

天然绿帘石原位高压同步辐射 X 射线衍射研究*

范大伟¹, 许金贵^{1,2}, 魏舒怡^{1,2}, 陈志强³, 谢鸿森¹

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室, 贵州贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. Department of Geoscience, Stony Brook University, New York 11794, USA)

摘要:在金刚石压腔高压装置(DAC)上采用同步辐射角度色散 X 射线衍射技术,在室温、最高压力 9.16 GPa 条件下,对天然绿帘石进行了状态方程研究。在实验压力范围内,未观察到绿帘石发生相变。通过 Birch-Murnaghan 状态方程,对所获得的实验数据进行了状态方程拟合,获得了天然绿帘石的体弹模量值为 116(7) GPa,体弹模量的压力导数值为 7.8(8),若将体弹模量的压力导数值固定为 4,获得绿帘石的体弹模量值为 132(4) GPa。另外,绿帘石存在较为明显的轴向压缩各向异性:*c* 轴方向压缩系数最大,*b* 轴方向压缩系数最小,说明天然绿帘石在 *c* 轴方向更易于压缩,而 *b* 轴方向最抗压。

关键词:状态方程;天然绿帘石;X 射线衍射;同步辐射

中图分类号:O521.23 **文献标志码:**A

doi:10.11858/gywlxb.2014.03.001

1 引言

绿帘石是一类常见的造岩矿物,广泛出现于各种地质作用过程中。它是含羟基结构水的钙铝岛状硅酸盐矿物,化学式为 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ 。绿帘石成分中三价铁可被三价铝完全代替,称为斜黝帘石,形成绿帘石-斜黝帘石完全类质同象系列^[1]。研究绿帘石在高压条件下的结构性质,对探讨地质作用过程中温度和压力条件与矿物成分之间的关系以及大陆地壳深俯冲作用过程中水循环和岩浆作用过程都具有重要的意义^[2]。

绿帘石在高压下的结构特征和性质已有一些学者进行了研究^[3-5]。Holland 等^[3]通过同步辐射 X 射线衍射方法,在最高压力达 5.21 GPa 条件下,对天然绿帘石进行了状态方程研究,在固定体弹模量的压力导数 $K_0' = 4$ 的情况下,获得其体弹模量 $K_0 = 161(5)$ GPa。Qin 等^[4]将实验压力值提高到了 20 GPa,通过 Murnaghan 状态方程拟合,获得天然绿帘石的体弹模量 $K_0 = 207(15)$ GPa。Gatta 等^[5]采用原位同步辐射 X 射线衍射方法,在最高压力达 10 GPa 条件下对天然绿帘石进行了研究,通过三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合,获得 $K_0 = 111(3)$ GPa 和 $K_0' = 7.6(7)$ 。对比前人关于绿帘石的研究结果可以发现,它们之间存在很大的差异,特别是对于绿帘石的体弹模量值而言,其差异显得尤为明显。然而获得绿帘石在高压条件下准确的状态方程参数对了解绿帘石等含水矿物在高压下的性质,乃至对于

* 收稿日期:2012-10-28;修回日期:2013-01-06

基金项目:国家自然科学基金(41374107);中国科学院“西部之光”人才培养计划“西部博士资助项目”;中国科学院地球化学研究所青年创新科技人才培养计划项目

作者简介:范大伟(1982—),男,博士,副研究员,主要从事高温高压矿物学研究. E-mail: fandawei@vip.gyig.ac.cn

了解地球深部地震成因以及上地幔物质组成与结构具有重要的意义^[6-7]。因此,本研究采用金刚石压腔装置(DAC)结合同步辐射角度色散 X 射线衍射(ADX)技术对天然绿帘石进行了原位高压 X 射线衍射研究,以期获得天然绿帘石在高压条件下精确的 p - V 状态方程参数。

2 样品与实验

本次实验样品采自中国云南,将挑纯的单矿物样品放在玛瑙研钵中研磨至约 $10\ \mu\text{m}$ 的粉末样品,接着将粉末样品放到干燥箱中烘干。依据电子探针分析结果,计算获得的实验样品的晶体化学式为 $\text{Ca}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ 。

天然绿帘石的高压原位同步辐射实验在美国布鲁克海文国家实验室同步辐射光源(National Synchrotron Light Source, NSLS)的 X17C 线站上完成。实验采用角度色散 X 射线衍射技术(ADX),将 CCD 接收屏作为 XRD 信号的接收器,入射 X 射线光束大小约为 $26.4\ \mu\text{m} \times 20.6\ \mu\text{m}$,波长 λ 为 $0.04066\ \text{nm}$ 。金刚石压砧台面直径为 $500\ \mu\text{m}$,采用经过预压的 T301 不锈钢片作为高压密封垫片,预压前厚度为 $200\ \mu\text{m}$,预压后厚度约 $50\ \mu\text{m}$ 。样品室直径为 $200\ \mu\text{m}$ 。传压介质为 16:3:1 配比的甲醇、乙醇、水混合溶液,腔体内压力的标定采用红宝石荧光法^[8],在拉曼光谱仪上进行荧光光谱的采集。每个数据点采谱时间为 $1000\ \text{s}$ 。

3 实验结果分析及讨论

实验中绿帘石在不同压力条件下的 X 射线衍射谱图上可清晰地分辨出 $(-1\ 0\ 2)$ 、 $(1\ 1\ 0)$ 、 $(-2\ 0\ 2)$ 、 $(1\ 1\ 1)$ 、 $(-2\ 1\ 1)$ 、 $(1\ 0\ 2)$ 、 $(2\ 0\ 1)$ 、 $(-1\ 1\ 3)$ 、 $(0\ 2\ 0)$ 、 $(-3\ 1\ 1)$ 、 $(0\ 2\ 2)$ 、 $(0\ 0\ 4)$ 、 $(-1\ 2\ 3)$ 、 $(2\ 2\ 1)$ 和 $(0\ 2\ 3)$ 等衍射峰,在整个实验压力范围内,并没有新峰的出现或旧峰的消失(图 1),说明在此压力范围内天然绿帘石是稳定的,没有发生相变。

从 X 射线衍射图(图 1)中识别出样品的衍射峰,根据每个压力点衍射图上的衍射峰位置,利用 UnitCell 软件^[9],对衍射图谱进行解谱,就可以获得天然绿帘石的晶胞参数和晶胞体积(表 1)。

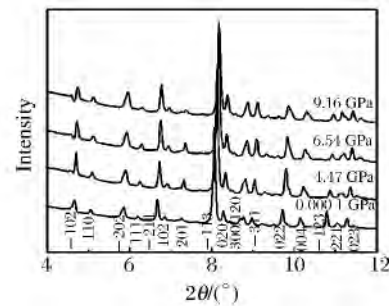


图 1 绿帘石在不同压力下的代表性 X 射线衍射谱
Fig. 1 Representative X-ray diffraction patterns of the epidote at pressures up to 9.16 GPa

表 1 绿帘石在不同压力下的晶胞参数

Table 1 Cell parameters versus pressure for epidote

$p/(\text{GPa})$	$a/(\text{nm})$	$b/(\text{nm})$	$c/(\text{nm})$	$\beta/(\text{°})$	$V/(\text{nm}^3)$
0.0001	0.8918(8)	0.5639(7)	1.0188(6)	115.39(4)	0.4635(4)
1.40	0.8897(8)	0.5629(4)	1.0138(7)	115.35(6)	0.4588(5)
2.40	0.8877(9)	0.5616(5)	1.0111(8)	115.38(7)	0.4554(5)
3.34	0.8857(8)	0.5604(6)	1.0079(9)	115.37(8)	0.4521(6)
4.47	0.8831(7)	0.5591(6)	1.0048(8)	115.35(9)	0.4483(7)
5.53	0.8808(9)	0.5579(6)	1.0021(9)	115.33(9)	0.4451(6)
6.54	0.8779(8)	0.5571(7)	0.9997(7)	115.33(8)	0.4419(7)
8.26	0.8755(9)	0.5560(7)	0.9962(8)	115.28(9)	0.4385(7)
9.16	0.8748(7)	0.5554(6)	0.9957(9)	115.31(7)	0.4368(8)

根据 Birch-Murnaghan 状态方程^[10]

$$p = (3/2)K_0 [(V_0/V)^7 - (V_0/V)^5] \times \{1 + (3/4)(K_0' - 4) [(V_0/V)^2 - 1]\} \quad (1)$$

式中: V_0 、 K_0 、 K_0' 分别为零压晶胞体积、零压等温体积模量及其压力导数,对绿帘石的实验结果进行 p - V 状态方程拟合(图 2),拟合获得天然绿帘石的零压晶胞体积、体弹模量及其压力导数分别为 $V_0 = 0.4638(6) \text{ nm}^3$ 、 $K_0 = 116(7) \text{ GPa}$ 和 $K_0' = 7.8(8)$ 。若将 K_0' 固定为 4,获得的绿帘石的体弹模量为 $K_0 = 132(4) \text{ GPa}$ 。

图 3 和图 4 为本研究绿帘石样品的晶格常数 a 、 b 、 c 和 β 随压力的变化关系。从图 3 可以清楚地看到,绿帘石在 3 个方向的压缩性有较为明显的各向异性: c 轴方向压缩系数最大, b 轴方向压缩系数最小,说明天然绿帘石在 c 轴方向更易于压缩,而 b 轴方向最抗压。此外,随着压力增加,绿帘石的 β 值在误差范围内基本维持不变(图 4)。

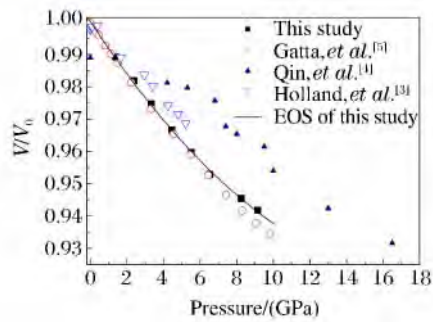


图 2 绿帘石在常温下的 p - V 关系图

Fig. 2 Pressure-volume data for epidote at 300 K

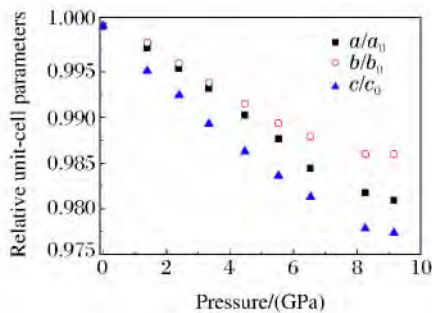


图 3 绿帘石在 3 个结晶轴方向的压缩性
Fig. 3 Compression of epidote
in three crystal-axis directions

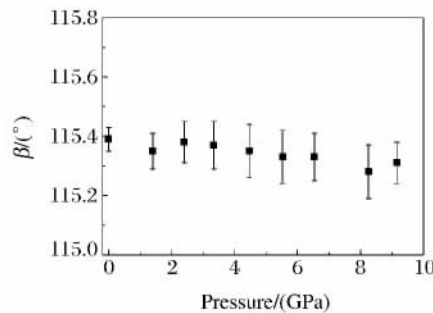


图 4 绿帘石 β 值随压力的变化

Fig. 4 Variation of β values of epidote
as a function of pressure

本研究获得的天然绿帘石的体弹模量值(116 GPa)与 Gatta 等^[5](111 GPa)在最高压力为 10 GPa 条件下获得的体弹模量值较为一致(表 2),而与 Holland 等^[3](162 GPa)和 Qin 等^[4](207 GPa)的实验结果存在较大的差异(图 2)。同时,对比 Holland 等^[3]和 Qin 等^[4]的实验结果,也可发现,在相同的 K_0' 值(固定为 4)条件下,它们之间同样存在着较大的差异。Holland 等^[3]采用的传压介质为 4:1 配比的甲醇、乙醇混合溶液,这种混合溶液可以保持样品腔内静水压环境直到 10 GPa^[11],而他们的实验压力范围为 0~5.21 GPa,因此,获得的实验数据是在静水压条件下采集的。另外,Qin 等^[4]和本研究中采用的传压介质均为 16:3:1 配比的甲醇、乙醇、水混合溶液,这种混合溶液在压力达 10 GPa 条件下,样品腔内仍能保持很好的静水压环境^[11]。本研究的实验压力范围为 0~9.16 GPa,确保本次实验的实验数据是在静水压条件下采集的。但是 Qin 等^[4]的实验压力范围为 0~20 GPa,因此他们获得的压力大于 10 GPa 的实验数据是在非

表 2 绿帘石和斜黧帘石的弹性参数值

Table 2 The elastic parameters of epidote and clinozoisite			
Samples	K_0 /(GPa)	K_0'	References
Epidote	162(4)	4(Fixed)	Holland, <i>et al.</i> [3]
Epidote	207(15)	4(Fixed)	Qin, <i>et al.</i> [4]
Epidote	111(3)	7.6(7)	Gatta, <i>et al.</i> [5]
Epidote	124(1)	4(Fixed)	Gatta, <i>et al.</i> [5]
Clinzoisite	138(3)	4(Fixed)	Fan, <i>et al.</i> [12]
Epidote	116(7)	7.8(8)	This study
Epidote	132(4)	4(Fixed)	This study

静水压条件下获得的,这会对最终的拟合结果(体弹模量及其压力导数值)产生影响。另外,对比 3 组不同实验数据所对应的实验样品组分可以发现,3 组数据的矿物成分存在着差异,Holland 等^[3]: $\text{Ca}_2(\text{Al}_{2.0}\text{Fe}_{1.0})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$,本研究: $\text{Ca}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$,Qin 等^[4]: $\text{Ca}_{1.9}(\text{Al}_{2.3}\text{Fe}_{0.6})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ 。不同的矿物组分,特别是在八面体位置上 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 的置换会影响实验样品的弹性压缩性质,从而造成拟合获得的体弹模量及其压力导数等弹性参数存在差异。因此,我们认为造成本研究获得的天然绿帘石的体弹模量值与 Holland 等^[3]和 Qin 等^[4]的实验结果不同的原因主要有:不同的压力范围、天然矿物中的杂质成分、样品腔内非静水压条件的影响以及选取不同的 K_0' 值。

由于体弹模量的压力导数值(K_0')会对拟合获得的体弹模量值(K_0)产生较大的影响。因此,我们在固定 $K_0'=4$ 的条件下,重新对比了本研究拟合获得的体弹模量值与 Gatta 等^[5]、Fan 等^[12]的体弹模量值,并将结果列于表 2。从表 2 可以看出,在相同的 K_0' 值(固定为 4)条件下,3 个不同组分实验样品的体弹模量值同样存在着差异。另外,通过对比 3 个不同组分样品的化学分子式(Fan 等^[12]: $\text{Ca}_2(\text{Al}_{2.9}\text{Fe}_{0.1})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$,本研究: $\text{Ca}_2(\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$,Gatta 等^[5]: $\text{Ca}_2(\text{Al}_{2.3}\text{Fe}_{0.7})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$),可以发现,3 个实验样品中三价铁离子的含量依次增大,它们的体弹模量值则依次减小。分析其原因,主要为绿帘石是单斜晶系矿物,增加压力,其压缩主要是三价阳离子填充的八面体位置上的压缩,而通过对比三价铁与三价铝的离子半径可以发现, Fe^{3+} 的离子半径(0.064 nm)要大于 Al^{3+} 的离子半径(0.051 nm)。因此,由 Fe^{3+} 填充的八面体要比由填充的 Al^{3+} 八面体结构松散,更容易压缩。因此,在三价阳离子八面体位置上 Fe^{3+} 对 Al^{3+} 的置换很可能是造成 3 个不同实验样品体弹模量值随着三价铁含量的增高而依次减小的主要原因,从而造成了绿帘石与斜黝帘石之间弹性压缩性质的不同。另外,根据现有的实验结果,本研究还计算获得了绿帘石-斜黝帘石固溶体系列体弹模量值随三价铁离子组分变化的关系式: $K_0(\text{GPa}) = 140.9 - 22.1x_{\text{Fe}}$,其中 x_{Fe} 是 Fe^{3+} 在三价阳离子位置上的组分含量。

4 结 论

对天然绿帘石进行了原位高压同步辐射 X 射线衍射研究,结果表明,实验样品在研究压力范围内稳定存在,未有相变发生。获得了天然绿帘石的体弹模量及其压力导数分别为 $K_0=116(7)$ GPa 和 $K_0'=7.8(8)$ 。对比了 3 组不同 Fe 含量的绿帘石和斜黝帘石样品,认为三价铁离子对三价铝离子的替代很可能是造成它们之间存在弹性压缩性质差异的主要原因。

References:

- [1] Pan Z L, Zhao A X, Pan T H. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Geology Press, 1994: 28-30. (in Chinese)
潘兆橐, 赵爱醒, 潘铁虹. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1994: 28-30.
- [2] Zhai W, Sun X M, Liang J L, et al. Chemical compositions and fluid inclusions of epidotes in Qinglongshan ultrahigh pressure metamorphic eclogite north Jiangsu province, China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(7): 2029-2038. (in Chinese)
翟 伟, 孙晓明, 梁金龙, 等. 青龙山超高压变质榴辉岩绿帘石化学成分与流体包裹体特征 [J]. 岩石学报, 2006, 22(7): 2029-2038.
- [3] Holland T J B, Redfern S A T, Pawley A R. Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperature: II. Compressibilities of lawsonite, zoisite, clinozoisite, and epidote [J]. Am Mineral, 1996, 81(3/4): 341-348.
- [4] Qin S, Wu X, Liu J, et al. Compressibility of epidote up to 20 GPa at 298 K [J]. Chin Phys Lett, 2003, 20(7): 1172-1174.
- [5] Gatta G D, Merlini M, Lee Y, et al. Behavior of epidote at high pressure and high temperature: A powder diffraction study up to 10 GPa and 1200 K [J]. Phys Chem Miner, 2011, 38(6): 419-428.

- [6] Xie C, Du J G, Li Y, et al. Characteristics of Raman spectra of natural clinocllore at 200 °C and 0.95–7.70 GPa [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(12): 3232–3235. (in Chinese)
谢超, 杜建国, 李营, 等. 在 200 °C 和 0.95~7.70 GPa 下天然斜绿泥石的拉曼光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(12): 3232–3235.
- [7] Qin S, Liu J, Li H J, et al. *In-situ* high-pressure X-ray diffraction of natural beryl [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2008, 22(1): 1–5. (in Chinese)
秦善, 刘景, 李海建, 等. 绿柱石的原位高压 X 射线研究 [J]. *高压物理学报*, 2008, 22(1): 1–5.
- [8] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *J Geophys Res*, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [9] Holland T J B, Redfern S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics [J]. *Mineral Mag*, 1997, 61(1): 65–77.
- [10] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. *Phys Rev*, 1947, 71(11): 809–824.
- [11] Angel R J, Bujak M, Zhao J, et al. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies [J]. *J Appl Crystallogr*, 2007, 40(1): 26–32.
- [12] Fan D W, Ma M N, Yang J J, et al. *In situ* high pressure synchrotron X-ray diffraction study of clinozoisite [J]. *Chin Phys Lett*, 2011, 28(12): 126103.

***In-Situ* High-Pressure Synchrotron X-Ray Diffraction of Natural Epidote**

FAN Da-Wei¹, XU Jin-Gui^{1,2}, WEI Shu-Yi^{1,2},
CHEN Zhi-Qiang³, XIE Hong-Sen¹

(1. *Laboratory for High Temperature & High Pressure Study
of the Earth's Interior of Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

3. *Department of Geoscience, Stony Brook University, New York 11794, USA)*

Abstract: *In situ* angle dispersive X-ray diffraction measurements for a natural epidote were performed with diamond anvil cell instrument and synchrotron radiation at NSLS (National Synchrotron Light Source). The maximal pressure in the experiment was 9.16 GPa. At experimental pressures, no evidence of phase transition of the epidote was observed. A fit to the third-order Birch-Murnaghan equation of state yielded an isothermal bulk modulus of 116(7) GPa and its pressure derivative of 7.8(8). The isothermal bulk modulus of epidote is determined to be 132(4) GPa, assuming that its first pressure derivative is 4. Furthermore, we confirm that the linear compressibilities along *a*, *b*, and *c* directions of epidote are elastically anisotropic. Consequently, it can be concluded that the compressibility of epidote under high pressures has been accurately constrained.

Key words: equation of state; natural epidote; X-ray diffraction; synchrotron radiation