

硫酸水对方解石和白云石矿物的溶蚀作用

闫志为^{1,2}, 张志卫¹, 王佳佳³

(1. 桂林工学院资源与环境工程系, 广西 桂林 541004; 2. 广西环境工程与保护评价重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 西北水利水电工程有限责任公司, 甘肃 兰州 730050)

摘要 结合自然界实际存在的特殊岩溶现象, 对硫酸水的产生及其对方解石、白云石溶蚀的水化学机理进行了分析。认为金属硫化物氧化、酸雨、工业污水排放以及火山活动、岩浆入侵、热液作用等均可产生硫酸, 这些硫酸与天然水混合后形成硫酸水。通过模拟计算显示水中 1 mol 硫酸可溶解方解石 1.80 ~ 2.12 mol 或白云石 0.92 ~ 1.09 mol。分析该反应过程的水化学作用包括 H⁺ 的作用、次生 CO₂、盐效应、同离子效应、离子对的作用、白云石化和去白云石化作用等。硫酸水存在的岩溶区岩溶发育异常强烈, 而大的溶蚀空隙又加剧了地下水的循环交替作用, 混合后的水对碳酸盐岩常具有较强侵蚀性, 这两种作用均可促使岩溶进一步发育。

关键词 硫酸水; 方解石; 白云石; 溶蚀作用

中图分类号: P641.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2009)02-0079-04

Corrosion of calcite and dolomite in sulfuric acid water

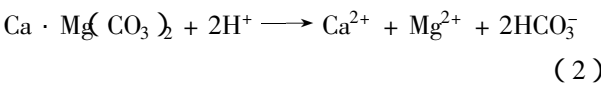
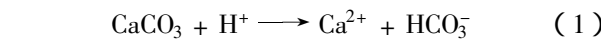
YAN Zhi-wei^{1,2}, ZHANG Zhi-wei¹, WANG Jia-jia³

(1. Department of Resources and Environmental Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin 541004, China; 3. Northwest Water Resources and Hydropower Engineering Co., Ltd, Lanzhou 730050, China)

Abstract The generation of sulfuric acid water and the hydro-chemical mechanism of corrosion of calcite and dolomite mineral in sulfuric acid water are analyzed. Sulfuric acid may be produced by the oxidation of metal sulfide, acid rain, industrial sewage discharge, volcanic activity, magma, hydrothermal solution effects, and so on. Sulfuric acid mixed with natural water will form sulfuric acid water. It was found from simulation that one mol of sulfuric acid may dissolve 1.80 to 2.12 mol of calcite or 0.92 to 1.09 mol of dolomite in water. Its hydro-chemical mechanisms include the functions of H⁺ and secondary CO₂, salt effects, common-ion effects, ion pair effects, and dolomitization and dedolomitization effects. In karst areas with sulfuric acid water, the karst development is often very strong, and large corrosion gaps aggravate the circulation of the groundwater, the mixture of which with sulfuric acid water has strong erosive effects on carbonate rocks. These two roles can further promote the development of karsts.

Key words sulfuric acid water; calcite; dolomite; corrosion

众所周知, 在纯水中, 构成碳酸盐岩石灰岩、白云岩的常见矿物——方解石、白云石的溶解度是很低的, 而当水中溶解有碳酸等酸存在时, 其溶解度会显著上升。酸对碳酸盐岩溶解的实质是 H⁺ 对碳酸盐岩矿物的溶解, 即:



但是, 由于硝酸、盐酸、有机酸等在自然界存在相对较少, 而在各种地质作用以及生物和人类活动

基金项目: 广西环境工程与保护评价重点实验室研究基金(桂科能 0701K001); 广西高校人才小高地建设“环境工程”创新团队资助项目(桂教人[2007]1 号)

作者简介: 闫志为(1963—), 男, 河北滦南人, 副研究员, 主要从事岩溶、水文地球化学与水文地质等方面工作。E-mail: zhiweiyan@tom.com

中,自然界的大气、土壤、地下水和岩石空隙中广泛存在 CO_2 , CO_2 在水中可转换成碳酸,故 CO_2 对碳酸盐岩的溶解发挥着非常重要的作用。因此,人们在研究自然界的岩溶作用时更加关注 CO_2 的作用。

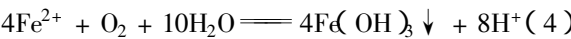
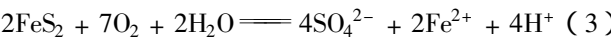
硫酸在自然界的存在较为广泛,如金属硫化矿区由于金属硫化矿物氧化、酸雨、工业污水排放以及在一定条件下的火山活动、岩浆入侵、热液作用等均可产生硫酸,这些硫酸与天然水混合后形成硫酸水。硫酸水对碳酸盐岩溶蚀能力极强,超过碳酸,而由于种种原因,人们对天然状态下硫酸水对碳酸盐岩的溶蚀作用却很少关注。

金属硫化矿区的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。如江西省东乡铜矿所存在的位于上覆 K_2n “红层”砂砾岩与下伏 C_{2-3}ht 白云岩等地层之间罕见的层间溶蚀残积堆积物(Ksd)就是这种酸性水溶蚀白云岩产生的白云岩粉(砂)及其围岩崩塌产生的碎石、块石和水流携带、残积成因的黏性土等堆积在一起形成的^[1]。本文试图就硫酸水的产生及其对方解石和白云石矿物的溶蚀作用的水化学机理进行分析。

1 硫酸水的产生

天然地下水中硫酸水产生的原因主要有以下 4 种情况。

a. 金属硫化矿物氧化。许多金属硫化物矿物如黄铁矿(FeS_2)、黄铜矿(CuFeS_2)、闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)等在地下水中被氧化时均可产生硫酸水。如黄铁矿的氧化反应式如下:



这种现象不单是金属硫化矿床区,在煤矿区和油气田区也很显著。

b. 酸雨沉降。酸雨中所含的酸主要是硫酸和硝酸,主要是化石燃料燃烧以及火山喷发等产生的 SO_2 和 NO_x 排放到大气后转化而来。我国酸雨成分 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 约为 10/L,而发达国家为 1~2/L^[2],可见酸雨中硫酸的浓度是很高的。这种现象在我国以重庆和贵阳为中心的西南岩溶区尤为严重。

c. 岩浆作用。在一些构造部位,火山活动、岩浆入侵、热液作用等均可产生硫酸,这些硫酸与天然水混合后形成硫酸水,并多以高温、高压、高 P_{CO_2} 出现。

d. 富含硫酸的工业污水排放。在工业生产过程中,由于污水的不合理排放和渗漏,可产生硫酸

水。如某些金属矿和煤矿的排出水、尾矿库渗漏水、金属冶炼过程中污水的不合理排放等。

2 硫酸水对方解石、白云石的溶蚀作用

2.1 硫酸水对方解石、白云石的溶解模拟

借助当前成熟的水文地球化学模拟软件——PHREEQC,并考虑溶解平衡、碳酸平衡、离子活度、盐效应、同离子效应、离子对等因素,在标准状态(25°C , 1bar)初始 P_{CO_2} 为 0 的封闭条件下,分别就方解石、白云石在不同浓度硫酸水中(硫酸浓度取 1~1 000 mmol/L)的溶解度进行模拟计算。结果如表 1、表 2 所示。

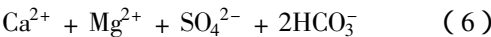
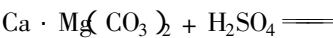
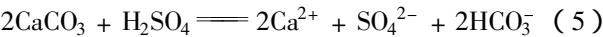
表 1 方解石在不同浓度硫酸水中的溶解度模拟计算

硫酸 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	pH	方解石溶解度		比纯水中 溶解度 增大 倍数	方解石 溶解度 与硫酸 浓度比	溶解平衡时	
		mmol/L	mg/L			pH	log P_{CO_2}
0	7.00	0.12	12.28	1.00		9.91	-6.18
1	2.70	2.12	212.29	17.29	2.12	7.46	-2.39
2	2.40	4.11	411.57	33.51	2.06	7.01	-1.71
4	2.10	7.83	783.50	63.80	1.96	6.62	-1.15
6	1.92	11.42	1143.03	93.07	1.90	6.42	-0.86
8	1.80	14.96	1497.35	121.92	1.87	6.29	-0.68
10	1.70	18.50	1851.67	150.77	1.85	6.19	-0.54
50	1.00	90.14	9022.11	734.64	1.80	5.52	0.34
100	0.70	181.90	18206.37	1482.48	1.82	5.23	0.70
200	0.40	368.90	36923.20	3006.52	1.84	4.94	1.05
400	0.10	749.70	75037.47	6110.02	1.87	4.62	1.42
600	-0.08	1135.00	113602.15	9250.20	1.89	4.41	1.65
800	-0.20	1524.00	152537.16	12420.54	1.91	4.25	1.82
1000	-0.30	1915.00	191672.35	15607.17	1.92	4.12	1.96

从表 1、表 2 可以看出:

a. 随着溶液中硫酸浓度的增高,方解石、白云石的溶解度均逐渐增大。显然这与硫酸的浓度有关。

b. 方解石、白云石溶解度与溶解前硫酸浓度比分别在 1.80~2.12 和 0.92~1.09,在硫酸浓度较低时该比值分别大于 2 和 1,并且随着硫酸浓度的增大而逐渐减小,而硫酸浓度较高时该比值分别小于 2 和 1,并且随着硫酸浓度的增大而逐渐增大,最小比值分别出现在硫酸浓度为 40 mmol/L 和 60 mmol/L。根据硫酸对方解石、白云石的溶解方程(公式(5)~(6)),1 mol/L 硫酸可分别溶解 2 mol/L 的方解石或 1 mol/L 的白云石。



产生上述现象的原因主要是在硫酸浓度较低时,由于盐效应和离子对作用造成了方解石、白云石溶解度与硫酸浓度比分别大于 2 和 1,随着硫酸浓

表 2 白云石在不同浓度硫酸水中的溶解度模拟计算

硫酸浓度/ (mmol·L ⁻¹)	pH	白云石溶解度		比纯水中溶解 度增大倍数	白云石溶解度 与硫酸浓度比	溶解平衡时		
		mmol/L	mg/L			pH	logP _{CO₂}	方解石饱和指数
0	7.00	0.08	14.32	1.00		9.98	-6.17	-0.06
1	2.70	1.09	200.45	13.99	1.09	7.67	-2.57	-0.06
2	2.40	2.15	395.93	27.64	1.07	7.19	-1.85	-0.06
4	2.10	4.14	762.72	53.24	1.03	6.78	-1.24	-0.06
6	1.92	6.04	1113.10	77.70	1.01	6.57	-0.93	-0.06
8	1.80	7.90	1456.10	101.65	0.99	6.43	-0.73	-0.06
10	1.70	9.74	1795.60	125.35	0.97	6.32	-0.59	-0.06
50	1.00	46.28	8534.49	595.78	0.93	5.63	0.33	-0.06
100	0.70	92.63	17081.90	1192.46	0.93	5.35	0.69	-0.07
200	0.40	186.80	34447.79	2404.74	0.93	5.05	1.04	-0.07
400	0.10	377.80	69670.10	4863.54	0.94	4.73	1.41	-0.08
600	-0.08	570.70	105242.79	7346.81	0.95	4.52	1.64	-0.08
800	-0.20	764.70	141018.33	9844.23	0.96	4.36	1.81	-0.09
1000	-0.30	959.20	176886.07	12348.09	0.96	4.23	1.95	-0.09

度的增大 ,溶液中硫酸活度逐渐降低 ,虽然可增大方解石、白云石溶解度的盐效应作用、离子对作用依然存在 ,但其作用已不如溶液中硫酸的活度降低产生的作用强烈 ,从而造成该比值的逐渐减小以至于小于 2 和 1 ;当硫酸浓度较高时 ,虽然活度随着浓度增加而继续逐渐减小 ,但是离子对的形成却发挥了重要作用 ,致使其比值表现出小幅增加的现象。

c. 方解石、白云石在溶解平衡时的 pH 值随着硫酸浓度增加而降低 ,而 P_{CO₂}、HCO₃⁻ 以及各种游离离子、离子对的浓度则逐渐增大。这里较低的 pH 值和较高的 P_{CO₂} 浓度已经是溶解平衡后的情况 ,此时溶液对方解石、白云石的溶解已经平衡(饱和) ,溶液实际上对方解石、白云石已经不再具有溶解能力。

值得说明的是 ,模拟计算给定的硫酸最大浓度为 1000 mmol/L ,一般天然硫酸水中难以达到如此高的浓度 ,而当天然状态下出现较高的硫酸浓度时(如热液中) ,地下水的温度、压力、P_{CO₂} 也常是很高的 ,这种状态下的硫酸水对碳酸盐岩的溶解能力是极强的。

2.2 溶蚀作用的水化学机理

a. 硫酸对方解石、白云石的直接溶解作用。硫酸水对方解石或白云石的溶蚀能力较一般常规碳酸水强很多 ,主要原因是硫酸对方解石、白云石的直接溶解作用(H⁺ 的作用 ,见式(5)~(6)) ,结果在水中产生 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 等离子以及 CaSO₄⁰、MgSO₄⁰ 等离子对 ,并产生 CO₂ ,笔者将此反应中产生的 CO₂ 称为次生 CO₂。

b. 次生 CO₂ 对方解石、白云石溶解作用。硫酸水在方解石或白云石的溶解过程中产生了大量 HCO₃⁻ ,由于碳酸平衡作用 ,部分 HCO₃⁻ 将转化为 CO₂ ,即次生 CO₂ ,这部分应该认为是平衡 CO₂ ,对方

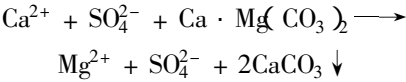
解石或白云石不具有侵蚀性。但是 ,在天然条件下 ,当这种含有较高浓度 CO₂ 的水与其他来源的不同浓度、不同温度等条件的地下水相混合或温度等条件发生改变时 ,这些 CO₂ 可形成碳酸 ,对方解石或白云石则具有侵蚀性 ,并且 P_{CO₂} 越高 ,其溶解度越大 ,但还远达不到 1 mol/L CO₂ 可分别溶解 2 mol/L 的方解石(或 1 mol/L 的白云石)的程度。前人简单地认为硫酸水对碳酸盐岩溶蚀过程中产生的次生 CO₂ 可进一步增强地下水对碳酸盐岩的侵蚀性 ,甚至产生双倍溶蚀作用^[3]是不全面的。

c. 盐效应可增强方解石、白云石的溶解度。当各种成因的硫酸水对方解石或白云石溶解时 ,除酸(或者说是 H⁺)的作用外 ,硫酸根等离子产生的盐效应可极大地增强方解石、白云石的溶解度^[4]。但在天然地下水条件下 ,由于其与各种岩石矿物接触和反应等原因 ,硫酸水中既存在对方解石、白云石溶解产生盐效应的 SO₄²⁻、Cl⁻、Fe²⁺ 等离子 ,也可存在一些对其溶解产生同离子效应的 Ca²⁺、Mg²⁺ 及 HCO₃⁻ 等离子 ,但由于各种离子的浓度比以及各种离子不同的化学性质等原因 ,并不总是只要存在同离子效应盐效应就可忽略不计 ,笔者关于这一点曾进行过分析^[4~5]。

d. 离子对的作用可增大方解石、白云石的溶解度。值得注意的是 ,在溶解达到平衡时 ,溶液中可形成大量 CaSO₄⁰、MgSO₄⁰、CaHCO₃⁺、MgHCO₃⁺、CaCO₃⁰、MgCO₃⁰、NaCO₃⁻、CaHSO₄⁺、CaOH⁺、MgOH⁺ 等离子对 (由于篇幅所限 ,各离子对的浓度未予列出) ,根据溶解平衡理论 ,它们的存在可提高溶液的离子强度 ,降低溶液中各离子的活度 ,可较大地提高方解石、白云石的溶解度。

e. 白云石化和去白云石化对方解石、白云石的

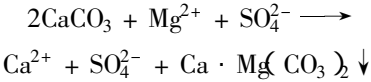
溶解度的影响。当硫酸水中含有较高浓度 Ca^{2+} 时,在对白云石的溶解过程中,会产生白云石溶解的同时出现方解石沉淀,这是一种不全等溶解去白云岩化作用^[4]。其反应过程如下:



从而促使白云石的溶解反应进一步发展。

如在江西东乡铜矿以白云岩溶解为主产生的白云岩粉(砂)、碎石、泥等溶蚀残积、堆积物(K_{sd})中就存在次生方解石^[14]。

当硫酸水中 Mg^{2+} 浓度较高时,在对方解石溶解过程中,将产生白云石沉淀,这是一种不全等溶解的白云岩化作用^[4]。其反应过程如下:



显然,该反应可促使方解石的溶解进一步发展。

f. 天然水中常存在 CO_2 和其他酸的作用

天然地下水中本身就存在不同程度的 P_{CO_2} 、硝酸、有机酸等,再加上硫酸水的作用,对碳酸盐岩的溶蚀作用比单纯的硫酸水更强。特别是热液地下水的温度、压力、 P_{CO_2} 常是很高的,对碳酸盐岩的溶解能力极强。

2.3 地下水的循环交替作用和混合作用加剧了溶蚀作用

由于硫酸水对碳酸盐岩的强烈侵蚀性,硫酸水存在的岩溶区岩溶发育常异常强烈,而大的溶蚀空隙又加剧了地下水的循环交替作用。与此同时,大的溶蚀空隙又为地下水的混合作用创造了条件,混

合后的水对碳酸盐岩常具有较强的侵蚀性^[6]。这两种作用均可促使岩溶进一步发展。

3 结 论

在天然环境下,如金属硫化矿区由于金属硫化矿物氧化、酸雨、工业污水排放以及在一定条件下的火山活动、岩浆入侵、热液作用等均可产生硫酸,这些硫酸与天然水混合后形成硫酸水。

硫酸水对碳酸盐岩溶蚀能力极强,通过模拟计算显示水中 1 mol 硫酸可溶解方解石 1.80~2.12 mol 或白云石 0.92~1.09 mol。控制该反应过程的水化学作用包括 H^+ 的作用、次生 CO_2 、盐效应、同离子效应、离子对的作用、白云石化和去白云石化作用等,此外,天然水中本身就存在的 P_{CO_2} 、硝酸、有机酸等对方解石、白云石的溶解也具有重要意义。

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.
[2] 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,1997.
[3] 张之淦.岩溶发生学[M].桂林:广西师范大学出版社,2006:157.
[4] 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.
[5] 闫志为,张志卫.氯化物对方解石和白云石溶解度的影响[J].水文地质工程地质,2009,36(1):113-118.
[6] 任美镔,刘振中.岩溶学概论[M].北京:商务印书馆,1983.

(收稿日期 2008-08-05 编辑 高渭文)

(上接第 71 页)

拟建水库汇水范围内的年总降水量达 117 万 m^3/a ,降雨入渗补给量 82 万 m^3/a 。水资源较为充沛,水量能满足水库蓄水需求。拟建水库库容量达 19~27 万 m^3 ,加上汇水范围内地下水的枯季径流,在枯水季节,平均每天可向接履桥镇输送 1 320~1 850 m^3 的水量。可解决当地 15 000~20 000 人的生活用水缺水问题。

根据多项具体条件综合考虑,在满足需求的前提下,以在第 1 方案的 2 号坝线作为坝址较为合理。如果经费充裕,第 2 方案(选择 3 号坝线作为坝址)也不失为更好的选择。

当水库的蓄水高程提高到 140 m 或以上时,在地表副坝的左坝肩附近和右库岸的碳酸盐岩与非碳酸盐岩的接触地带若产生局部渗漏现象,应进行必要的防渗处理。

参考文献:

[1] 黄国夫,董永杰,付萍,等.国外水资源开发利用的经验教训[J].华东地质学院学报,2001,24(3):205-208.
[2] 陈可馨.我国水资源开发与持续利用探讨[J].天津师范大学学报:自然科学版,2000,20(3):63-66.
[3] 光耀华.广西岩溶地区水资源开发利用问题[J].中国岩溶,2000,19(3):251-259.
[4] 杨秀忠,王明章.贵州省岩溶地下水资源合理利用与生态环境改善[C]//中国地质调查局.中国岩溶地下水与石漠化研究,南宁:广西科学技术出版社,2003:197-203.
[5] 刘民生,毛郁.川南地区岩溶地下水开发利用方式初探[C]//中国地质调查局.中国岩溶地下水与石漠化研究,南宁:广西科学技术出版社,2003:237-243.
[6] 陈梦熊.西南岩溶石山地区岩溶水资源与石漠化治理[C]//中国地质调查局.中国岩溶地下水与石漠化研究,南宁:广西科学技术出版社,2003:1-12.

(收稿日期 2007-09-29 编辑 高渭文)