

doi:10.3799/dqkx.2014.028

罗河铁矿水文地球化学特征及成因

龚 星¹, 陈植华^{2*}, 罗朝晖²

1. 中国地质大学研究生院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

摘要: 作为庐枞盆地较早开展勘探工作的罗河铁矿, 矿区揭露的地下水可分为潜水和承压水2类, 潜水表现为弱碱性 HCO_3^- - Ca^+ · Mg^{2+} 型水; 区域构造和凝灰岩阻隔了潜水和承压水的水力联系, 承压水以 SO_4^{2-} - Ca^{2+} 型微咸温水为主, 水化学成分不受外界因素变化影响. 离子比例系数和相关性分析说明承压水中主要水化学反应包括硫酸盐矿物溶解和阳离子交换. PHREEQC反向模拟 SO_4^{2-} - Ca^{2+} 型承压水的成因主要是砖桥组下段次生石英岩中大量硬石膏、石英和水云母的原位溶解; 与此同时, 地下水中沉淀生成了方解石和绿泥石, 石膏溶解的 Ca^{2+} 离子吸附交换粘土矿物中的 Na^+ 离子, 少量黄铁矿还发生了氧化还原反应. 分析结果验证了罗河铁矿深部地下水相对封闭, 补给有限, 以静储量为主.

关键词: 地球化学; 反向模拟; 聚类分析; 矿床; 罗河铁矿.

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2014)03-0293-10

收稿日期: 2013-07-11

Hydrogeochemical Characteristics and Genesis of Luohe Iron Deposit

Gong Xing¹, Chen Zhihua^{2*}, Luo Zhaohui²

1. Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: As one well-explored region of Luzong Mesozoic volcanic basin, the groundwater revealed in Luohe iron deposit can be divided into two types, namely, unconfined and confined groundwater. The unconfined groundwater is alkalinescent HCO_3^- - Ca^+ · Mg^{2+} water, while the confined groundwater is the SO_4^{2-} - Ca^{2+} brackish warm water due to the fact that their hydrochemical compositions are almost not affected by external changes because of the water blocking properties of regional structure and volcanic tuff. Ion proportionality coefficients and correlation analyses illustrate that major hydrochemical reactions in confined groundwater are sulfate mineral solution and cation exchange. PHREEQC inverse simulation shows that the cause of SO_4^{2-} - Ca^{2+} confined groundwater is the numerous anhydrite, quartz and hydromica solution in site, at the same time, some calcite and chlorite precipitate as the secondary minerals. Meanwhile, Ca^{2+} that was dissolved from anhydrite absorbs and exchanges with Na^+ in clay mineral, and few pyrites have redox reaction. The analysis verifies the hydrogeological condition of relative closed, limited recharge and static reserves of deep groundwater in Luohe iron deposit.

Key words: geochemistry; inverse simulation; cluster analysis; ore deposits; Luohe iron deposit.

火山热液型金属矿体围岩中赋存的地下水是区域水-岩-热系统的产物, 岩浆热液成矿及冷却过程中地下水的溶滤作用与岩浆热液的混合作用导致矿区地下水富集某些特殊离子和微量元素(李学礼, 1992; Casentini *et al.*, 2010; Iwagami *et al.*, 2010). 因此, 这类地区地下水水文地球化学特征是

研究矿区水文地质条件及水-岩相互作用的重要依据(周文斌和李学礼, 1995; 邵飞, 2005; Cuoco *et al.*, 2010); 另一方面, 地下水水化学成分时空变化分析是判断区域构造导水能力的有效手段(Aiuppa *et al.*, 2006), 对矿坑疏干降水有重要指导意义. 庐枞盆地是构造和火山岩浆活动共同作用形成

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51109192).

作者简介: 龚星(1987-), 博士研究生, 主要从事水文地球化学和流域水循环研究. E-mail: g_xing@126.com

* 通讯作者: 陈植华, E-mail: zhchen@cug.edu.cn

的断陷盆地,其多期次强烈的岩浆活动在长江沿岸形成了丰富的金属矿产(任启江等, 1993). 罗河铁矿是庐枞盆地较早开展勘探工作的矿区,该地区火山岩的形成、演化以及成矿模式已有较深入的研究(巫全淮等, 1983; 储雪蕾等, 1986; 张甲忠, 1990). 然而,多旋回沉积火山碎屑岩水文地球化学特征的研究仍以定性分析为主(阎如璩, 1984; 黄文斌等, 2010). 本文在调研庐枞盆地区域火山岩特征及矿床地质成因的基础上,充分收集罗河铁矿的历史地下水水化学测试数据,结合笔者实地水文地质勘察工作,分析了罗河铁矿水文地球化学特征,并利用 PHREEQC 反向模拟定量讨论了矿区深层地下水的成因,填补了罗河铁矿水文地球化学定量研究的空白,为制定矿区后期地下水疏干降水方案提供重要依据.

1 矿区地质背景

庐枞火山盆地呈耳状发育于扬子板块北缘,罗河一缺口断裂为西部新生代断陷沉积盆地与中生代庐枞盆地界限(任启江等, 1993). 区域出露地层包括早白垩世火山岩系及杨湾组红层和新生代松散堆

积物(周涛发等, 2008). 罗河铁矿位于庐枞盆地的西北边缘,出露地层有砖桥组、双庙组、杨湾组和全新统松散堆积层,其中杨湾组及双庙组地层主要分布在罗河一缺口断裂以西,砖桥组在矿区范围内仅出露上段粗安岩,下段岩体受火山热液强烈改造,强酸性向弱酸性过渡的环境造成二氧化硅的大量沉淀,形成孔洞发育的次生石英岩(江满容, 2001),而磁铁矿主矿体埋藏于次生石英岩类之下(赵文广等, 2011). 矿区断裂构造较发育,多数属于压扭性且延伸范围有限,只有北东向的 F001(罗河一缺口)断裂、北西向的 F201 断裂和北北西向的 F310 断裂切割了深部岩体(图 1).

根据地下水埋藏条件划分,矿区地下水可分为潜水和承压水 2 类,其中潜水包括全新统松散堆积物孔隙水以及杨湾组、双庙组和砖桥组上段风化裂隙水. 承压水指砖桥组下段次生石英岩中赋存的裂隙孔洞水,含水层顶、底板平均标高分别为 -260.34 m、-345.18 m,地下水埋深约 2~3 m,该含水层孔洞和网状裂隙发育,是矿区主要含水层,并被 F001、F201、F310 等压扭型阻水断裂所切割(安徽省庐江罗河铁矿详细地质勘探报告,1980年12

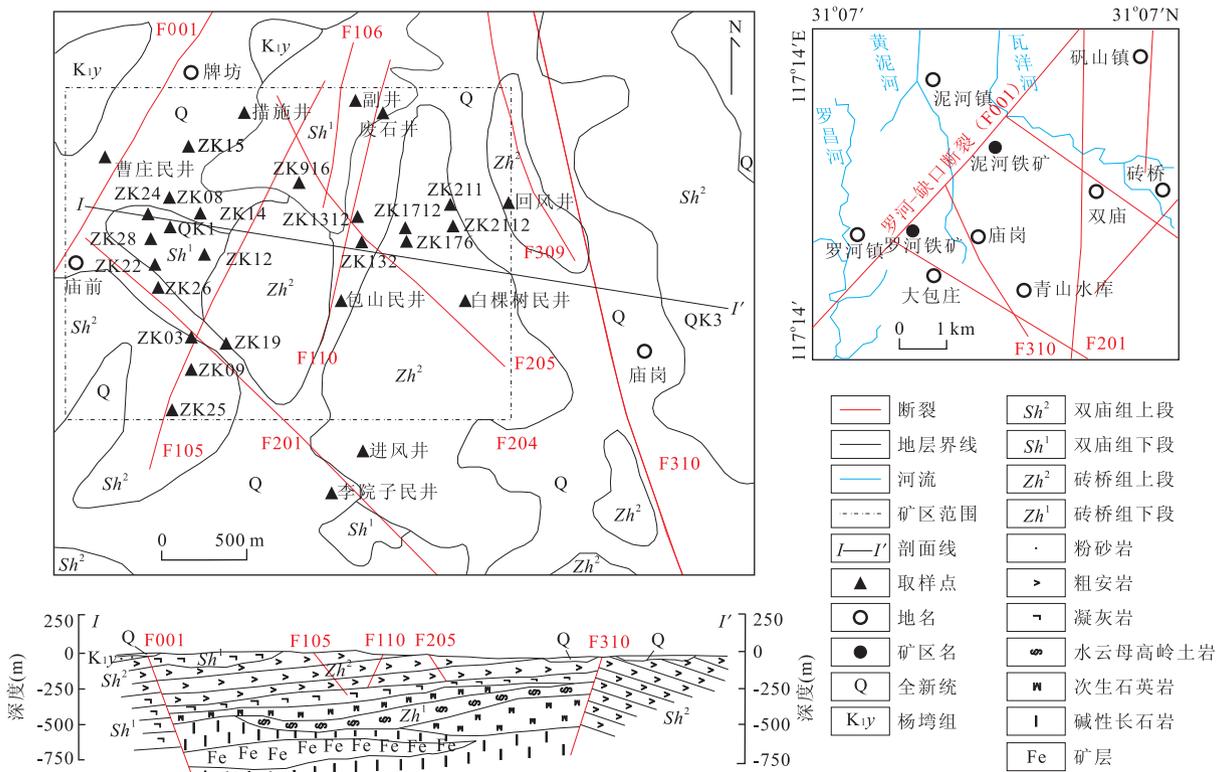


图 1 罗河铁矿构造简图及取样点位置

Fig. 1 Regional tectonic map of Luohe iron deposit and sampling sites

表 1 罗河铁矿地下水水化学测试结果
Table 1 Groundwater hydrochemical test data of Luohe iron deposit

编号	取样点	类型	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	TDS
1	ZK1312	矿层水	21.500	155.000	541.480	22.370	10.280	1 626.780	119.600	7.20	2.60
2	ZK12		16.270	287.800	598.800	38.670	9.220	1 978.490	244.690	7.80	3.39
3	ZK22		17.920	225.210	614.430	39.160	7.450	1 987.130	233.090	6.40	2.88
4	ZK14		19.580	381.340	588.370	40.690	13.120	2 233.620	218.450	6.40	3.39
5	ZK211		9.300	42.290	634.900	27.000	2.800	1 435.480	221.530	6.70	2.35
6	ZK09		14.110	151.970	522.310	33.410	20.210	1 594.560	201.040	7.20	2.66
7	ZK24		2.800	89.600	607.750	102.320	7.520	1 875.000	179.740	6.70	2.49
8	ZK25		24.200	198.000	617.020	40.760	4.380	1 866.450	218.940	6.90	4.80
9	ZK28		17.300	168.000	542.280	33.200	4.250	1 639.740	201.360	6.90	3.04
10	ZK2112		13.400	50.000	630.700	28.680	2.190	1 529.490	198.920	6.80	2.50
11	ZK2112		12.200	49.000	636.870	23.220	1.060	1 570.580	190.990	7.20	2.39
12	ZK916		12.000	70.000	476.150	24.190	3.100	1 321.000	113.500	6.90	2.02
13	ZK19		16.600	246.380	612.020	36.240	4.250	1 973.550	217.830	6.90	3.11
14	ZK26		8.300	240.380	593.180	33.320	5.320	1 915.200	214.180	7.30	2.88
15	ZK08		16.600	158.000	623.010	36.820	7.800	1 837.920	216.620	7.60	2.90
16	ZK03		13.280	253.730	602.000	42.200	7.800	2 021.760	201.970	7.80	3.06
17	ZK15	砖桥组 承压水	17.760	231.440	667.810	38.670	9.220	1 940.630	230.040	6.40	2.90
18	ZK15		21.000	164.000	635.050	37.400	3.490	1 866.450	209.300	7.00	3.03
19	ZK15		16.200	150.000	628.450	23.330	8.510	1 822.560	218.450	7.50	2.89
20	ZK132		19.500	151.320	605.210	30.700	11.730	1 768.700	193.470	7.30	2.70
21	ZK1712		14.940	51.930	573.950	21.280	7.800	1 468.200	155.600	7.30	2.25
22	ZK176		18.800	65.000	564.530	18.970	4.960	1 430.300	191.760	7.50	2.35
23	废石井		10.000	86.400	383.390	19.440	17.340	1 001.090	206.370	7.10	1.70
24	副井		15.000	130.000	556.430	35.730	24.280	1 537.400	250.980	7.50	2.49
25	进风井		7.500	51.560	402.780	24.420	24.280	1 018.960	153.400	7.50	1.64
26	进风井		21.040	47.070	526.300	34.360	5.270	1 358.290	109.360	7.50	2.12
27	进风井		7.860	47.400	527.000	16.500	6.930	1 329.000	130.100	7.50	2.08
28	措施井		25.980	180.990	540.080	59.540	5.270	1 765.100	220.610	7.90	2.82
29	措施井		17.730	170.000	604.600	88.450	5.270	1 948.100	245.120	6.90	3.10
30	措施井		29.100	281.900	542.400	44.180	28.130	1 979.220	109.360	7.50	3.03
31	措施井		20.090	233.000	430.000	36.440	22.540	1 612.000	89.090	7.50	2.48
32	回风井		12.730	51.410	599.100	63.810	3.520	1 649.350	175.350	7.60	2.57
33	回风井		48.750	376.900	393.900	16.650	37.840	1 798.200	93.820	7.44	2.72
34	回风井		15.780	74.000	564.000	26.100	6.930	1 553.000	110.500	7.40	2.38
35	ZK916		3.200	55.400	23.450	15.810	3.300	12.970	246.620	8.00	0.33
36	ZK19	砖桥组 潜 水	9.200	30.000	28.660	0.020	3.190	22.260	177.570	7.50	0.25
37	副井		1.000	218.000	21.620	3.170	22.230	243.130	303.090	7.80	0.70
38	废石井		5.000	91.200	65.650	14.920	17.340	114.410	345.800	8.00	0.60
39	QK1	双庙组 潜 水	5.400	91.250	30.060	9.240	5.320	61.440	288.010	7.30	0.49
40	QK3		5.600	30.300	32.700	0.370	7.700	14.610	178.790	7.80	0.18
41	包山		3.800	9.800	20.840	10.210	8.860	12.010	109.220	7.40	0.13
42	李院子	松散层 潜 水	3.000	8.200	51.300	10.820	7.800	12.970	199.500	7.60	0.21
43	曹庄		0.300	8.800	15.630	6.930	10.280	13.920	67.120	7.50	0.12
44	白棵树		0.400	13.700	24.050	17.270	10.280	12.000	170.850	7.50	0.17

注:离子浓度单位为 mg/L,TDS(固体溶解总量)单位为 g/L.

月),地下水补给和径流条件差.浅部潜水各含水岩组之间无相对隔水层存在,可以认为它们之间有一定的水力联系;但砖桥组上段粗安岩下伏凝灰岩类以泥质成分为主,裂隙不发育,在潜水与承压水间起相对隔水作用.下伏矿体及围岩一般为隔水岩体,但直接与次生石英岩类含水层位相接触后或有断裂沟

通时,矿体围岩也可少量含水.

2 矿区地下水水化学特征

2.1 数据采集

笔者本次收集了罗河铁矿 20 世纪 70 年代和

21 世纪初 30 个取样点的水化学数据共 44 组, 其中潜水 10 组, 承压水 34 组. 由于样品采集及测试分析年代较早, 因而测试项目仅完整覆盖 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、pH 值、TDS, 部分水样监测了水温、 SiO_2 等指标, 本文水化学特征分析主要基于常量元素, 水文地球化学反向模拟则综合利用多个水化学参数.

通常状态下, 阴阳离子的平衡检查是检验样品可靠性的一种重要方法(苏乔等, 2011). 检查公式为:

$$E = \frac{\sum m_c - \sum m_a}{\sum m_c + \sum m_a} \times 100\%,$$

式中: E 为相对误差(%), m_c 、 m_a 分别为阳离子和阴离子的毫克当量浓度(meq/L). 全部样品离子平衡相对误差在 -4.95% ~ 3.52% , 其中正平衡样品 24 个, 平均相对误差为 1.22% ; 负平衡样品 20 个, 平均相对误差为 -1.14% , 故可认为本文采用数据是可信的. 取样点位置见图 1, 各组水样测试结果见表 1.

2.2 地下水水化学特征

结合水化学测试结果和 piper 三线图(图 2)可知, 罗河铁矿不同类型地下水水化学特征存在差异. 承压水 TDS(固体溶解总量)一般大于 2 g/L , 阴离子以 SO_4^{2-} 为主, 含量为 $1\ 000\sim 2\ 000\text{ mg/L}$; 优势阳离子为 Ca^{2+} , 其次为 Na^+ , 为 $SO_4^{2-}-Ca^{2+}$ 型微咸水, pH 值为 $6.4\sim 7.8$. 潜水 TDS 为 $0.17\sim 0.70\text{ g/L}$, 属于 $HCO_3^- - Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$ 型水, pH 为 $7.3\sim 8.0$. 利用 SPSS 将水化学数据标准化处理后进行 Q 型聚类分析(图 3), 砖桥组下段承压水(包括矿层裂隙水)与潜水的水化学成分明显区分开来. 而潜水的分类结果则并未严格体现含水介质的差异, 但基岩裂隙水的相互距离明显大于松散层裂隙水, 这与裂隙水的径流途径长、水-岩相互作用时间长、水化学成分变化较大有关.

另外, 水化学分类和聚类分析结果中, 矿体裂隙水与上覆次生石英岩裂隙孔洞水近似, 这与取样点 ZK1312 的矿体和次生石英岩类含水层直接接触的实际条件相一致. 据 ZK281、ZK916 等孔的抽水试验结果, 赋存于杨湾组、双庙组及砖桥组上段的潜水单位涌水量仅 $0.002\sim 0.009\text{ L/s} \cdot \text{m}$ (安徽省庐江罗河铁矿钻孔抽水试验成果表, 1980), 对矿区的充水意义不大. 因而, 后文重点探讨砖桥组含水岩组, 尤其是下段次生石英岩承压水的水文地球化学特征.

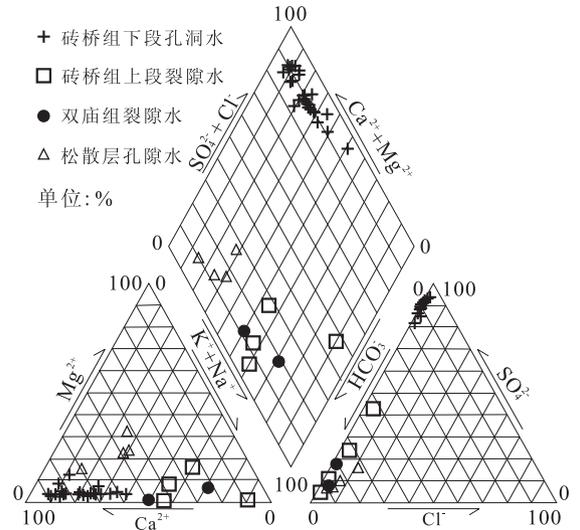


图 2 罗河铁矿地下水 piper 三线图

Fig. 2 Piper figure of groundwater of Luohe iron deposit

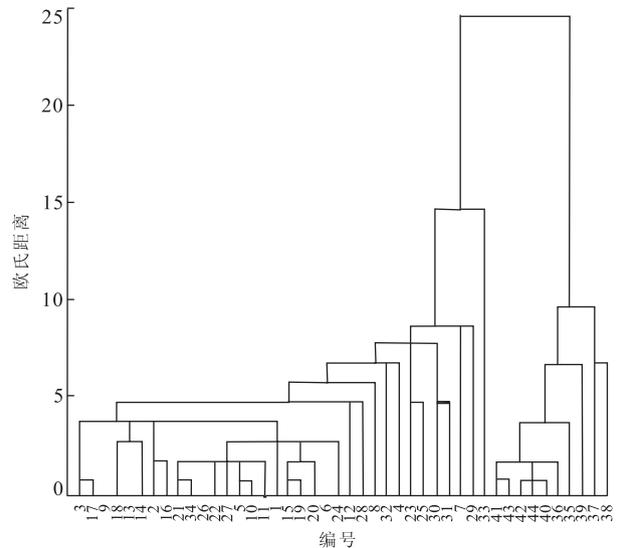


图 3 罗河铁矿地下水 Q 型聚类分析

Fig. 3 Q-cluster analysis of groundwater of Luohe iron deposit

3 砖桥组地下水水文地球化学特征

3.1 水化学成分时空变化特征

利用矿区 ZK916、ZK19、副井、废石井分层监测砖桥组上、下段不同含水层的钻孔水化学测试数据, 绘制地下水水化学成分随深度变化剖面图(图 4). 由图可知, 弱酸至中性的下段承压水各阳离子浓度、 SO_4^{2-} 浓度、TDS 和水温均大于上段弱碱性潜水, 其余阴离子浓度变化不大. 其次, 潜水各离子浓度和 TDS 总体随深度增加而增加, 水温呈递减趋势, 承压水的变化则缺乏明显的规律性, 不同深度的水化

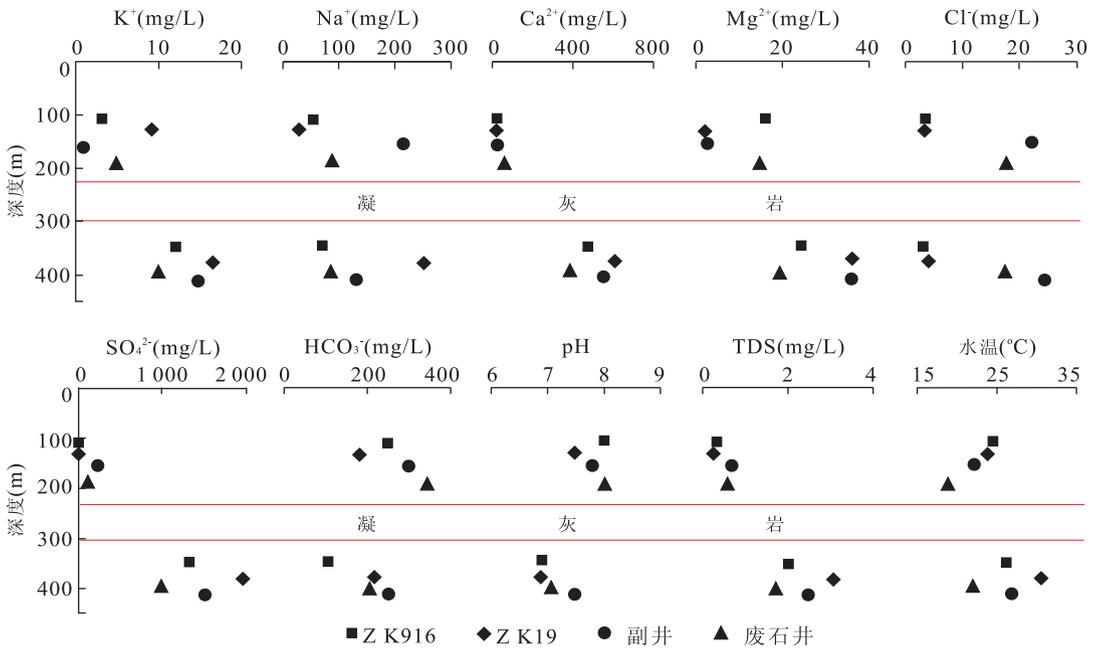


图 4 砖桥组地下水水化学成分随深度变化剖面图

Fig. 4 Sections of chemical compositions of groundwater changes with depth of Zhuangqiao Formation

学参数都表现为相近的区间形态。

砖桥组上段粗安岩靠近地表,表层风化带裂隙较发育,大气降水入渗滤裂隙中,含碳酸盐及少量高岭土、石英充填物,因而表现为弱碱性重碳酸盐型水;随着径流深度的增加,溶滤作用更充分,离子浓度增加.另一方面,由于构造控水作用,次生石英岩含水层地下水仅通过微弱导水断裂和裂隙缓慢渗流,因而赋存于地温高于 30℃ 的浅色蚀变带(阎如琏, 1984)的地下水与围岩水-岩相互作用充分,水温较上部潜水普遍高 3~5℃,矿化度高出 2 g/L,而地下水本身径流异常缓慢,几乎处于停滞状态,所以该层内水化学成分未表现出流动水的特征。

另外,承压水多个水文年丰、平、枯多期水化学成分变化曲线(图 5)表明地下水几乎不受外界因素变化影响,不同钻孔不同时期的水化学组分高度一致,并且 30 余年保持稳定,这也充分说明承压水与外界联系微弱.另外,从 20 世纪 70 年代开展矿区勘探至今,承压水水位逐年下降,钻孔涌水量逐年减小,早期抽水实验主孔及所影响的观测孔水位始终无法恢复到抽水前水位,也说明地下水动力补给贫乏,消耗静储量特征明显。

20 世纪 70 年代的水样水温多大于 30℃,21 世纪初地下水水温降低至 22~27℃,矿化度也普遍减小 0.5 g/L,但水化学成分仍以 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 为主,这是由于矿区勘探及施工加强了地下水与外界的热量

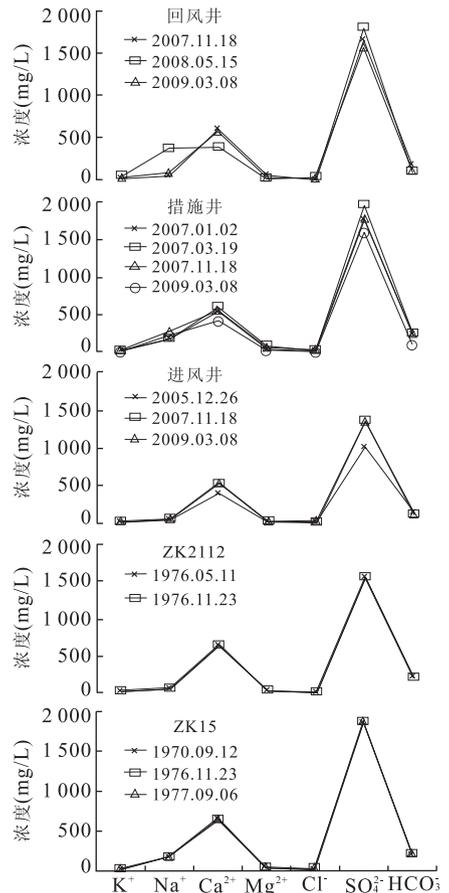


图 5 承压水水化学成分随时间变化曲线

Fig. 5 Curves of chemical composition changes with time of confined groundwater

表 2 砖桥组地下水水化学离子比例系数

Table 2 Proportionality coefficients of groundwater hydrochemical ion of Zhuanqiao Formation

地下水类型	潜水			承压水		
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
离子比例系数						
$\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{Na^+}$	1.10	0.11	0.64	17.26	1.20	6.47
$\gamma_{Mg^{2+}}/\gamma_{Ca^{2+}}$	1.12	0.13	0.47	0.28	0.05	0.11
$\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$	24.51	8.12	15.57	89.48	3.28	34.15
$\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$	4.34	0.21	2.25	1.06	0.53	0.82
$\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{HCO_3^-}$	0.58	0.22	0.39	15.57	5.67	9.78
$\gamma_{SO_4^{2-}}/\gamma_{Cl^-}$	8.09	2.91	5.26	1095.83	31.04	224.47
$\gamma_{HCO_3^-}/\gamma_{Cl^-}$	43.49	7.93	23.86	104.86	1.44	20.38
$\gamma_{SO_4^{2-}}/\gamma_{HCO_3^-}$	1.02	0.07	0.42	24.36	6.16	12.29

表 3 砖桥组承压水相关矩阵系数之间的比值

Table 3 Pearson coefficient of correlation matrix of confined groundwater of Zhuanqiao Formation

水化学参数	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	TDS
TDS									1.000
K ⁺	1.000	0.189	0.075	-0.027	0.027	0.221	-0.218	0.142	0.244
Na ⁺		1.000	-0.008	0.009	0.425	0.762	0.330	-0.081	0.593
Ca ²⁺			1.000	0.013	-0.661	0.582	0.593	-0.308	0.537
Mg ²⁺				1.000	-0.084	0.046	0.251	0.203	0.126
Cl ⁻					1.000	-0.072	-0.368	0.241	-0.144
SO ₄ ²⁻						1.000	0.376	-0.206	0.801
HCO ₃ ⁻							1.000	-0.282	0.431
pH								1.000	-0.202

注：以上离子比例系数为 mEq/L.

和水流交换.

3.2 离子比例系数分析

不同成因地下水的某些比例系数在数值上有明显的差异(沈照理等, 1993). 罗河铁矿砖桥组地下水特征离子比例系数见表 2.

首先,潜水和承压水的 $\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$ 系数都大于 1, 说明地下水中的 Na⁺ 不是单一的岩盐来源. 其次, 承压水和潜水的 $\gamma_{Mg^{2+}}/\gamma_{Ca^{2+}}$ 系数均远小于海水值 5.5, 因此可以排除地下水与海相沉积水混合的可能性(周慧芳等, 2011). 再者, 承压水的 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{Na^+}$ 和 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{HCO_3^-}$ 系数远大于潜水, 说明深层承压水可能溶解了部分含钙非碳酸盐矿物, 并可能发生阳离子交换作用(韩冬梅, 2007). 同时, 随地下水埋藏深度增加, $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 系数减小, 结合反映阴离子演化过程及组分配比变化的(刘文生, 1993) $\gamma_{SO_4^{2-}}/\gamma_{Cl^-}$ 和 $\gamma_{SO_4^{2-}}/\gamma_{HCO_3^-}$ 系数显著增加, $\gamma_{HCO_3^-}/\gamma_{Cl^-}$ 系数接近, 说明承压水阴离子演化以溶解硫酸盐矿物为主.

3.3 相关性分析

相关性分析可揭示地下水水化学参数的相似相异性及来源的一致性和差异性(章光新等, 2006). 由于砖桥组上段粗安岩潜水样品数量较少, 因此相

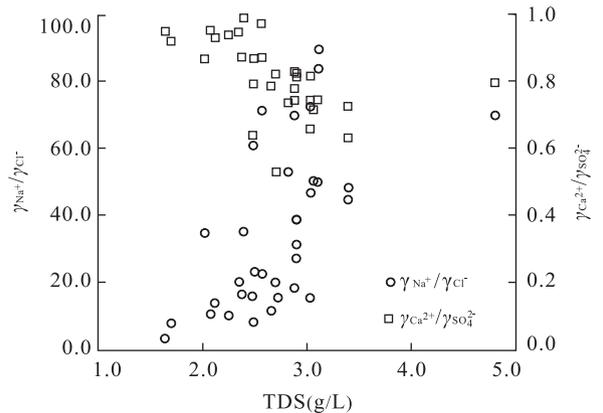


图 6 砖桥组承压水 TDS- $\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$ 、 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 关系

Fig. 6 Relations of TDS- $\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$ 、 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ of confined groundwater of Zhuanqiao Formation

关性分析主要利用 SPSS 统计软件针对下段次生石英岩承压孔洞水, 计算所得 Pearson 相关矩阵系数如表 3.

由相关矩阵系数可知, 承压水的 TDS 与 SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺ 的相关系数较大, 由 $\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$ 、 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 随 TDS 的变化点图(图 6)可知, $\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$ 系数随着 TDS 的增加呈上升的趋势, $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 系数却

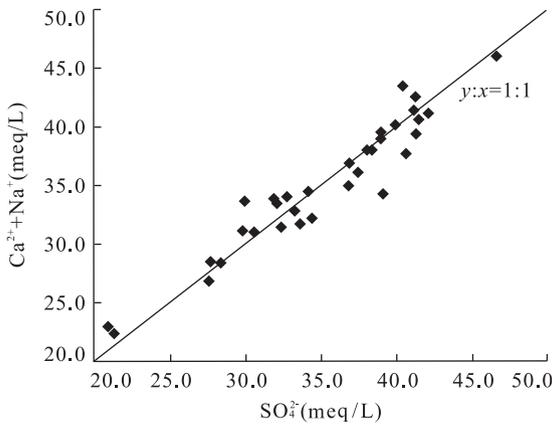


图 7 砖桥组承压水 SO_4^{2-} -($Ca^{2+} + Na^+$)关系

Fig. 7 Relation of SO_4^{2-} and $Ca^{2+} + Na^+$ of confined groundwater of Zhuanqiao Formation

逐渐减小,说明地下水溶解的 Ca^{2+} 离子浓度逐渐增加,并开始与含水层中粘土矿物吸附的 Na^+ 进行离子交换,导致地下水中的 Na^+ 离子增加,相反 Ca^{2+} 离子减少. SO_4^{2-} 是承压孔洞水的主要阴离子,由相关分析可知, SO_4^{2-} 离子浓度主要与 Na^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度正相关, $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 系数大部分小于但十分接近 1,说明 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 可能来自石膏溶解,根据以上阳离子交换的推断,作($Na^+ + Ca^{2+}$)- SO_4^{2-} 关系图(图 7)可知, SO_4^{2-} 与 $Na^+ + Ca^{2+}$ 的摩尔浓度比值接近 1:1,也验证了发生离子交换反应的可能性.

4 水文地球化学模拟

地下水流系统中水溶液化学组分变化过程的模拟可以反映出地下水中所发生的各种水文地球化学作用过程以及各种组分的存在形式和含量分布(魏亚妮等, 2010). 利用 PHREEQC2.0 对罗河铁矿砖桥组承压水进行反向模拟,推导和量化化学反应过程,从而讨论地下水的成因,验证前文对水-岩相互作用的猜想,为矿区后期疏干降水和矿坑水处理提供依据.

4.1 地下水化学组分存在形式及饱和指数计算

确定地下水流系统中各水化学成分存在形式的

含量,进而对地下水中模拟所需矿物的饱和指数进行计算,可对矿物在给定水溶液环境下的溶解或沉淀趋势进行判断. 模拟点取 1976 年平水期 ZK916 上部粗安岩潜水作为初始水(35 号样),下部次生石英岩承压水作为终态水(12 号样),模拟点水化学分析结果如表 4.

反应矿物相方面,次生石英岩所含矿物包括石英、碳酸盐、高岭土、水云母、硬石膏、黄铁矿、绿泥石、磁铁矿. 另外,黄清涛(1984)指出罗河铁矿成矿热液含有 O_2 ,成矿环境为氧化条件,矿区回风井等多个钻孔监测到承压水侵蚀性 CO_2 含量较高,因而将 O_2 、 CO_2 作为参与水文地球化学作用的矿物相. 在前文的分析中已说明存在阳离子交替吸附作用的可能性,因此将阳离子交换作用也作为“可能矿物相”之一.

从模拟点组分存在形式结果(表 5)可以看出, Cl^- 、 K 、 Fe 、 Na^+ 主要以 Cl^- 、 K^+ 、 $Fe(OH)_3$ 、 Na^+ 形式存在, Si 则以 H_4SiO_4 形式存在. C 组分存在的络合形态最多,主要的存在形式是 HCO_3^- 、 CO_2 、 $CaHCO_3^+$,其中游离 HCO_3^- 占主要组成部分; Ca^{2+} 、S(6)除了分别以 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 为主要组分,深层承压水中 $CaSO_4^{2-}$ 也是重要存在形式.

分析模拟点地下水在运移过程中发生矿物溶解或沉淀的倾向性(表 6)可知,地下水中硬石膏、 CO_2 、 O_2 的溶解能力还很大. 在水-岩相互作用过程中,硬石膏、石英的饱和指数逐渐增大,表明地下水中以上矿物的溶解量增加,因而溶解能力有所下降,但是已饱和的石英可溶解量有限,相反,碳酸盐岩矿物则溶解能力增加. 这个过程消耗了地下水中的溶解氧,并释放少量游离 CO_2 . 根据罗河矿区水文地质调查情况,次生石英岩孔洞内充填的石英晶簇、碳酸盐、硬石膏、黄铁矿有被地下水冲刷的痕迹,因而需对反向模拟的多组结果进行合理选择.

4.2 水文地球化学过程模拟

在以上地下水组分及矿物转移倾向分析的基础上,本文利用 PHREEQC 对矿物相反应-转移作用进行反向模拟,结果见表 7.

表 4 水文地球化学模拟点水化学测试结果

Table 4 Chemical test data of hydrogeochemical simulation points

水样编号	水温	pH	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	SiO_2	Fe^{3+}
35	24.5	8.0	3.20	52.40	23.45	15.81	3.30	12.97	246.62	26.40	0.08
12	26.3	6.9	12.00	70.00	476.15	24.19	3.10	1321.00	113.50	30.00	0.20

注:水温单位为 $^{\circ}C$,离子浓度单位 mg/L .

表 5 模拟点主要离子组分存在形式及其含量(mol/kg)

Table 5 Major iron form and contents of simulation points

组分	存在形式	初始水	终态水	组分	存在形式	初始水	终态水
C(4)	HCO ₃ ⁻	4.77×10 ⁻³	2.14×10 ⁻³	Cl ⁻	Cl ⁻	9.31×10 ⁻⁵	8.76×10 ⁻⁵
	CO ₂	9.93×10 ⁻⁵	4.97×10 ⁻⁴	K	K ⁺	8.18×10 ⁻⁵	2.96×10 ⁻⁴
	CaHCO ₃ ⁺	2.36×10 ⁻⁵	1.12×10 ⁻⁴	Mg ²⁺	Mg ²⁺	6.09×10 ⁻⁴	6.26×10 ⁻⁴
	MgHCO ₃ ⁺	2.46×10 ⁻⁵	8.13×10 ⁻⁶		MgSO ₄ ²⁻	8.72×10 ⁻⁶	3.63×10 ⁻⁴
	CO ₃ ²⁻	2.82×10 ⁻⁵	1.37×10 ⁻⁶		MgHCO ₃ ⁺	2.46×10 ⁻⁵	8.13×10 ⁻⁶
	CaCO ₃	1.33×10 ⁻⁵	4.73×10 ⁻⁶	Na ⁺	Na ⁺	2.26×10 ⁻³	2.98×10 ⁻³
Ca ²⁺	Ca ²⁺	5.42×10 ⁻⁴	8.00×10 ⁻³		NaHCO ₃	5.13×10 ⁻⁶	2.50×10 ⁻⁶
	CaSO ₄ ²⁻	6.64×10 ⁻⁶	3.79×10 ⁻³		NaSO ₄ ⁻	9.66×10 ⁻⁷	7.11×10 ⁻⁵
	CaHCO ₃ ⁺	2.36×10 ⁻⁵	1.12×10 ⁻⁶	S(6)	SO ₄ ²⁻	1.19×10 ⁻⁴	9.54×10 ⁻³
CaCO ₃	1.33×10 ⁻⁵	4.73×10 ⁻⁶	CaSO ₄ ²⁻		6.64×10 ⁻⁶	3.79×10 ⁻³	
Fe	Fe(OH) ₃	1.21×10 ⁻⁶	1.69×10 ⁻⁶		MgSO ₄ ²⁻	8.72×10 ⁻⁶	3.63×10 ⁻⁴
	Fe(OH) ²⁺	1.05×10 ⁻⁷	1.88×10 ⁻⁶	Si	H ₄ SiO ₄	4.33×10 ⁻⁴	5.00×10 ⁻⁴

表 6 砖桥组次生石英岩矿物饱和指数(SI)计算

Table 6 Saturation index calculation of minerals of secondary quartzite of Zhuanqiao Formation

饱和指数(SI)	初始水	终态水
硬石膏	-3.12	-0.36
方解石	0.38	-0.07
CO ₂ (g)	-2.54	-1.82
白云石	0.94	-1.09
O ₂ (g)	-35.36	-39.15
石英	0.62	0.66

表 7 砖桥组承压水水-岩相互作用矿物相的转移量

Table 7 Transfer amount of mineral phases in water-rock interaction of confined groundwater of Zhuanqiao Formation

矿物	硬石膏	石英	绿泥石	方解石
转移量	1.33×10 ⁻²	4.20×10 ⁻⁵	-4.33×10 ⁻⁴	-4.06×10 ⁻³
矿物	水云母	黄铁矿	Ca ²⁺ 交换	Na ⁺ 交换
转移量	3.76×10 ⁻⁴	2.16×10 ⁻⁶	-3.35×10 ⁻⁴	6.71×10 ⁻⁴

注:单位为 mol/kg(H₂O),矿物质量转移为正数表示溶解,负数表示沉淀;对 Ca²⁺-Na⁺交换而言,正值表示 Ca²⁺的降低以及溶液中 Na⁺的升高;负值表示 Ca²⁺的升高以及溶液中 Na⁺的降低。

罗河铁矿蚀变温度由浅到深不断增加(储雪蕾等, 1984),加之相对封闭、径流滞缓,十分有利于水-岩-热相互作用。通过定量模拟可知,砖桥组下段次生石英岩中 1.33×10⁻² mol/kg(H₂O)的石膏溶解导致地下水 SO₄²⁻ 离子浓度很高,同时石英的溶解生成偏硅酸使得地下水呈弱酸性,水云母也是地下水中溶解固体的主要来源。反应过程中沉淀生成了 4.06×10⁻³ mol/kg(H₂O)次生方解石和少量绿泥石。对于 Ca²⁺-Na⁺交换而言,地下水中有 3.35×10⁻⁴ mol/kg(H₂O)的 Ca²⁺离子吸附交换了

粘土矿物中 6.71×10⁻⁴ mol/kg(H₂O)的 Na⁺离子。另外,少量黄铁矿发生氧化还原反应,因而地下水含 Fe³⁺。这说明在漫长地质历史时期内,次生石英岩含水层通过裂隙和断裂获得缓慢补给,并长期滞留,在高温环境下与围岩发生以上化学反应,从而形成 SO₄²⁻-Ca²⁺型微咸水。

5 结论

罗河铁矿水文地球化学特征为:(1)地下水可分为潜水和承压水 2 类,潜水 TDS 为 0.17~0.70 g/L,属于 HCO₃⁻-Ca²⁺·Mg²⁺型水,pH 为 7.3~8.0;承压水以 SO₄²⁻-Ca²⁺型微咸水为主,pH 值为 6.4~7.8;(2)砖桥组承压水各离子浓度、SO₄²⁻浓度、水温、TDS 均明显大于潜水,且潜水各离子含量和 TDS 总体随深度增加而增加,水温呈递减趋势,承压水水化学成分几乎不受外界因素变化,表现为相近的区间形态;(3) $\gamma_{Mg^{2+}}/\gamma_{Ca^{2+}}$ 系数排除了矿区地下水是海相沉积水混合的可能性, $\gamma_{SO_4^{2-}}/\gamma_{Cl^-}$ 和 $\gamma_{SO_4^{2-}}/\gamma_{HCO_3^-}$ 系数说明深部地下水溶解了硫酸盐矿物, $\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$ 、 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{Na^+}$ 、 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 、 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{HCO_3^-}$ 系数的变化规律表明非碳酸盐类矿物溶解形成的 Ca²⁺可能发生阳离子交换作用;(4)随着 TDS 的增加, $\gamma_{Na^+}/\gamma_{Cl^-}$ 、 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 系数变化规律相反,且 $\gamma_{Ca^{2+}}/\gamma_{SO_4^{2-}}$ 系数接近 1,SO₄²⁻与 Na⁺+Ca²⁺的摩尔浓度比值接近 1:1,说明 SO₄²⁻、Ca²⁺可能来自石膏溶解,并可能存在阳离子交换反应。

以上特征主要是由于砖桥组凝灰岩类阻隔了潜水与承压水的水力联系,加上区域构造的控水作用,深部承压水补给微弱,径流缓慢,长期封存,以静储

量为主,建议采用疏干降水保证开采安全.在高温环境下地下水与围岩水-岩相互作用较充分,因而承压水矿化度和水温较高,反向定量模拟结果说明具体过程主要是几乎停滞的地下水在原位溶解硬石膏、石英和水云母,并沉淀生成方解石和绿泥石,与此同时, Ca^{2+} 吸附交换粘土矿物中的 Na^{+} ,少量黄铁矿发生了氧化还原反应.

致谢:本文所用水化学数据由马钢罗河矿业有限公司提供,罗河铁矿工程师孙仕平先生在本次研究野外调查及资料收集分析过程中给予很多帮助,特此感谢.

References

- Aiuppa, A., Avino, R., Brusca, L., et al., 2006. Mineral Control of Arsenic Content in Thermal Waters from Volcano-Hosted Hydrothermal Systems: Insights from Island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy). *Chemical Geology*, 229(4): 313—330. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.11.004
- Casentini, B., Pettine, M., Millero, F. J., 2010. Release of Arsenic from Volcanic Rocks through Interactions with Inorganic Anions and Organic Ligands. *Aquatic Geochemistry*, 16(3): 373—393. doi: 10.1007/s10498-010-9090-3
- Chu, X. L., Chen, J. S., Wang, S. X., 1984. Sulfur Isotopic Temperatures and Their Significance of Luohe Iron Deposit in Anhui Province. *Geochimica*, 3(4): 350—356 (in Chinese with English abstract).
- Chu, X. L., Chen, J. S., Wang, S. X., 1986. Study on Fractionation Mechanism of Sulfur Isotope and Physicochemical Conditions of Alteration and Pre Formation in Luohe Iron Deposit, Anhui. *Scientia Geologica Sinica*, 3: 276—289 (in Chinese with English abstract).
- Cuoco, E., Verrengia, G., Francesco, S. D., et al., 2010. Hydrogeochemistry of Roccamonfina Volcano (Southern Italy). *Environment Earth Science*, 61(3): 525—538. doi: 10.1007/s12665-009-0363-3
- Han, D. M., 2007. Analysis of Groundwater Flow System and Modeling of Hydrogeochemical Evolution in Xinzhou Basin, China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan, 88—91 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Q. T., 1984. A Brief Discussion on Geological Characteristics of the Luohe Iron Deposit in Anhui Province. *Mineral Deposits*, 3(4): 9—19 (in Chinese with English abstract).
- Huang, W. B., Zhang, R. H., Hu, S. M., 2010. Chemistry Kinetic Experiment of Water-Rock Interaction in the Luohe Iron Deposit, Lujiang-Zongyang Basin, Anhui Province, China. *Geological Bulletin of China*, 29(10): 1579—1585 (in Chinese with English abstract).
- Iwagami, S., Maki, T., Yuichi, O., et al., 2010. Role of Bedrock Groundwater in the Rainfall-Runoff Process in a Small Headwater Catchment Underlain by Volcanic Rock. *Hydrological Processes*, 24(19): 2771—2783. doi: 10.1002/hyp.7690
- Jiang, M. R., 2001. Geological Characteristics and Metallogenic Regularity of Nihe Iron Deposit in Lujiang, Anhui Province (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan, 63—64 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. L., 1992. On the Mineralization Model of “Three Sources-Heat, Water and Uranium”—Take the Model of Uranium Mineralization in Discharge Areas (Depressurization Areas) of Fossil Geothermal Systems in Mesozoic-Cenozoic Volcanic Magmatic Active Areas of Southeastern China. *Journal of East China Geological Institute*, 15(2): 101—112, 129 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W. S., 1993. Discussion on Groundwater Quality Evolution Mechanism in Hebei Plain to the South of Beijing and Tianjin. *Site Investigation Science and Technology*, 3: 36—39 (in Chinese with English abstract).
- Ren, Q. J., Wang, D. Z., Xu, Z. W., et al., 1993. Formation and Development of the Mesozoic Lujiang-Zongyang Volcanic-Structural Depression in Anhui Province and Their Relation to Mineralization. *Acta Geologica Sinica*, 67(2): 131—145 (in Chinese with English abstract).
- Shao, F., 2005. Low-Temperature Hot-Water in Xiangshan Orefield and Its Relation with Uranium Mineralization. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 30(2): 206—210, 240 (in Chinese with English abstract).
- Shen, Z. L., Zhu, W. H., Zhong, Z. S., 1993. Basis of Hydrogeochemistry. Geological Publishing House, Beijing, 87 (in Chinese).
- Su, Q., Yu, H. J., Xu, X. Y., et al., 2011. Hydrochemical Characteristics of Underground Brine in Littoral Plain South of Laizhou Bay. *Advances in Marine Science*, 29(2): 163—169 (in Chinese with English abstract).
- Wei, Y. N., Li, P. Y., Qian, H., et al., 2010. Research and Application of Hydro-Geochemical Simulation. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 21(1): 58—61 (in Chinese with English abstract).

- Wu, Q. H., Wang, H. T., Zhang, C. S., et al., 1983. Sulfur Isotope Studies of the Dabaozhuang and Luohe Iron Deposits with an Approach to Their Genesis. *Mineral Deposits*, 2(4): 26—34 (in Chinese with English abstract).
- Yan, R. S., 1984. Problems on the Geotemperature of the Luohe Iron Deposit. *Geological Review*, 30(5): 489—494 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, G. X., Deng, W., He, Y., et al., 2006. Hydrochemical Characteristics and Evolution Laws of Groundwater in Songnen Plain, Northeast China. *Advances in Water Science*, 17(1): 20—28 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. Z., 1990. The Metallogenic Characteristics and Prospecting Direction of the Mesozoic Volcano-Hydrothermal Gold Deposits in Eastern China. *Mineral Resources and Geology*, 4(2): 17—20, 24 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, W. G., Wu, M. A., Zhang, Y. Y., et al., 2011. Geological Characteristics and Genesis of the Nihe Fe-S Deposit, Lujiang County, Anhui Province. *Acta Geologica Sinica*, 85(5): 789—801 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, H. F., Tan, H. B., Zhang, X. Y., et al., 2011. Recharge Source, Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Groundwater in Nantong, Jiangsu Province. *Geochimica*, 40(6): 566—576 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, T. F., Fan, Y., Yuan, F., et al., 2008. The Study on Chronology and Its Significance of Volcanic Rocks in the Lujiang-Zongyang Basin, Anhui Province. *Science in China (Series D)*, 38(11): 1342—1353 (in Chinese).
- Zhou, W. B., Li, X. L., 1995. Analysis of Paleohydrogeology for the Mineralization in Xiangshan Uranium Ore-Field. *Geological Journal of Universities*, 1(1): 101—108 (in Chinese with English abstract).
- 储雪蕾, 陈锦石, 王守信, 1984. 安徽罗河铁矿的硫同位素温度及意义. *地球化学*, 3(4): 350—356.
- 储雪蕾, 陈锦石, 王守信, 1986. 罗河铁矿的硫同位素分馏机制和矿床形成的物理化学条件的研究. *地质科学*, 3: 276—289.
- 韩冬梅, 2007. 忻州盆地第四系地下水流动系统分析与水化学场演化模拟(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学, 88—91.
- 黄清涛, 1984. 论罗河铁矿床地质特征及矿床成因. *矿床地质*, 3(4): 9—19.
- 黄文斌, 张荣华, 胡书敏, 2010. 安徽庐枞盆地罗河铁矿水岩反应化学动力学实验. *地质通报*, 29(10): 1579—1585.
- 江满容, 2001. 安徽庐江泥河铁矿矿床地质特征及成矿规律研究(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学, 63—64.
- 李学礼, 1992. 论热源、水源、矿(轴)源三源成矿问题——以中国东南部中生代火山—岩浆活动区古水热系统排泄区(减压区)轴成矿模式为例. *华东地质学院学报*, 15(2): 101—112, 129.
- 刘文生, 1993. 京津以南河北平原地下水水质演化机制的探讨. *勘察科学技术*, 3: 36—39.
- 任启江, 王德滋, 徐兆文, 等, 1993. 安徽庐枞火山—构造洼地的形成、演化及成矿. *地质学报*, 67(2): 131—145.
- 邵飞, 2005. 相山矿田低温热水及其与轴矿化关系. *地球科学——中国地质大学学报*, 30(2): 206—210, 240.
- 沈照理, 朱宛华, 钟佐燊, 1993. *水文地球化学基础*. 北京: 地质出版社, 87.
- 苏乔, 于洪军, 徐兴勇, 等, 2011. 莱州湾南岸滨海平原地下水水化学特征. *海洋科学进展*, 29(2): 163—169.
- 魏亚妮, 李培月, 钱会, 等, 2010. 水文地球化学模拟研究与应用. *水资源与水工程学报*, 21(1): 58—61.
- 巫全准, 王华田, 章纯荪, 等, 1983. 大鲍庄和罗河铁矿硫同位素特征及其成因的探讨. *矿床地质*, 4: 26—34.
- 阎如璩, 1984. 罗河铁矿之地温问题. *地质论评*, 30(5): 489—494.
- 章光新, 邓伟, 何岩, 等, 2006. 中国东北松嫩平原地下水水化学特征与演变规律. *水科学进展*, 17(1): 20—28.
- 张甲忠, 1990. 我国东部中生代火山热液金矿床成矿特征和找矿方向. *矿产与地质*, 4(2): 17—20, 24.
- 赵文广, 吴明安, 张宜勇, 等, 2011. 安徽省庐江县泥河铁矿床地质特征及成因初步分析. *地质学报*, 85(5): 789—801.
- 周慧芳, 谭红兵, 张西营, 等, 2011. 江苏南通地下水补给源、水化学特征及形成机理. *地球化学*, 40(6): 566—576.
- 周涛发, 范裕, 袁峰, 等, 2008. 安徽庐枞(庐江—枞阳)盆地火山岩的年代学及其意义. *中国科学(D辑)*, 38(11): 1342—1353.
- 周文斌, 李学礼, 1995. 相山轴矿田成矿古水文地质分析. *高校地质学报*, 1(1): 101—108.

附中文参考文献