

化学作用是干旱地区岩石风化的主要因素 ——蒸发和淋漓模拟实验

刘铁庚 叶 霖 王兴理 潘自平

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家级开放实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:在相同的物理化学(常温、常压、氧化)环境中,用大气降水分别对两块相似的硫化物矿石样品进行蒸发或淋漓实验,模拟干旱地区和潮湿地区的岩矿石风化作用。实验共进行 603 d。实验结果显示:经蒸发实验的样品无论是硬度、颜色和矿物组成等都发生了明显的变化,而经淋漓实验的样品无论硬度、颜色和矿物成分等基本保持实验前的特征;作蒸发实验浸泡液的 pH 值先降后升,最后稳定在 6.5~7,而作淋漓实验淋漓液的 pH 先降,然后稳定于 5 左右,浸泡液的阳离子浓度却比淋漓液的高。实验结果表明蒸发作用比淋漓作用更容易使岩矿石风化。蒸发作用主要是化学反应。所以,这一实验结果向干旱地区主要是物理风化的传统认识提出了挑战。

关键词:硫化物矿石;蒸发;淋漓;模拟实验;大气降水;自然环境

中图分类号:P512.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2007)05-0815-07

风化作用与成岩成矿作用是一对矛盾的对立统一体。风化作用主要是破坏岩(矿)石,成岩、成矿作用是形成岩(矿)石。风化作用造成环境的污染,危害人类。成岩和成矿作用形成岩石,净化环境,造福于人类。近几十年来,由于大量矿山的开发和选冶,造成环境的严重污染,正日益影响人类的生存,已引起人们的广泛关注,因此,有关矿山环境的研究已成为地球化学研究的一个重要领域^[1]。目前的研究主要集中在:含硫化物废石堆或尾矿风化过程中的动力学问题^[2-7]、矿物分解和元素溶解度的研究^[8-9],此外,也有少部分人研究生物在岩石风化中的作用^[6,10-11],风化作用对空气中 CO₂ 的影响^[12],风化过程中岩石颜色的变化^[13],风化作用对地貌的影响^[14]等,很少有人探讨干旱地区化学风化对岩石的破坏作用,更没见到有关对比蒸发作用与淋漓作用对岩矿石风化影响的报道。但是,人们普遍认为干旱地区主要是物理风化,化学作用很弱。笔者通过蒸发与淋漓实验的对比研究,发现蒸发作用对岩石的破坏比淋漓作用更强烈。蒸发作用主要是化学反应,所以,化学作用也是干旱地区岩石风化的主要因素。

1 实验设备及条件

1.1 实验设备和材料

实验设备和材料非常简单,主要是 1000 ml 的烧杯 2 个、

大气降水几十千克、相似的硫化物矿石 2 块、试纸若干及加水用的烧杯一个。

实验用水为贵阳地区的大气降水,pH 值为 6.5。实验用的硫化物矿石采自贵州省牛角塘镉锌矿床。牛角塘镉锌矿床是目前已知国内外含镉最高的矿床之一,矿床为弱改造的层控型矿床,在沉积过程中有地下热水和微生物的参与^[15]。在该矿床中发现了原生硫镉矿^[16]及 CdS-ZnS 完全类质同象系列^[17]。该矿床的 Cd 含量一般为 $2000 \times 10^{-6} \sim 9000 \times 10^{-6}$,最高达 1.34×10^{-2} ,平均为 4262×10^{-6} 。Zn 一般为 $6 \times 10^{-2} \sim 25 \times 10^{-2}$,最高达 48×10^{-2} ,平均 19.80×10^{-2} ,FeO (=FeO+Fe₂O₃) 的含量一般为 $0.96 \times 10^{-2} \sim 18.83 \times 10^{-2}$,最高为 36.81×10^{-2} ,平均为 12.90×10^{-2} 。Pb 含量很低,一般小于 0.1×10^{-2} ,平均为 0.0946×10^{-2} 。实验用的两块标本非常新鲜和相似:灰白色,主要由白云石、闪锌矿和黄铁矿组成,硬度均小于小刀,远大于指甲。需要说明的是,由于实验前无照相机,未能及时拍照。虽然实验进行了 129 d 后才照相,但是,还可以看出两块标本基本相似(图 1)。

1.2 实验条件

实验温度为室温(贵阳地区的室内温度一般为 7~28℃),压力为大气压。

2 实验流程

将准备好的两块硫化物矿石样品分别架于两个 1000 ml

收稿日期:2007-03-16;改回日期:2007-05-28

基金项目:国家自然科学基金项目(40373021)和中国科学院地球化学研究所国家级矿床开放实验室资助。

作者简介:刘铁庚,男,1941 年生,研究员,从事矿床地球化学和矿物研究;E-mail:Liutiegeing1@yahoo.com.cn。

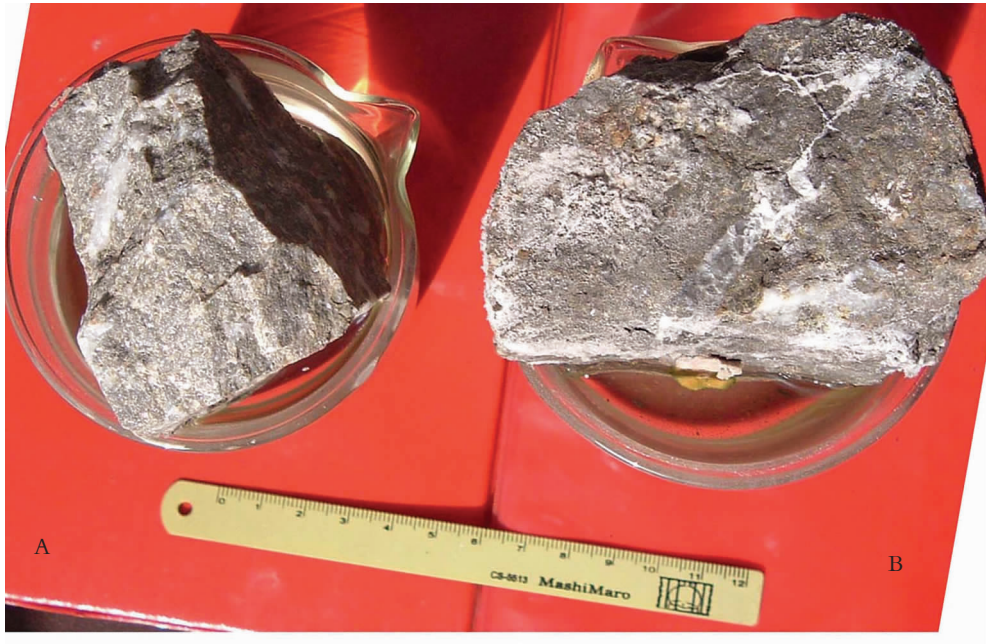


图 1 实验进行 129 d 后两块标本顶部的形貌特征

A—从样品顶部注水;B—沿烧杯内壁注水

Fig.1 Shapes of the tops of two specimens after 129 days of experiments

A—Water is poured from the top of the specimen;B—Water is poured along the inner wall of a beaker

烧杯口之上。上部高出烧杯口,下部低于烧杯口。高出烧杯口的部分加水后暴露于空气中,用作淋漓或蒸发实验,低于烧杯口的部分加水后浸泡于水中,作为蒸发作用的水源。第一次往烧杯里加水时,两个样品都是从标本的顶部注入,并使水流遍整个标本。以后再加水时,一个样品(编号为 A)从标本的顶部加入,使水流遍烧杯口上面的整个标本。另一个样品(编号为 B)沿烧杯内壁注入水,不使水淋湿烧杯口上面的标本。水加到稍低于烧杯口,不使水溢出。制备好的两个样品放在办公室的办公桌上,二者间距不超过 5 cm。为了确保实验条件相同,二者还经常交换位置。实验进行一个多月后,B 号样标本的上部隐隐约约出现了非常稀疏、白色霜状次生矿物。随着实验的进行,生成的次生矿物越来越多。为了防止次生矿物脱落于烧杯中,在标本中部套一块塑料薄膜,并覆盖整个烧杯口。此后,根据水的蒸发情况,不定期地往两个烧杯里同时加入水。一般情况是 10~16 d 加一次。实验从 2004 年的 4 月 26 日开始,到 2005 年 12 月 19 日结束,共进行了 603 d。实验过程中不定期地取次生矿物,作透射电镜和电子探针分析,取浸泡液样,用原子吸收光谱测试元素浓度,并用试纸测定水的 pH 值。

3 实验结果

实验进行 56 d 后,B 号样品标本的上部出现极微量的白色霜状次生矿物,主要分布在碳酸盐细脉的两边(图 1-B)。

实验进行 396 d 后,次生矿物基本覆盖了 B 号样品标本的顶部。实验进行 603 d 后,B 号样品的标本发生了翻天覆地的变化,原来面目全非。而 A 号样品的标本基本无明显变化。详情如下:

3.1 标本的颜色

A 号样品的标本基本保持实验前的灰白色,光泽明亮,看起来还很新鲜;B 号样品的标本由原来的灰白色,变为灰黑色,无光泽或土状光泽(图 2~3)。

3.2 标本的气味

无论 A 号样品的标本还是 B 号样品的标本在实验前进行敲打,都没有气味放出,实验进行 603 d 后,A 号样品的标本进行敲击仍没有气味释放,而 B 号样品的标本只要轻轻的敲击一下,就发出呛人的臭鸡蛋味(即 SO_2 气味)。

3.3 标本的硬度和坚韧性

实验前 A 号样品的标本与 B 号样品的标本都比较坚硬,用小刀才能刻动。但是,实验 603 d 后,A 号样品的标本与实验前的硬度基本相似,比较坚硬,用小刀才能刻动。而 B 号样品的标本变得非常疏松和脆弱,用毛刷子轻轻一碰,便有碎块或粉末脱落下来,甚至,在实验进程中无论是标本的顶部或下部都有 1~2 cm^2 小碎块自然脱落。图 3-B 烧杯底部就有在实验进程中自然脱落的碎块。

3.4 次生矿物

实验前两块标本都非常新鲜,未发现任何次生矿物。实

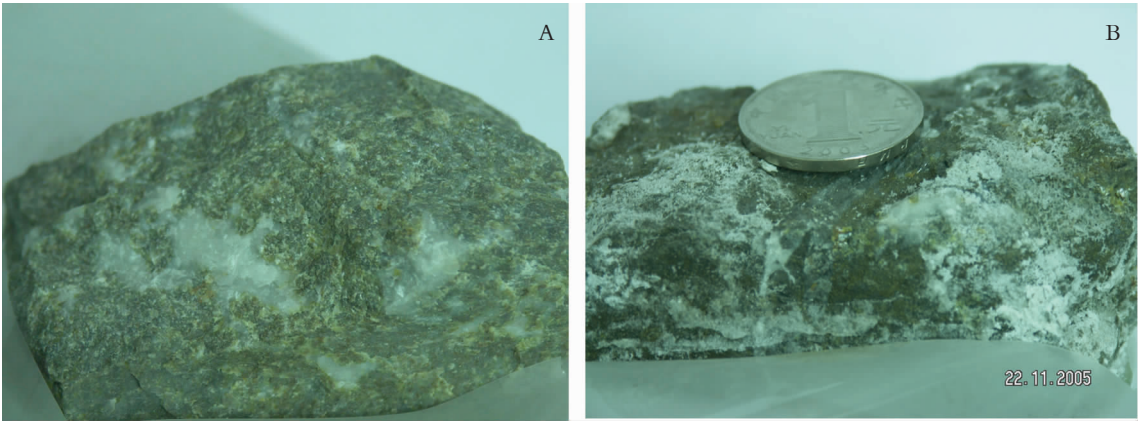


图 2 实验进行 596 d 后两个块标本顶部的形貌特征

A—从样品顶部注水;B—沿烧杯内壁注水

Fig.2 Shapes of the tops of two specimens after 596 days of experiments

A—Water is poured from the top of the specimen;B—Water is poured along the inner wall of a beaker

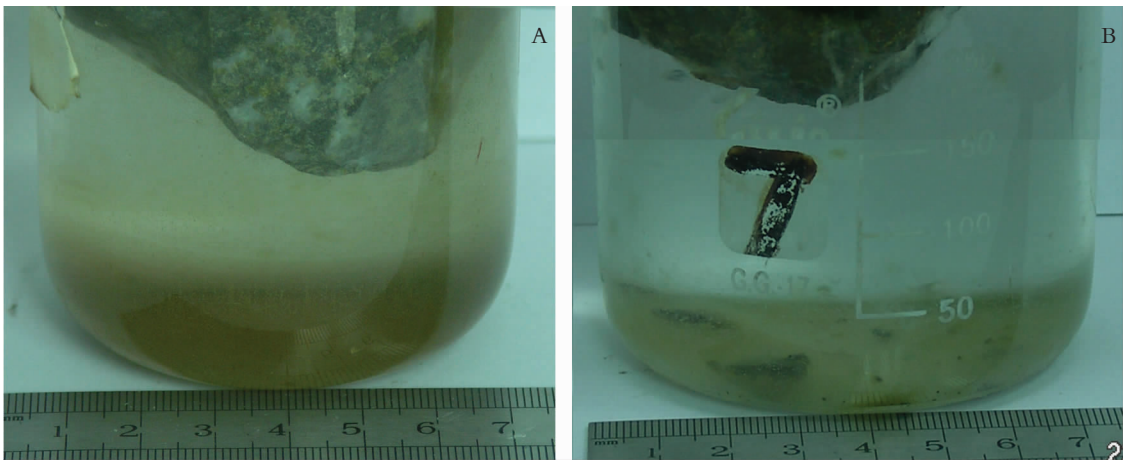


图 3 实验进行 603 d 后两块标本下部的形貌特征

A—从样品顶部注水;B—沿烧杯内壁注水

Fig.3 Shapes of the lower parts of two specimens after 603 days of experiments

A—Water is poured from the top of the specimen;B—Water is poured along the inner wall of a beaker

验进行 603 d 后,A 号样品的标本仍然非常新鲜,没有任何次生矿物形成(图 2-A);B 号样品的标本在实验进行 36 d 后就有白色霜状次生矿物生成。实验进行 603 d 后有大量的次生矿物覆盖标本的顶部(图 2-B)。经过透射电镜和电子探针测试,基本都是硫酸盐矿物,少量铁的氧化物。硫酸盐中 70%~80%是 $MgSO_4$, 少量的 $CaSO_4$ 和 $ZnSO_4$, 极微量的 Fe_2O_3 和 ZnS 。 $MgSO_4$ 形成的最早,量也最大,白色的霜状、棉花状,透射电镜下观察到多种晶形,其中有针状、树枝状、六边形(图 4)、海绵状和粒状等。 $CaSO_4$ 和 $ZnSO_4$ 形成次之。 Fe_2O_3 (褐铁

矿)形成最晚,微量,主要呈晶簇状、糖粒状产出(图 5)。石膏形成晚于 $MgSO_4$, 含量也少,主要呈非常透明的薄板状产出(图 6)。 ZnS 无色、透明、油脂或松脂光泽,呈皮壳状或薄膜状紧贴于原生闪锌矿之上(图 7),为次生闪锌矿,形成最晚。

3.5 浸泡液的阳离子浓度

A 样为浸泡和淋漓混合液(称浸泡液),B 样为浸泡液。二者的阳离子浓度随实验时间的延长,元素数量越来越多,浓度逐渐加大(图 8~9),但是,A 样浸泡液的阳离子浓度比 B 样浸泡液的显著低,如 171d 时,A 样和 B 样浸泡液的 Ca^{+2} 浓度

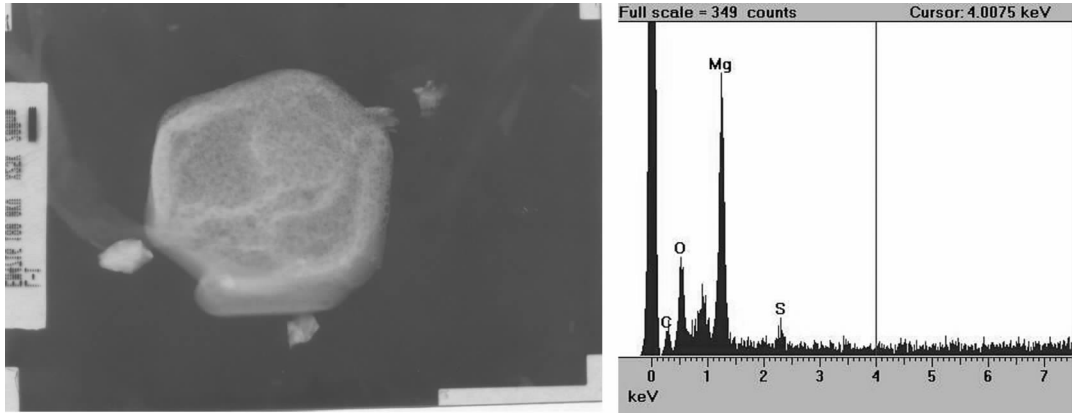


图4 MgSO₄的形貌和能谱图(透射电镜)
 Fig.4 Shape and energy spectrum of MgSO₄ (transmission electron microscope, TEM)

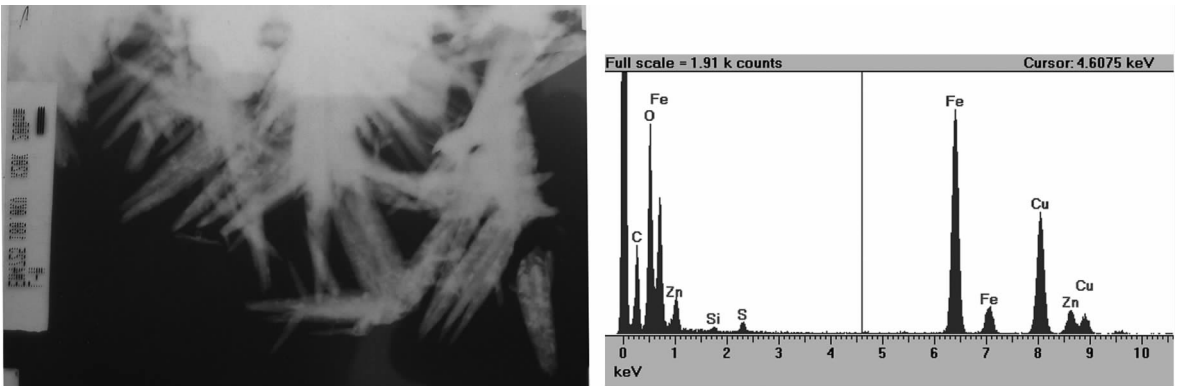


图5 Fe₂O₃晶簇的形貌和能谱图(透射电镜)
 Fig.5 Shape and energy spectrum of Fe₂O₃ druses (TEM)

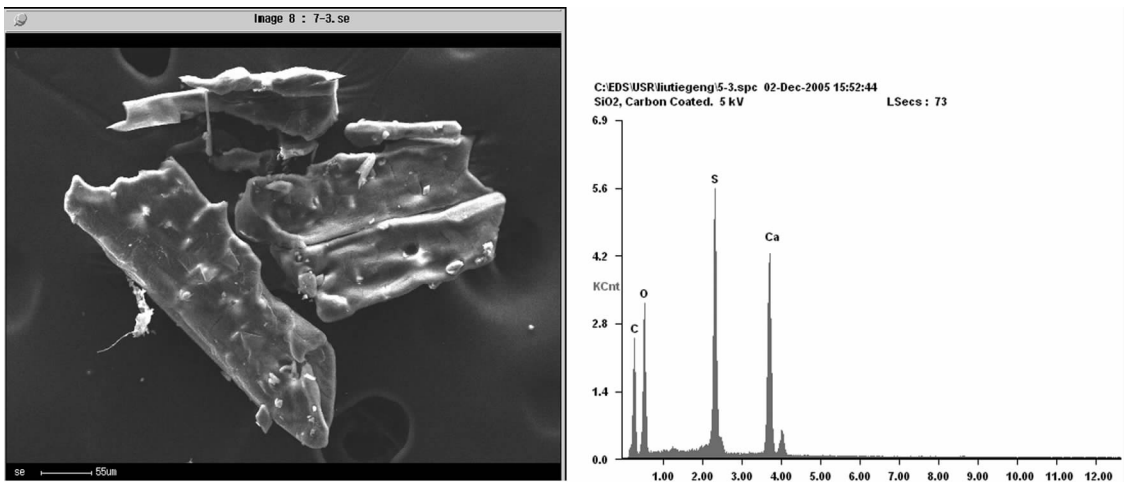


图6 石膏的形貌及能谱图(电子探针)
 Fig.6 Shape and energy spectrum of gypsum (electron microprobe, EM)

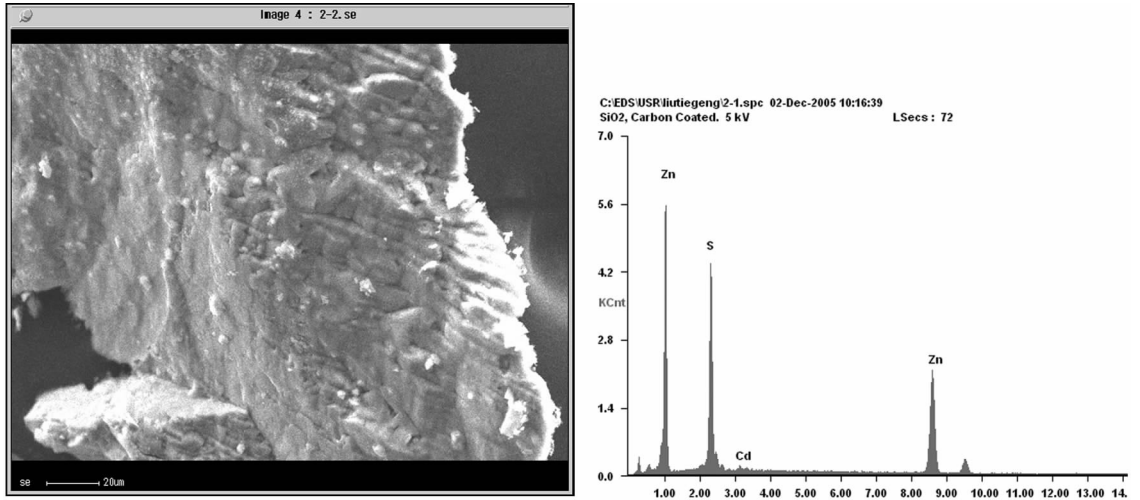


图 7 次生闪锌矿的形貌和能谱图(电子探针)
Fig.7 Shape and energy spectrum of secondary sphalerite (EM)

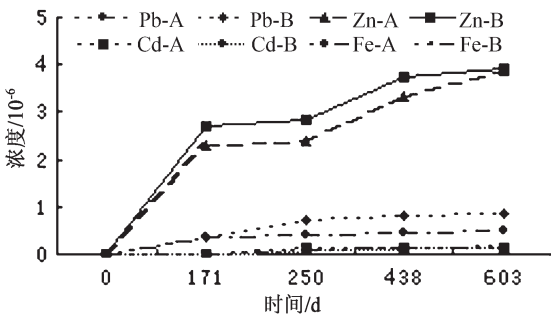


图 8 浸泡液的 Zn、Pb、Cd、Fe 离子浓度
Fig.8 The relationship of Zn,Pb,Cd and Fe in the solution with time

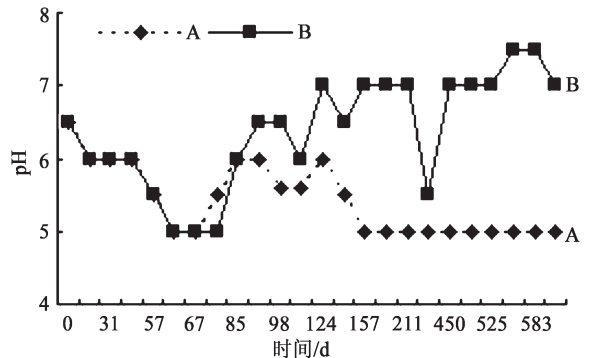


图 10 浸泡液的 pH 值与时间的关系
Fig.10 The relationship of time and pH

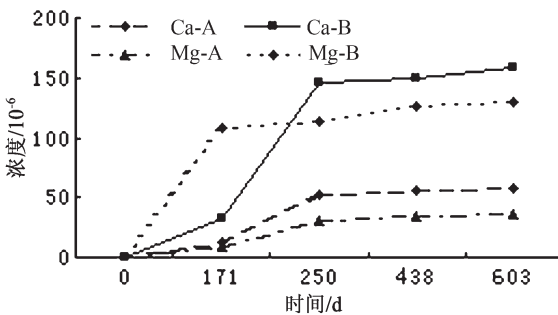


图 9 浸泡液的 Ca、Mg 浓度
Fig.9 The relationship of Ca and Mg in the solution with time

分别为 12.48×10^{-6} , 31.76×10^{-6} , Mg^{2+} 浓度分别为 9.38×10^{-6} 和 108.96×10^{-6} 到 603 d 时, Ca^{2+} 浓度分别为 58.39×10^{-6} 和

1587.79×10^{-6} , Mg^{2+} 浓度分别为 35.92×10^{-6} 和 130.02×10^{-6} 。

3.6 浸泡液的 pH 值

淋漓和蒸发实验用水均为贵阳地区大气降水, pH 值均为 6.5。但是, 实验过程中两个浸泡液(即大气降水)的 pH 变化明显不同。实验早期, 两个浸泡液的 pH 值随实验的进行而下降。实验进行 87 d 后, 二者浸泡液的 pH 值下降至 5。此后, A 样浸泡液的 pH 值基本保持不变, 徘徊在 5 左右; B 样浸泡液的 pH 值开始回升。实验进行 128 d 后, 回升到 7 最高达 7.5, 一般波动在 6.5~7 (图 10)。因为实验早期, 硫化物分解, 形成 SO_2 或 SO_4^{2-} , 使浸泡液 pH 值下降。由于蒸发作用, 浸泡液中的一部分 SO_2 和 SO_4^{2-} 随水带到标本的顶部或挥发掉, 因而, 浸泡液 pH 值回升。同时, B 样浸泡液的 pH 值还受天气的影响, 晴天 pH 稍高, 阴天和雨天 pH 值偏低。

图 10 中第 340 d 时, B 样浸泡液的 pH 值为什么突然下

表 1 浸泡液的阳离子浓度 (10^{-6})Table 1 Cation concentrations in the soaking liquid (10^{-6})

元素 样号	Ca		Mg		Pb		Zn		Cd		Fe	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
171	12.48	31.76	9.38	109	0.34	0.34	2.28	2.72	0.01	0.01	0	0
250	52.74	145.9	31.5	112.8	0.4	0.72	2.4	2.84	0.12	0.1	0.1	0.1
430	56.45	150	33.6	125.7	0.45	0.81	3.32	3.74	0.15	0.12	0.13	0.14
603	58.39	157.8	35.92	130	0.49	0.87	3.86	3.94	0.15	0.13	0.15	0.17

注:由中国科学院地球化学研究所彭绍松分析,分析方法:原子吸收光谱。

降到 5.5? 因为 340 d 时是 2005 年 2 月,曾两次误从 B 样标本的顶部加水,使部分硫酸盐矿物溶解, SO_4^{2-} 又回到浸泡液中,导致 pH 值急剧下降。

4 结论与讨论

由上述模拟实验结果可知:尽管实验的两块标本和实验条件非常相似,但是,由于实验模式(一个样模拟蒸发实验,另一个模拟淋漓实验)不同,而标本发生了悬殊的变化:①A 样的标本基本保持实验前的乳白色,而 B 样的标本由原来的乳白色变为灰黑色;②A 样未发现任何次生矿物,而 B 样标本的顶部有大量的次生矿物生成;③A 样的标本硬度和坚韧性与实验前近似,而 B 样的标本变得脆弱和疏松,用毛刷轻轻的一碰,就有小块或粉末脱落,甚至在实验进程中就有小碎块自然脱落;④A 样的标本与实验前一样,敲打后没有任何气味释放,而 B 样的标本实验后轻轻敲打,就有 SO_2 气味放出;⑤A 样浸泡液的阳离子浓度总比 B 样浸泡液的阳离子浓度低;⑥A 样浸泡液的 pH 值比较稳定,先是下降,然后稳定在 5 左右。B 样浸泡液的 pH 值变化很大,先是波动式下降到 5,以后又波动式地上升到 7.5,最后变化于 6.5~7。总之,模拟淋漓实验的样品实验前后无明显变化,而模拟蒸发的样品实验前后变化甚大,面目全非,说明蒸发作用更容易使岩石风化。与原来设想的相差甚大。

蒸发作用主要是化学反应,包括矿物的分解,元素的溶解和迁移,氧化还原反应和水岩反应等。干旱地区的蒸发量远大于降雨量,主要是蒸发作用,所以,化学反应是干旱地区岩石风化的重要作用之一。这一认识向干旱地区主要是物理风化的传统认识提出了挑战。

参考文献 (References):

[1] 吴攀,刘丛强,杨元根,等. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应[J]. 矿物学报, 2001, 21(2):213-218.
Wu Pan, Liu Congqiang, Yang Yuangen, et al. Release and transport of (heavy) metals and their environmental effect in mining activities [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21 (2):213-218 (in Chinese with English abstract).

[2] Weiner C G, Smart R C, Gerson A R. A Comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low

and high concentrations of iron [J]. Internatinnal Journal of Mineral Processing, 2004, 74:239-249.

- [3] 贾建业, 兰斌明, 谢先德, 等. 硫化物矿物溶解度与溶液 pH 值的关系[J]. 长春科技大学学报, 2001, 31(3):241-246.
Jia Jianye, Lan Binmin, Xie Xiande, et al. Relationship between solutivity of sulfides and solution pH value[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2001, 31 (3):241-246 (in Chinese with English abstract).
- [4] Lizama H M. A kinetic description percolation bioleaching [J]. Minerals Engineering, 2004, 17:23-32.
- [5] White A F. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites[J]. Chemical Geology, 2002, 190:69-89.
- [6] Lizama H M, Kalin B H. Chemical precipitation withen pyritic waste rock[J]. Hydrometallurgy, 2005, 78:209-225.
- [8] White A F, Schulz M S, Lowenstern J B, et al. The ubiquitous nature of accessory calcite in granitoid rocks: Implications for weathering, solute evolution, and petrogenesis [J]. Geochimic et Cosmochimica Acta, 2005, 69(6):1455-1471.
- [9] Silva G D, Lastra M R, Budden J R. Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena [J]. Minerals Engineering, 2003, 16:199-203.
- [10] 陈炳辉, 刘琥琥, 毋福海. 花岗岩风化壳中的微生物及其对稀土元素的浸出作用[J]. 地质论评, 2001, 47(2):88-94.
Chen Binghui, Liu Huhu, Wu Fuha. Microbes and their effects on REE extraction in weathering crust of granite [J]. Geological Review, 2001, 47(2):88-94 (in Chinese with English abstract).
- [11] 姚志健, 肖宗峰, 韩蔚田. 一些有机物对 Pb、Zn、Cu 迁移与沉积作用的实验研究[J]. 现代地质, 1994, 8(1):94-99.
Yao Zhijian, Xiao Zongfeng, Han Weitian. An experimental study on the function of some organic substances in transportation and depostion of lead, zinc and copper[J]. Geoscience, 1994, 8(1):94-99 (in Chinese with English abstract).
- [12] 李晶莹, 张经. 黄河流域化学风化作用与大气 CO_2 的消耗[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(2):43-49.
Li Jingying, Zhang Jing. Chemical weathering processes and atmospheric CO_2 consumption in the Yellow River drainage basin [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2003, 23(2):43-49 (in Chinese with English abstract).
- [13] 彭花明, 刘林清, 郭福生. 浙江江郎山丹霞地貌地质成因分析及

- 景观保护[J]. 火山岩地质与矿产, 2001, 22,(1):143-149.
- Pen Huaming, Liu Linqing, Guo Fusheng. On geological genesis of the Danxia landform, in Zhejiang Province [J]. Volcanology & Mineral Resources, 2001, 22(1):143-149(in Chinese with English abstract).
- [14] Tadashi Yokoyama, Satoru Nakashima. Color Development of iron oxides during rhyolite weathering over 52000 years [J]. Chemical Geology, 2005, 219:309-320.
- [15] 刘铁庚, 叶霖. 都匀牛角塘大型独立镉矿床的地质地球化学特征[J]. 矿物学报, 2000, 20(3):279-285.
- Liu Tiegeng, Ye Lin. Geological geochemical characteristics of Niujiatong independent cadmium deposit [J]. Acta mineralogica Sinica, 2000, 20(3):279-285(in Chinese with English abstract).
- [16] 刘铁庚, 张乾, 叶霖, 等. 贵州牛角塘镉锌矿床发现了原生硫镉矿[J]. 矿物学报, 2004, 24(2):191-196.
- Liu Tiegeng, Zhang Qian, Ye Lin, et al. Discovery of primary grnckite in nature, as exemplified by the niujiaotang Cadmium-zinc deposit, Guizhou [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2004, 24(2): 191-196(in Chinese with English abstract).
- [17] 刘铁庚, 张乾, 叶霖, 等. 在自然界中 ZnS-CdS 完全类质同象系列的初步发现[J]. 中国地质, 2004, 31(1):40-45
- Liu Tiegeng, Zhang Qian, Ye Lin, et al. Discovery of the complete isomorphous series of ZnS-CdS in nature and its preliminary study [J]. Geology in China, 2004, 31(1):40-45(in Chinese with English abstract).

Chemical action is an important factor for rock weathering in arid areas— Simulating experiments of evaporation and leaching

LIU Tie-geng, YE Lin, WANG Xing-li, PAN Zi-ping

(National key Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,
Guiyang 550002, Guizhou, China)

Abstract: Evaporation and leaching experiments were performed on two specimens of similar sulfide ores by using meteoric water in the same physico-chemical (normal temperature and pressure and oxidizing) environment to simulate weathering of rocks and ores in arid areas and humid areas. It took 603 days for the experiments. The experimental results show the following: appreciable changes took place in hardness, color and mineral composition of the specimen for the evaporation experiment, while the specimen for the leaching experiment in the main kept the features before the experiments in respect to the hardness, color and mineral composition. The pH values of the soaking liquid for the evaporation experiment first decreased, then increased and finally remained constant at 6.5-7; whereas the pH values of the leaching liquid for the leaching experiment first decreased and then was constant at ~5. However, cation concentrations in the soaking liquid were higher than those in the leaching liquid. The experimental results indicate that evaporation causes rock and ore weathering more easily than leaching. Evaporation is mainly a chemical reaction. So the experimental results are a stern challenge to the traditional idea that physical weathering predominates in arid areas.

Key words: sulfide ore; evaporation; leaching; simulating experiment; meteoric water; natural environment

About the first author: LIU Tie-geng, male, born in 1941, senior researcher, engages in the study of geochemistry of deposits and mineralogy; E-mail: Liutiegeng1@yahoo.com.cn.