

室温条件下青海湖水中镁离子浓度对沉淀碳酸钙 同质多像类型的调控

杨康, 李红, 雷云, 牛元哲, 冯诗海

(大陆动力学国家重点实验室, 西北大学地质学系, 陕西西安 710069)

摘要: 青海湖是我国唯一报道过的现代湖底沉积物中白云石、方解石和文石等多种碳酸盐矿物共存的高原内陆咸水湖泊。以青海湖水和除菌青海湖水作为载体, 以 CaCl_2 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为反应原料, 在实验室常温条件下采取控制变量法制备出不同浓度 Mg^{2+} 参与下的钙质沉淀物, 探讨 Mg^{2+} 浓度对沉淀物类型的影响。仅添加 CaCl_2 时, 青海湖水中的沉淀物主要是石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和球霏石 (CaCO_3); 在添加 CaCl_2 的同时添加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 沉淀物的石膏消失, 完全转变成碳酸盐矿物, 包括方解石和球霏石; 当湖水中 Mg^{2+} 浓度为 0.62 mol/L 时, 球霏石消失, 沉淀物变为方解石和文石; 随着 Mg^{2+} 浓度继续升高, 文石含量稳步增加, 方解石含量则逐渐减少, 当 Mg^{2+} 浓度达到 1.22 mol/L 或更高时, 方解石全部消失, 沉淀物仅剩文石。实验结果表明, 青海湖水中较高浓度的 SO_4^{2-} 对碳酸钙晶体生长有抑制作用, 而额外加入的 Mg^{2+} 可以解除 SO_4^{2-} 的抑制作用, 使得 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 结合形成碳酸钙。此外, 碳酸钙的同质多像类型也明显受到 Mg^{2+} 浓度的控制, 随着湖水中 Mg^{2+} 浓度增加, 方解石、球霏石不再稳定, 而文石逐渐占主导地位, 当 Mg/Ca 值达到 6.1 时, 反应产物中仅有文石稳定存在。

关键词: 青海湖; 石膏; 碳酸钙; 镁离子; 文石

中图分类号: P578.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)03-0571-10

The effect of magnesium concentration on polymorphs of calcium carbonate from Qinghai Lake water at room temperature

YANG Kang, LI Hong, LEI Yun, NIU Yuan-zhe and FENG Shi-hai

(State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The Qinghai Lake is the only modern inland saltwater lake in China where dolomite, calcite and aragonite are reported to coexist in lake bottom sediments. To discuss the influence of magnesium on the polymorphs of calcium carbonate, the authors chose Qinghai Lake water and sterilized Qinghai Lake water as the reaction solution and CaCl_2 and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the reactants, and precipitated calcium sulfate and calcium carbonate by the method of variable-controlling with different concentrations of Mg^{2+} at laboratory room temperature. When only CaCl_2 was added into Qinghai Lake water, gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and vaterite (CaCO_3) were precipitated. However, when CaCl_2 and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were added together into the lake water, gypsum disappeared, and the synthetic products changed to calcium carbonate, including calcite and vaterite. When Mg^{2+} concentration in lake water water increased to 0.62 mol/L , vaterite disappeared, and the products were composed of calcite and aragonite. With the increasing of Mg^{2+} concentration, the content of aragonite rose steadily, while content of calcite decreased gradually.

收稿日期: 2020-09-23; 接受日期: 2021-03-29; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272115, 41572086)

作者简介: 杨康(1998-), 男, 硕士研究生, E-mail: jxsryk@foxmail.com; 通讯作者: 李红(1975-), 女, 副教授, 主要从事沉积学和储层地质学方面的教学和科研工作, E-mail: lihong2008@nwu.edu.cn。

When Mg^{2+} concentration rose to 1.22 mol/L or higher, calcite disappeared completely, only aragonite was precipitated from the solution. These results indicate that the SO_4^{2-} in lake water inhibited the formation of $CaCO_3$ under the condition of no or very low concentration of Mg^{2+} . However, when extra Mg^{2+} added into the lake water, they could release the inhibition of SO_4^{2-} , and then Ca^{2+} were free to combine with HCO_3^- and CO_3^{2-} to form calcium carbonate. In addition, the polymorphs of synthetic calcium carbonate was obviously controlled by Mg^{2+} concentration. With the increase of Mg^{2+} concentration in the lake water, calcite and vaterite were no longer stable, while aragonite was gradually dominant. When Mg/Ca reached 6.1, only aragonite was stable in the reaction product.

Key words: Qinghai Lake; gypsum; calcium carbonate; magnesium; aragonite

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41272115, 41572086)

作为地表分布最为广泛的矿物之一, 碳酸钙不仅能在无机环境中生成, 也能够通过生物介质进行合成, 它们在全球碳循环中起着重要的作用 (Tucker and Wright, 1990)。碳酸钙属于 ABO_3 类多型晶体, 拥有 3 种无水结晶相, 依据热稳定性由高到低依次为方解石、文石和球霏石 (Fuchigami *et al.*, 2009)。前人对碳酸钙的形成机理做过大量的研究, 但主要是在海洋环境中 (Bernhardt, 1984; Sun *et al.*, 2015) 以及实验模拟条件下 (Davis *et al.*, 2000; Hong *et al.*, 2016) 的研究工作, 结果显示影响碳酸钙结晶行为的无机因素主要有温度、pH 值、 Mg^{2+} 的浓度、 HCO_3^- 的浓度 (Morse *et al.*, 2007), 其中 Mg^{2+} 的作用是研究重点。无论是自然条件下 (Richter *et al.*, 2011) 还是模拟环境 (Davis *et al.*, 2004) 中的实验结果都普遍显示出 Mg^{2+} 对碳酸钙的结晶生长起到极强的控制作用, 但由于在不同环境下物理化学条件的不同, Mg^{2+} 对碳酸钙结晶生长的影响在不同研究中表现出较大的差异性。

青海湖是我国最大的内陆性封闭微咸-咸水湖 (Henderson and Holmes, 2009), 位于青藏高原的东北隅。近年来有报道发现湖底沉积物中除陆源碎屑和粘土矿物外, 还有自生碳酸盐矿物, 如方解石、文石和白云石 (刘兴起等, 2003; 李善营等, 2006; 于炳松等, 2007)、高镁方解石和文石等 (金章东等, 2013)。由于青海湖独特的地理位置以及对全球性气候变化的敏感性, 以往的研究多是试图通过自生碳酸盐的沉积记录来反演古气候的变化特征 (王云飞, 1993; Liu *et al.*, 2009) 或推断青海湖的演化趋势 (Li *et al.*, 2012), 然而了解自生碳酸盐矿物形成机理对于解释湖泊沉积物中自生碳酸盐岩中记录的古气候意义至关重要 (Xu *et al.*, 2010)。目前对于青海湖水中各种自生碳酸盐矿物的形成机理研究较少, 鉴于此, 本文选用正常青海湖水和除菌青海湖水

作为主要载体, 通过实验观测不同浓度的 Mg^{2+} 对碳酸钙同质多像体沉淀矿物的影响, 以期为常温条件下青海湖水中碳酸盐矿物形成机理的研究提供实验参考。

1 实验部分

1.1 实验水样的获取

本次实验采样点位于青海湖二浪尖以北约 15 km 处 (N36°36'08.1", E100°32'09.0"), 采用取水器利用重力的方法获得青海湖的底层水 10 L。采样点湖水深度 33~35 m。将采集回来的水样送至陕西阔成检测服务有限公司检测, 检测依据为 HJ/T 91-2002 《地表水和污水监测技术规范》。检测结果显示, 湖水呈弱碱性, pH 值为 8.92; 湖水中的阳离子主要以 Na^+ 为主, 浓度为 2.35×10^3 mg/L, Mg^{2+} 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的浓度分别为 660、256 和 3.37 mg/L; 阴离子 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的浓度较高, 分别为 6 mol/L 和 14.7 mol/L, Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度分别为 5.67×10^3 mg/L 和 2.1×10^3 mg/L。

1.2 仪器与试剂

实验用到的主要仪器有 FEI Quanta 400 FEG 型环境扫描电子显微镜 (捷克 FEI 公司)、OXFORD IE 350 型能谱仪 (英国 OXFORD 公司)、D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司)、SHB-III 型循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司)、DHG-9030A 型电热鼓风干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司)、过滤装置购自四川蜀牛玻璃仪器有限公司。

主要试剂有 $CaCl_2$ (天津市恒兴化学试剂制造有限公司)、 $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (天津市化学试剂三厂)、无水乙醇 (天津市富宇精细化工有限公司) 和蒸馏水。所用试剂均为分析纯。

1.3 晶体的制备

将取回来的青海湖水分为若干份倒入编号的烧杯之中,每份 50 mL。取其中 6 份湖水,按照表 1 所示,称取不等量的 CaCl_2 添加进湖水,再取其中的 8 份湖水,称取等量的 CaCl_2 和不等量的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加进湖水中。使用玻璃棒搅拌 5~10 min 后用透明薄膜密封,置于反应台上,在常温条件下 ($25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) 反应 48 h。待反应结束后,使用过滤装置过滤出粉末状的沉淀物,将沉淀物用无水乙醇洗涤 2~3 次,再将其放到电热鼓风干燥箱干燥,然后进行粉晶 X 射线衍射分析、扫描电镜和能谱分析。

为了消除青海湖水中微生物及有机质对沉淀矿物可能带来的潜在影响,本次实验还利用除菌处理后的青海湖水进行了对照的实验(表 1、表 2),除菌处理具体步骤如下:在无菌操作台上用紫外线灯持续照射青海湖水 24 h,随后用抽滤装置将细菌和有机质过滤,仅保留湖水。

1.4 晶体的表征

采用环境扫描电子显微镜系统(SEM)对不同条件所得的沉淀样品进行了外观形貌及分散状态观察,将晶体均匀粘在贴有双面胶的样品台上,喷金,然后置于样品室中观察,放大倍数为 400~100 000。

采用 X 射线衍射仪(XRD)对沉淀样品进行物相分析,Cu 靶,石墨单色滤光片,X 射线衍射仪的测试条件:狭缝 SS/DS 为 1° , RS 为 0.15 mm,工作电压 35 kV,管电流 35 mA,连续扫描,扫描步长为 0.02° ,

表 1 两种青海湖水中添加 CaCl_2 的实验条件
Table 1 Experiment condition of adding CaCl_2 to two kinds of Qinghai Lake water

| 样品 | 编号 | $m(\text{CaCl}_2)/\text{g}$ | $c(\text{总 Ca}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|--------|---------|-----------------------------|--|
| 青海湖水 | QH-C-1 | 1.11 | 0.2 |
| | QH-C-2 | 2.22 | 0.4 |
| | QH-C-3 | 3.33 | 0.6 |
| | QH-C-4 | 4.44 | 0.8 |
| | QH-C-5 | 5.55 | 1.0 |
| | QH-C-6 | 6.66 | 1.2 |
| 除菌青海湖水 | CQH-C-1 | 1.11 | 0.2 |
| | CQH-C-2 | 2.22 | 0.4 |
| | CQH-C-3 | 3.33 | 0.6 |
| | CQH-C-4 | 4.44 | 0.8 |
| | CQH-C-5 | 5.55 | 1.0 |
| | CQH-C-6 | 6.66 | 1.2 |

由于青海湖水自身 Ca^{2+} 浓度非常低,只有 $0.08 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,可以忽略不计,因此湖水中总的 Ca^{2+} 浓度即为添加的 Ca^{2+} 浓度。

表 2 两类青海湖水中添加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCl_2 的实验条件

Table 2 Experiment condition of adding $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and CaCl_2 to two kinds of Qinghai Lake water

| 样品 | 编号 | $m(\text{CaCl}_2)/\text{g}$ | $c(\text{总 Ca}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$ | $c(\text{总 Mg}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|--------|-------|-----------------------------|--|---|--|
| 青海湖水 | QH-1 | 1.11 | 0.2 | 2.03 | 0.22 |
| | QH-2 | 1.11 | 0.2 | 4.07 | 0.42 |
| | QH-3 | 1.11 | 0.2 | 6.10 | 0.62 |
| | QH-4 | 1.11 | 0.2 | 8.13 | 0.82 |
| | QH-5 | 1.11 | 0.2 | 10.17 | 1.02 |
| | QH-6 | 1.11 | 0.2 | 12.20 | 1.22 |
| | QH-7 | 1.11 | 0.2 | 14.23 | 1.42 |
| | QH-8 | 1.11 | 0.2 | 16.26 | 1.62 |
| 除菌青海湖水 | CQH-1 | 1.11 | 0.2 | 2.03 | 0.22 |
| | CQH-2 | 1.11 | 0.2 | 4.07 | 0.42 |
| | CQH-3 | 1.11 | 0.2 | 6.10 | 0.62 |
| | CQH-4 | 1.11 | 0.2 | 8.13 | 0.82 |
| | CQH-5 | 1.11 | 0.2 | 10.17 | 1.02 |
| | CQH-6 | 1.11 | 0.2 | 12.20 | 1.22 |
| | CQH-7 | 1.11 | 0.2 | 14.23 | 1.42 |
| | CQH-8 | 1.11 | 0.2 | 16.26 | 1.62 |

由于青海湖水自身含有 0.02 mol/L 的 Mg^{2+} ,因此本处 Mg^{2+} 总浓度为添加的 Mg^{2+} 浓度与湖水自身 Mg^{2+} 浓度之和。

扫描范围为 $0 \sim 70^\circ$ 。

2 实验结果

2.1 湖水添加 CaCl_2 时生成的沉淀

在向青海湖水添加 CaCl_2 的实验中,所得到的沉淀物 XRD 表征如图 1a 所示。从图中可以看出,沉淀物为石膏和球霏石的混合物,属于石膏的特征衍射峰清晰明了,尖锐笔直,而球霏石特征衍射峰在图谱中只出现了少部分,且峰值非常低。湖水中 Ca^{2+} 的浓度从 0.2 mol/L 增加到 1.2 mol/L ,石膏和球霏石的特征衍射峰值变化的幅度很小且无明显规律,但没有出现新的特征衍射峰,说明沉淀矿物并没有发生改变,依旧是以石膏为主的石膏、球霏石两者混合物。表 3 列出了沉淀物石膏和球霏石的相对含量,从中可以看出 Ca^{2+} 浓度的变化对于各类生成物的含量没有明显影响。将除菌的青海湖水的实验结果与上述结果进行对比,发现沉淀矿物无论是种类还是相对含量并无明显变化(表 3、图 1b)。

2.2 湖水加 CaCl_2 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时生成的沉淀物

向两类青海湖水中同时添加 CaCl_2 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,所得沉淀物的 X 射线衍射结果如图 2 所示,

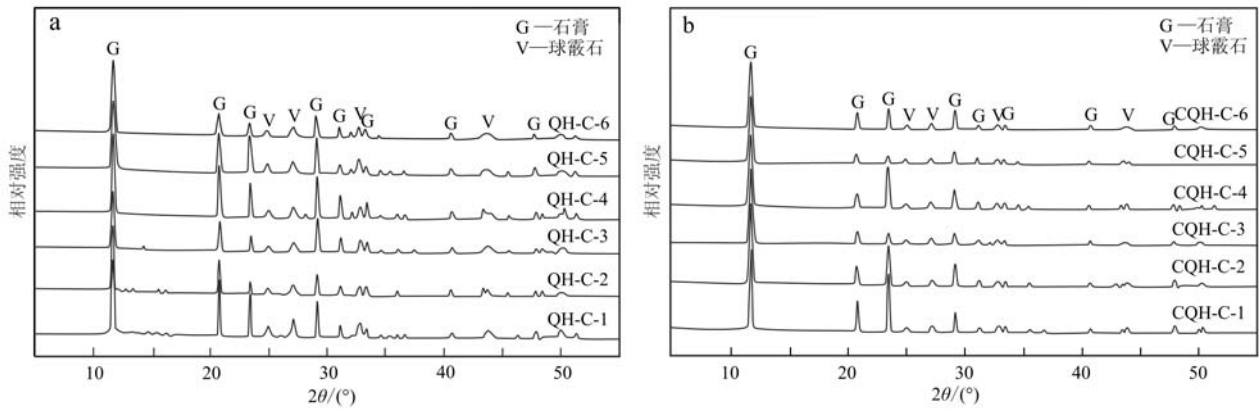


图1 不同 Ca^{2+} 浓度下两类青海湖水所得到的沉淀样品 XRD 图谱

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of precipitate samples from two kinds of Qinghai Lake water with different Ca^{2+} concentrations

a—未处理的青海湖水; b—除菌处理的青海湖水

a—untreated Qinghai Lake water; b—sterilized Qinghai Lake water

表3 两类青海湖水在不同 Ca^{2+} 浓度下沉淀的矿物及相对含量

Table 3 Precipitated minerals and their relative values in two kinds of Qinghai Lake water under different Ca^{2+} concentrations

| 样品 | 样品编号 | $c(\text{总 } \text{Ca}^{2+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | $w_B / \%$ | |
|--------|---------|--|------------|------|
| | | | 石膏 | 球霏石 |
| 青海湖水 | QH-C-1 | 0.2 | 95.4 | 4.6 |
| | QH-C-2 | 0.4 | 89.1 | 10.9 |
| | QH-C-3 | 0.6 | 93.1 | 6.9 |
| | QH-C-4 | 0.8 | 96.1 | 3.9 |
| | QH-C-5 | 1.0 | 90.6 | 9.4 |
| | QH-C-6 | 1.2 | 84.3 | 15.7 |
| 除菌青海湖水 | CQH-C-1 | 0.2 | 98.7 | 1.3 |
| | CQH-C-2 | 0.4 | 98.8 | 1.2 |
| | CQH-C-3 | 0.6 | 77.9 | 22.1 |
| | CQH-C-4 | 0.8 | 91.1 | 8.9 |
| | CQH-C-5 | 1.0 | 83.6 | 16.4 |
| | CQH-C-6 | 1.2 | 97.0 | 3.0 |

生成物类型及相对含量见表4。从图2中可以看出,此时生成的沉淀物与只添加 Ca^{2+} 所得到的沉淀物有明显不同,图1中尖锐笔直的石膏特征衍射峰完全消失,取而代之的是碳酸钙的3种同质多像体方解石、球霏石、文石的特征衍射峰。

保持 Ca^{2+} 浓度 0.2 mol/L 不变,将 Mg^{2+} 浓度从 0.22 mol/L 逐渐增至 1.62 mol/L ,XRD 图谱出现规律性变化(图2)。当 Mg^{2+} 浓度为 0.22 mol/L 时(图2a中的QH-1、图2b中的CQH-1),出现方解石的特征衍射峰($2\theta = 29.04^\circ$),同时还有球霏石的特征衍射峰($2\theta = 24.92^\circ, 26.99^\circ, 32.78^\circ, 43.80^\circ$),方解

石的特征衍射峰数量少、峰值低,球霏石的特征衍射峰数量多、峰值高,这说明此时沉淀物为球霏石和方解石的混合物,且以球霏石为主(表4)。 Ca^{2+} 浓度不变,当 Mg^{2+} 的浓度增至 0.42 mol/L 时(图2a中的QH-2、图2b中的CQH-2),球霏石的特征衍射峰值降低,方解石的特征衍射峰值增加,且在 $2\theta = 23.02^\circ, 39.38^\circ$ 位置上出现新的方解石特征峰,表明沉淀中球霏石的含量降低,方解石含量增加。 Mg^{2+} 浓度增至 0.62 mol/L 时(图2a中的QH-3、图2b中的CQH-3),无论是正常青海湖水还是除菌的青海湖水,沉淀物中球霏石特征衍射峰完全消失,开始出现文石的特征峰,沉淀物为方解石和文石的混合物。随着 Mg^{2+} 的浓度逐渐增加,方解石的特征衍射峰逐渐减弱,取而代之的是文石特征衍射峰值逐渐变强,说明方解石含量逐渐减少,文石含量逐渐增加。当 Mg^{2+} 的浓度增加至 1.22 mol/L 时(图2a中的QH-6、图2b中的CQH-6),方解石特征衍射峰完全消失,此时沉淀全部为文石。此时,即使继续增加 Mg^{2+} (图2a中的QH-7和QH-8、图2b中的CQH-7和CQH-8),谱线也不再变化。

采用 Kontoyannis 和 Vagenas (2000) 的方法,根据 X 射线衍射特征峰值结果对碳酸钙沉淀中方解石、球霏石、文石的相对含量进行了计算,结果见表4。实验和计算结果显示,正常湖水与除菌湖水的沉淀物在矿物组成及相对含量上基本一致,表明本次实验中微生物对沉淀反应的影响可以忽略,因此后续讨论不再赘述。

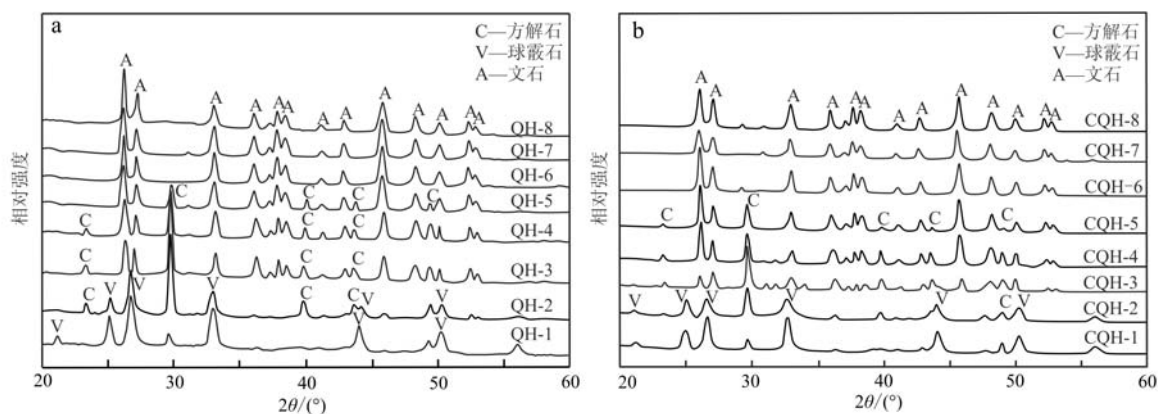
图2 不同 Mg^{2+} 浓度下两类青海湖水所得到的沉淀样品 XRD 图

Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of precipitate samples from two kinds of Qinghai Lake water with different Mg^{2+} concentrations
a—未处理的青海湖水; b—除菌处理的青海湖水
a—untreated Qinghai Lake water; b—sterilized Qinghai Lake water

表4 两类青海湖水在不同 Mg^{2+} 浓度下沉淀的碳酸钙同质多像体类型及相对含量Table 4 Crystal polymorphs and relative content of $CaCO_3$ precipitates in two kinds of Qinghai Lake water with different Mg^{2+} concentrations

| 样品 | 样品编号 | $c(\text{总 } Ca^{2+})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | $c(\text{总 } Mg^{2+})/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | $c(Mg^{2+})/c(Ca^{2+})$ | $w_B/\%$ | | |
|--------|-------|---|---|-------------------------|----------|------|-------|
| | | | | | 方解石 | 球霰石 | 文石 |
| 青海湖水 | QH-1 | 0.2 | 0.22 | 1.1 | 19.2 | 80.8 | 0.0 |
| | QH-2 | 0.2 | 0.42 | 2.1 | 71.9 | 28.1 | 0.0 |
| | QH-3 | 0.2 | 0.62 | 3.1 | 66.4 | 0.0 | 33.6 |
| | QH-4 | 0.2 | 0.82 | 4.1 | 54.9 | 0.0 | 45.1 |
| | QH-5 | 0.2 | 1.02 | 5.1 | 25.5 | 0.0 | 74.5 |
| | QH-6 | 0.2 | 1.22 | 6.1 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| | QH-7 | 0.2 | 1.42 | 7.1 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| | QH-8 | 0.2 | 1.62 | 8.1 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| 除菌青海湖水 | CQH-1 | 0.2 | 0.22 | 1.1 | 23.1 | 76.9 | 0.0 |
| | CQH-2 | 0.2 | 0.42 | 2.1 | 51.7 | 48.3 | 0.0 |
| | CQH-3 | 0.2 | 0.62 | 3.1 | 83.4 | 0.0 | 26.6 |
| | CQH-4 | 0.2 | 0.82 | 4.1 | 35.4 | 0.0 | 64.6 |
| | CQH-5 | 0.2 | 1.02 | 5.1 | 35.1 | 0.0 | 64.9 |
| | CQH-6 | 0.2 | 1.22 | 6.1 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| | CQH-7 | 0.2 | 1.42 | 7.1 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| | CQH-8 | 0.2 | 1.62 | 8.1 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |

2.3 沉淀物晶体形貌特征

图3展示了青海湖水中仅添加 $CaCl_2$ 所得到石膏和球霰石的扫描电镜(SEM)图像。由图3可以看出,沉淀物为石膏和球霰石的混合物,石膏晶体普遍呈菱板状、片状以及短柱状,粒径约为 $20 \sim 30 \mu\text{m}$;球霰石则呈微球状,多以聚集体的形式出现,附着在石膏晶体上。SEM图像显示, Ca^{2+} 浓度的变化对沉淀矿物形貌的影响较小。

图4展示了青海湖水中同时添加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 时碳酸钙沉淀的形貌特征。当 Mg^{2+} 浓度为 0.22 mol/L

时,石膏晶体消失,球霰石为微球集合体(图4a)。 Mg^{2+} 浓度为 0.42 mol/L 时,球霰石仍为微球状,方解石为长 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 的长板状、纤维状集合体以及少量菱板状单体(图4b)。 Mg^{2+} 浓度增至 0.62 mol/L 时,小球状球霰石完全消失,沉淀中开始出现针状、短柱状文石,它们附着在薄板状碳酸钙上,文石晶体长 $6 \sim 10 \mu\text{m}$ (图4c)。当 Mg^{2+} 浓度增至 1.22 mol/L 时,方解石彻底消失,文石为两头等粗的短柱状集合体(图4d)。当 Mg^{2+} 的浓度为 1.42 mol/L 时,短柱状文石集合体的两头开始收缩,显现出中间粗、两头细

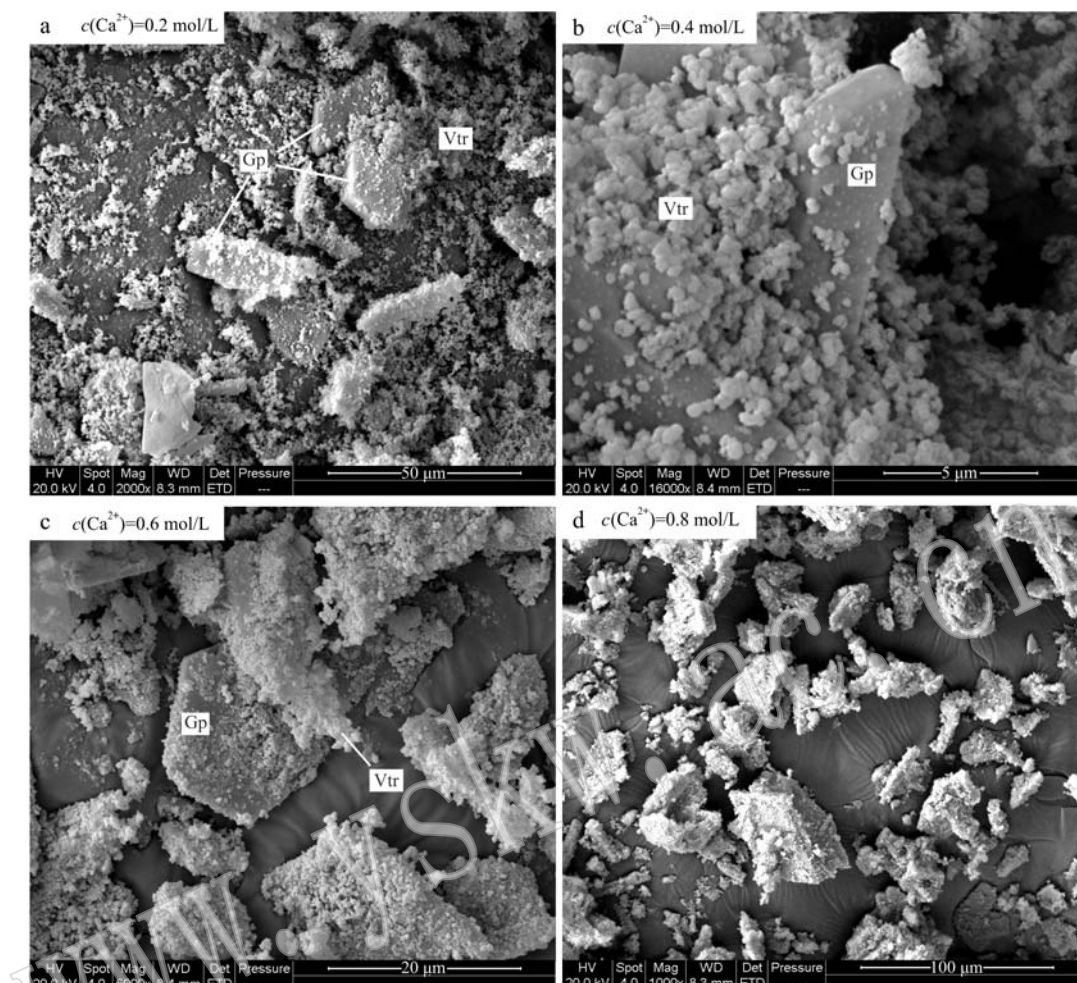


图3 青海湖水在不同 Ca^{2+} 浓度下沉淀物的显微形貌

Fig. 3 The SEM images of precipitate in Qinghai Lake water at different Ca^{2+} concentrations

Gp—石膏; Vtr—球霏石; 矿物简写据沈其韩(2009)、Whitney 和 Evans(2010)

Gp—gypsum; Vtr—vaterite; mineral abbreviations after Shen Qihan, 2009; Whitney and Evans, 2010

的形态(图4e)。在 Mg^{2+} 浓度增至 1.62 mol/L 时,柱状文石呈现出梭状集合体(图4f)。

3 讨论

3.1 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的相互作用对沉淀物类型的影响

上述实验结果表明, SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 均对青海湖水中钙质沉淀物有显著影响。当青海湖水中只添加 Ca^{2+} 、无额外 Mg^{2+} 加入时,尽管湖水中自带的 HCO_3^- (14.7 mol/L) 和 CO_3^{2-} (6.00 mol/L) 离子浓度高于 SO_4^{2-} 浓度 ($2.10 \times 10^3 \text{ mg/L}$), 但 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 形成大量石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 含量 $77.9\% \sim 98.7\%$), 而球霏石型碳酸钙的含量普遍较低 (CaCO_3 , $1.2\% \sim 22.1\%$), 而且随着 Ca^{2+} 浓度的增加, 沉淀物含量以

及晶体形貌非常稳定, 变化不大(表3、图3)。据前人研究, 青海湖水 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 浓度比达到了碳酸盐的饱和水平, 而对石膏和岩盐是不饱和的(张飞等, 2013)。由于碳酸钙的溶解度小于硫酸钙的溶解度, 正常情况下, 当青海湖水加入 Ca^{2+} 时, 应该先沉淀碳酸钙晶体, 然而本次实验结果却相反, 主要结晶物是石膏而非碳酸钙。Nielsen 等(2016)研究表明, SO_4^{2-} 通常会吸附在碳酸钙的表面, 抑制碳酸钙生长。当水体中加入大量的 Ca^{2+} 时, 可能会首先与 CO_3^{2-} 结合形成碳酸钙的沉淀, 然后当碳酸钙成核后, 水体中的 SO_4^{2-} 会吸附在碳酸钙晶核表面, 阻碍其进一步的生长, 使得碳酸钙只能以小球状的球霏石形式沉淀下来。碳酸钙的生长停止后, 剩余的大量 Ca^{2+} 在溶液达到硫酸钙的饱和浓度后便沉淀出石膏晶体。

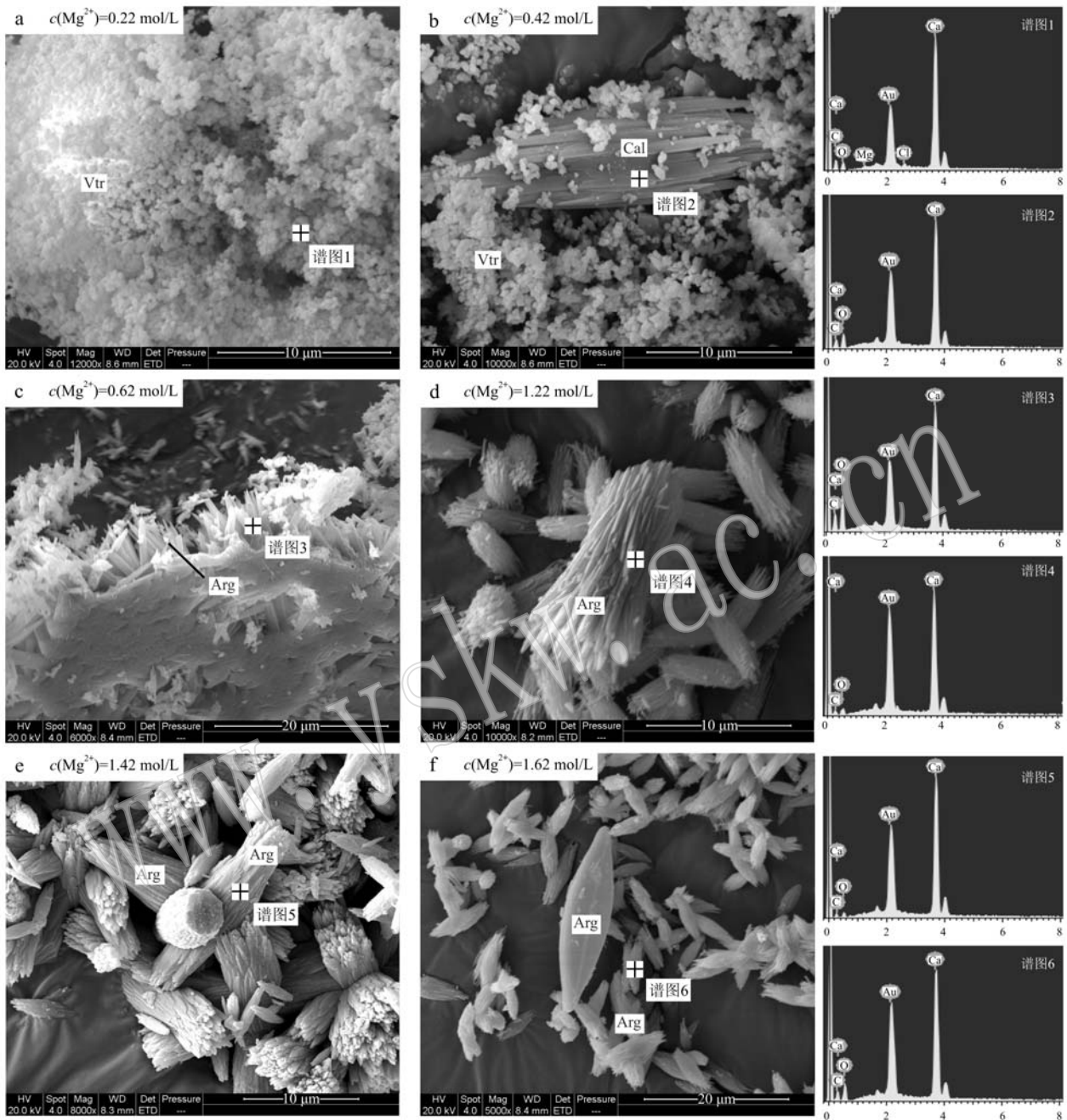


图 4 青海湖水在不同 Mg^{2+} 浓度下获得的 $CaCO_3$ 同质多像体的显微形貌

Fig. 4 The SEM images of synthetic calcium carbonate polymorphisms obtained with different Mg^{2+} concentrations

Arg—石膏; Cal—方解石; Vtr—球霏石; 矿物缩写据沈其韩(2009)、Whitney 和 Evans(2010)

Arg—aragonite; Cal—calcite; Vtr—vaterite; mineral abbreviations after Shen Qihan, 2009; Whitney and Evans, 2010

然而,当青海湖水中同时增加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 时,情况就不同了,所得沉淀物全都为碳酸钙,再无硫酸钙沉淀(表 4、图 4)。 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 在水溶液中是一对强离子对,两者会相互结合形成 $MgSO_4^0$ (Mazzullo, 2009; Wang *et al.*, 2016)。由于青海湖水中初始镁离子浓度相对较低(660 mg/L),仅添加 Ca^{2+} 时,湖水

中游离的 SO_4^{2-} 会抑制碳酸钙的生长。而添加了 Mg^{2+} 之后,游离 SO_4^{2-} 便会与 Mg^{2+} 相结合,此时 Ca^{2+} 得以与 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 结合形成碳酸钙沉淀下来。碳酸钙的沉淀消耗了大量的 Ca^{2+} ,使得溶液中的硫酸钙不能达到过饱和,因此沉淀物产物主要为碳酸钙的几种同质多像体,而不是石膏。

3.2 Mg²⁺浓度对碳酸钙同质多像的调控

从图4、表4中可以看出,在沉淀物全部转换成碳酸钙后,Mg²⁺浓度对碳酸钙同质多像类型和含量均产生了明显的影响。Mg²⁺浓度较低的情况下(镁离子浓度小于等于0.42 mol/L),沉淀物为球霏石和方解石的混合物,且随着Mg²⁺浓度增加,沉淀物中的球霏石迅速转换成方解石。球霏石作为碳酸钙3种无水结晶相中热力学最不稳定的相态,根据奥斯特瓦尔德阶梯法则,随着时间的推移,它会逐渐被热力学更稳定的相态(方解石、文石)所取代(De Yoreo *et al.*, 2015)。本次实验中,Mg²⁺浓度低的青海湖水能够产生大量的球霏石(表4中的QH-1),这意味着在Mg²⁺浓度较低的情况下,球霏石向方解石转化的过程是比较缓慢的,在48 h后只形成了少部分的方解石。而Mg²⁺浓度增加后球霏石的相对含量迅速降低直至消失,表明溶液中的Mg²⁺可以加速转化的过程,使得反应结束后获得的沉淀是热力学更稳定的相态,即方解石和文石(镁离子浓度大于0.42 mol/L)。此外,Bots等(2011)的实验表明Mg²⁺参与球霏石晶格中,会显著降低球霏石的晶胞参数,这种在结构上产生的变化也可能是球霏石在高Mg²⁺浓度下不能稳定存在的原因之一。

随着Mg²⁺浓度的继续增加,沉淀物中方解石和文石的相对含量也在发生着改变,方解石的含量逐渐降低,文石的相对含量逐渐增加,在镁离子浓度等于1.22 mol/L时,沉淀物仅为文石(表4)。前人研究表明,之所以方解石的含量会随着Mg²⁺浓度增加而减少,是因为溶液中Mg²⁺对方解石的结晶生长产生抑制作用,这种抑制作用主要来源于以下3个方面:①方解石在结晶的过程中,Mg²⁺会通过类质同像的方式替换方解石晶格中的部分Ca²⁺,这会增大方解石的溶解度,从而导致过饱和溶液更倾向于形成溶解度更低、生长速率更快的文石(Berner, 1975; De Choudens-Sanchez and Gonzalez, 2009);②由于Ca²⁺($r=1.14 \text{ \AA}$)和Mg²⁺($r=0.86 \text{ \AA}$)在离子半径上的差异(Shannon, 1976),Mg²⁺添加到方解石晶格后产生的晶格应变会降低方解石在热力学上的稳定性(Kulik, 2006);③大量的实验工作证明Mg²⁺在方解石的生长动力学上有显著的阻碍作用(Wasylenki *et al.*, 2005; Stephenson *et al.*, 2008; Astilleros *et al.*, 2010)。相对于Ca²⁺而言,Mg²⁺的半径更小,这会导致它有更高的电荷密度以及更大的水合能。当Mg²⁺吸附在矿物表面时,形成的含水壳

(water shell)将会增加方解石成核和生长的动力学障碍(Loste *et al.*, 2003; De Yoreo *et al.*, 2009)。因此,Mg²⁺浓度越高,方解石的抑制作用越明显。而对于文石而言,由于文石在结晶过程中Mg²⁺无法参与到晶格之中,不会影响文石正常的结晶生长(Berner, 1975; Mucci and Morse, 1983),所以在高Mg²⁺浓度情况下,文石将会是碳酸钙唯一稳定存在的相态。

在显生宙时期,大洋曾数次出现“方解石海”与“文石海”之间的转变(Sandber, 1983)。研究认为导致海水这种转变的原因与海水中的镁离子含量的变化密切相关,当海水中的Mg/Ca值大于1(Wilkinson and Algeo, 1989)~2(Hardie, 1996)时,海洋沉淀的碳酸钙主要是文石,反之则是方解石。本次实验的结果也在一定程度上证实了该观点,即镁离子含量的变化对方解石相和文石相的转变能起到至关重要的作用。不过,它们的区别在于,青海湖水中沉淀碳酸钙完全转化成文石所需的Mg/Ca值为6.1(镁离子浓度1.22 mol/L),该值远远大于古代海水转换成“文石海”的临界值;现代海水Mg/Ca \approx 5,处于“文石海”阶段(Wilkinson and Given, 1986; Hardie, 1996),这个值与本次实验结果相近。上述结果意味着在地质历史时期,“方解石海”向“文石海”转化时Mg/Ca值可能只是影响因素之一,也许还有其它因素影响着两者之间的转化。因此要了解“方解石海”向“文石海”转化的关键机制,还需要进一步的深入探索。

4 结论

在青海湖水自身Mg²⁺浓度较低的情况下(0.02 mol/L),青海湖水中相对较高的SO₄²⁻浓度对CaCO₃的形成有一定的抑制作用,SO₄²⁻会吸附在碳酸钙的表面,抑制碳酸钙晶体的生长,额外加入Ca²⁺后,沉淀产物出现较多石膏和少量球霏石。在青海湖水中同时加入Ca²⁺和Mg²⁺后,由于Mg²⁺和SO₄²⁻两者结合形成中性离子对(MgSO₄⁰),可以解除SO₄²⁻对CaCO₃的抑制,使碳酸钙沉淀大量出现。不同Mg²⁺浓度条件下,生成碳酸钙的同质多像类型也不同,较低Mg²⁺浓度有利于方解石和球霏石的沉淀;Mg²⁺浓度越高,文石沉淀物越稳定;当湖水中Mg²⁺浓度增至1.22 mol/L(Mg/Ca=6.1)或更高时,文石是唯一稳定存在的碳酸钙矿物。

References

- Astilleros J M, Fernandez-Diaz L and Putnis A. 2010. The role of magnesium in the growth of calcite: An AFM study[J]. *Chemical Geology*, 271(1~2): 52~58.
- Berner R A. 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(4): 489~504.
- Bernhardt W A M. 1984. Effects of amino acids, magnesium, and molluscan extrapallial fluid on crystallization of calcium carbonate: In vitro experiments[J]. *Biological Bulletin*, 166(1): 251~259.
- 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.
- Davis K J, Dove P M and De Yoreo J J. 2000. The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite Growth[J]. *Science*, 290(5494): 1134~1137.
- Davis K J, Dove P M, Wasylenki L E, *et al.* 2004. Morphological consequences of differential Mg^{2+} incorporation at structurally distinct steps on calcite[J]. *American Mineralogist*, 89(5): 714~720.
- De Choudens-Sanchez V and Gonzalez L A. 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: Elucidating the role of CaCO_3 saturation state and Mg/Ca ration on calcium carbonate polymorphism[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 79(6): 363~376.
- De Yoreo J J, Gilbert P U P A, Sommerdijk N A J M, *et al.* 2015. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. *Science*, 349(6247): aaa6760.
- De Yoreo J J, Zepeda-Ruiz L A, Friddle R W, *et al.* 2009. Rethinking classical crystal growth models through molecular scale insights: Consequences of kink-limited kinetics[J]. *Crystal Growth and Design*, 9(12): 5135~5144.
- Fuchigami K, Taguchi Y and Tanaka M. 2009. Synthesis of calcium carbonate vaterite crystals and their effect on stabilization of suspension polymerization of MMA[J]. *Advanced Powder Technology*, 20(1): 74~79.
- Hardie L A. 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m. y[J]. *Geology*, 24(3): 279.
- Henderson A C G and Holmes J A. 2009. Palaeolimnological evidence for environmental change over the past millennium from Lake Qinghai sediments: A review and future research prospective[J]. *Quaternary International*, 194: 134~147.
- Hong M, Xu J and Teng H H. 2016. Evolution of calcite growth morphology in the presence of magnesium: Implications for the dolomite problem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172: 55~64.
- Jin Zhangdong, Zhang Fei, Li Fuchun, *et al.* 2013. Seasonal and interannual variations of the lake water parameters and particle flux in Lake Qinghai: A time-series sediment trap study[J]. *Journal of Earth Environment*, 18(3): 12~19(in Chinese with English abstract).
- Kontoyannis G G and Vagenas N V. 2000. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy[J]. *Analyst*, 125(2): 251~255.
- Kulik D A. 2006. Dual-thermodynamic estimation of stoichiometry and stability of solid solution end members in aqueous-solid solution systems[J]. *Chemical Geology*, 225(3~4): 189~212.
- Li Shanying, Yu Bingsong, Dong Hailiang, *et al.* 2006. The mineralogical phase and preservation of organic matter in sediments of the Qinghai Lake[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 25(6): 493~498(in Chinese with English abstract).
- Li X Z, Liu W G and Xu L M. 2012. Carbon isotopes in surface-sediment carbonates of modern Lake Qinghai (Qinghai-Tibet Plateau): Implications for lake evolution in arid areas[J]. *Chemical Geology*, 300: 88~96.
- Liu W G, Li X Z, Zhang L, *et al.* 2009. Evaluation of oxygen isotopes in carbonate as an indicator of lake evolution in arid areas: The modern Qinghai Lake, Qinghai-Tibet plateau[J]. *Chemical Geology*, 268(1~2): 126~136.
- Liu Xingqi, Shen Ji, Wang Sumin, *et al.* 2003. A 16 000-year paleoclimatic record derived from authigenetic carbonate of lacustrine sediment in Qinghai Lake[J]. *Geological Journal of China Universities*, 9(1): 38~46(in Chinese with English abstract).
- 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.
- Mazzullo S J. 2009. Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 70(1): 10~23.
- Morse J W, Arvidson R S, Lüttge, *et al.* 2007. Calcium carbonate formation and dissolution[J]. *Chemical Reviews*, 107(2): 342~381.
- Mucci A and Morse J W. 1983. The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: Influences of growth-rate and solution composition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(2): 217~233.
- Nielsen M R, Sand K K, Rodriguezblanco J D, *et al.* 2016. Inhibition of calcite growth: Combined effects of Mg^{2+} and SO_4^{2-} [J]. *Crystal*

- Growth & Design, 16(11): 6 199~6 207.
- Richter D K, Neuser R D, Schreuer J, *et al.* 2011. Radial-fibrous calcites: A new look at an old problem[J]. *Sedimentary Geology*, 239(1~2): 23~36.
- Sandber P A. 1983. An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy[J]. *Nature*, 305(5 929): 19~22.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 32(S1): 751~767.
- Shen Qihan. 2009. The recommendation of a systematic list of mineral abbreviations[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(5): 495~500 (in Chinese with English abstract).
- Stephenson A E, DeYoreo J J, Wu L, *et al.* 2008. Peptides enhance magnesium signature in calcite: Insights into origins of vital effects [J]. *Science*, 322(5 902): 724~727.
- Sun W, Jayaraman S, Chen W, *et al.* 2015. Nucleation of metastable aragonite CaCO₃ in seawater [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 112(20): 3 199~3 204.
- Tucker M E and Wright V P. 1990. *Carbonate Sedimentology. Carbonate Mineralogy and Chemistry*[M]. Blackwell Science, 284~313.
- Wang X, Chou I M, Hu W, *et al.* 2016. Kinetic inhibition of dolomite precipitation: Insights from Raman spectroscopy of Mg²⁺-SO₄²⁻ ion pairing in MgSO₄/MgCl₂/NaCl solutions at temperatures of 25 to 200 degrees[J]. *Chemical Geology*, 435: 10~21.
- Wang Yunfei. 1993. Lacustrine carbonate chemical sedimentation and climatic-environment evolution——A case study of Qinghai Lake and Daihai Lake[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 24(1): 31~36 (in Chinese with English abstract).
- Wasylenki L E, Dove P M and De Yoreo J J. 2005. Effects of temperature and transport conditions on calcite growth in the presence of Mg²⁺: Implications for paleothermometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17): 4 227~4 236.
- Whitney D L and Evans B W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals[J]. *American Mineralogist*, 95(1): 185~187.
- Wilkinson B H and Algeo T J. 1989. Sedimentary carbonate record of calcium-magnesium cycling [J]. *American Journal of Science*, 289(10): 1 158~1 194.
- Wilkinson B H and Given R K. 1986. Secular variation in abiotic marine carbonates: Constraints on Phanerozoic atmospheric carbon dioxide contents and oceanic Mg/Ca ratios[J]. *Journal of Geology*, 94(3): 321~333.
- Xu H, Hou Z H, An Z S, *et al.* 2010. Major ion chemistry of waters in Lake Qinghai catchments, NE Qinghai-Tibet plateau, China [J]. *Quaternary International*, 212(1): 1~43.
- Yu Bingsong, Dong Hailiang, Jiang Hongchen, *et al.* 2007. Discovery of spheric dolomite aggregations in sediments from the bottom of Qinghai Lake and Its significance for dolomite problem[J]. *Geoscience*, 21(1): 66~70 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Fei, Jin Zhangdong, Shi Yuewei, *et al.* 2013. Seasonal and spatial variations of water chemistry in Lake Qinghai and its influence by authigenic carbonate precipitation[J]. *Journal of Earth Environment*, 4(3): 1 314~1 321 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 金章东, 张 飞, 李福春, 等. 2013. 青海湖湖水水质、颗粒物沉积通量季节和年际变化——来自沉积物捕获器的研究[J]. *地球环境学报*, 18(3): 12~19.
- 李善营, 于炳松, Dong Hailiang, 等. 2006. 青海湖底沉积物的矿物物相及有机质保存研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 25(6): 493~498.
- 刘兴起, 沈 吉, 王苏民, 等. 2003. 16ka 以来青海湖湖相自生碳酸盐沉积记录的古气候[J]. *高校地质学报*, 9(1): 38~46.
- 沈其韩. 2009. 推荐一个系统的矿物缩写表[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(5): 495~500.
- 王云飞. 1993. 青海湖, 岱海的湖泊碳酸盐化学沉积与气候环境变化 [J]. *海洋与湖沼*, 24(1): 31~36.
- 于炳松, 董海良, 蒋宏忱, 等. 2007. 青海湖底沉积物中球状白云石集合体的发现及其地质意义[J]. *现代地质*, 21(1): 66~70.
- 张 飞, 金章冬, 石岳威, 等. 2013. 青海湖水化学的季节性和空间变化及其受自生碳酸盐沉淀的影响[J]. *地球环境学报*, 4(3): 1 314~1 321.