

探测地球深部极端条件下物质

张荣华, 胡书敏, 张雪彤

国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 地球化学动力学实验室,
中国地质科学院矿产资源研究所, 北京百万庄 26 号, 100037

为了探测外太空和地球深部行星内部高温高压状态下物质和寻求新的资源,认识极端条件下地球深部高温高压物质的性质是首要任务。这需要不断发明研制新探测仪器,利用新的实验方法和技术去解决面临的新问题。多年来,我们注意到两个关键性问题。一个是极端条件下原位观察和测量物质性质。另一个是,考察地球系统里不断发生的流动反应和非平衡的过程。极端条件下物质的原位观测和高温高压过程分析化学是两个重要方面。我们创建了中国第一个地球化学动力学实验室和高温高压流体实验室。多年来,重点发展高温高压原位观测流体和流动反应动力学实验领域。“高温高压流体和流动反应原位观测装置、方法、整合技术”(2010 年度国家技术发明奖二等奖,获奖者:张荣华)项目中,研制发明一系列实验探测地球深部流体的仪器、方法和技术,发明带来许多新科学发现。

高温高压原位观测包括“窗口观测”和“传感器”。这些装置再与高温高压流动反应动力学实验结合,无疑会给我们创造了很多认识极端条件下物质的新机遇。

1 高温高压原位直测,探测研究地球深部流体

“窗口观测”和“传感器”结合起来,探测研究地球深部流体。

1.1 高温高压化学传感器

制作新的高温高压化学传感器,使它们适于 0-400°C/40MPa (或更高温压,如 600-800°C) 原位测量流体 pH, H₂, H₂S, Eh 等参数。它们是固体传感器,例如由 Zr/ZrO₂ 电极为核心组成集成化高温高压化学传感器: pH、H₂、H₂S 和 Eh 化学传感器。Zr/ZrO₂ 电极是国际第一次成功作为高温高压化学传感器使用,优于国际界 YSZ/HgO/Hg 电极 (国家发明专利)。有新结构和新工

艺,其创新在于可在大温度范围连续使用,体积小,稳定性强,长寿命。适于整体的直接投入极端环境下使用。我们的制作方法是专利,是在 Zr 金属上面制作 ZrO₂ 膜。并且发现纳米膜材料性质与电化学性质关联。

同时,发明了多种类高温高压化学传感器检测标定实验平台:适于液固两相系统,或气液固多相系统。这种传感器可以容易地放入高压釜,在反应过程中测量高温高压流体的化学参数。还可以放在微反应器里使用。于是研制成有高温高压化学传感器的高压釜和流动反应动力学实验装置。

2.2 高温高压窗口装置:直测极端条件下高压高温流体

我们使用金刚石压砧测量超高压下流体和固液气多相系统。可以在红外显微镜下测量高压高温流体。这一金刚石压砧有广角的窗口,能通过窗口红外谱测量。红外谱可以更精细描绘分子结构。还可以在同步辐射光源下使用。因此,通过实验我们发现高温高压下水在临界温度范围的氢键的减弱,水 OH 伸缩振动频率随温度改变(增加),与随压力增加变化的不同(减低)。水里的阴离子、水的盐度都影响水的 OH 伸缩振动频率。过去,我们报道了将水热金刚石压砧联接红外显微镜测量了高温 650°C/3GPa 水溶液红外谱 (Zhang and Hu, 2004)。

发明了可连接紫外可见谱仪的高温高压窗口的微反应装置。体积小,可置入紫外可见谱仪,并连接流动系统。通过石英窗口在 500°C/50MPa 准确测量谱图、流体成分,温度和压力。这是一个微反应器,或者是一个高温高压的流动池。如果连通一个流动反应系统,可以测量流体压力数据。这样一来,全系统的温度、压力、成份等我们全可以测量。

2 高温高压原位观测 流体与反应动力学实验的整合技术方法

我们把高温高压窗口的压力腔、传感器都安置在流动反应装置里,于是实现了原位观测流体与反应动力学

实验的整合。既全面测量高温高压流体成分、谱图、电学参数，又研究反应动力学过程。

研制了 400-500°C/40MPa 或更高温压 (100Ma) 下运行的各种不同类型流动反应装置 (国家发明专利)。同时，安置高温高压化学传感器的高压釜、有观察窗口的反应器、多元气液混合超临界流体反应，及相分离装置；实现既有高温高压化学传感器，又有高温高压窗口原位观测和谱仪连接的流动反应装置的整合技术。

整合技术目的是：可测量高温高压流体的电学参数 (如 pH, H_2 , H_2S , Eh)，同时测量高压高温流体的紫外-可见-红外谱图，在测量溶液成分，进行化学动力学实验。在这种情况下既获得物种性质，又解决了高温高压反应过程中无法连续原位检测、不知道中间产物的难题。这种多种原位观测流体性质和反应动力学实验整合是一个重大突破。

3 地球深部探测实验技术发展带来新的科学发现

使用发明装置取得了大批实验数据和科学发现。集成化高温高压化学传感器已经两次搭载“大洋一号”在南海 3100 米深海试验成功。获得深海化学参数。

我们报道了 Zr/ZrO₂ 电极、H₂ 传感器新结构。Zr/ZrO₂ 电极的 ZrO₂ 是一个纳米膜。发现：纳米膜结构决定了传感器电化学稳定性。(Zhang et al., 2008; 2010)。

研究实例：(1) 高温高压矿物与水反应动力学在临界区的涨落。

在我们地球化学动力学实验室，利用高温高压流动反应装置 (叠层反应器、全混流搅拌反应器)，已经完成大量硅酸盐矿物 (长石、辉石、阳起石、沸石等)、石英和玄武岩、花岗岩等岩石的反应动力学实验研究。获得大批大于 300°C 的矿物/岩石反应动力学数据。发现矿物-流体反应在临界区的反应动力学涨落。在 23MPa 下，硅溶解速率随温度升高直到 300°C。温度再升高，硅溶解速率下降 (Zhang et al., 2000; 2011)。

通常在小于 300°C 时，矿物的金属元素与氢的交换反应机制控制反应过程，一价两价离子容易进入溶液。多数情况下矿物是不一致溶解作用。实验表明反应后的矿物表面出现富硅的淋失层，影响水岩反应的进程。在 >300°C 时，矿物大部分金属的溶解速率下降，硅溶解速率仍比其它金属容易溶解。这时候，溶液里金属元素与硅摩尔浓度比数值，都

低于矿物里的计量比。反应后矿物表面是缺少硅的淋失层 (或铁氧化物)。

水在临界区的性质，可以解释为氢键网络的减弱和破坏，导致水分子不容易打开离子键物质，反而容易打开极性键。因为，水在 300-400°C (压力接近临界压力) 的减低密度、介电常数，导致氢键网络的减弱和破坏。同时，在 300-400°C，从临界压力直到 200MPa，水有最大离子积 (最容易离解)。这也是非氢键起了主要作用。

我们用金刚石压砧，连接红外显微镜，观测水溶液原位直测发现在 >300°C 时，OH 振动频率的突出，证明氢键的弱化和破坏。

(2) 最新研制的大型水热反应动力学实验装置

最新研制的大型实验装置在 2012 年 5 月在地球化学动力学实验室全面运行。实验装置为开放流动体系，可实现的温度压力范围 500°C/100MPa 和 700°C/50MPa。最新的玄武岩-水相互作用实验：25MPa，20-550°C。发现硅的溶解速率最大数值接近 400°C。多数金属的溶解速率随温度升高抵达到一个高峰数值，然后下降。在 >400°C 后硅的溶解速率迅速下降。而此时铁钙等金属几乎溶解速率趋于零。这一实验可以说明自然界水热过程大于 400°C 时的特性质，如许多金属矿石形成于 400°C。这一水岩石相互作用在临界温度区的反应动力学性质，也是由于临界温度区水的性质决定的。

最新研制的大型水热反应动力学实验装置，将使用原位观测流体与反应动力学实验的整合技术方法。二十多年来发明研制的一系列实验装置适于研究地球深部流体、岩石圈水岩相互作用。同样，对于研究极端条件下物质、极端条件下过程分析、材料合成等都具有重大意义。科学发现需要科学家不断研制和发明新仪器，超越过去，面向未来。

致谢：感谢国土资源部和原地质矿产部、科技部、中国地质调查局、基金委立项支持，感谢深部探测技术与实验研究专项 Sinoprobe 的支持。本文由地质调查项目 (k[2013]01-062-014)，国土资源部项目 (SinoProbe-07-02-03, SinoProbe-03-01-2A)，安徽省科技项目 (2010G28)，国家科技重大专项 2008ZX05001-003-005 资助。

参考文献略