

# 花岗岩地区水-岩反应次生矿物的 沉淀饱和指数估算

窦顺梅<sup>1,2</sup>, 陈繁荣<sup>1\*</sup>, 杨永强<sup>1,2</sup>, 吴世军<sup>1,2</sup>, 康明亮<sup>1,2</sup>, 张 荣<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 水-岩反应次生矿物的沉淀作用不仅控制着地下水成分的演化, 而且对核素的迁移和阻滞作用有重要影响。但在常温系统中, 矿物的成核生长需要过饱和驱动力的存在, 而且不同次生矿物成核生长所需的过饱和度有差异。本文在对日本和加拿大花岗岩地区水-岩系统的地质和地球化学特征进行分析研究的基础上, 使用地球化学模拟软件 PHREEQC 2.15 和数据库 llnl.dat 计算了次生矿物在地下水中的饱和指数, 从而对各种矿物的沉淀饱和指数进行了估算。结果表明, 方解石的化学活动性较强, 容易溶解和沉淀, 其沉淀饱和指数大约为 0.5; 针铁矿是地下水中铁的主要沉淀形式, 其饱和指数的计算结果与  $p_e$  值关系密切, 沉淀饱和指数高达  $4.0 \pm 0.5$ ; 结合高岭石、伊利石、钙蒙脱石和钠蒙脱石之间的相平衡关系, 估算其沉淀饱和指数分别为  $4.0 \pm 0.5$ 、 $4.5 \pm 0.5$ 、 $4.3 \pm 0.5$  和  $4.3 \pm 0.5$ 。

**关键词:** 花岗岩; 地下水; 次生矿物; 饱和指数; 水-岩反应

中图分类号: P595; P597; P581

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2010)04-0326-11

## Estimation of saturation index for the precipitation of secondary minerals during water-rock interaction in granite terrains

DOU Shun-mei<sup>1,2</sup>, CHEN Fan-rong<sup>1\*</sup>, YANG Yong-qiang<sup>1,2</sup>, WU Shi-jun<sup>1,2</sup>,  
KANG Ming-liang<sup>1,2</sup> and ZHANG Rong<sup>1,2</sup>

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The precipitation of secondary minerals not only controls the evolution of components in groundwater, but also has a significant influence on the migration and retardation of radionuclide in water-rock systems. Under ambient conditions, however, a driving force of oversaturation is required to break the nucleation barrier for the precipitation and growth of secondary minerals, and different degrees of over-saturation are required for the precipitation of different secondary minerals. In this study, saturation indices ( $SI$ ) for the precipitation of various minerals that would form as secondary phases under ambient conditions, are estimated by using the geochemical simulation software of PHREEQC 2.15 and the database of llnl.dat based on the geological and hydro-geochemical data from Japanese and Canadian granite regions. The results indicates that calcite is subjected to dissolution and precipitation due to its strong chemical activity, and is expected to precipitate at  $SI \approx 0.5$ . Goethite is considered to be a Fe sink in groundwater, the calculated  $SI$  value is closely associated with the  $p_e$  value, and precipitates at  $SI = 4.0 \pm 0.5$ . Combined with thermodynamic constrains on secondary clay minerals, the  $SI$  values for the precipitation of kaolinite, illite, Ca-montmorillonite and Na-montmorillonite are estimated to be  $4.0 \pm 0.5$ ,  $4.5 \pm 0.5$ ,  $4.3 \pm 0.5$  and  $4.3 \pm 0.5$ , respectively.

**Key words:** granite; groundwater; secondary minerals; saturation index; water-rock interaction

收稿日期(Received): 2009-03-08; 改回日期(Revised): 2009-10-19; 接受日期(Accepted): 2010-03-08

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX22-YW-116); 国家国防科技工业局项目(科工计[2007]845号)

作者简介: 窦顺梅(1984-), 女, 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: dsm0118@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Fan-rong, E-mail: frchen@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290291

## 0 引言

在高放废物地质处置系统中,放射性核素迁移进入生物圈的媒介是地下水。水-岩系统中非平衡现象的普遍存在,使得不稳定矿物溶解和次生矿物沉淀,并导致地下水成分的不断演化。由于地下水成分对处置系统的地球化学相容性和放射性核素的迁移行为有重要影响,此外,水-岩反应形成的次生矿物可以通过包容和阻滞作用固定放射性核素,因此,通过研究建立符合客观实际的水-岩反应地球化学模型,对于处置场址预选和处置系统安全性评价都有十分重要的意义。

根据热力学原理,水-岩反应中矿物的溶解与沉淀由各种矿物在地下水中的饱和指数( $SI$ )决定, $SI$ 的数学表达式为:

$$SI = \lg(IAP / K)$$

式中: $IAP$ 为离子活度积, $K$ 为特定温度下矿物的溶度积常数。当 $SI < 0$ 时,矿物在地下水中处于非饱和状态,矿物趋向于溶解;当 $SI = 0$ 时,矿物与地下水处于平衡状态;当 $SI > 0$ 时,矿物趋向于沉淀。因此,理论上各矿物在地下水中的饱和指数应该为 $SI \leq 0$ 。在温度较高且物理化学条件较稳定(变化缓慢)的热液系统中,水-岩系统的热力学平衡容易实现,基本上不会出现矿物过饱和的现象。但在常温地下水系统中次生矿物 $SI \geq 0$ 的情况很常见,这是由于矿物沉淀需要成核自由能来克服成核阻力。在常温下,矿物的成核较困难,生长也很缓慢,需要过饱和驱动力的作用,即只有在 $SI > 0$ 时才会发生次生矿物沉淀,本文将某矿物发生沉淀时所需的最小 $SI$ 值称为该矿物的沉淀饱和指数。

尽管在理论上矿物与水溶液平衡时的 $SI = 0$ ,但由于热力学数据和水化学分析结果均存在误差,因此普遍认为 $SI$ 值在零附近即可以认为矿物-水达到平衡,不同研究者还建议了矿物平衡时 $SI$ 值的可能范围<sup>[1-5]</sup>。然而,矿物在常温下成核生长所需的过饱和驱动力远大于上述实验和分析误差的影响,却没有在水-岩反应模型中给予考虑。由于不同矿物的成核自由能和生长速率存在差异,其成核生长所需的过饱和度各不相同,甚至许多矿物(如石英、长石和绿泥石等)在常温下不可能结晶生长。此外,由于矿物-水在常温下的反应速率十分缓慢,矿物沉淀饱和指数很难通过实验测定,因此至今缺少相关的实验资料。但在地质系统中,地下水与围岩长

期接触,长时间的水-岩反应往往伴随着次生矿物的沉淀,地下水与这些沉淀物之间往往处于“沉淀平衡”状态,可望根据地下水的水文地质和地球化学特征确定次生矿物的沉淀饱和指数。花岗岩是上地壳的主要岩石类型之一,往往形成大型岩株或岩基,此外,大部分国家(中国、加拿大、芬兰、印度、阿根廷、瑞典、瑞士和捷克等)都把花岗岩作为高放核废物地质处置预选场址的主岩,花岗岩-水反应研究受到广泛重视。本文拟在收集典型花岗岩地区水文地质和地球化学资料的基础上,根据地下水-围岩反应次生矿物饱和指数的计算结果,估算各种次生矿物的沉淀饱和指数,为花岗岩地区水-岩反应地球化学模型的建立提供必要参数。

## 1 基本原理与方法

### 1.1 原生矿物与次生矿物

原生矿物是指所关注的过程发生之前已经存在的矿物,而次生矿物则是指水-岩反应过程中形成的矿物。前者是水-岩系统中的可能反应物,后者则是反应产物,因此在根据天然水-岩系统中矿物的饱和指数估算其沉淀饱和指数时,需要正确区分原生矿物与次生矿物。许多研究者将裂隙充填物作为次生矿物<sup>[1,6,7]</sup>,进而讨论这些矿物在现代地下水中的“饱和”度。实际上,花岗岩裂隙中的充填物大多是地史时期热液活动的产物,常见于其中的许多矿物(如石英、绿泥石、磁铁矿、沸石、绿帘石和绢云母等)中,不可能形成于常温水-岩系统中。根据各种矿物的形成条件和表生矿物组合的研究结果,常温水-岩系统中可能形成的次生矿物主要有碳酸盐矿物、+3价铁氧化物的水合物(如针铁矿)、高岭石、蒙脱石族矿物、伊利石、水铝矿、水铝英石等,并且以颗粒细小(微米级)为特征。值得注意的是,许多矿物的形成条件均有一定范围,例如低温热液(100~200℃)条件下的泥化蚀变也可以形成高岭石和蒙脱石等黏土矿物<sup>[8-9]</sup>,因此不能简单地根据这些矿物的产状和形貌特征确定它们的成因,即充填在裂隙中、颗粒细小的黏土矿物不一定是从现代地下水中沉淀出来的,需要结合水文地质和地球化学的研究结果进行判断。

### 1.2 矿物饱和指数的计算

本文采用地球化学模拟软件 PHREEQC<sup>[10]</sup> 计算

各种次生矿物在地下水中的饱和指数。该模拟软件能够同时进行正向模拟和反向模拟,功能强大,而且能够共享 EQ3/6、WATEQ 和 MINTEQ(欧洲)等软件的数据库,程序更新及时,是现有同类软件中模拟能力最强大的地球化学模拟软件,在水文地球化学模拟中的应用最为广泛<sup>[11]</sup>,可通过 [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/index.html](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html) 免费下载。本文采用的软件版本为 PHREEQC 2.15,采用数据库为 EQ3/6 的 llnl.dat。

## 2 若干典型花岗岩地区的水文地质和地球化学特征

本文收集了日本的 Mizunami 地下研究实验室(MIU)、西南部 Nojima 断裂带和 Tono 铀矿区以及加拿大地盾(Manitoba 省东南部)的水文地质和地球化学资料,并且对上述地区地下水系统中次生矿物的饱和指数进行计算,计算结果见表 1。

### 2.1 日本 MIU 地区

作为日本 Mizunami 地下研究实验室的选址,前人对该 MIU 地区进行了较深入的地质、水文地质和水文地球化学研究<sup>[4]</sup>。其地表出露一套新生代沉积地层,最上部的 Seto 群不整合覆盖于 Mizunami 群之上; Mizunami 群自上而下为 Akeyo 组、Hongo 组和含褐煤的 Toki 组,与下伏 Toki 花岗岩呈不整合接触。Toki 花岗岩又可以根据岩性和构造分为不同的地质单元<sup>[16]</sup>,花岗岩的最上部为风化带,其下面的碎裂带可延伸到数百米。

沉积岩中的地下水自上而下可分为 Na-Ca-HCO<sub>3</sub> 型和 Na-HCO<sub>3</sub> 型,其化学演化主要与斜长石和方解石的溶解以及后续的离子交换作用有关<sup>[12]</sup>。花岗岩中的地下水在北部的补给区为 Na-Ca-HCO<sub>3</sub> 型或 Na-HCO<sub>3</sub> 型,在较靠近排泄区的 MIU 为 Na-HCO<sub>3</sub>-Cl 型或 Na-Cl 型。在 MIU 及其附近采用单栓塞或多栓塞系统采集了 5 个钻孔的地下水样,其中 MBS-2 和 MBS-4 为浅孔,终孔于沉积岩与基底花岗岩之间的不整合面附近, DH-2、DH-15 和 MIZ-1 主要在花岗岩中,孔深分别为 500 m、1000 m 和 1275 m。在除 DH-2 外的其他钻孔的钻井液中加入了示踪剂,于 2002 年至 2004 年施工,及时采集地下水样;而 DH-2 的钻井液中未加入示踪剂,施工后在“开孔”条件下于 10 年后采集地下水样。

地质研究结果表明,MIU 花岗岩裂隙中可见针

铁矿沉淀和方解石的溶蚀,偶见方解石再沉淀<sup>[12]</sup>。饱和指数的计算结果表明(表 1),针铁矿在地下水中过饱和,方解石的饱和指数以小于零为主,但不饱和度较小,黏土矿物的饱和指数较高。

### 2.2 日本西南部 Nojima 断裂带

日本西南部的 Nojima 断裂带是一条 1995 年 Hyogoken-nanbu (Kobe) 地震的活动断裂,位于花岗岩闪长岩中。钻孔位于 Awaji 岛西北海岸的 Nojima 断裂带,孔深 746.7 m,在 623.1~625.3 m 深处穿过该断裂的核心部位,分别于 1996 年和 2000 年采集了该钻孔 630~650 m 的地下水样品<sup>[13]</sup>。从地下水成分及次生矿物饱和指数的计算结果可以看出(表 1),两次采集的地下水成分比较接近,但 1996 年地下水中的 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 浓度较高,针铁矿和菱铁矿的 SI 值较大,随着针铁矿的沉淀,地下水中铁离子的浓度明显降低。这表明 1995 年的地震作用对水-岩系统产生了化学扰动,1996 年已趋于平衡,到 2000 年新平衡已基本建立。根据蚀变矿物组合及其在不同温度的饱和指数计算结果,该地下水可能来自一个 80~90 °C 的深部热水储库<sup>[13]</sup>。温度降低使得矿物的溶解度减小,导致多种矿物在常温下过饱和。此外,于 2000 年在钻孔底部发现方解石和针铁矿沉淀物,从而降低了针铁矿和菱铁矿在地下水中的饱和指数。

### 2.3 日本 Tono 铀矿区

该铀矿产于 Toki 花岗岩中,Toki 花岗岩由中-粗粒黑云母花岗岩和中粒角闪石-黑云母花岗岩组成,局部有石英斑岩侵入,其上被一套厚度小于 200 m 的第三系沉积岩覆盖,两者之间呈不整合接触。较完整岩芯的裂隙中含有高岭石、方解石和绿泥石,其中高岭石发育于斜长石表面;中等裂隙岩石蚀变强烈,以含有黏土矿物细脉为特征,由于绿泥石和蒙脱石的出现,岩芯呈灰绿色;碎裂围岩的基质已受到强烈蚀变,其中的矿物已经蚀变成黏土矿物如高岭石和蒙脱石等,因此呈灰白色。在石英和斜长石等矿物的微裂隙中可见铁氧化物的水合物(如针铁矿等),已观察到的针铁矿形成深度达 132 m<sup>[14]</sup>。

根据地质学和水文地球化学研究结果,Toki 花岗岩地下水的演化主要与斜长石和方解石的溶解有关,上述黏土矿物形成于地史时期的热液蚀变作用,并且通过水-岩反应对现代地下水的化学演化产生重要影响。针铁矿的沉淀则与氧化性表层水的入侵

表 1 部分花岗岩地下水中次生矿物饱和指数计算结果

Table 1 Saturation index of secondary minerals in granite groundwater

钻孔	深度(m)	pH	pe	温度(°C)	方解石	菱铁矿	高岭石	钙蒙脱石	钠蒙脱石	针铁矿	伊利石
日本 MIU 地区 <sup>(1)</sup>											
DH-15	236.8	8.90	-2.70	23.7	-0.48	-1.30	3.30	4.03	3.83	4.25	3.80
DH-15	449.9	8.70	-1.40	22.5	-1.33	-3.41	2.96	3.39	3.24	3.71	3.79
DH-15	587.8	8.20	-2.00	22.7	-1.24	-2.90	3.79	3.81	3.65	2.30	4.00
DH-15	773.3	8.40	-1.10	18.4	-1.14	-3.72	3.55	4.20	3.96	3.22	4.13
DH-15	945.3	8.10	-1.60	2.3			6.04	6.25	6.09	1.20	6.73
DH-15	995.3	8.50	-1.60	23.1	-0.79	-3.43	2.99	3.55	3.31	3.44	3.43
MIZ-1	114.7	9.20	-1.20	19.6	-0.52	-2.48	2.78	3.88	3.70	4.66	3.35
MIZ-1	220.3	8.90	-4.80	22.3	-0.67	-1.04	4.89	4.75	4.53	2.14	5.42
MIZ-1	589.0	8.90	-1.00	17.5	-0.61	-3.24	1.38	2.21	2.04	3.81	1.50
MIZ-1	687.5	8.70	-0.40	23.4			3.00	3.56	3.33	4.26	2.85
日本西南部 Nojima 断裂带 <sup>(2)</sup>											
1996 年	630~650	7.80	13.00	25.0	0.60	0.25				6.67	
2000 年	630~650	7.57	13.00	25.0	0.46	-0.98				5.69	
日本 Tono 铀矿区 <sup>(3)</sup>											
DH-4	186	6.80	-5.07	25.0			1.68	0.83	0.33	-2.08	0.48
DH-3	208	9.70	-5.07	25.0	0.51	-1.22	-0.77	1.18	0.63	3.22	0.37
DH-3	330	8.90	-5.07	25.0	-0.38	-0.97	1.61	3.24	2.76	1.86	2.34
DH-3	486	9.70	-5.07	25.0	0.13	-1.05	-1.83	-1.19	-1.58	3.55	-1.85
DH-3	644	9.60	-5.07	25.0	-0.07	-1.09	-0.83	0.41	-0.16	3.03	-0.41
DH-3	790	9.00	-5.07	25.0	-0.46	-1.33	0.31	0.99	0.73	1.45	0.41
DH-3	840	9.30	-5.07	25.0	-0.37	-1.24	-0.11	0.93	0.70	2.24	0.12
加拿大地盾 (Manitoba 省东南部) <sup>(4)</sup>											
M1A-3-7	265	8.40	0.56	8.2	0.31	-0.55	3.72	3.94	3.85	5.14	4.05
M1B-2-3	75	7.60	0.99	5.8	-0.19	-1.81	5.87	5.86	5.50	2.43	6.19
M2A-3-4	310	8.45	1.07	8.9	0.41	-1.91	4.12	5.11	4.92	4.23	4.95
M2B-2-5	150	7.60	0.72	6.6	-0.04	-0.85	5.23	5.35	5.05	3.09	5.37
M3A-3-4	375	8.47	-0.27	9.7	0.79	-0.50	3.02	3.39	3.44	5.15	3.41
M3B-2-1	120	6.60	4.00	6.4	-1.75	-0.47	4.14	3.16	2.65	5.32	2.79
M4A-1-15	180	8.20	4.00	7.2	-0.12	-3.78	4.36	4.51	4.41	4.71	4.54
M4A-2-2	215	8.20	4.00	7.6	-0.52	-4.41	2.50	0.72	0.63	4.33	1.20
M4A-3-7	260	8.10	4.00	8.2	-0.37	-3.74	4.38	4.34	4.27	4.75	4.46
M4A-4-6	310	8.33	-0.45	8.9	0.44	0.12	3.66	3.24	3.19	5.07	3.64
M5A-3	165	8.30	4.00	7.0	-0.12	-4.30	3.56	2.86	2.90	4.69	2.39
M5A-1N8	340	7.90	-0.54	9.3	0.40	-1.69	5.61	5.77	5.70	2.80	6.20
M5A-1N9	120	8.80	0.34	6.4	0.32	-1.51	3.28	4.03	3.97	4.62	4.11
M6-2-5	110	8.30	0.27	6.2	0.25	-1.30	4.07	4.13	3.91	3.64	4.41
M7-72-DH	72	7.90	4.05	5.7	0.42		5.31	5.54	5.29		5.85
M7-4-11	390	7.50	-0.89	9.9	-0.08	-1.50	4.60	4.60	4.53	2.27	4.69
M8-10	140	8.40	4.00	6.6	0.18	-4.44	4.43	5.25	5.00	4.58	5.06
M8-3-7	360	8.10	0.89	9.5	-0.10	0.04	4.71	5.10	4.94	5.38	5.05
M9-3-3	230	7.00	4.00	7.8	-1.14	-2.55	4.87	4.03	3.76	3.73	4.05
M10-1-7	50	7.50	4.00	5.5	-0.56	-2.47	5.50	4.93	4.73	4.70	5.34
M10-3-2	410	7.97	-0.09	10.2	0.40	-0.82	3.62	3.21	3.13	4.30	3.49
M11-2-12	140	8.20	4.00	6.6	0.21	-4.20	3.25	2.26	2.06	4.28	2.71
M11-3-4	290	6.90	4.00	8.6	-0.51	-1.52	1.78	1.24	1.19	4.52	0.45
M12-93-DH	93	7.79	-0.72	6.0	-0.34	-1.06	5.28	4.83	4.70	1.85	5.44
M12-159-18DH	169	8.10	-0.09	6.9	-0.37	-0.90	4.60	4.34	4.29	3.26	4.52
M12-171-15DH	171	9.30	4.00	7.0	0.18	-5.89	2.30	3.36	3.41	4.84	3.03

(续表 1)

钻孔	深度(m)	pH	pe	温度(°C)	方解石	菱铁矿	高岭石	钙蒙脱石	钠蒙脱石	针铁矿	伊利石
M13-2-5	250	8.60	-0.81	8.1	0.36	-0.68	3.67	4.08	4.10	4.81	4.37
M14-1-4	50	8.25	4.00	5.5	0.14	-4.32	4.54	4.78	4.64	4.24	5.06
M14-2-13	105	8.30	4.00	6.2	0.14	-4.10	4.79	5.50	5.42	4.66	5.74
M14-4-4	370	8.30	-0.27	9.7	0.70	-0.63	4.48	5.60	5.53	5.24	5.53
URL1-4-24	110	8.20	4.00	6.2	0.19	-2.94	4.72	5.23	4.78	5.73	5.40
URL1-8-16	320	8.00	4.00	9.0	-0.34	-3.46	4.59	4.42	4.36	4.78	4.58
URL2-10	120	7.80	4.00	6.4	-0.13						
URL2-11-2	780	7.00	4.00	15.1	0.14	-0.96	5.00	4.16	3.74	6.48	4.21
URL3-5-1	120	9.05	2.16	6.4	0.00	-4.30	2.13	2.24	2.34	4.18	2.19
URL3-6-9	140	9.18	4.00	6.6	0.94	-5.68	2.75	4.43	4.28	4.86	4.18
URL4-5-10	65	7.14	3.53	5.6	-0.81	-0.79	5.58	5.05	4.75	5.19	5.28
URL5-4-43	100	8.40	4.00	6.1	-0.13		4.32	4.74	4.74		5.01
URL6-25	270	8.10	4.00	8.3	-0.18	-3.22	4.55	4.75	4.76	5.35	5.12
URL7-24	60	8.40	4.00	5.6	0.42		4.57	5.55	5.19		5.55
URL8-3-5	70	8.40	4.00	5.7	0.65	-4.23	4.39	5.26	4.85	4.64	5.30
URL8-7-6	230	8.30	2.87	7.8	0.29	-2.14	4.49	5.23	5.06	5.49	5.26
URL9-6-22	110	8.50	4.00	6.2	0.33	-4.49	3.93	4.56	4.38	4.65	4.63
URL10-3-2	80	7.97	2.62	5.8	0.07	-1.74	5.36	5.78	5.40	4.99	5.97
URL10-6-7	250	8.28	1.43	8.1	0.32	-1.28	4.41	5.05	4.96	4.97	5.16
URL11-3-1	45	8.10	4.00	5.4	0.32	-4.12	5.13	5.67	5.16	4.23	5.84
URL11-7-7	135	6.40	4.00	6.6	-1.88	-2.27	-0.85	-1.33	-1.52	2.96	-3.16
URL12-10-19	390	7.95	2.49	9.9	-0.05	-2.68	5.27	5.00	5.01	4.64	5.47
URL12-11-13	430	7.80	1.69	10.4	-0.24	-0.64	5.01	5.05	4.85	5.18	5.36
URL12-13-21	605	7.23	3.08	12.8	-0.30	-2.41	5.31	5.08	4.90		5.47
URL14-8	280	8.04	0.98	8.5	-0.07	-1.72	4.24	4.37	4.42	4.84	4.56
URL15-1-4	125	8.14	-0.90	6.4	0.09	0.04	-4.12	-2.25	-2.29	3.56	-4.68
URL16-4-1	85	7.00	4.00	5.9	-1.02	-2.63	3.19	2.43	2.18	3.64	2.25
WA1-1-3	150	7.35	4.00	6.8	-0.68	-2.98	4.60	2.78	2.26	4.14	3.83
WA1-2-8	240	8.23	-1.34	8.0	0.58	0.82	4.46	5.12	4.74	4.04	5.35
WA1-3-8	320	7.80	0.18	9.0	0.15	0.43	5.23	5.34	5.14	4.26	5.60
WA1-5-7	630	8.60	-2.20	13.1	1.17	0.29	3.43	4.34	4.23	4.68	4.57
WB1-1-5	130	8.10	5.04	6.5	0.39	-4.62	4.91	5.38	5.17	4.68	5.69
WB1-2-6	230	8.40	-1.26	7.8	0.58	0.31	4.04	4.84	4.76	4.20	5.04
WB1-4-SW10	540	6.50	4.00	11.9	-1.80	-2.43	-0.34	-2.76	-2.58	4.34	-3.01
WB1-5-21	630	8.45	-3.96	13.1	0.78	-0.33	1.09	0.41	0.40	2.48	0.82
WB1-7-7	1000	8.81	-2.60	17.9	1.05	-0.83	-0.85	-1.52	-1.42	4.66	-1.26
WB2-13-4	300	8.70	4.00	8.8	0.25	-5.82	3.04	3.91	3.91	4.74	3.74
WB2-20-12	725	8.58	-0.18	14.9	1.26	-1.57	2.00	2.96	2.93	5.41	2.78
WD1-110-2	100	8.54	-0.99	6.1	0.29	-0.81	4.18	5.04	4.92	3.33	5.05
WD2-72-5	65	7.27	1.72	5.6	-0.65	-1.59	5.67	5.20	4.98	2.74	5.54
WD3-895-10	810	7.50	-2.27	15.4	0.28	-1.25	5.56	5.02	4.92		5.66
WG2-2-8	130	8.30	0.72	6.5	0.07	0.21	5.81	6.16	6.01	5.64	6.75
WN1-8-17	380	7.42	2.32	9.8	0.19	-1.72	5.52	5.45	5.42	4.32	5.85
WN3-90	90	7.80	1.99	6.0	-0.09		4.87	4.55	4.48		5.02
WN4-6-8	370	7.49	1.69	9.7	0.24	-1.52	5.08	5.03	4.99	4.12	5.39
WN4-13-20	650	8.15	-1.06	13.2	0.44	-2.1	4.36	4.42	4.49	2.93	4.93
WN8-T4	315	7.55	2.06	8.9	0.25	-1.38	4.86	4.86	4.82	4.54	5.05
WN10-3-4	245	7.85	4.00	8.0	0.14	-1.17	5.64	5.54	5.53		6.18
WN10-4-3	320	8.70	-0.98	9.0	0.88	0.16	3.94	4.67	4.65	5.89	5.10
WN11-17-15	1000	8.06	-0.95	17.9	0.70	-1.67	2.71	3.01	3.07	3.38	3.12

注: 空白表示没有计算结果。

地下水成分资料来源: (1) 日本 MIU<sup>[12]</sup>; (2) 日本东南部 Nojima 断裂带<sup>[13]</sup>; (3) 日本 Tono 铀矿区<sup>[14]</sup>; (4) 加拿大地盾(Manitoba 东南部)<sup>[15]</sup>。

有关。矿物饱和指数的计算结果也显示, Toki 花岗岩地下水中只有针铁矿过饱和, 其他矿物的大多数  $SI$  值小于或等于 0, 或者过饱和度较小, 也表明这些矿物不是从地下水中沉淀出来的。

## 2.4 加拿大地盾 (Manitoba 省东南部)

Whiteshell 实验室 (WL) 和地下研究实验室 (URL) 是加拿大原子能机构在 Whiteshell 研究区 (WRA) 的一部分, WL 和 URL 都位于太古宙时代 (约 2600 Ma) 的 Lac du Bonnet 岩基上, 花岗岩在 200 m 以上是粉色, 200 m 以下是灰色<sup>[15]</sup>。裂隙中发现有裂隙充填矿物, 这些矿物包括热液成因绿帘石、石英和绿泥石等, 也有近期形成的低温矿物如方解石、针铁矿和黏土矿物, 其中的黏土矿物以伊利石居多<sup>[15, 17, 18]</sup>。

加拿大原子能公司 (AECL) 于 1982 年至 1991 年采集了 WRA 中允许地区和 URL 的 53 个钻孔 86 个地带的地下水样品, Whiteshell Laboratory site (以 WN 开头的钻孔), 允许地区 A、B、D 和 G (以 “W” 开头的钻孔) 以及 URL (以 B-、M- 和 URL 开头的钻孔); 野外分析使用的是一个可移动的地球化学野外实验室, 并且使用了许多方法来保证数据的可靠性; 补给区的稀释水渗透深度不会超过 400 m; 地下水的演化主要与方解石溶解或沉淀、长石蚀变为高岭石和离子交换作用有关<sup>[15]</sup>。饱和指数计算结果显示, 方解石的饱和指数多在 -0.5 与 +0.5 之间, 菱铁矿的饱和指数基本上为负数, 黏土矿物和针铁矿饱和指数较高。

## 3 矿物沉淀饱和指数及其影响因素

水-岩体系中不稳定的矿物参与水-岩反应的方式有两种: (1) 饱和指数小于零的矿物发生溶解, 并且随着水-岩反应进行, 其饱和指数逐渐增大; (2) 矿物与地下水之间发生离子交换, 这类反应矿物的  $SI$  值往往大于零, 但反应产物更稳定 (例如日本 MIU 地区钠蒙脱石通过离子交换形成钙蒙脱石)。在未经扰动且缓慢演化的水-岩系统中, 次生矿物的饱和指数也逐渐升高, 当达到某一阈值时次生矿物开始沉淀, 此时的饱和指数称为该矿物的饱和沉淀指数, 因此任何矿物的饱和指数都不应高于其饱和和沉淀指数。根据这一原则, 某种矿物在地下水中的  $SI$  最大值应该最接近于其沉淀饱和指数, 但由于水-岩系统的化学扰动普遍存在, 实际情况并非如此简单。在水-岩系统上部的地下水活动带, 表层水

与地下水之间的混合较强烈, 过渡带则有可能发生深层水与浅层水的混合, 这些都将导致地下水成分的波动, 而矿物的结晶生长要缓慢得多, 从而有可能导致矿物的  $SI$  值大于其沉淀饱和指数。此外, 地壳运动 (如地震) 亦将通过引发不同流体的混合或改变地壳热结构对水-岩系统而产生化学扰动。因此, 本文在估算矿物的沉淀饱和指数时将遵循以下原则: (1) 尽量使用有详细可靠的地质地球化学资料地区的地下水成分分析结果; (2) 剔除少数或个别地质资料不详的异常  $SI$  值。另外, 对于成分复杂、类质同像替代广泛的矿物 (如黏土类矿物), 不同数据库的热力学参数差异较大, 其饱和指数的计算结果可能与真实值有较大偏差, 但作为一级近似, 采用同一版本的计算软件和同一数据库对同一类型地下水的计算结果应该是可比的, 因此我们特别强调本文所估计的矿物沉淀饱和指数使用的软件是 PHREEQC 2.15, 并采用 EQ3/6 的 llnl.dat 数据库所提供的数据。

### 3.1 碳酸盐和氧化物沉淀饱和指数估算

#### 3.1.1 方解石

方解石在地下水中的饱和指数基本上在 -0.5 与 +0.5 之间 (表 1), 表明该矿物在大多数情况下与地下水处于平衡或近平衡。由于方解石的化学活性强, 且往往是裂隙充填物中的重要组成矿物, 当其在地下水中不饱和时, 容易发生溶解, 从而使之在地下水中接近饱和状态 ( $SI \approx 0$ )。花岗岩裂隙中的方解石虽然有可能是次生矿物, 但多为原生矿物 (成因与地史时期的热事件有关)。例如, 日本 MIU 和 Tono 铀矿区方解石的溶解是地下水成分演化的重要因素<sup>[12, 14]</sup>, 加拿大地盾地下水中方解石  $SI < 0$  的现象也很常见。当  $SI = 0$  时, 方解石的溶解作用停止, 但随着水-岩反应进行 (如斜长石溶解) 或由于化学扰动, 方解石的  $SI$  值可能大于零, 当  $SI$  值达到或超过其沉淀饱和指数时, 便发生沉淀。因此从水-岩系统浅部往深部, 方解石的溶解作用逐渐减弱, 甚至出现少量方解石沉淀<sup>[14-15]</sup>。2000 年在日本 Nojima 断裂带钻孔底部发现了方解石的过饱和沉淀物, 其饱和指数从 1996 年的 0.60 降为 0.46。由此可知, 1995 年发生在该地区的地震对水-岩体系产生了化学扰动, 使方解石发生过饱和沉淀, 其饱和指数不断降低, 5 年后的饱和指数为 0.46, 推测方解石的饱和沉淀指数为  $0.45 \pm 0.5$ 。据此, 加拿大地盾只有 5% ~ 15% 的地下水样品可能发生方解石的过

饱和沉淀,其水-岩系统中以方解石的溶解作用为主,与地质研究的结果吻合。

### 3.1.2 针铁矿

针铁矿是水-岩系统中较常见的一种次生矿物,它在地下水中的饱和指数在很大程度上取决于  $Eh$  测定值的可靠性,可以是很大的正值,也可以是绝对值很大的负值<sup>[6]</sup>。在表1所列出的地下水样品中,大部分样品有原位测定的  $Eh$  值,部分样品还同时测定了水中的总铁  $T(Fe)$  和  $Fe^{2+}$  含量,其  $Fe^{3+}$  含量可以通过  $T(Fe) - Fe^{2+}$  计算得到。从表2可知,根据  $Eh$  值和  $Fe(3)/Fe(2)$  电对计算的针铁矿  $SI$  值存在明显差异,有时差异很大。前者的不确定性主要来自  $Eh$  值和  $T(Fe)$  含量的分析误差,而后者的影响因素除了  $T(Fe)$  和  $Fe^{2+}$  含量的分析误差外,还包括:(1) 采样分析过程中可能发生  $Fe^{2+}$  氧化;(2)  $T(Fe)$  中可能含有铁氧化物胶体。这两种因素都会使根据  $Fe$  含量分析结果计算的  $SI$  值偏高。图1中的  $\Delta pe$  为根据  $T(Fe)$  和  $Fe^{2+}$  含量测定结果计算所得  $pe$  值减去实测值之差,从该图可知,  $\Delta pe$  随  $pe$  值升高呈明显的降低趋势,并且  $pe < 0$  的样品,其  $\Delta pe$  均大于0,这表明采样分析过程中  $Fe^{2+}$  的氧化作用的确存在。

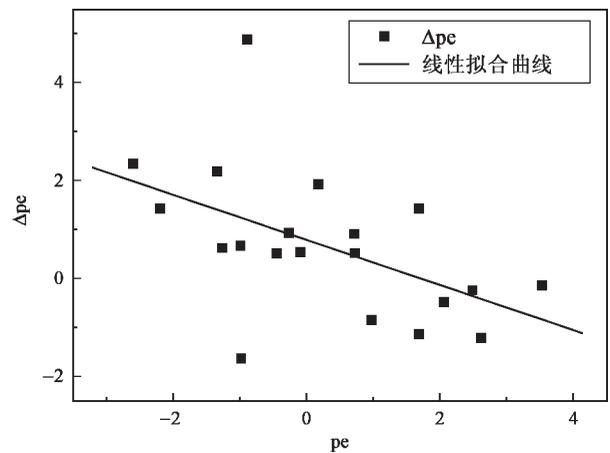


图1 加拿大地盾地下水  $pe$  与  $\Delta pe$  关系图

Fig. 1 The relationship between  $pe$  and  $\Delta pe$  in the groundwater of Canadian Shield

另一方面,大多数  $pe > 0$  样品的  $\Delta pe$  小于0,这可能是参数测量和成分分析中的不确定性引起的。由此可见,在还原性地下水采样分析过程中, $Fe^{2+}$  的氧化作用较明显,根据  $pe$  测定值计算针铁矿的饱和指数较可靠,但  $pe > 0$  的地下水成分分析结果可能更可靠,氧化作用和  $Fe(OH)_3$  胶体的影响较小,据此可得到各地区地下水中针铁矿的饱和指数(见表1)。

表2 根据  $Eh$  测定值和  $Fe(3)/Fe(2)$  氧化还原平衡计算的饱和指数

Table 2 Saturation index calculated by measured  $Eh$  and oxidation-reduction equilibrium of  $Fe(3)/Fe(2)$

钻孔	深度 (m)	据 $Eh$ 测定值计算的 $SI$			据 $Fe(3)/Fe(2)$ 电对计算的 $SI$		
		$pe$ (测定)	菱铁矿	针铁矿	$pe(Fe(3)/Fe(2))$	菱铁矿	针铁矿
M2B-2-5	150	0.72	-0.85	3.09	1.63	-0.87	3.98
M3A-3-4	375	-0.27	-0.50	5.15	0.66	-0.88	5.70
M4A-4-6	310	-0.45	0.12	5.07	0.06	0.06	5.52
M7-4-11	390	-0.89	-1.50	2.27	3.98	-2.27	6.37
M10-3-2	410	-0.09	-0.82	4.30	0.45	-0.83	4.83
URL4-5-10	65	3.53	-0.79	5.19	3.39	-0.77	5.07
URL10-3-2	80	2.62	-1.74	4.99	1.40	-1.07	4.43
URL12-10-19	390	2.49	-2.68	4.64	2.28	-2.51	4.60
URL12-11-13	430	1.69	-0.64	5.18	0.55	-0.55	4.14
URL14-8	280	0.98	-1.72	4.84	0.13	-1.64	4.06
WA1-2-8	240	-1.34	0.82	4.04	0.84	0.68	6.08
WA1-3-8	320	0.18	0.43	4.26	2.10	0.29	6.04
WA1-5-7	630	-2.20	0.29	4.68	-0.78	0.21	6.03
WB1-2-6	230	-1.26	0.31	4.20	-0.64	0.30	4.80
WB1-7-7	1000	-2.60	-0.83	4.66	-0.26	-1.35	6.48
WD1-110-2	100	-0.99	-0.81	3.33	-0.32	-0.87	3.94
WG2-2-8	130	0.72	0.21	5.64	1.24	-0.03	5.92
WN4-6-8	370	1.69	-1.52	4.12	3.11	-1.72	5.33
WN8-T4	315	2.06	-1.38	4.54	1.57	-1.35	4.07
WN10-4-3	320	-0.98	0.16	5.89	-2.61	0.24	4.34

从表 1 可知, 针铁矿在大部分地下水中的饱和指数大于 1.0, 峰值在 3.5~5.0 之间。在 Tono 铀矿区, 针铁矿在离地表 132 m 以下的深度没有观察到, 但其过饱和指数仍可超过 3.0, 可见针铁矿饱和和沉淀指数应该大于 3.0; Nojima 断裂带地下水在 80~90 °C 时针铁矿已经达到饱和并开始沉淀, 在 1996 年采集的地下水样品中的过饱和指数高达 6.67, 从 1996 年到 2000 年, 针铁矿在钻孔底部有沉淀, 其饱和指数降低到 5.69, 矿物与水之间的平衡可能仍未建立, 即针铁矿的沉淀饱和指数应该小于 5.69。在 MIU 和加拿大地盾花岗岩裂隙中常见针铁矿, 其饱和指数多在 3.0~5.0 之间, 峰值为 4.0, 推测其沉淀饱和指数为  $4.0 \pm 0.5$ 。

### 3.1.3 菱铁矿

菱铁矿在常温条件下很少见, 在地下水中的饱和指数基本上小于零(表 1)。菱铁矿在日本 Nojima 断裂带钻孔 1996 年地下水中的饱和指数为 0.25, 后来由于针铁矿的进一步沉淀, 到 2000 年饱和指数降为 -0.98。从上述典型地区的水文地球化学资料看, 针铁矿和方解石的沉淀有效地抑制了菱铁矿的沉淀。根据本文收集的资料, 可以推测菱铁矿的沉淀饱和指数应大于 0.25, 但具体数值不详。

## 3.2 硅酸盐矿物的沉淀饱和指数

### 3.2.1 高岭石

高岭石在日本 Tono 铀矿区花岗岩裂隙中很常见, 但其饱和指数多小于 0, 也证明这些高岭石基本上是热液活动的产物。日本 MIU 地区地下水中高岭石的  $SI$  值除一个样品外均为 2.78~6.04, 但在采样深度范围内(> 236 m)几乎未见到高岭石, 表明其沉淀饱和指数较大。加拿大地盾地下水成分的演化与长石蚀变为高岭石有关, 其中高岭石  $SI > 3.5$  的地下水样品超过 75%, 约 67% 地下水样品中高岭石  $SI > 4.0$ , 据此推测高岭石的沉淀饱和指数为  $4.0 \pm 0.5$ 。

### 3.2.2 伊利石

日本 MIU 地区大多数地下水样品中伊利石的  $SI$  值大于 2.0, 峰值在 3.0~4.0 之间, 但没有伊利石形成的报道。加拿大地盾近 73% 的地下水样品中伊利石的饱和指数大于 4.0, 约 63% 的样品大于 4.5, 根据地质资料, 该区的低温填隙黏土矿物以伊利石为主, 地下水成分在大多数情况下应该与伊利石达到沉淀平衡, 推测其沉淀饱和指数为  $4.5 \pm 0.5$ 。

### 3.2.3 钙蒙脱石

钙蒙脱石的饱和指数与伊利石相近偏低, 在加拿大地盾地下水中比伊利石低约 0.2, 虽然分布不如伊利石普遍, 但应该与伊利石接近沉淀平衡, 据此推测其沉淀饱和指数为  $4.3 \pm 0.5$ 。

### 3.2.4 钠蒙脱石

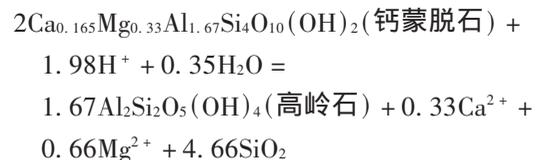
在日本 MIU、Tono 铀矿区和加拿大地盾, 钠蒙脱石被钙蒙脱石交代的现象较普遍, 表明它在地下水中的饱和指数多小于其沉淀饱和指数, 但仍有 41% 的地下水样品中钠蒙脱石的  $SI$  在 4.0~5.0 之间, 考虑到其与钙蒙脱石在结构和成分上的相似性, 初步确定其沉淀饱和指数为  $4.3 \pm 0.5$ 。

## 4 硅酸盐矿物形成的热力学限制

常温水-岩系统中较常见的次生硅酸盐矿物有高岭石、蒙脱石和伊利石。其中, 蒙脱石根据层间阳离子不同又分为钠蒙脱石和钙蒙脱石, 它们可以通过离子交换相互转换。在地表风化壳内, 由于碱金属元素容易流失, 以形成高岭石为主, 而在地下水系统中则更容易形成含碱金属和碱土金属的蒙脱石和伊利石。

### 4.1 高岭石、钙蒙脱石和钠蒙脱石的相关关系

钙蒙脱石与高岭石之间的反应为:



$\lg K_{\text{钙蒙脱石} \rightarrow \text{高岭石}} =$

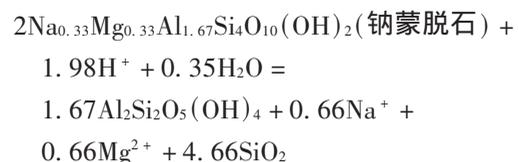
$$1.67 \times \lg K_{\text{高岭石}} - 2 \times \lg K_{\text{钙蒙脱石}} = 0.165 \lg \left( \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Na}^+]^2} \right) + 0.165 \lg \left( [\text{Ca}^{2+}] [\text{Na}^+]^2 [\text{Mg}^{2+}]^4 \right) + 4.66 \lg [\text{SiO}_2] + 1.98 \text{pH} = 0.165 Y + X \quad (1)$$

式中:

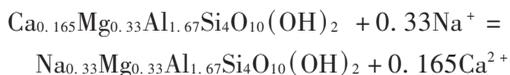
$$X = 0.165 \lg \left( [\text{Ca}^{2+}] [\text{Na}^+]^2 [\text{Mg}^{2+}]^4 \right) + 4.66 \lg [\text{SiO}_2] + 1.98 \text{pH}$$

$$Y = \lg \left( \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Na}^+]^2} \right) +$$

钠蒙脱石与高岭石之间的反应为:



钙蒙脱石与钠蒙脱石之间的反应为:



同理可得，

$$\lg K_{\text{钠蒙脱石} \rightarrow \text{高岭石}} = -0.165 Y + X \quad (2)$$

$$\lg K_{\text{钙蒙脱石} \rightarrow \text{钠蒙脱石}} = 0.165 Y \quad (3)$$

采用 EQ3 / 6 llnl. dat 数据库的有关参数计算得到反应(1)、(2)和(3)的  $\lg K$  值,分别代入对应的方程,可得上述三种矿物之间的单变反应线如下:

钙蒙脱石  $\leftrightarrow$  高岭石:

$$Y = -6.0606 X - 38.6818 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Y = -6.0606 X - 43.1436 \quad (10 \text{ }^\circ\text{C})$$

钠蒙脱石  $\leftrightarrow$  高岭石:

$$Y = 6.0606 X + 38.8127 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Y = 6.0606 X + 44.1012 \quad (10 \text{ }^\circ\text{C})$$

钙蒙脱石  $\leftrightarrow$  钠蒙脱石:

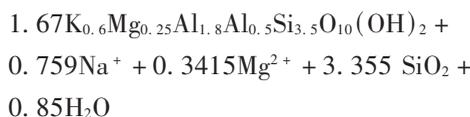
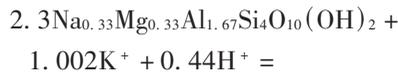
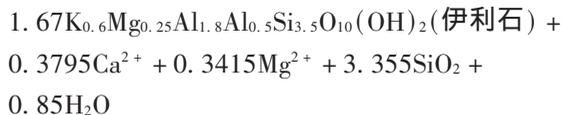
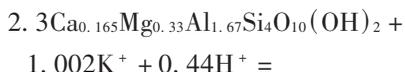
$$Y = 0.06545 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Y = 0.4788 \quad (10 \text{ }^\circ\text{C})$$

根据上述各单变线方程,可得到水-岩系统中高岭石、钠蒙脱石和钙蒙脱石之间的相平衡关系(图2)。

#### 4.2 伊利石、钙蒙脱石和钠蒙脱石的相变关系

蒙脱石与伊利石之间的反应如下:



令

$$X = 0.18975 \lg([\text{Ca}^{2+}][\text{Na}^+]^2) + 0.3415 \lg[\text{Mg}^{2+}] + 3.355 \lg[\text{SiO}_2] + 0.44\text{pH} - 1.002 \lg[\text{K}^+],$$

$$Y = \lg([\text{Ca}^{2+}] / [\text{Na}^+]^2), \text{ 可得:}$$

$$\lg K_{\text{钙蒙脱石} \rightarrow \text{伊利石}} = 0.18975 Y + X \quad (4)$$

$$\lg K_{\text{钠蒙脱石} \rightarrow \text{伊利石}} = -0.18975 Y + X \quad (5)$$

将 EQ3 / 6 llnl. dat 数据库的有关参数代入反应(4)和(5),可得到伊利石与蒙脱石之间的单变反应线如下:

钙蒙脱石  $\leftrightarrow$  伊利石:

$$Y = -5.2701 X - 49.1937 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Y = -5.2701 X - 52.8353 \quad (10 \text{ }^\circ\text{C})$$

钠蒙脱石  $\leftrightarrow$  伊利石:

$$Y = 5.2701 X + 49.3244 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Y = 5.2701 X + 53.7929 \quad (10 \text{ }^\circ\text{C})$$

根据上述各单变反应线方程,可得到水-岩系

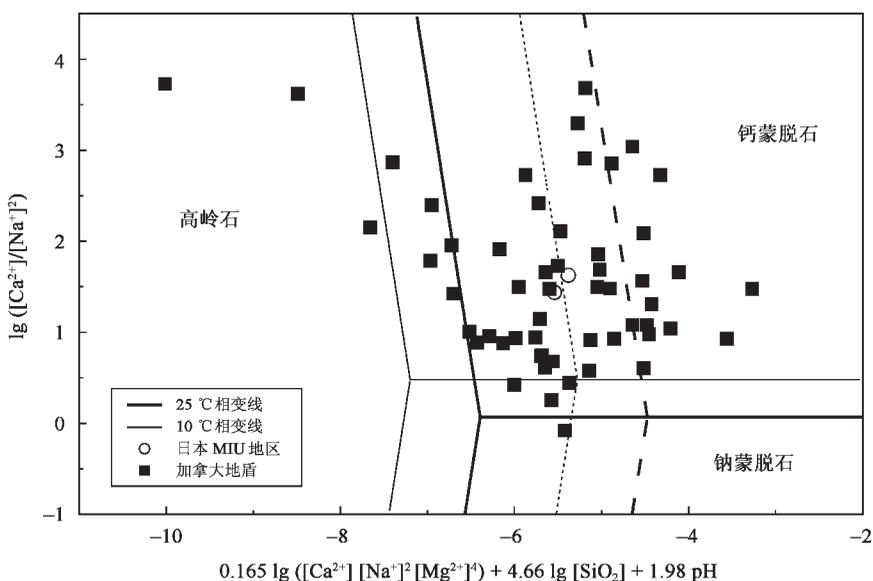


图2 高岭石-钙蒙脱石-钠蒙脱石相关系图

Fig.2 Phase diagram showing the relationship among kaolinite, Ca-montmorillonite and Na-montmorillonite. Solid lines are calculated based on thermodynamic data, and dashed lines are adjusted using the saturation indices for the precipitation of respective minerals.

统中钠蒙脱石、钙蒙脱石和伊利石之间的相平衡关系(图 3)。

图 2 和图 3 中的地下水成分投影点只包括了那些至少有一种硅酸盐矿物的饱和指数大于其沉淀饱和指数的分析结果。从图 2 可知,加拿大地盾地下水成分基本上位于钙蒙脱石稳定域,这与大量长石类矿物风化形成高岭石的地质观察结果不符。采用沉淀饱和指数修正后,样品投影点大部分位于高岭石沉淀区,部分位于高岭石沉淀区与钙蒙脱石沉淀区的界线附近,与次生矿物共生组合研究结果相符。从图 3 可知,加拿大地盾地下水成分基本上位于钙蒙脱石稳定域,远离伊利石稳定域,而地质研究结果显示,加拿大地盾花岗岩中的填隙次生黏土矿物以伊利石占优势。采用沉淀饱和指数修正后,样品投影点大部分位于伊利石沉淀区,与地质研究结果相符。由此可见,加拿大地盾地下水中钙蒙脱石是最稳定的黏土矿物,高岭石和伊利石是亚稳矿物,由于动力学因素导致了它们在地下水中发生沉淀,从而抑制了钙蒙脱石的形成。

日本 MIU 地区地下水中各种黏土矿物的饱和指数基本上大于 2.0,却鲜见次生黏土矿物,方解石溶解、针铁矿沉淀和离子交换是地下水演化的主要机制。从表 1 可知,日本 MIU 地区只有 2 个地下水样品中黏土矿物的饱和指数超过其沉淀饱和指数,

并且可能同时发生多种黏土矿物的沉淀,这表明黏土矿物在该地区只能局部形成,可能与地下水的化学扰动(如混合作用)有关,与地质研究结果相符。

从地质研究和地下水的成分投影结果来看,钙蒙脱石比钠蒙脱石更稳定,因此,地下水中的钙交换地史时期形成的蒙脱石中的钠是花岗岩地区地下水成分演化的重要机理。

此外,由于黏土矿物的沉淀饱和指数较大,在水-岩反应过程中将大大增加地下水中的相关离子浓度,从而对反应路径和地下水成分演化有重要影响。

## 5 结 语

(1) 根据平衡态热力学原理,矿物的沉淀作用应发生在饱和条件下。但在地下水系统中,方解石、针铁矿、黏土矿物等在常温下的饱和指数大于零的情况十分常见,这是由于常温下矿物的成核生长需要过饱和驱动力。

(2) 正确区分水-岩反应的原生和次生矿物对于水-岩反应地球化学模型的建立至关重要。花岗岩中的大多数裂隙充填矿物(如绿泥石、绿帘石、黄铁矿)不是现代水文地球化学条件下水-岩反应次生矿物,方解石和黏土矿物也有可能是地史时期热

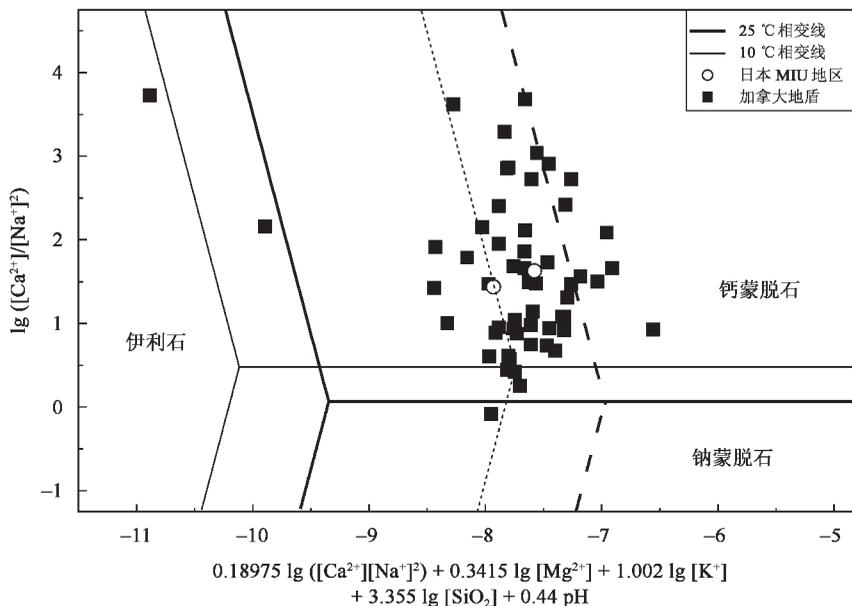


图 3 伊利石-钙蒙脱石-钠蒙脱石相变图

Fig. 3 Phase diagram showing the relationship among illite, Ca-montmorillonite and Na-montmorillonite. Solid lines are calculated based on thermodynamic data, and dashed lines are adjusted using the saturation indices for the precipitation of respective minerals.

Solid phase boundary lines are calculated based on thermodynamic data, and dashed boundary lines are adjusted using the saturation indices for the precipitation of respective minerals.

液活动的产物,就现代水-岩反应而言,它们是原生矿物。

(3) 在花岗岩地下水中,蒙脱石是最稳定的黏土矿物,但伊利石和高岭石是动力学上利于形成的矿物,因此常见于水-岩反应次生矿物中。

(4) 方解石的化学活动性较强,容易发生溶解和沉淀,其饱和沉淀指数大约为 0.5; 针铁矿是地下水中铁的主要沉淀形式,其饱和指数的计算结果与  $p_e$  值关系密切,采样分析过程中容易发生  $Fe^{2+}$  的氧化作用,以还原性地下水为甚。针铁矿在常温下的沉淀饱和指数为  $4.0 \pm 0.5$ 。

(5) 根据高岭石、伊利石、钙蒙脱石和钠蒙脱石在典型地区地下水中的饱和指数计算结果,结合它们之间的相平衡关系及其分布特征,估算得到上述矿物的饱和沉淀指数分别为  $4.0 \pm 0.5$ 、 $4.5 \pm 0.5$ 、 $4.3 \pm 0.5$  和  $4.3 \pm 0.5$ 。

#### 参考文献(References):

- [1] Metz V, Kienzler B, Schübler W. Geochemical evaluation of different groundwater-host rock systems for radioactive waste disposal [J]. *J Contam Hydrol*, 2003, 61(1-4): 265-279.
- [2] Merkel B J, Planer-Friedrich B. Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems (2nd ed) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2008: 230p.
- [3] Deutsch W J. Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination [M]. Boca Raton: CRC Press LLC, 1997: 221p.
- [4] Iwatsuki T, Furue R, Mie H, Ioka S, Mizuno T. Hydrochemical baseline condition of groundwater at the Mizunami underground research laboratory (MIU) [J]. *Appl Geochem*, 2005, 20(12): 2283-2302.
- [5] 郭永海,王驹,吕川河,刘淑芬,钟自华. 高放废物处置库甘肃北山野马泉预选区地下水化学特征及水-岩作用模拟 [J]. *地质学前沿*, 2005, 12(特刊): 117-123.  
Guo Yong-hai, Wang Jü, Lü Chuan-he, Liu Shu-fen, Zhong Zi-hua. Chemical characteristics of groundwater and water-rock interaction: Modeling of the Yemaquan preselected area for China's high level radioactive waste repository [J]. *Earth Sci Front*, 2005, 12(suppl): 117-123 (in Chinese with English abstract).
- [6] Smellie J A T, Laaksoharju M, Wikberg P. Äspö, SE Sweden: A natural groundwater flow model derived from hydrogeochemical observations [J]. *J Hydrol*, 1995, 172(1-4): 147-169.
- [7] Jeong C-H. Mineral-water interaction and hydrogeochemistry in the Samkwang mine area, Korea [J]. *Geochem J*, 2001, 35(1): 1-12.
- [8] 肖龙,王方正,付民禄, Begg G, Hayward N. 伊犁京希-伊尔曼德金矿床的热液蚀变及成矿流体演化特征 [J]. *地质学报*, 2001, 75(4): 518-526.  
Xiao Long, Wang Fang-zheng, Fu Min-lu, Begg G, Hayward N. Hydrothermal alteration and ore-forming fluids evolution of the Jingxi-Yelmend gold deposit, Xingjiang, China [J]. *Acta Geol Sinica*, 2001, 75(4): 518-526 (in Chinese with English abstract).
- [9] 胡受奚. 交代蚀变岩岩相学: 岩石薄片研究指导 [M]. 北京: 地质出版社, 1980: 214p.  
Hu Shou-xi. Petrography of Metasomatic Alteration Rocks: A Guide to the Rock Section Study [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1980: 214p (in Chinese).
- [10] Parkhurst D L, Appelo C A J. PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations [R/OL]. Denver (Colorado): U S Geol Surv, 1999. [http://wwwbr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/index.html](http://wwwbr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html)
- [11] 王丽,王金生,林学钰. 水文地球化学模型研究进展 [J]. *水文地质工程地质*, 2003, 30(6): 105-109.  
Wang Li, Wang Jin-sheng, Lin Xue-yu. A review of hydro-geochemical modeling [J]. *Hydrogeol Engin Geol*, 2003, 30(6): 105-109 (in Chinese with English abstract).
- [12] Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC). H12: Project to establish the scientific and technical basis for HLW disposal in Japan — Supporting Report 3, Safety assessment of the geological disposal system [R/OL]. JNC TN1410 2000-004. Ibaraki: Japan Nuclear Cycle Development Institute, 2000: 458p. <http://jolissrsh-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JNC-TN1410-2000-004.pdf>
- [13] Fujimoto K, Ueda A, Ohtani T, Takahashi M, Ito H, Tanaka H, Boullier A-M. Borehole water and hydrologic model around the Nojima fault, SW Japan [J]. *Tectonophysics*, 2007, 443(3/4): 174-182.
- [14] Iwatsuki T, Yoshida H. Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan: Groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals [J]. *Geochem J*, 1999, 33(1): 19-32.
- [15] Gascoyne M. Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba [J]. *Appl Geochem*, 2004, 19(4): 519-560.
- [16] Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC). Mizunami underground research laboratory project results from 1996-1999 period [R/OL]. TN7400 2003-004. Japan Nuclear Cycle Development Institute, 2001: 204p. [http://www.jaea.go.jp/04/tono/miu\\_e/publ/tn74002003004/h8-11-all.pdf](http://www.jaea.go.jp/04/tono/miu_e/publ/tn74002003004/h8-11-all.pdf)
- [17] Kerrich R, Kamineni D C. Characteristics and chronology of fracture — Fluid infiltration in the Archean, Eye Dashwa Lakes pluton, Superior Province: Evidence from H, C, O-isotopes and fluid inclusions [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1988, 99(4): 430-445.
- [18] Gascoyne M, Kamineni D C. The hydrogeochemistry of fractured plutonic rocks in the Canadian Shield [J]. *Hydrogeol J*, 1994, 2(2): 43-49.