第23卷 第3期
2003年7月

桂林工学院学报
JOURNAL OF GUILIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Vol. 23 No. 3
Jul. 2003

文章编号:1006-544X(2003)03-0241-10

# 德国黑森林中部克拉拉(Clara)萤石重晶石矿不同类型水的混合作用及次生重晶石的形成

朱义年[1], Ingrid Stober[2], Kurt Bucher[3]

(1. 桂林工学院 资源与环境工程系,广西 桂林 541004; 2. Geological Survey, Baden-Württemberg, Albertstr. 5, 79104 Freiburg, Germany; 3. Institute of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, University of Freiburg, Albertstr. 23b, 79104 Freiburg, Germany)

**摘 要**: 不同类型的水的混合可能引起溶解和沉淀作用的发生,从而导致混合水具有全新的完全不同于混合前的性质. 应用PHREEQC模拟了Clara矿区地下水、泉水、地表水及矿坑水在相对于二氧化碳气体封闭的或开放的体系中的混合作用. 模拟计算的混合水与实际水样中的主要离子的含量基本相同,较大的差别仅存在于微量组分. 随着在混合过程中水的化学组成的变化,水的类型也会发生相应变化. 不同类型水的混合可以导致饱和系数的强烈变化,从而引起某些矿物的溶解或沉淀. 富Ba的Na-Ca-Cl-$HCO_3$类型水与富$SO_4^{2-}$的Ca-Na-$SO_4$-Cl类型水的混合是克拉拉矿次生重晶石形成的最主要原因.

**关键词**: 水; 混合作用; 模拟; PHREEQC; 次生重晶石; Clara矿; 德国

**中图分类号**: P578.71; P641.12 **文献标识码**: A①

## 0 引 言

天然水的混合是地表及近地表的一种重要的地球化学作用,它可以导致水的物理化学性质与组成的变化、均匀平衡的移动和矿物的溶解或沉淀等. 许多学者提出,方解石、重晶石和一些其它矿物的沉淀可能是2种或2种以上不同类型水混合的结果.

当不同组成的溶液混合时,混合溶液中的各离子的摩尔浓度及活度通常是它们的端元组分的非线性函数. 这种非线性关系在确定矿物的饱和程度时是特别显著的. 饱和溶液的混合可以是不饱和的,也可以是过饱和的,这通常取决于其端元组分的组成,端元组分及混合物存在的物理化学条件[1]. Runnells(1969)也曾指出[2],2种溶液(对于1种给定矿物都处于不饱和状态)混合时,随着原始溶液的化学性质的变化和所考虑矿物的不同,它们的混合溶液可以是过饱和的,也可以是更加不饱和的.

在研究天然环境下的混合作用时,常常可以归类为2种理想的体系,即相对于二氧化碳气体封闭的或开放的体系. 当混合作用发生于封闭体系时,无机碳的总摩尔浓度是由端元溶液中的碳酸盐的总量所决定,并且$p_{CO_2}$是混合溶液组成的函数. 在开放的体系中,即在存在无限的二氧化碳气体供给的情况下,碳酸盐的总量并不是不变的,混合溶液的$p_{CO_2}$由环境的$p_{CO_2}$所决定. 在进行混合作用的模拟时,必须首先确定混合环境相对于二氧化碳气体的封闭或开放程度. 在某些天然水体系中,常常只有在经过很长时间后,才能与开放体系的环境达到平衡,水体和环境之间的$CO_2$交换是一个非常慢的过程. 尽管混合是发生在开放的环境下,用封闭体系去模拟的结果常常是更加接近于实际情况.

本文中使用的PHREEQC是可以进行混合作用

① **收稿日期**: 2002-02-26; **修订日期**: 2002-06-14
**基金项目**: 德国学术交流中心(DAAD)资助项目
**作者简介**: 朱义年(1965-),男,江苏兴化人,博士,研究方向:环境地球化学.

计算的程序之一. 它可以预测混合与反应后的理论结果. 在该程序中, 混合作用是作为反应计算的一个部分. 在混合计算时, 每个原始溶液乘以其混合系数, 它们的总和为新的混合溶液. 所有元素 (包括氢和氧) 的摩尔浓度同样乘以溶液的混合系数, 水的质量也同样有效地乘以相同的系数. 用每个溶液的电荷不平衡乘以其混合系数后累加来计算出混合溶液的电荷不平衡. 在近似计算混合溶液的温度时, 每个溶液的温度乘以其混合系数后累加, 再除以混合系数的总和[3,4].

## 1 地质及水文地质背景

Clara 矿位于 Rankachtal 上游, 德国黑森林 Wolfach 以北大约 8 km 处, 在过去的几十年中主要开采重晶石和萤石脉. 其主要围岩是黑森林片麻岩杂岩体的片麻岩, 局部含有小的花岗岩脉 (图 1). 该矿区的片麻岩主要是板状、含石榴子石的黑云母斜长石片麻岩, 主要由斜长石、正长石、黑云母、石英、角闪石和副矿物组成. 局部结晶基底为大约 30 m 厚的三叠系中下部的红色砂岩所覆盖. 在地表, 矿脉出露于红色砂岩中. 重晶石萤石矿化主要为片麻岩里的 3 个矿脉系统: Clara 重晶石脉、Stollen 重晶石脉和石英脉. 它们常与氟镁石、石英、碳酸盐、多种多样的硫化物、天然合金和 250 多种次生矿物共生.

在 Clara 矿, 水的迁移主要发生于矿脉中, 这是由于其中的裂隙和溶洞导致了具有高渗透性. 与这些矿脉相反, 矿区中的 2 条主要剪切裂隙带则几乎是不可渗透的. 为了更好地阐明地表水和各种围岩之间的相互作用以及了解地下水的流动情况, 在大约 1 年的时间内 (1997 ~ 1998), 从 Clara 矿的地表及地下的 30 个以上地点, 每月采取水样. 在现场或实验室分析水温、pH、*Eh*、电导率、含氧量、6 种阴离子及 18 种阳离子的浓度. 根据主要离子的相对含量, 可以划分为以下 4 种类型: (1) $Ca-HCO_3$ 类型水; (2) $Ca-HCO_3-SO_4$ 类型水; (3) $Ca-SO_4$ 类型水; (4) $Ca-SO_4-(Na-Cl)$ 类型水. 水中的物质来源, 部分与水岩作用 有关, 部分与人类的活动有关.

## 2 结果和讨论

### 2.1 在相对于 $CO_2$ 封闭的体系中的混合作用

在 15.2 中段, 即在 1998 年 10 月最深中段的 No. 28 采样点, 水从勘探钻孔中自由地流出. 由于这一新打的钻孔, 在其上的 14.2 中段的 No. 1, No. 3 和 No. 5 采样点, 不再有水从钻孔里流出 (图 1). 因此认为, 在 No. 28 采样点从钻孔里流出的水应该对应于先前从 No. 1, No. 3 和 No. 5 采样点的钻孔里流出的水的混合. 因为 No. 1, No. 3 和 No. 5 水样的电导率明显地都 高于 No. 28 的电导率, 推断类似于 15.0 中段 No. 15 的弱矿化的水参与了混合作用.

No. 1, No. 3, No. 5, No. 15 和 No. 28 水样的化学组成见图 2 和表 1. 各个水样以摩尔分数浓度投影于 Piper 图上. Piper 图不仅可以用来展示水的化学分析, 划分水的 "类型" 或 "水文地球化学相", 而且可以用来快速地判别一系列水的化学组成是否可以用 2 个端元组分的水的混合作用来解释. 如果一系列的水是 2 个端元组分水的混合物, 则其组成在 Piper 图的各个区内都投影于一条直线上. 相反, 如果水的组成在 Piper 图的各个区内没有投影于一条直线上, 则它们的组成不可能是由简单的混合作用来控制的.

另外, 当 3 个或 3 个以上的水样以不同的比例混合时, 则它们的混合水应该位于由原始端元组分的水所构成的三角形或多边形中. 图 2 表明, No. 1, No. 3, No. 5 和 No. 15 水样是不可能由其它 2 个或 3 个水样的简单混合作用来解释的. No. 28 水样则位于由 No. 1, No. 3, No. 5 和 No. 15 水样组成的四边形中, 说明 No. 28 水样可能是由 No. 1, No. 3, No. 5 和 No. 15 水样混合而形成的.

#### 2.1.1 混合作用中端元组分水的描述

$Ca-SO_4-(Na-Cl)$ 类型水 (No. 5): 采样点位于 14.2 中段, 水样采自一勘探钻孔, 水从其中自由地流出. 根据矿山的资料, 水主要来自重晶石萤石矿脉. 水的 pH 值介于 6.1 ~ 7.4 之间, 平均值为 6.6. 通常 $SiO_{2(aq)}$ 作为硅酸盐岩石风化的产物之一而存在于水中. 在该点, $SiO_{2(aq)}$ 介于 6.4 ~ 9.0 mg/L 之间, 平均值为 8.0 mg/L. $Ca^{2+}$ 是水中最主要的阳离子, 占阳离子总量的 60% (摩尔分数, 下同) 左右. $Na^+$, $Mg^{2+}$ 及 $K^+$ 则分别占 21% ~24%, 9% ~13% 和 6%. $Ca^{2+}$, $Na^+$ 及 $K^+$ 的含量随水中的溶解固体总量 (TDS) 的增加而增加. 主要阴离子为 $SO_4^{2-}$ 和 $Cl^-$, 分别占阴离子总量的 55% ~63% 和22% ~30%. 其它阴离子如 $HCO_3^-$ (6%), $F^-$ 和

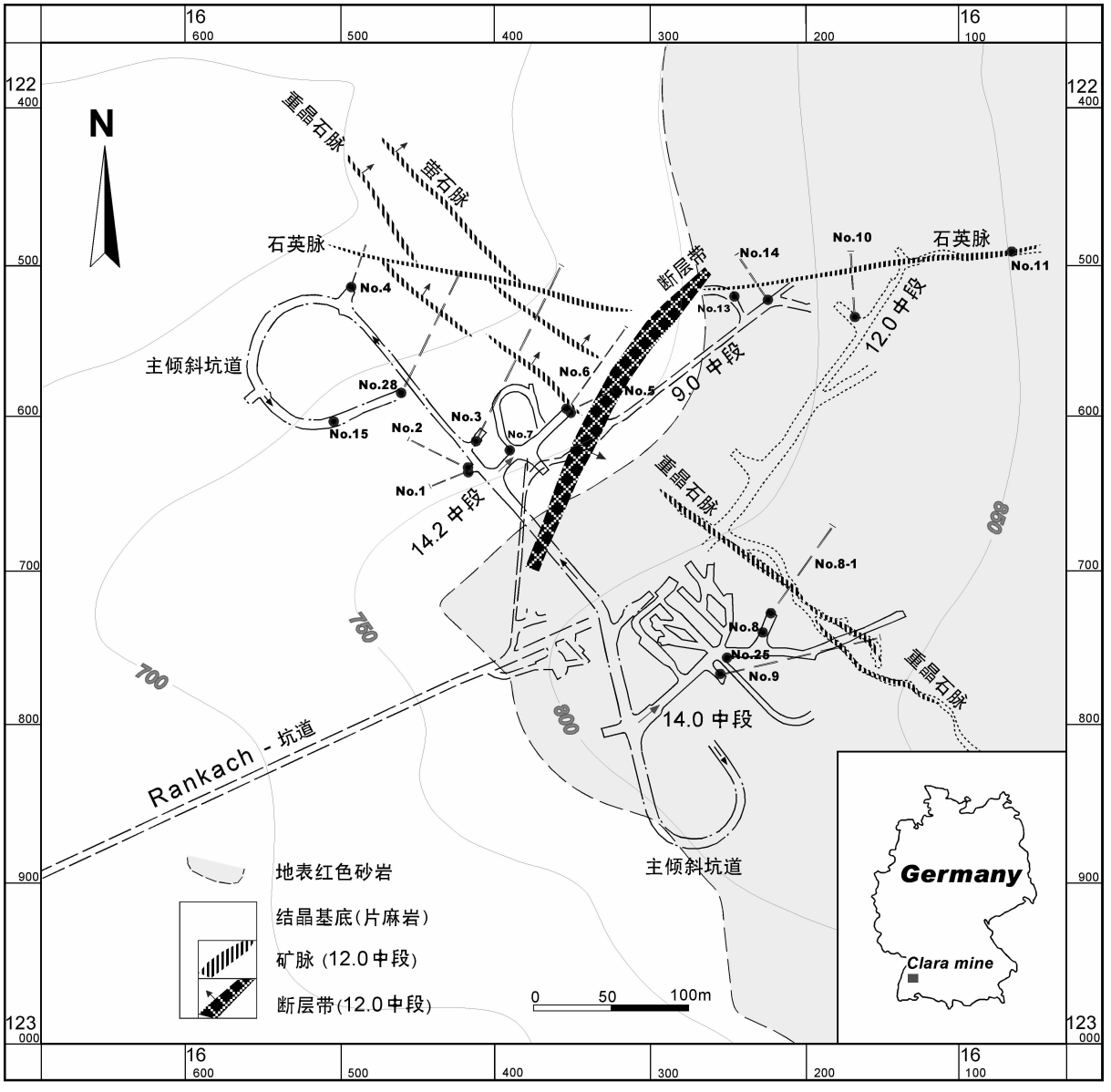



**图 1　Clara 矿区地质及井下水样采样位置**

（地质图根据文献［5，6］的资料修改）

Fig. 1　Geological map showing the water sampling locations in underground of the Clara mine

(Geological map modified from Huck, 1984 and Biehler, 1991)

$NO_3^-$（<5%）在水中的含量则相对较低. $SO_4^{2-}$ 及 $Cl^-$ 的含量随水中的溶解固体总量(TDS)的增加而增加. 相反，$HCO_3^-$ 的含量则随水中的溶解固体总量(TDS)的增加而减少. 也就是，$HCO_3^-$ 的含量和 TDS 及水中其它离子的含量呈负相关. No. 5 水样的化学性质主要受重晶石萤石矿脉和水的相互作用的影响.

$Ca-SO_4-(HCO_3)$ 类型水（No. 1）：该水样采于 14. 2 中段的一个勘探钻孔里. 钻孔位于片麻岩中，并与一水龙头相连接. $Na^+$，$K^+$，$Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$，$Sr^{2+}$，$SO_4^{2-}$，$Cl^-$，$HCO_3^-$，$NO_3^-$ 的含量及电导率与 TDS 随时间的增加而增加，并且可以明显地看出它们在春夏两季的升高和在秋冬两季的降低. 水中的主要阳离子为 $Ca^{2+}$，其次为 $Na^+$ 和 $Mg^{2+}$；主要阴离子为 $SO_4^{2-}$ 和 $HCO_3^-$，而 $F^-$，$Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 的含量则相对较低. 其 pH 值介于 7. 03 ~ 8. 32 之间，平均值为 7. 67 . 水中溶解的 $SiO_2$ 含量变化于 10. 1 ~ 13. 0 mg/L 之间，平均含量为 12. 3 mg/L. 水的化学性质主要与围岩的风化作用有关.

$Ca-SO_4-(HCO_3)$ 类型水（No. 3）：与 No. 5

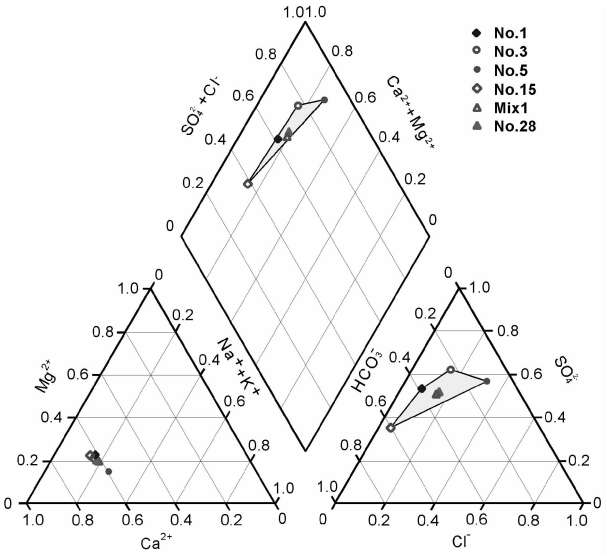



**图 2 在相对于 $CO_2$ 封闭体系中不同类型地下水混合作用的 Piper 图**

Fig. 2 Trilinear (Piper -) diagram showing the mixing of different ground waters in closed system to $CO_2$

水样类似，No. 3 水样也是采自一勘探钻孔，水从其中自由地流出. 主要离子为 $Ca^{2+}$ 和 $SO_4^{2-}$，其次为 $Na^+$，$Mg^{2+}$，$HCO_3^-$ 和 $Cl^-$. 化学组成相对稳定，无明显的季节性变化. 其化学性质介于 No. 1 和 No. 5 水样之间. 它的 $SO_4^{2-}/HCO_3^-$ 值高于 No. 1 水样，而低于 No. 5 水样.

$Ca-HCO_3-SO_4$ 类型水（No. 15）：该水样采自 15.0 中段的片麻岩裂隙中. 其主要离子为 $Ca^{2+}$，$HCO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$，分别占阳离子或阴离子总量的 60%，48% 和 29%. $Na^+$，$K^+$，$Cl^-$ 及 $NO_3^-$ 在水中则通常不超过 10%. 采样点距离重晶石萤石脉较远，其化学性质主要受水岩作用的影响.

2.1.2 混合作用模拟的结果与比较 用 PHREEQC 模拟的混合结果与实际的水样 No. 28 基本一致（表 1 和图 2）. 在 Piper 图上两者也非常靠近，都位于 $Ca-SO_4-HCO_3$ 类型水的区间. 主要

**表 1 在相对于 $CO_2$ 封闭体系中混合作用的模拟结果（Mix 1）与实际分析结果（No. 28）的比较**

Table 1 Comparison of the actual mixing water with the calculated mixture using PHREEQC in closed system to $CO_2$ $\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$

| 水样号 | No. 1 | No. 3 | No. 5 | No. 15 | Mix 1 | No. 28 | 误差/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 采样时间 | 1998 - 09 | 1998 - 07 | 1998 - 09 | 1998 - 07 | | 1998 - 10 | |
| 混合比例 | 0.10 | 0.15 | 0.15 | 0.60 | | | |
| $t/℃$ | 15.3 | 16.9 | 16.5 | 17.2 | 16.86 | 18.2 | 7.36 |
| pH | 7.69 | 6.58 | 7.37 | 7.55 | 7.27 | 7.03 | 3.41 |
| Li | 0.03 | 0.05 | 0.16 | 0.01 | 0.04 | 0.20 | 80.24 |
| Na | 15.04 | 9.32 | 28.47 | 2.37 | 8.60 | 8.72 | 1.38 |
| K | 4.49 | 4.92 | 10.17 | 3.36 | 4.73 | 4.15 | 13.98 |
| Ca | 55.69 | 38.26 | 68.48 | 16.12 | 31.26 | 31.30 | 0.13 |
| Mg | 12.46 | 7.48 | 9.69 | 3.35 | 5.83 | 5.98 | 2.51 |
| Sr | 0.62 | 0.21 | 0.42 | 0.17 | 0.26 | 0.26 | 0.00 |
| F | 2.73 | 4.36 | 4.13 | 3.00 | 3.35 | 4.10 | 18.29 |
| Cl | 11.55 | 14.23 | 56.79 | 1.76 | 12.87 | 13.25 | 2.87 |
| Br | 0.26 | 0.34 | 1.17 | < 0.03 | 0.25 | 0.25 | 0.57 |
| $SO_4^{2-}$ | 111.01 | 84.87 | 144.10 | 17.39 | 55.89 | 56.89 | 1.76 |
| $HCO_3^-$ | 100.04 | 38.43 | 23.33 | 37.82 | 47.44 | 39.65 | 19.65 |
| $NO_3^-$ | 5.27 | 3.56 | 8.88 | 5.26 | 5.55 | 3.58 | 55.03 |
| $SiO_2$ | 13.0 | 11.2 | 9.0 | 12.0 | 11.5 | 10.6 | 8.77 |
| Al | 0.008 | 0.210 | 0.095 | 0.296 | 0.224 | 0.436 | 48.62 |
| Ba | 0.102 | 0.073 | 0.148 | 0.109 | 0.109 | 0.138 | 21.01 |
| Fe | 0.009 | 0.010 | 0.009 | < 0.005 | 0.004 | 0.103 | 96.12 |
| Mn | 0.001 | 0.001 | 0.021 | 0.005 | 0.006 | 0.0111 | 42.31 |
| Cu | < 0.001 | 0.004 | 0.006 | < 0.001 | 0.002 | 0.0285 | 92.98 |
| Pb | 0.001 | < 0.0005 | < 0.0005 | 0.001 | 0.001 | 0.0039 | 82.69 |

离子为 $Ca^{2+}$，$SO_4^{2-}$ 和 $HCO_3^-$，其次为 $Na^+$，$Mg^{2+}$ 和 $Cl^-$. 模拟计算表明：混合水中差不多 60% 的量来自低矿化的 No. 15 水样. 这说明混合水受水岩作用的影响. 同时，混合水的化学性质更类似于矿化度相对较高并主要受水与重晶石萤石脉作用影响的 No. 3 和 No. 5 水样. 比较而言，模拟计算的混合水与实际的水样 No. 28 中的主要离子如 $Ca^{2+}$，$Na^+$，$Mg^{2+}$，$SO_4^{2-}$ 和 $Cl^-$ 含量的误差不超过 5%. 而对于其它组分如 $HCO_3^-$，$K^+$ 和 $SiO_2$，其含量的误差则分别为 19.65%，13.98% 和 8.77%，相对较大，这可能与在实际的混合作用过程中存在次生矿物的形成有关.

模拟计算的混合水与实际水样 No. 28 的温度及 pH 值亦相近，相差分别为 7.36% 和 3.41%. 实际水样的温度相对高于模拟计算的混合水，这可能与地温梯度有关. 在 Clara 矿区通常情况下，地下水的温度随深度每百米大约可升高 2°C. 水的 pH 值主要受 $CO_2 - H_2CO_3 - HCO_3^- - H_2O$ 缓冲体系的控制. 用 PHREEQC 的模拟计算表明，模拟计算的混合水的 $\log p_{CO_2}$ 为 −2.69，稍微低于实际水的 $\log p_{CO_2}$（−2.48）.

较大的差别仅存在于微量组分，如 Al，Ba，Fe，Mn，Cu 和 Pb. 它们在水中的绝对含量都小于 0.5 mg/L. 一般情况下，模拟计算的混合水比实际水含有较高的微量组分，这可能与实际水在混合后发生的水 − 围岩的作用有关.

### 2.1.3　混合作用过程中矿物饱和系数（*SI*）的变化

不同类型水的混合可以导致混合水中某些矿物饱和系数（*SI*）的变化. 对于一些矿物，如方解石、白云石、重晶石、萤石、石膏、石英、赤铁矿等，如果混合前的水都是饱和或不饱和的，则它们的混合水亦是饱和或不饱和的. 但对于一些矿物，其 *SI* 值在混合作用过程中会升高. 例如，钠长石的 *SI* 值从 −1.61 ~ −4.18 升高到 −1.34；混合水甚至对于一些矿物呈现强烈的过饱和，如明矾石（$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$）和锰的氧化物与氢氧化物（*SI*≫0）.

为了更好地了解 *SI* 在封闭体系的混合作用过程中的变化，图 3a 和 3b 说明了某些矿物的 *SI* 与水混合比例的关系. 随着 No. 3 地下水样在 No. 3 与 No. 1 的混合水中的比例从 0 增加到大约 25%，主要造岩硅酸盐矿物及其可能的风化产物的 *SI* 也同时升高. 之后随着 No. 3 水样在 No. 3 与 No. 1 的混合水中的比例的进一步增加，这些矿物的 *SI* 则逐渐降低. 这表明，No. 3 与 No. 1 地下水的混合可以减弱钾长石、钠长石及钙长石等原生矿物在水中的溶解，而有利于次生矿物如高岭石、Ca − 蒙

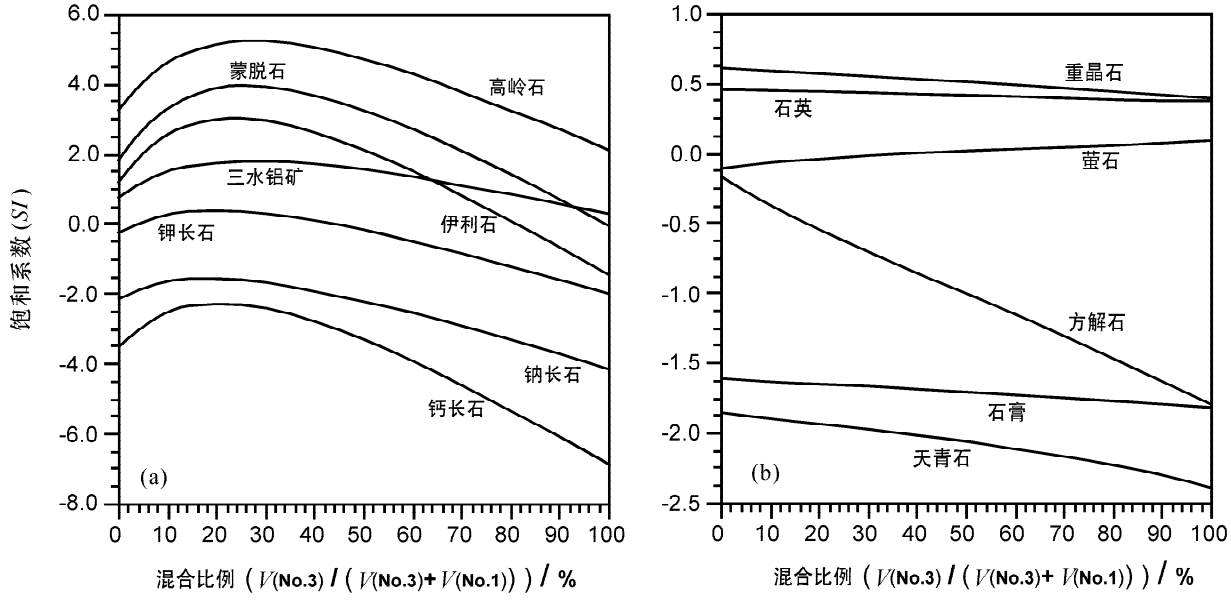



**图 3　在相对于 $CO_2$ 封闭体系中不同类型地下水混合作用对某些硅酸盐矿物及其可能的风化产物（a）和对重晶石英石脉中某些矿物（b）的饱和系数的影响**

Fig. 3　Influence of the mixing of different ground waters on the saturation indexes of some silicates minerals and their possible weathering products (a) and some minerals of barite and fluorite veins (b) in closed system to $CO_2$

脱石、伊利石和三水铝矿等的形成. 另一方面，某些矿物如石英、方解石、萤石、重晶石、石膏和天青石的饱和系数（*SI*）则基本随着 No. 3 地下水样在 No. 3 与 No. 1 的混合水中的比例的变化而线性地升高或降低.

## 2.2 在相对于 $CO_2$ 开放的体系中的混合作用

Clara 矿的重晶石萤石脉在地表主要出露于 Gütschkopf 山的南坡. 2 个主要的进口，即地表的 Rankachtal 水平坑道和倾斜坑道，位于 9.0 中段并靠近 Rankachtal 溪流，海拔高程为 480 m. 在这里，井下坑道里的水（主要来自 14.0 或 12.0 中段）通过由水泵与水管组成的排水系统而汇集到 2 个位于地表的沉淀池.

在地表及地下的自然过程和人类活动都可以导致 2 种或 2 种以上化学组成不同的水的混合. 该 PHREEQC 的模拟主要是基于以下的模型设想：地表沉淀池中的水是所有从矿井下抽出的水的混合. 来自井下的各类型水在地表沉淀池中以一定的比例相互混合，然后再与大气中的 $CO_2$ 分压 $\log p_{CO_2} = -3.52$ 达到平衡.

混合作用的模拟计算结果及采自地表沉淀池中的实际水样的分析结果（No. 16-1）投影在 Piper 图上（图 4）. 模拟计算的混合水中的 $Na^+$，$K^+$，$Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$，$Cl^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 的含量与实际分析的结果相同. 与大气中的 $CO_2$ 分压的平衡使得模拟计算的混合水中的 $HCO_3^-$ 含量及 pH 值与实际分析的结果一致.

2.2.1 混合作用中端元组分水的描述 地表沉淀池中的水主要是由 3 种不同来源的水混合而成，即来自勘探钻孔与裂隙中的地下水、矿坑水及地表水. 从地球化学性质方面来看，主要是由如下 4 种不同类型的水混合而成：Ca－$HCO_3$ 类型水，Ca－$HCO_3$－$SO_4$ 类型水，Ca－$SO_4$ 类型水和 Ca－$SO_4$－（Na－Cl）类型水（图 4）. Ca－$HCO_3$ 类型水主要采自井下的勘探钻孔（No. 11 和 No. 13）或地表的溪流（No. 16），它们通常具弱矿化并且主要受水与围岩作用的影响. Ca－$HCO_3$－$SO_4$ 类型水（No. 10）和 Ca－$SO_4$类型水（No. 4）采自 2 个穿过石英脉的井下勘探钻孔. Ca－$SO_4$－（Na－Cl）类型水则采自穿过重晶石萤石脉的井下勘探钻孔（No. 5）或井下排水沟中（No. 7 和 No. 25）. 它们通常具有相对较高的矿化度及相对较高 Na 与 Cl 含量. 其化学性质主要受水与重晶石萤石脉的作用以及飞灰充填物的水浸取所控制.

2.2.2 混合作用模拟的结果与比较 用 PHREEQC 模拟计算的混合水（Mix 2 + Air）与实际水样（No. 16-1）基本一致（表 2 和 图 4）. 在图 4 上，它们非常靠近地投在 Ca－$SO_4$－（Na－Cl）类型水的区域. 水中主要离子为 $Ca^{2+}$ 和 $SO_4^{2-}$，其次为 $Na^+$ 和 $Cl^-$. 混合水位于由混合作用中端元组分水构成的多边形中，且它们的地球化学性质更加接近于来自重晶石萤石脉中的地下水（No. 5）及井下排水沟里的水（No. 7 和 No. 25）. 这表明，地表沉淀池中的水的化学性质主要与水与重晶石萤石脉的作用以及飞灰充填物的水浸取作用有关.

比较模拟计算与实际分析的结果可知，主要离子如 $Ca^{2+}$，$Na^+$，$K^+$，$Mg^{2+}$，$SO_4^{2-}$，$F^-$ 和 $Br^-$ 的含量的误差不超过 5%；对于其它重要组分如 $Cl^-$，$HCO_3^-$ 和 $SiO_2$，其含量误差也仅为 8.43%，5.78% 和 12.03%. 水温及 pH 值的误差也比较小，分别为 9.10% 和 2.36%. 由于实际水样是在夏天采自地表沉淀池，所以其水温高于用 PHREEQC 模拟的结果. 水的 pH 值及水中 $HCO_3^-$ 的含量主要受水与大气中的 $CO_2$ 交换作用控制. 模拟计算表明，地表沉淀池中水的 $\log p_{CO_2}$ 为 −3.31，非常接近与地球大气平衡时的 $\log p_{CO_2}$（−3.52）.

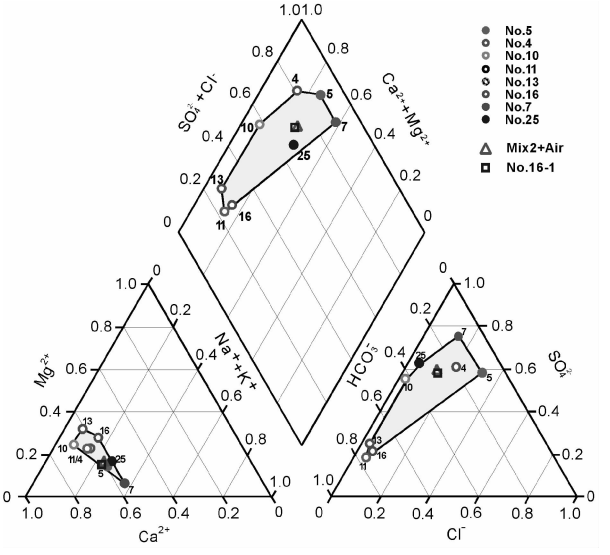



**图 4 在相对于 $CO_2$ 开放体系中不同类型水混合作用的 Piper 图**

Fig. 4 Trilinear (Piper－) diagram showing the mixing of different waters in open system to $CO_2$

表 2　在相对于 $CO_2$ 开放体系中混合作用的模拟结果（Mix 2 + Air）与实际分析结果（No. 16-1）的比较

Table 2　Comparison of the actual mixing water with the calculated mixture using PHREEQC in open system to $CO_2$　$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$

| 水样号 | No. 5 | No. 4 | No. 10 | No. 11 | No. 13 | No. 16 | No. 7 | No. 25 | Mix 2 + Air | No. 16-1 | 误差/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 采样时间 | 1998-09 | 1998-09 | 1998-09 | 1998-01 | 1998-09 | 1998-09 | 1998-07 | 1998-07 | | 1998-09 | |
| 混合比例 | 0.15 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.15 | 0.10 | 0.15 | | | |
| $t$/℃ | 16.5 | 17.2 | 13.5 | 13.9 | 11.6 | 15.0 | 15.0 | 14.4 | 14.635 | 16.1 | 9.10 |
| pH | 7.37 | 7.09 | 7.78 | 6.64 | 7.49 | 8.04 | 8.96 | 8.47 | 8.21 | 8.02 | 2.36 |
| Li | 0.16 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | < 0.01 | 0.18 | 0.12 | 0.07 | 0.18 | 61.37 |
| Na | 28.47 | 8.72 | 5.62 | 2.19 | 1.95 | 1.57 | 49.94 | 29.82 | 15.92 | 15.81 | 0.71 |
| K | 10.17 | 4.31 | 3.90 | 2.72 | 2.85 | 1.50 | 32.90 | 18.65 | 9.36 | 8.99 | 4.12 |
| Ca | 68.48 | 39.65 | 59.07 | 14.07 | 23.07 | 7.43 | 89.07 | 74.60 | 46.25 | 47.92 | 3.48 |
| Mg | 9.69 | 8.51 | 12.58 | 2.88 | 7.11 | 2.19 | 4.82 | 12.36 | 7.58 | 7.08 | 7.09 |
| Sr | 0.42 | 0.31 | 0.57 | 0.05 | 0.29 | 0.13 | 0.58 | 1.02 | 0.43 | 0.56 | 23.21 |
| F | 4.13 | 3.44 | 3.76 | 3.09 | 2.96 | 0.08 | 3.85 | 2.77 | 2.91 | 2.91 | 0.17 |
| Cl | 56.79 | 20.22 | 4.34 | 1.62 | 2.01 | 1.31 | 35.85 | 11.07 | 16.88 | 18.44 | 8.43 |
| Br | 1.17 | 0.37 | < 0.03 | < 0.03 | < 0.03 | < 0.03 | 0.77 | 0.14 | 0.31 | 0.31 | 0.18 |
| $SO_4^{2-}$ | 144.10 | 82.88 | 110.59 | 7.68 | 18.50 | 5.73 | 267.58 | 191.40 | 100.87 | 100.05 | 0.82 |
| $HCO_3^-$ | 32.33 | 32.94 | 107.97 | 40.87 | 70.15 | 25.01 | 48.80 | 128.10 | 58.62 | 62.22 | 5.78 |
| $NO_3^-$ | 8.88 | 6.28 | 4.73 | 4.95 | 8.52 | 3.91 | 8.69 | 5.38 | 6.47 | 10.12 | 36.10 |
| $SiO_2$ | 9.0 | 11.0 | 10.0 | 10.2 | 9.4 | 6.8 | 13.0 | 11.0 | 9.9 | 11.2 | 12.03 |
| Al | 0.095 | 0.221 | 0.008 | 0.053 | 0.005 | 0.277 | 0.613 | 0.800 | 0.266 | 0.179 | 48.85 |
| Ba | 0.148 | 0.083 | 0.067 | 0.349 | 0.066 | 0.119 | 0.443 | 0.513 | 0.221 | 0.237 | 6.72 |
| Fe | 0.009 | 0.047 | 0.007 | < 0.005 | 0.011 | 0.145 | 0.095 | 0.401 | 0.100 | 0.126 | 20.82 |
| Mn | 0.021 | 0.002 | 0.007 | 0.001 | 0.002 | 0.011 | 0.024 | 0.042 | 0.015 | 0.0274 | 46.22 |
| Cu | 0.006 | 0.005 | 0.017 | 0.035 | 0.050 | 0.002 | 0.009 | 0.059 | 0.024 | 0.0125 | 92.02 |
| Pb | < 0.0005 | 0.006 | 0.035 | 0.019 | 0.003 | 0.001 | 0.003 | 0.016 | 0.008 | 0.0035 | 133.19 |

与在封闭体系中的混合作用相似，较大的差别仅存在于微量组分，如 Al，Fe，Mn，Cu 和 Pb. 它们在水中的绝对含量都小于 0.5 mg/L. 地表沉淀池中水的 $NO_3^-$ 含量明显高于模拟计算的混合水，这可能与地表的生物作用或人类污染有关.

2.2.3　混合作用过程中矿物饱和系数（*SI*）的变化

由于水的来源及其地球化学性质的复杂性，追寻开放体系下混合作用过程中矿物饱和系数（*SI*）的变化是非常困难的. 总体上，相对于钠长石、钙长石和钾长石等造岩矿物，无论是采自地表沉淀池中的实际水样，还是模拟计算所得的混合水都是接近于饱和状态的. 其 *SI* 分别为 −0.93，−0.76 和 1.31. 但是对于它们的风化产物如高岭石、Ca−蒙脱石、伊利石、绿泥石等，通常都是强烈过饱和的. 同时，混合的水相对于石英、方解石、重晶石和萤石也是饱和或弱过饱和的. 水的混合作用对锰的氧化物及氢氧化物如水锰矿（MnOOH）和软锰矿（$MnO_2$）的形成与沉淀有着明显的影响. 在混合之前，各种来源的水相对于这些锰矿物都是不饱和的；但它们在混合后的水中都是过饱和的（$SI > 5.0$）.

## 2.3　混合作用与次生重晶石矿物的形成

2.3.1　模拟计算的理论基础　不同类型的水的混合可能引起溶解和沉淀作用的发生，从而导致混合水具有全新的完全不同于混合前的性质. 同离子效应可造成某些矿物，特别是难溶盐类矿物的沉淀. 例如，在德国 Ruhrkarbon 矿区可以观察到，在含 $CaCl_2$ 的水与含 $CaSO_4$ 或 $Ca(HCO_3)_2$ 的地下水的混合过程中有 $CaSO_4$ 或 $CaCO_3$ 形成，在含 Ba 的深源水与含硫酸盐的地下水混合过程中有 $BaSO_4$ 的形成[7].

在不含硫酸盐的水中，Ba 常以氯化物的形式存在，但相当多的 Ba 也可以碳酸盐的形式存在，它们大部分来源于含 Ba 硅酸盐的分解. Ba 从这些溶液中的沉淀析出可以由许多因素引起，如温度的降低，溶液的化学机制的变化或与外来含硫酸盐水的混合等. Heusch 在对德国 Westfalen 地区的一些煤矿区里重晶石的次生形成作用研究时认为，Ba 是以 $BaCl_2$ 的形式存在于来自红色砂岩的

水中. 另一方面,硫酸则来源于较老的层位. 在德国 Harz 的 Lautental 矿区也存在着重晶石的次生形成作用. 在这里,每升盐泉水中含有 $BaCl_2$ 0.314 g, $SrCl_2$ 0.854 g, $CaCl_2$ 10.509 g, $MgCl_2$ 3.219 g, NaCl 67.555 g 和 KCl 0.359 g. 当其与含硫酸的矿坑水混合时,导致了大量的含 Sr 重晶石的沉淀. 碱金属的碳酸盐在 25℃下再一次把重晶石转变为 Ba 的碳酸盐(在矿山的上部),重晶石被溶解;然后,在矿山的下部,Ba 从溶液中析出形成次生重晶石[8].

用化学组成不同的水的混合作用同样可以很好地解释 Clara 矿的次生重晶石“Meiβelspat”的形成. 尽管在重晶石脉中形成的次生重晶石与在萤石脉中形成的次生重晶石具有不同的习性,但在这两种情况下,它们都与充填了红色粘土的溶洞有关. 溶洞壁上晶形较好并且未受到过浸蚀的粗大重晶石“Meiβelspat”说明,重晶石至少部分经受了重结晶作用. 重结晶作用促进了晶体的生长扩大,有时甚至形成了特别粗大的近似伟晶结构的重晶石晶体.

在 Clara 矿区,水的流动主要是沿着矿脉,这是由于它们具有较高的与裂隙及溶洞相关的渗透性. 在晶洞状溶洞和张开的裂隙中可以看到,透明的微带灰黄色的几厘米长的次生重晶石晶体生长在原生重晶石晶体的表面上. 在 12.0 中段,有些溶洞的直径可以达到几米. 其中充填的红色粘土可能来自地表的红色砂岩的风化产物. 它是由下降水引起的重分配作用的结果,这种作用直到今天仍未停止. 水在下降的同时溶解并向下搬运矿脉的矿物组分. 在水向下流动的过程中,由于环境条件的变化,水中溶解的矿物组分又重新沉淀而形成次生的重晶石、萤石、石英等矿物.

2.3.2 模拟计算结果及讨论 Ba 在天然水中的含量通常是与 $SO_4^{2-}$ 的含量密切相关的. 图 5 显示了 Clara 矿区某些地表泉水(No. 20, No. 21, No. 22 和 No. 23)和地下水(No. 1, No. 2, No. 3, No. 5, No. 11 和 No. 15)中的 Ba 与 $SO_4^{2-}$ 含量的关系. 在这两者之间存在明显的负相关关系. 总体上,所有的水可以划分为 2 种类型:一种是富 Ba 贫 $SO_4^{2-}$ 的弱矿化的水;另外一种是贫 Ba 富 $SO_4^{2-}$ 的强矿化的水. 所有的地表泉水属于第 1 类型的水,它们通常含有较高的 Ba,应与地表的红色砂岩有关. 而贫 Ba 富 $SO_4^{2-}$ 的强矿化的水则一般与重晶石石英脉有关. 当这 2 种不同类型的水在流动中相遇并相互混合时,重晶石的饱和系数(*SI*)会急剧升高. 图 6 分别为泉水与地下水或地下水与地下水混合时重晶石的 *SI* 随混合比例的变化情况. 由于原生及次生的重晶石中都含有一定量的 Sr 和 Ca,所以在图中也给出了石膏和天青石的 *SI* 在混合过程中的变化情况. 其中,图 6a 为富 Ba 的地表泉水(No. 20)与富 $SO_4^{2-}$ 的来自重晶石脉的地下水(No. 5)混合;图 6b 为富 Ba 的地表泉水(No. 20)与富 $SO_4^{2-}$ 的来自片麻岩的地下水(*No.* 2)混合,地下水(No. 2)中的 $SO_4^{2-}$ 主要来源于片麻岩中的硫化物的风化及细小裂隙中石膏的溶解;图 6c 为富 Ba 的地下水(No. 11)与富 $SO_4^{2-}$ 的来自重晶石脉的地下水(No. 5)混合.

混合水中重晶石的 *SI* 明显地升高,并且通常高于混合前的水中. 可以明显地看出,富 Ba 的水只要与少量的富 $SO_4^{2-}$ 的水(0 ~ 20%)混合,就可以造成混合水中重晶石的 *SI* 的急剧上升. 相反,富 $SO_4^{2-}$ 的水与少量的富 Ba 的水混合,重晶石的 *SI* 上升则相对较小.

混合水中石膏及天青石的 *SI* 变化于混合前的 2 种水之间. 当富 Ba 的弱矿化水与少量的富 $SO_4^{2-}$ 的强矿化水混合时,混合水中石膏及天青石的 *SI* 迅速升高;而当富 $SO_4^{2-}$ 的水与少量的富 Ba 的水混合时,它们的 *SI* 上升则相对较小.

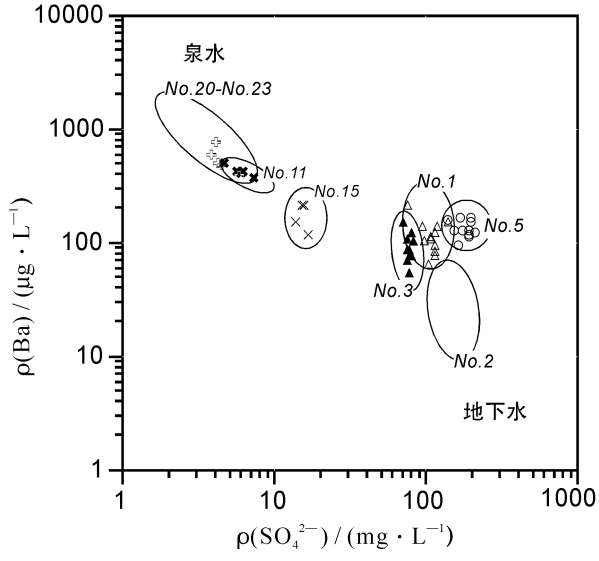



**图 5 Clara 矿区天然水中 Ba 与 $SO_4^{2-}$ 含量的关系**

Fig. 5 Relation between the Ba and $SO_4^{2-}$ concentrations in natural waters from the Clara mine

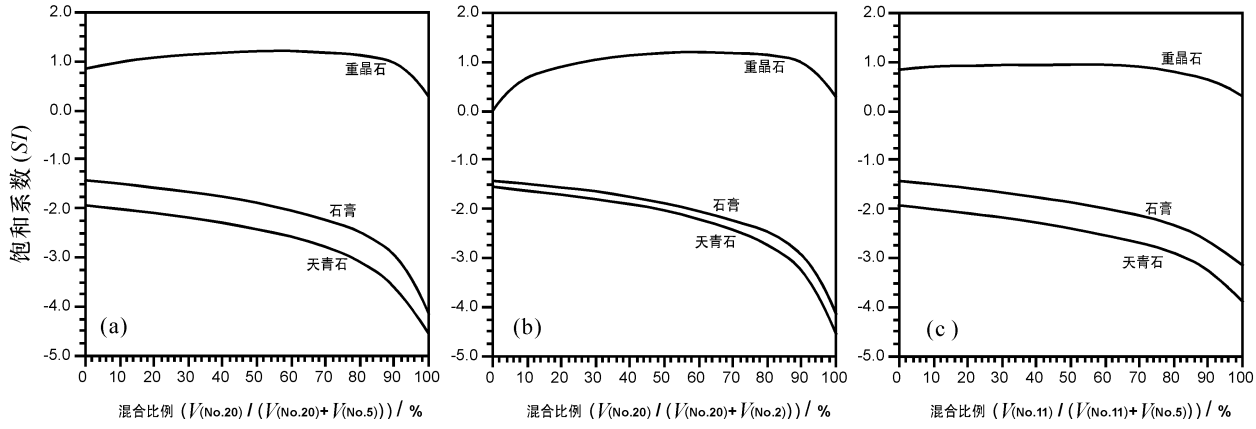



**图 6　不同类型泉水与地下水混合时重晶石、石膏及天青石的饱和系数变化**

Fig. 6　Change of the saturation indexes of barite, gypsum and celestite during the mixing of different spring and ground waters

在 Clara 矿区，无论是地表水还是地下水，大部分天然水相对于重晶石是饱和或弱过饱和的. 其 *SI* 一般介于 0.2 ~ 0.7 之间. 由此推断，在这样的环境中天然水对于重晶石而言是相对稳定的. 但是当 2 种不同性质的水相遇并混合时，特别是当富 Ba 的来自红色砂岩的水沿裂隙及矿脉向下流动，与富 $SO_4^{2-}$ 的来自重晶石脉或石英脉的地下水相遇并混合时，由于重晶石的 *SI* 的显著升高，这种对于重晶石相对稳定的环境就遭到破坏，Ba 与 $SO_4^{2-}$ 结合而形成重晶石. 例如，在泉水（No. 20）和地下水（No. 20）中，重晶石的 *SI* 分别仅为 -0.04 和 0.30，但在这两者的混合水中，重晶石的 *SI* 可达 1.20，明显地高于混合前的 *SI*.

实验亦表明，重晶石脉、萤石脉和石英脉的浸取液具有完全不同的化学组成. 萤石脉的浸取液为富 Ba 贫 $SO_4^{2-}$ 的 Na - Ca - Cl - $HCO_3$ 型水，其中硫酸盐的含量 <3 mg/L；重晶石脉 和石英 脉的浸取液则通常是富 $SO_4^{2-}$ 贫 Ba 的 Ca - Na - Cl - $SO_4$ 型水，其中硫酸盐的含量一般 >10 mg/L. 所以，当流经不同矿脉的地下水在矿脉的交叉处相遇并发生混合后，重晶石的 *SI* 升高，混合水处于过饱和状态，从而导致次生重晶石的形成.

## 3　结　论

（1）无论在相对于 $CO_2$ 封闭的体系中的混合作用，还是在相对于 $CO_2$ 开放的体系中的混合作用，用 PHREEQC 模拟计算得到的混合水与实际水样有着相同的化学组成. 随着在混合过程中水的化学组成的变化，水的类型也会发生相应变化. 不同类型水的混合可以导致某些矿物的 *SI* 的显著变化. 一般情况下，造岩硅酸盐矿物及其可能的风化产物的 *SI* 在不同类型水的混合过程中都会或多或少地升高. 地下水的混合可以减弱钾长石、钠长石及钙长石等原生矿物在水中的溶解，而有利于次生矿物如高岭石、Ca - 蒙脱石、伊利石和水铝矿等的形成.

（2）不同类型水如富 Ba 水与富 $SO_4^{2-}$ 水的混合是 Clara 矿次生重晶石“Meiβelspat”形成的主要原 因. Ba 和 $SO_4^{2-}$ 有着不同的来源，并且在不同的水中被搬运迁移. 水样的分析结果及浸取实验结果都表明：富 Ba 的 Na - Ca - Cl - $HCO_3$ 类型水最有可能来自上覆的红色砂岩；而富 $SO_4^{2-}$ 的 Ca - Na - $SO_4$ - Cl 类型水，则来自重晶石脉、石英脉或含石膏 - 硫化物细脉的片麻岩，其中的 $SO_4^{2-}$ 与硫化物的氧化、石膏的溶解及重晶石中 $(Ca, Sr)SO_4$ 组分的溶解有关.

非常感谢 Clara 矿的 Huck 博士等其他在野外工作中给予帮助的矿山工作人员. 在水样分析和实验过程中得到了 Sigrid Hirth - Walter 和 Erika Lutz 等人的大力帮助，在此亦表示感谢. 本研究得到了 DAAD（德国学术交流中心）及 Sachtleben Bergbau GmbH 的财政资助.

## 参考文献

[1] Wigley T M L, Plummer L N. Mixing of carbonate waters [J]. Geochim. Cosmochim Acta, 1976, 40: 989 - 995.

[2] Runnels D D. Diagenesis, chemical, sediments, and the mixing of natural waters [J]. J. Sediment. Petrol., 1969, 39:

1188 – 1201.

[3] Parkhurst D L. User's Guide to PHREEQC—A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations [R]. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 1995. 95-4227.

[4] Parkhurst D L, Appelo C A J. User's Guide to PHREEQC (Version2) —A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations [R]. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 1999. 99-4259.

[5] Huck K H. Clara am Schwarzbruch [A]. In: Bliedtner M, Martin M. Erz-und Minerallagerstätten des Mittleren Schwarzwaldes [C]. Freiburg iBr: Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, 1986. 366 – 399.

[6] Biehler D. Kluftgrundwässer im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes—Ergebnisse von Untersuchungen in Stollen [J]. Tübinger Geowissenschaftlicher Arbeiten (TGA), Reihe C, 1995, C22: 1 – 95.

[7] Matthess G. Die Beschaffenheit des Grundwassers—Lehrbuch der Hydrogeologie, (2. Auflage) [M]. Berlin: Gegr. Borntraeger Berlin, 1990. 498.

[8] Hintze C. Handbuch der Mineralogie 1. 3 b, Sulfate [M]. Berlin: Walter de Gruyter & Co. Berlin und Leipzig, 1930. 3782 – 3889.

# Mixing of different waters and formation of secondary barite in the Clara mine, Black Forest, Germany

ZHU Yi-nian[1], Ingrid Stober[2], Kurt Bucher[3]

(1. *Department of Resources and Environmental Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin* 541004, *China*; 2. *Geological Survey, Baden – Württemberg, Albertstr*. 5, 79104 *Freiburg, Germany*; 3. *Institute of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, University of Freiburg, Albertstr*. 23*b*, 79104 *Freiburg, Germany*)

**Abstract**: The mixing of different waters can result in characteristic dissolution and precipitation processes, which could lead to a new and deviant property to the water. The mixing processes of ground waters, spring waters, surface waters and mine waters in the Clara mine are simulated using the program PHREEQC in the systems either closed or open to $CO_2$. The resulting mixture using PHREEQC is almost the same as the actual water sample; the large differences exist only in the minor components. During the mixing, the water type changes according to the changes of the water composition. The modeling results show that the mixing can cause a strong change of the saturation indexes and lead to the dissolution or precipitation of some minerals in the mixture. The mixing of the Ba-rich Na – Ca – Cl – $HCO_3$-type water with the $SO_4^{2-}$-rich Ca – Na – $SO_4$ – Cl-type water is the most important reason for the formation of secondary barite "Meiβelspat" in the Clara mine.

**Key words**: water; mixing process; simulation; PHREEQC; secondary barite; Clara mine; Germany