文章编号:1000-5773(2006)04-0391-06

大块钙钛矿 $MgSiO_3$ 和镁方铁矿 (Mg,Fe)O 的高压合成*

张 莉[1],龚自正[1,2],费英伟[3]

(1. 西南交通大学高温高压物理研究所,四川成都 610031;
2. 中国空间技术研究院总装与环境工程部,北京 100094;
3. 华盛顿卡内基研究院地球物理实验室,美国华盛顿 20015)

摘要:钙钛矿相 $MgSiO_3$ 和镁方铁矿(Mg,Fe)O 作为地球下地幔含量最丰富的候选矿物,其高温高压实验数据通常用来与地震学探测数据做对比,对限定下地幔的真实矿物学组分具有决定性的作用。但天然的钙钛矿相 $MgSiO_3$ 和镁方铁矿(Mg,Fe)O 很难得到,给这两种矿物的高温高压实验研究工作带来不便。介绍了应用活塞圆筒(Piston-Cylinder)压机和大腔体二级压砧(Mutli-Anvil)压机高温高压合成大块钙钛矿相 $MgSiO_3$ 和不同 Fe/Mg 比的镁方铁矿(Mg,Fe)O 样品的实验技术和实验方法,对所得到的样品进行了微区电子探针、拉曼光谱和 X 射线衍射分析。所得样品可以作为高压实验特别是冲击压缩实验的初始样品。

关键词:$MgSiO_3$ 钙钛矿;(Mg,Fe)O 镁方铁矿;高温高压;二级压砧;合成
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

钙钛矿相 $MgSiO_3$ 和镁方铁矿(Mg,Fe)O 被普遍认为是地球下地幔最主要的候选矿物,二者约占下地幔的 95%(质量分数或体积分数)以上[1],因而,它们在下地幔温度压力条件下的各种物理、化学性质受到广泛的关注。比如,其高温高压下的状态方程实验数据和弹性波速实验数据,对通过与地震学探测数据的对比来限定下地幔的真实矿物学组分具有决定性的作用,而其在高温高压下的熔化行为对确定核-幔边界地幔一侧的温度,进而限定核-幔边界这一地球内部最重要界面的热结构至关重要。

但是,天然的钙钛矿相 $MgSiO_3$ 和镁方铁矿(Mg,Fe)O 样品一般很难得到,符合高压实验要求特别是冲击波高压实验要求的样品更加难以得到,这给实验研究带来不便。

$MgSiO_3$ 的常态为层状结构的顽火辉石。在 30 GPa、1 500 K 以上时,$MgSiO_3$ 顽火辉石转变为其高压相——钙钛矿结构的 $MgSiO_3$[2]。冲击波压缩顽火辉石的相转变经历从低压相、高低压混合相、到高压相的过程。由于使用的初始样品为顽火辉石,混合相也会对实验冲击波数据的分析判断造成困难,所以进行高压相所属压力范围的研究,需要合成高压相的 $MgSiO_3$。此外,Badro 等人[3-4]测量了二价铁在 $(Mg_{0.9},Fe_{0.1})SiO_3$ 钙钛矿相和镁方铁矿 $(Mg_{0.87},Fe_{0.13})O$ 中的自旋相,发现二价铁的外层电子在 70 GPa和 120 GPa 会分别发生从高自旋到低自旋的部分和完全相变,而自旋相变对钙钛矿体积和声速的影响还不清楚。对镁方铁矿(Mg,Fe)O,Dubrovinsky 等人[5]报道了在 86 GPa 下将 $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$

* **收稿日期**:2005-11-01;**修回日期**:2006-01-13
基金项目:国家自然科学基金面上项目(40474033);国家自然科学基金重大项目(10299040);高等学校博士学科点专项基金(20050613017)
作者简介:张 莉(1980—),女,博士研究生.
通讯作者:龚自正(1964—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高压物理、地球深部物理、超高速碰撞动力学研究. E-mail:zzhgong@swjtu.edu.cn

和$(Mg_{0.5},Fe_{0.5})O$加热到 1 000 K,镁方铁矿可能分解成富含铁和富含镁的氧化物组分。因此冲击波实验最好选用合成的钙钛矿相 $MgSiO_3$ 和镁方铁矿(Mg,Fe)O 样品,以取得精确的冲击波数据,考察自旋相变或化学分解对高温高压体积和声速数据影响。进行不同含铁量的(Mg,Fe)O 样品的高温高压实验,了解 Fe 对镁方铁矿的状态方程和物理性质的影响也需要合成 (Mg,Fe)O。

本文介绍了用活塞圆筒压机和大腔体二级压砧压机高温高压合成大块钙钛矿 $MgSiO_3$ 和不同含铁量的镁方铁矿(Mg,Fe)O 的实验技术和实验方法,对所得到的样品进行了微区电子探针、拉曼光谱和 X 射线衍射分析。

2 合成实验

2.1 初始样品准备

用纯度高达 99.99%的 MgO 和 SiO_2 按摩尔比 1∶1 混合而成初始样品。氧化物混合物在玛瑙研钵中和酒精混合,搅拌 3 h 以上,使之混合均匀,然后蒸发酒精、收集样品。而$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$以及$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$则通过摩尔比例分别为 18∶1 和 3∶1 的 MgO 和 Fe_2O_3 混合,同样在玛瑙研钵中和酒精混合搅拌 3 h 以上,并在温度为 1 473 K 的混合气体炉(Gas Mixing Furnace)中进行三价铁到二价铁的还原,得到粉末状(Mg,Fe)O。高温条件下的混合气体炉,是一个垂直放置的陶瓷管(内径 35 mm),并由加热所用的元件和热绝缘体所包围。温度可以升到 1 900 K,在炉子温度最高的加热点上 4 cm 的样品长度上的温度梯度小于 4 K。混合气体为 CO 和 CO_2,可以在高温下与样品发生反应,达到还原样品的作用。

对得到的 $MgO+SiO_2$ 混合物和(Mg,Fe)O 粉末,用美国卡内基研究院地球物理实验室的电子探针(JEOL-SUPERPROBE JXA-8900) 进行详细的组分分析,确保初始粉末样品的充分混合并且充分还原,以备进行高温高压合成实验。

2.2 高温高压实验技术

大腔体压机在 20 世纪 50 年代开始应用于合成反应,主要用于合成金刚石,见 Bundy[6] 的评论。20 世纪 60 年代地球科学界大大推进了大腔体压机的发展,用大腔体来模拟地球和行星内部的高温高压条件。

活塞圆筒压机可以达到 4 GPa 的压力和 2 000 K 的温度,被广泛用来研究地壳和上地幔条件下(达到地球深度 130 km) 的相平衡实验。活塞圆筒压机由活塞给装有样品的圆柱体加压,由一个大的液压泵活塞给与样品接触的活塞传递压力。装在样品外层的石墨加热器给样品加热,沿样品整个长度的温度梯度可以控制在 10 K 的范围。样品中的温度由距离样品大约 0.5 mm 位置的 W5%Re-W26%Re 热电偶测得。因为活塞圆筒提供了大容量的样品空间,所以可以用来合成大尺寸样品。实验采用了 19.05 mm的样品装配,用来合成大尺寸样品,其样品的直径可达到 5～7 mm,长度约 10 mm。

多面体二级压砧(Multi-Anvil)压机用来获得超过活塞圆筒压机的压力条件,用碳化钨立方体传压在样品中可以达到 27 GPa 的压力和 2 700 K 的温度,被广泛用来研究地幔条件下的矿物相平衡。多面体压砧压机的优点包括:

(1) 可以对样品提供温度高达 2 500 K 的加热,加热时间根据实验设计的需要,可稳定持续长达数小时或数天之久;

(2) 压力和温度梯度小(分别可控制在 0.1 GPa/mm 和 10 K/mm 的范围);

(3) 非静水压对样品的影响很小,并且可以通过加热去除这种影响;

(4) 通过设计好的 p-T 路径,一个实验可以覆盖宽广的压力和温度范围;

(5) 较大的样品容积提供了大尺寸的样品,可得到足够样品进行 X 射线衍射分析,从而获得可靠的样品结构信息。

本研究所用的实验技术及其样品装配的准备与 Bertka[7] 描述的基本相同。将事先加工好的铬酸镧($LaCrO_3$)八面体传压介质放置在这个空的八面体内,与每个碳化钨压砧的三角形面接触,图 1 (a) 所示是一个材料为铬酸镧($LaCrO_3$)八面体,其用途是作为对样品加压的传压介质。对八面体对立的两个

面进行钻孔，样品装配在八面体的中心。由 8 块立方体碳化钨压砧组成一个立方的六面体(见图 1(b))，四柱两面顶压机传递单轴液压到这个立方体的 6 个面上。其中每块碳化钨立方体的 8 个角被平截去掉，呈三角形面，这样立方体六面体中心位置便构成一个空的八面体。8 块立方体碳化钨压砧由可压缩的垫片(一般为滑石条)相互隔离，在加压过程中互不接触。图 1(c)是装配好的样品装置，在二级顶砧多面体压机中加压前的状态。样品装入八面体传压介质的中心部位，两端用性质稳定的材料(如 Al_2O_3 或 MgO)堵塞。样品外包有金属铼管，通电可以对样品进行加热，八面体中心的样品及加热器的装配图见图 1(d)。样品中的温度由距离样品大约 0.5 mm 的 W5%Re-W26%Re 热电偶测得。

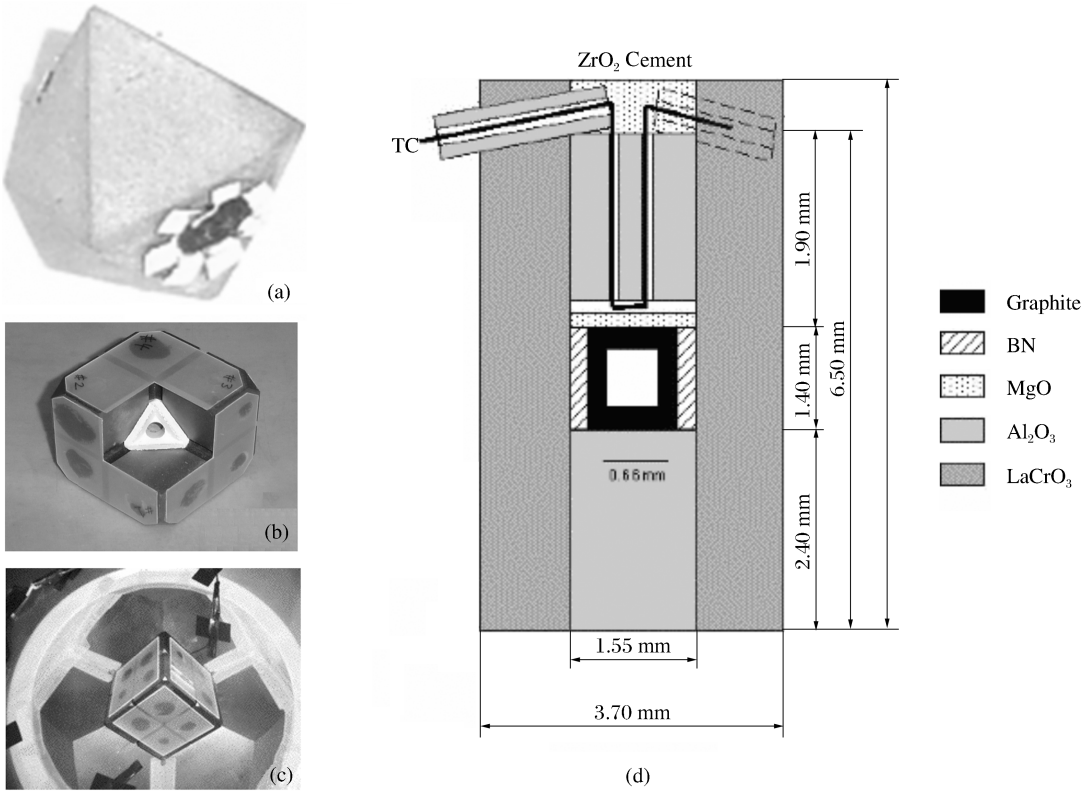


图 1　(a) 铬酸镧($LaCrO_3$)八面体传压介质及铼加热器；(b) 8 块立方体碳化钨压砧组成一个立方六面体，碳化钨立方体用可压缩垫片相互隔离，中间是一个装配好的八面体；(c) 准备在二级顶砧多面体压机中对装配好的样品进行加压；(d) 八面体中心的样品及加热器的装配图

Fig. 1　(a) The $LaCrO_3$ octahedron as a pressure medium with a rhenium heater; (b) The hexahedron which composed by 8 truncated WC cubes, which converge on the octahedron, are separated from one another by compressible gaskets; (c) The prepared assembly ready to be compressed in a multi-anvil apparatus; (d) The schematic of the 8/3 cell assembly used in a multi-anvil apparatus

2.3　高温高压实验

将混合均匀的 $MgO+SiO_2$ 混合粉末装入活塞圆筒的压腔中，在 1.2 GPa 压力和 1200 K 温度下保持 24 h，以保证 $MgO+SiO_2$ 完全合成顽火辉石 $MgSiO_3$。对样品卸压降温后，把样品取出，由于卸压时应力的作用，近似圆柱状的顽火辉石样品分裂成若干 2 mm 左右厚度的薄片。这些样品的电子探针分析表明，生成的晶体较大，使得样品有一定的孔隙度。为使样品密度接近密实密度，把初次获得的顽火辉石重新磨细，再次在 1.2 GPa 压力下和 1000 K 温度下反应 12 h。分析数据显示，这样回收到的样品孔隙度明显减小，可以用作冲击波实验的理想初始样品。

将初次获得的顽火辉石 $MgSiO_3$ 磨成粉末，把样品装入八面体中心的铼加热器内，两端用 Al_2O_3 圆柱塞住，用多面体压砧加压到 25 GPa，在 1500～1800 K 的温度条件下加热 3 h，可以生成顽火辉石 $MgSiO_3$ 的高压相——钙钛矿结构 $MgSiO_3$。由于冲击波实验对样品的尺寸有一定的要求，一般来说，

样品的厚度至少大于 1 mm，直径和厚度的比例大于 2。选用的样品装配尺寸是 9.525 mm，压缩前样品直径为 2.5 mm，厚度为 2.5 mm。将回收到的样品的两个端面抛光打磨后，最后得到的样品尺寸大于 ∅2 mm×1 mm，基本能达到冲击波实验的要求。

把 MgO 和 Fe_2O_3 混合后的粉末，装在一个铂的容器里，并在容器内铺垫了铂纸，可以防止铁元素污染铂容器。因粉末状的(Mg,Fe)O 已经是实验所需要的的立方结构（NaCl 结构），只需要把粉末样品加工成所需要的圆柱体并且尽量降低样品的孔隙度。需要注意的是，在加工过程中要防止二价铁的氧化。活塞圆筒压机中用石墨做加热器，可以起到防氧化的作用。把(Mg,Fe)O 粉末加入活塞圆柱样品内装配元件中间的加热器内的空心处，并在两端用柱状氧化镁固定。在 1.2 GPa 压力和 1 300 K 温度下加热 12 h。卸压降温后回收样品，同样，柱状样品在应力作用下分裂成厚度为 2 mm 左右的圆片。打磨抛光后得到了所需要的冲击波实验的初始样品。

2.4 对样品的电子探针、拉曼光谱和 X 射线衍射分析

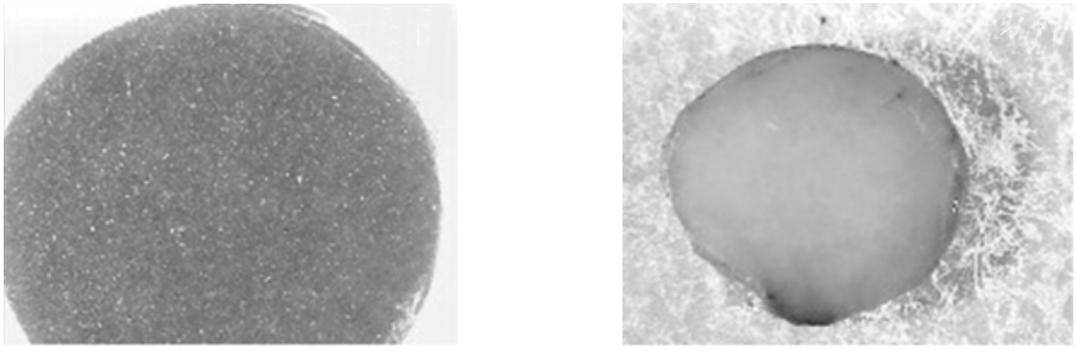
回收到的样品用 JEOL-SUPERPROBE JXA-8900 电子探针来分析其背散射电子图像(Back Scattered Electron Images)，以及定量化学成分。对样品的孔隙度，以及样品的表面纹理，JEOL JSM-6500F Field Emission 扫描电子显微镜可以提供细节很清晰的信息。表 1 列出了$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 和$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ 的组分分析结果，铁含量比初始样品中略有减少，这是铁元素在还原过程中部分散失到铂容器中造成的。

表 1 $(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ 以及$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 的化学组分

Table 1 The chemical composition of $(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ and $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$

Material	w_{MgO}/(%)	w_{FeO}/(%)	w_{Total}/(%)	$w_{Fe}/w_{(Fe+Mg)}$
$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$	83.55(78)	16.16(82)	99.71(53)	0.098
$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$	46.53(70)	53.44(38)	99.98(33)	0.390

回收到的顽火辉石 $MgSiO_3$，其成分分析结果表明纯度高于 99%，其端面在显微镜下的照片见图 2(a)，图 2(b)是其高压相钙钛矿在显微镜下的照片。同时，为确认顽火辉石样品充分相变转化成需要的高压相钙钛矿结构，对所得的顽火辉石和钙钛矿样品进行了拉曼光谱分析，见图 3。经对比与标准拉曼光谱相符。

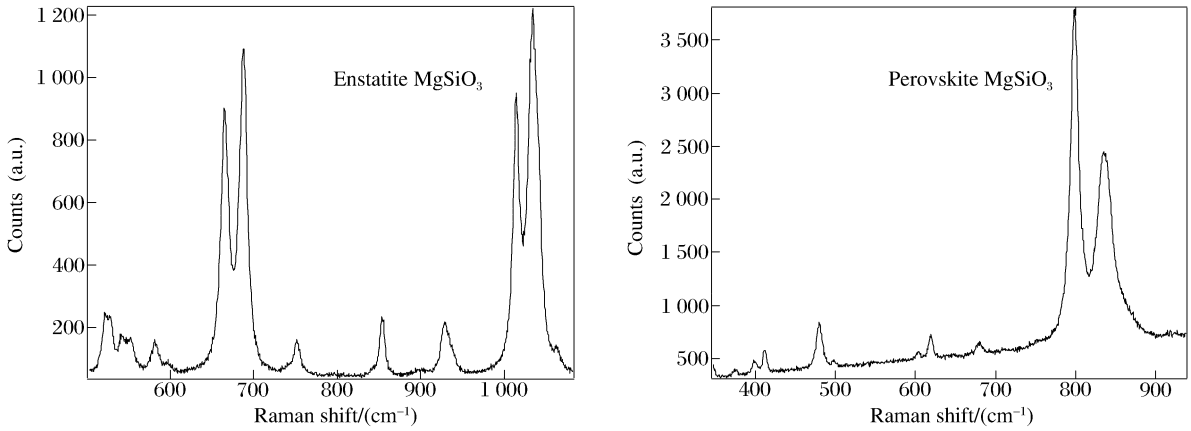


(a) Enstatite $MgSiO_3$, the sample size is about ∅ 8mm×2 mm　(b) Perovskite $MgSiO_3$, the sample size is about ∅3 mm×1.5 mm

图 2 样品端面磨平抛光后在放大显微镜下的照片

Fig. 2 The surfaces of samples under the microscope

为确定 $(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ 以及$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 样品的晶体结构以及其晶胞参数，并得到样品密实密度，用 D/MAX-RAPID 收集了样品的 X 射线衍射数据。结果表明，$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ 以及$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 保持了和 MgO 一样的结构，均为简单的立方晶系，其样品的晶胞参数见表 2。



(a) Enstatite $MgSiO_3$　　(b) Perovskite $MgSiO_3$

图 3　回收样品的拉曼光谱

Fig. 3　The Raman spectra for Enstatite $MgSiO_3$ and perovskite $MgSiO_3$

表 2　$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ 以及 $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$ 的晶格参数和厚度

Table 2　The unit cell data and thickness of $(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$ and $(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$

Material	a/(nm)	V/(nm^3)	Thickness/(mm)
MgO	0.421 6	0.074 938	2
$(Mg_{0.9},Fe_{0.1})O$	0.423 1	0.075 756	1～2
$(Mg_{0.6},Fe_{0.4})O$	0.427 7	0.078 251	1～2

3　小　结

活塞圆筒压机和多面体压砧在相平衡实验方面有不可替代的作用，并且有腔体容积大，样品回收容易等优点。利用活塞圆筒压机和多面体压砧成功合成了大块顽火辉石 $MgSiO_3$、钙钛矿相 $MgSiO_3$ 和不同 Fe/Mg 比的镁方铁矿(Mg,Fe)O 样品，为冲击波高压实验研究提供了所需要的初始样品，使更高压力下这些矿物的物性实验研究成为可能。

References:

[1] Jackson I, Rigden S M. Composition and Temperature of the Earth's Mantle: Seismological Models Interpreted through Experimental Studies of Earth Materials [A]//Jackson I. The Earth's Mantle: Composition, Structure, and Evolution [C]. Cambridge: Camdridge University Press, 1998: 405-460.

[2] Liu L G. Silicate Perovskite form Phases Transformation of Pyrobe-Garnet at High Pressures and Temperatures [J]. Geophys Res Lett, 1974, 1: 277-280.

[3] Badro J, Rueff J P, Vankó G. Electronic Transitions in Perovskite: Possible Noconvecting Layers in the Lower Mantle [J]. Science, 2004, 305: 383-386.

[4] Badro J, Fiquet G, Guyot F, et al. Iron Partitioning in Earth's Mantle: Toward a Deep Lower Mantle Discontinuity [J]. Science, 2003, 300: 789-791.

[5] Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Saxena S K, et al. Stability of Ferropericlase in the Lower Mantle [J]. Science, 2000, 289: 430-432.

[6] Bundy F P. Ultra-High Pressure Apparatus [J]. Physics Report, 1988, 167: 133-176.

[7] Bertka C M, Fei Y. Mineralogy of the Martian Interior up to Core-Mantle Boundary Pressures [J]. J Goephys Res, 1997, 102(B3): 5251-5264.

Synthesis of Large Bulk $MgSiO_3$ Perovskite and (Mg,Fe)O Ferropericlase at High-Pressure and High-Temperature

ZHANG Li[1], GONG Zi-Zheng[1,2], FEI Ying-Wei[3]

(1. *Institute of High Pressure and High Temperature Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*;
2. *Department of Environment Engineering, China Academy of Space Technology, Beijing* 100094, *China*;
3. *Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington DC* 20015, *USA*)

Abstract: $MgSiO_3$ perovskite and ferropericlase (Mg,Fe)O are generally considered as the most dominant components in the Earth's lower mantle. The experimental data of these phases at high pressures and high temperatures play a key role to constrain the composition of the Earth's lower mantle. However, high pressure experiments at lower mantle conditions, especially the shock wave experiments, are restricted since it is impossible to collect the high-phases of the samples in nature. We introduce the experimental methods to synthesize large bulk $MgSiO_3$ perovskite and ferropericlase (Mg,Fe)O using piston-cylinder and mutli-anvil apparatuses, and the synthesized samples were analyzed by micro electronic probe, Raman spectrum, and X-Ray diffraction. This makes it possible to do shock wave experiments with the large bulk $MgSiO_3$ perovskite and ferropericlase (Mg,Fe)O as starting materials.

Key words: $MgSiO_3$-perovskite; (Mg,Fe)O ferropericlase; high pressure and high temperature; mutli-anvil apparatus; synthesis