高温高压流体原位直测,

胡书敏 张荣华

(中国地质科学院矿床地质研究所,地矿部地球化学动力学开放研究实验室,北京)

提 要:水热金刚石压砧(Hydrothermal Diamond Anvil Cell, HDAC)与显微机连接已用于研 究水热系统相关系。作者把 HDAC 与傅里叶红外显微镜相连,实现高温高压条件下对液固反应, 相变等原位波谱研究。已经研究 850 ℃条件下高压(1 GPa) NaCl-H₂O 体系,发现了两相不混溶 区的新溶液结构。改进了 HDAC 窗口能够在红外显微镜上使用,使用高压指示矿物的红外谱特征 标定压力。高温高压下直接观察、测定物质状态和同时确定温度压力条件,是超高压研究的新进 展。还用同步辐射光源的高能 X 射线,红外研究超高压(10 GPa)下卤水结构,有新发现。

关键词:超高压,高温压红外谱 原位波谱研究

1 序 言

金刚石压砧 (Diamond Anvil Cell, DAC)和水热金刚石砧 (HDAC) 已用于研究高压超 高压和高温条件下物质状态相变。如观测到金属氢、氦、氮、H₂O 在低温和超高压下的晶 体相变,已有许多新科学发现。基本观测方法是使用金刚石压砧与对撞机的同步辐射光源 (Synchrotron Light Source)高能射线相连,进行超高压和高温下原位(in Situ)波谱测定, X 光测定。或者把水热金刚石压砧与显微镜相连进行相变研究。作者连接 HDAC 使用红外 显微镜研究是一个新探索。

2 水热金刚石压砧实验装置与方法

作者所在的地矿部地球化学动力学开放研究实验室最近发展了 HDAC 实验方法,使用 金刚石压砧,用铼片作反应腔,放置固-液-气三相物质,施以高温高压,可以观察 NaCl-H₂O,钠长石-水等各种体系在1至10GPa, -100~+1100℃条件下的相关系。这种装置和 方法起于 Bassett. W 教授和周义明博士。

2.1 水热金刚石压砧

透过金刚石窗口在显微镜下可以直接观测高温高压下相关系和动态过程的相变化。目前,可以研究 10 GPa 或更高压力下,高热的流体,流体与矿物间的反应。作者进一步发展 这一实验方法,改变 HDAC 结构,改进 HDAC 的金刚石窗口使之能与红外显微镜相联,做 到高压高温原位 (in Situ) 红外谱测量研究。因此,我们不但可以研究高压温下矿物-流体

^{*} 地矿部重要基础地质项目 9501115, 国家科委高技术司资助项目,国家自然科学基金会资助项目 29673008, 科技部(攀登预 95-39 项目)资助

相关系,还能研究它们的高温压下的红外谱。美国专家认为 HDAC 的发展是一个重大科学 革命,加上波谱直测,如虎添翼。使用普通红外显微镜加上 HDAC 可以研究高温高压下液 相或流体的分子谱。见图 1,表示 HDAC 的结构。

2.2 饱和 NaCl-H₂O 在 HDAC 下观察方法

能用于研究流体的金刚石压腔(Hydrothermal Diamond Anvil Cell, HDAC),是把水溶液 和固体颗粒放在两个金刚石之间铼片腔内,施以高压,加热达到高温高压实验条件。这一方 面,周义明博士等有不少科学报导,并且十分清楚地讲述了使用这种 HDAC 的结构和研究 溶液和相变时的方法:包括温度压力如何标定,怎么样进行实验数值分析都有十分详细的叙 述。见图 1。



图 1 水热金刚石窗口反应腔工作图示 1-样品腔; 2-铼片; 3-电热线; 4--热电偶; 5-金刚石; 6-数字温度控制; 7-合金座



图 2 NaCl-H₂O 体系 *p-t* 图 表示 NaCl-H₂O 体系的各种相关系, H-L 为固液区, L 为液相区; L-V 为液相与蒸气相二相区, H-L-V 为固-液-气三相共存区。unstable, L + V 为液气二相不混溶 的不稳定区, *Th* 为均一温度(气相消失后成为 H-L), *Tm* 为固相消失温度, 形成 L 相 (或 L-V 相)。NaCl-H₂O 溶液的 *p-t* 相图内 A. B. C. D等为观察点, 见 文内解释

在 HDAC 的实验研究 NaCl-H₂O 时,可采用以下方法:将 NaCl-H₂O 溶液和细粒 NaCl 晶体同时放入反应腔内,旋紧反应腔后,可以让细小气泡留在反应腔内。仍然按反复升温方 法使气泡消失或复出,确定均一温度。在气泡消失后继续升温,使固体 NaCl 消失,升温沿 着液相区的等容线前进,可参照文献 8 和图 2 的描述的升温路线。在 NaCl-H₂O 体系 *p-t* 图 内不同区域内的等容线路途已经有理论与实验确定。

水热金刚石压砧研究 NaCl-H₂O 体系 3

作者研究了 850 ℃, 高压下 NaCl-H2O 体系, 研究 30%~50% 盐度 NaCl-H2O 体系, 这 种流体应当出现在上地幔条件下。

作者使用 HDAC 观察 NaCl-H₂O 的过程,可用 p-t 图表示(图 2),实验获得数据。

图 2 之 A 为均一温度: V 消失, Th = 193 ± 0.5 ℃。保持 H-L 继续升温, 消失固体的温 度为 Tm = 246±0.5℃。重复操作,这时温度值稍有变化。

图 2 之 B 升高到 750℃的全过程中保留单一相。然后降低温度,压力迅速下降,出现高 温压的 L+V 相的二相不混溶区,此时 t=720 ±1℃。温度在低于 721℃时,出现"临界现 象": 这时蒸气相与液相相界线迅速变化,"气泡"不断炸开,消失在液相内,液相也不断变 化,气泡又不断生成,成为一个不稳定的二相不混溶区。再进一步降温时,又成为稳定的两 相区。值得注意的是在两相并存温压范围内这个二相 L-V 很特殊,每一个蒸气泡周围象带 电球一样,迅速用"链"拉在一起。反复几次实验可发现不稳定二相区在不同温度范围里出 现。实验反复操作三天。第一天的升温途径是(H+L+V)→(H+L)→L。降温的路线 是 L→V+L→H+V+L。由 H+L+V 转变为 L+V 的温度为 Tim。不同升温路径和不同盐 表 1 HDAC 观察 NaCl-H₂O 实验结果 (で) C Tm, H+1-> 17 度实验结果列入表1。

	Runs	Th	Tm, H + L-> L	Tim, H + L + V - > L + V	L+V不混溶	Tmx
	Run 1	193. 3	245~246	19		L, near to criti- cal state
			MM MM	253/249	L+V	<740
	Run 2			258. 7/259. 4	L+V	< 720
¢	Run 3	216 205	256. 3 252		L	L/near to criti- cal
	Run 4	338	417, 421, 438		L	L/near to ciriti- cal
	Run 5			466	L+V	< 648
	Run 6			210, 220 245	L+V	<291
	Run 7			297/299	L+V	< 429
	Run 8	250, 249	409, 412		L	> 726, L + Vboiling
	Run 9	162	402		L	increase T to 850
				410/428	L+V	<817

注: Th 均一温度,由 V+L+H→L+H; V 为气相,L为液相,H为固体 NaCl; Tm 为 H+L→L 的相变温 度; Tim 为 H+L+V→L+V 温度, L+V 为二相不混溶区; Tmx 为二相不混溶区最高温度

4 水热金刚石压砧研究液/固反应红外谱

作者还利用美国国家实验室条件使用 Synchrotron 的高能 X 光光源和红外研究了 NaCl-H₂O 体系。美国、欧洲和日本科学家已经研究了纯水、NaCl 等在 10 GPa 至 100 GPa 压力 下, Synchrotron X-光谱特征, 它们的相变和水的红外谱的特征变化, 如氢键在水的临界点 时已经改变, 高于临界温度(Tc)临界压力(Pc)时, 水的氢键能量、距离、键角(正常 水为 160°)都随温度、压力、水密度变化。每个水分子内氢键数目也随密度变化。



图 3 超高压下 NaCl-H₂O 红外谱

作者发现 NaCl-H₂O 溶液在 10 GPa 下的红 外谱有新的变化,不同于 10 GPa 压力下水的红 外谱(图 3)。

水的红外谱由分子键的对称或不对称伸缩振动,键的弯曲振动和平摆振动形成,在3000 cm⁻¹,1500 cm⁻¹和700 cm⁻¹,有很强红外吸收 谱,同时在4000,5000,6800 波数左右也看到 吸收谱。水中的其它离子会干扰这些振动,使实 测吸收谱的位置偏高。或者由于水中的短时间化 学物种形成也会引起水的吸收谱,位置偏高。

高压也是引起水的分子振动谱偏高的原因。 振动频率是压力的函数,压力加大使氢键被拉

长。纯水在1大气压至10 GPa 升压过程, 6800 cm⁻¹的峰值逐步移到6600 cm⁻¹, 5000 cm⁻¹峰也逐步减低。但是 NaCl-H₂O 体系在高压时(5~10 GPa)出现一个弱6500 至 6400 cm⁻¹的分支和6200~6000 cm⁻¹分支,说明 NaCl 影响水的分子谱。

作者根据这些原理,用水热金刚石压砧与红外显微镜相连研究了压力指示矿物和其它地 幔矿物的高温压波谱直测。如结晶石英在 801 cm⁻¹的红外谱带对压力敏感,用它的位移公 式,可以计算出各次测定时的压力,我们就是用结晶石英做高压红外的内标物进行高温高压 流体的原位红外波谱测定的。同时,还可以找到不少矿物化合物作压力指示物。因此,高压 高温原位对流体/固相反应和相变红外谱研究可以打开一个超高压科学的又一新领域。

感谢毛河光博士,周义明博士提供的实验条件和合作。

参考文献

- 1 张荣华,胡书敏.地壳深部流体的高温压实验观测及其科学意义.科学通报,1998.
- 2 Bassett W A and Cou I M. In Terra Sci Pub. Co., (eds, Syono and M. H. Manghnani), Tokyo, Japan/AGU Washington, D. C., 61~68 (1992).
- 3 Bassett W A, Shen A H, Buchunm J J, and Chou I Ming, Rev. Sci. Instrum, 1993, 64: 2304~2345.
- 4 Bassett W A, Shen A H. Bucknum M., and Chou I. M., Pageoph, 1993, 141: 487~495.
- 5 Shen A H, Bassett W A, and Chou I M. Mineral, 1993, 78: 694~698.