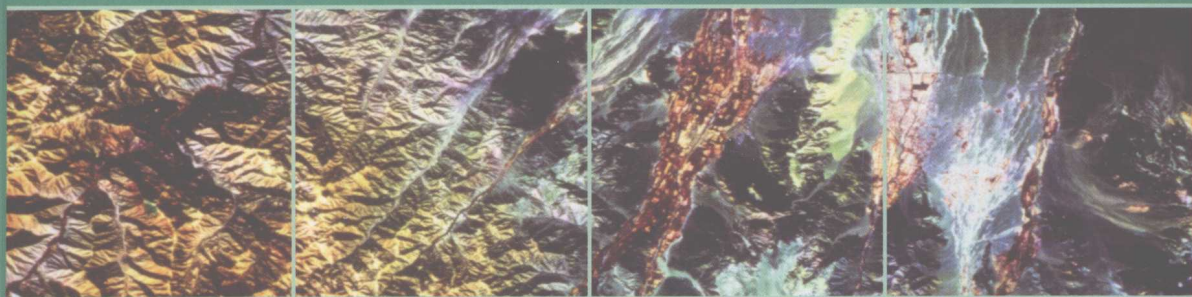


HUANJING KUANGWU CAILIAO

环境矿物材料

商 平 申俊峰 赵瑞华 等编著



化学工业出版社

环境矿物材料

商 平 申俊峰 赵瑞华 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书比较全面地阐述了环境科学和矿物学领域的交叉学科和新的学科增长点——环境矿物材料的概念、基本性质、加工方法等,介绍了近年来国内外环境矿物材料在环境治理中的相关研究和应用所取得的成果。本书分8章:第1章环境矿物材料特性与分类;第2章环境矿物材料加工、改性与再生;第3章环境矿物材料治理水污染;第4章环境矿物材料治理大气污染;第5章环境矿物材料处理固体废物;第6章环境矿物材料处理放射性核废物;第7章环境矿物材料治理土壤污染与退化;第8章环境矿物材料与微生物交互作用。

本书内容丰富,系统性强,具有一定实用价值,可供广大环境工程、矿物材料、无机非金属材料、矿物加工科技工作者、科技开发人员参考,还可以作为大专院校环境科学、环境工程、生态学、农学和地学等专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

环境矿物材料/商平,申俊峰,赵瑞华等编著. —北京:化学工业出版社,2007.10
ISBN 978-7-122-01162-6

I. 环… II. ①商…②申…③赵… III. 环境科学:矿物学 IV. P579

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 151467 号

责任编辑:朱 彤 裴桂芬
责任校对:陈 静

文字编辑:王 琪
装帧设计:潘 峰

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张17 $\frac{3}{4}$ 字数436千字 2008年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

前 言

随着人类物质文明的不断进步，人们对环境科学的研究也逐步深入。全球环境保护和可持续发展成为全人类共同关心的问题，如何控制与治理环境污染、保护地球、保护人类生存环境是各国政府和人们关注的焦点。

目前，我国正处于社会经济、现代化工业高速发展阶段，诸如生态环境严重透支、水土流失、土地荒漠化、“三废污染”造成生物多样性锐减等，严重制约了我国经济建设的可持续发展。正是在这种日益严峻的形势下，从政府到企业，从科研到生产，全社会都高度重视环境保护的问题，使得我国的环境保护研究及环境保护产业获得较快发展。随着技术进步，产生了环境材料、环境矿物材料和环境矿物学等新概念、新材料和新学说。众所周知，大自然具有天然自净化功能，使得人与地球能相互依存，过去在认识、研究、开发和利用天然自净化作用时，重点放在有机生物对各类污染物的净化功能上，忽略了对天然矿物净化功能的研究，环境矿物学和环境矿物材料的产生弥补了这方面的不足。环境矿物材料是环境矿物学的重要内容之一，充分利用环境矿物材料的环境属性，正成为环境矿物学和环境科学的重点研究方面和学科生长点。

环境科学所涉及的研究领域十分宽广，涉及大气科学、海洋科学、生物科学、生命科学、地球科学和空间科学等多种学科领域。资源和环境是当今地质学领域的两大主题。地质学本身所具有的特点决定了其在环境领域研究中的优势。地质环境评价、大型基本建设工程选址、地质灾害的生成机理及防灾和减灾、土壤沙化过程和防治、工业废弃物（包括核废料）的排放和处理、地方病的防治、采矿（和冶炼）活动对环境的影响和防治等一系列关系到国计民生的重大课题，都需要运用地质学的基本理论和方法来研究解决。在这些重大课题的研究过程中，均存在诸多矿物学问题，需要矿物学家参与研究。实际上，环境矿物学正是在研究和解决环境科学中的一系列相关问题的过程中，在汲取环境科学和矿物学各自特点的条件下形成并逐步发展起来的新的边缘学科。

从矿物学角度揭示环境污染的实质与过程，针对环境受到污染的特点，运用某些矿物的特殊性质，对环境进行治理、修复和保护。元素在矿物-水界面上的反应机制，是当前矿物学的前沿性课题。环境矿物学对于在深层次上了解环境污染，进而进行有效防治意义重大。

近几十年来，大规模的采矿和冶炼造成大量金属污染物向环境中释放，使全球环境日益恶化，严重威胁人类的生存环境。因此，对环境有害元素的研究已经成为当前国内外的一个重要研究方向。研究有害元素在污染体系中的存在状态及其在岩石—土壤—地下水和地表水—大气—生物体这一物质和能量循环过程中的分布、赋存、迁移和变化的规律，无疑对于调查和治理环境污染至关重要。由于各种有害元素的赋存、分布与自然环境中存在的各种矿物密切相关，因此，运用矿物学的基本理论和研究方法来观察和解决这些问题，是环境矿物学的一项重要任务。

随着环境科学研究的不断深入,环境科学的重要组成部分——环境矿物学应运而生。1998年,在加拿大多伦多召开的第17届国际矿物学大会增设了环境矿物学,从此拉开了国际环境矿物学研究序幕,2002年在英国爱丁堡召开的第18届国际矿物学大会上环境矿物学的主题是“环境与健康”。我国环境矿物学研究几乎与国际上该学科的发展同步,1999~2005年由《岩石矿物学杂志》相继编辑出版了“环境矿物学专辑”,2004年经民政部批准成立了中国矿物岩石地球化学学会环境矿物学专业委员会,标志着国内环境矿物学的研究进入了新阶段。

环境矿物材料的诞生,主要取决于天然矿物的良好基本性能,是多种天然矿物对污染物净化能力与净化功能的体现,也是污染物的矿物材料处理方法的关键所在。天然矿物材料对污染物的净化功能主要体现在矿物表面的吸附作用与矿物吸附剂、矿物孔道过滤性作用与矿物过滤剂和分子筛、层间离子交换作用与矿物交换剂、矿物热效脱硫除尘作用与矿物添加剂等方面。

环境矿物学研究内容有:反映环境的矿物;污染环境的矿物;治理环境的矿物;矿物的表面性质与矿物-水界面的反应机理;矿物尘粒与微生物作用。

环境矿物材料和制品的应用领域有:①区域性环境污染治理,包括河流、湖泊污染治理、地表劣质水处理、地下水水质改善、地下水库库址工程等;②国土污染治理与土壤改良;③核废料污染处置;④畜禽粪便污染治理;⑤垃圾填埋场选址;⑥燃煤除尘固硫大气净化;⑦城镇生活污水、工业废水与矿山废水处理等方面。

目前,人类对于任何污染都有相应的有效治理方法,关键问题是防治技术的成本。在发展中国家由于企业规模较小,生产水平较低,希望开发利用成本低的环保技术与环保产品。对于一些区域性污染的治理与环境修复工程更不是一般性环境污染治理技术所能支撑的,大多数处理技术普遍存在设备多和成本高等不利因素,难以在污染治理的实践中得到全面推广与应用。利用环境矿物材料治理污染物的方法体现了自净化作用的特色,采用的部分天然矿物往往是来自矿山废弃物,以废治废、污染控制与固废资源化同时进行,具有“零排放”、“零废料”的环境保护意义。

利用环境矿物材料治理环境污染,不仅具有处理方法简单、成本低、处理效果好且不出现二次污染等优势,还体现了以废治废、污染控制与废弃物资源化并行的发展;环境矿物材料在水污染、大气污染、固体废弃物的处置与处理、土壤重金属污染、核污染和核废料防治、地表水和地下水水质改善及燃煤固硫除尘等方面的应用显示了良好的效果和前景。

目前有关环境矿物材料的研究成果多数仍处于实验室研究阶段,尚有待于进一步深化,实现新型环境矿物材料研发的产业化及在环境工程中的规模化应用,期待引起环境科学领域的广泛关注,以推动这一进程的快速发展。

本书主要介绍环境矿物材料在水污染、大气污染、固体废弃物的处置与处理、土壤重金属污染、核污染和核废料防治等方面的应用。

本书分8章:第1章、第2章由商平和申俊峰完成;第3章由商平和赵瑞华完成;第4章由商平和孙佐辉完成;第5章、第6章由赵瑞华完成;第7章由赵瑞华和申俊峰完成;第8章由申俊峰和商平完成;全书由商平统稿。

在编写过程中，中国地质科学院地质研究所王立本研究员对本书初稿花费大量的时间和精力，进行了认真的修改和指导；天津科技大学张天胜教授给予了很多的指导与帮助；天津科技大学海洋学院环境工程专业的硕士研究生蔡钰颖、孙玉琢、孙恩呈帮助整理资料，付出了很多劳动，在此向他们表示感谢。本书还得到天津市科委（社会发展科技项目 06YFSYSF02500）的资助。

由于时间仓促，作者水平所限，书中难免存在缺憾之处，敬请读者批评指正，以便使之更臻完善。

编 者
2007 年 8 月

目 录

第 1 章 环境矿物材料特性与分类	1
1.1 环境矿物材料分类与其他材料的关系	1
1.1.1 环境矿物材料分类	1
1.1.2 矿物材料与环境矿物材料的关系	1
1.1.3 新的矿物材料与环境矿物材料的关系	2
1.2 环境矿物材料的作用	2
1.2.1 物理作用	2
1.2.2 化学作用	3
1.2.3 物理化学作用	4
1.2.4 矿物生物交互作用	6
1.3 环境矿物材料的特性	6
1.3.1 天然环境矿物(岩石)材料的特性	6
1.3.2 复合及合成环境矿物材料的特性	20
1.3.3 工业废弃物的特性	22
1.4 环境矿物材料特点及应用	23
1.4.1 环境矿物材料的特点	23
1.4.2 环境矿物材料的应用	24
参考文献	25
第 2 章 环境矿物材料加工、改性与再生	28
2.1 环境矿物材料微粉加工	28
2.1.1 超细粉碎加工	28
2.1.2 超细分级加工	32
2.1.3 表面改性加工	34
2.2 环境矿物材料改性处理	35
2.2.1 物理改性处理	36
2.2.2 化学表面处理改性	38
2.2.3 纳米环境矿物粉体表面改性	43
2.3 环境矿物材料的再生	44
2.3.1 沸石的再生	44
2.3.2 活性炭的再生	45
2.3.3 蛭石的再生	48
2.3.4 陶粒的再生	48
参考文献	48
第 3 章 环境矿物材料治理水污染	50
3.1 水污染现状与水退化	50

3.1.1 全球的水资源形势	50
3.1.2 中国水污染现状	50
3.1.3 水退化问题	53
3.2 环境矿物材料治理水污染研究与应用	54
3.2.1 天然环境矿物(岩石)材料处理废水	54
3.2.2 改性环境矿物材料处理废水	101
3.2.3 复合及合成环境矿物材料处理废水	128
3.2.4 工业废弃物处理废水	135
参考文献	156
第4章 环境矿物材料治理大气污染	164
4.1 大气污染现状	164
4.2 环境矿物材料在治理大气污染中应用	165
4.2.1 天然环境矿物(岩石)材料治理大气污染	165
4.2.2 改性环境矿物材料治理大气污染	175
4.2.3 复合及合成环境矿物材料治理大气污染	180
4.2.4 工业废弃物治理大气污染	184
参考文献	188
第5章 环境矿物材料处理固体废物	191
5.1 固体废物特点、分类和危害	191
5.1.1 固体废物的特点	191
5.1.2 固体废物污染类型和分类	191
5.1.3 固体废物的危害	193
5.2 环境矿物材料处理固体废物研究与应用	193
5.2.1 天然环境矿物(岩石)材料处理固体废物	194
5.2.2 改性环境矿物材料处理固体废物	195
5.2.3 复合及合成环境矿物材料处理固体废物	195
5.2.4 工业废弃物处理固体废物	196
5.2.5 天然环境矿物(岩石)材料处理垃圾渗滤液	198
5.2.6 改性环境矿物材料处理垃圾渗滤液	201
5.2.7 复合及合成环境矿物材料处理垃圾渗滤液	205
5.2.8 工业废弃物处理垃圾渗滤液	206
5.3 垃圾渗滤液处理过程中存在的问题	208
参考文献	209
第6章 环境矿物材料处理放射性核废物	214
6.1 放射性核污染来源和危害	214
6.1.1 放射性核废物对环境的污染	214
6.1.2 放射性核废物的来源	214
6.1.3 放射性核污染物	217
6.1.4 放射性核污染的危害	218
6.1.5 放射性核污染治理	218

6.2 环境矿物材料处理放射性核污染研究与应用	221
6.2.1 天然环境矿物(岩石)材料处理放射性核废料	221
6.2.2 改性环境矿物材料处理放射性核废料	229
6.2.3 复合及合成环境矿物材料处理放射性核废料	231
6.2.4 工业废弃物处理放射性核废料	232
参考文献	233
第7章 环境矿物材料治理土壤污染与退化	236
7.1 土壤污染现状	236
7.2 环境矿物材料治理土壤污染和退化研究与应用	238
7.2.1 天然环境矿物(岩石)材料治理土壤污染	239
7.2.2 改性环境矿物材料治理土壤污染	247
7.2.3 复合及合成环境矿物材料治理土壤污染	249
7.2.4 工业废弃物治理土壤污染	249
参考文献	254
第8章 环境矿物材料与微生物交互作用	258
8.1 概述	258
8.2 生物与矿物相互作用	260
8.3 微生物与矿物界面	264
8.3.1 微生物	264
8.3.2 微生物在矿物界面的分布特点	266
8.4 矿物与微生物相互作用的应用	267
8.4.1 水污染防治	268
8.4.2 大气污染防治	268
8.4.3 土壤污染修复	270
8.4.4 在医学中应用	270
8.4.5 环境质量评价	270
8.4.6 矿物与生物相互作用	271
参考文献	272

第 1 章

环境矿物材料特性与分类

1.1 环境矿物材料分类与其他材料的关系

1.1.1 环境矿物材料分类

环境矿物材料是基于矿物材料的定义而来的。通常意义上的环境矿物材料是指由矿物(岩石)及其改性产物组成的与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料。环境矿物材料是指矿物材料当中具有环境属性,能够有效治理或修复环境中固、液、气等污染物的功能材料。由于环境矿物材料是矿物材料的一部分,所以环境矿物材料的分类也是基于矿物材料的分类而进行分类的。根据矿物材料的定义和加工改造特点,一般将矿物材料分为如下三大类型:天然矿物材料、深加工矿物材料、复合及合成矿物材料。

根据环境矿物材料的特点,环境矿物材料分为如下四大类型。

① 天然环境矿物材料 指能够直接利用其物理、化学性质用作环境治理与修复的矿物(或岩石)功能材料,如一些膨润土、沸石、珍珠岩、硅藻土、蛭石等。

② 改性环境矿物材料 指将矿物或岩石进行超细、超纯、改型、改性等加工改造后用作环境治理或修复的矿物(或岩石)功能材料,如超细石英粉、云母粉,高纯超细的高能石墨乳,改性的膨润土、沸石等。

③ 复合及合成环境矿物材料 指以一种或数种天然矿物或岩石为主要原料,与其他有机和无机材料按适当配比进行烧结、胶凝、黏结、胶连等复合或合成加工改造所获得的用于环境修复的功能材料,如岩棉、活性炭、陶粒等。

④ 工业废弃物 指选矿尾矿、煤矸石、石棉尾矿;火力发电厂排出的粉煤灰;冶炼的废钢渣;化学工业排出的电石渣、硫酸渣、赤泥等一类材料。

1.1.2 矿物材料与环境矿物材料的关系

一般的矿物材料是根据天然矿物(包括某些岩石)的物理和化学性质,经过选矿、加工、合成或晶体生长,研制出的不同用途的新材料,主要利用矿物光、声、电、磁、热等功能性质的功能矿物材料和主要利用矿物力学性质的结构矿物材料。

环境矿物材料是用于环境治理的矿物、岩石材料和某些工业废弃物。与传统矿物材料概念相比,环境材料强调了材料及技术本身要具备环境协调性和相容性,被赋予了环境属性,具有环境功能。环境矿物材料符合人与自然和谐发展的要求,是材料科学发展的必然趋势。根据环境矿物材料的概念,一些新的矿物材料叫法也应纳入环境矿物材料的范畴,包括纯天然矿物材料、绿色包装矿物材料、环境工程材料、环境修复材料、环境净化材料、环境替代材料等。

1.1.3 新的矿物材料与环境矿物材料的关系

新的矿物材料始终会伴随着人们生产和生活的需求不断诞生, 由于人们环境意识的不断提高, 许多新的矿物材料直接采用新的环境理念, 引入强的环境意识进行开发利用。对每一种新材料的评价总是要考虑其与环境具有良好的协调性。因此, 开发出的新材料、环境材料和其他材料的关系可表达为: 传统材料和新材料中包含有环境材料, 同样环境材料也包含有传统材料和新材料。判断一种材料是否是环境材料, 需要在材料共同品质总判据的基础上加入环境判据: 即资源利用效率最大化, 能源消耗最优化以及环境负荷最小化。

纳米材料是在一维尺度小于 100nm 的基本单元, 在二维和三维空间无序堆积, 或有序排列所组成的新型材料。它可以是金属、陶瓷、半导体或复合材料。其纳米级的相可为晶体、准晶体、胶体或非晶体。纳米材料的特殊结构使它具有三大特性: 表面效应、小尺寸效应和量子效应。纳米材料在环境和能源领域中的应用有: 清理污染和净化水资源的多孔材料; 垃圾回收和处理, 清除污染, 建设绿色环境; 新型防火塑料材料; 可以取代炭黑具有防磨功能的有机材料; 高效率储氢材料; 高效率电池材料; 高效率能源转换材料。

纳米级超微粉矿物材料是矿物材料研究的一个前沿。研究表明, 与传统材料相比, 纳米级尺度下的矿物材料除了某些使用功能会增强外, 还会表现一些与宏观材料截然不同的物化性质。这使环境协调性材料的开发领域变得更加广阔。

纳米多孔矿物材料主要用于催化领域和处理一些有害物质的吸附领域。应用较早的微孔材料是沸石。它是以硅氧四面体和铝氧四面体为基本结构单元构成规则孔道和笼体系的阴离子骨架硅铝酸盐。它可选择性地吸附水中的有机物, 但由于这类材料孔径较小, 在环境治理方面的应用受到限制。

柱撑黏土矿物多孔材料通过离子交换等方式把某些化合物作为交联剂引入黏土层间, 并交替形成分子级别的支柱而制成的一类孔径大、分布规则的新型分子水平的纳米多孔复合材料。用硅烷交联剂对膨润土进行交联后对 COD 吸附具有很好的性能。在应用方面主要是对有害物质的吸附。

1.2 环境矿物材料的作用

环境矿物材料是环境矿物学的重要研究内容之一。环境矿物材料具有的基本作用包括: 物理作用、化学作用、物理化学作用和矿物生物交互作用四种。

1.2.1 物理作用

(1) 表面物理作用 环境矿物材料物理作用包括矿物光学、力学、热学、磁学、电学、半导体等性质, 如方解石的热不稳定性的固硫作用、天然硅石的热膨胀性可改善煤燃烧过程中氧化气氛以防止硫酸钙分解而提高固硫率的效应, 磁铁矿的磁性、电气石的电性的除杂效应、堇青石热稳定性可用来制作多孔陶瓷的除尘效应, 金红石的半导体性, 其光催化氧化性可分解有机污染物。利用天然金红石降解水体中卤代有机污染物是发挥天然矿物半导体特性这一矿物物理效应的体现。

天然钛的氧化物矿物与环境协调性好, 而且成本低, 尤其是其含有的杂质成分特征、具

有的晶格缺陷类型具有受热相变特性以及超细粉体效应等。光催化氧化在降解卤代有机物研究方面,应用环境矿物材料降解有机污染物,发挥表面物理作用方面有待深入研究。

(2) 表面吸附作用 自然界中环境矿物表面通常是指环境矿物材料与大气、矿物与液体甚至是两种固体矿物之间的界面。表面吸附作用即是矿物界面对其他物质的吸纳作用。

环境矿物材料表面吸附作用与矿物表面性质密切相关。从矿物学的角度讲,整体矿物相的化学性质或反应性取决于该矿物的化学组成及其结构,矿物表面的化学性质取决于表面化学成分、原子结构和微观形貌。由于环境矿物材料表面是矿物晶体在其生长过程中结构外延的不连续面。在这个表面往往存在一些不饱和化学键,因而会呈现出极性。不同环境矿物材料,由于其组成和结构的差异,其表面极性会有很大强弱差别。表面极性强的矿物表面具有很强的吸附性。矿物晶体碎裂面和生长面的极性强度一般高于解理面。矿物表面吸附作用与表面化学成分、表面微观形貌和表面成键吸附因素有关。

(3) 结构调整作用 有些环境矿物的内部结构缺陷与位错直接影响矿物整体性质,往往能增加矿物表面的活性。因此,基于对矿物进行结构上缺陷与位错制造而开展的矿物结构改型研究,成为提高矿物活性的一条重要途径。

某些金属表面结构可以根据其晶体结构予以推断,但实际上表面特征是很复杂的,许多金属表面为了达到能量最低往往要发生重构。通常矿物表面的原子结构及电子特性有可能与其内部的差异很大。表面的不饱和状态会促使其结构进行某些自发地调整。在没有任何吸附质存在的情况下,被吸附的分子存在时,表面又会以不同的方式在结构上进行重新调整。在半导体扩展分子中,重构的程度是很大的,而在分子晶体和金属中则一般很小。不同晶体表面上重构程度也是不同的。

表面上原子有时涉及表面以下几层的原子,其结构中的位置不同于平衡状态下的位置,这些结构上的差异可以是微弱的或是显著的。简单破裂后暴露出表面,表面原子结构可能发生松弛,尤其是低对称性结构,多数情况下这种松弛作用垂直于表面。第一层与第二层原子间距可缩短约15%,通过消除自由摆动键的方法,这些表面层会再次膨胀,甚至会超过原有的状态,这要看表面吸附物。另一个常被忽略的问题是在矿物表面上吸着物所具有的结构影响。通常与吸着物最近的基底表面上的原子,为了更好吻合吸着物结构,会发生空间位移。这种情况往往发生在吸着物与表面之间具有强的交互作用时,也就是吸着物与表面具有强的化学活性并有强键形成。

表面结构无序定义为表面上完好秩序的混乱,它影响着多种表面动力学和热力学过程、表面电子性质以及表面化学效应。动力学和热力学过程包括晶体生长、传递、相变和缺陷的形成。电子性质可以受点缺陷影响,也可以受扩展缺陷影响。表面化学反应则受能量不同的缺陷位及动力学因素影响。在表面结构原子级细节上开展研究能够揭示电荷转移、能级移动、局域电子结构与化学反应性之间的关系等问题。反过来吸附分子的局域电子性质对基底表面结构也会产生一定影响。

1.2.2 化学作用

(1) 离子交换作用 某些环境矿物材料具有良好的离子交换作用,其离子交换作用发生在矿物表面上、孔道内与层间域(黏土矿物的层间域),如碳酸盐和磷灰石等离子晶格矿物表面、沸石和锰钾矿等矿物孔道内。

(2) 化学活性作用 环境矿物的酸碱反应、氧化反应、还原反应、配位体交换、沉淀转

化和催化作用等均是矿物化学活性方面的研究内容。如黄铁矿和磁黄铁矿微溶作用与还原作用, 软锰矿氧化作用, 硫化物沉淀转化作用, 矿物催化作用, 缺氧磁铁矿 (Fe_3O_4)、配位体交换作用等矿物形成作用等, 其中酸碱反应与矿物表面吸附作用密切相关。这些化学活性作用对许多污染物有净化作用。

溶解作用包括溶质分子与离子的离散和溶剂分子与溶质分子间产生新的结合或络合。“相似相溶”, 物质结构越相似越容易相溶。

不同网面密度的晶面发生溶解时网面密度较大的晶面先溶解, 与晶体生长过程恰恰相反。矿物晶体缺陷处易于溶解, 因为位错中心释放能量而发生破键溶解。矿物处于不饱和溶液中边缘处也会发生溶解。

(3) 催化氧化作用 自然界中, 用 Fe_2O_3 和 H_2O_2 氧化催化五氯化苯、六氯化苯、三氟化物, 比用 Fe^{2+} 更为有效。虽然用 Fe^{2+} 、 Fe_2O_3 或 FeOOH 作为催化剂, H_2O_2 可以氧化土壤中有有机分子, 有机物质仅在水溶液中才可以得到催化氧化。氯苯已被广泛用于制造溶剂、农药、DDT、染料介质和去油脂剂, 大量证据表明, 氯苯及其有关的有机物已污染了水体和土壤。用 150 目 Fe_2O_3 作催化剂, 在 $\text{H}_2\text{O}_2 \leq 2\%$ 时, H_2O_2 氧化氯苯速率小于氯苯从矿物表面解吸的速率。羟基基团是氧化有机分子主要动力; 当 $\text{H}_2\text{O}_2 > 2\%$ 时, 其 H_2O_2 氧化速率大于解吸速率, 表明氯苯至少有一部分在吸附态时被氧化。

(4) 孔道过滤作用 应用环境矿物材料的孔道过滤作用去除水体中色度、有机污染物、氨氮、油类物质等, 还可以应用环境矿物材料把病原菌及个体尺寸较大的原生动物和蠕虫等通过环境矿物材料的孔道过滤作用去除。孔道过滤作用一般可分为孔道效应和过滤作用。

① 孔道效应 孔道效应包括孔道分子筛、离子筛效应与孔道内离子交换效应等。具有孔道结构并具有良好的过滤性的环境矿物材料有沸石、硅藻土、黏土、轻质蛋白石等, 具有孔道结构的环境矿物材料有磷灰石、电气石、软锰矿、蛇纹石、蛭石、硅胶等。

环境矿物材料海泡石和坡缕石结构中平行纤维隧道孔隙占纤维体积的 50%, 外表面和内表面具有极强的吸附性能, 大于任何其他矿物, 可除臭、净化油水、脱色等。沸石结构中有一维、二维、三维宽阔的通道, 为典型的笼状结构, 多种沸石的差别在于笼的形状大小和通道体系。位于通道内的阳离子 Na 和 Ca 等与 Si—Al 骨干联系力较弱, 可被其他阳离子置换而不破坏晶格, 这种特殊孔道过滤作用可以用来去除废水、重金属离子、氨氮与磷酸根和放射性元素等有毒有害物质。加热时沸石水被排除后, 沸石通道内的剩余电荷可以吸附外来的气体极性分子。只有直径比沸石通道小的分子可以进入孔道而被吸附, 直径较大者则被拒之于孔道外而起到分子筛的作用。

② 过滤作用 环境矿物材料的过滤材料特点如下: 具有足够的机械强度, 以免在冲洗过程中颗粒之间由于摩擦而破碎; 具有足够的化学稳定性, 以免在过滤过程中发生溶解而引起水质恶化; 具有接近球状的外形、较大的比表面积, 表面粗糙且多有棱角; 具有一定的粒度级配等。目前广泛使用的矿物滤料有精制石英砂、精制无烟煤、铝矾土陶粒、磁铁矿与软锰矿等。滤料在过滤过程中主要是截留水中的悬浮物和絮状物, 从而达到净化的目的。结合表面吸附作用可制得复合型矿物吸附过滤材料, 如将铁的氢氧化物固定在普通的石英砂表面制成的新型吸附过滤材料, 不仅具有普通石英砂滤料功能, 而且能有效地去除重金属离子。

1.2.3 物理化学作用

(1) 表面纳米作用 环境矿物纳米效应是由环境矿物材料的纳米尺寸决定, 环境矿物材

料的物理性质和化学性质往往与矿物的结晶粒度密切相关。环境矿物纳米效应在净化污染物方面有不可替代的作用。

石棉状角闪石是石棉矿山和加工厂工人肺病的主要致病因素,在矿工的肺组织中可以发现纳米级纤维状矿物种类。

人体中肾结石、牙斑及其他各种组织矿化等病原性矿化作用很可能与血液中纳米级生物形成生物矿物有关。矿化的纳米生物矿物在化学成分和形态特征上类似于钙化组织细胞与肾结石中的矿物微粒。

纳米级水聚合二氧化硅对可溶性金属阳离子有强吸附作用,纳米级水聚合二氧化硅吸附的金属能够长期稳定存在,不易被解吸出来,纳米级水聚合二氧化硅的特殊化学性质使其对过渡金属产生键吸附。在大多数细菌表面上分布有活性的化学物质,离子化作用可导致中性 pH 值条件下的细菌表面带有电荷,在静电作用下溶液中的金属最初与细胞壁上阴离子表面结合,并包围有机聚合物,形成后来晶体生长的晶芽。因此,细菌将环境中微量金属变成真正微细矿物坯体的这一特性,便是净化环境中重金属污染物的表现。

(2) 表面配合作用 环境矿物材料的配合作用有表面配合作用和层间配合作用,根据表面配合模式,重金属离子在颗粒表面的吸附作用是一种表面配合反应,其反应趋势随溶液 pH 值或羟基基团的浓度增加而增加,因此表面配合反应主要受酸碱度影响。经过红外光谱分析证明,硅酸盐中有大量 SiO_4^{4-} 、 AlO_4^{5-} 基团,在固-液体系中硅酸盐颗粒表面可以与水形成水合氧化物覆盖层,表面呈负电性,有利于配合作用产生,对 Pb、Zn、Cd、Hg 等重金属离子同样有配合作用。层间配合作用在黏土矿物层与层之间是分子引力相联结,重金属离子可以进入层间与 SiO^- 发生配合作用。

(3) 表面沉淀作用 环境矿物材料可以通过自身溶解作用,产生的阴离子与污染元素发生共沉淀作用从而达到修复环境的作用,自然界中的磷灰石是一种分布广泛的环境矿物,由于成分的复杂性,常影响其化学反应类型及矿物自身的稳定性,利用溶解的磷灰石可去除溶液或矿山土壤中的 Pb (100%)、Cd (37%~99%)、Zn (27%~99%)。

从 pH 值与磷酸盐溶解关系考虑,在高 pH 值时磷灰石溶解度低,这引起了溶液中磷酸盐、碳酸盐以及 F^- 浓度低,此时 Pb^{2+} 浓度相对超量,因此,在高 pH 值时,铅沉淀量由溶解出的阴离子来决定。在相同 pH 值时其溶解度关系是: $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 > \text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$,且在碱性条件下 $\text{OH}^- > \text{F}^-$ 。从以上条件综合考虑,在 $\text{pH}=10.7\sim12.1$ 时,其主体沉淀物是 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 和 Pb_2OF_2 。对于 Zn、Cd 两种元素也有类似的沉淀反应,在酸性条件下, Zn 形成磷锌矿 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{pH}=6]$, Cd 形成 CdCO_3 ($\text{pH}=3\sim6$)。在碱性条件下, Zn 形成了 ZnO ($\text{pH}=8\sim12$), Cd 形成了 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}=8$)。

(4) 表面改性作用 天然黏土矿物存在亲水性无机阳离子,使黏土矿物表面常存在一层薄薄的水膜。因而不能有效去除诸如酚、苯、胺类等有机物。为了去除环境中的有机物,通过一定的改性方法,使有机阳离子进入非金属矿物中,置换出其中的水分子而形成有机黏土矿物。

有机黏土矿物的有机阳离子一般是分子大小不等的季铵盐阳离子表面活性剂,常用 $(\text{CH}_3)_3\text{NR}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{NR}^{2+}$ 来表示,其中 R 代表烷基或芳基。有机阳离子进入矿物层间,使得蒙脱石 d_{001} 间距增大,增大的大小取决于有机阳离子在层间排列的方式,如十六烷基三甲基铵离子可以单层 ($d_{001}=1.37\mu\text{m}$)、双层 ($d_{001}=1.77\mu\text{m}$)、准三层 ($d_{001}=2.17\mu\text{m}$) 或倾斜方式 ($d_{001}=2.21\mu\text{m}$) 排列。

单层排列的有机阳离子两面都与黏土层接触,双层排列的有机阳离子只有一面阳离子与

黏土层相接触，而三层或倾斜排列的有机阳离子，它们大部分与黏土层没有直接接触，因而可明显改变有机黏土矿物对有机污染物的吸附能力。对于常见低电荷密度的蒙脱石，有机相最多由二层烷基链组成，蛭石一般可以形成倾斜着的烷基链有机相。

有机黏土可以大大提高吸附环境有机物的能力。黏土经十六烷基铵离子处理后，对水溶液中氯苯和三氯己烯的吸附能力增加了 100 倍左右。用溴化十六烷基三甲基铵改性膨润土对水中胺类、苯类、酚类进行吸附，其结果明显大于原土，去除效率为： α -萘胺、 β -萘胺、 γ -萘酚 > 硝基苯 > 苯胺。

有机黏土矿物对于脂肪族化合物吸附等温线呈向上翘的形状，而对于芳香族化合物吸附等温线呈双 S 形。脂肪族化合物是通过分配而被这类有机化合物黏土矿物所吸附，由于吸附量高，层间的有机相已不再是纯的烷基有机相，是由烷基与脂肪族化合物相混而成，因而使其化合物吸附能力进一步提高，导致吸附等温线呈向上弯的形状。

用短链季铵盐阳离子〔如四甲基铵离子 (TMA^+)、三甲基苯基铵离子 (TMPA^+)〕制成的有机黏土矿物对水中有有机污染物质吸附发生在氧硅表面上，可以较好地用 Langmuir 等温式来描述，研究表明，用 Langmuir 方程描述这类吸附会产生较大的偏差，其原因是该表达式没有考虑到吸附表面的不均匀性，由于黏土矿物表面电荷不均匀分布，有机阳离子在表面上的分布也是不均匀的。孔径大小分布测定反映了这一点，TMPA-蒙脱石对苯和丙苯的吸附表明，由于苯分子相对较小，它们吸附在大小不一的孔中，等温方程不能准确地描述苯的吸附，要用能量分布函数等温方程来描述。另一方面由于甲苯分子相对较大，不能进入小孔中而吸附在较大的孔上并分布在表面上。

表面的不均匀性对吸附的影响表明，有机黏土矿物对有机化合物的吸附取决于表面上所形成的孔径大小及被吸附的有机化合物分子的大小。

孔径大小取决于黏土矿物表面电荷密度及所用有机阳离子的大小。对相同有机阳离子而言，黏土表面电荷密度愈高，其层间有机阳离子之间的距离愈小，有机阳离子本身所覆盖的表面愈大，有机黏土矿物吸附的能力愈低。

1.2.4 矿物生物交互作用

对地球环境系统中矿物与生物的交互作用研究，是无机界与有机界交叉渗透性研究课题。在地球圈层之中矿物的发生、发展与变化过程中有生物作用的参与，生物的发育、生长与演化过程中有矿物作用的参与，使得自然界中原本两个截然不同的领域即无机界与有机界变得愈加渗透与融合。这一交互作用也使得无机作用与有机作用的微观界限在某种程度上变得愈加模糊难辨，因此大力开展矿物与生物两大系统之间交互作用的理论与应用研究，同时开展生物成因矿物及生命起源中矿物与生物交互作用研究，拓宽矿物学研究范畴，不仅为地球系统中生命过程示踪提供科学依据，而且还为地球生态环境质量改善提供技术支撑，这也是更大程度与更高层次上天然自净化作用的体现。

1.3 环境矿物材料的特性

1.3.1 天然环境矿物（岩石）材料的特性

(1) 黄铁矿 (pyrite) 黄铁矿的主要成分是 FeS_2 ，晶型呈立方体、八面体、五角十二

面体及其聚形。集合体呈致密块状、粒状或结核状。浅黄（铜黄）色，条痕绿黑色，强金属光泽，不透明，莫氏硬度 6~6.5，密度 4.9~5.2g/cm³。

具有弱导电性，不溶于水和稀盐酸，溶于硝酸并有硫黄析出。在火上烧时产生蓝色火焰并发出刺鼻的二氧化硫臭味。在一定条件下易风化为褐铁矿。可在各种地质作用中形成；在石灰岩、火山岩和煤层中可单独形成矿床；也常与铜、铅、锌等有色金属共生，形成多金属硫铁矿床。黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物，是提取硫和制造硫酸的主要原料。我国黄铁矿的储量居世界前列，著名产地有广东英德和云浮、安徽马鞍山、甘肃白银厂等。

(2) 磁铁矿 (magnetite) 磁铁矿是主要含铁矿物，主要成分是 Fe₃O₄，晶体常呈八面体，少数为菱形十二面体。晶面有条纹。多为致密块状或粒状集合体，条痕铁黑色，半金属光泽，密度 5.16~5.18g/cm³，莫氏硬度 5.5~6，无解理，还原性差，一般含有害杂质硫和磷较高。性脆。无臭，无味。具强磁性。脉石主要是石英及硅酸盐。

磁铁矿这种矿石有时含有 TiO₂ 及 V₂O₅ 组合复合矿石，分别称为钛磁铁矿或钒钛磁铁矿。在自然界中纯磁铁矿矿石很少遇到，常常由于地表氧化作用使部分磁铁矿氧化转变为半假象赤铁矿和假象赤铁矿。所谓假象赤铁矿就是磁铁矿 (Fe₃O₄) 氧化成赤铁矿 (Fe₂O₃)，但它仍保留原来磁铁矿的外形，所以叫做假象赤铁矿。

磁铁矿分布广，有多种成因。岩浆成因矿床以瑞典基鲁纳为典型；火山作用有关的矿浆直接形成的以智利拉克铁矿为典型；接触变质形成的铁矿以中国大冶铁矿为典型；含铁沉积岩层经区域变质作用形成的铁矿，品位低、规模大，俄罗斯、北美、巴西、澳大利亚和中国辽宁鞍山等地都有大量产出。磁铁矿是炼铁的主要矿物原料，也是传统的中药材。

磁铁矿技术参数为 FeO₂ 45%，密度 4.6g/cm³，磨损率 0.04%，堆密度 2.8g/cm³，破碎率 0.05%，孔隙率 47%，不均匀系数 ≤1.8。

磁铁矿石通常与无烟煤滤料、石英砂滤料配合使用，反冲洗时不易混层。磁铁矿滤料在三层滤池中通常与无烟煤、石英砂滤料配合使用。具有滤速快、截污能力强、运行周期长等优点。

(3) 黑锰矿 (hausmannite) 黑锰矿的主要成分是 Mn₃O₄，黑锰矿的化学组成中 Mn²⁺ 和 Mn³⁺ 呈有限类质同象代替；Zn²⁺ 代替 Mn²⁺ 达 8.6%，称为锌-黑锰矿；Fe³⁺ 代替 Mn³⁺ 达 4.3%，称为铁-黑锰矿，莫氏硬度 6，相对密度 4.8。解理完全、不完全，断口不平坦。颜色棕黑色至黑色，不透明，半金属光泽，脆性，不具磁性。溶于盐酸，放出氯气。

黑锰矿为典型的高温热液和接触交代矿物，与磁铁矿相似，系在较为还原条件下形成的；同富含 Mn²⁺ 的矿物，锰橄榄石、方锰矿、菱锰矿、锰质石榴子石等矿物共生，石英常与褐锰矿、蔷薇辉石和钙蔷薇辉石等共生；黑锰矿亦产于区域变质的沉积锰矿矿床，与褐锰矿、磁铁矿、黑镁铁锰矿以及其他铁、锰的无水氧化物共生；在低级区域变质条件下，锰的氢氧化物经失水作用，软锰矿和褐锰矿经还原作用皆可形成黑锰矿。

(4) 软锰矿 (pyrolusite) 软锰矿的主要成分是 MnO₂，软锰矿理论成分为 Mn 63.19%，O 36.81%。常含少量吸附水。碱金属、碱土金属、Fe₂O₃、SiO₂ 等可能作为机械混入物存在。软锰矿属四方晶型，结构属金红石型。颜色钢灰色至黑色，表面常带浅蓝的金属青色。条痕蓝黑色至黑色，其他锰的氧化物常具褐色至褐黑色条痕。半金属光泽。不透明。解理完全。端口不平坦。硬度随形态和结晶程度不同而异，显晶质软锰矿莫氏硬度 6~6.5，隐晶质软锰矿莫氏硬度 1~2，易染手。相对密度 4.7~5.0。性脆。矿物缓慢地溶于盐酸，放出氯气，溶液显淡绿色。加 H₂O₂ 剧烈起泡。

软锰矿以其晶型、解理、条痕和硬度可与其他黑色锰矿物相区别。硬锰矿和锰土粉末在 1:1 硫酸溶液中煮沸时,溶液呈现玫瑰色至紫红色,软锰矿不显这种颜色。

软锰矿作为高价锰的氧化物在热液矿床中比较少见,主要见于滨海相的沉积锰矿床和风化床中。在沉积锰矿床中,在近海岸的浅水带,氧化电位高,形成高价锰矿物,主要是软锰矿和硬锰矿。距海岸较远,除高价锰矿物外还出现水锰矿。再往深处,随着环境氧化电位降低开始形成二价锰的碳酸盐,如菱锰矿、锰方解石等。沉积锰矿矿体通常呈层状、似层状产出。在矿床氧化带和岩石风化壳,可形成风化成因的“锰帽”,主要矿物有软锰矿、硬锰矿、褐铁矿等。低价锰矿物在氧化带可变为氧化条件下最稳定的软锰矿。

(5) 锰钾矿 (cryptomelane) 锰钾矿的主要成分是 K_2O , 晶体为四方双锥状,单体呈柱状,但少见,通常为块状、葡萄状、钟乳状或放射状、纤维状集合体。新鲜面钢灰色至蓝灰色,风化后呈暗黑色。条痕褐黑色。莫氏硬度 6~7,块状或纤维状集合体硬度很低,甚至低到 1。相对密度 4.71~4.78。

锰钾矿多由原生锰矿层或含锰岩石经风化淋滤形成。含锰钾矿的锰矿体呈似层状、扁豆体状、囊状、细脉状,极不规则形状见于风化岩石中,有的也见于残积层或裂隙溶洞中。

(6) 金红石 (rutile) 金红石的主要成分是 TiO_2 , 属四方晶系的氧化物矿物。它有两个同质多相变体,即板钛矿和锐钛矿。金红石通常呈带双锥的柱状或针状晶体,柱面常有纵纹。膝状双晶常见。金红石显微针状晶体常被包裹于石英、金云母、刚玉等晶体中,尤其在刚玉中呈六射星形分布形成星光红宝石和星光蓝宝石。金红石通常呈红褐色到几乎黑色,条痕浅褐色,金属光泽到半金属光泽,柱面解理清楚。莫氏硬度 6.5。相对密度 4.2~5.6。

金红石作为副矿物产于花岗岩、伟晶岩、片麻岩、云母片岩和榴辉岩等岩石中,也以碎屑或砂矿形式分布于沉积岩或沉积物中。金红石主要用于提取钛和制造白色颜料。

(7) 方解石 (calcite) 方解石又称黄石,主要成分是 $CaCO_3$, 其中含 CaO 56%, CO_2 44%, 除 Fe、Mg、Mn 等少量类质同象混入物外,尚有黏土质、硅质混入物。三方晶型,晶体呈菱面体,常呈粒状、块状集合体。

方解石颜色为灰白色,有时因杂质混入呈粉红色,条痕白色。玻璃光泽。断口呈阶梯状。莫氏硬度 3。密度 2.6~2.8g/cm³。遇冷稀盐酸剧烈起泡。水溶性较低,易酸溶。在水污染、大气污染控制中应用较多。

(8) 电气石 (tourmaline) 电气石是指电气石矿物族矿物的总称。玻璃光泽,莫氏硬度 7~7.5,密度 3.02~3.25g/cm³。电气石是以含镁、铝、铁、锰等为主的环状硅酸盐矿物,化学成分较复杂,其组成可用 $(Na,Ca)(Mg,Fe,Al,Li,Mn)_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$ 来表示。按化学组成可分为三类:锂电气石 (elbaite), $Na(Li,Al)_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$; 镁电气石 (dravite), $NaMg_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$; 黑电气石 (schorl), $NaFe_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$; 三者之间均可形成类质同象置换。黑色电气石最为常见,也有呈褐色、绿色、玫瑰红等色的电气石。

电气石具有永久性的自发电极,电气石微粒的周围存在着以 c 轴轴面为两极的静电场。在电场作用下,水分子发生电解,形成活性分子 H_3O^+ , 吸引水中的杂质、污垢,净化水质; OH^- 和水分子结合形成负离子,改善人们的生活环境;电场对带电粒子有吸附作用,可以吸附粉尘,净化空气。电气石还具有高的机械化学稳定性。与沸石、蒙脱石等的吸附作用相比,电气石不具有饱和极限,可持续使用,重复利用率高,在环境领域具有很好的发展前景。