

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2011.06.013

# 硫酸盐溶液中温度对方解石和白云石溶解度的影响

陈楠梁冰

(辽宁工程技术大学力学与工程学院 辽宁 阜新 123000)

**摘要:**为了研究温度对硫酸盐溶液侵蚀石灰岩和白云岩的影响,应用美国联邦地质调查局开发的水化学模拟软件 PHREEQC 对在不同  $\text{CO}_2$  分压下,不同浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  溶液中的方解石和白云石的溶解度和温度的关系进行了化学模拟.模拟结果表明:在无  $\text{CO}_2$  分压的情况下,在同浓度的盐溶液中,方解石和白云石的溶解度随着温度的升高迅速升高;在  $\text{CO}_2$  分压为  $10^{-4.5}\text{MPa}$  时,方解石和白云石的溶解度随着温度的升高而逐渐降低,然而始终大于在无  $\text{CO}_2$  分压时的溶解度;在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,方解石和白云石溶解度均大于在纯水中的溶解度;方解石在  $\text{MgSO}_4$  溶液中的溶解度大于在同条件下  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度.在无  $\text{CO}_2$  影响时,溶液内含有的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度大小对石灰岩和白云岩侵蚀能力的影响,不随温度的改变而改变;温度的升高可以增强盐效应;在  $\text{CO}_2$  分压为  $10^{-4.5}\text{MPa}$  时,等温条件下能产生盐效应最强的浓度的溶液对石灰岩和白云岩的侵蚀能力最强.

**关键词:**方解石;白云石;硫酸盐;溶解度;温度;PHREEQC 软件

**中图分类号:** P342 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2011)06-0661-04

在金属硫化矿区碳酸盐岩岩溶发育程度常较其他地区强烈,这主要是由于金属硫化矿物被氧化,使地下水形成富含硫酸的酸性水对碳酸盐岩溶蚀作用的结果<sup>[1]</sup>.20 世纪 60 年代卢耀如等<sup>[2-4]</sup>就认为硫酸根离子可增强水对碳酸盐岩的侵蚀性,但未说明硫酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ )是指硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ )还是硫酸钙( $\text{CaSO}_4$ )中的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,对其原因也未进行理论分析.

国外学者对于方解石和白云石溶解规律进行了大量实验研究和理论分析,美国学者 Bertram 等<sup>[5]</sup>通过实验验证了温度能够对方解石的稳定性产生很大的影响,Busenber 等<sup>[6]</sup>认为  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Na}^+$  的存在都能对方解石的溶解度及溶解速率产生积极的影响,但没有给出准确的水化学数据以及溶解规律.

闫志为<sup>[7]</sup>认为溶液中的硫酸盐所产生的盐效应也将对碳酸盐的溶解产生很大的影响,并详细分析了  $25^\circ\text{C}$  时不同浓度硫酸盐溶液对方解石和白云石溶解度的影响.由于南北方存在较大的温度差异,而且同一地区不同季节的温度差异也较大,所以有必要分析在复杂环境下温度对方解石和白云石溶解度的影响,从而推测出不同温度下硫酸盐溶液对石灰岩和白云岩产生的影响.本文应用美国联邦地质调查局开发的水化学模拟软件 PHREEQC 对在不同  $\text{CO}_2$  分压下,不同浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  溶液中的方解石和白云石的溶解度和温度的关系进行了化学模拟,分析温度对方解石和白云石溶解度的影响并为金属矿床岩溶现象提供更多水化学数据.

## 1 方解石、白云石溶解度模拟

模拟计算中选取 2 种  $\text{CO}_2$  分压,分别为不含  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  分压  $p_{\text{CO}_2} = 0\text{MPa}$ )和开放状态下  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5}\text{MPa}$ ,温度为  $5\sim 50^\circ\text{C}$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  溶液的浓度分别为  $1.2\text{mol/L}$  和  $2.0\text{mol/L}$ .计算中采用的平衡常数、焓、自由能等热力学常数取自 PHREEQC 软件所附带并得到学术界高度认可的 phreeqc.dat 数据库.方解石和白云石的溶解度分别采用其在不同条件下溶解平衡(饱和指数为 0)时的溶解量.模拟结果如图 1~4 所示.从模拟结果可看出,方解石、白云石在不同温度和  $\text{CO}_2$  分压条件下,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  溶液中的溶解度具有以下特征:

a. 由图 1 可见,在  $p_{\text{CO}_2} = 0\text{MPa}$  时,方解石的溶解度随着温度的升高慢慢增大,白云石的溶解度随着温

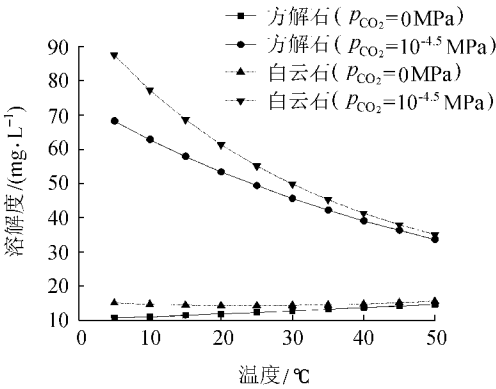


图1 方解石和白云石在纯水中的溶解度  
Fig. 1 Solubilities of calcite and dolomite in pure water

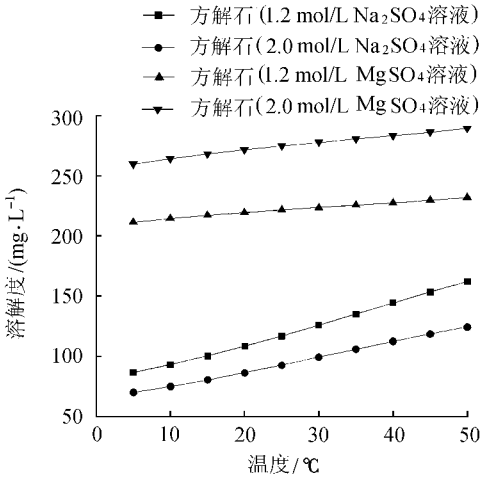


图3  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$  时方解石在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  溶液中的溶解度  
Fig. 3 Solubilities of calcite in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  solutions when  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$

度的升高先有少量减小而后又增大。 $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{ MPa}$  时,方解石和白云石的溶解度随着温度的升高不断减小,方解石在  $5^\circ\text{C}$  时的溶解度为  $68.30 \text{ mg/L}$ ,在  $50^\circ\text{C}$  时的溶解度为  $33.68 \text{ mg/L}$ ,降低了  $50.7\%$ ;白云石在  $5^\circ\text{C}$  时的溶解度为  $87.51 \text{ mg/L}$ ,在  $50^\circ\text{C}$  时的溶解度为  $35.03 \text{ mg/L}$  降低了  $60.0\%$ 。

b. 由图2可见,在  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$  时,在  $1.2 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液中方解石和白云石的溶解度随温度的升高而上升的速率均大于  $2.0 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的速率,且都大于在纯水中的速率。

c. 由图3可见,方解石在同浓度的  $\text{MgSO}_4$  溶液中的溶解度均大于在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中的溶解度。

d. 由图4可见,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中方解石的溶解度小于白云石的溶解度,而在  $\text{MgSO}_4$  溶液中方解石的溶解度远远大于白云石的溶解度。

e. 由图4可见,在  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$  时,方解石和白云石在同浓度盐溶液中的溶解度均随着温度的升高而升高,在  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{ MPa}$  时,方解石和白云石在同浓度盐溶液中的溶解度均随着温度的升高而降低,然而,在  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5} \text{ MPa}$  时的溶解度却总大于在  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$  时的溶解度。例如,在  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$  时,在  $1.2 \text{ mol/L}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,方解石在  $5^\circ\text{C}$  时的溶解度为  $86.80 \text{ mg/L}$ ,在  $50^\circ\text{C}$  时的溶解度为  $162.36 \text{ mg/L}$ ,升高了  $87\%$  倍,而

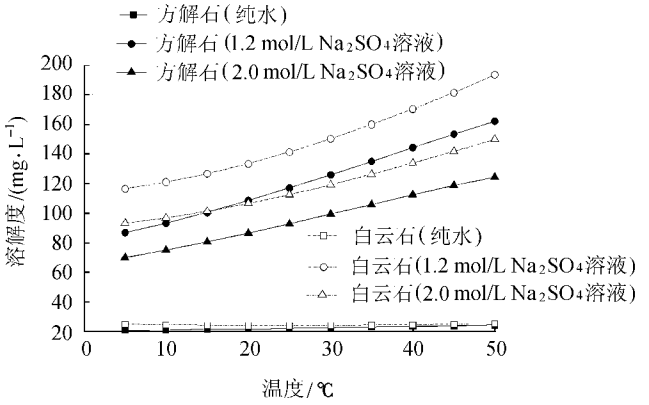


图2  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$  时方解石和白云石在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度  
Fig. 2 Solubilities of calcite and dolomite in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution when  $p_{\text{CO}_2} = 0 \text{ MPa}$

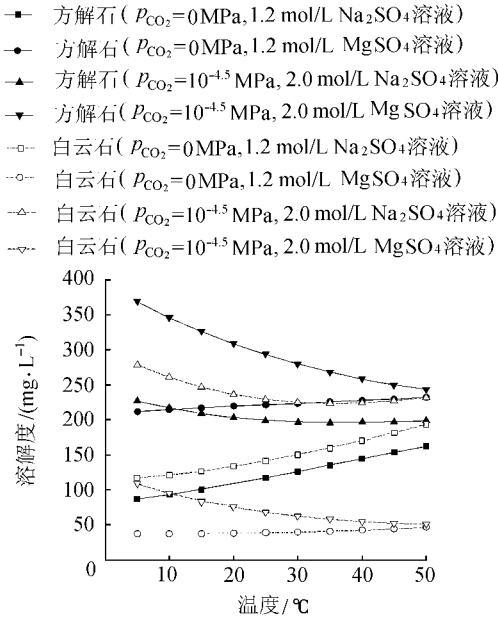


图4 方解石和白云石在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  溶液中的溶解度  
Fig. 4 Solubilities of calcite and dolomite in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  solutions

在  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5}$  MPa 在 2.0 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,方解石在 5℃ 时的溶解度为 227.22 mg/L,在 50℃ 时的溶解度为 198.53 mg/L 降低了 12.6%。

2 模拟结果分析

a. 在  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5}$  MPa 时方解石和白云石的溶解度随着温度的升高而逐渐降低,pH 值逐渐降低.产生这种现象的原因显然与溶解过程中  $\text{CO}_2$  有关.闫志为等<sup>[8]</sup>认为这主要是由于  $\text{CO}_2$  溶于水形成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的反应受温度影响很大造成的:



按质量作用定律<sup>[9-11]</sup>,平衡时有:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]} \tag{2}$$

式中: $K_{\text{CO}_2}$ ——反应式的平衡常数 [·]——活度, mol/L.  $K_{\text{CO}_2}$  随温度的增高明显降低<sup>[8]</sup>,也就是说,在相同  $\text{CO}_2$  分压条件,温度越高  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的活度越低.温度较高溶液中形成  $\text{H}^+$  也必然会少很多,因此该溶液对方解石、白云石的侵蚀性必然显著降低.

b. 根据模拟结果,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,方解石和白云石溶解度均大于在纯水中的溶解度,这是由于盐效应作用导致的.随着温度的升高,在不同浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,方解石和白云石溶解度的增大速率也不同.同温度下,如果某浓度的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液能使方解石和白云石溶解度达到最大,那么在这个浓度条件下的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,方解石和白云石随温度升高而增大速率也最大,这是由于温度的升高能够增强盐效应作用所致.

c. 方解石在  $\text{MgSO}_4$  溶液中的溶解度大于在同条件下  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度,是由于二价的镁所形成溶液的离子强度要强于一价的钠,故  $\text{MgSO}_4$  溶液对石灰岩的侵蚀作用要比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的侵蚀作用强很多.

d. 白云石在  $\text{MgSO}_4$  溶液中的溶解度要比在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中小得多,主要是因为白云石溶解后能够溶解出  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{MgSO}_4$  溶液中的  $\text{Mg}^{2+}$  形成同离子效应,从而导致溶解度降低.可以推测得出,  $\text{Ca}_2\text{SO}_4$  溶液对石灰岩和白云岩的侵蚀作用都相对较小.

e. Vant Hoff 方程式<sup>[12]</sup>为

$$\lg K_r = \lg K_0 + \frac{H_r^0}{2.303R} \frac{T_K - T_{K_0}}{T_K T_{K_0}} \tag{3}$$

式中: $K_r$ ——给定温度  $T_K$  下的溶解平衡常数; $K_0$ ——标准状态下的平衡常数; $T_K$ ——热力学温度, K; $T_{K_0}$ ——标准状态下热力学温度, K; $H_r^0$ ——化学反应生成热量, J/mol; $R$ ——通用气体常数,为 8.315 J/(K·mol).

由式(3)可知,随着温度的升高方解石溶解平衡常数和白云石溶解平衡常数都增大,同时方解石溶解平衡常数和白云石溶解平衡常数又等于溶解出的各离子的离子活度的乘积.由于溶液中各离子活度系数不变,为了使溶液中方解石溶解平衡常数和白云石溶解平衡常数增大,必将提高各离子的浓度(活度 = 活度系数 × 浓度)<sup>[12]</sup>,从而提高矿物的溶解度,这就是盐效应随着温度升高而增强的原因.

在  $p_{\text{CO}_2} = 0$  MPa 时,在同浓度的盐溶液中,方解石和白云石的溶解度随着温度的升高迅速升高,在具有较大  $\text{CO}_2$  分压的情况下,方解石和白云石溶解度随着温度的升高而降低,然而始终大于在  $p_{\text{CO}_2} = 0$  MPa 时的溶解度.这就说明了  $\text{CO}_2$  在溶液中形成  $\text{H}_2\text{CO}_3$  所起的作用要强于盐效应对方解石和白云石溶解度的影响.据模拟结果可认为,在较低温度和较高  $\text{CO}_2$  分压条件下的水中,方解石和白云石的溶解度更大.

3 结 论

a. 在  $p_{\text{CO}_2} = 0$  MPa 时,溶液内含有的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度大小对石灰岩和白云岩侵蚀能力的影响不随温度的改变而改变.

b. 温度的升高可以增强盐效应.

c. 在  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5}$  MPa 时,  $\text{CO}_2$  在溶液中所形成的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  对石灰岩和白云岩侵蚀能力的影响要远比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{MgSO}_4$  溶液的盐效应作用大.

d. 在  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4.5}$  MPa 时, 等温条件下能产生盐效应最强的浓度的溶液对石灰岩和白云岩的侵蚀能力最强.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 闫志为, 张俊峰, 黄苏锦, 等. 江西东乡铜矿层间溶蚀残积堆积物的特征及成因[ J ]. 中国岩溶, 2007, 26( 2 ): 126-131. ( YAN Zhi-wei, ZHANG Jun-feng, HUANG Su-jin, et al. Character and origin of eluvial deposits between the copper ore layers at Dongxiang mining area[ J ]. Carsologica Sinica, 2007, 26( 2 ): 126-131. ( in Chinese ))
- [ 2 ] 卢耀如, 张凤娥. 硫酸盐岩岩溶及硫酸盐岩与碳酸盐岩复合岩溶: 发育机理与工程效应研究[ M ]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 135-142.
- [ 3 ] 李大秋, 高焰, 王志国, 等. 济南泉域岩溶地下水水质变化分析[ J ]. 中国岩溶, 2002, 21( 3 ): 202-204. ( LI Da-qiu, GAO Yan, WANG Zhi-guo, et al. Analysis on the variations of groundwater quality in Jinan spring basin[ J ]. Carsologica Sinica, 2002, 21( 3 ): 202-204. ( in Chinese ))
- [ 4 ] 张之淦. 岩溶发生学[ M ]. 桂林: 广西师范大学出版社, 2006: 36-39.
- [ 5 ] BERTRAM A, MAKENZIE F T. Influence of temperature on the stability of magnesian calcite[ J ]. American Mineralogist, 1991, 76( 1 ): 1889-1896.
- [ 6 ] BUSENBERG G E, PLUMMER L N. Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Na}^+$  in calcites and selected aragonites[ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49( 2 ): 713-725.
- [ 7 ] 闫志为. 硫酸根离子对方解石和白云石溶解度的影响[ J ]. 中国岩溶, 2008, 27( 1 ): 24-31. ( YAN Zhi-wei. Influences of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the solubility of calcite and dolomite[ J ]. Carsologica Sinica, 2008, 27( 1 ): 24-31. ( in Chinese ))
- [ 8 ] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及  $\text{CO}_2$  对方解石、白云石溶解度影响特征分析[ J ]. 中国岩溶, 2009, 28( 1 ): 7-11. ( YAN Zhi-wei, LIU Hui-li, ZHANG Zhi-wei. Influences of temperature and  $\text{CO}_2$  on the solubility of calcite and dolomite[ J ]. Carsologica Sinica, 2009, 28( 1 ): 7-11. ( in Chinese ))
- [ 9 ] 霍兰 H D. 大气和海洋化学[ M ]. 初汉平, 蒋龙海, 康兴伦, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1986: 166-174.
- [ 10 ] 沈照理, 朱宛华, 钟佐. 水文地球化学基础[ M ]. 北京: 地质出版社, 1993: 5-59.
- [ 11 ] 刘再华, REYBRODT W D, 韩军, 等.  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  岩溶系统的平衡化学及其分析[ J ]. 中国岩溶, 2005, 24( 1 ): 1-14. ( LIU Zai-hua, REYBRODT W D, HAN Jun, et al. Equilibrium chemistry of the  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system and discussions[ J ]. Carsologica Sinica, 2005, 24( 1 ): 1-14. ( in Chinese ))
- [ 12 ] MERKEL B J, PLANER-FRIEDRICH P. 地下水地球化学模拟的原理及应用[ M ]. 朱义年, 王焰新, 译. 武汉: 中国地质大学出版社, 2005: 11-19.

## Influence of temperature of sulphate solution on solubilities of calcite and dolomite

CHEN Nan, LIANG Bing

( School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China )

**Abstract:** In order to study the influence of the temperature of sulphate solution on solubilities of limestone and dolostone, a hydrochemical modeling software, PHREEQC, developed by the U. S. Geological Survey, was used to simulate the relationship between the temperature and the solubilities of calcite and dolomite in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  solutions with different concentrations under different  $\text{CO}_2$  partial pressures. The simulation results show that the solubilities of calcite and dolomite rapidly increased with temperature in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  solutions with the same concentration under no  $\text{CO}_2$  partial pressures. They also show that the solubilities of calcite and dolomite gradually decreased with the increase of temperature in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  solutions with different concentrations under the  $\text{CO}_2$  partial pressure of  $10^{-4.5}$  MP and were always higher than those under no  $\text{CO}_2$  partial pressures. The solubilities of both calcite and dolomite in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution were higher than those in the pure water. The solubility of calcite in the  $\text{MgSO}_4$  solution was higher than that in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution under the same conditions. When there was no  $\text{CO}_2$  partial pressure, the influence of the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the solution on the erosion of limestone and dolostone did not change with temperature. The increase of temperature could enhance the salt effect. When the  $\text{CO}_2$  partial pressure was  $10^{-4.5}$  MP, the erosion of the solution with the concentration that can produce the best salt effect on limestone and dolostone under the isothermal condition was the most significant.

**Key words:** calcite; dolomite; sulphate; solubility; temperature; PHREEQC software