

地球深部物质的某些物性测量方法研究

谢鸿森, 周文戈, 刘永刚, 郭捷, 侯渭

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要:文中介绍了地球深部物质实验室近 20 年来开展高温高压下地球深部物质物性实验研究过程中,在测量方法方面的进步和应用情况。这些测量方法包括了高温、高压下弹性的超声测量方法、高温高压下电性的测量方法、高压差热分析法和高压下热学 Grüneisen 参数的测量方法。在高温高压下岩石和矿物的弹性超声测量中,我们由超声脉冲透射方法改进为超声脉冲透射-反射法,克服了样品室中压力和温度梯度对样品的影响。在高温高压下岩石和矿物的电学性质测量中,我们由直流法发展为阻抗谱法,不仅克服了样品极化对测量结果的影响,还可以获得离子在溶液中的多种物理化学参数,以及监测含水矿物在高温高压下的脱水动力学特征。在固体传压介质中建立的高压热学 Grüneisen 参数的测量方法,由于升压速率比较小且叶蜡石在高压下的热导系数增大,其测量结果需要进行校正,其测量方法有待进一步改进。

关键词: 高温高压;地球深部物质;物理性质;测量方法

中图分类号: P585 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2321(2003)02-0357-09

地球深部物质的物性特征,特别是高温高压下岩石、矿物的弹性、电性和热性参数,是对大范围地球物理观测结果进行物质解释,从而了解地球深部的成分、性质及状态的重要依据^[1~4]。因此,开展高温高压下地球深部物质物理性质的原位测量和实验研究具有重要的理论和实际意义^[5~7]。十多年来,我们在 YJ-3000 t 压力机的紧装式六面顶静高压大腔体实验装置(以下简称为大腔体高压装置)上,建立了多种高温高压物性原位测量方法,并在研究实践中进行了不断的改进和更新^[8~11]。应用这些方法,进行了高温高压下大量岩石、矿物、水及其溶液等地球深部物质的物性测量和实验研究,获得了较满意的实验结果^[12~15]。本文重点对高温高压下物质弹性的超声测量方法、高温高压下电性测量方法、高压差热分析方法和高压热学 Grüneisen 参数测量方法的基本原理、装置和应用情况做简要介绍。

1 高温高压下岩石弹性的超声透射测量法和反射-透射测量法

根据所使用传压介质的种类,可将高温高压下物质弹性波速的测量方法分为两大类:液体作为传压介质的测量方法和固体作为传压介质的测量方法^[2]。液体传压介质的测量方法所获得的压力品质高,能保证在严格的静水压力下进行样品的波速测量。但所实现的压力和温度较低,目前一般最高压力为 3.0 GPa,最高温度为 300℃。因此,为满足更高温度和压力下多种岩石样品弹性波速原位测量的需要,发展固体作为传压介质的波速测量技术成为国际上高温高压弹性研究发展的重要方向^[16~19]。

20 世纪 90 年代初,我们在大腔体高压装置(固体传压介质)上,建立了在高压同时加热条件下岩石和矿物弹性波速的超声透射测量的实验系统,采用柱状样品脉冲透射测量法,对大量岩石和矿物样品进行了高温高压下弹性波速的测量和研究^[9]。该方法的实验样品为直径 12.0 mm,高 32.5 mm 的圆柱体,样品柱外包有不锈钢箔加热器,将样品组装在立方体叶蜡石(边长 32.5 mm)传压介质的中心孔中(图 1a)。换能器置于碳化钨压砧的远离样品一端的

收稿日期:2002-09-11;修订日期:2002-12-16

基金项目:国家自然科学基金重大基金项目(10299040);中国科学院知识创新项目(KJCN2-SW-No. 3)

作者简介:谢鸿森(1937—),男,研究员,博士生导师,长期从事地球深部物质的实验研究。

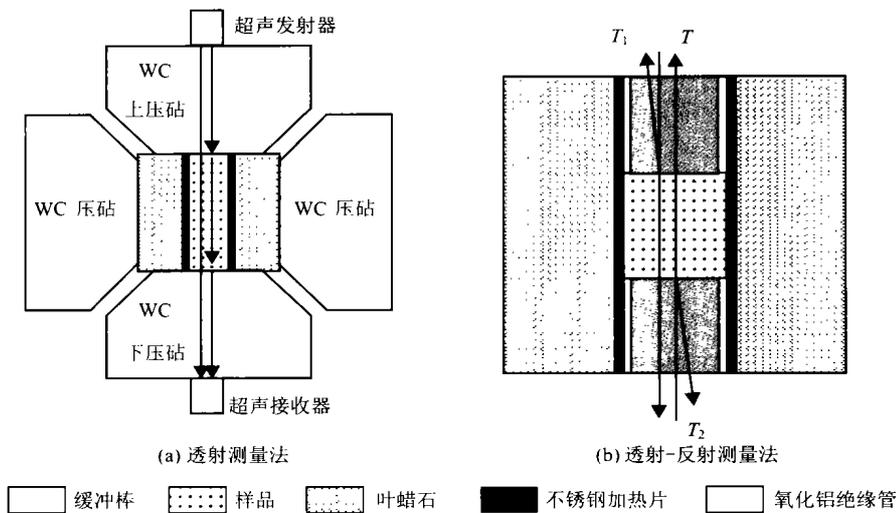


图1 大腔体高压装置中高温高压下超声测量原理图
Fig. 1 Principle picture for ultrasonic measurement at high pressure and high temperature in multi-anvil apparatus

的低温区。加热样品时套在压砧外的钢环中有冷却水通过,使换能器的温度基本保持恒定。样品室的压力采用石英-柯石英相变及铜的高压熔融曲线进行标定,压力测量误差小于0.02 GPa。样品室的温度采用双铂铑热电偶标定,温度测量误差小于10℃^[20]。通过测量压力机活塞的位移求出实验样品在高温高压条件下的长度变化,从而计算出超声波在样品中穿行的实际距离。用超声波穿过压砧—样品—压砧所用的时间减去超声波穿过上、下压砧的时间获得超声波通过样品的时间,最终计算出实验样品的弹性波速。这种方法所实现的压力达到了0.1~6.0 GPa,室温约1500℃。此种测量方法的建立,使本实验室在岩石弹性的超声测量所达到的压力温度范围是目前国内外最高的。然而该方法的被测样品存在有较大的压力和温度梯度。

近年来,我们在上述柱状样品脉冲透射测量法的基础上,缩短了样品的长度,样品两端增设了缓冲棒,建立了透射-反射的测量方法^[21]。该种测量方法减少了样品室的压力和温度梯度,使弹性波速的测量精度得到了提高。透射-反射法的基本原理如图1b所示。测量过程包括两部分:先用透射法测定超声波在上下两个换能器,以及样品之间传播的总的走时 T ,再用反射法分别测定上换能器到上缓冲棒与样品界面的往返走时 T_1 ,以及下换能器到下缓冲棒与样品界面的往返走时 T_2 ,通过下式计算超声波在样品中的走时 t_s :

$$t_s = T - (T_1 + T_2) / 2 \quad (1)$$

利用下式对样品长度进行校正:

$$L = L_0 \times (1 - p / 3k_0) \quad (2)$$

式中, L 和 L_0 分别为高压下和常压下样品的长度, p 为压力, k_0 为常压下样品的体积模量。最后,计算出样品波速: $v = L / t_s$ 。实验表明,波速测定的相对误差小于1.5%。用石英单晶和榴辉岩样品进行了高压下透射-反射法的测量结果的检验,发现其测量值与理论计算值,以及用液体传压介质脉冲透射法的测量值之间有相当好的一致性^[22, 23]。

上述两种测量方法已广泛应用于岩石和矿物样品的高温高压弹性的实验研究^[9, 12, 24~29]。所获得的测量结果为地震观测资料的物质解释和建立岩石圈的结构模型提供了重要的资料。例如,我们在三江地区岩石圈研究中,对野外系统采集的岩石样品进行了高温高压下的纵波波速测量。在此基础上,结合区域变质和地热梯度资料、地震观测建立的波速-深度资料,最终建立了该区的岩石圈结构模型^[25]。实验研究过程中,我们还发现了物质的一些新的弹性现象。比如,观察到了高温高压下岩石、矿物的声速软化现象,以及声软化过程中的振幅效应等。这些新现象的发现,对于认识高温高压下物质结构与弹性之间的关系具有一定的意义^[20, 26, 27]。

2 高温高压下电性测量方法

2.1 高温高压电性测量方法的建立和发展

为了满足各类地球深部物质,如矿物、岩石、熔

体、水及其溶液等样品高温高压电性实验研究的需要,十多年来,我们在大腔体高压装置上建立和发展了多种测量方法,其发展过程大致经过了以下3个阶段:(1)20世纪80年代,我们在大腔体装置上建立了直流电导率测量方法。这种测量方法中包括了对绝缘材料漏电电阻的测量,并通过计算将其从总测量结果中扣除,因而消除了漏电电阻对样品电导率的影响。采用这种方法,获得了铁橄榄石在高温高压下的电导率数据^[10]。(2)90年代中,为了进行水和溶液的高温高压电导率测量,引进了电导池常数的概念,流体样品的电导率、电导与电导池常数有以下关系:

$$G = K \times (1/Q) \quad (3)$$

式中, G 为样品的电导, K 为样品的电导率, Q 为电导池常数。 G 为电阻的倒数可实测获得, Q 与电导池(即流体样品的样品室)的长度、直径,以及高温高压过程中样品室的形变有关。实验前精确测量电导池的长度和直径,根据相应的公式可计算出高温高压下的电导池常数。测量不同压力温度点样品的电阻,可根据式(3)计算出相应的电导率值。以智能型电感、电容、电阻测量仪(ZL5型智能LCR测量仪)替代直流电导率法测量所使用的函数记录仪和数据放大器,使测量精度得到了提高。使用该测量仪,可获得每个测点(一定的温度压力下)的频率和电导率数据。通过电导率-频率作图,用每个测点在频率接近于无穷大时的电导率,作为样品的电导率值,从而消除了频率对电导率测量值的影响。应用这种方法,进行了高温高压下水和多种稀溶液(NaCl、NaOH)的电导率测量,获得了水和冰(压力大于1.5 GPa,室温下水相变为冰),以及溶液在不同压力下的电导率随温度的变化规律^[30~33]。特别是通过与差热测量结果的综合分析,发现了超临界状态下水的某些新特性(将在下面有关差热测量方法的介绍中说明)。(3)近年来,运用有关阻抗理论,建立了高温高压下电性的阻抗数据测量和阻抗谱的分析方法,并广泛应用于溶液、含水矿物和含水体系岩石以及干体系岩石的电性实验研究^[11,34~36]。已有的实验结果^[37]和我们的实验结果表明,阻抗测量方法避免了样品的极化问题,也消除了样品-电极间接触电阻、接触电容以及两极间电容对样品电导率测量结果的影响,因此有较高的测量精度。应用阻抗谱分析方法不仅可获得高温高压下样品的电导率,还能得到样品在高温高压下的介电谱,并计算出样品在

高温高压下的介电响应弛豫时间及损耗角,以及流体样品中电解质离子的活度系数、缔合常数及扩散系数等参数,从而为探讨样品在高温高压下的宏观及微观导电机理提供了依据^[14,38]。

2.2 高温高压下阻抗数据测量和阻抗谱分析的基本原理和应用

阻抗测量的基本原理是:物质的阻抗表征物质在电场中对电流的阻碍作用的大小。物质的阻抗(也称为复阻抗)是复数,包括欧姆电阻(实部)和电容(虚部),其大小可用下式来表示:

$$Z^* = Z_r - jZ_i \quad (4)$$

式中, Z^* 为复阻抗, Z_r 为实部, Z_i 为虚部, $j = \sqrt{-1}$ 。使用ZL5型智能LCR测量仪可实测出样品在不同频率下的模 $|Z|$ 和相角 θ ,并通过下两式计算出 Z_r 和 Z_i :

$$Z_r = |Z| \cos\theta \quad (5)$$

$$Z_i = |Z| \sin\theta \quad (6)$$

高温高压下阻抗数据测量的实验样品组装如图2所示,两电极引线与ZL5型智能LCR测量仪连接。实验过程中,每一个确定的压力温度测点上可从ZL5型智能LCR测量仪上测量出不同频率的模 $|Z|$ 和相角 θ 。根据实验获得的阻抗数据(模 $|Z|$ 和相角 θ),可进行样品的阻抗谱分析,从而获得特定传导机制和极化机制的参数 R 和 C ,以及样品的电导率。图3为模拟理想样品(单晶、聚晶、部分熔融或脱水岩石样品)电效应的等效电路(图3a)和在复

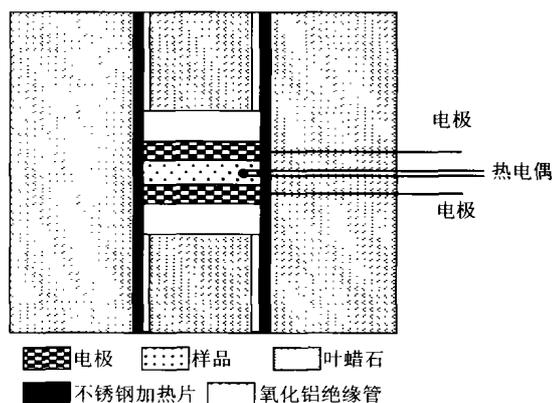


图2 高温高压下阻抗数据测量样品组装图

Fig. 2 Sample assembly for impedance spectra measurement at high pressure and high temperature

数阻抗平面图上形成的阻抗谱(图3b)^[39]。图中 R_1, R_2, R_3 为电阻, C_{sys}, C_2, C_3 为电容。图3b中圆弧I经过原点,且等效于并联的 $R_1 C_1$ 电路(因 C_1

较小被系统电容 C_{sys} 掩盖), 代表矿物颗粒内部传导机制; 圆弧 II 等效于 R_2C_2 并联电路, 代表矿物颗粒边缘传导机制; 圆弧 III 等效于 R_3C_3 并联电路, 代表样品/电极传导机制。以上三个圆弧的端点都在实

力、温度和频率的变化有很大差别, 从而对它们的导电机理、脱水过程有了一些新的认识。比如, 蛇纹石的电导率随压力的变化很小; 而相同压力下, 温度对电导率的影响非常明显, 特别是温度上升至蛇纹石的脱水温度时电导率发生突变。蛇纹石发生脱水前, 频率对电导率的影响较大; 脱水后频率对电导率的影响不明显。脱水过程中蛇纹石的阻抗谱也发生明显变化。从而推断, 蛇纹石的脱水作用产生自由水, 从而形成高导电性网络, 此时总导电机理以自由水形成的网络的离子传导为主^[34]。与蛇纹石不同, 滑石的电导率随压力升高明显增加, 脱水过程中滑石的电导率没有明显的突变现象。因此认为滑石的导电机理可能是 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ 的电荷转移引起的^[36]。此外, 还进行了高温高压下干体系榴辉岩和饱和 NaCl 溶液榴辉岩样品^[35], 以及 KCl 溶液等的阻抗测量和阻抗谱分析^[38], 这些实验结果都为探讨地球内部低速高导层的成因提供了依据。

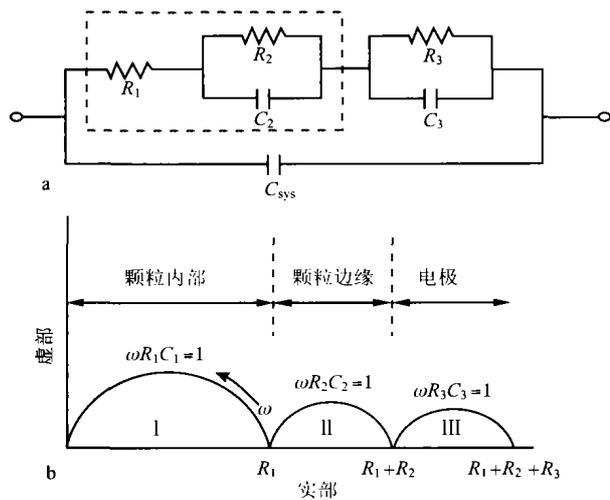


图3 模拟实验样品电效应的等效电路图(a)和该电路在复平面上形成的阻抗谱(b), C_{sys} 为系统电容, 因 C_1 较小被 C_{sys} 掩盖

Fig. 3 The general form of the equivalent circuit used to model the experimental sample(a), and the equivalent circuit producing 3 impedance arcs in the complex plane (b). The system capacitance, C_{sys} , marks the smaller C_1 , according to Roberts et al. ^[39]

轴上。显然, 只有圆弧 I 和 II 才反映样品本身的电学性质。因以上三个圆弧所代表的传导机制的弛豫时间 $\tau(\tau=RC)$ 不同, 它们出现在不同的频段, 即圆弧 I、II 和 III 依次出现在高、中和低频段, 即在阻抗谱中的左、中、右端。此时, 每个并联 RC 的复阻抗 Z^* 为:

$$Z^* = R/(1 + RCj\omega) \quad (7)$$

式中, $\omega = 2\pi f$ (f 为频率), $j = \sqrt{-1}$ 。圆弧的直径代表所对应传导机制的电阻 R , 通过这种方法获得的电阻 R 是不需要任何假设条件的, 也剔除了极化和寄生电流等影响因素的值。此时, 电导率 σ 用下式进行计算:

$$\sigma = (d/S)/R \quad (8)$$

式中 d 为样品厚度, S 为电极截面积。显然, 这样获得的电导率值避免了极化作用和寄生电流的影响, 有较高的精度。

应用上述方法, 对蛇纹石、滑石和石膏等含水矿物进行了高温高压下的阻抗测量和阻抗谱分析^[11, 34~36]。实验表明, 不同含水矿物的电导率随压

3 高压差热测量方法

3.1 高压差热测量方法的装置和应用

高压差热分析是高压条件下确定矿物相变及其反应动力学的重要方法^[40, 41]。20 世纪 80 年代末, 我们在大腔体高压装置上建立了固体样品的高压差热分析方法, 图 4 为该方法的样品组装图。传压介质为经过 900℃ 焙烧已完全脱水的叶蜡石块 (边长为 32.5 mm)。样品和参比物分上、下两部分装入由紫铜制成的均热管中, 管壁厚 1.5 mm, 管内径 7 mm, 高 16 mm。铜均热管与不锈钢箔加热器之间用 Al_2O_3 绝缘陶瓷管隔开。样品和参比物两端用叶蜡石圆柱加封。铜是热的良导体, 同时也是 0~6.5 GPa 下压力的标定基准^[42]。因此铜均热管又作为高压腔体的温度内标使用。使用不锈钢箔加热器, 样品室的温度与加热电功率之间有良好的线性关系。因此可通过连续增加加热电功率, 使样品和参比物均速升温。实验前先用标准热电偶校正 NiCr-NiAl 热电偶对, 使其误差在 1% 以下, 并使其热电偶完全匹配。热电偶对分别插入样品和参比物中, 两结点位置对称, 其距离为 8 mm, 处于由铜均热管形成的等温区中。参比物用焙烧 (900℃) 过的叶蜡石柱制成, 用该种叶蜡石柱同时进行空白实验, 获得较平滑的曲线 (差热电动势 $< 5 \mu V$), 表明焙烧过的叶蜡石在 3.0~5.0 GPa, 1 500℃ 条件下没有明

显的热效应,是理想的参比物材料。该方法的最高实验压力达到了 6.0 GPa,是当时国际同类实验室中高压差热分析中实现的最高压力。使用上述装置进行了硬水铝石的高压差热分析,获得了该含水矿物高压下的脱水曲线。实验结果表明这种测量方法具有样品组装比较简单,样品体积较大,测量精度较高的特点^[8]。

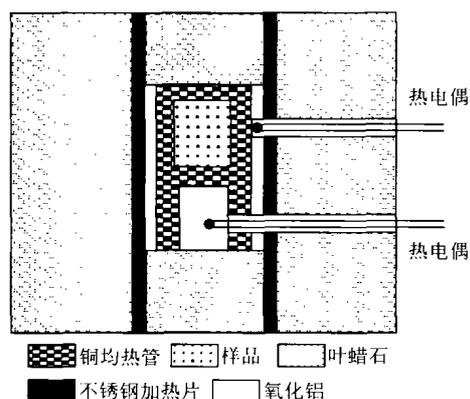


图 4 高压差热分析方法的样品组装图

Fig. 4 The setup of sample assembly for differential thermal analysis at high pressure

3.2 高温高压下水新特性的发现

20 世纪 90 年代以来,应用上述高压差热方法进行了水和含水岩石的差热测量。样品组装基本不变,但流体样品需要装在密封的铜样品管中,然后再装入叶蜡石中。

水的高压差热测量与其它实验结果比较,发现水(冰)在大约 2.1 GPa 压力时,水的多种物性都有突变现象。因此推断 2.1 GPa 可能是水的另一个物性变化点。对于水的这个可能的物性突变点的准确压力温度范围,以及相应的物性特征变化还有待进一步研究。目前我们已掌握的有关水的这一新特性的主要实验依据有:

(1)冰的高压相图表明,室温和 2.1 GPa 压力以下,水以冰 VI 的形式存在;2.1 GPa 压力以上,冰 VI 相变为冰 VII。高压差热实验发现,当加热时(50℃以下),冰 VI-水转变的差热曲线只有一个吸热峰;而压力在 2.1 GPa 以上,冰 VI-水转变的差热曲线上出现两个吸热峰。相同条件下的电导率测量和超声观测发现:冰 VII 熔融前电导率先出现一个上升的小峰,然后才随温度增高而急剧增加;同时冰 VII 熔融过程还出现超声波振幅的分裂现象,即一个超声波峰分裂为两个峰。我们称这一现象为冰

的熔融前效应^[31,43]。

(2)高压(0.21~4.18 GPa)和高温(350℃)条件下,进行了水的电导率测量。发现相同温度下,电导率随压力的变化是不连续的。电导率-压力曲线在 2.1 GPa 附近,有一个变缓后又陡然升高的转折。因此认为,在 2.1 GPa 压力下水(以及冰)的分子结构可能发生较大的变化^[32]。

(3)高压下玄武岩的含水熔融实验(温度 1 500℃)产物——含水玄武岩玻璃的拉曼光谱分析表明,压力在 2.0 GPa 时,随着水的质量分数增加(0~2.6%),熔体的聚合度下降。而在 3.0 GPa 压力时,水的质量分数较低时(1.48%以下),随含水量增加,熔体聚合度增加;水的质量分数较高时(1.48%以上),随含水量增加,熔体聚合度下降^[44]。根据水的高压差热分析结果,推测含水熔体聚合度变化的压力有可能是 2.1 GPa,但还有待进一步实验证明。

(4)高压含水体系富钾碱性玄武岩的差热测量发现,压力在 2.1 GPa(±)以上,降温过程中,在 560℃左右均出现尖锐的放热峰,随压力的增大,放热峰温度和放热峰面积增大。压力在 2.1 GPa(±)以下,降温过程中出现的放热峰值、温度和面积要小得多。

(5)根据上述(1,2,3)的实验结果可以看出,压力在 2.1 GPa 附近,水(以及冰)的物理性质有较重要的变化。这种变化在热学、电学、力学方面都有反应,而且在水与熔体相互作用方面也有体现。根据上述(4)的实验结果,我们预测水在 2.1 GPa(±)压力和 560℃左右可能存在一个物理和化学性质的突变点。为此,我们又进行了探索性实验,观测到压力为 2.1 GPa 时,570℃(±),水的差热曲线上有一个明显的放热峰。这个实验结果还有待于进一步检验。

4 高压下热学 Grüneisen 参数的测量方法

4.1 热学 Grüneisen 参数的含义

根据热力学第一、第二定律,温度(T)、压力(p)、体积(V)、热膨胀系数(α)、等温体积模量(K_T)、绝热体积模量(K_S)、等压热容(C_p)和等容热容(C_V)之间有下面的关系:

$$(\partial p / \partial T)_V = \alpha K_T \quad (9)$$

$$\alpha K_T T / C_V = \alpha K_S T / C_p \quad (10)$$

(9)式两边乘(V/T)得:

$$\alpha K_T V/C_V = \alpha K_S V/C_p \quad (11)$$

令 $\alpha K_T V/C_V = \alpha K_S V/C_p = \gamma \quad (12)$

γ 被称为 Grüneisen 参数。可以看出, 物质的 Grüneisen 参数 γ 代表了物质热学与弹性之间的关系^[2]。

Grüneisen 最早提出了一个“热压”的概念, 宏观上可理解为: 在体积不变的条件下, 加热一个固体, 造成的内部压力增加。(9)式可写作:

$$(\partial p/\partial T)_V = \alpha K_T = \gamma C_V/V \quad (13)$$

体积不变的情况下, γ 为常数, 得:

$$p_2 - p_1 = \frac{\gamma}{V} \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \frac{\gamma}{V} (U_2 - U_1) = \gamma \frac{\Delta U}{V} \quad (14)$$

(14)式中压力变化: $\Delta p = p_2 - p_1$, 内能变化: $\Delta U = U_2 - U_1$

(14)式可写作: $\Delta p = \gamma \Delta U/V \quad (15)$

(15)式可写作: $\gamma = V \Delta p / \Delta U \quad (16)$

从(16)式可以将 Grüneisen 参数理解为热压与单位体积内热能之比^[2]。

在绝热条件下, 对固体加压, 热压表现为固体温度的升高。存在以下关系:

$$(\partial T/\partial p)_S = \gamma T/K_S \quad (17)$$

(17)式为绝热过程的状态方程。测量由一个快速的小的压力增加而引起的温度变化, 可获得 $(\partial T/\partial p)_S$ 值。当这种变化足够快时, $(\Delta T/\Delta p)_S = (\partial T/\partial p)_S$, γ 值可由下式求出^[45]:

$$\gamma = (\Delta T/\Delta p)_S (K_S/T), \text{ 其中 } K_S = K_T(1 + \alpha \gamma T) \quad (18)$$

4.2 高压热学 Grüneisen 参数的测量方法

目前, 已经可以利用金刚石压腔结合强 X 光源 (例如同步辐射 X 光) 来精确确定某种物质的等温体积模量 (K_T)。但是高压下, 测量物质热容和热膨胀系数是相当困难的事情。而物质热容和热膨胀系数的数据, 是理论上预测地球深部地幔过渡带以下物质性质与状态的基本参数^[46~48]。从(13)式可以看出, 如果知道了通过高压下测量矿物岩石的 Grüneisen 参数, 可导出物质的热容 (C_V) 和热膨胀系数 (α) 等热物理参量, 从而为了解地球深部的热学性质提供依据。为此, 我们建立了高压热学 Grüneisen 参数的测量方法。

由(18)式可知, 如果能够测量绝热条件下某种物质温度随压力的变化率 ($\Delta T/\Delta p$), 同时知道该物

质的绝热体积模量, 就可以计算出热学 Grüneisen 参数。其前提假设为: 快速压缩实验样品能够近似绝热条件。具体实验过程为: 对样品进行快速压缩 (Δp), 测量该过程中的温度变化 (ΔT), 获得 $\Delta T/\Delta p$, 利用已有的绝热体积模量资料计算出样品的热学 Grüneisen 参数。此测量方法的示意图如图 5 所示。这一原理是直接测量高压热学 Grüneisen 参数

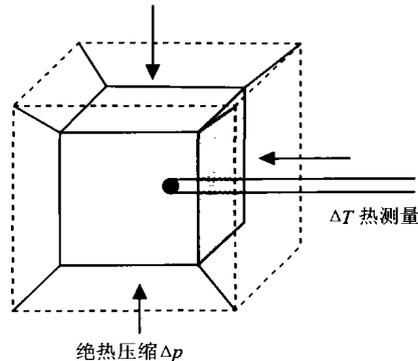


图 5 热学 Grüneisen 参数测量示意图
Fig. 5 Sketch map for the measurement of the Grüneisen parameter of thermodynamics

方法的理论基础。Boehler 等^[49] (1977) 和 Ramakrishnan 等^[50] (1978) 利用这一方法在液体传压介质中测量了某些金属和液体材料的热学 Grüneisen 参数。为了获得更高压力下的热学 Grüneisen 参数, 王筑明等^[15] 利用固体传压介质测量了铝的高压热学 Grüneisen 参数。由于传压介质叶蜡石在高压下的导热系数 ($10^{-2} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 比 Boehler 等使用的液体传压介质 (甲醇和乙醇) 的导热系数 ($10^{-3} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 大一个数量级, 且加压速率不够快 (1.2 GPa/min), 所以, 该快速加压是准绝热过程, 其实验结果需要进行校正, 因此, 该测量方法有待进一步完善。

5 结语

尽管随着科学技术的发展, 我们将逐渐获得地球更深处的物质样品, 从而深化地球深部物质的研究。然而在今后相当长的一个时期内, 模拟地球深部环境的高温高压实验方法研究仍将是地球深部物质科学的重要内容。另一方面, 高温高压实验技术与方法也将随相关学科的发展, 而得以改进或进一步的发展。本文重点介绍的建立在静态超高压大腔体实验体系上的高温高压下弹性的超声测量方法、高温高压下电性的测量方法、高压差热分析法和高温高压下热学 Grüneisen 参数的测量方法也不例

外。我们相信今后高压实验技术将向着在更高压和更高温条件下提供原位研究手段的趋势发展。

References[参考文献]:

- [1] CHRISTENSEN N I, MOONEY N D. Seismic velocity structure and composition of the continental crust: A global view [J]. *J Geophys Res*, 1995, 100(B7): 9761-9788.
- [2] XIE Hongsen. *An Introduction to Material Science in the Earth's Interior* [M]. Beijing: Science Press, 1997. 1-7 (in Chinese). [谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 1-7.]
- [3] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Partial-melt electrical conductivity: influence of melt composition [J]. *J Geophys Res*, 1999, 104: 7055-7065.
- [4] PARTZSCH G M, SCHILLING F R, ARNDT J. The Influence of Partial Melting on the electrical behavior of crustal rocks: laboratory examinations, model calculations and geological Interpretations [J]. *Tectonophysics*, 2000, 317: 189-203.
- [5] XU Yousheng, McCAMMON C, POE B T. The effect of alumina on the electrical conductivity of silicate perovskite [J]. *Science*, 1998, 282: 922-924.
- [6] CHRISTENSEN N I, FOUNTAIN D M. Constitution of the lower continental crust based on experimental studies of seismic velocity in granulite [J]. *Geological Society of American Bulletin*, 1975, 86: 227-236.
- [7] DUFFY T S, ANDERSON D L. Seismic velocities in mantle minerals and the mineralogy of the upper mantle [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94: 1895-1912.
- [8] WANG Zhuming, XIE Hongsen, ZHANG yueming, et al. Ultra-high pressure differential thermal determination of diasporite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, 36 (18): 1545-1548.
- [9] XIE H S, ZHANG Y M, XU H G, et al. A new method of elastic-wave velocities in minerals and rocks at high-temperature and high-pressure and its significance [J]. *Sci China (Series B)*, 1993, 36 (10): 1276-1280.
- [10] XIE Hongsen, YANG Shouye, XU Huigang. A measurement for electrical conductivity of fayalite at high temperature and high pressure [A]. *Collected Papers of Geochemistry* [C]. Beijing, Science Press, 1985. 128-132 (in Chinese). [谢鸿森, 杨受业, 徐惠刚. 高温高压下铁橄榄石电导率的测量 [A]. 地球化学集刊 [C]. 北京: 科学出版社, 1985. 128-132.]
- [11] ZHU Maoxu, XIE Hongsen, GUO Jie, et al. Dynamic monitoring of gypsum dehydration process at 0.5~1.5 GPa—electrical conductivity method [J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 2000, 20 (1): 55-58 (in Chinese). [朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 等. 0.5~1.5 GPa 下石膏脱水过程动态监测——电导率法 [J]. 矿物学报, 2000, 20 (1): 55-58.]
- [12] ZHOU Wenge, XIE Hongsen, ZHAO Zhidan. Compressional wave velocity and phase transformation for andesite at 2.0 GPa and at room temperature to 1 160°C [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geoscience*, 1999, 24 (3): 261-264 (in Chinese). [周文戈, 谢鸿森, 赵志丹. 2.0 GPa, 室温至 1 160°C 条件下安山岩纵波速度与相变 [J]. 地球科学——中国地质大学学报, 1999, 24 (3): 261-264.]
- [13] XU Y S, XIE H S, ZHENG H F, et al. High pressure-differential thermal analysis of ice-water equilibrium at 1.5~5.0 GPa [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40 (24): 2049-2051.
- [14] SU Genli, XIE Hongsen, LI Heping, et al. Determination of mean molar activity coefficients of electrolytes in aqueous solution at high temperature and pressure [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000, 19 (2): 25-29 (in Chinese). [苏根利, 谢鸿森, 丁东业, 等. 高温高压下流体中电解质活度系数的确定 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19 (2): 25-29.]
- [15] WANG Zhuming, XIE Hongsen, GUO Jie, et al. Measurement of Grüneisen parameter of aluminium at high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1998, 12 (1): 54-59 (in Chinese). [王筑明, 谢鸿森, 郭捷, 等. 高压下铝的 Grüneisen 参数的实验测量 [J]. 高压物理学报, 1998, 12 (1): 54-59.]
- [16] BASSETT W A, REICHMANN H J, ANGEL R J, et al. New diamond anvil cell for gigahertz ultrasonic interferometry and X-ray diffraction [J]. *American Mineralogist*, 2000, 85: 283-287.
- [17] CHEN G R, MILETICH K M, SPETZLER H A. Shear and compressional mode measurements with GHz ultrasonic interferometry and velocity-composition systematics for the pyrope-almandine solid solution series [J]. *Phys Earth Planetary Interi*, 1997, 99: 273-287.
- [18] LI B, JACKSON I, GASPARIK T, et al. Elasticity wave velocity measurement in multi-anvil apparatus to 10 GPa using ultrasonic interferometry [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1996, 98: 79-91.
- [19] XU Y S, POE B, SHANKLAND T J, et al. Electrical conductivity of olivine, wadsleyite, and ringwoodite under upper-mantle conditions [J]. *Science*, 1998, 280: 1415-1418.
- [20] XU Jian, ZHANG Yueming, HOU Wei, et al. Measurements of ultrasonic wave velocities at high temperature and high pressure for window glass pyrophyllite and kimberlite up to 1 400°C and 5.5 GPa [J]. *High Temperature-High Pressures*, 1994, 26: 375-384.
- [21] LIU Yonggang, XIE Hongsen, GUO Jie, et al. A new method for experimental determination of compressional velocities in rock and minerals at high pressure [J]. *Chinese Physics Letters*, 2000, 17 (12): 924-926.
- [22] XIE H S, ZHOU W G, LIU Y G, et al. Comparative experimental study on several methods for measuring elastic wave

- velocities in rocks at high pressure[J]. *Sci China (Series D)*, 2002, 45 (11): 990-998.
- [23] ZHOU Wenge, XIE Hongsen, ZHAO Zhidan, et al. Reflection-transmission method of measuring p-wave velocities in rocks at high pressure[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2001, 20(3): 1-5 (in Chinese). [周文戈, 谢鸿森, 赵志丹, 等. 高压下测量岩石纵波速度的反射-透射法[J]. *地质科技情报*, 2001, 20(3): 1-5.]
- [24] ZHAO Z, XIE H, ZHOU W, et al. Compressional wave velocity in eclogites of the Dabie Shan, central China to 5.0 GPa; a preliminary result[J]. *The Review of High Pressure Science and Technology*, 1998, 7: 12-14.
- [25] ZHOU Wenge, XIE Hongsen, ZHAO Zhidan, et al. Compressional wave velocity in the metamorphic rock of Yuanjiang-Mojiang profile across Ailashan metamorphic belt and its geology implication[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 1998, 41(Suppl): 48-54 (in Chinese). [周文戈, 谢鸿森, 赵志丹, 等. 哀牢山变质带元江-墨江剖面岩石的纵波速度特征及其地质意义[J]. *地球物理学报*, 1998, 41(增刊): 48-54.]
- [26] ZHOU Wenge, XIE Hongsen, ZHAO Zhidan, et al. Effect of the phase transition on the compressional wave velocity for a trachybasalt at high temperature and high pressure[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44: 1415-1418.
- [27] XIE Hongsen, ZHOU Wenge, LI Yuwen, et al. Elastic characteristics of serpentinite dehydration at high temperature-high pressure and its significance[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2000, 43(6): 851-856. [谢鸿森, 周文戈, 李玉文, 等. 高温高压下蛇纹岩脱水的弹性特征及其意义[J]. *地球物理学报*, 2000, 43(6): 806-811.]
- [28] ZHOU Wenge, XIE Hongsen, GUO Jie, et al. Measuring the P-wave velocity in rock during the transition of biotite monzonitic gneiss-eclogite[J]. *Progress in Natural Science*, 2000, 10(8): 851-856. [周文戈, 谢鸿森, 郭捷, 等. 黑云二长片麻岩-榴辉岩相变的纵波速度[J]. *自然科学进展*, 2000, 10(8): 716-721.]
- [29] ZHOU Wenge, XIE Hongsen, ZHAO Zhidan, et al. The elastic constants of SiO₂ for α - β quartz transition at 0.7~1.8 GPa and up to 1 120°C[J]. *Progress in Natural Science*, 2002, 12 (8): 866-968 (in Chinese). [周文戈, 谢鸿森, 赵志丹, 等. 0.7~1.8 GPa, 室温约 1 120°C 条件下 α - β 石英相变的弹性参数[J]. *自然科学进展*, 2002, 12(8): 866-968.]
- [30] ZHENG Haifei, XIE Hongsen, XU Yousheng, et al. Measurement of electrical conductivity of 0.001 mol NaCl solution under high pressure[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42 (18): 1563-1565.
- [31] XU Yousheng, XIE Hongsen, GUO Jie, et al. The conductivity of NaCl solution at 0.4~5.0 GPa and 25~500°C[J]. *Science in China*, 1997, 40(4): 398-402.
- [32] ZHENG Haifei, XIE Hongsen, XU Yousheng, et al. The electrical conductivity of H₂O at 0.21-4.18 GPa and 20-350°C[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(12): 969-976.
- [33] XU C L, ZHI X C, XIE H S. Specific conductivity of dilute hydrochloric acid solutions at high temperature and high pressure[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(11): 968-968.
- [34] ZHU Maoxu, XIE Hongsen, GUO Jie, et al. Impedance spectroscopy analysis on electrical properties of serpentinite at high pressure and high temperature[J]. *Science in China (Series D)*, 2001, 44(4): 336-345.
- [35] ZHU Maoxu, XIE Hongsen, ZHAO Zhidan, et al. Electrical conductivity experimental studies on the Dabie ultrahigh-pressure eclogites at high pressures and high temperatures[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2001, 44(1): 90-101.
- [36] ZHU Maoxu, XIE Hongsen, GUO Jie, et al. An experiment study on electrical conductivity of talc at high temperature and high pressure[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2001, 44(3): 427-434.
- [37] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: evidence for grain boundary transport[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 20: 19-26.
- [38] SU G L, XIE H S, DING D Y, et al. The determination of ion association constant of neutral species in electrolytic solution at high temperature and pressure[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(Suppl): 147-150 (in Chinese). [苏根利, 谢鸿森, 丁东业, 等. 高温高压下流体中离子缔合常数的确定[J]. *高压物理学报*, 1999, 13(增刊): 147-150.]
- [39] ROBERTS J J, TYBURCZY J A. Frequency-dependent electrical properties of minerals and partial melts[J]. *Surveys in Geophysics*, 1994, 15: 239-262.
- [40] BOSE K, GANGULY J. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc[J]. *American Mineralogist*, 1994, 79: 692-699.
- [41] MIRWALD P W, et al. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600 and 1 600 °C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO₂ component on the low quartz-coesite transition[J]. *J Geophys Res*, 1980, 85: 6983-6990.
- [42] AKELLA J, KENNEDY G C. Melting of gold, silver and copper proposal for a new high-pressure calibration scale[J]. *J Geophys Res*, 1971, 76: 4969-4977.
- [43] XU Y S, XIE H S, SONG M S, et al. Pre-melting effects of ice[A]. PANG Z H. *Advances in Solid Earth Sciences*[M]. Beijing: Science Press, 1996. 55-58.
- [44] ZHU Weiguo, XIE Hongsen, XU Jian, et al. Experimental studies on silicate structures of basaltic glasses quenched at 1 650°C and 1~3 GPa[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44 (5): 461-465.
- [45] CHEN Feng, LIN Chuanyi, ZHANG Huifen, et al. *An Introduction to Mineral Physics* [M]. Beijing: Science Press, 1995. 367-368 (in Chinese). [陈丰, 林传易, 张惠芬, 等. *矿物物理学概论*[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 367-368.]

- [46] ANDERSON O L, ISAAK D, ODA H. High-temperature elastic constant data on minerals relevant to geophysics[J]. *Rev Geophys*, 1992, 30: 57-89.
- [47] ANDERSON O L, MASUDA K. A thermodynamic method for computing thermal expansivity, α , versus T along isobars for silicate perovskite[J]. *Phys Earth Planet Int*, 1994, 85: 227-236.
- [48] BINA C R, HELFFRICH G. Phase transition Clapeyron slopes and transition zone seismic discontinuity topography [J]. *J Geophys Res*, 1994, 99: 15853-15860.
- [49] BEOHLER R, KENNEDY G C. Pressure dependence of the thermodynamical Grüneisen parameter of fluid[J]. *J Appli Phys*, 1977, 48(10): 4183-4186.
- [50] RAMAKRISHNAN R, BEOHLER R, HIGGINS G H, et al. Behavior of Grüneisen parameter of some metals at high pressure[J]. *J Geophys Res*, 1978, B83(12): 3535-3538.

SOME EXPERIMENTAL METHODS FOR DETERMINING PHYSICAL PROPERTIES OF MATERIALS IN THE EARTH'S INTERIOR

XIE Hong-sen, ZHOU Wen-ge, LIU Yong-gang, GUO Jie, HOU Wei
(*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*)

Abstract: In the recent two decades, four experimental methods have developed by the Material Laboratory of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, for determining physical properties of materials in the earth's interior at high pressure and high temperature in the multi-anvil apparatus. They are the ultrasonic method for measuring the elastic wave velocities in mineral and rock; the electrical method for measuring the electrical conductivities in mineral, rock and fluid; the differential thermal analysis method; and the method for measuring the Grüneisen parameter of thermodynamics. We have improved the ultrasonic method of measuring the elastic wave velocities for mineral and rock at high temperature and high pressure by using the reflection-transmission combined method. Comparing with the ultrasonic transmission method, the reflection-transmission method averts the influence of temperature gradient and pressure gradient in the chamber of sample. We have developed the impedance spectroscopy analysis method for determining the electrical properties. This method not only avoids polarization of the measured sample on the measuring results but also obtains some physical and chemical parameters of ion in solution. Furthermore, it can be used to monitor the mineral dehydration process at high temperature and high pressure. Using a quasi-adiabatic method when the pyrophyllite is used as pressure medium, and measuring the temperature change in the compressive process, we can directly determine the Grüneisen parameter of thermodynamics in materials. Because of the relatively slow rate of the pressure rising and the high thermal conductivity of pyrophyllite at high pressure, the measured results of the Grüneisen parameter have to be corrected. The method for determining the Grüneisen parameter wants to be improved further.

Key words: high pressure and high temperature; material in the earth's interior; physical property; method of measurement