

文章编号: 1000-6524(2001)04-0395-04

# 环境矿物界面反应动力学

吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 王林江, 袁 鹏

(中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 环境矿物界面反应动力学主要探讨地表中各种有毒、有害离子或分子与矿物表面之间的反应速率与反应机制。矿物表面存在一组化学活性很强的表面功能基, 当它们与环境中毒害物质发生作用时, 会因其极性、荷电性和 Lewis 酸碱性不同而表现出不同的作用力和反应速率, 进而控制有毒、有害物质在大气、水体和沉积物中的赋存形态、稳定性及迁移转化速率。本文简要介绍了环境矿物界面反应动力学理论, 并给出几个应用实例。

**关键词:** 反应动力学; 矿物界面; 有毒物质; 地表环境

**中图分类号:** X141; P579

**文献标识码:** A

近年来随着对有毒、有害物质地球化学循环研究的深入, 人们越来越认识到, 矿物表面或界面作用在控制这些有毒、有害物质地球化学循环方面起着关键的作用。目前有关矿物-水界面作用的研究成果已表明, 矿物表面及其化学活性不但控制着水体中重金属离子与沉积物之间的各种界面反应方式(如表面吸附、离子交换、氧化还原和表面沉淀), 而且控制着它们之间的反应速率<sup>[1-8]</sup>。

通常我们研究矿物表面对各种有毒、有害物质的作用时, 多是研究它们之间作用量, 如吸附量、吸附百分比或配分系数, 也就是以平衡为基础的化学热力学研究。这种研究的好处在于简便、直观, 在环境容量评价方面曾发挥了很好的作用。然而, 在研究各类有毒、有害物质在地表各圈层的迁移转化规律和治理对策时, 我们更需要了解其反应过程、反应速率和反应机制, 包括对反应物的赋存状态变化、反应物质量的变化及其环境影响因素以及反应驱动力的研究<sup>[9]</sup>。这也正是当前环境矿物学和环境地球化学研究中的重要方向, 同时也是矿物表面和界面作用的重要研究内容。

## 1 矿物界面反应动力学的理论基础

由于点阵平面被突然截断, 矿物表面存在一组化学活性很强的表面基团, 包括羟基型功能基 >SOH、Lewis (或 Bronsted) 位、硫化物的硫基和盐类矿物的盐基<sup>[7, 8, 10]</sup>。它们的极性、Lewis 酸碱性、荷电性以及密度都因矿物结构、表面化学成分和微形貌不同而不同。同样, 各种无机离子或有机分子也有不同的极性、荷电性和 Lewis 酸碱性, 甚至有丰富的官能团(有机物质)。这样, 当它们与矿物表面之间发生界面反应时, 不但形成不同形态的表面络合物或配合物, 更重要的是, 由于它们的极性、荷电性和 Lewis 酸碱性不同, 形成物的化学键性也不同: Lewis 酸与 Lewis 碱相遇形成强共价键的稳定表面络合物; 离子和离子或离子和偶极子之间的作用类似于偶极子-偶极子之间的作用, 其强度相对弱些; 除这些强作用外, 还有范德华力的弱作用和基于水溶液环境的与非极性溶质之间的憎水性作用<sup>[11]</sup>。键性不同, 表面络合物的形态和稳定性不同, 驱动力不同, 它们之间的反应速率也不同。因此, 矿物界面作用不但控制各种毒害有机物在大气、水体和沉积物中的赋存形态和稳定性, 而且还控制着它们迁移和相互转化的速率。

收稿日期: 2001-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40173035)

作者简介: 吴大清(1941-), 男, 研究员, 主要从事矿物学研究。

矿物表面吸附无机离子或有机分子的反应过程如下:先是离子或分子向反应界面扩散,通过碰撞与矿物表面发生配位反应、络合反应或离子交换,被交换的离子或分子离开矿物表面并向液相或气相扩散,而被吸附的离子或分子在矿物表面扩散和成键,有时还可进一步向矿物相晶格内部或层间域扩散<sup>[12]</sup>。这个过程完全可以用化学反应动力学的碰撞理论和活化络合理论很好地解释<sup>[9,13]</sup>。

对于吸附反应,如果遵从 Freundlich 吸附等温线,从活化理论可导出如下动力学方程<sup>[9]</sup>:

$$\frac{\partial[SOM]}{\partial t} = k_1 a[M] - k_2 b[SOM] \quad (1)$$

这里  $[SOM]$ 、 $[M]$  分别代表  $t$  时刻的矿物表面吸附量和溶液中金属离子的浓度,  $k_1$ 、 $k_2$  分别代表正、反向速率常数,  $a$ 、 $b$  是与反应活化能有关参数。它的另一种表述是<sup>[14]</sup>:

$$\ln[M] = \ln k + \frac{\ln t}{m} \quad (2)$$

这里  $m$  相当于 Freundlich 吸附式的浓度项指数,它可反映金属离子与矿物表面反应的配位状况<sup>[15]</sup>。如果考虑离子在固相中扩散速率比在液相中低得多,金属离子由液体相向矿物界面扩散,并与矿物表面发生反应,可用复合二级反应速率方程来描述<sup>[12]</sup>:

$$\frac{d[SOM]}{dt} = \frac{[M]_0^2 k_d k_1 t}{1 - [M]_0 k_d t} - k_2 [SOM] \quad (3)$$

这里  $k_d = 4\pi N D r_{12} f$ , 是金属离子在溶液中的扩散速率常数,可从 Einstein 关系式求得<sup>[13]</sup>。然而,在层硅酸盐矿物吸附金属离子或有机分子的反应中,反应速率常由层间离子的交换反应速率控制,其反应速率可用抛物线方程描述。Elovich 在研究气体在固体表面吸附速率时发现,吸附速率随固体表面吸附量增加而呈指数下降,并提出其速率方程为<sup>[14]</sup>:

$$[M] = a + b \ln t \quad (4)$$

这里  $a$ 、 $b$  均为拟合常数。Elovich 方程为一经验式,它描述的是复杂的反应过程,在实际中有许多应用,但它同时也掩盖了反应机制的研究。

当然,许多化学动力学方程都可用于描述矿物表面的反应过程,而重要的是,我们要通过动力学方程研究,寻找反应中关键的控制因素与步骤,以探讨反应机制<sup>[13,14,16]</sup>。

## 2 应用实例

如前所述,环境矿物界面反应动力学的任务是研究污染物在矿物界面作用过程中形态的变化、反应机制、反应速率及其影响因素。污染物在矿物表面存在的形态(surface species)不但决定其稳定性,还决定其生态效应。在天然过程中,重金属离子或有机分子可能以自由态形式存在于水体、大气之中,但也有可能吸附于矿物表面,形成不同的配合态或络合态,更有可能进入层硅酸盐层间域,形成半盐或水合物。显然它们的赋存形态不同,生态效应也不同,整治处理方法也不同。

这些有毒、有害离子或分子与矿物表面之间的作用力不同,化学键性不同,反应速率也不同,进而控制有害离子或分子在大气和水体中以自由态滞留的时间以及在沉积物中累积速率和二次释放速率。许多研究已表明,一些始于 60~70 年代的污染有机物至今仍在危害我们。Renner 研究五大湖 Green 湾 PCB 污染时发现,其中 39% 来自 Fox 河沉积物,而沉积物中 PCB 的污染是源于 60~70 年代的累积<sup>[17]</sup>。杨燕红等研究珠江水体污染时也发现,几种有机氯农药已停止生产多年,但河水中 DDT 及其衍生物 DDE 仍达 0.02~0.50  $\mu\text{g/L}$ , 是美国和欧洲现行允许标准的 2~5 倍<sup>[18]</sup>。因此,在研究矿物与重金属离子或毒害有机物界面作用时,只研究吸附量、吸附百分比和配分系数是不够的。实际上,通过动力学过程的研究不仅可以了解反应过程和速率,更重要的是可以了解其间的作用力和微观机制以及在地球表生环境中迁移转化的规律。这对其环境生态效应的评估和治理对策的研究都有十分深远的意义。

在研究沉积物对各种离子吸附或解吸时,多数学者喜欢用 Freundlich 方程去描述动力学速率。该方程中  $b$  值或  $m$  值的大小与活化能相关,在研究环境因素(如温度、pH、离子强度等)对反应速率影响时十分方

便<sup>[9]</sup>。在研究土壤对氮、磷、砷元素吸附解吸动力学时, Freundlich 方程对数据拟合度很高, 甚至还可用于土壤的肥力研究和最佳施肥期确定<sup>[14]</sup>。

目前矿物-水界面作用的动力学研究以矿物表面溶解速率研究较多, 硅酸盐和氧化物矿物溶解速率  $R$  通常可表述如下<sup>[19]</sup>:

$$R = k[M - L]^n$$

这里  $[M - L]$  是各种表面态 (surface species) 浓度, 如表面质子吸附位 ( $>SOH_2^+$ )、表面氧位 ( $>SO^-$ ) 和其他表面络离子位 ( $>SOM$ ,  $>SOH_2L$ ) 等,  $k$  为拟合常数,  $n$  的取值一般为整数。当  $pH < pH_{zpc}$  时, 溶解速率受质子吸附位浓度  $[>SOH_2^+]$  控制, 对石英,  $n = 1$ ; 对  $\alpha-FeOOH$  和  $Al_2O_3$ ,  $n = 3$ 。当  $pH > pH_{zpc}$  时, 受表面氧位浓度所控制。但当其他离子加入时, 内层吸附和外层吸附会导致不同效应。Berger 等研究含  $Pb$  和  $Na$  溶液中石英的溶解速率时发现, 这两种离子加入都能增加石英的溶解速率, 但增加幅度不同, 作用机制也不同: 前者通过形成内层络合物而使反应远离平衡, 增加反应速率; 后者则以增加离子强度而左右速率<sup>[20]</sup>。矿物溶解速率的研究, 特别是硫化物溶解速率研究, 对重金属矿山尾矿堆污染研究有十分重要的意义<sup>[21]</sup>。

目前以矿物为主要对象的表面吸附反应动力学研究仍然不多。笔者最近研究了  $CaCO_3$  表面吸附金属离子的反应动力学, 发现其动力学过程主要受  $CaCO_3$  溶解速率控制<sup>[22]</sup>。当溶液的  $pH$  远离  $pH_{zpc}$  时,  $CaCO_3$  表面快速溶解造成界面附近的  $OH^-$  浓度和  $CO_3^{2-}$  浓度增加, 结果在  $CaCO_3$  表面形成白铅矿  $PbCO_3$ 、水白铅矿  $Pb(OH)_2(CO_3)_2$ 、 $Zn(OH)_2$  和水锌矿  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  等沉淀。仅当金属离子浓度低于沉淀阈值时, 才发生 Langmuir 式离子交换<sup>[23]</sup>。

笔者在研究蒙脱石与铅锌溶液界面反应动力学中发现, 界面反应包括表面配位、层间离子交换和金属离子水解沉淀等复杂过程<sup>[24]</sup>。反应速率和质量平衡分析表明, 较高的滴度和快速的表面交换作用造成的溶液中氢离子浓度区域性“亏损”是金属离子水解的主要原因。 $Pb$ 、 $Zn$  离子与蒙脱石界面作用量和反应速率不同是源于两者不同的有效离子半径和玻恩水化能。在上述吸附反应体系之中, 被吸附金属离子的浓度变化, 一般均可用一级反应动力学方程较好地拟合, 这在混合矿物体系中也是如此<sup>[12]</sup>。然而对于被交换离子, 大多需用复杂方程, 如用 Elovich 方程去拟合。这说明反应的多过程和机制的复杂性。魏俊峰研究了高岭石解吸动力学, 发现溶液中  $Pb$  离子浓度变化可用一级动力学方程较好拟合, 但他在研究珠江沉积污染物中重金属离子解吸动力学时发现, 用 Elovich 方程拟合程度较高<sup>[25]</sup>。这可能是天然体系中许多其他离子或有机质复合作用的结果。最近我们在研究阴离子表面活性剂与  $Cu$  离子在高岭石矿物表面协同吸附效应时发现, 溶液中阴离子表面活性剂的存在可增强高岭石对  $Cu$  离子的键合常数, 并减少吸附中质子的释放<sup>[26]</sup>。

环境矿物界面反应动力学研究刚刚处于起步阶段。Depinto(1995)曾指出, “仅仅测量沉积物中的污染, 并不能使你决定去清除什么, 从模式上考察污染物浓度及迁移性, 这才是我们要做的”<sup>[27]</sup>。环境矿物界面反应动力学的研究不但可让我们决定要清除的是什么, 还可让我们知道用什么技术去清除。

### 3 结 论

(1) 环境矿物界面反应研究的任务是了解各种有毒、有害物质与矿物表面的反应速率及其控制因素, 探讨其反应机制;

(2) 矿物表面存在一组化学活性很强的表面基团, 它们的极性、荷电性和 Lewis 酸碱性会因矿物结构和表面成分而不同。同样, 大气、溶液中各种有毒有害的无机离子或有机分子也有不同的极性、荷电性和 Lewis 酸碱性和复杂的反应官能团。它们之间的作用控制着环境矿物界面反应动力学过程和动力学速率;

(3) 大多数矿物表面与这些环境物质反应速率可用化学动力学方程描述, 但由于矿物界面反应的多过程与多样性, 需要通过更多的实验研究。 $CaCO_3$  和蒙脱石等与重金属离子界面反应动力学实例研究表明, 动力学研究不但可以探讨发生于矿物表面的反应速率, 更重要的是它可以揭露反应过程和机制, 进而确定控制或清除方法。

## 参考文献:

- [ 1 ] Fuller C C and Davis J A. Processes and kinetics of  $Cd^{2+}$  sorption by a calcareous aquifer sand [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51(6), 1 491~ 1 502.
- [ 2 ] Hochella M F Jr and White A F. Mineral- water interface geochemistry: an overview [ A ]. Hochella M F Jr and White A F. *Mineral- water Interface Geochemistry* [ C ]. Washington D C: Min Society of Am., 1990, 1~ 16.
- [ 3 ] Stumm W. *Chemistry of the Solid- Water Interface: Processes at Mineral- water and Particle- water Interface in Natural Systems* [ M ]. New York: J Wiley and Sons, 1992, 1~ 428.
- [ 4 ] Vaughan D J. *Mineral Surfaces* [ A ]. Vaughan D J and Patrick R A D. *Mineral Surfaces* [ C ], London: Chapman and Hall, 1994, 1~ 16.
- [ 5 ] Patrick V B and House W A. Surface-controlled dissolution and growth of minerals [ A ]. Patrick V B. *Physics and Chemistry of Mineral Surfaces* [ C ]. Boca Raton Fla: CRC press, 1996, 225~ 305.
- [ 6 ] 鲁安怀. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展 [ J ]. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 245~ 251.
- [ 7 ] 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 矿物界面作用与环境工程材料 [ J ]. *矿物岩石地球化学通报*, 1998, 17(4): 217~ 223.
- [ 8 ] 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 矿物表面基团与表面作用 [ J ]. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 225~ 232.
- [ 9 ] 金相灿. *沉积物污染化学* [ M ]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992, 210~ 339.
- [ 10 ] Davis J A and Kent D B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry [ A ]. Hochella M F Jr and White A F. *Mineral- water Interface Geochemistry* [ C ]. Washington DC: Min Society of Am., 1990, 177~ 260.
- [ 11 ] Schindler P W. Co-adsorption of metal ions and organic ligands: formation of binary surface complexes [ A ]. Hochella M F Jr and White A F. *Mineral- water Interface Geochemistry* [ C ]. Washington D C: Min Society of Am., 1990, 289~ 301.
- [ 12 ] 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲. 混合矿物体系表面吸附反应动力学研究 [ J ]. *中国科学(D)*, 2000, 30(1): 25~ 32.
- [ 13 ] Daniels F and Albert R A. *物理化学* [ M ]. 上海交通大学应用化学系《物理化学》编译组. 北京机械工业出版社, 1980, 335~ 437.
- [ 14 ] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用 [ J ]. *热带亚热带土壤科学*, 1994, 3(3): 175~ 182.
- [ 15 ] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与石英表面反应的实验研究 [ J ]. *地球化学*, 1998, 27(6): 523~ 530.
- [ 16 ] 颜肖兹, 罗明道. *物理化学* [ M ]. 武汉: 武汉大学出版社, 1995, 273~ 319.
- [ 17 ] Renner R. Fox river sediment study to produce cleanup strategies [ J ]. *Envir. Scien. Tech.*, 1995, 29(9), 401A.
- [ 18 ] 杨燕红, 盛国英, 傅家谟, 等. 珠江三角洲一些城市水体中微量有机氯化化合物的初步分析 [ J ]. *环境科学学报*, 1996, 16(1): 57~ 65.
- [ 19 ] Brady P V and House W A. Surface-controlled dissolution and growth of minerals [ A ]. Patrick V B. *Physics and Chemistry of Mineral Surfaces* [ M ], Boca Raton Fla. CRC press, 1996, 225~ 305.
- [ 20 ] Berger G, Cadore E, Schott J, *et al.* Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300 °C: Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(2): 541~ 551.
- [ 21 ] Kelsall G H. Electrochemistry and surface chemistry of sulfide minerals [ A ]. Vaughan D J, Patrick R A D, Vaughan D J, *et al.* *Mineral Surfaces* [ C ], London: Chapman and Hall, 1994, 219~ 260.
- [ 22 ] 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪, 等. 沉积  $CaCO_3$  与金属离子界面反应动力学研究 [ J ]. *地球化学*, 2000, 29(1): 56~ 61.
- [ 23 ] Zachara J M, Cowan C E, Resch C T. Sorption of divalent metals on calcite [ J ]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55(9): 1 549~ 1 562.
- [ 24 ] 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪, 等. 蒙脱石与铅锌溶液界面反应动力学 [ J ]. *矿物学报*, 2000, 20(2): 97~ 101.
- [ 25 ] 魏俊峰. 重要沉积矿物界面反应研究及其环境意义 [ D ]. 中国科学院广州地球化学研究所, 2000, 62~ 80.
- [ 26 ] 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲. 阴离子表面活性剂与重金属离子在高岭矿物表面协同吸附效应 [ J ]. *科学通报*, 2001, 46(10): 860~ 862.
- [ 27 ] Johnson J. Contractors selected for NY/NJ sediment cleanup pilot [ J ]. *Envir. Scien. Tech.*, 1995, 29(8), 353A.

(下转第 404 页) (to be continued on p. 404)

---

(上接第 398 页)(Continued from p. 398)

## The Kinetics of Interface Reaction of Environmental Minerals

WU Da\_qing, DIAO Gui\_yi, PENG Jin\_lian, Wang Lin\_jiang and YUAN Peng  
(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The kinetics of interface reaction of environmental minerals is subjected to study the reaction rate of the toxic metal ions or hazard organic molecular on the mineral surfaces in earth surface environments and explore their interface reaction mechanism. On the mineral surfaces there exists a sort of functional groups that have very strong chemical activity. During the migration of the toxic metal ions or organic molecule on earth surface they would be reacted with the mineral surfaces and have different driving force and reaction rate for both of the surface functional groups and ions or molecule have different polarity, charge and Lewis acidity. These reactions process will forth control existing forms and stability of the toxic matter, as well as their migration and transformation in atmosphere, water system and sediments. This article gives a brief introduction about the kinetic theory of the interface reaction of environmental minerals and some application examples.

**Key word:** reaction kinetics; mineral interface; toxic matter; earth surface environments