

7076

565

地质过程的理论模拟

江培谦 著

科学出版社

地质过程的理论模拟

· 陈国良 ·



科学出版社

地质过程的理论模拟

江培謨著

科学出版社

1988

内 容 简 介

本书在叙述有关基本知识的基础上，介绍以平衡热力学、非平衡热力学、化学动力学以及数学物理方程作为工具，模拟地球化学过程的理论方法。这种方法与地质研究的传统方法不同，它的应用，必将促进地质研究从定性向定量、从形象思维向逻辑思维方法的发展。

全书共分三章。第一章讨论模拟矿物生长的理论方法，包括水溶液中矿物的再结晶作用、变质作用下矿物的生长以及变质和岩浆作用下矿物形成环带构造的模拟；第二章讨论交代分带性的理论模拟方法，包括渗透交代和扩散交代分带的模拟，交代流体中组分的浓度和浓度梯度的计算，交代生成的矿物的量以及交代带宽度的计算。第三章讨论岩浆作用的理论模拟方法，包括岩浆侵入过程、岩浆结晶分异作用、岩浆侵入时的温度场以及岩浆作用下微量元素分布规律的模拟。各章中不仅结合具体的地质过程介绍了普遍的理论模拟方法，而且举例说明了此种方法在地质研究中的具体应用。

本书可作为地质、地球化学专业高年级学生及研究生的教学用书，也可供地质、地球化学专业的教师和广大地质研究人员参考。

地质过程的理论模拟

江培漠 著

责任编辑 谢洪源

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年1月第一版 开本：787×1092 1/32

1988年1月第一次印刷 印张：8 3/4

印数：0001—1,950 字数：199,000

ISBN 7-03-000156-7/P·23

定价：2.10 元

前　　言

作者曾多次为北京大学地质系地球化学专业的部分研究生讲授过有关地球化学过程理论模拟方法的课程，本书就是在原讲稿的基础上，经修改补充而成。

模拟地质过程，历来是地质工作者感兴趣的问题。有两种模拟方法，即实验方法和理论方法。一般认为实验方法可靠程度较大，但它需要较大的花费，而且不可能按地质过程的空间和时间规模进行实验，这样，把实验结果用于实际地质过程就有一定的局限。理论模拟方法是在详细地质工作的基础上，把地质现象定量化，借助数理化有关学科的理论知识，建立起描述地质过程的定量模型，再按此模型根据已有的地质资料和实验资料，讨论决定地质过程的各种因素在空间和时间上的演化，借以模拟地质过程的机制和历史，预示地质过程的结果、特点和性质。这种方法花费较少，而且不受空间和时间规模的限制，在目前计算技术的条件下，也有可能处理较复杂的问题，只要在详细的地质工作的基础上，建立起可靠的数理模型，常可得到较好的结果。这种方法，是地质学科与其它学科互相渗透的极好范例，它不仅可使得在理性上更进一步认识地质过程的内在规律，而且可对成岩成矿作用和其它地质过程进行预测。因此，不论在理论上还是在实践上都是目前地质研究中的重要领域。

目前地质过程的理论模拟，主要是在热力学工作的基础上，进一步开展动力学的工作，包括以非平衡热力学、化学动力学和数学物理方程的理论和方法研究地质过程。目前我国

已初步开展了热力学的研究工作,但动力学的工作还不多,作者希望本书能有助于这方面工作的开展。但由于作者学识有限,谬误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

本书是在北京大学地质系地球化学教研室主任魏菊英同志的大力支持下编写的,中国科学院地球化学研究所王玉荣等同志详细审阅了初稿,并提出了宝贵意见,还得到了中国科学院地球化学研究所郭承基教授和林传易同志的帮助,作者对他们表示衷心的感谢。

江培谋

1986年5月于北京大学

目 录

第一章 矿物生长.....	1
一、成核作用	1
二、水溶液中矿物的再结晶作用	4
(一) 新相生长过程的模拟.....	5
(二) 原有相长大过程的模拟	15
三、变质作用中矿物的生长	22
四、矿物环带构造的模拟	37
(一) 反应循环模型	37
(二) 分馏生长模型	48
(三) 扩散生长的数学模型	59
第二章 交代分带性.....	94
一、描述交代作用的动力学方程	94
(一) 渗滤交代作用.....	94
(二) 扩散交代作用	107
二、Коржинский 渗滤交代模型	112
三、扩散交代分带的非平衡热力学模型	122
(一) 概述	123
(二) 定态扩散模型	127
(三) 定态层序	133
(四) 带的宽度和体积的变化	138
(五) 层界面的相对运动和初始接触带的位置	141
(六) 内部沉淀和层的生长	144
四、由粒间扩散引起的双交代作用	148
(一) 浓度剖面的计算	152
(二) 浓度梯度的计算	156

(三) 矿物生长速度的计算	158
(四) 交代带厚度的计算	159
第三章 岩浆作用.....	167
一、地壳中岩浆的形成	167
二、岩浆的向上运动	171
三、岩浆熔体中挥发份的成泡作用	180
四、岩浆的固结作用	184
(一) 岩浆固结时的温度分布	186
(二) 侵入体的温度场与热液矿床的空间分布	190
(三) 结晶分异作用	192
五、岩浆作用中微量元素的分馏	201
(一) 结晶分馏模型	202
(二) 部分熔融模型	212
(三) 分馏模型应用实例	230
附录 不可逆过程热力学的基本知识.....	242
一、概述	242
二、不连续体系	247
三、连续体系	253
四、电解质溶液	261
五、扩散方程	264
参考文献.....	271

第一章 矿物生长

按晶体生长理论，晶体的生长过程可分为成核过程和晶体长大过程。一般说来，成核过程是个热力学问题，长大过程是个动力学问题。

一、成核作用

成核过程实际上是个相变过程。由相平衡条件 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ (μ 是化学势； i 表示组分； α, β 表示相) 可见，当 $\mu_i^\alpha \neq \mu_i^\beta$ 时，就要发生相变，这时差值 $\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta$ 的大小可用来衡量相变趋势的大小，此差值常叫相变驱动力。例如溶液中相变时的相变驱动力是

$$\mu_i^L - \mu_i^S = RT \ln \frac{x_i^L}{x_i^S}.$$

式中上标 L 表示溶液； S 表示固体； R 是气体常数； T 是绝对温度； x 是摩尔分数。令 $x_i^L/x_i^S = \sigma'$ ，称为过饱和比， $(x_i^L - x_i^S)/x_i^S = \sigma' - 1 = \sigma'$ 称为过饱和度。一个分子或一个原子的相变驱动力可表示为

$$\mu_a^L - \mu_a^S = k_B T \ln \sigma' \approx k_B T \sigma'. \quad (1-1)$$

式中下标 a 表示分子或原子； k_B 是玻尔兹曼常数。

由相变驱动力的表达式可见，要使组分 i 从液相变成固相，必须 $\mu_i^L > \mu_i^S$ ， $\sigma' > 0$ ， $\sigma' > 1$ ， $x_i^L > x_i^S$ ，即溶液中 i 的浓度要大于固相中 i 的浓度；反之，固相要溶解。

对于熔体变为同组分固体的情形，也可由相平衡条件得

到相变驱动力。例如，当熔体(m)和固相平衡时，则

$$\mu_m^m - \mu_s^s = \Delta\bar{H}_{T_0} - T_0\Delta\bar{S}_{T_0} = 0,$$

$$\Delta\bar{H}_{T_0} = T_0\Delta\bar{S}_{T_0}.$$

式中 T_0 是平衡温度； $\Delta\bar{H}_{T_0}$ 和 $\Delta\bar{S}_{T_0}$ 是温度 T_0 时的摩尔焓变和摩尔熵变，此处 $\Delta\bar{H}_{T_0}$ 又叫结晶潜热。若要使熔体在稍偏离平衡温度 T_0 的温度 $T (= T_0 - \Delta T)$ 下变为固体，必 $\mu_m^m > \mu_s^s$ ，则这时相变驱动力为

$$\begin{aligned} \mu_m^m - \mu_s^s &\simeq \Delta\bar{H}_{T_0} - T\Delta\bar{S}_{T_0} = \Delta\bar{H}_{T_0} - T_0\Delta\bar{S}_{T_0} + \Delta T\Delta\bar{S}_{T_0} \\ &- \Delta T\Delta\bar{S}_{T_0} = \frac{\Delta T}{T_0} T_0\Delta\bar{S}_{T_0} = \frac{\Delta T}{T_0} \Delta\bar{H}_{T_0}. \end{aligned} \quad (1-2)$$

可见，若结晶潜热 $\Delta\bar{H}_{T_0} > 0$ ，则 $\Delta T = (T_0 - T) > 0$ ，必 $T_0 > T$ ，也就是说，当熔体温度低于平衡温度时，熔体才能变为固相。

由上述可见，增大溶液中组分的浓度，降低熔体的温度，是它们发生成核作用的必要条件。

晶核一旦生成，能否继续存在，这也取决于一定的热力学条件。例如，当一溶液体系生成晶核时，原来是均相的体系变成了三相，即原始(溶液)相、新相(晶核)和界面相(晶核与溶液间的界面)。若晶核能存在，则此三相一定平衡。由体系平衡时自由能变化 $\Delta G = 0$ 可得到

$$\left\{ \begin{array}{l} P = P^*, \\ \mu^* = \mu^* - \mu^*, \\ P - P^* = -d\Phi/dV^*. \end{array} \right. \quad (1-3)$$

式中 P 是平衡压力； P^* ， P^* 分别是原始相、新相的压力； μ^* ， μ^* ， μ^* 分别是新相、原始相和界面相的化学势； Φ 是界面能，它与界面的比表面能(σ)有关； V^* 是新相体积。式(1-3)即为晶核存在的条件。若晶核是球形的，则可得

$$P^* - P = \frac{2\sigma}{r}.$$

式中 r 是晶核半径; σ 是界面的比表面能. 可见, 若晶核是凸面的, 则 $r > 0$, 这时晶核存在的条件是 $P^* > P$ 及满足式(1-3)的其它两式.

由上述可见, 在某一热力学条件下, 体系中可发生生成核作用. 那么临界晶核的形成能有多大? 所成晶核的大小与什么有关? 成核速率都受什么因素的影响?

根据在单元体系中成核时体系的自由能变化及上述晶核存在的条件, 得到当比表面能不随晶核曲率半径变化时, 体系的自由能减小到等于表面附加能的 $\frac{1}{3}$ 才能形成晶核, 即形成

晶核的能量条件是 $\Delta G_c = \frac{1}{3} \Phi$. 下标 c 表示临界, 这时的

晶核叫临界晶核. 也就是说, 临界晶核的形成能是 $\frac{1}{3} \Phi$.

已知形成晶核时的自由能变化是相变驱动力, 现以 Δg_a 表示按原子计的相变驱动力, 令新相一个原子所占的体积为 V_a^* , 临界晶核的半径是 r_c , 则由表面热力学, 可有

$$\Delta g_a r_c = 2\sigma V_a^*. \quad (1-4)$$

而由前述可知, Δg_a 与体系的过饱和度和与过冷度 (ΔT) 成正比, 这样, 临界晶核的大小 (r_c) 就与过饱和度和过冷度成反比, 过饱和度或过冷度越大, 临界晶核越小; 反之越大.

成核速率可通过成核数目表示出来.

按成核时体系的自由能变化, 可得到在临界状态下体系中的临界晶核数

$$N_c = N \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right). \quad (1-5)$$

式中 N 是晶核数和分子数之和. 可见, 只有 ΔG_c 值较小时, 才能有较多的晶核形成.

已知体系中晶核是由分子间的碰撞形成的, 晶核与分子再碰撞, 晶核才能长大. 通过碰撞频率, 可得到体系平衡时单

位时间单位体积内的晶核数，即成核速率。令其为 u_{eq} ，已知

$$u_{eq} = \nu_0 N_* N^* \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \Phi}{k_B T}\right). \quad (1-6)$$

式中 ν_0 是分子的跃迁频率； N^* 是单位体积中的分子数； N_* 是临界晶核周界上的分子数； $\Delta \Phi$ 是分子越过晶核和母相间界面的活化能。

由 $\Delta G_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \sigma$, $r_c = 2\sigma V_a^{\frac{1}{3}} / \Delta g_a$ 可见，成核速率对相变驱动力很敏感。当 Δg_a 较小时， u_{eq} 非常小；当 Δg_a 达到某一临界值时， u_{eq} 可突然达一极大值。

以上讨论的都是属于体系中各处成核几率相同的情况，虽然实际体系中常常各处成核几率不一定相同，但上述乃是讨论实际体系成核作用的基础。

晶核形成之后，在一定条件下它就要长大。晶核的长大是一个动力学问题。

晶核的长大，是在新旧两相界面上进行的，即晶核与母相间的界面不断向母相移动，因而晶核长大。在这种长大过程中，输运 (transport) 效应起着重要作用。例如，在粘滞流体中，若晶核要长大，结晶潜热必须及时从界面处输运出去，然后才能发生凝固；在稀薄流体中，若晶核要长大，生长基元必须首先从体系的其它部位输运到界面，然后在界面处发生化学反应，以使生长基元进入晶体格架。因此输运过程是晶体生长的重要阶段。目前在地球化学中研究输运效应是一个相当活跃的研究领域。以下就介绍在矿物生长过程中的输运作用。

二、水溶液中矿物的再结晶作用

已知在水溶液作用下一些矿物要被溶解，同时形成新矿

物；或者通过一些矿物的溶解而使另一些矿物继续长大。这种通过一些矿物的溶解而形成新矿物或使另一些矿物继续长大的过程就叫再结晶作用。

(一) 新相生长过程的模拟

形成新相的再结晶作用，可包括原始介稳相的溶解阶段、新相的成核阶段和新相晶核的长大阶段。若这种再结晶过程的速度控制机制是化学反应，则可按反应动力学来描述它。关于在水+介稳相(或稳定相)的二元体系中生长新相的恒温再结晶作用，Трускиновский 等(1983)曾提出了下列模型。

对于原始相的溶解阶段，若是一级反应，则描述此反应的动力学方程是

$$\frac{dc_1}{dt} = kS(c_0^* - c). \quad (1-7)$$

式中 $c_1 = m_1(t)/m_{H_2O}$ ， $m_1(t)$ 是在给定时刻(t)时介稳相溶解的量， m_{H_2O} 是水(溶剂)的量； $c = [m_1(t) - m_2(t)]/m_{H_2O}$ ， $m_2(t)$ 是在给定时刻(t)时形成的晶体的量； c_0^* 是介稳相的平衡浓度； S 是由于溶解作用而改变的表面积； k 是溶解反应的速度常数，它等于过饱和度为 1 时单位面积上的溶解度。若溶解过程受扩散控制，则 $k \sim D/X$ ， D 是扩散系数； X 是扩散带的宽度。

新相的产率 $Z(t)$ 可表示作

$$Z = \frac{c_2}{c_0^{**} - c_0}.$$

式中 $c_2 = m_2(t)/m_{H_2O}$ ； $c_0^{**} = m_0/m_{H_2O}$ ， m_0 是介稳相的原始量； c_0 是稳定相的平衡浓度。

当原始相本身具有多孔结构时，可近似地有

$$S = \alpha(c_0^{**} - c_1)^{\frac{1}{3}}. \quad (1-8)$$

式中 α 是经验系数。

由平衡的概念可知，稳定相的晶核当溶液浓度达到 c_0 时开始出现 ($c_0 < c_0^* < c_0^{**}$)，若溶液的初始浓度是 c_0 ($c_0 < c_0$)，则利用式(1-7)和(1-8)，得到成核作用开始的时间 $t(c_0)$ 为

$$t(c_0) = \frac{1}{\alpha k} \int_{t_0}^{c_0} \frac{dc_1}{(c_0^{**} - c_1)^{\nu^3} (c_0^* - c_1)}.$$

此外，在溶液中的成核过程还可用成核速度来描述。如果把晶核大小看作是一个可忽略的几何点，则可不考虑表面效应，这时描述成核速度的经验方程是

$$\frac{dN}{dt} = k_N V_0 (c - c_0)^{b_N}. \quad (1-9)$$

式中 N 是形成的晶核数，它是时间的函数； k_N 是速度常数，它等于过饱和度为 1 时在单位体积溶液中的成核速度； V_0 是溶液体积；指数 b_N 对不同体系有不同值，平均 $b_N \approx 4$ 。

溶液中，在已生成的晶体的表面上又可形成新的晶核。这种二次成核作用使体系中的晶核数不断得到补充，可称为晶核的“繁殖”效应。这种效应的强度显然与已成晶体的表面积成正比，因此，当考虑到“繁殖”效应时，式(1-9)应写作

$$\frac{dN}{dt} = k_N V_0 (c - c_0)^{b_N} (1 + \chi S_{cr}). \quad (1-10)$$

式中 χ 是决定单位表面积上的“繁殖”强度的系数； S_{cr} 是晶体的表面积。

为了计算表面积，需要知道晶体的线度 L 。如果晶体是立方体，且各边都独立地直线生长，则晶体的线度 L 应满足下述方程：

$$\frac{dL}{dt} = k_L (c - c_0)^{b_L}. \quad (1-11)$$

式中 k_L 是晶体生长的速度常数，它等于过饱和度为 1 时生长

的线速度；若界面扩散是生长的控制机制，则指数 $b_L = 1$ ，若界面反应是生长的控制机制，则指数 $b_L > 1$ ，但总是 $b_L < b_N$ 。

利用方程(1-9)和(1-11)，就可得到 c_2 。若在时间 τ 到 t 的间隔内晶体生长的线度为

$$L = L(t) - L(\tau),$$

显然从 0 到 t 的时间间隔 τ 内生长的晶体的量 m_2 为

$$m_2(t) = \rho_{cr} \int_0^t [L(t) - L(\tau)]^3 dN_r. \quad (1-12)$$

式中 ρ_{cr} 是晶体的密度；已知 $c_2 = m_2(t)/m_{H_2O}$ ，而 $m_{H_2O} = V_0 \rho_f$ ， ρ_f 是水的密度，令 $\rho_f = \beta \rho_{cr}$ ， β 是系数。于是，引用式(1-12)，则得到

$$\begin{aligned} c_2 &= \frac{1}{\beta V_0} \int_0^t [L(t) - L(\tau)]^3 dN_r, \\ &= \frac{1}{\beta} \int_0^t [\chi(t) - \chi(\tau)]^3 dN_r. \end{aligned} \quad (1-13)$$

式中 dN_r 是时间间隔 $d\tau$ 内形成的晶核数，利用式(1-10)，有

$$dN_r = k_N V_0 [(c(\tau) - c_0)^{b_N} (1 + \kappa S_{cr}(\tau))] d\tau. \quad (1-14)$$

式(1-14)中的晶体表面积 $S_{cr}(\tau)$ 可由下式计算：

$$S_{cr} = 6 \int_0^t [L(t) - L(\tau)]^2 dN_r. \quad (1-15)$$

方程(1-7),(1-8),(1-10),(1-11),(1-12),(1-13) 和 (1-15) 是模拟溶液中再结晶作用的微分方程系。此方程系的初始条件是

$$c_1(0) = c_0, \quad L(0) = 0.$$

此外，再结晶作用的一个最重要的性质乃是晶体按大小的分布。现若以 $\bar{N}(\bar{L})d\bar{L}$ 表示在时刻 τ 时大小在 \bar{L} 到 $\bar{L} + d\bar{L}$ 的晶体数目，令所有晶体都有相同的生长线速度，且其只依赖于溶液中正结晶组分的浓度，则这时有

$$\bar{N}(\bar{L})d\bar{L} = dN = \frac{dN}{d\tau} d\tau, \quad (1-16)$$

从时刻 τ 到最终时刻 $\bar{\tau}$ 时,

$$\bar{L}(\tau, \bar{\tau}) = L(\bar{\tau}) - L(\tau). \quad (1-17)$$

由式(1-17), 可有

$$\begin{aligned}\bar{N}(\bar{L})d\bar{L} &= \bar{N}(\bar{L}) \frac{d\bar{L}}{d\tau} d\tau = -\bar{N}(\bar{L}) \frac{dL}{d\tau} d\tau, \\ d\bar{L} &= -\frac{dL}{d\tau} d\tau.\end{aligned}$$

于是, 利用式(1-16), 可得到

$$\bar{N}(\bar{L}) = -\frac{dN(\tau)}{d\tau} / \frac{dL(\tau)}{d\tau}. \quad (1-18)$$

由算出的每一时刻 τ 的 $dN/d\tau$, $dL/d\tau$, $L(\tau)$ 和 $\bar{L}(\tau, \bar{\tau})$ 值, 就可用式(1-18)确定晶体按大小的分布。

为了进行实际计算, 可将上述诸式中的参数无因次化。关于时间的无因次化, 可以某一特征时间 $\bar{\tau}_0$ 进行, 若实际时间是 t , 则 $t' = t/\bar{\tau}_0$ 是无因次时间。至于晶体大小的无因次化, 可借助特征大小 $L_0 = V_0^{\frac{1}{3}}$ 进行, 若实际大小是 L , 则 $x = L/L_0$ 是无因次大小(式(1-13)), 这时

$$\Theta = k_L \bar{\tau}_0 / L_0 \quad (1-19)$$

是决定生长过程的无因次参数, 它把时间尺度与晶体的生长过程联系了起来。例如, 若 $\Theta = 10^{-3}$, 则这时 $\bar{\tau}_0 = 10^{-3}(L_0/k_L)$; 是当过饱和度为 1 时, 晶体生长到大小为 $10^{-3}L_0$ 时所需的时间。

还可定义出其它无因次参数, 如

$$A = \frac{\alpha k L_0}{k_L} \Theta; B = \frac{1}{\beta} \frac{k_N L_0^2}{k_L} \Theta; C = 6\kappa L_0^2 \beta. \quad (1-20)$$

c_0^*/c_0 , c_0^{**}/c_0 , b_N 和 b_L 也是无因次参数。

应指出, 一般说来 k_N , k_L 依赖于 c_0 , 而 k 依赖于 c_0^* , 若

c_0^* 与 c_0 有关，则这些参数可变换为 $k_L' = k_L c_0^{bL}$, $k' = k c_0^{bN}$, $k_N' = k_N c_0^{bN}$, 相应地，前述各无因次参数表示作 A' , B' , C' , Θ' . 这里 A' 相当于溶解的速度, Θ' 相当于生长的线速度, B' 相当于成核作用的速度, C' 相当于晶核的“繁殖”速度.

现在可导出上述方程系数值解方便的形式, 为此, 引用新的未知函数

$$\begin{aligned}\Pi(t) &= \int_0^t \frac{dN_\tau}{\beta B}; \quad \Psi(t) = \int_0^t \frac{dN_\tau}{\beta B} \chi(\tau); \\ Q(t) &= \int_0^t \frac{dN_\tau}{\beta B} \chi^2(\tau); \quad \Gamma(t) = \int_0^t \frac{dN_\tau}{\beta B} \chi^3(\tau),\end{aligned}$$

则溶解速度方程(1-7)可写作

$$\frac{dc_1}{dt'} = A(c_0^{**} - c_1)(c_0^* - c); \quad (1-21)$$

生长的线速度方程(1-11)可写作

$$\frac{d\chi}{dt'} = \Theta(c - c_0)^{bN}; \quad (1-22)$$

以及有

$$\begin{aligned}\frac{d\Gamma}{dt'} &= \varphi; \quad \frac{d\Psi}{dt'} = \varphi\chi; \quad \frac{dQ}{dt'} = \varphi\chi^2; \quad \frac{d\Pi}{dt'} = \varphi\chi^3.\end{aligned} \quad (1-23)$$

这里

$$c = c_1 - B(\Pi\chi^3 - 3\Psi\chi^2 - 3Q\chi - \Gamma),$$

$$\varphi = (c - c_0)^{bN}[1 + C \cdot B(\Pi\chi^3 - 2\Psi\chi + Q)].$$

式(1-21)–(1-23)共 6 个微分方程, 其初始条件是

$$\begin{aligned}c_1(0) &= c_0; \quad \chi(0) = 0; \quad \Pi(0) = 0; \quad \Psi(0) = 0; \\ Q(0) &= 0; \quad \Gamma(0) = 0.\end{aligned}$$

这些方程可用计算机解出.

对于上述模型, Трускиновский 等(1983)曾以合成沸石的实验检查过. 实验结果(图 1-1)表明, 合成沸石的产率以