

高压盐水体系中盐离子分配路径的研究进展*

魏鑫苗¹, 李新阳^{2*}, 刘召¹, 李芳菲², 崔田^{1, 2*}

(1. 宁波大学物理科学与技术学院高压物理科学研究院, 浙江 宁波 315211;

2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 高压盐水体系中的相变行为是理解冰卫星深部水圈、富水行星冰幔以及高压冰物理的重要基础。与纯 H₂O 体系相比, 盐离子不仅改变冰 VI、冰 VII 等高压冰相的形成路径, 也可能通过盐水合物、盐影响冰 VII 或残余卤水等形式的重新分配。围绕“盐离子在高压水体系中去向何处”这一问题, 从相变路径控制因素和证据判读维度两个层面建立比较框架。其中, 浓度、水活度、压力-温度路径、前驱体状态和水合物稳定性主要影响盐离子在冰相、水合物和残余流体之间的分配路径; 证据类型和证据强度则用于限定不同结论的可靠性和表述边界。在此基础上, 重点综述 LiCl、NaCl、KCl、KBr、CaCl₂ 和 MgCl₂ 等体系的研究进展。现有结果表明: LiCl 体系提供了非平衡路径下盐影响冰 VII 的代表性证据; NaCl 体系表现出明显的条件依赖和争议性; KCl/KBr 及部分 NaCl 体系更倾向于形成盐水合物; CaCl₂ 体系揭示了水合物形成、分解并进一步影响冰 VII 的阶段性机制; MgCl₂ 体系则显示多水合物与潜在 MgCl₂-冰 VII 之间的关系仍需连续原位实验证实。需要说明的是, 本文重点关注已有高压实验资料较为系统的代表性氯盐和卤盐体系, 硫酸盐、碳酸盐及多离子复盐体系仅在行星背景和未来研究方向中作有限讨论。

关键词: 高压盐水体系; 盐水合物; 冰 VII; 离子分配; 冰卫星

中图分类号: O521.2

文献标识码: XX

水在高压和低温至高温条件下具有复杂相图。冰 VI、冰 VII、冰 VIII、冰 X 以及近年持续报道的多个高压冰相共同表明, 氢键网络、氧亚晶格和质子有序化行为会随压力显著改变^[1-5]。其中, 冰 VII 是室温数 GPa 以上最重要的高压冰相之一, 具有体心立方氧亚晶格和两套互穿氢键网络, 常被用作讨论行星深部水层和高压含水体系结构性质的参照相^[5,6]。对于冰卫星和富水行星而言, 压力可能从低压海洋区逐渐升高到数 GPa 乃至更高(图 1a)^[7], 温度则随深度和热演化状态改变。高压冰层的密度、弹性、热输运和渗透性会影响内部海洋与岩石内核之间的物质交换, 因此高压水相变不仅是基础物理问题, 也是行星科学问题^[8]。

然而, 天然和行星环境中的水体系通常不是纯 H₂O。木卫二(Europa)、木卫三(Ganymede)等冰卫星表面和潜在地下海洋可能含有 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻和 SO₄²⁻等多种离子^[9,10]。Hubble 观测为 Europa 表面 NaCl 的存在提供了重要线索^[11], Juno/JIRAM 对 Ganymede 表面的观测也提示盐类和有机物在非冰物质中具有重要地位^[12]。早期光谱和辐照化学研究进一步指出, Europa 表面含镁硫酸盐特征可能与原始氯盐经辐照转化有关, MgCl₂ 等氯盐因此成为冰卫星盐水化学的重要候选组分^[13]。这些观测并不能直接给出深部高压相组合, 却清楚说明了研究高压盐水体

*收稿日期: 2026-07-02; 修回日期: 2026-08-02

基金项目: 长春市科技发展计划项目(2024GZZ06); 吉林省科技发展计划项目(SKJ202502017JC); 宁波市自然科学基金(ZX2025001430)

作者简介: 魏鑫苗(1996—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事高压下物质的相变行为研究。

E-mail: weixinmiao@nbu.edu.cn

通讯作者: 李新阳(1992—), 男, 博士, 副教授, 主要从事高温高压下矿物学研究。

E-mail: lixinyang@jlu.edu.cn

崔田(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事高压下凝聚态物质结构与性质研究。

E-mail: cuitian@nbu.edu.cn

系的必要性。此外, 本文并不将所有盐类列为综述对象, 而是以实验研究相对充分、能够体现不同离子分配路径的氯盐和卤盐体系为主要对象; 硫酸盐、碳酸盐以及多离子复盐体系的高压行为仍需在后续研究中进一步系统约束。

在盐水受到高压作用时, 盐离子可能经历至少三类去向。第一类是形成独立盐水合物^[9,14], 即盐离子与水分子构成新的晶体结构, 将离子固定在水合物框架中。第二类是掺杂或扰动冰VII^[15,16], 本文将其统称为“盐影响冰VII”, 这类现象可能表现为真正晶格尺度离子占位、局部缺陷扰动、纳米尺度盐-冰共存或晶界富集; 不同证据对应的确定性并不相同, 不能简单等同为晶格掺杂。第三类是盐离子被排斥到残余流体、晶界或包裹体中。传统低压冰结晶常被理解为排盐过程^[17,18], 但高压、低温玻璃态前驱体、升温结晶和水合物分解等路径会显著改变这一图像。

上述三类去向构成了理解高压盐水相变的基本框架。不同盐种、温度-压力条件、起始浓度和实验路径会导致不同相组合, 若仅按盐的种类罗列结果进行分析, 容易掩盖热力学稳定性与动力学历史之间的差异。高压实验中的水合物可对应平衡或近似平衡相, 而盐影响冰VII的现象(包括晶格占位、局部扰动和细尺度共存等不同情形)则可能依赖玻璃态前驱体、快速压缩、升温结晶或水合物分解后的离子重新分配。因此, 本文以离子分配路径为主线, 比较不同盐水体中盐水合物、盐影响冰VII和残余流体富集之间的关系。

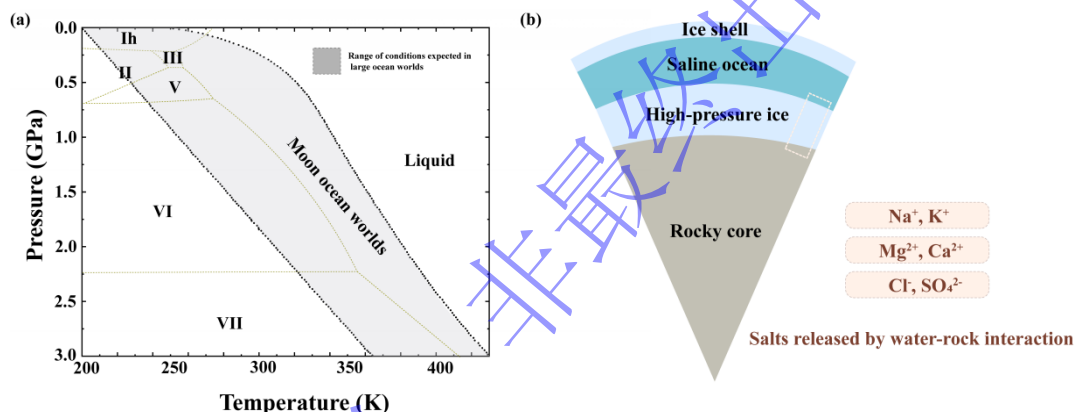


图1 冰卫星或富水行星内部高压盐水环境下 (a) 水的相图^[18]以及 (b) 结构示意图。图 (b) 中示意压力随深度增加, 以及盐离子可由水-岩相互作用输入地下海洋或深部高压冰层。

Fig. 1. High-pressure saline water environments in icy moons or water-rich planets. (a) Phase diagram of H_2O showing the stability fields of major ice phases. (b) Schematic internal structure showing the increase of pressure with depth and the potential transport of salt ions into subsurface oceans or deep high-pressure ice layers through water-rock interactions.

这一主线有助于连接实验尺度和行星尺度。实验室样品通常是单一盐类或少数几种盐类组成的水溶液, 体积很小, 压力-温度路径由金刚石压腔及低温装置等控制; 行星内部则是长时间演化的多离子、多相体系, 可能包含对流、分层、岩石反应和辐照改造。如图1b所示, 冰卫星或富水行星内部的盐水环境可从浅部海洋逐渐过渡到深部高压冰层, 盐离子则可能由水-岩相互作用输入并参与后续相变。二者不能简单等同, 但可以通过相变机制建立桥梁: 若某类盐在相关压力-温度范围内稳定形成水合物, 就可能成为深部盐分储库; 若某类盐能显著改变冰VII的弹性或电性, 就可能影响遥感和地球物理反演^[19,20]。

基于上述认识, 本文围绕一个中心问题展开: 盐离子在高压水体系中究竟以水合物形式固定, 以盐影响冰VII的方式改变高压冰的晶格或局部结构, 还是保留在残余流体和缺陷区域中? 围绕这一问题, 本文首先建立高压盐水相变的判别框架, 随后讨论 $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 KBr 、 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 等代表性体系, 最后总结盐水合物与盐-冰VII竞争形成的控制因素及其行星科学意义。

1. 高压盐水相变的判别框架

讨论盐水合物与盐影响冰Ⅶ的竞争关系时，首先需要区分“结果”和“证据”。若实验观察到冰Ⅶ晶胞参数、O-H 伸缩振动或相边界发生异常，这只能说明盐类对冰Ⅶ或其周围环境产生了影响；是否存在晶格尺度的离子占位，还需要结构精修、同位素中子衍射、第一性原理或分子动力学模型等证据共同约束。相反，若发现独立盐水合物衍射峰并解析出盐-水框架，则说明体系至少有一部分盐被水合物相固定。两类过程可能竞争，也可能在升压过程中先后发生。因此，本文在后文讨论中将根据证据等级选择“晶格掺杂”“结构扰动”“可能影响”等不同表述。

浓度和水活度是第一组控制变量。高盐浓度有利于形成富盐前驱体或盐水合物，也可能降低常规冰结晶排盐的有效性；低盐浓度则更可能形成以冰Ⅵ或冰Ⅶ为主体、盐离子富集于残余流体或缺陷区域的相组合。不同文献对起始样品组成的描述方式并不统一，常见形式包括 mol%、盐:H₂O 摩尔比、质量分数和饱和溶液等。为便于横向比较，并避免将实验路径差异误解为盐种差异，本文在保留原始实验含义的基础上，将相关样品组成统一整理为盐:H₂O 摩尔比进行描述。

压力-温度路径 (P-T path) 是第二组变量。相同盐水体系在室温直接压缩、低温玻璃化后压缩、加压后升温结晶或高温高压平衡模拟中可能产生不同产物。LiCl-水体系之所以在盐影响冰Ⅶ研究中具有标志性，并不是因为 LiCl 具有行星丰度优势，而是因为高盐玻璃态前驱体和低温压缩-升温结晶路径能够绕开一部分常规结晶排盐过程^[15]。NaCl-水体系则显示，在不同温压区间内既可能形成高水合盐水合物，也可能在高温高压致密冰中表现出有限溶解或扰动^[21-23]。

第三组变量是水合物稳定性和离子水合能力。强水合二价离子往往倾向与水分子形成稳定配位结构，但高压下水合物本身也可能发生转变或分解。CaCl₂ 体系提供了重要例子：中低压下可形成 CaCl₂ 水合物并与冰Ⅶ共存，进一步升压后水合物分解并伴随冰Ⅶ振动和相变行为异常^[24]。因此，盐水合物并不只是盐影响冰Ⅶ的竞争相，也可能是高压下离子重新分配的中间相。

表 1 高压盐水体系相变路径的控制因素与证据判读维度

Table 1 Control factors and evidence-assessment dimensions for phase-transition pathways in high-pressure saline water systems.

Factor / assessment dimension	Role in pathway control or interpretation	Representative systems	Main evidence
Concentration / water activity	Controls material partitioning among ice phases, hydrates, and residual fluids.	LiCl, NaCl, MgCl ₂	Initial composition, residual liquid, phase fraction from diffraction
P-T path	Controls vitrification, crystallization on heating, hydrate formation, and hydrate decomposition.	LiCl, CaCl ₂	In situ XRD/Raman changes along the path
Precursor state	Glassy or amorphous precursors can modify salt rejection and nucleation processes.	LiCl, NaCl	Amorphous scattering, crystallization temperature, sequence of phase appearance
Hydrate stability	Hydrates can immobilize salt ions and may act as intermediate phases for ion redistribution at higher pressures.	NaCl, KCl, KBr, CaCl ₂ , MgCl ₂	Independent hydrate peaks, structural refinement
Evidence type/evidence strength	Does not control phase transitions, but distinguishes lattice incorporation, local perturbation, nanoscale coexistence, and residual-brine enrichment.	All systems	XRD/Raman/Brillouin combined with refinement, neutron diffraction, and DFT/MD

Notes: XRD represents X-ray diffraction; DFT represents density functional theory; MD represents molecular dynamics.

除上述影响相变路径的控制因素外, 本文还引入证据判读维度, 用于评价不同实验或模拟结果所能支持的结论层级。对于“盐影响冰VII”这一问题, 若仅观察到冰VII晶胞参数、Raman 峰位或相边界异常, 相关证据主要说明盐类对冰VII或其周围环境产生影响; 是否存在晶格尺度的离子占位, 还需要结构精修、中子衍射、第一性原理或分子动力学模拟等证据共同约束。因此, 本文将相关证据分为不同层级, 以限定“局部扰动”“盐影响冰VII”或“晶格掺杂”等表述的适用范围。相图与路径图同样需要区分。相图强调给定压力、温度和组成下的稳定相, 而路径信息强调样品从初始状态到最终产物所经历的历史。高压盐水实验常常同时包含两类信息: 水合物的形成压力和温度可用于约束相稳定范围, 而玻璃态前驱体、升温结晶过程和水合物分解区间则会决定是否观察到盐影响冰VII的现象。因此, 本文后续章节比较不同体系时, 将同时考虑稳定相和实验路径, 而不只比较盐种名称。

因此各盐水体系可从两个层面进行比较。第一层面是相变路径控制因素, 包括起始样品组成、压力-温度路径、前驱体状态和水合物稳定性等; 这些因素决定盐离子更可能进入冰相、形成独立盐水合物, 还是富集于残余流体或晶界区域。第二层面是证据判读维度, 即根据X射线衍射(XRD)、拉曼散射(Raman)、中子衍射、结构精修和理论模拟等证据类型, 判断相应实验结果能够支持何种强度的结论。

基于上述判别框架, 表1汇总了高压盐水体系相变路径的控制因素与证据判读维度, 包括起始组成、压力温度范围、产物类型、实验方法和证据强度。图2则展示了盐离子在高压水体系中的三种可能分配路径: 形成独立盐水合物、掺杂或扰动冰VII结构, 以及富集于残余流体、晶界或包裹体中。通过这种“变量判别-路径分流”的框架, 不同文献中的实验结果可以在各自条件下被比较, 而不被简单合并为单一相图。

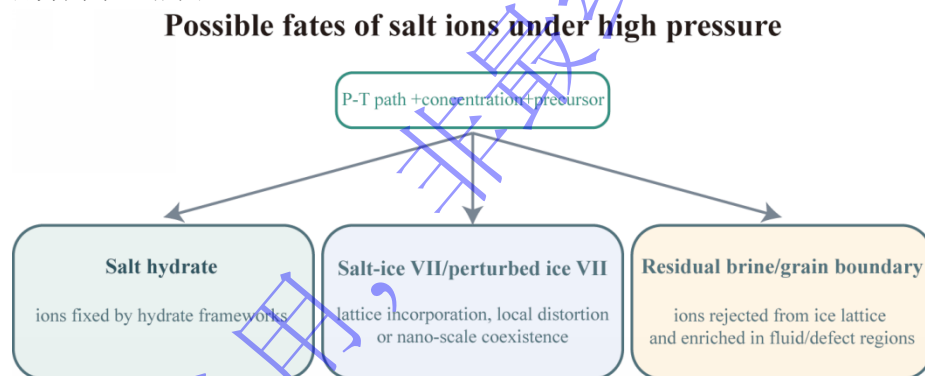


图2 高压盐水体系中盐离子的三种可能去向: 盐水合物, 盐影响冰VII, 以及残余卤水或晶界富集

Fig. 2 Three possible fates of salt ions under high pressure: hydrate formation, salt-affected ice VII, and residual brine or grain-boundary enrichment.

2. 非平衡路径诱导的盐影响冰VII

2.1 LiCl-H₂O 体系: 证明冰VII并非绝对排盐

LiCl-H₂O 体系是讨论盐影响冰VII最常用的模型体系之一。其意义不在于 LiCl 是冰卫星海洋中的主要盐种, 而在于 LiCl 和 LiBr 等浓盐水具有较强低温玻璃态形成能力, 可通过“高盐玻璃态前驱体-低温压缩-升温结晶”的非平衡路径获得含盐高压冰相。Klotz 等在 Nature Materials 报道了由 LiCl-D₂O 玻璃态溶液经高压升温结晶形成 LiCl-冰VII相关相的实验, 指出所得晶体不同于纯冰VII, 并表现出显著晶格膨胀和盐离子影响^[15]。

从机理上看, LiCl 体系说明冰VII的致密氧骨架和局部空隙并不必然排斥所有外来离子。分子动力学模拟和中子衍射结果通常认为^[15], Li⁺可与局部水分子或空隙环境发生相互作用, Cl⁻则可能与水分子位点或氢键网络扰动相关。这一图像解释了晶胞体积增大、氢键网络取向紊乱和卸压后结构

难以保持晶态等现象。不过,该结论必须限定在 $\text{LiCl-nH}_2\text{O}$ ($n=6$) 的富盐玻璃态前驱体,以及“低温玻璃化-高压压缩-升温诱导结晶”的特殊实验路径内。若从更稀的 LiCl 水溶液出发,或采用普通冷却、室温压缩等更接近平衡结晶的路径,体系未必会重现 LiCl -冰 VII 的形成条件。

因此, $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ 体系更适合作为盐影响冰 VII 的可能性证明,而非高压盐水体系的普适模型。它表明,高压冰 VII 在特定非平衡路径下可被盐显著影响,但这一认识不能直接外推到所有盐水体系。进一步看, LiCl 体系突破了低压冰结晶中“盐离子通常被排斥在冰晶格之外”的传统认识,说明排盐行为受结构、压力和成核历史共同控制。在低压普通冰中,离子进入有序氢键网络通常具有较高能量代价;而在高压冰 VII 中,互穿氢键网络、局部缺陷和非平衡重结晶可能为离子相关结构提供亚稳定通道。

2.2 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系: 路径分化明显的边界体系

$\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系具有更强行星意义,因为 NaCl 与 Europa 和 Ganymede 表面非冰组分密切相关^[11,12]。但 NaCl 是否能够在低温或室温实验条件下大量掺入冰 VII 晶格,仍然需要谨慎表述。Ludl 等研究了 $\text{NaCl-D}_2\text{O}$ 非晶前驱体在数 GPa 范围内的结晶行为,结果显示若 Na^+ 和 Cl^- 大量替代冰 VII 水分子位点,应引起明显晶格参数变化;实验产物却更接近纯 D_2O -冰 VII 或仅含少量盐影响的冰 VII^[21]。这意味着 NaCl 体系不能简单套用 LiCl 体系的结论。

另一方面,第一性原理模拟表明,在富水系外行星冰幔所对应的高温高压条件下, NaCl 可在致密冰中具有有限稳定性,并可能影响氢键网络、质子扩散和冰 VII 向冰 X 的相变压力点^[22]。这里需要注意的是,模拟条件往往远高于常规冰卫星浅部高压冰层条件,其结果更适合说明高温致密冰中的电解质渗透可能性,而不是直接证明室温实验中的 NaCl -冰 VII 大量晶格掺杂。

NaCl 体系的另一条路径是形成盐水合物。Journaux 等在 PNAS 报道了在冰卫星条件相关的高压低温范围内识别出 $\text{NaCl}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{NaCl}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 等高水合钠盐水合物^[23]。这些相说明,高压并不只是促进盐进入冰 VII,也可促使形成常压传统相图中未充分认识的高水合物。 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 因而是最适合展示“同一盐种、不同温压和路径导致不同离子去向”的案例。

因此, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系构成了高压盐水相变中的边界案例。一方面,它与冰卫星表面观测和地下海洋化学密切相关;另一方面, NaCl 大量进入冰 VII 的实验证据并不等同于 LiCl 体系。现有研究可以总结为两种结论:在高压低温区域, NaCl 可以形成高水合盐水合物;在更高温高压的致密冰条件下,理论模拟提示 NaCl 可能具有有限溶入和改变氢键网络的能力。两种结论都重要,但适用的 P-T 范围、证据类型和行星场景并不相同。

这一体系的核心认识在于, NaCl 不是一个具有单一答案的盐水体系,而是条件依赖性最强的代表之一。在冰卫星较低温高压环境中,高水合盐水合物可能是重要候选相;在更高温的富水行星冰幔中,含盐致密冰的稳定性和渗透性更值得关注;在室温或低温非晶前驱体实验中,大量 NaCl 进入冰 VII 仍需谨慎判断。

3. 水合物主导的高压盐水体系

3.1 NaCl 高盐水合物: 冰卫星条件下的富水盐相

$\text{NaCl}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{NaCl}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 的发现拓展了传统 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 相图^[23]。这些高盐水合物具有高含水量,能够在盐含量较低但水充足的环境中固定盐离子。对冰卫星而言,这意味着深部海洋或高压冰层边界附近的盐类不一定只以残余卤水或简单二水合物形式存在,而可能形成更富水、更复杂的晶体盐水合物。

NaCl 高盐水合物与 NaCl 影响冰 VII 代表了同一盐水体系中的两类不同问题。前者涉及明确水合物结构和稳定区间,后者涉及盐进入或扰动致密冰的可能性。二者都属于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 高压相变,但证据类型和适用条件不同,因此需要在机制上加以区分。

NaCl 高盐水合物还提示,盐水合物不应只被看作低温盐水冻结的副产物。在高压条件下,水分子数较多的水合物可以把盐离子嵌入扩展的氢键网络中,使盐和水以不同于纯冰加残余卤水的方

式共存。若这种相在冰卫星压力温度范围内稳定，它可能改变深部水圈中盐分储存形式、局部密度和熔化关系。尽管现阶段尚难对这些影响进行定量外推，NaCl 高盐水合物仍应被视为热力学模型和行星内部模型需要考虑的重要相类型。

3.2 KCl/KBr 单水合物：碱金属卤化物的结构族

KCl-H₂O 和 KBr-H₂O 为比较碱金属卤化物在高压水环境中的行为提供了直接对照。Wei 等报道了高压 KCl·H₂O 单水合物，指出该相在水丰富行星体条件下具有潜在意义^[9]。结构上，KCl·H₂O 可理解为水分子插入类卤化物离子框架中，显示出不同于简单冰相排盐的盐-水结合方式。Cheng 等进一步报道了 KBr·H₂O 的压力诱导形成，并讨论了溴离子替代对碱金属卤化物单水合物的影响^[14]。

与 LiCl 相比，KCl/KBr 体系在目前报道的 0-3 GPa、298-405 K 的实验范围内更明显表现为水合物形成路径。虽然个别研究曾讨论 KCl 对冰 VII 状态方程或熔化行为的影响^[16]，但在缺乏离子占位和局域配位证据时，现有证据主要支持“KCl/KBr 体系优先形成高压水合物结构族”这一认识；其是否在更高压力或特殊路径下影响冰 VII，仍需要进一步结构约束。

表 2 典型盐水体中相变路径、起始组成与证据强度的横向比较

Table 2 Cross-comparison of phase-transition pathways, starting compositions, and evidence strength in representative saline systems

System	Starting composition and P-T path	Main product or phenomenon	Evidence basis and conclusion strength	Mechanistic implication
LiCl-H ₂ O	Glassy precursor, e.g., LiCl·6H ₂ O solutions compressed at 4-6 GPa and crystallized on heating	Salt-affected ice VII; lattice expansion and hydrogen-bond network perturbation	Neutron diffraction, simulations, volume anomaly; relatively strong evidence for a non-equilibrium salt-affected ice VII pathway ^[15]	Proof of principle for salt-affected ice VII, but path-specific rather than universal.
NaCl-H ₂ O	Crystallization from amorphous precursor, high-T high-P simulations, and high-pressure low-temperature hydrate experiments	Limited evidence for extensive incorporation; possible limited solubility in high-temperature dense ice; hyperhydrated phases can form	Hydrate structures provide strong structural evidence; dense-ice solubility is mainly supported by simulations; extensive incorporation remains limited or controversial. ^[21-23]	Boundary system with strong pathway divergence under different P-T conditions.
KCl-H ₂ O	KCl·nH ₂ O (n=20, 29, 32, 38, 56, 111) solutions; 0 to 3 GPa; 298-405 K;	KCl-H ₂ O	Single-crystal/powder XRD and spectroscopy; strong evidence for hydrate formation under reported conditions ^[9]	Hydrate formation dominates under reported conditions
KBr-H ₂ O	KBr·nH ₂ O (n=20, 29) solutions; 0 to 3 GPa; 298K	KBr-H ₂ O; structural family related to KCl-H ₂ O	XRD and spectroscopy; strong evidence for a monohydrate structural family ^[14]	Halide substitution within a monohydrate structural family
CaCl ₂ -H ₂ O	CaCl ₂ ·nH ₂ O (n=55) solution; 298 K; hydrate formation at 2 GPa and decomposition at 10 GPa	β -CaCl ₂ ·4H ₂ O coexists with ice VII; hydrate decomposes upon further compression and affects ice VII	Raman, XRD, simulations, and phase-transition anomalies; strong evidence for hydrate formation, but ice VII perturbation after decomposition requires combined constraints ^[24] .	Two-stage mechanism: hydrate formation-decomposition-ice VII perturbation
MgCl ₂ -H ₂ O	Different MgCl ₂ ·nH ₂ O compositions and P-T paths.	MgCl ₂ ·6H ₂ O-II, MgCl ₂ ·7H ₂ O, MgCl ₂ ·10H ₂ O, and low-	Neutron diffraction, XRD, Raman, and simulations; strong evidence for	Multiple hydrates are established, but their

concentration MgCl_2 - related several hydrates, but the hydrate-ice VII link to potential ice VII
perturbations on ice VII transition relationship remains perturbation remains an
unresolved [25-28]. open problem.

Notes: Conclusion strength refers to how directly the available evidence supports the proposed pathway; it is not a phase-transition control factor.

KCl 与 KBr 的对比价值还在于，它们为讨论卤素离子尺寸和框架可容纳性提供了相对清晰的结构参照。若两者形成同构或相关的单水合物结构族，则说明某些碱金属卤化物在高压水环境中更容易通过独立盐水合物降低自由能，而不是强行进入冰 VII 氧骨架。与离子半径相比，水合物稳定性和实验路径在该类体系中同样具有关键控制作用。

这类单水合物还为不同盐水合物之间的比较提供了清晰参照。NaCl 高水合物强调富水框架，KCl/KBr 单水合物强调卤化物框架中插入水分子， MgCl_2 水合物则强调强水合阳离子的配位环境。三类水合物的差异表明，“盐水合物”并不是单一结构模式，而是一组由离子半径、电荷、水活度和压力共同控制的盐-水结合方式。为便于比较不同体系中盐水合物与盐影响冰 VII 的路径差异和证据强度，表 2 从起始组成或水盐比、压力-温度路径、主要产物或异常现象、证据类型与结论强度等方面，对代表性盐水体系进行横向比较。这里的“结论强度”并非相变控制因素，而是指现有实验或模拟证据对相应机制解释的支持程度。

4. 二价盐水体系中的阶段性竞争

4.1 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系：水合物形成、分解与冰 VII 扰动

$\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系体现了二价阳离子盐水在高压下的阶段性。Wei 等结合高压 Raman、同步辐射 XRD 和第一性原理模拟，研究了 CaCl_2 水溶液在高压下对 H_2O 相变的影响 [24]。其结果表明（表 2），在约数 GPa 范围内， CaCl_2 更倾向于形成 $\beta\text{-CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 并与冰 VII 共存；随着压力进一步升高，该水合物发生分解，随后冰 VII 的振动、压缩和相变行为出现异常。

这一结果的意义在于，它把水合物和盐影响冰 VII 之间的关系从简单竞争推进到阶段性转化。中低压时，水合物是固定 Ca^{2+} 和 Cl^- 的主要相；高压下，水合物失稳可能释放离子并改变冰 VII 局部结构或氢键网络。文献还指出， CaCl_2 诱导的化学压力可影响 H_2O 在高压下的相变行为 [24]。与 LiCl 或 NaCl 体系相比， CaCl_2 中二价阳离子和强水合作用使得结构扰动具有不同物理来源。

$\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系不能简单归入“盐-冰 VII”或“盐水合物”任一类型。更准确地说，它揭示了“先形成水合物、后水合物分解并影响冰 VII”的两阶段机制。这一作用机制为理解其他强水合盐体系提供了参照，但能否外推到 MgCl_2 等体系，还需要连续原位升压实验中水合物分解和离子重新分配过程的直接证据。

CaCl_2 案例还提示，二价盐对冰 VII 的影响可能不只是几何占位问题。 Ca^{2+} 具有较高电荷密度和强水合作用，若在水合物分解后进入冰 VII 附近的局部结构，可能通过改变氢键强度、局部电场和质子转移势垒来影响振动谱和相变压力。由于这些效应可能发生在局部缺陷或相界面附近，常规粉末 XRD 未必能单独给出完整图像。因而， CaCl_2 体系尤其适合采用 XRD、Raman、布里渊散射 (Brillouin) 和理论计算联合约束。

4.2 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系：多水合物与开放问题

$\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系是冰卫星盐水化学中最重要也最复杂的体系之一。Komatsu 等利用高压 X 射线和中子衍射确定了 $\text{MgCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构 [25]。Yamashita 等随后报道了高压 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -II 结构 [26] 以及 $\text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结构和压缩性 [27]。这些研究说明，在不同起始浓度和压力-温度路径下， MgCl_2 可形成多种高压水合物，其结构中 Mg^{2+} 通常保持强配位水环境， Cl^- 和未配位水分子通过氢键网络连接结构单元。

另一方面，Watanabe 等报道了室温条件下 MgCl_2 进入或影响冰 VII 的可能性，指出低浓度

MgCl₂ 溶液结晶得到的冰 VII 在 Raman 光谱和相边界上不同于纯冰 VII，并提出 MgCl₂ 结构影响模型^[28]。这一结果提示 MgCl₂ 并不只是形成水合物，也可能在特定浓度和路径下扰动高压冰。然而，目前仍需要进一步区分真正晶格掺杂、局部缺陷、纳米尺度共存和残余卤水富集等可能解释。

MgCl₂ 体系的关键问题是尚未闭合。已有文献分别证明了多种 MgCl₂ 水合物的存在和 MgCl₂ 对冰 VII 的潜在影响，但二者之间是否存在类似 CaCl₂ 的连续阶段性过程，即水合物在进一步升压时分解并释放离子进而影响冰 VII，目前仍缺乏直接原位证据。未来应在同一初始组成上开展连续 P-T 路径实验，同时记录水合物峰、冰 VII 晶胞、O-H 振动、弹性性质和可能残余流体信号。

不同 MgCl₂-H₂O 的实验结果也不能被简单串联为一条确定演化路径。十水合物、七水合物和六水合物-II 对应的起始组成、结晶方法和 P-T 窗口并不完全相同；低浓度 MgCl₂ 影响冰 VII 的实验又属于另一类问题。现有证据更适合支持一个待检验假说：MgCl₂ 水合物可能在更高压力或特定温度路径下参与离子重新分配，但其与 MgCl₂-冰 VII 之间的连续转化关系仍需进一步验证。

MgCl₂-H₂O 体系还构成了从单盐体系走向多离子体系的过渡。冰卫星海洋若含有 Mg²⁺，通常不会只含有 MgCl₂ 一种盐，还可能同时包含 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等离子。多离子体系中，不同离子竞争水合、形成复盐或改变液相水活度，可能使单盐相图中的水合物稳定区间发生移动。因此，单盐实验是理解基本相行为的必要基础，但真实行星盐水环境中的离子分配可能更加复杂。表 3 进一步列出了典型高压盐水合物的结构特征、形成条件和离子分配意义，可作为比较不同水合物稳定性的基础。

表 3 典型高压盐水合物的形成条件与结构特征

Hydrate	Structure / feature	Formation condition	Starting system	Ion-partitioning implication
NaCl·13H ₂ O	Hyperhydrated sodium chloride hydrate	↓180 K, ↑0.3 GPa; formed at 243 K, ~0.5 GPa ^[23]	NaCl-nH ₂ O (n=15)	Immobilizes Na ⁺ and Cl ⁻ in a hyperhydrated phase
2NaCl·17H ₂ O	Hyperhydrated sodium chloride hydrate	↓270 K, ↑1.5 GPa ^[23]	NaCl-nH ₂ O (n=15)	Immobilizes Na ⁺ and Cl ⁻ in a hyperhydrated phase
KCl·H ₂ O	Monohydrate with a salt-water framework	298 K, ~2 GPa ^[9]	KCl-nH ₂ O (n=20, 29, 32, 38, 56, 111)	K ⁺ and Cl ⁻ preferentially enter an independent salt-water framework
KBr·H ₂ O	Structural family related to KCl·H ₂ O	298 K, ~2 GPa ^[14]	KBr-nH ₂ O (n=20, 29)	Provides a structural analogue for KCl/KBr monohydrates
β-CaCl ₂ ·4H ₂ O	Calcium chloride hydrate	298 K, forms at 2 GPa and decomposes at 10 Ga ^[24]	CaCl ₂ -nH ₂ O (n=55)	Immobilizes Ca ²⁺ and Cl ⁻ at moderate pressure; instability at higher pressure may affect ice VII
MgCl ₂ ·10H ₂ O	High-pressure decahydrate	↓100 K, ↑4 GPa; ↑285 K, 2.7 GPa ^[25]	MgCl ₂ -nH ₂ O (n=25)	Reflects strong Mg ²⁺ hydration and high-pressure hydrate stability
MgCl ₂ ·6H ₂ O-II	High-pressure hexahydrate	295-323K, 0.9-1.6 GPa ^[26]	MgCl ₂ -nH ₂ O (n=12)	Shows the stability of Mg ²⁺ coordination-water environments at GPa-level pressure
MgCl ₂ ·7H ₂ O	High-pressure heptahydrate with	298 K, 3 GPa ^[27]	MgCl ₂ -nH ₂ O (n=10)	Constrains the structural evolution of MgCl ₂ hydrates

Note: “↑” denotes heating or compression, and “↓” denotes cooling or decompression. Pressures and temperatures are given in GPa and K, respectively. Starting compositions or salt-to-water ratios follow the original reports where possible.

综合上述体系，盐水合物与盐影响冰VII之间并非简单的二选一关系。图3概括了高压盐水体系中可能出现的竞争路径：盐水可经玻璃态或非晶态前驱体在升温结晶中形成盐影响冰VII，也可先形成盐水合物，并在更高压力下通过水合物失稳和离子重新分配进一步影响冰VII结构；同时，一部分盐离子也可能保留在残余卤水、晶界或包裹体中。

Competition between salt hydrates and salt-affected ice VII

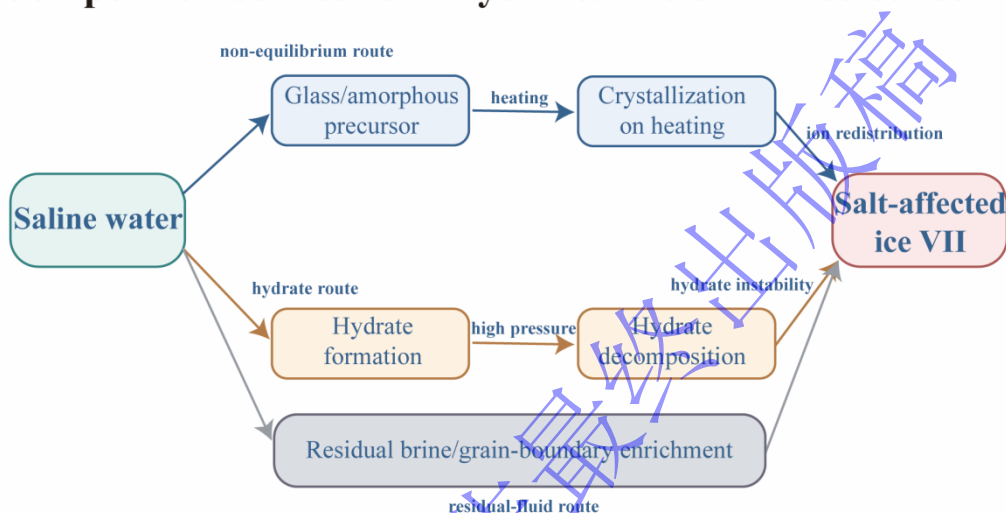


图3 盐水合物与盐影响冰VII之间的竞争路径示意图。盐离子在升压和变温过程中可经历水合物固定、水合物失稳后的重新分配、冰VII局部扰动以及残余卤水富集等不同路径。注：不同路径的证据确定性不同。

Fig. 3 Conceptual pathways for competition between salt hydrates and salt-affected ice VII. Salt ions may follow different pathways during compression and temperature variation, including hydrate immobilization, redistribution after hydrate destabilization, local perturbation of ice VII, and residual-brine enrichment. Notes: evidential support differs among pathways.

5. 统一认识和展望

综合上述体系可以看出，高压盐水相变不能用单一判据概括，而应从盐离子在高压水体系中的分配路径加以理解。LiCl体系表明，非平衡前驱体和升温结晶路径可诱导盐影响冰VII；NaCl体系显示，同一盐种在不同P-T条件下可表现为高盐水合物形成、有限溶入或近似排盐；KCl/KBr体系更倾向形成碱金属卤化物单水合物；CaCl₂体系揭示了“水合物形成-分解-冰VII扰动”的阶段过程；MgCl₂体系则提示，多种水合物与潜在冰VII扰动之间可能存在尚未完全阐明的转化关系。这些结果说明，高压盐水体系中的盐水合物、盐影响冰VII和残余卤水富集并不是彼此孤立的现象，而是盐离子在不同压力、温度、浓度和结晶路径下的不同去向。

从控制因素看，起始浓度和水活度决定了盐离子在冰相、水合物和残余流体之间分配的物质基础；P-T路径和前驱体状态控制成核、排盐和升温结晶过程；水合物稳定性则可能决定盐离子是否被固定，或在更高压力下重新分配并进一步影响冰VII。离子半径、电荷和水合能力可以作为理解不同盐体系差异的重要参数，但不能替代原位结构和光谱证据。特别是在CaCl₂和MgCl₂等二价盐体系中，强水合作用和盐水合物稳定性可能比单纯的离子尺寸效应更加关键。

对行星科学而言, 盐离子的高压去向可能影响深部高压冰层的密度、弹性、导电性、熔化关系和长期化学分层。若盐主要以水合物形式被固定, 深部盐分储存和迁移方式将不同于残余卤水富集情形; 若盐进入或显著扰动冰Ⅶ, 则高压冰层的压缩性、声速和相变边界也可能偏离纯 H_2O 体系。不过, 实验室单盐体系、金刚石压腔路径和短时间相变过程不能直接等同于冰卫星内部长期演化的多离子、多相体系。因此, 将冰卫星表面盐类观测与深部内部结构联系起来, 需要更多高压盐水相图、结构数据、热力学参数及多离子体系实验的支持。

未来研究可重点从三个方面推进。首先, 应在同一盐体系和同一起始组成下开展连续原位压力-温度路径实验, 避免将不同实验路径下的局部结果简单拼接为统一相图。其次, 应结合 XRD、Raman、Brillouin、中子衍射和理论模拟, 建立区分晶格掺杂、局部扰动、纳米共存和残余卤水富集的证据标准。最后, 应由单盐体系逐步拓展到多离子盐水体系, 重点关注 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等离子共存时的水合物稳定性和离子分配行为。只有在这些问题得到系统约束后, 高压盐水实验结果才能在明确适用条件和证据等级的基础上, 更可靠地用于解释冰卫星深部水圈和富水行星冰幔的结构与演化。

参考文献

- [1] Salzmann C G. Advances in the experimental exploration of water's phase diagram[J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(6): 060901.
- [2] 施伟刚, 李新阳, 魏鑫苗, et al. 富水星体内部物质的高温高压实验研究: 进展与展望[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2026, 45(02): 631-645.
- [3] Prakapenka V B, Holtgrewe N, Lobanov S S, et al. Structure and properties of two superionic ice phases[J]. Nature Physics, 2021, 17(11): 1233-1238.
- [4] Ackland G J, Hermann A, Komatsu K, et al. Distinction between ice phases Ⅶ, Ⅷ, and X[J]. Physical Review B, 2025, 112(9): 094116.
- [5] Yamashita K, Komatsu K, Klotz S, et al. Atomic distribution and local structure in ice Ⅶ from in situ neutron diffraction[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022, 119(40): e2208717119.
- [6] Klotz S, Komatsu K, Kagi H, et al. Bulk moduli and equations of state of ice Ⅶ and ice Ⅷ[J]. Physical Review B, 2017, 95(17): 174111.
- [7] Journaux B, Brown J M, Pakhomova A, et al. Holistic Approach for Studying Planetary Hydrospheres: Gibbs Representation of Ices Thermodynamics, Elasticity, and the Water Phase Diagram to 2,300 MPa[J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2020, 125(1): e2019JE006176.
- [8] Journaux B, Kalousova K, Sotin C, et al. Large Ocean Worlds with High-Pressure Ices[J]. Space Science Reviews, 2020, 216(4): 7.
- [9] Wei X, Zhou Q, Li F, et al. Novel High-Pressure Potassium Chloride Monohydrate and Its Implications for Water-Rich Planetary Bodies[J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2023, 128(10): e2022JE007622.
- [10] Vance S D, Journaux B, Hesse M, et al. The Salty Secrets of Icy Ocean Worlds[J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 2021, 126(1): e2020JE006736.
- [11] Trumbo S K, Brown M E, Hand K P. Sodium chloride on the surface of Europa[J]. Science Advances, 5(6): eaaw7123.
- [12] Tosi F, Mura A, Cofano A, et al. Salts and organics on Ganymede's surface observed by the JIRAM spectrometer onboard Juno[J]. Nature Astronomy, 2024, 8(1): 82-93.
- [13] Brown M E, Hand K P. Salts and radiation products on the surface of Europa[J]. The Astronomical Journal, 2013, 145(4): 110.
- [14] Cheng R, Xie C, Pan Y, et al. Pressure-induced formation of KBr monohydrate and bromide substitution effects in alkali halide monohydrates[J]. iScience, 2026, 29(5): 115825.
- [15] Klotz S, Bove L E, Strässle T, et al. The preparation and structure of salty ice Ⅶ under pressure[J]. Nature

Materials, 2009, 8(5): 405-409.

[16] Frank M R, Scott H P, Aarestad E, et al. Potassium chloride-bearing ice VII and ice planet dynamics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 174(156-166).

[17] Tsironi I, Schlesinger D, Späh A, et al. Brine rejection and hydrate formation upon freezing of NaCl aqueous solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(14): 7625-7632.

[18] Vrbka L, Jungwirth P. Brine Rejection from Freezing Salt Solutions: A Molecular Dynamics Study[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(14): 148501.

[19] Pan Y, Yong W, Secco R a J G R L. Electrical Conductivity of Aqueous NaCl at High Pressure and Low Temperature: Application to Deep Subsurface Oceans of Icy Moons[J]. *Geophysical Research Letters*, 2021, 48(17): e2021GL094020.

[20] Yan H, Zhang Q, Zhuang Q, et al. Salt Ice VI as Solid-State Electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2025, n/a(n/a): e15243.

[21] Ludl A A, Bove L E, Corradini D, et al. Probing ice VII crystallization from amorphous NaCl-D₂O solutions at gigapascal pressures[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(3): 1875-1883.

[22] Hernandez J-A, Caracas R, Labrosse S. Stability of high-temperature salty ice suggests electrolyte permeability in water-rich exoplanet icy mantles[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3303.

[23] Journaux B, Pakhomova A, Collings I E, et al. On the identification of hyperhydrated sodium chloride hydrates, stable at icy moon conditions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(9): e2217125120.

[24] Wei X, Li X, Zhang Z, et al. Impact of CaCl₂-induced chemical pressure on the phase transition of H₂O at high pressure[J]. *Physical Review B*, 2024, 109(13): 134108.

[25] Komatsu K, Shinozaki A, Machida S, et al. Crystal structure of magnesium dichloride decahydrate determined by X-ray and neutron diffraction under high pressure[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2015, 71(1): 74-80.

[26] Yamashita K, Komatsu K, Hattori T, et al. Crystal structure of a high-pressure phase of magnesium chloride hexahydrate determined by in-situ X-ray and neutron diffraction methods[J]. *Acta Crystallographica Section C*, 2019, 75(12): 1605-1612.

[27] Yamashita K, Komatsu K, Hattori T, et al. Crystal structure and compressibility of magnesium chloride heptahydrate found under high pressure[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2024, 80(6): 695-705.

[28] Watanabe M, Komatsu K, Noritake F, et al. Structural incorporation of MgCl₂ into ice VII at room temperature[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, 56(5S3): 05FB03.

Research Progress on Ion-Partitioning Pathways in High-Pressure Saline Water Systems

WEI Xinmiao ¹, LI Xinyang ^{2*}, LIU Zhao ¹, LI Fangfei ², CUI Tian^{1,2*}

(1. *Institute of High Pressure Physics, School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;*

2. *College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China)*

Abstract: Phase-transition behavior in high-pressure saline water systems is fundamental to understanding the deep hydrospheres of icy moons, the ice mantles of water-rich planets, and high-pressure ice physics. Compared with pure H₂O systems, salt ions not only modify the formation pathways of high-pressure ice phases such as ice VI and ice VII, but may also be redistributed as salt hydrates, salt-affected ice VII, or residual brines. In this review, we address the question of where salt ions reside in high-pressure aqueous systems by

establishing a comparative framework based on two aspects: phase-transition pathway controls and evidence-assessment criteria. Concentration, water activity, pressure–temperature path, precursor state, and hydrate stability mainly govern the partitioning of salt ions among ice phases, hydrates, and residual fluids, whereas evidence type and evidence strength define the reliability and wording boundaries of different conclusions. On this basis, we review recent progress in representative systems including LiCl, NaCl, KCl, KBr, CaCl₂, and MgCl₂. Existing studies show that the LiCl system provides representative evidence for salt-affected ice VII formed through a non-equilibrium pathway; the NaCl system exhibits strong condition dependence and remains controversial with respect to extensive lattice incorporation; KCl/KBr and some NaCl systems preferentially form salt hydrates; the CaCl₂ system reveals a stepwise mechanism involving hydrate formation, hydrate decomposition, and subsequent perturbation of ice VII; and the MgCl₂ system indicates that the relationship between multiple hydrates and potential MgCl₂-ice VII still requires confirmation by continuous in situ experiments. It should be noted that this review focuses on representative chloride and halide systems for which relatively systematic high-pressure experimental data are available, whereas sulfate, carbonate, and multicomponent salt systems are discussed only briefly in the context of planetary implications and future research directions.

Keywords: high-pressure saline water systems; salt hydrates; ice VII; ionic partitioning; icy moons