

实验研究极端条件下水溶液及其意义*

胡书敏, 张荣华, 张雪彤

(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)

使用金刚石压砧和多种材料窗口的高压腔, 结合多种谱学及同步辐射光源技术, 在高温超高压条件下原位直接测量水溶液和水合物结构, 在基本物质研究上获得了新进步, 获得关于地球内部流体分子-原子尺度信息的新实验数据 (Aoki et al., 1995)。使人们重新认识极端条件凝聚态物理、化学基本原理, 对理解地球资源分布、对理解地球深部地球物理探测结果、对岩石圈和地幔更深的物质运动有很大意义。地球行星科学问题太多, 水是最普遍存在的, 但是极端条件下很多性质并不清楚。

我们改进的水热金刚石压砧 (Hydrothermal diamond anvil cell, HDAC) 具备广角, 可观测相变, 也可连接红外显微镜谱学测量 (1 200°C, 3-10-50 GPa)。还用于同步辐射光源下做 XRD、IR 和 XAFS 谱实验。通过金刚石压砧对高压 (10 GPa) 和高温高压 (800°C/3 GPa) NaCl-H₂O 和 NaCl-D₂O-H₂O 红外谱原位直测, 研究了高压和高温高压下水分子结构。使用了压力指示物, 放在金刚石压砧里, 如石英, 它们的红外谱的特征频率与压力有关。还可以测量反应腔的体积 (厚度) (Hu et al., 2000; Zhang et al., 2004)。目前正在不断积累新的实验结果, 同时做了理论研究, 认识了更多地球内部问题。

压力改变了分子间、原子间相互作用力, 使同一物质由范德华键转变到原子键。增加压力可发现新结构、物质内部变化。这些都可以从高压高温物质谱学特征获得信息。水分子是由氧与两个氢之间氢键形成。分子振动包括 OH 键的对称和非对称伸缩振动 $\nu_1 + \nu_3$ 。水分子的 $\nu_1 + \nu_3$ (25°C, 1 大气压) 为 3 200~3 400 cm⁻¹。国外的实验发现: $\nu_1 + \nu_3$ 随压力升高而降低, 60 GPa 时减低至 1 500 cm⁻¹。HOH 弯曲振动 ν_2 由 1 600 cm⁻¹ 逐渐随压力缓慢升高, 在 40 GPa 时为 1 700 cm⁻¹ 左右。60 GPa 以上 $\nu_1 + \nu_3$ 与 ν_2 几乎不再出现 (Aoki et al., 1995; Hu et al., 2000)。水分子振动谱随压力、密度加大变化。超高压水已变成冰 III、冰 VI、冰 VII、冰 X 等。水在超高压下变化为紧密的堆积结构。我们也在室温下研究 NaCl-H₂O 的 10 GPa 高压红外谱, 同样发现, 分子振动包括 OH 键的 $\nu_1 + \nu_3$ 的倍频与弯曲振动 ν_2 的频率等都随压力增加而减低。

高温下水分子振动的红外谱的情况完全相反。实验发现高压高温水分子 OH 振动频率随温度 (和盐度) 升高向高波数变化, 水分子其它方式运动的频率也随温度改变。同时, 在临界态区域时水分子间的氢键网络破坏。

高温高压流体原位观测按照两个不同相变化途径: S+L+V (固液气) → L+V → V(SCF), S+L+V → S+L → L。按照高温高压 S+L+V → L+V → V(SCF) 相变路线的实验发现, OH 对称伸缩振动的最大强度正好在近临界态, 330°C 出现一个最大尖峰 3 623 cm⁻¹。从 29 至 300°C 时为一宽带 3 200 至 3 700 cm⁻¹。这是对应氢键和非氢键 OH 伸缩振动和 HOH 弯曲振动重迭复合谱。当 OH 强伸缩振动出现在近临界点 330°C 及临界点, 说明分子间氢键网在近水临界温度时出现破坏 (Hu et al., 2000; Zhang and Hu, 2004)。

高温高压 S+L+V → S+L → L 相变路线的实验发现实验发现, (>300°C) 处于单一液相 NaCl-H₂O, NaCl-H₂O-D₂O 随温度升高, 致使 H₂O 分子 O-H 振动 ($\nu_1 + \nu_3$), 从 3 623 cm⁻¹ 到 3 659 cm⁻¹ 变化。 ν_2 与 $\nu_1 + \nu_3$ 结合谱 5 209 cm⁻¹ 到 5 269 cm⁻¹ 变化。O-D 振动和 D-O-D 弯曲振动谱也增加, O-D 振动从 2 500 cm⁻¹ 到

*财政部科学专项(140102)、深部探测技术与实验研究专项 (SinoProbe-07-02-03; SinoProbe-03-01-2A; 2008ZX05000-003-006)、国土资源部项目 20010302、科技部项目 (K2007-1-13、2001DEA20023、2001DEA30041、2003DEA2C021、ZX08-04) 共同资助
第一作者简介 胡书敏, 研究员, 长期从事极端条件下物质和高温高压流体性质和地球化学动力学实验与理论及地球深部流体及谱学研究。Email: zrhsm@pku.edu.cn; Tel: 68329535。

2709 cm^{-1} (从 300 到 400°C)。主要谱的波数随温度而升高 (谱的频率升高)。这一相变过程, 比前一类相变途径相比, 属于更大压力范围, 为此并没有明显的 OH 谱尖峰。说明高压下 $>300^\circ\text{C}$ 分子间氢键网的减弱破坏要慢得多。实验表明: 高压高温 NaCl-H₂O-D₂O 体系里, 因为高压, 流体密度大, 温度的影响仅仅显示谱的频率升高。但是, 没有出现独立的最大尖峰 3623 cm^{-1} 。

金刚石压砧还连接 EXAFS 和紫外可见谱仪, 或使用石英窗口高压腔连接紫外-可见谱仪实验研究高温高压下 FeCl₃-H₂O, CaCl₂-H₂O 和 Sn、Cu、Pb 的电解质溶液。现在, 发展了高温高压化学传感器和原位谱学探测结合的新方法和装置, 在高压釜里可以安置化学传感器, 同时安置窗口, 用石英光纤与 UV-VIS 谱仪器连接。这样, 对高温高压流体的探测可以获得电化学参数和高温高压下物种的谱学信息。

理论模拟的研究表明: 近临界态时, 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。在临界区时, 分子间聚集将由于溶剂与溶质之间存在的静电力相互作用而加强。因此, 造成电解质的多聚体 (Cl⁻, NaCl, NaCl₂⁻, Na₂Cl⁺, Na₂Cl₂, Na₃Cl₃ and Na₄Cl₄...)。这时候多聚体的水化物(可能形式 Na_mCl_n(H₂O)_n)的水分子振动性质变化, 水分子主要谱的波数升高。高盐度和大半径离子都引起水化分子谱结构改变。与我们合作研究人员, 从理论上研究了水分子的两聚体, 多聚体的分子振动谱性质。理论研究的初步结果与分子谱的实验观测是一致的。

水在临界区的分子振动性质和分子氢键网络的减弱和破坏有关。这是由于在水的临界区时的密度快速降低, 随之而来的介电常数的快速降低。因此, 在这时候水与矿物的反应显示出: 水不容易破坏离子键物质, 容易打破极性键物质。因此, 水破坏硅酸盐结构。我们已经报道了在临界区矿物与水的反应速率的涨落。临界态水的溶剂效应, 表现水的氧化作用, 水对于极性物质的破坏。

如果压力升高, 在高温时水的密度加大。这时候, 水不如在临界压力下更能够溶解极性键物质。但是, 在临界温度区时, 水的宏观物理性质, 热容, 扩散系数, 压缩系数等出现突变。与此相关, 不论压力变化多大, 水在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 有最大电导率, 最大溶度积等。这是地球物理学家关心的事情。中地壳 ($300\sim 400^\circ\text{C}$) 总出现高导层, 因为那里水具有高电导率。从资源来说, 中地壳的高导层, 那里水可能容易破坏硅酸盐矿物岩石。为此, 形成含金属的流体是可能的。那里应该是一个金属来源之一。

实验说明了水分子在极端条件下的结构和运动方式。地球内部由深到浅, 不同深度上的流体性质不断变化, 如水的密度、介电常数等物理参数随温度压力改变, 水的性质在临界态会出现突变。这些变化可以用高压高温的水的各种谱学特征来表征。水的性质取决于水的分子结构 (键态)、分子振动方式。在跨越临界区时的水性质异常涨落与水分子结构变化、分子振动形式变化和氢键网络破坏有关。高温超高压流体原位红外谱观测实验是从分子尺度认识地球内部流体性质。水分子尺度的信息有利于我们深入理解地球深部高温高压下流体性质、活动及物质相互作用, 有利于理解岩石圈和地球深内部过程。

参 考 文 献

- Aoki K, Yamawaki H and Sakashita M. 1995. Pressure turned fermi response in ice VII[J]. Science, 268: 1322-1324.
- Hu S M, Zhang R H and Zhang X T. 2000. A study of near-and super-critical fluids using diamond anvil cell and in-situ FT-IR spectroscopy[J]. Acta Geologica Sinica, 74: 412-417.
- Zhang R H and Hu S M. 2004. Hydrothermal study using a new diamond anvil cell with in situ IR spectroscopy under high temperatures and high pressures[J]. Journal of Supercritical fluids, 29: 185-202.