

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

超临界流体的研究进展及其对成矿 地球化学研究的启示

温志坚^{1, 2)} 毛景文¹⁾

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

2) 核工业北京地质研究院, 北京, 100029

内容提要 本文综述了超临界流体的研究进展, 结合多年从事矿床地球化学研究的经历, 认为近年来蓬勃发展的超临界流体研究, 尤其是超临界条件下的化学反应对于研究地球内部成矿元素的迁移、富集有重要的启示意义。另外, 对超临界流体化学对成矿流体研究可能带来的新的研究思路和新的理论认识作了理论探讨。

关键词 超临界流体 成矿作用 成矿元素迁移 富集成矿

超临界流体 (Supercritical fluids, 以下简称 SCF), 是指处于临界温度 (T_c) 和临界压力 (P_c) 之上的流体。超临界现象是英国的 Thomas Andrews 最早于 1869 年发现的。1879 年 Hanny 和 Hogarth 测量了固体在超临界流体中的溶解度。从此, 被称为“物质第四态”的超临界态引起了自然科学家浓厚的研究兴趣, 新的超临界溶剂不断被发现。早期超临界流体技术的研究主要集中在相行为变化和溶剂性质上。近 20 年来, 随着超临界流体萃取技术的出现和应用, 超临界流体的理论和应用发展进入了一个新的阶段, 在诸如有机化工、材料制备、石油化工、环境保护等领域的应用研究已取得了长足进展, 并诞生了一些新的研究学科和研究方向。与此同时, 超临界流体的研究思路也开始进入地球科学研究领域。超临界技术研究是一个涉及众多研究学科的研究热点。尽管超临界流体在物理、化学领域的理论和应用研究所针对的温度与压力条件与地球深部的物理化学环境存在一些差异, 但是物理、化学领域的超临界流体研究成果揭示了诸多令人非常振奋的新现象、新

规律, 如超临界含碳化合物流体等, 这些认识与现已揭示的深部地质流体特征结合起来, 有助于地球科学家深化对超临界流体在地球深部过程中作用规律的认识, 因此本文对超临界流体对成矿地球化学研究的启示作了初步的理论探讨。

1 超临界流体及其主要特性

1.1 超临界流体

超临界流体是一种可压缩的高密度流体 (Broll et al., 1999; 董建军等, 1999)。超临界流体分子间力很小, 类似气体; 而密度则很大, 接近液体, 是一种气液不分的状态, 没有气液相界面, 也就没有相际效应, 因而其溶解能力和萃取能力大为提高。超临界流体的粘度是液体的百分之一, 自扩散系数是液体的 100 倍, 因而具有良好的传质特性。尤其在临界点附近, 压力和温度的微小变化会引起超临界流体密度发生很大的变化。超临界流体与气体、液体物性参数比较见表 1, 部分物质的超临界参数见表 2。

表 1 超临界流体与气体、液体部分物理参数比较

Table 1 Comparison of typical supercritical fluids, liquid and gas properties

物理参数	气体	超临界流体	液体
密度 (t/m^3)	$0.6 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$	0.2~0.9	0.6~1.6
扩散系数 (m^2/s)	$0.1 \times 10^{-4} \sim 0.4 \times 10^{-4}$	$0.2 \times 10^{-7} \sim 0.7 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-9}$
粘度 ($Pa \cdot s$)	$1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-3}$

注: 表中数据引自周忠清, 1996; 孙楠等, 2000。

注: 本文为国家重大基础研究项目 (编号 G1999043211) 的成果。

收稿日期: 2001-01-27; 改回日期: 2001-07-03; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 温志坚, 男, 1968 年生, 高级工程师。1990 年于北京大学地质学系获学士学位。1999 年获博士学位并于同年进入中国地质科学院博士后流动站从事与大规模成矿作用有关的成矿流体研究。通讯地址: 100029, 北京市 9818 信箱; 电话: 010-64964573 (办); 传真: 010-64917143; Email: wenzhijian@163.net。

表2 部分流体物质的超临界参数

Table 2 Critical properties of selected fluids

物质	临界压力 P_c (MPa)	临界温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$)	临界密度 (g/cm^3)
H ₂ O	22.12	374.1	0.332
CO ₂	7.38	31.05	0.433
H ₂	1.30	-239.85	
CO	3.49	-140.15	
H ₂ S	9.00	100.45	
NH ₃	11.25	132.4	0.235
N ₂ O	7.17	36.5	0.450
CH ₄	4.64	-82.55	
CH ₄	5.40	8.85	0.218
C ₂ H ₆	4.88	31.85	0.203
C ₃ H ₈	4.25	96.85	0.217
C ₄ H ₁₀	3.75	135.0	0.228
C ₅ H ₁₂	3.75	96.6	0.232
C ₆ H ₁₄	2.97	233.85	

注:表中数据引自郭继志等,2000。

1.2 超临界流体的独特性质

(1) 高溶解性:超临界流体对大多数固体有机化合物均可溶解,使反应在均相中进行(周忠清,1996, Hourri et al., 1998)。特别是对氢气等气体具有很高的溶解度,可提高氢气浓度而使反应速度加快。只需改变压力,就可以控制反应的相态(均相或非均相)。溶质在超临界流体中的溶解度与流体的密度密切相关,同时依赖于各组分间的相互作用。研究表明:溶质在超临界流体中与溶剂存在很强的相互作用,存在溶质与溶剂缔合现象,溶质周围溶剂的密度大于体相中溶剂的密度(Tucker et al., 1998)。在恒温、恒压条件下,压力较低时,CO₂-乙醇、CO₂-丙酮、CO₂-正庚烷二元系中 CO₂表观密度随溶质浓度的增大而增大,高压时则相反(实验范围6~20 MPa)。30和40 $^{\circ}\text{C}$ 时,纯 CO₂的密度随压力的变化:7.4 MPa 时为0.3 g/cm³,170 MPa 时为0.836 g/cm³(钟明宏等,1996)。

(2) 高扩散系数:一般固体催化剂是多孔性物质,对于液固相反应,液体扩散到催化剂内部十分困难;又由于气体的溶解度比较小,因此反应只能在固体催化剂表面进行。然而在超临界状态下,由于超临界流体具有很高的扩散系数,对气体溶解度大,对一些受到扩散制约的反应,可以大大提高其反应速度(Ajzenberg et al., 2000)。

(3) 有效控制反应活性和选择性:由于超临界流体具有连续变化的物性,因而可以通过溶剂与溶质或者溶质与溶质之间的分子作用力产生的溶剂效应,也可以通过局部凝聚作用的影响来有效控制反

应活性和选择性(周忠清,1996)。

2 超临界流体技术的主要研究进展

超临界流体技术近年来的主要研究进展体现在以下几个方面:① 超临界流体相体系理论研究;② 超临界条件下的化学反应;③ 超临界流体技术的应用研究。

2.1 超临界流体相体系理论研究

相行为和相变化规律是研究超临界条件下化学反应的基础(郭继志等,2000)。近年来,许多学者对 SCF 密度、极性、溶解度、相平衡、溶剂相互作用等利用分子动力学和蒙特卡罗等方法作了模拟计算(Egorov, 2000; Xu et al., 2000)和实验研究(Roek et al., 1999)。目前研究的体系包括3类:① 固体—SCF 体系;② 液体—SCF 体系;③ 含夹带剂的超临界体系。在超临界流体和纯固体所组成的体系的相平衡方面,假定固体是纯的,并且忽略超临界流体在固体中的溶解,因此只考虑流体相的非理想性。可通过选用合适的状态方程计算其热力学参数,常用的是立方型状态方程,如 Vander Waals 方程,Redlich-Kwong 方程(Kerrick et al., 1981),Redlich-Kwong-Soave 方程和 Peng-Robinson 方程等。后来,有些学者还开发了一些非立方型状态方程,并被用来计算临界区附近的相际平衡,如 Guggenheim 提出的一个硬球非立方型状态方程和 Carnahan 和 Starling 提出的方程。超临界流体和液体所组成的体系的相平衡要比和固体所组成的体系的相平衡复杂,因为超临界流体在固体中的溶解度可以忽略,而在液体中的溶解度却可以很大,这就增加了液相中溶质逸度计算的难度。液体溶液和超临界流体所组成的体系的相平衡热力学模型,常用的有立方型状态方程法、微扰理论、晶体理论、对应状态理论等(Garnier et al., 1999; 吴卫生等,2000)。段振豪等(Duan et al., 1992, 1996)提出能反演纯组分和混合物在 $P < 2 \text{ GPa}$, $T_c < T < 2000 \text{ K}$ 范围内的 PVT (压力、体积、温度)数据的状态方程。

2.2 超临界条件下的化学反应

超临界条件下的化学反应包括两种类型:① 反应物系处于超临界状态下;② 反应混合物处于一种惰性 SCF 介质中(郭继志等,2000)。超临界流体作为反应介质的研究始于20世纪80年代初,主要包括两个方面:超临界水化学反应和超临界聚合。超临界二氧化碳(Supercritical carbon dioxide, 以下简称 Sc-CO₂)由于其临界温度和临界压力都较低、无毒无

污染、价廉易得等优点而成为最常用的超临界流体,相关的基础和理论研究也极为活跃,并形成超临界二氧化碳化学新的学科方向。超临界二氧化碳对某些有机反应具有催化剂的功能。

2.2.1 超临界水化学反应

水的临界温度是374.15℃,临界压力是22.124 MPa。超临界水的密度取决于它的温度和压力。根据 Shaw 等人(1991)的研究,超临界水的粘度、介电常数(郭继志等,2000)、离子积均随密度增加而增加,扩散系数随密度增加而减小。超临界水表现得像一个中等强度的极性溶剂,具有各种独特性质,如极强的溶解能力、高度压缩性等。由于水是自然界最常见的溶剂,无毒,廉价,且许多待处理体系本身就含有水,后处理简单,因此以水作为超临界反应介质的研究具有良好的应用前景。超临界水化学反应类型包括氧化反应(如处理有毒废物)、脱水反应(如乙醇脱水制乙烯)、水热合成(如合成无机材料)、水解和裂解(如煤液化)、加氢和烷基化等(Broll et al., 1999)。

超临界水氧化法(SCWO)最早由美国麻省理工学院的 Modell 教授于80年代初期提出。这一方法应用于有毒废物,包括有毒废水、有机废物、污泥以及人体代谢废物等的治理,效果很好,已实现工业化。在25MPa 的压力和400℃以上的温度下,有毒物质的清除率可达99.99%以上,反应时间不到1min,氧化产物是无毒的CO₂、N₂、H₂O 等物质。与湿式空气氧化法(WAO)以及传统的焚烧法相比,超临界水氧化法具有明显优势(Tester et al., 1999)。

2.2.2 超临界聚合

超临界聚合最早由 Desimone 于1992年提出。他在《Science》上首次报道了 Sc-CO₂作为溶剂, AIBN 为引发剂,进行1,1-二氢全氟代辛基丙烯酸酯的自由基均聚反应,得到分子量达27万的聚合物,此后超临界聚合体系不断被丰富。

2.2.3 超临界二氧化碳化学反应

Sc-CO₂流体,它的溶剂性质,如密度、粘度、介电常数、电导率和溶解能力等可以通过温度和压力的调节来实现,即通过调节单一超临界流体溶剂就能适用于多种化学反应条件的潜力。Sc-CO₂流体用作反应介质的同时又是萃取剂,通过萃取分离反应产物可能将反应和分离耦合起来(阮新等,1998)。有关的化学反应概述如下:

(1) 以 Sc-CO₂作为反应介质,二氧化碳可加氢生成甲酸、甲酸甲酯及其他有机化合物(周忠清,

1996)。

(2) 酶催化反应:由于 Sc-CO₂低的表面张力使得它易于渗入大孔性甚至微孔性物质,高的扩散系数,低粘度以及小的扩散阻力使得传质速率大为提高,因此,在酶催化反应中,以 Sc-CO₂代替传统的水作为反应介质,反应速率和产率多数会大幅提高(Sako et al., 1999)。

(3) 氧化还原反应:氧化还原反应中,CO₂既可作为反应介质,也可作为反应试剂或二者兼备(阮新等,1998)。Sc-CO₂是一种惰性溶剂,它作为反应介质可使反应得益于反应物在 Sc-CO₂中良好的溶解性、高的混合速率、相对弱的分子缔合、传质能力的增强以及产物可简单地通过降压而得到等。

(4) CO₂催化加成和环加成反应:在这类反应中,CO₂同时作为反应介质和反应物之一,如 CO₂与环氧乙烷共聚合和它们的环加成生成诸如乙烯碳酸酯的反应(阮新等,1998)。在这类反应中,用 Sc-CO₂代替有机溶剂,不仅可以减少有机溶剂(如苯)对环境可能造成的污染,同时又开辟了一条再生碳资源的有效途径。

(5) Diels-Alder 反应: D-A 反应是工业化合环状化合物的最重要的反应之一。在 Sc-CO₂介质中, D-A 反应甚至不用催化剂也能在较温和条件下自发进行并得到较好的产率(阮新等,1998)。

2.3 超临界流体技术的应用研究

超临界流体以其独有的物理化学性质特性在萃取、材料制备、化学反应等方面得到了广泛应用。

2.3.1 超临界萃取

SCF 具有独特的物理化学性质,如具有类似液体的密度,使得它具有与液体相当的溶解能力,同时又具有类似气体的粘度和扩散系数,使它的运动速度和分离过程的传质速率大幅度提高。SCF 具有很大的压缩性,温度或压力较小的变化可引起 SCF 的密度发生较大的变化。SCF 的溶解能力主要取决于密度,密度增加,溶解能力增强;密度减小,溶解能力减弱,甚至丧失对溶质的溶解能力。因此,有可能借助系统压力和温度的调节,在较宽的范围内变动 SCF 的溶解能力。超临界流体萃取技术就是建立在该基础上,即在超临界状态下,将 SCF 与待分离的物质接触,使它选择性地萃取其中某一组分,然后通过降压或升温的办法降低 SCF 的密度,使萃取物得到分离(范培军等,1995;董建军等,1999)。

在超临界流体技术,特别是超临界流体萃取中,为了更好地发挥超临界流体的性能,弥补单一流体

的局限性,常在超临界流体体系中加入少量溶剂,即夹带剂,又可称为共溶剂、提携剂、修饰剂等。夹带剂的加入,主要针对以下几种情况:一是提高超临界流体的溶解度,如超临界二氧化碳一般只能萃取亲脂性物质,对糖、氨基酸等极性物质,溶解度很小。如果选择合适的夹带剂,就可以大大提高超临界流体的溶解度,从而拓宽了超临界流体萃取的应用范围;二是改变超临界萃取中单一溶剂的选择性不高的问题,达到精密分离的目的;三是改善溶质在超临界流体中的溶解度对温度和压力的灵敏度,降低操作压力或者是超临界流体的用量,从而减少能耗。夹带剂的作用机理目前尚无法解释清楚,一般认为,溶质与夹带剂分子间的相互作用是夹带剂能发挥上述效应的最主要因素(吴卫生等,2000)。

超临界萃取广泛应用于食品工业(如果汁、蔬菜汁的浓缩;植物、动物油脂的萃取;酒花的萃取;植物色素的萃取等)、医药工业(如酶、维生素等的精制;动植物体内药用成分的提取;医药品原料的浓缩、精制;酵母、菌体生成物的萃取等)、化妆品香料工业(如天然香料的萃取;合成香料的分离、精制;化妆品原料的萃取、精制)(范培军等,1995)、化学工业(如烃类的分离;有机合成原料的分离;高分子物质的分离;共沸混合物的分离;作为反应的稀释剂等)和其他部门(如煤中石蜡、焦油的萃取;煤液化油的萃取和脱尘;石油的脱沥青、脱重金属;原油的软化;用于分析测试的超临界色谱)(吴卫生等,2000)。

2.3.2 超细颗粒制备

超临界流体技术用于制备超细颗粒是通过两类过程实现的:①超临界流体溶液快速膨胀过程(RESS)。②超临界反萃取过程(SAS)。RESS过程的原理是在超临界压力附近,压力的微小变化可引起溶解度的剧烈变化。当含有难挥发组分的超临界流体通过喷嘴、毛细管、小孔等作快速膨胀,由于时间极短($\leq 10^{-5}$ s),导致组分在超临界流体中过饱和度的增加可高达 10^6 倍,具备成核条件,得到粒径分布很窄的超细颗粒(Mawson et al, 1995; Turk, 2000)。SAS过程指超临界流体作为反萃剂,通过加入SCF,降低原溶剂对溶质的溶解度,在短时间内形成较大的过饱和度而使溶质结晶析出,得到纯度高、粒径分布均匀的超细颗粒(Palakodaty et al., 1999)。

3 超临界流体研究进展对成矿地球化学的启示意义

由于地球深部流体以及地幔流体均处于超临界

态,因此,超临界流体技术在相关学科取得快速进展的同时,超临界流体的技术和方法也比较早地应用于地球科学研究领域。根据目前掌握的研究资料,在地学领域内,有关超临界流体的研究可分为地壳深部超临界流体研究和地幔超临界流体的研究。在国际上,许多实验室建立了相应的实验装置来探讨超临界流体的特性以及在地球深部过程中的作用(Bassett et al., 1993; Mayanovic et al., 1999; 胡书敏等,2000;张荣华等,2000a, 2000b)。本文重点讨论地壳深部与金属成矿作用有关的超临界流体的作用。

流体是成矿作用的核心。大量研究表明:世界众多内生金属矿产的成矿作用与深部流体的作用相关。根据目前对地球内部压力和温度的估算结果,下地壳及深部流体均处于超临界状态(即温度和压力在水的临界温度和临界压力之上)。流体包裹体一直被认为是了解深部流体的重要方法,该方面的众多研究揭示深部流体成分以 H_2O 和 CO_2 为主,并含有少量的 CO , H_2 , F , Cl , H_2S 等挥发份及一些常量、微量元素和熔体。这样,超临界水体系及超临界二氧化碳体系在地球深部地质过程中的作用将直接关系到金属元素的成矿作用。这一领域的理论探索 and 高温高压下的水岩反应国内外也已有不少研究工作(Bassett et al, 1993; Zhang et al., 1999a, 1999b; 胡书敏等,2000;孙睿等,2000;张荣华等,2000b),但是由于目前积累的实验数据受客观条件(体系复杂性、相关相图缺乏及实验条件不足等)制约,立足实验基础上,符合严密逻辑推理的地球深部超临界流体作用的客观规律和认识诞生的时机尚不具备。但立足相关学科已有的对超临界流体技术的新认识,结合业已揭示的对地球深部地质过程的认识,将彼此可能相关的过程和线索联系起来探讨超临界流体在成矿作用过程中的贡献将有利于尽早揭示超临界流体在深部地质过程中的作用。

3.1 超临界流体与元素迁移及超临界碳化学

超临界流体可能在众多矿床成矿元素富集、迁移过程中起到重要作用。在地球内部中超临界碳化学可能是深藏其中的一个更值得深入探讨的重大地球化学研究课题。

超临界流体对金属成矿作用的重要意义可能体现在如下几个方面:

(1)超临界萃取作用与成矿元素富集:超临界流体具有高溶解性和高扩散系数(周忠清,1996; Ajzenberg et al., 2000;肖建平等,2001),因此,在超

临界流体向上运动过程中,在流经的矿源层时高效萃取成矿元素形成富含成矿元素的成矿流体。实验研究证实:在超临界流体中,金的溶解度比估计值高出许多,最高可达1180ppm(Loucks et al, 1999)。就与花岗岩有关的成矿作用而言,超临界流体加入可使熔体密度降低,有利于组分热扩散迁移,使矿物重力结晶分异更易进行并可使熔体内网络结构发生畸变,使聚合物间留有较大空穴,有利于高次配位阳离子组成的络阴离子团占据其中,使 Nb、Ta、Sn 等成矿元素趋于富集(邱瑞照等,1997a,1997b)。

(2) 成矿元素的迁移:20世纪地球科学的研究取得了许多长足进展。就成矿地球化学而言,对于成矿元素在成矿流体中的迁移方式多数认为是无机阴离子或络阴离子形式迁移,尽管也有一些学者提出成矿元素可能以有机化合物形式迁移(Giordano, 1994;曾贻善等,1998),但由于种种原因尚未引起重视。超临界流体技术最新研究揭示超临界二氧化碳可以通过加氢反应形成醇类、羧酸类化合物(如甲醇、乙醇、甲酸、乙酸等)(周忠清,1996,阮新等,1998,郭继志等,2000,吴卫生等,2000),而二氧化碳在地质流体中是普遍存在的,这样从化学反应的角度揭示了地球内部存在有机醇酸类化合物的可能性;而羧酸可以与成矿元素或成岩元素形成热液条件下稳定的络合物而迁移(Giordano, 1994),曾贻善等(1998)研究表明:矿物流体包裹体中甲酸含量较乙酸为高,含羧酸包裹体形成温度在350~410℃之间(荡坪 W—Be 矿)。因此,有理由相信,低分子量羧酸在成矿元素的迁移过程中可能起了比较重要的作用。在此认识前提下,在成矿地球化学研究领域内,对金属元素的有机络合物迁移形式的研究应引起足够重视。

(3) 地球内部有机化合物不仅可以与成矿元素形成络合物迁移,而且与这些化合物的有关的反应还可能影响流体的酸碱度和氧化还原条件。国内外已有一些研究揭示有机酸可能在多种矿床的形成过程中起重要作用。羧酸可以与成矿元素或成岩元素形成热液条件下稳定的配合物而迁移(Giordano, 1994);羧酸(或羧酸盐)—碳酸(或碳酸盐)平衡影响成矿溶液的 pH 值;有机酸的脱酸反应涉及 CO₂、CH₄等气体,直接影响成矿体系的氧化—还原条件。

(4) 在超临界水体系中,由于水的介电常数很小和 NaCl 的离解度降低,水分子或(OH)—以及 NaCl₂-1、Na₂Cl(1)、Na₂Cl₂0等都可以与金属离子形成聚集体形式迁移(Loucks et al., 1999;张荣华等,

2000b)。

(5) 超临界含碳化合物流体与金属成矿作用。多数矿床流体包裹体研究结果表明:含碳化合物除二氧化碳外,还有一氧化碳、甲烷及其它低碳烃类化合物等。超临界流体的研究证实:成矿流体中存在的含碳化合物在一定条件下是可以互相转化的(如一氧化碳与二氧化碳通过氧化还原反应的相互转化,二氧化碳加氢转化为烷烃类及醇酸类有机化合物等)(周忠清,1996),而且超临界含碳化合物流体的临界温度和压力较超临界水体系要低许多(表2),因此,超临界含碳化合物流体可以在地球深部地质过程更宽的温压范围内存在,这些流体对成矿作用的重要性应当引起足够重视,与此相关的地球内部“超临界碳化学”(指含碳化合物在地球内部的相互转化规律以及这些流体与深部地质作用的关系等)可能成为深入研究成矿流体的重要研究领域。

(6) 超临界水体系临界点附近由于温、压变化引起的流体体系严重“失衡”可能是许多地区成矿元素巨量堆积的起因。超临界流体技术研究最为关注的温、压区间就是临界点附近($1 < T/T_c < 1.1$; $1 < P/P_c < 2$)(Brennecke, 1989)。有研究证实:在超临界点附近,当温度或压力稍微变化时,物质的密度、粘度、扩散系数和极性物性等物性由接近于气态向接近于液态发生连续变化。就金属成矿而言,经过漫长地质作用过程形成的富含成矿元素的流体从元素在流体中的稳定迁移状态转向成矿元素的沉淀富集状态必然要经过一个“临界点”,就许多矿区而言,所需“临界点”与超临界水体系流体的临界点具有良好耦合性(流体包裹体研究数据可以证明)(施立达, 1987;邱瑞照等,1997b;孙樯等,2000;张荣华, 2000b)。另外,由于不同物相组成,不同盐度体系的超临界流体的临界温度和临界压力是不尽相同的(高盐度体系临界点温度要高出许多,如35%盐度溶液的临界温度大于1000℃)(张荣华等,2000b),这也是在不同成矿温度形成不同金属矿床的原因之一。超临界水体系临界点附近由于温、压变化引起的流体体系“失衡”是形成超大型多金属矿床过程中举足轻重的“一幕”。临界点附近流体物化性能的巨大改变导致成矿元素迁移失去必要的支撑条件,从而发生大规模金属沉淀与富集,并可能导致不同成矿元素因地球化学性质的差异而在不同的岩性部位、不同期次地形成多元素金属矿体的就位。

张荣华研究员在百忙之中审阅了全文,并提出修改意见,作者深表谢忱!

参 考 文 献

- 董建军,梁春申,王家栋. 1999. 超临界二氧化碳萃取技术应用状况. 上海化工, 24(1): 22~24.
- 范培军,张镜. 1995. 超临界 CO₂ 流体萃取在天然香料中的应用进展, 化工进展, 10(1): 29~33.
- 郭继志,袁渭康. 2000. 初议超临界条件下的化学反应. 化工进展, 15(3): 8~14.
- 胡书敏,张荣华,王军,徐文艺. 2000. 深部地壳水与岩石反应动力学. 见中国地质学会编. “九五”全国地质重要成果论文集. 99~102.
- 亓玉台,李会鹏,赵胜利,秦树仁,王凤秀,王仙体,周定. 2000. 超临界流体技术及在石油化工和环境保护中的应用. 石油炼制与化工, 31(3): 27~33.
- 邱瑞照,杜绍华,彭松柏. 1997a. 超临界流体在花岗岩成岩成矿过程中的作用——以香花岭花岗岩型钨钼矿床为例. 矿物岩石地球化学通报, 16(4): 239~242.
- 邱瑞照,彭松柏,杜绍华. 1997b. 香花岭花岗岩型钨钼矿床的成因——兼论超临界流体在成岩成矿过程中的作用. 湖南地质, 16(2): 92~97.
- 阮新,曾健青,张镜澄. 1998. 在超临界 CO₂ 流体中的化学反应. 有机化学, 18(3): 282~287.
- 施立达. 1987. 论矿物中的临界包裹体及超临界流体的成矿地质作用. 地质与勘探, 23(12): 34~38.
- 孙楠,谢鸿森,郭捷,苏根利,丁东业. 2000. 地球深部流体与油气生成及运移浅析. 地球科学进展, 15(3): 283~288.
- 孙睿,胡文宣,段振豪. 2000. 超临界流体热力学函数的理论计算. 地质论评, 46(2): 167~177.
- 吴卫生,马紫峰,王大璞. 2000. 超临界流体技术发展动态. 化学工程, 28(5): 45~50.
- 肖建平,范崇政. 2001. 超临界流体技术研究进展. 化学进展, 13(2): 94~101.
- 曾贻善,刘家齐. 1998. 矿物流体包裹体中的低分子量羧酸. 见北京大学地质系编: 北京大学国际地质科学学术研讨会论文集, 地震出版社, 786~791.
- 张荣华,胡书敏. 2000a. 地球内部的极端条件研究的新进展. 见中国地质学会编. “九五”全国地质重要成果论文集. 123~127.
- 张荣华,胡书敏. 2000b. 地球深部成矿物质进入地壳的化学动力学过程. 见中国地质学会编. “九五”全国地质重要成果论文集. 416~420.
- 钟明宏,柯杰,韩布兴,闫海科. 1996. 超临界 CO₂—溶质二元系的密度及溶质的偏摩尔体积. 物理化学学报, 12(9): 816~824.
- 周忠清. 1996. 超临界二氧化碳化学. 上海华工, 21(3): 35~37.
- H, Zehner P. 1999. Chemistry in supercritical water. Angewandte Chemie, 38(20): 2999~3014.
- Carnahan N F, Starling K E. 1972. Intermolecular Repulsions and The Equation of State. AIChE J., 18(6): 1184.
- Desimone J M, Guan Z S. 1992. Synthesis of fluropolymers in supercritical carbon dioxide. Science, 257: 945~951.
- Dong J, Liang C, Wang J. 1999. Status quo on technical application of supercritical CO₂ in Extraction. Shanghai Chemical Technology. 24(1): 22~24.
- Duan Z, Moller N, Weare J H. 1992. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000K and 20, 000bar. Geochim. Cosmochim. Acta, 56: 3839~3845.
- Duan Z, Moller N, Weare J H. 1996. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. Geochim. Cosmochim. Acta, 60: 3839~3845.
- Egorov S A. 2000. Preferential solvation in supercritical fluids: an integral equation study. Journal of Chemical Physics, 113(17): 7502~7510.
- Fan P, Zhang J. 1995. Application progress of supercritical CO₂ in Extraction of natural fragrance. Chemical Industry and Engineering Progress. 10(1): 29~33.
- Garnier S, Alessi P, Cortesi A, Kikic I, Neau E. 1999. Modelling solubility of solids in supercritical fluids using fusion properties TR TX. Fluid Phase Equilibria, (158~160): 491~500.
- Giordano T H. 1994. Metal transport in ore fluids by organic ligand complexation. In: Pittman, E D and Lewan M D eds., Organic acids in geological processes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 319~354.
- Guggenheim E A. 1965. Molecule Physics; 199.
- Guo J, Yuan W. 2000. A review of reactions under supercritical condition. Chemical Industry and Engineering Progress. 15(3): 8~14.
- Hanny J B, Hogarth J. On the Solubility of Solids in Gases. 1879. Proc. Roy. Soc. (London), 29: 234~246.
- Hourri A, St-Arnaud J M, Bose T K. 1998. Solubility of solids in supercritical fluids from the measurements of the dielectric constant; application to CO₂—naphthalene. Review of Scientific Instruments, 69(7): 2732~2737.
- Hu S, Zhang R, Wang J, Xu W. 2000. Dynamics of water and rock reaction in deep earth. In Chinese geological society (Eds). Proceedings of national geological researches from 1996—2000. Geological Publishing House; Beijing. 99~102.
- Kerrick D M, Jacobs G K. 1981. A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ and H₂O—CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. Amer. J. Sci., 281: 735~767.
- Loucks R R, Mavrogenes J A. 1999. Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions. Science, 284(25): 2159~2163.
- Mawson S, Desimone J M. 1995. Formation of Poly (1,1,2,2-Tetrahydroperfluorodecyl Acrylate) Submission Fibers and Partial From Supercritical Carbon Dioxide Solution. Macromolecules, 28(9): 3182~3196.
- Mayanovic R A, Anderson A J, Bassett W A, Chou I. 1999. XAFS measurement on zinc chloride aqueous solutions from ambient to supercritical conditions using the diamond anvil cell. Journal of Synchrotron Radiation, 6(3): 195~197.

References

- Palakodaty S, York P. 1999. Phase behavioral effects on partial formation processes using supercritical fluids. *Pharmaceutical Research*, 16(7): 976~985.
- Qi Y, Li H, Zhao S, Qin S, Wang F, Wang X, Zhou D. 2000. Application of supercritical fluid technology in petrochemical industry and environmental protection. *Petroleum Processing and Petrochemicals*. 31(3):27~33.
- Qiu R, Du S, Peng S. 1997b. The role of the supercritical fluid in granite-forming and mineralization—taking the Xianghualing Nb—Ta deposit as an example. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. 16(4):239~242.
- Qiu R, Peng S, Du S. 1997b. Genesis of granitic Nb—Ta deposit in Xianghualing area and the role of the supercritical fluid in the process of rock-forming and mineralization. *Hunan Geology*. 16(2):92~97.
- Roek D P, Kremer M J, Roberts C B, Chateaufneuf J E, Brennecke J F. 1999. Spectroscopic studies of solvent effects on reactions in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 158~160: 713~722.
- Ruan X, Zeng J, Zhang J. 1998. Reactions in supercritical carbon dioxide. *Youji Huaxue (Organic Chemistry)*. 18(3):282~287.
- Sako M, Kamizawa C. 1999. Heterogeneous catalytic reactions in supercritical fluid. *Catalyst*, 42(4): 243~246.
- Shaw R W, Brill T B, Clifford A A, Eckert C A, Franck E U. 1991. Supercritical water—a medium for chemistry. *Chem. Eng. News*, 69: 26~39.
- Shi L. 1987. Mineral critical inclusions and the role of the supercritical fluid in the process of mineralization. *Geology and Prospecting*. 23(12):34~38.
- Sun Q, Xie H, Guo J, Su G, Ding D. 2000. Fluids in deep earth and origin and migration of oil and gas. *Advance in Earth Sciences*. 15(3):283~288.
- Sun R, Hu W, Duan Z H. 2000. Thermodynamic calculation of thermodynamic functions of supercritical fluids. *Geological Review*. 46(2):167~177.
- Tester J W, Cline J A. 1999. Hydrolysis and oxidation in subcritical and supercritical water: connecting process engineering science to molecular interaction. *Corrosion*, 55(11): 1088~1100.
- Tucker S C, Maddox M W. 1998. The effect of solvent density inhomogeneities on solute dynamics in supercritical fluids: a theoretical perspective. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(13~16): 2437~2453.
- Turk M. 2000. Influence of thermodynamic behaviour and solute properties on homogeneous nucleation in supercritical solutions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 18(3): 169~184.
- Wu W, Ma Z, Wang D. 2000. Progress and trend of supercritical fluid technology. *Chemical Engineering (China)*. 28(5): 45~50.
- Xiao J, Fan C. 2001. Progress in Research of supercritical fluid technology. *Progress in Chemistry*. 13(2):94~101.
- Xu G, Scurto A M, Castier M, Brennecke J F, Stadtherr M A. 2000. Reliable computation of high-pressure solid fluid equilibrium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6): 1624~1636.
- Zeng Y, Liu J. 1998. Carboxylates in fluid-inclusions in minerals. In Department of geology, Peking University ed. *Collected Works of International Symposium on Geological Science held at Peking University, Beijing China*. Seismic Publishing House, Beijing. 786~791.
- Zhang R, Hu S. 1999a. Experimental observation of deep crust fluid—NaCl aqueous solution at elevated temperatures and its significant. *Chinese Science Bulletin*, 44(7): 654~660.
- Zhang R, Hu S. 1999b. Experimental observation of the ore-forming fluid NaCl—H₂O system in the earth interior. *Acta Geol. Sinica*, 73(1): 47~64.
- Zhang R, Hu S. 2000a. Research progress of hydrothermal reaction at extremely-high temperature and pressure in the earth interior. In Chinese geological society (Eds). *Proceedings of national geological researches from 1996—2000*. Geological Publishing House, Beijing. 123~127.
- Zhang R, Hu S. 2000b. Chemical kinetics of ore-forming elements migration from mantle to crust. In Chinese geological society (Eds). *Proceedings of national geological researches from 1996—2000*. Geological Publishing House, Beijing. 416~420.
- Zhong M, Ke J, Han B, Yan H. Densities of CO₂—ethanol, CO₂—acetone, CO₂—n—heptane binary mixtures and partial molar volumes of the solutes. *Acta Physico-Chemica Sinica*. 12(9):816~824.
- Zhou Z. 1996. Chemistry of carbon dioxide in supercritical. Shanghai Chemical technology. 21(3):35~37.

Progress in Supercritical Fluid Technology and Its Implication for Metallogenesis

WEN Zhijian^{1,2)} MAO Jingwen¹⁾

1) *Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

2) *Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing, 100029*

Abstract

This paper presents a comprehensive review of the latest progress in supercritical fluid technology and its implication for metallogenesis. In recent years, more and more researches have proved that fluids in the upper crust and mantle are in a supercritical state. The supercritical fluids show special physical and chemical properties, which could play an important role in metal enrichment and migration during metallogenesis. Theoretical study shows that large-scale metallogenesis occurs after disaggregation of supercritical fluids.

Key words: supercritical fluid, metallogenesis, ore element migration, enrichment