文章编号：1000-5773(2005)03-0225-05

室温高压下天然锡石状态方程研究*

蒋 玺[1,3]，周文戈[1]，刘永刚[1]，谢鸿森[1]，张 欢[1,3]
刘 景[2]，马麦宁[2]，李晓东[2]，李延春[2]

(1. 中国科学院地球化学研究所，贵州贵阳 550002；
2. 中国科学院高能物理研究所同步辐射室，北京 100039；
3. 中国科学院研究生院，北京 100039)

摘要：利用金刚石压腔同步辐射X射线就位衍射技术，在室温、最高压力达13 GPa条件下，对采自云南个旧锡矿的天然锡石做了X衍射测量。结果表明，在实验压力范围内锡石未发生相变，其晶胞参数随压力增大而逐渐减小。与前人合成锡石实验结果相比，本次实验测定的晶胞参数偏大。由Birch状态方程对实验结果 p-V 进行最小二乘法拟合，得出锡石的 $K_T(0)=228$ GPa。分析认为，在天然矿物晶体中，Zr对Sn的类质同象置换是晶胞参数偏大的主要原因。

关键词：锡石；同步辐射X衍射；晶胞参数；状态方程；类质同象
中图分类号：O521.2；P313.1 **文献标识码**：A

1 引 言

许多金属氧化物的高压相变将产生高硬度物质，致使人们对这些金属氧化物高压性质的研究热情与日俱增[1~5]。金红石结构(四方晶系，空间群 $P4_2/mnm$)是 RX_2 型氧化物和氟化物的最普遍形式。研究表明，TiO_2 高压相变会生成迄今为止硬度最大的氧化物[1]。同时，具有金红石结构的 SiO_2(斯石英)在压力大于8 GPa时为稳定相，所以对高压下金红石结构的研究，对了解地幔中 SiO_2 及其它具有相同结构的矿物存在形式具有重要意义[5~7]。

SnO_2(锡石)是具金红石结构的一种重要矿物。虽然人们已对合成 SnO_2 的高压性质做了较为详细的研究，并发现 SnO_2 随压力增大会发生金红石相(四方晶系)—萤石相(等轴晶系)—α-PbO_2 相(斜方晶系)的系列相变[6,8]，但到目前为止，对天然锡石高压性质的实验研究却非常少见。已有研究证明[9~11]，在天然锡石中，其它元素的少量替代也会使矿物的理化性质发生变化。为了解天然锡石中可能存在的元素间类质同象置换对锡石高压性质的影响，利用北京同步辐射装置，在室温、最高压力13 GPa条件下，对云南个旧锡矿的锡石进行了高压原位X衍射测量，讨论其晶胞参数随压力的变化，并获得天然锡石的一阶Birch状态方程。

2 样品和实验过程

2.1 样品

实验样品采自云南个旧锡矿老厂矿田，黄褐色，经破碎、电磁选，纯度大于99.5%。电子探针实验发现，在 SnO_2 晶体小颗粒中混有少于0.5%的 TiO_2 微粒。如表1，在 SnO_2 晶体颗粒中除Zr、Fe外，其

* **收稿日期**：2004-04-20；**修回日期**：2004-08-29
基金项目：国家自然科学基金(10299040，40304005)；中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-SW-No. 3)
作者简介：蒋 玺(1977—)，男，硕士研究生，主要研究方向为地球深部物质物理性质.
E-mail：jiangxi235@sohu.com

它元素均低于电子探针检测下限。而且 Zr、Fe 在锡石中的含量极不均匀，Zr 为 0～1.73%、Fe 为 0.05%～0.29%（表 1 中的结果由中国科学院地球化学研究所电子探针实验室王明再高级工程师分析获得）。

实验前，用超声波清洗仪清洗样品，烘干后用玛瑙研钵将样品在丙酮中磨细至约 30 μm，再烘干。

表 1 锡石晶体电子探针分析结果

Table 1 Results of cassiterite crystal by electron-probe analysis

SnO_2	ZrO_2	ZnO	BaO	FeO	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2
98.0316%	1.7303%	—	—	0.2381%	—	—	—	—	—	—

Note: Symbols '—' denote that content is under low limit of electron-probing analysis.

2.2 实验过程

同步辐射高压衍射实验在北京同步辐射装置（BSRF）高压实验站完成。实验中所用的高压设备为金刚石对顶砧压腔（DAC）。金刚石砧面直径为 500 μm，高压密封垫片为 T301 不锈钢片，厚度约 75 μm。中心样品腔直径为 200 μm。压力标定物质和传压介质均用 NaCl。详细实验技术介绍参见文献[12]。

实验采用能量色散 X 射线衍射技术（EDXD）。固定 2θ 角为 15.048°，利用常压下 NaCl 的衍射峰标定衍射角。采用高纯锗半导体探测器探测 X 射线衍射信号，入射 X 光束大小约 30 μm×20 μm。根据 NaCl 的状态方程来标定实验压力[13]。

2.3 晶胞参数的确定

如图 1，从衍射图谱识别出样品和压标物质的特征峰，利用 Maestro 软件，获得每个特征峰对应的能量（E_{hkl}）。再依据能量色散公式

$$E_{hkl} \times d_{hkl} = 6.199/\sin\theta$$

计算相应的面间距 d_{hkl}。将获得的面间距指标化后，利用 Unitcell 程序[14]最终算出晶胞参数。

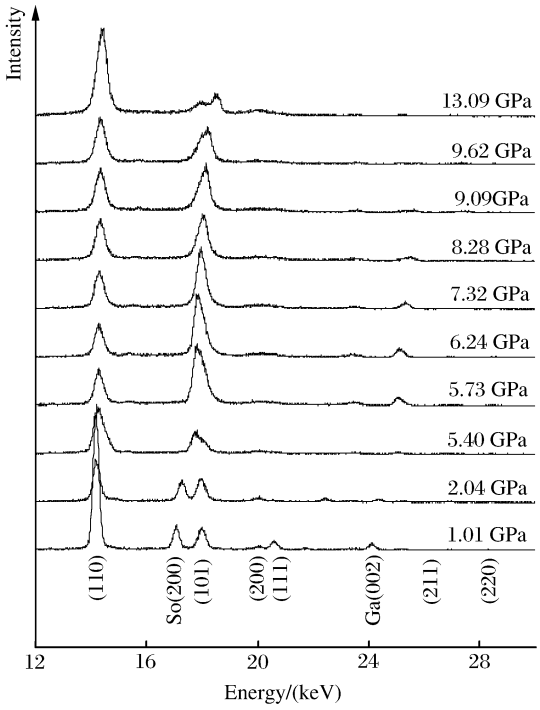


图 1 室温、最高压力 13 GPa 下锡石的能量 X 射线衍射谱

Fig. 1 Energy dispersion spectra of in situ X-ray diffraction of cassiterite at room temperature and up to 13 GPa (So and Ga represent diffraction peaks for NaCl and T301 stainless steel, respectively)

3 实验结果和分析

3.1 实验结果

从图 1 中可看出，在室温下，随实验压力的升高，样品的特征峰总体上朝高能量方向移动，峰的强度变化不大。在加压过程中，没有新的特征峰出现，故没有相变产生（在 5.4～9.62 GPa 压力段，NaCl 的(2 0 0)晶面与样品(1 0 1)晶面的特征峰发生重叠）。根据样品(1 1 0)、(2 0 0)、(1 1 1)、(2 1 1)、(2 2 0)面的特征峰，计算出的锡石晶胞参数如表 2。

3.2 状态方程

运用最小二乘法拟合出锡石的 $V_0 = 0.071\,541$ nm^3。根据 Birch 状态方程[15]，即

$$p = \frac{3}{2}K_T(0)[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}] \cdot \{1 - \frac{3}{4}[4 - K'_T(0)][(V_0/V)^{2/3} - 1]\}$$

对实验结果 p-V 进行最小二乘法拟合，取 $K'_T(0) = 4$，还原为 Birch 状态方程的一阶形式，得出 $K_T(0) = 228$ GPa。从 p-V/V_0 关系（图 2）可看出，本次实验结果与 Hazen[6] 的结果较一致。

表 2　室温、最高压力 13 GPa 条件下锡石的晶胞参数

Table 2　Unit-cell parameters of cassiterite at room temperature and up to 13 GPa

No.	p /(GPa)	a /(nm)	c /(nm)	V /(nm^3)
SnO_2-01	1.01	0.4731(2)	0.3184(5)	0.071255(94)
SnO_2-02	2.04	0.4722(4)	0.3185(8)	0.071014(165)
SnO_2-03	5.40	0.4699(4)	0.3176(10)	0.070146(194)
SnO_2-3-1	5.73	0.4699(4)	0.3172(9)	0.070034(176)
SnO_2-04	6.24	0.4693(4)	0.3171(10)	0.069852(186)
SnO_2-05	7.32	0.4684(5)	0.3163(12)	0.069393(239)
SnO_2-06	8.28	0.4682(6)	0.3155(13)	0.069162(255)
SnO_2-07	9.09	0.4679(9)	0.3146(20)	0.068896(381)
SnO_2-08	9.62	0.4677(10)	0.3145(23)	0.068800(446)
SnO_2-09	13.09	0.4657(14)	0.3140(30)	0.068094(570)

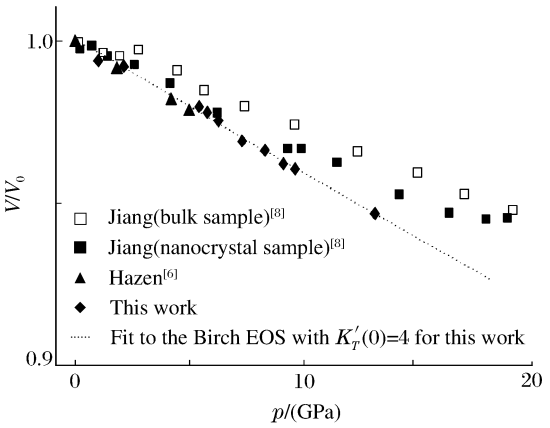


图 2　锡石的 p-V/V_0 关系

Fig. 2　Relative volume(V/V_0) versus pressure for cassiterite

3.3　结果分析

从表 2 可看出,SnO_2 晶体的 a、c 和 V 均随着压力增大而减小。如图 3,Hazen[6] 对合成锡石的高压研究发现,在加压过程中,a 轴的可压缩性约为 c 轴的两倍,本次实验在低压阶段也有类似现象,而随压力增大(>8 GPa),a、c 间的压缩各相异性显得较不明显。与前人合成锡石的实验结果相比(表 3、图 3),本次实验所测定的晶胞参数偏大。比较发现,选用粉晶样品测定的晶胞参数较单晶测定值大。所以推测实验样品的粒度可能会对锡石晶胞参数的测定产生一定的影响,图 2 中 Jiang[8] 对大颗粒晶体与纳米晶体的实验结果也可看出这一点。但对比本次实验与 Jiang[8] 的实验结果,可看出样品粒度并不是造成本次样品晶胞参数偏大的主要原因。

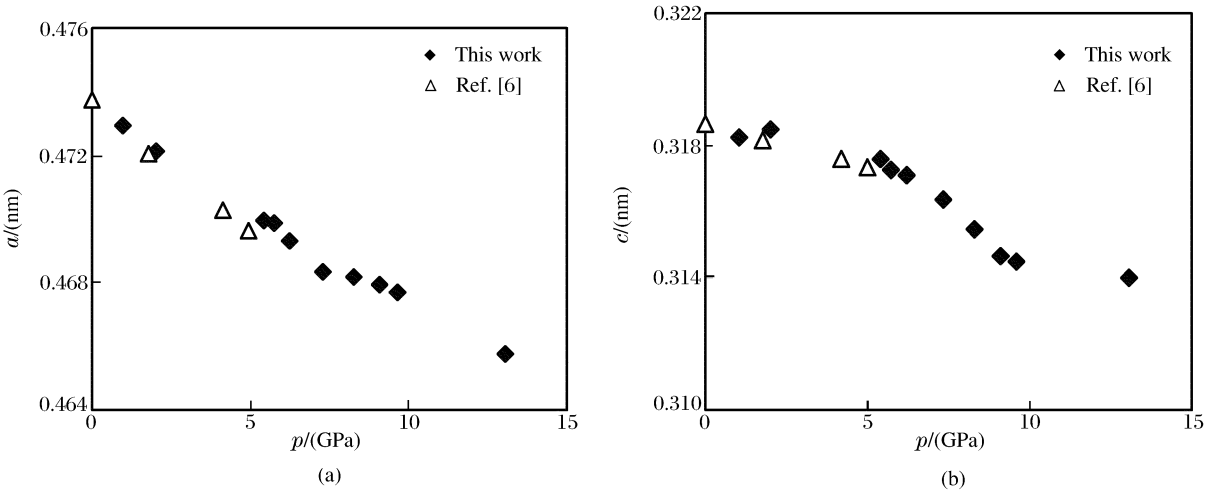


图 3　随压力升高锡石晶胞参数的变化

Fig. 3　Unit-cell parameter of cassiterite change with increasing pressure

天然锡石中 SnO_2 的含量与其成因有密切关系[9,10]。本次实验样品采自云南个旧锡矿老厂矿田,锡石中 Zr 含量较高。六次配位体中 Zr^{4+} 和 Sn^{4+} 半径分别为 0.072 nm 和 0.069 nm,所以当 Zr^{4+} 通过类质同象置换 Sn^{4+} 进入 SnO_2 晶格中时,会导致其晶格膨胀。Gaillard-Allemand[11] 通过对金红石相 $(Sn_{1-x}Zr_x)O_2$ 固溶体研究发现,随着 Zr 含量的增加,固溶体的 a、c、V 均线性增大。根据其线性关系 $y=0.0010x+4.1488$ 推算(其中 y 为晶胞体积的立方根;x 为 Zr 在 $(Sn_{1-x}Zr_x)O_2$ 固溶体中的摩尔分数),假设本次实验样品中平均有 1.5% 的 Zr 置换 Sn,则晶体体积增大约 0.1%。如图 4,将本次实验样

品中 Zr 对锡石的影响修正后，与 Hazen 的数据比较可看出，压力较低时，修正后的结果与 Hazen 的结果较一致。而随压力升高晶胞体积又比人工合成样品略大，说明 Zr 的混入增大了锡石晶体的抗压缩性。其它混入元素 Fe 等及杂质由于含量较小而忽略其影响。所以我们认为，锡石晶体中 Zr 元素对 Sn 的类质同象置换是造成本次实验锡石晶胞参数偏大的主要原因。

表 3 SnO_2 状态方程参数对比

Table 3 Parameter comparison of the equation of state of SnO_2

V_0 /(nm³)	$K_T(0)$(**) /(GPa)	Shape of sample	Ref.
0.071541	228(4)	Powder(30 μm)	This work
0.071533(*)	270	Nanocrystal(8 nm)	[8]
0.071496	224(4)	Single crystal	[6]
	218(7)	(100 μm×100 μm×30 μm)	

Note:(*) Volume was calculated with a and c by $V=a^2c$[16].

(**) Numbers in brackets are $K'_T(0)$.

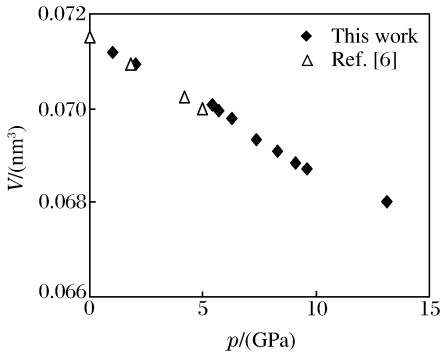


图 4 修正后的 V 与文献[6]数据的比较

Fig. 4 Comparison of V between this work after modification and Ref. [6]

4 结 论

(1) 天然锡石在室温、最高压力 13 GPa 条件下未发生相变。锡石的晶胞参数随压力的增大而减小；

(2) 在锡石高压 X 衍射测量实验中，用粉晶样品测定的晶胞参数可能较单晶样品测定值大；

(3) 在天然锡石矿物中，Zr 对 Sn 的类质同象置换不仅增大锡石的晶胞参数，而且使锡石晶体在高压下的抗压缩性增强。

References:

[1] Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Swamy V, et al. The Hardest Known Oxide[J]. Nature, 2001, 410: 653－654.

[2] Swamy V, Dubrovinskaia N A, Dubrovinsky L S. Compressibility of Baddeleyite-Type TiO_2 from Static Compression to 40 GPa [J]. J Alloys Compd, 2002, 340: 46－48.

[3] Desgreniers S, Lagarec K. High-Density ZrO_2 and HfO_2: Crystalline Structures and Equations of State [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 8467－8472.

[4] Lowther J E, Dewhurst J K, Leger J M, et al. Relative Stability of ZrO_2 and HfO_2 Structural Phase [J]. Phys Rev B, 1999, 60: 14485－14487.

[5] Mammone J F, Nicol M. Raman Spectra of TiO_2-Ⅱ, TiO_2-Ⅲ, SnO_2, and GeO_2 at High Pressure [J]. J Phys Chem Solids, 1981, 42: 379－384.

[6] Hazen R M, Finger L W. Bulk Moduli and High-Pressure Crystal Structures of Rutile-Type Compounds [J]. J Phys Chem Solids, 1981, 42: 143－151.

[7] Liebermann R C. Elastic Properties of Polycrystalline SnO_2 and GeO_2: Comparison with Stishovite and Rutile Data [J]. Phys Earth Planet In, 1973, 7: 461－465.

[8] Jiang J Z, Gerward L, Olsen J S. Pressure Induced Phase Transformation in Nanocrystal SnO_2[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 1983－1986.

[9] Pang Z L. Crystallography and Mineralogy (3rd ed), Part Ⅱ [M]. Beijing: Geology Press, 1993. 60－65. (in Chinese)
潘兆橹. 结晶学及矿物学(第三版)，下册 [M]. 北京：地质出版社，1993. 60－65.

[10] Shi J X. Cassiterite Typomorphic Characteristic of Chinese Tin Deposits [J]. Yunnan Geological Science and Tech-

nology Information,1990,1:1－35. (in Chinese)
施加辛. 中国锡矿床的锡石标型特征 [J]. 云南地质科技情报,1990,1:1－35.

[11] Gaillard-Allemand B,Podor R,Vilasi M. Experimental Study of the SnO_2-ZrO_2 Phase Diagram [J]. J Eur Ceram Soc,2002,22:2297－2303.

[12] Liu J,Zhao J,Che R Z,et al. In Situ Energy Dispersive Diffraction under High Pressure Using Synchrotron Radiation [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2000,14(4):247－252. (in Chinese)
刘　景,赵　菁,车荣钲,等. 高压下的同步辐射能量色散粉末衍射 [J]. 高压物理学报, 2000,14(4):247－252.

[13] Birch F. Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the High-Temperature Domain [J]. J Geophys Res,1986,91(B5):4949－4954.

[14] Holland T J B,Redfern S A T. Unit Cell Refinement from Powder Diffraction Data:The Use of Regression Diagnostics [J]. Mineral Mag,1997,61:65－77.

[15] Xie H S. Introduction to the Physical Science in the Earth's Interior [M]. Beijing:Science Press,1997. 92－104. (in Chines)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京:科学出版社,1997. 92－104.

[16] Peng Z Z. Concise X-Ray Analysis [M]. Beijing: Geology Press,1982. 10－13. (in Chinese)
彭志忠. X 射线分析简明教程 [M]. 北京:地质出版社,1982. 10－13.

Equation of State of Cassiterite at Room Temperature and up to 13 GPa

JIANG Xi[1,3],ZHOU Wen-Ge[1],LIU Yong-Gang[1],XIE Hong-Sen[1],ZHANG Huan[1,3],
LIU Jing[2],MA Mai-Ning[2],LI Xiao-Dong[2],LI Yan-Chun[2]

(1. *Institute of Geochemistry,Chinese Academy of Science,Guiyang* 550002,*China*;
2. *Institute of High Energy Physics,Chinese Academy of Science,Beijing* 100039,*China*;
3. *Graduate School of Chinese Academy of Science,Beijing* 100039,*China*)

Abstract: At room temperature and up to 13 GPa,in situ energy dispersive X-ray diffraction measurements for a natural cassiterite,collected from Gejiu tin deposits,Yunnan,were performed by using diamond anvil cell instrument with synchrotron radiation at BSRF. The results show that cassiterite is stable up to 13 GPa and its parameters of unit-cell decrease with increasing pressure. On the other hand,the parameters of unit-cell we calculated are bigger than these of former experiments with synthetical cassiterite. According to Birch equation of state,$K_T(0)=228$ GPa. For natural cassiterite crystal,it is believed that Zr replacing to Sn may be the reason for expansion of unit-cell.

Key words: cassiterite;synchrotron X-ray diffraction;parameter of unit-cell;equation of state;isomorphism