

地球内部极端条件下流体和物质相互作用:透过金刚石窗口探测地球深部流体

张荣华, 张雪彤, 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

Zhang Ronghua, Zhang Xuetong, Hu Shumin

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

Zhang Ronghua, Zhang Xuetong, Hu Shumin. Fluids and mineral interactions in extreme conditions of the Earth interior: In-situ observation of the deep Earth fluids using diamond anvil cell. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(1):041-052

Abstract: Recent ultra-high pressure and high temperature experiments provide a new opportunity to gain an insight into the fluids, fluid and matter interactions in the extreme conditions of the deep Earth interior. *In-situ* observations of the matter under ultra-high pressure and high temperature conditions as in the Earth interior by using diamond anvil cell connected to spectrometer and microscope, combined with synchrotron radiation technique, may obtain new data and message of their molecular structures and natures in atomic scale and in kinetics. The nature of Earth fluids would be changed by the variations of the temperatures and pressures of their locations. It is well known that the properties of water in the critical region may show anomalies in many of its physical properties. For example, the density or dielectric constant of water may drop with increasing temperature. The molecule structures of aqueous solutions ($\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$) at high temperatures and pressures($800^\circ\text{C}, 3 \text{ GPa}$) have been examined by *in-situ* observation using diamond anvil cell connected to FT-IR spectrometer combining with synchrotron radiation technique. The sharp and strong O—H stretching vibration at 330°C near the critical point of water proves the break down of the hydrogen bonding network. Within and near the critical region, the rapid decrease in the dielectric constant and density of water results from the destruction of the hydrogen bond network of the water molecules. The O—H vibration frequency increases with temperature. Experiments demonstrate that the nature and the structure of the Earth fluids will change with depth. As passing through the critical state, the anomalous properties of fluids will be affected by the variations of water molecule vibrations and the break down of hydrogen bond network in the critical state.

Key words: ultra-high pressure and high temperature in Earth interior; critical state; fluid nature; molecular spectroscopy

摘要:报道关于地球内部极端条件下的流体实验研究的最新进展。使用金刚石压砧结合各种谱学方法及同步辐射光源技术,在高温超高压条件下原位直接测量物质的结构和性质,已经获得分子-原子尺度信息新的实验数据。本项工作使用金刚石压砧对高压(10 GPa)和高温高压($800^\circ\text{C}, 3 \text{ GPa}$)条件下的 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 进行红

收稿日期:2008-08-15;修回日期:2008-11-10

基金项目: 国土资源部项目(20010302, 200010200172); 科学技术部项目(2003AA612020-3, 2001DEA20023, 2001DEA30041, 2003DEA2C021, G1999043212); 国家自然科学基金项目(400301149473196, 20373064); 财政部专项(140102); 科学技术部中央院所公益基金项目(K2007-1-13)

作者简介:张荣华(1938—),男,研究员,博士生导师,从事地球化学动力学实验与理论、极端条件下物质性质、矿床学和成矿作用地球化学及地球深部流体领域的研究。E-mail: zrrhs@pku.edu.cn

外谱原位直测, 研究了高压和高温高压下水分子结构, 发现水分子的O—H振动特征峰频率随温度向高波数变化, 而且, 在临界态区域时水分子间的氢键网格被破坏。实验说明: 地球内部流体性质由深到浅不断变化, 如水的密度、介电常数等物理参数随温度压力而改变, 在临界态出现突变。这些变化可以用高压高温的物质的各种谱学特征来表征。水的性质与它的分子结构、分子振动有关。在跨越临界区时水的性质异常涨落是由水分子结构异常变化、分子振动形式变化和氢键网格破坏所导致的。从分子尺度认识地球内部流体在极端条件下的性质和高压原位实验观测有助于我们进一步了解地球深部物质的性质及其相互作用, 有助于认识深部过程。

关键词: 地球内部高温超高压; 临界态; 流体性质; 分子谱

中图分类号: P592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2009)01-0041-12

0 前言

为了认识地球和行星内部的物质结构和演化需要具备超高压实验条件, 需要进行相当于星球内部环境的物质材料的原位实验, 需要获得地球内部物质的结构和性质的高压高温数据。地球和行星内部活动的强有力的证明是它们对于地面的剧烈影响, 如地震、火山。但是, 许多关于深部物质的最基本的性质的判断还是依据常(低)温或常(低)温高压下的实验和地面测量结果和做出的推论, 缺少充分的高温高压条件下的物质的物理和化学的限定。为此, 实现极端条件下物质的实验是一个最强烈的挑战, 或者说是一个强烈的需求。

近十多年, 同步辐射光源技术用于高压实验, 特别是第三代同步辐射光源的发展, 为高压实验科学技术带来新的机遇, 这表现在:(1)能够实验模拟地球行星深处(核部)温度压力条件下的物质, 进行高温超高压原位波谱方法测量。能够透过金刚石窗口探测地球深部极端条件下物质。(2)第三代同步辐射光源能够提供从远红外到硬X射线波段的高能量光束, 能在超高压下, 使用金刚石压砧进行各种不同类型的原位谱学测量, 从而获得超高压下物质的微观结构和变化。发展了物质科学的新尺度——压力, 它可以使人们重新认识新的凝聚态物理、化学的基本原理。压力能改变分子间、原子间相互作用力, 使同一物质由范德华键转变到原子键。增加压力可以导致物质出现新的结构。超高压可引起物质内部(如团聚物和超分子的)电子转移等。实验表明, 超高压能影响物质的电子迁移, 一种情况表现为改变原子的外层电子运动, 另一种是影响原子(离子)相互作用、键(和价态)的变化。这些重要发现都可以从高压高温物质的谱学特征获得的新信息予以证明。目前, 超高压可达几百万个大气压, 激光加热温

度可达几千度。但是, 多数仍然以常温的高压实验为主, 研究超高压升温过程的实验仍然很少^[1-3]。

(1) 高温高压实验装置。①金刚石压砧是一种超高压设备。使用金刚石压砧可以使实验压力达到500万个大气压甚至更高压力, 相当于行星的内部压力。大量(多种)的射线可以穿透金刚石, 可以用来自直接测量高压下物质结构性质, 如X光, IR, UV等。使用金刚石压砧的实验方法是一种原位测量技术。实验过程中, 当施加压力时, 需要一个压力的指示物。使用同步辐射光源进行高压实验时, 通常在金刚石压砧的样品腔中放入红宝石(或其他物质, 如Au、NaCl等)。在对通过同步辐射光源的各种射线进行测量之前, 用激光照射在金刚石压砧里的红宝石, 测量红宝石的荧光波长, 根据波长与压力关系可确定金刚石压砧的内腔压力。或者, 当用X光衍射技术去研究一种物质材料时, 若一种化合物的X光晶体结构随压力的改变是已知的, 则可以将该化合物放在样品腔内做压力指示物。②红外激光加热可用辐射谱测量样品温度, 能使样品温度升高到约5 000 K^[4-5]。③高压实验还可使用大体积的多面顶压砧(multi-anvil)和活塞式圆筒的压力装置。这些装置有各种类型, 内腔体积为1~10 mm³, 压力最高可以到40 GPa(2 000 K)^[6-7]。其中, 多面顶已经可以和同步辐射光源联机进行高压原位观测。

(2) 实验方法。从粉末的X光衍射法到单晶体的X光衍射法, 都可将同步辐射光源技术应用于高压实验。然而, 对于无序的软凝聚态物质, 如非晶体物质、熔体和液体, 由于难以运用X光结晶学的许多研究结果, 其高压高温实验测量始终是一个挑战。X光衍射方法提供了静态的原子位置信息, 而高分辨无弹性X光散射(X-ray scattering, IXS)提供的点阵的动态信息^[1-3]。同步辐射光源的红外谱和红外显微镜方法可获得高压下物质的键、结晶几何、相转变和分子振动特性。目前, 用此实验方法已经

研究了地球内部矿物里的氢^[8-9]。

同步辐射光源的 X 光衍射方法广泛应用于金刚石压砧和多面顶原位测量, 特别是对于上地幔的细致结构和不连续界面的研究, 以及对地幔的应力和流变的研究等; 此外, 还发展了高压非弹性散射技术和谱学技术, 从而能够获得物质的电磁和振动特征。对地幔的水进行研究发现, 钙钛矿的晶体表面可以压入氢, 镁硅酸盐和水在超高压下也可形成互层结构。结果表明原始的下地幔可能含大量的水。

在极端条件下软凝聚态的研究结果, 使人们对于高温高压下水、水合物、液体、熔体的结构和物理性质有了新认识^[1-9]。关于地球内部流体和熔体结构物理性质的实验, 使用了金刚石压砧、水热金刚石压砧和各种不同类型的有窗口的高压釜, 与同步辐射光源技术密切结合, 运用 X 光谱学(如 XAFS 谱)、FT-IR 和拉曼谱研究高温超高压流体, 已经取得许多新成果。

本次研究通过金刚石压砧对高压(10 GPa)和高温高压(800 °C, 3 GPa) NaCl-H₂O 的水的红外谱原位直测, 研究了高压和高温高压下水的分子结构和性质。

1 地球内部的流体和超高压水

地球深部的水和电解质水溶液处于超高压高温条件下多是超临界流体。目前, 已经可以在很大的压力和温度的范围内, 连续改变实验压力、温度条件下原位观测水和水溶液的结构和性质, 研究极端条件下的水和水溶液及其相变。

1.1 地球深部流体的实验研究背景

地球深部流体主要成分是 H₂O、H₂O-NaCl, 各种电解质的水溶液, 含气体及有机物的溶液。水, 当温度、压力达到某一点时, 气液两相的相间界面消失, 成为一个均相体系, 即临界状态。这时的温度、压力就是临界点温度、压力。当温度、压力分别或同时高于临界温度和临界压力时, 物质就处于超临界状态。这时的流体称为超临界流体(即 supercritical fluid, SCF)。水的临界点温度 t_c 是 374 °C, 临界压力 p_c 是 22.01 MPa(图 1)。大于临界温度和临界压力的条件下水处于超临界区。地球深部流体在高温高压下的存在方式和性质随深度而改变, 在中地壳以下会处于超临界态。

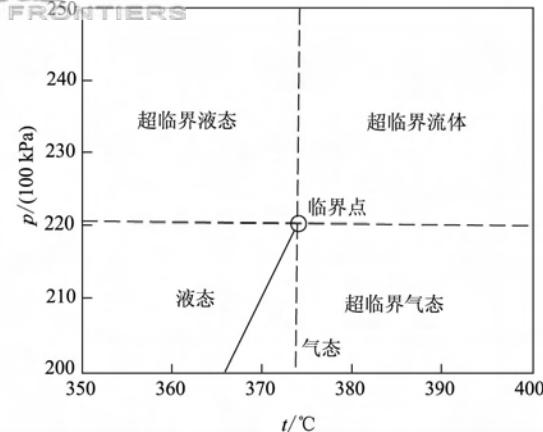


图 1 水的临界点和超临界区^[10]
Fig. 1 Critical point and supercritical states of water^[10]

通常情况下, 水可以溶解包括盐类在内的大多数电解质, 对气体和大多数有机物则微溶或不溶。但是, 当水处于超临界状态时, 水的物理和化学特性似乎都发生了“逆转”。超临界流体作为萃取剂时, 常表现出十几倍、甚至几十倍高于常温常压条件下流体的溶解能力和良好的选择性。除此以外, 它所具有的良好传递性质成为成矿物质迁移的工具。

(1) 密度。水在由低温进入临界态过程的最主要的物理性质变化是密度变化。超临界水的密度在气体和液体之间。水的许多性质(粘度、介电常数、离子积等)均随密度变化而变化。如扩散系数随密度增加而减小^[10]。

(2) 介电常数。在标准状态(25 °C, 1 大气压)下, 由于氢键的屏蔽作用, 水的介电常数较高, 为 78.5, 因此, 它能溶解大量电解质。水的介电常数随密度、温度变化而变化。密度增加, 介电常数增加; 温度增加, 介电常数减小^[10]。超临界水的介电常数值类似于常温常压下极性有机物的介电常数值。因为, 它能溶解有机物, 常说超临界水的氧化性能缘于此。近临界态水分子间的氢键的网格破坏, 水的介电常数很低, 很难屏蔽掉离子间的静电势能。强电解质在这种水里可以呈现复杂离子对, 甚至以多聚体形式出现。在这种情况下, 水表现得更像一个非极性溶剂。

(3) 离子积常数。在标准状态下, 水的离子积是 10^{-16} 。密度和温度都影响离子积, 但以密度的影响为主。密度越高, 水的离子积越大。在临界态附近, 由于温度升高, 水的密度迅速下降, 导致离子积减

小。在水由升温升压到临界态再至超临界态过程中, 水的吉布斯自由能、熵、焓、比热、波恩函数等热力学参数和水的膨胀系数、压缩系数、热导、粘度、扩散系数、Prandt 数, 波和声的传播速率等迁移参数都在越过临界点时发生一次畸变。在 p - T - X (性质) 的三维图上显示出一个峰或一个波折(图 2)。超临界态水的密度、介电常数、热力学参数和水的迁移参数都可以用理论方法进行预测(图 2)。无机物特别是盐类在超临界水中的离解常数和溶解度却很低。超临界水具有许多奇特的溶解能力(如对烃类和许多有机物)、高度可压缩性、高电导率等。超临界流体具有类似于气体的良好的流动性, 同时又有远远大于气体的密度, 具有许多独特的物理化学性质。流体在临界区域呈现出异常的超临界现象, 是由分子间的长程关联效应引起的, 是跨越理论的研究内容。超临界流体行为之一是超临界溶解度。物质在标准状态和临界态下的溶解度有着非常重要的区别。NaCl-H₂O 溶液是含矿热液的主要成分, 也是水圈和岩石圈流体的主要成分。近 10 年的研究, 如

Anderko 和 Pitzer(1993)关于 NaCl-H₂O 体系大于 300 °C 的相关系和体积性质的研究^[11]。关于 NaCl-H₂O 系统的 p - V 等温图、 V - X 等温图、 p - T 等容图等都有许多实验结果与理论估算。许多人估算了 NaCl-H₂O 体系的临界线, 同时提出在 p - X 图中临界线的数据^[12-15]。他们得到临界温度 T_c 、压力 p_c 与盐度的对应关系的许多数据, 可以根据实验结果得出经验公式, 也可以描述二元体系内各种相变的关系式, 并在 p - T 图上绘制各种不同相变界限(图 3)。

1.2 水的超高压状态

为了认识地球和行星内部流体的性质, 用金刚石压砧和有金刚石窗口的反应釜进行了许多常温下的超高压实验。对超高压下的水进行了红外谱和拉曼谱测量, 已经获知:

(1) 水分子是由氧与两个氢之间氢键形成的分子, 两氢键间角为 109°。水分子有大偶极, 分子的振动包括 O—H 键的对称和非对称伸缩振动 $\nu_1 + \nu_3$, 水的红外谱在 400~4 000 cm⁻¹ 波数范围有十分强

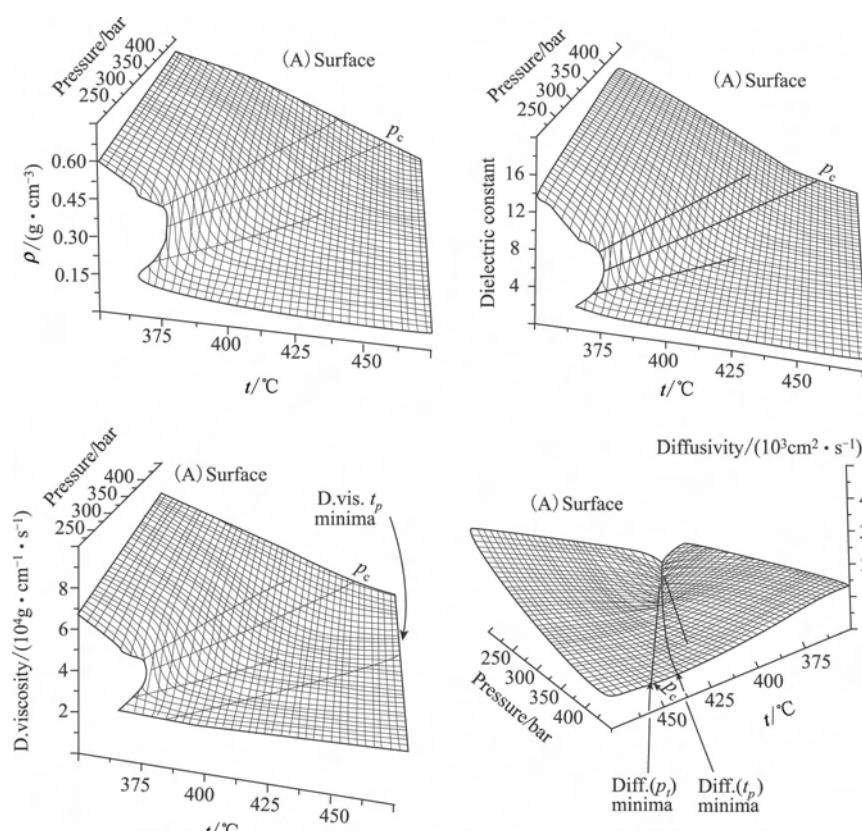


图 2 超临界态水的密度、介电常数、动力学粘度和热扩散系数的理论计算^[10]

Fig. 2 Density, dielectric constant, D. viscosity and diffusivity of water^[10]

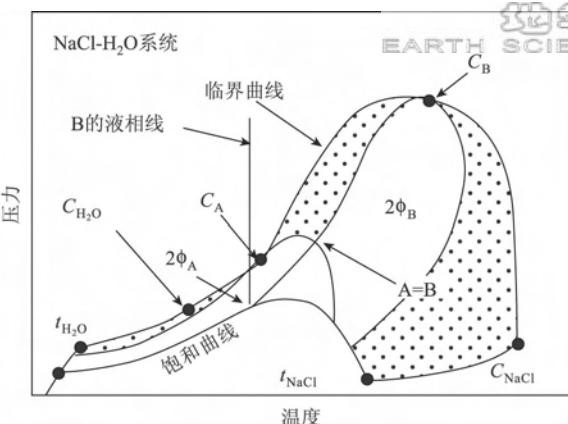


图 3 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 临界区域和溶解线投影图
(按 Bodnar 等, 1985^[15]修改)

Fig. 3 Schematic projection of the $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ critical region and solution line

C_A, C_B 是两个体系相成分的临界点。在 A、B 的溶解线相交点处, A 的气相成分与 B 的液相成分达平衡。 T_{NaCl} 和 $T_{\text{H}_2\text{O}}$ 为三相点; C_{NaCl} 和 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 是 NaCl 和 H_2O 的临界点; 2ϕ 代表两相区; B 的液相线是石盐+液相线; 饱和线是石盐+液相+气相三相共存的轨迹

烈的吸收。

(2) 在 100 万大气压下水的分子振动谱会发生变化。水分子的对称与非对称伸缩振动 $\nu_1 + \nu_3$ 由低压时(25 °C, 1 大气压), $3200\sim3400\text{ cm}^{-1}$ 范围内随压力升高而逐渐变化, 到 60 万大气压时, $\nu_1 + \nu_3$ 为 1500 cm^{-1} 。H—O—H 弯曲振动由低压时 1600 cm^{-1} 随压力升高缓慢升高, 在 40 多万大气压时 ν_2 为 1700 cm^{-1} 左右。60 万大气压以上高压时 $\nu_1 + \nu_3$ 与 ν_2 几乎不再出现, 而 H_2O 分子的扭摆振动 ν_R 由 700 cm^{-1} , 在压力渐渐升高到 100 万大气压后, 变为 1300 cm^{-1} 。显然, 水分子的振动谱随压力升高和水密度增加而改变(图 4)。

(3) 在超高压下水已经变成冰, 如冰 III、冰 VI、冰 VII、冰 X 等^[16-17](图 4)。这一研究有助于认识那些寒冷的行星内部。

(4) 在美国长岛的国家同步辐射光源实验室, 我们进行了地球流体 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的超高压实验。实验时, 把饱和状态的 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液放在金刚石砧里, 使用同步辐射红外光源研究了高压 10 GPa(10 万大气压)下的 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的谱学性质。实验表明: 压力增高促使分子的主要振动谱转向低频率^[18](图 5)。例如, 压力由 1 个大气压升高到 10 GPa, 水分子的 $\nu_1 + \nu_3$ 和 ν_2 的合频由大于 5000 cm^{-1} 逐步降低为 4800 cm^{-1} 。水分子的 $\nu_1 + \nu_3$ 倍频由 7000 cm^{-1} 降低为 6600 cm^{-1} 。这一实验结果与国际学术

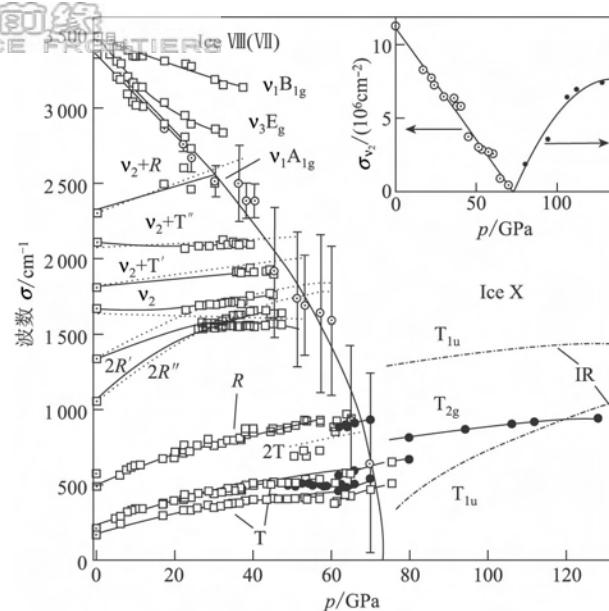


图 4 128 GPa H_2O 拉曼振动频率^[16]

Fig. 4 Raman frequencies of H_2O at 128 GPa^[16]

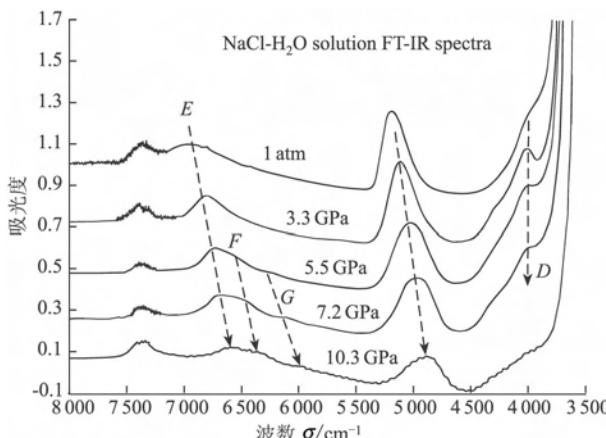


图 5 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 在 10 GPa 下的红外谱^[18]

Fig. 5 IR spectra of $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ at 10 GPa^[18]
D, E, F, G 表示压力升高导致的几个振动频率下降趋势

界水的高压实验结果一致。

(5) 国际学术界使用金刚石压砧在常温超高压研究气体元素液化成为固态的问题, 研究了常温超高压的近百万大气压下水的晶体。通常, 水分子之间存在氢键, 但在超高压下, 水分子则形成紧密堆积的晶体。

2 高温超高压下的地球内部流体

地球内部高温高压下的水, 与低温高压下的水的性质完全不同。在高温高压条件下使用有窗口反应器研究水的 FT-IR 和拉曼谱方面, 已有人报道了

40 MPa、500 °C 条件下的水的红外-拉曼光谱。结果表明, 高温和高压导致水分子谱结构变化是不同的^[19-24]。笔者所在的地球化学动力学开放研究实验室对国际学术界正在重视的问题——高温高压下水的结构, 进行了研究, 有了新实验结果和新的发现^[21-33]。从 1994 年开始研究高温高压下的水, 在 3 GPa、850 °C 原位测量了水分子的红外光谱, 国内同行也研究了高压条件下水的拉曼光谱^[34]。

2.1 高温、高压条件下的水分子谱

在本次研究以前, 在 40 MPa 下由 25 °C 升至 500 °C 条件下的拉曼光谱数据有过报道^[21]。使用有金刚石窗口的反应釜, 与红外谱仪器相连, 使用流体泵控制压力。实验发现, 恒压升高温度过程中水的密度是逐渐降低的热膨胀过程。水的 O—H 振动谱用最大强度的频率 ν_{MAX} 表示。 ν_{MAX} 在温度不变时, 随压力升高波数减小; 但是在恒压升温过程中 ν_{MAX} 值逐渐升高。例如在 22.6 MPa 时, 由 350 °C 升至 500 °C, ν_{MAX} 由 3 590 cm⁻¹ 增加到 3 640 cm⁻¹ ±, 在越过 374 °C 时有些变化。同时在高压(40 MPa)低温时(50 °C)为一宽谱 3 100~3 600 cm⁻¹; 但在高温(450 °C)时成为一峰, $\nu_1 + \nu_3$ 由 3 589 cm⁻¹ + 3 618 cm⁻¹ 组合^[21]。一般认为, 温度越过水临界点(374 °C)时分子间氢键要被减弱和破坏, 非氢键占据主导地位。

关于地球深内部水分子和流体的探测, 使用水热金刚石压砧(hydrothermal diamond anvil cell, HDAC)与红外显微镜相连接是一个很重要的新发展。地球化学动力学开放研究实验室在 1996 年开展设计、组装新型 HDAC 并与 FT-IR 连接运行, 在 1997 年试验成功。重要突破是在 -170~1 200 °C 范围, 压力可高达 10~50 GPa。使用新型 HDAC 能够进行液体、液/固、固态反应的高温-超高压实验研究。对水溶液分子谱的研究, 比以往研究的温压范围更高, 同时涉及离子水化时的水的分子谱改变的新问题^[25-31]。

2.2 实验方案

HDAC 有两个窗口(可视的), 能让可见光和多种射线通过。样品置于两个金刚石之间的样品腔里。Re 金属片厚 125 μm, 用激光打一个 500 μm 洞作为样品腔。典型的操作是把一个晶体、水溶液和气泡充填在这个样品腔内。然后让 HDAC 与可见光显微镜连接, 在 25~850 °C 和 10~30 kbar 条件下观察 NaCl 溶液的相转变。同时改装

HDAC 窗口, 使它能够连接红外显微镜, 以便红外光线通过样品(图 6)。用原位显微红外检测水溶液的结构, 获得了 NaCl-H₂O 二元系在任一固定物理化学条件下的红外谱, 特别是观察到相变时的红外谱。

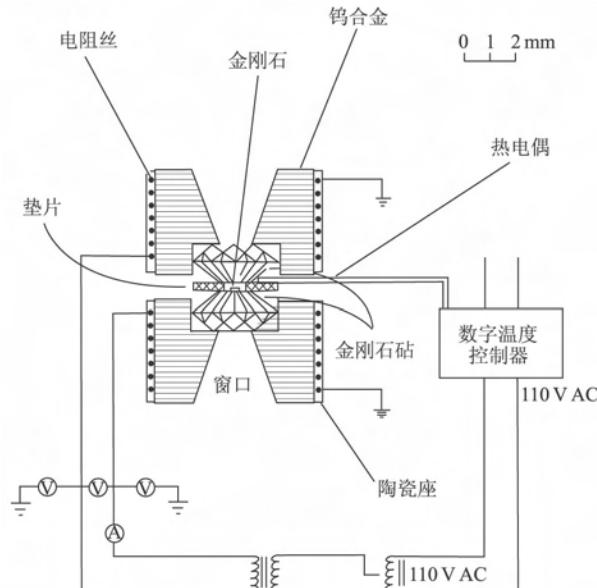


图 6 经过改进的水热金刚石压砧的结构^[30]

Fig. 6 Structure of hydrothermal diamond anvil cell modified^[30]

HDAC 由上下两部分组成, 它们都包括金刚石和加热器。当使用 HDAC 时, 我们把很小的压力指示剂放进去, 如石英, 它的红外谱随压力会发生变化(石英有个很敏感的随压力变化的特征谱, 频率是 801 cm⁻¹)。腔内的压力可以用一个表述压力与频率之间关系式来测算。以前, 观测石英的 α - β 型相转变温度, 可根据相变与温度压力关系测量温度, 计算确定温度时的压力。相转变的光学现象可以透过显微镜观测到, 通过一束激光可观测到干涉现象^[25]。

2.3 实验结果

(1) 高温高压下 NaCl 溶液的红外谱。当观测到 NaCl-H₂O 系统的相关系和相变时, 系统地检测 NaCl-H₂O 系统在 25~650 °C, 压力 10~30 kbar 条件下的红外谱。

常温时水的红外谱: 在水里与氢离子活动伴生的振动频率主要发生在 3 400~3 700 cm⁻¹ (O—H 伸缩振动); 1 600 cm⁻¹ 是 H—O—H 键(ν_2)弯曲振动; 在 1 000 cm⁻¹ 与 300 cm⁻¹ 之间是水的扭动转动区。通常 ν_1 和 ν_3 表示对称和非对称伸缩振动频

率,它们的主要位置分别位于 $3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 。

O—H伸缩频率随温度和压力变化。当系统地检验了NaCl-H₂O体系的(H+L+V)→(H+L)→L的相转变过程的红外谱,发现伸缩振动的最大强度 ν_{\max} 的频率随温度改变,呈现一种连续性变化。在这种情况下,非氢键(O—H)组在高温下变为主导地位。

观察另一种相变途径($H+L+V \rightarrow (L+V) \rightarrow L$ (或超临界流体),发现在 $25\sim650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温过程中出现 $L-V$ 两相不混溶区和临界区水分子谱特征变

当 $t > 467$ °C 时, 变为单一液相, 实验发现, O—H 对称伸缩振动的最大强度正好在近临界态, 出现在 330 °C。在 330 °C, 出现一个最大尖峰, 位于 3 623 cm^{-1} 。这时, H—O—H 弯曲振动在 1 600 cm^{-1} 已变弱。在抵达 330 °C 前, 从 29~300 °C 时有一个宽带, 位于 3 200~3 700 cm^{-1} 。观测表明这一宽带对应氢键和非氢键的 O—H 伸缩振动和 H—O—H 弯曲振动是重叠复合的谱。O—H 的强伸缩振动刚好出现在近临界点 330 °C, 证明氢键被破坏(图 7、图 8)。

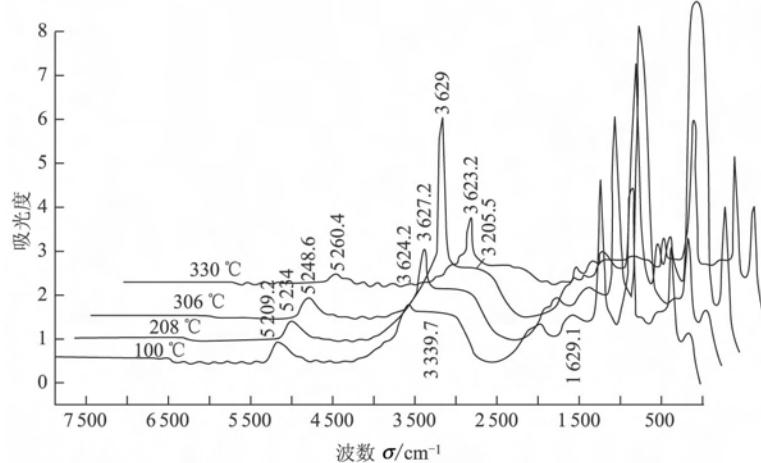


图 7 压力为 20 kbar, 温度为 100、208、300 和 330 °C

条件下 NaCl-H₂O 系统的红外谱

Fig. 7 IR spectra of NaCl-H₂O at 20 kbar and 100, 208, 300 and 330 °C

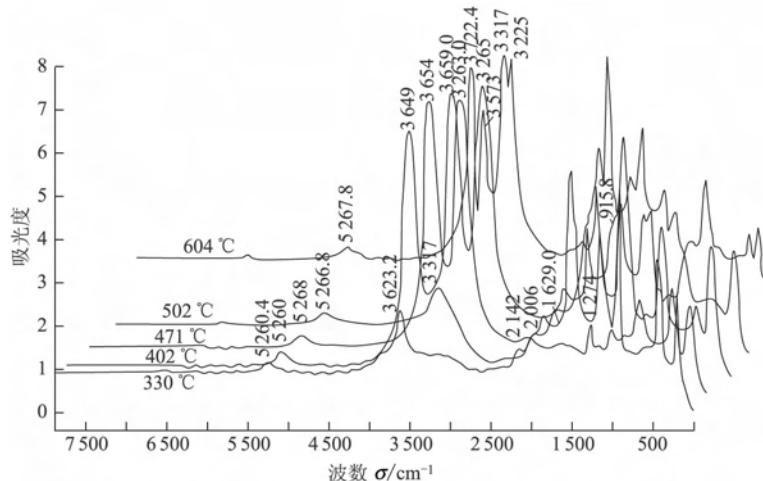


图 8 压力为 20 kbar, 温度为 330、402、471、502 和 604 °C

条件下 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 系统的红外谱^[30]

Fig. 8 IR spectra of NaCl-H₂O at 20 kbar and 330, 402, 471, 502 and 604 °C [30]

在接近水临界点温度时, 振动谱上一个尖锐的峰在 $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$, 并且 H—O—H 弯曲振动 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 变得很微弱。但是, 在抵达 $300\ ^\circ\text{C}$ 之前, 或者温度超过 $330\ ^\circ\text{C}$ 之后, 全部温度范围却出现一个宽的峰位于 $3\ 200\sim3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 。这一事实提示在临界点附近 O—H 伸缩振动取得主动地位, 并说明分子间氢键网格在接近水的临界温度时被破坏。

使用水热金刚石压砧测量时, 压力标度是一个重要问题。一般是利用液相的等容线, 根据状态方程计算压力。前面说过我们使用石英作压力指示物, 此外, 我们还可用金作压力指示物。在美国长岛的同步辐射光源实验室, 用金的 X 光衍射谱指示压力, 测量了 NaCl-H₂O 体系在 $3\ \text{GPa}$ 、 $20\sim500\ ^\circ\text{C}$ 的 X 光衍射谱^[25, 28-33]。

(2) NaCl-H₂O—D₂O 在高温高压的红外谱。研究 NaCl-H₂O 溶液的每个相的红外谱随温度和压力的变化后, 进一步研究 NaCl-H₂O—D₂O 在高温高压的相关关系和相转变时水的红外谱(图 9)。对高温高压下 NaCl-H₂O—D₂O 的红外谱分析观测发现: 温度对水红外谱和分子结构的影响与压力影响不同^[33], 接近 H₂O—D₂O 水的临界温度时, 水的氢键减弱和被破坏。

(3) NaCl-H₂O 的盐度对水分子红外谱影响。本次原位观测实验研究了水的红外谱性质受水中阳离子浓度和离子性质的影响。研究表明: 对于地球深部的流体的化学过程的认识, 不仅仅是水溶液成

分变化的问题。实验观测到 NaCl-H₂O 的盐度增加导致水分子振动谱的波数改变, 如水分子主要振动谱的频率随盐度升高而升高。同时, 不同半径阳离子的 Cl⁻水溶液也导致水分子主要谱的波数改变(图 10、图 11)^[30]。

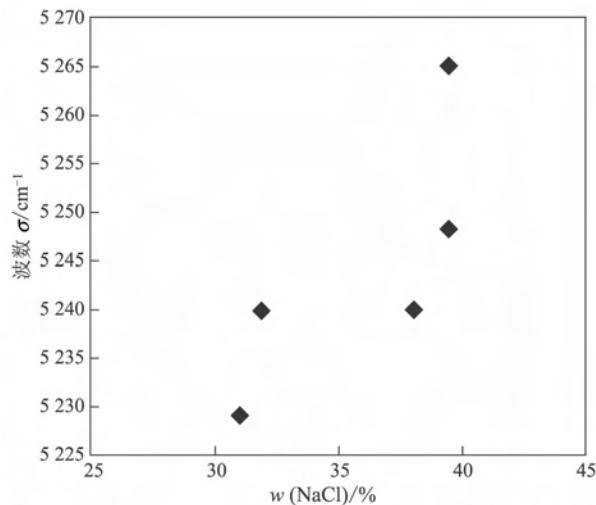


图 10 在 $300\ ^\circ\text{C}$ 时 NaCl-H₂O 溶液的盐度与分子振动谱关系^[30]

Fig. 10 Variation of frequency band $\nu_{1,3} + \nu_2$ as a function of salinity in the NaCl aqueous solutions at $300\ ^\circ\text{C}$ ^[30]

由图 10 可以看出, 高压、 $300\ ^\circ\text{C}$ 时, 水的 $\nu_{1,3} + \nu_2$ 合频随水的盐度变化而变化。当盐度($w(\text{NaCl})$)由 31% 升高到 40% 时, $\nu_{1,3} + \nu_2$ 合频由 $5\ 228\ \text{cm}^{-1}$ 增加到 $5\ 266\ \text{cm}^{-1}$ 。

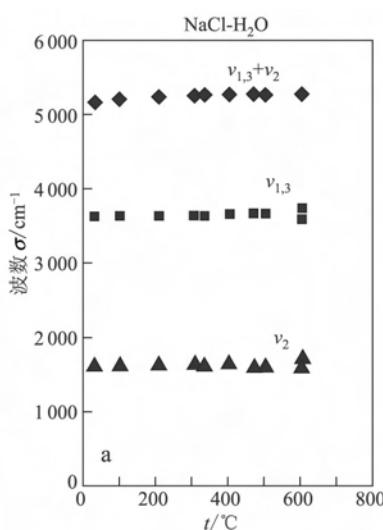
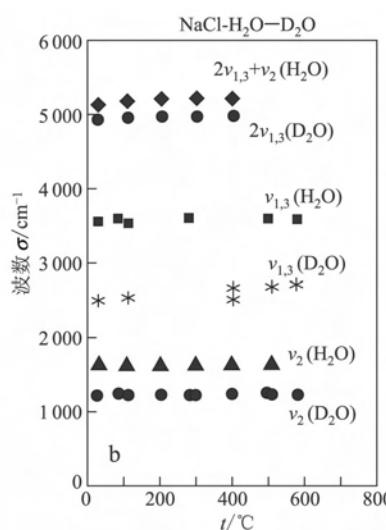


图 9 NaCl-H₂O 和 NaCl-H₂O—D₂O 的水分子主要振动频率与温度关系

Fig. 9 Main frequency of water molecules in NaCl-H₂O and in NaCl-H₂O—D₂O as a function of temperature



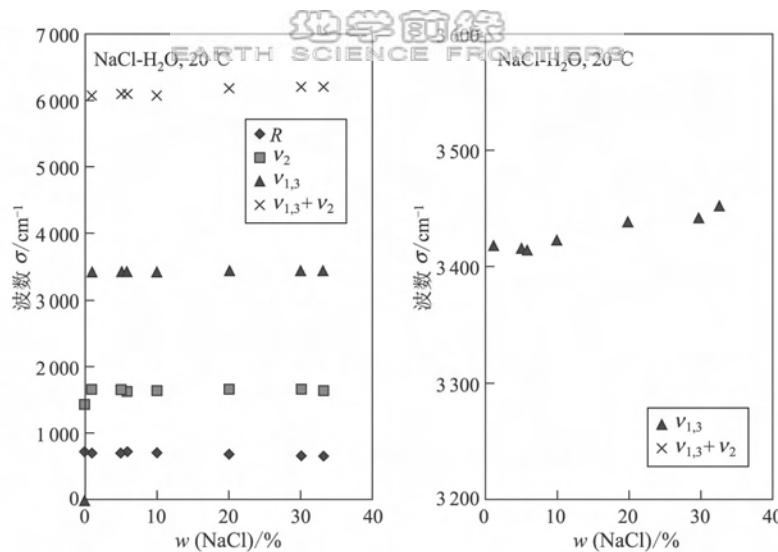
Fig. 11 在 20 ℃ 时 NaCl-H₂O 溶液的盐度与分子振动谱关系

Fig. 11 Variation of frequency band $\nu_{1,3} + \nu_2$ as a function of salinity in the NaCl aqueous solutions at 20 °C

由图 11 可以看出, 20 ℃ 时盐度增加导致分子振动谱增加。当盐度由 0% 增至 36% 时, 水分子振动频率的 $\nu_{1,3} + \nu_2$ 合频由 3 410 cm⁻¹ 增加到 3 460 cm⁻¹。

3 讨论

要认识地球深部条件下流体性质, 必须分析高压和高温下水的红外谱和分子的振动频率变化的涵义。

3.1 高压和高温下水的结构和氢键

高温高压条件下, 压力增加会使水分子主要的振动谱红移(O—H 伸缩振动频率降低)。但是, 温度对分子振动的影响却是相反的。水的各种不同振动谱随温度变化而变化, 升温导致主要的振动频率升高(波数增加)。从低温到高温过程中, 尤其在发生相变时测量红外谱, 发现温度升高致使 H₂O 分子的对称和非对称 O—H 伸缩振动($\nu_1 + \nu_3$)由 3 623 cm⁻¹ 变化到 3 659 cm⁻¹ 的变化。H—O—H 弯曲振动谱 ν_2 结合 ν_1, ν_3 O—H 伸缩振动谱的合频由 5 209 cm⁻¹ 变化到 5 269 cm⁻¹, 主要振动谱的波数随温度而升高(谱的频率升高)(图 9)。转动谱 R, R', R'' 和低频率谱等都出现相应的随温度变化而变化的性质。这一情况与低温超高压的情况很不一样(图 4)。压力升高, 密度加大导致分子间氢键的活动被限制, 升温则加大了氢键的活动能量。

阴离子半径加大和水的盐度增加都导致水分子主要谱的波数升高(谱频率)^[19, 30-31], 与温度升高的影响一致。从分子动力学观点分析, 大半径离子的周围是参与水化的水分子, 半径越大, 参与水化的水分子越多。水分子间氢键的更强的活动显示出像高温和低密度水分子的特征。

水的性质在地球的不同深度是不一样的。在高压下的固态、高温气态和熔体里的水, 在分子运动形式上的变化是巨大的。从我们对于高温超高压水的直接观测实验, 已经发现压力和温度对于分子间氢键性质的不同改变方向。实验结果所显示的和所发现的现象表明: 从理论上进一步揭示分子结构和氢键性质是必要的。高温高压下水分子谱变化是目前对水的研究的一个新热点, 从物理学和化学上来说, 它是极端条件下软凝聚态的一个研究焦点。

3.2 水和水合离子团聚物、超分子

接近水的临界温度时, 水的氢键网格被减弱和破坏。水氢键减弱与破坏会造成电解质的多聚体(Cl^{-}, NaCl, NaCl₂⁻, Na₂Cl⁺, Na₂Cl₂, Na₃Cl₃, Na₄Cl₄ 等)^[34]。这时, 多聚体的水化物(可能形式为 Na_mCl_n(H₂O)_p)的水分子振动性质变化, 即, 水分子主要谱的波数升高(图 10、图 11)。}

分子间氢键的破坏导致了低介电常数。因此, 它们不可能屏蔽正负离子之间的静电吸引。在临界态和超临界态的水里, 水分子间氢键的破坏会导致溶剂与溶质之间存在静电力相互作用并且加强, 从

而趋向于形成多聚体和团聚物。

目前, 国际学术界的实验和理论研究注意到水的临界态性质、氢键和氢键网格(破坏)导致金属水合离子团聚物的形成问题。对水和许多电解质溶液在高温(大于300 °C)和超高压(大于2 kbar)下的水和水合离子团聚物、超分子性质研究刚开始, 这样的研究将揭示许多关于团聚物、超分子的软凝聚态的科学问题。

其次, 在高压技术发展的支持下(同步辐射光源的谱学技术), 促使极端条件下的(凝聚态物质)软凝聚态物质研究获得发展, 成为一个新领域。但是, 目前对高压下的固相研究相对偏多, 而对水和水溶液研究少。一些高压实验室研究了水在低温、常温超高压(100万bar)的多型, 他们不会遇到本文报道的这一类新问题。目前, 高温、超高压的流体(如水)的谱学数据尚不充足。

国际学术界研究表明, 水在临界区容易形成水分子的团聚物, 水里电解质容易形成电解质团聚物。如果水中有其他离子时, 会出现水与离子的团聚物和水合分子的团聚物^[35-36]。实验研究极端条件下流体中的团聚物性质是探索高温高压流体里的纳米物质形成和迁移机制的关键。例如, 气体迁移金属是否以纳米颗粒形式迁移^[36-37], 还涉及岩浆的热液分离物质成分, 以及近临界区的气体和液相的分离过程里中气相里的团聚物, 大洋中脊的喷口周边堆积的金属硫化物的聚集形式。最近, 地球化学动力学实验室成功进行了气体迁移金属的实验(Au, Cu, Sn, Zn), 实验表明, 高温气相里存在金属的水化离子的团聚物^[36,38-40]。在近临界区的气相里, 金属离子与水的团聚物结合的形式可能有几种, 如 $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{SnCl})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Na}_p(\text{SnCl})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ^[36,38-40]。

总之, 高温高压直接观测实验使我们能够深入了解地球深部水的作用。

4 结束语

研究地球内部极端条件下流体, 涉及对于高压高温物质的原位直测的基本实验方法和从分子-原子层次认识流体性质结构和物质相互作用机理的基本问题。

本文报道高温高压(25~650 °C, 1大气压至3 GPa)下和超高压(10 GPa)条件下, 用金刚石压砧原位直测水溶液的红外谱, 这是一项新的实验温度压

水平。已往报道的水的谱学测量的温压范围: 最高温压水平是400 bar, 500 °C红外谱, 而且不是直接观测。金刚石压砧用于常温超高压水分子谱的实验研究, 结果表明: 分子振动频率随压力增加向低频率变化。在高温高压下金刚石压砧连接红外谱仪观测 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, 发现: 在大于300 °C高温时氢键网格开始减弱、破坏, 接近和高于临界态流体的水分子谱结构和特异变化。分子振动频率随温度增加则向高频率变化。

地球流体在深部一定位置上开始进入临界态, 再深进入超临界态。从宏观热力学分析, 认为步入临界态时, 密度、介电常数等的剧减导致水的一系列性质变化(涨落)。这些宏观热力学性质改变的根源是水进入临界态时氢键网格破坏, 水分子振动形式随温度(或压力)发生改变。

多年的实验研究取得的一个重要发现是关于高温高压水的性质和结构变化, 如水在临界区性质和水分子氢键破坏, 温度、压力、金属离子和阴离子对于水分子结构的影响。这些流体的基本性质问题, 涉及地球内部极端条件下流体及物质相互作用, 热液矿石成因和金属迁移(如水在近临界形成团聚物影响金属迁移形式)。总之, 对地球内部极端条件下流体的研究十分需要对高压高温物质的原位直测, 需要在分子-原子尺度上的微观认识。

References:

- [1] Hemley R J, Mao H K, Gramsch S A. Pressure-induced transformations in deep mantle and core minerals[J]. Mineralogical Magazine, 2000, 64(2): 157-184.
- [2] Hemley R J, Mao H K, Struzhkin V. Synchrotron radiation and high pressure: New light on materials under extreme conditions[J]. J Synch Rad, 2005, 12: 135-154 (X17C, X17B3).
- [3] Duffy T S. Synchrotron facilities and the study of the Earth's deep interior[J]. Reports on Progress in Physics, 2005, 68: 1811-1859.
- [4] Ma Y, Mao H K, Hemley R J. High p , T phase diagram of Fe_2O_3 [J]. Bulletin of the American Physical Society, 1999, 44(1): Part II, 1598.
- [5] Shen G, Mao H K, Hemley R J, et al. Melting and crystal structure of iron at high pressures and temperatures[J]. Geophysical Research Letters, 1998, 25: 373-376.
- [6] Wang Y, Getting I, Weidner D J, et al. Performance of tapered anvils in DIA-type cubic anvil high pressure apparatus

- for X-ray diffraction studies[M]// Manighnani M H, Yagi T, Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature. Washington D C: Am Geophys Union, 1998; 35-40.
- [7] Uchid A T, Wang Y, Rivers M L, et al. Stability field and thermal equation of state of iron determined by synchrotron X-ray diffraction in a multianvil apparatus[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106: 21799-21810.
- [8] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M, et al. Infrared absorption study of the hydrogen bond symmetrization in ice to 110 GPa[J]. *Physical Review: B*, 1996, 54: 15673-15677.
- [9] Hemley R J, Goncharov A F, Lu R, et al. High pressure synchrotron infrared spectroscopy at the national synchrotron light source[J]. *Il Nuovo Cimento: D*, 1998, 20: 539-551.
- [10] Johnson W J, Norton D. Critical phenomena in hydrothermal systems: State, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H_2O in the critical region[J]. *American Journal of Science*, 1991, 291: 541-648.
- [11] Anderko A, Pitzer K. Equation-of-state of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl- H_2O above 573 K[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 1657-1680.
- [12] Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions: Xll. The system H_2O -NaCl experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40% NaCl solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1053-1063.
- [13] Bodnar R, Vityk M. Interpretation of micro-thermometric data for NaCl- H_2O fluid inclusions, in fluid inclusions in minerals: Methods and applications[M]// Benedento de Vivo, Frezzotti M L. 1994.
- [14] Marshall W L. Critical curves of aqueous electrolytes related to ionization behavior: New temperatures for sodium chloride solutions[J]. *J Chem Soc Faraday*, 1990, 86(10): 1807-1814.
- [15] Bodnar R J, Burnham C W, Stern S M. Synthetic fluid inclusions in nature quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H_2O -NaCl to 1000 °C and 1500 bars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 1861-1873.
- [16] Goncharov A F, Struzhkin V V, Mao H K, et al. Raman spectroscopy of dense H_2O and transition to symmetric hydrogen bonds[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(10): 1998-2001.
- [17] Zha C S, Hemley R J, Gramsch S A, et al. Optical study of H_2O ice to 120 GPa: Dielectric function, molecular polarizability, and equation of state[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 074506.
- [18] Hu S M, Zhang R H. *In-situ* observation of fluids at high temperatures and pressures[J]. *Mineral Deposits*, 1998, 17 (Suppl): 1059-1062(in Chinese).
- [19] Bergersrom P A, Lindgren J, Kristiansson O. An IR study of the hydration of ClO_4^- , NO_3^- , I^- , Br^- , Cl^- and SO_4^{2-} anions in aqueous solution[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95: 8575-8580.
- [20] Frantz J D, Dubessy J, Mysen B. An optical cell for Raman spectroscopic studies of supercritical fluids and its application to the study of water to 500 and 2 000 bar[J]. *Chemical Geology*, 1993, 106: 6-26.
- [21] Ikushima Y, Hatakeyama K, Saito N, et al. Structure of supercritical water solutions studied by *in-situ* spectroscopes[C]// Palmer D A, Wesolowski D J. Proc 5th Int'l SHR. Gatlingburg, 1997: 171-175.
- [22] Kohl W, Linder H A, Franck E U. Raman spectra of water to 400 °C and 3 000 bar[J]. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1991, 95(12): 1586-1593.
- [23] Retcliffe C I, Irish D E. Vibrational studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 5. Raman studies of liquid water up to 300 °C[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86: 4897-4905.
- [24] Valyashko V M, Buback M, Franck E U. Infrared absorption of concentrated aqueous solutions to high pressures and temperatures[J]. *Z Naturforsch*, 1980, 35: 549-555.
- [25] Bassett W A, Shen A H, Bucknum M, et al. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1 200 °C[J]. *Rev Sci Instrum*, 1993, 64: 2340-2345.
- [26] Hu S M, Zhang R H, Zhang X T. A study of near- and super-critical fluids using diamond anvil cell and *in-situ* FT-IR spectroscopy[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2000, 74 (2): 412-417.
- [27] Zhang R H, Hu S M. Experimental observation of deep crust fluid-NaCl aqueous solution at elevated temperatures and pressures and its significant[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(7): 654-660.
- [28] Zhang R H, Hu S M. Experimental observation of phase transitions using hydrothermal diamond anvil cell with *in-situ* spectroscopy under high temperatures and pressures [J]. *Journal of Wide Bandgap Materials*, 2000(8): 16-33.
- [29] Zhang R H, Hu S M. The evolution of deep earth fluids and ore genesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4): 297-310(in Chinese).
- [30] Zhang R H, Hu S M, Zhang X T, et al. Origin, Transportation and Depositions of Metals, and Chemical Kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2006: 229(in Chinese).
- [31] Zhang R H, Hu S M. Hydrothermal study using a new diamond anvil cell with *in-situ* IR spectroscopy under high temperatures and high pressures[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 29: 185-202.
- [32] Shen A H, Bassett W A, Chou I M. The α - β quartz transi-

- tion at high temperatures and pressures in a diamond anvil cell by laser interferometry[J]. American Mineralogist, 1993, 78: 694-698.
- [33] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M. Pressure turned Fermi response in ice VII[J]. Science, 1995, 268: 1322-1324.
- [34] Sun Q, Zheng H F, Chen J Y. Ice VI-VII at cube zirconia anvil cell for Raman spectroscopy[J]. Progress in Nature Science, 2002, 12(6): 98-100(in Chinese).
- [35] Driesner T, Seward T M, Tironi J G. Molecular dynamics simulation study of ionic hydration and ion association in dilute and 1 mole aqueous sodium chloride solution from ambient to supercritical condition[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62: 3095-3107.
- [36] Zhang R H, Hu S M. A case study of the influx of upper mantle fluids into the crust[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2002, 118(3-4): 319-338.
- [37] Xie X J, Wang X Q. Geochemical exploration for gold: A new approach to an old problem[J]. J Geochem Explor, 1991, 40: 25-48.
- [38] Zhang R H, Hu S M, Zhang X T. Experimental study of the distribution of Au and Cu in aqueous vapor phase at high temperatures and its role on ore-forming transportation[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(4): 801-840.
- [39] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. The role of vapor in the transportation of tin in hydrothermal systems: Experimental and case study of Dachang deposit, China[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2008, 173: 313-324.
- [40] Zhang R H, Hu S M, Zhang X T. Experiments of Au and Cu transport by vapor phase and ore genesis[J]. Mineral Deposits, 2006, 25(6): 705-714(in Chinese).

参考文献:

- [18] 胡书敏, 张荣华. 高温高压流体原位直测[J]. 矿床地质, 1998, 17(增刊): 1059-1062.
- [29] 张荣华, 胡书敏. 地球深部流体演化与矿石成因[J]. 地学前缘, 2001, 8(4): 297-310.
- [30] 张荣华, 胡书敏, 张雪彤, 等. 重要金属矿来源-迁移-堆积过程和化学动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 229.
- [34] 孙檣, 郑海飞, 陈晋阳. 立方氧化锆压腔下冰VI-VII相变的Raman 散射光谱研究[J]. 自然科学进展, 2002, 12(6): 98-100.
- [40] 张荣华, 胡书敏, 张雪彤. 金、铜在气相中的迁移实验及矿石的成因[J]. 矿床地质, 2006, 25(6): 705-714.