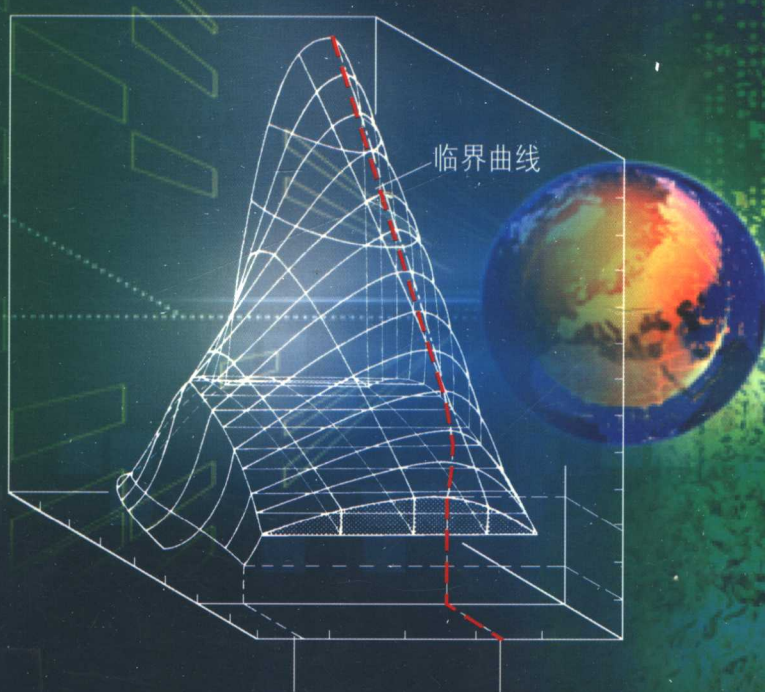


国家地质学基础科学研究和教学人才培养基地系列教材

实验地球化学

第2版

曾贻善 编著



北京大学出版社

国家地质学基础科学研究和教学人才培养基地系列教材

实验地球化学

(第 2 版)

曾贻善 编著

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

实验地球化学/曾贻善编著. —2 版. —北京:北京大学出版社,2003.1
ISBN 7-301-06072-6

I. 实… I. 曾… III. 实验地球化学 IV. P599

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 106749 号

书 名: 实验地球化学(第 2 版)

著作责任者: 曾贻善

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-06072-6/P·0057

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字社 62549189

印 刷 者: 北京飞达印刷有限责任公司

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 22 印张 560 千字

2003 年 1 月第 2 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

印 数: 0001~2000 册

定 价: 35.00 元

内 容 简 介

本书约 56 万字,共分成 10 章,简要介绍了实验研究对于地球科学发展的重要意义,实验矿物学、岩石学和地球化学的发展历史、现状以及高温高压实验设备和技术的基础知识。本书通过实验研究的实例说明实验模型的建立、实验设备和技术以及实验样品鉴定分析方法的选择、实验数据的处理、实验结果的评价和应用。重点介绍实验地球化学(水热流体的物理化学和谱学研究、高温高压电解质稀溶液电导测定、水热流体中的矿物溶解度测定和物种形成、海水-玄武岩相互作用)、实验岩石学(高温常压和高温高压硅酸盐体系熔化关系的研究)和实验矿物学(矿物或矿物组合稳定条件的测定和矿物热力学数值的提取)的代表性研究成果。

本书适用于地球化学和矿物学、岩石学、矿床学专业的师生和科学研究人员,也可供从事化学、材料科学、化学冶金、硅酸盐和化工等方面的科技人员参考。

第2版前言

国内外有关实验地球化学的论著的内容并不相同,这反映人们对实验地球化学认识上的差异。本书作者认为,实验地球化学、实验岩石学和实验矿物学分别是地球化学、岩石学和矿物学的分支学科,虽然这三个分支学科的研究对象不同,但均属实验科学,研究内容也有交叉之处。考虑到实验地球化学的发展历史和研究生培养的要求,作为实验地球化学的教学参考书也应适当介绍实验岩石学和实验矿物学的研究内容,因此这次修订调整了全书章节的总体安排,更新和充实了实验地球化学的内容,补充了实验岩石学和实验矿物学的内容,也修改和纠正了第1版中的某些错误和不妥之处。

修订后的《实验地球化学》全书共分10章:第1章叙述实验设备、实验技术和方法等基础知识,补充了超高压设备和技术简介;第2章~第4章属实验岩石学部分,其中包括高温常压条件下透辉石-钠长石-钙长石体系和高温高压条件下花岗岩体系熔化关系的研究,这是新增加的章节,有关岩浆型磷灰石矿床形成机理的实验研究也归入这一部分;第5章~第6章属实验矿物学部分,其中介绍Ca-Fe-Si-O-H体系中矽卡岩矿物和矿物组合的 p - t - $f(\text{O}_2)$ 稳定关系和汤河原沸石-斜钙沸石的 p - t 平衡关系研究以及Zn-Fe-S体系相关关系和闪锌矿地质计温计压学研究,有关沸石体系相平衡的研究为新增内容;第7章~第10章属实验地球化学部分,其中介绍热液流体物理化学(NaCl-CO₂-H₂O体系的相关关系和物理化学性质)、水热流体的谱学和高温高压电解质溶液电导测定、热水溶液中矿物溶解度测定和物种形成研究以及玄武岩-海水相互作用的实验研究,这一部分由原书的第2章~第4章扩展而成。

希望本书有助于读者了解实验地球化学、实验岩石学和实验矿物学。要强调的是,本书仅介绍了实验地球化学、实验岩石学和实验矿物学的一些重要研究领域或研究实例,并不是这三个分支学科的全部内容。另外,书中所述一些研究结果已经过科学实践的检验,被广泛引用或编入教科书;有些研究的结果可能是有争议的,还有一些研究结果已经被新的工作所修正,甚至被否定。读者切莫囿于书中介绍的具体实验研究数据或结论,而应采取分析的态度,从中吸收有益的经验和教训。

本书的修订和出版由北京大学教材建设基金资助,书中全部插图由许鉴儒同志重新清绘;赵学范同志规范了书中量的符号和单位并纠正了某些文字错误,提高了本书的质量。作者在此谨致诚挚的谢意。

实验地球化学是一门发展迅速的交叉学科,涉及多个研究领域,由于作者水平有限,错误和不妥之处恳请读者批评指正。

曾貽善

2001年冬于北京大学

第 1 版前言

将高温高压实验方法引入地学研究在国外已有一百余年的历史,迄今已取得大量重要成果,为近代地学理论的建立和发展作出了积极的贡献。可以说,高温高压实验研究是近代地学发展的主要基础之一。我国高温高压成岩成矿实验研究起步较晚,与国际先进水平相比还有一段差距。国内地质界一直呼吁开展实验研究,加强实验室建设,培养人材。同时越来越多的地质工作者要求学习、掌握实验地球化学的知识,应用实验成果解决地质问题。而且作者在教学实践中也深感学生十分需要一本系统介绍实验地球化学的参考资料。本书是在“实验地球化学”讲稿的基础上经过整理、修改加工而成,它介绍了实验地球化学的基本知识、主要研究领域的新成果和发展动向,并结合具体的实验研究阐明实验模型的建立、实验方法和设备的选择、实验数据的处理、实验结果的地质意义以及存在的问题等,以期对读者树立正确的实验观,应用实验成果、提出实验研究课题或进行实验地球化学研究有所裨益。

实验地球化学的内容很广、涉及问题很多,限于能力和篇幅不能全面介绍。本书共包括 7 章,第 1 章叙述实验设备、技术和方法等基础知识;第 2 章围绕 $\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相关系和各种物理化学性质的研究,阐述热液流体物理化学研究的概况;第 3 章重点说明通过测定矿物溶解度研究热水溶液中成矿元素络合物稳定性的实验成果,第 4 章以玄武岩-海水反应实验研究为例,介绍自然界非常普遍的水-岩石反应的实验研究情况;第 5 章介绍研究矽卡岩形成物理化学条件的两类合成矿物实验;第 6 章以在探讨闪锌矿地质计温计压作用的过程中对 $\text{Fe}-\text{Zn}-\text{S}$ 体系的深入研究为例,介绍硫化物体系相平衡关系的实验测定;第 7 章是常压高温实验研究的概况,着重叙述有关岩浆型磷灰石矿床成因的实验研究。

要说明的是,鉴于国外实验地球化学的研究水平较高,材料也比较丰富,同时考虑到国内资料易于查找,故本书选用国外资料较多。为了读者便于查证原始文献,每章之后均附有文献目录。

本书第 1 章和第 5 章由戎秋涛、第 2 章由王玉荣、第 3 章和第 4 章由刘玉山、第 6 章由曾骥良、第 7 章由牟保磊等同志审阅,全书由魏菊英同志总审,上述同志在繁忙的科研和教学工作当中抽出时间仔细阅读了初稿并提出了十分宝贵的修改意见。本书在编写过程中还得到赵斌等同志的支持。书中插图由许鉴儒、李芳桂、徐筠同志清绘,照片由薛佳同志复制。作者在此谨致诚挚的谢意。

最后,必须指出,由于作者水平有限,书中错误和不妥之处恳请读者批评指正。

曾貽善

1985 年夏于北京大学地质系

目 录

绪论	(1)
0.1 实验研究的重要性	(1)
0.2 实验研究对发展地球化学理论的作用	(1)
0.3 实验地球化学的研究内容	(3)
0.4 实验地球化学发展简史	(4)
0.5 国内外实验地球化学的研究概况	(5)
参考文献	(6)
第1章 高温高压实验设备和实验技术基础	(9)
1.1 高温高压实验技术基础知识	(9)
1.2 实验地球化学研究常用的高温高压设备	(14)
1.3 水热实验中挥发分逸度的控制	(28)
1.4 静态超高压装置简介	(46)
1.5 小结	(54)
参考文献	(54)
第2章 大气压下高温硅酸盐体系的熔化关系	(61)
2.1 高温常压实验技术简介	(61)
2.2 透辉石-钠长石-钙长石体系相关关系的研究	(70)
2.3 小结	(85)
参考文献	(85)
第3章 花岗岩体系的实验研究	(87)
3.1 实验方法	(87)
3.2 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O 体系的实验研究结果	(88)
3.3 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O 体系的相关关系	(103)
3.4 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O 体系实验结果的地质意义	(111)
3.5 花岗岩熔化实验	(113)
3.6 小结	(114)
参考文献	(114)
第4章 俄罗斯希宾霞石-磷灰石矿床成因的实验研究	(116)
4.1 希宾霞石-磷灰石矿床地质概况	(116)
4.2 磷灰石-霞石-辉石-氟化物体系液体不混溶现象的实验研究	(116)
4.3 氟磷灰石-霞石-透辉石体系相关关系的实验研究	(130)
4.4 小结	(141)
参考文献	(142)

第 5 章 硅酸盐体系矿物相平衡的实验研究	(144)
5.1 Ca-Fe-Si-O-H 体系中钙铁榴石和钙铁辉石等矿物的稳定性	(144)
5.2 汤河原沸石-斜钙沸石相平衡关系的实验测定	(159)
5.3 小结	(167)
参考文献	(167)
第 6 章 硫化物体系相关关系的实验研究	(170)
6.1 硫化物体系实验技术简介	(170)
6.2 Fe-Zn-S 体系的早期实验研究	(171)
6.3 “干”Fe-Zn-S 体系的实验研究	(177)
6.4 热液条件下 Fe-Zn-S 体系的实验研究	(181)
6.5 闪锌矿地质计压作用的实验研究	(190)
6.6 小结	(203)
参考文献	(204)
第 7 章 热水溶液物理化学研究	(208)
7.1 高温高压水的物理化学	(208)
7.2 高温高压盐-水体系的物理化学	(214)
7.3 高温高压气-水体系相关关系的实验研究	(223)
7.4 人工合成流体包裹体研究	(231)
7.5 小结	(238)
参考文献	(238)
第 8 章 水热流体谱学与高温高压电解质溶液电导研究	(244)
8.1 水热流体的谱学研究	(244)
8.2 高温高压电解质水溶液电导的研究	(268)
8.3 小结	(277)
参考文献	(278)
第 9 章 热水溶液中的矿物溶解度研究	(282)
9.1 热液流体中铁矿物的溶解度和含铁物种形成的研究	(282)
9.2 热液流体中化学元素的物种形成研究概况	(303)
9.3 小结	(306)
参考文献	(307)
第 10 章 水-岩相互作用的实验研究	(310)
10.1 玄武岩-海水相互作用研究的地质地球化学意义	(311)
10.2 玄武岩-海水热液反应实验	(312)
10.3 低温玄武岩-海水相互作用的实验研究	(328)
10.4 水-岩相互作用研究的应用背景	(336)
10.5 小结	(340)
参考文献	(341)

绪 论

0.1 实验研究的重要性

科学实验在自然科学的发展当中起着十分重要的作用,因为自然科学理论并不是由生产实践自发产生的,要使从生产实践中得到的感性认识上升为理性认识,必须“将丰富的感性材料加以去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的制作功夫,造成概念和理论的系统”^[4],自然科学在实现这一认识上的飞跃时,常常要利用科学实验。科学实验是从生产实践中分化出来的,又为生产实践服务的一种特殊的社会实践形式^[2],自然科学引入了实验研究就不仅可以从生产实践,而且还能从科学实验中获得材料和经验,这大大扩展了自然科学的实践基础。古代的自然科学研究几乎不进行实验研究,只有在科学技术发展到一定水平的时候才有需要和有可能进行实验研究,系统、科学的实验研究的产生是近代自然科学的起点^[2]。

与对自然界的观察相比,人们在实验研究中处于更加主动的地位,因为实验研究有其独特的优越之处^[2]:

(1) 实验研究是有目的的实践,它不限于搜集和整理各种感性资料,而是与理论研究密切相关。科学家通过建立实验模型简化复杂的自然现象,抓住事物的本质方面,在实验室中可以有意识地控制各种物理、化学或其他条件,摆脱某些偶然因素的影响,深入研究事物的某些部分或者各部分之间的关系。

(2) 科学家在实验室中可以利用仪器设备扩展人的感觉器官的感受能力,获取精细、准确、客观的数据,得到更加丰富的感性认识。

(3) 科学家可以在实验室中研究极端条件(如高温高压)下的反应或者利用仪器设备延缓或加速某些过程的进行以便观测。

地质地球化学过程常在相当大的范围内进行,多延续时间相当长,而且还可能叠加其他过程,可是人们一般只能看到这种复杂、长期过程的结果,难以直接观察过程本身。众所周知,地质地球化学的生产活动以及野外考察是科学家的重要实践形式,但是对于这种实践形式的局限性应有清醒的认识,野外观察、综合分析、总结规律,这些认识环节受到人的感官感受能力和生存条件的限制以及主观因素的影响,因此野外观测得到的知识常常是局部的、表面的,要认识地质地球化学过程的本质和内在的规律,地质学和地球化学和其他自然科学一样,也需要实验研究这种特殊的实践形式。

0.2 实验研究对发展地球化学理论的作用

地球化学是地质学与化学、物理学等基础学科交叉的产物。地球化学的发展及其分支学科的衍生是地球化学不断地引入有关基础科学的理论和方法、相互渗透的结果。由于实验地球化学是一门实验科学,与化学和物理学以及技术科学有天然的联系,而且对这些学科新的进展十分敏感,因而是地球化学与有关基础科学和技术科学联系的重要桥梁,它一方面从相关的基础科学吸取营养,吸引化学、物理学等方面的专家转入地球化学问题研究,丰富和发展地球化学

的理论,另一方面也向相关的基础科学和技术科学提出地球化学发展中需要解决的理论和方法学问题,促进了相关学科的发展。

目前人们只能直接观察地质体出露地表的部分,坑道和钻井达到的深度为数公里,最深也不过十多公里,也就是说只能直接观察地球最表面的部分,地球的大部分以及其中进行的各种地质地球化学过程是无法直接观察的,现在人们有关地球深部的知识主要来自深源包体、高温超高压实验和天体化学的研究成果。

如果将地球化学区分为理论地球化学和应用地球化学的话,实验地球化学应归入理论地球化学的范畴,其主要任务是配合地球化学理论课题开展研究,但它又具有相对的独立性。例如,通过热力学或动力学模拟定量地描述热液地球化学过程是当前地球化学研究的热点之一,为此必须建立热液体系热力学和动力学数据库,这是一项巨大的系统工程,它包括研究流体(气体、热水溶液、超临界流体)的结构和物理化学性质、确定其状态方程式、查明水热流体中化学元素的存在形式、测定不同物种的准确而自相容的热力学和动力学数据以及不同温度和压力下有关反应的平衡常数等。实验地球化学家为此开展了大量的工作,其中水热流体物理化学性质的研究、热水溶液中元素存在形式的测定和热力学数值的提取等已经成为实验地球化学的重要研究方向。近年来由于计算方法的发展和计算机的广泛应用,理论计算和计算机模拟已经可以替代某些实验研究,但是这并不意味着实验研究的重要性降低,而是对实验地球化学研究提出了新的、更高的要求,二者结合将有力地促进地球化学理论的发展。

实验地球化学研究在 20 世纪中后期发展的速度很快,取得了丰硕的成果,现在否定实验研究重要性的地质地球化学家已经比较少了,但是并非所有的人对实验研究的作用已有正确的认识。为了推动地球化学理论的发展,必须提倡地球化学家建立正确的实验观,积极开展实验研究和利用实验成果。在强调实验研究重要性的同时,还应注意实验研究本身的局限性,因为实验研究毕竟是天然过程的简化和近似,过分夸大实验研究的作用,盲目地搬用或无条件地外推实验结果必然导致错误甚至荒谬的结论。还要指出,实验地球化学研究也包括模拟天然过程验证地球化学家的某些推测的实验,这些实验的结果比较直观,容易理解,但如果把实验研究的作用仅仅归结于“验证”就陷入了认识上的误区。

一项实验地球化学研究通常包括下列几个环节:(i) 根据化学和热力学(动力学)原理将地质地球化学研究提出的科学问题转化为能在实验室中研究的化学问题,也就是建立实验模型;(ii) 根据实验模型确定实验中需要控制的条件和测量的变量,选用或创建符合实验要求的设备和相应的分析测试仪器;(iii) 进行实验、收集数据、数据处理和分析;(iv) 应用实验成果。

合理的实验模型是开展成功的实验研究的关键,建立实验模型不仅要考虑所研究的科学问题,同时要考虑现有的实验仪器设备、分析测试条件和实验操作的可能性。实验模型可以是针对地球化学的重大课题(如热液成矿作用),这需要建立一个巨大的实验模型,然后再分解出不同层次的分实验模型,系统地开展实验研究,这类研究不是少数科学家或少数实验室能够完成的,甚至有可能发展为实验地球化学的一个研究领域。根据地质地球化学观察、综合分析提出的具体问题(如某一矿床矿质沉淀的温度压力条件)进行实验研究时,必须将复杂的天然过程加以简化,建立实验模型,突出欲研究问题的本质方面,而不是单纯地“重现”或“模拟”天然过程。

实验设备和技术(包括实验样品分析测试技术)在实验地球化学研究中占有特殊的地位,许多著名的实验地球化学家在发明或改进实验设备和技术方面作出过重要贡献,人们在叙述

实验地球化学的发展历史时也常用某些实验设备和技术的发明作为里程碑^[35]。地球化学实验在实验设备、技术和方法、分析测试、数据处理等方面与物理学实验或化学实验并无本质区别,不同之处是研究对象或针对的问题不同。实验产物的分析和测试也有独特之处。近年来实验地球化学所用的设备和技术有显著的改进,特别是“在线(on line)”和“原位(in situ)”测量技术的应用、计算机采集数据和自动控制技术的引入使得实验地球化学家能够迅速地获取大量精确的数据。实验地球化学家应在实验技术和分析测试技术方面有良好的修养,并与相关学科的科学家密切合作。

实验研究成果的应用是一个十分重要的问题,也是一个比较复杂的问题。有些情况下,应用实验研究成果甚至比进行实验本身还要困难,实验地球化学家必须通过处理实验数据或综合分析实验观察到的现象,将实验结果外推到天然地球化学过程,但是目前还没有现成的运用实验研究结果解决地球化学问题的理论和经验。一些自然科学,特别是技术科学已发展出比较完善的理论或经验使实验研究的成果直接应用到生产实践。例如,人们可以把风洞中飞机模型的空气动力学实验结果经过一定的处理运用到飞机的设计和制造。能否正确、有效的应用实验研究成果主要取决于地球化学家对实验模型和实验研究本身的理解以及对实验研究的特点的认识。总而言之,实验地球化学研究成果的应用还是需要进一步探索的问题。

0.3 实验地球化学的研究内容

目前地球科学家对于实验地球化学研究内容的看法并不完全一致。例如,在 McGraw-Hill 地质科学百科全书中有关“地球化学”的说明中指出,“实验地球化学主要是在实验室内模拟地球内部发生的反应,这些实验条件涉及的压力是 $1 \sim 1\,000\,000$ atm 以上,温度是地表温度到几千摄氏度以上”^[29]。《地质辞典》中对“实验地球化学”的解释是,“指用实验方法来模拟地质作用中地球化学过程的一门科学”^[1]。中国大百科全书(地质学卷)中指出,“实验地球化学是地球化学的一个研究领域。它应用化学原理和现代实验技术,在实验室中模拟自然条件,研究地球化学过程中元素的行为和化学反应的机理”^[7]。国内出版的地球化学教材或参考书中对实验地球化学的说明也不尽一致。国内外名为“实验地球化学”的教材或参考书^[3,6,22,40]的内容很不相同。文摘或文献检索性刊物中有关实验地球化学方面的论文常常归入“实验矿物学、岩石学和地球化学”、“实验岩石学”或其他方面。这种现象并不奇怪,因为实验地球化学还比较年青,不同认识的产生与科学家的研究经历、兴趣和专长有关,也与不同国家或地区地球化学发展的历史和现状有关。随着实验地球化学研究的发展,人们对实验地球化学的研究内容将会逐步形成共识。

作者认为实验地球化学、实验矿物学和实验岩石学分别与地球化学、矿物学和岩石学相对应,三者关系密切而且有共同之处,这三个分支学科都是利用物理和化学的原理和方法在实验室中人工控制的条件下进行实验研究,均属实验科学。但是,实验地球化学、实验矿物学和实验岩石学的研究对象和分析问题的出发点不同。实验地球化学主要从分子、元素和同位素的角度研究流体和流体与固相(熔体)之间的相互作用;实验岩石学的主要研究对象是熔体,重点研究液相线上下硅酸盐熔体相关系,故又称之为“实验岩浆岩石学”;实验矿物学的主要研究对象是固体,着重研究固相线下矿物和矿物组合的稳定关系,有一些文献中称之为“实验变质岩石学”。它们的研究内容大致如下:

1. 实验地球化学

主要研究亚临界和超临界流体以及固体(矿物岩石)-流体(气体、水溶液和流体)相互作用,实验压力通常低于 500 MPa、温度低于 600 °C,与矿床成因的研究和环境科学(核废料和有毒物质的处置)以及技术科学(地热能的开发、核能利用、石油-天然气开采等)关系密切。研究内容包括:高温高压下盐-水、气-水和盐-气-水体系的相平衡关系,热水溶液和超临界流体的结构和物理化学性质、水溶液、热水溶液和超临界流体中元素的存在形式、水(溶液)-岩(矿物或岩石)相互作用(包括界面地球化学)和地球化学过程动力学等。地球化学的一些分支学科也开展相应的实验研究,例如同位素地球化学中有关同位素分馏机理和分馏系数的实验测定、有机地球化学和生物地球化学的有关实验研究等。

2. 实验岩石学

实验岩石学历史悠久,国外已有《实验岩石学》的教材或参考书^[13,37,38]。20 世纪初期的实验多在常压高温条件下进行,以后逐步发展为高温高压条件下(压力一般低于 10 GPa,有或无挥发分存在)进行实验,重点研究硅酸盐体系的熔化-结晶现象,即液相线上线下的相状态及其变化,也包括岩石熔融实验。确定岩浆演化中的各种过程(如结晶分异、液态分离、岩浆混合等)与温度和压力等强度变量的关系,探讨岩浆的产生和演化规律,岩浆活动与地壳-地幔体系演化的关系,建立各类岩石的演化与有关矿床的成因模式。20 世纪 70 年代,实验岩石学与地球化学交叉,因而衍生出新的研究方向,如硅酸盐熔体结构和性质的研究以及高温和高温高压下化学元素在熔体、晶体和流体之间的分配系数测定等。

3. 实验矿物学

实验压力通常低于 1 GPa,温度低于固相线温度,相当热液作用和变质作用的温度和压力条件。主要研究内容是测定矿物和矿物组合的相关关系和稳定条件,矿物的结构、形态和性质、固溶体的成分与物理化学条件的关系,矿物-矿物和流体-矿物之间主要元素、次要元素和微量元素的分配与物理化学条件的关系、矿物量热学研究和矿物的热力学数值测定等。

高温高压地幔矿物学可以认为是实验矿物学与高压物理学结合形成的一个分支学科,实验压力一般高于 10 GPa,直至数百 GPa,温度可达 1000 °C 以上,属超高压和超高温范畴。主要研究地下深部(地幔和地核)物质的状态、性质及其转化,它所涉及的科学问题、使用的仪器设备和技術均与一般意义上的实验矿物学、岩石学和地球化学不同。超高压研究涉及物理学和地球科学的重大基础理论课题,而且具有重要的应用前景。

0.4 实验地球化学发展简史

为了更好地开展我国的实验地球化学研究,有必要了解国外实验矿物学、岩石学和地球化学的发展历史、当前的状况以及发展趋势,但这是一个涉及面很广的问题,需要进行专题研究,这里只作概略介绍。

在 19 世纪,甚至还可以追溯到更早,以 H. L. Vogt 和 J. H. Vant Hoff 等人为代表的欧洲的科学家将物理化学的理论和实验方法引进矿物学和岩石学,进行了合成矿物、高温熔化岩石以及一些简单的水热实验,这时期可以说是实验矿物学、岩石学和地球化学的萌芽阶段,限于当时的实验设备和技术条件,得到的实验结果多为定性的,重现性也差,不过有些实验具有重要意义,例如 1812 年 J. Hall 有关方解石稳定性的高温高压实验(实验温度估计高于银的熔点,最大压力为 27 MPa)在火成论与水成论的论战中驳斥了水成论,因为水成论者认为如果玄

武岩曾经是熔体的话,玄武岩中的石灰岩夹层应当分解,而 J. Hall 的实验表明高压可以阻止方解石的分解^[35]。

20 世纪初期的实验岩石学以美国华盛顿卡内吉研究所(Carnegie Institution of Washington, CIW)地球物理实验室的工作为代表,主要是在高温常压条件下研究具有重要地质意义的硅酸盐体系的相关系,为认识岩浆岩的形成和演化提供了极有价值的实验证据。著名的实验岩石学家 N. L. Bowen 撰写的《岩浆岩的演化》^[11]总结了当时岩浆岩石学和硅酸盐体系相平衡实验研究的成果,是岩石学的经典著作。Eugster^[17]曾专门介绍 N. L. Bowen 在岩石学和实验岩石学等方面的贡献。在这一时期,简单的外加热高压容器^[24]和内加热高压装置^[8,27]也已发明,高温高压下有挥发分参加的硅酸盐体系的实验研究已经开始。

第二次世界大战之后,科学技术有长足的进步。人工合成矿物晶体(例如压电水晶、金刚石等)技术和设备的开发,促进了高温高压实验设备和实验技术的发展,例如 Tuttle 冷封口高压容器^[28]、Yoder 内加热高压设备^[34]以及各种以固体为传压介质的超高压设备的发明为实验研究提供了物质条件;由于经济发展对矿产资源需求的不断增长,地质勘查的大规模进行,矿物学、岩石学、矿床学和地球化学理论研究也得到迅速的发展,再加上基础科学(如物理、化学)和技术科学(如材料、冶金、化工等)的研究也向高温高压方面深入,因而这一时期高温高压实验矿物学、岩石学、地球化学有了较大的发展。

近一百多年的时间里,实验地球化学是在实验岩石学和实验矿物学发展的同时逐步发展起来的,实验地球化学的产生和矿床成因的研究密切相关,1894 年 J. H. Vant Hoff 的学生 R. Löwenherz 根据溶解度实验测定构制了 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相图,这相图包括的矿物有:泻利盐、六水泻盐、水氯镁石、光卤石、钾盐和软钾镁矾等,它被直接用于论证德国 Stassfurt 盐矿床的海洋蒸发岩成因,这可能是最早的实验地球化学的研究^[17]。A. E. Ферсман 曾评价有关热液中钼迁移形式的实验研究是典型的实验地球化学研究^[39]。自 20 世纪 60 年代开始,实验地球化学密切结合金属矿床的成因理论研究,进入了全面发展的时期。Hem^[18]和 Hemley^[19]曾评述当时西方国家实验地球化学研究的进展。在 20 世纪 70~80 年代,计算机、各种新的微量、微区、快速、自动分析测试技术的应用以及各种新型材料的出现,大大提高了实验设备和实验技术的水平,近十多年来,环境科学的发展大大推动了地球化学的进步,实验地球化学也相应地集中于热液体系和低温低压条件下的研究,表现出极强的活力,可以说是实验地球化学发展的黄金时期。

0.5 国内外实验地球化学的研究概况

前已提到,20 世纪 70~80 年代是实验地球化学研究迅速发展的时期,主要是美国、俄罗斯(前苏联)以及德国、法国、日本、加拿大、英国和澳大利亚等国家投入了很大的人力和物力,结合地球科学的重大研究课题进行系统的实验研究,对推动地球科学的发展做出了重要贡献。实验地球化学研究的国际学术交流十分活跃,有关的国际会议有:国际实验矿物学、岩石学和地球化学会议(EMPG)、水-岩相互作用会议(WRI)、水热反应会议(HR)和天然过程热力学会议(TNP)。这些会议定期召开,一般是间隔 4 年左右。现有一系列评述性论文,总结 20 世纪 60~80 年代西方国家实验矿物学、岩石学和地球化学研究的进展,并附有详细的文献目录。例如,有关实验地球化学的评述论文见文献[18,19,25],有关实验矿物学者见文献[12,15,20,21,36],有关实验岩石学者见文献[10,14,16,23,26,30,31,32],关于高压实验地幔矿物学者

见文献[9,33]。

国外以美国和俄罗斯(前苏联)在高温高压实验研究方面的成就最为显著,且各有特色。美国的实验矿物学、岩石学和地球化学研究历史较长,发明了多种重要的实验设备和技术,在相当多的领域处于领先或主导地位。其特点是以热力学理论和方法为指导,强调和重视实验原料的制备、实验条件的精密控制、分析鉴定方法的精度、实验数据的采集和处理以及计算机的应用等。从事实验研究的机构主要是高等学校和科学研究机构,如华盛顿卡内吉研究所、美国国家实验室和美国地质调查所(U. S. Geological Survey)和某些企业所属的研究机构等。俄罗斯(前苏联)的实验地球化学研究自 20 世纪 50 年代起有迅速的发展,其工作也体现出 В. И. Вернадский 和 А. Е. Ферсман 开创的地球化学学派的特点,比较侧重与成矿作用密切有关的热液地球化学过程的实验研究,在某些领域的研究水平也相当高或处于领先地位,且发展速度引人注目。Н. И. Хитаров^[39]曾简单叙述前苏联实验地球化学发展的历史。从事实验研究的机构主要是俄罗斯(前苏联)科学院所属的研究所、其他的研究机构和高等院校等。自 1960 年起,俄罗斯(前苏联)的科学家每年春季举行一次实验矿物学岩石学地球化学学术讨论会,会议简报一般在当年的《Геохимия》杂志的最后一两期发表。欧洲的一些国家,如德国、英国、法国等,侧重实验矿物学和岩石学研究。EMPG 会议即由欧洲各国的矿物学会和欧洲矿业协会(EMU)组织,在各国轮流举行。

应当强调的是,国外实验矿物学、岩石学和地球化学多年来持续发展的动力除了来自矿物学、岩石学和地球化学理论发展的需求之外,重要的是大部分实验矿物学、岩石学和地球化学研究具有应用背景,主要是与材料科学和某些技术科学有关。例如,热水溶液地球化学是当前实验地球化学研究的一个热点,它之所以成为热点不仅仅是因为这一研究领域的重要理论价值,而且还因为它与核废物和有毒物质的处置、地热能的开发和石油-天然气开采等生产活动直接有关,也和材料、冶金、化工和能源等技术科学有关。

我国开展实验矿物学、岩石学和地球化学研究的历史不长,1959 年中国科学院地质研究所首先筹建高温高压实验室,随后一些高等学校和研究单位也投入力量建设实验室,开展成岩成矿模拟实验研究,部分学校开设了有关的课程或讲座。我国实验地球化学发展的道路并不平坦,几起几落,其中的经验和教训值得认真总结。经过近 40 年的的艰苦奋斗,实验地球化学研究已经有所发展。就实验室装备看,大部分实验室已具备开展研究的条件,研究内容也从比较简单的模拟实验逐步转向与地球化学理论发展密切相关的实验研究,涉及的面比较宽,并且取得了一些较好的研究成果。中国矿物岩石地球化学学会和中国地质学会均设有实验矿物学岩石学地球化学专业委员会,组织学术交流。不过要指出的是,在我国地球化学的众多分支学科中,实验地球化学至今仍是一个薄弱环节,与国际先进水平差距较大。这种状况已经引起地球化学界的关注,涂光炽曾强调指出^[5]：“如果实验地球化学得不到及时的较快的发展,将不可避免地影响矿物学、岩石学、矿床学及其他地球化学分支学科的发展,甚至对整个地球科学也要拖后腿”。现已进入 21 世纪,随着我国科学技术水平的总体提高,可以预期实验地球化学也将有较大的发展。

参 考 文 献

- [1] 地质部地质辞典办公室编(1981). 地质辞典(二): 矿物岩石地球化学分册,北京:地质出版社
- [2] 龚育之(1965). 试论科学实验,红旗(1),33~45

- [3] 李兆麟 (1988). 实验地球化学, 北京: 地质出版社
- [4] 毛泽东 (1937). 实践论 (毛泽东选集), 北京: 人民出版社
- [5] 涂光炽 (1986). 前言, 地质地球化学, (11), 1
- [6] 曾贻善 (1987). 实验地球化学, 北京大学出版社
- [7] 中国大百科全书总编辑委员会地质学编辑委员会 (1993). 中国大百科全书——地质学, 494~495, 北京: 中国大百科全书出版社
- [8] H. E. Boeke (1912). Die Schmelzerscheinungen und die Umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats, Neues Jahrb. Mineral. Geol. Abh., 1, 91~121
- [9] P. M. Bell (1979). Ultra-High-Pressure Experimental Mantle Mineralogy, Rev. Geophys. Space Phys., 17, 788~791
- [10] A. L. Boettcher (1975). Experimental Igneous Petrology, Rev. Geophys. Space Phys., 13(3), 75~79, 117~120
- [11] N. L. Bowen (1928). The Evolution of the Igneous Rocks, Princeton Univ. Press, Princeton
- [12] J. V., Chernosky, Jr. (1979). Experimental Metamorphic Petrology, Rev. Geophys. Space Phys., 17, 860~872
- [13] A. D. Edgar (1973). Experimental Petrology, Basic Principles and Techniques, Oxford Univ. Press, Oxford
- [14] D. H. Eggler (1979). Experimental Igneous Petrology, Rev. Geophys. Space Phys., 17, 744~761
- [15] W. G. Ernst (1967). Experimental Metamorphic Petrology, Trans. Amer. Geophys. Union (EOS), 48, 661~666
- [16] H. P. Eugster (1967). Experimental Igneous Petrology, Trans. Amer. Geophys. Union (EOS), 48, 654~661
- [17] H. P. Eugster (1971). The Beginning of Experimental Petrology, Science, 173, 481~489
- [18] J. D. Hem (1963). Aqueous Solutions, Trans. Amer. Geophys. Union (EOS), 44, 518~520
- [19] J. J. Hemley (1967). Aqueous Solutions and Hydrothermal Activity, Trans. Amer. Geophys. Union (EOS), 48, 647~653
- [20] D. A. Hewitt and D. B. Wones (1971). Experimental Metamorphic Petrology, EOS, 52, 73~82
- [21] D. A. Hewitt and M. C. Gilbert (1975). Experimental Metamorphic Petrology, Rev. Geophys. Space Phys., 13, 79~81, 120~128
- [22] J. R. Holloway and B. Wood (1988). Simulating the Earth: Experimental Geochemistry, Boston, Allen & Unwin.
- [23] D. H. Lindsley (1971). Experimental Igneous Petrology, EOS, 52, 67~73
- [24] G. W. Morey (1914). New Crystalline Silicates of Potassium and Sodium, Their Preparation and General Properties, J. Amer. Chem. Soc., 36, 215~230
- [25] D. Richard and F. E. Wickman (eds.) (1981). Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures, Phys. Chem. Earth, 13 & 14
- [26] J. F. Schairer (1963). Experimental Petrology—Silicate Systems at One Atmosphere Pressure, Trans. Amer. Geophys. Union (EOS), 44, 540~541
- [27] F. H. Smyth and L. H. Adams (1923). The System Calcium Oxide-Carbon Dioxide, J. Amer. Chem. Soc., 45, 1167~1184
- [28] O. F. Tuttle (1949). Two Pressure Vessels for Silicate-Water Studies, Bull. Geol. Soc. Amer., 60, 1727~1729
- [29] W. B. White (1979). McGraw-Hill Encyclopedia of the Geological Sciences, ed. by D. N. Lapedes,

McGraw-Hill Book Company, 274~276

- [30] D. R. Wones (1963). Experimental Petrology at Moderate Pressures, Trans. Amer. Geophys. Union (EOS), 44, 542~548
- [31] P. J. Wyllie (1971). Melting Relations, EOS, 52, IUGG 153~IUGG 156
- [32] P. J. Wyllie (1990). Experimental Petrology— Quantitative Boundaries for Petrogenesis, Proc. Indian Acad. Sci. Earth, 99, 5~19
- [33] P. J. Wyllie (1995). Experimental Petrology of Upper-Mantle Materials, Process and Products, J. Geodyn. , 20, 429~468
- [34] H. S. Yoder, Jr. (1950). High-Low Quartz Inversion up to 10 000 bar, Trans. Amer. Geophys. Union, 31. 827~835
- [35] H. S. Yoder, Jr. (1980). Experimental Mineralogy: Achievements and Prospects, Bull. Mineral. , 103, 5~26
- [36] В. С. Балицкий (1983). Экспериментальная Минералогия и Синтез Монокристаллов, Советская Геол. , No. 10, 101~108
- [37] А. С. Гинзберг (1951). Экспериментальная Петрография, Изд. Ленингр. Гос. Ун-та, Ленинград
- [38] Е. Н. Граменицкий и А. Р. Котельников (1984). Экспериментальная Петрография, Изд. Моск. Гос. Ун-та, Москва
- [39] Н. И. Хитаров (1983). К Истории Развития Экспериментальных Исследований в Геохимии, Геохимия, 1655~1660
- [40] 饭山敏道,河村雄行,中嶋悟 (1994). 实验地球化学, 东京大学出版会

第1章 高温高压实验设备和实验技术基础

良好的实验设备、正确的实验技术和方法是获取高水平实验地球化学研究成果的基础。天然地球化学过程涉及的温度压力范围很宽,从常温常压一直到高温超高压,如果考虑地外星体环境可能还包括低温负压的实验条件,因此实验地球化学研究涉及的温度压力范围也非常宽。常温常压实验设备和技术与化学、物理学和生物学的实验设备和技术相近,读者比较熟悉。本章只介绍有关高温高压实验技术的基础知识和一些常用的实验设备(重点是水热实验设备)。

1.1 高温高压实验技术基础知识

温度和压力是描述地球化学过程的两个重要强度变量,也是实验地球化学研究中最关注的两个参数。

(一) 高温技术基础知识

1. 高温的产生

电流通过具有一定电阻的电热元件将电能转化为热,根据这一原理可制造产生数百摄氏度到 1800°C 的高温电炉,电炉通常由电热元件、炉衬和炉壳三部分组成。如果实验要求更高的温度,电炉的结构和加热元件,甚至加热原理均与一般电炉不同。

(1) 电热元件 电炉工作温度低于 1000°C 时用高电阻合金(如Ni-Cr和Fe-Cr-Al合金等)电热元件(电热丝或电热带),工作温度为 $1000\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 时使用碳化硅电热元件(棒或管), $1350\sim 1600^{\circ}\text{C}$ (最高达 1800°C)时用铂、铂铑合金丝或硅化钼电热元件(棒或管)。电炉中电热元件的温度应比电炉工作温度高 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 炉衬 炉衬包括炉膛和隔热层两部分,其厚度与电炉工作温度和炉衬材料性质有关。炉膛由耐火材料制成,其作用是固定或支撑电热元件;隔热层由保温材料(石棉、硅藻土、矿渣棉和硅铝酸棉等)构成,其功能是尽可能地减少电炉的热散失。

(3) 炉壳 一般用薄钢板制造,其作用是保护炉衬和封闭电炉,电炉炉壳应接地。

使用电炉时,应先测定炉膛的温度分布和恒温区的大小和位置,并注意使用过程中恒温区的漂移。

2. 温度测量

实验室中一般用温度计测量温度,温度计是利用某些物质的性质(如体积、长度、电阻和电势等)变化与温度的依从关系制成的。实验研究中可用水银温度计或铂电阻温度计测量高达数百摄氏度的温度;更高的温度通常用热电偶与毫伏计或电位差计配合进行测量,正确选择和使用各种热电偶及其配用仪表是准确测量温度的关键;超高温实验则需要用光学高温计或其他仪器测量温度。

两种化学成分不同的金属或合金丝一端焊接就构成热电偶。热电偶的焊接端(热端)置于欲测温处,由于热端和冷端(开放端)温度不同,在热电偶的热端和冷端之间产生一电势差,温差电势的数值取决于冷端和热端的温度差和组成热电偶金属的性质。若固定或已知冷端的温度,测量温差电势就可以知道热端的温度(待测温度)。高温高压实验中常用的热电偶有两种: