

高温高压条件下天然含 Cr 尖晶石的原位 X 衍射

马麦宁^{1,2} 刘 景¹ 周文戈³ 李延春¹ 李晓东¹

1(中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2(中国科学院研究生院 北京 100049)

3(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

摘要 对天然含 Cr 尖晶石,在 $T=300\text{—}603\text{ K}$, $P=0\text{—}12.82\text{ GPa}$ 条件下,在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室高压站,利用外加温金刚石压腔装置(DAC),进行了能量色散 X 射线粉末衍射(EDXD)原位测量,获得了天然含 Cr 尖晶石随压力和温度变化的衍射图谱。通过指标化公式对衍射图谱进行分析,得到了尖晶石的晶胞参数及其随压力、温度的变化,进而利用 Murnaghan 方程得到 P - V 状态方程和体积模量、压缩系数及热膨胀系数等。

关键词 尖晶石,金刚石压腔装置,同步辐射,能量色散 X 射线粉末衍射

中图分类号 O521⁺.2, O522⁺.2, O766⁺.4

目前高温高压下的原位测量已经被广泛地应用到地幔和地核条件下的地球物质研究。尖晶石(Sp)是一种非常重要的造岩矿物,它与地幔中最主要的矿物——橄榄石的形成有着密切的关系。已有的研究表明:橄榄石在高压下会向尖晶石结构转变,即 γ -Ol;而在低压下则变成一种畸变的尖晶石相,即 β -Ol。橄榄石 α 相 $\rightarrow$ β 相的相变,被认为是 410 km 地震波速不连续的主要原因。而 γ 相到钙钛矿—方镁铁矿相的转变与 660 km 地震间断面有关^[1-4]。因此对天然尖晶石在高温高压下的物性参数及状态方程等的研究有着非常重要的地球动力学意义。虽然近年来 Irifune 等^[5]、Levy 等^[6]对人造尖晶石 MgAl_2O_4 和 MgFe_2O_4 等进行了相变和状态方程的研究,但是对天然含 Cr 尖晶石的研究却鲜有报道。

1 实验样品

实验样品采自河北大麻坪玄武岩包体中的二辉橄榄岩,为天然的含 Cr 尖晶石,是等轴晶系矿物。主要结构为氧离子作立方最紧密堆积(立方面心格子 fcc);二价阳离子充填其四面体空隙,为四配位;三价阳离子充填其八面体空隙,为六配位^[7]。

表 1 为用电子探针分析天然含 Cr 尖晶石的结果,由中国科学院地球化学研究所电子探针分析室测试。由此得到该样品的化学式为:

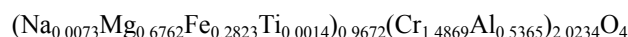


表 1 天然含 Cr 尖晶石的电子探针分析结果

Table 1 The electron probe analysis of natural Chromium-bearing spinel (%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	总计 Total
0	0.06	14.51	59.95	14.46	0	0	10.7	0.12	0	99.86

2 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。所用实验装置为夹板式外加温(External heating)金刚石压腔装置(Diamond anvil cell, DAC),如图 1 所示。实验前将样品研磨成粉末,与标压样品 Pt 一同装到已预压且打好孔的 T301 垫片中,其中样品孔直径为 280 μm ,预压垫片厚 75 μm ,传压介质为甲醇+乙醇+水(按 16:4:1 比例混合)。金刚石压砧的砧面直径为 500 μm ,在金刚石压砧周围套上一个用直径 0.3 mm 的 NiCr 丝缠绕的小炉子(电阻 $R=20\ \Omega$)作为加热器,用 NiCr-NiSi 热电偶来测量实验温度。带有 PID 智能调节系统的 XM808 温控仪进行温度控制。实验中压力是用内六角扳手动加压。

中国科学院知识创新项目(KJCX2-SW-NO3)、国家自然科学基金项目(40304005)和基金重大项目(10299040)共同资助

第一作者:马麦宁,男,1972 年 11 月出生,2002 年 7 月于中国科学院地质与地球物理研究所获得博士学位,2004 年 7 月中国科学院高能物理研究所博士后出站,主要研究方向为高温高压下地球材料的物理性质

收稿日期:2004-07-04,修回日期:2004-11-12

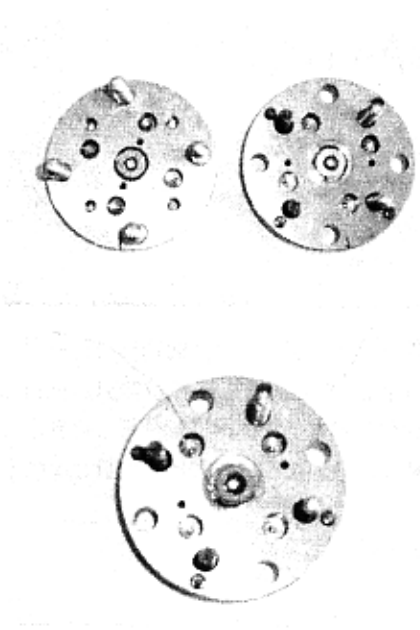


图 1 外加温 DAC 装置

Fig.1 External heating diamond anvil cell

3 实验方法与原理

实验是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方程:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

式中 λ (单位: $\text{\AA}$) 是入射光波长, d (单位: $\text{\AA}$) 是晶面间距, 2θ 是衍射角。对于能量色散 X 射线衍射法,布拉格方程可以以能量的方式表达为:

$$Ed = 6.1993 / \sin \theta$$

式中 E (单位: keV) 是入射光子能量。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^[8]。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,流强 55—110 mA,每个压力/温度点采谱时间 600 s。

4 实验结果

图 2 是实验得到的天然含 Cr 尖晶石在 $T = 300 \text{ K}$ 条件下的衍射图谱随压力的变化,图 3 是 $P = 12.82\text{—}14.78 \text{ GPa}$ 条件下的衍射图谱随温度的变化。

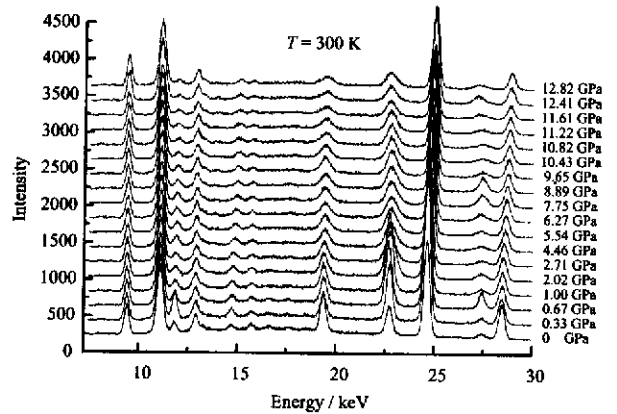


图 2 尖晶石样品在不同压力下的衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern versus pressure for the spinel sample

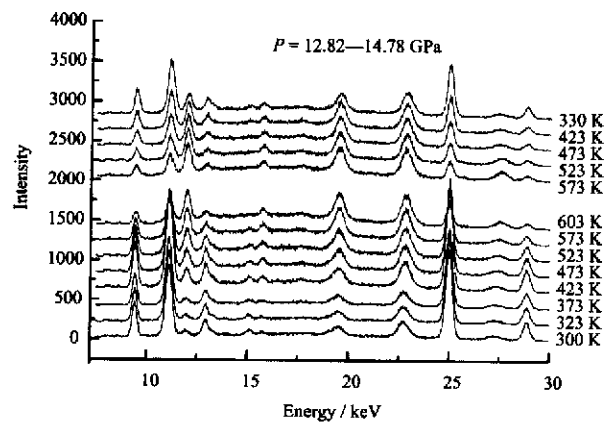


图 3 尖晶石样品在不同温度下的衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern versus temperature for the spinel sample

5 分析讨论

由于尖晶石为等轴晶系矿物,所以根据衍射图谱指标化公式,可以很方便地得到不同压力和不同温度下的晶胞参数,见表 2、表 3。

根据 Murnaghan 等温状态方程^[2]:

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

取 $K'_T(0) = 4$, 根据表 2 中体积随压力的变化作图 (如图 4), 可得到含 Cr 尖晶石的状态方程:

$$P = \frac{K_T(0)}{K'_T(0)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_T(0)} - 1 \right] = \frac{369}{4} \times \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^4 - 1 \right] \approx 92 \times \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^4 - 1 \right]$$

体积模量: $K_T(0) = 369 \text{ GPa}$

而压缩系数： $\kappa = \frac{1}{K_T(0)} = 2.713 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$

由于加温时热压效应的影响，表 3 中晶胞体积随温度的变化并不是等压的，所以要得到热膨胀系数就需要根据上面的压缩系数进行校正，校正后的体积见表 3 中最后一列。

表 2 不同压力下含 Cr 尖晶石的晶胞参数

Table 2 Cell parameters versus pressure for spinel				
编号 No	温度 T/K	压力 P/GPa	晶胞参数 a/Å	晶胞体积 V/Å ³
Sp_01	300	0	8.16097	543.53139
Sp_02	300	0.33	8.16097	543.53139
Sp_03	300	0.67	8.16097	542.15652
Sp_04	300	1.00	8.15408	540.78629
Sp_05	300	2.02	8.14720	539.42066
Sp_06	300	2.71	8.14034	538.05964
Sp_07	300	4.46	8.13349	535.35129
Sp_08	300	5.54	8.11982	532.66109
Sp_09	300	6.27	8.10619	532.66109
Sp_10	300	7.75	8.10619	531.32274
Sp_11	300	8.89	8.09940	531.32274
Sp_12	300	9.65	8.09940	529.98888
Sp_13	300	10.43	8.09262	528.65948
Sp_14	300	10.82	8.08584	527.33452
Sp_15	300	11.22	8.07908	528.65948
Sp_16	300	11.61	8.08584	527.33452
Sp_17	300	12.41	8.07233	526.01398
Sp_18	300	12.82	8.07233	526.01398

表 3 不同温度下含 Cr 尖晶石的晶胞参数

Table 3 Cell parameters versus temperature for spinel					
编号 No	温度 T/K	压力 P/GPa	晶胞参数 a/Å	晶胞体积 V/Å ³	校正后体积 (P = 12.82 GPa) V/Å ³
Sp_19	323	12.96	8.07233	526.01398	526.08663
Sp_20	373	13.29	8.07233	526.01398	526.49863
Sp_21	423	13.61	8.06896	525.35536	526.23800
Sp_22	473	13.94	8.06896	525.35536	526.64684
Sp_23	523	14.26	8.06896	525.35536	527.04178
Sp_24	573	14.59	8.06896	525.35536	527.44751
Sp_25	603	14.78	8.06896	525.35536	527.68041

根据热膨胀系数的定义： $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

而实际实验得到的体积可以表示为^[9]：

$$V(T) = V_{T_0} \exp \left[\int_{T_0}^T \alpha(T) dT \right]$$

如果假定热膨胀系数 α 与温度无关，即 $\alpha(T) = \alpha_0$ ，则有： $V(T) = V_{T_0} \exp[\alpha_0(T - T_0)]$

从而得到热膨胀系数： $\alpha_0 = \frac{\ln(V/V_0)}{T - T_0}$

根据校正后的体积随温度的变化作图（图 5），就可得到 $P = 12.82 \text{ GPa}$ 下天然含 Cr 尖晶石的热膨胀系数： $\alpha_0 = 1.004 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

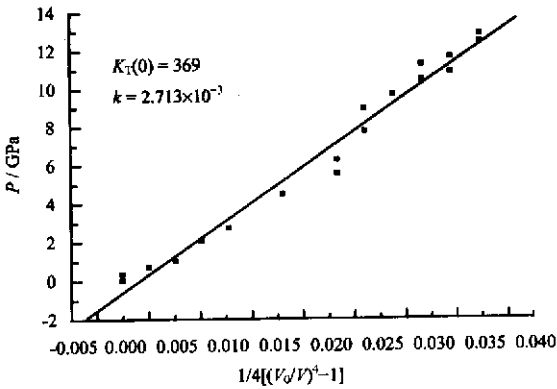


图 4 天然含 Cr 尖晶石的 P-V 状态方程

Fig.4 P-V state equation of natural chromium-bearing spinel

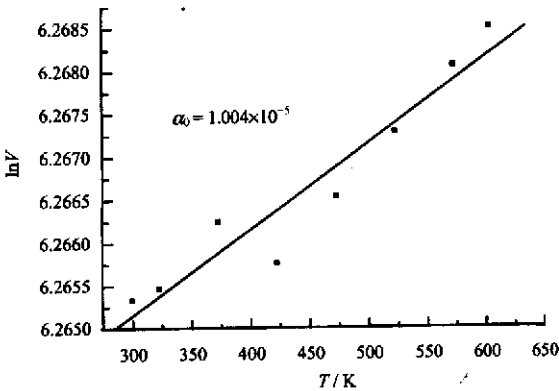


图 5 天然含 Cr 尖晶石的热膨胀系数

Fig.5 Thermal expansion coefficient of natural chromium-bearing spinel

与前人的研究结果^[6, 9]相比，本次实验得到的尖晶石的体积模量明显偏大，究其原因，主要有两点：一是实验所用尖晶石为天然含 Cr 尖晶石，Cr 的含量非常高（见表 1），其在晶体中代替了部分 Al 的位置，而 Cr 的原子量约为 Al 的两倍，从而使得尖晶石更难于压缩；二是所用外加温 DAC 装置为刚刚试制成功的夹板式装置，其整体结构布局、所用材料等都存在不足，样品室中的压力也为非静水压。另外，加温过程中温度波动较大，也会给实验结果带来一定的误差。所有这些我们将在以后的实验中做进一步改进和提高。

致谢 非常感谢中国科学院地球化学研究所谢鸿森研究员、物理所车荣铎研究员、广州地球化学研究

所肖万生副研究员, 以及中国地震局分析预报中心杜建国研究员、北京大学郑海飞教授在实验及论文的完成中提供的指导和帮助!

参考文献

- 1 安德森 D L. 地球的理论. 北京: 地震出版社, 1993
Anderson D L. The theory of the Earth. Beijing: Seismological Press. 1993
- 2 谢鸿森. 地球深部物质科学导论. 北京: 科学出版社, 1997
XIE Hongsen. Materials Science of the Earth's Interior. Beijing: Science Press. 1997
- 3 Boehler R. Review of Geophysics, 2000, **38**(2): 221—245
- 4 Li Baosheng, Liebermann R C, Weidner D J. Journal of Geophysical Research, 2001, **106**(B12): 30575—30591
- 5 Irifune T, Naka H, Sanehira T, *et al.* Physics and Chemistry of Minerals, 2002, **29**, 645—654
- 6 Levy D, Diella V, Dapiaggi M, *et al.* Physics and Chemistry of Minerals, 2004, **31**: 122—129
- 7 佐尔泰 T, 斯托特 J H. 矿物学原理. 北京: 地质出版社, 1992
Zoltai T, Stout J H. Mineralogy Concept and Principles. Beijing: Geological Publishing House. 1992
- 8 刘景, 赵菁, 车荣钰, 等. 高压物理学报, 2000, **14**(4): 247—252
LIU Jing, ZHAO Jing, CHE Rongzheng, *et al.* Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, **14**(4): 247—252
- 9 Fei Yingwei. Thermal expansion, Mineral Physics and Crystallography: A handbook of physical constants, American Geophysical Union, Washington, DC, Reference Shelf 2, 1995

In situ X-ray diffraction of natural chromium-bearing spinel under high pressure and high temperature conditions

MA Maining^{1,2} LIU Jing¹ ZHOU Wenge³ LI Yanchun¹ LI Xiaodong¹

¹ (Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

² (Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

³ (Institute of geochemistry, the Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract Energy dispersive X-ray powder diffraction (EDXD) of natural chromium-bearing spinel collected from Damapin using synchrotron radiation has been in situ measured under high pressure (0—12.82 GPa) and high temperature (300—603 K) conditions. Based on Murnaghan equation, the state equation of natural chromium-bearing spinel was deduced, the bulk modulus $K_T(0) = 369$ GPa and compression coefficient $K = 2.713 \times 10^{-3}$ / GPa were obtained. In addition, the thermal expansion of spinel was discussed, and a thermal expansion coefficient of $\alpha = 1.004 \times 10^{-5}$ /K was calculated.

Key words Spinel, Diamond anvil cell, Synchrotron radiation, Energy dispersive X-ray powder diffraction

CLC O521⁺.2, O522⁺.2, O766⁺.4