

# 矿物纤维粉尘的电化学特性研究 及其意义\*

董发勤 李国武 宋功保

(西南工学院矿物材料及应用研究所, 四川绵阳 621002)

**主题词** 矿物纤维 粉尘 电导率 pH值 溶解 电离 水解

**提 要** 本文主要测定了6对矿物粉尘的电导率和pH值,对比分析了形态、粒度、温度、时间对粉尘电化学特性的影响。研究表明,矿物在水介质中的pH值/电导率比值与其粒度细度成正相关关系,电导率对温度的变化较为敏感,其最大值出现在60℃左右,在80℃以后所有样品的电导率均出现大幅下降拐点。多数样品的pH值表现出逐渐上升的趋势,8小时以后所有样品均接近平衡时的稳定值,具阳离子交换性质的矿尘的溶解、电离、导电模式是一种新类型。矿物的溶解速率受粒度、表面活性、温度、浓度差、时间等因素影响。矿物粉尘的pH值/电导率比值是矿物表面的特征值,全面反映其溶解度、化学活性、表面电性、降解和残留、防腐、配伍等方面的行为趋势。

矿物纤维粉尘进入人体并发生作用的整个过程都是在富含水、体液和代谢产物的体系中进行。通常认为,要充分注意不溶于水的矿物在上述生化体系中的长久溶解能力和电离能力,以及由此而引发的对生化体系的影响。这里所研究的是主要工业粉尘的一般电化学特性,为后续的矿物粉尘与氨基酸及维生素作用的产物与变化,以及与巨噬细胞作用的研究提供背景材料。

## 1 样品准备

选取样品主要有(纤维)水镁石类、(针状)硅灰石类、纤蛇纹石石棉类、海泡石类、坡缕石类以及沸石(斜发沸石、丝光沸石)。重点研究了其中的6个矿物对,12种形态的矿物粉尘。样品制备:粉体经盘磨加工至100目后在YMJ-II型陶瓷研磨机上研磨40分钟至200目以上,后在CP-20型试验机上干法气流超细加工粉体;柔性纤维样球磨后在超声波振荡器上分散3~5h。不纯样品经超声波分散后,以50:1的固液比沉降24h,经LXJ-II型离心机沉淀(3500 r/min, 30 min),60℃烘干备用。

## 2 矿物纤维的电化学测定

取200目矿物粉尘1g放入磨口锥形瓶内,加入100ml蒸馏水。锥形瓶置入水浴振荡

\* 国家自然科学基金资助项目(编号:49502025)部分成果

第一作者简介 董发勤,男,1963年生,博士,教授,主要从事材料物理与环境矿物学研究与教学工作。

收稿日期 1999-12-21, 改回日期 2000-07-02

器内, 恒温下以 120 r/min 的转速连续振荡。溶液电导率用 DDS-11D 直读式电导仪测定, 溶液 pH 值用 PH-10 数显 pH 计测定。蒸馏水在 10℃ 的 pH 值/电导率为 5.23/8.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 在 20℃ 时为 6.25/11.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

## 2.1 形态对矿物纤维电化学的影响

不同形态的矿物纤维的 pH 值/电导率测定见表 1。从表中数据可以看出纤维状粉尘的电导率均高于对应的非纤维状样品, 1<sup>#</sup> 沸石变化明显, 而 5<sup>#</sup> 不明显, 可能与所含杂质的可交换阳离子的数量有关。研磨对结晶粗大的纤维状样品有明显的激活表面基团的作用而使其电导率明显上升, 3<sup>#</sup> 样中出现 pH 值和电导率互为相长的关系, 表明电离和电导有时是不同步的。12 h 以后, 粉尘的 pH 值/电导率已变化不大。表中 21<sup>#</sup>、22<sup>#</sup> 样的 pH 值偏高, 电导率也偏高一个数量级, 这与其所含方解石杂质有关。

表 1 矿物粉尘在水中的 pH 值/电导率 ( $\times 10^2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) 测定结果

Table 1 Results of measurements of the pH values and conductivities of mineral dusts in water ( $\times 10^2 \mu\text{S}/\text{cm}$ )

样号	1 h, 10℃	4 h, 10℃	8 h, 10℃	12 h, 10℃	1 h, 20℃	4 h, 20℃	8 h, 20℃	12 h, 20℃
1	5.97/0.29	5.89/0.42	6.04/0.49	6.17/0.50	6.68/0.93	6.88/0.96	7.10/0.99	7.34/1.01
5	5.61/0.13	5.74/0.21	5.75/0.22	5.77/0.23	6.03/0.38	6.10/0.38	6.30/0.39	6.38/0.39
3	6.63/1.55	8.06/1.55	8.84/1.35	9.14/1.25	9.44/1.22	9.45/1.22	9.50/1.26	9.49/1.29
4	6.53/0.30	6.85/0.35	6.98/1.25	7.23/1.20	8.58/1.25	8.67/1.28	8.75/1.22	8.77/1.17
18	5.78/0.28	5.65/0.33	5.87/0.36	6.07/0.37	6.90/0.49	6.95/0.49	7.04/0.53	7.18/0.51
22	7.58/2.30	7.64/2.30	7.75/2.30	7.86/2.30	7.97/2.80	8.00/2.80	8.03/2.80	8.05/2.76
21	7.21/2.60	7.98/3.40	8.0/3.90	8.07/3.20	8.14/4.10	8.21/4.40	8.23/4.30	8.24/4.30
23(24)	5.38/0.24	5.68/0.31	5.74/0.34	5.94/0.38	6.43/0.37	6.54/0.46	6.77/0.57	7.04/0.58
28	5.89/1.03	7.72/2.05	7.25/2.33	7.68/2.50	9.22/3.70	9.27/3.80	9.32/3.85	9.38/3.95
29	6.33/0.89	6.63/1.15	7.06/1.30	7.73/1.37	9.13/2.05	9.15/2.08	9.19/2.10	9.21/2.16
20	9.51/2.40	9.67/2.73	9.69/2.90	9.78/3.00	9.99/3.65	10.02/4.60	10.02/4.60	10.03/4.65
25	6.49/0.94	8.65/1.70	9.08/1.84	9.22/1.90	10.01/3.10	10.05/3.20	10.04/3.32	10.04/3.50
11	7.07/1.53	7.67/1.82	7.79/1.82	7.81/1.75	8.59/1.30	8.533/1.22	8.72/1.15	8.79/1.10
QS	5.67/0.30	6.36/0.65	6.66/0.80	7.10/0.80	8.72/1.40	8.80/1.45	8.87/1.48	8.87/1.50
GT	5.31/0.16	5.63/0.21	5.81/0.24	6.00/0.26	6.93/0.40	7.05/0.41	7.31/0.42	7.42/0.44
SE	5.18/0.20	5.44/0.26	5.58/0.28	5.68/0.30	6.04/0.43	6.23/0.44	6.40/0.43	6.63/0.43
SM	5.69/0.28	5.95/0.34	6.16/0.36	6.32/0.37	6.98/0.47	7.12/0.49	7.20/0.47	7.26/0.49

注: 1—浙江缙云斜发沸石, 5—河南信阳斜发沸石, 3—广西桂林纤维状硅灰石, 4—吉林磐石针状硅灰石, 18—安徽官山土状坡缕石, 22—重庆奉节纤维状坡缕石, 21—湖北广济纤维状海泡石, 23(24)—湖南浏阳土状海泡石, 28—四川纤维蛇纹石石棉, 29—陕西宁强利蛇纹石, 20—宁夏强水镁石, 25—宁夏纤维状水镁石, 11—吉林黎树针状硅灰石(2000目), QS—青海小八宝蛇纹岩, GT—广西龙胜滑石, SE—四川米易硅藻土, SM—四川三台蒙脱石。

测试单位及测试者: 西南工程院中心实验室李维照、董发勤; 测试仪器: 溶液电导率由 DDS-11D 直读式电导仪测定, 溶液 pH 值用 PH-10 数显 pH 计测定。下同。

## 2.2 粒度对矿物纤维电化学的影响

矿物超细粉尘在 CP\_20 型气流试验机上进行制备; 喷嘴气流速度为 M(马数)  $\geq 3$ , 工作压力  $\geq 0.85 \text{ MPa}$ , 循环冲击 2 次, 经一次旋风分级机分离, 分别在旋风口 ( $C_1$ ) 和除尘口 ( $C_2$ ) 收集不同粒度<sup>[1]</sup>冲击产品待测。表 2 是超细矿物粉尘的 pH 值/电导率测定结果。

与原样相比, 超细样中沸石、海泡石、坡缕石、滑石、硅藻土、蒙脱石 pH 值变化不大, 而电导率均有明显增长。在硅灰石、海泡石、坡缕石超细样中, 粒度对 pH 值/电导率的影响不

是很明显,最为明显的是沸石样。样品 pH 值/电导率对温度的变化十分明显,尤其是硅灰石、水镁石、蛇纹石。其他样品 pH 值缓慢的变化与水自身的变化相关,如沸石、所有的粘土矿物和硅藻土,表明电离和电导之间存在多种离子的贡献,即羟基浓度不增加,溶液的电导会因为其他离子的存在及变化导致电导率的变化,也说明羟基浓度对温度变化不敏感。

表 2 矿物超细粉尘在水中的 pH 值/电导率( $\times 10^2 \mu\text{S/cm}$ )测定结果

Table 2 Results of measurements of pH values and conductivities of mineral ultrafine dusts in water( $\times 10^2 \mu\text{S/cm}$ )

样号	1 h, 10 °C	4 h, 10 °C	8 h, 10 °C	12 h, 10 °C	1 h, 20 °C	4 h, 20 °C	8 h, 20 °C	12 h, 20 °C
5- C <sub>1</sub>	5.94/0.41	6.01/0.46	6.10/0.52	6.21/0.51	6.52/0.81	6.65/0.81	6.92/0.81	7.12/0.81
5- C <sub>2</sub>	6.02/0.69	6.11/0.82	6.20/0.92	6.28/0.94	6.63/0.91	6.73/0.94	7.05/0.98	7.17/0.98
4- C <sub>1</sub>	6.57/0.96	6.73/1.10	7.02/1.10	7.45/1.10	8.80/1.10	8.84/1.10	8.89/1.10	8.90/1.07
4- C <sub>2</sub>	6.65/0.98	6.84/1.18	7.14/1.20	7.51/1.23	8.83/1.16	8.87/1.21	8.90/1.23	8.93/1.25
18- C <sub>1</sub>	5.80/0.25	5.88/0.41	5.95/0.45	6.14/0.50	6.95/0.45	7.03/0.54	7.12/0.63	7.19/0.55
18- C <sub>2</sub>	5.90/0.30	5.94/0.37	6.03/0.40	6.23/0.47	6.98/0.40	7.10/0.50	7.18/0.55	7.21/0.52
24- C <sub>1</sub>	5.63/0.24	5.75/0.29	5.92/0.34	5.97/0.38	6.21/0.30	6.40/0.40	6.69/0.55	6.82/0.56
24- C <sub>2</sub>	5.72/0.26	5.80/0.30	5.96/0.36	5.98/0.36	6.32/0.35	6.48/0.47	6.73/0.57	7.02/0.58
20- C <sub>1</sub>	9.44/1.89	9.90/2.50	9.93/2.60	10.02/2.80	10.15/3.90	10.15/3.90	10.17/4.10	10.16/4.20
QS- C <sub>1</sub>	6.03/0.45	6.53/0.45	6.80/0.85	7.27/0.95	8.91/1.55	9.01/1.60	9.10/1.75	9.10/1.75
QS- C <sub>2</sub>	6.34/0.55	6.73/0.60	7.01/0.90	7.35/0.92	8.94/1.60	9.06/1.78	9.17/1.84	9.19/1.85
GT- C <sub>1</sub>	5.54/0.36	5.80/0.38	5.91/0.42	6.03/0.44	6.43/0.64	6.64/0.66	6.86/0.69	7.01/0.71
GT- C <sub>2</sub>	5.70/0.49	6.01/0.52	6.24/0.53	6.23/0.55	6.71/0.69	6.90/0.70	7.11/0.72	7.28/0.73
SE- C <sub>1</sub>	5.66/0.25	5.61/0.33	5.66/0.32	5.67/0.32	5.70/0.59	5.80/0.62	5.91/0.68	6.00/0.71
SE- C <sub>2</sub>	5.70/0.28	5.72/0.34	5.70/0.34	5.71/0.33	5.88/0.63	6.01/0.67	6.32/0.70	6.40/0.70
SM- C <sub>1</sub>	6.33/0.60	6.37/0.67	6.22/0.70	6.27/0.70	6.61/0.78	6.79/0.88	6.95/0.95	7.08/1.00
SM- C <sub>2</sub>	6.51/0.79	6.55/0.80	6.54/0.82	6.55/0.81	6.63/0.90	6.87/1.01	7.12/1.02	7.21/1.02

注:样号与表1相同。C<sub>1</sub>为旋风口的超细产品,C<sub>2</sub>为收尘口的超细产品,C<sub>2</sub>粒度小于C<sub>1</sub>。下同。

不同粒度分布的样品在水介质中的电导率  $\kappa$  是不同的。硅灰石的三种粉体水溶液的电导率值比较接近;沸石、蛇纹石和蒙脱石水溶液的电导率,都是  $C_2 > C_1 > Y$  (原样),但沸石(图1)和蒙脱石各自三个粒度的电导率差别较大,而蛇纹石三个样品的电导率差别较小;坡缕石的三个样品的电导率差别不大(图2),而海泡石的  $C_1$  和  $C_2$  几乎相等。时间对电导率的影响不是很明显,而温度上升,各样品的电导率均有明显增加。以上结果说明,矿物在水

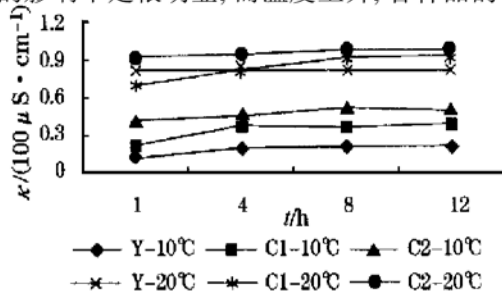


图 1 粒度-温度对沸石电导率的影响

Fig. 1 Influence of granularity and temperature on conductivity of zeolite

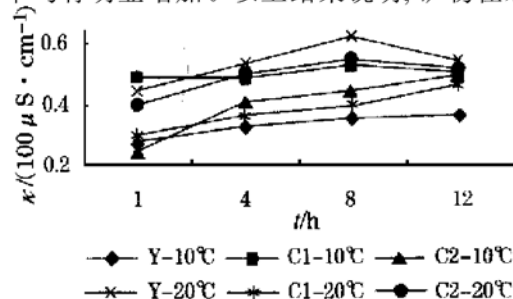


图 2 粒度-温度对土状坡缕石电导率的影响

Fig. 2 Influence of granularity and temperature on conductivity of polygorskite clay

介质中的电导率与其粒度有关, 粒度越小, 电导率越大, pH 值上升。

表 3 矿物超细粉尘在不同温度下水介质中 pH 值/电导率( $\times 10^2 \mu\text{S}/\text{cm}$ )测定结果(12 h)  
Table 3 Results of measurements of pH values and conductivities of mineral ultrafine dusts in water at varying temperature( $\times 10^2 \mu\text{S}/\text{cm}$ , 12 h)

样号	5- C1	4- C1	18- C1	24- C1	20- C1	QS- C1	GT- C1	SE- C1	SM- C1
30℃	7.75/0.88	8.78/1.05	7.35/0.70	7.03/0.73	9.55/3.94	8.93/1.73	7.25/0.75	6.25/0.74	7.21/1.01
40℃	7.95/1.31	8.74/1.45	7.39/0.75	7.10/0.82	9.55/6.80	8.95/2.91	7.53/1.47	6.48/0.97	7.53/1.38
50℃	7.95/2.90	8.70/2.45	7.54/0.85	7.17/0.88	9.59/9.10	9.02/4.92	7.71/2.20	6.86/1.50	7.86/1.45
60℃	8.24/2.11	8.95/1.86	7.71/0.53	7.23/0.56	9.68/6.20	9.06/4.21	8.08/1.79	7.27/1.21	7.92/0.80
80℃	8.26/0.76	8.98/0.90	7.80/0.42	7.30/0.48	10.01/3.70	9.08/1.78	8.48/1.06	7.37/0.80	7.85/0.71
100℃	8.28/0.48	9.27/0.86	8.32/0.38	7.30/0.31	10.13/2.35	9.10/1.41	8.57/0.83	7.36/0.63	7.85/0.82
样号	5	4	18	24	20	QS	GT	SE	
30℃	6.45/0.46	8.75/1.19	7.26/0.65	6.96/0.69	9.49/4.69	8.63/1.76	7.15/0.53	6.20/0.52	
40℃	6.55/0.59	8.75/1.34	7.39/0.80	6.96/0.87	9.50/6.75	8.80/2.35	7.65/0.70	6.70/0.61	
60℃	7.03/0.42	8.93/0.87	7.65/0.49	7.16/0.53	9.73/4.10	8.81/1.53	7.73/0.43	6.98/0.66	
80℃	7.60/0.32	8.98/0.71	7.81/0.38	7.28/0.39	9.87/2.95	8.84/1.22	7.75/0.42	7.00/0.28	
100℃	8.55/0.20	8.97/0.73	8.36/0.37	7.26/0.24	9.97/2.60	8.88/0.54	8.20/0.29	7.03/0.23	
样号	1	3	22	21	25	28	29	11	蒸馏水
30℃	7.55/0.55	9.32/1.36	7.98/0.34	7.97/0.54	9.48/3.87	9.02/4.74	8.75/2.71	8.72/1.10	6.41/0.12
40℃	7.77/0.55	9.22/2.20	7.92/0.35	7.95/0.61	9.51/4.60	9.03/6.05	8.71/3.20	8.74/1.50	6.56/0.19
60℃	8.18/1.13	9.06/1.28	8.11/1.54	8.08/0.34	9.62/2.90	9.32/3.50	8.78/2.04	8.90/0.90	6.60/0.42
80℃	8.22/0.86	9.04/1.00	8.53/1.05	8.08/0.30	9.33/2.56	8.98/3.30	8.77/1.63	8.88/0.71	7.35/0.15
100℃	9.58/0.76	9.04/0.86	9.14/0.62	8.36/0.23	9.69/1.10	8.21/2.70	8.71/0.90	9.27/0.70	6.67/0.22

注: 样号同表 1。

### 2.3 温度-时间对矿物纤维电化学的影响

各种矿物粉尘在不同温度条件下电化学测定结果如表 3。纤维粉尘随温度的变化呈现出两种趋势, 电导率的最大值出现在 60℃左右, 超细样的极值点提前约 10℃左右(图 3), 在 80℃以后所有样品的电导率均出现大幅下降拐点, 在低温时电导率较高的样品更是如此。说明随着温度的升高, 水体中可移动阴、阳离子趋于减少, 所研究的不溶粉尘的电离平衡常数随着温度上升而降低。而多数样品的 pH 值表现出逐渐上升的趋势, 只是在 100℃达到最大。但是, 有个别样品出现例外, 如 3<sup>#</sup> 硅灰石、28<sup>#</sup> 和 29<sup>#</sup> 蛇纹石类, pH 值呈现下降的趋势, 这与接近蒸馏水沸腾温度下电离阳离子形成复杂水合离子或阳离子与阴离子重新聚合有关。超细粉尘的 pH 值极值要稍高于一般粉尘, 达到极值点的温度也提前 10℃, 这在水镁石上表现最为明显。

多孔矿物的电导率与其他矿物粉尘的电

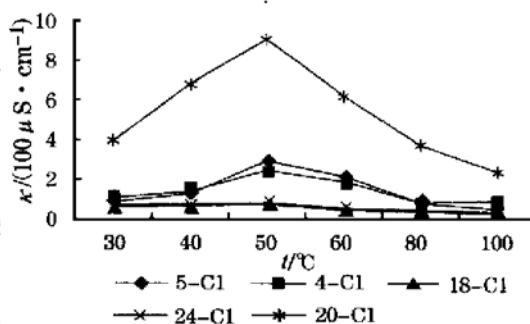


图 3 超细粉尘样电导率随温度的变化 (样号同表 1)

Fig. 3 Variation of conductivity of ultrafine dust samples with increasing temperature (sample number as in Table 1)

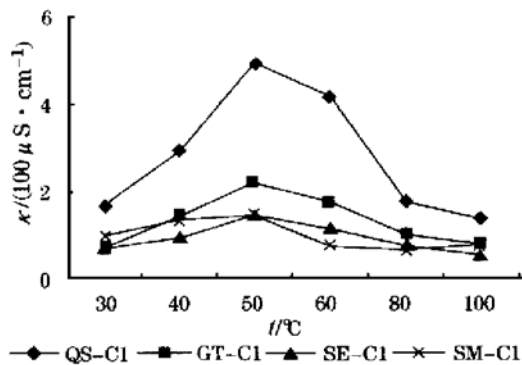


图4 粘土样电导率随温度的变化(样号同表1)

Fig. 4 Variation of conductivity of clay samples with increasing temperature (sample number as in Table 1)

导率有明显差异(图4),其变温电导率与蒸馏水变化趋势相近,最终电导率的绝对值也与之相近,如沸石、海泡石、硅藻土等,原因是这些矿物含有 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 等阳离子,它们的可交换性并不随温度的上升而有很大变化。因此,用高温水解吸可交换阳离子的收效不大。

矿物水溶液的pH值/电导率比值随着时间的增长而逐渐增大(表1.2),但其较温度的影响为小。水镁石、硅灰石、蛇纹石等在开始1h pH值/电导率比值的变化较快(这与作用初期浓度差大、小粒径先溶解有关),其他样则在4h左右。8h后所有样品均接近平衡时的稳定值。因此,平衡作用时间选为12h。

### 3 讨论

在矿物与水组成的多相体系(严格说来是悬浮液)中,大部分矿物呈颗粒形式,一部分较细的颗粒呈胶体形式,溶解的部分大多数电离后呈离子状态,少部分呈络合离子状态。电导率的大小主要与溶液中带电粒子的多少、种类、电荷大小以及溶液的温度等因素有关。

难溶矿物在水中主要发生溶解和电离,有时伴随部分水解。溶解在机理上可分为三步:晶格离子脱离束缚并发生部分水化;离子从晶格表面迁移到晶-液界面上,形成水合离子;扩散到溶液中去。因此,溶解和电离是同时发生的。水合离子不稳定则会发生进一步水解。表1到表3所测数据是在对应时间和温度下电导率曲线和电离水解曲线交叉点的坐标<sup>[2]</sup>。表3中粒度所引起的电导率变化趋势符合Stumm溶解动力学方程: $dc/dt = K S (c_0 - c)^n$ ( $c$ 为浓度, $S$ 为晶体的接触表面积, $K = D/r$ , $D$ —质点在溶液中的扩散系数,与物质结构类型如胶态、粉末态、亚稳定态或不稳定多型等,以及介质的pH值、温度、压力以及搅拌状态等因素有关, $r$ —近似为球形晶体的半径,即粒度变小,电导率增大)。在超细过程中,由于超细效应的存在,使细颗粒表面发生结构缺陷,甚至部分发生非晶质化,也导致其水溶液的电导率增大。矿尘中所含类质同象元素的种类对其pH值/电导率影响不明显,这是因为纯物质与含杂质化合物在水中溶解扩散是同样的方式<sup>[3]</sup>。

物质溶液的电导率/pH值可反映其在水相体系中的化学活性和水质特征。矿尘在水溶液中的pH值偏离中性点越远,其在溶液中离子浓度也越大,反映出水相化学活性越强,如水镁石类、硅灰石类、蛇纹石类在水体中和可溶酸及盐中的反应速度与pH值成正比<sup>[4]</sup>。电导率也是如此,由矿尘自身溶解电离和水解的离子引起的电导率变化越大,其化学活性也越大。因此,矿物pH值的药用价值,如在对用药体系pH值的影响、载药系药物的溶解与沉淀等方面已表现出来<sup>[5]</sup>;另外,表生和水中( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ )矿物迁移、沉淀、反应、产物以及地表水矿物质含量、喀斯特成因、水网水质监测均以矿物的pH值/电导率为重要研究数据<sup>[6]</sup>。

矿尘的电动电势是由其表面分子溶解、电离引起的,并与其后的过程强度成正比,如水

镁石、硅灰石、蛇纹石<sup>[4]</sup>。因此,对简单表面组成与结构的矿尘可据其 pH 值/电导率列出其电动电势的大小。在开放体系中,由于矿尘溶解、电离、水解平衡的破坏和转移,其电动电势的性质和绝对值会发生变化<sup>[4]</sup>,在研究和改良土壤中应充分利用矿物及其衍生体的这种特性。

矿物水溶液中参与导电和 pH 值变化的机制因矿物的种类而不同:第一类是溶解电离而不发生水解反应的离子键强电解质,如水镁石、方解石等,其溶解及电离过程示意如下: $(\text{Mg, Fe})(\text{OH})_2 = (\text{Mg, Fe})(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$ ,或发生二级电离: $(\text{Mg, Fe})(\text{OH})^+ = (\text{Mg, Fe})^{2+} + \text{OH}^-$ ,溶液的 pH 值变化主要与电离出的  $\text{OH}^-$  有关,电导率主要与  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{OH}^-$  有关。第二类是溶解电离的离子键强电解质伴随发生水解反应副反应,如硅灰石、蛇纹石、滑石等,其溶解及电离过程示意如下: $\text{CaSiO}_3 = \text{Ca}^{2+} + [\text{SiO}_3]^{2-}$ ,电离生成的  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  不稳定而发生水解: $[\text{SiO}_3]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{OH}^-$ ,  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  的水解促进了硅灰石电离的进行,而  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  的电离又抑制了水解的继续,因此,硅灰石的 pH 值主要是由水解的  $\text{OH}^-$  决定的。参与导电的除电离离子外,还有水解离子。只有水解反应的样品是硅藻土,多孔  $\text{SiO}_2$  共价键不发生电离,仅在表面存在弱的水解反应: $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$ ,而  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  在水中可电离,制约了水解的进行;粒度变细有利于硅藻土水解反应的进行(表 3)。蛇纹石的溶解为  $(\text{Mg, Fe})_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 = 3(\text{Mg, Fe})(\text{OH})^+ + [\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-} + \text{OH}^-$ ,电离生成的  $(\text{Mg, Fe})(\text{OH})^+$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  均要继续发生多级电离或水解并放出  $\text{OH}^-$ ;由于  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$  水解产物的电离抑制了水解的继续,造成完全电离常数很小;因此,蛇纹石、滑石的 pH 值既与离解  $\text{OH}^-$  有关,也与水解  $\text{OH}^-$  有关,参与导电的离子则更为复杂。第三类是有交换性阳离子的参与,如沸石、海泡石、坡缕石、蒙脱石等,除离解离子外,可交换性阳离子的交换、出溶起重要作用,如表 2 3 中此类粉尘的电离率均较大,表明有一部分交换阳离子参与导电。特别是表 3 中的沸石,其电导率随温度有明显变化, pH 值随温度上升而明显升高,表明此时伴有明显的水解反应和阳离子解离作用。S. N. Rao 等<sup>[7]</sup>的研究也表明:交换阳离子的电价上升,粘土的固化速率和电导率升高,等价水化离子半径与之成反比。

矿物微溶盐在水中的浓度与电导率也遵循摩尔电导率公式: $\Lambda_m(\text{摩尔电导率}) = \kappa(\text{电导率}) / c(\text{浓度})$ 。因此,表 1 2 3 中的电导率变化趋势也代表了矿物在水溶液中的溶解度变化趋势。图 1 2 3 4 也可看成是矿尘溶解度的变化趋势图。

矿物水溶液的 pH 值影响其在水相中的吸附行为。当环境 pH 值小于矿物等电点 pH 值时,矿物界面层呈现正电性,表现为吸附负离子,如蛇纹石、水镁石;反之,则相反。在人体中有几种不同的 pH 值环境,如肺部的 pH 值为 3~5、体液的为 7 左右的、胃液的为 1~5、小肠部为 9~10 等。矿物粉尘运移到以上不同环境中则表现出不同的表面电性,进而影响吸附、溶解、包裹、吞噬、迁移等许多生化过程,如水镁石等高 pH 值的粉尘其培养细胞的死亡率与粉尘改变培养基的 pH 值有关,其高细胞死亡率不能真实反映这类粉尘的细胞毒性。因此,应在缓冲液中对粉尘的生化行为。另外,稳定的 pH 值粉体表明其拥有宽的使用环境范围,如海泡石、坡缕石作泥浆可用于酸、碱、盐各种体系中并优于蒙脱石。还可据含  $\text{OH}^-$  粉尘的 pH 值高低推测裸露情况,如海泡石、坡缕石和蓝石棉的 pH 值接近中性,表明其  $\text{OH}^-$  很少位于内外表面上。根据表 1 中的 pH 值也可估算矿物粉尘在水中的溶度积,如对第一类粉尘,一级电离的溶度积为  $10^{-8}$  数量级,二级电离的溶度积为  $10^{-12}$ ;对第二类有

水解反应的(如硅灰石)也可近似推算其溶度积为  $10^{-11}$ ; 对于蛇纹石, 其一级到三级电离溶度积介于  $10^{-25} \sim 10^{-35}$  之间。

## 4 结论和意义

(1) 离子键为主的矿尘水溶液常有多级电离, 混合键型水溶液常伴有水解反应, 矿尘水溶液 pH 值/电导率的测定值是其溶解、电离、水解离子(包括胶粒)综合作用的结果。具阳离子交换性质的矿尘的溶解、电离、导电模式是一种新类型。同种矿尘的纤维变种电导率高于其他变种。

(2) 矿物在水介质中的 pH 值/电导率比值与其粒度细度成正相关关系, 但粒度效应在不同矿尘间有差异, 以多孔状矿尘较为明显。电导率对温度的变化较为敏感, 其最大值出现在  $60^{\circ}\text{C}$  左右, 超细样的极值点提前约  $10^{\circ}\text{C}$  左右, 在  $80^{\circ}\text{C}$  以后所有样品的电导率均出现大幅下降拐点。对于 pH 值多数样品表现出逐渐上升的趋势, 只是在  $100^{\circ}\text{C}$  达到最大。pH 值/电导率随时间的增长而逐渐增大, 8 小时以后所有样品均接近平衡时的稳定值。

(3) 矿物的溶解是一个包含微粒、胶粒、络合离子和离子化的复杂过程, 可以用水溶液电导率和 pH 值的大小及其变化来表征矿物在水中的溶解性能。矿物的溶解速率较慢, 起初的溶解速率较大。矿物的溶解速率受粒度、表面活性、温度、浓度差、时间等因素影响, 这是不同矿物的溶解性能(溶解度和溶解速率)不同的本质。

(4) 矿物粉尘 pH 值/电导率是矿物表面的特征值, 全面反映其溶解度、化学活性、表面电性、降解和残留、防腐、配伍等方面的行为趋势, 如用电化学方法研究水相复杂体系与弱作用有机物质如氨基酸、维生素的作用有重要基础研究价值。矿尘 pH 值对研究其毒性和造成指示体内因子的变化和死亡, 如溶血、巨噬细胞死亡率以及体系的缓冲范围等有重要意义。

## 参 考 文 献

- 1 宋功保, 刘福生, 张宝述. 浅色矿物超细粉体的粒度分布特征研究. 非金属矿(增刊), 1999, 29~ 31.
- 2 李永新, 方 宾. 作图法求算碳酸钙水溶液的溶解度及 pH 值. 安徽师范大学学报, 1999, 22(1): 82~ 83.
- 3 Guichard J L, Moocell N A, Simonnot M O et al. Surface properties of mechanically synthesized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Cr nanocomposite powders. Powder Technol., 1998, 99(3): 257~ 263.
- 4 董发勤, 万 朴, 潘兆麟, 等. 纤维水镁石(FB)应用矿物研究. 四川科学技术出版社, 1997, 109~ 115.
- 5 Mithan S D. Dissolution and precipitation of dipyrindamide: effect of pH and bile salt concentration. Diss. Abstr. Int. B, 1998, 59(2): 621.
- 6 David A C, Barley S D. Geochemical constraints on kaolinization in the St Astell Granite, Cornwall, England. Psyrrilos, Agamemnon; Manning, 1998, 155(5): 829~ 840.
- 7 Rao S N, Mathew P K. Effect of exchange cation on hydantlic conductivity of a marine clay. Clays & Clay Minerals, 1995, 43(4): 433~ 437.

## Study of Electric Chemistry of Mineral Fibrous Dusts and Its Significance

Dong Faqin, Li Guowu, Song Gongbao  
(Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002)

**Key words:** mineral fibers; dusts; conductivity; pH value; dissolution; ionization; hydrolysis

### Abstract

In this paper the conductivities and pH values of 6 pairs of mineral dusts were measured and a comparative analysis was performed of the influences of the shape, granularity, temperature and time on their electric chemistry. The research results show that there is a positive correlation between the pH values/ conductivities and finenesses of the minerals in water medium and that the conductivity is sensitive to temperature change with its maximum located at ca. 60 °C and a turning point showing a large amplitude decrease appearing after 80 °C in all samples. The pH values of most samples show a trend of rising progressively with time and all the samples approach stable values during balance after 8 hours. A new type of model has been proposed for the dissolution, ionization and conductivity of mineral dusts with cation exchange property. The dissolution rates of minerals are influenced by the granularity, surface activity, temperature, differential concentration, time etc. The pH and conductivity of mineral dusts are their surface characteristic values and can all\_sidedly reflect the behavior tendencies of their solubility, chemical activity, surface electricity, decomposition and remaining, preservation, compatibility etc.