

• 成岩成矿机理和岩石圈深部过程的实验与地球化学约束 •

## 石英在中性和碱性条件下电解质溶液中溶解的分子级机理

张思亭<sup>1,2</sup>, 刘耘<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 浙江大学

石英溶解过程受pH值和电解质种类的影响机理非常复杂。以前绝大多数研究都集中于单一条件对石英溶解机理的影响(如温度, pH, 饱和度或电介质种类)。本文对电解质和pH耦合条件下石英溶解的分子级机理进行了研究, 其过程更加复杂但更接近实际条件。在中性和碱性pH条件下, 由于 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 或 $\text{Na}^+$ 等水合离子的存在, 石英表面 $\text{Q}_1(\text{Si})$ 和 $\text{Q}_2(\text{Si})$ 位置的溶解代表了石英溶解的主要形式, 本文采用第一原理的量子化学计算方法对其进行了研究。

计算结果表明, 中性条件下, 由于电解质离子的存在明显提高了石英溶解速率。但是, 碱性条件下, 由于不同水合离子在石英表面连接的位置和方式不同而在表面形成不同的络合物。IIA电解质在中性条件下与桥氧连接, 但在碱性条件下连接在石英表面末端氧负离子上。尽管中性和碱性条件下金属与表面都是以inner-sphere的形式连接(即 $\text{M}^{n+}-\text{O}_{\text{br}}$ 或 $\text{M}^{n+}-\text{O}^-$ ), 但对其相邻的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键水解产生的影响却有不同。中性条件下电解质离子

$\text{M}^{n+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ )与桥氧连接会削弱 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 从而使得水解反应更容易发生。然而, 碱性条件下 $\text{M}^{n+}-\text{O}^-$ terminal ( $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ )的形成使电子转移向 $\text{M}^{n+}$ , 相邻 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键变短, 从而减缓了石英表面水解反应的发生。

碱性条件下, 由于IA电解质(即 $\text{N}^{n+}$ )电负性较低, 不能直接与末端 $\text{O}^-$ 离子连接, 而水分子与末端 $\text{O}^-$ 离子形成较强的氢键。氢键的形成使水分子更易于解离而加快石英溶解。因此, 碱性条件下,  $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 降低石英的溶解速率, 而 $\text{Na}^+$ 则提高溶解速率。

比较各水解反应路径的势能变化可以发现, 石英在纯水和电解质溶液中的溶解机理差异很大。这些差异不仅表现在活化能大小的不同上, 过渡态的数量也不相同。碱性条件下, 石英在纯水中的溶解路径过程具有两个过渡态(TS1, TS2)和一个稳定的5配位中间态(I), 但在电解质溶液中溶解时只有一个过渡态。

• 成岩成矿机理和岩石圈深部过程的实验与地球化学约束 •

## 安山岩与水反应的化学动力学实验研究

张雪彤, 张荣华, 胡书敏, 许爱忠

国土资源部 成矿作用与资源评价重点实验室, 地球化学动力学实验室, 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037

中国东部的华北和江南的克拉通, 几乎在同时发生中生代的岩石圈减薄, 伴随大规模的岩浆活动和大规模成矿作用的爆发。认识岩浆的起源和伴随的流体, 是认识大规模成矿作用的爆发的前提。安山岩石是下地壳沉没的证明, 发生于侏罗-白垩时代。岩石圈的软流圈的移动, 上升流动→包括了岩石圈地幔及下地壳的部分熔融, “脱水”形成了流体。花岗岩和含矿流体应提供了克拉通根部消失的证据。在江南, 岩石圈减薄, 伴随大规模的岩浆活动和大规模成矿作用的爆发。在火山凹陷区的碱性玄武岩-粗安岩岩浆, 或玄武岩-安山岩浆活动, 随后流体产生, 发生大规模的铁铜-金-铅锌成矿作

用。

为认识我国长江中下游和华北地区的玄武安山岩的地幔起源和金属来源, 探索与安山岩石有关的金属来源与性质, 通过高温高压实验研究了安山岩石在不同溶液和温度压力范围内与水的反应。考查了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造成的影响, 研究了反应后流体内金属含量, 提出新的实验数据。实验工作有利于我国资源聚集规律的研究, 特别是有利于深部成矿作用的理论发展, 对于找寻深部矿产资源-第二找矿带也有重大意义。