

# 冷冻条件下天然包裹体中流体 水分子氢键的拉曼光谱特征

张振亮<sup>1</sup>, 吕新彪<sup>2</sup>, 黄智龙<sup>3</sup>, 董福辰<sup>1</sup>, 高永伟<sup>1</sup>

1. 中国地质调查局西安地质矿产研究所矿产资源处, 陕西西安 710054

2. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

3. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002

**摘要:** 水的拉曼图谱实际就是带氢键作用的 OH 伸缩振动峰(包括对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰)和不带氢键作用的 OH 对称伸缩振动峰(包括对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰)的叠加包络线, 通过对流体中水的拉曼图谱的分析可以反映流体中氢键作用的强弱. 因此, 用 Renishaw MK1-1000 型显微激光拉曼探针原位分析了冷冻条件下天然的流体包裹体腔内流体水分子的氢键作用. 研究表明, 在冷冻条件下, 水分子运动以带氢键作用的伸缩振动为主, 同时还有微弱的非氢键作用的伸缩振动; 随着温度的降低, 流体中水分子的氢键作用不断地增强; 在  $-130\sim-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  区间氢键作用增强的趋势明显加大, 暗示流体性质在此温度区间可能发生了突变.

**关键词:** 冷冻条件; 流体包裹体; 氢键; 拉曼光谱; 均一流体; 地球化学.

中图分类号: P631.4

文章编号: 1000-2383(2013)02-0362-05

收稿日期: 2012-04-15

## Raman Spectroscopic Study on Hydrogen Bond of Water Molecules in Natural Inclusions under the Conditions of Freezing

ZHANG Zhen-liang<sup>1</sup>, LÜ Xin-biao<sup>2</sup>, HUANG Zhi-long<sup>3</sup>, DONG Fu-chen<sup>1</sup>, GAO Yong-wei<sup>1</sup>

1. Xi'an Institute of Geology and Minerals Resources, CGS, Xi'an 710054, China

2. Faculty of Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. State key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

**Abstract:** The Raman spectroscopy of water is combined by O-H stretching vibration peaks with hydrogen bond and O-H stretching vibration peaks with no hydrogen bond in  $3\ 100-3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ , which all include symmetric and anti-symmetric stretching fundamentals. So the intensity of hydrogen bonding of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in fluid can be obtained by studying on the Raman spectroscopy of water. The hydrogen bonding of water in natural fluid inclusions under the condition of freezing is studied by in-site analysis with a Renishaw MK1-1000 type laser Raman microprobe. The results show that the stretching vibration with hydrogen bond between different  $\text{H}_2\text{O}$  molecules is the main movement of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules below  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the weak stretching vibration with no hydrogen bond in the same molecules is also found in the meantime. The hydrogen bonding of water become stronger with the descent of temperature, and the property of fluid might be discontinuous at  $-130$  to  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:** condition of freezing; fluid inclusion; hydrogen bonding; Raman spectroscopy; homogeneous fluid; geochemistry.

水是地壳和上地幔地球化学系统中的重要组成部分,也是地球演化和成岩成矿作用的主要动力,对地壳和地幔的物质与能量传递起着十分重要的作用.流体的主要组分是水,随着温压条件的改变,流

体的性质(黏度、溶解度、比热、介电常数、压缩系数等)也相应地发生一定的变化.系统的研究认为,造成这种变化的主要原因是水分子的氢键作用(Frantz *et al.*, 1993; Hoffmann and Conradi, 1997; 倪

**基金项目:** 国土资源部公益性行业科研专项(No. 201211073-02); 国家自然科学基金项目(No. 40072031); 国土资源大调查项目(No. 1212010813046).

**作者简介:** 张振亮(1974-),男,博士,高级工程师,主要从事矿床地球化学和石油地球化学研究. E-mail: liangzhen\_74@163.com

培等, 2003; 张振亮等, 2008).

前人对流体中水分子的氢键进行了大量的研究,但主要集中于高温高压条件下,且主要集中于水临界点附近及以上的温度区间,其主要研究结果为:随着温度的升高,流体中水分子的氢键作用不断减弱;而且水分子的氢键作用与流体的成分有着一定的关系,如含  $\text{CO}_2$  流体的氢键作用要弱于相同温度下的纯水(Jong and Neilson, 1997; Ohtaki *et al.*, 1997; Carey and Korenowski, 1998; Hu *et al.*, 2000; Burke, 2001; 陈晋阳等, 2002). 对于冷冻( $0^\circ\text{C}$ 以下)条件下水分子的氢键行为,很少有相关的报道. 本文对江西德兴大型斑岩铜矿石英脉中的流体进行了冷冻条件下的显微激光拉曼探针原位分析.

## 1 样品来源和分析设备

测试所用的包裹体样品来自德兴铜厂铜矿样品石英脉,样品号为 D11-1. 该脉为硅酸盐—硫化物阶段的晚期产物,含有大量的气液两相包裹体. 测试的流体包裹体粒径约  $10\ \mu\text{m}$ ,只发现气相和液相两相,气相以气泡的形式出现. 包裹体气液比为  $10\%$ ,均一温度  $385^\circ\text{C}$ ,均一到液相;包裹体中流体盐度为  $15.47\%$  NaCl,密度约为  $0.763\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,包裹体压力  $1.300 \times 10^5\ \text{Pa}$ ;流体为 NaCl- $\text{H}_2\text{O}$  溶液. 均一温度和盐度测试方法见张振亮(2003).

激光拉曼光谱仪为 Renishaw MK1-1000 型,  $\text{Ar}^+$  激光器,波长为  $514\ \text{nm}$ ,功率  $50\ \text{mW}$ ,狭缝宽度为  $50\ \text{nm}$ ,50 倍的 Olympus 物镜. 测定的波数范围为  $1\ 000 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ,收集时间为  $30\ \text{s}$ . 包裹体的升温控制用 Linkam TMS93 型热台. 实验测试在中国地质大学(武汉)进行.

## 2 测试结果

测试结果见图 1 和表 1.

纯水在常温下的拉曼图谱中主要显示以下几种振动谱峰: $152 \sim 175\ \text{cm}^{-1}$  (H-H 伸缩振动峰);  $450\ \text{cm}^{-1}$  和  $780\ \text{cm}^{-1}$  (OH 旋转振动峰);  $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$  (OH 弯曲振动峰,较弱,难以测出);  $3\ 100 \sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$  (OH 对称和反对称伸缩振动宽带峰). 由于存在氢键(Naomichi and Mitsuo, 1978; 郁鉴源和周群, 1994; 江成发等, 2002)作用,水分子的 OH 伸缩振

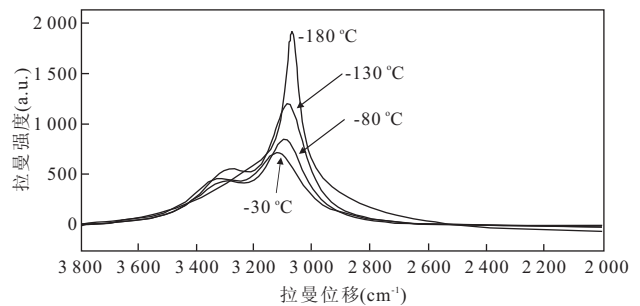


图 1 不同测试温度下的流体拉曼拟合曲线

Fig. 1 The fitting curves of Raman spectra of fluid by two peaks under experimental temperatures

动存在分子间和分子内两种形式,表示为  $\text{OH}\cdots\text{O}$  (实线为水分子内 OH 的作用,点线为不同水分子间 OH 的作用,即带氢键作用). 因此,在拉曼图谱中,OH 对称和反对称伸缩振动峰又可以细分为 4 种(John *et al.*, 1993):  $3\ 405\ \text{cm}^{-1}$  (不带氢键的 OH 反对称伸缩振动峰)、 $3\ 372\ \text{cm}^{-1}$  (不带氢键的 OH 对称伸缩振动峰)、 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  (带氢键的 OH 反对称伸缩振动峰)、 $3\ 242\ \text{cm}^{-1}$  (带氢键的 OH 对称伸缩振动峰),在流体中所显示的水的拉曼图谱实际为上述几个峰的叠加包络线. 从水的对称和反对称伸缩振动谱峰的最大峰频率和半高宽可以粗略获得水分子中的氢键变化状况. 另外,测试温度的变化,也可导致上述振动峰的拉曼位移产生一定的变化,如温度升高,振动峰的拉曼位移将增大而向右移动.

从图 1 和表 1 可知,冷冻条件下流体拉曼图谱的主峰为带氢键作用的 OH 对称伸缩振动峰 ( $3\ 200 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ),次为带氢键作用的 OH 反对称伸缩振动峰 ( $3\ 350 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ),同时还有微弱的不带氢键作用的 OH 伸缩振动峰 ( $3\ 600 \sim 3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ );另外,在  $3\ 400 \sim 3\ 530\ \text{cm}^{-1}$  之间发育有几个连续的特征峰 ( $3\ 407$ 、 $3\ 424$ 、 $3\ 438$ 、 $3\ 538\ \text{cm}^{-1}$ ),强度较弱. Samson and Walker(2000) 研究认为,这主要是由于水石盐 ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的出现而引起的,是水石盐的特征峰.

从图 2 可以看出,在冷冻条件下,随着测试温度的降低,流体的拉曼图谱同样表现出一定的规律性变化,如振动主峰的拉曼强度(Raman Intensity,用  $I$  表示,单位为 a. u.) 越来越大,拉曼位移(Raman Shift 或 wavenumber,用  $\nu_{\text{max}}$  表示,单位为  $\text{cm}^{-1}$ ) 和半高宽(full width at half peak height,用  $FWHH$  表示,单位为  $\text{cm}^{-1}$ ) 越来越低,尤其在带氢键作用的 OH 对称伸缩振动峰中表现强烈,其拉曼位移随温

表 1 不同温度下的流体拉曼图谱特征(以两峰拟合后的特征)

Table 1 Raman spectra of fluid fitted by two peaks under different experimental temperatures

测试温度(°C)	主峰			次峰		
	拉曼位移( $\text{cm}^{-1}$ )	拉曼强度(a. u.)	半高宽( $\text{cm}^{-1}$ )	拉曼位移( $\text{cm}^{-1}$ )	拉曼强度(a. u.)	半高宽( $\text{cm}^{-1}$ )
-30	3 106.0	771.70	190.88	3 335.0	367.88	215.20
-80	3 095.2	965.98	161.96	3 315.6	367.16	240.85
-130	3 085.5	1 597.00	145.95	3 298.0	464.57	244.29
-180	3 069.1	2 490.50	57.71	3 136.6	673.61	541.49

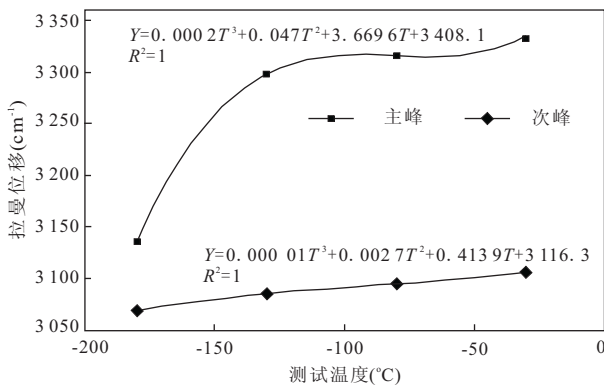


图 2 冷冻条件下流体的拉曼位移与测试温度的关系

Fig. 2 Relationship of Raman shift and experimental temperature at the condition of freezing

度的变化具有复杂曲线关系： $\nu_{\max} = 0.00001T^3 + 0.0027T^2 + 0.4139T + 3116.3$  (式中  $T$  为测试温度, 单位为  $^{\circ}\text{C}$ , 以下同); 次峰也表现出同样关系, 其关系方程为:  $\nu_{\max} = 0.0002T^3 + 0.0477T^2 + 3.6696T + 3408.1$ , 这与前人的研究非常一致。

### 3 讨论

前人的研究表明, 固态水(冰)中的每个 O 原子周围都有 4 个 H 原子, 2 个 H 距 O 较近, 以共价键结合; 2 个较远, 以氢键相结合。O 的配位数为 4; 在常压条件下, 冰的键角为  $109^{\circ}28'$ , O-H 键长 101 pm, 都稍大于液态水(分别为  $105^{\circ}$  和 96 pm)。但冰的这种结构比较松散, 使冰的密度小于水。

前已述及, 在冷冻条件下, 随着温度的降低, 半高宽、拉曼强度表现出一定的规律性变化(表 1)。流体中水分子的拉曼图谱特征实际就是流体性质的体现。邹受忠等(1996)研究表明, 在一定范围内温度发生变化, 并不能使水分子间的氢键作用完全打断, 仅使氢键作用的强弱发生变化。因此, 温度的降低, 使得水分子的运动(包括分子内的和分子间的)减弱, 分子间的氢键作用得到增强; 半高宽、拉曼强度和拉

曼位移随温度降低而表现出的规律性变化, 实际反映出的是流体水分子间的氢键作用加强(表现为带氢键作用的 OH 伸缩振动峰的拉曼强度增大、半高宽减小)和分子内振动作用减弱(表现为不带氢键作用的 OH 伸缩振动峰越来越弱, 甚至难以测试出来)的特征。这些作用综合的结果, 导致了水分子的极性减弱和有序度增加, 并使物质的晶质化作用得到增强, 也可能使水分子的键长和键角发生一定的变化。另外, 对于水的离解反应来讲, 随着温度的降低, 由于流体的晶质化作用增强和反应速度的减慢, 流体中因离解而产生的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  将大大减少。而从温度区间的变化来看(表 2), 无论主峰还是次峰都表现出一致的规律: 流体在  $-130 \sim -180^{\circ}\text{C}$  之间的拉曼参数变化(拉曼强度、拉曼位移和半高宽)要远远大于其他温度区间。这反映了水分子的氢键作用在  $-130 \sim -180^{\circ}\text{C}$  之间突然迅速增大, 同时也说明了流体在这个温度区间可能存在性质上的不连续, 可能是介电常数和吸附性能等流体性质发生了突变。

本次研究所用的流体包裹体为天然的包裹体, 因此反映了流体性质在冷冻条件下的真实变化, 对冻土层中金的迁移规律(张宝林和王春鹤, 1997)和天然气水合物成因(王胜杰等, 2003)的解释具有重要的意义。

### 4 结论

(1) 在冷冻条件下, 水分子的运动以带氢键作用的伸缩振动为主, 同时还有微弱的非氢键作用的伸缩振动; 随着温度的降低, 水分子间的氢键作用得到增强, 导致流体的拉曼位移降低、半高宽减小和拉曼强度增大等特征。(2) 流体在  $-130 \sim -180^{\circ}\text{C}$  之间拉曼参数发生了明显变化, 说明了氢键作用增强的趋势加大和流体性质不连续性存在的可能。(3) 冷冻条件下流体包裹体中水分子氢键的拉曼特征研究表明, 温度的降低有助于冻土带砂金的再生和天然气

表2 不同温度区间的流体拉曼参数变化特征(以两峰拟合后的特征)

Table 2 Raman parameters of fluid in different temperature zones

温度区间(°C)	主峰			次峰		
	$\Delta\upsilon_{\max}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta I(\text{a. u.})$	$\Delta FWHH(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\upsilon_{\max}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta I(\text{a. u.})$	$\Delta FWHH(\text{cm}^{-1})$
-30~-80	10.80	194.28	28.92	19.40	0.62	25.65
-80~-130	9.70	627.02	16.01	17.60	97.39	3.44
-130~-180	16.40	892.50	88.24	161.40	209.04	297.20

注: $\Delta I$ 为与两个端元温度相对应的流体拉曼强度之差; $\Delta\upsilon_{\max}$ 为与两个端元温度相对应的流体拉曼位移之差; $\Delta FWHH$ 为两个端元温度相对应的流体半高宽之差。

## 水合物的形成.

致谢:感谢中国地质大学(武汉)激光拉曼实验室何谋春老师的指导,并感谢两位匿名审稿人对本文提出的宝贵建议,谢谢你们的无私帮助!

## References

- Burke, E. A. T., 2001. Raman Microspectrometry of Fluid Inclusions. *Lithos*, 55(1-4): 139-158. doi: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8
- Carey, D. M., Korenowski, G. M., 1998. Measurement of the Raman Spectrum of Liquid Water. *J. Chem. Phys.*, 108(7): 2669-2675. doi: 10.1063/1.475659
- Chen, J. Y., Zheng, H. F., Zeng, Y. S., 2002. Raman Spectroscopic Study on Hydrogen Bond of Water Molecules in Synthetic Inclusions under High Temperature. *Rock and Mineral Analysis*, 21(3): 166-170 (in Chinese with English abstract).
- Frantz, J. D., Dubessy, J., Mysen, B., 1993. An Optical Cell for Raman Spectroscopic Studies of Supercritical Fluids and Its Application to the Study of Water to 500 °C and 2 000 bar. *Chem. Geol.*, 106(1-2): 9-26. doi: 10.1016/0009-2541(93)90163-D
- Hoffmann, M. M., Conradi, S., 1997. Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Water? *J. Am. Chem. Soc.*, 119(16): 3811-3817. doi: 10.1021/ja964331g
- Hu, S. M., Zhang, R. H., Zhang, X. T., 2000. A Study of Near and Supercritical Fluids Using Diamond Anvil Cell and In-Situ FTIR Spectroscopy. *Acta Geological Sinica*, 74(2): 412-417. doi: 10.1111/j.1755-6724.2000.tb00485.x
- Jiang, C. F., Wang, Y., Zhang, C. S., et al., 2002. Application of Hydrogen-Bonding Association Model to the Liquid-Liquid Equilibrium of Water-Soluble Polymer Solution. *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)*, 34(2): 57-63 (in Chinese with English abstract).
- Jong, P. H. K., Neilson, G. W., 1997. Hydrogen-Bond Structure in Aqueous Solution of Sodium Chloride at Sub- and Supercritical Conditions. *J. Chem. Phys.*, 107(20): 8577-8585. doi: 10.1063/1.475010
- Naomichi, A., Mitsuo, I., 1978. Effects of Hydrogen Bonding on the Raman Intensities of Methanol, Ethanol and Water. *Journal of Raman Spectroscopy*, 7(3): 161-167. doi: 10.1002/jrs.1250070311
- Ni, P., Rao, B., Ding, J. Y., et al., 2003. Studies on the Synthetic Fluid Inclusions and Their Application to Laser Raman Spectrum Analysis Field. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2): 319-326 (in Chinese with English abstract).
- Ohtaki, H., Radnai, T., Yamaguchi, T., 1997. Structure of Water under Subcritical and Supercritical Conditions Studied by Solution X-Ray Diffraction. *Chem. Soc. Rev.*, 26(1): 41-51. doi: 10.1039/CS9972600041
- Samson, I. M., Walker, R. T., 2000. Cryogenic Raman Spectroscopic Studies in the System NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and Implications for Low-Temperature Phase Behavior in Aqueous Fluid Inclusions. *The Canadian Mineralogist*, 38(1): 35-43. doi: 10.2113/gscanmin.38.1.35
- Wang, S. J., Shen, J. D., Hao, M. L., et al., 2003. Kinetics of Natural Gas Hydrate Directly Formed from Ice and Natural Gas. *Modern Chemical Industry*, 23(5): 32-35 (in Chinese with English abstract).
- Yu, J. Y., Zhou, Q., 1994. Near IR FT-Raman Spectroscopic Measurement of Distilled Water and Heavy Water. *Chinese Journal of Light Scattering*, 6(2): 81-85 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, B. L., Wang, C. H., 1997. A Preliminary Simulation Experiment on Regeneration Mechanisms of Gold Placers in Permafrost. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 19(4): 334-339 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. L., 2003. Study on Raman Spectrometric Characters of Fluid Inclusions of Tongchang Porphyry Copper Deposit, Dexing County of Jiangxi Province, under the Condition of Non-Common Temperature and Pressure (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan, 20-26 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. L., Lv, X. B., Rao, B., 2008. Formational Mecha-

nisms of Homogeneous Fluid and Boiling Fluid: Evidences from Synthetic Fluid Inclusions. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33(2): 259–265(in Chinese with English abstract).

Zou, S. Z., Chen, Y. X., Tian, Z. Q., et al., 1996. Studies on the Effects of Inorganic Ions and Their Concentrations on Raman Spectra of Water. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12(2): 130–135 (in Chinese with English abstract).

**附中文参考文献**

陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善, 2002. 高温下合成包裹体中流体水分子氢键的拉曼光谱分析. *岩矿测试*, 21(3): 166–170.

江成发, 王敏, 张晨妹, 等, 2002. 氢键缔合模型在水溶性聚合物液-液平衡研究中的应用. *四川大学学报(工程科学版)*, 34(2): 57–63.

倪培, 饶冰, 丁俊英, 等, 2003. 人工合成包裹体的实验研究及其在激光拉曼探针测定方面的应用. *岩石学报*, 19(2): 319–326.

王胜杰, 沈建东, 郝妙莉, 等, 2003. 冰-气生成天然气水合物的动力学研究. *现代化工*, 23(5): 32–35.

郁鉴源, 周群, 1994. 水和重水的拉曼光谱. *光散射学报*, 6(2): 81–85.

张宝林, 王春鹤, 1997. 冻土带砂金矿再生机理的初步模拟实验研究. *冰川冻土*, 19(4): 334–339.

张振亮, 2003. 德兴铜厂铜矿非常温常压条件下的流体包裹体拉曼光谱特征及其成矿意义(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学, 20–26.

张振亮, 吕新彪, 饶冰, 2008. 均匀流体和不均匀流体的形成机制: 来自合成流体包裹体的证据. *地球科学—中国地质大学学报*, 33(2): 259–265.

邹受忠, 陈燕霞, 田中群, 等, 1996. 不同电解质体系水的拉曼光谱的研究. *物理化学学报*, 12(2): 130–135.

\*\*\*\*\*

**《地球科学——中国地质大学学报》**

2013 年 第 38 卷 第 3 期 要目预告

用镭同位素评价海水滞留时间及海底地下水排泄 .....	刘花台等
青藏高原中-新生代沉积盆地热体制与古地温梯度演化 .....	陈红汉等
青藏高原拉萨地块发现古元古代地体 .....	何世平等
冲积(土)层中劈裂注浆现场模型试验研究 .....	程盼等
静水压力和单轴压力对后钙钛矿 MgSiO <sub>3</sub> 中地震波速的影响 .....	何开华等
密闭取心井油水饱和度校正方法研究 .....	谭锋奇等
我国西南地区极端气候变化及其与大尺度大气环流系统的关系 .....	曹伟宏等
山东白垩纪基性-中基性岩浆岩 Re-Os 同位素地球化学特征及其对区域岩石圈减薄机制的约束 .....	杨红梅等
上扬子三江地区中新生代多期构造变形的油气地质意义 .....	杨鑫等