

教育部“新世纪优秀人才支持计划”资助

四川盆地天然气成藏动力学

徐国盛 刘树根 李仲东 彭大钧 王允诚
徐国强 雍自权 李国蓉 李巨初 叶 斌 编著

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书应用油气成藏动力学的原理、方法,重点对四川盆地川西上三叠统-侏罗系碎屑岩储层和川东石炭系、二叠系、三叠系碳酸盐岩储层油气成藏主要控制因素进行系统剖析,深化了四川盆地天然气成藏规律的认识,建立了四川盆地油气成藏的基本模式,总结提出了四川盆地天然气成藏动力学理论。

本书可供从事油气勘探与开发的地质工作人员及工程技术人员,以及高等院校相关专业师生参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

四川盆地天然气成藏动力学 / 徐国盛等编著. —北京:
地质出版社, 2005. 5

ISBN 7 - 116 - 04418 - 3

. 四 徐 四川盆地-天然气-油气
藏-动力学 . P618. 130. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 030307 号

SICHUAN PENDI TIANRANQI CHENGCANG DONGLIXUE

责任编辑: 祁向雷 周乐耘

责任校对: 王素荣

出版发行: 地质出版社

社址邮编: 北京海淀区学院路 31 号, 100083

电 话: (010) 82324508 (邮购部); (010) 82324577 (编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传 真: (010) 82310759

印 刷: 北京长宁印刷厂

开 本: 787 mm×1092 mm¹/₁₆

印 张: 20

字 数: 460 千字

印 数: 1—800 册

版 次: 2005 年 5 月北京第一版·第一次印刷

定 价: 45.00 元

ISBN 7 - 116 - 04418 - 3 / P · 2570

(凡购买地质出版社的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 本社出版处负责调换)

前 言

众所周知，我国在陆相油气地质理论研究方面具有突出贡献，不仅在“陆相生油”、“煤成气”、“煤成油”和“低熟油”等研究上已经取得一系列重要进展，而且率先提出了“源控论”、“成油体系”和“成藏动力学”等新的理论及研究方法。油气成藏动力学是应用动力学和运动学的有关原理，对某一特定的地质单元内烃源岩体和流体输导体系骨架，通过对地层温度、压力（势）、应力等各种物理、化学场的综合定量研究，在古构造发育的背景上再现油气生、排、运、聚直至成藏的全过程。油气成藏动力学是一种多学科综合研究体系，是继含油气系统理论以后出现的石油地质理论研究热点。经过近几年的研究，油气成藏动力学的理论研究取得了较大发展，但对于存在超高压异常的致密碎屑岩储层和非均质性极强的碳酸盐岩储层研究较少。本书首先阐述油气成藏研究的新理论体系：盆地流体与流体作用，压力封隔体，油气成藏动力学；然后以受龙门山推覆体强烈挤压的川西前陆盆地非常规致密碎屑岩油气藏和具有典型的地台型双层结构、在地质历史时期经历了多次剧烈的大规模构造运动、最后形成了褶皱强烈高中低潜构造穿插分布的雁行式排列的高陡构造格局的川东地区非均质碳酸盐岩油气藏为例，通过对四川盆地天然气成藏动力学有关关键问题进行深入系统的研究，将会进一步丰富和完善含油气盆地石油地质理论。

四川盆地非常规致密碎屑岩天然气成藏条件有下列特征：地层具高沉降速率、快速堆积，岩石高度致密化；储层高度非均质性；具高异常地层流体压力；圈闭类型具多样性和复杂性；纵向远源成藏与燕山期隆起有关；天然气早聚晚藏。

四川盆地非常规碳酸盐岩油气成藏及分布规律研究表明，无论是裂缝性还是孔隙性油气藏，其特征为：沉积相带控制了油气的区域分布；区域性隆起带是油气运聚的有利地区；局部构造变异是油气富集的重要因素；裂缝对储层物性的改善具有重要意义。

四川盆地是我国西部地区重要的叠合盆地之一，其四周均为造山带。因此，其盆地形成演化的动力学异常复杂，并且与四周造山带形成演化的动力学紧密相关。四川盆地形成演化动力学的复杂性必然导致盆地内天然气成藏动力学的复杂性以及非常规天然气藏的上述特殊性。四川盆地已进行油气勘探工作

50 多年，简单易找的天然气藏理应被发现。随着四川盆地天然气勘探程度的不断提高，盆地勘探难度越来越大，寻找新的勘探目标成了制约盆地勘探发展的关键问题。为了解决四川盆地勘探发展的问题，需要在已有的研究成果基础上，采用新理论、新方法进行深入研究。因此，今后四川盆地的天然气勘探和研究应以造山带和盆地动力学的研究为基础，以天然气运聚的动力学系统和过程为核心，把天然气的生、储、运、聚、散连结成为一个统一的整体，探讨盆地天然气的生成、运移、聚集和分布规律，进而指导非常规天然气藏的勘探。因此，天然气成藏动力学是四川盆地今后天然气勘探研究的关键内容。

本书应用油气成藏动力学的原理、方法，重点对四川盆地川西上三叠统一侏罗系碎屑岩储层和川东石炭系、二叠系、三叠系碳酸盐岩储层油气成藏的主要控制因素进行系统剖析，从而深化对四川盆地天然气成藏规律的认识，建立四川盆地油气成藏的基本模式，总结提出了四川盆地天然气成藏动力学理论。本研究对四川盆地天然气勘探的深化、对勘探新领域和新目标的发现都具有重要的现实意义，对我国类似地区的油气勘探也将具有重要的参考价值。

全书分四篇共十六章。其中第一篇第一、二、三章由刘树根编写；第二篇第四、五章由徐国盛编写；第二篇第六章由李巨初、李国蓉编写；第二篇第七章由徐国盛、李国蓉编写；第二篇第八章由徐国盛、雍自权编写；第二篇第九章由刘树根编写；第三篇第十章由李仲东、徐国盛、王允诚编写；第三篇第十一章由刘树根、徐国盛编写；第三篇第十二章由刘树根、徐国盛编写；第三篇第十三章由徐国盛、彭大钧、徐国强编写；第三篇第十四章由徐国盛、徐国强、叶斌编写；第四篇第十五章由徐国盛、王允诚编写；第四篇第十六章由徐国盛、王允诚编写。另外，袁海锋、王威、李莉、饶丹、李建林、孙伟、左爱琴等同志做了大量的基础研究与图件制作工作。

作者希望本书能对从事油气田勘探与开发的地质工作人员和工程技术人员有所帮助，也可作为大专院校及企业在职教育培训的教材。

鉴于作者水平有限，错误和不当之处在所难免，希广大读者批评指正。

作者

2004 年 12 月

目 录

前 言

第一篇 油气成藏研究新理论体系

第一章 盆地流体与流体作用	(3)
第一节 地质流体研究乃是当今地球科学前沿之一	(3)
第二节 地质流体和流体体系	(4)
第三节 盆地流体	(12)
第四节 盆地流体与油气运聚	(22)
第五节 研究盆地流体引发的思考	(24)
第六节 盆地流体成矿-成烃作用的耦合关系	(25)
第七节 结论	(28)
第二章 异常地层压力与压力封隔体	(30)
第一节 异常高压与油气	(30)
第二节 异常低压(负压)与油气	(46)
第三节 异常压力封隔体与油气	(51)
第四节 异常压力层与压力封隔体的异同	(63)
第三章 油气成藏动力学	(65)
第一节 油气成藏动力学的提出和发展	(65)
第二节 油气成藏动力学的研究进展	(70)
第三节 成藏动力学系统	(78)
第四节 油气成藏流体动力系统	(85)
第五节 油气成藏动力学的研究	(88)

第二篇 川西前陆盆地天然气成藏动力学

第四章 川西前陆盆地陆相碎屑岩储层流体压力特征	(95)
第一节 原始地层流体压力的平面展布特征	(95)
第二节 原始地层流体压力的纵向分布特征	(99)
第三节 上三叠统须家河组含油气压力封隔体的构成	(100)
第五章 川西前陆盆地上三叠统封隔体内古压力的形成与演化	(101)
第一节 封隔体内古地层压力形成与演化地质模型的建立	(101)

第二节	封隔体内古地层压力形成与演化的定量模拟	(102)
第三节	川西前陆盆地典型构造上三叠统封隔体内古压的形成与演化	(110)
第六章	川西前陆盆地流体的跨层流动	(115)
第一节	天然气田流体地球化学特征	(115)
第二节	深部流体活动的成岩作用标志	(123)
第三节	川西前陆盆地上三叠统与侏罗系之间流体的跨层流动	(126)
第四节	川西前陆盆地流体跨层流动的机制和模式	(128)
小 结	(130)
第七章	川西前陆盆地流体跨层流动的成藏效应	(132)
第一节	天然气跨层流动的动力	(132)
第二节	天然气跨层运移的通道	(132)
第三节	天然气跨层运移的机制及表现形式	(133)
第四节	天然气跨层运移的相态演变	(135)
第五节	深部流体作用的成藏效应	(139)
小 结	(140)
第八章	川西前陆盆地天然气成藏的动力学过程	(141)
第一节	流体运移与天然气成藏	(141)
第二节	川西前陆盆地的气藏类型	(143)
第三节	川西前陆盆地典型气藏描述	(144)
第四节	川西前陆盆地天然气成藏的动力学过程	(147)
第九章	川西前陆盆地天然气的爆发式成藏	(163)
第一节	川西前陆盆地天然气成藏的基本特征	(163)
第二节	川西前陆盆地侏罗系天然气成藏机理研究现状	(166)
第三节	川西前陆盆地天然气的爆发式成藏	(167)

第三篇 川东地区天然气成藏动力学

第十章	川东地区碳酸盐岩储层流体压力特征	(171)
第一节	裂缝型与孔洞型两类储集层的流体压力特点	(172)
第二节	具正常地层压力的孔洞型储集层是天然气富集的仓库	(175)
第十一章	川东地区石炭系气藏的生烃条件	(190)
第一节	石炭系气藏的气源岩	(190)
第二节	烃源岩成熟史	(193)
第三节	气源岩对石炭系的充注程度	(194)
第十二章	川东地区石炭系上下邻层流体的跨层流动	(198)
第一节	志留系烃源岩向上跨层流动的排烃方式	(198)
第二节	油气二次运移的排烃方式	(199)

第三节	油气二次运移与石炭系的富集关系	(199)
第十三章	川东地区石炭系气藏的捕集效应	(204)
第一节	石炭系的圈闭类型	(204)
第二节	石炭系气藏直接盖层的岩性封堵	(213)
第三节	石炭系气藏上覆层的高压流体封堵	(219)
第十四章	川东地区石炭系天然气成藏的动力学过程	(223)
第一节	石炭系气藏类型划分	(223)
第二节	石炭系各类型气藏的成藏动力学过程	(224)
第三节	石炭系各类型气藏的天然气富集规律	(232)
 第四篇 四川盆地其它层系与其它地区天然气成藏动力学 		
第十五章	川东地区二叠、三叠系成藏动力学	(243)
第一节	川东地区二叠、三叠系储集层特征	(243)
第二节	川东地区主要构造带二叠、三叠系气藏特征	(245)
第三节	川东地区二叠、三叠系气藏的成藏动力学条件	(249)
第四节	川东地区二叠、三叠系天然气成藏动力学机制	(254)
第五节	二叠、三叠系气藏分级评价及有利地带预测	(270)
第十六章	渝鄂边区石柱-万州地区天然气成藏动力学	(278)
第一节	石柱-万州地区的生烃条件	(278)
第二节	石柱-万州地区的圈闭条件	(281)
第三节	石柱-万州地区气藏的封闭机理	(288)
第四节	石柱-万州地区天然气成藏类型及动力学机制	(291)
主要参考文献	(304)

第 一 篇

油 气 成 藏 研 究 新 理 论 体 系

第一章 盆地流体与流体作用

第一节 地质流体研究乃是当今地球科学前沿之一

现有的地球科学知识体系，主要是基于对地球固体物质的研究而建立的。地质学发展到今天，人们已经认识到：无流体参加的干条件下发生的任何地质作用实际上都是无意义的；流体是岩石圈质量和能量传输最为活跃的因素；流体活动在很大程度上控制着岩浆、变质、沉积-成岩、成矿乃至构造变形等地质-地球化学作用过程的发生和进行，而且与岩石圈的地球物理结构和力学性质都有着密切的联系。因此，将流体活动与岩石圈的形成和演化相联系，从流体的角度重新考察并认识各种地质作用过程，已经成为地学领域一个引人注目的新兴前沿阵地。

尽管人们很早就把流体作为岩石/矿石生成过程中的一个重要因素，但真正引起人们的广泛重视是从20世纪70年代开始的。Touret在20世纪70年代初首次在挪威南部的麻粒岩中发现了大量富CO₂的流体包裹体，使人们认识到地壳深部流体的客观存在及其重要性，从而掀起了一个研究麻粒岩中流体的热潮。1978年Fyfe等人发表了《地壳中的流体》一书，首次在区域变质和岩石变形这两个领域较全面地论述了流体在地壳中的作用。矿物流体包裹体是研究流体最重要的研究手段。稳定同位素研究以及其它地球化学研究证实了表源流体在大陆和海底地壳内的大规模循环。油气运移和聚集的研究则为理解流体在地壳中运移的机理和模式提供了很好的例证，地球物理电磁和导电率测深揭示出的深部高导层以及由地震反射推断的岩石圈低速带都认为可能是由深部含水流体相带造成的。更具说服力的事实来自于对现代地壳中正在活动的流体的研究，不仅仅是大陆地热异常区的热水和油气田的油田卤水，而且直接观测到现代洋底正在喷出的热液流体和大陆深钻（以及大洋钻探）中采集到的流体样品。20世纪70年代后期兴起的、范围广泛的水-岩相互作用研究，对于定量地描述和理解有关流体与固体地壳的作用过程和机理起了极大的促进作用。随着当代模拟-实验技术和计算-处理这两大技术体系的飞速发展，自然作用热力学和化学动力学已经发展成为研究地质流体和地质作用过程的日益重要的支柱学科。

Geofluids 93 国际会议于1993年5月4~7日在英国南部滨海城市 Torquay 举行。来自30多个国家的200多名学者交流了有关流体演化、迁移及其与岩石相互作用方面的研究成果。

第二届国际地质流体大会于1997年3月10~18日在北爱尔兰贝尔法斯特市的昆士大学召开。会议主题为“流体流动和流体-岩石相互作用的定年和定时”。这次会议的宗旨在于促进地壳中与矿产资源形成和勘探以及环境相关流体过程的各种技术和概念之间的相互渗透。

第三届国际地质流体大会，于2000年7月12~14日在西班牙巴塞罗那大学召开；

《Journal of Geochemical Exploration》第 67 ~70 特辑刊登了全部论文的详细摘要，共 140 篇，充分反映出不同学科交叉以及采用新的分析和模拟技术，探索各种尺度下地质介质中流体流动和物质迁移。

目前，流体已经不再只是成矿和变质的辅助因素，或单纯的地下水和石油天然气，而是一种把地球内部各系统相互联系在一起的最活跃的媒介和因素，它使人们能够抓住地球动力学系统中物质和能量传输、循环、分配和再分配这一核心问题，从而把地球内部各子系统内的各种作用过程联系起来从整体上进行研究和认识。这就打破了许多传统观念和思维的局限，为建立新一轮地球科学知识体系提供了新的机遇。开展以流体为主线研究乃是当今固体地球科学为了更接近自然真实，而从静态向动态、从线性向非线性、从封闭体系向开放体系、从平衡过程向非平衡过程、从定性向定量、从结果到过程、从现象描述到机理探讨这一系列重大转变的需要。因为流体是动态的，它的活动是非线性、非平衡的，它使岩石圈的各个部位相互开放产生质-能交换，从而控制着一系列地质地球化学作用过程的发生和发展。

第二节 地质流体和流体体系

一、地质流体

“地质流体”是指存在并活跃于岩石圈中的由 H_2O 、 CO_2 、烃类，以及卤素、S、N 等挥发组分及其中的溶解组分一同构成的复杂流体相。地质流体在地球演化过程中的作用可大致归纳为三个方面：流体自身的流动就是实现物质和能量迁移的直接过程；通过与固体岩石以及岩浆熔体的化学反应不断改变着它们的化学组成（主、微量元素以及同位素组成等）；通过与固体岩石以及岩浆熔体的物理作用不断改变着它们的各项物性参数（如力学性质、流变特性、岩浆的黏度等）。地壳中的流体聚集情况有以下特点。

1) 许多构造环境具备使流体到达地壳一定深度的机制。在汇聚型板块构造边缘，冷的洋壳和快速的俯冲可将海水带到地幔，当洋壳成熟度很低或俯冲速度很慢、俯冲角度很大时，组成洋壳含水矿物的蒸气压力曲线将与地热梯度曲线相切，使洋壳中的流体在到达地幔之前释放于地壳的不同深度层次。Bekins 等（1992）通过俯冲带增生棱柱体的脱水计算指出，其脱水速率取决于：沉积物增生速率；增生棱柱体倾斜的角度；增生片体的厚度。其中增生棱柱体倾斜的角度对脱水作用极为敏感，高角度楔状体差不多可以在 20km（弧形距离）时仍保留一部分水在棱柱体内。

在拉伸拆离构造体制内，下渗天水可到达地壳相应深度已经有所报道（Nesbitt, 1988）。尽管 Reyleigh - Darcy 定律对渗滤深度有限制，但来自矿床学方面的同位素研究资料表明，这种流体至少可下渗到地壳 15km 的深度。至于地壳深部埋深变质作用的脱水或脱挥发分作用在地壳不同深度产生流体也是不言而喻的。

2) 地壳内具备使流体聚集并长期保存的条件。Thompson 等（1990）的研究成果表明，当围岩的渗透率很低时，变质成因的流体可在适当的场合保存 100×10^6 a（Stuwe et al., 1993）。事实上，许多热液矿床形成时的持续时间大于 50×10^6 a。这说明地壳中液体的聚集和长期保存是可能的。

Fyfe 等在很早以前讨论地壳中流体时就提出过“水床”(watersill)的概念。他指出,地壳不同深度层次内存在有若干由相对不透水的泥岩、页岩、蒸发岩或其它属性岩石组成的隔挡层,由于它们的存在造成流体压力梯度变化甚至局部超静水流体压力梯度的产生,这使流体缓慢地在隔挡层之下聚集,形成地下“湖”或“水库”。他还强调在理想条件下这种流体库可达 60 m 厚,而多数情况下形成几米厚的水床,并从弹性理论角度论证了“水床”的形态、稳定性、水的排泄条件、排泄速度、水床的再生以及若干水床之间的联系等问题。事实上,造成地壳中流体库存在的隔水层并非仅仅局限于泥岩、页岩和蒸发盐岩等,中下部地壳变质岩系内水-岩作用强度的差异等也可以改变岩石的渗透性而形成相对不透水的隔挡层。

Cox 等(1990)强调指出,影响流体聚集循环模型的两个重要因素是渗透性和流体压力梯度的变化。

流体压力梯度本身受地壳的渗透性构造、流体源的分布和流体供给率的影响。流体压力与渗透性之间存在有复杂的反馈。超静岩压力的流体压力可能通过产生宏观水压裂隙提供渗透性(Cox et al., 1990)。近静岩流体压力和非静水压力的应力也可能通过颗粒量级的扩容和宏观剪切破裂加流体的渗透性(Fisher et al., 1989)。Cox 等(1990)认为区域变质和变形作用发生期间地壳不同深度层次发育有低渗透性的压力封闭区(层),即阻水层。它们自身构成流体封隔体并在剖面上将地壳分隔成若干个流体体系。超静岩流体压力和水压裂隙可能在封隔体的上部层次形成,从而构成流体库。

3) 地壳内不同深度层次可能保留有不同时代形成的流体库。现代大陆边缘或古老汇聚型大陆构造边界构造环境、地壳不同深度层次内陆续发现的低速、高导层或某些地震反射面提供了这方面的重要线索。这些反射面多被解释为富含水且成因复杂的构造滑脱带。这些滑脱带的渗透性高于其围岩几个数量级(Screaton et al., 1990),是很好的流体蓄积场所。Tobin 等(1994)指出,相当于静岩压力 86%~96% 的流体压力会降低地震波速并足以产生地震反射面。Fisher 等(1996)的资料表明,滑脱带的流体压力相当于静岩压力,这说明滑脱带中的流体在没有外来应力作用的情况下是可以得到保存的,同时也暗示处于地壳不同深度层次的某些地震反射面可能是富含水的滑脱带。

4) 某些热液型矿床、大型蚀变带、大型脉体群(碳酸盐脉群、石英脉体群、长英脉体群或它们的混合体)和韧性剪切带是古老流体库中的流体活动产物。这些地质体作为“化石”记录了古老流体活动的过程和结果,而且它们就是地壳不同深度层次古老流体库的残骸或露头,是古老流体研究的主要对象。

二、地质流体体系

地质流体体系是指起源于一定的地质构造环境下、活动于统一的地质作用过程中,受同一地质构造-热-化学-动力条件驱动的流体系统。流体体系的概念打破了传统的岩浆水、地表水、变质水的界限,强调了流体-热-化学-地质构造环境的多元耦合作用,突出了流体和固体岩石之间的有机联系和整体性,将更有利于有关研究的开展。刘建明等(1998)认为成矿地质流体体系的分类和命名原则有四条: 流体活动的地质-构造背景; 与流体活动耦合的主要地质作用过程; 流体活动的主要成岩成矿效应; 易于理解的通用术语。据此,刘建明等(1998)将地壳中的成矿地质流体体系分为以下五类。

1. 区域变质作用的变质流体体系

变质流体是指在区域变质热事件过程中活跃于变质体系内的各种流体的总和，目前则以流体包裹体的形式被残留封存在变质矿物之中。变质流体的来源和性质有很大的变化。麻粒岩相的深变质带是以深部（地幔排气）来源的流体占优势，主体是高密度的 CO_2 、 H_2S 、 CH_4 、 N_2 等；经过角闪岩相到麻粒岩相的转换带，变质流体从以水（ H_2O ）为主变为以 CO_2 为主。在中低级变质区，流体成分继承了原岩流体的性质，主要是由原岩的脱水脱气作用形成的，是一个典型的岩石缓冲体系。浅变质带内则有地下水或地表水的向下渗透参与，主体为 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 等，含少量 N_2 、 H_2S 等。

2. 海底基性火山活动的热液喷流流体体系

具高热流量的洋脊内部热流量分布极不均匀，这是下渗冷海水的对流循环造成的。这种热对流体体系在地质历史上普遍存在，是地球冷却的重要机制，其海底露头将构成一个热水喷流区。大洋深潜调查在 20 世纪 70 年代后期相继发现了多处活动的海底热液喷口。据 Rona (1993) 的统计，已发现 135 处海底热液喷流区和有关的矿化物覆盖区，遍及四大洋的各种类型洋中脊、裂谷海、弧后扩张中心、岛弧、大洋板内火山中心。采自洋脊的玄武岩样品都显示一定程度的蚀变变质（低绿片岩相为主），经研究，这是下渗海水热对流过程中与玄武岩反应的结果。20 世纪 70 年代初为验证海底扩张假说和探讨海水某些组分收支平衡的控制因素，玄武岩-海水反应的实验研究应运而生，并很快发展成目前范围广泛的地球化学动力学模拟。海底活动热液喷口发现后，人们认识到，这种水-岩反应的另一重要意义就是使海水演化成含矿热液。控制海底热液物理-化学特征的主要因素有三：与海水反应的岩石特征（主要是玄武岩，但也可能是超基性岩、沉积岩等）、反应时的温度以及水岩比。上升环流热液在海底上、下的沉淀卸载过程既可发生在海底以下的岩石裂隙孔隙之中，也可以在海底与正常沉积作用一起进行。热液卸载的机制主要有沸腾、与冷海水以及围岩相互作用（包括温度、氧逸度、酸碱度以及各种矿化剂和金属组分的交换），而影响卸载过程的主要因素有热液的物理化学特性、海水深度和海底地形等。

3. 大陆地壳上部中—酸性岩浆热事件的热液流体体系

不均匀性是地壳的基本特征之一。深部炽热岩浆的上升使地壳温度分布不均匀，形成许多地热异常区。一般认为浅部地壳内有一个不连续的地下水圈，热力驱动下就会产生水热流体的环（对）流，这实际上是系统自我调节以消除或减小温差、趋向温度平衡的一个最优化过程，是地球冷却的重要机制之一。这种热水活动就是地热异常区的主要表现形式，也是地质历史上最常见的热液成矿系统之一。现代大陆地热系统在地表有热泉、喷泉、喷气孔、热水塘、泥火山、水热爆炸产物（角砾岩）、泉华、热液蚀变等表现形式，并经常伴有浅成热液型金属矿化的发生。浅部热水大多源于大气降水，向深部则岩浆热液的活动越来越强。深部炽热岩浆的上升在浅部大陆地壳内形成许多地热异常场，表现为下渗大气降水在热力驱动下的加热环流体系，环流热水从流经的围岩淋滤获得成矿组分，并主要生成地表热泉型和浅成热液型矿床。在这一环流热水体系之下尚可能存在一个上升岩浆热液成矿系统，并可能有矽卡岩型矿床以及石英脉型和云英岩型钨锡矿床的形成。而在这两个热液成矿体系的接触混合部位则可能有斑岩型矿床的生成。综合起来，从地表向下可能出现如下的矿化分带：地表热泉型浅成热液金、汞矿床 脉型浅成热液金银矿床以及铅锌（银）矿床 斑岩型铜矿床 矽卡岩型铜、铁、铅、锌矿床以及钨、锡矿床 石英

脉型和云英岩型钨、锡矿床。

4. 地幔排气过程的深部流体体系

地幔物质从地球圈层形成至今，一直在持续不断地将其中所含的不相容组分，包括 CO_2 、 H_2 、 H_2O 、 N_2 、 Cl 、 F 、 He 、 Ar 、 S 、 CH_4 、 K 、 Na 等向上排出，由此产生的地幔流体，是岩石圈演化过程中一个非常积极的因素。地幔交代作用、地幔和地壳深部物质的熔融过程、控制麻粒岩相深变质作用的富 CO_2 流体作用、大型剪切带中的深源流体以及地壳浅部许多矿化密集区的起因等，大都能与这种地幔流体的活动联系在一起，甚至有人认为可能是非生物成因天然气的主要来源。

5. 沉积盆地演化的盆地流体体系

盆地流体是指在沉积盆地演化过程中活动的、并参与了沉积物的各种成岩-后生变化的复杂流体相，包括来自盆地内部沉积物压实和相变所释放出的流体，以及主要由盆地边缘大陆隆起区补给的下渗大气降水 (John, 1994)。其各种特征详见盆地流体部分。

实际上，上述每种流体体系可能涉及到不同来源的流体，而不同的流体体系又往往含有同一来源的流体。如变质流体体系在深部可能有深源流体的活动，而在浅部又可能有下渗地表水的参与，而且各种地质热事件以及地质流体体系可能会相互叠加。

三、超临界流体（水）的物理化学性质及意义

近年来，超临界流体以其独特性质作为溶剂和反应介质在许多领域（如地球化学、材料科学、分析化学和环境治理等方面）有着诸多的应用。在超临界环境下进行的化学反应，通过控制压力可以操纵反应环境，具有增强反应物和产物的溶解度，消除相间运移对反应速率的限制等优点。超临界流体（水）也在许多地质过程中起着重要作用，例如热液对流模型 (Norton, 1984) 表明，临界区域附近由于水具有独特的热力学和传播性质而提供了最佳的对流行为，并对热液体系中的化学种类有巨大的影响。热液体系中的传输和化学过程在很大程度上受到水的热物理和静电性质的控制 (Helgeson, Kirkham 和 Flowers, 1981)。因此，弄清超临界水的状态、热力学和静电性质对热液体系中的物理和化学过程的定量研究是非常必要的。

1. 超临界水（流体）的性质

流体的临界点在相图上是气体-液体共存曲线的终点，它具有固定不变的温度、压力和密度。在该点气相和液相之间的差别刚好消失。当体系的温度和压力超过临界点值时，体系中的流体就被称作“超临界的”流体。

超临界流体 (SCF) 的许多物理和传输性质介于液体和气体之间，并具有许多独特的性质。例如与普通水相比，超临界水具有较小的极性，能够溶解有机化合物，较低的介电常数 () (在临界点 $\epsilon = 6$ ，而在冰点 $\epsilon = 90$) 和较大的电离常数 (pK，在临界点是 8，而在冰点是 15) (Jessop 等, 1995)。在临界点附近，SCF 的热容和黏度随温度或压力的微小升高而发生巨大的变化。超临界流体也具有独特的溶解性质，在室温下流体中难溶的化合物在超临界环境下会变得易溶，而一些在室温下易溶的化合物在超临界环境下变得难溶。超临界水对有机物具有高的溶解度，而对盐具有较小的溶解度。

(1) 超临界水的热物理性质

由于水的临界点是相图上气液共存曲线的终点，这决定了任何水的状态方程的比偏微

分都要在临界点发散到正的或负的无穷大。包括密度 (ρ)、等压膨胀度 (α_p)、等热压缩度 (β_T) 在内的超临界水的状态性质的变化, 制约着热液体系中的传输和化学过程, 使得流体和对流热通量以及水溶液溶质的大多数标准偏摩尔性质在水的临界点附近接近正的或负的无穷大 (Shock 等, 1989; Johnson 等, 1991; Kestin 等, 1984)。在水的临界点附近, $-\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$ 是单变上升的强函数, 它们的一次和二次数学微分性质在临界点达到 $\pm \infty$ 。在临界点, 流体的等热压缩度 β_T 为无穷大, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$ 都具有局部最大值, 且低密度 (ρ_c) 的超临界流体的等热压缩因子要比高密度超临界流体大几倍。等压膨胀度和等热压缩度在临界区具有相似的变化, 在临界点为无穷大。而从 $p > p_c$ 靠近临界点时, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$ 发散到 $-\infty$, 而从 $p < p_c$ 靠近临界点时, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$ 发散到 $+\infty$ 。

超临界水的表观摩尔 Hemholtz 自由能 A_m , 在定压下随温度的降低而降低, 在定温下随压力的升高而降低。在近临界区以外, $A_m(T)_p$ 和 $A_m(p)_T$ 都接近线性; 在近临界区域, $-\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial A_m}{\partial p}\right)_T$ 都具有局部最大值, 在临界点都发散到 $\pm \infty$, $-\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial A_m}{\partial p}\right)_T = \infty$ 。在临界区以外, 超临界水的表观摩尔 Gibbs 自由能 G_m 的函数形式与表观摩尔 Hemholtz 自由能近似, 但 $-\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T$ 在临界点不会发散到 $\pm \infty$ 。与 A_m 及 G_m 相反, 超临界水的表观摩尔内能 E_m 、表观摩尔焓 H_m 、表观摩尔熵 S_m 具有相似的行为, 在定压下随温度增加而增加, 而在定温下随压力的降低而降低。定体积热容 C_v 和定压热容 C_p 分别从背景值 (分别是 $42 \sim 63 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 和 $84 \sim 168 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) 发散到临界点的无穷大。

水的动力黏度 (dynamic viscosity) η 和热导率 λ 对数值模拟热液体系中的流体通量和热通量的传输是必要的参数。随着接近临界点, 水的动力黏度发散到无穷大; 在近临界区以外, 水的动力黏度在定温下随压力的增加而升高, 但在定压下随温度的升高具有局部最小值。在临界区, $-\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_T$ 具有局部最大值, 在临界点这些偏微分是零。热导率与动力黏度具有相似的函数形式, 但 λ 的发散特征比 η 要强, 并且 $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_p$ 缺少局部最大值。

水的其它种性质包括运动黏度 (kinetic viscosity) ($\nu = \eta / \rho$)、热扩散度 ($\alpha = \lambda / C_p$)、Prandtl 数 Pr ($Pr = \eta / \alpha$) 及等压膨胀-压缩系数 β_T / α_p ($\beta_T / \alpha_p = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p$) 和声速 c_s , 对模拟和分析热液体系中的热量和质量运输过程也是很重要的性质。水的 ν 、 α 和 c_s 在超临界区都具有最小值, 而在临界点则为无穷大。

η 、 C_p 、 β_T 的局部最大值对热液体系中热量和质量的传输特征有重要影响 (Norton 和 Knight, 1977)。对指定可透性的岩石, 流体通量 Q 和 η 成正比而和 β_T 成反比, 局部对流的热传递速率与流体通量及 C_p 成正比。因此, 热液体系中的流体通量和热传递速率在临界区内具有最大值。

(2) 水的静电性质

水的介电常数在定温下随压力的升高而增加, 在定压下随温度的升高而降低。 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p$ 的变化是单调的, 它们的偏微分在临界区呈指数增加, 而在临界点, 则 $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p = \infty$ 。水的介电常数的负倒数 ($-1/\epsilon$) 对温度和压力的偏微分 (Born 函数), 既限定了影响高温高压溶质种类热力学行为的溶剂的静电性质, 又控制着临界区溶质的热力学行为 (Oelkers 等, 1993; Economou 等, 1995), 这能有效地解释流体-矿物反应的热力学行为 (Johnson, 1987)。

(3) 水的化学性质

水的一些宏观性质与水的微观结构有密切联系，水的许多独特性质是由水分子之间氢键的键合性质来决定的。通过对水结构的大量计算机模拟得到了水的结构随温度、压力和密度的变化而有规律变化的信息 (Kalinichev 等, 1995)。温度的影响能快速地降低氢键的总数，并破坏水在室温下存在的氧四方有序结构；在室温下，压力的影响只是稍微增加了氢键的数量，同时稍微降低了氢键的线性度。Gorbuty 和 Kalinichev (1995) 利用 IR 光谱研究了高温水中氢键的存在与温度的关系，并得出了如下的氢键度 (X) 与温度的关系式： $X = (-8.68 \times 10^{-4}) T + 0.851$ 。该式描述了在 280 ~ 800 K 温度范围内和密度 0.7 ~ 1.19 g/cm³ 范围内 X 的行为。X 表征了氢键对温度的依赖性，在 298 ~ 773 K 范围内，温度和 X 的关系大致呈线性。在 298 K 时，水的 X 值约为 0.55，意味着液体水中的氢键约为冰的一半，而在 673 K 时，X 约为 0.3；在 773 K 时，X 值大于 0.2。这表明在较高温度时，氢键在水中仍可以存在。

在相图的热液区域，水的电离常数变化约为四个数量级，约从 10^{-13} 到 10^{-9} 。这种水电离常数随温度和压力的变化是由于水分子氢键、介电常数和溶剂化离子的偏摩尔体积的变化而造成的。等压温度的上升最初之所以导致溶剂分解的增强，主要是由于氢键键合程度的降低而造成的。当最终介电常数的降低成为主要因素时，溶剂开始大规模缔合，导致水电离常数减小。水的电离常数随压力的增加而呈单变增长，是由于围绕离子的静电坍塌而造成的。在较高的温度下，特别是在超临界温度之上，压力的增加对水的电离常数的影响是主要的。

2. 超临界溶液

1) 偏摩尔性质。稀薄的二元混合物可以分为吸引的、排斥的和弱吸引的三种类型。在吸引的混合物中，与溶剂相比，溶质具有较小的挥发性和较大的尺寸，并且在无限稀薄的情形下，溶质的偏摩尔体积和偏摩尔焓在溶剂的临界点发散到负的无穷大；而在排斥的混合物中，这两个值在溶剂的临界点则发散到正的无穷大。在稀薄的超临界流体中反应的活化体积绝对值在临界点的高度可压缩区内可以变得非常大，因为活化体积是生成物与反应物的偏摩尔体积之差，其绝对值在无限稀薄的流体的临界点附近可以很大。然而，非常大的活化体积只局限于稀薄溶液中非常靠近临界点附近，而当温度和压力离开临界点时，其数量级则变得非常小。在无限稀薄的溶液中，当接近临界点时偏摩尔体积是发散的，这是表观临界行为，它是由于临界点附近流体中的长距离的均场效应而造成的。在定温和定体积下，临界点附近的压力随着溶质的加入而降低，这是由于溶质和溶剂分子之间的相互吸引而造成的。为了平衡压力，分子间的吸引转变为非常大的体积收缩，这种收缩导致了在无限稀的溶液中溶质具有非常大的负的偏摩尔体积。

2) 超临界溶液中成簇。溶剂分子对超临界流体中的溶质的吸引，破坏了超临界流体溶剂的结构，并导致了溶质分子周围局部组成和局部密度出现异常，即产生了不同于其整个流体的密度值的空间区域 (Johnson 等, 1991; Politzer 等, 1993)。这个现象称作“成簇”，“局部密度增强”或“分子魔”。这个现象是相当重要的，因为它能够促使溶质分子周围的局部环境不同于全环境。实验和模拟研究的结果都表明，在稀溶液中，溶质分子周围的超临界溶剂的局部密度会提高。簇一般用来描述特殊的短距离效应，不同于近临界流体中与长距离的效应有关的偏摩尔性质的临界行为，它一般与短距离的效应有关。溶质分

子周围的溶剂簇被认为是一个动力过程的结果，簇组成与全溶剂分子的交换频率为 ps (μps) 秒数量级，簇的存在可到 100 ps。簇中较高的局部溶剂密度可以改变与密度有关的性质的局部值，如可改变介电常数，因而影响反应速率 (Randolph 等, 1994)。

3) 溶质的电离和缔合。溶质的电离和缔合受到水介电常数的变化和电致缩作用的控制。对于等压条件下温度的上升，水的介电常数会降低，有利于溶质的缔合；相反，等温条件下压力的上升有利于溶质的分解。在高温低压的超临界条件下，当水的介电常数小于 15 时，水中溶解的溶质会发生大规模的缔合作用，对于 1:1 的电解质，在稀薄条件下，水中溶质的种类主要是中性的离子对，随浓度的升高，多原子体 (包括三离子体、四离子体、五离子体和六离子体) 可以在溶液中大量存在 (Olkens 和 Helgeson, 1993)。强电解质 NaCl 的溶解行为可以很好地说明这个现象：NaCl 的溶解方程式为 $\text{NaCl}^0 = \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ，且 $K_{\text{NaCl}}^0 = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] / [\text{NaCl}]$ (K_{NaCl}^0 是质量作用定律中的平衡常数)。当温度在 300 到 400 之间时， K_{NaCl}^0 随温度的升高而降低，在更高的温度下， K_{NaCl}^0 继续急骤降低。当温度高于 500 时，NaCl 大部分缔合，在高浓度时，可有 Na_2Cl^- 、 NaCl_2^- 、 Na_2Cl_2^0 、 Na_3Cl_2^+ 、 Na_2Cl_3^- 和 Na_3Cl_3^0 的大量存在。在超临界条件下，盐酸和 NaCl 具有相似的行为 (Simoonson 等, 1993)。由此可见，常温常压下的强电解质在高温低压的超临界条件下会变为弱电解质，而室温下的弱电解质则形成中性的缔合的配合物。

3. 超临界水的地质地球化学意义

(1) 超临界水与矿物和岩石的相互作用

在室温下，水在任何 pH 值下溶解离子型化合物都是有效的，而对具共价键结构的化合物 (例如硅酸盐)，则只有在较低或较高的 pH 值下才能溶解，不同矿物的溶解速率有很大的差别。在高温下，水对绝大多数矿物是一个很好的溶剂 (Frein 等, 1987; Manning, 1994; Rosselle, 1995)。溶解受酸度、配位体浓度和溶剂性质的影响。在高温下，硅酸盐矿物的溶解速率与矿物的组成无关，大多数矿物在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 流体中以相似的速率溶解 (Eugster, 1986)。

随温度的升高，由于水介电常数的减小，溶质的缔合度增加；而压力升高，则会通过电致缩作用而增强溶质和溶剂的电离。对许多变质和岩浆环境下的低密度流体，压力的影响尤为重要。这些流体中电屏蔽作用的降低会导致金属离子和配位体之间发生大规模的静电相互作用，因而大大降低配位场效应。即使在高浓度的溶液中离子强度也较低，可以用德拜-休克尔理论来计算其活度系数。

矿物的溶解也与体系的压力有关，主要通过形成四面体或八面体配位的配合物而溶解，有时也可能存在较高的配位数。当配合物中配位体数目增加时，溶质的焓和熵都降低，与正电荷降低有关的溶剂化作用也降低。温度和配位体浓度的升高有利于配合物从高配位向低配位转变，而压力的增大则有利于稳定较高的配位。压力的提高可导致静电致缩作用，使溶液的体积缩小，从而有利于溶解和溶剂化作用。在超临界区域，水的密度相对较低，压力在稳定高配位体方面有深刻的作用，使溶液中的溶质可能存在很高的配位。

(2) 超临界水参与成矿作用

超临界流体参与热液矿床的形成过程，如斑岩型铜矿和钨锡矿床。Eugster (1986) 把这些过程分为还原反应、酸碱反应和交换反应，一些特殊的迁移和沉淀事件可以同时包含这三种反应。决定 pH 值的水岩反应，以及流体中配位体总浓度和温度、压力的变化在

制约金属的溶解度和决定金属在什么地方沉淀并形成矿床的过程中起着重要作用。热液体系使热和流体发生循环，热液流体的迁移轨迹可能位于绝热的（没有热量散失到围岩）和地热的（与围岩有完全的热平衡）轨迹之间，由结晶的克拉通基底释放出来的或在其附近循环着的热液流体的运输轨迹可由准绝热压力-温度轨迹来近似。在这种准绝热的环境中，压力对金属的溶解度影响很大，而且允许金属进行长距离的迁移，这是因为温度降低造成的溶解度减小的趋势，已被压力降低引起溶解度增加的趋势所补偿。准绝热热液体系的高温部分倾向于从岩石中淋滤、萃取出金属，萃取的金属可以来自晚期的岩浆熔体和交代期间受到破坏的硅酸盐晶格中的微量金属，也可以来自分散在某一种岩石中的金属氧化物或硫化物。当体系中发生了一些变化，如冷却、岩石蚀变造成的 pH 值升高、沸腾，或者流体混合等而造成水溶液的金属浓度过饱和时，金属就会沉淀。对热液流体中矿物溶解度的研究表明，与在氧化条件下的硅酸盐矿物中相比，在地壳、地幔、过渡带和其它背景的还原条件下，金属在溶液流体中经常呈较低的价态。例如，Boctor (1980) 发现 FeCl_2 在 400 ~600 和 $(1 \sim 2) \times 10^8 \text{ Pa}$ 下是赤铁矿与流体平衡的主要溶质种类，而在富氧的固体中，金属铁可以有较高的价态，因为氧主要与金属键合，而在流体中氧主要与氢结合。另外，一些金属（例如金和银）在溶解期间是氧化的，而在沉淀期间则是还原的。在热液中虽然不存在自由氧，但电子转移可以通过各种方式来完成，例如可以通过流体中 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 CO_2/CH_4 值的变化或通过晶体缺陷中的氧化状态的变化来达到。沉淀受到特定矿物在相应的稳定和不安定 p、T、pH 值条件的支配。华南大厂锡石矿床与广泛的硫化物（包括黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿和硫酸盐）矿化作用相伴生，表明矿物的沉淀具有氧化和还原的耦合反应特征，沉淀期间有一些元素受到还原，而另一些元素则被氧化。同时这也说明，在流体演化期间，不同的金属可以在流体演化的不同阶段发生活化和沉淀，例如锡、钨、铋和钼是在早期被流体在低的氧逸度和 pH 值下活化的，而铁、锰和锌的双价八面体阳离子，则是在晚期被流体在较氧化的条件下活化的。变质和成矿环境中的酸碱反应也是相当重要的。形成有价值矿床的流体一般是酸性或碱性的，因为近中性的流体不是重金属的有效溶剂。酸性流体可以由不同的方式产生。在超临界条件下产生酸性流体的主要作用是：矿物沉淀；矿物蚀变；熔体或流体的沸腾；流体的不混溶；氧化作用。在含水硅酸盐熔体中无水硅酸盐矿物的结晶可以使流体变性，而蒸气相的分离则促进了酸性组分在流体中的富集。从与斑岩型铜矿和钨锡矿床相联系的广泛的酸性蚀变可以判定，熔体的沸腾是酸性流体产生的重要原因。近期对超临界氯化物流体的研究发现，在高温高压下都会有盐酸的产生。氧化作用也是成酸的有效机制，例如黄铁矿的氧化作用是矿井排泄酸性物质的原因，而在超临界条件下也可以发生同样的作用。金属也可以在碱性的超临界流体中迁移，这时羟基配合物是主要的溶质。对于二价金属 (Me^{2+}) 来说，其 $\text{Me}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Me}(\text{OH})_2^0$ 、 $\text{Me}(\text{OH})_3^{-1}$ ，和 $\text{Me}(\text{OH})_4^{-2}$ 都形成于不同的 pH 值、p 和 T 条件下。矿物与近中性和中性超临界流体之间的交换反应也是获得和富集金属的有效机制。有些金属（例如锌、铜和铅）能够被流经围岩的流体持续地淋滤而溶解到流体中。

(3) 超临界水流体在地球深部的作用

少量水的存在就可以深刻影响着岩石矿物和熔体的物理性质，例如可以使它们的黏度和强度降低，扩散速率和电导率提高，地震波衰减，以及液相线温度降低。这些影响表明了水在任何地质体系中都是最活跃的组分，对整个地球的演化和动力学有着巨大的意义。