

酸性矿山废水对碳酸盐岩侵蚀的影响

夏雨¹ 吴攀^{1,2,3*} 张瑞雪^{1,2} 朱健^{1,2} 王悦竹¹ 宋传孝¹ 李玲⁴

(¹贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; ²贵州省普通高等学校矿山环境污染过程与控制特色重点实验室, 贵阳 550025; ³贵州大学国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵阳 550025; ⁴中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550081)

摘要 定量研究了酸性矿山废水对 7 种不同时代碳酸盐岩的侵蚀速率, 以筛选出合适的被动处理填料。结果表明: 酸性矿山废水对碳酸盐岩的 60 d 平均侵蚀速率为 $4.88 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 是普通岩溶水侵蚀速率的 10 倍以上, 其中摆佐组灰质中晶白云岩的侵蚀速率高于其他灰岩; 采用扫描电镜和能谱仪对岩石表面物质的微观形貌和成分分析, 结果表明, 不同时代的岩石表面所生成的铁氧化物均为纤铁矿; 岩石表面的硫酸钙结晶速率是控制水岩反应速率的关键性因素之一, 而岩石中溶出的 Mg^{2+} 是影响硫酸钙结晶速率的重要因素。

关键词 水岩反应; 碳酸盐岩; 酸性矿山废水; 侵蚀速率

The effects of acid mine drainage on the erosion of carbonatite in carbonate rocks. XIA Yu¹, WU Pan^{1,2,3*}, ZHANG Rui-xue^{1,2}, ZHU Jian^{1,2}, WANG Yue-zhu¹, SONG Chuan-xiao¹, LI Ling⁴ (¹College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²Key Laboratory of Process and Control of Mining Environmental Pollution, Colleges and Universities in Guizhou Province, Guiyang 550025, China; ³Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ⁴Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

Abstract: We quantified the effects of acid mine drainage on the erosion rate of seven carbonate rocks with different ages, to screen for appropriate passive packing. The results showed that the mean erosion rate of carbonate rocks in response to acid mine drainage was $4.88 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ in 60 days, which is at least ten times faster than karst water erosion. The calcite Mesocrystal-line dolomite in Baizuo Formation showed higher erosion rate than other limestones. The micro-structure and the composition of rock surface material were measured by Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectrometer. It was found that the iron oxides on the surface of rocks from different ages were lepidocrocite. The crystallization rate of calcium sulfate on rock surface was one of the key factors controlling the erosion rate of carbonatite in carbonate rocks. Additionally, the dissolution of magnesium carbonate was an important factor driving the crystallization rate of calcium sulfate.

Key words: water rock interaction; carbonatite; acid mine drainage; erosion rate.

贵州矿产资源丰富, 特别是煤矿资源。煤矿开采造成了许多环境问题, 其中废弃矿井以及煤矸石

堆场产生的大量酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)是突出的问题之一。AMD的显著特点是pH值较低, 含有较多的重金属离子和硫酸根离子, 若不经处理, 直接排入周围的河流湖泊等水域中, 将改变水体的pH, 影响水中水生生物的正常生长。长期受酸性废水灌溉的农田, 会造成农田水质降低和土壤酸化, 不利于农作物的生长, 造成生态环境的恶化

国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府喀斯特科学研究中心项目(U1612442)、贵州省科学技术基金(黔科合J字[2011]2353号)、贵州省公益性、基础性地质工作项目(黔国土资地环函[2014]23)、贵州省学科建设项目(黔学位合字ZDXK[2016]11)和贵州省社发攻关项目(黔科合SY字[2014]3042号)资助。

收稿日期: 2018-02-05 接受日期: 2018-03-26

* 通讯作者 E-mail: pwu@gzu.edu.cn

(张国平 2005; Tang *et al.* 2009)。贵州煤矿企业分布广、较分散,且多在山区,围绕这一突出问题,众多研究者对被动治理技术进行了大量探索和研究(张瑞雪等 2010; 杨绍章等 2011; 周立祥 2017)。利用碳酸盐岩介质处理酸性矿山废水的被动治理技术(Labastida *et al.* 2012; Iakovleva *et al.* 2015; Offeddu *et al.* 2015),既体现了治理方法因地制宜、就地取材的特点,又因反应填料价廉易得大大降低了处理成本(张瑞雪等 2010)。但是,目前被动处理方法存在缺陷,反应填料浸泡时间过久后产生了较厚的反应物包裹层,减少了水岩反应界面,阻碍了中和反应的继续进行(雷良奇等 2011),从而降低了水岩反应的速度,影响处理效果;反应产生的沉积物长时间积累以后容易堵塞反应池(杨绍章等 2011),造成池体有效容积变小,也影响了处理效果。在被动处理技术研究中,同行对于水岩反应速率的定量关注较少,而水岩反应的速率的定量对于被动处理工程中填料的选择,反洗周期的确定有着较重要的参考价值,也是解决以上问题的关键。另一方面,侵蚀作用导致岩石微观成分的改变和原有微观结构的破坏(陈强等 2003),AMD 可加速岩溶区内碳酸盐岩的侵蚀作用。因此,开展 AMD 与碳酸盐岩的反应速率定量研究,探究其影响水岩反应速率的因素对 AMD 被动处理能力评价,AMD 流域侵蚀以及污染扩散的预测有重要意义。

1 材料与方法

1.1 AMD 样品

贵阳市花溪区久安乡地处黔中,煤炭资源十分

丰富,煤矿类型与产出具有典型性。为了保护“两湖一库”周边生态环境和贵阳市饮用水源的安全,政府部门 2011 年关闭了所有的大小煤矿,但废弃矿井产生的 AMD 源源不断的向外排放,点多面广。因此,根据类比煤矿酸性废水的水质、水量一般性特征,选择久安乡关停的废弃矿井产生的 AMD 作为研究样品(杨绍章等 2011; 孙旻 2015)。废水水样基本性质如下: pH = 2.29、EC = 4.64 mS · cm⁻¹、Eh = 612 mV、TFe = 236 mg · L⁻¹、SO₄²⁻ = 3750 mg · L⁻¹。

1.2 岩石样品

岩石样品分别采自贵州省贵阳市乌当区、开阳县。岩石采集后制成圆形岩石试片(直径 38 mm,厚度 8 mm),并磨光供实验。

通过镜下观察对岩石各成分占比估计,按福克碳酸盐岩分类方法(Folk, 1959)对碳酸盐岩样品进行分类和命名(表 1)。各供试岩样正交偏光镜下特征见图 1(放大倍数 50)。

牯牛潭组岩样、高寨田群岩样和茅口组岩样虽同属于生物微晶灰岩,但有着较为明显的差异,其中牯牛潭组岩样中含有较多的石英碎屑,高寨田群岩样中含有泥质,而茅口组岩样中没有发现石英碎屑和泥质。

从全岩分析数据中可以看出(表 2),牯牛潭组岩样和摆佐组岩样的碳酸钙成分较少,牯牛潭组中不与酸反应的石英占比较高,摆佐组岩样中碳酸有较高含量的碳酸镁,其他岩石的主量成分基本接近。

1.3 实验方法

实验前岩石试片用去离子水超声清洗,在烘箱中干燥(100 °C 下烘 8 h),取出放置于干燥皿中冷却

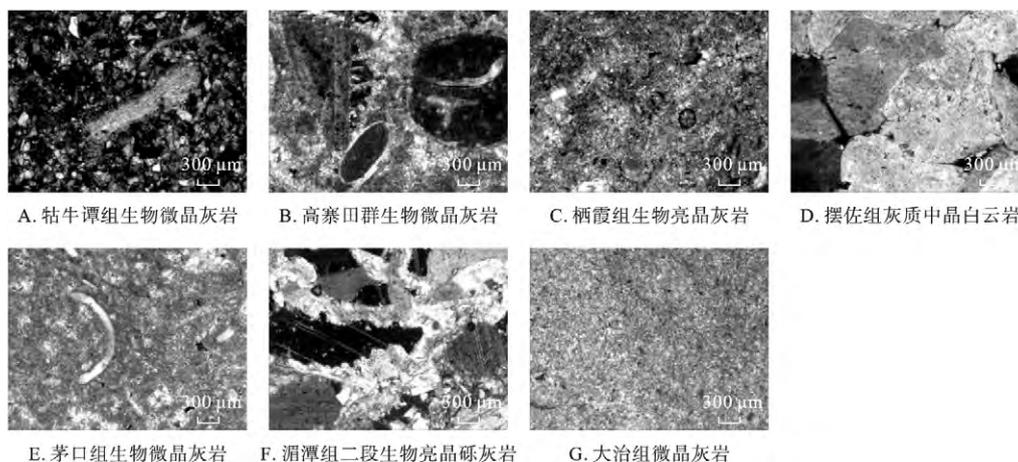


图 1 各供试岩样镜下特征(正交偏光镜)

Fig.1 Microscopic features of rock samples (crossed polarizer)

表1 镜下鉴定及命名

Table 1 Microscopic examination and denomination

岩样编号	地层	岩石成分占比(%)					福克命名
		微晶	亮晶	内碎屑	化石	石英	
A	牯牛潭组	55~60	0	<5	10~15	15~20	生物微晶灰岩
B	高寨田群	35~40	25~30	5~10	15~20	0	生物微晶灰岩
C	栖霞组	20~25	55~60	0	10~15	0	生物亮晶灰岩
D	摆佐组	0	100	0	0	0	灰质中晶白云岩
E	茅口组	60~65	20~25	0	5~10	0	生物微晶灰岩
F	湄潭组二段	<5	65~70	0	20~25	0	生物亮晶砾灰岩
G	大冶组	70~75	20~25	0	0	0	微晶灰岩

表2 岩石样品成分分析

Table 2 Component analysis of rock samples

样品编号及地层	主要成分占比(%)						
	Al ₂ O ₃	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SiO ₂	LOI(烧失量)
A 牯牛潭组	4.05	30.5	0.92	1.82	0.69	36.70	24.36
B 高寨田群	1.03	51.8	0.68	0.26	0.79	4.85	40.34
C 栖霞组	1.74	49.8	0.69	0.47	0.96	6.31	38.72
D 摆佐组	0.26	32.3	0.16	0.08	20.10	0.59	44.52
E 茅口组	0.33	53.9	0.15	0.10	0.76	1.65	42.32
F 湄潭组二段	0.62	53.3	0.36	0.22	0.23	3.97	40.33
G 大冶组	0.63	53.5	0.24	0.24	0.75	2.69	41.67

至室温后用精密电子天平称重后装入自封袋中备用。取容积为4000 mL的聚乙烯桶做实验用桶,每个桶内装入野外采集的AMD 3000 mL,然后在桶中用三角支架把岩石试片固定并开始浸泡实验。到预定时间后,将岩石试片从桶内取出,用去离子水超声清洗干净,随后放入烘箱中干燥,待岩石试片干燥后取出,放置于干燥皿中冷却至室温后用精密电子天平称重。前后两次称重之差除以侵蚀时间和岩石试片表面积即获得AMD对岩石试片的侵蚀速率($V_T = (G_0 - G_T) / (T \cdot S)$) (刘再华,2000;刘再华等,2006)。浸泡实验共分为6组,浸泡时间分别为5、10、15、20、25、30、60 d。每组实验有3块同样的岩石做平行。

在浸泡实验的同时将一组岩石试片岩石试片浸泡在AMD中30 d后取出,直接放入冷冻干燥机内冷冻干燥24 h,干燥完成后用扫描电镜观察表面形态,并对其做能谱分析。

2 结果与分析

2.1 岩石样品侵蚀速率

随着侵蚀时间的推移,AMD侵蚀岩石所产生的反应产物停留在岩石表面,导致水岩反应的接触面积不断减小,所有7个岩石样本随着侵蚀时间的延长,侵蚀速度都表现出了不断降低的趋势(图2)。

反应初期各岩石的侵蚀速率有所差异。而在反应后期,摆佐组灰质中晶白云岩与牯牛潭组生物微晶灰岩侵蚀速率相对较高,其他岩石的侵蚀速率比较接近。摆佐组灰质中晶白云岩始终保持了一个相对较高的侵蚀速率。较长时间来看,侵蚀速率相对较快的是牯牛潭组生物微晶灰岩和摆佐组灰质中晶白云岩。

AMD对供试岩石的侵蚀作用均较强,60 d平均侵蚀速率约为 $4.88 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,俞锦标等(1985)、王腊春等(2010)估算的贵州岩溶区自然溶蚀速率约为 $41 \text{ mm} \cdot \text{ka}^{-1}$,按照碳酸盐岩的密度为

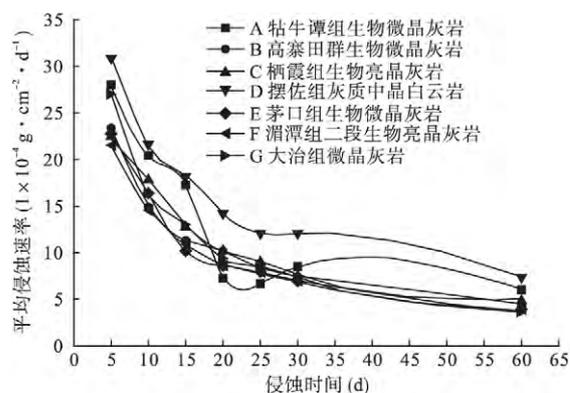


图2 酸性矿山废水对各岩石侵蚀速率的影响
Fig.2 Effects of acid mine drainage on erosion rate of each rock

2.7 g · cm⁻³ 计算,则碳酸盐岩的溶蚀速率约为 3.03×10⁻⁵ g · cm⁻² · d⁻¹。AMD 对碳酸盐岩的侵蚀速率是自然岩溶速率的 10 倍以上。可见,AMD 可极大地加速了岩溶区碳酸盐岩的溶蚀,加速岩溶裂隙、岩溶管道发育与扩张。

2.2 不同岩石试片表面微观形态差异

2.2.1 水岩反应后供试岩石表面反应物

供试岩样在水岩反应结束后,通过直接冷冻干燥进行了微观形貌的观察,结果表明:高寨田群生物微晶灰岩、栖霞组生物亮晶灰岩、茅口组生物微晶灰岩、湄潭组二段生物亮晶砾灰岩、大冶组灰岩的表面形貌比较相似(图 3A—图 3E),都为绒球状物质。摆佐组灰质中晶白云岩(图 3F)表面反应产物脱落较多,但是残留的反应产物也和其他类似。牯牛潭组生物微晶灰岩(图 3G)表面在低倍镜下虽然和其他岩石表面有所差异,但是在高倍镜下其表面物质的微观形态

也基本相似,其表面宏观形貌的差异应是表面物质分布密度差异所造成的。能谱数据显示,绒球状物质的组成元素为 Fe-O,推测该铁氧化物为纤铁矿(雷良奇等 2015; 雷良奇等 2016; Zhu *et al.* 2017)。因此,在同一 AMD 的侵蚀作用下,不同时代岩石的表面所产生的铁氧化物基本是一致的。

2.2.2 表面裸露部位的物质差异

摆佐组灰质中晶白云岩表面有少量残留的铁氧化物,裸露表面的物质是硫酸钙(图 4A),高寨田群生物微晶灰岩表面也有少部分的硫酸钙裸露(图 4B),但是可以看出摆佐组灰质中晶白云岩岩石试片表面的硫酸钙结晶程度好,结晶颗粒大。栖霞组生物亮晶灰岩、茅口组生物微晶灰岩试片表面边缘部位也有少量铁氧化物层脱落(图 4C、图 4D)。能谱数据显示裸露出的物质主要成分为 S、Fe、Ca 和 O,结合其形貌,应为铁氧化物和硫酸钙,但其硫酸钙结晶颗粒较小、程度较差。

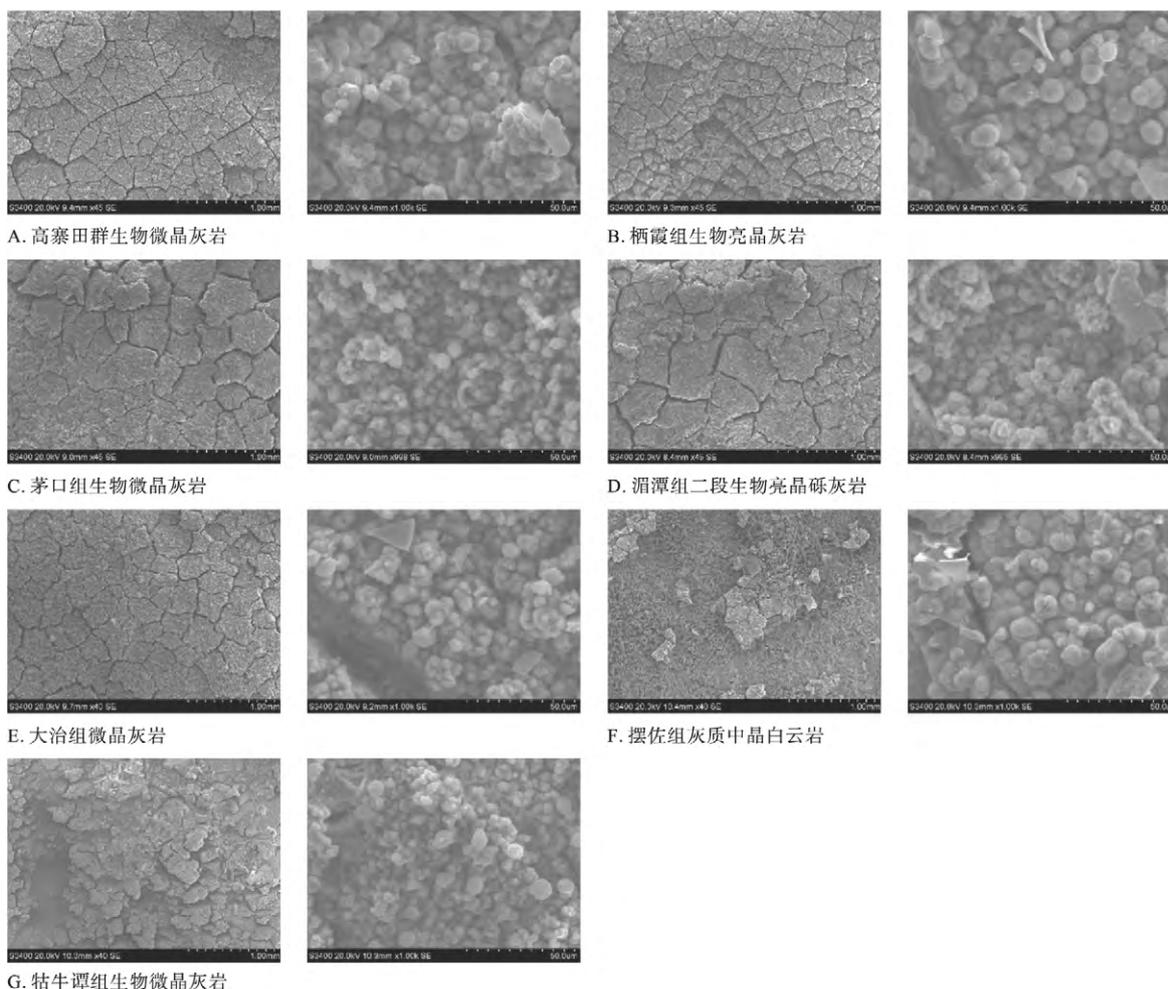


图 3 岩石被侵蚀后表面微观形貌

Fig.3 Microtopography of rock surface eroded by acid mine drainage

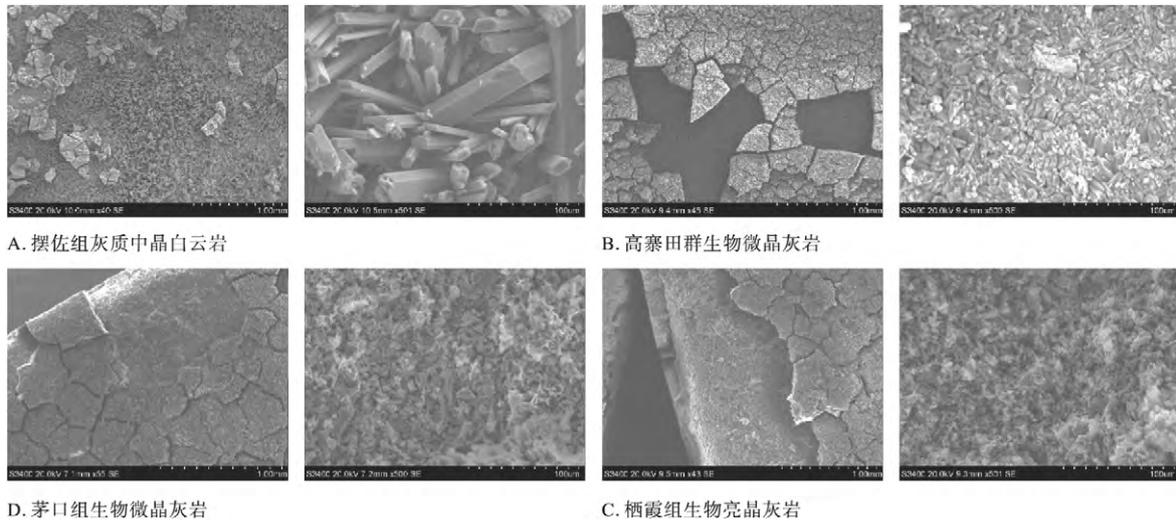


图4 部分岩石表面裸露部位
Fig.4 Exposed area of some rocks

2.3 影响侵蚀速率的因素

在酸性矿山废水与碳酸盐岩的反应过程中,岩石表面首先产生硫酸钙晶体,铁氧化物沉淀吸附于硫酸钙表面,形成外层包壳。在白云岩中溶出的大量 Mg^{2+} ,表面张力随着溶液中 Mg^{2+} 浓度增大而增大,含有 Mg^{2+} 的溶液中硫酸钙的成核速率减小 (Guan *et al.*, 2010; 王可苗, 2013; 刘同海等, 2016), 且随着 Mg^{2+} 浓度增大,抑制作用增强,较多的 Mg^{2+} 对硫酸钙的结晶有显著的抑制作用 (Deng *et al.*, 2013)。导致该岩石表面的硫酸钙结晶速率变慢,从而导致白云岩表面硫酸钙包裹层形成的时间相对其他灰岩较长,水岩反应的表面积相对较大,从而使得反应速率较大。同时,硫酸钙结晶速率越慢其结晶就越大,结晶程度越好 (廖立兵, 2000; 赵建刚等, 2009; Dhanaraj *et al.*, 2013)。硫酸钙结晶的大小也会影响结晶之间空隙的大小,结晶越大的硫酸钙晶体之间空隙越大。而硫酸钙晶体之间的空隙大小直接影响了 H^+ 到岩石表面的传质速度。在酸岩反应中, H^+ 传到岩石表面的传质速度、 H^+ 在岩石表面的反应速度和生成物离开岩面的速度,均对总反应速度有影响,其中起主导作用的是其中最慢的一个 (任书泉等, 1978), 因此硫酸钙结晶大小也影响了酸岩反应速率。在晶体化学中,常用晶格能来衡量晶体的稳定性,晶格能越大,晶体就越稳定,由于白云石的晶格能大于方解石,所以碳酸盐岩表生岩溶作用中灰岩的溶蚀强于白云岩,但碳酸盐岩在与 AMD 反应时上述几点原因都使得白云岩的侵蚀速率反而高于灰岩。所以 AMD 与岩石反应过程中表

面硫酸钙结晶的速率是控制侵蚀速率大小的一个关键因素,而岩石中溶出的 Mg^{2+} 在影响硫酸钙结晶过程中起了重要作用。

3 结论

AMD 对碳酸盐岩的侵蚀速率是普通岩溶水的 10 倍以上,极大地促进了其流经的岩溶裂隙、岩溶管道的发育。本研究中,AMD 对摆佐组灰质中晶白云岩的侵蚀速率最快。

不同碳酸盐岩在同一 AMD 侵蚀作用下表面生成的铁氧化物大致相同,硫酸钙的结晶大小是结晶速率所影响的,而岩石中溶出的 Mg^{2+} 是影响硫酸钙结晶速率的重要因素。所以,碳酸盐岩表面硫酸钙的结晶速率是控制 AMD 对碳酸盐岩侵蚀速率的关键因素。

参考文献

- 陈强,魏有仪,刘少巍,等. 2003. 岩溶隧道中地下水侵蚀性的化学热力学分析与评价. 水文地质工程地质, 30 (6): 21-24.
- 雷良奇,林哲琼,莫斌吉,等. 2016. 酸性矿山废水中石灰岩包壳作用研究. 岩石矿物学杂志, 35 (3): 553-562.
- 雷良奇,史振环,莫佳,等. 2015. 黄沙坪碳酸盐型尾矿氧化剖面特征及酸化机制. 地球与环境, 43 (2): 173-182.
- 雷良奇,宋慈安,谢襄漓,等. 2011. 广西大厂巴里碳酸盐型尾矿的酸化特征及机理. 岩石矿物学杂志, 30 (1): 141-149.
- 廖立兵. 2000. 晶体化学及晶体物理学. 北京: 地质出版社.
- 刘同海,龚焰,方羊,等. 2016. Al^{3+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 对二水

- 硫酸钙结晶的影响. 化工学报, **67**(s1): 296-301.
- 刘再华. 2000. 外源水对灰岩和白云岩的侵蚀速率野外试验研究——以桂林尧山为例. 中国岩溶, **19**(1): 1-4.
- 刘再华, Dreybrodt W, 李华举. 2006. 灰岩和白云岩溶解速率控制机理的比较. 地球科学, **31**(3): 411-416.
- 任书泉, 付灿邦. 1978. 对碳酸盐岩地层用酸液进行压裂时酸与岩石反应的数学物理模拟研究. 石油勘探与开发, (3): 61-72.
- 孙旻. 2015. 煤矿酸性废水污染的流域微生物群落结构特征及环境影响效应——以贵阳市阿哈水库饮用水源地为例(博士学位论文). 北京: 中国科学院大学.
- 王可苗. 2013. Ca-Mg-K-Cl-H₂O 盐溶液体系中硫酸钙的结晶过程(硕士学位论文). 武汉: 武汉科技大学.
- 王腊春, 蒙海花, 苏维词, 等. 2010. 用 Ca²⁺ 离子浓度估算岩溶地区岩石溶蚀速率: 以贵州普定为例. 南京大学学报: 自然科学版, **46**(6): 664-670.
- 杨绍章, 吴攀, 张瑞雪, 等. 2011. 有氧垂直折流式反应池处理煤矿酸性废水. 环境工程学报, **5**(4): 789-794.
- 俞锦标, 李春华, 赵培道, 等. 1985. 贵州普定县岩溶地区土壤空气中 CO₂ 含量分布及溶蚀作用的研究. 中国岩溶, (4): 31-37.
- 张国平. 2005. 贵州典型矿山的水环境地球化学特征(博士学位论文). 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 张瑞雪, 吴攀, 杨艳, 等. 2010. 贵州煤矿酸性废水“被动处理”技术的新方法探讨. 地球与环境, **38**(2): 250-254.
- 赵建刚, 王娟娟, 孙舒东. 2009. 结晶学与矿物学基础. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 周立祥. 2017. 生物矿化: 构建酸性矿山废水新型被动处理系统的新方法. 化学学报, **75**(6): 552-559.
- Deng LC, Zhang YF, Chen FF, et al. 2013. Reactive crystallization of calcium sulfate dihydrate from acidic wastewater and lime. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **21**: 1303-1312.
- Dhanaraj G, Byrappa K, Prasad V, et al. 2013. Springer Handbook of Crystal Growth. Harbin: Harbin Institute of Technology Press.
- Folk RL. 1959. Practical petrographic classification of limestones. *AAPG Bulletin*, **43**: 1-38.
- Guan B, Yang L, Wu Z. 2010. Effect of Mg²⁺ ions on the nucleation kinetics of calcium sulfate in concentrated calcium chloride solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**: 5569-5574.
- Iakovleva E, Mäkilä E, Salonen J, et al. 2015. Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering*, **81**: 30-40.
- Labastida I, Armienta MA, Lara-Castro RH, et al. 2012. Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan Mexico. *Journal of Hazardous Materials*, **262**: 1187-1195.
- Offeddu FG, Cama J, Soler JM, et al. 2015. Processes affecting the efficiency of limestone in passive treatments for AMD: Column experiments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**: 304-316.
- Tang CY, Wu P, Tao XZ, et al. 2009. The basin acidification affected by AMD: A case study in Xingren county, Guizhou, China. *Carsologica Sinica*, **28**: 135-142.
- Zhu J, Zhang P, Yuan S, et al. 2017. Production of hydroxyl radicals from oxygenation of simulated AMD due to CaCO₃-induced pH increase. *Water Research*, **111**: 118-126.
-
- 作者简介 夏雨,男,1991,硕士,主要研究方向为矿山环境治理。E-mail: 641485450@qq.com
责任编辑 李凤芹
-