

文章编号: 0258-7106(2007)06-0666-10

中低温成矿过程的锰镁碳酸盐矿物化学动力学 与矿物成因*

张雪彤

(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要 文章使用开放流动反应装置研究了中低温热液矿床中常见脉石矿物碳酸盐(白云石、菱锰矿)在 25℃ ~ 250℃ 水中化学动力学溶解反应速率。在 25℃ 条件下, 碳酸盐矿物的溶解速率 $r(\text{Ca}) > r(\text{Mn}) > r(\text{Mg})$ 。碳酸盐矿物在水中 200℃ 时具有最大溶解速率。随着温度的继续升高, Mg、Mn 碳酸盐的溶解反应速率会下降, 容易形成白云石和锰碳酸盐。实验研究结果有助于理解中低温环境下, 金属矿石的主要伴生碳酸盐矿物与水反应的化学动力学限制, 试图说明中低温矿石伴随白云石和锰碳酸盐的沉淀机理。

关键词 菱锰矿; 白云石; 反应动力学; 中低温热液矿石

中图分类号: O643

文献标识码: A

Chemical kinetics of manganese and magnesium carbonate minerals during formation of epithermal-mesothermal ore deposits and their geneses

ZHANG XueTong

(Laboratory of Geochemical Kinetics, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

Kinetics of some carbonate minerals from mesothermal-epithermal deposits were studied by using a continuous flow reactor of an open system. The dissolution rates of dolomite and rhodochrosite were from 25 to 250 °C. The measured dissolution rates of bivalent metal carbonate minerals at 25°C were $r(\text{Ca}) > r(\text{Mn}) > r(\text{Mg})$. The experimental results show that carbonate minerals have the maximal dissolution rate at 200°C. Continue to rise temperature, it would cause the decrease of dissolution rate of magnesium and manganese-carbonate minerals. This study helps us to understand the ore-forming chemical environments for accommodating carbonate under the middle-to-low temperature conditions, and also reveals the psecipitation mechanism of dolomite and manganese carbonate minerals in the temperature range from 25°C to 250°C.

Key words: rhodochrosite, dolomite, kinetics, mesothermal-epithermal minerals

碳酸盐矿物方解石、白云石、菱锰矿是中低温热液成矿作用的常见矿物。菱锰矿被认为是大洋和环

境化学动力学及生态环境演化中一个极有意义的矿物(Jun et al., 2003),可在大洋深处沉积,有时与锰

* 本研究获得科技部项目(2003AA612020-3, G1999CB403212, 2003DEA2C021) \ 国家自然科学基金项目(40043011, 20373064) \ 国土资源部项目(20010302, 200010200172) \ 大洋项目(DY105-03-01)和公益性科研院所资助项目(K2007-1-13)的联合资助

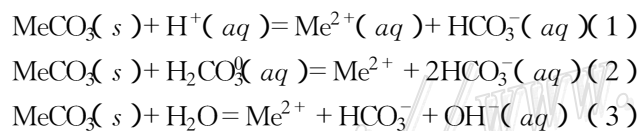
第一作者简介 张雪彤,女,1971年生,博士。从事矿物学和矿物-流体地球化学动力学研究。E-mail: zhang-xuetong@sina.com

收稿日期 2007-07-13; 改回日期 2007-08-28。李德先、张绮玲编辑。

氧化物共沉积。菱锰矿的溶解还会导致氧化物的沉淀 (Jun et al., 2005)。近年来,碳酸盐矿物在水溶液中的化学动力学方面的研究已引起了科学家们的广泛关注 (Chou et al., 1989; Morse, 1978; Pokrovsky et al., 1999a; 2000; Wollast, 1990; Oelkes, 2001), 尤其是碳酸盐矿物的溶解与沉淀过程中矿物表面变化, 如矿物表面性质、溶解与表面结构关系、表面络合物、表面的纳米物质和团聚物、矿物表面再沉淀物质、碳酸盐矿物与环境地球化学动力学关系 (Pokrovsky et al., 1999b; Jun et al., 2003; Amirbahman et al., 1998) 以及氧化物在矿物表面的生成机制 (Jun et al., 2005) 等方面的研究, 越来越得到重视。

碳酸盐矿物在高温高压开放流动体系的化学动力学实验, 是研究矿物溶解或沉淀及固、液界面的主要方法之一 (Pokrovsky et al., 1999b; Zhang et al., 1990; 张荣华等, 1992; 1998a; Zhang, 1997; 张雪彤, 1996; 2005)。原地矿部地球化学动力学实验室曾在开放体系内研究碳酸盐矿物 (方解石、菱锰矿、白云石) 与水溶液、水和 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 溶液的反应速率, 以及反应后矿物表面的变化 (Zhang, et al., 1990; 1993; 1996b; Zhang X et al., 2000), 普遍认为研究界面是揭示液-固反应化学动力学机制的基本途径。

研究表明, 碳酸盐的溶解反应一般是多步骤的, 或者多个反应可能同时发生:



Me 代表 Ca 、 Mn 、 Mg 等金属离子, 如果是白云石, Mg 与 Ca 的溶解反应会不同 (Zhang X, 2000; 张荣华等, 2006)。

过去二十年里, 原地矿部地球化学动力学开放研究实验室, 在矿物与水溶液相互作用化学动力学过程与表面化学的研究领域, 发展了新的实验理论和方法, 尤其在获得开放体系远平衡溶解速率, 对应研究反应速率与表面变化, 长周期观测矿物-水体系的矿物表面变化和反应产物的非线性变化研究方面, 取得了很大进展 (张荣华等, 1989; 1992; 1998a; 2006a; 2006b; 2006c; Zhang et al., 1990; 1996b; Zhang X et al., 2000)。这些工作对于认识矿物-水反应机制、水岩相互作用与矿石成因的联系和非线性动力学, 都有重要意义。本文运用矿物化学动力学实验原理和方法, 进行碳酸盐矿物的反应动力学实验。在获得锰镁碳酸盐矿物溶解反应速率后, 再

运用物理方法进一步研究在流动反应过程中矿物表面的变化, 研究固-液反应的界面和矿物表面对于含矿流体的金属迁移和沉淀所起的作用, 重新认识中低温金属矿化时碳酸盐矿物的成因。本文希望以矿物化学动力学实验新视角去分析矿物成因。

1 矿物与水溶液反应动力学实验

1.1 开放流动反应装置

本研究中化学动力学实验采用两类高温高压反应装置, 一类是高温高压流动搅拌器 (CSTR) 反应装置 (图 1)。作者曾使用 CSTR 反应器, 研究了沸石、菱锰矿等矿物化学动力学 (张雪彤等, 2005)。另一类实验装置是叠层反应器 (图 2)。叠层反应器是一个柱状反应器, 矿物颗粒堆放在一个管式反应釜里, 流体自下而上通过。它是一个轴向弥散和柱塞流叠

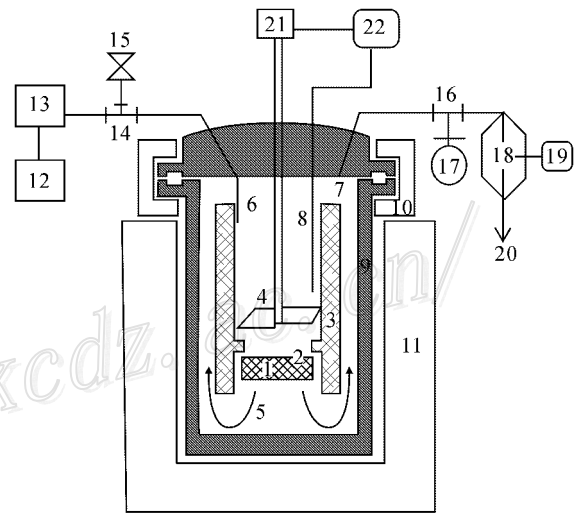


图 1 全混流 CSTR 反应器结构图

1—样品位置; 2—尼龙网袋; 3—样品支撑架; 4—叶片及杆; 5—流体循环; 6—溶液入口; 7—溶液出口; 8—热电偶; 9—高压反应釜; 10—分割半环; 11—加热炉; 12—贮液器; 13—压力液泵; 14—三通接口; 15—安全碟; 16—三通接口; 17—压力表; 18—背压控制器; 19—气瓶; 20—取样瓶; 21—电磁搅拌转头; 22—控制箱 (温度、搅拌杆调制、压力显示)

Fig. 1 Schematic illustration of the hydrothermal mixed flow reactor system and the cross section of the reactor vessel (CSTR)

1—Sample position; 2—Nylon net; 3—Sample shelf; 4—Lamina; 5—Cycle of water; 6—Inlet; 7—Outlet; 8—Thermocouple; 9—High pressure vessel; 10—Half ring; 11—Furnace; 12—Reservoir; 13—High pressure pump; 14—Connection; 15—Safe disk; 16—Connection; 17—Pressure gauge; 18—Back pressure regulator; 19—Gas cylinder; 20—Sample outlet; 21—Magnetic stirrer housing; 22—Temperature and stirring controller

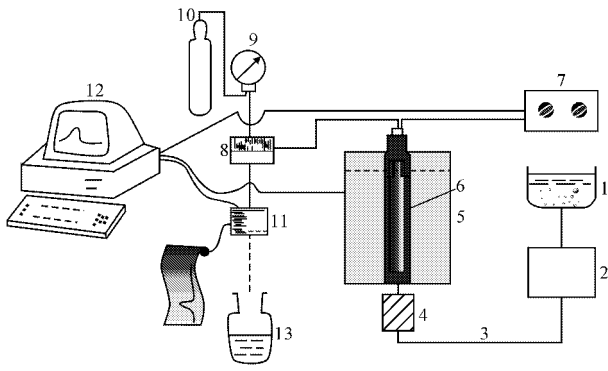


图2 叠层反应器结构图

1—贮液器 2—压力液泵 3—管道；4—预热部分 5—加热炉 6—高压反应釜；7—电位计 8—背压控制器 9—压力表；10—气瓶；11—电导检测计；12—计算机；13—取样瓶

Fig. 2 Schematic illustration of the hydrothermal mixed flow reactor system and the cross section of the reactor (Packed-bed reactor)

1—Reservoir；2—High pressure pump；3—Tubings；4—Preheating；5—Furnace；6—High pressure vessel；7—Voltmeter；8—Back pressure regulator；9—Pressure gauge；10—Gas cylinder；11—Electric conductivity detector；12—Computer；13—Sample bottle

加的流动体系。两类流反应器里的流动体系分别是理想和 非理想流动体系，流动模型和装置的工作原理与操作方法，可参见文献(张荣华等，1989；1992；1998a；Zhang et al.，1990；1996b；1998b；2002b；2006d)。

1.2 样品准备

实验用的矿物材料一是菱锰矿，产于浙江天台山，采用 CSTR 反应器进行实验；另一种实验样品白云石，从中国地质博物馆获得，采用叠层反应器进行实验。

样品经过晶体光学、X 光衍射和化学分析等方法确定为纯的单矿物样品，并利用电子探针对矿物表面成分均一性和表面性质等进行了检测。挑选出的单矿物样品经粉碎、过筛，分别选取 20~40、40~60、60~80 目的不同粒级，用酒精清洗，再用超声波方法清除表面粉尘，然后装入 300 目孔隙的尼龙样品袋，放入反应器内以备实验之用。

每一种粒径样品用 BET 方法测定其表面积(晶面吸附气体的性质来测定表面积)。实验溶液由脱气脱离子水制备而成，具体方法可参见文献(Zhang et al.，1990；Zhang X et al.，2000)。

1.3 实验步骤

流动体系矿物-水反应动力学实验，一般是进行

稳态操作，即在温度、压力、流速和注入溶液性质稳定不变的条件下，研究反应速率和控制机理(张荣华等，1989；1992；1998a)。实验过程中可以改变其中的任何一种变量(如温度、压力、流速、搅拌速度、溶液性质、矿物表面积、反应器中固液体积比等)来进行矿物表面动力学实验研究。

实验进行稳态操作时，先固定压力(10 MPa)然后选取不同的恒温点(25℃、100℃、150℃、200℃和 250℃)，在每一个恒温点改变流速(0.5 ml/min 或 1.0 ml/min)，待体系达到稳态后再进行取样。一般温度的改变大约需要 2h 流动体系才能达到稳态，流速的改变一般也需要 1 h 体系才能达到稳态。

在连续的流动体系内，可改变输入溶液的性质(pH 值或 NaCl 浓度)，一般也需要 1 h 左右(与流速大小有关)反应体系才能趋于稳定态。通常这种化学动力学实验需要连续进行 500~600 h。

本实验使用纯水、脱气脱离子水(H₂O dd)和由 H₂O dd 制备的 HCl-H₂O 溶液与物料进行反应。用平流泵输入反应溶液，选择不同流速条件，并保持连续输入和输出的开放体系。在恒温恒压条件下，流速达到稳定后，反应体系处于稳态时开始进行取样。每个流速点一般取 3 个样品，每次取样 10 ml 左右。样品首先进行 pH 值测量，然后用 ICP-MS 方法进行溶液化学成分分析。

反应后的矿物样品从反应器中取出，进行 X 光衍射、电子探针和扫描电子显微镜分析，对矿物表面生成物、反应后矿物表面的晶体习性、表面缺陷、侵蚀以及表面化学成分等进行研究。

另外 X 光电子谱方法可以鉴定固体表面由几埃到 1000 埃内表面物质的离子价态、结构和成分的变化。用离子溅蚀表面，进行一边剥层一边测定表层化学成分变化。本研究采用二次离子质谱方法(SIMS)进行了矿物表面化学成分的分析。

1.4 反应速率的测量

菱锰矿-水溶液反应动力学实验在 CSTR 反应器内进行。反应速率一般表示为：

$$-r = (C - C_0) / (\bar{t} S_a) \quad (4)$$

其中， $-r$ 为溶解速率($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)， C 为输出反应产物浓度(mol/L)， C_0 为输入反应产物浓度(mol/L)， \bar{t} 为平均停留时间(min)， S_a 为矿物表面积(m^2)。

白云石-水反应动力学实验在叠层反应器内进行。反应速率一般表示为：

$$-r = (C_i - C_0) \chi t (A/V) \quad (5)$$

其中, $-r$ 为溶解速率 ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), C_i 为输出反应产物浓度 (mol/L), C_0 为输入反应产物浓度 (mol/L), t 为平均停留时间(轴向弥散和柱塞流叠加的流动体系的接触时间 χ (min)), A 代表矿物的表面积 (m^2), V 为反应器的液体容积 (L) (张荣华等, 1992; 张雪彤等, 2005; Rimstidt et al., 1986)。

2 实验结果

根据反应产物分析, 测量溶解速率, 并考察溶液的化学成分对速率的影响。通常, 在近平衡时, r 与溶解产物的浓度或活度积(吉布斯自由能, 或功函)有关 (Aagaard et al., 1982)。如下式所示:

$$-r = k \Pi a_i^{n_i} [1 - \exp(-A/\sigma RT)] \quad (\text{近平衡}) \quad (6)$$

$$-r = k \Pi a_i^{n_i} \quad (\text{远平衡}) \quad (7)$$

其中, $-r$ 为反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), a_i 是水化物种 i 的活度, A 为化学功函, n_{ij} 代表第 j 次反应的溶解物种 i 的化学计量系数, $\Pi a_i^{n_i}$ 表示活度积, σ 是化学计量数, $\exp(-A/\sigma RT)$ 表示离平衡的距离。这里的 a_i 表示一种对反应催化或抑制的离子的活度 (Zhang et al., 1996b; Zhang X et al., 2000; 张雪彤等, 2005)。

2.1 溶液性质的影响

公式 (6) 和 (7) 的水化物种 i 的活度 a_i , 实际上包括促进反应的催化剂和抑制剂。一般来说, 氢离子活度 (pH 值) 增加, 可加快反应的进行。菱锰矿与盐酸-水溶液体系的反应动力学实验表明 (图 3) 随着输出溶液的 pH 值的升高, 总反应速率逐渐降低。图 3 中 $\log r$ 与 pH 关系显示出曲线的斜率 n , 即反应级数 n 大致为 -0.6 。

此外, 溶液中的金属离子浓度如 Mn^{2+} 增加会导致菱锰矿的溶解反应速率下降 (张雪彤, 1996; 张荣华等, 2006)。同理, 白云石在水溶液中的溶解速率会由于溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子浓度的增加而下降 (张荣华等, 1998a; 张雪彤等, 2005; Oelkers, 2001)。

2.2 温度的影响

本研究组曾研究了方解石和白云石在 $25 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内, 在水和低浓度 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液中的溶解速率。方解石和白云石在 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 都出现最大溶解速率 (张荣华等, 1989; 1992; 1998a; Zhang et al., 1990)。方解石和白云石在水中酸溶解速率在

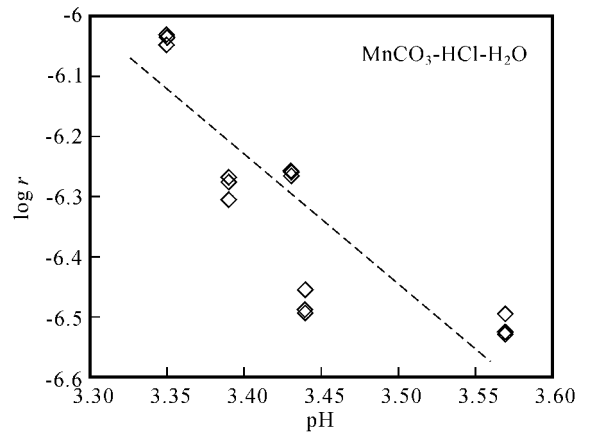
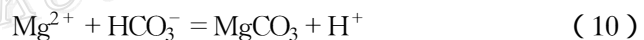
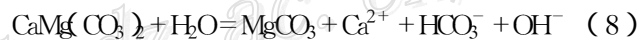


图 3 菱锰矿与盐酸-水溶液体系的反应动力学 $\log r$ -pH 图 (25°C)

Fig. 3 Logarithm of dissolution rates of rhodochrosite versus pH of the output solutions during the reaction of rhodochrosite with $\text{HCl-H}_2\text{O}$ solutions at 25°C

低于 200°C 时, 随温度升高而升高; 在高于 200°C 时, 随温度升高而下降。从图 4 白云石中 Ca 和 Mg 的释放速率与温度关系图中可以看出, 在 $25 \sim 250^\circ\text{C}$ 范围内, 随着温度的上升, Ca 和 Mg 的释放速率大致在 200°C 有最大数值。但随着温度上升, Ca 的溶解速率 (图 4a) 越来越大于 Mg 的溶解速率 (图 4b), 说明白云石的 Ca 和 Mg 的释放速率并不一样。

白云石溶解过程中可能发生如下反应:



Mg^{2+} 会吸附在白云石表面, 形成 MgCO_3 , 再进一步形成富镁的白云石。按照 Langmuir 吸附定律, 认为 Mg^{2+} 在白云石吸附过程可能存在。对实验结果的进一步分析, 发现 Mg 的释放速率与 Ca 的释放速率之间符合关于吸附界面等温式的一般表达式 (Rimstidt et al., 1986; Blum et al., 1988; 1991; Dove et al., 1990), 即

$$r = k_{ad} \theta_i \quad (11)$$

反应速率直接与矿物表面上吸附态数目(比例)有关。这里 r 为与吸附模式有关的反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); k 为反应速率常数; θ_i 为表面占据吸附态比例。Langmuir 等温关系认为, $\theta_i = (K_{\text{Mg}} m_{\text{Mg}}) / (1 + K_{\text{Mg}} m_{\text{Mg}})$ 。其中, m_{Mg} 为 Mg 的摩尔浓度, K_{Mg} 为吸附平衡常数 (mol^{-1})。于是 $r = k_{ad} [(K_{\text{Mg}} m_{\text{Mg}}) / (1 + K_{\text{Mg}} m_{\text{Mg}})]$ 。进一步变换, 获得 (张雪彤, 1996; 张荣华等, 2006a):

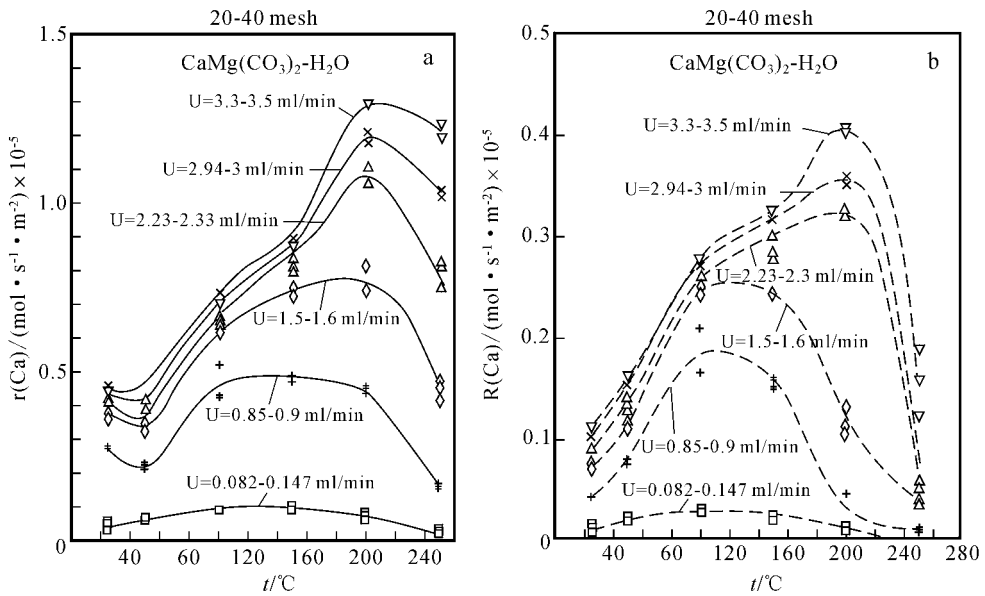


图4 白云石中Ca和Mg的释放速率与温度关系图(据张荣华等,1998)

Fig. 4 Dissolution rates of dolomite (Ca) and (Mg) versus temperature (after Zhang et al., 1998)

$$\frac{1}{r} = \left[\left(\frac{1}{k_{ad}} \right) \left(\frac{1}{K_{Mg^{2+}}} \right) \right] \frac{1}{m_{Mg^{2+}}} + \frac{1}{k_{ad}} \quad (12)$$

2.3 反应前后矿物表面的变化

矿物与水溶液反应后,表面通常会有两类变化:一类是物理变化,即表面发生侵蚀,矿物形态发生变化;另一类是化学变化,如在矿物表面产生水化物种和固体表面发生化学吸附,吸附后发生离子交换反应。

2.3.1 菱锰矿表面形态变化

由扫描电镜(SEM)分析可以看出,反应前菱锰矿是呈三方晶系的晶体,表面发育为完全的菱形解理,矿物表面除了特有的菱形断口外,表面较光滑,呈层状排列(图5a)。与水反应后,菱锰矿表面出现

稀少的侵蚀坑,侵蚀坑个体的面积较大,通过高倍显微镜观察可以看到侵蚀坑内有片状结晶产物(图5b)。与HCl-H₂O溶液反应后,菱锰矿表面出现大量侵蚀坑,分布范围广,单个规则的侵蚀坑面积较小(图5c)。

2.3.2 菱锰矿矿物表面化学成分变化

对菱锰矿矿物表面的能谱分析表明,反应前矿物表面含量最多的3种元素分别是Mn、O、C(图6a),3种元素的原子数分别达到27%、52%和21%;与H₂O溶液反应后矿物表面的C和Mn含量略有降低,而O含量明显升高(图6b),表面形成水化物, Mn、O和C原子数分别达到10%、73%和17%;与

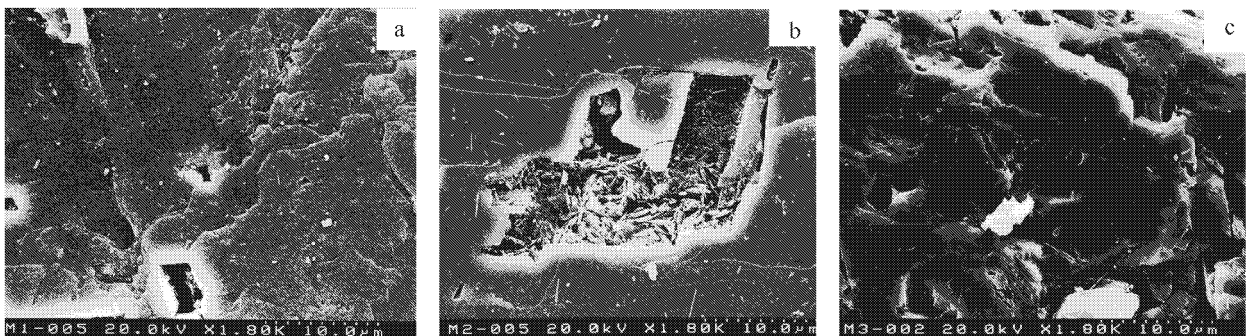


图5 菱锰矿矿物表面的扫描电子显微镜照片

a. 反应前矿物表面 b. 与水反应后的矿物表面 c. 与HCl-H₂O溶液反应后的矿物表面

Fig. 5 SEM images of rhodochrosite surface

a. Unreacted b. After being reacted with water c. After being reacted with HCl-H₂O solution

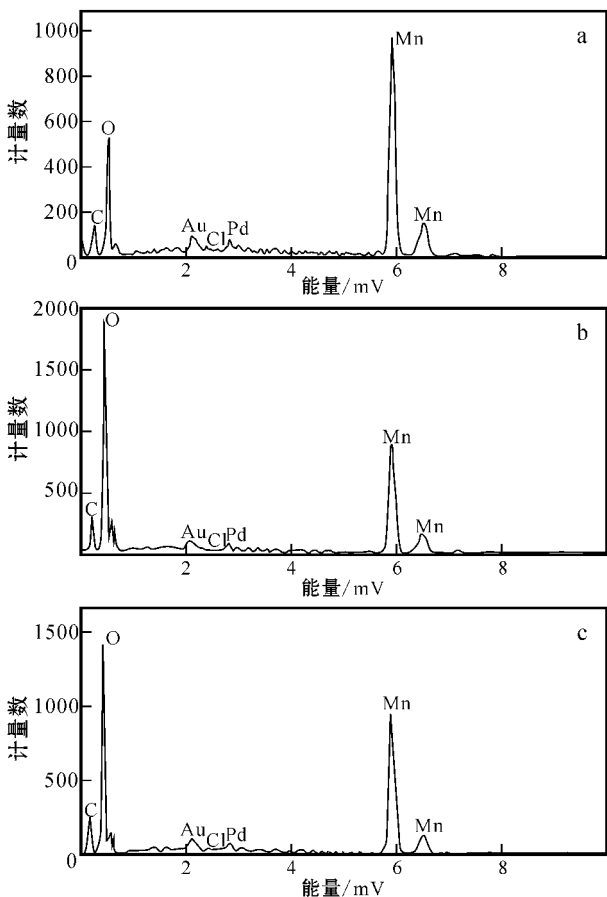


图 6 菱锰矿 (MnCO₃) 的表面 X 能谱分析(张雪彤,1996)

a. 反应前矿物表面 b. 与水反应后的表面 c. 与 HCl-H₂O 溶液反应后的表面

Fig. 6 EDS spectrum of rhodochrosite surface after Zhang X,1996)

a. Unreacted ; b. After being reacted with water ; c. After being reacted with HCl-H₂O solution

HCl-H₂O 溶液反应后的矿物表面 ,C 和 Mn 含量略有降低 ,O 含量明显升高 ,但 O 含量升高程度不如与 H₂O 溶液反应后的高 ,Mn 含量相对与水溶液反应的相比有所增加(图 6c) ,矿物表面易形成氧化物 ,Mn、O 和 C 原子数分别达到 14%、68% 和 18%。能谱分析结果说明 ,H₂O 与菱锰矿反应时 ,O 更多地进入矿物表面 ,而 HCl-H₂O 溶液与菱锰矿反应时 ,由于 Mn 和 H 离子的交换反应 ,O 进入矿物表面不如前者进入的多。

矿物表面的二次离子质谱(SIMS)分析表明(图 7) ,反应前的矿物表面不含氢(图 7a) ,在与 HCl-H₂O 反应后 ,菱锰矿表面发生 Mn²⁺ 与 H⁺ 的离子交换反应 ,菱锰矿表面 Mn 含量降低 ,H⁺ 进入菱锰矿表面。反应后的菱锰矿(图 7b) ,内表层接近内层的过程中

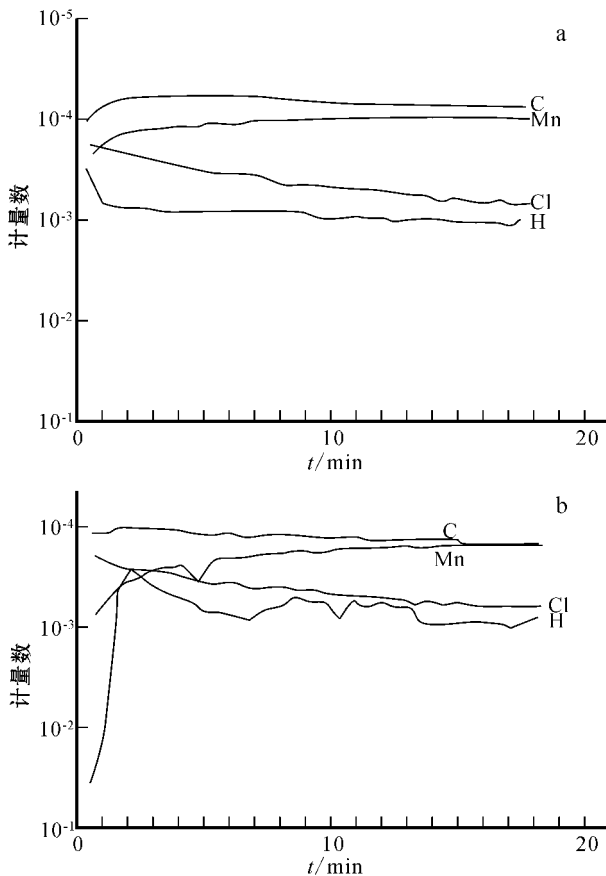


图 7 菱锰矿矿物表面的二次离子质谱(SIMS)

a. 反应前的矿物表面 b. 与 HCl-H₂O 溶液反应后的表面

Fig. 7 SIMS study of rhodochrosite surface

a. Unreacted ; b. After being reacted with HCl-H₂O solution

Mn、C 等成分含量与原始样品越接近。值得注意的是 ,Mn²⁺ 和 H⁺ 在表层内含量随深度的增加呈波动性变化 ,它的分布显示出非线性特征。

矿物表面化学反应是由极小半径的 H⁺ 离子进入矿物表面开始的。反应后的菱锰矿表面会留下小而多的侵蚀坑 ,这是由于发生了强烈的表面离子交换反应的缘故 (2H⁺ ⇌ Mn²⁺) ,因此反应后的矿物表面呈现一定的晶体结构特点。

从以上分析可以看出 ,矿物表面的物理变化和化学变化与矿物表面-水溶液之间反应动力学机制密切相关。

3 讨论及应用实例

3.1 中低温矿化过程的碳酸盐矿物

在热液成矿作用中的碳酸盐矿物有 2 种产状 ,一类产于矽卡岩矿床 ,另一类产于已经大理岩化的碳酸盐岩以及晚期的碳酸盐岩脉。前一类碳酸盐矿物

形成温度较高,后一类形成温度较低,主要是含镁锰的碳酸盐矿物。与Pb-Zn矿物共生的主要是白云石和锰的碳酸盐矿物,多数是低于200℃条件出现的。

天台山一大岭口银铅锌矿是典型的中低温热液矿床。矿区位于浙中火山岩带(张荣华等,2002a,图3.8)。岩带中主要分布着上侏罗统磨石山组酸性火山碎屑岩(凝灰岩,凝灰角砾岩),上部为流纹岩、流纹斑岩。其上为下白垩统的朝川组火山角砾岩和流纹岩,塘上组砂岩和凝灰岩。有石英斑岩和霏细斑岩浅成侵入体。目前,尚未搞清浅成侵入体与Pb-Zn矿化的关系。

银铅锌矿产于断裂带中,呈多层的网脉状。Pb-Zn矿石伴有大量锰碳酸盐矿物。矿体上部、接近浅层有角砾状矿石,产于火山角砾岩内。因有大量萤石、重晶石与Pb-Zn矿石伴生,为此有人认为矿床上部属于火山后热泉沉积矿床,或者火山期后,近地表的地热系统形成的矿床(张荣华等,2002a)。目前,澳大利亚,巴布亚新几内亚,有许多现代热泉,经钻

探都发现深部有银铅锌矿床。

矿石是由浸染状、网脉状、条纹状、角砾状矿石组成,矿石矿物有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂、赤铁矿、白铅矿等。同时,有大量银矿物。蚀变作用强烈,有硅化、绿泥石化、绢云母化等。在硅化时伴有大量菱锰矿和其它碳酸盐等矿物。矿石可以有几个生成阶段,早阶段石英-硫化物组合:石英、闪锌矿流体包裹体均一温度290~350℃,方铅矿-闪锌矿矿物对的同位素温度计的温度154~333℃。流体包裹体的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 9.6%~11.2%。晚阶段石英闪锌矿组合温度为180~220℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 3.1%~4.2%(张荣华等,2002a)。

值得注意的是锰碳酸盐和石英在裂隙内反复地交替沉积过程中出现了周期性振荡沉淀,同时不断地沉淀铅锌矿物。可看到多次沉淀过程中,最后有铅锌矿石富集。复杂周期的菱锰矿-石英-方铅/闪锌矿交替沉淀之后,重晶石和萤石最后沉淀在晶洞中心,或裂隙的中心,经常呈条带状(或韵律性结构)。

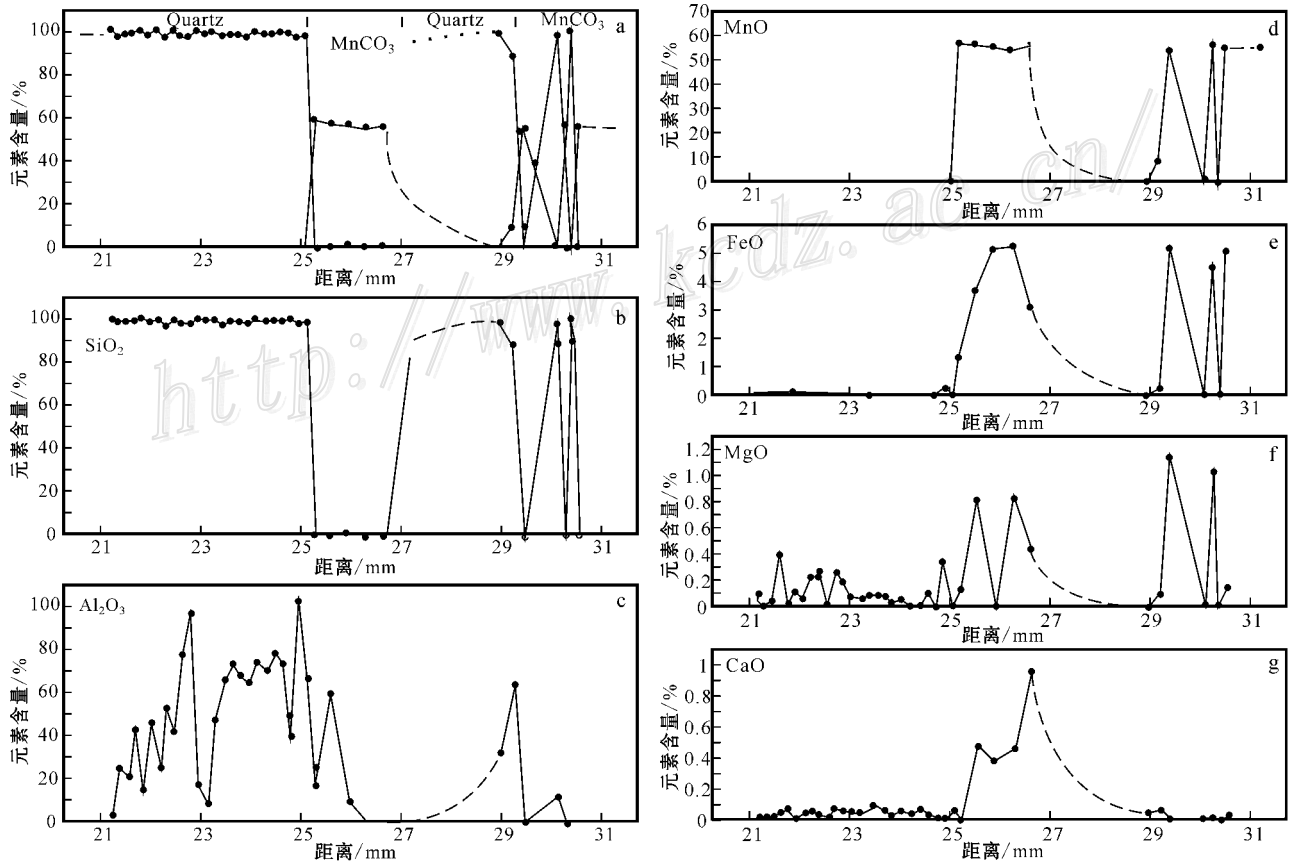


图8 石英与菱锰矿周期沉淀时的化学成分

Fig. 8 Chemical composition of quartz and rhodochrit (EPMA)

a. MnCO₃; b. SiO₂; c. Al₂O₃; d. MnO; e. FeO; f. MgO; g. CaO

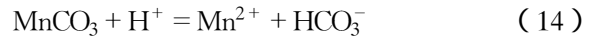
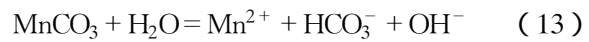
本次研究对微细石英-碳酸盐矿物的条带结构做了详细分析(图 8)。分析结果表明石英含 Al 量和菱锰矿内的 Mn、Mg、Fe、Ca 各元素在沉淀过程中不断改变,发生复杂周期性变化。铅锌矿物多是随菱锰矿石英周期沉淀而出现多次沉淀。

天台山实例表明,热液活动导致浅色蚀变、泥化、硅化和碳酸盐化。流体多次循环活动 Mg、Fe、Ca 迁移过程中,最终会导致含 Mn 和 Mg 的碳酸盐沉淀。天台山实例与实验模拟的成矿热液里镁锰碳酸盐的形成过程相一致。

3.2 碳酸盐矿物的不一致溶解过程

与水或与 HCl-H₂O 反应之后,菱锰矿的表面成分会发生变化。矿物表层内 H⁺ 离子可以渗入表层(图 7),同时表层氧含量升高(图 6)。上述实验表明在中低温条件下,热液(或海水)与菱锰矿反应时,有可能形成锰的氧化物或氢氧化物。大洋深处沉积的菱锰矿可能在后期流体活动时形成锰的氧化物(图 9a)。菱锰矿与水反应时,表面有可能发生的变化分两步骤。最终在菱锰矿的表面出现锰氧化物(引自 Jun et al., 2005)。

第一步:



第二步:

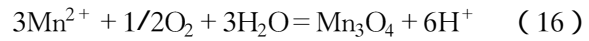


图 9b 表示了白云石与水反应的表面变化,如反应方程(8)-(10)所示, Mg²⁺ 吸附在白云石表面上,与 HCO₃⁻ 反应形成 MgCO₃。这表示了富镁白云石的形成过程。

4 结 论

本文简要报道了菱锰矿和白云石的溶解反应动力学实验,提供了溶解速率数据和溶解后的矿物表面研究结果。菱锰矿和白云石矿物不一致溶解作用时,会有一些金属迁移(Ca),也会有另一些金属(Mg、Mn)重新被固定下来。如菱锰矿溶解时,伴随锰氧化物出现。

矿物与水溶液反应时的反应速率与反应产物浓度及 H⁺ 活度有关。溶液的 pH 减小能够使碳酸盐矿物溶解,反之,pH 升高会导致碳酸盐沉淀。研究

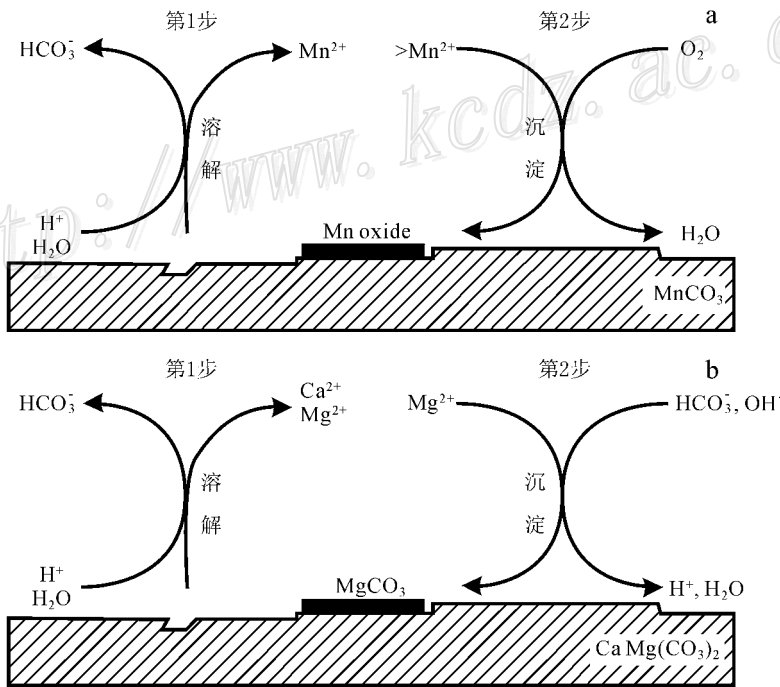


图 9 白云石和菱锰矿的表面化学反应

a. 白云石 CaMg(CO₃)₂; b. 菱锰矿 MnCO₃。

Fig. 9 Surface chemical reaction of dolomite and rhodochrosite

a. dolomite CaMg(CO₃)₂; b. rhodochrosite MnCO₃

发现反应后的矿物表面层内物质成分是不均匀的。在矿物与水溶液相互作用中,矿物表面不断发生变化。这种表面变化影响矿物在水溶液内的反应速率、反应体系离平衡状态的远近和反应机制。碳酸盐矿物与水反应,在 200℃ 附近有最大溶解反应速率。温度影响矿物的溶解速率,但是对不同的离子并不相同。由 25℃ 到 250℃ 的升温过程中,白云石与水反应, $MgCO_3$ 会在表面上越来越容易稳定下来,形成更富镁的碳酸盐矿物。

实验结果可以说明热液成矿作用,多次热液的循环活动,更会有利于富 Mn 、 Mg 碳酸盐沉淀。温度升高或有地热梯度下的热水/海水混合过程会导致白云石化和锰方解石出现。

致谢 本文实验是在原地矿部地球化学动力学开放研究实验室进行的,得到国土资源部、科技部、国家自然科学基金项目的资助,并得到张荣华老师和实验室同仁的指导和帮助,在此特表感谢!

References

Aagaard P and Helgeson H C. 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical consideration[J]. *Am. J. Sci.*, 282: 237~285.

Amirbahman A, Schönenberger R, Johnson C A and Sigg L. 1998. Aqueous and solid-phase biogeochemistry of a calcareous aquifer system downgradient from a municipal solid waste landfill(Winterthur, Switzerland) [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 32(13): 1933~1940.

Blum A and Lasaga A. 1988. Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals[J]. *Nature*, 331: 431~433.

Blum A E and Lasaga A C. 1991. The role of surface speciation in the dissolution of albit[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2193~2201.

Chou L, Garrels R M and Wollast R. 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals[J]. *Chem. Geol.*, 78: 269~282.

Dove P M and Crerar D A. 1990. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 955~969.

Jun Y S and Martin S T. 2003. Microscopic observations of reductive manganite dissolution under oxic conditions[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2363~2370.

Jun Y S, Kendall T, Scott M, Friend C and Vlassak J J. 2005. Heteroepitaxial nucleation and oriented growth of manganese oxide islands on carbonate minerals under aqueous conditions[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1239~1249.

Morse J W. 1978. Dissolution kinetics on calcium carbonate in sea wa-

ter: VI. The near equilibrium dissolution kinetics of calcium carbonate-rich deep sea sediment[J]. *Am. J. Sci.*, 278: 344~353.

Oelkers E H. 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(21): 3703~3719.

Pokrovsky O S, Schott J and Thomas F. 1999a. Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface: I. A surface speciation model for magnesit[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 863~880.

Pokrovsky O S and Schott J. 1999b. Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface: II. Kinetics and mechanism of magnesite dissolution[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 881~897.

Pokrovsky O S, Mielczarski J A, Barres O and Schott J. 2000. Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation[J]. *Langmuir*, 16: 2677~2688.

Rimstidt J D and Dove P M. 1986. Mineral solution reaction rates in a mixed flow reactor: wollastonite hydrolysis[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(11): 2509~2516.

Wollast R. 1990. Rate and mechanism of dissolution of carbonates in the system $CaCO_3$ - $MgCO_3$ [A]. In: Stumm W, ed. *In aquatic chemical kinetics*[C]. New York: Wiley-Interscience. 431~445.

Zhang R H, Hu S M, Hellmann R, Borcsik M and Crerar D. 1989. Kinetic study of mineral-water reactions in hydrothermal flow systems at elevated temperatures and pressures[J]. *Science in China(Series B)*, 11: 1212~1222(in Chinese).

Zhang R H, Posey-Dowty J, Hellmann R, Borcsik M, Crerar D and Hu S M. 1990. Kinetics studies of mineral-water reactions in hydrothermal flow systems at elevated temperatures and pressures[J]. *Science in China(Series B)*, 33(9): 1136~1152(English edition).

Zhang R H, Hu S M, Hellman R and Crerar D. 1992. Chemical kinetics of minerals in hydrothermal systems and mass transfer[M]. Beijing: Science Press(in Chinese with English abstract).

Zhang R H, Hu S M, Posey-Dowty J, Crerar D and Borcsik M. 1993. Chemical kinetics of mineral dissolutions and mass transfer[A]. In: Division of foreign affairs, Chinese Academy of Geological Sciences ed. *Selected paper from international scientific and technological projects(1986-1990), international Exchange on Earth Sciences(XIV)*[C]. Beijing: Geol. Pub. House. 120~138(in Chinese with English abstract).

Zhang R H and Hu S M. 1996a. Reaction kinetics of fluorite in flow systems and surface chemistry[J]. *Science in China(Series D)*, 26(1): 41~51(in Chinese).

Zhang R H and Hu S M. 1996b. Reaction kinetics of fluorite in flow systems and surface chemistry[J]. *Science in China(Series D)*, 39(6): 561~575.

Zhang R H, Hu S M and Tong J C. 1997. Kinetics of mineral dissolutions in open-flow systems and non-linear dynamic behaviors in the fluid/solid interface[A]. In: Xie X J ed. *Proceeding of 30th IGC*[C]. 30th International Geological Congress. Utrecht: VSP, 29~47.

- Zhang R H. , Hu S M. , Tong J C and Jiang L. 1998a. Kinetics of mineral-fluid reactions in open-system [M]. Beijing : Science Press (in Chinese).
- Zhang R H , Hu S M , Yu W B and Wang J. 1998b. Chemical kinetics in the ore-forming systems : alteration minerals [A]. In : Obermiller N U , ed. Proceedings of 9th Quadrennial IAGOD Symposium [C] Stuttgart : E. Schweizerbart 'sche Verlagsbuchhandlung. 223~238.
- Zhang R H , Hu S M and Zhang X T. 2000. Kinetics of hydrothermal reactions of minerals in near-critical and supercritical water [J]. Acta Geological Sinica , 74 (2) : 400~405.
- Zhang R H and Hu S M. 2001. The evolution of deep earth fluids and ore genesis [J]. Earth Sciences Frontiers , (8) 4 : 297~310.
- Zhang R H , Hu S M , Wang J and Xu L M. 2002a. Water-rock interactions in typical volcanic area , Middle-Lower Yangtze valley [M]. Beijing : China Land Pub. Hous (in Chinese).
- Zhang R H , Hu S M and Su Y F. 2002b. Hydrothermal alteration zoning and kinetic process of mineral-water interactions [J]. Acta Geological Sinica , 76 (3) : 351~366.
- Zhang R H , Hu S M , Zhang X T and Sub Y F. 2006a. Origin , transportation and deposition of important metal ores and chemical kinetics [M]. Beijing : Science Press (in Chinese).
- Zhang R H , Hu S M and Zhang X T. 2006b. Geochemical kinetics and ore genesis in middle crust [J]. Acta Geoscientica Sinica , 27 (5) : 460~470.
- Zhang R H , Hu S M and Zhang X T. 2006c. Transportation of Au and Cu by vapor and related ore genesis [J]. Mineral Deposits , 25 (6) : 705~714 (in Chinese with English abstract).
- Zhang R H , Hu S M and Zhang X T. 2006d. Experimental study of dissolution rates of fluorite in HCl-H₂O solutions [J]. Aquatic Geochemistry , 12 : 123~159.
- Zhang X T. 1996. Surface study of mineral materials reacted with aqueous solution [D]. Supervisor : Zhang F Z.
- Zhang X T , Zhang R H , Hu S M and Yu W B. 2000. Mineral surface after reaction with aqueous solution at high temperatures and pressures [J]. Acta Geological Sinica , 74 (2) : 406~411.
- Zhang X T and Zhang R H. 2005. Kinetics study of zeolite in hydrothermal solutions [J]. Acta Phys-Chim. Sin. , 21 (6) : 616~621 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 张荣华 , 胡书敏 , Hellman R , Borcsik M , Crerar D. 1989. 高温压下放—流动系统矿物-水反应动力学研究 [J]. 中国科学 (B 辑) , (11) : 1212~1222.
- 张荣华 , 胡书敏 , Hellman R , Crerar D. 1992. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移 [M]. 北京 : 科学出版社.
- 张荣华 , 胡书敏 , Posey-Dowty J , Crerar D , Borcsik M. 1993. 矿物溶解作用的化学动力学和成矿物质迁移 [A]. 见地球科学国际交流 (14) , 中国地质科学院七五对外科技合作成果选编 [C]. 中国地质科学院国际合作处编. 北京 : 地质出版社. 120~138.
- 张荣华 , 胡书敏. 1996a. 萤石在流动体系内溶解反应动力学和表面化学 [J]. 中国科学 (D 辑) , 26 (1) : 41~51.
- 张荣华 , 胡书敏 , 童建昌 , 姜璐. 1998a. 开放体系矿物流体反应动力学 [M]. 北京 : 科学出版社.
- 张荣华 , 胡书敏. 2001. 地球深部流体演化与矿石成因 [J]. 地学前缘 , 8 (4) : 297~310.
- 张荣华 , 胡书敏 , 王军 , 许磊明. 2002a. 长江中下游典型火山岩区水-岩相互作用 [M]. 北京 : 中国大地出版社.
- 张荣华 , 胡书敏 , 张雪彤 , 苏艳丰. 2006a. 重要金属矿来源-迁移-堆积过程和化学动力学 [M]. 北京 : 科学出版社.
- 张荣华 , 胡书敏 , 张雪彤. 2006b. 中地壳的地球化学动力学和矿石成因 [J]. 地球学报 , 27 (5) : 460~470.
- 张荣华 , 胡书敏 , 张雪彤. 2006c. 金铜在气相中的迁移实验及矿石的成因 [J]. 矿床地质 , 25 (16) : 705~714.
- 张雪彤. 1996. 矿物材料与水溶液反应的表面研究 [D]. 导师 : 章复中.
- 张雪彤 , 张荣华. 2005. 沸石与酸性水溶液反应的动力学机制 [J]. 物理化学学报 , 21 (6) : 616~621.