

无机界矿物天然自净化功能之矿物超微孔道效应

鲁安怀

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 孔径在 0.3~2.0 nm 范围内的矿物结构孔道属于通常意义上的微孔道, 如天然锰钾矿结构中由 Mn—O 八面体构建并由 K 等充填其中的微孔道, 类似于大家熟知的沸石中由 Si—O 和 Al—O 四面体所构建并由 Na 和 Ca 充填其中的微孔道, 往往具有分子筛功能。本文重点提出孔径在 0.3 nm 以下的天然矿物结构孔道为超微孔道。由于无机离子包括水分子均小于 0.3 nm, 自然界中大多数无机矿物超微结构孔道能成为地球物质发生离子交换的场所而表现出离子筛功能。长期以来人们并没有把约占地壳质量一半以上的长石矿物归类为孔道结构矿物, 主要归咎于其孔径过于微小, 有关长石孔道离子交换效应更没有引起人们足够的重视。实验研究结果表明, 无论是在高温条件下, 还是在低温条件下, 长石矿物都能表现出一定的离子交换性, 具有明显的孔道结构矿物特征。在高温条件下 Na⁺ 与钾长石发生离子交换反应, 能形成 Na₂O 含量达 15.9% 的钠长石。在中温条件下 Pb²⁺ 与钾长石发生离子交换反应, 能生成铅长石物相。在常温条件下 Cd²⁺ 与钾长石发生离子交换反应, 能生成镉长石物相。长石矿物所体现出的良好的超微孔道效应, 在对重金属污染物无害化处理包括核废料安全性处置领域具有潜在应用价值。天然矿物超微孔道在地球物质迁移与交换过程中一直发挥着鲜为人知的独特作用。极少数天然矿物微孔道分子筛效应孕育有净化分子型气体污染物的作用, 而大多数天然矿物超微孔道离子筛效应却孕育有净化离子型水体污染物的作用。

关键词: 环境矿物学; 锰钾矿; 长石; 微孔道效应; 超微孔道效应; 净化离子型污染物

中图分类号: P573; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0503-08

Mineralogical effects of ultra_microchannel structures in natural self_purification of inorganic minerals

LU An_huai

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

Abstract: The microchannel refers to structural channel of minerals with sperture from 0.3 nm to 2.0 nm. The microtunnel with K filling constructed by active Mn—O octahedron in cryptomelane is quite similar to that with Na and Ca fillings constructed by Si—O and Al—O tetragonal molecular sieve in zeolite. They have the function of molecular sieve. Here the author points out that ultra_microchannel of natural minerals has aperture below 0.3 nm. Most natural minerals with ultra_microchannel structures have the features of ion exchanges among geomaterials. The ultra_microchannel of feldspar that is half of the mass of the crust has been ignored due to its aperture being too small to understand. However, the author's recent experimental research work shows that feldspar has certain ion exchange functions and channel structure features under high or low temperature conditions. At higher temperature Na⁺ can go into the channel of feldspars. The content of Na₂O in feldspar increases up to 15.9 percent. At medium temperature Pb²⁺ can also enter the channel of feldspar with functions of ion exchange and lead to the formation of Pb_feldspar. At room temperature about 97.94% Cd²⁺ can be removed by feldspar and hence Cd_feldspar occurs. The effects of typical ultra_microchannel of feldspar are helpful to treat heavy metal pollution and dispose nucleus waste. The ultra_microchannel of natural minerals has played a special role in migration and exchange of geomaterials. The molecular sieves of the microchannel of handful natural minerals have the function of purifying molecular gas pollution, whereas the ionic sieves of ultra_microchannel of most natural minerals are likely to purify ionic water contaminants.

收稿日期: 2005-09-14

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400)

作者简介: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, 主要从事环境矿物学与环境矿物材料方向研究工作。

Key words: environmental mineralogy; cryptomelane; feldspar; microchannel effect; ultra_microchannel effect; purification of ionic contaminate

矿物孔道效应表现为孔道离子交换作用,体现为孔道分子筛与离子筛效应。重新审视矿物晶体结构细节,可以发现多数天然矿物均具有孔道结构特征。倡导与加强矿物学环境属性研究,为开发利用这些矿物孔道特性带来可能。

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)根据孔径大小将多孔材料划分为微孔材料($< 2.0 \text{ nm}$)、介孔材料($2.0 \sim 50 \text{ nm}$)和宏孔材料($> 50 \text{ nm}$)3种类型,其中对介孔材料合成与应用研究倍受人们关注。天然矿物结构孔道孔径均小于 2.0 nm ,属于真正的微孔材料。目前在自然界中发现的孔径最大的孔道矿物是黄磷铁矿[$\text{AlFe}_{24}^{3+}\text{O}_6(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})_{17}51\text{H}_2\text{O}$](Moore & Shen, 1983),其孔径达 1.4 nm (Paul & Shen, 1983)。需要指出的是,天然硅藻土、多孔凝灰岩、轻质蛋白石和多孔硅质岩等孔隙发育,孔隙大小范围为 $0.05 \sim 500 \mu\text{m}$ (木士春, 2000; 尹琳等, 2003),属于典型的宏孔材料,但它们主要表现为岩石构造孔隙,明显有别于矿物结构孔道。

利用 ICSD 数据库中相应结构数据,使用 Atoms 软件,便可直接绘制出大量矿物孔道结构图。进一步通过测量组成矿物结构孔道某一方向上两端两个 a_1 与 a_2 之间的垂直距离 d ,再减去这两个原子半径 r 之和,可计算出该方向上孔道有效孔径大小为 $d(a_1 - a_2) - (r_1 + r_2)$ (刘瑞, 2005)。结果表明,大多数天然矿物结构孔道孔径在 0.3 nm 以下,低于沸石矿物分子筛孔径的下限,我们称其为超微孔道。当然孔径在 $0.3 \sim 2.0 \text{ nm}$ 范围内的孔道便是通常意义上的微孔道。我们特别强调并划分出如此微小的矿物超微孔道,正是由于矿物超微孔道在过去一直被忽略,人们注重的是 0.3 nm 以上的矿物微孔分子筛孔道。一般晶体化学式中含有碱金属碱土金属元素如 K、Na、Ca、Ba 等矿物常常具有超微孔道结构。事实上,无机离子包括水分子均小于 0.3 nm ,自然界中无机矿物所具有的 0.3 nm 以下的超微孔道理应能成为地球物质发生离子交换的场所,重视与加强矿物超微孔道效应研究很有必要,对认识与利用地球表层多个圈层之间交互作用尤为重要。

本文是对环境矿物材料基本性能(鲁安怀, 2001, 2003)中有关矿物孔道效应研究的进一步拓展,在表征锰钾矿微孔道的基础上,重点阐述长石超微孔道及其环境属性,旨在提出不懈发掘普遍存在的天然矿物超微孔道效应,为地球环境污染净化提供支撑技术,为地球系统科学研究提供可鉴信息。

1 锰钾矿微孔道

1.1 锰钾矿结构孔道

锰钾矿晶体结构中 MnO_6 八面体可形成 2×2 四方孔道结构,具有四方晶系或单斜晶系之分,其孔道特征示于图 1。湖南锰矿床中天然单斜锰钾矿结构孔道孔径为 $0.462 \text{ nm} \times 0.466 \text{ nm}$ (高翔, 2001),广西锰矿床中天然单斜锰钾矿孔径

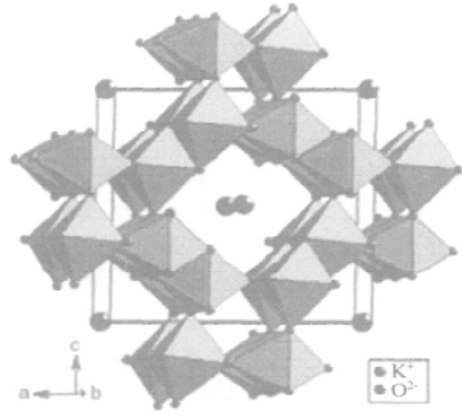


图 1 锰钾矿晶体结构沿 b 轴方向 Mn-O 八面体所构成的孔道特征

Fig. 1 Projection of the cryptomelane structure of Mn-O octahedra along b axis

为 $0.459 \text{ nm} \times 0.480 \text{ nm}$ (赵东军, 2005),均略小于人工合成的四方晶系锰钾矿中 $0.471 \text{ nm} \times 0.471 \text{ nm}$ 孔道孔径(Vicat *et al.*, 1986)。在锰钾矿晶体结构中,K 位于孔道中的 $(0, 0, 0)$ 位,Na、Ca 和 Ba 等与孔道中 K 发生类质同像替代或占据空位(Post *et al.*, 1982)。天然单斜锰钾矿两个相邻孔道中相近 K 离子距离为 0.699 nm ,接近于单斜锰钾矿中 (101) 面晶格间距($d = 0.700 \text{ nm}$),表明两个相邻孔道中心距离为 0.699 nm 。利用 HRTEM 观察,天然锰钾矿中平行纳米单晶延长方向上晶格条纹主要是 (101) 或 (301) 晶面(图 2)(HITACHI, H-9000, 点分辨率 0.18 nm , 加速电压 300 kV , 底片放大倍数 300 K , 北京大学电镜中心, 2004),即一维单晶沿 $[010]$ 或 b 轴方向延伸。该方向的晶格条纹清楚、连续、排列均匀,而其他晶面晶格条纹相对比较模糊、排列断续,说明锰钾矿晶体沿 b 轴方向具有优先生长的趋势。而平行 b 轴方向结构孔道包含在 (101) 晶面中,该方向出现连续均匀的晶格条纹也反映结构孔道具有均匀排列特征(赵东军, 2005)。

1.2 锰钾矿微孔道效应

事实上孔径范围在 $0.3 \sim 2.0 \text{ nm}$ 之间的矿物微孔道往往具有分子筛功能。天然锰钾矿晶体结构中由 Mn-O 八面体所构建并由 K 等充填其中的孔道,类似于大家熟知的沸石中由 Si-O 和 Al-O 四面体所构建并由 Na 和 Ca 充填其中的良好孔道,理应也具有有良好的分子筛效应。

合成锰钾矿孔道中 K 在浓硝酸淋滤下可以被脱附出来(Tsujii *et al.*, 1984, 1993a),形成 H 型锰钾矿,孔道中 K 的位置被 H 和 H_2O 分子占据,或成为空位。这种 H 型锰钾矿在 NaNO_3 溶液淋滤下,又可以转化成 Na 型锰钾矿(Tsujii *et al.*, 1985),结果 Na 占据孔道中 K 的位置。这些 H 型和 Na

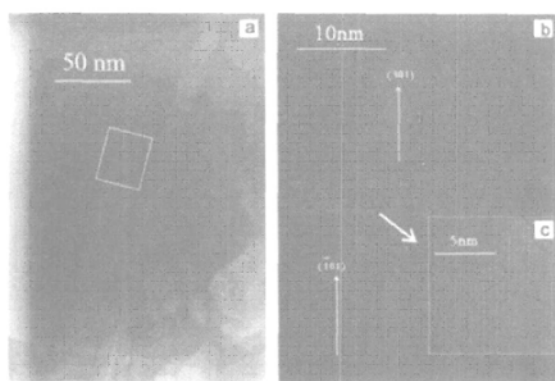


图2 天然锰钾矿(101)和(301)晶面连生的晶格像
Fig. 2 HRTEM images of intergrowth of (101) and (301) plane of cryptomelane crystal

型锰钾矿的制备过程其实就是离子交换的过程,也从一个侧面说明锰钾矿中K易于从孔道中脱附。

天然单斜锰钾矿脱K实验结果(赵东军, 2005)显示,初始实验中溶出K较多,渗滤到第5天时渗出液中K浓度为411.0 mg/L,溶出Mn浓度达到2590.0 mg/L;渗滤实验持续到第20天时,渗出液中K⁺浓度降低为8.5 mg/L,而Mn²⁺降到64.5 mg/L。分别对浓硝酸处理前后的锰钾矿样品中部分元素含量进行X射线荧光光谱(XRF)分析,结果见表1。处理后锰钾矿中K元素含量从1.74%降到0.87%,而Mn含

量有所增加,Ba和Fe略有降低,其他元素含量变化较小。经过浓硝酸处理后的锰钾矿中K含量减少,应归咎于锰钾矿孔道中K被淋滤释放,与渗出液中K含量增加相吻合。在酸处理过程中被淋滤出来的还有少量的Ba和Fe,Mn的增加是由于K、Ba、Fe的减少而使得锰钾矿中Mn含量相对增加之故。为了证实浓硝酸淋滤后锰钾矿晶体结构是否发生变化,对处理前后的锰钾矿样品进行XRD分析,结果显示处理后锰钾矿晶体结构未发生改变(赵东军, 2005),只是原样中(301)面的强度比(211)面的强度高,而处理后锰钾矿中(211)面的强度比(301)面的强度高。经浓硝酸处理后锰钾矿孔道中K含量明显减少,而其晶体结构又没有遭到破坏,说明锰钾矿晶体结构中不仅具有连通的孔道,而且孔径至少大于K离子半径。在溶液中锰钾矿孔道中K易于与外界阳离子发生离子交换作用,被吸附重金属离子与锰钾矿发生离子交换进入孔道中(Tsuji *et al.*, 1993b, 2001; Randall *et al.*, 1998)。天然锰钾矿对重金属Cd和Hg具有较好的离子交换吸附作用(郑德圣等, 2001, 2003),锰钾矿孔道内可成为重金属Cd的赋存位置,是Cd交换K的结果。受金属离子水化半径和孔道大小的制约,合成锰钾矿对Li、Na、Rb、Cs的吸附是可逆的离子交换吸附,也能选择性吸附重金属Pb进入锰钾矿孔道中(Tsuji, 2001)。这使得锰钾矿成为有用的离子筛材料,在色层分离、选择吸附重金属(O'Reilly *et al.*, 2003)和去除放射性核素(Dyer *et al.*, 2000; Guy *et al.*, 2002)等方面具有很好的应用前景。

表1 浓硝酸处理前后天然锰钾矿XRF分析

w / %

Table 1 XRF results of natural cryptomelane before and after being treated by aquafortis

元素	Mn	K	Ba	Na	Ca	Al	Si	Fe	Mg	Co	Ni	Zn	Rb	Sr	Total
处理前	69.40	1.74	0.33	0.01	0.14	0.06	0.70	3.62	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.32	76.46
处理后	71.74	0.87	0.27	0.01	0.13	0.00	0.62	1.36	0.02	0.01	0.02	0.05	0.01	0.31	75.43

2 长石超微孔道

图3a为长石[100]方向孔道特征,8个TO₄四面体共用角顶组成八元环,上下两个八元环呈交叉上下叠置,形成沿a轴方向的孔道结构,孔道有效孔径为0.1 nm × 0.1 nm。图3b为平行[001]方向的孔道,由TO₄四面体六元环构成,孔道有效孔径为0.1 nm × 0.3 nm。图3c为平行[101]方向孔道,由TO₄四面体共角顶组成四元环,形成曲柄转轴式双链,双链彼此连接形成两种[101]方向的孔道,其中六元环孔道有效孔径为0.1 nm × 0.1 nm,由10个TO₄四面体共用角顶组成的长石中最大的十元环孔道,形成平行[101]方向的椭圆形孔道结构,孔道有效孔径达0.15 nm × 0.67 nm。在长石六元环和十元环结构孔道中均含有碱性或碱土金属阳离子,如Na⁺、K⁺、Ca²⁺和Ba²⁺等占据在这些孔道中。

上述长石结构孔道孔径多数在0.3 nm以下,不似矿物

分子筛孔道孔径可达0.3 nm以上。我们认为矿物分子筛级结构孔道为微孔道,像长石这样小的结构孔道便属于超微孔道。过去对矿物超微孔道没有得到足够的重视,但事实上这些超微孔道一直在地球表层系统中发生着积极作用。下面仍以常见矿物长石为例,揭示矿物超微孔道特征。

3 长石微裂隙

长石矿物常发育微裂隙。虽然长石微裂隙与长石结构孔道有着本质的差别,但鉴于这些裂隙是长石矿物中比较常见的现象,也间接反映长石矿物某些物理化学性质,因此在这里有必要对长石微裂隙特征做一简单介绍。

3.1 微裂隙形态观察

在扫描电子显微镜下观察到长石微裂隙特征十分明显,主要有圆形或近圆形与长条状槽形(图4)。某些裂隙孔呈零散状孤立分布,并且裂隙分布不均匀,最长裂隙达50 μm,小

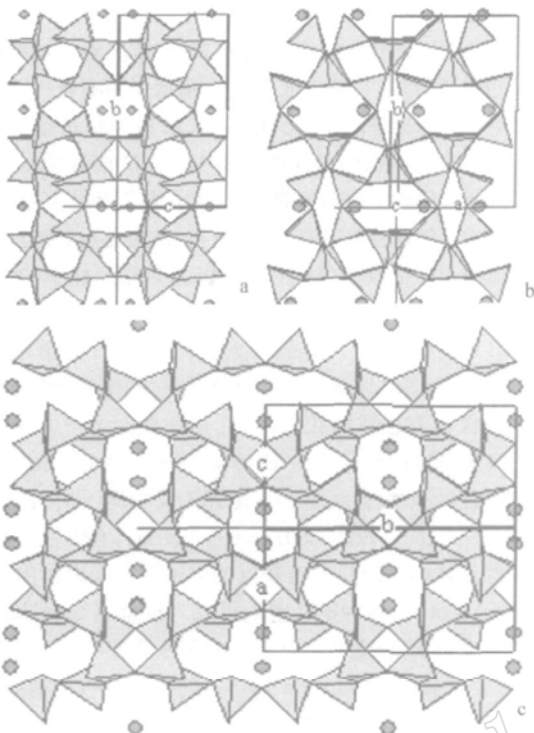


图3 长石矿物孔道结构图

Fig. 3 Channel structures of feldspar

Ⓐ $-K^+, Na^+, Ca^{2+}$; a—(100)面; b—(001)面; c—(101)面
 Ⓑ $-K^+, Na^+, Ca^{2+}$ ions; a—(100) plane; b—(001) plane; c—(101) plane

裂隙直径只有几十纳米,大多数裂隙直径为几微米。一般半透明或微透明粉红色长石裂隙数量相对较多,裂隙密度较大。透明度高的长石矿物裂隙数量少,裂隙分布零散,密度也相对较低(刘瑞, 2005)。Worden等(1990)观察结果也说明,在透明度差的长石中微裂隙数量较多,裂隙密度较高。

长石中微裂隙发育程度与其化学成分和晶体结构具有一定关系,也与长石形成过程、后期粗晶化作用以及水溶液淋滤作用有关。长石矿物双晶和解理也有助于矿物微裂隙形

成,富钾相片状条纹长石发育圆形空洞,使其变得浑浊,透明度降低(Hodson, 1998)。

3.2 微裂隙大小测试

长石吸附曲线表现为II型吸附等温线(刘瑞, 2005),在前段部分上升较平缓,表明长石中存在微孔。随着压力加大,出现一段平缓上升区间,说明吸附质的量在不断增加。在曲线后段吸附量发生急剧增加,并一直到接近饱和蒸气压,也未出现吸附饱和现象,可认为发生毛细管凝聚,说明长石矿物中存在大孔(严继民等, 1986)。由于长石矿物的吸附分支与脱附分支形态相似而近于平行,且在较低压力范围内近于水平,可判断吸附分支和脱附分支同时具有H3和H4型吸附回线特点(Gregg & Sing, 1982),这种吸附回线类型特征表明长石矿物中存在微孔和微裂隙(严继民等, 1986)。根据BET方程计算出长石裂隙孔比表面积为 $1.85 \text{ m}^2/\text{g}$ 。测试结果还说明,长石矿物微裂隙大小主要有3个级别,即 $1.0\sim 2.0 \text{ nm}$ 、 $10\sim 15 \text{ nm}$ 及大于 50 nm 。长石矿物中微裂隙以及长石矿物中解理、双晶、粒间边界共同构成长石矿物渗透系统,使得长石矿物更具有渗透性,这也是长石易于遭受风化蚀变作用的主要控制机制之一(Worden *et al.*, 1990)。

4 长石超微孔道效应

4.1 高温熔体中长石孔道离子交换作用

在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 和1个大气压条件下,微斜长石在熔融NaCl熔体中变成低钠长石,再与KCl熔体反应变成微斜长石(Orville, 1963),采用这种方法可以生成钠长石和钾长石端员组分。Muller(1988)利用熔融NaCl熔体与透长石进行离子交换反应生成钠长石,然后再利用酸处理产生氢长石,进一步与硝酸锂熔体混合生成锂长石。Viswanathan(1972)把长石与熔融KCl混合后,在 $810 \text{ }^\circ\text{C}$ 下经短时间加热,长石中 Na^+ 可以被 K^+ 所替代生成钾长石。相反钾长石与熔融NaCl混合, Na^+ 也可以替代 K^+ 生成钠长石。Chou和Wollast(1985, 1989)认为碱性长石矿物可以发生重复性离子交换反应。

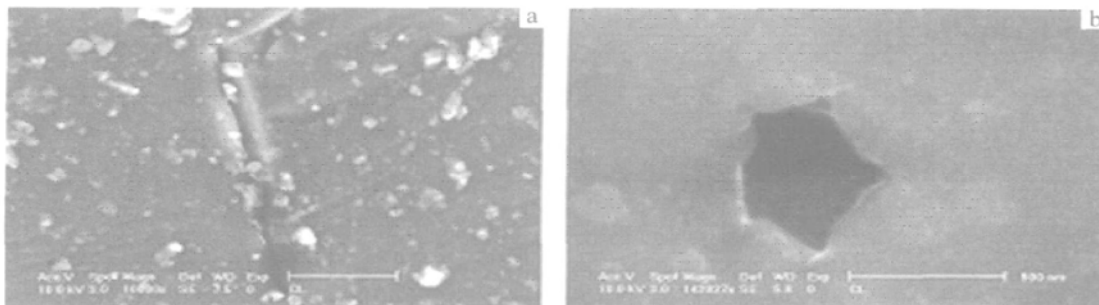


图4 长石矿物扫描电镜图

Fig. 4 SEM of feldspar

a—长条形裂隙; b—圆形裂隙

a—long and narrow crack; b—round crack

在开展长石离子交换实验中(刘瑞, 2005), 将纯度为 99.9% 的 NaCl 在玛瑙研钵中研磨后, 与粒径为 60 μm 钾长石粉混合, 其比例分别为 2g 长石与 20 g 和 40 g 的 NaCl。将 NaCl 与钾长石粉搅拌均匀后放入坩埚中, 在 810 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下进行离子交换实验。反应后产物用去离子水反复清洗, 去除没有反应的 NaCl, 然后在低温下烘干。实验结果显示, 离子交换前钾长石原样中含 Na_2O 为 3.35%, 离子交换后 Na_2O 含量明显增加。加 20g 的 NaCl 反应 12 h 后, 钾长石粉中 Na_2O 含量达到 9.05%, 反应 72 h 后达到 11.9%。而与 40 g 的 NaCl 反应 12 h 后, 钾长石中 Na_2O 含量达到 9.96%, 反应 72 h 后达到 15.9% (刘瑞, 2005)。显然钾长石与 NaCl 发生离子交换反应。这种高温离子交换反应是矿物超微孔道效应的体现。

4.2 中温粉体中长石孔道固定 Pb

钾长石是岩浆岩中含铅较高的造岩矿物之一, Pb 可以优先赋存在钾长石中(Doe, 1967)。Wedepohl(1974)研究花岗岩中 638 个钾长石样品中 Pb 含量, 其含量达到 $n \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ 。长石含量达 50% ~ 70% 的碱性岩中, 长石中铅元素含量约占全岩总含铅量的 70% ~ 95%, 表明钾长石是富含微量铅的矿物。Pb 离子半径为 1.19 \AA 与 K 为 1.38 \AA 和 Na 为 1.02 \AA 接近, Pb^{2+} 完全可以交换长石孔道中 K^+ 和 Na^+ 等离子, 进入到长石孔道结构中而生成铅长石。

自然界中铅长石一般不以单独物相形式存在。Fouque 和 Levy 曾将相应组分的氧化物在陶瓷坩埚中混合, 高温熔融合成出三斜晶系铅长石 ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Scheel, 1971)。Sorrell (1962) 将高岭石和多水高岭石与 Sr、Ba 和 Pb 的硫酸盐反应, 合成出含量约 10% 的三斜晶系铅长石相物质。Scheel(1971) 合成尖晶石时, 在陶瓷盖的底部出现淡黄色透明的长条形晶体, 生长出 $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 固溶体, 其晶体结构与晶格常数为单斜晶系铅长石。Farquhar 等(1997)用条纹长石与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合, 结果显示 Pb^{2+} 与长石发生明显的离子交换反应, 长石中 80% 的 K^+ 会发生离子交换, 并且在酸性条件下离子交换反应的速度会加快。

将钾长石与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 混合搅匀后在 380 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下加热反应(刘瑞, 2005)。XRD 分析结果显示, 反应产物中出现 5 个强峰的 d 值分别为 6.54、3.42、3.32、3.27、2.57 \AA 。它们与 Scheel(1971) 合成铅长石 5 个强峰的 d 值 6.53、3.45、3.32、3.27、2.56 \AA 十分相似, 这无疑是形成了铅长石的原因。XPS 分析特征显示, 反应产物中 Pb 的 $4f_{7/2}$ 结合能为 136.81 ~ 138.44 eV, 略高于 PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的结合能(分别为 137.2、137.3 和 138.3 eV), 与 PbSiO_3 的结合能 138.45 eV (Farquhar *et al.*, 1997) 接近。这从一个侧面反映 Pb 可能与钾长石孔道结构中 K 发生了离子交换反应。

4.3 常温溶液中长石孔道固定 Cd

将 CdCl_2 配置成浓度为 25 mg/L 的 Cd^{2+} 溶液, 在 pH 值为 5、室温条件下与 325 目钾长石粉混合反应 720 h 后, 将钾长石粉用去离子水反复冲洗, 在烘箱中烘干后进行 XRD 测

试, 分析结果见图 5(刘瑞, 2005)。由图可以看出, 反应后产物新出现 d 值分别为 4.70 和 2.78 \AA 的 2 个特征衍射峰, 原有 6.40、3.17 和 2.97 \AA 3 个衍射峰得到加强。与 JCPDS 标准卡片中编号为 31_0217 镉硅酸盐 XRD 谱图进行对比后发现, 6.40、4.70、3.17、2.97 \AA 和 2.78 \AA 衍射峰与含镉硅酸盐相相应的 5 个特征衍射峰十分相似甚至相同, 并在在熔体中合成的化学成分为 $\text{CdAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 镉铝硅酸盐 XRD 衍射峰特征相吻合。这充分说明 Cd^{2+} 与钾长石发生反应后仅形成镉长石物相, 应该是 Cd^{2+} 与钾长石孔道离子发生离子交换反应的结果。

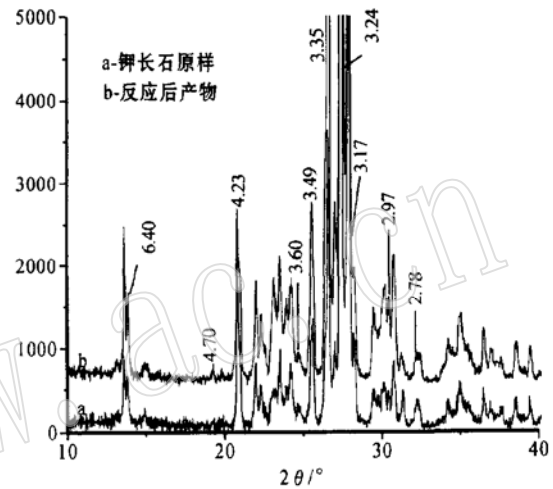


图 5 钾长石原样及其与 CdCl_2 溶液反应产物的 XRD 图
Fig. 5 XRD spectra of feldspar and the ion exchange product of feldspar and CdCl_2 reaction

钾长石与 CdCl_2 溶液反应产物 XPS 谱图见图 6、7, 可以看出反应产物中 Cd 3d5 结合能平均值为 406.6 eV, 而 CdCl_2

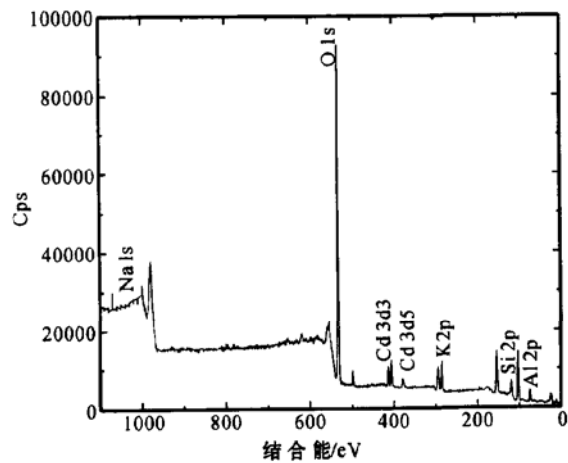


图 6 钾长石与 CdCl_2 溶液反应产物 XPS 全谱图
Fig. 6 Wide scan XPS of exchange between feldspar and CdCl_2

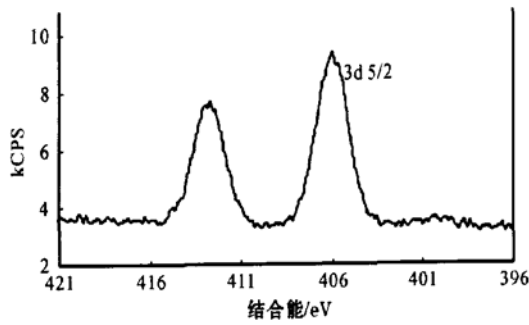


图7 钾长石中 Cd 3d 结合能局部放大图

Fig. 7 Cd 3d binding energy in feldspar

结合能为 405.5 eV, 表明钾长石中 Cd^{2+} 化学成键环境发生改变, Cd^{2+} 可能进入钾长石孔道结构中。详细比较反应产物中 Cd 3d_{5/2} 结合能 406.1 eV (图7) 与 Cd 氯化物结合能 405.5 eV (Seyama *et al.*, 1984), 钾长石结构中 Cd^{2+} 结合能要比 CdCl_2 大, 表明钾长石对 Cd^{2+} 具有较强的束缚能力(刘瑞, 2005)。

进一步研究反应产物 XPS 分析结果还发现, 钾长石孔道离子 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 含量发生明显的变化(表2), K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 含量分别降低 0.929%、0.269% 和 0.219%, 没有检测到 Ca^{2+} , 产物中新出现 Cd^{2+} 含量为 0.584%。显然这也是钾长石孔道离子与 Cd^{2+} 发生部分交换反应的结果。尽管 XPS 显示矿物近表层信息, 但也从一个侧面反映长石矿物近表层孔道结构变化情况。此与反应产物 XRD 中出现含 Cd 硅酸盐物相相一致。

表2 钾长石孔道离子及 Cd^{2+} 的 XPS 法含量分析Table 2 Content of channel ions and Cd^{2+} from feldspar by XPS method

样品	氧化物 $w_B/\%$	谱线	含量/ $\%$	反应后与反应前变化量/ $\%$
反应前	K_2O	K 2p3	2.720	
	Na_2O	Na 1s	1.186	
	CaO	Ca 2p3	0.219	
反应后		K 2p3	1.791	K 2p3 - 0.929
		Na 1s	0.917	Na 1s - 0.269
		Ca 2p3	0.000	Ca 2p3 - 0.219
		Cd 3d5	0.584	Cd 3d5 + 0.584

以上实验结果至少表明在低温条件下长石矿物中部分的 Na、K 或 Ca 等孔道离子可与 Cd 离子发生离子交换反应, 在低温条件下长石矿物具有一定的孔道离子交换效应。

4.4 长石孔道阻滞核素迁移

放射性核废料是一种极为有害的固体废弃物, 寿命长的高放核废料达到无害化需要上万年甚至更长时间, 如放射性核素 ^{238}U 、 ^{129}I 、 ^{99}Tc 、 ^{239}Pu 、 ^{59}Ni 、 ^{94}Nb 等半衰期都在万年以上, 其中 ^{238}U 的半衰期长达 44.7 亿年 (Witherspoon, 1996)。因此为把放射性废物尤其是核电站的高放废物隔离于生物圈

之外而提供永久和可靠的处置方法问题, 不仅是发达国家也是发展中国家极为关注的问题。但至今还没有一个国家正式建成处置库, 均处于场地预选和评价阶段, 如地下实验室研究与天然类比研究(王驹等, 2000)。其中阻滞放射性核素迁移是关键问题, 而地质体是高放核废料地质处置库的宿主, 是阻滞放射性核素向环境迁移的最后一道屏障, 故选择稳定性好的地质体对于处置高放核废料极为重要(陈璋如, 2000)。目前各国根据本国地质条件, 包括阿根廷、保加利亚、加拿大、中国、日本、捷克、芬兰、法国、印度、南非、西班牙、瑞典、瑞士、乌克兰等大多数国家初步选择花岗岩作为具有天然屏障功能的处置库围岩, 美国选择的是凝灰岩 (Witherspoon, 1996)。

需要说明的是, 在诸多处置库选址标准中, 围岩岩石的孔隙构造和矿物表面裂隙特征以及核素在岩石介质中的有效迁移与扩散速率被指定为关键指标之一, 还要求在岩石物理化学性质方面具备有足够高的均一性和连续性以及足够低的渗透性 (IAEA, 1994)。尤其就花岗岩如何阻止核素迁移进行过专门研究 (Eriksen *et al.*, 1989; Ticknor *et al.*, 1990)。我们认为这些评价指标仅仅停留在岩体中有无断裂, 岩石中有无裂隙等宏观层次上, 而没有对组成岩石的矿物内部结构所具有的孔道特性这一微观细节给予充分的认识。近年来如何从矿物学层次上深入分析人工屏障的可变性与对放射性核素的阻滞作用愈加受到重视 (Curtis, 2000; Campbell, 2000)。特别需要强调的是, 除了辐射作用外, 由于核素衰变导致高放废物发热, 可使围岩温度高达 200 °C (Witherspoon, 1996), 而受热扰动又促使围岩性质发生变化, 将能大大提高核素在围岩中的迁移速率。

由于长石类矿物是花岗岩的主要组成矿物, 尤其在凝灰岩中钾长石含量接近 50%, 因此长石类矿物的结构状态在很大程度上决定着花岗岩和凝灰岩的天然屏障程度。典型高放射性核素原子半径, 比起长石类矿物孔道中存在的 K、Na、Ca 还要小(表3)。有理由认为, 既然碱金属离子能够进入长石类矿物孔道, 大小相当而活性更强的放射性核素无疑更容易进入长石类矿物孔道。正是花岗岩与凝灰岩中长石类矿物发育有良好的孔道结构, 可使核素进入孔道, 才有可能阻滞核素迁移而成为天然屏障。

表3 典型高放射性核素原子半径与长石

孔道中充填物大小 nm

Table 3 Radius of typical high level radioactive nuclides and sizes of fillings in tunnel of feldspar

原子种类	^{238}U	^{129}I	^{99}Tc	^{59}Ni	^{94}Nb	^{232}Th	^{79}Se
半径	0.152	0.133	0.136	0.124	0.146	0.180	0.140
原子种类	^{210}Po	^{107}Pd	^{93}Zr	Ca	Na	K	H_2O 分子
半径	0.141	0.137	0.160	0.197	0.190	0.235	0.138

4.5 长石孔道中水的作用

长石与水交互作用首先表现为长石矿物表面离子交换反

应, 然后才发生长石水解反应。与地下水相接触时, 长石表面会发生诸如水合、溶解、沉淀、淋滤以及吸附 H^+ 、 OH^- 和有机与无机原子、分子等一系列化学反应(Anorsson & Stefansson, 1999)。如 H^+ 与长石矿物离子交换深度在钠长石中可以达到 0.21 nm, 在微斜长石中达到 0.37 nm(Farquhar *et al.*, 1997), 反应式为 $MAISi_3O_8 + H^+ \rightarrow HAlSi_3O_8 + M^+$, 其中 M^+ 代表 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Sr^{2+} 等离子。 H^+ 半径较 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子小得多, 结构中又没有其他阳离子占据, 因而氢长石结构孔道内部存在有较大空间, 使氢长石性质与沸石矿物具有相似之处(Baur & Joswig, 1996)。

我们认为长石类矿物所具有的良好超微孔道结构, 足以能使大小为 0.138 nm 的水分子进入与通过。大家经常观察到的现象是, 花岗岩中钾长石在遭受水热蚀变而发生绢云母化时, 绢云母常常呈浸染状出现于完整的钾长石晶体内部。而无孔道结构的辉石、角闪石及黑云母发生绿泥石化等水热蚀变作用时, 绿泥石无一例外地出现在这些矿物完整晶体的边缘。此无疑与水分子能够进入长石类矿物超微孔道有关, 化学反应式为 $3KAlSi_3O_8 + H_2O = KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + K_2O$ 。长石超微孔道便于水分子进入, 使得长石晶体中心易于发生绢云母化。而长石晶体边部水分子容易逸出, 使得长石矿物边部蚀变作用较弱。

5 结束语

矿物微孔道孔径大小为 0.3~2.0 nm。天然锰钾矿结构中由 Mn—O 八面体所构建并由 K 等充填其中的微孔道, 类似于大家熟知的沸石中由 Si—O 和 Al—O 四面体所构建并由 Na 和 Ca 充填其中的微孔道, 理应也具有有良好的分子筛效应。

矿物超微孔道孔径小于 0.3 nm。矿物超微孔道结构特征可通过研究矿物晶体结构细节来揭示, 一种简便的判别方法便是查看矿物晶体化学式中是否含有碱金属碱土金属元素, 一般含 K、Na、Ca、Ba 等矿物具有超微孔道结构特征。

长石是地壳中常见矿物, 占地壳质量一半以上。长期以来人们并没有把如此常见的重要矿物归类为孔道结构矿物, 主要归咎于其孔径过于微小, 有关长石孔道离子交换效应更没有引起人们足够的重视。实验研究结果表明, 无论是在高温条件下, 还是在低温条件下, 长石矿物都能表现出一定的离子交换性, 具有明显的孔道结构矿物特征。在高温条件下 Na^+ 与钾长石发生离子交换反应, 能形成 Na_2O 含量达 15.9% 的钠长石。在中温条件下 Pb^{2+} 与钾长石发生离子交换反应, 能生成铅长石物相。在常温条件下 Cd^{2+} 与钾长石发生离子交换反应, 能生成镉长石物相。长石矿物所体现出的良好的超微孔道效应, 在对重金属污染物无害化处理包括核废料安全性处置领域具有潜在的开发应用价值。

天然矿物超微孔道效应在地球物质迁移与交换过程中一直发挥着鲜为人知的独特作用。有理由相信, 在地球环境质量修复领域中, 极少数天然矿物微孔道往往拥有分子筛效

应, 发挥着净化分子型气体污染物的作用; 而大多数天然矿物超微孔道却享有离子筛效应, 孕育有净化离子型水体污染物的潜在功能。

References

- Anorsson S and Stefansson A. 1999. Assessment of feldspar solubility constants in water in the range 0 °C to 350 °C at vapor saturation pressures[J]. *American Journal of Science*, 299: 173~ 209.
- Baur W H and Joswig W. 1996. Mechanics of feldspar framework: crystal structure of Li_feldspar[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 121: 12~ 23.
- Campbell L S. 2000. Minerals and waste management[A]. Cotter_Howells J D, Campbell L S, Valsami-Jones E, *et al.* *Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic influences, Contaminated Land and Waste management*[C]. The Mineralogical Society Series 9, the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London, 313~ 318.
- Chen Zhangru. 2000. The mineralogical problems in study on disposal of high level radioactive waste[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 252~ 254 (in Chinese with English abstract).
- Chou L and Wollast R. 1985. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite[J]. *American Journal of Science*, 285: 963~ 993.
- Chou L and Wollast R. 1989. Is the exchange reaction of alkali feldspars reversible? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 557~ 558.
- Curtis C. 2000. Mineralogy in long-term nuclear waste management [A]. Vaughan D J and Wogelius R A. *Environmental Mineralogy* [C]. EMU Notes in Mineralogy 2, Budapest: Eötvös University Press, 333~ 350.
- Doe B R and Tilling R I. 1967. The distribution of lead between coexisting K_feldspar and plagioclase[J]. *The American Mineralogist*, 52: 805~ 816.
- Dyer A, Pillinger M, Newton J, *et al.* 2000. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides [J]. *Chem. Mater.*, 12: 3 798~ 3 804.
- Eriksen T E and Locklund B. 1989. Radionuclide Sorption on Crushed and Intact Granitic Rock: Volume and Surface Effects[M]. SKB/TR 89_25, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 20.
- Farquhar M L, Vaughan D J, Hughes C R, *et al.* 1997. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cation with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3 051 ~ 3 064.
- Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomerlane[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 477~ 484 (in Chinese with English abstract).
- Gregg S J and Sing K S W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition[M]. Academic Press Inc., 112~ 135.
- Guy C, Audubert F, Lartigue J E, *et al.* 2002. New conditionings for separated long-lived radionuclides[J]. *C. R. Physique*, 3: 827~ 837.
- Hodson M E. 1998. Micropore surface area variation with grain size in unweathered alkali feldspars: Implication for surface roughness and dissolution studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 3 429 ~ 3 435.
- IAEA. 1994. Siting of Geological Disposal Facilities [Z]. A Safety Guide, Safety Series No. 111~ G.4.1.
- Liu Rui. 2005. Channel structure minerals and feldspar channel structure

- features[D]. Beijing: Peking University (in Chinese).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: Natural self_purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis in natural self_purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 323~ 331 (in Chinese with English abstract).
- Moore P B and Shen J. 1983. An X_{ray} structural study of cacoxenite, a mineral phosphate[J]. *Nature*, 306: 35.
- Mu Shichun. 2001. Micrin sized inorganic porous non_metallic ores in China and their application[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 340~ 344 (in Chinese with English abstract).
- Muller G. 1988. Preparation of hydrogen and lithium feldspar by ion exchange[J]. *Nature*, 332, 435~ 436.
- Orville P M. 1963. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases[J]. *American Journal of Science*, 261: 201~ 237.
- O'Reilly S E and Hochella Jr M F. 2003. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe₂O₃ oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 4 471~ 4 487.
- Paul B M, Shen J C. 1983. An X_{ray} structure study of Cacoxenite: a mineral phosphate[J]. *Nature*, 306: 356~ 358.
- Post J E, Von Dreele R B and Buseck P R. 1982. Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure Refinements of Hollandite, Cryptomelane and Priderite[J]. *Acta Cryst.*, (B38): 1 056~ 1 065.
- Randall S R, Sherman D M and Ragnarsdottir K V. 1998. An Extended X_{ray} Absorption Fine Structure Spectroscopy Investigation of Cadmium Sorption on Cryptomelane (KMn₈O₁₆) [J]. *Chemical Geology*, 151: 95~ 106.
- Scheel H J. 1971. Lead feldspar [J]. *Zeitschrift Für Kristallographie*, Bd. 133, S: 264~ 272.
- Seyama H and Soma M. 1984. X_{ray} photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cation [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80: 237~ 248.
- Sorrell C A. 1962. Solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay_sulfate mixtures [J]. *American Mineralogist*, 47: 291~ 309.
- Ticknor K V and Cho Y H. 1990. Interaction of iodide and iodate with granitic fracture_filling minerals [J]. *J. Radioanal. and Nuclear Chem.*, 140: 75~ 84.
- Tsuji M and Abe M. 1984. Synthetic inorganic ion_exchange materials. XXXVI. Synthesis of cryptomelane_type hydrous manganese dioxide as an ion_exchange material and their ion_exchange selectivities towards alkali and alkaline earth metal ions [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2(2): 253~ 274.
- Tsuji M and Abe M. 1985. Synthetic inorganic ion_exchange materials. XXXVIII. Acid_base properties of a cryptomelane_type hydrous manganese (IV) oxide and some chromatographic applications [J]. *The Chemical Society of Japan*, 58: 1 109~ 1 114.
- Tsuji M and Komarneni S. 1993a. Powder X_{ray} diffraction study of a cryptomelane_type manganic acid and its alkali cation exchanged forms [J]. *J. Mater. Res.*, 8(3): 3 145~ 3 150.
- Tsuji M and Komarneni S. 1993b. Selective exchange of divalent transition metal ions in cryptomelane_type manganic acid with tunnel structure [J]. *J. Mater. Res.*, 8(3): 611~ 616.
- Tsuji M. 2001. Pb²⁺ separation from concentrated electrolyte solution by a cryptomelane_type manganic acid and titanium antimonite acid [J]. *Solv. Extract. Ion Ex.*, 19(3): 531~ 551.
- Vicat J, Fanchon E, Strobel P, *et al.* 1986. The structure of K_{1.33}Mn₈O₁₆ and cation ordering in hollandite_type structure [J]. *Acta Cryst.*, B42: 162~ 167.
- Viswanathan K. 1972. Kationenaustausch an plagioklasen [J]. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 37: 277~ 290.
- Wang Ju, Xu Guoqing, Jin Yuanxin, *et al.* 2000. Study of the Crust Stability of Beishan Area, Gansu Province, China [M]. Beijing: Geological Press (in Chinese).
- Wedepohl K H. 1974. Handbook of Geochemistry [M]. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, II(4): 82_C_1_82_O_1.
- Witherspoon P A. 1996. Geological Problems in Radioactive Waste Isolation, Second Worldwide Review, Berkeley National Lab [M]. University of California, USA.
- Worden R H, Walker F D L, Parsons I, *et al.* 1990. Development of microporosity, diffusion channels and deuteric coarsening in perthitic alkali feldspars [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104: 507~ 515.
- Yan Jimin, Zhang Qiyuan and Gao Jingzong. 1986. Adsorption and Coacervation—Surface Porous of Solid [M]. Beijing: Scientific Press (in Chinese).
- Yin Lin, Lu Xiancai, Hu Huan, *et al.* 2003. Porous minerals and rocks and their application to environmental remediation materials [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 405~ 408 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Dongjun. 2005. Study of environmental properties for cryptomelane in the supergene oxide zones of manganese deposits [D]. Beijing: Peking University (in Chinese).
- Zheng Desheng, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. The sorption of Hg²⁺ from aqueous solution by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 559~ 564 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Desheng, Lu Anhuai, Gao Xiang, *et al.* 2003. The treatment of Cd²⁺ bearing sewage by natural cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 360~ 364 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈璋如. 2000. 高放废物地质处置研究中的矿物学问题 [J]. *高校地质学报*, 6(2): 252~ 254.
- 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 477~ 484.
- 刘瑞. 2005. 孔道结构矿物与长石孔道结构特征研究 [D]. 北京: 北京大学.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 鲁安怀. 2003. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 323~ 331.
- 木士春. 2001. 我国微米级无机多孔非金属矿及其应用 [J]. *高校地质学报*, 6(2): 340~ 344.
- 王驹, 徐国庆, 金远新, 等. 2000. 甘肃北山地区区域地壳稳定性研究 [M]. 北京: 地质出版社.
- 严继民, 张启元, 高敬琮. 1986. 吸附与凝聚——固体表面的孔 [M]. 科学出版社.
- 尹琳, 陆现彩, 胡欢, 等. 2003. 多孔结构矿物(岩石)及其环境修复材料的实用性 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 405~ 408.
- 赵东军. 2005. 锰矿床次生氧化带中锰钾矿环境属性研究 [D]. 北京: 北京大学.
- 郑德圣, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿吸附水溶液中 Hg 的实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 559~ 564.
- 郑德圣, 鲁安怀, 高翔, 等. 2003. 天然锰钾矿处理含 Cd 废水实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 360~ 364.