

天然条件下的淋滤-浸泡-蒸发模拟实验

刘铁庚, 叶霖, 王兴理, 潘自平

中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

摘要:国内外很少有人进行风化淋滤模拟实验,即使有也是在实验室循环装置下进行,温度和压力均高于常温和常压,得出的结论往往与实际不符。我们的实验基本是在自然条件下进行的,淋滤用水是大气降水,温度和压力为常温和常压。实验的目的是观察硫化物矿石在自然条件下蒸发、淋滤和浸泡的变化,探讨矿山开采、选冶过程中对环境的影响。实验结果表明,淋滤作用对岩(矿)石影响不大,而蒸发作用对岩(矿)石有极大的破坏,用于蒸发实验的矿石不仅成分变化很大,其颜色、坚韧性和牢固性也都发生了明显的变化。浸泡主要使岩(矿)石的成分发生变化,浸泡液的阳离子浓度随浸泡时间的延长而增加。

关键词:天然条件;硫化物矿石;蒸发;淋滤;浸泡;大气降水

矿山的大规模开采和选冶过程,将地下深处的岩(矿)石暴露于地表的风化环境。由于物理和化学环境的改变:相对高压和高温条件变为常温常压条件和相对还原条件转变为氧化条件,使原来与周围环境平衡的岩(矿)石、矿物和元素变得不稳定,建立了新的平衡;岩(矿)石必然产生新的改变:发生分解、分离、迁移和重新富集,形成新的矿产资源(如红土型金矿、砂金矿、风化壳型富铁矿、独居石砂矿和典型的沉积矿),也带来了环境污染,严重影响了人类和动植物的生存。因此,地表岩(矿)石(包括采矿和选冶产品)的风化早已引起地质学者关注和研究,特别是近二十年来,由于矿山的大量开采和选冶,造成环境的严重污染,已成为全球性的严重问题,成为环境地球化学研究的一个重要领域^[1]。虽然已有大量的调研和机制研究,却少有模拟实验研究;而且已有的实验基本上都是在封闭、非天然条件下进行的,实验结果与实际相差甚大。我们的实验基本上是在自然条件(常温常压)下进行,不定时补给大气降水。实验过程中多次取样分析,了解风化过程的动态变化。

1 实验设备

实验设备主要是两个 1000 mL 左右的烧杯和试纸,一个装雨水的大容量玻璃瓶、烧杯和一块塑料薄膜。实验用水为贵阳地区的大气降水,pH 值为 6.5 左右。

样品采自贵州都匀牛角塘镉锌矿床。该矿床是目前已知国内外含镉最高的镉锌矿床,矿床位于扬子准地台与江南褶皱带的过渡带,矿体赋存于下寒武统清圩洞组黑色岩系的藻类白云岩中。矿体呈层状或似层状产出,与围岩为过渡关系。矿石主要由闪锌矿、黄铁矿和白云石组成,少量的方铅矿和纤锌矿,可见较多的硫镉矿、菱镉矿、方硫镉矿和方镉矿(?)。闪锌矿和黄铁矿除呈他形细粒晶体外,还有大量的草莓状和结核状集合体,表明矿床以沉积为主,又有地下热水加入和微生物作用。

矿石 Cd 含量一般为 $(2000 \sim 9000) \times 10^{-6}$, 最高达 1.34%。比地壳克拉克值高 4~5 个数量级,是一般铅锌矿床 Cd 含量的几十到数百倍。其中闪锌矿的 Cd 含量为 0.8%~37.93%, 峰值为 0.8%~4%, 平均 2.29%。镉储量为 500 t 以上,是一个大

型镉矿床^[2,3]。

2 实验流程

将两块矿物成分相似的手标本分别置于两个烧杯口上(图 1)。一部分高出烧杯口,高出部分样品加水后暴露于大气中,用作淋滤或蒸发实验,烧杯口以下部分浸泡水中作浸泡实验。往烧杯里注入雨水,第一次注水都是从手标本顶部加入,此后一个烧杯(编号为①)从手标本的顶部注入,使水流遍烧杯口上部的标本。另一个烧杯(编号为②)从烧杯内壁注水,不致于淋湿上部标本。两个烧杯水加到稍微低于烧杯口,不致于溢出为宜。制备好的两个样品平置,相距不超过 5 cm,确保实验条件相同。一个多月后,②号手标本上部出现白色粉末状次生矿物。为了防止次生矿物脱落于烧杯中,在标本中部套一块塑料薄膜,并盖于烧杯口上,防止脱落的次生矿物落入烧杯内。为了保持两实验烧杯条件一致,①号标本也套一块塑料薄膜(图 1)。此后,根据水的蒸发情况,不定期地加入雨水。一般情况是 10~16 天同时加一次水。实验从 2004 年 4 月 26 日开始,到 2005 年 12 月 19 日结束,596 天加水 47 次,测 pH 值 36 次,取水样测试 Pb、Zn、Cd、Fe、Ca 和 Mg 等元素含量 4 次,对次生矿物作过 6 次透射电镜分析。



实验一个月后
图 1 实验装置

3 实验结果及讨论

实验结果显示两个样品发生完全不同的变化。

(1)颜色:①号标本基本保持实验前的乳白色,

光泽明亮,新鲜;②号标本由原来的灰白色,变成深灰色,无光泽,土灰光泽。

(2)气味:两个标本在实验前无论怎样敲打,都嗅不到气味,但实验后敲击,①号标本仍没有气味,而②号标本发出非常呛人的臭鸡蛋味(即 SO_2 臭味)。

(3)硬度:实验前两个标本都较坚硬。实验后①号标本硬度无明显变化,用小刀才能刻动,而②号标本实验后变得非常疏松和脆弱,用毛刷即可扫下碎块或碎片;实验中也见标本顶部和烧杯底部有自然脱落的碎块或碎片。

(4)次生矿物:①号标本没有形成次生矿物;②号标本有大量次生矿物产生,实验开始后的第 36 d 便出现白色粉末状的次生矿物。三个月后次生矿物已遍布标本上半部分(暴露于空气中的部分)。经刘世荣用透射电镜分析,次生矿物组合生成顺序是:含水的 $\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{FeO} + \text{ZnS}$ (含镉)。

(5)浸泡溶液的 pH 值:两个烧杯里加入雨水的 pH 值均为 6.5。四个月后,浸泡液的 pH 值降至 5;此后①号浸泡液的 pH 值保持不变,②号浸泡液的 pH 值开始缓慢回升,从 5 回到 5.5,再到 6,最后回升到 7。这是因为开始淋滤或浸泡时,硫化物分解, S^{2-} 氧化成 S^{4+} , 形成 SO_2 , 在水中形成 SO_4^{2-} , 使溶液 pH 值下降。随着实验的进行, SO_2 和 SO_4^{2-} 被溶液带到标本上部,一部分被蒸发,另一部分 SO_4^{2-} 与阳离子结合生成次生矿物,因而溶液的 pH 值逐渐回升到 7。①号溶液没有明显的蒸发而形成次生矿物,溶液中 SO_4^{2-} 的高浓度保持不变,因而 pH 值保持不变。

(6)浸泡液的阳离子浓度:①、②号溶液的阳离子浓度随实验时间的延长逐渐加大(图 2、3),但是,两种溶液的阳离子浓度和上升速率悬殊甚大,①号溶液的阳离子浓度显著比②号溶液低(如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})。

从上述可知,从标本旁侧注水的②号标本比从顶部注水的①号样品风化快,风化强度大。这可能

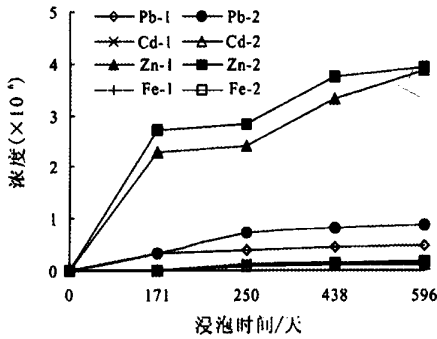


图2 离子浓度与浸泡时间的关系

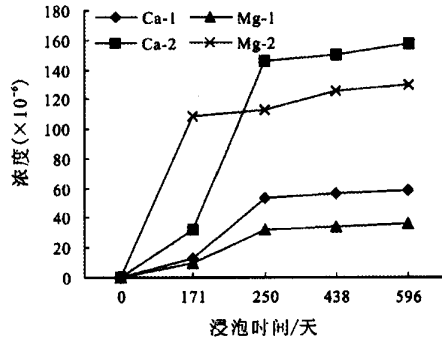


图3 钙镁离子浓度与浸泡时间的关系

是多种因素综合作用的结果。大家知道,岩石矿物组成的不同会使风化程度发生差异;但本实验的两个标本的风化结果,不会是这一原因所致。因为这两块标本的矿物成分基本是一致的(都是由闪锌矿、黄铁矿和白云石组成)。笔者认为,实验出现的两种结果可能是实验过程中加水方式的错误引起的:原来应该从旁侧加水的②号标本,曾两次错误操作从顶部加水,导致风化速度明显减慢。在恢复正常操作两个月后,②号标本的风化速度恢复到原来的快速风化水平。说明两个标本风化程度的差异可能是加水方式(即风化模式)所致。从标本顶部加水,水很快流过标本,从旁侧加水,标本底部长期浸泡在水中,由于毛细管的蒸发作用,水岩长期接触。水与岩石作用时,既要克服岩石表面的吸引力和排斥力,又要克服水表面的张力^[4,5];而且需要一定的时间。若岩石与水的接触没有足够的克服阻力的时间,反

应就难以进行。即使是水与岩石多次反复接触,但接触的时间非常短暂,没达到反应所需的时间,水岩反应还是难以进行。这就是①号标本风化弱的原因。

参考文献:

- [1] 吴攀,刘丛强,杨元根,张国平. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应[J]. 矿物学报, 2001, 21(2): 213-218.
- [2] 刘铁庚,叶霖. 都匀牛角塘大型独立镉矿床的地质地球化学特征[J]. 矿物学报, 2000, 20(3): 279-281.
- [3] 刘铁庚,张乾,叶霖,邵树勋. 在自然界中 ZnS-CdS 完全类质同象系列的初步发现[J]. 中国地质, 2004, 31(1): 40-45.
- [4] 姚亚东,王树根. 矿物的表面结构和表面性质[J]. 矿产综合利用, 1998, (4): 35-39.
- [5] 吴大清,刁桂仪,袁鹏,王林江. 矿物表面活性及其量度[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 307-311.