

地球深部物质科学

——在静高压大腔体实验研究方面的某些进展

谢鸿森, 侯渭, 周文戈, 郑海飞, 苏根利, 朱卫国, 郭捷

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要:介绍近年来使用静态超高压大腔体实验技术,在模拟地球内部的高温高压条件下,对地球物质进行的若干物理和化学性质的实验研究。高压同时高温条件下多种岩石样品的弹性波速就位测量揭示出物质的声软化现象和振幅效应;高温高压下陨石和岩石的熔融-结晶实验发现了陨石硅酸盐相的不混溶现象以及玄武岩熔体结构的变化,在玄武岩转变为榴辉岩的实验中观测到了刚玉相;在高温高压水的实验中,发现了冰^{VII}的亚稳相和熔融前效应以及超临界水及其稀溶液的一些新性质。这些实验结果为探索地球深部物质的性质和状态以及迁移和演化提供了新的依据。

关键词:地球深部物质; 高温高压; 弹性波速; 岩浆熔体结构; 超临界水

中图分类号: P58; P59 文献标识码: A 文章编号: 1005-2321(2000)01-0217-12

地球深部物质科学作为一门独立的学科,不仅对组成地球的矿物、岩石、熔体和流体等物质进行研究,还从物质的角度来研究地球内部的层圈结构和动力学过程。该学科涉及的范围很广,综合性强,时空跨度大,并且特别强调实验研究的重要性。它要求从实验室高温高压条件下测定矿物、岩石、熔体、溶液的物理性质和化学性质入手,去解决全球性的物质演化问题。研究对象从原子、离子、矿物、岩石到地球的壳、幔、核直至整个地球和行星。它既要了解物质在实验室内瞬间的变化,又要掌握物质在整个地质时期的迁移和演化。因此地球深部物质科学是在多学科基础上发展起来的一门边缘学科^[1]。地球深部物质科学不仅与地球科学各领域有着密切的关系,而且与其它自然科学领域也有密切的关系。比如它要从原子的角度,用键场力和微观形态学观点去解释矿物的结构和物质的物理和化学性质,这与材料科学、凝聚态物理和高压化学密切相关。但在地球深部,物质处于极端高压和高温的条件下,这就要求创建新的实验技术以及计算技术,用于地球深部物质的物理和化学性质的测定以及地球演化和动力学的实验模拟。这些实验结果与全球性地球物理和地球化学观测资料相结合,建立矿物、岩石、熔体等地球物质的成分和物理性质与大尺度地球物理和地质现象之间的关系,进而对重大地球科学问题作出回答。当前,开展地球深部物质研究的主要手段有:(1)地球物理方法,如地震观测、大地电磁测深以及地震层析成像等;(2)大陆大洋的超深钻探;(3)研究出露于地表的地球深部岩石剖面 and 地幔岩石包体;(4)模拟地球深部物理

收稿日期: 1999-08-19; 修订日期: 1999-11-06

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。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49774235); 高温高压地球动力学开放研究实验室基金资助项目

和化学环境的高温高压实验研究,如不同岩类的部分熔融-结晶实验和综合物性参数(如岩石密度、粘度、弹性波速度、电磁学性质和热学性质等)的就位测量研究。本文对近年来我们在 YJ-3000t 压力机的静高压大腔体实验装置中,进行高温高压实验研究作简要报道。

1 高温高压下物质的弹性波速测量和研究

近年来我们建立了固体传压介质、静态高压高温条件下测量岩石和矿物弹性波速的实验系统,压力可达到 6.5 GPa,温度达到 1 500 °C^[2]。通过实验,获得了大量岩石和矿物的高温高压弹性波速数据。这些数据对于地震观测资料的物质解释和建立岩石圈的结构模型有重要意义^[3~3]。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,地热梯度资料和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^q。通过高温高压下物质弹性波速测量,还在以下方面获得了一些新的认识。

1.1 岩石中微裂隙对弹性波速的影响

一般来说,固体的弹性波速应随压力的增加而升高。但我们在高压下纵波波速(v_p)测量中发现,矿物和岩石样品在压缩的最初阶段(压力< 0.5 GPa), v_p 随压力升高而突然大幅度降低,随后快速上升。直到压力升高至 2~2.5 GPa 以上, v_p 随压力的变化才趋于平稳。

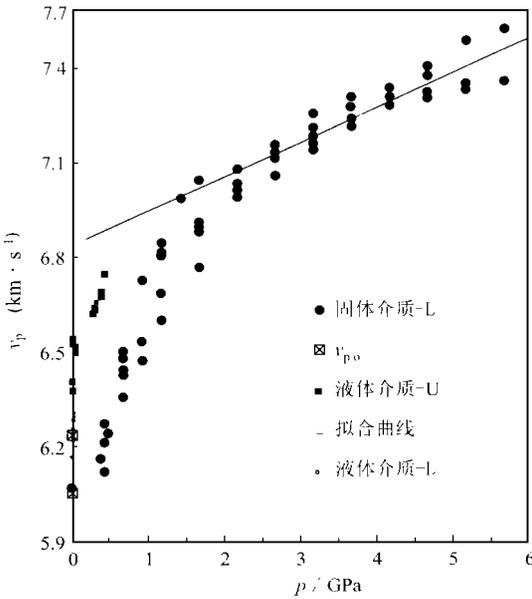


图 1 室温条件下玄武岩不同压力下的纵波波速
Fig. 1 Compressional wave velocities (v_p) of basalt as a function of pressures at room temperature
L: 加压; U: 卸压

图 1 为玄武岩在室温和不同压力下的纵波波速。对实验样品的分析和观察表明,最初加压时样品中有大量微裂隙产生,这是造成 v_p 随压力升高突然大幅度下降的原因。随压力升高微裂隙快速闭合,这时波速随压力升高增加得很快。压力约为 2.5 GPa 时,微裂隙几乎完全闭合,压力继续升高,波速的变化不再受微裂隙的影响。因此,压力> 2~2.5 GPa 时的 v_p 值反映了样品随压力变化的本质特征。为了进行比较,图 1 中还给出了液体作传压介质,用脉冲透射法在室温、压力 0~0.2 GPa 条件下,玄武岩纵波速度测量的结果^[7](图 1 中方点)。对比发现,液体传压介质条件下,除最初加压时波速没有发生突然下降外,波速随压力升高而增加的速率与固体传压介质相似。

用液体作传压介质,在加压与卸压过程中样品都保持了静水压力,加压过程中不应有新的微裂隙产生。所以用液体作传压介质的实验中,压力在 0~0.2 GPa 范围内,纵波波速随压力升高而快速的增加与样品中原有微裂隙的闭合有关。

因此,我们认为:在用液体作传压介质的实验中,原始玄武岩样品中的微裂隙随着加压

过程而减少。样品的纵波速度在初始压缩过程中的变化是由双重效应引起的：(1)实际的压缩；(2)微裂隙的闭合。对于固体作为传压介质来说，微裂隙的影响更为复杂：既包括岩石样品中原有的微裂隙的闭合，也有在加压之初产生的新裂隙的闭合。微裂隙闭合的波速效应在压力大于 2~2.5 GPa 时消失，因此压力大于 2~2.5 GPa 时，压力与纵波波速之间呈良好的线性相关。从压力 > 2~2.5 GPa 拟合出的 $v_p - p$ 趋势线(图 1 中直线)可以外推出没有微裂隙的玄武岩样品初始波速(v_{p0})的期望值为 6.856 km/s。而我们两次在常温常压下测得玄武岩的纵波速度(v_{p0})均在约 6.3 km/s 以下。这就再次证明，压力较低时，由于玄武岩样品的微裂隙对波速测量的影响较大。压力升高至 2~2.5 GPa 以上，微裂隙的影响消失，所观察到的波速才真正代表了高压下的实际波速。

目前，报道的玄武岩纵波波速大多数都低于 6.0 km/s^[8]，因而，我们认为绝大多数经过波速测量的玄武岩都包含有微裂隙，它们不能代表玄武岩在地球深部的实际情况。实验表明，几乎所有脆性样品(大多数岩石和矿物样品)的高压波速测量过程都有微裂隙闭合效应存在^[9,10]。因此，在使用压力在 2~2.5 GPa 以下的波速测量数据时，必须考虑这种影响。

1.2 声软化与振幅效应

高压同时加热条件下岩石和矿物样品的弹性波速测量发现，在等压下逐渐升高温度，温

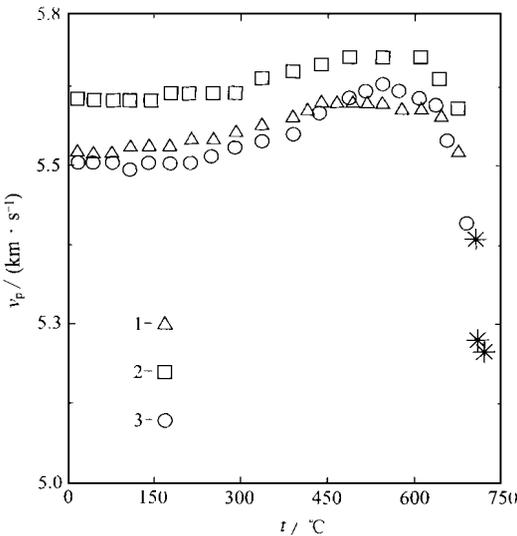


图 2 1.0 GPa 条件下蛇纹岩纵波速度 (v_p) 随温度的变化

Fig. 2 Compressional wave velocities of serpentinite as a function of temperatures at 1.0 GPa

1, 2, 3 分别表示 3 次实验，
“*”表示实验样品爆炸

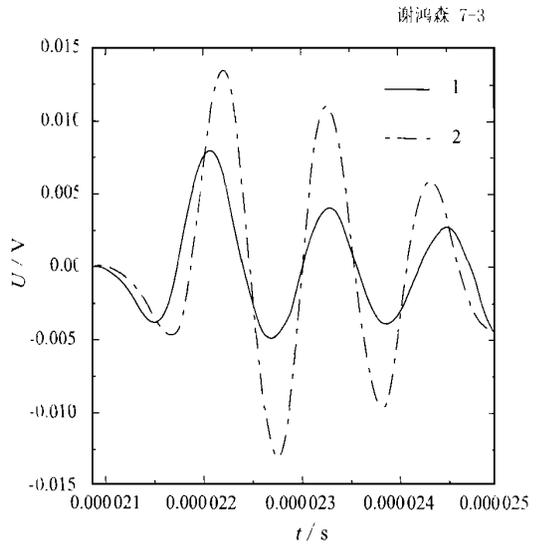


图 3 压力为 1.0 GPa，温度为 641 °C(1)和 705 °C(2)时蛇纹岩的超声波形的振幅比较

Fig. 3 Comparison of ultrasonic wave amplitudes of serpentinite at 1.0 GPa between 641 °C(1) and 705 °C(2)

度较低时，波速变化不明显，当温度增加至某一特定值 $t = \theta_{max}$ (软化温度)时，出现弹性波速急剧下降的现象，称为声软化现象^[11]。在叶蜡石、金伯利岩、蛇纹岩、玻璃和含水矿物等样品的波速测量中均发现了声软化现象。

多次实验表明，物质发生声软化时，往往伴随着超声波振幅的增大。在蛇纹岩样品高温高压脱水实验中，声软化所伴随的振幅增大现象尤为明显。图 2 是云南三江地区双沟街的

蛇纹岩在 1.0 GPa 压力下纵波速度(v_p)随温度的变化曲线, 3 次实验曲线有较好的重复性。可以看出, 在加热温度较低时, 蛇纹岩的纵波速度(v_p)随温度的升高稍有增加。温度升高到 640 °C 左右, 样品的纵波速度突然下降。温度继续升高(700 °C 以上), 样品在高压腔中爆炸。通过波速开始下降时和样品发生爆炸前的超声波波形的比较发现, 在声软化发生的同时, 超声波振幅有了明显的增大(图 3)。根据实验前后样品的特点, 以及与前人相关实验结果比较, 我们认为蛇纹岩在高压高温下波速的突然下降和振幅增大与样品中蛇纹石发生脱水反应有关^[12-13], 但目前对于振幅增大的成因机理还不能作出详细解释。尽管如此, 这些现象的发现对于探讨深部地质灾害的成因和建立新的监测方法都有一定的参考价值。

1.3 高温高压下玄武岩弹性波速特征及其意义

在最高压力达 5.5 GPa, 最高温度达 1 300 °C 条件下我们进行了玄武岩的纵波速度测量。样品为内蒙古阿巴嘎旗的碱性橄榄玄武岩, 岩石中 TiO₂ 和结构水的含量较高, 在橄榄石粒内裂隙及其附近发育有蛇纹石化^[14]。波速测量实验表明, 压力低于 3.5 GPa 的实验中, 压力恒定不变, 加热温度较低时, 波速变化不明显。温度上升至一定的值(软化温度)时, 出现声软化现象。压力高于 3.5 GPa 的实验(图 4)发现, 温度在 400 ~ 600 °C 范围内, 波速有明显的增加。温度继续升高至 800 °C 左右, 波速快速下降, 发生声软化现象。然后, 进行降温测量时, 发现 v_p 值不能返回到初始值, 而是略高一些。大量预实验表明, 压力在 2.5 GPa 以上, 样品中所有的微裂隙均已闭合。因而压力高于 3.5 GPa, 温度 500 ~ 800 °C 时 v_p 的增加不可能是微裂隙闭合引起的。通过实验后样品的分析观察发现, 玄武岩中的蛇纹石消失而生成了石榴子石, 表明玄武岩已转变为榴辉岩^[14]。榴辉岩的结构较玄武岩致密, 具有更高的波速值^[15]。所以这一波速的增加显然是玄武岩转变为榴辉岩

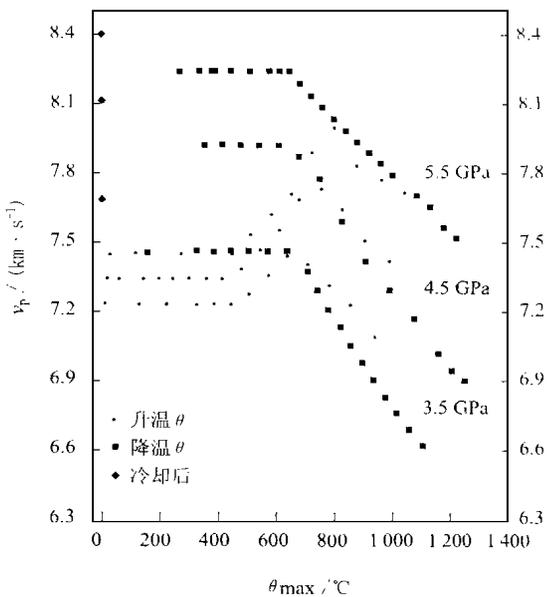


图 4 高于 3.5 GPa 各压力下纵波波速与温度的关系
Fig. 4 Relationships between the compressional wave velocity (v_p) of basalt and temperature at pressures higher than 3.5 GPa

引起的, 而在 800 °C 左右的声软化现象是榴辉岩的声软化。降温测量得到的 v_p 值高于玄武岩样品的初始值, 进一步说明在这种温压条件下确实发生了玄武岩—榴辉岩的相变。

从上述实验结果可知, 在压力大于 3.5 GPa 时, 玄武岩容易向榴辉岩转变, 其相变过程具有不可逆性。这个推论与我们已往进行石榴子石高压合成时得出镁铝榴石的最佳合成压力 3.0 GPa 接近。这个推论对于解释高压变质带榴辉岩的成因有一定的意义。

2 高温高压下岩石的熔融—结晶作用及高压熔体结构

地球物质经过几十亿年的演化, 形成了现在的地球圈层结构。地球内部处于极端高压

和高温状态,因此熔融作用贯穿于地球演化过程的始终。近年来我们在高压下完成了有关地球初期演化的熔融实验和玄武岩的熔融-结晶实验以及高压熔体结构的研究。

2.1 球粒陨石高压熔融实验和不混溶现象的发现

天体化学和天体物理学研究确定地球的年龄为 45.6 ~ 44.5 亿年^[16],而在地球表面发现的最古老岩石的年龄只有 38 亿年,因此地球表面缺失了最初近 8 亿年的历史记录。为了探讨地球最初 8 亿年的演化历史,根据天体化学理论,我们选用与原始地球成分类似的球粒陨石为原始物料进行了一系列有关的模拟实验研究,本文中只介绍部分实验结果^[17,18]。

实验选用了吉林球粒陨石(H5型)硅酸盐相作为初始物料,在高温(1460 ~ 2300 °C)高压(1.0 ~ 3.0 GPa)下进行了熔融实验。对淬火冷却后的实验产物进行了光学显微镜下的观察和矿物的电子探针分析。发现陨石硅酸盐相熔出的熔体玻璃,有两种分布形式,一种呈团块状,肉眼可见;另一种则分布在晶粒之间。这两种玻璃分别称为团块状玻璃和晶间玻璃。表1给出了这两种玻璃的电子探针分析结果。由表1看出,两种玻璃中都含有5%以上的挥发份,这可能是石墨加热器在高温下扩散到熔体中的CO₂所致。此外,晶间玻璃比

表1 实验产物中两种不同玻璃的电子探针分析结果

Table 1 Probe analyses of two different glasses in the experimental product

数据类型	玻璃类型	测点号	w _B / %											
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	总量
实测结果	团块状玻璃	5-1	57.04	2.11	18.83	0.03	4.11	0.00	4.79	3.14	1.07	0.29	0.11	91.52
		5-2	58.60	2.04	19.67	0.08	4.85	0.19	5.43	3.52	1.08	0.06	0.11	95.63
		5-3	56.39	1.50	18.62	0.14	5.77	0.00	7.85	3.82	0.92	0.18	0.04	95.23
	晶间玻璃	5-4	63.26	1.46	16.32	0.04	7.10	0.04	1.82	4.94	0.25	0.17	0.10	95.50
总量后归一	团块状玻璃	5-1	62.33	2.31	20.57	0.03	4.49	0.00	5.24	3.44	1.16	0.31	0.12	100.00
		5-2	61.28	2.13	20.57	0.08	5.07	0.20	5.68	3.68	1.13	0.06	0.12	100.00
		5-3	59.21	1.58	19.56	0.14	6.06	0.00	8.24	4.01	0.96	0.19	0.04	100.00
	晶间玻璃	5-4	66.24	1.53	17.09	0.04	7.43	0.05	1.90	5.17	0.26	0.18	0.11	100.00

团块玻璃更为富SiO₂, FeO, CaO, 贫Al₂O₃, MgO, 尤其是MgO的含量较低,而结晶相的橄榄石成分比初始物料的橄榄石更富MgO。在有的实验产物中观察到了清楚的硅酸盐熔体的不混溶现象(实验条件:3.0 GPa, 1650 °C),共存的两种玻璃相在成分上分别相对富Si贫Fe, Mg, Al(以下称酸性玻璃)和富Al, Fe, Mg贫Si(以下称碱性玻璃)。酸性玻璃呈圆形、椭圆形或具有光滑边界的不规则状,而以圆形为主。碱性玻璃呈基质状,将酸性玻璃包裹在其中。两相在结构上类似于菲尔波茨所描述的眼球体和基质^[19]以及Roedder描述的Apollo II号月海玄武岩中斜长石所包裹的两种玻璃^[20]。根据这一实验结果,我们认为硅酸盐熔体的不混溶作用可能是引起硅酸盐自身发生熔融分异的一个重要因素,因而在地球早期的壳幔演化中,硅酸盐原始地幔可能发生熔融分异作用而形成了原始地壳。

2.2 碱性玄武岩的高压熔融实验和高压熔体结构研究

在整个地质历史中,玄武岩大量出现且覆盖了地球表面的大部分,至今仍在不断地向外喷溢。研究高温高压下玄武岩熔体的性质对于了解玄武岩浆的成因、性质有着十分重要的意义。前人对岩浆熔体结构的大量研究表明,淬火玻璃与相同成分的熔体在结构上是基本一致的,因此通过对淬火玻璃的研究来探讨硅酸盐熔体结构与成分、温度、压力的关系已成为熔体研究的有效方法。为此,我们进行了高温高压下玄武岩熔融实验,并对实验获得的玄

玄武岩玻璃进行了研究。实验所用样品采自福建闽清县前洋村附近的碱性玄武岩, 该玄武岩呈黑色、致密块状, 含有尖晶石二辉橄辉岩包体和大量的巨晶辉石。选用不含包体和巨晶的新鲜玄武岩作为实验的初始物料。首先进行了预实验, 测定出压力为 1.0 GPa 和 3.5 GPa 时, 该玄武岩的熔融温度分别约为 1 400 °C 和 1 700 °C。为确保研究体系均处于液相线之上, 实验在温度为 1 400 ~ 1 700 °C 和压力为 1.0 ~ 3.5 GPa 条件下完成。淬火形成的玄武岩玻璃呈透明黄褐色, 不含骸晶和气泡, 只在样品的外边沿有少量的骸晶。对不同温压条件下获得的玄武岩玻璃, 用比重瓶法测量了玻璃密度(表 2), 可以看出在相同的温度系列中, 随着压力的增加, 玻璃的密度增大; 而在压力相同的情况下, 温度对于密度的影响并没有表

表 2 不同温压条件下获得的玄武岩玻璃的密度值

Table 2 Densities of basaltic glasses from various temperatures and pressures

p/GPa	1 400 °C		1 500 °C		1 550 °C		1 600 °C		1 650 °C		1 700 °C	
	样号	$\rho / (g \cdot cm^{-3})$										
1.00	31	2.841 9	1	2.842 4	6	2.800 2	11	2.793 1	16	2.803 1	21	2.781 0
1.50	32	2.842 1	2	2.851 9	7	2.853 9	12	2.838 3	17	2.883 1	22	2.884 7
2.00	33	2.857 4	3	2.943 4	8	2.868 0	13	2.850 7	18	2.876 3	23	2.880 5
2.50	34	2.911 0	4	3.008 7	9	2.909 5	14	2.979 3	19	2.909 3	24	2.965 7
3.00	35	3.406 1	5	2.928 4	10	3.001 9	15	3.089 5	20	3.041 5	25	3.044 3
3.50	36	3.007 0	37	3.140 2	38	3.223 7	29	3.153 3	40	3.244 9	28	3.105 1

注: 原岩密度为 2.986 1 g/cm³

现出明显的规律性。进行玻璃样品的拉曼光谱测量, 依据拉曼光谱的解释推断, 随着压力增加, 玄武岩熔体中 [SiO₄]⁴⁻ (单聚体结构单元) 和 [Si₂O₅]²⁻ (层状结构单元) 减少, 而 [Si₂O₆]⁴⁻ (链状结构单元) 相对增加。因此, 随压力增加总的趋势是熔体聚合度下降。在宏观上表现为熔体粘度下降。通过实验产物的比较发现, 压力增高的产物中骸晶辉石的数量较多。这是由于压力增大, 聚合度下降, 熔体的粘度减小, 使熔体中骸晶的成核速率增大造成的^[21]。

2.3 玄武岩—榴辉岩相变及刚玉相的发现

玄武岩为初始物料的高压熔融实验中, 压力 3.0~3.5 GPa 和 1 400~1 500 °C 温度范

表 3 石榴子子的电子探针分析结果及端员组成

Table 3 Probe analyses results of garnet and its end number component

样号	w _B / %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
35(3) *	41.63	1.44	21.38	0.06	16.51	0.39	13.87	6.93	0.22	0.02	102.35
36(10) *	40.09	1.21	21.26	0.07	14.35	0.32	14.52	8.17	0.16	0.03	100.18
37(4) *	39.34	1.58	19.37	0.07	13.60	0.29	14.08	7.07	0.12	0.04	95.57

样号	w _B / %					x(Ca) / x(Ca+Mg+Fe ²⁺ +Mn)	x(Fe) / x(Ca+Mg+Fe ²⁺ +Mn)	x(Mg) / x(Ca+Mg+Fe ²⁺ +Mn)	x(Fe ²⁺) / x(Mg)
	铁铝 榴石	钙铝 榴石	镁铝 榴石	锰铝 榴石	钙铬 榴石				
35(3)	24.94	19.43	54.58	0.87	0.19	0.18	0.33	0.49	0.67
36(10)	18.58	23.01	57.46	0.72	0.23	0.21	0.28	0.51	0.55
37(4)	16.08	21.82	61.14	0.73	0.24	0.19	0.28	0.52	0.54

注: * 括号内为测定次数, 35(3): 实验条件 3.0 GPa, 1 400 °C; 36(10): 实验条件 3.5 GPa, 1 400 °C; 37(4): 实验条件 3.5 GPa, 1 500 °C。

围是榴辉岩的固、液相共存区。在这个温度压力范围内,玄武岩未全部熔融,而是发生了向榴辉岩相的转变。对实验产物中的石榴子石进行了电子探针分析(表3)并计算了石榴子石的端员组成。由此可以看出,随着温度、压力的升高,石榴子石中的FeO含量逐渐下降,MgO含量相应增加,在端员组分上表现为镁铝榴石摩尔分数逐渐增加(54.58%→57.46%→61.14%),铁铝榴石摩尔分数相应减少(24.94%→18.58%→16.08%)。总体上来看,玄武岩向榴辉岩转变时形成的石榴子石的成分比较一致,主要为镁铝榴石。在上述实验产物的电子探针分析中发现了包裹于石榴子石中的刚玉相。对刚玉的拉曼光谱测量获得的谱图如图5所示。由于刚玉的拉曼效应比较弱,其拉曼谱峰也就比较弱。获得的拉曼光谱谱图尽管在 644 cm^{-1} , 749 cm^{-1} 处受到石榴子石的 606 cm^{-1} , 787 cm^{-1} 峰的掩盖,但确实出现了刚玉的 416 cm^{-1} , 575 cm^{-1} , 644 cm^{-1} 和 749 cm^{-1} 峰,从而证明了刚玉的存在。

本实验使用的碱性玄武岩中含有大量的斜长石(钠长石-Ab和钙长石-An)。根据斜长石(An-Ab)在高温高压下的相平衡关系,常压下An-Ab体系中不可能结晶出刚玉;压力大于1.0 GPa,温度大约为 $1490\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,富钙长石成分的岩浆中首先晶出的矿物应是刚玉,但在平衡条件下刚玉可能与熔体反应生成斜长石;压力大于3.0 GPa时,该体系应有大量的刚玉结晶出来。因此,本实验产物石榴子石中的刚玉相可能是高压非平衡条件下晶出的。本实验的温度、压力条件(3.5 GPa, $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$)适合于刚玉从原岩的斜长石分解产物中结晶出来,实验产物中的玻璃相是铝过饱和的,具备结晶出刚玉的物质基础。碱性玄武岩中的刚玉巨晶是世界蓝宝石的重要来源之一,但对刚玉巨晶的成因尚无统一的认识^[24]。本实验之所以能够得到刚玉,可能与实验时采用快速淬火降温的方式有关。本实验的结果支持刚玉巨晶可以从寄主玄武岩中结晶出来的观点,为探讨刚玉成因提供了一个新的实验依据。

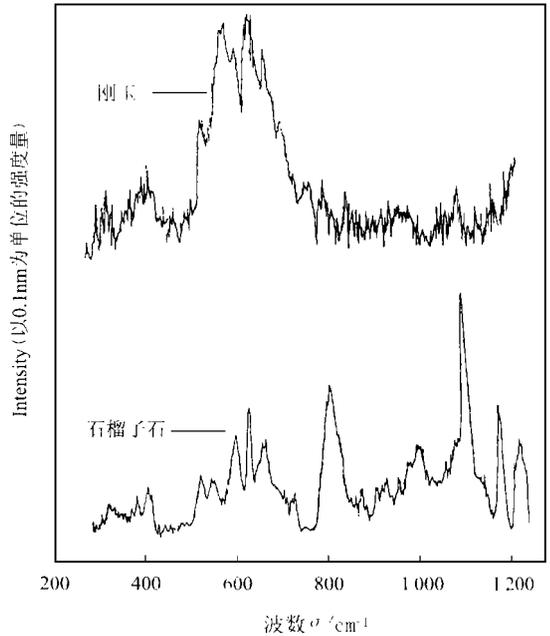


图5 刚玉和石榴子石的拉曼光谱谱图
Fig. 5 Raman spectra of corundum and garnet

3 超临界水和稀溶液的实验研究

水是地球内部最重要的流体之一。水在地球内部的高温高压条件下呈超临界状态。超临界水和水溶液具有许多独特的性质,与相同成分的液相比较,超临界水和水溶液具有强的流动性、低的粘度,比相同成分的气相密度大得多^[23]。许多难溶的化合物在超临界环境下变为易溶,如超临界水在高温高压下能大量溶解铂、金和铜等难溶金属。因此,进行高温高压下超临界水和稀溶液的研究,对于探讨地球内部物质演化、元素分配,以及成岩成矿作用都有重要意义。

3.1 高温高压下水的物性测定和熔融前效应的发现

在压力 0.21 ~ 5.0 GPa 和温度 20 ~ 350 °C 条件下, 测量了冰和水的电导率, 获得了不同温度下电导率-压力曲线(图 6)^[24]。实验结果表明, 当压力 < 1.5 GPa 时, 水的电导率随温度的升高而缓慢增大。当压力 > 1.5 GPa 时, 在室温下水转变为冰, 其电导率也随之降低。随温度升高, 冰的电导率缓慢升高, 当冰融化为水时, 电导率急剧增大。当压力 > 2.11 GPa (冰^{VI}相变为冰^{VII}相的压力)时, 冰在受热融化前其电导率出现一个较明显的降低, 在融化后电导率急剧增高, 我们称这种现象为冰的熔融前效应^[25, 26]。在水的 NaCl 等稀溶液中也发现了类似的现象^[27]。从电导率-压力曲线还可以看出, 压力分别在 0.57 ~

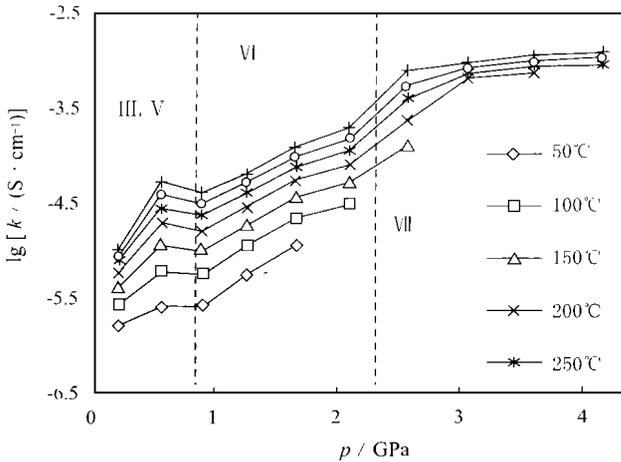


图 6 高温高压下水的电导率

Fig. 6 Conductivities of the water at high temperature and high pressure

存在着电导率的突变, 其压力值与冰的多型转变(冰^{III}-冰^{VI}; 冰^{VI}-冰^{VII})的压力范围一致。由此看出压力和温度的改变引起水相态的变化, 从而引起了电化学性质的变化^[25]。

在高温高压下水的差热分析中也观测到了冰的熔融前效应。当压力 > 2.11 GPa 时, 其差热分析曲线在升温 and 降温过程中, 分别存在有两个吸热峰和两个放热峰, 其升温过程中的第一个吸热峰可能是冰的亚稳相转变, 第二个吸热峰为冰转变为水的吸热峰。降温过程中的第一个大的放热峰为水转变为冰所放的热, 第二个放热峰是冰的亚稳相所致^[25]。

此外, 在 1.5 ~ 5.0 GPa 压力下实验观测了冰-水相变的超声波振幅变化。在压力 < 2.11 GPa 时, 超声波振幅随温度的升高开始变化很小, 当温度升高至冰的融化温度时, 超声波振幅和波形发生突然变化, 其后又变化很小。与电导率测量结果比较确定上述声波振幅和波形的突变是由冰-水相变引起的。当压力 > 2.11 GPa 时, 振幅和波形随温度的升高在某一温度发生突变后一直连续变化, 而后在另一温度又发生振幅和波形的一次突变, 突变后的振幅和波形基本不再变化。降温实验也获得类似的结果。通过电导率测量、差热分析结果的比较, 以及超声波振幅和波形的观察, 推断冰在融化前和水结为冰后, 冰的结构都发生了一定的变化。因此冰^{VII}可能存在有亚稳相^[25]。

3.2 高温高压下稀溶液电导率的实验研究

研究表明, 岩石电导率的大小主要和岩石(孔隙和裂隙)中所含电解质溶液的电导率有关^[28]。因此, 测量相应温度、压力和盐度条件下电解质溶液的电导率, 计算电解质溶液的平衡常数和水的离子积, 再计算出溶液中离子的示踪扩散系数, 对于探讨岩石电导率的变化机理, 大地电磁测量的物质解释都有重要意义。近年来我们开展了高温高压下多种电解质溶液(如 NaCl, HCl 和 KCl 等)的电导率实验研究^[27, 29, 30], 并进行了压力、温度-电导率关系的讨论。本文主要对 KCl 稀溶液在高温高压下电导率的测量结果进行报道。

实验所用的 KCl 是分析纯化学试剂 (99.5%), 与去离子水配制成浓度 $c(\text{KCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 溶液。去离子水是蒸馏水经过阴阳离子交换树脂后再蒸馏两次获得的, 其电导率在 25°C , 10^5 Pa 时为 $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。配制成 $c(\text{KCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 的 KCl 稀溶液在 25°C , 10^5 Pa 时电导率为 $1.47 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与标准值 $1.413 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 相比^[31], 偏差为 5%。

实验是通过直接测量阻抗的模 $|Z|$ 和幅角 φ 来获得阻抗的实数和虚数部分的。用以下方程求得阻抗的实数和虚数部分后, 以实数为横坐标, 虚数为纵坐标作图(图 7):

$$Z = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| (\cos\varphi + j\sin\varphi)$$

式中 $|Z|$ 为阻抗的模, φ 为阻抗的幅角, j 为 -1 的平方根。图 7 中, 半圆顶点的频率一般处于 $2 \sim 4 \text{ kHz}$ 之间, 而半圆和直线的交点的频率一般处于 $300 \sim 500 \text{ Hz}$ 之间。由实验测量的 0.01 mol/L 的 KCl 溶液阻抗谱求出电阻, 进一步计算出电导率(表 4)。实验结果表明, 在较低的压力 ($< 0.6 \text{ GPa}$) 时, 电导率随温度升高先是增加, 达到最大值后又减小; 而在较高的压力下 ($> 0.8 \text{ GPa}$), 电导率随温度升高持续增大。在等温时, 在较低的温度下 ($< 300^\circ\text{C}$), 电导率随压力升高而减小, 电导率与压力成线性关系, 直线的斜率基本相同; 在较高的温度下 ($> 400^\circ\text{C}$), 电导率在等温下随压力升高而增大, 达到最大值后又随压力的升高而减小。

电导率随温度、压力的变化是强电解质在水溶液中的普遍特征, 可根据温度、压力对溶液的密度、介电常数和粘度变化的影响解释^[32, 33]。由于溶液很稀薄, 其物性特征(包括密度、介电常数、粘度等)与水的物性差别不太大。在 300°C 以下, 随温度升高, 水的粘度减小很快, 从而导致离子的淌度急剧增加和电导率的变大。在接近 300°C 时, 随温度升高, 粘

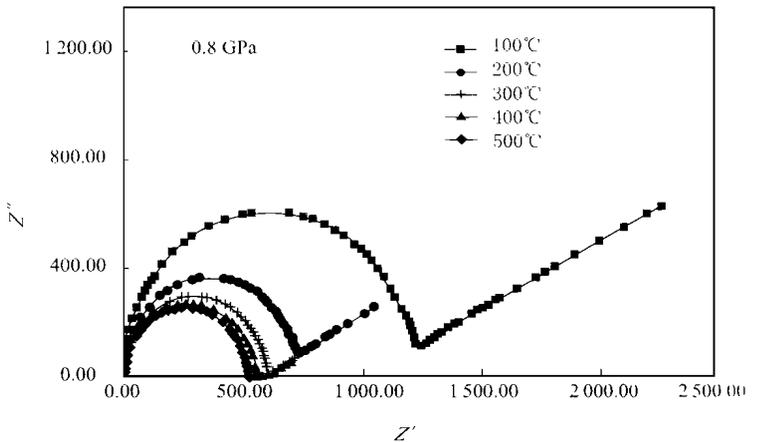


图 7 0.8 GPa 下 100~500 °C KCl 溶液的复数阻抗平面图

Fig. 7 Complex impedance ichnographies of KCl solution at 0.8 GPa and 100~500 °C

度降低的速率明显减小, 因此离子淌度也不如低温时降低地那么快。在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 时, 等压电导率达到最大值后又随温度升高而降低, 这是由于溶液的密度和介电常数的减小造成的。随温度升高, 水的密度稳步减小, 这使得固定摩尔浓度的溶液中每单位体积离子数目的减少, 从而造成电导率的降低。随温度升高, 水的介电常数减小, 促进了相反电荷离子之间的缔合作用, 从而使得高温下电导率降低。因此 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 时等压电导率的最大值是离子淌度的升高被密度和缔合效应造成的离子淌度的减小所抵消的结果。

利用水的 $p - V - T$ 状态方程和有关的数据计算出实验温度压力条件下水的密度 (ρ), 并利用下式可以计算出 $c(\text{KCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 的 KCl 溶液的摩尔电导率 Λ_m (表 4):

$$\Lambda_m = 1000 \kappa / (k \cdot \rho)$$

式中 Λ_m 是摩尔电导率, κ 是电导率, k , ρ 分别是溶液的物质的量含量和水的密度。摩尔电

导率在等温下随压力升高而减小, 在较高的温度下(500 °C), 摩尔电导率随压力升高先是增大, 在 0.2 GPa 达到最大值后又随压力升高而减小。摩尔电导率在等压下随温度升高而变大。可以看出, 在较高密度下($\rho > 0.7 \text{ g/cm}^3$)摩尔电导率在等温下随密度升高而减小, 并与密度呈线性关系, 不同温度下这些直线的斜率近似相等; 在较低密度下($\rho < 0.7 \text{ g/cm}^3$), 摩尔电导率在等温下随密度升高而增加。在 300 °C 以下时摩尔电导率随密度升高而减小, 反映了由粘度升高造成的离子淌度的减小是影响摩尔电导率变化的主要因素。在较低的密度时, 摩尔电导率随密度的降低而减小, 反应了溶液中离子缔合作用的发生。离子缔合作用降低了离子的浓度, 减小了摩尔电导率。

Table 4 Specific conductance and equivalent conductance of 0.01 mol/L KCl solution

压力 p/GPa	100 °C		200 °C		300 °C		400 °C		500 °C	
	电导率 κ /($10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	摩尔电导率 Λ_m /($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	电导率 κ /($10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	摩尔电导率 Λ_m /($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	电导率 κ /($10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	摩尔电导率 Λ_m /($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	电导率 κ /($10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	摩尔电导率 Λ_m /($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	电导率 κ /($10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	摩尔电导率 Λ_m /($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0.1	373	368	606	650	710	841	659	943	460	870
0.2	369	351	598	614	703	790	712	887	643	935
0.3	363	337	590	569	698	747	723	842	689	892
0.4	356	324	579	555	692	710	730	803	714	860
0.6	343	301	560	516	671	649	725	746	732	802
0.8	331	282	541	481	652	604	698	689	721	741
1.0					637	566	694	649	711	696
1.2					611	527	694	620	704	676

电导率随密度升高而增加。在 300 °C 以下时摩尔电导率随密度升高而减小, 反映了由粘度升高造成的离子淌度的减小是影响摩尔电导率变化的主要因素。在较低的密度时, 摩尔电导率随密度的降低而减小, 反应了溶液中离子缔合作用的发生。离子缔合作用降低了离子的浓度, 减小了摩尔电导率。

4 结语

鉴于目前对地球深部物质取样的限制, 模拟地球深部环境的高温高压实验研究是地球深部物质科学的重要内容。本文重点介绍了近年来中国科学院地球化学研究所地球深部物质实验室在静态超高压大腔体实验体系中获得的一些有新意的成果。其主要内容有: (1) 高压同时高温条件下对矿物岩石等地球物质进行了弹性波速的就位测量, 发现了物质的高温声软化现象和相应的振幅效应; (2) 高温高压下陨石和岩石样品的熔融-结晶实验中, 发现了陨石硅酸盐相的不混溶现象以及玄武岩熔体结构的变化, 并在玄武岩转变为榴辉岩的实验中观测到了刚玉相; (3) 高温高压水的实验中, 发现了冰^{VII}的亚稳相及其融化前效应, 以及超临界水及其稀溶液的一些新性质。这些实验结果为探索地球深部物质的性质和状态, 以及迁移和演化提供了新的依据。

参考文献:

[1] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 1~7, 215~225.
 [2] 谢鸿森, 张月明, 徐惠刚, 等. 高温高压下测量岩石矿物波速的新方法及其意义[J]. 中国科学(B 辑), 1993, 23: 861~864.
 [3] 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.
 [4] Gao S, Luo T-C, Zhang B-R, et al. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China

- [J] . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(11): 1959 ~ 1976.
- [5] 赵志丹, 高山, 骆庭川, 等. 秦岭和华北地区地壳低速层的成因探讨——岩石高温高压波速实验证据[J] . 地球物理学报, 1996, 39(5): 642 ~ 652.
- [6] 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): 45 ~ 54.
- [7] Xie H, Zhang Y, Hou W, et al. Compressional Ultrasonic Velocity and Phase Transition of Basalt at Simultaneous High-Temperature and High-Pressure Conditions[A] . Chien S. *Proceedings of the International Conference and 3rd Sino-French Symposium on Active Collision in Taiwan*[C] . Taipei: Taiwan University Press, 1995. 301 ~ 307.
- [8] Christensen N I. Seismic Velocities[A] , Camichael R S. *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*[M] . Boca Raton: CRC Press Inc, 1989. 429 ~ 546.
- [9] Kem H, Liu B, Popp T. Relationship between anisotropy of P- and S-wave velocities and anisotropy of attenuation in serpentinite and amphibolite[J] . *J Geophys Res*, 1997, 102: 3051 ~ 3065.
- [10] Christensen N I. Compressional wave velocities in possible mantle rocks to pressures of 30 kbar[J] . *J Geophys Res*, 1974, 79(24): 407 ~ 412.
- [11] Xu J, Zhang Y, Hou W, et al. Ultrasonic wave speed measurements at high-temperature and high-pressure for window-glass, pyrophyllite and kimberlite up to 1 400 °C and 5.5 GPa[J] . *High-Temp and High-Press*, 1994, 26: 375 ~ 384.
- [12] Ito K. Effects of H₂O on elastic wave velocities in ultrabasic rocks at 900 °C under 1 GPa[J] . *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1990, 61(3~4): 260 ~ 268.
- [13] Popp T, Kern H. Thermal dehydration reactions characterised by combined measurements of electrical conductivity and elastic velocities[J] . *Ear Plan Sci Lett*, 1993, 120(1): 43 ~ 57.
- [14] 宋茂双, 谢鸿森, 张月明, 等. 高温高压下碱性橄榄玄武岩的 P 波速度及其影响因素[J] . 科学通报, 1996, 41(18): 1692 ~ 1694.
- [15] Zhao Z, Xie H, Zhou W, et al. Compressional wave velocities in eclogites of the Dabieshan, central China, to 5.0 GPa: a preliminary result[J] . *Rev High Pressure Sci Technol*, 1998, 7: 12 ~ 14.
- [16] Zhang Y. The young age of Earth[J] . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(18): 3185 ~ 3189.
- [17] 侯涓, 欧阳自远, 谢鸿森, 等. 球粒陨石的熔融分异过程和地球的初期演化[J] . 中国科学(B 辑), 1992, 22(4): 414 ~ 420.
- [18] Xie Hongsen, Fang Hong, Ouyang Ziyuan. On the chemical evolution of upper mantle of the early Earth——an experimental study on melting of silicate phase in Jilin chondrite at high pressures[J] . *Chinese Journal Geochemistry*, 1989, 8(2): 171 ~ 178.
- [19] Philpotts A R. Silicate liquid immiscibility: its probable extent and petrogenetic significance[J] . *Am J Sci*, 1976, 276(9): 1147 ~ 1177.
- [20] Rodder. Silicate liquid immiscibility in lunar magmas evidenced by melt inclusions in lunar rocks[J] . *Science* 1970, 167: 641 ~ 644.
- [21] 朱卫国, 谢鸿森, 徐吉安, 等. 1 650 °C, 1 ~ 3 GPa 下玄武岩熔体结构的实验研究[J] . 科学通报, 1998, 43(14): 1551 ~ 1556.
- [22] 丁振华. 山东蓝宝石的矿物学研究[D] . 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1991. 35 ~ 38.
- [23] 苏根利, 谢鸿森, 丁东业, 等. 超临界水的物理化学性质及意义[J] . 地质地球化学, 1998, 62(2): 83 ~ 90.
- [24] 郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 等. 0.21 ~ 4.18 GPa 和 20 ~ 350 °C 下 H₂O 的高压电导率研究[J] . 科学通报, 1997, 42(9): 897 ~ 903.
- [25] 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.
- [26] 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.

- [27] 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.
- [28] Nesbitt B E. Electrical resistivities of crustal fluids [J]. *J. Geophys Res*, 1993, 98: 4301~4310.
- [29] 苏根利, 谢鸿森, 丁东业, 等. 高温高压下流体中示踪扩散系数的确定 [J]. *矿物学报*, 1999(待刊)
- [30] 徐春丽, 支霞臣, 谢鸿森. 高温高压下稀盐酸溶液电导率的测定 [J]. *科学通报*, 1998, 43(1): 111~112.
- [31] 弗里德 V, 哈梅卡 H F, 布卢克斯 U. 物理化学 [M]. 薛宽宏译. 北京: 高等教育出版社, 1984, 674.
- [32] Quist A S, Marshall W L. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800 °C and at pressures to 4 000 bars [J]. *J Phys Chem*, 1968, 72: 1545~1552.
- [33] Simota A M, Shvinaev Y V. The electrical conductivity of water and dilute aqueous solutions on saturation curve [A]. Barnes H L. *High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions* [M]. England: NACE-4, University of Survey, 169~176.

ON MATERIAL SCIENCE OF THE EARTH'S INTERIOR

XIE Hong-sen, HOU Wei, ZHOU Wen-ge, ZHENG Hai-fei,
SU Gen-li, ZHU Wei-guo, GUO Jie

*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,
Guizhou Guiyang 550002, China*

Abstract :Some advances in the experimental studies of the physical and chemical properties of the Earth's materials carried out in the Laboratory of Material Science of the Earth's Interior in recent years are reported. In these experiments, the multi-anvil apparatus is used to simulate high pressure-temperature conditions of the Earth's interior. The compressional wave velocities for various rocks have been measured under simultaneous conditions of high pressure and high temperature. The softening and amplitude effects were observed during the measurement of the compressional wave velocity. In the melting experiments of chondrite, the immiscibility of two different silicate melts(one is rich in SiO₂ and the other in MgO) is identified by the microscopic study and probe analysis. Based on the melting experiment of the alkaline basalt at 1.0~3.5 GPa and 1 400~1 700 °C, the relationship between structures of the alkaline basalt melts and pressures is discussed. In addition, it is found that the corundum can crystallize from alkaline basalt melts when the cooling rate of the melts is very fast. Such a phenomenon has not been noted or described in previous studies. The thermal and electrical properties of water and electrolytic aqueous fluids are determined at high pressure and high temperature. Some new phenomena are discovered, such as the metastable phase of ice^{VII}, pre-melting effect of ice, etc. The results are new data for elucidating the characteristics and evolutions of the materials in the Earth's interior.

Key words :material of the Earth's interior ;high temperature and high pressure ;elastic wave velocity ;magma melt structure ;supercritical water