

贵州贞丰县皂凡山矿凝灰岩分解机理研究

郑明雄¹, 申岳龙²

(1. 昆明理工大学 计算中心, 昆明 650500

2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘要:遇水快速分解的凝灰岩对矿区勘查钻井等工作带来不利,有必要研究凝灰岩的相关性质及快速分解原因,为涉凝灰岩工程应用提供参考。使用 XRF、XRD、SEM、ICP-MS 及化学实验等方法,对贵州贞丰县皂凡山凝灰岩的分解机理进行了研究。结果表明:1)凝灰岩的主要矿物成分是石英、白云母、黄铁矿、金云母及高岭石,导致凝灰岩遇水快速分解的物质因素为云母和高岭石。2)凝灰岩内广泛存在微片层结构,这些片层结构具有强亲水性黏土的典型微观结构。凝灰岩内部孔隙、裂隙发育。微片层结构与孔隙裂缝均有利于水分在凝灰岩内部扩散与运移,也是凝灰岩快速分解的重要原因。3)凝灰岩中黄铁矿氧化生成硫酸及硫酸盐,ICP-MS 测试表明有大量离子在水中快速溶出,溶出也对凝灰岩分解起促进作用。4)钾盐、铵盐及硅酸盐对皂凡山凝灰岩具有显著的离子交换改性稳定作用,碳酸盐/碳酸氢盐具有显著的促进分解作用。钾离子等阳离子的离子交换稳定作用不及碳酸阴离子的促分解作用。富含具有微片层结构的强亲水硅酸盐矿物及硫酸盐溶解是皂凡山凝灰岩快速分解的主要原因。

关键词:皂凡山;凝灰岩;矿物成分;微观结构;溶出

中图分类号:P585

文献标志码:A

文章编号:1671-4172(2020)01-0050-05

Study on decomposition mechanism of tuff in Zaofanshan Mine, Zhenfeng County, Guizhou Province

ZHENG Mingxiong¹, SHEN Yuelong²

(1. Computing Center of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The tuff which is rapidly decomposed by water, is unfavorable to the exploration and drilling of the mining area. Therefore, it is necessary to study the related properties and causes of tuff's rapid decomposition, further to provide reference for the application of tuff engineering. In this paper, the decomposition mechanism of Zaofanshan tuff in Zhenfeng County, Guizhou Province was studied by XRF, XRD, SEM, ICP-MS and chemical experiments. The results indicated that: 1) The main mineral components of tuff were quartz, muscovite, pyrite, phlogopite and kaolinite. The material factors that caused the tuff to decompose rapidly with water were mica and kaolinite. 2) Micro-lamellar structures widely existed in tuff, which were just the typical microstructures of highly hydrophilic clays. Pores and fissures were well developed in tuff. The micro-lamellar structure and pore cracks were conducive to the diffusion and movement of water in tuff, which was also an important reason for the rapid decomposition of tuff. 3) Pyrite in tuff was oxidized to sulfuric acid and sulfate. ICP-MS test indicated that a large number of ions dissolve rapidly in water, and dissolution also promotes the decomposition of tuff. 4) Potassium salt, ammonium salt and silicate had remarkable ion exchange modification and stabilization effect on Zaofanshan tuff. Carbonate or bicarbonate presented a significant decomposition promotion effect. The ion exchange stability of cations such as potassium ions was less than the promoting decomposition of carbonate anion. Rich in highly hydrophilic silicate minerals with micro-lamellar structure and sulfate dissolution were the main reasons for rapid decomposition of Zaofanshan tuff.

Key words: Zaofanshan; tuff; mineral composition; microstructure; dissolution

1 概述

由于具有火成岩的物质成分和沉积成岩过程,凝灰岩是一种特殊的岩石。同时,很多凝灰岩还是高膨胀易分解的特殊软岩,分布十分广泛。软弱水敏凝灰岩与很多金属矿山紧密相关并对这些地区的勘查和开发产生十分不利的影响。有必要研究凝灰岩的膨胀和分解机理,以对涉凝灰岩工程应用提供参考。

贵州省兴义市贞丰县皂凡山毗邻紫金矿业水银洞金矿,与水银洞金矿直线距离约 4 km,保田项目部位于该地。该地区大地构造位于华南褶皱系右江褶皱带西延部分与扬子准地台西南缘重合地带,矿区是滇黔桂“金三角”系列卡林型金矿之一^[1]。该地区出露凝灰岩是一种典型遇水快速分解性凝灰岩。凝灰岩呈深灰色,灰质细腻,在水中 5 分钟内完全分解,分解物呈较均匀的细微片状和粉末状。

目前,针对滇黔桂“金三角”地区和水银洞地区的地质调查和研究较多^[1-4],认为该地区具有很好的卡林型金矿前景,但是对于该地区广泛分布的遇水高分散性凝灰岩的研究很少。在勘查钻井时,凝灰岩可能给钻井带来非常不利的影响,严重时可造成卡钻,如云南澜沧铅矿即由于凝灰岩发生卡钻事故。故有必要认知皂凡山地区凝灰岩的特性和分散机理,为涉凝灰岩工程应用提供参考,在含凝灰岩地区能及时采取有效的预防措施。同时,局部地点凝灰岩分散性研究是研究区域高分散性凝灰岩共性的一部分。

2 物质因素

元素及矿物成分是凝灰岩物理化学特性的基础。选取典型凝灰岩制成原样粉末,分别进行 XRD 和 XRF 测试。XRF 测试结果如表 1 所示,XRD 检测结果如表 2 所示。

表 1 皂凡山凝灰岩元素含量分析

Table 1 Element content analysis of Zaofanshan tuff /%					
元素	比例	元素	比例	元素	比例
O	48.906	K	2.869	Mn	0.022
Si	23.653	Ti	1.800	Cr	0.020
Al	10.058	Mg	0.332	Ca	0.119
Fe	6.098	F	0.285	Na	0.016
S	5.376	P	0.150	Co	0.011

由表 1 知,皂凡山凝灰岩中主要元素为 O、Si、Al、Fe、S、K,总的含量高达 97%,可估计凝灰岩中主要成分为石英、硅酸盐矿物及黄铁矿,其它成分占

比较小。XRF 仅可做定性参考,各矿物成分的比例由 XRD 测试定量确定(表 2)。

表 2 皂凡山凝灰岩的主要矿物含量

Table 2 Main mineral contents of Zaofanshan tuff /%						
石英	白云母	黄铁矿	金云母	高岭石	硬绿泥石	一水硬铝石
42.0	24.8	16.9	11.8	3.9	0.2	0.2

根据 XRD 测试结果,皂凡山凝灰岩中含有的矿物主要为石英、白云母、金云母、黄铁矿及高岭石,占绝对比例。其中白云母、金云母和高岭石占 40.5%,占比非常大。云母类矿物与黏土同属硅酸盐矿物,具有类似黏土的性质,其与黏土一样具有相近的矿物分子结构、类似的微片层结构、极强的亲水性等性质,其 X 衍射矿物特征峰与伊利石十分接近。白云母极易水化后转变成伊利石,伊利石还可以向蒙脱石和高岭石等高膨胀黏土矿物转化^[5-9]。高比例的硅酸盐矿物和黏土矿物,是皂凡山凝灰岩膨胀分解的最重要原因。

同时,由取样现场凝灰岩分布变化来看,山丘顶部坡面出露凝灰岩质地较纯,沿坡向下凝灰岩逐步粘土化。该现象与地势低矮处水分含量相对较高有极大关系,云母水化中水扮演了重要角色,风化过程伴随水化过程。黏土化对该地区的勘查钻井工作极为不利,钻井防塌应以防黏土和硅酸盐分散为主。

另外,皂凡山凝灰岩中含有较大比例的黄铁矿。黄铁矿是一种强还原性矿物,低价硫的氧化生成硫酸。pH 测试表明,皂凡山凝灰岩的水分解液的 pH 值可低至 2,在云贵地区多处高分解性凝灰岩中酸性最强,这与该地凝灰岩中黄铁矿比例较高有关。强酸对皂凡山凝灰岩产生刻蚀作用,并进一步和其它矿物进行化合反应产生硫酸盐,特别是 FeSO₄ 含量较高。硫酸及硫酸盐在多水环境中溶解流失,溶蚀作用使得凝灰岩骨架更松散、孔隙进一步发育。实际工程应用中,抗氧化措施可和疏水控水相结合。在钻井液中多为碱性环境,故勘察钻井时还需注意中和凝灰岩带来的强酸性。

3 微观结构因素

肉眼可见皂凡山凝灰岩非常细腻均匀和致密,但是在水中分解特别快。由于凝灰岩的遇水快速软化,薄片不易制得并必然损坏岩石原生形态结构,光学显微镜并不合适观测凝灰岩,采用 SEM 是最好的观测方法。由 SEM 可见凝灰岩的主要特征微结构是片层结构(图 1),这是云贵地区高分界性凝灰岩都有的微观形态,是黏土矿物和类黏土矿物的

典型结构。能谱检测结果表明(图 2),片层元素主要为 O、Si、Al 以及少量的 S、K,结合样品的 XRD 检测结果,可以推断片层主要为云母。凝灰岩内部孔隙裂缝发育(图 3~4)。孔隙主要为矿物粒间孔,由火山玻璃质脱玻化形成和氧化溶蚀产生。

微片层结构普遍存在于各地高膨胀易分解凝灰岩中,片层结构的强亲水性矿物具有较大的毛管压力,可使得水迅速进入凝灰岩微结构,不对称的硅氧四八面体分子结构遇水时微片具有卷曲力,使得凝灰岩遇水迅速松散化而强度丧失,并伴随孔隙的快速产生^[10]。强亲水性微片层结构也是快速分解的重要原因。

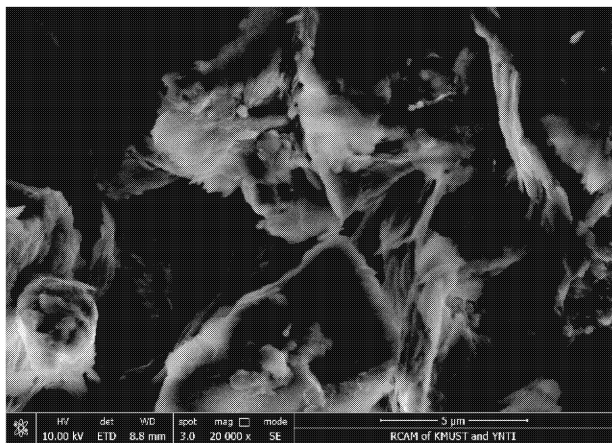


图 1 凝灰岩微片层结构
Fig. 1 Microlamellar structure in tuff

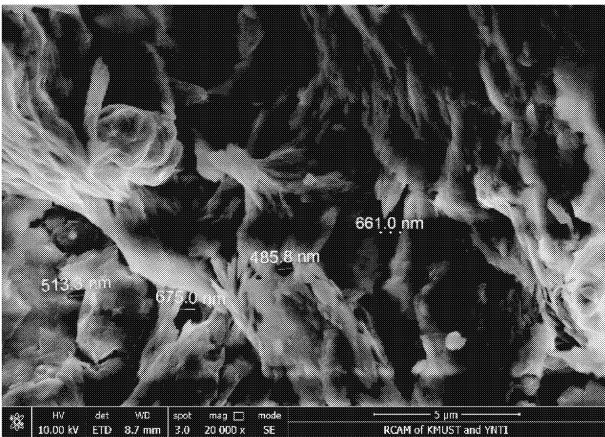


图 3 凝灰岩内的微孔隙
Fig. 3 Micropore in tuff

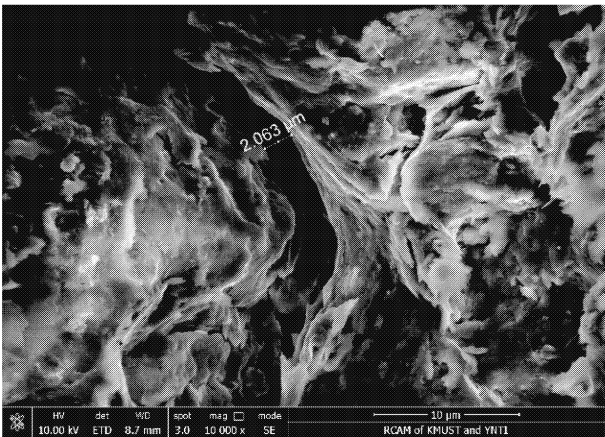


图 4 凝灰岩内的微裂隙
Fig. 4 Microfissures in tuff

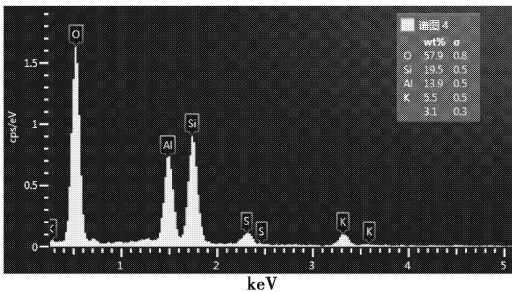


图 2 单个微片的能谱测试

Fig. 2 Energy spectrum testing of single microchip

4 离子溶出因素

由于凝灰岩风化氧化后产生硫酸及硫酸盐,酸及盐的溶出可加速凝灰岩在水中的分解。为研究离子溶出,本文做了溶出实验与测试。选取快速分解凝灰岩样品 5 g,置于 30 mL 蒸馏水中搅拌,2 分钟后过滤获得液体样品。对样品使用 ICP-MS 测试主要的离子浓度,结果见表 3(取两位小数)。

表 3 皂凡山凝灰岩的溶出离子
Table 3 Dissolved ions in Tuff of Zaofanshan

/ (μg · mL ⁻¹)					
Al	Na	Ca	K	Mg	Fe
70.17	56.88	25.52	10.65	3.08	浓度过高,超出检出限

由表 3 可知,快速完全分解的凝灰岩滤液中,有较多离子溶出。特别是铁离子浓度非常高,这与该地区凝灰岩中黄铁矿占比较大有关,黄铁矿氧化生成高酸性硫酸和 FeSO₄,该地区金矿中的金也主要附存于黄铁矿)。由表 3 可知高分解性凝灰岩在水中分解时均有较多离子溶出,离子溶出对凝灰岩分解起重要作用^[11]。钻井液防塌时应考虑离子溶出的影响。

5 化学研究与防塌

本文还对皂凡山凝灰岩做了系列防塌化学实验。实验表明硅酸根阴离子及钾铵阳离子对皂凡山

凝灰岩具有显著防塌作用。但是 K_2SiO_3 多呈硬块状,溶解缓慢,故也可混合使用 KCl 和 Na_2SiO_3 。以上实验说明钾盐等对凝灰岩具有离子交换改性防塌作用。仅使用盐溶液即能使皂凡山凝灰岩具有较长时间的稳定性,但稳定性并不是永久稳定(钾盐等对一些地区高分散凝灰岩的改性可使得凝灰岩稳定性改变更彻底,重新放于水中仍然不分解),在数天后凝灰岩仍然缓慢分解为较松散的块状物。可见仅仅使用盐溶液防塌并不够,为使凝灰岩稳定性更好,经试验,前期研究的针对高分散性凝灰岩的防塌钻井液配方对皂凡山凝灰岩更有效^[12]。防塌配方为:本地凝灰岩滤液(中和酸性)+膨润土+饱和 $NaCl$ + K_2SiO_3 (>5%) + $NaOH$ + 可溶淀粉 + 抗氧化剂。

化学实验还表明:皂凡山新鲜凝灰岩在碳酸盐或碳酸氢盐中分解迅速(分解速度明显快于在水中的分解速度)并有气泡产生,这是因为凝灰岩中的硫酸和碳酸盐/碳酸氢盐反应生成了 CO_2 ,碳酸盐/碳酸氢盐对皂凡山凝灰岩有一定的促进分解作用,钻井液中不能使用碳酸盐/碳酸氢盐。 K_2CO_3 和 $KHCO_3$ 等也具有促进分解,阳离子稳定作用不及碳酸阴离子分解作用。

6 结论

1)皂凡山凝灰岩中的白云母、金云母和高岭石比例合计达 40.5%,占比很大,大量亲水性极强的硅酸盐矿物是凝灰岩快速分解的物质因素。

2)皂凡山凝灰岩普遍具有典型的类黏土微片层结构,水层容易插入,该片层结构有利于凝灰岩在水中的分散。凝灰岩内部微孔隙裂缝发育,也有利于水分在凝灰岩内部的快速运移。

3)凝灰岩中黄铁矿占比较大,黄铁矿氧化产生硫酸和硫酸盐,硫酸和硫酸盐对凝灰岩具有溶蚀作用,并使得皂凡山凝灰岩分解液呈强酸性。ICP-MS 测试表明凝灰岩在水中短时间快速分解后有较多离子溶出,离子的快速溶出对本身结构松散的凝灰岩起到加速分散作用。

4)钾盐、铵盐及硅酸盐对皂凡山凝灰岩具有显著的离子交换改性稳定作用,可混合使用 KCl 和

K_2SiO_3 。而碳酸盐/碳酸氢盐具有显著的促进分解作用。钾离子等阳离子的交换稳定作用不及碳酸阴离子的促分解作用。

参 考 文 献

- [1] 赵 静,梁金龙,李 军,等. 贵州贞丰水银洞金矿床成因与成矿模式:来自载金黄铁矿 NanoSIMS 多元素 Mapping 及原位微区硫同位素的证据[J]. 地学前缘, 2018, 25(1):157-167. ZHAO Jing, LIANG Jinlong, LI Jun, et al. Genesis and metallogenic model of the Shuiyindong gold deposit, Guizhou Province: evidences from high resolution Multi Element Mapping and in situ sulfur isotopes of Au carrying pyrites by NanoSIMS [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25 (1): 157-167.
- [2] 王崇予. 贵州贞丰水银洞金矿石矿相学特征研究及意义[D]. 成都:成都理工大学, 2017. WANG Chongyu. Study on the mineralogy characteristics of the Shuiyindong gold ore in Guizhou Province[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017.
- [3] 吴贺新,赵玉娟,金元南. 滇、黔、桂“西南金三角”卡林型矿床地质特征[J]. 科技信息, 2016(10):133. WU Hexin, ZHAO Yujuan, JIN Yuannan. Geological characteristics of the Carlin-type deposits in the “Southwest Golden Triangle” of Yunnan, Guizhou and Guangxi [J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2016(10):133.
- [4] 文 明,邵拥军,叶洪华. 黔西南泥堡金矿床矿石地球化学特征及其地质意义[J]. 黄金, 2018(1):20-24. WEN Ming, SHAO Yongjun, YE Honghua. Geochemical characteristics of ores from Nibao Gold Deposit in Southwestern Guizhou and their geological significance [J]. Gold, 2018(1):20-24.
- [5] 赵珊茸,边秋娟. 结晶学及矿物学[M]. 北京:高等教育出版社, 2009. ZHAO Shanrong, BIAN Qiujuan. Crystallography and mineralogy [M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [6] 孙庆峰,CHRISTOPHE Colin,陈发虎,等. 气候环境变化研究中影响粘土矿物形成及其丰度因素的讨论[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(2):291-300. SUN Qingfeng, CHRISTOPHE Colin, CHEN Fahu, et al. A discussion on the factors affecting formation and quantity of clay minerals in climatic and environmental researches [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2011, 30(2):291-300.
- [7] KOBAYASHI K, LIANG Y, MURATA S, et al. Ion distribution and hydration structure in the stern layer on muscovite surface [J]. Langmuir, 2017, 33(15):3892-3899.

method of stress intensity Factor at Penetration crack Tip of Plate [J]. Journal of Harbin University of Engineering, 2011, 32(1): 129-134.

[8] 席婧仪,陈忠辉,张 伟. 单轴拉伸作用下不等长裂纹相互影响的断裂力学分析[J]. 岩石力学与工程学报,2014,33(增刊 2): 3625-3630.

XI Jingyi, CHEN Zhonghui, ZHANG Wei. Fracture mechanics analysis of the interaction between unequal length cracks under uniaxial tension [J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2014, 33 (S2): 3625-3630.

[9] 曹 平,曹日红,赵延林,等. 岩石裂纹扩展-破断规律及流变特征[J]. 中国有色金属学报,2016, 26(8):1737-1762.

CAO Ping, CAO Rihong, ZHAO Yanlin, et al. Crack propagation-fracture law and rheological characteristics of rock[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26 (8): 1737-1762.

[10] 曾 晟,王少平,张 妮. 冲击荷载下岩石裂纹扩展研究进展[J]. 黄金科学技术,2019,27(1):52-62.

ZENG Sheng, WANG Shaoping, ZHANG Ni. Research progress of rock crack propagation under impact load [J]. Gold Science and Technology, 2019, 27(1): 52-62.

[11] 汪 波,朱哲明,何 廉. 压缩荷载作用下 3 条共线裂纹贯穿裂纹方形平板强度的实验与数值研究[J]. 工程科学与技术, 2014(增刊 1):74-78.

WANG Bo, ZHU Zheming, HE Lian. Experimental and numerical study on the strength of three collinear cracks through cracked square plates under compression load [J]. Engineering Science and Technology, 2014 (S1): 74-78.

[12] 郑 涛,朱哲明,金文城,等. 压缩荷载下 3 条对称的共线裂纹应力强度因子的解析解[J]. 工程科学与技术, 2013(增刊 1): 58-62.

ZHENG Tao, ZHU Zheming, JIN Wencheng, et al. Analytical solution of stress intensity factors of three symmetrical collinear cracks under compression load [J]. Engineering Science and Technology, 2013 (S1): 58-62.

~~~~~

(上接第 53 页)

[8] NARASIMHAN LOGANATHAN, ANDREY G KALINICHEV. Quantifying the mechanisms of site-specific ion exchange at an inhomogeneously charged surface: case of Cs<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> on hydrated muscovite mica[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017,121(14): 7829-7836.

[9] 邢希金,赵 峰. 黑云母水化机理及对注水开发影响[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2009,31(2):81-84.

XING Xijin, ZHAO Feng. Biotite hydration mechanism and the influence on water injection production [ J ]. Journal of Southwest Petroleum University ( Science & Technology Edition) , 2009,31(2):81-84.

[10] 郑明雄,李 峰,曹广祝. 澜沧高膨胀凝灰岩的微观结构及膨胀机理研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2012(5): 5-10.

ZHENG Mingxiong, LI Feng, CAO Guangzhu. Research on microstructure and expansion mechanism of Lancang high expansion tuff [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2012(5):5-10.

[11] 郑明雄,李 峰. 饱和盐水钻井液对高膨胀凝灰岩的防塌机理分析[J]. 石油钻采工艺, 2014,36(1):51-56.

ZHENG Mingxiong, LI Feng. Anti-caving mechanism analysis of saturated saltwater drilling fluid for high expansion tuff[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2014,36(1): 51-56.

[12] 郑明雄,李 峰,曹广祝. 澜沧铅矿水敏凝灰岩的性质与防塌钻井液研制[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2013 (1): 32-36.

ZHENG Mingxiong, LI Feng, CAO Guangzhu. Research on properties of water sensitive tuff in Lancang lead mine and its anti-collapse drilling fluid[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition) , 2013 (1): 32-36.