

pH 值对混合溶液中矿物溶解/沉淀的影响

孙亚乔, 钱 会, 段 磊

(长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 以粉煤灰浸出液与自来水混合为例, 结合水文地球化学模拟, 分析了在混合作用下, pH 值对单相混合溶液中矿物溶解/沉淀作用的影响。结果表明, 由于混合作用, 溶液 pH 值发生改变引起 CO_3^{2-} 活度变化, 从而影响方解石和白云石的饱和指数。随着混合比例从 0.1 到 0.9 的增加, 实验和模拟单相混合溶液中白云石和方解石的饱和指数呈现不同规律的下降; 在混合溶液 pH 值的影响下, 玉髓饱和指数随混合比例的增大, 呈现先上升后下降的变化趋势。

关键词: 混合作用; 水文地球化学模拟; 饱和指数; 混合比例

中图分类号: P641.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2009)04-0413-05

Impact of pH on Dissolution and Precipitation of Mineral in Mixing Solution

SUN Ya-qiao, QIAN Hui, DUAN Lei

(School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: Taking the flyash leach mixing with tap water as a research object, the effect of pH on dissolution and precipitation of mineral in mixing solution is studied by hydrochemical simulation. The result shows that the pH causes the change of activity of CO_3^{2-} and has an effect on the saturation of calcite and dolomite for single-phase mixing. In measured and simulated mixing solution, the saturation of Calcite and Dolomite is decreasing differently with the mixing ratio from 0.1 to 0.9. Under the influence of pH, the saturation of chalcedony presents the tendency of increase at the beginning and then decrease with the increase of mixing ratio.

Key words: mixing; hydrochemical simulation; saturation; mixing ratio

0 引言

在混合作用研究中, 由于混合水性质的差异, 混合过程复杂多变, 分析地下水在混合时因混合作用所引起的水文地球化学作用至关重要。地下水是一种含有多种组分的复杂溶液, 两种不同类型水的混合必然产生化学作用, 如矿物的溶解/沉淀等, 从而使新形成的水溶液具有不同于混合前两者的水化学组分。多年来, 许多学者对混合水的水文地球化学作用展开了深入研究, 研究范围广泛, 包括海水入侵时与淡水发生混合作用时的水化学特征、水文地球化学作用^[1-2]; 地下水与地

下水混合时的水化学特征^[3-4]; 地下水在流动过程中发生的混合作用^[5-7]; 受污染的地表水与地下水混合时的水文地球化学作用^[8]等。通过粉煤灰浸出液与自来水以不同比例混合实验, 结合水文地球化学模拟, 研究 pH 值对单相混合溶液(即两种水溶液的混合)中矿物溶解/沉淀作用的影响, 有助于理解混合过程中发生的水文地球化学作用。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验用水为粉煤灰浸出液和自来水, 其水化学成分见表 1。为保证在浸出实验中聚乙烯塑料容器

收稿日期: 2009-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372114; 40772160)

作者简介: 孙亚乔(1977-), 女, 浙江上虞人, 讲师, 工学博士, 从事水文地球化学和生态环境研究。E-mail: sunyaqiao@126.com

表 1 粉煤灰浸出液和自来水的水化学组分

组分	pH	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	Al ³⁺
浸出液	10.34	5.53	63.40	10.04	114.37	7.05	8.05	58.87	2.51	17.97	1.85
自来水	7.99	110.52	0.00	3.28	57.64	3.00	3.50	32.06	7.29	6.38	0.00

内环境条件一致,先用稀硝酸浸泡 24 h,再用蒸馏水冲洗干净。每个样品的 pH 值用 Lp115pH 计测定,常规阴阳离子用常规方法进行测定, SiO₂、Al³⁺ 用 721 分光光度计测定。

1.2 实验步骤

1.2.1 浸出液的制作

液固比 10 : 1 为制取浸出液的混合比例^[9],将 24 kg 粉煤灰和 240 L 水置于 300 L 塑料桶中,搅拌 30 min 后密封静置,24 h 后过滤。

1.2.2 单相混合

两种或两种以上混合物质为同相,即为单相混合。将浸出液与自来水分别按体积比 (V_1/V_w , 其中: V_1 为浸出液体积, V_w 为自来水体积) 为 9 : 1、8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5、4 : 6、3 : 7、2 : 8、1 : 9 进行混合(即单相混合溶液),各混合溶液总体积为 1 000 mL,混合后搅拌。在混合溶液中,自来水所占比例分别为: 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%,单相混合溶液的水化学组分分析结果见表 2。

表 2 单相混合溶液水质分析结果

V_1/V_w	pH	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	Al ³⁺
9 : 1	9.95	11.05	57.06	9.84	110.23	6.47	7.94	54.11	2.98	17.65	1.51
8 : 2	9.59	22.10	50.72	8.97	105.65	6.04	7.34	52.55	3.65	16.25	1.26
7 : 3	9.25	33.16	44.38	8.12	99.65	5.70	6.88	48.10	3.85	15.43	1.14
6 : 4	9.13	44.21	38.04	7.64	93.66	5.35	6.39	45.20	4.15	14.32	1.11
5 : 5	8.96	55.26	31.70	6.56	85.46	4.90	5.99	42.08	4.89	13.59	0.94
4 : 6	9.03	66.31	25.36	6.00	80.23	4.55	5.05	38.08	5.66	12.45	0.92
3 : 7	9.01	77.37	19.02	5.51	77.56	4.15	4.58	37.24	5.97	11.17	0.75
2 : 8	8.96	88.42	12.68	4.59	67.45	3.66	4.26	36.12	6.35	9.45	0.53
1 : 9	8.61	99.47	6.34	3.87	62.89	3.30	3.86	35.04	6.84	8.12	0.28

1.3 实验结果

从表 1 可以看出,粉煤灰浸出液的水化学组分以 Ca²⁺、SO₄²⁻ 为主,自来水的水化学组分以 Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻ 为主,两种溶液按照不同比例混合后,混合水的水化学类型随着混合比例 (V_1/V_w) 的减小,从 Ca-SO₄ 型水逐渐向 Ca-HCO₃ 型转化(图 1)。从图 1 中可以看出, Ca²⁺ 是主要离子,占阳离子总量的 70% 以上;随着混合比例 V_1/V_w 的减小, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 从 85% 逐渐减少, $\rho(\text{HCO}_3^-)/\rho(\text{CO}_3^{2-})$ 从 38% 逐渐增大至 60%。

2 单相混合的地球化学模拟

单相混合溶液化学成分的变化取决于参与混合作用水溶液的化学成分及混合比例^[10-11]。为了揭示单相混合溶液在混合过程中水化学组分的变化规律,利用 PHREEQC 软件模拟与实验条件 (25 °C) 相同时不同比例的单相混合溶液,研究单相混合作用时水化学组分变化的主要原因。

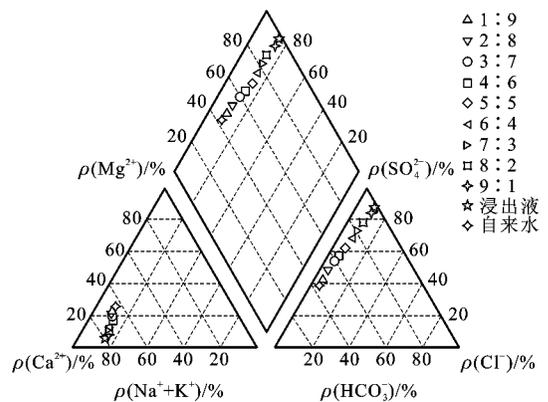


图 1 单相混合溶液水化学类型

Fig. 1 Hydrochemical Type Chart in Single phase Mixing Solution

饱和指数是水化学研究中应用最为广泛的一个指标,它的变化指示着水化学组分的变化趋势^[12-13]。从表 3 可以看出,在单相混合溶液中,方解石、白云石、石膏、NaCl 的饱和指数随着混合比例的增大而逐渐降低。

表 3 单相混合溶液中矿物的饱和指数及 CO₃²⁻ 活度的对数值

Tab. 3 Saturation Index of Mineral and Logarithmic Value of Activity of CO₃²⁻ in Single-phase Mixing Solution

混合比例	实验单相混合溶液							模拟单相混合溶液						
	pH	方解石	白云石	石膏	NaCl	玉髓	lg $a(\text{CO}_3^{2-})$	pH	方解石	白云石	石膏	NaCl	玉髓	lg $a(\text{CO}_3^{2-})$
0.0	10.34	1.79	2.58	-1.67	-8.66	-0.63	-3.55	10.34	1.79	2.58	-1.67	-8.66	-0.63	-3.55
0.1	9.95	1.18	1.45	-1.62	-8.67	-0.41	-4.22	10.18	1.71	2.52	-1.81	-8.67	-0.55	-3.56
0.2	9.59	1.11	1.40	-1.65	-8.74	-0.24	-4.29	10.03	1.68	2.56	-1.83	-8.74	-0.47	-3.58
0.3	9.25	0.93	1.12	-1.70	-8.81	-0.15	-4.44	9.88	1.64	2.55	-1.86	-8.81	-0.42	-3.61
0.4	9.13	0.87	1.05	-1.74	-8.87	-0.16	-4.48	9.74	1.59	2.52	-1.89	-8.87	-0.38	-3.66
0.5	8.96	0.73	0.87	-1.80	-8.96	-0.16	-4.66	9.59	1.52	2.45	-1.92	-8.96	-0.35	-3.72
0.6	9.03	0.79	1.09	-1.86	-9.07	-0.21	-4.50	9.43	1.43	2.33	-1.95	-9.07	-0.34	-3.81
0.7	9.01	0.79	1.13	-1.89	-9.15	-0.25	-4.49	9.25	1.31	2.15	-1.97	-9.15	-0.34	-3.93
0.8	8.96	0.77	1.14	-1.95	-9.26	-0.32	-4.50	9.02	1.14	1.87	-2.00	-9.26	-0.36	-4.10
0.9	8.61	0.46	0.55	-1.99	-9.38	-0.34	-4.81	8.68	0.84	1.32	-2.03	-9.38	-0.38	-4.39
1.0	7.99	0.19	0.07	-2.07	-9.50	-0.43	-5.04	7.99	0.18	0.07	-2.07	-9.50	-0.43	-5.04

注: 混合比例指自来水占单相混合溶液比例

3 pH 值对矿物饱和指数的影响

3.1 pH 值对方解石、白云石和石膏的影响

方解石、白云石、石膏的饱和指数与 pH 值随混合比例的变化趋势见图 2。

在实验和模拟单相混合溶液中, 方解石、白云石的饱和指数随混合比例的变化趋势与 pH 值随混合比例的变化曲线存在相似之处, 而石膏饱和指数随混合比例的变化曲线与 pH 值随混合比例的变化曲线相异, 这说明混合溶液中方解石、白云石饱和指数受 pH 值的影响大于石膏。实验单相混合溶液中方解石、白云石饱和指数及 pH 值随混合比例的增大呈现迅速降低—平缓下降—急剧下降

的变化趋势; 模拟单相混合溶液中方解石、白云石饱和指数及 pH 值随混合比例的增大呈现缓慢下降—急剧下降的变化趋势。

受混合溶液 pH 值变化的影响, 实验单相混合溶液中方解石、白云石的饱和指数低于模拟单相混合溶液中方解石、白云石。混合比例从 0 至 0.5, 实验单相混合溶液中方解石、白云石的饱和指数及 pH 值与模拟单相混合溶液中的差距增大; 当混合比例从 0.5 增加到 1, 实验单相混合溶液中方解石、白云石的饱和指数及 pH 值与模拟单相混合溶液中的差距逐渐减小。

由于石膏的饱和指数不受 pH 值变化的影响,

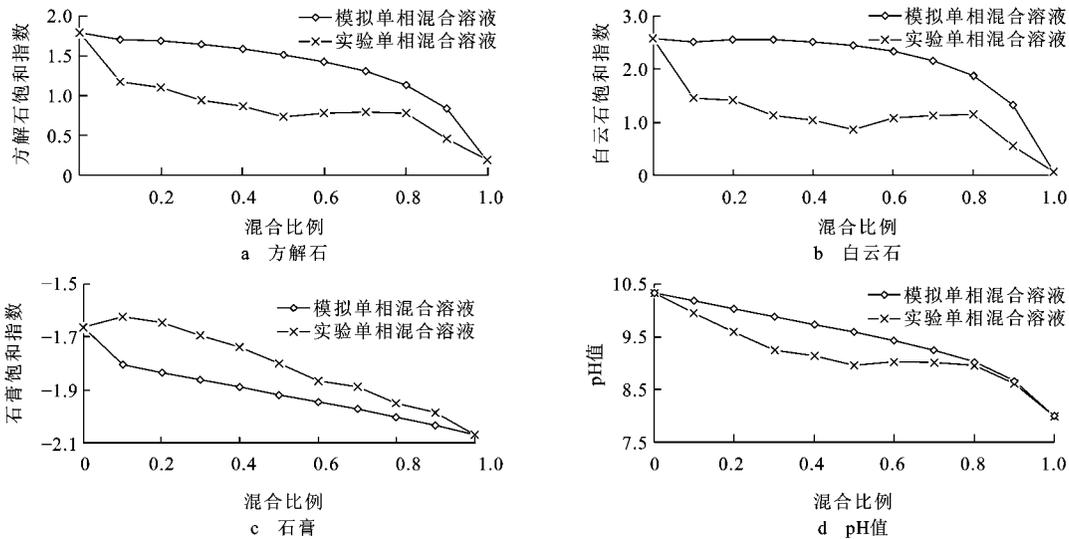


图 2 方解石白云石和石膏饱和指数及 pH 值随混合比例的变化趋势

Fig. 2 Saturation Index of Calcite Dolomite and Gypsum and pH Versus Mixing Ratio

在此主要讨论溶液 pH 值变化对方解石和白云石饱和指数的影响。

pH 值的变化对溶液中碳酸的存在形式及 CO_3^{2-} 的活度 $a(\text{CO}_3^{2-})$ 产生重要影响, 并使 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 的离子活度积和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 的离子活度积的大小发生改变。从上述两类离子活度积可以看出, 方解石和白云石饱和指数的变化与溶液中 CO_3^{2-} 活度的大小密切相关。

从表 3 可以看出, 除浸出液和自来水外, 由于不同混合比例的模拟单相混合溶液中 pH 值高于实验单相混合溶液的 pH 值, 模拟单相混合溶液中 CO_3^{2-} 的活度也明显高于实验单相溶液中的 CO_3^{2-} 的活度。根据饱和指数计算公式, 对方解石和白云石的饱和指数进行计算, 可以得出模拟单相混合溶液中方解石和白云石的饱和指数高于实验单相混合溶液。因此, 混合溶液中 pH 值变化引起溶液中 CO_3^{2-} 的活度变化是方解石和白云石饱和指数变化的主要因素。

3.2 pH 值对玉髓的影响

混合溶液中玉髓饱和指数并不同于上述碳酸盐矿物的变化趋势(图 3), 实验单相混合溶液和模拟单相混合溶液中玉髓饱和指数都呈现先逐渐上

升后缓慢下降的趋势, 实验单相混合溶液中 SiO_2 的饱和指数大于模拟单相混合溶液。

玉髓饱和指数大小受控于混合溶液中 H_4SiO_4 浓度的高低。由于实验单相混合溶液中 H_4SiO_4 活度对数值高于模拟单相混合溶液, 所以, 实验单相混合溶液中玉髓饱和指数高于模拟单相混合溶液。

Roy 等^[4]指出 pH 值影响 SiO_2 在溶液中的存在形式。模拟与实验单相混合溶液中 SiO_2 存在形式主要为 H_4SiO_4 和 H_3SiO_4^- , 由于玉髓饱和指数主要与 H_4SiO_4 活度有关, 得到 H_4SiO_4 活度对数值与 pH 值的变化关系如图 4。在实验单相混合溶液中, 当 pH 值为 9.13~9.25 时, H_4SiO_4 的活度达到最高值; 在模拟单相混合溶液中, 当 pH 值为 9.25 时, H_4SiO_4 的活度达到最高值; 并且图 4 中 H_4SiO_4 活度对数值曲线与图 3 中玉髓饱和指数曲线的形状完全一致。

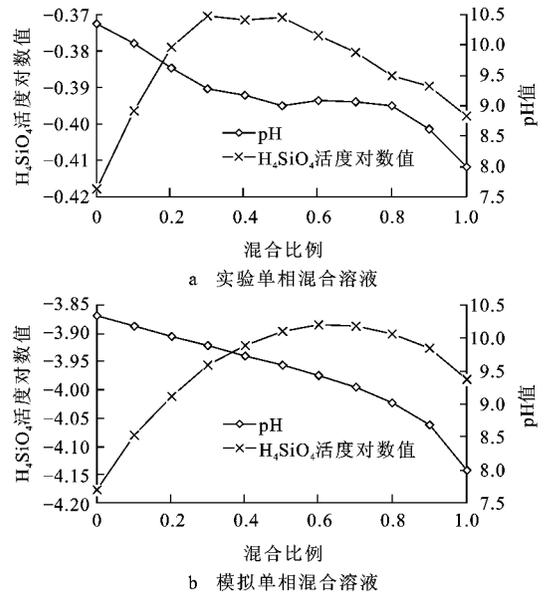


图 4 实测和模拟混合溶液中 H_4SiO_4 活度对数值与 pH 值的关系

Fig. 4 Relationship Between pH and Logarithmic Value of Activity of H_4SiO_4 in Measured and Simulated Mixing Solution

4 结语

(1)在单相混合溶液中, 方解石、白云石、石膏、NaCl 的饱和指数随混合比例增大逐渐下降。由于单相混合作用, 使 pH 值发生改变, 从而影响混合溶液中方解石和白云石的饱和指数, 使溶液随混合比例增大对方解石和白云石的溶解能力增大, 同时

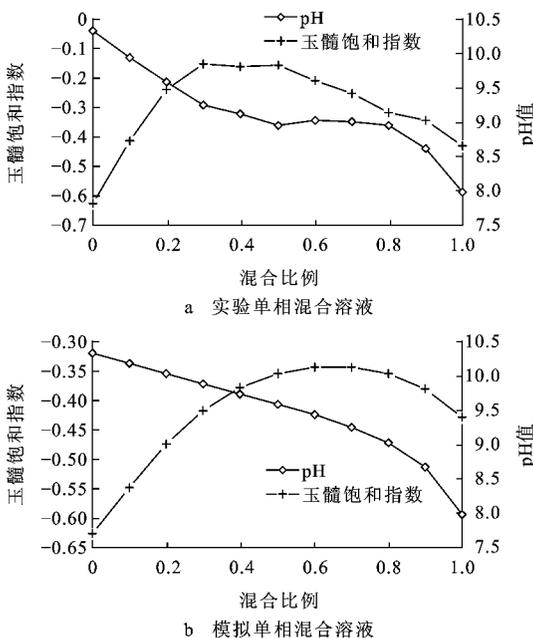


图 3 实验和模拟单相混合溶液中玉髓饱和指数与 pH 值的关系

Fig. 3 Relationship Between Saturation Index of Chalcedony and pH in Measured and Simulated Single-phase Mixing Solution

也对石膏的饱和指数产生一定影响。

(2)在实验单相混合溶液中,方解石、白云石饱和指数及 pH 值随混合比例的增大呈现迅速降低—平缓下降—急剧下降的变化趋势;模拟单相混合溶液中方解石、白云石饱和指数及 pH 值随混合比例的增大呈现缓慢下降—急剧下降的变化趋势。

(3)玉髓饱和指数在混合溶液 pH 值的影响下,随混合比例增大呈现先上升后下降的变化趋势。玉髓饱和指数受控于混合溶液中 H_4SiO_4 浓度,实验单相混合溶液中玉髓的饱和指数高于模拟单相混合溶液。

参考文献:

[1] 邹胜章,朱远峰,陈鸿汉,等.大连大魏家滨海岩溶区海水入侵化学过程[J].海洋地质与第四纪地质,2004,24(1):61-68.

[2] 赵建,海(咸)水入侵与浅层地下水水化学特征及变化研究[J].地理科学,1999,19(6):525-531.

[3] 张晓伦,梁杏,孙敬.奇村地热田水化学特征及其混合作用模拟[J].水文地质工程地质,2007,34(6):95-99.

[4] 毕二平.地热水与回灌水混合的地球化学模拟——以冰岛 Lau galand 低温热田为例[J].地球科学——中国地质大学学报,1998,23(6):631-634.

[5] 郭清海,阎世龙,蒋方媛.太原市深层孔隙水的水化学分带性及其地球化学模拟[J].地球科学——中国地质大学学报,2005,30(2):245-249.

[6] 马致远,钱会,黄建勋,等.关中盆地南部含水层间相互关系的环境同位素水文地球化学证据[J].地球科学与环境学报,2006,28(2):69-74.

[7] 钱会,连琨,窦妍.地下水混合作用的碳酸钙溶解沉淀效应[J].地球科学与环境学报,2007,29(1):55-65.

[8] 钟佐燊,汤鸣皋,张建立.淄博煤矿矿坑排水对地表水体的污染及对地下水水质影响的研究[J].地学前缘,1999,6(增刊):237-244.

[9] 《工业固体废物有害性试验与监测分析方法》编写组.工业固体废物有害性试验与监测分析方法(试行)[M].北京:中国环境科学出版社,1986.

[10] 比契叶娃.水文地球化学[M].彭立红,译.北京:地质出版社,1981.

[11] 区永和,陈爱光,王恒纯.水文地质学概论[M].武汉:中国地质大学出版社,1988.

[12] 沈照理,朱宛华,钟佐燊.水文地球化学基础[M].北京:地质出版社,1993.

[13] 钱会,马致远.水文地球化学[M].北京:地质出版社,2005.

[14] Roy W R, Griffin R A, Dickerson D R, et al. Illinois Basin Coal Fly Ashes 1: Chemical Characterization and Solubility [J]. Environmental Science and Technology, 1984, 18(10): 734-739.

(上接第 375 页)

[2] 蔡国钢,张坤,刘立,等.辽河盆地东部凹陷中部火山岩储层特征研究[J].海洋石油,2003,23(2):32-37.

[3] 廖兴明,姚继峰,于天欣.辽河盆地构造演化与油气[M].北京:石油工业出版社,1999.

[4] 姜在兴,肖尚斌.渤海湾盆地第三系火山岩分布规律[J].地质论评,1999,45(增刊):618-626.

[5] 梁鸿德,申绍文,刘香婷,等.辽河断陷火山岩地质年龄及地层时代[J].石油学报,1992,13(2):35-41.

[6] 李思田,路凤香,林畅松,等.中国东部及邻区中、新生代盆地演化及地球动力学背景[M].武汉:中国地质大学出版社,1997.

[7] 吴昌志,顾连兴,任作伟,等.辽河油田欧利坨子潜火山岩及其成藏机制[J].地质论评,2003,49(2):162-167.

[8] 赵澄林,孟卫工,金春爽,等.辽河盆地火山岩与油气[M].北京:石油工业出版社,1999.

[9] Gu L X, Ren Z W, Wu C Z et al. Hydrocarbon Reservoirs in a Trachyte Porphyry Intrusion in the Eastern Depression of the Liaohe Basin, Northeast China [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(10): 1821-1832.

[10] Boynton W V. Geochemistry of the Rare Earth Elements; Meteorite Studies [C] // Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984: 66-144.

[11] Bevins R E, Kokelaar B P, Dunkley P N. Petrology and Geochemistry of Lower to Middle Ordovician Igneous Rocks in Wales: a Volcanic Arc to Marginal Basin Transition [J]. Proceedings of the

Geologists' Association, 1984, 95(4): 337-347.

[12] Fan Q C, Hooper P R. The Cenozoic Basaltic Rocks of Eastern China: Petrology Chemical Composition [J]. Journal of Petrology, 1991, 32(4): 765-810.

[13] 刘若新,陈文寄,孙建中,等.中国新生代火山岩的 K-Ar 年代与构造环境 [C] // 刘若新. 中国新生代火山岩年代学与地球化学. 北京:地震出版社,1992: 1-43.

[14] 刘若新,樊祺诚,郑祥身,等.长白山天池火山的岩浆演化 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 1998, 28(3): 226-231.

[15] Wang L S, Liu S W, Xiao W Y, et al. Distribution Feature of Terrestrial Heat Flow Densities in the Bohai Basin, East China [J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(10): 857-862.

[16] Zhou X H, Armstrong R L. Cenozoic Volcanic Rocks of Eastern China: Secular and Geographic Trends in Chemistry and Strontium Isotopic Composition [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1982, 58(3): 301-329.

[17] Zhou X H, Sun M H, Zhang G H, et al. Continental Crust and Lithospheric Mantle Interaction Beneath North China: Isotopic Evidence from Granulite Xenoliths in Hannuoba, Sino-Korean Craton [J]. Lithos, 2002, 62(3): 111-124.

[18] McKenzie D, O'Nions R K. Partial Melt Distributions from Inversion of Rare Earth Element Concentrations [J]. Journal of Petrology, 1991, 32(5): 1021-1091.

[19] 吴昌志,顾连兴,任作伟,等.辽河盆地沙三期火山—侵入岩地球化学与岩石成因 [J]. 岩石学报, 2004, 20(3): 545-556.