

模拟酸雨对灰岩的侵蚀性研究

蓝俊康

(桂林工学院建设工程系 541004)

摘要 通过酸雨对灰岩的侵蚀性模拟实验及其化学反应平衡模型的理论计算对比表明, 酸雨— CaCO_3 — CO_2 系统平衡模型能较好地反映灰岩被侵蚀的情况, 而酸雨— CaCO_3 — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — CO_2 系统的平衡模型却与实验结果相差甚远, 说明酸雨对白云石的溶蚀较少, 而对灰岩中 CaCO_3 的溶蚀较强, $\text{pH}=2.0$ 的酸雨比正常雨水所引起的 CaCO_3 溶蚀量增大 10 倍。在酸雨由 $\text{pH}=3.0$ 降至 2.0 时灰岩的溶蚀量急剧增加, 因此应严格控制酸雨的酸度 ($\text{pH}>3.0$)。

关键词 酸雨; 灰岩; 侵蚀; 实验; 模型

分类号 P426.615; P642.25

岩石是酸雨最大的接受体之一, 然而目前在酸雨与岩石的作用方面的报道极少。本文就酸雨对灰岩的侵蚀作用进行室内模拟实验, 并建立其反应平衡模型作理论计算来显示降雨酸化后灰岩的侵蚀性变化情况。

1 室内模拟实验

模拟酸雨采用 H_2SO_4 , HNO_3 (按摩尔比 9:1 配) 及蒸馏水配制^[1]; 灰岩采用白云质灰岩小颗粒, 其粒径为 1~10mm, 用蒸馏水洗净, 在每个反应器皿 (内盛酸液为 2000mL) 中放置 100g 左右, 在反应过程中经常搅拌。共进行两组实验, 室温变幅约 15~25℃。

(1) pH 值不同的酸雨对灰岩侵蚀性差异对比实验。历时 1 个月, 实验结果见表 1。

(2) 灰岩侵蚀性历时变化实验。配制酸液初始 $\text{pH}_0=2.40$, 反应后隔一定时间取样检测, 结果见表 2。

2 化学反应平衡模型

为了检查实验结果的准确程度及从理论上了解酸雨对灰岩的最大侵蚀能力, 根据有关反应式建立以下两类反应平衡模型 (25℃, 大气中 $p_{\text{CO}_2}=10^{1.5}\text{Pa}$)。

2.1 酸雨— CaCO_3 — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — CO_2 系统的平衡模型

模型中假定酸雨在大气中, 25℃条件下与 CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 反应均达到平衡, 其的反应方程式与相应的表达式见表 3 (用方括号表示活度, 用圆括号表示摩尔浓度)。

据反应式: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ($\text{pK}=6.35$) 知, 在酸性溶液中, 水中的 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 电离程度很小, 电离的 H_2CO_3 量等于酸液中 HCO_3^- 的量, 而 $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-11.32/}$

1996年10月29日收稿, 12月9日改回。

作者简介: 蓝俊康, 男, 1966年生, 硕士, 讲师, 水文工程地质专业。
?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

[H⁺], 在 pH < 5.0 时, 酸雨中 [HCO₃⁻] 浓度很小, 故酸雨中的 H⁺ 可认为全部由 H₂SO₄ 及 HNO₃ 电解所致。设酸雨的 pH 值为 pH₀, H₂SO₄ 为 x mmol/L, HNO₃ 的浓度可按 SO₄²⁻: NO₃⁻ (摩尔比) = 9: 1 求知 (HNO₃) = x/9 (mmol/L), 而 2 种强酸共提供 H⁺ 浓度为 10^{-pH₀}, 即:

表 1 pH 不同的酸雨对灰岩侵蚀性实验结果

表 2 灰岩侵蚀性历时变化实验情况

Table 1 The erosion of the acid rain with different pH values on the limestone mg/L

配制酸液的 pH 值	2.0	3.0	4.0	5.0
pH 值	6.83	7.56	7.34	7.87
Ca ²⁺ 浓度	202.40	45.69	27.25	15.23
Mg ²⁺ 浓度	未检出	0.49	4.86	3.90

Table 2 The change of the erosion on limestone with time mg/L

时间段	10min	24h	80h	7d	15d	30d
pH 值	2.42	2.74	3.30	5.70	5.97	6.45
Ca ²⁺ 浓度	6.81	34.07	84.70	95.39	101.14	111.42
Mg ²⁺ 浓度	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

表 3 反应方程式及其等式⁽²⁾

Table 3 The chemical reactions and their equilibrium equations

序号	化学反应方程式	pK (25 °C)	平衡等式
1	CO ₂ (g) + H ₂ O ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	7.82	[HCO ₃ ⁻] = 10 ^{-7.82} · pCO ₂ / [H ⁺]
2	HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	10.33	[CO ₃ ²⁻] = (10 ^{-10.33} · [HCO ₃ ⁻]) / [H ⁺]
3	CaCO ₃ ⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	8.40	[Ca ²⁺] = 10 ^{-8.40} / [CO ₃ ²⁻]
4	CaMg (CO ₃) ₂ ⇌ Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻	17.00	[Mg ²⁺] = 10 ^{-17.00} / ([Ca ²⁺] [CO ₃ ²⁻] ²)
5	CaSO ₄ ⁰ ⇌ Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	-2.31	[CaSO ₄ ⁰] = 10 ^{2.31} · [Ca ²⁺] [SO ₄ ²⁻]
6	MgSO ₄ ⁰ ⇌ Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻	-2.36	[MgSO ₄ ⁰] = 10 ^{2.36} · [Mg ²⁺] [SO ₄ ²⁻]
7	CaHCO ₃ ⁺ ⇌ Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻	-1.01	[CaHCO ₃ ⁺] = 10 ^{1.01} · [Ca ²⁺] [HCO ₃ ⁻]
8	MgHCO ₃ ⁺ ⇌ Mg ²⁺ + HCO ₃ ⁻	-0.95	[MgHCO ₃ ⁺] = 10 ^{0.95} · [Mg ²⁺] [HCO ₃ ⁻]
9	CaCO ₃ ⁰ ⇌ Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-3.22	[CaCO ₃ ⁰] = 10 ^{3.22} · [Ca ²⁺] [CO ₃ ²⁻]
10	MgCO ₃ ⁰ ⇌ Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	-3.40	[MgCO ₃ ⁰] = 10 ^{3.40} · [Mg ²⁺] [CO ₃ ²⁻]

$$2x + x/9 = 10^{-pH_0}$$

故知 ① (SO₄²⁻)_T = 9 × 10^{-pH₀} / 19, (NO₃⁻)_T = 10^{-pH₀} / 19

把表 3 中的表达式作数学代换, 可以求得以下表达式:

- ② [HCO₃⁻] = 10^{-11.32} / [H⁺];
- ③ [CO₃²⁻] = 10^{-21.65} / [H⁺]²;
- ④ [Ca²⁺] = 10^{13.25} [H⁺]²;
- ⑤ [Mg²⁺] = 10^{13.05} [H⁺]²;
- ⑥ [CaHCO₃⁺] = 10^{2.94} [H⁺];
- ⑦ [MgHCO₃⁺] = 10^{2.68} [H⁺];
- ⑧ [CaCO₃⁰] = 10^{-5.18};
- ⑨ [MgCO₃⁰] = 10^{-5.2};
- ⑩ [CaSO₄⁰] = 10^{-15.56} [H⁺]² [SO₄²⁻];
- ⑪ [MgSO₄⁰] = 10^{15.41} [H⁺]² [SO₄²⁻]

据反应过程中 S 元素的质量守恒知:

$$(CaSO_4^0) + (MgSO_4^0) + (SO_4^{2-}) = (SO_4^{2-})_T$$

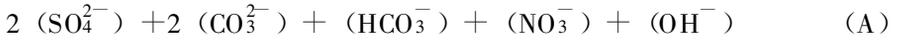
据①、⑩、⑪式有

$$10^{15.56} [H^+]^2 [SO_4^{2-}] + 10^{15.41} [H^+]^2 [SO_4^{2-}] + [SO_4^{2-}] / r_{SO_4^{2-}} = 9 \times 10^{-pH_0} / 19$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{9}{19} \times 10^{-pH_0} / (r_{SO_4^{2-}} + 10^{15.7924741} [H^+]^2) \tag{12}$$

根据电中性方程有:

$$2(Ca^{2+}) + 2(Mg^{2+}) + (CaHCO_3^+) + (MgHCO_3^+) + (H^+) =$$



反应平衡时, pH 多在 8.0~9.0 之间, 因此 (H^+) , (OH^-) 可以忽略不计, 故电中性方程 (A) 可写为:

$$2[\text{Ca}^{2+}] / r_{\text{Ca}^{2+}} + 2[\text{Mg}^{2+}] / r_{\text{Mg}^{2+}} + [\text{CaHCO}_3^+] / r_{\text{CaHCO}_3^+} + [\text{MgHCO}_3^+] / r_{\text{MgHCO}_3^+} = 2[\text{SO}_4^{2-}] / r_{\text{SO}_4^{2-}} + 2[\text{CO}_3^{2-}] / r_{\text{CO}_3^{2-}} + (\text{NO}_3^-)_T + [\text{HCO}_3^-] / r_{\text{HCO}_3^-} \quad (\text{B})$$

把表达式①~⑦及 12 式代入等式 (B), 经化简后变为:

$$2(10^{13.25} / r_{\text{Ca}^{2+}} + 10^{13.05} / r_{\text{Mg}^{2+}}) [\text{H}^+]^2 + (10^{2.94} + 10^{2.68}) [\text{H}^+] / r_{\text{HCO}_3^-} = \frac{2}{r_{\text{SO}_4^{2-}}} \times \frac{9}{19} \times 10^{-\text{pH}_0} / (r_{\text{SO}_4^{2-}} + 10^{15.792474} [\text{H}^+]^2) + 2 \times 10^{-21.65} / r_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{H}^+]^2 + \frac{1}{19} \times 10^{-\text{pH}_0} + \frac{10^{-11.32}}{r_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{H}^+]} \quad (\text{c})$$

解此方程可用对活度系数逐次逼近方法求得, 现以 $\text{pH}_0 = 2.0$ 为例说明。

第 1 步: 首先令各活度系数 $r_i = 1.0$, 则方程 (c) 经化简后, 再利用二分法 (或其它方法, 参见文献 [3]) 求得: $[\text{H}^+] = 10^{-7.974}$

把解得的 $[\text{H}^+]$ 代入关系式②~⑦求得各离子的摩尔浓度 (mol/L) 为:

$$(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-2.698}, (\text{Mg}^{2+}) = 10^{-2.898}, (\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2.5547}, (\text{HCO}_3^-) = 10^{-3.346}, (\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-5.702}, (\text{CaHCO}_3^+) = 10^{-5.034}, (\text{MgHCO}_3^+) = 10^{-5.294}, \text{又} (\text{NO}_3^-) = 10^{-3.278754}$$

故得:
$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 m_i = 1.26071 \times 10^{-2.0} \text{ (mol/L)}$$

由德拜-休克尔方程求得各离子的活度系数为:

$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.650, r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.6662, r_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.6323, r_{\text{HCO}_3^-} = 0.8925, r_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.6414$$

第 2 步: 把第一步求得的各离子活度系数代入方程 (C) 并解得: $[\text{H}^+] = 10^{-8.052}$

仿第 1 步计算过程, 求得:

$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.6317, r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.6495, r_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.6120, r_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.6221, r_{\text{HCO}_3^-} = 0.8845$$

.....

第 n 步: 把第 n-1 步所求得的各离子活度系数代入式 (C), 解得: $[\text{H}^+] = 10^{-8.0252}$ 。

经与第 n-1 步比较, 所求得的 $[\text{H}^+]$ 解及各离子活度系数已稳定不再变化 (取小数点后 3 位)。把此解代入表达式②~12, 求得下列离子的摩尔浓度 (mol/L):

$$(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{r_{\text{Ca}^{2+}}} [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{0.62328} \times 10^{-2.8004} = 10^{-2.595083}$$

$$(\text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{r_{\text{Mg}^{2+}}} [\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{0.64186} \times 10^{-3.0004} = 10^{-2.8078403}$$

$$(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{r_{\text{SO}_4^{2-}}} [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1}{0.60273} \times 10^{-2.66916} = 10^{-2.44928}$$

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{1}{r_{\text{HCO}_3^-}} [\text{HCO}_3^-] = \frac{1}{0.8811} \times 10^{-3.2948} = 10^{-3.239825}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{1}{r_{\text{CO}_3^{2-}}} [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{1}{0.61327} \times 10^{-5.5996} = 10^{-5.387252}$$

$$(\text{CaHCO}_3^+) = \frac{1}{r_{\text{HCO}_3^-}} [\text{CaHCO}_3^+] = \frac{1}{0.8811} \times 10^{2.94} [\text{H}^+] = 10^{-5.030225}$$

$$(\text{MgHCO}_3^+) = \frac{1}{r_{\text{MgHCO}_3^+}} [\text{MgHCO}_3^+] = \frac{1}{0.8811} \times 10^{2.68} [\text{H}^+] = 10^{-5.290225}$$

$$\begin{aligned}
 (MgSO_4^0) &= 10^{15.41} [H^+]^2 [SO_4^{2-}] = 10^{15.41} \times 10^{-2 \times 8.0252} \times 10^{-2.66916} = 10^{-3.3095} \\
 (CaSO_4^0) &= 10^{15.56} [H^+]^2 [SO_4^{2-}] = 10^{15.56} \times 10^{-2 \times 8.0252} \times 10^{-2.66916} = 10^{-3.159556}
 \end{aligned}$$

则总钙浓度为: $(Ca^{2+})_T = (Ca^{2+}) + (CaHCO_3^+) + (CaCO_3^0) + (CaSO_4^0) = 3.249 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 130.22 \text{ (mg/L)}$

总镁浓度为: $(Mg^{2+})_T = (Mg^{2+}) + (MgHCO_3^+) + (MgCO_3^0) + (MgSO_4^0) = 2.05825 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 50.026 \text{ mg/L}$

CaMg (CO₃)₂ 的深蚀量为 2.05825 mmol/L = 379.51 mg/L

CaCO₃ 的溶蚀量为: 3.249 - 2.05825 = 1.19075 mmol/L = 119.075 mg/L

其它 pH₀ 的计算结果见表 4。

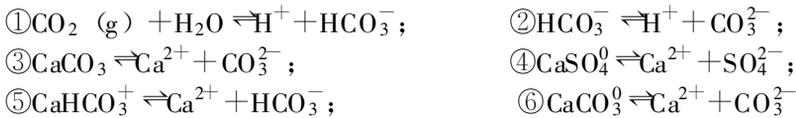
表 4 酸雨-CaCO₃-CaMg (CO₃)₂-CO₂ 系统平衡模型的计算结果

Table 4 The calculation result of acid rain-CaCO₃-CaMg(CO₃)₂-CO₂ model mg/L

酸雨 pH ₀	2.0	2.4	3.0	4.0	5.0	5.66 (正常雨水)
平衡时 pH 值	8.025	8.152	8.293	8.368	8.376	8.378
总钙浓度	130.22	60.00	25.24	16.382	15.591	15.494
总镁离子浓度	50.03	22.677	9.687	6.287	5.987	5.945
CaCO ₃ 溶蚀量	119.08	56.45	22.96	15.024	14.28	14.07
CaMg (CO ₃) ₂ 溶蚀量	379.51	172.03	73.49	47.69	45.42	45.10

2.2 酸雨-CaCO₃-CO₂ 系统平衡模型

该模型考虑以下反应式:



仿照第一个模型的作法, 可得:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{9}{19} \times 10^{-pH_0} / (r_{SO_4^{2-}}^{-1} + 10^{15.56} [H^+]^2)$$

其中中性方程为: $2(Ca^{2+}) + (CaHCO_3^+) \rightleftharpoons 2(SO_4^{2-}) + 2(CO_3^{2-}) + (NO_3^-) + (HCO_3^-)$

把有关的关系式代入后变为 $[H^+]$ 的一元高次方程:

$$\begin{aligned}
 \frac{2}{r_{Ca^{2+}}} \times 10^{13.25} [H^+]^2 + \frac{1}{r_{HCO_3^-}} \times 10^{2.94} [H^+] &= \frac{2}{r_{SO_4^{2-}}} \times \frac{9}{19} \times 10^{pH_0} / (r_{SO_4^{2-}}^{-1} + 10^{15.56} \\
 [H^+]^2) + \frac{1}{19} \times 10^{-pH_0} + \frac{10^{-11.32}}{r_{HCO_3^-} [H^+]} + \frac{2}{r_{CO_3^{2-}}} \times \frac{10^{-21.65}}{[H^+]^2}
 \end{aligned}$$

依照第 1 个模型的计算步骤, 所得结果见表 5。

表5 酸雨-CaCO₃-CO₂系统平衡模型计算结果

Table 5 The calculation result of acid

rain-CaCO₃-CO₂ model

mg/L

酸雨 pH ₀	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	5.66 (正常雨水)
平衡时 pH	7.9217	8.085	8.207	8.295	8.305	8.305
总钙浓度	210.13	76.16	37.09	22.45	21.24	20.92
CaCO ₃ 溶蚀量	524.28	190.0	92.54	56.01	53.0	52.2

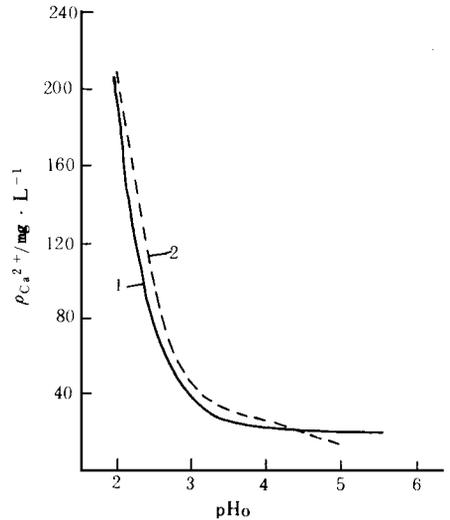
3 结果讨论

(1) 模拟实验结果表明, 灰岩中的白云石溶解速度很慢, 故酸雨对灰岩的侵蚀主要是引起灰岩中的 CaCO₃ 发生溶解。酸雨-CaCO₃-CO₂ 系统平衡模型能较好地反映这种侵蚀作用的大小 (图 1)。

(2) 酸雨-CaCO₃-CO₂ 系统平衡模型计算结果显示, pH=2.0 的酸雨对 CaCO₃ 的最大溶蚀量比正常雨水增大了 10 倍左右。

(3) 模拟实验及理论计算均显示, 酸雨的 pH 由 3.0 降至 2.0 时, CaCO₃ 的溶解量急剧增加, 因此从这个角度考虑, 对酸雨应严格控制在 pH>3.0 以上。

文中部分实验资料由杨忠耀教授及刘家大老师提供, 在此谨表谢意!

图 1 酸雨 pH 值与 Ca²⁺ 浓度关系曲线Table 1 The relationship between Ca²⁺ concentration and the pH values of acid rain

1—酸雨-CaCO₃-CO₂ 平衡模型计算所得曲线;
2—模拟实验所得曲线 (1 个月)

参 考 文 献

- 1 邓仁坚, 陈楚莹, 张家武等. 树冠及叶凋落物对模拟酸雨缓冲能力的初探. 环境科学, 1992 (3), 10~17
- 2 沈照理, 朱宛华, 钟佐. 水文地球化学基础. 北京: 地质出版社, 1993. 16~23
- 3 诸梅芳, 屈兴华, 邓乃惠等. 计算方法. 北京: 化学工业出版社, 1988. 16~28

RESEARCH ON THE EROSION OF SIMULATED ACID RAIN ON LIMESTONE

Lan Junkang

(Department of Construction Engineering, Guilin Institute of Technology)

Abstract Comparing the results of simulation experiments with the calculation of their chemical equilibrium model, it is indicated that the acid rain— CaCO_3 — CO_2 system's equilibrium model can show the quantity of the erosion well. There is a big discrepancy between the results of the simulation experiments and the calculation of the acid rain— CaCO_3 — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — CO_2 system equilibrium model. It shows that the erosion of acid rain on dolomite is less intensive, whereas the erosion of acid rain on CaCO_3 is more intensive. The erosion of acid rain on CaCO_3 ($\text{pH}=2.0$) can be ten times more than that of normal rain. the pH values of acid rain range from 3.0 to 2.0 and the erosion of CaCO_3 rises rapidly, therefore, the pH values of acid rain should be controlled by more than 3.0.

Key words acid rain; limestone; erosion; experiment; model

我国近年科学新发现（上）

南沙群岛是世界上第 2 个“波斯湾”。历时 10 个春秋，我国专家揭开了南沙海域及其临近海域的神秘面纱。据估计南沙群岛是世界上四大海底油田之一，堪称世界第 2 个“波斯湾”。海洋生物也非常丰富，初步统计有 3370 种。近来又发现 43 个新种、302 个新纪录和 4 个高生物区。同时，次表层有个生物活性层、古次表层存在氧的最大值、叶绿素最大值、消光最大值和亚硝酸盐薄层，这些对热带海洋生物生长极为有利。南沙群岛及其邻近海域的高生产力区，生物的经济价值不亚于沿海浅海。南沙的生物经济区总面积不会低于 10 万 km^2 ，约相当于 3 个台湾省面积。南沙群岛及其临近海域，会成为我国的第一“油仓”和第二“粮仓”。

“死亡之海”原是“资源之海”。在我国新疆南部的塔克拉玛干沙漠，历来被世界各国探险家称之为“死亡之海”，4 年多的考察表明，塔克拉玛干沙漠腹地 22.5 万 km^2 沙漠之下，地下水储存量达 8.15 亿 m^3 。沙漠腹地地下水年补给量约 6.5 亿 m^3 ，塔南平原地下水年补给量达 46.95 亿 m^3 ，可开采资源达 30 亿 m^3 。有植物 73 种，脊椎动物 277 种。另外，还首次取得和保存沙漠微生物 200 余支菌株，发现一批耐高温、耐寡养的特殊菌种。

揭开四川黑竹沟之谜。四川西南部峨边彝族自治县黑竹沟中部石门关一带，多次发生人畜神秘失踪事件。经过我国首次大规模科学考察分析，石门关一带长期阴冷、潮湿，一些腐烂动植物散发的气味形成有毒的瘴气，并积聚起来形成环流笼罩在上空。当人畜进入这些区域时极易中毒昏迷致死或因神志不清而跌入深渊。专家还发现，石门关一带一种被当地居民称之为“迷魂草”的植物散发出来的香味也对人的大脑具有刺激作用，容易使人迷失方向，误入歧途。同时，因为黑竹沟蕴藏极为丰富的金、银、铜、铁、铅等多种矿产，有较强的的磁场，容易影响指南针、罗盘等。这也是造成飞机失事、地质队迷路的一个原因。

地球上最早的生物化石在云南澄江发现。各国科学家经过严密的科学推测，认为距今约 5 至 6 亿年的寒武纪时期，生命曾发生过一次大的从单一性向多样性迅速飞跃。证据是 1909 年发现的加拿大的布吉斯古生物化石。但是中国科学院南京古生物研究所助理研究员侯先光最早发现的我国云南澄江古生物化石，却比加拿大古生物化石还要早 1500 万年。这一发现被国际科学界列为“本世纪最惊人的发现之一。”该化石群不仅品种多、门类全，而且保存完好。一般难以形成化石的很多动物的软体组织如肠、胃、口腔、神经都清晰可辨。这些发现为解开寒武纪早期生命大爆炸提供了最新最重要的证据。

（下期待续）

（解玉泉）