

# 电气石对水体 pH 值的影响

冀志江<sup>1,2\*</sup>, 金宗哲<sup>1</sup>, 梁金生<sup>1</sup>, 王 静<sup>1</sup>, 颜学武<sup>1</sup> (1. 中国建筑材料科学研究院环境工程研究所, 北京 100024; 2. 河北建筑工程学院, 河北 张家口 075024)

**摘要:** 用盐酸和氢氧化钠调节蒸馏水的 pH 值为 3.2 和 12.12, 加入电气石粉并搅拌, pH 值趋向中性。10g 电气石和 10g 花岗岩粉加入 200mL 蒸馏水中, 搅拌 1h, pH 值分别变为 8.57 和 8.89, 用等离子谱(ICP)测得水中有  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{K}^{+}$  和  $\text{Na}^{+}$  等。电气石处理的水中, 除  $\text{B}^{3+}$  之外其他离子浓度比花岗岩粉处理的低, 说明电气石颗粒表面的离子交换吸附  $\text{H}^{+}$  弱于花岗岩颗粒。在扫描电镜下发现电气石颗粒间彼此相依, 存在吸引和排斥, 而花岗岩颗粒间为团聚吸附, 只有吸引。电气石颗粒的电极性影响水体的氧化还原电位, 调节溶液 pH 值趋向中性; 而表面吸附和离子交换吸附  $\text{H}^{+}$  使酸性溶液 pH 值上升速率大于碱性溶液 pH 值下降速率。

**关键词:** 电气石; 水体; pH 值; 氧化还原电位; 离子交换吸附

中图分类号: P574.X13

文献标识码: A

文章编号: 1000-6923(2002)06-0515-05

**Influence of tourmaline on pH value of water.** JI Zhi-jiang<sup>1,2</sup>, JIN Zong-zhe<sup>1</sup>, LIANG Jin-sheng<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, YAN Xue-wu<sup>1</sup> (1.Environment Engineering Institute, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China; 2.Hebei Institute of Architectural Engineering, Zhangjiakou 075024, China). *China Environmental Science*. 2002,22(6): 515~519

**Abstract:** The pH values of distilled water regulated with HCl and NaOH were 3.2 and 12.12, respectively. Then tourmaline powder was put into them and stirred; their pH values developed to the middle. 10g tourmaline and 10g granite powder were put into 200mL distilled water and stirred for 1h, and the pH values were 8.57 and 8.89, respectively. There were  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{K}^{+}$  and  $\text{Na}^{+}$  dissolved into waters measured by inductively coupled argon plasma spectrometer (ICP). Their concentrations were lower in the water treated by tourmaline than by granite powder except  $\text{B}^{3+}$ , which indicated the ability of ion exchange adsorption of  $\text{H}^{+}$  of tourmaline particles surface was weaker than that of granite. The SEM images show that attraction and repulsion exist among tourmaline particles, but no repulsion exists among the particles of granite, which conglomerate together. The electrode character of tourmaline particle influences the redox potential of waters and regulates the pH value of solution to the middle. Surface adsorption and ion exchange adsorption of  $\text{H}^{+}$  help the increase rate of pH value in acidic solution more than the decrease rate in basic solution.

**Key words:** tourmaline; waters; pH value; redox potential; ion exchange adsorption

电气石是一种由 Al、Na、Ca、Mg、B 和 Fe 等元素组成的含水、氟等的环状硅酸盐晶体矿物。其化学结构通式<sup>[1]</sup>可表示为  $\text{XY}_3\text{Z}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{W}_4$ , 式中  $\text{X}=\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{K}$  或空位,  $\text{Y}=\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Li}$ ,  $\text{Z}=\text{Al}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mg}$ ,  $\text{W}=\text{OH}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{O}$ 。X、Y、Z 3 位置的原子或离子种类不同会影响电气石的颜色。在我国宝石级电气石的俗称“碧玺”。20 世纪 80 年代末, 日本学者发现 Kakita 河里的水很难被污染, 河水源于常年积雪的富士山。Kubo 等人<sup>[2]</sup>注意到河水流经火成岩的地层, 引起了他们对电气石的研究, 发现了电气石

存在永久性电极。由于电气石类似于磁铁磁极的自然电极的存在, 不仅具有抗水污染作用, 而且还可以用于净化空气和生活保健用品。我国具有非常丰富的电气石资源, 但对电气石在环境保护领域的研究和应用为空白。加强电气石的应用基础研究, 对发展环境保护工业具有重要意义。电气石是极性矿物晶体, 其压电和热释电效应 19 世纪就

收稿日期: 2002-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272062); “十五”国家 863 基金资助项目(2001AA322050)

\* 通讯联系人

被发现.作者<sup>[3]</sup>利用扫描电镜、电子探针等手段直接观测到其电极性的存在.一个处于基态的水分子在 10h 左右的时间内才可能电离成水合氢离子(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)和氢氧根离子(OH<sup>-</sup>).通过研究电气石对水溶液 pH 值的缓冲作用,来研究电气石对水的氧化还原性影响;同时,用花岗岩作对比研究离子吸附与交换对水的 pH 值的影响.

1 实验

实验样品为内蒙古产的存在于伟晶岩中的黑色电气石,化学分析质量百分比为 F 0.19%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.73%, SiO<sub>2</sub> 36.79%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 32.00%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.54%, FeO 8.97%, MgO 5.18%, CaO 0.64%, Na<sub>2</sub>O 1.48%, K<sub>2</sub>O 0.32%, H<sub>2</sub>O 2.73% TiO<sub>2</sub> 0.68%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.16%,总和 99.36%,为镁铁电气石.实验用电气石颗粒平均粒径 6.76μm.用粒径基本相同的花岗岩作为对比,研究这两种矿物的表面位密度对水的 pH 值的影响.所用花岗岩的基本成分为 SiO<sub>2</sub> 67.63%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.70%、TiO<sub>2</sub> 0.4%、Fe 1.51%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.74%、CaO 2.66%、MgO 1.24%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.17%、MnO 1.24%、K<sub>2</sub>O 3.36%、Na<sub>2</sub>O 4.22%,其他为 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、稀土元素和微量元素.

1.1 电气石调节溶液 pH 值实验

在室温 27℃,湿度 36%条件下,分别用分析纯(36%~38%)盐酸、分析纯 NaOH 与蒸馏水配制成酸性溶液和碱性溶液;分别取每种溶液 200mL 放入两个烧杯中,其中一个加入平均粒径为 6.76μm 的 10.0g 电气石粉末,另一个作为空白对照,搅拌并分离取样.用 PHS-3C 精密 pH 计测定溶液的 pH 值.

1.2 电气石的离子溶出实验

分别取 10.0g 电气石和花岗岩粉体放入 200mL 蒸馏水中,搅拌 1h,测定其 pH 值后,用离心分离机取水样,用等离子谱(ICP)测定各种溶出金属离子的含量.

2 结果与讨论

2.1 电气石对水体的氧化还原性影响

电气石粉体对酸性溶液和碱性溶液的 pH 值

影响的实验结果见图 1,从图 1 可以看出电气石不仅可以使酸性溶液的 pH 值增大到中性,而且可使碱性溶液的 pH 值减小趋向中性.文献[2]用电气石制作的陶瓷球,不进行搅拌,长时间静置也得到了类似的结果.既然电气石具有自然电极性,在水中完全可以影响水的氧化还原电位.

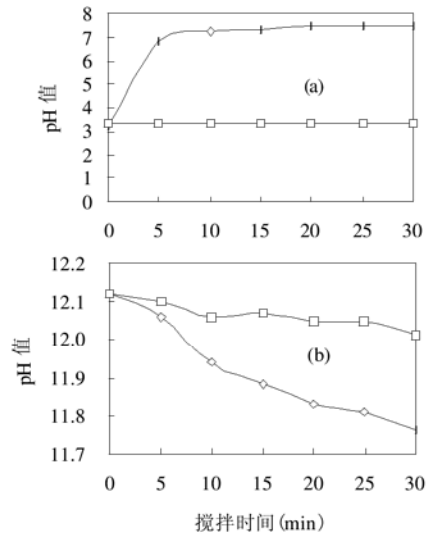


图 1 电气石颗粒对溶液 PH 值的影响

Fig.1 Influence of tourmaline on pH value of aqueous solution

—◇—实验溶液 —□— 对照溶液  
(a)酸性溶液 (b)碱性溶液

体系的氧化还原电位可由 Nernst 公式计算:

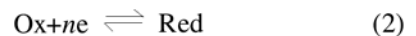
$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

式中:  $E_h$  为某体系的氧化还原电位; $E_0$  为标准电位; $n$  为得失电子数; $F$  为法拉第常数; $[Ox]$  为物质氧化态的浓度; $[Red]$  为物质还原态浓度.

如果用  $pE$  来表征系统的氧化还原电位, $pE$  的定义为<sup>[4]</sup>:

$$pE = -\lg(a_e) \tag{1}$$

氧化还原平衡可表示为

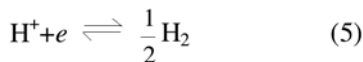
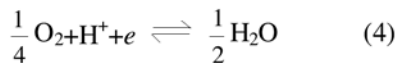


$$pE = pE^0 + \frac{1}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \tag{3}$$

$$\text{其中 } pE = \frac{EF}{2.303RT}, pE^0 = \frac{E^0F}{2.303RT}$$

当 $[Ox] = [Red]$ 时,  $pE = pE^0$ .

水能被氧化,在一定条件下水也可能被还原:



其氧化和还原决定于  $O_2$ 、 $H_2$  的边界条件.由(3)式可得:

$$\begin{aligned} \text{正极} \quad pE &= pE^0 + \lg(p_0^{1/4} [H^+]) \\ &= pE^0 + \lg p_0^{1/4} - pH \end{aligned} \quad (6)$$

其中,  $p_0$  为氧气在水中的分压.

$$\begin{aligned} \text{负极} \quad pE &= pE^0 + \lg[H^+] \\ &= pE^0 - pH \end{aligned} \quad (7)$$

在一般的自然环境中,系统的氧化还原电位取决于水、土壤和底泥中游离氧的含量,氧系统是决定电位系统.电气石与水形成的体系中,如果电气石存在电极性,具有类似于电源电解水的作用,完全改变了自然水的氧化还原状态.水既可以被氧化放出氧气,也可被还原放出氢气.电气石颗粒的正极发生氧化反应符合(4)式,负极给出电子发生还原反应符合(5)式.当水溶液处于氧化态时,电气石会使其向还原态发展;反之,向氧化态发展.这样电气石颗粒的存在成为影响体系  $pE$  值的决定因素.从(6)、(7)式可知  $pE$  值决定体系的 pH 值.Kubo<sup>[5]</sup>测到电气石与水作用有  $H_2$  的放出,以此说明电气石有电极存在.值得注意的是如果有  $H_2$  的放出,  $H^+$  肯定要获得电子.以此来推论电子应从  $OH^-$  中来,那么,应有氧气( $O_2$ )的放出.现在并没有报道,所以仍有待于进一步研究.

此外,Geissler 等人<sup>[6]</sup>研究发现,很小能量波动就可使 O-H 键的稳定性下降,质子( $H^+$ )会沿 H 键转移,初生的离子被 3 个乃至更多的相邻分子分开.如果连接两个离子的 H 键随后断裂,一个亚稳定的电荷分离态可出现,离子将扩散较大距离;反之,离子会很快复合.电气石颗粒表面附近存在的电场,必然会影响到离子的转移,促进水分子的电离,调节溶液的 pH 值.

## 2.2 电气石对水的 pH 值的影响

比较图 1 中的电气石对酸性溶液和碱性溶

液 pH 值的影响程度,搅拌 30min 后加电气石的酸性溶液的 pH 值增大了 4.25,对照溶液的 pH 值未变;而碱性溶液的 pH 值仅减小了 0.36,对照溶液的 pH 值也下降了 0.11(吸附空气中的酸性气体  $CO_2$  所致).电气石对酸性溶液 pH 值的影响远大于对碱性溶液的影响.这是仅用电极性不能解释的.电气石本身含羟基( $OH^-$ )晶体结构和颗粒表面的原子悬键对调节酸性溶液的 pH 值起相当大的作用.

**2.2.1 电气石颗粒的表面质子化作用** 凝聚态物质表面断键的存在,使其具有自发吸附外来离子或分子以降低表面能的倾向,当矿物与水接触时,其表面会发生羟基化<sup>[7]</sup>.

电气石和花岗岩的 SEM 照片分别见图 2,图 3.图 2(a),图 3(a)是电气石和花岗岩在扫描电镜下放大 5000 倍的照片,可见电气石颗粒间形成“彼此相依”排列,反映了颗粒间既有吸引又有排斥,是电气石存在电极性的反映;花岗岩颗粒间则“堆积”吸引,反映出颗粒间只有吸引,无排斥现象.

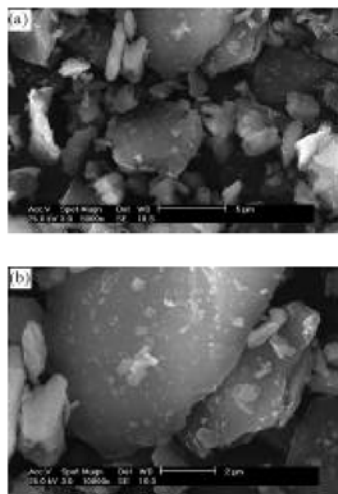


图 2 电气石粉的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of tourmaline powder

(a)5000X (b)10000X

图 2(b)和图 3(b)分别是电气石和花岗岩颗粒放大 10000 倍的显微照片,充分反映电气石和

花岗岩大颗粒对小颗粒吸附方式的区别:花岗岩颗粒对小颗粒的吸附是“堆积”吸附,而电气石则不存在堆积现象,更充分反映了二者的区别.静电吸引现象的存在证明了颗粒表面的不饱和键存在很多.比较图 2(b)和图 3(b)可见花岗岩对小颗粒的吸附较多.花岗岩颗粒的表面位密度大于电气石.

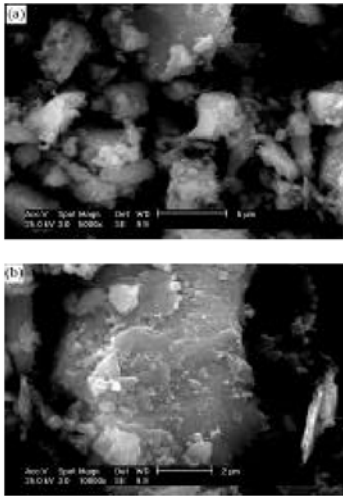


图3 花岗岩粉的 SEM 照片  
Fig.3 SEM images of granite powder  
(a)5000X (b)10000X

电气石的晶体结构(图 4)可视为由 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 复三方环、 $[\text{BO}_3]$ 三角和 $[\text{Mg}(\text{Fe})\text{-O}_5(\text{OH})]$ 的三重八面体共棱并共一顶角连接而成,其中  $\text{O}_1$ 、 $\text{O}_3$  为  $\text{OH}$  的位置组成基本单位,水平地分布于菱面体的顶角(图 4 中未标出),并为  $\text{Al-O}_5(\text{OH})$ 八面体所

连接. $\text{Al-O}_5(\text{OH})$ 八面体与 $[\text{Mg}(\text{Fe})\text{-O}_5(\text{OH})]$ 八面体共棱连接成平行于  $c$  轴的螺旋柱<sup>[8]</sup>.属三方晶系, $C_{3v}^5\text{-R}3\text{m}$ 群,是异极性矿物,三重对称轴为  $c$  轴,垂直于  $c$  轴无对称轴和对称面,也无对称中心.这种晶体结构决定其粉碎后形成的粉体颗粒极不规则,多棱角,表面存在悬键.氧的不饱和键存在,形成吸附阳离子的表面位,具有吸附  $\text{H}^+$ 能力.除此之外,电气石还存在金属离子形成的表面位.金属离子与  $\text{H}^+$ 发生离子交换可使溶液的  $\text{pH}$  值升高.但是与花岗岩颗粒相比,其表面位密度较小.下面的实验结果证明了推理的正确性.

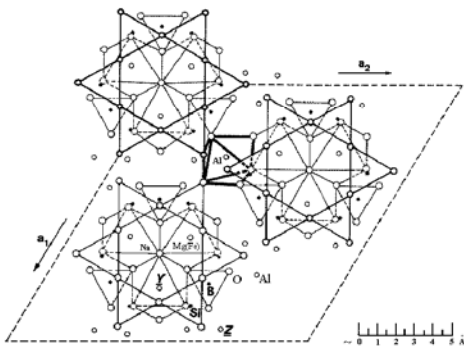


图4 电气石的结构[在(001)面上的投影]  
Fig.4 The structure of Tourmaline [projection of tourmaline structure on (001)]

2.2.2 离子交换对水的 pH 值影响 10g 电气石和 10g 花岗岩粉加入 200mL 蒸馏水中,搅拌 1h,测定其  $\text{pH}$  值分别为 8.57 和 8.89.等离子谱(ICP)分析结果见表 1.

| 样 品 | 离子   |      |     |       |       |      |       |      |      |     |
|-----|------|------|-----|-------|-------|------|-------|------|------|-----|
|     | Na   | K    | Mg  | Fe    | Mn    | Al   | Li    | Cr   | B    | Ca  |
| 电气石 | 5.9  | 32   | 5.7 | 0.035 | 0.016 | 0.88 | -     | 0.05 | 5.3  | 4.1 |
| 花岗岩 | 76.6 | 37.6 | 6.1 | 18.1  | 1.1   | 56   | 0.016 | 0.11 | 0.29 | 9.4 |

从表 1 可见,用电气石和花岗岩处理过的水  $\text{pH}$  值相近,用花岗岩处理过的水中除 B(硼)之外,其他金属离子的浓度均高于电气石处理过的水.证明电气石与花岗岩对水  $\text{pH}$  值影响的机理不完

全相同.花岗岩对水 pH 值的影响主要是颗粒表面位密度较大,通过离子交换, $H^+$ 被吸附,影响水体 pH 值.电气石对水体 pH 值的影响,除电极性之外,离子交换现象和表面位吸附  $H^+$ 也是使 pH 值增加的原因.

### 3 结语

电气石颗粒的电极性影响水溶液的氧化还原电位,调节水溶液的 pH 值,使之趋向中性.使酸性溶液 pH 值增大,除电极性之外,表面吸附  $H^+$ 和表面位离子交换吸附  $H^+$ 也是重要因素.使碱性溶液 pH 值减小的主要因素是电气石的电极性.电气石可利用其电极性以及对其水体的氧化还原性影响处理污水.

#### 参考文献:

[1] FUAT YAVUZ. Tourmaline: Software package for tourmaline,

tourmaline-rich rocks and related ore deposits [J]. Computer & Geosciences, 1997, 23 (9):947-957.

[2] Nakamura T, Kubo T. The tourmaline group crystals reaction with water [J]. J. Ferroelectrics, 1992, 137:13-31.

[3] 冀志江,梁金生,金宗哲,等.极性晶体电气石颗粒的电极性观察 [J]. 人工晶体学报, 2002,31(5):507-512.

[4] 戴树桂.环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.140-142.

[5] Kubo T. Apparatus and method for producing air containing minus alkali ion [P]. United States Patent: 5728288, 1998-03-17.

[6] Phillip L Geissler, Christoph Dellago, David Chandler, *et al.* Autoionization in liquid water [J]. Science, 2001,291(5511): 2121-2126.

[7] 吴大清,刁桂仪,彭金莲,等.矿物界面作用与环境工程材料 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(4): 217-223.

[8] Dietrich R V. The tourmaline group [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1985. 49-50.

作者简介: 冀志江(1964-),男,河北涿鹿县人,河北建筑工程学院副教授,中国建筑材料科学院环境工程研究所站博士后,主要从事环境材料研究.发表论文 30 余篇.