# 纯水浸泡条件下电气石中矿物元素的溶出特性研究

侯明韬<sup>1,2</sup>,陈元松<sup>2</sup>,王雪<sup>2</sup>,刘晓婧<sup>2</sup>,邵明静<sup>2</sup>,张雪中<sup>2</sup>

# (1. 中国建筑材料科学研究总院有限公司,北京 100024;2. 中国国检测试控股集团股份有限公司,北京 100024)

摘要:利用矿物材料的溶出特性增加水中的矿物元素含量,是解决纯净水中矿物元素缺失的有效方法。 本研究中,考查电气石在纯水浸泡条件下的矿物元素溶出性能,并对浸出前后的材料进行表征。结果表明:酸 性条件有利于电气石中矿物元素的溶出,且电气石具备对溶液的碱性调节能力。增大固液质量比、延长浸泡时 间及升高浸泡温度均有利于提高浸泡液中不同矿物元素的浓度。30 d 溶出持久性实验证明,电气石中 Mg、 Al、Ca、Fe 和 Sr 具备持续溶出能力。对浸泡前后电气石表面形貌及元素含量进行考查后发现,浸泡后电气石 表面生成了颗粒状晶体,但元素含量未发生明显变化。

关键词:冶金工程;电气石;浸泡实验;矿物元素;溶出持久性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.028

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)03-0165-06

随着人们对饮用水安全的重视,市场上推出 了大量以反渗透技术生产的纯净水产品。但反渗 透处理在去除水中有害物质的同时,也会去除水 中的矿物元素。如何解决上述问题十分重要,而 利用矿物材料的溶出性能向纯净水中增添矿物元 素已经被证明是一种可行的方法<sup>[1-2]</sup>。

目前,麦饭石是研究最为广泛的纯净水矿化 材料,其可以提高纯水中的Sr、Cu、Mn和Zn等 有益元素含量,提高饮用水质量<sup>[1,3-4]</sup>。除此之外, 电气石(Tourmaline)也是一种在市面上广泛出售 的饮用水净化材料。电气石是一种环状结构的硅 酸盐矿物质,其化学通式可表示为XY<sub>3</sub>Z<sub>6</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] [BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>V<sub>3</sub>W,其中X为Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>;Y为 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>;Z为Al<sup>3+</sup>、 Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>;V为OH、O<sup>2-</sup>;W为OH、O<sup>2-</sup>、 F,其具有自发极性、远红外线辐射性等特征,可 以去除环境中的重金属和有机物,提高灭菌效率 及活化水质,被广泛应用于水处理过程中<sup>[5-8]</sup>。此 外,由电气石的结构特征可知,电气石中同样富 含多种矿物元素,使其亦成为一种潜在的饮用水 矿化材料。目前,将电气石应用于水质矿化方面的研究较少<sup>[5-9]</sup>。本文以纯水为水源,研究电气石在不同浸泡条件下的元素溶出规律,探索电气石作为纯水改善材料的可行性。

## 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

实验所用电气石原料为产自新疆的黑碧玺, 将其磨碎后,在高温下烧制成陶瓷球后使用。实 验用水由Milli-Q超纯水系统制备(>18.2 MΩ·cm<sup>-1</sup>)。 Mg、Al、Ca、V、Cr、Fe、Mo和Sr等标准溶液 及Sc、Ge和Rh等内标均采购自国家有色金属及 电子材料分析测试中心。

#### 1.2 浸泡因素实验

取一定量电气石于 500 mL 透明聚乙烯瓶中, 用超纯水冲洗 2~3 遍,去除材料表面的尘土与杂 质,随后加入一定体积的实验用水进行实验。除 考查初始 pH 值对电气石中矿物元素溶出性能的影 响外(以 0.01 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节),其 余实验皆使用未经 pH 值调节的纯水作为实验用

收稿日期: 2021-03-24

**基金项目**:国家新材料测试评价平台(先进无机非金属材料行业中心)项目;中国建筑材料科学研究总院有限 公司青年科学基金项目(ZD-2)

作者简介: 侯明韬(1990-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事饮用水处理技术方面的研究。

水。将电气石与实验用水装入聚乙烯瓶中后,轻 轻晃动聚乙烯瓶,保证电气石材料均匀分布于瓶 底,随后将聚乙烯瓶密封,静置于恒温水浴加热 器中保持温度恒定。除浸泡温度影响因素实验 外,其余实验均在25℃下进行。本实验中,选取 Al、Mg、Ca、Fe与V、Mo、Cr、Sr等元素为指 标,考查电气石在纯水浸泡条件下的溶出性能。

#### 1.3 溶出持久性

称取 20.0 g 电气石于聚乙烯瓶中,加入 200 mL 超纯水(固液质量比1:10)于 25 ℃ 下浸 泡 24 h 后取样测试。每次取样后,将浸泡溶液倾 倒干净,重新加入 200 mL 超纯水,第二天再次取 样,重复上述操作。实验共持续 30 d,通过测试 浸泡液中不同元素的浓度,考查电气石的使用耐 久性变化规律。

#### 1.4 主要仪器及测试方法

浸泡液中矿物元素含量使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 7900)检测,以内标法定量各待测元素浓度。溶液 pH 值使用精密型 pH 计(DZS-706-A)测试,以恒温水浴(HH-S6A 型电热恒温水浴锅)保持实验过程恒温。电气石溶出前后表面形貌的变化采用扫描电子显微镜(S-4800)观测。通过微波消解仪(ETHOS UP)消解,使用王水提取法的测试结果表征电气石中不同元素的可溶出量<sup>[10]</sup>。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 电气石浸泡条件的影响

#### 2.1.1 初始 pH 值

固液质量比为 1:10,溶出时间为 24 h,考查 不同初始 pH 值下,电气石中矿物元素的溶出特 性。由图 1 可知,浸泡初始 pH 值为酸性时,矿物 元素的溶出浓度较高,随浸泡液的初始 pH 值提高 到中性,浸泡液中不同元素的含量逐渐降低,在 pH 值为 6~8 时,浸泡液中的元素浓度达到较低 值。随浸泡液初始 pH 值逐渐提高到碱性,浸泡液 中不同元素的含量又呈提高趋势。例如,初始 pH 值为 2.04 时,浸泡液中 Ca 与 Mo 元素的含量 分别为 14.7 mg/L 与 86.9 μg/L,随浸泡液初始 pH 值提高到中性(pH 值 6.54),浸泡液中 Ca 与 Mo 元素的含量降低到 1.91 mg/L 与 47.2 μg/L。这 是由于酸性条件不仅有利于破坏电气石的晶体结 构,导致晶格中的元素进入溶液体系中<sup>[11]</sup>;H<sup>+</sup>的 存在同样有利于电气石表面的金属元素发生离子 交换反应,金属离子与H<sup>+</sup>发生离子交换,导致金属元素进入水溶液,并使溶液 pH 值升高<sup>[9]</sup>。





在初始 pH 值为碱性的条件下,溶液中缺少 H<sup>+</sup>,电气石表面金属解离效果受到抑制。但由实 验结果可知,碱性条件下浸泡液中不同元素的含 量均高于初始 pH 值为中性的浸泡液。例如,浸泡 液初始 pH 值为 10.83 时,Ca 与 Mo 元素的含量 为 3.10 mg/L 与 68.7 μg/L,分别比初始浸泡液 pH 值 6.54 时提高了 62.3% 与 45.6%。由于电气石 的晶体结构可视为由 [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] 复三方环、[BO<sub>3</sub>] 三 角和 [Y-O<sub>5</sub>(OH)](其中,Y=Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>、 Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>)的三重八面体组成<sup>[5]</sup>,在碱性条件下, 电气石晶体中的 Si 与 Al 等两性金属氧化物会发生 溶解,并导致其余元素从电气石晶格中溶出。

此外,在初始浸泡 pH 值 2.04~10.83 时,经 过 24 h 浸泡后,溶液 pH 值变为 10.38~11.62,证 明在电气石与水作用后,溶液被调节为碱性,这 与文献中的研究结果一致。电气石调节溶液为碱 性的机理主要为:1)电气石具有永久极性,可以 使水分子电解,并将 H<sup>+</sup>转化为氢气;2)电气石 表面具有大量的羟基,其在与水分子接触时会释 放并进入水中;3)电气石表面的原子悬键,产生 表面吸附 H<sup>+</sup>和表面离子交换吸附 H<sup>+</sup>的作用<sup>[12-13]</sup>。 此外,本实验使用的电气石预先经过高温处理, 其在活化自身羟基的同时,还会将电气石中的结 构水分解为新的羟基,强化电气石对溶液的碱性 调节作用<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.2 固液质量比

不同固液质量比下电气石中的元素溶出结果 见图 2。实验浸泡时间为 24 h,初始 pH 值为中 性。由图 2 可知,随固液质量比的提高,不同元 素的溶出含量皆呈线性提升趋势,这是由于随矿 物材料使用量的增加,其与水接触的面积增大, 水合作用也更明显,矿物元素的溶出量也随之提 高<sup>[14]</sup>。此外,实验结果同样证明,在纯水浸泡条 件下,电气石中不同矿物元素的固液平衡浓度较 大,固液质量比及溶液中离子强度的提高,不会 限制电气石中元素的溶出。因此,通过提高浸泡 过程中电气石的使用量,便可获得矿物元素含量



图 2 固液质量比对电气石溶出性能的影响 Fig.2 Effect of solid liquid ratio on the dissolving-out properties of tourmaline

丰富的饮用水。

#### 2.1.3 溶出时间

溶出时间对电气石中不同元素溶出的影响见 图 3。实验固液质量比为 1:10, pH 值为中性。由 结果可知,随浸泡时间的延长,浸泡液中不同元 素的含量逐渐提高,但变化趋势有所差异: Mg、 Al、Ca、Fe 及 V、Cr 的含量在浸泡 48 h 时基本稳 定,而 Mo 及 Sr 的浓度随时间的延长持续提高。



图 3 溶出时间对电气石溶出性能的影响 Fig.3 Effect of time on the dissolving-out properties of tourmaline

值得注意的是,随浸泡时间的延长,Sr元素浓度提高较为明显,72h浸泡液中的浓度是浸泡 12h的443%,其余元素仅为152%~236%,推测 Sr元素在电气石中含量较为丰富,但溶出速度相 对较慢,这可能是它的水合离子半径相对较大, 导致其在电气石表面的交换速率较慢的缘故<sup>[15-16]</sup>。 2.1.4 浸泡温度

浸泡温度对电气石中不同元素的溶出影响见 图 4。实验固液比为 1:10,浸泡时间为 24 h,初 始 pH 值为中性。由实验结果可知,随着浸泡温度 的升高,不同元素的 24 h 溶出浓度均有一定提 高。这是由于浸泡温度的提高,导致矿物溶解过 程的自由能负值增大,矿物的溶度积增加,并提 高矿物元素扩散进入水相的传质速度<sup>[14]</sup>。值得注 意的是,温度对于 Sr 元素溶出浓度的影响较为显 著:在浸泡温度为 20 ℃时,溶液中 Sr 含量显著 低于 Mo,但随浸泡温度升高到 80 ℃,Sr 浓度达 到了 Mo 浓度的 173 %。根据上述结果推测,电气 石中应该含有丰富的 Sr 元素,限制其在浸泡液中 浓度的主要原因应该是其溶出速度,此结果验证 了 2.1.3 中的推测。





#### 2.2 电气石溶出持久性

由于在实际使用过程中,净水材料通常并非 一次性使用。本实验中,为模拟材料实际使用情况,每隔24h更换一次浸泡液,考查电气石中不 同元素的溶出持久性。实验固液比为1:10,初始 pH值为中性,结果见图5。

由图 5 可知,随溶出次数的增加,电气石中 不同矿物元素的溶出浓度呈下降趋势,且不同元 素溶出含量存在一定差异。电气石中的常量元素 Mg、Al、Ca 和 Fe 随浸泡循环次数的增加,溶出 含量基本保持稳定,浸泡 30 d 时上述四种元素的 含量为 22.7~938 µg/L,为浸泡第 1 天时的 31.0%~97.1%。然而,电气石中除 Sr 之外的微量 元素,随浸出循环次数的增加,溶出浓度皆显著 降低:浸泡第 30 d 时,溶液中 Cr 元素未检出, V 与 Mo 的溶出浓度为 1.02~1.22 µg/L,仅为浸泡 第一天浓度的 1.98%~19.0%,证明上述元素不具 备持久溶出能力。Sr 的持续溶出能力较强,浸泡 30 d 时的浓度为 42.0 µg/L,是浸泡第一天浓度的 89.5%,这应该是其在电气石中含量较高且溶出速 率较慢的原因。





此外,对于浸泡 30 d 范围内的溶液 pH 值进 行监控,发现第1天浸泡液的 pH 值为 11.45,从 第2天开始,浸泡液 pH 值迅速降低,维持在 7.7~9.2之间,处于弱碱性水的 pH 值范围。这可 能是电气石表面的羟基在浸泡第1天时已基本进 入溶液,随后的实验中,电气石对溶液 pH 值的改 善主要是其永久极性及碱金属交换过程的结果。

### 2.3 电气石溶出前后的表面形貌及成分变化

利用 SEM 分析电气石浸泡前后的表面形貌,

结果见图 6。溶出前的电气石表面较为平整,并分 散存在碎渣状细颗粒;浸泡后的电气石表面细颗 粒明显减少,取而代之的是明显的大颗粒物质。 这应该是电气石与水接触后,表面矿物元素溶 出,并与水作用生成的新物质。

使用王水提取法,表征浸泡前后电气石材料中的元素含量变化,测试结果见表1。由结果可知,电气石中 Mg、Al、Ca 和 Fe 的酸提取量较高,含量分别为19.9、49.5、242及15.1 g/kg; V、Cr、Sr 及 Mo 的酸提取量较低,皆低于电气石质量分数的0.1%,其中 Sr 元素含量达到0.614 g/kg,



(a) 浸泡前

(b)浸泡后

图 6 浸泡前后电气石表面形貌 Fig.6 SEM of tourmaline before and after immersing

是其余三种微量元素含量的 9.61~36.3 倍,印证了 2.2 中关于 Sr 元素具备持久溶出能力原因的推测。

表 1 电气石浸泡前后元素含量/(g·kg<sup>-1</sup>)

	Table 1 Valieties of different inneral elements before and after the innersing of tourname							
名称	Mg	Al	Ca	V	Cr	Fe	Sr	Мо
浸泡前	19.9	49.5	242	0.0380	0.0639	15.1	0.614	0.0169
浸泡后	19.4	47.8	238	0.0385	0.0633	14.9	0.618	0.0171

经过 30 d 浸泡,再次测定电气石中不同元素的酸提取量。测试结果证明,电气石中不同元素 含量变化不大,为浸泡前含量的 96.6%~101%, 未发生显著变化。以 30 d 溶出结果的平均值计算 电气石中不同元素的溶出比例,计算结果 Mg: 0.14%、Al: 0.44%、Ca: 0.15%、V: 1.38%、Cr: 0.19%、Fe: 0.07%、Sr: 2.27%、Mo: 8.90%。

#### 3 结 论

(1)酸性初始 pH 值、提高固液质量比、延 长浸泡时间、升高浸泡温度均有利于电气石中 Mg、Al、Ca、Fe 及 V、Cr、Sr、Mo等元素的溶 出。此外,电气石对浸泡液具有碱性调节能力, 在浸泡液初始 pH 值为 2.04~10.83 时,浸泡 24 h 后溶液 pH 值为 10.38~11.62。

(2) 在电气石循环浸泡实验中, Mg、Al、 Fe、Ca及Sr等5种元素具备持续溶出能力, 30 d 浸泡液中5种矿物元素的浓度可以达到第1天浸 泡液中的31.0%~97.1%。此外,浸泡液 pH 值亦 可稳定在7.7~9.2之间,证明电气石经预浸泡处 理后可用于制备适宜饮用的弱碱性水。SEM 和元 素含量分析发现,在纯水浸泡作用下,电气石的 表面形成颗粒状结构,导致溶出后材料表面积增 大,但电气石中上述元素的质量分数未发生明显 变化。

# 参考文献:

[1] 王棉棉,黄国富,洪培琪,等.水循环条件下麦饭石矿化自

来水研究[J].水处理技术, 2018, 44(6):105-109.

WANG M M, HUANG G F, HONG P Q, et al. Research on mineralization of tap water with maifan stone under water circulation condition[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(6):105-109.

[2] 曹明, 郭兴忠, 杨辉. 麦饭石中微量元素的溶出及其动力 学特征[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6):45-49.

CAO M, GUO X Z, YANG H. Dissolving -out and its kinetic characteristics of trace elements in maifan stone[J]. Guangdong Weiliang Yuansu Kexue, 2004, 11(6):45-49.

[3] 郭建新, 唐黎华, 王隽哲, 等. 麦饭石优化生活饮用水的改性研究[J]. 矿物学报, 2016, 36(3):387-390.

GUO J X, TANG L H, WANG J Z, et al. A research on the modification of medical-stone used to optimize drinking water[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(3):387-390.

[4] 冯萃敏, 王晓彤, 韩芳, 等. 超声波在麦饭石水制备中的作用分析 [J]. 华侨大学学报 (自然科学版), 2016, 37(3):320-324.

FENG C M, WANG X T, HAN F, et al. Analysis of the effect of ultrasonic on the preparation of medical stone water[J]. Journal of Huaqiao University (Natural Science), 2016, 37(3):320-324.

[5] 林森, 孙仕勇, 申珂璇, 等. 电气石的环境功能属性及其复合功能材料应用研究 [J]. 材料导报 A:综述篇, 2017, 31(7):131-137.

LIN S, SUN S Y, SHEN K X, et al. Environmental functionalities of tourmaline and applications of its fuctional composites[J]. Materials Reports A:Reviews, 2017, 31(7):131-137.

[6] 魏存弟, 孙彦彬, 杨殿范, 等. 电气石活化水效应的应用[J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2010, 40(6):1450-1455.

WEI C D, SUN Y B, YANG D F, et al. Application of

tourmaline on activating water[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2010, 40(6):1450-1455.

[7] 王锐刚, 柴志强, 杨春. 电气石去除常温废水中 Cu<sup>2+</sup> 的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018(4):109-112,125.

WANG R G, CHAI Z Q, YANG C. Experimental study on removal of  $Cu^{2+}$  from normal temperature wastewater by tourmaline[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(4):109-112,125.

[8] 安文峰, 胡应模, 张丹丹, 等. 硅烷偶联剂 KH 570 对电气 石表面改性条件优化与表征[J]. 矿产综合利用, 2021(1):193-198.

AN W F, HU Y M, ZHANG D D, et al. Optimization and characterization of surface modification of tourmaline by silane coupling agent KH 570[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):193-198.

[9] 冀志江, 金宗哲, 梁金生, 等. 电气石对水体 pH 值的影 响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(6):515-519.

JI Z J, JIN Z Z, LIANG J S, et al. Influence of tourmaline on pH value of water[J]. China Environmental Science, 2002, 22(6):515-519.

[10] 环境保护部. HJ 803-2016 土壤和沉积物 12 种金属元素 的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法 [S]. 北京: 中国 环境科学出版社, 2016.

Ministry of Environmental Protection. HJ 803-2016 Soil and sediment-determination of aqua regia extracts of 12 metal elements-Inductively coupled plasma mass spectrometry [S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2016.

[11] 卢宗柳, 彭省临. 电气石中硼的溶出机制初探[J]. 矿产

与地质, 2010, 24(6):562-565.

LU Z L, PENG S L. Discussion on exsolution mechanism of boron in tourmaline[J]. Mineral Resources and Geology, 2010, 24(6):562-565.

[12] 安永磊, 张兰英, 张阳, 等. 热处理电气石多功能净水性能[J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2011, 41(1):235-240.

AN Y L, ZHANG L Y, ZHANG Y, et al. Heat treatment of tourmaline and its multi-function on purifying water[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2011, 41(1):235-240.

[13] 孟庆杰, 张兴祥. 电气石晶体微粉对酸溶液 pH 值和电导率的影响[J]. 材料导报, 2005, 19(12):132-135.

MENG Q J, ZHANG X X. Influence of crystal powders of tourmaline on pH and conductivity in acidic solution[J]. Materials Reports, 2005, 19(12):132-135.

[14] 郭兴忠, 杨辉, 曹明. 麦饭石中元素溶出的微结构模型探讨[J]. 矿物学报, 2004, 24(4):425-428.

GUO X Z, YANG H, CAO M. Microstructure model of dissolution of minerals elements in maifan stone[J]. Acta Mineralogiga Sinica, 2004, 24(4):425-428.

[15] 汤云辉. 电气石的表面吸附与电极反应研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2002.

TANG Y H. Tourmaline's surface absorption and its electrode reaction research [D]. Beijng: China University of Geosciences, 2002.

[16] Nightingale Jr, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1959, 63(9):1381-1387.

# Investigation on Mineral Elements Dissolving-out Properties of Tourmaline Under Pure-water Immersing Condition

Hou Mingtao<sup>1,2</sup>, Chen Yuansong<sup>2</sup>, Wang Xue<sup>2</sup>, Liu Xiaojing<sup>2</sup>, Shao Mingjing<sup>2</sup>, Zhang Xuezhong<sup>2</sup> (1.China Building Materials Academy, Beijing, China; 2.China Testing & Certification International Group

Co., Ltd, Beijing, China)

**Abstract:** This is a paper in the field of metallurgical engineering. In order to solve the lack of mineral elements in pure water, increasing their concentration via the dissolution characteristics of mineral materials was a valid method. In this study, the dissolution characters of tourmaline in pure water were investigated and the tourmaline were characterized before and after immersing. The results showed that the immersing solution initial at acid pH value was in favor of the dissolution of mineral elements and its pH value was finally regulated to be alkaline. The increase of ratio of liquid to solid, immersing time and temperature could enhance the dissolved efficiencies of different mineral elements. The result of 30 d immersing experiment illustrated Mg, Al, Ca, Fe and Sr possessed durable immersing character of the mineral elements. The tourmaline 's surface morphology and mineral elements distribution before and after immersing experiments were also examined and it was found that there existed granular crystal after immersing, but no significant changes inmineral elements contents were observed.

Keywords: Metallurgical engineering; Tourmaline; Immersing experiment; Mineral element; Dissolved durability