

流体氧逸度、pH计算案例分享

郭荣强

2023.12.29

目录

1. 简介
2. 准备工作
3. 矿物相图绘制
4. 硫同位素等值线绘制
5. 图件及数据解读

简介

意义： 获取流体氧逸度和pH能为我们研究流体特征、流体演化过程乃至地质事件提供重要信息。

所需信息：

1. 矿物组合（镜下观察）
2. 流体温压条件（流体包裹体实验）
3. 硫同位素组成（同位素分析测试）

准备工作

1. GWB软件:

GWB官网: <https://www.gwb.com/>

2. python运行环境:

python官网: <https://www.python.org/>

anaconda官网: <https://www.anaconda.com/>

矿物相图绘制

使用GWB可绘制矿物相图，但软件自带数据库支持的温压范围较小，无法满足需求。
因此需要额外的数据库：

<https://bitbucket.org/Tutolo-RTG/pygcc/src/master/docs/output/>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098300405000105#bib17>

矿物相图绘制

相图绘制：打开GWB-Act2，选择File-Open-Thermo Data，打开热力学数据库文件即可将其导入。

1. 在"diagram species"栏选中需要反应物对应的离子，然后点击右边的按钮，选择反应对应的矿物，并设定离子活度。
2. 在"on axes"栏选择坐标轴，将其设定为 H^+ 和 O_2 ，根据需要设定坐标轴范围。
3. 在"in the presence of"栏选择化学反应中的其它组分，并设定好温度、压力。

Basis

Command

Results

Plot

diagram species

 $\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons$

5.0

log activity

on axes

 $\text{H}^{+} \rightleftharpoons$

on x axis

pH

from

2.0

to

12.0

increment

1.0

 $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons$ $\text{O}_2(\text{aq})$

on y axis

log fugacity

from

-50.0

to

-20.0

increment

5.0

in the presence of

 H_2O

1.0

activity

solvent

 $\text{SO}_4^{--} \rightleftharpoons$

0.001

activity

speciates over x-y

temperature

250.0

C

pressure

100.0

bars

add

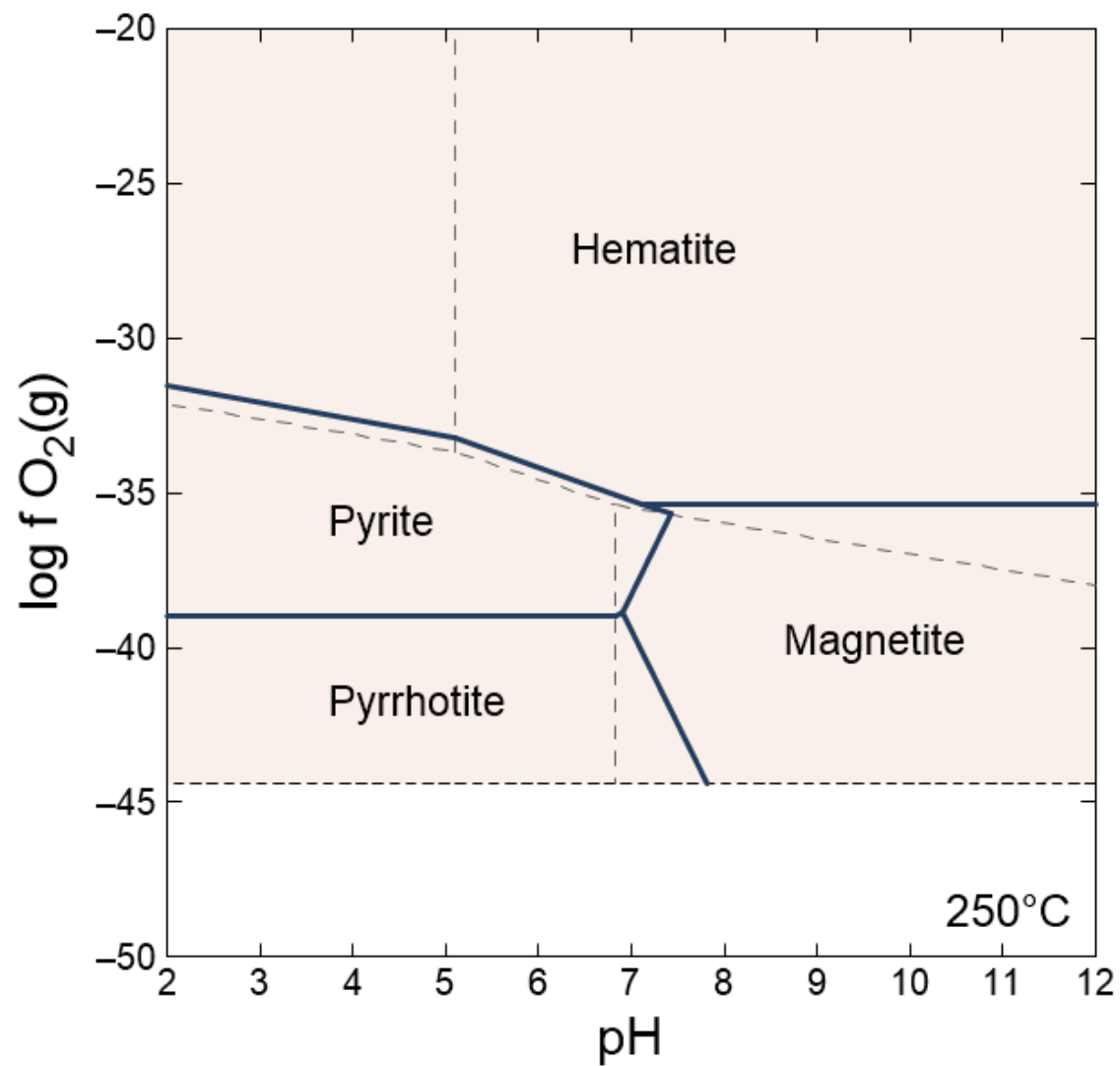
delete

Basis

Command

Results

Plot

Diagram Fe^{++} , $T = 250^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ bar}$, $a[\text{H}_2\text{O}] = 10^5$, $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$, $a[\text{SO}_2] = 10^{-3}$ @speciates

Update Plot

View Results

Basis

Command

Results

Plot

diagram species

K-Feldspar



Al+++

1.0

activity

on axes

H+



on x axis

pH

from

0.0

to

14.0

increment

2.0

O2(g)



O2(aq)

on y axis

log fugacity

from

-50.0

to

-20.0

increment

5.0

in the presence of

H2O

1.0

activity

solvent

K+



0.001

activity

Quartz



SiO2(aq)

1.0

activity

temperature

250.0

C

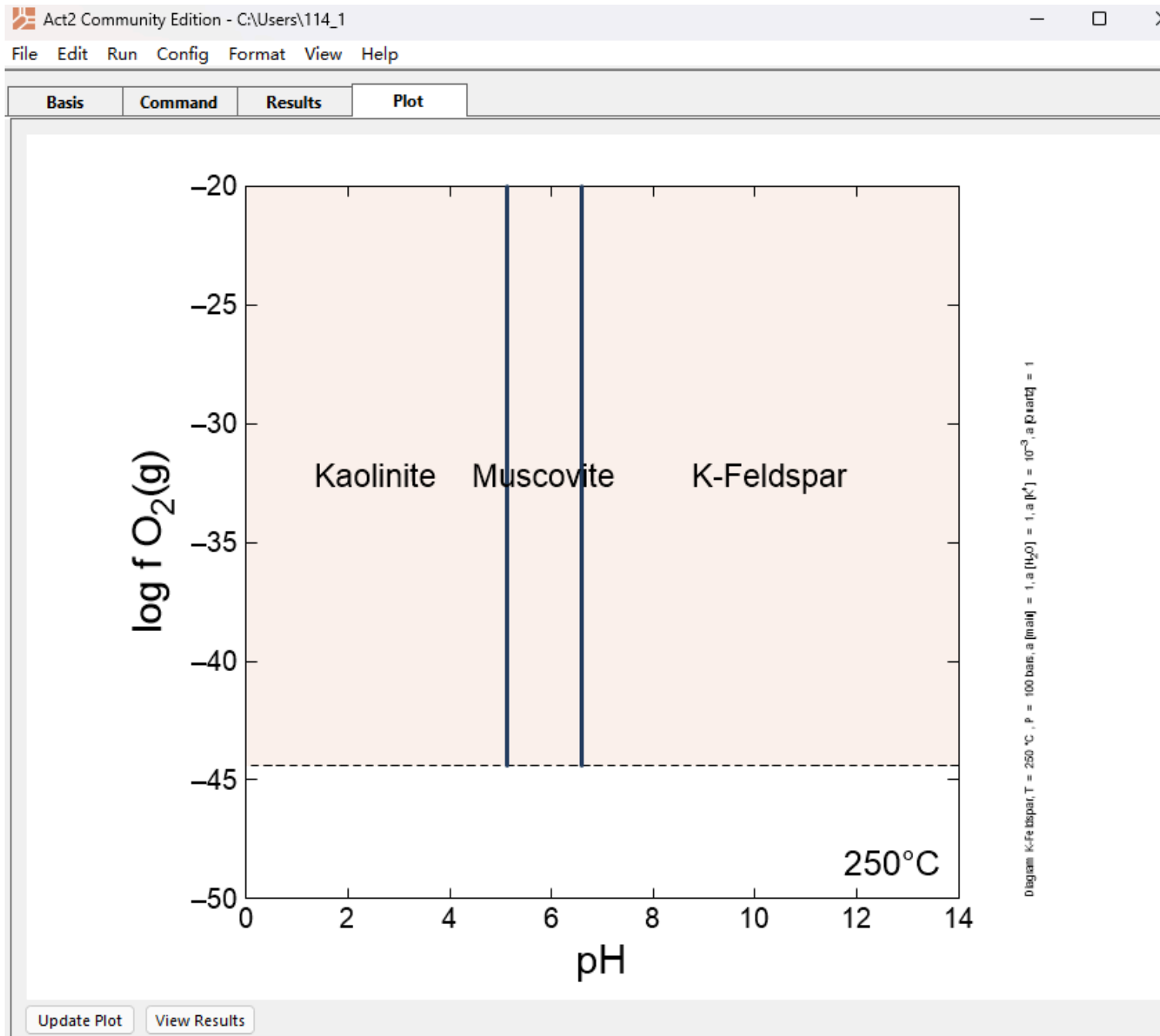
pressure

100.0

bars

add

delete



Basis

Command

Results

Plot

diagram species

 Ca^{++} ⇌

0.001

activity ▼

on axes

 H^{+} ⇌

on x axis

pH ▼

from

2.0

▼

to

12.0

▼

increment

1.0

▼

 $\text{O}_2(\text{g})$ ⇌ $\text{O}_2(\text{aq})$

on y axis

log fugacity ▼

from

-50.0

▼

to

-20.0

▼

increment

5.0

▼

in the presence of

 H_2O

1.0

activity ▼

solvent

 HCO_3^{-} ⇌

0.001

activity ▼

speciates over x-y

temperature

250.0

C ▼

pressure

100.0

bars ▼

add

delete

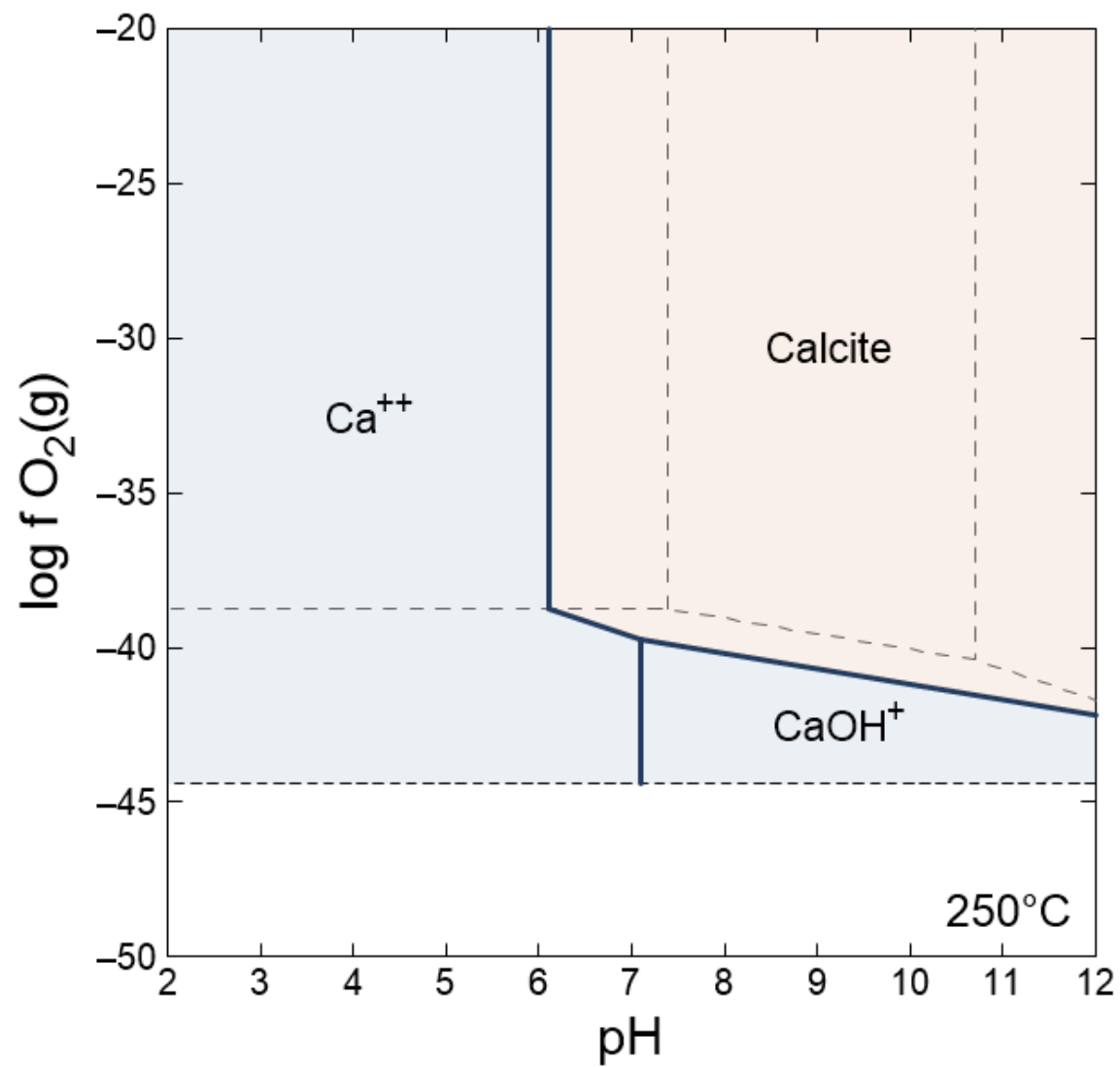
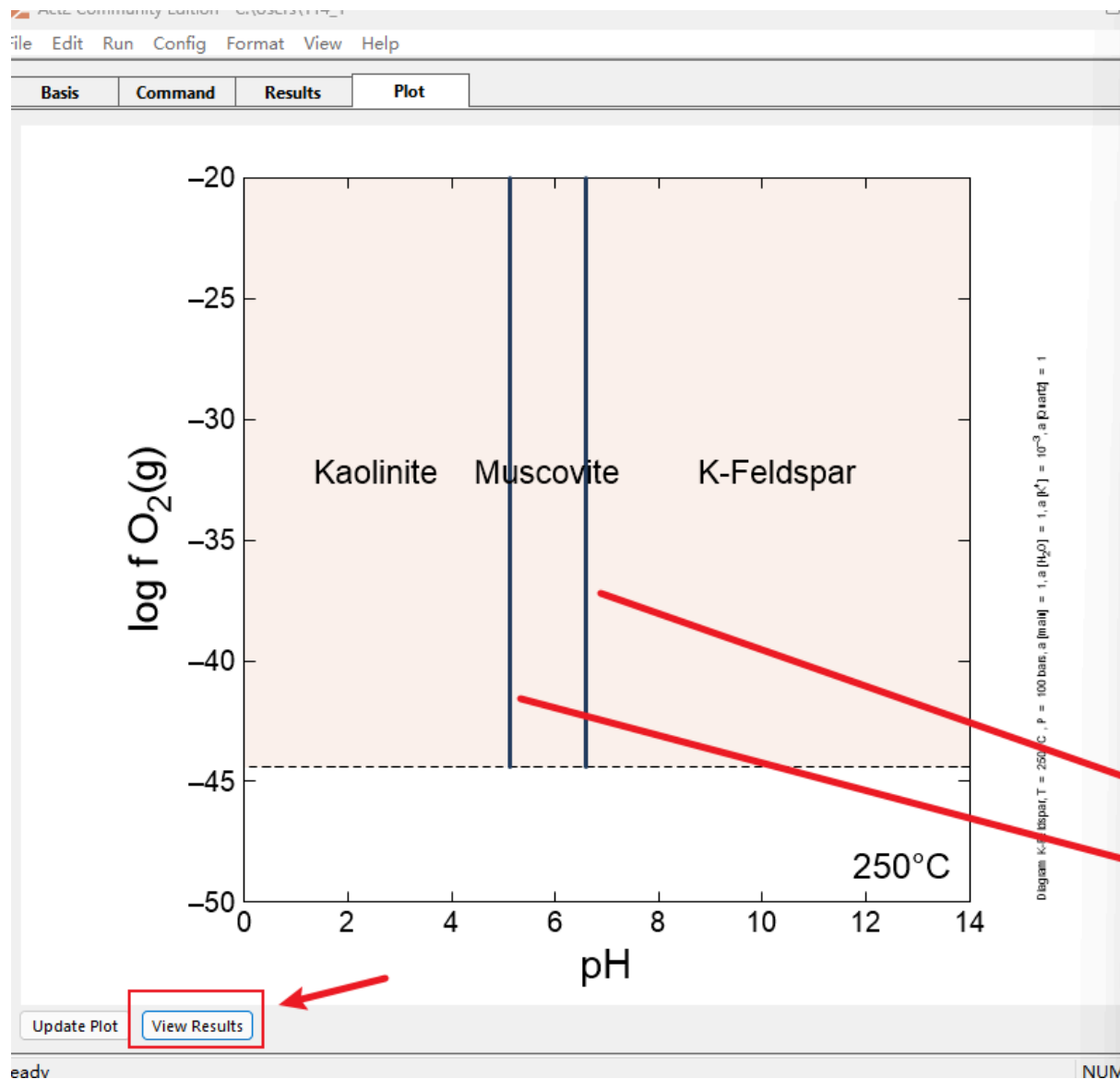


Diagram: Ca⁺⁺, T = 250 °C, P = 100 bars, a(H₂O) = 10⁻³, a(H₂O) = 1, a(HCO₃) = 10⁻³ species



Act2_output.txt

文件 编辑 查看

179 X = 5.922 Kyanite + H₂O + 2 K⁺ + 5 Quartz = 2 Sanidine_high + 2 H⁺

180 Reactants favored Kyanite = Sillimanite

181 X = 7.254 3 Maximum_Microcline + 2 H⁺ = Muscovite + 2 K⁺ + 6 Quartz

182 X = 6.536 2 Maximum_Microcline + 2 H⁺ = Pyrophyllite + 2 K⁺ + 2 Quartz

183 Reactants favored Maximum_Microcline = Sanidine_high

184 X = 5.516 2 Maximum_Microcline + 2 H⁺ = Sillimanite + H₂O + 2 K⁺ + 5 Quartz

185 X = 5.102 Muscovite + H⁺ + 3 Quartz = 1.5 Pyrophyllite + K⁺

186 X = 7.800 Muscovite + 2 K⁺ + 6 Quartz = 3 Sanidine_high + 2 H⁺

187 X = 2.041 Muscovite + H⁺ = 1.5 Sillimanite + 1.5 H₂O + K⁺ + 1.5 Quartz

188 X = 6.901 Pyrophyllite + 2 K⁺ + 2 Quartz = 2 Sanidine_high + 2 H⁺

189 Reactants favored Pyrophyllite = Sillimanite + H₂O + 3 Quartz

190 X = 5.881 2 Sanidine_high + 2 H⁺ = Sillimanite + H₂O + 2 K⁺ + 5 Quartz

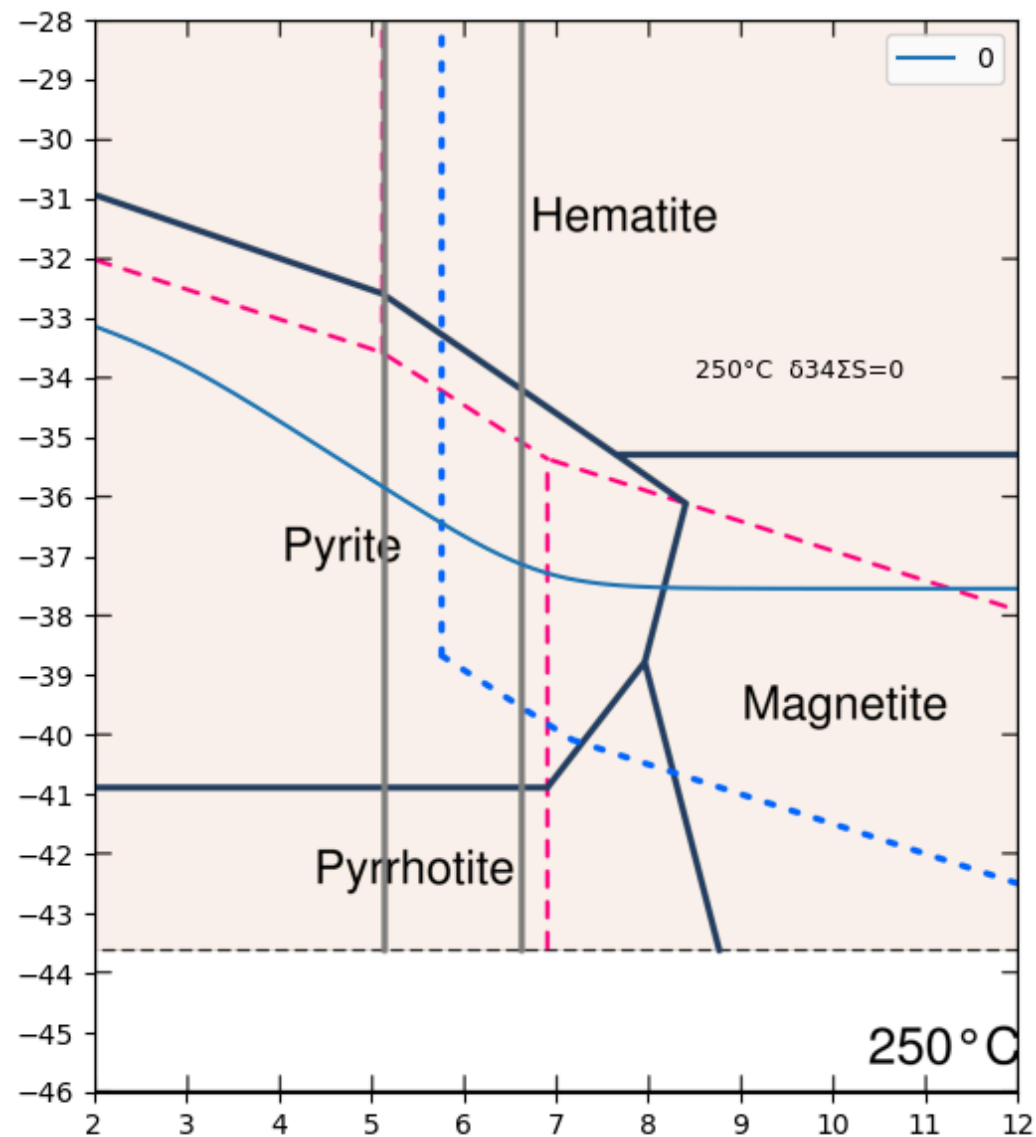
Main Diagram

	pH	O ₂ (g)	pH	O ₂ (g)	Equation Type
K-Feldspar	6.601	-44.376	6.601	-20.000	159 Left
Kaolinite	5.113	-20.000	5.113	-44.376	172 Right
Muscovite	5.113	-44.376	5.113	-20.000	172 Left
	6.601	-20.000	6.601	-44.376	159 Right

行 1, 列 1 22,561 个字符 100% Windows (CRLF) UTF-8


硫同位素等值线绘制

原理：硫的重同位素在不同离子中富集程度不同，且在温压、体系初始 $\delta^{34}\text{S}$ 值、pH、氧逸度确定的情况下可以求得含硫化合物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。将 $\delta^{34}\text{S}$ 值相同的点连接起来，即可得到一条等值线。



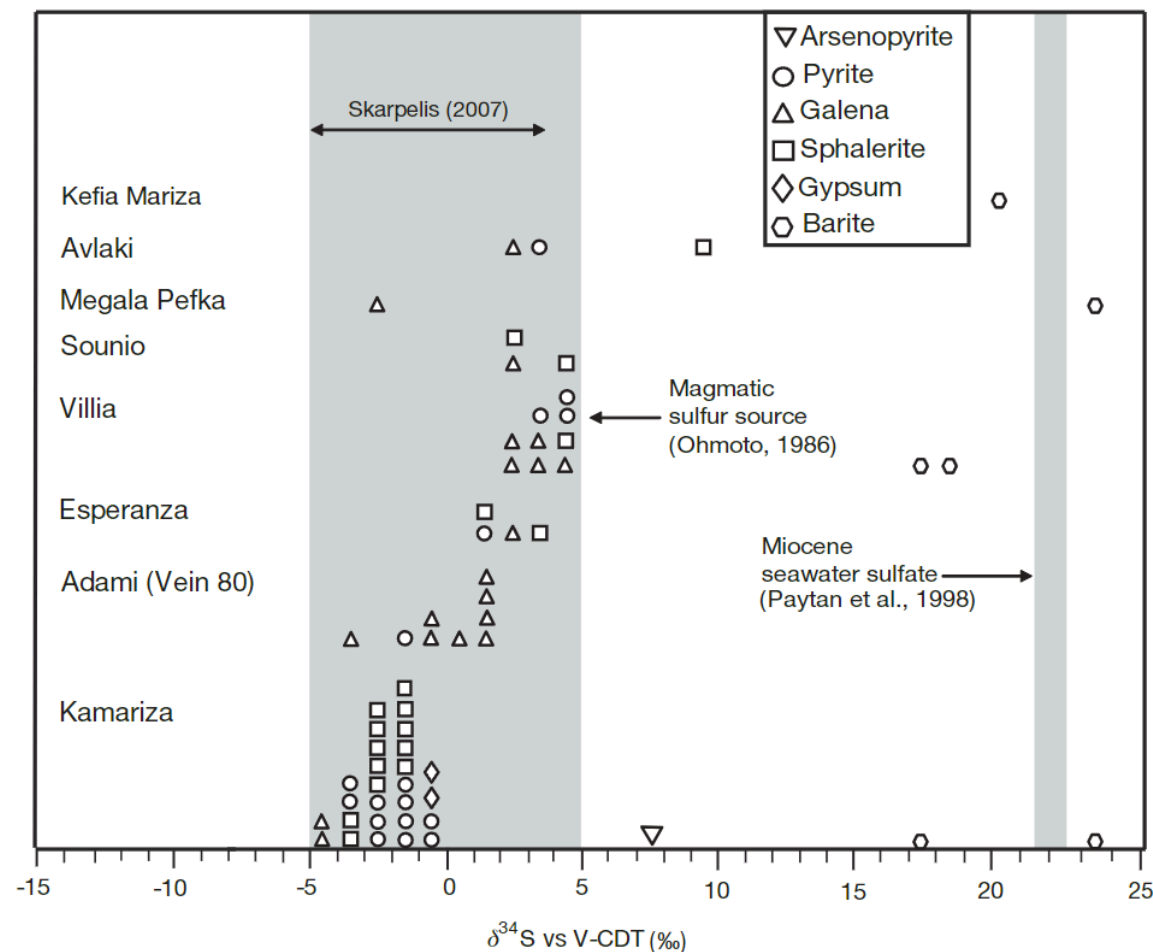
硫同位素等值线绘制

具体操作步骤:

1. 将GWB绘制的底图裁剪（推荐比例 横/纵=6/7，如需改变请在main函数中指定 `figsize=(w, h)`），放入目录，根据温度命名(如300°C对应的图文件名为"300.png");
2. 在python脚本中导入CalcDeltaS，设定好参数，运行脚本即可;
3. output文件夹下即为生成pdf图件，可将其导入到矢量图中进一步处理。

参数说明:

1. T_c 为温度 (摄氏度) ;
2. δ_{totalS} : 体系总的 $\delta^{34}S$ 值, 一般根据不同热液类型取不同的值, 也可根据模拟结果反推;
3. $plot_species$: 含硫化合物种类;



参数说明：

- 4. delta_list: 希望绘制的等值线对应数值，可存放多个数值；
- 5. ranges: 包含各个温度下的pH和log_{fo2}范围；
- 6. use_default_ph_range: 值为真时将会计算default_ph_range范围内的log_{fo2}值，否则只计算ranges对应的值。

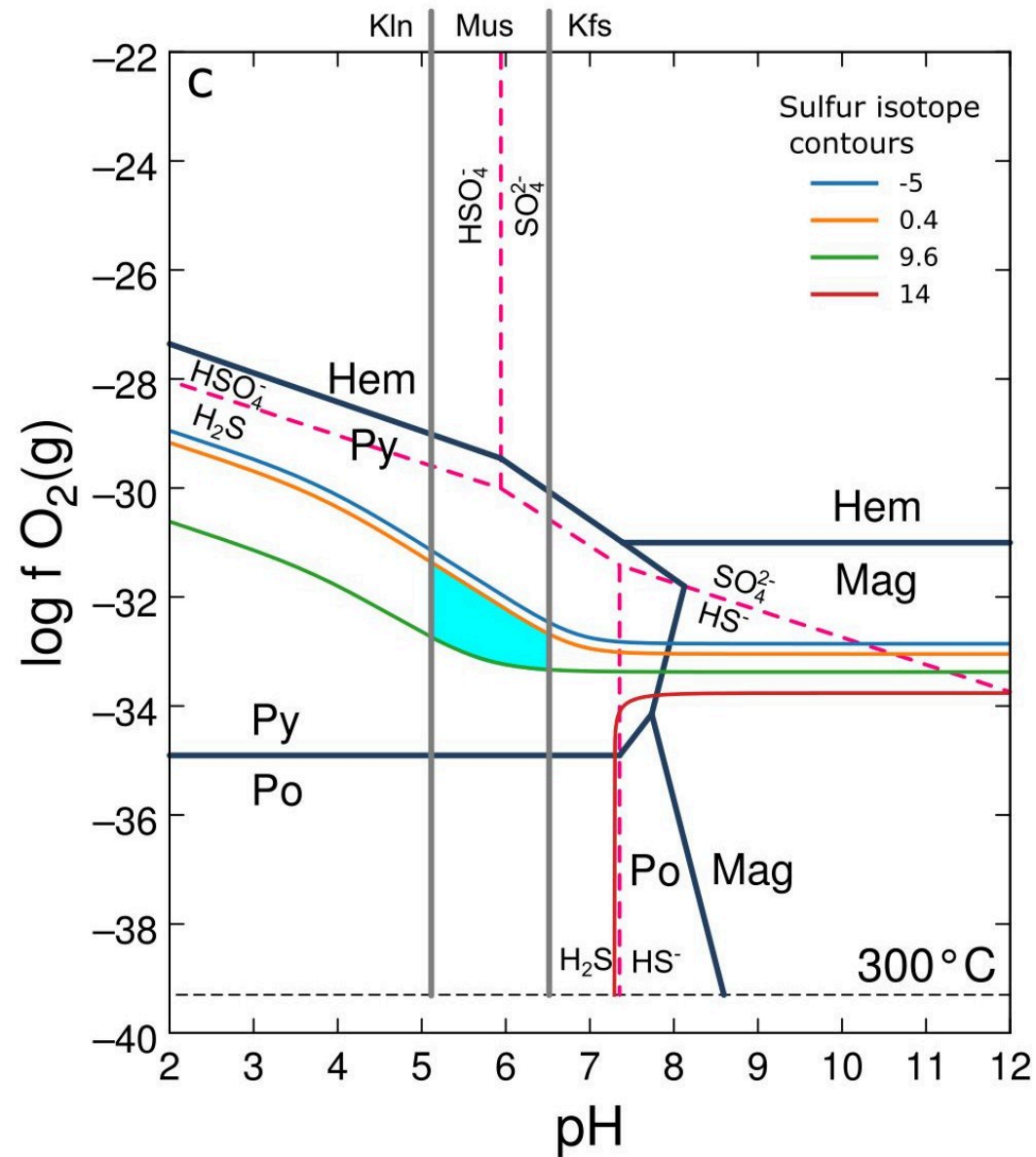
```
import CalcDeltaS as cds

T_c = 250
delta_totalS = 0
plot_species = "FeS2"
delta_list = [0]
ranges = {
    "pH": {
        350: (5.085, 6.400),
        300: (5.113, 6.517),
        250: (5.751, 6.621),
        0: (2, 12)
    },
    "log_fo2" : {
        350: (-36, -18),
        300: (-40, -22),
        250: (-46, -28)
    }
}

# default_ph_range的取值范围和底图一致即可
default_ph_range = (2, 12)
# use_default_ph_range为True时，将会取default_ph_range的ph范围，适合用来
use_default_ph_range = True
print(f"{T_c} degree")
cds.main(T_c, delta_totalS, plot_species, delta_list, ranges["log_fo2"])
```

图件及数据解读

根据相图上各种矿物组合的大致范围，及 $\delta^{34}\text{S}$ 等值线提供的约束条件，即可确定一个更小的氧逸度区间。



Q&A

Q: 可以用免费的GWB社区版吗?

A: 对于本案例来说，社区版完全够用。

Q: 我下载（安装）了python/anaconda，但无法运行，怎么办?

A: 请检查环境变量是否配置完成，具体操作步骤可通过网络搜索获取。

Q: 因为网络问题无法安装运行代码所需的包该怎么办?

A: 请搜索关键词：pip 换源/ anaconda 换源，一般来说更换源服务器后即可正常下载、安装。

Q: 我可以分享源码吗?

A: 当然可以，也欢迎指出我的笔记、代码中的不足之处，共同进步。