

Re-H₂O体系高温高压化学反应的拉曼证据

赵慧芳 谭大勇 姜峰 谢亚飞 姜昌国 罗兴丽 肖万生

Raman Evidences of Chemical Reaction of Re-H₂O System at High Pressure and High Temperature

ZHAO Huifang, TAN Dayong, JIANG Feng, XIE Yafei, JIANG Changguo, LUO Xingli, XIAO Wansheng

引用本文: 赵慧芳, 谭大勇, 姜峰, 等. Re-H₂O体系高温高压化学反应的拉曼证据[J]. 高压物理学报, 2020, 34(4):040102. DOI: 10.11858/gywlxb.20200518

ZHAO Huifang, TAN Dayong, JIANG Feng, et al. Raman Evidences of Chemical Reaction of Re-H₂O System at High Pressure and High Temperature[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2020, 34(4):040102. DOI: 10.11858/gywlxb.20200518

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20200518

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NaCl-O,体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据

Raman Evidences of Chemical Reaction of NaCl– O_2 System at High Pressure and High Temperature

高压物理学报. 2017, 31(6): 692 https://doi.org/10.11858/gywlxb.2017.06.003

高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据

Raman Evidences for Phase Transition of Sodium Perchlorate at High Pressure 高压物理学报. 2018, 32(4): 041201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20180543

金刚石荧光机制的研究及其对高压拉曼光谱测试的意义

Fluorescence Mechanism of Diamond and the Significance in High Pressure Raman Spectrometry 高压物理学报. 2019, 33(4): 043101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20180689

氢水化合物中氢键对称化和预压作用下氢行为

Symmetrization and Chemical Precompression Effect of Hydrogen–Bonds in H2–H2O System

高压物理学报. 2019, 33(2): 020102 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190730

金刚烷的高压拉曼光谱研究

Raman Scattering Investigations of Adamantane under High Pressure 高压物理学报. 2019, 33(5): 051101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190832

羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究

High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Hydroxylbastnsite-(Ce) 高压物理学报. 2019, 33(6): 060105 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190847 DOI: 10.11858/gywlxb.20200518

Re-H₂O体系高温高压化学反应的拉曼证据

赵慧芳^{1,2,3},谭大勇^{1,2},姜 峰^{1,2,3},谢亚飞^{1,2,3},姜昌国^{1,2,3},罗兴丽^{1,2,3},肖万生^{1,2} (1.中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室,广东广州 510640; 2.广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室,广东广州 510640;

3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要: 铼片是金刚石对顶砧超高压装置实验中常用的封垫材料, 深部水是地球深部物质循 环与能量交换的纽带, Re-H₂O体系高温高压化学反应研究具有重要的科学和技术意义。比较 高温高压与常温常压条件的显微观察和拉曼测试结果表明: Re-H₂O体系在高压、高温环境(如 40.5 GPa, (1800 ± 200) K)发生氧化还原反应(2H₂O+Re^{40.5 GPa}/_{1800 K} ReO₂+4H)生成4价态的 铼氧化物(β-ReO₂)和零价态的氢(H)。氧化产物β-ReO₂的14个特征拉曼峰随着压力卸载 向低波数方向连续不等性移动, 未观察到还原产物氢原子在高压下与水分子、金属铼及其反应 产物β-ReO₂和H发生明显相互作用, 直到压力卸载至常压时, 氢原子发生聚合生成氢分子。Re-H₂O 体系高温高压化学反应揭示了地球深部的温度、压力以及还原性物质环境中水(羟基)裂解为 氢原子, 该发现为地幔和核幔边界的深部水裂解反应提供了新的实验证据, 为探讨地球深部水 的可能地球化学行为提供了重要依据。

关键词:Re-H₂O体系;深部水;水裂解;金刚石对顶砧;拉曼光谱

中图分类号:O521.2 文献标识码:A

地球深部水的赋存形式、含量和分布直接影响着地幔矿物的密度、磁性、电性和弹性等地球物理 场基本性质,是研究地幔横向不均一性、地幔对流、低速带、板块俯冲、相平衡、熔融行为、深部地质 灾害(地震与火山)以及成矿作用等地球科学问题的关键^[1-3]。天然岩石、矿物样品观察和大腔体压机 高温高压实验结果表明,地球深部水主要以OH/H₂O(统称结构水)形式存在于"名义上无水矿物"(橄榄 石、辉石、石榴石等矿物及其高压相变产物)的缺陷结构中,结构水在过渡带与下地幔的含量相当,是 目前海洋水质量的2.5~3倍,其分布同时具有时间和空间上的不均一性^[4-7]。高度还原氛围下的活塞-圆筒高温高压实验结果显示,大部分地幔主要组成矿物可以溶解一定量的分子氢(H₂),中性氢分子填 充在各种地幔矿物的晶格间隙,其溶解度随压强增加而增大^[8]。金刚石对顶砧超高压高温实验结果表 明,羟基化合物如针铁矿(FeOOH)或(FeAl)OOH 能在下地幔深部稳定存在,更高的温度压力条件分解 生成含不定量氢原子的黄铁矿结构化合物如FeO₂H_x^[9-10]或(FeAl)O₂H_x^[11]。地球深部水的不同存在形式 和分布以及深部水在板块俯冲、地幔对流和火山喷发等重大地质作用中的迁移-转化过程皆表明,全球 性水裂解与水聚合反应(H₂O↔2H⁺+O²·或H₂O↔H⁺+OH⁻)发生的方向和程度,受控于矿物的成分、温度 和压力等多重因素^[10,12]。为了研究地球深部水的稳定性和贮存状态、了解地球深部的温度和压力环 境、超高压实验常用的封垫材料铼与水的可能化学反应,有必要对 Re-H₂O 体系开展高温高压实验研究。

铼(Rhenium)是第 Ⅷ副族稀散金属元素,具有半满 d 电子构型 [Xe] 5d⁶6s²。金属铼为六方最密堆积 晶体结构,熔点高达 3 180 ℃,体积压缩模量 B₀ = 372 GPa,具有极宽的温度-压力稳定区间和优良的抗

 ^{*} 收稿日期: 2020-03-02;修回日期: 2020-03-10
 基金项目:国家自然科学基金(41372047, 41572030);中国科学院战略性先导科技专项B类(XDB18000000)
 作者简介:赵慧芳(1993-),女,博士研究生,主要从事高压矿物学研究.E-mail: zhaohuifang@gig.ac.cn
 通信作者:谭大勇(1975-),男,博士,副研究员,主要从事高压矿物学研究.E-mail: dytan04@gig.ac.cn

蠕变性, 是金刚石对顶砧超高压实验常用的封垫材料之一^[13-15]。近期研究表明, 金属铼在含有氧气或 氧化物的环境中具有明显的不稳定性。Santamaría-Pérez 等^[16]发现 Re-CO₂ 体系在高温高压条件下发生 氧化还原反应(Re+CO₂→ReO₂+C), 生成正交结构的 β -ReO₂ 和石墨。Chellappa 等^[17]发现 Re-H₂O-O₂ 体 系在室温、压力不到 1 GPa 的条件下发生化学反应(2Re + 7/2O₂ + H₂O → 2HReO₄)生成 HReO₄。本研究 基于 Re-H₂O 体系高温高压(40.5 GPa, (1 800 ± 200) K)的原位显微观察和拉曼光谱测试, 探讨 Re-H₂O 体系的高温高压化学反应机制及其在地球化学领域的意义。

1 实验方法

铼粉购置于英国 Alfa Aesar 公司, 货号 010313, 纯度为 99.99%, 颗粒为 325 目; 去离子水由赛默飞智能超纯水系统制备。Mao-Bell 型金刚石压机(Diamond anvil cell, DAC)装配一对低荧光金刚石压砧(砧面直径为 300 μm)。封垫材料为 T301 不锈钢, 预压厚度约为 35 μm, 样品腔的直径为 105 μm。Re 粉预压制成厚度约 15 μm 薄片, 装入腔内铼片直径约 40 μm。注射器滴加去离子水到样品腔, 水既作传压介质又作反应物。样品组装成冰-铼-冰的夹心三明治状。压砧中心与铼片未重叠位置放置直径约 2 μm的红宝石颗粒作为压标^[18]。Re-H₂O 体系在常温下逐渐加压至 40.5 GPa, 再进行显微激光双面加温(SPI 光纤激光器, 波长为 1 070 nm, 总功率 100 W, 光斑直径约 20 μm)。加热温度约为(1 800 ± 200) K, 加热时间约 45 min。

显微激光拉曼光谱是原位、快速、非破坏性探测高压环境中分子相互作用、晶体结构及其相变的 有效手段。实验用到的 Renishaw 2000 型显微共聚焦拉曼光谱仪配置激发光源波长为 532 nm、功率为 20 mW、光栅为1 800 l/mm、狭缝宽度为 15 µm、分辨率为1 cm⁻¹ 和风冷式 CCD 探测器。在 100~1 000 cm⁻¹ 和 2 000~4 500 cm⁻¹ 两段范围分别采集 Re-H₂O 体系的常温加压与卸压数据,每段累计谱图收集时间 为 60 s。显微共聚焦拉曼光谱仪同时配置 20 × 长焦距镜头的成像系统,对腔体内样品进行原位显微 观察。

2 实验结果和讨论

2.1 Re-H,O体系常温高压拉曼光谱

在室温下对 Re-H₂O 体系缓慢加压, 原位测量体系的常压和高压拉曼光谱。图 1 所示的代表性拉曼光谱显示 Re 在常压存在一个尖峰, 波数为 122 cm⁻¹。该峰为 Re 的 E_{2g} 振动模, 由相邻 Re 原子在 *ab* 平面内互为反向极化运动引起^[19]。Re 的 E_{2g} 振动模随着压力增加向高波数方向连续移动即蓝移, 至最高实验压力 40.5 GPa, E_{2g} 振动模波数为 140 cm⁻¹。拉曼频率 ω (cm⁻¹)和压力 p(GPa)的关系通过二阶 多项式拟合为 ω = 0.004 7p² + 0.284 2p + 122。

图 1 所示的代表性拉曼光谱同时显示, H₂O 在常压至 1.7 GPa 的压力区间, 100~1 000 cm⁻¹ 波数范 围没有明显拉曼峰。继续加压, 腔体压力不升反降, 压力变为 1.4 GPa, 此时在 100~1 000 cm⁻¹ 波数范 围出现由两个强度不同的拉曼峰形成的尖峰, 其中强峰读数为 174 cm⁻¹, 弱峰读数为 202 cm⁻¹。根据文 献^[20-24] 报道的 H₂O 相图、相变压力值和冰相拉曼谱特征, 此时发生了流体水到冰 VI 相的相变。继续 加压, 压力持续升高到 2.23 GPa, 100~1 000 cm⁻¹ 波段的拉曼尖峰强度反转, 两个拉曼峰波数随着压力 增加而增加, 分别为 186 和 216 cm⁻¹。继续加压, 腔体压力下降至 2.06 GPa, 100~1 000 cm⁻¹ 波数范围第 1 个拉曼峰强度明显减弱, 波数为 184 cm⁻¹; 第 2 个拉曼峰强度明显增强, 波数为 224 cm⁻¹。根据文献^[20-24] 报道, 此时水相发生相变, 由冰 VI 相转变为冰 VII 相。继续加压至最高实验压力 40.5 GPa, 100~1 000 cm⁻¹ 的拉曼宽峰向高波数连续移动, 波数为 495 cm⁻¹。Re-H₂O 体系常温高压拉曼光谱显示, 金属铼与水之 间未发生化学反应, 金属铼保持初始的六方相直到最高实验压力 40.5 GPa; 流体水先转变为冰 VI 相(约 1.4 GPa) 再转变为冰 VII 相(约 2.1 GPa)。水在两次相变中不断生成硬度更大的冰相, 导致红宝石局部应力减 小, 两次出现压力读数不升反降的异常现象。







2.2 Re-H₂O体系高温高压拉曼光谱

Re-H₂O 体系经激光双面加温处理后,样品压力从 40.5 GPa 变为 40.8 GPa。加温处理后样品的冰/ 铼/冰夹心三明治式组装遭到破坏,腔体黑色不透光区域出现了 14 个新拉曼峰,原金属铼和冰的拉曼峰 仅在少数几个点测到极弱信号。为了对比表征 Re-H₂O 体系高温高压化学反应前后的样品形态变化、 反应产物及其与腔体内物质可能的相互作用,在腔体内黑色样品中心和边缘分别采集加压和卸压拉曼 数据及腔体图像。图 2 为黑色样品中心点的卸压拉曼数据。

图 2 所示的代表性拉曼光谱中,黑色样品区金属 Re 的特征拉曼单峰消失,14 个新的拉曼峰出现 在 100~1 000 cm⁻¹ 波数范围,新拉曼峰随着压力卸载向低波数方向移动并最终稳定于常压。14 个新拉 曼峰在代表性压力点的拉曼频率(ω)及拉曼峰与压力的关系如表 1 所示。常压时,拉曼新峰的波数分 别为 166、170、199、240、287、359、373、437、513、561、577、688、722 和 751 cm⁻¹,观察到的拉曼峰与文 献 [16] 观察到的 β -ReO₂ 相拉曼峰峰位完全吻合,并同时满足其理论预测结果,即 Re-H₂O 体系反应的氧 化产物为 β -ReO₂。理论预测 β -ReO₂(*Pbcn*, *Z*=4)有 18 个拉曼振动模(即 Γ = 4 A_g +5 B_{1g} +4 B_{2g} +5 B_{3g}),本实验 中观察到了 14 个明显的拉曼峰。14 个新拉曼峰与压力的关系 d ω /dp (cm⁻¹/GPa) 呈现了 3 个不等性的压 缩区间:低波数 4 个拉曼峰(166、170、199 和 240 cm⁻¹), d ω /dp 值为 0.6~0.9 cm⁻¹/GPa; 中间波数 7 个拉 曼峰(287、359、373、437、513、561 和 577 cm⁻¹), d ω /dp 值为 1.1~2.6 cm⁻¹/GPa; 高波数 3 个拉曼峰(688、 722 和 751 cm⁻¹), d ω /dp 值为 4.4~4.9 cm⁻¹/GPa。除第 6、7 个拉曼峰(359 和 373 cm⁻¹)的相对强度在约 22.5 GPa 时出现反转外,其他所有拉曼峰的相对强度保持不变。14 个拉曼新峰的常压和高压数据揭示 腔内黑色样品区的主要物相为氧化产物 β -ReO₃,没有观察到 ReH 和 HReO₄ 的特征拉曼信号^[25-26]。



图 2 常温常压和常温高压下黑色样品中心β-ReO2的代表性拉曼光谱

Fig. 2 Representative Raman spectra of β -ReO₂ locating in the center of the black sample at ambient and high pressure and room temperature

表 1 β -ReO₂ 的拉曼频率及其与压力的关系

Table 1	Raman frequencies and their	r pressure dependence d ω	\sqrt{dP} of the β -ReO ₂
---------	-----------------------------	----------------------------------	----------------------------------------------

No	ω/cm^{-1}					$(d_{\rm c})/d_{\rm m})/(cm^{-1}CDc^{-1})$
	0.1 MPa	10.5 GPa	20.2 GPa	30.7 GPa	40.8 GPa	$(d\omega/dp)/(cm^2/GPa^2)$
1	166	177	182	189	194	0.7
2	170	181	190	199	201	0.8
3	199	214	223	231	237	0.9
4	240	249	255	261	265	0.6
5	287	315	342	361	372	2.2
6	359	372	385	390	401	1.1
7	373	388	404	416	424	1.3
8	437	454	470	482	488	1.3
9	513	548	578	596	607	2.4
10	561	586				2.6
11	577	602	625	640	650	1.8
12	688	747	807	841	869	4.4
13	722	784	850	891	917	4.9
14	751	809	864	904	929	4.4

图 3 和图 4 为黑色样品边缘水的加压拉曼数据(黑色曲线)和卸压拉曼数据(红色曲线)以及腔体 加压显微图像(未加边框)和卸压图像(红色边框),在 3.0~40.8 GPa 压力区间内卸压和加压的冰相拉曼 谱完全相同。在 100~1 000 cm⁻¹ 波长范围内冰相拉曼峰随着压力卸载向低波数方向连续移动,从 40.8 GPa 时的 496 cm⁻¹ 降至 3.0 GPa 时的 274 cm⁻¹。在 2 000~4 500 cm⁻¹波长范围内 3 个拉曼宽峰随着压力卸载 向高波数方向连续移动。卸压至 22.5 GPa 时, 3 个与金刚石二级拉曼峰完全重叠的拉曼峰漂移出来;卸 压至 3.0 GPa 时, 3 个峰分别为 3 267、3 367 和 3 409 cm⁻¹。参考文献 [20-24] 中的压力数据和谱图特征, 该冰相为冰 VII 相。



图 3 加压 (黑色曲线) 和卸压 (红色曲线) 过程 100~1 000 cm⁻¹ 范围黑色样品边缘水的代表性拉曼光谱 Fig. 3 Representative Raman spectra of water locating on the edge of black sample in the range of 100-1 000 cm⁻¹ under loading (black curves) and unloading (red curves)

0.8~3.0 GPa 压力区间内, 水在卸压和加压过程均发生了两次结构相变。图 4 中的显微图像显示, 卸压至 2.17 GPa 后, 腔体内冰相透光性明显变弱, 同时出现多相界面(与加压时 2.06 GPa 的显微图像相 似)。在 100~1 000 cm⁻¹ 波数范围的拉曼宽峰读数为 258 cm⁻¹; 2 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围内 3 个拉曼 宽峰读数分别为 3 301、3 391 和 3 429 cm⁻¹。继续卸压至 1.67 GPa, 腔体内冰相透光性恢复。100~1 000 cm⁻¹ 波数范围内, 在较低波数出现一个新的拉曼强峰, 读数为 179 cm⁻¹。前一个压力点的冰 VII 相拉曼峰强 度明显减弱, 读数为 209 cm⁻¹。2 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围时, 前一个压力点的冰 VII 相 3 个峰完全消 失, 在更低波数出现 3 个新峰, 读数分别为 3 155、3 282 和 3 413 cm⁻¹, 此时冰 VII 相在卸压过程发生第

报

一次结构相变。继续卸压至 1.4 GPa, 100~1000 cm⁻¹ 波数范围拉曼峰向低波数移动, 读数为 178 和 202 cm⁻¹; 在 2000~4 500 cm⁻¹ 波数范围拉曼峰向高波数方向移动, 3 个拉曼峰读数分别为 3 156、3 297 和 3 415 cm⁻¹。 卸压至 0.8 GPa, 100~1000 cm⁻¹ 波数范围内新出现的拉曼峰完全消失, 2 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围 3 个 拉曼宽峰向高波数方向移动, 分别为 3 190、3 306 和 3 417 cm⁻¹。此时冰 VII 相在卸压过程发生第二次 结构相变。根据文献 [20–24] 报道, 卸压过程的两次结构相变分别为冰 VII 相到冰 VI 相转变(相变压力 区间为 2.1~1.7 GPa)和冰 VI 相到流体水的相转变(相变压力区间为 1.4~0.8 GPa)。卸压过程相变序 列(冰 VII 相→冰 VI 相→流体水)与加压过程相变序列(流体水→冰 VI 相→冰 VII 相)完全对应。腔体 内黑色样品中心和边缘的拉曼测试没有发现 H₂分子和 H₂-H₂O 混合物的拉曼信号^[27–28], 在腔体显微图 像中也没有发现黑色样品中心透光亮点以确认气体相的聚集。





Fig. 4 Representative Raman spectra of water locating on the edge of black sample in the range of 2 000–4 500 cm⁻¹ under loading (black curves) and unloading (red curves) (Characteristic Raman peaks of diamond are marked with the stars, and the microscopic images of loading and unloading (with red borders) were inserted.)

继续卸压至接近常压, 腔体出现多个无色透明的小气泡, 小气泡在放置过程中逐渐长大, 最终 聚集形成大气泡。在 100~1 000 cm⁻¹ 波数范围内 检测到 356、588 和 816 cm⁻¹ 3 个拉曼尖峰; 在 2 000~4 500 cm⁻¹波数范围内测量到 4 129、 4 147、4 158 和 4 164 cm⁻¹ 4 个拉曼尖峰。上述 7 个拉曼尖峰的相对强度和读数与 H₂ 分子拉曼数 据完全一致^[29-30], 即 Re-H₂O 体系的还原产物在接 近常压下形成 H₂ 气泡。

待接近常压, 腔体析出大量氢气泡后, 快速加 压少许使氢气泡封闭在腔体内, 对样品腔进一步 加压以观察氢气分子在水中溶解的拉曼谱信息。 图 5 所示的 H₂-H₂O 混合物常压和高压代表性拉 曼光谱显示, 常压下氢气分子在 4 000~4 500 cm⁻¹ 波数范围有 4 个尖峰, 分别为 4 129、4 147、4 158 和 4 164 cm⁻¹。随着压力增加, 氢分子全部溶于水 形成 H₂-H₂O 混合物拉曼宽峰, 原来的氢分子拉曼 谱消失(如图 5 中 5.5 和 12.0 GPa 的拉曼谱)。继 续增加压力至 21.7 GPa, H₂-H₂O 混合物的两组拉曼 峰。实验结果与 Machida 等^[27-28] 报道的 H₂ 在水 中的高压行为完全相同。将氢分子溶于水的加压



19. 5 Representative Raman spectra of H₂-H₂O mixture at atmospheric pressure and high pressure

(0.1 MPa→27.6 GPa)拉曼光谱与高温高压反应后的卸压(40.8 GPa→0.1 MPa)拉曼光谱对比,分析认为 Re-H₂O 体系在高温、高压下的反应产物中没有生成 H₂分子和 H₂-H₂O 混合物,反应产生的氢在高压环 境可能仍然以原子态存在。

2.3 Re-H,O体系高温高压化学反应机制及地学意义

Re-H₂O 体系高温高压金刚石压砧原位显微观察和拉曼测试结果表明:在高压同时高温条件下,黑 色金属 Re 吸收热量,使 Re-H₂O 体系得到充分反应。足够长时间的高温高压处理使得原来样品的冰-铼-冰"夹心三明治"式组装遭到破坏, Re 原子与 H₂O 分子充分接触并发生氧化还原反应,生成黑色氧化 产物 β-ReO₂ 和氢原子。淬火后,β-ReO₂ 均匀分布在压砧表面,成为黑色样品区拉曼光谱能够测量到的 主要物相;反应生成的氢原子在铼仍然存在的还原环境下快速扩散,淬火后稳定存在于 ReO₂-Re-H₂O 体系,高压凝聚的固体物相阻隔氢原子进一步快速扩散或聚集,最终在常温高压环境中没有形成 分子态的氢气。黑色样品区在强透射光照射下未能观察到透光亮点,也能够佐证水裂解生成的氢原子 在高压下没有大量聚集形成分子态的氢气。因此, Re-H₂O 体系在高温高压下的反应可能是水得到铼提 供的电子由氢离子还原为氢原子,铼失去电子与水中的氧原子结合生成 ReO₂,化学反应方程式为

$$2H_2O + Re \frac{40.5 \text{ GPa}}{1800 \text{ K}} ReO_2 + 4H$$
(1)

水与金属铼在地球深部温度和压力环境下的裂解反应揭示,在高温、高压、有还原性物质存在的 地球深部环境,深部结构水(OH/H₂O)极不稳定、容易分解产生扩散性和化学活性更强的氢原子。析出 的氢原子在地球深部(地幔和核幔边界)可能出现3种情况。(1)生成的氢原子在由热不均驱动的全球 性地幔对流中快速聚合形成氢分子。低密度态氢气分子不断聚集和上涌,打通挥发性物相从深部通向 浅部的通道,最后以温和的形式缓慢地泄漏氢或以剧烈的地震/火山喷发的形式急促地排放氢。(2)生 成的氢原子在高压下向地球深部扩散,与外核金属铁结合形成铁氢化物。铁氢化物中由于间隙氢聚集量的差异,出现结构完全相同、体积却差异极大的等结构铁氢化物多相,不同密度铁氢化物多相直接影响地核的磁场强度和分布、地温梯度和地震波速。(3)生成的氢原子在扩散中可能进入较氧化环境,与高价态的金属氧化物发生氢化反应,如将三价铁还原生成较低价态的亚铁或单质铁,铁价态的变化直接影响地幔主要物相如方铁矿和钙钛矿中铁的分布及其自旋态的变化。综上所述,水在地球深部环境(如地幔和核幔边界)转化为氢原子的实验事实将开启地球深部科学研究的大门,为解决深部地球化学重大科学问题提供新的研究思路。

3 结 论

Re-H₂O 体系在 40.5 GPa、(1800 ± 200) K 的压力和温度条件下发生氧化还原反应, 铼氧化生成 4 价态的 β-ReO₂, 水还原生成零价态的原子 H。原位显微观察和拉曼测试结果显示: β-ReO₂ 稳定存在于 完整的实验压力区间; 氢原子在高压下与 Re、H₂O、ReO₂ 和 H 原子没有明显的相互作用; 卸压至接近常 压时, 氢原子聚合形成分子氢 H₂。水与金属铼在地球深部温度和压力环境下的裂解反应揭示, 在高 温、高压并具有还原性物质存在的地球深部环境, 结构水(OH/H₂O)极不稳定, 容易分解产生扩散性和 化学活性更强的氢原子。氢原子在地球深部的生成为解决深部地球化学问题提供了新的研究思路。

感谢中国科学院广州地球化学研究所的唐红梅、王星、林翰志在实验前处理方面提供的帮助!

参考文献:

- [1] MARTIN R F, DONNAY G. Hydroxyl in the mantle [J]. American Mineralogist, 1972, 57(3/4): 554570.
- [2] HIRSCHMANN M M. Water, melting, and the deep Earth H₂O cycle [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2006, 34: 629–653.
- [3] GREEN D H, HIBBERSON W O, KOVÁCS I, et al. Water and its influence on the lithosphere–asthenosphere boundary [J]. Nature, 2010, 467(7314): 448–451.
- [4] HIRSCHMANN M M, AUBAUD C, WITHERS A C. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 236(1/2): 167–181.
- [5] OHTANI E. Water in the mantle [J]. Elements, 2005, 1(1): 25–30.
- [6] OHTANI E. The role of water in Earth's mantle [J]. National Science Review, 2020, 7(1): 224–232.
- [7] 夏群科,杨晓志,郝艳涛,等. 深部地球中水的分布和循环 [J]. 地学前缘, 2007, 14(2): 10–23. XIA Q K, YANG X Z, HAO Y T, et al. Water: distribution and circulation in the deep Earth [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(2): 10–23.
- [8] YANG X, KEPPLER H, LI Y. Molecular hydrogen in mantle minerals [J]. Geochemical Perspectives Letters, 2016, 2(2): 160–168.
- [9] HU Q Y, KIM D Y, LIU J, et al. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(7): 1498–1501.
- [10] HU Q Y, KIM D Y, YANG W G, et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles [J]. Nature, 2016, 534(7606): 241–244.
- [11] ZHANG L, YUAN H S, MENG Y, et al. Discovery of a hexagonal ultradense hydrous phase in (Fe, Al)OOH [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(12): 2908–2911.
- [12] OHTANI E, HIRAO N, KONDO T, et al. Iron-water reaction at high pressure and temperature, and hydrogen transport into the core [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2005, 32(1): 77–82.
- [13] VOHRA Y K, DUCLOS S J, RUOFF A L. High-pressure x-ray diffraction studies on rhenium up to 216 GPa (2.16 Mbar) [J]. Physical Review B, 1987, 36(18): 9790–9792.
- [14] BONDARENKO Y A, KABLOV E N, SUROVA V A, et al. Effect of high-gradient directed crystallization on the structure and

properties of rhenium-bearing single-crystal alloy [J]. Metal Science and Heat Treatment, 2006, 48(7/8): 360-363.

- [15] NAUMOV A V. Rhythms of rhenium [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2007, 48(6): 418-423.
- [16] SANTAMARÍA-PÉREZ D, MCGUIRE C, MAKHLUF A, et al. Exploring the chemical reactivity between carbon dioxide and three transition metals (Au, Pt, and Re) at high-pressure, high-temperature conditions [J]. Inorganic Chemistry, 2016, 55(20): 10793–10799.
- [17] CHELLAPPA R S, SOMAYAZULU M, HEMLEY R J. Rhenium reactivity in H₂O-O₂ supercritical mixtures at high pressures
 [J]. High Pressure Research, 2009, 29(4): 792–799.
- [18] MAO H K, BELL P M, SHANER J W, et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(6): 3276–3283.
- [19] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, STRUZHKIN V V, et al. Raman scattering of metals to very high pressures [EB/OL]. arXiv: cond-mat/0112404. (2001-12-20)[2020-03-01]. http://arxiv.org/abs/cond-mat/0112404.
- [20] PRUZAN P, CHERVIN J C, GAUTHIER M. Raman spectroscopy investigation of ice 𝔄 and deuterated ice 𝔄 to 40 GPa: disorder in ice 𝔄 [J]. EPL (Europhysics Letters), 1990, 13(1): 81–87.
- [21] WALRAFEN G E, ABEBE M, MAUER F A, et al. Raman and x-ray investigations of ice VII to 36.0 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 1982, 77(4): 2166–2174.
- [22] CAREY D M, KORENOWSKI G M. Measurement of the Raman spectrum of liquid water [J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 108(7): 2669–2675.
- [23] DUNAEVA A N, ANTSYSHKIN D V, KUSKOV O L. Phase diagram of H₂O: thermodynamic functions of the phase transitions of high-pressure ices [J]. Solar System Research, 2010, 44(3): 202–222.
- [24] HSIEH W P, CHIEN Y H. High pressure Raman spectroscopy of H₂O-CH₃OH mixtures [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 8532.
- [25] OTTO J W, VASSILIOU J K, PORTER R F, et al. Raman study of AgReO₄ in the scheelite structure under pressure [J]. Physical Review B, 1991, 44(17): 9223–9227.
- [26] KLUG D D, SIM P G, BROWN R J C. Raman spectrum of NH₄ReO₄ at high pressure [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1982, 13(1): 53–55.
- [27] MACHIDA S I, HIRAI H, KAWAMURA T, et al. Raman spectra for hydrogen hydrate under high pressure: intermolecular interactions in filled ice Ic structure [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(9): 1324–1328.
- [28] MACHIDA S, HIRAI H, KAWAMURA T, et al. Structural changes and intermolecular interactions of filled ice ic structure for hydrogen hydrate under high pressure [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 215(1): 012060.
- [29] STOICHEFF B P. High resolution Raman spectroscopy of gases: IX. spectra of H₂, HD, and D₂ [J]. Canadian Journal of Physics, 1957, 35(6): 730–741.
- [30] SHARMA S K, MAO H K, BELL P M. Raman measurements of hydrogen in the pressure range 0.2-630 kbar at room temperature [J]. Physical Review Letters, 1980, 44(13): 886–888.

Raman Evidences of Chemical Reaction of Re-H₂O System at High Pressure and High Temperature

ZHAO Huifang^{1,2,3}, TAN Dayong^{1,2}, JIANG Feng^{1,2,3}, XIE Yafei^{1,2,3}, JIANG Changguo^{1,2,3}, LUO Xingli^{1,2,3}, XIAO Wansheng^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China;

2. Key Lab of Guangdong Province for Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, Guangdong, China;
 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Rhenium tablet is a frequently used gasket material at the ultra-high pressures in Diamond anvil cell (DAC) experiment. Water in deep Earth is the link between material exchange and energy circulation in the Earth's interior. It is greatly scientific and technical significance on the study of chemical reaction of Re-H₂O system at high pressures and temperatures. Microscopic observations and Raman measurements show that the Re-H₂O system takes place the redox reaction $2H_2O + Re \frac{40.5 \text{ GPa}}{1800 \text{ K}} \text{ ReO}_2 + 4\text{H}$ under the conditions of high pressures and high temperatures, and produce rhenium oxide (β -ReO₂) with Re⁴⁺ and atomic hydrogen (H). Observed fourteen characteristic Raman peaks of oxidation product ReO₂ have a continuous unequal shift to lower Raman frequencies with the release of pressure. Reduction product H does not further take place interreaction with the water molecules, rhenium metals and their reaction products β -ReO₂ and atomic H under high pressure. But the hydrogen molecules are formed when the pressure is released to near atmospheric pressure. The chemical reaction of Re-H₂O system under the conditions of high-pressure and temperature reveals that water (hydroxyl) can decompose to produce atomic hydrogen in the Earth's interior with the high pressure, high temperature and reductive material. This discovery not only provides a new experimental evidence for the conversion of water to hydrogen in deep Earth, but also gives important basis for exploring the possible geochemical behaviors of water in the Earth's interior.

Keywords: Re-H₂O system; water in deep Earth; water splitting; DAC; Raman spectra

040102-10