

- 11 Benoit J, Rodway M, Yuen B H, et al. Effects of cyclic adenosine monophosphate on hCG and estradiol output by cultured human placental cells. *Am J Obstet Gynecol*, 1988, 158: 328
- 12 Fuchiaki T. Role of c_kinase in development and function of human placental chorionic tissue. *Acta Obstet Gynecol Jpn*, 1987, 120: 1 521
- 13 Conn P M, McArdle C A, Andrews W V, et al. The molecular basis of GnRH action in the pituitary gonadotrope. *Biol Reprod*, 1987, 36: 17
- 14 Nishino R, Maruo T, Matsuo H, et al. The role of signal transduction systems in the regulation of the production and secretion of hCG(α , β) by cultured human choriocarcinoma cells (BeWo). *Nippon Naibunpi Gakkai Zasshi*, 1991, 67: 666
- 15 Peak I, Axel R. Glucocorticoids enhance stability of human growth hormone mRNA. *Mol Cell Biol*, 1987, 7: 1 496
- 16 Peterson D D, Koch S R, Granner D K. 3' noncoding region of phosphoenolpyruvate carboxykinase mRNA contains a glucocorticoid_response mRNA_stabilizing element. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1989, 86: 7 800
- 17 Carroll R S, Corrigan A Z, Vale W, et al. Activin stabilizes FSH β mRNA level. *Endocrinology*, 1991, 129: 1 721

(1998-01-05 收稿, 1998-03-17 收修改稿)

黄铜矿非线性溶解反应

谭凯旋 郝新才 戴塔根^④

(中国科学院长沙大地构造研究所, 长沙 410013; ④中南工业大学地质系, 长沙 410083)

摘要 在 70℃, 2 mol/L NaCl 溶液中对黄铜矿进行了溶解实验, 发现在酸性($\text{pH} = 1.45 \sim 2.45$)和远离 Cu 饱和浓度条件下, 黄铜矿的溶解速率随反应时间发生显著的非周期振荡变化; 而在弱酸性至中性($\text{pH} = 3.66 \sim 7.0$)条件下, 溶液中 Cu 浓度随反应时间发生混沌振荡. 在非平衡和开放的条件下, 由 Cl^- , H^+ 和 O_2 所引起的黄铜矿溶解与铜氯络合物形成及赤铁矿沉淀过程间的非线性耦合作用是导致溶解速率振荡变化的内在机制; 而黄铜矿溶解与氯铜矿沉淀之间的非线性耦合作用则是引起 Cu 浓度混沌振荡的主要原因. 速率振荡与 Cu 浓度振荡既有联系, 又存在一定的差异, 它们都表明黄铜矿在 NaCl 溶液中的溶解是一个非线性反应过程.

关键词 非线性反应 速率振荡 黄铜矿溶解

非线性化学反应的实验与动力学的研究引起了人们的广泛重视. 目前人们已发现了许多非线性反应体系, 例如 BZ 反应^[1]、Jensen 振荡反应^[2]、 O_2 - S^{2-} - SO_3^{2-} -亚甲蓝振荡反应^[3]、过氧化氢-硫氰酸盐-硫酸铜振荡反应^[4]以及生物化学中的种群反应和酶促反应^[5]等. 地球化学过程中的非线性反应也陆续有所发现, 如国内张荣华等人^[6]发现了萤石溶解反应的化学振荡现象, 谭凯旋等人^[7]发现了黄铜矿在弱酸性至中性($\text{pH} = 3.66 \sim 7.0$) NaCl 溶液中溶解反应的混沌振荡现象. 本文进一步对黄铜矿在酸性 NaCl 溶液中的溶解反应进行了实验, 发现了溶解速率随反应时间发生明显振荡变化这一非线性现象.

1 实验方法

实验样品采自云南大姚铜矿. 样品破碎后采用重液法和显微镜下手选相结合分选黄铜矿的单矿物, 纯度达 98% ~ 99%. 黄铜矿的平均化学组成为: Cu 34.21%, Fe 29.01%, S

35.89%, 分子式为 $\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.93}\text{S}_2$. 实验中采用的样品粒度为 140~160 目, 比表面积为 $137.36\text{cm}^2/\text{g}$.

实验采用搅拌水浴法, 即将铜矿物试样和反应溶液盛于三角瓶中, 然后将其置于恒温水浴池中, 利用搅拌器进行搅拌. 每次实验用的样品量为 0.5g, 反应溶液体积 290 mL, 反应介质为 2 mol/L 的 NaCl 水溶液, 温度 70 °C, 用 HCl 调节 pH 值. 实验过程中, 每隔一段时间量取 1 mL 溶液, 用原子吸收法分析 Cu 和 Fe 的含量, 其分析精度为 10^{-7} .

2 实验和计算结果

实验结果列于表 1, 为了进一步讨论, 也将文献[7]中的部分实验数据一并列于表 1 中. 从表 1 可见, 在酸性条件下, 黄铜矿溶解过程中, 溶液中 Cu 的浓度随时间持续增高, 并在反应 200 h 左右达到一饱和值, 而 Fe 的浓度始终很低. 实验中还发现在反应 5 h 左右溶液中即有红色的 Fe_2O_3 沉淀生成, 因而造成了溶液中 Fe 浓度很低; 而直到 200 h 以后才有蓝绿色的次生铜矿物-氯铜矿沉淀生成. 在弱酸性~中性($\text{pH}=3.66\sim7.0$)条件下, 黄铜矿溶解反应 8~32 h 后, 溶液中 Cu 的浓度随反应时间发生明显的混沌振荡变化, 并伴随有蓝绿色的氯铜

表 1 实验和计算结果^{a)}

cp1: $\text{pH}=1.45$, $S=68.73\text{cm}^2$, $v_0=290\text{mL}$, $v_c=248\text{mL}$					cp2: $\text{pH}=2.45$, $S=68.68\text{cm}^2$, $v_0=290\text{mL}$, $v_c=250\text{mL}$					CP70-8 $\text{pH}=3.66$		CP70-9 $\text{pH}=4.80$		CP70-10 $\text{pH}=7.00$	
t/h	$\text{Cu} (10^{-6})$	$\text{Fe} (10^{-6})$	t_m/h	R	t/h	$\text{Cu} (10^{-6})$	$\text{Fe} (10^{-6})$	t_m/h	R	t/h	$\text{Cu} (10^{-6})$	t/h	$\text{Cu} (10^{-6})$	t/h	$\text{Cu} (10^{-6})$
1.0	34.62	10.35	0.5	63.860	1.0	75.00	5.56	0.5	138.445	1.0	13.82	1.0	3.68	1.0	3.16
2.83	49.34	11.86	1.92	14.786	2.83	96.71	5.09	1.92	21.824	1.5	17.90	1.5	4.61	1.5	3.42
6.5	58.55	15.25	4.67	4.590	6.5	111.18	8.48	4.67	7.218	2.8	21.67	2.8	5.26	2.8	4.08
16.5	90.13	22.03	11.5	5.742	16.5	151.32	8.47	11.5	7.308	8.5	32.78	8.5	5.40	8.5	3.68
23.5	97.88	13.51	20.0	2.002	23.5	186.63	6.08	20.0	9.136	16.5	45.00	16.5	6.18	16.5	4.47
32.5	111.86	12.16	28.0	2.794	32.5	217.31	6.76	28.0	6.142	24.5	46.11	24.5	5.80	24.5	2.85
40.5	126.74	10.81	36.5	3.327	40.5	243.82	6.08	36.5	5.939	32.5	49.65	32.5	5.00	32.5	2.75
47.5	161.46	15.54	44.0	8.823	54.5	269.44	4.05	47.5	3.257	40.5	44.52	40.5	6.65	40.5	4.50
54.5	183.16	16.22	51.0	5.484	64.5	278.20	6.76	59.5	1.551	48.5	39.22	48.5	6.40	48.5	2.85
64.5	206.60	20.27	59.5	4.123	71.5	294.12	4.05	68.0	4.005	56.5	40.99	56.5	9.70	56.5	4.05
71.5	238.24	14.87	68.0	7.906	78.5	301.24	13.70	75.0	1.782	64.5	37.28	64.5	11.80	64.5	6.80
78.5	255.95	28.08	75.0	4.401	88.5	320.87	15.07	83.5	3.420	72.5	38.89	72.5	7.78	72.5	4.72
88.5	269.29	21.23	83.5	2.307	95.5	332.68	12.33	92.0	2.923	80.5	37.02	80.5	8.02	80.5	5.17
95.5	283.46	21.23	92.0	3.481	102.5	362.21	10.27	99.0	7.270	88.5	47.64	88.5	6.03	88.5	3.28
102.5	303.15	19.86	99.0	4.809	112.5	372.05	13.70	107.5	1.686	96.6	39.29	96.5	6.03	96.5	3.97
112.5	328.74	26.71	107.5	4.350	119.5	403.85	19.05	116.0	7.743	104.5	37.30	104.5	7.24	104.5	3.79
126.5	341.35	23.81	119.5	1.519	136.5	432.69	14.29	128.0	2.870	112.5	42.86	112.5	9.31	112.5	8.62
136.5	360.50	27.38	131.5	3.211	143.5	451.92	8.33	140.0	4.622	120.5	37.63	120.5	8.09	120.5	5.48
143.5	403.85	30.95	140.0	10.322	150.5	466.35	5.95	147.0	3.449	128.5	35.53	128.5	9.05	128.5	7.02
150.5	423.08	23.81	147.0	4.552	160.5	495.19	2.38	155.5	4.798	136.5	41.58	136.5	12.14	136.5	12.02
168.5	490.39	27.38	159.5	6.145	176.5	527.34	1.35	168.5	3.318	144.5	35.53	144.5	8.57	144.5	7.26
176.5	597.66	29.61	172.5	21.904	184.5	539.06	1.03	180.5	2.405	152.5	37.37	152.5	12.98	152.5	15.36
191.5	652.34	25.66	184.0	5.906	192.5	558.50	1.97	188.5	3.936	160.5	41.32	160.5	12.02	160.5	14.64
208.5	673.97	28.95	200.0	2.044	208.5	558.59	2.63			168.5	65.48	168.5	11.68	168.5	7.86
215.5	674.46	34.09			215.5	557.55	2.27			176.5	46.75	176.5	6.61	176.5	6.16
232.5	674.56	34.09			232.5	557.75	1.34			184.5	46.14	184.5	12.32	184.5	10.80
										192.5	44.11	192.5	9.91	192.5	11.16
										200.5	55.08	200.5	12.23	200.5	14.20
										208.5	47.56	208.5	13.21	208.5	7.77
										216.5	50.47	216.5	10.00	216.5	10.40
										224.5	50.70	224.5	11.40	224.5	9.70
										232.5	45.79	232.5	10.00	232.5	8.60
										240.5	46.26	240.5	10.40	240.5	9.20
										248.5	56.08	248.5	8.80	248.5	8.00
										257.0	52.34	257.0	9.50	257.0	10.80

a) 速率 R 的单位为 $\times 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

矿次生铜矿物沉淀生成, 其混沌吸引子分维值为 3.25~ 3.49^[7]. 实验过程中对溶液的 pH 值做了间断性测量, 发现 pH 值变化不大, 在 0.1~ 0.4 范围内波动变化. 本文中采用 Cu 的分析数据计算反应速率.

矿物的溶解速率可表示为反应组分的时间变化率^[8]

$$R = \frac{1}{S} \frac{dc_i}{dt}, \quad (1)$$

式中 S 为反应矿物的表面积(cm^2), R 为反应速率($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). 根据(1)式推导出本文中由每次取样分析的 Cu 浓度计算溶解速率的公式为

$$R = \frac{(c_n - c_{n-1}) \times 10^{-6} \times v_n}{63.54 \times S \times (t_n - t_{n-1})}. \quad (2)$$

式中 c_n 和 c_{n-1} 分别为第 n 和第 $n-1$ 次取样分析的 Cu 浓度(10^{-6}), t_n 和 t_{n-1} 分别为第 n 和第 $n-1$ 次取样的时间(s), v_n 为第 n 次取样时溶液的体积(mL), v_n 由下式计算:

$$v_n = v_0 - \sum_{i=1}^{n-1} v'_i - \frac{v_0 - v_e - \sum_{i=1}^N v'_i}{t} t_n, \quad (3)$$

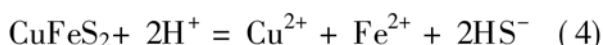
v_0 为反应溶液的初始体积, v_e 为反应结束后溶液体积, v'_i 为第 i 次取样体积, N 为取样总次数, t 为总反应时间. (3)式中考虑了蒸发对溶液体积的影响.

由(2)式计算的速率代表了 2 次取样间隔中点时间(t_m)的平均反应速率.

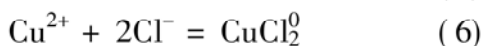
计算了酸性条件下 cp-1 和 cp-2 2 个实验在远离 Cu 平衡状态下(氯铜矿沉淀之前) 每次取样时的溶解速率, 结果列于表 1 和图 1. 结果表明, 反应开始后溶解速率随反应时间显著降低(可降低 1~ 2 个数量级); 然后在反应 5~ 10 h 后, 溶解速率随时间发生显著的振荡变化, 并且振荡幅度和周期也随时间而变化, 即为非周期振荡.

3 讨论

黄铜矿的溶解反应为

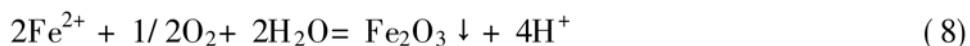


溶解释放出的 Cu 易与溶液中的 Cl^- 结合形成络合物



这 3 种铜氯络合物均具有较大的稳定性, 在

70 °C 时的稳定常数分别为 $\lg K_{\text{CuCl}^+} = 0.638$, $\lg K_{\text{CuCl}_2^0} = 0.450$, $\lg K_{\text{CuCl}_3^-} = -0.708$. 反应数小时, 有红色的赤铁矿次生沉淀生成, 反应式为



从以上(4)~ (8)反应式可见: () 由于稳定铜氯络合物的形成, 从而导致了溶液中 Cu 浓度远大于 Fe 的浓度; () Fe^{2+} 浓度与 H^+ 浓度成正比, H^+ 浓度越大(pH 值越小)则 Fe^{2+} 浓

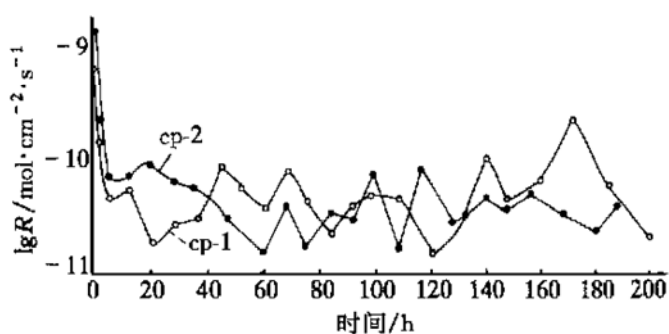
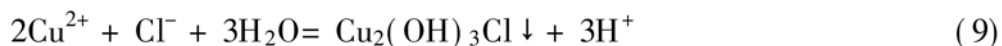


图 1 黄铜矿溶解速率随时间的振荡变化

度也越大, 故实验 cp-1 中 Fe 浓度大于 cp-2; () 反应(4) 式消耗 H^+ , 而反应(8) 式生成 H^+ , 因而整个反应体系的 pH 值变化不大. 以上均与实验结果吻合.

反应(4)~(8) 式还表明, 黄铜矿的溶解速率受到以下几个因素的影响: () 反应过程中 Cu 和 Fe 浓度的增高可导致溶解速率减小; () 铜氯络合物的形成可导致溶解速率的增大; () 反应(8) 式消耗溶液中的 Fe 而可增大溶解速率; () 溶解速率与 H^+ 浓度成正比, 而反应(4) 式消耗 H^+ 并导致速率减小, 反应(8) 式生成 H^+ 又导致速率增大, 从而整个反应系统形成一个由 H^+ 驱动的反饋循环. 以上多种因素的耦合与反饋无疑可导致黄铜矿溶解过程的复杂化和溶解速率的振荡变化. 铜氯络合物的形成和赤铁矿的沉淀致使整个反应系统处于远离平衡状态中, 而体系的开放与 O_2 的不断输入在赤铁矿的沉淀中起了较重要的作用. 因此, 在非平衡和开放的条件下, 由 Cl^- , H^+ 和 O_2 所引起的黄铜矿溶解与铜氯络合物形成和赤铁矿沉淀过程间的非线性耦合作用, 导致了反应系统的复杂化和黄铜矿溶解速率的振荡变化.

从表 1 中还可见, 本文酸性条件下的实验结果与文献[7] 弱酸性至中性条件下的实验结果相差较大. 在弱酸性至中性条件下, 黄铜矿溶解反应 8~32 h 后, 溶液中 Cu 浓度即开始随时间发生混沌振荡, 并开始产生氯铜矿的次生沉淀. 在此情况下, 无法用(2) 式计算其溶解速率. 导致上述现象的原因主要是溶液中铜的饱和浓度受氯铜矿的沉淀反应所控制:



由质量作用定律可知, Cu 的饱和浓度正比于 H^+ 浓度的 1.5 次幂. 因此, 随反应溶液 H^+ 浓度的增高(pH 值降低), Cu 的饱和浓度可显著增大, 从而反应体系达到 Cu 的饱和浓度并出现氯铜矿沉淀的时间也显著延长. 表 1 中的实验结果也证明了这一点. 因此, 在前文弱酸性至中性条件下, 反应数小时后溶液中 Cu 浓度即接近饱和浓度并发生混沌振荡, Cu 浓度的混沌振荡虽然也反映了溶解速率的振荡变化, 但其主要原因是在接近 Cu 饱和浓度条件下, 黄铜矿溶解与氯铜矿沉淀两个过程的非线性耦合作用所引起的. 本文酸性条件下, 黄铜矿溶解速率的振荡变化发生在远离 Cu 饱和浓度并出现氯铜矿次生沉淀之前, 其机理与 Cu 浓度混沌振荡的机理有一定差异.

张荣华等人^[8] 曾发现了萤石溶解反应速率随反应时间波动变化的现象, 并称之为非稳态反应. 本文发现了黄铜矿在酸性 NaCl 溶液中的溶解速率随时间发生明显的振荡变化这一现象, 从而更证实了矿物非稳态溶解反应的存在. 黄铜矿在酸性及远离 Cu 饱和浓度条件下溶解速率的非周期振荡和在弱酸性至中性及接近 Cu 饱和浓度条件下 Cu 浓度的混沌振荡^[7], 都表明了黄铜矿在 NaCl 溶液中的溶解作用是一个非线性反应过程. 该结果有助于对地球化学非线性反应的复杂现象和动力学机理的进一步研究.

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所张哲儒、王中刚研究员和中国科学院长沙大地构造研究所刘顺生研究员的帮助和指导. 本工作为国家自然科学基金(批准号:49702024)和国家博士后科学基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Rossler E, Wegmann K. Chaos in the zhabotinskii reaction. *Nature*, 1978, 271: 89~90
- 2 Jensen J H. A new type of oscillation reaction: air oxidation of benzaldehyde. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 2 639~2 641
- 3 Burger M, Field R J. A new chemical oscillator containing neither metal nor oxyhalogen. *Nature*, 1984, 307: 720~721

- 4 高庆宇, 薛万华, 林娟娟, 等. $\text{H}_2\text{O}_2\text{-KSCN-CuSO}_4\text{-NaOH}$ 非线性反应在封闭体系中的新现象. 科学通报, 1996, 41(14): 1 289~ 1 292
- 5 陈兰荪, 陈 键. 非线性生物动力系统. 北京: 科学出版社, 1991
- 6 张荣华, Borcsik M, Crerar D. 固-液相反应体系 $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 内化学振荡的发现. 科学通报, 1991, 36(20): 1 836~ 1 837
- 7 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. NaCl 溶液中黄铜矿溶解反应的化学振荡和混沌吸引子. 科学通报, 1996, 41(8): 720~ 722
- 8 张荣华, 胡书敏, Hellmann R. 等. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 1992

(1997_07_17 收稿, 1997_11_25 收修改稿)

女山幔源单斜辉石巨晶中的结构 OH

夏群科 陈道公 郭立鹤^④

(中国科学技术大学地球及空间科学系, 合肥 230026; ④中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

摘要 利用 Fourier 变换红外光谱技术对产自安徽女山新生代碧玄岩中的 13 个单斜辉石巨晶进行了研究, 结果表明所有的样品均含有一定数量的结构 OH. 女山样品在 $3\,300\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 的范围内出现 4 组 OH 吸收峰, 其中 $3\,472\sim 3\,506\text{ cm}^{-1}$ 是主要特征吸收峰. 单斜辉石中主要特征吸收峰的位置可能与样品中 Al 的含量有关: Al 含量高的样品以 $3\,472\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰为主要特征吸收峰, 而 Al 含量低的样品的主要特征吸收峰位于 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 附近.

关键词 结构 OH 单斜辉石 女山

近年来的研究表明微量的氢可以以 OH 的形式存在于一些名义上无水矿物(石英、橄榄石、石榴子石、辉石等)的结构之中. 这种赋存形式的氢会影响矿物的力学和其他的物理化学性质, 同时这些含微量结构 OH 的矿物也可以是地幔中重要的“水库”^[1], 地幔中水的储库的确定是理解地球乃至太阳系中水的演化的重要方面. 80 年代以来, 国外学者运用分子光谱、核反应技术、水热实验及脱水实验等对上地幔的主要矿物相——橄榄石、辉石、石榴子石等进行了一系列的研究, 包括结构 OH 的确认、含量的测定、影响因素的鉴别、结合机理和扩散机制等许多方面^[1~4]. 迄今为止, 国内对该领域的研究还很薄弱. 本文利用 Fourier 变换红外光谱 (FTIR) 技术对产自安徽女山新生代碧玄岩中的 13 个单斜辉石巨晶进行了研究.

1 样品和实验方法

13 个单斜辉石巨晶均为普通辉石质单斜辉石, 对样品的具体描述及分析数据见文献[5]. 从主要元素、稀土元素、微量元素和同位素资料上来分析, 这些巨晶是同一玄武质岩浆在幔源高压下不同程度结晶分异的产物.

样品加工成双面抛光、平行的晶片, 厚度约 $0.1\sim 0.4\text{ mm}$. 使用 Bruker_IFS 25 型 Fourier 变换红外光谱仪, 分辨率 4 cm^{-1} , 测量范围 $2\,000\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 扫描 64 次, 未使用偏振附件. 样品的被测区域经显微镜检查无包裹体、无其他杂质. 实验在室温、空气条件下进行, 相对湿度 27%. 样品厚度使用微米千分尺测量. 样品 NSH_8 制成厚度不同的两个晶片进行对比测量, 谱的形状完全一致, 由吸收强度的对比得到本次实验的精度为 $\pm 2\%$. 实验在地质科学院