

橄榄岩-卤水反应实验生成富烷氢流体

张雪彤 张荣华 胡书敏

(中国地质科学院矿产资源研究所,地球化学动力学实验室,北京 100037)

Peridotite -aqueous solution reaction experiments producing H₂ and CH₄ rich fluids

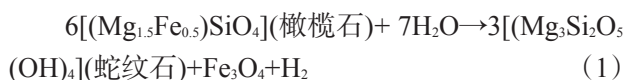
ZHANG Xuotong, ZHANG Ronghua, HU Shumin

(Laboratory of Geochemical Kinetics, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

1 研究目的(Objective)

利用地球化学动力学实验室流动反应装置(国家发明专利)探索高温高压下水(卤水)与橄榄岩相互作用产出氢气和甲烷的生成机制。实验发现:400℃反应时释放很高浓度氢气和甲烷等可燃气体,同时橄榄岩发生蛇纹石化。实验表明氢和甲烷可能来自地下深处,这是蛇纹岩与油气有关的实验依据。

近年来发现:大西洋中脊的一些水热活动地区,热水与超镁铁岩石反应。喷口流体富含甲烷、氢和 CO₂, pH 为 9~11, 28~90℃, 有 60 m 高碳酸盐烟卤, 这是自然界的费托型反应。大洋中脊科学发现的同时, 国外有人使用密封体系实验模拟水(卤水)与橄榄岩形成蛇纹岩化反应, 收集到氢气。如最近报道: 316℃ 时 H₂ 最高浓度 360×10⁻⁶。这一实验用以下反应来叙述:



早在 2009 年, 张雪彤做橄榄石与水反应实验时, 曾经发现橄榄石与水反应蛇纹石化和生成氢气。

2 研究方法(Methods)

实验系统设计: 包含全混流反应器(搅拌釜, 高温合金, 内腔有锆薄膜), 内腔体积约 196 mL (或 100 mL), 高压平流泵(流速可调, 由 0.1~8 mL/min), 背压控制器, 温度控制器, 高温炉, 压力表, 高压管路等。这是一个连续性流动的开放系统。

实验样品准备: 实验样品取自西藏罗布莎地区纯橄榄岩(由白文吉提供)。如选纯橄榄石时, 岩石样品要经过破碎, 过筛并选择 20~40 目的颗粒样品, 在显微镜下手选纯矿物(无黏连金属矿物或杂质)。矿物

颗粒置于丙酮溶液内, 经超声波除尘。用去离子去气水冲洗, 在 80℃ 下烘干。如果做橄榄岩与水反应, 也要经破碎、过筛、除尘等步骤准备样品。样品一般为 5 g, 置于钛金属网袋, 再放入高压釜内。

实验步骤: 实验是在固定压力下, 分别改变温度、流速、输入溶液成分的条件下进行的。先设定压力(如 23 MPa)。然后, 确定在温度 175、200、250、300、350、374、400℃ 下做恒定温度操作。不间断输入反应溶液。在每一个固定温度点下, 选择几个不同流速。采集恒压恒温恒流速下稳态溶解反应产物: 含气体的液体样品。稳态溶解过程标志是输出流体成分不随累计时间变化。实验过程中不停地输入原始溶液和输出反应后流体。为获得反应后含气体的液体样品, 在反应系统的出口软管头连接了针头。使用顶空瓶取样, 顶空瓶顶部有硅胶盖, 为一个密封瓶。针头插入硅胶盖。反应后含氢和烷的流体通过针头直接进入顶空瓶。反应后携带气体的液体会排除原始密封瓶的气体。第一轮实验方法: 让含气体的液相占据原始顶空瓶(25 mL)一半; 第二轮实验方法: 反应后含气的液体占据顶空瓶(20 mL)90%。生成氢烷气体会被原先瓶内气体稀释。因此, 采集含气体的流体尽量多。上述不同温度和不同流速下的反应产物, 用气质谱分析(安捷伦 7890A)气体成分和含量(氢检出限 30×10⁻⁶; 甲烷 1×10⁻⁶)。

3 研究结果(Results)

橄榄石与水反应: 在 20~400℃, 23 MPa 下流动反应实验。在每一个温度点, 不同流速下获取稳态溶解产物。用 25 mL 顶空瓶取样, 对气体和液体分别分析。在 300~400℃ 样品气体分析发现: 约十分

之一气体样品里含氢气,最大数值为 30×10^{-6} ,反应产物在不同温度下不同。350℃输出溶液pH为6.8~7.4(室温测量)。原始矿物样品基本是橄榄石,经电子探针分析发现少量斜方辉石包裹体。经扫描电镜观测发现:橄榄石表面发生蛇纹石化。

橄榄岩与水反应:实验在200~400℃,23 MPa下进行。流速0.73~4.2 mL/min。采用20 mL密封顶空瓶,排气取流体方法。收集19 mL流体,留1 mL储存气体。分析结果显示:在各个温度点、不同流速下反应产物不同。在400℃氢气最大浓度约2.5%~14%。实际数值应当高于此数值。因为,使用排气取液时,由于瓶内气体压力过大,有时喷出气体。

橄榄岩与含CO₂海水反应:实验在170~400℃,23MPa下进行。反应溶液为NaCl-NaHCO₃-HCl-H₂O。流速0.77~4 mL/min。取样方法同前。分析发现:400℃时,氢气最大浓度约1%~17%;300℃和175℃时甲烷可达最大值 120×10^{-6} ~ 170×10^{-6} 。同时乙烯最大浓度 78×10^{-6} 、乙烷 3×10^{-6} 、丙烷 1.9×10^{-6} 、异丁烷 6.11×10^{-6} 、丙烯 2.41×10^{-6} 等。

4 结论(Conclusions)

本次报道橄榄岩蛇纹石化生成氢、甲烷的流动反

应实验方法是一新探索,取得突破性进展。(1)实验温度170~400℃;压力23 MPa。实验温压和流动条件与国外不同(使用封闭体系,温度较低。多数实验温度175℃)。纯水及含CO₂的海水实验,其初始pH数值属于中性-酸性(国外多数实验是使用碱性溶液)。(2)获得氢和甲烷实验结果(浓度)高出国外的实验结果两个数量级。(3)揭示出氢(及甲烷)可能来源于地球深部。因400℃氢浓度很高,300~350℃甲烷有高浓度。(4)提供一种新的可能合成可燃气体新途径,一种无机生成油气新条件;为能源探测开辟新前景。

5 致谢(Acknowledgments)

本项目得到地球化学动力学实验室专项F0001和地调项目DD20160168资助。

第一作者:张雪彤,女,1971年生,副研究员,博士,研究方向:地球化学动力学,高温高压流体与矿物反应动力学,材料科学研究;E-mail: zhangxuotong@cags.ac.cn。

通讯作者:张荣华,男,1938年生,博士生导师,研究员,主要从事地球化学动力学实验与理论,成矿地球化学及高温高压流体性质研究;E-mail: zrhhs@pku.edu.cn。