

文章编号: 1000-5773(2008)03-0305-04

# 镁铝石榴子石的高压 X 射线衍射研究\*

马艳梅<sup>1,2</sup>, 彭 刚<sup>1</sup>, 李 敏<sup>1</sup>, 李雪飞<sup>1</sup>, 高玲玲<sup>1</sup>, 崔启良<sup>1</sup>, 邹广田<sup>1</sup>

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林长春 130012;

2. 吉林大学农学部, 吉林长春 130062)

**摘要:** 对于天然镁铝石榴子石(Pyrope), 在 0~25.3 GPa 压力条件下, 在美国布鲁克海汶(Brookhaven)国家实验室国家同步辐射实验站, 利用金刚石压腔装置(DAC), 进行了角散 X 射线粉末衍射的高压原位测量, 获得了天然镁铝石榴子石随压力变化的衍射图谱。采用 Materials Studio 软件的 Refinement 模块对衍射图谱进行了分析, 得到了镁铝石榴子石的晶胞参数及其随压力的变化, 进而利用 Birch-Murnaghan 状态方程进行数值拟合, 得到了镁铝石榴子石的零压体弹模量  $B_0 = 199 \text{ GPa}$  ( $B'_0 = 4$ )。

**关键词:** 镁铝石榴子石; 金刚石压腔装置(DAC); 同步辐射; 角散 X 射线衍射

**中图分类号:** O521.2      **文献标识码:** A

## 1 引 言

高温高压实验技术应用于地球科学的研究已经有许多年了, 人们利用静态超高压装置, 模拟地球深部的温压环境, 获得了许多重要的地球深部信息。镁铝石榴子石是上地幔和过渡带重要的造岩矿物, 晶体结构为立方晶系, 空间群为  $Ia\bar{3}d$ ,  $Z=8$ 。它的形成与上地幔另一重要造岩矿物——辉石的高压相变有着密切的关系。已有的研究表明<sup>[1]</sup>: 在适当的压力温度条件下, 辉石能包含一定量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进入晶格, 成为富铝的顽辉石, 富铝顽辉石在高压下可相变为镁铝榴石; 而不含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的辉石很难形成石榴子石结构相。并且, 石榴子石在向高压相转变的过程中, 相变压力随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加而增加。因此, 对石榴子石在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。有关它的弹性性质和晶体结构已被人们广泛研究<sup>[2-6]</sup>, 但这些研究大多是合成的单晶镁铝石榴子石, 对于天然镁铝石榴子石的高压研究鲜有报道。

本工作利用角散 X 射线衍射的方法, 对天然镁铝石榴子石进行了高压研究, 目的是获得天然镁铝石榴子石的状态方程及高压下的晶胞参数。

## 2 实 验

实验样品为产于中国镇远的天然镁铝石榴子石, 粗粒状、紫红色。利用电子探针(吉林大学电子探针室)测定出的天然新鲜镁铝石榴子石的化学成分(质量分数)为:  $w_{\text{SiO}_2} = 42.7\%$ ,  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 23.3\%$ ,  $w_{\text{MgO}} = 21.8\%$ ,  $w_{\text{FeO}} = 7.3\%$ ,  $w_{\text{CaO}} = 4.1\%$ , 得到的分子式为  $(\text{Mg}_{0.76}\text{Fe}_{0.14}\text{Ca}_{0.10})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 。镁铝石榴子石的单位晶胞较大, 孤立的  $[\text{SiO}_4]$  四面体由三价阳离子所组成的配位八面体  $[\text{AlO}_6]$  联结, 其间形成一些较大的可视为畸变立方体空隙由二价阳离子占据, 形成畸变的立方体配位多面体  $[\text{MgO}_8]$ 。它主要产于超基性岩中, 生成的压力较高, 常见于榴辉岩、金伯利岩中。研磨后的粉末样品通过 XRD 进行

\* 收稿日期: 2007-09-30; 修回日期: 2007-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(10299040, 50334030); 国家重点基础研究发展计划(2001CB711201)

作者简介: 马艳梅(1974—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为高压物理. E-mail: ma\_yanmei@yahoo.com.cn

通讯作者: 崔启良, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高压物理. E-mail: cqj@jlu.edu.cn

表征。XRD 实验是在美国布鲁克海汶(Brookhaven)国家实验室国家同步辐射光源(NSLS)进行的。同步辐射单色 X 射线的波长为  $\lambda=0.040660\text{ nm}$ 。实验中采用 CCD(电子耦合器件)接收屏作为 X 射线衍射信号的接收器,在已知样品与接收屏之间的距离的情况下,采用 FIT2d 软件对强度进行积分运算,就可以得到衍射光强关于衍射角  $2\theta$  的分布。

原位高压实验也是在美国布鲁克海汶国家实验室国家同步辐射光源进行的。实验中使用的高压装置为金刚石压腔装置(DAC),其金刚石砧面直径为  $500\ \mu\text{m}$ 。高压密封垫片为  $250\ \mu\text{m}$  厚的 T301 不锈钢片,高压样品腔直径为  $200\ \mu\text{m}$ 。用体积比为  $16:3:1$  的甲醇、乙醇和水的混合溶液作为传压介质。采用红宝石荧光  $R_1$  线法标定压力。本实验的最高压力为  $25.3\ \text{GPa}$ ,相当于地幔  $500\ \text{km}$  的深度。

### 3 结果和讨论

图 1 为研磨后的粉末样品在常温常压下的 X 射线衍射(XRD)图,与标准图谱(PDF # 87-1093)相比基本相同,并没有显示其它相的衍射峰,这说明本样品为纯度较高的晶体,空间群为  $Ia3d$ 。利用 Materials Studio 软件的 Refinement 模块对衍射图谱进行优化,求得常温常压下镁铝石榴子石的晶胞参数: $a=1.1558(6)\text{ nm}$ , $V=1.5441(3)\text{ nm}^3$ 。

在室温、 $0\sim 25.3\ \text{GPa}$  的压力范围内,测得了不同压力下镁铝石榴子石的衍射图谱。高压下的衍射图谱经过去除背底,采用 Materials Studio 软件的 Refinement 模块对其晶体结构进行优化,得到了不同压力下镁铝石榴子石的晶胞参数。如表 1 所示,随着压力的增加,晶胞参数和体积单调连续地递减。为了获得样品的等温状态方程,利用三级 Birch-Murnaghan 状态方程对实验测得的  $p-V$  关系进行拟合,其结果列于图 2 中,■为本次实验数据点,——为按照 Birch-Murnaghan 方程

$$p = (3/2)B_0[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}]\{1 + (3/4)(B'_0 - 4)[(V_0/V)^{2/3} - 1]\}$$

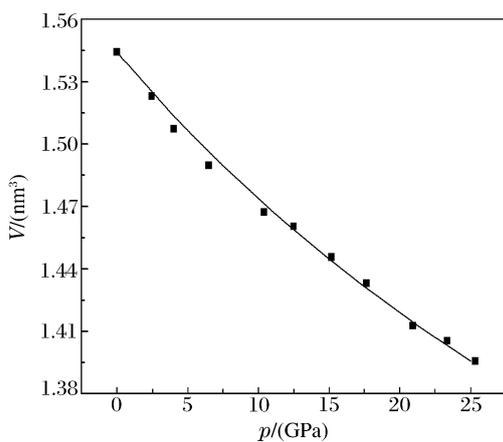


图 2 镁铝石榴子石的等温状态方程

Fig. 2 Isothermal equation of state of pyrope

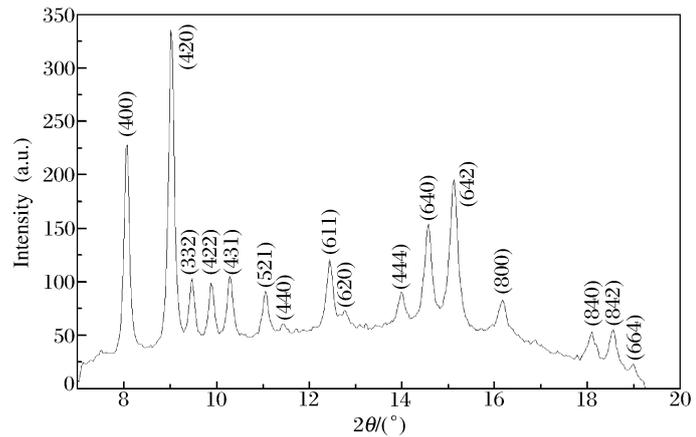


图 1 常温常压下镁铝石榴子石的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of pyrope powder at room temperature and normal pressure

进行的数值拟合曲线。固定  $B'_0=4$ , 得到了镁铝石榴子石的零压体弹模量是  $B_0=199\ \text{GPa}$ 。若  $B'_0=5$ , 则镁铝石榴子石的零压体弹模量是  $B_0=191\ \text{GPa}$ 。

在镁铝石榴子石的晶体结构中,三价铝离子很容易与离子半径接近的铁、铬、钛、钒和锆等阳离子发生类质同象代替。类质同象的替代对  $p-V$  关系的拟合会产生一定的影响。表 2 中列出了本次实验和文献中所报道的镁铝石榴子石零压体弹模量及其一级压力导数,文献中使用的实验方法不完全相同,测得的体弹模量都比较接近。我们拟合的结果与文献报道的相比略显稍大,这一方面可能是由于天然镁铝石榴子石本身形成于地球深部榴辉岩、金伯利岩中,形成的压力极高,而温度、压力和挥发份等因素都会影响地幔物质的性质,所以研究地幔物质的性质应当考虑这些因素的影响<sup>[7]</sup>;第二是由于对于天然的镁铝石榴子石来说,类质同象极为普遍,三价铝离子很容易与离子半径接近的铁、铬、钛、钒和锆等

因素都会影响地幔物质的性质,所以研究地幔物质的性质应当考虑这些因素的影响<sup>[7]</sup>;第二是由于对于天然的镁铝石榴子石来说,类质同象极为普遍,三价铝离子很容易与离子半径接近的铁、铬、钛、钒和锆等

阳离子发生类质同象代替, 这些阳离子的原子量都大于铝离子, 从而使镁铝石榴子石变得更难压缩。从表 1 和图 1 中可以看出, 晶格常数和晶胞体积都单调而连续递减, 没有明显的突变, 说明在实验压力范围内, 镁铝石榴子石的晶体结构是稳定的, 没有结构相变发生。

表 1 不同压力下镁铝石榴子石的晶胞参数

Table 1 Unit-cell parameters of pyrope at various pressure

$p$ /(GPa)	$a$ /(nm)	$V$ /(nm <sup>3</sup> )	$p$ /(GPa)	$a$ /(nm)	$V$ /(nm <sup>3</sup> )
0.0	1.15586	1.5441(3)	15.17	1.13070	1.4455(7)
2.44	1.14835	1.5229(4)	17.64	1.12742	1.4330(2)
4.01	1.14605	1.5071(9)	20.93	1.12204	1.4126(1)
6.47	1.14222	1.4896(9)	23.34	1.12011	1.4053(5)
10.4	1.14199	1.4670(5)	25.33	1.11750	1.3955(3)
12.49	1.13455	1.4604(2)			

表 2 镁铝石榴子石的零压体弹模量及其一级压力导数

Table 2 Bulk modulus and its pressure derivative for pyrope

$B_0$ /(GPa)	$B'_0$	$p$ /(GPa)	Sample	Method	Ref.
175(1)	—	0	Single crystal	Brillouin scattering	[3]
173.6(4)	4.93(6)	3	Single crystal	Ultrasonic	[2]
171(3)	1.8(7)	10	Polycrystalline	X-ray diffraction	[4]
175(1)	4.5(5)	5	Single crystal	X-ray diffraction	[5]
210	—	—		Theoretical	[6]
199	4	25.3	Polycrystalline	X-ray diffraction	This study

## 4 结 论

利用原位高压同步辐射角散 X 射线衍射技术, 对产自中国镇远的天然镁铝石榴子石进行常温高压下性质的研究, 得到了镁铝石榴子石在不同压力下的晶胞参数。根据三级 Birch-Murnaghan 状态方程, 拟合出了镁铝石榴子石在 0~25.3 GPa 压力范围内的状态方程。计算出其零压体弹模量为  $B_0 = 199$  GPa。由于是天然矿物的离子替代等原因, 我们获得的结果与相关文献报道的相比略显稍大。在实验压力范围内, 镁铝石榴子石晶体结构稳定, 没有结构相变发生。

## References:

- [1] Xie H S. Materials Science of the Earth's Interior [M]. Beijing: Sciences Press, 1997: 152-155. (in Chinese)  
谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 152-155.
- [2] Webb S L. The Elasticity of the Upper Mantle Orthosilicates Olivine and Garnet to 3 GPa [J]. Phys Chem Minerals, 1989, 16: 684-692.
- [3] Leitner B J, Weidner D J, Liebermann R G. Elasticity of Single Crystal Pyrope and Implications for Garnet Solid Solution Series [J]. Phys Earth Planet Inter, 1980, 22: 111-121.
- [4] Sato Y, Akaogi M, Akimoto S. Hydrostatic Compression of the Synthetic Garnets Pyrope Andalmundine [J]. J Geophys Res, 1978, 83: 335-338.
- [5] Levien L, Prewitt C T. Compression of Pyrope [J]. AM Mineral, 1979, 64: 805-808.
- [6] D'Arco P, Fava F F, Dovesi R, et al. Structural and Electronic Properties of Pyrope Garnet ( $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ): An *Ab Initio* Study [J]. J Phys: Condens Matter, 1996, 8: 8815-8828.
- [7] Song M S, Xie H S, Xu Y S. The Property, State and Evolvement of the Mantle Matter and the Development of Phase Transition Dynamics [J]. Geology Earth Chemistry, 1995, 6: 76-79. (in Chinese)  
宋茂双, 谢鸿森, 徐有生. 地幔物质的性质、状态与演化及相变动力学研究进展 [J]. 地质地球化学, 1995, 6: 76-79.

## X-Ray Diffraction Investigation of Pyrope under Pressure

MA Yan-Mei<sup>1,2</sup>, PENG Gang<sup>1</sup>, LI Min<sup>1</sup>, LI Xue-Fei<sup>1</sup>, GAO Ling-Ling<sup>1</sup>,  
CUI Qi-Liang<sup>1</sup>, ZOU Guang-Tian<sup>1</sup>

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*;  
2. *Department of Agronomy, Jilin University, Changchun 130062, China*)

**Abstract:** The *in-situ* angle dispersive X-ray powder diffraction of natural pyrope collected from Zhenyuan in China using synchrotron radiation has been measured under high pressure (0~25.3 GPa) conditions with diamond anvil cell (DAC). We have not found any convincing evidence for a phase transformation in the experimental pressure range. The XRD patterns were then refined by using the refinement module combined in the Materials Studio program. We fit the Birch-Murnaghan equation of state and obtained its ambient pressure bulk modulus  $B_0 = 199$  GPa ( $B'_0 = 4$ ).

**Key words:** pyrope; diamond anvil cell; synchrotron radiation; angle dispersive X-ray powder diffraction

### 《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物,在国内外公开发刊。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果,读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术,人工合成新材料,高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究,动态及静态高压研究中的测试技术,高温高压下的相变,高温高压物态方程等。接受中、英文稿件。

1. 来稿应具有科学性、先进性和实用性,论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在 6 000~8 000 字以内,请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用电子邮件投稿(gaoya@caep.ac.cn),也可提供软盘。

2. 所投稿件不得涉及国家及本单位机密,投稿时请附本单位保密审查意见,由审查者签名并加盖公章。

3. 文章标题字数应在 20 字以内。文中图、表应有自明性,所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照,图、表中的文字一律用英文。

4. 第一作者应确保全体作者同意文章署名,请提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等),以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等),以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号),简要介绍工作背景和论文意义。

5. 来稿应保证文章版权的独立性,严禁抄袭,文责自负,请勿一稿多投。

### 重点注意事项

▲ **中英文摘要** 摘要用第三人称书写,语言要简练,应有具体内容。要求:(1) 拥有与论文同等量的主要信息,重点包括 4 个要素:即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的,不得评论、解释论文内容。中文摘要应在 200~400 个字之间,英文摘要不少于 120 个实词。为便于 Ei Compendex 以及国外其它数据库收录,英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式;第一句不要与英文题名重复;尽量用短句子并避免句形单调;用过去时态叙述主要工作,用现在时态叙述结论,尽量用主动语态代替被动语态。

▲ **参考文献** 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献,引用条数不宜太少,并尽量引用近期国内外文献,采用“顺序编码制”著录。中文参考文献必须附英译文,著录项目应齐全。

▲ **版权与稿酬** 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据——数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等,并被 Ei Compendex 光盘收录。凡经本刊录用的稿件,其著作权(包括光盘版和网络版版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部,编辑部不再另行通知。来稿一经发表,即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念,慎重对待每一篇来稿,尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道,重大创新性成果可在 3 个月内刊出。

通信地址:四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码:621900

电子邮件:gaoya@caep.ac.cn(投稿、征订、咨询)

电 话:(0816)2490042; 传真:(0816)2282695

《高压物理学报》编辑部