

【研究简报】

活动地热区蒙皂石向伊利石转变的动力学模型

季峻峰^① P. R. L. Browne^② 刘英俊^① 王鹤年^①

(①南京大学地球科学系, 南京 210093; ②Geothermal Institute and Geology Department, The University of Auckland, Auckland, New Zealand)

关键词 伊利石 蒙皂石 动力学模型 活动地热区

蒙皂石的伊利石化是发生在成岩、低级变质以及中低温热液环境中最常见的化学反应之一。目前已有的蒙皂石向伊利石转变的动力学模型都是基于水热实验^[1~3]和沉积盆地热演化^[4~6]研究资料。在作为探索粘土矿物成因的天然实验室——现代活动地热区一直缺乏粘土矿物的动力学研究,而主要局限于粘土矿物作为地质温度计的认识上^[7]。本文以新西兰 Taupo 活动地热带为例,获得了活动地热区蒙皂石向伊利石转变的动力学模型,并由此确定了地热活动年龄。

1 样品和方法

Broadlands, Kawerau, Waiotapu 和 Wairakei 地热区都位于新西兰著名的 Taupo 现代活动地热带内。该地热带出露的岩石为第四纪和近代火山岩及其火成碎屑沉积岩,基底岩石为中

参 考 文 献

- 1 Allegre C J, Luck J M. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers. *Earth Planet Sci Lett*, 1980, 48(1): 148~154
- 2 Volkening J, Walczyk T, Heumann K G. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *Int J Mass Spectrom Ion Proc*, 1991, 105(1): 147~159
- 3 Creaser R A, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rehnium, and iridium. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 397~401
- 4 支霞臣, 郑永飞, 杜安道, 等. 苏皖地区新生代玄武岩和幔源橄榄岩包体的¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os 比值. *科学通报*, 1996, 41(3): 245~247
- 5 支霞臣, 陈道公, 周海涛, 等. 扬子地块东段大陆岩石圈地幔的物质成分. *大地构造与成矿学*, 1995, 19(1): 17~34
- 6 孙卫东, 彭子成, 方家骏. 负热电离质谱技术在钨同位素测定中的应用. *质谱学报*, 1997, 18(2): 7~15
- 7 Meisel T, Walker R J, Morgan J W. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. *Nature*, 1996, 383(6600): 517~520
- 8 陈道公, 支霞臣, 李彬贤, 等. 江苏盘石山二辉橄榄岩包体的 Nd, Sr, Pb 同位素特征. *地球化学*, 1994, 23(1): 245~253
- 9 Resiberg L, Lorand J P. Longevity of sub-continental mantle lithosphere from osmium isotope systematics in orogenic peridotite massifs. *Nature*, 1995, 376(6536): 159~162
- 10 Allegre C J, Poirier J P, Humler E, et al. The Chemical composition of the Earth. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 134(3~4): 515~526

(1997-02-25 收稿, 1997-05-07 收修改稿)

生代杂砂岩. Broadlands, Kawerau, Waiotapu 和 Wairakei 地热区地热活动的年龄范围分别为 $0.15 \sim 0.50^{[8]}$, $\geq 0.20^{[9]}$, $\leq 0.16^{[9]}$ 和 $< 0.50 \text{ Ma}^{[1]}$. 本文选择这 4 个地热区中的 BR12 井、KA23 井、WT7 井和 WK207 井进行研究. 这 4 口地热井自上而下都发育有一系列伊/蒙混层矿物, 渗透率很低. 地热流体中钾含量一般为 $(100 \sim 200) \times 10^{-6}$, 与沉积盆地流体和油田热流体中钾含量相当. 本文系统测定了 BR12 井、KA23 井和 WT7 井不同深度岩芯样品中的粘土矿物组成, 而有关 WK207 井的粘土矿物资料来自 Harvey 和 Browne^[7].

X 射线衍射图谱在 Auckland 大学地质系用 Philips PW2243/20 型 X 射线衍射仪记录, Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 20 mA, 步宽 $0.01^\circ 2\theta$, 扫描范围分别为 $2 \sim 62^\circ 2\theta$, 先测定自然风干片, 再测定经乙二醇处理过的样品. 伊/蒙混层矿物和伊利石中蒙皂石层含量的确定是根据 Reynolds (1985) 的 NEWMOD 计算机软件所进行的模拟计算与实测结果的对比.

蒙皂石向伊利石转变的动力学模型可用下式表示: $dS/dt = -kS^\alpha$. 式中 S 为伊/蒙混层矿物或伊利石中蒙皂石层的含量百分数, t 为时间(s), α 为反应级数, k 为反应速度常数 (s^{-1}). k 可用 Arrhenius 定律表达: $k = A \exp(-E_a/RT)$, 式中 A 为指前因子 (s^{-1}), E_a 为反应活化能 (J/mol), R 为气体常数 ($8.314 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$), T 为绝对温度 (K). 本文在采用该模型进行计算时作了如下基本假设: (1) 采用传统的一级反应模式^[1,5,6], 即 $\alpha = 1$. 一级反应模式常用于描述多步或复杂反应^[6]. 本文曾尝试用二级或四级反应模式, 但未能进行成功拟合. (2) 地热体系形成以来, 温度变化不大. 实际上, 在所研究的 3 个地热井, 各深度的测井温度与包裹体均匀温度和水的沸点温度是基本一致的. (3) 蒙皂石是初始矿物, 即 $S_0 = 1$. 蒙皂石是新西兰活动地热区地表最常见的粘土矿物, 通常在温度 140°C 下存在. 因此这三点假设是符合实际地质情况的.

本文利用上述模型及假设进行模拟计算, 与实测的粘土矿物变化曲线相对比, 并考虑已知的地热活动年龄限制 (Kawerau 和 Waiotapu 地热区地热活动的年龄分别 $\geq 0.20 \text{ Ma}$ 和 $\leq 0.16 \text{ Ma}$), 从而获得各项动力学参数, 模拟方法同 Velde^[5].

2 结果和讨论

新西兰 Broadlands, Kawerau, Waiotapu 和 Wairakei 地热区伊/蒙混层矿物和伊利石中蒙皂石层的实测含量以及利用一级反应动力学模型计算所得结果与温度的关系曲线绘于图 1 中. 该动力学模型所用的参数为: $E_a = 46.3 \text{ kJ/mol}$, $A = 116\,600 \text{ s}^{-1}$, $t = (0.290 \pm 0.05)$ (Broadlands 地热区), (0.210 ± 0.05) (Kawerau 地热区), (0.155 ± 0.05) (Waiotapu 地热区) 和 $(0.395 \pm 0.05) \text{ Ma}$ (Wairakei 地热区).

新西兰活动地热区蒙皂石向伊利石转变反应的活化能为 46.3 kJ/mol , 与 Velde 等人^[5]所给出的活化能数据 (37.24 和 67.78 kJ/mol) 相当, 而低于 Huang 等人^[2]和 Pytte 等人^[6]的活化能 (分别为 117.15 和 125.52 kJ/mol). 它的指前指数 (A) 为 $116\,600 \text{ s}^{-1}$, 与 Huang 等人^[2]和 Pytte 等人^[6]的指前指数 ($80\,800$ 和 $90\,000 \text{ s}^{-1}$) 大致相近, 远高于 Velde 等人的指前指数 (6.9×10^{-5} 和 $4.25 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$). Huang 等人^[2]根据其水热实验所获得的活化能和指前指数数据指出温度是蒙皂石的伊利石化程度的最主要控制因素, 而 Velde 等人^[5]基于对沉积盆地进行

1) Browne P R L. Hydrothermal alteration and geothermal systems. Notes for the 86. 102 geology lecture course of the University of Auckland, 1994. 45~45

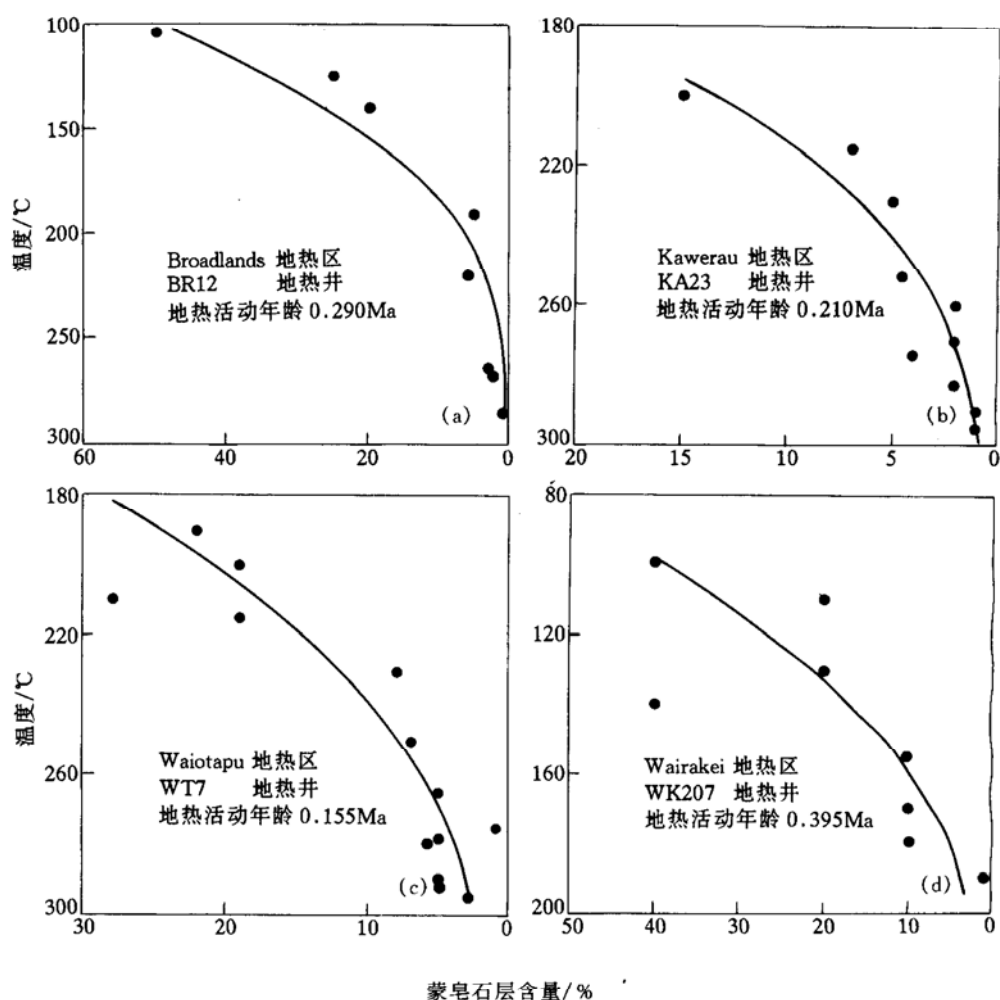


图 1 蒙皂石层的实测含量(●)以及利用动力学模型计算结果(实线)与温度的关系曲线

数学模拟所得的低活化能和低指前指数数值,则认为蒙皂石的伊利石化程度对时间比对温度更敏感。新西兰活动地热区蒙皂石向伊利石转变反应的低活化能值和高指前指数值的特点表明,时间和温度都是影响该反应的重要因素,具有同等重要的作用。因此,蒙皂石的伊利石化程度(以蒙皂石含量为尺度)受制于温度-时间因素,不能直接作为矿物地质温度计,必须考虑时间因素。如含 10% 蒙皂石层的伊/蒙混层矿物在 Wairakei 地热区 WK207 井中的存在温度为 $155\sim 180^{\circ}\text{C}$ ^[7],而在 Waiotapu 地热区 WT7 为 220°C 左右,相差较大。

另外,根据模拟结果,可以获得 Broadlands, Kawerau, Waiotapu 和 Wairakei 等 4 个活动地热区的地热活动具体年龄值,它们分别为 (0.290 ± 0.05) , (0.210 ± 0.05) , (0.155 ± 0.05) 和 (0.395 ± 0.05) Ma。本文在进行模拟时仅考虑了 Kawerau 和 Waiotapu 两个地热区的地热活动年龄限制,而获得的有关 Broadlands 和 Wairakei 地热区的地热活动年龄值与已有的年龄资料很吻合,说明本文所采用的一级反应动力学模型及其所获参数是有效的。

综上所述,活动地热区蒙皂石通过伊/蒙混层矿物向伊利石的转变是一个反应动力学过程,可用一级反应动力学模型进行成功模拟。该模型可用来估算活动地热区的地热活动年龄或指导粘土矿物地质温度计的进一步研究。

【研究简报】

大别山与榴辉岩共生大理岩的碳同位素异常

郑永飞 傅斌 龚冰 肖益林 李一良

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026)

关键词 碳同位素 大理岩 榴辉岩 超高压变质 板块俯冲 壳-幔相互作用

大量的构造地质和岩石学研究揭示, 大别山存在超高压变质岩石单元, 主要由长英质片麻岩以及少量榴辉岩和大理岩透镜体或条带组成, 伴生有极少量的超镁铁岩和石英片岩. 大别山变质杂岩已经成为扬子板块与中朝板块之间陆-陆碰撞缝合带的标志. 榴辉岩中柯石英和金刚石的发现大大促进了对超高压变质作用及板块俯冲至地幔深度的地球动力学意义的研究^[1-3].

从板块俯冲至地幔深度导致大别山超高压岩石形成的构造模式来看, 目前还不清楚超高压变质岩的原岩是否与周围地幔发生过显著的化学相互作用. 预计碳同位素研究对此会有所帮助, 因为沉积碳酸盐与幔源碳酸盐之间的碳同位素组成存在显著差别^[4]. 本文报道了与大别山超高压榴辉岩共生的大理岩碳同位素异常, 其结果对超高压变质作用过程中壳-幔相互作用

致谢 本工作为国家教委博士点基金和南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室联合资助项目.

参 考 文 献

- 1 Eberl D, Hower J. Kinetics of illite formation. *Geological Society of America Bulletin*, 1976, 87(9): 1 326~1 330
- 2 Huang W L, Long J M, Pevear D R. An experimentally derived kinetic model for smectite to illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays & Clay Minerals*, 1993, 41(2): 162~177
- 3 Ji J, Browne P R L. Experiments, using natural thermal waters, on the illitization of interlayered illite-smectite and the crystallinity of illite. *Proceedings of the New Zealand Geothermal Workshop*, 1995, 17: 41~46
- 4 Elliott W C, Matisoff G. Evaluation of kinetic models for the smectite to illite transformation. *Clays & Clay Minerals*, 1996, 44(1): 77~87
- 5 Velde B, Vasseur G. Estimation of the diagenetic smectite-to-illite transformation in time-temperature space. *Am Mineral*, 1992, 77(9): 967~976
- 6 Pytte A M, Reynolds R C. The thermal transformation of smectite to illite. In: Naeser N D, McCulloh T H, eds. *Thermal Histories of Sedimentary Basins*. New York: Springer-Verlag, 1989. 133~140
- 7 Harvey C C, Browne P R L. Mixed-layer clay geothermometry in the Wairakei geothermal field, New Zealand. *Clays & Clay Minerals*, 1991, 39(6): 614~621
- 8 Weissberg B G, Browne P R L, Seward T M. Ore metals in active geothermal systems. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: Wiley, 1979. 738~780
- 9 Henly R W, Hedenquist J W, Roberts P J. Guide to the active epithermal (geothermal) systems and precious metal deposits of New Zealand. In: *Monograph Series on Mineral Deposits*. Berlin-Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1986, 26. 65~79, 93~100

(1997-01-14 收稿)