

# 电气石对海水 pH 值的调控\*

夏枚生\*\* 张红梅 胡彩虹 许梓荣

(浙江大学动物科学学院, 杭州 310029)

**【摘要】** 利用化学全分析、XRD 分析、原子力显微镜等方法对内蒙古产黑色电气石进行测试表征, 并研究了该电气石对海水 pH 值的影响, 探讨了电气石用量、海水盐度、初始 pH 值等因素对 pH 调控的影响。结果表明, 电气石能够调节初始 pH 值为 3 和 10 的海水 pH 值分别至 7.9 和 8.1; 电气石对低盐度海水 pH 调控速率大于高盐度海水, 处理 120 min 后初始 pH 均为 5, 盐度为 5、10、15、20、35 的海水 pH 分别增加了 3.24、3.16、3.06、2.99、2.85; 电气石对海水电导率基本无影响。本研究为将电气石应用于调控水产养殖水体 pH 提供了实验基础。

**关键词** 电气石 海水 pH 盐度

文章编号 1001-9332(2005)10-1972-04 中图分类号 TD985; X145 文献标识码 A

**Regulation effects of tourmaline on seawater pH value.** XIA Meisheng, ZHANG Hongmei, HU Caihong, XU Zirong (College of Animal Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China). -Chin. J. Appl. Ecol., 2005, 16(10): 1972~1975.

In this paper, chemical analysis, X-ray diffraction and atomic force microscopy were employed to examine the characteristics of tourmaline produced in east Inner Mongolia Autonomous Region, and batch experiments were conducted to study its regulation effects on seawater pH value. The factors affecting the regulation, such as the dosage of tourmaline and the salinity and initial pH value of seawater, were also studied. The results showed that tourmaline could regulate the seawater pH value from its initial 3 and 10 to 7.1 and 8.9, respectively, and the regulation effect was greater in the seawater with lower salinity, *e. g.*, after 120 minutes treatment, the initial pH value (5.0) of the seawater with a salinity of 5, 10, 15, 20 and 35 was increased by 3.24, 3.16, 3.06, 2.99 and 2.85 unit, respectively. Tourmaline had little effect on seawater conductivity. This study would provide an experimental base for the application of tourmaline in aquaculture.

**Key words** Tourmaline, Seawater, pH value, Salinity.

## 1 引言

在养殖水环境中, pH 值是十分重要的水化学指标, 因为它直接决定着水体中很多的化学和生物过程, 同时也反映出水体总的化学和生物学性状, 直接或间接影响着养殖生物的生长和繁殖<sup>[13, 14, 17]</sup>, 其量值的变化对水体的物理、化学和生物过程均有较大的影响, 尤其在高密度集约化养殖体系, 水体自身污染严重, 水环境中的 pH 变化不仅直接影响养殖生物的代谢机能<sup>[18, 21]</sup>, 而且还可能影响氨氮<sup>[16]</sup>、硫化氢和重金属离子等环境因子, 从而间接影响水体中生物的生长与存活。研究表明, 鱼类最适生长的 pH 值为 7~8.5, 对虾生活在 pH 为 7.6~9.0 的海水中最适宜, 即为中性弱碱性<sup>[5, 10]</sup>。目前调控 pH 的方法主要采用酸碱中和法<sup>[5]</sup>, 该方法存在操作繁琐、难以控制等缺点, 且容易造成二次污染。

电气石 (Tourmaline) 是一类由 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, 19 世纪就发现其沿 c 轴具有压电和热释电效

应<sup>[1, 4]</sup>, Kubo<sup>[9]</sup> 实验发现了电气石存在永久性自发电极, 冀志江等<sup>[7]</sup>和 Jin<sup>[10]</sup> 利用扫描电镜、电子探针等手段直接观测到电气石电极性的存在。此外, 电气石还能够辐射远红外线, 能自发调节水体氧化还原电位和 pH 值, 选择性去除水体中的重金属, 具有很好的环境净化功能和健康功能, 在环保、建筑装潢、水质处理、空气净化以及屏蔽电磁辐射等众多领域都展现了较好的应用前景<sup>[4, 9, 12]</sup>; 电气石具有高的机械化学稳定性, 对环境无污染, 是良好的生态智能材料; 近年来, 电气石在环境、水产养殖、保健等领域的应用成为研究热点<sup>[11, 19, 20]</sup>。

Yoshitake 等<sup>[22]</sup>和冀志江等<sup>[8]</sup>的研究都发现电气石能够调控蒸馏水的 pH 至中性, 海水和淡水不同, 海水成分复杂, 离子强度高。迄今尚未见有关电气石调控海水 pH 值的研究报道。本文试图研究电气石对不同盐度的海水 pH 值的缓冲作用, 并探讨

\* 国家自然科学基金资助项目 (30471255)。

\*\* 通讯联系人。

2004-11-30 收稿, 2005-03-11 接受。

其机理,旨在为电气石在水产养殖中的水质调控提供依据.

2 材料与方法

2.1 试验材料

2.1.1 电气石表征 含量在 85% 以上内蒙东部产黑色电气石矿,采用湿式搅拌磨超细粉碎工艺制备电气石微粉.用 XD98 型自动 X 射线衍射仪测定样品的结晶结构,分析条件为:Cu 靶 K $\alpha$  线,40 kV,20 mA,扫描范围 3~50,速度 4 $^{\circ}$ ·min $^{-1}$ ,步长 0.02 $^{\circ}$ .采用日本岛津公司 SPM-9500J3 原子力显微镜(AFM),观察颗粒形貌和粒度分布.

2.1.2 海水 实验用海水参照文献<sup>[2]</sup>配制:NaCl:28.150 g, MgCl $_2$ ·6H $_2$ O:5.510 g, KCl:0.670 g, MgSO $_4$ ·7H $_2$ O:5.000 g, CaCl $_2$ ·H $_2$ O:1.200 g,加水至 1 000 g,该海水盐度为 35,其它盐度海水用去离子水稀释配置.所有试剂均为分析纯.

2.2 实验设计

2.2.1 不同盐度海水 pH 值、电导率 在锥形瓶中分别加入盐度为 5、10、15、20、35 的海水各 100 ml,再分别加入 2 g 电气石,于不同时间用 pH 3C 精密 pH 计测定溶液的 pH 值,用 DDS 11A 电导率仪测定电导率.

2.2.2 电气石调控海水 pH 值

分别用分析纯盐酸、NaOH 调盐度为 35 的海水 pH 为 3 和 10;分别取每种溶液 100 ml,加入电气石 2 g,于不同时间用 pH 3C 精密 pH 计测定溶液的 pH 值.

2.2.3 电气石用量 取盐度为 35 的海水 100 ml 4 份,分别加入电气石 0.5、1、2 和 5 g,于不同时间用 pH 3C 精密 pH 计测定溶液的 pH 值.

3 结果与讨论

3.1 电气石表征

电气石微粉化学分析结果如下(%):SiO $_2$  46.03, Al $_2$ O $_3$  16.71, B $_2$ O $_3$  10.24, FeO 0.92, Fe $_2$ O $_3$  18.24, TiO $_2$  0.45, Na $_2$ O 1.12, K $_2$ O 0.06, MgO 2.28, CaO 3.95.

图 1 为电气石 XRD 分析图,主要组分为铁镁电气石,含有少量 SiO $_2$  杂质.图 2 为电气石 AFM 图,电气石呈柱状和粒状颗粒,以长、短柱为主,并组成团簇.经粒度分析软件分析(图 3),电气石粒度变化幅度在 200~800 nm 之间,且粒度在 200~500 nm 之间颗粒占总颗粒数的 80%.

3.2 电气石对不同盐度海水 pH 值的影响

电气石粉体对不同盐度海水(初始 pH 均为 5) pH 值的影响见图 4.结果显示,电气石不仅使高盐度海水 pH 值增大到中性,而且可以使低盐度海水 pH 值也增大到中性.比较图中的电气石对不同盐度海水 pH 值的影响程度,盐度为 5、10、15、20 和 35

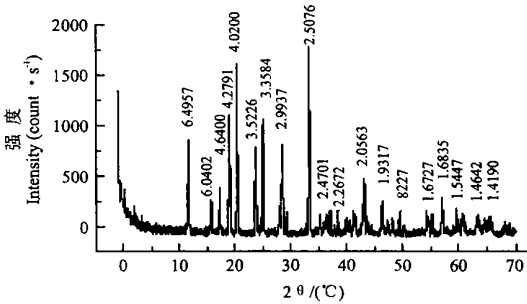


图 1 电气石 XRD 衍射谱线  
Fig.1 X-ray diffraction pattern of tourmaline.

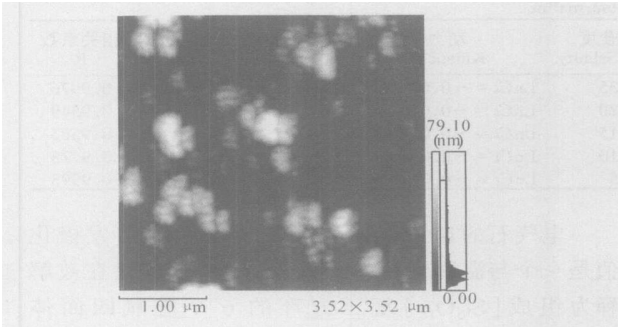


图 2 电气石原子力显微镜图  
Fig.2 Atomic force microscopy of tourmaline.

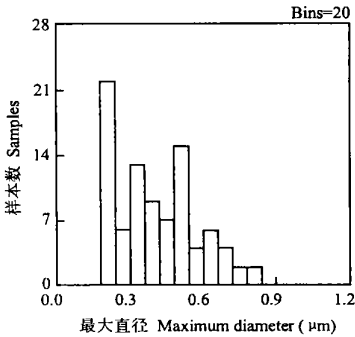


图 3 电气石粒度分析  
Fig.3 Granularity of tourmaline.

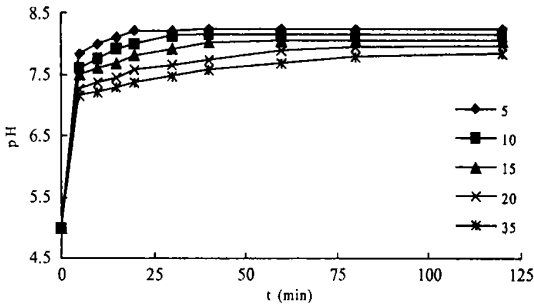


图 4 电气石对不同盐度海水 pH 值的影响  
Fig.4 Effect of the salinity on the pH value of the seawater regulated by tourmaline.

的海水 pH 分别增加了 3.24、3.16、3.06、2.99、2.85; 处理 120 min 后不同盐度海水 pH 值都在 7.8 ~ 8.2 之间.

以  $\ln Ct$  对时间作图 ( $Ct$  为不同盐度海水在  $t$  时的  $H^+$  浓度,  $Ka$  为表观动力学常数), 并进行回归分析, 其结果列于表 1. 可以看出, 电气石调控海水 pH 值符合一级反应动力学规律, 盐度影响电气石调控海水 pH 的速率, 对低盐度海水 pH 调控速率大于高盐度海水. 盐度对最终 pH 影响不大.

表 1 电气石调控不同盐度海水 pH 的动力学参数  
Table 1 Kinetics parameters of pH value of the seawater regulated by tourmaline

盐度 Salinity	动力学方程 Kinetics equation	表观动力学常数 $Ka (min^{-1})$	相关系数 R
35	$\ln Ct = -0.0285t - 4.8175$	0.0285	0.9976
20	$\ln Ct = -0.0305t - 5.1777$	0.0305	0.9549
15	$\ln Ct = -0.0344t - 5.6596$	0.0344	0.9565
10	$\ln Ct = -0.0364t - 6.0126$	0.0364	0.9223
5	$\ln Ct = -0.064t - 6.2161$	0.0664	0.9993

电气石的自发电极为永久性电极, 其自发极化值是一个与温度无关的数值. 自发电极的存在被解释为组成  $[Si_6O_{18}]$  复三方环的 6 个硅氧四面体  $SiO_4^{4-}$  角顶定向所致<sup>[3]</sup>. 电气石电极产生的电场是其电极性的重要反映, 在电气石表面厚度十几微米范围内存在  $10^4 \sim 10^7 V/m$  的高场强<sup>[7,11]</sup>. 电气石的电场效应一方面表现在其对水分子的电解作用, 另一方面表现为静电场对处于其中的带电粒子的吸附和中和作用. 电气石通过其表面的高强静电场,  $H^+$  和  $OH^-$  离子被吸附到电气石的两极,  $H^+$  的迁移速度是  $OH^-$  的两倍<sup>[9]</sup>, 从而调节水溶液的 pH 上升, 过多的  $H^+$  以氢气的形式被释放出去. 随着电气石表面  $H^+$  离子的减少, 在浓度差作用下, 远处的  $H^+$  不断向电气石表面移动, 直至达到平衡为止. 在电气石形成的电场中, 海水中各种带电荷的离子间及带电离子和电气石间都产生强烈的相互作用. 随着海水盐度的升高, 溶液中离子强度增加, 溶液的介电常数升高, 影响电气石对水的电解及其  $H^+$  和  $OH^-$  离子的迁移, 从而影响了海水 pH 值的调控速率.

3.3 电气石对海水电导率的影响

图 5 反映了电气石粉体对海水(初始 pH 均为 5)电导率的影响. 由图 5 可知, 电气石对海水电导率基本无影响.

溶液的离子电导率通常可代表水体中离子的总量. Yoshitake<sup>[22]</sup>、冀志江等<sup>[6]</sup>用等离子谱(ICP)测定了电气石处理后溶液中各种金属离子的溶出量, 发现电气石的离子溶出很小, 本实验中电气石对海

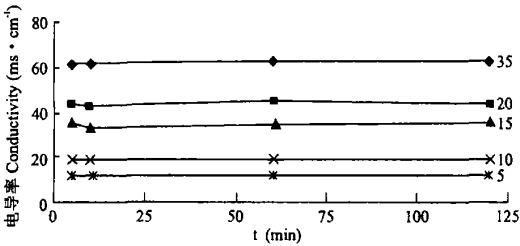


图 5 电气石对海水电导率的影响  
Fig. 5 Effect of tourmaline on the conductivity of the seawater.

水电导率基本无影响, 表明电气石对水体中离子总量影响不大. 因此认为电气石调控海水 pH 值不是由于电气石的离子溶出. 电气石能吸附水中重金属离子并形成碱式盐或氢氧化物沉淀而析出, 使水中重金属离子浓度远低于国际标准规定值, 而有益的碱金属离子如  $K^+$ 、 $Na^+$  等则不会发生沉淀<sup>[15]</sup>, 保持了自然界的平衡关系, 而且不会污染环境. 由于本实验所用海水不含重金属离子, 所以不存在重金属的析出. 电气石对海水的电导率基本无影响亦表明不会改变海水中  $K^+$ 、 $Na^+$  等重要组成离子的含量, 体现了智能材料的特征<sup>[22]</sup>.

3.4 电气石对海水初始 pH 值的影响

图 6 为电气石对不同初始 pH 海水的 pH 值的影响. 结果表明, 电气石不仅可以将海水 pH 从 3 调至 7.9, 而且可将 pH 从 10 降为 8.1, 初始 pH 对电气石调控海水 pH 的影响较小. 同时也可以看出电气石对酸性溶液 pH 的影响远远大于对碱性溶液的影响, 冀志江等<sup>[6]</sup>对这种现象做出了合理的解释, 他认为电气石使碱性溶液 pH 值减小的主要因素是电气石的电极性; 使酸性溶液 pH 值增大, 除电极性之外, 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溶液 pH 值也起相当大的作用.

3.5 电气石用量对海水 pH 值的影响

图 7 是电气石用量对 pH 值的影响. 随着电气

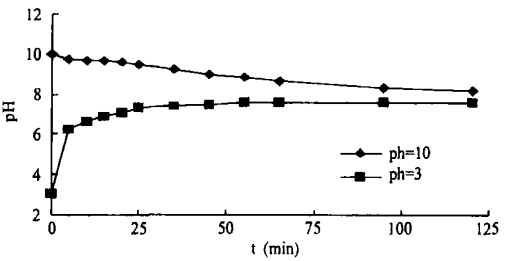


图 6 电气石对海水初始 pH 值的影响  
Fig. 6 Effect of initial pH value on pH value of the seawater regulated by tourmaline.

石加入量由 0.5 g 增至 5 g, 海水达到相同 pH 值所需要的时间缩短, 即其调节海水 pH 调控效率增加。电气石调控水溶液 pH 值, 除电极性之外, 随着电气石用量的增加, 其表面吸附、交换  $H^+$  的活性位点亦相应增加, 从而提高了其调控海水 pH 的速率。

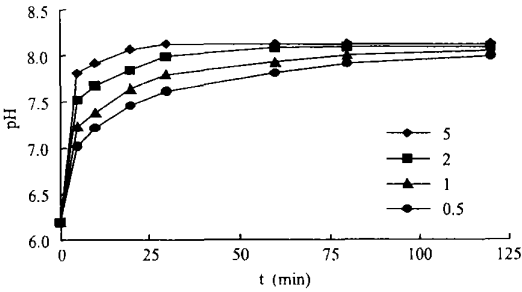


图 7 电气石用量对海水 pH 值的影响  
Fig. 7 Effect of tourmaline quantity on pH value of the seawater.

4 结 论

- 4.1 电气石能够有效调控海水 pH 值, 不仅可以将酸性条件下的海水调至中性弱碱性, 还可将碱性条件下的海水调至中性弱碱性。
- 4.2 盐度影响电气石调控海水的 pH 速率; 电气石对海水的电导率基本无影响; 随着电气石用量增加, 其调控 pH 速率增大。
- 4.3 本实验为电气石应用于改善水产养殖水体水质提供了实验基础, 电气石用于养殖水体调控, 避免了水体 pH 变化过于频繁而对水生生物的危害, 同时能够满足养殖水体对 pH 的要求, 不污染环境; 预示电气石在海水、高盐废水的生化处理过程中也具有重要的应用前景, 值得进一步深入研究。

参考文献

1 Brewster D. 1824. Observations on the pyroelectricity of minerals. *Edinburgh J Sci*, **1**: 208

2 Chen J R(陈佳容). 1993. Textbook for the Experiment of Water Chemistry. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press. 229(in Chinese)

3 Donnay G. 1977. Structure mechanism of pyroelectricity in tourmaline. *Acta Cryst*, **A33**: 927~ 932

4 Gladikii V V, Zheludev IS. 1965. Methods and results of an investigation of the pyroelectric properties of some single crystals. *Kristallografiya*, **10**: 63~ 67

5 Huang F Y(黄发源). 1992. Water Chemistry of Aquaculture. Beijing: Higher Education Press. 83~ 84(in Chinese)

6 Ji Z J(冀志江), Jin Z Z(金宗哲), Liang J S(梁金生), et al. 2002. Influence of tourmaline on pH value of water. *China Environ Sci*(中国环境科学), **22**: 515~ 519(in Chinese)

7 Ji Z J(冀志江), Jin Z Z(金宗哲), Liang J S(梁金生), et al. 2002. Observation of electric dipole on polar crystalline tourmaline granules. *J Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **3**: 503~ 508(in Chinese)

8 Jin ZZ, Ji ZJ, Liang JS, et al. 2003. Observation of spontaneous polarization of tourmaline. *Chin Physics*, **12**: 222~ 225

9 Kubo T. 1989. Engineering application of solid state physics. Interface activity of water given rise to by tourmaline. *Solid State Physics*, **27**: 303~ 313

10 Li D-S(李德尚). 1993. Aquaculture Manual. Beijing: Agricultural Press. (in Chinese)

11 Nakamura T, Fujishiro K, Kubo T, et al. 1994. Tourmaline and lithium niobate reaction with water. *Ferroelectrics*, **155**: 207~ 212

12 Nakamura T, Kubo T. 1992. The tourmaline group crystals reaction with water. *J Ferroelectrics*, **137**: 13~ 31

13 Su J-Q(苏建强), Zheng T-L(郑天凌), Hu Z(胡忠), et al. 2003. Effects of marine bacteria on the growth and toxin production of red tide algae under different pH and salinities. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), **14**(7): 1161~ 1164(in Chinese)

14 Tan E G(谭恩光), Pan Z-G(潘志刚), Huang L-Y(黄立英). 2002. Relationship between population dynamic of freshwater leech *Whitmania laevis* and chemical factors of water. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), **13**(5): 593~ 595(in Chinese)

15 Tang Y-H(汤云晖), Wu R-H(吴瑞华), Zhang X-H(章洗焕), et al. 2002. The mechanism of applying tourmaline to purifying  $Cu^{2+}$ -doped waste water. *Acta Petrol Mineral*(岩石矿物学杂志), **2**: 192~ 196(in Chinese)

16 Trussell RP. 1972. The percent unionised aqueous ammonia solution at different pH levels and temperatures. *J Fish Res Board Can*, **29**(10): 1505~ 1507

17 Wang J Q(王金秋), Li D-S(李德尚), Luo Y-B(罗一兵), et al. 1997. Influence of medium pH on population growth and reproduction of *Brachinoides calyculatus*. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), **8**(4): 435~ 438(in Chinese)

18 Wang W-N(王维娜), Sun R-Y(孙儒泳), Wang A-L(王安利), et al. 2002. Effect of different environmental factors on the activities of digestive enzymes and alkaline phosphatase of *Macrobachium nipponense*. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), **13**(9): 1153~ 1156(in Chinese)

19 Wu R-H(吴瑞华), Tang Y-H(汤云晖), Zhang X-H(张晓晖). 2001. The electrostatic field of tourmaline particles and the prospect of its application to environmental protection field. *Acta Petrol Mineral*(岩石矿物学杂志), **4**: 474~ 476(in Chinese)

20 Yang R-Z(杨如增), Yang M-Z(杨满珍), Liao Z-T(廖宗廷), et al. 2002. Natural black tourmaline's character of infrared radiation. *J Tongji Univ*(同济大学学报), **30**(2): 183~ 188(in Chinese)

21 Yin S-W(尹绍武), Zhou G-J(周国健), Liu Y(刘筠). 2004. Effects of different ecological factors on ricefield eel (*Monopterus albus*) hatching rate. *Chin J Appl Ecol*(应用生态学报), **15**(4): 734~ 736(in Chinese)

22 Yoshitake N, Ayumu Y, Kazuya O. 1996. pH self controlling induced by tourmaline. *J Intelligent Material Systems Structures*, **7**: 260~ 263

作者简介 夏枚生, 男, 1965 年生, 硕士, 副研究员. 主要从事动物营养学和养殖环境研究, 发表论文多篇. Tel: 0571-86985607; E-mail: msxia@zju.edu.cn