文章编号:1006-544X(2003)01-0031-05

含钙和锶重晶石在水中溶解时液相组分的演化

朱义年[1], Ingrid Stober[2], Kurt Bucher[3]

(1. 桂林工学院 资源与环境工程系, 广西 桂林 541004; 2. Geological Survey, Baden-Württemberg, Albertstr. 5, 79104 Freiburg, Germany; 3. Institute for Mineralogy, Petrology and Geochemistry, University of Freiburg, Albertstr. 23b, 79104 Freiburg, Germany)

摘 要: 通过实验研究了常温下天然的含钙和锶重晶石在水中溶解时, 水溶液中化学组分随时间的演化. $(Ba,Sr,Ca)SO_4$固溶体在水中发生不一致性溶解, 导致固相逐渐富集较难溶的组分($BaSO_4$), 而液相则向着富集较易溶组分($SrSO_4$和$CaSO_4$)的方向变化. Ba^{2+}, Sr^{2+}和Ca^{2+}从固相进入液相的速度顺序为$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$. 实验测得的溶液中的$SO_4^{2-}$浓度明显低于$Ba^{2+}$, Sr^{2+}和Ca^{2+}的总浓度(mol/L). 固溶体-水溶液体系中的反应路径与天然重晶石矿物中气液包裹体组分、所用固体样品的粒度等相关. 水溶液中Ca^{2+}和Sr^{2+}的相对含量随重晶石样品的粒度的减小而升高.

关键词: 含钙和锶重晶石; 固溶体; 溶解; 液相演化

中图分类号: P599 **文献标识码:** A①

重晶石($BaSO_4$)鳞片状物质是一种非常难溶的盐, 故重晶石在油井中的沉淀通常用机械去除, 需要相当可观的费用并导致生产损失. 了解重晶石沉淀和溶解的热力学和动力学, 对于预测重晶石的鳞片状沉淀可能在哪里发生与产生的速度是非常重要的[1](Christy and Putnis, 1993).

前人对重晶石的溶解度做过许多测试, 并常常使用天然的重晶石[1-4](Strübel, 1966; Gundlach, Stoppel and Strübel, 1972; Christy and Putnis, 1993; Dove and Czank, 1995). 天然的重晶石含有少量的Sr和Ca等其它元素, 以类质同像的形式存在于晶体结构中. 少量的杂质可以影响$BaSO_4$在水溶液中的溶解度和导致Ba以重晶石的形式重新沉淀析出[3](Gundlach, Stoppel and Strübel, 1972). 天然的重晶石也可能含有液相包裹体, 在重晶石溶解时可以提高溶液的离子强度, 重晶石在NaCl溶液中的溶解度要高于在水中的溶解度[5](Blount, 1977).

本文主要是通过实验研究天然重晶石常温下在水中溶解时, 溶液的化学组分随反应时间的演化情况.

1 实验方法

实验中所使用的重晶石样品采自德国黑森林中部的Clara重晶石萤石矿. 用X射线荧光(XRF, Philips PW2404)测定其化学组分(摩尔分数)为: $BaSO_4$为0.962, $SrSO_4$为0.037, $CaSO_4$为0.001. 重晶石样品首先被粉碎并分离出3个粒级, 即1~2, 0.5~1, 0.2~0.5 mm. 在做溶解试验之前, 把样品放在酒精中用超声波清洗去除微细的颗粒. 在用聚丙烯做成的批反应器(Batch-Reactor)中加入150 g重晶石样和750 mL的纯水. 实验温度控制在(21±2)℃, 实验过程中用电动马达连续转动反应容器. 在采集水样的同时, 测定水溶液的电导率. 从每个反应器中每次取10 mL水样, 按时间共分20次(10 min, 30 min, 1 h, 5 h, 10 h, 1 d, 2 d, 3 d, 5 d, 10 d, 15 d, 20 d, 25 d, 30 d, 35 d, 40 d, 45 d, 50 d, 55 d,

① **收稿日期:** 2002-10-15; **修订日期:** 2002-11-10

作者简介: 朱义年(1965-), 男, 江苏兴化人, 博士, 环境地球化学专业.

60 d). 在每次采取水样后，往反应器中加入同样体积的纯水. 所需的浓度修正可以采用质量平衡的方法[6] (Strömberg and Banwart, 1999). 采取的水样过滤后，用离子色谱仪 (Dionex – DX120) 分析其中的 Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Li^+, F^-, Cl^-, Br^- 和 SO_4^{2-} 等组分. 水中的 Ba^{2+} 浓度用原子吸收光谱仪分析 (PerkinElmer, Model 4110ZL).

2 实验结果

图 1 中为一组实验结果，表明含钙和锶重晶石在水中溶解时溶液中离子浓度随反应时间的变化. 除了 Ba^{2+} 以外，水溶液中其它离子的浓度随反应时间的延长而升高.

水中的主要阳离子为 Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} 和 Ba^{2+}. 随着反应时间的增加，它们在水中的相对含量也发生变化，尤其在最初 18 h 的显著变化：从最初 3 h 的 $Ba^{2+} > Na^+ > Sr^{2+} > Ca^{2+}$，演变为第 3 ~ 6 h 的 $Sr^{2+} > Ba^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$，最后在第 18 h 演变为 $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Ba^{2+}$，并随反应时间的增加，$Sr^{2+}$, Ca^{2+}, Na^+ 的浓度愈来愈大，远高于 Ba^{2+} 的浓度. 在实验结束时 (60 d)，Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+ 和 Ba^{2+} 的含量分别为 9.77, 9.35, 7.16 和 0.46 mg/L. K^+ (<0.7 mg/L) 和 Mg^{2+} (<0.4 mg/L) 在水中的浓度很低，并且随反应时间的增长非常慢.

Cl^-, SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 是水中的主要阴离子. SO_4^{2-} 浓度在实验的第一天中升高非常快，然后缓

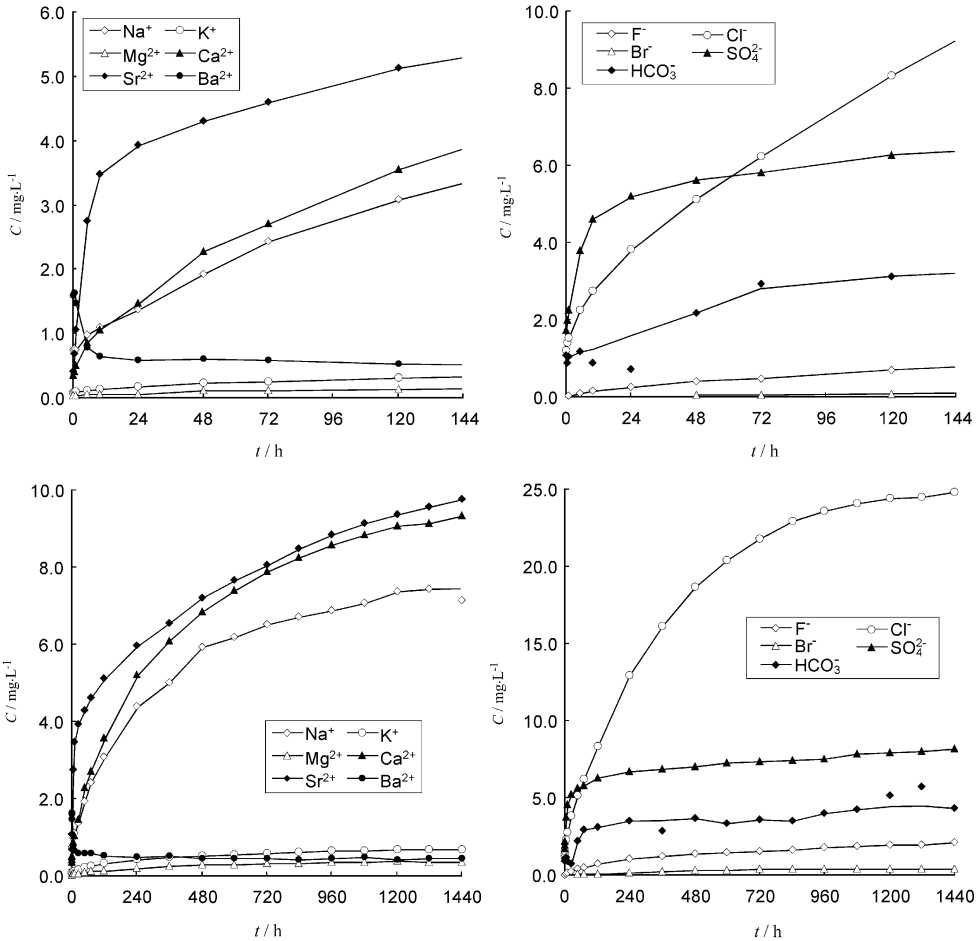


图 1 含钙和锶重晶石在水中溶解时离子浓度随反应时间的变化 (粒度为 1 ~ 2 mm).

Fig. 1 Ion concentration change with the reaction time during the Sr- and Ca-bearing barite dissolution in water (size fraction 1 ~ 2 mm).

慢增加. 在 5 d 之后，其含量的变化非常小. 在整个实验的过程中，Cl^- 的含量随时间呈抛物线增长. 由于水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度升高的速度差异，水中 $x(Cl^-)/x(SO_4^{2-})$ 比也随时间发生明显地变化，在实验开始时逐渐缓慢降低变为 <1，然后又逐渐升高并在 60 h 后变为 >1；水中的主要阴离子也由 SO_4^{2-} 变为 Cl^-. 与 K^+ 和 Mg^{2+} 相似，F^- 和 Br^- 在水中的浓度很低，并且随反应时间的增长非常慢.

3　实验结果讨论

3.1　水溶液中离子组分的来源

水溶液中的离子主要有 2 种来源：含 Sr 和 Ca 的重晶石固溶体的溶解和矿物中的气液包裹体. Ba^{2+}，Sr^{2+}，Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 主要来源于含 Sr 和 Ca 的重晶石固溶体的溶解，部分来源于矿物中的气液包裹体；与此相反，Na^+，K^+，Mg^{2+}，Cl^-，F^-，Br^- 和 HCO_3^- 则只来源于矿物中的气液包裹体. 在纯的 (Ba，Sr，Ca) SO_4 固溶体溶解时，水溶液中的 Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 的总浓度应等于 SO_4^{2-} 的浓度 (mol/L). 在 $\sum(Ba^{2+}+Sr^{2+}+Ca^{2+})$ 与 SO_4^{2-} 的相关图上 (图 2)，实验结果表明，水溶液中 Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 的总浓度明显高于 SO_4^{2-} 的浓度 (mol/L). 实验开始的时候，$\sum(Ba^{2+}+Sr^{2+}+Ca^{2+})$ 与 SO_4^{2-} 的浓度基本上一致，在相关图上，实验结果的点非常接近 (Ba，Sr，Ca) SO_4 的溶解曲线. 相比较而言，过剩的 $\sum(Ba^{2+}+Sr^{2+}+Ca^{2+})$ 量随着反应时间的延长而迅速地增加. 从图上同时可以看出，随着实验中使用的样品粒度的减小，$\sum(Ba^{2+}+Sr^{2+}+Ca^{2+})$ 与 SO_4^{2-} 浓度的差异也变大. Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 部分以氯化物和重碳酸盐的形式，特别是以 $CaCl_2$ 存在于气液包裹体中.

3.2　含钙和锶重晶石在水中的溶解过程

含钙和锶重晶石在水中溶解时，液相中 Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 随时间的演化见图 3. 溶解过程中，可把含钙和锶重晶石看作为 (Ba，Sr，Ca) SO_4 三相固溶体. 开始时的几分钟内，(Ba，Sr，Ca) SO_4 三相固溶体在水中发生一致性溶解，反应式如下：

$$Ba_{0.962}Sr_{0.037}Ca_{0.001}SO_4 \rightarrow 0.962\ Ba^{2+} + 0.037\ Sr^{2+} + 0.001\ Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

水溶液中的 Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度随时间同时升高. 液相中 Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 的相对百分含量与固溶体一致，在 Ba－Sr－Ca 三相图上位于同一

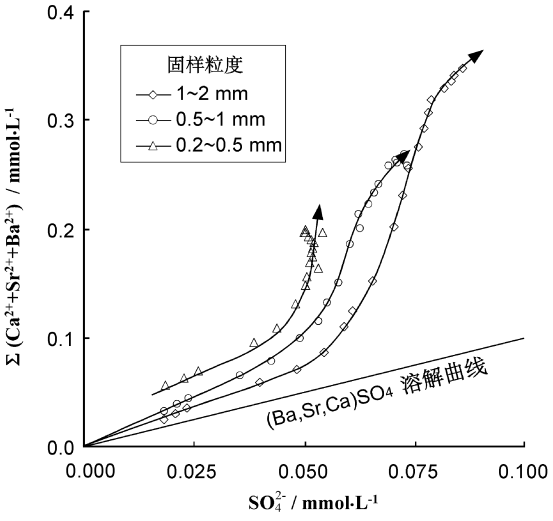


图 2　含钙和锶重晶石在水中溶解时 $Ca^{2+}+Sr^{2+}+Ba^{2+}$ 的总浓度与 SO_4^{2-} 浓度的关系

Fig. 2　Sum of $Ca^{2+}+Sr^{2+}+Ba^{2+}$ concentrations as a function of the SO_4^{2-}-concentration in the aqueous solutions during the Sr- and Ca-bearing barite dissolution.

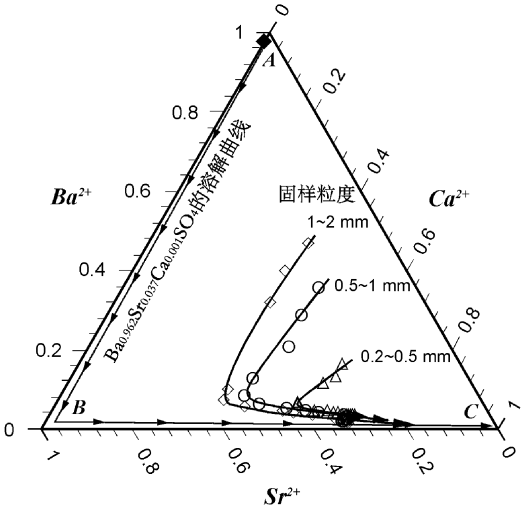


图 3　含钙和锶重晶石在水中溶解时液相组分随时间的演化及其与固样粒度的关系.

Fig. 3　Aqueous evolution during the dissolution of natural Ca- and Sr-bearing barite in water and the effect of grain sizes

点 A 上. 一致性溶解过程一直进行到水溶液相对于端元组分 $BaSO_4$ 达到化学计量上的饱和状态.

在这之后，发生不一致性溶解，主要表现为离子交换作用的增强：

$$Ba_{0.962}Sr_{0.037}Ca_{0.001}SO_4 + (a+b)\,Ba^{2+} \rightarrow Ba_{0.962+a+b}Sr_{0.037-a}Ca_{0.001-b}SO_4 + a\,Sr^{2+} + b\,Ca^{2+}$$

水溶液中的 Ba^{2+} 浓度开始降低，而 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度继续升高. 在 Ba－Sr－Ca 三相图上，液相组分沿反应路径 $A \rightarrow B$ 发生演化. 在点 A 之后，液相相对于端元组分 $BaSO_4$ 总处于饱和状态；当溶液的组分变化到 B 点时，液相相对于端元组分 $BaSO_4$ 和 $SrSO_4$ 同时达到饱和状态.

随着固相中 $CaSO_4$ 组分在水溶液中的进一步溶解，液相中 SO_4^{2-} 的浓度继续升高，导致 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 以 $BaSO_4$ 和 $SrSO_4$ 的形式沉淀析出，溶液中的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 浓度降低，Ca^{2+} 的浓度则随时间而继续升高，溶液的组分沿反应路径 $B \rightarrow C$ 演化. 在 C 点，液相相对于三个端元组分 $BaSO_4$，$SrSO_4$ 和 $CaSO_4$ 都达到饱和状态，固溶体－水溶液体系达到热力学平衡. 在这之后，溶液中的 Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度不再发生变化.

可见，不一致性溶解会导致固相逐渐富集较难溶的组分（$BaSO_4$），而液相则向着富集较易溶组分（$SrSO_4$ 和 $CaSO_4$）的方向变化. Glynn 等人[7]（1990）在研究二元的固溶体－水溶液体系时也证明了这种变化的趋势.

从 Ba－Sr－Ca 三相图（图 3）上可以看出，实验结果与理论值相比有着明显的差别. 这种差别，主要由以下 2 种原因引起：①实验过程中，固溶体与液相之间难以达到平衡状态，常常是处于一种亚稳定状态，水溶液相对于固溶体及端元组分的饱和系数（SI）并不等于 0；②天然重晶石矿物中含有气液包裹体，特别是其中的 $CaCl_2$ 等组分也会导致 Ca^{2+} 等含量的增加. 实验结果同时表明，水溶液中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的浓度随重晶石样品的粒度的减小而升高，固溶体－水溶液体系中的反应路径与实验中使用的重晶石样品的粒度有关，固相的颗粒越大，越接近于理论上的反应路径. 分析认为这是由于固相的颗粒越小，反应的表面积越大，溶解速度越快，固溶体－水溶液体系越容易达到亚稳定状态，同时气液包裹体中组分的影响也越大.

4 结 论

$(Ba,Sr,Ca)SO_4$ 固溶体在水中发生不一致性溶解，Ba^{2+}，Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 从固相进入液相的速度顺序为 $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$. 不一致性溶解会导致固相逐渐富集较难溶的的组分（$BaSO_4$），而液相则向着富集较易溶组分（$SrSO_4$ 和 $CaSO_4$）的方向变化，这表明含钙和锶重晶石在水中溶解时，会导致溶液中的 Ba^{2+} 再次沉淀析出，形成鳞片状的重晶石.

由于实验过程中固相与液相难以达到热力学平衡、天然重晶石矿物中气液包裹体组分的影响、所用固体样品的粒度不同等因素，固溶体—水溶液体系中的反应路径与理论上的反应路径有明显的偏差. 水溶液中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的相对含量随重晶石样品的粒度的减小而升高.

致谢：非常感谢德国 Clara 矿的 Huck 博士等其他在野外工作中给予帮助的矿山工作人员. 在水样分析和实验过程中得到了 Sigrid Hirth-Walter，Erika Lutz 和 Isode Schmidt 等人的大力帮助，在此亦表示感谢. 本研究得到了 DAAD（德国学术交流中心）及 Sachtleben Bergbau GmbH 的资助.

参考文献：

[1] Christy A G, Putnis A. The kinetics of barite dissolution and precipitation in water and sodium chloride brines at 44～85℃ [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 57: 2161－2168.

[2] Dove P M, Czank C A. Crystal chemical controls on the dissolution kinetiks of the isostructure sulfates: Celestite, anglesite, and barite [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 1907－1915.

[3] Gundlach H, Stoppel D, Strübel G. Zur hydrothermalen Löslichkeit von Baryt [J]. N. Jahrbuch f. Mineralogie. Abhandlungen, 1972, Bd. 116: 321－337.

[4] Strübel G. Die hydrothermale Löslichkeit von Cölestin im System $SrSO_4$－NaCl－H_2O [J]. N. Jahrbuch f. Mineralogie. Monatshefte, 1966, 2: 99－108.

[5] Blount C W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars [J]. Am. Mineralogist, 1977, 6: 942－957.

[6] Strömberg B, Banwart S. Experimental study of acidity－consuming process in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size [J]. Appl. Geochem., 1999, 14: 1－16.

[7] Glynn P D, Reardon E J, Plummer L N, *et al*. Reaction paths and equilibrium end－points in solid－solution aqueous－solution systems [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54: 267－282.

Aqueous evolution during the dissolution of natural Ca- and Sr-bearing barite in water

ZHU Yi-nian[1], Ingrid Stober[2], Kurt Bucher[3]

(1. *Dept. of Resources and Environmental Engineering*, *Guilin Institute of Technology*, *Guilin* 541004, *China*; 2. *Geological Survey*, *Baden-Württemberg*, *Albertstr.* 5, 79104 *Freiburg*, *Germany*; 3. *Institute for Mineralogy*, *Petrology and Geochemistry*, *University of Freiburg*, *Albertstr.* 23*b*, 79104 *Freiburg*, *Germany*)

Abstract: The solid-solution aqueous-solution (SSAS) reactions are studied, in which well-crystallized Ca- and Sr-bearing natural barite is reacted with pure water at room temperature. The $(Ba,Sr,Ca)SO_4$ solid-solution dissolved incongruently in water will cause the solid phase to become progressively more enriched in the more insoluble component ($BaSO_4$), while the aqueous component shift towards the more soluble endmembers ($SrSO_4$ and $CaSO_4$) as equilibrium is approached. The release rates of Ba^{2+}, Sr^{2+} and Ca^{2+} from the solid-solution into the aqueous solution follow the order of $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$. The measured SO_4^{2-} concentration is obviously lower than the sum of Ba^{2+}, Sr^{2+} and Ca^{2+} (mol/L) in the aqueous solutions. The reaction path in the SSAS system is dependent on the influence of fluid inclusions and the size fraction of the solid phase. The mole portions of Ca^{2+} and Sr^{2+} in the aqueous solution increase obviously with the decreasing in grain sizes of barite.

Key words: Ca- and Sr-bearing natural barite; solid solution; dissolution; aqueous evolution

科学之路没有“终南捷径”

一位老科学家曾列举这样一幅漫画：一位青年作家，指着曹雪芹说：“我已经著作等身，你却一辈子连一部小说也没写完。”急功近利的浮躁心态跃然纸上。

然而，科学永远都需要刻苦和勤奋。谈起科学路上的艰辛，中国“航天少帅”袁家军感慨颇多。他回忆说，当年为了建设北京空间技术研试中心，“满脑子都是工作”，因为超负荷工作，他连续一个多月失眠，甚至呕吐，最后被迫住院。

中国工程院院士秦伯益指出，浮躁是当前社会普遍存在的一种心态，科技界也未能幸免。有的人为了高速度、高指标地出成绩，脱离实际，背弃规律，竭泽而渔，导致“明年再无鱼也”。他强调说，这种妄图在科学上一夜成名、寻找“终南捷径”的做法，是青年人成才之路上最要不得的。

秦老先生说，现在学术腐败严重，抄袭现象屡禁不止，大家都想“热锅快炒”，摆摆花架子用来顶事，这是青年学者成才之路上可怕的“瘟疫”。他说，我国科研评估体系是“应试型”的，每提一职或一级，都要以任现职级时的成果为依据，科技人员往往只能以短短的三年或四年为一个周期，安排自己的科研计划，以免在提拔时因拿不出新东西而被“划掉”。这迫使科技人员心浮气躁，不得不去搞那些“西红柿炒鸡蛋”式的短、平、快的科学研究。这种情况下，青年人一定要耐得住寂寞，甘守清贫，不能急于求成，看什么东西吃香就搞什么，踏踏实实，一步一个脚印才能最终学有所成。