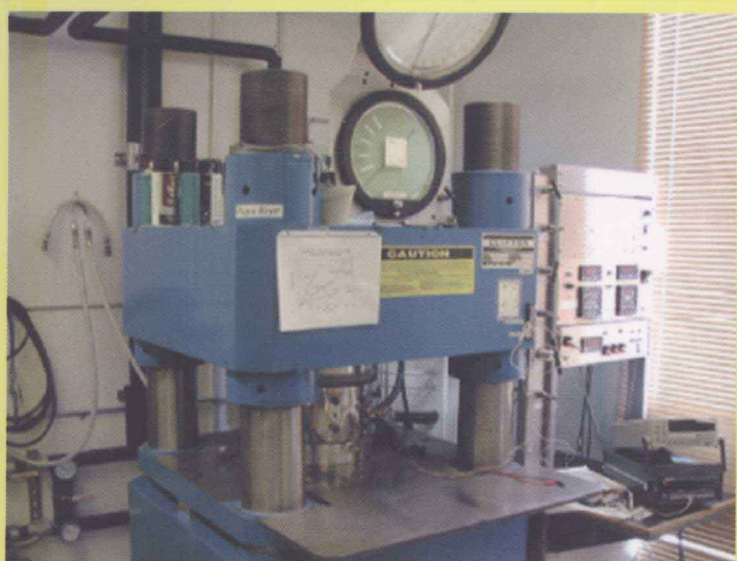


高压地球科学

HIGH PRESSURE GEOSCIENCE



杜建国 李 营 王传远 刘 雷 著

Jianguo Du, Ying Li, Chuanyuan Wang, Lei Liu

地震出版社

高压地球科学

杜建国 李 营 王传远 刘 雷 著

HIGH PRESSURE GEOSCIENCE

Jianguo Du, Ying Li, Chuanyuan Wang, Lei Liu

地震出版社

Seismological Press

图书在版编目 (CIP) 数据

高压地球科学/杜建国等著. —北京:地震出版社, 2010.5

ISBN 978-7-5028-3703-7

I. ①高… II. ①杜… III. ①地球科学-研究 IV. ①P

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 088397 号

地震版 XT200900143

内 容 提 要

本书系统介绍了高温高压实验技术、高温高压原位观测技术和不同尺度数值模拟的基础知识和研究进展。叙述了晶体化学和矿物物理性质随温度压力变化特征, 高温高压下岩石物理性质及其测量方法。流体在高温高压下的行为及其在地震孕育、地震前兆形成等地质过程中的作用。俯冲板块沉积岩变质过程及变质矿物组合。高压对沉积有机质和油气演化的影响, 岩石弹性波速、电导率随温压条件的变化规律及其地质意义, 以及不同尺度模拟研究矿物和岩石内部边界效应的进展等。本书可供地球科学、材料科学等专业的科研、教学人员及研究生阅读参考。

高压地球科学

杜建国 李 营 王传远 刘 雷 著

责任编辑: 张友联

责任校对: 庞亚萍

出版发行: 地震出版社

北京民族学院南路9号

邮编: 100081

发行部: 68423031 68467993

传真: 88421706

门市部: 68467991

传真: 68467991

总编室: 68462709

传真: 68455221

编辑室: 68467982

经销: 全国各地新华书店

印刷: 北京市顺义富各庄福利印刷厂

版(印)次: 2010年5月第一版 2010年5月第一次印刷

开本: 880×1230 1/16

字数: 685千字

印张: 21.75

印数: 0001~2000

书号: ISBN 978-7-5028-3703-7/P (4323)

定价: 120.00元

版权所有 翻印必究

(图书出现印装问题, 本社负责调换)

前 言

作者首先感谢国家自然科学基金委员会、中国地震局地震科学联合基金会多年的支持。该书是在承担、完成8项国家自然科学基金项目和4项地震科学联合基金项目的基础上撰写的。本书出版还得到了科技部“汶川地震断裂科学钻探”项目的资助。作者由衷感谢多年来国内外的合作伙伴和家人的支持与帮助。

本书是根据从原子到地球的思路撰写的。我的科研生涯有四个关键的里程碑。首先是1984年秋在中国科学院兰州地质研究所，我投师徐永昌教授攻读硕士学位，恩师指导我学会了科学研究的基本步骤和方法。其次是1988年夏在峨眉山麓西南交通大学，我顺利通过国家基金委组织的项目申请答辩，获得青年基金项目经费4万元，历史地看，那是笔巨款，它让我正式踏上科学研究之路。再者是1990年冬在贵阳中国科学院地球化学研究所，我认识了谢鸿森教授，在他的学术思想影响下开始了高压地球科学方面的研究。最后是2004年金秋在成都西南交通大学（迁址后），我与龚自正、魏冬青、赵纪军教授和姬广富博士一起聊天，萌生了从原子到地球多尺度结合研究地震的思想；翌年在中国地震局地震预测研究所召开了“从原子到地球”的讨论会，我们研究室引进了量子力学和分子动力学模拟计算的人才。之后，我们研究组和合作伙伴主要从多尺度研究地震孕育和地震前兆形成机理。

地球和行星内部是高温高压环境，高温高压可以改变固体地球内部岩石的物理化学行为。正如毛河光先生所说，描述地球和行星固体物质物理化学过程时，除温度和时间外，高压也是重要的一维。在过去40年中，随着高压技术的快速发展，高压地球科学得到了迅速发展。高压矿物学研究加深了人们对地幔和地核物质构成、矿物相和构造的认识。高温高压实验和分子动力学模拟研究表明，固体地球内的不连续界面可能与水的存在、矿物相变有关。例如，铁镁硅酸盐从钙钛矿相结构转变为后钙钛矿结构可能是形成核幔边界D''层的原因。大腔体二级顶砧压机与同步辐射X光联用技术的问世，使得我们可以原位测量高限定压力下岩石的应力-应变关系，准确测定高温高压下岩浆的黏度，探讨地球内部物质的力学过程。金刚石压腔与同步辐射光源结合，可以在高温高压下原位测量矿物的结构、相边界、各种光学性质。利用金刚石压腔与聚焦离子束显微镜可以原位观测高温高压下物质变化的形貌特征。沉积有机质高温高压实验研究促进了深部碳循环和生命起源的探索以及油气资源评价。含水岩石体系高温高压实验研究促进了人们

对地震成因、成矿物质来源和迁移过程、低速高导层的形成和演化的认识。高温高压下含微量杂质元素地幔矿物物性的研究加深了人们对地幔与地核物质组成、弹性和电性以及地球演化的认识。岩石高温高压实验研究揭示了俯冲板块的变质过程与高压-超高压变质岩的形成机制。高温高压下元素的分配和同位素分馏作用的研究不仅可以揭示地球深部元素的地球化学行为,而且可以确定一些示踪地质过程的地球化学指标。

本书的目的不是全面地介绍高压地球科学发展历史,而是结合我们近年来的工作,阐述高压地球科学若干方面的研究进展。全书包括两部分内容,一是高压地球科学基础知识(前五章),二是若干领域的研究进展(后八章)。第一章和第二章分别介绍了高压实验技术和数值模拟方法。第三章和第四章介绍了矿物、岩石的物理性质及其实验研究方法。第五章简单介绍了固体地球内部物质构成与结构。第六至第十三章叙述了高温高压下矿物岩石的弹性、电性、相变特征及状态方程,高压地球化学,高温高压下沉积无机矿物和有机质的演化,流体在高温高压下的行为及其在地震孕育发生、前兆形成等地质过程中的作用,以及矿物颗粒边界效应对整体岩石物性的影响等。

第二章和第十三章由刘雷、杜建国执笔完成,第八章由李营撰写,第九章由王传远撰写,第十和第十一章由王传远、杜建国完成,其他章节均由杜建国撰写。此外,笔者感谢刘巍、白利平博士和陈志、谢超硕士对此书所做的贡献,陈玉香整理了部分表格,崔月菊编排了参考文献,刘红对书稿提出了宝贵意见,以及绘图人员清绘书中图件付出的劳动。

由于作者知识和学术水平的局限,所以书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

最后,借此机会写几句话,同大家共勉:博览群书,拓宽知识面;仔细观察,提高辨别能力;善于归纳,提高逻辑思维能力;独立思考,加强创造能力;勤于动手,增进解决问题的能力。

杜建国
2010 年春

目 录

第一章 高温高压实验装置与技术系统	(1)
第一节 金刚石压腔(DAC)及其实验技术	(1)
1.1 金刚石压腔(DAC)	(1)
1.2 金刚石压腔的加热方法	(7)
1.3 金刚石压腔压力测量方法	(12)
1.4 金刚石压腔原位测量技术	(15)
第二节 大腔体高压实验装置与实验技术	(21)
2.1 大腔体高压实验装置	(22)
2.2 大腔体高压实验技术	(26)
第三节 动高压加压装置	(42)
3.1 冲击压缩加压装置	(42)
3.2 动高压系统测量技术	(44)
第二章 多尺度数值模拟方法简介	(46)
第一节 第一性基本原理和方法	(46)
1.1 绝热近似	(47)
1.2 Hohenberg-Kohn 定理	(47)
1.3 Kohn-Sham 方程	(48)
1.4 交换关联泛函的简化	(50)
1.5 Bloch 定理和平面波基集	(51)
1.6 赝势近似方法	(52)
1.7 能量极小的优化方法	(53)
第二节 分子动力学(MD)方法	(54)
2.1 分子动力学方法理论背景	(54)
2.2 牛顿方程的积分算法	(54)
2.3 原子间的相互作用势	(57)
2.4 分子动力学模拟的系综	(58)
第三节 介观模拟方法	(59)
3.1 元胞自动机(CAM)方法	(60)
3.2 蒙特卡罗方法(MCM)	(61)
3.3 介观动力学(mesodyn)	(61)
3.4 耗散颗粒动力学(DPD)	(62)
第三章 矿物物理性质	(63)
第一节 晶体	(63)
1.1 晶体的概念	(63)
1.2 对称型	(63)
第二节 矿物晶体化学	(65)

2.1	晶体的结构参数	(65)
2.2	晶体的压缩性参数	(67)
2.3	化学键能和晶体化学参数	(69)
第三节	高温高压下矿物的晶体结构	(70)
3.1	地幔矿物的合成	(85)
3.2	高温高压下合成的地幔矿物	(85)
第四节	矿物的热力学、弹性和电性特征	(87)
4.1	矿物的热力学特征	(87)
4.2	矿物的弹性特征	(90)
4.3	矿物的电性特征	(92)
第四章	岩石物理性质与测量方法	(96)
第一节	岩石的密度	(96)
1.1	岩石密度的概念	(96)
1.2	岩石密度与深度、压力的关系	(97)
1.3	岩石密度的测量方法	(97)
第二节	岩石的磁性	(98)
2.1	岩石的磁化率	(98)
2.2	岩石的磁化率测量	(100)
第三节	岩石的电性	(100)
3.1	物质的导电和介电机理	(100)
3.2	岩石的电阻率	(101)
3.3	岩石介电常数	(103)
3.4	岩石电性参数的测量方法	(104)
第四节	岩石的弹性	(107)
4.1	岩石弹性的概念	(107)
4.2	矿物和岩石的波速及其影响因素	(108)
4.3	岩石中波的传播和衰减	(115)
4.4	高温高压下岩石声波速度测量方法	(119)
第五节	岩石的力学性质	(120)
5.1	岩石的强度	(120)
5.2	岩石的变形	(123)
5.3	岩石的破裂	(126)
第六节	岩石的热学	(129)
6.1	岩石的热学性质	(129)
6.2	岩石热学性质的测量方法	(131)
第五章	地球内部结构	(132)
第一节	地球内部的一般物理特征	(132)
1.1	应力和应变	(132)
1.2	地震波	(133)
1.3	声发射和超声波速度测量	(133)
1.4	流变	(134)
1.5	热结构	(134)

第二节 典型的地幔矿物结构	(136)
2.1 尖晶石和畸变尖晶石结构(γ -Sp 和 β -Sp 相)	(136)
2.2 钛铁矿结构(II 相)	(137)
2.3 钙钛矿结构(Pv 相)	(137)
2.4 后钙钛矿结构(P-Pv)	(137)
2.5 石榴子石结构(Grt 结构)	(138)
2.6 金红石结构	(138)
2.7 石盐结构(NaCl 结构)	(138)
第三节 地球模型	(139)
3.1 PREM 模型	(140)
3.2 地震学模型	(141)
3.3 岩石学模型	(141)
3.4 对流模型	(142)
第四节 中国大陆岩石圈结构模型	(144)
4.1 中国大陆地壳的速度结构	(144)
4.2 中国大陆岩石圈的岩石学结构	(144)
第六章 高温高压下岩石的弹性和电性特征	(147)
第一节 高温高压下岩石的弹性波速	(147)
1.1 岩石声波速度与温度、压力的关系	(147)
1.2 不同类型岩石的声波波速	(148)
第二节 高温高压下岩石的电性	(168)
2.1 岩石的导电机制及其影响因素	(168)
2.2 典型岩石的电导率	(170)
第三节 岩石部分熔融与熔体性质	(182)
3.1 岩石部分熔融	(182)
3.2 岩石熔体的电性	(182)
第七章 高压地球化学	(185)
第一节 地球的化学成分	(185)
第二节 地球内部的典型化学体系	(186)
2.1 SiO_2 体系	(186)
2.2 CaCO_3 体系	(187)
2.3 $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 体系	(188)
2.4 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 体系	(192)
2.5 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 体系	(193)
2.6 $\text{Mg} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ 体系	(193)
2.7 $\text{CaSiO}_3 - \text{MgSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 体系	(195)
2.8 下地幔的矿物相	(196)
2.9 铁	(197)
第三节 地幔的物质组成模型	(198)
3.1 地幔的一般物质模型	(198)
3.2 下地幔矿物学模型	(198)
3.3 地核	(200)

第四节	高压矿物相中的水	(201)
4.1	名义上无水的矿物	(201)
4.2	在 NAMs 中水的存在形式	(202)
4.3	水对地幔矿物性质的影响	(204)
第五节	超高压变质岩地球化学	(208)
5.1	榴辉岩及其产状	(208)
5.2	榴辉岩岩石化学	(209)
5.3	榴辉岩同位素地球化学	(210)
第八章	高温高压下泥质岩的演化	(215)
第一节	实验与计算方法	(215)
1.1	泥质岩高压实验	(215)
1.2	泥质岩体系变质过程的热力学计算	(220)
第二节	泥质岩变质脱水过程	(227)
2.1	泥质岩体系含水矿物的稳定性	(227)
2.2	高温高压下泥质岩流体释放	(229)
第九章	高温高压下沉积有机质的演化	(233)
第一节	实验方法	(233)
1.1	样品和实验	(233)
1.2	样品分析	(234)
第二节	高温高压下气态烃的同位素地球化学	(235)
2.1	气态烃的碳同位素组成	(235)
2.2	气态烃的形成机制	(236)
第三节	高温高压下烃类的演化	(238)
3.1	氯仿沥青“A”与族组分产率变化	(238)
3.2	高温高压下饱和烃的演化特征	(238)
3.3	高温高压下芳烃的演化特征	(242)
第四节	高温高压下链烷烃的碳同位素组成	(245)
4.1	正构烷烃单体碳的同位素组成	(245)
4.2	姥鲛烷和植烷碳的同位素组成	(245)
第五节	高压对有机质成熟度的影响	(247)
5.1	温度和压力对有机质演化的作用	(247)
5.2	超高压的成藏过程响应	(248)
5.3	岩石圈底部温压条件下有机质的保存	(249)
第十章	高温高压下流体的物理化学行为	(250)
第一节	超临界流体	(250)
1.1	超临界流体的含义	(250)
1.2	超临界流体的结构	(252)
1.3	超临界流体的特殊性质	(252)
1.4	超临界流体中的化学反应	(254)
第二节	超临界水和二氧化碳的特性	(254)
2.1	超临界水	(254)

2.2 超临界二氧化碳·····	(258)
第三节 超临界状态下溶液的性质·····	(260)
3.1 C-H-O 体系·····	(260)
3.2 水-氯化物·····	(261)
3.3 气体在超临界水中的溶解作用·····	(262)
第十一章 高温高压流体的地质作用 ·····	(264)
第一节 地球深部超临界流体·····	(264)
第二节 超临界流体在孕震过程中所起的作用·····	(265)
2.1 超临界流体对岩石强度的作用·····	(265)
2.2 超临界流体与地震孕育发生的关系·····	(266)
第三节 超临界流体在成矿过程中的作用·····	(267)
3.1 超临界流体有利于油气形成·····	(267)
3.2 超临界流体有利于金属矿床的形成·····	(268)
第四节 水、二氧化碳与硅酸岩熔体相互作用·····	(269)
4.1 硅酸岩熔体中水和二氧化碳的溶解度·····	(269)
4.2 水和二氧化碳对硅酸岩熔体性质的影响·····	(270)
第五节 超临界流体在环境地质学中的应用·····	(271)
第十二章 地热、地震与流体地球化学 ·····	(272)
第一节 地球深部流体与地热·····	(272)
1.1 中国地热概况·····	(272)
1.2 地热带与地震带的关系·····	(274)
1.3 中国地热流体地球化学·····	(275)
第二节 流体地球化学与地震活动·····	(282)
2.1 与地震有关的地球化学异常·····	(282)
2.2 地震地球化学异常与地震的时空关系·····	(282)
2.3 地震地球化学前兆形成机理·····	(283)
2.4 深部流体与地震孕育·····	(283)
第十三章 高温高压下矿物岩石物性的数值模拟 ·····	(286)
第一节 矿物物性的第一性原理研究·····	(286)
1.1 钙钛矿相铁镁硅酸盐矿物·····	(286)
1.2 橄榄石及其高压多形相·····	(288)
1.3 (Mg,Fe)O·····	(293)
1.4 高温高压下铁的相变熔融曲线和弹性性质·····	(294)
1.5 硫化物的研究·····	(296)
第二节 有限元数值模拟方法及其在矿物岩石物理研究中的应用·····	(296)
2.1 有限元数值模拟方法简介·····	(296)
2.2 镁橄榄石和透辉石颗粒边界应力分布的三维模拟·····	(297)
2.3 有限元方法在地震孕育过程研究中的应用·····	(300)
2.4 有限元方法模拟流体对岩石变形与破坏的影响·····	(302)
参考文献 ·····	(304)

第一章 高温高压实验装置与技术系统

地球内部是一个化学成分复杂、温压变化范围很大的体系，从地表的常温常压到地核的中心约 360 GPa 高压和约 5000℃ 高温。因此，使用高温高压的试验装置和原位测量技术对揭示地球内部的奥秘是十分必要的。根据加压方法，高温高压试验装置可分静高压装置和动高压装置。静高压加压装置包括金刚石压腔（diamond anvil cell，简称 DAC）、大腔体多面顶压机（large volume press）；动高压装置主要是冲击波和激光加压装置。此外，多面顶压机可以产生三轴等压的静水压和三轴向不等压的压力场。

第一节 金刚石压腔（DAC）及其实验技术

在 DAC 技术发展过程中，伴随着测量技术的发展发明了许多型号的 DAC 装置（Mao & Bell, 1978; Jayaraman, 1983; 1986; Dunstan & Spain, 1989; Spain & Dunstan, 1989; Prinset al., 1989; Adams & Christy, 1992; Adams et al., 1993; 谢鸿森, 1997; Bassett, 2009）。另外，Taylor 和 Paster-nak (1990) 介绍了利用 DAC 进行穆斯保尔谱测量；Bassett 和 Brown (1990) 评述了 DAC 与大体积压腔利用同步辐射测量；Bassett (1966; 2003), Smith 和 Fang (2009) 详细介绍了水热 DAC。DAC 技术可以达到 500 GPa 以上的压力和 3000 ~ 7000℃ 的温度，是研究地球和行星内部结构的有力手段。因此，这里对 DAC 技术作扼要的介绍。

1.1 金刚石压腔（DAC）

金刚石具有很高的抗压强度、硬度和可见光的透射性以及有部分电磁谱的透射性，使其成为作压砧的首选材料。

DAC 是由一对金刚石压砧和一些外部机械设备组成的装置。由于金刚石具有大的强度和好的透光性，早在 1949 年，芝加哥大学的 A. W. Lawson 和 T. Y. Tang（汤定元）把一块金刚石劈为两瓣，然后把两瓣合起来在中间打一小孔，装上样品，可以让样品达到 2 GPa 的压力，进行了 X 光粉末衍射测量。这个装置谓之“对开金刚石釜（split-diamond bomb）”（Lawson & Tang, 1950）。早期款式的 DAC（图 1-1）问世于 1958 年，由 Charlie Weir 在美国华盛顿国家标准局（The National Bureau of Standards）用手工制做的，现存放在美国国家标准与技术研究所的博物馆（Weir et al., 1959）。DAC 使直接观测高压下腔体内的样品变为现实。但是，最初的 DAC，两个金刚石压砧面平行度不理想。从那以后，有许多种结构不同的 DAC 陆续问世（表 1-1, Smith & Fang, 2009）。DAC 的大小变化很大，从直径 18 mm 到 100 mm，重量从 25g 到大约 500g。

表 1-1 中列出了 DAC 的类型（按发明者命名）、加压方式、方法，平移方式，旋转和尺寸。图 1-2 是 20 世纪 60 年代初的杠杆式 DAC。图 1-3 为 Weir 和 Piermarini 在 1960 用于 X 光粉末衍射测量的液压 DAC。几种经典的 DAC 结构如图 1-4。

利用 DAC 不仅可以观察压腔内样品的排放状态和光通过样品的位置，还可以观测样品的性质，诸如相边界、颜色变化、相变速率、重结晶、双折射现象，以及各种谱学（光谱、声谱和能谱）特征（图 1-5）。

早期，利用 DAC 的工作，是把样品堆到下面的压砧面上，再把上压砧放在样品上，然后通过两个压砧面挤压样品。开始加压，样品从压砧面之间挤压流出；当样品被压得很薄时，样品就不再往外流失了，相当于压砧面边缘的样品起到了垫片的作用。这样在压腔内形成了大的压力梯度，可以观测到

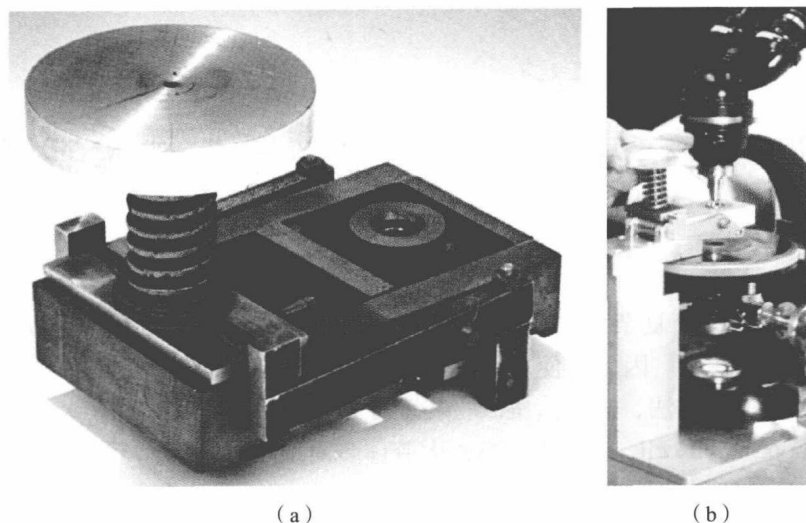


图 1-1 早期款式的 DAC

(a) 1958 年 C. Weir 发明的 DAC 装置；(b) 在显微镜下观测金刚石压砧之间的样品 (Bassett, 2009)

表 1-1 DAC 的类型和机械特征 (Smith & Fang, 2009)

DAC 类型 (年代)	加压方式	方法	平移方式	旋 转	尺寸
Bassett-Takahashi-Stook (1967)	螺纹管活塞	3S	上压盘	下半球	压缩
Merrill-Bassett (1974)	三螺丝压盘	3S	预排列	预排列	小
Piermarini-Block (1975a, b)	Belleville 式弹簧垫圈杠杆	1S	上压盘	下半球	小
Syassen-Holzapfel (1977)	螺纹 - 膝关节型	1S	下压盘	上旋转器	大
Mao-Bell (1978)	Belleville 式弹簧垫圈杠杆	1S	上 WC 旋转器	下 WC 旋转体	大
Mao-Bell (1980)	两对左右旋螺杆	2S	平移	无	大
Letoullec-Pinceaux-Loubeyre (1988)	隔膜压	隔膜	上 WC 旋转器	下 WC 旋转体	大
Dunstan (1988)	单砧单压	3S	无需	无需	压缩
Bassett-Shen-Bucknum-Chou (1993)	Belleville 式弹簧垫圈杠杆	3S	上压盘	下半球	大
Allan-Miletich-Angel (1996)	四螺丝压盘	4S	下压盘	上半球	压缩
Silvera (1999)	单压, 双砧	任意	无需	无需	大
Balzaretti (1999): 内加热	改进的 Piermarini 螺杆	1S	上压盘	下半球	压缩
Zha-Bassett (2003): 内加热	改进的 Bassett 式	3S	上压盘	下半球	大
Dubrovinskaia-Dubrovinsky (2003)	改进的 Merrill-Bassett	3S	预排列	预排列	小
Burchard-Zaitsev-Maresch (2003)	空心螺杆结构	1S	上垫	下半球	大
Evans (2007): 动压力	多数螺杆型 DACs	PZ			压缩
Shinoda-Noguchi (2008): 感应加热	改进的 Merrill-Bassett		上 WC 旋转器	下 WC 旋转体	小

注: 1S、2S 和 3S 表示 1、2 和 3 个螺杆或机构件, PZ 为压电激励器

样品在宽的压力范围内的变化 (图 1-6)。

美国华盛顿卡内基地球物理实验室的毛河光对 DAC 技术的发展和應用做出了卓越的贡献。他在 1963 ~ 1968 年罗彻斯特大学攻读硕士和博士期间, 很快掌握了 DAC 技术, 并抓住了其应用要点——研究矿物性质和了解地球内部, 成功地研发了 Mao-Bell 型 DAC (图 1-4 (b), Mao & Bell, 1978; Jayaraman, 1986)。谢鸿森 (1997) 简述了毛河光及其同事在 DAC 技术的发展和應用方面所做的贡献:

(1) 改进了装置的机械部分和更新密封垫材料, 使金刚石压砧受力更加稳定和均匀, 从而增加了压砧的受压强度。改进测压方法, 提高压腔几何对中、压砧面平行度, 使高压腔体可测压力不断提高。在 1970 年前后, 压腔的最高压力只有 30.0 GPa, 在 1976 年 DAC 的最高压力达到 172 GPa, 到在 1986 年达到了 550 GPa, 相当于木星幔的压力。

(2) 利用激光加热方法, 使高压腔体的温度可从室温升高到 2500 ~ 3000℃ 以上。

(3) 成功研制了低温和气体加压设备, 可以测量一些气体高压下的结构和物性。譬如 H_2 、He、Ne、Ar、 CH_4 、 N_2 等可通过低温液化, 或将压腔置入盛有待研究气体的容器中, 使气体充满样品室, 然后加压固化, 再进行这些固化气体的结构和物性的测量。同时也可用这些液化或固化气体作为传压介质, 使兆巴级压力腔体的压力品质得到提高。

(4) DAC 技术与其他物性测量设备和技术的联合使用扩大了 DAC 技术的应用范围。

目前已能进行的高压实验可大致归为以下几类:

(1) 直接观测高温高压条件下物质的相变、熔融、溶解、扩散等物理化学变化过程及相应的物性变化。

(2) 高压下晶体的 X 射线衍射测量及晶体结构的研究。

(3) 高压下样品谱学的测量和研究, 包括: 红外 - 可见 - 紫外光吸收光谱、拉曼光谱及荧光光谱测量。

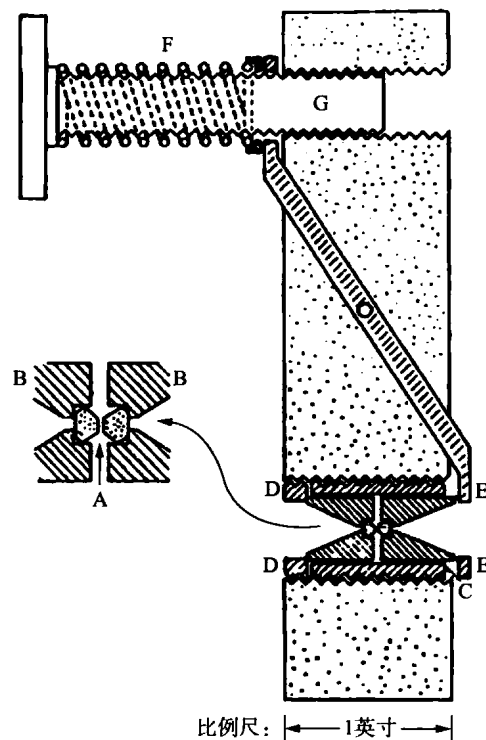


图 1-2 杠杆式 DAC (Bassett, 2009)

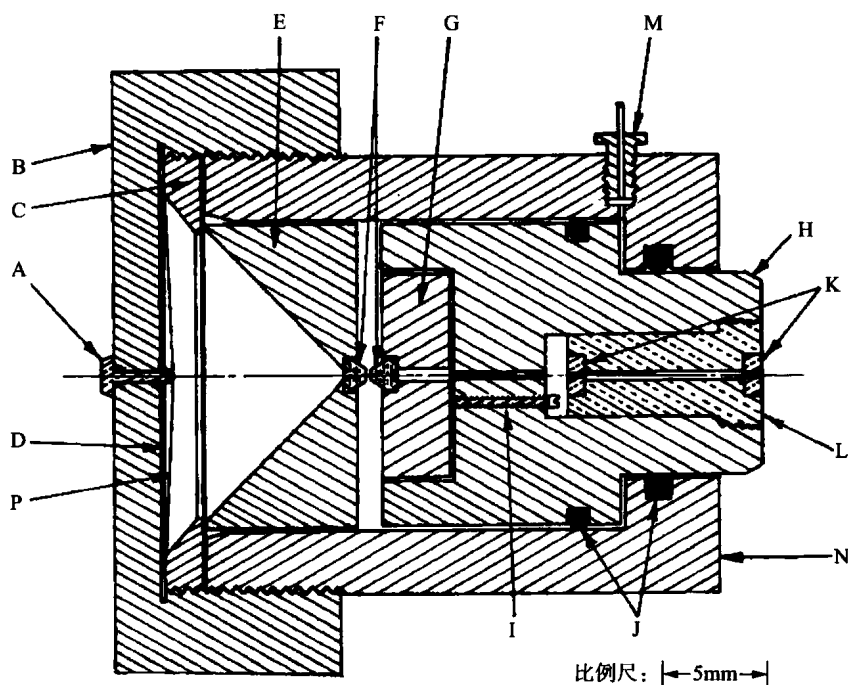


图 1-3 用于 X 光粉末衍射测量的液压 DAC 的缩图 (Bassett, 2009)

压液从装置 (M) 导入 O-环 (J), 驱动活塞 (H) 和金刚石压砧 (F) 一起运动, 三个结束螺丝 (I) 调节右端压砧的倾斜。

X 光通过 0.355 mm 的校准孔 (K) 穿过压砧间的样品。X 光衍射谱记录在防护纸 (P) 后的胶片 (D) 上

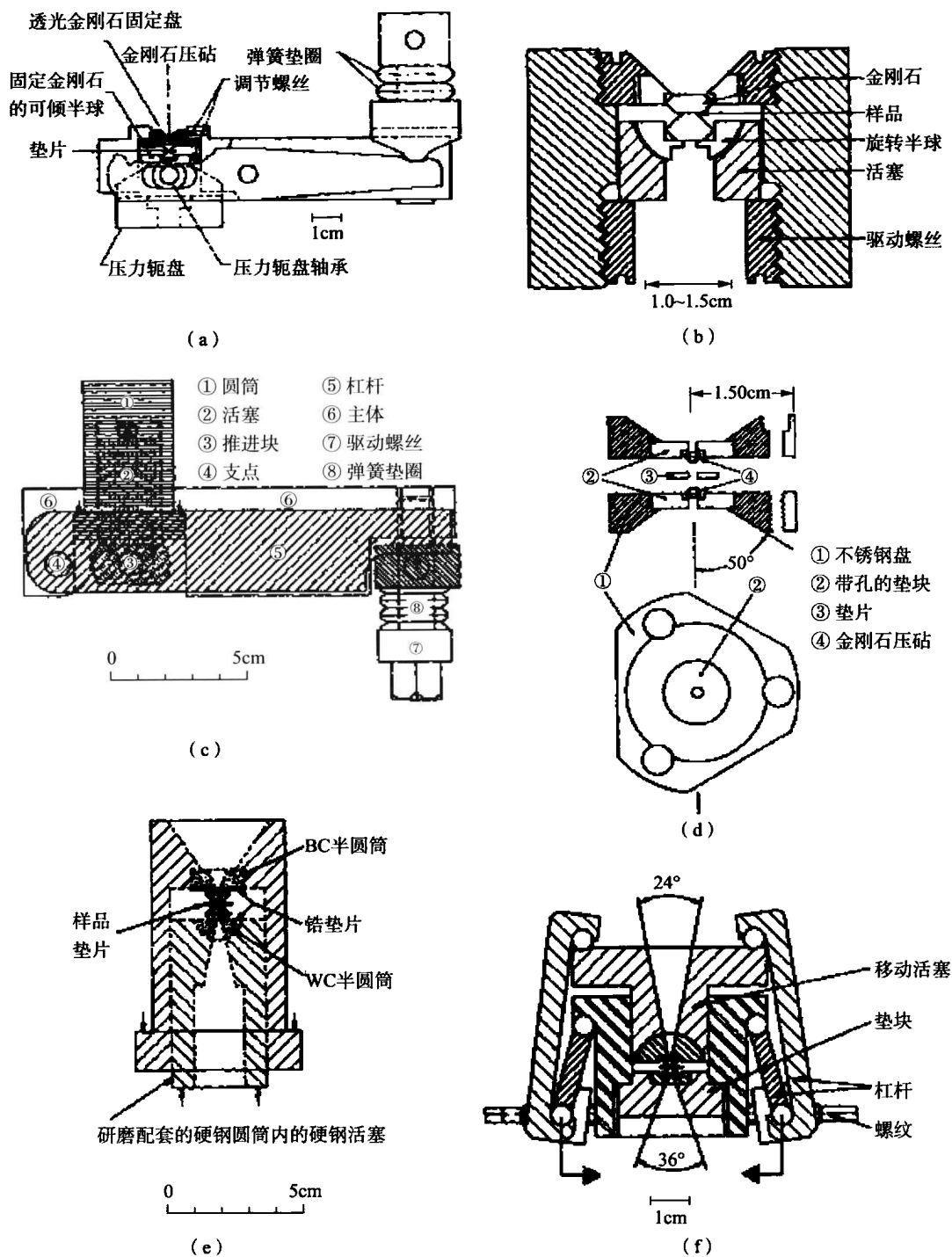


图 1-4 不同型号的 DAC (Jayaraman, 1986)

(a) Piermarini-Block 式; (b) Bassett 式; (c) Mao-Bell 式; (d) Merrill-Bassett 式; (e) Mao-Bell 活塞圆筒式; (f) Syassen-Holzapfel 式压腔

(4) 高压下样品电学、磁学、弹性等物性测量，包括矿物高压电导率的测量、磁化率的测量，穆斯鲍尔谱测量，布里渊散射 - 声学测量等。

1.1.1 DAC 的构成部件

根据不同的研究目的，即为满足不同的高压试验要求，设计出了多种支撑加压部分及外部机械装置各异的 DAC，产生静水压和准静水压。虽然结构形状有差异，而基本构成和工作原理是相同的。DAC 主要由三个部分构成：

(1) 金刚石压砧 (diamond anvil)。由两个金刚石压砧和密封垫组成 (图 1-7)。两颗金刚石对压

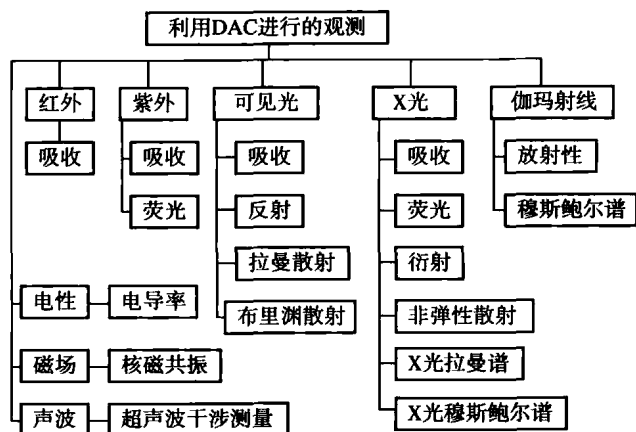


图 1-5 利用 DAC 加压对样品进行测量的方法

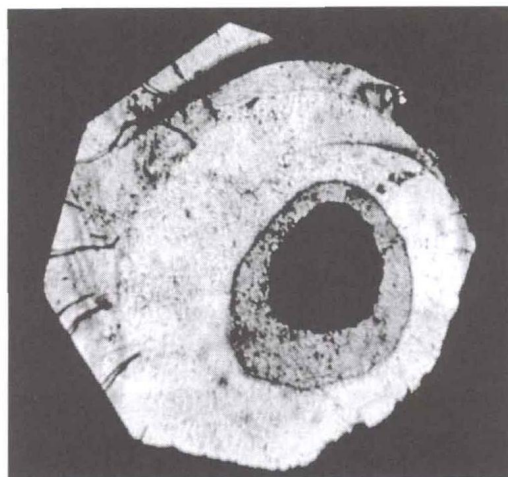
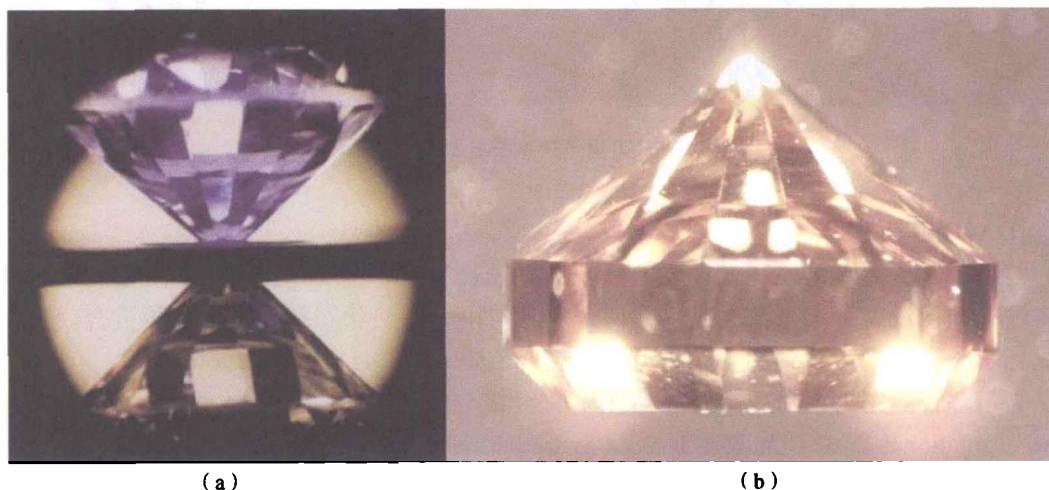


图 1-6 A. V. Valkenburg 的一张原始照片，展示了 DAC 内加压下 CuBr 的特征 (Bassett, 2009) 尽管 Van 在 1958 年第一次观测的样品不是 CuBr，但是形状大致如此。黑色的区没有在中心，说明压砧面不平行。图片清楚地展示了压力引起样品变化的外貌



(a)

(b)

图 1-7 金刚石压砧

(a) 两个金刚石压砧顶面间加垫片；(b) 金刚石压砧

的面称为压砧顶面 (culet)；与垫块接触的面为底面 (table)。在顶面一般磨倒角 (bevel)。在金刚石压砧工作时，两砧面之间用不同的金属 (铼、铂、钨、不锈钢) 薄片作密封垫，样品置于密封垫的中心孔中。压砧顶面的形状为正十六边形或正八边形。压砧顶面的大小根据目标压力而定，面积小加的压力则大。但是若面积太小，样品组装难度很大。砧面外缘一般磨出的 $7^\circ \sim 10^\circ$ 的倒角，以改善砧面压力分配状况和减小砧面形变。

在常压下，IIa 型金刚石的吸收门限值是 5 eV。I 型金刚石含有氮杂质，有效吸收门限值低于 4 eV。在加压的情况下，金刚石的带隙增大，因此其吸收门限值降低。压电晶体在受到机械力时会极化。DAC 对红外光、可见光和近紫外光是透光性的，对能量大于 7 keV 的 X 光也是透光性的。氮杂质使金刚石产生淡黄色，会引起红外光的吸收带。高质量合成金刚石氮含量 (50×10^{-9}) 非常低，其他缺陷与天然金刚石相当。宝石级金刚石是高温高压下由化学蒸气-沉淀法 (CVD) 合成的。金刚石还具有高的导热性，是黄铜导热能力的 5 倍。

金刚石压砧产生压力大，但是样品室较小；其他宝石压砧，如蓝宝石和立方氧化锆产生的压力较低 (小于 26 GPa)。因此，有人用碳化硅 (moissanite) 做压砧，可以达到大尺度、干涉小和压力高的

效果。但是，温度大于 400°C ，碳化硅出现热弛豫。

(2) 支撑加压部分。加压的机械结构主要有杠杆式、活塞-圆筒式和螺栓式。杠杆式加压装置是早期的一种款式(图 1-2)，目前已经很少有人使用。Mao-Bell 型 DAC 是通过活塞-圆筒装置对金刚石压砧进行支撑和加压的(图 1-4)。螺栓式加压是通过旋进两组对旋螺丝加压，它便于对样品进行外加热(图 1-8)。

(3) 外部机械装置。主要起到固定金刚石压砧和加压装置的部件。螺栓式加压的装置还起到保持压砧面平行和两压砧面法线一致(对中)的作用，这是利用四根固定在金属法栏上，向中心微倾斜的金属定位棒实现的(图 1-8)。

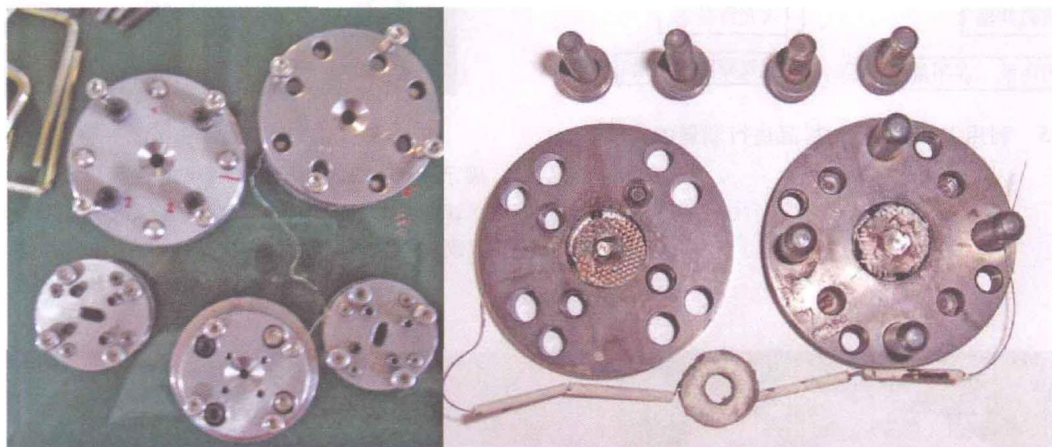


图 1-8 实用于外加热的螺栓式 DAC

1.1.2 DAC 的组装

压砧的组装是实验关键的一环。首要的是把压砧顶面调平，压砧顶面平行时在光学显微镜下观测到的非偏光白光图像没有干涉条纹。其次是两个压砧对中，理想状态是两压砧轴线重合。图 1-9 为不同组装情况光学显微镜下观测到的非偏光白光图像 (Smith & Fang, 2009)。

此外，为了解特高压压力下剪应力对样品性质的影响与研究含超临界流体体系，还设计了几种款式的旋转 DAC (rotational DAC) 和水热 DAC (hydrothermal DAC)，分别介绍如下。

1.1.3 水热 DAC

这种装置简易、安全，实验的温压条件为 $30 \sim 3000 \text{ MPa}$ 和 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，此条件下还可研究高密度 ($400 \sim 1200 \text{ kg/m}^3$) 超临界流体体系。用水槽或流动体系研究这样高密度的超临界体系通常是难度大、成本高。水热 DAC 的特征，同其他 DAC 一样，可以从以下几个方面描述：①压砧的类型和尺寸；②加压的方法；③压砧组合方式；④分析测量的类型；⑤加热方式；⑥温压测定方法；⑦垫片的类型；⑧装样品；⑨几何尺度。

水热 DAC 用的压砧一般为 Ia 和 IIa 型金刚石。由于 Ia 型金刚石含氮杂质，对 $1000 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 波段的光吸收很强，所以适合于拉曼光谱测量；而 IIa 型金刚石具有较弱的荧光，适合红外光谱测量。达到 2.5 GPa 的压力，压砧的大小可选 $1/8$ 克拉的金刚石，16 或 24 侧面，1 mm 高，2.2 mm 顶面。图 1-10 是 Bassett 等人 (1993) 推出的水热 DAC 略图 (Smith & Fang, 2009)。

1.1.4 旋转 DAC

旋转(或剪切) DAC 中一个压砧可以围绕加压轴旋转，另一个则是固定的(图 1-11)。这种装置可以在样品上施加正压力的同时，施加剪切应力，从而导致样品严重的塑性变形和相变条件的改变。因此，旋转 DAC 有很好的应用前景。在 20 世纪 80 年代就有利用旋转 DAC 研究材料相变的报道，最近还有利用旋转 DAC 和同步辐射 X 光技术测定晶体结构的报道 (Levitas et al., 2004; Ma et al., 2006)。但是，提高旋转 DAC 的压力测定精度还有待从技术上解决。

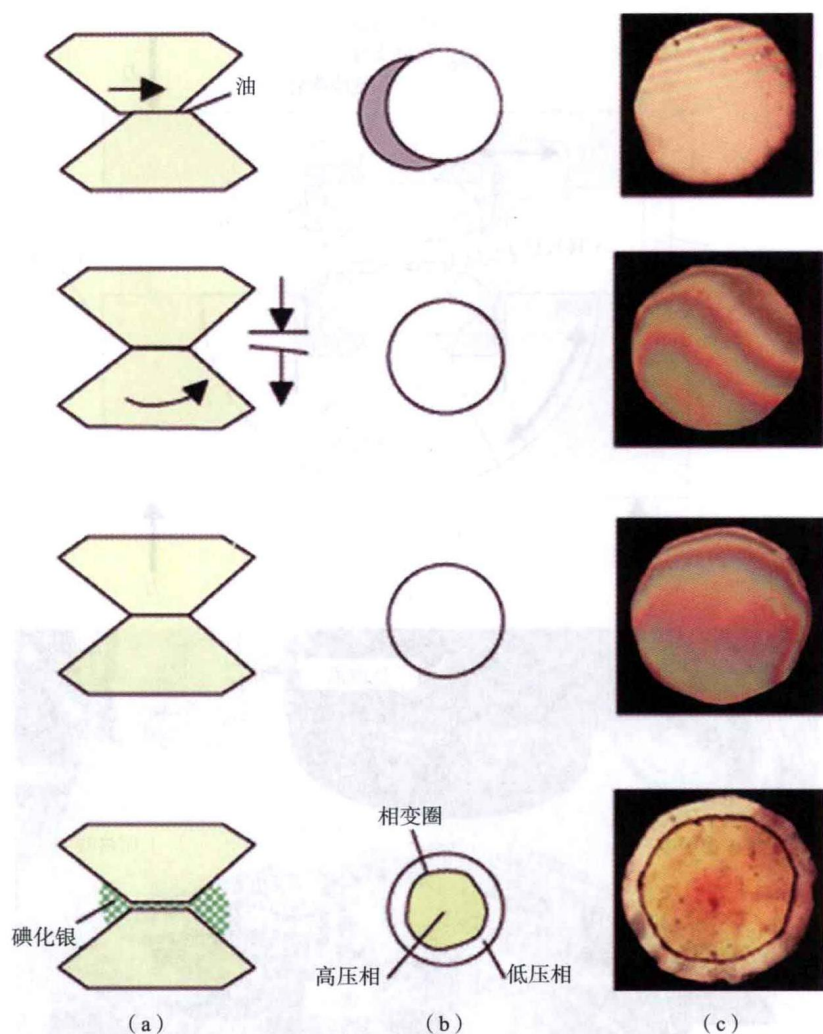


图 1-9 组装步骤和 1 mm 多面体金刚石顶面观察到的图像 (Smith & Fang, 2009)

(a) 压砧; (b)、(c) 显微镜下顶视图像; 从上到下是组装对中、调平的步骤: 1. 顶视压砧顶面未对齐, 可能出现牛顿环, 需要平移对齐; 2. 顶面对齐了, 但是轴线未平行 (顶面不平行), 有明显的多个牛顿环, 需要旋转; 3. 压砧对齐、轴线基本一致, 有少而宽的牛顿环, 接近调平; 4. 用固体 AgI 测试, 确定顶面调平, 出现对称环, AgI 的相变条件为 400 ~ 500 MPa

垫片的选择也是很重要的。要根据实验目的选择不同材料的垫片。一般实验使用不锈钢、铂或铱片。薄片厚度 100 ~ 250 μm , 孔直径 50 ~ 500 μm , 根据压砧顶面和目标压力而定。在打孔前, 垫片要用相应的 DAC 预压, 预压的压力大约为目标压力的一半, 装样时要按预压的方位将打好孔的垫片放回原位。

传压介质有液体和气体。气体要在装样时液化, 保证有效压力方位内给样品施加静水压。图 1-12 是液化气体传压介质的装置, 装置内放了一个 DAC。当液化的介质进入样品室后, 拧紧螺杆, 把传压介质、压标和样品封闭在样品室内。然后, 取出 DAC 进行实验。

不同的传压介质能够保持静水压的极限压力见表 1-2。显然, 根据实验目标压力选择适当的介质保证样品承受静水压, 获得可靠数据是很必要的。

目前, DAC 成为一种实现静态压力最高, 联合原位测量方法最多的高压装置, 已经被广泛地应用于地球科学、物理、材料科学、环境科学、生命科学和医学等领域。表 1-3 (Smith & Fang, 2009) 列举了部分利用 DAC 研究含水体系的基础研究领域。

1.2 金刚石压腔的加热方法

根据加热原理和加热装置的位置, 给金刚石压砧内的样品加热的方法可以分为外部电阻加温方法