

岩石高温高压实验技术和方法

刘 曦
常琳琳
何 强

北京大学, 北京 100871

刘曦, 常琳琳, 何强. 2013. 岩石高温高压实验技术和方法. 见: 丁仲礼(主编). 固体地球科学研究方法. 北京: 科学出版社. 682~698

一、引言

地球内部是一个高温高压的极端环境;地核温度可达 5000°C ,地心的压力约为 360GPa ($1\text{GPa}=10000$ 大气压)。众所周知,随着温度及压力的升高,地表常见的岩石及其中的矿物在地球深部会发生广泛的物理-化学变化。研究地表常见岩石矿物在高温高压环境下会发生哪些物理-化学变化对探讨它们的成因非常关键。

岩石通过其矿物组成、成分、结构等的变化记录了它们所经历的地质过程。然而,这些地质过程是复杂多样的,其中有些过程并没有记录下来,老的记录往往被新的记录所改造。即使记录完整,如何从自然界的岩石中提取相应的温度、压力、时间以及成分等信息,从而探讨岩石的成因,也还面临判别标准的难题。在自然界中,很难获得来自地球深部且没有经过后期改造的岩石样品,这导致根据自然界的岩石样品建立判别标准非常困难。因此,通过高温高压实验的方式来模拟地球内部的高温高压环境,进而研究相关岩石中的相转变、相平衡、元素分配、微量元素特征、地球物理特性等就成为非常有效的手段。

高温高压实验研究的先驱是 James Hall 爵士(1761~1832),他最早利用密封的枪管来研究石灰岩的结晶过程。他通过实验将石灰岩转变为大理岩,这实际上模拟了一个具有重要岩石学意义的变质反应(约 0.1GPa ,约 600°C ; Eyles, 1961)。高温高压实验研究领域的另一个里程碑式的人物是哈佛大学的 Percy W. Bridgman 教授(1882~1961),他设计了著名的高压设备 Bridgman Seal,并研究了一系列物质在高压条件下的物理性质。在过去的一个世纪,华盛顿卡内基地球物理研究所的科学家们在高压研究领域做出了卓越贡献,他们设计了众多的高压设备,并主导和推动了全球高压研究的进展。

本文首先介绍了现代高温高压实验中常用的一些仪器,然后介绍了高温高压实验中常见的几个重要问题,最后举了两个高压实验技术在探讨岩石成因方面的应用实例。如果想对高温高压实验技术有更多的了解,请参阅 Holloway 和 Wood (1988)、谢鸿森 (1997) 的文献。

二、高温高压实验技术:实验装备

根据加压方式,高温高压实验技术可以分为动高压实验技术和静高压实验技术。动高压实验技术利用爆炸或高速撞击而产生的冲击波来实现加压目的,其优点是产生的压力非常高(可达 10000GPa),不足之处是加压时间非常短(一般不超过 1 秒钟),而且无法精确控制实验温度(毕延、经福谦,2005)。静高压实验技术是用强度非常高的材料做成各种各样的压力机,利用压强之比与受载面积之比成反比的基本物理原理而达到加压目的($P_1/P_2=S_2/S_1$; P 为压强、 S 为受载面积),其优点是可以对温度及压力进行精确地控制,不足之处是最大压力范围受材料强度的限制(约达 500GPa; Xu *et al.*, 1986)。静高压实验技术目前广泛应用于探讨岩石成因方面的研究工作。

静高压加压装置主要有冷封高压釜(Cold-seal Pressure Vessel, CPV)、内加热气媒高压釜(Internally-heated Gas Vessel, IHGV)、活塞-圆筒装置(Piston-cylinder Apparatus, PCA)、六面顶压机(Cubic Press, CP)、多面顶压机(Multi-anvil Press, MAP)及金刚石压腔(Diamond-anvil Cell, DAC)等,这些装置组成了一个相互补充、各有优势的实验技术系列。

(一) 冷封高压釜

冷封高压釜又叫 Tuttle Bomb,由卡内基地球物理实验室的 Tuttle 研究员设计(Tuttle,1949;图 1)。它主要由一端有开口的硬质合金高压釜、管式加热炉、温控系统和加压系统四部分组成。实验时,由贵金属做成的样品仓放在硬质合金釜中,釜的无开口端及大部分釜体插入管式加热炉中,有开口端露在加热炉外并通过阀门与加压系统相连(冷封)。由于高压釜的大部分被加热,所以冷封高压釜所能达到的温度一般不超过 900℃,最大压力一般不超过 0.5GPa(从安全角度出发,一般不宜超过 0.3GPa),而且所能达到的温度-压力范围通常成反比。由于以液体(常用水)为压力传递介质(高温下会汽化甚至变成超临界流体),冷封高压釜中的压力非常均匀,测量及

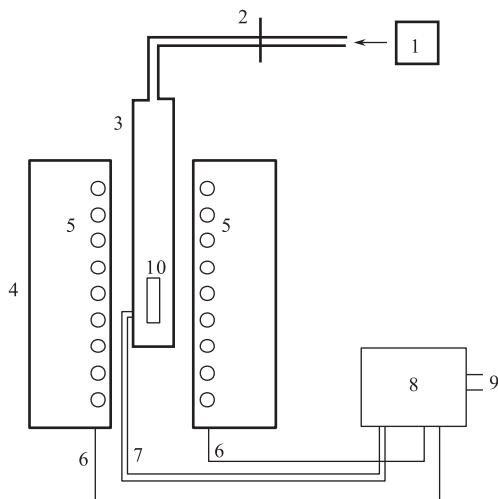


图 1 冷封高压釜示意图

1 为液压系统,2 为阀门,3 为高压釜,4 为高温炉,5 为加热电阻丝,6 为电极,7 为热电偶,8 为温度控制器,9 为电源,10 为样品仓

控制也可以非常准确;它的另一个优势是样品仓可以做得比较大。由于所能达到的温度-压力有限,冷封高压釜常用于与上地壳岩石有关的研究工作,如矿物的溶解与生长、花岗岩的熔融与分异、低温低压条件下岩石的变质作用及矿液的分异及成矿作用等(Tuttle and Bowen, 1958)。

(二) 内加热气媒高压釜

内加热气媒高压釜由卡内基地球物理实验室的 Yoder 研究员设计(Yoder, 1950; 图 2)。该装置也由四部分组成:一端或两端有开口的中心掏空的硬质合金高压釜、管式加

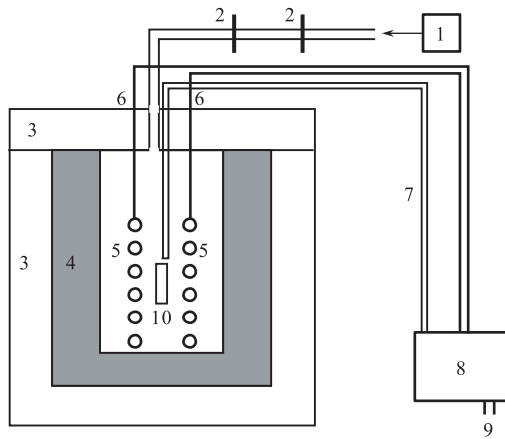


图 2 内加热气媒高压釜示意图

1 为液压系统,2 为阀门,3 为高压釜,4 为绝热层,5 为加热电阻丝,6 为电极,7 为热电偶,8 为温度控制器,9 为电源,10 为样品仓

热炉、温控系统和加压系统。由于加热炉置于硬质合金高压釜中(内加热),二者之间的隔热措施必须非常有效,同时高压釜必须厚而结实,以免高温下爆炸。压力传递介质一般为氩气(气媒),压力质量非常好;为达到较高压力,通常需要经过多级加压。内加热气媒高压釜可达温度 1400℃,压力可达 1GPa,样品腔比较大,可广泛用于研究安山岩、流纹岩、花岗岩等岩石的成因,具有冷封高压釜(温度比较低)及活塞-圆筒装置(压力比较高)所不可比拟的优势。该仪器的不足之处主要有:①操作及维护较难;②实验结束时淬火时间较长;③价格比较昂贵(世界上仅有为数不多的几台,目前国内还没有装置该设备;Lledo and Jenkins, 2008;Behrens and Zhang, 2009)。

(三) 活塞-圆筒装置

活塞-圆筒装置也是卡内基地球物理实验室所设计的高温高压实验设备(Boyd and England, 1960)。分顶载式及非顶载式两种(End-loaded and non-end-loaded piston-cylinder apparatus;图 3),二者之间没有本质的区别。实验时,利用液压系统施加压力于活塞(常由掺钴的 WC 材料制作),活塞再挤压处于封闭状态的圆筒压腔中的实验组装件(图 4),通过固体传压介质将压力传送给样品从而产生高压。由于是利用固体材料做传压介质,根据相关物理原理计算出来的压力通常与实际压力有出入,压力校正因而非常重要。其他影响压力的因素也包括传压介质的类型及加压-加热过程等。因此对于一个成熟的实验室来说,传压介质要相对固定(常用 NaCl 盐管及硼硅玻璃 Pyrex 管组成的复式管),加压-加热过程要统一。加热是通过加热元件石墨管来实现的,常用热电偶来测量温度。活塞-圆筒装置操作相对简单,可达的压力范围为 1~6GPa(通常不超过 3.5GPa)、温度在 1600℃ 范围内(通过调整相关实验组装件最高可达 2700℃ 的高温;Wade and Wood,

2002)、样品腔相对较大(常为几到几十毫克),是岩石成因研究领域应用得最为广泛的高压设备。目前,北京大学、吉林大学、中国科学院广州地球化学研究所及中国地质大学(武汉)等单位有活塞-圆筒装置。

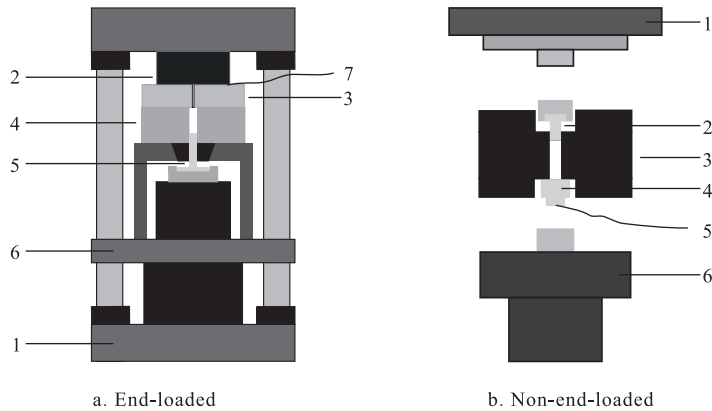


图3 活塞-圆筒装置示意图

- a. 顶载式活塞-圆筒装置(1为主体框架,2为顶板,3为热电偶盘,4为压力盘,5为活塞,6为底板,7为热电偶); b. 非顶载式活塞-圆筒装置(1为顶板,2为活塞,3为压力盘,4为热电偶盘,5为热电偶,6为底板)

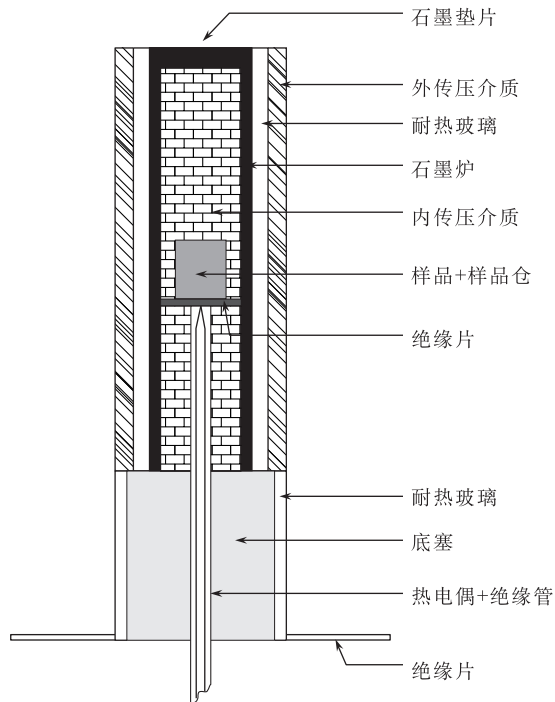


图4 活塞-圆筒装置中常用实验组装(据 Liu and Fleet, 2009)

(四) 六面顶压机

六面顶压机主要由四部分组成:液压系统、加热系统、控制平台和实验组装(即叶蜡石立方块和其他实验部件)。国外的六面顶压机主要为拉杆式,结构复杂,加工困难,且造价远高于国内同吨位六面顶压机。国产六面顶压机主要为铰链式,其自对中性好、结构紧凑、加工及安装简单、造价相对便宜;它是国内金刚石生产厂家使用的主要设备,对我国成为金刚石第一生产大国起到了决定性的作用。该仪器工作时是通过分布在三个互相垂直的方向的六个碳化钨顶锤向中心叶蜡石立方块加压而形成立方体高压腔,腔内的压力均匀,接近于静水压(图 5;Liu *et al.*, 2012)。实验时,六个碳化钨顶锤并不直接接触,其间 12 条缝隙由挤压出来的叶蜡石充填;这种空间展布不仅保护了顶锤,而且为各种探测器的接入提供了充足的空间,从而可以实现相关物理性质的高压原位测量;如果在叶蜡石立方块上合适的地方设置 X 射线进出窗口(一般由原子量低的元素组成),高压下原位物质结构研究也是可以的。六面顶压机所能达到的压力范围主要由叶蜡石立方块的尺寸(或者说顶锤的大小)和其他实验部件来决定,通常达 6GPa;最近,北京大学高温高压实验室在 800℃ 的温度下成功合成了斯石英,表明压力达到了约 10GPa (Liu *et al.*, 2012)。六面顶压机所能达到的温度与所选取的加热元件、绝热材料及其尺寸等因素有关(一般可达 1600℃),如果选取得当,温度可以达到 2500℃ 甚至更高;北京大学高温高压实验室目前的高温记录是 2200℃,稳定控制时间为半小时(压力 5GPa)。

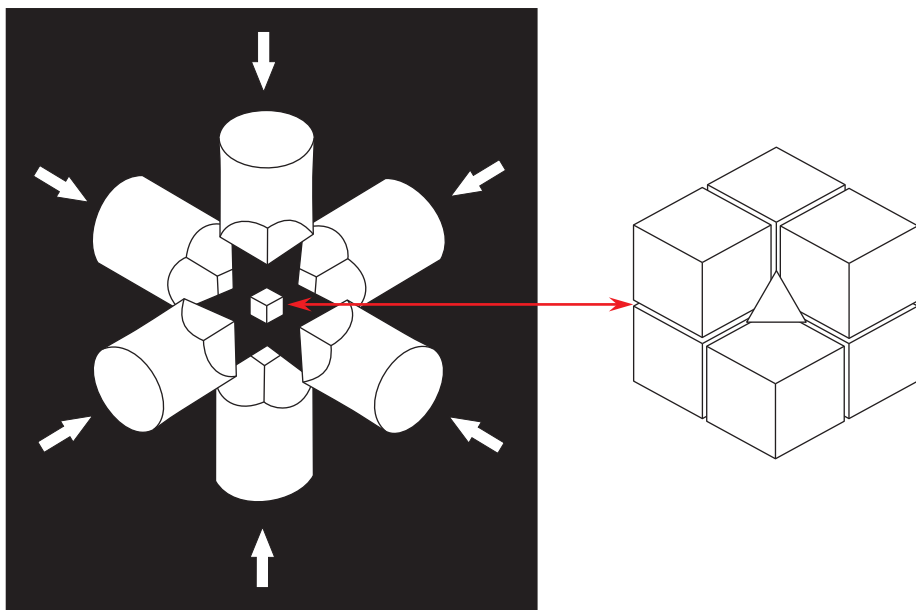


图 5 六面顶或多面顶示意图

如果中心立方块为叶蜡石传压介质,仪器即为六面顶。如果中心立方块为由 8 个切去一角的 WC 或烧结金刚石小立方块组成,仪器即为多面顶;相互隔开的 WC 或烧结金刚石小立方块为二级加压装置

(五) 多面顶压机

多面顶压机是指在六面顶压机基础上添加二级加压装置而形成的高压系统。二级加压装置通常是这样引入的:用八个由超硬材料组成的小立方块(它们叠放在一起组成一个大的立方块)来替换六面顶压机上的叶蜡石立方块;每个小立方块有一个角被切去,这八个被切去的角组合到一起就构成了一个八面体空间(为了达到小立方块之间的相互绝缘以及预留出实验时的压缩空间,小立方块常用软木或其他绝缘材料隔开);实验组装件就放在这个八面体空间中(图 5)。实验时,液压系统向一级加压装置加压(六个碳化钨或其他硬质合金顶锤),驱动它们向二级加压装置加压(八个超硬材料小立方块),二级加压装置最终将压力传递到实验组装件上。由于二级加压装置的引入,多面顶压机所能达到的压力范围要比六面顶的高得多;如果二级加压装置的材料是碳化钨的,最大可达压力约为 31GPa (Katsura *et al.*, 2004);如果是烧结金刚石,目前最大可达压力约为 100GPa (Ito *et al.*, 2010)。

多面顶压机采用的是电阻加热(内加热方式)。由于加热元件也要经历实验中的高压,因此它必须在高压下化学性质稳定且电阻值变化不大;如果实验温度很高,它还必须耐高温且具有较好的保温功能。在多面顶压机上达到 1500℃ 的温度是一件相对比较容易的事情;通过改变实验组装件的材料及尺寸,多面顶压机能达到 2500℃ 的高温(Liu, 2006)。

(六) 金刚石压腔

金刚石压腔有许多不同的款式,最早是由美国华盛顿国家标准局的 Charlie Weir 所研制(Weir *et al.*, 1959)。金刚石压腔由两粒大小、形状、设计及物理性质基本一致的金刚石对顶形成一个高压压腔,它们的顶面很小、底面相对很大,从而达到增压的效果(图 6)。由于金刚石具有很高的抗压强度(硬度),金刚石压腔所能达到的压力范围是目前所有静高压设备中最大的;另外,因为金刚石对可见光及部分电磁波的吸收性非常低(透明),很多微区分析技术如 X 射线、红外光谱、拉曼光谱等可以直接应用到金刚石压腔实验中,从而实现高压下的物质结构的原位探测。金刚石压腔的其他优点是价格相对便宜、操作相对简单、实验耗材相对较少、体积小而不需要庞大的工作环境,它的主要劣势是压力质量相对较低(特别是在压力超过 10GPa、大部分常用传压介质固化的情况下)、温度梯度大且难精确控制(温度超过 800℃ 时常需要通过激光加热)以及样品非常小(直径通常为二三十个微米)。由于样品非常小,岩石成因研究中常用的成分分析技术如电子探针及电感耦合等离子体质谱等应用起来难度很大,所以金刚石压腔常用于高压下物质结构转变、物理性质(如状态方程、电性测量)原位测量等研究领域(Liu *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2010),用于岩石成因研究的例子少见。值得指出的是美国科学院院士毛河光、中国科学院院士邹广田等在拓展金刚石压腔的压力范围、尝试新的密封垫材料、开发适用于金刚石压腔的激光加热技术及微区原位探测技术等方面做出了卓越的贡献。

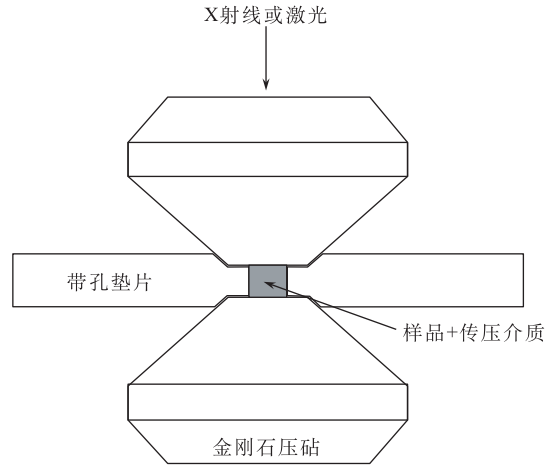


图6 金刚石压腔示意图

样品与传压介质 (pressure medium) 装在密封垫 (gasket) 中心的圆孔中

三、高温高压实验中常见的几个重要问题

(一) 起始物质 (starting material)

起始物质通常有两种：自然岩石/矿物样品及人工合成样品。选取粉碎了的自然岩石/矿物样品作为起始物质的优势是实验结果可以直接应用于自然界。常见的问题有：①粉碎可能不充分，造成颗粒过大，实验难以达到平衡，充分粉碎又可能造成较大的污染 (Baker *et al.*, 1995; Falloon *et al.*, 1997)；②自然岩石/矿物样品本身已经经历了很多地质作用，它们是产物而不是初始物质，如何找到其相应的初始成分通常比较困难，地幔岩 (pyrolite) 就是一个栩栩如生的例子 (Ringwood, 1975)；③自然样品的成分复杂，变量多，实验结果解释困难，从中获取相应的热力学参数也不容易，导致热力学模拟困难，比如模拟上地幔部分熔融的著名的 MELTS 软件事实上就只是一个经验性的程序。有的研究工作中用块状的岩石样品做起始物质，它们同样面临如上的问题，而且实验的平衡状况会更差些。也有一些研究作用自然界矿物按一定的比例来配出相应的岩石成分、或者人为地添加或抽取某些组分，从而达到自己的研究目的，取得了非常好的效果 (Jaques and Green, 1980; Robinson *et al.*, 1998)；然而，添加或抽取的组分是否合理是一个必须回答的问题，在某组分浓度改变条件下观察到的规律是否可以适用于最初成分是另一个必须面对的问题。

人工合成出发物质也有多种形式，按照其物质形态分有玻璃 (glass)、凝胶 (gel) 及具有一定结构的相/相组合 (crystalline material) 等。如何根据自己的研究课题来选取合适的出发物质是非常重要的。玻璃与凝胶通常具有较强的活性，有利于化学反应的进行，然而其也容易导致亚稳相或相组合的形成 (Fyfe, 1960)。为了克服亚稳相或相组合的形

成,最理想的出发物质应当处于最低自由能,然而这种出发物质的反应速率太慢,有可能在有限的实验时间内得不到理想的结果。一个比较折中的处理方法是使用一种由化学活性强(如玻璃)及化学活性弱的物质(如结晶相粉末)组成的混合物作为出发物质,而且这种结晶相粉末物质中的相的化学成分要尽量接近化学平衡时的成分(Liu and O'Neill, 2004a, 2004b),这样,结构相同且成分相近的矿物相就可以比较容易地围绕着已有的结晶相生长,同时也可以克服亚稳相或相组合的形成问题。另外一个常用的办法是用不同的出发物质来研究同一个问题,然后综合分析相关实验结果来得出最后结论(Sen, 1985)。

(二) 封闭体系

如何有效地将研究体系与周围环境完全隔离开是实验成功的必要条件之一。在高温高压实验中,我们通常选用贵金属管做样品仓,并且两端用电焊方法进行封闭,从而尽可能地使研究体系封闭起来。然而,氢原子及碳原子可以相对自由地穿透贵金属管(特别是铂金管;Brooker *et al.*,1998;Liu *et al.*,2006),Si 及 Fe 等组分可能与贵金属管形成合金(Chen and Presnall,1975;Liu and O'Neill,2004a;图 7),这些因素都可能导致研究体系的成分发生变化。在一些实验中,研究者可能出于某些特定目的而引入一些辅助手段,如在低程度部分熔融实验中引入熔体收集器(微晶金刚石块、微晶石墨球;Johnson and Kushiro,1992;Pickering-Witter and Johnston,2000)、用 CoO 来替代实验样品中的 FeO (Irifune *et al.*,1994)、用与实验成分接近的岩石粉末先改造实验用贵金属管(Gaetani and Grove,1998)、用 Fe 管代替贵金属管做样品仓等(Gudfinnsson and Presnall,2000),这些都给实验体系的封闭性带来了很大不确定性,实验者必须进行严格地评价。

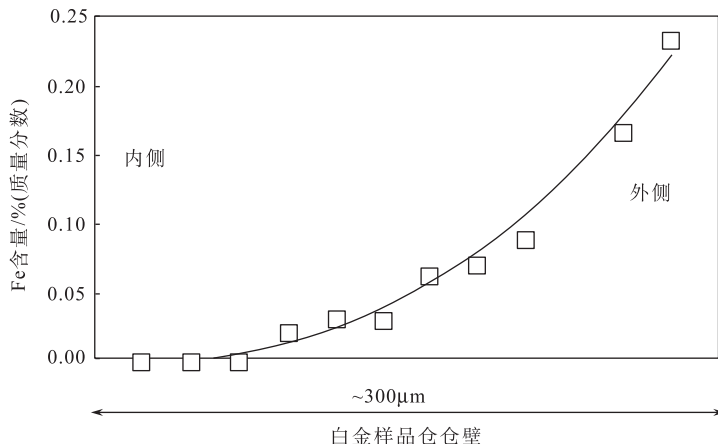


图 7 Fe-Pt 合金(据 Liu and O'Neill, 2004a)

Fe_2O_3 在高温高压下被还原成 Fe,并进而扩散至 Pt 管内与 Pt 形成合金

(三) 压力梯度与压力标定

利用冷封高压釜及内加热气媒高压釜进行高温高压实验时,由于传压介质是气体、液体或超临界流体,实验压力为静水压而不存在任何压力梯度。利用活塞-圆筒装置、六面顶压机及多面顶压机进行高温高压实验时,尽管传压介质是固体,但由于仪器的结构及特殊的加压方式等因素,通常认为实验压力为准静水压,压力梯度可以忽略。金刚石压腔中的压力分布相对复杂一些:如果实验压力比较低,传压介质是液体,那么实验压力为静水压而不存在任何压力梯度;如果压力比较高,传压介质为固体,那么压力质量一般会下降,而且压力梯度会随着压力的升高而增大。由于金刚石压腔用于岩石成因研究的情况非常少,我们在此不再讨论其中的压力梯度问题。

冷封高压釜及内加热气媒高压釜中的实验压力可以通过压力计直接测量,精确度比较高,通常不会给高温高压实验带来太多的困扰。活塞-圆筒装置的压力标定相对复杂一点,它通常是利用一些固相反应或者熔融曲线来标定,因此其精确度还受参考体系的精度、温度标定、压力范围、实验组装件、加压方式及周边设施等因素的综合影响(Johannes *et al.*, 1971; McDade *et al.*, 2002; Longhi, 2005),因此对于压力是一个关键参数的研究工作,详细而准确的压力标定是必需的。六面顶压机及多面顶压机因为能达到的压力范围要比活塞-圆筒装置大,所以它们的压力标定工作更是繁琐。需要强调的是,由于能够利用同步放射光进行压力的原位测量,六面顶压机及多面顶压机的压力标定具有比活塞-圆筒装置更准确的潜能,其主要的约束因素是所参考的压标的准确度。

(四) 温度梯度与温度标定

高温高压实验中的温度梯度可能对实验结果造成非常大的影响(Lesher and Walker, 1988; Presnall and Walter, 1993),对其充分了解并通过一些实验技术而使其最小化是很重要的。高温高压实验中通常用圆筒式加热元件来加热,这些加热元件有可能是卷成筒状的合金丝(冷封高压釜及内加热气媒高压釜),有可能是石墨管,也有可能是铂、铼等贵金属管。加热元件的这种圆筒式几何形态导致其纵向的温度最高点在中间,往两端逐渐降低;具体的温度分布与加热元件的材料及几何形状、实验压力、实验温度等因素有密切关系(Watson *et al.*, 2002)。在加热元件的横截面上,温度梯度一般较小,其最高温度既有可能在正中心位置,也有可能在最边沿位置,具体情况由加热元件的材料及几何形状等因素决定。对于活塞-圆筒装置而言,直筒式石墨管的长度一般在 32mm 左右,如果用半英寸的实验组装件(NaCl 盐筒+硼硅玻璃 Pyrex 管+直筒式石墨管)来做实验,压力在 1.0~3.0GPa 范围时,温度均匀区域(温度变化不超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$)的长度一般在 5mm 左右(Watson *et al.*, 2002; Liu and O'Neill, 2004a)。在六面顶压机及多面顶压机上,由于加热元件的尺寸很小,温度梯度可能很大,温度均匀区域的长度会更短。只有认识到不同高压设备上的不同实验组装中的温度分布情况,调整电热偶的位置及样品仓的尺寸,必要时更改部分组装件的材料及尺寸,才有可能使样品中的温度梯度最小。

高温高压实验中的温度测量一般用电热偶,通过与温度控制器(如 Eurotherm 818)

联用来控制并测量温度。了解常用电热偶的特性并根据实验需要(温度范围、实验时间长短及实验组装中的氧化-还原情况等)来选取相应的电热偶才有可能保证温度测量的准确性;有兴趣的读者可以参考 Mao 和 Bell (1971)、Presnall 等(1973)、及 Walter 和 Presnall (1994)的文献。关于用电热偶测量温度有两点需要特别强调:①压力对电热偶的影响目前不是很清楚;②电热偶测量的是电动势,而不是温度,其通过一系列转换后给出的温度值的准确性依赖于原始温标的准确性。在激光加热的金刚石压腔高温高压实验中,温度测量通常是基于黑体辐射的基本原理;同样,由于金刚石压腔用于岩石成因研究的情况非常少,我们在此不做过多讨论。

(五) 氧逸度控制

自然岩石系统中含有 Fe 及 Cr 等变价元素,在高温高压实验中控制氧逸度非常必要。理想状况下,如果样品仓不与实验样品发生任何反应,而且能将研究体系与外界环境完全隔离,那么实验样品本身能决定研究体系的氧逸度,从而不需要采取特别的实验措施。然而实际情况是这样的样品仓并不存在:氢原子及碳原子可以相对自由地穿透贵金属管(特别是铂金管;Brooker *et al.*, 1998;Liu *et al.*, 2006), Si 及 Fe 等组分可能与贵金属管形成合金(Chen and Presnall, 1975;Liu and O'Neill, 2004a),这都可能引起实验样品发生相应的氧化-还原反应,从而影响实验结果。

针对不同的研究体系所采取的氧逸度控制措施是有差别的。如果研究体系是干体系,所采取的措施是尽最大可能地干燥实验组装件,同时在贵金属样品仓外套一个氧化性强的氧化物圆筒(Liu and O'Neill, 2004b);前者的目的是降低水与实验组装件(如石墨加热器)发生氧化-还原反应而产生氢的可能性,后者是为了吸收万一产生了的氢。这样,假如实验样品本身不与样品仓发生反应,研究体系的氧逸度就可以认为由样品本身控制。对于湿体系,通常用双样品仓技术来控制氧逸度(Gaetani and Grove, 1998;King *et al.*, 2000):氢可以相对自由出入的内样品仓装有待研究样品,电焊封闭;内、外样品仓之间装有具有一定氧逸度的矿物组合(金属、氧化物、硅酸盐矿物等)及水,即氧缓冲剂。实验时,如果研究样品反应释放出氧气,那么氢气的分压减小,这时氧缓冲剂就会释放出氢,接着氢穿透内样品仓从而调整研究体系的氢气的分压(或者说氧气的分压);相反,如果研究样品反应吸收氧气,那么氢气的分压增大,氢会从内样品仓中逃逸出来而与氧缓冲剂反应,部分氧缓冲剂就会被还原。

(六) 体系平衡

对于高温高压实验而言,实验时间的长短对体系达到化学平衡非常重要。对于一个研究课题,首先应该尽可能地从文献中找到化学成分上及矿物组合上相似的体系的研究资料,参照其温度-压力条件及体系平衡状况而推测研究体系的实验时间(Liu *et al.*, 2004a, 2004b);如果已有资料不足以给出这一信息,那么必须就时间对该研究体系的影响进行独立研究(Klingenberg and Kushiro, 1996;图 8)。体系达到化学平衡意味着所有组分在不同矿物相中的化学势相等,意味着所有矿物相的成分不再随时间的推移而变化,

这是体系达到化学平衡的判断准则。有一点要着重指出：如果化学反应非常慢，且实验的时间不够长，这时可能造成体系达到平衡的假象。另外，矿物相成分不再随时间的推移而变化是一个非常简单的概念，但实际操作时我们需灵活考虑实验中的温度梯度、成分分析的精确度等因素。

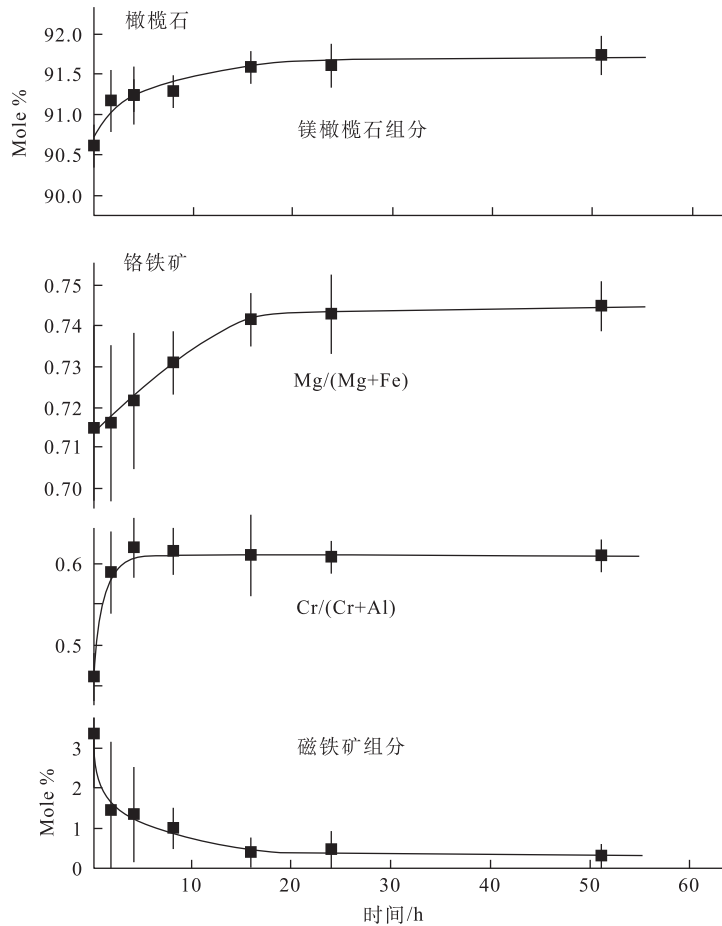


图 8 评估实验是否达到平衡(据 Klingenberg and Kushiro, 1996)
如果实验中矿物相的成分不再随时间变化(或者该变化在分析仪器的精度内不能分辨),通常认为实验达到了平衡

对温度比较高的实验而言(特别是有熔体或流体参加的情况),达到平衡所需要的时间一般相对较短,但当实验温度较低时,化学反应速率放慢,达到平衡所需要的时间很长。对于某些体系(如蓝晶石-夕线石-红柱石体系),由于反应前后矿物相之间的能量差别非常小,化学反应速率非常慢,达到平衡所需要的时间也会很长。这种情况下的通常做法是在研究体系中加入某种合适的助溶剂如 PbO 或 H₂O 而提升化学平衡速率,从而缩短实验时间(Sen, 1985; Irifune *et al.*, 1994)。

四、岩石成因的高温高压实验研究

科学家们应用高温高压实验手段来研究岩石成因的例子不胜枚举,我们在此仅举两例,有兴趣的读者请参考前文列出的参考文献。

(一) 简单系统模拟上地幔部分熔融:玄武岩的成因研究

大洋中脊玄武岩覆盖了地球约 2/3 的表面(Ringwood, 1975)。大家通常认为大洋中脊玄武岩是由上地幔尖晶石二辉橄榄岩部分熔融形成的。有关上地幔尖晶石二辉橄榄岩部分熔融过程的实验研究非常多,所用试样大部分是自然岩石成分。研究自然岩石成分的部分熔融行为有着非常重要的意义,所得到的结果可以直接应用到某类成分近似的岩石的成因解释上。但这类实验有一个致命的缺陷:自然岩石系统中的重要组分数有十多个(SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 CO_2 、 H_2O 等),而上地幔尖晶石二辉橄榄岩部分熔融过程涉及的相一般只有五种(熔体、橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、尖晶石)。根据吉布斯相律($P+F=C+2$; P 为相数, F 为系统自由度, C 为组分数),该过程是一个多变量过程,利用自然岩石成分进行实验无法真正确立某一组分在该过程中的作用;因为由固定自然岩石成分得来的实验结果基本上无法通过外推或内插应用到别的岩石成分体系,所以我们需要通过对一些简单成分系统的高温高压模拟实验,系统地、严格地确立不同组分在上地幔尖晶石二辉橄榄岩的部分熔融过程中的作用,解决自然岩石成分的实验结果无法外推到其他成分的难题(Kushiro, 1972; Eggler, 1978; Walter and Presnall, 1994; Gudfinnsson and Presnall, 2000; Liu and O'Neill, 2004a, 2004b, 2007; Liu *et al.*, 2006)。这类高压实验所用的设备主要为活塞-圆筒装置,实验中特别强调各相之间的平衡问题。通过电子探针来探测实验产物各相的化学成分,在此基础上,根据相律绘制各种相图,进而阐述各种成分的玄武岩的成因。

我们通过对一些简单成分系统(如 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$)的实验模拟,得出了一些有关大洋中脊玄武岩成因的新认识(Liu and O'Neill, 2004a, 2004b, 2007; Liu *et al.*, 2006)。

① 尽管 K_2O 和 Na_2O 的引入均导致 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系的熔融温度降低,熔体中 SiO_2 及 Al_2O_3 含量的增加以及 MgO 和 CaO 含量的减少,但是它们在改变熔体性质方面的作用有显著差异: Na_2O 的引入使熔体变得更碱性,但熔体中的透辉石组分及橄榄石组分变化不大;而 K_2O 的加入对熔体的碱性程度影响不大,但可以降低熔体中的透辉石组分及橄榄石组分。

② Cr_2O_3 被引入 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系,导致该体系的部分熔融温度大幅升高,并导致熔体的 SiO_2 含量升高, Al_2O_3 含量降低, MgO 含量大幅升高, CaO 含量变化不大,熔体变得富透辉石和紫苏辉石组分。

③ H_2O 和 CO_2 一直被认为在上地幔尖晶石二辉橄榄岩部分熔融的过程中起着非常重要的作用,几十年来一直是高温高压实验研究的重要对象。然而,由于它们是流体,有它们参与的高温高压实验非常困难,另外,由于它们在实验产物中的界定非常困难,它们在上地幔尖晶石二辉橄榄岩部分熔融过程的的

作用也争议很大。通过对 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ 简单体系的高温高压实验模拟,我们查清了 H₂O 和 CO₂ 在上地幔尖晶石二辉橄榄岩部分熔融过程中的地球化学行为,指出 H₂O 在安山质玄武岩的形成中起着非常重要的作用。

(二) 陆壳物质深俯冲:长石的物理化学行为

大陆地壳富硅富铝,由石英、长石、云母及铝硅酸盐等组成,其中长石约占大陆地壳总质量的 50%。大陆地壳物质经深俯冲作用进入地球深部,将经历高温高压变质,因此,长石在高温高压条件下的物理化学性质将直接影响整个深俯冲大陆地壳的动力学演化过程。

长石有三个端元组分:钾长石(Or; KAlSi₃O₈)、钠长石(Ab; NaAlSi₃O₈)和钙长石(An; CaAl₂Si₂O₈);其中 Or 与 Ab 构成碱性长石系列,An 与 Ab 构成斜长石系列。同时由 Or、Ab 及 An 三个端元组成的长石叫三元长石,它广泛存在于众多地质体中。由于长石的重要性,它一直是高温高压实验研究的重要对象。然而其在高温高压条件下的物理化学行为到现在都还是零碎的、不完整的,已有的针对长石的实验研究主要限于它的三个端元组分及钾长石-钠长石系列,缺少三元长石的实验研究(刘曦等, 2010)。

钙长石在约 3GPa 时分解为钙铝榴石+蓝晶石+石英;在约 14GPa 时,钙长石成分的稳定相组合为钙铝榴石+斯石英+CAS(CaAl₄Si₂O₁₁)。钾长石的高温相——透长石在约 7GPa 时分解为 K₂Si₄O₉(钾钙板铅石结构)+蓝晶石+柯石英,这三种相在约 10GPa 时反应生成 KAlSi₃O₈(锰钡矿结构-I),后者在约 20GPa 时转变为 KAlSi₃O₈(锰钡矿结构-II)。锰钡矿结构-II 的 KAlSi₃O₈ 可一直稳定到核幔边界的压力。钠长石在高温高压下的相转变已有很多高温高压实验。钠长石在 2.5GPa 和约 1000℃ 的条件下首先分解为硬玉+石英(Birch and LeComte, 1960);石英在更高的压力下会转变为柯石英和斯石英等高压同质异构体。刘玲根在他的激光加热金刚石压砧实验中发现:硬玉和斯石英在约 21GPa 时反应生成了锰钡矿结构的 NaAlSi₃O₈,后者在约 24GPa 时分解成铁酸钙结构的 NaAlSiO₄ 和斯石英(Liu, 1978);这一相组合的稳定压力至少达 80GPa (Tutti *et al.*, 2000)。Tutti 最近的激光加热 DAC 实验支持了刘玲根的实验结果(Tutti, 2007)。然而,多面顶大压机实验结果却显示:在 800~1200℃、压力为 13~23GPa 的条件下(Yagi *et al.*, 1994),无法生成锰钡矿结构的 NaAlSi₃O₈,硬玉会在 23GPa 左右直接分解为铁酸钙结构的 NaAlSiO₄ 和斯石英。锰钡矿结构的 NaAlSi₃O₈ 是否是一个平衡相仍是一个具有争议的问题。

我们利用多面顶压机对 KAlSi₃O₈-NaAlSi₃O₈ 长石成分体系进行了高温高压实验模拟,压力范围为 14~25GPa,温度范围为 1400~2400℃ (Liu, 2006);实验结果表明:具有锰钡矿结构的 KAlSi₃O₈ 相溶解 NaAlSi₃O₈ 组分的能力有限,锰钡矿结构的 NaAlSi₃O₈ 相不可能是化学平衡条件下的产物。我们课题组就这一问题进行了第一原理计算,从能量的角度确认锰钡矿结构的 NaAlSi₃O₈ 相不可能是一个稳定矿物相(Deng *et al.*, 2010)。Yagi 等(1994)、Liu (2006)、Deng 等(2010)等针对钾长石-钠长石系列进行的研究工作均证实,锰钡矿结构-I、-II 中 K⁺ 被 Na⁺ 的替换非常有限,即锰钡矿结构的 NaAlSi₃O₈ 不是一个稳定相,据此可将钾长石-钠长石系列在高压下面的大致相关系完整地推测出来(图

9)。剩下的问题主要是钠在锰钡矿结构-II 的 KAlSi_3O_8 中的溶解度随温压怎样变化、钠对锰钡矿结构-I、-II 的相变温压的影响等、钠是否会进入 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 相、Na 的引入会对与 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 相有关的相边界有何影响等。

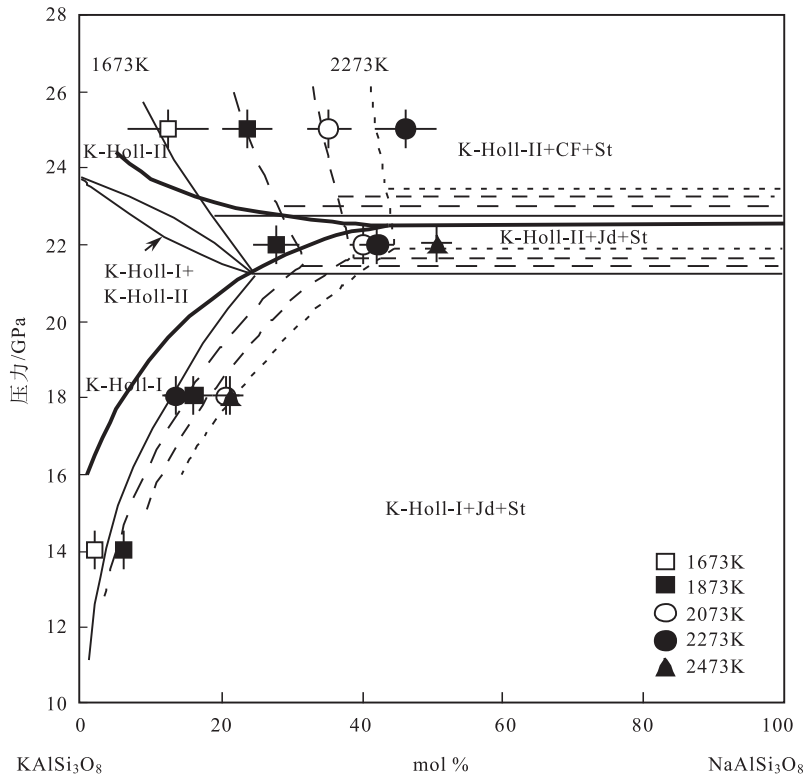


图9 钾长石-钠长石体系在不同温度下的 P - X 相图(据刘曦等,2010)

K-Holl-I 为锰钡矿结构-I 的 KAlSi_3O_8 ; K-Holl-II 为锰钡矿结构-II 的 KAlSi_3O_8 , CF 为铁酸钙结构的 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Jd 为硬玉, St 为斯石英。注意: K-Holl-I 及 K-Holl-II 中可以含有一定量的 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 组分

富含长石的大陆地壳组分俯冲进入地幔,从而在富镁铁、贫铝硅的地幔内部造成主量元素的不均一,这种不均一性可能是造成地幔对流的一个重要原因(刘曦等,2010)。长石等的深俯冲也会对地幔内部的微量元素分布造成重要影响,并可能导致一些具有特殊微量元素特征的洋岛玄武岩的形成(Rapp *et al.*, 2008)。不管是锰钡矿结构-I 还是锰钡矿结构-II,其结构中的大隧道可以被多种大离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ba^{2+} 及 Sr^{2+} 等占据(Ringwood, 1975);传统上,这些元素(除 Na^+ 以外)通常被认为是不相容元素,它们在地幔部分熔融过程中容易进入熔体而不是进入共存矿物。同时,锰钡矿结构的 KAlSi_3O_8 在很大的压力区间内稳定,因此它有可能是地幔中碱金属及碱土金属等元素的最主要载体,对解释地幔内部这些元素的不均一性具有重大意义。高温高压实验表明,锰钡矿结构的 KAlSi_3O_8 确实是俯冲到地幔深处的地壳物质中的主要组成矿物之一,是钾的最主要赋存形式(Irifune *et al.*, 1994; Rapp *et al.*, 2008)。Rapp 等(2008)的研究指出:由于锰

钡矿结构的 KAlSi_3O_8 富集大离子亲石元素和 K、U、Th 等产热元素,因而对它们的地球化学行为起着主导作用。Rapp 等实验中的锰钡矿结构的 KAlSi_3O_8 和来自 EM-1 型地幔源区的 Pitcairn 岛洋岛玄武岩及 Gausberg 钾镁煌斑岩的微量元素配分模式非常相似,这从一定程度上证实了 EM-1 型地幔源区受到了陆源物质的混染作用的观点。

致谢:本研究得到国家自然科学基金资助(项目号 41090371)。

参考文献

- 毕延, 经福谦. 2005. 动高压物理在地球与行星科学研究中的应用. 地学前缘, 12: 77~92
- 刘曦, 胡张翼, 邓力维. 2010. 长石在高温高压条件下的物理化学行为. 岩石学报, 26: 3641~3650
- 谢鸿森. 1997. 地球深部物质科学导论. 北京: 科学出版社
- Baker M B, Hirschmann M M, Ghiorso M S *et al.* 1995. Compositions of near-solidus peridotite melts from experiments and thermodynamics calculation. *Nature*, 375: 308~311
- Behrens H, Zhang Y. 2009. H_2O diffusion in peralkaline to peraluminous rhyolitic melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157: 765~780
- Birch F, LeComte P. 1960. Temperature-pressure plane for albite composition. *American Journal of Science*, 258: 209~217
- Boyd F R, England J L. 1960. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressure up to 50 kilobars and temperatures up to 1, 750°C. *Journal of Geophysical Research*, 65: 741~748
- Brooker R, Holloway J R, Hervig R. 1998. Reduction in piston-cylinder experiments: the detection of carbon infiltration into platinum capsules. *American Mineralogist*, 83: 985~994
- Chen C H, Presnall D C. 1975. The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ at pressures up to 25 kilobars. *American Mineralogist*, 60: 398~406
- Deng L, Liu X, Liu H *et al.* 2010. High-pressure phase relations in the composition of albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ constrained by an ab initio and quasi-harmonic Debye model, and their implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 298: 427~433
- Eggler D H. 1978. The effect of CO_2 upon partial melting of peridotite in the system $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$ to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite- $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ system. *American Journal of Science*, 278: 305~343
- Eyles V A. 1961. Sir James Hall (1761 - 1832). *Endeavour*, 20: 210~213
- Falloon T J, Green D H, O'Neill H C *et al.* 1997. Experimental tests of low degree peridotite partial melt compositions: implications for the nature of anhydrous near-solidus peridotite melts at 1 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 152: 149~162
- Fyfe W S. 1960. Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region. *The Journal of Geology*, 68: 553~566
- Gaetani G A, Grove T L. 1998. The influence of water on melting of peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131: 323~346
- Gudfinnsson G H, Presnall D C. 2000. Melting behaviour of model lherzolite in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO}$ at 0.7 - 2.8 GPa. *Journal of Petrology*, 41: 1241~1269
- Holloway J R, Wood B J. 1988 *Simulating the Earth-Experimental Geochemistry*. Boston: Unwin Hyman
- Huang T, Shieh S R, Akhmetov A *et al.* 2010. Pressure-induced phase transition in BaCrO_4 . *Physical Review*, B 81: 214117

- Irfune T, Ringwood A E, Hibberson W O. 1994. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*, 126: 351~368
- Ito E, Yamazaki D, Yoshino T *et al.* 2010. Pressure generation and investigation of the post-perovskite transformation in MgGeO₃ by squeezing the Kawai-cell equipped with sintered diamond anvils. *Earth and Planetary Science Letters*, 293: 84~89
- Jaques A L, Green D H. 1980. Anhydrous melting of peridotite at 0 - 15 Kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73: 287~310
- Johannes W, Chipman D W, Hays J F *et al.* 1971. An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite-breakdown reaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 32: 24~38
- Johnson K T M, Kushiro I. 1992. Segregation of high pressure partial melts from peridotite using aggregates of diamond: a new experimental approach. *Geophysical Research Letters*, 19: 1703~1706
- Katsura T, Funakoshi K, Kubo A *et al.* 2004. A large-volume high P-T apparatus for in situ X-ray observation, 'SPEED-MkII'. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144: 497~506
- King P L, Hervig R L, Holloway J R *et al.* 2000. Partitioning of Fe³⁺/Fe_{total} between amphibole and basaltic melt as a function of oxygen fugacity. *Earth and Planetary Science Letters*, 178: 97~112
- Klingenberg B M E T, Kushiro I. 1996. Melting of a chromite-bearing harzburgite and generation of boninitic melts at low pressure under controlled oxygen fugacity. *Lithos*, 37: 1~13
- Kushiro I. 1972. Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. *Journal of Petrology*, 13: 311~334
- Leshner C E, Walker D. 1988. Cumulate maturation and melting migration in a temperature gradient. *Journal of Geophysical Research*, 93: 10295~10311
- Liu L. 1978. High-pressure phase transformations of albite, jadeite, and nepheline. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 438~444
- Liu X. 2006. Phase relations in the system KAlSi₃O₈-NaAlSi₃O₈ at high pressure-high temperature conditions and their implication for the petrogenesis of lingunite. *Earth and Planetary Science Letters*, 246: 317~325
- Liu X, O'Neill H St C. 2004a. Partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ± K₂O at 1.1GPa. *Journal of Petrology*, 45: 1339~1368
- Liu X, O'Neill H St C. 2004b. The effect of Cr₂O₃ on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 45: 2261~2286
- Liu X, O'Neill H St C. 2007. Effects of P₂O₅ and TiO₂ on the partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ at 1.1 GPa. *Canadian Mineralogist*, 45: 649~655
- Liu X, Fleet M E. 2009. Phase relations of nahcolite and trona at high P-T conditions. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 104: 25~36
- Liu X, O'Neill H St C, Berry A J. 2006. Partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂-Na₂O at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 47: 409~434
- Liu X, Shieh S R, Fleet M E *et al.* 2008. High-pressure study on lead fluorapatite. *American Mineralogist*, 93: 1581~1584
- Liu X, Chen J, Tang J, He Q *et al.* 2012. A large volume cubic press with a pressure-generating capability up to about 10 GPa. *High Pressure Research*, doi 10.1080/08957959.2012.657634
- Lledo H L, Jenkins D M. 2008. Experimental investigation of the upper thermal stability of Mg-rich actinolite; implications for Kiruna-type iron deposits. *Journal of Petrology*, 49: 225~238
- Longhi J. 2005. Temporal stability and pressure calibration of barium carbonate and talc/pyrex pressure media in a piston-cylinder apparatus. *American Mineralogist*, 90: 206~218
- Mao H K, Bell M. 1971. Behavior of thermocouples in the single-stage piston-cylinder apparatus. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 69: 207~216

- McDade P, Wood B J, Van Westrenen W *et al.* 2002. Pressure corrections for a selection of piston-cylinder cell assemblies. *Mineralogical Magazine*, 66: 1021~1028
- Pickering-Witter J, Johnson A D. 2000. The effects of variable bulk composition on the melting systematics of fertile peridotitic assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140: 190~211
- Presnall D C, Walter M J. 1993. Melting of forsterite, Mg_2SiO_4 , from 9.7 to 16.5 GPa. *Journal of Geophysical Research*, 98: 19777~19783
- Presnall D C, Brenner N L, O'Donnell T H. 1973. Drift of Pt/Pt₁₀Rh and W₃Re/W₂₅Re thermocouples in single stage piston-cylinder apparatus. *American Mineralogist*, 58: 771~777
- Rapp R, Irifune T, Shimizu N *et al.* 2008. Subduction recycling of continental sediments and the origin of geochemically enriched reservoirs in the deep mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 271: 14~23
- Ringwood A E. 1975. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. New York: McGraw-Hill
- Robinson J A C, Wood B J, Blundy J D. 1998. The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 155: 97~111
- Sen G. 1985. Experimental determination of pyroxene compositions in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ at 900 - 1200°C and 10 - 15 kbar using PbO and H₂O fluxes. *American Mineralogist*, 70: 678~695
- Tutti F. 2007. Formation of end-member NaAlSi₃O₈ hollandite-type structure (lingunite) in diamond anvil cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 161: 143~149
- Tutti F, Leonid S D, Surendra K S *et al.* 2000. High pressure phase transformation of jadeite and stability of NaAlSiO₄ with calcium-ferrite type structure in the lower mantle conditions. *Geophysical Research Letters*, 27: 2025~2028
- Tuttle O F. 1949. Two pressure vessels for silicate-water studies. *Geological Society of the American Chemical Society*, 70: 1727~1729
- Tuttle O F, Bowen N L. 1958. Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O. *Geological Society of American Memoir*, 74
- Wade J, Wood B J. 2002. A high-temperature (3000 K) assembly for piston cylinder experiments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3: 1006
- Walter M J, Presnall D C. 1994. Melting behaviour of simplified lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O from 7 to 35 kbar. *Journal of Petrology*, 35: 329~359
- Watson E B, Wark D A, Price J D *et al.* 2002. Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblies. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142: 640~652
- Weir C E, Lippincott E R, Van Valkenburg A *et al.* 1959. Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A* 63: 55~62
- Xu J, Mao H, Bell P M. 1986. High-pressure ruby and diamond fluorescence: observations at 0.21 and 0.55 terapascal. *Science*, 232: 1404~1406
- Yagi A, Suzuki T, Akaogi M. 1994. High-pressure transitions in the system KAlSi₃O₈-NaAlSi₃O₈. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21: 12~17
- Yoder H S Jr. 1950. Stability relations of grossularite. *Journal of Geology*, 58: 221~253