第 18 卷 第 3 期
1996 年 8 月 (352～357)

地 震 学 报
ACTA SEISMOLOGICA SINICA

Vol. 18, No. 3
Aug., 1996

地壳内高导层成因、高温高压下卤水物态及其电导率(二)*

徐常芳

(中国北京 100029 国家地震局地质研究所)

摘要 探讨了地壳内高导层的碳膜成因说和卤水成因说，中下地壳存在卤水，卤水使碳膜连通，增大了岩石的电导率，因而认为卤水是形成壳内高导层的关键物质，进而探讨了不同浓度的卤水在高温高压下的物态及其电导率变化规律，以及壳内高导层中卤水的封存机制. 壳内高导层是壳-幔流体演化形成的.

主题词 高导层 高温高压试验 电导率 超临界流体

地震学报 ACTA SEISMOLOGICA SINICA

引言

Čermák 和 Laštovičková(1987)研究了不同温度和压强条件下各种岩石的电导率，发现酸性、基性和超基性岩的电导率皆随温度升高呈增大趋势. 大地电磁测深探测表明，中下地壳高导层的电导率小于 10 Ω·m. 因此，可以推断，地壳内高导层不是由岩性的差异造成的，而是由岩石内所含高导物质造成的. 人们推测主要由两类高导物质引起岩石的电导率降得如此之低，它们是水流体或石墨.

1 壳内高导层碳膜成因说

中下地壳的游离碳有两个来源：① 上地壳中的有机成因碳被携带到中下地壳；② 富 CO_2 流体通过还原反应生成游离碳. 第一种成因被认为可能性极小(Hyndman *et al.*, 1993). 第二种碳的来源能否形成高导层存在疑问.

Watson 和 Brenan(1987)的实验结果表明，CO_2 流体在岩石中的湿润角 $\theta>60°$；不存在连通性，意味着由其生成的游离碳通过扩散才能形成连通膜. 但是，碳的扩散率极低，约等于 10^{-15} m^2/s，难以形成连通的碳膜(Camfield *et al.*, 1989). 大部分非沉积成因碳，的确显示为互相不连通的自形晶，与理论及实验结果一致(Duba, Shankland, 1982). 一些被确认为来自下地壳的钙长石和片麻岩样品，通过俄歇(Auger)光谱观察，发现石墨集中在岩石晶粒角落里，不具连通性(Frost *et al.*, 1989; Mareschal *et al.*, 1992). Katsube 和 Mareschal(1993)提出了“导体崩溃模型”(broken conductor model)，认为岩石被推到上地壳

* 国家地震局 85-05 项目资助课题.
1995-06-19 收到初稿，1995-09-04 收到修改稿并决定采用.

过程中产生了裂隙，裂隙破坏了碳膜的连通性，从而使含碳的岩石电导率降低. 这种观点与人们通常的观点不一致. 人们通常认为上地壳岩石的高导特性是由丰富的裂隙和孔隙造成的. 裂隙的发育及其与断裂的连通，必然会造成水流体的灌入，使岩石电导率升高. 因此，“导体崩溃模型”需要更充分的理论和实验依据.

2　壳内高导层卤水成因研究

Hyndman 等(1993)认为，壳内高导层是超临界卤水造成的，但是物理学和物理化学基本概念告诉我们，水超过临界温度是真正气体，而不电离的气体是不导电的. 因此，深入探讨高温高压下水的物态及电解质水溶液的导电特征是探讨壳内高导层卤水成因的关键.

物质超临界状态的研究最早开始于 19 世纪初. 1821 年法国科学家 Baron Charles Cagniard dela Tour 发现液态物质超过某一定温度以后，呈气液不分状态. 水的 p-t 相图一般为示意图，超过临界点后，不再分气相和液相，被称之为超临界流体. Robert 等(1991)给出水的临界温度为 374℃，临界压强为 221×10^5 Pa.

2.1　物质超临界物态

从材料科学或热力学角度考虑，物质的相是一种完全均匀的，并且与具有不同性质的其它相可以用物理方法加以区分的物质聚集态. 目前，对于超临界水属于何种物态或相态有三种观点：① 水超过临界温度后呈气态. Яворский 和 Детлаф(1974)认为，无论施加多大压强不能使其液化；② 水超过临界温度以后，气液不分，形成一个相，叫作超临界流体(super critical fluid)(Robert *et al.*，1991)；③ 水温水压超过临界点以后，改变压强可以使气态连续地变为液态或液态连续地变为气态，而无沸腾现象发生(Vratislav，1992). 如果以 Franck(1970)给出的“水的温度-密度关系图”(图 1)为依据，分析以上三种观点，可发现它们皆不完善.

根据图 1，对于 600℃的水，当压强等于 22/0.1 MPa 时，水的密度约等于 0.05 g/cm^3，比常温常压下水的密度小约 20 倍，应该认为这种水是气态水，也不是气液不分的水；如果将压强降为 0.1 MPa，可近似将其视为理想气体. 如果保持温度等于 600℃，将压强增至 10^3 MPa，水的密度约等于 1 g/cm^3，比水的临界密度大 3 倍多，将这种水视为液态水或气液不分水更合适.

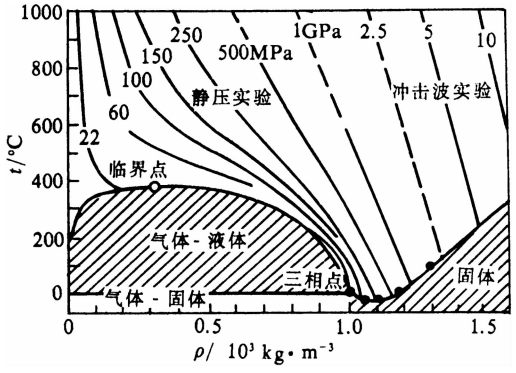

图 1　水的温度-密度关系图
(据 Franck，1970)

第三种观点认为，水温超过临界温度以后，改变压强可使其在气液态之间转变. 那么，在何种温压条件下水呈气态？何种温压条件下水呈液态？超临界气态和液态水的物理性质有什么差别？以及这种差别对岩石高温高压实验及地球物理探测结果会产生什么样的影响？这些问题对于解释地壳电性结构和壳内高导层的形成十分重要.

http://www.dizhenxb.org.cn

2.2 超临界气态和液态水

根据实验给出的结果，笔者提出了超临界气态水和液态水的概念. 众所周知，对气液两相共存的密封水加温加压，当趋近临界点时，蒸气的密度越来越大，而液态水受热膨胀，密度越来越小；到达临界点时，气态水和液态水的密度相等，气液两相由重力造成的界面消失，出现了气液不分的状态. 如果水温超过临界温度，例如400℃，增大压强，使其密度足够大，可以推断，能够得到超临界温度下的液态水；同样，温度不变，减小压强，可以得到低密度的气态水. 由此可以推测，水温超过临界温度后，存在一条界线，笔者称其为临界温度线，该线为高温、低压条件下，超临界液态水的消失线.

笔者认为，由于纯水电离度很低，测试十分困难，而高温高压下气态水和液态水对NaCl的溶解度比较高，因而可以根据气态溶液不导电，液态溶液电导率比较高的性质，用实验方法划分超临界气态水和液态水. 图2为0.01 mol/kg的NaCl水溶液在不同温压条件下的电导率值. 这一浓度相当于NaCl的质量分数为0.05 %，远小于临界温度下气相NaCl溶液的饱和浓度. 例如，400℃时，气相溶液的饱和NaCl的质量分数约等于3 %.

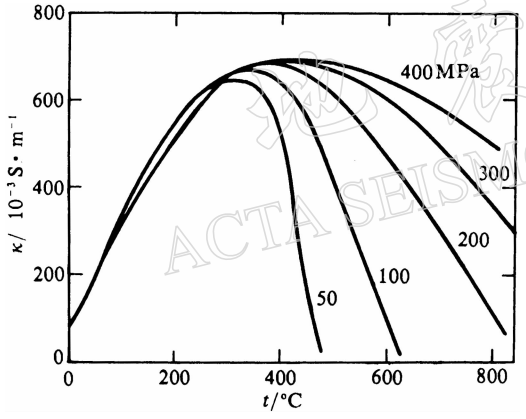

图2 0.01 mol/kg的NaCl溶液电导率等压线与温度的关系(据Quist，Marshall，1968)

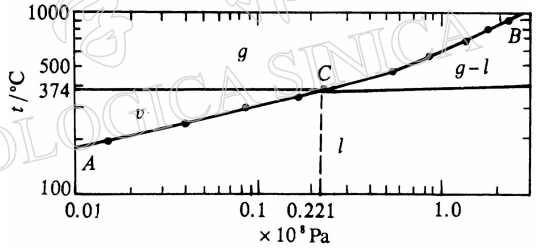

图3 高温高压下水的物态分区图

由图2可以看出，当温度低于300℃，随着温度升高，电导率线性上升；温度相同，压强不同，电导率差别很小. 各条曲线在300～400℃有个极大值；压强增大，则极大值的温度较高. 对于50 MPa等压线，当温度等于490℃时，溶液的电导率趋近于零；对于200 MPa等压线，当温度等于850℃时，其电导率趋近于零. 此实验结果表明，如果压强高于水的临界压强，温度接近水的临界温度时，开始产生气态溶液，使导电离子减少；随着温度升高，气态比例也升高，超过一定温度，液态水溶液全部气化；其电导率趋于零 . 将电导率等于零的温压值绘到水的 p-t 相图上得到图3.

图中 C 为水的临界点；AC 为气液两相共存不混溶区，即气液两相线；CB 为液相消失线；l 为液相区；v 为蒸气区；g 为超临界气相区，g-L 为超临界气液混溶区.

2.3 稀NaCl溶液改变浓度对电导率的影响

图4绘出了NaCl摩尔浓度分别为0.01 mol/kg(相当于NaCl的质量分数为0.05%)和0.1 mol/kg(相当于NaCl的质量分数为0.50 %)的溶液在不同温压条件下电导率的变化.

由图可见，两组曲线具有相似的形态，曲线的极值均约在300～400℃之间. 在低温

段，每一组曲线基本重合；在高温段，对每一组曲线，不同压强具有不同的变化特点．当温度和压强固定，而改变浓度时，如果浓度增大 10 倍，则电导率也相应增大约 10 倍．两组曲线，尽管 NaCl 浓度相差 10 倍，但是，在压强相同的条件下，电导率趋近于零的温度基本相同．

以上结果表明，对于低 NaCl 浓度的水溶液，电导率极值区间温度基本相同．如果壳内高导层含有低浓度卤水，则尽管浓度不同，其极值点的温度相差不大，约等于 400℃．因此，我们称壳内高导层为临界温度高导层(徐常芳等，1994)．

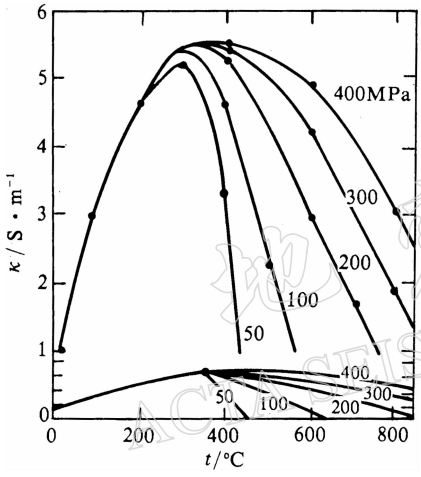

图 4　浓度分别为 0.01 和 0.1 mol/kg 的 NaCl 溶液电导率等压线与温度的关系
［据 Quist 和 Marshall(1968)有关图改绘］

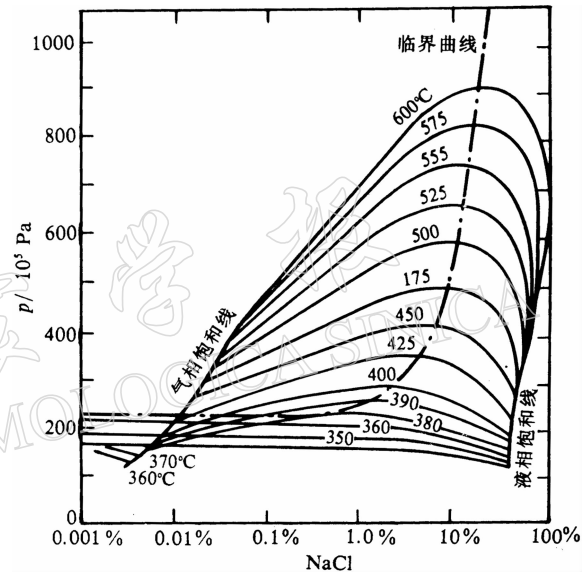

图 5　NaCl-H_2O 体系的浓度-蒸气压图
［据苏尔莱和肯尼迪(1962)］

2.4　高浓度 NaCl 溶液的临界温度

由图 5 可见，不同浓度的 NaCl 溶液，其临界温度不同，浓度越高，临界温度越高．笔者将临界温度线上的温压值绘于图 3 发现，由此得到的临界温度线与根据稀 NaCl 溶液电导率等于零所得到的临界温度线是重合的．此结果表明，增大水中 NaCl 的浓度，可提高盐水气液不分的临界点．

对于浓 NaCl 溶液，如果温度等于临界温度，并保持不变，而改变压强，当压强小于临界压强时，会产生气、液两相不混溶的溶液；当压强高于临界压强时，则为液态溶液．如果 NaCl 浓度固定，则超过临界温度后，在临界温度线上的溶液为饱和气相溶液；对于线上某一点，如果降低温度或增大压强，会产生成气、液两相混溶的均一化溶液；而如果升高温度或减小压强，则会生成气、液两相不混溶的溶液，在一定条件下，能产生固态盐，出现气、液、固三相共存的状态．

卤水的以上性质对壳内高导层的形成有重要作用．例如，当中下地壳中含水矿物在增温或降压条件下脱水时，刚脱出的水是纯水，其物态为气相或气液混溶相，电导率很低，

不会生成高导层. 这种水只有通过在岩石中运移，不断淋滤、溶解岩石中所含的强电解质，当电解质浓度升高，温度降到临界温度附近，而且压强又高于临界压强的条件下，卤水才具有最高的电导率. 因此可推断，壳内高导层中的水是来自下伏地壳或地幔的、富含有各种矿物的卤水.

2.5 高温高压下含盐水岩石的电导率实验

对于壳内高导层的卤水成因说，其关键的实验依据是，高温高压下含卤水岩石在密封容器里的电导率实验. Paul(1990)首先做了这种实验，条件如下：压强为 2×10^2 MPa，温度为 25～900℃，卤水为常压下 25℃饱和盐水. 实验结果显示，花岗岩和花岗闪长岩电导率随温度的变化规律与同压强下 0.1 mol/kg 的 NaCl 水溶液的变化规律一致，即 25～350℃电导率随温度上升而增大，350～400℃出现极大值，继续加温，电导率减小，并渐趋于零. 实验表明，在中下地壳温压条件下，岩石中的自由水为气液不分卤水，岩石的电导率主要决定于强电解质在水中的浓度和电离度，如果卤水浓度保持不变，流体压强和温度的改变能改变电解质的电离度，并对于岩石的电导率有很大的影响. 例如，降压和升温将会增大超临界气液混溶卤水中气态卤水的比例，从而使岩石的电导率降低. 大地震前后，由于壳内流体的迁移和温压变化，使地壳电性结构发生了变化.

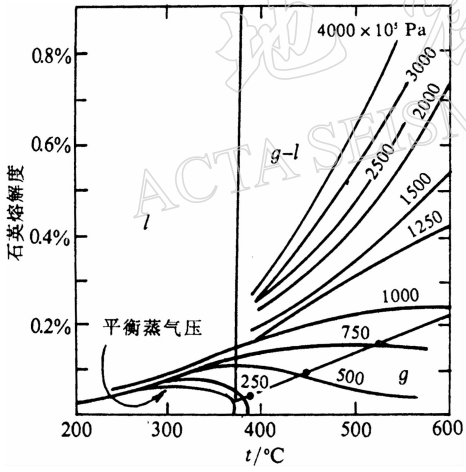

图 6 石英在水中的溶解度和物态分区
[据威利等(1964)石英溶解度图改绘]

2.6 高温高压下石英水溶液的临界性质

壳内高导层的形成不仅需要有卤水的生成条件，还必须存在卤水的封存条件. 笔者将超临界水在不同温压下的相态分区特征绘在石英水溶液溶解度图中(图 6). 由此可得到三个区，其中，l 为液相区，g-l 为超临界气、液混溶区，g 为超临界气相区. 由图可见，在 g 区中，石英的溶解度很低，并且随温度升高而下降，在 g-l 区中，当温度固定，压强越高，石英的溶解度越高，溶解度可变化十几倍；当压强固定时，随着温度升高，溶解度升高；压强不同，曲线斜率差别很大，压强越高，曲线斜率越大.

以上石英在水中溶解度的性质表明，对于温度约等于 400℃、压强约等于 6×10^2 MPa 的壳内高导层，如果构造运动使壳内高导层的上覆脆性岩层产生破裂或裂隙，减压会造成石英溶液发生相分离，水溶液气化，溶解度降低，造成固态石英析出，堵塞裂隙. 可以推断，其它矿物的水溶液也具有类似性质，硅酸盐水溶液的这种性质必然会影响中下地壳岩石学特征和流体的分布特征.

3 结语

国内外大量大地电磁测深的探测结果表明，大陆内一些地区中下地壳存在高导层，并发现壳内高导层和地震活动有一定的关系. 不少学者也探讨了壳内高导层的成因，对其成因有多种解释，例如卤水、碳薄膜和岩石部分熔融等等. 对于个别特殊地区，如火山活动区

或高矿化带，可能存在特殊成因，需要对其进行具体的研究分析．但是在多数情况下，作为一种普遍现象，必然存在一种相同的成因形成机制．本文探讨了壳内高导层的碳膜成因说和卤水成因说，认为卤水是形成壳内高导层的关键物质，主要结论如下：

（1）碳或石墨是高导物质，但是中下地壳岩石中的无机成因碳难以形成连通的碳膜．因而，这类含碳岩石呈高阻特征．如果中下地壳存在卤水，卤水使碳膜连通，能增大岩石的电导率．在这种情况下，卤水是形成壳内高导层的关键物质．

（2）纯水超过临界温度后，在不同的压强下，能够以气态形式或气液混溶形式存在．电解质水溶液的临界温度随电解质在溶液中的浓度增大而升高；超过临界温度以后，在不同的温、压条件下，既能以气、液不混溶的状态存在，又能以气、液混溶的状态存在．在中下地壳温压条件下．低浓度卤水通常以气、液混溶的状态存在，降温和升压能使液态水溶液在气液混溶的水溶液中占的比例升高，从而使其电导率增大．含卤水岩石的电导率，主要决定于其卤水的电导率．因此，壳内高导层是壳、幔流体演化形成的．

岩石圈中含有以水为主的各种流体，高温高压下，流体以超临界状态存在．超临界流体具有更活跃的物理化学性质．中下地壳超临界流体的存在和演化，必然会对岩石的物理化学性质，对岩石圈的演化，对地震的孕育和分布产生很大影响．对此问题将另文讨论．

参　考　文　献

徐常芳，赵国泽，詹燕，1994．壳内低阻层的形成及其与地震的关系．见：刘若新主编，现今地球动力学研究及其应用．北京：地震出版社．100～107

Čermák V，Laštovičková M，1987．Temperature profiles in the earth of importance to deep electrical conductivity models．*Pure Apple Geophys*，**125**：255～284

Camfield P A，Gupta J C，Jones A G，*et al*，1989．Electromagnetic sounding and crustal electrical conductivity structure in the region of the Wopmay Orogen，Northwest Territories，Canada．*Can J Earth Sci*，**26**：2 385～2 395

Duba A G，Shankland T J，1982．Free cabon and electrical conductivity in the earth′s mantle．*Geophys Res Lett*，**9**：1271～1 274

Franck E V，1970．Water and aqueous solutions at high pressures and temperatures．*Pure Appl Chem*，**24**：13～30

Hyndman R D，Vanyan L L，Marquis G，*et al*，1993．The origin of electrically conductive lower continental crust：saline water or graphite? *Phys Earth Planet Inter*，**81**：325～344

Katsube T J，Mareschal M，1993．Petrophysical model of deep electrical conductors：graphite；Lining as a source and its disconnection due to uplift．*J Geophys Res*，**98**：8 019～8 030

Paul G，Vine F J，Ross R G，1990．Measurement of satureted basic and acidic rock electric conductivities at lower crustal temperatures and high pressures．*J high Pressure Res*，**5**：735～737

Quist A S，Marshall W L，1968．Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800℃ and at pressures to 4000 bars．*J Phys Chem*，**72**：684～703

Robert W S，Thomas B B，Anthong A C，*et al*，1991．*Supercritical Water，a Medium for Chemistry*，Special report．C&EN，26～39

Vratislav H，1992．Immiscibility in the system H_2O-CO_2-NaCl：Applications to fluid inclusion thermobarometry．*Neues Jahrbuch Miner Mbh*，**165**：5～17

Watson E B，Brenan J M，1987．Fluids the lithosphere，1．Experimentally determined wetting characteristics of CO_2-H_2O fluids and their implications for fluid transport，host-rock physical properties and fluid inclusion formation．*Earth Planet Sci Lett*，**85**：497～515

Яворский Б М，Детлаф А А（著）；密鼎楔，等（译），1974．物理学手册．北京：科学出版社．249～250

地震学报 ACTA SEISMOLOGICA SINICA