

水的相变:热液成矿作用的重要控制因素之一

胡宝群^{1,2)}, 吕古贤²⁾, 王方正³⁾, 孙占学¹⁾, 李满根¹⁾, 白丽红¹⁾

1) 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室, 南昌, 330013;

2) 中国地质科学院地质力学研究所, 北京, 100081; 3) 中国地质大学地球科学学院, 武汉, 430074

内容提要: 在热液成矿作用中, 流体主要组分是水。在研究热液矿床时, 除了要重视不同介质之间的化学反应和地质演化等因素外, 水的相变也是了解热液成矿作用过程的关键。以热容为例, 应用 NIST (National Institute of Standards and Technology) 提供的网上计算平台, 研究了地壳中随温压改变水的热容变化规律, 指出相变可造成水的物理化学参数急剧变化, 是热液成矿作用的必要条件, 揭示出热液成矿作用中水的相变和断裂 (或断裂 + 岩浆活动) 之间的内在耦合关系。指出通过水的相变可建立成矿期次与断裂期次之间的对应关系, 水的相变是热液矿床形成的重要控制因素之一。

关键词: 水; 相变; 热容; 耦合作用; 热液成矿作用

在热液成矿作用中, 水是热液的主要组分。在探讨热液矿床成因时, 除了要重视不同介质之间的化学反应、地质环境及其演化等因素之外, 水本身的相变及其相关物理化学性质变化也是了解热液成矿作用过程的关键之一 (胡宝群等, 2001, 2003, 2008)。

在研究热液成矿作用时, 人们越来越强调成矿流体、成矿物质的深部来源, 甚至认为部分物质来源于地幔 (王正其等, 2008; 杜乐天等, 2007; 胡瑞忠等, 2007; 李子颖等, 2006)。在地下深部 (温度大于临界温度时) 水是超临界状态, 这些超临界态的水在向地表运移过程中, 将发生相变及一系列物理化学性质变化 (胡宝群等, 2008, 2003, 2001; 张荣华等, 2009, 2001; 龚庆杰等, 2006)。结合岩石圈中温压变化, 考查水由高温高压变为低温低压过程中的相变及一系列热力学性质变化, 这对了解热液成矿作用无疑是有益处的。

本文研究热液成矿作用过程中水的相变, 在岩石圈中实际温压变化范围内, 以等压热容为例, 研究相变过程中热力学性质变化的规律, 试图揭示水的相变对热液成矿作用的意义。

本文关于热液矿床研究的前提是: 岩石圈中至少局部存在较丰富的、可运动的水。它们可能是岩

浆水、俯冲带脱出的水、深循环的地下水等。

1 岩石圈中水的相变分类及相图

1.1 水的相变分类

一般情况下, 水以气、液、固和超临界流体态存在。但热液地质作用的温度下限通常定为 50℃, 故研究热液地质作用时不考虑水的固相。

根据化学势函数对温度和压力不同阶次的偏导是否相等, 相变可分为一级、二级及多级相变。迄今为止, 还没有发现和获得三级及其以上相变的实例, 也没有发现零级相变 (包科达, 2001)。

一级相变达到平衡时, 两相的化学势相等, 相变点处的化学势对 P 、 T 的一阶导数有突变, 即相变时伴随有相变潜热和体积的变化。水的气、液、固相之间的相变就是一级相变。

二级相变时, 不出现体积、熵、焓等的改变, 即化学势、体积、焓、熵在相变前后是相等的, 而等压热容、等容热容、等压膨胀系数和等温压缩系数等热力学参数等在相变点邻区迅速变化, 在相变点处发散而变得无穷大。故二级相变亦称为连续相变或 λ 相变。在临界点附近观察到的现象称为临界现象, 可用临界指数及标度律来描述 (段黎萍等, 2003)。在临界点的区域, 一些热力学参数如热容、两相密度

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号 40862005 和 40872165)、江西省自然基金资助项目 (编号 (2008GZH0053) 和江西省教育厅科技项目 (编号 2007-230) 成果。

收稿日期: 2009-02-27; 改回日期: 2009-07-10; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 胡宝群, 男, 1965 生。教授, 博士。主要从事岩矿地球化学研究。Email: bqhu@ecit.edu.cn。

差、压缩系数和压力差在临界点附近遵循指数定律,且具有普适性,与系统物质特性无关,临界点是奇异点(包科达,2001)。水的临界常数是 $T_c = 647.096$ K 或 373.946°C , $P_c = 22.0640$ MPa, $\rho_c = 0.322\text{g}/\text{cm}^3$ 。

1.2 水的相图

NIST (National Institute of Standards and Technology) 提供了功能强大的网上流体热物理性质计算平台 (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>), 通过这个平台可以获得较大温压区域各种流体的物理化学参数 (Wagner and Cooper, 2000), 回避了复杂的计算过程, 具有很高的权威性和可靠性, 非常适合工程技术人员使用。

据计算, 得出水在临界温度以下的水气液相变线(线段 OA), 及临界温度以上的水拟临界线(线段 ABC), 如图 1 所示。线段 OA 为水的气液平衡相变线, 线段 ABC 仅是不同压力下对应的拟临界温度的连线。在此要特别说明的是: 拟临界线 A—B—C 不是相变线, 线两侧均为超临界流体; 该线为不同压力下热容等热力学参数出现极大值所对应的拟临界温度和压力投点的连线, 在该线上会出现热容等热力学参数的极大值(为有限值)。

由图 1 可知: 正常情况下, 地温线都位于水的液相区及超临界相区。这意味着, 不出现断裂连通大气(即局部降压)时, 中—上地壳中可流动的水只能

是高压液相或超临界流体相, 而无气相(胡宝群等, 2000)。只有当断裂出现, 压力迅速下降, 才有可能出现气相(胡宝群等, 2008)。

2 相变时水的物理化学参数变化及临界奇异性

水在发生相变时, 物理化学参数发生明显变化, 特别是在相变线附近。下面以等压热容为例, 说明相变时物理化学性质的明显变化及临界奇异性。

2.1 水的临界奇异性

图 2 示出通过临界点处热容随温度和压力的变化。由图 2a 可知, 当压力恒定为 P_c 时, 随温度接近 T_c 时热容值迅速增大, 当温度达到 T_c 时热容值变为无穷大。

由图 2b 可知, 当温度恒定为 T_c 时, 随压力接近 P_c 时热容值迅速增大, 当压力达到 P_c 时热容值变为无穷大。

由此可见, 当温度和压力同时达到临界值时, 热容值趋于无穷大; 而当温压明显偏离临界值、即使温压很高, 仍仅趋于标准状态下的热容值。图 2 显示出热容在临界点处的奇异性变化。

2.2 在临界点附近热容的变化

图 3 示出临界压力前(12MPa 和 20MPa)后(24MPa 和 32MPa)热容随温度的变化(图 3a), 及临界温度前(320°C 和 370°C)后(378°C 和 420°C)热容随压力的变化(图 3c)。

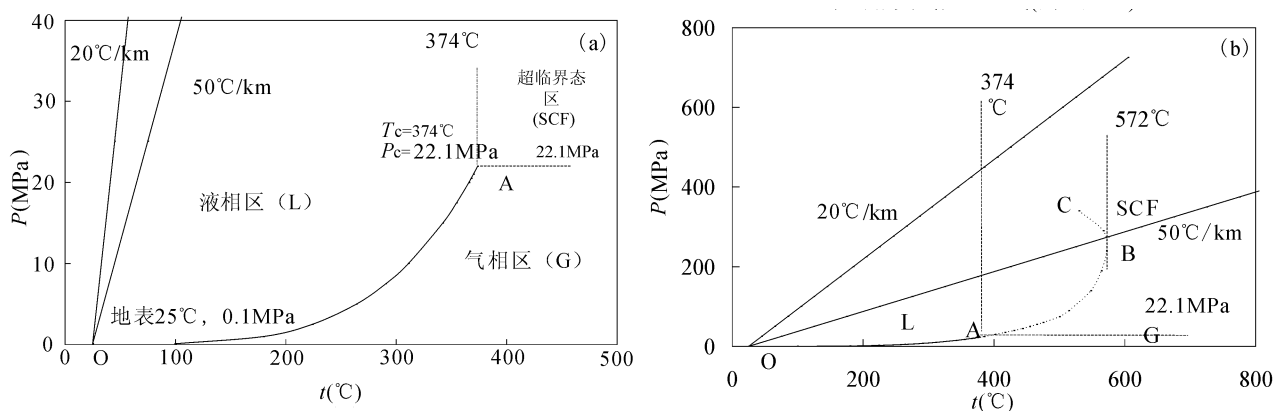


图 1 水的相图及地温线

Fig. 1 The phase diagram of water and the geothermal curve in the crust

图中 O 点为地表, 取温度为 25°C 、压力为 0.1MPa 。A 点为水的临界点, B 和 C 点分别为不同压力下的拟临界点。L、G、SCF 分别为液相区、气相区和超临界区。中上地壳地压梯度暂定为 $0.025\text{GPa}/\text{km}$ 。在中上地壳地温线简化为直线, 图中同时示出 $25^\circ\text{C}/\text{km}$ 和 $50^\circ\text{C}/\text{km}$ 两条地温线。(a) 低温压区水的相图; (b) 高温压区水的相图

Point "O" represents the temperature and pressure of the earth surface, namely, 25°C and 0.1MPa . Point "A" is the critical point of water, and Point "B" and "C" are the Pseudocritical Temperatures at various pressures. L, G and SCF represent the liquid, gas and super critical fluid, respectively. The geothermal curves of $25^\circ\text{C}/\text{km}$ and $50^\circ\text{C}/\text{km}$ are showed at geopressure gradient $0.025\text{GPa}/\text{km}$. (a) the phase diagrams of water at low temperatures and pressures; (b) the phase diagrams of water at high temperatures and pressures

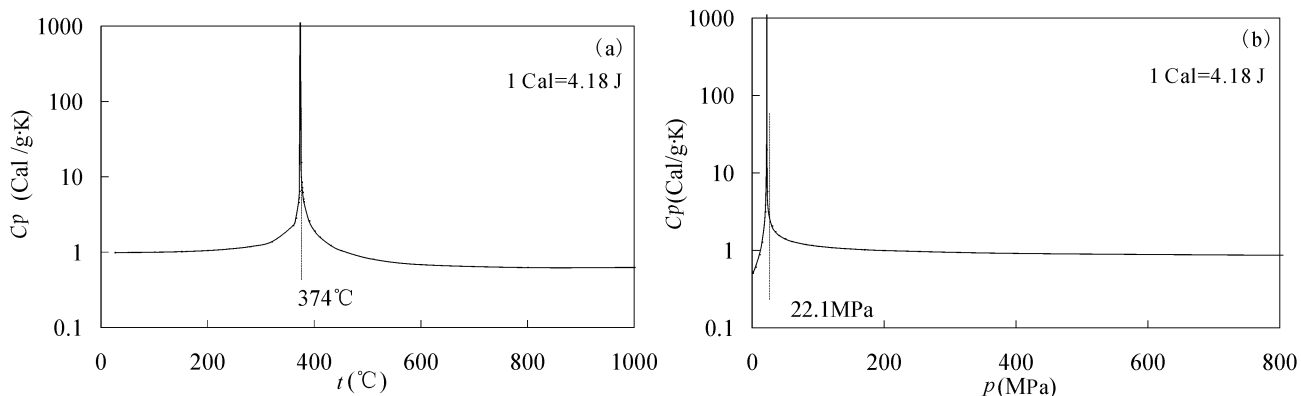


图 2 水的热容在临界点处的奇异性变化

Fig. 2 shows the critical singularity of the iso-pressure heat capacity (C_p) of water
 (a) 压力恒定为水的 P_c 时热容 C_p 随温度的变化; (b) 温度恒定水的 T_c 时 C_p 随压力的变化
 (a) shows the changes of C_p as temperature increasing at water critical pressure; (b) shows the changes of C_p as pressure increasing at the water critical temperature

由图 3a 可知,当压力偏离了 P_c 时,随温度变化热容值也会出现一个极大值,该极大值是一个有限值(与临界点热容为无穷大不同),相对应的温度称为拟临界温度。由图 3c 可知,当温度偏离了 T_c 时,随压力变化热容值也会出现一个极大值,该极大值也是一个有限值。综合起来,临界奇异性只有出现在临界点处,偏离了临界点这种奇异变化以负指数形式迅速减弱。

由此可知:相变线 OA(如图 1 所示)是水的气液相变平衡线,在相变线上的热容值出现极大值。在超临界态区域的 ABC 线,两侧都是超临界流体,因此不是实际的相变线。该线为不同压力下热容等热力学参数出现极大值所对应的拟临界温度和压力投点的连线,在该线上会出现热容等热力学参数出现极大值。

用 NIST 提供的网上计算平台,在等压条件下计算出来 ABC 线是一个弧型线,当过了 B 点之后 BC 段热容极大值很不明显。但当在等温条件下计算时,ABC 的线型有所变化,变为斜线,但意义与等压下计算出来的结果相同。

2.3 相变线上和地温线上的热容值变化

图 4a 和图 4b 示出沿着水的相变线 O—A—B·C 方向水的热容随温度和压力的变化。由图 4a 和图 4b 可知,在相变线(线段 OA)和拟临界线(线段 AB)上,随着温压接近于临界值时,热容变为无穷大。

图 4c 示出沿着 20°C/km、30°C/km、50°C/km 地

温线由浅到深时水的热容变化。图 4c 是根据 20°C/km、30°C/km、50°C/km 地温线,先求出不同深度所对应的温度和压力,后计算出相对应的热容值,再作出该热容值对深度的曲线。由该图发现,由浅到深,热容值变化不大,且均为渐变而非突变。即便是通过临界温度 T_c 时(与 20°C/km、30°C/km、50°C/km 相应的深度为 17.45 km、11.63 km、6.98 km),热容亦无突变现象。换言之,在超过水的 T_c 后,沿着正常地温线变化,水的高压液相和超临界态的物性非常相近,无明显变化。5°C/km、10°C/km 的情况与 20°C/km 的情况极为相近,只是中间的弧度变小、更接近于为斜线。

2.4 其他流体组分的变化

作为地质流体中另一主要组分之一的 CO_2 , 临界温度只有 31°C,但由于热液地质作用的温度下限通常定为 50°C,在热液作用中始终处于超临界状态、不发生二级相变、不会出现临界奇异性变化。

图 4d 示出沿着 20°C/km、30°C/km、50°C/km 地温线由深到浅 CO_2 的热容变化。由该图发现,由浅到深,在大于 1km 深度,热容值变化不大,且为渐变而非突变;而到 0.2911km 达到 CO_2 的临界压力 P_c (7.3773 MPa),对于不同地温线该深度对应的温度分别是 30.8°C、33.7°C 和 39.6°C(分别对应的 20°C/km、30°C/km、50°C/km),当温度越接近于 T_c 时,热容表现出奇异性变化,但随着温度对 T_c 的偏离程度的加大,热容这种奇异性变化迅速减少。

在当温度大于热液作用下限的 50°C 时,即使是

在 P_c 处 CO_2 的热容值也不会出现大的变化,即不出现奇异性的增高。由此可见,在热液成矿作用中,在封闭环境中 CO_2 不发生相变。即使发生断裂局部降压时,因温度明显高于 T_c ,热容的极大值也不明显。 CO_2 在热液成矿作用中很重要(胡瑞忠等,2004),但其作用机理应主要是参与化学反应来控制成矿,而不是通过相变来影响成矿作用(胡宝群等,2008)。

除水、 CO_2 之外,地质流体或地幔气体中可能组分还有 He 、 H_2 、 N_2 、 CO 、 Ar 、 O_2 、 CH_4 等,但这些气体的临界温度很低,岩石圈中的温压明显高于这些气体的临界常数(胡宝群等,2008),这些组分在岩石圈中只能以超临界流体态存在,不发生相变,即在岩石圈中这些气体的热容等热力学和动力学参数

只能是渐变的,且变化幅度很小。

由此可见,尽管流体组分很多,在热液成矿作用中能发生相变的流体,主要考虑的是水。

通过对相图中不同线段、临界点前后等温线及等压线上热容变化的研究发现,相变可引发热力学参数的突变。具体认识如下:

(1) 在发生水的气液相变时(一级相变),热容值在相变平衡线处有极大值。

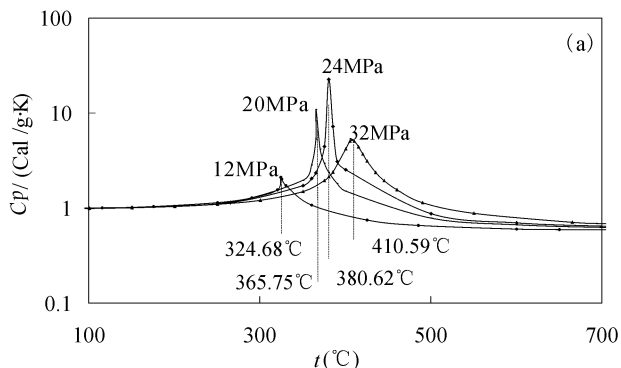
(2) 水在超临界流体的温压区域,尽管不发生相变,但对应不同的压力,有相应的拟临界温度,在拟临界温度处热容值出现极大值。当压力明显偏离 P_c 时、大致大于 200MPa,热容极大值变得很不明显;即在这个压力以上时,水由高压液相变为超临界态过程中热容值无明显变化。

(3) 无论是水还是 CO_2 ,只有当温度和压力同时处于临界常数时,热容值变为无穷大,即在二级相变的临界点处化学热力学和动力学参数具有临界奇异性变化。这种临界奇异性变化,随着温度和压力对临界常数偏离程度的加大,以负指数函数迅速减弱。

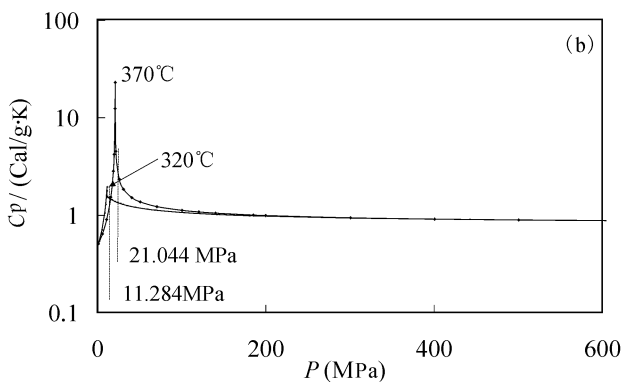
(4) 按正常的地温线(10~50°C/km),随着深度增加水的热容值不发生突变,即便是通过临界温度处(此时压力明显大于 P_c)。

(5) 在低地温条件下、深度不超过 300m 左右,可能存在一些区域可同时达到 CO_2 的临界温度(30.9782°C)和临界压力(7.3773 MPa),在这些区

恒压时水的热容(C_p)随温度变化的曲线



恒温于 320°C 和 370°C 时水的热容(C_p)随压力变化的曲线



恒温于 378°C 和 420°C 时水的热容(C_p)随压力变化的曲线

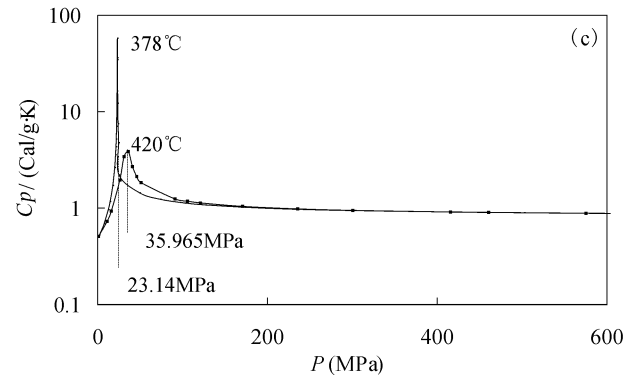


图 3 在临界点前后热容随温压的变化

Fig. 3 shows the C_p changes of water before and after critical point

(a) 压力恒定于 12 MPa、20 MPa、24 MPa、32 MPa 时热容 (C_p) 随温度变化的曲线,相应的拟临界温度分别是 324.68°C、365.75°C、380.62°C、410.59°C,在各自的拟临界温度处出现热容极大值;(b) 温度恒定于低于临界温度的 320°C、370°C 时热容随压力变化的曲线,相应的在 11.284 MPa、21.044 MPa 处出现热容的极大值;(c) 温度恒定于高于临界温度的 378°C、420°C 时热容随压力变化的曲线,相应的在 23.14 MPa、35.965 MPa 处出现热容的极大值

(a) shows the C_p changes of water as increasing temperature when the pressures are constant at 12 MPa, 20 MPa, 24 MPa and 32 MPa, which pseudocritical temperatures are 324.68°C, 365.75°C, 380.62°C and 410.59°C, respectively. (b) shows the C_p changes as increasing pressure when the temperatures are constant at 320°C and 370°C. There are the maximums of C_p when the pressures are at 11.284 MPa and 21.044 MPa, respectively. (c) shows the C_p changes as increasing pressure when the temperatures are constant at 378°C and 420°C. There are also the maximums of C_p when the pressures are at 23.14 MPa and 35.965 MPa, respectively

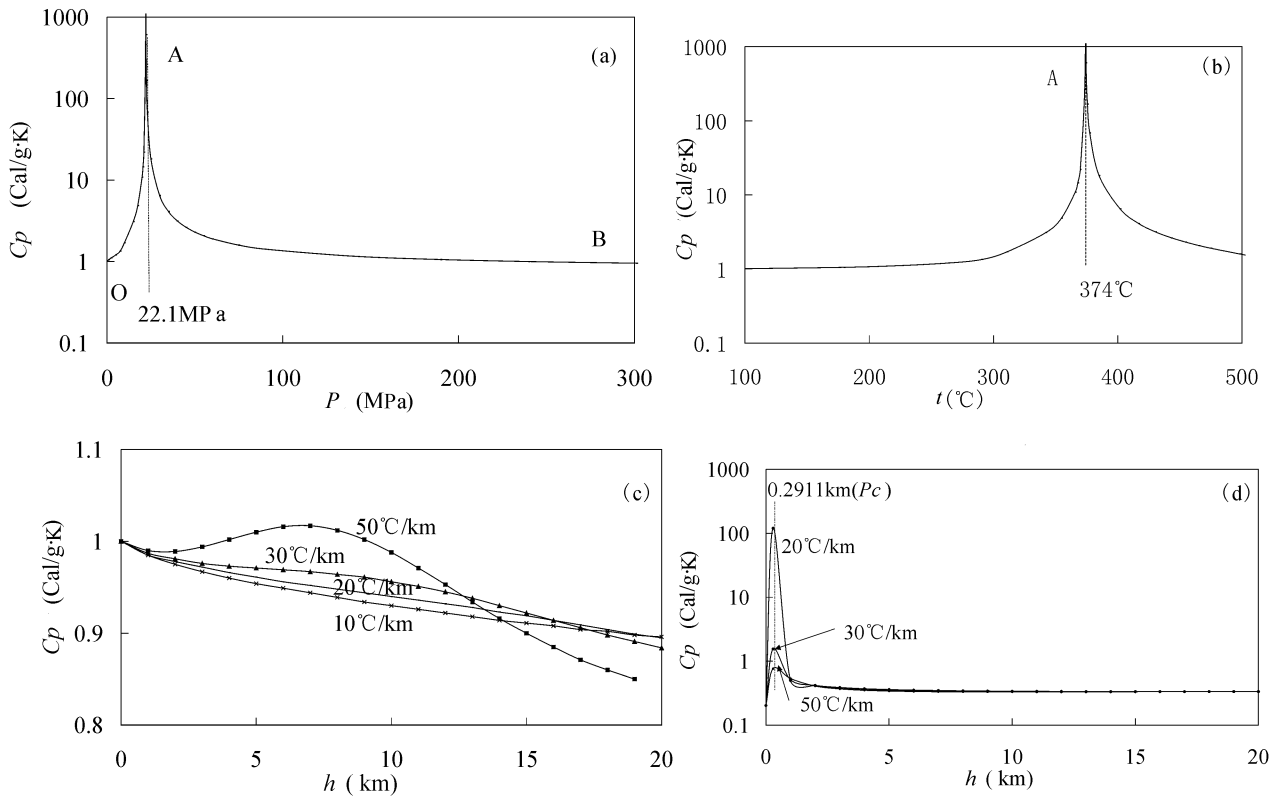


图 4 水在相变线及水和 CO₂ 在不同地温线上热容的变化曲线

Fig. 4 shows the changes of C_p at curves of water's phase transition and the C_p changes of water and CO₂ according to various geothermal curves

(a) 沿相变线 OA 和拟相变线 AB 上热容随压力的变化;(b)沿相变线 OA 和拟相变线 AB 上热容随温度的变化;(c) 沿着 20°C/km、30°C/km、50°C/km 地温线,热容随深度变化的曲线;(d) 不同地温线下 CO₂ 热容随深度变化的曲线;按地压梯度 25MPa/km 计算在 0.2911km 处可达到 CO₂ 的 P_c ;随着地温梯度的增大,即温度偏离 T_c 的程度的增大, C_p 的临界奇异性快速消失

(a) and (b) show the C_p changes on the curves of "OA" (phase transition) and "AB" (pseudo phase transition) in Fig. 1 when increasing pressure and temperature, respectively; (c) shows the changes of water's C_p as depth increasing according to the various geothermal curves (20°C/km, 30°C/km and 50°C/km); (d) shows the C_p changes of CO₂ as the depth increasing at various geothermal curves and the critical singularity rapidly disappear when the geothermal gradients increase. The depth is only 0.2911km to reach the critical pressure of CO₂ when the geopressure gradient constant at 25MPa/km

域出现临界奇异性变化。但当温度大于热液作用的下限 50°C 时,临界奇异性变化消失,在热液作用中 CO₂ 不发生相变。

3 水相变过程中其他物理化学参数的变化

尽管本文只以热容为例,讨论了相变时物理化学参数的变化规律,但仍具有普遍意义。热容是一个基本物理化学参数,通过热容可以计算出其他物理化学参数。当热容发生变化时,其他物理化学参数也将变化。

事实上,不仅是定压热容 (C_p) 在发生相变时有以上变化规律(即在相变线及拟相变线上物理化学

性质突变、临界点处奇异变化),等容热容、等压膨胀系数、等温压缩系数等的变化与之相同(包科达, 2001)。此外,在发生相变时,密度、粘度、导热系数、极性、氢键、离子积、扩散系数、介电常数、偏摩尔体积、溶解度、极性和化学反应性质(反应速率、选择性和转化率)等随着温度和压力的变化十分敏感,都会出现急剧变化(姜涛等, 2006; 张丽莉等, 2003; 崔晶晶等, 2003; 沈伟国等, 1993; 孙大坤, 1989; Loucks and Mavrogenes, 1999)。

如张荣华等(2009)做了恒压于 22MPa 下不同温度、流速恒定条件下水—岩作用的实验,显示出在跨越临界态时各元素的溶解反应速率都出现一次最大值,且 Si、Al、Mg、Ca、Fe、Na、K 溶解速率最大

值对应的温度是不同的。这结果也说明了临界点对溶解动力学参数的影响。

又如龚庆杰等(2006)做了一系列不同温压条件下 NaCl 水溶液中白钨矿溶解度实验,显示出不同恒压下随温度由低到高会出现一次溶解度的极大值,所对应的温度不同,该温度应为拟临界温度。这也显示出临界现象对溶解度的控制。

在相变点处热压系数明显增加,在接近临界常数时的奇异性变化,随着温压对临界常数偏离程度的加大,热压系数的突变将迅速降低、甚至消失(胡宝群等,2008)。

石英在临界区附近溶解度的研究结果也显示出这种奇异变化:当温度低于水的 T_c 时石英的溶解度较大,而高于 T_c 时溶解度较小,到了临界点处石英的溶解度迅速而显著地下降;当压力大于 P_c 时溶解度最大值相对应的拟临界温度变大,并出现溶解度的极值,随着压力对 P_c 的偏离程度的加大、溶解度极值逐渐变得不明显(Foustoukos and Seyfried, 2007)。这与二级相变附近热容值变化规律一致。

二级相变点邻区这种奇异性变化,不仅是水的二级相变时会出现,其他物质的二级相变也会出现。二级相变点处临界奇异性具有普适性,与系统物质特性无关(包科达,2001)。因此,在岩石圈中的二级相变的研究意义远远超出了热液成矿作用(胡宝群等,2008)。

4 成矿过程中水的相变与断裂和岩浆作用的耦合

成矿过程可以被认为是一种特殊的奇异事件,即在很小的时空范围内具有巨大能量释放或巨量物质形成的现象(成秋明,2007,2006),矿床形成过程应是一个物理化学参数变化急剧的时空域。物理化学参数缓慢而均匀的变化,即使会发生有用组分的沉淀,也难于造成有用组份在不大的空间富集到矿床所要求的富集系数。简言之,物理化学参数突变是成矿必要条件。

4.1 二级相变的成矿意义

由图 4c 可知,在正常的地温变化、封闭的条件下,水由深到浅的运移过程中,通过 T_c 时水尽管会由超临界态变为高压液态,但相应的以热容为代表的物理化学参数并不会发生明显变化。只有当温压同时接近临界常数时,物理化学参数变化才是最明显的。

热液矿床形成的深度应局限于中—上地壳深

度,在中—上地壳中地温线近似为线性。按正常地温线 $15 \sim 35^\circ\text{C}/\text{km}$ 计算,达到水的临界温度相应为 $23.3 \sim 10.0\text{km}$,换言之至少要 10km ;另一方面,按地压梯度 $0.02 \sim 0.03\text{GPa}/\text{km}$ 计算,达到水临界压力大致只需 $1.1 \sim 0.7\text{ km}$ 左右。因此,在地温梯度变化正常的、相对封闭的岩石圈中,不可能存在一个区域能使温压同时达到水的临界常数,也就是不会出现热容、溶解度等物理化学参数的奇异性变化,即成矿可能性也不大。

只有在一些特殊的情况下才能在岩石圈中某一区域能同时达到水的临界温度和压力,出现临界奇异性变化。这些特殊区域大致有:局部降压、局部升温、或两者同时出现时,才有可能使地壳某处的温度和压力同时达到或接近水的临界温度和压力。局部降压现象出现的典型条件是断裂等破碎带。局部升温现象出现的条件主要是岩浆活动,但仅有岩浆活动而无断裂等破碎带存在还是难以同时达到水的温压临界值,除非是火山或潜火山环境。若断裂和岩浆活动同时出现时,即局部降压和局部升温同时出现时,更利于达到水临界点。换言之,在岩石圈中水的临界现象只有在断裂、或断裂与岩浆活动共存的区域才能出现,即水的相变与断裂(或断裂+岩浆活动)的耦合是形成热液矿床的必要条件。

在地下高温高压热液的运移中,降温过程应是缓慢的,而伴随着断裂等破碎带的形成而产生的降压过程可能是较快的。

利用水的临界奇异性来解释成矿,必要条件是地质流体、断裂(或断裂+岩浆活动)同时存在。热液成矿作用总体来说是一个多因素耦合的结果(胡瑞忠等,2004)。以水的相变为主线、为纲来理解成矿作用,考虑多因素耦合,更利于了解热液成作用过程。

当温度高于 550°C 后,拟相变点处热容的极大值变得很不明显。意味着大于此温度,即便发生断裂局部降压时,以热容为代表的热力学参数也不发生明显的变化。

4.2 一级相变的成矿意义

如图 1 中可知,当温度低于 T_c 时,正常地温线均处于水的液相,且明显偏离水的气液相变线,即在正常地温条件下,封闭的地壳中不会发生水的气液相变,只有发生断裂降压时才能出现一级相变。

在温度低于临界点时,当遇到断裂降压条件下,会发生水的高压液相与气相之间的一级相变。在一级相变时热容也会出现明显的增高,在相变点处热

容值出现极大值,但不像二级相变点处出现奇异性变化。这意味着一级相变时会产生热力学参数的明显变化,尽管不是奇异性变化,但变化仍然明显,对成矿作用也有重要的意义。

由图3a中可知,当随着温度对 T_c 的偏离程度的加大,热容的极大值变小。即在一级相变时,随着温度变小、热容等热力学参数值也逐渐变小,变得越来越不明显。在热液成矿作用中,压力应不会小于1个大气压(0.1 MPa),热液的沸点就不会低于100℃。换言之,热液成矿过程中,当低于100℃就不会再发生气液相变,此时相变控矿的理论就不再适用。

综合一、二级相变控矿意义的分析,用相变理论来解释热液成矿作用的温度范围局限于100~550℃之间。结合岩石圈中实际温压变化,研究水的相变对成矿的意义,由此可建立相变与断裂(或断裂+岩浆活动)的耦合关系。在热液成矿作用分析时,水的相变是承接成矿一般原理和产地背景的“链接点”。

5 热液成矿作用中一些与水相变相关问题的讨论

依据地球化学观点,成矿作用的发生是与地球化学障(垒)有关,这种地球化学障可能是物质成分的明显变化,也可以是物理化学条件的明显变化等。物理化学参数急剧变化会引起一些物质迅速沉淀或溶解。

(1)据热液矿床中包裹体所测出的压力,应是断裂形成后成矿物质或脉石沉淀时的压力,此时的压力是水相变时的压力,不能据此推算其形成深度。这可能是很多热液矿床据气液包裹体测压算出的深度很浅的原因,这些很浅的深度并不是矿床形成时的真实深度,这或许是成矿深度计算容易引起争议的原因(黄惠兰等,2006)。此时用温度来推算深度比用包裹体压力计算深度还准确一些。

(2)成矿作用在时间上有期次性,表现为成矿作用时间集中于某些时间段内,而不是整个地质演化历史中都成矿。成矿温度也是分期次的,热液矿床包裹体测温时发现,期次之间常不是连续的,即成矿不是连续的。如潘家永等(2007)研究了下庄矿田中的石英、方解石和萤石中的包裹体的均一温度,得到3期成矿温度分别是成矿早期平均值393.6℃(变化范围372~416℃),主成矿期231.3℃(变化范围187~275℃、主要集中于220~240℃),成矿晚

期平均值128.1℃(108~152℃)。每期成矿温度分隔比较明显,早期与主成矿期存在275~372℃之间的空白区,主成矿期与成矿晚期也存在152~187℃之间的空白区。成矿早期的温度范围涵盖了水的临界温度,可能与临界奇异性有关。下庄矿田中存在着多期次的断裂,可以导致压力降低引发水的相变,从而与多次水的相变相对应。通过水相变过程分析,可以建立起断裂期次和成矿期次之间的对应关系,而断裂形成大多数与大地构造演化相对应,进而可以用于分析区域范围内成矿规律与大地构造演化之间的关联。

(3)有的热液成矿作用对岩性选择不明显,或在一大类岩性前提下无更细的岩性专属性,可能是成矿受控于水的相变——物理化学性质急剧变化而致成矿,受岩性影响小。胡瑞忠等(2004)指出“华南3大类型(即碳硅泥岩型、花岗岩型、火山岩型)铀矿床的成矿时代,并不受赋矿围岩的岩性、时代和所处的大地构造单元等局部因素控制”。综观华南相山铀矿田、桃山铀矿田、下庄铀矿田等几个大的热液铀矿田,成矿作用对岩性的选择性并不明显。因此推测,热液铀成矿作用主要还是由于物理化学条件发生了变化所致。水在临界点处显示出的奇异性变化,完全具备这种突变的性质。

(4)在一些热液矿床研究过程中,显示出曾发生沸腾作用(张德会,1997;倪师军等,1992)。沸腾(或泡腾)作用的本质就是发生气液相分离,应是在成矿过程中曾发生一级相变的证据。按正常地温线不可能发生气液相分离的一级相变,只有断裂降压时才能出现。

(5)热液矿床的成矿温度多数局限于100~400℃之间,这几乎成了一个共识(邓晋福等,1999)。其原因极有可能是这一温度段正是水一二级相变(含临界点及超临界区拟相变线)、物理化学参数变化明显的温度段,在这一温度段之外的温压变化不会引起热容、溶解度等物理化学参数的明显变化,成矿的可能性不大。

热液成矿作用极为复杂,影响因素非常多,如不同介质之间的反应、地质背景演化、围岩等。然而,在热液成矿作用中水是流体的主体,水的相变会引起热容、溶解度等理化性质突变,特别是在临界点处还会出现奇异性变化,与非相变区理化性质渐变有明显区别,影响着矿质是迁移还是沉淀。而水是否相变及相变种类取决于断裂、岩浆活动及地温梯度等。水的相变是连接微观和宏观控矿因素的纽带。

水相变研究可揭示成矿作用与断裂及岩浆活动等之间的内在联系,是热液成矿作用研究的关键点之一。

6 初步结论

通过水的相变和临界奇异性及地质意义等方面的研究,得出以下初步认识:

(1)水的相变可导致其物理化学性质发生突变,是热液矿床成矿作用的重要控制因素之一。

(2)在热液成矿作用中,能发生相变的流体组分主要是水,既能发生一级相变又能发生二级相变。

(3)在地温梯度变化正常的、相对封闭的岩石圈中,由浅到深水的物理化学性质变化很小,即使发生二级相变;只有水的相变与断裂(或断裂+岩浆活动)的耦合,才能引起水的物理化学性质突变、甚至出现奇异性变化。

(4)只有当温压同时趋于临界值时,临界奇异性才出现。随着温压对临界值的偏离,临界奇异性以负指数形式迅速减弱。

(5)通过水的相变可建立成矿期次与断裂期次之间的对应关系,进而可探讨区域成矿规律与大地构造演化之间的关系。

参 考 文 献 / References

包科达. 2001. 热物理学基础. 北京: 高等教育出版社, 1~302.
 成秋明. 2006. 非线性成矿预测理论: 多重分形奇异性—广义自相似性—分形谱系模型与方法. 地球科学, 31(3): 337~348.
 成秋明. 2007. 成矿过程奇异性与矿产预测定量化的新理论与新方法. 地学前缘, 14(5): 42~53
 崔晶晶, 张宝泉, 刘秀凤. 2003. 超临界流体扩散和反应过程的奇异行为. 天津科技大学学报, 18(1): 1~4.
 邓晋福, 莫宣学, 赵海玲, 罗照华, 戴圣潜, 赵国春, 曹永清. 1999. 岩石圈、软流圈系统的大灾变与巨型矿集区形成, 见: 裴荣富, 等. 主编. 深部成矿作用与成矿, 36~44.
 段黎萍, 陆九芳, 陈健, 李以圭. 2003. 应用重整化群理论计算超临界水的性质. 化工学报, 62(1): 18~23.
 龚庆杰, 韩东昱, 王玉荣. 4.0% NaCl 水溶液临界区域内白钨矿溶解度实验测定. 岩石学报, 2006(12): 3052~3058.
 胡宝群, 王方正. 2001. 岩石圈中4个与水有关的重要温度. 地学前缘, 8(3): 110.

胡宝群, 王方正, 孙占学, 刘成东, 白丽红. 2003. 岩石圈中的地压梯度. 地学前缘, 10(3): 129~134.
 胡宝群, 吕古贤, 王方正, 孙占学, 朱鹏. 2008. 水的临界奇异性及其对热液铀成矿作用的意义. 铀矿地质, 24(3): 129~136.
 胡宝群, 吕古贤, 王方正, 孙占学, 朱鹏. 2008. 岩石圈中热压系数的计算. 地学前缘, 15(3): 123~129.
 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 彭建堂, 李朝阳. 2004. 华南白垩—第三纪地壳拉张与铀成矿的关系. 地学前缘, 11(1): 153~160.
 黄惠兰, 常海亮, 付建明, 汪雄武, 李桃叶. 2006. 西华山脉钨矿床的形成压力及有关花岗岩的侵位深度. 矿床地质, 25(5): 562~571.
 姜涛, 韩布兴. 2006. 超临界流体化学热力学. 化学进展, 18(5): 657~669.
 李子颖. 2006. 华南热点铀成矿作用. 铀矿地质, 22(2): 65~69, 82.
 倪师军, 金景福. 1992. 302 铀矿床热液的混合和沸腾及其地质意义. 成都地质学院学报, 19(4): 9~15.
 潘家永, 曹双林, 管太阳, 张展适, 陈益平, 郭国林, 严兆斌. 2007. 下庄铀矿田流体包裹体地球化学研究. 铀矿地质, 23(5): 257~261.
 孙大坤. 1989. 比热异常综述. 物理学进展, 9(4): 451~476
 沈伟国, 郑国康. 1993. 溶液的临界现象. 物理化学学报, 9(1): 137~143.
 杜乐天, 欧光习. 2007. 盆地形成及成矿与地幔流体间的成因联系. 地学前缘, 14(2): 215~244.
 王正其, 李子颖. 2007. 幔源铀成矿作用探讨. 地质论评, 53(5): 433~440.
 张德会. 1997. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义. 地球科学进展, 12(6): 49~55.
 张丽莉, 陈丽, 赵雪峰, 于琳琳, 田宜灵. 2003. 超临界水的特性及应用. 化学工业与工程, 20(1): 33~38, 54.
 张荣华, 胡书敏. 2001. 地球深部流体演化与矿石成因. 地学前缘, 8(4): 297~309.
 张荣华, 张雪彤, 胡书敏. 临界区流体与矿物和岩石在地球内部极端条件下的反应. 地学前缘, 2009(1): 53~67.
 Foustoukos D I and Seyfried W E. 2007. Quartz solubility in the two-phase and critical region of the NaCl - KCl - H₂O system: Implications for submarine hydrothermal vent systems at 9°50'N East Pacific Rise. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(1): 186~201.
 Loucks, R R, Mavrogenes, J A. 1999. Gold Solubility in Supercritical Hydrothermal Brines Measured in Synthetic Fluid Inclusions. Science, 284(5423): 2159~2163.
 Wagner W and Cooper J R. 2000. The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam. Journal of Engineering for Gas Turbines & Power, 122(1): 150~183.

The Phase Transition of Water: One of the Important Factors Controlling the Hydrothermal Mineralization

HU Baoqun^{1, 2)}, LU Guxian²⁾, WANG Fangzhang³⁾, SUN Zhanxue¹⁾, LI Mangen¹⁾, BAI Lihong¹⁾

1) Key Laboratory of Nuclear Resource and Environment (Ministry of Education), East China Institute of Technology, Nanchang, 330013; 2) Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081

3) Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan, 430074

Abstract: Water is the main composition of the geo-fluid in the hydrothermal mineralization. The phase transition of water is also the key factor to understand the processes of hydrothermal mineralization, as well as the reactions among various substances and the geological evolutions. The paper, takes the iso-pressure heat capacity (C_p) for example of physicochemical properties, has studies the changing regularity of C_p according to temperature and pressure in the crust with the method from National Institute of Standards and Technology (NIST) and showed that the phase transition of water can cause the sharp variations of the physicochemical properties of water and is one of the essential factors to hydrothermal mineralization. From the study the paper has also revealed the interior coupling relations between the phase transitions of water and fracture or magma activities. Furthermore, the article suggests that the corresponding relations between fracture epoch and metallogenic epoch can be created by the aid of the water phase transitions and concludes the phase transition of water is the important factor to control the hydrothermal mineralization.

Key words: water; the phase transition; the heat capacity; the coupling effect; hydrothermal mineralization

(上接第 646 页)

(5) 关键词:必须是意义明确的术语,鉴于地质学论文的特点,关键词应选取能准确反映研究方向、研究领域及研究地点的词。

(6) 引言:本刊不标“引言”字样,但必须有引言节,交代清楚本文(研究)的目的,简要介绍本文研究领域的研究历史、现状、存在问题;本文的方法、目标及创新之处等。

(7) 正文:一般应有地质背景、研究方法、研究结果、讨论、结论等几个部分(尤其对投向英文版的论文,必须包含这些内容)。

(8) 图和表:为了使论文清晰明了,应多用图和表。注意,首次发表的数据必须列表给出,不得以图代替。凡涉及国界的图件必须绘制在地图出版社公开出版的最新地理底图上。设计图的宽度时应优先选择以下3个尺寸:80mm(单栏)、168mm(通栏)、240mm(卧排),最大尺寸为168mm×240mm(含图名和说明)。坐标图纵轴的标注置于纵轴之左,平行纵轴,字头朝左、居中放;若右侧是另一刻度纵轴,则标注放右纵轴之右,字头仍朝左,居中。横轴标注放横轴之下,居中。顶线为另一刻度横轴时,标注放顶线之上,居中,字头向上。图、表应有名称以及相应的英文,图例注释应有相应英文。

(9) 致谢:组织创作、为创作提供帮助或咨询的人和单位可在谢语中表达。

(10) 参考文献:本刊采用著者—年制,文中用圆括号列出第一作者和年代,例:“(李四光,1945)”、“(黄汲清,1978,1984;黄汲清等,1983;Смирнов,1986;李春昱,1959;李春昱等,1980;Smith et al.,1990,1992,1996;Иванов и др.,1999)”(同时列出多篇文献时,次序按年代先后)。

鉴于中文在国际上的影响越来越大,且作者、编者的工作量太大,《地质学报》(中文版)和《地质论评》自2006年起取消非西文参考文献的英文翻译。所有文献均放在“参考文献/References”标题之下。文种按中文、日文、西文、俄文、其他文排列。中文按第一作者姓名汉语拼音字母顺序排列,第

一作者相同的按年代先后排列。其他文均按各自第一作者姓名字母顺序排列。西文书名、刊名的所有实词首字母必须大写,但文章的题目只有全题目的第一个字母和专有名词的首字母大写。

按著作权法和国际惯例,所有作者均必须列全,请列出全部作者。但专著可按原书封面样式给出,论文集集中的论文写“见:XXX主编。”项时,指明主编一人即可(“见:XXX等主编。”)。

每一条文献的列出格式请参照我刊2001年以来的文章。

(11) 注释:引用非公开出版物时,文中以作者名后加上角标阴圈码标注,在文后单列注释一栏,格式与参考文献相同。

(12) 英文摘要:在《地质学报》中文版和《地质论评》上发表的论文必须提交英文摘要,包括题名、作者、作者单位、内容提要 and 关键词。作者和作者单位均应为全名,内容提要 with 相应中文摘要一致,可以更为详细。

(13) 作者简介:主要介绍作者的学术经历,自1998年起增加了电话、电子信箱、传真等,以方便读者与作者直接联系,请尽量提供。家庭电话和手机可提供给编辑部,以便编审过程中联系。

(14) 图版:本刊图版集中用铜版纸印刷,放于书末,图版尺寸为168mm×240mm(包括一行图版说明:XXX等:文章题目 图版 I),图版的分幅照片(子图)我刊用阿拉伯数码编号。每一图幅的说明可集中列于论文的末尾,也可直接放在图版的底部。

四、更多详细内容,如我刊第一次改稿一般要求、终稿提供材料一般要求、图件修改一般要求、我刊的一般格式等,欢迎登陆我刊网站(www.geojournals.cn/georev)查询。

