流体-岩石体系痕量元素模式方程的归纳分析

刘德良 苏永军 王赐银
(中国科技大学地球与空间科学系,合肥) (南京大学地球科学系,南京)

提 要 本文提出理想状态下流体-岩石体系痕量元素模式方程的更一般形式,即在流体-岩石相互作用体系中,引入流体批式作用次数 n,采用数学归纳法,给出从封闭到开放体系痕量元素批式作用的一般方程,进而导出流体连续作用的痕量元素模式方程。

关键词 流体-岩石体系 痕量元素 模式方程 数学归纳法

1 引言

自从 Gresens(1967)提出交代作用组分-体积关系方程以来,流体-岩石体系组分迁移规律已引起广泛注意,Grant(1986)将 Gresens(1967)的方程转化为简洁明了的等浓度图;O′ Hara(1988)将该图由主量元素扩展到痕量元素;Nabelek(1987)给出了模拟流体-岩石相互作用的痕量元素及同位素方程;O′ Hara(1989)综合上述理论在应用方面给出了验证。笔者在研究宿松磷矿①时,发现 Nabelek(1987)以微分方法导出的流体-岩石痕量元素模式方程,虽然其结果是合理的,但推导步骤不无改进之处。此外,本文另开辟了新的途径,提供了一种新的方法,即以数学归纳法,给出了流体-岩石体系中痕量元素模式方程的更一般的形式。它不仅与微分方法导出的模式方程互为验证,相互统一,而且扩大了痕量元素在流体-岩石体系中的应用范围。

2 岩石-流体分配系数(D)

岩石中有流体渗滤时,各种组分均会在二者之间发生有规律的迁移,从而形成交代蚀变作用。当一种矿物相(α 相)与流体相(f 相)处于化学平衡时,某种元素 i,将在两相间进行分配,当

① 刘德良等. 宿松磷矿磷富集机制的构造地球化学模拟. 1993(待刊)

分配达到平衡时则有：

$$\mu_i^{(a)} = \mu_i^{(f)}$$

根据热力学，

$$\mu_i^{0(a)} + RT\ln\alpha_i^{(a)} = \mu_i^{0(f)} + RT\ln\alpha_i^{(f)}$$

整理后得

$$\frac{a_i^{(a)}}{a_i^{(f)}} = \exp\left(\frac{\mu_i^{0(f)} - \mu_i^{0(a)}}{RT}\right) = K(T,P) \quad (1)$$

当 i 为痕量元素时，溶液（包括固溶体）为稀溶液，满足亨利定律：$a_i = K_h C_i$ 则有

$$\frac{K_h^{(a)}C_i^{(a)}}{K_h^{(f)}C_i^{(f)}} = K(T,P) \quad \text{或写成}$$

$$\frac{C_i^{(a)}}{C_i^{(f)}} = K \cdot \frac{K_h^{(f)}}{K_h^{(a)}} = K_D(T,P) \quad (2)$$

在给定的溶质、溶剂及温度和压力情况下，$Kh^{(a)}$和 $Kh^{(f)}$为常数，故痕量元素 i 在两相之间的浓度比 K_D 为常数，与 i 的浓度无关，K_D 即能斯特(Nernst)分配系数，它只适用于稀溶液或痕量元素，一般考虑的是岩石-流体的元素迁移，而不仅仅是某种单一矿物和流体的相互作用，故采用总分配系数（D）代替 K_D，即

$$\frac{C_i^{(r)}}{C_i^{(f)}} = D \quad (3)$$

D 与岩石或流体中 i 的浓度无关，是温度和压力的函数，从理论上讲，D 乃 i 在岩石各组成矿物中溶解能力的综合效应，但从 K_D 去推导 D 却比较困难，目前一般采用实验或经验的办法来获得（可参见 O' Hara，1989）。

同 K_D 一样，D 只适用于痕量元素和稀溶液，（满足亨利定律）；且不考虑扩散等动力学过程，元素在岩石-流体之间处于热力学平衡状态，我们称 D 的适用条件为热力学理想状态，实际情况不可能完全与理想状态一致，但理想状态的研究能够给实际情况以理论指导，提供实际状态的上限和（或）下限范围。

3 模式方程的归纳法

现考虑理想状态下痕量元素在岩石-流体中的平衡态浓度与初始态浓度的关系，由元素质量平衡，可得

$$NC_o^{(f)} + C_o^{(r)} = NC_e^{(f)} + C_e^{(r)} \quad (4)$$

又从(3)可知

$$C_e^{(r)} = DC_e^{(f)}$$

从而：

$$C_e^{(r)} = \frac{C_o^{(r)} + NC_o^{(f)}}{DN+1} \quad (5)$$

现在保持流体-岩石之比 N 值不变，假定流体分成 n 份依次与岩石作用，每份分别与岩石

达到热力学平衡后逸离岩石；流体中痕量元素的初始浓度 $C_o^{(f)}$ 恒定，且每次流体-岩石之比均为（N/n）

$n=1$时，为单次批式模型，方程就是(5)式改写为：

$$C_e^{(r)}=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/1)+1}\right)^1\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right) \tag{6}$$

$n=2$时，初次平衡后，有：

$$[C_e^{(r)}]_1=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/2)+1}\right)^1\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right)$$

二次平衡时以$[C_e^{(r)}]_1$，作第二次的 $C_o^{(r)}$，有：

$$C_e^{(r)}=[C_e^{(r)}]_2=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/2)+1}\right)^2\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right) \tag{7}$$

n 为大于2的任意自然数，初次平衡后有：

$$[C_e^{(r)}]_1=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)^1\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right)$$

考察第 K 次（$1<k<n$，k 为自然数）平衡时岩石中元素的浓度$[C_e^{(r)}]_k$，$k=2$则

$$[C_e^{(r)}]_2=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-[C_e^{(r)}]_1\right)$$

于是

$$[C_e^{(r)}]_2=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)^2\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right)$$

现假设任意 k 值（$1<k<n$）时有

$$[C_e^{(r)}]_1=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)^k\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right)$$

则(k+1)次平衡时可得

$$\begin{aligned}[C_e^{(r)}]_{k+1}&=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-[C_e^{(r)}]_k\right)\\&=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)^{k+1}\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right)\end{aligned} \tag{8}$$

所以，对于 n，下式成立：

$$C_e^{(r)}=[C_e^{(r)}]_n=\frac{C_o^{(f)}}{D}-\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)^n\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right) \tag{9}$$

至此我们已证明，对于任意自然数 n，(9)式总是成立的，该式就是流体-岩石体系中理想状态下痕量元素模式方程的一般形式，其中的 n 亦可称为流体-岩石批式作用的次数。

把 n 推广至无穷，换句话说，假定流体-岩石比（N/n）是一个无穷小量，便可得到流体与岩石连续平衡作用的模型，由

$$\lim_{n\to\infty}\left(\frac{1}{(DN/n)+1}\right)^n=\exp(-DN)$$

所以此时痕量元素的模式方程可写成：

$$Ce^{(r)}=\frac{Co^{(f)}}{D}-\exp(-DN)\left(\frac{C_o^{(f)}}{D}-C_o^{(r)}\right) \tag{10}$$

(10)式即是 Nabelek(1987)所得出的方程

4　对 Nabelek(1987)微分法的校正

Nabelek(1987)将(5)式变形后，关于 N 对 $Ce^{(r)}$ 求微分式，得：

$$\frac{dC^{(r)}}{dN}=\frac{Co^{(f)}-C^{(r)}}{(DN+1)^2} \tag{11}$$

在(11)式右边分母上，想像流体是一个无穷薄的层，令 N 趋于零，将该式化为：

$$dC^{(r)}=(Co^{(f)}-C^{(r)}D)dN \tag{12}$$

积分(12)式得(10)式。

对 Nabelek(1987)的上述推导过程进行考察，现在我们承认(11)式右边的 N 趋于零，则 dN 应是一个二阶无穷小量．于是它的一次积分值 N 应还原为一阶无穷小量，也就是说，(12)式中的 dN 是二阶无穷小量，(10)式中的 N 是一阶无穷小量，其数值应趋于零，这显然与(10)式所表达的物理意义不相符合。如果承认(10)式与(11)式中 N 具不同的物理涵义，则应将二者以明确的方式区别开来。显然，Nabelek(1987)未能实现这一目标。

我们从基本概念出发，给出了一种合理的推导微分方程的办法。

设流体与岩石呈连续平衡作用方式，即每一瞬时都有无穷小量的流体与岩石达到热力学平衡，定义流体-岩石的累积比值为 N（总比值），新增瞬时流体-岩石比为 dN；痕量元素在岩石中的浓度为 $C^{(r)}$，浓度瞬时增量为 $dC^{(r)}$，则由分配定律和质量守恒定律，有：

$$Co^{(f)}dN+C^{(r)}=D\cdot dN\cdot(C^{(r)}+dC^{(r)})+(C^{(r)}+dC^{(r)})$$

改写，得：

$$\frac{dC^{(r)}}{dN}=\frac{Co^{(f)}-DC^{(r)}}{DdN+1} \tag{13}$$

自(13)式自然可以得到(12)式，进而得到(10)式的模式方程。

5　结论

本文以归纳法给出的为流体-岩石体系理想状态下痕量元素模式方程的一般形式，它本身反映了流体批式作用模型，它的下限代表封闭体系模型($n=1$)，上限则是开放体系流体连续作用模型。并且，以概念出发获得的微分方法，对于 *Nabelek* (1987)的微分方程的推导作了有益的改进。

参考文献

1　Grant　J　A. The isocon diagram——a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration, Economic Geology, 1986,81:1976～1982

2 Gresens R L. Composition-volume relationships of metasomatism. Chem. Geol. ,1967,2:47～65

3 Nabelek P I. General equations for modeling fluid/rock interaction using trace elements and isotopes. Geochim. Cos chim. Acta,1987,51:1765～1769

4 O' Hara K. Fluid flow and volume loss during mylonitization:an origin for phyllonite in an overthrust setting. North Carolina,U. S. A. Tectonophysics,156:21～36

5 O' Hara K & Blackburn W H. Volumeloss model for trace-element enrichments in mylonites. Geology,1989,17:524～527

附录:文中各种符号的涵义:

(α):α矿物相
(f):流体相
(r):岩石相
μ_i:元素 i 的化学势
a_i:元素 i 的活度
Ci:元素 i 的浓度
Co:初始态的浓度
Ce:平衡态的浓度
K:平衡常数(见11)式)
Kh:亨利常数
K_D:矿物-流体分配系数
D:岩石-流体分配系数
N:流体与岩石之比(如浓度是体积浓度,这里 N 为体积比;如浓度为质量浓度,则 N 为质量比)
n:流体批式作用的次数
R:气体常数
T:绝对温度(K)

MODEL-EQUATIONS FOR TRACE-ELEMENTS IN A FLUID/ROCK SYSTEM

Liu Deliang　　*Su Yongjun*

(Department of Earth & Space Scince, University of Science & Technology of China)

Abstract

A batch-infiltration model is introduced to a fluid/rock interaction system, and the method of induction is used to give a general equation for modeling fluid/rock interaction using trace-elements. Such a path will enlarge the application of trace-element models.