

地球深部流体演化与矿石成因

张荣华, 胡书敏

(中国地质科学院 地球化学动力学开放研究实验室 北京 100037)

摘 要 文中重点讨论含矿 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液在从高温、高压向低温、低压条件改变时性质变化对矿石形成过程的影响。通过对含矿 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液的实验观测获得对地球深部流体性质的新认识。地球深部的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体大多处于超临界态流体, 在上升过程中经减压降温后, 通过临界态, 进入低于临界态的热液状态。流体在这一跨越临界态的转变过程中造成了大多数矿石的沉淀。自然界里的许多矿石是在开放流动体系和在非平衡的化学动力学过程中形成的。开放流动体系矿物与水的反应动力学实验, 证明一些矿石可能形成于流动热液。跨越临界态这一转变过程中的矿物-水反应动力学实验结果表明了反应速率的大涨落。地球深部流体在上升过程中的性质演化、流动体系和非均相反应动力学是现代矿石成因研究的 3 个关键问题。

关键词 含矿 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液 地球深部流体 临界态 化学动力学 矿石成因

中图分类号 P592 P611 **文献标识码** A **文章编号** 1005-2321(2001)04-0297-14

$\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液是含矿热液的主要成分, 也是水圈和岩石圈流体的主要成分。多年来, 在以下 3 个方面进行了观察和研究 (1) 观察自然界的含矿热液和研究古热水系统, 研究大洋中脊和活动地热区的流体性质及矿物流体包裹体 (2) 用实验方法研究 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 二元系, 同时进行合成人工流体包裹体; (3) 理论研究, 如用分子动力学方法, 或统计热力学方法探讨水和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 二元系的状态方程。

对 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 系统的压力、体积、温度、成分 ($pVTx$) 特征的实验研究和理论预测有助于理解含矿流体的水热活动, 岩浆体系的热水活动以及洋底热流等。对此二元系的液相、气相和两相界面, 在高温、高压沸腾时的性质和近临界态及临界态的性质已做过很多研究工作^[1-5]。

有人估算了 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的临界线, 同时提出在 $p-x$ 图中临界线的数据^[5-7]。他们得到临界温度 t_c 、压力 p_c 与盐度的对应关系的许多数据, 并根据实验结果得出相关关系的经验公式, 用于描述二元系在 $p-T$ 图上各种不同相变的界限。

水热金刚石压砧 (hydrothermal diamond anvil cell, HDAC) 是研究含矿流体和地球内部流体的新方法。笔者用 HDAC 研究 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 二元系是一种新的尝试。 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 二元系的新实验结果有助于重新认识矿石成因^[8,9]。用 HDAC 可以模拟一种流体降温过程的相变化, 与自然界矿石形成过程十分相似。同时, 笔者对流体在跨越临界态的转变过程时与矿物之间的反应动力学过程进行了实验研究, 发现了矿物与水反应速率在跨越临界态时的涨落。

1 含矿水热系统的溶液性质分类

1.1 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 系统

1.1.1 水

水在地球内部处于高温、高压状态。水的临界温度为 374°C (t_c), 临界压力为 22.01 MPa (p_c)。当 $t > t_c$, $p < p_c$ 这时水是超临界态气相; 当 $t < t_c$, $p > p_c$ 这时水是超临界液相; 当 $t > t_c$, $p > p_c$ 水成为超临界流体。

通过升高温度和压力, 水从低温低压抵达临界态时, 水的性质会出现涨落变化, 如密度、介电常数变得很小, 压缩系数变得很大等。

收稿日期 2001-05-08; 修订日期 2001-08-06

基金项目: 国土资源部资助项目 (9501115), 科学技术部资助项目 (G1999043212) 和攀登预选项目 (95-Pre-39), 国家自然科学基金资助项目 (29673008), 地质行业科技发展基金资助项目 (HY979827)
作者简介: 张荣华 (1938—), 男, 研究员, 博士生导师, 地球化学专业, 近年从事地球化学动力学实验研究。

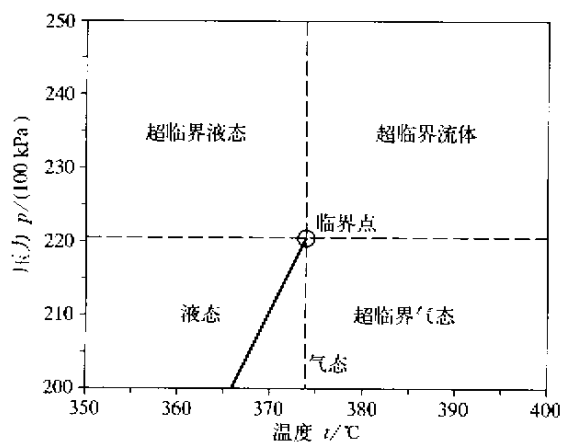


图1 水的临界态和超临界态

Fig.1 *p-t* regions of fluid H₂O stability liquid, vapor and supercritical liquid, vapor and fluid

1.1.2 NaCl-水系统

NaCl 在水内的溶解度很大,在饱和蒸气压下随温度改变而改变。Sterrei(1988)确定了它的溶解度(盐度)与 NaCl 溶解温度(t_m)之间的关系式, S 表示盐度(质量分数)^[10]:

$$S/\% = 26.242 + 0.4928\psi + 1.42\psi^2 - 0.223\psi^3 + 0.04129\psi^4 + 6.295 \times 10^{-3}\psi^5 - 1.967 \times 10^{-3}\psi^6 + 1.1112 \times 10^{-4}\psi^7$$

其中 ψ 为 $t/1\,000^\circ\text{C}$ 。这一公式可有效地用于流体包裹体盐度的确定。当气相 V 与液相 L 同时消失时是适合的。当然也可近似地用于气相消失温度(t_h)高于固相消失温度(t_m)时,但是两者之间有几十度差时,使用此公式是允许的^[4]。

研究人工矿物流体包裹体和天然矿物流体包裹体时,观察 NaCl-H₂O 系统相关关系,一般从一个 H + L + V 三相开始升温进行观察,如图 2。

图 2 中“B”点为固相消失温度 $t_m = 323^\circ\text{C}$,升温过程中有 3 种情况可以发生。图中“ A ”线表示固相消失(温度为 t_m)进入 L + V 两相区,再升温 V 消失,进入 L 相,升温过程: H + L + V → L。“ B ”线,升温过程固相和气相同时消失,变为 L 相,升温过程: H + L + V → L。“ C ”线,升温过程气相消失(均一温度),再升温,固相消失,直至 L 相。升温过程: H + L + V → H + L → L。

在这种情况下, $t_h < t_m$,升温路径是按照一条等容线前进的,与 NaCl-H₂O 系统的 *p-T* 图内的 L-V 相界线相交。根据大量实验与理论研究,可依经验公

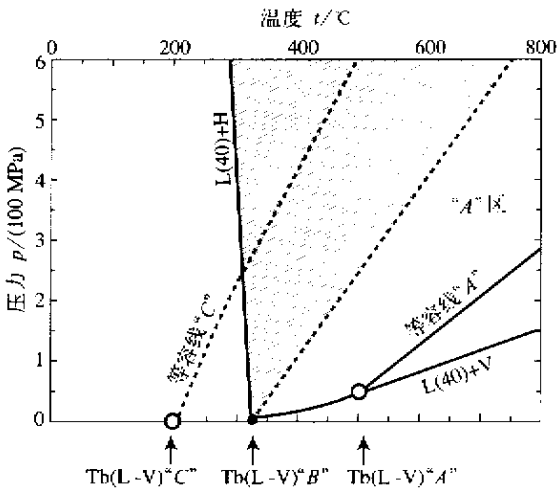


图2 盐度为 40% NaCl 溶液的相关系的压力-温度图^[11]

Fig.2 Pressure-temperature diagram showing the three different models of homogenization possible for 40% (mass fraction) NaCl-H₂O fluid inclusion

式获得等容线斜率^[5]。因此,可以对一个确定盐度的溶液的相关系作出理论推导。NaCl 在水中的离

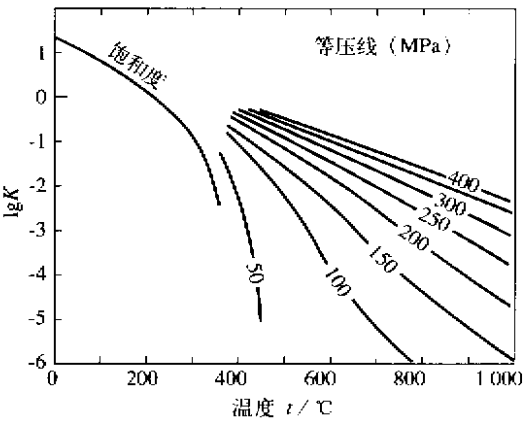


图3 NaCl 水溶液离解常数^[12]

(据 Sverjensky, 1987)

Fig.3 Dissociation constant of aqueous NaCl solution

解常数随温度、压力的变化,见图 3。图中曲线为等压值(MPa)线,随温度的升高,离解度降低;随压力升高,离解度增大^[12]。

图 4 是经 Bodnar 等(1985)修正的,在 *p-T* 投影图上可示意 NaCl 的溶解度^[13]。图中表示出了含水卤水相与富水气相的共存区。这个区域包含临界曲线, H₂O 和 NaCl 的沸腾曲线以及 NaCl 的饱和曲线。临界曲线由 H₂O 的临界点延至 NaCl 的临界点 3600°C, 25.8 MPa。石盐饱和曲线则从 NaCl-H₂O 体系的低共结点 -20.8°C, 0.0001 MPa 延至 NaCl 的三相点 810°C, 3×10^{-5} MPa。该曲线的最大值出现在

600℃, 39 MPa。在此饱和曲线下, NaCl 与富水的相共存。在图中划出的区域内, 每个相组分, 如 A 和 B, 都有两个截然不同的两相区, 这两种组分在 A, B 的溶解曲线相交处共存, 液态卤水与盐(咸水含 Na-

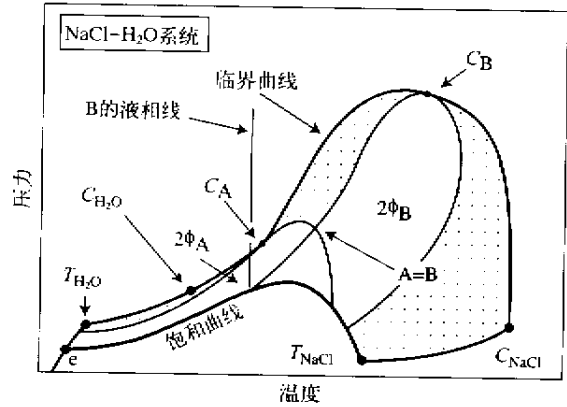


图4 NaCl-H₂O 临界区域和溶解线投影图^[13]

(据 Bodnar 等, 1985 修改)

Fig.4 Schematic projection of the NaCl-H₂O critical region and solution line

Cl)沿该组分的液态线分布, 两者呈饱和状态。例如溶液有两种成分 A 和 B, C_A、C_B是它们的临界点。A、B 的溶解线相交点处 A 的气相成分与 B 的液相成分达到平衡。T_{NaCl}和 T_{H₂O}为三相点, C_{NaCl}和 C_{H₂O}是 NaCl 和 H₂O 的临界点, 2φ 代表两相区, B 的液相线是石盐 + 液相线, 饱和线是石盐 + 液相 + 气相三相共存的轨迹。其中, TP(H₂O)是三相点, 0.6 kPa, 0.01℃; P 是石盐水化物、石盐、液体与气相的共存点 0.1℃, 0.5 kPa; C_{NaCl}, NaCl 的临界点的推测值是 3 600℃, 26 MPa。H₂O 和 NaCl 是可混溶的, 但 CO₂的加入, 对气-液二相不混溶相区有明显的影响。

1.2 含矿水热系统的 NaCl-H₂O 溶液性质分类

依成矿流体中 NaCl 的浓度(或矿物流体包裹体盐度)和均一温度矿床可以划分为 4 类, 如表 1。按照 Barnes(1997)的意见, 根据矿物流体包裹体的盐度把矿床划分为三类^[14] (1)稀溶液型: 含盐量小于 24 g/kg, 如许多典型地热区的矿床。或者以含 < 0.7% ~ 1% NaCl 的流体包裹体为特征, 如我国西部一些热水成因矿床。(2)卤水型: 含盐量在 100 ~ 700 g/kg 之间, 这是与海水或者蒸发盐有关的矿床。实质上可再划分为 3% ~ 8% 和 9% ~ 40% 两类型。前一类以块状硫化物矿床为代表; 后一类以密西西比型矿床为代表。(3)超浓卤水型: 含盐量大于 1 000 g/kg 或者大于 50%。以斑岩型矿床为代表。

笔者认为, 对含矿水热系统的 NaCl-H₂O 溶液性质进行分类, 不仅要考虑成矿溶液浓度, 还应考虑形成温度。实质上, 卤水型矿床主成矿期的温度, 以 374℃为界, 可分高温和低温两亚类。一大批夕卡岩型矿床和火山岩型铁铜矿床主成矿期矿物的流体包裹体均一温度要超过水临界点。这样, 按矿物流体包裹体的盐度和均一温度把矿床划分为 4 类, 如表 1。

表 1 含矿水热系统的溶液性质分类
Table 1 Classes according to nature of hydrothermal systems of ore deposits

类 型	溶液浓度	范 例
典型稀溶液	< 24 g/kg 或 $u(\text{NaCl}) < 1\%$	浅成低温热液矿床地 热活动区
卤 主成矿期 水 $t < 374^\circ\text{C}$	100 ~ 700 g/kg 或 $u(\text{NaCl}) = 3\% \sim 8\%$, $w(\text{NaCl}) = 9\% \sim 40\%$	一些海相火山岩矿床如 黑矿、塞浦路斯型, 某些 多金属矿床 密西西比型矿床、罗德 西亚型铜矿
型 主成矿期 $t > 374^\circ\text{C}$	100 ~ 700 g/kg 或 $u(\text{NaCl}) = 3\% \sim 8\%$ 9% ~ 40%	我国夕卡岩型矿床、南 岭锡钨矿床, 长江中下 游火山岩铁铜矿
超浓卤水型	> 1 000 g/kg 或 $u(\text{NaCl}) > 50\%$	斑岩铜矿, 与碱性辉长 岩、碱性岩有关的某些 热液矿床

根据矿床矿物流体包裹体的均一温度和盐度的高低可以判断形成这 4 种类型含矿流体的深度和物理化学环境。地球内部流体 NaCl-H₂O 体系多为超临界流体, 高浓度卤水的临界态应当在上地幔条件。

1.3 与矿石共存的流体 NaCl 浓度-温度关系

按照含矿溶液 NaCl-H₂O 体系的浓度、温度、压力和相变关系, 可以重新考查矿床成因问题。图 5 用与矿石矿物共生的热液浓度($u(\text{NaCl})$)和温度坐标表示主要矿床的形成条件。图 5 中示出 NaCl-H₂O 的临界线位置。该图表明多数铁、铜多金属矿体的矿石形成条件是在 NaCl-H₂O 临界线以下。从该图可看出, 它可能处于 V + L 二相不混溶区。这表明矿石可能与 NaCl-H₂O 超临界流体的降温降压过程密切相关。由超临界流体转为 L + V 两相时, 金属在 L + V 内重新分配, 金属在新的凝聚态相内可能沉淀下来。图 5 表示的许多矿床的成矿流体多属于卤水型(表 1)。

溶液从 25℃, 101.325 kPa(1 个大气压)升温加压直到接近 300℃, 压力低于临界压力 p_c 时, 这种溶液可称为热水溶液。水在 300 ~ 374℃范围的性质有很大变化。到达临界点后, 水性质发生突变。如果是 NaCl-H₂O 体系, NaCl 浓度不同, 二元系的临界点也不同。NaCl-H₂O 二元系性质也随温度和盐度改

变而变化。如 Bischoff (1991) 建议将其划分为亚临

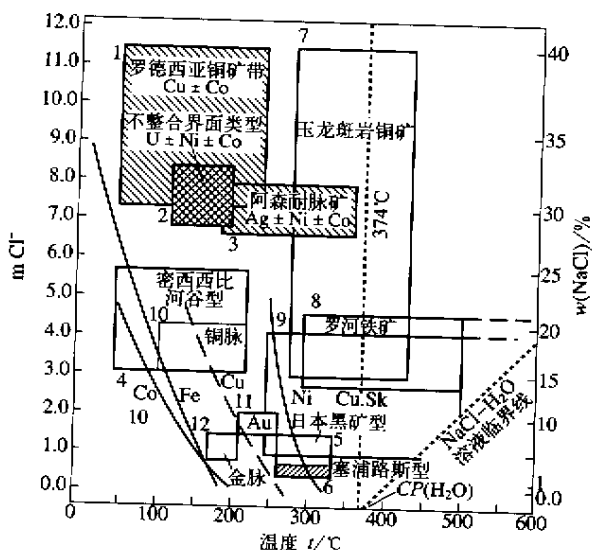


图5 含矿溶液的温度-盐度图解

(据 D. Crerar, 1987 笔者有修改)^[15]

Fig. 5 Temperature-salinity diagram of ore-forming fluid NaCl-H₂O

1—罗德西亚铜矿带 2—与 U ± Ni ± Co 有关的不整合界面类型; 3—阿森耐型脉状 Ni, Co, Ag 多金属矿床; 4—密西西比铅锌矿; 5—日本黑矿床; 6—塞浦路斯型矿床; 7—我国斑岩铜矿(玉龙); 8—长江中下游火山岩区铁铜矿(罗河铁矿); 9—长江中下游夕卡岩铜矿; 10—滇东北细脉型铜矿; 11—蚀变类型金矿; 12—黔西南金矿。另外, 有 Co, Fe, Cu, Ni 4 条曲线(三实一虚)表示二价离子的八面配合物(与 Cl⁻ 化合)与四面体配合物的转变线; 左侧八面体配合物, 右侧四面体配合物

界态、临界态和超临界态 3 个区域。在 p - T 图内 3 种不同区域内溶液性质发生很大变化。

Bischoff (1991) 在讨论 NaCl-H₂O 体系时, 把 p - V 截面图上的 300 ~ 370°C 范围称为亚临界条件, > 370°C 称为有临界态行为区域^[21]。成矿热液卤水性可按温度划分为 < 300°C, 300 ~ 374°C, > 374°C 的 3 类。按盐度可划分为高浓度(> 8%)和低浓度(< 8%)两亚类。

低盐度($w(\text{NaCl}) = 3\% \sim 8\%$)和低温(< 300°C)条件下可形成金矿床, 一部分黑矿和塞浦路斯型矿床, 包括洋中脊环境的活动热水。低盐度和高温(> 374°C)可能是一部分夕卡岩矿床的形成条件。高盐度(8% ~ 40% NaCl)和低温(< 300°C)是罗德西亚铜矿床, 密西西比型 Pb, Zn 矿床, 阿森耐型脉状 Ni, Co 矿床的形成条件。高盐度、中高温条件(300 ~ 374°C)和高盐度、高温(> 374°C)条件下, 主要形成斑岩铜矿、我国夕卡岩铜矿(铁矿)和我国长江中下游的火山岩区铁铜矿(玢岩铁矿)。斑岩铜矿和我国玢岩铁矿, 形成矿石和蚀变的阶段很长。形成早期

矿物(比金属矿物形成早)时溶液的盐度和温度更高。

值得注意的是, 从与矿石共存的流体的 NaCl 浓度-温度关系图可以看出, 实际观测的大多数热液矿床, 都跨越了 NaCl 溶液临界线, 在水的临界点附近时才形成矿石的沉淀。

2 用水热金刚石压腔研究地球深部流体

水热金刚石压腔和显微镜连接, 可用于研究热水相关系^[16]。笔者在地球化学动力学开放研究实验室做了研究, 成功地使金刚石窗口高压腔与红外显微镜相连, 通过金刚石窗口观测红外谱研究流体或流体与固体之间的相关系。HDAC 适用于温度 - 180 ~ 1 300°C, 压力达 5 GPa 以上或更高的范围, 可以研究全部地壳和地幔物质性质。

笔者进行了几十次实验用于研究 NaCl-H₂O 系统及其近临界的二相 L + V 不混溶区(图 6)。NaCl-H₂O 系统在高温高压条件下会有一个 L + V 两相不混溶区, 在矿物流体包裹体和人工流体包裹体观测过程中, 看到的沸腾现象是 L + V 两相区的一种特征。一个固定盐度的 NaCl-H₂O 溶液的二相不混溶区的最高温度点经常是 L 与 V 的界线消失点, 即进入临界态。目前, 许多科学家研究高温高压下二相不混溶区, 得知其温度可能超过 3 000°C、压力也超过 200 MPa。但是, 尚不能完全确定它在 p - T 图内的范围有多大。为确定二元系的临界线, 已经有许多科学家做了大量的实验与观测。临界温度 t_c 与盐度之间关系表示为^[6]

$$t_c / ^\circ\text{C} = 374.1 + 8.8\phi + 0.1777\phi^2 - 0.0211\phi^3 + 7.334 \times 10^{-4}\phi^4$$

其中 ϕ 为盐度。

实验研究表明沸腾的不稳定的 L + V 两相区有一个较大温度范围。而且, 它的温度压力范围比预想的要大得多, 并发现 L + V 两相区具有一种特殊的电桥结构。

用金刚石窗口高压腔与红外显微镜相连, 可以在一边观测相变化一边用红外光谱研究流体的结构。笔者观测了 NaCl-H₂O 系统在跨越临界态时的分子谱(如图 7), 发现在临界温度时水的氢键被破坏, OH 键的振动频谱取得主导地位。这足以证明

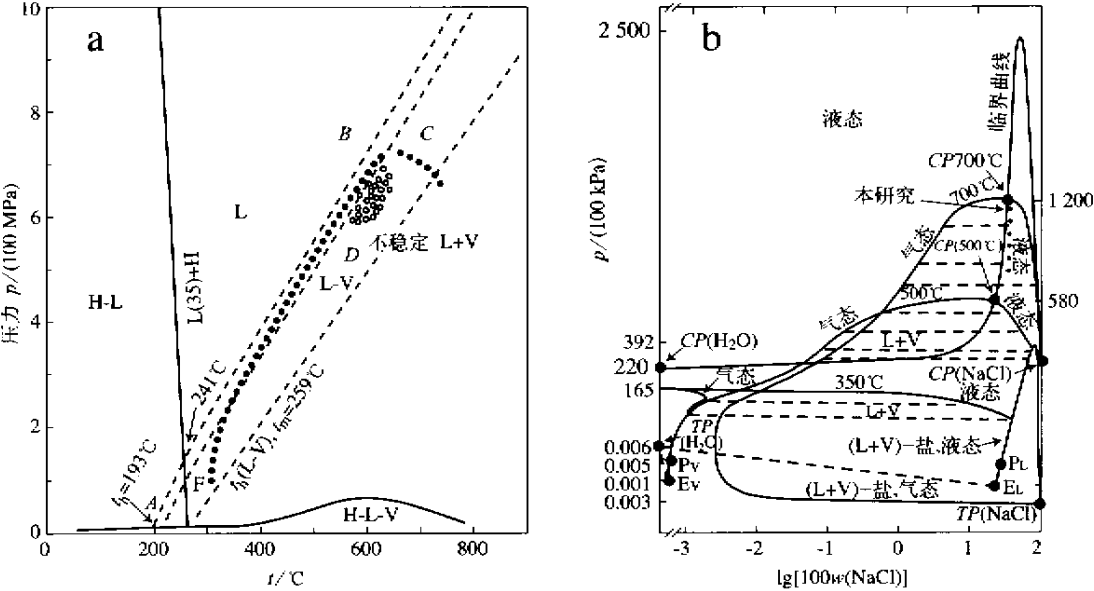


图6 NaCl-H₂O 溶液系统的温度-压力图和压力-成分图

Fig.6 Pressure-temperature and pressure-composition diagrams for NaCl aqueous solution system

a 盐度 35% 的溶液系统 T-p 图, A 为气与液相均一温度点; B 和 C 为液相区; D 为 V-L 两相区。b: p-x 图, 引自 Bischoff, 1989

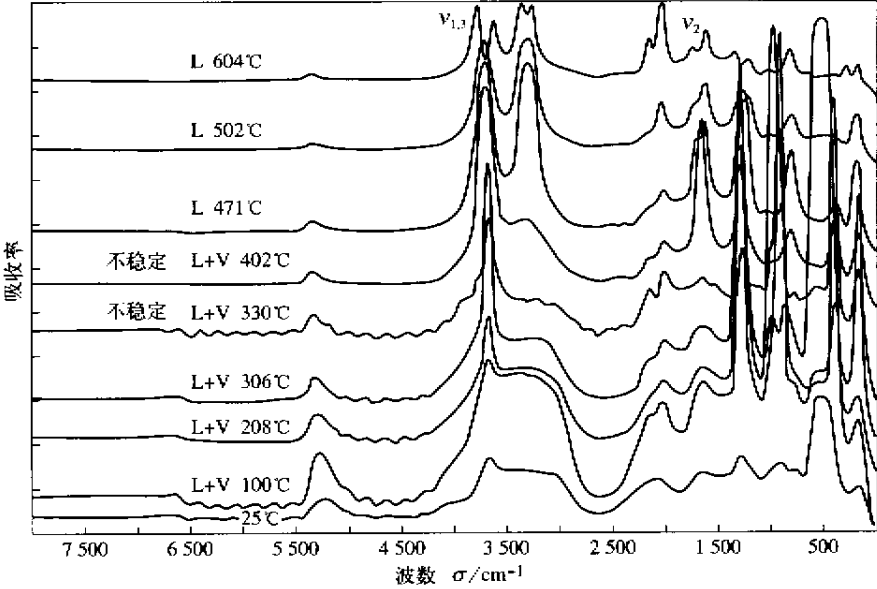


图7 3 GPa 条件下 NaCl-H₂O 溶液的红外光谱

Fig.7 Infrared spectra of an aqueous NaCl solution at 3 GPa

水的分子结构变化(如氢键的破坏)是导致介电常数下降、电解质溶液离解度下降的原因。

3 热液矿床中含矿的 NaCl-H₂O 流体演化

3.1 成矿流体中 NaCl 浓度-温度关系的时间与空

间变化

实际观测每一个大型热液矿床,测定矿物流体包裹体均一温度和含盐度时,经常会发现矿物的流体包裹体性质随矿化阶段(由早到晚)变化、随矿物共生组合的性质同步变化^[17~20]。一般地说,由早至晚与沉淀矿物共生热液性质是由高温、高盐度向低温、低盐度变化的,这是第一类情况。例如长江中

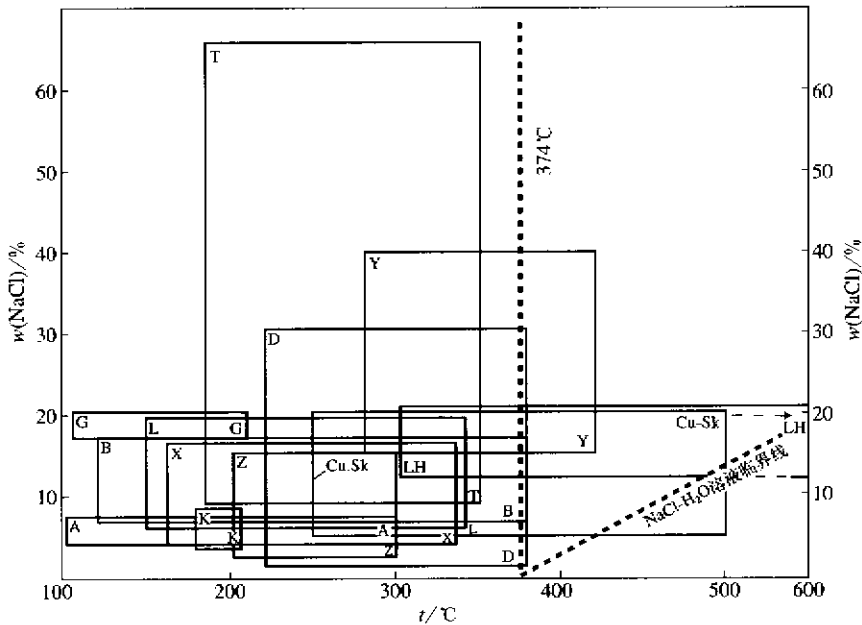


图 8 典型矿床的矿流体包裹体性质 (NaCl-H₂O 质量分数)-温度图

Fig.8 Property of fluid inclusions in typical mineral deposits (salinity vs. temperature plot)

Y-玉龙铜矿; Z-紫金山铜矿; A-阿舍勒铜矿; T-德兴铜矿; B-白银厂铜矿; D-多宝山铜矿; G-东川铜矿; K-黔西南金矿(卡林型); L-玲珑金矿; X-小营盘铅锌矿; LH-罗河铁矿; Cu-Sk-长江中下游夕卡岩铜矿(铜官山铜矿)

下游中生代中火山岩区铁铜矿床的矿物原生流体包裹体性质。罗河铁矿床的硬石膏流体包裹体性质：由早阶段到晚阶段，均一温度由 500→300→180℃变化，同时盐度($w(\text{NaCl})$)由 21%→13%→8% 逐步变化着。这是一种含矿热液的稀释过程^[21]。第二类情况是，含矿热液性质随矿化时间变化而不规则地波动，反映成矿阶段热液来源和性质的变化。如秦岭地区产于中泥盆纪的变质岩(石英黑云母片岩和大理岩)中的 Pb-Zn 矿床，在流体成分性质上显示出两个主要阶段：(1)在温度为 125~250℃阶段，盐度变化小(6%~8%)；(2)在温度为 300~400℃阶段，盐度波动大(5%~19%)。按石英包裹体成分测定数据，形成了多次热液成分波动。第三类情况是，热液的等盐度降温或等温减低盐度过程。这种热水活动时期很长，有时常常与接触交代作用有关，如大厂锡矿床。以含锰方解石的流体包裹体性质为例，大厂锡矿是产于泥盆纪灰岩条带状灰岩(硅质条带)内的大型交代矿床，由深至浅有明显的矿化分带性：矿化阶段由早期锡石硫化物阶段到锡石石英硫盐碳酸盐阶段，再到辉锑矿石英碳酸盐阶段。由含锡石夕卡岩与锌矿物共生，发展到灰岩内似层状脉状、网脉 Sn, Sb, Pb 矿石。第一阶段流体温度变化很小，而盐度下降很大，主要产于深部，与夕卡岩交代作用有关；第二阶段盐度变化小，温度下降很快，矿化发生

在灰岩内^[22]。图 8 列出我国 12 种典型热液矿床的矿流体包裹体数据。

由图 5 与图 8 比较可知，NaCl-H₂O 溶液性质的变化影响着每类矿物的沉淀条件。自然界中流体演化过程各不相同，都可能形成矿石，只是矿石类型各不相同。对照 HDAC 研究结果，若流体变化的路径通过二相不混溶区，路径与图 6b 所示的临界线贴近，在近临界态时，就可能发生流体沸腾。

3.2 流体演化对矿物溶解和沉淀的控制

水在升温过程中，介电常数不断下降，到临界点时数值变小。不少电解质在临界态水中极难溶解。从亚临界态、近临界态的临界现象区到超临界态，电解质溶液里的电解质离解度逐渐变小。二相不混区(L+V)内，它们在 L 和 V 相内离解度不同。NaCl 在液相易离解，在气相区易于缔和形成分子对。这些水和 NaCl-H₂O 二元系性质影响了脉石矿物和金属矿物溶解度和沉淀条件。

主要脉石矿物石英、硬石膏、碳酸盐溶解度：重要热液矿床的主要脉石矿物在纯水中的溶解度都不大，有一些矿物在水温升高时，溶解度反而下降，到了水临界点，溶解度达到最低。如方解石、萤石、硬石膏、石英等的溶解度曲线随温度升高而改变：一种情况是溶解度逐步下降的；另一种是溶解度曲线有一个峰，在某个温度时有最高值，再升温之后越过这

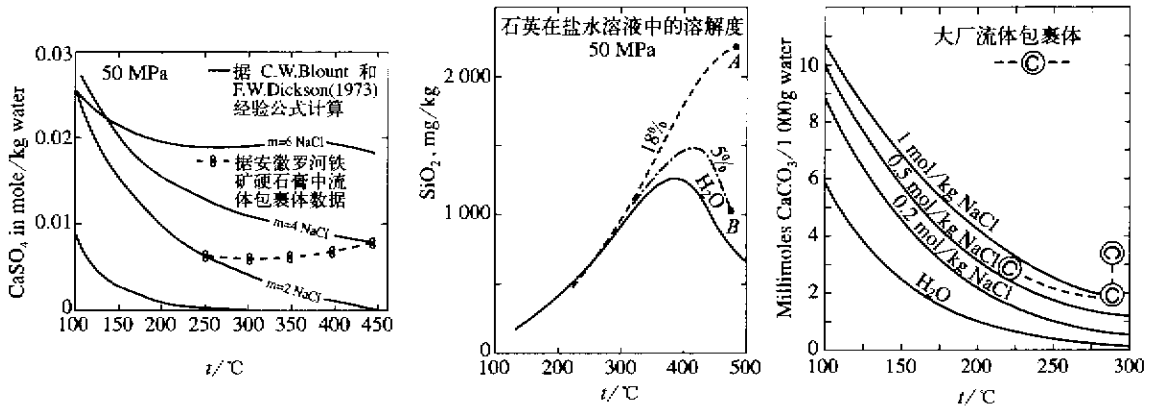


图9 硬石膏、石英、方解石溶解度

Fig.9 Solubilities of anhydrite quartz and calcite

硬石膏溶解度根据 Blout 和 Dickson 经验公式计算, 双圈表示罗河铁矿的硬石膏流体包裹体数据^[21]; 石英溶解度按 Fournier (1983); 方解石溶解度 据 Elli (1963)。图内标出大厂矿床的流体包裹体数据^[23, 24]

个域值后, 溶解度就迅速下降(图9)。

在纯水内的许多矿物其溶解度随温度升高而下降, 到临界点出现最低值。这是水在临界态的性质造成的。水的介电常数变小, 使它不容易溶解电解质。但是, 水中一旦溶有电解质之后, 这种水溶液性质随温度的变化就是另一样, 就像 NaCl-H₂O 二元系。二元系的临界线随温度变化, > 374℃ 出现有临界现象区。加入 NaCl 可以增加水溶液对矿物的溶解度, NaCl 的浓度加大, 有利于溶解作用。大多数脉石矿物溶解度随 NaCl 盐度升高。

如果由超临界的流体 NaCl-H₂O 二元系, 在降温减压下通过临界线进入二相不混溶区, 分离为液相和气相后, 原来溶在超临界流体内金属元素或者矿物溶解物, 就会重新分配到 L 相和 V 相内。L 相和 V 相分别有不同盐度, 会含有不同浓度的金属可溶物种或配合物, 或者不同的沉淀物。热液的性质变化有利于溶解度下降时, 才能大量形成矿物沉淀。

3.3 矿石矿物沉淀范围

Cu-Pb-Zn-Au 矿石在 NaCl-H₂O 体系温度-盐度图内(图5和图8)有个大致的典型矿床分区, Cu, Co, Ni, Fe 矿石沉淀在高温高盐度区; Pb, Zn 沉淀在中温、中盐度区; 而 Au 沉淀在低温低盐度区。当然, 铜矿石形成条件要更为广泛。

图5绘出几条曲线, 标出主要金属元素 Cu, Ni, Cu, Fe 元素符号。在 NaCl-H₂O 体系内, 这些金属配合物形式不同, 它们都可以与 Cl⁻ 离子形成高配位的配合物和低配位的配合物。它们能否在 NaCl-H₂O 二元系里沉淀下来多半取决于两种配合物之间的反应方向。由四面体配合物向八面体配合物转化

是溶解过程, 反之是金属离子沉积过程。一般减低盐度和温度容易发生沉淀。图中的几条曲线, 表示两种配合物之间的转变线。NaCl-H₂O 二元系性质影响了金属在溶解中的稳定形式。配合物稳定性被破坏的结果是形成沉淀。一般来说, 多数热液矿床形成于降温、降盐的过程。因此, 主要矿石可以长期沉淀下来, 沉淀的顺序由 Cu, Fe, Co, Ni 到 Pb, Zn, 再到 Au, Sb 等先后沉淀。

4 流体性质对矿物与水溶液反应动力学的影响

许多热液矿床形成于一个降温过程, 在 300℃ 条件下降温过程中方解石、萤石怎么能够连续沉淀, 是一个值得探讨的问题。简单地使用溶解度的研究结果并不能说明问题。笔者用流动体系化学动力学实验方法研究了方解石、萤石和白云石等在水和 NaCl-H₂O 体系内的反应动力学过程。实验获得一个普遍的规律性认识: 热液内 NaCl 质量分数升高(或 NaCl 质量摩尔含量升高), 矿物溶解反应速率上升。但是, 各种矿物的化学动力学行为并不一样。在流动体系内降温、降盐度过程有利于许多蚀变矿物溶解反应速率降低, 如方解石、萤石等。碳酸盐矿物(方解石、白云石)和萤石在水和 NaCl-H₂O 溶液内的溶解反应动力学过程请见图10。

4.1 实验方法

关于矿物在热液系统内化学动力学实验方法, 笔者曾经作过详细叙述^[1, 2]。首先要组建一套可控温度、压力、流入溶液性质、输入流速、矿物表面积和

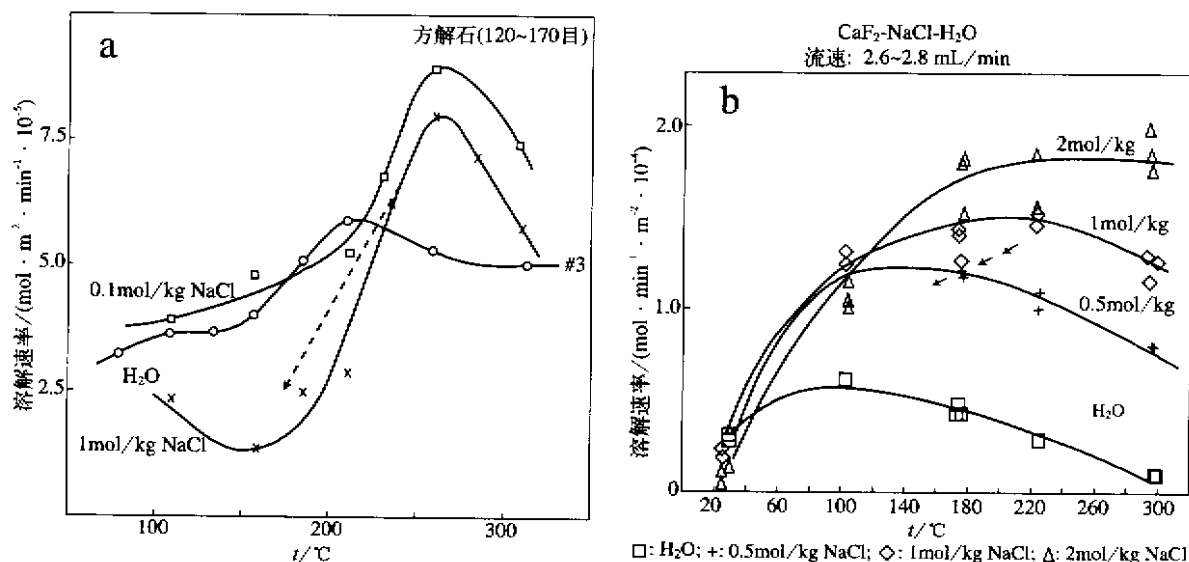


图 10 矿物反应速率与温度关系图解

Fig. 10 Plot of dissolution rate of minerals vs. temperatures

a—方解石在水和 NaCl-H₂O 溶液内反应速率与温度关系 b—萤石在 NaCl-H₂O 体系内反应速率 r 与温度(°C)关系

控制反应腔内液/固体积比的流动反应体系。反应前矿物样品经过清洗处理、表面积测定、化学分析和成分鉴定;反应后进行了矿物表面变化、输出反应物的浓度的研究。用全混流反应器和叠层反应器流动反应体系研究矿物与水溶液反应速率的方法详见文献[8, 25~29]。流体通过反应器的弥散或扩散系数,平均停顿时间都要事先测定,此处不再详述。叠层反应器流动体系与自然界的岩-水反应剖面十分相似。实际上这是一种多孔介质流动反应过程,相当于岩石孔隙溶液与岩石反应的模拟实验。

4.2 实验结果

4.2.1 方解石

方解石与水溶液反应是在近似全混流反应器里进行的,温度在 350°C,压力为 11 MPa。实验结果见于文献[25~26]。用反应速率与温度关系图解,可表示不同温度下的反应速率。

图 10a 为方解石在水和 NaCl-H₂O 溶液内的反应速率与温度关系:图内 #3 为方解石在水中反应数据,其它为在 0.1 mol/kg 和 1 mol/kg 的 NaCl 水溶液内反应速率。压力为 11 MPa,输入溶液流速为 3.67 mL/min。图 10b 为萤石在 NaCl-H₂O 体系内反应速率 r 与 t (°C)关系:压力为 13.8 MPa,矿物粒径 40~60 目,输入流速为 2.6~2.8 mL/min。图中所标箭头表示矿床实际的流体包裹体数据。

图 10a 展示了溶质 NaCl 质量摩尔含量为 0.1 mol/kg, 1 mol/kg 的溶液在各种情况下反应速率

受温度的影响。溶液的盐含量(NaCl)增加时,溶解反应速率随之变化。但溶解速率在高温时(>200°C)增加较大,而在低温时(<200°C)增加较小。在 NaCl-H₂O 系统流动体系里,若 $t = 250^\circ\text{C}$,溶解速率为最高值。降温可以导致溶解速率下降。

4.2.2 萤石

在叠层反应器的流动反应体系内研究萤石与水溶液反应速率。条件是:压力 13.8 MPa,温度 25~300°C,输入流速为 0.6~7.8 mL/min^[8, 29]。

首先讨论温度对反应速率的影响,可以用反应速率 r 与温度关系(图 10b)来表达。该图表明,当萤石与水、NaCl-H₂O 反应时, r 随温度变化,当溶质 NaCl 的含量为 0.5 mol/kg 的水溶液在 100°C 时, r 有最大值。在 1 mol/kg 2 mol/kg 的 NaCl-H₂O 体系里,反应速率 r 分别在 225°C、300°C 有最大值。萤石反应速率与温度关系曲线形式与方解石的曲线相似。低温时表面反应控制起作用,高温时表面反应与扩散作用耦合。

如果比较不同 NaCl 含量条件下反应速率也可以看得很清楚:恒温时,NaCl 含量减低,会导致溶解速率减小。当 NaCl 含量为 1~2 mol/kg 时,溶液降温的情况是:从 300°C 降温到 25°C 过程中溶解速率是逐步下降的。在纯水和低盐度溶液里,萤石溶解速率最大值在 100°C 附近;>100°C 时,溶解速率因降温而增高;<100°C 时,因降温而降低。如果同

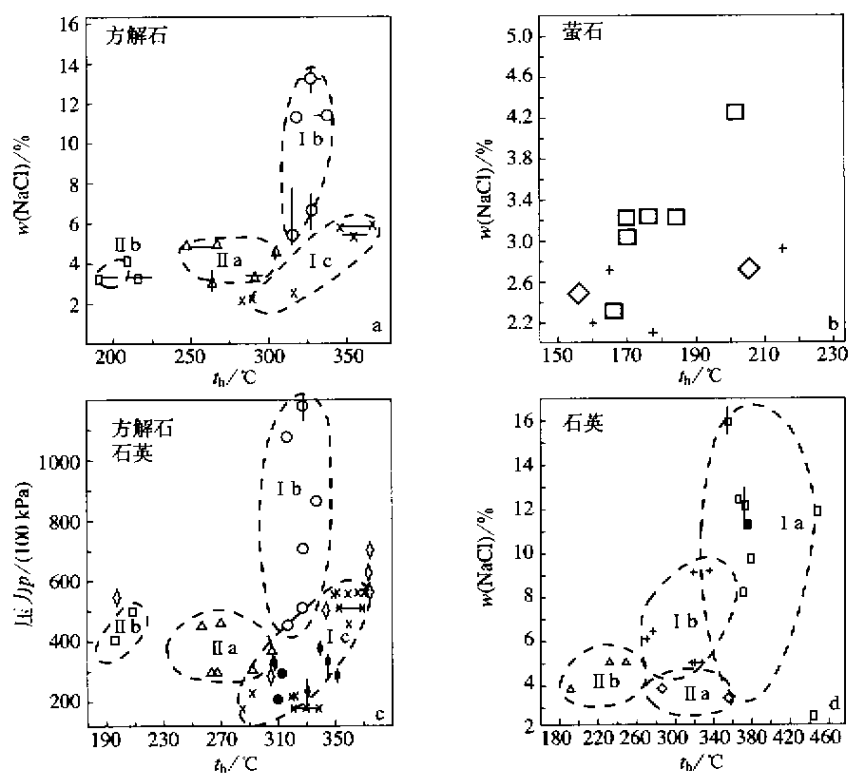


图 11 大厂锡矿床各种成矿阶段的(从早到晚)流体包裹体特征

(原始数据引自陈毓川, 1993, 作者重作图解)

Fig. 11 Properties of fluid inclusions in different ore-forming stages (from early to late) of Dachang tin deposit

时降温降低盐度, 溶解速率则要具体分析。

萤石的溶解度是随温度升高而下降的, 或者说在从 300℃ 降温过程其溶解度是升高的。石英的情况相反, 溶解度是随升温过程而增加的。石英在高温条件下溶解的反应动力学研究也有新的资料^[30]。Dove 等人用 CSTR 反应器, 在流动开放体系内研究了石英的溶解速率和溶解产物的水化物种。

以大厂锡矿床的大量矿物流体包裹体数据为实例^[22]。数据来源于对矿床的主要矿物方解石、石英、锡石、闪锌矿、萤石等的流体包裹体的测量。研究结果表明成矿流体的盐度(质量分数)在早期为 13%, 相应的均一温度为 $t_h = 340 \sim 310^\circ\text{C}$, 到了晚期盐度降为 4.5% 至 3%, 均一温度为 $310 \sim 180^\circ\text{C}$ 。根据流体包裹体的测压数据显示早期阶段压力为 100 ~ 45 MPa, 晚期为 30 ~ 50 MPa, 压力变化较大。

如果流体包裹体的 CO_2 流体压力变化较小、含量很小, 流体压力可以从 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的 p - T - x 关系去估算, 即一个简单的二元系状态方程。如果 CO_2 含量较高, 可以按 $\text{NaCl-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相关关系去分析流体包裹体数据^[31~34]。晚期成矿阶段的流体特征, 还可以从萤石的流体包裹体数据获得认识, 均

一温度 t_h 为 $200 \sim 150^\circ\text{C}$, 盐度为 4.2% ~ 2.2%, 压力为 35 ~ 25 MPa。另外一些矿物的流体包裹体数据: 如在锡石内 t_h 为 $404 \sim 260^\circ\text{C}$, 盐度为 16.3% ~ 4.5%; 在石英内 t_h 为 $370 \sim 200^\circ\text{C}$, 盐度为 12.4% ~ 3.2% (图 11)。

图 11 中, 早期阶段包括 I a 亚阶段: 锡石-石英-毒砂-黄铁矿组合; I b 亚阶段: 锡石-硫化物(磁黄铁矿、铁闪锌矿、毒砂)-石英-方解石组合; I c 较晚的亚阶段。晚矿化阶段包括 II a: 锡石-Pb/Sb 硫化物-硫盐-石英-碳酸盐阶段; II b: Sb 硫化物-石英-碳酸盐组合。图 11a 为方解石内流体包裹体的盐度- t_h 关系; 图 11b 为萤石内流体包裹体的盐度- t_h 关系; \square 表示菱锰矿-辉锑矿-闪锌矿-萤石-石英脉, $+$ 表示黑钨矿-辉锑矿-萤石-石英脉, \diamond 表示白钨矿-萤石-石英脉; 图 11c 为方解石的流体包裹体的流体压力与 t_h 关系: 早期流体压力逐渐减小, 晚期流体压力微弱变化; 图 11d 为石英内流体包裹体的盐度与 t_h 关系, 变化趋势与方解石的情况一致。

很明显, 成矿流体的特征是早期盐度显著下降而温度变化很小, 而晚阶段是一个盐度变化很小, 温度逐渐下降的过程。锡石、石英和方解石的流体包

裹体的流体性质在盐度- t_h 二维空间上有一个共同存在区域(重叠区)。这表明, 这些矿物可能同时沉淀于同一热液系统内。可以认为晚阶段成矿作用机制可以用方解石与萤石的流体包裹体数据来表述(这里的讨论, 忽略了方解石、萤石、石英、锡石流体所含 CO_2 的不同)。

在水和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液里, 方解石和萤石的溶解度经常是随温度上升而降低, 或者降温过程有利于它们的溶解度升高^[23, 24, 35]。在水和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液里, 当 NaCl 含量 $< 1 \text{ mol/kg}$ 时, 萤石溶解度随温度下降而升高, 直到 100°C , 然后继续降温 ($< 100^\circ\text{C}$) 萤石溶解度开始随温度一起下降。如果在 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液里 NaCl 含量为 2 mol/kg 或 $> 2 \text{ mol/kg}$ 时, 在 $25 \sim 400^\circ\text{C}$ 范围萤石溶解度随温度下降而下降^[36-40]。因此, 方解石和萤石在一个封闭体系内, 不可能在降温条件下连续沉淀 ($250 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围)。化学动力学实验提出了认识成矿热液的新概念。如果 NaCl 含量在流体内保持为恒定不变, 温度 $t < 250^\circ\text{C}$, 方解石溶解速率随温度而下降(图 10), 如果 $t > 250^\circ\text{C}$, 情况就变得很复杂了, 可以对比图 10 和图 9。根据矿物流体包裹体数据所代表的流体在晚阶段降温方向是与方解石在流动体系内的溶解速率的降低方向是一致的, 结果势必导致方解石沉淀。萤石的化学动力学实验数据表明, 在一定温度范围内溶解的速率也随温度下降而下降, 这时流体的盐度变化不大。图 10b 内的箭头指向在晚阶段成矿流体中由流体包裹体的盐度和 t_h 数据显示的信息, 这趋势与溶解速率数据变化趋势也是一致的。因此, 在流动体系内, 在温度下降 ($200 \sim 150^\circ\text{C}$) 而盐度变化不大的条件下萤石会连续沉淀的^[41, 42]。

在流动体系内进行的对方解石和萤石化学动力学实验, 所得数据与矿床内流体包裹体所观察的数据相吻合。事实上, 流动体系的实验可更好地用于理解晚期成矿流体的性质。这就证明, 在 $t < 300^\circ\text{C}$ 时, 晚期低温热液过程是发生在一个开放的流动体系内。

5 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

深部流体常处于超临界态, 进入中地壳时, 在逐渐减低温度和压力的过程中, 要跨越水临界态和

NaCl 水溶液的临界线。为此, 笔者进行 22 MPa 条件下 $25 \sim 400^\circ\text{C}$ 的钠长石-水反应动力学实验。在由热水、近临界态至临界态流体的条件下, 钠长石-水反应动力学实验研究结果对于深入剖析深部流体进入中地壳时的水/岩相互作用化学动力学与成矿关系有重大意义。从钠长石-水在临界区的反应动力学结果看, 在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 条件下, 硅易于从长石中溶解, 而在 $t < 300^\circ\text{C}$ 时, 铝易于从长石中溶解, 硅则易于沉淀。钠长石与水反应的最大溶解速率是在 300°C (图 12)。

(1) 热水, 由近临界态、临界态至超临界态, 流体的性质演化影响矿床的蚀变分带规律, 影响与成矿作用有密切关系的水/岩相互作用。许多大矿床经常形成以热液矿石堆积为中心的大规模蚀变分带: 如长江中下游火山岩区铁矿床, 海相火山岩型(塞浦路斯)矿床、斑岩型铜矿床和南岭钨锡及多金属矿床, 它们的蚀变分带非常有规律。最明显的规律是有内外两套蚀变带: 外带是浅色的, 以硅化、泥化及绢云母化蚀变岩为主, 而内带是以长石和暗色矿物辉石、石榴石、闪石、黑云母、方柱石为主蚀变岩。

关于斑岩铜矿蚀变岩形成条件的著名实验, 当属 20 世纪 60 年代 Hemley 等人的实验。他们的实验证明长石-云母-高岭石矿物的蚀变矿物分带与溶液里 $a(\text{K}^+)/a(\text{H}^+)$ 活度比之间有对应关系。当时最明确的提法是氢交代的概念。这些蚀变分带内存在一个等温界面, 也就是说, 在降温的蚀变分带内 374°C 线有重要意义, 当温度低于它时, 会形成大量浅色蚀变矿物。可以看到在斑岩铜矿和长江中下游火山岩矿床中, 都有两套蚀变带, 在两套的内带与外带之间存在一个温度界面。目前, 在大洋中脊的探测中也发现有两套蚀变, 其间也有一个温度界面, 都是在 300°C 至 374°C 范围内。

长江中下游火山岩地区的铁矿一般有上下两套蚀变带。若把矿物流体包裹体的均一温度等值线与盐度等值线绘在剖面里, 可以发现剖面内的 $300 \sim 374^\circ\text{C}$ 恰好是蚀变带的性质发生转变的地段。内带形成温度超过 374°C , 主要在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$, 外带形成温度主要在 $t < 300^\circ\text{C}$ 。

钠长石的不一致溶解作用揭示出蚀变分带规律的原因。笔者按照交代作用理论对蚀变岩石做过计算: 在内带, 硅被滤出; 在外带, 硅则沉淀在外带下部, 而 Al 、 Na 易于进入溶液。 Al 在更低温度下易于沉

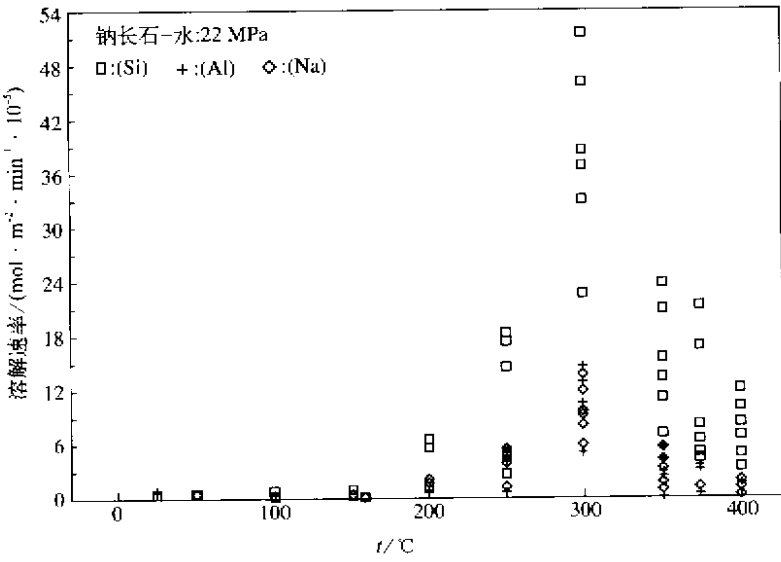


图 12 钠长石-水的溶解速率温度的关系^[20]

Fig.12 Plot of dissolution rates of albite in water vs. temperature

沉淀于外带的上部^[21]。蚀变分带里,由深至浅的交代作用特征与钠长石的不一致溶解作用随温度的变化规律很相似。钠长石的最大溶解反应速率发生在300℃,也是很有意义的发现。蚀变分带内带的深部,当温度 $t > 400^{\circ}\text{C}$ 时,钠长石(或一般长石)溶解反应很缓慢。在300~400℃所形成长石的蚀变产物内,铝多于硅。在 $t < 300^{\circ}\text{C}$ 时,铝比硅更易进入水溶液,会大量出现硅化岩带。在200~100℃时,长石溶解反应很缓慢,形成泥化岩石。氢交代蚀变作用和水临界区性质相关。一般矿物的溶解反应在临界区和超临界态流体内的反应速率很低。在降低到低于临界态时,反应速率上升,越过临界点之前后矿物水化的情况变化很大。多数矿物在低于300℃降温过程中,反应速率下降,再次沉淀。矿物分解后,水化离子性质及其离解反应性质,都受到水临界性质涨落的影响。在低温下,强电解质易溶,在高温下近临界时变得难溶。

(2)超临界流体与矿物(或岩石)的反应动力学实验。笔者使用多道超临界流体反应装置,重点研究了超临界流体的反应产物在减低温度和压力时的L相V相分离过程,分析在L相和V相内的物质成分,发现在气相内仍有大量金属迁移^[20]。最近,笔者还用实验证实了金可以存在于含二氧化碳的气相内。

6 结 论

含矿的NaCl-H₂O流体,在地球深部处于超临界

态。从深部进入上中地壳,由于温度和压力的下降,会跨越临界态,进入L+V两相区,进入热水区。跨越临界态会导致大量的金属矿石堆积。从含矿的NaCl-H₂O流体性质(温度-盐度)的分析和调查大量金属矿床的矿物流体包裹体数据后发现:大量的金属矿石沉淀于低于临界线的NaCl-H₂O溶液里,即在跨越374℃的情况下。本文按照热水性质对矿床成因关系作了新划分,采用温度 $< 300^{\circ}\text{C}$,300~374℃和 $> 374^{\circ}\text{C}$ 的三分方案,同时考虑溶液盐度变化对成矿热液系统进行重新划分。这是按水性质变化认识矿床和蚀变岩石形成机制的新途径。矿物(如碳酸盐矿物和萤石)在热液流动体系内的化学动力学实验可以很好地描述自然界水/岩相互作用过程和含矿流动体系。笔者在25~400℃,22 MPa条件下进行长石水化过程实验,发现从近到超临界态流体的转变过程中矿物的化学动力学行为出现涨落。这一结果证实,深部流体进入中地壳时与岩石相互作用的化学动力学过程会因流体性质变化而发生反应速率涨落变化。

使用HDAC可以观测含矿的NaCl-H₂O流体从高温(深部)到低温(进入上中地壳)的全过程。可以观测到由于温度和压力的下降,出现L+V两相区的实际情况。在近临界态时,笔者发现一个新的L+V结构。将HDAC与红外显微镜相连,观测在临界态时的水溶液的分子谱时,可以清楚地观测到氢键被破坏。这时候水的介电常数变小,溶解无机物

能力下降。总之, 本文在此提出了深部流体活动与矿床成因有关的 3 个新概念 (1) 地球深部流体性质, 尤其在跨越临界态时的变化 (2) 流动过程 (3) 矿物与水溶液的反应动力学过程。这些是值得注意的关键性问题。

参考文献:

- [1] BISCHOFF J L, PITZER K S. Liquid-vapor relations for the system NaCl-H₂O : summary of the p - T - x surface from 300 to 500°C [J]. *A J S*, 1989, 289 :201-226.
- [2] BISCHOFF J L. Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H₂O solutions : a p - V - T - x summary from 300 to 500°C [J]. *A J S*, 1991, 291 :309-338.
- [3] GUNTER W D, CHOU I-Ming, GIRSPERGER S. Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O : II . Differential thermal analysis of the halite liquidus in the NaCl-H₂O binary above 450°C [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1983, 47 :863-873.
- [4] CHOU I-Ming. Phase relation in the system NaCl - KCl - H₂O : III . Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above system NaCl-H₂O to 100°C and 1 500 bars [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1987, 51 :1965-1975.
- [5] BODNAR R J. Synthetic fluid inclusions : XII. The system H₂O-NaCl experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40% NaCl solution [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1994, 58(3) :1053-1063.
- [6] KNIGHT G C, BODNAR R J. Synthetic fluid inclusions : IX. Critical p - V - T - x properties of NaCl solutions [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1989, 53 :3-8.
- [7] MARSHALL W L. Critical curves of aqueous electrolytes related to ionization behavior : new temperatures for sodium chloride solutions [J]. *J Chem Soc Faraday*, 1990, 86(10) :1807-1814.
- [8] 张荣华, 胡书敏, 童建昌, 等. 开放体系矿物流体反应动力学 [M]. 北京 : 科学出版社, 1998.
- [9] HU Shu-min, ZHANG Rong-Hua. Critical state phenomena of NaCl-H₂O binary system at elevated temperatures and pressures [A]. PALMER D A, WESOLLOWSKI D J. *Proceedings of the Fifth International Symposium on Hydrothermal Reactions* [C]. Tennessee, USA :Gatlingburg, 1997. 214-219.
- [10] STERNER S M, HALL D L, BONDAR R J. Synthetic fluid inclusion : V. Solubility relations in the NaCl-KCl-H₂O system under vapor-saturated conditions [J]. *Geochim et Cosmochim*, 1988, 52 :989-1005.
- [11] BONDAR R, VITYK M. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions [A]. *Fluid Inclusions in Minerals : Methods and Applications* [M]. Benedetto de Vivo : Maria Luce Frezzotti, 1994.
- [12] SVERJENSKY D A. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals in supercritical electrolyte solutions [A]. CAEMICAEL I S E, ENGSTER P. *Thermodynamic Modeling of Geological Materials : Minerals, Fluids Melts* [C]. *Rev Mineral*, 1987, 17 :177-209.
- [13] BODNAR R J, BURHAM C W, STERNER S M. Synthetic fluid inclusions in natural quartz : III . Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1 000°C and 1 500 bars [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49 :1861-1874.
- [14] BARNES H. Natural hydrothermal system [A]. *Proc 5th Inter 'l Symp Hydro Reac Palmer Wesolowski* [C]. Tennessee, USA :Gatlingberg, 1997. 3-6.
- [15] BRIMHALL G, CRERAR D. Ore fluids : magmatic to supergene [J]. *Rev in Miner (Camicael, Eugster)*, 1987, 17 :235-321.
- [16] BASSETT W A, SHEN A H, BUCHNUM M J, et al. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from - 190 ~ 1 200°C [J]. *Rev Sci Instrum*, 1993, 64 :2304-2345.
- [17] ZHANG R, HU S. Experimental observation of the ore-forming fluid NaCl-H₂O system in the earth interior [J]. *Acta Geol Sinica*, 1999, 73 (1) :47-64.
- [18] ZHANG R, HU S. Experimental observation of deep crust fluid-NaCl aqueous solution at elevated temperatures and pressures and its significance [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(7) :654-660.
- [19] HU Shu-min, ZHANG Rong-hua, ZHANG Xue-tong. A study of near-and super-critical fluids using diamond anvil cell and in-situ FT-IR spectroscopy [J]. *Acta Geologica Sinica (Papers on Geology of China for the 31st IGC)*, 2000, 74 (2) :412-417.
- [20] ZHANG Rong-hua, HU Shu-min, ZHANG Xue-tong. Kinetics of hydrothermal reactions of minerals in near-critical and supercritical water [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2000, 74(2) :400-405.
- [21] ZHANG Rong-hua. Sulfur isotopes and pyrite and anhydrite equilibria in a volcanic basin hydrothermal system of Middle-Lower Yangtze river valley [J]. *Economic Geology*, 1986, 81 :32 - 45.
- [22] 陈毓川, 黄民智, 徐珏, 等. 大厂锡矿地质 [M]. 北京 : 地质出版社, 1993. 368.
- [23] FOURNIER R O, ROBERTSON J M. The behavior of silica in hydrothermal solutions [J]. *Review of Economic Geology*, 1985, 2 :45-59.
- [24] ELLIS A J. The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures [J]. *American Journal of Science*, 1963, 261 :259-267.
- [25] 张荣华, 胡书敏, CRERAR D, 等. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移 [M]. 北京 : 科学出版社, 1992.
- [26] 张荣华, 胡书敏, HELLMAN R, 等. 高温压下开放-流动系统矿物-水反应动力学研究 [J]. *中国科学 (B)*, 1989, 11 :1212-1222.
- [27] ZHANG R, POSEY-DOWTY J, HELLMANN R, et al. Kinetics of mineral-water reactions in hydrothermal flow systems at elevated temperatures and pressures [J]. *Science in China (Series B)*, 1990, 33 (9) :1136-1152.
- [28] 张荣华, 胡书敏. 萤石在流动体系内溶解反应动力学和表面化学 [J]. *中国科学 (D)*, 1996, 26(1) :41-51.
- [29] ZHANG R, HU S. Reaction kinetics of fluorite in flow systems and surface chemistry [J]. *Science in China (Series D)*, 1996, 39(6) :

- 561-575.
- [30] DOVE P M, CRERAR D A. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor[J]. *Geochimica et Cosmochimica*, 1990, 54(4) :955-969.
- [31] ROEDDER E, BODNAR R J. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 1980, 8 :263-301.
- [32] DIAMOND L W. Fluid inclusion evidence for p - V - T - x evolution of hydrothermal solutions in late-alpine gold-quartz veins at Brusson Val d'Ayas, NW Italian Alps[J]. *American Journal of Science*, 1990, 290 :912-958.
- [33] DUBESSY J. Single component systems : phase diagrams and their application to fluid inclusions[A]. BENEDETTO D V, FREZZOTTI M L. *Fluid Inclusions in Minerals Methods and Applications, Short Course of the Working Group (IMA) : Inclusions in Minerals*[M]. Virginia Tech :Pontignano-Siena, 1994. 95-116.
- [34] BROWN P E, LAMB W M. p - V - T properties fluids in the system H_2O - CO_2 - $NaCl$ new graphical presentations and implications for fluid inclusion studies[J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1989, 53 :1209-1221.
- [35] MALININ S D, KANUKOV A B. The solubility of calcite in homogeneous H_2O - $NaCl$ - CO_2 system in the 200 ~ 600°C[J]. *Geochemistry International*, 1971 :668-679.
- [36] RICHARDSON C K, HOLLAND H D. The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43 :1313-1325.
- [37] STRUBELL G. Quantitative untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit von Flussspat (CaF_2) [J]. *Neues Jahrb Min Mn*, 1965, H3 (S) :83-95.
- [38] STRUBELL G, SHAEFER B. Experimentale untersuchungen zur hydrothermale Löslichkeit von Fluorit im system CaF_2 - $NaCl$ - H_2O [J]. *Geologie der Lagerstättenbildung und Prospektion, GDMB-DMG symposium*[C]. Karlsruhe (1975), 1974, 21 bis 23 Februar, 19-26.
- [39] HENLEY R W. High temperature calculations in geothermal development[J]. *Review of Economic Geology*, 1985, 1 :177-189.
- [40] BERGER, BETHKE. The geothermal framework of epithermal deposit[J]. *Review of Economic Geology*, 1986, 2 :1-24.
- [41] ZHANG R, HU S, YU W et al. Chemical kinetics in ore-forming hydrothermal systems : alteration minerals[A]. *Proceedings of 9th Symposium of IAGOD*[M], Beijing, 1997. 223-238.
- [42] ZHANG R, HU S. Kinetics of mineral of dissolutions in open-flow systems and non-linear dynamic behavior in the fluid/solid interface [A]. *Proceeding of 30th IGC*[M], Beijing, 1996, 19 :29-47.

THE EVOLUTION OF DEEP EARTH FLUIDS AND ORE GENESIS

ZHANG Rong-hua, HU Shu-min

(Institute of Mineral Resources, Chinese Academy
of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract : This paper focuses on the effects of the variation of the properties of ore-forming $NaCl$ - H_2O fluids on the ore formation due to the changes of conditions from high temperatures and high pressures to low temperatures and low pressures. The experimental study of the ore-forming $NaCl$ - H_2O fluids obtained a new message about the properties of deep earth fluids by using hydrothermal diamond anvil cell. The deep earth fluids even being of different salinities may behave in a supercritical state. While the fluids rose up and temperatures and pressures decreased, they passed through the critical state and became hydrothermal solution below the critical state. The transition processes of the fluids crossing the critical state caused the ore precipitation. The ores always formed in an open system and in flowing fluids in nature and also occurred in non-equilibrium kinetic processes. The kinetic experiments of the mineral-water interactions in an open system and in flowing fluids have provided evidences that the ore formation occurred in flowing fluids. The experiments that the fluids reacted with minerals during crossing the critical state indicate that the reaction rates experience a large fluctuation. Therefore the variations of the property of the deep earth fluids during rising up, the fluid flow systems and the reaction kinetics of water/rock interaction are the three key problems for the ore genesis.

Key words : the ore-forming $NaCl$ - H_2O fluids ; the deep earth fluids ; the critical state ; chemical dynamics ; ore genesis