

核磁共振谱在地球科学中的应用

——结构与动力学

矿物和岩浆是组成地球的物质,了解它们的结构与动力学对认识很多地质过程具有重要意义。传统的X射线衍射方法能用于研究高度有序的氧化物和硅酸盐矿物的晶体结构,但对因各种原因(温度效应、快速生长、缺陷和大表面积等)引起的晶体中的无序化,以及对非晶态固体和液体的结构则无能为力,因为X射线方法只能检测长程晶体对称的平均信息。实际上这类材料在短程和中程上还是有序的,这种有序表征着物质的结构和性质。局域的结构变化表现在头几个配位圈中原子的类型和数目的变化,以及键的类型和几何形状的变化上。动力学描述结构随时间变化的行为。在地球科学中动力学的时间尺度分布极宽,从振动周期为 10^{-13} s到地质年代 10^{17} s。对晶体,在振动、超声波($\sim 10^{-6}$ s)和实验室的时间尺度(10^0-10^6 s)范围内,它的动力学过程已了解得比较清楚。在从玻璃态固体到粘滞液体(例如岩浆)的转变中,中等尺度的动力学过程[10^0-10^{-8} s]对物质的输运和热力学性质都有影响。这里,支配某些动力学过程的机制(如固-固相变,固-液相变可能由缺陷形成速率和键断裂速率决定)和支配液体粘滞性的机制相似。

核磁共振(NMR)谱对研究局域结构与无序以及扩散时间尺度上的动力学问题有特殊的用处。多数元素具有一个以上非零核自旋的稳定同位素。在磁场中这些核会吸收或辐射能量,在现代超导磁场谱仪中,其频率处在10—600MHz范围。信号频率即拉摩频率(Larmor frequency)决定于核的种类,而信号强度则取决于样品中该核的丰度。核磁共振频率受核周围电子的轻微影响,当代技术已可探测小至 4×10^{-10} 的相对频率变化,所以核磁共振对不

同元素及局域键环境十分灵敏。对自旋为 $1/2$ 的核,如 ^1H , ^{13}C 和 ^{29}Si ,电子屏蔽使核周围局部磁场变化会引起共振频率的“化学位移”。对带四极矩的核,如 ^2H , ^{17}O , ^{23}Na 和 ^{27}Al ,其共振频率则对局部电场梯度的变化很敏感。象其他谱仪一样核磁共振谱仪中的能量吸收与发射以及谱线的线形对原子在线宽频率(0.1Hz 到 $> 100\text{kHz}$)到共振频率尺寸上的运动十分敏感。

本文将举例说明核磁共振技术如何直接用于研究地球化学和地质过程,重点将介绍几种新的应用方法。

一、晶体结构与矿物学

早期矿物的核磁共振研究观察了 ^1H , ^{19}F 和 ^{27}Al 核,研究了一些重要的氧化物和硅酸盐矿物的结构和相变。化学位移和四极位移都与晶体对外磁场的取向有关,由二级张量描述。随机取向的粉末样品的核磁共振谱线太宽,难以得到有用信息。采用魔角旋转(MAS)技术可消除一些谱线增宽效应。这种技术是使样品绕一个与外磁场成 54.7° 的轴迅速旋转。

化学位移各向异性(CSA)的数据对描述矿物中的键与结构是很重要的。有人曾对地球中含量次富的Si阳离子作过一些研究,它有自旋为 $1/2$ 的同位素 ^{29}Si ,其丰度为4.7%,样品为镁橄榄石(Mg_2SiO_4)和石英(SiO_2)。矿物中化学位移依赖于取向的信息还可用来检测形变岩石中矿物的非随机取向。这类工作通常是用光学显微镜来做的,用以研究矿物的应力应变历史。NMR技术对研究低结晶度的晶体,细颗粒,甚至无定形材料很有潜力。

完整的单晶研究很费时间,至少对天然丰

度的 ^{29}Si 是如此,并且需要较大的单晶($5 \times 5 \times 5\text{mm}$)。对富核,如 ^{27}Al ,则偶极相互作用使谱线增宽,常掩盖化学位移信息。但是,可用 MAS NMR 技术来克服硅酸盐晶体和粉末样品中许多谱线增宽的因素。

在用 NMR 研究无机固体的工作中,对硅酸盐中 ^{29}Si 的研究取得了很大的进展。第一近邻氧原子的数目对 ^{29}Si 的谱线有极大影响。例如, SiO_2 的高压相($>8.5\text{GPa}$)斯石英(其八面体配位多面体)中 ^{29}Si 比硅酸盐矿物中四配位硅的化学位移大 80ppm 以上,很容易为 NMR 技术探测到。斯石英只在陨石撞击的某些地方找到过,而在火成岩中,即使是最深的岩层中也未见过。最近 NMR 技术发现,斯石英在白垩纪与第三纪交接的粘土淤积层中存在。这是以前用其他方法(如 X 射线)未曾探索到的。这一发现有力地证实了那时候曾发生过大规模生物灭绝的灾难性撞击。

对 ^{27}Al ,四配位和六配位的各向同性化学位移的差别也较大($50-70\text{ppm}$)。虽然四极增宽会使谱线解释复杂化,但仍能确定既含四面体又含八面体铝的矿物中 Al 的占位情况。尖晶石(MgAl_2O_4)是一个范例。这种矿物是这类氧化物的端元矿物。这类氧化物常用来计算共生矿物的压力和温度。它们的总体平均结构已从 X 射线衍射分析中确定,但其占位情况(这对计算熵是关键的)却不清楚,因为 Mg 和 Al 的 X 射线散射因子相近。现在,单晶和 MAS NMR 分析已对从全有序的低温阳离子分布到高温无序相的转变作了定量的描述。可惜天然尖晶石常含大量顺磁性的 Fe 和 Cr,它们使 NMR 谱线增宽,以致观察不到信号,这限制了 NMR 技术的应用。

在多数地壳矿物中, Si 和 Al 都处在四面体点位。在架状硅酸盐矿物中,对一给定 Si 位,其各向同性化学位移随第二近邻 Si 和 Al 的相对数目而变化。这个关系使 ^{29}Si 的 MAS NMR 峰能唯一地确定 Al 和 Si 的近邻数和这些四面体配位阳离子的短程分布。这也是其他方法所做不到的。

在有些情况下 ^{29}Si 的 MAS NMR 谱能揭示出被 X 射线确定为长程无序而实际上却是短程有序占优势。例如霞石族[理想的化学式是 $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$],火山中高温形成的霞石的 X 射线衍射研究显示有部分 Al-Si 无序,但 NMR 研究则表明它们几乎是完全的短程有序。这类结果有重要的热力学意义。对无序霞石算得的位形熵($9.9\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)是其 1000K 下总熵的 4% ,接近于它与石英反应形成钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)的总熵变化。这个平衡对熔岩过程很重要,被用来确定岩浆中硅的热力学活性。在霞石中找到有序结构解决了关于硅酸盐熔化熵的成分效应的一个重大分歧,而这效应对预测高温相平衡是很重要的。它还进一步支持了铝的回避原理。该原理说,即使化学计量上许可, AlO_4 四面体互相不共顶角。这效应可能是 Al/Si = 1:1 的矿物中(如霞石)有序化的主要原因,而且被碱金属铝硅化合物中 ^{29}Si 和 ^{27}Al 的 MAS NMR 研究所证实。此外,近来对霞石的 ^{23}Na MAS NMR 研究表明,在高达 500°C 时,在碱金属点位上有 Na 的动态交换,这会影响到它的热力学和输运性质。

在其它矿物族中也存在着类似的 ^{29}Si 各向同性化学位移与次近邻分布的关系。在架状硅酸盐中,这些近邻的所有四面体原子都是 Si 和 Al 阳离子,联结氧原子的四个键称为“桥”。四面体位有四个桥氧并记为 Q^4 。若阳离子四面体的氧原子被一个大的低电荷离子如 Na^+ 和 Ca^{2+} 所取代,那么桥氧变成非桥阴离子,它可以引起化学位移,每替换一个依次递减 10ppm 。这样产生了 Q^4, Q^3, Q^2 和 Q^0 位。这种关系对描述玻璃态和液体的未知结构特别有用。

化学位移的各种结构效应的相互影响使未知谱线很难辨认,但在许多情况下通过比较两种物质的线形仍可获得有用信息。最近关于矿物和玻璃态表面无序化过程的研究就是一个很好的例子。这类工作有广泛用途,大多数地球化学过程涉及多相体系,而表面反应常支配着运动甚至平衡。在热液矿床形成和沉积物的成岩作用问题上,水对表面的作用尤其重要。交

叉极化魔角旋转核磁共振 (CPMAS NMR) 技术可大大提高距质子仅几埃的 ^{29}Si 的共振信号,在此技术中核自旋能量可从 ^1H 转移给邻近的 ^{29}Si ,从而可以增强矿物中和水有相互作用的核的共振信号;甚至从空气吸附到硅酸盐表面的水可提供足够的质子耦合以观察近表面硅位。例如,透辉石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)表面 ^{29}Si 的 CPMAS 谱与直接从熔融态产生的玻璃体的谱大体相同。这表明熔化时发生的无序是和研磨所得的结果密切有关的,其无序的程度可从与透辉石晶体谱相比较而估算得到。

几种新发展的技术革新使 MAS NMR 技术的用途进一步拓宽。对自旋为 3/2 和 5/2 的核,如 ^{23}Na , ^{27}Al 和 ^{17}O ,一般 MAS 技术不可能把二级四极矩效应完全平均掉,引起的谱线增宽使分辨率严重恶化。二级四极增宽对无定形材料更成问题,因局部结构变化使四极耦合常数和不对称参量及化学位移产生一个分布,这使测定无序程度遇到实际困难。有两种新技术可用来消除二级四极增宽。它们不仅可把共振频率依赖于取向的关系式中的二级球谐函数平均掉(如在 MAS 法中),还可消去四级项。第一种技术称双旋转法 (DOR):一个粉末样品绕一轴旋转,而此轴又绕另一轴旋转,两种转速可同时达到 1—3kHz。第二种技术是动态角旋转 (DAS):一个转子在两种取向间来回切换,从而记录并析得一张二维谱图。用 DOR 方法可使透辉石矿物中宽的 ^{17}O 的 MAS 谱线宽度缩小到约 1/20。这样可大大提高分辨率,从而可更准确地测定各向同性化学位移和四极位移,区分局部结构有细微差别的氧原子位置。

二、硅酸盐液体

大部分地壳和地幔本是从高温硅酸盐液体结晶而来的。天然岩浆是化学复合物,包含十来种主要氧化物和多种挥发物,它们是高粘滞性的多结构物质。认识硅酸盐液体,要把结构和动力学的概念结合起来。小的高荷电阳离子(如 Si^{4+} 和 Al^{3+})是四配位的,与氧原子形成强

的部分共价键,称为“成网离子”(network-forming ions);大的低荷电阳离子(如 Na^{2+} 和 Ca^{2+})有六个以上氧原子近邻,称为“变网离子”(network modifying ions)因为把它们的氧化物加到 SiO_2 液体中去会大大降低其粘滞性。氧离子决定硅酸盐液体的体积。若它们与两个成网阳离子成键,则称它们为桥氧;若与一个成网阳离子和一个以上的变网离子成键则称非桥氧。这类区分并非总是明晰的。例如, Fe^{2+} 和 Li^+ 离子在硅酸盐中有时是四配位的,但键却很弱,以至可使硅网结构解裂。粘滞性模型常以桥氧和非桥氧的丰度为基础,而热力学模型则常以阳离子和阴离子的位置分布来说明。为了了解结构,需要知道不同离子所起的作用和它们形成的短程和中程有序排列;而为了理解粘滞性和扩散性等输运性质,不同结构单位间的结合能和结合寿命也是需要知道的。

测定岩浆结构的第一种方法是玻璃态谱,几乎所有地质组分及其典型的简单系统都在淬火时形成玻璃态。稳态与 MAS 核磁共振作出了重要贡献。对非晶质物质, NMR 特别有用,因为它对局域结构很敏感。这里,配位状况变化将最大和最明显地反映到化学位移变化上来。

对铝硅酸盐熔融体,铝从四配位到六配位的转变所引起的位移,是成分与压力的函数,常被用来解释其整体性质的数据。例如,添加 Al_2O_3 以使电荷平衡的变网离子过剩会降低粘滞性,这被认为是某些 Al^{3+} 离子移出了成网离子位置。MAS NMR 的一个重要发现却给出了相反的结果:在被认为有高配位的许多体系中似乎没有发现确切的六配位铝(Al_2O_3 - SiO_2 二元系除外)。而在有些玻璃态中,有的铝却可能处在严重畸变的位置上,以致 NMR 很难检测到,因而其配位状况不清。在低压玻璃态中,只在富有 P_2O_5 的样品中 NMR 才探测到六配位 Si。

高压下硅酸盐液体密度的增加与 Al 和 Si 的配位数增加是一致的。压力增加也降低了许多富硅液体的粘滞性,这可能也表示结构作用

的变化。在高达 4GPa 压力下淬火的样品的振动谱和 X 射线散射研究没有显示这些变化,但在 8GPa 淬火的 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 玻璃态样品的 ^{27}Al MAS NMR 谱则表明有六配位 Al 的存在。各向同性富集的 ^{29}Si 样品的 MAS NMR 谱表明,即使在 1.9GPa 低压下,碱金属硅酸盐液体中也存在少量六配位和五配位 Si。

MAS NMR 谱线的宽度可用来标示玻璃态的位置无序。例如, ^{29}Si 的 MAS NMR 线宽随变网阳离子的场强的增大而增宽,这与液体比热,熔化熵和热力学活性的变化趋势相关联,表明无序程度随间隙阳离子与氧原子相互作用的增强而增加。有些 NMR 谱还可用来定量地确定不同 Q 位 (Q^4, Q^3, Q^2 等)的丰度,这也与无序程度有关。

在许多情况下从玻璃态过渡到液体时热容量变化相当大。这表明在玻璃态转变温度 T_g 以上存在着一个由结构随温度连续变化而引起的主要位形熵成分。只有在 T_g 下给定玻璃态的结构才反映它的液体的结构,而对许多体系,在正常冷却速率下 T_g 要比地质学家感兴趣的熔点低几百度。所以我们必须寻求解释热容量增加的结构因素,并了解高温下玻璃态结构如何变化。这又可从 NMR 谱测定 Q 位丰度来做到。

结构与热力学的关系还可从溶解于玻璃态中的水来了解。岩浆中的水对火山喷发和花岗岩侵入体的形成,以及各种矿床的生成有重要意义。 ^1H 、 ^2H 和 ^{29}Si 的 NMR 谱又可发挥作用。例如, NMR 数据已经开始揭示哪个阳离子与 OH 基团联结及氢键的强度。

液体与玻璃态不同,其结构是易变的,随着温度升高其形位无序化程度增加。这种变化的动力学可以揭示结构变化的本质,并决定其热力学性质。目前,对硅酸盐液体的原子尺度的动力学还知之甚少。这里 NMR 又十分有用,因为谱线形状和弛豫时间对与粘滞液体频率尺度相应的局域键状况的变化十分敏感。离子液体的 NMR 动力学和聚合物体系的动力学有很大差别。

最近对高达 1300°C 的熔融硅酸盐样品作了 NMR 谱的研究以确定其动力学。一般用 NMR 研究动力学可进行两类测量。一是测自旋-晶格弛豫时间(t_1),它对与扩散时间尺度相对应的原子分子运动很灵敏。因为一个核自旋系统的能量转移出来一般要由以拉摩共振频率变化的局部磁场(或四极核的电场梯度)涨落来激发。在当代谱仪中此频率为几十至几百兆赫兹。对像硅酸盐那样的复杂的体系,弛豫时间数据一般不易分析,但定性意义很明确:对所有硅酸盐液体,接近或达到整体的 T_g 时,则弛豫机制发生根本性的变化,所以,正是在热力学性质急剧变化之点上,阴离子网状结构的原子运动状况也发生了根本变化。这与传统观点一致: T_g 是加热过程中硅酸盐网状结构开始重排之点。

相反,同一体系的 ^{23}Na 的 t_1 数据在 T_g 点只有轻微转折,这表明变网阳离子对整体热力学性质只起次要作用,但高温激活能与示踪原子扩散法所得的结果是相同的,它表明 NMR 也可用于研究对地球化学很重要的质量运输问题。

从线形分析可得到结构变化速率的信息。例如,我们观察 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 液体的 ^{29}Si 谱随温度的变化,在稍高于退火温度 T_g 时, NMR 谱与室温下玻璃态谱相同,主要由 Q^3 和 Q^4 位两条谱线组成。温度升高,两峰变窄,且合而为一。谱线变窄是液体 NMR 中常见的现象,因为与取向有关的化学位移被局域转动和其它某种重排平均掉;而二线合并则不仅要求谱线取样核位置迅速变动,而且要求两个位置以高于两条谱线的频率间隔的频率相交换。这只能靠 Si-O 键的断裂和重组来产生。这个键是体系中最强的。这样,若在硅酸盐液体中存在着组成相互联结的四面体单位的分子,则在溶解温度下其寿命仅为微秒到纳秒级。解释 NMR 谱的交换过程的简单模型为: Si 阳离子在两种不同键位上迅速跳跃,两者间的化学位移值处在低温静态谱线宽之外,此过程近似于第二近邻 Si 和碱金属阳离子进出第二配位层的无规运动。从交换率与温度关系可估算出激活能,它与从整

体粘滞性测得的数据相符,从而证明这类交换与粘滞性的机制有关,而且可能与O和Si原子的局域扩散运动直接有关,从而支配整体动力学。¹⁷O的NMR谱可进一步使这个图象更为精细。

总之,NMR谱在地球科学中开始起重要作用,它已成为研究铝硅酸盐矿物,玻璃态和液

体中在短程无序中起重要作用的热力学变量的优选方法。在地球化学过程中NMR的应用更为新鲜,在研究表面反应,液体中的输运和相变问题上,NMR方法将愈发重要。

(王义道根据 Science 1989年第7期第257—263页编译)

光散射研究的几项新进展 ——第12届国际拉曼光谱会议简介

第12届国际拉曼光谱会议于1990年8月13—17日在美国哥伦比亚南卡罗来纳州立大学举行。450多篇论文分在14个专题下,以大会报告、邀请报告和大字报的形式进行交流。近几年光散射研究中几个明显的新进展均在大会邀请报告中有反映,现简介如下:

1. 激发散射的光波从可见向红外扩展

用红外光做拉曼、布里渊散射的优点是显然的。它的荧光干扰小,这对扩大研究对象是非常重要的。举目四望,大部分物质都或多或少是有颜色的,这通常意味着用可见光、紫外光激发时会有荧光产生。强的荧光会掩盖弱的拉曼信号。此外,红外光引起的光损伤包括一些光化学或光物理过程要比可见光和紫外光小得多。还有些优点与引入傅里叶变换技术有关。按照瑞利散射定律,散射光强与频率的四次方成正比。红外光的散射强度自然地就弱得多,加上红外探测器的灵敏度比可见光低,以至于曾有人预言红外拉曼散射是没有希望的。然而,最近的技术发展加上工业需要还是使红外光散射工作蓬勃发展起来了。杜邦公司D. Bchase博士在他的特邀报告中,介绍了解决红外光散射工作的各种困难的办法和当前的进展。参展的厂商则竞相推出新型红外傅里叶变换拉曼仪。目前已经有相当多的漂亮实验是由红外拉曼谱仪完成的。人们还预期这类仪器在工业生产中获得广泛应用。

2. 冲击受激散射 (ISS)

这是一类新发展起来的散射光谱技术,分冲击受激拉曼散射 (ISRS) 和冲击受激布里渊散射 (ISBS) 等。这一技术主要得益于超短脉冲激光技术的进展。它的原理可简述如下:调整两束超短脉冲的频差,使之刚好等于分子或晶体或其他物质的某一振动模式,这样就象被敲击一样地振动起来,这就是所谓冲击激发。随后用探测超短脉冲测量这一振动的散射。因为脉冲很短,可以测出振动的衰减过程,这是受激散射过程,合起来就是冲击受激散射。已经用这一技术研究过分子、晶体的振动弛豫和相变,取得了独特的信息。麻省理工学院 (MIT) 的 K. A. Nelson 还谈到,用

这一技术不仅可以监测各种振动模式,而且还可以选择性控制若干振动,这对选择性地控制化学反应提供了可能的途径。

3. 新材料研究中的新结果

光散射技术用于超晶格、有机导体、高温超导材料和金属氢研究都取得了关键性成果。在半导体超晶格中,人们陆续发现了折叠声子、限定声子和界面模式等新的激发,还发现了金属超晶格中新的自旋波模式。I. Harada 教授介绍了从拉曼散射推算有机导体电导率的实验,引起人们极大兴趣。M. Cardona 教授在总结高T_c超导材料的拉曼研究中指出了尚未完全理解的新实验事实:在超导转变前后少数振动模式发生约8cm⁻¹的频率移动。这引起理论和实验工作者的密切关注。此外,贝尔实验室的A. Jayaraman谈到了用拉曼散射获得了固态氢到金属氢的转变的实验证据,也引起与会者的兴趣。

4. 生物、医学方面应用

用拉曼、表面增强拉曼和共振拉曼对生物大分子、酶和膜,尤其是蛋白质等的二级结构等问题均进行了许多研究。会议上这方面的文章占了相当大的比例。有一点是值得提到的,就是拉曼手段也可用于医疗诊断。例如,对白内障不仅可以早期诊断,而且还能给出属于哪种病因的信息。在这方面,美籍华人科学家尤乃亭教授是作出了贡献的。

最后应该提到的是,拉曼散射的工业应用。以往人们认为,拉曼谱仪是高精密的、复杂的实验室仪器,随着谱仪的改进以及红外傅里叶变换 (FT) 拉曼的出现,上述概念逐渐改变。人们开始将拉曼谱仪用于工业中,如药品的鉴定,环境污染的监测,产品的中间过程等。这是很值得开发的方面。

会议还介绍了拉曼光谱发展的历史过程,并为本次会议主席J. Durig先生颁发了H. Thompson纪念奖。

(张鹏翔)