

超临界地质流体的性质和效应

倪怀玮^{1,2}

1. 中国科学院 壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026

2. 中国科学院 比较行星学卓越创新中心, 合肥 230026

摘要:在地球深部(特别是俯冲带)的高温高压条件下,硅酸盐和水的相互溶解能力增强,可以形成成分介于常规硅酸盐熔体和富水流体之间的超临界地质流体。超临界流体的形成条件主要取决于岩石-H₂O体系的临界曲线、湿固相线和第二临界端点的位置。超临界地质流体具有特殊的物理化学性质,能够在促成俯冲带物质循环、迁移和富集元素成矿、引发中深源地震、影响地表宜居性演化等方面发挥关键作用。通过高温高压实验、分子模拟计算、天然岩石和矿床样品等手段研究超临界地质流体的性质和效应仍存在巨大挑战,亟需变革性实验和计算技术突破。

关键词:超临界流体;物理化学性质;形成条件;元素迁移;俯冲带

中图分类号:P59 文章编号:1007-2802(2020)03-0443-05 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.036

Properties and Effects of Supercritical Geofluids

NI Huai-wei^{1,2}

1. Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space

Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Chinese Academy of Sciences Center for

Excellence in Comparative Planetology, Hefei 230026, China

Abstract: Enhanced mutual solubility between silicate and water at elevated temperature and pressure in Earth's interior (subduction zones in particular) allows the formation of supercritical geofluids with compositions between conventional silicate melts and aqueous fluids. The forming conditions of supercritical fluids are controlled by the critical curves, the wet solidi curves and the second critical endpoints of rock-H₂O systems. With unusual physicochemical properties, supercritical fluids have the potential to play a crucial role in mediating material recycling at subduction zones, mobilizing and enriching ore-forming elements, inducing intermediate to deep focus earthquakes, and modulating Earth's habitability. Challenges of the study on supercritical fluids using experimental and computational simulations as well as samples of natural rocks and mineral deposits urgently demand breakthroughs in future development of transformative experimental and computational technologies.

Key words: supercritical fluids; physicochemical properties; forming conditions; element transfer; subduction zone

0 引言

固体地球内部(特别是俯冲带)存在多种不同成分的流体相,其中较为常见的是硅酸盐熔体(岩浆的液相部分)和富水流体(热液)。在不太高的温度和压力条件下(如地壳深度),硅酸盐和水这两种组分不能完全混溶,所以岩浆中的挥发分含量过高

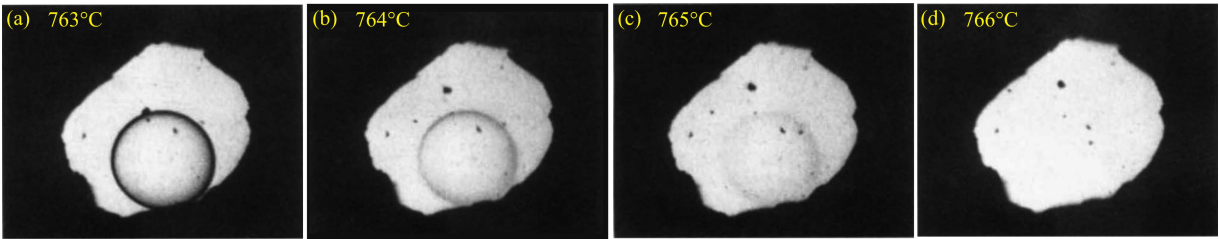
时会发生热液出溶。但在地球更深部的高温高压条件下,硅酸盐和水可以完全混溶,出现一种化学组成介于硅酸盐熔体和流体之间的超临界流体(Shen and Keppler, 1997; Manning, 2004; Hermann et al., 2013; Ni et al., 2017)。超临界地质流体具有特殊的化学组成和微观结构,从而具有超常规的物理化学性质,能够在促成俯冲带物质循环、迁移

和富集元素成矿、引发中深源地震、影响地表宜居性演化等方面发挥关键作用。超临界地质流体研究对于更准确、更深入地认识地球深部状态和过程,对于揭示矿产资源和地质灾害的形成原因都具有十分重要的意义,已经成为国际地球科学研究的重要前沿方向。

1 什么是超临界流体?

超临界流体的概念最初是针对 H_2O 和 CO_2 等单组分体系提出的。以 H_2O 为例,液态水和水蒸气的相边界只延伸到 $374\text{ }^{\circ}C$ 和 22.06 MPa (Wagner and Pruß, 2002)。在比该温压低的条件下,液相-气相相互转化时会发生体积和密度突变。而在比它高的温压条件下,体积随温压的变化是连续的,液相与气相的界限消失。因此,液相-气相边界的终点被称为临界点,温压高于临界点的相态就称为超临界流体。由于超临界流体具有中等的密度和分子间距,超临界流体的某些性质(如粘度)类似气体,而其他一些性质(如溶解物质的能力)又与液体相似。许多地质样品中的富水流体包裹体就是在超临界条件下捕获的单相流体,后来由于温压降低分离成气液两相(蒸汽和卤水)。

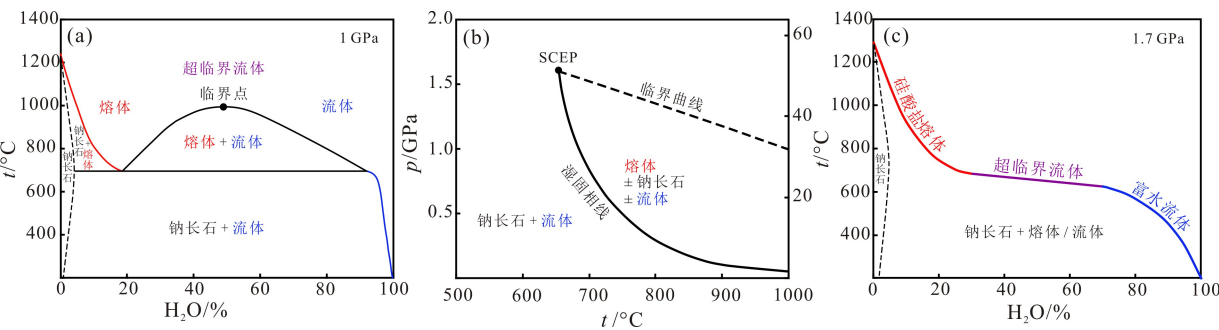
在地球科学中,超临界流体的概念后来被推广到矿物- H_2O 二元体系乃至多组分岩石- H_2O 体系。地壳和地幔的主体是硅酸盐矿物,随着温压的升高,硅酸盐矿物在水中的溶解度显著增大,水在硅酸盐熔体中的溶解度也同样如此。因此,很早就有人设想在足够高的温压条件下水和硅酸盐之间的混溶隙会消失,从而达到完全混溶 (Kennedy et al., 1962; Boettcher and Wyllie, 1969)。Shen 和 Keppler (1997) 利用水热金刚石压腔研究钠长石- H_2O 体系,首次直接观测到富水流体和硅酸盐熔体趋向均一化、最终形成单相流体的过程(图 1)。这种单相流体的化学组成等同于实验初始物(硅酸盐和 H_2O 各占 $\sim 50\%$, wt., 下同),在比临界点(流体和熔体的溶线的顶点)更高的温度下才能形成(图 2a),因此也被称为超临界流体。对于矿物- H_2O 二元系(其实由于矿物存在不一致溶解现象,很多体系只是近似为二元系),临界温度一般会随压力升高而降低,不同压力下的临界点连接成一条临界曲线,这条临界曲线与矿物的湿固相线(也称水饱和固相线,由不同压力下的起始熔融点构成)相交,交点称为第二临界端点 (SCEP, 图 2b)。在比第二临界端点更高的压力下,等压相图变得十分简单(图 2c),不再



压力为 1.45 GPa , 腔体直径约为 $400\text{ }\mu\text{m}$ 。据 Shen 和 Keppler (1997)

图 1 水热金刚石压腔中 $NaAlSi_3O_8-H_2O$ 体系硅酸盐熔体(圆球状)与富水流体均一化形成单相超临界流体

Fig. 1 Homogenization of silicate melt (sphere) and aqueous fluid phases of the $NaAlSi_3O_8-H_2O$ system giving rise to the formation of single-phase supercritical fluid, observed in a hydrothermal diamond anvil cell



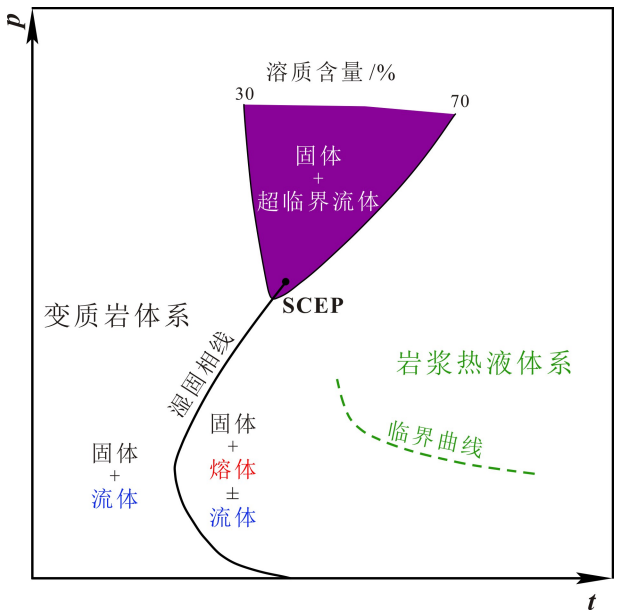
(a) 1 GPa 等压相图,水饱和条件下在约 $700\text{ }^{\circ}C$ 发生熔融;(b) 湿固相线和临界曲线相交于第二临界端点(SCEP)的 $p-t$ 相图;
(c) 1.7 GPa (超过 SCEP) 等压相图,与钠长石共存的液相随温度升高从富水流体经超临界流体阶段转化为含水硅酸盐熔体

图 2 $NaAlSi_3O_8-H_2O$ 体系相图

Fig. 2 Phase diagrams of the $NaAlSi_3O_8-H_2O$ system

存在固定的熔融温度。随着温度的升高,与矿物共存的液相中的硅酸盐溶质含量持续增大,液相成分从富水流体渐变成硅酸盐熔体。当硅酸盐和H₂O的占比为30%~70%时,均可称为中间成分超临界流体,简称超临界流体(Ni et al., 2017)。

多组分岩石-H₂O体系的临界曲线与湿固相线一般并不相交(Hack et al., 2007)。对于以固相为主变质岩体系,流体成分主要受湿固相线控制,湿固相线终止(更准确地说是逐渐消亡)在SCEP。在低于SCEP的压力下,岩石在低温下与富水流体共存,在高温下与熔体共存(图3)。在高于SCEP的压力以及中等温度条件下,可以形成超临界流体。俯冲板片在俯冲带深部有可能释放出这种超临界地质流体(Manning, 2004; Hermann et al., 2013)。而对于岩浆热液体系,更适宜采用临界曲线判断是否可以形成超临界流体(Sowerby and Keppler, 2002)(在矿床学中也称为浆液过渡态流体)。



湿固相线与临界曲线不相交,但仍比照矿物-H₂O体系将湿固相线的终点称为第二临界端点。变质岩体系中的液相属性主要取决于湿固相线和 SCEP 的位置,在基本位于 SCEP 之上的阴影区形成溶质含量在 30%~70%范围的超临界流体。在岩浆热液体系中,临界曲线之上只存在单相流体,这种流体可以是超临界流体(浆液过渡态流体)

图 3 多组分岩石-H₂O 体系相图

Fig. 3 Phase diagram of the multicomponent rock-H₂O system

2 超临界流体的形成条件

超临界流体的形成条件主要取决于临界曲线和湿固相线(及其终点 SCEP)的位置。前人通

过高温高压实验,考察了不同岩石-H₂O 体系的临界曲线和湿固相线。如前所述,临界曲线一般具有负的 p - t 斜率。当岩石的化学组成从长英质向镁铁质变化时,临界曲线向更高的温压移动,指示镁铁质体系中形成超临界流体要求更高的温压条件(Ni et al., 2017)。当岩浆热液体系中含有较多的 F、B、Na 等易溶于熔体的组分时,临界曲线向更低的温压移动,可在低于 1 GPa 压力下形成超临界流体(Sowerby and Keppler, 2002)。

由于难以从高压实验淬火产物中区分富水流体和熔体,不同的熔融实验研究获得的湿固相线存在较大差别,对于玄武岩和橄榄岩等富镁铁体系来说尤其如此(Kessel et al., 2005a; Till et al., 2012; Green et al., 2014)。由临界曲线和由水饱和固相线约束的 SCEP 压力也存在很大争议(Mibe et al., 2011)。综合现有的研究结果判断,变长英质或泥质岩体系的 SCEP 位于约 4 GPa,变玄武岩体系的 SCEP 可能位于约 5 GPa,橄榄岩体系的 SCEP 压力更高。关于超临界流体形成条件的更详细讨论见倪怀玮等(2020)。

3 超临界流体的物理性质和地球物理效应

针对超临界流体物理性质的实验和计算研究仍相当稀少。Audétat and Keppler(2004)测量了超临界流体的粘度,发现其低于硅酸盐熔体,而略高于富水流体。实验结果反映超临界流体的结构聚合度也介于熔体和富水流体之间。笔者推测超临界流体的密度行为与粘度类似,而元素扩散系数则刚好相反,即富水流体中最高,超临界流体次之,熔体中最低。硅酸盐熔体的电导率随水含量的增大而升高(Ni et al., 2015),而纯水流体的电导率较低。由此推断,超临界流体很可能具有比硅酸盐熔体和富水流体更高的电导率,并在大地电磁测深获得的地球深部电性结构中表现出显著的电导率异常。板片脱水致裂一直被认为是引发俯冲带中深源地震(震源深度大于 70 km)的重要机制之一(Green II and Houston, 1995)。根据物相关系推断,板片脱出的可能并不是富水流体,而是含有更多溶质的超临界流体。关于超临界流体物理性质实验研究的更详细讨论见高春晓等(2020),分子模拟计算和微观结构研究见孙义程(2020)。

4 超临界流体对元素的迁移和成矿作用

超临界流体对元素极强的溶解迁移能力是其受到高度重视的重要原因。Kessel 等(2005b)对俯冲玄武质岩石与所释放流体之间的元素分配行为开展了实验研究,发现超临界流体可以将除重稀土元素之外的多种元素(包括难溶于富水流体的高场强元素)富集超过 10~100 倍,从而有效地将元素从俯冲板片迁移至地幔楔。Chen 等(2018)更系统地研究了俯冲带超临界流体对 Ti、Nb、Ta 等高场强元素的溶解迁移能力。超临界流体很可能是促成俯冲带物质循环的重要介质。关于俯冲带超临界流体迁移元素的更详细讨论见熊小林等(2020)。

基于矿床样品的流体包裹体研究,Thomas 和 Davidson (2016)指出:超临界流体具有低密度、低粘度、高扩散系数、强活动性、强润湿性和强反应性等特殊性质,便于它从岩浆体系中迁移和富集元素,进而形成伟晶岩和伟晶岩金属矿床。关于超临界流体成矿作用的更详细讨论见王国光等(2020)。

5 超临界流体活动的地质记录

超临界流体具有非常强的物理和化学活性,经历地质过程中的温压条件变化后通常较难在自然样品中保存。然而,对岩石和矿床样品的细致研究仍可初步识别出反映超临界流体活动的迹象和证据。研究表明,大陆俯冲带超高压变质岩及相关脉体中产出的多相固体包裹体很可能是超临界流体的残留物(Ferrando et al., 2005; Zhang et al., 2008)。脉体中的一些特征矿物(特别是关键副矿物)也可以反映超临界流体对不同类型元素的迁移能力以及超临界流体活动的空间和时间尺度。受超临界流体交代的地幔楔橄榄岩可能保存了与受富水流体或熔体交代有别的地球化学特征。俯冲板片内部不同岩性界面也保存了超临界流体活动导致元素迁移及同位素分馏的记录(Huang and Xiao, 2015)。另外,伟晶岩中的流体包裹体也可提供超临界流体活动的直接证据(Thomas and Davidson, 2016)。基于已有研究,肖益林等(2020)系统介绍了各种自然样品中保存的超临界流体活动地质记录。

6 总结与展望

具有特殊物理化学性质的超临界流体很可能是主导地球深部元素迁移的一种关键介质。超临界流体的活动也有潜力引发一系列的地质和地

球物理效应,如形成金属矿床和引发中深源地震等。然而,超临界流体只有在较高的温度和压力条件下才能形成和保持稳定,而且具有复杂的微观结构和超常规的物理化学活性,这些因素为通过高温高压实验、分子模拟计算和天然样品来研究超临界流体带来巨大的挑战,严重制约了我们对超临界流体性质和效应的认识,亟需变革性实验和计算技术突破。在近期内有望取得重要突破的方向包括:①高温高压实验技术与同步辐射等分析测试技术密切结合,原位测量超临界流体的微观结构、物理性质和化学组成;②第一性原理与机器学习相结合,实现对超临界流体的多尺度计算模拟,获得更精确的微观结构和物理化学性质计算数据;③通过对大量天然岩石和矿床样品以及地球物理探测资料的对比研究以及与实验和计算结果的相互印证,建立自然界超临界流体活动的定量识别指标。在此基础上,有望查明超临界地质流体的形成与演化机制,更清晰地揭示超临界流体活动引发的资源、灾害和环境效应,为国家战略矿产资源勘探和地质灾害防控提供理论指引和技术支撑。

参考文献(References):

Audétat A, Keppler H. 2004. Viscosity of fluids in subduction zones. *Science*, 303(5657): 513-516

Boettcher A L, Wyllie P J. 1969. Phase relationships in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ to 35 kilobars pressure. *American Journal of Science*, 267(8): 875-909

Chen W, Xiong X L, Wang J T, Xue S, Li L, Liu X C, Ding X, Song M S. 2018. TiO_2 solubility and Nb and Ta partitioning in rutile-silica-rich supercritical fluid systems: Implications for subduction zone processes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(6): 4765-4782

Ferrando S, Frezzotti M L, Dallai L, Compagnoni R. 2005. Multiphase solid inclusions in UHP rocks (Su-Lu, China): Remnants of supercritical silicate-rich aqueous fluids released during continental subduction. *Chemical Geology*, 223(1-3): 68-81

Green D H, Hibberson W O, Rosenthal A, Kovács I, Yaxley G M, Falloon T J, Brink F. 2014. Experimental study of the influence of water on melting and phase assemblages in the upper mantle. *Journal of Petrology*, 55(10): 2067-2096

Green II H W, Houston H. 1995. The mechanics of deep earthquakes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23: 169-213

Hack A C, Thompson A B, Aerts M. 2007. Phase relations involving hydrous silicate melts, aqueous fluids, and minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65(1): 129-185

Hermann J, Zheng Y F, Rubatto D. 2013. Deep fluids in subducted continental crust. *Elements*, 9(4): 281-287

Huang J, Xiao Y L. 2015. Element mobility in mafic and felsic ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Dabie UHP orogen, Chi-

na: Insights into supercritical liquids in continental subduction zones. *International Geology Review*, 57(9-10): 1103-1129

Kennedy G C, Wasserburg G J, Heard H C, Newton R C. 1962. The upper three-phase region in the system $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *American Journal of Science*, 260(7): 501-521

Kessel R, Ulmer P, Pettke T, Schmidt M W, Thompson A B. 2005a. The water-basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400 °C. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3-4): 873-892

Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. 2005b. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth. *Nature*, 437(7059): 724-727

Manning C E. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(1-2): 1-16

Mibe K, Kawamoto T, Matsukage K N, Fei Y W, Ono S. 2011. Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(20): 8177-8182

Ni H W, Hui H J, Steinle-Neumann G. 2015. Transport properties of silicate melts. *Reviews of Geophysics*, 53(3): 715-744

Ni H W, Zhang L, Xiong X L, Mao Z, Wang J Y. 2017. Supercritical fluids at subduction zones: Evidence, formation condition, and physicochemical properties. *Earth-Science Reviews*, 167: 62-71

Shen A H, Keppler H. 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite- H_2O system. *Nature*, 385(6618): 710-712

Sowerby J R, Keppler H. 2002. The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite- H_2O system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143: 32-37

Thomas R, Davidson P. 2016. Revisiting complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids, and the extreme enrichment of some elements in the supercritical state-Consequences for the formation of pegmatites and ore deposits. *Ore Geology Reviews*, 72: 1088-1101

Till C B, Grove T L, Withers A C. 2012. The beginnings of hydrous mantle wedge melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163(4): 669-688

Wagner W, Pruß A. 2002. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2): 387-535

Zhang Z M, Shen K, Sun W D, Liu Y S, Liou J G, Shi C, Wang J L. 2008. Fluids in deeply subducted continental crust: Petrology, mineral chemistry and fluid inclusion of UHP metamorphic veins from the Sulu orogen, eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(13): 3200-3228

高春晓,毛竹,吴忠庆. 2020. 超临界地质流体的物性. *矿物岩石地球化学通报*, 39(3): 479-489

孙义程,王天华,刘显东,张志刚,吴忠庆. 2020. 超临界地质流体的分子模拟:进展与展望. *矿物岩石地球化学通报*, 39(3): 490-501

倪怀玮,王沁霞,张力,郭璇,李万财,高晓英. 2020. 超临界地质流体的形成条件. *矿物岩石地球化学通报*, 39(3): 472-478

王国光,倪培,潘君屹. 2020. 花岗质岩石相关成矿系统的流体作用. *矿物岩石地球化学通报*, 39(3): 463-471

肖益林,陈仁旭,陈伊翔,李继磊,王洋洋,郭顺,夏春鹏. 2020. 自然界岩石样品中的超临界流体记录. *矿物岩石地球化学通报*, 39(3): 448-462

熊小林,倪怀玮,陈伟,阮梦飞,王锦团,刘星成,李立. 2020. 俯冲带超临界流体的元素迁移作用. *矿物岩石地球化学通报*, 39(3): 502-508

(本文责任编辑:龚超颖;英文审校:张兴春)