

卧龙含硅饮用矿泉水的 化学成因探讨

周锦铭

(四川教育学院)

四川卧龙是大熊猫的故乡。当今,熊猫热风靡全球,熊猫的图象已作为世界野生生物基金会的会徽(W. W. F),熊猫已成为自然保护的象征,卧龙也因此而闻名于国内外。但是,卧龙的矿泉水,它得天独厚的纯净,所含多种人体必需的微量元素,以及它的饮、浴延年益寿的医疗功能,时至今日,还鲜为人知。

矿泉水是重要的矿产资源,也是十分宝贵的水资源。关于含硅饮用矿泉水形成的化学机理,是目前水文地球化学的重大理论和实际课题。本文就其进行初步探讨。

一、矿区矿泉水的地质、地球化学特征

卧龙矿泉,出露于卧龙西北角的高山峡谷之中,海拔高程 3470m,原名“卧龙热水塘”,距卧龙自然保护区管理局所在地约 20km。

在构造上,卧龙处于千金汤构造小金弧形褶皱带的西南端,在三道卡子倒转复向斜之次一级褶皱岩巴山倒转背斜的核部。

该区出露地层为三叠系中统杂谷脑组(T_2z)和三叠系下统菠茨沟组(T_1b),卧龙矿泉水的出露地层为三叠系中统杂谷脑组。

卧龙矿泉水矿化度为 $0.474-0.848g \cdot L^{-1}$,常年水温 $38-42^{\circ}C$,属 HCO_3-Na, Ca 型水,为低温热水泉。类似的矿泉水在国外有报导。

卧龙矿泉水以其明显的达标组分和特征组分而优于国内外许多地区的矿泉水。该矿泉定名为含氮的锶、偏硅酸矿泉,锶和可溶性 SiO_2 是其达标组分,氮、 CO_2 、 H_3BO_3 等则是其特殊组分。

二、卧龙矿泉水的化学成因

1. SiO_2 的富集

可溶性 SiO_2 是卧龙矿泉水的达标组分,平均含量 $53.06mg \cdot L^{-1}$ 。

卧龙矿泉水中的可溶性 SiO_2 主要来自硅铝酸盐矿物。用各种温标(SiO_2 温标、Na-K 温

标、K-Na-Ca 温标等)计算热储温度的结果,得出卧龙地区地下深部平均温度可达 150°C。在此温度条件下,水与围岩间进行热蚀变的可能性很大。取卧龙矿泉出自同一来源五个流出口(分别称 1 号泉、2 号泉、3 号泉、4 号泉和 5 号泉)泉水有关组分的含量进行硅铝酸盐矿物蚀变进程计算(表 1),并将结果标到稳定性图(图 1)上,发现各相应的点均落在蒙脱石或高岭石区,表明卧龙矿泉水中的可溶性 SiO₂ 的确主要来自硅铝酸盐矿物的热蚀变,即较高温度条件下的水解反应。

表 1 硅铝酸盐矿物蚀变进程

泉号	SiO ₂ 浓度 (mg · L ⁻¹)	Log[Si(OH) ₄]	Log $\frac{[Na^+]}{[H^+]}$	Log $\frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2}$	Log $\frac{[K^+]}{[H^+]}$
1	50.0	-3.08	4.52	11.0	3.22
2	54.7	-3.04	4.52	11.1	3.33
3	54.0	-3.05	4.88	10.6	3.55
4	55.5	-3.03	4.52	11.2	3.37
5	45.8	-3.12	4.58	11.0	3.29

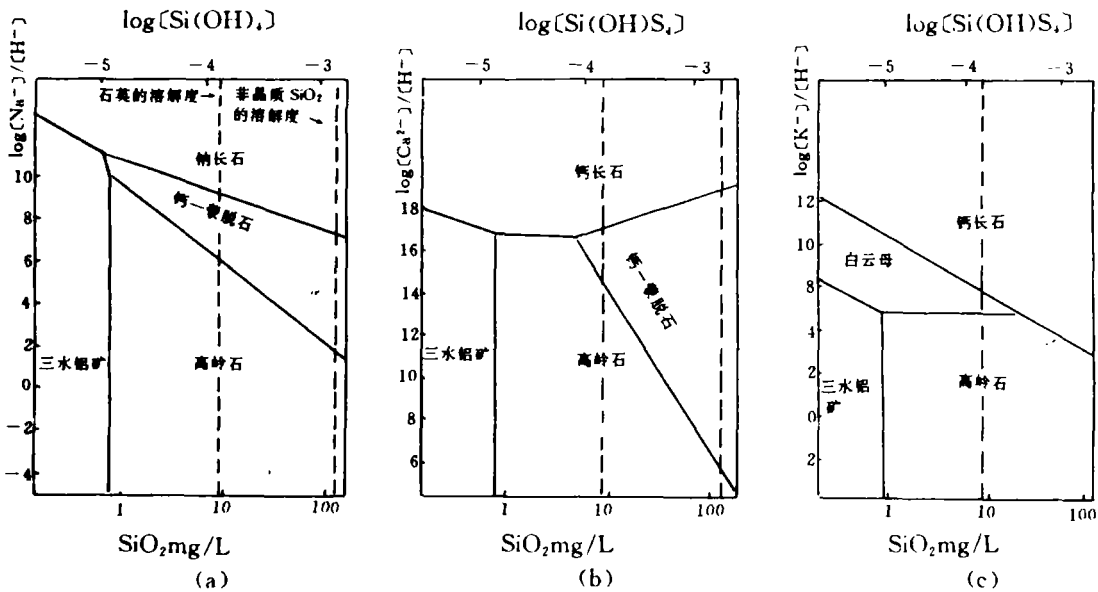
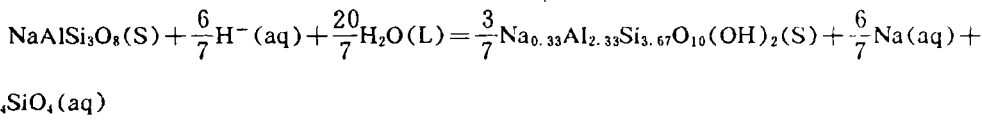


图 1 三水铝矿、高岭石、蒙脱石、钾长石、白云母和长石在 298k 和 101325Pa 气压下反应的稳定性

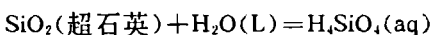
一些硅铝酸盐的水解反应从化学热力学的角度看能自发进行。下面给出有关的水解反应在 101325Pa 和 298k(或 338k)时的 ΔG° 值。

① 钠长石 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 钠蒙脱石



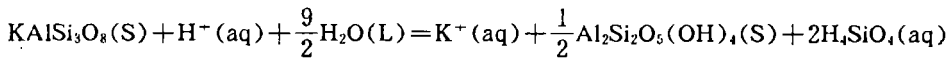
$$\Delta G_{298}^\circ = -13.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

② 超石英水解



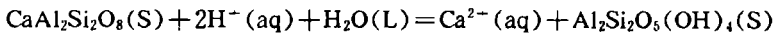
$$\Delta G_{338}^{\circ} = -33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③ 钾长石 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 高岭石



$$\Delta G_{338}^{\circ} = -6.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

④ 钙长石 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 高岭石



$$\Delta G_{338}^{\circ} = -89.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于地质,水文地质条件本身的复杂性,以上反应所处的实际状态无法确知,也即属于各相应反应的 ΔG° 值是无法求得的,这里仅用 ΔG_{298}° 或 ΔG_{338}° 作大致的判断。所有这些 ΔG° 为负,说明一些硅铝酸盐的水解反应(在热力学标准态,298K或338K时)确能自发进行,而且钠长石水解为钠蒙脱石,钾长石水解为高岭石,与硅铝酸盐矿物热蚀变推算结果一致。

硅铝酸盐水解后的含硅产物是单体硅酸 H_4SiO_4 ,它同时是硅在天然水中的实际存在形式(水中硅浓度分析结果,一般用 SiO_2 含量表示。 SiO_2 系硅酸酐,其溶于水部分即可溶性 SiO_2)。硅酸仅微溶于水,易在水中聚合成多硅酸而沉淀,使硅酸浓度降低。但水中存在的 Na^+ 离子,能与 H_3SiO_4^- 酸根离子结合成 $\text{NaH}_3\text{SiO}_4^-$ 离子对: $\text{Na}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{NaH}_3\text{SiO}_4^-$,从而可增大硅酸的溶解度。如果仅从化学热力学的角度考虑,对卧龙矿泉来说,此项贡献相当于 SiO_2 29.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

最后,考虑硅酸在水中的迁移能力,算得 H_4SiO_4 的迁移强度为1.58,属较强迁移强度,说明卧龙矿泉水的交替条件是比较好的, SiO_2 (存在为 H_4SiO_4)得以在其中富集并循环迁移出露于地表。

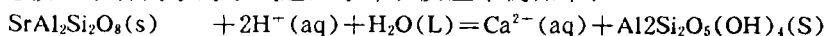
2. 锶的富集

卧龙矿泉水中锶的平均含量为 $0.927 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($>0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 即可定为锶矿泉),是卧龙矿泉水的又一达标组分。

锶是自然界中广泛分布的元素,在一般硅酸盐类造岩矿物中,锶不是主要组分。

锶在岩石中的分离与其离子半径的大小密切相关。 Sr^{2+} 离子半径(122pm)介于 Ca^{2+} 离子半径(99pm)和 K^+ 离子半径(133pm)之间,所以 Sr^{2+} 离子的分配既取决于它在含钙矿物中置换 Ca^{2+} 离子的程度,也取决于它在钾长石中被 K^+ 离子捕获的程度。一方面, Sr^{2+} 离子能进入含钙矿物的8次配位中;另一方面,由于锶与钾的类质同象关系,根据“异价类质同象”原则,具较高电荷的离子比较低电荷的离子易于捕获。比较 Sr^{2+} 和 K^+ 离子,无论在电荷还是半径大小上,都表明 Sr^{2+} 离子有利于类质同象替代 K^+ 离子。为了保持电荷平衡,这种置换可能还伴随着 Al^{3+} 离子同时替代硅氧四面体中的 $\text{Si}(\text{IV})$ 。

被置换后的钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 变为 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,钾长石 KAlSi_3O_8 变为 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。当它们水解时,锶便以水合离子的形式进入水中。反应举例如下:



(被置换后的钙长石)

(高岭石)

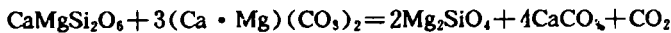
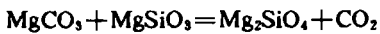
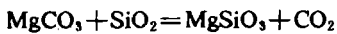
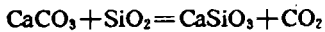
Sr^{2+} 离子的水合焓 $\Delta H_{\text{水合}}^{\circ} = 1475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,卧龙矿泉水的温度条件,对生成水合锶离子有利。

上述发生在钙长石和斜长石 Sr^{2+} 离子对 Ca^{2+} 、 K^+ 离子的置换作用,造成了硅铝酸盐水解向水中释放 H_2SiO_4 时, Sr^{2+} 离子也随之进入水中,这就是大多数含硅饮用矿泉水同时又是含锶饮用矿泉水的原因。

3. 氡、 CO_2 、 H_3BO_3 等特殊组分的富集

现场测定卧龙矿泉水中氡的含量为 $14.37 \times 10^{-10} \sim 20.66 \times 10^{-10} \text{Ci} \cdot \text{L}^{-1}$,放射性氡的存在使卧龙矿泉水具有医疗价值。地下水中氡的富集程度主要决定于岩石中镭的含量和岩石的射气系数。卧龙矿泉水中氡含量不高,它主要来源于酸性岩浆中的放射性铀,铀衰变产生的氡射气进入到构造裂隙发育的地层中,被循环到此的矿泉水所富集。

游离 CO_2 是饮用矿泉水的灵魂。卧龙矿泉水中游离 CO_2 含量不高,现场实测值为 $96 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对矿泉水出露的杂谷脑组变质地层中气-液包裹体的分析,发现其中 CO_2 含量较高,表明卧龙矿泉水中的 CO_2 主要由变质作用形成。有关的脱碳酸反应如下:



卧龙矿泉水中 H_3BO_3 的平均含量为 $1.792 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。硼在自然界多以配阴离子 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 、 $(\text{B}_2\text{O}_4)^{2-}$ 、 $(\text{BO}_4)^{5-}$ 的形式存在于造岩矿物中,硼还可在矿物中成类质同象方式置换。由于硼酸和硅酸的结晶化学性质相近,因此在硅酸盐矿物中可以产生 $(\text{BO}_4)^{5-}$ 与 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 的置换。此外,实验证明,硼可替代伟晶岩白云母四面体位置中的硅和铝,也可替代云母和角闪石八面体位置中的硅。这种置换或替代作用的存在,就是相应的硅酸盐或硅铝酸盐水解时, H_3BO_3 被富集到矿泉水中的原因。

三、有关的结论

1. 卧龙矿泉水,主要是由含硅和钙的长石石英砂岩、微斜长石、低温钠长石的水解,经蒙脱石、高岭石的形成模式,而使地下水中产生硅酸和锶。

2. 根据卧龙矿泉水的形成特点,地下水中硅的富集和四川盆地特有的地球化学环境有关。特别是硅质、石灰质胶结发育,较强水迁移强度的地区,对形成含硅矿泉水更为有利。

3. 绝大多数的含硅饮用矿泉水,同时又是含锶矿泉水,这与发生在钙长石和钾长石的 Sr^{2+} 离子对 Ca^{2+} 、 K^+ 离子的类质同象置换有关。

关于含硅饮用矿泉水的形成机理的研究,无论在理论上还是实践中,都还有许多问题未解决。本文作为一种尝试,仅提出了笔者极不成熟的认识。

参考文献

- 刘英俊等,1986,《元素地球化学》,科学出版社。
涂光炽等,1982,《地球化学》,上海科学技术出版社。