文章编号:1000-5773(2007)01-0045-10

顽火辉石$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$的冲击相变和高压状态方程及其地球物理意义*

杨金科[1],龚自正[1,2],邓力维[1,3],张 莉[1,3],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:用阻抗匹配法和电探针技术在 48～140 GPa 冲击压力范围内对化学组分为$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$、初始密度为 3.06 g/cm^3 的天然顽火辉石进行了冲击压缩实验。根据本工作 13 发实验数据,结合 McQueen 等人的数据可以看出,$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 顽火辉石在冲击压缩过程中,大约经历三个明显区域:低压相区,压力范围为 0～40 GPa;混合相区,压力范围为 40～67 GPa;高压相区,压力范围为 68～140 GPa。在低压相区,D-u 关系已由 McQueen 给出;而在高压相区(68～140 GPa),可由本实验数据得到。由叠加原理计算得到的混合物$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})O(Mw)+SiO_2(St)$的 D-u 关系及 p-ρ 关系曲线明显偏离了实验数据的拟合曲线,从而排除了在高达 140 GPa 冲击压力下,钙钛矿结构的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 发生向氧化物化学分解相变的可能性。对高压相区的实验数据进行拟合,可以得到$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$钙钛矿的 Grüneisen 参数 γ。通过三阶 Birch-Murnaghan 有限应变状态方程,由冲击波实验数据得到了零压等熵体积模量 $K_{0S}=259.6(9)$GPa及其对压力的一阶偏导数 $K'_{0S}=4.20(5)$,其 $\rho_0=4.19$ g/cm^3。$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 钙钛矿冲击压缩下的密度数据与 PREM 密度剖面吻合很好,支持钙钛矿为主要成分的下地幔模型。

关键词:$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$-钙钛矿;冲击压缩;状态方程;相稳定性;下地幔矿物学组成

中图分类号:O521.2;P578.9 **文献标识码**:A

1 引 言

斜方晶系结构的镁-铁硅酸盐钙钛矿被普遍认为是地球下地幔的主要相态,所以其状态方程的准确描述及其在下地幔温压下的相稳定性,对限定下地幔的矿物学组成及化学组分具有关键作用。迄今,人们应用静高压技术已经对斜方晶系结构的钙钛矿型硅酸盐的状态方程进行了广泛的研究[1-9],然而,目前所取得的静高压实验数据在温度和组分(如含 Al_2O_3)对体积模量的影响效应上尚未达到共识。更为突出的是,在激光加热的金刚石压砧实验(LHDAC)中,对钙钛矿型$(Mg,Fe)SiO_3$ 在地幔深部温压条件下可能发生的相变仍存有争议[10-13]。

人们用冲击压缩手段对镁-铁硅酸盐钙钛矿的状态方程和相稳定性的研究相对较少[14-19]。Trunin 等[14]在 14～240 GPa 压力范围内对古铜辉石(En85)做了 7 发冲击压缩实验。根据他们得到的冲击波

* **收稿日期**:2005-10-12;**修回日期**:2006-01-12

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项目(20050613017)

作者简介:杨金科(1981—),男,硕士研究生

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

速度-粒子速度关系所显示的明显间断，指出当冲击压力达到 50 GPa 以上时，古铜辉石转变成一种高密度相矿物。McQueen 等人[15]在 12～109 GPa 压力范围内对两种含顽火辉石 92%以上的天然古铜辉石样品进行了大量的冲击压缩实验，得到了与 Trunin 等[14]实验结果基本相同的结论，认为在实验压力范围内镁-铁硅酸盐钙钛矿是稳定的相态。Watt 和 Ahrens[18]在 104～161 GPa 压力范围内研究了 3 种几乎是纯顽火辉石的天然古铜辉石样品，他们的冲击压缩数据显示，在 Hugoniot 压力-密度曲线上有两个明显不同的分叉，使得在对数据的解释上仍存在争议。本文报道了通过实验得到的天然顽火辉石在高达 140 GPa 压力下的新的冲击压缩数据，计算得到其热状态方程，还对高温高压下钙钛矿 $(Mg,Fe)SiO_3$ 的相稳定性进行了讨论，并据此分析了下地幔可能的矿物组成。

2 实验方法和结果

2.1 初始样品的制备

实验所用的天然顽火辉石样品，从河北省张家口的大麻坪矿采集。除去绝大多数伴生的橄榄石、基性长岩、蛇纹石等杂质，使样品中顽火辉石含量达 98%以上，将提纯后的样品用球磨机研磨至全部通过 300 目筛(粉末颗粒直径小于 50 μm)。将粉末样品置于高强度石墨模具中，在高温热压炉中(56 MPa，1 400 K，真空条件下)加压焙烧成胚型。胚型经磨削、抛光至设计尺寸的圆片状样品，供实验之用。实验所用原始样品的化学成分(质量分数)如下：SiO_2(54.72%)，MgO(31.09%)，FeO(5.00%)，Fe_2O_3(2.44%)，Al_2O_3(4.02%)，CaO(1.70%)，其它(Cr_2O_3、TiO_2、KO_2、NaO_2、MnO 等)为 1.03%，其中 Mg 与(Mg+Fe)的含量比为 0.92，在本文中顽火辉石的组分表示为 $(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$。主要的杂质是富含 Ca 和 Al 的辉石，很难从顽火辉石中分离出来。天然顽火辉石的晶体密度为 3.27 g/cm^3，所用样品的平均密度和平均孔隙度($1-\rho_{00}/\rho_0$)分别为 3.06 g/cm^3 和 6.35%。

2.2 Hugoniot 线的实验测量

冲击压缩实验装置如图 1 所示[20]。飞片撞击样品后，会在样品中产生一个以速度 D 向前传播的冲击波，将材料从初态压缩至终态。

介质受冲击压缩时冲击波阵面前后的有关状态参量之间应满足质量守恒、动量守恒及能量守恒定律，由此可以导出如下的 Rankine-Hugoniot 方程

$$\rho_0(D-u_0)=\rho(D-u) \tag{1}$$

$$p-p_0=\rho_0(D-u_0)(u-u_0) \tag{2}$$

$$e-e_0=\frac{1}{2}(p+p_0)\left(\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho}\right) \tag{3}$$

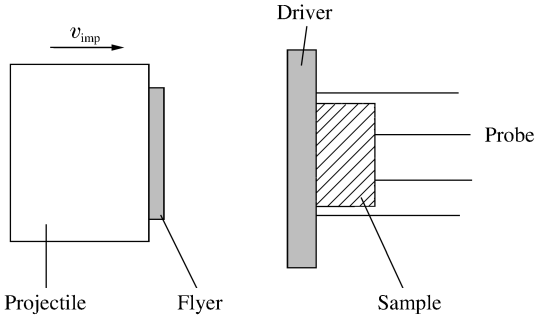


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of experimental setup

式中：D、u、ρ、p 和 e 分别为冲击波速度、粒子速度、密度、压强和比内能，下标“0”表示初始状态。在无相变的情况下，实验和理论都证明，冲击波速度 D 和波后粒子速度 u 一般可用下式描述

$$D=c_0+\lambda u \tag{4}$$

式中：c_0 为零压体积声速，λ 为依赖于样品材料性质的常数。这样，由方程(1)和方程(2)，并在 $u_0=0$ 的条件下，可以得出

$$p=\rho_0 u(c_0+\lambda u)=\rho_0 c_0^2\frac{\eta}{(1-\lambda\eta)^2} \tag{5}$$

式中：$\eta=1-v/v_0$，$v=1/\rho$。(5)式称为 Hugoniot 状态方程。

2.3 实验结果及分析

在本工作的冲击压缩实验中，用口径为 25 mm 的二级轻气炮驱动飞片(弹丸)，使之达到几千米每秒的高速，然后与基板碰撞，实现对样品的冲击压缩。飞片速度(w)由磁测速线圈测得，精度为 0.2%。所有的实验均为对称碰撞，样品中的冲击波速度(D)通过电探针技术测量[21]，精度为 2%。波后粒子速

度(u)和压力-密度值由阻抗匹配法计算得到[22]。

在 47.75～140.64 GPa 压力范围内进行了 13 发冲击压缩实验，结果列于表 1 中。图 2 给出了冲击波速度 D 和粒子速度 u 的关系，图 3 给出了由计算得出的 Hugoniot 压力 p 和密度 ρ 关系曲线。在图 2 和图 3 中也给出了本实验数据与 McQueen 等人[15]以及 Watt 和 Ahrens[18]的高压相(钙钛矿)冲击压缩数据的比较。McQueen 等人[15]以密实的天然古铜辉石(92%($Mg_{0.9}$,$Fe_{0.1}$)SiO_3 顽火辉石，4%长石，和 2%角闪石；94%($Mg_{0.9}$,$Fe_{0.1}$)SiO_3 顽火辉石，2%橄榄石，和 4%角闪石)为初始样品，其数据覆盖了 12～109 GPa 的压力范围，代表了顽火辉石(低压相)、混合相(低压相＋高压相)、和某一高压相(假定为钙钛矿)。Trunin 等[14]在 14～240 GPa 压力范围内对古铜辉石(En85)的冲击压缩实验显示，在 50 GPa 以上时古铜辉石转变成一种高密度相矿物。

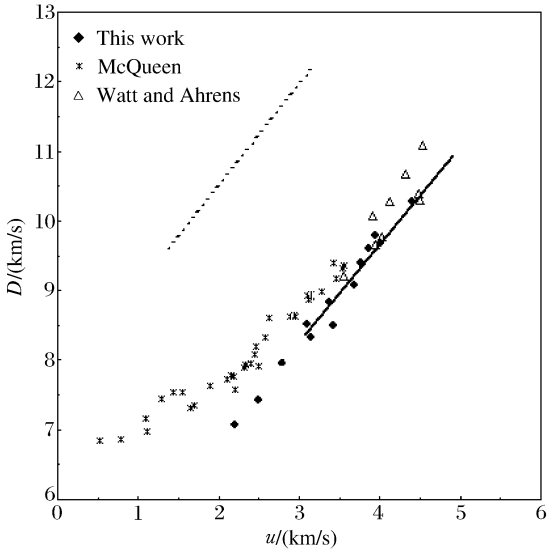


图 2　冲击波速度(D)和粒子速度(u)的关系图

Fig. 2　Shock wave velocity (D) versus particle velocity (u)

根据本工作实验数据，以及综合分析前人的实验数据可以认为，在 0～140 GPa 压力范围内顽火辉石(Mg,Fe)SiO_3 的 Hugoniot 线呈现为 3 个明显的相区域，即 0～40 GPa 内的低压相区(Low-Pressure Phase Region)；40～68 GPa 内的混合相区(Mixed Phase Region)，和高于 68 GPa 的高压相区(High-Pressure Phase Region)，3 个区域的划分如图 3 所示。在低压相区(LPR)基本确定为顽火辉石(En)相，混合相区(MPR)可能为低压相(En)与高压相的组合，根据数据的拟合，我们认为这个高压相可能就是钙钛矿(Pv)相。高压相也有可能是 Majorite 相或 Akimotoite 相，甚至是以上几种相的组合，如 Akins[23]等把 70～90 GPa 压力区间内的相区称为Akimotoite相。而高压相区(HPR)的数据拟合显示，与计算的钙钛矿 Hugoniot 相符，因此，高压相区应该为纯的钙钛矿(Pv)相。由图 3 可以看出，68 GPa 以下的 3 个实验点与 McQueen 的数据基本相接，但略有出入，应该是处于混合相区内。在高压相区(68～140 GPa)中，D-u 线几乎和 McQueen 等人[15]的高压相部分的 D-u 线平行(见图 2)，两者之间的微小差别可以解释为由初始样品的孔隙度不同所引起。

表 1　顽火辉石的冲击压缩实验数据和计算的 Hugoniot 状态值

Table 1　Shock wave data and calculated Hugoniot states

ρ_0/(g/cm^3)	w/(km/s)	D/(km/s)	u/(km/s)	p_H/(GPa)	ρ_H/(g/cm^3)
3.07	2.98(0.006)	7.07(0.14)	2.20(0.03)	47.75(0.72)	4.47(0.04)
3.08	3.23(0.007)	7.42(0.15)	2.50(0.03)	57.13(0.86)	4.66(0.04)
3.07	3.93(0.007)	7.95(0.16)	2.78(0.03)	67.49(1.01)	4.72(0.05)
3.08	4.54(0.009)	8.52(0.17)	3.09(0.03)	78.65(1.18)	4.93(0.06)
3.05	4.02(0.010)	8.32(0.17)	3.14(0.03)	79.49(1.19)	4.89(0.06)
3.07	4.80(0.009)	8.49(0.17)	3.43(0.05)	89.40(1.50)	5.15(0.08)
3.05	4.34(0.009)	8.83(0.18)	3.37(0.04)	90.36(1.36)	4.92(0.06)
2.98	4.74(0.010)	9.07(0.18)	3.69(0.03)	90.48(1.39)	5.01(0.07)
3.07	4.91(0.010)	9.39(0.19)	3.77(0.04)	108.79(1.63)	5.13(0.08)
3.05	5.02(0.010)	9.61(0.19)	3.86(0.04)	112.84(1.69)	5.09(0.09)
3.09	5.89(0.011)	9.80(0.19)	3.95(0.04)	119.47(1.79)	5.18(0.09)
3.08	5.30(0.011)	9.68(0.19)	4.01(0.04)	120.70(1.81)	5.26(0.09)
3.07	6.58(0.013)	10.28(0.21)	4.40(0.04)	140.64(2.11)	5.37(0.11)

另外，Watt 和 Ahrens[18]使用热压处理过的、几乎是纯$(Mg_{0.86},Fe_{0.14})SiO_3$的古铜辉石作为初始样品，他们样品的平均孔隙度为 4.5%，最大的达到 6.4%。其测量结果在 D-u 图上拟合出两条不同的直线，其中较小倾斜度的那条线和本工作的实验数据有很好的一致性(见图 2)。

为了和 McQueen 等人[15]的 Hugoniot 压力(p)和密度(ρ)结果进行比较，用 Mie-Grüneisen 方程对本工作实验数据进行了孔隙度修正。修正后的 Hugoniot 数据和 McQueen 等人[15]的高压相数据取得了很好的一致性(见图 3)。Watt 和 Ahrens[18]的冲击压缩数据在 p-ρ 图上产生了两条不同的分叉，他们较高密度的数据经过孔隙度修正，与本工作的 Hugoniot 计算值一致(见图 3)。

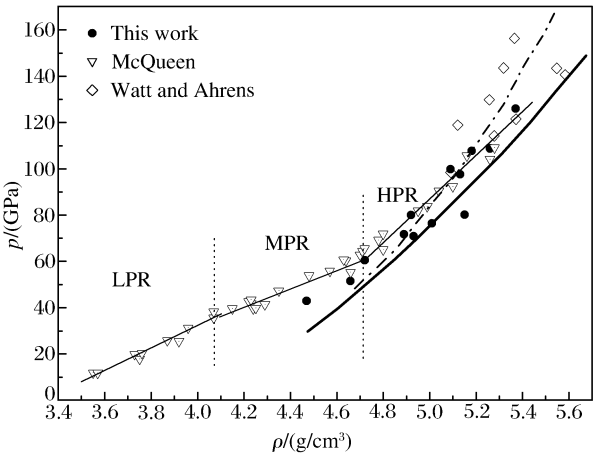


图 3 Hugoniot 压力(p)和密度(ρ)的关系和相变区域划分图

Fig. 3 Hugoniot pressures (p) versus densities (ρ), and the partition of phase regions

对于低压相的顽火辉石，McQueen 等[15]已经给出了其 D-u 关系，可以线性表示为 $D=6.0+1.13u$。下面将给出其高压相(Pv)的 Hugoniot 关系。根据前面的分析，本工作在 68 GPa 以上的实验数据应该代表钙钛矿的物理性质，表 1 中的密度值也显示了和其它钙钛矿型硅酸盐的密度值一致。在 68 GPa 以上实验所覆盖的压力范围内，D 和 u 的数据显示了很好的线性关系，拟合后如图 2 中实线所示，可以表示为

$$D=3.74(\pm 0.22)+1.49(\pm 0.05)u \tag{6}$$

值得一提的是，计入 68 GPa 以下的实验点后，对 D-u 关系拟合带来的影响小于 0.2%。

3 讨 论

3.1 钙钛矿型$(Mg,Fe)SiO_3$的相稳定性

$(Mg,Fe)SiO_3$ 钙钛矿在下地幔条件下是否存在相变，是一个受到广泛研究并且存在争议的问题[10-13,24]。曾有一些激光加热的金刚石压砧实验认为，在下地幔深部条件下，钙钛矿型$(Mg,Fe)SiO_3$会分解为(Mg,Fe)O(Mw)和 SiO_2(St)的混合物[10-11]。为此，基于同一压力下各组分比容及比内能的可加性，用叠加原理[25]计算了$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})O$(Mw)和 SiO_2(St)混合物的 Hugoniot 线，计算中使用的参数来自文献[24,26]。通过和钙钛矿型$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$的实验数据进行比较，来分析(Mg,Fe)$SiO_3$ 分解为(Mg,Fe)O(Mw)和 SiO_2(St)的可能性 。

计算时，$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})O$(Mw)和 SiO_2(St) 混合体系中两组分的摩尔比为 1∶1，计算所用参数及计算得到的其混合物的 Hugoniot 参数列入表 2。我们发现，计算得到的此混合体系的 D-u 线(见图 2 中的虚线)和实验数据差距甚远，而其 Hugoniot 压力-密度曲线(见图 3 中的虚线)比我们的数据和先前 McQueen 等人[15]的结果略低。比较结果清楚地表明，实验得到的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ Hugoniot线和$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})O$(Mw)+SiO_2(St)混合物 Hugoniot 线明显不一致。因此，可以排除在高达 140 GPa 压力下钙钛矿型$(Mg,Fe)SiO_3$分解为氧化物的可能性。而且，最近的声速测量也表明，在 140 GPa 下似乎没有相变发生[27]。

表 2 方镁石与斯石英及计算得到的其混合物的 Hugoniot 参数

Table 2 Hugoniot parameters of MgO, SiO_2 and the assemblage of them

Material	c_0	λ	ρ_0/(g/cm³)
SiO_2	8.58	1.25	4.29
MgO	6.83	1.29	3.58
MgO+SiO_2	4.97	1.32	3.98

另外，在高压相区，尤其是在 88～120 GPa 压力范围内，实验数据略微有些分散，这一方面可认为是由各个样品初始密度不均匀引起的，当然，也不否认可能存在着某种相变。特别是 Badro 等[28]

研究了($Mg_{0.9}$,$Fe_{0.1}$)SiO_3 中的 Fe^{2+} 的自旋磁矩,认为在 70～120 GPa 内,存在着铁由高自旋态(HS)向低自旋态(LS)转变的现象。这种转变将引起体积变化,从而造成一定的密度跳变。故我们得到的高压相区内的数据分散,可能是由于铁电子发生了从高自旋(HS)向低自旋(LS)的相变而引起的。

3.2　钙钛矿型($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的 Grüneisen 参数

高温高压下的 Grüneisen 参数(γ)值的确定对准确描述钙钛矿型($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的热状态方程非常关键。从 Grüneisen 参数的定义 $\gamma(V)=V(\partial p/\partial E)_V$ 出发,其中 E 是内能,由不同孔隙度的 3 组 Hugoniot 数据(本实验、文献[15]和文献[18])计算了($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 钙钛矿的 Grüneisen 参数 γ。通过对本实验的 Hugoniot 数据与 McQueen 等人[15] 的数据进行比较,计算得到了一套 Grüneisen 参数 γ(图 4 中的实心方形);同样,也通过比较本工作的 Hugoniot 数据与 Watt 和 Ahrens[18]的数据,获得了另一套 Grüneisen 参数 γ(图 4 中的实心圆)。这些 γ 值列于图 4,可以看出 γ 是 ρ_0/ρ 的函数。在计算时考虑了不同初始样品中的 Fe 与(Fe+Mg)比例的差异。计算数据均显示了 $\ln\gamma$ 和 $\ln(\rho_0/\rho)$ 之间的线性关系,把数据用最小二乘法以 $\gamma=\gamma_0(\rho_0/\rho)^q$ 形式拟合,得到($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 钙钛矿的 $\gamma_0=1.82(2)$,$q=1.64(1)$,这里取 $\rho_0=4.19$ g/cm^3。

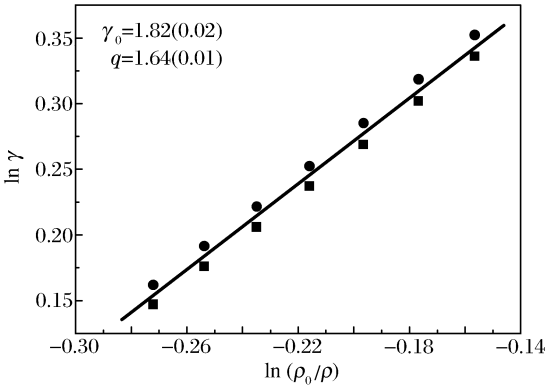


图 4　($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 钙钛矿的 $\ln\gamma$ 和 $\ln(\rho/\rho_0)$的关系曲线

Fig. 4　The $\ln\gamma$ versus $\ln(\rho/\rho_0)$ plot of ($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3-perovskites

得到的 $\gamma_0=1.82$ 比通常给出的钙钛矿型 $MgSiO_3$ 的值 1.4 要略大,这可能是由于含铁的钙钛矿的 γ 值比纯钙钛矿的 γ 值要高的缘故[29]。但是,我们的数据 $\gamma_0=1.82$ 和 $q=1.64$ 是独立地从冲击波数据的拟合中得到的,并且刚好处于已报道的 γ_0、q 的合理范围(γ_0 值在 1.3 到 2.2 之间,而 q 值在 1 到 2.5 之间[30-31])。值得提及的是,本研究得到的($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的 Grüneisen 参数 γ 值,是由沿 Hugoniot 线并同时满足高温高压条件的实验数据直接导出的。

3.3　钙钛矿的零压体积模量 K_{0S} 及其对压力的一阶偏导 K'_{0S}

通过三阶欧拉有限应变(Birch-Murnaghan)状态方程,由冲击波数据可以导出零压等熵体积模量(K_{0S})及其对压力的偏导数(K'_{0S})。在 Mie-Grüneisen 方程和欧拉有限应变理论[32-34] 中,归一化压力 F'_{HS} 可以表示为欧拉应变 f 的函数

$$F'_{HS}=K_{0S}\left[1-\frac{3}{2}(4-K'_{0S})f_{3H}+\cdots\right] \tag{7}$$

式中

$$f_{3H}=f[1+(2-\gamma)f]\Big/\left[1+\left(2-\frac{3\gamma}{2}\right)f\right] \tag{8}$$

$$f=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{2/3}-1\right] \tag{9}$$

对于发生相变的材料,F'_{HS} 还包含了相变的贡献项 F_{tr}

$$F'_{HS}=F_{HS}+F_{tr} \tag{10}$$

式中

$$F_{HS}=p_H\left\{1-\frac{\gamma}{2}[\alpha(1+2f)^{3/2}-1]\right\}\Big/\left\{3f\left[1+\left(2-\frac{3}{2}\gamma\right)f\right](1+2f)^{3/2}\right\} \tag{11}$$

$$F_{tr}=\frac{\gamma(E_{tr}/V_0)}{3f\left[1+\left(2-\frac{3}{2}\gamma\right)f\right]} \tag{12}$$

式中：p_H、α、E_{tr}和 γ 分别是冲击压力、孔隙度、相变能和 Grüneisen 参数。从本实验的冲击波数据计算了 F'_{HS}和 f_{3H}。在计算中，相变对归一化压力的贡献项通常很小而略去不考虑[33,35]。计算得到的归一化压力与应变的关系如图 5 所示。使用本文上面给出的 γ 以及取 $\rho_0=4.19$ g/cm^3，对图 5 中数据点进行最小二乘法线性拟合，得到 $K_{0S}=259.6(9)$GPa 和它对压力的一阶偏导数 $K'_{0S}=4.20(5)$。这一数据和前人从冲击波实验数据[18]以及静高压实验数据[2,6,9]导出的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$的 K_{0S}和 K'_{0S}值基本一致。

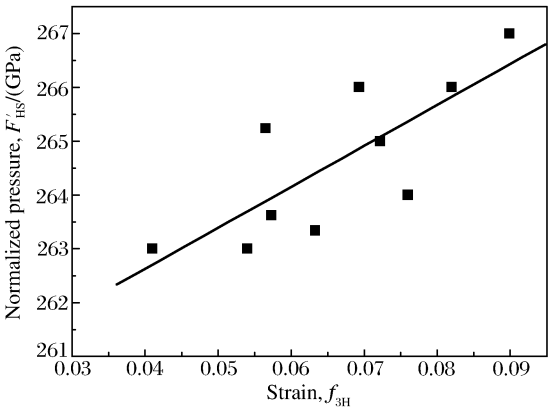


图 5 $\rho_0=4.19$ g/cm^3 的钙钛型顽火辉石的归一化压力 F'_{HS}和归一化应变 f_{3H}的关系曲线（f_{3H}和 F'_{HS}值（实心正方形）分别通过(3)式和(5)式由实验数据计算得到，线性拟合（实线）得到 $K_{0S}=259.6(9)$GPa 和 $K'_{0S}=4.20(5)$）

Fig. 5 The normalized pressure F'_{HS} versus normalized strain f_{3H} plot for $(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$-perovskite with $\rho_0=4.19$ g/cm^3 (The f_{3H} and F'_{HS} values(solid squares) were calculated from the experimental data using Eqs. (3) and (5) respectively. The linear fit(solid line) yields $K_{0S}=259.6(9)$GPa and $K'_{0S}=4.20(5)$

3.4 $(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 钙钛矿的热状态方程

下地幔候选矿物的热状态方程（p-V-T 状态方程）对通过与 PREM 的对比来限定下地幔的矿物学组成和热状态非常关键。下面给出由实验数据确定的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 钙钛矿的热状态方程。

固体的 p-V-T 状态方程可以表示为

$$p(V,T)=p(V,T_0)+\Delta p_{th}(V,T) \tag{13}$$

式中：$p(V,T_0)$指的是在某一参考温度 T_0 下的压力（等温压缩线），若 $T_0=0$ K，则 $p(V,T_0)$为冷压线。T_0 通常取为 300 K，而 Δp_{th}是热压部分（在恒定体积下由温度变化而产生的压力）。(13)式中的等温状态方程（等温压缩线）$p(V,T_0)$可由 Birch-Murnaghan 方程来描述。热压项 Δp_{th}可由晶格动力学方法获得，或由热力学方法获得。忽略电子贡献项，固体热能 E_{th}可由晶格动力学的德拜模型给出[36]

$$E_{th}=\left[\frac{9nRT}{(\theta/T)^3}\right]\int_0^{\theta/T}\frac{\xi^3}{e^{\xi}-1}d\xi \tag{14}$$

$$\theta=\theta_0\exp[(\gamma_0-\gamma)/q] \tag{15}$$

式中：n 是每个分子中的原子个数，R 是气体常数，而 θ 是德拜温度。

由 Mie-Grüneisen 方程，不同温度下的热压关系可以表示为[37]

$$p_{th}(V,T)-p_{th}(V,T_0)=[\gamma(V)/V][E_{th}(V,T)-E_{th}(V,T_0)] \tag{16}$$

式中：下标“0”表示 300 K 等温线，γ 为 Grüneisen 参数，假定 γ 与温度无关，而只是体积的函数，γ 一般表示为 $\gamma=\gamma_0(V/V_0)^q$。

由本工作冲击压缩实验得到的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 钙钛矿的热状态方程参数为 $\rho_0=4.19$ g/cm^3，$K_{0S}=259.6$ GPa，$K'_{0S}=4.20$，$\gamma_0=1.82$ 和 $q=1.64$。为了检验本工作得到的热状态方程的可靠性，在德拜温度为 $\theta_0=1\,094$ K[38]时，把本工作的热状态方程计算结果与静高压实验测量结果做了比较，发现两者非常一致，见图 6。这说明动高压数据和静高压数据之间具有很好的一致性，也说明由本实验得到的热状态方程参数具有很高的可靠性。

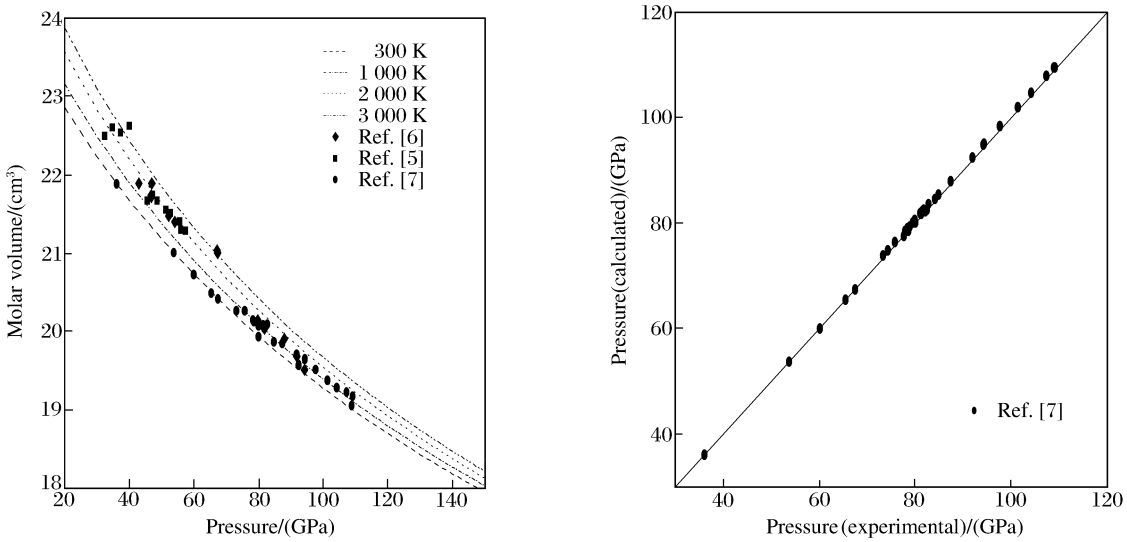


图 6　热状态方程计算结果和静高压实验结果的对比

((a) 300、1 000、2 000 和 3 000 K 温度下计算的等温线和实验结果的对比

(b) 不同的体积和温度下热状态方程计算的压力值与对应静高压实验压力的对比)

Fig. 6　The comparison of the calculated results of thermal EOS with static high-pressure experiments

((a) The comparison of experimental results with the calculated isothermal at the temperature of 300, 1 000, 2 000, and 3 000 K

(b) The comparison of calculated pressures in various volume and temperature conditions using thermal EOS with the pressures induced by static compressional experiments)

4　地球物理意义

将本实验得到的$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 钙钛矿的密度-压力数据和下地幔 PREM 模型的密度剖面进行对比,据此来考察下地幔是否主要包含钙钛矿型硅酸盐。下地幔 PREM 模型的密度分布在图 3 中,以实曲线表示,便于和实验数据进行比较。初步看来,在地幔中部到地幔底部(深度从 1 700～2 900 km),本工作的 Hugoniot 数据比 PREM 的密度低了 1.5%～2%。但是,还应当考虑到,在同一压力下冲击温度和下地幔温度之间存在着差异。为了更清楚地进行分析和讨论,在图 7 中单独给出了下地幔 PREM 模型的密度-深度剖面和经过温度修正后的钙钛矿$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 的冲击压缩密度的对比。

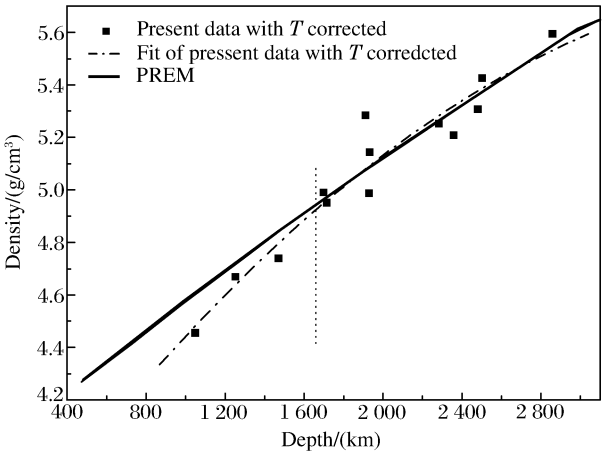


图 7　下地幔 PREM 模型的密度-深度剖面和经过温度修正后的钙钛矿$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 的冲击压缩密度的对比

Fig. 7　Comparison of the density versus depth profile of PREM with present experimental data of $(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ after corrected of temperature

在下地幔底部,其温度范围估计为 2 450～3 160 K[39-41],而对应的冲击压缩状态的 Hugoniot 温度大概比下地幔底部的估计温度高(2 500±800)K。我们对这个温度差异引起的密度变化进行了修正,发现修正后$(Mg_{0.92},Fe_{0.08})SiO_3$ 的冲击压缩密度和 PREM 模型给出的下地幔中部至底部的密度非常吻合,见图 7 中竖直虚线的右

侧部分。然而,在下地幔中部至顶部(深度从 670～1 700 km),修正后的($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 的冲击压缩实验密度仍比 PREM 模型给出的密度小 1%左右,见图 7 中竖直虚线的左侧部分。究其原因,一方面是由于在这个压力范围内,($Mg_{0.92}$,$Fe_{0.08}$)SiO_3 以混合相的方式存在,并不是纯的钙钛矿;另一方面,冲击压缩实验的 Hugoniot 温度和估计的地幔温度之间的差异在顶部至地幔中部比较小,导致了这部分的密度修正较小。

对钙钛矿而言,由于(Mg,Fe)SiO_3 的相变,导致测量的 Hugoniot 密度的不确定度相对较大(约 1%)。若把实验的不确定度考虑进去,组分为(Mg_{1-x},Fe_x)SiO_3($x\approx0.1$)的纯钙钛矿模型就可以合理解释 PREM 模型的密度剖面,特别是在下地幔的下半部(深度 1 700～2 900 km),经过温度修正后的冲击压缩密度与 PREM 密度几乎完全重合。因此,我们认为,整个下地幔的主要组分就是(Mg_{1-x},Fe_x)SiO_3($x\approx0.1$)的钙钛矿,之所以在下地幔上半部压力范围内,实验得到的密度比 PREM 密度略低,是因为实验中在约 70 GPa(刚好对应下地幔约 1 700 km 深度)以下的数据处于混合相区内,可能仍然包含小部分顽火辉石低压相的贡献。若使用预先合成的钙钛矿作为冲击波实验中的初始样品,将可以大大改进钙钛矿 Hugoniot 密度的测量精度,从而提供对下地幔化学组分和矿物组成更好的限定。

References:

[1] Knittle E, Jeanloz R. Synthesis and Equation of State of (Mg, Fe)SiO_3 Perovskite to over 100 Gigapascals [J]. Science, 1987, 235: 668-670.

[2] Mao H K, Hemley R J, Fei Y, et al. Effect of Pressure, Temperature, and Composition on Lattice Parameters and Density of (Fe, Mg)SiO_3-Perovskites to 30 GPa [J]. J Geophys Res, 1991, 96: 8069-8079.

[3] Wang Y, Weidner D J, Liebermann R C, et al. *p-V-T* Equation of State of (Mg, Fe)SiO_3 Perovskite: Constraints on Composition of the Lower Mantle [J]. Phys Earth Planet Inter, 1994, 83: 13-40.

[4] Funamori N, Yagi T, Utsumi W, et al. Thermoelastic Properties of $MgSiO_3$ Perovskite Determined by in situ X-Ray Observations up to 30 GPa and 2 000 K [J]. J Geophys Res, 1996, 101: 8257-8269.

[5] Fiquet G, Andrault D, Dewaele A, et al. *p-V-T* Equation of State of $MgSiO_3$ Perovskite [J]. Phys Earth Planet Inter, 1998, 105: 21-31.

[6] Fiquet G, Dewaele A, Andrault D, et al. Thermolastic Properties and Crystal Structure of $MgSiO_3$ Perovskite at Lower Mantle Pressure and Temperature Conditions [J]. Geophys Res Lett, 2000, 27(1): 21-24.

[7] Saxena S K, Dubrovinsky L S, Tutti F, et al. Equation of State of $MgSiO_3$ with the Perovskite Structure Based on Experimental Measurement [J]. Am Mineral, 1999, 84: 226-232.

[8] Zhang J, Weidner D J. Thermal Equation of State of Aluminium-Enriched Silicate Perovskite [J]. Science, 1999, 284: 782-784.

[9] Andrault D, Bolfan-Casanova N, Guignot N. Equation of State of Lower Mantle (Al, Fe)-$MgSiO_3$ Perovskite [J]. Earth Planet Sci Lett, 2001, 193: 501-508.

[10] Meade C, Mao H K, Hu J Z. High-Temperature Phase Transition and Dissociation of (Mg, Fe)SiO_3 Perovskite at Lower Mantle Pressure [J]. Science, 1995, 268: 1743-1745.

[11] Saxena S K, Dubrovinsky L S, Lazor P, et al. Stability of Perovskite $MgSiO_3$ in the Earth's Mantle [J]. Science, 1996, 274: 1357-1359.

[12] Serghiou G, Zerr A, Boehler R. (Mg, Fe)SiO_3-Perovskite Stability under Lower Mantle Conditions [J]. Science, 1998, 280: 2093-2095.

[13] Shim S H, Duffy T J, Shen G Y. Stability and Structure of $MgSiO_3$ Perovskite to 2 300-Kilometer Depth in the Earth's Mantle [J]. Science, 2001, 293: 2437-2440.

[14] Trunin R F, Gon'shakova V I, Simakov G V, et al. A Study of Rock under the High Pressures and Temperatures Created by Shock Compression [J]. Izv Acad Sci USSR Phys Solid Earth, Engl Trans, 1965, 8: 579-586.

[15] McQueen R G, Marsh S P, Fritz J N. Hugoniot Equation of State of Twelve Rocks [J]. J Geophys Res, 1967, 72 (20), 4999-5036.

[16] Simakov G V, Trunin R F. On the Existance of the Overdense Perovskite Structures in Magnesium Silicates under Conditions of High Pressure [J]. Izv Acad Sci USSR Phys Solid Earth, Engl Trans, 1973, 9: 603-604.

[17] Jeanloz R, Ahrens T J. Pyroxenes and Olivines: Structural Implications of Shock Wave Data for High-Pressure Phases [A]//Manghnani M H, Akimoto S. High-Pressure Research: Applications in Geophysics [C]. Washington D C: American Geophysical Union, 1977: 439-461.

[18] Watt J P, Ahrens T J. Shock Wave Equation of State of Enstatite [J]. J Geophys Res, 1986, 91(B7): 7495-7503.

[19] Huo H, Gong Z Zh, Jing F Q. High Pressure Phase of Enstatite and Its Geophysical Implication [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 12(2): 132-138. (in Chinese)
霍　卉, 龚自正, 经福谦. 高压下顽火辉石的相态及其在地球物理中的应用 [J]. 高压物理学报, 1999, 12 (2): 132-138.

[20] Jing F Q. Introduction to Experiment Equation of State (2nd ed) [M]. Beijing: Science Press, 1999: 328-340. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引 (第 2 版) [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 328-340.

[21] Mitchell A C, Nellis W J. Shock Compression of Aluminum, Copper, and Tantalum [J]. J Appl Phys, 1981, 52: 3363-3374.

[22] Miller G H, Stolper E M, Ahrens T J. Equation of State of a Molten Komatiite: 1. Shock Wave Compression to 36 GPa [J]. J Geophys Res, 1991, 96(B7): 11, 831-11, 848.

[23] Akins J A, Luo S-N, Asimow P D, et al., Shock-Induced Melting of $MgSiO_3$ Perovskite and Implications for Melts in Earth's Lowermost Mantle [J]. Geophys Res Lett, 2004, 31: L14612.

[24] Luo S N, Mosenfelder J L, Asimov P D, et al. Direct Shock Wave Loading of Stishovite to 235 GPa: Implications for Perovskite Stability Relative to an Oxide Assemblage at Lower Mantle Conditions [J]. Geophys Res Lett, 2002, 29 (14): 1691-1694.

[25] McQueen R G. Shock Waves in Condensed Media: Their Properties and the Equation of State of Materials Derived from Them [A]//Eliezer S, Ricci R A. High-Pressure Equations of State: Theory and Applications [C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company, 1991: 101-216.

[26] Fei Y. Effects of Temperature and Composition on the Bulk Modulus of (Mg, Fe)O [J]. Am Mineral, 1999, 84: 272-276.

[27] Gong Z Zh, Xie H S, Jing F Q, et al. High-Pressure Sound Velocity of Perovskite-Enstatite and Possible Composition of Earth's Lower Mantle [J]. Chin Phys Lett, 1999, 16(9): 695-697.

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

[29] Anderson O L. Thermoelastic Properties of $MgSiO_3$ Perovskite Using Debye Approach [J]. Am Mineral, 1998, 83: 23-35.

[30] Anderson O L, Masuda K, Isaak D G. Limits on the Value of T and γ for $MgSiO_3$ Perovskite [J]. Phys Earth Planet Inter, 1996, 98: 31-46.

[31] Marton F C, Ita J, Cohen R E. Pressure-Volue-Temperature Equation of State of $MgSiO_3$ Perovskite from Molecular Dynamics and Constraints on Lower Mantle Composition [J]. J Geophys Res, 2001, 106(B5): 8615-8627.

[32] Heinz D L, Jeanloz R. The Equation of State of the Gold Calibration Standard [J]. J Appl Phys, 1984, 55: 885-893.

[33] Ahrens T J, Jeanloz R. Pyrite: Shock Compression, Isentropic Release, and Composition of the Earth's Core [J]. J Geophys Res, 1987, 92(B10): 10363-10375.

[34] Jeanloz R. Shock Wave Equation of State and Finite Strain Theory [J]. J Geophys Res, 1989, 94(B5): 5873-5886.

[35] Tyburczy, J A, Duffy T S, Ahrens T J, et al. Shock Wave Equation of State of Serpentine to 150 GPa: Implications for the Occurrence of Water in the Earth's Lower Mantle [J]. J Geophys Res, 1991, 96(B11): 18011-18027.

[36] Debye P. Zur Theories Der Spezifischen Warmen [J]. Ann Phys, 1912, 39: 789-839.

[37] Gruneisen E. The State of a Solid Body [J]. Hanb Phys, 1926, 10: 1-52.

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

[39] Stacey F D. A Thermal Model of the Earth [J]. Phys Earth Planet Inter, 1977, 15: 341-348.

[40] Brown J M, Shankland T J. Thermodynamic Parameters in the Earth as Determined from Seismic Profiles [J]. Geophys J R Astron Soc, 1981, 66: 579-596.

[41] Jeanloz R, Morris S. Temperature Distribution in the Crust and Mantle [J]. Ann Rev Erath Planet Sci, 1986, 14: 377-415.

Equation of State and Phase Transition of $(Mg_{0.92}, Fe_{0.08})SiO_3$ Enstatite under Shock Compression and Its Geophysical Implications

YANG Jin-Ke[1], GONG Zi-Zheng[1,2], DENG Li-Wei[1,3],
ZHANG Li[1,3], FEI Ying-Wei[3],

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

Abstract: We performed shock wave experiments on a natural pyroxene with chemical composition close to $(Mg_{0.92}, Fe_{0.08})SiO_3$ and initial density of 3.06 g/cm^3 at pressures between 48 and 140 GPa, using impedance-match method and electrical probe technique. Considering McQueen et. al. data, it is obvious that $(Mg_{0.92}, Fe_{0.08})SiO_3$ goes through three phase regions in the procedure of shock compression: Low-pressure phase region (LPR), mixed phase region (MPR), and high-pressure phase region (HPR), corresponding to the pressure 0～40 GPa, 40～67 GPa and 68～140 GPa, respectively. In low-pressure phase region, the relationship between shock wave velocity D and particle velocity u was expressed by McQueen et. al. data. Then in high-pressure phase region (at pressures between 68 to 140 GPa), it can be described linearly from our experiment data. The calculated D-u relationship for the assemblage of $(Mg_{0.92}, Fe_{0.08})O$(Mw)$+SiO_2$(St) is significantly different from the experimental data, excluding the possibility of chemical decomposition of perovskite to oxides during the shock compression. The Grüneisen parameter γ can be obtained by fitting the experimental data. Using the third-order Birch-Murnaghan finite strain equation of state, the shock experimental data yield a zero-pressure bulk modulus $K_{0S} = 259.6(9)$ GPa and its pressure derivative $K'_{0S} = 4.20(5)$, with $\rho_0 = 4.19$ g/cm^3. A comparison of the experimental Hugoniot densities of perovskite with the PREM density profile prefers a perovskite-dominant lower mantle model.

Key words: $(Mg_{0.92}, Fe_{0.08})SiO_3$-perovskite; shock compression; equation of state; phase stability; lower mantle