

降尘矿物在柠檬酸中的溶出顺序研究

唐俊^{1,2}, 董发勤¹, 代群威^{1,2}, 邓跃全¹, 陈武¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 针对自然降尘进行的物相、成分分析表明该降尘的物相组成非常复杂, 以石英、方解石、钠长石、白云石、云母为主要物相成分。为探讨降尘中矿物在有机酸中的溶解情况, 进一步揭示其对人体的危害程度。本文以西宁降尘为研究对象, 并选择柠檬酸为代表有机酸, 分别用 XRD、FTIR 及 ICP-AES 等方法对柠檬酸处理前后降尘的残余固体及反应上清液进行分析。结果表明, 降尘中方解石在经柠檬酸作用 10 min 后完全溶解, 白云石在 16 h 内基本溶解完全。根据红外分析结果, Si—O、Al—O 结构未发生明显破坏。然而, 溶出元素结果显示, Al、Si 的溶出量随着溶解时间的增长而缓慢增加, 说明柠檬酸对 Si—O 四面体及 Al—O 八面体也造成了一定的破坏作用。通过分析降尘中 3 种难溶矿物在相同条件下的溶解速率可以得出, 在整个溶解过程中, 钠长石的溶解速率高于绢云母, 而石英的溶解速率在不同的溶解时间有着较大的差异。根据 3 种纯矿的溶解速率推断三者的溶解顺序, 钠长石明显先于云母溶解, 石英的溶解先后顺序还有待进一步研究。通过降尘及纯矿在柠檬酸中溶解过程中不同时刻的元素溶出比例及矿物溶出速率可以得出除石英外 4 种主要矿物的溶解顺序为: 方解石、白云石、钠长石、绢云母。

关键词: 降尘, 柠檬酸, 矿物, 溶出顺序

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0857-06

Dissolution sequence of dustfall minerals in citric acid

TANG Jun^{1,2}, DONG Fa-qin¹, DAI Qun-wei^{1,2}, DENG Yue-quan¹ and CHEN Wu¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The analytical results of mineral phases and chemical composition show that quartz, calcite, albite and dolomite are the main phases, characterized by high SiO₂, Al₂O₃ and CaO in chemical composition. To discuss the dissolution characteristics of dustfall minerals in organic acid and further discover their harm to human health, the authors took dustfall collected in Xining as the study object and used XRD and FTIR analytical methods to analyze the initial samples and the residual solid and ICP-AES method to determine the concentrations of extracted cations. XRD analytical results show that, after 2 days' dissolution, the calcite was dissolved after 10 minutes, and the specific peak of dolomite disappeared after 16 h; according to the FTIR results, there are no obvious destruction of Si—O, Al—O band. However, the increasing mass of extracted cations in solution reflects the damage to these chemical bonds. In comparison with the dissolution rate of main indissoluble minerals such as quartz, albite and sericite under the same experiment condition, it can be concluded that albite is dissolved

收稿日期: 2013-08-30; 修订日期: 2013-10-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41130746)

作者简介: 唐俊(1987-), 女, 在读研究生, 主要从事大气颗粒物与人体有机酸相互作用研究, E-mail: tangjun0505@163.com; 通讯

作者: 董发勤, E-mail: fqdong@swust.edu.cn

faster than sericite. However, the dissolution rate of quartz varies greatly during the dissolution period, and its dissolution sequence relative to albite and sericite should be further investigated. By analyzing the extracted cations and dissolution rate during the dissolution period of dustfall and minerals in citric acid solution, the dissolution sequence of different minerals apart from quartz is in order of calcite, dolomite, albite, sericite.

Key words: dustfall; citric acid; minerals; dissolution sequence

矿物颗粒物作为大气颗粒物的主要组成,其主要来源为地球表面的风化岩石及土壤,主要以石英、伊利石、白云石、长石、方解石等矿物为主。降尘与大气颗粒物有着相同的来源,矿物组成类似。在风力和强对流扰动混合作用下,表层矿物颗粒物进入大气并随气流长距离迁移(Kalderon-Asael *et al.*, 2009)。已有研究表明,矿物颗粒物在溶液中容易发生溶解,在自然环境中广泛存在着有机酸。为了研究自然环境中有机酸对矿物的风化过程的影响,大量研究者对不同矿物在有机酸存在条件下的风化过程进行实验室模拟及在线监测,结果表明,通过提供质子和有机配体与金属离子形成稳定络合物两个途径,有机酸能有效促进矿物的溶解(Cama & Ganor, 2006; Oelkers *et al.*, 2011a; Prigione & Mazzotti, 2011)。然而由于不同矿物结构中原子间的结合方式和元素组成差异,有机酸对不同矿物溶解过程的促进作用不同(Desboeufs *et al.*, 2005)。已有研究主要集中在探讨有机酸对单一矿物酸溶行为及酸溶机理的影响,很少有研究者探讨复杂矿物相在有机酸中的溶解行为。降尘包含种类繁多的矿物,是一种典型的多矿物相混合物。在人体内,通过氨基酸、碳水化合物、脂肪酸、胆固醇等物质的代谢过程能产生多种有机酸,其中含量较多的为柠檬酸、草酸、尿

酸、琥珀酸等(Santos *et al.*, 1996)。大气可吸入颗粒物可通过呼吸道和消化道进入人体,并在不同部位沉积。根据前期研究,体内各种有机酸的确能够促进矿物的溶解。本研究选择柠檬酸为代表,探讨降尘中不同矿物在有机酸溶液中的溶解特性及溶解顺序,对揭示可吸入颗粒物进入人体后的一些物理化学变化过程及危害程度具有重要的指导意义。同时,也对后期探讨复杂矿物在有机酸中的溶解过程提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验样品

柠檬酸:天津市福晨化学试剂厂,分析纯。

降尘:采样时间为2012年5月初(北方大气浓度较高期),采样地点为西宁市郊区多巴镇。用羊毛刷收集干降尘,为避免地面及降雨的影响,所选窗台不受雨水冲刷,且离地面至少1.5 m。收集的降尘样品过200目尼龙筛,以避免有机长纤维或大颗粒物等杂质对后期分析测试的影响,成分分析结果如表1。通过XRD分析,降尘中主要的物相组成为:石英、云母、白云石、钠长石、方解石,它们的相对质量百分比分别为34%、30%、14%、12%、10%。

表 1 西宁降尘化学成分分析结果

$w_B/\%$

Table 1 Composition analytical results of Xining dustfall

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
含量	54.170	9.200	3.460	3.390	10.070	1.480	1.750	0.070	0.446	0.151	15.620	99.807

1.2 实验方法

准确称取1.000 g (± 0.005 g)实验降尘,分别加入100 mL 0.05 mol/L的柠檬酸溶液,在35℃、120 r/min的条件下相互作用2天。实验结束后,反应溶液在4000 r/min固液分离离心20 min,利用ICP测定上清液中K、Ca、Mg、Fe、Al、Si含量,残余固体用去离子水清洗3次,烘干后进行XRD分析。实验设置3组平行,结果取平均值。

1.3 测试方法及仪器

物相分析:多功能X射线衍射仪(X'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司);元素溶出分析:等离子发射光谱仪(iCAP6500, 美国Thermo Fisher公司);傅里叶红外光谱半定量分析:准确称量0.002 g样品与0.200 g KBr混合研磨压片,用红外吸收光谱仪(Nicolet-5700, 美国尼高力仪器公司)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

降尘与 0.05 mol/L 柠檬酸作用后残余固体的物相组成随时间变化结果如图 1 所示,代表方解石的特征峰在酸溶 10 min 后消失。白云石特征峰在酸溶实验的前 8 h 峰强逐渐降低,到 16 h 消失。说明方解石经柠檬酸溶解 10 min 完全溶解,白云石的溶解速率相对较慢,到 16 h 完全溶解。随着酸溶过程的进行,石英和长石的峰变得尖锐,且峰强增强。这主要是因为随着酸溶过程的进行,降尘中方解石和白云石及其他酸溶性物质发生溶解,残余固体中主要残留组分为石英,长石等难溶性矿物。这些溶解的物质有可能会影响其他矿物的衍射峰强度,所以残余固体中钠长石等矿物的衍射峰增强;同时,与自然降尘相比较,酸溶后降尘中石英或钠长石所占的质量百分比增加,从而导致峰强增加。

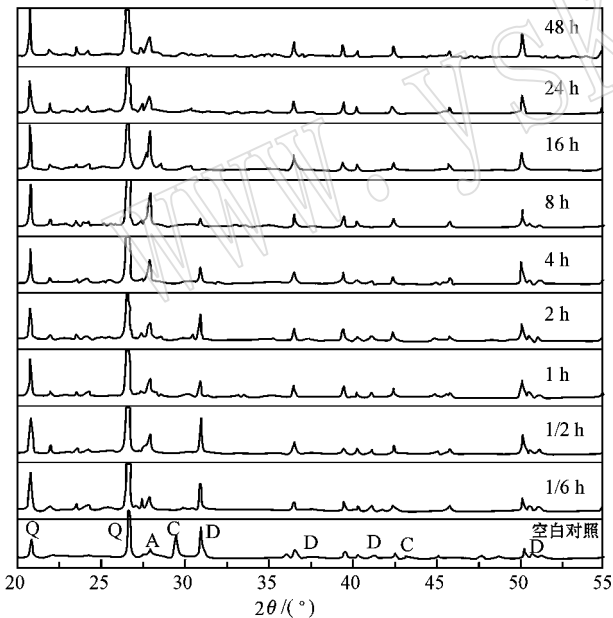


图 1 西宁降尘经柠檬酸溶解不同时间后残余固体物相结果

Fig. 1 XRD spectra of dustfall after being dissolved in citric acid solution with time

A—钠长石; C—方解石; D—白云石; Q—石英
A—albite; C—calcite; D—dolomite; Q—quartz

石英在有机酸中的溶解相对较困难,故以 XRD 结果中石英特征峰为对照,比较在不同酸溶时间,钠长石、白云石、云母最强特征峰与石英最强峰的峰强

比变化情况,结果如图 2。在整个实验过程中,白云石和钠长石的相对峰强变化较明显,随着酸溶过程的进行,其相对峰强逐渐减小,至 16 h,由于白云石完全溶解,相对强度为 0。钠长石在实验前 16 h,相对衍射峰强度呈单峰曲线变化,在 16 h 出现最大值。这主要是由于不同矿物表现为非同步溶解,在酸溶的前 16 h 主要为方解石(10%)和白云石(13%)的溶解,随着这类矿物的溶解,残余固体中钠长石的相对百分含量增加,导致其对石英的相对峰强不断增加;16 h 后,方解石和白云石类易酸溶性矿物完全溶解,钠长石的溶解开始占主导作用,其中阳离子的溶出导致了钠长石结构的变化,进而使得相对峰强降低(Majuste *et al.*, 2013)。整个实验过程中,云母的相对峰强都比较稳定,基本都在 2%~5% 范围,这表明实验过程中,柠檬酸对云母的溶解作用很微弱。

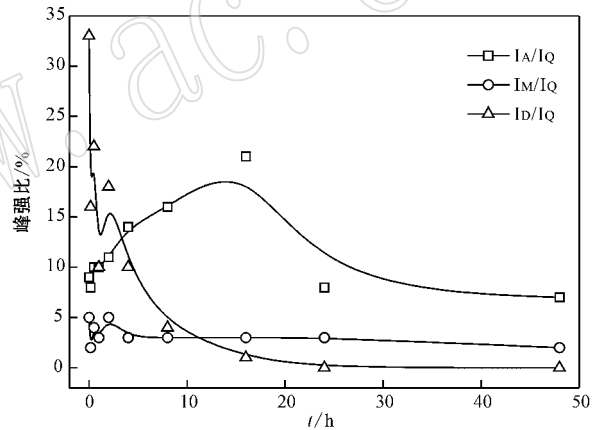


图 2 残余固体物相分析结果中矿物和石英最强峰峰比结果

Fig. 2 Intensity ratio of contained minerals and quartz in dissolved residual solid with time

A—钠长石; M—云母; D—白云石; Q—石英
A—albite; M—muscovite; D—dolomite; Q—quartz

2.2 FTIR 分析

由图 3 可以得出,降尘在 400~1 600 cm^{-1} 和 2 700~3 700 cm^{-1} 有明显的官能团振动。柠檬酸与降尘作用 10 min 后,713.82 cm^{-1} 处特征峰消失;在 3 543.03、1 798.04、2 521.19、1 435.97、876.31、729.17 cm^{-1} 处特征峰在 0~16 h 期间峰面积逐渐减小,到 16 h 基本上完全消失。根据已有研究表明,位于 876.31、729.17 及 713.82 cm^{-1} 的谱带分别为白云石和方解石 CO_3^{2-} 的特征弯曲振动(Frost *et al.*, 2007, 2008; Mostafa *et al.*, 2009)。这说明柠檬酸与降尘作用 10 min,方解石完全溶解;白云石的溶解相对较慢,16 h 才溶解完全,与 XRD 结果一致。值

值得注意的是,16 h 后,代表 CO_3^{2-} 的特征消失,在附近的 1384.45 cm^{-1} 处出现新峰,根据文献报道,此为柠檬酸钙的特征峰,说明在降尘的酸溶的同时伴随着二次沉淀的产生,这与已有报道,有机酸配体能够与溶液中阳离子结合形成稳定化合物的结论一致(Oelkers *et al.*, 2011b)。在 470.91 、 693.74 、 778.30 、 1031.38 和 1081.48 cm^{-1} 处代表 Si—O 拉伸振动的特征谱,其峰位和相对峰强在整个酸溶过程中,几乎未发生明显变化,说明柠檬酸与降尘短期作用对 Si—O 四面体结构没有造成破坏。

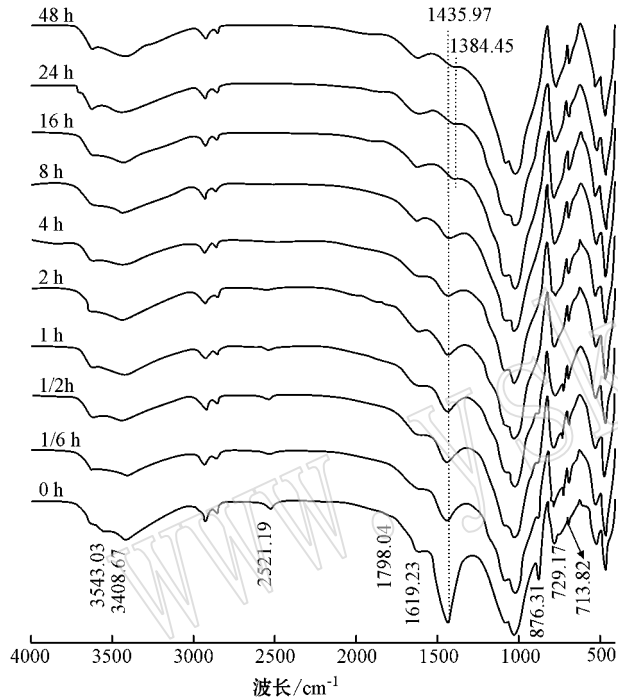


图 3 西宁降尘在 0.05 M 柠檬酸溶液中溶解不同时间后残余固体 FTIR 结果

Fig. 3 FTIR spectra of dustfall after being dissolved in citric acid solution with time

2.3 溶出元素分析

由图 4 可以得出,降尘酸溶初期,溶液中主要表现为 Ca^{2+} 的溶出,其溶出量在 10 min 就达到了 454.42 mg/L 。其他元素的溶出以 Mg^{2+} 的溶出量最大,只有 24.53 mg/L ,远低于 Ca^{2+} 的溶出量。通过物相分析结果,降尘中 Ca^{2+} 的来源主要为方解石和白云石, Mg^{2+} 的主要来源为白云石。这进一步说明在柠檬酸溶解降尘的前 10 min 主要为方解石溶解,伴随部分白云石的溶解。2 天后溶出量分别达到 680.64 mg/L 和 165.64 mg/L ,扣除 10 min 前 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的溶出量,后期的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出量

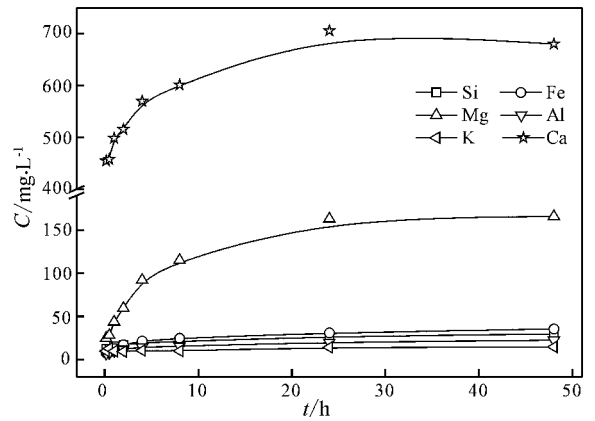


图 4 不同时间元素的溶出情况

Fig. 4 Elemental dissolution quantity of dustfall in citric acid with time

分别为 226.22 、 141.11 mg/L ,接近白云石分子结构中 Ca 与 Mg 的化学计量比,说明该阶段的主要溶解矿物为白云石。这一结果恰好与 XRD 结果相符,即方解石 10 min 内溶解,白云石 16 h 溶解完全。比较降尘的化学组成分析及反应溶液中溶出元素组成可以发现,在降尘中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量远远低于 Si 的含量,然而在溶出结果中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出量远远高于其他元素的溶出量,这也进一步说明了包含 Ca、Mg 的方解石、白云石矿物的溶解明显先于含 Si 的石英、长石等矿物。从元素分析结果还可以看出,溶液中除了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,同时还溶出了少量的 K、Fe、Al、Si。这是因为 K 在降尘中的含量较少 [$\alpha(\text{K}_2\text{O})=1.75\%$],而 Al、Si 主要存在于硅酸盐矿物多面体结构内部,它们的溶出相对较困难,所以溶液中该类元素的溶出量较小。然而,从实验结果可以看出,在反应 10 min 时,溶液中 Si 的溶出就达到 12.26 mg/L ,仅次于 Ca、Mg 的溶出量,这是因为在反应初期 Si 的大量溶出主要是由于固体表面存在扰动层的缘故(Gautier *et al.*, 2001),而非结构内部 Si 的溶出,这可能是由于矿物加工等过程导致。随着反应时间的继续推进,溶液中 Al 和 Si 的含量逐渐增加,这说明柠檬酸对 Al—O 六面体和 Si—O 四面体结构的确造成了一定的破坏,但是由于对该结构的破坏很微弱(Oelkers, 2001),在物相分析和红外分析都没能明显检测到变化。

2.4 溶解量分析

溶蚀量即溶解量占实验所用样品的质量百分比,是对降尘溶解总量的一个反映。由图 5 可以得出,反应初期,降尘的溶蚀量急剧增加,16 h 溶蚀量

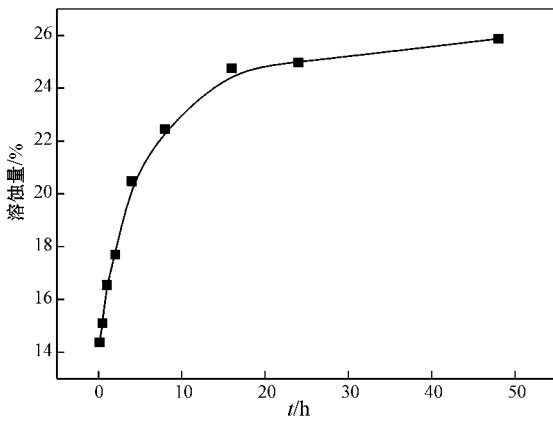


图 5 降尘在不同时间的溶蚀量

Fig. 5 Dissolution ratio of dustfall with time

达到 24.75% ,之后溶蚀量基本处于稳定状态。通过 XRD 分析结果,方解石和白云石在降尘中的质量百分比为 23% ,进一步说明 16 h 后方解石和白云石已基本溶解完全,而石英、云母、长石等的溶解量较小,仅占总溶解量的 1.75%。对降尘溶蚀量结果进行求导可推断出在不同时间降尘的溶解速率,从图中可以看出,随着酸溶时间的增加,降尘溶蚀量的变化速率逐渐减小,16 h 后,溶蚀速率为 0 并基本达到稳定。这说明随着反应过程的进行,降尘的总溶解速率不断减小。造成这一结果的原因主要是由于降尘中的矿物组成主要为碳酸盐矿物及硅酸盐类矿物,它们的结构存在较大差异。在碳酸盐矿物中,金属元素与周围原子以离子键结合,容易断键溶出,而在硅酸盐类矿物中,Al、Si、Fe 等处于多面体结构内部,它们与周围原子以稳定的共价键结合,断键很困难。不同元素的溶出量与其在降尘中的含量无关,而是与其在矿物中所处的结构位置有关(Desboeufs *et al.*, 2005)。这使得降尘的溶解过程存在两个溶解速率明显差别的阶段,即碳酸盐矿物的快速溶解阶段及硅酸盐矿物的慢速溶解阶段。

2.5 石英、长石、云母溶解顺序探讨

为了进一步探讨降尘中不同矿物的溶出顺序(方解石和白云石的溶解顺序初步确定,不再做说明),选择降尘中另外 3 种主要矿物:石英、长石、云母,探讨相同实验条件下,三者的溶解情况,以 Si 的溶出速率代表矿物的溶出速率,其中 Si 的溶出速率计算公式见式(1),即单位时间内元素溶出量:

$$R_{Si} = (C_{t_i} - C_{t_{i-1}}) / (t_i - t_{i-1}) \quad (1)$$

式中 C_{t_i} 、 $C_{t_{i-1}}$ 为时刻 t_i 、 t_{i-1} 时反应溶液中 Si 的浓度。

由 Si 表示的 3 种矿物的溶解速率的对数如图 6 所示,在整个反应过程中,钠长石(albite)的溶解速率都大于云母(sericite)的溶解速率,然而,石英(quartz)的溶解速率在不同的反应时间变化较大,与钠长石和云母的速率变化无明显关系。根据已有的研究结果,钠长石为架状硅酸盐结构,云母为层状硅酸盐结构,石英则只有 Si—O 四面体结构组成,由于三者的结构差异,导致了三者的溶解速率也存在差异,从实验结果可以看出,钠长石的溶解速率大于云母,其将先溶解,而石英的溶解速率波动较大,这可能与外界环境条件相关。由于溶解时间有限,根据溶解速率初步推断,钠长石优于云母先溶解,与 XRD 结果一致,而对于石英的溶解还有待进一步探索。

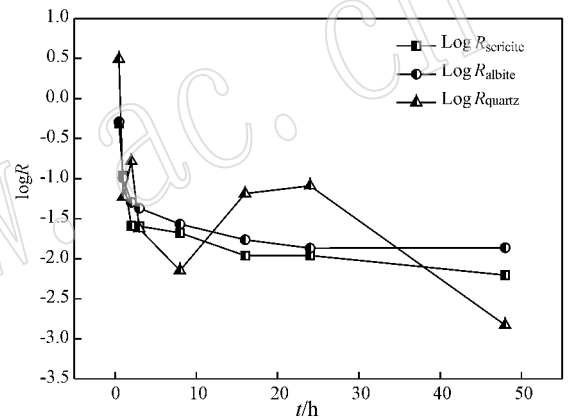


图 6 矿物在柠檬酸中的溶解速率曲线

Fig. 6 Dissolution rate of minerals in citric acid with time

3 结论

0.05 mol/L 柠檬酸与降尘在固液比为 1/100 条件下作用 2 d,方解石在 10 min 内完全溶解,白云石在 16 h 后完全溶解。钠长石、云母、石英等硅酸盐类矿物在实验过程中只发生微弱溶解。根据纯矿在相同条件下的溶解速率推断,降尘中不同矿物的溶出先后顺序为:方解石、白云石、钠长石、云母。由于石英的溶解速率波动性较大,其相对于其他矿物的溶解顺序暂时不下结论。

References

- Cama J and Ganor J. 2006. The effects of organic acids on the dissolution of silicate minerals: A case study of oxalate catalysis of kaolin-

- ite dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 : 2 191~2 209.
- Desboeufs K V , Sofikitis A , Losno R , *et al.* 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter[J]. *Chemosphere*, 58 : 195~203.
- Frost R L , Bahfenne S , Graham J , *et al.* 2008. The structure of selected magnesium carbonate minerals—A near infrared and mid-infrared spectroscopic study[J]. *Polyhedron*, 27 : 2 069~2 076.
- Frost R L , Wain D L , Martens W N , *et al.* 2007. The molecular structure of selected minerals of the rosasite group—An XRD , SEM and infrared spectroscopic study[J]. *Polyhedron*, 26 : 275~283.
- Gautier J , Oelkers E H and Schott J. 2001. Are quartz dissolution rates proportional to B. E. T. surface areas? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 : 1 059~1 070.
- Kalderon-Asael B , Erel Y , Sandler A , *et al.* 2009. Mineralogical and chemical characterization of suspended atmospheric particles over the east Mediterranean based on synoptic-scale circulation patterns [J]. *Atmospheric Environment*, 43 : 3 963~3 970.
- Majuste D , Ciminelli V S T , Eng P J , *et al.* 2013. Applications of in situ synchrotron XRD in hydrometallurgy : Literature review and investigation of chalcopyrite dissolution[J]. *Hydrometallurgy*, 131 : 54~66.
- Mostafa N Y , Kishar E A and Abo-El-Enein S A. 2009. FTIR study and cation exchange capacity of Fe^{3+} - and Mg^{2+} - substituted calcium silicate hydrate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 473 : 538~842.
- Oelkers E H. 2001. An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations [J]. *Chemical Geology*, 175 : 485~494.
- Oelkers E H , Golubev S V , Pokrovsky O S , *et al.* 2011a. Do organic ligands affect calcite dissolution rates? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 : 1 799~1 813.
- Oelkers E H , Golubev S V , Pokrovsky O S , *et al.* 2011b. Do organic ligands affect calcite dissolution rates? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 : 1 799~1 813.
- Prigiobbe V and Mazzotti M. 2011. Dissolution of olivine in the presence of oxalate , citrate , and CO_2 at $90^\circ C$ and $120^\circ C$ [J]. *Chemical Engineering Science*, 66 : 6 544~6 554.
- Santos K D , Rocha M , Wammacher C M D , *et al.* 1996. The influence of organic acids on the proliferation of human peripheral lymphocytes activated by concanavalin a and pokeweed mitogen [J]. *International Journal of Immunopharmacology*, 18 : 761~769.