

方解石(10 $\bar{1}4$)晶面在含重金属溶液中的生长及新生长面的溶解

张晓航^{1,2,3}, 吴世军^{1,2*}, 陈繁荣^{1,2}

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640;
2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 溶液中的金属离子对方解石的生长和溶解均有影响, 但关于方解石中固有的杂质离子对其溶解的影响还了解甚少。本研究利用原位原子力显微镜(AFM)考察了室温下方解石(10 $\bar{1}4$)晶面在含 Mn²⁺ 及含 Cd²⁺ 溶液中的生长过程, 并对其新生长面直接进行原位溶解观察。实验表明, 溶液中的 Mn²⁺ 和 Cd²⁺ 可参与方解石的生长, 分别形成 (Ca, Mn)CO₃ 固溶体和 (Ca, Cd)CO₃ 固溶体。新生成的含 Mn、Cd 方解石的溶解速率仅为纯方解石的 14.3%~60.3%, 说明晶体中的 Mn 和 Cd 可抑制方解石的溶解。因此方解石生长阶段可通过在(10 $\bar{1}4$)晶面形成含重金属固溶体从而固定 Mn 和 Cd, 由于新生长的固溶体溶解速率小于纯方解石, 从而延缓 Mn 和 Cd 的迁移, 并降低其环境污染的风险。

关键词: 方解石; Cd; Mn; 生长和溶解; 原子力显微镜

中图分类号: P578.6⁺1 文章编号: 1007-2802(2021)01-0138-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.100

Growth of Calcite Crystal Face (10 $\bar{1}4$) in Solutions Containing Heavy Metals and Subsequent Dissolution of the Newly Grown Crystal Face

ZHANG Xiao-hang^{1,2,3}, WU Shi-jun^{1,2*}, CHEN Fan-rong^{1,2}

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Guangdong Province for Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Metal ions in aqueous solution could influence the growth and dissolution of calcite. However, the effects of inherent impurity ions in calcite on its dissolution are poorly understood at present. In this study, we have investigated the growth process of calcite crystal face (10 $\bar{1}4$) in Mn/Cd-bearing aqueous solutions at room temperature, and then observed the dissolution of the newly grown surface by using the in-situ time-lapse atomic force microscopy (AFM). The results show that Mn²⁺ and Cd²⁺ in the aqueous solutions were involved in the growth of calcite in forms of respective solid-solutions of (Ca, Mn)CO₃ and (Ca, Cd)CO₃. The dissolution rate of the newly grown Mn/Cd-bearing calcite is only 14.3% ~ 60.3% of that for pure calcite, indicating that Mn and Cd ions in crystal lattice of calcite could inhibit its dissolution. Therefore, Mn and Cd could be immobilized in growing calcite by the formation of (Ca, Mn)CO₃/(Ca, Cd)CO₃ solid-solutions during the growth of calcite (10 $\bar{1}4$) surface. Due to the dissolution rate of newly grown heavy metal-bearing solid-solution is less than that of pure calcite, the migration of Mn and Cd ions in solutions could be retarded. Thus, the risk of environmental pollution caused by heavy metal-bearing solutions could be reduced.

Key words: calcite; Cd; Mn; growth and dissolution; atomic force microscopy

收稿编号: 2020-084, 2020-06-16 收到, 2020-07-13 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41877135); 广东省科技计划项目(2017B020236003, 2017B030314175); 广州市科技计划项目(201804020037); 中国科学院广州地球化学研究所“135”计划项目(135PY201604)

第一作者简介: 张晓航(1993-), 女, 博士研究生, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: 1250684907@qq.com.

* 通信作者简介: 吴世军(1981-), 男, 副研究员, 博士, 研究方向: 环境矿物学、环境污染治理理论与技术. E-mail: wus@gig.ac.cn.

0 引言

碳酸盐矿物是地壳中的主要矿物之一,约占地表沉积岩的 20%,通过将 C 元素储存在各种沉积地层中来控制全球碳循环(Morse and Arvidson, 2002; Hazen et al., 2013)。通过 CaCO_3 的沉积,每年全球海洋可固定 0.8~1.4 亿吨碳,但其中仅有不超过 30% 的碳被保存在沉积岩中,其余的则溶解在沉积物上覆水体或表层沉积物的间隙水中(Feely et al., 2004)。方解石是碳酸钙(CaCO_3)最稳定的同质多相变体,是地球上分布最广、最重要的碳酸盐矿物,其生长和溶解直接影响到全球碳循环、气候变化和生态系统的发展(Alkattan et al., 2002; 蒋倩等, 2006)。因此,方解石与水溶液之间的反应在过去几十年得到了广泛而深入的研究(Compton and Unwin, 1990; De Giudici, 2002; Vinson et al., 2007; Kowacz and Putnis, 2008)。

环境中的金属离子被认为是影响方解石生长和溶解的最重要的因素之一(Reeder, 1996; Davis et al., 2004)。由于白云石的特殊性, Mg^{2+} 对方解石生长和溶解的影响受到广泛关注。前人发现溶液中的 Mg^{2+} 可以抑制方解石的生长速率,其形态变化与 Mg^{2+} 进入方解石晶格有关(Deleuze and Brantley, 1997; Astilleros et al., 2010; Hong et al., 2016)。此外,溶液中 Mg^{2+} 的存在显著改变了方解石的溶解动力学,导致蚀坑形貌的明显扭曲(Alkattan et al., 2002; Ruiz-Agudo et al., 2009)。Arvidson 等(2006)发现,当溶液中的 Mg^{2+} 浓度为 0.8 mmol/L 时,方解石钝角台阶的溶解速率降到近于 0 nm/s,仅有锐角台阶进行溶解,溶蚀坑总的台阶速率从 2.95 nm/s 降低到 0.78 nm/s(降低了约 75%)。

另外,重金属元素(如 Cd^{2+} 和 Ni^{2+})与方解石的相互作用也有深入的研究,因为方解石的生长或溶解直接影响元素的固定和释放,这与土壤污染和生物毒性等生态风险有关。Salem 等(1994)发现,溶液中存在低浓度的金属离子(微摩尔)时,方解石的溶解速率也会明显降低,按抑制作用从大到小依次为: $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co}$,并据此认为这些金属离子是通过 Langmuir 吸附到方解石表面,导致其表面活性溶解位点堵塞,从而抑制方解石的溶解。Lea 等(2001)也发现,当溶解中 Mn^{2+} 浓度大于 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 时,方解石的溶解速率显著降低。此外,方解石晶格中金属离子的掺入也很好地揭示了方解石溶解与晶体外延生长的关系。Astilleros 等(2000, 2002)

发现, Mn^{2+} 和 Ba^{2+} 可以参与方解石的生长过程并形成 $(\text{M}, \text{Ca})\text{CO}_3$ (M 为除 Ca^{2+} 外的二价阳离子)固溶体。当方解石与含 Mn^{2+} 与含 Cd^{2+} 的溶液反应时,样品表面新生成的外延生长层为 $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ 和 $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ 固溶体(Lea et al., 2003; Xu et al., 2014)。

以上研究关注的均是水溶液中的金属离子对方解石生长和溶解的影响。然而,天然方解石很少以纯端元的形式出现,通常以含有许多其它二价阳离子(Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{2+})的固溶体形式出现。此外,一些杂质离子可以在方解石沉淀过程中进入方解石晶格,也会影响方解石的稳定性。因此,研究方解石中固有的杂质离子对其溶解的影响同样有重要意义。Davis 等(2000)发现,高镁方解石的溶解度普遍高于纯方解石,因此海洋沉积物中的高镁方解石对全球海洋酸化更敏感(Haese et al., 2014)。但是,除 Mg^{2+} 外,针对方解石中固有的金属阳离子对其溶解影响的研究极为缺乏,目前仅见有 Harstad 和 Stipp(2007)报道过方解石中的 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Sr^{2+} 等微量元素对方解石溶解的影响,但该研究为多种微量元素的协同作用,不能准确反映单一元素对其溶解的影响。为此,我们利用原子力显微镜(AFM)进行了方解石(10 $\bar{1}$ 4)晶面在含 Cd^{2+} 及含 Mn^{2+} 饱和溶液中的原位生长实验,在方解石表面生成固溶体;之后注入酸性溶液,研究外延生长固溶体的原位溶解过程,探讨固溶体中的杂质离子对其溶解过程的影响。

1 实验方法

1.1 溶液及方解石样品制备

室温下,制备 0.1 mol/L NaHCO_3 、0.01 mol/L CaCl_2 、0.01 mol/L MnCl_2 及 0.01 mol/L CdCl_2 储存溶液。将这些溶液以一定比例混合到电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水中,配制方解石生长溶液。利用 PHREEQC 软件计算混合溶液中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的离子活度及饱和指数(SI)。各饱和生长溶液的化学组分、pH 值、 $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}/\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ 等数据如表 1 所示。方解石溶解实验采用初始 pH 为 3.40 的 HCl 溶液。实验所需的 NaHCO_3 、 CaCl_2 、 MnCl_2 和 CdCl_2 均为分析纯(广州化学试剂厂),HCl 为优级纯(广州化学试剂厂)。

实验所用方解石样品为无色透明的冰洲石。首先将一块冰洲石砸碎,得到大小不一的方解石颗粒。将小晶粒用手术刀沿(10 $\bar{1}$ 4)晶面切割,得到新

表1 用于 AFM 研究的生长溶液组分、pH、饱和度指数(SI)以及钙和碳酸根的离子活度比

Table 1 Compositions, pH values, saturation indexes (SI), and ionic activity coefficient ratios of calcium and carbonate radical of the solutions studied by using the AFM

样品	NaHCO ₃ /(mmol/L)	CaCl ₂ /(mmol/L)	MCl ₂ /(μ mol/L)	$\alpha_{Ca^{2+}}/\alpha_{CO_3^{2-}}$	SI _{方解石}	SI _{MCO₃}	pH
Ca#0	5.10	0.23	—	0.996	0.76	—	8.73
Mn#1	5.10	0.225	10	0.996	0.76	1.39	8.51
Mn#2	5.15	0.225	100	0.990	0.76	2.38	8.44
Mn#3	5.45	0.235	800	1.007	0.76	3.26	8.09
Cd#1	5.10	0.225	1	1.000	0.76	2.32	8.68
Cd#2	5.25	0.225	10	1.004	0.76	3.32	8.44
Cd#3	7.15	0.235	100	0.995	0.76	4.31	8.20

鲜的方解石(10 $\bar{1}4$)晶面,样品大小约3×3×1 mm。将新鲜的方解石样品用502胶水粘在圆形镀锌铁片上,并用氮气吹净样品表面的粉末碎片。

1.2 AFM 成像

实验开始前先用超纯水清洗液体池, O 圈及硅胶管,并用氮气吹干。将装有 O 圈和电子探针的液体池放在方解石样品上形成密闭环境。室温下用配有 J-型扫描仪(最大扫描范围为125×125 μ m²)的 Bruker Nanoscope IV 扫描探针显微镜(digital instruments, santa barbara, CA)对方解石表面进行原位 AFM 观察。扫描模式为接触模式,扫描探针为弹簧系数为0.06 N/m的 Si₃N₄。

在未注入溶液时扫描方解石表面以确保表面平整。将生长溶液用自动注射器注入样品表面,溶液流速为0.3 mL/min。当反应溶液与样品表面接触时开始计时,并停止注射溶液,关闭硅胶管止水夹以确保样品表面处于静态,然后进行 AFM 扫描。扫描面积为1×1 μ m 到30×30 μ m 的范围,扫描频率为1~3 Hz,分辨率为512×512 dpi。每次扫描后,液体池中的液体都重新流动,确保在实验的整个过程中饱和溶液的液体组分保持恒定。生长实验完成后,直接将饱和溶液更换为 pH 为3.40的稀 HCl 溶液注入样品表面,当溶液与样品接触时开始计时,每隔一段时间采集样品表面的原位溶解 AFM 图像(具体反应时间见论文 AFM 图)。溶液流速,扫描频率以及分辨率等条件与生长实验一致。

1.3 SEM 和 OES 分析

为了进一步验证方解石生长实验,将约3×3×1 mm 的方解石样品加入含10 mL 生长溶液的离心管中,分别在反应1、3、5和7 h后取出,并用氮气吹干样品表面后放入烘箱中50 $^{\circ}$ C 干燥备用,样品分别标记为 X-Y,其中 X 为原样品编号,Y 为反应时间。该反应时间由对照上述 AFM 生长实验的最长反应时间得出,以确保方解石表面有沉淀生成。

将反应后的溶液用0.22 μ m 的滤膜过滤收集,

然后用2% HNO₃ 酸化。利用 ICP-OES (VARIAN VISTA PRO) 分析反应前后溶液中的元素含量变化。

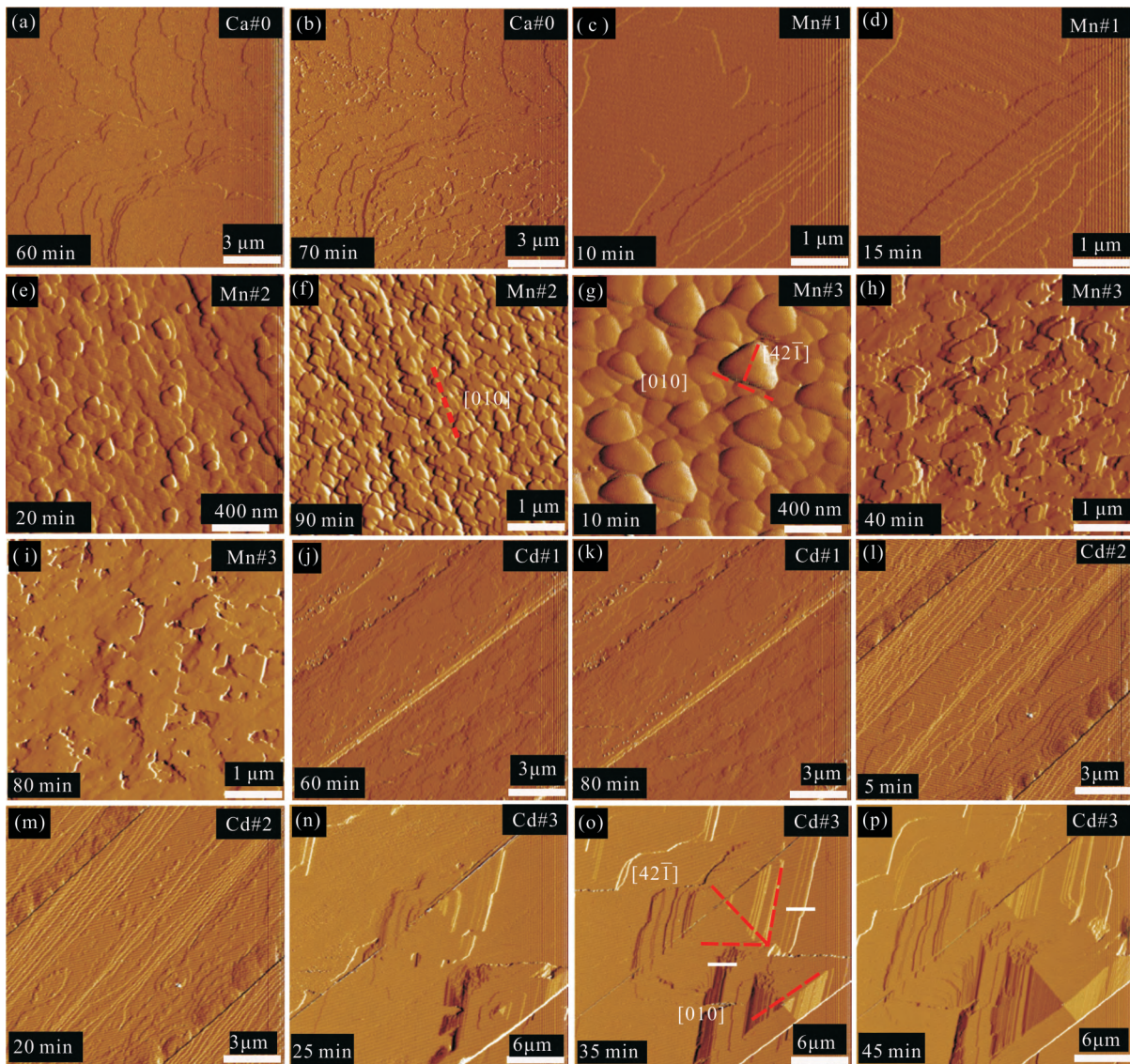
用配有能谱仪的场发射扫描电镜(FE-SEM)分析方解石表面沉淀,观察其表面的微观形貌特征和元素变化。扫描电镜型号为 ZEISS Gemini 500,能谱仪型号为 Bruker Dual QUANTAX 200 with XFlash6。加速电压为10 kV,工作距离为8.7 mm。

2 结果与讨论

2.1 方解石(10 $\bar{1}4$)晶面在含 Mn²⁺ 和 Cd²⁺ 溶液中的生长

实验开始后,首先注入方解石饱和度指数 SI = 0.76 的无杂质离子的纯 CaCO₃ 生长溶液,方解石表面迅速出现生长台阶扩散(图1a),这些台阶高度约0.3 nm(一个 CaCO₃ 生长层),随着反应的进行生长台阶在样品表面横向扩展,并随高度的增加而合并成阶梯(图1b)。当溶液改为含10 μ mol/L 的 Mn²⁺ 生长溶液时,方解石表面生长台阶的扩展方向为横向生长(图1c、1d),与在纯 CaCO₃ 溶液中相比高度没有明显变化(图2)。当 Mn²⁺ 浓度增加至100 μ mol/L 时,方解石表面可见明显三维岛屿状颗粒(图1e),并且以有序的方式附着(图1f)。这些沉淀是在 AFM 中观察到的方解石外延生长的构建单元。当饱和溶液中 Mn²⁺ 浓度达到800 μ mol/L 时,随着反应时间的增加,这些岛屿状沉淀不断生长,形成新的连续生长层,最终覆盖方解石表面(图1g~1i)。

方解石与含1 μ mol/L 的 Cd²⁺ 生长溶液反应时,在样品表面可见拉长状生长核(图1j)。图1j中红色虚线代表台阶面矢量[010]和[42 $\bar{1}$],生长核长轴平行于[010]方向,短轴平行于[42 $\bar{1}$]方向。随反应时间的增加,生长核沿[42 $\bar{1}$]和[010]方向扩展,并有新的生长核在其表面形成(图1k)。Cd²⁺ 浓度增加至10 μ M 时,同样可见椭圆形生长核,且随



(a) (b) 纯 CaCO_3 溶液; (c) (d) $10 \mu\text{mol/L Mn}$; (e) (f) $100 \mu\text{mol/L Mn}$; (g) (h) (i) $800 \mu\text{mol/L Mn}$; (j) (k) $1 \mu\text{mol/L Cd}$; (l) (m) $10 \mu\text{mol/L Cd}$; (n) (o) (p) $100 \mu\text{mol/L Cd}$ 。左下角数字表示距生长溶液与样品表面开始接触的时间,红色虚线代表台阶面矢量

图 1 方解石 $(10\bar{1}4)$ 晶面在含不同杂质溶液中生长的 AFM 偏转模式图

Fig.1 AFM images showing the deflection variation of grown calcite $(10\bar{1}4)$ surfaces in solutions containing various impurities

时间增加,生长核边界变模糊,形成新的生长层(图 1l、1m)。而注入 $100 \mu\text{mol/L Cd}^{2+}$ 溶液后,方解石表面的拉长状生长核消失,可见明显的螺旋生长丘(图 1n~1p),这可能是由于 Cd^{2+} 的加入增加了溶液的过饱和度,方解石生长机制由三维岛状生长转为二维成核扩展(Pérez-Garrido et al., 2007; Xu et al., 2014)。

方解石在纯 CaCO_3 溶液及含杂质离子溶液中的生长速率如表 2 所示, $V_{[42\bar{1}]}$ 和 $V_{[010]}$ 分别代表 $[42\bar{1}]$ 和 $[010]$ 方向的生长速率, V_{depth} 为沉淀的高度生长速率。由表 2 可知,与纯 CaCO_3 生长溶液相比,方解石 $(10\bar{1}4)$ 晶面与含 Mn^{2+} 溶液反应时,其

$[010]$ 与 $[42\bar{1}]$ 方向的生长速率分别降低 49.2%~81.5% 和 18.6%~95.5%。Dromgoole 和 Walter (1990) 同样指出 Mn^{2+} 会抑制方解石生长速率,这是由于 Mn^{2+} 吸附于方解石表面,导致阻塞效应,从而抑制方解石生长。而 Lea 等(2001) 则发现,方解石与含 Mn^{2+} 溶液反应时,会有 $\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CO}_3$ 沉淀生成,并且沉淀生长速率随 Mn^{2+} 浓度增加而增大,这与表 2 中 V_{depth} 随 Mn^{2+} 浓度的增加而增大的结果一致,说明 Mn^{2+} 浓度的增加会加速沉淀速率。当方解石与含 $1 \mu\text{mol/L}$ 及 $10 \mu\text{mol/L Cd}^{2+}$ 生长溶液反应时,在 $[42\bar{1}]$ 和 $[010]$ 方向上的生长速率分别比在纯 CaCO_3 溶液中的生长速率降低 15.4%~33.8%

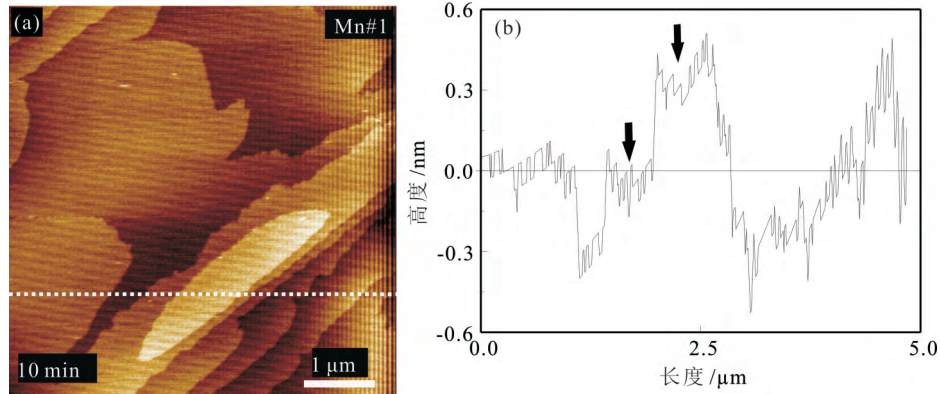


图2 方解石(10 $\bar{1}$ 4)晶面与10 μM Mn生长溶液反应10 min后的AFM高度图(a)及沿(a)白色虚线的高度剖面图(b)

Fig.2 (a) AFM image showing the grown height of calcite (10 $\bar{1}$ 4) surface in 10 μM Mn solution for 10 minutes.

(b) A profile of height variation along the white dashed line in Fig.a.

和66.4%~78.1%。相反,当 Cd^{2+} 浓度增加至100 $\mu\text{mol/L}$ 时,[010]与[42 $\bar{1}$]方向的生长速率远高于在纯 CaCO_3 溶液中的生长速率,分别是后者的10.2倍和1.2倍。总体来看,方解石在[010]与[42 $\bar{1}$]方向的生长速率随 Cd^{2+} 浓度增加而增大,这与Xu等(2014)的研究结果一致,并发现方解石与含 Cd^{2+} 溶液反应时,在[42 $\bar{1}$]和[010]方向的生长速率随 Cd^{2+} 浓度增加而增大; Cd^{2+} 浓度低时其生长机制以三维岛状生长为主,当 Cd^{2+} 浓度增加到一定时,其生长机制以二维成核为主;在高饱和状态下,其生长速率迅速增加(Xu et al., 2014)。方解石与含 Cd^{2+} 溶液反应时的 V_{depth} 随 Cd^{2+} 浓度的增加而增大,说明 Cd^{2+} 浓度的增加会加速沉淀速率。这与溶液中 CaCO_3 与 MCO_3 的饱和指数有关,随 M^{2+} 浓度增加, MCO_3 的饱和指数增大,高于方解石(表1),更易在方解石表面沉积。

表2 方解石(10 $\bar{1}$ 4)晶面沿不同方向的生长速率

Table 2 Growth rates of the calcite (10 $\bar{1}$ 4) surface along with various directions

样品	$V_{[010]}/(\text{nm/s})$	$V_{[42\bar{1}]} / (\text{nm/s})$	$V_{\text{depth}} / (\text{nm/min})$
Ca#0	0.65	2.47	0.01
Mn#1	0.12	2.01	0.02
Mn#2	0.33	0.17	0.64
Mn#3	0.14	0.11	1.75
Cd#1	0.43	0.54	0.02
Cd#2	0.64	0.83	0.03
Cd#3	7.25	5.51	0.89

2.2 方解石(10 $\bar{1}$ 4)晶面固溶体的形成

生长溶液与方解石晶粒反应前后的 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 含量变化如图3所示。随反应时间的增加,溶液中 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 含量逐渐减小。以初始浓度均为100

$\mu\text{mol/L}$ 的Mn#2和Cd#3样品为例,反应5 h后,溶液中Cd的浓度降低至约20 $\mu\text{mol/L}$,Mn的浓度则为60 $\mu\text{mol/L}$,说明溶液中Cd的下降速率明显高于Mn。这与初始溶液中 CdCO_3 和 MnCO_3 的饱和指数有关,饱和指数越大,越易沉淀。图4为方解石样品Mn#3与Cd#3分别反应3 h和5 h后的SEM-EDS结果。由图4a4~4d4可知,在样品表面分别检测到有Mn和Cd元素分布。反应3 h和5 h后,样品Mn#3表面的Mn含量分别为8.33%和15.67%,Cd#3表面的Cd含量分别为2.30%和3.48%。说明反应过程中有 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 进入方解石,这与ICP-OES数据反映的溶液中Mn、Cd含量降低一致。由此可知,含Mn与含Cd的生长溶液与方解石反应后在其表面分别形成 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$ 、 $(\text{Ca}, \text{Cd})\text{CO}_3$ 固溶体。

2.3 新生长方解石(10 $\bar{1}$ 4)晶面的溶解

在进行含 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 方解石溶解实验之前,用稀HCl溶液($\text{pH} = 3.4$)溶解天然方解石作为对照组。如图5a1所示,方解石表面有溶蚀坑形成,溶蚀坑呈菱形形状有[48 $\bar{1}$] $_{-}$ 和[$\bar{4}41$] $_{-}$ 边缘(图5a1中红色虚线),而[48 $\bar{1}$] $_{+}$ 和[$\bar{4}41$] $_{+}$ 边缘钝化,缺失原始菱角,这可能是由于天然方解石样品中的微量杂质离子导致。在方解石与含 Mn^{2+} 的生长溶液反应一段时间后,将生长溶液替换为酸性溶液($\text{pH} = 3.4$),观察外延生长的含 Mn^{2+} 方解石在酸性溶液中的溶解行为,发现其溶解是各向异性的。溶解最先发生在外延生长层构建单元的边缘,通过凹坑的形成和扩展进行,留下一个后退的溶解前沿(图5c1)。值得注意的是,由于此次实验未观察到方解石溶蚀坑台阶的传播,不能计算溶蚀坑在[42 $\bar{1}$]和[010]

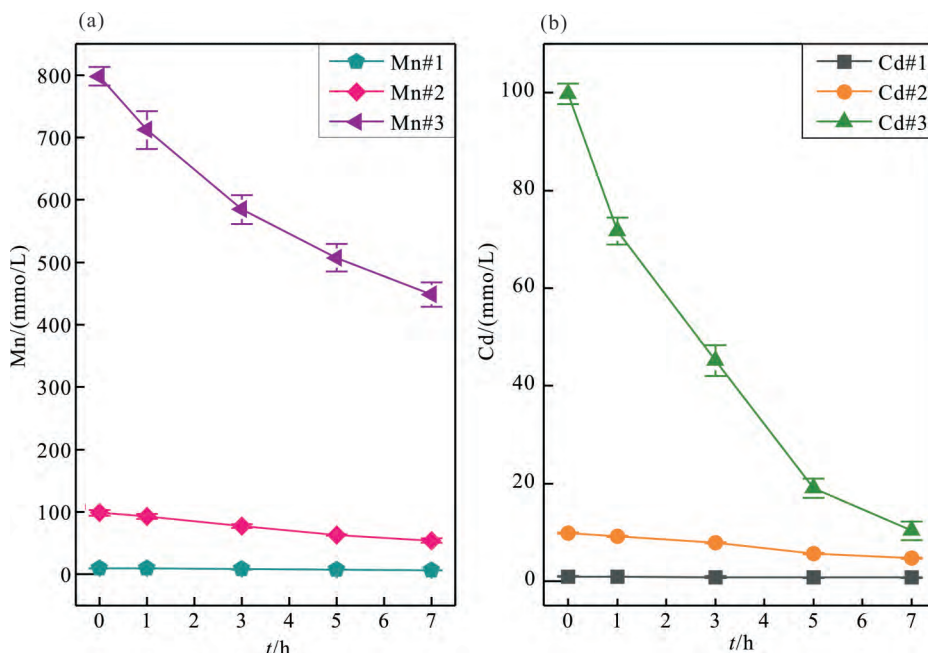


图3 与方解石反应不同时间后生长溶液中 Mn (a) 和 Cd (b) 的浓度

Fig.3 Concentrations of Mn (a) and Cd (b) in growth solutions after reacted with calcite for various times

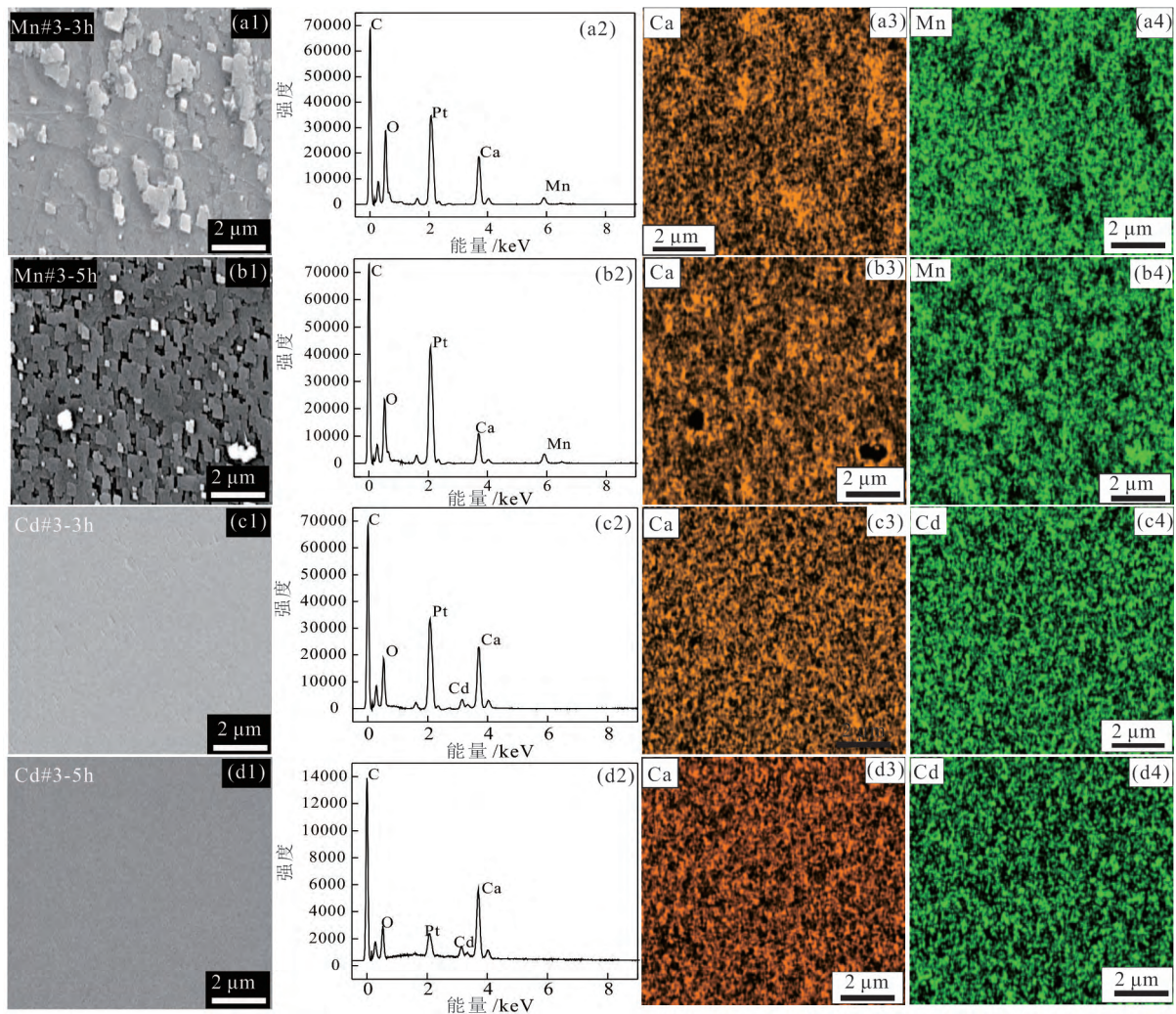
方向的溶解速率,所以仅通过高度变化来反应其溶解速率。由表3可知,方解石表面含 Mn 新生长面的深度溶解速率约为 1 nm/min,而纯方解石深度溶解速率为 5.38 nm/min,前者仅为后者的 18.6%。这表明,当方解石新生长面中含 Mn 时,显著抑制了方解石的溶解速率。前人关于 Mn^{2+} 对方解石溶解影响的研究多集中于溶液中的 Mn^{2+} ,如 Lea 等(2001)发现溶液中 Mn^{2+} 浓度为 0.5~2 $\mu\text{mol/L}$ 时,会抑制方解石溶蚀坑的传播速率;Vinson 等(2007)指出,当 Mn^{2+} 浓度为 2 $\mu\text{mol/L}$ 时,方解石的溶解速率被抑制到接近于 0。Harstad 和 Stipp(2007)研究发现,天然方解石中的 Mn^{2+} 同样会抑制方解石的溶解速率,我们之前的含 Mn^{2+} 方解石粉末研究同样有此结论(Zhang et al., 2018)。 Mn^{2+} 对方解石溶解的抑制作用反映了其对碳酸根离子的强亲和力,这种亲和力通过控制方解石表面形成强络合物 $MnCO_3^0$,从而稳定活性位点,进而抑制溶蚀坑台阶运动和缺陷成核(Sternbeck, 1997; Vinson et al., 2007)。

图6为方解石在含 Cd^{2+} 生长溶液中新生长面的溶解过程的 AFM 图。由图可见其溶蚀坑形态与天然方解石中的相似,即 $[48\bar{1}]_+$ 和 $[\bar{4}41]_+$ 边缘钝化, $[010]$ 方向有溶蚀台阶出现(图6c2)。生长后的 Cd #1、Cd#2 及 Cd#3 样品在 pH=3.4 的 HCl 溶液中的溶解速率如表3所示。含 Cd 新生长面在 $[010]$ 方向的溶解速率为 2.89、2.09 和 1.64 nm/s,在 $[42\bar{1}]$ 方向溶解速率则为 2.89、2.09 和 1.64 nm/s,分别为

表3 新生长方解石(10 $\bar{1}$ 4)晶面沿不同方向的溶解速率
Table 3 Dissolution rates of the newly grown calcite (10 $\bar{1}$ 4) surfaces along with various directions

样品	$V_{[010]}/(\text{nm/s})$	$V_{[42\bar{1}]}(\text{nm/s})$	$V_{\text{depth}}/(\text{nm/min})$
Ca#1	4.79	3.35	5.38
Mn#2	/	/	1.05
Mn#3	/	/	0.98
Cd#1	2.89	1.74	1.65
Cd#2	2.08	1.41	1.13
Cd#3	1.64	1.21	0.77

纯方解石溶解速率的 60.3%~34.2%和 51.9%~36.1%。可见,随着原生长溶液中 Cd 浓度的增加,其新生长面的溶解速率逐渐降低。同时,溶蚀坑深度溶解速率分别为 1.65、1.13 和 0.77 nm/min,仅为对照组 Ca#0 的溶解速率(5.38 nm/min)的 30.1%、21.0%和 14.3%。这表明,当方解石新生长面中含 Cd 时,显著抑制了方解石的溶解速率。Pérez-Garrido 等(2007)研究了方解石(10 $\bar{1}$ 4)解理面与含 Cd^{2+} 溶液的相互作用,发现溶液中 Cd^{2+} 浓度越高,方解石表面的溶解速率明显降低,当 Cd^{2+} 浓度高于 0.05 mmol/L 时,溶解速率接近于 0。Xu 等(2014)指出当溶液中 Cd^{2+} 浓度由 0 增加到 5 $\mu\text{mol/L}$ 时,方解石溶解速率由 0.03 nm/s 降低到 0.01 nm/s,说明溶液中 Cd^{2+} 显著抑制方解石的溶解速率。 Cd^{2+} 抑制机制与 Mn^{2+} 的机制类似,即由于 Cd^{2+} 与碳酸根离子有强亲和力, Cd^{2+} 通过共沉淀,在方解石表面形成富 Cd 纳米外延层,



(a1) 800 $\mu\text{mol/L}$ Mn, 3 h; (b1) 800 $\mu\text{mol/L}$ Mn, 5 h; (c1) 100 $\mu\text{mol/L}$ Cd, 3 h; (d1) 100 $\mu\text{mol/L}$ Cd, 5 h。
第一列为 SEM 图像,第二列为区域能谱图,第三列和第四列均为元素面扫描分布图(亮度越高表示浓度越大)

图4 方解石与含杂质 CaCO_3 生长溶液反应后(10 $\bar{1}4$)晶面的 SEM-EDS 图

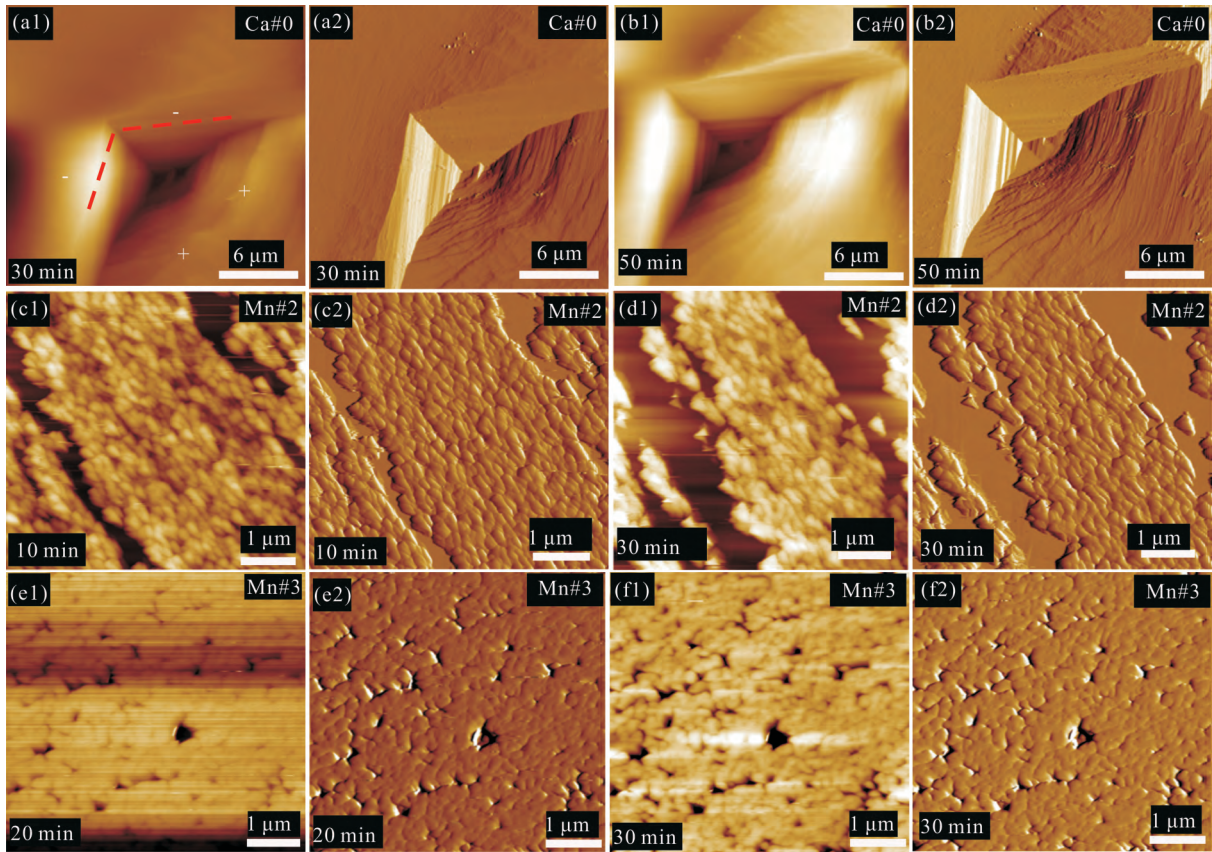
Fig.4 SEM-EDS images of the calcite (10 $\bar{1}4$) surfaces after reacted with the CaCO_3 growth solutions containing impurities

使方解石基质免于被进一步溶解,并决定了溶解过程在伪平衡终点处结束。

2.4 环境意义

重金属元素具有毒性、持久性和生物蓄积性等特性。过量重金属元素释放到河流、地下水、土壤及农作物等生态系统中,将导致重金属污染,从而危害人体健康(Muhammad et al., 2011; Fallahzadeh et al., 2017; Jia and Wang, 2018)。过量摄入重金属会导致肺水肿、癌症甚至死亡(Hayes and Kruger, 2014)。根据2014年《全国土壤污染状况调查公报》(环境保护部和国土资源部, 2014)显示,我国土壤中Cd的点位超标率高达7.0%,是全国土壤的首要污染元素,其中西南、中南地区土壤重金属超标范围较大。众所周知,我国西南地区发育有大面积的喀斯特地貌。由于喀

斯特地区岩石以碳酸盐岩为主,其风化成土作用是该地区各圈层之间相关作用的主要形式和表生环境中元素化学循环的重要环节(王红云和赵连俊, 2004)。作为最主要的碳酸盐矿物,方解石的风化作用同样对重金属元素的迁移富集等地球化学循环有重要影响(Martin-Garin et al., 2003; Villegas-Jiménez et al., 2009)。我们的前期工作研究了含 Mn^{2+} 方解石及含 Cu^{2+} 方解石在初始pH为5.0的酸性溶液中的长期溶解行为(Zhang et al., 2018),发现溶出的 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 含量远低于固体中的杂质离子含量,且在方解石表面有少量次生菱锰矿和孔雀石形成。说明含杂质离子方解石溶解时,其表面可能会发生异质外延形成富含杂质离子的次生矿物,这些矿物比其方解石固溶体更稳定。结合本研究结果可知,一方面方解石可以在



(a)(b)纯 CaCO₃ 溶液;(c)(d) 100 μmol/L Mn;(e)(f) 800 μmol/L Mn。左下角数字表示距酸性溶液与样品表面开始接触的时间,红色虚线代表台阶面矢量

图5 含 Mn 新生长方解石(10 1̄4)晶面溶解时的 AFM 高度(a1~f1)及偏转模式图(a2~f2)

Fig.5 AFM images showing height (a1~f1) and deflection (a2~f2) variations of the newly grown Mn-bearing calcite (10 1̄4) surface during its dissolution process

新成长面通过形成固溶体控制 Mn、Cu、Cd 等重金属元素的迁移,另一方面,方解石表面含重金属固溶体又可以延缓其溶解速率,提高碳酸盐岩的抗化学风化能力。据此,我们推测正是由于黄土中原生和次生碳酸盐中 Mg 和 Mn 含量的不同,才导致了其风化性能的差异(Li et al., 2013)。此外,由于富镉方解石溶解速率相对较低,在碳酸盐岩风化成土过程中更易被保存并一进步富集镉,这才导致了喀斯特地区风化土壤中普遍存在镉富集的现象(Quezada-Hinojosa et al., 2009; 罗慧, 2018; 孙子媛等, 2019; 王振耀, 2019)。

3 结论

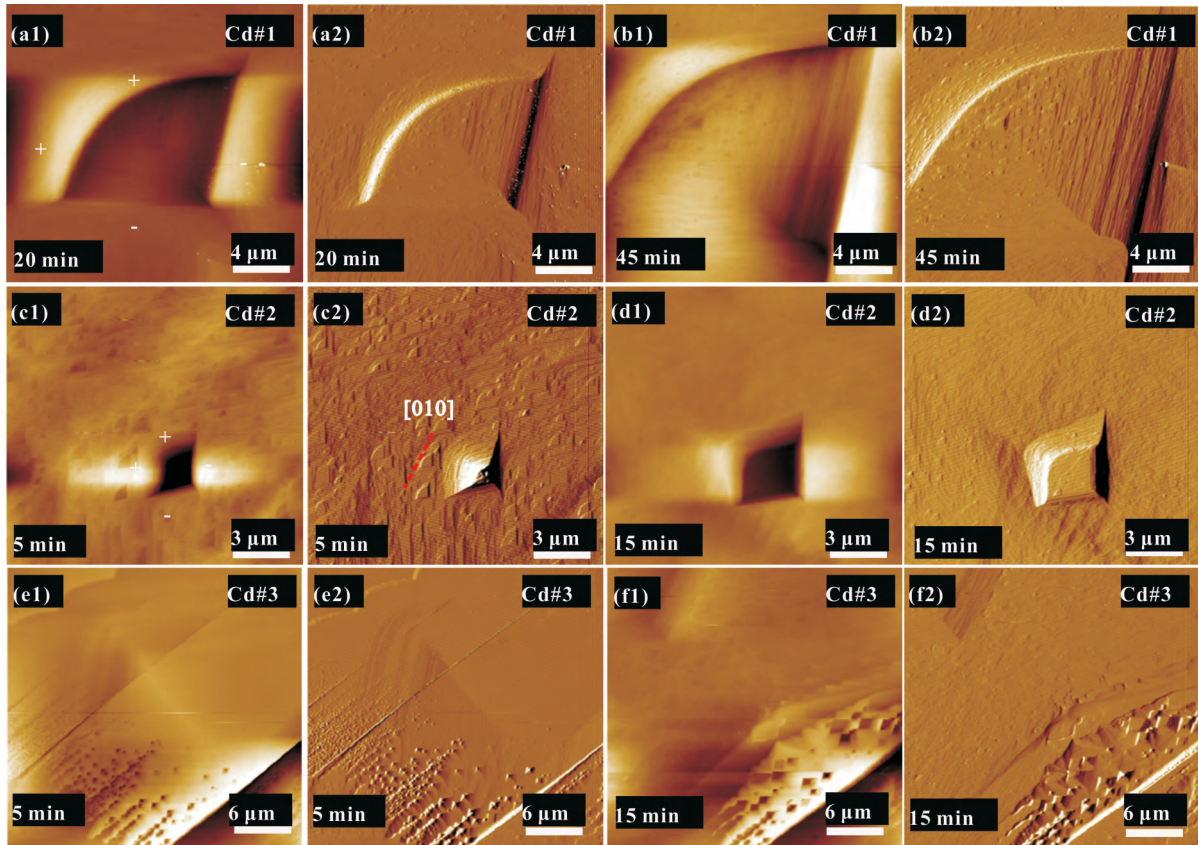
(1)方解石与含 Mn²⁺ 生长溶液反应结果表明, Mn²⁺ 会抑制方解石的生长速率,其沿 [010] 与 [42 1̄] 方向的生长速率分别降低 49.2%~81.5% 和 18.6%~95.5%;随溶液中 Mn²⁺ 浓度增加,多层三维

岛屿在方解石表面迅速沉淀,最终形成 (Ca, Mn) CO₃ 固溶体的外延生长层。

(2)与低浓度 Cd²⁺ 生长溶液反应时,方解石表面可见椭圆形三维岛状生长核,最终形成 (Ca, Cd) CO₃ 固溶体,且沿 [010] 与 [42 1̄] 方向的生长速率分别降低 15.4%~33.8% 和 66.4%~78.1%;当 Cd²⁺ 浓度增加至 100 μmol/L, [010] 方向的生长速率迅速增加,是纯 CaCO₃ 溶液中的 10.2 倍。

(3)方解石新生长面的原位溶解实验结果显示,含 Mn 方解石新生长面的深度溶解速率仅为纯方解石的 18.6%,而含 Cd 方解石新生长面在沿 [010] 与 [42 1̄] 方向的溶解速率比纯方解石分别降低了 39.7%~65.8% 和 38.1%~63.9%。

(4)方解石可以通过形成 (Ca, M) CO₃ 固溶体固定 Mn、Cd,抑制其迁移;由于 (Ca, M) CO₃ 固溶体的溶解速率小于纯方解石,可有效降低重金属元素的溶出率,降低其环境污染的风险。



(a)(b) 1 $\mu\text{mol/L}$; (c)(d) 10 $\mu\text{mol/L}$; (e)(f) 100 $\mu\text{mol/L}$ 。左下角数字表示距酸性溶液与样品表面开始接触的时间, 红色虚线代表台阶面矢量

图6 含Cd新生长方解石(10 $\bar{1}4$)晶面溶解时的AFM高度(a1~f1)及偏转模式图(a2~f2)

Fig.6 AFM images showing height (a1~f1) and deflection (a2~f2) variations of the newly grown Cd-bearing calcite (10 $\bar{1}4$) surface during its dissolution process

致谢: 感谢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对本研究提供的技术支持!

参考文献(References):

- Alkattan M, Oelkers E H, Dandurand J L, Schott J. 2002. An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25°C in the presence of NaPO₃ and MgCl₂. *Chemical Geology*, 190(1-4): 291-302
- Arvidson R S, Collier M, Davis K J, Vinson M D, Amonette J E, Luttge A. 2006. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 583-594
- Astilleros J M, Fernández-Díaz L, Putnis A. 2010. The role of magnesium in the growth of calcite: An AFM study. *Chemical Geology*, 271(1-2): 52-58
- Astilleros J M, Pina C M, Fernández-Díaz L, Putnis A. 2000. The effect of barium on calcite (10 $\bar{1}4$) surfaces during growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(17): 2965-2972
- Astilleros J M, Pina C M, Fernández-Díaz L, Putnis A. 2002. Molecular-Scale surface processes during the growth of calcite in the presence of manganese. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(18): 3177-3189
- Compton R G, Unwin P R. 1990. The dissolution of calcite in aqueous solution at pH<4: Kinetics and mechanism. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 330(1609): 1-45
- Davis K J, Dove P M, De Yoreo J J. 2000. The role of Mg²⁺ as an impurity in calcite growth. *Science*, 290(5494): 1134-1137
- Davis K J, Dove P M, Wasylenki L E, De Yoreo J J. 2004. Morphological consequences of differential Mg²⁺ incorporation at structurally distinct steps on calcite. *American Mineralogist*, 89(5-6): 714-720
- De Giudici G. 2002. Surface control vs. diffusion control during calcite dissolution: Dependence of step-edge velocity upon solution pH. *American Mineralogist*, 87(10): 1279-1285
- Deleuze M, Brantley S L. 1997. Inhibition of calcite crystal growth by Mg²⁺ at 100° C and 100 bars: Influence of growth regime. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7): 1475-1485
- Dromgoole E L, Walter L M. 1990. Inhibition of calcite growth rates by Mn²⁺ in CaCl₂ solutions at 10, 25, and 50° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(11): 2991-3000
- Fallahzadeh R A, Ghaneian M T, Miri M, Dashti M M. 2017. Spatial analysis and health risk assessment of heavy metals concentration in

- drinking water resources. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(32): 24790–24802
- Feely R A, Sabine C L, Lee K, Berelson W, Kleypas J, Fabry V J, Millero F J. 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, 305(5682): 362–366
- Haese R R, Smith J, Weber R, Trafford J. 2014. High-magnesium calcite dissolution in tropical continental shelf sediments controlled by ocean acidification. *Environmental Science & Technology*, 48(15): 8522–8528
- Harstad A O, Stipp S L S. 2007. Calcite dissolution: Effects of trace cations naturally present in iceland spar calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1): 56–70
- Hayes A W, Kruger C L. 2014. Principles and methods of toxicology. 6th ed. Philadelphia: CRC Press
- Hazen R M, Downs R T, Jones A P, Kah L. 2013. Carbon mineralogy and crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 7–46
- Hong M N, Xu J, Teng H H. 2016. Evolution of calcite growth morphology in the presence of magnesium: Implications for the dolomite problem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172: 55–64
- Jia Z M, Li S Y, Wang L. 2018. Assessment of soil heavy metals for environment and human health in a rapidly urbanization area of the upper Yangtze basin. *Scientific Reports*, 8(1): 3256
- Kowacz M, Putnis A. 2008. The effect of specific background electrolytes on water structure and solute hydration: Consequences for crystal dissolution and growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(18): 4476–4487
- Lea A S, Amonette J E, Baer D R, Liang Y, Colton N G. 2001. Microscopic effects of carbonate, manganese, and strontium ions on calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(3): 369–379
- Lea A S, Hurt T T, El-Azab A, Amonette J E, Baer D R. 2003. Heteroepitaxial growth of a manganese carbonate secondary nano-phase on the (10 $\bar{1}$ 4) surface of calcite in solution. *Surface Science*, 524(1–3): 63–77
- Li G J, Chen J, Chen Y. 2013. Primary and secondary carbonate in Chinese loess discriminated by trace element composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 26–35
- Martin-Garin A, Van Cappellen P, Charlet L. 2003. Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(15): 2763–2774
- Morse J W, Arvidson R S. 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, 58(1–2): 51–84
- Muhammad S, Shah M T, Khan S. 2011. Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, Northern Pakistan. *Microchemical Journal*, 98(2): 334–343
- Pérez-Garrido C, Fernández-Díaz L, Pina C M, Prieto M. 2007. In situ AFM observations of the interaction between calcite (10 $\bar{1}$ 4) surfaces and Cd-bearing aqueous solutions. *Surface Science*, 601(23): 5499–5509
- Quezada-Hinojosa R P, Matera V, Adatte T, Rambeau C, Föllmi K B. 2009. Cadmium distribution in soils covering Jurassic oolitic limestone with high Cd contents in the Swiss Jura. *Geoderma*, 150(3–4): 287–301
- Reeder R J. 1996. Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9): 1543–1552
- Ruiz-Agudo E, Putnis C V, Jiménez-López C, Rodríguez-Navarro C. 2009. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11): 3201–3217
- Salem M R, Mangood A H, Hamdona S K. 1994. Dissolution of calcite crystals in the presence of some metal ions. *Journal of Materials Science*, 29(24): 6463–6467
- Sternbeck J. 1997. Kinetics of rhodochrosite crystal growth at 25°C: The role of surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(4): 785–793
- Villegas-Jiménez A, Mucci A, Paquette J. 2009. Proton/calcium ion exchange behavior of calcite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(39): 8895–8912
- Vinson M D, Arvidson R S, Lutttge A. 2007. Kinetic inhibition of calcite (10 $\bar{1}$ 4) dissolution by aqueous manganese (II). *Journal of Crystal Growth*, 307(1): 116–125
- Xu M, Kovarik L, Arey B W, Felmy A R, Rosso K M, Kerisit S. 2014. Kinetics and mechanisms of cadmium carbonate heteroepitaxial growth at the calcite (10 $\bar{1}$ 4) surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134: 221–233
- Zhang X H, Wu S J, Chen F R. 2018. Nano precipitates formed during the dissolution of calcite incorporated with Cu and Mn. *Minerals*, 8(11): 484
- 环境保护部, 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报. http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- 蒋倩, 李心清, 丁文慈, 赵彦龙, 闫慧. 2006. 岩溶水系统对大气 CO₂ 的潜在影响—基于热力学的研究. *矿物岩石地球化学通报*, 25(3): 226–235
- 罗慧. 2018. 贵州碳酸盐岩风化成土过程中镉的迁移转化过程与机理研究. 硕士学位论文. 贵阳: 贵州大学
- 孙子媛, 文雪峰, 吴攀, 刘鸿雁, 刘元生, 潘秋筑, 魏晓, 吴珊珊. 2019. 喀斯特地区典型风化剖面重金属超标程度及元素迁移特征研究. *地球与环境*, 47(1): 50–56
- 王红云, 赵连俊. 2004. 环境化学. 北京: 化学工业出版社, 1–208
- 王振耀. 2019. 广西龙州喀斯特地区碳酸盐岩风化成土作用中 Cd 元素的行为研究. 硕士学位论文. 南宁: 南宁师范大学

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:张兴春)