

陈 涛, 王一川, 暴新建, 等. 大压机高压实验中加热方法、温度测量与实验组装中的温度分布[J]. 地球科学与环境学报, 2018, 40(4): 428-448.

CHEN Tao, WANG Yi-chuan, BAO Xin-jian, et al. Heating Technique, Temperature Measurement, and Temperature Distribution in High Pressure Experiments on Large Volume Press[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2018, 40(4): 428-448.

大压机高压实验中加热方法、温度测量与 实验组装中的温度分布

陈 涛^{1,2}, 王一川^{1,2}, 暴新建^{1,2}, 马云璐^{1,2}, 刘丽萍^{1,2}, 刘 曦^{1,2*}

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

摘 要: 地球内部的物理-化学性质与其高温高压环境休戚相关, 其结构、成分、演化通常通过高温高压实验来模拟, 如何提高高温高压实验中温度测量的准确性非常重要。通过系统总结目前大压机高压实验中的加热方法、温度测量、热电偶性质及实验组装中温度分布特点, 并对活塞-圆筒压机高压实验中温度和加热功率关系、不同实验条件下热电偶行为、六面顶压机上直筒型加热器中温度分布情况进行了研究, 试图探讨提高高温高压实验中温度测量准确性的方法。结果表明: 为达成大压机高压实验中准确温度测量的目的, 首先必须了解研究体系的温度范围、压力区间以及相应的物理-化学性质; 然后在此基础上合理选择高压设备、实验组装、加热器形状与尺寸、测温方法。需要警醒的是, 大压机高压实验中的温度测量受高压设备、加热器形状与尺寸、绝热材料的种类与数量、热电偶的类型及其布置方式与位置等众多因素的影响。总之, 了解并综合考虑这些影响因素对提高高温高压实验中温度测量的准确性非常有帮助。

关键词: 高温高压实验; 加热器; 温度测量; 热电偶; 大腔体压机; 六面顶压机; 温度分布; 温度梯度
中图分类号: P589.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2018)04-0428-21

Heating Technique, Temperature Measurement, and Temperature Distribution in High Pressure Experiments on Large Volume Press

CHEN Tao^{1,2}, WANG Yi-chuan^{1,2}, BAO Xin-jian^{1,2}, MA Yun-lu^{1,2}, LIU Li-ping^{1,2}, LIU Xi^{1,2*}

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution of Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The physical-chemical properties of the Earth's interior are critically dependent on its high-*P* and high-*T* conditions, which are usually simulated with high-*P* and high-*T* experiments. How to improve the accuracy of the *T* measurement at high-*P* condition is thus crucial. This paper introduces some common aspects of the heating techniques, methods of temperature measurement, properties of thermocouples, and features of temperature distribution in the high-*P* cell assembly used on different large volume presses, provides some new experimental data about the power-temperature relations in the piston-cylinder apparatus, about the behavior of

收稿日期: 2018-04-28; 修回日期: 2018-06-01 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)项目(XDB18000000); 国家重点研发计划项目(2016YFC0600408); 国家科技基础性工作专项项目(2013FY110900-3)

作者简介: 陈 涛(1992-), 男, 河北廊坊人, 理学硕士研究生, E-mail: chentao92@pku.edu.cn.

* 通讯作者: 刘 曦(1971-), 男, 湖南隆回人, 研究员, 博士研究生导师, 理学博士, E-mail: xi.liu@pku.edu.cn.

different thermocouples under different experimental conditions (especially under different oxygen fugacities), and about the temperature distribution in the cell assembly (with straight wall heater) in the cubic press, and tentatively explores how to improve the accuracy of the temperature measurement in the large volume press. It is suggested that in order to achieve a better temperature measurement, researchers must understand the target system, its P - T ranges, and the purpose of the present study, on which the type of the large volume press, the arrangement of the cell assembly, the shape and size of the heating element, and the way of the temperature measurement are based. We emphasize that the temperature measurement in the large volume press can be affected by a large number of complicated factors. A good understanding of these factors and taking them into consideration in designing the cell assembly will result in higher accuracy in the temperature measurement in the experiments carried out with the large volume press.

Key words: high- P and high- T experiment; heater; temperature measurement; thermocouple; large volume press; cubic press; temperature distribution; temperature gradient

0 引言

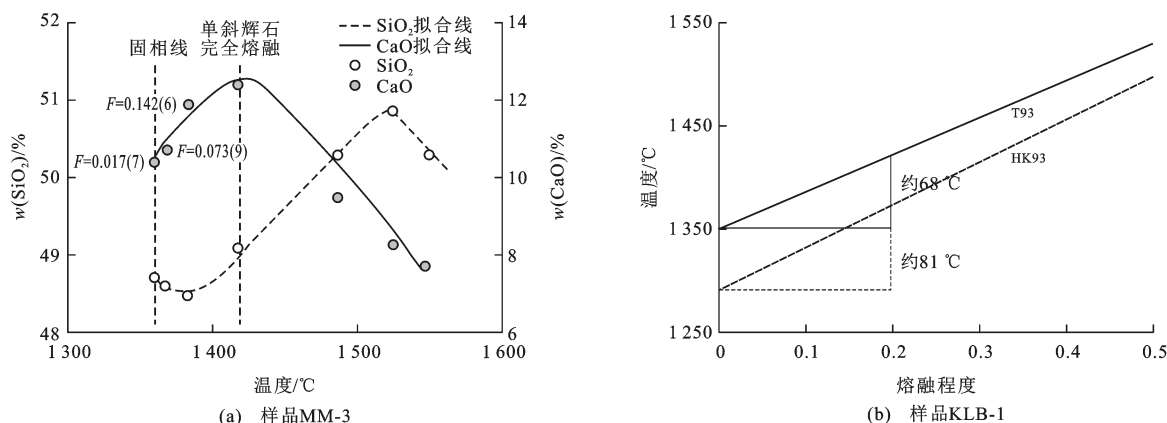
地球内部处于一个高温高压的极端环境。随着深度或压力(P)的增加,温度(T)也随之增加:陆壳底部(约 30 km)的温度为 600 °C~800 °C;上、下地幔边界(约 670 km)的温度可达到约 1 600 °C;而核、幔边界(约 137 GPa)的温度可达到约 4 000 °C^[1]。随着高温高压下的相变、熔融、热动力学以及地震层析成像等研究的逐步深入,前人对地球内部温度随压力的变化情况有了比较好的理解,同时根据实验测量的热动力学参数建立一些模型,给出不同深度的地球内部温度^[2-6]。

高温高压实验是模拟地球内部高温高压环境的主要手段,为了解地球内部的物质成分与结构、物理与化学性质、形成历史与演化规律提供重要科学资料。按照压力产生方式的不同,其可划分为动高压和静高压。动高压技术是通过爆炸或高速撞击方法产生高温高压,其瞬态压强可达到 10 TPa 量级,瞬态温度可达 10⁵ °C 量级,然而,由于无法精确控制实验温度和时间^[7],动高压技术在地球科学中的应用相对有限;静高压技术是指通过大腔体压机(简称“大压机”, Large Volume Press, LVP)与金刚石对顶砧(Diamond-anvil Cell, DAC)等高压设备,相对准确地控制实验压力、温度及时间,从而能较好地满足地球内部相关学科研究的特殊需求,通过静高压技术,目前可达到约 1 TPa 的压力、6 000 °C 的温度。

由于实验样品比较大,大压机在研究地学复杂成分系统、多相平衡等问题上具有不可比拟的优势。大压机高压实验常采用电阻加热方式来达到高温。

电阻加热是指往加热电路中输入一定的电流,在电路中电阻较大的部位(即加热器(Heater))产生较多热量,从而达到实验所要求的高温环境。相对应地,电路中电阻较小的部分只消耗很小一部分电功率,产生较少热量,温度较低。加热器一般为圆筒状,由电阻相对合适的材料构成。理想情况下,如果加热器轴向长度(Length, L)为无限长,其轴向温度梯度应该为 0;如果加热器径向尺寸(Diameter, D)为无限小,其径向温度梯度应该为 0。然而实际情况是加热器的轴向长度不可能无限大,径向尺寸不可能无限小,因此,加热器内总存在一定的温度梯度,放置在加热器中的实验样品也就可能经历一定的温度梯度。另外,大压机高压实验常采用热电偶(Thermocouple, T/C)来测量温度。由于热电偶热端(Hot Junction)有一定尺寸,且与高压实验中的样品仓有一定距离(二者间通常放置 1 个物理-化学性质稳定、起隔离作用的小部件),所以热电偶的温度读数通常与实验样品经历的真实温度不一致。

对地球科学而言,温度是一个非常关键的变量,因此,了解大压机高压实验中高温产生方法、温度测量方式、温度梯度分布以及相关影响因素非常重要。比如,地球上地幔在大洋中脊被动上升,减压熔融产生覆盖约 3/4 地球表面的洋底玄武岩,该过程发生在从地幔橄榄岩固相线温度(Solidus Temperature)到单斜辉石(Cpx)完全熔融温度之间的几十度温度区间内[图 1(a)]。在该狭小温度区间内,不仅固相成分、比例发生变化,熔体的多少及其主、微量元素含量等也发生显著改变。然而,由于大压机高压实验中温度测量的不确定性,不同研究给出的同一上



$w(\cdot)$ 为元素或化合物的含量。图(a)引自文献[8],在1.5 GPa压力下,其固相线温度(T_{solidus})约为1360 °C,其单斜辉石完全熔融温度($T_{\text{opx-out}}$)约为1420 °C,二者差值约为60 °C。一方面,在熔融的初始阶段,熔体富含 Na_2O ,导致熔体 SiO_2 含量较高,随着温度升高,熔体中 SiO_2 含量降低,约在单斜辉石完全熔融时达到最低值,随后富Si的斜方辉石(Opx)开始成为熔融反应的最大贡献者,熔体 SiO_2 含量开始升高;另一方面,熔融初始阶段的熔体并不非常富CaO,但由于富Ca的单斜辉石一直是部分熔融程度较低时熔融反应的主要贡献者,随着温度升高,熔体中CaO含量持续增加,并在单斜辉石完全熔融时达到最高值,然后随着部分熔融的进一步进行,CaO含量降低。总体上,熔体中 SiO_2 含量最低值和CaO含量最高值出现的温度大致对应单斜辉石完全熔融时的温度。图(b)改编自文献[9],对于样品KLB-1在1.5 GPa压力下发生部分熔融时,Takahashi等(T93)的实验结果^[10]表明其固相线温度约为1350 °C,Hirose等(HK93)的实验结果^[11]表明其固相线温度约为1292 °C(根据Hirschmann重新计算的熔融程度(F)数据),二者相差约60 °C。由于文献[10]与[11]的高压实验中使用了完全相同的初始物质,样品KLB-1在1.5 GPa压力下的固相线温度差值应主要来自于高温高压实验中温度测量的不确定性

图1 地幔橄榄岩部分熔融时熔体 SiO_2 、CaO含量与温度的关系以及温度与熔融程度的关系

Fig. 1 Relationships Between SiO_2 and CaO Contents of Melts and Temperature, and Between Temperature and Melt Fraction for the Partial Melting Process of the Peridotite

地幔模拟成分、同一压力下的固相线温度的差值可达约60 °C[图1(b)],从而严重影响地球内部温度结构、熔体成分特点、熔体产率、地壳厚度等重要地学问题的严格探讨。此外,随着现代高压实验技术的发展,很多矿物、岩石与温度关系密切的物理-化学性质(如 P - V - T 状态方程、电导率、波速特征等)可以在高温高压条件下进行原位(In-situ)研究^[12],这同样要求精确的温度测量。

为实现大压机高压实验温度精确测量的目的,前人开展了很多创造性工作。这些工作主要包括不同实验组装的尝试、不同加热器形状与材料的尝试、实验温度梯度研究、高温高压条件下热电偶性质研究、不同热电偶相互校正、不同实验室之间的交叉检验等。本文通过开展这一研究领域的总结工作,为今后的高温高压实验工作提供资料,也为非高温高压研究领域的地质学家了解高压领域研究成果提供参考。

1 大压机高压实验技术

大压机高压实验技术是用高强度材料(碳化钨(WC)、金刚石等)做成各种各样的压砧,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。其优点是可以对温度、压力以及时间进行比较精确地控制与测量,不足之处是最大压力范

围受材料强度的限制。

1.1 实验仪器及实验组装

大压机高压实验常用的高压设备包括冷封高压釜(Cold-seal Pressure Vessel)、内加热高压釜(Internally-heated Pressure Vessel)、活塞-圆筒压机(Piston-cylinder Apparatus)、六面顶压机(Cubic Press)和多面顶压机(Multi-anvil Press)等^[13]。

冷封高压釜与内加热高压釜通常采用高压气体/流体做传压介质,从而压力质量高;另外,它们的实验腔体较大,可以比较方便地置入各种温度传感器(如热电偶)进行准确的温度测量。然而,冷封高压釜与内加热高压釜能达到的实验压力有限,通常不超过1 GPa,在相关地学研究领域难以发挥重要作用^[14]。

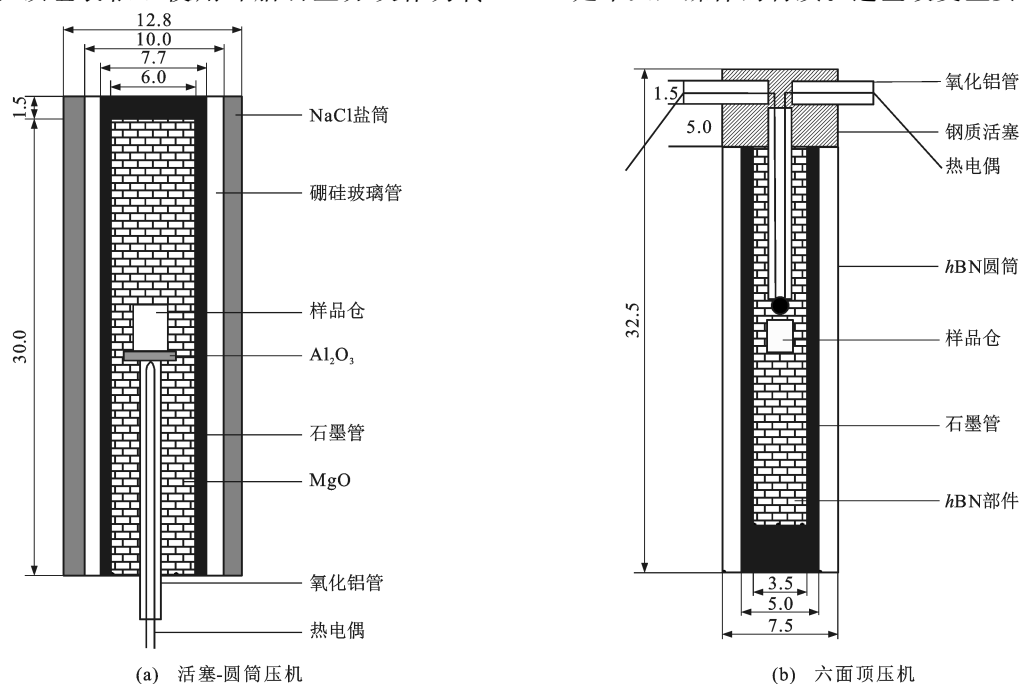
活塞-圆筒压机最初是由Boyd等设计的^[15],是采用液压系统和固态介质传递压力,电流变化调节温度,热电偶测量温度的高温高压仪器,分为顶载式(End-loaded Piston-cylinder Apparatus)及非顶载式(Non-end Loaded Piston-cylinder Apparatus)两种,通常由两个活塞或一个活塞与封底筒体构成高压腔,两个活塞相对运动或封底筒体内的活塞下移使腔体内的物质被压缩而产生高压。活塞-圆筒压机能实现的实验压力通常低于5.0 GPa,实验温度一般不超过1600 °C(通过调整相关实验组装件最高

可达 2 700 °C 的高温^[16]。常用的活塞-圆筒压机实验组装如图 2(a)所示,通常使用 NaCl 盐筒和硼硅玻璃管作为传压介质,直筒式石墨管作为加热器,样品仓置于加热器的几何中心,石墨管内填充 MgO 柱/管等作为填充材料和传压介质,石墨管是该组装中唯一的产热元件,被石墨管包围的 MgO 等传压介质直接与冷的钢质底塞(Base Plug)和 WC 质活塞接触。

六面顶压机(本文一般指国产铰链式六面顶压机)通过分布在 3 个互相垂直方向的 6 个 WC 顶锤向中心叶蜡石立方块(传压介质)加压,样品被封装在叶蜡石立方块的中心孔中^[17-18]。实验时,6 个 WC 顶锤并不直接接触,其缝隙由挤压出来的叶蜡石充填。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 6 GPa。近年来,北京大学高温高压实验室与四川大学高压科学与技术实验室联合开发了新实验组装,在六面顶上实现了约 10 GPa 的高压^[18-19],基本达到了日本等国家 20 世纪 70 年代该研究领域水平^[20]。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 1 600 °C)。北京大学高温高压实验室何强等将活塞-圆筒压机实验组装进行一定改造,然后移植到六面顶压机上,形成如图 2(b)所示的实验组装^[17]。该组装依旧使用叶蜡石立方块作为传

压介质,由外向内依次为 hBN 圆筒、石墨管、hBN 部件、样品仓和热电偶等。测试实验表明,这一实验组装可达 2 000 °C 的高温,并可在该温度下稳定运行超过 10 h,这对反应速率一般很慢的相关地学系统研究工作非常重要。

多面顶压机是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(图 3)。常见的二级加压装置由 8 个互相隔开、超硬材料材质的小立方块组合成 1 个大的立方块,置放于由 6 个硬质合金一级压砧(First Stage Anvil)围成的立方体空间中;8 个二级压砧(Second Stage Anvil)小立方块都有 1 个角被切去,组合到一起构成 1 个八面体空间,用来放置高压实验组装件。二级压砧的材料采用 WC 时,实验压力可达到约 31 GPa^[21];采用烧结金刚石时,实验压力可达到约 100 GPa^[22]。多面顶压机高压实验中常用实验组装整体呈八面体形状(图 4)。一般情况下,多面顶压机高压实验组装的主体由 2 个掺钴、MgO 材质的压媒体顶盖及 1 个低热传导、ZrO₂ 材质、轴向带圆孔的正六方短柱状中央压媒体组成,实验样品仓、加热器、热电偶以及相关绝热材料都放置于该圆孔中。如图 4 所示,用于传统淬火高压实验及现代同步放射高压实验的实验组装大体上相似,但也有不同之处:一是加热器的展布形式;二是中央压媒体的材质。这些改变主要是为了方便



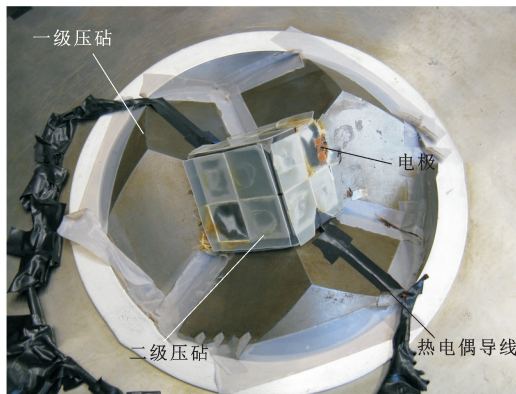
图(a)引自文献[14],有所修改;图(b)引自文献[17],有所修改

图 2 大压机高压实验组装(单位:mm)

Fig. 2 High-*P* Experimental Assemblies on Large Volume Press (Unit: mm)



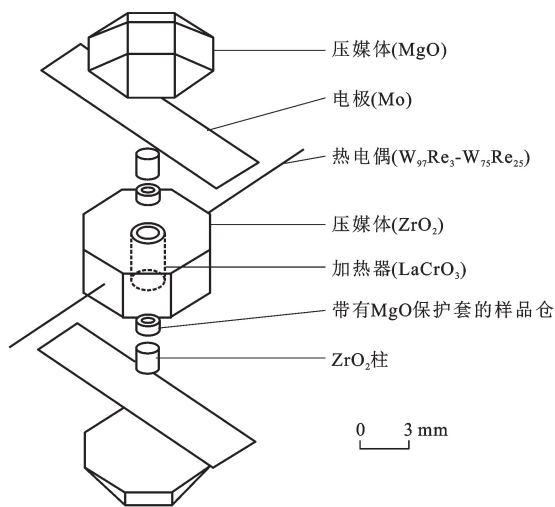
(a) 多面顶压机



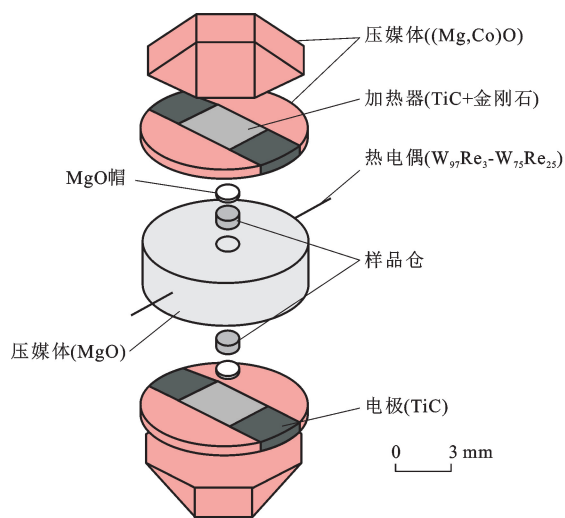
(b) 加压系统

图 3 华盛顿卡耐基研究所的多面顶压机及其加压系统

Fig. 3 Multi-anvil Press and Its Pressing System in Carnegie Institute of Washington



(a) 传统淬火高压实验



(b) 现代同步放射高压实验

图 4 多面顶压机高压实验组装

Fig. 4 High-P Experimental Assemblies on Multi-anvil Press

X 射线穿过实验组装,从而实现高温高压条件下的原位分析与探测。

1.2 加热器材料

选择合适的加热器材料对于大压机高压实验过程中的温度控制和温度测量十分重要。加热器材料应具备如下特点:①耐高温,实验过程中可达较高实验温度;②高热导率,实验过程中可有效将热传递给实验样品;③在高温高压下具有良好的化学稳定性,不容易与其他实验部件发生化学反应;④不易扩散和升华,保证高压腔体及实验样品不受污染;⑤加热过程中不发生相变,从而加热过程中电阻不发生突变;⑥具有相对稳定、可预测的电阻-温度关系,以便精确控制实验温度,确保高温高压实验顺利进行^[1,17]。大压机高压实验中,加热器材料通常为石墨,其他常见的加热器材料还有不锈钢、Pt、Re、La-

CrO₃ 等^[23-24]。近年来,TiC、SiC 等材料也被尝试做成加热器用于高温高压实验,取得了一定成果^[25-29]。

在相对低的压力和温度下,石墨是一种比较理想的加热器材料。随着温度升高,石墨有可能发生氧化,导致石墨加热器的电阻率等物理性质发生变化;相对应地,高压腔体内保持较强还原性或惰性气体氛围将有助于防止石墨的氧化,提升石墨加热器的工作性能。但是,当实验温度很高时(如 2 000 ℃ 以上),石墨扩散进入叶腊石等传压介质的速度加快,甚至有可能渗透到绝缘管,将加热电路与外部电路连通,导致电路短路、实验失败。另外,碳原子在高温下也可能通过扩散而透过白金样品仓,使实验样品受到污染^[30-31]。因此,在达到一定的压力和温度条件时(如 10 GPa、1 500 ℃)^[1],石墨开始较快转变为金刚石,加热器的电阻率等物理性质发生显著

变化,使得利用石墨加热器进行加热变得困难。

相对石墨来说,LaCrO₃材质的加热器适用于更高的温度和压力条件^[24,32]。LaCrO₃的熔点非常高,1个标准大气压(1 atm)下的熔点超过2 490 °C;它具有类似钙钛矿的结构,可稳定到超过20 GPa的压力条件^[33];其化学性质稳定,一般难以与大压机高压实验中常用的MgO、ZrO₂材质实验部件发生反应;LaCrO₃的电阻与温度成强的反比关系,这对减小样品轴向温度梯度有一定意义。一般来说,加热器两端的温度相对较低,该部位LaCrO₃的电阻相应较高,从而导致更大的功率密度(Power Density),可以产生更多的热量^[24]。LaCrO₃材质加热器的缺点主要有:一是室温下电阻大,LaCrO₃的导电性难以激发,需要比较高的活化能;二是电阻与温度成强的反比关系,实验温度升高时电阻变化比较快,导致升温速率难以通过程序自动控制;三是Cr为变价元素,LaCrO₃加热器可能与高压实验组装中其他部件、实验样品发生一定相互作用,或者导致其本身不稳定,或者改变实验样品的氧化-还原状态^[25]。

一些高熔点贵金属如Re和Pt也可以作为加热器材料。但是和石墨、LaCrO₃材质的加热器相比,金属材质加热器的成本较高,轴向温度梯度更大,稳定性相对较差。一方面,由于金属材料具有良好的导电性能,由其组成的加热器就非常薄(从而增加阻抗,提高产热性能),这不仅增加了加工难度,而且使加热器在高压实验时容易损坏;另一方面,金属材质加热器在高温时可能容易发生氧化-还原反应。比如,Re加热器适用于还原性氛围中,而Pt相对不易被氧化,可在氧化性氛围中使用。北京大学高温

高压实验室曾在六面顶压机上尝试使用Mo加热器,在5.15 GPa的压力下获得2 000 °C的高温,并保温超过45 min(未发表)。使用Mo加热器的优势是实验成本相对低。

另外,一些新型无机非金属材料,如TiC和SiC以及它们的混合烧结物,其化学性质稳定,在相当高的压力范围内没有相变^[34],电阻与温度之间的关系稳定^[25,29],可以用做大压机高压实验中的加热器材料,值得深入研究。

1.3 加热器形状

大压机高压实验中的加热器通常具有以下几种几何形状:直筒型(Straight Wall Heater)、正阶梯型(Normal Stepped-wall Heater)、反阶梯型(Inverse Stepped-wall Heater)及平行板型(Parallel-Plate Heater)(图5)。直筒型加热器[图5(a)]是最常用的。用于活塞-圆筒压机上的直筒型加热器的长度一般固定,约为31.5 mm,其径向尺寸可调,一般分为10 mm外径及7.65 mm内径或者7.65 mm外径及6 mm内径等(本文均以常用的13 mm内径压力盘中的实验组装为例)。通过改变其尺寸,直筒型加热器也常用于六面顶压机和多面顶压机高压实验中。阶梯型加热器是指壁厚不完全一致的圆筒型加热器,可以细分为两种:当加热器两端的壁厚小于其中间部分时,两端的电阻较大,可以产生更多的热,为正阶梯型加热器[图5(b)];相反,当加热器两端的壁厚大于其中间部分时,两端的电阻较小,产生更少的热,为反阶梯型加热器[图5(c)]。正阶梯型加热器主要用于减小实验组装中的温度梯度^[33],由于其可能导致实验组装两端温度过高,有损坏仪器的

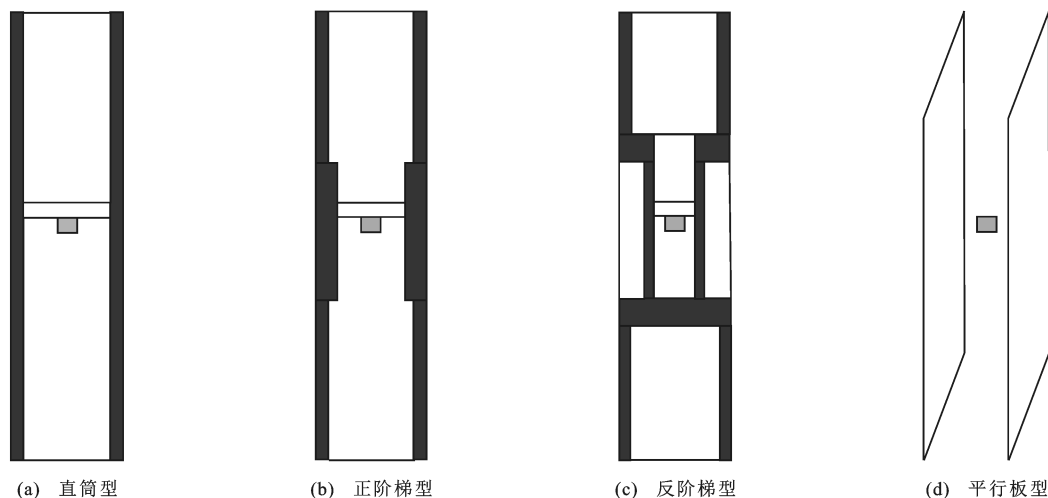


图5 大压机高压实验中常用加热器形状

Fig. 5 Common Heater Shapes Used in High-P Experiments on Large Volume Press

风险,所以该类型加热器所能达到的最高实验温度会稍低。相反,反阶梯型加热器主要通过增大实验组装中的温度梯度,从而降低实验组装两端温度,保护仪器安全达到非常高的实验温度^[16]。平行板型加热器主要应用于大压机和同步放射高压实验中[图5(d)],通常由一对尺寸小、相互平行、利用TiC与金刚石混合物压制而成的薄片组成^[28]。这种加热器的优点是X射线可以避开加热器,从而顺利通过实验组装实现高温高压下原位分析样品。

1.4 加热过程与控制

大压机高压实验中常采用电阻加热方式来达到高温。整个加热系统大致可以分为加热电路(包括加热器)、测温电路(包括热电偶)、调控系统(包括可编程控制器、整流器等)。高压实验的整个加热过程可以通过可编程控制器预先设定程序,从而实现自动控制;在任一时间点,热电偶测量其热端的温度,并把这一信息传给调控系统;通过与设定温度对比,调控系统做出升高或者降低加热功率的判断,并通过整流器调整加热电路中的输入功率,使实验温度与预先设置温度趋向一致。通过这种方式,大压机高压实验的温度常可控制在设定温度的 $\pm 5^\circ\text{C}$ 范围内。

2 大压机高压实验中的温度测量

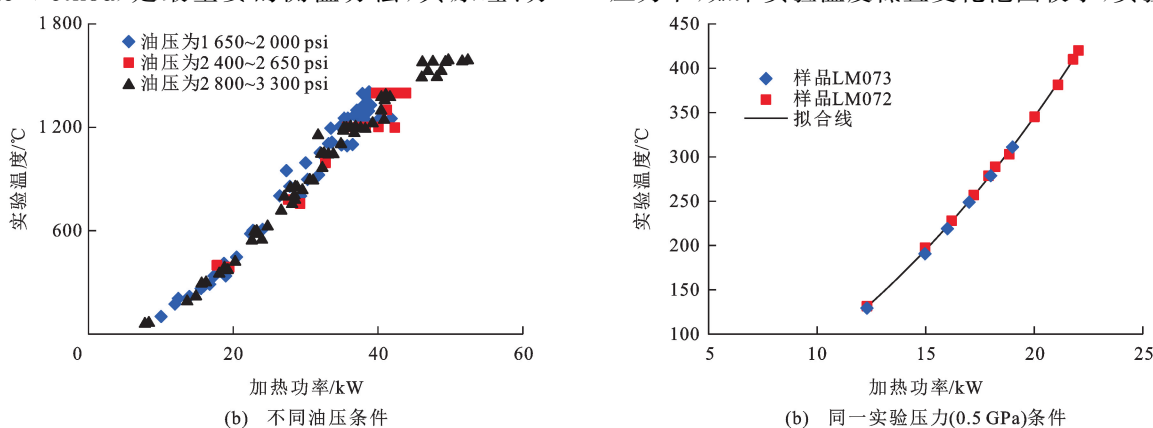
大压机高压实验中的温度测量方法主要有两种,即功率测温(Power-control Method)及热电偶测温(Thermocouple Method)。在采用激光加热的金刚石对顶砧实验中,光谱辐射测温(Spectroradiometric Method)是最主要的测温方法,其原理、方

法、优缺点等详见文献^{[35]~[37]}。

2.1 功率测温

一般情况下,大压机高压实验的加热功率与实验温度成正相关:加热功率越大,实验温度越高。利用加热功率来表征实验温度的方法即功率测温。功率测温的一个先决条件是针对特定实验仪器、特定高压实验组装、特定实验温度-压力范围,已知其加热功率与实验温度的函数关系。由于变量较多,这一先决条件通常难以满足,所以限制了功率测温的广泛应用。另外,功率测温要求进行不同实验时高压设备处于理想、完美、可重复状态,要求高压实验组装中的所有部件材质一样且尺寸相同,极端情况下甚至要求实验样品与建立加热功率、实验温度函数关系时所用的实验样品相同(成分、结构、粒度等)。显然这些条件很难同时满足,功率测温的准确性很难保障,因此,功率测温通常用于对温度测量准确度要求相对不高的材料合成实验,或者用于粗略估计热电偶已损坏的大压机高压实验的实验温度^[38-39]。

对在QuickPress型非顶载式活塞-圆筒压机上进行的实验结果统计表明,在一定的实验压力下,实验温度与加热功率的对应关系并不简单。当实验温度相同时,加热功率可能在较大范围内变化,这一点在高温时尤其明显[图6(a)]。在一定的加热功率下,随着实验压力的升高,实验温度有降低的趋势,说明压力较高时,加热器加热效率相对较低[图6(a)]。这与其他研究人员在不同高温高压实验装置上获得的结果^[17,40]一致。此外,在某一实验压力下,如果实验温度低且变化范围较小,实验温度



图(a)中油压与实验压力对应关系为:1 650~2 000 psi,1.20~1.45 GPa;2 400~2 650 psi,1.75~1.93 GPa;2 800~3 300 psi,2.04~2.40 GPa。其高压实验使用由NaCl盐筒、硼硅玻璃管、石墨管构成的13 mm直径高温实验组装。图(b)高压实验使用由NaCl盐筒、石墨管构成的13 mm直径低温实验组装。所有实验数据引自加拿大西安大略大学地球科学系Michael E. Fleet教授实验室

图6 非顶载式活塞-圆筒压机高压实验中加热功率与实验温度的函数关系

Fig. 6 Function Relationship Between Experimental Temperature and Heating Power Observed from High-P Experiments on the Non-end Loaded Piston-cylinder Apparatus

与加热功率的对应关系相对简单,具有较好的函数关系[图 6(b)],因此,可以通过加热功率比较准确地估算实验温度。

实验温度与加热功率的这种不严格对应性可能与不同压力下加热器的电阻变化有关,也可能受高温、实验时间等因素影响。因此,功率测温有可能产生较大的偏差,仅适用于温度测量精度要求不高、保温时间不长的高温高压实验。

2.2 热电偶测温

在需要对温度进行精确测量与控制的高压实验中,考虑到便捷性和准确性,通常采用热电偶来测量温度。一般情况下,将热电偶的测量端置于加热器中心,其导线沿加热器的轴向延伸,然后从加热器的顶端引出,从而获得与温度有关的信号,实现温度测量。这种热电偶布置方式可以避免在加热器壁上打孔,减少其对加热器内部温度分布的影响^[1,17,24]。

热电偶测温首先需要注意的是,热电偶种类很多,其选取通常由实验组装特点、样品特点、温度、压力、氧逸度等条件来决定;其次,热电偶直接测量的是热电动势,通过一系列转换后才能给出温度值,因此,其准确性依赖于原始温标的准确性;最后,由于热电偶加工工艺的区别和个体差异(包括材料内部的机械应力、化学成分的细微差异等),每一批次的热电偶在使用前应进行标定。鉴于热电偶测温在高温高压实验中的重要性,本文对热电偶的相关性质进行详细论述。

2.2.1 基本原理

塞贝克(Seebeck)效应:塞贝克于 1826 年发现将两种不同成分的导体(金属或合金)两端接合成回路,当接合点的温度不同时,在回路中就会产生热电动势(EMF)。该热电动势的表达式为

$$\epsilon = \int_{T_r}^{T_h} \alpha dT \quad (1)$$

式中: ϵ 为回路中产生的热电动势; T_r 和 T_h 分别为冷端和热端的温度值; α 为塞贝克系数,与压力、温度和成分等因素相关。

帕尔帖(Peltier)效应:两种不同成分的导体构成闭合回路,当回路中存在直流电流时,两个接头之间将产生温差。帕尔帖效应可以视为塞贝克效应的反效应,其表达式为

$$\Pi_{AB}I = dQ/dT \quad (2)$$

式中: dQ/dT 为单位时间内产生的热量; I 是电流; Π_{AB} 为两种不同成分导体之间的帕尔帖热电动势。

汤姆逊(Thomson)效应:同一种成分的金属中

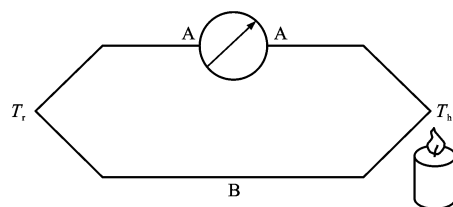
温度不均匀时,高温端的自由电子比低温端的自由电子动能大,自由电子从高温端向低温端扩散,在低温端堆积,从而在导体内形成电场,在金属棒两端形成热电动势。这种自由电子扩散作用一直持续到电场力对电子的作用与电子的热扩散平衡为止。其表达式为

$$\epsilon_m = \int_{T_r}^{T_h} \sigma dT \quad (3)$$

式中: ϵ_m 为金属中产生的热电动势; σ 为汤姆逊系数,与压力、温度和成分等因素相关。

从图 7 可以看出,塞贝克热电动势是材料 A、B 的帕尔帖热电动势和汤姆逊热电动势共同作用的结果。其表达式为

$$\epsilon_{AB} = (\Pi_{AB})_{T_h} - (\Pi_{AB})_{T_r} + \int_{T_r}^{T_h} \sigma_A dT - \int_{T_r}^{T_h} \sigma_B dT \quad (4)$$



A、B 为热电偶的两根导线

图 7 热电偶测温示意图

Fig. 7 Schematic Diagram for Thermocouple Temperature Measurement

由材料 A、B 所组成的回路构成了热电偶,其热电动势(ϵ_{AB})是塞贝克效应的直接结果,也可以视为帕尔帖效应和汤姆逊效应的叠加。

2.2.2 相关标准及分度表

1990 年国际温标 ITS-90^[41] 实施后,国际电工委员会(IEC)发布了与其相适应的一系列国际标准,其中与热电偶相关的包括《热电偶参考表(IEC60584-1—1995)》《热电偶允差(IEC60584-2—1982)》及《热电偶允差修改 1(IEC60584-2AMD1—1989)》等。S 型和 R 型热电偶的新分度表是以意大利、美国、英国、中国等 8 个国家的测试数据为依据制定的;B、J、T、E、K、N 型热电偶的新分度表是在上一版的基础上,进行数学变换导出的,计算工作由美国标准与技术研究院(NIST)完成。

根据国际电工委员会发布的相关国际标准与相应规定,美国、日本等国家制定了自己的热电偶国家标准,中国也制定了一系列相应的国家标准(GB/T 16839.1—1997 等),规定了若干种热电偶的型号、

材料组成和分度表。

热电偶分度表建立了不同热电偶的热电动势与温度之间的函数关系,即对应的热电偶多项式。利用其正多项式可从一个已知温度求出热电动势,利用其逆多项式可从一个已知热电动势求出温度。

2.2.3 热电偶选取

在高温高压实验中,考虑到各方面的因素,在了解不同加热器所导致的温度梯度(表 1)、不同型号热电偶性质(表 2)的基础上,选择不同热电偶,以达到实验中的温度测量要求。

表 1 多面顶压机高压实验中不同加热器所导致的温度梯度

Tab. 1 Temperature Gradients in High Pressure Experiments on Multi-anvil Press Caused by Different Heaters

输出温度/℃	输出压力/GPa	材料	形状	长度/mm	外径/mm	内径/mm	中央加厚部分内径/mm	中央加厚部分长度/mm	温度梯度/(℃·mm ⁻¹)	实验标定方法	文献来源
		LaCrO ₃	直筒型	7.2	2.3	1.5			200	矿物温度计	[33]
2 200	12.0	LaCrO ₃	正阶梯型		3.2	2.5	2.2	3.1	70	矿物温度计	[33]
	12.0	LaCrO ₃	正阶梯型						50	矿物温度计	[33]
2 000	5.0	石墨	正阶梯型	13.7	3.0	2.6	2.3	4.2	25	矿物温度计	[33]
1 500	7.0	石墨	正阶梯型	13.7	4.0	3.6	3.3	4.2	20	矿物温度计	[33]
		石墨	直筒型	13.7	3.0	2.6			100	矿物温度计	[42]
		LaCrO ₃	直筒型						43	矿物温度计	[42]
		Re	直筒型						80	矿物温度计	[42]
1 400	3.0	石墨	直筒型	24.5	5.0	3.5			27	多热电偶	[17]
535	2.0	不锈钢	直筒型	32.0	12.0				25	多热电偶	[43]
1 500	7.5	石墨	直筒型	11.0	3.0				200	矿物温度计	[10]
1 500	7.5	石墨	正阶梯型	11.0	3.0				50	矿物温度计	[10]

表 2 常用热电偶的型号、材料与应用环境

Tab. 2 Type, Material and Applicable Environment of Common Thermocouples

IEC 代码	正极	负极	塞贝克系数	温度范围/℃	标准误差/℃	注释环境(裸线)
J	Fe	Ni-55%Cu	50.2(0℃)	-210~1 200	1.1~2.9	还原、真空、惰性环境,限制用于高温还原环境
K	Ni-10%Cr	Ni-3%Si	39.4(0℃)	-270~137	21.1~2.9	清洁的氧化和惰性环境,限制用于真空或还原环境
T	Cu	Ni-55%Cu	38.0(0℃)	-270~400	0.8~2.9	轻度氧化、还原、真空或惰性环境
E	Ni-10%Cr	Ni-55%Cu	58.5(0℃)	-270~1 000	1.7~4.4	氧化或惰性环境,限制用于真空或还原环境
N	Ni-14.4%	Ni-4.4%		270~1 300		K 型备选产品,更适高温环境
	Cr-1.4%Si	Si-0.1%Mg				
R	Pt-10%Rh	Pt	11.5(600℃)	-50~1 768	1.4~3.8	氧化或惰性环境,注意防止污染;高温
S	Pt-13%Rh	Pt	10.3(600℃)	-50~1 768	1.4~3.8	氧化或惰性环境,注意防止污染;高温
B	Pt-30%Rh	Pt-6%Rh	6.0(600℃)	0~1 820	4.4~8.6	氧化或惰性环境,注意防止污染;高温
C	W-5%Re	W-26%Re	19.5(600℃)	0~2 320		真空、惰性、氢气环境
D	W-3%Re	W-25%Re		0~2 320		真空、惰性、氢气环境

选取热电偶首先要考虑的是其量程,即适用温度范围。通过查阅热电偶不同材料导线的熔点(表 3),依据使用温度不超过该热电偶两导线的较低熔点这一标准,可以大致确定不同热电偶的适用温度范围。比如,J 型热电偶两导线的熔点分别为 1 490℃(Fe)及 1 220℃(Ni-55%Cu),那么 J 型热电偶的最高适用温度不能接近 1 220℃(表 2)。当使用温度接近某热电偶两导线的较低熔点时,热电

偶的相关性质可能变得非常不稳定,再加上高压实验中各种不利偶然因素^[44],该热电偶可能容易出现熔断及给出虚假温度读数等现象,导致温度测量失败。因此,某热电偶的最高使用温度范围以不超过其两导线较低熔点的 80%~90%为佳,或者实验人员应参考表 2 保守使用热电偶。另外,由于热电偶导线的熔点随压力发生变化,所以建议实验人员搜索相关信息,结合实验压力,合理选择热电偶。

表3 不同材料热电偶导线的物理性质

Tab. 3 Physical Properties of Different Materials of Thermocouples Conductor

材料	熔点/ ℃	电阻率/ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	温度系数/ ℃	热膨胀 系数/℃	100℃时的导热率/ ($\text{cal} \cdot \text{cm} \cdot$ ($\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{℃}^{-1}$))	20℃时的 比热/($\text{cal} \cdot$ ($\text{g} \cdot \text{℃}^{-1}$))	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	抗张强度 (已退火)/ MPa	磁吸 引力
Fe	1 490	8.6	65.0×10^{-4}	11.7×10^{-6}	0.162 0	0.107	7.86	345	强
Ni-55%Cu	1 220	48.9	-0.1×10^{-4}	14.9×10^{-6}	0.050 6	0.094	8.92	552	无
Cu	1 083	1.6	43.0×10^{-4}	16.6×10^{-6}	0.900 0	10.092	8.92	241	无
Ni-10%Cr	1 427	70.0	4.1×10^{-4}	13.1×10^{-6}	0.046 0	0.107	8.73	655	无
Ni-14.4%Cr-1.4%Si	1 420	97.4	13.3×10^{-4}		0.035 8	0.110	0.31	690	无
Ni-3%Si	1 330	32.5	12.1×10^{-4}		0.066 4	0.120	0.31	621	无
Pt-13%Rh	1 860	19.0	15.6×10^{-4}	9.0×10^{-6}	0.088 0		19.61	317	无
Pt-10%Rh	1 850	18.4	16.6×10^{-4}	9.0×10^{-6}	0.090 0		19.97	310	无
Pt	1 769	9.8	39.2×10^{-4}	9.0×10^{-6}	0.171 0	0.032	21.45	138	无
Pt-30%Rh	1 927		13.3×10^{-4}				17.60	483	无
Pt-6%Rh	1 826		20.6×10^{-4}				20.55	276	无

选取热电偶另一重点考虑的因素是其使用环境。Pt-Rh型热电偶及W-Re型热电偶是高温高压实验中最常用的两种热电偶^[45-47]。如果实验组装中的氧逸度较高,一般要选取抗氧化的Pt-Rh型热电偶(R、S、B型),反之应选取W-Re型热电偶(C、D型);如果实验组装中的压力状况接近静水压,一般可选取较软的Pt-Rh型热电偶,反之应选取抗张强度大的W-Re型热电偶。特殊情况下,如压力较高的多面顶压机实验中,需要使用同类型热电偶导线绕成的螺线管状保护套,防止热电偶导线被拉断而导致测温失败^[48]。

一般情况下,由于高温高压实验中的一些因素会导致测温的准确度远远超过热电偶允差,所以选取热电偶类型时不必过于拘泥其标准误差或者更大的塞贝克系数(塞贝克系数越大,该热电偶的热电动势随温度变化越大,测温更准确)。

2.2.4 压力影响

热电偶分度表的标定是在常压下进行的,没有考虑高压对热电偶的热电动势与温度关系的影响。由于塞贝克系数不仅与温度和成分等因素有关,而且与压力有关。高压下热电偶的读数与实际实验温度有差异,进而会影响温度测量的准确性。目前,压力对热电偶热电动势与温度关系影响的理论研究工作还很少,而相关实验研究工作相对要多一些^[33,44,49-54]。

诺贝尔奖获得者、哈佛大学 Bridgman 教授最早开展压力对热电偶测温影响的实验研究^[49]。实验将两根完全相同的热电偶导线置于完全相同的温

度场中,高温端温度为100℃,两导线直接连通,低温端温度为0℃,两导线分别与电位计相连。实验中最重要的是,一根热电偶导线处于高压环境,而另一根热电偶导线处于常压环境,通过测量热电动势而直接获得压力的影响。Birch 利用类似的设计直接测量了压力对热电偶的影响^[50];美中不足的是,其实验中两根热电偶导线的冷端温度不一致,实验结果不可靠^[51]。随后,Bundy 测量了8种金属导线的热电动势受压力影响的情况(实验压力和温度分别达7.2 GPa、130℃)^[51];Getting 等测量了K、S型热电偶受压力影响的绝对值(实验压力和温度分别达3.5 GPa、1 000℃)^[52];Nishihara 等使用先进的X光同步辐射方法来测量导线上的压力,直接获得了压力对K型热电偶镍铬合金导线和铝导线的影响(实验压力和温度分别达7 GPa、600℃)^[54]。总之,直接实验测量压力对热电偶的影响还局限在有限的温度和压力条件下。实验结果表明,在有限的温度和压力范围内,压力对热电偶的影响有限。比如,在压力和温度分别达7 GPa、600℃条件下,K型热电偶的温度校正值仅为0℃~3℃^[54]。但是,考虑到地球内部的压力和温度情况,有必要拓宽直接测量压力对热电偶影响实验工作的压力和温度范围。

实验研究压力对热电偶影响的另一种方法是将两根或者两根以上的不同热电偶导线放置于相同的压力和温度下,然后对比它们的热电动势^[11,33,44]。这一方法的技术要求相对要低一点,且可以应用到比较宽广的压力和温度范围。其缺点是实验中的偶

然因素比较多,且无法真正确立压力对某一热电偶测温的影响。

2.2.5 其他影响因素

除了压力以外,影响热电偶测温的因素还有很多。热电偶本身的材料和性质、与其他媒介物质的反应情况、在媒介物质中的扩散情况等都可能影响热电偶测温的准确性。另外,由于热电偶加工工艺的区别和个体差异(材料内部的机械应力、化学成分的细节差异等),不同批次的同一热电偶也可能给出不同温度读数。

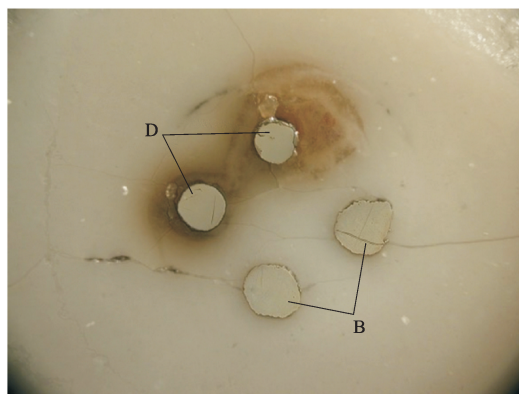
外部因素主要包括压力、温度、氧化-还原环境等实验条件,以及同步辐射实验中辐射对热电偶测温热电动势的影响^[55-56]等。此外,热电偶所穿过区域的温度梯度也是影响其测温热电动势的一个重要因素^[57]。因此,在高温高压实验中,热电偶的选择常常是由热电偶本身的材料、性质与外部的实验条件来综合匹配的。

热电偶的保护也是需要考虑的因素之一。在高温高压的极端环境下,热电偶需要在应力作用下保存完好,与实验组装部件之间保持绝缘且不发生化学反应^[58],因此,在使用热电偶测温时,需要考虑热电偶的拉伸性和延展性、与实验组装部件之间的物理和化学上的隔离。大压机高温高压实验中,常用到耐高温、化学性质稳定、 Al_2O_3 或 MgO 材质的保护套来保护热电偶。

在活塞-圆筒压机上,对 B、D 型热电偶进行对比研究,探讨实验氧化-还原环境对它们的潜在影响。利用活塞-圆筒压机进行高温高压实验时,由于实验压力较低,实验组装中的某些固态部件不一定完全屈服、压实(特别是热电偶的 Al_2O_3 保护套),从而为外部空气进入高压下的实验组装提供了机会,有可能氧化热电偶。本文实验使用耐氧化的 B 型热电偶来控制温度,D 型热电偶仅是研究对象,总共进行两次实验(D81、D82),实验压力为 1.1 GPa,温度为 1 340 °C,时间约为 50 h,其他实验细节见文献^[59]。实验 D81 与 D82 组装仅有一点不同:实验 D82 组装中使用了耐高温的强力胶水来封堵热电偶导线与热电偶 Al_2O_3 保护套之间的缝隙,实验 D81 组装中没有采取这一措施。

因为实验 D81 组装中的 B、D 型热电偶的读数差值明显,所以仔细检查了实验后的热电偶,发现 B 型热电偶总体上没有显著变化,但是 D 型热电偶已严重氧化,其严重程度甚至有可能波及到 B 型热电偶(图 8)。加热功率(由 B 型热电偶控制)、D 型热

电偶的热电动势、B 型与 D 型热电偶记录温度差值随实验时间的变化情况见图 9。在 1 400 °C 的条件下,加热功率随时间的变化曲线呈反“S”型[图 9(a)]:刚开始的加热功率有小幅增加,然后长时间总体平稳,但在实验快结束时急剧上升。刚开始时的小幅功率上升非常常见,反映了实验开始时实验组装在高温高压下的再平衡与调整;实验快结束时的功率急剧上升很不平常,最可能的原因是 D 型热电偶的严重氧化影响了 B 型热电偶的控温(图 8)。对于 D 型热电偶来说,尽管实验温度在大部分时间里是 1 400 °C,其热电动势却随实验时间一直线性上升,表明其氧化程度越来越严重[图 9(a)]。随着实验时间延长,D 型热电偶的氧化程度增加,其读数偏离实验温度的程度也增加,因此,B 型与 D 型热电偶读数差值随实验时间呈线性增加,最高达到约 250 °C[图 9(b)]。利用二辉石温度计估算了实验 D81 的温度,其值为 $(1\ 370 \pm 30)$ °C,表明 B 型热电偶对实验进行了有效控制,D 型热电偶的热电动势不可靠。

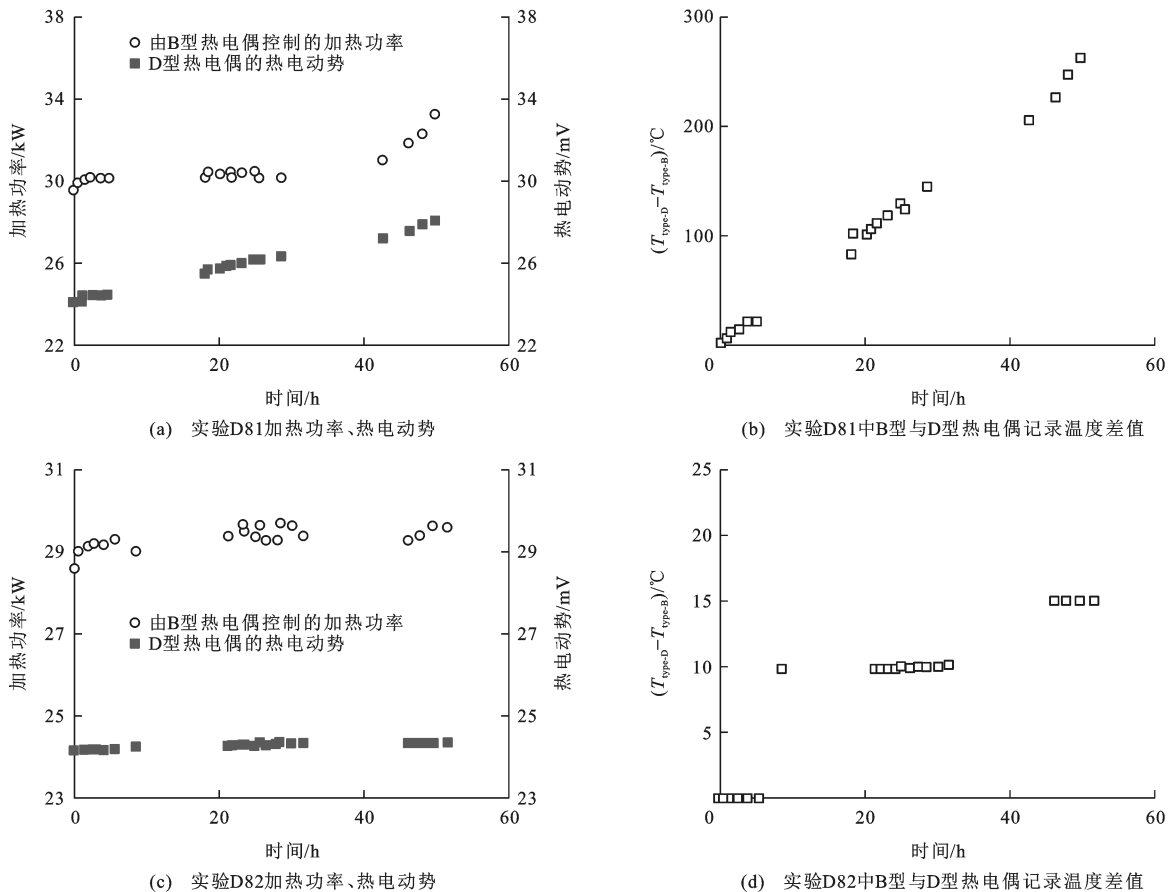


D 型热电偶的导线周围有明显的棕色晕圈,指示 D 型热电偶在实验中遭受了强烈的氧化;实验在澳大利亚国立大学地球科学学院的顶载式活塞-圆筒压机上完成

图 8 活塞-圆筒压机实验 D81 结束后回收的 B、D 型热电偶反射光照片

Fig. 8 Reflected Light Photograph of Types B and D Thermocouples Recovered from the Piston-cylinder Press Experiment D81

相对地,实验 D82 中的强力胶水有效切断了空气进入高压实验组装,从而保护 D 型热电偶不被氧化,因此,D 型热电偶的热电动势随时间没有大的变化[图 9(c)],两种热电偶的最大温度差值约为 15 °C[图 9(d)].这与其他研究者在不同的高温高压装置上所得到的结果大致一致。Walter 等曾经进行过类似的实验,他们发现在 1 000 °C、9 GPa 实验条件下,S 型和 D 型热电偶的测温结果可相差 30 °C^[33]。



$T_{\text{type-D}} - T_{\text{type-B}}$ 表示B型与D型热电偶记录温度差值;所有实验在澳大利亚国立大学地球科学学院的顶载式活塞-圆筒压机上完成

图9 活塞-圆筒压机实验D81及D82加热功率、热电动势及B型与D型热电偶记录温度差值随实验时间的变化

Fig. 9 Variations of Experimental Time with Heating Power, Thermoelectric Power and Temperature Difference Between the Readings of Types B and D Thermocouples for the Piston-cylinder Press Experiments D81 and D82

综上所述,热电偶测温可能受很多因素的影响,有时候这些影响还可能非常大,必须加以重视。

3 大压机高压实验中的温度梯度

3.1 产生原因

理想情况下,如果高压实验中的加热器无限长、直径无限小、各点功率密度相同,其内部各个部位将温度相同,不存在温度梯度。然而由于加热器长度有限,并具有一定直径,而且各点功率密度不可能完全一致,其内部各个部位温度也就不可能相同,一定的温度梯度不可避免。为减小温度梯度,加热器中充填有一定量的绝热材料(同时也是传压介质),然而绝热材料无法完全隔绝热量的散失,从而也可能导致一定的温度梯度。另外,出于仪器保护的需要,加热器两端的温度不能太高,不能与加热器中心温度一致,因而高温高压实验中需要一定的温度梯度。因此,对于高温高压实验组装中的温度梯度而言,工作重点不是彻底消除可能的温度梯度,而是如何精

确了解并合理利用温度梯度。

3.2 测量方法

高压实验组装中温度梯度的测量方法主要有实验方法和数值模拟法两种。

实验方法又可细分为多热电偶法、矿物生长法(如尖晶石层生长测温法)、矿物温度计法(如二辉石温度计法)等。多热电偶法能在相对较宽的温度、压力范围内直接精确地测量实验组装内的温度分布,尖晶石层生长测温法适合于对较高温度下温度梯度的高空间分辨率、高精度测定,二辉石温度计法则适合于对较高温度条件下、较小空间(如样品仓大小的空间)内温度梯度的高空间分辨率、高精度测定。

数值模拟法一般是指采用有限元差分或者傅里叶热传导方程,根据实验组装内各种材料热力学性质、数据,计算模拟高压实验组装内的温度分布情况。本文不对数值模拟法做详细论述,相关记述可见文献[58]、[60]~[64]。

3.2.1 多热电偶法

多热电偶法是标定高压实验组装内温度梯度最

传统、最直接的方法。该方法利用布置在高压实验组装中不同位置的多支热电偶,直接测量这些位置的温度,从而获得温度分布情况^[17,43,64-68]。

常见的多支热电偶布局方式是:将一支热电偶的热端置于高压实验组装中加热器的中心,控制实验温度;将另一支或几支热电偶的热端置于离加热器中心有一定距离的位置上,测量这些位置的温度^[17],从而获得温度梯度信息。然而,相比于一般只有一支热电偶的常规高温高压实验,多热电偶温度测量实验中引入了额外的热电偶,这不可避免地会影响高压实验组装中的温度分布。为了尽可能地消除这种影响,Masotta 等对同一高压实验组装进行多次温度标定实验,每次将热电偶放置在不同位置进行温度测量,进而获得高压实验组装内部的温度分布情况^[68]。多热电偶法简单易行,也可以与其他方法联用。比如,Walter 等同时使用了多热电偶法和二辉石温度计法,相互验证温度测量结果^[33]。

多热电偶法的可能误差来源有:热电偶测温本身有误差(参考前面论述);额外热电偶引入对高压实验组装中温度分布情况有影响(额外热电偶的金属导线会形成额外的高热导通道);这种实验中通常不放实验样品,影响高压实验组装中的温度分布情况(样品仓一般是具有高热导率的金属)。

3.2.2 矿物生长法(尖晶石层生长测温法)

因为熔点高,在宽广温度、压力范围内结构稳定,难与其他物质发生化学反应,MgO 和 Al_2O_3 材质的实验部件在大压机实验组装中普遍使用(常用作填隙材料、绝缘材料或者热电偶保护材料等)。高温下由这两种材质构成的实验部件接触时,它们会发生反应而在接触带形成尖晶石层(成分为 $MgAl_2O_4$)。相关研究表明,该反应的速率与温度密切相关^[69-71]。Van Westrenen 等给出了尖晶石层厚度(Δx)与压力、温度、反应时间(t)的函数关系^[71]。其表达式为

$$\Delta x = \sqrt{(5.3 \pm 0.3) \times 10^8 \exp\left(-\frac{(33200 \pm 2188) + (1424 \pm 75)P}{T}\right)} t \quad (1)$$

因此,通过光学显微镜或扫描电镜测量高压实验组装中某处尖晶石层的厚度,就可以利用该公式计算出该点所对应的温度。由于 MgO 和 Al_2O_3 材质的实验部件常沿加热器轴向贯穿整个高压实验组装,所以利用这种方法可以相对容易地获得整个加热器内轴向的温度分布信息。

这种方法的误差来源可能有:计算公式本身有误差;尖晶石层的厚度测量有一定误差;实验压力有误差,

特别是不同实验室之间的压力标定不可能完全一致,有时还差别较大^[72]。相关活塞-圆筒压机高压实验组装温度梯度研究表明,在 1.0 GPa、1 400 °C 条件下,这种方法的总体误差大约为 ± 15 °C^[63]。

3.2.3 矿物温度计法(二辉石温度计法)

在多相平衡共存体系中,某些相成分通常随温度发生有规律的变化。通过在不同温度下进行相平衡实验及分析相关相成分,可以对这种变化规律进行标定,从而建立成分与温度的函数关系方程(常用地质温度计就是根据这种方法而建立的)。

二辉石温度计是一种常用的地质温度计,它在大压机高压实验组装中温度分布的研究有非常广泛的应用^[33,42,73]。Nickel 等研究认为 CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 体系中共存的单斜辉石、斜方辉石的成分是温度、压力的函数^[74]。其表达式为

$$T = (1616.67 \pm 14.7) + (287.935 \pm 5.5) \ln K_D + (2.933 \pm 0.25)P \quad (2)$$

$$K_D = \left[\left(1 - \frac{n(Al)}{2}\right) (1 - n(Ca)) \right]_{cpx} / \left[\left(1 - \frac{n(Al)}{2}\right) (1 - n(Ca)) \right]_{opx} \quad (3)$$

式中: $n(\cdot)$ 为元素原子数;带下标 cpx、opx 的变量分别为单斜辉石和斜方辉石的对应变量。

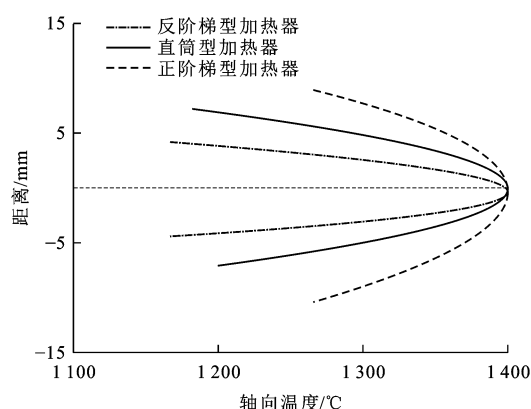
因此,通过测量高温高压实验样品不同部位、相邻两种辉石的化学成分,可以计算得出该位置的温度,进而得到样品仓内的温度分布信息。

这种方法的缺点主要有:需要特定的多相体系;各相之间需要达到化学平衡(温度较低时,实验时间通常较长);需要进行大量而准确的成分分析。这种方法的误差来源主要有:温度计算公式本身有误差;相关相是否达到化学平衡;相关相成分分析有误差;压力标定有误差^[74-75]。相关多面顶压机高压实验样品仓的温度梯度研究表明,在 21 GPa、1 600 °C 条件下,这种方法的总体误差大约为 ± 50 °C^[24]。

3.3 常见温度梯度

高压实验中的常见温度梯度如图 10 所示(活塞-圆筒压机、13 mm 高压实验组装 NaCl 盐筒+硼硅玻璃管+直筒式石墨管^[69])。在轴向上,温度在石墨管中心达到最大值,往石墨管两端迅速降低;石墨管中部的热点区域(温度变化不超过 ± 10 °C) 的长度约为 7 mm。热点区域径向温度的变化范围约为 30 °C,靠近石墨管的位置温度较高,中心位置温度相对较低。由此可以预测:当实验中加热器为正阶梯型时[图 5(b)],其中部的热点区域会扩大,往其两端温度降低的幅度会变小;当实验中加热器为

反阶梯型时[图 5(c)],相关情况刚好相反(图 10)。



图件引自文献[69],有所修改;实验编号为 No. 27,
实验温度和压力分别为 1 400 °C、2.5 GPa;
纵坐标原点代表加热器的轴向中点

图 10 不同类型加热器轴向温度分布

Fig. 10 Temperature Distribution Along the Axial Direction of Different Heaters

表 3 列举出了一系列不同实验组装、温度、压力下的温度梯度绝对值。从表 3 可以观察到压力恒定时,温度升高会明显缩短热点区,增加温度梯度。上述结果与 Boyd 等得到的温度升高导致温度梯度变陡、热点区收缩的结论^[15,17,64]一致。何强等在 3~4 GPa、400 °C~1 400 °C 进行了多组实验,用于标定温度恒定时压力对温度梯度的影响,发现 4 GPa 下温度梯度与 3 GPa 下的大致相同,在研究压力范围内,压力对温度梯度的影响不明显^[17]。总而言之,温度和压力的变化对高压实验组装内部的热峰位置、热点区大小以及温度梯度均有影响,其中温度因素最为明显。

最近,利用矿物温度计法对北京大学高温高压实验室适用于 CS-IV 6×14 MN 型六面顶压机的高温实验组装(BJC-11)内的温度梯度进行了进一步研究^[12,17]。所用实验组装如图 11(a)所示,其最主要的特点是大尺寸铂金样品仓(直径 5 mm,长度约 8 mm)。实验共进行了两次,实验压力均为 3 GPa,实验温度分别为 1 400 °C(实验 LMD664)和 1 200 °C(实验 LMD665),实验保温时间为 24 h。实验采用 C 型热电偶(W5Re-W26Re)进行温度控制。实验初始物质(Starting Material)为质量比 1:1 的顽火辉石(Mg₂Si₂O₆)和透辉石(CaMgSi₂O₆)的均匀混合物,混合前二者曾在 1 atm、1 000 °C 条件下加热 24 h。实验产物分别通过光学显微镜、扫描电镜(SEM+EDS,型号为 FEI Quanta 650 FEG)、电子探针(EMPA,型号为 JEOL JXA-8230)进行表征;

电子探针采用 WDS 模式,分析条件为电压 15 kV、电流 10 nA、束斑直径 1 μm,与 Hu 等的分析条件^[76]一致。实验结果见图 11。

由图 11(a)看出,石墨加热器的有效加热长度大致为 24.5 mm,其几何中心(或者说理想状况下的温度最高点)位于铂金样品仓几何中心偏上约 1 mm 至 2 mm 的位置,显然与热电偶测温端的位置不重合,因此,石墨加热器几何中心点的温度要高于热电偶的控制温度(1 400 °C 或者 1 200 °C)。根据何强等的研究结果(石墨加热器中部的温度梯度约为 27 °C·mm⁻¹)^[17],推测二者温度差应该约为 100 °C。

图 11(d)、(e)为实验产物的代表性电子背散射照片。从图 11(d)、(e)可以看出,实验产物由相对亮度不同的两种相组成。1 400 °C 实验的产物颗粒大小均匀,颗粒边界清楚,暗示该实验达到了比较好的化学平衡;1 200 °C 实验的产物颗粒大小变化较大,颗粒边界相对模糊,暗示该实验的化学平衡状态相对较差。进一步分析表明,浅色相为透辉石,深色相为顽火辉石,其平均成分分别为:1 400 °C 实验产物中透辉石为 Ca_{0.650(47)}Mg_{1.335(52)}Al_{0.009(1)}Si_{2.006(10)}O₆(由 41 次电子探针分析结果计算的平均值),顽火辉石为 Mg_{1.912(11)}Ca_{0.084(10)}Al_{0.008(1)}Si_{1.995(8)}O₆(由 39 次电子探针分析结果计算的平均值);1 200 °C 实验产物中透辉石为 Ca_{0.812(54)}Mg_{1.180(50)}Al_{0.010(1)}Si_{1.996(5)}O₆(由 34 次电子探针分析结果计算的平均值)、顽火辉石为 Mg_{1.963(30)}Ca_{0.047(13)}Al_{0.008(1)}Si_{1.989(10)}O₆(由 34 次电子探针分析结果计算的平均值)。显然,1 400 °C 实验中相成分要均匀一些。

通过分析不同样品仓位置、相邻的透辉石与顽火辉石颗粒成分,结合透辉石-顽火辉石的 Ca 分配温度计(温度计的误差为 ± 25 °C)^[77],得到了 1 400 °C 和 1 200 °C 实验样品仓中的温度分布情况[图 11(b)、(c)]。由于加热器的几何中心偏离样品仓几何中心,热电偶的实验控制温度相对较低(分别为 1 400 °C、1 200 °C)。由热电偶测温端往样品仓方向,实验的实际温度升高,并大约在加热器几何中心位置达到最大值(分别为 (1 450 ± 25)°C、(1 250 ± 25)°C);假设加热器几何中心附近存在一个长约 2 mm、温度梯度极低的热点(Hot Spot)区域;由加热器几何中心位置往样品仓的另一端方向,实验的实际温度降低,并在样品仓的另一端达到最小值(分别为 (1 350 ± 25)°C、(1 150 ± 25)°C)。由此可见,实验样品仓中的温度梯度大约为 20 °C·mm⁻¹,与何强等的研究结果^[17]大致相当,或者说略小一

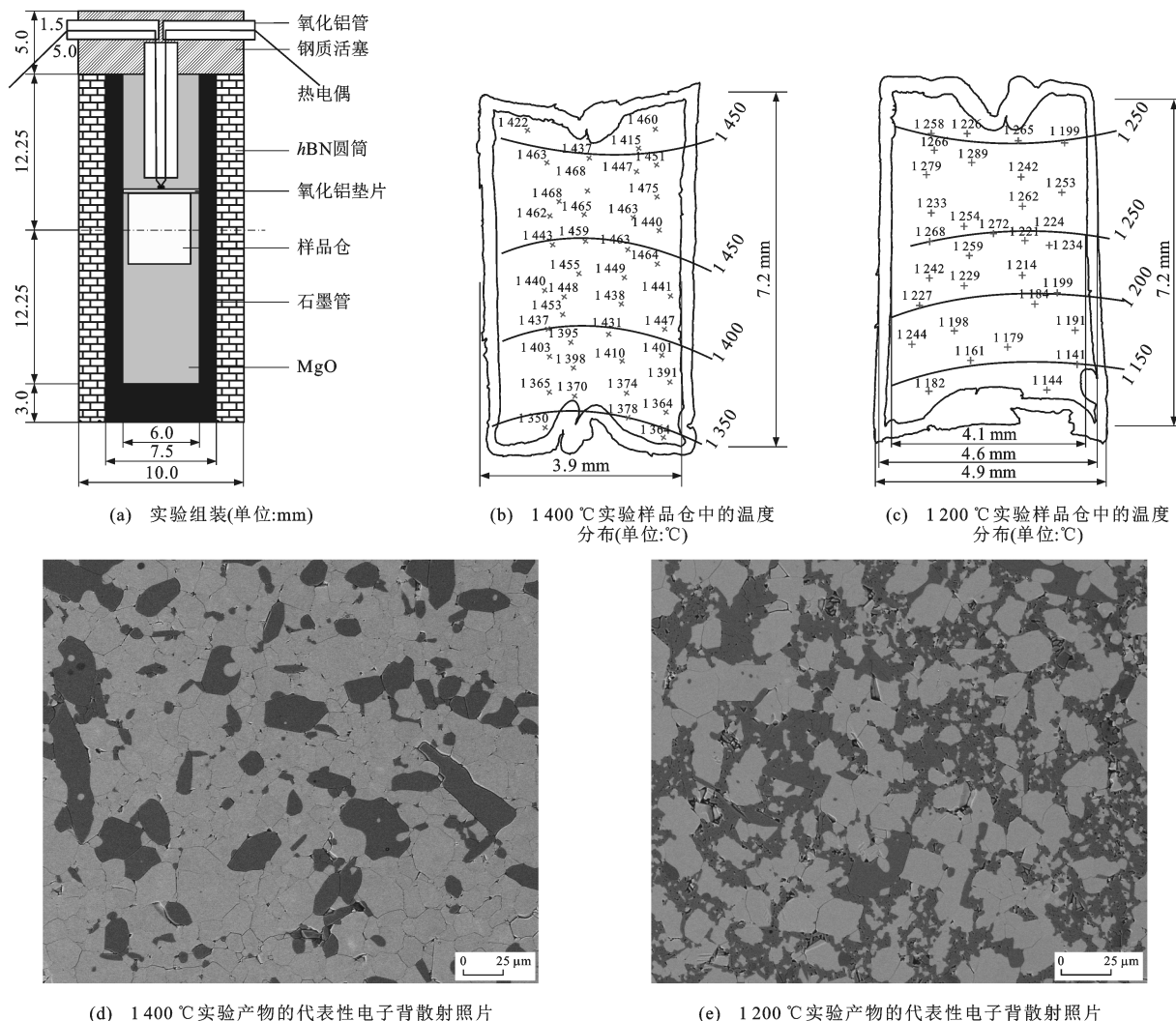


图 11 六面顶压机新高温实验组装的温度梯度

Fig. 11 Temperature Gradients in the New High-T Experimental Assembly for the Cubic Press

些,这可能是实验中引入了大量高热导率的铂金造成的^[64]。

3.4 减小温度梯度的方法

一般情况下,要确保高压实验样品处于相对均匀的温度场中,使样品不同部位的温度相同,那么,减小实验样品用量、缩小样品仓尺寸是一个直接而有效的方法。但是考虑到有些研究可能需要比较多的样品,这时除了在相同实验条件下进行多次实验、从而获得足够多样品这一方法外,还可以对高压实验组装进行一定改造,减小实验组装中温度梯度,扩大热点区域范围,从而达到一次合成较多样品的目的。

3.4.1 加热器的改变

改变加热器的尺寸是常用的方法。在大压机实验中,如果加热器的形状为直筒型,为达到扩大热点区域范围的目的,一个有效的方法是增大加热器的长度与直径之间的比例。直筒状加热器的长度与直

径之比是一个影响温度梯度的重要参数,比值越大,温度梯度越小^[17,78-79]。在Turkin设计的活塞-圆筒压机高压实验组装中,这一数值可达10:1^[80]。Walter等系统研究了多面顶压机高压实验组装中直筒状加热器的温度梯度^[33]。长13.7 mm、内径2.6 mm的石墨管中心的温度梯度约为100 °C·mm⁻¹;长7.2 mm、内径1.5 mm的LaCrO₃加热器中心的温度梯度约为200 °C·mm⁻¹(表1)^[80]。

第二种方法是改变加热器的几何形状。制作阶梯状或锥形石墨管^[33,62,78],相对增加加热器中部的厚度,进而改变石墨管轴向电阻的分布,减少中部的发热量,从而加宽热点区域,这样就在减小温度梯度的同时保证足够大的样品尺寸。Walter等尝试将0.2 mm厚的石墨管中部的厚度增加0.15 mm,使纵向温度梯度由原来的100 °C·mm⁻¹变为约25 °C·mm⁻¹(表3)^[33]。

第三种方法是改变加热器的材质。在不改变加热器尺寸与几何形状的前提下,可以使用电阻与温度成强反比关系的材料做加热器。由于实验组装中的温度梯度,加热器两端的温度相对较低,该部位的电阻相应较高,可以产生更多的热量,从而在一定程度上可以降低温度梯度。

3.4.2 实验组装其他部分的改变

要降低高压实验组装中样品仓内温度梯度,还可以采取很多措施。①将加热器两端的保温材料更换为导热性能更低、保温性能更好的材料,减小实验组装两端热量的流失^[62,81-82],将实验组装中大部分温度梯度集中到这些保温材料中,从而减小样品仓内的温度梯度。②将加热器中部的保温材料更换为导热性能更高的材料,可以加速实验组装中部热传递,从而使温度更均匀,减小样品仓内的温度梯度,这一点与实验中使用长度短、壁厚、导热性能优良的贵金属样品仓有相似的效果^[66]。选取相关保温材料时要特别注意这些材料的导热性能一般随温度、压力发生变化^[61,66],因此,要以高压实验温度、压力条件下相关材料的导热性能作为选取依据。③保证样品仓中最高温度点与加热器几何中心的位置重合,也有助于减小样品仓内的温度梯度(图10)。首先,加热器轴向中部通常有一温度比较均匀的区域(在活塞-圆筒压机高压实验组装中,其长度一般为4~7 mm^[69,83]),应尽可能将热电偶热端、Al₂O₃等材质的隔离片、样品仓等都放置于此区域内;其次,要考虑导致两者位置偏移的影响因素,比如实验组装两端不同材料的热导率不同,样品和样品仓的尺寸、几何形状、物理性质^[63,66]以及高压下应力导致的组装形变等^[44]。

3.5 温度梯度的合理利用

对于大多数研究课题来说,其大压机高压实验存在温度梯度是有害的,研究人员总是想办法来减小甚至消除温度梯度及相应的潜在影响。但是大压机高压实验中的温度梯度也不是完全没有用处,它在模拟一些具有大温度梯度的特殊地质和构造环境的地质过程方面有着非常重要的应用^[84-95]。

现有研究表明,地球核幔边界的温度由下地幔底部的约2 300 °C迅速过渡到外地核顶部的约4 000 °C,因此,核幔边界存在大的温度梯度^[96]。在大洋中脊,炙热的岩浆与冷的海水直接接触,该处显然存在大的温度梯度。在发生快速俯冲的俯冲带,如西太平洋—亚欧大陆东部俯冲带,冷的大洋板块快速俯冲到上地幔深部,并在地幔转换带滞留下

来^[97],板块内部温度可能低至300 °C~400 °C范围内^[98],与地幔转换带的正常温度相比(1 400 °C~1 600 °C^[22]),在较长时间内板块内部必将存在大的温度梯度。不管是在漫长的地质历史时期还是现在,地球内部产生的岩浆不断往地球浅部运移,侵入到已有冷的岩石、地层中,然后逐渐冷却、结晶、形成较年轻的岩体,热的岩浆与冷的岩石、地层的接触部位显然存在大的温度梯度,从而形成一些具有特殊矿物组合、矿物成分、主量元素、微量元素、同位素特征的地质体,如矽卡岩带等。总之,地球上广泛存在具有大温度梯度的地质与构造单元,对其相关地质活动与过程的深入理解依赖于大温度梯度条件下的高温高压实验模拟。

由大温度梯度所导致的特殊物理-化学过程中最显著的是索伦(Soret)效应。索伦效应主要指在温度不均一、含或不含固体相的富流体(气体、液体、熔体)多组分体系中,温度梯度的存在导致其不同组分沿温度梯度发生迁移,形成一定的浓度梯度,从而达到不同组分各处化学势一致的现象。索伦效应最早由Ludwig于1856年提出,随后在1879年被Soret的实验证实^[85,95]。在地球上,多组分硅酸盐熔体、流体广泛存在于具有大温度梯度的地质与构造单元,因此,索伦效应应该非常普遍。

如果要利用大压机高压实验中的温度梯度来研究实际地质环境中的索伦效应,那么必须解决从实验室到野外的尺度迥异问题。最近,Rodriguez等一方面在活塞-圆筒压机上利用长度为10 mm的Au₇₀Pd₃₀样品仓中固有的温度梯度,对安山岩成分体系进行结晶实验,另一方面利用有限元方法,数值模拟拥有该成分的不同大小、形状的岩浆房在近似压力下的冷却结晶过程,并得到了岩浆房不同演化阶段的温度剖面^[99]。通过对比这两方面的结果,Rodriguez等发现在不同大小、形状岩浆房的不同演化阶段,其温度剖面可以与活塞-圆筒压机高压实验中的温度梯度非常接近^[99]。他们进一步指出,对于一定的岩浆体系及其围岩,能否通过实验方式来模拟其演化过程主要取决于岩浆房的体积及纵横比(Aspect Ratio)。鉴于温度梯度可能导致富流体(气体、液体、熔体)多组分体系中主量元素、微量元素、同位素的显著分异^[84-86,90,92-95],进一步开展大温度梯度、大压机高压实验模拟与野外地质过程数值模拟的对比工作是非常有益的。

4 结 语

要提高高温高压实验中温度测量的精度,首先

需要明确研究体系的温度、压力范围及其相应的物理-化学性质,选取合适的高压设备及实验组装。一方面,如果实验压力较低,那么要避免选用实验压力高、实验腔体小的高压设备;另一方面,在同一高压设备上,要尽量选择加热器长度与内径比值大的实验组装。其次,需要参考实验温度、压力条件下加热器及各种相关绝热材料的性质,合理设计实验组装,使高压实验样品仓内的温度梯度达到最低。具体措施包括增大直筒状加热器的长度与内径比值,改变加热器的几何形状(如使用阶梯形加热器),使用不同材质的加热器(如 LaCrO_3),更换加热器内两端或中部的保温材料等。然后,要了解所用实验组装中的温度分布情况,尽可能将热电偶的热端、隔离材料、样品仓置于加热器内温度相对均一的热点区域内,保证热电偶测得的温度能代表实验样品经历的温度。最后,根据实验温度和压力范围、实验组装的相应物理-化学性质(比如氧逸度)来选取合适的热电偶,进行准确温度测量;同时要注意不同热电偶之间有不同的系统误差。总之,高温高压实验中的测温工作是一个系统工程,很多方面还需要深入研究。

参考文献:

References:

- [1] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
XIE Hong-sen. Introduction to Science of the Earth Interior Material[M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [2] MANGHNANI M H, SYONO Y. High-pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syuniti Akimoto[M]. Washington DC: American Geophysical Union, 1987.
- [3] BROWN J M, SHANKLAND T J. Thermodynamic Parameters in the Earth as Determined from Seismic Profiles[J]. Geophysical Journal International, 1981, 66(3): 579-596.
- [4] RICHTER F M, MCKENZIE D P. On Some Consequences and Possible Causes of Layered Mantle Convection[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1981, 86(B7): 6133-6142.
- [5] PHILPOTTS A R, AGUE J J. Principles of Igneous and Metamorphic Petrology[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [6] MITRA S. High-pressure Geochemistry and Mineral Physics[M]. Oxford: Elsevier, 2004.
- [7] 毕延, 经福谦. 动高压物理在地球与行星科学研究中的应用[J]. 地学前缘, 2005, 12(1): 79-92.
- BI Yan, JING Fu-qian. Application of Dynamic High-pressure Physics to Earth and Planetary Science Studies[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1): 79-92.
- [8] FALLOON T J, GREEN D H, DANYUSHEVSKY L V, et al. The Composition of Near-solidus Partial Melts of Fertile Peridotite at 1 and 1.5 GPa: Implications for the Petrogenesis of MORB[J]. Journal of Petrology, 2008, 49(4): 591-613.
- [9] HIRSCHMANN M M. Mantle Solidus: Experimental Constraints and the Effects of Peridotite Composition [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2000, 1(10): 1042-1069.
- [10] TAKAHASHI E, YAMADA H, ITO E. An Ultrahigh-pressure Furnace Assembly to 100 kbar and 1 500 °C with Minimum Temperature Uncertainty[J]. Geophysical Research Letters, 1982, 9(8): 805-807.
- [11] HIROSE K, KUSHIRO I. Partial Melting of Dry Peridotites at High Pressures: Determination of Compositions of Melts Segregated from Peridotite Using Aggregates of Diamond[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1993, 114(4): 477-489.
- [12] 刘曦, 代立东, 邓力维, 等. 近十年我国在地球内部物质高压物性实验研究方面的主要进展[J]. 高压物理学报, 2017, 31(6): 657-681.
LIU Xi, DAI Li-dong, DENG Li-wei, et al. Recent Progresses in Some Fields of High-pressure Physics Relevant to Earth Sciences Achieved by Chinese Scientists[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(6): 657-681.
- [13] 刘曦, 常琳琳, 何强. 岩石高温高压实验技术和方法[M]//丁仲礼. 固体地球科学研究方法. 北京: 科学出版社, 2013: 682-698.
LIU Xi, CHANG Lin-lin, HE Qiang. High Temperature and High Pressure Experimental Techniques and Methods of Rocks[M]//DING Zhong-li. Solid Earth Science Research Method. Beijing: Science Press, 2013: 682-698.
- [14] LIU X, FLEET M E. Phase Relations of Nahcolite and Trona at High P - T Conditions[J]. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 2009, 104(1): 25-36.
- [15] BOYD F R, ENGLAND J L. Apparatus for Phase-equilibrium Measurements at Pressures up to 50 Kilobars and Temperatures up to 1 750 °C [J]. Journal of Geophysical Research, 1960, 65(2): 741-748.
- [16] WADE J, WOOD B J. A High-temperature (3 000 K) Assembly for Piston Cylinder Experiments[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2002, 3(1): 2001-GC000180.

- [17] 何强,唐俊杰,王霏,等.一种适用于极端高温条件的六面顶压机实验组装[J].高压物理学报,2014,28(2):145-151.
HE Qiang, TANG Jun-jie, WANG Fei, et al. High Temperature Stable Assembly Designed for Cubic Press[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2014, 28(2):145-151.
- [18] LIU X, CHEN J L, TANG J J, et al. A Large Volume Cubic Press with a Pressure-generating Capability up to About 10 GPa[J]. High Pressure Research, 2012, 32(2):239-254.
- [19] WANG H K, HE D W, TAN N, et al. An Anvil-preformed Gasket System to Extend the Pressure Range for Large Volume Cubic Presses[J]. Review of Scientific Instruments, 2010, 81(11):116102.
- [20] INOUE K, ASADA T. Cubic Anvil X-ray Diffraction Press up to 100 kbar and 1 000 °C[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1973, 12(11):1786-1793.
- [21] KATSURA T, FUNAKOSHI K I, KUBO A, et al. A Large-volume High-pressure and High-temperature Apparatus for In-situ X-ray Observation, *SPEED-Mk. II* [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004, 143/144:497-506.
- [22] ITO E, KATSURA T. A Temperature Profile of the Mantle Transition Zone[J]. Geophysical Research Letters, 1989, 16(5):425-428.
- [23] 杜建国,李营,王传远,等.高压地球科学[M].北京:地震出版社,2010.
DU Jian-guo, LI Ying, WANG Chuan-yuan, et al. High Pressure Geoscience[M]. Beijing: Seismological Press, 2010.
- [24] RUBIE D C. Characterising the Sample Environment in Multianvil High-pressure Experiments [J]. Phase Transitions, 1999, 68(3):431-451.
- [25] GUAN L, SCHWARZ M, ZHANG R, et al. Polymer-precursor-derived (am-) SiC/TiC Composites for Resistive Heaters in Large Volume Multi-anvil High-pressure/High-temperature Apparatus[J]. High Pressure Research, 2016, 36(2):167-186.
- [26] YONEDA A, XIE L J, TSUJINO N, et al. Semiconductor Diamond Heater in the Kawai Multianvil Apparatus: An Innovation to Generate the Lower Mantle Geotherm[J]. High Pressure Research, 2014, 34(4):392-403.
- [27] BESSON J M, HAMEL G, GRIMA T, et al. A Large Volume Pressure Cell for High Temperatures[J]. High Pressure Research, 1992, 8(5/6):625-630.
- [28] SUEDA Y, IRIFUNE T, YAMADA A, et al. The Phase Boundary Between CaSiO₃ Perovskite and Ca₂SiO₄ + CaSi₂O₅ Determined by In-situ X-ray Observations[J]. Geophysical Research Letters, 2006, 33(10):L10307.
- [29] TANIGUCHI T, AKAISHI M, KANKE Y, et al. TiC-diamond Composite Disk-heater Cell Assembly to Generate Temperature of 2 000 °C in a Large-volume Belt-type High-pressure Apparatus at 10 GPa[J]. Review of Scientific Instruments, 2004, 75(6):1959-1962.
- [30] BROOKER R, HOLLOWAY J R, HERVIG R. Reduction in Piston-cylinder Experiments: The Detection of Carbon Infiltration into Platinum Capsules[J]. American Mineralogist, 1998, 83(9/10):985-994.
- [31] LIU X, O'NEILL H S C, BERRY A J. The Effects of Small Amounts of H₂O, CO₂ and Na₂O on the Partial Melting of Spinel Lherzolite in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ± H₂O ± CO₂ ± Na₂O at 1.1 GPa [J]. Journal of Petrology, 2006, 47(2):409-434.
- [32] LIU X, NISHIYAMA N, SANEHIRA T, et al. Decomposition of Kyanite and Solubility of Al₂O₃ in Stishovite at High Pressure and High Temperature Conditions[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2006, 33(10):711-721.
- [33] WALTER M J, THIBAUT Y, WEI K, et al. Characterizing Experimental Pressure and Temperature Conditions in Multi-anvil Apparatus[J]. Canadian Journal of Physics, 1995, 73(5/6):273-286.
- [34] GOTOU H, YAGI T, FROST D J, et al. Opposed-anvil-type High-pressure and High-temperature Apparatus Using Sintered Diamond[J]. Review of Scientific Instruments, 2006, 77(3):035113.
- [35] BASSETT W A, WEATHERS M S. Temperature Measurement in a Laser-heated Diamond Cell[M]// MANGHNANI M H, SYONO Y. High-pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syuniti Akimoto. Washington DC: American Geophysical Union, 2013:129-133.
- [36] HEINZ D L, JEANLOZ R. Temperature Measurements in the Laser-heated Diamond Cell [M] // MANGHNANI M H, SYONO Y. High-pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syuniti Akimoto. Washington DC: American Geophysical Union, 2013:113-127.
- [37] HEINZ D L, SWEENEY J S, MILLER P. A Laser Heating System that Stabilizes and Controls the Temperature: Diamond Anvil Cell Applications[J]. Review of Scientific Instruments, 1991, 62(6):1568-1575.
- [38] IRIFUNE T, KOIZUMI T, ANDO J. An Experiment-

- tal Study of the Garnet-perovskite Transformation in the System $\text{MgSiO}_3\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1996, 96(2/3): 147-157.
- [39] LIU X, OHFUJI H, NISHIYAMA N, et al. High-*P* Behavior of Anorthite Composition and Some Phase Relations of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System to the Lower Mantle of the Earth, and Their Geophysical Implications [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2012, 117(B9): B09205.
- [40] BUSSOD G Y, KATSURA T, RUBIE D C. The Large Volume Multi-anvil Press as a High *P-T* Deformation Apparatus [J]. *Pure and Applied Geophysics*, 1993, 141(2/3/4): 579-599.
- [41] PRESTON-THOMAS H. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) [J]. *Metrologia*, 1990, 27(1): 186-193.
- [42] BERTKA C M, FEI Y. Mineralogy of the Martian Interior up to Core-mantle Boundary Pressures [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1997, 102(B3): 5251-5264.
- [43] 刘巍, 杜建国, 于泳, 等. 六面顶压机高温高压弹性波速测量装置样品室温度梯度的校正 [J]. *高压物理学报*, 2003, 17(2): 95-100.
LIU Wei, DU Jian-guo, YU Yong, et al. Correction of Temperature Gradient in Sample Cell of Pulse Transmission Experimental Setup on Multi-anvil High Pressure Apparatus [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2003, 17(2): 95-100.
- [44] LI J, HADIDIACOS C, MAO H K, et al. Behavior of Thermocouples Under High Pressure in a Multi-anvil Apparatus [J]. *High Pressure Research*, 2003, 23(4): 389-401.
- [45] PRESNALL D C, BRENNER N L, O'DONNELL T H. Drift of Pt/Pt10Rh and W3Re/W25Re Thermocouples in Single Stage Piston-cylinder Apparatus [J]. *American Mineralogist*, 1973, 58: 771-777.
- [46] KLEMME S, O'NEILL H S C. The Effect of Cr on the Solubility of Al in Orthopyroxene: Experiments and Thermodynamic Modelling [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 140(1): 84-98.
- [47] LESHER C E, PICKERING-WITTER J, BAXTER G, et al. Melting of Garnet Peridotite: Effects of Capsules and Thermocouples, and Implications for the High-pressure Mantle Solidus [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88(8/9): 1181-1189.
- [48] NISHIHARA Y, MATSUKAGE K N, KARATO S. Effects of Metal Protection Coils on Thermocouple EMF in Multi-anvil High-pressure Experiments [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(1): 111-114.
- [49] BRIDGMAN P W. Thermo-electromotive Force, Peltier Heat, and Thomson Heat Under Pressure [J]. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1918, 53(4): 269-386.
- [50] BIRCH F. Thermoelectric Measurement of High Temperatures in Pressure Apparatus [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1939, 10(4): 137-140.
- [51] BUNDY F P. Effect of Pressure on Emf of Thermocouples [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 483-488.
- [52] GETTING I C, KENNEDY G C. Effect of Pressure on the Emf of Chromel-alumel and Platinum-platinum 10% Rhodium Thermocouples [J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(11): 4552-4562.
- [53] HANNEMAN R E, STRONG H M. Pressure Dependence of the Emf of Thermocouples to 1 300 °C and 50 kbar [J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(2): 523-528.
- [54] NISHIHARA Y, FUKU K, TANGE Y, et al. Determination of Pressure Effect on Thermocouple Electromotive Force Using Multi-anvil Apparatus [J]. *High Pressure Research*, 2016, 36(2): 121-139.
- [55] LOGAN C M, HEIKKINEN D W, SCHUMACHER B J, et al. Effects of Fusion Neutrons on Thermocouples [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1981, 104: 1589-1593.
- [56] ALI F, LU L X. A Method to Eliminate the Effect of Radiation on Thermocouple Performance [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2007, 237(14): 1522-1525.
- [57] MOFFAT R J. The Gradient Approach to Thermocouple Circuitry [J]. *Experimental Techniques*, 1984, 8(3): 24-25.
- [58] LEINENWEBER K D, TYBURCZY J A, SHARP T G, et al. Cell Assemblies for Reproducible Multi-anvil Experiments (The COMPRES Assemblies) [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(2/3): 353-368.
- [59] LIU X, O'NEILL H S C. The Effect of Cr_2O_3 on the Partial Melting of Spinel Lherzolite in the System $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ at 1.1 GPa [J]. *Journal of Petrology*, 2004, 45(11): 2261-2286.
- [60] 孙宗琦, 徐济安, 谢鸿森. 静态超高压大腔体中热流的计算机模拟 (II): 计算结果与分析 [J]. *物理学报*, 1998, 47(6): 938-944.
SUN Zong-qi, XU Ji-an, XIE Hong-sen. Computer Simulation of the Thermal Flow Inside the High Pressure Cell (II): Calculating Results and Analysis [J]. *Acta Physica Sinica*, 1988, 47(6): 938-944.

- [61] HERNLUND J, LEINENWEBER K, LOCKE D, et al. A Numerical Model for Steady-state Temperature Distributions in Solid-medium High-pressure Cell Assemblies[J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(2/3): 295-305.
- [62] 刘芳, 刘永刚, 谢鸿森. 六面顶压机高压腔体温度场的数值模拟[J]. *高压物理学报*, 2012, 26(2): 135-140.
LIU Fang, LIU Yong-gang, XIE Hong-sen. Numerical Simulation of Temperature Field in Sample Assembly of Cubic Press[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2012, 26(2): 135-140.
- [63] 夏莹, 丁兴, 宋茂双, 等. 活塞圆筒装置压力盘样品组装的温度测定和热结构分析[J]. *高压物理学报*, 2014, 28(3): 262-272.
XIA Ying, DING Xing, SONG Mao-shuang, et al. Temperature Determination and Thermal Structure Analysis on the Pressure Assemble of a Piston-cylinder Apparatus[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2014, 28(3): 262-272.
- [64] PICKERING J M, SCHWAB B E, JOHNSTON A D. Off-center Hot Spots: Double Thermocouple Determination of the Thermal Gradient in a 1.27 cm (1/2 in.) CaF₂ Piston-cylinder Furnace Assembly[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(3/4): 228-235.
- [65] CEMIC L, GEIGER C A, HOYER W W, et al. Piston-cylinder Techniques: Pressure and Temperature Calibration of a Pyrophyllite-based Assembly by Means of DTA Measurements, a Salt-based Assembly, and a Cold-sealing Sample Encapsulation Method[J]. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhandlungen*, 1990, 2: 49-64.
- [66] SCHILLING F, WUNDER B. Temperature Distribution in Piston-cylinder Assemblies: Numerical Simulations and Laboratory Experiments[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2004, 16(1): 7-14.
- [67] STOYANOV E, HAUSSERMANN U, LEINENWEBER K. Large-volume Multianvil Cells Designed for Chemical Synthesis at High Pressures[J]. *High Pressure Research*, 2010, 30(1): 175-189.
- [68] MASOTTA M, FREDA C, GAETA M. Origin of Crystal-poor, Differentiated Magmas: Insights from Thermal Gradient Experiments[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2012, 163(1): 49-65.
- [69] WATSON E B, WARK D, PRICE J D, et al. Mapping the Thermal Structure of Solid-media Pressure Assemblies[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 142(6): 640-652.
- [70] WATSON E B, PRICE J D. Kinetics of the Reaction $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$, and Al-Mg Interdiffusion in Spinel at 1 200 to 2 000 °C and 1.0 to 4.0 GPa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(12): 2123-2138.
- [71] VAN WESTRENEN W, VAN ORMAN J A, WATSON H, et al. Assessment of Temperature Gradients in Multianvil Assemblies Using Spinel Layer Growth Kinetics[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, 4(4): 2002GC000474.
- [72] LONGHI J. Some Phase Equilibrium Systematics of Lherzolite Melting I[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2013, 3(3): 2001GC000204.
- [73] CANIL D. Stability of Clinopyroxene at Pressure-temperature Conditions of the Transition Region[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1994, 86(1/2/3): 25-34.
- [74] NICKEL K G, BREY G P, KOGARKO L. Orthopyroxene-clinopyroxene Equilibria in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS): New Experimental Results and Implications for Two-pyroxene Thermometry[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1985, 91(1): 44-53.
- [75] MCDADE P, WOOD B J, VAN WESTRENEN W, et al. Pressure Corrections for a Selection of Piston-cylinder Cell Assemblies[J]. *Mineralogical Magazine*, 2002, 66(6): 1021-1028.
- [76] HU X, LIU X, HE Q, et al. Thermal Expansion of Andalusite and Sillimanite at Ambient Pressure: A Powder X-ray Diffraction Study up to 1 000 °C [J]. *Mineralogical Magazine*, 2011, 75(2): 363-374.
- [77] BREY G P, KOHLER T. Geothermobarometry in Four-phase Lherzolites II: New Thermobarometers, and Practical Assessment of Existing Thermobarometers [J]. *Journal of Petrology*, 1990, 31(6): 1353-1378.
- [78] KUSHIRO I. Changes in Viscosity and Structure of Melt of NaAlSi₂O₆ Composition at High Pressures [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1976, 81(35): 6347-6350.
- [79] 杨斌. 超高压无机合成实验方法及其应用的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
YANG Bin. Ultra-high Pressure Experimental Methods and Its Application in Inorganic Synthesis [D]. Changchun: Jilin University, 2010.
- [80] TURKIN A I. Design of Cubic Cell Assembly for Multianvil Experiments with Low Thermal Gradients in a Sample: Simple Theory and Experimental Verification [J]. *High Temperatures-high Pressures*, 2014, 43(6): 441-449.
- [81] 冯吉福, 林峰, 李立惟, 等. 六面顶压机上不同组装结

- 构的温度研究[J]. 超硬材料工程, 2009, 21(3): 21-25.
- FENG Ji-fu, LIN Feng, LI Li-wei, et al. Study on Temperature of Different Assembly Structure in Cubic Hinge Apparatus[J]. Superhard Material Engineering, 2009, 21(3): 21-25.
- [82] 陈晓芳, 贺端威, 王福龙, 等. 基于铰链式六面顶压机的二级6-8模超高压大腔体内置加热元件的设计与温度标定[J]. 高压物理学报, 2009, 23(2): 98-104.
- CHEN Xiao-fang, HE Duan-wei, WANG Fu-long, et al. Design and Temperature Calibration for Heater Cell of Split-sphere High Pressure Apparatus Based on the Hinge-type Cubic-anvil Press[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2009, 23(2): 98-104.
- [83] LIU X, O'NEILL H S C. Partial Melting of Spinel Lherzolite in the System $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 \pm \text{K}_2\text{O}$ at 1.1 GPa[J]. Journal of Petrology, 2004, 45(7): 1339-1368.
- [84] WALKER D, LESHER C E, HAYS J F. Soret Separation of Lunar Liquid[C]// Lunar and Planetary Institute. The 12th Lunar and Planetary Science Conference. Houston: Lunar and Planetary Science Institute, 1981: 1130-1132.
- [85] WALKER D, DELONG S E. Soret Separation of Mid-ocean Ridge Basalt Magma[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1982, 79(3): 231-240.
- [86] BUCHWALD V F, KJER T, THORSEN K A. Thermal Migration: Or How to Transport Iron Sulfide in Solid Iron Meteorites[J]. Meteoritics, 1985, 20(4): 617-618.
- [87] LESHER C E, WALKER D. Solution Properties of Silicate Liquids from Thermal Diffusion Experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50(7): 1397-1411.
- [88] WALKER D, JUREWICZ S, WATSON E B. Accumulus Dunite Growth in a Laboratory Thermal Gradient[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1988, 99(3): 306-319.
- [89] LESHER C E, WALKER D. Cumulate Maturation and Melt Migration in a Temperature Gradient[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1988, 93(B9): 10295-10311.
- [90] KYSER T K, LESHER C E, WALKER D. The Effects of Liquid Immiscibility and Thermal Diffusion on Oxygen Isotopes in Silicate Liquids[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 133(4): 373-381.
- [91] WARK D A, WATSON E B. Grain-scale Channelization of Pores Due to Gradients in Temperature or Composition of Intergranular Fluid or Melt[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2002, 107(B2): 2040-2045.
- [92] LUNDSTROM C, BOUDREAU A, PERTERMANN M. Diffusion-reaction in a Thermal Gradient: Implications for the Genesis of Anorthitic Plagioclase, High Alumina Basalt and Igneous Mineral Layering[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 237(3/4): 829-854.
- [93] HUANG F, LUNDSTROM C C, GLESSNER J, et al. Chemical and Isotopic Fractionation of Wet Andesite in a Temperature Gradient: Experiments and Models Suggesting a New Mechanism of Magma Differentiation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(3): 729-749.
- [94] RICHTER F M, WATSON E B, MENDYBAEV R A, et al. Magnesium Isotope Fractionation in Silicate Melts by Chemical and Thermal Diffusion[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(1): 206-220.
- [95] HUANG F, CHAKRABORTY P, LUNDSTROM C C, et al. Isotope Fractionation in Silicate Melts by Thermal Diffusion[J]. Nature, 2010, 464: 396-400.
- [96] BOEHLER R. Melting Temperature of the Earth's Mantle and Core: Earth's Thermal Structure[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1996, 24(1): 15-40.
- [97] HUANG J L, ZHAO D P. High-resolution Mantle Tomography of China and Surrounding Regions[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2006, 111(B9): B09305.
- [98] KUBO T, KANESHIMA S, TORII Y, et al. Seismological and Experimental Constraints on Metastable Phase Transformations and Rheology of the Mariana Slab[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 287(1/2): 12-23.
- [99] RODRIGUEZ C, GEYER A, CASTRO A, et al. Natural Equivalents of Thermal Gradient Experiments[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2015, 298: 47-58.