

# 使用金刚石压砧研究地球内部过程\*

## Experimental Study of the Earth Interior Processes Using Hydrothermal Diamond Anvil Cell

胡书敏 张荣华 张雪彤 卢 韧

(地球化学动力学开放研究实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

Hu Shumin, Zhang Ronghua, Zhang Xuotong and Lu Ren

(Open Research Lab. of Geochemical Kinetics, Chinese Academy of Geological Sciences, Institute of Mineral Deposits, Beijing 100037, China.)

**摘 要** 使用水热金刚石压砧可研究地球内部过程——极端(高温高压)条件下物质的多相关系和相变。作者已经使用它在 850°C 和 10 万大气压(或更高压力)范围观测相变现象。水热金刚石压砧与 FT-IR 谱仪相连可在高温高压下原位对应地观测相变和测量物质的分子谱。研究地球深部流体(NaCl-H<sub>2</sub>O)性质,发现近临界态两相不混溶(L+V)相新结构和临界态时水分子氢键破坏。使用它还研究了高温高压 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系的拉曼谱。并使用同步辐射光源 X 光和红外通过水热金刚石压砧研究高温高压下水溶液和含水物质相变。取得了研究地球内部极端条件物质的新进展。

**关键词** 金刚石 压砧 极端条件

高温超高压原位实验已能够模拟在整个地球内部(地幔、地核)范围的压力-温度条件下(几百万巴, 3000°C),对物质进行原位谱学和 X 光等方法直测,获得高压高温条件下的物质的谱学特征和物理、化学参数。高温超高压原位实验已有一系列震惊的科学发现;高压可以改变物质结构和键态;极大增高压力导致对称性改变、键态(分子键、离子键→金属键)变化,产生新结构、新物质、新材料,通过实验提出了很多新的凝聚态物理、化学和地学的基本理论问题,如水化镁硅酸盐在下地幔条件可形成紧密堆积矿物;下地幔含有水和气体元素;地核含有 O、S……。地球深内部可含有挥发组分,它将直接影响深部物质结构和运动。研究极端条件下物质,尤其是研究流体,对发展物质科学基本理论和认识地壳资源、环境变化及地球起源演化都有重要意义。

关于对地球深内部的探测研究,地球化学动力学开放研究实验室是在 1996 年设计、组装,使用了新型水热金刚石压砧与红外显微镜谱仪相连,并获得成功,开始在国内有条件进行原位实验研究。实现温度为-170~1200°C 范围,压力可高达 10~50 GPa 条件下,使用新型 HDAC 对液体、液/固反应、固态反应的状态与相变进行研究。水热金刚石反应腔连接红外显微镜进行极端条件下物质状态的原位谱学测量。还可连接 Raman 进行原位检测。这是观测地球深内部取得的新成果和新方法的突破。

## 1 使用水热金刚石压砧研究地球深(内)部过程的基本方法和原理

### 1.1 水热金刚石压砧

水热金刚石压砧最初设计用于研究水热过程,液-固反应。它适用于范围是-170~1200°C,压力可高达 3 GPa。HDAC 的结构包括:装有上下 2 个圆台;分别装有金属座;座上装有钨碳合金座可加热;将两个

\*本项目得到科技部 2001DEA30041; 2001DEA20023; 国土资源部项目 9501115; 20010302, 自然科学基金(29673008)和 G 1999043212 项目资助。  
第一作者简介 胡书敏,女,1944年生,研究员,长期从事动力地球化学实验工作。

金刚石磨成对顶砧。由于金刚石作为窗口可透光，既可以观测相变，又可以测量物质 X 光结构和红外、拉曼谱结构。作者的新型水热金刚石压砧可接红外显微镜。

把水溶液和固体颗粒放在两个金刚石之间铼片腔内，施以高压、高温达到实验条件。在铼片中间用激光打一个小孔 0.5 mm 直径，置于两个金刚石压砧之间，形成一个微型反应腔。铼片厚为 0.125 mm (孔径，厚度，金属片均可自选)。上下两个金刚石压砧同时分别加热，精确测定温度(Basset et al., 1993, 1993; Hu and Zhang, 1997; Zhang and Hu, 1999a,b; Zhang and Hu, 2000)。这一装置与显微镜相连，再与计算机显示系统相连，反应腔的固/液/气相变可实时直接从显微镜或计算机屏幕上观察到。水热金刚石压砧可以连接显微镜照相、录像 (VCR) 和计算机，连续记录相变过程。实现计算信息系统处理的全部观测过程 (图 1)。

1.2 实验研究地球深部流体的方法

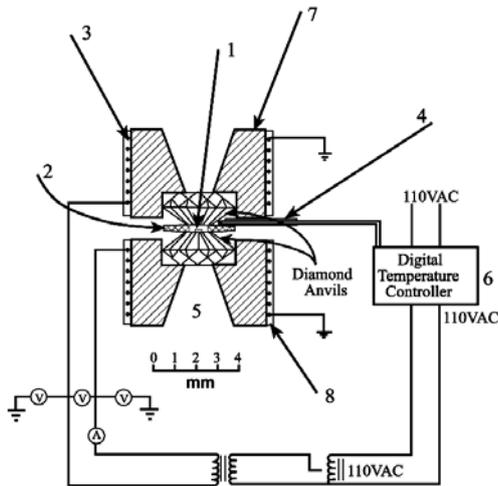


图 1 HDAC 结构图

1—样品腔；2—垫圈；3—加热电阻丝；4—热电偶；5—窗口；6—温度控制；7—金属圈；8—陶瓷

使用HDAC实验研究NaCl-H<sub>2</sub>O溶液时，可采用以下方法：将NaCl-H<sub>2</sub>O溶液和细粒NaCl晶体同时放入反应腔内，旋紧反应腔，让细小气泡留在反应腔内；然后升高温度使气泡消失确定为均一温度 (Th)。在气泡消失后继续升温 (H+L二相)，使固体NaCl消失，升温沿着液相区的等容线进行。这时，固体消失温度为Tm。如果已知Th、Tm等许多实测的温度数据，被预测体系的压力可以从状态方程去确定。从本质上说，NaCl-H<sub>2</sub>O体系的固-液-气(H-L-V)三相平衡时的盐度与温度，压力有一固定关系。饱和蒸气压下液相内NaCl溶解度(即盐度与温度关系)已经有实测结果和实验公式。已知盐度的NaCl-H<sub>2</sub>O体系相关关系和它的p-t图可以从理论上确定 (Bodnar, 1994)。

例如在样品腔内加入液相和石英晶体(压力指示物)：由于使用 Nd:Yag 激光可提供一束汇聚绿光 (532 nm) 直接透过金刚石压砧射入样品腔。如果这时有一两面刨光的石英片，可以清晰地观测到液相和石英晶体都会出现干涉条纹。如发现石英的干涉条纹出现突变，这时升温路径与石英的α/β相变线相交。可根据石英的α/β相变的温度-压力关系获得这一温度下的压力数值。根据均一温度和均一压力和α/β相变的温度与压力确定一条等容线 (Bassett et al., 1993; Zhang et al., 2000)。作者还使用石英晶体的红外谱随压力的变化，指示压力。

2 实验观测地球深(内)部流体

在升温过程可观测NaCl-H<sub>2</sub>O体系的三种相关关系和相变过程：① H+L+V→H+L→L；② H+L+V→L；③ H+L+V→L+V→L (或V，或SF)。笔者近几年反复实验实际观测了盐度 (w(NaCl<sub>eq</sub>)) 为 30%~55%的NaCl-H<sub>2</sub>O体系相变过程。观察温度范围为 25~850℃，压力为 101.325 kPa~3 GPa。

2.1 饱和NaCl-H<sub>2</sub>O溶液在高温高压下的两相不混溶区

以往虽有不少研究工作，但是它的全部分布范围并不十分清楚。只概括地知道两相不混溶区至少在 0.2GPa，3000℃

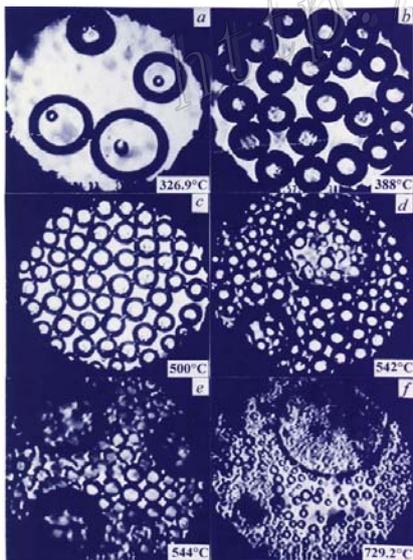


图 2 NaCl-H<sub>2</sub>O体系在 0.8 GPa 和 326~729℃范围相变化

范围可能出现 (Bonder, et al., 1994, 1995, Pitzer, 1984)。笔者发现 L+V 的温度压力范围很大，并正

在研究可能存在的电解质溶液的第二临界点。

## 2.2 二相不混溶结构

在这个两相不混溶区的高温部分内, 看到NaCl-H<sub>2</sub>O溶液分离成为气相和液相两相时的“离子水化现象”, 能看到每个蒸气泡周围带电荷, 这些蒸气泡由静电引力拉在一起, 形成一种特殊的溶液结构。二相不混溶区的结构, “电桥结构”。在 2000 年, 笔者又在美国卡内奇地球物理实验室使用笔者的HDAC在拉曼谱仪重新观测到L+V不混溶区的结构。总之, NaCl-H<sub>2</sub>O的二相不混溶区的结构, “电桥结构”: 在美国地调局, 在地球化学动力学开放研究实验室和在美国卡内奇地球物理实验室都观察到这一实验现象。这一研究也是一个新发现: 出现气相与液相(有固相)共存区的温度 25~500°C, 而压力可达 3 GPa。说明, 对NaCl-H<sub>2</sub>O体系的相图的高压部分需要重新进行研究。图 2 是笔者观测到在高压(0.8 GPa)和 326~729°C 范围体系的相变化。

从分子动力学理论上预测: 高温、高压下NaCl水溶液里, 可以出现高幂数的多核物种(如三聚体、四聚体等), 可以在这种液相里形成如Na<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, NaCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>0</sup>……和更为复杂的多核物种。NaCl溶液在气相与液相的离解常数的差别将导致在气相与液相界面的静电场。气相与液相内密度、离解度不同, 多聚集体不同, 离子形式不同。界面可以出现形成接触电势。因此说, “电桥结构”, 是有根据的。近临界态的L+V相结构, 有助于笔者认识在高温、高压下NaCl-溶液的电导的机理。还可使笔者重新认识地壳深处的高导层: 可能是一种含卤水的岩层。

## 3 高温超高压流体红外谱

使用 DAC 已研究了室温下超高压(近百万大气压)水晶体多型, 研究水在高压下的 FT-IR 和拉曼谱。目前公开发表的有 40 MPa / 500°C 条件下的水的红外-拉曼谱和 0.2 GPa 下 500°C 水的拉曼谱。

水分子的振动包括OH键的对称和非对称伸缩振动  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 和HOH弯曲振动等。水的红外谱在 400~4000 cm<sup>-1</sup>波数范围有十分强烈的吸收。

作者已完成关于高温高压下的NaCl-H<sub>2</sub>O溶液结构的可见光显微镜观察和使用红外显微镜测定分子振动的红外谱的对应研究, 使用了HDAC连接可见光显微镜和红外显微镜的新技术。在 25~650°C和相应高压到 3 GPa条件下, 观测到重要的相转变现象时, 同时(同步)原位检测溶液的红外谱。沿着(H+L+V)→H+L→L的升温路线, 笔者发现溶液振动谱是逐渐变化的。但是笔者反复观测另一升温路线: H+L+V→L+V→L(接近临界态), 如果通过不稳定的二相混溶区(L+V), 即发现在水临界点温度附近时, 振动谱出现一次大的波折(330~390°C)。这时的L+V相区是不稳定的沸腾, 同时L+V区具有电桥特征。

在接近水临界点温度时, 振动谱上一个尖锐的峰在 3600 cm<sup>-1</sup>, 并且HOH弯曲振动 1600 cm<sup>-1</sup>变得很微弱。在抵达 300°C之前, 或者温度超过 390°C之后, 全部温度范围却出现一个宽的峰位于 3200~3700 cm<sup>-1</sup>。在临界点附近O-H伸缩振动取得主动地位, 而且, 说明氢键网在接近水的临界温度时出现破坏。分子间氢键的破坏导致了低介电常数。因此, 它们不可能屏蔽正负离子之间的静电吸引, 在临界水和超临界水内溶液与溶质集合和聚集将由于溶剂与溶质之间存在的静电力相互作用而加强。红外谱证明上述的概念: 电桥是一种围绕离子或离子对的水化物的大聚集体, 由于氢键破坏造成的(图 3)。

美国长岛Brookhaven国家实验室和康尔大学都具有同步辐射光源。笔者使用他们的同步辐射光源的X光射线通过水热金刚石压砧研究NaCl-H<sub>2</sub>O的固-液-气三相体系, 同时放置一个微粒金和石英。在室温下旋紧压砧, 然后由 25°C升到 500°C。于是在高温高压下测量金的X光结构, 根据金的X结构随压力变化的特征, 利用已有经验公式, 可获知这个NaCl-H<sub>2</sub>O体系在 25~500°C 范围的压力可达 3 GPa。

## 4 研究地球深部的水的活动

已往多数高压实验研究水和含水矿物是在室温下超高压条件,包括笔者使用同步辐射光源的红外在

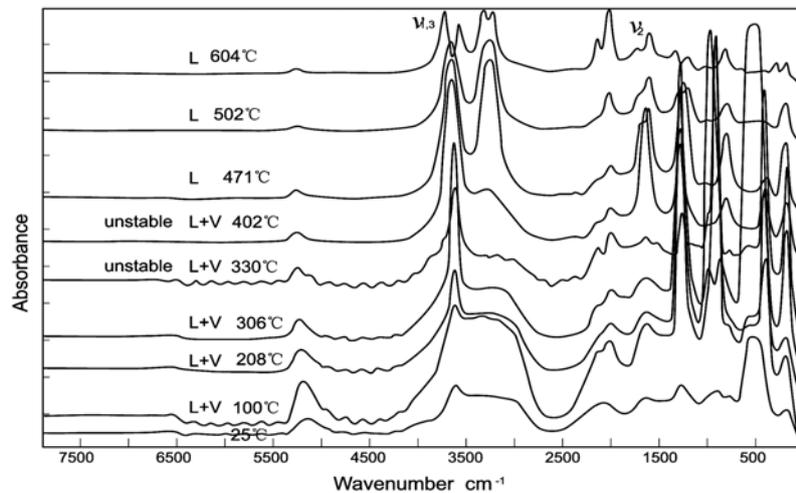


图3 25~650°C、3Gpa条件下NaCl-H<sub>2</sub>O的红外谱

1996年研究过NaCl-H<sub>2</sub>O体系,是从常压到10.3 GPa,明显看到其特征峰随压力的变化。进一步,笔者又使用同步辐射光源的X光射和红外研究高温同时高压下对同一物质相变的影响。在室温下,1大气压到20 GPa,加压过程中用红外谱连续测量矿物方钠石(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>6</sub>(NaCl,H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>,发现压力导致矿物相变出现在9 GPa。这时,水的红外谱消失(脱水?)。水到哪里去了?在高温高压条件下研究方钠石相变,发现:在1.5 GPa时,在250°C和500°C时出现相变化。这里,提出高温同时高压下的含水矿物的水的行为的新问题。

小结:笔者以上地幔物质为对象,研究高温同时高压下流体和矿物相变,获得高温同时高压下原位水溶液的红外谱。研究高温下高压导致相变是迈向认识地球深内部过程一极端条件下物质重要一步。

#### 参 考 文 献

- Bassett W A, Shen A H, Buchnum M J, et al. 1993. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190~1200°C[J]. Rev. Sci. Instrum., 64: 2304~2345.
- Bodnar R J. 1994. Synthetic fluid inclusions: XII. The system H<sub>2</sub>O-NaCl experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40% NaCl solution[J]. Geochim. et Cosmochim. Acta, 58(3): 1053~1063.
- Hu S and Zhang R. 1997. Critical state phenomena of NaCl-H<sub>2</sub>O binary system at elevated temperatures and pressures, in Proceedings of the fifth international symposium on hydrothermal reactions. Palmer D A and Wesollowski D J, ed. Gatlingburg. 214~219.
- Zhang R H and Hu S M. 2000. Experimental observation of phase transitions using hydrothermal diamond anvil cell with in situ spectroscopy under high temperatures and pressures. Journal of Wide Bandgap Materials, 8: 16~33.
- Zhang R and Hu S. 1999. Experimental observation of the ore-forming fluid NaCl-H<sub>2</sub>O system in the earth interior. Acta Geol. Sinica, 73(1): 47~64.
- Zhang R and Hu S. 1999. Experimental observation of deep crust fluid-NaCl aqueous solution at elevated temperatures and pressures and its significant. Chinese Science Bulletin, 44(7): 654~660.