

蓝柱石的高温 X 射线衍射、差热-热重分析、 偏振红外光谱和高压拉曼光谱研究

唐俊杰^{1,2}, 刘曦^{1,2}, 熊志华^{1,2}, 何强^{1,2}, Sean R. Shieh³, 王河锦^{1,2}

1. 北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;
3. Department of Earth Sciences, University of Western Ontario, London, Ontario, N6A 5B7, Canada

摘要:通过高温 X 射线衍射(XRD)、差热-热重分析、偏振红外光谱和高压拉曼光谱研究了江西大余的蓝柱石的热膨胀行为、稳定性、羟基峰在(010)面上的强度变化及其常温高压拉曼光谱特征。结果表明,蓝柱石在 1273 K 完全非晶化,其热膨胀系数 α_V 为 $1.2(1) \times 10^{-5} + 0.16(1)T \times 10^{-9}/K$ 。蓝柱石在 750 K 开始发生分解反应,最大的反应速率发生在 1266 K。在蓝柱石的(010)面上,羟基吸收峰在光的偏振方向与 c 轴夹角为 70° 和 250° 时最强,在光的偏振方向与 c 轴夹角为 160° 和 340° 时最弱。在常压至 12.3 GPa 的压力范围内,蓝柱石没有发生相变。通过高压拉曼光谱计算得到了蓝柱石的 mode Grüneisen 参数的算术平均值为 0.52(2)、thermal Grüneisen 参数为 0.64(2)。另外,根据 Grüneisen 关系式可以求得 thermal Grüneisen 参数,其值为 0.70(6)。

关键词:蓝柱石;高温 X 射线衍射;高压拉曼光谱;偏振红外光谱;Grüneisen 参数

中图分类号:P589 文献标志码:A 文章编号:1007-2802(2014)03-0289-10 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2014.03.016

High Temperature X-ray Diffraction, DSC-TGA, Polarized FTIR and High Pressure Raman Spectroscopy Studies on Euclase

TANG Jun-jie^{1,2}, LIU Xi^{1,2}, XIONG Zhi-hua^{1,2}, HE Qiang^{1,2}, SEAN R. Shieh³, WANG He-jin^{1,2}

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, Peking University, Beijing 100871, China;
2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;
3. Department of Earth Sciences, University of Western Ontario, London, Ontario, N6A 5B7, Canada

Abstract: Euclase samples collected from Jiangxi, China, were studied using high temperature X-ray diffraction, DSC-TGA analysis, polarized FTIR and high pressure Raman. High temperature X-ray diffraction data suggested that euclase becomes fully amorphous at ~ 1273 K (ambient pressure), and its volumetric thermal expansion coefficient is $\alpha_V = 1.2(1) \times 10^{-5} + 0.16(1)T \times 10^{-9}/K$ (temperature range of 298–1223 K). The DSC-TGA data suggested that euclase starts to break down at 750 K and reaches the maximum reaction rate at 1266 K. The polarized FTIR data collected in the (010) plane of euclase indicated that the absorbance of OH^- is strongest when the angle between the IR polarizer and c-axis of euclase is 70° or 250° and is weakest when 160° or 340° which suggested that the orientation of the OH^- dipole parallels to the former direction. High pressure Raman data collected with a diamond-anvil cell at room temperature suggested no phase transition occurs as pressure increasing up to 12.3 GPa. Based on the high pressure Raman data, the calculated average mode Grüneisen parameter and thermal Grüneisen parameter of euclase are 0.52(2) and 0.64(2), respectively. Alternatively, the calculated thermal Grüneisen parameter from Grüneisen equation for euclase is 0.70(6).

Key words: euclase; high temperature X-ray diffraction; high-*p* Raman spectroscopy; polarized FTIR spectroscopy; Grüneisen parameter

收稿日期:2013-08-24 收到,2013-08-30 改回

基金项目:国家自然科学基金项目(41090371)

第一作者简介:唐俊杰(1987—),男,硕士研究生,研究方向:实验地球化学. E-mail: jjtang1027@163.com.

通讯作者简介:刘曦(1971—),男,研究员,研究方向:实验地球化学. E-mail: xi.liu@pku.edu.cn.

铍作为地球组成的重要元素之一,是超过 50 种含铍矿物的重要组成成分(Fleischer, 1980)。这些含铍矿物主要有蓝柱石、绿柱石、铍石、硅铍石和金绿玉等,它们多形成于岩浆分异后期,存在于酸性岩浆岩如黑云母花岗岩中(Beus, 1966; Cassedanne, 1980; Grew, 2002)。一方面,含铍矿物通常是硅酸盐矿物,对岩石中矿物相互反应有着重要影响(Franz and Morteani, 2002);另一方面,含铍矿物在工业上有重要应用价值,是铍矿的主要载体、是重要的宝石矿物、晶体通常运用在微波激光器 and 激光器上(Franz and Morteani, 2002; Graziani and Guidi, 1980; Grew, 2002)。

蓝柱石是一种相对较常见的含铍硅酸盐矿物,具有较广泛的温压稳定区域。研究表明,蓝柱石在一定的温压条件下分解成绿柱石、金绿玉和硅铍石,其反应式为:



蓝柱石也可以与石英反应,其反应式为:



这 2 个反应都导致水的生成,这对其他矿物的熔融有着重要影响(Barton, 1986)。另一方面,由于富铝,蓝柱石只在铝活度系数较高的环境中稳定存在,因此蓝柱石可以为相关体系中铝的活度系数提供约束,是铝活度系数的指示矿物(Barton, 1986; Franz and Morteani, 2002; Grew, 2002)。因此,研究蓝柱石的相关性质对于地球内部矿物和元素的物理化学行为有着重要意义(Barton, 1986; Downs *et al.*, 1982; Grew, 2002)。

Mrose and Appleman (1962) 研究了蓝柱石的晶体结构(单斜晶系; $P2_1/a$, $Z=4$), 并得到了蓝柱石的晶胞参数: $a=0.4763\text{ nm}$, $b=1.429\text{ nm}$, $c=0.4618\text{ nm}$, $\beta=100.25^\circ$ 和 $V=0.3093\text{ nm}^3$ 。Hazen 等(1986)对蓝柱石进行高压 X 射线衍射研究,得到了蓝柱石在不同压力下的晶胞参数,并计算得到了蓝柱石的体弹模量,为 $159(3)\text{ GPa}$ (体弹模量一级导数 $K'=4$)。Hemingway 等(1986)运用准绝热低温量热法和差式扫描量热法测量得到了蓝柱石的热容,并据此计算得到了蓝柱石的标准熵和吉布斯自由能,分别为 $89.09\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 和 $-2370.17\text{ kJ}/\text{mol}$ 。Hofmeister 等(1987)利用蓝柱石等含铍矿物的红外光谱和拉曼光谱数据,通过构建 Kieffer 模型而计算得到了蓝柱石等含铍矿物的等压热容。上述研究在计算蓝柱石的热容时需要用到蓝柱石的热膨胀系

数,而目前蓝柱石的热膨胀系数还没有被测量。Hofmeister 等(1987)选择的是用铍石的热膨胀系数代替蓝柱石的热膨胀系数,这种代替会带来误差而影响计算结果。为了得到更准确的热容数据,需要设计实验直接测定蓝柱石的热膨胀系数。另外,蓝柱石的 Grüneisen 参数对于研究地球内部矿物物理化学行为有着重要意义(Kojitani *et al.*, 2013; Malavi *et al.*, 2013),但目前还没有很好地限定。

本文主要对蓝柱石进行常压下的高温 X 射线粉晶衍射(XRD)实验,给出了蓝柱石的热膨胀系数,并对其高压拉曼光谱进行研究,从而得到蓝柱石的 mode Grüneisen 参数和 thermal Grüneisen 参数。

1 样品及实验方法

1.1 样品描述

本文实验所用蓝柱石产于江西省大余县,具体产地与产状不详。该蓝柱石为黄褐色半透明晶体,富含流体包裹体(直径约 $10\text{ }\mu\text{m}$),呈柱状($\sim 1\times 1\times 2\text{ cm}$);丰富的流体包裹体、完美的晶型与较大的尺寸表明其可能形成于岩浆演化后期的热液环境。晶体沿(010)面具有一组完全解理,沿此平面容易破裂。作者沿(010)面剥下部分晶体,用于偏振红外光谱实验、电子探针检测、常压高温 X 射线粉末衍射和常温高压拉曼光谱分析。

1.2 实验方法

电子探针检测是在造山带与地壳演化教育部重点实验室的 JEOL JXA-8100 仪器上完成的。分析条件为:加速电压 15 kV ,电子束电流 10 nA ,样品采集时间 30 s ,背景采集时间 10 s 。

高温粉末 XRD 实验在造山带与地壳演化教育部重点实验室的 X'Pert Pro MPD 仪器上完成。该仪器配备 Cu 靶,加速电压为 40 kV ,加速电流为 40 mA 。高温配件为 Anton Paar HTK-1200N 加热系统,最高温度可达 1473 K ;该系统采用 S 型热电偶测温,并与 NaCl 的熔点对比较正,温度精度可达 $\pm 2\text{ K}$ (Liu *et al.*, 2012; He *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2011)。实验过程样品的升温速率为 $10\text{ K}/\text{min}$,样品在目标温度保持 5 min 后再进行 XRD 数据的采集。数据采集范围为 $10^\circ\sim 70^\circ(2\theta)$,数据间隔为 $0.017^\circ(2\theta)$ 。实验的温度范围为 $300\sim 1273\text{ K}$,每隔 50 K 采集一个数据。

差热分析在北京大学化学与分子工程学院的 Q600 热重差热联合测定仪上进行的。实验仪器的天平灵敏度为 $0.1\text{ }\mu\text{g}$,实验温度范围为室温至 1473 K ,升温速率为 $10\text{ K}/\text{min}$,实验时采用氮气控制样

品气氛(章斐等,2006)。

红外测试在造山带与地壳演化教育部重点实验室的 iN10 型傅里叶变换显微红外光谱仪上完成。数据采集范围为 $4000\sim 750\text{ cm}^{-1}$, 数据分辨率为 4 cm^{-1} 。实验样品为片状晶体, 厚度约 $200\text{ }\mu\text{m}$, 样品表面与蓝柱石晶体的 (010) 晶面平行。红外测试采用透射模式, 红外光垂直 (010) 晶面穿透样品。实验开始时红外光的偏振方向与 c 轴平行, 实验中通过调节偏正片逐渐改变红外光的偏正方向, 旋转 360° 后回到与 c 轴平行的方向, 在此期间每旋转 10° 采集一次红外数据。

高压拉曼实验所用高压设备是金刚石对顶砧 (DAC), 样品的拉曼光谱分析在加拿大西安大略大学完成。DAC 砧面直径为 $600\text{ }\mu\text{m}$, 垫片预压厚度为 $70\text{ }\mu\text{m}$, 中间样品孔径为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。实验采用氩气作为传压介质, 用红宝石荧光法标定压腔内压力 (Mao *et al.*, 1986)。采用光源为 514.5 nm 氩离子激光器, 实验功率 50 mW , 扫描范围为 $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率小于 2 cm^{-1} (Shieh and Duffy, 2002)。

2 实验结果与讨论

10 个电子探针数据点显示, 本研究中实验所用蓝柱石的成分为 $\text{BeAl}_{(0.99\pm 0.01)}\text{Si}_{(1.01\pm 0.01)}\text{O}_4(\text{OH})$, 接近蓝柱石的理想化学成分。

2.1 粉晶高温 X 射线衍射

图 1 列举了蓝柱石的部分高温 X 射线衍射图谱。从室温 300 K 开始至 1223 K , 蓝柱石的 XRD 图谱没有发生明显变化, 既没有峰的消失也没有新峰的出现; 1273 K 时蓝柱石已经完全非晶化。通过高温 XRD 图谱可以计算得到蓝柱石在不同温度下的晶胞参数 (表 1, 图 2)。随着温度的升高, 蓝柱石的晶胞参数 a 、 b 、 c 、 β 和 V 逐渐增大: a 轴增加 $0.62(2)\%$, b 轴增加 $0.87(0)\%$, c 轴增加 $0.85(3)\%$, β 角增加 $0.34(2)\%$, V 增加 $2.25(3)\%$ 。另一方面, 这种变化在约 750 K 时有加速的现象, 具体表现为该温度前后的斜率变化 (图 2); 由于这种变化非常细微, 作者将在后面的热膨胀系数计算中忽略它 (Chang *et al.*, 2013)。

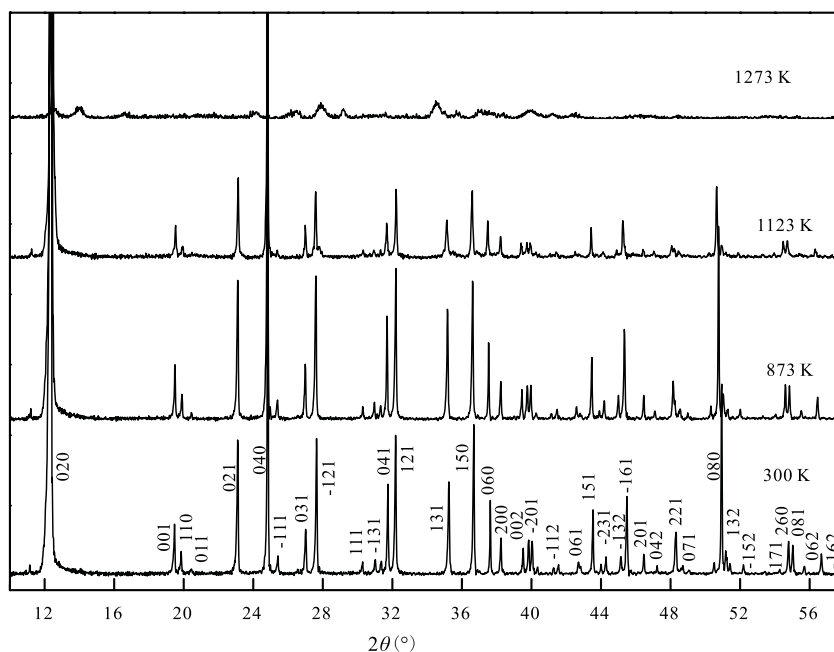


图 1 蓝柱石在 300、873、1223 和 1273 K 的粉晶 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of euclase collected at 300, 873, 1223 and 1273 K (ambient p)

利用如下公式对室温至 1223 K 的晶胞参数进行拟合可以得到 α (热膨胀系数):

$$j = j_0 e^{a_j(T-T_0)} \quad (1)$$

式中: j 代表 a 、 b 、 c 或 V 。所得结果为:

$$\alpha_a = 0.19(5) \times 10^{-5} + 6.7(7) T \times 10^{-9} / \text{K}$$

$$\alpha_b = 0.56(3) \times 10^{-5} + 5.4(4) T \times 10^{-9} / \text{K}$$

$$\alpha_c = 0.43(8) \times 10^{-5} + 6.6(9) T \times 10^{-9} / \text{K}$$

$$\alpha_v = 1.2(1) \times 10^{-5} + 0.16(1) T \times 10^{-9} / \text{K}$$

蓝柱石晶轴 a 、 b 、 c 的线性热膨胀性表现出各向异性, b 轴比 c 轴更容易膨胀, a 轴最难膨胀 (图 2)。在 Hofmeister 等 (1987) 的相关计算中, 他们用钻石的体积热膨胀系数代替蓝柱石的体积热膨胀系数。本文研究表明, 蓝柱石的体积热膨胀系数远小于钻石的体积热膨胀系数; 比如在 1200 K 下, 蓝柱石的

表 1 蓝柱石在不同温度下的晶胞参数

Table 1 Unit-cell parameters of euclase at different temperatures

T (K)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β ($^\circ$)	V (nm ³)
300	0.47809(6)	1.43322(5)	0.46337(7)	100.28(1)	0.31240(6)
323	0.47809(8)	1.43341(6)	0.46348(11)	100.31(1)	0.31249(9)
373	0.47827(7)	1.43390(5)	0.46360(9)	100.31(1)	0.31280(8)
423	0.47838(5)	1.43440(5)	0.46368(6)	100.33(1)	0.31301(5)
473	0.47842(6)	1.43489(4)	0.46387(7)	100.35(1)	0.31325(6)
523	0.47863(6)	1.43558(5)	0.46412(7)	100.35(1)	0.31371(6)
573	0.47869(6)	1.43603(5)	0.46425(8)	100.36(1)	0.31392(7)
623	0.47889(6)	1.43685(5)	0.46441(9)	100.36(1)	0.31434(7)
673	0.47894(5)	1.43745(4)	0.46464(7)	100.39(1)	0.31464(6)
723	0.47920(7)	1.43812(4)	0.46481(8)	100.42(1)	0.31504(7)
773	0.47931(5)	1.43875(4)	0.46507(6)	100.43(1)	0.31541(5)
823	0.47953(7)	1.43966(6)	0.46534(9)	100.44(1)	0.31594(8)
873	0.47967(3)	1.44040(3)	0.46567(5)	100.46(1)	0.31640(1)
923	0.47988(6)	1.44111(5)	0.46577(8)	100.46(1)	0.31675(4)
973	0.48016(8)	1.44182(5)	0.46593(8)	100.49(1)	0.31717(8)
1023	0.48035(5)	1.44262(3)	0.46612(6)	100.53(1)	0.31756(5)
1073	0.48054(8)	1.44339(5)	0.46642(7)	100.52(1)	0.31807(7)
1123	0.48075(7)	1.44426(3)	0.46669(6)	100.55(1)	0.31856(7)
1173	0.48090(14)	1.44508(9)	0.46708(2)	100.54(2)	0.31911(10)
1223	0.48107(8)	1.44567(7)	0.46729(12)	100.62(2)	0.31942(10)

体积热膨胀系数大约只相当于铍石的 50%。

蓝柱石属于单斜晶系,因此其应变椭球体的主应变轴与晶体的晶轴方向不完全一致。作者利用 STRAIN 代码(Ohashi,1982)计算了蓝柱石在高温下相对室温的应变椭球体,得到了在不同温度下各个主应变轴的应变常数以及主应变轴与晶轴的夹角(表 2)。从表 2 可知蓝柱石应变椭球体的 3 个主应变轴与晶轴的夹角随着温度的变化基本上不变。但是,3 个主应变轴的应变常数随着温度升高都略有增加(图 3),其中增加幅度 $\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3$; 这样的变化趋势使得 3 个主应变轴的各向异性由 423 K 时的 8.3:5.3:1 变成了 1223 K 的 2.8:2.4:1。

2.2 差热与热重分析

为精细了解蓝柱石在高温下的热稳定性,作者对蓝柱石进行了差热分析(differential scanning calorimetry, DSC)和热重分析(thermogravimetric analysis, TGA, 图 4)。蓝柱石的差热曲线表明:样品温度在 ~750 K 之前吸热,在 ~750 K 之后放热,最显著的放热现象发生在 ~1266 K。蓝柱石的热重曲线表明:蓝柱石从室温到 ~873 K 之间重量减少 2.0%;从 ~873 K 至 1258 K 蓝柱石重量减少 3.6%,1258 K 后蓝柱石的重量又减少了 2.6%。蓝柱石的重量变化曲线的一级导数曲线(first derivative curve of the TGA curve)表明:最明显的重量减少发生

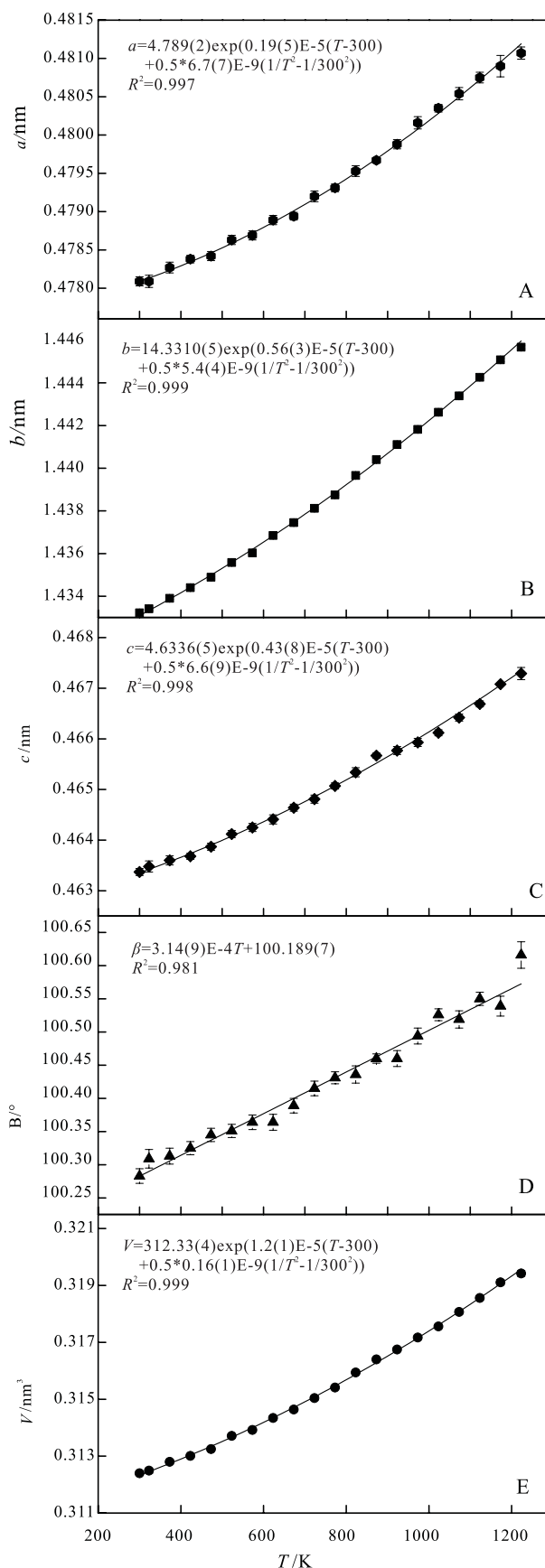


图 2 蓝柱石晶胞参数随温度的变化图
Fig. 2 Variation of the unit-cell parameters of euclase with T (ambient p)

表 2 蓝柱石的应变椭球体参数

Table 2 Parameters of euclase strain ellipsoid

$T-T_0$	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	$\epsilon_1:\epsilon_2:\epsilon_3$	$\epsilon_1^{\wedge}a$	$\epsilon_1^{\wedge}b$	$\epsilon_1^{\wedge}c$	$\epsilon_2^{\wedge}a$	$\epsilon_2^{\wedge}b$	$\epsilon_2^{\wedge}c$	$\epsilon_3^{\wedge}a$	$\epsilon_3^{\wedge}b$	$\epsilon_3^{\wedge}c$
173	0.79(11)	0.67(2)	0.12(12)	6.81:5.79:1	130(7)	90	30(7)	90	0	90	40(7)	90	60(7)
223	1.01(9)	0.74(2)	0.25(9)	3.97:2.92:1	119(5)	90	19(5)	90	0	90	29(5)	90	71(5)
273	0.82(7)	0.72(2)	0.24(8)	3.40:2.98:1	128(5)	90	28(5)	90	0	90	38(5)	90	62(5)
323	0.81(7)	0.78(2)	0.33(7)	2.47:2.40:1	129(6)	90	29(6)	90	0	90	39(6)	90	61(6)
373	0.85(5)	0.79(1)	0.28(5)	3.06:2.87:1	126(4)	90	26(4)	90	0	90	36(4)	90	64(4)
423	0.89(4)	0.81(1)	0.30(5)	2.96:2.71:1	131(3)	90	30(3)	90	0	90	41(3)	90	60(3)
473	0.91(4)	0.82(1)	0.30(4)	2.99:2.68:1	128(3)	90	28(3)	90	0	90	38(3)	90	62(3)
523	0.93(4)	0.86(1)	0.36(4)	2.59:2.38:1	128(3)	90	27(3)	90	0	90	38(3)	90	63(3)
573	0.98(3)	0.87(1)	0.36(3)	2.73:2.43:1	126(2)	90	26(2)	90	0	90	36(2)	90	64(2)
623	0.95(3)	0.88(1)	0.39(4)	2.42:2.26:1	128(3)	90	27(3)	90	0	90	38(3)	90	63(3)
673	0.98(3)	0.89(1)	0.39(3)	2.51:2.30:1	131(2)	90	31(2)	90	0	90	41(2)	90	59(2)
723	0.99(2)	0.91(1)	0.37(3)	2.68:2.44:1	132(2)	90	32(2)	90	0	90	42(2)	90	58(2)
773	1.00(3)	0.92(1)	0.42(3)	2.38:2.19:1	130(2)	90	30(2)	90	0	90	40(2)	90	60(2)
823	1.03(2)	0.94(1)	0.42(2)	2.47:2.26:1	131(2)	90	30(2)	90	0	90	41(2)	90	60(2)
873	1.04(2)	0.95(1)	0.46(3)	2.27:2.07:1	127(2)	90	27(2)	90	0	90	37(2)	90	63(2)
923	1.07(2)	0.94(1)	0.39(3)	2.77:2.44:1	130(2)	90	30(2)	90	0	90	40(2)	90	60(2)

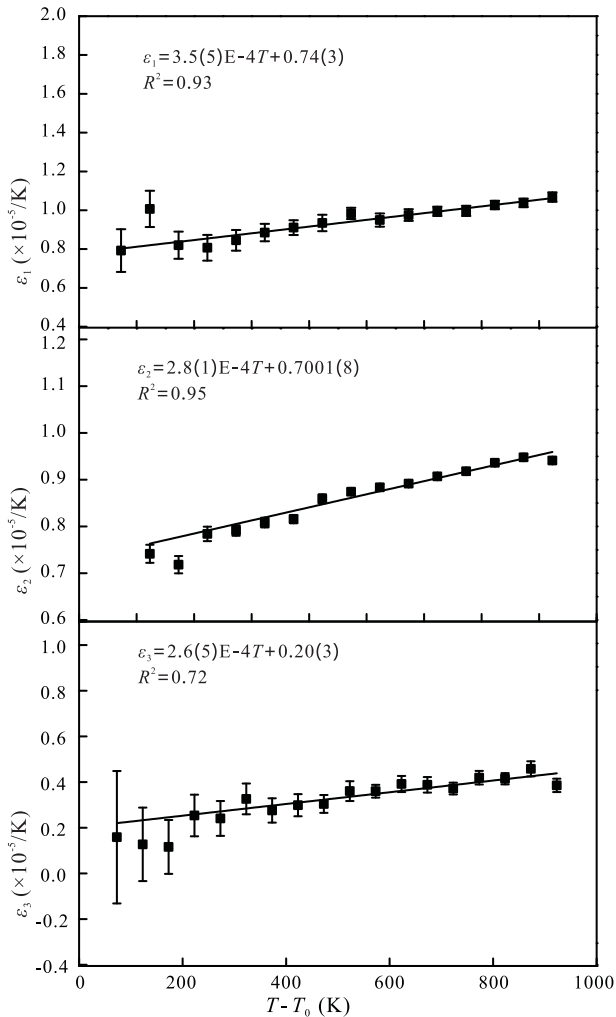
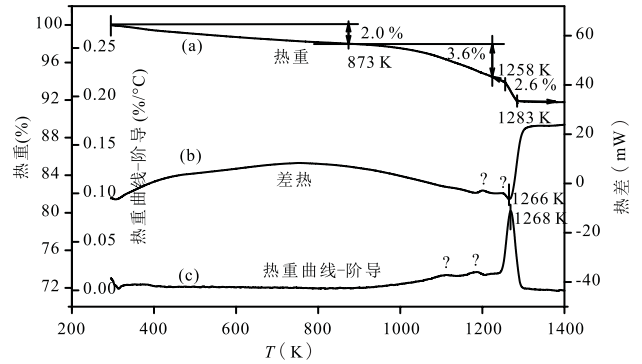


图 3 蓝柱石三个应变主轴单位应变随温度的变化
Fig. 3 Unit-strain of three principal strains in euclase versus temperature



(a)为热重曲线,(b)为差热曲线,(c)为热重曲线的一级导数曲线

图 4 蓝柱石的差热和热重分析结果

Fig. 4 DSC-TGA curves for euclase

在~1268 K。综合考虑 3 条曲线,本文认为:蓝柱石从室温到 750 K 之间稳定,样品吸热,蓝柱石粉末中的吸附水逐步挥发;从 750 K 开始,蓝柱石变得不稳定,发生放热反应,逐渐脱去结构水;温度较低时的反应速率较小,样品重量变化不明显,导致样品重量的减少有延迟现象(从 750 K 变为 873 K);放热反应在 1266 K 最明显,反应速率最大,样品重量变化最大;在 1283 K 时,放热反应结束,样品重量总共减少 8.2%(其中含 2.0%的吸附水和 6.2%的结构水;蓝柱石的理想分子式表明,其含有 6.2%的结构水)。

差热分析和热重分析的结果与高温 X 射线衍射的实验结果一致。蓝柱石从室温到 750 K 之间稳定,在更高温度下发生放热分解反应。在分解过程中,X 射线衍射数据中没有显示出其他结晶相的峰,所以蓝柱石在常压下的分解反应实际上是一个非晶化的过程。

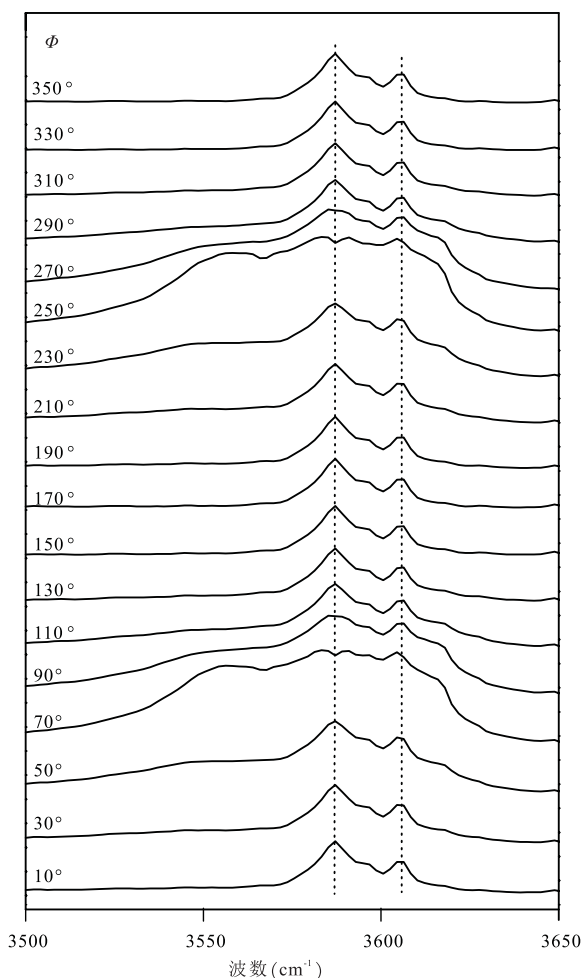


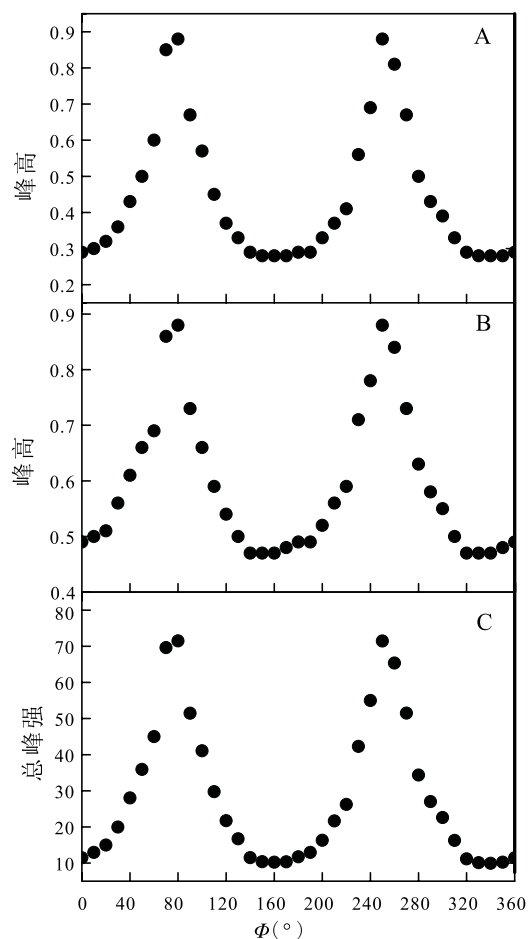
图 5 蓝柱石的羟基红外峰的峰位随夹角 Φ 的变化图。

Φ 表示红外偏振矢量与蓝柱石晶体 c 轴的夹角

Fig. 5 Polarized infrared spectra of the hydroxyl-stretching region of euclase with different Φ (ambient p and T)

2.3 红外光谱分析

为表述方便,作者在蓝柱石的晶体结构中定义角 Φ ,其为红外光偏振方向与蓝柱石晶体 c 轴的夹角, $\Phi = 0^\circ$ 表示偏振光偏振方向(E)与蓝柱石的 c 轴方向平行(Shinoda and Aikawa, 1993; 1994; 1997)。蓝柱石的羟基峰随角度 Φ 变化的红外光谱见图 5。由图 5 可知,蓝柱石的羟基峰的范围为 $3500 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$,主要由羟基的 2 个伸缩振动峰组成,分别位于 3587 cm^{-1} 和 3605 cm^{-1} ,并且随着 Φ 的变化,它们的峰位基本保持不变。通过 OMN-IC8.3 软件对羟基峰进行拟合、积分可以得到 3587 cm^{-1} 和 3605 cm^{-1} 两个峰的峰高和代表峰强的总吸收面积;它们随 Φ 的变化情况总结在图 6 中。从图 6 我们可以看到,随着 Φ 的增大,峰高和总吸收面积随 Φ 有规律地变化,并在 $\Phi = 70^\circ$ 和 250° 附近达到最大,在 $\Phi = 160^\circ$ 和 340° 附近时最小。因为当红外偏振光与 H-O 键的伸展方向平行时羟基的红外吸



A- 3605 cm^{-1} 峰的吸收强度;B- 3587 cm^{-1} 峰的吸收强度;

C- 3605 cm^{-1} 与 3587 cm^{-1} 峰的总吸收面积。

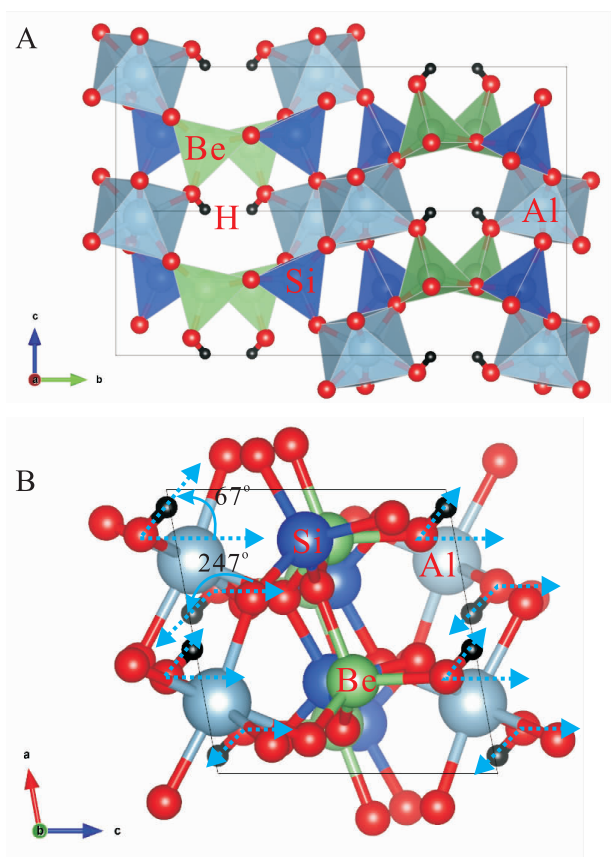
Φ 表示红外偏振矢量与蓝柱石晶体 c 轴的夹角

图 6 蓝柱石的羟基红外峰的吸收强度随 Φ 的变化

Fig. 6 The relation between polarized infrared spectra of the hydroxyl-stretching mode of euclase and angle Φ

收峰最强、与 H-O 键的伸展方向垂直时羟基的红外吸收峰最弱(Libowitzky and Rossman, 1996; Shinoda and Aikawa, 1997; Wang *et al.*, 2011),所以我们的偏振红外数据表明蓝柱石中的 H-O 键的伸展方向与 c 轴呈 70° 或 250° 夹角。

蓝柱石的晶体结构如图 7 所示(Hazen *et al.*, 1986)。沿 a 轴方向,两个铍氧四面体居中,两旁分别点缀一个硅氧四面体,所有四面体通过顶角相联的方式形成链状;这些铍氧四面体-硅氧四面体链形成有起伏但总体与(100)面平行的层状结构;层与层之间通过铝氧八面体以共顶角的方式连接(图 7A)。H 离子与铍氧四面体及铝氧八面体共用的 O 离子相连,形成羟基 H-O(Mrose and Appleman, 1962)。将蓝柱石结构中的 H-O 键伸展方向投影到(010)面(图 7B),并通过 VESTA 软件测得投影



A-(100)面上的投影图;B-(010)面上的投影图
 图7 蓝柱石的晶体结构图(据 Hazen *et al.*, 1986 绘制)
 Fig. 7 The crystal structure of euclase
 (Draw after Hazen *et al.*, 1986)

面上的 H—O 键伸展方向与 c 轴的夹角;结果表明, H—O 键伸展方向与 c 轴的夹角为 67°和 247°,与我们的红外研究结果非常接近。

2.4 高压拉曼光谱分析

从常压到 12.3 GPa,作者共采集了蓝柱石在 15 个不同压力下的拉曼图谱,代表性图谱见图 8。常压下,蓝柱石的拉曼峰主要分布在 200~600 cm^{-1} (图 8A)、850~1200 cm^{-1} (图 8B)以及 3550~3600 cm^{-1} 三个频率区间(图 8C)。其中羟基峰出现在 3576 cm^{-1} 和 3588 cm^{-1} ,其峰位与分布特征与 Hofmeister 等(1987)描述的一致。除羟基峰外,蓝柱石的其他拉曼峰随着压力的增加而向高波数移动(图 8)。一直到 12.3 GPa,主要的拉曼峰都没有消失,也没有新的拉曼峰出现,表明在这个压力范围内蓝柱石没有发生相变。当压力高于 12.3 GPa 时,拉曼信号变得很弱。

蓝柱石空间群为 $P2_1/a$,对应的点群为 C_{2h}^5 (Mrose and Appleman, 1962)。群论分析表明,蓝柱石晶体结构的振动模式可以表示为 $\Gamma_{\text{total}} = 27A_g + 27A_u + 27B_g + 27B_u$,其中具有拉曼活性的振动模式为 $27A_g + 27B_g$,总共 54 个;本次实验只观察到 21 个拉曼峰(图 8)。

图 9 给出了蓝柱石拉曼峰的振动频率随压力的变化情况。除羟基峰外,蓝柱石的其他拉曼峰随压力的增加而向高频方向移动,这与晶体中的化学键键长在高压下变短有关。图 8 中蓝柱石的 2 个羟基的拉曼峰 3576 cm^{-1} 和 3588 cm^{-1} 随压力的增加向低频方向移动,同时这 2 个峰发生明显宽化。在 12.3 GPa 时,拉曼峰 3588 cm^{-1} 变得非常弱,而拉曼峰 3576 cm^{-1} 的振动频率较其低压值明显降低(图 9),可能表明蓝柱石结构开始变得不稳定。压力增

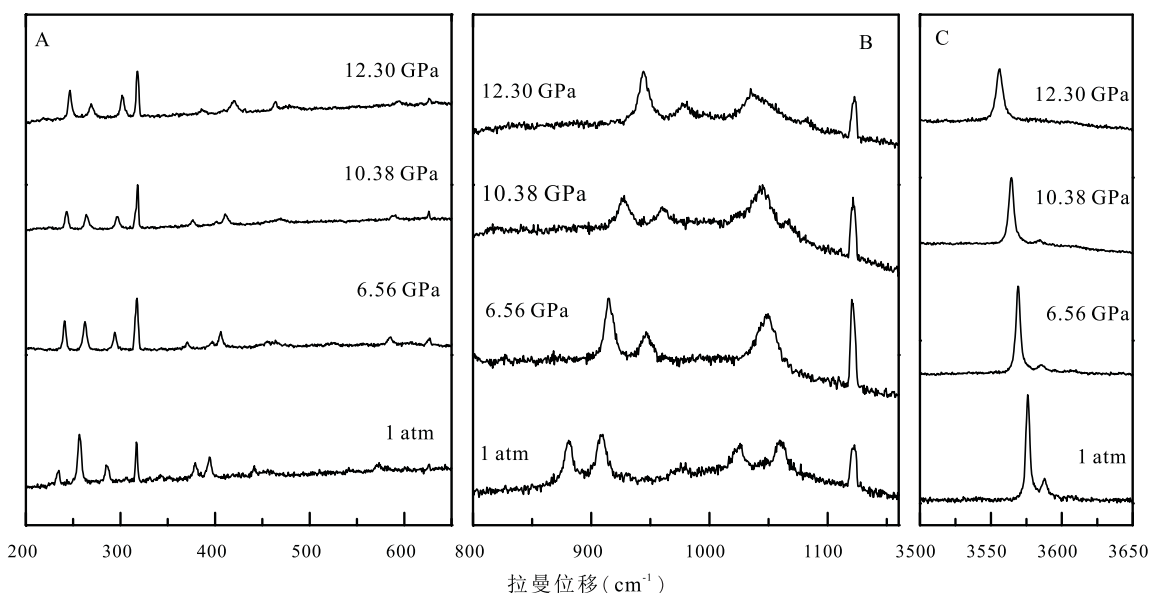


图8 蓝柱石在不同压力下的拉曼光谱
 Fig. 8 Representative Raman spectra of euclase at pressures from 1 atm to 12.3 GPa (ambient T)

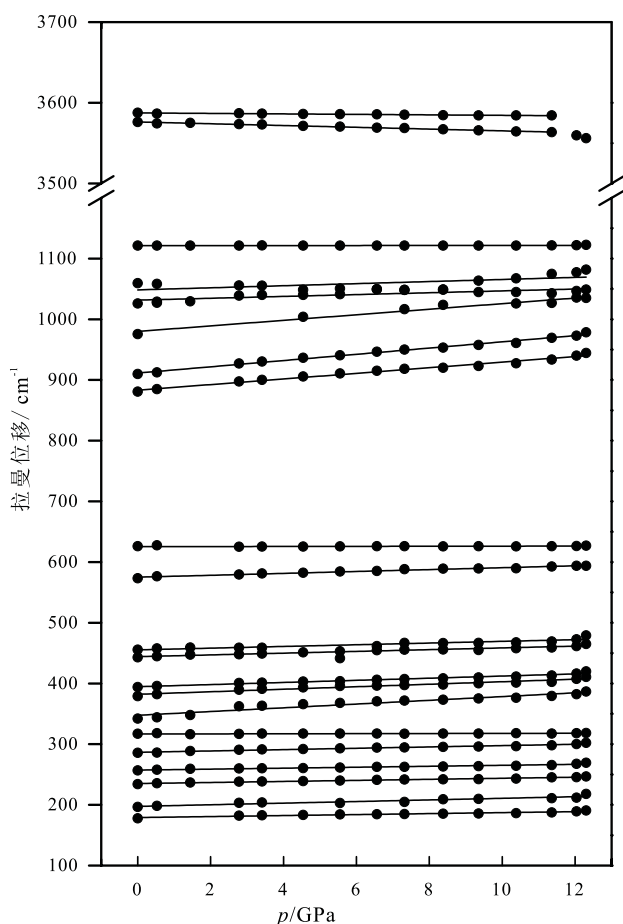


图9 蓝柱石的拉曼位移随压力的变化

Fig. 9 Raman frequencies of euclase versus pressure (ambient T)

加使蓝柱石结构与羟基(O—H)相连的氢键(H...O)增强,进而导致O—H键键长变长、振动频率降低(Hofmeister *et al.*, 1999; Knittle *et al.*, 2001; Kruger *et al.*, 1989; Nguyen *et al.*, 1994);而峰的宽化则是由键的非谐性造成的(Decius *et al.*, 1977)。

2.5 Grüneisen 参数

Grüneisen 参数表征物质内晶格振动的非谐性程度(Hofmeister and Mao, 2002),是非常重要的地球物理参数。模式 Grüneisen 参数(mode Grüneisen parameters; γ_i)可通过体积和该振动模式的频率来表达,具体由以下公式计算得到:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln V} = \frac{K_T}{V_{0i}} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial p} \right)_T \quad (2)$$

式中: K_T 是蓝柱石在等温常压下的体弹模量, ν_{0i} 是在常压下观察到的振动模式 i 的拉曼振动频率, $(\partial \nu_i / \partial p)_T$ 是等温条件下拉曼振动频率对压力的变化率。通过对图9拉曼峰的频率与压力的变化情况进行线性拟合可以得到 $(\partial \nu_i / \partial p)_T$,拟合结果见表3。再结合实验中观察到的 ν_{0i} 以及常温常压下的体弹

表3 蓝柱石的模式 Grüneisen 参数及相关拉曼实验数据

Table 3 Mode Grüneisen parameters of euclase and related Raman results

峰的 编号	ν_{0i} ^① (cm^{-1})	ν_{0i} ^② (cm^{-1})	$\partial \nu_i / \partial p$ ($\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$)	γ_i ^③
1	178	179(1)	0.81(7)	0.72(6)
2	197	198(1)	1.3(2)	1.05(2)
3	234	235(1)	0.87(4)	0.59(3)
4	257	257(1)	0.79(6)	0.49(4)
5	286	287(1)	1.1(6)	0.61(3)
6	317	317(1)	0.1(2)	0.05(1)
7	342	348(2)	3.1(3)	1.44(1)
8	379	382(1)	2.1(1)	0.88(1)
9	394	395(1)	1.76(9)	0.71(4)
10	443	444(1)	1.44(9)	0.52(3)
11	456	455(1)	1.4(1)	0.49(1)
12	573	575(1)	1.56(6)	0.43(2)
13	626	625(1)	0.08(2)	0.02(1)
14	881	883(1)	4.6(2)	0.83(1)
15	910	911(1)	5.1(1)	0.89(1)
16	976	980(3)	4.6(4)	0.75(1)
17	1026	1032(2)	1.5(3)	0.23(1)
18	1060	1048(5)	1.7(6)	0.26(1)
19	1121	1121(1)	0.05(1)	0.01(1)
20 ^④	3576	3576(1)	-1.09(4)	-0.05(1)
21 ^④	3588	3587(1)	-0.30(3)	-0.01(1)

注:①实验观测得到的蓝柱石在常压下的拉曼峰位;②线性拟合得到的蓝柱石在常压下的拉曼峰位;③计算方法见正文;④12 GPa左右的数据没有用在数据拟和中

模量 $K_T = 159 \text{ GPa}$ (Hazen *et al.*, 1986), 计算了拉曼振动模式的模式 Grüneisen 参数, 计算结果见表3。除了 3576 cm^{-1} 和 3588 cm^{-1} 两个羟基峰以外, 计算得到的其他振动模式的模式 Grüneisen 参数的值皆为正 ($0.01 \sim 1.44$); 由于受氢键影响, 3576 cm^{-1} 和 3588 cm^{-1} 两个羟基峰的模式 Grüneisen 参数的值为负。全部拉曼振动模式的模式 Grüneisen 参数的算术平均值为 $0.52(2)$ 。

为了进行对比, 利用 mode Grüneisen 参数 (γ_i) 计算了蓝柱石的 thermal Grüneisen 参数 ($\gamma_{th,1}$), 其计算公式 (Chopelas, 1996) 如下:

$$\gamma_{th,1} = \frac{\sum_i C_{V,i} \cdot \gamma_i}{\sum_i C_{V,i}} \quad (3)$$

式中: $C_{V,i}$ 是振动模式 i 的简谐振动热容; 其值由爱因斯坦方程给出:

$$C_{V,i} = k \cdot \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) / \left[\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1 \right]^2 \quad (4)$$

式中: ν_i 是振动模式 i 的振动频率(单位为 $1/\text{s}$), T 的单位为 K , h 和 k 分别是普朗克常数和波尔兹曼常数。在计算 $C_{V,i}$ 时采用的是常压下观察到的 ν_i 。使用表3中室温下21个拉曼峰的 γ_i 值以及公式(3)

和(4),计算得到 thermal Grüneisen 参数 $\gamma_{th,1}$,其值为 0.64(2),这与 γ_i 的算术平均值 0.52(2)比较接近。

此外,利用 Grüneisen 关系式(Kojitani *et al.*, 2013)也可以计算 thermal Grüneisen 参数($\gamma_{th,2}$):

$$\gamma_{th,2} = \frac{\alpha K_T V_T}{C_V} \quad (5)$$

式中: α 、 K_T 和 V_T 分别为热膨胀系数、室温下的体弹模量和室温下的体积。计算中, C_V 取 128.1 J/mol/K(Hemingway *et al.*, 1986), K_T 取 159(3) GPa(Hazen *et al.*, 1986), α 和 V_T 取本工作所测得的值,分别为 $1.2(1) \times 10^{-5} + 0.16(1)T \times 10^{-9}/K$ 和 $47.02(6) \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。计算得到 $\gamma_{th,2}$ 的值为 0.70(6),这与利用公式(3)和(4)得到的 $\gamma_{th,1}$ 值 0.64(2)在误差范围内一致。综合 $\gamma_{th,1}$ 和 $\gamma_{th,2}$,作者认为蓝柱石的 thermal Grüneisen 参数大约为 0.67(3)。

2 结 论

本文的主要结论有:

(1) 通过高温 X 射线粉末衍射得到了蓝柱石晶轴 a、b 和 c 轴的热膨胀系数和体积 V 的热膨胀系数:

$$\alpha_a = 0.19(5) \times 10^{-5} + 6.7(7)T \times 10^{-9}/K$$

$$\alpha_b = 0.56(3) \times 10^{-5} + 5.4(4)T \times 10^{-9}/K$$

$$\alpha_c = 0.43(8) \times 10^{-5} + 6.6(9)T \times 10^{-9}/K$$

$$\alpha_V = 1.2(1) \times 10^{-5} + 0.16(1)T \times 10^{-9}/K$$

(2) 差热分析和热重分析确定蓝柱石在 750 K 开始分解,至 1283 K 分解完全;在 1268 K 分解速度达到最大。分解反应实际上是一个放热非晶化过程;

(3) 红外光谱分析结果表明蓝柱石羟基的红外峰在偏振方向与 c 轴夹角为 70° 和 250° 时即红外光偏振方向与 O—H 键伸展方向平行时最强、 160° 和 340° 时即红外光偏振方向与 O—H 键伸展方向垂直时最弱;

(4) 高压拉曼光谱分析表明蓝柱石在常压至 12.3 GPa 内没有发生相变。通过拉曼光谱计算得到了蓝柱石的 mode Grüneisen 参数的算术平均值为 0.52(2)、thermal Grüneisen 参数为 0.64(2)。利用 Grüneisen 关系式计算得到的蓝柱石的 thermal Grüneisen 参数为 0.70(6)。

参考文献 (References):

Barton M D. 1986. Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the Be-O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system, with petrologic applications [J]. *Am. Mineral.*, 71: 277-300.
Beus A A. 1966. Geochemistry of beryllium and genetic types of be-

ryllium deposits [M]. W. H. Freeman and Company: 1-401.
Cassedanne J P. 1980. The ouro preto topaz mines [J]. *Mineral. Rec.*, 20: 221-233.
Chang L, Chen Z, Liu X, Wang H. 2013. Expansivity and compressibility of wadeite-type K₂Si₄O₉ determined by in situ high T/P experiments, and their implication [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 40: 29-40.
Chopelas A. 1996. Thermal expansivity of lower mantle phase MgO and MgSiO₃ perovskite at high pressure derived from vibrational spectroscopy [J]. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 98: 3-15.
Decius J C, Hexter R M. 1977. Molecular vibrations in crystals [M]. New York: McGraw-Hill, 1-391.
Downs J W, Hill R J, Newton M D, Tossell J A, Gibbs G V. 1982. Theoretical and experimental charge distributions in euclase and stishovite [A]. Coppens P, Hall M B. *Electron Distributions and the Chemical Bond* [M]. Springer: 173-189.
Fleischer M. 1980. Glossary of mineral species [M]. Tucson, Arizona: Mineralogical Record, 1-192.
Franz G, Morteani G. 2002. Be-minerals: Synthesis, stability, and occurrence in metamorphic rocks [A]. Grew E S, ed. *Beryllium: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry* [J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 50: 551-589.
Graziani G, Guidi G. 1980. Euclase from Santa do Encoberto, Minas Gerais, Brazil [J]. *Am. Mineral.*, 65: 183-187.
Grew E S. 2002. Beryllium in metamorphic environments [A]. Grew E S, ed. *Beryllium: Mineralogy, Petrology, and Geochemistry* [J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 50: 487-549.
Hazen R M, Au A Y, Finger L W. 1986. High-pressure crystal chemistry of beryl (Be₃Al₂Si₆O₁₈) and euclase (BeAlSiO₄OH) [J]. *Am. Mineral.*, 71: 977-984.
Hemingway B S, Barton M D, Robie R A, Haselton H T. 1986. Heat capacities and thermodynamic functions for beryl, Be₃Al₂Si₆O₁₈, phenakite, Be₂SiO₄, euclase, BeAlSiO₄(OH), bertrandite, Be₄Si₂O₇(OH)₂, and chrysoberyl, BeAl₂O₄ [J]. *Am. Mineral.*, 71: 557-568.
He Q, Liu X, Hu X, Deng L, Chen Z, Li B, Fei Y. 2012. Solid solutions between lead fluorapatite and lead fluorvanadate apatite: Compressibility determined by using a diamond-anvil cell coupled with synchrotron X-ray diffraction [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 39: 219-226.
Hofmeister A M, Hoering T C, Virgo D. 1987. Vibrational spectra of beryllium aluminosilicates: Heat capacity calculations from band assignments [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 14: 205-224.
Hofmeister A M, Cynn H, Burnley P C, Meade C. 1999. Vibrational spectra of dense, hydrous magnesium silicates at high pressure: Importance of the hydrogen bond angle [J]. *Am. Mineral.*, 84: 454-464.
Hofmeister A M, Mao H K. 2002. Redefinition of the mode Grüneisen parameter for polyatomic substances and thermodynamic implications [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99:559-564.
Hu X, Liu X, He Q, Wang H, Qin S, Ren L, Wu C, Chang L. 2011. Thermal expansion of andalusite and sillimanite at ambient pressure: A powder X-ray diffraction study up to 1000 °C

- [J]. *Mineral. Mag.*, 75: 363–374.
- Knittle E, Phillips W, Williams Q. 2001. An infrared and Raman spectroscopic study of gypsum at high pressures [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 28: 630–640.
- Kojitani H, Többsen D M, Akaogi M. 2013. High-pressure Raman spectroscopy, vibrational mode calculation, and heat capacity calculation of calcium ferrite-type MgAl_2O_4 and CaAl_2O_4 [J]. *Am. Mineral.*, 98: 197–206.
- Kruger M B, Williams Q, Jeanloz R. 1989. Vibrational spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under pressure [J]. *J. Chem. Phys.*, 91: 5910–5915.
- Libowitzky E, Rossman G R. 1996. Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 23: 219–327.
- Liu X, Wang S, He Q, Chen J, Wang H, Li S, Peng F, Zhang L, Fei Y. 2012. Thermal elastic behavior of CaSiO_3 -walsstromite: A X-ray powder diffraction study up to 900°C [J]. *Am. Mineral.*, 97: 262–267.
- Malavi P S, Karmakar S, Karmakar D, Mishra A K, Bhatt H, Patel N N, Sharma S M. 2013. High pressure structural and vibrational properties of the spin-gap system $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 25: 1–10.
- Mao H K, Xu J, Bell P M. 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *J. Geophys. Res.*, 91: 4673–4676.
- Mrose M E, Appleman D E. 1962. The crystal structures and crystal chemistry of värynenite, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Be}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ and euclase, $\text{AlBe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ [J]. *Z. Kristallogr.*, 117: 16–36.
- Nguyen J H, Kruger M B, Jeanloz R. 1994. Compression and pressure-induced amorphization of $\text{Co}(\text{OH})_2$ characterized by infrared vibrational spectroscopy [J]. *Phys. Rev. B*, 49: 3734–3738.
- Ohashi Y. 1982. A program to calculate the strain tensor from two sets of unit-cell parameters [A]. Hazen R M, Finger L W. *Comparative Crystal Chemistry* [M]. New York: Wiley, 92–102.
- Shieh S R, Duffy T S. 2002. Raman spectroscopy of $\text{Co}(\text{OH})_2$ at high pressures: Implications for amorphization and hydrogen repulsion [J]. *Phys. Rev. B*, 66: 134301.
- Shinoda K, Aikawa N. 1993. Polarized infrared absorbance spectra of an optically anisotropic crystal: application to the orientation of the OH^- dipole in quartz [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 20: 308–314.
- Shinoda K, Aikawa N. 1994. The orientation of the OH^- dipole in an optically anisotropic crystal: application to the OH^- dipole in topaz [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 21: 24–28.
- Shinoda K, Aikawa N. 1997. IR active orientation of OH bending mode in topaz [J]. *Phys. Chem. Miner.*, 24: 551–554.
- Wang K L, Zhang Y, Naab F U. 2011. Calibration for IR measurements of OH in apatite [J]. *Am. Mineral.*, 96: 1392–1397.
- 章斐, 潘伟, 孙玲, 陈明星. 2006. 1,3-二羧甲基咪唑盐酸盐热分解过程研究 [J]. *分析测试学报*, 25: 7–8.