

文章编号: 1000-6524 (2003) 04-0409-04

纤蛇纹石在纳米材料及环境科学中的意义

王长秋, 王丽娟, 鲁安怀

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 传统工业矿物——纤蛇纹石, 是一种具有独特卷管状构造的一维纳米管材料, 具有机械强度高、耐热、绝缘等优良性能, 同时具有高表面化学活性和生物活性。其活性主要源自表面不饱和键、纳米晶体巨大的比表面积所带来的高表面能以及卷曲构造导致的晶格弯曲而引起的附加内能和表面能。优良的物理和化学性能使其在纳米新材料中具有广阔的应用前景; 高表面活性使其可被用来治理环境污染, 但也可对人体造成致命威胁, 导致石棉肺并引发癌症。因此, 积极开展纤蛇纹石污染和致病机理的深入研究, 有针对性的对其进行表面改性, 降低或消除其毒性, 同时加强采选及加工企业粉尘污染的监测、改善人员防护, 纤蛇纹石可以发挥优良性能, 实现物尽其用。

关键词: 纤蛇纹石; 结构; 活性; 纳米材料; 环境

中图分类号: P578.964

文献标识码: A

Chrysotile and its significance in new nano material and environment science

WANG Chang_qiu, WANG Li_juan and LU An_huai

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: As a traditional industrial mineral, chrysotile is a kind of one-dimensional nano_tube material with the unique tubular structure formed by curled unit layers. It has many good properties, such as well mechanical strength, resistance to heat, insulation, and high face chemical activity and bio_activity. Its activities are mainly derived from the face unsaturated bonds, face energy carried by enormous specific surface area inherent in nano_crystals, and additional internal energy and face energy produced by lattice winding due to the curly structure. With its good physical and chemical properties, chrysotile will surely have broad applying prospects in the new nano_material field. Its high face activities can on the one hand be utilized to control environmental pollution, but on the other hand bring about fatal threat to human beings by resulting in asbestos lung and cancers. With the aim of safe utilization of the fine properties of chrysotile, it is important to study thoroughly the dust pollution and disease_causing mechanism of chrysotile and carry out effective face modification so as to reduce or remove its cytotoxicity. In addition, factories, mines and other enterprises dealing with mining, separating and processing of chrysotile should monitor the dust pollution and improve the protection means for workers.

Key words: chrysotile; structure; activity; nano_material; environment

纤蛇纹石又称温石棉, 是传统工业矿物, 具有许多优良的性能, 如耐热、隔热、热导率低、高电阻、强绝缘、抗张强度高、柔韧性好、密封性好等, 曾在传统工业上广泛应用。纤蛇纹石独特的结构决定了它具有很高的表面活性, 可被用来治理环境污染, 但又可对人体产生致命的威胁, 如长期无保护地接触这些纤维粉尘, 可以导致石棉肺、引发间皮瘤等病症。因此, 从 20 世纪 80 年代起, 包括纤蛇纹石在内的石棉的使用在美

国等国家受到禁止或限制。但是, 纤蛇纹石本身具有许多无可比拟的优良性能, 目前还找不到大量理想的人工替代品, 就是在发达的美国, 20 世纪最后几年石棉摩擦材料和水泥制品的用量仍分别以 3.4% 和 4% 的平均增长率增长 (万朴, 2002), 而且代用纤维的使用同样有要严格控制粉尘污染的问题或者价格昂贵。因此, 如何趋利避害, 使纤蛇纹石既避免对环境产生危害, 又能物尽其用, 是值得深入探讨的问题。

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-15

基金项目: 科技部基础研究重大项目前期专项资助 (2001CCA02400)

作者简介: 王长秋 (1965-), 男, 博士, 副教授, 矿物学及岩石学专业。

1 纤蛇纹石的结构及活性

1.1 结构

纤蛇纹石的理想化学分子式为 $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$, 属 1:1 型三八面体层状硅酸盐, 结构单元层由硅氧四面体片(T)与氢氧镁石八面体片(O)按 1:1 结合而成。其中硅氧四面体片连成六方网状, 活性氧均在四面体片一侧。活性氧与羟基共同作为阴离子形成由若干 $Mg-O_2(OH)_4$ 八面体互相连接的“氢氧镁石”片。由于沿结构层方向四面体片和八面体片的轴长(a 、 b 轴)不等, 氢氧镁石层为 $5.4 \text{ nm} \times 0.93 \text{ nm}$, 硅氧四面体层为 $5.0 \text{ nm} \times 0.87 \text{ nm}$, 导致两者失配。据前人研究, 这种失配可通过 3 种方式来调整: ①在八面体片中以较小半径的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等替代较大半径的 Mg^{2+} , 在四面体片中以较大半径的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 替代较小半径的 Si^{4+} ; ②使八面体片或四面体片变形; ③采取四面体片在内、八面体片在外的结构单元层卷曲。这 3 种方式可以同时在一个蛇纹石矿物中存在。纤蛇纹石主要通过第 3 种方式的调整达到结构单元的互相适应, 从而形成卷管状结构和纤维状形态。绝大多数纤蛇纹石延长方向平行于 a 轴, 卷曲方向为 b 轴。卷曲有套管式、螺旋式和卷轴式等不同方式(朱自尊等, 1986)。纤维管内多数中空, 少数被非晶物质充填(江绍英, 1987)。蛇纹石结构中, 四面体片内基本是共价键联结, 八面体片内主要是离子键联结, 而四面体片与八面体片之间也是离子键联结, 每个四面体片和八面体片构成的结构单元层与相邻单元层之间是很弱的分子键相联。因此纤蛇纹石的纤维晶体沿纤维管方向为共价键和离子键主导的强化学键链, 而垂直管体方向以很弱的分子键键链为主。

1.2 活性

纤蛇纹石的特殊结构决定了它具有很高的表面活性, 其活性主要来源于几个方面: 一是纤维两端的端面、纤维管内、外表面及表面残缺处的不饱和键; 二是其纳米晶体大的比表面积(可达 $100 \text{ m}^2/\text{g}$)(Wicks *et al.*, 1975)所带来的高表面能; 三是其独特的卷曲构造导致的晶格弯曲而引起的附加内能和表面能。其中不饱和键, 尤其是含未偶电子的氧、悬空的硅及纤维表面的羟基(OH^-)面活性最强。

蛇纹石类矿物的不饱和键有多种类型, 包括 $Si-O-Si$ 、 $O-Si-O$ 、含镁键类和氢键, 其中含镁键类包括 $Si-O-Mg$ 、 $Mg-O-Mg$ 、 $OH-Mg-OH$ 、 $Mg-OH-Mg$ 和 $OH-Mg-O$ 键(李学军等, 2003)。纤蛇纹石表面有一层裸露的 OH 面, 纤维的两端或表面残缺处也会出现裸露的羟基、氧或镁离子, 它们均表现出不同程度的活性。羟基和氧可与环境中的阳离子结合, 而镁则会与卤素等阴离子(团)结合, 使氟离子等固着在矿物上。此外, 在一定条件下, 如酸性环境, $Mg-O$ 键和 $Mg-OH$ 键的离子键可发生断裂, 羟基和 Mg^{2+} 便从晶格中析出, 留下难溶的脆性 SiO_2 质纤维残核(彭同江等, 2000), 因此含镁键类同样有较强的活性。

含羟基的矿物中都存在氢键。纤蛇纹石的基本单元结构层的八面体片中, 阴离子的 2/3 为羟基, 因此, 普遍存在氢键。氢键的强度和分子间力具有相同数量级, 但分子间若有氢键存在, 将大大加强分子之间的相互作用。纤蛇纹石羟基中氢与氧以共价键结合, 氢离子层分布在羟基层外, 即暴露于纤维的外柱表面。由于氢核很小, 且不带内层电子, 因而极易吸引周围的阴离子或电负性较大的元素, 如 O 、 F 、 N 和 Cl 等附着在其表面, 羟基也可以与这些阴离子置换。纤维管外的羟基使纤蛇纹石具有较强的耐碱性, 而耐酸性差, 在酸性环境里, 纤蛇纹石的羟基和镁离子会因晶格破坏而全部析出, 只留下 SiO_2 质残核。

纤蛇纹石电子显微镜研究(朱自尊等, 1986; 江绍英, 1987)表明, 其纤维管的外径一般为 $11 \sim 85 \text{ nm}$, 大多数在 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 范围; 内径 $2 \sim 25 \text{ nm}$, 多数小于 10 nm , 属于天然一维纳米管矿物(藤荣厚, 1998)。对于纤蛇纹石的高表面化学活性, 除了其不饱和和化学键的贡献外, 纳米管所特有的小尺寸效应、表面效应、很大的比表面积及表面能(包括晶格弯曲而引进的内能和表面能)也起到相当大的作用。

2 纤蛇纹石的新材料及其环境意义

前已述及, 纤蛇纹石石棉具有许多优良的机械及热、电性能, 在传统工业中具有广泛的应用, 如用作建筑材料、摩擦材料、保温绝热材料、密封材料等。目前, 尽管人们已认识到包括它的粉尘污染和致癌危险, 但许多国家, 包括我国, 石棉制品在许多工业领域仍发挥着重要作用。这就要求积极开展其污染和致病机理的深入研究, 有针对性的对石棉进行改性, 降低或消除其细胞毒性, 发挥其优良性能, 达到物尽其用。

2.1 新材料意义

纳米材料特有的小尺寸、大比表面积等所导致的独特性能已成为目前材料科学研究的前沿和热点, 纳米科技产业也是目前汇集许多高新技术、蓬勃发展的朝阳产业。但是, 有关纳米材料研究更多是集中在人工合成材料上, 如竞相研究的纳米碳管等(Thostenson *et al.*, 2001)。事实上, 有些天然矿物本身就是良好的纳米材料, 纤蛇纹石就是其中之一。其天然的一维纳米管具有许多独特的优良性能, 极好的抗张强度、柔韧性、密封性等用在摩擦材料、密封材料上可与合成的纳米碳管相媲美; 良好的热稳定性及低导热率又使之成为纳米碳管所不具备的优质隔热材料; 高电阻率使其在绝缘材料上有良好的应用; 巨大的比表面积和表面化学活性还是潜在的处理污染的环保材料, 同时也为增强纤维紧固效应和表面改性提供了可能。此外, 纤蛇纹石天然产出的低成本也是投资成本高、价格昂贵的人工合成材料无法比拟的。然而, 目前有关纤蛇纹石纳米管的结构特征及性能的研究还很少。研究及合理应用其纳米管的性能并进行无害化改性, 以发挥这种储量丰富、性能优异、成本低廉的天然原料的长处, 对于纳米材料的发展具有十分现实的意义。

2.2 环境意义

纤蛇纹石在环境领域有正反两方面作用。一方面其高度的表面化学活性可以用来治理环境污染;另一方面,同样是由于活性,其细小的纤维本身也是空气粉尘污染源之一,而且被吸入人体能造成致命的威胁,导致石棉肺并引发癌症。

有关蛇纹石族矿物在环境治理上的应用已有了一些初步研究,它对处理污水中的重金属离子、有害阴离子和部分有机物效果明显。蛇纹石吸附重金属离子的实验已取得良好的效果(杨智宽,1997;郭继香等,2000)。这种吸附是通过蛇纹石的羟基及不饱和 Si—O—Si 键来实现的。一方面断裂的 Si—O—Si 键暴露的氧可以与重金属离子,如 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ni^{2+} 等结合,使其固着下来;另一方面,在一定条件下,蛇纹石表面的羟基析出进入水溶液,使溶液呈碱性,而上述重金属离子在碱性条件下,比羟基易于结合水合物而沉淀下来,从而达到水体的净化。此外,与蛇纹石中 Mg^{2+} 半径及类型相似的重金属离子,如 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 等,也有可能通过置换 Mg^{2+} 而被蛇纹石固着下来。蛇纹石还可以作为除氟剂,对水体降氟处理,也可得到较好的效果(Jinadass,1991;付松波等,2002)。这主要是通过蛇纹石表面的羟基被氟取代,或者由于裸露的氢核对氟的吸附来达到水体降氟目的。预计蛇纹石对于水体中类似的阴离子(团)污染物,如 Cl^- 等,也会起到吸附作用。

纤蛇纹石对有机物污染也可起到吸附和催化分解作用。一方面,纤蛇纹石的高表面活性可能使有机污染物被吸附而固着;另一方面,蛇纹石表面的羟基进入水溶液会使溶液呈碱性,而部分有机污染物,如敌百虫、二溴磷、蝇毒磷和亚硝氨类等,在碱性条件下,能加速分解和水解,降低毒性,甚至分解为无毒物质。

然而,包括纤蛇纹石石棉在内的纤维物质的粉尘污染、细胞毒性、致癌问题也不容忽视。目前关于纤蛇纹石的研究中,对于其致病机理的探讨占了主导地位,虽未取得一致的看法,但公认纤蛇纹石的高生物活性是主要诱因,而高生物活性来自其高化学活性。

石棉肺,既肺纤维化,是由于肺成纤维细胞增生,进而胶原合成增生所致。其原因是由于温石棉等纤维物质与 RNA 结合导致胞浆 RNA 缺少,进而刺激细胞核合成 RNA 以及蛋白和糖增加,导致酶体损伤,引发肺纤维化;当巨噬细胞吞噬石棉纤维后,本身被激活,分泌出许多刺激肺纤维细胞的产物,致使合成胶原分子的功能亢进,使肺组织中积蓄过多的胶原纤维,最终导致肺纤维化(董发勤等,2000)。纤蛇纹石表面有一层羟基面,呈碱性,因此它耐碱,但耐酸性差,在强酸中较易被分解,在弱酸中分解效果相对较差。一方面,进入人体的纤蛇纹石其表面不饱和的活性官能团,如羟基极易与人体的氨基酸蛋白酶的极性成键,在细胞膜上发生脂质过氧化反应,破坏细胞膜结构的完整性,抑制细胞的正常功能而致病(万朴,2002);同时,受人体酸性体液的浸蚀,纤蛇纹石晶格因羟基和 Mg^{2+} 等析出而破坏,表面出现更多的不饱和键,活性进

一步增大,导致生物活性和生化反应加强;另一方面,人体是一个弱酸性环境,纤蛇纹石在人体内的分解是较慢的,而且随着其表面被部分溶解,剩余的 SiO_2 会在表面形成保护层,阻止其继续分解,使其在人体内产生持久作用,而且最终残余的非晶质 SiO_2 也会对人体产生危害。近年来的研究表明,纤维矿物还可导致染色体及 DNA 损伤,具有遗传毒性(董发勤等,2000)。

3 讨论与展望

纤蛇纹石的优良性能众所周知,而且随着人们对其纳米属性的认识和研究,必将开发出新的独特功能;纤蛇纹石对人的致病危害也是客观存在的。对于这样一个优点和短处都如此显著的天然矿物资源如何利用,是一个值得深入探讨的问题。我国的纤蛇纹石资源非常丰富,四川、新疆、青海等省区都有重要的矿山。在我国完全禁用温石棉还不现实,一是没有理想的替代品,二是资源的闲置也是浪费。事实上,我国,包括世界多数国家,温石棉制品仍然发挥着重要作用。现在要做的是如何在开发、使用过程中降低、甚至消除其致病威胁,达到安全使用,如在不影响纤蛇纹石优良性能的基础上,减少其不饱和键的数量,并通过化学修饰抑制其活性。

纤蛇纹石致病首先是被吸入人体,如何将空气中纤维粉尘的浓度控制在安全范围十分重要。显然,一方面需要相关工矿企业增加环境监测及环境改善设备的投入,另一方面需要通过研究提高材料中纤维的紧固效应,使纤维粉尘尽量少地飞扬到空气中,切断污染致病源。美国癌病专家谢列可夫认为,只要控制空气中的粉尘量,可以消除纤维矿物的致癌威胁。研究表明,致癌最危险的纤蛇纹石纤维长 5~8 μm ,直径 1.5~0.25 μm ,较长纤维易被耳、鼻中绒毛阻挡,很细短的则易被体液排除体外(万朴,2002)。对于进入人体的纤维,如果不与人体发生生物化学反应,也可以通过人体的自净化功能排出体外。因此通过表面改性防止纤维断裂或降低其活性,也是降低致病可能的有效途径。目前通过物理(表面涂层)或化学方法的改性探索,已有了一些乐观的研究结果(郭纯刚等,1995;邓海金等,1996)。相信通过深入研究,趋利避害,纤蛇纹石这一传统工业矿物必将物尽其用,为人类做出更大的贡献。

References

- Deng Haijin, Li Ming, Bai Xingui, *et al.* 1996. Study on modifying methods of asbestoses[J]. *Non metallic Mines.* (5): 18~ 22(in Chinese).
- Dong Faqin, Wan Po, Peng Tongjiang, *et al.* 2000. New advances in the study of environmental mineralogy and environmental medicine of the fibrous mineral dusts[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19 (3): 193~ 198(in Chinese with English abstract).

- Fu Songbo, Sun Dianjun, Song Li, *et al.* 2002. Study on effect of defluorination by serpentine: a new drinking water defluoridation [J]. Chinese Journal of Endemiology, 21(4): 306~ 308 (in Chinese).
- Guo Chungang, Liu Shijie and Yin Hong. 1995. Comparison of toxic effects of brucite and aluminium_treated chrysotile on macrophage [J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 29(4): 219~ 221 (in Chinese).
- Guo Jixiang and Yuan Cunguang. 2000. Study of absorption of heavy metals in wastewater by serpentine [J]. Fine Chemicals, 17(10): 586~ 589 (in Chinese).
- Jiang Shaoying. 1987. Mineralogy and Test of Peoperties of Serpentine [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Jinadass K. 1991. Use of serpentinite in the defluoridation of fluoride-rich drinking water [J]. Int. J. Environ. Stud., 37(1~ 2): 43~ 45.
- Li Xuejun, Wang Lijuan, Lu Anhuai, *et al.* 2003. A discussion on activation mechanism of atom groups in serpentine [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 386~ 390 (in Chinese with English abstract).
- Peng Tongjiang, Dong Faqin, Li Guowu, *et al.* 2000. Nanostructure effect and bio_activity of chrysotile asbestos [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 19(3): 280~ 286 (in Chinese).
- Teng Ronghou. 1998. The intrinsic properties, criteria and research trends of nano_materials [J]. Journal of Iron and Steel Research, 10(2): 61~ 65 (in Chinese).
- Thostenson E T, en Z F and Chou T W. 2001. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review [J]. Composites Sci. & Tech., 61: 1 899~ 1 912.
- Wan Pu. 2002. Serpentine asbestos industry of China and its structural adjustment and development [J]. Chinese Journal of Nonmetal Industry, (5): 8~ 12 (in Chinese).
- Wicks F J and Whittaker E J W. 1975. A reappraisal of the structures of the serpentines minerals [J]. Canadian Mineralogist, 13: 227 ~ 243.
- Yang Zhikuan. 1997. Cu²⁺_containing wastewater treated by serpentine [J]. Environmental Science and Technology, 20(2): 17~ 19 (in Chinese).
- Zhu Zizun, Fan Jianming, Liang Wanxue, *et al.* 1986. A study on several kinds of asbestos minerals in China [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 6(4): 1~ 68 (in Chinese).

附中文参考文献

- 邓海金, 李明, 白新桂, 等. 1996. 石棉纤维改性方法研究 [J]. 非金属矿, (5): 18~ 22.
- 董发勤, 万朴, 彭同江, 等. 2000. 纤维矿物粉尘环境矿物学与环境医学研究的新进展 [J]. 岩石矿物学杂志, 19(3): 193~ 198.
- 付松波, 孙殿军, 宋丽, 等. 2002. 新型饮水除氟剂蛇纹石降氟效果研究 [J]. 中国地方病学杂志, 21(4): 306~ 308.
- 郭纯刚, 刘世杰, 尹宏. 1995. 纤维水镁石与经铝剂处理的温石棉对巨噬细胞毒性比较 [J]. 中华预防医学杂志, 29(4): 219~ 221.
- 郭继香, 袁存光. 2000. 蛇纹石吸附处理污水中重金属的实验研究 [J]. 精细化工, 17(10): 586~ 589.
- 江绍英. 1987. 蛇纹石矿物学及性能测试 [M]. 北京: 地质出版社.
- 李学军, 王丽娟, 鲁安怀, 等. 2003. 天然蛇纹石活性机理初探 [J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 386~ 390.
- 彭同江, 董发勤, 李国武, 等. 2000. 纤蛇纹石石棉的纳米效应与生物活性 [J]. 岩石矿物学杂志, 19(3): 280~ 286.
- 藤荣厚. 1998. 纳米级材料的内涵、判据及其研究方向 [J]. 钢铁研究学报, 10(2): 61~ 65.
- 万朴. 2002. 我国温石棉-蛇纹石工业及其结构调整与发展 [J]. 中国非金属工业导刊, (5): 8~ 12.
- 杨智宽. 1997. 用蛇纹石处理含铜废水的研究 [J]. 环境科学与技术, 20(2): 17~ 19.
- 朱自尊, 范建明, 梁婉雪, 等. 1986. 我国几种石棉矿物研究 [J]. 矿物岩石, 6(4): 1~ 68.