



中国科学院地球化学研究所
Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences

地球化学进展

—— 30 届国际地质大会文集

DEVELOPMENTS IN GEOCHEMISTRY

Contribution to 30th International Geological Congress

贵 州 科 技 出 版 社

Guizhou Science and Technology Publishing House

主编:

涂光炽
欧阳自远

副主编:

谢鸿森
高振敏
徐仲伦
张哲儒
黄伯钧

编委会成员:

王中刚
李朝阳
禰锐光
裘愉卓
洪业汤
万国江
胡瑞忠
杨卫东
王兴理
何芝兰
唐月青
侯晓风

Editors in Chief

Tu Guangchi
Ouyang Ziyuan

Deputy Editors in Chief

Xie Hongsen
Gao Zhenmin
Xu Zhonglun
Zhang Zheru
Huang Bojun

Editorial Board

Wang Zhonggang
Li Chaoyang
Xuan Ruiguang
Qiu Yuzhuo
Hong Yetang
Wan Guojiang
Hu Ruizhong
Yang Weidong
Wang Xingli
He Zhilan
Tang Yueqing
Hou Xiaofeng

前 言

中国科学院地球化学研究所建立于 1966 年 2 月,是以资源、环境为主要研究内容,地球化学、矿物学为主要学科方向的综合性专业科研机构。现有职工 416 人,其中高级科技人员 128 人,中级科技人员 131 人。目前有中国科学院院士 3 人(涂光炽、郭承基、欧阳自远),博士生导师 13 人,硕士生导师 41 人。他们中不仅有一批学术造诣较深、蜚声中外的专家,而且更有一大批年富力强、学术思想活跃的中、青年学者。

地化所的主要学科方向是地球化学和矿物学。地球化学以基础研究为主,重点是矿床地球化学和环境地球化学。矿物学以应用基础研究为主,重点发展矿物材料学及固体废弃物资源化技术。两学科均以协调人与自然的的关系为中心,围绕矿产资源、能源、生态环境、地质灾害、矿物新材料与地球化学新技术等领域的任务,促进国民经济与科学技术的发展。

地化所目前设有环境地球化学国家重点实验室、中国科学院矿床地球化学开放研究实验室、贵州高原喀斯特山区生态环境综合试验站、环境地球化学研究室、矿床地球化学研究室、矿物学研究室、矿物材料研究室、地球深部物质研究室、稀土元素地球化学研究室、国土资源整治和灾害预测遥感开放研究中心、天然矿泉水研究开发中心、非金属材料研究开发中心、有机地球化学研究开发中心、超临界 CO_2 萃取研究开发中心等研究和开发机构。

30 年来地化所承担各类研究项目(课题)近 1000 项,其中国家重大基础理论和国家攻关课题就有 100 项。迄今已出版专著 130 余部,发表学术论文 6000 多篇。获省、部级以上科技成果奖励 203 项,其中国家级奖 45 项、中科院奖 125 项、省部级奖 33 项。

地化所不仅是地球化学、矿物学研究的基地,同时也是人材培养的基地,是国家确定的五个专业的硕士学位、地球化学和矿物学两个专业的博士学位授予单位,同时也是国家确定的地球化学博士后流动站的建站单位。迄今已培养硕士 206 人、博士 94 人,博士后 50 人。

为了保证科研工作的完成,我所装备了一系列先进的仪器设备,拥有等离子质谱、等离子光谱、X 荧光光谱、电子探针、高分辨电镜、S-100 多道能谱仪、Tr-2500/LL 液闪仪、Series 20/2808 氦计数器、气体同位素质谱计(MAT252)、原子吸收光谱仪(PE-5100)、元素分析仪(PE2400 Series)、SGI 计算机工作站等。

我所主办的学术刊物有:《中国地球化学学报》(英文版)、《矿物学报》、《地质地球化学》、《矿物岩石地球化学通讯》、《矿床地球化学开放实验室年报》和《环境地球化学国家重点实验室年报》。

我所与世界 45 个国家和地区建立了人员和学术交流关系。此外,我所还与 30 所研究机构和大学建立了联系,合作项目达 40 多项。在“改革开放”方针和“科教兴国”战略指引下,地化所将立足于两室(两个开放室)一站(生态综合实验站),搞好基础研究,同时抓好科研成果的转化,注重和加强跨世纪人才的挑选和培养,为地球化学、矿物学等学科的发展和我国的经济建设,作出应有的贡献。

本论文集收集了我所研究人员所撰写的部分研究成果论文,希望能在 30 届国际地质大会上与国外同行进行交流。我们希望本论文集能够起到抛砖引玉的作用。

欧阳自远 中国科学院院士

1996.6

INTRODUCTION

The Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, was founded in February, 1966 and it is a comprehensive specialized research institute with mineral resources and environmental science as its main research subjects and geochemistry and mineralogy as its main research orientations. At present, the institute has a total of 416 employees, of whom there are 128 senior scientists and technicians and 131 medium-rank ones, including three academicians of the Chinese Academy of Sciences, 13 doctoral student tutors and 41 master student tutors. The institute is fortunate enough to have not only quite a number of scientists of great academic attainments who are well known both at home and abroad, but also a considerable number of middle-aged and young scientists in their prime.

The key research subjects of the Institute of Geochemistry are geochemistry and mineralogy. In geochemistry the main efforts are devoted to basic research with the focus placed on ore deposit geochemistry and environmental geochemistry. Equal attention is given to both pure and applied researches on mineralogy with the emphasis on the development of mineral materials science and new techniques of re-utilizing solid wastes. The two branches of geoscience—geochemistry and mineralogy center on coordinating the relationship between human beings and nature with mineral resources, energy resources, ecological environment, geological disasters, new mineral materials and new geochemical techniques as the principal tasks so as to promote the development of national economy and science and technology.

Now operated under the Institute of Geochemistry are the following laboratories: the State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, the Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry under the Chinese Academy of Sciences, the Comprehensive Experimental Station of Ecological Environment in Karst Highland Areas on the Guizhou Plateau, the Laboratory of Environmental Geochemistry, the Laboratory of Ore

Deposit Geochemistry, the Laboratory of Mineralogy, the Laboratory of Mineral Materials, the Laboratory of Earth's Deep Interior Materials, the Laboratory of REE Geochemistry, the Laboratory of Physical and Chemical Analysis, the Department of Information and Documentation, the Laboratory of Technology, the Open Research Center for State-Owned Land Resources Management and Natural Calamity Prediction and Remote Sensing, the Research and Development Center for Natural Mineral Water, the Research and Development Center for Nonmetal Materials, the Research and Development Center of Organic Geochemistry, the Research and Development Center for Supercritical Fluid Extraction of Biotic Resources, etc.

In the past 30 years, the Institute of Geochemistry has undertaken a variety of research projects totaling about 1000 in number. Among them, there are more than 100 state key projects. Till now, more than 130 monographs and more than 6000 research papers have been officially published. The institute has won 203 Scientific and Technical Achievements Awards including 45 state-level, 125 CAS-level and 33 provincial and ministerial-level awards.

The Institute of Geochemistry is not only the research base of geochemistry and mineralogy, but also one of the important bases for fostering qualified scientists and technicians. The institute is the unit which has been authorized to confer the Master-degree titles on those students engaged in the five state-assigned specialties and the Ph. D-degree titles on those students specializing in geochemistry and mineralogy. Meanwhile, it is also the unit authorized by the state to set up the geochemistry post-doctor circulation station. Up to now, there have graduated 206 master students, 94 doctoral students and 50 post-doctors.

In order to guarantee the accomplishment of our research work, our institute is equipped with a number of sophisticated instruments and facilities including ICP mass spectrometer, plasma emission spectroscope, X-ray fluorescence spectrometer, electron microprobe, high-resolution electron microscope, S-100 multichannel analysis system, Tr-2550/LL liquid scintillation system, radon counting system (Series 20/2808), MAT-252 mass spectrometer, PE-5100 atomic absorption spectrophotometer, element analyzer, (PE-2400 Series I-ICHNS), SGI

supercomputer work station, etc.

The professional journals sponsored by our institute include "Chinese Journal of Geochemistry" (English edition), "Acta Mineralogica Sinica", "Geology and Geochemistry", "Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry", "Annual Report of the Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry" and "Annual Report of the State Key Laboratory of Environmental Geochemistry".

Under the guidance of the policy of "reforming and opening to the outside world" and the strategy of "relying on science and education to make our country modernized", the Institute of Geochemistry attaches great importance to the development of the two open laboratories and the comprehensive ecological environment experimental station and places the focus on basic research. At the same time, it will pave the way for the commercialization of scientific results. In addition, the choice and training-up of cross-century talents will be emphasized and further strengthened so as to make the necessary contributions to the development of geochemistry, mineralogy and other disciplines, as well as to the economic construction of our country.

Collected in this volume are some of the research papers reflecting the developments in geochemistry and the achievements obtained by the scientists of our institute in recent years, with an attempt to exchange their views and ideas with overseas colleagues at the 30th International Geological Congress. We wish this volume could offer a few common place remarks by way of introduction so that our overseas colleagues may come up with valuable opinions.

Ouyang Ziyuan

Academician of the Chinese Academy of Sciences

目 录

西南低温热液改造矿床成矿域特征	涂光炽 张宝贵(1)
含水高温高压实验和地球深部超临界水行为特征的讨论	谢鸿森等(5)
湘黔下寒武统黑色岩系中贵金属的地球化学	高振敏 李胜荣(11)
动态高压矿物学——矿物学研究的一个新发展方向	谢先德 陈 鸣(17)
低温矿床找矿某些问题研究	张宝贵等(22)
低温银矿床的主要类型及其地质特征	董振生等(27)
河台金矿剪切带的地球化学特征	吴学益等(31)
粤西金矿带花岗岩型和接触带型金矿的矿床地质及同位素地球化学特征	邵树勋 张玉学(37)
含金剪切带中流体演化与金矿成矿——以琼西剪切带金矿床为例	夏 勇(42)
河北省东坪碱性岩金矿中金与铍的地球化学相关性	罗泰义 高振敏(49)
中国铈矿床和含铈矿床地球化学研究	张 忠等(53)
中国与沉积岩有关的萤石矿床成矿地质及稀土元素地球化学特征	曹俊臣等(58)
地球大气圈和水圈的成因及其历史演化	陈 福(66)
南黄海沉积物中某些金属元素的地球化学行为的探讨	林茂福等(74)
纳米物质的地球化学活性	姜泽春(80)
陨石成因的新解释及其地球化学意义	侯 渭等(84)
清镇喀斯特地区生态环境整治规划研究	蒋九余等(88)
贵州岩溶地区红土磁学性质及其发生机理	朱立军等(93)
阿哈湖季节性铁锰污染的生物地球化学	万 曦 万国江(99)
高温超高压下 $\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{30}\text{Fe}_{30}$ 合金与含水叶蜡石反应的研究	朱成明等(103)
煌斑岩类与花岗岩类熔体分离高温高压初步实验	黄智龙等(108)
小渡口有孔虫化石群古环境意义的锶同位素判据	王世杰(112)
准噶尔盆地西北缘油—油—岩对比研究	史继扬等(118)
氨基酸在第四纪地层对比中的意义	向明菊等(122)
历史时期(1789~1988年)松花江径流量变化趋势的重建	刘广深等(126)

西南低温热液改造矿床成矿域特征

涂光炽 张宝贵

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002)

摘 要 西南低温热液改造矿床大体包括扬子地块西南缘一百多万平方公里的广大地域。它东与华南褶皱系毗邻, 西到云南三江地区, 南至中越边境, 北与四川接壤, 地域广阔、矿种齐全、类型之多、规模之大、组合之复杂可堪称世界低温热液改造矿床成矿域之最。本文从七个方面, 即以我为主多组分成矿、燕山期和喜山期成矿、褶皱与断裂双重控矿、相变带多岩性组合控矿、有机质参与成矿作用、与岩浆岩无成因关系和改造矿床的围岩蚀变对该成矿域进行了述论。

关键词 西南成矿域 低温热液改造矿床 改造矿床成矿时代 汞锑砷金铀

西南成矿域中除了丰产 Al、P、S、Fe、Mn 等沉积矿床外, 更以 Hg、Sb、As、Tl、Au、Ag、Cu、U、萤石、水晶、冰洲石和石膏等低温改造矿床高度密集为特色。其中包括有世界锑矿之冠的锡矿山锑矿床、有闻名遐迩的湘黔汞矿带中的大型、超大型汞矿床, 有贵州省烂泥沟超大型卡林型金矿床, 有云南省乐马厂和白牛厂新发现的大型、超大型银矿床等。

更令人兴奋的是, 近年来在上述低温改造矿床产区及其毗邻地区又相继发现分散元素独立矿床。如贵州省滥木厂与汞矿密切相伴的汞铊矿床和云南省南华与砷相伴的砷铊矿床^[1]; 云南省临沧与铀相伴的锆矿床; 贵州省牛角塘与铅锌相伴的镉矿床; 四川省石棉县大水沟的碲矿床^[2,8]和四川省会理县鹿厂和大铜厂的铜硒矿床等。西南成矿域中的各种低温热液改造矿床, 尽管矿种各异, 有各自的成矿特点, 但由于它们受共同的成矿环境和诸多地质因素(包括基底、盖层、岩性、构造、物质来源和改造作用)的制约, 故使它们彼此共居于同一成矿域之中, 使多种成矿组分在矿石、矿体和矿床中形成你中有我、我中有你的伴共生统一整体展布势态。

1 以我为主多组分成矿

低温热液改造矿床几乎无一例外都是以一种或二种组分为主, 兼多种有益组分的共生矿床。以金矿为例, 有锑金矿、汞金矿、砷金矿、砷锑金矿、钨锑金矿和碲铋金矿等。就是锡矿山锑矿也伴有多种有益组分, 普遍含硒和镉, 还含有微量银和金。贵州晴隆大厂锑矿床, 其辉锑矿和萤石紧密共生, 并产有巨晶石膏矿床。云南老厂萤石矿床中有辉锑矿体产出。广西和贵州的水晶矿床中普遍产有辉锑矿、雄黄和雌黄。贵州牛厂冰洲石矿床中含有黄铁矿。贵州省滥木厂汞铊矿床中铊、汞、砷均有工业价值(表 1), 这些就足以说明改造矿床的组分具有以我为主, 兼有多种有益组分的特点。

2 燕山期和喜山期成矿

与成矿演化有关的问题之一是矿床的时控性。目前, 对矿床受时间制约的现象引起很大关注, 但对时控原因仍处在初期探索阶段, 其中不少问题值得深思与讨论。西南成矿域中改造矿床成矿时代主要是中、新生代^[4,5], 特别是中生代。除地质和同位素年龄证据外, 间接证据就是低温改造矿床主要受燕山期构造控制和我国一些可类比的有色金属矿床也都主要形成于这一时期。若干活

泼元素如汞、锑、砷(雄黄、雌黄)等的成矿主要发生于中生代晚期和新生代,原因是这些矿床有可能在地质历史更早时代发育,但在后期地壳运动中被破坏、迁移、重新富集成矿,因而保存下来的主要是中生代矿床。当然,如果矿床所在地区在地质历史中长期处于十分稳定状态,则早期的汞、锑、砷等矿化也可以保存下来,如加拿大赫姆洛晚太古宙形成的金矿中有汞、锑、砷与之共生,芬兰若干太古宙辉锑矿床发育。由于我国陆壳运动频繁,特别是中、新生代,加之西南成矿域基底——太古宙地层甚少,主要是元古宙地层,如板溪群、冷家溪群、昆阳群、会理群和四堡群等。这可能是西南成矿域改造矿床特别发育而与国内外(包括我国东北、西北、华北,乃至美国中西部)不同的原因之一。

表 1 滥木厂铊矿床铊汞含量(×10⁻⁶)

序 号	矿 石 名 称	Tl	As	Hg
1	铊砷矿石	5300	11900	170
2	砷铊矿石	3400	303000	770
3	砷铊矿石	2400	502900	580
4	铊 矿 石	500	250	120
5	铊 矿 石 410	500	17	
6	铊砷矿石	300	13900	12
7	铊砷矿石	5200	23000	1200
8	铊砷矿石	26000	34000	880
9	铊砷矿石	42500	79000	1910
10	砷铊矿石	4700	182000	750
11	砷铊矿石	3700	339200	510
12	铊 矿 石	600	450	47
13	铊 矿 石	400	480	23
14	铊砷汞矿石	51000	338500	7081
15	汞铊矿石	189	25	18431
16	汞铊矿石	130	250	13268
17	铊汞矿石	102	100	6067

3 褶皱与断裂双重控矿

褶皱和断裂既是构造虚脱部位,又是释放运动能量的减压部位;既是热液通道,又是赋矿场所。对于低温改造矿床,特别是来自矿源岩和沿深大断裂来的若干活泼成矿元素和矿化剂,包括 Hg、Sb、As、S、U、Tl、F、Cl、CO₂ 等。随成矿过程中温度和压力降低,成矿物质就沉淀和停留在断裂和背斜等减压的虚脱部位形成矿脉和矿体。在断裂和背斜即双重构造同时存在时更有利于成矿,如锡矿山锑矿田为一短轴背斜,核部被西部大断层顺轴向切割成东西两部分,目前已知几个锑矿都分布在该断层东部的几个次级短轴背斜之中。又如,贵州务川汞矿床多沿背斜轴部分布,特别是背斜轴部被断层切割部位及其附近更有利于成矿。这种背斜和断层双重控制俗称“背斜加一刀”。湘黔汞矿带和黔西南 Hg、Sb、As、Au、Tl 矿带产出的矿床均不同程度地受这种背斜加一刀的控制。

4 相变带多岩性组合控矿

西南成矿域中改造矿床赋矿岩主要为细碎屑岩、碳酸盐岩和硅质岩。但对成矿最有利的岩石不是单一、较纯的岩石(如石灰岩、硅质岩和碎屑岩),而是岩层相变带中多种岩性混杂不纯的泥质粉砂岩、钙质粉砂岩、泥质灰岩、泥质白云岩和钙质泥岩等。贵州滥木厂汞铊矿床就是受上二叠统龙潭组泥岩、砂岩、石灰岩和煤岩混杂组成的不纯岩石控制的矿床,而在其上的较纯的长兴组粉砂岩几乎很少见到矿化。又如云南南华砷铊矿床,在较纯的白云岩、石灰岩和砂岩中几乎无矿化,而

在相变带泥质白云岩、白云质灰岩和钙质粉砂岩交互带中是成矿最有利部位。为便于比较,将铇矿床单岩性岩和不纯岩石的铇、硫、砷含量列于表 2 中。研究还表明,改造矿床赋矿岩性组合越复杂越有利于多种有益组分矿化;相反,岩性组合越单一,矿化有益组分相对比较简单。后者以锡矿山和万山汞矿为例,赋矿岩石为比较简单的硅质岩(粉砂岩)和白云岩,则有益组分主要锡和汞成矿;前者以滥木厂铇矿和南华铇矿为例,赋矿岩石组成复杂则出现 Tl、Hg、As、Au、Pb、Zn、W 等多种有益组分成矿和矿化。

表 2 铇矿床单岩性岩和不纯岩石含矿性的比较(%)

含量 (%)	单岩性岩石			不纯岩石		
	灰岩	白云岩	粉砂岩	钙质粉砂岩	钙质泥岩	泥质白云岩
SiO ₂	—	0.78	72.04	41.59	49.45	16.52
Fe ₂ O ₃	0.08	0.39	1.05	3.79	3.76	2.92
FeO	—	—	3.91	0.61	0.54	—
Al ₂ O ₃	0.31	6.15	13.91	10.22	16.80	5.41
CaO	55.55	28.99	0.30	17.20	7.81	22.83
MgO	0.24	19.94	1.70	1.16	1.05	14.97
K ₂ O	0.03	0.12	1.77	1.73	2.90	0.77
Na ₂ O	0.77	0.09	2.37	0.07	0.08	0.19
MnO	0.009	0.032	0.09	0.35	0.11	0.058
TiO ₂	—	0.02	0.47	1.18	1.98	0.10
P ₂ O ₅	—	0.05	0.07	0.21	0.30	0.10
H ₂ O ⁺	0.17	0.38	2.00	4.60	4.01	1.01
H ₂ O ⁻	0.02	0.04	0.22	0.26	0.20	0.39
CO ₂	42.69	42.61	—	10.05	5.50	31.94
S	—	—	—	4.87	4.86	3.46
As	—	—	—	1.39	0.05	—
Tl	1×10 ⁻⁶	0.2×10 ⁻⁶	0.5×10 ⁻⁶	0.03%	0.041%	0.041%
合计	99.17	99.58	99.90	99.31	99.14	100.07

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

5 有机质参与成矿作用

西南低温改造矿床成矿域中,除分布有各类金属和非金属改造矿床外,还蕴藏着盐类矿床、煤、石油和天然气等矿产资源。自然界,无论有机世界还是无机世界,都是统一的互相联系的,近 20 年来人们的实践完全证明了这一点。首先,煤系中分散的有机质可以转化为气态或液态烃,经过运移、富集形成油气藏,即所谓的煤成气和煤成油。再从油气与金属成矿的关系看,70 年代在从欧洲北海向东经过荷兰、德国北部直到波兰北部的下古生界煤成气藏中发现汞。仅在前东德的土地上,天然气中汞含量已达 4000 吨,相当我国四个大型汞矿床的储量。也就是说,天然气藏同时是汞矿体。反过来,在国内外一些汞矿床的气液包裹体中也发现了甲烷。在黔东和湘西汞矿带的寒武系含矿层中找到不少固态沥青脉^[6]。

由于油气形成工业聚集的机制类似于某些金属成矿的机制,即地层中分散的有机质转化为烃类,之后迁移富集而形成油气藏,或地层中分散的金属被活化转移富集成矿。由于矿源层中常含有较丰富的有机质,而金属又常被有机质所吸附,甚至形成金属的有机化合物,如钒卟啉等。因而,在某些情况下,金属成矿和有机质成油气之间的关系就更密切。西南成矿域中地层改造轻微,没有强烈的岩浆活动,煤系地层和盐类矿床分布广泛,矿床中普遍含有较高的有机质,不难看出低温改造矿床与有机质成矿是密切相关的。作者近年来在研究汞、铇、砷等改造矿床过程中,发现矿石中普遍含有 0. n % 有机质和 0. n % ~ n % 的沥青,并见到腕足类生物化石被硫砷化物矿物交代,有的生物化石已全部被交代,形成长身贝和方格长身贝的假象残骸。这就进一步说明,从元素演化、迁

移、富集、成矿整个过程中有机质均不同程度地参与成矿作用。

6 与岩浆岩无成因关系

改造矿床成矿物质主要来源于矿源层,而不是来自岩浆岩。从西南成矿域各种低温改造矿床矿区,乃至矿田范围几乎没有岩浆岩出露就是最有力的证据。如湖南锡矿山锑矿床、界牌峪雄黄矿床、湘黔汞矿带中汞矿床、黔西南和滇东南的金矿、锑矿、汞矿、铊矿床、萤石、冰洲石、石膏矿床,云南大型—超大型银矿床等矿区均没有岩浆岩出露。成矿前的岩浆活动和火山喷发是可以给矿源层或含矿建造带来一定数量的成矿产物的,但对沉积改造矿床来讲,在多数情况下,成矿是在矿源层形成后,经过不只一次改造作用后才形成矿床的。当然,改造矿床的形成不排除受晚期岩浆活动和火山喷发的影响,如沿深断裂上升的成矿元素和矿化剂元素的加入和影响,辉绿岩、煌斑岩侵入和玄武岩喷发的影响,可使含矿建造或地质体中的成矿元素活化迁移和富集起一定影响,但与构造活动,深循环热水等改造作用相比,毕竟居次要地位^[7]。

7 改造矿床的围岩蚀变

改造矿床的成矿物质主要来自矿源层即就地取材。矿体形态受围岩产状制约多以层状和似层状顺层和沿层间断裂展布,即使有脉状也限于赋矿层内,很少有穿层现象。

改造矿床围岩蚀变的特点是,蚀变矿物单一,蚀变岩石和矿石中元素种类和矿物种类相同,只是含量不同而已。常见的围岩蚀变有硅化、碳酸盐化、硫化物化、硫酸盐化、沥青化和粘土化等^[8]。围岩蚀变的矿物组成和化学成分与围岩基本相同,说明成矿物质主要来自围岩,与岩浆热液活动没有关系,从改造矿床产出地区几乎没有岩浆岩出露亦能说明这一点。

参 考 文 献

- [1] Zhang Zhong and Zhang Baogui (1996), Thallium in Low Temperature Ore Deposits, China *Chinese Journal of Geochemistry*, 15(1): 87~96.
- [2] 毛景文等(1994),四川省石棉县大水沟锑矿床成因的初步研究。矿物岩石地球化学通讯,(3): 153~155.
- [3] 骆耀南等(1994),四川发现世界首例独立锑矿床。中国地质,(2): 27~28.
- [4] 涂光炽等著(1984),中国层控矿床地球化学,第一卷,科学出版社(北京),189~218.
- [5] 何立贤等著(1993),贵州金矿地质,地质出版社(北京),16~34.
- [6] 涂光炽(1993),矿床地球化学,中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室年报(1992),地震出版社(北京),1~10.
- [7] 王秀璋等著(1992),中国改造型金矿床地球化学,科学出版社(北京),82~121.
- [8] 张宝贵(1990),汞锑金矿(雄黄、雌黄)低温矿床组合的地质地球化学特点。见:矿床地质与矿床地球化学研究新进展,兰州大学出版社(兰州),43~45.

含水高温高压实验和地球深部超临界水行为特征的讨论

谢鸿森 侯 渭 曾毅强 徐有生

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002)

摘 要 从超临界水的角度对一些含水体系高温高压实验结果进行了解释, 并对地球内部一些与超临界水密切有关的地质问题进行了讨论。其目的在于强调必须从超临界水的角度出发, 去研究有关水与岩石、水与矿物以及水与熔体相互作用等问题, 进而从本质上认识地球物质演化过程中水与其它物质相互作用的机理。

关键词 超临界水 高温高压实验 水岩相互作用

近年来对超临界流体的研究取得了突破性进展。超临界流体的特性已在多种学科研究和工业技术中被广泛应用, 因而从理论上和实验方面为我们探讨地球内部超临界流体的行为提供了依据。由于水的临界温度和压力分别为 374°C 和 0.022GPa , 因此, 在地球内部的水几乎都处于超临界状态, 有关地球内部水的研究应确切地称为地球内部超临界水的研究。

目前, 物理化学领域有关超临界水的实验大多是研究水在其临界温度和压力附近的物理和化学性质, 而地球内部的水所处的温度压力条件都远远高于其临界温度和压力, 所以专门针对地球内部超临界水性质的研究目前为数不多。为此, 本研究试图从超临界水的角度对一些含水体系高温高压实验结果进行解释, 进而对地球内部超临界水的某些行为特征进行初步讨论。其主要目的在于强调地球内部的水是处于超临界状态, 必须从超临界水的角度出发, 去研究有关水与岩石、水与矿物, 以及水与熔体相互作用等问题, 进而从本质上认识在地球物质演化过程中水与其它物质相互作用的机理。

1 高温高压矿物合成实验中超临界水的作用

我们用 YJ-3000 吨压力机的紧装式六面顶高压装置进行了地幔造岩矿物——镁—铁橄榄石系列(5 个不同成分)、镁—铁斜方辉石系列(11 个不同成分)和镁—铁—锰—铝石榴子石系列(12 个不同成分)的高温高压合成实验。实验原始物料均采用等化学计量的氧化物(化学试剂)。从实验结果发现, 所有成功的实验都必须在含水体系中(一般加水量为 10% 左右)进行, 实验压力为 3.0GPa , 温度在 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。含水体系高温高压合成实验具有以下优点: ①实验过程中保压保温时间一般不超过 40 分钟, 实验反应就会进行得十分完全, 产物中不再含有原始物料残余; ②产于样品室各部位的合成矿物在成分、颗粒大小、晶形和透明度等方面的特点基本相同; ③化学分析结果表明, 合成矿物成分均匀, 完全符合实验设计要求。因而这三个系列的合成样品都曾用来进行 X 射线衍射分析、红外光谱分析, 进而获得它们各自的成分—晶胞参数—红外吸收频率的相关方程^[1,2,3]; ④合成矿物自形程度好, 均具有好的晶形。然而, 相同压力、无水条件下的实验表明, 原始物料发生反应所需的温度要比含水体系的高, 反应时间较长且反应进行得不完全, 使实验产物在成

* 国家自然科学基金资助项目。

分、粒度、晶形等方面都比含水体系差,且分布不均匀。上述含水体系高压合成实验所需的温度比常压下这些矿物的熔点(如常压下镁橄榄石的熔点为 1890℃,铁橄榄石的熔点为 1205℃,顽火辉石的熔点为 1590℃^[4])还要低,说明整个实验过程没有经历熔体阶段。实验加水量只有 10% 左右,反应也不可能是在一般意义上的溶液中进行。因此,实验过程只能认为是一种特殊条件下的固-固相反应。与相同压力温度无水条件下高压合成结果进行对比,并根据该高压装置在干体系条件下腔体具有一定温度梯度的特点^[5],我们认为在含水体系的高压合成实验中超临界水在固-固相反应实验中起到以下作用:①腔体中的超临界水对于固-固相反应起到了一种类似于催化剂的作用。高温高压下水发生强烈解离,成了高导离子流体^[6]。H⁺ 和 OH⁻ 离子在运动过程中不断结合成水分子,然后又不断分解成 H⁺ 和 OH⁻ 离子。在这种运动过程中,H⁺ 和 OH⁻ 离子可与 SiO₂ 和金属氧化物(如 MgO 和 FeO)作用,促使它们的阳离子与氧离子之间的结合键被拉断,如 $2\text{MgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Mg}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Si}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Si}^{4+} + 2\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,然后 2Mg^{2+} 、 Si^{4+} 、 4O^{2-} 结合成为 MgSiO_4 。从最终结果看,水并没有进入产物中去。而在无水条件下的固-固相反应是靠加压和升温来使 SiO₂ 和金属氧化物中离子的运动速度加快并密切接触而发生反应的,因而反应不易进行完全。此外,在高压无水条件下 SiO₂ 高压相(柯石英)的出现,也增加了它与金属氧化物反应的难度。②超临界水比一般状态下的水具有低的粘度和高的扩散率,因而腔体中的超临界水在整个反应过程中能均匀分布在腔体的每一部分,使反应在腔体中各部分同步进行,结果使产物呈均匀分布。③超临界水具有高的导热能力,加上其高的扩散速度,使腔体的温度梯度大大减小,从而促使反应快速进行。

2 超临界水的氧化作用在有变价离子的封闭体系中的表现

研究结果表明,超临界水对其它物质具有强的氧化能力。据报道在超临界水中许多有机化合物(如甲烷等)能发生燃烧。我们通过高温高压下 Fe-Fe₂O₃-SiO₂-H₂O 体系的实验研究发现,温度较低(3.5GPa,温度在约 940℃ 以下)时,超临界水表现出强的氧化能力,会使金属铁氧化为 FeO,并与 Fe₂O₃ 结合形成磁铁矿^[7]。当温度上升到更高(3.5GPa,温度约 1160℃ 以上)时,超临界水的氧化能力表现不明显,只起到调节体系中 Fe 价态的作用:把所有的 Fe 均变成为 Fe²⁺,并与 SiO₂ 结合形成正铁辉石和铁橄榄石。但是,上述实验结果并不意味着在较高温度下超临界水不具有氧化能力,而是因为我们的实验是在封闭体系中含有变价离子的条件下进行的。超临界水与金属铁的氧化反应除形成 FeO 外,还有多余的 H⁺ 离子出现。当温度升高时 H⁺ 离子又使体系中的 Fe₂O₃ 还原为 FeO,从而使体系中的 Fe 的价态趋于一致。因此,超临界水引起的氧化作用在有变价离子存在的情况下表现为对氧逸度的调节作用。上述反应可由下式说明: $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$,温度较低时发生前半部分的反应;温度较高时发生后半部分的反应。

3 超临界水对 Al³⁺ 离子进入高压矿物相的催化作用

在多次进行没有加水的球粒陨石的熔融实验中,发现其产物含有富 Al 闪石(铝直闪石、韭闪石等),其稳定的压力范围在 3.0GPa 以上^[8]。我们认为只要有微量吸附水存在,高温高压下超临界水对于 Al³⁺ 进入闪石晶格具有强的催化作用。这可能是因为高压下 Na⁺、K⁺、Li⁺ 等低价大半径离子不易通过进入硅酸盐晶格对 Al³⁺ 进行电荷补偿,而超临界水分解形成 H⁺ 和 OH⁻ 的存在则可起到电价补偿的作用:Al³⁺ 离子替代 Si⁴⁺ 离子进入 Si-O 四面体所不足的电荷可由 H⁺ 进行电荷

补偿,而 Al^{3+} 离子替代 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 进入八面体配位所增加的电荷,可由 OH^- 进行电荷补偿。所以,高压下超临界水的存在有利于 Al^{3+} 进入硅酸盐晶格。在同样的球粒陨石的熔融实验产物中也发现了富 Al 辉石^[9],这些富 Al 辉石与地壳中所见的富含 Ca、Na、Li 的富 Al 辉石变种不同,因为其 Ca、Na、Li 含量并不高,因而也不能否定富 Al 辉石中可能有 H^+ 离子起到那种低价阳离子对 Al^{3+} 进行电荷补偿的作用。由于受到 H^+ 测试技术水平的限制,目前还不能通过实验证明富 Al 闪石和富 Al 辉石中有 H^+ 离子存在。但是在来自地幔较深处的金刚石的喇曼光谱中已经发现有氢的吸收峰存在^[10],证明了在高压下 H^+ 离子可以进入矿物晶格。所以,高温高压下超临界水与 Al^{3+} 同时进入硅酸盐矿物晶格是完全可能的。此外, L. Ackermann^[10]等通过相当于上地幔的高温高压条件的实验,在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 含水体系中合成出了含水的镁铝榴石。他们认为,在含水的镁铝榴石中 $(\text{OH})_4^{4-}$ 替代了晶格中的部分 $(\text{SiO}_4)^{4-}$,使它们形成 SiO_2 游离出来。而有的学者则用 4H^+ 替代一个 Si^{4+} 来解释镁铝榴石含水的原因。如果这两种解释成立,同样证明了高压下超临界水易于进入硅酸盐晶格的行为可能与 H^+ 和 OH^- 离子进行电荷补偿有关。

4 含水高压熔融实验中超临界水的行为

通过一些玄武岩和球粒陨石的高压熔融实验发现,其含水熔融过程十分复杂。实验结果表明,在高压(3.0GPa)无水条件下玄武岩样品发生熔融经淬火卸压后可得到成分均匀的褐色玄武岩玻璃^[12]。而相同样品的含水体系(加水量在 10% 左右)与上述实验相同的压力和温度下,同样淬火卸压的实验产物是一些颗粒非常细小,在显微镜下几乎不透明的隐晶质,没有玻璃质出现。一些球粒陨石的高压熔融实验也出现类似的结果:无水条件下球粒陨石的熔融温度很高,压力 3.0GPa 时,一般在 1800~2000℃ 左右;温度达到熔点以上,样品淬火卸压后,产物为玻璃质及橄榄石和辉石的骸晶,其玻璃质的颜色呈浅褐色^[9]。含水条件下球粒陨石熔融实验的结果与实验加入水量的多少有较大的关系。在加水较多(在 10% 以上)时形成一种与前述含水条件下碱性玄武岩的熔融实验相似的产物——颗粒细小透明度差的隐晶质物质;在加水较少(约 0.5%~1%)的情况下,当温度较低(压力 1.0GPa, 1000℃ 左右)时,虽然产物中还有大量未发生反应的原始矿物存在,但同时也出现了无色透明的玻璃质。

一般认为,水的加入可以降低岩石熔点,这只是超临界水影响岩石熔融过程的一种宏观表象。从上述实验结果可以看出,超临界水在熔融过程中的作用是相当复杂的。实际上,在含水体系中,温度升高到岩石的熔点之前,超临界水就与岩石发生了反应。其反应结果对于不同含水量的体系来说差异可能很大。加入水量较多的高压熔融实验在淬火之前,反应形成的熔体中超临界水可能以两种形式存在:一些水以完全溶解的形式赋存在硅酸盐熔体中;另一些水则以自由水的形式出现,这样硅酸盐熔体对水来说是过饱和的。当淬火卸压的过程中体系的压力温度降低至水的超临界点以下时,水在熔体中的溶解度大大下降,于是水从硅酸盐熔体释出,熔体自身形成微粒的硅酸盐隐晶质集合体。这种现象与 S. Takishima 和 H. Masuoka 所介绍的在材料工业中生产微粒、薄膜和纤维时用的超临界流体作为晶析溶剂所起的作用很相似^[13]。在加入水量较少的较低温度的熔融实验中,虽然没有到达实验样品总体熔融的温度,但由于超临界水与样品发生反应,可使某些熔点低且易于与水溶合的组分优先形成熔体;这种熔体在淬火卸压过程中溶解的水没有从熔体中逸出,含水熔体冷却形成玻璃质。根据这种玻璃的无色透明的特点(待作成分分析),估计其比无水条件下熔融形成的玻璃所含的 FeO 要少得多。

5 对地球内部一些与超临界水有关的地质问题的讨论

5.1 关于超临界水在地球内部不同深度的性质和赋存状态问题

地表以下几公里,就达到了水的临界压力;根据正常的地热增温率,在大陆区约 20km 之下,温度就升至水的临界温度以上。所以,中下地壳之下地球中的水都处于超临界态,而上地壳中由于局部温度升高,有的地段也可以存在超临界水。

在地球内部,随着深度的增加,温度和压力升高,超临界水的性质应发生相应的变化。据报道,压力变化对超临界水的性质影响很大,随着压力增高,超临界水的密度增大,对溶质的溶解度和与溶质反应的速率也增加。同时温度和压力增大的联合作用使超临界水的离解作用加强,在 1000℃ 和密度达到 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 时,水变为高导离子流体,类似于熔盐。据此,在深部极端高温高压下,在矿物颗粒之间和熔体中流动的超临界水可能是处于动态平衡中的 H^+ 、 OH^- 和 H_2O 的混合流体。通过有关高压实验已合成出多种高密度的含水镁硅酸盐矿物相,并在许多一般认为不含水的地幔矿物(如橄榄石、石榴子石)的光谱中发现了 $(\text{OH})^-$ 峰,因此,大多数学者认为地幔矿物中的水是以 $(\text{OH})^-$ 的形式存在的^[14]。虽然目前还不能通过实验直接测试地幔矿物中的 H^+ 离子,而来自地幔较深处的金刚石中氢的发现则表明 H^+ 离子可能进入地幔矿物晶格。因此,有关矿物中水的存在形式问题还有待进一步解决。

根据超临界水的性质随压力发生很大变化的特点,随着深度的增加,超临界水的化学活动性应越来越强,矿物与水的反应越加频繁,熔体中含水量应越来越多,水对于岩石物理性质的影响也会逐步增强。因此,地球内部若干地震不连续面的成因除了目前已公认随深度增加,地幔矿物发生相变引起的外,在矿物内部和矿物颗粒之间存在的超临界水性质的变化有可能成为又一种新的影响因素。在地幔深处,虽然由于岩石致密程度的增加,孔隙度减少,可能会影响水向深部渗透。但随着水因高温高压下粘度减小,扩散率增大,水的渗透速率仍应很高。目前关于核-幔边界(D''区)的观测资料对于可能与该区有成因联系的地幔热柱的研究表明,这种可能有超临界水参加的硅酸盐与金属的反应所产生的能量和岩浆熔体量非常可观^[15]。目前关于地球内部超临界水的存在深度问题还不清楚,在核-幔边界 D'' 区,地幔硅酸盐与地核金属之间的化学反应是否在含水条件下进行的问题仍待解决。为此,有必要进一步开展与深部相应条件下超临界水性质,以及水-岩、水-金属-硅酸盐相互作用的实验研究。

5.2 地幔动力学过程中的超临界水

在地表能直接观测到并与超临界水关系密切的地幔动力学过程一是大洋岩石圈向下俯冲,二是各种形式的岩浆活动。在这两种地质过程中水经历了两种反方向的变化:①随着大洋岩石圈的向下俯冲,水由常压常温状态进入超临界状态。因此,富含水的大洋岩石圈板块俯冲到达某一个深度时,岩石和矿物中的水的粘度会突然变小,其流动性和扩散率增强,水与岩石和矿物的反应速率会突然增高。所以在俯冲带较深部位其温度超过水临界温度的地方,岩石可能突然发生熔融或部分熔融,产生的熔体中也因富含超临界水而易于聚集形成岩浆房。据此,可以认为俯冲带附近频繁的岩浆活动与超临界水密切相关。板块俯冲带还是深源地震的源区,有的学者认为深源地震的形成与橄榄石发生由 α 相转变为 β 相的相转变同时释放能量有关。我们认为,根据俯冲大洋板块富含水的特点,在俯冲带中含水矿物的数量应大大高于周围地幔。含水矿物在高压下的脱水分解,形成高密度含水硅酸盐矿物的过程也可能是引发深源地震的一个因素。如 U. Peter 等的实验表明,压力高于 5.4GPa 时,蛇纹石分解产物中就观察到了高密度含水镁硅酸盐相^[16]。为了验证以上推论,对含水矿物脱水反应所释放的能量大小应进一步加以研究。②与向下俯冲使水变为超临界态相反,岩浆向地表运移所经历的是由超临界态变成为正常态的过程。根据火山喷发过程中有大量水蒸气逸出,以及许多热液现象都与岩浆活动密切相关等事实,我们认为,在岩浆熔体上升

的过程中可能有以下情况发生:在未达到临界压力之前,随着压力下降,熔体对水的溶解能力下降,部分选择性地溶解了岩浆中某些组分的超临界水(超临界水溶液)与熔体发生分离。这些超临界水溶液可能被封闭于岩浆侵入体的内部,随侵入体冷却而冷却结晶;也可能沿裂隙上升,冷却形成脉状地质体或矿脉。熔体中含的另一部分超临界水可随岩浆熔体继续上升,当压力低于临界压力时,发生汽化与岩浆一起喷涌出地表。如果岩浆熔体的粘度较大(如花岗岩岩浆),在其缓慢上升过程中超临界水溶液在不同压力温度下分批分阶段地从岩浆中分离出来,就有可能发生多种不同成分和温度的热液活动。研究表明,除了水以外热液的形成还与 CO_2 、 SO_2 、 HF 、 HCl 等挥发份的存在有关。因此,为了解决热液活动与岩浆熔体的成因关系问题,还必须注意含有上述挥发份的水溶液在超临界状态下与硅酸盐熔体相互作用的研究。

5.3 超临界水与细粒岩石和矿石的成因以及水致弱化现象的关系

如前所述,我们借鉴工业上利用超临界水的特性进行微粒和薄膜的生长的实例,解释了含过量水的高压熔融实验生成细粒隐晶物质的机理。这使我们不难联想到自然界许多微细粒岩石和矿石的成因问题。诸如细粒硅质岩、微细粒铜矿和金矿等。一般认为这些岩石和矿床与来源较深的岩浆活动没有十分密切的关系。但是只要在地表以下几公里之下,当高于水临界温度的热水溶液沿孔隙或裂隙上升时,一通过水临界点就会因水性质的突然改变而使成岩成矿物质作为微细粒固体沉淀下来。因此,在各类型成岩成矿的研究中也应注意有关超临界水的问题。

D T Griggs 等^[17]通过高温高压实验发现在含水体系中石英、长石、橄榄石、橄榄岩等的强度大大减弱,而流动性和韧性增强。这种现象被称之为水致弱化。通过谱学分析,他们认为水以 $(\text{OH})^-$ 的形式进入这些矿物晶格或岩石孔隙是造成其强度下降的原因。从他们确定的水致弱化发生的温度和压力看,体系中水的温度压力都超过了其临界温度和压力。因此,水致弱化问题也是一个超临界水与矿物和岩石相互作用,引起矿物岩石物理性质变化的问题。开展更高温度和更高压力下水致弱化现象的研究,有可能为分析地壳高导层和岩石圈之下软流圈的成因提供依据。

参 考 文 献

- [1] 谢鸿森等(1986), 镁铁橄榄石系列的高压合成及其 X 射线衍射和红外光谱研究。矿物学报, 6(2): 2103~2108。
- [2] 彭文世等(1986), 合成斜方辉石系列的红外光谱研究。矿物学报, 6(4): 308~313。
- [3] 谢鸿森等(1987), 高压合成的 $\text{Mg}-\text{Fe}-\text{Mn}-\text{Al}$ 石榴子石系列的研究。矿物学报, 7(4): 367~371。
- [4] Takei H et al (1984), Synthesis of Large Single Crystals of Silicates and Titanates, Materials Science of the Earth's Interior edited by I SAunagawa, 107~130。
- [5] 徐惠刚等(1990), 静态超高压大腔体实验研究技术简介。地质地球化学, (1): 62~72。
- [6] 徐有生等(1995), 超临界水的特性及其对地球深部物质研究的意义。地球科学进展, 10(5): 445~449。
- [7] 谢鸿森等(1992), 超高压含水体系的某些实验结果与水在岩石圈演化中的意义。中国东南海陆岩石圈结构与演化研究, 中国科学技术出版社, 218~227。
- [8] Xie Hong-sen et al. (1990), Al-rich amphibole in products melting-experiments at high-pressure(Abstract). The 15th General Meeting of the International Mineralogical Association, 1: 500~501
- [9] 侯渭等(1989), 肇东陨石高压加热-熔融实验研究。岩石学报, (2): 1~8。
- [10] 陈 丰(1994), 金刚石中的分子氢。科学通报, 39(15): 1403~1404。
- [11] Ackermann L. et al (1983), Hydrogarnet substitution in pyrope: a possible location for "water" in the mantle. Earth and Planetary Science Letter, 62(2): 208~210

- [12] 李华梅、王声远等(1989), 南极横断山和罗斯岛地区的地质地球化学, 第四章, 第七节 高压熔体的实验研究。北京: 科学出版社, 143~152。
- [13] Takishima S. and Masuoka H. (1993), Application of supercritical fluids to material production and processing. *The Review of High Pressure Science and Technology*, 2(4): 295~301.
- [14] 徐有生等 (1995), 地幔中水的赋存状态的研究进展。地球科学进展, 10(4): 354~359。
- [15] 美国地球深部合作特别委员会(侯渭等译)(1994), 美国地球深部合作研究计划。地球科学进展, 地球深部物质专辑, 9(增刊): 42~102。
- [16] Peter U. and Trommsdorff V. (1995), Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 268(5212): 858-861.
- [17] 嵇少丞(1989), 水致弱化: 一种重要的构造地质作用—以石英为例。国外地质, (2): 8~14。