

现代海底热液活动模拟实验技术

Experimental simulation technology of seafloor hydrothemal system

李怀明1,2,3,翟世奎1,陶春辉2,3,于增慧1

(1. 中国海洋大学 海洋地球科学学院,山东 青岛 266100;2. 国家海洋局 海底科学重点实验室,浙江 杭州 310012;3 国家海洋局 第二海洋研究所,浙江 杭州 310012)

中图分类号: P736 文献标识码: A 文章编号: 1000(3096)2009-01-0084-06

现代海底热液活动以其特有的循环、成矿机 制、潜在的丰富矿产和基因资源成为近 30 a来地球 科学领域研究的热点^[1-5]。现代海底热液活动涉及 到高温高压的异常环境条件,是一个伴随着剧烈物 理化学变化和生物过程的复杂地质过程。单纯地依 靠深海调查技术已经远远满足不了目前研究的需 要,而且深海调查费用昂贵,实测获得的数据和样 品有限,有些参数甚至无法从野外获得。结合现代 科学技术,构建室内实验平台,模拟热液活动环境 及其作用过程是研究现代海底热液活动这一复杂 地质过程的必要手段之一。实验模拟研究不仅可以 弥补深海调查的不足,深化人们对热液过程的理 解,还可以为数值模拟提供必要的热、动力学参数 并验证数值模拟结果,并能够同数值模拟研究相结 合定量地描述热液活动的机制和过程。

海底热液活动模拟实验技术是在高温高压实验的基础上发展起来的,尽管高温高压实验引入地学研究已经有了100a多的历史,并在20世纪70、80年代得到了快速发展,取得了大量重要成果^[6],但当时的高温高压实验主要用于合成矿物晶体,研究矿物的形成条件,帮助地质学家研究岩石、矿物和矿床的形成过程。自20世纪70年代对海底热液活动的调查取得划时代的发现以后,人们开始意识到海底热液活动研究的重大科学意义和潜在的资源(矿产资源和特有的生物资源)价值,并从各个方面系统地研究海底热液活动的机制和过程。早期

的热液活动模拟实验主要是通过高温高压条件下 的水岩反应实验,探讨热液的形成过程和成矿元素 的物质来源等^[7~11]。随着人们对现代海底热液活动 认知程度的不断加深及科学技术的发展,热液模拟 实验的技术设计思路和实验反应装置的设计都有 了许多新的进展。目前,模拟实验不仅可以精确控 制实验体系反应进程、监测参数变化,还可以在一 定程度上模拟热液活动环境条件和热液作用过程。 作者综述了近年来现代海底热液活动模拟实验技 术主要进展,并在此基础上设计了一套既可以进行 高温高压环境水岩反应模拟实验研究,又可用于热 液羽状体扩散过程研究的新型模拟实验装置。

1 海底热液活动模拟实验技术

近年来,海底热液模拟实验技术取得了许多新 的进展,不同类型的模拟实验装置相继出现。根据 实验过程中热液体系的状态,可以把这些反应装置 大体分为静态半封闭式和开放流动式反应装置两 大类。

1.1 静态半封闭式模拟实验技术

20世纪 60 年代初期, Dickson等^[12]为测定矿物

收稿日期: 2007-07-10; 修回日期: 2008-08-30

基金项目:国家863计划资助项目(2004AA615020);中国大洋协会课题(DY115-02-1-01)

作者简介: 李怀明 (1977-), 男, 山东聊城人, 博士, 从事海洋地球化 学研究, 电话: 0571-81963129, E-mail: huaiming_lee@163.com



溶解度设计了一种特殊的可以在恒温恒压下取得 溶液样品的热液反应装置,其主要特点是反应在柔 韧可变形的聚四氟乙烯样品瓶中进行,然而反应温 度必须低于 275 ℃,否则聚四氟乙烯将发生分解。 为提高反应温度,Rytuba等^[13]将聚四氟乙烯样品瓶 换成金样品瓶,但这种反应器要求每次反应前后焊 封和切开金样品瓶,操作复杂,且金的成本较高。 后来Seyfried等^[14]结合Dickson热液设备原型和全金 样品瓶的优点,设计了一种钛盖-可变形金袋式反应 装置(简称金钛反应器、图 1),基本解决了以上反 应器存在的问题。金钛反应器舱体为柔软可变形的 金袋,顶端用钛质盖密封,容积为 80~100 mL或 200 mL以上, 放入 500~2000 mL左右的高温高压釜中, 周围充填水介质,通过阀门控制的毛细管与外界相 连。每次取样较少,取出样品的体积由围绕在周围 的水体予以补充。通过摇摆和旋转 180°的方式使 反应物充分混合(有时加入金箔以加速混合)。舱 体顶部加钛质滤网将固体样品与液体样品分开。用 压力传感器控制压力,温度由计量控制器控制,并 用镍铬合金热电偶直接插入水中测量温度。该种类 型的反应器最大的优点是它的反应舱是柔韧可变 形的,并可通过阀门控制的毛细管与外界相连。这 种设计使得它允许外部控制其温度和压力,可以在 特定温度和压力条件下对流体取样,随时监控反应 进程,还可以将气相组分从反应器中驱除,但对固 体样品只能在反应结束后回收。金钛反应器是目前最 具有代表性的一种静态半封闭式的模拟实验装置,在 海水与基岩的物质交换, 热液流体运移过程中元素的 热、动力学参数测定,异常条件下有机物的合成等 方面的研究中得到广泛的应用。



研究表明热液流体在循环过程存在着广泛的 相分离现象[15],近年来用于热液体系相分离过程研 究的模拟实验逐渐引起人们的关注。进行相分离过 程模拟实验研究的反应器在设计过程中更多的考 虑如何提取液相和气相样品。例如, 金钛反应器可 以利用两相物质密度的差异,改变其放置方向分别 取得液体和气体样品,但这种取样方式缺点比较明 显,操作复杂,有一定的威胁性,不能够同时获取 两相样品。Shmulovich等^[16]的实验装置(图 2)设 计比较独特,可用于超临界状态下气、液两相过程 中同位素分馏的研究。该装置的主体也是反应部分 为一内部容积 500 mL的高压釜, 大容积可以保证在 不同位置取样时样品的准等压状态。分别设有液相 和气相物质的取样系统,可以同时对反应过程中的 两相样品取样。用于提取样品的毛细钛管的外径为 4 mm, 内径为 2 mm且内嵌有 1.95 mm粗的实心钛 管,这样可以减少毛细钛管内不活动的样品量。实 验过程中利用经过校正的压力变换器和Ni/CrNi温 度传感器监测实验过程中釜体内的压力及不同位 置的温度。



图 2 相分离模拟反应器结构^[16]

1.2 开放流动式模拟实验技术

海底热液循环是一个复杂的动态作用过程,因 此模拟实验装置的设计应该使得实验过程体现出 热液活动开放和动态的本质。同时,实时监测、获 取实验过程中的环境和化学参数(pH、氢逸度和流 体的化学组成等)成为对模拟实验装置新的要求。

Pohl等^[17]报道了一种改进的金钛反应器(图 3)。该反应装置在金钛反应器的基础上,对进样和 取样系统进行了改造,利用流通转化阀、传动轴、



步进马达和取样容器等机械装置不断移走反应样品,从而保持金钛反应器中液体的流动状态。Bignall 等^[18]开发的一套带有样品pH值实时测量系统的流 动式反应装置(图4)则要复杂很多。该装置的主



图 3 可进行流动反应的金钛反应器[17]

体为位于中央的长度为 1 m的管状不锈钢高压容器,体积为 500 mL,横截面面积为 5 cm²,其外部 有 5 个加热块,可以控制整个容器的温度梯度。pH 测定系统内部包括 1 个铂-氢电极,其外部带有 Ag/AgCl(0.1 mol/L KCl)压力平衡参考电极,不与高 温溶液直接接触,该系统通过 3 个毛细管分别与反应器上、中、下 3 部分相连,样品可随时进入pH测 定系统进行测定。Ding等^[19]开发了 1 种用于实时监测的H₂传感器。该传感器利用铂作为氢感应电极,用YSZ(ZrO₂(Y₂O₃))作参考电极。实验过程中把 H₂传感器插入反应器,通过Teflon密封剂,用锥形 密封法完成与反应器的密封,为防止Teflon密封剂 过热,采用冷水循环法冷却。

日本海洋与地球科学技术研究社非常重视热 液喷口处生物和微生物的生活习性和生物过程的 研究,在模拟实验技术开发方面做了大量工作。例 如,Mitsuzawa等^[20]为研究热液环境中微生物的耐





热性设计了一套流动性的反应装置(图 5)。该装置 有两套进样系统,利用高压色谱泵分别把细胞培养 液和新鲜培养液注入反应器,利用甲基硅油浴对培 养液加温,利用水浴对样品进行降温。该反应器的 实验条件可达 400 ℃,3.0×10⁷Pa。

20世纪90年代,出现了1种具有金刚石观测 窗系统的模拟实验装置,X射线吸收微结构光谱 (XAFS)在此类实验装置的应用成为液系统模拟 研究的新趋势。XAFS可以针对具体元素实时测定 溶液中该元素的存在形式,获得其晶体结构信息, 对于更好地认识热液状态下的流体中络合物的本 质,讨论金属物质的搬运和沉淀机制具有重要意 义。由于同步加速器产生的X射线具有高强度、易 调节、低散射和能量范围连续的特点,因此它被引 入高温高压条件下衍射和分光实验,用于观测进入 超临界状态时矿物转换和溶解液相组分的特性。为 保证射线正常照射到样品上,多采取在反应器上开





1 个窗口的方法,为了使穿透射线的能量范围尽可 能宽且射线散射程度降低,多采取金刚石或刚玉作 为窗口物质,但保证窗口物质与金属间密封则比较 困难。Cahill等^[21]采取将部分反应器壁磨薄到 0.4 mm的方法让X射线穿过,避免了窗口物质与金属之间 的密封问题,但能达到的最大反应温度为 230 ℃。 Hoffmann等^[22]的设计比较独特(图 6),在反应舱 体中嵌入抗腐蚀能力强且适于多种化学反应研究 的铂-铱合金,用金刚石作为窗口物质,然后利用挤 压机型设计将金刚石密封到铂铱合金上。金刚石窗 厚 1 mm,直径 3 mm,铂铱合金与金刚石接触面磨 光,内径 2 mm,外径 16 mm,长 2.5 mm,工作条 件可达 1.5×10⁸ Pa, 600 ℃。



图 6 反应器结构^[22]

1.3 其他模拟实验技术

目前,对热液喷口区域进行热液样品的原位观 测,获取热液流体原位的物理和化学性质正成为海 底探测技术开发新的发展方向。开发这些原位探测 技术,例如热液样品保真采样、热液流体的物理和 化学传感器等,都必须以实验室的先行模拟实验为 依托,因为只有在物理化学参数可靠的温压条件下 这些仪器的开发才可能真正具有实际意义。用于这 些用途的反应器以流动反应器装置为主,温度一般 不超过 400 ℃, 压力低于 5.0×10⁷Pa。可以说, 此 类热液反应装置的开发具有极大的潜力,将随着化 学传感器技术的更新而不断更新。例如,目前将高 温高压条件下pH值的现场实时测量用于液相金属 离子络合物以及光子引发的矿物表面电荷问题的 研究,说明玻璃和氢电极电势法在热液领域的有效 性,而陶瓷pH传感器在近似或超临界状态区的应用 和发展,可能会成为未来热液活动研究工作的重要 工具。

现代海底热液活动特有的生态系统不仅为地 球生命的起源和外太空生命的存在提供了证据,其 丰富的基因资源也是蕴藏在海底的宝贵财富。与此 相关的模拟实验研究,包括热液环境中有机物的无 机合成,热液生物,特别是特殊热液细菌的室内培 养和分离成为包括地质学和生物学等多学科领域 学者关注的热点。据报道,英国加的夫大学学者开 发设计出了世界上第一套可以在海底热液环境下 培养并且分离热液环境中细菌的反应平台,该平台 利用钛和不锈钢的合金以及宝石蓝玻璃制造出了 一个分离系统,也是一个特殊的切割室,使研究人 员可以在近似于1000个大气压条件下提取精确的 沉积物样本,培养细菌^[23]。

2 新型热液模拟实验装置的设计

近年来,现代海底热液活动的调查研究技术, 特别是模拟实验技术的开发取得了很大进展,一些 设计精巧,控制方便精确,针对特定研究目的的新 型实验装置陆续出现。虽然中国也引进了一些国外 的模拟实验技术,例如主要用于水岩反应模拟实验 研究的金钛反应器等,但是由于中国在这个领域起 步较晚,整体水平相对较低。鉴于此,作者在已有 高温高压装置和热液模拟实验技术的基础上,针对 海底热液活动模拟实验研究的特殊要求,设计了一 套既可以进行与热液活动相关的水岩反应实验,又 能够进行热液羽状体在海水中扩散过程研究的新 型实验装置。

2.1 海底热液循环模型

目前,尽管对热液流体的物质来源、形成演化 机制以及对大洋的作用和贡献等问题还存在一些 争议,但是一个涉及热液流体循环过程的地质模型 已经被大多数人接受,即海水在特定的区域沿着构 造裂缝下渗,在壳内热源的作用下同围岩发生水岩 反应,形成热液流体,热液流体在浮力的作用下上 升直到喷出海底,形成集中喷发的喷溢流或者温度 较低速度较慢的扩散流。喷溢流在海水中的扩散往 往会形成热液羽状体,热液羽状体在海水中的扩 散,可以上升几百米的高度,横向运行距离可以达 几公里。水岩反应和热液羽状体的扩散过程是热液 活动研究的两个重要内容。

R GREWS

2.2 新型模拟实验装置的设计要求

因为涉及水岩反应和羽状体扩散过程研究的 实验条件比较特殊,例如高温(可达 400 ℃)、高 压(可达 4.0×10⁷Pa)、热液流体具有很强腐蚀性、 羽状体扩散规模较大等,这给模拟实验装置的设计 提出了新的要求。新型热液活动模拟实验装置在设 计过程中主要考虑了以下几个方面的问题:(1)反 应条件。水岩反应涉及到高温高压的异常条件,在 这种条件下热液流体呈现很强的腐蚀性,因此实验 舱体以及其它与热液流体接触的部分都采用钛合 金材料,根据热液喷口和热液羽状体的实测资料, 按大于 500:1 (舱体内径与进样毛细管直径之比, 这样可在一定的时间内将泵入的流体视为进入的 无限的海底空间尺度)的比例进行羽状体扩散过程 的实验模拟,定制的进样毛细管直径为 0.3~1 mm, 因此实验舱体容积设计为8000mL;(2)实时监测 实验进程。热液活动伴随着剧烈的物理化学反应, 实时地观测和记录反应舱体内变化是非常必要的; (3) 体现热液活动的开放流动本质;(4) 开发相关软 件,利用计算机系统对反应舱体内温度、压力等进 行整体控制,避免人为操作带来的误差;(5)与热

液流体保真采样器的连接。随着热液保真采样器技 术产品的发展,使得在海上采集到的热液、沉积物 和生物样品有可能在室内相近环境条件下进行观 测分析,这就要求模拟实验平台能够方便地同热液 保真采样器连接。

2.3 新型模拟实验装置的设计方案

综合已有的模拟实验装置并考虑到新型实验 装置特有的设计要求,制定了本实验装置的设计方 案(图7)。圆柱形的实验舱体是实验平台的主体, 并通过实验舱体外部的加热保温层和压力泵、蓄能 器等压力装置模拟海底热液环境。实验舱体的侧壁 和两端都留有各种传感器的接口,通过连接的不同 传感器实时获取反应过程中的环境、化学参数(温 度、压力、pH 值、氢逸度、氧逸度等),同时在实 验舱体侧壁设计观测窗口,在进行热液羽状体扩散 实验中用以连接摄像装置,观察羽状体的扩散过 程。利用压力泵、蓄能器、安全溢流阀和取样装置 能实现实验过程中热液体系的开放流动状态。温度 和压力的控制装置以及各种传感器都连接到计算 机,既可以实时采集和保存各种参数的数据,还能 够对反应过程实现自动化控制。另外,设计了实验 装置与中国自行开发的热液保真采样器的连接方 式(图 8)。保真采样器的一端通过毛细管和截止阀 与反应釜体连接,另一端连接压力泵,推动保真采 样器内的活塞,把保真采样器内的液体持续地泵入 反应釜体内。



图 7 实验平台的结构原理



图 8 实验装置与保真采样器连接的结构原理

2.4 新型模拟实验装置的功能

根据此方案构建的模拟实验装置,可以模拟热 液环境(2~400 ℃,1~4.0×10⁷Pa),进行开放流动 状态下的水岩反应及热液羽状体在海水中扩散的 物理过程和化学变化的模拟研究。同时,该实验装 置能够与中国开发的热液保真采样器相连,使得在 原位取得的热液样品能够在实验室内进行进一步 的分析研究。

3 小结

现代海底热液活动以其重要的资源价值和科 学意义成为近年来多学科领域关注的重点。借助于 特定实验装置在实验室内模拟热液环境及再现热



液循环的特定作用过程,是了解热液活动规律的重 要手段。目前的模拟实验装置根据实验体系的状态 大体可以分为静止半封闭式和流动开放式两种。在 综合已有热液反应装置的基础上,作者设计了一套 新型的模拟实验装置,既可以进行水岩反应的模拟 实验,同时能够研究热液羽状体的扩散过程。

中国在热液活动模拟实验技术这一领域的开 发和研究相对滞后,与国外高水平国家差距明显。 因此,加快具有自主知识产权的模拟实验技术的开 发是中国面临一项紧迫任务,同时可以作为中国赶 超热液活动研究国际水平的突破点。

参考文献:

- [1] 翟世奎,李怀明,于增慧,等.现代海底热液活动调查 研究技术进展[J].地球科学进展,2007,22(8):769-776.
- [2] Lupton J E, Baker E T, Massoth G J. Helium, heat and the generation of hydrothermal event plumes at mid-ocean ridges [J]. Earth and Planetary Science Letter, 1999, 171: 343-350.
- [3] Tivey M K. The influence of hydrothermal fluid composition and advection rates on black smoker chimney mineralogy: Insights from modeling transport and reaction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 1 933-1 949.
- [4] Alt J C. Hydrothermal fluxes at mid-ocean ridges and on ridge flanks [J]. Geochemistry, 2003, 335: 853-864.
- [5] Ding K, Seyfried W E, Zhang Z, *et al.* The in situ pH of hydrothermal fluids at mid-ocean ridges [J]. Earth and Planetary Science Letter, 2005, 237: 167-134.
- [7] 曾贻善.实验地球化学(第二版)[M].北京:北京大学出版社,2000.1-6.
- [8] Hajash A. Hydrothermal process along Mid-Ocean Ridges: An experimental investigation [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1975, 53: 205-226.
- [9] Seewald J S, Seyfried W E. The effect of temperature on metal mobility in subseafloor hydrothermal systems: constrains from basalt alternation experiments [J]. Earth and Planetary Science Letter, 1990, 101: 388-403.
- [10] Allen D E, Seyfried W E. Composition controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400 °C, 500bars [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 67: 1 531-1 542.
- [11] Ding K, Seyfried W J. Determination of Fe-Cl complexing in the low pressure supercritical region (NaCl fluid): Iron solubility constraints on pH of subseafloor hydrothermal fluids [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 56:

3 681-3 692.

- [12] Dickson F W. The role of rhyolite-seawater reaction in the genesis of Kuroko ore deposits in Newfoundland [J]. Journal of Geophysics Research, 1977, 76: 3 179-3 206.
- [13] Rytuba J J, Dickson F W. Reaction of pyrite and pyrrhotite + quartz + gold with NaCl-H₂O solutions, 300~500°C, 500-1000bars and genetic implications [A]. International Association on the Genesis of Ore Deposits,Problems of Ore Deposition 4th IAGOD Symp[C]. Bulgaria:Varna, 1974. 320-326.
- [14] Seyfried W E, Gordon P C, Dickson F W. A new reaction cell for hydrothermal solution equipment [J]. American Mineralogist, 1979, 64: 646-649.
- [15] Berndt M E, Seal R R, Shanks W C, *et al.* Hydrogen isotope systematics of phase separation in submarine hydrothermal systems: experimental calibration and theoretical models [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 1 595-1 604.
- [16] Shmulovich K I, Landwehr D, Simon K, *et al.* Stable isotope fractionation between liquid and vapour in water-salt systems up to 600°C[J]. Chemical Geology, 1999, 157: 343-354.
- [17] 曾贻善, 实验地球化学(第二版)[M].北京: 北京大学出版社, 2000.24.
- [18] Bignall G. A newly developed flow-reactor, with pH measurement system, for laboratory simulation of waterrock interaction processes [A]. International Geothermal Association. Proceedings World Geothermal Congress[C]. Japan:Kyushu-Toholu, 2000. 3 665-3 670.
- [19] Ding K,Seyfried W E. Direct pH measurement of NaCl-bearing fluid with in-situ sensor at 400°C and 40 MPa: Experimental results and theoretical predictions [J]. Science, 1996,272: 1 634-1 636.
- [20] Mitsuzawa S, Deguchi S, Takai K, *et al.* Flow-type apparatus for studying thermotolerance of hyperthermophiles under conditions simulating hydrothermal vent circulation [J]. Deep-Sea Research I, 2005, 52: 1 085-1 092.
- [21] Cahill C L, Benning L G, Barnes H L, *et al.* In situ time-resolved X-ray diffraction of iron sulfides during hydrothermal pyrite growth [J]. Chemical Geology, 2000, 167: 53-63.
- [22] Hoffmann M M, Darab J G, Heald S M, *et al.* New experimental developments for in situ XAFS studies of chemical reactions under hydrothermal conditions[J]. Chemical Geology, 2000, 167: 89-103.
- [23] 解开百慕大之谜,科学家发现神秘细菌 [EB/OL], http://www.h-edu.com/htm/200508/2005083115442296. htm. 2005-08-31.

(本文编辑: 谭雪静)