

矿物在热液内化学动力学和物质迁移

矿物在热液内化学动力学 和物质迁移

张荣华 胡书敏 等著
R. Hellmann D. Crerar

科学出版社

P514-962

矿物在热液内化学动力学 和物质迁移

张荣华 胡书敏
R. Hellmann D. Crerar 等著

国家自然科学基金资助项目 地质矿产部重大基础项目

科学出版社

1992

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书内容包括:在高温高压开放体系内矿物-水反应动力学基本原理、实验方法和模型;详细介绍了方解石、钠长石、萤石和水溶液反应的动力学过程和非稳态过程。

本书对地学、化学、物理、化工、系统论和自组织理论研究工作者有参考价值,也可供研究生及从事地球化学动力学的教学工作者参考。

热液内化学动力学和物质迁移

张荣华 胡书敏
Hellmann D. Crerar 等著

责任编辑 刘延敏

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

北京市怀柔县黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1992年7月第一版 开本:787×1092 1/16
1992年7月第一次印刷 印张:10 1/2
印数:1—800 字数:233 000

ISBN 7-03-003164-4/P·621

定价:10.50元

序

物质在热液内的迁移富集久已被认为是自然界中很重要的成矿地质作用。运用有关的物理化学原理对这种作用的研究虽然也较早地受到重视,但在较长时期内多从热力学方面进行物相平衡关系的理论和实验研究。这方面的成果对于我们了解成矿作用是有很大的帮助的。但是,在封闭体系内达到平衡的稳定状态的模型与自然界的实际情况之间还是有很大的差距。

自60年代以来,研究者们开始注意到很多地球化学过程属于不可逆的热力学性质。从而使研究工作由稳定态的封闭体系转向开放的远离平衡状态的体系方面,明显地向自然界的实际情况靠拢了一大步。在这方面,由理论上的探讨,经过计算机模拟到实验数据的取得,又经历了20—30年的发展过程。高温高压下流动体系溶解作用的化学动力学实验研究与流动体系模型研究相结合的研究工作,是这方面的最新发展。

张荣华同志在80年代初期去美国进修期间,先后在加州大学(伯克利)、普林斯顿大学等单位从事这方面的工作,取得了成绩,受到了重视,并与有重要贡献的学者们建立了密切的合作关系。回国以后,在有关领导的关怀和多方面的支持下,他和共同工作者们克服了种种困难,在国内建立了能够代表国际上最新水平的实验室,开展了工作,并取得了重要的新成果。同时,他还继续与美国同行们保持经常来往和合作关系。他们的研究成果受到了国内外有关专家们的重视。

本书反映的是这一新领域内的发展过程、理论和实验研究现状,以及他和他的共同工作者们对方解石、钠长石和萤石等几个在热液成矿作用中占重要地位的矿物的研究成果。书中对目前最新的实验装备作了详细介绍,并在对流动体系内矿物-水反应的非稳定态过程的理论探讨中运用了上述对几个矿物的研究成果。

我相信本书的出版将会帮助国内的科学工作者们了解这一国内和国际上都属于前缘地位的研究领域的现状和发展趋势,并予以重视和关怀。同时,我也希望作者们继续努力,克服困难,争取在多方的支持和关怀下,在已有成绩的基础上,使这一新研究领域在国内牢固地扎根生长,并在国际上领先前进。

张炳熹

1992年4月16日

前 言

现代科学在新的阶梯上迅跑, 把一个新的接力棒交给了非线性科学。认识与关注这个发展是现代科学意识的标志。她也是地学、地球化学上的一个新的里程碑。过去用平衡热力学方法实验研究岩石、矿石和矿物形成的机理, 借助了热力学的工具——平衡、静止、封闭的概念, 完备了许多传统地学中的理论。也曾对某些成矿地质作用过程的认识有了深化, 但仍有很大的局限性。因为地壳内热液等地质作用是处于一个开放体系、非平衡的条件下。热液在其运动过程中, 与周围有着广泛的能量与物质的交换。现在, 越来越多的地球化学作用已被证实是化学反应速度控制的过程, 于是, 非平衡的热力学和化学动力学研究为地球化学领域开辟了一个新的研究方向, 很多实验证实, 非平衡、非线性过程对研究岩石/矿物形成有重大意义。

当代热力学领域一分为三: “死的平衡态”, “半死不活”并趋于死亡的近平衡态, 以及“活”的“生机勃勃”的远平衡态。长期以来地球化学家观察自然作用只局限于分析事件(或系统)的初始和结果, 不能认识地球化学反应的全过程, 缺乏实验手段去探索自然过程的规律。现代的地球化学用实验科学求得了进一步发展: 从化学平衡研究走向非平衡化学动力学研究; 从静止实验走向流动体系的实验; 从封闭体系走向开放体系, 进入了新时代。国际上最近十年特别注意研究矿物/岩石与水的反应速度和物质迁移, 就是经历了这个过程。这种观念的转变和实验方法的进步, 其意义在于使地质学从僵滞的静止观察, 走向活的动态的实验研究。新现象的发现/新科学技术的进步/数据的积累发生了质的飞跃。这样能更逼真地模拟与认识自然过程。

我们这里所要叙述的矿物在流动热液系统内的化学动力学实验研究, 是国际上空白领域的研究新成果, 是这个发展前沿的一个重要部分, 它向传统的实验地球化学方法和理论观念提出严重挑战, 其特点在于: 一是在开放-流动体系内和远平衡状态下进行了矿物-水反应动力学实验与理论研究; 二是在这一领域内对非稳态反应动力学过程和非线性科学方面获得了重要的发现。在新的实验条件下所获取的大量数据不仅极有价值, 而且使我们看到自然过程的变化规律, 在实验室里首次发现非均相、固-液体体系的化学振荡, 这是地球化学中的时间/空间有序现象, 可以重新认识和解释许多地质现象, 重新认识矿床成因本质, 开辟一个用新的认识论观察分析自然界的途径。它的意义不可估量, 这是地质学与化学动力学、非线性科学和耗散结构理论的结合。因此说, 它的重要价值必将在地学、地球化学和矿石、岩石成因诸领域里显现出来, 现在无论怎么样估计都不会过高的。

我在1983年夏天一个偶然机会, 经周一民先生介绍认识了Crerar教授, 从此我开始实验研究矿物的热液化学动力学, 走进了这一个新领域。在这以前我在加州大学(伯克利)两年学习和研究期间, 主要是从理论上讨论地学中化学动力学与物质迁移。现在我开始创造数据, 真正步入地学的化学动力学领域。我三次去普林斯顿大学作合作实验研究, Guyot大楼A层的同事和朋友十分热心友好, 在那里有一个永远值得回忆与纪念的美好时光。Maria Borcsik, Percy-Dowty, Hellmann, Petricia Dove,

Bear McPhail 和严卢生以及很多朋友关心我的实验研究工作，关心我的饮食起居，从很多方面帮助了我。美国人民很友好。

当然，这里主要叙述我在中国的实验和理论研究工作，也有一部分是我在普林斯顿大学的 David Crerar 实验室完成的，是我独立承担并完成的实验成果。这里不可能把我在美国和在国内最近几年全部成果刊载出来，尤其关于非稳态非线性的动力学实验与理论成果还有不少令人振奋的新现象，本书还不能全部报道出来，有待今后专门阐述。

高温高压的流动反应器，适于开放体系化学动力学研究的反应器，最早安装于普林斯顿大学，我亲自操作。在国内怎么引进这个设备？能不能加工？能不能组装？我们遇到极大的困难与阻力，但是我们始终如一地坚持和奋斗，犹如一颗种子从山间的石缝中生长出来了！她以顽强的生命力战胜了大自然的风雨，挺立起来了！从 1985 年到 1992 年耗费了很大精力在国内组装流动反应装置，这些装置与美国普林斯顿大学的装置水平相当。胡书敏、王军和我一起经历了千辛万苦，终于建立了我国第一个地球化学动力学实验室。值得我们高兴与自豪的是，我们的实验数据中相当一部分是用我们中国自己的实验设备做出来的。胡书敏在这几年研究了国际先进的自然过程热力学/化学动力学的计算机模拟、反演的软件和化学动力学数据。这也是我们项目成功条件之一。

这个基础理论研究项目先后两次得到人事部归国留学人员择优经费支持，两次得到国家自然科学基金项目资助，分别列为地质矿产部和国家自然科学基金会对美合作项目，得到地质矿产部 1986—1989 年三项费用资助。在美国普林斯顿大学的合作实验还得到美国自然科学基金会的资助。1986 年，首先列为中国科学院自然科学基金项目，使这个项目起步。中国科学院自然科学基金和国家自然科学基金项目名为“矿物在热液系统内化学动力学和物质迁移”（85003），同期地质矿产部开始资助。中国地质科学院也给予资助。在此，对上述领导单位和基金会组织等深表谢意。

自 1990 年初开始酝酿、多次论证和深入研究，列为地质矿产部重大基础研究项目——开放体系化学动力学实验和成矿作用地球化学。为此，本书所叙述的研究成果，是当代地球化学的发展前沿，是众多基金组织和地质矿产部的支持的结果，既包括“七五”期间研究成果，也包括 1991 年执行地质矿产部重大基础研究项目（名称 85-02-21，见前）和国家自然科学基金项目暨地质行业基金联合资助的“高温高压开放流动系统矿物-水反应动力学和热液物理化学”（49070179）的第一年度研究成果。这个科研项目还得到国内很多科学家的热情支持。张炳熹、程裕淇，郭文魁、宋叔和、裴荣富和张焘最早推荐了这个前沿科研项目，最有远见最有成效地支持这一项目。

这一项目我们得到地质矿产部领导朱训、张宏仁、夏国治、李廷栋和徐宝文等同志的支持。他们都多次亲自过问，了解困难，提出办法。在这时期，地质矿产部科技司、国际合作司、中国地质科学院的领导和同行方樟顺、陈毓川、赵文津、王泽九、陶惠亮、杨志令、张良弼、王学德、袁润广、赵逊、赵仁生、陆春榕、苗培实、蔡文彦、刘瑞山、贾玉福等出面支持这个项目。为了解决经费不足，仇祥华、翟冠军、孙培基、彭维震、刘壮志、严立本、张丽仙等同志想了许多办法。化学界前辈唐敖庆教授也给予我们热情的关怀。中国科学院欧阳自远、孙枢等同志来信支持这一研究。张知非、马福臣、王永法、王述训、郭竹弟、李光岑等作了大量协调工作。这个科研项目在进展过程中不断有新的发现，我国内地学界、化学界、物理界同行们韩德刚、高执棣、李如生、李小平、

姜璐、何毅和施良琪等协助研讨机理、化学动力学过程及其非线性科学问题，清华大学化学系参加了合作实验工作。地学界许多同行不仅支持这个研究方向，还支持实验室发展成为开放实验室，有些人联名写信给中国地质学会和地质矿产部领导，他们中间有周珣若、邱家骧、殷辉安、王仁民、任启江、沈保丰等同志。

我们面临人力、财力物质条件不足的困难，毕孔彰、赵一鸣、吕达人和同行张洪涛、郑元、董建华、徐海明、程莱仙、刘建卫、易挺斌、王梅、喻文兵和王裕先等做了许多实际工作。

本书主要章节由张荣华执笔，Hellmann 主要写了第五章的第二节和第三节，胡书敏写了第三章，负责引进和改装加利福尼亚大学伯克利的计算机软件、模拟物质迁移，Crerar教授是美方项目负责人。主要项目成员还有：Posey-Dowty, Maria Borcsik 和王军等。我们的成绩是大家的成绩，我们的成功是中国改革开放的一个具体的成功体现。

国际科学技术数据委员会（CODATA）地球热力学/化学动力学任务组始终极其热情赞成我们的科研项目，把秘书处设在中国地质科学院地球化学动力学实验室，希望我们继续努力，获得更大成功，我们深表感谢。

我们诚挚感谢上述同志们、同行们、基金委员会领导和地质矿产部领导的关心、爱护和支持，我们感谢太平洋盆地化学会议组织委员会对我本人的优秀论文赞助，我们感谢亚洲化学会和中国化学会对我的支持，使我们能够以此书献给上述领导与同行，献给广大读者和朋友，献给科学事业的开拓者们。

张荣华

中国地质科学院，北京

……这是一个很新的领域，在高温高压下矿物-水反应速度和机理在目前几乎是未知的。这是为什么我们高兴从事这个领域的研究。我深信荣华能对这个地球化学新领域做出贡献，如你所知，许多自然地质过程没有达到化学平衡，为此首先要提供矿物-水反应的非平衡热力学途径和反应速度的信息，荣华的工作给了我十分深刻的印象。

我们非常高兴有荣华在普林斯顿的地化实验室工作……张荣华使用新发展新设备完成高温高压下方解石溶解化学动力学的非常重要的研究，这是这个领域的首次研究。提供了洞察矿物在热液系统内行为新的重要探索。如你所知，高温高压下矿物-水反应速度很少有资料可提供，并且这是认识矿床形成过程的严重障碍。张荣华所确定的数据能让我们借助结合流体力学和反应动力学理论模式，以提出严格的模型——这是现代地球化学领域的正在发展的先锋研究。……

张荣华完成了极大的工作量，他做研究如此有思想性，设计实验具有高效率……，我希望继续这种合作。

D. Crerar

美国普林斯顿大学，普林斯顿

目 录

序

前言

第一章 绪论	(1)
第二章 矿物-水反应动力学基本原理	(5)
一、矿物-水反应动力学实验与理论的唯一规律	(5)
二、矿物-水反应动力学研究概况	(8)
参考文献	(11)
第三章 流动体系的化学动力学实验方法和模型	(14)
一、发展现状和最新进展	(14)
二、流动体系实验设计和方法	(19)
三、流动条件和它们的数学模型	(23)
四、表面化学反应与扩散迁移的控制作用	(34)
附录：关于理想流动体系和反应器	(36)
参考文献	(39)
第四章 方解石溶解反应动力学	(42)
一、引言	(42)
二、实验研究装置	(42)
三、流动体系的化学反应和化学动力学模型	(43)
四、方解石在流动热液内的化学动力学研究	(44)
附录：方解石溶解动力学数据 (1984 年 4 月)	(58)
参考文献	(61)
第五章 钠长石与水的反应动力学	(64)
一、概况	(64)
二、钠长石在流动反应系统内水化过程	(65)
三、钠长石表面淋滤表层 (壳)	(73)
四、钠长石的化学动力学曲线	(80)
五、讨论	(85)
参考文献	(89)
第六章 萤石-水溶液反应动力学研究	(91)
一、萤石在流动热液内反应动力学初步研究 (1986—1987)	(91)
二、萤石/水溶液, 在远平衡条件下的反应动力学研究	(96)
三、萤石溶解度的理论计算意义	(111)
四、结论	(112)
附录：流动体系矿物-水反应的反应速度	(113)

参考文献.....	(116)
第七章 流动体系矿物-水反应的非稳态过程	(119)
一、流动体系的稳态与非稳态化学动力学过程.....	(119)
二、矿物-水溶液相间问题	(121)
三、近平衡条件下非稳态问题.....	(122)
参考文献.....	(123)
第八章 矿物在热液内化学动力学实验研究的地球化学意义.....	(125)
一、在流动热水里形成的矿石和造岩矿物.....	(125)
二、在流动体系内矿物沉淀的机理.....	(128)
三、矿物的热水蚀变和矿床蚀变分带.....	(128)
参考文献.....	(129)
第九章 结束语.....	(130)
索引.....	(133)
英文摘要.....	(136)

第一章 绪 论

近年来,对自然界的地质学观察,发现许多新事实:地壳表层和壳下的地球化学过程,常常没有达到平衡,而在形成的岩石或矿石内有不少是非平衡矿物组合。金属迁移,和矿物-水溶液间、岩石-水溶液间反应过程都是动力学过程。

矿化蚀变分带剖面内含矿热液系统显示出温度梯度、浓度梯度和物质迁移有方向性;自然界形成的矿物和岩石里有不少矿物之间,矿物-水之间和诸同位素之间未达到平衡。因此,化学动力学和非平衡是当前关注的一个问题。

地质作用:风化、成岩、区域变质和交代作用,他们发生在十分广泛变化的物理化学条件里,可能产生非平衡的矿物组合,它表明在地质时间尺度里平衡没有达到。以往,认识矿物与岩石成因都是按照热力学平衡观点与方法。后来,对自然界的热液过程的研究中,提出了局部平衡与部分平衡的概念。许多作者指出:交代柱或蚀变带的矿物相分带,不仅是与化学物种(chemical species)的活度分布有关,而且与挥发组分的活度有关。作者的研究工作证实,蚀变分带是在有温度梯度和浓度梯度条件下实现的(张荣华 1974, 1979, 1980, 1986);并提出:流动的高温含矿溶液的降温与稀释过程是蚀变分带的形成机理,有梯度就有动力学迁移,这是形成岩石的非平衡证据之一。

从地质调查中观察到地球内化学系统的不平衡和物质迁移。

用平衡热力学分析方法观察与分析自然界的矿物与岩石发现了很多地球内化学系统不平衡的证据:

1. 蚀变分带和变质相(带)内同矿物(或不同矿物内)固溶体成分变化:如我国玢岩铁矿的蚀变带里,辉石(Al , Mg/Fe)、碱性长石(Na/Ca)、金云母(Fe , Mg)、绿泥石(Fe , Mg)(Al , Si)、磁铁矿(Fe , Mg , Ti)、黄铁矿(Fe , Co , Ni ...),依分带方向发生变化。国外斑岩铜矿,变质岩内黄铁矿型铜矿、多金属矿床等不少矿床内也发现角闪石、绿泥石等很多矿物发生成分变化(不确切的说法是浓度梯度)。同时,还有成矿带剖面内温度梯度、稳定同位素的带状分布、层状硅酸盐多型变化带状分布等许多现象。

这些情况表明:成矿环境内存在物质和能量的梯度,有梯度就有物质与能量的传递,证明从整体上成矿剖面内是不平衡的,存在传递现象。自70年代开始研究扩散、交代和渗透交代作用,这些研究都遇到反应动力学问题。

2. 稳定同位素研究的最新成果也证明:矿石形成过程和剖面内金属矿物之间(MoS_2 , PbS_2 , FeS_2 ...)金属硫化物和硫酸盐矿物之间($\text{FeS}_2/\text{CaSO}_4$, $\text{PbS}_2/\text{BaSO}_4$)同位素交换常常没达到平衡。按照同位素交换平衡的观点去分析矿物对稳定同位素数据,然后确定分馏温度,这个数值常常并不代表同位素交换反应的温度。美国人已经提出一种看法:矿床(尤其热液矿床)内同位素交换反应达到平衡所需时间要比矿物形成达到

平衡所需时间要长。还受到平衡反应的温度、氧化还原是否出现, 有没有外界物质混入物的影响。

同位素的交换反应动力学过程是目前正在研究的热门题目。实验已经发现: 同位素交换反应与反应体系是开放体系及封闭体系有关。

总之, 事实证明, 有必要研究矿物-水反应速度, 研究在开放-流动体系内物质与能量的传递 (transfer)。否则, 许多地球化学过程的本质是弄不清的。

地壳内地球化学的前沿发展特征是矿物-水, 岩石-水反应动力学问题, 尤其是研究流动与开放系统。这是人们重新认识地质过程的象征。

在地壳内流动的热流体的地球化学行为是最近地质学家热衷于研究的问题。当流动热液与岩石反应, 会出现矿物的溶解与沉淀作用, 热液流动会搬运金属, 长期稳定流动溶液会携带金属在地壳的某些部位沉淀成矿等。现代活动的地热区、热泉、正在流动的热水里沉淀着金、银、铅、锌、钨……。地表的活动热水区的观察: 如新西兰, 地表活动热水和湖泊正在沉淀着金和硫化物, 而它的深处, 可用钻孔找到 Pb, Ag 和 As 脉状矿床。中国西藏和滇西也有这种现象。

大西洋和太平洋海底扩张脊附近的海下活动热水地区和海下火山或裂谷活动热水区的直接观察表明: 高温流动热水环境里正在沉淀着硫化矿床。海下潜水钟已经提取海底热水, 并发现正在形成的矿石; 提取了海底钻探的样品, 并且拍摄了电视纪录片。

当然, 地壳内的流体对流与循环, 在岩石圈地球化学研究中也是重要的课题之一。解决这一问题, 对于认识金属物质来源、岩石成因、矿石沉淀作用都非常必要。

研究矿物的溶解速度的化学动力学问题, 过去是在静止的溶液条件下作实验模拟, 而且对天然的矿物的研究数目种类不多。近年来不仅扩大到对钠长石、辉石、硫化物、碳酸盐、硫酸盐等矿物研究, 而且还进行矿物在持续流动溶液内溶解作用的研究。这样, 把矿物的化学动力学特征与热液流体力学特征相结合, 可以提出新的矿石沉淀作用模型, 就这个意义而言, 在开放体系中热液流动状态的研究也是现代地学的前沿。

过去, 由于缺少矿物的化学反应速度数据, 加上地壳里的化学过程大都是有方向的 (不可逆过程), 多数体系都是不断地与外界发生交换的, 都是流动体系。长期以来, 很难模拟地壳内高温高压下不平衡的、开放-流动体系的地球化学过程。还有许多地质现象, 如岩石里的周期韵律沉淀无法得到科学的完整认识。

应当指出: 现代科学发展, 由于科学对象的复杂引起科学观念和研究方法的变革。耗散结构论代表了这一变革, 是热力学和统计物理学的新阶段。它专门讨论平衡与不平衡的转变。这一理论推动了其它很多学科发展。这种情况下, 国际地球化学领域, 首先选择了反应动力学实验作为主攻方向, 并且期望用新的科学思维开辟新的出路。

十年前, 地球化学家研究在静态反应器内矿物溶解的化学动力学问题, 只是七八年前才开始在半静态和全流动状态下, 在高温高压条件下研究矿物溶解的化学动力学问题。迄今为止, 美国已有几所大学和国家实验室开展这一工作。普林斯顿大学走在领先地位, 已有 CSTR 反应器 (连续流动搅拌反应器)、叠层反应器等, 研究理想与非理想流动体系的反应动力学问题。其它单位如宾州大学、耶鲁大学、洛伦斯-利弗莫尔国家实验室, 法国的 Paul Sabatier 大学。我们预测原苏联也开始这一领域工作, 因为我们看到 1974 年以后, Голубев 和 Трускуновский 发表一些文章讨论地壳内非平衡热力学和不连

续体系等。

美国和西欧进行地质材料的化学动力学研究：碳酸盐、石英、硫化物、硫酸盐、萤石、长石、辉石、磁铁矿等在溶液内，尤其高温高压下的反应速度实验正在进行，有些已经获得最新成果。

目前已经进行了一些矿物的水溶液内反应速度和反应过程的实验研究。它还涉及表面反应，扩散、非稳态的动力学过程物质迁移的问题。实验技术方面也进展很快：除计算机理论模拟外，还有高压釜内溶液性质的直接观察，使用拉曼、红外技术方法认识物质迁移速度、方式和物质迁移动力学过程。

最近，美国普林斯顿大学在石英、硫酸盐、碳酸盐、萤石和钠长石等在热液内化学动力学研究方面取得很大进展：近平衡条件下的最大表面反应速度、石英溶解产物的 (H, Li, Na, K, Rb)₄SiO₄ 形态、溶解过程活化能、焓、熵的研究，长石在溶解后表层的淋失情况与不一致溶解作用。本书作者自 1983 年参与了普林斯顿大学的实验项目合作研究，发现非稳态动力学过程始终存在于整个矿物溶解的长过程中，并且是在进行稳态操作和重复同条件实验时发现的。1989 年本书作者在普林斯顿大学进行实验时，发现固-液反应体系的时间有序现象 (CaF₂-HCl-H₂O)，这是对于物理学、化学、地学和非线性科学的一个重大进展，是第一次发现固-液间、非均相系统的化学振荡，是地学与耗散结构论的结合。1984 年在研究方解石与水在近似 CSTR 反应器内的反应动力学过程时，也曾发现输出浓度 (Ca 离子浓度) 随时间变化的振荡现象，还发现不少非稳态的化学动力学现象 (见本书第四章、第七章)，也看到过滞后现象。

普林斯顿大学 Crerar 教授的项目，已经成为一个多边多国的合作项目。1986 年秋天 Crerar 到法国停留一年，正如他说“科学交流已经扩展到了第三国”。法国的 Paul Sabatier 大学 Jack Shout 参加了合作研究。他研究了受应力 (他不知道新装置的情况) 之后方解石溶解速度。

这一年 Crerar 教授不在普林斯顿大学，是张荣华完成了他在美国的项目，并获得许多新的研究成果。张荣华 1987 年 5 月由美国到了法国。帮助 Crerar 完成了他在法国的项目。这个合作研究有斯坦福大学参加和法国人加入之后，突出了反应动力学过程中矿物表面过程研究的意义 (见本书第六章)。矿物表面、矿物和液相之间的地球化学的重要性最近得到很大重视。几年前开了一次国际矿物表面地学化学会议，去年又出版一本专著 (Reviews in Mineralogy, V.23)。

这一时期，美国的洛伦斯-利弗莫尔国家实验室也在流动体系内研究长石的溶解作用。

矿物-水反应动力学研究，还进一步为岩石-水反应动力学过程研究打下基础。尽管矿物-水反应速度与机制的数据正在积累，但是，利用现有数据对岩石-水反应剖面进行研究已经开始 (美国耶鲁大学)。

地球内化学动力学过程的理论与计算机研究，在 1968 年已经开始 (Helgeson 1968)，在 1983 年有比较成熟的大型计算机软件。用于模拟矿物-水、岩石-水之间物质交换过程。他们使用了进程函数概念，研究封闭或开放体系，矿物与溶液之间每发生一步 (以 1 mol 计，或者几分之一摩尔作为一步) 变化，体系的微小变化，用高速计算机 (千万次/s) 模拟一个自然过程 (这个程序称为 EQ3/EQ6，中国地质科学院矿床研究所张荣华

和中国科学院地球化学研究所张哲儒都引进了这个软件)。Helgeson 实验室还进行矿物(长石或辉石等)与水反应速度的理论讨论;从理论上讨论在 pH 值不同溶液环境里,远平衡或近平衡不同状态下硅酸盐矿物的溶解(水化)的反应速度方程。他们还研究了流动体系、耦合过程和物质迁移等许多基本问题。张荣华在 1981 年 10 月到 1983 年 11 月,曾在加利福尼亚大学伯克利学习与研究二年,得到 Helgeson, Jackson 和 Tanger 等人帮助,专门研究了用计算机进行矿物-水系统的平衡和物质迁移。Wolery 赠送了 EQ3/EQ6 这个大型物质迁移模拟软件。这一套软件已被许多科学家用于研究矿物溶解和沉淀的反应动力学。有了专门名词:EQ6 Geochemical Reaction Path Code。Helgeson 的理论研究工作在国际上具有开创性意义,为实现地质观测—实验模拟—计算机模拟的科学方法迈出了重要的一步。

目前,矿物-水(溶液)之间反应的化学动力学领域里有很多问题还没有很好地研究,尽管这个领域是非常重要的,困难在于许多水热过程和矿物-水反应进展很慢以至于很难达到完全平衡。

为了能够成功地提出模型去描述自然界里的化学动力学系统和揭示其规律性,有必要认识矿物的结晶生长和溶解的速度定律,尤其是理解在非平衡(特别是远平衡)范围内的规律。即使一个矿物和溶液的反应,以及反应速度定律也可能包括很多复杂函数,而要依赖固体和液相之间的物理及化学特征来了解。

许多化学反应和蚀变的速度决定了自然界的矿物组合。为此,在某些场合可使用部分平衡计算来预测反应途径(Helgeson 1968 至 1979; Lasaga 1982)。还有些矿物-水系统只能用不可逆过程热力学和化学动力学来描述。认识许多矿物的热力学性质,有时需要对矿物-水反应或矿物表面-水反应的化学动力学进行描述,例如关于矿物形成或蚀变的重要特征——熔化热和表面能(Dowty 1980; Helgeson 1972)。对自然系统的化学动力学研究,可以使我们更好地理解许多依赖时间变量的地质系统,如:风化、蚀变、亚稳态矿物的转变、矿物的溶解与沉淀。还有,地下热液系统的物理化学行为和矿床成因问题等。事实表明,我们迫切需要提供矿物-水系统的化学动力学数据。如反应进程、反应速度等,它将有助于解释上述许多地球化学难题。

从动力学这个领域来说,高温高压状态和流动溶液状态下化学动力学的研究以往也是很少进行的,例如对方解石的研究工作就是这样的,过去仅研究 80°C 以下溶解作用的化学动力学问题。

从流体力学与物质迁移来说,以往的成熟理论与实验研究,如扩散、热传导,或兼而有之的热扩散作用,都进行了深入的研究。当今,最流行的新课题是“带有化学反应的流动过程”。由此看来,化学反应和物质迁移作用的耦合过程是一个重要领域。

流动热液内矿物溶解与沉积的化学动力学研究是最新发展的一个方向,它开拓了一个新的研究领域。

第二章 矿物-水反应动力学基本原理

地球化学领域研究矿物-水、岩石-水反应的机理问题，自引用化学反应动力学原理之后，有了一个崭新的认识论和方法论的飞跃。

矿物-水(包括岩石-水)反应，是非均相反应问题，其机理应当包括五个步骤：

(1) 作用物向固体表面的扩散或对流；(2) 作用物的吸附；(3) 吸附态的离子(分子)之间反应与固体表面的离子(分子)的反应，称为表面反应；(4) 反应产物的脱附；(5) 产物从表面扩散或对流。因此要描述矿物-水反应动力学过程是复杂的。通常，研究矿物-水反应的稳态动力学过程及其机理。

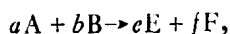
通过实验与理论方法研究稳态过程的矿物-水反应动力学，是考虑近平衡状态的反应过程，建立反应速度方程，但这还不够。还要对分子相互作用、吸附、解吸、扩散、链式反应和多个平行反应等进行研究。这里，我们为了简化处理问题，只考虑一个决定反应全过程的慢反应，即主要反应。

稳态(steady state)简言之，是指性质不随时间变化的一种状态。例如，在 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 连续反应的动力学系统里，A、B 和 C 不随时间变化，维持这个反应稳态多数是开放体系，输入 A 不变，保持中间产物 B 不变，输出 C 也是恒定的。只有开放体系才有真正稳态。在封闭、半开放体系里常使用稳态近似概念。

稳态动力学实验，要用稳态操作(steady state operation)，这就是实验的条件要稳定不变。多数只指开放-流动体系。我们通常都是进行稳态操作。做矿物-水反应动力学实验操作，一般是进行恒温、恒压、恒流量、输入输出不变的实验……(韩德刚等 1987, Espenson 1981)。

一、矿物-水反应动力学实验与理论的唯一象规律

反应速度的确定：如果一个化学反应的计量式如下：



或者写为

$$\sum_i \nu_i R_i = 0, \quad (2.1)$$

其中 ν_i 为化学计量系数，它对于产物为正、反应物为负： $\nu_A = -a$ ， $\nu_B = -b$ ， $\nu_E = c$ ， $\nu_F = f$ 。若是反应过程(进度) ξ (extent of reaction) 定义，

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i},$$

反应速度用 r 表示，则

$$r = \frac{\xi}{V} = \frac{1}{V\nu_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (2.2)$$

对反应式 (2.1) 的第一式而言

$$r = \frac{-1}{aV} \frac{dn_A}{dt} = \frac{-1}{bV} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{cV} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{fV} \frac{dn_F}{dt}, \quad (2.3)$$

其中 $n_i(t)$ 或 n_A, n_B, n_E, n_F 表示时间 t 时参加反应各物种量 (摩尔数), V 为时间 t 时反应体积, 如果反应的体积 V 恒定, 则

$$r = \frac{-1}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dC_F}{dt}, \quad (2.4)$$

其中 C_i 为体积浓度, $C_i = n_i/V$ 。按定义, 反应速度 r 是反应时间 t 的函数, 它代表瞬时速度 (单位为浓度 $\cdot$ 时间 $^{-1}$)。通常, 反应速度方程写成

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} = f(C). \quad (2.5)$$

$f(C)$ 要由实验来确定, 常常写成浓度的乘积形式

$$r = f(C) = k C_A^{a_A} C_B^{a_B} C_E^{a_E} C_F^{a_F}, \quad (2.6)$$

其中 a_A, a_B, a_E, a_F 表示 C_A, C_B, C_E 和 C_F 相应的指数, 不同于 a, b, c, f 数目, 称为反应的级数。 $a_A + a_B + a_E + a_F = \sum a_i = \alpha$ (或用 n 指示) 称反应总级数。

下面说一个实例——用细致平衡原理 (principle of detailed balance) 处理反应动力学问题的实验实例。我们拟在本书中重点讨论。

方解石的溶解作用, 有溶解与沉淀两个反应方向, 两个反应速度, 通常总的溶解速度与两个方向上的速度不同的。溶解速度可写成

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} k_+ (\text{溶解}), \quad (2.7)$$

其中 A/V 是单位溶液体积的固体表面积, k_+ 为反应速度常数。沉淀方向上的速度与溶液里的离子活度积有关:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} k'_- m_{Ca^{2+}}^n m_{CO_3^{2-}}^n \quad (\text{沉淀}), \quad (2.8)$$

其中 n 为常数, k'_- 为反应速度常数, 上两式结合之后是总反应速度。

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} (k_+ - k'_- m_{Ca^{2+}}^n m_{CO_3^{2-}}^n), \quad (2.9)$$

若用活度系数代入上方程式后则变为

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} (k_+ - k_- a_{Ca^{2+}}^n a_{CO_3^{2-}}^n), \quad (2.10)$$

按细致平衡原则, 在平衡时 $\frac{dC}{dt} = 0$, 则

$$\frac{k_+}{k_-} = a_{Ca^{2+}}^n a_{CO_3^{2-}}^n = K_{Sp} \quad (2.11)$$

其中 K_{Sp} 是溶度积。则

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} k_- (K_{Sp} - a_{Ca^{2+}}^n a_{CO_3^{2-}}^n) = \frac{A}{V} k_- K_{Sp} (1 - \Omega), \quad (2.12)$$

$$\Omega \text{ 定义为: } \Omega = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_{Sp}},$$

Sjoberg (1976) 和 Lasaga (1981 a, b) 等都有过相似的阐述。

(2.11) 方程可以表述为另一种形式:

$$-r = \frac{A}{V} k_- (K_{sp} - a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}})^{\alpha}, \quad (2.13)$$

其中 α 为反应方程的级数。对于一般矿物的溶解反应动力学方程

$$-r = \frac{A}{V} k_- (C_s - C)^{\alpha}, \quad (2.14)$$

其中 C_s 为饱和浓度, C 为实在反应系统的浓度。

Arrhenius 从实验数据证明, 反应速度常数 k 随温度 T 的变化, 与反应平衡常数 K 随温度变化有类似的规律性, 即

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (2.15)$$

其中 R 为普适气体常数, E_a 为反应的实验活化能。上式积分后为

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \quad (2.16)$$

或

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.17)$$

其中 A 称为指前系数或指前因子。与 k 有相同因次。上述讨论表明反应速度常数可由 E_a 和 A 两个参数表示。由 Arrhenius 公式可以看出, 在相同的指前因子 A 和温度 T 情况下实验活化能 E_a 越大的, 反应速度越小。反应越难进行。反之, E_a 越小, 反应速度越大。 E_a 处于指数地位, 它微小变化要大大影响反应速度常数。

TST 理论是以反应体系的势能面为基础的。这个理论认为, 一旦反应物获得过渡态构型, 也就是说, 势能面上的代表点一旦自反应物方向达到过渡态, 就一定能进一步变为产物。如 $A + BC \rightarrow ABC^* \rightarrow AB + C$ 。这里 ABC^* 是过渡态。当用 $K^\ddagger$ 表示生成活化络合物 ABC^* 的平衡常数, $\Delta G^\ddagger$ 为活化标准自由能时, 则

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger, \quad (2.18)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (2.19)$$

其中 h 为 Planck 常数, k_B 为 Boltzmann 常数, $\frac{k_B T}{h}$ 称为普适常数, 是一个量纲为 s^{-1} 的普适常数。过渡态理论接受热力学处理方法,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger, \quad (2.20)$$

并且指前因子

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}\right), \quad (2.21)$$

其中 $\Delta H^\ddagger$ 为活化焓, $\Delta S^\ddagger$ 为活化熵。或者, 表示为

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right). \quad (2.22)$$

二、矿物-水反应动力学研究概况

地学界许多同行, 根据 TST 理论, 提出关于矿物溶解和结晶生长速度的表达式 (Lasaga 1981 a, b, 1984; Aagaard & Helgeson 1982)

$$R_{\text{net}} = -k_+ \prod_j a_j^{m_j} \left(1 - \exp\left(\frac{n\Delta G}{RT}\right) \right), \quad (2.23)$$

其中 R_{net} [mol/(m²·s)] 是反应总速度 (net 下标表示总反应速度, 即前进速度减去反方向速度), k_+ 是反应速度常数表示前进方向 [mol/(m²·s)], 是温度、压力函数, a_j 是决定反应速度的表面物种 j 的活度; ΔG 是整个反应的 Gibbs 自由能, R 是气体常数; T 是温度 (K); m 和 n 表示指数, 有时代表反应的级数。溶液成分比表面成分容易测量, a_j 项经常包括水溶液的物种 (H^+ , OH^- , 电解质...)。 j 物种可以包含表面晶格结点或表面络合物。推测, 可测的水化物种是与矿物表面处于平衡的, 并且反映出确实参加限定反应速度的反应物。一般来说, 上式全部可能的项目中仅有一项或几项被包括进来。这意味着, 报道的反应速度常数 k_+ 对反应而言不是可能的常数。常数意思是系数, 应包括所有的限定速度的物种, 这些可能象 ΔG 的影响一样, 并不一定都测定过。对 R_{net} 和 k_+ 的标准化的实践是根据反应矿物的表面积, 可能不一定等于全部反应的面积。

我们通常的溶解反应写作方向向右, ΔG 是负号, 对沉淀而言它则是正号。在平衡状态时它为零。(2.23) 式表明: 远平衡时应该与 ΔG 无关。而受 j 物种活度控制。除非近平衡, 整个反应的 ΔG 将起重要作用。对沉淀反应而言, 在饱和状态范围内, 反应速度将依赖 ΔG 值。

如果上式中只有 ΔG 一项, 则

$$R_{\text{net}} = -k_+ \left(1 - \exp\left(\frac{n\Delta G}{RT}\right) \right). \quad (2.24)$$

假如各种活度项都包括在 k_+ 内, 且近平衡时 ΔG 很小 ($\Delta G < RT$),

$$R_{\text{net}} = k_+ n \left(\frac{\Delta G}{RT} \right), \quad (2.25)$$

这表明, 近平衡时反应速度与 $\frac{\Delta G}{RT}$ 项有线性关系。

对于一个基元反应 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$, (2.26)

$$R_{\text{net}} = -k_+ \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \right), \quad (2.27)$$

其中 ΔG 是这个基元反应的数值, 整个反应的 Gibbs 自由能变化。 k_+ 是前进方向反应速度常数 ($k_+ = k_{+i} C_A C_B$, C 是浓度, k_{+i} 是纯粹的前进方向速度常数)。

实际上矿物溶解与沉淀时会有许多基元反应一系列地发生着。假如许多反应都近平衡, 只有一个反应 e 的反应速度慢, 控制反应速度。这时 $\Delta G^{\text{net}} = \Delta G^{(e)}$, $R_{\text{net}} = R_e$, 这里 R_e 表示第 e 个反应速度。

(2.27) 式可以应用到全部反应过程里, 如果有一个基元反应是决定反应速度的; 稳态条件时, 对一个基元反应的 ΔG 不大于 RT , 否则, 如果晶面缺陷 (如位错) 起重要作用时, 使用方程 (2.27) 时要格外小心。