

# 泗滨砭石冲泡水的微量元素成分特征

谢先德<sup>1\*</sup>, 江洁慈<sup>2</sup>, 刘颖<sup>1</sup>, 涂湘林<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 传统中医研究中心, 中国香港)

**摘要:** 泗滨砭石是一种产于山东古泗水流域的结构致密、含  $\text{CaCO}_3$  高达 96% 的微晶灰岩, 本文分别用超纯开水和加入多元素等离子体标准溶液的开水, 对泗滨砭石碎块进行冲泡实验, 在不同时段用 ICP-AES 和 ICP-MS 分别测定冲泡液中微量元素的含量, 以了解饮用砭石泡水的水质状况。实验取得了如下结果: (1) 超纯开水的冲泡液不含对人体有害的 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 等重金属元素, 但含有很微量的 Ca、Mg、Sr、Na、K 和 Si 等常见元素, 其含量随着冲泡时间的延长呈现上升的趋势, 但都大大低于国家对生活用水质量标准的指标, 且冲泡液的 pH 值稳定在 8.1~8.2 之间, 呈弱碱性, 口感较好。(2) 在加入标准溶液的冲泡液中, 主要常见元素的含量, 均随着冲泡时间的延长和 pH 值的上升呈连续增高趋势, 但稀土元素和对人体有害重金属元素, 以及绝大多数金属离子的含量都呈连续下降的趋势。(3)  $\text{CaCO}_3$  的溶解、金属离子碳酸盐沉淀和金属离子与  $\text{CaCO}_3$  表面之间的吸附, 是导致冲泡液中绝大多数金属离子浓度呈连续下降趋势的三个主要因素。(4) 砭石冲泡的水虽无毒无害, 口感较好, 并具有降低冲泡用水中有害重金属元素浓度和对人体适当补充 Ca 和 K 的功能, 但由于各种离子的浓度都比较低, 饮用砭石冲泡水与饮用一般的弱碱性瓶装水的差别并不很大。

**关键词:** 泗滨砭石; 冲泡水; ICP-AES; ICP-MS; 微量元素成分

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2013)01-0001-10

## Characteristics of trace element composition of Sibin Bian-stone infused water

XIE Xian-de<sup>1\*</sup>, KONG Kit Chee<sup>2</sup>, LIU Ying<sup>1</sup> and TU Xiang-lin<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Study Centre of Traditional Chinese Medicine, Hong Kong, China

**Abstract:** The Sibin Bian-stone is a structurally compact micromeritic limestone with 96% of  $\text{CaCO}_3$ . In order to comprehend the quality of Sibin Bian-stone infused water for drinking, we measured trace elements in two type infused waters, one is in pure boiled water and the other is in boiled water with added multi-element standard solution using ICP-AES and ICP-MS techniques, respectively. The results of our study are as follows: (1) The pure boiled infused water does not contain heavy metallic elements that are harmful to human health, such as Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, but contains main common elements like Ca, Mg, Sr, Na, K and Si, and their contents increase with increasing of infusing time, but all of them are much lower than the quality indexes of national standards for tap water of China, and the pH value of the infused water stabilizes in the range of 8.1–8.2, appearing weak alkalinity, suitable to people's taste. (2) In the infused boiled water added by standard solution, the contents of the main common elements increase with increasing infusing time and pH values, but REE, harmful heavy metallic elements, and most metallic micro-elements decrease continuously with increasing infusing time and pH values. (3) Dissolution of  $\text{CaCO}_3$ , precipitation of metallic ion carbonates, and adsorption between metallic ions and  $\text{CaCO}_3$  surface are three main factors that caused the continuous decreasing of concentrations of most metallic ions in the

收稿日期(Received): 2012-04-25; 改回日期(Revised): 2012-05-07; 接受日期(Accepted): 2012-05-07

作者简介: 谢先德(1934—), 男, 研究员、俄罗斯科学院院士, 近代矿物学、天体矿物学 and 高压矿物学专业。

\* 通讯作者(Corresponding author): XIE Xian-de, E-mail: xdxie@gzb.ac.cn; Tel: +86-20-85292711

XIE Xian-de et al.: Trace element composition of Sibin Bian-stone infused water

infused water. (4) Although the Sibin Bian-stone infused water is harmless, nontoxic, suitable to people's taste, and capable to reduce the content of harmful heavy metallic elements in the water, as well as to supply some of useful elements Ca and K to human health, drinking of Bian-stone infused water is of little differences in comparison with drinking of weak alkaline bottled water.

**Key words:** Sibin Bian-stone; infused water; ICP-AES; ICP-MS; trace element composition

## 0 引言

泗滨砭石是杨浚滋先生于 20 世纪 80 年代在山东省古泗水流域发现的一种可以制作古编磬的岩石,耿乃光等经过对该岩石进行了全面的检测后,认为其可作为制作砭具的佳石<sup>[1-2]</sup>。笔者随后对该岩石也做了深入研究,进一步确定此岩石是一种结构上完整致密的等粒状微晶结构石灰岩,方解石的微细晶体排列十分紧密,颗粒内裂隙和解理均缺失,就连方解石特征的机械双晶也很少见<sup>[3]</sup>。显微镜下能观察到的其他矿物有黄铁矿、锐钛矿和石墨等,其颗粒大小多在 1~3  $\mu\text{m}$  之间<sup>[3]</sup>,另外,在透射电镜下能观察到个别的石英和黏土矿物颗粒,高分辨透射电镜观察发现,泗滨砭石中的方解石全由纳米晶粒组成,在纳米晶粒的隙间,普遍见有石墨的纳米粒子,而可称为是一种复合的纳米材料<sup>[4]</sup>。在岩石中未发现任何生物的残骸,故可排除该石灰岩的生物成因,而泗滨砭石十分特征的等粒状微晶结构说明,该石灰岩为典型的化学沉积成因,岩石形成后经受过轻微的区域变质作用。化学分析结果(CaO 52.26%, MgO 0.60%, SrO 0.33%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.37%,  $\text{SiO}_2$  0.78%,  $\text{TiO}_2$  0.40%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.84%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.04%,  $\text{CO}_2$  43.91%)表明,泗滨砭石的  $\text{CaCO}_3$  的含量高达 96.17%,是一种纯度相当高的石灰岩<sup>[3]</sup>。我们曾对杨浚滋先生所采的泗滨砭石样品做过多种测试,取得如下主要结果<sup>[3]</sup>:(1)电感耦合等离子质谱(ICP-MS)分析查明,泗滨砭石的微量元素含量都非常低,除与钙离子化学性质相近的二价金属元素(如 Sr 为 2.81 mg/g, Ba 为 38.5  $\mu\text{g/g}$ ),以及常见元素(如 Ti 为 49.7 mg/g, Mn 为 21.9 mg/g)有少量或微量检出外,其余绝大多数元素的含量都低于 1~5  $\mu\text{g/g}$ ,稀土元素的含量也都在 0.1~4  $\mu\text{g/g}$  的范围之内,而有害物质 Pb 和 Cr 的含量分别为 0.094  $\mu\text{g/g}$  和 24.73  $\mu\text{g/g}$ ,它们均明显低于国家标准《GB 18584-2001》规定的有害物质限量标准(Pb $\leq$ 90  $\mu\text{g/g}$ , Cr $\leq$ 60  $\mu\text{g/g}$ )。(2)泗滨砭石的平均

伽马放射性强度(164 nGy/h)低于平均本底值(170 nGy/h),氡气浓度低于仪器检出限, $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{232}\text{Th}$  和  $^{40}\text{K}$  等核素含量也极低。(3)砭石的有机碳含量仅为 0.9%,而且在峰温为 419  $^{\circ}\text{C}$  时,可热解碳含量为 0。(4)泗滨砭石具有很好的红外发射性能,其在 8~14  $\mu\text{m}$  光谱区的法向发射率高达 0.923,大大优于中医刮痧用的陶瓷刮板的 0.862,也优于纳米陶瓷刮板的 0.914。因此,泗滨砭石的确是一种既不含有毒元素、放射性核素含量又极低的优质岩石,用此岩石制作的砭具,在加热后具有良好热辐射性质,对人体有加快血液流动与疏通经络等理疗效果<sup>[3-5]</sup>。最近,用砭石泡水饮用在社会上甚为风行,认为用砭石冲泡出来的水对人体有保健作用,因而引起市场上砭石的价格不断上涨,然而,饮用砭石泡水对人体有保健作用的科学依据并不清楚,因此有必要对砭石泡水的成分做较详细的分析,进而探讨其功能,本文就是在这方面进行分析研究结果的初步报道。

## 1 样品和研究方法

研究用的样品为采自山东省古泗水流域的泗滨砭石,经人工破碎后,过筛除去粒径小于 2 mm 的细小岩屑,从大于 2 mm 的砭石碎块中,用手工挑选出粒径不同的大小两种砭石颗粒,大颗粒的粒径在 6~8 mm 之间,平均为 7 mm,小颗粒的粒径在 2~4 mm 之间,平均为 3 mm(图 1)。

泗滨砭石的冲泡实验分为两类,第一类是对两种颗粒的砭石样品分别进行超纯开水和超纯常温水的冲泡实验,每个砭石样品质量为 20 g,冲泡水的体积为 200 mL,开水的水温为 100  $^{\circ}\text{C}$ ,常温水的水温为 20  $^{\circ}\text{C}$ ,用超纯开水冲泡的时间分别为 5 min、20 min 和 60 min,而用常温超纯水的冲泡时间只为 60 min,然后,提取每个冲泡后的水样,在 Varian Vista-Pro 型 ICP-AES(电感耦合等离子体发射光谱仪)上进行冲泡水的元素成分分析,该仪器对元素的检

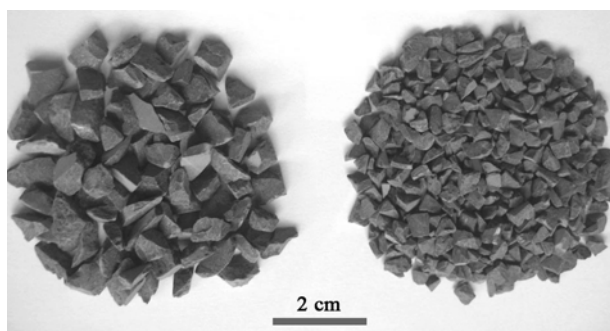


图 1 泗滨砭石碎块样品照片

Fig.1 Fragmental samples of the Sibin Bian-stone

出限为 0.01 ng/g, 与此同时, 还分别测定了冲泡水的 pH 值。第二类是用加入了多元素酸性标准溶液的开水对小颗粒砭石样品进行冲泡实验, 检测冲泡后各种微量元素在冲泡液中的浓度变化。具体方法是: 在称重为 20 g 的小颗粒砭石样品中, 先加入由 Alfa Aesar 公司生产的浓度为 1  $\mu\text{g/mL}$  的多元素等离子体标准溶液 2 mL, 再加入 200 mL 的超纯开水, 此时,

每个元素在冲泡水的原始浓度均为 5 ng/mL, 在冲泡后的 20 min、40 min、60 min、960 min 和 2400 min 5 个时间点上分取冲泡液, 在 PE Elan 6000 型 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪)上进行冲泡液的微量元素成分分析, 具体分析方法和仪器对元素的检出限, 在本文作者刘颖等的相关论文中已有详细论述<sup>[6]</sup>, 与此同时, 我们也分别测定了不同时间点上所取冲泡液的 pH 值。

## 2 用超纯水冲泡两种不同颗粒大小的泗滨砭石后水的成分特征

用超纯开水对大小两种粒度的泗滨砭石碎块样品分别冲泡 5 min、20 min 和 60 min 后, 测定水中微量元素的含量, 结果列于表 1 中, 该表中还列出了用常温水冲泡 60 min 后水中微量元素的含量和每种冲泡水的 pH 值, 所用超纯水的检测结果则列于表 1 的最后一行。

表 1 两种不同颗粒大小的泗滨砭石冲泡后水的成分分析结果( $\mu\text{g/mL}$ )Table 1 Compositions of water infused in the Sibin Bian-stone of two different grain sizes ( $\mu\text{g/mL}$ )

样 品	大颗粒	大颗粒	大颗粒	大颗粒	小颗粒	小颗粒	小颗粒	小颗粒	冲泡用
冲泡时间	5 min	20 min	60 min	60 min	5 min	20 min	60 min	60 min	超纯水
水 温	100	100	100	20	100	100	100	20	
Al	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Ba	0.0022	0.0027	0.0027	0.0015	0.0037	0.0051	0.0047	0.0026	D.L.
Ca	4.7708	5.2875	5.5843	4.3283	5.2543	6.3846	6.3903	5.3269	D.L.
Cd	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Co	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Cr	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Cu	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Fe	0.0075	0.0093	0.0087	0.0037	0.0098	0.0067	0.0070	0.0038	D.L.
K	0.0718	0.1036	0.1192	0.0566	0.1079	0.1618	0.1552	0.0740	D.L.
Mg	0.0780	0.0950	0.1275	0.0837	0.0866	0.1385	0.1568	0.0995	D.L.
Mn	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Na	0.1350	0.1923	0.3077	0.1648	0.1925	0.3922	0.4273	0.2182	D.L.
Ni	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
P	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Sc	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Si	0.1316	0.1350	0.1643	0.0843	0.1233	0.1333	0.1456	0.0799	D.L.
Sr	0.0291	0.0329	0.0348	0.0263	0.0355	0.0443	0.0475	0.0317	D.L.
Ti	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
V	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Zn	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Zr	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
pH	8.1	8.1	8.2	8.2	8.1	8.2	8.1	8.1	6.8

注: D.L.表示低于检出限。

从表 1 的分析结果,可以看出用泗滨砭石冲泡的水具有以下明显的特点。

(1)不管冲泡的时间是长(60 min)还是短(5 min),也不管冲泡用的是 100 °C 的开水,还是 20 °C 的室温水,冲泡后水的 pH 值都稳定在 8.1~8.2 之间,此 pH 值落在我国《生活饮用水卫生标准》规定的 6.5~8.5 范围之内,砭石水呈弱碱性的特点,使得在饮用时口感比较好。

(2)在我们对砭石水测定的 21 种元素中,含量低于 ICP-AES 仪器检出限 (0.01 ng/g)而未能检出的元素就有 13 种,它们是 Al、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、P、Sc、Ti、V、Zn 和 Zr,也就是说,砭石水中不含对人体有害的 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 等重金属元素,也不含 Al、Co、Mn、Ni 和 P 等其他元素。

(3)在检测的 21 种元素中,只有 Ca 的含量较为明显,介于 4.77~6.39  $\mu\text{g/mL}$  之间,但这一含量也是非常低的,即相当于每 1 升水中 Ca 的含量仅为 4~6 mg 左右,它比我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)中以  $\text{CaCO}_3$  计算的总硬度 450 mg/L 的指标低 100 倍左右。从表 1 的分析结果还可以看出,用 100 °C 的开水冲泡大颗粒砭石碎块,在冲泡 5 min 后的水样中,Ca 的浓度就达到 4.77  $\mu\text{g/mL}$ ,冲泡 20 min 后,Ca 的浓度为 5.29  $\mu\text{g/mL}$ ,而冲泡 60 min 后,Ca 的浓度为 5.58  $\mu\text{g/mL}$ 。用 20 °C 室温水冲泡大颗粒砭石碎块,在冲泡 60 min 后,水中 Ca 的浓度也能达到了 4.33  $\mu\text{g/mL}$ 。用开水和室温水冲泡小颗粒砭石碎块样品的情况与大颗粒砭石样品的冲泡结果很相似,但因其表面积更大一些,故水中 Ca 离子的浓度也都要高一些。有趣的是,冲泡 20 min 和 60 min 后,水中 Ca 离子的浓度几乎一样(6.385  $\mu\text{g/mL}$  和 6.390  $\mu\text{g/mL}$ ),说明冲泡 20 min 后,水中 Ca 的浓度基本上已达到平衡。以上测试结果表明,水中 Ca 的浓度随冲泡时间的加长和水温的升高,会有一定增高,但变化不是很大,用开水冲泡 3 mm 大小的砭石碎块约 20 min 左右,就可达到接近钙离子的平衡浓度。

(4)与钙离子化学性质相近的 Ba、Sr 等二价碱土金属元素,也在砭石水中检测到,但它们的含量都非常低,随冲泡时间的延长和水温的升高,其浓度亦有增长趋势,但均在 0.002~0.005  $\mu\text{g/mL}$  范围之内变化,故其对人体的影响可忽略不计。

(5)Fe、Mg 和 Si 等水中常见的造岩元素,在砭石水中也有检出,其浓度也存在着随冲泡时间的延

长和水温的升高而增长的趋势,但总的含量都非常低,均不超过 0.01~0.15  $\mu\text{g/mL}$  的变化范围,其中 Fe 的含量(小于 0.01  $\mu\text{g/mL}$ )比我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定的 0.3 mg/L 标准低 20~30 倍,它们对人体健康是无害的。

(6)Na 和 K 等一价碱金属元素在砭石水中的浓度也不高,Na 的浓度变化于 0.13~0.43  $\mu\text{g/mL}$  之间,K 的浓度则变化于 0.07~0.16  $\mu\text{g/mL}$  之间。Na/K 比值为 2~3。

综上所述,砭石冲泡后,水中含有一定浓度的 Ca 离子,但不含环境有害的重金属元素,其他各种微量元素的含量都大大低于国家对生活用水质量标准的要求,故饮用砭石冲泡的水对人体是无害的,另一方面,砭石水因呈弱碱性,有较好的口感。

### 3 用加入酸性标准溶液的开水冲泡小颗粒泗滨砭石后冲泡液的成分特征

对小颗粒泗滨砭石进行了加入有多元素标准溶液的超纯水冲泡实验,每个加入元素在 200 mL 水中的原始浓度均为 5 ng/mL,在冲泡后的 20 min、40 min、60 min、960 min 和 2400 min 5 个时间点上分取冲泡液,测定了 56 种元素在水中的含量,以观察冲泡后水中诸元素与砭石之间的相互作用特征。由于加入到超纯水中的多元素标准溶液为硝酸溶液,同时也测定了不同时间点上冲泡水的 pH 值,以了解冲泡液的 pH 值变化情况。为便于讨论,将冲泡液的 ICP-MS 成分分析结果分为常见元素、稀土元素和其他微量元素 3 类,分别列在 3 个不同的表中。

#### 3.1 泗滨砭石开水冲泡液中的常见元素氧化物成分

表 2 中列出的是泗滨砭石的开水冲泡液中 9 种常见元素氧化物成分的 ICP-MS 测定结果,从该表可知,随着冲泡时间的延长,冲泡液的 pH 值连续增高,从初期的 1~2 增高到 60 min 时的 4,到 960 min 时达到最大值的 6,随后就保持在 6 的水平上。我们认为,冲泡液初期的低 pH 值与加入的标准溶液为硝酸溶液有关,在此酸性冲泡液中,砭石的主要成分  $\text{CaCO}_3$  能较迅速地溶解,使冲泡液的 pH 值急剧上升,在 960 min 时 pH 值达到 6 以后才稳定下来。

表 2 泗滨砭石的开水冲泡液中常见元素氧化物成分 (ng/mL)  
Table 2 Common oxide contents of Sibin Bian-stone infused boiled water (ng/mL)

样 号	1	2	3	4	5
冲泡时间	20 min	40 min	60 min	960 min	2400 min
样 品 数	1	1	1	3	3
CaO	93232.35	140482.31	207351.82	248796.17	265916.19
MgO	609.61	926.83	1317.46	1612.20	1658.25
Na <sub>2</sub> O	218.61	292.62	405.03	442.62	466.08
K <sub>2</sub> O	56.13	79.58	128.29	151.18	220.06
MnO	23.83	32.35	47.37	52.00	53.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83.42	92.70	108.98	81.76	82.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	187.51	246.14	356.58	149.52	106.21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.81	47.31	62.78	23.78	18.90
TiO <sub>2</sub>	9.66	8.86	7.31	1.80	2.56
pH	1~2	2.2	4	6	6

注: 加入多元素等离子体标准溶液后, 每个常见元素在所用开水中的原始浓度均为 5 ng/mL。

从表 2 中冲泡液的常见元素氧化物含量数据可以看出, 随着冲泡时间的延长和 pH 值的上升, 冲泡液中各组分的含量都比它们在冲泡水中的原始浓度 (5 ng/mL) 明显升高, 各组分的变化特点如下。

(1)CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 在冲泡液中的含量在明显增高(图 2), 其中 CaO 和 MgO 的含量从 20 min 时的 93232 ng/mL 和 609 ng/mL 分别增高到 60 min 时的 207352 ng/mL 和 1317 ng/mL, 到冲泡达 2400 min 时, 其含量达到了 265916 ng/mL 和 1658 ng/mL。应该指出的是, 在 pH 值达到 6 以后, 随着冲泡时间的延长, 冲泡液中 CaO 含量的增加已不明显。Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的情况与 CaO 和 MgO 的相类似, 即与 20 min 时的含量(219 ng/mL 和 56 ng/mL)相比,

60 min 和 2400 min 的时间点上, Na<sub>2</sub>O 的含量分别增加了近 1 倍和 1.1 倍, 而 K<sub>2</sub>O 的含量则分别增加了 1 倍和 4 倍。

(2)MnO 的含量也呈连续增高的趋势, 与 20 min 时的含量(23.8 ng/mL)相比, 60 min 时的增幅为 1 倍左右, 960 min 时为 1.2 倍, 2400 min 时为 1.24 倍, 说明冲泡时间虽然长达 40 h, 但 MnO 含量的增加已经不明显了。

(3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量先略有升高, 即从 20 min 时的 83.4 ng/mL 升高到 60 min 时的 109 ng/mL, 但随时间延长到 960 min 和 2400 min 时, 其含量又降到 82 ng/mL 左右并稳定下来。此现象说明, 砭石中所含的微量铝硅酸盐黏土矿物在冲泡液中的溶解度较小, 溶解的速率也变化不大。

(4)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量呈先升高后稍有下降的趋势, 即与 20 min 时的含量(187.5 ng/mL 和 33.8 ng/mL) 相比, 60 min 时的含量(356.6 ng/mL 和 62.8 ng/mL)都分别增加了 1 倍, 但到 960 min 时 pH 值达到 6 后, 含量却比 20 min 时的还低。

(5)TiO<sub>2</sub> 在不同时间点上的浓度都非常低, 只有  $n$  ng/mL, 即使这样, 其含量也呈现出连续下降的趋势, 说明砭石中所含的微量矿物锐钛矿在酸性水中只有很轻微的溶解。

综上所述, 在加入多元素酸性标准溶液的泗滨砭石开水冲泡液中, 随着冲泡时间的延长和 pH 值的上升, 主要常见元素氧化物的含量均有增加, 有的升高幅度显著(如 CaO、MgO、K<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O), 有的略有升高后就基本保持不变(如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 有的先升

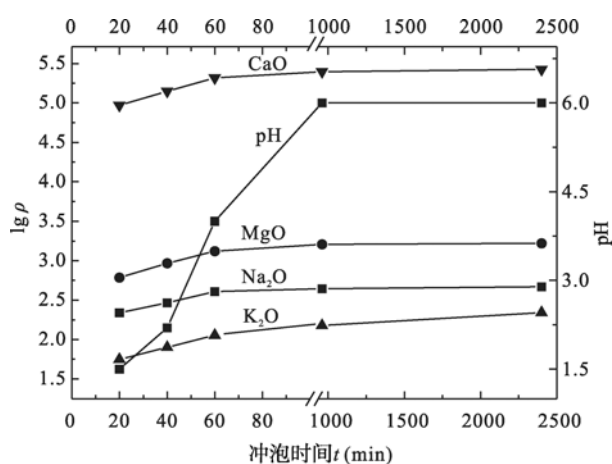


图 2 泗滨砭石开水冲泡液中 4 种常见元素氧化物的含量和 pH 值与冲泡时间的关系

Fig.2 Relations of 4 common oxide contents in the Sibin Bian-stone infused boiled water with the pH values and the infusion time  
纵坐标  $\rho$  为 CaO、MgO、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的质量浓度, 单位 ng/mL。

高后略有下降(如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 有的则基本无变化(如  $\text{TiO}_2$ )。此现象说明, 加标准溶液的酸性开水冲泡后, 砭石中所含的上述常见元素大多能溶于冲泡液中, 随着冲泡时间的延长, 溶解量也明显增高, 这与在上文中超纯开水冲泡的实验结果有类似之处。

### 3.2 泗滨砭石开水冲泡液中的稀土元素成分

用 ICP-MS 测定泗滨砭石开水冲泡液中 15 种稀土元素含量的结果列于表 3 中。实验中加入的标准溶液量使冲泡开水中每个稀土元素的原始浓度均为 5 ng/mL, 表中还列出了不同时间点上对冲泡液 pH 值的测定结果。从该表可以看出, 冲泡液中稀土元素的含量变化有以下特征。

(1) 冲泡液中所有 15 种稀土元素的含量都非常低, 在冲泡 20 min 后, 它们的含量都在  $(5 \pm 0.6)$  ng/mL 的范围内, 与原始浓度(5 ng/mL)相比, 增高量基本上可忽略不计, 随着冲泡时间的延长和 pH 值的上升, 冲泡液中稀土元素的含量全都呈现出明显下降的趋势。

(2) 铈族轻稀土元素和钇族重稀土元素在冲泡液中的含量下降趋势和下降值都几乎相同, 看不出它们之间有什么明显的差别, 如在 40 min 时, 除 La 和 Y 稍有增高外, 大多降到 4.5 ng/mL 左右, 60 min 时降到 4.2 ng/mL 左右, 960 min 时更降到 2.5 ng/mL

左右, 到 2400 min 时大多降到 1.8 ng/mL 以下。

(3) 虽然各稀土元素的含量变化趋势和下降幅度很接近, 但我们还是可以发现其间的微小差别。从表 3 的数据可以看出, Ce、La、Pr 和 Y 等 4 个主要轻稀土元素在冲泡 20 min 时的含量, 比其他稀土元素略高, 其中 La 和 Y 在 40 min 和 60 min 时的含量还呈现略有上升的趋势, 而其他稀土元素则都呈下降趋势。此现象从我们以 La、Eu、Dy 和 Yb 这 4 个稀土元素为代表制作的含量随冲泡时间变化的关系图上(图 3)就看得很明显。

综上所述, 用加入多元素标准溶液的开水冲泡泗滨砭石后的初始阶段, 冲泡液中 15 种稀土元素的含量都非常低, 比冲泡用水中稀土元素的原始浓度(5 ng/mL)增高十分有限, 与此同时, 所有稀土元素的含量都随冲泡时间的延长和 pH 值的升高呈现明显的下降趋势。

### 3.3 泗滨砭石开水冲泡液中的微量元素成分

用 ICP-MS 测定加入标准溶液的泗滨砭石开水冲泡液中 32 种微量元素的结果列于表 4 中, 实验中每个微量元素的加入量使其在水中的原始浓度均为 5 ng/mL。从该表可以看出, 冲泡液中微量元素的含量变化有以下明显特征。

表 3 泗滨砭石的开水冲泡液中稀土元素成分(ng/mL)  
Table 3 Contents of rare earth elements in the Sibin Bian-stone infused boiled water (ng/mL)

样 号	1	2	3	4	5
冲泡时间	20 min	40 min	60 min	960 min	2400 min
样 品 数	1	1	1	3	3
La	5.41	5.78	5.79	3.72	1.83
Ce	5.68	4.68	6.38	2.52	1.85
Pr	5.37	5.02	4.41	2.98	1.14
Nd	5.05	4.57	5.20	2.33	1.38
Sm	5.12	4.42	4.23	2.34	1.04
Eu	5.12	4.69	4.08	2.58	1.07
Gd	5.20	4.50	4.26	2.42	1.22
Tb	5.03	4.57	4.16	2.56	1.22
Dy	5.22	4.48	4.22	2.48	1.27
Ho	5.11	4.54	4.14	2.53	1.26
Er	5.27	4.42	4.15	2.42	1.30
Tm	4.90	4.43	4.04	2.46	1.25
Yb	5.09	4.46	4.04	2.44	1.26
Lu	5.15	5.41	4.05	3.64	1.26
Y	5.62	5.80	6.37	4.29	2.50
pH	1~2	2.2	4	6	6

注: 加入多元素等离子体标准溶液后, 每个稀土元素在所用开水中的原始浓度均为 5 ng/mL。

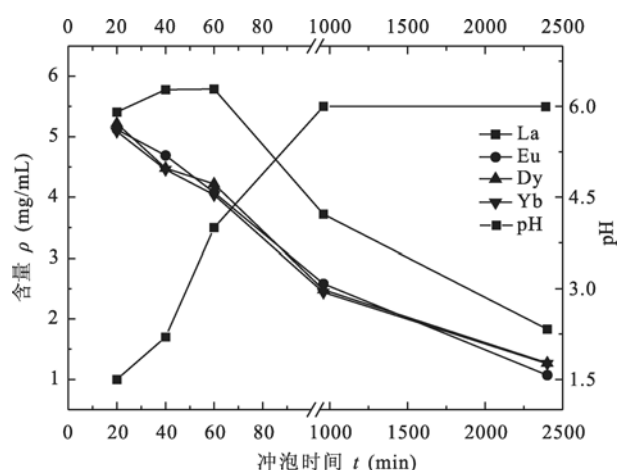


图 3 泗滨砭石开水冲泡液中 4 种稀土元素的含量及 pH 值与冲泡时间的关系

Fig.3 Relations of the contents of 4 rare earth elements in the Sibin Bian-stone infused boiled water with the pH values and the infusion time

(1)与钙离子化学性质相近的 Sr 和 Ba 等二价碱土金属元素的含量,随着冲泡时间的延长和 pH 值的升高,都呈明显增长趋势,特别是 Sr 的含量增高十分显著,冲泡仅 20 min 后就达到 261 ng/mL,比冲泡水的原始浓度(5 ng/mL)高出 52 倍,60 min 后达到 542 ng/mL,到 2400 min 时达到 731 ng/mL,超出原始浓度将近 150 倍。Ba 的含量要比 Sr 低很多,但其上升趋势也较为明显。

(2)Ni 和 Zn 两种微量元素的含量都较低,但冲泡后仍呈现增高的趋势,在冲泡 20 min 后,其含量分别达到 9.9 ng/mL 和 9.0 ng/mL,到 60 min 时又分别增高到 13.4 ng/mL 和 12.3 ng/mL,随后, Ni 的含量继续增高,到 2400 min 时达到 16.2 ng/mL,而 Zn 的含量则逐渐下降,到 2400 min 时降为 8.9 ng/mL。Cu、Cr、Cd 和 Pb 等 4 种环境有害的重金属元素,在冲泡液中的含量都呈下降的趋势,但它们的含量和含量的下降幅度则各有不同(图 4),如 Cu 在冲泡 20 min 后,从冲泡开水的原始浓度 5 ng/mL,上升到 15.3 ng/mL,然后,随着时间的延长,浓度连续下降到 40 min 时的 13.3 ng/mL 和 60 min 时的 11.9 ng/mL,在 960 min 时又降到 6.5 ng/mL,到 2400 min 时则降低到 4.2 ng/mL,此浓度值已低于水的原始浓度 5 ng/mL。Cr 和 Pb 的含量下降情况很相似,它们在各个时间点上的浓度都低于水的起始浓度 5 ng/mL,其中 Pb 的下降速度和下降值要比 Cr 明显一些,如 20 min 的 Pb 含量为 2.5 ng/mL, Cr 为 4.0 ng/mL,60 min 时分别为 1.7 ng/mL 和 3.3 ng/mL,到 2400 min

表 4 泗滨砭石的开水冲泡液中微量元素成分 (ng/mL)  
Table 4 Contents of trace elements in the Sibin Bian-stone infused boiled water (ng/mL)

样 号	1	2	3	4	5
冲泡时间	20 min	40 min	60 min	960 min	2400 min
样 品 数	1	1	1	3	3
Sr	261.05	405.90	542.33	681.97	731.33
Ba	8.06	12.95	16.09	19.47	26.00
Ni	9.92	11.53	13.40	15.30	16.21
Zn	9.04	10.52	12.29	9.79	8.87
Cu	15.35	13.32	11.89	6.49	4.16
Cr	4.00	3.51	3.30	0.89	0.53
Cd	5.34	4.95	4.78	4.41	3.42
Pb	2.50	1.87	1.68	0.50	0.28
Be	6.30	5.41	5.46	4.57	3.98
Sc	4.76	4.34	4.23	2.77	1.52
V	4.87	4.57	4.45	3.11	2.48
Ga	4.63	5.39	5.43	3.27	3.95
Zr	5.53	4.41	3.83	0.96	0.85
Nb	4.37	4.18	3.54	0.71	0.86
In	5.17	4.40	3.74	1.08	1.05
Cs	5.60	4.64	4.25	3.36	2.58
Hf	5.79	4.05	3.38	0.83	0.68
W	3.44	3.08	2.63	2.51	2.57
Tl	5.09	4.57	4.28	3.75	3.26
Ag	4.41	1.70	0.76	0.48	0.61
Bi	3.57	2.69	1.62	0.29	0.43
Sn	3.94	3.06	2.38	0.45	0.59
Ta	2.63	2.60	2.07	0.51	0.66
Th	5.11	4.22	3.49	0.96	0.71
Li	5.35	5.50	5.44	5.16	5.25
B	4.39	5.73	6.16	5.60	6.07
Co	6.99	6.76	6.89	7.05	7.22
Ge	5.47	5.29	5.34	5.04	4.89
Rb	5.62	5.40	5.29	4.81	4.49
Mo	4.56	4.37	4.16	4.36	4.53
Sb	4.93	4.94	5.02	4.83	4.82
U	5.28	5.33	5.44	4.98	5.31
pH	1~2	2.2	4	6	6

注:加入多元等离子体标准溶液后,每个微量元素在所用开水中的原始浓度均为 5 ng/mL。

时则分别降到只有 0.28 ng/mL 和 0.53 ng/mL。Cd 在冲泡 20 min 后,其浓度(5.3 ng/mL)与水的原始浓度差不多,随着冲泡时间的延长,浓度在缓慢下降,60 min 时为 4.8 ng/mL,到 2400 min 时则下降到 3.4 ng/mL。

(3)Be、Sc、V、Ga、Zr、Nb、In、Cs、Hf、W

和 Tl 等 11 种微量元素在冲泡液中的含量都呈逐渐下降的趋势, 在冲泡 20 min 后, 其含量接近或低于冲泡水的原始浓度 5 ng/mL, 随着时间的延长, 逐渐下降到 60 min 时的 3~4 ng/mL 左右, 到 2400 min 时, 则降到的 2~3 ng/mL 之间。

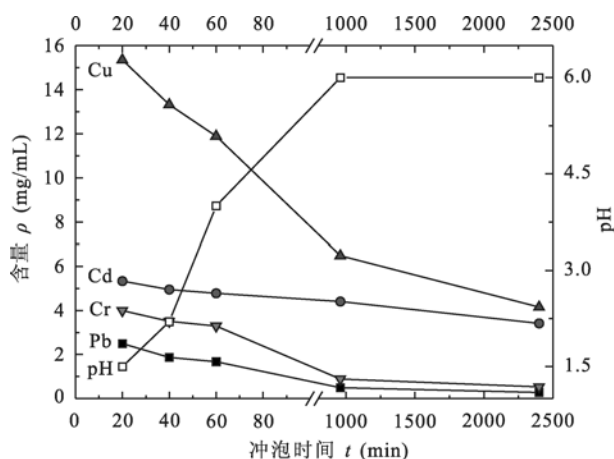


图 4 泗滨砭石开水冲泡液中 Cu、Cd、Cr、Pb 的含量及 pH 值与冲泡时间的关系

Fig.4 Relations of Cu、Cd、Cr、Pb contents in the Sibin Bian-stone infused boiled water with the pH values and the infusion time

(4) Ag、Bi、Sn、Ta 和 Th 等 5 种微量元素, 在冲泡液中的含量也都呈下降趋势, 但下降速度较快, 在冲泡 20 min 后, 其含量已明显低于冲泡水的原始浓度 5 ng/mL, 到 60 min 时进一步下降到 0.8~2.4 ng/mL 左右, 到 2400 min 时, 则全都降到的 0.4~0.7 ng/mL 的水平。

(5) 在 5 个时间点上, Li、B、Co、Ge、Rb、Mo、Sb 和 U 等 8 种微量元素的含量都保持在 4~6 ng/mL 的范围之内, 即与冲泡水中它们的原始浓度 (5 ng/mL) 相当, 这说明这些元素在砭石中的含量微乎其微, 即使在酸性介质中长时间冲泡, 也不从砭石中被溶出。

从以上的介绍可以看出, 在测定的 32 种微量元素中, 除 Sr、Ba、Ni 和 Zn 等 4 种微量元素在冲泡液中的含量为连续增高、以 Sr 的增高幅度最明显外, 其他的 28 种微量元素, 包括 Cu、Cr、Cd 和 Pb 等对环境有害的重金属元素, 在冲泡液中的含量都很低, 接近它们在冲泡开水的原始浓度 5 ng/mL, 而且随冲泡时间的延长和 pH 值的上升呈现出下降的趋势, 或者基本维持在原始浓度的水平上。

## 4 讨论

从泗滨砭石开水冲泡后水的化学成分测定结果可以看出, 砭石水中不含对环境有害的 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 等重金属元素, 其他各种微量元素的含量都大大低于国家对生活用水质量标准的要求, 故饮用砭石冲泡的水对人体是无害的, 与此同时, 砭石水中有一定浓度水溶性钙的存在, 可促进人体对钙的适当吸收, 起到一定的补钙作用, 而砭石水中微量钾离子的存在对心血管功能有一定的保护作用。另一方面, 砭石水的 pH 值稳定在 8.1~8.2 之间, 呈弱碱性, 故有较好的口感, 适合人们饮用。

本次研究还表明, 在砭石的酸性冲泡液中, 随着冲泡时间的延长和 pH 值的升高, 主要常见元素氧化物的含量均呈增高趋势, 以 CaO 的升高幅度最为显著, 这与砭石的主要组成矿物方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 在酸性和接近中性的水中较易于溶解有关。从砭石的成分分析结果可知, 方解石矿物中含有少量或微量的 Mg、Fe、Mn、Na 和 K 等组分, 它们多以类质同像的方式替换方解石晶格中的 Ca, 或者吸附在方解石的表面, 当方解石溶于水时, 这些元素也相应地进入到冲泡液中, 其溶解量也随着冲泡时间的延长和 pH 值的升高而升高, 但其绝对含量比 Ca 离子的含量低很多。上述情况与我们用超纯开水冲泡的实验结果有类似之处, 只是因为方解石在酸性和接近中性的冲泡液中比在超纯水中的溶解度大, 导致各种常见元素在两者中含量有所不同。

本次实验结果还表明, 15 种稀土元素在砭石冲泡液中的含量都非常低, 和酸性冲泡用水中稀土元素的原始浓度 (5 ng/mL) 没有明显差别, 这一方面说明砭石自身的稀土元素含量就非常低, 同时也说明, 即使在 pH 值为 1~2 的酸性冲泡液中长时间冲泡, 砭石中的稀土元素溶出量也是非常低的。此外, 所有稀土元素的含量都随冲泡时间的延长和 pH 值得升高呈现明显的下降的趋势。从稀土元素的地球化学行为可知, 在水中被溶解的稀土元素大部分能与  $\text{CO}_3^{2-}$  离子结合, 以稀土的碳酸盐形式迁移<sup>[7]</sup>。因此, 我们认为, 溶于砭石冲泡水中的稀土元素能与冲泡液中浓度相对较高的碳酸根离子相结合, 形成稀土碳酸盐的微粒而沉淀于砭石碎块的表面, 从而较迅速地降低了其在冲泡液中的浓度。

从本次对砭石冲泡液中其他 32 种微量元素的

测定结果可知,除 Sr 和 Ba 等少数几种元素会随着 pH 值的升高而有增高外,绝大多数微量元素,特别是 Cu、Cr、Cd 和 Pb 等对环境有害的重金属元素在冲泡液中的含量都非常低,与所用冲泡水中它们的原始浓度(5 ng/mL)相差不大,这是因为这些元素在砭石中的含量原本就很低,有趣的是,冲泡液中这些微量元素原本就很低的含量,与稀土元素在冲泡后的表现非常相似,也随着冲泡时间的延长和 pH 值的升高,呈现出明显下降的趋势。从吴大清等<sup>[8]</sup>对沉积碳酸钙与金属离子界面反应动力学的实验研究结果可知,由于  $\text{CaCO}_3$  快速溶解和溶液 pH 值的急剧上升,大部分  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子与溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  离子反应,生成白铅矿  $\text{PbCO}_3$ 、水白铅矿  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ,或  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、水锌矿  $\text{Zn}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  沉淀于体相溶液中,仅有少部分  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  通过扩散与  $\text{CaCO}_3$  表面发生离子交换反应<sup>[8]</sup>。吴大清等认为,在近中性溶液中,金属离子  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{CaCO}_3$  之间的界面反应包括:  $\text{CaCO}_3$  的溶解作用、金属离子碳酸盐沉淀作用和金属离子与  $\text{CaCO}_3$  表面之间的吸附作用<sup>[8]</sup>。泗滨砭石的最主要成分就是  $\text{CaCO}_3$ ,在酸性和近中性开水中冲泡后,砭石与冲泡液之间应同样存在上述 3 种界面反应。因此,我们认为,  $\text{CaCO}_3$  的溶解、金属离子碳酸盐沉淀和金属离子与  $\text{CaCO}_3$  表面之间的吸附这 3 种作用,是导致冲泡液中稀土元素、Cu、Cr、Cd 和 Pb 等对环境有害的重金属元素以及 Ag、Zn 等绝大多数金属离子浓度呈连续下降趋势的主要原因。

综上所述,用泗滨砭石冲泡出的水有较好的口感,水中有一定浓度水溶性钙的存在,可促进人体对钙的适当吸收,起到一定的补钙作用,砭石水中微量钾离子的存在,对心血管功能有一定的保护作用,而酸性和近中性的砭石冲泡水还有着适当降低水中稀土元素和重金属元素离子浓度的功能。需要强调的是,砭石冲泡水虽无毒无害,还具有上述的一些有益于人体健康的功能,但由于各种离子的浓度都非常低,饮用砭石冲泡水与饮用一般的弱碱性瓶装水不会有很大的差别,对人体健康也不会有什么特殊的保健功能。

## 5 结 论

(1)用超纯开水对两种粒度的泗滨砭石碎块样品分别冲泡 5~60 min 后,水中含有微量的 Ca、Mg、

Na 和 K 等常见元素,但不含对环境有害的 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 等重金属元素,各种能检测出的微量元素含量虽随着冲泡时间的延长都呈现出升高的趋势,但全都大大低于对生活用水质量标准的要求,故饮用砭石冲泡的水对人体是无害的,冲泡后水的 pH 值都稳定在 8.1~8.2 之间,呈弱碱性,饮用时口感较好。

(2)用加入多元素等离子体标准溶液的开水冲泡泗滨砭石碎块后,冲泡液中除  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  等主要常见元素氧化物的含量均随着冲泡时间的延长和 pH 值的升高而增高外,所有 15 种稀土元素和 Cu、Cr、Cd 和 Pb 等对环境有害重金属元素,以及 Ag、Zn 等绝大多数金属离子浓度的含量都非常低,接近它们在冲泡开水中加入各元素的原始含量,而且随冲泡时间的延长和 pH 值的升高均呈现出含量连续下降的趋势。

(3)砭石最主要组分  $\text{CaCO}_3$  在冲泡液中的溶解、金属离子与冲泡液中的碳酸根相结合形成碳酸盐的沉淀和金属离子与  $\text{CaCO}_3$  表面之间的吸附这 3 种作用,是导致冲泡液中稀土元素、Cu、Cr、Cd 和 Pb 等对环境有害的重金属元素,以及 Ag、Zn 等绝大多数金属离子浓度呈连续下降趋势的主要原因。

(4)砭石冲泡的水虽无毒无害,口感较好,对人体还具有有一些轻微的补充钙和钾的功能,但由于各种离子的浓度都非常低,饮用砭石冲泡水与饮用一般的弱碱性瓶装水的差别并不大,对人体健康也不会有什么特殊的保健功能。

在论文编写过程中,曾与中国科学院广州地球化学研究所吴大清研究员进行过多次有益的讨论;刘冬博士在图件绘制工作上给予了热情帮助,在此谨表谢意。

## 参考文献(References):

- [1] 秦秋. 泗滨浮石的发现使古老的砭石新生[J]. 中国中医研究院院报, 2002, 18: 4.  
Qin Qiu. Discovery of the Sijin Bian-stone makes the rebirth of the ancient Bian-stone[J]. J China Academy of Chinese Medicine, 2002, 18: 4 (in Chinese).
- [2] 耿乃光. 新砭石疗法(修订本)[M]. 北京: 学苑出版社, 2006: 13-33.  
Geng Nai-guang. New Bian-Stone Therapy (Revised Edition) [M]. Beijing: Xueyuan Press, 2006: 13-33 (in Chinese).
- [3] 谢先德, 王辅亚, 谢楠柱, 王英, 劳沛良, 江洁慈. 泗滨砭

- 石的岩石矿物研究 I: 岩石化学和岩石结构特征与红外发射功能的关系[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 1-5.
- Xie Xian-de, Wang Fu-ya, Xie Nan-zhu, Wang Ying, Lao Pei-liang, Jiang Jie-ci. Petrological and mineralogical study of the Sibin Bian-stone I: Petrochemical and petrotextural features and its IR emission ability [J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 2008, 27(1): 1-5 (in Chinese with English abstract).
- [4] 谢先德, 孙振亚, 王辅亚, 劳沛良, 谢楠柱, 王英. 泗滨砭石的岩石矿物研究 II: 矿物组成特征与红外发射功能的关系[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 6-12.
- Xie Xian-de, Sun Zhen-ya, Wang Fu-ya, Lao Pei-liang, Xie Nan-zhu, Wang Ying. Petrological and mineralogical study of the Sibin Bian-stone II: Relations between its mineral constituent features and IR emission ability [J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 2008, 27(1): 6-12 (in Chinese with English abstract).
- [5] Xie Xiande, Wang Fuya, Sun Zhenya, Lo Pui-Leung, Kong Kit Chee, Xie Nanzhu. Petrological and mineralogical studies of the Sibin Bian-stone, a material for making acupuncture tools in ancient China[C]. Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress for Applied Mineralogy, 2011, Trondheim, Norway, 773-780.
- [6] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 1996, 25(6): 552-558.
- Liu Ying, Liu Hai-chen, Li Xian-hua. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS[J]. Geochimica, 1996, 25(6): 552-558 (in Chinese with English abstract).
- [7] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 210-214.
- Liu Ying-jun, Cao Li-ming, Li Zhao-lin, Wang He-nian, Chu Tong-qing, Zhang Jing-rong. Geochemistry of Elements[M]. Beijing: Science Press, 1984: 210-214 (in Chinese).
- [8] 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪, 魏俊峰. 沉积  $\text{CaCO}_3$  与金属离子界面反应动力学研究[J]. 地球化学, 2000, 29(1): 56-61.
- Wu Da-qing, Peng Jin-lian, Diao Gui-yi, Wei Jun-feng. Kinetic study of the interface reactions between metal ions and sediment  $\text{CaCO}_3$  [J]. Geochimica, 2000, 29(1): 56-61 (in Chinese with English abstract).