

文章编号: 1000-6524(2001)04-0461-06

层状硅酸盐矿物对重金属污染的防治

刘 珺, 秦 善

(北京大学 地质系, 北京 100871)

摘 要: 简要概括了重金属污染物在土壤、水、沉积物中的存在形式, 并重点介绍了利用层状硅酸盐矿物和粘土矿物治理重金属污染的原理、可行性及应用现状。另外, 还提出了一种新的思路——利用层状硅酸盐在风化过程中的结构变化治理重金属污染。

关键词: 层状硅酸盐矿物; 重金属; 环境

中图分类号: P578.94; X705 **文献标识码:** A

重金属污染是对生态环境产生影响的重要污染类型。它是指由于人类活动将重金属加入到环境中, 致使环境中重金属含量明显高于原有含量, 造成生态环境质量恶化的现象。在环境污染方面所说的重金属主要指生物毒性显著的 Hg、Cd、Pb、Cr 以及类金属 As, 还包括具有毒性的重金属 Zn、Cu、Co、Ni、Sn 等^[1]。

1 重金属污染物在环境中的存在形式

重金属污染物在大气、水、沉积物、土壤、植物等体系中均有分布, 在不同体系中的存在形式不同。

1.1 重金属在土壤中的存在形式

土壤重金属污染主要是由于使用污泥和污水灌溉造成的, 污水中工业废水占 60%~80%, 且成分复杂, 都不同程度含有生物难以降解的重金属^[2]。我国农田污染区中除 Cd、Hg 外, 比较明显的还有 Pb、As、Cr 和 Cu 等。

石灰性污灌土壤 0~20 cm 土层中, Pb、Cd 主要以碳酸盐结合态和硫化物残渣态存在, 其次是有机结合态, 交换态、吸附态较少。总的来看, Pb 吸附态大于交换态, 而 Cd 则相反。影响 Pb、Cd 形态分布的主要因素有土壤的 pH 值、有机质含量、腐殖酸组成和碳酸钙含量等。土壤有机质对 Cr 的还原作用很明显, 随灌溉水进入土壤的 Cr 可被有机质迅速还原, 而粘土矿物对 Cr 有强烈的吸收和固定作用, 在土壤中不易移动, 也较难被植物吸收, 这是 Cr 只在表层和耕作层累积的主要原因。而对于 Hg 来说, 它的有效形态主要与土壤中的硫、氯化物及有机肥料含量有关。在砷污染的土壤中, 主要以水溶性砷和钙砷为主, 铝砷和铁砷最低。土壤中的重金属污染物主要被固定在土壤耕作层中, 这些重金属一旦进入土壤, 就可能存留几千年。

1.2 重金属在水中的存在形式

目前中国水污染主要来自工业废水的排放, 对水污染危害最大的是有毒化学废水和重金属。近年来中科院地理所等对长江水环境中重金属的背景值进行了较深入的考察, 结果表明河水中大部分元素主要以悬浮颗粒态存在, 而溶解组分重金属浓度较低, 并且总量越是偏高的元素, 以悬浮颗粒态存在的比例也越高^[3]。这一特征与区域条件有密切联系, 当地理风化强烈时, 悬移质含量直接影响水环境中元素浓度

收稿日期: 2001-05-09; 修订日期: 2001-09-24

基金项目: 教育部回国留学人员启动科研基金资助

作者简介: 刘珺(1977-), 女, 硕士研究生。

分布。同时,化学风化微弱使元素难以释放,河水碱性偏低更使溶解态重金属浓度偏低。对黄河的重金属特征报道表明,河水中含砷量沿程变化与水土流失程度密切相关。

1.3 重金属在沉积物中的存在形式

60年代末期以来,大量研究已表明无论是自然状态还是受到严重污染的水体沉积物中重金属的含量均远远大于上覆水溶液中的重金属含量。通过各种途径进入水环境的重金属,绝大部分随物理、化学、生物及物理化学作用的进行,迅速转移到沉积物中或通过悬浮物转移到沉积物中。水体中重金属含量的分布往往无规律,而在沉积物中重金属的分布则表现出明显的水平分布规律。

李英等对柞水汞铅矿地表沉积物中污染物的相态分析表明,沉积物中重金属赋存状态及特征为: Pb 主要趋向于同 Fe/Mn 水合氧化物、碳酸盐相结合, Cu 主要形成残渣相和有机质相,而 Zn 易同 Fe/Mn 水合氧化物、碳酸盐结合; Pb、Zn 以非残渣相为主要成分, Cu 以残渣相为主要成分^[4]。

沉积物中重金属的含量除了受水体中重金属的负荷和沉积物-水界面环境条件的影响外,还受沉积物自身性质的影响^[5]。陈静生等^[6]的研究指出,我国东部河流沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd、Co 的含量具有显著的相关性和共同的变化趋势,这些元素的含量与 < 2 μm 和 2~8 μm 粒级的沉积物百分含量呈明显正相关,与沉积物的平均粒径呈明显负相关。沉积物中重金属含量与沉积物中铝氧化物含量的相关性最明显,反映了清洁沉积物中重金属的含量主要受区域地球化学背景因素的影响。沉积物中铁、锰氧化物和有机质的含量与重金属含量之间的相关性受沉积物中粘土矿物含量的影响,揭示了沉积物中粘土矿物作为沉积物中铁、镁氧化物和有机质的机械基质的重要意义。

2 层状硅酸盐矿物对重金属污染的防治作用

2.1 层状硅酸盐矿物的特点

(1) 结构特点

层状硅酸盐矿物具有二维网格状延展的 Si—O 四面体骨架。由硅氧四面体共 3 个角顶连接成二向展平的六方网层,称四面体片。其一侧的活性氧需要大小适宜的阳离子相配位以使电荷平衡,且与氧和羟基构成配位八面体,八面体共棱连接构成八面体片。四面体片与八面体片通过共用活性氧组成层状硅酸盐的结构单元层。若结构层由一个四面体片和一个八面体片组成,称为 T—O 层或 1:1 层;若结构层由一个八面体片和两个指向相反四面体片组成,则构成 T—O—T 层或 2:1 层。对应于四面体片的一个六方环,包含有 3 个共棱的八面体,如果八面体阳离子为 2 价时,这样的结构层称为三八面体层;同理,如果为 3 价,则称为二八面体层。结构层彼此堆垛相连,构成了层状结构硅酸盐矿物的特有结构。若结构层内的正负电荷已经达到平衡,那么结构层之间只能以微弱的分子键或氢键相联系。如果未达到平衡而有多余的负电荷(名为层电荷)时,例如由于 Al 置换 Si,为达到正负电荷的平衡,势必导致层间存在一定数量的金属阳离子,如 K⁺ 或 Na⁺ 等,借助于其间的离子键力,使结构层彼此相连,它的键强会比分子键或氢键强的多^[7]。因此当单元层内部电荷未达平衡时,单元层间的空隙——层间域中将有一定量的阳离子充填,如 Na、K、Ca 等,还可以吸附其他物质。

粘土矿物主要是由粒径小于 2 μm 的层状硅酸盐矿物组成。粘土矿物由于其颗粒细微、比表面积巨大和存在特征的结构层间域等,使之具有吸附性、离子交换性、膨胀性等特殊性能。层状硅酸盐矿物以及粘土矿物具有的上述特性,使其可以在重金属污染的治理中发挥特殊的功效。

(2) 吸附作用

对于重金属来说,吸附是最普遍和最主要的保持机理,因此,吸附和解吸现象在重金属污染的处理方面起着重要的作用。吸附作用包括表面吸附和离子交换吸附。表面吸附是指一种或多种化学物质在表面的富集。吸附作用的进行引起系统表面自由能的减少,因此,高度分散的细粉(外表面大)或多孔的固体(内表面大)由于具有较大的表面积,即具有较大的表面能,都可能成为优良的吸附剂。粘土矿物具有比表面积大、表面能高、存在层间域等特点,使其能够具有较高的表面吸附能力。

吸附作用还分为选择性吸附和非选择性吸附。非选择性吸附即通常所说的交换吸附,属于静电作用,受矿物所带的永久电荷量控制,主要在层状硅酸盐结构单元层之间的空隙进行。选择性吸附则不同,它属于化学吸附,受可变电荷表面的电量控制。可变电荷表面是指由金属离子和羟基组成的表面,羟基暴露在其表面上,层状硅酸盐矿物中含有的铝醇(AlOH)、镁醇(MgOH)羟基基面均属此类。专性吸附受介质的pH值控制^[8]。如粘土矿物蒙脱石对 Cu^{2+} 的吸附^[9], Cu^{2+} 在粘土矿物中有3种状态:①以水合离子的形式存在于粘土矿物的层间;②有部分 Cu^{2+} 进入了 Si-O 四面体的六方环孔洞中;③有少量 Cu^{2+} 进入了铝氧八面体片的空位。前者属于交换吸附,后者则属于专性吸附。

自然界矿物发生类质同象替换,使得矿物形成永久电荷,为了平衡电荷常要吸附环境中异号离子,这种现象称为离子交换吸附。以蒙脱石矿物为例,Ca-蒙脱石与环境污水中或污染土壤中重金属离子、REE或是U、Th等放射性元素相遇时,就会发生下列吸附或离子交换反应: $\text{Ca-蒙脱石} + (\text{Cu、Pb、Zn、Cd、REE、U、Th})^{(2-4)+} = (\text{Cu、Pb、Zn、Cd、REE、U、Th})\text{-蒙脱石} + \text{Ca}^{2+}$ 。环境中重金属元素、REE、U、Th等被蒙脱石固定,因此失去了进一步污染环境的能力,达到治理环境的目的。对于其他非金属矿物也有类似的反应,如沸石与环境中的铵离子作用,有 $\text{NH}_4^+ + \text{Na-沸石} = \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+\text{-沸石}$ ^[8]。粘土矿物具有较大的离子交换吸附性,决定于其结构单元层之间存在着较大的空隙,以及由金属离子之间的不等价类质同象替换所产生的大量负电荷。为了消除电价不饱和,粘土矿物就要在层间吸附其他阳离子,水溶液中的重金属离子则可置换出这些阳离子,以达到吸附的目的。蒙脱石和伊利石为 T-O-T 型结构,蛇纹石和高岭石为 T-O 型结构,由于它们在结构上的差异,其对重金属离子的吸附机理也不同。在蒙脱石和伊利石中存在着广泛的类质同象替换,结构单元层间含有大量阳离子,羟基位于结构单元层内层,且结构单元层间的空隙较大,所以,其对重金属离子的吸附作用主要以层间的交换吸附为主;而在蛇纹石和高岭石中,类质同象替换非常有限,结构单元层间的阳离子数量很少,它们的交换吸附能力都很弱,但其结构单元层中含有较多的羟基,且羟基大部分都位于结构单元层的外层,所以在蛇纹石和高岭石中,吸附作用主要以重金属离子与羟基发生配合作用的形式进行。

(3) 表面配合作用

表面配合作用模型主要是用来描述金属氧化物颗粒表面的专属性吸附行为,在层状硅酸盐矿物中也存在类似的作用。例如 T-O 型的层状硅酸盐矿物,羟基分布在矿物的外表面,这个结构特点与羟基化的金属氧化物表面很相似,使得它们也具有某些独特的吸附特性。此外,由于层状硅酸盐矿物结构单元层外层存在着羟基基团,因此在其晶体内部的相邻两结构单元层之间也存在显著的配合作用。在粘土矿物中,结构单元层之间的键力联结较弱,重金属离子可以进入层间与羟基发生配合作用,如高岭石为 T-O 型层状硅酸盐矿物,重金属离子可以进入层间与八面体片中的羟基发生配合作用。

以蛇纹石为例,重金属离子主要以配合作用的形式存在于其矿物表面,也可与结构单元层中的 MgOH 发生配合作用,被吸附在结构单元层间。此外,在相邻结构单元层两相对八面体层的衔接处,存在着一些八面体空位,重金属离子可进入空位形成较稳定的配位八面体,这种空位结构对离子的吸附作用很有利。重金属离子也可有限地置换出镁氧八面体中的 Mg^{2+} ,进入到八面体中形成配位结构。而粘土矿物对重金属离子专属性吸附能力取决于两个因素:阳离子的水合半径和阳离子的水合能。一般而言,重金属离子电价越高、半径越小,即离子电势(或称为离子电荷密度)越大,粘土矿物对其吸附能力越强,而对碱土金属的吸附效应结论则相反^[10,11]。

(4) 风化过程中层状硅酸盐的结构相变及其对重金属元素的作用

层状硅酸盐在风化过程中,发生的阶段变化直接影响了某些环境物质的表生地球化学行为。Ilton和Veblen在研究美国某地斑岩铜矿黑云母中Cu的赋存状态问题时,发现Cu是以自然Cu包体形式存在于黑云母或绿泥石的阶段风化产物——水黑云母的膨胀结构层之间,包体可达 $100\text{ nm} \times 1\ 000\text{ nm}$,并确认这种结果是由风化作用而非热液事件所导致的,未风化的黑云母不含Cu^[12]。据此Titley认为,在风化过程中,黑云母的结构发生了相变,相变部分可作为Cu的载体并使之相对富集^[13]。后来Ilton等人进行了三八面体云母与硫酸铜溶液反应的室内控制试验,不仅得出了类似的结论,并且还发现金云母比黑云母更易“吸

收”Cu^[14]。同时,在类似条件下进行的堆浸试验也表明这样可以降低 Cu 的回收率^[15]。Ahn 等人报道了另一例发现,即在风化的伊利石中也发现了数十纳米大小的自然 Cu 包体,与前者不同的是,它们出现在风化程度更高的氧化环境中^[16]。也就是说,在风化过程中,无论是三八面体云母还是二八面体云母均可成为自然 Cu 的载体。尽管这种现象的机理还不清楚,但都是和风化作用以及风化的阶段产物有关。

2.2 层状硅酸盐矿物对重金属污染的治理途径

(1) 天然粘土矿物对环境的自净化作用

在环境对重金属污染的自净化过程中,粘土矿物起着重要作用。陈静生等在分析了我国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物主要性质的关系后发现,沉积物中铁、锰氧化物和有机质的含量与重金属含量之间的相关性受沉积物中粘土矿物含量的影响显著^[6]。沉积物中的粘土矿物对于沉积物吸持重金属通常具有双重贡献,它们既能直接吸持重金属,又可作为沉积物中铁、锰氧化物和有机碳等的机械基质,从而间接的影响沉积物对重金属的吸持。

在土壤中,粘土矿物是土壤胶体的主体,土壤胶体的自净化作用在某种程度上是粘土矿物性质的体现。当有毒物质进入土壤后,土壤胶体首先吸附带相反电荷的离子或络合物,如金属离子或化学农药,使污染物质的活性和扩散性大大减弱,也抑制了污染物质参与再循环。其次,粘土矿物层内表面积不仅可吸附交换性离子,还可以把一些有毒的阳离子吸持在层间的晶架结构内而成为固定离子,消除了污染物的毒害。鲁春霞等的研究表明,蒙脱石、伊利石和高岭石对铅的吸附力要比对钙的吸附力大 2~3 倍,进入土壤中的 Pb 大部分可被土壤固定^[17]。土壤中的铬以正 3 价最稳定,除土壤胶体对 3 价 Cr 有强烈的吸附作用外,土壤中的高岭石和蒙脱石对 Cr 的吸附作用也较强。土壤对 As 的吸附则以粘土矿物中铁、铝的氢氧化物为主。

土壤及粘土矿物对 Cd 的吸附性能,与 Cd 的性质和土壤特征有密切关系^[18]。土壤对铜的吸附作用中,土壤所含层状硅酸盐(如高岭石、伊利石)的边面和破键具有可变电荷吸附态,可对 Cu 离子产生专性吸附,其机制与氧化物相似^[19]。但也有人认为膨润土对 Cu 的吸附机制是由于粘土体系中产生氢氧化物沉淀的结果。土壤中的粘土矿物还具有吸附固定外加锌的能力,它们在吸附固定锌的容量上存在差异,2:1 型粘土矿物较 1:1 型粘土矿物有更高的固定容量,2:1 型粘土矿物在水化潮湿与干燥压缩后可使锌进入到晶层间,从而将其固定^[18]。

(2) 层状硅酸盐矿物作为吸附剂处理重金属污染物

现代工业废水的处理一般用活性炭作吸附剂。但由于活性炭造价较高,再生复杂且费用昂贵,使污染处理在经济上难以承受。粘土矿物中天然矿物如沸石、蒙脱石和高岭石等具有比表面积大、吸附性能良好的特点,功能可与活性炭媲美,又具有储量丰富、来源广、成本低的有利因素,因此用粘土矿物作吸附剂去除污染,有巨大的社会效益和生态环境效应。表 1 列出了不同层状硅酸盐矿物的离子交换能力。

表 1 不同粘土矿物的阳离子交换容量^[20]

Table 1 The capacity of exchangeable cations in selected clay minerals

矿物名称	交换容量 (meq·100 g ⁻¹)	矿物名称	交换容量 (meq·100 g ⁻¹)	矿物名称	交换容量 (meq·100 g ⁻¹)
蒙脱石	80~ 150	云母粘土矿物	10~ 40	伊利石	3.26
膨润土	74.64	绿泥石	10~ 40	坡缕石	20~ 30
准埃洛石	40~ 50	高岭土	6.45	蛭石	100~ 150

近年来不断见到有关用改性的层状硅酸盐矿物来处理环境重金属污染的报告。如将蛇纹石磨细的矿粉(0.25~ 0.33 mm)在 650~ 700 °C 下煅烧,可以制得对 Cu、Ni、Co 和 Mn 具有强烈吸附能力的吸附剂^[21],用于工业和生活废水的处理;又如沈学优等^[22]通过膨润土、高岭土、伊利石处理水中重金属的研究,发现膨润土的效果最好。

(3) 利用层状硅酸盐矿物治理矿区重金属污染

层状硅酸盐在风化过程中,发生的阶段变化影响到其对重金属的吸收。在风化过程中,无论是三八面体云母还是二八面体云母均可成为自然 Cu 的载体。这为我们提供了一种新的防治重金属污染的思路:利用层状硅酸盐矿物作为重金属元素的“载体”,使得这些重金属元素进入层状硅酸盐矿物内而不是污染地下(表)水或土壤。对于矿山开发过程中(废石堆放、尾砂排放等)重金属元素经常造成的地下(表)水和土壤污染的处理,这种方法是可行的。废石堆或尾砂池的环境属于自然风化的环境,可以将云母或其他层状硅酸盐置于这种环境内,由于风化云母可以使 Cu 相对富集,我们可以利用这一效应使 Cu 或其他重金属元素与之发生反应,从而达到防治污染的目的。同时,在矿山开采过程中,云母或其他层状硅酸盐往往作为脉石矿物,数量多且难以处置,如果用于环境治理,不仅可达到环境保护的目的,而且也附带有巨大的经济效益。

有关这方面的研究还处于开始阶段,其具体作用机理、实际应用效果、开发潜力如何,还有待实验研究和进一步的探讨。目前我们正在做这方面的工作。

3 研究展望

目前,国内外对于利用粘土矿物治理环境重金属污染的研究多有报道,而对于其他层状硅酸盐矿物如云母、蛇纹石、绿泥石等对重金属作用方面的研究也方兴未艾。层状硅酸盐矿物用于重金属污染治理的可行性已颇受肯定,但其具体的作用机理、应用方式还有待进一步研究、开发。

鲁安怀认为,有必要应用环境矿物学的理论和方法,以地质体的岩性单元为依据,开展土壤背景重金属含量及其来源、分布、分配、转化与迁移规律等的系统研究,查明土壤中重金属与具体矿物之间的环境平衡关系,深化对土壤中重金属形态特征的认识,最终能提出建立和保护土壤中重金属与矿物之间的环境平衡机制,提高土壤本身的治污能力^[23]。可见,利用层状硅酸盐矿物治理重金属污染是可行的,但尚需进行更加深入细致和有针对性的研究。

参考文献:

- [1] 许嘉林, 杨居荣. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [2] 李海华, 刘建武, 李树人, 等. 土壤-植物系统中重金属污染物及作物富集研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2000, 34(1): 30~34.
- [3] 张立成, 董文江, 陈皓, 等. 长江河源区主要河流水系水体元素背景值及其化学地理特征[A]. 章申等主编. 化学元素环境背景值研究地球化学[C]. 北京: 测绘出版社, 1990.
- [4] 李英, 曹军骥. 柞水银铅矿地表径流沉积物中污染物相态分析[J]. 西安工程学院学报, 1998, 20(1): 24~28.
- [5] Horowitz A J. A primer on sediment trace element chemistry (2nd Edition) [M]. Berlin, MI: Lewis Publishers, 1991.
- [6] 陈静生, 王飞越, 宋吉杰, 等. 中国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物主要性质的关系[M]. 环境化学, 1996, 15(1): 8~14.
- [7] 陈武, 季寿元. 矿物学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1985.
- [8] 孙胜龙, 龙振永, 蔡保丰. 非金属矿物修复环境机理研究现状[J]. 地球科学进展, 1999, 14(5): 475~481.
- [9] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. 矿物学报, 1999, 19(2): 231~235.
- [10] 冉红彦, 曹俊臣, 张蕙芬. 层间阳离子对水黑云母层间水赋存状态的影响. 矿物学报[J], 1999, 19(2): 215~221.
- [11] Manahan E. 环境化学[M]. 陈甫华译. 天津: 南开大学出版社, 1993.
- [12] Ilton E S, Veblen D R. Copper inclusion in sheet silicates from porphyry Cu deposits[J]. Nature, 1988, 334: 516~518.
- [13] Titley P. Silicates flushed with copper[J]. Nature, 1988, 334: 472~473.
- [14] Ilton ES, Earley D, Marozas D, et al. Reaction of some trioctahedral micas with copper sulfate solutions at 25 °C and 1 atmosphere: an electron microprobe and transmission electron microscopy investigation[J]. Econ. Geol., 1992, 87: 1813

~ 1829.

- [15] Earley D, Jones P M. Geochemical effects on the hydrology of in_situ leach mining of copper oxide ore at the Cyprus Casa Grande mine, Arizona[A]. Soc. Mining Engineers Ann. Mtg[C]. Pheonix, Arizona, 1992.
- [16] Ahn J H, Xu H F, Buseck P R. Transmission electron microscopy of native copper inclusion in illite[J]. Clay& Clay Minerals, 1997, 45(2): 295~ 297.
- [17] 鲁春霞, 于云江, 吴俊平. 粘土矿物对环境污染的防治作用[J]. 中国沙漠, 1999, 19(3): 265~ 267.
- [18] 陈怀满等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [19] 武玫玲. 土壤矿质胶体可变电荷表面对重金属离子的专性吸附[A]. 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体(第三册): 土壤胶体的性质[C]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [20] 陶红, 马鸿文. 13X型沸石净化含铜废水的试验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 329~ 334.
- [21] 杨智宽. 蛇纹石粉矿综合利用研究[J]. 环境科学进展, 1997, 5(2): 32~ 36.
- [22] 沈学优, 陈曙光, 王焯. 不同粘土处理水中重金属的性能研究[J]. 环境污染与防治, 1998, (3): 15~ 18.
- [23] 鲁安怀. 环境矿物材料在土壤-水体-大气污染治理中的利用[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(4): 292~ 300.

The Role of Layer Silicates in Preventing and Controlling Environmental Heavy Metal Pollution

LIU Jun and QIN Shan

(Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Heavy metal pollution produced by human activities has now become a very serious environmental problem. In this paper, the authors briefly describe the origin and seriousness of heavy metal pollution in our environment and summarize the modes of occurrence of heavy metals in soil, water and sediments. The layer silicates and clay minerals are emphatically discussed for the purpose of preventing and controlling heavy metal pollutants, and the mechanism, possibility and current application of their functions against heavy metal pollution are also dealt with. In addition, the authors present here a new idea that layer silicates and their weathered products can serve as a carrier of harmful heavy metal elements in environmental protection.

Key words: layer silicates; heavy metal; environment