

25-30

P578-71

闽东南麦饭石特征及其净化水环境应用探讨

黄树峰

黄金喜

X 703

(冶金工业部第二地质调查局地矿院·莆田·351111)

研究了闽东南麦饭石特征及功能特性,探讨了闽东南麦饭石在味精废水、养鳗池水水质净化处理方面的应用前景。

关键词 麦饭石, 组构, 吸附性, 净化功能, 闽东南

水环境

废水处理

“闽东南麦饭石”,是冶金部第二地质调查局在福建省内首次发现的一种具有开发应用价值的非金属原料矿产,系指一种富含人体有益微量元素的花岗闪长岩经蚀变、风化一半风化作用而形成的具似斑状结构的钾长石与斜长石(石英)组合体,属风化壳型矿床。尽管八十年代初期兴起的“麦饭石热”已经降温,但麦饭石以其吸附性、溶解性、调节性、矿化性和生物活性等特性功能,而显示出应有的开发应用活力。

松散,尤以风化型矿石显见;具中细或中粗粒

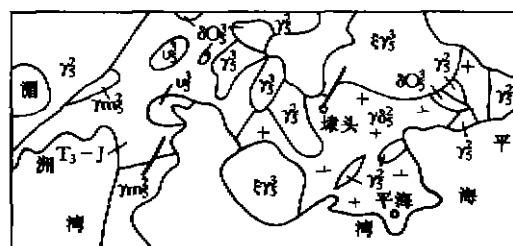


图1 闽东南麦饭石矿床地质图

图例: δO_3 —辉长岩; $\epsilon \gamma_3$ —辉长花岗岩; γ_3 —花岗岩; δO_3 —石英闪长岩; γm_3 , γ_3 —混合花岗岩、花岗岩; $\gamma \delta_3$ —花岗闪长岩; T_3-J —三迭系上统一侏罗系; 1—断层;

2—麦饭石矿母岩

1 闽东南麦饭石特征

1.1 成矿地质

闽东南麦饭石矿区位于闽东南中生代动力变质带东侧外缘,紧靠湄洲湾的平海湾北岸,与深源富钾、钠、硅流体或深源岩浆有关的混合花岗岩、晶洞钾长花岗岩较为发育。矿体母岩——平海岩体(图1)为边缘相似斑状花岗闪长岩,位于被晶洞钾长花岗岩等岩体所侵入包围的区段内。因此,赋存于岩体边缘相的麦饭石矿体,是母岩形成之后经后期节理裂隙切割、岩浆热液蚀变及风化作用下形成的。矿体呈似层状沿岩体边缘相构造裂隙发育的风化一半风化层分布,具面型风化壳特征,随地形起伏变化。

1.2 矿石组构

矿石呈褐黄、土黄色;矿物颗粒之间胶结

似斑状结构,块状—疏松块状构造,半风化型矿石尚见近于水平的层节理及后期节理、裂隙构造,局部保留“ $\wedge$ ”型节理菱形网格间的球形风化残留体。即较新鲜的花岗闪长岩球状夹石。主要矿物成分为斜长石、钾长石、黑云母、石英,少量角闪石。似斑晶以斜长石多见。次生矿物以高岭土(石)、绢云母(水云母)、绿泥石为主。副矿物为磁铁矿、钛铁矿、金红石、磷灰石。裂隙中可见绿帘石化、钾化、粘土化等热液蚀变充填物。

1.3 矿石化学成分

矿石化学成分与沈阳地矿所,内蒙古、天津五矿等单位提出的麦饭石标准基本吻合(表1)。

本文1997年5月收到,张启芳编辑。

1.4 矿石微量元素及其浸出量

矿石中含有人体有益元素 Fe($2.93 \times 10^{-2} \sim 3.72 \times 10^{-2}$), Cu($60.15 \times 10^{-6} \sim 120.3 \times 10^{-6}$), Mn($657.8 \times 10^{-2} \sim 910.0 \times 10^{-2}$), Zn($35.8 \times 10^{-6} \sim 68.2 \times 10^{-6}$), Se($1.43 \times 10^{-6} \sim 0.74 \times 10^{-6}$), Co(7.9×10^{-6}

$\sim 16.7 \times 10^{-6}$);有害元素含量基本满足饲料矿产标准(表 2)。

矿粉毒性元素浸出量(~ 200 目,固液比 1:2,浸泡 24 小时)达到优质饮用水标准,只有 Mn 含量略有偏高(表 3),但仍远低于中华麦饭石含量($Mn \leq 0.30 \times 10^{-2}$)。

表 1 闽东南麦饭石氧化物含量($\times 10^{-2}$)与麦饭石标准参照值对照表

名 称	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	FeO	CaO	H ₂ O	MgO	Na ₂ O
半风化型麦饭石	65.61	0.74	16.27	0.071	3.28	0.44	3.07	0.82	3.41	1.28	1.09	4.19
风化型麦饭石	65.27	0.59	15.49	0.096	3.90	0.50	2.78	1.28	3.79	2.00	1.87	2.66
标准参照值	61~70	0.2~0.8	14~18	0.03~0.3	1.8	0.36~0.18	2~3 或 <8	2.27	<3.8	0.97	<3	2~3

表 2 闽东南麦饭石有害元素含量 mg/kg

名 称	As	Pb	Hg	Cd	F
半风化型麦饭石	1.0	6.9	0.022	1.0	660
风化型麦饭石	2.0	15.3	0.021	1.0	340
饲料(石粉) 国标(GB13078-91)	≤ 2	≤ 10	≤ 0.1	≤ 0.75	≤ 2000
饲料矿产标准	≤ 5	≤ 30	≤ 0.1	天津麦饭石 ≤ 1.0 天山麦饭石 ≤ 0.92	天津 ≤ 700 天山 ≤ 1200

表 3 闽东南麦饭石毒性元素浸出量 $\times 10^{-6}$

名 称	As	Cu	Ba	Mn	Se	Ag	Cr	Hg	Pb	Cd
半风化型麦饭石	<0.008	0.001	0.09	0.15 (0.14)	<0.001	<0.0008	0.002	<0.0002	<0.008	0.01 (0.0008)
风化型麦饭石	<0.008	0.59	0.007	0.07 (<0.056)	<0.001	<0.0008	<0.001	<0.0002	<0.008	0.01 (<0.0007)
麦饭石 (标准参照值)	<0.05	<1	<1	<0.05	<0.01	<0.05	<0.05	<0.0011	<0.1	<0.008~0.01

注:括号内为 ~ 40 目,固液比 1:5,浸泡 24 小时的浸出量测值。

1.5 矿石稀土元素分布型式

闽东南麦饭石在不同自然类型矿石中,稀土总量略有差别(表 4),风化型矿石 $\Sigma REE = 165.92 \mu g/g$,半风化型矿石 $\Sigma REE = 245.86 \mu g/g$,与中华麦饭石($\Sigma REE = 119.0 \mu g/g \sim 196.00 \mu g/g$)基本相当或总体偏高, $LREE/HREE = 8.42 \sim 8.86$,与赣南麦饭石(7.82~5.20)较为接近或略有偏高(标准参照值 10); $La/Yb = 14 \sim 17$ (标准参照值 10~15)。稀土分布型式(图 2)与中华麦饭石、赣南麦饭石接近,分布曲线呈较平缓的右倾斜型, Eu 无负异常。

1.6 矿石放射性元素含量

风化、半风化型麦饭石的放射性元素含量($\times 10^{-6}$)为 U:2.1~2.0, Th:13.6~16.8,

均低于同类岩石的维氏值(1962 年, U:3.5, Th:18.0)。

2 闽东南麦饭石性质功能

2.1 吸附性

配制 1.0 mg/l 标准溶液,按固液比 1:10 将麦饭石(~ 200 目)浸泡 24 小时,离心分离测其清液,计算该半风化、风化麦饭石矿石对有害无机离子的吸附率($\times 10^{-2}$) Pb:100~100, Cd:99.5~99.5, Hg:89.9~93.8, As:35.7~42.6, F:26.0~55.0, Cr:30.0~35.0(标准参照值为 30~96);风化矿石对氰化物(CN^-)的吸附率为 21.5×10^{-2} ,对酚的吸附率为 2.0×10^{-2} 。

风化矿石加工至 ~ 40 目及 ~ 2000 目,其

吸氮量分别为 $51.5 \mu\text{mol/g} \sim 38.6 \mu\text{mol/g}$ 与 $117.8 \mu\text{mol/g} \sim 118.9 \mu\text{mol/g}$ 。

表 4 闽东南麦饭石稀土元素含量

类 型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	ΣREE
风化型 麦饭石	30.39	51.93	7.31	19.97	4.26	1.09	3.98	0.74	3.21	0.69	1.85	0.33	1.74	0.44	18.38	19.61	165.92
半风化型 麦饭石	40.75	83.23	11.54	34.76	7.79	1.69	6.81	1.22	5.75	1.34	2.29	0.55	2.90	0.49	29.92	14.83	245.86
平均值	35.57	67.58	9.425	27.36	6.025	1.39	5.4	0.98	4.48	1.015	2.07	0.44	2.32	0.465	24.15	17.22	205.89

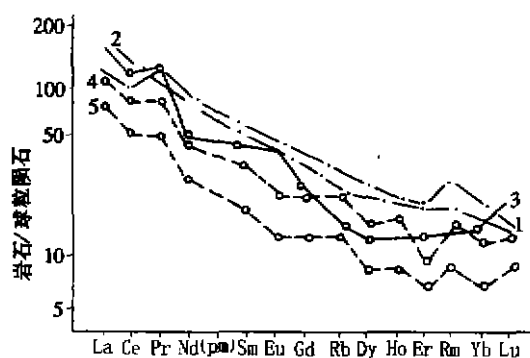


图 2 闽东南麦饭石稀土元素分布型式图

1.2—赣南麦饭石;3—中华麦饭石;

4,5—闽东南麦饭石(半风化型、风化型)

2.2 溶解性

试验表明,闽东南麦饭石在水中具有较好的溶解性。将风化、半风化矿石加工至

-40 目,在制备的纯水中静态浸泡(固液比 1:5,常温常压)24 小时,能够浸出各种人体有益元素。包括:

- (1)构成人体的宏量元素 K、Na、Ca、Mg、P;
- (2)人体必需微量元素 Zn、Fe、Mn、Cu、Mo、I、F、Sr;
- (3)对人体有益微量元素 Si、B、Li 等。

其溶出结果与中华麦饭石、赣南麦饭石趋于一致(表 5)。对照不同粒度(-40 目,-200 目)的溶出结果可知:在常温常压试验条件下随麦饭石加工粒度的减小或浸泡固液比的增大,Fe、Mn、Cd、Ba、 $\Sigma\text{RE}_2\text{O}_3$ 溶出率增大,浸泡液 pH 值增大,唯 Cu、Zn 元素溶出率略有降低。

表 5 闽东南麦饭石与中华麦饭石、赣南麦饭石溶出结果对照表

名 称	K	Na	Ca	Mg	P	Zn	TFe	Mn	Cu	Mo	I	F	Sr	Si	Se
闽东南 麦饭石	0.5	5.25	0.23	0.08	0.30	0.012	0.47	0.056	0.022	-	-	-	-	4.32	0.0002
赣南 麦饭石	0.5	3.0	0.27	0.0028	-	0.00146	0.01	0.0075	0.00024	0.00044	0.002	0.648	0.0068	5.14	0.000005
中华 麦饭石	1.8	13.0	1.62	0.74	-	0.00113	0.01	0.30	0.00063	0.00166	0.0014	0.172	0.017	4.67	0.000025

表 6 不同条件下闽东南麦饭石溶出结果对照表(浸泡 24 小时)

试 验 条 件	浸 出 量(mg/l)							浸出液 pH 值
	Fe	Mn	Cd	Ba	Cu	Zn	$\Sigma\text{RE}_2\text{O}_3^*$	
固液比 1:5,粒度 -40 目	0.47	0.056	0.0007	0.03	0.022	0.012	0.03	6.61
固液比 1:2,粒度 -200 目	3.72	0.07	0.01	0.04	0	<0.01	0.1	7.57

* $\Sigma\text{RE}_2\text{O}_3$ 表示稀土氧化物、三氧化物的总量。

2.3 调节水 pH 值功能

试验 1:分别配制 pH 值 5、10 的弱酸、弱碱标准溶液,将半风化、风化型麦饭石粉剂(-200 目)按固液比 1:10 浸泡 24 小时,浸泡后溶液 pH 值调节为 6.91~6.82,8.56~8.37(正常水质 pH 值为 6.5~8.5);

试验 2:分别配制 pH 值为 2.48、4.53、10.33、11.04 的强酸、弱碱标准溶液,将风化型麦饭石粉剂(-40 目)按固液比 1:5 浸泡 24 小时,浸泡后溶液 pH 值调节为 3.73、6.82、8.06、8.82(表 7)。

试验结果表明:闽东南麦饭石具有双向

调节水 pH 值的作用,这可能与麦饭石中长石、石英、云母等铝硅酸盐及硅酸盐矿物的 Al、Si、K、Na 等溶解度随 pH 值变化而变化或离子选择性交换有关。

表 7 溶液 pH 值调节试验结果

调节前 pH 值	2.48	4.53	5.0	10	10.33	11.04
调节后 pH 值	3.73	6.82	6.91 6.82	8.56 8.37	8.06	8.82

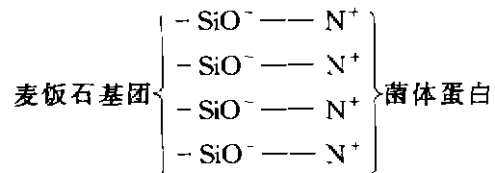
3 闽东南麦饭石净化水环境应用探讨

根据闽东南麦饭石特征及功能特性,现将其在味精废水、养鳗池水水质净化处理方面的应用前景探讨如下:

3.1 味精废水处理

味精生产是以大米为主要原料,经发酵提取谷氨酸钠(味精)后,通常其废水中含 COD 达 6×10^4 mg/L ~ 7×10^4 mg/L, BOD (通过生物或化学作用降解废水中有机物质所消耗的氧量) 3×10^4 mg/L ~ 4×10^4 mg/L 及大量氯根氨基酸,处理难度大。为了探索味精废水处理技术,我们曾以闽东南麦饭石为主要原料配合邻区浙江等地能作饲料添加剂的吸附性矿物原料进行深加工活化处理后制成“矿物质粉状凝聚剂”用以凝聚吸附福建某味精厂废水(实验室小试样品)中悬浮蛋白菌体,结果表明:COD 去除率一般可达 44.53% 以上,最高可达 52.55%。由此可知:闽东南麦饭石不仅对重金属离子具有吸附性,而且对有机物质和细菌类也有吸附作用。这可能除了与麦饭石特殊结构(长石蚀变后呈多孔状、海绵状)所致的物理效应有关外,主要原因是一种化学效应:

当麦饭石粉剂溶于味精废水时,溶质中与 SiO_4 四面体顶端氧呈离子键结合的金属元素(K、Na、Ca、Fe)大量离子化,这时废水中悬浮菌体蛋白质的氮(带正电荷的离子)与 $-\text{SiO}^-$ 基团结合(或与金属离子交换);



麦饭石的吸附作用主要取决于岩石结构和长石的高岭土化程度^[1]。麦饭石粉剂中的高岭土质点间同性离子(带负电荷)相互排斥而且具有在水中难以沉淀的反絮凝性。因此,要用麦饭石研制味精废水处理用“絮凝剂”,必须搅拌混合少量有机、无机盐类“活化剂”(催化剂),使其满足下列两个连续的机理^[2]:

(1)用化学方法破坏其稳定性,消除颗粒表面斥力,以使颗粒接触吸附在一起;

(2)在这些非排斥性的颗粒间进行化学架桥和物理网捕,以形成较大的颗粒。

由此可见,味精废水加入非金属矿物质粉剂并掺入少量活(催)化剂,经搅拌沉降、固液分离等处理工艺(建立反应池→沉淀池→回收池),不仅可能达到快速降低废水中 COD 和净化水质的目的,而且经离心固液分离,固体部份烘干后还可回收高蛋白矿物质饲料添加剂。据小试结果初步估算:按照 50% 的 COD 去除率,一个日出货量约 300 t、年上交排污费 80 万元的味精厂,不仅每年可以免交近 40 万元的排污费,而且每天可以回收 3 t ~ 5 t 高蛋白矿物质饲料添加剂(市场价 1500 元/t ~ 2500 元/t),社会效益十分可观。

3.2 养鳗池水净化

养鳗池水净化,一直是困扰着养鳗业发展的关键问题之一,至今尚未找到一种令人满意的解决办法。经与某单位合作初试认为:无论是采用麦饭石碎石(砾径 6 cm ~ 8 cm 或花生绿豆粒大小)垫底过滤,还是以麦饭石为主配合其它吸附性矿物材料研制复方净水粉剂,对养鳗池水水质净化处理均有明显效果。它不仅可以双向调节池水(特别是

底层)的pH值、降低 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、提高溶解氧,而且对鳃病防治、成活率提高均有明显的促进作用。尽管对去除硝酸盐(亚硝酸态氮)的效力不尽如人意,但进行合理配方后能达到目的。其主要的用途探讨如下。

(1)以麦饭石取代过滤池碎石:循环过滤式养鳃池水的过滤材料净化原理(图3),通常是在过滤池使用6 cm~8 cm 砾径的普通碎石,依靠碎石表面大量繁殖的微生物分解水中的有机物质,使鳃的排泄物最后被分解成碳酸气、氮气、硝酸盐、硫酸盐等化合物,净化后循环使用。这种过滤材料如能改用微风化一半风化型麦饭石(质地较硬者)依靠其功能特性辅助调节净化水质,其实际效果将成倍增。如投池不久的白仔鳃苗,对水质中的Zn含量反应特别敏感(通常要求 $\text{Zn}<0.1\times 10^{-6}$),当水质含Zn明显过量($\text{Zn}>1.0\times 10^{-6}\sim 1.5\times 10^{-6}$,如水泵镀锌管可引起)时,通常会造成Zn中毒——鳃摄食量减少,经常出现浮头、甚至死鳃。因此,利用麦饭石对重金属离子的强吸附性,则可能避免类似毒性元素中毒事故发生。

(2)以麦饭石为主要原料,辅以沸石、煅烧贝壳等配料研制“复方净水剂”,防范养鳃池“水变”。“水变”时,池水中溶解氧降低,pH值降低,有害气体(NH_3 、 H_2S 等)及亚硝酸态氮增多,通常会出现鳃鱼食欲不振、浮头等类似中毒现象,一旦发现,可采用撒粉形式,改良水质。若与循环(或池底射流)净水增氧装置配套(如做输水通道填充滤料)使用,其效果可能更好。

4 结语

闽东南麦饭石属燕山早期花岗闪长岩弱蚀变风化壳型,矿石具似斑状结构,块状—疏松块状构造,主要矿物成分:斜长石、钾长石、黑云母、石英、角闪石以及磁铁矿、钛铁矿、金红石、磷灰石、水云母、高岭石、绿泥石、绿帘石等。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 平均含量($\times 10^{-2}$)

分别为65.27~65.61、15.49~16.27、2.78~3.07,稀土元素总量 $165.92\mu\text{g/g}\sim 245.86\mu\text{g/g}$,分布呈较平缓的向右倾斜型,Eu无负异常。闽东南麦饭石可以溶出几十种对人体有益的微量元素,有毒有害元素溶出量达到国家优质饮用水质量标准;具双向调节水pH值功能;对水中重金属离子具有较强的吸附性;对味精废水中的菌体蛋白(或COD)凝聚吸附效果较好,在养鳃池水净化处理方面也显示出较好的开发应用前景。

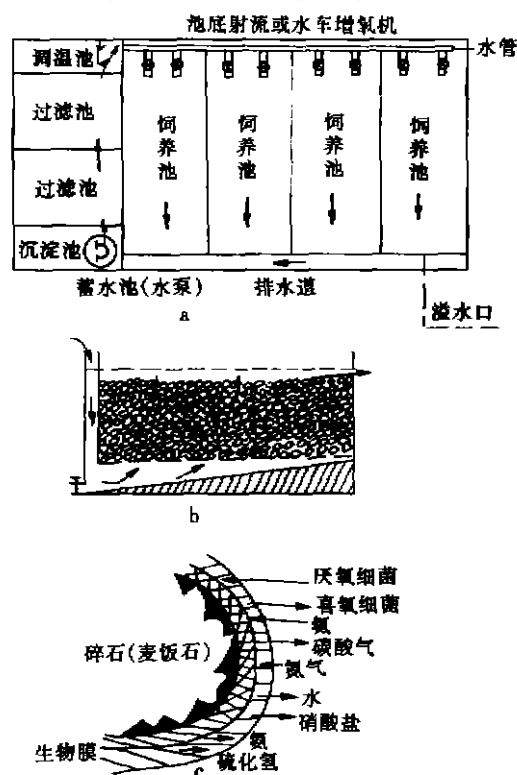


图3 循环过滤池示意图

(据徐寿山等改编)

a—平面图;b—过滤池剖面;c—滤石生物膜

4.1 闽东南麦饭石的基本特征,表明它是一种对生物无毒无害并具有一定理化特性功能的复合矿产品,属花岗闪长岩风化壳型矿床;
4.2 闽东南麦饭石突出的吸附性、溶解性以及调节水pH值功能,决定了它在水环境净化方面具有较为广阔的开发应用前景,属水处理用麦饭石;

4.3 对闽东南麦饭石在味精废水及养鳗池水净化处理等方面的尝试,已收到初步效果,揭示了面临的问题与继续探索的方向。我们相信:只要能找到有意共同攻关(中试及生产性试验)并愿共担风险的理想合作伙伴,闽东南麦饭石在水环境净化方面的开发应用前景

将是光明的。

参考文献

- 1 当明升,等.赣南麦饭石的特征及其功能的研究.矿产与地质,1984,4
- 2 承伯兴,何敏,董路.有害废物的处理技术.周辉,赵峰,赵瑞琛译.北京:中国环境科学出版社,1993

DISCUSSION ON CHARACTERISTICS OF MEDICAL STONE IN SOUTHEAST FUJIAN PROVINCE AND ITS APPLICATION IN PURIFYING WATER

Huang Shufeng, Huang Jinxi

The characteristics of medical stone in southeast Fujian province were studied, its application in purification of wastewater coming from monosodium glutamate and breeding eels was discussed

Key words medical stone, structure, wastewater, purification, southeast Fujian

第一作者简介:

黄树峰 男,1960年生。1982年毕业于中国地质大学地质力学专业,现任冶金工业部第二地质勘查局地质勘查院副总工程师,高级工程师。主要从事地质矿产勘查。

通讯地址:福建省莆田市涵江新涵大街 冶金工业部第二地质勘查局地质勘查院 邮政编码:351111



《物探化探译丛》1998 年征订启事

《物探化探译丛》是经国家科委批准的全国地球物理、地球化学勘查领域唯一报道国外科技信息的情报类期刊,由地矿部地球物理地球化学勘查研究所主办,《物探化探译丛》编辑部编辑出版,国内公开发行。

《译丛》密切注视国外物化探及相关学科领域的重大科技进展与动态,及时跟踪报道有关的新思想、新理论、新方法、新技术、新成果和新的应用领域等。主要报道国外对能源与固体矿产的勘查方法、资料处理与解释、工程环境勘测与治理、地质灾害预测与防治、寻找地下水以及有关的仪器设备,同时也报道少量综述性文章。另外,《译丛》1998 年仍继续增刊出版国际 SEG 年会论文选编专辑,其内容对我国勘探地球物理界有重要的借鉴和指导作用。

《译丛》是地质、物化探工程技术人员、研究人员及有关院校师生学习、借鉴和应用国外先进科学技术的园地。选题具有较强的时间性、应用性和可读性,对您拓宽科技视野,提出科研课题,承揽工程项目以及完成科研、生产和教学任务都有指导帮助作用。

《译丛》为双月刊,每期 64 页,约 10 万字,每期定价 4 元,全年 24 元;增刊(约 15 万字)每册定价 6 元;每套全年合计 30 元(含邮资)。对在校学生仍实行半价优惠。

欢迎订阅,欲订者请向本刊编辑部索取订单。

地址:河北省廊坊市金光道 84 号 地矿部物化探研究所《物化探译丛》编辑部

邮编:065000