

以合成包裹体为腔体进行高温下流体的拉曼光谱原位分析

陈晋阳¹, 郑海飞², 曾贻善², 孙 樯²

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640

2. 北京大学地质学系, 北京 100871

摘 要 在冷封口水热高压容器中, 合成了组成分别为 $\text{H}_2\text{O} + 4.20 \text{ wt} \% \text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O} + 8.42 \text{ wt} \% \text{CO}_2$ 的两种流体包裹体。以此合成的包裹体作为腔体, 用显微激光拉曼探针测量了其中液态流体在 $2900 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 范围的高温拉曼光谱, 对其中液态水的氢键随温度的变化进行了讨论。研究表明, 随着温度升高, 流体中水分子的氢键作用不断减弱。组成为 $\text{H}_2\text{O} + 4.20 \text{ wt} \% \text{CO}_2$ 的包裹体, 在 372°C 均一为液体, 均一时, 水分子的氢键发生了突变, 均一后, 氢键受温度的影响比较小, 到 550°C 它还存在着比较强的氢键作用。组成为 $\text{H}_2\text{O} + 8.42 \text{ wt} \% \text{CO}_2$ 的流体在 606°C 时由气液两相变为纯气相, 一直到拉曼光谱测量的最高温度 580°C , 液态水还保持着比较强的氢键作用。

主题词 合成包裹体; 流体结构; 高温; 拉曼光谱; 氢键

中图分类号: O561.3; P599

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2003)04-0726-04

高温高压下流体的研究对于认识地球内部物质的相平衡、矿物的溶解、沉淀和迁移以及深部岩石的部分熔融作用等均具有重要意义^[1]。地球内部流体主要由水组成, 另外通常还含有非极性分子如 CO_2 等。它们的性质主要与水分子簇的结构, 也即水分子的氢键结构密切相关^[2], 因此, 流体中水分子氢键的研究是探讨高温流体作用的基础。此外高温流体的研究在诸如废物处理、晶体生长、以及化学工业等方面也都具有重要的意义^[3-5]。近年来, 对高温下纯水和电解质溶液的结构用拉曼光谱^[6-9]、红外光谱^[10,11]、NMR^[12,13]、以及衍射^[14-17]等实验方法进行了研究, 结果发现随着温度升高, 水分子的氢键不断减少, 不过对于高温下含非极性气体的液态水的氢键研究还鲜有报道。

高温高压流体结构实验研究主要设备是金刚石压腔, 它有三个缺点: 使用金属密封片, 易造成还原环境, 可能会影响分析结果; 高温下流体容易泄露; 高温下金刚石容易氧化。因此采用新的高温高压流体研究方法就很有必要。20世纪80年代以来, 由于合成包裹体技术的成熟和单个包裹体分析方法的不断完善, 为利用合成包裹体这种“微高压容器”进行高温流体结构的实验研究提供了可能^[18]。采用包裹体作压腔正好可以弥补金刚石压腔的不足, 并且由于它与天然包裹体的相似性, 它的研究结果对于认识天然流体的作用提供了更直接的依据。本文利用合成包裹体作腔体, 采用显微激光拉曼探针对高温下含 CO_2 的液态水的氢键进行

就位分析。

1 实验部分

1.1 包裹体样品的合成

选取不含包裹体的合成石英晶体, 将其磨成长约 1.5 cm, 直径 2.5 mm 左右的小圆柱。然后通过高温淬火使它产生大量的裂纹, 方法是把它放入马弗炉中, 于 350°C 加热约 1 h, 取出后立即投入到室温蒸馏水中。最后将经过淬火处理过的石英柱放在烘箱中, 于 150°C 烘 24 h, 除去裂纹中的水分。将处理好的石英柱样品装入直径 4 mm 的铂管中, 加入不同配比的物质, 二氧化碳通过高温下草酸银 ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 的分解来产生^[19]。用缺氧焰焊封, 称重, 放入 80°C 的烘箱中烘 24 h, 再称重以检验焊封的质量。焊封合格的铂管装入冷封口高压釜中进行合成实验。

实验时先将高压容器的压力加到预定的压力(传压介质为蒸馏水), 在此压力下于 3 h 左右将高压容器升温到设定值, 维持此条件让它反应。反应完成后, 在维持高压容器压力的条件下, 用压缩空气进行淬火, 待高压容器的温度降到温室后卸掉压力, 打开高压容器, 取出铂管, 称重, 与装入时比较, 以判断反应过程中是否泄露。如无泄露则说明合成实验成功, 取出石英柱, 沿圆柱长度方向将其切成厚约 3 mm 的薄片, 然后磨成厚约 1 mm 两面抛光的包裹体薄片进行下文的分析。

收稿日期: 2001-12-10, 修订日期: 2002-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(40073205)和国家重大自然科学基金(10299040)资助

作者简介: 陈晋阳, 1972年生, 中国科学院广州地球化学研究所博士后

1.2 分析

(1) 首先测定合成包裹体的均一温度和冷冻熔融温度, 确定那些与加入组成一样的包裹体, 作上记号。(2) 从那些作有记号的包裹体中选取合适的包裹体作为压腔, 通过热台(型号: Linkam TMS93)进行升温控制, 用激光拉曼探针(型

号: Renishaw System RM1000)测定了不同温度下包裹体中液态在 $2\ 900 \sim 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围光谱。表1是包裹体的合成条件和特性。图1是进行拉曼光谱分析的包裹体中流体在加热过程中相态变化的照片。

Table 1. The synthetic conditions and characteristics of inclusions

样品	合成温度/	合成压力/MPa	合成时间/d	组成	均一温度/ 与相态
01	600	120	10	H ₂ O + 4.20 % CO ₂	372(液相)
02	650	90	8	H ₂ O + 8.40 % CO ₂	606(气相)

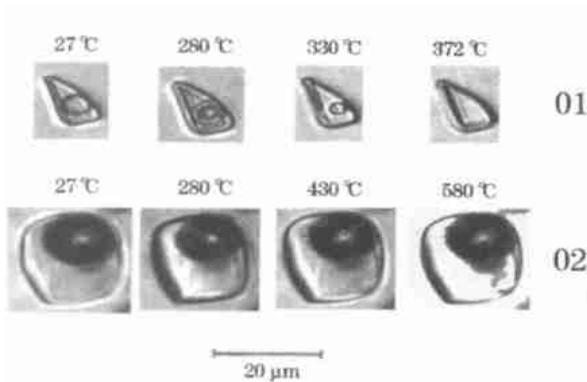


Fig. 1 Variation of the fluid in inclusions analyzed by Raman spectrum with temperature

2 结果与讨论

2.1 本实验所得数据的质量

本研究首次尝试用合成的包裹体腔体来进行流体的高温研究, 由于包裹体的体积小, 处于微米的尺度, 因此分析的手段就很有有限。文中利用显微激光拉曼光谱进行分析, 用它对单个流体包裹体的定性和定量分析已经比较成熟^[20], 分析的结果是可靠的。

其次用作腔体的包裹体组成的确定。合成的包裹体, 由于存在诸如“卡脖子”等现象, 从而使得少量的单个包裹体的组分与加入流体的组分存在差别, 因此, 用拉曼光谱来研究包裹体的流体, 首先确定它的组成就很重要。在进行拉曼光谱分析之前, 首先利用包裹体的分析方法, 即在显微镜下进行均一温度和冷冻初熔温度、冰点等分析, 确定与加入流体组成相同的包裹体, 然后选取它们作腔体, 因此所分析包裹体的组成的确定是正确的。

2.2 高温下流体中水的氢键

图2是不同温度下测量得到的包裹体中液态流体的拉曼图谱。波数在 $3\ 100 \sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 之间最强拉曼散射峰是水的OH伸缩振动峰^[8]。液态水由水分子簇构成^[21], 因此它的OH伸缩振动存在着分子间和分子内两种振动模式, 表示为O—H...O(实线为水分子内的作用, 点线为不同水分子间的作用, 即氢键作用)。由于氢键作用比分子内的作用弱, 因此由氢键作用引起的OH振动峰也就比分子内的OH振动峰频率低。由于这两个振动的耦合, 导致它的峰比较宽, 并且氢

键作用越强, 峰位(ν_{max})越低, 峰宽越大^[8]。从图可以看出, 这两个样品的拉曼峰在低温时峰宽比较大, 峰位比较低, 说明此时氢键作用比较强, 随着温度升高, ν_{max} 逐渐向高频移动, 峰形越来越尖锐, 峰宽减小, 表明它们的氢键在不断地减少。因此从该谱峰的峰位和峰宽就可以获得流体中水的氢键信息。

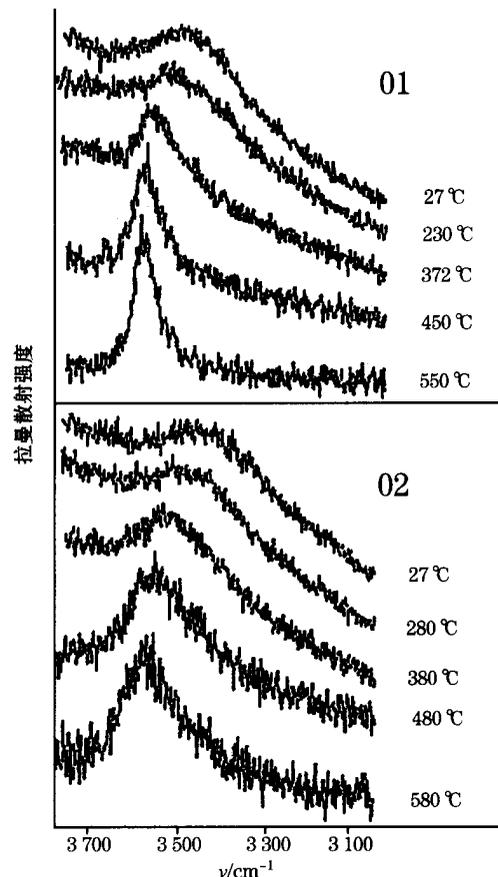


Fig. 2 Raman spectra of the stretching mode of water in samples at different temperatures

图3是水的伸缩振动峰位和半高宽(FWHH)与温度的关系。从图可以看出, 随着温度升高, 它的峰位不断增加, 峰宽不断减小, 表明随着温度的升高, 水的氢键不断减少, 这与以前拉曼光谱研究的结果一致^[6,8]。01号样品含有的CO₂是02号样品的一半, 在372℃时, 它由气液两相变为纯液相,

此时它的峰位和峰宽出现了突变,表明氢键发生了突变;在成为纯液相之后,原来主要是由水组成的液相就变成了水和CO₂组成的混合相,它的峰位和峰宽随温度的变化比以前平缓,说明氢键受温度的影响比较小。02号样品在

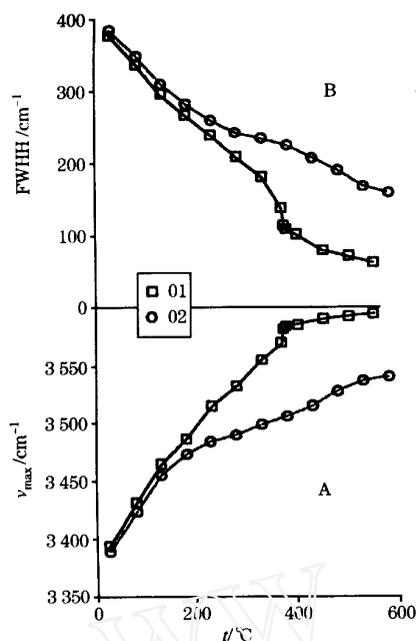


Fig. 3 Variation of the stretching band of water vs. temperatures

(A) peak position (ν_{\max}); (B) full width at half peak height (FWHH)

606 由气液两相变为纯气相,在变为气相之前,它的液相主要是由水组成,从室温到拉曼光谱分析的最高温度 580 ,它的液相水的峰位和峰宽随温度的变化没有出现 01 那样的突变,两者的对比就反映了 CO₂ 的出现对流体水的结构产生了影响,使流体中水的氢键减少。

样品 01 在测量的最高温度 550 , ν_{\max} 值为 3 595.13 cm⁻¹,比纯水蒸气的值 3 657 cm⁻¹[16] 小,表明混合流体在 550 时还存在着比较强的氢键作用。02 号样品的合成温度高,压力低,它在 606 时由气液两相变为纯气相,所以它的液相的密度很低,在变为纯气相之前,液体的组成主要是水。与 01 相比,它的峰宽曲线位于上面,峰位曲线处于下面,表明同样的温度下,它的氢键作用比 01 强。这由于它的密度小,分子之间的距离大,分子的运动范围大,导致了氢键作用比较强。在液相分析的最高温度 580 ,它的 ν_{\max} 值还保持为 3 540 cm⁻¹,表明此时它还存在着很强的氢键作用。

3 结论

(1) 利用合成包裹体作腔体,采用显微激光拉曼探针进行高温高压下流体结构的原位分析是可行的。

(2) 随着温度升高,含 CO₂ 的液态水分子的氢键不断减少。在 CO₂ 与液态水形成混合的液相时,水分子的氢键发生了突变,并且在混溶后水分子的氢键受温度的影响较小。CO₂ 与液态水在 606 形成气相,一直到测量的最高温度 580 ,液态水分子还存在着很强的氢键作用。

参 考 文 献

- [1] ZHENG Hai-fei, XIE Hong-sheng, XU You-sheng et al. Acta Geologica Sinica, 1997, 71 (3) : 273.
- [2] Ohtaki H, Radnai T. Chem. Rev. , 1993, 93 : 1157.
- [3] Shaw R W, Brill T B, Clifford A A et al. Chem. Eng. News, 1991, 69 : 26.
- [4] Nakahare M, Tennoh T, Wakai C et al. Chem. Lett. , 1997 : 163.
- [5] Yao J, Evilia R F. J. Am. Chem. Soc. , 1994, 116 : 11229.
- [6] Frantz J D, Dubessy J, Mysen B O. Chem. Geol. , 1993, 106 : 9.
- [7] Carey D M, Korenowski G M. J Chem. Phys. , 1998, 108 (7) : 2669.
- [8] Ikushima Y, Hatakeda K, Saito N. J Chem. Phys. , 1998, 108 (14) : 5855.
- [9] Walrafen G E, Yang W H, Chu Y C. J Phys. Chem. B, 1999, 103 : 1332.
- [10] Gorbaty Yu E, Kalinichev A G. J Phys. Chem. , 1995, 99 : 5336.
- [11] HU Sheng-ming, ZHANG Rong-hua, ZHANG Xue-tong. Acta Geological Sinica, 2000, 74 (2) : 412.
- [12] Hoffmann M M, Conradi S. J Am. Chem. Soc. , 1997, 119 : 3811.
- [13] Nobuyuki M, Chihiro W, Masaru N. Phys. Rev. Lett. , 1997, 78 : 2573.
- [14] Yamaguchi T, Yamagami M, Ohzono H et al. Chem. Phys. Lett. , 1996, 252 : 317.
- [15] Jong P H K de, Neilson G W. J Chem. Phys. , 1997, 107 (20) : 8577.
- [16] Ohtaki H, Radnai T, Yamaguchi T. Chem. Soc. Rev. , 1997 : 41.
- [17] Chialvo A A, Cummings P T, Simonson J M et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 1998, 37 : 3021.
- [18] ZHAN Xiu-chun, MA Guang-zu, LIU Yi-shan (詹秀春, 马光祖, 刘玉山). Rock and Mineral Analysis (岩矿测试), 2000, 19 (3) : 194.
- [19] Schmidt C, Bondar R J. Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, 64 (22) : 3853.
- [20] Burke E A. J. Lithos, 2001, 55 : 139.
- [21] WANG Lin-shuan, WANG Rong-shu (王林双, 王榕树). Chemical Progress (化学进展), 2001, 13 (2) : 81.

In situ Raman Spectroscopic Study of Fluid at High Temperature in Synthetic Inclusions

CHEN Jir-yang¹, ZHENG Hai-fei², ZENG Yi-shan², SUN Qiang²

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Owing to the importance of the hydrogen bonding of water in liquid fluid at high temperatures, this paper used the mature synthetic inclusions technique to study the problem. Two fluid inclusions composed of $\text{H}_2\text{O} + 4.20 \text{ wt } \% \text{CO}_2$ and $\text{H}_2\text{O} + 8.40 \text{ wt } \% \text{CO}_2$, were synthesized in a hydrothermal high-pressure vessel, and the synthetic conditions were 600 °C, and 120 MPa, and 650 °C, and 90 MPa, respectively. The Raman spectra in the range of $2900\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ of the liquid fluid in the inclusions were analyzed using laser Raman microprobe. According to the spectra the hydrogen bonding of liquid water was studied at high temperatures. The hydrogen bonding of liquid water became weaker and weaker with increasing temperature. The hydrogen bonding of water in inclusions containing $\text{H}_2\text{O} + 4.20 \text{ wt } \% \text{CO}_2$, which became a mixed homogeneous liquid at 372 °C, suddenly decreased at 372 °C; while with increasing temperature after it became homogeneous liquid fluid, the hydrogen bonding of water in mixed homogeneous liquid was less effected by the temperature, and remained relatively strong at 550 °C. For the fluid of $\text{H}_2\text{O} + 8.40 \text{ wt } \% \text{CO}_2$, which became a mixed homogeneous gas at 606 °C, the hydrogen bonding of water in liquid fluid still existed at the maximum temperature 580 °C for Raman spectra analysis. The result also indicates that the study of fluid at high temperatures using synthetic inclusions technique is viable.

Keywords Synthetic inclusion; Fluid structure; High temperature; Raman spectroscopy; Hydrogen bonding

(Received Dec. 10, 2001; accepted June 10, 2002)