

⑤

26-31 剪切应力作用下晶质矿物的化学行为及其地质意义

刘亮明 吴延之

(中南工业大学地质系·长沙市·410083)

p573

地壳中晶质矿物的化学行为主要分为溶解、固相—固相反应和表面化学行为 3 类,剪切应力作用可以加速和促进这 3 类行为。其原因主要在于剪切应力作用可以改变矿物的晶格结构,增加其内部和表面缺陷。这种影响对于发生于剪切环境的变质作用、成矿作用以及其他各种地球化学作用可能有着重要的贡献。

关键词 剪切应力, 晶质矿物, 溶解, 固相—固相反应, 表面化学

化学行为



岩石与矿物

现代地质科学的成果揭示:地壳岩石中的化学作用和力学作用并不是彼此孤立的,它们之间存在相互作用。联合会际岩石圈委员会(ICL)曾将此种相互作用,作为 90 年代地质科学重要课题的候选方向之一^[1],其重要性不可低估。

地壳中任何一点的应力状态可分解为两个分量—静压分量和剪切应力分量。在地球化学的研究中,对静压分量给予了足够的重视,但对剪切应力分量却重视不够。实际上,地壳岩石中的剪切变形构造十分发育,而且许多矿床(特别是金矿床)以及地球化学作用带(如片麻岩带)与剪切变形构造有着密切的时空关系,这已被众多的学者所论证,并且从不同的角度对它们的成因关系进行了探讨^[2~8]。本文将根据当代地质科学以及固体化学、固体物理、表面化学等学科的研究成果,总结和推断剪切应力对晶质矿物化学行为的影响,并探讨其地质意义。

1 剪切应力作用下晶质矿物的溶解

晶质矿物的溶解是地壳中广泛发育的水—岩反应的重要环节,直接影响到元素的迁移、成矿以及交代蚀变等地球化学作用的进行。

早在本世纪 30 年代,Harker^[8]曾推断剪切应力状态会使晶体的溶解度有十分明显的增加,可以把与饱和溶液相接触的受应力晶体与未受应力晶体看成两种不同的固相,因而不能平衡,物质将从受应力晶体上溶解增加到未受应力作用晶体上去,虽然 Harker 并没有从理论上和实验上对他的这一推断加以论证,但今天要证明他的这一观点并不难。

受剪切应力作用的晶体,其位错密度将随剪切应力的增加而增加^[9,10],在高位错密度的情况下,贮存在位错中的应变能可以明显地增加应变晶体的 Gibbs 自由能^[11,12],从而导致其在水溶液中溶解度的增加。

根据 Hirth^[13]及 Wintsch^[14]的有关公式可以推出,1 摩尔受剪切应力作用的晶体

本文 1995 年 1 月收到,范若芬编辑。
* 本专题受国家教委博士点基金资助。

中的位错所贮存的应变能 $\bar{U}_{disl}$ 可以表示为:

$$\bar{U}_{disl} = \bar{V} \rho \left(\frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} + \alpha \mu b^2 \right) \quad (1)$$

其中 $\bar{V}$ 为摩尔体积, ρ 为位错密度, μ 为剪切模量, b 为伯格矢量, R 为环绕位错应变场的半径, r_0 为位错核的半径, α 为表征位错核所贮存能量的参数。

根据热力学函数之间的关系可知, 1 摩尔该晶质矿物的 Gibbs 自由能可表示为:

$$\bar{G} = \bar{U} - T \bar{S} + P \bar{V} \quad (2)$$

其中 $\bar{U}$ 为内能, T 为绝对温度, $\bar{S}$ 为摩尔熵, P 为压力, $\bar{V}$ 为摩尔体积。在温压条件不变、剪切应力作用主要使晶体产生位错的情况下, 矿物内能的增加可能近似地看成贮存在位错中能量的增加。据 Hirth^[13] 的研究, 位错对熵和体积的影响可以忽略不计, 联系 (1) 和 (2) 便知, 剪切应力作用必然导致晶体 Gibbs 自由能的增加, 而该晶质矿物的活度 (可以近似地看成其溶解度) 为:

$$a = \exp \left(\frac{\bar{G} - \bar{G}_0}{RT} \right)$$

其中 $\bar{G}_0$ 为标准状态的摩尔 Gibbs 自由能, R 为气体常数。所以, 最终结果将导致矿物溶解度的增加。

这种通过增加位错密度提高其溶解度的机制, 在高位错密度的情况下, 对某些矿物 (如石英) 具有十分重要的意义。Wintsch^[14] 根据理论上可行的两种模型参数, 计算在 400℃ 和 300MPa 条件下不同位错密度石英在纯水中的溶解度, 结果得图 1 所示的曲线。从图上可以看出, 当石英的位错密度大于 10^{10}cm^{-2} 时, 石英的溶解度将随位错密度的增大而迅速增加。这也表明强剪切应力作用十分有利于石英的溶解。

地壳岩石中剪切溶解构造的发育, 事实上证明了剪切应力作用对晶质矿物溶解度的影响。

2 剪切应力作用下固相—固相反应

固相—固相反应是地壳岩石变质作用

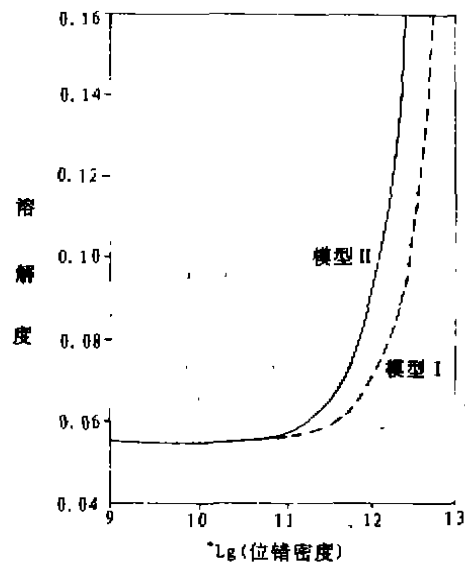


图1 石英在纯水中的溶解度与位错密度之关系
(400℃和 300MPa 条件下)

中最主要的反应。固体化学研究固—固反应时, 没把剪切应力作为一项因素考虑, 这是因为它研究的对象是陶瓷等材料, 是要避免应力的, 但在地壳中剪切应力是不可避免的。虽然许多学者在研究地壳中的固—固反应时, 考虑过压应力引起的构造超压作用^[15~18], 但对剪切应力却未给予足够的重视。

早在本世纪初, Grabenman^[18] 就提出, 剪切应力可以明显地改变单个矿物的稳定场刺激和加速岩石的化学变化和矿物的转化。Harker^[8] 也认为, 剪切应力可以通过改变晶体的原子排列来改变晶体的化学特性, 并会加速岩石化学反应的速率, 有时还会引起一种在其他情况下不能发生的反应。他还注意到蓝晶石、蓝闪石、铁铝榴石、绿帘石等主要产于同变形变质的片麻岩中, 他把这些矿物叫做应力矿物, 其意思是在 $P-T$ 图上, 它们的稳定场的扩大是受剪切应力影响的, 这种扩大甚至是产生一些矿物的必要条件。相反, 另外一些矿物, 如红柱石、堇青石、镁橄榄石等却主要产于未变形的岩石中, 他

把这些矿物叫做反应力矿物,剪切应力减小了它们的 $P-T$ 稳定场,在某些场合甚至降到零。Harker 的这种观点被后来的研究者提出不少质疑^[17,20,22],但有两点是可以肯定的:第一、剪切应力确实可以加速固态岩石的化学反应;第二、某些矿物,如橄榄质糜棱岩中的斜顽辉石,确实只有在强剪切环境中才能生成(实际上也是剪切应力激发和加速了生成这类矿物的变质反应)。

关于剪切应力激发和加速固-固反应,已有不少实验可以证明。Carey Lea 曾在实验中发现:氯化汞转化成氯化亚汞的反应在 7000 大气压的静压力下也不能发生,但在研钵中只需研磨 15 分钟就能发生,这表明剪切应力对激发和加速该反应的重要性。笔者^[21]曾用含铁石英砂岩样品在活塞圆筒式三轴应力实验模具中进行高温高压变形变质实验,结果发现,在相同的温压和实验时间,固体块状样发生了如下化学反应: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{Fe}$,而粉末样品在实验中却没有发生这种反应。其原因在于固体样与强烈的粒内变形相伴随的剪切应力作用大大激发和加速了反应。

与 Harker 研究固态岩石变质反应的同时,固体化学领域也发现:晶体越完整,其反应性能越差,缺乏完整性的地方(点阵缺陷)就是发生反应的部位,这种点阵缺陷包括从原子的点缺陷、位错、层错到象微晶点阵混乱这样的体缺陷、高角度晶界及微晶位错网等^[23]。

从热力学角度来看,晶体越不完整,内部的点阵缺陷越多,其自由能就越高,越有利于其化学变化。剪切应力的作用就在于破坏晶体的完整性,增加其点阵缺陷,从而激发和加速该晶质矿物参与的化学反应。

对于剪切应力作用的这种机制还可以从固-固反应的微观层次加以分析。固相-固相反应,有 3 种最基本的特性变化——条

件传递、物质传输和结构形成^[24]。条件传递是指整个反应体系中温度、压力等量的变化和传播;物质传输是指原子的定向移动;结构形成包括新生晶体成核和相变两种情况。对于地壳中发生的固-固反应,大多可以用图 2 所示模式来概括(尽管反应物可以不限

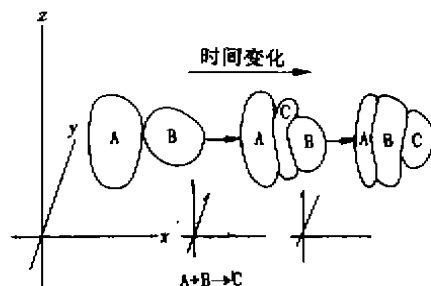


图2 固-固反应的时间进程模型

于两种,生成物也可能不限于一种)。对于这类反应,整个进程可分为:

(1)在相界面发生的过程:①从一相到另一相的物质传输;②两相间的化学反应;③生成物的晶核化及晶核生长。

(2)通过反应生成物层所发生的扩散过程(物质传输)。

可见物质传输在整个反应进程中至关重要,物质传输的速度越快,反应也就会越快。而这种物质传输在很大程度上受晶体内部各种缺陷的分布和性质的影响。固体化学家们把空位引起的原子扩散作为一种主要的物质传输机制;处于邻近空位结点上的原子,当其做热振动时,于某一频率下超过了势能垒而跳入空位中。这样失去原子的原来结点就成了空位,结果形成与空位移动方向相反的原子移动,空位浓度越大越有利于原子扩散。如果受到应力作用,这种由空位引起的原子扩散将会受到剪切应力的影响。假如多晶质集合体中的一个四方形颗粒受外加应力的作用,将会引起如图3所示的空位流动,原子将向相反方向流动。这种流动在晶内进行叫 Nabarro-Herring 扩散蠕变^[25,26],沿边界进行则叫 Coble 扩散蠕

变^[27]。这两种扩散蠕变的结果都是使原子(质点)向张应力方向移动(物质传输)。很显然,差异应力越大(即剪切作用越强)越有利于这种物质传输,从而加速该晶体参与的化学反应。

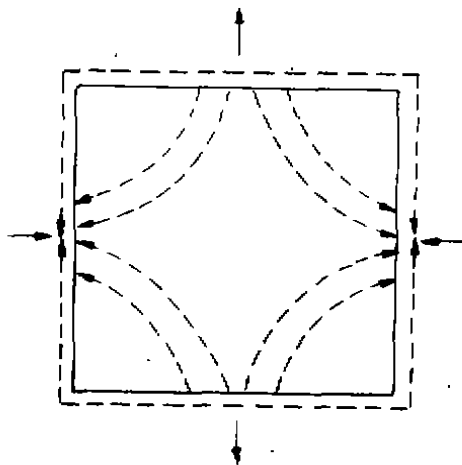


图3 晶体在外应力作用下的空位流动
(引自 Langdon T G.)

剪切应力作用的另一个效果是破坏、更新和扩大晶体与晶体间的接触面,这显然也有利于它们之间的化学反应。

伴随剪切应力作用产生的大量位错及位错在晶体中的传播,肯定对晶体参与的化学反应有影响,至于影响程度和影响机理如何,还有待于进一步研究。

3 剪切应力作用下晶质矿物的表面行为

近年来,地球化学领域发现许多地球化学作用与矿物表面(主要指矿物与水溶液之间的界面)化学行为密切相关^[29]。在水溶液中,矿物表面的化学行为有表面吸附、表面溶解和表面反应。现代地球化学研究成果显示,许多矿床,特别是金矿床,其形成与矿物表面的化学行为有关。许多热液金矿床中金的定位并不象传统的认识那样,是成矿热液温度或压力的变化,或溶液中某一或某些组分活度或逸度的变化,使成矿相达到饱和而

产生沉淀,而是由于寄主矿物对成矿金属离子表面的吸附和反应(表面还原),使得成矿元素在寄主矿物中富集^[30~33]。黄铁矿和石英是 Au 的主要寄主矿物,一般来说,黄铁矿越不完整、越破碎,石英的剪切变形越强烈,其含金就越高。这就促使我们考虑剪切应力对矿物表面化学行为的影响。

晶体表面的化学行为与表面状态密切相关,主要与表面的各种活性位置有关,表面活性位置是指某一具有活性的表面原子基团,如具有“悬空键”(即具有高度电子亲和力的未占成键轨道或具有低电离势的已占成键轨道)的基质晶格的表面原子、离子型晶体的表面阳离子(因未被固体的阴离子所补偿而具有高度的电子亲和力)、具有高电场的部位等。这些表面活性位置与表面缺陷密切相关^[34]。表面缺陷主要有台阶、扭折和位错的表面露头。台阶和扭折部位有利于吸附(化学吸附),因为吸附质能同时与几个基质原子成键。而位错“管”出露的地方,晶体结构极为混乱,可产生一些很活泼的表面原子。Bottoms 和 Lidow 曾证明了闪锌矿台阶表面比非台阶表面更容易吸附 CO₂ 和 O₂, Thomas 也曾证明了固体的位错可作为活性中心而起作用,CO 的歧化反应: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ 首先在位错上进行,反应完毕后,可以观察到 C 在位错处沉积。看来,虽然目前还不能从理论上详细说明晶体表面缺陷对晶体表面化学行为影响的机理,但这种影响肯定是存在的,就在于它可以破坏晶体的表面,增加表面缺陷,从而促进表面化学行为的进行。

对于具有压电性的晶体,如石英,当其受到剪切应力作用时,在某些方向的表面出现电荷^[35],这种表面电荷产生的电场肯定将影响对带电粒子的吸附。

剪切应力对晶质矿物表面化学行为的影响是一个非常复杂的课题,虽然现代表面化学对此未做系统的研究,但已引起不少学

者的注意,著名的表面化学家 A. W. 亚当森^[56]就曾指出:不能忽视晶体的力学历史对晶体表面性能的重要影响。

4 地质意义探讨

从前面的论述可以看出,剪切应力对晶质矿物的各种化学行为所起的作用主要是一种激发、促进和加速的作用,也就是一种影响反应速度的动力学因素。曾有许多学者(如 Winkler)以地质演化历史漫长为由,拒绝考虑动力学因素。实际上,只要这种因素客观地存在,就不可能不起作用。地壳岩石中剪切溶解构造的发育、某些变质作用(如片麻岩的形成)与强剪切变形的密切关系即表明了这一点。

剪切应力作用下晶质矿物化学行为的这种改变,对发生剪切环境的变质作用(区域热变质作用及动力变质作用)及与成矿关系密切的水-岩反应(溶解、沉淀及交代蚀变)具有十分重要的意义。如果在研究与构造变形有密切时空关系的各种地球化学作用时,考虑到剪切应力对晶质矿物的各种化学行为的影响,对与剪切变形构造密切相关的矿床和变质带成因的演化及控制因素将会做出更合理更全面的解释。

剪切应力作用下晶质矿物的化学行为是一全新的研究领域,牵涉到结晶矿物学、地球化学、固体力学、固体化学、固体物理、非平衡态热力学、表面化学等众多的学科,虽然这些学科对这一研究领域都有或多或少的直接的或间接的涉及,但离全面系统的研究还相差甚远。笔者在此将各学科的研究成果和认识进行了综合分析、并作适当推理,这难免不失之偏颇,只希能对开展这一领域的研究起抛砖引玉之作用。这一领域研究工作的开展和突破,将会引起地球化学和矿床学中某些传统观念和认识的转变。

参考文献

- 1 肖庆辉、贾跃明等. 国外九十年代地质科学前沿研究

的态势. 地质科学的机会与挑战, 中国地质矿产信息研究院, 1991, 1~25.

- 2 Miyashiro A. Metamorphism and metamorphic belts, George Allen and Union, London, 1973, 27~28.
- 3 王嘉荫. 应力矿物概论. 地质出版社, 1979, 25~27.
- 4 Phillips G N. Geology and alteration in the golden mile kalgoorlie. Econ. Geol., 1986, 81(4).
- 5 Andrews A J. et al. The Anatomy of a gold-bearing greenstone belt, Red Lake, Northwestern Ontario, Canada. Proceeding of Gold, 1986 Symposium Toronto.
- 6 Cameron E M. Derivation of gold by Oxidative metamorphism of a deep ductile shear zone, Part I. Conceptual model. J. Geoch. Exptl., 1989, (31), 135~147.
- 7 Bonnemaison M. et al. Auriferous mineralization in some shear-zones, a three-stage model of metallogenesis. Mineral Deposits, 1990, (25), 96~104.
- 8 Harker A. Metamorphism. Methuen, London, 1932, 147~151.
- 9 Nicolas A. et al. Grystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks. John Wiley and Sons, New York, 1976, 72~102.
- 10 Kolhatk D. et al. Deformation-induced microstructures, Paleopiezometer and differential stress in deeply eroded fault zones. J. Geophys. Res., 1980, 85 (B11), 6267~6283.
- 11 Green H W. Metastable growth of coesite in high strained quartz. J. Geophys. Res., 1973, (77) 2478~2482.
- 12 Helgeson H C. et al. Summary and critique of the thermodynamic Properties of rock-forming minerals, Am. J. Sci., 1978, (278A), 1~229.
- 13 Hirth J P. et al. Theory of dislocations, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1982, 88.
- 14 Wintsch R P. et al. The Effect of dislocation density on the aqueous solubility of quartz and some geologic implications: A theoretical approach. J. Geophys. Res., 1985, 90(B5), 3649~3657.
- 15 Clark S P. A redetermination of equilibrium relations between Kyanite and Sillimanite. Am. J. Sci., 1961, (255), 641~650.
- 16 Flinn D. Deformation in metamorphism, In: W. S. Fitch and W. G. Flinn, eds, Controls of Metamorphism. Oliver and Boyd, Edinburgh and London, 1965, 46~72.
- 17 Winkler H G G. Petrogenesis of metamorphic rocks.

- 5th ed., Spring-Verlag, New York, 1979, 24~27.
- 18 Heard H C. Effects of large changes in strain rate in the experimental deformation of Yule Marble. *J. Geol.*, 1963(71), 162~195.
 - 19 Grubenman U. Die kristallinen schiefer Borntraeger, Berlin, 1904, 41~43.
 - 20 Turner F J. Metamorphic petrology—mineralogical, field and tectonic aspect, 2nd ed., Hemisphere, New York, 1981, 61~83.
 - 21 刘亮明, 含铁石英砂岩在非等静压高温高压实验中的化学反应—兼论固态岩石变质反应与剪切应力之关系. 桂林冶金地质学院学报, 1994, 14(3), 303~310.
 - 22 Turner F J. et al. Igneous and metamorphic petrology. McGraw-Hill, New York, 1960, 475.
 - 23 久保辉一郎, 固体参与的反应特征. 载于: 无机固态反应. 日本化学学会主编, (董万堂, 董绍俊译), 科学出版社, 1995, 1~6.
 - 24 山口悟郎, 固相—固相反应载于无机固态反应. 日本化学学会主编 (董万堂, 董绍俊译), 科学出版社, 1995, 1~6.
 - 25 Nabarro F R N. Deformation of crystals by the motion of single ions, In: Report of a conference on strength of solids. The Physical Society, London, 1948, 75~90.
 - 26 Herring C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *J. Appl. Phys.*, 1950, (21), 437~445.
 - 27 Coble R L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *J. Appl. Phys.*, 1963, (34), 1679~1682.
 - 28 Langdon T G. 塑性变形机制, 载于 R. H. Wenke 主编, 金振民等译, 变形岩石和金属的优选方位—现代结构分析概念. 中国地质大学出版社, 1991, 141~150.
 - 29 Hochella M F. et al. Mineral—water interface geochemistry. Review in Mineralogy, 1990, (23), 1~16.
 - 30 Cabril L J. et al., The Nature of "invisible" gold in arsenopyrite. *Canadian Mineral.*, 1989, (27), 353~362.
 - 31 Bakken B M. et al. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin Mine, Nevada. *Econ. Geol.*, 1989, (84), 171~179.
 - 32 Starling A. et al. High-temperature hydrothermal precipitation of precious metals on the surface of pyrite. *Nature*, 1989, (340), 298~300.
 - 33 Mitsyuk B M. et al. Gold uptake by silica from dilute chlorite, thiosulfate, and ammoniacal solution. *Geochem. Intl.*, 1991, (28), 852~859.
 - 34 Morrisom S R. (赵壁英, 等译), 表面化学物理. 北京大学出版社, 1984, 26~29, 354~356.
 - 35 秦自楷等, 压电石英晶体. 国防工业出版社, 1980, 93~98.
 - 36 亚当森 A. W. (顾惕人译), 表面物理化学 (上册). 科学出版社, 1984, 255~276.

CHEMICAL BEHAVIOUR OF SHEAR—STRESSED CRYSTALLINE MINERALS AND DISCUSSION OF IT'S GEOLOGICAL IMPLICATION

Liu Liangming Wu Yanzi

Chemical behaviour of crystalline minerals in the crust of earth can be classified into three main sorts: dissolution, solid—solid reaction and surface chemical behaviour, which are all accelerated and enhanced by shear stress. The main reason for this is that the shear stress can change the lattice texture and increase the inside and surface defects of the shear—stressed minerals. This kind of effect of shear stress on chemical behaviour of crystalline minerals may play an important role in metamorphism, mineralization and other geochemical reaction in the shear setting.

Key words: shear stress, Crystalline mineral, dissolution, solid—solid reaction, surface chemistry