

庐枞火山盆地玄武岩与流体相互作用*

胡书敏 张荣华 张雪彤 黄文斌

HU ShuMin, ZHANG RongHua, ZHANG XueTong and HUANG WenBin

中国地质科学院矿产资源研究所,地球化学动力学实验室,北京 100037

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

2010-07-14 收稿, 2010-08-16 改回.

Hu SM, Zhang RH, Zhang XT and Huang WB. 2010. Experimental study of water-basalt interactions in Luzong volcanic basin and its applications. *Acta Petrologica Sinica*, 26(9):2681–2693

Abstract Strong eruption of basalt and combined deep magmatic activity occurred in Luzong volcanic basin, then followed by a large hydrothermal activities, which lead to form ore-formation and alteration zoning. The ore forming alteration behaves a distinct zoning. Melano-cratc alteration in the inner part and leucocratic alteration zoning in the outer part are present in those volcanic centers. Basalt was collected to be experimental samples, and water-basalt interaction experiments were performed using flow through reactor at high temperatures from 20°C to 400°C and at 23MPa, with a purpose in understanding the alteration zonation mechanism and metal origin. Experiments found the release rates of various metals of the basalt are different in most cases. As temperature below 300°C, Na, Ca, Mg, Fe, Al more easily release into water than Si. But, Si more easily dissolves in water at temperature above 300°C than the others. Si reaches the maximum release rate at 300°C. The above fluctuation of dissolution rates occurred at 300°C. The transition boundary from melanocratic alteration zone to leucocratic alteration zone usually happened at 300°C. Both are coincident. Experiments indicate that reaction rates and dissolution products at the temperature >300°C are different from that at temperature <300°C. The results can be used to understand the genesis of hydrothermal alteration and ores. Results prove that water-rock interaction will lead to form a metal bearing fluids. Those water rock interactions will affect the nature of the deep rock layers at volcanic center or in the middle crust. Deep geophysical survey obtained an abundant data for Luzong basin. Experimental results will be used for us to interpret the nature of deep rock layers.

Key words Water rock interaction; Kinetics experiment; High temperatures and pressure; Alteration zoning; Basalt

摘要 庐枞火山盆地的玄武岩大量喷发过程和随后的浅成岩浆活动都伴随大规模流体活动,并引发了大规模的金属成矿活动和蚀变岩带,具有十分清晰的分带性。内带是深色蚀变和外面是浅色蚀变。以庐枞火山盆地的玄武岩为对象,进行高温高压水岩相互作用的化学动力学实验,对于理解火山岩石的水热蚀变和空间的分带性,认识金属来源有很大意义。实验条件是20~400°C和23MPa范围,使用流动反应器进行的。实验结果发现:在多数温度条件下,岩石里的各种金属元素有不同的溶解速率。在<300°C时,各种金属元素,Na,Ca,Mg,Al等容易溶解。而在温度>300°C时,硅容易溶解。在等于300°C时,硅有最大反应速率。溶解反应动力学过程在300°C发生转变,恰好与火山岩石的深色蚀变和外面的浅色蚀变的分界温度一致。大于300°C时的反应的产物与小于300°C时的反应的产物不同。实验结果有助于理解火山岩石的蚀变和矿石成因。同时,火山岩石的水热蚀变还可以导致含金属流体的出现,可以说明水-岩相互作用导致金属来源。这些实验对于解释火山盆地的深部的地球物理探测的成果是十分必要的。

关键词 水岩相互作用;高温高压;反应动力学实验;蚀变分带;玄武岩

中图法分类号 P588.145; P589

* 本文受财政部科学专项(140102)、深部探测技术与实验研究专项(SinoProbe-07-02-03、SinoProbe-03-01-2A)、国家重大专项(2008ZX05000-003-006)、国土资源部项目(20010302)和科技部项目(K2007-1-13、ZX08-04、2001DEA20023、2001DEA30041、2003DEA2C021)联合资助。

第一作者简介:胡书敏,研究员,长期从事高温高压流体性质的研究、地球化学动力学实验与理论及地球深部流体及谱学研究, E-mail: zrhhsn@pku.edu.cn

1 引言

庐枞火山盆地的钾玄岩-粗安岩-粗面岩岩石组合的岩浆形成于上地幔,在断陷盆地出现了大量钾玄岩的喷发,伴随的潜火山活动和金属流体活动形成罗河式铁矿。最典型的矿石是黄铁矿-硬石膏-磁铁矿组合(张荣华, 1974; Zhang, 1986)。伴随了大规模蚀变-金属分带,内带为深色蚀变带,外带为浅色蚀变带。

盆地的不同构造部位有不同的矿床类型,如泥河、何家大岭、何家小岭、杨山、龙桥等不同类型的铁、黄铁矿、含铜黄铁矿、硬石膏矿床。它们的基本共性是在火山岩石背景下发育了大规模的蚀变岩石,并且具有十分清晰的分带性。不同蚀变岩石内有不同类型矿石。这一大规模的蚀变-金属分带代表了流体的大范围流动反应过程(张荣华和胡书敏, 1996; 张荣华等, 2002)。

大规模的火山岩浆作用,尤其在火山活动中心,伴随深部流体的大规模流动,深部向上的高温流体引发周边流体循环。由深到浅的水岩相互作用导致了大规模的蚀变岩带的发生,伴随金属迁移-堆积过程。在这一过程中会发生大量金属矿物,氧化物、硫化物快速沉淀,同时,形成蚀变-金属分带。为了模拟深部的水热反应和玄武岩与水相互作用,为认识中地壳的水/岩相互作用及深入剖析深部流体的携带金属的来源,需要实验研究在 20~400°C、23~35MPa 范围,从超临界态到临界态条件下的玄武岩与水相互作用。

在庐枞火山盆地基底到中地壳条件下,水溶液会从处于超临界条件变化到临界态、再到低于临界态条件,且自下(深)而上(浅)活动。在地壳 10~15km 深处可以找到处于水临界温度 374°C、临界压力 22MPa 的条件。为此,我们设计并进行了 20~400°C 条件下水岩相互作用的实验。

2 研究背景

国际同行对于玄武岩与水反应的实验研究:一类是关于大洋中脊有关的矿石形成条件的玄武岩-水反应实验,另一类是用玄武岩玻璃与水的反应实验研究。还有模拟长地质时间的蚀变化学动力学过程以讨论它们的影响因素。一般结论是溶液化学成分性质影响玄武玻璃的水热化学过程。这些实验应用于认识玄武岩与水热蚀变化学动力学和核废品处理。

关于高温高压下玄武岩与水反应是许多科学家长期关注的问题。目前,已经积累了很多自然界的观测数据和数据,包括从对古火山岩区和古地热系统的调查到现代大洋中脊详细研究玄武岩蚀变和矿化作用。

不同的地质环境中存在不同海水/热水-岩石反应。例如,洋中脊玄武岩(例如 EPR)、地幔超基性岩和岛弧环境的安山岩-流纹岩-英安岩与热液流体及富含有机质的沉积物相

互作用等。在各种不同地质环境里,不同的热源、岩石基质、洋底和洋底深处的海水与热水混合、岩浆挥发分的加入、流体的沸腾、气体与液体的相分离等,在热液流体上升的过程中水岩相互作用是很复杂的,各地都不尽相同。

对 Juan de Fuca Ridge 等一批喷口的热液活动已经有了长期研究,如:在很多喷口区设立长期观测站,用 ALVIN 深潜器作喷口原位调查,取样分析;使用 CTD 进行剖面探测热水及其和海水混合的调查,对热羽(PLUME)调查,进行详细研究(Klinkhammer, 1980; Lupton *et al.*, 1985; Feely *et al.*, 1987);对热水和海水混合的热羽的成分,如 $^3\text{He}/^4\text{He}$ (Lupton *et al.*, 1989)和 Mn、Fe、Si 等全面调查(Welhan and Craig, 1983; Lupton, 1983; Merlivat *et al.*, 1987)。

模拟现代大洋中脊的喷口区的深部流体与洋底岩石的相互作用,多是根据对喷口区的深部流体的活动的实际调查的结果,包括海底喷口和周边的高温高压流体原位的探测结果,设计流动反应模型进行实验。在喷口区和它的下面形成一个流体的热柱,流体自喷口的深处从下而上流动,并且周围的冷海水从四周向下渗透与热水混合,同时发生水岩石相互作用(Von Damm and Bischoff, 1987)。

海底有块状硫化物层状堆积,并伴有大量绿色的蚀变岩石、绿泥石、绿帘石、阳起石和钠长石矿物、石英、硫酸盐矿物。远离喷口是硅质岩、绢云母岩和绿泥石绿帘石钠长石岩。在块状硫化物矿体的下面是网脉状矿石。这时候有强烈的深色蚀变和金属矿物脉(硫化物和金属氧化物脉)。这些矿床的下面仍是蚀变的潜火山岩石。更深部则是辉长岩。

值得重视的是,我国长江中下游的火山岩区,作为大陆内部的玄武岩火山成因的金属矿床,也出现了与大洋中脊的热液区的硫化物矿床相似的蚀变分带规律:大量硫化物、硬石膏、硅化岩石的外带和大量脉状铁矿的内带伴随长石-辉石(阳起石)的蚀变内带。

一般认为大洋中脊的玄武岩在水热蚀变过程中形成了矿石。洋中脊热液从喷口向外迅速喷出、快速堆积金属矿物,是一个快速进行的热液与海水混合的非平衡的反应动力学过程,需要通过高温高压的水岩反应动力学实验可以模拟这些过程。但是迄今为止,高温高压的水岩相互作用的实验并不多见(Seyfried and Ding, 1995)。

有些玄武岩玻璃与水反应的化学动力学实验研究提出化学动力学模型(Oelkers and Gaslason, 2001)。关于这些材料的初始溶解和初始蚀变速率已经在大温度和大 pH 范围内作过实验(Crovisier *et al.*, 1985, 1987, 1989; Berger *et al.*, 1987, 1994; Gislason and Eugster, 1987; Guy and Schott, 1989)。天然玄武玻璃与核玻璃的实验结果相似。到 2001 年时,还很少有长期反应和蚀变动力学演化的数据,例如,在封闭体系溶液会逐步变得饱和和状态时情况(Techer *et al.*, 2001)。

关于模型研究,许多情况下是用化学功函(Chemical Affinity)的概念(Aagaard and Halgeson, 1982; Grambow,

1985; Berger *et al.*, 1994, 1998; Daux *et al.*, 1994, 1997)。同时,开放体系的实验的重要性正在被越来越多的人重视起来。与国际同行不同,我们的实验温度大于 300℃。

3 硅酸盐矿物在热水条件下化学动力学概念

硅酸盐矿物和硅酸盐玻璃在热水条件下溶解反应动力学:假定矿物水化是受控制于网状骨架氧化物的水化。按照 TST 理论(过渡态理论)二氧化硅水化反应过程 SiOH 是最活跃表面物种,当中性介质时,用下式描述硅酸盐玻璃溶解反应速率:

$$k_{+r} = k_{+} C_i \left[1 - \left(\frac{Q}{K} \right) 0.33 \right] \quad [1]$$

反应速率为 r , $i = \text{SiOH}$, k_{+} 速率常数, C_i 为浓度, K 溶度积, Q 为活度积。0.33 由实验获得 (Berger *et al.*, 1994), 该公式表明高温条件下硅酸盐玻璃蚀变产物富集在 SiO_2 溶液里, 残余物包括 2/3 SiO_2 。实验和数字模拟证明蚀变残留会随温度, 表面/液相体积比 (S/v), 蚀变时间等因素变化 (Techer *et al.*, 2001)。

更广泛应用的概念是关于溶解与沉淀的模型 (Nage *et al.*, 1991; Casey and Sposito, 1992; Nagy and Lasaga, 1992; Oellkers *et al.*, 1994; Gautier *et al.*, 1994; Welch and Pullman, 1996; Xiao and Lasaga 1996; Zhang and Hu, 1996; Zhang *et al.*, 1990, 2000, 2002; 张荣华等, 1989), 仍然认为过渡态理论适合于研究溶解动力学过程, 考虑其中的化学反应功函 (A) 或自由能变化 (ΔGr)。一般地说, 矿物与水反应的总反应速率表示为,

$$R_{net} = k_{+} \prod a_i^{n_i} (1 - \exp(\Delta Gr/RT)) \quad [2]$$

R_{net} 是总反应速率, $\prod a_i^{n_i}$ 是溶液的物种的活度积, 表示反应中催化或阻止反应因素。如在小于 300℃ 的酸性溶液里, H 的活度增加有利与反应速率增加, 是催化因素 (Aagaard and Helgeson, 1982; Nagy *et al.*, 1991, Lasaga *et al.*, 1994)。

其中 R 为阿佛加德罗常数, T 为绝对温度 (K), 对于基元反应 (elementary) $n = 1$ 。当矿物溶解时, 固体与溶液之间的饱和态表示为

$$\frac{Q}{K_e} = \exp\left(\frac{\Delta Gr}{RT}\right) \quad [3]$$

K_e 也是溶度积(按原作者习惯)。于是前面的公式 [2] 可简化, 为

$$R = k_{+} \left(1 - \frac{Q}{K_e} \right) \quad [4]$$

Techer *et al.* (2001) 的玄武玻璃实验证明 (90℃ 条件下), 当溶液内溶解元素的浓度增加和玄武玻璃表面形成反应薄膜后, 溶解速率下降, 从初始最大溶解速率下降。不单单是玻璃/溶液的饱和态条件, 自然界的玄武玻璃蚀变经历到百万年, 观测结果都表明表面形成一个 Palagonite 薄膜, 完

成为扩散作用载体, 使 H_2O 、 H_3O^+ 、 Na 进入固体, 使 H_4SiO_4^0 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等从里面出来到溶液中去。实验过程中测量的蚀变溶解速率逐步降低, 就是这个原因。

4 在临界压力且 20 ~ 400℃ 条件下玄武岩与水反应动力学实验

4.1 实验方法

在水的临界态条件下玄武岩与水相互作用的实验中选用碱性玄武岩作样品。该玄武岩样品选自安徽省庐江罗河铁矿, 是一种钾玄岩 (表 1)。这种岩石被认为是一种地幔来源的岩石, 主要成分是辉石、钾长石、中性长石及少量磁铁矿、钛矿物等。

实验可使用不同类型流动反应实验装置 (张荣华等, 1992, 1998, 2005; Zhang and Hu, 1996), 本次研究实验采用的是非理想流动系统。

使用叠层反应器, 在开放流动体系条件下, 研究玄武岩与水在 23MPa 和 25 ~ 400℃ 范围的溶解反应动力学过程。在叠层反应器内装入玄武岩样品 10.2526g, 填满高 22cm 与直径为 6mm 的内腔。实验装置的结构见图 1 (Zhang *et al.*, 2002)。

实验过程如下:

取玄武岩岩石碎屑, 过筛, 选 20 ~ 40 目部分, 用蒸馏水清洗多次, 洗去微细粉末。然后置于丙酮液体内用超声波振荡器清洗岩石表面粉尘和污染物; 再用蒸馏水清洗, 在 80℃ 条件下烘干。

经过 BET 方法测量玄武岩样品的表面积, 结果为 $9.978 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ (参见张荣华等, 1992, 1998 实验设计一节)。

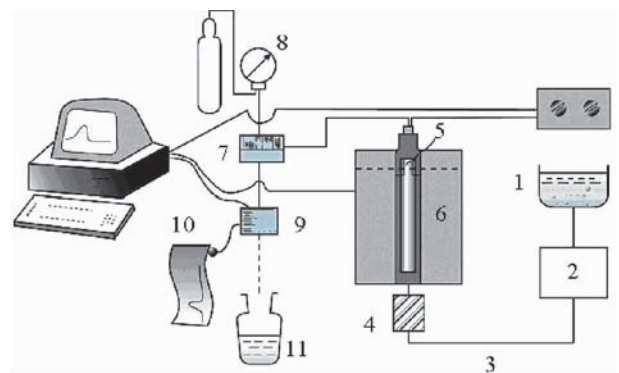


图 1 实验装置的结构示意图

1-水槽; 2-泵; 3-不锈钢管; 4-预热; 5-高压釜; 6-加热炉; 7-背压控制器; 8-压力表; 9-电导; 10-记录; 11-取样

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental flow system
1-solution reservoir; 2-liquid pump; 3-tubings; 4-preheating assembly; 5-pressure vessel; 6-furnace; 7-back pressure regulator; 8-pressure gauge; 9-electric conductivity detector; 10-recording; 11-sample bottom

表1 玄武岩化学成分 (wt%)

Table 1 Chemical composition of basalt (wt%)

| SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | H ₂ O ⁺ | LOI | P ₂ O ₅ | MnO | CO ₂ | TOT |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|-------------------------------|------|-----------------|--------|
| 52.15 | 0.77 | 16.21 | 6.09 | 1.51 | 1.96 | 6.31 | 4.02 | 4.85 | 2.06 | 5.35 | 0.45 | 0.19 | 3.62 | 100.19 |

表2 玄武岩-水反应的流动体系的造岩元素输出浓度 (×10⁻⁶)Table 2 Output concentrations of rock-forming elements in experimental flow system (×10⁻⁶)

| 造岩元素 | 硅 | 钾 | 钠 | 铁 | 锰 | 钙 | 铝 | 镁 |
|-----------------------------|-----|-----|-----|------|-------|------|------|------|
| 最大输出浓度 (×10 ⁻⁶) | 247 | 28 | 22 | 0.12 | 0.021 | 9.55 | 17.3 | 0.57 |
| 温度 T _{max} (°C) | 300 | 300 | 350 | 300 | 300 | 100 | 350 | 25 |

| 元素 | 钛 | 钒 | 镍 | 铬 | 锶 | 钡 | 硼 | 钼 | 铜 | 锌 | 银 | 铅 |
|-----------------------------|------|------|-----|------|-------|-------|-------|-----|-------|------|-------|-------|
| 最大输出浓度 (×10 ⁻⁶) | 0.05 | 0.22 | 26 | 0.32 | 0.161 | 0.007 | 0.824 | 0.8 | 0.473 | 0.49 | 0.029 | 0.009 |
| 温度 T _{max} (°C) | 300 | 300 | 350 | 400 | 100 | 350 | 300 | 300 | 374 | 300 | 374 | 350 |

注:表中以 T_{max} 表示出现最大输出浓度时的温度。输出流体用 ICP-MS 分析,精度为 10⁻⁹,RSD 为 1%

表3 玄武岩-水反应的流动体系的金属元素最大溶解速率 (mol·min⁻¹·m⁻²)Table 3 The maximum dissolution rates of the metal in the experimental system of water-rock interactions (mol·min⁻¹·m⁻²)

| 造岩元素 | 硅 | 钾 | 钠 | 铁 | 锰 | 钙 | 铝 | 镁 |
|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 最大溶解速率 (mol·min ⁻¹ ·m ⁻²) | 7.2 × 10 ⁵ | 0.9 × 10 ⁵ | 1.33 × 10 ⁵ | 0.23 × 10 ⁻⁷ | 0.25 × 10 ⁻⁸ | 0.266 × 10 ⁵ | 0.923 × 10 ⁵ | 0.0159 × 10 ⁵ |
| 温度 T _{max} (°C) | 300 | 300 | 350 | 300 | 300 | 100 | 350 | 25 |

| 元素 | 钛 | 钒 | 镍 | 铬 | 锶 | 钡 | 硼 | 钼 | 铜 | 锌 | 银 | 铅 |
|--|----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 最大溶解速率 (mol·min ⁻¹ ·m ⁻²) | 0.00078 × 10 ⁻⁵ | 0.0028 × 10 ⁻⁵ | 0.318 × 10 ⁻⁵ | 0.0094 × 10 ⁻⁵ | 0.0017 × 10 ⁻⁵ | 3.6 × 10 ⁻¹⁰ | 0.011 × 10 ⁻⁵ | 0.008 × 10 ⁻⁵ | 0.0054 × 10 ⁻⁵ | 0.0048 × 10 ⁻⁵ | 0.000395 × 10 ⁻⁵ | 3.20 × 10 ⁻¹⁰ |
| 温度 T _{max} (°C) | 300 | 300 | 350 | 400 | 100 | 350 | 300 | 300 | 400 | 300 | 374 | 350 |

当开始一个新的实验时,先装入样品,然后用泵(图1)驱动,将去离子去气的水输入到反应釜,这是一开放流动体系。经过1~2d,使矿物表面反应速率进入稳态。对连续取样的输出溶液成分用 ICP-MS 进行分析,直到输出溶液成分不随时间变化,这时抵达稳态,开始系统取样,分析测量反应速率。

4.2 实验结果

使用叠层反应器流动体系进行玄武岩与水反应的实验,实验条件为:水流速 0.5~2.5 mL·min⁻¹,压力 23MPa,温度 25~400°C 范围。实验按一个恒压的升温过程进行操作。

实验结果(表2)发现造岩元素、成矿元素和痕迹元素在由低温至水临界态的升温过程中溶解在水中的浓度不断变化,或者说,溶解速率不断变化。主要造岩元素在跨越临界态时出现最大溶解速率。多数元素(硅、钾、铁、锰、钛、钒、钼、锌、硼等)在 300°C 有最大溶解浓度(溶解反应速率),钠、铝、镍、钡、铅等在 350°C 有最大溶解浓度,银、铜等在 374°C 有最大溶解浓度,铬在 400°C 有最大溶解浓度;而在 100°C 有

最大溶解浓度是:钙、锶、镁在 25°C 有最大溶解浓度。

这一实验结果证明了大量成矿元素可以来自玄武岩,深部流体与玄武岩反应可以汲取金属元素,形成进入喷口的流体。或者说,进入从岩石圈深部上升到地壳的流体含有大量成矿元素(表2),并且,在 300~400°C 的中地壳可能存在含金属的流体。

4.3 溶解速率

尽管玄武岩由辉石、钾长石、斜长石等几种矿物组成,我们仍然可以考察玄武岩总的溶解反应速率。叠层反应器流动反应过程,溶解反应率用下式表示:

$$-r = K \left(\frac{\Delta C}{t} \right) \quad (\text{v/m} \cdot \text{s}) \quad [6]$$

溶解反应速率列于表3。溶解反应速率与温度的关系列于图2。从图2可以看出:硅的最大溶解反应速率在 300°C,其它元素最大溶解反应速率如下:钠在 350°C,铝在 350°C,钾在 300~350°C,钙在 100~200°C,镁在 25°C 和 >350°C,铁在 300°C。这个顺序表示溶解反应速率的大小次序。硅的最

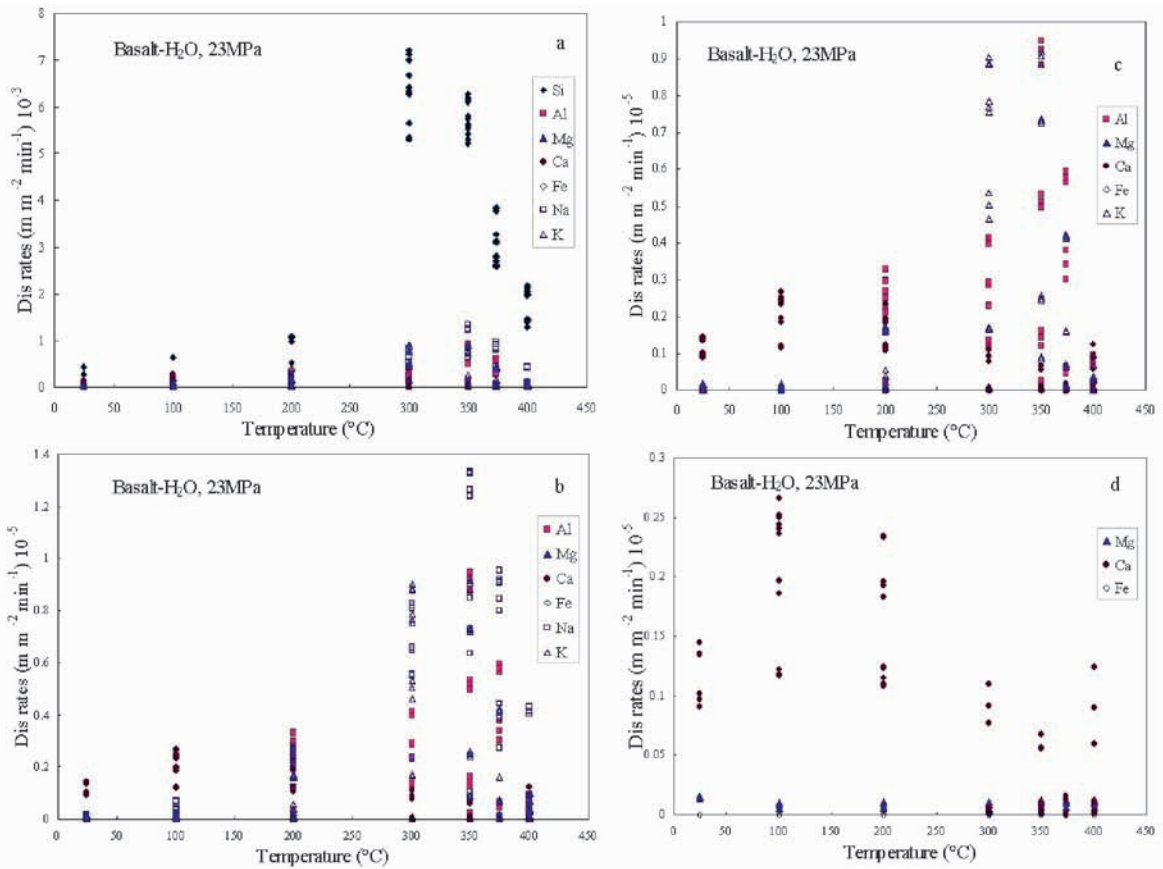


图2 玄武岩-水反应的 Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K 溶解速率($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 10^{-3}$)与温度($^{\circ}\text{C}$)关系 (a)-Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K 溶解速率;(b)-Al, Mg, Ca, Fe, Na, K 溶解速率;(c)-Al, Mg, Ca, Fe, K 溶解速率(d)-Mg, Ca, Fe 溶解速率

Fig. 2 The dissolution rates of Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K as function of temperature when basalts reacted with water (a)-release rates of Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K; (b)-release rates of Al, Mg, Ca, Fe, Na, K; (c)-release rates of Al, Mg, Ca, Fe, K; (d)-release rates of Mg, Ca, Fe

大溶解速率为 $7.2 \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \times 10^5$, 铁为 $2.3 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, 纯水条件下 Fe、Mg 溶解速率很低。

近临界态的流体通过岩石孔隙可以大量萃取金属元素。各种元素最大萃取温度多数是在 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 范围, 见图 3、图 4、图 5。但是, 每一元素的最大溶解速率的温度高低、先后次序不同。或者说, 形成沉淀的温度次序不同。这也是金属矿床分带性、复杂性原因之一。这可能是发生银、铜、铅、钼、锌矿石沉淀的主要原因, 因为, 金属元素的溶解速率的减低导致自身沉淀。

流动体系的反应动力学过程的流速影响着矿物或岩石与水溶液的反应速率。在一个确定温度下, 每一种金属元素的溶解速率都随流速变化, 为此, 如在图 2、图 3、图 4、图 5 内有一些元素, 数据沿 Y 轴方向散开, 分布在一个区域内。

以前, 我们报道过矿物与液相的界面存在扩散层, 溶液里的水化物种吸附在矿物表面上, 向矿物内部扩散, 反应的溶解物质向液相里扩散。为此, 流动状态影响矿物与水之间的扩散层。反应速率取决于表面反应速率和扩散速率。对

于岩石与水溶液的反应也是一样 (Zhang and Hu, 1996)。

在较高温如 100°C 和高温 300°C , 情况则不同。Ca, Mg 在 100°C 反应速率较高, 因此如接近平衡时, 加大流速会导致 Ca, Mg 反应速率加大。

Si 和 Na 在 100°C 反应速率较低。如远离平衡, 加大流速溶液会稀释, 会进一步导致 Ca, Mg 反应速率减低。

在 300°C 时, 硅酸盐矿物解体, Si, Na, Al 反应速率很高, 抵达最大数值, 加大流速导致反应速率继续加大。Ca 反应速率低, 加大流速促使其溶解速率继续下降。

随流速增加, 平均停顿时间 A_{vt} 减低, 反应速率增加, 反应处于相对近平衡态。随流速增加, A_{vt} 减低, 反应速率降低, 反应处于相对远离平衡态 (张荣华等, 1992)。

一般地说, 矿物的总反应速率受到表面反应速率和矿物表面离子扩散到液体内的速率两个因素的影响。流速增加是导致扩散速率变化的主要因素。近平衡态时, 表面反应速率和扩散速率两项比较接近。因此, 流速增加导致扩散层减低而总反应速率倾向于增加 (张荣华等, 1992)。流速增加,

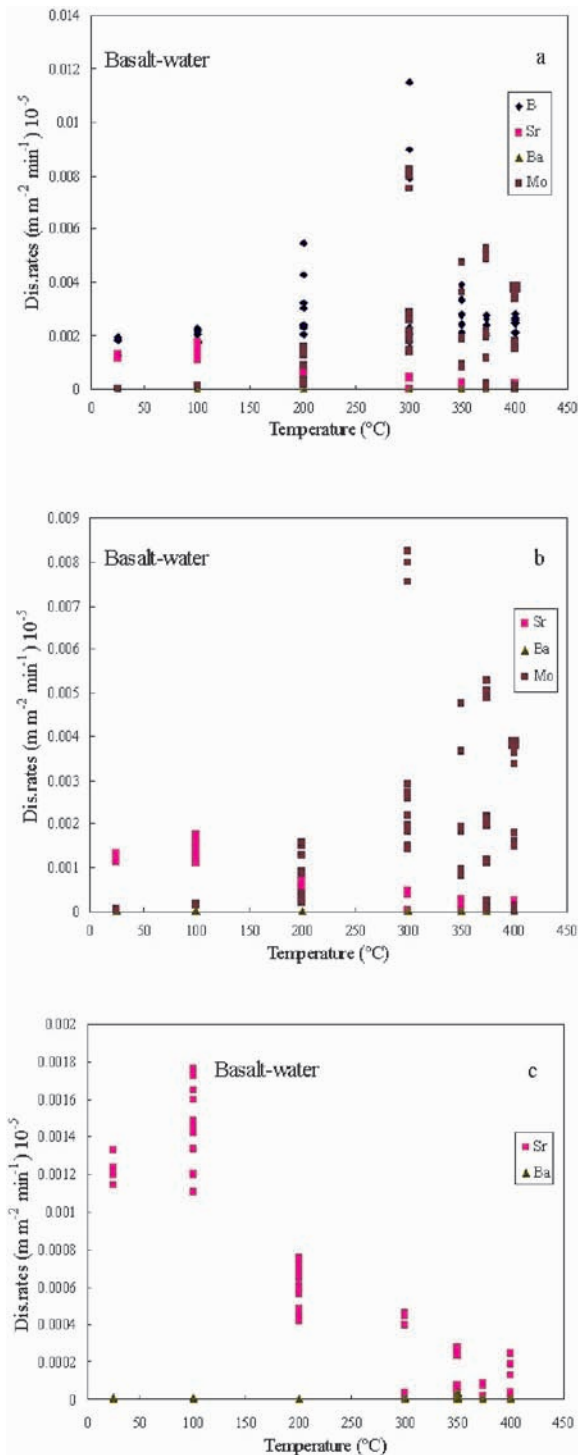


图3 玄武岩-水反应的B, Sr, Ba, Mo溶解速率($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{m}^{-2} \cdot 10^{-5}$)与温度($^{\circ}\text{C}$)关系

(a)-B, Sr, Ba, Mo溶解速率;(b)-Sr, Ba, Mo溶解速率;
(c)-Sr, Ba溶解速率

Fig.3 The dissolution rates of B, Sr, Ba, Mo as the function of temperature when basalts reacted with water (a)-release rates of B, Sr, Ba, Mo; (b)-release rates of Sr, Ba, Mo; (c)-release rates of Sr, Ba

使矿物周围液相被稀释,表面反应速率减低,这时,反应处于远平衡态。

4.4 玄武岩与水反应实验的模型

主要硅酸盐矿物的溶解速率,受溶液化学性质影响。硅酸盐骨架的溶解是主要水化过程,形成 SiO_2 水化物种。

玄武岩与水反应各种元素的溶解速率与溶液内硅浓度的关系见图6。

在 100°C 条件下各种元素的溶解速率受溶液内硅的浓度影响。 r_{Si} 随溶液内硅水化物种浓度升高,这是远平衡态动力学特点。 r_{Ca} 随硅浓度升高而下降。 r_{Na} 、 r_{K} 先随硅浓度升高而升高。当硅浓度高时, r_{Na} 、 r_{K} 随之增加而下降。 r_{Mg} 、 r_{Al} 随溶液里硅升高而降低。这是近平衡条件下的化学动力学特征。

在 300°C 时, r_{Si} 随溶液内 m_{Si} 增加逐步下降。 r_{K} 、 r_{Na} 、 r_{Al} 、 r_{Mg} 、 r_{Fe} 随溶液内硅浓度增加而下降。

r_{Ca} 情况相反,随硅的水化物种 m_{Si} 增加而增加。

$$r_i = K \left(\frac{1}{m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} \right)^{n_i} \quad [7]$$

这里 n_i 是个负值,表现出硅酸盐骨架迅速被破坏时的浓度增加时引起总的溶解速率下降。在近平衡态时 $m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$,这个趋势与Techer *et al.* (2001)关于玄武玻璃的溶解反应动力学实验的结果是一致的。

公式(7)取对数,则获得 $\log r_i$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间关系 $\log r_i = \log k + n \log m_{(\text{Si})}$ (图7),从该图可以获得在 300°C 下 $\log r_i$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间线性关系的斜率 n_i :

$\log r_{\text{Si}}$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间斜率为 -0.1475617 ; $\log r_{\text{Al}}$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间斜率为 -1.9704984 ; $\log r_{\text{Mg}}$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间斜率为 -2.2416788 ; $\log r_{\text{Ca}}$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间斜率为 7.36 ; $\log r_{\text{Fe}}$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间斜率为 -1.1607897 ; $\log r_{\text{Na}}$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间斜率为 -2.067745 ; $\log r_{\text{K}}$ 与 $\log m_{(\text{Si})}$ 之间斜率为 -2.8967962

玄武岩的溶解速率可以表达为(斜率为指数):

$$-r = k [\text{H}_4\text{SiO}_4]^{n_i}$$

由该图可以看出玄武岩内各种元素的溶解速率,可以表现为是硅酸盐骨架的破坏,随之导致溶液内可溶的 SiO_2 水化物种 H_4SiO_4 的浓度变化。在 300°C 条件下,最大反应速率状态下,玄武岩内Si、Al、Mg、Fe、Na、K的释放速率减低几乎都与溶液内 H_4SiO_4 增加有关,只有 r_{Ca} 钙的溶解速率随溶液 H_4SiO_4 浓度升高而迅速升高。因为原始火山岩石含有碳酸盐矿物(表1),有些可溶Ca来自碳酸盐矿物,它们的溶解加速会导致溶液的pH减低,使硅溶解加快。

温度对溶解反应的影响:同理,可以根据阿伦纽斯关系获得温度对化学反应的定量分析。在远平衡状态下,可依据 $\ln r-1/T$ 关系,求出斜率为 E_a/R , $R=8.314 \text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

显然,从图8的 $\ln r-1/T$ 关系可看出有两种情况:由于岩石水化反应在 300°C 前后分成两段,前者为负斜率,后者为正斜率。反应速率在 $25 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 时随温度升高。可以求解玄

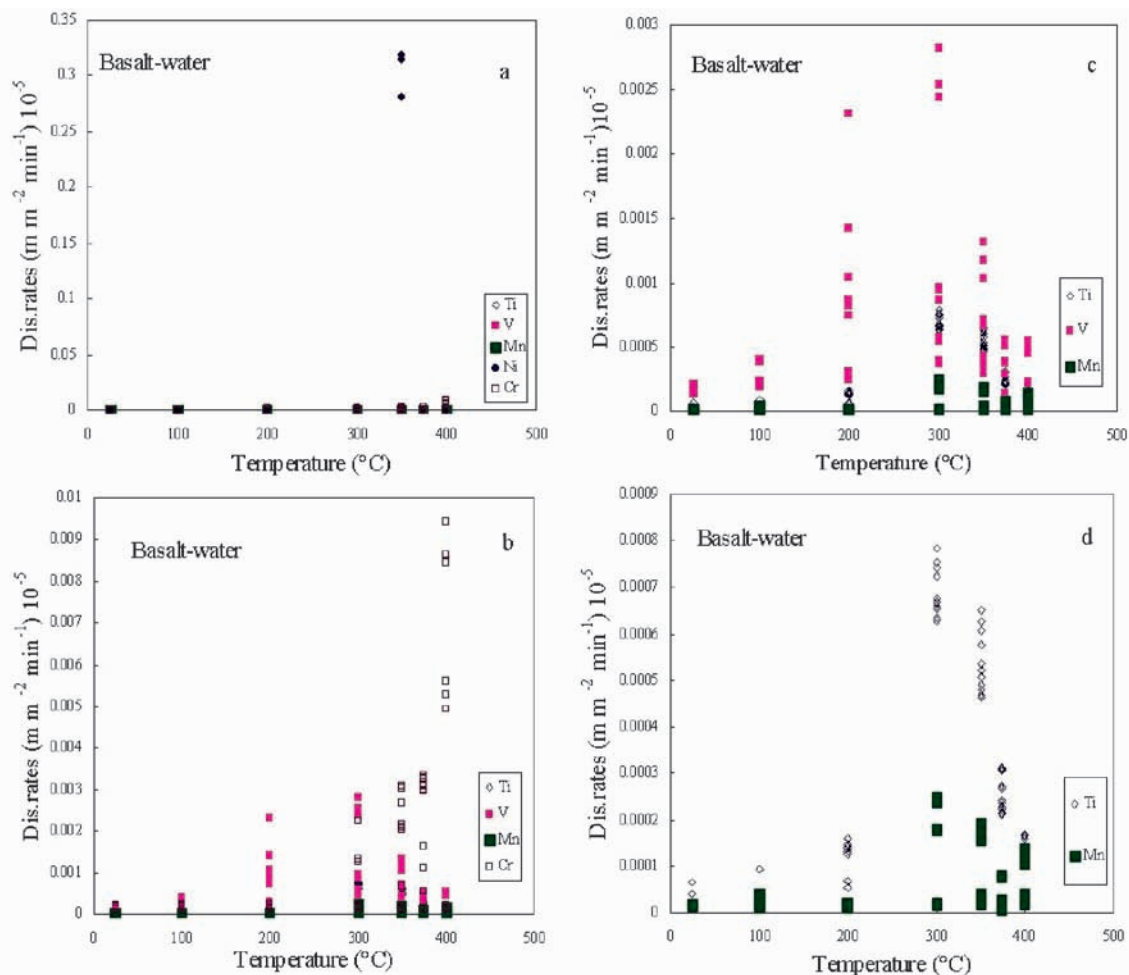


图4 玄武岩-水反应的Ti, V, Mn, Ni, Cr溶解速率($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{m}^{-2} 10^{-5}$)与温度($^{\circ}\text{C}$)关系
 (a)-Ti, V, Mn, Ni, Cr溶解速率;(b)-Ti, V, Mn, Cr溶解速率;(c)-Ti, V, Mn溶解速率;(d)-Ti, Mn溶解速率

Fig. 4 The dissolution rates of Ti, V, Mn, Ni, Cr as function of temperature when basalts reacted with water

(a)-release rates of Ti, V, Mn, Ni, Cr; (b)-release rates of Ti, V, Mn, Cr; (c)-release rates of Ti, V, Mn; (d)-release rates of Ti, Mn

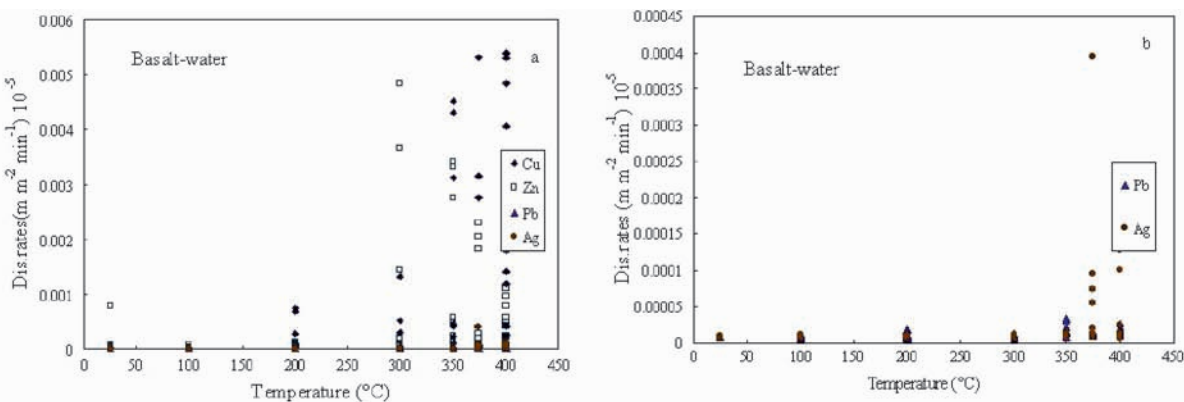


图5 玄武岩-水反应的Cu, Pb, Zn Ag溶解速率($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{m}^{-2} 10^{-5}$)与温度($^{\circ}\text{C}$)关系

(a)-Cu, Pb, Zn Ag溶解速率;(b)-Pb, Ag溶解速率

Fig. 5 The dissolution rates of Cu, Pb, Zn Ag as function of temperature when basalts dissolved in water

(a)-release rates of Cu, Pb, Zn Ag; (b)-release rates of Pb, Ag

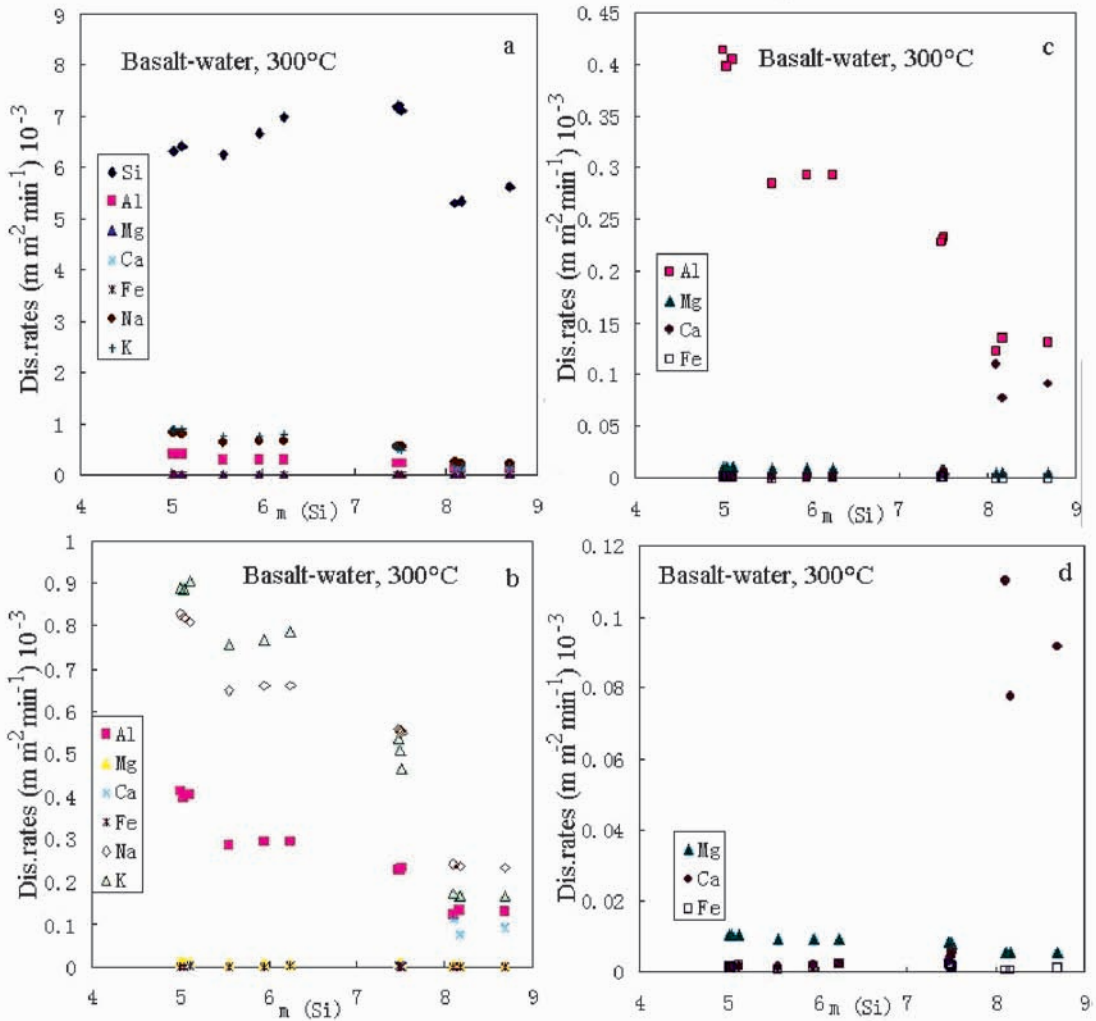


图6 300°C玄武岩与水反应各种元素溶解速率与溶液内硅浓度关系

(a)-Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K溶解速率;(b)-Al, Mg, Ca, Fe, Na, K溶解速率;(c)-Al, Mg, Ca, Fe溶解速率;(d)-Mg, Ca, Fe溶解速率

Fig.6 Dissolution rates as function of Si concentrations at 300°C

(a)-release rates of Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K; (b)-release rates of Al, Mg, Ca, Fe, Na, K; (c)-release rates of Al, Mg, Ca, Fe; (d)-release rates of Mg, Ca, Fe

玄武岩与水反应的活化能 E_a 。 $E_a = -30.127 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

在 $>300^\circ\text{C}$, 释放反应速率随温度升高而下降。总的变化趋势上, 低于 300°C 反应活化能, 表现出由低温至 300°C 反应速率的上升过程。由 300°C 至 400°C 活化能, 实质上表现反应速率的下降过程。

5 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应实验

岩石圈里活动的流体多数是一种 NaCl-H₂O 溶液。研究在上-中地壳的条件下高温高压下 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应动力学过程是十分必要的。

为此, 按照上述的流动反应实验系统, 我们进行 3.5% NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的在 $20 \sim 400^\circ\text{C}$ 和 23MPa 条件下反

应动力学实验。

5.1 反应产物溶液浓度

同理, 我们测量反应的输出的反应产物溶液浓度, 并计算反应的速率。

我们用图9表示水与玄武岩反应和 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应输出溶液的主要造岩元素的成分。从图9可以看出: 各种造岩元素的溶解浓度在各个温度下是不同的。与水反应的结果输出的一部分造岩元素浓度要高于与 NaCl-H₂O 反应后的各种造岩元素在溶液里的浓度, 特别是硅。

与 NaCl-H₂O 反应后的溶液里的钾钙铁的浓度要高于与水反应的溶液里的钾钙铁的浓度。因为, Na 在溶液里浓度升高有利于岩石里钾钙镁铁铝的析出。两类反应的共同的

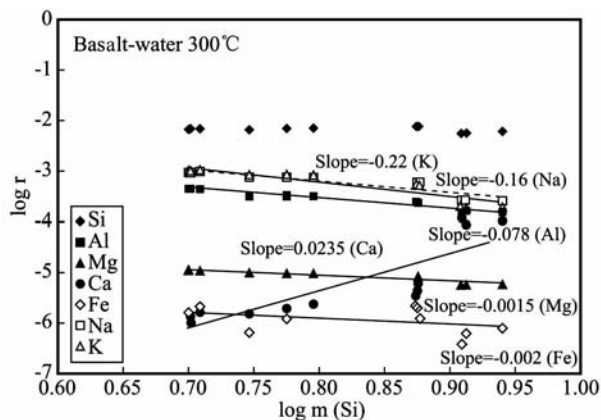


图7 300°C条件下玄武岩-水反应的 $\log r_i - \log m_{(Si)}$ 关系

Fig. 7 Log r as function of log m (Si) at 300°C

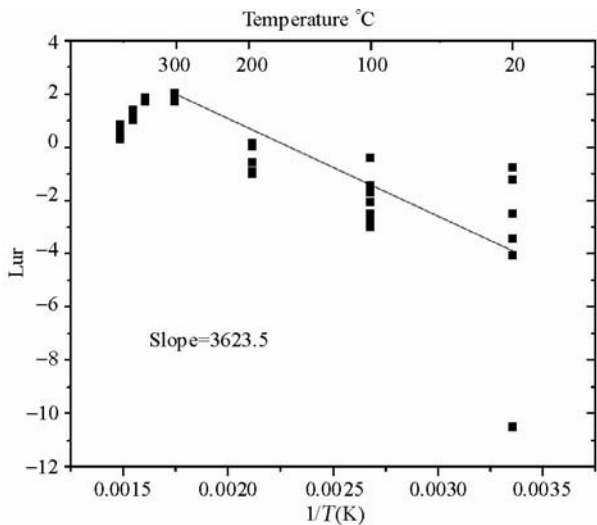


图8 溶解速率与温度关系 $\ln r - 1/T(K)$

Fig. 8 Arrhenius plot of basalt dissolution in water; $\ln r - 1/T(K)$

规律是在 300°C 有硅的最大的溶解速率输出 (表 3、表 4)。

表 4 和图 9 表明, NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应的输出溶液元素最大浓度及对应温度。可以看出主要造岩元素硅钾钙镁铁铝在 20 ~ 400°C, 23MPa 下, 反应输出浓度随温度变

表 4 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应的输出溶液元素最大浓度, 溶解速率及对应温度

Table 4 The maximum output concentration, maximum dissolution rate of the basalt in NaCl-H₂O, and at the corresponding temperatures

| | Si | Al | Ca | Mg | Fe | K | Mn | Cu | Zn | Sr | Ba | Mo |
|--|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 最大输出浓度 ($\times 10^{-6}$) | 48.3 | 24.5 | 32.6 | 4.12 | 9.19 | 192 | 0.913 | 0.201 | 0.556 | 0.211 | 1.262 | 0.695 |
| 温度 T_{max} (°C) | 300 | 374 | 200 | 100 | 200 | 350 | 400°C | 374°C | 350°C | 300°C | 350°C | 350°C |
| 最大溶解速率 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min} \times 10^{-5}$) | 1.467 | 0.73 | 0.516 | 0.134 | 0.155 | 2.805 | 0.01 | 0.0027 | 0.0043 | 0.0027 | 0.00479 | 0.0037 |

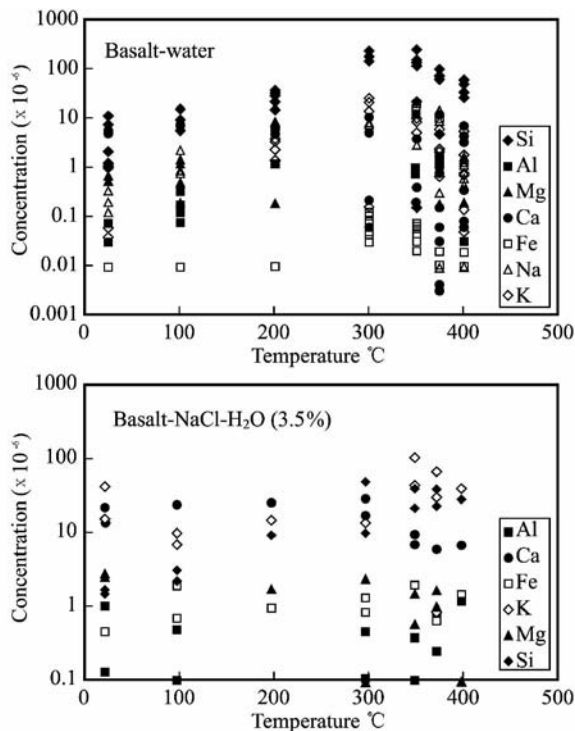


图9 水与玄武岩的反应和 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应输出溶液浓度与温度关系

Fig. 9 Output concentrations of dissolved elements of basalt in water and in NaCl-H₂O as function of temperature

化。硅在 300°C 有最大输出浓度, 铝在 374°C, 钾 350°C, 钙铁在 200°C、镁在 100°C 分别有最大输出浓度。这种情况和玄武岩与水反应的结果是相似的 (见表 3、表 4)。

NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应的输出溶液的矿化金属最大浓度及对应温度, 从最终统计结果分析可以看出: 主要造岩元素锰铜锌铅锶钡在 20 ~ 400°C, 23MPa 下, 反应输出浓度随温度变化。铜在 374°C 有最大输出浓度, 锰在 400°C, 锌钡钼 350°C, 锶在 300°C 分别有最大输出浓度。这种情况和玄武岩与水反应的结果是相似的 (表 3、表 4、图 10)。

图 11 将 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应和水与玄武岩的反应在 20 ~ 400°C、23MPa 条件下反应输出的造岩元素和矿化金属最大浓度比较, 在相同的流动速度的反应条件下进

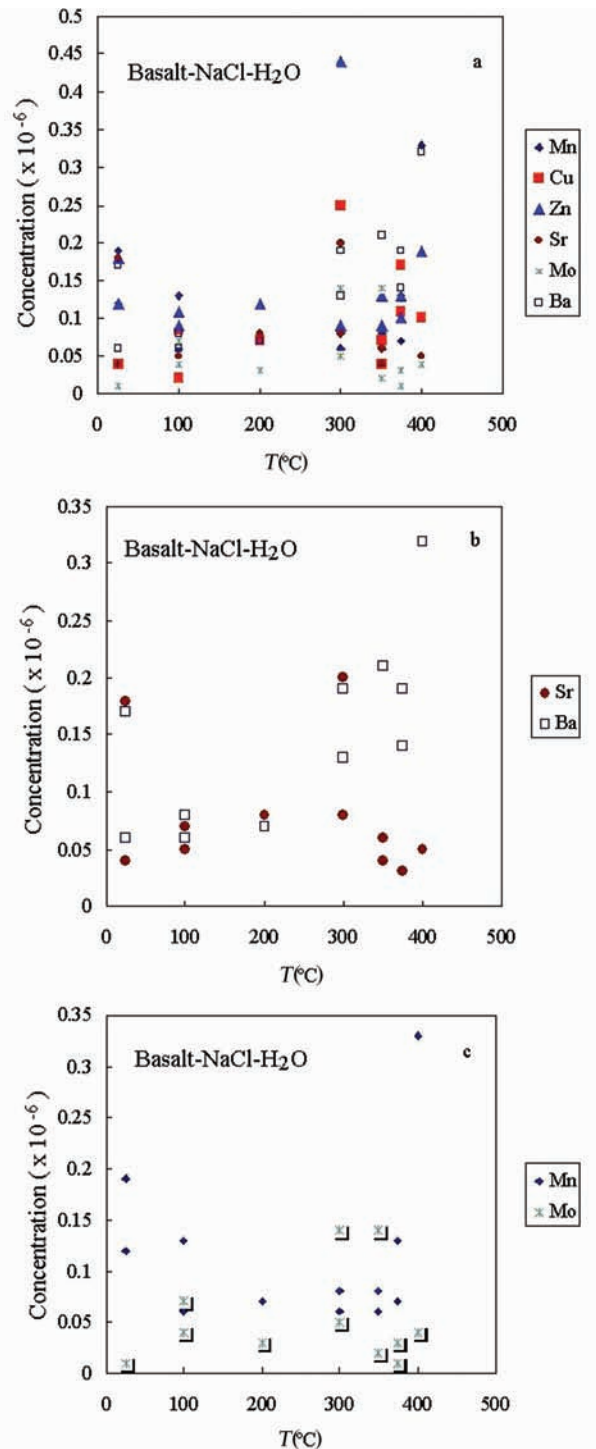


图 10 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应的输出溶液里金属矿化元素最大浓度随温度改变

选择部分样品在相同的流动速度的反应条件下进行比较

Fig. 10 The maximum output concentrations of dissolved metals as function of temperature when basalt dissolution in NaCl-H₂O

Some samples are under the same flow rate conditions

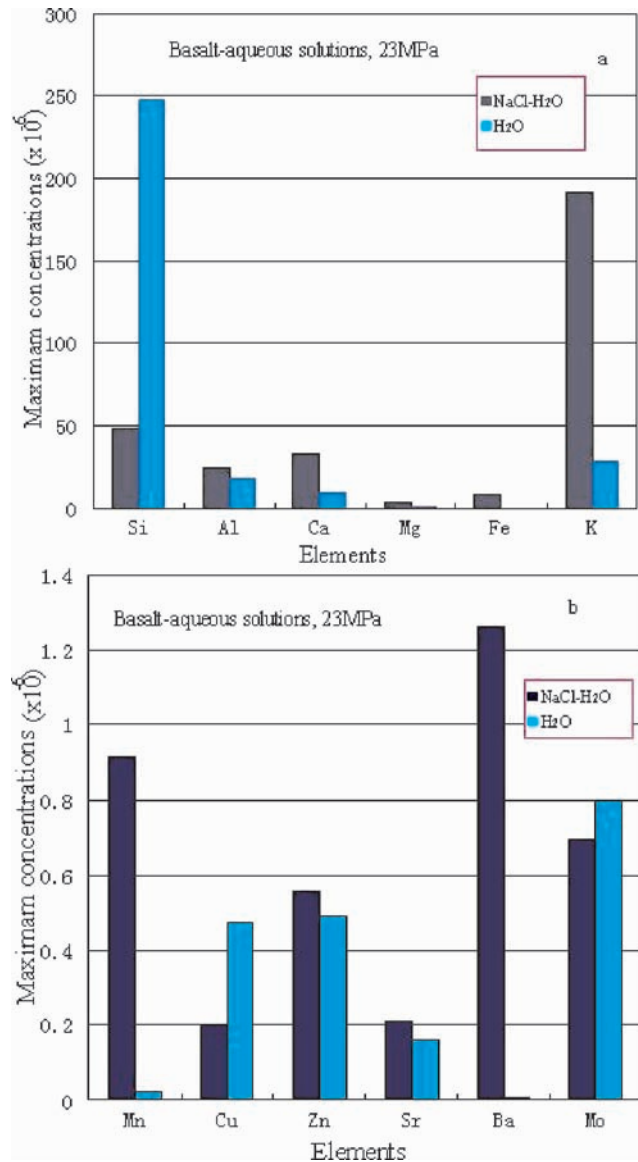


图 11 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应和水与玄武岩反应的输出溶液里主要造岩元素和金属矿化元素的最大输出浓度比较

在 20 ~ 400°C 和 23MPa, 相同的流动速度的反应条件下进行比较

Fig. 11 Comparison of the maximum output concentrations of basalt in water with them in NaCl-H₂O

At 20°C to 400°C and 23MPa, and at the same flow rate in the flow system

行比较,可以看出除硅在与水反应条件下的最大输出浓度高于 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应的相应的浓度以外,NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应的钾钙镁铁铝相应的浓度,都高于与水反应的结果。

同时,在同样条件下比较锰铜锌钼锶钡,钡锶钼的最大输出浓度高于与水反应的输出浓度,而铜钼的最大输出浓度要偏低。

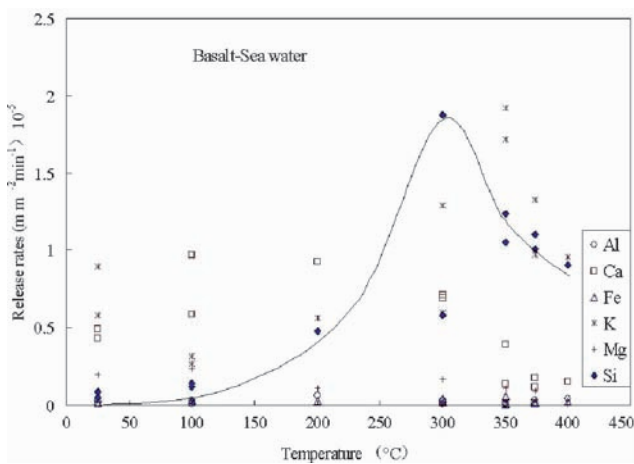
图 12 玄武岩和 NaCl-H₂O 溶液反应的速率随温度改变

Fig. 12 Dissolution rates as a function of temperature of basalt in NaCl-H₂O

5.2 玄武岩和 NaCl-H₂O 溶液反应的速率

在 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应时,每一种元素的释放速率随温度发生变化。硅仍在 300°C 有最大溶解速率。铝在 374°C,钾 350°C,钙铁在 200°C、镁在 100°C 分别有最大溶解速率。

统计表明:各个金属的最大释放速率随温度而不同(表 3、表 4、图 12)。

将 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应和水与玄武岩的反应在 20 ~ 400°C, 23MPa 条件下最大反应的造岩元素和矿化金属释放速率比较,在相同的流动速度的反应条件下进行比较,可以看出除硅铝在玄武岩与水反应条件下的最大释放速率高于与 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的相应的释放速率以外,NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应的钾钙镁铁相应的最大释放速率,都高于与水反应的结果(图 13)。

比较矿化元素的释放速率,NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应的锶钡锰相应的最大释放速率,都高于与水反应的结果。铜锌钼的释放速率,在玄武岩与水反应的结果要高于玄武岩与 NaCl-H₂O 溶液反应结果。铈释放速率差别小。

无论如何,从相似流动条件下反应浓度,还是释放速率比较,NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应结果都要将更多的金属元素钾钙镁铁锶钡锰和锌溶解到溶液里去。而铜钼在哪一种条件下都能以大的释放速率进入溶液。

6 水和 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩反应实验研究意义

20 ~ 40 目岩石碎屑堆积成为叠层反应柱相当于一个多孔介质。20 ~ 400°C 下玄武岩与水相互作用的实验结果适于讨论火山盆地深部、一般的中地壳条件下的水岩反应。同

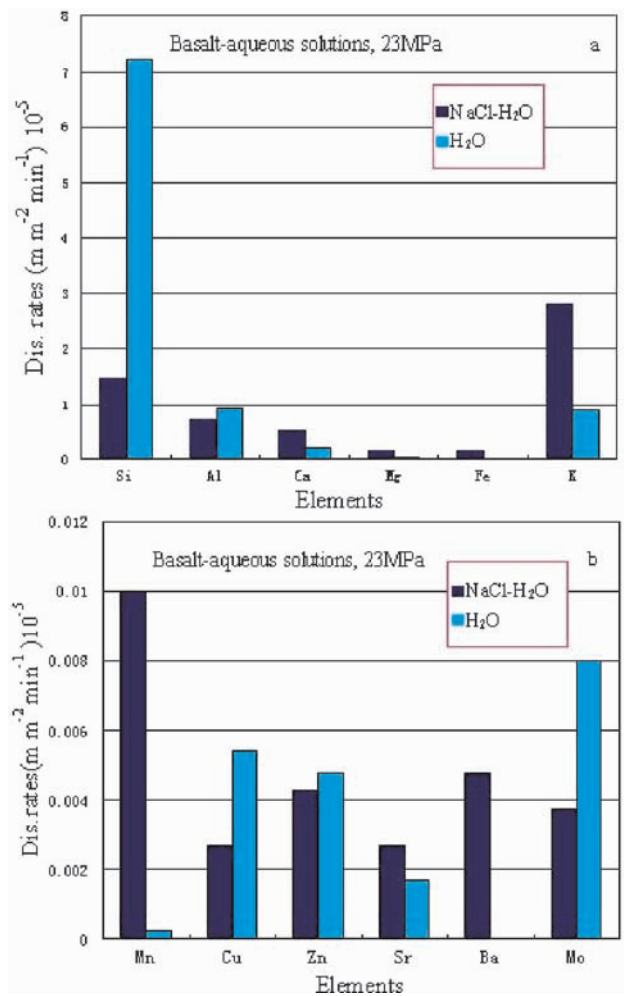
图 13 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应和水与玄武岩的反应造岩元素和矿化金属最大释放速率比较

Fig. 13 Comparison of the maximum release rates of the dissolved metals of basalts in water with them in NaCl-H₂O

时,对于理解大洋中脊的玄武岩与水反应也有应用意义。

中生代的庐枞盆地,在上地幔和中下地壳内广泛分布基性岩石,大规模火山岩带火山岩凹陷盆地岩石都遭遇深部热水活动,可能直接形成一个系列矿床,同时,为另一系列矿床提供物质来源。大洋中脊正在发生的玄武岩与水相互作用正在形成矿床。

实验证明纯水与玄武岩在 23MPa、20 ~ 400°C 范围发生反应,可以淋滤出大量有色金属元素,例如溶液内 Cu、Zn、Ag、Pb 的含量可达几百 $\times 10^{-9}$ 级,可以形成金属矿床的物质来源。钨钼等过渡族元素的溶解速率也很高。在以往研究长江中下游的火山岩铁矿时,从蚀变作用地球化学来分析判断,提出矿床的金属来自围岩的热水蚀变(张荣华,1974;张荣华等,2002)。

在相似流动条件下,无论从反应浓度,还是释放速率比较,NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应实验结果都表明:NaCl-

H₂O 溶液在 300 ~ 400°C 条件下,能把更多的金属元素(钾、钙、镁、铁、锶、钡、锰和锌)溶解到溶液里去,而硅的溶解速率并不高。但硅、铜、钼在纯水条件下能以大释放速率进入溶液。

这一研究成果,为深部地球物理探测和地球化学勘察提供了认识深部物质运移的依据。如,盆地深部岩石和中地壳的性质。那里有最大溶解反应速率,岩石的垮塌容易出现流动的流体和形成含金属流体,而地球物理探测证明这里往往会出高导层(张荣华等,2006, 2007)。

7 结论

(1)以庐枞火山盆地的玄武岩为对象,进行高温高压水岩相互作用的化学动力学实验。实验在 20 ~ 400°C 和 23MPa 条件下,使用流动反应器进行。实验揭示:在多数温度条件下,岩石里的各种金属元素有不同的溶解速率。在 < 300°C 时,各种金属元素(如 Na, Ca, Mg, Al) 等容易溶解;而在温度 > 300°C 时,硅容易溶解,在 300°C 时,硅有最大反应速率。溶解反应动力学过程在 300°C 发生转变,与火山岩石的深色蚀变和外面的浅色蚀变的分界温度一致。大于 300°C 时的反应的产物与小于 300°C 时的反应的产物不同。各种金属元素不同的溶解速率因温度而改变。蚀变的分带性与各种金属进入溶液里的溶解速率(或沉淀速率)有关。

(2)水和 NaCl-H₂O 溶液与玄武岩的反应实验结果表明:NaCl-H₂O 溶液在 300 ~ 400°C 条件下,要把更多的金属元素(钾、钙、镁、铁、锶、钡、锰和锌)溶解到溶液里去。而纯水更容易溶解硅、铜、钼,使之能以大的释放速率进入溶液。

(3)金属矿石沉淀的次序与最大溶解速率出现的温度次序相反。这点对于理解火山岩的热蚀变和空间的分带性,以及金属来源具有很大意义。同时,火山岩的水热蚀变,还可以导致含金属流体的出现。实验证实了水岩相互作用会导致金属的来源。

(4)这些实验有助于对火山盆地深部的地球物理探测成果的解释。中地壳流体的性质和它与岩石的反应有最大溶解反应速率,岩石的垮塌容易出现运动的流体并形成含金属流体,因此地球物理探测中往往在这里发现高导层。

References

Aagaard P and Helgeson HC. 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. 1. Theoretical considerations. *Amer. J. Sci.*, 282: 237 - 285

Berger G, Schott J and Loubet M. 1987. Fundamental processes controlling the first stage of alteration of a basalt glass by seawater: An experimental study between 200 and 320°C. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 84: 431 - 445

Berger G, Claparols C, Guy C and Daux V. 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica rich solutions; Implications for long-term alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 4875 - 4886

Berger G, Beaufort D and Lachapagne JC. 1998. Dissolution of sanidine

up to 300°C near equilibrium at approximately neutral pH. In: Arehart G. B and Hultson JR (eds.). *Water-Rock Interaction*. Balkema; Rotterdam, 823 - 826

Casey WH and Sposito G. 1992. On the temperature dependence of mineral dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3825 - 3830

Crovisier JL, Fritz B, Grambow B and Eberhart JP. 1985. Dissolution of basaltic glass in seawater: Experiments and thermodynamic modeling. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 50: 273 - 280

Crovisier JL, Honnorez J and Eberhart JP. 1987. Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanism and rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2977 - 2990

Crovisier JL, Atassi H, Daux V, Honnorez J, Petit JC and Eberhart JP. 1989. A new insight into the nature of the leached layers formed on basaltic glasses in relation to the choice of constraints for long-term modeling. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 127: 41 - 48

Daux V, Crovisier JL, Hemond C and Petit JC. 1994. Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (22): 4941 - 4954

Daux V, Guy C, Advocat T, Crovisier JL and Stille P. 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 100°C: Role of aqueous silicon and aluminum. *Chem. Geol.*, 142: 109 - 126

Feely RA, Lewison M, Massoth GJ, Robert-Baldo G, Lavelle JW, Byrne RH, Von Damm KL and Curl Jr. HC. 1987. Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.*, 92: 11,327 - 11,363

Gautier JM, Oelkers EH and Schott J. 1994. Experimental study of K-feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 4549 - 4560

Gislason S and Eugster HP. 1987. Meteoric water-basalt interactions: Characterization and interpretation of alteration products. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 1459 - 1471

Grambow B. 1985. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 44: 15 - 27

Guy C and Schott J. 1989. Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chem. Geol.*, 78: 181 - 204

Klinkhammer G. 1980. Determination of Mn in seawater by flameless atomic absorption spectrometry after pre-concentration with B-hydroxyquinoline in chloroform. *Anal. Chem.*, 52: 117 - 120

Lasaga AC, Soler JM, Ganor J, Burch TE and Nagy KL. 1994. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2361 - 2386

Lupton JE. 1983. Fluxes of helium-3 and heat from submarine hydrothermal systems; Guaymas Basin versus 21°N EPR (abstract), *Eos Trans. AGU*, 64: 723

Lupton JE, Delaney JR, Johnson HP and Tivey MK. 1985. Entrainment and vertical transport of deep-ocean water by buoyant hydrothermal plumes, *Nature*, 316: 621 - 623

Lupton JE, Baker ET and Massoth GJ. 1989. Variable 3He/heat ratios in submarine hydrothermal systems; Evidence from two plumes over the Juan de Fuca ridge, *Nature*, 337: 161 - 164

Merlivat L, Pineau F and Javoy M. 1987. Hydrothermal vent waters at 13°N on the East Pacific Rise; Isotopic composition and gas concentration. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 84: 100 - 108

Nagy KL, Blum AE and Lasaga AC. 1991. Dissolution and precipitation kinetics of the kaolinite at 80°C and pH 3; The dependence of solution saturation state. *Am. J. Sci.*, 291: 649 - 686

Nagy KL and Lasaga AC. 1992. Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3; The dependence on solution saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3093 - 3111

Oelkers EH, Schott J and Devidal JL. 1994. The effect of aluminum pH and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2011 - 2024

Oelkers EH and Gislason SR. 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: An experimental study of the dissolution rates of basaltic glasses a function of aqueous Al, Si,

- and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 3671 – 3681
- Seyfried WE and Ding K. 1995. Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems; A Review of the role of Redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridge. In: Humphris SE, Zierenberg RA, Mullineaux LS, Thomson RE (eds.). *Seafloor Hydrothermal System: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions*. American Geophysical Union, Washington, DC, Monogr, 91: 248 – 273
- Techer I, Advocat T, Laucelot J and Liotard J. 2001. Dissolution Kinetics of basaltic glasses; Control by solution chemistry and protective effect of the alteration film, *Chem. Geol.*, 176: 235 – 263
- Von Damm KL and Bischoff JL. 1987. Chemistry of hydrothermal solutions from the southern Juan de Fuca Ridge, *J. Geophys. Res.*, 92: 11334 – 11346
- Welch SA and Pullman WJ. 1996. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions; Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2939 – 2948
- Xiao Y and Lasaga AC. 1996. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution; OH-catalysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 2283 – 2295
- Zhang RH. 1974. On the zoning of country rock alteration and its genesis of an iron deposits. *Acta Geologica Sinica*, 1: 53 – 90 (in Chinese with English abstract)
- Zhang RH. 1986. Surfer isotopes and pyrite-anhydrite equilibria in a volcanic basin hydrothermal system of the Middle-Lower Yangtze Valley. *Econ. Geol.*, 81: 32 – 45
- Zhang RH, Posey-Dowty J, Hellmann R, Borcsik M, Crerar D and Hu SM. 1990. Kinetics of mineral-water reactions in hydrothermal flow systems at elevated temperatures and pressures. *Science in China (Series B)*, 33(9): 1136 – 1152
- Zhang RH, Hu SM, Hellmann R and Crerar D. 1992. *Chemical Kinetics of Minerals in Hydrothermal Systems and Mass Transfer*. Beijing: Science Press, 1 – 158 (in Chinese with English abstract)
- Zhang RH and Hu SM. 1996. Reaction kinetics of fluorite in flow systems and surface chemistry. *Science in China (Series D)*, 39(6): 561 – 575
- Zhang RH, Hu SM, Tong JC and Jiang L. 1998. *Mineral-Fluid Reaction Kinetics in Open Dystems*. Beijing: Science Press, 1 – 252 (in Chinese)
- Zhang RH, Hu SM and Zhang XT. 2000. Kinetics of hydrothermal reactions of minerals in near-critical and supercritical water. *Acta Geologica Sinica*, 74(2): 400 – 405
- Zhang RH, Hu SM and Su YF. 2002. Alteration zoning and kinetic process of mineral-water interactions. *Acta Geologica Sinica*, 76(3): 351 – 366
- Zhang RH, Hu SM, Wang J and Xu LM. 2002. *Water-Rock Interactions in Typical Volcanic Areas in the Middle-Lower Yangtze Valley*. Beijing: China Land Press (in Chinese)
- Zhang RH, Hu SM, Zhang XT and Su YF. 2005. *Origin, Tansportation, Deposition of Important Ores and Chemical Kinetics*. Beijing: Science Press, 1 – 229 (in Chinese)
- Zhang RH, Hu SM and Zhang XT. 2006. Geochemical kinetics and ore genesis in the middle earth crust. *Acta Geoscientica Sinica*, 27(5): 460 – 470 (in Chinese with English abstract)
- Zhang RH, Zhang XT, Hu SM and Su YF. 2007. Impact of water rock interactions in the middle crust conditions upon the Geophysical Features. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2933 – 2942 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 张荣华. 1974. 一个铁矿床的围岩蚀变和成因探讨. *地质学报*, 1: 53 – 90
- 张荣华, 胡书敏, Hellman R, Borcsik M, Crerar D. 1989. 高温压下开放一流体系统矿物-水反应动力学研究. *中国科学(B辑)*, 11: 1212 – 1222
- 张荣华, 胡书敏, Hellmann R, Crerar D. 1992. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 1 – 158
- 张荣华, 胡书敏. 1996. 萤石在流动体系内溶解反应动力学和表面化学. *中国科学(D辑)*, 26(1): 41 – 51
- 张荣华, 胡书敏, 童建昌, 姜璐. 1998. 开放体系矿物流体反应动力学. 北京: 科学出版社, 1 – 252
- 张荣华, 胡书敏, 王军, 许磊明. 2002. 长江中下游典型火山岩区水-岩相互作用. 北京: 中国大地出版社
- 张荣华, 胡书敏, 张雪彤, 苏艳丰. 2005. 重要金属矿来源-迁移-堆积过程和化学动力学. 北京: 科学出版社, 1 – 229
- 张荣华, 胡书敏, 张雪彤. 2006. 中地壳的地球化学动力学和矿石成因. *地球学报*, 27(5): 460 – 470
- 张荣华, 张雪彤, 胡书敏, 苏艳丰. 2007. 中地壳的水-岩作用对相关的地球物理性质影响. *岩石学报*, 23(11): 2943 – 2954