效层间域

Fig. 5 Orientation of CTMAB molecules in the interlayer of the organo-complex^[28]

(a) inclined paraffin in the intercalated layer; (b) pseudo-multilayer; Δd : effective interlayer spacing

改性深海蒙皂石中有机阳离子的排列方式将影响其层间的交换、吸附、催化及聚合等性能。因此,改性前后深海蒙皂石层间域的变化、有机阳离子的排列方式及其影响机制都是进一步研究时值得关注的内容。当前,文献报道中对有机阳离子在矿物层间的排列及可能构形缺乏统一认识。在利用传统手段(XRD, FT-IR 及 TEM 等)进行研究的同时,其他先进的技术手段也必须引入。建立典型深海有机蒙皂石层间域标型(谱学信息、层间域高度及有机阳离子的排列方式等),对深入理解其结构本质、物化活性及影响机制等非常关键,同时也是进一步工作的方向。

4 结 论

以 CTMAB 为改性剂,对深海黏土组分沉积物进行不同负载量的干法改性及相关表征实验证明:

1)干法改性促使 CTMAB 有机阳离子以离子交换或其他方式进入深海沉积物粘土组分中膨胀类矿物(蒙皂石)的层间,黏土组分对 CTMAB 的吸附超过其 CEC。不同负载量的有机复合体中蒙皂石的 $d_{(001)}$ 在较大范围内变化。高负载量的有机复合体中蒙皂石(5.0-Sm)层间的有机阳离子的排列倾向于有序化;而在低堆积密度下,有机蒙皂石的层间域高度分布在一个较宽的范围内,(001)衍射峰宽而弱。此外,改性不影响非膨胀类黏土矿物(K 及 I 等)的层间距。

2)有机蒙皂石的层间被撑开,其分散性得到改善。插层后破碎、断续的层面为矿物提供了更多的活性中心,但其层状硅酸盐的晶体结构没有改变。其 FTIR 图谱的 $2\ 918\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 847\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 473\ \text{cm}^{-1}$ 处分别出现了与 CTMAB-CH₂ 基团振动有关的吸收峰,是有机分子进入层间的直接证据,其峰形和强度与 CTMAB 负载量有关。

3)假设有机分子刚性排列于有机蒙皂石层间,基于有机分子几何学参数的计算结果表明,在实验浓度范围内,有机阳离子均以较小的角度($<43^\circ$)进入矿物层间。

参考文献(References):

- [1] ODOM I E. Smectite clay minerals: properties and uses[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London*, 1984, A(311): 391-409.
- [2] SMITH J A, GALAN A. Sorption of non ionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(33): 685-692.
- [3] WANG C C, JUANG L C, LEE C K, et al. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(1): 27-35.
- [4] HE H P, YANG D, QIU Y, et al. A Study of Mineral composition and chemical physical properties of oceanic sediments[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2004, 43(6): 140-143. 何宏平, 杨丹, 邱燕, 等. 深海泥的矿物组成及其物化性能研究[J]. *中山大学学报:自然科学版*, 2004, 43(6): 140-143.
- [5] LV H H. Study on the typical characteristics and application of clay sediments from the Northern Equatorial Pacific[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2005. 吕华华. 赤道北太平洋粘土沉积物的标型特征及其应用研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2005.
- [6] CAO X H, YU Z M. Mechanism of quarternary ammonium compounds extinguishing Heterosigma Akashiwo[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2003, 34(2): 201-207. 曹西华, 俞志明. 季铵盐类化合物灭杀赤潮异弯藻的实验研究[J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(2): 201-207.
- [7] LEE S Y, KIM S J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites[J]. *Colloid Surface A*, 2002, 211(1): 19-26.
- [8] ZHU J X. The structure-activity relationships of the sorption of organic pollutants in water onto organobentonites[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005. 朱建喜. 有机膨润土对水中有机污染物吸附的构效关系[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [9] SABAH E, TURAN M, CELIK M S. Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid-and heat-activated sepiolites[J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 3957-3964.

- [10] WU P X. Research to synthesis and characterization of the organic intercalated vermiculite functional material[J]. *Journal of Functional Materials*, 2003, 34(6): 728-731. 吴平霄. 有机插层蛭石功能材料的制备与表征研究[J]. *功能材料*, 2003, 34(6): 728-731.
- [11] LI Q, LI Z. Ion exchange adsorption of montmorillonite/cation azobenzene dye nanocomplexes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(5): 1409-1414. 李强, 李钟. 蒙脱土/阳离子偶氮染料插层纳米复合物离子交换吸附[J]. *化学学报*, 2004, 62(5): 1409-1414.
- [12] LAIRD D A. Influence of layer charge on swelling of smectites[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 34(1-4): 74-87.
- [13] VENKATARAMAN N V, VASUDEVAN S. Conformation of an alkane chain in confined geometry: cetyl trimethyl ammonium ion intercalated in layered CdPS₃[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(47): 11179-11185.
- [14] ZHAO Z F, TANG T, QIN Y X, et al. Relationship between the continually expanded interlayer distance of layered silicates and excess intercalation of cationic surfactants[J]. *Langmuir*, 2000, 19(23): 9260-9265.
- [15] CHEN B L, HUANG W H, MAO J F, et al. Enhanced sorption of naphthalene and nitroaromatic compounds to bentonite by potassium and cetyltrimethylammonium cations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(1): 116-123.
- [16] CHEN D F, WANG Z, LI Y K. Relation between properties and structures for organobentonites[J]. *Journal Of Xi'an Jiaotong University*, 2000, 34(8): 92-95. 陈德芳, 王重, 李运康. 有机膨润土的性能与结构关系的研究[J]. *西安交通大学学报*, 2000, 34(8): 92-95.
- [17] LAGALY G. Characterization of clays by organic compounds[J]. *Clay Minerals*, 1981, 16: 1-21.
- [18] TAMURA K, NAKAZAWA H. Intercalation of alkyltrimethylammonium into swelling fluoro-mica[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44(4): 501-505.
- [19] ZHU J X, HE H P, GUO J G, et al. Comparative study on the aggregation of different long-chain alkylammonia in montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2003, 23(3): 193-198. 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. 不同链长烷基季铵盐离子在蒙脱石层间区域内排列方式的对比[J]. *矿物学报*, 2003, 23(3): 193-198.
- [20] ZHU J X, HE H P, GUO J G, et al. Recent advances in research on organic pillared montmorillonite[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2004, 21(4): 234-237. 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. 有机柱撑黏土(蒙脱石)的研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 21(4): 234-237.
- [21] LEE E M, THOMAS R K, Penfold J, et al. Structure of aqueous decyltrimethylammonium bromide solutions at the air/water interface studied by specular reflection of neutrons[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93(1): 381-388.
- [22] KIM D W, BLUMSTEIN A, KUMAR J, et al. Layered aluminosilicate/chromophore nanocomposites and their electrostatic layer-by-layer assembly[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(2): 243-246.
- [23] LIN H F, ZHANG Y. Production and application of organobentonite[J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 1997, S1: 50-55. 林鸿福, 张园. 有机膨润土的生产实践及其应用[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 1997, S1: 50-55.
- [24] HE H P, ZHOU Q, MARTENS W N, et al. Microstructure of HDTMA⁺-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2006, 54(6): 689-696.
- [25] FROST R L, HE H P, BOSTROM T, et al. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading[J]. *Applied Clay Sciences*, 2006, 31(3-4): 262-271.
- [26] ZENG Q H, YU A B, LU G Q, et al. Molecular dynamics simulation of organic inorganic nanocomposites; layer behaviour and interlayer structure of organoclays[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(25): 4732-4738.
- [27] HE H P, ZHU J X, DENG F, et al. ¹³C MAS NMR study of HDTMA⁺ pillared montmorillonite[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(1): 18-22. 何宏平, 朱建喜, 邓风, 等. HDTMA⁺柱撑蒙脱石的¹³C MAS NMR 谱研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(1): 18-22.
- [28] WANG W J, CHIN W K, WANG W J. Synthesis and structural characterizations of chromophore-[saponite]⁺/polyurethane nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(15): 1690-1703.

Organic Modification, Characterization and Interlayer Microenvironment of Smectites in Pelagic Clay Sediments

ZHANG Hai-ping^{1,2,3}, SHI Xue-fa⁴, HUANG Xian-huai³, LÜ Hua-hua⁴

(1. *Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China;*

2. *Postgraduate School, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;*

3. *Environmental Engineering Department, Anhui Civil Engineering Industry College, Hefei 230022, China;*

4. *First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China)*

Abstract: The pelagic clay fractions in the sediments which are collected from the Pacific Ocean bottom surface are modified by use of cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB). X-ray diffractometer (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM), and Fourier transform infrared spectroscope (FTIR) are employed to characterize the clay fractions. It is shown in the results that CTMAB can randomly intercalate into the interlayers of smectites, and made the interlayer distance expand. As the CTMAB loadings become increased, the organic cations, in the interlayers become arranged in order. Although the layered crystal structure of silicate in the organo-smectite keeps less changed, its randomly faulted and fractured structure can be obviously observed by HRTEM, showing the enhanced activity in organic smectites. Then FTIR can provide the observational evidence for the organic cations to intercalate the interlayer of smectites, showing the enhancement of the hydrophobicity at the surfaces of the smectite because of the intercalation. Under the experimental conditions, the organic cations can intercalate the interlayers of smectite at an angle less than 43° . It is suggested that the interlayer microenvironment of the pelagic organic smectite is worthy of concerning in order to better understand the environmental mineralogical properties of the pelagic clay.

Key words: pelagic clay sediment; smectite; organic modification; characterization; interlayer microenvironment

Received: April 8, 2009