

硅酸盐矿物溶解动力学及其对滑坡研究的意义

徐则民¹, 黄润秋², 唐正光¹

(1. 昆明理工大学 土木工程系, 云南 昆明 650224; 2. 成都理工大学 工程地质研究所, 四川 成都 610059)

摘要: 硅酸盐是地壳岩石最主要的造岩矿物, 表生条件下硅酸盐矿物的溶解是普遍的。实验室条件下, 硅酸盐矿物存在非线性溶解现象, 稳定态溶解速率一般为 $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 而组分析出一般都是非理想配比的。体溶解速率与比表面积不存在简单的比例关系, 但当单晶典型尺寸大于矿物表面上相临缺陷的间距时, 体溶解速率则与比表面积呈正比。酸性条件下的溶解速率与 H^+ 活度正相关。源于可溶有机质的有机配位体能够络合溶液及固-液界面上的金属离子, 可显著提高溶解速率。温度对溶解速率的影响受控于阿雷尼乌斯方程。鉴于硅酸盐矿物溶解规模的影响因素与滑坡灾害的发生条件基本一致, 在滑坡灾害的区域性评价中, 可以考虑纳入流域地表水化学组分浓度这一地球化学指标。植被可以提高斜坡岩土体的酸度、有机质丰度及地下水径流量, 在促进硅酸盐矿物溶解及深层滑坡孕育方面的作用是显著的。

关键词: 工程地质; 硅酸盐矿物; 溶解动力学; 非线性溶解; 优先溶解; 力学效应; 滑坡

中图分类号: P 642

文献标识码: A

文章编号: 1000-6915(2005)09-1479-13

KINETICS OF SILICATE MINERAL DISSOLUTION AND ITS IMPLICATIONS FOR LANDSLIDE STUDIES

XU Ze-min¹, HUANG Run-qiu², TANG Zheng-guang¹

(1. Department of Civil Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Institute of Engineering Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: Silicates are the most important forming-rock minerals of earth crust rock and in exogenous environments, and the dissolution of silicate minerals is universal. In most laboratory experiments, there is an initial period during which nonlinear dissolution behavior is observed and steady-state dissolution rates range from 10^{-12} to $10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Dissolution is nonstoichiometric in most experiments. Bulk dissolution rates are not directly proportional to the surface areas of the minerals studied, but when grains are large compared with the distance among adjacent defects, they will vary linearly with the specific surface areas. Under acidic conditions, dissolution rates are positively proportional to the concentration of hydrogen ion. Organic ligands deriving from organic soluble matter can complex metal ions in solutions and at solid-solution interface, and promote dissolution of silicate minerals. The effect of temperature on dissolution rates follows the Arrhenius equation. In view of the coincidence between the promoting factors of silicate dissolution and landslide occurrence, concentrations of chemical components in watershed surface water may be taken into account in regional evaluation of landslide hazard. Plants can raise the acidity of groundwater and content of organic mater in soil and groundwater runoff rate. The effect of plants on silicate mineral dissolution and landslide preparation is conspicuous. The nonlinear dissolution on slope rockmass scale and the multi-scale preferential dissolution of rock mass are necessary to

收稿日期: 2003-12-15; **修回日期:** 2004-02-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40272119); 云南省自然科学基金项目(2001E0001G)

作者简介: 徐则民(1963-), 男, 1998 年于西南交通大学获桥梁与隧道工程专业博士学位, 现任教授、博士生导师, 主要从事工程地质及岩土工程方面的教学与研究工作。E-mail: zeminxu@vip.km169.net.

investigate thoroughly. The concrete problems include identifying and dividing the lasting time of different dissolution states in natural slope water-rock systems, identifying multi-scale damage model of rockmass and transporting mechanism of fluid and chemical components in slope rockmass, and mechanical effect of multi-scale preferential dissolution and so on.

Key words: engineering geology; silicate minerals; dissolution kinetics; nonlinear dissolution; preferential dissolution; mechanical effect; landslide

1 引言

滑坡孕育,也即斜坡岩体表生改造,在滑坡研究中居于重要的基础性地位^[1-4]。发生于斜坡区的表生水-岩化学作用^[5,6]贯穿斜坡演化的全过程,对其进程、失稳规模及失稳方式等具有重要影响。这一问题虽早已被部分学者所关注^[7-10],但至今并未受到足够重视。出现这种现象的原因可能是多方面的,其中之一便是相对于一般室内实验,天然条件下大多数矿物的溶解及其力学效应显现都是缓慢的,水-岩化学作用对斜坡稳定的影响不像降雨、地震那样具有立竿见影的效果。但必须指出的是,以岩体时效变形为主轴的滑坡孕育本身就是缓慢的,现今所见到的各类失稳斜坡一般都要经历数十年、数百年,甚至更长时间的演化过程。H. Ito (1979)曾用一尺寸为 215 cm×12.3 cm×6.8 cm(长×宽×厚)的花岗岩梁进行流变实验(简支支撑,中点加载,最大弯曲正应力为 24.8×10^5 Pa),连续 20 a 的观测表明,试件中点的最大挠度只有 0.03 mm^[11]。大渡河铜街子电站大坝坝基中存在典型的浅生时效变形构造,热释光测定表明,这些构造形迹经历了 22~53 万年的演化^[12]。显然,对于斜坡水-岩化学作用的研究,应采用地质时间尺度^[13]。更重要的是,斜坡岩土体都是非连续介质,内部存在大量不同成因、不同规模(超微观、微观、细观及宏观)以及对矿物、岩块及岩体力学特性具有决定性影响的初始损伤,而水-岩化学作用恰好是从这些最为薄弱的结构单元优先发生并逐步扩展的。就像某些类型的应力腐蚀断裂^[14,15]一样,化学腐蚀^[16]所诱发的单体损伤及岩体强度蜕化并非一定需要长期、快速及大量的组分析出,水-岩化学作用对介质力学特性的影响往往具有“四两拨千斤”之功效,尽管这种功效不像暴雨和地震那样易于显现。

作为地表及上地壳最重要的地球化学过程,水-岩化学作用涉及全球剥蚀与地面重塑、海陆沉积及全球气候等重大基础问题,20 世纪 70 年代以来受到各国学者的广泛关注,并已取得若干重要进展^[17-19]。

尽管这些成果本身并不是以研究滑坡为目的的,但却对滑坡研究具有借鉴意义。本文以这些成果为基础,重点介绍了在地壳岩石最主要的造岩矿物——硅酸盐的溶解动力学方面已取得的相对成熟的研究成果及其对滑坡灾害研究的启示。

2 矿物溶解速率

水-岩化学作用的核心环节是造岩矿物的溶解过程,因此,水-岩反应速率常被称为矿物溶解速率,有时还称为矿物风化速率。矿物溶解速率有比溶解速率(specific dissolution rate)和体溶解速率(bulk dissolution rate)之分,分别表示单位时间从单位表面积和单位质量矿物中溶解的矿物的摩尔数,单位分别为 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 和 $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ ^[20]。由于水-矿物反应主要受控于表面反应控制机制,比溶解速率的应用相对较多。溶解速率标识一般有两种方式:一是以某元素(一般是 Si 或 Al)的析出速率作为矿物溶解速率;二是在已知某元素析出速率的情况下,由矿物中各元素的化学计量关系计算矿物的综合溶解速率(overall dissolution rates)。

矿物溶解的直接表现是溶液中相关组分的浓度变化;水-岩体系中,矿物 θ 溶解对溶液中某组分 i 的浓度变化(dc_i/dt)的贡献^[16,18]可以表示为

$$\left. \frac{dc_i}{dt} \right|_{\text{diss}} = \frac{A_\theta}{V} k_{\theta si} \quad (1)$$

式中: $k_{\theta si}$ 为 i 组分从矿物 θ 中的比析出速率($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), A_θ 为矿物 θ 的表面积(m^2), V 为与矿物 θ 接触的溶液体积(m^3)。

对于全等溶解的矿物,式(1)可改写为

$$\left. \frac{dc_i}{dt} \right|_{\text{diss}} = \frac{A_\theta}{V} v_i k_{\theta s} \quad (2)$$

式中: v_i 为矿物 θ 中 i 组分的化学计量数, $k_{\theta s}$ 为矿物 θ 的比溶解速率。

如果用 A_θ 表示单位体积岩石中矿物 θ 的表面积,则 V 就可用孔隙度 ϕ 代替,式(2)可改写为

$$\left. \frac{dc_i}{dt} \right|_{\text{diss}} = \frac{A_\theta}{\phi} v_i k_{\theta s} \quad (3)$$

硅酸盐占暴露地壳的 76% 以上, 是造岩矿物的主体^[5, 6]; 20 世纪 70 年代中期以来, 各国学者在硅酸盐矿物的溶解动力学领域进行的大量研究工作如下:

长石方面, 文[17]较早地开展了长石溶解的实验研究。实验温度为 25 °C, CO₂ 分压为 101 325 Pa, 溶液为去离子蒸馏水, 长石粒径小于 37 μm。表 1 为主要元素从不同长石中析出速率的对数值(下同)。此后, 许多学者在长石溶解方面进行了更为详尽的研究。

表 1 主要元素从不同长石中析出速率的对数值^[17]
Table 1 Logarithms of the linear rate constants for the release of the major elements from various feldspars^[17]

长石	析出速率的对数值			
	Na	Ca	K	Si
钠长石	- 10.595			- 11.356
奥长石	- 11.777	- 12.051		- 11.585
中长石	- 12.066			- 11.855
拉长石	- 12.145	- 11.961		- 11.900
培长石	- 12.269	- 11.890		- 11.972
钙长石	- 12.490	- 11.662		- 11.878
正长石	- 12.178		- 11.568	- 11.776
微斜长石	- 12.263		- 11.896	- 11.818

斜长石方面, 文[21]利用连续流反应器研究了常温(20 ~ 24 °C, 下同)、常压下, 钠长石在去离子蒸馏水加盐酸形成的 pH = 5.1 的酸溶液中的溶解情况。钠长石粒径为 50 ~ 100 μm, BET 比表面积为 600 ~ 900 cm²/g。Si, Al 及 Na 的析出速率分别为 10^{-11.1}, 10^{-11.5} 和 10^{-10.6} mol/(m² · s)(根据文[21]之表 1, 3 计算)。文[22]利用与文[21]类似的仪器研究了粒径和 BET 比表面积分别为 75 ~ 150 μm 和 0.116 m²/g 的奥长石常温下与 pH = 5 的盐酸溶液的反应, Si 的析出速率为 10^{-11.3} mol/(m² · s)。文[23]的研究表明, 粒径和 BET 比表面积分别为 38 ~ 42 μm 和 1.1 m²/g 的拉长石常温下与由去离子水和硝酸混合而成的 pH = 4 的酸溶液作用时, Si, Ca 及 Na 的析出速率分别为 10^{-11.7}, 10^{-11.8} 和 10^{-11.3} mol/(m² · s)。文[24]的研究发现, 常温下粒径为 125 ~

250 μm 的拉长石与 pH 值为 3.1 ~ 5.7 的硝酸溶液作用时, Si 的析出速率为 10^{-9.27} ~ 10^{-10.51} mol/(m² · s); 同粒径培长石与同酸度的盐酸溶液作用时, Si 的析出速率为 10^{-8.26} ~ 10^{-10.36} mol/(m² · s)。

碱性长石方面, 文[20]研究了粒径分别为 300 ~ 600, 150 ~ 300, 75 ~ 150, 37 ~ 75 和 < 37 μm 的正长石常温下与蒸馏水加盐酸配制的 pH = 5 的酸溶液的反应, 5 种粒径的长石综合溶解速率分别为 10^{-11.0}, 10^{-10.9}, 10^{-11.1}, 10^{-11.4} 和 10^{-12.1} mol/(m² · s)(假定 1 mol 长石溶解释放 3 mol 的 Si)。文[23]的研究表明, 粒径和 BET 比表面积分别为 38 ~ 42 μm 和 1.1 m²/g 的微斜长石常温下与由去离子水和硝酸混合而成的 pH = 4 的酸溶液作用时, Si 和 K 的析出速率均为 10^{-11.6} mol/(m² · s)。

铁镁矿物方面, 文[23]研究了粒径和 BET 比表面积分别为 38 ~ 42 μm 和 1.3 m²/g 的镁橄榄石、普通辉石和顽火辉石常温下与由去离子水和硝酸配制的 pH = 4 的酸溶液的反应。Si, Mg 从镁橄榄石中析出速率分别为 10^{-11.3} 和 10^{-10.4} mol/(m² · s); Si, Ca 与 Mg 从普通辉石中析出速率分别为 10^{-11.5}, 10^{-10.8} 和 10^{-11.2} mol/(m² · s); Si 和 Mg 从顽火辉石中析出速率分别为 10^{-11.9} 和 10^{-10.7} mol/(m² · s)。文[25]调查了粒径为 75 ~ 135 μm 的顽火辉石、透辉石及细针状透闪石在盐酸、氯化钾及酞酸氢钾等形成的缓冲溶液中的溶解情况为: 常温、pH = 5 时, Si 从顽火辉石和透辉石中析出速率分别为 10^{-9.8} 和 10^{-10.9} mol/(m² · s)(后者的比表面积为 800 cm²/g); 50 °C, pH = 5 时, Si 从透闪石中析出速率为 10^{-8.9} mol/(m² · s)。文[22]的研究表明, 粒径和 BET 比表面积分别为 75 ~ 150 μm 和 570 cm²/g 的透闪石常温下与 pH 值为 4 ~ 5 的盐酸溶液反应时, 溶解速率为 10^{-11.7} mol/(m² · s)(以 Si 或 Mg 的析出速率标识)。

云母类矿物方面, 文[26]研究了常温下粒径为 0.5 ~ 37 μm 的 2 种云母(红色和绿色云母)与去离子水——CO₂ 溶液(初始 pH = 3.8)的反应。Si 从 2 种云母中的释放速率均为 10^{-12.6} mol/(m² · s)。

综上所述, 尽管不同学者对相同问题所得出的实验结果往往不尽相同, 但总的看来, 与无机酸溶液反应时, 硅酸盐矿物的溶解速率一般为 10⁻⁸ ~ 10⁻¹² mol/(m² · s)。

与室内实验相比, 直接以天然水 - 岩体系为对象的矿物溶解动力学研究相对较少。文[27]研究了位于美国北卡罗来纳州 Nantahala 山区某水文实验

场斜坡造岩矿物的溶解问题。研究区面积约 21 km²，地形平均坡度为 27°；植被发育，主要树种为栎树、枫树及山核桃；年降雨量为 1 700~2 500 mm，年平均气温为 12.8℃（最高、最低气温分别为 33℃ 和 -17℃）。基岩由变质杂砂岩、泥质片岩及变质火山岩等构成，岩石风化强烈，风化深度为 1.5~11 m（平均为 6.1 m）。利用流域地球化学质量平衡模拟方法确定的斜长石和铁铝榴石的溶解速率（以 Si 的析出速率标识）分别为 10^{-12.1} 和 10^{-11.4} mol/(m²·s)；黑云母的综合溶解速率为 10^{-12.9} mol/(m²·s)。这一结果比类似水文地球化学环境下在实验室确定的速率低 1~2 个数量级。文[28]对土体矿物的溶解速率进行了小规模现场和室内实验的对比研究。实验场地位于美国缅因州东部 Lead 山区一森林流域，年均降雨量为 1 100~1 200 mm，地形坡度为 11°~18°；植被主要为山毛榉，同时有各种白桦和枫树，海拔较高处，还有云杉及冷杉等。实验对象为腐殖层以下的 25 cm 土层（包气带总厚度为 80~120 cm）。现场实验用去离子水加盐酸形成的酸溶液模拟降雨渗透。现场溶解速率根据渗出液成分、土体矿物成分及颗粒级配的分析结果来计算。室内实验仪器与文[21]类似，矿物粒径为 75~150 μm，实验溶液与现场相同；与以往不同的是，实验对象不是单矿物，而是长石和云母等构成的矿物组合。表 2 为不同矿物实验室和现场测定的溶解速率对比。从表 2 可以看出，实验室和现场测定的溶解速率相差 2~3 个数量级。

表 2 不同矿物实验室和现场测定的溶解速率对比^[28]

Table 2 Comparison of laboratory and field dissolution rates for individual minerals^[28]

矿物	pH = 4.0		pH = 4.5	
	溶解速率的对数值		溶解速率的对数值	
	实验室	现场	实验室	现场
斜长石	-10.623	-12.836	-10.866	-13.284
钾长石	-10.682	-12.836	-10.777	-12.836
普通角闪石	-11.745	-14.046	-11.854	-14.523
黑云母	—	-13.585	-11.420	-14.046
白云母	-11.108	-13.237	-11.201	-13.678

此外，T. Paces (1983)，J. I. Drever 等(1989, 1991) 及 J. L. Schnoor 等学者(1990)的研究也都表明，利用地球化学质量平衡方法计算的流域矿物溶解速率比实验室测定的溶解速率小 1~3 个数量级^[28]。

实验室和现场测定的溶解速率之间的差异应是

多种因素造成的，但主要原因可能有^[27-31]：(1) 现场水-岩体系中参与反应的矿物表面积的估算误差。由于岩土体，特别是包气带中结构的非均质性，往往使渗透水流呈现“优先流”(preferential flow)、“短循环流”(short circuiting)、“旁流”(bypass flow)、“渠道流”(channelized flow)、“大孔隙流”(macropore flow)及“指流”(fingering flow)等特殊形式，并非所有的矿物表面积都能与地下水接触、发生反应并对组分析出有所贡献。例如，文[29]所研究的个案中，包气带土体中没有参与反应的潜在矿物表面积就高达 90%~99.9%。(2) 文[16, 31]提出，大多数实验样品都是未与水接触过的新鲜矿物，而现场矿物一般都经历了长期风化，普遍发育蚀刻，活性晶位(active sites or high energy sites)已被大量消耗，所留下的只是更稳定、活性更低的主晶(host crystals)。因此，单位表面积活性晶位数的差异可能也是造成两种速率差异的原因之一。如果的确如此，那么实验室所测定的溶解速率应是矿物溶解速率的上限。(3) 矿物粒径的差异。矿物溶解速率受比反应晶位(specific reaction sites)控制，与矿物粒径呈非线性关系，并非随着粒径减小而增大。室内实验的矿物粒径范围一般很窄，而天然矿物的颗粒级配则相对均匀，这种差异可能在一定程度上影响两类速率的比值^[20]。

对硅酸盐矿物溶解速率的深入研究具有深远的多学科意义。文[18]根据文[17, 25, 26, 32]等发布的溶解速率，对硅酸盐矿物与水的反应倾向进行了排序，即：钙长石 > 霞石 > 透辉石 > 顽火辉石 > 钠长石 > 钾长石 > 镁橄榄石 > 白云母 > 石英。

令人鼓舞的是，除镁橄榄石外，该排序与 S. S. Goldich (1938)基于抗风化能力所作的矿物排序完全一致，而且与硅酸盐熔融体中的矿物结晶顺序相近，更重要的是，这一结果为 Goldich 排序提供了定量基础。

如果某矿物为全等溶解，根据其克分子体积(molar volume)和溶解速率，可以估算其表生条件下的存在寿命。表 3 是文[18]计算的半径 1 mm 的部分晶体的平均寿命。文[27]根据矿物溶解速率估算出 Nantahala 山区风化前锋面(weathering front)的扩展速率为 3.8 cm/(10³ a)，与用多种其他方法确定的阿巴拉契亚山脉南段的平均剥蚀速率 4 cm/(10³ a)接近。尽管这些估算过程及其结果还比较粗糙，但却是水-岩化学作用从定性走向定量过程中所取得的重要进展，在岩石圈物质循环、区域地理、全球气

候及斜坡灾害等众多领域具有广阔的应用前景。

表 3 半径 1 mm 的部分晶体的平均寿命^[18]

Table 3 Mean lifetime of a crystal with radius of 1 mm^[18]

矿物	寿命/a
石英	3.40×10^7
白云母	2.70×10^6
镁橄榄石	6.00×10^5
钾长石	5.20×10^5
钠长石	8.00×10^4
顽火辉石	8.80×10^3
透辉石	6.80×10^3
霞石	2.11×10^2
钙长石	1.12×10^2

3 矿物溶解速率的影响因素

作为水-岩化学作用的核心环节，矿物溶解会受到其自身特征及环境要素的综合影响，前者包括化学成分、结晶习性等矿物固有特性及颗粒几何、比表面积等外在性质，后者包括温度、地下水 pH 值、有机质种类及含量等，对这些因素影响矿物溶解的方式、程度及机理等问题的研究对全面理解水-岩化学作用是必要的。

3.1 比表面积对溶解速率的影响

为研究方便，讨论溶解速率与比表面积 SSA 关系时，一般采用体溶解速率($k_{\theta b}$)。基于矿物溶解是一种表面控制过程的认识，一般认为 $k_{\theta b}$ 与矿物的表面积呈正比^[18]，即相同质量的样品，颗粒越小，表面积 s 越大，则 $k_{\theta b}$ 越大^[18, 27, 28, 33]，即

$$k_{\theta b} = s^m \text{ 或 } \lg k_{\theta b} = m \lg s \quad (4)$$

式中： m 为经验系数，一般假定 $m = 1$ 。

文[16, 20]根据不同粒径长石与 pH = 3 的盐酸溶液的反应结果提出，矿物溶解发生于晶体缺陷部位，受控于表面反应控制机制，而非表面积控制模式；单位质量晶体，其 $k_{\theta b}$ 与暴露的缺陷数呈正比，而暴露的缺陷数并非总与表面积正相关，所以，式(4)并不适合于矿物的所有粒径(图 1)，比溶解速率也并非(总是)随比表面积 SSA 的增大而增大(图 2)。

$k_{\theta b}$ 与 SSA 的关系总体上可用 3 区模型(a three-region model)(图 3)来描述。在 1 区，矿物颗粒相对粗大，两者呈简单的正比关系，式(4)中的 $m = 1$ ，这已被 M. P. Tole (1982)的室内实验所证实；这种关系的机制是：矿物表面上相临缺陷(主要反应基)的

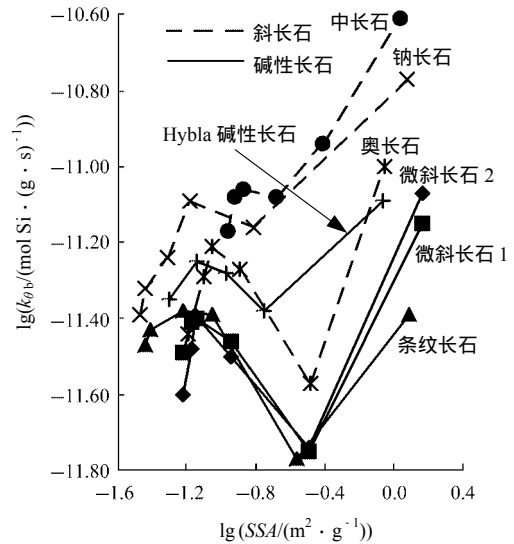


图 1 长石 $\lg k_{\theta b}$ 与 $\lg SSA$ 的关系^[16]

Fig.1 Plots of $\lg k_{\theta b}$ vs. $\lg SSA$ for feldspars^[16]

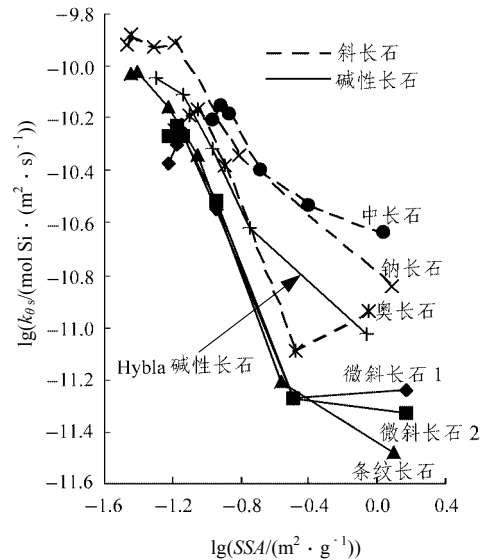


图 2 长石 $\lg k_{\theta s}$ 与 $\lg SSA$ 的关系($k_{\theta s}$ 引自文[16]表 1)

Fig.2 Plots of $\lg k_{\theta s}$ vs. $\lg SSA$ for feldspars (dissolution rate data after table 1 of Ref.[16])

间距小于单晶的典型尺寸(如长、宽及直径等)。这样，在一个较宽的粒径范围内，单位表面积所暴露的缺陷数就是常数， $k_{\theta b}$ 也就会与 SSA 呈正比。当矿物粒径接近相临缺陷间距时，便进入 2 区。此时，将颗粒进一步研磨，可增大表面积，但新暴露的缺陷数却不会与 SSA 增量呈正比例增长，甚至不增长， m 随之降低，可能出现 $0 < m < 1$ ， $m = 0$ 及 $m < 0$ 三种情况。3 区对应于粒径小于 0.1 μm 的亚微米级颗粒(submicron-sized grains)。该区内 $k_{\theta b}$ 随 SSA 的增加而增大， $m = 1$ ，原因在于这些颗粒的表面能(surface energy)可引起颗粒总自由能(total free

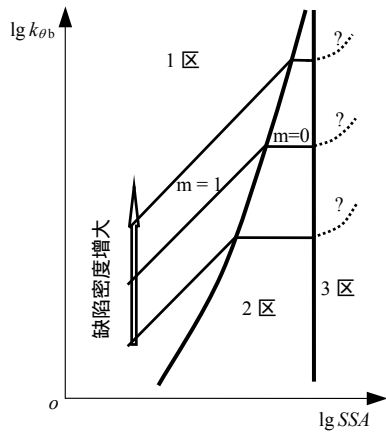


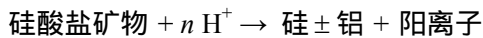
图3 $\lg k_{\theta b}$ 与 $\lg SSA$ (粒径)的关系^[20]

Fig.3 Schematic diagram of types of $\lg k_{\theta b}$ vs. $\lg SSA$ plots of minerals with different defect densities^[20]

energy)的增大。3区仅出现于室内溶解实验的早期阶段(非稳定或非线性阶段),亚微米粒子多是由于制样所产生^[17, 18, 20, 21, 24]。不同矿物的分区界限粒径不同,对于文[16, 20]所研究的长石,1, 2区界限粒径大致为 $75 \mu m$, $35 \sim 75 \mu m$ 位于2区。

3.2 pH 对溶解速率的影响

表生条件下,大多数硅酸盐矿物与水的反应都是在酸性环境下进行的,这种反应^[18, 23]可以简写为



如果 $\text{pH} < 7$, 溶解速率与 H^+ 活度 α_{H^+} 呈正相关,速率常数的 pH 效应可以写为

$$k_{\theta} \propto (\alpha_{\text{H}^+})^{n_{\theta}} \quad (0 \leq n_{\theta} \leq 1) \quad (5)$$

这里 n_{θ} 取决于反应的动力学机制,一般取 $0.50 \sim 1.00$ 。表4给出了部分矿物的 n_{θ} 及对应的 pH 值。

文[21]的研究表明,当 pH 值从 5.1 降低到 1.2 时, Si(见图4), Al 和 Na 从钠长石中析出速率逐渐增大,钠长石溶解速率对 pH 值的依附是显著的。文[25]在常温下对透辉石和顽火辉石所进行的溶解实验表明, Si 的析出速率受到 pH 值的显著影响(见表4,图5)。

此外,文[28]也曾对长石及橄榄石等的溶解对 pH 值的依赖性进行过广泛研究。由于吸附质子的化学计量数差异,不同硅酸盐矿物溶解速率与 pH 值数量关系不尽相同,但总体规律是一致的,即酸性条件下,溶解速率与 pH 值负相关。

由于 Al 的两性特征,当 pH 值较高时,霞石等铝硅酸盐矿物的溶解速率与 OH^- 的活度正相关,当 pH 值较低时,则与 H^+ 的活度正相关,即铝硅酸盐矿物在酸性和碱性条件下都能溶解^[19, 21, 32]。

表4 pH 值对部分矿物溶解速率的影响

Table 4 pH Dependence of mineral dissolution rates

矿物	n_{θ}	pH 值	资料来源
长石	0.80		文[28]
碱性长石	Al : 0.54 ± 0.07 Si : 0.20 ± 0.02	3.2 ~ 6	文[34]
钾长石	1.00	< 5	H. C. Helgson 等 (1983)
钠长石	0.50	< 5	P. Schweda (1989)
钠长石	0.50	< 4.5	H. U. Sverdrup (1990)
奥长石	0.50	< 4.5	
中长石	0.50	< 4.5	R. Oxburgh 等 (1994)
培长石	0.75	< 5	
钙长石	0.54	2 ~ 5.6	V. N. Fleer (1982)
锶长石	1.00	< 4	
透辉石	0.70	2 ~ 6	文[25]
顽火辉石	0.80	2 ~ 6	
古铜辉石	0.50	1 ~ 6	D. E. Grandstaff (1977)
角闪石	0.80	< 5.5	H. U. Sverdrup (1990)
角闪石	1.00	3 ~ 5	D. E. Grandstaff (1980)
镁橄榄石	0.60	< 4.5	A. E. Blum 等 (1988)
镁橄榄石	0.90	< 7	H. U. Sverdrup (1990)

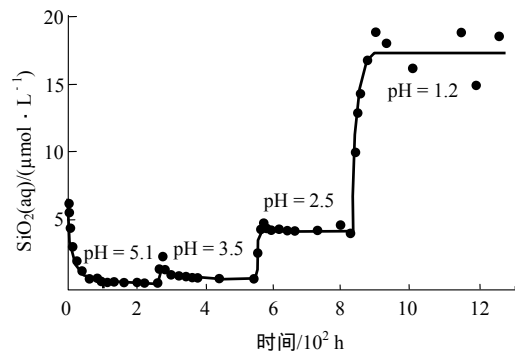


图4 钠长石-酸性溶液体系中析出 Si 的浓度变化(pH 值为输出水的酸碱度)^[21]

Fig.4 Change in the concentration of Si under acid conditions (the pH is of the output solution)^[21]

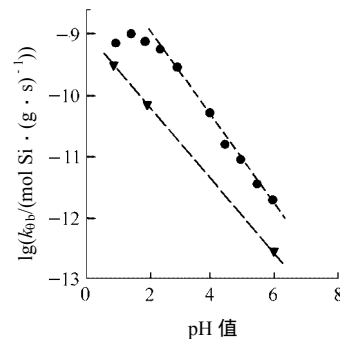


图5 pH 值对顽火辉石和透辉石中的 Si 在 22 °C 缓冲溶液中析出速率的影响^[25]

Fig.5 Effect of pH on the rate of silica release during the dissolution of etched enstatite and diopside in buffered solution at 22 °C^[25]

一般来说, CO_2 溶解形成的 H_2CO_3 是水-岩反应的主要侵蚀动力(principal agent)。根据亨利定律(Henry's law), 通过土壤渗入水中水化 CO_2 的平衡浓度约为 0.32 mol/L 。假定溶液离子强度为 0.5 , 25 条件下, CO_2 转化为 H_2CO_3 的平衡常数为 0.00228 , H_2CO_3 的平衡浓度约为 0.00073 mol/L (转化率不足 1%), 进而可以计算出 H_2CO_3 的产生速率只有 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。水化 CO_2 向 H_2CO_3 转化的缓慢性可能是许多情况下(除非存在大量有机质)水-岩反应速率低下的主要机制^[18, 35, 36]。

3.3 有机质对溶解速率的影响

天然环境中, 硅酸盐溶解速率除受 H_2CO_3 浓度控制外, 也会受到有机酸及其他有机化合物的催化作用(catalytic effect)。这种作用是重要的, 因为土壤溶液中已经检验出大量有机质, 这些有机质可以显著促进下伏岩石中造岩矿物的溶解^[18, 24, 37, 38]。

人们通常用两种机制来解释有机质对矿物溶解的影响^[24]: 一是有机酸产生的质子(H^+)附着在矿物表面的氧原子位置, 削弱了其金属离子之间的化学键, 使反应得到催化, 这种质子催化(proton-promoted dissolution mechanism)与无机酸的催化效应类似; 二是可溶有机酸及其他有机物络合溶液中的金属离子, 降低交换相的饱和指数, 促使反应向溶解方向移动, 即配位体促进了溶解机制(ligand-promoted dissolution mechanism)。此外, 有机质也能在固-液界面上与金属离子络合, 削弱阳离子与氧之间的化学键, 促进溶解反应。

由文[18]可知, 斜长石被 0.01 mol/L 的不同有机酸溶液溶解时, 有机质的催化效应十分显著, 不同有机质的催化效果具有下列关系: 柠檬酸 > 水杨酸 > 天冬氨酸 > 醋酸。

D. E. Grandstaff(1980, 1986)的研究表明, 有机质对镁橄榄石的溶解具有显著催化作用。浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ 的乙二胺四醋酸(EDTA)、草酸盐及富里酸溶液能够引起橄榄石溶解速率的大幅上升, 如 $\text{pH} = 4.5$ 时, 橄榄石在 10^{-3} mol/L 的草酸盐溶液中的溶解速率是相同 pH 值的 KCl 溶液中的 30 倍。在配位体未被络合的情况下, 溶解速率与 EDTA 或草酸盐浓度的平方根成正比。常温下, 镁橄榄石在浓度为 10^{-3} mol/L 、 $\text{pH} = 4.5$ 的有机溶液中的溶解速率顺序为: EDTA > 柠檬酸盐 > 草酸盐 > 丹宁酸 > 琥珀酸盐 > 酞酸盐 > 醋酸盐 > HCl-KCl 。

文[24]研究了天然土体中存在的醋酸盐、草酸

盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、丙炔酸盐及 α -酮酸盐(ketoglutarate)等有机质的稀溶液对培长石、拉长石 A 和拉长石 B 的溶解速率及溶解组分化学计量关系的影响。Al/Si 分别为 0.778 , 0.575 和 0.584 的 3 种长石被加工到粒径为 $125 \sim 250 \mu\text{m}$ 后的 BET 比表面积分别为 750 , 770 和 $710 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。溶液 pH 值被控制在 $3 \sim 12$, 以评估质子和配位体对溶解过程的贡献。有机质浓度采用在土壤中常见的 10^{-4} 和 10^{-3} mol/L 两档。实验采用的仪器与文[21]类似; 循环液流速为 $4 \sim 7.8 \text{ mL/min}$ 、样品液流出速率 R_2 分 0.1 和 0.32 mL/min 两档; 实验矿物重 1 g 。作为对比, 同时开展了同酸度无机酸(HCl 和 HNO_3)中的溶解实验。溶解速率以 Si 的释放速率标识。

培长石在有机溶液中的溶解速率均大于在相同酸度无机酸溶液中的溶解速率(图 6(a), (b))。 R_2 相同、 pH 值为 $3 \sim 4$ 时, 培长石在草酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、丙酮酸盐及 α -酮酸盐溶液中的速率比无机溶液中高 $2 \sim 5$ 倍, 而 $\text{pH} = 6$ 附近时, 在草酸盐和柠檬酸盐中的速率比同酸度无机盐溶液中高出近一个数量级。除个别情况外, 拉长石在有机溶液中的溶解速率均大于相同酸度的无机溶液(图 6(c), (d)), 如在草酸盐和 α -酮酸盐溶液中的速率就比在同酸度无机盐中大 4 倍。相同酸度下, 在有机溶液中的溶解速率大于在无机溶液中的溶解速率, 特别是近中性条件下矿物在有机溶液中依然具有较高的溶解速率, 表明有机配位体在促进硅酸盐矿物溶解方面的功效是显著的。

图 6(c), (d)中拉长石在无机盐中的溶解曲线进一步表明了节 3.2 所述矿物溶解对 pH 值的依附, 而图 6(b)~(d)所反映的溶解速率与 pH 值的关系, 则与 Al 的两性有关。

3 种长石的所有溶解过程都是非理想配比的(nonstoichiometric)。Na 和(或)Ca 的析出均优先于 Si; 溶液中的 Al/Si 与 pH 值、有机配位体浓度及长石的初始成分有关(图 7)。当溶液 pH 值较低($3 \sim 4$)或含有能与 Al 相成双牙强络合物(bidentate complexes)的配位体(如草酸盐及柠檬酸盐等)时, Al/Si 一般大于或等于源矿物中的 Al/Si(图 7(a)); 当溶液含有能与 Al 相成单牙弱络合物(monodentate complexes)的配位体(如醋酸盐和丙炔酸盐)时, 溶液 Al/Si 一般较低, 尤其是中性 pH 值附近(图 7(b)); 长石与无机溶液作用时, Al/Si 受 pH 值影响显著(图 7(c))。

3.4 温度对溶解速率的影响

温度是影响矿物溶解速率的重要环境参数, 大

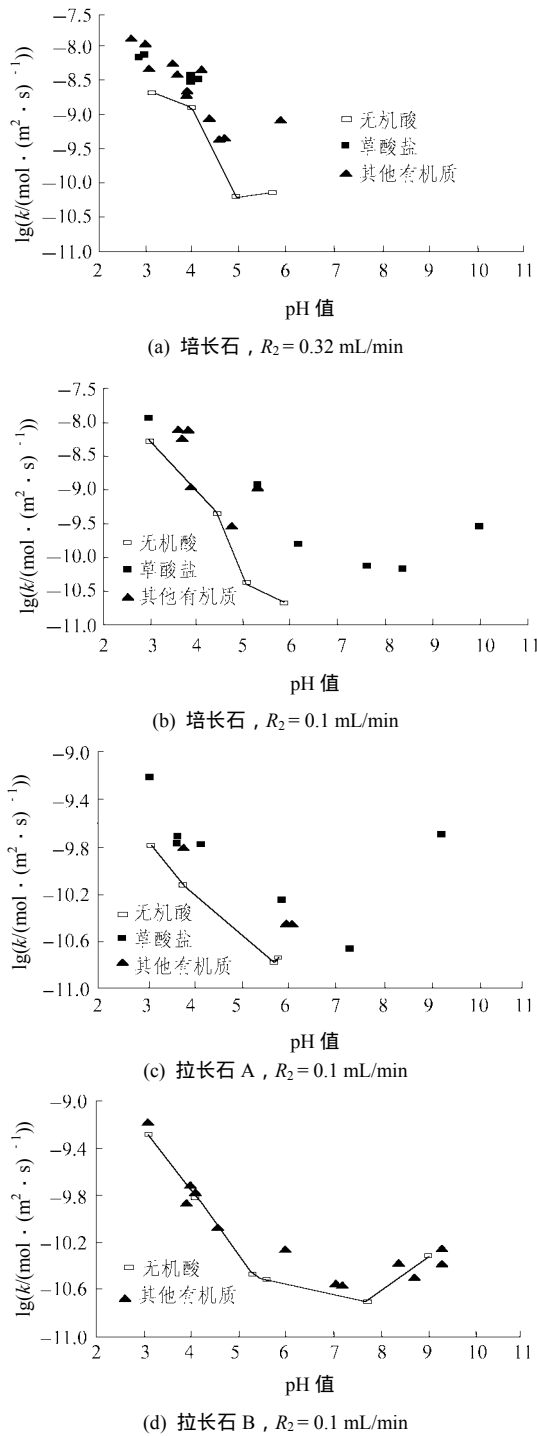


图6 长石在有机和无机溶液中的溶解速率 k 与 pH 值的关系^[24]

Fig.6 Dissolution rates of plagioclases vs. pH in organic and inorganic solutions^[24]

多数情况下，溶解速率与温度的关系满足阿雷尼乌斯方程^[18, 31, 39]，即

$$k_{\theta}(T) = Ae^{-E_{\theta}/RT} \quad (6)$$

式中： A 为频率系数($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)， E_{θ} 为反应活化能(J/mol)， R 为气体常数($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)， T 为热力学温度(K)。

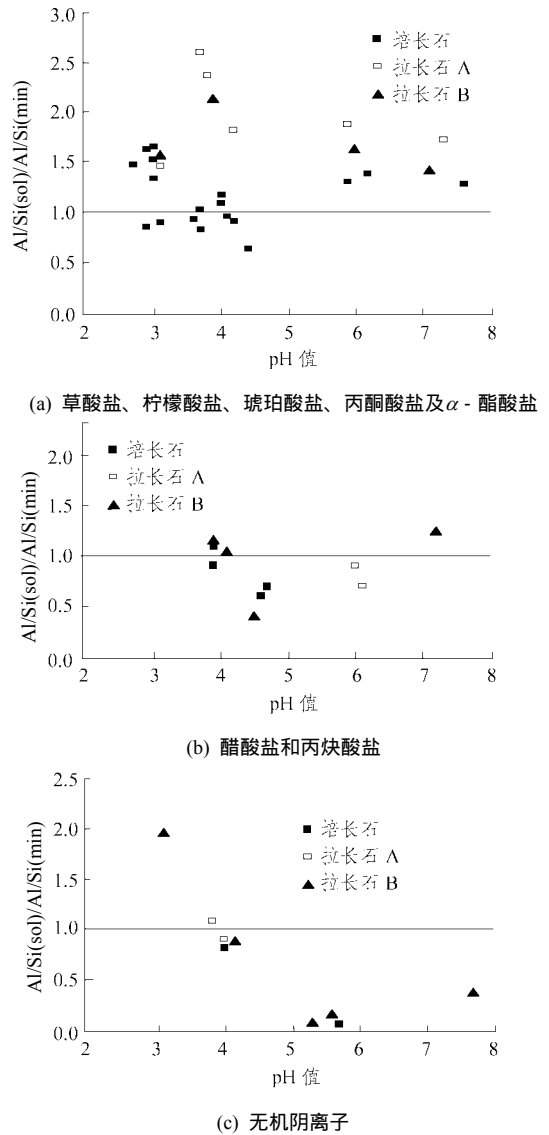


图7 溶液中的 Al/Si 与矿物中 Al/Si 的比值^[24]

Fig.7 Al/Si ratio in product solutions normalized to the Al/Si ratio in the dissolving minerals^[24]

根据式(6)，某矿物不同温度 T_0 ， T_1 下溶解速率 $k_{\theta}(T_0)$ ， $k_{\theta}(T_1)$ 的比值^[31]可以表示为

$$\frac{k_{\theta}(T_0)}{k_{\theta}(T_1)} = \exp\left(\frac{E_{\theta}(T_0 - T_1)}{RT_0T_1}\right) \quad (7)$$

如已知 E_{θ} ，可由式(7)评价温度变化对溶解速率的影响。表5为部分矿物-水反应活化能。

文[36]开展了钙长石(An_{60})和普通辉石在 101 325 Pa 压力、不同温度下， $\text{pH} = 4$ (用盐酸调节)、浓度为 10^{-3} mol/L 的醋酸溶液中的溶解速率实验。图8为温度对钙长石和普通辉石溶解速率的影响情况。图8表明，温度对2种硅酸盐矿物的溶解速率具有显著影响，且普通辉石的溶解对温度响应更为敏感。文[31]根据式(7)计算得出，因实验室和现场温度差异引起的2种环境下长石溶解速率差

表 5 部分矿物-水反应活化能^[18, 31]

Table 5 Activation energy for mineral-water reactions^[18, 31]

矿物	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	资料来源
	30	文[33]
长石	38	H. C. Helgeson 等 (1984)
	55	B. J. Wood 等 (1983)
钙长石	35(25 ~ 70)	V. N. Fleer (1982)
	48(醋酸溶解中)	文[36]
钠长石	56	K. J. Kanauss 等 (1986)
锶长石	32	文[39]
霞石	54 ~ 71(25 ~ 80)	P. M. Tole 等 (1983)
	72	文[39]
斜方辉石	44(1 ~ 42)	D. E. Grandstaff (1977)
	79	R. A. Berner 等 (1980)
普通辉石	115(醋酸溶解中)	文[36]
透辉石	50 ~ 150	R. A. Berner 等 (1980)
顽火辉石	50	R. A. Berner 等 (1980)
镁橄榄石	38	D. E. Grandstaff (1980)
方解石	35(5 ~ 50)	E. L. Sjöberg (1976)

注：括号内的温度为反应满足式(6)的温度范围。

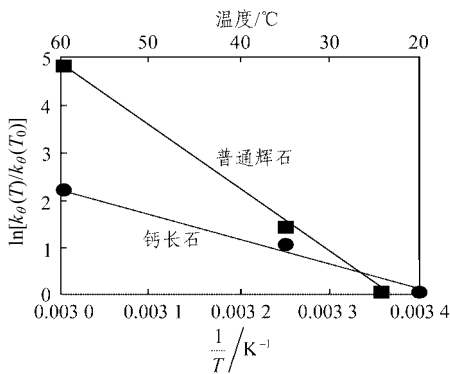


图 8 温度对钙长石和普通辉石溶解速率的影响情况^[36]

Fig.8 Temperature dependence of dissolution rates, $k_{\theta}(T)$ of anorthite and augite as a function of reciprocal temperature relative to their reference values, $k_{\theta}(T_0)$, at 21 (anorthite) and 25 (augite)^[36]

别在 0.7 个数量级以内。

4 总结与讨论

由于赋存热力学环境的巨大差异^[6],从钙长石到白云母,甚至石英,几乎所有的硅酸盐矿物都可以被大气降水、地下水,甚至蒸馏水^[20]所溶解,表生条件下硅酸盐矿物的溶解是普遍的。以 Si 的释放速率标识,硅酸盐矿物的溶解速率一般为 $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;如果在含水层规模及地下水径流

量的基础上,在十年甚至更长的时间尺度上,全面考虑这一过程,矿物结构蚀变(alteration)及组分析出的规模就更加可观了。由于硅酸盐矿物的溶解主要发生于地下水径流交替强烈的斜坡区,因而对滑坡灾害的研究具有特殊意义。

4.1 考虑矿物溶解的滑坡灾害区域性评价

从节 3 可以看出,气候温暖(温度)、降雨充沛(水量)、植被发育(pH 值和有机质)、岩体质量差(比表面积)的斜坡环境有利于硅酸盐矿物溶解,而这些不同要素的组合与滑坡易发区(landslide-prone areas)的环境特征^[40-43]基本吻合。也就是说,斜坡造岩矿物的溶解强度越高,其发生滑坡的倾向性也就越大,这样,在未来的滑坡灾害区域性评价中,可以考虑以不同级别流域(catchment or watershed)为单位^[27, 28],纳入流域出口地表水化学组分这一易于操作的地球化学指标。从宏观尺度上看,滑坡原本就是全球(物理、化学)剥蚀和地貌重塑过程中的环节之一;由于植被发育,山区地表水主要源于地下水^[44],斜坡区域稳定性评价纳入流域地表水化学组分信息,不仅可以分享相关领域的研究成果,而且可以从更高的视点、更广阔的视角来审视滑坡灾害问题,当然这其中尚有许多细节问题需进一步研究。

滑坡的发生机制是复杂的,斜坡稳定性评价考虑矿物溶解后,可以更合理地解释既有滑坡灾害的地域分布。如我国长白山地区及大兴安岭—燕山—太行山一线,地形复杂,降雨量都在 1 000 mm 左右,且比较集中,植被也较发育,但这些地区的滑坡灾害,尤其是大型滑坡灾害,却比南方斜坡区少得多。造成这种差别的原因可能是多方面的,但似乎与这些地区“年均气温低、有机质降解不充分、矿物溶解相对微弱、力学时效变形及物理风化诱发的岩体失稳易于以小规模崩塌等形式出现”有关。

4.2 植被促进滑坡孕育的矿物溶解动力学证据

根据节 3.2 中的式(5),酸性条件下,pH 值对硅酸盐的溶解速率具有重要影响。大气和土壤空气中的 CO_2 是地下水酸度的主要来源;前者的分压一般只有 $10^{1.5} \text{ Pa}$,而后者的分压往往达到这一数字的 10 ~ 100 倍(典型情况为 1 000 Pa)。现有的证据表明,土壤空气中的 CO_2 主要来自与植被有关的有机物氧化降解和根系呼吸(root respiration)^[18, 36]。此外,植被及相关的生命地球化学过程还会向土层中释放有机酸,直接降低渗入水的 pH 值。植被通过降低地下水的 pH 值而促进硅酸盐矿物的溶解是肯定的。节 3.3 的分析表明,溶解有机质产生的有机配位体

对硅酸盐矿物的溶解具有显著的促进作用,而岩土体中的溶解有机质主要来自植被或与其直接相关。植物生长需要从土体中吸收 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 及 SO_4^{2-} 等无机盐离子作为营养,这一过程将使具有可逆性的水-岩反应向溶解方向移动,维持溶液远离平衡态^[44]。因此,植被通过化学方式促进硅酸盐矿物溶解是毋庸置疑的,这既可以从植被发育程度不同的岩体剖面中得到证实,也可以通过来自植被发育流域地表水的地球化学数据中得到佐证^[13, 45]。文[46]甚至认为植被及相关生物可以使 Ca , Mg 硅酸盐岩的风化速率提高 100 ~ 1 000 倍。

特定水文地质单元单位时间内化学组分的析出量与析出速率和地下水流量的积有关,而后者与前者具有同等,甚至更重要的作用^[13]。碰巧的是,植被除具有提高矿物溶解速率之功效外,在促进降水入渗、增加地下水贮存及排泄流量方面所起的作用也是卓越的。因此,植被促进硅酸盐矿物溶解及深层滑坡孕育的综合效应是突出的^[44]。

需要指出的是,矿物溶解动力学实验研究中所采用的矿物粒径(μm 级)一般远小于实际矿物粒径,实验对象一般为单矿物而非实际的矿物集合体(mineral assemblages),而且所模拟的主要是远离平衡态(far from equilibrium)的矿物溶解。因此,这些成果是否能够全面刻画斜坡岩土体内矿物溶解的真实状况尚存在不确定性因素。此外,由于这些研究一般都是以解决沉积学、地理学、环境学及地球化学问题为出发点的^[18, 20, 22, 24, 47],其成果还不能完全解决以滑坡灾害为对象的斜坡水-岩化学作用问题。

4.3 岩体尺度的非线性溶解

溶解实验初期,组分析出速率往往比 1 天、几天或十几天后的稳定态速率大 2 ~ 100 倍,浓度-时间曲线为抛物线而非直线,这种现象在硅酸盐矿物的室内溶解实验中具有普遍性^[17-26, 28],文[20]将其称为非线性溶解行为(nonlinear dissolution behavior)。对这种随时间变化显著的初始速率的形成机制,不同学者提出了以下假说:第一,制样过程中因机械破碎产生并覆盖于矿物表面的亚微米粒子(submicron particles)、应变位、裂隙及其他结构性变形位置的溶解;第二,形成了一个统一的扩散-抑制渗透层;第三,主要矿物开始溶解后不久,则次生相态(secondary phases)开始沉淀,当溶解与沉淀达到平衡时,溶解趋于稳定。目前,这些假说彼此冲突,有些则已被实验部分否定,如扩散-抑制渗

透层假说^[18]。

无论机理如何,微米尺度矿物的室内非线性溶解是存在的。由于速率远大于稳定态,非线性溶解对于矿物溶解是重要的。相对于形成时的状态,斜坡岩体多经历过构造应力、自重应力及温度应力等引起的机械破碎过程,天然斜坡水-岩体系中是否存在矿物的非线性溶解、存在的空间尺度、现今溶解状态的识别、析出组分浓度水平、持续时间及控制机理等问题对于斜坡水-岩化学作用研究是重要的,也是迫切需要解决的问题之一。

4.4 斜坡岩体多尺度优先溶解

斜坡水-岩化学作用研究的最终目标不是化学作用本身,而是其结构与力学效应及对斜坡稳定的影响。化学组分从矿物中的析出速率与数量是重要的,但析出方式具有同等甚至更加重要的意义。

在溶解速率的研究中,尽管比溶解速率被普遍采用,但人们很早就发现“硅酸盐矿物的溶解并不是在所有暴露表面上普遍发生的,而是在晶体中具有过剩表面能的位置(如位错、堆垛层错、出溶片晶边界、亚晶界及化学杂质位置等)优先发生的”^[16]。文[5]在扫描电子显微镜(SEM)下发现苏格兰土壤中的各种长石表面广泛发育强烈的蚀刻痕迹(文[5]中的图 1(a)),这种现象和金属中与位错有关的蚀刻坑类似,并较早采用了优先溶解(preferential dissolution)这一术语,用以描述矿物中与畸变晶格等有关的选择性溶解现象。此后,优先溶解一词被不同学者广泛采用^[16, 20, 24];借助 SEM 及透射电子显微镜(TEM)等设备,优先溶解也相继在橄榄石(文[5]中图 1(b))、辉石(文[25]中图 7)、角闪石(文[48]中图 1, 6)及长石(文[34]中图 1(c), (d)及文[49]中图 3)等主要硅酸盐矿物中被发现或进一步确认。基于优先溶解,文[50]较早提出了有效表面积(effective surface area)的概念,用以说明在与液相接触的矿物表面积中只有一部分会与流体发生反应。此后,该术语被文[16, 31, 34]等采用。

优先溶解所形成的蚀刻坑,势必引起矿物粗糙度系数 λ_0 (即实际表面积与一包裹实际表面的假想光滑表面面积之比)的增大。基于 SEM 图像分析,文[49]得出了培长石和钙长石的 λ_0 约为 2,而文[51]获得的天然风化长石的 λ_0 则高达 10 ~ 30。不仅如此,这些估计结果还比基于 BET 比表面积分析获得的 λ_0 小 2 ~ 3 个数量级(表 6),而这种差异最可能的来源是矿物内沿包裹体及晶体缺陷等部位发育的次生大孔(> 50 nm)、中孔及微孔(< 50 nm)的内部表面

积^[49]。这一推论与文[48]关于“风化过程中,溶液可以通过亚毫微米宽的颗粒边界及矿物晶层间隙向(从)反应晶位传输而维持溶解”的结论是吻合的。这表明,优先溶解不仅限于矿物表面,而且可以大规模深入到其内部。

表 6 天然风化长石的粗糙度系数^[49]
Table 6 Roughness factors of naturally weathered feldspars^[49]

矿物	λ_u
Keystone 微斜长石	184
Keystone 微斜长石	115
Hybla 碱性长石	1 600
Perth 条纹长石	90
Evje 钠长石	104
Mitchell Co. 奥长石	200
Saranac Lake 中长石	388
Crysstal Bay 培长石	328
Grass Valley 钙长石	2 250

矿物的优先溶解行为对斜坡水-岩化学作用研究具有重要的启示意义。根据介质强度的结构控制理论,化学组分从晶体,特别是其内部,不同空间位置的选择性析出将进一步弱化原有的微观及亚微观损伤,造成其结构的空洞化,引起其强度的大幅衰减,甚至完全消失。更重要的是,化学组分从矿物中的选择性析出速率及数量也许并不大,但这种析出对其强度的影响却可能是决定性的。因此,全面考虑斜坡岩体内更大尺度的优先溶解是必要的。

矿物粒间、岩块内矿物集合体之间及岩体内不同岩块之间的优先溶解已有部分现实证据(文[52]中图 2 及文[53]中图 13)。需要深入研究的问题包括多尺度初始损伤空间模型及不同序次损伤之间的结构连接、流体及液相组分传输机制、矿物溶解的化学计量关系及其对岩石结构的影响、溶液饱和状态及其动态变化、次生矿物对损伤结构演化的影响;优先溶解的多尺度力学效应及组分累积析出-岩体力学行为相互关系的时效演变等。

化学组分从矿物、岩块及岩体中不同类型、不同规模活性基位(reactive sites)的优先析出对介质力学行为的蜕化具有“四两拨千斤”之功效,应成为未来斜坡水-岩化学作用研究的重点之一。

5 结 论

(铝)硅酸盐是地壳岩石最主要的造岩矿物;从

钙长石到白云母,甚至石英,几乎所有的硅酸盐矿物都可以被大气降水或地下水溶解,表生条件下硅酸盐矿物的溶解是普遍的。实验室模拟的硅酸盐溶解存在速率高速衰减的非线性溶解现象;稳定态溶解速率一般为 $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;溶解过程中的组分析出一般都是非理想配比的。现场确定的硅酸盐矿物溶解速率一般比实验室速率低 1~3 个数量级,这种差别主要来自现场水-岩体系中矿物有效面积的估算误差。矿物体溶解速率与比表面积之间不存在简单的比例关系,但当颗粒比较粗大,单晶典型尺寸大于矿物表面上相临缺陷的间距时,则与比表面积呈正比。大多数硅酸盐矿物的溶解都是在酸性条件下进行的,该条件下溶解速率与 H^+ 的活度正相关。可溶有机质产生的有机配位体能够络合溶液及固-液界面上的金属离子,从而促进硅酸盐矿物溶解。温度对硅酸盐溶解速率的影响是显著的,这种影响受控于阿雷尼乌斯方程。

硅酸盐矿物溶解动力学的研究成果对滑坡灾害的研究具有借鉴意义。鉴于硅酸盐矿物溶解规模的影响因素与滑坡灾害的成生条件组合基本一致,在斜坡稳定性区域评价中,可以考虑纳入流域出口地表水化学组分浓度这一地球化学指标。地下水中的 H^+ 和有机配位体可以提高硅酸盐矿物的溶解速率,强烈的地下水径流是溶解过程大规模进行的物质基础。植被不仅是地下水酸度及有机质的主要提供者,而且在改善降水入渗条件、提高地下水径流量方面也具有不可替代的作用。因此,植被对硅酸盐矿物溶解及深层滑坡孕育的贡献是显著的。

现有的硅酸盐溶解动力学成果一般都是以解决沉积学、地理学、环境学及地球化学问题为出发点的,还不能完全解决以滑坡灾害为目标的斜坡水-岩化学作用问题。天然斜坡水-岩体系中是否存在非线性溶解、存在的空间尺度、现今溶解状态识别、不同溶解阶段的组分析出水平、持续时间及控制机理等对斜坡水-岩化学作用研究是重要。岩体多尺度优先溶解是斜坡水-岩化学作用研究需要解决的另一重要问题,其具体内容包括多尺度初始损伤空间模型及不同序次损伤之间的结构连接、流体及液相组分传输机制、矿物溶解的化学计量关系及其对岩石结构的影响、溶液饱和状态及其动态变化、次生矿物对损伤结构演化的影响;优先溶解的多尺度力学效应及组分累积析出诱发的岩体力学行为时效演变等。

参考文献(References) :

- [1] 黄润秋,张倬元,王士天. 论岩体结构的表生改造[J]. 水文地质工程地质, 1994, (4) : 1-6.(Huang Runqiu, Zhang Zhuoyuan, Wang Shitian. The epigenetic reformation of rockmass structure[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1994, (4) : 1-6.(in Chinese))
- [2] 黄润秋. 岩石高边坡的时效变形分析及其工程地质意义[J]. 工程地质学报, 2000, 8(2) : 148-153.(Huang Runqiu. Time-dependent deformation of a high rock slope and its engineering-geological significance[J]. Journal of Engineering Geology, 2000, 8(2) : 148-153.(in Chinese))
- [3] Forlati F, Gioda G, Scavia C. Finite element analysis of a deep-seated slope deformation[J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2001, 34(2) : 135-159.
- [4] 徐平, 杨挺青, 徐春敏等. 三峡船闸高边坡岩体时效特性及长期稳定性分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2002, 21(2) : 163-168.(Xu Ping, Yang Tingqing, Xu Chunmin, et al. Creep characteristic and long-term stability of rock mass in ship lock high slope of the Three Gorges project[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2002, 21(2) : 163-168.(in Chinese))
- [5] Wilson M J. Chemical weathering of some primary rock-forming minerals[J]. Soil Science, 1975, 119(5) : 349-355.
- [6] Nesbitt H W, Young G M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(7) : 1523-1534.
- [7] 王恭先, 李天池. 我国滑坡研究的回顾与展望[A]. 见: 滑坡论文集[C]. 成都: 四川科学技术出版社, 1989. 1-10.(Wang Gongxian, Li Tianchi. Review and forecast of landslide research in China[A]. In: Selected Papers on Landslide[C]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1989. 1-10.(in Chinese))
- [8] Shuzui H. Process of slip-surface development and formation of slip-surface clay in landslides in tertiary volcanic rocks, Japan[J]. Engineering Geology, 2001, 61(4) : 199-219.
- [9] 汤连生, 王思敬. 岩石水化损伤的机理及量化方法探讨[J]. 岩石力学与工程学报, 2002, 21(3) : 314-319.(Tang Liansheng, Wang Sijing. Analysis on mechanism and quantitative methods of chemical damage in water-rock interaction[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2002, 21(3) : 314-319.(in Chinese))
- [10] 杨昌键, 李邵军, 赵蔚东等. 水化学作用对边坡变形的影响初探[J]. 公路交通技术, 2002, (增) : 48-51.(Yang Changjian, Li Shaojun, Zhao Weidong, et al. The effect of chemical water-rock interaction on slope deformation[J]. Technology of Highway and Transport, 2002, (Supp.) : 48-51.(in Chinese))
- [11] 陈庆宣, 王维襄, 孙叶等. 地质力学的方法与实践——岩石力学与构造应力场分析[M]. 北京: 地质出版社, 1998.(Chen Qingxuan, Wang Weixiang, Sun Ye, et al. Methods and Practice of Geomechanics—Rock Mechanics and Analysis of Tectonic Stress Field[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998.(in Chinese))
- [12] 王兰生, 李天斌, 赵其华. 浅生时效构造与人类工程[M]. 北京: 地质出版社, 1994.(Wang Lansheng, Li Tianbin, Zhao Qihua. Epigenetic Time-dependent Structure and Human Engineering[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.(in Chinese))
- [13] Drever J I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(10) : 2325-2332.
- [14] Dunning J, Douglas B, Miller M, et al. The role of the chemical environment in frictional deformation: stress corrosion cracking and communication[J]. Pure and Applied Geophysics, 1994, 143(1/3) : 151-178.
- [15] 冯夏庭, 赖户政宏. 化学环境侵蚀下的岩石破裂特性第一部分: 实验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2000, 19(4) : 403-407.(Feng Xiating, Masahiro Seto. Rock fracturing behaviors under chemical corrosion—part I: experimental study[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2000, 19(4) : 403-407.(in Chinese))
- [16] Holdren G R J R, Speyer P M. Reaction-rate surface area relationships during the early stages of weathering(II) : date on eight additional feldspars[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(11) : 2311-2318.
- [17] Busenberg E, Clemency C V. The dissolution kinetics of feldspars at 25 and 1 atm CO₂ partial pressure[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40(1) : 41-49.
- [18] Lasaga A C. Chemical kinetics of water-rock interaction[J]. Journal of Geophysical Research, 1984, 89(B6) : 4009-4025.
- [19] Gislason S R, Arnorsson S. Dissolution of primary basaltic minerals in natural waters: saturation state and kinetics[J]. Chemical Geology, 1993, 105 : 117-135.
- [20] Holdren G R J, Speyer P M. Reaction-rate surface area relationships for an alkali feldspar during the early stages of weathering, initial observations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(3) : 675-681.
- [21] Chou L, Wollast R. Study of the weathering of albit at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(11) : 2205-2217.
- [22] Mast M A, Drever J I. The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(11) : 2559-2568.
- [23] Siegel D I, Pfannkuch H O. Silicate mineral dissolution at pH 4 and near standard temperature and pressure[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(1) : 197-201.
- [24] Welch S A, Ullman W J. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry[J]. Geochimica et Cosmochimica

- Acta, 1993, 57(11): 2 725–2 736.
- [25] Schott J, Berner R A, Sjöberg E L. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering, experimental studies of iron-free minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(11): 2 123–2 135.
- [26] Lin F C, Clemency C V. The kinetics of dissolution of muscovites at 25 and 1 atm CO₂ partial pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(3): 571–576.
- [27] Velbel M A. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the Southern Blue Ridge[J]. *Am. J. Sci.*, 1985, 285: 904–930.
- [28] Swoboda C N G, Drever J I. Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments[J]. *Chemical Geology*, 1993, 105: 51–69.
- [29] Velbel M A. Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates[J]. *Chemical Geology*, 1993, 105: 89–99.
- [30] 秦耀东, 任理, 王济. 土壤中大孔隙流研究进展与现状[J]. *水科学进展*, 2000, 11(2): 203–207. (Qin Yaodong, Ren Li, Wang Ji. Review on the study of macropore flow in soil[J]. *Advances in Water Science*, 2000, 11(2): 203–207. (in Chinese))
- [31] Velbel M A. Influence of temperature and mineral surface characteristics on feldspar weathering in natural and artificial systems: a first approximation[J]. *Water Resour. Res.*, 1990, 26(12): 3 049–3 054.
- [32] Rimstidt J D, Barnes H L. The kinetics of silica-water reactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1 683–1 699.
- [33] Paces T. Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(11): 1 855–1 863.
- [34] Holdren G R J, Speyer P M. pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature[J]. *Am. J. Sci.*, 1985, 285: 994–1 026.
- [35] Chou L, Wollast R. Steady state kinetics and dissolution mechanism of albite[J]. *Am. J. Sci.*, 1985, 285: 963–993.
- [36] Brady P V, Carroll S A. Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: possible implications for climate control[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(8): 1 853–1 856.
- [37] Wogelius R A, Walther J V. Olivine dissolution at 25: effects of pH, CO₂ and organic acids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(4): 943–954.
- [38] Harrison W J, Thyne G D. Prediction of diagenetic reactions in the presence of organic acids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(3): 565–586.
- [39] Casey W H, Sposito G. On the temperature dependence of mineral dissolution rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(12): 3 825–3 830.
- [40] 张咸恭, 王思敬, 张倬元等. 中国工程地质学[M]. 北京: 科学出版社, 2000. (Zhang Xiangong, Wang Sijing, Zhang Zhuoyuan, et al. *Engineering Geology in China*[M]. Beijing: Science Press, 2000. (in Chinese))
- [41] Dai F C, Lee C F, Li J, et al. Assessment of landslide susceptibility on the natural terrain of Lantau island, Hong Kong[J]. *Environmental Geology*, 2001, 40(3): 381–391.
- [42] Donati L, Turrini M C. An objective method to rank the importance of the factors predisposing to landslides with the GIS methodology: application to an area of the Apennines[J]. *Engineering Geology*, 2002, 63: 277–289.
- [43] Ercanoglu M, Gokceoglu C. Assessment of landslide susceptibility for a landslide-prone area by fuzzy approach[J]. *Environmental Geology*, 2002, 41(5): 720–730.
- [44] 徐则民, 黄润秋, 唐正光等. 植被护坡的局限性及其对深层滑坡孕育的贡献[J]. *岩石力学与工程学报*, 2005, 24(3): 438–450. (Xu Zemin, Huang Runqiu, Tang Zhengguang, et al. Limitations of biotechnical slope protection and the contribution of vegetation to the deep seated landslide preparation[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2005, 24(3): 438–450. (in Chinese))
- [45] Bemer R A. Weathering, plants, and the long-term carbon cycle[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(12): 3 225–3 231.
- [46] Schwartzman D W, Volk T. Biotic enhancement of weathering and the habitability of earth[J]. *Nature*, 1989, 340: 457–459.
- [47] 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. 矿物溶解的表面化学动力学机理[J]. *矿物学报*, 1994, 14(3): 207–214. (Tan Kaixuan, Zhang Zheru, Wang Zhonggang. The mechanism of surface chemical kinetics of dissolution of minerals[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1994, 14(3): 207–214. (in Chinese))
- [48] Banfield J F, Barker W W. Direct observation of reactant-product interfaces formed in natural weathering of resolved defective amphibole to smectite: evidence for episodic, isovolumetric reaction involving structural inheritance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(5): 1 419–1 429.
- [49] Anbeek C. Surface roughness of minerals and implications for dissolution studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(5): 1 461–1 469.
- [50] Aagaard P, Helgeson H C. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions, theoretical considerations[J]. *Am. J. Sci.*, 1982, 282: 237–285.
- [51] Helgeson H C, Murphy W M, Aagaard P. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions, rate constant, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(11): 2 405–2 432.
- [52] 徐则民, 杨立中, 黄润秋. 斜坡水岩化学作用问题[J]. *岩石力学与工程学报*, 2004, 23(16): 2 778–2 787. (Xu Zemin, Yang Lizhong, Huang Runqiu. Some problems on chemical water-rock interaction in slopes[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2004, 23(16): 2 778–2 787. (in Chinese))
- [53] 徐则民, 黄润秋, 唐正光等. 粘土矿物与斜坡失稳[J]. *岩石力学与工程学报*, 2005, 24(5): 729–740. (Xu Zemin, Huang Runqiu, Tang Zhengguang, et al. Clay minerals and failure of slopes[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2005, 24(5): 729–740. (in Chinese))

收稿日期：2003-09-15；**修回日期**：2004-03-10

基金项目：云南省自然科学基金(2001E0001G)和国家自然科学基金(40272119)资助项目

作者简介：徐则民(1963-)，男，1963年生，1998年于西南交通大学获得桥梁与隧道工程专业博士学位；2000年于成都理工学院博士后出站；现任昆明理工大学教授、博士生导师，主要从斜坡稳定及长大隧道广义围岩稳定研究。E-mail：zeminxu@vip.km169.net。