文章编号：1000-5773(2006)03-0281-04

镁橄榄石和顽辉石的高温高压合成*

杜勇慧，张铁臣，苏作鹏，崔启良

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：用国产六面顶压机，在温度为 1 000～1 500 ℃和压力为 2～5 GPa 的高温高压条件下，对氧化镁(MgO)和二氧化硅(SiO_2)混合粉末样品进行了处理。通过对所得产物的观察与 X 射线衍射分析结果表明，在较宽的压力范围内，可以得到镁橄榄石(Mg_2SiO_4)单晶体和顽辉石($MgSiO_3$)单晶体。讨论了地幔物质镁橄榄石(Mg_2SiO_4)和顽辉石($MgSiO_3$)的生成条件、生长特性及相变关系。

关键词：二氧化硅；氧化镁；镁橄榄石；顽辉石；高温高压

中图分类号：P574.1；O521.9 **文献标识码**：A

1 引 言

研究地幔物质的成分和结构特征，测定它们在高温高压下的物性特征及相变关系，对于探索成矿原因，了解地球内部结构有重要意义。然而，这些都需要提供大量的地幔矿物样品。天然幔岩中的矿物均含有各种杂质和缺陷，如包体、裂隙、空洞、双晶等，无法直接满足上述研究的需要。模拟地幔带的高压高温条件，用人工合成的方法去获得纯净并连续的固溶体矿物系列，对于研究它们的谱学、物性特征及高压相变乃至探索地球深部的构造是非常重要的。

作为上地幔主要代表性矿物的橄榄石，长期以来一直是地球物理学家关注的焦点。在绝大多数关于地壳和上地幔矿物模型中，橄榄石大约占 50%～60%[1]。目前，人工制备橄榄石多晶的主要方法是：先从以橄榄石矿物颗粒为主含成分的超基性岩石粉屑中，精心挑选符合化学和矿物纯度的橄榄石颗粒，经净化处理后再行粉碎、筛选、配比混合，并压制成型和高温高压烧结成块体，得到研究用样品[2]。

用高压高温方法合成地幔矿物，主要是模拟地幔带的高压高温条件，利用高温高压下固-固相反应生长出上地幔的主要造岩矿物，如橄榄石、辉石、石榴石等[3]。实验中采用与产物等化学计量的纯净化学试剂为原料，在各种腔体高压设备上进行。本实验利用氧化镁(MgO)和二氧化硅(SiO_2)作为初始原料，进行了低温低压、低温高压、高温高压以及高温低压合成实验。通过对所得产物的观察与 X 射线衍射分析，讨论了地幔物质镁橄榄石(Mg_2SiO_4)和顽辉石($MgSiO_3$)的生成条件、生长特性以及它们的相变规律。

2 实 验

实验中采用分析纯的 MgO、SiO_2 为原料，按化学反应方程式

$$2MgO + SiO_2 = Mg_2SiO_4$$

即用 MgO、SiO_2 完全参与反应的量计算原料的配比，其质量比为 $m_{MgO} : m_{SiO_2} = 4 : 3$。按上述比例称好后混合均匀，压成柱状，组装成型后在 DS029B 型六面顶压机上进行高温高压处理。其组装方式如

* **收稿日期**：2005-10-09；**修回日期**：2006-05-21

基金项目：国家自然科学基金资助项目(10299040)

作者简介：杜勇慧(1979—)，女，博士研究生，主要研究方向为高温高压下材料合成. E-mail：cbnlab@yahoo.com.cn

通讯作者：张铁臣(1943—)，男，教授，博士生导师，主要研究方向为高温高压下材料合成. E-mail：Zhangtc@jlu.edu.cn

图 1所示。高温高压范围为：压力2～5GPa，温度1 000～1 500 ℃，加热时间为 5 min。冷却后卸压，对经高温高压处理后的回收产物进行物相分析。

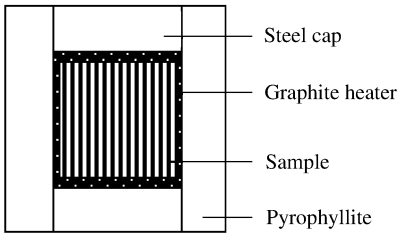


图 1 实验组装图

Fig. 1 Sample assembly of experiments

3 结果与分析

为了弄清实验中所得产物的物相及结构，对产物分别进行了 X 射线衍射和电子衍射测试和分析。对所得产物进行的 X 射线衍射分析表明，在 2～5 GPa 压力和1 100～1 500 ℃温度范围内，不仅可得到 Mg_2SiO_4，还可以得到 $MgSiO_3$，但是在不同的压力和温度下，Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 会有不同的生长特性。

图 2 中(a)、(b)、(c)是压力为 5 GPa 时，温度分别为 1 100、1 200、1 400 ℃时所得产物的 X 射线衍射谱。从图中可以看出，所得产物中不仅有 Mg_2SiO_4，还含有 $MgSiO_3$，且随着温度的升高，Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 量就越多。可见，在 2～5 GPa 压力范围内，温度越高越有利于 Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 的生成。图 3 中(a)、(b)是温度为 1 100℃时，不同压力下 SiO_2 和 MgO 反应所得产物的 X 射线衍射谱图。图 3 中(a)、(b)的压力分别为 2 GPa 和 5 GPa。从图中可以看出，压力为 2 GPa 时，产物中已经有一定量的 Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 存在，而压力为 5 GPa 时，产物中没有发现 Mg_2SiO_4，而且 $MgSiO_3$ 的量也很少。可见在 2～5 GPa 的压力范围内，在同一温度下，压力越低，越有利于 Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 的生成，直到常压时高于其熔点或加入适当的溶剂也可以生成[3-4]。

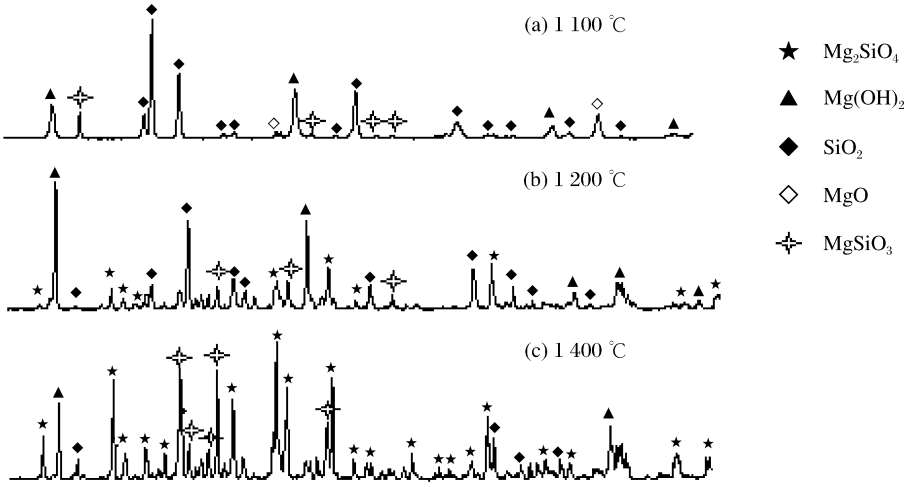


图 2 在 5 GPa 压力、不同温度下合成产物的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of products synthesized under 5 GPa and different temperatures

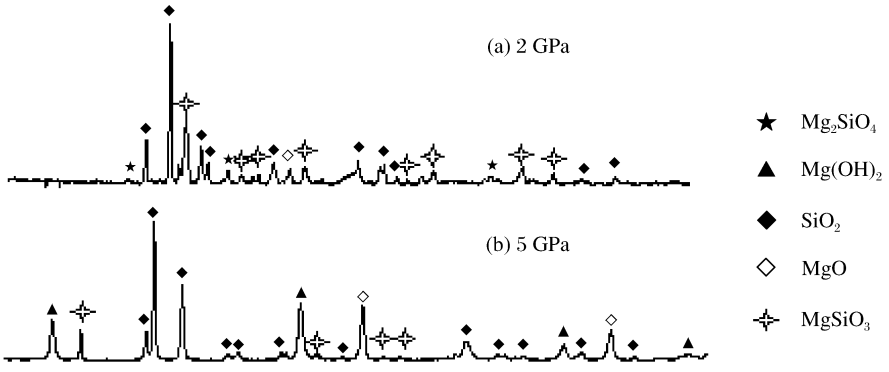


图 3 在不同压力下合成产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of products synthesized under different pressures

另外,在所得样品的 X 射线衍射谱上,还可以看到少量的 $Mg(OH)_2$ 存在。发生的化学反应为

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

其中 H_2O 可能是原料从环境中吸附的。

实验中发现,在 2～5 GPa 范围内,样品在不同压力下都存在一个特定温度,在该温度下加热时,加热电流总会出现突然下降的现象,如图 4 所示。这是由于产物中属于正交晶系的 Mg_2SiO_4 的量大幅度减少,而属于单斜晶系的 $MgSiO_3$ 大量增加,由于两者密度差异引起体积突变造成的。这一结果可以从对电流突降点,以及此点的两侧分别进行电子扫描及透射电镜分析结果图 5 中看出。在图 4 中发现,电流突降点的上半部分所得产物的形貌为厚板状或柱状以及它们的聚合体,如图 5(a);而在下半部分则主要为厚板状及它们的聚合体,如图 5(b)。这表明电流突降点可能为混合相 $MgSiO_3$ 和 Mg_2SiO_4 向 $MgSiO_3$ 单一相变化的边界。

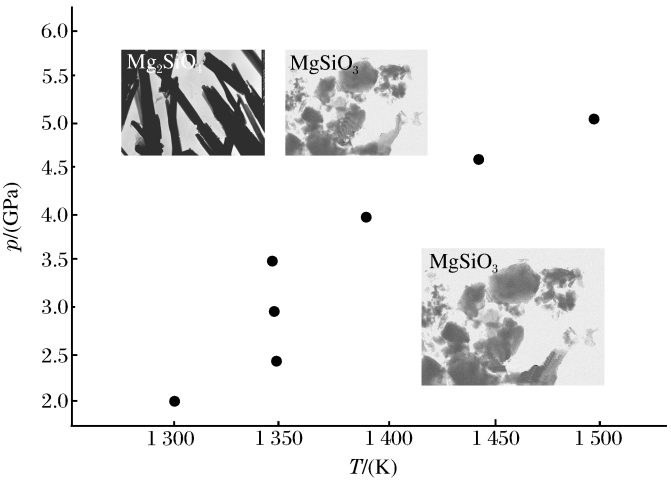
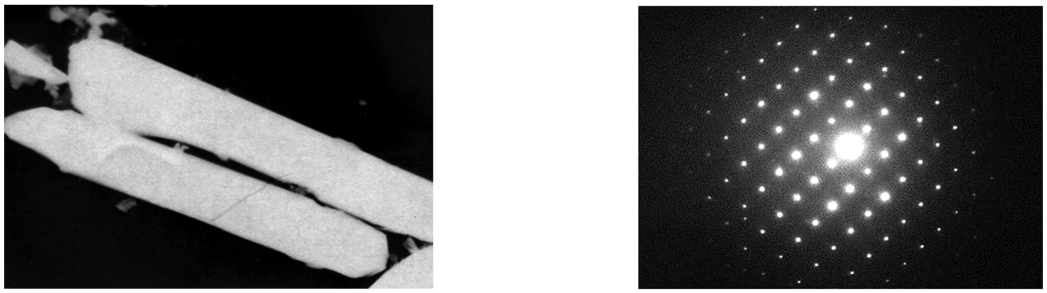


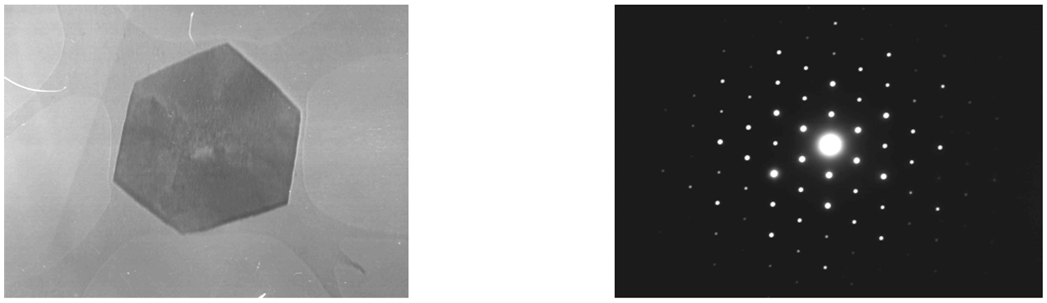
图 4　合成中加热电流突降时的压力与温度

Fig. 4　The pressure and temperature at the heating current decreasing suddenly during synthesizing

经多次实验验证,在 3.5 GPa 以上和 2.5 GPa 以下,相边界都呈很好的线性关系,而在压力为2.5～3.5 GPa 时,加热电流的突然下降现象都发生在 1 350 ℃,致使相变边界线在此处出现拐点,表明在温度为 1 350 ℃、压力在 2.5～3.5 GPa 之间时,压力对相转变影响不大。出现这一现象的原因还有待于进一步研究。



(a) The images of Mg_2SiO_4 and its electron diffraction



(b) The images of $MgSiO_3$ and its electron diffraction

图 5　产物形貌及其电子衍射图

Fig. 5　The images of product and its electron diffractions

4 结 论

由以上实验结果分析可知,在较宽的温度和压力范围内合成出了 Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 单晶体。在不同的压力和温度范围内,Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 表现出不同的生长特性。在 2～5 GPa 压力以及1 000～1 500 ℃的温度范围内,压力越低,温度越高,就越有利于 Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 的生长,所得产物中所含 Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$ 的量就越多;常压时高于其熔点或加入适当的溶剂,也可以生成 Mg_2SiO_4 和 $MgSiO_3$。在压力为 2～5 GPa 和温度 1 000～1 500 ℃的范围内,存在 Mg_2SiO_4,$MgSiO_3$ 相转变关系。

References:

[1] Lastovickova M. A Review of Laboratory Measurements of the Electrical Conductivity of Rocks and Minerals [J]. Phys Planet Inter,1991,66:1-11.

[2] Sun T Z. Void Compression Study High Pressure and Temperature Olivine Polycrystal Artificial Sample [J]. Progress in Geophysics,2000,15(4):27-34. (in Chinese)
孙天泽. 人工多晶橄榄石样品孔隙压缩高温高压实验研究 [J]. 地球物理学进展,2000,15(4):27-34.

[3] Loadice R A. Single Crystal Growth [M]. Beijing:Science Publishing House,1979. (in Chinese)
劳迪斯 R A. 单晶生长 [M]. 刘光照,译. 北京:科学出版社,1979.

[4] Takei H,Hosoya S,Ozima M. Synthesis of Large Single Crystals of Silicates and Titanates [A]//Sunagawa I. Materials Science of the Earth's Interior [C]. Tokyo:Terra Scientific Publishing Company,1984:107-130.

Olivine and Pyroxene Syntheses under High Temperature and High Pressure

DU Yong-Hui,ZHANG Tie-Chen,SU Zuo-Peng,CUI Qi-Liang

((*National Laboratory of Superhard Materials*,*Jilin University*,*Changchun* 130012,*China*)

Abstract: Olivine (Mg_2SiO_4) and pyroxene ($MgSiO_3$) single crystals were synthesized under high temperature (1 000～1 500 ℃) and high pressure (2～5 GPa) using the mixed powder of magnesium oxide (MgO) and silicon dioxide (SiO_2) as starting materials. Results by TEM and XRD tests showed that the products increased with the temperature rising or the pressure decreasing. Meanwhile, phase transition relationship existed between Mg_2SiO_4 and $MgSiO_3$ in this p-T ranges, and the mixed phase of Mg_2SiO_4-$MgSiO_3$ would turn into the single phase of $MgSiO_3$ at given pressure and temperature. The growth condition and character of Mg_2SiO_4 and $MgSiO_3$ as well as phase transition relationship between Mg_2SiO_4 and $MgSiO_3$ were discussed respectively.

Key words: SiO_2; MgO; Mg_2SiO_4; $MgSiO_3$; high temperature and high pressure