

溶出珊瑚砂中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的动力学实验研究 及其影响因素

万天琦, 赵志伟, 敖 澍, 刘 杰, 彭 伟

(陆军勤务学院, 重庆 401331)

摘要: 通过改变固液比、摇床转速、珊瑚砂粒径、温度、溶液 pH 值及溶液含盐量等参数, 对珊瑚砂在水溶液中溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 进行了实验, 以探讨溶出过程中的动力学规律和影响因素。实验结果表明, 珊瑚砂中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出量随反应时间逐渐增大; 摇床转速越快、固液比越大、温度越高、溶液 pH 值越低, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出量越大; 当珊瑚砂粒径为 2.36~4.75 mm、溶液含盐量为 100 mg/L 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出量最大。统计分析表明, 摇床转速、温度及溶液 pH 值均对珊瑚砂溶出有显著影响, 但溶液 pH 值影响最大。珊瑚砂在水中的溶出过程符合收缩核内扩散模型, 表明控制整个溶出过程反应速率的决定因素是内扩散速率; 在 15~40 °C 时, 珊瑚砂在纯水中溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的活化能分别为 78.07 和 74.91 kJ/mol。

关键词: 珊瑚砂; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出; 动力学模型; 影响因素

中图分类号: TD985; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0873-08

A kinetic study of leaching of Ca^{2+} and Mg^{2+} by coral sand and its influence factors

WAN Tian-qi, ZHAO Zhi-wei, AO Lu, LIU Jie and PENG Wei

(Army Logistics University of PLA, Chongqing 401331, China)

Abstract: In order to discuss and determine the dissolution kinetics law and influence factors of the dissolution of Ca^{2+} and Mg^{2+} in coral sand, the authors conducted dissolution experiments of Ca^{2+} and Mg^{2+} in aqueous solution under different conditions of the solid-liquid ratio, the rotational speed of the shaker, the particle size of coral sand, the temperature, the pH value, and the salt content of the solution. The results show that Ca^{2+} and Mg^{2+} dissolution in coral sand gradually increased with the reaction time, and the higher the speed, solid-liquid ratio and temperature, the greater the dissolution of Ca^{2+} and Mg^{2+} , and the lower pH value is beneficial to the dissolution of Ca^{2+} and Mg^{2+} . When particle size of coral sand is 2.36~4.75 mm, and the salt content is 100 mg/L, the dissolution amount of Ca^{2+} and Mg^{2+} reaches the maximum. The statistical analysis shows that the rotational speed, temperature and solution pH have significant influence on the dissolution of coral sand, whereas the pH value among them seems to be the greatest influence factor. Kinetic studies show that the dissolution of coral sand in water is consistent with the internal diffusion model of shrinking nuclei, which suggests that internal diffusion rate is the decisive factor controlling the dissolution reaction. In addition, from 15°C to 40°C, the dissolution activation energy of Ca^{2+} and Mg^{2+} in coral sand is 78.07 kJ/mol and 74.91 kJ/mol respectively.

Key words: coral sand; dissolution of Ca^{2+} and Mg^{2+} ; kinetic modeling; influence factors

收稿日期: 2017-05-03; 接受日期: 2017-08-15

基金项目: 军队后勤重点科研项目(BY115C002)

作者简介: 万天琦(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事水处理研究; 通讯作者: 敖澍, E-mail: zyzzalou@163.com。

Fund support: Military Logistics Key Scientific Research Projects(BY115C002)

随着我国南海岛礁建设步伐加快,迫切需要开发与珊瑚岛礁资源相关的工程,合理利用珊瑚砂成为岛礁建设工程的一个重要问题(苟涛等, 2009)。岛礁饮用水普遍存在矿化度低、硬度低的问题(张建平, 2012),长期饮用会危害岛礁官兵的身体健康(Luo *et al.*, 2013; Qiu *et al.*, 2015),因此,在饮用前,需要对岛礁水进行矿化处理。

珊瑚砂是珊瑚礁经动力作用和风化作用后形成的较小颗粒碎屑物质,主要分布于南纬 30°和北纬 30°之间的热带海洋中。珊瑚砂主要由文石与高镁方解石组成,化学成分是 CaCO_3 ,也叫钙质砂、生物砂、珊瑚碎屑、生物碎屑等(Yu and Sun, 2006; 吕布隆, 2015),它的工程力学性质与内陆的普通石英砂有很大的区别(欧益希等, 2016a, 2016b)。由于珊瑚砂形状很不规则,棱角分明,表面孔隙多且大小不一,这种形态特征使珊瑚砂具有更小的干密度、更高的孔隙率和更大的可压缩性(孙宗勋, 2000; 束龙仓等, 2008),具备作为矿物溶出材料的基本条件。为了利用珊瑚砂解决岛礁饮用水的水质健康问题,提高岛礁饮用水的安全性,本文开展了珊瑚砂在水中溶出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的实验研究,分析了影响离子溶出的主要因素,结合溶出动力学理论,得到珊瑚砂溶出离子的动力学模型,从而揭示溶出离子的机理,希望通过该项研究,能为解决岛礁水的矿化提供重要信息。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

珊瑚砂:取自南海某岛礁。将珊瑚砂破碎之后用标准筛筛选出 5 种粒径(0.15~0.25、0.25~0.5、0.5~1.4、1.4~2.36、2.36~4.75 mm)的珊瑚砂颗粒,用 NaOH 稀溶液反复浸泡、碱洗后,再用超纯水清洗,之后放入电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A 型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司)中备用。

主要试剂:超纯水(电导率为 $0.01 \mu\text{S}/\text{cm}$), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR), MgCl_2 (AR), 盐酸 HCl(AR), NaOH(AR)。

1.2 实验方法

珊瑚砂溶出实验在锥形瓶中进行。将 20 g 珊瑚砂放入 250 mL 锥形瓶中,用超纯水稀释至 200 mL(固液比为 1:10),封口后放入空气浴振荡器(HZQ-C

型,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司),调节珊瑚砂在不同固液比、摇床转数、温度、溶液 pH 值、珊瑚砂粒径以及溶液含盐量下的溶出情况来研究其溶出规律及动力学,每组实验溶出总时间为 6 h。实验过程滴加超纯水以补偿蒸发水分散失,保证溶液总体积不变。

1.3 分析方法

实验珊瑚砂用 X 射线衍射仪(XRD-6100 型,日本岛津)和能谱仪(Genesis Apollo X 型,上海纳腾仪器有限公司)进行物相分析,溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度采用电感耦合等离子原子发射光谱仪(安捷伦 Varian 715 系列 ICP-OES,美国)进行测定,所得数据均通过 Origin 8.5 软件(美国 OriginLab 公司)和 IBM SPSS Statistics(美国 IBM 公司)进行计算和统计分析。

2 结果分析

2.1 珊瑚砂物相分析

用 X 射线衍射仪对实验珊瑚砂进行物相分析,衍射谱图如图 1 所示,其特征谱线为 3.391(111)、3.271(021)、2.677(012)、2.454(200)、2.387(031)、2.324(032)、2.054(122)、1.920(221)、1.840(202)、1.767(132)。采用 Jade 6.0 XRD 分析软件将衍射图谱与 PDF 卡片库比对,发现该图谱与标准文石(卡片 41-1475)的匹配度为 93%,而少量的杂峰显示珊瑚砂中可能含有微量的白云石或含镁方解石。综上可知,珊瑚砂的主要矿物组成为文石,其化学成分

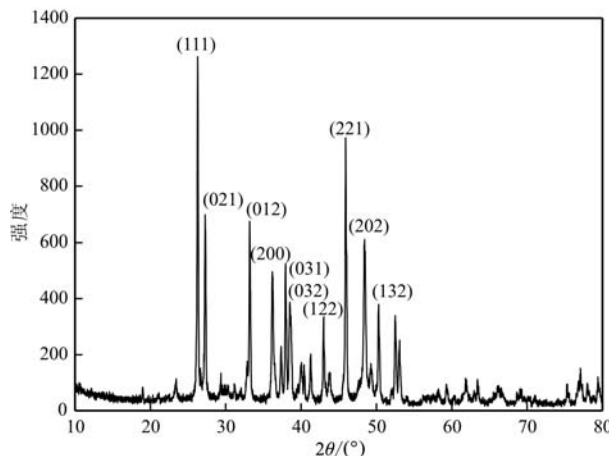


图 1 珊瑚砂的 X 射线衍射谱图
Fig. 1 X-ray patterns of coral sand

为 CaCO_3 。

通过能谱仪进一步分析珊瑚砂中的元素种类及含量,结果(图2)表明,实验珊瑚砂中最主要的3种元素为Ca、O、C,它们的质量分数分别为56.64%、35.57%、6.57%,另外还有少量的Mg(0.76%)和Na(0.46%)。

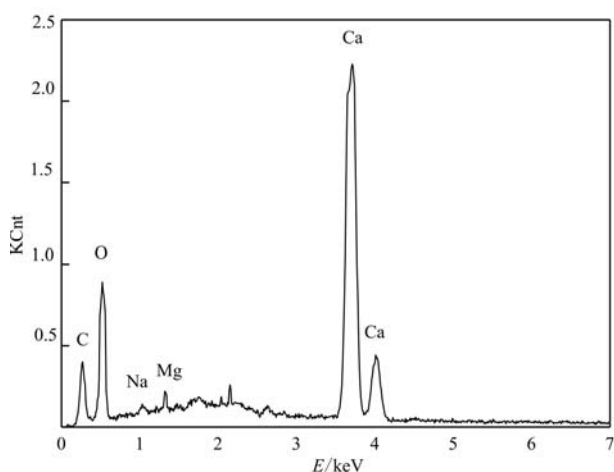


图2 珊瑚砂的X射线能谱图

Fig. 2 X-ray energy spectrum of coral sand

2.2 珊瑚砂溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的变化情况

在不同固液比、摇床转速、温度、溶液pH值、珊瑚砂粒径和溶液含盐量的条件下,珊瑚砂溶出在溶

液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 随时间变化规律如图3和图4。

由图3和图4可以看出,固液比越大、摇床转速越高和pH值越低,珊瑚砂溶出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 越多。固液比为1:5的溶出率明显高于其余组别。当pH值小于4后, Ca^{2+} 的溶出率骤升,当pH值小于3后, Mg^{2+} 的溶出率骤升。然而,当进水pH值为4~9时,珊瑚砂溶出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度没有明显的变化。

从图3d和图4d可以看出,当珊瑚砂粒径为2.36~4.75 mm时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出量明显高于其他组别,珊瑚砂溶出没有表现出“粒度越小,溶出浓度越高”的规律,这是因为当粒径较大时,珊瑚砂内部孔隙较多(朱长歧等, 2014),内部与水溶液的接触面积较大,内部反应起主导作用。

从图3e和图4e可以看出,与纯水作溶剂相比,NaCl溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出率,随着盐水离子浓度的增大表现出先上升后下降的趋势,在该浓度为100 mg/L时,溶出效果最好。这是盐效应和同离子效应共同作用的结果,在低盐度条件下,随着盐度增加,离子活度系数会降低,而在一定的温度和压力条件下,珊瑚砂溶解的活度积是常数(活度积 = 活度系数 × 浓度积),从而导致珊瑚砂溶解度的增大(陈勇等, 2016)。随着溶解过程的进行,溶液中出现了较多的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 等离子,而它们的逐渐增多又反过来对珊瑚砂溶解产生同离子效应,使其溶

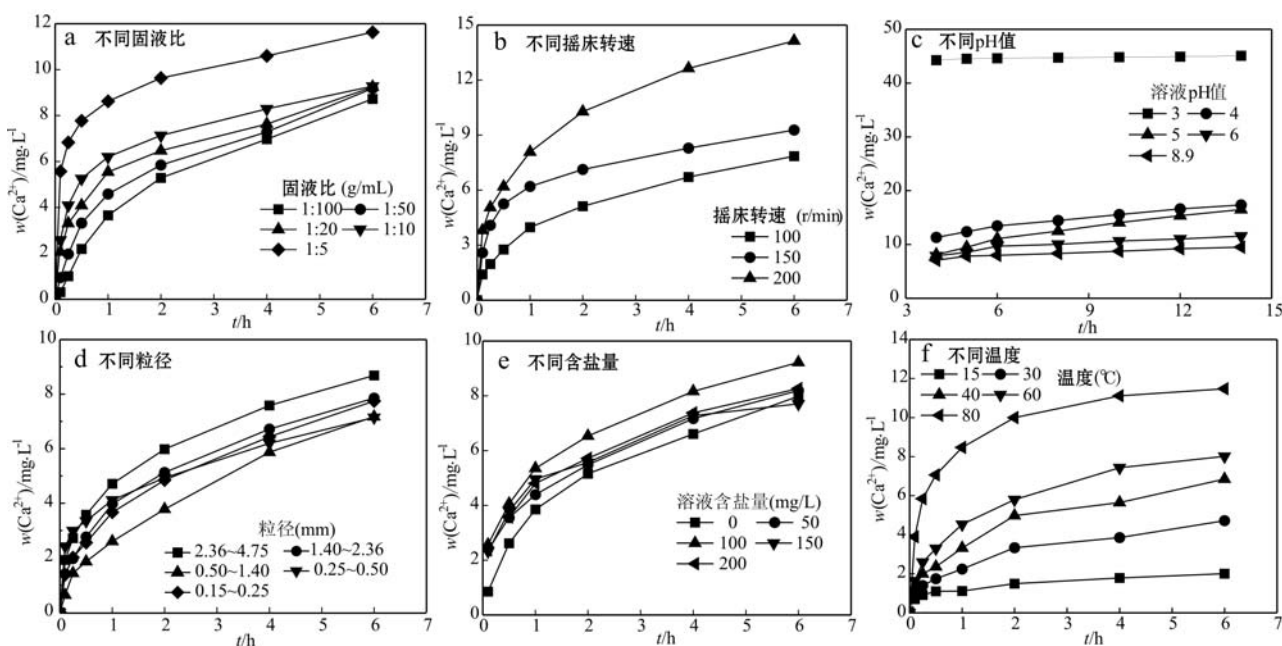


图3 珊瑚砂在不同条件下溶出 Ca^{2+} 浓度变化曲线

Fig. 3 The changes of calcium ion concentration of coral sand under different conditions

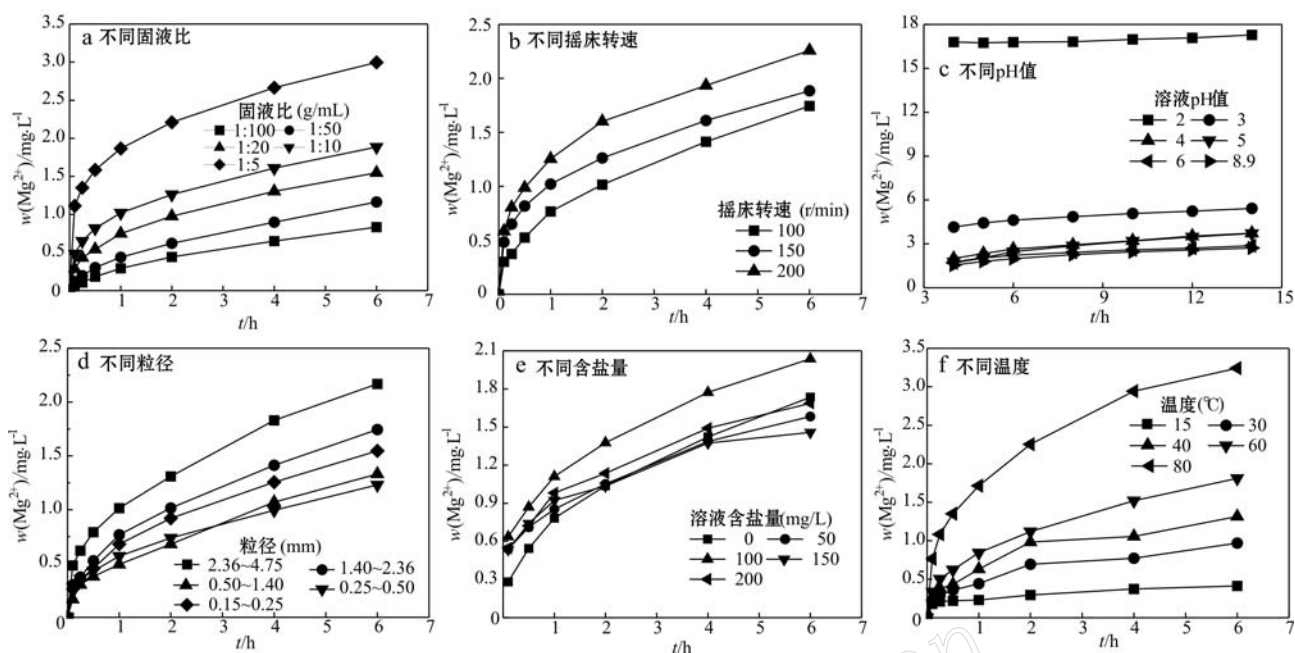
图4 珊瑚砂在不同条件下溶出 Mg^{2+} 浓度变化曲线

Fig. 4 The changes of magnesium ion concentration of coral sand under different conditions

解度不能进一步增大,而此时由于溶液中离子浓度较高,对珊瑚砂溶解过程中的离子扩散也产生了阻碍作用,这与方解石等矿石研究的结果一致(闫志为,2008;闫志为等,2009)。

从图3f和图4f可以进一步看出,温度越高,珊瑚砂溶出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 越多。根据 Vant Hoff 方程式(梁冰等,2011):

$$\log(K_r) = \log(K_0) + H_r^0 / 2.303 R (1/T_{k0} - 1/T_k) \quad (1)$$

式中, K_0 为标准状态下的平衡常数; T_k 为给定的热力学温度(K); T_{k0} 为标准状态下的热力学温度(K); R 为通用气体常数 $8.315 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; K_r 为给定温度(T_k)下的平衡常数。由(1)式可知,当 T_k 升高时, K_r 也随之增大,因此,珊瑚砂溶解的平衡常数 K_a 随着温度的升高而增大。

$$K_a = [\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (2)$$

(2)式中方括弧内参量为各离子活度。由于溶液中各离子活度不变,为了使溶液中 K_a 增大,必将提高各离子的浓度(活度=活度系数×浓度)(陈竹君等,2013),从而提高珊瑚砂的溶解度。

3 讨论

3.1 影响因素相关性

SPSS 分析软件主要用于分析现象间的依存关

系,通过计算变量间的相关系数,可得出变量间的相关性大小及显著性差异。

3.1.1 简单相关分析

固液比(X_1)、摇床转速(X_2)、溶液 pH 值(X_3)、珊瑚砂粒径(X_4)、溶液含盐量(X_5)、温度(X_6)及时间(X_7)是影响珊瑚砂溶出性能的 7 个重要条件;而衡量珊瑚砂溶出性能的指标主要包括 Ca^{2+} 溶出量(Y_1)和 Mg^{2+} 溶出量(Y_2)。通过改变不同的溶出条件,得到了 102 组实验值,应用 SPSS 分析软件将溶出条件和珊瑚砂溶出效果进行简单相关性分析,结果见表 1。

表 1 结果表明, X_2 、 X_3 、 X_7 与 Y_1 和 Y_2 显著相关, X_1 也和 Y_2 显著相关,其中 X_3 与 Y_1 和 Y_2 的相关系数最大,分别为 -0.677 和 -0.52 ,呈显著负相关(双侧, $P < 0.01$),这说明在这些条件中,溶液 pH 值对珊瑚砂中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出影响最大。

3.1.2 回归分析

应用 SPSS 分析软件,将测得的 102 组实验值进行多元线性回归分析,得到预测模型方程式。

$$Y_1 = -0.068 X_1 + 0.385 X_2 - 0.583 X_3 - 0.2 X_4 + 0.052 X_5 + 0.343 X_6 + 0.216 X_7 \quad (3)$$

$$Y_2 = -0.364 X_1 + 0.642 X_2 - 0.338 X_3 - 0.101 X_4 + 0.066 X_5 + 0.641 X_6 + 0.4 X_7 \quad (4)$$

由方程式的系数可以看出 X_2 、 X_3 、 X_6 、 X_7 与

表 1 溶出条件与珊瑚砂溶出性能之间的相关性

Table 1 Correlation between dissolution conditions and coral sand dissolution properties

	参数	Y_1	Y_2
X_1	皮尔森相关系数	-0.066	-0.311
	显著性系数	0.509	0.001
X_2	皮尔森相关系数	0.306	0.237
	显著性系数	0.002	0.016
X_3	皮尔森相关系数	-0.677	-0.520
	显著性系数	0.000	0.000
X_4	皮尔森相关系数	-0.109	-0.190
	显著性系数	0.277	0.056
X_5	皮尔森相关系数	-0.073	-0.048
	显著性系数	0.465	0.631
X_6	皮尔森相关系数	-0.002	0.167
	显著性系数	0.982	0.094
X_7	皮尔森相关系数	0.324	0.503
	显著性系数	0.001	0.000

Y_1 、 Y_2 存在显著相关性。由于 Ca^{2+} 是主要的溶出

离子,以方程式(3)为主要溶出模型方程式,因此各条件对珊瑚砂溶出的影响排序为 $X_3 > X_2 > X_6 > X_7$,即溶液 pH 值对珊瑚砂影响最大,与简单相关性分析吻合。在实际矿化应用中,采取酸化促溶来增强矿化效果的例子也较为常见(杨洋等, 2014)。

3.2 珊瑚砂溶出动力学分析

由于珊瑚砂中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出规律基本相似,且 Ca^{2+} 为主要溶出离子,则通过对 Ca^{2+} 的溶出动力学特征进行分析,得到珊瑚砂的溶出动力学方程,再检验 Mg^{2+} 溶出是否符合该方程。反应速率是由阳离子扩散速率和化学反应速度决定的,由于反应的离子扩散机制尚未明确,所以,尝试用模型拟合的方法研究其动力学过程,选择关于矿物质溶解反应的一级反应模型(郭慧等, 2016)、反应控制模型(Safari *et al.*, 2009; 林海等, 2015)和收缩核模型中内扩散模型(Parello *et al.*, 2010; 化全县等, 2016)这 3 种模型进行拟合,结果见表 2。

表 2 采用不同动力学模型的拟合常数

Table 2 Fitting constants by adopting different kinetic models

动力学模型	项目	摇床转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$			粒径/mm				
		100	150	200	0.15~0.25	0.25~0.5	0.5~1.4	1.4~2.36	2.36~4.75
一级反应模型	$K/10^{-3}$	-1.049 1	-0.957 4	-1.676 3	-1.035 3	-0.760 7	-1.082 0	-1.088 4	-1.068 4
	$\ln(1-X)=kt$ R^2	0.922 1	0.819 0	0.903 1	0.944 7	0.948 2	0.910 8	0.917 2	0.968 3
反应控制模型	$K/10^{-3}$	0.349 1	0.318 5	0.557 0	0.344 6	0.253 2	0.360 0	0.362 2	0.355 6
	$1-(1-X)^{1/3}=kt$ R^2	0.921 9	0.818 7	0.902 9	0.944 6	0.948 1	0.910 6	0.917 0	0.968 2
收缩核模型中内扩散模型	$K/10^{-5}$	0.338 3	0.410 0	1.051 5	0.326 7	0.250 1	0.402 9	0.344 5	0.291 6
	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ R^2	0.995 2	0.926 3	0.970 3	0.997 2	0.990 7	0.982 1	0.985 9	0.996 9
动力学模型	项目	温度/ $^{\circ}\text{C}$			固液比/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$				
		15	30	40	1:100	1:50	1:20	1:10	1:5
一级反应模型	$K/10^{-3}$	-0.203 7	-0.600 7	-0.886 7	-1.348 8	-1.250 5	-1.065 4	-0.957 5	-0.884 2
	$\ln(1-X)=kt$ R^2	0.915 3	0.915 6	0.902 8	0.917 5	0.897 8	0.880 5	0.819 0	0.844 1
反应控制模型	$K/10^{-3}$	0.067 9	0.200 0	0.295 2	0.448 9	0.416 1	0.354 4	0.318 5	0.293 8
	$1-(1-X)^{1/3}=kt$ R^2	0.915 3	0.915 5	0.902 7	0.917 3	0.897 6	0.880 2	0.818 7	0.843 9
收缩核模型中内扩散模型	$K/10^{-5}$	0.019 3	0.117 7	0.251 0	0.428 1	0.449 5	0.425 9	0.410 0	0.529 5
	$1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ R^2	0.970 5	0.977 6	0.968 7	0.996 4	0.986 7	0.966 8	0.926 3	0.910 7

注: X 是阳离子溶解速率; K 是反应速率常数; R^2 是相关系数。

根据拟合结果可知,收缩核模型中内扩散模型拟合效果较好,经检验, Mg^{2+} 溶出的规律与该模型能更好地吻合($R_{\text{Mg}}^2 > R_{\text{Ca}}^2$),故采用该模型作为珊瑚砂溶出的动力学模型。在溶出动力学中,溶出活化能具较大理论意义(徐圣等, 2014),当反应速率常数确立后,可进一步探明溶解速率对温度的依赖关系。

温度是影响矿物质溶出速率的重要环境参数,在大多数情况下,阿伦尼乌斯方程可描述温度对反

应速率的影响(王子宁等, 2015),并可得出矿物质溶出在一定温度范围内的活化能,见公式(5)。

$$k_{\theta}(T)=A \exp (-E_{\theta} / R T) \quad(5)$$

式中, A 为指前因子,也称阿伦尼乌斯常数 [$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]; E_{θ} 为反应活化能 (J/mol); T 为热力学温度 (K); R 为气体常数 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

分别取在 15、30 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 的实验结果,将 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 对时间 t 作图,结果(图 5)表明,

在实验温度范围内,溶解速率常数 k 均随温度升高而增大,且 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 与时间 t 呈良好线性关系($R^2 \geq 0.95$),表明所选动力学模型与实验数据吻合良好,该溶解过程主要受内扩散控制。根据该模型拟合出不同温度下的反应速率常数 k ,

采用变形后的阿伦尼乌斯公式[式(6)]

$$\ln(k_\theta) = \ln A - E_\theta / RT \quad (6)$$

将图 5 中每个温度下溶出反应的表现速率常数的自然对数 $\ln k$ 对温度的倒数 $1/T$ 作图,得到阿伦尼乌斯线性图,如图 6 所示。

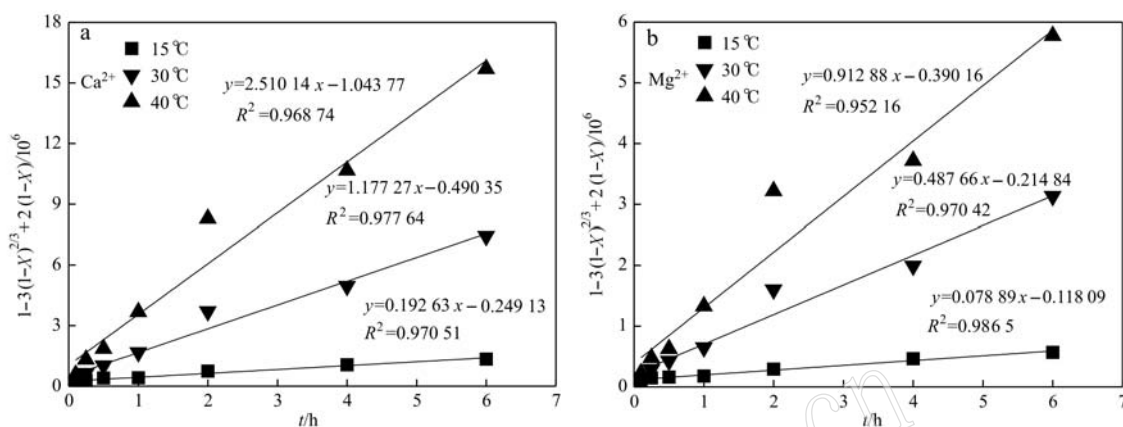


图 5 不同温度下 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ 与时间的关系曲线

Fig. 5 Relationship curves between $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$ and time at different temperatures

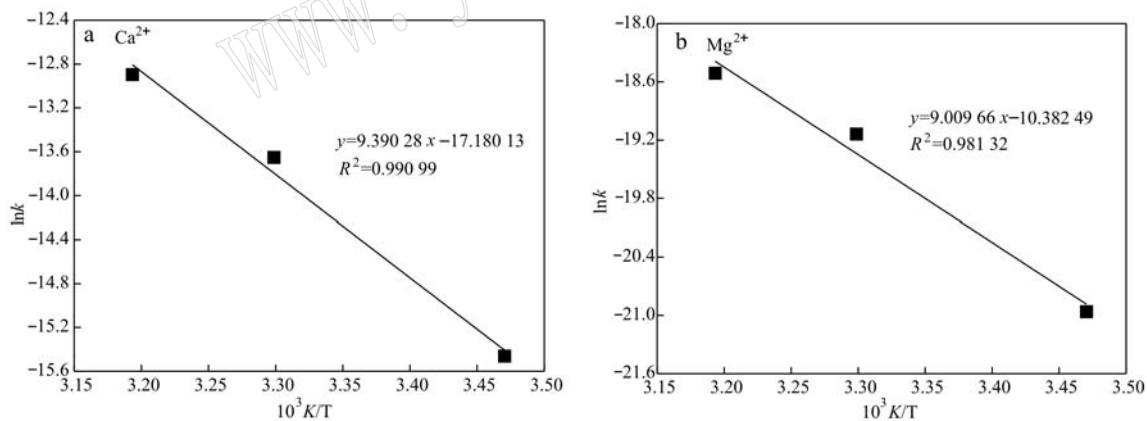


图 6 珊瑚砂溶出矿物质时的阿伦尼乌斯图

Fig. 6 Arrhenius plot for dissolving of coral sand

图 6 显示, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈良好线性关系($R_{\text{Ca}}^2 = 0.991$, $R_{\text{Mg}}^2 = 0.981$),由此求得 15~40 °C 珊瑚砂溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 活化能分别为 78.07 和 74.91 kJ/mol。一般情况下,溶解反应过程的扩散控制活化能通常小于 10 kJ/mol,表观化学反应活化能则在 40 kJ/mol 以上,混合控制活化能位于 10~40 kJ/mol 之间(夏志华等, 2005)。按照这个原则,珊瑚砂溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的反应属于收缩核模型中的化学反应

控制,但是不同粒径、摇床转速、固液比和温度条件下珊瑚砂中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的溶出率数据都与收缩核模型中的内扩散模型相匹配。许多学者在研究物料溶解动力学时,也得到类似的结果。如钛铁矿在盐酸酸溶液中的溶出活化能为 62.4~67.1 kJ/mol (Olanipekun, 1999),不同粒径的铝土矿在盐酸酸浸法下的活化能为 62~79 kJ/mol (Paspaliaris and Tsolakis, 1987),一种低品位铌-钽矿在 KOH 浓溶液中

常压下的浸出活化能为 72.2 kJ/mol 等 (Zhou *et al.*, 2005), 这些结果表明, 扩散控制反应可能有异常高的活化能。因此, 通过动力学方程比通过活化能值有时能更好地预测异常溶解反应的速率控制机制。

4 结论

(1) 通过 XRD 和能谱分析, 鉴定出实验所用珊瑚砂的主要矿物成分为文石, 其化学成分为 CaCO_3 , 其中 Ca 的质量分数高达 56.64%。

(2) 溶出实验表明, 随反应时间增加, 固液比增大、摇床转速加快、温度升高、pH 值降低, 珊瑚砂的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出量逐渐增大; 当珊瑚砂的粒径为 2.36~4.75 mm、水溶液盐浓度为 100 mg/L 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出量最大。和方解石、白云石相比, 除了粒径对溶出的影响外, 其他因素的影响规律与珊瑚砂溶出基本一致。

(3) 溶出实验数据的相关性分析和回归分析结果都表明, 溶液 pH 值、摇床转速、温度对珊瑚砂的溶解有显著的影响, 其中溶液 pH 值为主要影响因素。

(4) 由珊瑚砂的溶出动力学研究发现, 影响珊瑚砂溶解速率常数的主要机制是内扩散, 内扩散是整个离子溶出反应的限定步骤, 而且, 珊瑚砂溶出动力学过程可采用收缩核模型中内扩散模型 $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$ 方程进行拟合, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出活化能分别为 78.07 和 74.91 kJ/mol。

References

- Chen Yong, Wang Miao, Liu Qing, *et al.*. 2016. Effect of salt sand common ions on solubility of calcite and its geological implications [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Sciences), (6): 33~39(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhujun, Zhao Wenyan, Zhang Xiaomin, *et al.*. 2013. Effects of magnesium deficiency on soil salinity composition and ion activity in solar greenhouse[J]. Acta Pedologica Sinica, (2): 388~395(in Chinese).
- Guo Hui, Wang Yanbin, Ni Xiaoming, *et al.*. 2016. Digestion kinetics analysis of silicon and aluminum during kaolinite-water- CO_2 interaction[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 3: 591~596(in Chinese with English abstract).
- Hua Quanxian, Han Yawei, Tang Jianwei, *et al.*. 2016. Study on dissolution kinetics of single superphosphate granules in water[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 5: 10~12(in Chinese with English abstract).
- Liang Bing, Chen Nan and Jiang Ligu. 2011. Influence of temperature on dissolving degrees of calcite and dolomite in hydrochloride solution[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, (4): 21~24, 30(in Chinese with English abstract).
- Lin Hai, Zhou Shanshan, Dong Yingbo, *et al.*. 2015. Dissolution kinetics of quartz in bioleaching system of chalcopyrite[J]. Journal of Central South University, 9: 3 167~3 175(in Chinese with English abstract).
- Lü Bulong. 2015. Engineering parameters of calcareous coral sand[J]. Construction Technology, S2: 146~148(in Chinese with English abstract).
- Luo J, Zhao Q, Zhang L, *et al.*. 2013. The consumption of low-mineral bottled water increases the risk of cardiovascular disease: an experimental study of rabbits and young men. [J]. International Journal of Cardiology, 168(4): 4 454-6.
- Olanipekun E. 1999. A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 53(1): 1~10.
- Ou Yixi, Fang Xiangwei, Shen Chunni, *et al.*. 2016a. Influence of particle sizes of coral sand on bio-cementation[J]. Journal of Water Resources Architectural Engineering, 14(2): 35~39(in Chinese with English abstract).
- Ou Yixi, Fang Xiangwei, Zhang Nan, *et al.*. 2016b. Influence of solution salinity on microbial biocementation of coral sand[J]. Journal of Logistical Engineering University, 1: 78~82(in Chinese with English abstract).
- Parello M L, Rojas R and Giacomelli C E. 2010. Dissolution kinetics and mechanism of Mg-Al layered double hydroxides: A simple approach to describe drug release in acid media[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 351(351): 134~139(in Chinese with English abstract).
- Paspaliaris Y and Tsolakis Y. 1987. Reaction kinetics for the leaching of iron oxides in diasporic bauxite from the parnassus-giona zone (Greece) by hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 19(2): 259~266(in Chinese with English abstract).
- Qiu Z, Tan Y, Zeng H, *et al.*. 2015. Multi-generational drinking of bottled low mineral water impairs bone quality in female rats[J]. PloS One, 10(3): e0121995.
- Safari V, Arzpeyma G, Rashchi F, *et al.*. 2009. A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica[J]. International Journal of Mineral Processing, 93(1): 79~83(in Chinese with English abstract).
- Shu Longcang, Zhou Congzhi, Zhen Li, *et al.*. 2008. Laboratory Deter-

- mination of water physical properties of coral sand aquifer[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 3: 330~332(in Chinese).
- Sun Zongxun. 2000. Study on engineering properties of coral sand in Nansha Islands[J]. Tropical Oceanography, 2: 1~8(in Chinese).
- Wang Zining, Zhou Jiabei, Zhu Jiahua, *et al.* 2015. Dissolution kinetics of calcium sulfate dihydrate[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 3: 1 001~1 006(in Chinese with English abstract).
- Xia Zhihua, Tang Motang, Li Shiqing, *et al.* 2005. A Study on the kinetics of leaching the residues from the neutral leaching process with high concentration of sulfuric acid at high temperature[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 25(2): 53~57(in Chinese with English abstract).
- Xu Sheng, Liao Mengchen, Zeng Hongyan, *et al.* 2014. Dissolution kinetics and thermodynamics of Mg-Al hydrotalcites[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 8: 2 863~2 868(in Chinese with English abstract).
- Xun Tao, Hu Peng, Mei Tao, *et al.* 2009. Experimental study on movement characteristics of coral sand in Xisha Islands[J]. Journal of Waterway and Harbor, 30(4): 277~281(in Chinese).
- Yan Zhiwei. 2008. Effect of sulfate ion on calcite and dolomite solubility[J]. Carsologica Sinica, (1): 24~31(in Chinese).
- Yan Zhiwei and Zhang Zhiwei. 2009. Effects of chloride on the solubility of calcite and dolomite minerals[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, (1): 113~118(in Chinese).
- Yang Yang, Gao Xueli, Li Yu, *et al.* 2014. Study on post-treatment of Desalinated water[J]. Technology of Water Treatment, (6): 62~65(in Chinese with English abstract).
- Yu H B and Sun Z. 2006. Physical and Mechanical Properties of Coral Sand in the Nansha Islands[J]. Marine Science Bulletin, 2: 31~39.
- Zhang Jianping, Zhang Jizhi, Wu Junrong, *et al.* 2012. Quality detection and hygienic analysis of reverse osmosis desalinated seawater in islets[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2: 255~257(in Chinese with English abstract).
- Zhou H M, Zheng S L, Zhang Y, *et al.* 2005. A kinetic study of the leaching of a low-grade niobium-tantalum ore by concentrated KOH solution[J]. Hydrometallurgy, 80(3): 170~178.
- Zhu Changqi, Chen Haiyang, Meng Qingshan, *et al.* 2014. Microscopic characterization of intrapore structures of calcareous sands[J]. Rock and Soil Mechanics, 35(7): 1 831~1 836(in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 陈勇, 王淼, 刘庆, 等. 2016. 盐效应和共同离子效应对方解石溶解度的影响及其地质意义[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), (6): 33~39.
- 陈竹君, 赵文艳, 张晓敏, 等. 2013. 日光温室番茄缺镁与土壤盐分组成及离子活度的关系[J]. 土壤学报, (2): 388~395.
- 郭慧, 王延斌, 倪小明, 等. 2016. 高岭石与水、CO₂作用后硅元素、铝元素溶出动力学研究[J]. 中国矿业大学学报, 3: 591~596.
- 化全县, 韩亚伟, 汤建伟, 等. 2016. 过磷酸钙颗粒的溶解动力学研究[J]. 磷肥与复肥, 5: 10~12.
- 梁冰, 陈楠, 姜利国. 2011. 盐酸盐溶液中温度对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 水资源与水工程学报, (4): 21~24, 30.
- 林海, 周闪闪, 董颖博, 等. 2015. 石英在微生物浸出黄铜矿体系中的溶出动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 9: 3 167~3 175.
- 吕布隆. 2015. 钙质珊瑚砂工程性质归纳分析[J]. 施工技术, S2: 146~148.
- 欧益希, 方祥位, 申春妮, 等. 2016a. 颗粒粒径对微生物固化珊瑚砂的影响[J]. 水利与建筑工程学报, 14(2): 35~39.
- 欧益希, 方祥位, 张楠, 等. 2016b. 溶液盐度对微生物固化珊瑚砂的影响[J]. 后勤工程学院学报, 1: 78~82.
- 束龙仓, 周从直, 甄黎, 等. 2008. 珊瑚砂含水介质水理性质的实验室测定[J]. 河海大学学报(自然科学版), 3: 330~332.
- 孙宗勋. 2000. 南沙群岛珊瑚砂工程性质研究[J]. 热带海洋, 2: 1~8.
- 王子宁, 周加贝, 朱家骅, 等. 2015. 二水硫酸钙溶解动力学[J]. 化工学报, 3: 1 001~1 006.
- 夏志华, 唐谟堂, 李仕庆, 等. 2005. 锌焙砂中浸渣高温高酸浸出动力学研究[J]. 矿冶工程, 25(2): 53~57.
- 徐圣, 廖梦尘, 曾虹燕, 等. 2014. Mg-Al水滑石的溶解动力学及热力学[J]. 化工学报, 8: 2 863~2 868.
- 荀涛, 胡鹏, 梅弢, 等. 2009. 西沙群岛珊瑚砂运动特性试验研究[J]. 水道港口, 30(4): 277~281.
- 闫志为. 2008. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[J]. 中国岩溶, (1): 24~31.
- 闫志为, 张志卫. 2009. 氯化物对方解石和白云石矿物溶解度的影响[J]. 水文地质工程地质, (1): 113~118.
- 杨洋, 高学理, 李玉, 等. 2014. 海水淡化水的后处理研究[J]. 水处理技术, (6): 62~65.
- 张建平, 张继志, 伍俊荣, 等. 2012. 岛礁反渗透海水淡化水的水质检测及卫生学探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2: 255~257.
- 朱长歧, 陈海洋, 孟庆山, 等. 2014. 钙质砂颗粒内孔隙的结构特征分析[J]. 岩土力学, 35(7): 1 831~1 836.