文章编号：1000-5773(2007)03-0279-04

高压下天然顽火辉石能量色散 X 射线粉末衍射研究*

马麦宁[1]，周文戈[2]，刘 景[3]，李延春[3]，李晓东[3]

(1. 中国科学院研究生院计算地球动力学实验室，北京 100049；
2. 中国科学院地球化学研究所，贵州贵阳 550002；
3. 中国科学院高能物理研究所，北京 100049)

摘要：在北京同步辐射装置(BSRF)高压站对采自于河北大麻坪的天然顽火辉石，在室温高压(0～31.64 GPa)下，利用金刚石压腔装置(DAC)，进行了能量色散 X 射线粉末衍射(EDXD)原位测量，得到了顽火辉石在不同压力下的衍射图谱，并利用 UnitCell 软件进行解谱，获得了其晶胞参数 a、b、c 和晶胞体积 V 及其随压力的变化，最后利用 Murnaghan 等温方程得到了天然顽火辉石的体积模量 $K_T(0)=172$ GPa、压缩系数及 p-V 状态方程，发现沿 a、b、c 三方向的压缩系数存在明显的各向异性，结果与斜方辉石的弹性波速各向异性完全一致。

关键词：顽火辉石；金刚石压腔装置；能量色散 X 射线粉末衍射(EDXD)；状态方程；压缩系数
中图分类号：O521.2；P313 **文献标识码**：A

1 引 言

随着高温高压实验装置和实验方法的不断改进，利用高温高压实验研究地学样品已成为探索地球深部物质科学的重要手段。通过对地幔矿物和岩石进行的高温和高压实验，已经使人们对地幔矿物的组成有了一个基本的认识，地球物理学家们提出了两种地幔物理-物质模型：橄榄岩地幔模型(Pyrolite Model)和榴辉岩地幔模型(Piclogite Model)[1-3]。虽然至今这两种模型仍然相持不下，但两种模型均不排除辉石为最重要的地幔矿物之一。现在通常认为，上部地幔是由橄榄石、辉石和石榴石等矿物组成的[3-4]。在上地幔辉橄岩中，辉石的含量超过 20%。这些研究结果都说明，辉石在地幔、特别是上地幔中的重要性，因此天然辉石在高压下的物性参数及状态方程等研究有着重要的地球动力学意义。

2 实验样品

辉石(Pyroxene)是链状硅酸盐矿物中的单链结构的典型代表，主要是由多种端员组分组成的类质同象系列[5]。本研究所用样品为天然顽火辉石(Enstatite)，是典型的斜方辉石(Orthopyroxene)，采自于河北大麻坪玄武岩包体中的二辉橄榄岩，根据在中国科学院地球化学研究所电子探针室对样品进行的电子探针分析结果(见表 1)，得到的化学式为 $(K_{0.003}Ca_{0.015}Mg_{1.433}Fe_{0.318}Mn_{0.013}Al_{0.138}Ti_{0.002}Cr_{0.009})_{1.93}\cdot[(Si_{1.99}Al_{0.01})_2O_6]$。样品手标本呈浅绿色，对称型为 mmm，空间群 $pbca$，属于正交(斜方)晶系。

表 1 天然顽火辉石的电子探针分析结果

Table 1 Results of natural enstatite by electron-probe analysis (%)

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	MnO	FeO	Na_2O	K_2O	Total
56.60	0.09	3.56	0.31	27.34	0.39	0.43	10.81	0	0.06	99.59

* **收稿日期**：2006-09-01；**修回日期**：2006-12-07
基金项目：国家自然科学基金(40304005)；中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-SW-N20)
作者简介：马麦宁(1972—)，男，副教授，主要研究方向为岩石物理学. E-mail：mamn@gucas.ac.cn

3 实验装置

实验是在中国科学院高能物理研究所的同步辐射实验室(BSRF)高压站完成的。所用装置为经过改进的 Mao-Bell 型金刚石压腔装置[6]。实验前将样品研磨成粉末,与压标 Pt 一同装到已预压且打好孔的 T301 垫片中,其中金刚石压砧台面直径 360 μm,样品孔直径 100 μm,预压垫片厚 35 μm,甲醇+乙醇+水(16∶4∶1)作为传压介质,实验中 SR 光斑尺寸 50 μm×20 μm。

4 实验方法与原理

实验以同步辐射白光为光源,采用能量色散原位 X 射线粉末衍射法,其原理是根据布拉格衍射方程:$\lambda=2d\sin\theta$。式中:λ 是入射光波长,单位为 nm;d 是晶面间距,单位为 nm;2θ 是衍射角。对于能量色散 X 射线衍射法,布拉格方程以能量的方式表达为[7]:$Ed=6.1993/\sin\theta$,式中 E 为入射光子能量,单位为 keV。

由布拉格方程可知,当入射光为连续的 X 射线谱时,对于一特定的衍射角 θ,相对于不同的 d 值,凡是能量满足上式的入射线都会产生极强的衍射,因此,若在与入射光成 2θ 的方向上放一可分辨光子能量的探测器,便可在一个不变的衍射角内同时得到整个的按能量分布的衍射图像[7]。实验中是用 Ge 探测器收集衍射信号,实验期间储存环能量为 2.2 GeV,电流强度 63～124 mA,每个压力点采谱时间 600～700 s。

5 实验结果

图 1 是实验得到的天然顽火辉石在 $T=300$ K、$p=0$～31.64 GPa 下的原位能量色散 X 射线粉末衍射图谱。虽然样品为斜方晶系,衍射锋比较弱,但利用采谱软件 Maestro 仍然可以从衍射图谱上分辨出(121)、(420)、(221)、(321)、(610)、(511)、(131)、(202)和(112)等衍射峰,在整个实验压力范围内,衍射峰只是水平移动,并没有新峰的出现或旧峰的消失,说明在此常温高压范围内天然顽火辉石是稳定的,并没有发生相变。

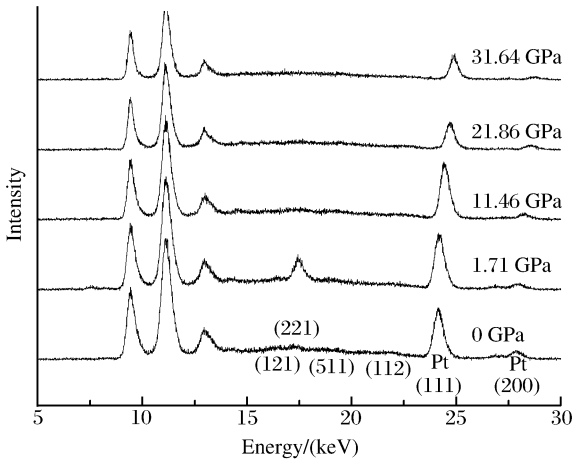


图 1 室温、不同压力下天然顽火辉石的能量色散 X 射线衍射谱

Fig. 1 Energy dispersion X-ray diffraction patterns of the natural enstatite under room temperature and high pressure conditions

6 分析讨论

根据每个压力点的衍射图谱上(121)、(420)、(221)、(321)、(610)、(511)、(131)、(202)和(112)等 9 个晶面的衍射峰能量位置,利用 UnitCell 软件[8],对衍射图谱进行解谱,可以得到天然顽火辉石的晶胞参数 a、b、c 和晶胞体积 V(表 2)。

根据 Murnaghan 等温状态方程[2,9]

$$p=\frac{K_T(0)}{K'_T(0)}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{K'_T(0)}-1\right]$$

根据前人的研究结果,取 $K'_T(0)=5$,根据表 2 中的体积随压力的变化作图(图 2),可得天然顽火辉石的状态方程

$$p=\frac{K_T(0)}{K'_T(0)}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{K'_T(0)}-1\right]\approx\frac{172}{5}\times\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{5}-1\right]\approx 34\times\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{5}-1\right]$$

体积模量 $K_T(0)=172$ GPa,而压缩系数 $\kappa=1/K_T(0)=5.814\times10^{-3}$ GPa^{-1}。

根据前人的研究结果,取 $K'_T(0)=5$ 时顽火辉石的体积模量 $K_T(0)$ 为 125 GPa(Knittle,1995)[10],

而我们得到的体积模量为 172 GPa,明显偏大,究其原因可能是非静水压的影响,另外天然样品中的其它元素 Cr、Ca、Mn 等的加入也可能影响到体积模量的大小(表 1)。

根据表 2 不同压力下顽火辉石在 a、b、c 三个方向晶胞长度的变化,得到这三个方向的压缩系数分别为(图 3):$\kappa_a=1.2\times10^{-3}$ GPa^{-1},$\kappa_b=1.5\times10^{-3}$ GPa^{-1},$\kappa_c=1.3\times10^{-3}$ GPa^{-1}。结果显示,顽火辉石在三个方向的压缩性有明显的各向异性:b 轴方向压缩系数最大,a 轴方向压缩系数最小,说明天然顽火辉石在 b 轴方向更宜于压缩,而 a 轴方向最能抗压。

表 2　不同压力下天然顽火辉石的晶胞参数

Table 2　Unit-cell parameters versus pressure for natural enstatite

No.	p/(GPa)	a/(nm)	b/(nm)	c/(nm)	V/(nm^3)
Opx_P_03	0.00	1.823 79	0.884 04	0.517 72	0.834 725 2
Opx_P_04	1.02	1.821 64	0.882 48	0.517 54	0.831 975 4
Opx_P_06	1.71	1.820 62	0.877 80	0.516 29	0.825 090 2
Opx_P_07	4.19	1.811 48	0.871 90	0.514 43	0.812 502 9
Opx_P_08	8.30	1.804 63	0.865 65	0.511 02	0.798 304 2
Opx_P_09	9.47	1.799 22	0.863 52	0.509 60	0.791 745 1
Opx_P_10	11.46	1.794 00	0.862 02	0.507 82	0.785 323 6
Opx_P_11	12.27	1.791 19	0.861 02	0.506 96	0.781 859 7
Opx_P_12	14.35	1.788 82	0.857 49	0.505 85	0.775 920 1
Opx_P_13	16.48	1.781 17	0.855 48	0.504 72	0.769 068 7
Opx_P_14	18.23	1.776 84	0.852 11	0.503 37	0.762 140 8
Opx_P_15	21.86	1.771 75	0.849 74	0.502 10	0.755 925 2
Opx_P_16	25.64	1.764 86	0.845 83	0.500 01	0.746 400 6
Opx_P_18	29.09	1.758 78	0.842 37	0.499 15	0.739 501 7
Opx_P_19	31.64	1.752 26	0.839 27	0.497 86	0.732 159 4

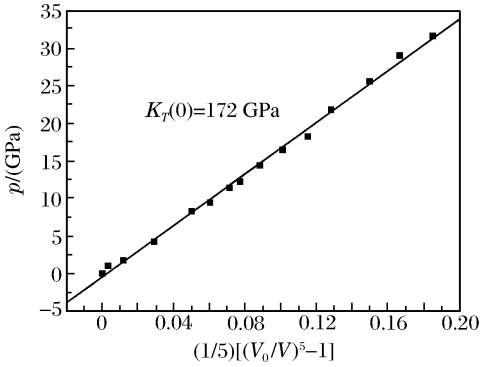


图 2　天然顽火辉石的 p-V 状态方程

Fig. 2　p-V equation of state of natural enstatite

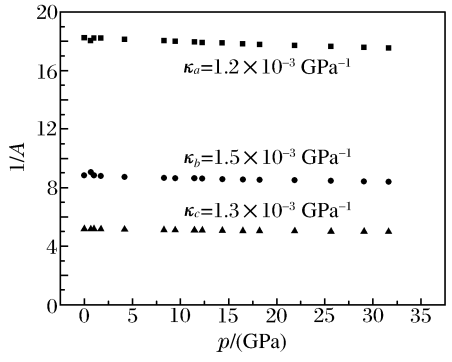


图 3　顽火辉石在三个结晶轴方向的压缩系数

Fig. 3　Compression coefficient of natural enstatite in three crystal axis directions

根据弹性波速研究结果,沿斜方辉石三个结晶轴方向的纵波速度分别为(Anderson,1989)[1]:$v_a=8.25$ km/s,$v_b=6.92$ km/s,$v_c=7.92$ km/s。纵波速度最快的方向是 a 轴方向,最慢的方向是 b 轴方向。而根据 Birch 公式:$v_p=A+B\rho$(Birch 公式中 A、B 为常数,ρ 为密度),密度越大、波速越快,因此可以认为沿 a 轴方向晶胞密度较大,而沿 b 轴方向晶胞密度较小,所以 a 轴方向最能抗压,b 轴方向最不能抗压,可见,我们的实验结果与弹性波速各向异性情况完全一致。

感谢中国科学院地球化学研究所谢鸿森研究员、中国科学院广州地球化学研究所肖万生副研究员对本研究工作的大力帮助和支持!

References:

[1] Anderson D L. Theory of the Earth [M]. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1989: 57-60, 305-307.

[2] Xie H S. Materials Sciense of the Earth's Interior [M]. Beijing: Science Press, 1997: 92-94, 145-155, 164-169. (in Chinese)
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 92-94, 145-155, 164-169.

[3] Fei Y W. Phase Transitions and Mineralogy in Mantle [A]//Zhang Y X, Yin A. Structure Evolution and Dynamics of the Earth [C]. Beijing: Higher Education Press, 2002: 49-90. (in Chinese)
费英伟. 地幔中的相变和地幔矿物学 [A]//张有学, 尹 安. 地球的结构、演化和动力 [C]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 49-90.

[4] Zhou J Ch, Wang X L. Experiment and Theory Petrology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 85-100. (in Chinese)
周金城, 王孝磊. 实验及理论岩石学 [M]. 北京: 地质出版社, 2004: 85-100.

[5] Zoltai T, Stout J H. Mineralogy Concepts and Principles [M]. Minneapolis: Burgess Publishing Company, 1984: 318-372.

[6] Mao H K. Static Compression of Simple Molecular System in the Megabar Range [A]//Polian A, Loubeyre P, Boccara N. Simple Molecular System at Very High Density [C]. New York: Plenum Publishing Corporation, 1989: 221-236.

[7] Liu J, Zhao J, Che R Zh, et al. *In Situ* Energy Dispersive Diffraction under High Pressure Using Synchrot ron 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.

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

[9] Anderson O L. Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science [M]. New York: Oxford University Press, 1995: 179.

[10] Knittle E. Static Compression Measurements of Equations of State [M]. Washington, DC: American Geophysical Union, 1995: 98-142.

Energy Dispersive X-Ray Powder Diffraction of Natural Enstatite under High Pressure Conditions

MA Mai-Ning[1], ZHOU Wen-Ge[2], LIU Jing[3], LI Yan-Chun[3], LI Xiao-Dong[3]

(1. *Laboratory of Computational Geodynamics, Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing* 100049, *China*;
2. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang* 550002, *China*;
3. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: Using synchrotron radiation and diamond anvil cell(DAC) in high pressure research station of Beijing Synchrotron Radiation Facility(BSRF), energy dispersive X-ray powder diffraction(EDXD) of the natural enstatite collected from Damapin in Hebei Province, have been in situ measured under room temperature and high pressure (0～31.64 GPa) conditions. Then the unit-cell parameters of sample and their changes versus pressure have been acquired using the UnitCell software. Furthermore, basing on Murnaghan equation of state (EOS), bulk modulus $K_T(0)=172$ GPa, compression coefficient, and p-V equation of state of natural enstatite have been obtained. The experiment data show that compression coefficient have distinct anisotropy for the three crystallographic axis. This result is consistent with the anisotropy of elastic velocity of orthopyroxene.

Key words: enstatite; diamond anvil cell; energy dispersive X-ray diffraction(EDXD); equation of state; compression coefficient