

方解石(10.4)解理面在含铜(II)溶液中的溶解特征与机理探讨

唐红梅^{1,2}, 鲜海洋^{1,2}, 吴逍^{1,2}, 魏景明¹, 朱建喜^{1*}, 何宏平¹

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室/广州地球化学研究所, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

方解石的成因类型具有多样化, 常见沉积型、热液型、岩浆型及风化壳型等, 多产出于土壤, 岩石和海洋沉积物中, 在地壳总量中大于 40%。方解石的溶解对地质环境具有良好的指示意义, 也与全球碳循环和气候演化息息相关。前人研究表明, 方解石的溶解受到外来离子影响, 而 Cu^{2+} 作为典型的亲铜元素, 在含铜矿床的强烈氧化带的潜水中及金属加工工厂附近的土壤中高达几百个 10^{-6} 。此外, SO_4^{2-} , Cl^- 和 NO_3^- 为水体和土壤中最常见的阴离子, 当这些 Cu^{2+} 的 SO_4^{2-} , Cl^- 和 NO_3^- 的盐溶液作用于环境中的方解石后, 会对 Cu^{2+} 的迁移及方解石的溶解产生怎样的影响还不得而知。

为探究以 Cu 为代表的亲铜元素在表生地球化学过程中的元素迁移与富集与碳酸盐矿物溶解过程的关联, 本文采用原位原子力显微镜 (AFM) 研究了方解石(10.4)解理面在 CuSO_4 、 CuCl_2 及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的溶解特征, 并结合第一性原理计算, X 射线光电子能谱 (XPS) 和透射电子显微镜 (TEM) 探讨了 Cu^{2+} 对方解石溶解过程的作用机制。AFM 结果表明, CuSO_4 溶液作用后的溶蚀坑呈现出扇形形貌, 而 CuCl_2 对溶蚀坑的影响与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 类似, 通入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后, 溶蚀坑为狭长形貌。在静止的溶液体系中, 当铜盐浓度为 $0 \text{ mM} < c < 1 \text{ mM}$ 时, 方解石溶蚀坑的扩展速率 (v_{sum}) 相对于纯水中有所降低, 随铜盐浓度增加 ($1 \text{ mM} < c < 10 \text{ mM}$), v_{sum} 的顺序遵循: $\text{CuSO}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 表明方解石的溶解受到阴离子类型影响; 再与具有相同阴离子种类的钾盐对比, 发现 v_{sum} 遵循: $\text{CuSO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$ 且 $\text{CuCl}_2 > \text{KCl}$, 表明 Cu^{2+} 对 (10.4) 面促进溶解的作用强于 K^+ 。通过理论计算发现, (01.2) 和 (00.1) 极性面的相对稳定是导致表面微形貌变化的主要影响因素: 其一, Cu^{2+} 占据表面 Ca^{2+} 空位促使了极性面的稳定; 再则, XPS 结果显示, 表面产生了钙羟基 ($\text{S} \cdot \text{Ca-OH}$), 证明了离子水化也增强了极性面的稳定。TEM 结果显示, 随着方解石在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中分散时间的延长, 表面产物从无定型逐渐转变为结晶态, 且这些结晶颗粒无定向粘合形成蓝铜矿的多晶聚集体。

本文的研究结果, 有望为风化壳中 Cu^{2+} 的元素表生地球化学迁移、碳酸盐的溶解及次生铜矿的富集 (如蓝铜矿) 提供新的认识。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41073084)

作者简介: 唐红梅, 女, 1992 年生, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业. E-mail: tanghongmei@gig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: zhujx@gig.ac.cn