

· 矿物科学与工程 ·

不同 pH 值下电解质对石英溶解的分子机理影响

张思亭, 刘耘

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

由于化学、物理、甚至生物方面驱动因素的影响, 界面的性质会随着温度、pH、无机物或者有机物吸附、金属离子、微生物活动等变化而改变。此外, 环境因素、界面形状, 晶体缺陷等因素也会影响界面的化学性质, 因此矿物-水界面是一个相当复杂的系统。所有的因素共同作用于矿物溶解和沉降过程中。尽管化学、地质、生物、材料、土壤等各学科的研究人员以各种标准对溶解过程进行了研究, 由于太多的变量影响矿物-水界面, 实验和理论计算工作每次也只能解决一到两个因素(Nangia and Garrison, 2009)。

石英与水的反应一直是被重点关注的、最重要的矿物-流体反应之一。由于石英在成份和结构上的特性, 石英的溶解机理在很多方面完全不同于硅酸盐矿物, 其中主要包括: (1)在一般酸性条件下, 石英的溶解完全不同于普通硅酸盐矿物。通常在 H^+ 浓度增加时, 绝大多数硅酸盐矿物的溶解速度都飞快增加(指数级), 石英在 H^+ 浓度增加时, 其溶解速率几乎不变甚至缓慢降低, 只有在极端酸性条件下, 其溶解速率才会发生明显的增加。(2)当水中含有电解质时, 由于“盐效应”的影响, 石英的溶解速率将会比在纯水中增大将近 100 倍, 于此不同的是, “盐效应”对其它硅酸盐溶解速率的影响却非常微弱。所以确定石英溶解反应中 H^+ 和 OH^- 在反应中催化作用的机理, 电解质离子在石英溶解过程中的吸附状态, 成为石英溶解反应动力学研究的主要任务之一。然而, 要理解石英溶解动力学和机理, 需要

了解哪个分子反应步骤导致了 H^+ 、 OH^- 以及电解质的吸附以及水解反应, 也必须明白在石英-水界面上, $Si-O$ 键发生了什么变化。

本文采用目前矿物溶解领域比较先进的理论水平方法 M05-2X/6-311+G(d,p), 分别计算了 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在下, 不同 pH 值溶液中 Q1 状态下石英溶解反应稳定点的几何构型和反应势能面。且在相同方法和基组水平下, 采用同步过渡态牛顿(STQN)中的 QST3 方法, 寻找反应的过渡态, 以解决以下几个问题: (1)碱金属离子吸附在石英表面的形态; (2)不同 pH 值中电解质影响下石英断键的机理; (3)计算活化能并比较不同电解质离子对石英溶解速率影响。

计算结果表明:

(1)由于吸附能力较强, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对石英溶解速率影响要比 Na^+ 更加剧烈;

(2)比较活化能大小可知, 中性、碱性条件下, 电解质促进石英溶解, 而酸性条件下溶解速率则有所降低;

(3)与在纯水中溶解相比, 由于电介质的影响, 碱性条件下石英溶解的机理发生改变, 整个反应路径中只有一个过渡态。

本研究提供了电解质存在下石英溶解的机理, 为其他硅酸盐溶解机理的研究提供了理论基础。同时, 对解释含金属硅酸盐矿物溶解过程中表面无定形层存在提供了一定的依据。