

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.06.022

李鹏飞, 刘云, 李越焯, 等. 柠檬酸对珊瑚砂溶蚀过程及机理研究. 土壤, 2020, 52(6): 1263–1271.

柠檬酸对珊瑚砂溶蚀过程及机理研究^①

李鹏飞^{1,2}, 刘云^{2,3*}, 李越焯^{1,2}, 潘杰^{1,2}, 王萍¹, 董元华^{2,3}

(1 兰州交通大学化学与生物工程学院, 兰州 730070; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 有机酸在岩石矿物溶蚀风化及土壤形成的过程中具有较强的促进作用, 了解柠檬酸对珊瑚砂的溶蚀过程对我国岛礁建设具有重要意义。本文通过不同浓度、不同 pH 柠檬酸溶液对珊瑚砂的溶蚀试验, 研究柠檬酸对珊瑚砂的溶蚀过程, 探讨其溶蚀机理。结果表明, 在不同浓度柠檬酸溶液中, 反应初期珊瑚砂中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 迅速溶出, 随后大量的 Ca^{2+} 与柠檬酸反应生成柠檬酸钙沉淀。平衡时溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度随着柠檬酸浓度的增加而增加。在不同初始 pH 柠檬酸溶液中, 当 $\text{pH} < 7$ 时, 溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度随着初始 pH 的升高而降低, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要由碳酸盐矿物与 H^+ 反应而溶出。当初始 $\text{pH} \geq 7$ 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与柠檬酸生成络合物促进 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出, 随着 pH 的升高, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度略有降低。珊瑚砂的溶蚀与柠檬酸钙的沉淀结晶主要受 pH 控制。通过 XRD 和 SEM 的分析表明, 高浓度柠檬酸与珊瑚砂反应生成片状的柠檬酸钙沉淀, 且饱和溶液中柠檬酸与钙离子的结晶生成平整规则的条状四水合柠檬酸钙沉淀。珊瑚砂溶蚀过程中镁方解石最先发生溶蚀, 其次为文石, 最后为方解石。

关键词: 珊瑚砂; 柠檬酸; 溶蚀; 柠檬酸钙

中图分类号: P512.1+2 **文献标志码:** A

Study on Corrosion Process of Coral Sand by Citric Acid

LI Pengfei^{1,2}, LIU Yun^{2,3*}, LI Yuexuan^{1,2}, PAN Jie^{1,2}, WANG Ping¹, DONG Yuanhua^{2,3}

(1 School of Chemical & Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Organic acid is important for rock mineral corrosion and soil formation. Understanding the dissolution process of citric acid on coral sand is of great significance to the construction of island reefs. The corrosion processes of coral sand by different concentrations of citric acid at different pH values were studied. The results showed that Ca^{2+} and Mg^{2+} in coral sand were quickly dissolved in different concentration citric acid at first, and then a large amount of Ca^{2+} was fixed by citric acid to form calcium citrate precipitate. With the increase of citric acid concentration, the concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} and citric acid in the solution were gradually increased. The concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the solution decreased with the increase of the initial pH of the initial citric acid solution when initial pH of citric acid solutions was lower than 7. Ca^{2+} and Mg^{2+} were mainly dissolved by the reaction of carbonate minerals with H^+ . The complex formed by Ca^{2+} , Mg^{2+} and citric acid promoted the dissolution of Ca^{2+} and Mg^{2+} when the initial pH of citric acid solution was more than 7, and the concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} were decreased slightly with the increase of pH. The corrosion of coral and the precipitation of calcium citrate were mainly controlled by pH. XRD and SEM analyses showed that flaky calcium citrate precipitate was formed by high concentration of citric acid reacted with coral sand, and the precipitate from the supersaturated solution was flat regular strip of calcium citrate tetrahydrate. Magnesium calcite was dissolved first during the dissolution process, followed by aragonite and finally calcite.

Key words: Coral sand, Citric acid, Dissolution, Calcium citrate

随着人类社会的迅速发展以及资源的大量消耗, 发展与利用海洋资源已经成为众多国家重要的发展

①基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0501309)和国家自然科学基金面上项目(21477137)资助。

* 通讯作者(yliu@issas.ac.cn)

作者简介: 李鹏飞(1992—), 男, 山西大同人, 硕士研究生, 主要研究方向为珊瑚砂风化成土。E-mail: 51897327@qq.com

方向。海岛作为海洋的重要组成部分,资源巨大,其可持续发展关系到海洋的生态平衡、海洋经济发展以及国家安全。因此,海岛资源合理的开发利用与海岛的可持续发展已引起国内外学者的高度关注^[1-2]。中国热带珊瑚岛礁是由珊瑚砂堆积形成,具有高盐、强碱、贫瘠等独特的生态环境,不利于植物的生长与定居,而植被是海岛的 3 个基本组成要素之一^[3],岛礁快速土壤化改造是构建岛礁稳定植被的关键。近年来,我国学者对南海诸岛植物和植被的研究较多^[4-6],为热带岛礁植被重建与可持续发展提供了重要的理论支持。植物残体、植物根系以及微生物都能分泌出小分子有机酸^[7-8],其在原生矿物与次生矿物的溶蚀风化过程中有着较强的促进作用^[9],其中有机酸中的二元和三元羧酸对金属离子具有很强的络合能力,能加快矿物溶蚀以及促进碳酸盐岩溶蚀风化^[10-11],而矿物风化是土壤形成的前提与基础。小分子有机酸对矿物风化速率与程度的影响近年来研究较多^[12-13],土壤中的有机酸菌群^[14]可以通过分泌有机酸(草酸、乳酸、柠檬酸和琥珀酸)促进方解石的风化溶解,其中草酸、乳酸和琥珀酸能使方解石颗粒失重,而柠檬酸能导致方解石发生重结晶行为^[15-18],同时,矿物溶解过程中释放的元素也为微生物的生长与繁殖提供了能量。此外矿物所处环境对其风化具有较强的影响,环境中 pH 越小,矿物风化作用越强^[13];小分子有机酸也可导致硅酸盐矿物和磷酸盐矿物的溶蚀过程以及改变矿物晶型^[11]。然而目前对于小分子有机酸溶蚀风化珊瑚砂的相关研究及机理探讨均未见报道。

因此,本文以土壤中广泛存在的柠檬酸作为小分子有机酸代表物,开展了柠檬酸对珊瑚砂的溶蚀研究,分析了不同浓度和不同 pH 柠檬酸溶液对珊瑚砂的溶蚀过程,结合柠檬酸的解离与柠檬酸钙沉积理论,研究柠檬酸与珊瑚砂的反应过程及机理,以期为岛礁的建设提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 试验材料

珊瑚砂样品:试验所采用的珊瑚砂采自中国南方某岛屿,将珊瑚砂用自来水和去离子水反复浸泡清洗,直到浸泡液的电导低于 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$,烘干后过筛取 1~2 mm 的珊瑚砂备用。

1.2 试验试剂

HCl、NaOH、柠檬酸均为分析纯试剂,其中柠檬酸与 HCl 购自南京化学股份有限公司,NaOH 购自上海沃凯生物技术公司。

1.3 试验仪器

上海傲谱 AP1302 型火焰光度计;美国珀金埃尔默 Optima 8000 型电感耦合等离子原子发射光谱仪;日本理学 issa-120644 型 X 射线衍射仪(XRD);德国蔡司 MERLIM 型扫描电子显微镜(SEM);北京赛多利斯 BSA124S 型分析天平;美国奥利龙 Star A211 型台式数显酸度计;北京莱伯泰科 UV8100B 型分光光度计;太仓华美 QHZ-12B 型组合式全温度恒温振荡培养箱;美国尼高利 Nicolet 8700 型红外光谱仪。

1.4 试验方法

1.4.1 珊瑚砂物相分析 运用 X 射线衍射仪、红外光谱、电镜分析仪对洗净后的珊瑚砂以及溶蚀后固体进行分析。X 射线衍射光谱使用 Cu 靶,电压 40 kV,电流 20 mA,扫描速度 2°/min,扫描步长 0.02°,扫描范围 2°~60°。XRD 数据使用软件 MDI Jade6.5 处理。SEM 图像通过高分辨率热场发射扫描电镜 MERLIN SE2 得到。红外光谱扫描范围 650~4 000 cm^{-1} ,KBr 压片,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32,红外光谱数据使用软件 OMNIC 9.2 进行处理。

1.4.2 不同浓度柠檬酸对珊瑚砂溶蚀动态过程 准确称取烘干后的珊瑚砂 5.00 g 于 250 ml 锥形瓶中,分别与 1、10、100 mmol/L 的柠檬酸溶液 100 ml 混合后,加盖硅胶塞防止空气中的 CO_2 进入。置于 30 $^{\circ}\text{C}$,185 r/min 的摇床中振荡。分别于 1、2、4、8、12、18、24、36、48、72、96、120 h 时将锥形瓶取出,用隔膜真空泵(50 μm 滤膜)快速过滤固液分离,测定液体部分的 pH 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及柠檬酸浓度,并运用 XRD 和红外光谱仪分析固体部分组成,SEM 观察其表面形貌。

1.4.3 不同 pH 对柠檬酸溶蚀珊瑚砂的影响 准确称取备用的珊瑚砂 5.00 g 于 250 ml 的锥形瓶中,分别与不同初始 pH(1、3、5、7、9、11、13)、浓度为 10 mmol/L 的 100 ml 柠檬酸溶液(用 1 mol/L NaOH 和 HCl 调节)混合,加盖硅胶塞后于 30 $^{\circ}\text{C}$,185 r/min 摇床中振荡 48 h,快速过滤固液分离,测定液体部分 pH 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及柠檬酸浓度。

选取初始 pH 为 1、7、13 的柠檬酸溶液进行动态试验,分别在 1、2、4、8、12、18、24、36、48 h 将锥形瓶取出,快速过滤固液分离,测定液体部分的 pH 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及柠檬酸浓度,固体部分采用 XRD 对其晶体晶型进行半定量分析。

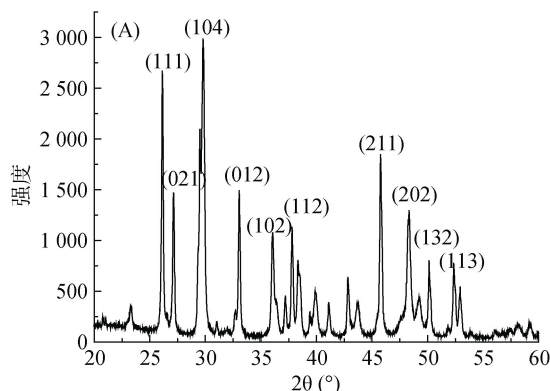
溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度用火焰光度计及 ICP-OES 进行测定,pH 采用 Star A211 pH 计测定。柠檬酸浓度使用 Fe^{3+} 络合分光光度法进行测定^[19]。

上述系列试验均设置3次重复。

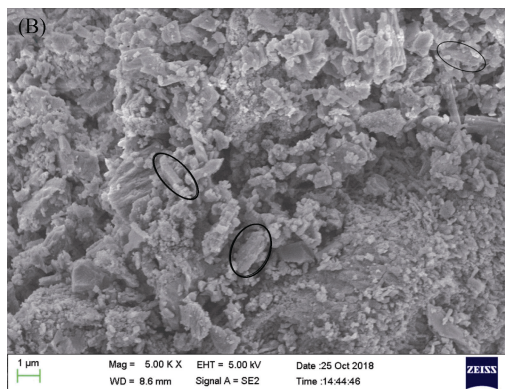
2 结果

2.1 珊瑚砂组分分析

用X射线衍射仪对珊瑚砂进行物相分析,衍射谱图如图1所示,其特征谱线为3.408 5(111)、3.285 1(021)、2.995 7(104)、2.708 9(012)、2.491 2(102)、2.379 1(112)、1.980 5(211)、1.884 9(202)、1.817 9(132)、1.745 9(113)。采用Jade 6.5分析软件将衍射



图谱与PDF卡片库对比,发现该图谱与文石(卡片71-1663)匹配,特征峰2.995 7(104)经过筛选比对确定其为镁方解石的特征峰,此外少量的杂峰显示珊瑚砂中还含有少量的方解石。运用Jade中PIR对样品进行半定量分析得出珊瑚砂中各组分的含量分别为文石(570 g/kg)、镁方解石(380 g/kg)、方解石(50 g/kg)。在珊瑚砂的SEM图(图1B)中可以明显地观察到其表面粗糙多孔,内部分布着大量条状文石晶须。



(A.珊瑚砂的XRD谱图; B.珊瑚砂的SEM图片(图中圈画标识为文石晶须))

图1 珊瑚砂的X射线衍射谱图及SEM图片

Fig. 1 X-ray diffractogram and SEM photograph of coral sand

2.2 不同浓度柠檬酸对珊瑚砂溶蚀动态过程

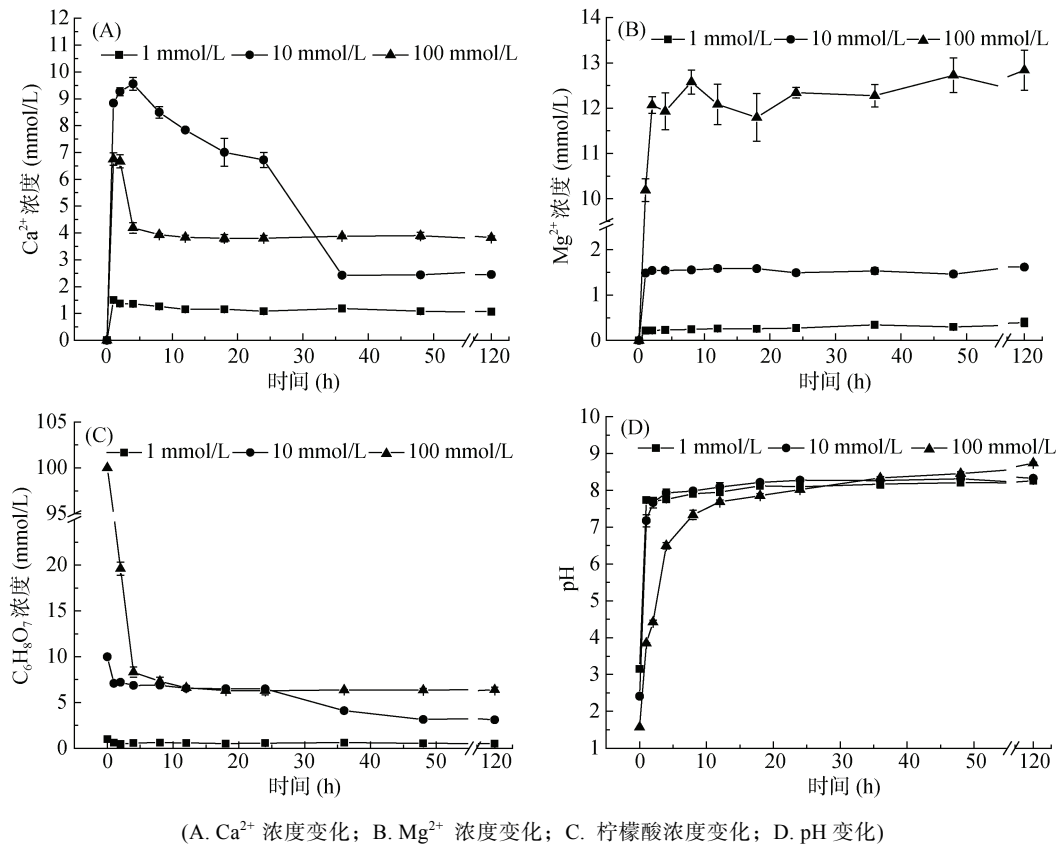
图2A、2B为不同浓度柠檬酸溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度随时间的变化曲线。由图可知,当柠檬酸浓度为100 mmol/L时,在1 h时溶液中 Ca^{2+} 浓度最高,随后迅速降低,在4 h时 Ca^{2+} 浓度达到平衡,其浓度为3.82 mmol/L。在此处理中,起始时 Ca^{2+} 迅速大量地溶出,溶液中柠檬酸浓度较高,导致柠檬酸钙的结晶速率较快,在1 h、2 h时分离的样品溶液中,大量的 Ca^{2+} 仍与柠檬酸及柠檬酸根在样品管壁上络合形成柠檬酸钙结晶物,导致测量时溶液中 Ca^{2+} 浓度降低。当柠檬酸浓度为10 mmol/L时,在0~4 h内,随着时间的增加 Ca^{2+} 浓度迅速升高,随后逐渐降低,在36 h时 Ca^{2+} 浓度达到平衡,其浓度为2.45 mmol/L。当柠檬酸浓度为1 mmol/L时, Ca^{2+} 浓度在1 h时达到最高,随后缓慢降低,在48 h时 Ca^{2+} 浓度达到平衡,其浓度为1.07 mmol/L。当柠檬酸浓度为100 mmol/L时, Mg^{2+} 浓度在2 h内迅速升高,随后缓慢上升,在120 h时浓度为12.84 mmol/L。当柠檬酸浓度为10、10 mmol/L时, Mg^{2+} 浓度在1 h内迅速升高,随后缓慢上升,在120 h时浓度分别为1.61 mmol/L和0.40 mmol/L。图2C与2D为柠檬酸浓度与pH随时

间的变化曲线。1、10、100 mmol/L的柠檬酸溶液,初始的pH分别为3.15、2.41、1.57,在反应开始阶段pH迅速上升,随着反应的进行上升趋势逐渐平缓,随后反应逐渐趋于平衡,反应结束后柠檬酸溶液pH分别为8.26、8.33、8.74。在100、10 mmol/L柠檬酸溶液中,柠檬酸浓度在反应初始阶段迅速减小随后趋于平衡;在1 mmol/L柠檬酸中,柠檬酸浓度随着时间的增加略有降低。

2.3 不同初始pH对柠檬酸溶蚀珊瑚砂的影响

图3表示不同初始pH的10 mmol/L柠檬酸溶液与珊瑚砂混合振荡48 h后溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度。随着pH的升高,溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度逐渐降低,且溶液中 Ca^{2+} 浓度是 Mg^{2+} 浓度的13倍~14倍。当 $1 \leq \text{pH} < 7$ 时,pH对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出影响较大,溶液pH决定着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出量大小;当 $7 \leq \text{pH} \leq 11$ 时,pH对溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出影响较小;在pH为13时溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度低至0.99 mmol/L和0.013 mmol/L。

表1为48 h时不同初始pH柠檬酸溶液中pH与柠檬酸浓度值。当初始pH<7,反应48 h后溶液pH范围为8~9;当初始pH为7、9、11时,反应48 h



(A. Ca^{2+} 浓度变化; B. Mg^{2+} 浓度变化; C. 柠檬酸浓度变化; D. pH 变化)
图 2 珊瑚砂反应动力学
Fig. 2 Reaction kinetics of coral sand

后溶液的平衡 pH 为 10 左右; 当初始 pH 为 13 时, 反应 48 h 后平衡时 pH 为 11.87。当初始 pH 为 3、5、7、9、11 时, 溶液中柠檬酸浓度均为 7 mmol/L 左右; 当初始 pH 为 1 时, 柠檬酸浓度为 2.15 mmol/L; 当初始 pH 为 13 时, 柠檬酸浓度为 9.08 mmol/L。

图 4 为柠檬酸(10 mmol/L, 初始 pH = 1、7、13)溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度, 柠檬酸浓度及 pH 随时间的变化曲线图。当柠檬酸初始 pH 为 1 时, Ca^{2+} 浓度在 1 h 内迅速升高, 在 1~18 h 内缓慢上升, 随后缓慢降低, 在 36 h 时反应达到平衡; Mg^{2+} 浓度在 1 h 内迅速升高, 随后缓慢上升, 在 12 h 时达到平衡; 柠檬酸浓度在 1 h 内迅速降低随后缓慢降低, 在 24 h 时达到平衡; pH 在 1 h 内迅速升高, 随后缓慢上升, 在 12 h 时达到平衡。当柠檬酸初始 pH 为 7 时, Ca^{2+} 浓度缓慢上升, 在 12 h 时达到平衡; Mg^{2+} 浓度 1 h 内迅速升高, 随后缓慢上升; 柠檬酸浓度在 1 h 内迅

速降低, 随后缓慢降低, 在 24 h 达到平衡; pH 在 1 h 内迅速升高, 随后逐渐趋于平衡。当柠檬酸初始 pH 为 13 时, Ca^{2+} 浓度缓慢上升, 在 24 h 时达到平

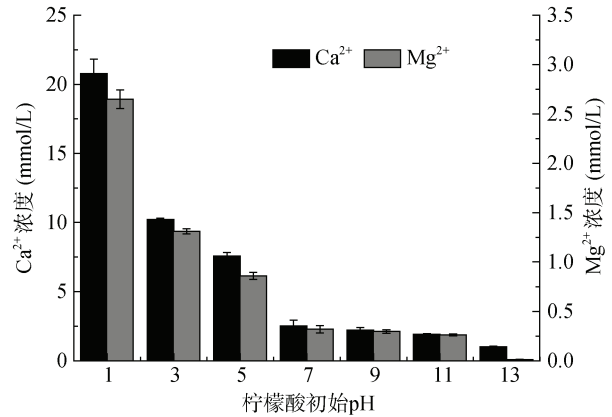
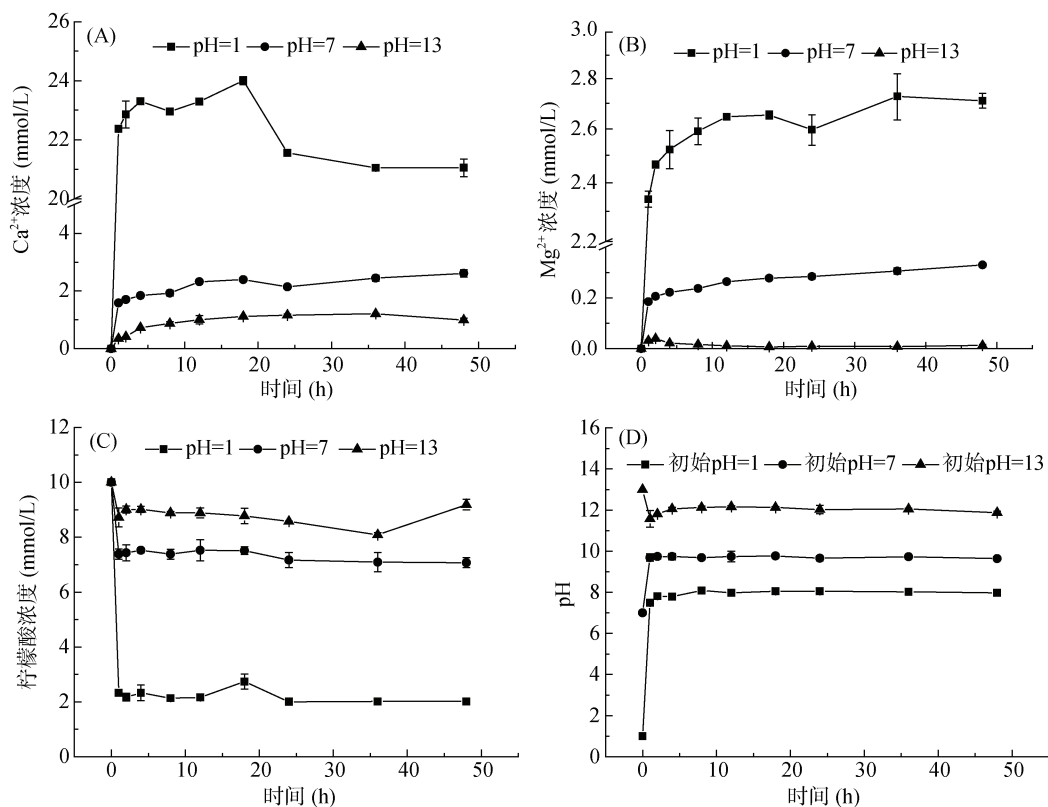


图 3 不同 pH 柠檬酸 48 h 时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度
Fig. 3 Concentrations of Ca^{2+} and Mg^{2+} of citric acid with different pH values at 48 h

表 1 48 h 时柠檬酸 pH 与柠檬酸浓度
Table 1 pH and concentration of citric acid at 48 h

初始 pH	1	3	5	7	9	11	13
反应后 pH	8.29	8.63	8.98	9.79	10.03	10.18	11.87
反应后柠檬酸浓度(mmol/L)	2.15	7.43	7.13	7.38	7.01	6.85	9.08



(A. Ca^{2+} 浓度变化; B. Mg^{2+} 浓度变化; C. 柠檬酸浓度变化; D. pH 变化)

图 4 不同 pH 下 10 mmol/L 柠檬酸溶液中不同离子及 pH 随时间的变化

Fig. 4 Changes of different ions and pH with time in 10 mmol/L citric acid solution of different pH values

衡，其溶出量低，溶出速率缓慢；而溶液中 Mg^{2+} 浓度接近零；柠檬酸浓度在 1 h 内略有降低，随后缓慢降低，在 24 h 时达到平衡；pH 在 1 h 内降低至 11.57，在 1~12 h 时缓慢上升，在 12 h 达到平衡。

2.4 珊瑚砂溶蚀后晶型和形貌特征

图 5 分别为 1、10、100 mmol/L 的柠檬酸与珊瑚砂振荡反应 120 h 后固相，100 mmol/L 的柠檬酸

与珊瑚砂反应 1 h 固液分离后液相部分静置一段时间后结晶析出固体产物，以及珊瑚原砂的 XRD 谱图。分别运用 Jade 6.5 对其物相组成及含量进行分析，结果如表 2 所示，当柠檬酸浓度为 100 mmol/L 时，有大量四水合柠檬酸钙沉淀的产生，随着柠檬酸浓度的增大，镁方解石/方解石的相对含量逐渐减小。

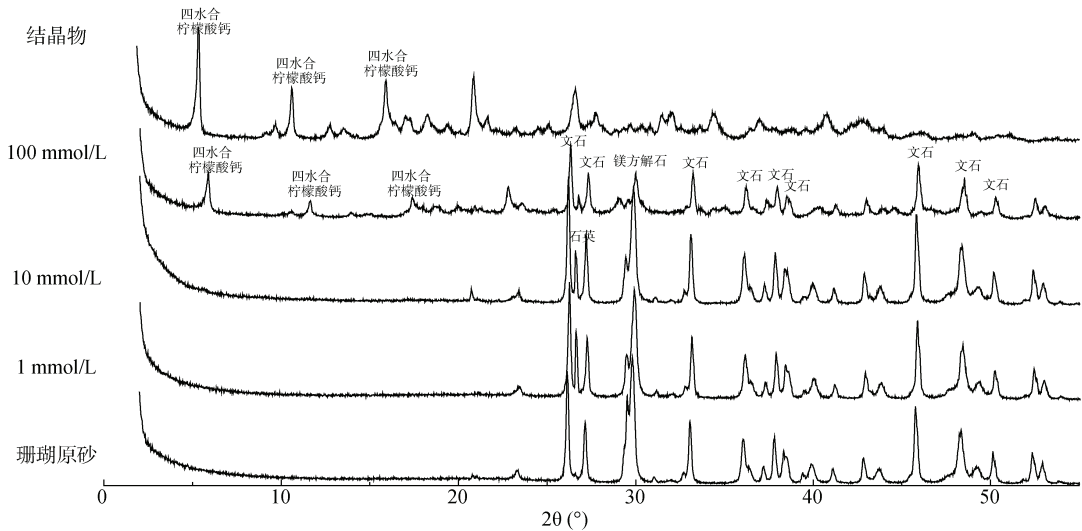


图 5 柠檬酸与珊瑚砂反应 120 h 后固体部分 XRD 谱图

Fig. 5 XRD of solids after citric acid reacted with coral sand for 120 h

表 2 柠檬酸(100 mmol/L)与珊瑚砂反应 120 h 后固相部分组成

Table 2 Solid phase fractionation after citric acid (100 mmol/L) reacted with coral sand for 120 h

柠檬酸浓度 (mmol/L)	镁方解石 (g/kg)	文石 (g/kg)	方解石 (g/kg)	水柠檬钙 石(g/kg)	石英 (g/kg)
100	130	110	50	710	0
10	330	550	80	0	40
1	360	560	80	0	0
0	380	570	5	0	0

图 6 为 100 mmol/L 柠檬酸与珊瑚砂反应 1 h 后液相静置一段时间后固体的红外光谱图,在 4 000 ~

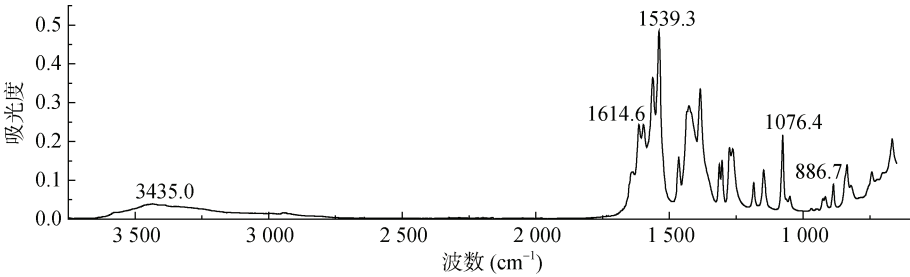


图 6 结晶固体物红外光谱图
Fig. 6 FTIR spectrum of crystalline solids

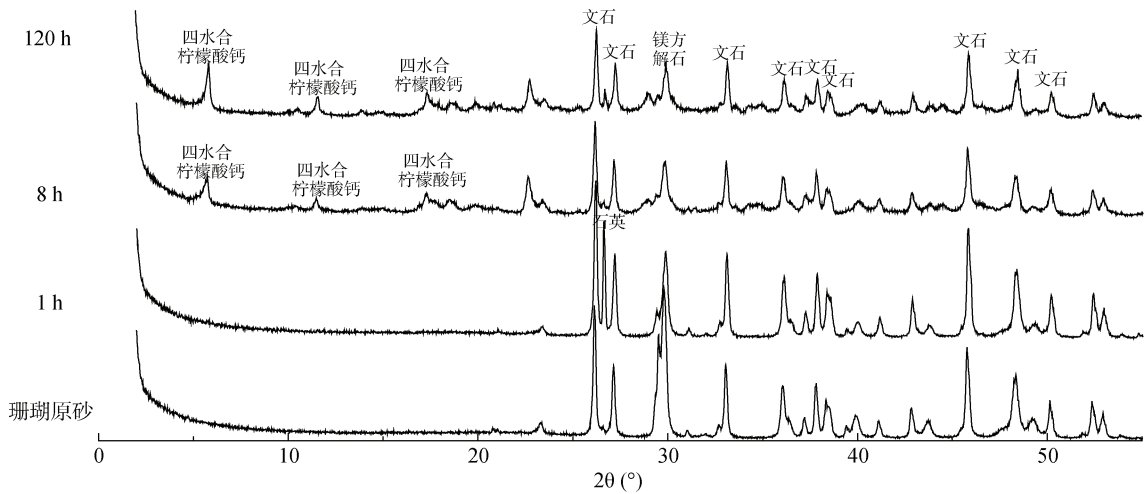


图 7 柠檬酸(100 mmol/L)与珊瑚砂反应不同时间固体部分 XRD 谱图
Fig. 7 XRD of solid fractions after citric acid (100 mmol/L) reacted with coral sand for different time

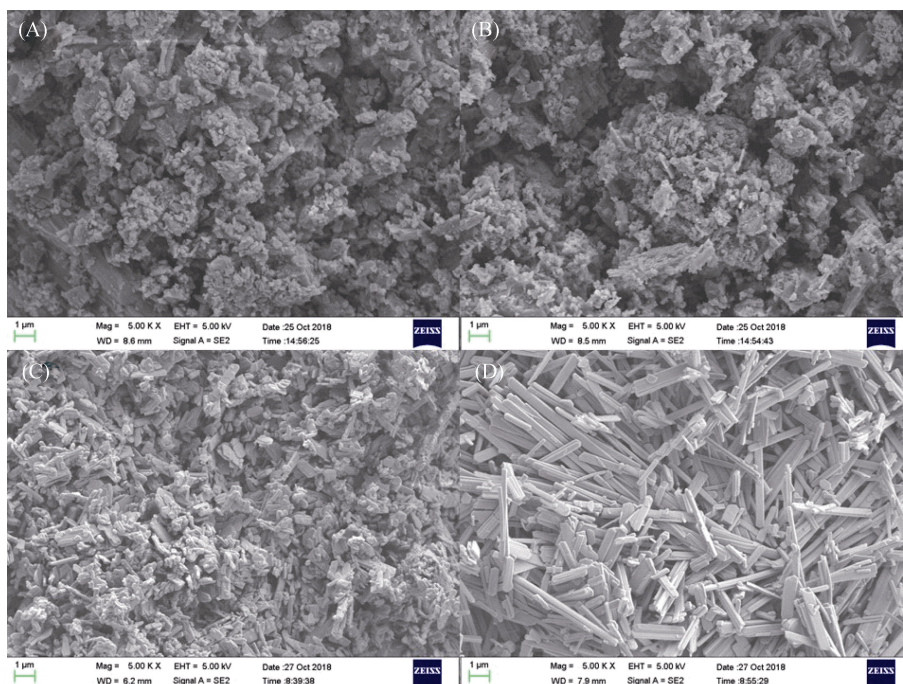
表 3 柠檬酸(100 mmol/L)与珊瑚砂反应不同时间后固相部分组成

Table 3 Solid phase fractions after citric acid (100 mmol/L) reacted with coral sand for different time

反应时 间(h)	镁方解 石(g/kg)	文石 (g/kg)	方解石 (g/kg)	水柠檬钙 石(g/kg)	石英 (g/kg)
120	130	110	50	710	0
8	230	170	130	450	20
1	220	710	30	0	40
0	380	570	50	0	0

2 000 cm^{-1} 只有一个峰,说明此化合物只含有一个羟基。在指纹区,1 614.6、1 539.3、1 076.4、886.7 cm^{-1} 等均为四水合柠檬酸钙的特征峰。因此,此结晶物为四水合柠檬酸钙^[20]。图 7 分别为珊瑚砂与 100 mmol/L 柠檬酸与珊瑚砂反应 1、8、120 h 时固相部分的 XRD 谱图,分别运用 Jade 6.5 对其物相组成及含量进行分析。结果如表 3 所示,在 1 h 时,镁方解石含量显著降低;在 8 h 时文石含量显著降低,并伴有少量的柠檬酸钙沉淀的生成;在 120 h 时,镁方解石与文石的含量都有所降低,并生成大量的柠檬酸钙沉淀。

图 8 中 A、B、C 分别为 1、10、100 mmol/L 的柠檬酸与珊瑚砂振荡反应 120 h 后剩余固相部分放大 5 000 倍的 SEM 图片,图 A 和 B 中由于柠檬酸钙含量较低,因此很难明显地观察到柠檬酸钙晶体的存在;在图 C 中,可以观察到在珊瑚砂表面覆盖着大量的鳞片状柠檬酸钙晶体。图 D 是柠檬酸与珊瑚砂反应 1 h 液相部分静置一段时间后结晶析出产物,该结晶固体为规则、平整的条状柠檬酸钙晶体。



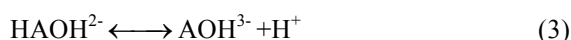
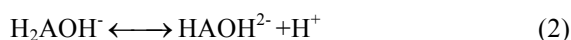
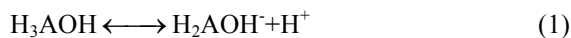
(A. 1 mmol/L 柠檬酸; B. 10 mmol/L 柠檬酸; C. 100 mmol/L 柠檬酸; D. 100 mmol/L 柠檬酸与珊瑚砂反应 1 h 液相部分静置一段时间后结晶析出固体)

图 8 不同浓度柠檬酸与珊瑚砂反应 120 h 后固相部分的 SEM 图片

Fig. 8 SEM photograph of solid phase fractions after citric acid reacted with coral sand for 120 h

3 讨论

柠檬酸(H_3AOH)是一种三元弱酸,其在水中的电离方程式如式(1)~(4)所示:



其中, A 为 $C_6H_4O_6$, 柠檬酸的形态分布取决于其解离常数(K_a)和 pH。在 25 °C 下, pK_{a1} 、 pK_{a2} 、 pK_{a3} 、 pK_{a4} 的值分别为 3.13、4.76、6.40 和 11.60^[21]。由柠檬酸的 pK_a 值计算出柠檬酸形态分布随 pH 的变化关系如图 9 所示。当 pH 为 1~3 时, 主要以柠檬酸(H_3AOH)和柠檬酸二氢根(H_2AOH^-)的状态存在; 随着 pH 逐渐升高, 溶液中柠檬酸一氢根($HAOH^{2-}$)以及柠檬酸根离子(AOH^{3-})含量增加; 当 pH 为 6~9 时柠檬酸主要以 AOH^{3-} 和 $HAOH^{2-}$ 的形式存在^[16]。本研究中柠檬酸与珊瑚砂反应在短时间内溶液 pH 均达到 6 以上, 最终平衡在 8 左右, 此时溶液中柠檬酸主要以 AOH^{3-} 的形式存在。

由于珊瑚砂中主要物质为文石和镁方解石, 其化学成份均为 $CaCO_3$ 和 $CaMgCO_3$, 因此其与柠檬酸的一部分反应可以用方程 (5)~(10) 来表示^[16-18, 22-23]。

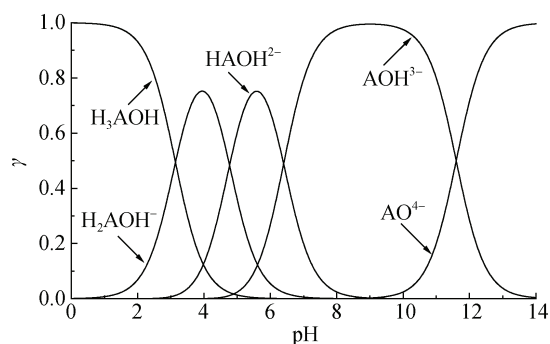
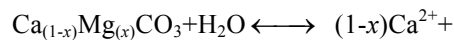
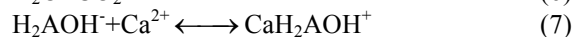
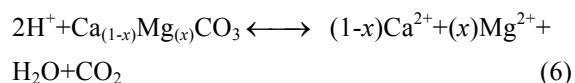
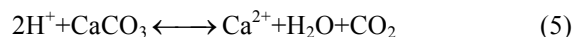


图 9 25 °C 时不同 pH 下柠檬酸形态的摩尔分数

Fig. 9 Mole fractions of citric acid at different pH values at 25 °C



在柠檬酸与珊瑚砂的反应中, 3 种不同浓度的柠檬酸溶液中短时间内都有大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出, 此时柠檬酸电离产生大量的 H^+ 参与了方程(5)、(6)

的反应。随着反应的进行, pH 升高, 此时溶液中柠檬酸主要以 H_2AOH^- 和 HAOH^{2-} 的形态存在, 在此过程中主要发生方程 (7)、(8) 的反应, Ca^{2+} 浓度逐渐降低, 大量的 Ca^{2+} 与柠檬酸根离子沉淀形成四水合柠檬酸钙。随着柠檬酸浓度的升高, 平衡时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶出浓度越高, 达到平衡时间越短。在 100 mmol/L 柠檬酸与珊瑚砂反应的试验中, 通过对 1、8、120 h 时固相部分 XRD 的分析发现, 在 1 h 时固相部分镁方解石含量显著降低, 文石含量显著升高, 在此过程中珊瑚砂中的镁方解石首先发生溶解反应。在 8 h 时, 文石含量大幅降低, 方解石含量显著升高, 在此阶段珊瑚砂中的文石首先发生溶解反应。在 120 h 时反应处于平衡状态, 此时固相部分中含有大量的柠檬酸钙沉淀, 且方解石/文石、方解石/镁方解石的比值显著增高。当柠檬酸浓度为 1 mmol/L 和 10 mmol/L 时, 反应过程中优先溶出的 Mg^{2+} 将会抑制方解石的溶解^[24], 这导致反应平衡后镁方解石与文石的相对含量都有所降低, 方解石的相对含量升高。因此柠檬酸优先溶解珊瑚砂中的镁方解石和文石。

在不同初始 pH 柠檬酸溶液中, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度随着 pH 的增大逐渐减小, 且初始 $\text{pH} < 7$ 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度变化较大, 其原因为初始 $\text{pH} < 7$ 时主要发生方程 (5)、(6)、(7)、(8) 的反应, 此时 Ca^{2+} 的溶出主要受 H^+ 浓度的影响。当柠檬酸初始 pH 为 7~11 时, 溶液中柠檬酸主要以 AOH^{3-} 形式存在, 其与 Ca^{2+} 发生方程 (9) 的反应形成六配位八面体结构的络合物^[25], 且具有较强的稳定性^[26], 从而促进了珊瑚砂中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的解离(方程 10), 提高了珊瑚砂中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浸出率^[27-28], 此时溶液中 AOH^{3-} 的含量决定着其提高珊瑚砂浸出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的程度, 因此在 pH 为 7~11 时溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度随 pH 的升高无明显差异。在 AOH^{3-} 络合 Ca^{2+} , 促进 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 解离过程中同时会产生大量的 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} , 形成较为稳定的碳酸盐缓冲体系, 导致反应结束后溶液中 pH 均在 10 左右。当柠檬酸初始 pH 为 13 时, 溶液中柠檬酸主要以 AO^{4-} 的形式存在, 此过程中 Ca^{2+} 溶出量较低, Mg^{2+} 浓度基本为零, 溶液中的 Mg^{2+} 被迅速地沉淀形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。柠檬酸浓度和 pH 小幅降低。通过对初始 pH 为 1、7、13 反应中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、柠檬酸浓度及 pH 的动态监测得出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出发生在反应初期, 随后部分 Ca^{2+} 通过结晶生成沉淀, 形成新的物相, 溶出速率随时间逐渐减小。

风化作用作为土壤形成的前提与条件, 在矿物演变为土壤的过程中有着不可取代的作用。由于珊瑚砂

为碳酸盐矿物, 导致其遇酸易溶蚀风化。因此, 植物残体、植物根系及微生物分泌的小分子有机酸(如: 草酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸等)在珊瑚砂风化成土的过程中起到非常重要的作用。本试验发现在有柠檬酸存在的条件下, 柠檬酸首先与珊瑚砂发生酸碱反应, 珊瑚砂中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶解流失, 而其中的难溶物、酸不溶物、迁移能力较弱的物质及杂质在此过程中由于重力的作用沉积下来, 堆积形成风化残积土。此过程速度较快且常伴随着巨大的体积缩小, 其反应速率受小分子有机酸浓度的影响, 小分子有机酸的浓度越高, 可电离的 H^+ 越多, pH 越低, 对珊瑚砂溶蚀作用越强, 速率越快, 溶蚀过程中体积的缩小随着珊瑚砂中杂质含量的增加而减小。此外柠檬酸对 Ca^{2+} 的络合能力较强, 在珊瑚砂溶蚀的过程中 Ca^{2+} 与柠檬酸络合形成柠檬酸钙沉淀, 提高了珊瑚砂中有机碳的含量, 为微生物的生长繁殖提供了更多的碳源, 进一步加快珊瑚砂的风化成土速率。

4 结论

1) 不同浓度柠檬酸与珊瑚砂的溶蚀反应过程中, 反应初始阶段主要发生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 酸碱溶出反应, 此后主要发生 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 AOH^{3-} 的络合反应和 Ca^{2+} 沉淀结晶反应。

2) 柠檬酸溶液的初始 pH 对柠檬酸溶蚀珊瑚砂影响较大, 随着 pH 的升高, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶出量逐渐减小。当 $\text{pH} < 7$ 时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要由 H^+ 与珊瑚砂酸碱反应溶出, 当 $7 \leq \text{pH} \leq 11$ 时主要由柠檬酸根与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 络合促进其溶出。

3) 随着柠檬酸浓度的增加, 生成的柠檬酸钙沉淀的晶体晶型越规则。当柠檬酸浓度达到 100 mmol/L 时已经可以观察到规则的鳞片状柠檬酸钙化合物; 当 100 mmol/L 的柠檬酸与珊瑚砂反应 1 h 后固液分离后, 液体部分重结晶生成到规则、表面平整的条状柠檬酸钙化合物。

4) 在柠檬酸溶蚀珊瑚砂反应中, 首先溶解镁方解石, 其次为文石, 最后为方解石, 这导致固相部分方解石相对含量升高。

参考文献:

- [1] 杨红, 苏婷, 戴小杰. 上海市无居民岛土地资源开发适宜性研究[J]. 上海海洋大学学报, 2012, 21(1): 92-96.
- [2] 黎树式, 黄鹄, 戴志军, 等. 广西海海岸线资源空间分布特征及其利用模式研究[J]. 海洋科学进展, 2016, 34(3): 437-448.

- [3] 林忆雪, 刘慧, 贺鹏程, 等. 三种适生植物对热带珊瑚岛胁迫生境的生理生化响应[J]. 热带亚热带植物学报, 2017, 25(6): 562–568.
- [4] 曹策, 简曙光, 任海, 等. 热带海滨植物水芫花 (*Pemphis acidula*) 的生理生态学特性[J]. 生态环境学报, 2017, 26(12): 2064–2070.
- [5] 任海, 简曙光, 张倩媚, 等. 中国南海诸岛的植物和植被现状[J]. 生态环境学报, 2017, 26(10): 1639–1648.
- [6] 罗琦, 刘慧, 吴桂林, 等. 基于功能性状评价 5 种植物对热带珊瑚岛环境的适应性[J]. 生态学报, 2018, 38(4): 1256–1263.
- [7] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review[J]. Geoderma, 2001, 99(3–4): 169–198.
- [8] Jones D L, Dennis P G, Owen A G, et al. Organic acid behavior in soils—misconceptions and knowledge gaps[J]. Plant and Soil, 2003, 248(1/2): 31–41.
- [9] Lundström U, Öhman L O. Dissolution of feldspars in the presence of natural, organic solutes[J]. Journal of Soil Science, 1990, 41(3): 359–369.
- [10] Wei W, Zhang X, Cui J, et al. Interaction between low molecular weight organic acids and hydroxyapatite with different degrees of crystallinity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 392(1): 67–75.
- [11] Lazo D E, Dyer L G, Alorro R D. Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: A review[J]. Minerals Engineering, 2017, 100: 115–123.
- [12] 杨金玲, 张甘霖. 土壤风化速率研究及其应用[J]. 土壤, 2010, 42(6): 882–888.
- [13] 庄翔宇, 杨金玲, 张甘霖, 等. 亚热带花岗岩地区土壤矿物风化过程中盐基离子的释放特征[J]. 土壤, 2016, 48(2): 374–380.
- [14] 毛欣欣, 何琳燕, 王琪, 等. 具矿物风化效应伯克霍尔德氏菌的筛选与生物学特性研究[J]. 土壤, 2017, 49(1): 77–82.
- [15] 王建萍, 李琼芳, 董发勤, 等. 3 种常见细菌胞外特征有机酸对方解石的溶蚀研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(3): 387–392.
- [16] Al-Khaldi M H, Nasr-El-din H A, Mehta S, et al. Reaction of citric acid with calcite[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(21): 5880–5896.
- [17] Alkhaldi M H, Nasreldin H A, Sarma H K. Kinetics of the reaction of citric acid with calcite[J]. Spe Journal, 2010, 15(3): 704–713.
- [18] Alkhaldi M H, Sarma H K, Nasreldin H A. Diffusivity of citric acid during its reaction with calcite[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2010, 49(8): 43–52.
- [19] 朱军利. 分光光度法定量测定柠檬酸及其盐的含量[J]. 分析实验室, 2012, 31(2): 115–117.
- [20] 陈连蔚, 陆杰. 柠檬酸氢钙水合物的制备与表征[J]. 应用化工, 2015, 44(2): 199–202, 205.
- [21] Levien B J. A physicochemical study of aqueous citric acid solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1955, 59(7): 640–644.
- [22] Davies C W, Hoyle B E. The interaction of calcium ions with some phosphate and citrate buffers[J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1953: 4134.
- [23] Plummer L N, MacKenzie F T. Predicting mineral solubility from rate data; application to the dissolution of magnesian calcites[J]. American Journal of Science, 1974, 274(1): 61–83.
- [24] Arvidson R S, Collier M, Davis K J, et al. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(3): 583–594.
- [25] 何春芳, 叶近婷, 高阳, 等. 三聚磷酸钠与柠檬酸钠钙螯合机理和螯合能力的对比分析[J]. 分子科学学报(中英文版), 2015, 31(3): 198–202.
- [26] 陈先勇, 唐琴, 胡卫兵, 等. 孪生球状碳酸钙的直接混合沉淀法制备及表征[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(10): 1940–1944.
- [27] 谷晋川, 刘亚川. 柠檬酸助浸效果研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(4): 49–51.
- [28] Yörükoğlu A, Obut A, Girgin İ. Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1/2/3): 195–202.