

# 微粒矿物的地球化学活性与生物活性

丁振华

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

关键词 微粒矿物 地球化学活性 生物活性

微粒矿物的粒径为几个纳米到几十个微米, 因其颗粒小、表面积大, 具有不同于块体矿物的表面结构和化学活性。本文将主要讨论这一粒级矿物的地球化学活性和生物活性。

## 1 矿物微粒的物理化学特性

微粒矿物的物理化学性质主要取决于微粒的表面化学性质与体积效应, 即表面原子结构、表面电荷、表面的化学成分、微形貌和颗粒的大小。矿物表面是复杂的, 这导致矿物表面的不均一性, 其最终起因在于矿物中的杂质和复杂的微形貌。

新鲜的表面因出现低于配位数的原子和悬空键, 而具有高度活性, 只有在超高真空下( $> 133.332 \times 10^{-9}$  Pa)才可以保留很短时间。在大气介质中的分子同具有未被键合的表面原子迅速作用, 在表面形成一层外来物质层, 因此表面成分不能代表块体成分, 通常在吸附过程中, 靠近新鲜表面第一层中的外来分子解离。此外, 吸附和解吸作用都造成了矿物表面化学成分的变化, 最终导致表面成分的不均一。

表面原子结构不同于矿物内部的体结构, 表面结构可发生表面重构。表面重构涉及到键的断裂和形成以及较高的重构活化能, 并且导致形成与体结构大小不同的单位晶胞。

在原子尺度上, 矿物表面是粗糙的, 存在许多扭折位(kink site)、台阶、空位和吸附位, 通常组成台阶的原子相对常见并具有高的配位数, 其他表面原子次之, 在台阶的顶部配位数减少, 扭折位的配位数最低, 而具有低配位数的表面位置化学活性较强。这种粗糙联系着反应活性, 在特定环境中表面活性最终取决于表面的电子结构和反应物。研究发现吸附在Pt表面的台阶或扭折位置上的CO分子将会离解, 可以肯定, 分子的离解是表面呈现不均一催化反应的一个关键<sup>[1]</sup>。

除某些特殊情况下表面正负电荷平衡外, 所有新鲜表面均带有电荷。表面电荷的存在, 提供了矿物微粒的较大的溶解度和化学活性。

当矿物的粒径小于0.1  $\mu\text{m}$ 时, 就进入了纳米体系。纳米体系的范围通常定为1~100 nm。在纳米状态下, 颗粒尺寸对性能产生强烈的影响。当小粒子尺寸进入纳米量级时, 其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 因而展现出许多特有的性质<sup>[2]</sup>。原来是良导体的金属, 当尺寸减小到几个纳米时就变成了绝缘体; 原来是典型共价键无

极性的绝缘体, 当尺寸减小到几个纳米或十几纳米时电阻大大下降, 甚至可能导电; 原来是铁磁性的粒子可能变成超顺磁性; 原来是 p-型半导体, 在纳米状态下则为 n-型半导体。

纳米微粒尺寸小, 表面能高, 位于表面的原子占相当大的比例, 导致纳米粒子具有较强的活性, 引起表面疏运和构型的变化, 以及表面电子自旋构象和电子能谱的变化; 纳米微粒具有很强的吸附能力和扩散能力; 纳米微粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度均比常规粉体低得多。加热退火过程会导致纳米微晶晶粒长大, 同时微晶物质的性能也向通常的大晶粒物质转变<sup>[3]</sup>。Y. Volokitin 等在实验中观察到单个纳米粒子确定的奇—偶电子效应, 证实了量子尺寸效应和经典尺寸效应对于小粒子的热力学性质有强烈的影响<sup>[4]</sup>。

通常粘土和一些层状硅酸盐吸附的离子可以进行交换, 并具有催化性能, 催化性能对矿物的生物学活性起着决定性作用, 这些矿物的催化性能是基于其大的表面积和表面活性。许多研究表明, 这些矿物中的  $Al^{3+}$  是表面活性的根源。SiO<sub>2</sub> 的溶解度随着粒度的变小和表面积的增加而增大。Ti 的氧化物具有催化和光催化作用, 纳米粒级的氧化钛的活性极高, 其光催化  $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$  的活性可以在 2 分钟内达到 98% 的转化率<sup>[5]</sup>。

矿物微粒可以随大气、水进行长距离的迁移搬运, Betzer 等<sup>[6]</sup>报导, 巨大的矿物尘埃 (> 75  $\mu m$ ) 可以从源区搬运到 10 000 km 以外。火山爆发可以将细粒矿物带至平流层, 停留数年, 并影响全球温度, MaCkinno 等<sup>[7]</sup>报导 1982 年 3 月 28 日、4 月 3 日、4 日墨西哥的 El Chichon 火山爆发将粒度为 2~ 40  $\mu m$  的矿物微粒带到 16.8~ 19.2 km 的高空。姜泽春<sup>[8]</sup>总结了纳米级物质的地球化学活性, 认为纳米物质可以随水和大气作跨界迁移; 纳米物质使元素具有新的地球化学活性并影响成岩成矿模式。

## 2 微粒矿物在自然界的广泛存在

矿物微粒主要是原始矿物颗粒、二次化学作用形成的矿物颗粒(化学风化作用和蚀变作用为第一次)、火山灰尘、海水中溅起的盐和宇宙尘埃。

近年的研究证实了微粒矿物在自然界广泛存在。据估计, 大陆空气中的尘埃数(离开城市影响): ~ 100/L (10~ 1  $\mu m$ ); 20 000/L (1~ 0.1  $\mu m$ ); 300 000 (0.1~ 0.01  $\mu m$ ), 每年空气中的固体和液体颗粒多达 2 000 Mt, 其中人为造成的为 300 Mt<sup>[9]</sup>。浩瀚的海洋就是一个庞大的超微粒子的聚集场所, 原先认为海洋中非生命的亚微米的粒子(0.4~ 1.0  $\mu m$ ) 的浓度约为  $10^6 \sim 10^7$ /mL, 最近 Mark L. Wells 等<sup>[2]</sup>在南太平洋发现小于 120 nm 的海洋胶体的浓度至少是亚微米粒子的 3 倍。

许多地质过程都涉及到微粒矿物。海洋沉积物<sup>[10]</sup>、星际尘埃中<sup>[11]</sup>都发现了微粒矿物, 而大气<sup>[12, 13]</sup>、土壤中更是广泛存在并为人们所认识, P. R. Buseck 等<sup>[14]</sup>在变质岩中发现了天然形成的 C<sub>60</sub>, 它的大小正属于纳米粒级, 曾在国际物理、化学和材料界引起轰动; Lu 等<sup>[15]</sup>发现玛瑙和蛋白石都是由纳米尺度的石英在一定方向上排列而成。对岩浆熔体的岩浆研究表明, 岩浆的结构类似于晶体, 主要由 Si—O 四面体组成, 在小的范围(短程如 20 nm)内具有与硅酸盐晶体相同的结构, 但从整体上看熔体结构是无序的<sup>[1]</sup>。这些都表明微粒矿物纳米物质在地质

体乃至整个自然界都是广泛存在的。

### 3 微粒矿物的地球化学活性

#### 3.1 晶体结晶过程

晶体生长理论主要有层生长理论、螺旋生长理论和再结晶理论。再结晶作用是指在固态条件下发生的一种晶体成长作用;而层生长理论和螺旋生长理论主要是指结晶质点首先进入晶核的凹角(三面凹角或两面凹角)以层状或螺旋状排列生长,直至长成晶体。现在一般认为在晶体生长过程中,质点是以二维晶核的形式呈孤岛状沉淀到晶体表面并由此形成新的凹角位置,不断重复长成晶体<sup>[16]</sup>。

但实际上除溶解度很大的矿物外,溶度积小的物质以极小的矿物微粒或纳米粒子的形式存在于地质体中,在形成矿物的过程中可能由矿物微粒或纳米粒子直接堆垛而成。由于地质环境中流体相的广泛存在,矿物微粒或纳米粒子在形成矿物之前,吸附了许多其它的离子或分子,在形成矿物的过程中发生解吸,进行得不彻底的解吸作用造成了矿物中杂质元素的广泛存在;并由于受到结晶过程中物理化学条件的影响,矿物中存在大量的缺陷。人们曾用高倍电子显微镜对超细金颗粒(2 nm)结构的非稳定性进行观察,发现颗粒形态可以在单晶与多晶、孪晶之间进行连续转变。纳米微晶晶粒长大的同时,其性能也向通常的大晶粒物质转变<sup>[3]</sup>。贺义兴等<sup>[17]</sup>发现变质矿物晶体都不同程度地显示出晶畴结构或同构衍变的迹象,据此提出变质作用发生时已经碎裂的原始矿物,通过变质反应形成扩散交换晶畴和重结晶晶畴,同种矿物的晶畴按“周期性键链”随机聚合成晶块。

#### 3.2 胶体矿物

胶体矿物较常见,但其概念不甚清楚,研究难度大,研究程度较低。丘赫洛夫<sup>[18]</sup>认为胶体矿物是指在地壳内进行的天然化学作用的产物,主要是固体,在物理上和化学上已经单一化了的物质;陈武等<sup>[19]</sup>认为胶体矿物就是水胶凝体形成的矿物。胶体矿物常常含有水分和大量的杂质。

纳米粒子同胶体中的分散相的大小相近,因此可以认为胶体的分散相是水化或溶剂化了的纳米粒子,由于脱水(或脱溶剂)作用和解吸作用进行得不彻底,形成了水胶凝体,使胶体矿物大多含有水和许多杂质元素,化学成分也不符合定比定律。胶体矿物结晶程度低,具有较高内能,胶体陈化或老化的过程实质上就是胶体矿物由高内能向低内能转变,内部能量调节的过程。陈化的结果是形成结晶度高、脱失水分的变胶体矿物,此时,原来被吸附的许多物质,也会被排出晶格之外,成为矿物的混入物。

#### 3.3 地质过程中物质的迁移、沉淀

过去人们常以溶解模式来解释地质过程中物质的迁移、沉淀,但在解释溶解度很小的元素形成大的矿床时遇到极大的困难。但是根据微粒矿物的物理化学性质,矿物微粒尤其是纳米粒子因为质量轻、比表面大,无论在水体中还是在大气中,都可以大量长期存在,还可以吸附于别的物质上随之迁移;在适宜的条件下,沉淀富集。

### 3.4 环境地球化学

环境污染是指由于人为释放的环境有害物质直接或间接危害人体健康的环境质量恶化<sup>[20]</sup>。大气、水体和土壤的相当一部分污染都是由矿物造成的。大气的颗粒物中有相当一部分就是矿物颗粒,它们从大于 10  $\mu\text{m}$  的降尘到小于 0.1  $\mu\text{m}$  的云雾尘不等;水体悬浮物中矿物占了大部分,这些矿物主要为硅酸盐、粘土和硅质矿物,此外还有许多无机胶体<sup>[21]</sup>,胶体中的分散质实质上就是纳米级矿物颗粒。它们具有很强的迁移能力和吸附能力,在迁移过程中可以吸附大量重金属离子和有机分子,在适宜条件下以吸附或共沉淀的方式沉积下来,使环境得到自净;但是当这些矿物微粒由于受所处环境的条件影响而失去其化学活性时,就可能解吸原来所吸附的离子或分子,造成大规模的突发环境污染即所谓的“化学定时炸弹”。另外,在开采过程中矿物由于遭到破坏而变成很小的颗粒,表面积大增,化学性质活化。加工矿物所采用的技术手段促进了矿物集合体形态的变化,增加了活性;变为气相、液相或各种化合物的化学元素,可以进行长距离运移而产生极大的区域环境影响,如酸雨等。因此矿产开采地区矿物和岩石的改造以及毒性组分的迁移和累积效应所造成的问题应居于环境科学研究的重要地位<sup>[22]</sup>。

### 3.5 最小地质单位或基本地质单位

晶体内部的原子或离子有规律地在三维空间呈周期性重复排列,具有格子构造;矿物是由地质作用所形成的天然单质和化合物,它们具有相对固定的化学组成,呈固态者还具有确定的内部结构,它们在一定的物理化学条件范围内稳定,是构成岩石和矿物的基本单元,固态矿物的绝大部分都属于晶质矿物,只有极少数属于非晶质矿物<sup>[23]</sup>。按上述定义,晶体中的原子应位于结晶格点上,在三维空间具有平移周期;矿物具有相对确定的化学成分,作为结晶相,矿物内部的原子结构在三维空间具长程有序,其平均结构被定义为在显微(近原子)尺度可用一个单位晶胞来代表。单位晶胞可以在必要的无限的原子个数距离内重复排列产生显微晶体,显微晶体又组成了宏观的单晶和多晶、集合体或粉末。

对于矿物化学组成和结构的认识取决于所采取的分析手段。传统的矿物学常用成分分析方法有 X 射线荧光分析和电子探针以及古老的湿化学方法,其结晶学特征用 X 射线衍射(XRD)或中子衍射测定,用光学显微镜检查其均质性。这些方法也只能研究传统意义上的矿物,肉眼的分辨率为 10~100  $\mu\text{m}$ ,光学显微镜和电子探针可以研究几个微米的矿物,所研究的样品是宏观矿物量的一部分,传统的 XRD 对结晶物的分析量最少为 1 mg(同步加速器源可以到 1  $\mu\text{g}$ ),对于单晶 XRD,单晶应在 100  $\mu\text{m}$  左右(具有旋转阳极或同步加速器源可为 10  $\mu\text{m}$ );而高分辨透射电子显微镜(HRTEM)具有 0.2~0.3 nm 的分辨率,其衍射方法和化学分析可以在几个微米到几个纳米的区域内进行(某些扫描透射电子显微镜可以小于 1 nm)。用 HRTEM 来看云辉闪石可以被称为“矿物岩”<sup>[24]</sup>。

据此看来,地质过程中最小基础单位可能并不是矿物,而是那些纳米粒子(不是所有的),它们保存并记录了地质变化的信息,以纳米粒子形式存在、迁移或在适宜的条件下沉淀形成矿物、矿床,只有在极端的情况下,才会解离成原子或分子状态。

## 4 微粒矿物的生物活性

### 4.1 与矿物微粒有关的疾病

石棉等纤维矿物对人体的危害,早在本世纪 20 年代就引起人们的注意,现在发现许多疾病与暴露于石棉环境有关。纤维矿物引起呼吸道肿瘤和非肿瘤疾病,长期暴露于浓度较大的石棉环境可导致石棉肺,而短期暴露可导致胸膜间皮瘤<sup>[25]</sup>。这些疾病主要有:石棉肺、胸膜蚀斑、扩散性恶性间皮瘤引起的胸膜、心包或腹膜恶性肿瘤和肺癌(支气管原癌)等,喉、胃、结肠等部位的癌症和淋巴组织的病变<sup>[9]</sup>。

而非石棉类矿物引起的疾病主要有:硅肺、硅肺结核、癌症(氧化硅矿物)、黑肺病(煤中的炭质物)、滑石肺(滑石)及高岭石尘肺(高岭石)等<sup>[9]</sup>。

### 4.2 矿物微粒引起疾病的机制

矿物微粒在自然界的广泛存在以及所造成的疾病,使科学工作者从矿物分子与细胞尺度去研究矿物微粒的致病机理,尽管还远未获成功,但也取得了很大进展:

**矿物微粒化学性质的活化** 矿物遭到物理、化学的作用而变成很小的颗粒,破坏了矿物自然形成的紧密性,极大地增加了表面积,并使矿物微粒的表面带电,活化了它们的化学性质。

**矿物微粒与细胞的作用** 尽管矿物的含量、成分和结构上的不均一性使同种矿物的生物活性有差异,但其作用机理基本相同。青石棉是一种高度致病的矿物,其化学式为:  $\text{Na}_2\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_3^{2+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。在青石棉 Si—O 链的端部, Si—O 四面体具有 Si—O 基团,可以接受  $\text{H}^+$ ,使该位置有弱 Brønsted 酸的特征。青石棉的表面位置能促进或催化那些最终导致纤维肺和支气管癌症的的发生,反应涉及到活性氧基团的产生,例如在青石棉和铁氧化物表面分别产生羟基( $\text{OH}^-$ )和过氧基( $\text{O}_2^-$ ),这些氧基可使临近的正常细胞(连接胸腔的间皮细胞、肺壁的纤维细胞、支气管和细支气管的上皮细胞)产生病变。 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  可以催化具有高度活性的  $\text{OH}^-$  的形成<sup>[9]</sup>。

在燃煤型砷中毒中,含砷煤经过燃烧形成  $\text{As}_2\text{O}_3$  气溶胶,被污染的空气和食物经过呼吸道、消化道进入人体,三价砷极易和酶、蛋白质中的巯基发生反应,降低酶的活性,影响能量的代谢。砷化物对血管作用引起组织营养障碍,造成严重的全身性病变。砷和蛋白质的巯基结合,导致砷在体内的积累,特别是富巯基蛋白质与皮肤结合,可能是引起皮肤病变的主要原因;砷使过氧化物歧化酶 SOD 的活性降低,影响氧自由基的清除,导致细胞膜结构的破坏和脂褐素的产生,造成褐色素沉着<sup>[26]</sup>。

但是一些矿物的致病机理还不清楚,只了解到部分情况。如  $\text{TiO}_2$  溶血性<sup>[27]</sup>,菱铁矿可以促使  $\text{OH}^-$  的产生<sup>[28]</sup>等。

目前对矿物微粒的地球化学活性和生物活性的研究还很薄弱,但从中不难看出,矿物微粒的地球化学活性和生物活性主要取决于矿物微粒表面的不均一性(即表面化学活性)和(量子的和经典的)尺寸效应。总之,人类工业化的进程使生存环境日益恶化,技术造成的矿物破坏越来越严重,这些矿物微粒对环境和人体健康造成的危害也逐渐显现,了解认识这些矿物微粒

的基本性质,有现实的和理论的意义——扩大地学研究领域和防治疾病的危害。

### 参 考 文 献

- 1 Iwasawa Y, Manson R, Textor M et al. The reactions of carbon monoxide at co-ordinatively unsaturated site on a platinum surface. *Chemical Physics Letters*, 1976, 44: 468~ 470.
- 2 张立德,牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994.
- 3 H. 格莱特[德]. 纳米材料. 崔平,方水,葛庭燧译. 北京: 原子能出版社, 1994.
- 4 Volokitin Y, Sinzig L, de Jongh L J et al. Quantum-size effects in thermodynamic properties of metallic nanoparticles. *Nature*, 1996, 384: 621~ 623.
- 5 张池明. 超微粒子的化学特性. *化学通报*, 1993, (8): 20~ 23.
- 6 Betzer P R, Carder K L, Duce R A et al. Long-distance transport of giant mineral aerosol grains. *Nature*, 1988, 366: 568~ 571.
- 7 MacKinnon I D R, Gooding J L, McKay D S et al. The El Chichon stratospheric cloud: solid particles and settling rates. *J. Volcanology Geothermal Res.*, 1984, 23: 125~ 146.
- 8 姜泽春. 纳米级物质的地球化学活性. 见: 欧阳自远主编. 中国矿物学岩石学地球化学研究新进展. 兰州: 兰州大学出版社, 1994. 229~ 230.
- 9 Guthrie G D, Jr Mossman B T. Health effects of mineral dusts. *Rev. Mineral.*, 1993, 28: 584.
- 10 施倪承, 马生, 何万中等. 太平洋北部洋底锰结核中的纳米固体研究——矿物中的纳米固体及其应用前景. *中国科学(B辑)*, 1995, 25(7): 778~ 784.
- 11 Bradley J P. Nanometer-scale mineralogy and petrography of fine-grained aggregates in anhydrous interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(9): 2123~ 2134.
- 12 Tegen I, Lacis A A, Fung I. The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. *Nature*, 1996, 380: 419~ 422.
- 13 Cadle R D. *Particle in the Atmosphere and Space*. New York: Reinhold, 1996.
- 14 Buseck P R, Tsipursky S J, Hettich R. Fullerenes from the geological environment. *Science*, 1992, 257: 215~ 217.
- 15 Lu Taijing, Zhang X, Sunagawa I et al. Nanometre scale textures in agate and beltane opal. *Mineralogical Magazine*, 1995, 59: 103~ 109.
- 16 罗谷风. 结晶学导论. 北京: 地质出版社, 1985.
- 17 贺兴, 胡大千, 靳是琴等. 变质矿物晶体的生长模式. 见: 欧阳自远主编. 中国矿物学岩石学地球化学研究新进展. 兰州: 兰州大学出版社, 1994. 10~ 11.
- 18 Ф. В. 丘赫洛夫. 胶体矿物学原理. 萧序刚译. 北京: 科学出版社, 1965.
- 19 陈武, 季寿元. 矿物学导论. 北京: 地质出版社, 1985.
- 20 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- 21 刘培桐主编. 环境学概论. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- 22 顾承启. 生态矿物学——地质科学系统的新科研方向. *中国地质*, 1995, (5): 22~ 24.
- 23 地质词典(二), 矿物、岩石、地球化学分册. 北京: 地质出版社, 1981. 2, 26.
- 24 Allen F M. Mineral definition by HRTEM: problems and opportunity. *Rev. Mineral.*, 1992, 27: 289~ 333.
- 25 Roggli V L. Human disease consequences fiber exposures: a review of human lung pathology and fiber burden data. *Environmental Health Perspectives*, 1990, 88: 295~ 303.
- 26 王连方. 地方性砷中毒与乌脚病. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社(W), 1997.
- 27 Ferin J, Oberdorster G. Biological effects and toxicity assessment of Titanium dioxides: anatase and rutile. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1985, 46(2): 69~ 72.
- 28 Zalma R, Bonneau L, Guignard J et al. Production of hydroxyl radicals by iron solid compounds. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1987, 13: 171~ 187.