

# 类白云石矿物沉淀过程中的 化学控制作用：硫酸盐之谜

D. W. Morrow, B. D. Ricketts

**摘要** 白云石作为一个重要的造岩矿物，其成因至今仍未确定。主要的原因是由于白云石在低温条件下难以沉淀。然而，通过对溶液中诸如硫酸根离子和镁的浓度的变化在较易沉淀的类白云石矿物  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$  和  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  沉淀过程中的影响进行研究，可使我们深入了解白云石自身沉淀的环境。

在25—30℃的温度范围内， $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  在含硫酸盐的溶液和不含硫酸盐的碱性溶液中沉淀的难易程度是相同的。类白云石矿物可在这些溶液中沉淀表明，白云石亦可在类似的溶液中沉淀而不必考虑溶解硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的浓度。在有  $\text{BaCO}_3$  晶子的含硫酸盐溶液中只沉淀重晶石而不沉淀钡白云石。其原因可能是由于重晶石的热力学溶解度相对较低，而不是存在溶解的硫酸盐抑制了钡白云石的沉淀。

## 引 言

白云石是许多沉积岩的主要组分，它作为石油储集和碱金属矿床的主岩有着广泛的意义。然而，这一矿物的重要性相对人们对其成因认识的确切程度一直相距甚远(Land, 1980)。实际上，在近地表的温度、压力条件下白云石沉淀中的化学控制作用对于地球科学家们一直是个感兴趣的问题。因为在低于100℃的条件下，实验人员无法获得白云石沉淀(Lippman, 1973; Land, 1980)。所以，有关人员一直在不懈地寻找可以解释在此条件下导致白云石沉淀速率明显减小的化学变量。这些变量通常称为动力要素。

1980年以前，人们已经认识了三个可能的动力要素：(1)  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  比率(Chilingar, 1956; Kinsman, 1973; Gaines, 1980); (2) 碳酸根离子的浓度(Liebermann, 1967; Lippman, 1973); (3) 溶液中离子强度(Badiozamani, 1973; Folk和Land, 1975)。然而，最近由Baker和Kastner(1981)根据在200℃条件下所做的一系列实验的结果提出了另一关于白云石沉淀的动力学控制因素。在这些实验的基础上，Kastner(1983)指出：溶液中硫酸盐浓度的变化是限制低温条件下白云石沉淀和多数矿物沉淀的主要动力要素。如果不是全部，至少有相当数量的天然白云石是因溶液中硫酸盐的浓度逐渐减少而从中沉淀出来的。Baker和Kastner(1981)及Kastner(1983)更进一步地提出，为了在高温(200℃)和低温(<100℃)条件下使白云石发生沉淀，硫酸盐的浓度必须减小到它在海水中的含量(0.028M)的几分之一。

我们已经研究了硫酸盐对  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$  和  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  [ $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  是一个未命名

的化合物)沉淀的影响。我们假设高浓度的硫酸盐应以限制白云石沉淀的同一方式限制这些类白云石矿物的沉淀。在室温条件下, Lippman(1973) 经过长达六个月的实验, 在不含硫酸盐的溶液中沉淀出 $BaMg(CO_3)_2$  (钡白云石)和 $PbMg(CO_3)_2$ 。这些矿物的结构与白云石非常相似且在C轴方向上都具有相同的阳离子类型交替变化的超结构层。它们都具有非常类似方解石层的似菱镁矿层结构。Lippman(1973) 已经提出, 在白云石沉淀过程中菱镁矿层的沉淀肯定是决定其沉淀速率的一个因素。

钡白云石沉淀作用的发生先依赖于由固态 $BaCO_3$ 缓慢释放的钡而后 $BaMg(CO_3)_2$ 发生沉淀, 这一反应显然是对方解石(或文石)与含镁溶液作用发生白云岩化的简单模拟。虽然Lippman的方法与白云石的成因问题存在联系, 使人惊奇的是至今仍没有人沿用他的方法对白云石问题进行探讨。本文重新介绍了Lippman(1973)的方法, 且着重介绍有关利用类白云石矿物阐明白云石成因问题的方法。

## 方 法

在这项研究中的十七次实验中, 将少量的分析纯碳酸盐(100—300mg)(如 $BaCO_3$ 、 $2PbCO_3 \cdot PbOH$ 和 $CaCO_3$ —BDH Chemicals Ltd和Fisher Scientific; X—射线衍射分析表明:这些分析纯碳酸盐分别是毒重石、水白铅矿和方解石)放置在装有500ml含镁水溶液的Erle烧瓶中(见表1、2和表3), 溶液离子强度的范围约在0.25至0.34之间, 相当于略低于海水离子强度的1/2。溶液中组分的变化包括硫酸盐(表1和2)和镁的浓度的变化(表3)。为了避免污染, 所有烧瓶都用塞子堵上, 但没有密封。各碳酸盐的平行试验是在室温(约25℃)以及温度分别为 $50 \pm 2$ ℃和 $80 \pm 2$ ℃的水槽中进行的。实验结束后, 将溶液倒出, 残留的固体在滤靶为铁、放射源为 $Co K\alpha$ 的飞利浦1200X光衍射仪上做粉晶X衍射分析。在扫描电镜上做X光能谱分析。另外, 大多数固体矿物都用扫描电镜拍摄了显微照片。溶液pH值的测定是在25℃和50℃条件下采用Orion Reseach Microprocessor Ionalyzer 901进行的。

## 结 果

表1和表2总结概括了本次研究的成果。表1为在25℃、50℃和80℃的温度条件下不含硫酸盐溶液的数据。各次试验中所获得的产物均以钡白云石和 $PbMg(CO_3)_2$ 为主。这个结果证实了Lippman(1966, 1968)的结论, 并且把他的结论扩展到更高的温度条件下。正如预计的那样, 在温度为80℃以方解石为子晶不含硫酸盐的那次试验中, 未见有白云石生成(表1)。

表2为在25℃、50℃和80℃的温度条件下含硫酸盐溶液的实验数据。在各个温度下, 在加有 $PbCO_3$ 的试验中均见有 $PbMg(CO_3)_2$ 从溶液中沉淀出来。但是在加有固体的 $BaCO_3$ 的试验中却只有重晶石生成, 而没有钡白云石生成。

从表3中可以看出, 在25℃条件下不含硫酸盐溶液中镁的浓度变化的影响。在 $MgCl_2$ 溶解浓度为0.03M和0.3M的实验中, 钡白云石是实验的主要产物, 而当溶液中 $MgCl_2$ 极低(0.003M)时, 则不形成钡白云石。在实验1中(表3),  $BaCO_3$ 保持不变。在大多数实

验中, 伴随主要沉淀物还见有少量其它含镁矿物生成, 这一点不能忽视。水菱镁石是一个很常见的伴生沉淀物(表1、表2和表3)。我们也试图在类似表1和表2的实验条件下用 $\text{SrCO}_3$ 作为固体试剂来获得 $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ 的沉淀。但是在这些条件下的所有实验中 $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ 并不沉淀, 固体反应物仍以 $\text{SrCO}_3$ 的形式残留。

在 $50^\circ\text{C}$ 含硫酸盐和不含硫酸盐溶液中生成的 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 显示了一个菱面体的结晶形态

**表1 不含硫酸盐溶液中复合碳酸盐的沉淀**

实验	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	时间 (天)	加入的碳酸盐 (mg)	产物, 残余固体 (%)
1	25	44	$\text{BaCO}_3$ (200)	钡白云石—95, 毒重石—5
2	25	155	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbOH}$ (300)	$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ —93, 白铅矿—5
3	50	38	$\text{BaCO}_3$ (200)	钡白云石—100
4	50	38	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbOH}$ (300)	$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ —83, 白铅矿—9 未知物1—8
5	80	29	$\text{BaCO}_3$ (200)	钡白云石—64, 水菱镁矿—36
6	80	29	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbOH}$ (300)	$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ —85 水菱镁矿—9, 白铅矿—6
7	80	29	$\text{CaCO}_3$ (100)	方解石—66, 水菱镁矿—30 水氯镁石—4

注: 实验中各起始溶液的组分为:  $\text{MgCl}_2$ —0.03M,  $\text{NaHCO}_3$ —0.002M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ —0.003M,  $\text{NaCl}$ —0.02M

**表2 含硫酸盐溶液中复合碳酸盐的沉淀**

实验	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	时间 (天)	加入的碳酸盐 (mg)	产物, 残余固体 (%)
8	25	44	$\text{BaCO}_3$ (200)	重晶石—87, 毒重石—13
9	25	155	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbOH}$ (300)	$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ —95, 白铅矿—5
10	50	38	$\text{BaCO}_3$ (200)	重晶石—48, 未知物—30 毒重石—11, 泻利盐—11
11	50	38	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbOH}$ (300)	$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ —89, 白铅矿—5
12	80	29	$\text{BaCO}_3$ (200)	重晶石—62, 水菱镁矿—28 毒重石—10
13	80	29	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbOH}$ (300)	$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ —92, 水菱镁矿—5 白铅矿—3
14	80	29	$\text{CaCO}_3$ (100)	方解石—74, 水菱镁矿—21 水氯镁石—5

注: 实验中各溶液的起始组分为:  $\text{MgSO}_4$ —0.03M,  $\text{NaHCO}_3$ —0.02M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ —0.003M,  $\text{NaCl}$ —0.02M

**表3 镁的浓度变化对于钡白云石沉淀作用的影响**

实验	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	时间 (天)	加入的碳酸盐 (mg)	镁的浓度 (M)	产物, 残留固体 (%)
1	25	44	$\text{BaCO}_3$ (200)	0.003	重毒石—100
2	25	44	$\text{BaCO}_3$ (200)	0.03	钡白云石—95 重毒石—5
3	25	44	$\text{BaCO}_3$ (200)	0.3	钡白云石—94 重毒石—6

其它起始溶液的参数包括:  $\text{NaHCO}_3$ —0.02M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ —0.003M,  $\text{NaCl}$ —0.02M

(图1 A和图1 B)。这种菱面体结晶形态与许多现代沉积物例如萨布哈和深海环境中的天然白云石很相似。相反,在25℃沉淀的 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 形成些较大的复杂聚晶,看上去好象是由较小的不完全的菱面体晶体或双晶组成的集合体。

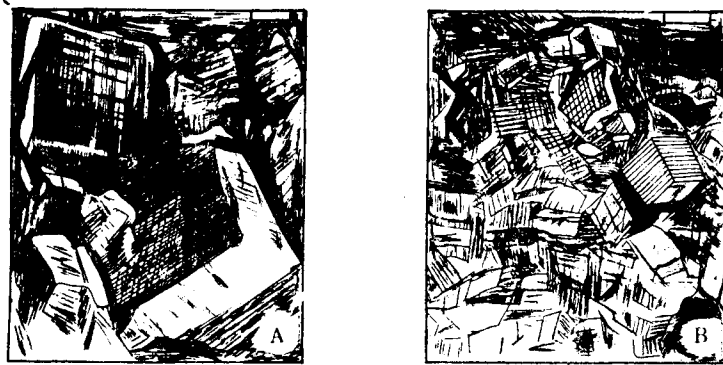


图1 钡白云石和 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 的扫描电镜显微照片

图右上角白杠长度代表4 $\mu\text{m}$ 。A: 为若干 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 菱形晶形的显微形态。它们是在50℃条件下从不含硫酸盐的溶液中沉淀的(表1, 实验4)。KEVEX元素分析表明,在这些晶体中铅的氧化物与镁的氧化物的重量比值约为4.5或7.5;B: 为50℃条件下从含硫酸盐溶液中沉淀出的 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 菱形晶体的集合体(表2, 实验11)。晶体中铅的氧化物与镁的氧化物的重量比值约为7.3

在25℃条件下,所有起始溶液的pH值范围为8.4至9.4。

## 讨 论

从以上资料看来,硫酸盐的浓度变化对于 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 的沉淀没有明显的影响。这一点是十分清楚的。鉴于Baker和Kastner(1981)在高温条件下关于白云石沉淀的实验,这是一个没有预计到的结果。然而,钡白云石仅在不含硫酸盐溶液中沉淀这一事实与Baker和Kastner的结论基本一致。

对于在含硫酸盐溶液中钡白云石不能沉淀这一现象,另一种解释是重晶石比钡白云石更不容易溶解(图2)。但 $\text{BaCO}_3$ 溶解后释放的钡立即以重晶石的形式沉淀,这可能致使钡白云石的沉淀作用无法进行。因为我们没有关于含 $\text{BaCO}_3$ 溶液中钡白云石热力学溶解度的直接资料,所以我们认为在含硫酸盐溶液中无钡白云石沉淀并不能说明活动硫酸盐的抑制作用,而可能反映了重晶石的溶解度相对较低。与此相反,溶解度大得多的硫酸铅矿( $\text{PbSO}_4$ )则为 $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ 的形成提供了机会。在Baker和Kastner的实验中,竞争反应可能也起了一定的作用。

上述资料使人们对Baker和Kastner(1981)所提出结论的普遍性产生了某些疑点。在本次研究的实验条件与Baker和Kastner采用的实验条件之间的可能存在着若干重要差异。这些实验条件上的差异表现在温度、溶液的组分和液—固比等方面。因为在Baker和Kastner的起始溶液中没有溶解碳酸盐,所以对比溶液的组分是非常有意义的。因而,据他们的资料不可能查清过度的碱(如过剩的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ )与硫酸盐浓度对白云石沉淀作用的影响。

在镁浓度低至0.003M(表3,实验1)的溶液中,无钡白云石沉淀这一现象与Lippman(1973 P173)的结论正好相反。我们的数据表明在溶液中出现“钡白云石化”所需镁的浓度

可能有一个临界值。这个临界浓度并不受质量平衡条件所限，因为在 500ml 浓度为 0.003M 的含  $MgCl_2$  溶液中含有  $BaCO_3$  200mg，这个含量是形成钡白云石所需最小量的 15 倍。

## 总结和结论

本次研究的主要目的是通过检查类白云石矿物的沉淀来验证溶解硫酸盐抑制了白云石沉淀作用发生这一假说 (Baker和Kastner, 1981)。

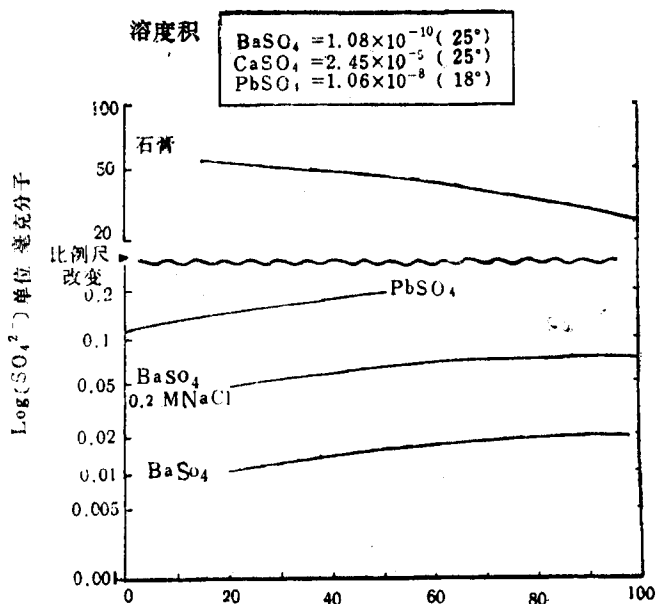


图2 在 0—100℃ 温度范围内，纯水中  $CaSO_4$ 、 $BaSO_4$  和  $PbSO_4$  的溶解度以及在 0.2M NaCl 中  $BaSO_4$  的溶解度图

注：在纯水中  $PbSO_4$  比  $BaSO_4$  的溶解度大一个数量级以上，且  $BaSO_4$  的溶解度随溶液盐度的增大而增大。随着溶液的盐度增大， $PbSO_4$  的溶解度也增大。资料来源于 Linke (1965) 和 Holland 及 Maliuin (1979)

我们的结论如下：

1. 即使在有溶解硫酸盐存在的情况下， $PbMg(CO_3)_2$  也可在 25—80℃ 温度范围内从含镁的碱性溶液中沉淀。这个结果对于溶解硫酸盐在这些温度下是否影响碱性溶液中的白云石沉淀提出了疑问。

2.  $BaMg(CO_3)_2$  即钡白云石在 25—80℃ 温度范围内仅在没有溶解硫酸盐存在的情况下从含镁溶液中沉淀。若溶液中含有溶解硫酸盐，将沉淀重晶石而不是钡白云石。我们初步认为这种结果是由于重晶石的热力学溶解度相对较低所造成的。

3. 我们的研究证实了 Lippman 关于在室温条件下从碱性溶液中能沉淀出钡白云石和  $PbMg(CO_3)_2$  这一论断的正确性，并且把 Lippman 的成果发展到更高的温度条件下。与 Lippman 的数据不同，我们研究的数据指出溶液中镁的浓度有一个极小值或临界值 (0.003M)。在这个值以下，即使满足质量平衡条件，也不形成钡白云石。

译自《Geology》1986, Vol. 14, p.408—410

陈树正 译 程小林 校