

碧玺自发极化效应的环境应用以及人体保健作用

李琳, 傅秀云

(教育部造山带与地壳演化重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 碧玺是一种色彩丰富倍受青睐的宝石, 同时也可以作为环境矿物用来治理环境。碧玺具独特的自发极化现象, 具有表面电场, 可以电解水、吸附带电离子、释放空气负离子。这些独特的性质赋予碧玺治理环境的用途, 例如吸附污水中重金属离子、降解有极大分子污染物等。人体佩戴碧玺时, 这种自发极化现象也会带来一定的保健功效, 具有一定的电磁屏蔽效果, 促进人体新陈代谢。

关键词: 碧玺; 自发极化; 环境效应; 人体保健

中图分类号: P578.953

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0177-08

Spontaneous polarization of tourmaline and the related application to environment and human body protection

LI Lin and CHUAN Xiu-yun

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution of Ministry of Education, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Tourmaline is not only a popular colorful gemstone but also a kind of environmental mineral. This paper deals with the spontaneous polarization of tourmaline, which is responsible for such characteristics of tourmaline as surface electric field, electrolysis of water molecules, and release of negative air ions, thus making this mineral good for the environment in such aspects as absorbing heavy metal ions and degrading organic great molecular pollutants in water. When people wear tourmaline jewelry, its spontaneous polarization phenomenon is also helpful to body protection in that it has certain electromagnetic shielding effect and can promote metabolism of the human body.

Key words: tourmaline; spontaneous polarization; environmental function; human body protection

碧玺, 矿物学名称电气石, 属于电气石族(张蓓莉, 2003), 以含硼元素为典型特征, 属于三方晶系。晶体的化学式为 $XY_3Z_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH, F)_4$ (Fu-at, 1997), 其中 $X = Na, Ca, K, \square$ (空位), $Y = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Li$, $Z = Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mg$, 是极为复杂的硼硅酸盐。根据 Y 占位的阳离子不同, 电气石在化学成分上可以分为 4 个端员: 镁电气石、黑(铁)电气石、锂电气石、钠锰电气石。碧玺具有比较明显的双折射现象, 当把刻面碧玺放置于

放大镜下观察时, 在垂直于刻面的方向上容易观察到后刻面重影现象。

碧玺结构骨架如图 1 所示(罗思媛等, 2010), 其主体骨架由 T 位置的 Si-Al 四面体(构成六方环)与不等价 Y、Z 位置八面体连接而成(Adam, 2000)。特征的 B 则与 O 在一个平面形成硼氧三角(冀志江等, 2002a)。[Si₆O₁₈] 通常呈现以 6 个四面体构筑的六方方环的形式, 其角顶指向一致, 上下两层六元环彼此不重合, 底面垂直于 c 轴。正是由于碧玺这种

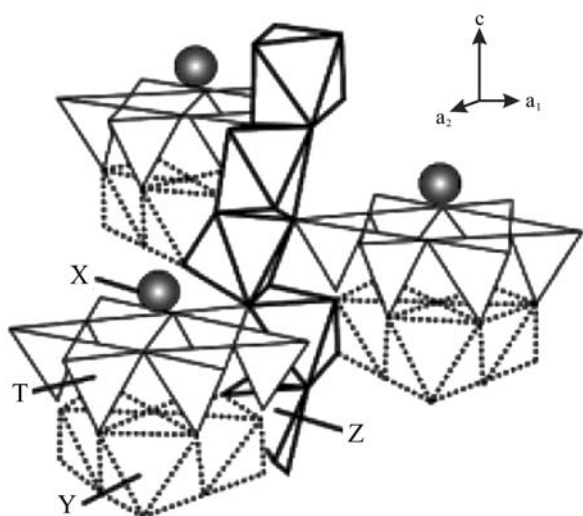


图1 电气石结构图

Fig. 1 Tourmaline structure

特殊的结构特征导致自发极化、压电性和热电性以及释放远红外线等特殊的特征。

碧玺的化学成分比较复杂,而化学组成的变化对不同端员碧玺的晶格常数和结构也有较大影响(杨如增等,2007)。因此,化学组分的变化在一定程度上影响碧玺的自发极化现象。

复杂的化学成分使得碧玺颜色多变,可以是无色、粉红、红、橙、黄、绿、蓝、灰、褐、黑色等。这也是碧玺近年来受到消费者青睐的原因之一。不同产地的碧玺颜色明显不同(张良钜,1996)。碧玺的颜色与其所含微量元素有关(林善园,1999),受内部电子跃迁、电荷转移及色心影响。因此,可以借助辐照,激发微量离子跃迁或者转移,达到颜色改善目的。

1 碧玺的自发极化现象

碧玺结构稳定,在常温常压下均能稳定存在。因为碧玺具有独特的异极对称结构,其六元环的六个硅氧四面体角顶指向同一方向,从而被赋予永久性的自发电极,其典型表现为热电性和压电性(传秀云等,2008)。碧玺这种独特的性质,使得它不仅可以作为一种艳丽的宝石,更可以作为一种环境矿物,来处理污水中的重金属离子、调节水的 pH 值,净化空气、土壤等作用。

1.1 自发极化的发现

20 世纪 80 年代,日本学者 Kubo 首次发现电气石可以净化水质(Kubo, 1989),并且吸附水中的铜离

子(Kubo, 1996)。后来利用离子吸附实验和电气石粉体电解水产生氢气的实验,间接证明了电气石存在自发电极(Nakamura and Kubo, 1992)。中国学者冀志江等人(Jin Zongzhe *et al.*, 2003),利用单能电子束轰击电气石微粒,并在 SEM 下观察到被轰击的电气石一端发亮,认为这种现象是由于电气石中存在自发极化现象,从而导致在受到电子轰击的时候,晶体颗粒中的电子在一端汇聚,导致晶体一端发光现象。

1.2 自发极化的方向

一般认为,电气石晶体对称晶轴 c 轴的法向平面上存在正负极性点, c 轴方向即极化电场方向。电气石微粒的一个基团中包含许多方向不同的晶体极性轴。这些电场的叠加,形成了颗粒总的电场矢量 E (图 2)。一般情况下叠加电场是平衡的,不显示电极性。只有在外界电场激发、接触电极性物质以及机械位移的诱发下,使颗粒的极性轴方向重新分布的过程中产生强弱变化的极性电场(丁燕等,2004)。

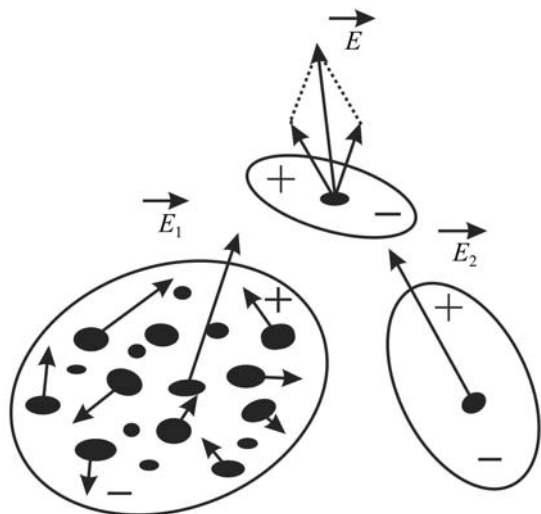


图2 电气石内部自发极化方向叠加示意图(丁燕等,2004)

Fig. 2 Superposition diagram of directions of spontaneous polarization inside tourmaline crystal (after Ding Yan *et al.*, 2004)

电气石晶体内部极性轴的方向和分布是在其形成时就确定了的。在粉碎、细化电气石时,颗粒电场会增强或减弱。

1.3 自发极化的原因

电气石自发极化产生的原因,人们尚未有一致的结论。目前被广泛接受的是,电气石的自发极化现象应该跟其独特的晶体结构有关(图 3)。首先,硅氧四面体的顶角氧原子指向同一方向,从而,电气石

晶体中有非中心对称的单向极轴, 结晶学构造上存在的未成键的孤对电子和游离的正离子使晶体结构上的正负极性中心不重合产生永久电极性(丁燕等, 2004); 其次, 电气石晶体中存在 $Y-O_5(OH)$ 和 $Al-O_5(OH)$ 两种八面体结构扭曲, 从而引起 $(BO_3)_3$ 三角中硼原子从三角平面中向 c 轴的反方向位移, 导致自发极化。从这种观点出发, 这两种八面体扭曲的程度越大, 则电气石自发极化的现象也应更明显(Barton, 1969)。但是, 有关电气石自发极化的原因以及影响因素还有待人们进一步研究。

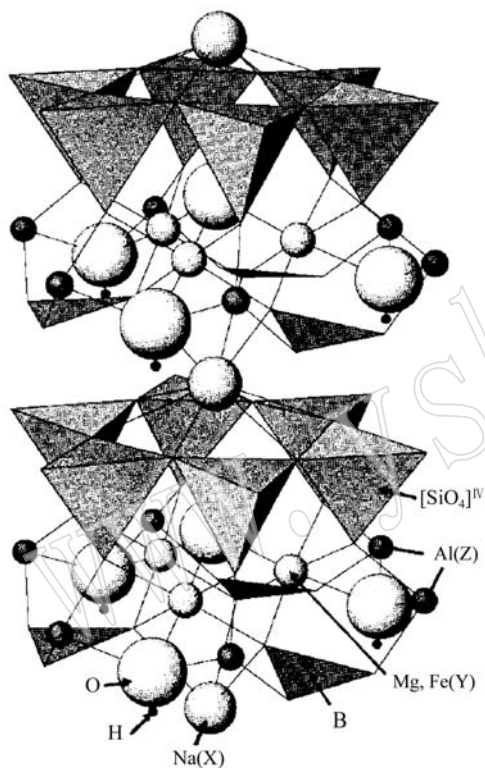


图3 电气石硅氧四面体组成六方柱结构图
(Fuchs *et al.*, 1998)

Fig. 3 Hexagonal prism structure of tourmaline formed by oxygen-silicon tetrahedra (after Fuchs *et al.*, 1998)

1.4 自发极化的表现

电气石的自发极化效应表现为在电气石晶体周围存在着以 c 轴轴面为两极的静电场。1965年, 日本学者 Yamaguchi 计算得出电气石表面的电场强度约为 10^7 V/cm(Yamaguchi, 1964)。Nakamura 计算得到 $E_0 = 6.2 \times 10^6$ V/m(Nakamura and Kubo, 1992), 并采用偶极子模型得出在电气石表面十几微米范围内存在 $10^4 \sim 10^7$ V/m 的高场强。

电气石周围静电场的存在是自发的, 就像磁铁

的磁极一样。这种自发电极为永久性电极, 不受外界电场影响, 是一个与温度无关的数值。这与电气石特殊的晶体结构有关。这种电场效应又主要表现为电解水、静电场吸附中和带电离子、吸附氧离子产生空气负离子。

(1) 电场对水的电解作用(吴瑞华等, 2001)

由于自发极化效应, 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。在静电场的作用下, 水分子发生电解, 形成 H^+ 和 OH^- , H^+ 和水分子结合形成活性分子。活性分子具有极强的界面活性, 可以吸引水中的杂质、污垢, 起到净化水源的作用; OH^- 和水分子结合形成负离子, 可用于增加空气中的负离子数, 改善人们的生活环境。

(2) 静电场对带电离子的吸附与中和(吴瑞华等, 2001)

实验证实, 静电场对处于空气中的带电粒子有吸附作用, 可以用于吸附粉尘、带电离子等, 净化空气, 改善空气质量。其作用机制解释如下: 电气石表面的高强静电场, 使表面十几微米范围内的 H^+ 或其他金属阳离子、 OH^- 离子被吸附到电气石的两极, 与电解水形成的 H^+ 、 OH^- 中和。过多的 H^+ 以氢气的形式被释放出去。随着电气石表面 H^+ 的减少, 在浓度差作用下, 阳离子不断向电气石表面移动, 直至达到平衡为止。

(3) 吸附氧分子发生电极反应(张晓晖等, 2004)

电气石在中性溶液中有可能吸附溶液中的氧分子发生电极反应, 产生 OH^- , OH^- 再与 H_2O 结合, 形成负羟离子 $H_3O_2^-$ 。 $H_3O_2^-$ 又被称为空气负离子, 能中和空气中的尘埃、细菌、病毒等物质, 与这些微粒聚集, 使污浊空气转化成新鲜清新的空气。这一反应可以下式表示: $H_2O + e \rightarrow H^+ + OH^-$, $H^+ + e \rightarrow H$, $O_2 + H_2O + e \rightarrow OH^-$, $OH^- + H_2O \rightarrow H_3O_2^-$ 。

2 电气石自发极化的环境应用

电气石是一种常见的环境矿物, 可以被广泛用作环境治理材料, 用来调节水 pH 值、吸附污水中重金属离子、降解污水中大分子有机污染物等。用于吸附土壤水分中的重金属离子, 可达到优化土壤的目的(王翠萍等, 2014)。电气石可以吸附空气粉尘、吸附氧分子生成空气负离子, 净化空气质量。也有电气石相关的复合材料用于成形纸中, 制成香烟, 起

减害降焦的作用(孙贤军等,2010)。

电气石在发挥其各种环境治理的功能方面,一个必要的前提是:有水存在作为反应的介质。目前对于电气石环境应用的研究,也主要集中在电气石处理污水方面。

2.1 电气石调节水 pH 值

电气石可以调节工业污水 pH 值,使其趋向于中性无害。电气石引起溶液 pH 值变化的原因在于电气石矿物表面羟基化以及电气石的电极反应。

2.1.1 电气石矿物表面羟基化

电气石本身所含羟基(—OH)晶体结构和颗粒表面的原子悬键对调节酸性溶液的 pH 值起到一定的作用(汤云晖等,2002)。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(吴大清等,1998)。电气石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 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 H^+ 发生离子交换可使溶液的 pH 值升高。

电气石在水溶液中发生表面金属离子解离和矿物表面羟基化,这为电气石与 H^+ 、 OH^- 的电极反应提供了大量的负电荷。使电气石在溶液中呈现出强的还原性,可吸附 H^+ ,还原为 H_2 (以氢气的形式释放);吸附金属离子还原为原子,同时吸附氧使溶液呈现弱碱化,溶液 pH 值升高(张晓晖等,2004)。

2.1.2 电气石的电极反应

电气石与水形成的体系中,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。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(冀志江等,2002b)。水既可以被氧化放出氧气,也可被还原放出氢气。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。

有实验显示,电气石能够改变溶液的 pH 值,可将碱性水溶液 pH 值从 11.85 降至 9.30,酸性水溶液的 pH 值从 1.25 升至 1.62(何登良等,2009)。电气石引起溶液 pH 值的变化,其原因在于电气石矿物表面羟基化与电气石的电极反应的综合影响。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(冀志江

等,2002b)。

2.2 电气石用于处理污水中重金属离子

电气石的结构紧密,金属离子不易进入其晶体结构,因此电气石的吸附主要为表面吸附,以离子、分子类型吸附,通过表面络合起吸附作用。

电气石的吸附机制主要包括极性吸附以及矿物表面吸附作用(包括静电作用表面键合氢键作用等)。极性吸附是由于其两极电荷对溶液中带电粒子的吸引,主要表现为:在电场的作用下正负离子在电气石表面聚集,并且可以结晶析出(张晓晖等,2004)。

电气石超细粉体可以吸附溶液中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 等金属阳离子甚至可以吸附水中的放射性元素阳离子(Guerra *et al.*, 2012),从而达到净化水质的目的。理论上,电气石的粒度越小,其吸附作用就越强。

2.2.1 电气石吸附机理

电气石主要的吸附原理为:电气石电解水使溶液的 pH 值提高和电气石表面的羟基化作用(刘峰等,2004; 韩跃新等,2004; Wu Daqing *et al.*, 1998)。

(1) 表面羟基化

当电气石由晶体加工成微粒时,比表面积大大增加,粉体颗粒缺陷、边缘和扭结点结构电荷密度增大,表面能升高,表面不饱和化学悬键构成的活性点和活性中心增多,使电气石具有自发地吸附金属阳离子倾向(汤云晖等,2002)。其次电气石本身的化学组成和含羟基晶体结构对重金属阳离子吸附沉淀起相当大的作用。电气石在制作超细粉体的过程中,破坏了其晶格边缘的化学键,使电气石超细粉体表面产生大量的不饱和键,在溶液中与水配位,使水发生解离生成羟基化表面($\equiv MeOH$)(Wu Daqing *et al.*, 1998)。羟基化被称为“化学吸附”。表面在溶液中与重金属阳离子生成表面配位配合物,其表面配合反应如下:(以 Pb^{2+} 以及 NO_3^- 为例)(韩跃新等,2004): $\equiv MeOH + Pb^{2+} \rightleftharpoons \equiv MeOPb^+ + H^+$, $\equiv MeOH + NO_3^- \rightleftharpoons \equiv MeNO_3^- + OH^-$ 。

(2) 自发电极

电气石颗粒表面存在电场,会影响离子的转移,促使水分子解离(Pilip *et al.*, 2001)。其吸附重金属离子的原理为(Nishi, 1996):通过晶体表面静电场将重金属离子吸附到晶体负极,使局部重金属离子浓度增高,与电气石电解水产生的 OH^- 反应,形

成各种沉淀或碱式盐析出。当溶液中各种离子浓度达到平衡时,反应不再继续,因此不会存在处理过度问题,也不会有负作用;而有益金属阳离子则不会发生沉淀,保持了自然界的平衡关系,且不产生二次污染,体现了天然自净化的特点。并且这种吸附属于表面吸附,电气石颗粒表面的沉积物可以通过水洗或者其他方法简单除去(汤云晖,2002),再加上电气石具有机械稳定性,这就使得电气石在治理污水时可以循环使用,节省了成本。

电气石对于污水中锌离子吸附的反应方程式如下(刘峰等,2004): $Zn^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)^{-}(S)$, $Zn^{2+} + 2 OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2^0(S)$, $Zn^{2+} + 3 OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_3^{-}(S)$ 。

通常情况下,这两种反应机理是相辅相成的。电气石的自发电场可以为重金属离子的聚集提供动力,然后阳离子可以与电气石的表面羟基反应形成稳定的化合物,从而达到治理的效果。

例如电气石吸附铜离子的反应机理为(汤云晖等,2002):在电场作用下,水溶液中 Cu^{2+} 被吸附到电气石的周围,与电气石表面羟基离解而成的 OH^{-} 及周围环境中的 SO_4^{2-} 结合,形成稳定的 $Cu_4(OH)_6SO_4$ (弱酸性条件下)或 $Cu(OH)_2$ 沉淀(中-碱性条件下): $4 Cu^{2+} + 6 OH^{-} + SO_4^{2-} \rightarrow Cu_4(OH)_6SO_4$, $Cu^{2+} + 2 OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$ 。

2.3 电气石用于降解有机大分子污染物

电气石在水中产生负离子是有机大分子污染物被降解的一个因素。电气石可以使水中的溶解氧增加,这也是有机染料发生降解的一个重要原因。

在电气石处理亚甲基蓝溶液的过程中,首先电气石的自发电场、以及表面羟基化会吸附大分子;其次电气石所释放的空气负离子也会造成亚甲基蓝的降解。因此,这种现象,不仅有吸附作用,也有降解作用。

比较标准亚甲基蓝溶液和用电气石处理后的溶液的红外光谱图(图4)(曹慧玲等,2007)可知,亚甲基蓝在电气石的作用下,分子结构发生了变化。在 $2929.35 cm^{-1}$ 处的甲基和亚甲基峰明显增大,可能是分子的某处发生断裂,形成了新的甲基和亚甲基。

电气石目前常见于同具有光催化效应的 TiO_2 一起,加工制成复合材料之后,用于处理大分子有机物,其机理为: TiO_2 因具有高效、深度降解和无二次污染等特点而受到世界各国的重视,得到了广泛的研究。但是其广泛应用受到固定化负载、激发光波

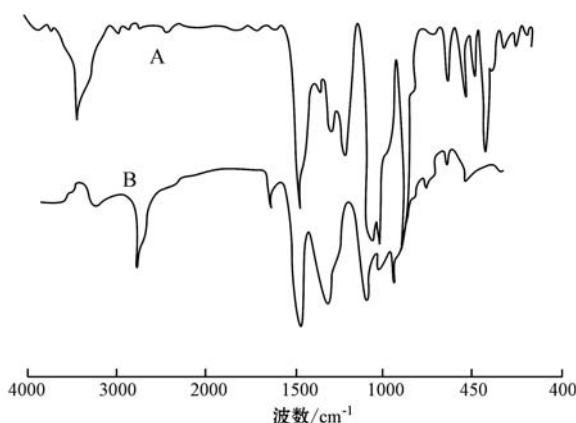


图4 亚甲基蓝(A)及电气石降解后亚甲基蓝(B)的红外光谱(曹慧玲,等,2007)

Fig. 4 Infrared spectra of methylene blue (A) and methylene blue after being treated (B) by tourmaline (after Cao Huiling *et al.*, 2007)

过于狭窄、光生电子与空穴的复合率高、光量子效率低等问题的限制(Watson *et al.*, 2003),因此人们探索将电气石与 TiO_2 结合,制备成复合材料,在降解大分子有机物方面收到了良好的效果。

下面以复合材料降解甲基橙为例来说明。

电气石可以降解亚甲基蓝,但是对甲基橙几乎没有降解效果;纯 TiO_2 对甲基橙平均降解率也不高(杜悦等,2013)。制备的 TiO_2 /电气石复合光催化剂,对甲基橙的降解率最佳,明显优于纯 TiO_2 ,少量电气石粉的添加对提高 TiO_2 光催化性能发挥了显著的作用(王玉杰等,2012)。这主要是因为,电气石微粒自身带有永久性电极,在强电场的作用下,再加上外界环境的激发,电气石和 TiO_2 发生光电催化反应,迅速地将光生电子转移到电气石表面,减少了光生电子和空穴的重新复合,提高了光生空穴的利用率(梁金生等,2004)。

3 碧玺饰品对于人体的影响

由于碧玺具有独特的自发极化现象,在碧玺饰品中,这使碧玺宝石具有除美丽、稀少、持久的宝石学特征之外,还有独特的保健作用。例如,碧玺可以促进人体的血液循环、促进人体新陈代谢。

3.1 电磁屏蔽,防辐射

进入信息社会的今天,电子产业高速发展。手机、电脑等对外辐射电磁波,这种电磁辐射对人体的

危害作用明显,严重影响着人体健康。电气石所释放的负离子可以中和电磁波辐射出的阳离子,使电磁波在传播过程中能够发生损耗而产生电磁屏蔽效应(王锦成,2002;董发勤等,2005;胡应模等,2014)。因此佩戴碧玺饰品,会对电磁辐射有一定的削弱作用,起到保护人体的作用。

3.2 碧玺饰品远红外保健

碧玺具有显著的压电性与热电性。一旦环境压力或温度发生微弱变化,佩戴的碧玺饰品的内部分子振动增强,偶极矩发生变化。这样,使极性分子激发到更高的能级,当它向下跃迁时,就把多余的能量以发射远红外电磁波的方式释放掉(Liu *et al.*, 2008)。这种远红外电磁波波长一般在 $4\sim 14\ \mu\text{m}$, 能够被人体所吸收。所以,碧玺饰品可以释放远红外线,激发人体细胞的活性,促进人体血液循环(张志湘等,2003),促进扩张血管,加快新陈代谢,改善微循环,提高免疫力,因此,碧玺有一定的人体保健效果。

3.3 碧玺产生的空气负离子对于人体保健作用意义非凡

碧玺能永久地释放出负离子(H_2O_2^-),且释放的负离子浓度可达 $4\ 000\ \text{个}/\text{cm}^3$ 以上。碧玺释放的负离子拥有较强的中和能力,能中和氧自由基,使氧自由基获得电子,变成无毒化(陈健芬等,2014)。空气负离子对人体保健有四大功效:可以影响人体神经系统,使大脑皮层功能及脑力活动加强,精神振奋,工作效益提高,能使睡眠质量得到改善;可以改善和增加肺功能;使血中含氧量增加,有利于血氧输送、吸收和利用;明显扩张血管,解除动脉血管痉挛,达到降低血压的目的(黄慧宁等,2012)。佩戴的碧玺饰品可以自发不断地产生负离子,促进人体皮肤新陈代谢,使皮肤紧致,有美白效果,同时可以提神醒脑、消除人体异味(传秀云等,2008)。

4 结论

(1) 碧玺的自发极化现象,赋予它独特的功能。使得工业级别的碧玺,可以用作环境矿物,用来调节水 pH 值,吸附污水中重金属离子和大分子有机污染物。并且可以与 TiO_2 等结合形成复合材料,降解污水中亚甲基蓝、亚甲基橙等大分子污染物。因此,工业级别的电气石也是一种非常有效的环境矿物,可以用来治理酸碱化的土壤、净化空气、净化污水等。

(2) 碧玺的自发极化现象,使人体在佩戴过程中会受到其影响。可以电磁屏蔽、防辐射;也可以释放远红外线,促进人体新陈代谢;还能够释放空气负离子,消除异味、紧致美白皮肤。

(3) 综合而言,碧玺不仅是一种受人喜爱的宝石,也是一种可以循环利用治理环境的环境矿物。因此,在对于碧玺这种宝石的加工过程中,可以有效充分合理利用资源。对于宝石级别的电气石可以用作宝石,实现其珠宝价值。对于加工的废料还可以用作工业用途,实现其工业价值。这种方法两全其美,不仅实现碧玺的宝石学价值,还充分利用资源,达到环境治理的功效,充分利用了电气石资源,减少了其开发应用过程中的浪费现象。

Reference

- Adam Pieczka. 2000. Modelling of some structural parameters of tourmalines on the basis of their chemical composition[J]. *European Journal of Mineralogy*, 12: 589~596.
- Barton R J. 1969. Refinement of the crystal structure of buergerite and the absolute orientation of tourmaline[J]. *Acta Crystallographica*, 25: 1 524~1 533.
- Cao Huiling, Zhang Li and Lü Guangyong. 2007. Absorption and degradation of organic dyestuff like methylene blue by tourmaline[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 34(1): 30~34(in Chinese with English Abstract).
- Chen Jianfen, Yu Zhiqiang and Fei Fan. 2014. The pure natural mineral-tourmaline negative ion and its effectiveness in oral products[J]. *Toothpaste Industry*, 24(1): 8~14(in Chinese).
- Chuan Xiuyun and Li Lu. 2008. Microstructure, properties and application of tourmaline[J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 71: 33~37(in Chinese with English abstract).
- Ding Yan, Liang Jinsheng, Feng Yanwen, *et al.* 2004. Spontaneous migration of the mineral tourmaline particles[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 3: 428~431(in Chinese with English abstract).
- Dong Faqin, He Dengliang and Yuan Changlai. 2005. The environmental functional property of tourmaline and the trends of application [J]. *Journal of Functional Materials*, 10(36): 1 485~1 488(in Chinese with English abstract).
- Du Yue, Li Yan, Liu Yangai, *et al.* 2013. Photocatalytic properties research of schorl/ TiO_2 /rare earth ions(Nd^{3+} , Gd^{3+}) composite photocatalysts[J]. *Non-Metallic Mines*, 1: 74~76(in Chinese with English abstract).

- Fuat Yavuz. 1997. Tourmaline: Software package for tourmaline, tourmaline-rich rocks and related ore deposits[J]. *Computer & Geosciences*, 23(9): 947~957.
- Fuchs Y, Lagache M and Jorge Linares. 1998. Fe-tourmaline synthesis under different T and fO_2 conditions[J]. *American Mineralogist*, 83: 525~534.
- Guerra D L, Oliveira S P, Silva E M, *et al.* 2012. Adsorption of uranyl on beryl and tourmaline: kinetics and thermodynamic investigation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 102~103: 25~31.
- Han Yuexin, Jiang Kan, Yin Wanzhong, *et al.* 2004. Investigation on ultrafine tourmaline powder adsorption for Pb^{2+} in waste water [J]. *Metal Mine*, Z1: 527~530 (in Chinese with English abstract).
- He Dengliang, Dong Faqin, Huang Tinghong, *et al.* 2009. The effects of ultra-fine tourmaline powder on water pH value[J]. *Environmental Chemistry*, 5: 757~760 (in Chinese with English abstract).
- Hu Yingmo, Chen Xubo and Tang Mingru. 2014. Research development and prospects of function tourmaline composites[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 331~337 (in Chinese with English abstract).
- Huang Huining, Zhang Guotao, Li Jiabin, *et al.* 2012. Application and prospective analysis of negative ion material in ceramics[J]. *Foshan Ceramics*, 3(187): 1~23 (in Chinese with English abstract).
- Ji Zhijiang, Jin Zongzhe, Liang Jinsheng, *et al.* 2002a. Observation of electric dipole on polar crystalline tourmaline granules[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 31(5): 503~508 (in Chinese with English abstract).
- Ji Zhijiang, Jin Zongzhe, Liang Jinsheng, *et al.* 2002b. Influence of tourmaline on pH value of water[J]. *China Environmental Science*, 22(6): 515~519 (in Chinese with English abstract).
- Kubo T. 1989. Interface activity of water given rise by tourmaline[J]. *Solid State Physics*, 24(12): 121~123.
- Kubo T. 1996. Method of controlling the growth of microrganism in a liquid with tourmaline crystals [P]. *United States Patents* 5569388.
- Jin Zongzhe, Ji Zhijiang, Liang Jinsheng, *et al.* 2003. Observation of spontaneous polarization of tourmaline[J]. *Chinese Physics*, 12(2): 222~225.
- Liang Jinsheng, Feng Yanwen, Liang Guangchuan, *et al.* 2004. Microstructure and photocatalytic activities of TiO_2 composite films containing fine tourmaline powders[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 32(5): 652~655 (in Chinese with English abstract).
- Lin Shanyuan. 1999. Study on gem-grade tourmalines[J]. *Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing)*, 6(2): 350 (in Chinese).
- Liu Feng and Jiang Kan. 2004. Study on ultrafine tourmaline powder adsorption for Zn^{2+} ion in wastewater[J]. *Liaoning Urban and Rural Environmental Science & Technology*, 4: 32~34 (in Chinese with English abstract).
- Liu S M, Li D C, Hu W T, *et al.* 2008. Ion-beam deposition of tourmaline film on glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 1444~1446 (in Chinese with English abstract).
- Luo Siyuan, Sun Yiyang and Fei Huilong. 2010. Composition and structure about several tourmaline minerals[J]. *China Ceramics*, 6: 3~7 (in Chinese with English abstract).
- Nakamura T and Kubo T. 1992. The tourmaline group crystals reaction with water[J]. *Ferroelectrics*, 137: 13~31.
- Nishi Y. 1996. PH self-controlling induced by tourmaline[J]. *Journal of intelligent material systems and structures*, 7: 260~263.
- Pilip L Geissler, Christoph Dellago, David Chandler, *et al.* 2001. Autoionization in liquid water[J]. *Science*, 291(5511): 2121~2126.
- Sun Xianjun, Zhong Kejun, Zhu Xiaoqun, *et al.* 2010. Application of turmaline composite materials to reduce tar and other harmful components in cigarette[J]. *China Pulp & Paper*, 3(29): 17~20 (in Chinese with English abstract).
- Tang Yunhui, Wu Ruihua and Zhang Xihuan. 2002. The mechanism of applying tourmaline to purifying Cu^{2+} -doped wasted water[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(2): 192~197 (in Chinese with English abstract).
- Wang Cuiping, Wang Baolin, Li Xin, *et al.* 2014. Tourmaline as a modifying agent rehabilitates the heavy metal polluted soil [P]. *China's State Intellectual Property Office*, CN 103894403A.
- Wang Jincheng. 2002. Mechanism and development of electromagnetic shielding materials[J]. *New Chemical Materials*, 7: 16~18 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yujie, Xu Shuangying, Zhao Yixin, *et al.* 2012. Photocatalytic properties of TiO_2 /tourmaline composite[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2(42): 514~518 (in Chinese with English abstract).
- Watson S S, Beydoun D, Scott J A, *et al.* 2003. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 95(1~3): 213~220.
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Peng Jinlian. 1998. Experimental study on the competitive adsorption of metal ions onto minerals[J]. *Chinese*

- Journal of Geochemistry, 17(3): 215~220.
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Peng Jinlian, *et al.* 1998. Mineral surface reaction and environmental engineering material[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 17(4): 217~223(in Chinese).
- Wu Ruihua, Tang Yunhui and Zhang Xiaohui. 2001. The electrostatic field effect of tourmaline particles and the prospect of its application to environmental protection field[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 4: 474~476(in Chinese with English abstract).
- Yamaguchi S. 1964. Electron Diffraction of a Pyroelectric Tourmaline [J]. Appl. Phys, 35A: 1 654~1 655.
- Yang Ruzeng and Xu Lixin. 2007. Relationship between chemical component of tourmaline and its crystal lattice parameter[J]. Journal Of Tongji University(Natural Science), 10: 1 425~1 429(in Chinese with English abstract).
- Zhang Beili. 2003. Systematic Gemmology[M]. Geology Publishing House, 187~189(in Chinese with English abstract).
- Zhang Liangu. 1996. Gemmological characteristics of tourmalines[J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 16(3): 291~297(in Chinese).
- Zhang Xiaohui, Wu Ruihua and Tang Yunhui. 2004. Permanent spontaneous polarization of tourmaline and its application in water cleaning and reforming[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 3: 39~42(in Chinese).
- Zhang Zhixiang, Feig Ansheng and Guo Xuzhen. 2003. Permanent spontaneous polarization of tourmaline and its application to environment and health field[J]. China Non-metallic Mining Industry, 1(31): 47~49(in Chinese with English abstract).
- 曹慧玲, 张 力, 吕广镛. 2007. 电气石吸附降解亚甲基蓝等有机染料的研究. 广东化工, 34(1): 30~34.
- 陈健芬, 于志强, 费 凡. 2014. 纯天然矿物质-碧玺负离子及其在口腔产品中的效能研究[J]. 口腔护理用品工业, 24(1): 8~14.
- 传秀云, 李 璐. 2008. 电气石的结构、性能和应用开发[J]. 中国非金属矿工业导刊, 71: 33~37.
- 丁 燕, 梁金生, 冯艳文, 等. 2004. 电气石微粒的自迁移研究[J]. 人工晶体学报, 3: 428~431.
- 董发勤, 何登良, 袁昌来. 2005. 电气石的环境功能属性及应用[J]. 功能材料, 10(36): 1 485~1 488.
- 杜 悦, 李 妍, 刘艳改, 等. 2013. 黑电气石/TiO₂/稀土离子(Nd³⁺, Gd³⁺)复合材料的光催化性能研究[J]. 非金属矿, 1: 74~76.
- 韩跃新, 蒋 侃, 印万忠, 等. 2004. 电气石超细粉体对废水中 Pb²⁺ 离子吸附的研究[J]. 金属矿山, z1: 527~530.
- 何登良, 董发勤, 黄廷洪, 等. 2009. 超细电气石粉体对水 pH 值的影响[J]. 环境化学, 5: 757~760.
- 胡应模, 陈旭波, 汤明茹. 2014. 电气石功能复合材料研究进展及前景展望[J]. 地学前缘, 21(5): 331~337.
- 黄惠宁, 张国涛, 李家斌, 等. 2012. 负离子材料在陶瓷中应用现状及前景分析[J]. 佛山陶瓷, 3(187): 1~23.
- 冀志江, 金宗哲, 梁金生, 等. 2002a. 极性晶体电气石颗粒的电极性观察[J]. 人工晶体学报, 31(5): 503~508.
- 冀志江, 金宗哲, 梁金生, 等. 2002b. 电气石对水体 pH 值的影响[J]. 中国环境科学, 22(6): 515~519.
- 梁金生, 冯艳文, 梁广川, 等. 电气石/TiO₂ 复合薄膜的显微结构及光催化活性研究[J]. 硅酸盐学报, 32(5): 652~655.
- 林善园. 1999. 宝石级电气石的研究[J]. 地学前缘(中国地质大学, 北京), 6(2): 350.
- 刘 峰, 蒋 侃. 2004. 电气石超细粉体对废水中 Zn²⁺ 离子吸附的研究[J]. 辽宁城乡环境科技, 4: 32~34.
- 罗思媛, 孙阳艺, 费慧龙. 2010. 不同端员电气石组成与晶体化学特征[J]. 中国陶瓷, 6: 3~7.
- 孙贤军, 钟科军, 朱效群, 等. 2010. 电气石复合材料在卷烟减害降焦中的应用[J]. 中国造纸, 3(29): 17~20.
- 汤云晖. 2002. 电气石表面吸附与电极反应研究[D]. 中国地质大学博士学位论文. 中国地质大学(北京).
- 汤云晖, 吴瑞华, 章西焕. 2002. 电气石对含 Cu²⁺ 废水的净化原理探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 21(2): 192~197.
- 王翠萍, 王宝琳, 李 歆, 等. 2014. 电气石为改良剂对重金属污染农田土壤的修复[J]. 中国国家知识产权局, CN103894403A.
- 王锦成. 2002. 电磁屏蔽材料的屏蔽原理及研究现状[J]. 化工新型材料, 7: 16~18.
- 王玉洁, 许双英, 赵以辛, 等. 2012. TiO₂/电气石复合物的光催化性能[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2(42): 514~518.
- 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 1998. 矿物界面作用与环境工程材料[J]. 矿物岩石地球化学通报, 17(4): 217~223.
- 吴瑞华, 汤云晖, 张晓晖. 2001. 电气石的电场效应及其在环境领域中的应用前景[J]. 岩石矿物学杂志, 4: 474~476.
- 杨如增, 徐礼新. 2007. 电气石的化学成分与其晶格常数的关系[J]. 同济大学学报(自然科学版), 10: 1 425~1 429.
- 张蓓莉. 2003. 系统宝石学[M]. 地质出版社, 187~189.
- 张良钊. 1996. 碧玺的宝石学特征[J]. 桂林工学院学报, 16(3): 291~297.
- 张晓晖, 吴瑞华, 汤云晖. 2004. 电气石的自发电极性在水质净化和改善领域的应用研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 3: 39~42.
- 张志湘, 冯安生, 郭珍旭. 2003. 电气石的自发极化效应在环境与健康领域的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1(31): 47~49.

附中文参考文献