文章编号：1000-5773(2006)01-0011-04

顽火辉石的高温高压同步辐射研究*

马艳梅[1]，周 强[1]，杨凯峰[1]，李雪飞[1]，沈龙海[1]，
崔启良[1]，刘 景[2]，邹广田[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 中国科学院高能物理研究所，北京 100039)

摘要：采用同步辐射能量色散 X 射线衍射技术、激光加热技术和金刚石对顶砧(DAC)高压装置，在温度为 2000 K 和压力为 23 GPa 的范围内，对采自地幔二辉橄榄岩中的顽火斜方辉石，进行了原位的高温高压能量色散 X 射线衍射(EDXRD)测量。实验结果表明：当压力为 15.3 GPa、温度为 1600 K 时(相当于地球内部 410 km 处的地震波不连续界面的温压环境)，顽火斜方辉石转变为橄榄石的 β 相——瓦兹利石(Wadsleyite)相；继续加温加压至 2000 K、23 GPa时(相当于地球内部 670 km 处的地震波不连续界面的温压环境)，顽火斜方辉石相变为钛铁矿(Ilmenite)结构和钙钛矿(Perovskite)结构的混和相。实验结果进一步证明，在地幔中存在的两个地震波不连续界面是由橄榄石、顽火斜方辉石等矿物的相变引起的。

关键词：顽火斜方辉石；同步辐射；高温高压；相变；X 射线衍射；金刚石对顶砧(DAC)
中图分类号：O521.2；P313 **文献标识码**：A

1 引 言

高温高压下矿物相变研究是建立地幔矿物模型和成分模式的重要内容[1-2]。普遍认为，矿物相变是地幔中产生地震波不连续的主要原因。在地幔 410 km 处地震波的不连续是由于橄榄石的 α 相向 β 相转变引起的；670 km 处地震波不连续是由橄榄石的 γ 相向高密度的钙钛矿(Perovskite)结构相变引起的[3-4]。670 km 处地震波速的跳跃，可能是由于硅酸盐矿物中 Si 的配位数由 4 变到 6 引起的。因此，相变边界处的温度和压力的测量，对于准确估计地幔 670 km 处的温度、压力环境是非常重要的[5]。前人[5-8]对 $MgSiO_3$ 相图的测量做了大量的工作，但也存在着较大的差异，如 Kuroda[6] 的研究结果显示，$MgSiO_3$ 向钙钛矿相相变的温压环境仅相当于 600 km 的深度，而在这个深度没有地震波的不连续性界面。本工作对来自上地幔重要的造岩矿物——顽火辉石进行了原位高温高压的相变研究，实验结果证明，顽火斜方辉石的相变也是产生地震波不连续界面的原因之一。

2 实 验

实验样品为采自地幔二辉橄榄岩中的顽火斜方辉石，分子式是 $[(M(1)M(2))_2Si_2O_6]$，M＝Mg^{2+}，Fe^{2+}，对于天然的顽火斜方辉石还含有少量的 Al^{3+} 等金属阳离子。顽火斜方辉石是一种链状硅酸盐，属于斜方晶系。空间群为 *pbca*。原位高温高压同步辐射实验是在中国科学院高能物理研究所的同步辐射高压站(BSRF)完成的[9]。实验中储存环的电子能量为 2.2 GeV，电流强度为 60～110 mA，光斑直径为 20 μm×30 μm，衍射角度 θ＝7.44°。高压装置为金刚石对顶砧(DAC)，金刚石砧面直

* **收稿日期**：2005-10-10；**修回日期**：2005-12-17
基金项目：国家自然科学基金(10299040；50334030)；国家重点基础研究发展计划(2001CB711201)
作者简介：马艳梅(1974—)，女，博士研究生.
通讯作者：崔启良，教授，博士生导师，主要研究方向为高压物理. E-mail：cql@ jlu.edu.cn

径为500 μm，经过预压的T301不锈钢片作为高压密封垫片，样品室直径为 200 μm。采用激光加温技术，对放在 DAC 样品腔内的样品进行双面加温，为保持样品室温度，使用 MgO 作为绝热层。同时，为了容易加温，在样品中按质量比掺入了 5%的 Pt，以达到更高的温度。样品的组装如图 1 所示。压力的标定采用红宝石荧光技术，在加热前后分别测量了样品的压力。温度的测量采用黑体辐射的方法，在采谱的同时，每隔 5 s 测量一次温度，最后取积分时间内温度的平均值作为最终的实验温度。

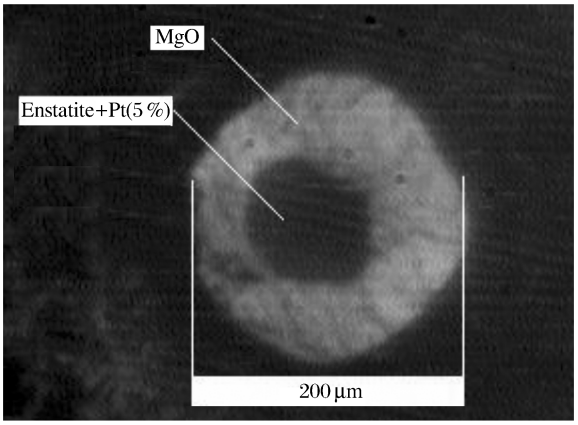


图 1 样品的组装图

Fig. 1 The assembly of samples pattern

根据能量色散公式

$$E \cdot d = 0.619\,927/\sin\theta$$

可计算出样品的晶面间距 d(nm)，式中 E(keV)为衍射峰所对应的能量值。

3 结果与讨论

不同温度和压力下顽火斜方辉石的原位同步辐射 X 射线衍射谱见图 2。在我们的实验条件下，常温下观察到样品的 6 个衍射峰((311)、(221)、(321)、(620)、(231)、(711))和绝热层 MgO 的衍射峰。随着压力的增加，晶体结构受到压缩，样品所有的衍射峰都向高能方向移动。

当压力增至 18.5 GPa 时，激光加温至 1600 K，保持 10 min，淬火后的压力退为 15.3 GPa，这时的温压条件与地幔中 410 km 处的温压条件相当，由图 2 可见，样品的衍射峰发生了明显的变化，共观察到 6 个衍射峰，X 射线衍射谱线的指标化表明，顽火斜方辉石在高温高压下分解为橄榄石成分的 β 相和瓦兹利石(Wadsleyite，β-$(MgFe)_2SiO_4$)相，其中 5 个衍射峰为瓦兹利石相的(112)、(040)、(211)、(220)、(141)衍射峰，5 个衍射峰的晶面间距 d 值与参考数据(PDF # 37-0415)的 d 值对照见表 1。同时观察到了斯石英(Stishovite) (110)晶面的衍射峰，说明相变时有斯石英产生。我们获得的橄榄石 β 相的晶胞参数为$a=0.573\,6$ nm，$b=1.149\,6$ nm，$c=0.815\,1$ nm，$V=0.537\,533$ nm^3。当继续升温至 2000 K 时，瓦兹利石(Wadsleyite，β-$(MgFe)_2SiO_4$)相仍然保留，如图 2 所示。图中 e 为逃逸峰。

表 1 瓦兹利石晶面间距 d 值与参考数据(PDF# 37-0415)的 d 值对照表

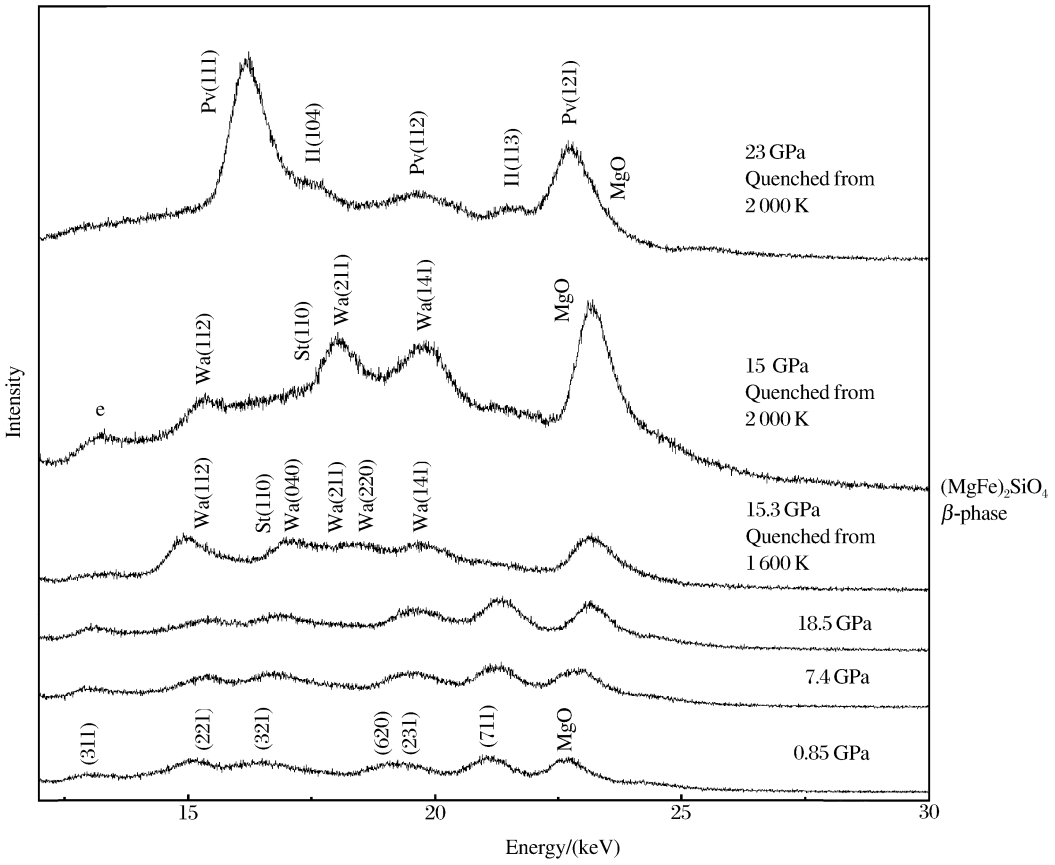
Table 1 Comparison of the d_{hkl} spacings of the wadsleyite between observed and reference data (PDF# 37-0415)

(h k l)	d_{Ref}/(nm)	d_{Exp}/(nm)	(h k l)	d_{Ref}/(nm)	d_{Exp}/(nm)
(1 1 2)	0.319 5	0.319 0	(2 2 0)	0.258 3	0.257 9
(0 4 0)	0.288 6	0.280 6	(1 4 1)	0.245 0	0.242 8
(2 1 1)	0.263 7	0.260 9			

恢复到常温后继续加压至 26 GPa，激光加温至 2000 K 时，持续 10 min，淬火后的压力退为 23 GPa，此时的温压条件与地幔中 670 km 处的温压条件相当，我们发现，衍射峰再一次发生了明显的变化，X 射线衍射谱线的指标化表明，顽火辉石相变成了钛铁矿(Ilmenite)结构相，并进一步向钙钛矿(Perovskite)结构相转变，此相为钛铁矿和钙钛矿的混和相，分别是钛铁矿相的(104)、(113)两个衍射峰和钙钛矿相的(111)、(112)、(121)3 个衍射峰。由于压力的增加，样品的厚度变薄，单位面积上参与衍射的样品量减少，所以 MgO 衍射峰的强度减弱，并与较强的钙钛矿相的(121)衍射峰相交叠。

2000 年，Kuroda[6] 利用高温高压 X 射线衍射方法，研究了 $MgSiO_3$ 的钛铁矿相和钙钛矿相之间的相变关系，在他的相图中，当温度为 2000 K 时，钛铁矿相向钙钛矿相转变的压力仅为 19.8 GPa，相当于地幔 600 km 深度，但在这个深度没有地震波的不连续性界面。相反，我们的实验结果发现，该相变压

力为 23 GPa,这相当于地幔中 670 km 处的深度,在该深度存在地震波的不连续性界面。此外,2004 年,Liudmila[5]利用激光加热 Raman 光谱的方法对 $MgSiO_3$ 的相图进行了报道,并与前人的工作进行了比较,他的 Raman 光谱研究结果显示:在温度为 2 000 K 时,钛铁矿相向钙钛矿相转变的压力约为 22.7 GPa,并且在 22.2 GPa、2 110 K 的条件下,获得了钛铁矿结构和钙钛矿结构的混和相,这与我们的实验结果是非常接近的。



Wa—Wadsleyite; St—Stishovite; Il—Ilmenite; Pv—Perovskite; e—Escape peak

图 2　不同温压下的顽火斜方辉石的能量散射 X 射线衍射谱

Fig. 2　Energy dispersion X-ray diffraction patterns of enstatite at the indicated p-T conditions

地球内部的地震波不连续界面的解释主要依赖于实验室的高温高压实验结果。在上地幔,最重要的造岩矿物橄榄石的高压相变被认为是产生地震波不连续的主要原因:橄榄石的 α 相向 β 相转变,形成了上地幔和过渡带的 410 km 界面;橄榄石的 γ 相向高密度的钙钛矿结构转变,形成了过渡带与下地幔 670 km 的界面。但是有关地幔中含量仅次于橄榄石的造岩矿物——顽火斜方辉石的高温高压研究在国内还未见报道,我们的实验结果证明,顽火斜方辉石的相变行为也是产生地震波不连续界面的原因之一。

4　结　论

对由上地幔喷发到地表的二辉橄榄岩中的顽火斜方辉石,进行了高温高压下矿物相变的研究。实验结果表明:当压力为 15.3 GPa 和温度为 1 600 K 时(相当于地球内部 410 km 处地震波不连续界面的温压环境),顽火斜方辉石转变为橄榄石的 β 相——瓦兹利石(Wadsleyite)相;继续加温加压至 2 000 K、23 GPa 时(接近地球内部 670 km 处的地震波不连续界面的温压环境),顽火斜方辉石相变为钛铁矿(Ilmenite)结构和钙钛矿(Perovskite)结构的混和相。实验结果进一步证明,在地幔中存在的两个地震波不连续界面是由橄榄石、顽火斜方辉石等矿物的相变引起的。

References:

[1] Xie H S. Materials Science of the Earth's Interior [M]. Beijing: Sciences Press, 1997: 149-150. (in Chinese)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 149-150.

[2] Peng W Sh, XIE H S, Zhang Y M, et al. Infrared Spectroscopic Study of Synthesis Pyroxene Series [J]. Acta Mineralogical Sinica, 1986, 6(4): 308-314.
彭文世, 谢鸿森, 张月明, 等. 合成斜方辉石系列的红外光谱研究矿物学报 [J]. 矿物学报, 1986, 6(4): 308-314.

[3] Chudinovskikh L, Boehler R. High-Pressure Polymorphs of Olivine and the 660 km Seismic Discontinuity [J]. Nature, 2001, 411: 574-577.

[4] Shim S H, Duffy T S, Shen G. The Post-Spinel Transformation in Mg_2SiO_4 and Its Relation to the 660 km Seismic Discontinuity [J]. Nature, 2001, 411: 571-573.

[5] Liudmila Chudinovskikh, Reinhard Boehler. $MgSiO_3$ Phase Boundaries Measured in the Laser-Heated Diamond Cell [J]. Earth and Planet Sci Lett, 2004, 219: 285-296.

[6] Kuroda K, Irifune T, Inoue T, et al. Determination of the Phase Boundary between Ilmenite and Perovskite in $MgSiO_3$ by *in Situ* X-Ray Diffraction and Quench Experiments [J]. Phys Chem Miner, 2000, 27: 523-532.

[7] Gasparik T. Phase Relations in the Transition Zone [J]. J Geophys Res, 1990, 95: 15751-15769.

[8] Hirose K, Komabayashi T, Murakami M, et al. *In Situ* Measurements of the Majorite-Akimotoite-Perovskite Phase Transition Boundaries in $MgSiO_3$ [J]. Geophys Res Lett, 2001, 22: 4351-4354.

[9] Liu J, Zhao J, Che R Zh, 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.

Synchrotron Radiation Diffraction of Enstatite under High Temperature and High Pressure

MA Yan-Mei[1], ZHOU Qiang[1], YANG Kai-Feng[1],
LI Xue-Fei[1], SHEN Long-Hai[1], CUI Qi-Liang[1],
LIU Jing[2], ZOU Guang-Tian[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: *In-situ* energy dispersive X-ray diffraction measurements of enstatite have been studied by using diamond anvil cell (DAC) with synchrotron radiation and laser heating in the range of 0～23 GPa and 293～2 000 K. We have found that enstatite transform to wadsleyite phase at 15.3 GPa and 1 600 K. At temperatures up to 2 000 K and pressure up to 23 GPa we have observed mixed phase of ilmenite and perovskite structure. The experiment further demonstrates that the density and seismic-wave velocity jumps are attributed to the phase transition of olivine and enstatite minerals.

Key words: enstatite; synchrotron radiation; high-temperatue high pressure; phase transition; X-ray diffraction; diamond anvil cell (DAC)