

# 含矿热液系统的化学动力学 若干基本问题\*

张荣华 胡书敏

(中国地质科学院, 地矿部地球化学动力学开放研究实验室, 北京)

**提 要:** 作者进行开放-流动体系的矿物与水溶液反应动力学实验, 研究流动环境, 远离平衡状态的矿物溶解反应动力学过程。实验表明降温和降盐度的溶液内溶解反应减弱, 并且流动条件有利于沉淀。从而说明一些矿床形成过程中的流动体系和化学动力学控制因素。同时, 矿物与水溶液的流动反应动力学实验揭示大量非线性动力学现象。

**关键词:** 流动体系 含矿热液 化学反应速率

最近地学界重视在热液内化学动力学实验研究, 已经积累了一大批数据, 这一研究目的是回答在考察热液矿床、活动热水区和大洋中脊地质事件中的水/岩反应时的问题。另外, 这些研究也是为了处理环境污染核废处置中的许多问题。大热液矿床多是在开放-流动系统内形成的, 并且矿石和蚀变矿物常常形成在非平衡的条件下, 降温过程中。调查洋中脊热水活动和活动地热区发现在流动热水中正在形成矿石。但是, 矿床中的主要蚀变矿物如方解石和萤石在降温条件下溶解度是上升的, 仅仅依据矿物-热液平衡观点无法认识矿石沉淀过程。现在, 可以归纳出几个关于成矿热液化学动力学的基本问题: ① 矿石在流动热水中溶解与沉淀; ② 矿物与共生热液的非平衡态; ③ 矿石形成中化学动力学因素控制; ④ 含矿物质迁移的过程动力学; ⑤ 成矿系统自组织, 非线性动力学过程, 混沌动力学; ⑥ 复杂性问题; ⑦ 巨大矿床与巨大流动体系; ⑧ 超临界流体与水/岩反应等。

为了着手解决这些问题, 作者长期研究开放-流动体系矿物-水溶液反应动力学, 提供了在热水条件下, 400℃, 10~30 MPa 在改变水动力学条件(各种流速率)时, 距平衡态不同距离(饱和程度不同)时反应速率数据, 发现动力学过程各种控制因素。作者还研究长周期矿物水反应过程, 非稳态非线性动力学过程获得很多新的实验现象。作者研究流动体系内方解石、萤石与水、NaCl-H<sub>2</sub>O 溶液等反应动力学的实验结果, 可以很好说明形成大矿床的蚀变与矿化连续发展的过程。作者还研究了钠长石, 白云石、沸石、菱锰矿等。

## 1 观测与实验

(1) 对自然界的观测: 地质学要求系统性研究成矿作用的剖面, 研究水/岩相互作用化学动力学过程和物质迁移。根据矿物流体包裹体、矿物成分、固体溶液。结构等显示的物理

\* 国家科学技术部(攀登预选 95-39), 地矿部重要基础性项目(9501115) 国家基金委项目和地球化学动力学开放研究实验室项目

化学信息去反演成矿系统的热力学限定。研究矿石矿物与共生热液是否取得平衡。

(2) 实验方法: 关于矿物在热液系统内化学动力学实验方法, 作者曾经作过详细叙述<sup>[1,2]</sup>。实验是使用管式反应釜。在反应釜内堆满矿物颗粒(或者用大内腔, 里面放样品袋)。反应釜(用钛或不锈钢制造)置于加热炉内用温控装置控制升降温度。用管道连通高压流体泵, 高压压力表, 背压控制器等。即可在流动状态下加热研究反应速率。反应器输出反应产物经电导率探测, 再经计算机进行实时控制。形成一套可控温度、压力、流入溶液性质、输入流速、矿物表面积和控制反应腔内液/固体积比的流动反应体系。若使用全混流搅拌器还可以控制搅拌速率。

反应前矿物样品经过清洗处理, 测表面积, 进行化学分析鉴定成分。反应后研究矿物表面变化, 研究输出反应物的浓度。用全混流反应器和迭层反应器流动反应体系研究矿物与水溶液反应速率的方法详见文献<sup>[1,2]</sup>。流体通过反应器的弥散或扩散系数, 平均停顿时间都要事先测定。此处不再详述。

迭层反应器流动体系与自然界的岩-水反应剖面相似。实际上这是一种多孔介质流动反应过程, 相当于岩石孔隙溶液与岩石反应的模拟实验。一般表现这个反应过程用下式: 轴向弥散作用叠加在柱塞流的流动过程, 伴有化学反应。

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C}{\partial Z} + r = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

$D$  为弥散系数,  $u$  为流速,  $Z$  为反应器的轴向长度,  $r$  为化学反应速率。  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ , 为稳态反应过程。

## 2 流动体系矿物-水溶液反应

一般溶解反应速率用  $-r$  表示:  $-r = kS_a (C_a - C)^\alpha$  (2)

其中  $S_a$  为表面积,  $(C_s - C)$  为某一可溶物种的饱和浓度和实际输出浓度差,  $\alpha$  为反应级数。或者表示为:  $-r = kS_a (K_s - Q)^n$  (3)

其中  $K_s$  为溶度积,  $Q$  为活度积。  $n$  为反应级指数, 反应速率可以进一步用反应的吉布斯自由能或化学功函表示 (Chemical Affinity)。以下仅以方解石、萤石实验为例。

(1) 方解石: 方解石与水溶液反应是在近似全混流反应器里进行的, 温度在  $350^\circ\text{C}$ , 压力为  $11 \text{ Mpa}$ 。实验结果见于文献<sup>[1,2]</sup>。如果流动反应器的流速缓慢, 反应级数增加。如果温度升高, 反应速率的级数也升高。用反应速率与温度关系图解, 可表示不同温度下反应速率。若溶液摩尔数增加, 溶液反应速率随之变化。高温部分 ( $>200^\circ\text{C}$ ) 增加较大, 而低温部分 ( $<200^\circ\text{C}$ ) 溶解速率变小。

(2) 萤石: 在叠层反应器的流动反应体系内研究萤石与水溶液反应速率。实验条件是  $13.8 \text{ MPa}$ ,  $300^\circ\text{C}$ , 输入流速为  $0.6 \text{ ml/min}$  至  $7.8 \text{ ml/min}$ <sup>[3]</sup>。萤石与水反应速率: 在  $100^\circ\text{C}$  条件下, 反应速率有零级至 1、2 级数等。反应速率和反应级数取决于反应体系距平衡态的远近, 取决于输入流体的流速。加大流速实质上改变了反应体系与平衡态的距离, 并且, 流速变化改变反应朝向溶解或沉淀的方向。

温度对反应速率的影响: 可以用反应速率与温度关系 (图 1) 表达。该图表明, 萤石与

水、与  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  反应时， $r$  随温度变化，在水和 0.5 m 的  $\text{NaCl}$  水溶液内在  $100^\circ\text{C}$  有最大值，在 1 m、2 m 的  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  体系里，在  $225^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  有最大值。

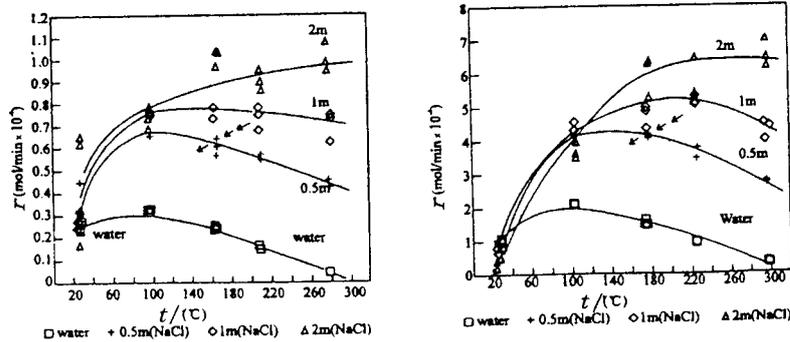


图 1 萤石在  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  体系内反应速率  $r$  与  $t/^\circ\text{C}$  关系

压力为 13.8 MPa，矿物粒径 40~60 目，输入流速：a—0.39~0.45 ml/min；b—2.6~2.8 ml/min。

图中标出箭头，表示矿床实际的流体包裹体数据

1~2  $m_{\text{NaCl}}$  溶液降温的趋势是：从  $300^\circ\text{C}$  降温到  $25^\circ\text{C}$  过程中溶解速率是逐步下降的。纯水和低盐度溶液里，萤石的溶解速率常常因降温而增高。如果是降温又降低盐度，溶解速率有可能降低。

(3) 应用研究：许多热液矿床的形成过程很复杂。如以大厂锡矿床为例作一简单说明：矿床主要是产于泥盆纪灰岩，条带状灰岩内的大型交代矿床。少数情况产在花岗岩与灰岩的接触带。由深至浅明显的矿化蚀带分带。大厂锡矿床，蚀变岩和矿石垂直分带规律很明显，自下而上，主要矿石类型基本上划分为：锡石-硫化物组合、硫盐-锡石-石英-碳酸盐组合、辉锑矿-石英-碳酸盐组合，还有石英-碳酸盐脉状组合。由深部至浅部经过几个矿化阶段，由高温阶段到中低温阶段有各种蚀变矿物如，硅灰石、石榴石、萤石、石英和方解石等。矿石矿物锡石、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉锑矿（多种硫盐）、辉锑矿、辰砂、雄黄、雌黄、黑钨矿、白钨矿等。方解石与矿石共生，分布最广，早期阶段流体包裹体均一温度数据是  $350\sim 320^\circ\text{C}$ ， $\text{NaCl}$  浓度 14% 至 4%，温度变化幅度小而盐度下降幅度大。晚期是  $320\sim 180^\circ\text{C}$   $\text{NaCl}$  由 4% 至 2% 盐度变化很小，而温度下降幅度大。

方解石为主要脉石矿物的大型矿化蚀变带内，由方解石的流体包裹体数据研究结果发现，蚀变带内存在一个降温和（或者）盐度下降过程（稀释过程）。方解石（或碳酸盐）可以持续而不连续的沉淀。如果流体包裹体的含盐度是稳定不变的，只能说明溶液在流动。

方解石的化学动力学实验结果的分析：在溶液内摩尔数和  $P_{\text{CO}_2}$  稳定不变时的降温过程中， $t < 200^\circ\text{C}$  溶液流动体系中方解石连续沉淀。反之，如果在高盐度溶液的摩尔数快速下降的降温剖面中，方解石可以在停滞溶液内持续沉淀。降温、同时降低盐度时，方解石可以持续沉淀。

矿床中萤石的流体包裹体均一温度和盐度在一个主要硫盐碳酸盐矿化阶段内，温度为  $225\sim 125^\circ\text{C}$ ，盐度 4%~2%。

萤石的实验结果：现在讨论矿物流体包裹体的盐度 2~4%  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  溶液。在 0.5 mol

溶液中, 萤石最大溶解反应速率在 175℃。因此 300~175℃ 降温不可能使萤石沉淀, 而 175℃ 之后再下降温度, 就可能使其沉淀。降温同时摩尔数目减小的流动溶液里, 溶解速率会不断下降。于是, 萤石可以在 225~125℃ 范围沉淀下来, 这与矿床研究是一致的。

### 3 含矿溶液化学动力学过程非线性动力学问题

作者使用迭层反应器的流动体系研究矿物-水溶液反应速率: 作长周期(三周, 几个月, 一年以上)观察, 发现反应速率不稳定, 自发跃迁等。在外界干扰这个体系时, 出现非线性响应: 复杂的化学振荡。暂时混沌等。引起非线性响应的干扰(诱导因素)很多: 改变输入溶液性质, 改变输入流速, 改变温度……。

萤石-水溶液反应体系的非线性动力学的实验实质上提出了一个复杂的多层次为尺度的非线性动力学模式。方程(1)表达了一个宏观流动反应过程。首先是一个反应柱内的化学波动(或称涨落)。其次在固/液界面也发现: 表面反应, 表面吸附/解吸, 扩散各物理化学过程的耦合, 或者反应过程多步骤影响了液/固反应图型(Pattern)。若进一步研究液/固界面的微观领域则看到, 反应过程中各种化学物种都可以渗入固体表面, 它们在空间上时间上分布是不均匀, 也是非线性涨落。反应后的液体产物也是不稳定的。

非均相, 流动反应多尺度, 多层次非线性动力学过程的发现, 对于可定量地研究地质非线性动力学过程是有意义的。

如果存在一个天然的水/岩反应体系: 一个稳定的多孔介质流动, 伴有化学反应。当外来的大地质事件、热事件引起的一次高浓度卤水流动: 水/岩反应系统对于一个外来“干扰”也应当引起非线性响应。

举例如下: ① 大岭口铅锌矿裂隙大脉产状的铅和锌矿石, 由脉壁到中心, 菱锰矿-石英-Pb、Zn 硫化物这个规律反复多次直到脉中成为大晶洞, 沉淀粗粒闪锌矿、方铅矿、重晶石、萤石、石英和菱锰矿; ② 长江中下游火山岩铁矿床深部暗色蚀变带: 大裂隙中心向外粗粒辉石→粗粒钠长石→细粒辉石→细粒钠长石(斑杂状构造)→辉石+钠长石致密块体, 也是反复出现成分波动。流体与岩石相互作用向外传播出去非线性响应-化学波动。

若从大成矿带来看: 与大岩浆岩带的分布有关的矿床, 也常常由中心向外传递, 成为不规则的等距分布。如长江中下游火山岩区的马鞍山矿田, 南岭地区的西华山矿田。后者, 由主要岩浆岩带到围岩, 矿床类型分布是由 WMoBiSn 型(W 为主)→MoWBiSn 型(Mo 为主)→SnWBiMo(Sn 为主)→Pb Zn 矿似乎等距离地出现单个矿床。

实验证明: 流动体系的矿物-水反应动力学实验揭示那些“化石”热液系统(古代矿床)原来是流动体系。如果含矿热水活动导致水/岩相互作用是个长周期的非线性动力学过程, 实验室做出的大量高温压非均相流动反应体系的现象, 能够揭示更深刻的地球化学动力学本质。

#### 参 考 文 献

- 1 张荣华, 胡书敏, Borcsik M 和 Crerar D. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 1992.
- 2 张荣华, 胡书敏, Borcsik M 和 Crerar D. 中国科学(B). 1989, 11, 1212~1222.
- 3 张荣华, 胡书敏. 中国科学, 1996, 26(1): 41~51.