

文章编号: 1000-5773(2004)01-0078-05

金刚石压腔高温高压实验的压力标定方法及其现状^{*}

郑海飞, 孙 楠, 赵 金, 段体玉

(北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室和地质学系, 北京 100871)

摘要: 介绍和评论了金刚石压腔中进行高温高压实验时的压力标定方法及其应用条件。其中红宝石和石英压标具有较高的准确度和精度, 但前者不适合于高温和含饱和水条件下的标定, 且在较低压力下误差较大, 后者可用于高温且含水体系的压力标定, 但仅适于低于 2.0 GPa 时的压力标定。矿物状态方程是较可靠的方法, 但不方便且受条件限制。采用水的状态方程进行压力标定, 可以解决压腔中不允许有压标矿物的问题, 但在实验过程中要求压腔的体积保持恒定。因此, 在采用金刚石压腔进行高温高压实验时, 应根据研究需要决定合适的压力标定方法, 而且寻找新的压力标定方法仍是金刚石压腔高压实验的基础工作。

关键词: 红宝石; 石英; 水; 状态方程; 压力标定

中图分类号: O521.3

文献标识码: A

1 引言

目前, 静高压高温实验有三种主要途径: 高压釜、大压机和金刚石压腔。在实际应用中, 前二者可以采用压力计量的方法获得实验的压力值。金刚石压腔则由于其样品腔极小, 难以采用常规方法确定压腔的压力, 因此如何进行金刚石压腔的压力标定, 是获得可靠实验数据的关键问题。自从 Barnett 等(1973)提出以及毛河光等发展了红宝石压力标定方法以来, 金刚石压腔的实验技术已不断得到完善, 并取得了大量的研究成果^[1~4]。随后为了满足热液金刚石压腔的研究需要, Bassett 等(1993)提出了水的状态方程方法, 以确定金刚石压腔中含水体系实验时的压力^[5]。最近, S. Christian(2000)提出了水热金刚石压腔实验中采用石英作为压力标定的方法^[6]。然而, 已有的方法均存在各自的缺点和应用上的局限性。本文是对这些方法和原理的介绍及对若干问题的评论。

2 红宝石压力标定

利用激光作用于红宝石产生的散射进行压力标定。其原理是红宝石的 R1 线(常压下为 694.3 nm)在高压下将发生红移(同时也发生 R1 与 R2 的相对位移), 因此可以用作金刚石压腔实验时的压力标定^[7]。目前已有的红宝石压标, 是根据已知矿物或材料在高压下的物理参数之间的关系确定的。例如, 目前已有达 200 GPa 压力下 Ta、Cu、Au 等物质的晶胞体积与压力的关系数据, 在金刚石压腔中置入红宝石和已知物质(如 Au), 然后在高压下测量红宝石的 R1 线与 R2 线的位移, 以及用 X 射线衍射法测量 Au 的晶胞参数, 即可以确定红宝石 $\Delta\lambda(R1-R2)$ 与压力的关系, 然后进行数学拟合而获得压力计算公式。目前, 采用金刚石压腔得到的最高压力是徐济安获得的, 达 550 GPa, 其计算公式如下

^{*} 收稿日期: 2003-01-16; 修回日期: 2003-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(10299040; 40173019)

作者简介: 郑海飞(1952—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为实验地球化学。

E-mail: hfzheng@pku.edu.cn

$$p = 2.484[(\lambda/\lambda_0)^{7.665} - 1](100 \text{ GPa})$$

和非静水压下的校准公式

$$p = 4.327[(\lambda/\lambda_0)^{4.4} - 1](100 \text{ GPa})$$

红宝石压标的优点是其峰的强度较大,矿物用量少且容易测量,测量的压力可达到数百万大气压,缺点是荧光强,在较低压力下压力测定的误差较大,也不能用于含水体系的压力测量。

3 石英压力标定

在高温高压下,石英的 464 cm^{-1} (温度为 $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 拉曼峰将随压力的增高或温度的降低而增大^[6]。其压力与峰位置(波数)的关系可以用下列经验关系表示

$$p = 0.36079[(\Delta\nu_p)_{464}]^2 + 110.86(\Delta\nu_p)_{464}$$

式中: p 的单位为 MPa, $0 < (\Delta\nu_p)_{464} \leq 20 \text{ cm}^{-1}$ 。该方程适用的温度范围为 $-50 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。确定更高温下的压力需要用下式对波数值进行温度校正

$$(\Delta\nu_p)_{464, p=0.1 \text{ MPa}} = 2.50136 \times 10^{-11} T^4 + 1.46454 \times 10^{-8} T^3 - 1.801 \times 10^{-5} T^2 - 0.01216 T + 0.29$$

该式的适用条件是: $-196 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 560 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和压力小于 2.0 GPa , 因为石英在 $573 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生 α 相向 β 相的转变。另外,也可以用石英的 464 cm^{-1} 峰的半高宽与温度的关系确定温度和压力。其半高宽与压力和温度的关系为

$$d_{\text{FWHM}, 464} = (-2.534 \times 10^{-5} T^2 + 1.255 \times 10^{-2} T - 2.02)p + (5.044 \times 10^{-5} T^2 - 1.122 \times 10^{-2} T + 6.39)$$

式中 $d_{\text{FWHM}, 464}$ 的单位为 cm^{-1} 。上式适用的温度和压力为: $296 \text{ K} \leq T \leq 773 \text{ K}$ 和 $0 \leq p \leq 1 \text{ GPa}$ 。

石英压标的优点是可进行含水体系实验时的压力标定,且可以同时在高温下使用,但其标定的压力低于 2.0 GPa 。

4 状态方程压力标定方法

4.1 采用金属或矿物状态方程进行压力标定

该方法是利用已知材料的压力与体积之间的关系进行压力标定。例如,目前已经精确地知道一些金属(Au、Cu、Ta、W 等)和矿物(NaCl、MgO、 Al_2O_3 等)的晶胞体积与压力的关系,并且在所研究的压力范围内无相变^[7]。因此只要在金刚石压腔中装入用于压力标定的材料或矿物,并进行 X 射线衍射分析,获得其晶胞参数,便可获得压腔中的压力值。该方法的缺点是需要用 X 射线衍射仪,且实验测试耗时太长,一般测一个压力需要数小时。但是,如果采用同步辐射进行 X 射线衍射分析则可以使实验测试时间大大缩短,一般测定一个压力只需要数分钟。

4.2 采用水的状态方程进行压力标定

采用水的状态方程标定压力需要首先知道压腔中水的密度。实际应用中可以根据水与水蒸汽之间气-液平衡的 p - V - T 关系计算获得。具体做法是首先将压腔加温,观察其均一的方式和温度。由于水的临界密度为 0.32 , 因此压腔的密度高于 0.32 时,体系将随着温度的增高而均一至液相,低于 0.32 时则均一至气相^[6]。当获得体系的均一温度时可以用以下经验公式计算压腔中的密度。

(1) 均一至液相时

$$\rho_l = \begin{cases} 1.0018 - 0.0002T - 3 \times 10^{-6} T^2 & (0 \leq T \leq 310 \text{ }^{\circ}\text{C}) \\ -0.8587 + 1.21 \times 10^{-2} T - 2 \times 10^{-5} T^2 & (310 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 374 \text{ }^{\circ}\text{C}) \end{cases}$$

(2) 均一至气相时

$$\rho_g = \begin{cases} 0.0002 - 0.00002T + 5 \times 10^{-7} T^2 - 4 \times 10^{-9} T^3 + 1 \times 10^{-11} T^4 & (0 \leq T \leq 310 \text{ }^{\circ}\text{C}) \\ 1.7919 - 0.012T + 2 \times 10^{-5} T^2 & (310 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 374 \text{ }^{\circ}\text{C}) \end{cases}$$

获得压腔中水的密度值后,即可利用水的状态方程计算压腔中的压力。其中水的状态方程通常表示为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha(T)}{T^{0.5}V(V+b)}$$

式中: p 为压力; T 为温度; R 为气体常数; V 为摩尔体积; $\alpha(T)$ 和 b 为 H_2O 的特征参数。其中 b 为 $14.6 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$, 但 $\alpha(T)$ 值由于水的复杂性质, 不同学者给出的特征参数值各不相同。J. R. Holloway (1977)^[8] 给出的值为

(1) 温度低于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时

$$\alpha(T) = (74.174 + 0.213t - 4.421 \times 10^{-4}t^2 + 2.8623 \times 10^{-7}t^3) \times 10^6$$

(2) 当温度为 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时

$$\alpha(T) = (4221 - 31.227t + 0.087485t^2 - 1.07295 \times 10^{-4}t^3 + 4.86111 \times 10^{-8}t^4) \times 10^6$$

(3) 当温度为 $600 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时

$$\alpha(T) = (166.8 - 0.19308t + 0.1864 \times 10^{-3}t^2 - 0.71288 \times 10^{-7}t^3) \times 10^6$$

(4) 当温度高于 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时

$$\alpha(T) = (140 - 0.05t) \times 10^6$$

还有其它许多水的状态方程可以选用, 例如, HGK 方程(L. Haar 等^[9], 1984)、B&S 方程(A. Belonoshko 等^[10], 1991)、H&P 方程(T. Holland 等^[11], 1991)、MLK 方程(Z. Duan 等^[12], 1992)、Virial 方程(N. F. Spycher 和 M. H. Reed 等^[13], 1988)。

5 其它潜在的压力标定矿物

对于采用拉曼光谱确定压力的方法, 除了红宝石和石英以外, 方解石、白云石、菱镁矿等矿物的拉曼峰与温度和压力之间也存在着可观察到的位移^[14]。但其中方解石在 1.5 GPa 和 2.0 GPa 存在着相转变点, 即在高于 1.5 GPa 和 2.0 GPa 的压力下, 方解石 I 将转变为方解石 II 和方解石 III。这限制了方解石作为压力标定的应用。其它矿物则一直到 25 GPa 尚无观察到相变。这些碳酸盐矿物存在着两个晶格振动模($155 \sim 213 \text{ cm}^{-1}$ 和 $275 \sim 329 \text{ cm}^{-1}$)、一个 CO_3 的对称伸缩振动模($\nu_1 = 710 \sim 738 \text{ cm}^{-1}$) 和一个 CO_3 的面内弯曲振动模($\nu_4 = 1084 \sim 1094 \text{ cm}^{-1}$)。其中 CO_3 的面内弯曲振动拉曼峰强度较大, 因此较适合作为金刚石压腔实验时的压力标定。表 1 和表 2 分别是方解石、白云石、菱镁矿的振动模与温度和压力关系的参数。

表 1 几种矿物的拉曼峰与压力关系的参数值

Table 1 Raman frequency and pressure derivative for selected minerals^[14]

Aragonite		Calcite		Dolomite		Magnesite	
ν_i	$\partial\nu_i/\partial p$	ν_i	$\partial\nu_i/\partial p$	ν_i	$\partial\nu_i/\partial p$	ν_i	$\partial\nu_i/\partial p$
$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/\text{MPa})$	$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/\text{MPa})$	$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/\text{MPa})$	$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/\text{MPa})$
155	$30-50 \times 10^{-4} p$	156	25	178	18	213	$46-440 \times 10^{-4} p$
275	34	281	53	300	44	329	45
710	20	711	22	724	16	738	14
1084	27	1085	59	1097	29	1094	25

表 2 几种矿物的拉曼峰与温度关系的参数值^[14]

Table 2 Raman frequency and temperature derivative for selected minerals^[14]

Aragonite		Calcite		Dolomite		Magnesite	
ν_i	$\partial\nu_i/\partial T$	ν_i	$\partial\nu_i/\partial T$	ν_i	$\partial\nu_i/\partial T$	ν_i	$\partial\nu_i/\partial T$
$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C})$	$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C})$	$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C})$	$/(\text{cm}^{-1})$	$/(\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C})$
155	-0.027	156	0.028	178	$-0.019-3.5 \times 10^{-6} T$	213	$-0.009-2.6 \times 10^{-5} T$
254	-0.020	281	-0.04	300	$-0.032-1.96 \times 10^{-5} T$	329	$-0.019-2.5 \times 10^{-5} T$
710	-0.015	711	-0.004	724	$-0.0021-1.7 \times 10^{-5} T$	738	0
1084	-0.015	1085	$-0.004-1.4 \times 10^{-5} T$	1097	$-0.0064-1.6 \times 10^{-5} T$	1094	$-0.0035-3.1 \times 10^{-5} T$

另外, G. Andrzej 等(1999)进行了高压下 MgCO_3 的红外光谱研究^[15], 获得了其压力与吸收峰波数的关系为: $p = \Delta\nu_0 + \alpha\Delta\nu_3 + \beta(\Delta\nu_3)^2 + \gamma(\Delta\nu_3)^3$ (式中 ν_0 和 ν 分别是常压和加压时的吸收峰波数, $\Delta\nu_3$ 是加压后的吸收峰位移, 由下式计算: $\Delta\nu_3 = \nu - \nu_0$), 该实验研究结果也为在金刚石压腔中进行红外光谱研究时的压力标定提供了依据。

综上所述, 以上各种压力标定方法各有长处。例如, 红宝石压力标定方法已有详细的研究, 其可标定的实验压力最高, 大于 500 GPa。但其缺点是不能同时在高温条件下使用, 且只能应用于无水条件下的实验, 因为高温(大于 400 °C)下水将与红宝石发生化学反应。用金属或矿物的状态方程进行压力标定是较可靠的方法, 其缺点是需要对压标物质或矿物进行 X 射线衍射分析。因此其既受仪器设备条件的限制, 又耗时太长。对于含水体系的研究, 用水的状态方程进行压力标定只需要测量金刚石压腔的温度即可, 因此是一种既方便又快速的压力标定方法。但该方法必须保证金刚石压腔的体积不变, 而且不能发生水的分解反应。石英可以在体系水饱和条件下进行压力标定, 但目前它的适用条件是压力小于 2.0 GPa 和温度小于 600 °C。另外, 石英在超临界条件下, 尤其在体系中含有 K_2CO_3 的水溶液时, 石英将发生溶解和反应, 因此它也并不是在任何条件下都是适用的。因此, 寻找和发现新的其它可用于压力标定的矿物, 仍是今后用金刚石压腔进行含水或水溶液高温高压实验的基础性工作。

References:

- [1] Shen Z X. High Pressure Raman Study of Non-Linear Optical Crystals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(2): 92—98. (in Chinese)
申泽曦. 非线性光学晶体的高压拉曼散射研究 [J]. 高压物理学报, 2000, 14(2): 92—98.
- [2] Xiao W S, Weng K N, Lü G C, et al. Experiments on Reaction of Polyethylene and Water under High Pressure and High Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 169—177. (in Chinese)
肖万生, 翁克难, 律广才, 等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 169—177.
- [3] Barnett J D, Block S, Piermarini G J. An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell [J]. Review of Scientific Instruments, 1973, 44: 1—9.
- [4] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions [J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91(B5): 4673—4676.
- [5] Bassett W A, Shen A H, Bucknum M. A New Diamond Cell for Hydrothermal Studies to 2.5 GPa and from —190 °C to 1200 °C [J]. Rev Sci Instrum, 1994, 64(8): 2340.
- [6] Christian S, Martin A Z. In-Situ Raman Spectroscopy of Quartz: A Pressure Sensor for Hydrothermal Diamond-Anvil Cell Experiments at Elevated Temperatures [J]. American Mineralogist, 2000, 85: 1725—1734.
- [7] Mao H K, Bell P M, Shaner J W, et al. Specific Volume Measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and Calibration of the Ruby Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. J Appl Phys, 1978, 49: 3276—3283.
- [8] Holloway J R. Fugacity and Activity of Molecular Species in Supercritical Fluids [A]. Fraser D G. Thermodynamics in Geology [C]. Dordrecht-Holland: Reidel Publishing Co, 1977, 161—181.
- [9] Haar L, Gallagher J S, Kell G S. NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water, in SI Units [M]. Washington, DC: Hemisphere Publishing Comp, 1984. 320.
- [10] Belonoshko A, Saxena S K. A Molecular Dynamics Study of the Pressure-Volume-Temperature Properties of Super-Critical Fluids; 1. H_2O [J]. Geochim Cosmochim, Acta, 1991, 55: 381—387.
- [11] Holland T, Powell R. A Compensated-Redisch(CORK) Equation for Volumes and Fugacities of CO_2 and the Range 1 bar to 50 kbar and 100~600 °C [J]. Contrib Mineral Petrol, 1991, 109: 265—273.
- [12] Duan Z, Moller N, Weare J H. An Equation of State for the CH_4 - CO_2 - H_2O System; I. Pure Systems from 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 2605—2617.
- [13] Spycher N F. Fugacity Coefficients of H_2 , CO_2 , CH_4 and H_2O and of H_2O - CO_2 - CH_4 Mixtures: A Virial Equation

- Treatment for Moderate Pressures and Temperature Applicable to Calculations of Hydrothermal Boiling [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 739–749.
- [14] Philippe G, Claudine Biellmann, Bruno Reynard, et al. Raman Spectroscopic Studies of Carbonates, Part I: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite [J]. *Phys Chem Minerals*, 1993, 20: 1–18.
- [15] Andrzej G, Patrick S, Philippe G, et al. An Infrared Study of MgCO_3 at High Pressure [J]. *Physica B*, 1999, 162: 67–73.

Comment on the Pressure Gauge for the Experiments at High Temperature and High Pressure with DAC

ZHENG Hai-Fei, SUN Qiang, ZHAO Jin, DUAN Ti-Yu

*(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution,
Ministry of Education and Department of Geology,
Peking University, Beijing 100871, China)*

Abstract: As a pressure gauge, Ruby is the most common and widely used mineral for determining pressure in DAC experiments, but it has difficulty in such an experiment that simultaneously contains high temperature and water. Quartz is a new mineral proposed recently as a pressure gauge and it can be used with the system containing water, however it is limited at the pressure $p < 2.0$ GPa and the temperature $T < 600$ °C. On the other hand, equation of state (EOS) of material is much reliable for determining the pressure in the experimental studies with DAC, but it is inconvenient and limited by the condition of instrument. For example, EOS of water is useful if the system is aqueous solution and no mineral can be used as a pressure gauge in order to avoid any interaction. Therefore, comments and suggestions have been addressed in this manuscript.

Key words: ruby; quartz; water; EOS; pressure gauge