

·成果简介·

# 地质流体热力学性质的计算机模型 与分子动力学模拟

段振豪<sup>\*†‡</sup> 吕万军<sup>‡</sup> 李思田<sup>‡</sup> 张文淮<sup>‡</sup> 解习农<sup>‡</sup>

(† 加利福尼亚大学圣地亚哥分校化学系, 美国加利福尼亚, CA92093-034;

‡ 中国地质大学资源学院, 武汉 430074)

[关键词] 地质流体, 热力学, 计算机模拟, 状态方程

## 引言

地质流体指地球表面和内部的气体或液体, 主要由  $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $N_2$ 、 $H_2S$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $Ar$ 、 $HCl$ 、 $C_2H_6$ 、 $SO_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $F^-$  以及微量元素组成。几乎与所有的地质作用有关, 如矿物沉淀、火山喷发、岩浆活动、变质作用、热液渗漏、地热演化、石油和天然气的形成和运移以及废物的处理等。美国国家科学院把“地球内部和表面流体”列为地球科学中 5 大前沿学科之一[1]。

流体的物理化学性质对理解各种地球化学行为是重要的。这些信息通常是由实验观察获得, 但是受客观条件、时间、经费的限制, 实验资料一般均局限在自然条件(温度、压力和组分)很窄的范围内。如图 1 所示, 地球内部的温度压力范围是很宽的, 而现有的实验数据只覆盖了一个很小的温压范围。即使在那些很小的温压区间内, 也只在有限的最普通的几个流体体系(如水)中获得了确定的特性(如 P-V-T)。就连普通的  $H_2O-CO_2$  体系在 10 MPa 以上都没有焓的数据。为获得实验尺度范围以外的流体的各种物理化学性质, 常需建立经验的或半经验的模型。通常经验模型是拟合实验数据的多项式, 很少或不具备超出实验的外推能力。半经验模型是有一定理论基础的数学方程式。但方程式中各参数是由实验资料演算而来。这些半经验模型可以或多或少地预测实验资料范围以外的热力学性质。有些建立

得好的模型在远离实验范围的情况下是很精确的。但是, 大多数半经验模型太依赖实验数据, 并且不能提供微观性质。

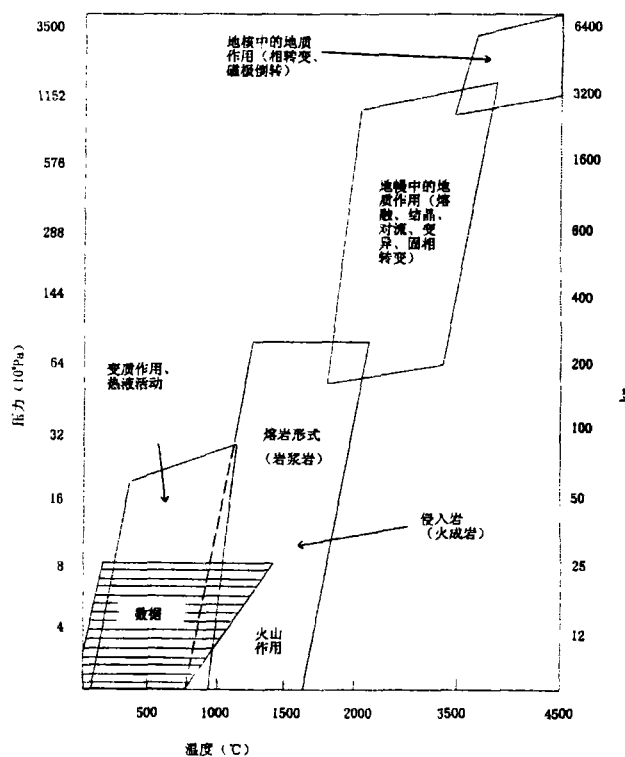


图 1 地球内部温度、压力范围示意图

随着计算机功能的不断扩大, 用分子动力学和蒙特卡罗法(Monte Carlo)进行的计算机模拟成为克服实验室实验和理论模型方法缺陷的有用工具。这种方法不仅显示出作为“计算机实验”(通过计算机模拟产生实验数据)的强大功能, 而且还能完成实验

\* 1998 年度国家杰出青年科学基金获得者。

本文于 1999 年 4 月 27 日收到。

难以完成的任务。例如分子动力学(MD)能够模拟深部地幔这样极端条件下的输运和热力学性质,并能提供在实验条件下难以观察到的流体的微观性质和结构信息。

### 1 半经验模型

#### 1.1 状态方程

最普通和常用的半经验模型就是状态方程(EOS),它是一个作为温度、压力、体积和组分函数的数学方程式。很多重要的性质可以从EOS获得,如化学能(或活度)、溶解度、相平衡、焓、熵等。关于天然流体已经发表了大量的EOS,但大多数EOS仅限于低压和非水溶液体系,很少能够同时预测相平衡和密度。例如很通用的Peng-Robinson EOS<sup>[2]</sup>,能够很好地预测非水溶液体系的平衡组分,但在密度预测方面有大于30%的误差。著名的Lee-Kesler EOS<sup>[3]</sup>可以预测密度,但不能预测相平衡。不过,一些EOS在某些方面有独特的长处。例如Thiery和Dubessy<sup>[4]</sup>的EOS能够精确计算低温下的CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>体系的相平衡,Saxena及其合作者的EOS<sup>[5,6]</sup>比其他EOS更精确(在压力大于10GPa时)。

##### (1)水-气体体系的EOS

段振豪等人发表了H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>体系的EOS<sup>[7,8]</sup>,它可用于预测体积特性、液-气平衡及其相关性质(例如沸腾深度、气体的溶解度、计算焓和蒸汽分压等等),精度接近于实验。这种EOS表达如下

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{p_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{E}{V_r^4} + \frac{F}{V_r^2} \left( \beta - \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left( -\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (1)$$

式中:Z为压缩因子,T为温度(K);V为体积;p为压力;R为气体常数;B,C,D,E和F是与温度和组分相关的常数。根据上述方程式,可以获得H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的逸度系数(Φ<sub>i</sub>),从转换中可以得到它们的各种化学势:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + \ln x_i \phi_i p \quad (2)$$

式中:μ<sup>0</sup>是标准化学势。当气-液平衡时,

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad (3)$$

即:

$$x_i^l \phi_i^l = x_i^v \phi_i^v, i = \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CH}_4 \quad (4)$$

式中l,v分别为液体和气体。解上述非线性方程(方程4),可获得相平衡。图2是由该EOS预测的

H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>体系的相图。由图2可知,该方程除临界区外,可以准确地接近实验测定的各种数据资料。利用该图,可以在地压-地热储层中<sup>[9,10]</sup>发现游离气体,分析流体包裹体资料<sup>[10,11]</sup>,计算热液流体的沸腾压力,在地热勘探中估算方解石析出的深度<sup>[10]</sup>。

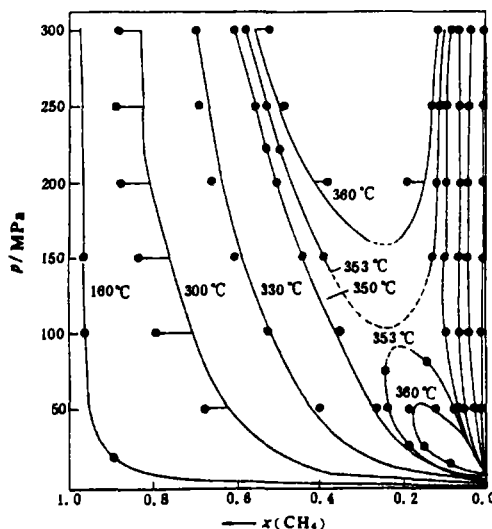


图2 由EOS预测的H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>体系液-气平衡相图<sup>[7,8]</sup>

##### (2)盐-水-气体体系的EOS

然而,上述EOS不能应用于自然界普遍存在的含盐体系。段振豪等人<sup>[12]</sup>作出了NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>体系的EOS,这种体系是地质学家们最频繁碰到的流体系统,它适合于预测包括P-V-T-X、不混溶性、相平衡、溶解度和活度在内的各种性质,其精度接近于300—1000°C,0—0.6GPa、NaCl浓度高达30%—50%(相对于NaCl+H<sub>2</sub>O)、CO<sub>2</sub>的浓度高达15%条件下的实验数据。通过该EOS我们发现,在H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>体系中NaCl的加入,可极大地增大不混溶的温度-压力范围。在400—500°C恒压条件下不混溶区最小。在高温时中等盐度的卤水,由于相分离可变为高盐度卤水相加上稀释的气相。NaCl的存在能使H<sub>2</sub>O的活度降低,而使CO<sub>2</sub>的活度增高,因而影响了脱碳酸盐化作用和脱水作用。图3是据上述EOS计算获得的三维相图,该图可用于解释流体包裹体资料,分析不混溶性和流体的运移。

##### (3)超临界流体的通用EOS

上述2种EOS只能适用于特定的流体体系,难以使它们适合于多物种体系,我们期望有一种能适合于尽可能多组分的EOS通式。人们认为Peng-Robinson型<sup>[2]</sup>和Lee-Kesler型EOS<sup>[3]</sup>是最成功的EOS通式,但是他们的EOS局限于低压<20MPa以下和

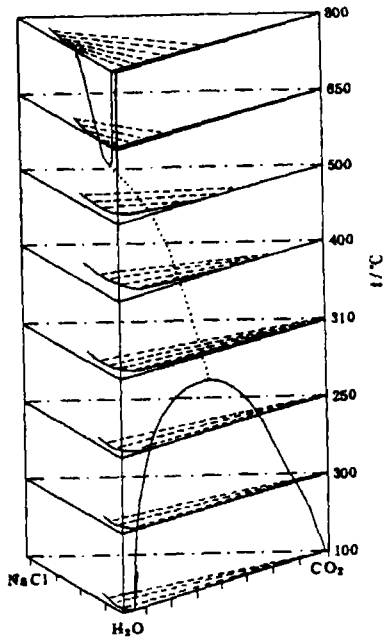


图3 100 MPa 条件下的 NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 体系的 EOS 预测相图<sup>[12]</sup>

低极性体系,并且仅限于某些性质的研究。截至目前为止,尚无人对 H<sub>2</sub>O, NaCl, CaCl<sub>2</sub> 等极性组分试图建立一种通用 EOS,因为这些组分分子间有很强的极性和络合能力。近 10 年来,一些研究组致力于建立一种不含盐的超临界流体的通用 EOS,但均不很成功。即使使用多个 EOS 最佳联合,如 SUPERFLUID<sup>[6]</sup>也只能覆盖超临界范围内的部分  $T$ - $P$ - $X$ ,在体积值方面具有 4% 的平均误差,比实验资料的误差大得多。

近年来我们在分子动力学模拟基础上研究了一种超临界流体的通用 EOS<sup>[13]</sup>。这个 EOS 对于每种单组分流体仅有 2 个参数,对于每种二元混合体系,还需要 2 个附加的参数(对于更复杂的混合体系,并不需要更高级的参数),这 2 个混合参数对于非水溶液混合体系则可以删除。在这种情况下,总物质的量浓度和超额体积(非理想混合)的精度要稍微降低些,换句话说,我们不用混合物的数据就可以预测混合物的性质,与实验相比体积的平均偏差小于 2%—3%。该 EOS 与大量纯组分体系(包括 H<sub>2</sub>O)和混合体系的  $P$ - $V$ - $T$ - $x$  实验资料比较, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 的结果产生了 1.6% 的体积平均误差,接近于实验精度<sup>[7,8,13]</sup>。与通常使用的超临界流体的 EOS 比较,笔者的 EOS 覆盖了更多的  $T$ - $P$ - $X$  空间,比上述综合了众多学者 EOS 的 SUPERFLUID 具有更高的精度且更为简便<sup>[13]</sup>。最近,我们重做了世界范围内 30 余个实验室的 100 多个

实验数据资料,发现该 EOS 适用于 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Ar(很可能还有其他气体)系统,从超临界温度的 1.3 倍到 2 000 K, 0 到 10 GPa 的温压范围,不论是纯组分还是混合组分所得密度的平均误差低于 2%。该 EOS 可广泛应用于地质研究,如流体包裹体分析、热转换、脱碳酸化、脱水化、深部地壳与上地幔的矿物相转变,以及水岩反应等。

该 EOS 仅利用 500°C、200 MPa 下的 CH<sub>4</sub> 的 PVT 性质数据,加上一些分子动力学模拟的结果,就可以成功地(i)从一个很小的温压范围外推到很宽的温压范围;(ii)从一组分(CH<sub>4</sub>)外推到别的组分(如 H<sub>2</sub>O);(iii)从纯体系外推到混合体系;(iv)从 PVT 数据外推到相平衡和自由能。这表明,只要我们正确地把粒子的反应移植到一个理论化的 EOS 中,就可能把有限的实验数据拓宽到一个地质上重要的温压范围上。

尽管在过去的几年里用 EOS 预测流体的热力学性质已经取得了相当大的进步,但仍然有大量的工作要做。将来,理论工作应更多地集中于基于分子反应的水电解质溶液。另一个重要的却又困难的,是临界区,因为此时自由能相对于相组成变化非常不敏感。建立一个既包含临界区又包含非临界区的 EOS 恐怕是不可行的。

## 1.2 预测矿物溶解度的特征相互作用模型

特征相互作用模型由 Pitzer<sup>[14]</sup>提出,并被许多人发展<sup>[15-17]</sup>。这个模型主要用于研究盐溶液中矿物和气体的溶解度,并被广泛应用于各种海水型卤水。展望未来,成模研究应主要集中在高压范围以及硫化物和硅酸盐的溶解度等方面。

## 2 分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟

分子动力学模拟(MC)和蒙特卡罗模拟(MD)提供了从一个体系的微观细节(大量的原子、它们的相互作用、分子几何学等等)到实验感兴趣的宏观性质(例如  $P$ - $V$ - $T$  特性、迁移性质、结构参数等等)的直接途径。过去的 10 年里,分子动力学水平上的计算机模拟已经为科技作出了很多的贡献。例如,它现在正是生物化学研究有力的工具。直到最近的几年里,地球化学家们才开始模拟流体和硅酸盐熔融体。事实上,计算机模拟非常适合于地球化学体系的研究。因为,(i)它能完成实验很难或根本不可能实现的极端条件下(如地幔或地核条件下)的研究;(ii)它还能提供由实验很难观察测量的微观信息;(iii)一个简单的模拟(如微正则系综的模拟)可以提

供包含热力学的、结构的和运移的性质的各种信息。

过去的几年里,计算地球化学家们用 MC、MD 在地质流体方面,作了一些非常有益的工作,例如:(i)单组分流体  $P$ - $V$ - $T$  性质的分子动力学模拟<sup>[18]</sup>以及混合组分流体  $P$ - $V$ - $T$  性质的分子动力学模拟<sup>[19]</sup>; (ii) 流体分子振动光谱的分子动力学模拟<sup>[20]</sup>; (iii) 相平衡的蒙特卡罗模拟(MC)<sup>[21]</sup>; (iv) 水的介电常数分子动力学模拟<sup>[22]</sup>; (v) 硅酸结构和相转变的分子动力学模拟<sup>[23]</sup>; (vi) 水的汽化和扩散系数的分子动力学模拟<sup>[20]</sup>。所有这些模拟都精确地接近实验结果,或至少从定性上讲是正确的。

为了说明计算机模拟,这里简要地介绍 2 个例子:一个是 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系微正则系综的分子动力学模拟;另一个是 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> 体系低温相平衡吉布斯系综的蒙特卡罗模拟。

### 2.1 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系微正则系综的分子动力学模型

应用分子动力学的计算机模拟,基于自己建立的势函数,我们在一个很宽的温度-压力-组分 ( $T$ - $P$ - $X$ ) 范围内研究了 H<sub>2</sub>O-NaCl 体系的 PVTX 特性,Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 和水分子的扩散系数,NaCl 的配合以及溶液的结构<sup>[24]</sup>。NaCl 的摩尔分数从 0.004 (0.22 mol) 到 0.096 (5.91 mol),从常温常压到 2000℃、4 GPa,摩尔浓度从 1.75 到  $6.7 \times 10^{-5}$  mol/m<sup>3</sup>。该势函数包括水-水、水-离子、离子-离子之间的反应。水-水间与电荷之间的静电反应;离子-离子反应可用 Born-Mayer Huggins 型势描述。

模拟中发现,随着温度的升高,NaCl 更趋向于缔合成 NaCl 配合物(溶液)的形式。这暗示着在高温条件下金属离子更趋向于与阴离子缔合(如 Cl<sup>-</sup>)。降低压力,NaCl 配合物的量同样增加。增加 NaCl 的浓度,溶液的液相结构和离子的溶解结构仅有细小的变化(一些氢键断裂),但是升高温度时这些结构则发生实质性的变化。高温削弱离子与水分子、水分子与水分子的键合,却加强了 Na<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 之间的缔合。水分子和离子的扩散系数(粘度也同样)极大程度地受到温度、压力和 NaCl 浓度的影响。扩散系数随温度升高而下降,却随压力和 NaCl 浓度的升高而下降。绝大多数模拟结果显著地与定量实验测得的一致。一些性质,如 NaCl(溶液)的电离常数可以获得定性的预测。这些结果对研究流体流动、金属元素的运移、矿物的溶解与沉淀,流体与岩石的相互作用等都是很重要的。

### 2.2 相平衡吉布斯系综蒙特卡罗模拟

等温系综和巨正则系综。这涉及到建立 2 个蒙特卡罗模拟“盒子”,每个盒子代表将被平衡的一个相。这 2 个盒子并非通过一实际界面相接触,各自有自己的周期性边界条件,但它们在相空间关系上的演化却不是相互独立的。首先,指定组分的数目、盒子 I、盒子 II 中各组分  $i$  的分子数( $N_i^I$ 、 $N_i^{II}$ )以及盒子 I、II 的体积( $V^I$  和  $V^{II}$ ),独立地建立这 2 个盒子的初始条件。粒子的坐标从立方面心格子结构开始,不同组分初始位置的一些随意调换,有利于缩短平衡时间。为应用 L-J 势能,2 盒子中分子总数可放在 512 左右。当分子总数增加至 1 000 时,结果几乎没有变化。

对应于上述 3 种系综,相空间的变化包含 3 种扰动:(i)为保证每个区域内平衡,在各盒中的随机分子位移;(ii)2 区域体积的一致变化导致平均压力相等;(iii)分子从一个区域向另一个区域的随机迁移,使得 2 个区域内所有组分的化学位能相等。

我们在研究 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> 体系的相平衡时用了 L-J 势能,所有的 L-J 参数和混合参数都取自我们早年研究过的状态方程,这是一个从超临界区至 2 000 K 和 2.5 GPa 以上都有效的状态方程<sup>[13]</sup>。CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 之间的混合参数是以 Lorentz-Bethelot 定律为基础的<sup>[21]</sup>。如图 4 所示,用该模拟手段很好地确定了 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 体系的相平衡。

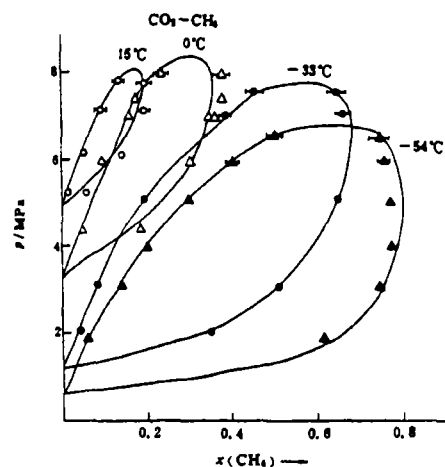


图 4 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 体系相平衡蒙特卡罗计算机模拟与实验的对比 (实线为模拟结果,各种符号代表不同作者的实验结果<sup>[21]</sup>)

从上面 2 个例子中看到,计算机模拟能产生非常精确的接近实验的数据,且能在极端条件(如非常高或非常低的温、压条件)下做“实验”。无疑,在未来地球化学研究中,计算机模拟将发挥越来越重要的作用,但是模拟中关键的步骤是获得一个相互

作用的势能,因此,未来的工作可集中于以下几个方面:(i)推演出好的势能(尤其是水溶液体系);(ii)提高计算机程序的运行速度;(iii)发明新的模拟方法(如矿物-流体反应的吉布斯系综 MC 模拟);(iv)在地球化学领域寻求新的应用方向。

### 3 总结

地质流体在许多天然过程中起着非常重要的作用,流体的物理化学性质对理解各种作用过程中的地球化学行为是重要的。实验是获得这些信息的最基本手段,但实验数据受种种限制只能反映自然条件(温度、压力、组分)中很有限的范围。

状态方程和特征反应溶解度模型,可用来定量地研究实验数据没有覆盖条件下的流体的地球化学行为。一个好的模型不仅可以再现出实验数据而且能很好地外推到实验数据的范围之外。过去几年里,人们已经建立了大量关于普通地质流体的 EOS,这些模型已经在地质研究中得以广泛的应用。但这些模型尚未包含许多重要的组分。

分子动力学模拟是研究地质系统的有用工具。它不仅显示出作为“计算机实验”(通过计算机模拟产生实验数据)的强大功能,而且还能进行实验难以胜任的工作。例如分子动力学(MD)能够模拟像下地幔这样极端条件下的输运和热力学性质,并能提供实验条件下难以观察到的流体的微观性质和结构信息。经过20年,人们已经成功地奠定了分子动力学模拟的理论基础并建立了一些新的方法。最近6—8年里,地球科学中应用分子动力学和蒙特卡罗模型已经取得了可喜的成果。然而,大多数地质研究中的模拟局限于相对简单的体系,水溶液混合体系尚有大量的工作要做。

近期研究工作的重点应是:(i)完成能预测 NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub> 体系、包含体积特性和相平衡在内的热力学性质的状态方程;(ii)开发有效的计算机程序使之能够模拟自然界中含水溶液流体混合物的各种特性(包括热力学的、结构的、迁移性质);(iii)将这些模型和计算机模拟应用于各种地质系统的研究中。

### 参 考 文 献

[1] Press F. Solid-Earth Sciences and Society. Washington D C: National Research Council, National Academy Press, 1993.  
 [2] Peng D Y, Robinson D B. A new two constants equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976, 15: 59—64.  
 [3] Lee B I, Kesler M G. A generalized thermodynamic correlation based on

three-parameter corresponding states. ALCH E Journal, 1975, 21: 510—527.  
 [4] Thiery R, Dubessy J. Fluid Phase Equilibria, 1996, 121:111.  
 [5] Saxena S K, Fei Y. High pressure and high temperature fluid fugacities. Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, 51: 783—791.  
 [6] Belonoshko A B, Shi P F, Saxena S K. Superfluid: a Fortran-77 program for calculation of Gibbs free energy and volume of C-H-O-N-S-Ar mixtures. Computer & Geosci., 1992, 18: 1 267—1 269.  
 [7] Duan Z H, Moller N, Weare J H. An equation of state for the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> systems: I. pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 2 605—2 617.  
 [8] Duan Z H, Moller N, Weare J H. An equation of state for the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> systems: II. mixtures from 50 to 1000°C and 0 to 1 000 bar. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 2 619—2 631.  
 [9] Price L C. Methane solubility in brines with application to the geopressured resource. Proceedings of the 5th Geopressured and Geothermal Energy Conference, 1981, 5: 205—214.  
 [10] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Prediction of boiling, sacling and formation conditions in geothermal reservoirs: using computer programs TEQUIL and GEOFLUID. Geothermics, 1996, 54:663.  
 [11] Ramboz C, Schnapper D, Dubessy J. The P-V-T-x-f(O<sub>2</sub>) evolution of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-bearing fluid in a wolframite vein: reconstruction from fluid inclusion studies. Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, 49: 205—219.  
 [12] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Equation of state for the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system: prediction of phase equilibria and volumetric properties. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 2 869—2 882.  
 [13] Duan Z H, Moller N, Weare J H. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60: 1 209—1 216.  
 [14] Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes. 1. theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem., 1973, 77:268—277.  
 [15] Harvie C E, Moller N, Weare J H. The prediction of mineral solubility in natural waters, the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48: 723—751.  
 [16] Felmy A R, Weare J H. The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: application to Searles Lake, California. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, 50: 2 771—2 783.  
 [17] Duan Z, Moller N, Weare J H. The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0°C to 250°C and from 0 to 1600 bar. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 1 451—1 460.  
 [18] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2 000 K and 20 000 bar. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 3 839—3 845.  
 [19] Brodholt J, Wood B. Molecular dynamics simulation of the properties of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures at high pressures and temperatures. American Mineralogist, 1993, 78: 558—564.  
 [20] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Molecular dynamics simulation of water properties using RWKZ potential: from clusters to bulk water.

- Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59: 3 273—3 283.
- [21] Duan Z H, Moller N, Weare J H. Monte Carlo Gibbs ensemble simulation of phase equilibria of the system  $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ . *Chemical Geology*, 1997, 134: 158—164.
- [22] Wasserman E, Wood B, Brodholt J. The static dielectric constant of water at pressures up to 20 kbar and temperatures to 1273 K: experiment, simulations, and empirical equations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 1—6.
- [23] Belonoshko A B. *Molecular dynamics of silica at high pressures: equation of state, structure, and phase transitions*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 1 557—1 566.

## COMPUTER MODELING AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF GEOLOGICAL FLUIDS

Duan Zhenhao<sup>†‡</sup> Lü Wanjun<sup>‡</sup> Li Sitian<sup>‡</sup> Zhang Wenhui<sup>‡</sup> Xie Xinong<sup>‡</sup>

(<sup>†</sup>Department of Chemistry University of California, San Diego La Jolla, CA 92093-0340;

<sup>‡</sup>Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

**Key words** geological fluids, thermal dynamics, computer modeling, EOS

·成果简介·

# 高性能金属间化合物结构材料的关键基础性问题

叶恒强\* 郭建亭

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

[关键词] 金属间化合物, 强韧化机理与途径, TiAl, NiAl

1998 年国家自然科学基金委员会在组织全国有关专家论证的基础上通过了中国科学院金属研究所等单位联合申请的重大项目“高性能金属间化合物结构材料的关键基础性问题研究”的立项审查。以使用前景最好的 TiAl 和 NiAl 为重点, 进行联合攻关, 力争在 4 年左右的时间为 TiAl 和 NiAl 合金的强韧化机理和途径提供实验和理论依据。

## 1 高温结构用金属间化合物的发展与面临的中心研究课题

长程有序金属间化合物原子间排列有序、结合力强、兼有金属键和共价键特征, 表现出高温结构材料所期望的优异性能, 如强度高、弹性模量大、形变硬化率低、自扩散慢和组织结构稳定性好等特点, 有些还具有屈服强度的反常温度关系和良好的抗氧化

腐蚀性能。铝化物 TiAl、Ti<sub>3</sub>Al、NiAl、Ni<sub>3</sub>Al、FeAl 和 Fe<sub>3</sub>Al 是其中的典型代表。通常它们的比重轻, 熔点高, 兼有金属材料较好的塑性和陶瓷材料较高的高温强度, 其使用温度可介于高温钛合金与高温结构陶瓷材料之间。然而, 室温脆性和高温强度低阻碍了它们的实用化。

自从 1979 年日本学者发现微量硼可使 Ni<sub>3</sub>Al 的室温塑性明显提高以来, 在全世界范围内逐渐形成了高温结构用金属间化合物的研究热潮。近 10 年来, 许多材料科学工作者对 TiAl 和 NiAl 合金开展了大量系统的研究, 在应用研究方面已取得一些突破性进展。

$\gamma$ -TiAl 合金作为先进燃气涡轮发动机零件, 具有 3 个重要的特点: (1) 比杨氏模量 ( $E/\rho$ ) 比燃气涡轮发动机通常使用的结构材料大 50%, 这可使零件

\* 中国科学院院士。  
本文于 1999 年 7 月 29 日收到。