

火山岩石与水反应的岩石表面变化与流体性质影响*

张雪彤, 张荣华, 胡书敏

(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)

在强烈改变溶液性质的条件下的岩石与水反应的化学动力学实验获得了新研究成果。最近, 利用流动反应装置实验研究了安山岩与 $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 、与乙酸溶液、与 NaOH (10%) 溶液的反应。考察了由低温到高温, 1 大气压和 33 MPa 条件下, 溶液性质和溶解反应延续时间对于反应速率、反应矿物表面积、表面空隙体积、空隙大小和表面成分变化的影响。

(1) 火山岩与 $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 反应, 溶液的 CO_2 浓度和溶液 pH 的影响

在室温条件下使用叠层反应器实验研究火山岩与 $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 反应, 溶液的 CO_2 浓度加大和溶液 pH 减小 (6~2), 都促使反应速率增加。流动体系的流速增加 (平均停顿时间减小), 也会使溶解速率增加。这时候, 岩石表面积、表面的孔 (空) 隙体积和孔直径都随溶解速率的增加而加大。

同时, SEM 电镜观测表明: 表面的侵蚀孔的大小 (直径) 随溶液的 CO_2 浓度加大和溶液 pH 减小而增加。但是, 溶液的 CO_2 浓度加大和溶液 pH 减小还会导致表面的溶蚀后的成分改变不同。Si、Ca、Mg、Fe 等都在流失。在低 pH 时, Ca、Mg 流失更大。

(2) 溶解反应延续时间对于反应和表面的影响

在室温条件下, 火山岩与 $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 反应时间 4 天。岩石在 0.015 M $\text{NaHCO}_3-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液里, 随累积时间延续, Ca、Mg 的溶解速率是逐步下降的。而 Si 随累积时间加大, 而溶解速率逐步增加。测量溶蚀的表面积、表面溶蚀孔体积、孔直径, 他们都随时间延续而增加。

SEM 电镜的观测表明: 连续 4 天观测不同反应累积时间的样品, 可以发现: 表面的溶蚀在逐步加剧, 孔空隙加大。时间延续 4 天后, 流失 Ca、Mg 后, 表面开始积累 Si。分析显示表面上出现粘土矿物。实验显示了矿物的不一致的溶解作用。各种金属元素并不是以同一溶解速率进入溶液, 开始阶段原始矿物表面 Ca、Mg 溶解快, 导致富硅矿物表面形成。以后, 富硅矿物表面与水的继续反应, Si 进入溶液里更多。

(3) 火山岩石与乙酸溶液反应

使用全混流反应器在 35 MPa, 80~90°C 条件下实验模拟上部地壳环境火山岩石与乙酸溶液反应, 获得不同累计时间条件下的溶解速率。乙酸溶液 (10%) (pH=2.5~3.6) 与岩石反应, 溶解速率 Si 随时间延续而加大, Ca、Mg 等随时间延长而减低; K、Al、Fe、Mn 等溶解速率不随时间变化。测量溶蚀的表面积、表面总孔体积随反应时间加长而加大。但是, 表面孔隙直径减小。

SEM 电镜的观测表明: 表面的溶蚀在逐步加剧。随时间延续, Si 在表面积累, Ca、Mg 流失, 可能发生蒙脱石类矿物。次生矿物、富硅的表面参与反应, Si 的溶解速率加大。

(4) NaOH 溶液与岩石相互作用

实验室模拟深成下: 35 MPa, 80~90°C 条件下, 火山岩石与 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ (10%) 溶液反应 (pH=13~13.2)。

*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, 2001DEA20023, 2001DEA30041, 2003DEA2C021, ZX08-04 资助

第一作者简介 张雪彤, 博士, 副研究员。从事极端条件下物质和高温高压流体性质的研究、地球化学动力学实验与理论、矿物学及谱学研究。
Email: zhangxuetong@cags.ac.cn; Tel: 68329535。

Ca、K 溶解速率随时间延续加大。在 4 天里, Si 溶解速率随时间延续而波动(先增, 后降), Al 等随时间减低。测量岩石和 NaOH 溶液反应后的表面积、表面孔隙总体积和孔隙直径, 都随时间延长而加大。SEM 电镜的观测表明: 与 NaOH 溶液反应, 连续 4 天观测: 表面的溶蚀逐步加剧。Si 在表面微弱积累, 有 Ca、Mg 流失, 可能发生粘土类矿物。岩石溶蚀孔隙直径明显增加。

实验表明: 矿物和岩石在室温和 90°C (35 MPa) 在中酸性 pH 溶液里, 不一致溶解作用表现为, Si 在表面积累, Ca、Mg 流失快。但是长期实验后, 富硅表面(次生矿物)参与反应使 Si 溶解速率增加。由于氢离子-金属交换反应控制, 硅酸盐格架保留。空隙直径并没有加大。由于次生矿物出现, 会使孔隙变小。在与 NaOH 溶液反应时, OH⁻决定了反应进程。它优先地破坏 Si-O-Si 键。因此, 长期反应后, 硅酸盐格架破坏。硅的溶解过快, 导致溶解速率变化。但是, 表面积、表面孔隙总体积和孔隙直径, 都随时间延长而加大。

乙酸溶液与岩石反应, NaOH 溶液与岩石相互作用, 两种反应比较后可以发现: NaOH 溶液与岩石相互作用后, 溶解速率要大。Si 溶解速率最大出现在 $1.47 \text{ m/min/m}^2 \times 10^{-5}$ 。相反, 在乙酸溶液与岩石反应最大溶解速率为 $0.63 \text{ m/min/m}^2 \times 10^{-5}$ 。反应机制, 一是取决于氢-金属交换反应, 另一种是 OH⁻破坏硅酸盐格架为关键步骤。两类反应, 长期不一致溶解作用的结果是不同的, 表面变化和次生矿物性质不同。

总之, 不论什么溶液与火山岩石反应, 溶蚀的表面积, 表面的孔体积都随时间而加大。值得注意的是: 溶液性质不同, 表面孔隙直径减小, 还是加大, 这是不同的。这些实验有益于理解地壳的水岩相互作用的长期活动。实验已经模拟了自然界里溶液性质、反应时间、流速、累计时间因素对深部岩石的影响。从这些实验结果可以看出, 低 pH 溶液有利于岩石溶解。低 pH 溶液有利于岩石里 Ca、Mg 溶解。尤其, 含 CO₂ 溶液可以使 Ca、Mg、Fe 等强烈溶解淋滤。在低于 100°C 时, 没有引起硅酸盐结构的破坏。但是, NaOH-H₂O 溶液强烈破坏硅酸盐结构。

时间的延续对于岩石溶解是一个复杂因素。由于岩石里的 Si、Ca、Mg、Fe 等被溶解的速率不一样, 而且, 与流动溶液的成分(物种)有关。为此, 长时间的反应的结果, 总会导致大量的岩石里的组分流失。但是, 自然界里的岩层里的循环溶液的性质与岩石性质, 决定了水岩相互作用的进程。岩石遭受溶蚀的情况, 一是硅的溶解导致岩石垮塌, 形成大的剥离空间。另一种是 Ca、Mg、Fe 等被溶解, 可能形成大量微小空隙, 留下硅酸盐格架。并且, 它们所需的时间不同。

对矿物与水反应动力学的机制的深入理解有很大意义(Zhang et al., 2009; 张荣华等, 2007)。氢离子-金属交换反应导致形成小空隙。OH⁻容易引起硅酸盐结构的破坏, 出现大孔洞。在低于 100°C 时, 不一致溶解作用会导致矿物表面的 Si、Al 积累(粘土矿物)。长时间水岩反应后, Si 溶解速率增加。

这些实验可以模拟地质历史里的表生作用和浅层地壳岩石里(80~90°C)条件下地下热水或循环流体对于火山岩石的影响。如果岩石里的 Si 溶解速率很大, 可以导致矿物硅酸盐结构性垮塌, 大规模岩石空隙出现。根据表面反应速率计算, 在已经出现断裂条件, 或者沉积间断面条件下(假定平面的面积, 单位 m²), 计算地质历史时间(万年为单位)里, 计算硅的流失量。在设定岩石里的硅含量条件下, 可以确定多少质量(吨)岩石被淋。在按照岩石密度估计, 有多少体积空间产生, 我们估计这一空间是巨大的。这样的实验实际描述了金属矿石成矿空间或者储油层的形成机制。实验说明了长地质时间里岩石溶解速率, 证明了存在原矿物溶解和次生矿物沉淀的耦合的动力学过程, 这是现代国际地球化学界十分关心的问题。

参考文献

- 张荣华, 张雪彤, 胡书敏, 苏艳丰. 2007. 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.
- Zhang X T, Zhang R H and Hu S M. 2009. Kinetic experiments of basalt and femic minerals reacted with water at high temperatures above 300 °C[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(13S).