

在临界和超临界条件下矿物（岩石）与水反应的 化学动力学^{*}

张荣华, 胡书敏, 张雪彤

(中国地质科学院矿产资源研究所地球化学动力学实验室, 北京 100037)

矿物与水反应的化学动力学研究对于理解中深部地壳的水岩相互作用与矿石成因、地热活动、油气储层、水资源保护、地质灾害、环境工程、二氧化碳地下储存、核废处理等各个方面都有很大的应用意义。

笔者的实验室长期进行矿物（和岩石）与水溶液化学动力学实验，不仅在大温度压力范围（20~450℃、23~38 MPa）条件下，使用叠层反应器和全混流反应器流动开放体系，测量了矿物（钠长石，阳起石，辉石，石榴石，硅灰石，橄榄石，石英，碳酸盐和金属氧化物）和岩石（玄武岩、安山岩、正长岩、花岗闪长岩）在水溶液里的溶解反应速率。新的实验结果在不断增加。在 20~300℃，矿物与水溶液化学动力学实验结果与国际界现时的研究是一致的。国际同行通常认为：多金属氧化物硅酸盐的溶解反应里金属离子与氢离子在表面的交换反应是关键的控制因素。一价（Na、K）和两价金属离子（Ca、Mg、Fe）最先溶解，随后是 Al，最后是 Si。溶解过程与金属处于硅酸盐格架的性质有关：岛状、链状、层状硅酸盐的矿物里的不同配位的金属离子进入溶液的速率不同。最终是导致水分子对于矿物硅酸盐格架的水化反应。实验表明：大于 300℃，在亚临界、临界区和超临界区的水溶液性质的异常变化影响矿物与水反应动力学行为。与小于 300℃时的矿物与水反应动力学行为全然不同。在纯水里，在临界压力下 $\geq 300^\circ\text{C}$ 时，多金属氧化物硅酸盐里的硅最先被溶解（张荣华等，2007a；2007b；2009；Zhang et al., 2007）。

最近的实验，把压力和温度范围进一步扩大，在 20~450℃和 23~35 MPa 条件下进行矿物-水反应动力学实验，如阳起石、石英、硅灰石，橄榄石和正长岩、安山岩与水相互作用实验。按恒压升温过程进行操作，改变流速，在近平衡条件下测量稳态反应速率。实验发现：硅酸盐矿物溶解反应常常是不一致溶解作用，溶解产物的非计量化。各种阳离子溶解（释放）速率不一致。结果表明：在 20~300℃，温度升高，促使各个金属释放速率增加。硅的溶解速率增加最快。在升温过程中，矿物的溶解反应速率由低到高，抵达最大值。硅的释放速率的最大值出现在 300℃，然后再升温，溶解速率随之减低。但是，石英的最大溶解速率是在 374℃/23 MPa。在 20~450℃的温度升高过程中，各个金属抵达最大释放速率后，反应速率分别下降。在升温过程里，硅酸盐矿物里 Ca 的最大释放速率大致在 200℃，Mg、Fe 最大释放速率大致在 100~200℃。铁镁硅酸盐矿物里的 Na 最大释放速率大致在 25~100℃。从 20 到 450℃（23 MPa），在跨越临界态时矿物与水的反应速率（Si）抵达最大数值后出现回落，即溶解速率涨落。

当 $T < 300^\circ\text{C}$ ，矿物的不一致溶解作用（非计量化）常表现为形成富 Si 贫 Fe、Mg、Ca 表面淋失层。有时有富 Si 的次生矿物沉淀。反应后溶液里金属离子 Mi 和 Si 摩尔浓度与它们的初始浓度差为 ΔMi 和 ΔSi 。 $\Delta\text{Mi}/\Delta\text{Si}$ 为释放比。 $\Delta\text{Mi}/\Delta\text{Si}$ 与矿物里的金属/硅的摩尔浓度比（计量数）一致是计量化溶解作用（一致溶解作用）。不同矿物与水反应的一致溶解作用温度不同：钠长石、阳起石、硅灰石在 300℃，透辉石在接近 100~200℃间。当 $T \geq 300^\circ\text{C}$ ，不一致溶解表现为 Si 更易进入溶液。反应后矿物表面形成贫 Si 富含 Fe、

^{*}财政部科学专项(140102)，深部探测技术与实验研究专项:SinoProbe-07-02-03. SinoProbe-03-01-2A, 2008ZX05000-003-006, 国土资源部项目 20010302, 科技部项目 K2007-1-13, ZX08-04, 2001DEA20023, 2001DEA30041, 2003DEA2C021 资助

第一作者简介 张荣华, 男, 研究员, 博士生导师, 研究领域为地球化学动力学实验与理论, 极端条件下物质性质, 矿床学和成矿作用地球化学及地球深部流体。Email: zrhsm@pku.edu.cn; Tel:68326411。

Mg 的淋失层。当 $T < 300^{\circ}\text{C}$, 金属-氢交换反应起主导作用。因此, 国际一些学者用溶解速率表达为: $-r = k[(a_{\text{H}^+})^n/a_{\text{Mi}}]^m$

Mi 为处于一致溶解时的某金属离子, n 为电价, m 为指数 (多为正值)。偏于离子键的性质, 依次为 Na-O、Mg-O、Ca-O、Al-O 易于被打开。偏于极性键的 Si-O 则难被破开。

当 $T \geq 300^{\circ}\text{C}$, 在近临界温度时 Si-O 容易被打破, 而离子键的性质的 Mi-O 则不容易破开。反应速率与可溶性硅物种有关。于是, 可以用下面的表达方式: $-r = k[(a_{\text{H}^+})^{Zi}/a_{\text{Mi}}^{Zi+}]^{\alpha} a_{\text{SiO}_2}^{\beta}$

当 $T < 300^{\circ}\text{C}$ 时, 可以用阿仑纽斯定律去考察温度对于反应速率常数 (k) 的影响 (k 与 $1/T$ (K) 有关)。多数国际同行在考察溶解过程, 并不讨论水的密度和介电常数 (ϵ) 的影响。我们的实验发现在近临界态时水密度和介电常数迅速下降, 流体在临界区时水的这些性质变称为涨落。它影响了水分子对各类金属-氧键 (Mi-O) 破裂和 Si-O-Si 水化过程的改变。实际上, 临界态水的溶剂效应, 影响反应动力学过程。当 $T \geq 300^{\circ}\text{C}$, 在临界和超临界区水的密度和介电常数的快速下降影响了反应速率。反应速率常数 (k) 与介电常数倒数有关。阿仑纽斯关于反应速率常数的表达式, 需要按照 Kirkwood 理论作出修正。实验表明: Si 的溶解反应速率的 $\log r$ 与 $1/\epsilon$ 有关。这样, 说明了临界区溶液性质 (水性质) 的剧变对于矿物溶解反应的影响。高温流体的谱学实验获得证据: 水分子在近临界区, 随密度和介电常数迅速下降, 氢键的网络破坏, 趋于缔合成为水分子的团聚物 (Cluster)。这时候, 金属-氢的交换反应被减低。水分子破坏极性键的物质。相反, 临界压力下, 大于 300°C 硅酸盐矿物骨架容易溶解和破坏, k 可用水分子性质和水溶剂效应解释。

最近, 硅灰石与水, 正长岩的与水反应实验表明: 如果压力加大, 当 $T < 300^{\circ}\text{C}$, 对于各个金属溶解速率都加大。但是, 在 $> 300^{\circ}\text{C}$ 时, 加大压力并没有导致 Si 的溶解速率增加, 只促进 K、Al 等溶解速率增加。

实验表明: 在不同层圈深度流体性质随所处的温度压力条件改变是不同的, 水岩反应速率在临界区出现涨落。硅的最大溶解速率 (r_{Si}) 和一大批金属出现最大释放速率数值, 可以导致岩石里出现含金属流体。如果中地壳压力较大, 硅溶解速率减慢, 而另许多金属容易溶解在流体里, 仍会出现金属流体。于是, 实验提供了成矿金属的来源一些新的实验数据。升温时或者温度下降, 通过临界态区流体性质涨落会引起一些金属溶解速率降低, 导致矿石沉淀, 尤其沉淀金属氧化物矿石。

这些实验对于理解矿床和区域金属分布的规律也是十分有意义的。许多钨锡矿床、斑岩矿床、宁芜-庐枞火山成因矿床、大洋中脊热液喷口和海底矿石、矽卡岩矿床等大批热液矿床分成内外蚀变带, 内外两个不同成矿阶段。内外两带 (两个阶段) 多是在热液的近临界区出现分界。如果把流体的等温线在许多剖面里绘出, 则十分明确的表现出有一个小于 300°C 的外带。它们是硅化岩, 高岭石-绢云母岩和碳酸盐化岩石等。内带则是另一种以辉石、长石为主的蚀变岩石 (含矽卡岩)。一个有温度梯度的地球化学剖面, 恰好表明了温度 (100 到 450°C) 对于水-岩相互作用 (矿物-水反应) 的不一致溶解过程的影响。这些实验还用于认识深部地球物理探测结果, 上中地壳地球物理性质与那里水存在和水岩相互作用有关。

参考文献

- 张荣华, 张雪彤, 胡书敏, 苏艳丰. 2007a. 中地壳温度压力条件下的水-岩作用化学动力学实验[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2933-2942.
- 张荣华, 张雪彤, 胡书敏, 苏艳丰. 2007b. 中地壳的水-岩作用对相关的地球物理性质的影响[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2943-2954.
- 张荣华, 张雪彤, 胡书敏. 2009. 临界区流体与矿物和岩石在地球内部极端条件下的反应[J]. *地学前缘*, 16(1): 53-67.
- Zhang R H, Hu S M, Zhang X T and Yu W B. 2007. Dissolution kinetics of dolomite in water at elevated temperatures [J]. *Aquatic Geochemistry*, 13: 309-338.