

室温下水-花岗岩作用时液相组分的演化

Geochemical Evolution of the Aqueous Phase Under Water-Granite Interaction at Room Temperature

朱义年 刘辉利 Ingrid Stober* Kurt Bucher**
Zhu Yinian Liu Huili

(桂林工学院资源与环境工程系 桂林市建干路 12号 541004)
(Dept. of Resources and Environmental Engineering, Guilin Institute
of Technology, 12 Jangganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 使用批反应器实验研究 21℃ 时花岗岩与蒸馏水的作用来探讨水-岩作用以及液相随作用时间的地球化学演化。粒度为 1~ 2 mm, 0.5~ 1 mm 和 0.2~ 0.5 mm 的花岗岩样品各 150 g 和 750 ml 纯水加入用聚丙烯做成的 3 个批反应器中进行反应试验。试验过程中用电动马达连续转动反应器。试验时间为 60 d。结果表明, 液相主要是 Ca-(K)-HCO₃ 型水或 K-(Ca)-HCO₃ 型水。K⁺ 主要来自钾长石的溶解, Ca²⁺ 主要与斜长石中钙长石组分的溶解有关。K⁺ 很容易从含 K⁺ 的原生矿物中被释放出来, 同时 K⁺ 也容易从水中析出形成次生矿物。水中“Ca 过剩”可以很好地用斜长石的不一致性溶解反应来解释, 钙长石和钠长石悬殊的溶解度差异也是水中“Ca 过剩”可能的原因之一。实验结果与用表面反应控制速率模式的解释及 Na⁺ 和 H⁺ 的表面竞争交换相一致。

关键词 花岗岩 水-岩作用 水的演化 水的类型

中图法分类号 P641.12 P641.3

Abstract The granite-distilled water interaction at 21°C is investigated with batch-reactors to study water-rock reactions and geochemical evolution of the aqueous phase with the reaction time. The granite samples of grain size 1~ 2 mm, 0.5~ 1 mm and 0.25~ 0.5 mm of 150 g and 750 ml water are added into three batch-reactors respectively, and rotated by electromotor with reaction time of 60 days. The results showed that the aqueous phases are mainly the Ca-(K)-HCO₃-type water or the K-(Ca)-HCO₃-type water. K⁺ and Ca²⁺ stem are mainly from the dissolution of K-feldspar and anorthite in plagioclase, respectively. K⁺ can be easily released from the primary K-bearing minerals, it could also easily form secondary minerals and be removed from water. The “problem of excess calcium” in water can best be understood if plagioclase dissolves incongruently. The dramatic solubility difference of anorthite and albite is also one of the most possible reason for the high-Ca water. The experimental result is consistent with the interpretation using the surface-reaction-control rate model and the competition between Na⁺ and H⁺ for surface exchange sites.

Key words granite, water-rock interaction, water evolution, water type

水-岩作用是结晶岩石中地下水组分的最重要的来源之一。结晶基底通常由花岗岩和片麻岩构成, 其中的地下水反映了岩石的斜长石、钾长石、石英和云

母等矿物学特征。主要硅酸盐矿物在水中溶解速率^[1~ 7]表明, 地下水的组分主要由斜长石和黑云母的溶解控制。前人对长石^[1~ 5]、石英^[6]、云母^[7]等单矿物相在水中的溶解机制进行了许多实验研究, 而在水-岩(矿物组合)作用方面所做的工作较少。本文通过实验研究来探讨水-花岗岩作用过程中, 组分的转化机制和液相组分随时间的演化规律。

2003-05-12 收稿, 2003-06-09 修回。

* Geological Survey, Baden-Württemberg, Albertstr. 5, 79104 Freiburg, Germany.

** Institute for Mineralogy, Petrology and Geochemistry, University of Freiburg, Albertstr. 23b, 79104 Freiburg, Germany.

1 实验方法

花岗岩样品采自德国黑森林中部的 Clara 重晶石萤石矿,该矿的地下水温度 15~20°C,深度每增加 100 m,水温升高仅 1~2°C;地下水的滞留时间为 2 个月左右,主要矿物组成为:石英(体积分数 20%),钾长石(体积分数 32%),斜长石(An30,体积分数 35%)和黑云母(体积分数 13%)。用 X 射线荧光(XRF, Philips PW 2404)测定其化学组分,重量分数为: 65.87% SiO₂, 14.49% Al₂O₃, 2.61% FeO, 5.45% K₂O, 2.88% Na₂O, 2.87% CaO, 1.24% MgO, 0.34% TiO₂, 0.13% MnO 和 0.18% P₂O₅。

花岗岩样品首先被粉碎并分离出 3 种粒度,即 1~2 mm, 0.5~1 mm 和 0.2~0.5 mm。在实验之前,先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 3 个批反应器中分别加入 150 g 不同粒度的花岗岩样品和 750 ml 纯水。为了使实验结果能够接近自然雨水渗入地下后与花岗岩围岩作用的实际情况,实验的温度控制在室温(21±2°C)下,实验时间选择 60 d,实验过程中用电动马达连续转动反应容器。

按不同时间(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, 60 d)从每个反应器中取样 20 次,每次取样 10 ml,并往反应器中加入同样体积的纯水。所需的浓度修正采用质量平衡方法^[8]。同时,测定水溶液的电导率。为了避免电极中 K⁺ 和 Cl⁻ 的影响,pH 值是在化学分析后用万通公司的滴定仪测定。采取的水样过滤后,用离子色谱仪(Dionex-DX 120)分析其中的 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Li⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻ 和 SO₄²⁻ 等组分。水中的 SiO₂ 浓度用光度计(Merck SQ 200)分析。

2 结果

2.1 水化学组分的演化

液相主要是 Ca-(K)-HCO₃ 型水或 K-(Ca)-HCO₃ 型水。随着水岩反应时间增加,液相的化学成分也发生连续变化,水的类型也从 Ca-(K)-HCO₃ 型水变化到 K-(Ca)-HCO₃ 型水,然后变为 Ca-(K)-HCO₃ 型水(图 1)。

Ca²⁺ 和 K⁺ 是主要的阳离子,它们的绝对浓度随着反应时间的增加而增大,但是 (Ca+K)/(K+Na) 值随反应时间增加,从 >1 变化到 <1 然后又变化为 >1。这是水中主要的阴离子含量大于 70%,并且随着时间的增加缓慢增加造成的。水中 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 的绝对浓度较低,在最初缓慢上升,几个小时后就变得

相对稳定。Cl⁻ 加 NO₃⁻ 的和占阴离子总量的比值随反应时间从 20.3% 降到了 1.7%,SO₄²⁻ 则从 5.9% 降低到 2.1%。

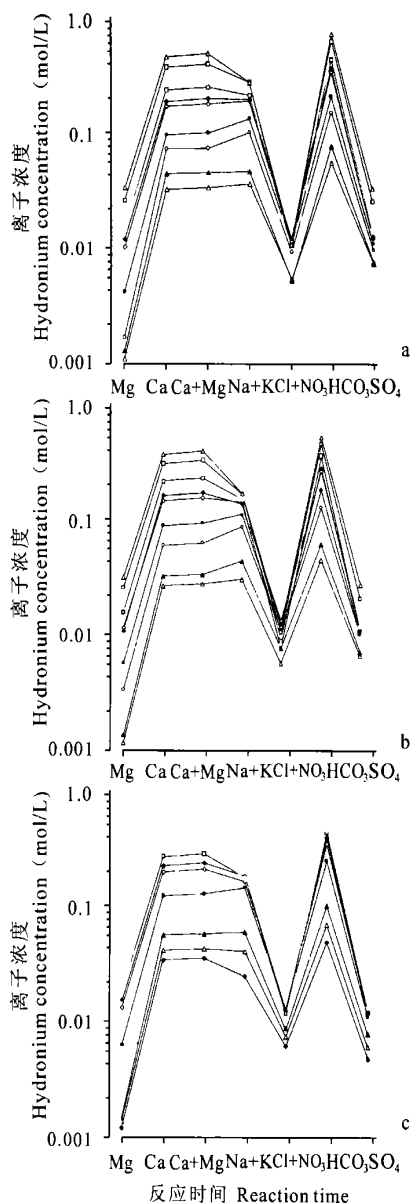


图 1 液相中主要离子的浓度对数(反应时间从下向上增加)

Fig. 1 Logarithmic concentration plot of major ions in the aqueous phase (Vertically, the reaction time increases from bottom to top)

a. 粒度 1~2 mm; b. 粒度 0.5~1 mm; c. 粒度 0.2~0.5 mm.

a. Grain size 1~2 mm; b. Grain size 0.5~1 mm; c. Grain size 0.2~0.5 mm.

不同粒度的实验结果是粒度极大地影响着水化学组分的演化速率,在实验最初的 12h 中,粒度影响非常明显,粗粒溶解实验与细粒溶解实验相比,前者的液相中离子总含量在开始时增加非常缓慢,这是反应表面积随粒度增大而减小的结果。在 12h 之后,不

同粒度花岗岩与水作用时液相中离子总含量的增幅明显地减小,同时不同粒度花岗岩实验结果之间的误差随反应时间的增加而减小。另外还可明显地看出,在粒度为 0.5~ 1.0mm 实验时间位于 8~ 14h 时,液相中离子总含量随时间的增加而缓慢减小,这种现象也出现在粒度为 1~ 2 mm 或 0.2~ 0.5 mm 时,只是变化没有那么明显。说明液相具有相似的化学组成和演化趋势

2.2 阳离子浓度随时间的变化

液相中主要离子的浓度随反应时间的变化结果见图 2 从图 2 可以看出,反应开始, K^+ 从岩石释放到液相的速度比 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 快得多。但 24 h 后,液相中 K^+ 的浓度随反应时间缓慢增加,然后变得相对稳定。这说明 K^+ 很容易从含 K^+ 的原生矿物,尤其是钾长石中释放出来,同时 K^+ 也容易从水中析出形成次生矿物。液相中 K^+ 的浓度最初由钾长石的溶解来控制,几个小时后又受到它与次生矿物的平衡反应影响。液相中 Ca^{2+} 的浓度连续而稳定地增加,它主要是与斜长石中钙长石组分的溶解有关。在实验开始后的第 1 天, K^+ 的浓度比 Ca^{2+} 的浓度高得多。溶液中其它阳离子的浓度非常低, $Na^+ < 1.5mg/L$, $Mg^{2+} < 0.5mg/L$, 并且随反应时间增加较慢。黑云母是 Mg^{2+} 的主要来源,但 Mg^{2+} 是由粘土矿物的低溶解速率和沉淀作用所决定的

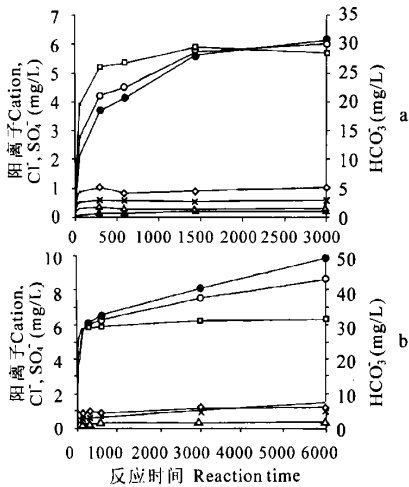


图 2 溶解实验中液相离子浓度随反应时间的演化(固相粒度为 0.5~ 1.0 mm)

Fig. 2 Evolution of ion concentrations with the reaction time in the aqueous phase of the dissolution experiment with a grain size fraction 0.5~ 1.0 mm

—□— K^+ ; —○— HCO_3^- ; —●— Ca^{2+} ; —◇— Na^+ ; —×— SO_4^{2-} ;
—△— Cl^- ; —▲— Mg^{2+} .

采用不同粒度所作溶解试验的液相中, Ca^{2+} / Na^+ 比值差异很大(图 3) 开始时,所有粒度的液相

中 Ca^{2+} / Na^+ 摩尔比都接近于 1 随着反应时间的增加, Ca^{2+} / Na^+ 比值的差异也逐渐增大。溶液中的 Ca^{2+} / Na^+ 摩尔比值随所采用样品颗粒的减小而变大

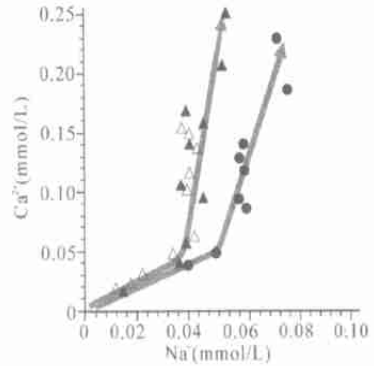


图 3 不同粒度溶解实验中液相 Ca^{2+} / Na^+ 比值随反应时间的演化(箭头指示随反应时间的演化方向)

Fig. 3 Evolution of the Ca^{2+} / Na^+ ratio in the aqueous phase of the dissolution experiment with different size fractions(The arrows indicate the evolution direction with the reaction time)

粒度 Grain size ● 1~ 2 mm; ▲ 0.5~ 1 mm; △ 0.2~ 0.5 mm.

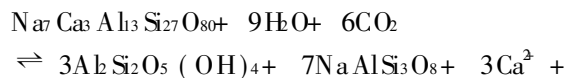
3 讨论

3.1 Ca 的过剩

实验所采用的花岗岩样品中含 30 mol% 的钙长石。因为斜长石是花岗岩中富含 Na、Ca 的主要矿物,这样岩石中 Na 的摩尔分数就等于斜长石中的摩尔分数 ($X_{Na} = 0.7$)。但是,水岩作用中液相的 X_{Na} 在 0.18 和 0.60 之间,说明液相中的 Ca 要远远大于斜长石化学计量溶解所释放的量

液相中这种“Ca 过剩”可能是岩石中的富钙斜长石的选择性风化而导致溶液中 Na^+ 与 Ca^{2+} 的比值较低。很早 Oxburgh^[2]、Stillings 和 Brantley^[3] 就意识到土壤中长石的风化速率为含钙斜长石 > 含钠斜长石,反应速度随钙长石成分的增加而增加。Clayton^[1] 提出, Idaho Batholith 基岩中斜长石并没有均匀风化,富钙核部溶解而富钠边缘保持完整。他用这一观测结果来解释为什么水中 Ca^{2+} / Na^+ 比值较岩石中一般斜长石的比值高。基于 Clayton 的研究结果,一些研究者认为,斜长石中的钠长石和钙长石成分可各自地风化,钙长石成分溶解,只留下钠长石^[3-4]。相反, Dr-ever^[19] 认为这一观点是错误的,他提出斜长石的溶解是同时的,但是不同成分有不同的溶解速率。

我们认为,水中“Ca 过剩”可以更好地用以下斜长石的不一致性溶解反应来解释:



可见, A₁₀₀的斜长石 (X_{Na}= 0.7)溶解能产生富 Ca²⁺ 的液相和 2种固相产物。这一反应为斜长石的钠长石化,次生钠长石取代钙长石的反应广泛存在于德国黑森林的蚀变花岗岩和片麻岩中^[10]。

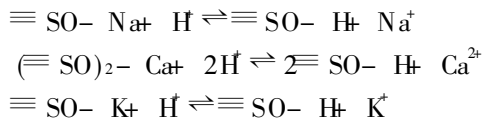
钙长石和钠长石悬殊的溶解度差异也是水中“Ca过剩”可能的原因。与斜长石平衡的溶液中 Ca²⁺ /Na⁺ 值可从 Bowers等^[9]给出的钠长石和钙长石水解反应平衡常数来估计。在 25°C和 Ca²⁺ 浓度为 10 mmol·kg⁻¹的条件下,与 A₁₀₀平衡(亚稳定)的水中, Ca²⁺ 是 Na⁺ 的 700倍^[10]。

3.2 长石的溶解机制

粒度减小所引起反应表面积的增加可导致矿物溶解速率的升高。在本研究中,细粒实验的溶液与粗粒实验的溶液相比具有较高的离子浓度 (Na⁺ 除外)。相反,细粒实验的溶液中 Na⁺ 的浓度要低于粗粒实验溶液中 Na⁺ 的浓度。因为斜长石是花岗岩中主要的含 Ca²⁺ 和 Na⁺ 的矿物,必然存在一种水-岩作用的机制,控制 Ca²⁺ 和 Na⁺ 从斜长石进入液相的不同行为。斜长石中钙长石和钠长石的简单一致或不一致溶解不能解释这种现象,因为,粒度的减小能同时加快 Na⁺ 和 Ca²⁺ 向溶液中释放的速率。

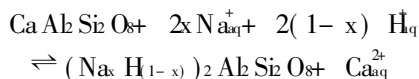
我们认为,实验结果与用表面反应控制速率模式的解释及 Na⁺ 和 H⁺ 的表面竞争交换相一致,可用表面配位模式来描述。

长石结构中的阳离子, K⁺、Na⁺ 和 Ca²⁺, 存在于四面体结构的不规则空穴中。它们与连接 Al和 Si原子的氧紧密结合,补偿四面体结构中由于四面体中 Al的出现所引起的净负电荷。长石颗粒表面的阳离子通过与溶液 H⁺ 或其它阳离子的交换而释放到溶液中。这些反应的例子包括:



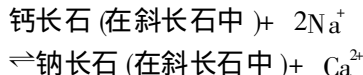
其中≡SO代表一个可被溶液中 H⁺ 交换的阳离子点位,≡S是一个 Si或 Al的四面体。当长石被放置到溶液中后,这些交换反应会释放出阳离子,并使溶液 pH值升高。

在水-花岗岩作用中,下面的交换反应也是可能的:



这一反应与文献 [10]提出的反应相一致。根据该

反应,水中 Na- Ca的关系可由长石的组分来控制。



在溶解实验中采用细粒样品不仅可加速矿物的溶解反应 (H⁺ 取代 K⁺、Na⁺、Ca²⁺),同时也会加强 Na⁺ 在长石表面交换点位的竞争性,导致细粒试验与粗粒试验的液相比,具有较低的 Na⁺ 浓度和较高的 Ca²⁺ 浓度, Ca²⁺ /Na⁺ 比值随着反应时间而增加。

另外,初步的实验研究表明,温度的变化可对液相组分的演化速率产生一定的影响; CO₂ 分压与 O₂ 分压的变化则可改变液相组分,特别是其中 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的含量。

参考文献

- 1 Clayton J L. Some observations on the stoichiometry of feldspar hydrolysis in granitic soils. *J Environ Quality*, 1988, 17: 153- 157.
- 2 Oxburgh R, Drever J I, Sun Y T. Mechanism of plagioclase dissolution in acid solutions at 25°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 661- 669.
- 3 Stillings L L, Brantley S L. Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1483- 1496.
- 4 Berg A, Banwart S A. Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chem Geol*, 2000, 163: 25- 42.
- 5 Chou L, Wollast R. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidised bed reactor. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 1161- 1171.
- 6 Rimstidt J D. Quartz solubility at low temperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2553- 2558.
- 7 Brady P V, Walter J V. Controls on silicate dissolution in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 2823- 2830.
- 8 Stromberg B, Banwart S A. Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: Some influences of mineralogy and particle size. *Appl Geochem*, 1999, 14: 1- 16.
- 9 Drever J I. *The Geochemistry of natural waters*. (3. Ed), Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1997.
- 10 Stober I, Bucher K. Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. *Appl Geochem*, 1999, 14: 237- 254.

(责任编辑: 邓大玉 曾蔚茹)