



重要金属矿来源— 迁移—堆积过程和 化学动力学

张荣华 胡书敏
张雪彤 苏艳丰

著



科学出版社
www.sciencep.com



重要金属矿床— 迁移—堆积过程和 化学动力学

廖卫平 周建明 著
廖卫平 王德良 编

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

重要金属矿来源-迁移- 堆积过程和化学动力学

张荣华 胡书敏
张雪彤 苏艳丰 著

国土资源部重点基础研究项目(9501115)

原国家科学技术委员会基础研究高技术司资助项目

国家自然科学基金委员会资助项目

原地质矿产部地球化学动力学开放研究实验室资助项目

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书阐明了控制资源分布的基本规律的新思路,内容涉及三个前沿课题:①流体与岩石相互作用化学动力学;②流体的性质;③由深至浅物质在层圈内迁移的过程。

本书可供有关科研人员、大学教师、研究生和大学生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

重要金属矿来源-迁移-堆积过程和化学动力学/张荣华等著. —北京:科学出版社,2006

ISBN 7-03-016162-9

I. 重… II. 张… III. ①金属矿床-矿床成因论 ②金属矿床-反应动力学 IV. P618.201

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 094597 号

责任编辑:谢洪源 刘 萍/责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2006 年 1 月第一次印刷 印张: 14 3/4 插页: 4

印数: 1—1 200 字数: 333 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

前 言

21 世纪人类的生存环境的资源与灾害的问题向地球科学家提出了严重的挑战。需要寻找新的资源,需要重新认识控制资源分布的规律。不久前,人们开始探索地球深部物质运动对地壳资源与环境的影响,同时,用新的科学观念来认识资源分布规律。

地壳的矿藏是从地球深部开始的到地壳的物质运动过程的一个“终态”。地面的金属异常也是一个“终态”。从地表获得信息怎么能看到深部物质运动的过程信息,这是一个新问题。这种深部过程,从地球深部到地壳、从金属来源经迁移到堆积的全过程,是在开放-流动体系内的反应动力学过程和物质迁移过程。但是,平衡热力学只讨论始态和终态,不处理与过程有关问题。因此,需要从封闭体系静止平衡状态的研究,转向开放-流动-非平衡的动力学过程研究。这种认识论的转变是科学发展的一种必然规律。这里,还需要由浅入深研究它的地球深部过程根源。

为了认识深部,需要对地球各层圈相互作用的整体进行研究。关于地球深部物质的实验方法,可以通过高温超高压实验方法实现对地球不同深度不同层圈的物质的研究,即研究地球深内部。而不是仅仅从地表可获的干岩石和冷鉴定的结果进行推论。而且要运用高温超高压的金刚石压砧研究深内部地球物质,研究深部物质运动、深部含矿物质进入地壳的全过程。探索地球深内部是科学发展的又一必然趋势。

美欧国家对于地学前沿研究和资源任务分析时,规定了资源、环境、减灾和认识地球四大目标。在解决资源问题时:他们把矿物流体界面和水-岩相互作用的化学动力学放在优先领域。

地球的各种各样的物理化学过程中,最丰富的是非平衡、非稳态、非线性动力学过程。非线性动力学是一个真实的内涵。如矿石的形成、矿床矿石和岩石的时空分布的韵律特征、分形、混沌和非线性特征的普遍存在;成矿作用中的物质来源-迁移-堆积过程是发生在开放-流动的体系中;从自然界的相转变到地球各圈层作用都发生在相间界面;它经常是一个非线性、非规则、非常活动的相间过程。从实验入手把各种现代动力学理论和系统与地学研究相结合。进行开放流动体系的化学动力学实验,目的是认识成矿作用中的普适性的模型,将新思想新研究成果应用于解决地球科学面临的资源和环境问题。

地球深内部物质运动是地壳资源分布与灾变的根源。

1) 地球深内部流体性质是解决矿床成因的一个关键问题。流体在地球内不同层圈内性质不同,温度压力不同,它们的运移性质不同。这是影响各层圈相互作用性质的主要根源。地表内的流体成分主要是水和低盐度水等。由地壳向下流体成分变化。地幔流体的主要成分是 H_2O , CO_2 , CH_4 …… , 电解质和有机质。地壳下部的含矿溶液,如 NaCl 溶液,处于高温高压范围时是超临界流体。超临界流体具有与低于临界态的液相所不同的溶解和迁移能力。国际地学界已特别关注超临界流体的性质及其成矿作用。

2) 流体问题的核心是流动。近 10 多年来,对许多大型矿床的形成条件分析得出以下认识,认为有一个必要的条件——长期流动的热液系统,才可能使大型矿石堆积成为可能。许多金属矿物溶解或沉淀是在开放体系非平衡的动力学过程。像在大洋中脊的热液

系统里常看到的不少铜铅锌金银的矿石,是在开放-流动环境下堆积成矿的。

3) 金属的迁移是携带金属的流体通过岩石的过程,是水-岩过程化学动力学问题。目前需要认识在高温压下是什么样的流体,什么金属络合物可以迁移或沉淀。

水-岩作用化学动力学作为关键问题,首先在于矿石沉淀多是含矿流体与岩石相互作用化学动力学产物。其次,含矿流体由地幔、下地壳向上迁移,也与路径岩石发生作用,携带许多深源物质,这就是成矿物质来源问题。地幔来源的金属与存在于地幔物质状态有关。来源于地壳的含金属流体与在地壳里的水岩相互作用和变质作用的物质迁移有关。在固体-流体界面,流体流经岩石时渗透淋出金属元素。金属离子如吸附在矿物表面,也影响金属迁移。

研究自然界流体内矿石形成(沉淀)速率意义很大,有助于认识巨型矿床形成问题。

实验室的工作证明:地球化学动力学研究单依靠岩石学记录有“多解”的问题,因为我们获得的是形成后的、现代的岩石。那些原始的与岩石之间处于平衡态的古流体可能已经流动、扩散……。自然界还存在非平衡、非线性的动力学过程。自然界越来越多的事实证实地球深处的流动、物质迁移和矿石形成是不停顿地进行的。地壳内物质流动往往伴随着(化学)变化,生成新的物质。对于大洋深处热浮羽、大洋中脊热流的逐年观测发现金属矿石堆积和共生流体是不断改变的。我们相信,巨大资源问题会从研究深部物质的动力学迁移中得到真正解决。

近几年,关于地球深部的高温、超高压的极端条件研究有了划时代的进展。

要认识地球地表至地幔的各层圈的实际物质状态,必须实现高温高压实验条件,并在高温高压下经反应腔窗口观察和原位波谱测量。最近几年,通过“金刚石窗口观测”地球深部物质的方法与原理有了新的突破,能够在百万大气压五千多度高温进行多种谱学测量。已发现高温超高压下新物质、新结构、新状态、新材料,给物质科学和地球科学开辟了新时代。1996年开始,地球化学动力学开放研究实验室使用金刚石压砧与显微镜相连观察相变化,与红外显微镜相连对物质(流体)性质和液-固反应,及其分子结构谱进行分析。实现了高压整体实验技术的重大进步。同时,对流体-固体反应过程进行拉曼、紫外谱动力学观测。

我们的原地质矿产部“八五”重大基础项目“开放体系化学动力学实验与成矿作用地球化学”,获得许多非稳态非线性动力学过程的重大发现:长期观测矿物-流体反应动力学过程发现在开放-流动体系远平衡态下的非线性动力学现象,在外界干扰时出现复杂动力学过程,复杂振荡、激发、孤立波等非线性响应。并发现从矿物-流体界面非线性特性到开放-流动体系矿物-水反应化学动力学的流动与反应耦合过程,存在不同尺度的多层次非线性动力学模型。这些重要的研究成果极有必要延深和应用到成矿作用的研究中来。

“九五”计划立项的意图是在国际科学发展和国家需要的基础上,针对地球深部流体研究的迫切性,抓住含矿流体来源、迁移和堆积三步的全过程,进行化学动力学过程研究。这一项目从一开始就抓住十分明确的关键问题:深部流体性质、化学动力学和流动体系三个问题。在实际执行过程又进一步发展了极端条件水热反应前沿研究和高压高温原位观测波谱测量新实验技术。

总结“九五”计划四年研究工作,有几项新的认识和新进展。

1) 高压整体实验技术有了重要发展。高压、高温—170~1100℃, 1kbar¹⁾~10GPa 或 30GPa 条件下使用金刚石压砧(有窗口可视)观测流体-固相间反应, 同时测量红外谱。这一研究高压高温流体的红外谱的温度压力范围, 超过国外已报道使用红外、拉曼光谱研究水的 400kbar 和 500℃范围, 属于国际领先的。目前, 有的实验室不是一面直接观测相变时, 一面直接做红外谱测量。

2) 地球深部流体结构的新发现: 对 NaCl-H₂O 溶液在 1~10kbar 和 850℃下, 发现两相不混溶区特殊结构——溶质与溶剂的聚集体现象。国外尚未报道。这一发现对研究分子间相互作用及微观结构很有价值。并且对地球深部的高导低速层有新认识。在 650℃和 30kbar 下观测红外谱发现在水的临界态时氢键的减弱破坏, 证明这种结构是由于离子缔合形成聚集体现象。这也是从微观研究深部流体的新发展。

3) 实验发现钠长石与水反应在近临界态时出现大的涨落。研究矿物-流体相互作用的化学动力学在临界态的涨落, 在国际地学界尚未开始。磁铁矿与水反应和黄铁矿与水反应也有相似现象。超临界流体性质和矿物-水间反应动力学是两个方向, 结合在一起对应研究就发展成一个新领域。

4) 发展高压高温谱学在国际界也是一个新研究方向: 测量不同分子体系光谱及其随压力、温度的变化的谱行为。研究压力对分子间相互作用、氢键结构和分子聚集的影响。国际界高温高压谱学才开始起步。

5) 探索深部物质大范围进入地壳新机制(气体携带金属)和深部流体形式是一个基本理论的新问题。超临界态流体减压下的气与液分离时金属在气态内分布的实验发现, 许多金属进入气相, 这是新的发现, 新认识。

6) 矿床形成于中地壳条件, 与流体从近临界到超临界流体的性质涨落有关。大多数热液矿床形成于水的临界温度或低于它。含矿卤水在降温、跨越临界态时沉淀它的矿石。

7) 高温高压经过金刚石窗口观测流体和流体-固相反应: 可以实现由深至浅, 对地球内部各层圈整体相互作用的实验研究。同时, 结合对自然观测与理论预测工作, 揭示了矿床形成的三个重要的关键阶段: 来源、迁移、堆积过程及相互关系。

本书所述的项目研究的科学意义: 它是巨型矿聚区巨成矿作用研究的基础, 它发展了极端条件的研究, 发展了高压高温直测流体和矿物-水反应实验装置, 表明当代整体实验技术的国际领先水平, 为认识深部物质进入地壳地表的化学过程创造了重要基础和机遇。这一项目实现了对地球各圈层整体相互作用的实验与理论研究。

我们获得的新成果涉及四个方面的国际前沿, ①金属来源、迁移、堆积的化学动力学是控制资源分布、时空分布的基本规律之一, 其中之一是涉及非线性科学问题。我们曾在固-液反应的流动体系发现的复杂动力学现象, 在这一项目研究中流体-固相反应的非线性动力学过程, 又有新发现。②液体问题是国际科学前沿, 液相有许多问题未知。通过高温高压的原位流体、流体-固相反应的直测, 发现新溶液结构、新性质和超临界流体性质。③又一前沿是地球深部, 地球的各圈各层间的相互作用。研究与成矿有关的地球深部流动体系化学动力学, 是资源方面重大前沿问题的突破。④高温超高压的极端条件研究是

1) 1bar=10⁵Pa。

一重要前沿。为了研究高温高压下物质状态和流动反应动力学特征,必须首先发展各种与自然界地质模型相关的高压高温直测、矿物-水反应实验装置。还必须创建最新的高温压的波谱技术手段,等等。高温高压下直接观察物质及反应性,可摆脱冷鉴定分析的局限性。此外,必须运用计算机信息控制方法途径;必须使计算机模拟与建模、预测、反演相结合。

本书主要章节由张荣华执笔。第2章的高温压谱学、第3章的一部分、第5章由胡书敏执笔;第6章由张雪彤执笔;苏艳丰参加了钠长石的溶解反应实验。

我们感谢“九五”立项过程中原地质矿产部领导和科技司领导部门,原国家科学技术委员会和科学技术部,国土资源部的支持。感谢在立项过程中和实施过程给予支持的领导同志和提供意见的科学家同行寿嘉华、陈毓川、李廷栋、张炳熹、常印佛、张良弼、任纪舜、邵立勤、李裕伟、肖庆辉、闫立本、王瑞江、彭维震、马鸿健、章复中、裴荣富、张渝英等。还感谢北京大学化学与分子工程学院韩德刚老师参加了许多有益的科学讨论,感谢该校的吴瑾光老师派学生参加一部分高温压谱学的研究工作。感谢原地质矿产部地球化学动力学开放研究实验室的学术委员和客座教授参与了这一项目的研究工作,还有王军参与了部分工作。

在1999年地质矿产部基础项目“中评估”后,本书总结的重点项目正式列为国土资源部重点基础研究项目(原地质矿产部重点)。本书主要是该项目“重要金属矿来源-迁移-堆积过程和化学动力学”(9501115)项目资助成果。这一项目总结、归纳了地球化学动力学开放研究实验室的开放课题的研究成果。同时,本书还总结了国家自然科学基金委员会化学部资助项目“极端条件下流体和液-固界面反应动力学和波谱研究”(1997~1999年,29673008)和地学部资助项目“高温高压开放-流动体系矿物-水相间反应动力学和非线性问题”(1995~1997年,49473196)的研究成果。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 地球内部流体和超临界流体	2
1.2 矿物在热液和临界态流体内化学动力学	3
1.3 金属矿物溶解反应动力学和金属迁移	4
1.4 矿石堆积	4
1.5 透过金刚石窗口探测地球深内部,进行极端条件和高温压原位直测研究	5
1.6 金属来源-迁移-堆积过程是地球深部含矿物质进入地壳的化学动力学过程	6
1.7 从地幔到地壳中下部,再到中上地壳的物质迁移过程,实际上是含金属的超临界流体的 减压降温过程	6
第 2 章 地球深部流体(透过金刚石窗口探测地球深部)	7
2.1 地球深部的流体	7
2.2 含矿流体 NaCl-H ₂ O 体系	17
2.3 地球内部流体的实验观测	25
2.4 用金刚石压砧和 FT-IR 原位谱研究近至超临界流体——极端条件下高温超高压 红外谱学	41
2.5 透过金刚石窗口探测地球深内部	48
第 3 章 低于临界至超临界态下钠长石与水反应动力学	50
3.1 钠长石与水反应	50
3.2 近临界态到临界态条件下水与钠长石反应	54
3.3 钠长石与水反应的机制	65
3.4 关于临界区域反应动力学过程的讨论	84
3.5 近临界至超临界条件下的钠长石-KCl-H ₂ O 反应体系	88
3.6 钠长石与 0.1MKCl 溶液反应的谱学研究	98
第 4 章 金属矿物在热液内化学动力学	101
4.1 金属矿物的溶解与沉淀作用(热力学限制)	101
4.2 金属矿物在热液内化学动力学	105
第 5 章 金属迁移	124
5.1 金属迁移形式	124
5.2 高温含矿溶液的紫外可见谱	126
第 6 章 矿物与水溶液反应的表面研究	139
6.1 导言	139
6.2 研究方法	140

6.3	实验结果	143
6.4	矿物材料的表面	157
6.5	讨论	159
6.6	结论	162
第7章	矿石堆积在中-上地壳的化学动力学	163
7.1	与矿石共存的流体:NaCl 浓度和温度	164
7.2	矿物与 NaCl 溶液反应动力学提供矿石共生的热液性质的新证据	170
7.3	实例:矿石在流动热液内形成的研究实例	174
7.4	跨越临界态时的水-岩相互作用化学动力学和矿石成因意义	178
第8章	金属来源-迁移-堆积过程——地球深部成矿物质进入地壳的化学动力学过程	182
8.1	金属来源-迁移-堆积过程	182
8.2	深部流体进入地壳的化学动力学和物质迁移	185
8.3	研究实例,西秦岭 Pb,Zn 矿集区	190
8.4	地球深部成矿物质进入地壳的化学动力学过程	204
结束语.....		207
主要参考文献.....		212
图版 I ~ VI		

第 1 章 绪 论

为了认识资源分布规律的基本问题需要引进运用新科学思想和新实验方法。研究金属来源-迁移-堆积的化学动力学过程是认识控制资源分布基本规律的一个新思路和新途径。金属来源、迁移和堆积是大型矿床形成的“三步曲”。认识这三个环节中有三个关键科学问题:①流体-岩石相互作用的化学动力学;②流体的性质(在各层圈内有不同性质,尤其深内部流体性质);③地球各层圈整体相互作用,由深至浅物质在各层圈内的流动迁移过程。

许多矿床的金属来源于深部(地幔)是一个有待深入解决的科学问题。金属来源深层地壳和地幔要借助于流体。要认识存在于地球深部的流体-岩石相互作用与迁移,存在于开放体系中的流动过程和有化学反应的物质迁移堆积。

从地表到地壳深部、地幔各层圈的流体-岩石的反应和流动都受到流体性质影响。从地表所获得深部流体成分性质,不能代表在各层圈内的流体在高温超高压下的性质。超临界流体的性质尤为重要。流体性质和运动影响着资源分布,影响着各层圈整体相互作用,是一个大问题。

最近 10 年,美欧国家极为重视地球内部流体过程,提出深内部计划。以资源研究为目标进行流体研究,是把水-岩相互作用化学动力学放在首位,这是美国西欧的最新起始科研计划内容。为了认识地球各层圈相互作用的起因,也是由于科学技术发展,使我们有必要和有可能在实验室里模拟各种高压过程,特别是相当于从地幔到地表各种条件对物质的反应和性质测定和直接观测。由传统方法的地表获得的冷岩石干岩石的鉴定转向高温高压原位观测地球深部物质性质,这需要一个认识论和方法论的大变革。

同期,非线性科学在 20 世纪 80 年代混沌动力学的发展。自然科学尤其物理学,由平衡向非平衡,静态到动态,封闭到开放体系的研究,进入了一个新时代。自然科学特别重视实验研究,提高对自然界的观察能力。于是特别重视“过程动力学”研究,“固态反应性”研究。对地学来说,重视研究反应速度,实验测量地球内各种矿物、岩石形成速度。研究风化、蚀变到变质动力学过程,研究实验室测量反应速度与自然过程进行对比:①实验研究化学动力学、固态反应性和过程动力学与非线性科学理论研究结合;②实验研究反应过程与对自然界观察相结合;③地球深内部研究与反应动力学研究相结合。

美国宾州大学 Barnes 教授是地球化学和热液矿床专家。在 20 世纪 80 年代,他转向矿物-水反应动力学研究。化学动力学研究使我们可能重新认识矿床成因。掌握过去一无所知的矿物-水反应速度数据,结合流体力学(动力学过程)研究,可以使我们洞察一切。认识金属怎么在来源地发生(溶解反应)?怎么迁移(流动反应体系)?怎么堆积(沉淀反应)?等等。

1.1 地球内部流体和超临界流体

地球内部流体是研究金属来源的关键问题。地球内部流体的作用,已认为是影响全球地球动力学过程的重要因素。地球内部流体的活动影响地幔地壳的运动,影响岩浆活动,影响成矿规律,影响上部水圈和生物圈。金属的大范围分带和大型矿床的分布,多是取决于深部热水,深部的供应热水的流动体系。深部流体是地壳含矿流体的主要来源。另一方面,超临界流体在矿床成因研究方面有重大意义。欧美国家已经开展大洋与地幔连接问题(MOC)的研究。已开始注视超临界流体水,NaCl-H₂O体系,或NaCl-CO₂-H₂O体系的性质。超临界水溶液有特殊的溶解性能。目前,已经有些国家研究大洋底热柱(热浮羽),调查超临界流体的活动。

1) 流体的物理化学。地球流体是由H₂O, H₂O-CO₂, NaCl-H₂O体系, CO₂-NaCl-H₂O等体系组成的。这些体系的PTVX关系、相平衡、临界态或临界线的性质已有许多报道。如高温高压状态方程可预测大于300℃和大于2000bar的电解质-H₂O体系相平衡和PTVX关系(Chou, 1987; Bischoff and Pitzer, 1989)。

2) 流体的另一问题。包括流体-矿物的平衡,各种含金属的水化物种与矿物之间的平衡,超临界态至近临界态水溶液内矿石矿物溶解、沉淀时各种金属配合物,水化物种平衡和化学模型。用实验与理论方法研究认识矿物-流体平衡问题。Helgeson, Barnes等一大批科学家的很多软件可以进行预测和实验,最近又有新发展。张荣华在研究长江中下游铜铁矿时,曾用了全系统矿物组合-共生溶液平衡的热力学分析方法(Zhang, 1986; Brimhall and Crerar, 1987)。

超临界流体在地球化学和矿床学方面研究的重要性开始受到重视。最近10年,国际水热反应会议、超临界流体会议和许多报道表明,超临界流体性质的研究深入对于认识地球岩石圈流体性质,水和电解质溶液的超临界流体在岩石圈和地壳深处的行为有重大意义。水在临界态时性质的涨落突变,如密度、介电常数、比热、压缩系数、黏度、热扩散等一系列性质出现转折(在T-X图或P-X图上出现折点)。水的性质的这些变化影响它溶解物质的性质和溶解度的大变化。常温常压下水可溶电解质,不易溶有机物,到了超临界态水性质出现逆转。

流体从地球深部来源、迁移、流动中经水-岩相互作用演化,改变流体内金属迁移与稳定形式。流体在地球不同深度上性质不同。由近临界态到超临界态流体性质发生大变化、涨落,影响矿物-流体反应动力学。核心问题是流体性质与反应动力学。

3) 极端条件下流体物理化学的实验技术方法正在迅速发展。水热金刚石压腔(Hydrothermal Diamond Anvil Cell, HDAC)和显微镜连接,可用于研究热水相关系,可用于-100~1100℃, 10万atm范围直接观察液-固相关系和反应,可用于研究矿物流体包体,这无疑是一个巨大科学技术革命,是一个国际上的新发展。地球化学动力学开放研究实验室用金刚石窗口高压腔与红外显微镜相连成功,已具备这新技术,已有研究成果报道。最近这个实验室运用金刚石窗口反应器研究10千atm和850℃范围直测NaCl溶液近临界态超临界态和两相不混溶区。国际界未在这个范围内发现和研究这种地球内部的重要流体。本书的第2章专门叙述我们的新研究及其对于认识地球内部流体,含矿流体的

性质和作用具有突破意义。

1.2 矿物在热液和临界态流体内化学动力学

地球化学动力学将发展成为 21 世纪地学的关键科学(1996 年 3 月美国科学院院士 Barnes 访问地球化学动力学实验室时说过)。

近年来欧美的发展趋势,注重矿物在热水内反应动力学问题:因为水-岩作用的定量研究必须以矿物-流体反应速率为基础。首要的任务是获得在热液内矿物的溶解与沉淀反应速率,在近 20 年来积累了大批数据:主要脉石矿物和主要金属矿物在热水条件下的溶解与沉淀速率,石英、碳酸盐矿物、长石、黏土矿物和金属矿物与水溶液的反应速率,在美国以普林斯顿大学、宾州大学、耶鲁大学为代表进行长期实验研究(Lasaga, 1984, 1989; Nagy et al., 1991, 1992; Barnes, 1997; Brantley, 1996; Dove, 1990)。另一派是黑格森学派, Murphy, Oelkers 等对反应速率进行理论分析,获得数据,然后再以理论分析数据去分析自然过程的水-岩相互作用。

水-岩相互作用化学动力学中有几个主要化学和物理过程,如相间过程,在国际同行中非常重视(Blum and Lasaga, 1991; Brady, 1992)。国际水-岩会议、热液反应会议、固态反应会议有大量报道。国际学术界特别注重研究化学反应速率与反应过程吉布斯自由能、功函与平衡态距离及非线性动力学问题。并且近年来特别注重表面化学过程(Cappellen et al., 1993; Casey et al., 1993; Ganor et al., 1995; Guy et al., 1989; Hochella and White, 1990)。

开放-流动体系有化学反应的物质迁移是另一个前沿问题。近年来,由简单矿物-水反应模型研究转向很复杂条件下反应动力学机制的探讨。含金属的流体在流动过程中,在岩石圈由下而上移动过程中不断发生反应、溶解与沉淀,涉及许多化学和物理过程的耦合作用。

我们的地球化学动力学开放研究实验室,已经研究了大量矿物在热液内反应速率。萤石、白云岩、方解石、菱锰矿等,研究矿石矿物在热液内反应动力学,获得一大批新的数据,尤其是开放-流动体系内溶解-沉淀反应速率问题。

最近 10 几年,一直从事矿物-水溶液反应动力学研究、水-岩相互作用化学动力学研究。研究流动体系一系列反应动力学和流体动力学过程,研究液-固界面与相间反应的多步骤、多中间产物和复杂动力学过程。研究反应的表面,运用谱学(红外、紫外、X 射线电子谱)等手段研究固体表面在原子尺度范围的变化。最近几年,有一系列新科学发现;非均相流动反应体系的非线性动力学现象,包括混沌振荡、多重定态自发跃迁、滞后、激光、孤立波……;运用红外谱 XPS 谱研究液-固的两侧,发现液-固界面上不仅 H 离子或 OH 根影响反应速率,而且阳离子、阴离子都渗入固体表面,引起液-固界面在时空上非线性波动;已经深入剖析了一个多层次的非线性动力学模型。并且研究矿物在热液内化学反应的不稳定性,非一致溶解,由微观到宏观流动反应动力学各尺度上的数学模型,都积累了经验。首次用红外谱仪对正在发生复杂振荡的体系直测发现红外特征峰的复杂振荡。这是液-固体系研究的一项突破。

在本书中有一个重要的实验科学发现。通过实验测定在热水到临界态水过渡过程中

的矿物溶解反应速率发现:在 25~400℃ 和 23MPa 恒压升温过程,钠长石与水反应的最大反应速率出现在 300℃。在多数情况钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)是不一致溶解的,但是只在 300℃ 出现一致溶解作用(即 Na, Al, Si 同时进入溶液里)。低于 300℃ 时,Al, Na 比 Si 更易溶解,大于 300℃, Si 比 Al, Na 更易溶解。我们发现在跨越水临界态时的钠长石与水反应动力学(速率)的涨落。研究磁铁矿-水反应和黄铁矿-水反应时也发现近临界态时反应速率涨落变化。

1.3 金属矿物溶解反应动力学和金属迁移

测量热液内金属矿物的溶解度和可溶金属在热液内形成稳定络合物的稳定常数,国际学术界有 20 多年实验与理论研究工作积累。这些工作目标是金属迁移形式及控制因素。

金属的搬运形式也是非常重要的领域。近 10 年来,欧美重视研究高压高温下热液的结构。如张荣华和他的国际合作者们:(普林斯顿大学、爱达荷大学、宾州大学等)……研究金属离子(如 d10 类型,如 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, …离子)在高温卤水里是什么形式? 是四面体还是八面体? 这是决定它们能否沉淀的原因,因为四面体金属氯络合物可稳定在溶液内。把高温高压溶液的波谱研究和反应器的直测技术应用到矿床成因研究,探索高温高压金属迁移形式,带来了有巨大意义的科学发现。

本书专门研究矿石矿物在热液内化学动力学行为。国际地学界关于金属矿物在高温高压下的溶解与沉淀的化学动力学研究成果甚少。本书专门研究在 22MPa 和 400℃ 条件方铅矿、黄铁矿和磁铁矿与水 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ 反应速率,一方面继续发现水临界点附近金属矿物在水溶液中化学动力学的涨落,另一方面研究在流动条件下,温度、pH、MNaCl(盐度)影响不同硫化物(Pb, Zn, Ag…)的溶解度反应速率的控制因素。这样,对于自然界矿石形成条件与金属分带性又有了新认识。

让 X 射线、红外、紫外光通过高压窗口,特别是金刚石窗口,研究高温压溶液流体的电子谱和振动光谱,可以辨别金属配合物的几何形态、离子价态等,可认识自然界金属迁移形态。这是一个非常值得重视的新问题。本书还报道了变质岩与超临界水反应实验,研究了反应产物在低于临界态时液-汽相分离过程中元素分布与迁移问题。

1.4 矿石堆积

当超临界流体减压后相的分离时,含矿物质在重新分离的 L+V 相内分布。这是一项新研究,已有许多新结果和新认识,可用于理解成矿流体的临界态减压后沉积矿石过程(Zhang and Hu, 2002)。超临界流体,如水,在地球深部萃取和搬运金属。超临界流体不仅对矿石物质来源起很大作用,而且由含矿的临界态流体向热水条件过渡是主要矿石形成条件。超临界流体在减压后发生相分离(L+V),金属重新分配在气和液相里,可能在不同相内形成不同矿石。由于 NaCl 水溶液的盐度升高会导致临界温度的升高,按照成矿溶液的温度与盐度性质可以把矿床形成条件从新分类。从本书第 2 章和第 7 章分析主要矿床的流体性质,可以提出热液矿床主要形成于中地壳的认识。

矿石多是在开放流动体系内形成的。固体与流体之间的相互作用、界面化学过程起了重要的作用。由于流体流动过程伴有化学反应,经常是非平衡系统,因此,矿石形成经常受化学动力学控制。需要用开放-流动、非平衡和动力学思想研究含矿流体及成矿过程,研究流动体系中矿石沉淀的机理。

金属元素在液-固反应的界面行为。最近的研究表明,金属沉淀条件与矿物表面性质有关。如金沉淀在黄铁矿晶体表面,为什么金矿化发生在含黄铁矿的岩石?与绿片岩、基性岩的二价铁离子有关,还是与表面化学过程有关(Stumm and Wieland, 1990)。金、银、过渡族元素和 REE 等在热液条件下的溶解迁移过程也是国际界非常重视的问题。这次研究工作中发现 Ag 在溶液里的出现要抑制方铅矿的溶解速率,因为 Ag 可以沉淀在方铅矿表面上。矿物表面的研究是一个重要问题。

1.5 透过金刚石窗口探测地球深内部,进行极端条件和高温压原位直测研究

最近,由于高压技术的发展,研究地球的物质与各层圈相互作用,可以用带金刚石窗口的反应腔(Diamond Anvil Cell, DAC),让 X 射线、紫外、可见光、红外各种光通过窗口,用 X 射线各种波谱研究物质状态(流体与固相)、反应与相关关系。于是,导致了一场科学革命。可称金刚石压砧(DAC)方法。地球化学动力学实验室研究水热流体的 HDAC(Hydrothermal Diamond Anvil Cell)的实验水平是温度 $-180\sim 1100^{\circ}\text{C}$,压力可达 30GPa 以上或更高压力,可以研究全部岩石圈流体的性质。运用这种 HDAC 装置,可以研究高温超高压下固-固间变化,流体-固间变化,流体与地壳、地幔物质等。能够从地表获得地球深部物质的性质是有限的。地面可获岩石的最大深度是 300km,但是运用 HDAC 可以完全观测到地球深内部物质变化。

通过金刚石窗口可研究高温压下的固-液体系的电子谱和振动光谱,可以辨别金属络合物的几何形态、离子价态、络合物平衡常数、配位体数目,可以认识自然界金属迁移形态。

HDAC 和显微镜连接,可用于研究热水相关系,可用于 $-100\sim 1100^{\circ}\text{C}$,10 万 atm 范围直接观察液-固相关系和反应,可用于研究矿物流体包体,这无疑是一个巨大科学技术进步,是一个国际学术前沿新发展。地球化学动力学开放研究实验室用金刚石窗口高压腔与红外显微镜相连成功,已在 650°C 和 30kbar 条件下观测了 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-D}_2\text{O}$ 体系的红外谱,这是目前国际上所能获得的水溶液红外谱的最高温度压力的实验范围。我国涂光炽院士主持的低温地球化学研究项目涉及到低温 200°C 以下各种金属元素的迁移、沉淀、富集的地球化学过程,做了不少关于金、银、过渡族元素、REE 元素,在低温水溶液内迁移与矿物或岩石之间相间反应及平衡研究,我们从高温窗口直测研究了这些问题。

我们重视科学方法与认识论的转变。过去在方法上多是对天然样品做静态、冷分析、冷鉴定,高温压实验的样品淬火方法对于流体结构认识也有困难。因此,有必要认识高压高温下热液的性质、结构。在高温压下对热液做波谱直测认识流体性质。

国际化学界、化工界已发现临界态流体的奇异行为或者流体性质在临界态附近的涨落,多是研究物质在水中的溶解度。但是,研究临界态流体的性质涨落对矿物反应的化学

动力学行为的影响,在国际地学界很少有报道。这是本书提倡的原始性创新之点。

1.6 金属来源-迁移-堆积过程是地球深部含矿物质 进入地壳的化学动力学过程

地球深内部流体和超临界流体性质与矿床形成的条件,可以按照热水($<300^{\circ}\text{C}$)亚临界态($300\sim 374^{\circ}\text{C}$)和超临界态($>374^{\circ}\text{C}$)划分三类,并考虑到含矿流体的盐度和温度,与各种矿石类型之间对应的关系,可能使人们得出一个热液矿床来源和堆积过程的新认识。

同时,对深部流体实验观测和临界态流体与岩石反应实验都可以提供这个全过程的新认识。假定含矿流体处于临界态和超临界态的时候应当是来源所在处,那么许多矿床的流体来源来自地幔。如斑岩、铁铜夕卡岩,南岭的 W, Mo, Sn 矿床。长江中下游的火山岩矿床含矿流体,在处于临界态时的流体深部位置,是在 $>850^{\circ}\text{C}$ 的物理化学条件下。这些矿床通常是高盐度、高温条件下形成的。与基性岩、碱性基性岩火山-岩浆活动有关的热液矿床的流体来源是更深的。

1.7 从地幔到地壳中下部,再到中上地壳的物质迁移过程, 实际上是含金属的超临界流体的减压降温过程

地球深部上升的流体,一方面与岩石反应,另一方面在近临界时流体发生气液相分离。金属堆积过程是一个相分离过程的一部分。我们进行超临界至临界状态下水与变质岩石(黑云母石英片岩)反应后的相分离实验。在气相分离物里发现有 Cu, Ni, Co, Zn 等金属成矿元素,而且气相分离物中的 Na, Si, As, Bi, Mg 等元素与液相里含量相差无几。这种实验证明气相可能迁移一部分金属抵达上地壳。矿石矿物与脉石矿物在从超临界态到临界态的变化过程的反应动力学性质出现大波动。这些实验可以作为认识地球深部物质进入地壳迁移过程的研究基础,实验还要继续下去。

本书涉及到当代固体地球科学三个前沿基本问题:①地球深内部流体;②极端条件下水热化学、近临界态的化学动力学涨落;③深部流体动力学问题及一项高温高压原位直测技术。地壳下的水和含矿溶液(如 NaCl 溶液),处在高温高压范围时多是超临界流体。岩石圈深部流体超临界流体具极大萃取性质,它与深部岩石反应,形成了上部地壳含矿流体的来源。

携带金属的流体通过岩石圈由深至浅不同深度的岩石时,发生水-岩相互作用和金属的迁移。目前需要高温高压下原位直测研究流体在深部时在各种温压下的性质和状态,这是一项新进展、新前沿。本书的第2章到第8章,从七个方面讨论了金属来源-迁移-堆积过程的化学动力学过程。

第2章 地球深部流体 (透过金刚石窗口探测地球深部)

2.1 地球深部的流体

地球深部的流体在高温超高压下的存在方式和性质是需要认真研究的科学问题。

以往,水圈-岩石圈相互作用中流体性质和地球深部流体的存在形式是从对变质作用、岩浆活动,地热和成矿作用的调查过程中获得认识的。

流体相紧密参与许多接触变质过程。流体流过岩石圈,传递热和溶质,与围岩起反应,沉淀不溶物并促进变形过程。一些深部流体可通过热泉和大洋中脊热水活动直接地抵达地表。但是,关于地球内部流体是化学反应和热传递的非常重要的媒介的推论来自于研究这些流体反应后的岩石。对深部岩石、变质岩和水热蚀变岩石的岩石学和地球化学的研究,给我们提供了深部流体相的组成。而它的来源和性质,还是推论。

当采集到接触变质的岩石样品时,它们通常不是湿的,而是干岩石。所以,关于变质作用过程中流动相的存在只是一种推断。接触变质过程中流体相存在的证据大部分是从调查周围环境中得出的。沉积岩层的变质带,其矿物组合变化很大,从包含各种黏土矿物混合物、氧化物、白云母、方解石、白云石到含少量水的碳酸盐矿物系列。绝大部分泥质角闪岩缺少氧化物,变质的泥质灰岩中含大量钙质硅酸盐矿物。变质岩和未变质岩石由于其原岩组成不同,在 CO_2 和 H_2O 含量上也显示出差别。在铁镁质和超铁镁质岩石的接触变质带中,原岩的无水矿物被含水矿物组合替代。事实表明,挥发分在变质岩的演化中起着重要的作用。

变质作用过程中,挥发分的得失可通过简单的质量平衡来判断 Walther 和 Orville (1982) 以泥质岩平衡组成为基础,认为在变质过程中,大约产生占总体积 12% 的 CO_2 - H_2O 流体,更加严格的质量平衡计算有 Labotka (1991)、Ferry (1991) 等人。这些计算表明,挥发分在整个岩石中的体积比由经轻微变质反应的近于 0 到强烈变质后的化学计量的 33%。尽管只有少数这样的计算,仍可得出这些流体含量计算的平均值为近 10%。这些流体是由岩石自己产生的,并在有孔隙地方得到补充。在许多岩石中,挥发组分是由不连续反应产生的,这预示着在变质反应过程中,有时可以出现一个自由的流体相。

接触变质流体组分是从岩石中的变质反应平衡和流体包裹体得出线索的,无疑水是变质流体的重要组分。许多变质矿物的形成要求在变质过程中有 H_2O 的加入。

CO_2 在碳酸盐岩的接触变质作用中也是一个重要的组分。石墨在许多泥质岩和碳酸盐岩中是经常出现的,石墨和 H_2O 反应可以产生 CO_2 , 还有 CO , CH_4 和其他碳氢化合物。

变质岩中的流体包裹体同样表明 NaCl , KCl , CaCl_2 和其他金属氯化物组分的存在。