MARINE ENVIRONMENTAL SCIENCE

海水条件下 Cd-CaCO₃ 共沉淀过程的动力学表达:文石

郭晓月1, 王丕波2, 王海荣2, 王 卓1, 瞿成利3

(1. 烟台大学 环境与材料工程学院,山东 烟台 264005;2. 国家海洋局北海分局 北海海洋工程勘察研究院,山东 青岛 266033;3. 中国科学院烟台海岸带研究所,山东 烟台 264003)

摘 要:采用稳定加液系统 在海水条件下模拟了 Cd 随文石 $(CaCO_3)$ 的共沉淀过程 ,并对这一过程中 Cd 的分异行为进行了定量评估。实验结果显示,Cd 介于文石和海水之间的分异系数 (D_{Cd}) 仅在 0.2 至 0.9 范围内变化,Cd 表现为一种不相容元素。随着文石沉淀速率的增加 D_{Cd} 值呈逐渐上升趋势。这些分异行为显著区别于 Cd 在方解石,海水体系中的分异行为 表明 Cd 随碳酸钙的共沉淀过程受到相应 $CaCO_3$ 矿物晶体结构的影响。在运用海相 $CaCO_3$ 沉积物中 Cd/Ca 比值作为古海洋研究指标的时候,应严格区分相关载体 $(CaCO_3)$ 的晶体矿物学差异。

关键词:Cd;文石;共沉淀;分异

中图分类号: P736 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2014)04-0520-05

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2014.04.005

Partition behavior of cadmium in seawater-CaCO₃ system: Aragonite

GUO Xiao-yue¹, WANG Pi-bo², WANG Hai-rong², WANG Zhuo¹, QU Cheng-li³ (1. Department of Environment and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. North Sea Marine Engineering Prospecting Research Institute, North China Sea Branch of SOA, Qingdao 266033, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, CAS, Yantai 264003, China)

Abstract: The coprecipitation of cadmium with aragonite in seawater was experimentally investigated via the constant addition system. It was observed that Cd was weakly partitioned into aragonite. Partition coefficients of Cd ($D_{\rm Cd}$) were restricted within the range of 0.2 to 0.9. Cadmium thus could be regarded as an incompatible element to aragonite. The values of $D_{\rm Cd}$ tend to increase with aragonite precipitation rates. The partition behavior of Cd in the aragonite-seawater system shows remarkable differences to what observed in the calcite-seawater system. It suggests that the coprecipitation of Cd with CaCO₃ would be fundamentally affected by the crystal structure of relative minerals. For the application of Cd/Ca ratios in marine calcium carbonates as proxies of paleo-oceanography, it should cautious to distinguish the mineralogy of relative proxy carriers.

Key words: cadmium; aragonite; coprecipitation; partitioning

在海洋生物地球化学研究中,Cd 因其在海水中的含量与 PO₄-P 存在显著的正相关性而被视为类营养盐 (nutrient like) 微量元素^[1]:在大洋表层 海水中的 Cd 和 PO₄-P 均因为颗粒物的清扫作

用和生物利用而处于耗竭状态;随着海洋深度的逐渐增加,两者的含量均呈显著增加趋势,但到达一定深度后均不再增加而达到稳定水平;无论是在表层还是深层,两者之间的摩尔浓度比基本保

收稿日期:2014-01-15 ,修订日期:2014-03-07

基金项目:国家自然科学基金项目(41006022);国家海洋局青年基金项目(2012508);山东省科技厅项目(2012SJGZ02)

作者简介:郭晓月(1988-) 女 河南省新乡市人 硕士研究生 主要研究方向为无机非金属材料 E-mail: xiaoyue4756@126.com

通讯作者:瞿成利(1980-) ,男 湖北省黄梅县人 ,博士 ,主要从事海洋地球化学研究 ,E-mail: clqu@ yic. ac. cn

持在 $Cd/P = 3 \times 10^{-4}$ 左右。这种显著相关性使得 Cd 在古海洋研究中扮演着重要的角色,各种海相碳酸盐沉积物(如有孔虫壳体、珊瑚骨架)中的 Cd/Ca 比值成为了研究营养盐利用和初级生产力变化不可或缺的重要指标 $[^{24}]$ 并被拓展至海洋碳循环研究、古气候变化和大洋洋流路径演化等古海洋、古环境研究领域 $[^{5*8}]$ 。

在前文中[9] 我们运用模拟实验的手段探讨 了海水条件下 Cd 随方解石共沉淀过程中的分异 行为。需要指出的是,海洋中还广泛分布着另一 种 CaCO3矿物 - 文石。方解石和文石虽然在化学 组成上同为 CaCO。,但其晶体构型却存在显著差 异:方解石隶属三方晶系,而文石隶属斜方晶系。 它们在有孔虫壳体和珊瑚骨架中均有分布 其中 有孔虫壳体以方解石质为主 ,而珊瑚骨架以文石 质为主。大量研究表明,这两种 CaCO。矿物无论 是在沉淀动力学过程还是微量元素的共沉淀方面 均存在显著的差异 其生物矿化作用机理也大相 径庭^[10-13]。这一差异首先体现在文石和方解石 的溶解度上 同等条件下文石的溶解度为方解石 的 1.5 倍 [14]。然而 在古海洋研究中相关学者运 用 Cd/Ca 比这一古海洋指标的时候 却依然运用 方解石质有孔虫壳体中 Cd/Ca 比的变化规律来 阐释文石质有孔虫壳体或珊瑚骨架中的 Cd/Ca 比值[5-6]。根据我们目前所了解的情况,有关 Cd 介于文石和海水之间分异行为的研究尚处于空白 状态。

针对上述问题,本文采用稳定加液系统在稳态条件下对海水中 Cd 随文石的共沉淀过程进行了模拟,实验中改变温度、pH、碳酸根浓度等直接参数和文石过饱和度、沉淀速率等间接参数,以期界定 Cd 在文石 – 海水体系中的分异行为并对可能的影响因素进行评估。

1 材料与方法

1.1 实验部分

为便于与前期方解石实验结果进行对比,我们在文石实验中同样采用了由分析纯试剂和蒸馏水配置而成的人工海水[15],并在使用前对其进行3个月以上的陈化处理以尽可能去除其中的磷酸盐,此举的目的是避免磷酸根对文石沉淀的抑制作用[16]。实验所用初始反应溶液由经0.45 μm 孔径滤膜过滤后的人工海水、Cd 元素标液配置而

成 随后向其中加入适量 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至近中性,最后依照设定的文石过饱和度向其中加入对应质量的 NaHCO3 固体。实验中用于诱导 $CaCO_3$ 沉淀的晶核为参照前人方法 $CaCO_3$ 沉淀的晶核为参照前人方法 $CaCO_3$ 沉淀的晶核为参照前人方法 $CaCO_3$ 沉淀的晶核为参照前人方法 $CaCO_3$ 不 $CaCO_3$

在实验中 我们采用了与前期研究相同的稳定加液—反应系统 实验的基本条件和各项操作也基本一致 在此就不再一一赘述。文石实验同样共分为 4 组 其中 25 $^{\circ}$ 两组、15 $^{\circ}$ 和 5 $^{\circ}$ 各一组。 1.2 分析和计算

实验中所需测定的直接参数主要有溶液的 pH、碱度、 Ca^{2+} 浓度以及固体中的 Cd 含量。其中 pH 由梅特勒 235 型 pH 计测得 、碱度和 Ca^{2+} 浓度 由万通 798 型滴定仪测得,固体中的 Cd 含量由 ICP-MS($Thermo\ X\ Series$)测得。实验所生成的文石沉淀质量(W_{overg} ,g) 由溶液反应前后的碱度差异(ΔA , mmol/kg)乘以反应溶液质量($W_{sol'n}$,g) 得出 即

$$W_{\text{overg}} = W_{\text{sol'n}} \cdot \Delta A/20 000$$

文石沉淀速率 $[R, \mu mol/(m^2 \cdot h)]$ 相应的则由沉淀质量 (W_{overg}, g) 、晶核表面积 (S, m^2) 和反应时间 (t, h) 等参数计算得出,即

$$R = \frac{W_{\text{overg}}}{100 \, \bullet \, t \, \bullet \, S} \, \bullet \, 10^6 = \frac{W_{\text{sol'n}} \, \bullet \, \Delta At}{2t \, \bullet \, S}$$

 Cd 在新生沉淀中的浓度($\operatorname{Cd}_{\operatorname{overg}}$)则参照下式 计算得出 即

$$\mathrm{Cd}_{\mathrm{overg}} = \mathrm{Cd}_{\mathrm{solid}} \, \bullet \, \frac{W_{\mathrm{seed}} + W_{\mathrm{overg}}}{W_{\mathrm{overg}}}$$

其中: Cd_{solid} 代表测定得出的固体中 Cd 含量; W_{seed} 代表实验中用作晶核的文石质量。与方解石实验有所不同的是:由于新生文石沉淀中的 Cd 含量非常低 绝大部分 Cd 仍保留于溶液中,因而 Cd 在溶液中的含量 $(Cd_{sol'n})$ 可基本认定为与初始浓度相当。Cd 在文石一海水体系中的分异行为最终以分异系数 (D_{Cd}) 的方式予以界定,其计算方式为

$$D_{\mathrm{Cd}} = \frac{\left(\left. \mathrm{Cd/Ca} \right)_{\mathrm{aragonite}}}{\left(\left. \mathrm{Cd/Ca} \right)_{\mathrm{seawater}}} = \frac{\left(\left. \mathrm{Cd}_{\mathrm{overg}} \right/ \mathrm{Ca}_{\mathrm{overg}} \right)}{\left(\left. \mathrm{Cd}_{\mathrm{sol'n}} \right/ \mathrm{Ca}_{\mathrm{sol'n}} \right)}$$

2 结果与讨论

2.1 文石沉淀过程

本文所涉及的基本实验参数如表 1 所示 ,从 中可以看出文石的沉淀速率 (R) 和溶液中的文石 过饱和度 (Ω_a) 之间存在良好的相关性。依照前 人结论^[17],文石沉淀形成的动力学过程可以通过如下的经验方程予以表达:

$$\log(R) = n \cdot \log(\Omega_a - 1) + \log(k)$$

其中:n 和 k 在特定温度下均为常值。在此需要指出的是,这些方程与同一温度下得到的方解石沉淀动力学方程有着明显的差异,表明海水中碳酸钙沉淀的形成会因晶体矿物学的不同而发生变化。

表1 实验基本参数

Tab. 1 Primary parameters of experiments

<i>T</i> /℃	实验数量	$W_{ m seed}$ /g	рН	$W_{ m overg}$ /mg	Ω_a	<i>R</i> /μmol • (m ² • h)	R 与 $\Omega_{ m a}$ 的拟合方程	r^2
25	23	0.6	7.41 ~7.78	2.8 ~ 17.7	1.3 ~ 5.7	0.32 ~38.5	$\log(R) = 2.78* \log(\Omega_a - 1) + 0.44$	0.96
15	13	0.6	7.60 ~ 7.79	2.2~11.2	2.1 ~4.9	0.35 ~11.5	$\log(R) = 2.69* \log(\Omega_a - 1) - 0.52$	0.94
5	11	0.6	7.60 ~ 7.82	0.4 ~ 2.3	1.5 ~ 3.8	0.09 ~ 3.73	$\log(R) = 1.90* \log(\Omega_a - 1) - 0.38$	0.94

为进一步核实文石实验中所形成的 $CaCO_3$ 矿物学特征,本文单独设计了一个高过饱和度、长周期实验,实验所生成的沉淀量约为 0.1g。如图 1 所示,在这种条件下得到的晶核 + 新生沉淀的 X 射线衍射谱图与晶核一致,而与方解石 X 射线衍射谱图存在显著差异,由此可以确定新生的 $Ca-CO_3$ 沉淀为文石。

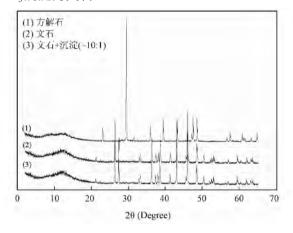


图 1 碳酸钙矿物 X 射线衍射谱图

Fig. 1 X ray diffraction spectrum of $CaCO_3$ minerals

2.2 分异行为

表 2 列出了文石实验中 Cd 分异行为的基本情况 从中可以看出 Cd 在海水-文石体系中的分异作用非常的弱。实验所获得的 D_{Cd} 值整体置信区间在 1.0 以下 表明 Cd 更倾向于保留在海水而进入文石沉淀 Cd 可基本界定为不相容元素。相比之下 Cd 介于方解石和海水之间的分异系数分别高达 $33.0 \sim 61.8 (5\%) \times 31.8 \sim 55.0 (15\%)$ 和

 $17.7 \sim 31.8(25\%)^{[9]}$ 。整体而言,文石实验所得 D_{ca} 值相比方解石实验约低 2 个数量级。此外, D_{ca} 值对于文石沉淀速率的响应也与 D_{ca} 值对方解石沉淀速率的响应截然不同: 文石实验中 D_{ca} 值随着沉淀速率的增加呈逐渐上升趋势(图 2),而方解石 D_{ca} 值却随着沉淀速率的增加而呈下降趋势。这些显著差异表明,虽然在化学组成上同为 $CaCO_3$,但文石和方解石在晶体结构上的差异决定了两者不仅在沉淀动力学过程上存在显著差异,而且在 Cd 的共沉淀过程和分异行为方面也存在截然不同的表现。

表 2 Cd 分异行为简述

Tab. 2 Brief description of cadmium partitionbehavior

T/℃	FC17/1	$D_{ m Cd}$			
1/ C	[Cd]/ng • g ⁻¹ —	最小值	中值	最大值	
25	20	0.35	0.53	0.71	
15	40	0.24	0.60	0.87	
5	20	0.31	0.54	0.89	

从图 2 中还可以看出 温度对于 Cd 在文石—海水体系中的分异行为也有一定的影响。随着温度的增加 D_{Cd} 值与文石沉淀速率之间的拟合线逐渐向右方移动。这一点可能与文石的溶解度有关 温度越低文石的溶解度就越大 而相应的沉淀速率则越低[11]。

为了更好的表述文石和方解石之间的差异,本文对文石中的实验数据进行了归一化处理。首先 鉴于沉淀速率和过饱和度之间的相关性,选用 $\log(\Omega_a-1)$ 这一参数来替代图 2 中的 X 轴 $\log(\Omega_a-1)$

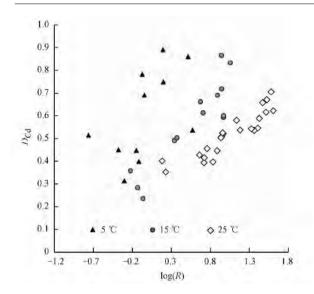


图 2 不同温度下 D_{c_1} 对文石沉淀速率的响应

Fig. 2 Responses of $\!D_{\rm Cd}$ to a ragonite precipitation rates at different temperature

(R)。其次,无论是方解石还是文石, $\log(\Omega-1)$ 所表征的变量均为溶液中的碳酸根浓度,因而可以将文石实验中的 $\log(\Omega_a-1)$ 替换为 $\log(\Omega_c-1)$ 即用方解石过饱和度来表征溶液中的 $CaCO_3$ 浓度。另一方面,在 Y 轴设置方面针对方解石和文石中 D_{Ca} 值进行差异性调整,最终以图 3 的形式进行表达。归一化后的结果显示不仅仅 Cd 的分异行为存在明显差异,而且其分异行为的控制因素也存在显著差异:方解石中 Cd 的分异行为同时受控于温度和碳酸根浓度这两个直接参数,而文石中 Cd 的分异行为基本只受控于碳酸根浓度。

2.3 分异机制

Rimstidt 等^[13] 在总结微量元素随碳酸盐矿物 共沉淀过程时表示, 微量元素介于碳酸盐矿物和 水溶液之间的分异行为会受控于相关碳酸盐矿物 沉淀形成的动力学过程。在热力学平衡的条件下,如果该元素的分异系数大于1,其分异系数将随着沉淀速率的增加而逐渐减小;相反, 若该元素 在热力学平衡条件下的分异系数小于1,其分异系数将随着沉淀速率的增加而增加。对于特定碳酸盐矿物而言, 微量元素在热力学平衡条件下分异系数的大小则取决于其相容性。本文中所涉及 到的 Cd 在两种 CaCO₃ 矿物中的分异行为则是这一理论的最佳范例。在自然界中,纯 CdCO₃ 主要 以菱镉矿的形式存在, 而菱镉矿与方解石同在晶

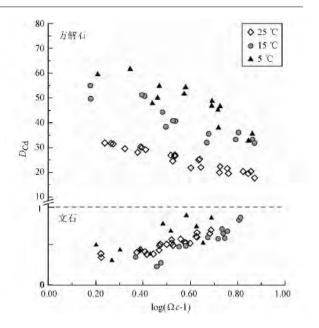


图 3 Cd 在不同 CaCO₃—海水体系中的分异行为对比 Fig. 3 Comparison of Cd partition behavior in different Ca—

CO₃-seawater systems

体结构上同为三方晶系。加之 Cd^{2+} 在同等配位 条件下的离子半径与 Ca^{2+} 非常接近 $\mathcal{L}Cd^{2+}$ 因而可以通过类质同相代替的方式进入方解石晶格 \mathcal{L} 也就是为什么 Cd 在方解石实验中表现为相容元素。

与方解石相反的是 ,文石在晶体构型上为斜方晶系 ,这一晶型与菱镉矿存在显著差异。相关研究显示 ,如果溶液相对于 $CdCO_3$ 呈过饱和状态 , $CdCO_3$ 文石和方解石表面均可以形成沉淀^[18]。然而 ,无论是其中哪一种 $CaCO_3$ 矿物 , $CdCO_3$ 沉淀均是以菱镉矿的形式存在。这一现象表明 , Cd^{2+} 在随文石共沉淀过程中极有可能无法进入文石晶格 ,其在文石中所能占据的位置很有可能只是文石中的晶格缺陷点。这也解释了为什么文石实验中 D_{Cd} 值会随沉淀速率的增加而上升 ,因为沉淀速率越高文石的晶格缺陷将会越多。

3 结 论

(1) Cd 介于文石和海水之间的分异系数整体在 1 以下 表明 Cd 对于文石表现为不相容元素。 Cd 分异行为的主要控制因子为碳酸根浓度和 Ca-CO $_3$ 沉淀速率。

(2) Cd 在文石-海水体系中的分异行为显著 区别于其在方解石-海水体系中的分异行为,Cd 随 CaCO₃的共沉淀过程受到相应 CaCO₃矿物晶体

结构的影响。

(3) 在运用海相 $CaCO_3$ 沉积物中 Cd/Ca 比值 作为古海洋研究指标的时候 ,应严格区分相关载体的晶体矿物学差异。

参考文献:

- [1] BOYLE E A. Cadmium: chemical tracer of deep water paleoceanography [J]. Paleoceanography, 1988, 3(4): 471-489.
- [2] BOYLE E A. Cadmium and δ¹³ C paleochemical ocean distributions during the stage 2 glacial maximum [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences , 1992 , 20: 245-287.
- [3] ELDERFIELD H, RICKABY R E M. Oceanic Cd/P ratio and nutrient utilization in the glacial Southern Ocean [J]. Nature, 2000, 405: 305-310.
- [4] LIN H, LAI C, TING H, et al. Late Pleistocene nutrients and sea surface productivity in the South China Sea: A record of teleconnections with northern hemisphere events [J]. Marine Geology, 1999, 156(1): 197-210.
- [5] SHEN G T, BOYEL E A, LEA D W. Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout [J]. Nature, 1987, 328: 794-796.
- [6] REUER M K, BOYLE E A, COLE J E. A mid-twentieth century reduction in tropical upwelling inferred from coralline trace element proxies [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 210(3/4): 437-452.
- [7] ROSENTHAL Y, BOYLE E A, LABEYRIE L, et al. Glacial enrichments of authigenic Cd and U in Subantarctic sediments: A climatic control on the element's oceanic budget [J]. Paleoceanography, 1995, 10(3): 395-413.
- [8] RICKABY R E M , ELDERFIELD H. Planktonic foraminiferal Cd/Ca: Paleonutrients or Paleotemperature [J]. Paleoceanography , 1999 , 14(3): 293-303.
- [9] 王丕波 闫 晶 汪海荣 筹 海水条件下 Cd-CaCO3 共沉淀过程

- 的动力学表达:方解石 [J]. 海洋环境科学 ,2012 ,31 (5): 649-652.
- [10] WRAY J L , DANIELS F. Precipitation of calcite and aragonite
 [J]. Journal of the American Chemical Society ,1957 ,79 (9):
 2031–2034.
- [11] BURTON E A , WALTER L M. Relative precipitation rates of a-ragonite and Mg calcite from seawater: Temperature or carbonate ion control [J]. Geology , 1987 , 15(2): 111-114.
- [12] ZHONG S, MUCCI A. Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions [J]. Chemical Geology, 1989, 78 (3– 4): 283-299.
- [13] RIMSTIDT J D , BALOG A , WEBB J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1998 , 62 (11) , 1851-1863.
- [14] MUCCI A. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure [J]. American Journal of Science, 1983, 283: 780-799.
- [15] KESTER R, DUEDALL W, CONNORS N, et al. Preparation of artificial seawater [J]. Limnology and Oceanography, 1967, 12(1): 176-179.
- [16] MUCCI A. Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1986 , 50 , 2255-2265.
- [17] MORSE J W. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation [C] // R J Reeder Carbonates: Mineralogy and Chemistry; Review of Mineralogy (11). Chantilly: Mineralogical Society of America, 1983: 227-264.
- [18] KOHLER S J, CUBILLAS P, RODRIGUEZ-BLANCO J D, et al. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of otherdivalent cations [J]. Environment Science and Technology, 2007, 41(1): 112-118.