

第 30 届国际地质大会论文集



第 19 卷

地球化学

王艳君 主编



地质出版社

第 30 届国际地质大会论文集

第 19 卷

地球化学

王艳君 主编

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 简 介

本书是第30届国际地质大会论文集第19卷,共收入中国、美国、英国、加拿大、埃及、西班牙、芬兰、荷兰、斯洛伐克、德国、南非、匈牙利、瑞典等国作者撰写的文章18篇(其中3篇为摘要),内容涉及液体-岩石相互作用、地球化学动力学、地壳化学元素丰度、地球化学填图、环境地球化学、勘查地球化学及同位素地球化学等方面。这些文章都是作者们根据各自不同的理论研究及野外工作实践,并借鉴大量的参考文献精心撰写的,堪称上述各方面国内外最新成果之荟萃,可供从事地球化学理论研究及生产勘探的单位及人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

地球化学/王艳君主编.-北京:地质出版社,1998.12

(第30届国际地质大会论文集;第19卷)

ISBN 7-116-02706-8

I. 地… II. 王… III. 地球化学-国际学术会议-文集 IV. P59-53

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第33963号

地质出版社出版发行

(100083 北京海淀区学院路29号)

责任编辑 肖 叶 周继荣

责任校对:田建茹

*

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本 787×1092 1/16 印张:13 125 字数:310000

1998年12月北京第一版·1998年12月北京第一次印刷

印数 1—500册 定价 30.00元

ISBN 7 116 02706 8

P·1950

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

第 30 届国际地质大会论文集

(中 文 版)

陈毓川 赵 逊 张之一 主编
项礼文 蔡爱莉 曹佑功

第 30 届国际地质大会论文集英文版共 26 卷,已由荷兰国际科学出版社(VSP)于 1997 年全部出版。中文版由第 30 届国际地质大会组织委员会编辑,地质出版社出版。

第 30 届国际地质大会论文集卷目

- 第 1 卷: 地球的起源和历史
- 第 2 卷: 地学与人类生存、环境、自然灾害
- 第 3 卷: 全球变化
- 第 4 卷: 岩石圈构造和深部作用
- 第 5 卷: 现代岩石圈运动 地震地质
- 第 6 卷: 全球构造带 超大陆的形成与裂解
- 第 7 卷: 造山带 地质填图
- 第 8 卷: 盆地分析 全球沉积地质学 沉积学
- 第 9 卷: 21 世纪能源矿产和矿产资源 矿床地质 矿产经济学
- 第 10 卷: 地学新技术方法
- 第 11 卷: 地层学
- 第 12 卷: 古生物学 地史学
- 第 13 卷: 海洋地质学 古海洋学
- 第 14 卷: 构造地质学 地质力学
- 第 15 卷: 火成岩岩石学
- 第 16 卷: 矿物学
- 第 17 卷: 前寒武纪地质学和变质岩石学
- 第 18 卷: 化石燃料地质——石油、天然气和煤
- 第 19 卷: 地球化学
- 第 20 卷: 地球物理
- 第 21 卷: 第四纪地质
- 第 22 卷: 水文地质
- 第 23 卷: 工程地质
- 第 24 卷: 环境地质
- 第 25 卷: 数学地质和地质信息
- 第 26 卷: 比较行星学 地质教育 地质学史

目 录

第一篇 液体-岩石相互作用

- 铁铝蛇纹石的热液稳定性:实验及模拟研究.....
..... Zhihong Zhou, W. D. Gunter, D. R. Peacor(1)

第二篇 地球化学动力学

- 在开放-流动体系内矿物溶解过程中的化学动力学和矿物-流体界面的非线性动力
学行为 张荣华, 胡书敏, 童建昌(17)
矿物溶解作用的动力学观察——FT-IR 谱、UV 谱和 XPS 谱在观察中的应用
..... 胡书敏, 张荣华(30)

第三篇 地壳化学元素丰度

- 中国华北地台地壳化学元素的丰度与分布..... 郑明才, 迟清华(39)

第四篇 地球化学填图

- 环境监测及全球变化:对系统性地球化学本底的需求(摘要).....
..... A. G. Darnley, J. A. Plant(55)
中国超低密度泛滥平原沉积物测量:国际地球化学填图的试点研究.....
..... 成杭新, 沈夏初, 严光生, 顾铁新, 赖志敏, 谢学锦(57)
欧洲的地球化学填图
..... F. Fordyce, J. Plant, G. Klaver, J. Locutura, R. Salminen, K. Vrana(76)
以寻找巨型矿床为目的的覆盖区战略性地球化学填图
..... 王学求, 刘大文, 程志中, 谢学锦(91)
铂族元素水系沉积物区域地球化学测量新进展 张洪, 陈方伦, D. de Bruin(102)

第五篇 环境地球化学

- 伯明翰(英国)与上海铅排放危险性对比评估(摘要)
..... 王勇, I. Thornton, M. E. Farago(111)
亚洲两条最大河流的硫同位素组成与青藏高原隆起
..... 洪业汤, 顾爱良, 王宏卫, 洪冰(112)
美国内华达州南部内华达试验场冲积物摄取溶解稀土元素的动力学与热力学
..... F. C. Benedict Jr., E. H. DeCarlo, M. Roth(113)
酸性矿水排放湿地的金属滞留性评估
..... G. Jordán, A. Szűcs, U. Qvarfort, B. Székely(126)
 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 在黄钾铁矾-碱性煤尘界面上的相互作用
..... M. Ding, H. A. van der Sloot, M. Geusebroek(144)

第六篇 勘查地球化学

- 埃及东沙漠 Mersa Alam 周围的锡-稀有金属矿化

..... Mohamed Abdel, Kader Morsy (157)
澳大利亚澳北区塔纳米沙漠吉姆芬德南矿区红土风化层中的金及伴生元素

..... C. L. Stott, L. Xu, J. C. van Moort, C. R. M. Butt, G. M. Bailey (169)

中国东北大兴安岭森林沼泽区永冻条件下多金属矿床周围元素表生分散规律和

区域地球化学勘查方法研究 汪明启, 刘应汉, 任天祥, 刘树信 (182)

第七篇 同位素地球化学

湖南柿竹园钨多金属矿床钨、铋、铷同位素研究

..... 李红艳, 毛景文, 杜安道, 邹晓秋, 孙亚利 (196)

第一篇 液体-岩石相互作用

铁铝蛇纹石的热液稳定性:实验及模拟研究

Zhihong (John) Zhou W. D. Gunter

(Alberta Research Council, P. O. Box 8330, Edmonton, Alberta, Canada, T6H 5X2)

D. R. Peacor

(Department of Geological Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109)

摘 要 高压釜实验结果表明,铁铝蛇纹石在 250℃ 的热水溶液中是不稳定的;在中性至碱性溶液中,铁铝蛇纹石的主要分解产物是一种膨胀粘土,这种膨胀粘土富铁,呈三八面体,被归为铁皂石类;在酸性溶液中,铁绿泥石是主要的反应产物。利用一种地球化学计算机程序——PATHARC 模拟了铁铝蛇纹石的热液反应。这种模型预测到了实验过程中观测到的全部主要反应,包括铁铝蛇纹石被侵蚀、中性—碱性溶液中铁皂石的形成以及酸性溶液中铁绿泥石的形成。

铁铝蛇纹石生成铁皂石的反应是一个体积明显增大的反应。它将降低油气储层的孔隙度及渗透率。其破坏程度取决于储层的矿物成分、粘土富集度及原始储层的孔隙度。储层中铁铝蛇纹石越多,原始孔隙度越低,破坏程度就越大。从铁铝蛇纹石至铁绿泥石的反应过程不会出现体积增大。随着表面覆层铁铝蛇纹石的分解或被松散粘附的铁皂石和方沸石取代,微粒运移的能力有所提高。但是,铁皂石的渗透膨胀能力有限。

关键词 铁铝蛇纹石 铁皂石 铁绿泥石 实验 模型

1 引言

铁铝蛇纹石作为一种成岩矿物,在低温还原环境中是稳定的^[1]。Curtis 等人^[2]指出:随着温度升高铁绿泥石会取代铁铝蛇纹石。Velde^[1]指出这种转换在温度为 100℃ 左右时才会发生。但是,Jahren 和 Aagaard^[3]却描述了挪威近海侏罗纪碎屑储层中孔隙充填铁铝蛇纹石在 70℃ 左右就转换成鲕绿泥石(一种铁绿泥石)的情况。

铁铝蛇纹石的热液稳定性不仅与沉积成岩作用有关,而且对烃类回采过程也有实际意义。目前在世界上一些最大的重油和沥青储层,如加拿大艾伯塔省的阿萨巴斯卡湖和冷湖,美国加利福尼亚州的圣华金峡谷和印度尼西亚的杜里,都在使用热力回采方法采油。艾伯塔冷湖储层中蕴藏有 $3.5 \times 10^3 \text{ m}^3$ 的沥青,是加拿大原地热力采油最活跃的地区。最近的研究

表明,铁铝蛇纹石是冷湖清水地层中最丰富的粘土矿物之一^[5]。人们普遍认为热力采油期间发生的一些热液反应或“人工成岩作用”,会使地层(渗透性)遭到破坏^[6~10]。因此,了解铁铝蛇纹石的稳定性、摸清其反应产物的特性、掌握其对回采过程的影响都具有实际意义。

可能由于其多变的化学成分加之粒度很小,对铁铝蛇纹石热力学特性的论述还很少见,动力学数据根本没有。因此,对热力采油前景的预测至少可以说具有很大的盲目性。出于这个原因,我们以冷湖铁铝蛇纹石作样品,通过净化处理后进行了一系列的高压釜实验^[11],计算了化学成分简单的铁铝蛇纹石的热力学特性。本项研究在高压釜实验中采用了富含铁铝蛇纹石的疏松砂以便测定基体砂对铁铝蛇纹石热液稳定性的影响。我们用 PATHARC 地球化学程序模拟了热力回采期间的反应路径,最后讨论了铁铝蛇纹石反应使地层遭受破坏的可能性。

2 物质及方法

2.1 物质

Hornbrook 和 Longstaffe^[5]已详细讨论了冷湖铁铝蛇纹石的地质产状及成因。冷湖的铁铝蛇纹石产出在下白垩统清水组三角洲硅质碎屑砂层中。铁铝蛇纹石是在早期成岩阶段形成的。在岩相方面,冷湖铁铝蛇纹石呈现为砂粒表面的包覆物(覆层)。本项研究所用的试样是 1964 年 6 月 21 日取自冷湖 4W4 井 439.7m 处的样品。未固结砂饱含沥青,采用一种冷提取技术用二氯甲烷将沥青除去。把除去了沥青的疏松砂用于高压釜实验。高压釜实验采用 4 种溶液:

- (1)0.1mol/L NaHCO_3 , CO_2 溶液;
- (2)0.1mol/L NaHCO_3 , 0.08mol/L NaOH 溶液;
- (3)0.03mol/L Na_2SiO_3 , 0.1mol/L NaCl 溶液;
- (4)0.02mol/L HCl 溶液。

2.2 实验方法

通过高压釜实验研究了铁铝蛇纹石的热液稳定性。共进行了 16 次高压釜实验,本文只介绍其中的 4 次(表 1)。每次高压釜实验都采用声裂法(Sonification)使 2.0~2.5g 疏松砂和 100ml 溶液混合。在将悬浮液装入 300ml 不锈钢高压釜之前测定其 pH 值。加入悬浮液后,在加热前用氮气吹洗高压釜并测试压力。4 次实验的时间长度都是 6 周,实验温度为 250℃。

当需要施加一个高的 CO_2 压力时,把高压釜接到一个输送系统上以便按温度进行 CO_2

表 1 高压釜实验物质和条件

实验顺序号	溶 液 成 分	温度 C	时间长度 周	实验前 pH 值 (25℃)	实验后 pH 值	
					25 C	250 C
B1	0.1mol/L NaHCO_3 , $2.5 \times 10^5 \text{Pa CO}_2$	250	6	8.41	6.38	6.38
B2	0.1mol/L NaHCO_3 , 0.08mol/L NaOH	250	6	10.5	9.96	7.76
B3	0.03mol/L Na_2SiO_3 , 0.1mol/L NaCl	250	6	12.27	11.59	9.49
B4	0.01mol/L HCl	250	6	2.21	5.52	5.52

加压。首先把溶液加热达到温度平衡(250℃)。然后施加一个超过该温度蒸气压的 CO₂ 压力。压力达到平衡后(约 15min),关闭阀门并称出高压釜的重量。在加热前后都要记录下每个高压釜的总重量,以保证实验过程中没有发生泄漏。

在规定的操作时间之后,从烘箱中取出高压釜,在空气中冷却 10min,然后浸在冷水中使其快速冷却至室温。采用这种冷却步骤是为了最大限度地减少冷却过程中石英和其它矿物的沉淀。从水层中取出一些用于油水分析的子样,用 0.45μm 的滤网加以过滤并妥善保存,以备作阳离子和阴离子分析。对每份等分试样进行 pH 值测定。把固体和剩余水送入渗析管,用去离子水清洗并冻干,以使用能量色散 X 射线分析仪(EDX)进行 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析。把实验后的疏松砂再进一步分成粘土和非粘土两部分。对粘土部分作进一步 XRD 和分析电子显微镜(AEM)分析。

用感应耦合等离子方法(ICP)对实验前后溶液进行了主元素(Na、K、Ca、Mg、Al、Fe、Si)分析。用 AgNO₃ 电位滴定法测定了绿泥石,用 Dohrman 总碳量分析仪测定了总无机碳(TIC),用地球化学模型 SOLMINEQ. 88 计算了总溶解固体、离子平衡及石英的饱和度^[12]。

透射电子显微镜(TEM)分析是在 Ann Arbor 的 Michigan 大学电子显微分析实验室进行的。TEM 装有一个能量色散 X 射线分析仪(EDX),因而可作分析电子显微镜(AEM)使用。先把粘土埋在环氧树脂内,等它变硬后切下一个薄片,然后通过离子碾磨技术使这个薄片产生若干超薄边缘,再对其进行 TEM 和 AEM 分析。在一项分析中,通常首先采用 TEM 方法,利用晶格影像和电子衍射图形确定矿物结构;然后对同一薄边进行 AEM 分析。这样,我们就能把所分析矿物的结构和化学信息结合起来。

3 实验结果

3.1 实验前的物质

砂粒处处被成岩粘土矿物包覆(图 1)。包覆物质具有一种玉米片状外形,一般厚 3~

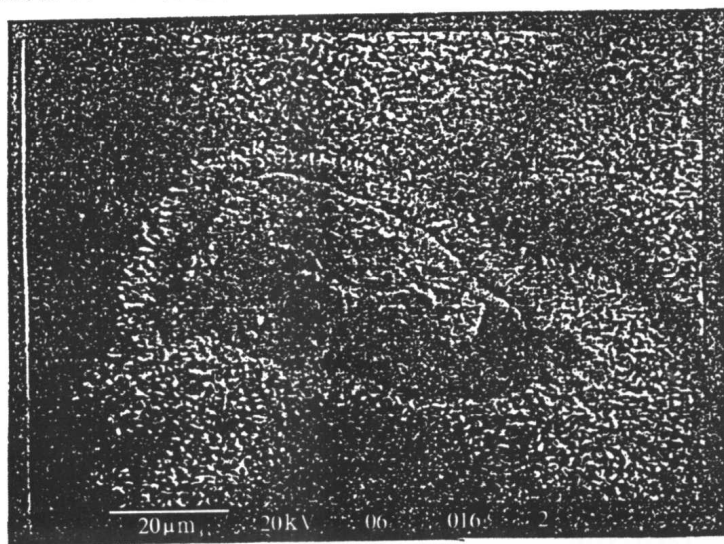


图 1 Alberta 冷湖清水组砂粒上的铁铝蛇纹石覆层

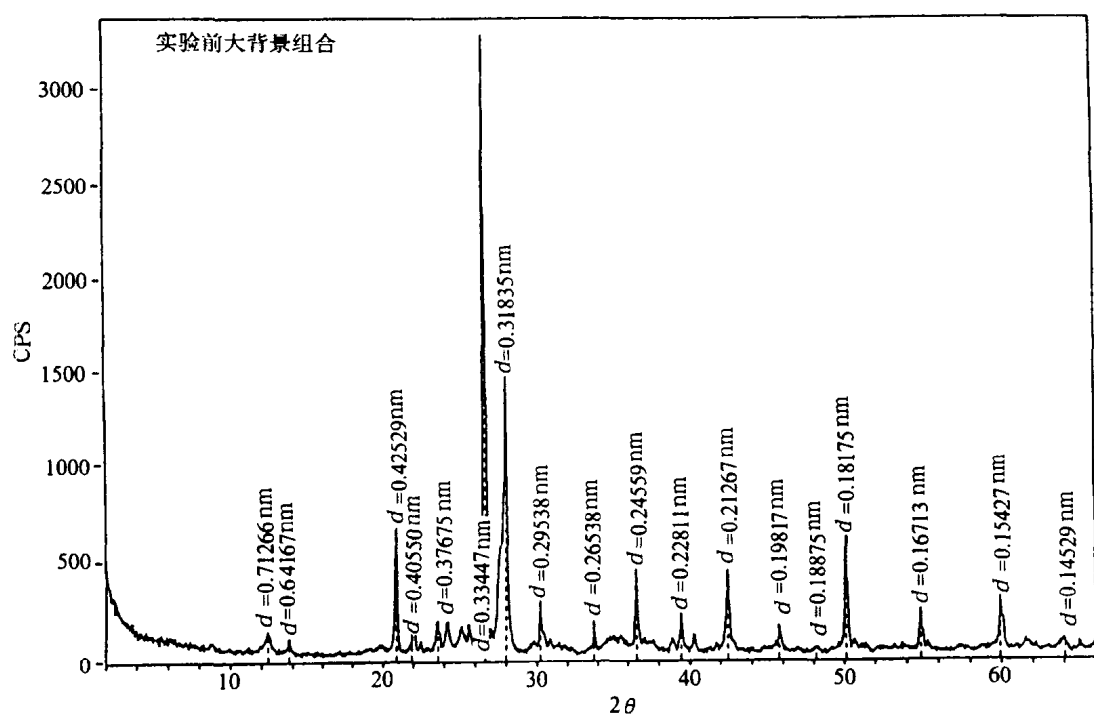


图 2 Alberta 冷湖油砂的 X 射线衍射(XRD)记录曲线

全部 XRD 分析都是利用 CuK α 辐射进行的

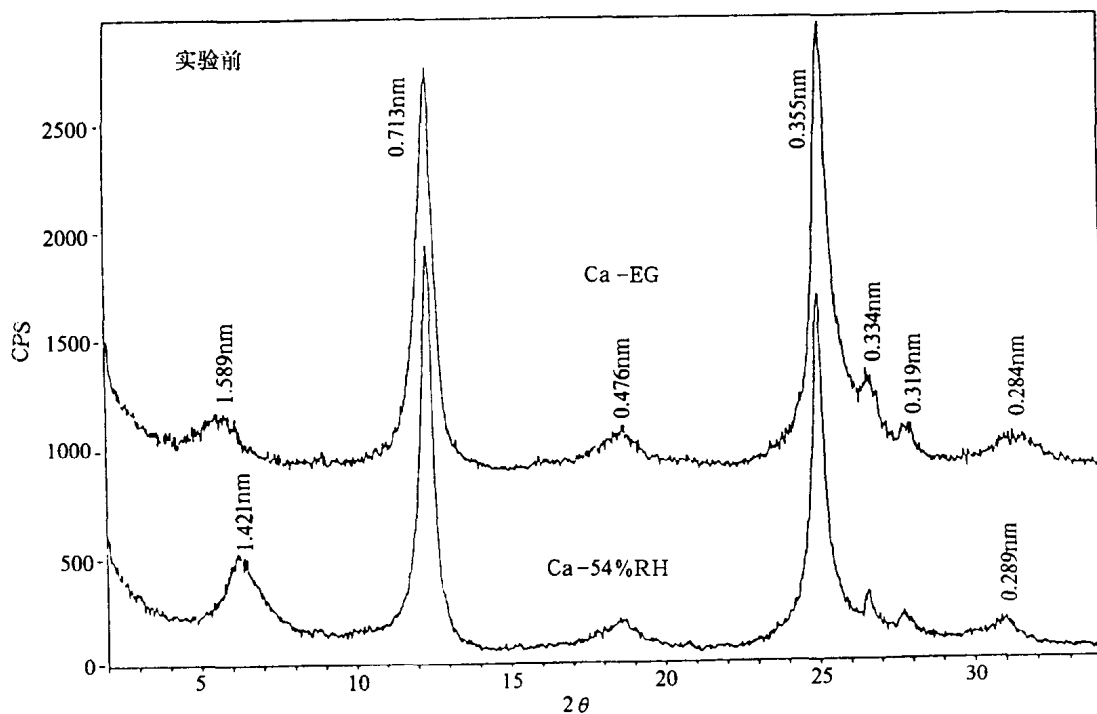


图 3 冷湖油砂中粘土部分的 XRD 记录曲线

Ca-54%RH; Ca 饱和并达到 54%RH 平衡; Ca-EG: Ca 饱和并经乙二醇处理。铁铝蛇纹石 0.713 和 0.355nm 为主要成分

5 μm 。XRD 分析表明,砂主要是石英和钠长石,但在 0.712nm 处可见到一个铁铝蛇纹石峰(图 2)。对粘土部分的进一步 XRD 分析表明,它主要由铁铝蛇纹石组成,但也含有不少蒙脱石与绿泥石的混合粘土(S-C)及少量石英和钠长石(图 3)。通过对 Ca 饱和粘土部分进行乙二醇(EG)处理使 1.4nm 峰移到了 1.6nm 处,最好地表明了样品中存在有 S-C。通过热处理,1.4nm 峰在 550℃时逐渐降至 1.265nm。用分析电子显微镜(AEM)测定了铁铝蛇纹石的化学成分,示于表 2。这一化学成分是按 28 个八面体和四面体的电荷计算出来的。由于 EDX 不能区分二价铁和三价铁,因而铁铝蛇纹石中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值不得而知。但是,由于铁铝蛇纹石是一种三八面体矿物,所以全部铁都被认为是亚铁。

表 2 冷湖铁铝蛇纹石的分析电子显微镜分析结果

	Si	Al	Fe	Mg	Cr	Mn	Ti	Ca	K	Na
1	6.254	4.414	5.901	2.490	0.000	0.000	0.000	0.000	0.174	0.789
2	6.476	4.119	6.119	2.141	0.195	0.317	0.000	0.000	0.000	0.000
3	6.446	4.539	5.803	1.883	0.166	0.223	0.000	0.000	0.285	0.000
4	6.634	3.816	5.968	2.083	0.000	0.124	0.417	0.000	0.000	0.000
5	6.892	3.871	5.350	2.469	0.000	0.114	0.238	0.000	0.000	0.000
6	6.763	4.062	5.889	2.093	0.052	0.108	0.000	0.000	0.000	0.426
7	6.190	4.433	6.472	2.310	0.000	0.082	0.000	0.066	0.079	0.000
8	6.271	4.434	6.139	2.556	0.000	0.054	0.000	0.000	0.095	0.000
9	6.040	4.556	5.992	3.094	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	6.460	4.259	5.974	2.596	0.000	0.000	0.000	0.000	0.244	0.000
平均	6.443	4.250	5.962	2.372	0.041	0.102	0.066	0.007	0.088	0.122
方差	0.252	0.256	0.270	0.330	0.072	0.098	0.137	0.020	0.105	0.256

3.2 实验后的物质

实验后各组溶液的成分示于表 3; XRD 结果示于表 4。本节讨论各组主要变化中的关键部分。

(1) $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$ 水溶液(近中性)

NaHCO_3 溶液在 25℃时与相当于 $2.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 CO_2 压力平衡,它被用作使溶液 pH 值(25℃)保持在 6.30 的缓冲剂。在热液反应过程溶液的 pH 值变化很小(表 3)。溶解了的氧化硅接近于石英的溶解度。在反应期间铁铝蛇纹石大量消耗,钠长石与石英峰值比提高(图 4)。实验后样品中测不到 C-S 相,它或者在反应中被消耗或者转变成其它粘土矿物。出现的大量方沸石,很可能是消耗的钠长石产生的。大部分方沸石晶体直径大于 $2\mu\text{m}$,因而只有在总体 XRD 痕迹中才能看见。实验后形成了一种新的膨胀粘土,并成为这两种样品粘土部分的主要成分。膨胀粘土具有理想的(001)衍射峰,经乙二醇处理呈现一个清晰的偏移(图 5)。

(2) $\text{NaHCO}_3\text{-NaOH}$ 溶液(碱性)

25℃时测得这种溶液的 pH 值为 10.49。热液反应后溶液的 pH 值明显降低。铁铝蛇纹石与 C-S 完全反应掉了。反应产物主要是峰值出现在 1.7nm 的膨胀粘土,并伴有很少量的伊利石。反应产生的热液膨胀粘土具有独特的形态(图 6)。钠长石/石英峰值比与试验前样品相比有所提高。在实验后样品中可见到自形钠长石晶体(图 6)。

表 3 实验后溶液成分

样 品 号	B1	B2	B3	B4
温度/℃	250	250	250	250
时间/周	6	6	6	6
pH 值	6.38	9.98	11.70	5.52
pH 值(TIC)	6.77	9.96	11.59	—
Na	1910	2970	3300	239
Na × 10 ⁽¹⁾	2200	3800	3490	230
K	48	122	120	64.5
Ca	6.8	0.2	-0.01	24.1
Mg	0.3	<0.1	-0.1	0.4
Al	0.4	0.2	0.3	0.1
Fe	1.7	0.2	0.3	0.1
Mn	0.3	<0.01	<0.01	<0.01
Cl ⁽²⁾			3600	431
TIC(实测的)	1369	1233	30.3	3.15
TIC(改正的) ⁽³⁾	2046			
Si	204	1050	1122	356
SiO ₂	436	2246	2400	762
TDS ⁽³⁾	7443	12403	9762	1526
离子平衡 ⁽³⁾ /%	-4.59	-16.76	-12.82	7.66
S. I. 石英	0.264	-0.68	-131	0.247

①冷却期间样品稀释 10 次后求出的值；②由滴定法得出的值；③由 SOLMINEQ. 88 计算的值。溶液浓度全部以 mg/L 为单位。

表 4 实验后粘土部分矿物归一化峰值强度

峰 值 强 度 / % 实验前后	矿物	蒙脱石	C-S	绿泥石	伊利石	铁铝蛇纹石	方沸石	石英	钠长石
实验前			4.42			94.26		0.79	0.54
实验后 B1	61.60				6.39	8.29	@	14.51	9.21
实验后 B2	63.95				15.07	2.44		10.55	8.00
实验后 B3	74.28				6.95		@	12.40	5.62
实验后 B4	47.51			2.49		30.66		18.29	1.05

注：实验前后的“疏松砂”被分成 <2μm 和 >2μm 两部分。表中只示出 <2μm 的部分。实验后的 B3 含 0.74% 的硬绿泥石。@—在疏松样中有发现，但在粘土中没有。

(3) Na₂SiO₃-NaCl 溶液(强碱性)

这些实验是在 0.30mol/L Na₂SiO₃-0.1mol/L NaCl 溶液中进行的，缓冲溶液的 pH 值为 11.46(25℃)。实验前溶液的 pH 值和溶解态氧化硅都大于标称值。溶解态氧化硅为

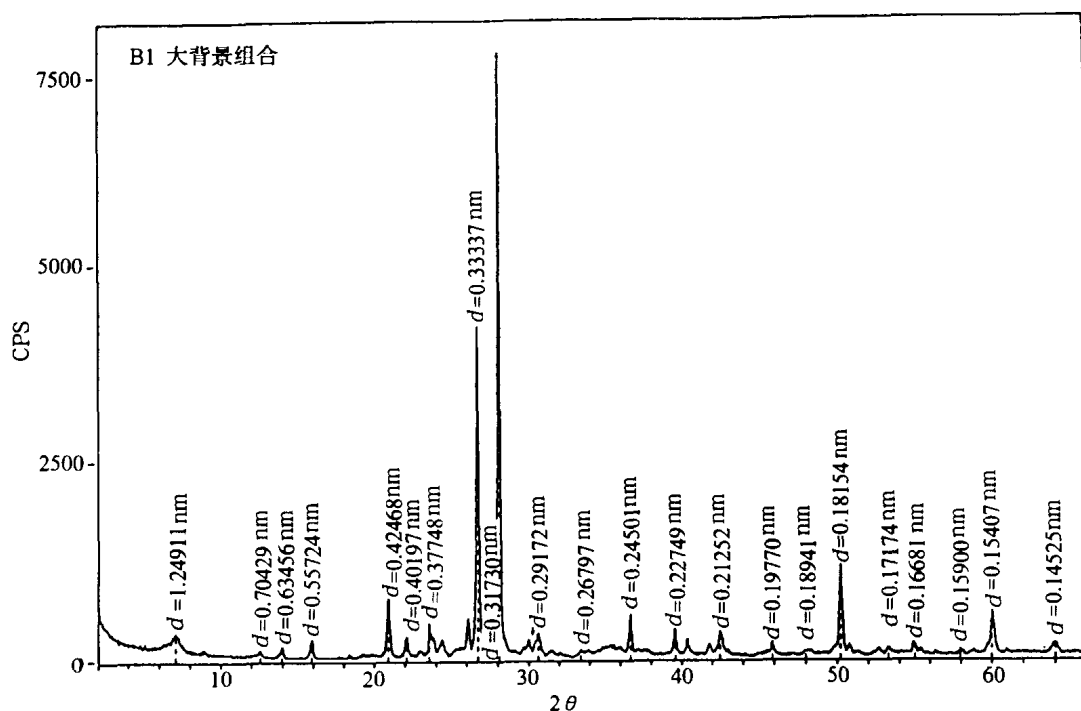


图4 实验后油砂的 XRD 记录曲线
钠长石/石英峰值强度比值比实验前的样品的要高

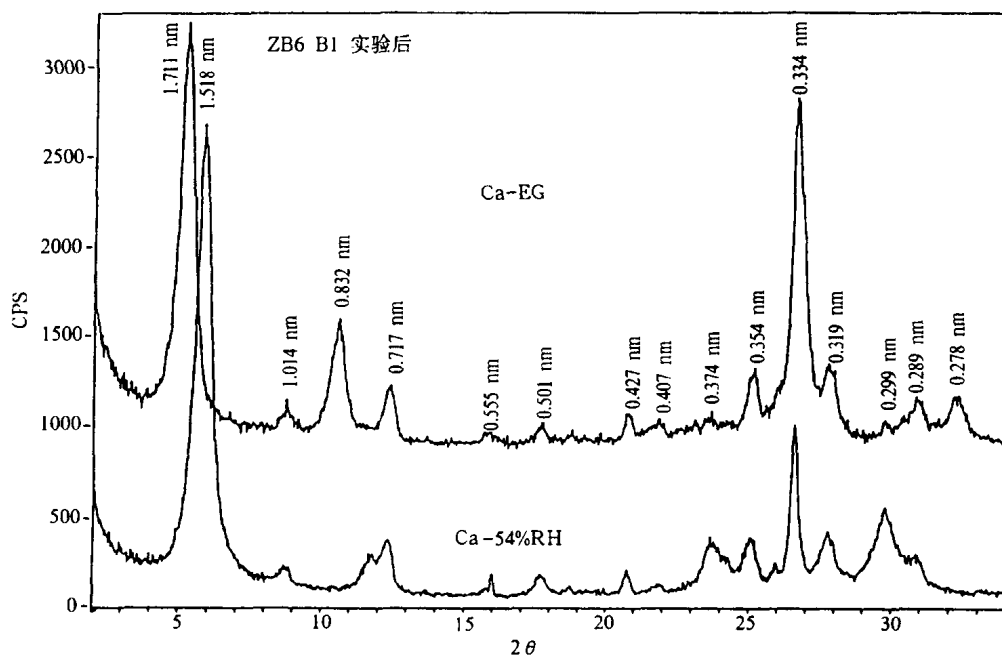


图5 实验后油砂中 ZB6 粘土部分的 XRD 记录曲线
1.7nm 膨胀粘土为主要成分。膨胀粘土良好地发育了(001)衍射条带。存在少量铁铝蛇纹石(0.7 和 0.35nm)、石英、钠长石和伊利石(1.0 和 0.5nm)

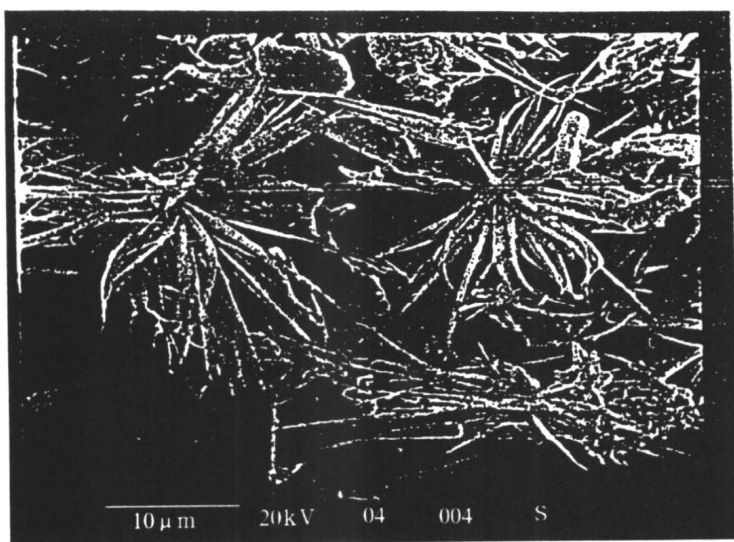


图6 NaHCO_3 - NaOH 溶液中油砂热液反应过程中所形成膨胀粘土的扫描电子显微照片
膨胀粘土具有清晰辐射条带形状。矩形颗粒是钠长石

2030mg/L 或 0.034mol/L, pH 值为 12.20。反应后,溶液的 pH 值明显降低,硅浓度加大。铁铝蛇纹石和 C-S 被吸收,形成富铁膨胀粘土和方沸石。钠长石/石英峰面积比变化不明显,此外,还测到少量的黑硬绿泥石,这种含水层状硅酸盐矿物不常见,仅在碱性热液中发现过。

(4)HCl 溶液(酸性)

这种溶液的 pH 值为 2.20。热液反应后溶液 pH 值提高了 3.5 个单位。铁铝蛇纹石成分明显减少,仅有少量在反应后残留下来。产生了大量膨胀粘土和绿泥石。通过 PATH 模拟成功地预测了铁铝蛇纹石、膨胀粘土与绿泥石的共生。钠长石/石英峰面积比可能有所降低。

3.3 热液反应过程中形成的粘土矿物的性质

除方沸石外,反应产物还包含两种主要粘土矿物:1.7nm 膨胀粘土和一种绿泥石。膨胀粘土形态多变,成分富含铁,晶体结构为三八面体。为了模拟富铁铝蛇纹石砂体的热液反应,我们尽量整理了有关膨胀粘土和绿泥石化学成分的文字资料。表 5 给出由 AEM 测定的膨胀粘土的化学成分。可以指出,其可交换阳离子总数很高(由 20 个氧和 4 个氢氧根得出 $M=1.6$)。从矿物学观点看,膨胀粘土应归为蛭石类。蒙脱石的实用定义乃是其位于 0.20~1.2 之间的层电荷(按每 22 个氧计),蛭石位于 1.2~1.8 之间^[13]。这种很高的层电荷很可能是由盐类沉积在粘土表面的污染所致。此外,通过乙醇处理,膨胀粘土的(001)峰值明显地移至 1.7nm,这是蒙脱石的特征。应当指出,在已发现的蛭石中,在其结构中没有任何含有明显亚铁的迹象^[13]。尽管三八面体铁蒙脱石很稀有,但在文献中已报道过自然的及合成的三八面体含铁蒙脱石,故暂且将它们归为铁皂石类^[14]。据此,在我们所做的热液实验中形成的膨胀粘土仍被称为铁皂石。

表 6 所示为绿泥石的成分。分析显示了钾的一致存在。这个特定样品饱含钾。因此,钾可能是被吸附在绿泥石表面上的。根据其化学成分(表 2、5、6),铁铝蛇纹石、铁皂石、铁绿泥石的结构式被定为:

铁铝蛇纹石—— $(\text{Fe}_{1.5}\text{Al}_{0.7}\text{Mg}_{0.65})(\text{Si}_{1.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_5(\text{OH})_4$

铁皂石—— $\text{Na}_{0.8}(\text{Fe}_{1.9}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.9})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

铁绿泥石—— $(\text{Fe}_{2.6}\text{Al}_{2.0}\text{Mg}_{0.80})(\text{Si}_{3.2}\text{Al}_{0.8})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

表 5 实验后砂体中铁皂石的分析电子显微镜分析结果

序号	Si	Al	Fe	Mg	Cr	Mn	Ti	Ca	K	Na
1	5.875	2.575	4.007	1.451	0.055	0.054	0.000	0.149	0.087	1.270
2	5.757	2.638	4.100	1.404	0.041	0.051	0.048	0.182	0.063	1.206
3	6.460	2.405	3.405	1.391	0.000	0.072	0.000	0.150	0.053	0.855
4	6.248	2.293	3.877	1.191	0.000	0.000	0.000	0.186	0.094	1.525
平均	6.085	2.478	3.847	1.359	0.024	0.044	0.012	0.167	0.074	1.214
方差	0.282	0.137	0.267	0.100	0.025	0.027	0.021	0.017	0.017	0.239

表 6 实验后砂体中铁绿泥石的分析电子显微镜分析结果

序号	Si	Al	Fe	Mg	Cr	Mn	Ti	Ca	K	Na
1	6.595	5.650	4.962	1.281	0.000	0.000	0.000	0.000	0.182	0.000
2	6.162	5.758	4.938	1.644	0.000	0.126	0.000	0.000	0.153	0.511
3	6.065	4.820	5.968	2.483	0.000	0.000	0.000	0.000	0.379	0.000
4	6.048	5.879	5.559	1.241	0.000	0.000	0.000	0.152	0.267	0.000
5	6.789	6.234	3.769	1.042	0.000	0.124	0.000	0.000	0.268	0.000
6	7.060	5.711	3.845	0.917	0.000	0.000	0.186	0.000	0.357	0.000
7	6.477	5.598	4.783	1.431	0.000	0.000	0.107	0.000	0.441	0.000
8	6.753	5.526	4.150	1.841	0.000	0.000	0.000	0.000	0.427	0.000
平均	6.275	5.381	4.517	1.341	0.000	0.036	0.040	0.015	0.328	0.048
方差	0.543	0.632	0.825	0.511	0.000	0.055	0.064	0.046	0.122	0.153

3.4 实验结果总结

高压釜实验主要研究结果有:①铁铝蛇纹石在成分(pH 值)变化范围很大的多种溶液中被损耗掉,大多数情况下,在 6 周的实验期内被全部耗尽;②铁皂石是中性至碱性溶液的主要反应产物;③铁绿泥石是酸性溶液的主要反应产物;④方沸石是某些实验过程中的重要反应产物;⑤松散砂样中石英与钠长石之比在除了酸性以外的全部溶液中都有所降低。

4 热液反应的地球化学模拟

4.1 铁铝蛇纹石、铁皂石、铁绿泥石的热力学特性

通过地球化学模拟能够估算冷湖铁铝蛇纹石的热液稳定性及其分解反应。这种模拟的先决条件是已知反应物及生成物的热力学特性。主要的反应矿物为石英、钠长石和铁铝蛇纹石,主要的生成矿物有铁皂石、方沸石及绿泥石。其中,石英、钠长石、方沸石的热力学特性是众所周知的,但铁铝蛇纹石、铁蒙脱石和铁绿泥石的热力学特性则是未知的。我们选用 Tardy 和 Garrels^[15]的方法估算了铁铝蛇纹石、铁蒙脱石及铁绿泥石的生成吉布斯自由能。利用结构对应方法估算了这些矿物的第三定律熵及热容常数^[16]。表 7 归纳了所估算的这三

种矿物的热力学特性。

表 7 铁铝蛇纹石、铁皂石、铁绿泥石的热力学特性

	铁铝蛇纹石	铁皂石	铁绿泥石
$\Delta G_i / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	-7106189	-5140755	-7166774
$\Delta H_i / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	-7723808	-5501572	-7783055
$S^\ominus$	544.45	364.13	538.70
a	675.39	431.20	705.01
$b \times 10^3$	241.75	112.87	179.7
$c \times 10^{-5}$	-157.10	-89.54	-155.14

铁铝蛇纹石: $(\text{Fe}_3\text{Mg}_{1.3}\text{Al}_{1.4})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

铁皂石: $\text{Na}_{0.8}(\text{Fe}_{1.9}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.9})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

铁绿泥石: $(\text{Fe}_{2.6}\text{Al}_2\text{Mg}_{0.8})(\text{Si}_{3.2}\text{Al}_{0.8})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

4.2 用 PATHARC 进行的反应模拟

借助所估算的铁铝蛇纹石、铁皂石及铁绿泥石的热力学特性,用一种地球化学计算机程序 PATHARC^[17]模拟了富含铁铝蛇纹石砂体的热液反应。根据热力学均衡及质量平衡原理,用 PATHARC 计算出当反应趋于平衡时的溶液成分和矿物组合。固/液比及溶液成分与实验所用的相同。根据 XRD 分析结果估算了固体组分。假设起始物质含有质量分数为 60% 的石英、30% 的钠长石、10% 的铁铝蛇纹石(C-S 相不包括在内,因为其化学成分和热力学特性未知)。

(1) 模拟计算 1: 250℃ NaHCO₃-CO₂ 溶液中松散砂体反应

模拟结果示于图 7。 x 轴为反应进程的对数,它是反应时间的综合函数; y 轴刻度表示每千克水中的矿物总量。有必要指出,石英和钠长石的刻度与其它矿物的标度不一样。全部铁铝蛇纹石和小部分石英在反应过程中被溶解。钠长石含量稍微有些波动,但其净改变量极小。预测铁铝蛇纹石溶解时会形成大量铁皂石和少量铁绿泥石。铁皂石和铁绿泥石的相对丰度随反应进程略有波动,这是因为有些矿物(如叶蛇纹石、滑石和菱铁矿)虽然其含量极小(因此图 7 没有示出),但是,它们的出现与消失会影响系统的总平衡,从而使铁皂石和铁绿泥石含量产生波动。模拟结果在两个主要方面与实验结果是一致的。第一,实验结果和模拟结果都表明铁铝蛇纹石被消耗了,取而代之的是铁皂石;第二,模拟结果预测钠长石/石英之比降低,和实验结果相符。模拟结果预计将生成的铁绿泥石在实验结果中没有显示。PATHARC 模型没有预计出方沸石的生成,而在实验结果中却观察到了。

(2) 模拟计算 2: 250℃ NaHCO₃-NaOH 溶液中松散砂体反应

PATHARC 模拟预测砂体中全部铁铝蛇纹石在反应过程中都被破坏(图 8)。小部分石英也被溶解。钠长石含量不稳定,但净变化量极小。钠长石含量的波动解释了 SEM 观测到的自形钠长石晶体现象(图 6)。有大量的铁皂石和较少量的铁绿泥石生成。反应期间生成了少量的钠云母,但在反应结束时被消耗掉。(模拟的)反应过程中曾有极少量氧化亚铁、蛇纹石和滑石出现,但随后又消失了,它们在图 8 中没有示出,但它们导致了铁皂石和铁绿泥石含量在对数图(反应进程图)上-4.5~-4.0 之间波动。模拟结果与实验结果相差不大,只有绿泥石的生成在实验结果中没有显示。