第17卷 第1期 高 压 物 理 学 报 Vol.17, No.1
2003年3月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Mar., 2003

文章编号：1000-5773(2003)01-0008-08

等容条件下 H_2O-CO_2-CH_4 混合流体的高温拉曼光谱就位分析*

陈晋阳，郑海飞，曾贻善，孙 樯

（北京大学地质学系，北京 100871）

摘要：以合成包裹体作为腔体，用显微激光拉曼探针就位分析了 H_2O-CO_2-CH_4 混合流体的高温特性。研究结果表明，在高温下，CH_4 和 CO_2 相互之间对各自拉曼光谱的影响不大，水分子对它们的拉曼峰有比较大的影响。在等容条件下，流体均一前，随着温度的升高，水分子的氢键几乎呈线性减少，均一为气相的流体，水分子伸缩振动拉曼峰的变化与一般气体变化相似；随着温度升高，体系压力的增加，最大峰频率呈很微小的降低趋势。均一为液相的流体中的水分子，在均一温度时，氢键变化发生了转折，均一后流体中水分子的氢键受温度的影响比均一前明显要小，在测量的最高温度520 ℃，水分子存在着一定的氢键作用。一直到拉曼光谱测量的最高温度580 ℃还未均一的流体，液相中水分子存在比较强的氢键作用。

关键词：合成包裹体；等容；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

1 引 言

高温高压下水和含水流体具有独特的性质，引起了人们的广泛关注。高温高压下对水性质的研究不仅对于如地热能的开发和利用、海水脱盐、高温湿法冶金、化学工程[1,2]、材料合成[3,4]、环境污染的治理[5,6]、核废料的处理等技术科学很重要，而且具有重要的地质意义[7,8]。随着温度和压力的变化，水的性质如介电常数、比热、压缩系数、粘度、热扩散、溶解性等都发生了很大的变化，原因就在于水分子的独特的氢键结构[9,10]，因此高温高压下水分子的氢键研究不仅是化学、材料科学等技术科学领域的一个热点问题，而且也受到地球化学研究者的重视。

不少学者采用红外光谱[11,12]、拉曼光谱[9,13,14]、核磁共振(NMR)[10,15,16]、X射线衍射[17]、中子散射[18]等实验方法以及理论模拟方法[19~21]对水分子的氢键进行了大量的研究，结果表明，随着温度的升高，水分子的氢键不断减少。

目前研究的条件主要集中于水分子的临界点附近，对于更高温度和压力下水的氢键需进一步研究。另外，地球内部的流体，除水外，CO_2 和 CH_4 等非极性分子也大量存在，极性气体对水分子氢键影响的研究鲜有报道。本研究以合成的流体包裹体为腔体，采用激光拉曼探针对直到500多摄氏度的 H_2O-CO_2-CH_4 混合流体的特性进行就位分析。

2 实验及测试方法

2.1 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。通过高温

* **收稿日期**：2002-02-25；**修回日期**：2002-04-18

基金项目：北京大学博士论文创新基金；国家自然科学基金(40073025)；国家重大自然科学基金项目(10032040)

作者简介：陈晋阳(1972—)，男，湖北新洲人，博士研究生，从事高温高压研究.

淬火使它产生大量的裂纹,方法是把它放入马弗炉中,于 350 ℃加热约 1 h,取出后立即投入到室温蒸馏水中。然后将经过淬火处理过的石英柱放在烘箱中,于 150 ℃烘干 24 h,除去裂纹中的水分。将经过这样处理过的石英柱以及不同配比的物质装入直径为 4 mm 的铂管中,用炔氧焰焊封,焊封合格的铂管放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),保持此压力 3 h 左右,将高压容器升温到设定值,维持此条件进行合成实验。合成反应完成后,在维持高压容器压力恒定的条件下,用压缩空气进行淬火,待高压容器的温度降到室温后卸掉压力,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有泄露。如无泄露则说明合成实验成功,取出石英柱,沿圆柱纵向将其切成厚约 3 mm 的薄片,然后磨成厚约 1 mm 两面抛光的薄片用于下面的分析。表 1 是包裹体合成实验的数据。

表 1　包裹体合成实验条件

Table 1　Experimental conditions on inclusion synthesis

Sample No.	Composition in experimental platinum tube	T_{syn}/℃	p/(MPa)	t_{syn}/(d)
01	0.020 g $Ag_2C_2O_4$ +0.1 ml H_2O	650	100	8
02	0.020 g $Ag_2C_2O_4$ +0.1 ml H_2O	600	120	10
03	0.015 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ +0.05 ml H_2O	650	100	8
04	0.015 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ +0.05 ml H_2O	600	120	10

2.2　包裹体显微测温分析

合成的包裹体首先进行显微测温分析,在莱茨 1350 型加热台上测得它们的均一温度,结果见表 2。测温结果显示,每个合成的包裹体样品中的包裹体都具有几乎相同的均一温度,表明每个合成包裹体样品中包裹体的流体组分几乎都相同,为合成过程中加入铂管中流体的成分。包裹体测温数据和组成特性列入表 2。

表 2　包裹体的显微测温结果和组成特性

Table 2　Microscopic and component observations for heated inclusions

Sample No.	Range of measured homogenization /(℃)	Average homogenization temperature /(℃)	Number of measurements	Phase after homogenization	Composition
01	603.3～607.2	605.8	10	Gas	5% CO_2 + H_2O
02	366.0～368.9	367.8	10	Liquid	5% CO_2 + H_2O
03	388.4～391.6	390.2	12	Gas	$(X_{(CO_2)=0.092})$ + $(X_{(CH_4)=0.012})$ + H_2O
04	353.1～355.4	354.7	12	Gas	$(X_{(CO_2)=0.101})$ + $(X_{(CH_4)=0.012})$ + H_2O

2.3　拉曼光谱测试

激光拉曼光谱为 RENISHAW System RM-1000,Ar^+ 激光器,波长为 514 nm,功率 50 mW,狭缝 50 nm,50 倍的 Olympus 物镜。测定的波数范围为 1000～4000 cm^{-1},收集时间为 30 s。包裹体的升温控制用 Linkam TMS93 型热台,图 1 是进行拉曼光谱测试的包裹体中流体在加热过程中相态变化的照片。

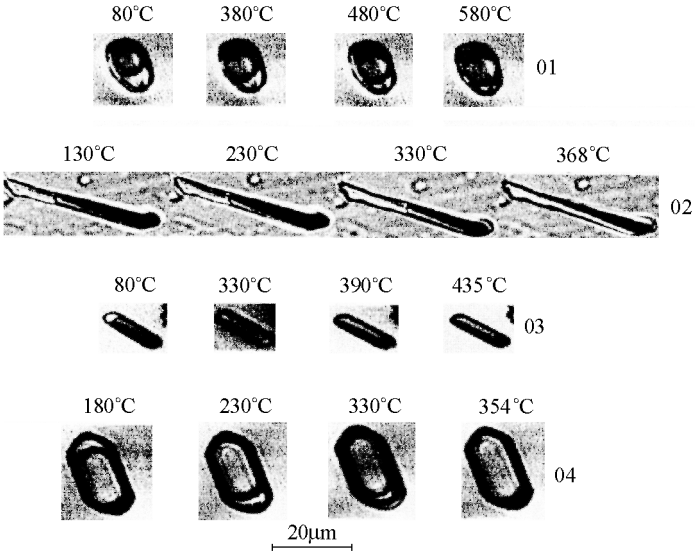


图 1 作为压腔的包裹体中流体的状态随温度变化的照片

Fig. 1 State variation of the fluid in inclusions with temperatures

3 结果与讨论

3.1 拉曼峰的描述

图 2 是 03 号样品在 390 ℃的拉曼光谱图。1275 和 1380 cm^{-1}左右出现的两个峰是由二氧化碳的费米共振($\nu_1-2\nu_2$)引起的,1380cm^{-1}左右的峰的强度比较大。2910cm^{-1}左右的峰是甲烷的伸缩振动

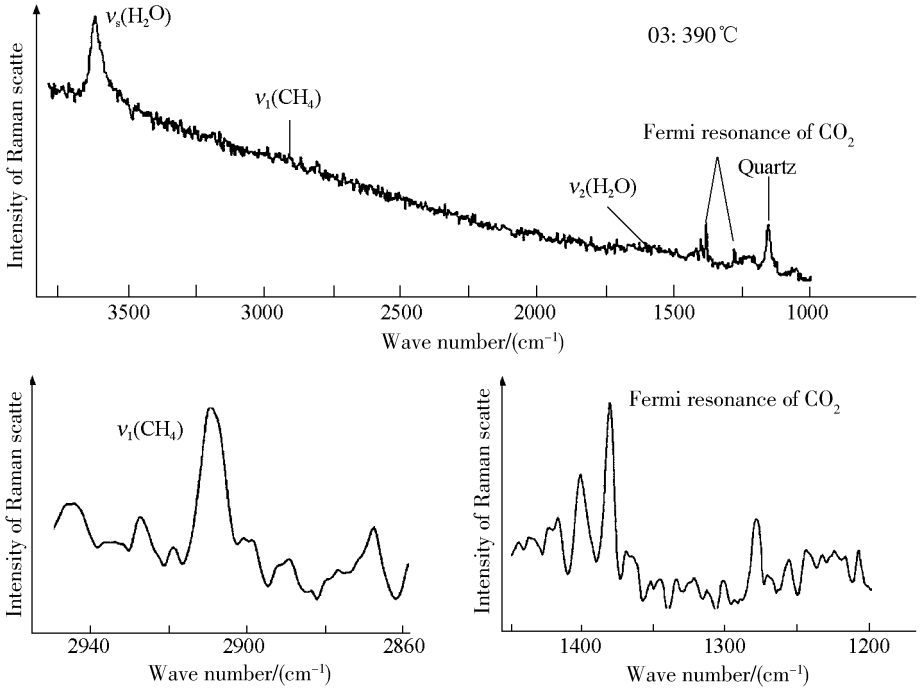


图 2 03 号样品在 390 ℃的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of sample No. 3 at 390 ℃

特征峰。1640 cm^{-1}左右的峰是水分子的 OH 弯曲振动峰,其强度很低,峰很弱;3100～3700 cm^{-1}之间比较强的峰,是水分子的 OH 伸缩振动特征峰。1200 cm^{-1}以下的三个峰是主矿物石英的晶格振动特征峰,它对 H_2O、CO_2、以及 CH_4 三者的拉曼峰没有影响。

3.2　高温下二氧化碳和甲烷的拉曼光谱特性

03 号和 04 号样品含有二氧化碳和甲烷,最后均一为气相流体。图 3 是不同温度下二氧化碳的拉曼峰随温度的变化图。随着温度的升高,二氧化碳的费米共振的高频峰旁边的肩峰强度越来越强。由于这个肩峰与拉曼共振频率的两个振动能级之间非谐性振动以及随温度升高引起的振动能级激发态的波尔茨曼统计概率密切相关,高温下它不断增强,说明高温下拉曼振动的两个能级间的非谐振动作用不断增强。

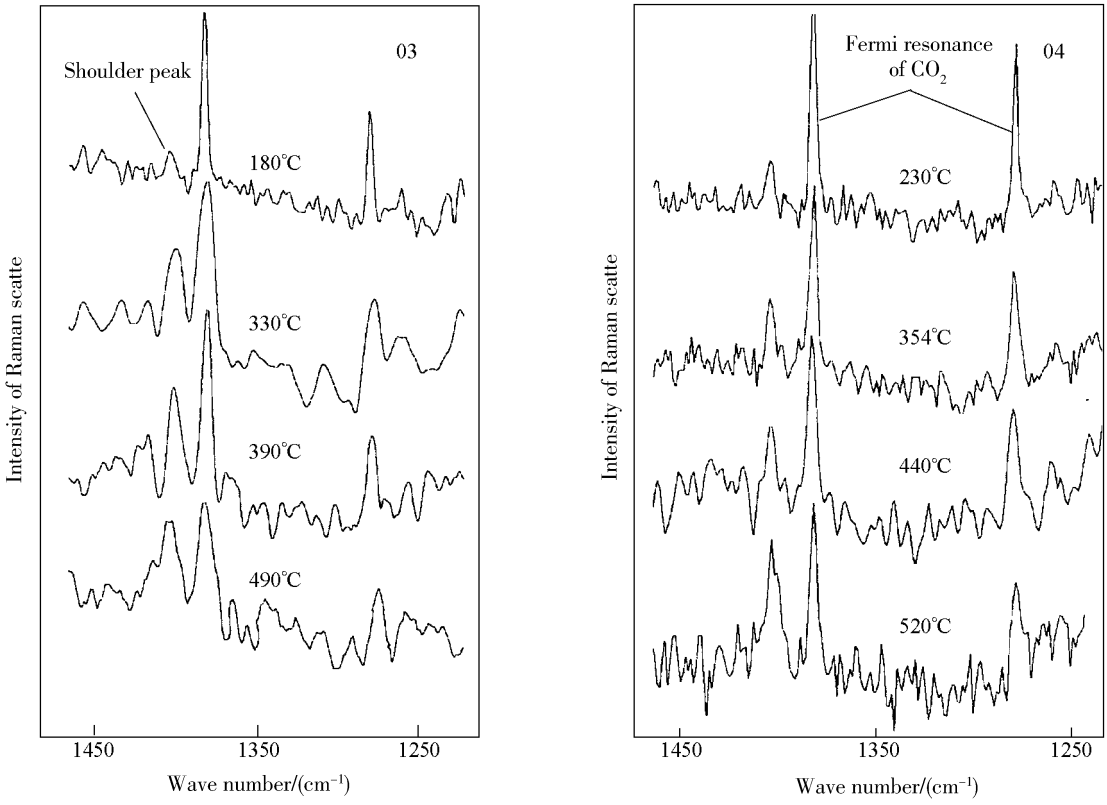


图 3　03 号和 04 号样品的二氧化碳的拉曼峰随温度的变化
(均一前为对气相测得的结果)

Fig. 3　Variation of Raman spectrum of carbon dioxide of sample No. 3 and No. 4 with temperatures
(Results of vapor before homogenization)

图 4 是 03 号和 04 号样品的二氧化碳的费米共振高频峰频率(ν)和半高宽(FWHH)随温度变化的关系图。03 号样品均一为气相的温度为 390 ℃,04 号样品是 354 ℃,均一前室温气相的主要组成为 CO_2 和 CH_4,随着温度的升高,水分子不断进入气相中,直到最后成为均一的气态流体相。均一前,两个样品的二氧化碳的费米共振高频峰的频率随温度升高,呈现下降趋势,半高宽变化很小;均一为气相后,随着温度的变化,无论是频率还是半高宽,其变化都没有一定的规律性。均一前的流体除了 CO_2,还存在 CH_4,这说明 CH_4 的存在对二氧化碳的拉曼振动影响不大。在均一后的混合流体中,水分子的摩尔比都占绝对多数(03 号样品为 0.896,04 号样品为 0.887),由于水分子是一个具有强极性的 V 字

构型的分子，它的存在对二氧化碳的振动产生影响，从而使得均一后的混合流体的二氧化碳的拉曼峰变化不规则。

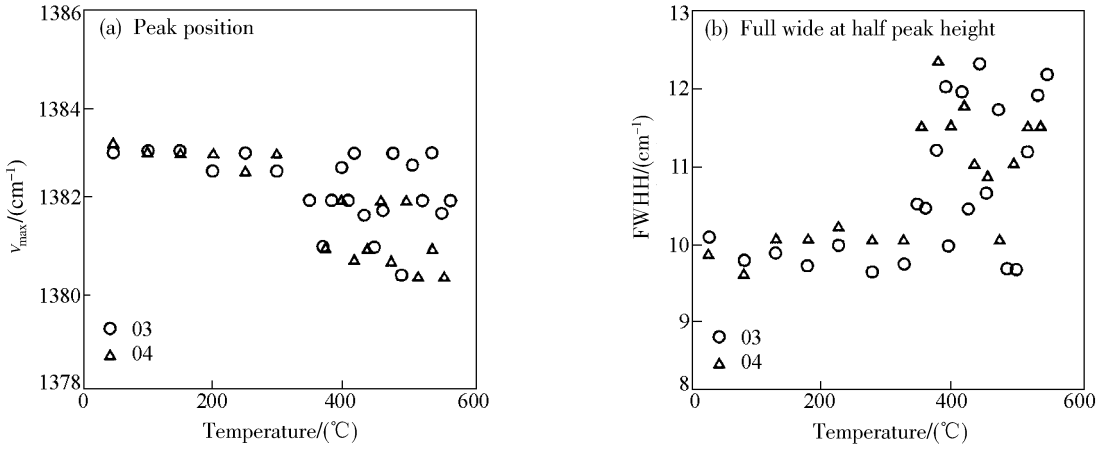


图 4 03 号和 04 号样品的二氧化碳费米共振高频处拉曼峰的频率和半高宽与温度的关系
（均一前为对气相测得的结果）

Fig. 4 Variation of the high position Raman Fermi resonance of carbon dioxide of sample No. 3 and No. 4 with temperatures
(Results of vapor before homogenization)

图 5 是 03 号和 04 号样品的甲烷伸缩振动峰频率和半高宽与温度的关系图。均一前，由于存在气液两相，因此压力变化不大，此时甲烷拉曼峰的影响因素为组成和温度。均一前，随着温度的变化，两个样品的甲烷的拉曼伸缩振动峰频率和半高宽的变化比较小，说明温度和二氧化碳对甲烷拉曼峰的影响比较小。均一为气相后，体系的主要组成为水的 CO_2-CH_4-H_2O 体系，甲烷的摩尔分数都为 0.012，随着温度的升高，均一后的流体的甲烷伸缩振动峰频率和半高宽的变化明显比均一前大，说明水分子对甲烷的拉曼振动存在着一定的影响。

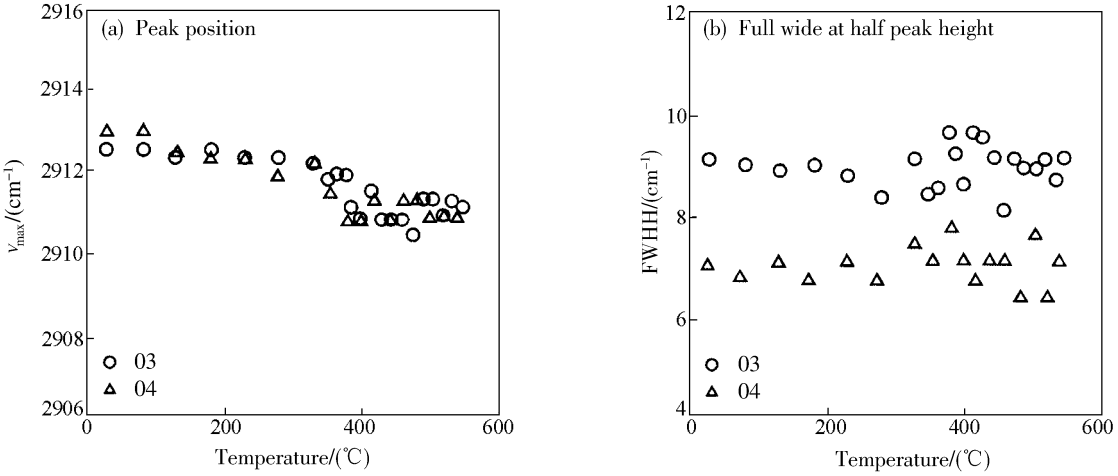


图 5 03 号和 04 号样品的甲烷伸缩振动拉曼峰频率和半高宽与温度的关系
（均一前为对气相测得的结果）

Fig. 5 Variation of Raman spectrum of methane of sample No. 3 and No. 4 with temperatures
(Results of vapor before homogenization)

3.3　高温下水的氢键的变化

3100～3700 cm^{-1}之间的拉曼峰是由水分子的 OH 伸缩振动引起的。由于存在着氢键作用,水分子的 OH 伸缩振动存在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 OH 的作用,点线为不同水分子间 OH 的作用,即氢键作用)。氢键是分子间的作用,它的键强度比分子内的 OH 键的强度弱,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。这两个振动的偶合,使得叠加在一起的拉曼峰的宽度比较大,并且氢键所占的份额越大,最大峰频率(ν_{max})越向低频方向移动,半高宽越大。因此从该谱峰的最大峰频率和半高宽可以获得水分子的氢键信息[9]。图 6 是不同温度下 03 号样品水分子的拉曼伸缩振动光谱图,低温时峰的宽度比较大,最大峰的频率比较低,随着温度升高,ν_{max}逐渐向高频方向移动,峰形越来越尖锐,峰宽不断减小,表明随着温度的升高,其水分子的氢键作用不断减弱。

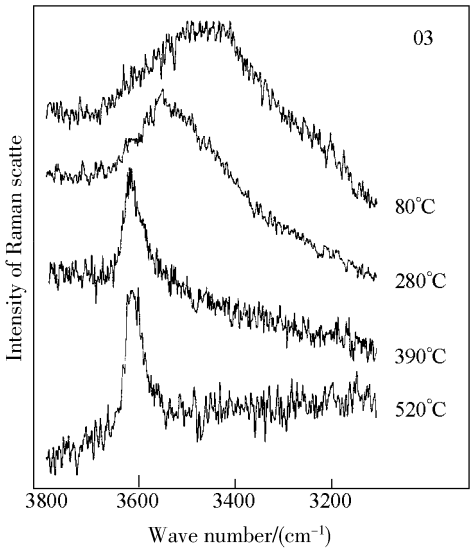


图 6　03 号样品的水分子的伸缩振动拉曼光谱峰随温度的变化
(均一前为对液相测得的结果)

Fig. 6　Raman spectrum of the stretching mode of water of sample No. 3 under different temperatures (Result of liquid before homogenzition)

图 7 是 01 号、02 号、03 号及 04 号四个样品的水的 OH 伸缩振动峰的最大峰频率(ν_{max})和半高宽(FWHH)随温度的变化图。均一前,随着温度升高,ν_{max}几乎呈线性增加,说明氢键作用几乎呈线性减弱。因为均一前样品的压力不大,对均一前的液态水分子来说,影响氢键的因素是温度和组成,液态

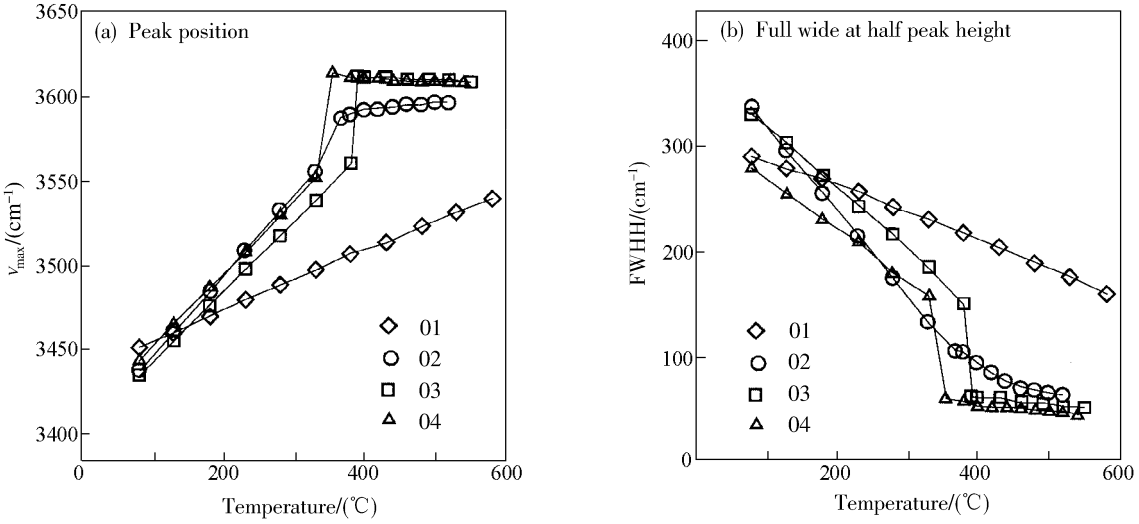


图 7　样品中水的拉曼伸缩振动最大峰频率和半高宽与温度的关系
(均一前为对液相测得的结果)

Fig. 7　Variation of the stretching band of water: (a) peak position (ν_{max}); (b) full wide at half peak height (FWHH)(Result of liquid before homogenzition)

水分子的非极性气体的溶解度比较小，所以主要是温度对氢键产生了影响，表明温度升高，水分子的氢键作用不断降低。03 号和 04 号样品均一后为气相，均一后，ν_{max}呈现出了很微小的降低趋势，这是均一后温度的升高导致压力增加所产生的影响。01 号样品的均一温度 605.8 ℃，一直到拉曼光谱分析的最高温度 580 ℃，它的伸缩振动最大峰频率随温度的升高而增加的趋势几乎没有发生变化，表明随着温度的升高，它的氢键作用一直以相同的趋势降低，在 580 ℃，与均一为气相的 03 号和 04 号样品的最大峰频率相比，它的值比较低，表明它还存在着较强的氢键作用。02 号样品均一为液相，它均一后的最大峰频率比 03 号和 04 号样品均一后的值低，均一后最大峰频率受温度的影响明显比均一前小，直到测量的最高温度 520 ℃，它的最大峰频率为 3591 cm^{-1}，它比单个水分子的拉曼伸缩振动峰频率 3657 cm^{-1}[9] 要低得多，说明它存在着一定的氢键作用。这说明，无论是还没有达到均一的 01 号样品，还是均一为液态的 02 号样品，直到测量的最高温度，液态水分子都存在着氢键的作用。

图 7(b)是 FWHH 与温度的关系。均一时，03 号和 04 号样品的 FWHH 发生了突变，继续增加温度时 FWHH 值几乎不再发生变化，这是由于它们均一为气相，气相水分子的相互作用比液相水分子要弱得多。随着温度的升高，01 号样品的 FWHH 一直呈几乎相同的降低趋势，表明它的氢键也是在不断减弱。在均一时，02 号样品的 FWHH 随温度的变化趋势发生了转折，这与它的最大峰频率的变化一致，直到测量的最大温度 520 ℃，它的 FWHH 比均一后为气相的 03 号和 04 号样品大，说明它还存在着氢键作用。

中国科学院地质研究所的张毅刚研究员对包裹体的合成提供了一些建议；拉曼光谱测试在中国地质大学(武汉)国土资源部矿产资源定量预测及勘查评价开放研究实验室，由何谋春工程师协助完成。对他们的帮助表示衷心的感谢。

References:

[1] Shaw R W, Brill T B, Clifford A A, et al. Supercritical Water Solutions [J]. Chem Eng News, 1991, 69(51): 26－39.

[2] Chen J Y, Huang W. Nearcritical Water－A New Clean Solvent for Chemical Synthesis [J]. World Sci-Tech R & D, 2001, 23(2): 28－30. (in Chinese)
陈晋阳，黄 卫. 近临界水——化学合成的清洁溶剂 [J]. 世界科技研究与发展，2001，23(2)：28－30.

[3] Yamanaka J, Mori S, Kaneko Y. Hydrothermal Synthesis of Vanadium-Based Layered Compound with 1 nm Basal Spacing [J]. Materials Transactions, 2001, 42(9): 1854－1857.

[4] Ziegler K J, Doty R C, Johnston K P, et al. Synthesis of Organic Monolayer-Stabilized Copper Nanocrystals in Supercritical Water [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(32): 7797－7803.

[5] Kritzer P, Dinjus E. An Assessment of Supercritical Water Oxidation(SCWO) - Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts [J]. Chem Eng J, 2001, 83(3): 207－214.

[6] Mitton D B, Eliaz N, Cline J A, et al. An Overview of the Current Understanding of Corrosion in SCWO Systems for the Destruction of Hazardous Waste Products [J]. Materials Technology, 2001, 16(1): 44－53.

[7] Weng K N, Xiao W S, Zhang H Z, et al. Experiment Study on Reactions of Graphite and Siderite with Supercritical Water [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1996, 10(4): 241－244. (in Chinese)
翁克难，肖万生，张惠之，等. 石墨、菱铁矿与超临界水反应的实验研究 [J]. 高压物理学报，1996，10(4)：241－244.

[8] Xiao W S, Weng K N, Lü G C, et al. Experiments on Reaction of Polyethylene and Water under High Pressure and High Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 169－177. (in Chinese)
肖万生，翁克难，律广才，等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报，2001，15(3)：169－177.

[9] Frantz J D, Jean D, Bjorn M. An Optical Cell for Raman Spectroscopic Studies of Supercritical Fluids and Its Application to the Study of Water to 500 ℃ and 2000 bar [J]. Chem Geol, 1993, 106(1): 9－26.

[10] Hoffmann M M, Conradi S. Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Water [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119 (16): 3811－3817.

[11] Hu S M, Zhang R H, Zhang X T. A Study of Near and Supercritical Fluids Using Diamond Anvil Cell and in-Situ FTIR Spectroscopy [J]. Acta Geological Sinica, 2000, 74(2): 412－417.

[12] Furutaka S, Kondo H, Ikawa S. Infrared Spectroscopic Study of Water-Aromatic Hydrocarbon Mixtures at High Temperatures and Pressures [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2001, 74(10): 1775－1788.

[13] David M C, Gerald M K. Measurement of the Raman Spectrum of Liquid Water [J]. J Chem Phys, 1998, 108(7): 2669－2675.

[14] Ikushima Y, Hatakeda K, Saito N. An in-Situ Raman Spectroscopy Studies of Subcritical and Supercritical Water: The Peculiarity of Hydrogen Bonding Near the Critical Point [J]. J Chem Phys, 1998, 108(14): 5855－5860.

[15] Matubayasi N, Wakai C, Nakahara M. Structural Study of Supercritical Water. 1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy [J]. J Chem Phys 1997, 107(21): 9133－9140.

[16] Matubayasi N, Wakai C, Nakahara M. NMR Study of Water Structure in Super- and Subcritical Conditions [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(13): 2573－2576.

[17] Ohtaki H, Radnai T, Yamaguchi T. Structure of Water under Subcritical and Supercritical Conditions Studied by Solution X-Ray Diffraction [J]. Chem Soc Rev, 1997, 26(1): 41－51.

[18] Ricci M A, Nardone M, Fontana A. Light and Neutron Scattering Studies of the OH Stretching Band in Liquid and Supercritical Water [J]. J Chem Phys, 1998, 108(2): 450－454.

[19] Bellissent-Funel M C. Structure of Supercritical Water [J]. J Molecular Liquids, 2001, 90 (1－3): 313－322.

[20] de Jong P H K, Neilson G W. Hydrogen Bond Structure in an Aqueous Solution of Sodium Chloride at Sub- and Supercritical Conditions [J]. J Chem Phys, 1997, 107(20): 8577－8585.

[21] Kalinichev A G, Churakov S V. Thermodynamics and Structure of Molecular Clusters in Supercritical Water [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 183: 271－278.

An in-Situ Raman Spectroscopy Study of Isochoric H_2O-CO_2-CH_4 Fluids under High Temperature

CHEN Jin-Yang, ZHENG Hai-Fei, ZENG Yi-Shan, SUN Qiang

(*Department of Geology, Peking University, Beijing* 100871, *China*)

Abstract: The characteristics of the CH_4-CO_2-H_2O fluid at high temperature were studied by Raman spectroscopy. The results show that the Raman spectra of CH_4 and CO_2 do not influence each other, but they are both affected by H_2O at high temperature. The hydrogen bonding of water decreases linearly before it becomes homogenous under isochoric condition. As the fluid becomes a homogenous gas, the Raman spectroscopy has little change with temperature. The hydrogen bonding of water, however, still remains in the homogenous liquid, even at the highest temperature of 520 ℃ in experiment. For the homogenous fluid at the highest temperature of 580 ℃ during measurement, the hydrogen bonding of liquid water remains relatively stronger.

Key words: synthetic inclusion; isochoric; fluid structure; high temperature; Raman spectroscopy; hydrogen bonding