

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

烧结金刚石二级压砧大腔体压机高压实验技术进展

翟双猛¹, 尹远², 山崎大辅³

1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

3. 日本冈山大学 行星物质研究所, 三朝 682-0193

地球和行星内部是一个非常复杂的高温高压系统,其温度压力从地表的低温低压逐渐过渡到核部的极端高温高压环境。地球和行星的表面和内部的许多地质现象、物理和化学过程都与地球和行星深部物质在高温高压条件下的性质和状态密切相关。因此,高温高压实验研究在认识地球和行星内部结构、物质性质和状态及演化等方面具有非常重要的作用。

高温高压实验研究的一个重要特点是依赖于高温高压实验技术的发展和进步。目前应用比较广泛的高温高压实验装置包括:活塞-圆筒装置(piston-cylinder apparatus, PCA)(压力可达 4 GPa)、多项砧装置(multi-anvil apparatus, MAA)(压力可达 28 GPa)和金刚石压腔装置(diamond anvil cell, DAC)(压力可达 400 GPa 以上)。每一种实验装置都具有独特的功能与应用范围。与 DAC 相比, MAA 的主要优势在于样品体积较大(一般在毫米量级,为 DAC 样品体积的 1000 倍左右)并能够产生均匀的实验温度(3000 K 以上)。这些特征使 MAA 成为开展大体积样品的合成及物理化学性质研究的理想工具。MAA 一般采用碳化钨(tungsten carbide, WC)作为二级压砧,受 WC 强度的限制,其实验压力一般不超过 30 GPa。但在过去的三十余年里,随着超硬材料的发展和压力产生机制的改进,特别是采用烧结金刚石(sintered diamond, SD)在 MAA 中作为二级压砧,使得 MAA 高压研究取得了显著的进展。目前国际上采用 14 mm 边长的烧结金刚石二级压砧能够达到 120 GPa 的压力(Yamazaki et al., 2019; Yamazaki & Ito, 2020),

这一压力基本上覆盖了整个地幔的压力条件。

然而,受限于烧结金刚石二级压砧的高昂成本和较小尺寸(14 mm),目前这种高压实验技术的应用非常有限。另外一个技术问题是高压条件下烧结金刚石二级压砧很容易爆裂(blow-out),无法回收实验后的样品,实验成功率非常低。此外,现有的技术方法很难在超高压条件下开展一些需要大样品体积的物性(如电阻率、热导率、粘性、流变性质等)测量实验,如 120 GPa 时相应的样品体积非常小(采用 4.1/1 样品组装, Yamazaki et al., 2019),极大地限制了其在地球与行星内部物质高温高压实验研究中的应用。

大腔体压机中二级压砧的性能对压力的产生具有极大的影响。因此,改善烧结金刚石二级压砧的品质和尺寸就成为了进一步研发和推动大腔体高压实验技术面临的关键问题(Yamazaki & Ito, 2020)。此外,样品组装方式也是影响高温高压实验技术的重要因素。最近,我国在合成烧结金刚石二级压砧方面取得了突破性进展,能够生产出 1 英寸(25.4 mm)边长的大尺寸烧结金刚石二级压砧,虽然其硬度低于日本生产的 14 mm 边长的烧结金刚石二级压砧,但在压砧尺寸和价格方面具有很大的优势。我们在最近的探索性实验中采用 6.5/2 样品组装达到了 50 GPa(室温)的压力,理论上,这种 25.4 mm 烧结金刚石二级压砧能达到的最大压力为 80 GPa,提高烧结金刚石二级压砧的品质和性能有望进一步提升压力范围。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

基于大腔体压机的超高压产生以及纳米聚晶金刚石的合成

侯旭远¹, 尚宇琛¹, 丰丙涛¹, 陈璐瑶¹, 赵鑫宇¹, 赵元隆¹,
胡阔¹, 姚明光^{1*}, 刘兆东^{1,2*}, 刘冰冰^{1,2*}

1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012;
2. 吉林大学综合极端条件高压科学中心, 长春 130012

大腔体压机可实现毫米至厘米量级块体高压材料的制备与原位物性研究, 已经被广泛应用于工业制备以及科学领域。大腔体压机的高压和高温产生水平代表先进大腔体压机的技术发展水平。目前商用大腔体压机的压力产生大部分低于 27GPa, 发展大腔体压机高压与高温技术是促进高压科学领域发展的关键。大腔体压机应用最为广泛的是金刚石的高温高压合成, 最近还先后发现合成的纳米聚晶金刚石、纳米孪晶金刚石, 具有比单晶金刚石更优异的性能。(T. Irifune 等, 2003; Q. Huang 等, 2014)

本研究工作在吉林大学 1000 吨 Walker 型大腔

体压机上, 开发和使用国产新型超硬碳化钨压砧, 设计新型高压组装体以及密封边, 使用铼、钽、和硼掺杂金刚石作为加热体, 在毫米级样品舱内压力温度同时达到 30GPa 和 2000K、28GPa 和 2800K 以及 36-38 GPa 和 1700-2000 K 的极端条件, 极大的提高了 Walker 型压机温压产生极限。利用我们发展的大腔体压机高温高压技术, 使用富勒烯作为初始碳源获得了直径约 2mm 的纳米聚晶金刚石圆柱型块体, 通过改良合成工艺, 使其维氏硬度达到了 150GPa 以上。为今后制备新型超硬材料提供了新的研究思路。

第一作者简介: 侯旭远 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 高压实验技术与新型超硬材料合成. E-mail: houxy19@mails.jlu.edu.cn

*通信作者简介: 刘兆东, 吉林大学教授. E-mail: Liu_zhaodong@jlu.edu.cn

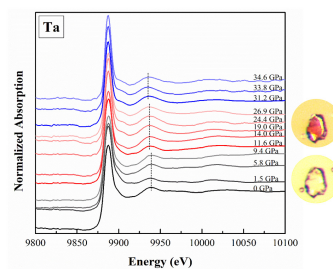
• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

高温高压 X 射线吸收谱技术及应用

巫翔*

中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074

X 射线吸收谱是探测吸收原子的电子结构和局域结构的重要技术, 广泛地应用在基础理论科学研究领域。近年来受益于大科学装置同步辐射的快速发展、各种高温高压原位装置的创新设计, X 射线吸收谱技术在高温高压环境下获得了许多重要的技术突破, 在地球科学、材料科学等领域取得了重要认识。本报告将总结国内外在该领域的研究现状, 聚焦上海光源和北京同步辐射实验室在地球/行星深部物质结构的应用能力及取得的进展。



锰钽矿中 Ta 的 K 边吸收谱随压力的变化行为。实验是在上海光源 05U 动力学线站开展的。0-10 GPa 为低压相, 样品呈无色状态; 10 GPa 以上发生了一个等结构、可逆的相变, 样品颜色转为桃红色; 大于 30 GPa 时发生了第二次相变, 为不可逆相变

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

立方氮化硼 (*c*-BN) 拉曼频移温压计的标定

任沪安^{1,2}, 王超^{1,3}, 李小伟², 陶仁彪^{1*}

1. 北京高压科学研究中心, 北京 100094;

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;

3. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

高温条件下金刚石压腔(DAC)实验中压力的精确确定一直存在不足(Datchi et al., 2007)。常用的红宝石荧光谱压标在高温下(> 400 °C)存在 R1 和 R2 荧光峰会变宽合并而导致难以精确定压的问题, 另外一方面, 红宝石、石英、四硼酸锶(SrB₄O₇:Sm²⁺)等压标在高温下易溶于流体或发生高压相变, 因此引起压标失稳、体系污染等问题。与金刚石相同, 立方氮化硼(*c*-BN)在高温高压下具有非常稳定的物理化学性质。*c*-BN 的拉曼频移明显受到温度(T)、压力(P)的影响, 适用于做 DAC 实验高温条件下的压标(Datchi et al., 2004)。本文利用高温热台、金刚石压腔, 原位拉曼光谱表征等手段, 结合已有的红宝石(Mao et al., 1986; Datchi et al., 2007)和四硼酸锶(Datchi et al., 1997)等压标, 系统分析了室温高压(0-46 GPa)、室压高温(20-950 °C)以及高温高压(800 °C, 15 GPa)条件下立方氮化硼

(*c*-BN)的拉曼频移。基于此, 我们建立了 *c*-BN 拉曼频移(ν_{TO})随温度、压力以及温度压力耦合项的变化关系。实验结果表明 *c*-BN 的 ν_{TO} 拉曼峰($\nu_{P0, T0} = 1054 \text{ cm}^{-1}$)与温度呈非线性负相关, 与压力呈非线性正相关, 而且高温和高压对拉曼频移的影响存在不可忽视的耦合效应($\frac{\partial^2 \nu_{TO}}{\partial P \partial T} = 0.00105$)。系统的实验

数据拟合得到了适用于 25-1000 °C, 0-15 GPa 温压区间的立方氮化硼压标表达式:

$$P = \frac{A(T) - \sqrt{A(T)^2 + 0.2194B(T, \Delta\nu)}}{0.1097}, \text{ 其中 } A(T) = 3.47$$

(6) + 0.00105 (7) T, B(T, $\Delta\nu$) = 2.81 (51) - 0.0053 (16) T - 1.78 (11) $\times 10^{-5}$ T² - $\Delta\nu_{T0}$ 。本研究所得的 *c*-BN 拉曼频移压标填补了金刚石压腔实验中高温体系(400-1000 °C)压力计的空白, 其在 DAC 高温高压水岩反应研究中具有广泛的应用前景。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFA0708500)

第一作者简介: 任沪安(1996-), 硕士研究生, 研究方向: 高温高压矿物光谱学. E-mail: luan.ren@hpstar.ac.cn

通讯作者简介: 陶仁彪(1984-), 研究员, 研究方向: 实验岩石学. E-mail: renbiao.tao@hpstar.ac.cn

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

金刚石压砧电阻突变新方法研究铁氧化物高压熔融

徐良旭, 刘锦*

北京高压科学研究中心, 北京 100094

铁氧化物是深地重要的组成部分, 其在高温高压条件下晶体结构和热力学性质的研究对理解地球深部过程十分重要。三氧化二铁 Fe_2O_3 作为一种典型的氧化物, 自高压技术出现以来, 就作为一种重要的研究对象用于丰富对材料科学和地球内部的认识。借助一系列高温高压实验, Ono *et al.* (2004) 给出了 Fe_2O_3 在 0–80GPa 下的相图, 但在温度上有很大的提升空间。Bykova *et al.* (2012) 在前人的研

究基础上, 研究了 Fe_2O_3 在下地幔几十万大气压和高温条件下晶体结构变化。然而, 在前人研究的 Fe_2O_3 相图中, 缺少在地幔高压下熔融温度。随着温度或者压力变化下, 当物质结构发生变化时, 其电导率会出现不连续现象 (Zhang *et al.*, 2012)。本研究将金刚石对顶压砧高压技术、激光加温技术与二电极法相结合, 通过电阻跳变来研究铁氧化物的高压结构相变与熔融行为。

基金项目: 国家自然科学基金委员会 (42072052)

第一作者简介: 徐良旭 (1998–), 硕士研究生, 研究方向: 极端条件下输运性质. E-mail: liangxu.xu@hpstar.ac.cn

*通信作者简介: 刘锦 (1984–), 研究员, 博士生导师, 研究方向: 高压矿物物理. E-mail: jin.liu@hpstar.ac.cn

· 专题 14: 高温高压实验技术及应用 ·

基于 Walker 型大腔体压机的硼掺杂金刚石 加热体超高温技术的应用

丰丙涛¹, 侯旭远¹, 陈陆瑶¹, 赵鑫宇¹, 谢龙剑², 刘冰冰^{1,3}, 刘兆东^{1,3*}

1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012;
2. 德国拜罗伊特大学, 拜罗伊特, 拜罗伊特 95440;
3. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012

作为地球深部物理研究领域的重要实验手段, 高温高压 (high-temperature, HPHT) 技术的不断革新为地质学研究提供了不竭动力。目前, 大腔体压力装置已能够产生 100 Gpa 以上的压力环境 (Yamazaki, 2014), 然而, 在超高温技术方面仍缺少有力的技术支撑。加热材料如铼 (Re)、钽 (Ta)、铬酸镧 (LaCrO₃) 以及 TiB₂-BN 化合物等虽能产生 2000 °C 以上的高温, 但受限于自身较差的高温热稳定性, 无法满足 3000 °C 以上的高温实验需求 (Yoneda, 2014)。开发新型加热体材料成为发展大腔体压机超高温技术的核心要素。

硼掺杂金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 因具有优异的热稳定性以及高度可调的阻值范围 (谢龙

剑, 2016), 成为新型加热体材料的研究热点。我们以 BDD 为加热体, 镁铝硅氧体系化合物为温度标定物质, 金属钼 (Mo) 和碳化钛 (TiC) 分别为电极材料, 在 Walker 型大腔体压机进行了系列高压下温度产生实验。研究结果发现在 28-29 GPa 压力条件下, 基于 Mo 电极的 BDD 加热体可产生最高达 2400 °C 的高温, 同等压力条件下, 基于 TiC 电极的 BDD 加热体可产生 3000 °C 的高温; BDD 加热体高温下热稳定性良好, 加热功率稳定, 且功率—温度转化效率高。

未来将继续开发与 BDD 加热体加热极限相对应的绝热及电极材料以提高该技术上限, 同时应开发相应的同步测温技术。

第一作者简介: 丰丙涛 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 大腔体压机的超高温产生研究. E-mail: fengbt20@mails.jlu.edu.cn

*通信作者简介: 刘兆东, 教授, 吉林大学, 研究方向: 地球深部物质科学与高压材料. E-mail: liu_zhaodong@jlu.edu.cn

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

高温高压下矿物电导率测定方案的技术评估

刘汉永, 朱娇, 赵鑫昊, 杨晓志*

南京大学地球科学与工程科学学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023

地球物理电磁探测是获取地球深部物质组成和结构信息的重要途径,但相关数据的合理解释依赖于对地球内部材料高温高压下导电性质的实验测定结果。近些年来,国内外研究人员对深部地球物质的导电性开展了深入的研究,获得了大量的电导率数据。但随之出现的一个问题是,即使在相似的温度和压强条件下,对同一种物质,不同研究团队的实验测定结果往往存在很大差别,这为我们准确解释电磁探测结果和正确认识深部地球带来了很大的困扰。造成这些差别的原因,可能包括实验使用样品化学成分的不同以及实验过程中氧逸度的差异等,这也是一些学者比较关注的方面。另一方面,电导率实验方案也可能会对测定结果产生直接影响,这也是系统评估其它影响因素的重要前提。目前,不同研究团队的电导率实验测定方案中,最显著的一个区别是实验组装中是否使用金属屏蔽层。理论上,金属屏蔽层可以减弱电流扰动、降低温度梯度和防止电流泄漏等,从而提高测定结果的准确性。但是,金属屏蔽层可以在多大程度上影响实验结果却从未被研究过。

活塞-圆筒压机是地球内部物质电导率测定的一种常用设备。活塞-圆筒压机允许使用的样品尺寸

较大(可达 3 mm),实验中样品变形也比较小,因样品变形带来的实验误差以及尺寸测量误差较小。但目前很多使用活塞圆通压机测定导电性的实验中,一部分学者使用金属屏蔽层,也有很多学者并不使用金属屏蔽层。我们通过对对比实验,对活塞圆筒压机电导测定方案中金属屏蔽层的效应进行了评估。实验选取不同成分和导电性的初始材料(宝石级钠长石、橄榄石晶体和黑曜石),在 1 GPa、200-1350 °C 和 Ni-NiO 氧缓冲条件下,原位测定了其电导率。对同种材料,分别开展并行实验,实验组装的唯一区别是分别使用和不使用金属屏蔽层。阻抗谱测定使用了 Solartron 1260 阻抗分析仪,采用宽频扫描的方法,设定测定频率和电压分别为 $10^6 \sim 1$ Hz 和 0.5 V。结果显示,同种材料的电导率数据在误差范围内基本完全一致,这意味着在 200-1350 °C 温度范围内,不论何种材料,金属屏蔽层并不会显著影响电导率测定结果。因而,活塞圆通压机电导率测定方案中金属屏蔽层的使用与否,应该并不是造成不同研究团队测定结果差异的主要原因。我们的实验结果还证明可以把金属屏蔽层从组装中移除,这样可以简化组装,降低实验难度。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

上海光源大体积压机实验站介绍

杨科

中国科学院上海高等研究院, 上海 201204

上海光源是国内第一个第三代同步辐射光源, 2009 年向用户开放以来, 已支持各学科用户做出了大量重要工作。上海光源二期线站工程项目中的超硬多功能线站是以高能 X 射线应用为主的线站。其中为了促进国内大体积压机 (LVP) 用户的实验研究, 专门配置了两个专用如大体积压机原位实验的

实验站点。两个实验站分别配备了 2000 吨和 200 吨的大压机。2000 吨压机采用双模块设计, 可以支持 DDIA 和 KAWAI 两种压砧模块。配合先进的探测系统, 可以开展原位能散衍射、成像、单色光衍射实验。200 吨压机站点相对灵活, 除了和 2000 吨站点一样的实验方法外, 还预计可以开展原位 CT 实验。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

吉林大学“综合极端条件实验装置—高温高压大体积材料研究系统”介绍与进展

刘兆东^{1,2*}, 朱品文^{1,2*}, 杨新一^{1,2}, 李芳菲^{1,2}, 邹勃^{1,2},
刘冰冰^{1,2}, 崔田^{3,1}, 周强^{1,2*}

1. 吉林大学综合极端条件高压科学中心, 长春 130012;

2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012;

3. 宁波大学物理科学与技术学院, 宁波 315211

吉林大学国家重大科技基础设施“综合极端条件实验装置—高温高压大体积材料研究系统”是国家重大科技基础设施“十二五”期间重点建设项目, 投资规模 1.9 亿元, 建筑面积 6000 平方米, 负责建设与开放运行具有世界先进水平的高温高压大体积材料研究系统。

设施系统由四大子系统构成, 包括固体环境高温高压、液体环境高温高压、非平衡高温高压、多物理量协同测量子系统, 设施将研制先进大腔体压机以及相关关键核心技术, 发展大腔体压机超高压高温关键技术, 建立大腔体压机原位光谱、电学、波速等测试, 可开展高温高压极端条件下新材料合成、化学反应过程、地球深部物质属性等以前无法完成的研究; 可以实现大腔体液体物质的原位化学反应、超临界流体及其与物质相互作用、高温高压流体的液-液相变及相平衡、深海极端环境模拟和水热与溶剂热晶体生长等研究; 目前设施正在建设中,

设施建成后将解决了国家对材料高压合成的实验装置的需求, 为大尺寸超硬材料和其他功能材料的高压制备提供了关键技术支撑与切实可行的制备路径; 更好地解决材料、物理、化学、地球科学等自然科学领域的关键科学问题。

项目团队已经在预研的 Walker 型大腔体压机毫米级腔体中, 实现 38 Gpa, 1700-2000 K 的温压条件; 并且利用我们的大腔体压机超高压技术, 成功合成毫米级超硬全 sp^3 结构的非晶碳, 硬度与金刚石媲美, 具有较好的导热性与半导体性; 进一步合成从地幔过渡带到下地幔的主要矿物, 阐明了水在地幔过渡带以及下地幔顶部存储。通过调控化学反应动力学势垒和热力学相变势垒, 获得了二元化合物 (MnS) 和核/壳结构 (MnSe/MnS) 纳米晶高压新结构 (B31 相); 采用压力处理工程, 将发射增强的荧光材料, 宏量截获至常压, 发现了压力诱导纳米晶一维、二维结构组装的方法, 并成功应用在核/壳结构纳米晶体系。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

利用斜方辉石的高压单晶弹性约束俯冲板片内部速度结构

李络¹, 毛竹^{1,2*}

1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026;

2. 中科院比较行星学卓越创新中心, 安徽 合肥 230026

根据地幔岩模型, 上地幔由约 60% 的橄榄石 $[(Mg, Fe)_2SiO_4]$ 、20% 的石榴石 $[(Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12}]$ 、10% 的单斜辉石 $(CaMgSi_2O_6)$ 以及 10% 的斜方辉石 $[(Mg, Fe)SiO_3]$ 组成。沿着标准的地幔温压线, 斜方辉石首先会相变为其高压相并逐渐溶入到石榴石中, 直到 ~300 km 深度处全部出溶。但由于地球内部存在一些温度异常的区域, 研究表明低温会极大的抑制斜方辉石的相变从而导致其能够保留到更深的区域 (Nishi et al., 2013)。例如在俯冲板片内部就是具备这样一个低温使得斜方辉石可以被保留至 600 km 深度的区域。此外, 洋中脊玄武岩 (MORB) 在俯冲过程中由于脱水作用或部分熔融, 其中的 SiO_2 脱离板块进入周围地幔与橄榄石反应生成斜方辉石, 从而造成斜方辉石的局部富集。因此, 研究斜方辉石在不同温度下的性质变化, 对于为俯冲板片的速度结构提供约束具有十分重要的意义。

研究表明在一些俯冲板片内部 (包括 Tonga、Bali 等) 的方辉橄榄岩层 600 km 深度处的温度仅 ~850 K (Ganguly et al., 2009)。而 Xu et al. (2018) 的实验结果发现在这样一个温压条件下斜方辉石会在 10-12 GPa 处发生从正交结构到亚稳态的单斜结构 β 相的相变 (Xu et al., 2018)。由于正交结构和单斜结构的复杂性, 使得约束其体积和剪切模量变得尤为困难。前人的单晶 XRD 实验成功获得了斜方辉石 β 相的密度和体积模量 (Xu et al., 2020)。但斜方辉石 β 相的单晶弹性数据仍然缺乏有关的数据。并且, 相变是如何影响斜方辉石的弹性性质和波速各向异性也不清楚。在本次研究中, 我们利用金刚石对顶砧结合布里渊散射技术在 0-20 GPa 和 300 K 下测定了含铁斜方辉石及其亚稳态 β 相的单晶弹性模量, 并结合高温高压拉曼技术在 0-20 GPa 和 300-900 K 下确定了相界。该项研究成果对约束板片内部的速度结构起到至关重要的作用。

第一作者简介: 李络 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压矿物学研究. E-mail: liuo@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 毛竹 (1982-), 教授, 研究方向: 高温高压矿物学. E-mail: zhumao@ustc.edu.cn

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

亚纳秒时间分辨率显微拉曼：一种原位测量高压高温条件下的拉曼光谱的新技术

江润泽^{1,2}, 杜治学³, 张世伟⁴, 陶仁彪^{1,*}

1. 北京高压科学研究中心, 北京 100193;

2. 中国地质大学(北京), 北京 100191;

3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

4. 中智科仪(北京)科技有限公司, 北京 102208

传统拉曼系统采用连续激光激发以及 CCD 探测器长时间积分的方式探测拉曼光谱信号, 在收集拉曼信号的同时不可避免的会采集到荧光、环境光、热辐射等干扰信号, 导致获得的拉曼信号信背比较低。尤其在高温高压环境中, 热辐射光谱给样品的原位拉曼分析研究带来明显的干扰, 这种干扰在激光极端高温加热环境中更为显著。我们课题组在北京高压科学研究中心自主搭建了一套亚纳秒时间分辨率显微拉曼开放光路系统, 该系统结合皮秒脉冲激光 (~300 ps) 和皮秒时间门控相机 (~500 ps) 连接显微共聚焦光路, 通过时间门控相机选择性地收集脉冲 (~300 ps)

激发的拉曼信号而规避掉大部分连续的热辐射背景干扰。该系统使用的单光子时间门控相机, 有效地规避热辐射、环境光、相机噪音等干扰信号, 大幅提高拉曼信背比, 同时该系统可以达到与商业拉曼类型的微米空间分辨率 (~5 μm)。同时, 我们将该系统与二氧化碳激光加温系统、多光谱二维测温系统结合使用, 获得了高温高压条件下高分辨拉曼光谱。该技术对研究高温高压下地球内部岩石矿物物理化学性质具有重要应用价值。我们初步利用该系统原位监测了橄榄石在饱和水体系中高温高压合成含水瓦德利石, 林伍德石的反应过程。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFA0708500s)

第一作者简介: 江润泽 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 高温高压新技术. E-mail: runze.jiang@hpstar.ac.cn

*通讯作者简介: 陶仁彪 (1984-), 研究员, 研究方向: 实验岩石学. E-mail: renbiao.tao@hpstar.ac.cn

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

高温高压中子衍射实验技术及应用

房雷鸣*

中子物理学重点实验室, 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900

中子在精确确定较轻原子位置方面具有优势, 能识别近邻原子、区分同位素, 并且具有磁矩, 可直接测定材料的磁结构。另外, 中子还具有很强的穿透力, 可穿透样品的各种环境容器, 如高/低温、高压、强磁场等, 使原位表征大块体材料成为可能。因此, 中子源与同步辐射光源互为补充, 为基础科学研究和新材料研发提供一种独特的手段。中国工程物理研究院的中国绵阳研究堆 (China Mianyang Research Reactor, CMRR)、中科院高能所的中国散裂源 (CSNS) 和中国原子能研究院的中国先进研究堆 (CARR) 是中国目前可进行中子散射实验的三个中子源。其中, CMRR 位于四川省绵阳市的核物理与化学研究所, 于 2012 年通过国家验收并投入使用。CMRR 中子科学平台一期已建成衍射、小角、应力、非弹、反射等 8 台具有国际先进水平的中子散射谱仪, 年运行时间达 200 天/年左右。平台经过近几年的自主发展和开放共享, 一期建设的中子散射谱仪应用广泛, 面对国家重大需求, 在不同科研领域发挥了重要作用。

高压等样品极端环境是中子散射研究的“助推器”, 对于拓展中子散射研究能力和研究领域, 促进

重大成果产出, 具有极其重要而独特的作用。目前世界上先进的中子散射平台, 比如 ILL、ISIS、SNS 和 J-PARC 等, 都建有专门的高压样品环境线站, 用于地球科学、武器物理、新材料及能源等方面的研究。近年来, 我们通过一系列技术突破, 在中国绵阳研究堆 (CMRR) 上建成了国内首个、具有国际先进水平的高温高压中子衍射平台。平台依托于一台专门的高压中子衍射谱仪 (凤凰), 并同时建立并发展了一系列高压技术, 包括: 气体压腔、活塞圆筒型压腔、紧固型压腔、标准巴黎-爱丁堡压机 (VX4 型)、带加热和水冷系统的两面顶压机 (HP3-1500)、压机的调节与定位系统、高压声速测量系统等, 实现了原位高温高压中子衍射综合实验能力。目前, 在大尺寸样品上 (大于 10 mm^3), 室温高压可达 30 GPa 以上、高温高压可达 2000K / 10 GPa 以上, 并同时可获得样品有效的中子衍射信号。我们与四川大学、北京高压科学研究中心、南方科技大学、中科院物理所等单位合作, 应用高温高压中子衍射技术, 已在高压下溶解度测量、含能材料结构表征、高压聚合、高温高压相变等方面开展研究工作。

基金项目: 国家自然科学基金 (12075215, 11427810), 国家重点研发计划 (2016YFA0401503)

第一作者简介: 房雷鸣 (1980-), 副研究员, 研究方向: 高压原位中子衍射研究. E-mail: flmyaya2008@163.com

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

同步辐射技术在岩石流变学研究中的应用

史锋¹, 章军锋¹, Yanbin Wang²

1. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室;

2. Center for Advanced Radiation Sources, The University of Chicago, Chicago, IL, USA

地球内部物质流变学性质是解决地球内部动力学过程的关键所在(例如:板块运动的启动、地震的物理机制等动力学问题)。岩石流变学是通过研究岩石变形和流变规律的物理-化学过程,定量的建立其流变强度随温度、压力、应变速率、水逸度等影响因素的变化。岩石变形不仅制约着地球不同时空尺度的演化,也通过地震、资源的形成及其分布影响着人类社会的发展。岩石流变性质的主要研究手段是通过高

温高压流变学实验,建立其力学本构方程。以往的研究主要集中在上地幔深度范围内(<100km)的流变学实验,主要的实验仪器包括气体介质的 Paterson 流变仪和 5GPa 固体介质 Griggs 流变仪。随着同步辐射技术在 D-DIA 流变仪上的应用,使得对于地幔转换带深度范围内的流变学实验成为可能。本研究主要介绍同步辐射技术在深部岩石流变学实验研究中的应用,以其在中深源地震物理机制的研究为例。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

国产六面顶压机的高温腔体加热效率的优化与 4000 K 以上超高温条件的制备与研究

王善民*

南方科技大学物理系, 深圳 518055

大腔体高压装置的出现,使许多具有优异性能的新材料得以被发现,这些新材料在工业与科学上已被广泛应用,例如超硬材料(金刚石等)。然而,对于大多数传统大腔体高压装置,压力和温度极限通常分别在 6 GPa 和 2300 K,这严重阻碍了材料在更高压力和温度下的研究。在本项工作中,我们对六面顶压机高压腔体组装进行了优化设计,在可获得厘米级别样品的腔体体积下,着重提高其温度上限,从而创造

了温度上限值 4050 K 的纪录,并在很大程度上拓宽了压力条件,使腔体压力达到了 10 GPa。此外,利用熔点法研究了高温下新组装腔体的压力,首次确定了碳化钨的高压熔化曲线,并使用优化的高温腔体生长出 Mo、Ta、WC 等耐火材料的单晶。4000 K 以上超高温大腔体高压高温组装的成功开发,将为研究高熔点难熔材料和矿物提供了许多机会,例如,研究其熔化行为,生长高质量单晶以及合成新型材料等。

· 专题 14: 高温高压实验技术及应用 ·

金刚石对顶砧内压力变化趋势与稳定条件

蒋大伟, 曹敏, 高春晓*

吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012

金刚石压腔装置 (Diamond-Anvil Cell, DAC) 以其体积小、操作简单、温压极限高的特点, 越来越受到高压物理学、地球科学及相关领域的广泛关注和使用的^[1-4], 尤其是在地球不同圈层矿物电导率、热导率的研究中^[5-6]。在 DAC 应用过程中, 压腔内能否获得一个均衡的压力场仍显著影响测试结果的准确性。根据现有研究, 液态传压介质的引入对提高压腔内压力的均衡性起到了一定成效, 即便在传压介质固化后, 也能在一定程度上保障测试结果的有效性^[7-9]。然而在一些特定实验中, 测试必须在无传压介质条件下进行。此时, 压腔内会不可避免地产生一定的压力梯度^[9,10]。

对于 DAC 压腔内压力不均衡性最早的研究可以追溯至上世纪六十年代。1962 年, E. B. Christiansen 发现压腔内压力呈现出中心向边缘逐渐升高的分布特征^[11]。在 B. C. Deaton、Mark B. Myers (1963 年) 和 Ellis R. Lippincott (1964 年) 的研究中, 发现压腔内的压力分布呈现出与 E. B. Christiansen 的研究相反的结果, 表现为中心压力大, 边缘压力小^[12,13,14]。在 1973 年 G. J. Piermarini 的研究中, 传压介质在固化后, 压

腔内压力分布也出现的一定梯度变化, 但变化趋势呈现出径向递增或递减趋势, 且梯度分布压力在静止 16h 后出现了一定的趋同现象^[15]。1977 年 Chien-Min Sung 等人对压腔内粉晶样品上的径向压力分布做了进一步研究, 并指出了径向压力梯度产生的原因^[10]。

从早期的研究结果看, 无传压介质时压腔内的压力分布是显著的, 会导致物性测量的失真。尽管对压力分布有所了解, 但是压力梯度如何演化, 怎样消减甚至消除方法仍然缺少有针对性的研究

近期我们在研究中发现, DAC 内粉晶样品在加压后压腔轴向和径向上压力出现一定的差值, 此种压力差值在加压结束后随时间推移逐渐消失, 且随所处环境温度升高消失速度加快的现象, 并未有相关学术研究进行了详细阐述与分析。所以, 我们进行了橄榄石粉末样品在 DAC 压腔内, 径向压力关系、轴向压力关系与压力释放和平衡过程实验、温度对压腔内轴向压力释放与平衡过程影响的相关实验, 以期完成对此种梯度变化规律的总结, 同时分析其出现的可能原因, 并对物理量测试时如何避免或消除此种梯度分布对测试结果的影响提出解决办法。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFA0702703)

第一作者简介: 蒋大伟 (1990-), 博士研究生, 研究方向: 高压物理. E-mail: 775008831@qq.com

*通信作者简介: 高春晓 (1959-), 教授, 研究方向: 高压物理. E-mail: gaocx@jlu.edu.cn

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

动高压加载下地核候选物质探究

黄海军, 刘勋

武汉理工大学高压物理与新材料研究中心, 武汉 430070

地球表面的地震、火山等地质灾害的发生, 以及地磁场的运行机制与地球深部的物质组分要和运动状态密切相关。但是地球深部物质处于高温高压环境下, 以人类目前的技术还不能直接提取地球深部物质 (尤其是下地幔和地核中的物质) 进行研究。因此有关地核的物质组成还存在众多争议, 60 年来尚未得到一致结论。高温高压技术为实验室研究地球深部物质的组分和状态提供了重要的方法。按照加载方式, 高压技术分为动态高压实验技术和

静态高压实验技术。其中动态高压实验技术又包括轻气炮技术、化爆加载技术、激光驱动技术、磁压缩技术和核爆技术。轻气炮技术简单、成熟且运行成本较低, 因此应用比较广泛。应用二级气体炮, 我们对地核候选物质的状态方程、声速、熔化温度等进行了系统的研究, 发现液态地球外核氧元素的含量比较少, 可能含有较多的硫 (或硅元素); 固态内地核中含有少量的硅元素, 可能含有较多的碳元素。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

水热大腔体高温高压实验装置研发及应用

刘庆友, 林森, 李胜斌, 李和平*

中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081

热液矿床以其重要的经济价值对国家资源安全与战略具有重要意义。揭示水岩反应过程和元素运移-沉积机理是解析热液矿床成矿机制的关键, 上述科学问题的解决离不开原位高温高压模拟设备和技术支持, 然而, 截止目前我国的原位高温高压实验的研究平台和技术仍然非常薄弱。据此, 我们自主开发和研制了高温高压下水流体-固体相互作用的实验研究平台, 可在宽泛的流体温压条件(室温-700°C, 0-400 MPa)及固体样品受不同差异应力条件下, 配合具有

自主知识产权的多种原位观测手段(诸如: 显微白光像、激光拉曼、腐蚀电化学、组合化学传感器), 开展地球科学、材料科学等多学科领域下的高温高压水流体-固体相互作用过程研究。已在金属硫化物成矿及其地球化学演化等领域研究上取得初步成果。

上述研究平台的研制将打破制约高温高压下原位研究水流体-固体相互作用的技术瓶颈, 为战略性关键金属矿产资源安全和新材料开发利用提供重要的技术支持与保障。

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目(41827802)

第一作者简介: 刘庆友(1973-), 研究员, 研究方向: 实验地球化学. E-mail: liuqingyou@vip.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 李和平(1963-), 研究员, 研究方向: 实验地球化学. E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn

· 专题 14: 高温高压实验技术及应用 ·

微焦点 X 光源照相技术在大压机声速测量中的应用探索

何强, 张毅, 李俊, 阳庆国, 谭伯仲

中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 629100

高温高压状态方程和相变是物理、力学、材料科学等学科的基础问题之一。声速是表征材料应力-应变的重要参数, 依据声速可直接得到高温高压下材料的体积模量、剪切模量及其对压力的导数, 还可以得到材料相变、熔化等信息。

基于大腔体压机的压电超声法是高压声速测量方法之一, 其两个基本物理量是超声信号的传播时间和样品厚度。随着科学技术的发展, 超声信号的测量精度可以达到 10^{-1} ns, 不再是影响声速测量精度的关键因素; 相对地, 样品厚度测量则还存在较大的发展空间。目前, 样品厚度测量主要存在两种方法, 第一种是基于 Cook 弹性理论进行计算, 第二种是利用同步辐射成像技术进行原位测量。Cook 法要求样品在

实验过程中不发生塑性形变, 适用于硬度较高的材料; 如果材料硬度低, 则需要实验具备静水压加载条件。同步辐射成像法完全依赖同步辐射光源, 虽然精度很高, 但是难以全面推广。

近期, 我们对高压下样品厚度原位测量方法进行了初步探索。巴黎-爱丁堡型两面顶压机采用单轴加压方式, 在侧向具备很宽的观察窗口, 方便利用微焦点 X 光源对实验样品进行成像, 从而实现样品厚度的原位测量。以金属钽 (体模量约 200 GPa) 为例, 我们成功获得了 6 GPa 范围内钽的样品厚度, 测量误差约 10 微米。这一结果证明了微焦点 X 光源成像技术在两面顶压机平台应用的可行性。在后续的工作中我们将优化成像系统, 进一步提高成像的精度。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

高能同步辐射光源上的高温高压实验技术

李晓东

中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

作为国家重大科技基础设施“十三五”规划重点建设的项目之一, 高能同步辐射光源已经在北京怀柔科学城开始建设, 项目目标是建设具有极低发射度、重点覆盖高能区的第四代同步辐射光源。新的高能光源将为科学研究提供光斑更小、亮度更高、相干性更好的 X 射线探针。在地球科学发展的历程中, 同步辐射光源曾经做出过很多重要贡献, 新的

高能同步辐射光源的建设, 将为地球科学研究提供更为有力的工具。如何建设和利用好新的光源, 为地球科学领域研究人员提供更好的服务, 一直是相关线站建设人员在思考的问题。本文作者将对高能光源上能够为地学研究提供的高压研究手段与条件进行介绍, 也希望得到相关领域科研工作者对现有建设方案的意见和建议。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

最高温可达 1200℃ 的新型钼基合金水热反应装置及其应用

丁兴^{1,2}, 刘灼瑜¹, 胡敏³

1. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640;

3. 广州市钢立科学仪器有限公司, 广州 510700

高温高压水热反应装置广泛用于深地深海过程模拟、医药矿物和材料合成、化学合成反应以及生物生长培养等领域, 具有重要的工业及科学用途。其中高温高压反应釜所耐受的温度和压力受制于材质和设计。目前通用的反应釜材质多为不锈钢、钛合金和镍基合金等, 受材质的限制, 这些反应釜通常只能在 850℃ 和 200 MPa 以下的温压条件下使用, 从而限制了它们的应用范围和应用领域。发展现代化的高温高压水热装置对于我们深入开展深地、深海方面的模拟研究极其重要。

我们这里将汇报新近研制的一套最高温可达 1200℃/压力 300 MPa 的钼基合金水热反应装置。钼基合金是一种耐酸耐碱抗高温的优质合金材料, 以钼为基体加入其他元素 (如钛、锆、钨、钨、稀土等) 而构成。其抗拉强度达 685 MPa, 屈服强度达 1150

MPa, 熔点则高达 2600℃。尤其在高温高压条件下, 钼基合金表现出优异的抗拉强度、延伸性和稳定性, 比如在 1000℃, 其抗拉强度为~700 MPa; 在 1200℃, 其抗拉强度为~330 MPa; 在 1400℃, 其抗拉强度为~150 MPa。然而, 由于钼是变价金属 (价态变化于 0~+6 价), 易于在高温条件下 (>500℃) 被氧化, 如何避免钼基合金高压釜高温部件的氧化是一个技术难点。

我们研制的新型钼基合金水热反应装置, 以 TZM 合金作为反应釜材质, 采用高温透明石英或高温陶瓷嵌套方式对反应釜予以抗氧化保护, 强化钼基合金反应釜的耐久性和安全性; 同时, 配套高频线圈电磁感应加热方式, 解决传统管式加热炉效率低下、高温不稳定等问题, 从而实现超高温条件下长期稳定的使用。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

高温高压下金属铁及铁合金的电导率和热导率 实验测量方法进展

翟宽¹, 尹远^{2*}, 翟双猛¹

1. 中国科学院 地球化学研究所, 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

铁陨石是常见的陨石种类, 铁镍合金也是组成类地天体金属核的主要元素。所以, 铁及铁合金的输运性质(电导率, 热导率, 热扩散系数等)是限定地球及类地天体核部物质的物理性质的关键参数。以地球为例, 地核的热导率可以用以限定通过地核的热流密度、核幔边界的温度梯度、固态内核的年龄等重大地质信息。因此, 在高温高压条件下, 原位测量金属的电导率和热导率显得尤为重要。在过去的十年里, 随着高温高压实验设备的升级和电阻率、热导率测量技术方法的进步, 原位测量金属的电导率和热导率迎来了长足的发展。

根据 Wiedemann-Franz 定律, 金属或合金的电阻率(电导率的倒数)可以转换为电子传热所贡献的热导率。在高温高压条件下, 对金属铁的热导率的贡献中, 电子传热占据主导地位, 声子传热贡献较低。所以, 通过测量金属铁及其合金在高温高压条件下的电阻率, 我们可以推算其热导率, 并应用到地核条件下,

并推进对地核的热结构和热演化的认识。高温高压实验中, 电阻率的测量原理主要有常规四导线法和范德堡四线法两种。前者多与大腔体压机结合, 后者多用于金刚石压腔实验。同时, 基于金刚石压腔技术和平面热源法、飞秒时域热反射法等技术的联用, 我们也可以在高温高压条件下原位测量金属铁及铁合金的热导率。此外, 理论计算方法可以跳出实验设备的限制, 实现高温高压实验装置无法轻易达到的温度压力环境。基于第一性原理计算的方法, 我们可以计算出纯铁及铁合金在高温高压条件下对应的电阻率、热导率。基于实验方法的进步, 我们对地核的电导率、热导率, 月球、火星、水星等类地行星的金属核的电导率、热导率有了很多新的认识。并且, 研究金属铁及铁合金在高温高压下的热导率, 也可以限定热传导在现在和早期地核的演化过程中所承担的作用。在此, 我们总结了在高温高压实验条件下, 原位测量金属铁及铁合金的电阻率、热导率的实验方法进展。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

EDS 及 EBSD 技术在地质样品中的应用

马岚

牛津仪器科技(上海)有限公司, 上海 200233

电子背散射衍射技术 (EBSD) 是一项广泛应用于扫描电镜上的技术, 它可以提供样品的晶体学信息, 结合能谱 (EDS) 可以对微观尺度 (几十 nm 至几 cm) 上的成分与结构进行多维度表征。地质样品由于其结构复杂、尺度跨度大及导电性通常较差等特性, 对传统的 EDS 和 EBSD 表征提出了挑

战, 但随着新一代 EDS 和 EBSD 的面世, 他们被越来越多应用于地质显微构造甚至是岩石变质过程等研究中。

本报告将结合实际案例介绍以下几个方面的内容:

1. 传统地质样品分析时的难点与解决方案
2. EBSD 后处理的注意事项

· 专题 14: 高温高压实验技术及应用 ·

变温条件下绿帘石及其氘代物的红外和拉曼光谱特征分析以及其羟基活性的指示意义

何超¹, 李林^{1,2*}

1. 中国地质大学(北京), 北京 100083;

2. 中国地质大学(北京)地质过程于矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

绿帘石是俯冲带上最常见的含水矿物之一。前人高温高压实验岩石学研究表明, 绿帘石在温度 >1037K 时会发生脱水反应(Haiying Hu et al., 2017), 自其结构中脱离的水是地下流体的重要来源之一(Zheng et al., 2014)。本研究以天然绿帘石为研究对象, 分析其在不同升温处理产物的红外和拉曼光谱特征, 利用氘代后的振动变化和结构微调, 探讨升温过程中温度单因素对结构水的影响。

本次研究所采用的绿帘石初始样品产自广东省境内, 运用了场发射扫描电镜配合能谱分析, 单晶 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪对不同温度下氘代后的绿帘石进行了晶体化学键长键角等矿物学参数的表征。本样品中绿帘石为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/m$ 常温常压下其晶胞参数为: $a=8.8814(5)\text{\AA}$, $b=5.6274(2)\text{\AA}$, $c=10.1460(5)\text{\AA}$, $\beta=115.4010(70)^\circ$, $V=458.07(4)\text{\AA}^3$, $Z=2$ 。通过结构解析理论加 H 发现 $[\text{OH}]^-$ 占据 O10 位置并与 O4 位形成氢键。红外吸收光谱显示, 右侧官能团区 3370cm^{-1} 位

置存在一个强烈的吸收峰。其在 700°C 氘代反应后回收样品中, $[\text{OH}]^-$ 吸收峰没有发生偏移。 600°C 、 650°C 及 700°C 氘代回收样品, 可以观察到在 2503cm^{-1} 位置存在 $[\text{OD}]^-$ 的吸收峰, 对比所有回收样品得出温度越高氘代反应趋于完全的初步结论。拉曼测试光谱显示, 其中 276cm^{-1} 的振动可能与 Ca-O 振动有关; 在 $320\text{-}540\text{cm}^{-1}$ 之间的拉曼峰主要与绿帘石晶体结构中八面体位置的 M-O 振动有关 (M 为 Al 或 Fe); 在 $850\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ 之间的拉曼峰与晶体结构中的 Si-O 对称伸缩振动有关; 而 2507cm^{-1} 和 3373cm^{-1} 位置的拉曼峰分别代表的是 $[\text{OD}]^-$ 和 $[\text{OH}]^-$ 的振动 (Varlamov et al., 2019)。

600°C 、 650°C 和 700°C , 相比于 25°C 的绿帘石样品, 出现了新的峰 $[\text{OD}]^-$, 且在 700°C 时峰强度最强, 这也说明温度的改变能够影响绿帘石结构中 $[\text{OH}]^-$ 的氘代程度及 $[\text{OD}]^-$ 的数量。除此之外没有拉曼峰消失, 也没有其他新的拉曼峰出现。因此, 在该温度范围内, 绿帘石晶体结构较稳定, $[\text{OH}]^-$ 水并未完全消失。

第一作者简介: 何超 (1998-), 博士研究生, 研究方向: 环境与生命矿物学, 高压矿物物理. E-mail: 3001210043@cugb.edu.cn

*通信作者简介: 李林 (1984-), 副教授, 研究方向: 高压矿物物理, 成因矿物学. E-mail: clark.li@cugb.edu.cn

· 专题 14: 高温高压实验技术及应用 ·

动静高压结合测量 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 下地幔条件下的波速与电导率

庄毓凯¹, 甘波¹, 张友君^{1*}, 胡清扬^{2*}

1. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065;

2. 北京高压科学研究中心, 北京 100094

水是人类赖以生存的基础。地球与其他星球最显著的区别就是地球上含有大量的水。近几十年来的深部地球科学的研究表明含水的矿物可能广泛地存在于地球内部, 地球内部的含水量可能远远大于地面的海洋。研究深部地球不同圈层中水的含量、分布与演化一直是地球科学领域的重大基础问题之一。地球内部转换带(440-660 km 深度)与核幔边界(2900 km 深度)的含水性已慢慢得到多方面共识, 其对地球的分层、元素循环以及地核组成等方面都会产生十分重要的影响。然而, 关于下地幔(660-2900 km 深)的含水性目前还没有统一的认识。由于深度的限制, 目前人们只能通过电磁波地震波等观测数据推断地球内部结构。电磁波地震波等观测数据表明在中下地幔

1200 km 深左右, 电导率与波速剖面均有明显的异常, 且这些异常区域与俯冲带的分布有明显相关性。

我们利用二级轻气炮与激光加热金刚石压腔结合研究了地表针铁矿的高压矿物 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 在高温高压下的波速与电导率剖面, 发现其中下地幔 1200 km 深度左右由于 Fe 的高低自旋相变会产生电导率的异常升高并伴随波速的异常下降。通过地震地磁学数据的对比和分析发现, $\epsilon\text{-FeOOH}$ 在这个压力范围的现象恰好与某些高电导与低波速的冷俯冲带区域相吻合。我们通过动、静高温高压技术, 利用电导率与波速参数有效地约束了含水 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 矿物在中下地幔可能的赋存区域。尽管 $\epsilon\text{-FeOOH}$ 不是下地幔的主要矿物, 但其就像血管里的细胞一样可以把水带入地球深部。

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

铋在含 HCl 气相和中低密度超临界热液流体中迁移形式及溶解度的实验研究

王新松¹, Williams-Jones A.E.², 刘琪¹, 刘飞翔¹, 胡瑞忠¹, 梅媛³,
蒋子琦¹, 尚林波¹, 朱经经¹, 毕献武^{1*}

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, 3450 University Street, Montreal, QC H3A 0E8, Canada;

3. CSIRO Mineral Resources, Kensington, WA 6151, Australia

金属元素在气相热液中迁移机制的实验研究已有较长的历史, 以往研究认为气相水分子团与金属原子或金属化合物分子的水合作用是金属元素在气相热液中迁移的关键(Williams-Jones et al., 2002; Williams-Jones and Heinrich, 2005)。然而, 对于挥发性较强的金属或金属化合物, 水合作用如何影响它们在气相中的迁移一直缺乏实验研究。例如: 铋元素通常被认为具有较强的挥发性, 铋金属和铋的化合物均具有较低的熔点; 在自然界中, 铋矿物通常在火山口气相冷凝物以及浅成低温热液矿床中被发现, 然而, 铋如何在气相或低密度热液流体中进行迁移却不清楚。

此外, 铋被地质学家所关注的另一个重要原因是, 铋经常出现在矽卡岩型、浅成低温热液型等金矿中出现, 其与金形成合金而促使金的沉淀, 进而对寻找金矿体具有非常重要的指示意义。而对于这些与斑岩型热液系统有着密切关系的金矿床, 在其成矿过程中, 气相或低密度超临界流体相热液对金属元素的搬运发挥了非常重要的作用。在该系统的流体演化模型中, 岩浆房溢出的超临界流体在早阶段会发生沸腾作用, 对于盐度 8-10% 的超临界流体, 其发生沸腾的过程中可形成占初始热液质量近 80% 的气相热液从深部岩浆房向浅部运移而搬运大量的金属(Heinrich, 2005)。因此查明铋在气相和中低密度超临界流体中的迁移形式及溶解度对理解挥发性较强的金属元素如何在热液流体中迁移, 以及金矿床的成因均具有非

常重要的意义。

针对上述问题, 为查明铋在低密度成矿流体中的迁移沉淀机制, 本研究在 250 到 400 °C 条件下, 开展了氯化铋在含 HCl 气相和中低密度超临界热液流体 ($X_{\text{HCl}} > 0.0005$) 中的溶解度实验研究, 结果表明铋在低水逸度条件下以 $\text{BiCl}_{3,g}$ 形式迁移, 在高水逸度条件下以 $\text{BiCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{n,g}$ 水合物的形式迁移, 两者的生成反应方程式分别为 $\text{BiOCl}_s + 2\text{HCl}_g = \text{BiCl}_{3,g} + \text{H}_2\text{O}_g$ 和 $\text{BiOCl}_s + 2\text{HCl}_g + (n-1)\text{H}_2\text{O}_g = \text{BiCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{n,g}$ 。该结果清晰地表明铋在含 HCl 流体中, 低水逸度条件下, 主要以 $\text{BiCl}_{3,g}$ 分子的形式迁移, 并具有较高的溶解度; 随着水逸度的增高, $\text{BiCl}_{3,g}$ 分子和水分子发生反应形成水合物, 水合分子数随着水逸度的增高而增多, 含低水分子数的水合物的溶解度要低于 $\text{BiCl}_{3,g}$ 分子; 但是随着水逸度的逐渐升高, 高水分子数的水合物的溶解度也明显升高而高于 $\text{BiCl}_{3,g}$ 分子。简单模拟计算表明, 铋在低密度流体中的迁移形式受到温度、氧逸度、水逸度、HCl 和 H_2S 逸度等因素的影响。总体而言, 在高温低密度流体中 ($>500\text{ }^\circ\text{C}$), 铋主要以非水合气相分子 (BiCl_g 、 Bi_2g) 的形式进行迁移, 而在相对低温中高密度的热液流体中主要以 $\text{BiCl}_3(\text{H}_2\text{O})_{n,g}$ 水合物的形式进行迁移; 并且, 在斑岩型热液成矿系统中, 从岩浆房溢出的中低密度超临界热液流体和沸腾后形成的气相热液均可搬运大量的铋, 这可能铋在浅成低温热液型金矿中富集的机制之一。

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFC2903303), 国家自然科学基金委 (91955209), 中科院青年创新促进会 (2021398)

第一作者简介: 王新松 (1986-), 副研究员, 研究方向: 矿床成因研究相关实验地球化学. E-mail: wangxinsong@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 毕献武 (1967-), 研究员, 研究方向: 矿床地球化学. E-mail: bixianwu@mail.gyig.ac.cn

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

单晶硅的高温高压拉曼光谱研究及其对压力标定的指示意义

宋海鹏¹, 刘云贵², 巫翔^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 河北地质大学宝石与材料工艺学院, 石家庄 050031

高温高压实验技术是研究地球深部物质组成与状态的常用手段, 目前广泛应用于地球科学领域。物质的物性受自身的物质组成和结构等因素影响, 也受外部因素的控制, 如温度、压力、流体环境以及氧逸度等等, 它们共同决定了物质在地球深部的物理性质。评价高温高压实验的科学性和可靠性, 在一定程度上取决于实验过程中实验条件的准确测定, 包括温度、压力以及溶液浓度等多种标准。其中温度和压力的准确测量, 直接关系到实验结果的可信程度。然而, 现有的压力标定方法都存在一定的缺点和局限性。例如, 利用某些材料的状态方程来标定压力是常用标压手段, 但是受限于温度效应, 高温条件下需进行精确地校正, 除此之外, 必须结合同步辐射 X 射线衍射技术, 使得常规实验室测试不便。光谱法压力标定也是常用的标压手段, 如利用红宝石和 Sm:YAG 和 SrB₄O₇:Sm²⁺ 的荧光峰进行标压。但是局限性在于温

度对荧光峰的干扰, 致使高温下荧光峰的展宽合并, 使得标压误差骤增。单晶硅是一种结构简单的材料, 常温常压下具有单一、半高宽窄且信噪比好的拉曼峰。本文利用外加温 DAC 高温高压实验装置结合激光拉曼光谱仪, 研究单晶硅的高温高压拉曼光谱对于高温高压实验压力标定的指示意义。主要取得以下结论和认识: 在以固体 NaCl 为传压介质的高温高压实验体系中, 单晶硅的拉曼峰受温度的干扰较弱, 稳定性好, 且保持高质量的信噪比和半高宽, 这是作为压力标定的一大优势。其次, 单晶硅的拉曼峰偏移与压力呈现良好的线性相关性, 且该相关性受温度的影响较小。与传统压力标定物质 cBN 作对比, 证实了单晶硅作为高温高压实验压力标定物质的可行性。利用锰钽矿的高温高压实验来测试单晶硅作为压力标定物质的实用性, 佐证了单晶硅在实验中较好的实用性, 且获得了锰钽矿的 P-T 相图。

基金项目: 国家自然科学基金(41827802)

第一作者简介: 宋海鹏(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 高压矿物物理. E-mail: songhaipeng@cug.edu.cn

*通信作者简介: 巫翔(1978-), 男, 教授, 研究方向: 地球深部物质的组成、状态和物性研究. E-mail: wuxiang@cug.edu.cn

• 专题 14: 高温高压实验技术及应用 •

鱼眼石的原位高压 X 射线衍射研究

刘迎新^{1,2*}, 赖潇静^{2,3}, 朱峰^{2,4}, 张东舟², 陈彬²

1. 中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083;

2. 夏威夷大学马诺阿分校 夏威夷地球物理与行星科学研究所(HIGP), 檀香山 HI 96822;

3. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 武汉 430074;

4. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

鱼眼石属于层状含水的钾钙硅酸盐矿物, 根据鱼眼石中氟和羟基的含量不同将其划分为氟鱼眼石和羟鱼眼石两个亚种(王濮, 1984)。本文的鱼眼石样品产自内蒙古黄岗梁矿区, 多数单晶具有较为完整的双锥柱状晶形, 四方柱与四方双锥单形都较为发育。)通过对比 X 射线衍射标准谱图, 得出本次实验用的样品为氟鱼眼石。

对鱼眼石进行原位高压 X 射线衍射实验, 得到 0.3-25.1 GPa 之间的 17 个 XRD 图谱(图 1)。

从图 1 中可看出随着压力的升高, 衍射峰整体向

着高角度方向偏移。从 0.3 GPa 到 9.0 GPa, 部分面网的衍射谱强度逐渐降低;(301)和(116)面网的衍射峰逐渐隆起直至合并为一个峰;(216)面网衍射峰强度也随压力增加而逐渐增大。当压力升高至 9.0 GPa 时, (103)、(211)和(420)面网的衍射谱峰开始出现分裂的现象。当压力升高至 15.3 GPa, 只有(313)和(216)面网的衍射峰强度较明显, 其余面网的衍射峰强度都明显降低。从 15.3 GPa 逐渐加压至 25.1 GPa 的过程中, 衍射谱图上开始出现新面网的衍射峰。

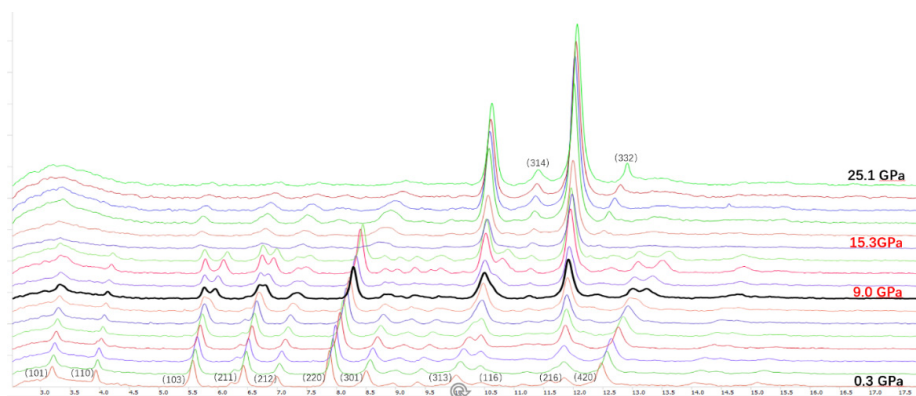
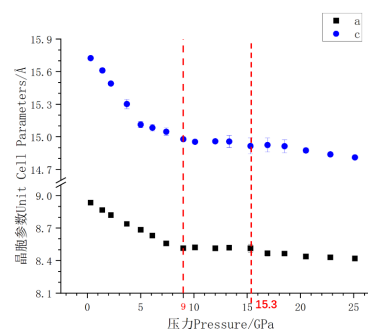
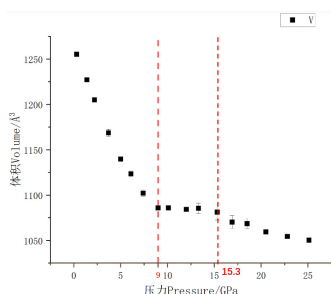


图 1 鱼眼石在不同压力下的 XRD 衍射图谱

利用 PDIndexer 软件对样品的高压 XRD 数据进行分析、计算得到不同压力时鱼眼石的晶胞参数, 使用 Origin 绘制得到样品的晶胞参数 a 、 c 和体积 V 随压力变化的散点图(图 2)。

图 2 鱼眼石的(a) a 、 c 轴(b) 体积与压力变化的关系

由图 2 可知在压力增加初期 ($P < 9.0$ GPa), 鱼眼石的 a 轴、 c 轴和体积以较快的速度被压缩; 9.0-15.3

GPa 的压力区间内转为相对平缓的变化趋势；在 15.3-25.1 GPa 压力区间内， a 轴、 c 轴和晶胞体积 V 又呈现缓慢下降的趋势。

在 0.3 GPa 至 9.0 GPa 区间，随着压力的增加， a 轴从 8.9359 Å 减小到 8.515 Å， c 轴从 15.725 Å 减小到 14.979 Å，与 a 轴相比， c 轴的压缩率稍大。根据前人对鱼眼石晶体结构的研究， K^+ ， Ca^{2+} ，F 等阴阳离子以及水

分子游离于单位层之间，大半径的阳离子如 K^+ 等与 8 个 H_2O 呈立方体配位，小半径阳离子如 Ca^{2+} 等与 2 个 H_2O 、1 个 F⁻ 以及 4 个硅氧四面体中的活性氧相连，共同沿 c 轴方向起到连接层的作用，因此在鱼眼石的晶体结构中， c 轴方向由于单位层间是通过大半径阳离子、F 以及水分子相连，导致键强远小于 a 轴方向的键强，由此导致在施加压力时， c 轴受压力的影响要大于 a 轴方向。