

Mg²⁺ 调控低温环境下单水方解石的合成

施翰林^{1,2}, 李明慧^{1,3}, 刘迎新², 朱立平^{1,3}

(1. 中国科学院青藏高原研究所, 北京 100101; 2. 中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083; 3. 青藏高原地球科学卓越创新中心, 北京 100101)

摘要: 在4℃的低温条件下,通过模拟纳木错湖水中主要离子种类,控制反应体系中的 Mg/Ca 摩尔比,探究纳木错单水方解石(MHC)的无机成因,并利用 X-射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)对实验沉淀产物进行了分析。结果表明,单水方解石是通过无定形碳酸钙(ACC)转化而来的,且单水方解石的形成和稳定受溶液中的 Mg²⁺ 调控。当反应溶液中 Mg/Ca < 2 时,生成方解石和镁方解石;当反应溶液中 Mg/Ca > 2 时,单水方解石生成,并且在溶液中的存在时间随着 Mg/Ca 摩尔比的增加而增加。Mg/Ca = 2 时,单水方解石在溶液中仅存在 48 h,随后转化为文石和少量镁方解石。单水方解石形成过程中 Mg²⁺ 的作用主要是抑制方解石成核和生长,使单水方解石能够在溶液中形成并稳定存在。此结果为纳木错单水方解石无机成因提供一定的研究基础。

关键词: 低温;单水方解石;Mg/Ca 比;无机成因

中图分类号: P578.6⁺1; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0761-09

Synthesis of monohydrocalcite regulated by Mg²⁺ in low temperature environment

SHI Han-lin^{1,2}, LI Ming-hui^{1,3}, LIU Ying-xin² and ZHU Li-ping^{1,3}

(1. Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. CAS Center for Excellence in Tibetan Plateau Earth Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: At low temperature of 4℃, the inorganic origin of monohydrocalcite (MHC) in Lake Nam Co was investigated by simulating the mainly ionic species and controlling the Mg/Ca ratio in the reaction system. The experimental result indicates that MHC is transformed from amorphous calcium carbonate (ACC), and the formation and stability of MHC are regulated by Mg²⁺ in the reaction solution. When Mg/Ca ratio < 2 in the reaction solution, calcite and magnesian calcite are formed, and when Mg/Ca ratio > 2 in the solution, MHC is formed, and the existence time in the solution increases with the Mg/Ca ratio. In the case of Mg/Ca ratio being 2, MHC exists in the solution for 48 h, then it transforms to aragonite and a small amount of magnesian calcite. The effect of Mg²⁺ in the formation of MHC lies mainly in inhibiting the nucleation of calcite, so that MHC can be formed and stable in the solution. The results could provide a certain basis for the study of inorganic origin of the MHC in Lake Nam Co.

Key words: low temperature; monohydrocalcite; Mg/Ca ratio; inorganic origin

收稿日期: 2019-08-05; 接受日期: 2019-10-11; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA20070101); 第二次青藏高原科学考察项目(2019QZ KK0202); 国家自然科学基金项目(41831177); 科技部项目(2018YFB05050000)

作者简介: 施翰林(1993-), 男, 汉族, 湖北省, 硕士研究生, 研究方向: 环境矿物与地球化学, E-mail: shi937642600@outlook.com。

Fund support: “Strategic Priority Research Program” of the Chinese Academy of Sciences(XDA20070101); The Second Scientific Expedition to the Tibetan Plateau(2019QZ KK0202); National Natural Sciences Foundation of China(41831177); Project of Ministry of Science and Technology(2018YFB05050000)

碳酸钙矿物在自然界中分布广泛,可存在于各种生物和非生物环境中。已知碳酸钙有6种矿物相:方解石、文石、球霰石、单水方解石(MHC)($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、六水方解石($\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)及无定形碳酸钙。其中方解石、文石、球霰石为无水相,单水方解石、六水方解石及无定形碳酸钙为含水相。单水方解石作为一种热力学亚稳定相,不易保存,很容易转化为热力学相对更稳定的文石和方解石(Hull and Turnbull, 1973; Taylor, 1975; Munemoto and Fukushi, 2008; Kimura and Koga, 2011; Chaka, 2018)。因此,它的形成和赋存吸引了众多学者的研究。目前自然环境中的单水方解石主要出现在湖泊沉积物、洞穴堆积物以及极地海洋环境中(Stoffers and Fischbeck, 1974; Taylor, 1975; Last and Decker, 1990; Bischoff *et al.*, 1991; Dahl and Buchardt, 2006; Zhou *et al.*, 2007; Howie and Ealey, 2011; Li *et al.*, 2012; López-Martínez *et al.*, 2016; Bazarová *et al.*, 2018)。由于单水方解石在地质环境中的罕见性,它的出现可能指示该区域的环境变化。因此,探究环境中单水方解石的成因具有重要意义。

我国目前仅在西藏的纳木错湖(李明慧等, 2008)以及甘肃苏干湖(Zhou *et al.*, 2007)的湖泊沉积物中报道过单水方解石的出现。纳木错作为高海拔微咸水湖泊,湖水具有较高的pH值和Mg/Ca比值,单水方解石仅在湖底0~258 cm的沉积物中出现,且至今仍在形成,然而在更深层的沉积物中未有发现(Li *et al.*, 2008)。因此,单水方解石出现前后可能反应了湖泊水文环境的变化,如果能够明确它的形成条件,那它将是记录过去湖泊环境的明显指标,对于理解湖泊环境的演变具有重要意义。此外,李明慧等(2008)认为可能是微生物活动改变了水体的局部微环境,从而使单水方解石沉淀。纳木错底部湖水温度为4℃左右(王君波等, 2009),湖水中主要离子为 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} ,且湖水中Mg/Ca比值(离子浓度摩尔比)较高(10~15),以前的研究一般认为单水方解石的形成与溶液中的Mg/Ca有关(Falini *et al.*, 1994; Loste *et al.*, 2003; Nishiyama *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015; Fukushi and Matsumiya, 2018)。因此,本文在4℃的环境下,

通过模拟纳木错湖水体中离子种类,调控反应溶液中的Mg/Ca摩尔比,采用无机化学合成的方法系统研究单水方解石的形成过程,为纳木错单水方解石的无机成因提供可能解释。

1 材料与方法

1.1 试剂

无水氯化钙(CaCl_2 , AR, 上海国药)、氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, AR, 上海国药)、氯化钾(KCl, AR, 上海国药)、氯化钠(NaCl, AR, 上海国药)、无水碳酸钠(Na_2CO_3 , AR, 上海国药),实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

首先配制不同Mg/Ca摩尔比的混合溶液(表1),其中 Mg^{2+} 浓度为0~0.5 M, Ca^{2+} 浓度为0.05 M。向混合溶液中加入11.5g NaCl、1g KCl搅拌至完全溶解,然后将溶液转移至反应容器中,加入 Na_2CO_3 固体1.0 g,快速搅拌2 min后密封反应容器,放置于4℃恒温箱中静置反应一段时间。使用真空抽滤装置对不同时间的反应溶液进行抽滤,将滤膜上的固体干燥并保存在冰箱中。在进行实验之前,将实验中使用的超纯水放入4℃冰箱中保存24 h,以减少误差。

表1 初始反应溶液的主要组成

Table 1 The primary composition of the initial reaction solution

实验编号	Mg^{2+}/M	Ca^{2+}/M	Mg/Ca 摩尔比值
A	0	0.05	0:1
B	0.05	0.05	1:1
C	0.1	0.05	2:1
E	0.20	0.05	4:1
F	0.30	0.05	6:1
G	0.40	0.05	8:1
H	0.50	0.05	10:1

1.3 测试方法

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:取1 mg沉淀物样品和150 mg 溴化钾(KBr)于玛瑙研钵中,在红外灯下研磨至二者均匀混合,使用压片机制片。使用德国 BRUKER TENSOR 27 型傅里叶变换红外光

仪,采用透射法对样品进行分析,扫描温度为室温,扫描范围 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。该测试在中国地质大学(北京)珠宝学院珠宝鉴定实验室完成。

X射线粉晶衍射(XRD)分析:使用日本理学 Smart Lab(9KW)型 X 射线粉晶衍射仪对样品进行分析。辐射波长为 $1.540\,6\text{ \AA}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$); $\text{DS} = \text{SS} = (2/3)^\circ$, $\text{RS} = 0.3\text{ mm}$; 电流 200 mA , 电压 40 kV ; 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。该测试在中国地质大学(北京)科学研究院实验中心完成。

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析:取 30 mg 沉淀物样品,溶于 1% 硝酸溶液中,使用美国 LeemanLabs 公司 Prodigy-H 型电感耦合等离子体发射光谱仪对样品中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的浓度进行,测定误差小于 5% 。该测试在中国科学院青藏高原研究所大陆碰撞与高原隆升重点实验室完成。

2 结果与分析

2.1 沉淀物的 XRD 分析

对照组 $\text{Mg}/\text{Ca} = 0$, 即反应溶液中不含 Mg^{2+} 时,当 Na_2CO_3 加入后,溶液迅速变成白色混浊状,并且有白色沉淀产生。XRD 测试结果(图 1)证明沉淀物均为方解石(JCPDS 05-0586)。随着反应时间的继续延长,XRD 图谱中未出现新矿物相的衍射峰。因此,在不添加 Mg^{2+} 的溶液中,方解石为唯一结晶相。

$\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 的反应中,XRD 图谱中只有一种矿物

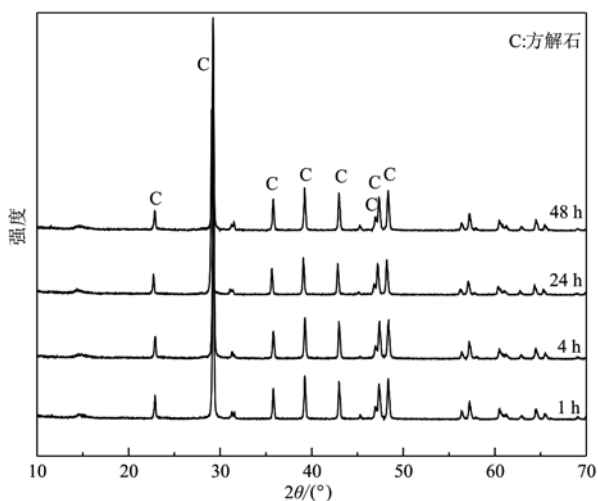


图 1 $\text{Mg}/\text{Ca} = 0$ 不同反应时间沉淀物的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of the precipitates in different reaction time spans at $\text{Mg}/\text{Ca} = 0$

相的衍射峰(图 2a),相比于无 Mg^{2+} 添加的方解石的衍射图谱,该图谱中所有的衍射峰均变得宽化且向高角度略微偏移。例如,图 1 中不添加 Mg^{2+} 的方解石(104)晶面的 2θ 值为 29.285° ,而图 2 中方解石的(104)晶面 2θ 值增加到了 29.713° 。Lenders 等(2012)等证明方解石的 XRD 图谱随着晶格中 Mg^{2+} 的进入而发生变化,即所有的衍射峰向着高角度发生略微偏移。因此, $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 的反应沉淀物为镁方解石(JCPDS 43-0697)。反应 240 h 后,XRD 图谱的衍射峰仍然为镁方解石,无其他结晶相生成。

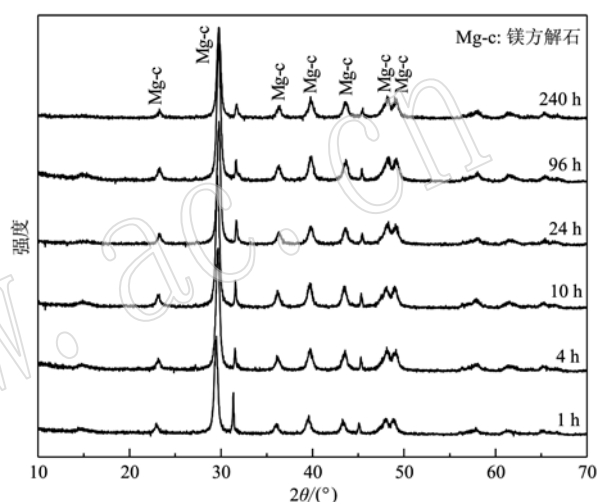


图 2 $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 不同反应时间沉淀物的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of the precipitates in different reaction time spans at $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$

对 $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 的反应沉淀物进行 XRD 测试,衍射图谱中出现了新矿物相的衍射峰(图 3)。反应 1 h 的沉淀物经过 XRD 分析,与单水方解石矿物晶体的 XRD 衍射峰一致(JCPDS 29-0306)。当反应进行到 14 h 时,XRD 谱图中出现了文石(JCPDS 41-1475)和镁方解石衍射峰(JCPDS 43-0697),而单水方解石的衍射峰相比逐渐减弱,并且在反应 48 h 后完全消失,而文石的衍射峰在 14 h 时开始出现,并随着反应时间的增加逐渐增强。另外,由于溶液的饱和状态,从 XRD 分析结果显示,反应沉淀物中还有少量氯化钠结晶相析出。

$\text{Mg}/\text{Ca} = 4$ 的溶液反应 2 h 后,XRD 谱图未检测出任何衍射峰(图 4),谱图基本为一条直线,仅在 $2\theta = 30^\circ$ 左右有一略微隆起的馒头包,该谱图与文献报道的无定形碳酸钙(ACC)衍射峰一致(Loste *et al.*, 2003; Nishiyama *et al.*, 2013),是一种非晶相物质。

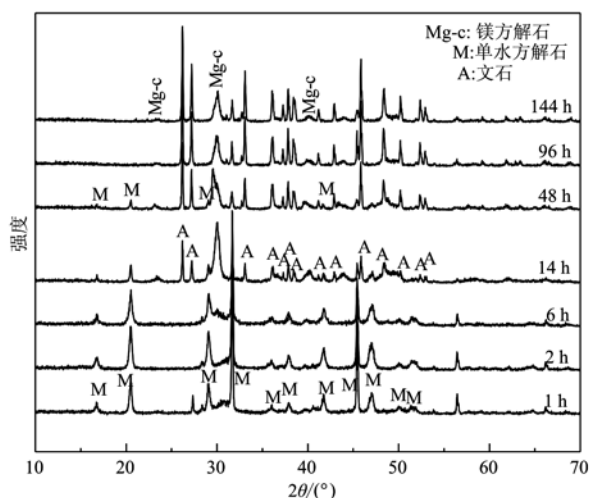


图3 $Mg/Ca = 2$ 不同反应时间沉淀物的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of the precipitates in different reaction time spans at $Mg/Ca = 2$

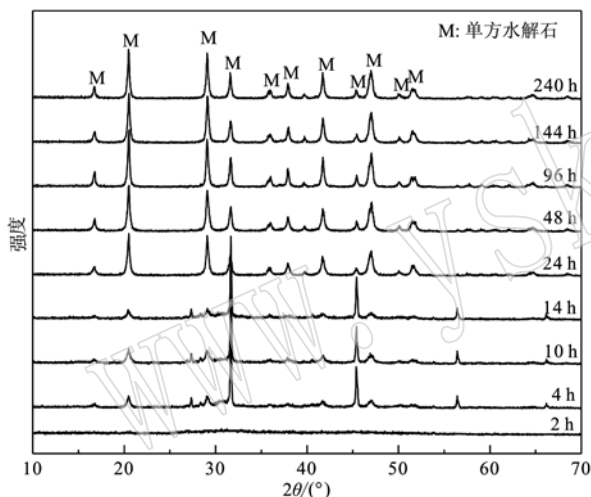


图4 $Mg/Ca = 4$ 不同反应时间沉淀物的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of the precipitates in different reaction time spans at $Mg/Ca = 4$

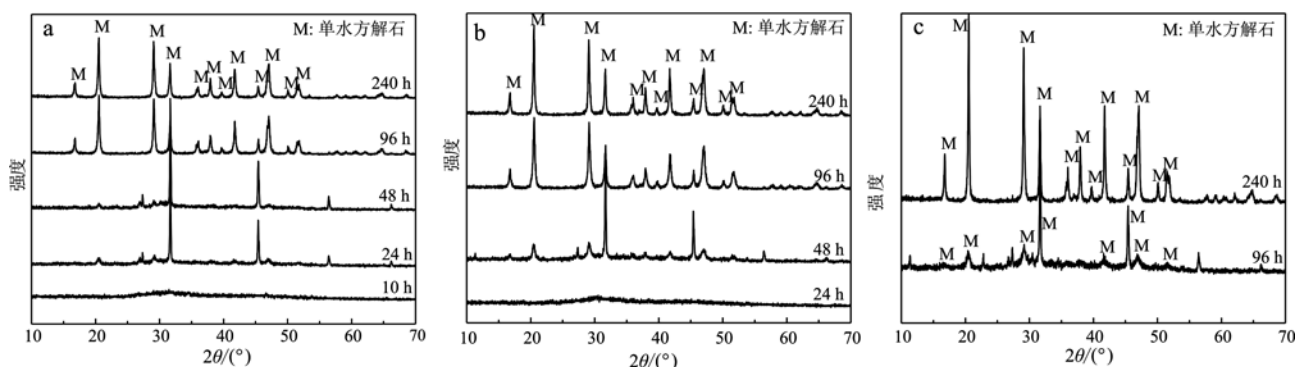


图5 $Mg/Ca = 6$ (a), $Mg/Ca = 8$ (b), $Mg/Ca = 10$ (c) 的不同反应时间沉淀物 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of the precipitates in different reaction time spans with Mg/Ca ratios of 6 (a), 8 (b), 10 (c)

反应 4 h 时, XRD 衍射图谱出现了非常弱的单水方解石的衍射峰, 且峰型较为宽化, 可能是由于 MHC 晶粒过小导致。随着反应时间的增长, 单水方解石的衍射峰越来越强, 且越来越尖锐, 表明单水方解石的晶粒越来越大, 且含量也越来越多。当反应 240 h 后, XRD 谱图中除了单水方解石的衍射峰之外仍然没有发现其他矿物相的衍射峰, 表明此阶段生成物为单水方解石纯相。

类似的结果也出现在 $Mg/Ca = 6$ 的反应中, 如图 5a 所示, 反应 24 h 沉淀物的 XRD 图谱中开始出现微弱的单水方解石衍射峰, 峰形宽化可能是由于 MHC 的晶粒过于细小所致。反应至 96 h 后, 根据 XRD 图谱的强度以及峰的尖锐度, 证明反应体系中的单水方解石逐渐增多, 并且晶粒在逐渐增大。 $Mg/Ca = 8$ 的反应中, XRD 测试结果如图 5b, 反应 24 h 的沉淀物中检测不到任何衍射峰, 表明该阶段的沉淀物仍然为 ACC。继续反应至 48 h, 沉淀物的 XRD 谱图开始出现单水方解石的衍射峰, 随着反应时间的增加, 衍射图谱中单水方解石的峰值也越来越强, 且一直持续到 240 h。在 $Mg/Ca = 10$ 的反应中, 单水方解石的衍射峰在反应 96 h 的沉淀物中开始出现 (图 5c)。XRD 谱图中其衍射峰的强度较弱, 且峰形宽化, 说明此阶段单水方解石可能刚开始形成, 晶粒较小且含量也较少。当反应 240 h 后, 沉淀物物的衍射峰仍然与单水方解石的衍射峰一致, 未出现其他矿物相。综上所述, 单水方解石在溶液中的出现时间随着溶液中 Mg/Ca 比的增加而延迟, 说明 Mg^{2+} 影响了溶液中单水方解石的成核和生长过程, 具体机理需要进一步讨论。

2.2 沉淀物的 FTIR 分析

对不同反应条件下的沉淀物进行 FTIR 分析, 图 6 为部分典型沉淀物的 FTIR 分析结果。图 6a 中 714 、 876 、 1420 cm^{-1} 处出现峰值, 分别对应于方解石的 ν_4 、 ν_2 、 ν_3 振动峰, 与文献中方解石 FTIR 峰值一致 (Loste *et al.*, 2003)。图 6b 中, 717 、 874 、 1423 cm^{-1} 出现吸收峰, 可以归于镁方解石的 ν_4 、 ν_2 、 ν_3 振动峰。已有研究证明 Mg^{2+} 替代晶格中部分 Ca^{2+} 会增加方解石结构的无序性, 在 1084 cm^{-1} (ν_1) 和 1801 cm^{-1} 处产生弱的吸收峰, 并且方解石的 ν_4 (712 cm^{-1}) 振动峰由于 Mg^{2+} 的增多向更高的波数移动 (Loste *et al.*, 2003)。本研究中的 FTIR 谱图在 1085 cm^{-1} 和 1801 cm^{-1} 处均有弱的吸收峰, 并且与图 6a 相比 714 cm^{-1} 处峰值迁移至 717 cm^{-1} 处, 与文献所记录的镁方解石 FTIR 特征图谱一致。图 6c 为 $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 的反应沉淀物的谱线, 其中的分裂峰 $701/712\text{ cm}^{-1}$, 以及 854 、 1082 、 1473 cm^{-1} 分别对应文石的 ν_4 、 ν_2 、 ν_1 、 ν_3 振动峰 (Zhou *et al.*, 2004); 712 、 874 cm^{-1} 为镁方解石的 ν_4 、 ν_2 振动峰, 此结果与 XRD 的测试结果一致。图 6d 为单水方解石的特征谱线, 图中 700 、 872 、 1068 cm^{-1} 以及 $1413/1487\text{ cm}^{-1}$ 分别为单水方解石的 ν_4 、 ν_2 、 ν_1 、 ν_3 振动峰, 而强宽峰 590 、 766 cm^{-1} 为单

水方解石的晶格振动峰 (Effenberger, 1981; Shakh-Gross *et al.*, 2003; Neumann and Eppel, 2007)。图 6e 为无定形碳酸钙的红外谱线, 由于 XRD 对于非晶物质的检测并不太灵敏, 而 FTIR 却能更好的表征该物质, 使实验结果的分析更加准确。谱线中 865 、 1080 cm^{-1} 以及 $1452/1477\text{ cm}^{-1}$ 为无定形碳酸钙的 ν_2 、 ν_1 、 ν_3 振动峰, 1644 cm^{-1} 为无定形碳酸钙中的水分子振动峰 (Loste *et al.*, 2003; Demyen *et al.*, 2016; Konrad *et al.*, 2018)。

2.3 沉淀物中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量变化

将不同反应条件下的沉淀物使用 ICP-OES 分析, 在所有实验的沉淀物中, Ca^{2+} 的含量随着反应时间的增加而增加, Mg^{2+} 的含量随着反应时间的增加而减少 (图 7a、7b)。反应 240 h 后沉淀物中 Ca^{2+} 离子最高含量为 98% 左右, 最低约为 88%。由图 7a 可知, 随着反应溶液中 Mg/Ca 摩尔比值的增加, 初始沉淀物中的 Ca^{2+} 含量也逐渐减少, 在 $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 时, 反应 1 h 的沉淀物中的 Ca^{2+} 含量约为 87%, $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 反应 1 h 的沉淀物中的 Ca^{2+} 含量约为 76%, $\text{Mg}/\text{Ca} = 4$ 时, 反应 1 h 沉淀物中 Ca^{2+} 含量仅为 49%。另外, 随着反应液中 Mg/Ca 比的增加, 沉淀物中 Ca^{2+} 含量达到稳定的时间也逐渐增加, 在 $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 的反应中, 沉淀物中 Ca^{2+} 含量基本不变 (89%), $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 的反应沉淀物中的 Ca^{2+} 含量在反应 24 h 左右稳定 (90%), $\text{Mg}/\text{Ca} = 4$ 的反应沉淀物中的 Ca^{2+} 含量在反应 30 h 左右稳定 (94%), $\text{Mg}/\text{Ca} = 6$ 的反应沉淀物中的 Ca^{2+} 含量在反应 110 h 左右稳定 (95%), $\text{Mg}/\text{Ca} = 8$ 的反应与 $\text{Mg}/\text{Ca} = 6$ 时类似, 而在 $\text{Mg}/\text{Ca} = 10$ 的反应中, 由于反应时间的原因, 直至反应时间结束仍未能观察到稳定趋势。

图 7b 沉淀物中 Mg^{2+} 含量变化与 Ca^{2+} 含量变化相反, 即沉淀物中 Mg^{2+} 含量随着反应时间的增加而减少。反应 240 h 后, 沉淀物中 Mg^{2+} 含量最高约为 10%, 最低约为 3%。由图可知, 随着反应溶液中 Mg/Ca 的增加, 初始沉淀物中 Mg^{2+} 含量也逐渐增加。 $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 时, 初始沉淀物中 Mg^{2+} 含量约为 13%, $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 时, 出时沉淀物中 Mg^{2+} 含量约为 24%, $\text{Mg}/\text{Ca} = 4$ 时初始沉淀物中 Mg^{2+} 含量达到了 50% 左右。另外, 与 Ca^{2+} 变化相似, 随着反应的进行, 沉淀物中的 Mg^{2+} 含量也逐渐稳定。并且, 除了 $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 的实验, 其他条件反应之后沉淀物中的 Mg^{2+} 含量约为 5%。

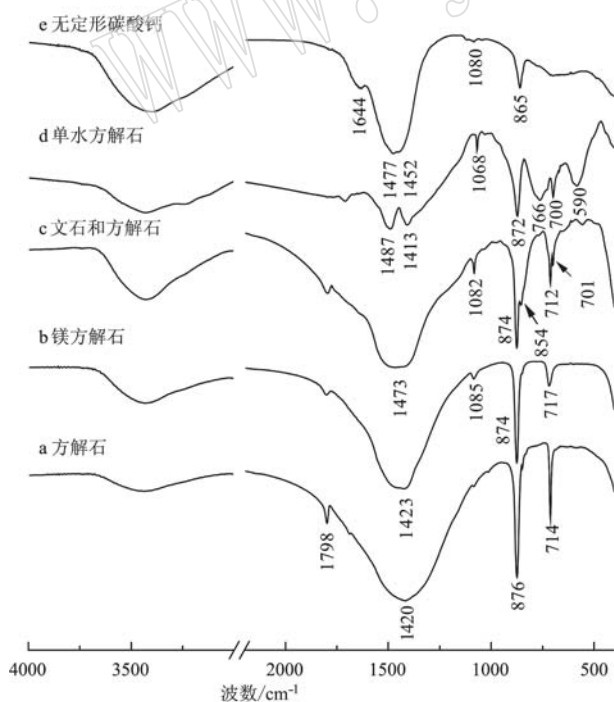
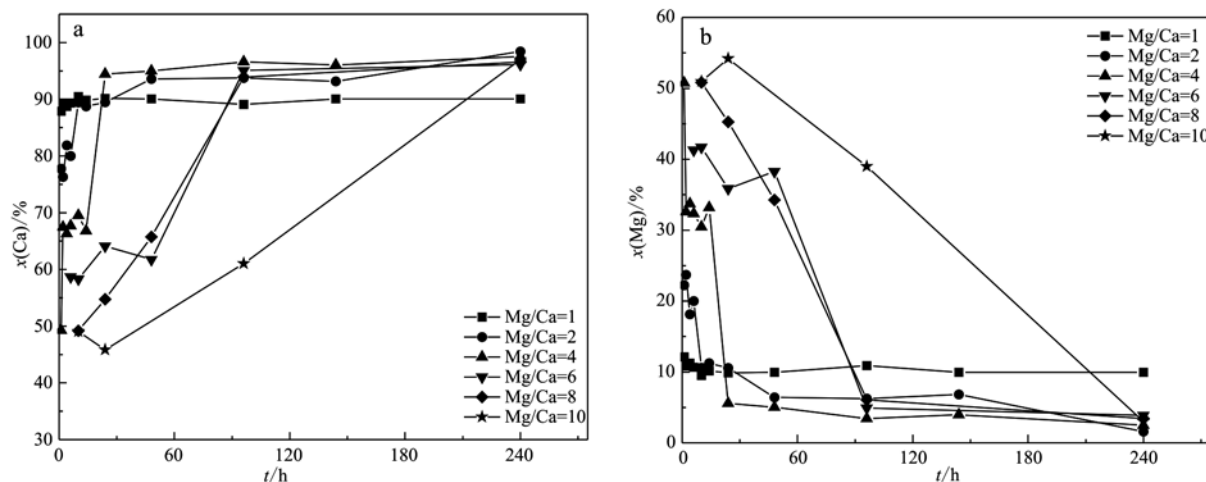


图 6 不同反应条件下部分沉淀物的 FTIR 图
Fig. 6 FTIR spectra of partial precipitates under different reaction conditions

图7 沉淀物中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的含量随时间变化曲线Fig. 7 The curve of Mg^{2+} and Ca^{2+} content in precipitates with time

综上所述,在各组反应的沉淀物中均有 Mg^{2+} 存在,说明 Mg^{2+} 参与了反应,并进入了沉淀物的结构中。但是,随着反应的进行, Mg^{2+} 却逐渐从沉淀物中释放。因此, Mg^{2+} 可能对反应过程中沉淀物的成核和生长过程产生了影响。

3 讨论

3.1 单水方解石的形成过程

本实验在 4°C 条件下,通过调控反应溶液中的 Mg/Ca 摩尔比,成功合成了单水方解石,并且单水方解石能够在 $\text{Mg}/\text{Ca} > 2$ 的溶液中稳定 240 h 而不向其他矿物相转变。根据实验结果(图 4,图 5a、5b),在 $\text{Mg}/\text{Ca} > 2$ 的反应中,单水方解石形成之前存在一种无定形碳酸钙(ACC)矿物相,XRD 测试结果显示没有任何衍射峰存在,证明该物质为非晶态。FTIR 分析在 $865/1\,080\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,452/1\,477\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,与文献报道的 ACC 的特征峰值一致。对于 ACC,许多研究在反应初期都发现此物质,认为它是合成一些碳酸钙矿物相的前驱体,可以通过控制溶液的化学组成、pH 值等条件,使其转化为目标产物(Loste *et al.*, 2003; Nishiyama *et al.*, 2013; Rodriguez-Blanco *et al.*, 2014; Blue *et al.*, 2017; Purgstaller *et al.*, 2017; Chaka, 2018; Fukushi and Matsumiya, 2018; Konrad *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018)。例如 Purgstaller 等(2017)通过改变溶液中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 的活度比使其转化为镁方解石;Blue 等(2017)在研究物理和化学因素控制 ACC 转化过程

时,通过调整溶液的 pH 值使 ACC 转化为单水方解石和文石。在 $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 的反应中,单水方解石在反应 1 h 后生成,之前未发现无定形碳酸钙。原因可能归因于实验过程中并未对该反应 1 h 之前的沉淀物进行取样测试,导致未发现该矿物的生成。本实验过程中,随着反应的进行 ACC 逐渐消失,单水方解石出现,说明单水方解石是由 ACC 转化而来。另外,沉淀物中 Mg^{2+} 含量逐渐减少(图 7b)说明随着反应的进行,ACC 逐渐溶解并向溶液中释放 Mg^{2+} ,之后其它碳酸盐矿物相开始成核结晶。即单水方解石的形成是一种溶解再沉淀过程,而不是直接的固态相变过程。

3.2 Mg^{2+} 的作用

关于单水方解石的实验室合成过程,已有相关报道(Loste *et al.*, 2003; Kimura and Koga, 2011; Nishiyama *et al.*, 2013; Rodriguez-Blanco *et al.*, 2014; Blue *et al.*, 2017; Fukushi and Matsumiya, 2018)。本实验中, $\text{Mg}/\text{Ca} < 2$ 和不含 Mg^{2+} 时,反应后的沉淀物未出现单水方解石(图 1 和图 2), $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 和 > 2 的实验中单水方解石开始出现(图 3,图 4,图 5a ~ 5c),说明单水方解石的形成需要 Mg^{2+} 参与。根据实验结果,图 8 总结了单水方解石的形成条件与初始溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度的关系。根据已有的研究和本实验的结果,单水方解石的形成在比较广泛的 Mg^{2+} 含量范围,且单水方解石的形成过程中 Mg^{2+} 是必不可少的因素。

自然环境中,单水方解石大多形成于 Mg/Ca 很高的体系中(表 2)。例如,格陵兰岛伊卡峡湾($\text{Mg}/$

$\text{Ca} > 5$) 的石灰岩柱中 (Dahl and Buchardt, 2006), 澳大利亚 Fellmongery ($\text{Mg}/\text{Ca} > 20$) 湖岸滩岩石中, 加拿大 Manito 湖 ($\text{Mg}/\text{Ca} > 40$) 的湖泊沉积物中以及西藏纳木错 ($\text{Mg}/\text{Ca} > 10$) 湖泊沉积物中。与实验室合成单水方解石的条件相比, 这些自然环境下单水方解石形成体系中的 Mg/Ca 比远高于实验室模拟条件。所以, Mg/Ca 比的高低并不是该矿物形成的决定因素。此外, 由图 8 和表 2 可知, 形成单水方解石体系中的 Mg^{2+} 含量却远高于 Ca^{2+} , 说明单水方解石的形成取决于体系中 Mg^{2+} 含量。

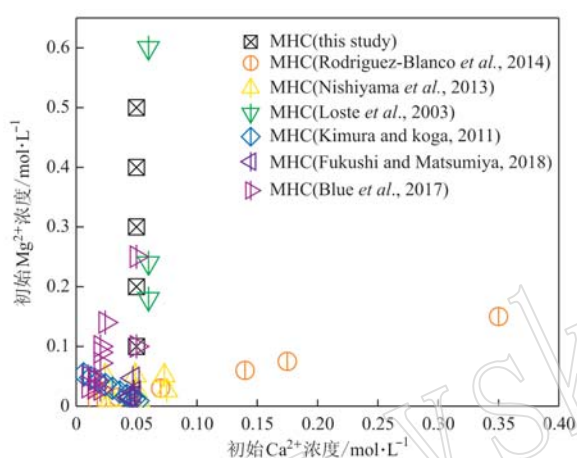


图 8 单水方解石的分布与初始溶液中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度的关系

Fig. 8 Distribution of the MHC as a function of the Ca^{2+} and Mg^{2+} concentration in the initial solution

表 2 已报道生成单水方解石的自然体系中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度

Table 2 The concentration of Ca and Mg in the natural system where MHC has been reported

	Mg/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Ca/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Mg/Ca 摩尔比值
Ikka Fjord(伊卡峡湾) (Buchardt <i>et al.</i> , 2001)	45.70	8.83	5
Fellmongery(费尔蒙戈里湖) (Taylor, 1975)	68.00	2.00	34
Nam Co(纳木错) (Li <i>et al.</i> , 2008)	1.80	0.16	11
Manito(曼尼托湖) (Last <i>et al.</i> , 2010)	17.00	0.26	64

此外, 单水方解石作为一种热力学亚稳定相, 其脱水产物为文石或方解石 (Taylor, 1975; Munemoto and Fukushi, 2008; Chaka, 2018)。本研究中, 单水方解石在溶液中的存在时间与 Mg/Ca 比有关。 $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 的实验中, 单水方解石只在溶液中存在了 48

h, 随后热力学相对稳定的文石和镁方解石矿物相开始出现, 且最终单水方解石完全转化为文石和少量镁方解石; 而 $\text{Mg}/\text{Ca} > 2$ 的溶液中, 单水方解石存在时间超过 240 h, 未发现文石和镁方解石的出现。Nishiyama 等 (2013) 认为 Mg^{2+} 为 6 次配位, 而 Ca^{2+} 为 8 次配位, Mg^{2+} 不进入单水方解石的晶格中, 在单水方解石的外部形成一层含水镁碳酸盐, 抑制了其脱水转化过程。而 Rodriguez-Blanco 等 (2014) 认为单水方解石的结构中由于结晶水的存在, 导致结构更加松散、开放, 使得 Mg^{2+} 能够进入单水方解石中, 而 Mg^{2+} 水合能较高, 阻碍了单水方解石脱水, 稳定了它在溶液中的存在。本实验的 XRD 以及 FTIR 测试结果中未发现含水镁碳酸盐的产生。另外, 由实验结果测得的单水方解石中均含有 Mg^{2+} (图 7, 表 3), 所以 Mg^{2+} 进入单水方解石中的可能性更大, 而 Mg^{2+} 脱水需要较高的能量, 因此能够对单水方解石起到保护作用, 阻碍了它的脱水转化。除了阻碍单水方解石的脱水, Mg^{2+} 也会抑制溶液中方解石的成核。无 Mg 以及 $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ 的实验中, 仅有方解石生成; $\text{Mg}/\text{Ca} = 2$ 的实验中, 单水方解石随着反应时间的增加转化为文石和少量镁方解石; 而在 $\text{Mg}/\text{Ca} > 2$ 的实验结果中只有单水方解石形成, 说明 Mg^{2+} 影响了方解石的成核和生长过程。Dobberschutz 等 (2018) 通过微动力模型的结果, 发现 Mg^{2+} 更易吸附在方解石的生长台阶, 毒化成核位点, 从而阻碍扭结成核作用。另外, 已有研究发现, Mg^{2+} 的存在更有利于文石的形成 (Falini *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 2005)。这种现象也出现在海洋环境中, 如方解石海向文石海的转变与海水中的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 密切相关 (Bots *et al.*, 2011)。

表 3 不同条件下形成的单水方解石中 Mg^{2+} 的含量 $x_B/\%$

Table 3 Mg content of MHC formed in different conditions

	反应时间/h	Mg^{2+} 含量	矿物相
$\text{Mg}/\text{Ca} = 2$	1	22.23	单水方解石
$\text{Mg}/\text{Ca} = 4$	240	2.47	单水方解石
$\text{Mg}/\text{Ca} = 6$	240	3.86	单水方解石
$\text{Mg}/\text{Ca} = 8$	240	3.43	单水方解石
$\text{Mg}/\text{Ca} = 10$	240	3.01	单水方解石

4 结论

(1) 低温 (4°C)、 Mg/Ca 摩尔比 > 2 时, 单水方解石可在溶液中形成。单水方解石 (MHC) 的形成过

程是无定形碳酸钙(ACC)的溶解再沉淀过程,而不是直接的固态相变。

(2) 单水方解石的形成过程受 Mg^{2+} 调控, Mg^{2+} 的作用是阻碍单水方解石的脱水, 溶液中 Mg^{2+} 含量越多, 单水方解石的存在时间越长。 Mg^{2+} 也会抑制方解石的成核, 有利于单水方解石的成核与生长。

(3) 本研究为纳木错单水方解石的无机成因提供了可能的理论依据。但是, 纳木错湖泊的水体环境中还存在许多微生物, 如细菌、蓝藻和绿藻等, 它们对单水方解石的成核及生长过程的影响还需要进一步研究和讨论。

References

- Bazarova E P, Kadebskaya O I and Tsurikhin E A. 2018. Cryogenic minerals in caves of the Vizhay River (Northern Urals) [J]. Вестник Пермского университета. Геология, 17(1): 11 ~ 17.
- Bischoff J L, Herbst D B and Rosenbauer R J. 1991. Gaylussite formation at mono lake, california [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(6): 1 743 ~ 1 747.
- Blue C R, Giuffre A, Mergelsberg S, *et al.* 2017. Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline $CaCO_3$ polymorphs [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 196: 179 ~ 196.
- Bots P, Benning L G, Rickaby R E M, *et al.* 2011. The role of SO_4 in the switch from calcite to aragonite seas [J]. Geology, 39(4): 331 ~ 334.
- Buchardt B, Israelson C, Seaman P, *et al.* 2001. Ikaite tufa towers in Ikka Fjord, Southwest Greenland: Their formation by mixing of seawater and alkaline spring water [J]. Journal of Sedimentary Research, 71(1): 176 ~ 189.
- Chaka A M. 2018. Ab initio thermodynamics of hydrated calcium carbonates and calcium analogues of magnesium carbonates: Implications for carbonate crystallization pathways [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2(3): 210 ~ 224.
- Chen Tao, Neville A and Yuan Mingdong. 2005. Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation-bulk precipitation and surface deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 278(44): 1 341 ~ 1 347.
- Dahl K and Buchardt B. 2006. Monohydrocalcite in the Arctic Ikka Fjord, SW Greenland: First reported marine occurrence [J]. Journal of Sedimentary Research, 76(3): 460 ~ 471.
- Demeny A, Nemeth P, Czuppon G, *et al.* 2016. Formation of amorphous calcium carbonate in caves and its implications for speleothem research [J]. Sci. Rep., 6: 1 ~ 10.
- Dobberschutz S, Nielsen M R, Sand K K, *et al.* 2018. The mechanisms of crystal growth inhibition by organic and inorganic inhibitors [J]. Nature Communications, 9: 1 ~ 6.
- Effenberger H. 1981. Kristallstruktur und Infrarot-Absorptionsspektrum von synthetischem Monohydrocalcit, $CaCO_3 \cdot H_2O$ [J]. Monatshefte für Chemie, 112(8 ~ 9): 899 ~ 909.
- Howie F M P and Ealey P J. 2011. Coastal tufa and speleothems of Prussia and Stackhouse coves, south-west Cornwall [J]. Geoscience in South-West England, 12: 278 ~ 287.
- Taylor G. 1975. The occurrence of monohydrocalcite in Two Small Lakes in the South-East of South Australia [J]. American Mineralogist, 60: 690 ~ 697.
- Falini, Gazzano M and Ripamonti A. 1994. Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes [J]. Journal of Crystal Growth, 137(3 ~ 4): 577 ~ 584.
- Fukushi K and M H. 2018. Control of water chemistry in alkaline lakes: Solubility of monohydrocalcite and amorphous magnesium carbonate in $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - Na_2CO_3 solutions [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2(7): 735 ~ 744.
- Hull H and Turnbull A G. 1973. A thermochemical study of monohydrocalcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37(3): 685 ~ 694.
- Kimura T and Koga N. 2011. Monohydrocalcite in comparison with hydrated amorphous calcium carbonate: Precipitation condition and thermal behavior [J]. Crystal Growth & Design, 11(9): 3 877 ~ 3 884.
- Konrad F, Purgstaller B, Gallien F, *et al.* 2018. Influence of aqueous Mg concentration on the transformation of amorphous calcium carbonate [J]. Journal of Crystal Growth, 498(7): 381 ~ 390.
- Last and Deckker P D E. 1990. Modern and Holocene carbonate sedimentology of two saline volcanic maar lakes, southern Australia [J]. Sedimentology, 37(6): 967 ~ 981.
- Last F M, Last William M and Halden N M. 2010. Carbonate microbialites and hardgrounds from Manito Lake, an alkaline, hypersaline lake in the northern Great Plains of Canada [J]. Sedimentary Geology, 225(1 ~ 2): 34 ~ 49.
- Lenders J J, Dey A, Bomans P H, *et al.* 2012. High-magnesian calcite mesocrystals: A coordination chemistry approach [J]. American Chemical Society Journal, 134(2): 1 367 ~ 1 373.
- Li Minghui, Kang Shichang, Zhu Liping, *et al.* 2008. Mineralogy and geochemistry of the Holocene lacustrine sediments in Nam Co, Tibet [J]. Quaternary International, 187(1): 105 ~ 116.
- Li Minghui, Wang Junbo, Zhu Liping, *et al.* 2012. Distribution and for-

- mation of monohydrocalcite from surface sediments in Nam Co Lake, Tibet[J]. *Quaternary International*, 263(1): 85 ~ 92.
- Li Minghui, Zhu Liping, Kang Shichang, *et al.* 2008. The occurrence of genesis of monohydrocalcite in the Nam Co, Tibet[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 28(1): 1 ~ 7(in Chinese).
- López-Martínez R, Barragán R, Beraldi-Campesi H, *et al.* 2016. Morphological and mineralogical characterization of speleothems from the Chimalacatepec lava tube system, Central Mexico[J]. *International Journal of Speleology*, 45(2): 111 ~ 122.
- Loste E, Wilson R M, Seshadri R, *et al.* 2003. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies[J]. *Journal of Crystal Growth*, 254(1 ~ 2): 206 ~ 218.
- Munemoto T and Fukushi K. 2008. Transformation kinetics of monohydrocalcite to aragonite in aqueous solutions[J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 103: 345 ~ 349.
- Neumann M and Epple M. 2007. Monohydrocalcite and its relationship to hydrated amorphous calcium carbonate in biominerals[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 38(30): 1 953 ~ 1 957.
- Nishiyama R, Munemoto T and Fukushi K. 2013. Formation condition of monohydrocalcite from $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100(9): 217 ~ 231.
- Purgstaller B, Konrad F, Dietzel M, *et al.* 2017. Control of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ activity ratio on the formation of crystalline carbonate minerals via an amorphous precursor[J]. *Crystal Growth & Design*, 17(3): 1 069 ~ 1 078.
- Rodriguez-Blanco J D, Shaw S, Bots P, *et al.* 2014. The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 127(11): 204 ~ 220.
- Shahack-Gross R, Marshall F and Weiner S. 2003. Geo-ethnoarchaeology of pastoral sites: The identification of livestock enclosures in abandoned maasai settlements [J]. *Journal of Archaeological Science*, 30(4): 439 ~ 459.
- Stoffers P and Fischbeck R. 1974. Monohydrocalcite in the sediments of Lake Kivu (East Africa)[J]. *Sedimentology*, 21(1): 163 ~ 170.
- Wang Yuying, Yao Qizhi, Zhou Gentao, *et al.* 2015. Transformation of amorphous calcium carbonate into monohydrocalcite in aqueous solution: a biomimetic mineralization study [J]. *European Journal of Mineralogy*, 27(6): 717 ~ 729.
- Wang Junbo, Zhu Liping, Dault Gerhard, *et al.* 2009. Bathymetric survey and modern limnological parameters of Nam Co, central Tibet[J]. *Lake Science*, 21(1): 128 ~ 134(in Chinese).
- Zhang Jie, Dong Chunhua, Sun Yuzhu, *et al.* 2018. Mechanism of magnesium's influence on calcium carbonate crystallization: Kinetically controlled multistep crystallization[J]. *Crystal Research and Technology*, 53(8): 1 ~ 8.
- Zhou Aifeng, Chen Fahu, Qiang Mingrui, *et al.* 2007. The discovery of annually laminated sediments(varves) from shallow Sugan Lake in inland arid China and their paleoclimatic significance[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 50(8): 1 218 ~ 1 224.
- Zhou Gentao, Yu Jimmy C, Wang Xinchun, *et al.* 2004. Sonochemical synthesis of aragonite-type calcium carbonate with different morphologies[J]. *New Journal of Chemistry*, 28(8): 1 027 ~ 1 031.

附中文参考文献

- 李明慧, 朱立平, 康世昌, 等. 2008. 西藏纳木错沉积物中单水方解石的发现及成因分析[J]. *矿物岩石*, 28(1): 1 ~ 7.
- 王君波, 朱立平, Dault Gerhard, 等. 2009. 西藏纳木错水深分布及现代湖沼学特征初步分析[J]. *湖泊科学*, 21(1): 128 ~ 134.