

俯冲带温度条件下橄榄石中硅氧四面体的非谐振动： 透射红外光谱研究*

王霏 刘曦** 郑海飞 张立飞

WANG Fei, LIU Xi**, ZHENG HaiFei and ZHANG LiFei

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

School of Earth and Space Sciences, Peking University, Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, Beijing 100871, China

2014-09-13 收稿, 2014-12-25 改回.

Wang F, Liu X, Zheng HF and Zhang LF. 2015. Anharmonic vibration of the SiO₄ tetrahedron in olivine at temperatures in the subduction zone: An infrared absorbance spectroscopic study. *Acta Petrologica Sinica*, 31(7):1891–1900

Abstract Olivine is not only the dominant mineral in the upper mantle of the Earth, but also the major mineral in the subducted slab. It is generally accepted that the atom groups in olivine vibrate in an anharmonic manner at normal mantle temperatures. How they behave at the low temperatures typical in a subduction zone, however, is unclear. In this study, we systematically investigated the IR features of some doubly polished olivine thin sections with different thicknesses using infrared transmission spectroscopy, especially focusing on the overtone/combination bands in the 2100 ~ 1500cm⁻¹ region. With the IR data collected from room temperature to about 450°C, we obtained the relationships between the anharmonicity coefficient (χ) and temperature for two characteristic IR bands of the SiO₄ tetrahedra: the equations are $\chi_{838} = 6.37(2) \times 10^{-7} \times T + 0.0014(1)$ and $\chi_{993} = 7.86(3) \times 10^{-7} \times T + 0.0015(1)$, with T in °C. When extrapolated to 600°C, these equations produce $\chi_{838} = 0.0018(1)$ and $\chi_{993} = 0.0020(2)$, which presumably indicate a negligible role of the anharmonic behavior for the SiO₄ tetrahedra in olivine at the low temperatures in the subduction zone.

Key words Anharmonic vibration; Anharmonicity coefficient; Olivine; Infrared transmission spectroscopy; Effect of temperature

摘要 橄榄石既是上地幔的主要矿物, 又是俯冲板块的主要矿物。在正常地幔温度条件下, 橄榄石中原子之间的振动是非谐振动, 这已成为学界共识; 然而, 对于俯冲带的较低温情况, 橄榄石中原子之间的振动的非谐性是否重要, 目前还没有比较一致的结论。本研究利用透射红外光谱的方法, 系统研究了室温下不同厚度橄榄石中硅氧四面体的红外光谱特征, 并着重对其在 2100 ~ 1500cm⁻¹ 区域形成的二倍频峰/合频峰进行了指认。在此基础上, 本研究通过采集不同温度下的透射红外光谱数据(最高温度达约 450°C), 确立了橄榄石中硅氧四面体的相应基频峰及二倍频峰峰位对温度的依赖性, 进而得出其相应红外振动的非谐系数(χ)随温度(T)的变化关系, 具体为: $\chi_{838} = 6.37(2) \times 10^{-7} \times T + 0.0014(1)$ 及 $\chi_{993} = 7.86(3) \times 10^{-7} \times T + 0.0015(1)$, 其中温度的单位为°C。外推到 600°C 时, 有 $\chi_{838} = 0.0018(1)$ 及 $\chi_{993} = 0.0020(2)$ 。这些结果表明, 在俯冲带的较低温条件下, 橄榄石中硅氧四面体的内部振动的非谐性可能不重要。

关键词 非谐振动; 非谐系数; 橄榄石; 红外透射光谱; 温度的影响

中图法分类号 P575.4; P578.942

1 引言

橄榄石是上地幔二辉橄榄岩中含量最多的矿物, 其含量

约为 60% (Ringwood, 1975, 1976; Anderson and Bass, 1986)。对于俯冲板块来说, 因为洋壳组分下面是巨厚的方辉橄榄岩层, 所以橄榄石也是俯冲板块中的重要矿物 (Green *et al.*, 1979)。因此, 了解橄榄石的物理性质对于探讨地球

* 本文受国家自然科学基金项目(41090371, 41273072)资助。

第一作者简介: 王霏, 男, 1990 年生, 硕士生, E-mail: wangfei1049@gmail.com

** 通讯作者: 刘曦, 男, 1971 年生, 博士, 研究员, 主要从事高温高压实验研究, E-mail: xi.liu@pku.edu.cn

深部的地球动力学过程有着重要意义(Jung *et al.*, 2009)。

在室温或更低温度环境下,橄榄石中原子之间的振动通常可以近似为简谐振动。在高温条件下,由于温度的影响、周围原子的相互作用,橄榄石中原子之间的振动不可能再是简谐振动(Larkin, 2011)。对于地幔橄榄岩来说,由于正常地幔温度在地下约30km处便已达约1300℃(Jackson, 1998; Frost, 2008),其橄榄石中原子之间的振动的非谐效应就十分明显,并对相关热力学性质如热容等产生非常重要的影响,这一点已被广大地球科学家所接受(Anderson and Suzuki, 1983; Isaak *et al.*, 1989; Gillet *et al.*, 1991; Bouhifd *et al.*, 1996; Jacobs and de Jong, 2005)。然而,橄榄石中原子之间的振动从简谐振动向非谐振动的具体转变过程,或者说与温度的关系,目前还不是非常清楚。由于俯冲板块中的温度一般可以比正常地幔温度低六、七百度(Helffrich, 2000),极端情况下可能低1200余度(Okal and Kirby, 1998),橄榄石中原子之间在中低温条件下的振动性质因而具有现实的地质意义。

分子振动光谱是一种研究分子振动非简谐效应的有效方式(Henry and Siebrand, 1968; Gillet *et al.*, 1989; Calistru *et al.*, 1995; Fujimori *et al.*, 2002; Koike *et al.*, 2006)。透射红外测试具有快速、准确的优点,同时测试得到的红外光谱能够有效反应被测物质的化学成分以及结构特征,因此透射红外测试在地质学上广泛应用于鉴定矿物以及研究矿物的物理性质(Hofmeister, 1997; Feely and Christensen, 1999; Madejová, 2003; Kovács *et al.*, 2012; Spratt *et al.*, 2013)。然而对于部分矿物,由于其分子振动的基频峰吸光度太大,即使被双面抛光至很薄的厚度(十几微米)依旧难以得到有效的基频峰图谱,这限制了透射红外技术在此类矿物上的应用。幸运的是,由于倍频峰/合频峰吸光度低,同时也具有独特的谱学特征,被越来越多的人重视并应用到矿物的研究中来,从而使透射红外技术有更广泛的应用(Calistru *et al.*, 1995; Jamtveit *et al.*, 2001; Bowey and Hofmeister, 2005; Matveev and Stachel, 2007)。由于分子振动的非谐性,势能曲线不再是理想抛物线,不同振动能级之间的差值不再是整数关系,因此根据分子振动光谱中的倍频峰与基频峰峰位的关系来确定非谐系数是研究物质中分子振动非谐性的直接而经典的方法(Henry and Siebrand, 1968; Calistru *et al.*, 1995);这样获得的非谐系数可以为计算出更准确的分子光谱以及相关热力学数据提供重要的约束条件(Toutounji, 2010; Cabalo and Sausa, 2013)。然而遗憾的是,由于制备样品过程中的高难度,目前还没有人针对硅酸盐矿物展开此类研究工作。

本文使用透射红外技术研究了橄榄石在温度达约450℃条件下的红外振动情况,指认了橄榄石中硅氧键振动的基频峰、二倍频峰以及合频峰,并确定了相应红外峰峰位与温度变化的关系,进而求得橄榄石中硅氧振动的非谐系数随温度变化的趋势。研究结果表明,在俯冲带的较低温情况下,橄

榄石中硅氧四面体的内部振动的非谐性可能不重要。

2 实验

2.1 实验样品

研究用的橄榄石样品来自张家口地区的尖晶石二辉橄榄岩;具体产地不详。样品新鲜,呈翠绿色,少裂缝,罕见矿物和流体包裹体。前人的研究表明,该地区的橄榄石化学成分为:MgO含量为47.71%~49.74%,FeO含量为8.73%~11.2%, $Mg^{\#}$ 值为88.5~91.0(郝艳涛等, 2007)。

2.2 实验过程

首先将橄榄石按照任意选定的晶体方向切割成长为2~4cm、宽约为1cm相互平行的小晶片,然后手工进行双面抛光,得到9~100 μm 厚度不等但晶体定向基本一致的橄榄石样品。使用螺旋测微器测量橄榄石样品的厚度;根据Liu *et al.* (2006)的讨论,厚度测量的误差约为2 μm 。为清除制样过程中晶片表面残余的crystal bond,样品先放入丙酮中浸泡24h,然后使用无水乙醇、去离子水反复清洗,接着放置于110℃干燥箱中干燥24h,最后用于红外实验。

常温红外光谱分析使用ThermoFisher公司生产的Nicolet系列傅立叶变换红外光谱仪,型号是iN 10 MX,探测器为液氮冷却的MCT-A阵列成像检测器(唐俊杰等, 2014)。使用非偏振光、透射方式进行实验。样品以及空白的扫描次数为256次,分辨率为4 cm^{-1} 。样品分析区域位于橄榄石晶片内部,避开裂痕以取得较高的信噪比,分析区域设置为40 \times 40 μm^2 。光谱的收集、处理以及峰位分析均使用ThermoFisher公司提供的OMINIC8软件,光谱数据采用高斯(Gaussian)函数进行拟合。

高温红外光谱分析是在常温红外光谱仪上添加高温显微热台而进行的。高温显微热台是由Leitz牌1350型热台改造而成:热台外壳由三大片不锈钢加工制成,形成空心圆台,下表面与红外载物台接触以获得支撑与固定。圆台内放置中空圆柱体,圆柱体外壁嵌入螺旋状排列的电阻丝,圆柱体中心则是直径为5mm的孔洞,顶端为带孔的铜片样品台(厚度约为50 μm ,孔径约为2mm)。电阻丝两端接电流,进而对样品进行加热。高温显微热台整体置于红外光路中;红外光从铜片样品台中心孔洞中穿过,不被任何物质阻碍。由于添加高温显微热台,红外光谱仪的聚光器不能上升到最佳分析位置,导致信号变弱、信噪比减小;为克服这些弱点,我们通过增加高温红外实验中需要的扫描次数来增大信噪比。由于没有引入冷却装置、同时由于缺乏保护性气体,为保护红外光谱仪、以及防止橄榄石与空气中的氧气反应,高温红外光谱分析实验的温度不能太高;本研究中的最高实验温度约为450℃。

高温显微热台的温度测量方式有两种:在铜片样品台下约1mm处设置有铂-铑型热电偶(B型),能够在实验中即时

测量温度;另一种测量方式是在红外实验结束后,在橄榄石样品上表面安置一个K型热电偶来确定温度与加热功率之间的函数关系,进而利用红外实验中的实际加热功率来确定实验温度。测试表明,两种温度测量方式所得结果相差较大;考虑到K型热电偶测量位置更接近样品,且K型热电偶在实验温度区间有更高的准确度,因此我们以第二种温度测量方法所得结果为准。经过反复测量温度与功率的关系,我们估计这种温度测量的误差在5℃左右。另一方面,由于K型热电偶位于样品的上表面,考虑到最厚样品的厚度仅为100μm,我们认为样品下表面的温度会比上表面的温度高5℃左右。因此,在下面的讨论中,我们假设K型热电偶读数为实验温度,其误差为5℃。

高温红外光谱实验中用到两个样品:一个样品的厚度为100μm,用于研究倍频峰/合频峰;另一个样品的厚度为9μm,用于研究基频峰。样品仅遮盖铜片样品台中心孔洞的一半,从而预留出空间供采集红外背景。高温红外光谱实验的过程为:通过变压器来调节加热功率,并参考铂-铑热电偶的读数,来控制实验温度;达到预期实验温度后,保持加热5min以确保样品温度不再变化;然后依次采集背景及样品的光谱数据。为避免信噪比降低的问题,样品以及空白的扫描次数改为1024次,分辨率改为8cm⁻¹,其它实验参数与常温下红外光谱实验中的相应参数一致。

3 实验结果与讨论

3.1 理论分析

镁橄榄石是属于正交晶系的一种离子晶体(*Pbnm*; $Z = 4$),其中孤立的硅氧四面体通过镁氧八面体相连,镁离子占有两个不同的晶格位置(M1及M2);详细的晶体结构描述见Rao *et al.* (1988)。群论分析(group theory analysis)指出,镁橄榄石有以下振动模式:

$$\Gamma_M = 11A_g + 11B_{1g} + 7B_{2g} + 7B_{3g} + 10A_u + 10B_{1u} + 14B_{2u} + 14B_{3u} \quad (1)$$

其中35个振动模式具有红外活性(9B_{1u}、13B_{2u}、13B_{3u}) (Paques-Ledent and Tarte, 1973)。因子群分析(factor group analysis)指出(Fateley *et al.*, 1972),这些红外振动模式中有15个与硅氧四面体的内部振动有关,6个与硅氧四面体的外部振动(平动与转动)有关,14个与镁氧八面体的平动有关;后面两种振动模式通常统称为晶格振动(lattice vibration)。

处于自由态的硅氧四面体(point group T_d)有九个正则频率,分别属于对称伸缩振动(非减并;~819cm⁻¹)、对称弯曲振动(双重减并;~340cm⁻¹)、反对称伸缩振动(三重减并;~956cm⁻¹)及反对称弯曲振动(三重减并;~527cm⁻¹);其中反对称振动具有红外活性(Nakamoto, 1978)。在实际的橄榄石晶体中,硅氧四面体占据的位置的对称性为 C_s ,再加上阳离子晶体场的作用及Fe-Mg相互替代的影响,所以在红外光谱的1100~700cm⁻¹波数区域一般都能观察到由硅氧

四面体的对称伸缩振动及反对称伸缩振动所形成的四个基频峰。

橄榄石中硅氧四面体的基频峰的吸光度很大,很难通过透射红外的方式进行研究;前人因而一般通过反射红外的方式来研究(Servoin and Piriou, 1973; Iishi, 1978; Hofmeister, 1987; Sogawa *et al.*, 2006)。Hofmeister and Pitman(2007)利用金刚石压腔对橄榄石进行了透射光谱的测量,并对前人的反射光谱数据进行了总结。她们的研究以及其它理论计算的结果(Noel *et al.*, 2006)表明:对于与我们的样品有相似化学成分的橄榄石,在红外光谱的1100~700cm⁻¹波数区域,确实能观察到橄榄石中硅氧四面体内部振动所形成的四个基频峰,分别为峰840、885、954以及983cm⁻¹;其中峰840cm⁻¹为对称伸缩振动,其它三个峰为反对称伸缩振动。

3.2 厚度的影响

橄榄石中硅氧四面体在1100~700cm⁻¹波数范围内的基频峰具有很强的吸光度,利用透射红外的方法,即使样品厚度很小,依旧难以很好区分出基频峰的振动频率(Hofmeister, 1987; Hofmeister and Pitman, 2007)。我们的实验表明(图1a),只有当样品厚度小到约10μm时,相关的红外峰才比较好的显现出来。在前人研究的基础上我们对厚度为9μm样品的红外光谱进行拟合(图1b),共拟合出7个红外峰,分别位于753、788、838、904、955、993以及1050cm⁻¹。峰838、904、955、993以及1050cm⁻¹的位置与前人的观测结果对照得较好(Servoin and Piriou, 1973; Iishi, 1978; Hofmeister, 1987; Sogawa *et al.*, 2006; Hofmeister and Pitman, 2007),由此推断峰838cm⁻¹代表硅氧键的对称伸缩振动,峰904、955以及993cm⁻¹代表硅氧四面体的反对称伸缩振动,峰1050cm⁻¹则是倍频峰/合频峰。前人的反射光谱并没有显示峰753与788cm⁻¹;由于这两个峰峰强低,推测可能是倍频峰/合频峰,其具体成因有待后续研究。

在2100~1500cm⁻¹区域,由于倍频峰/合频峰的吸光度低,较厚样品的透射红外光谱反而能更好地展示倍频峰/合频峰(如图2a所示)。当样品厚度大于65μm时,相关的红外峰才比较好地显现出来。Bowie and Hofmeister(2005)在研究倍频峰/合频峰问题时提出,由于硅酸盐矿物的倍频峰/合频峰的吸光度低,当样品厚度小于50μm时,相应红外光谱显示出的峰将不具有实际意义;这一点与我们的观察结果基本一致。通过对100μm厚度的样品的光谱数据进行倍频峰/合频峰拟合(图2b),得到1670、1707、1781、1837、1912、1980以及2027cm⁻¹七个红外振动峰,这一结果和前人(Jamtveit *et al.*, 2001; Bowie and Hofmeister, 2005; Matveev and Stachel, 2007)的结果相近(见表1)。前人对2100~1500cm⁻¹区域的倍频峰/合频峰并没有进行严格的峰位拟合,仅仅是通过光谱直观确定了主要峰的峰位。相对应地,我们则是对此区域的红外峰仔细地进行了拟合,在主要结果与前人观察相同的基础上,得到更多的红外振动峰(峰1707

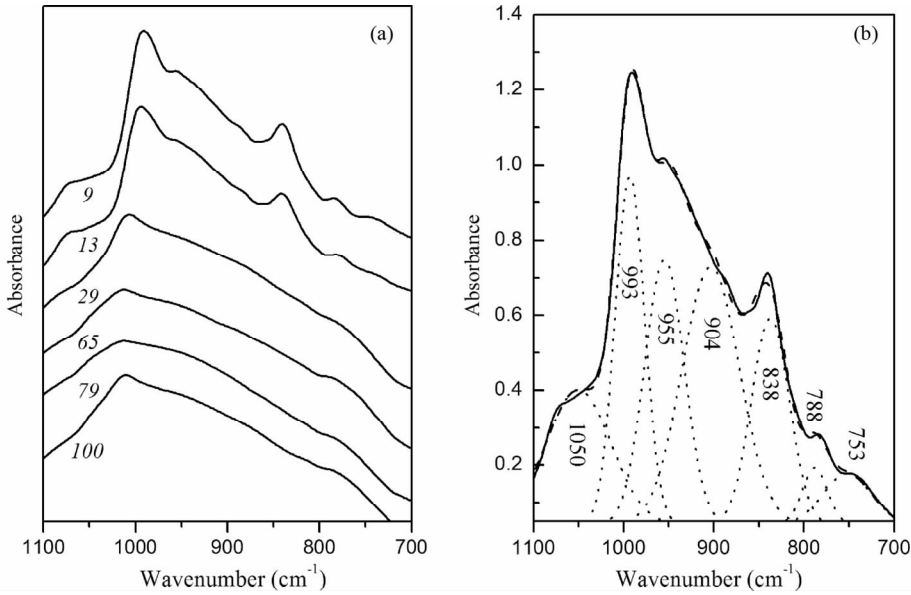


图1 常温下橄榄石在 $1150 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 之间的红外图谱

(a) 不同厚度的橄榄石晶片, 斜体数字表示样品的厚度, 单位为 μm ; (b) 厚度为 $9\mu\text{m}$ 的橄榄石晶片的红外图谱的数据拟合

Fig.1 Infrared spectra ($1150 \sim 700\text{cm}^{-1}$) of olivine at ambient temperature

(a) doubly polished olivine thin sections with different thicknesses, as denoted by the italic numbers; (b) curve-fitting for the IR data of the $9\text{-}\mu\text{m}$ -thick olivine thin section

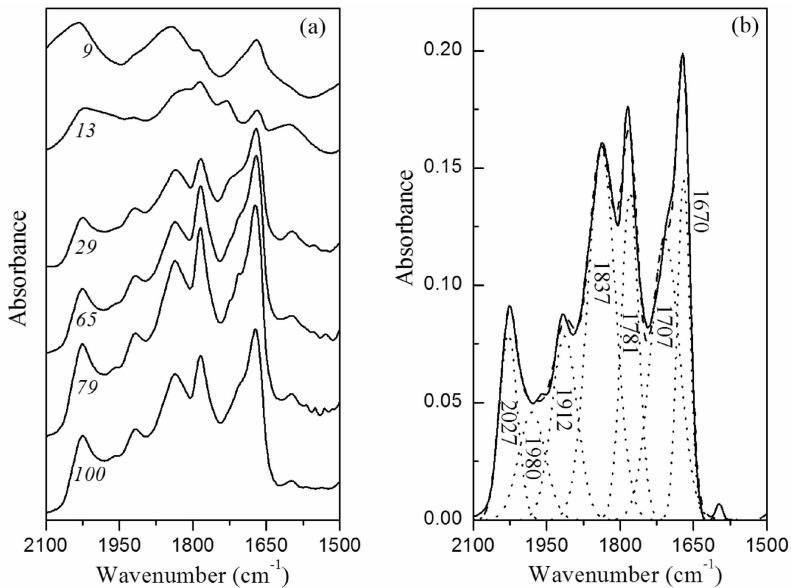


图2 常温下橄榄石在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 之间的红外图谱

(a) 不同厚度的橄榄石晶片, 斜体数字表示样品的厚度, 单位为 μm ; (b) 厚度为 $100\mu\text{m}$ 的橄榄石晶片的红外图谱的数据拟合

Fig.2 Infrared spectra ($2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$) of olivine at ambient temperature

(a) doubly polished olivine thin sections with different thicknesses, as denoted by the italic numbers; (b) curve-fitting for the IR data of the $100\text{-}\mu\text{m}$ -thick olivine thin section

及 1980cm^{-1})。图2b表明, 峰 1670cm^{-1} 的峰形不对称, 在 1670cm^{-1} 高波数方向存在一个峰, 即峰 1707cm^{-1} 。另外, 在 $2000 \sim 1950\text{cm}^{-1}$ 区域存在一个微小的突起, 指示此处应该存在一个峰 (峰 1980cm^{-1}); 同时, 若不添加此峰则不能很好地

拟合 $2000 \sim 1950\text{cm}^{-1}$ 区域的红外光谱数据。

3.3 合频峰与倍频峰的指认

在简谐振动的条件下, 物质分子中基团的振动或转动能

表1 室温下橄榄石部分红外峰的指认

Table 1 Assignment of some IR peaks of olivine at room temperature

This study (cm^{-1})	HP07 (cm^{-1})	BH05 (cm^{-1})	MS07 (cm^{-1})	Peak assignment
Wavenumber range 1100 ~ 700 cm^{-1}				
753(6)				合频峰/倍频峰
788(1)				合频峰/倍频峰
838(1)	841			对称伸缩振动
904(4)	890			反对称伸缩振动
955(1)	958			反对称伸缩振动
993(1)	985			反对称伸缩振动
1050(1)				合频峰/倍频峰
Wavenumber range 2100 ~ 1500 cm^{-1}				
1670(0)		1666	1676	838 × 2
1707(1)			1710	838 + 904?
1781(1)		1779	1785	1781(1)
1837(1)		1834	1834	838 + 993
1912(2)		1919	1912	955 × 2
1980(3)				993 × 2
2027(2)		2020	2023	1050 × 2?

注: HP07 from Hofmeister and Pitman (2007); BH05 from Bowey and Hofmeister (2005); MS07 from Matveev and Stachel (2007)

级由基态直接跃迁到第二、第三等激发态而产生的弱吸收峰称为倍频峰,其峰位的计算公式为:

$$V_n = n \times V_1 \quad (2)$$

其中 V_n 为第 n 倍频峰的波数, V_1 为基频峰的波数。通常二倍频峰的峰强是其基频峰峰强的百分之一 (Bowey and Hofmeister, 2005; 以及后面的讨论), 三倍频峰的峰强则是二倍频峰的十分之一 (Lehmann and Smith, 1990)。对于橄榄石而言, 其位于 700cm^{-1} 波数以下的基频峰所产生的三倍频或者更高倍频的红外吸收峰即使出现在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区域, 也可能会由于强度小而不可被识别; 另一方面, 其位于 700cm^{-1} 波数以上的基频峰所产生的三倍频或者更高倍频的红外吸收峰不出现在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区域。另外, 700cm^{-1} 波数以下的基频峰所产生的二倍频红外吸收峰也不出现在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区域。因此, 对于橄榄石而言, 如果 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区域出现的峰为倍频峰, 那么它们只可能是 $1100 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的基频峰所产生的二倍频峰。

在简谐振动的条件下, 由两个或两个以上基频峰同时吸收红外光所产生的峰为合频峰, 其峰位的计算公式为:

$$V = V_{\text{I}} + V_{\text{II}} + V_{\text{III}} + \dots \quad (3)$$

其中 V 为合频峰的波数, V_{I} 、 V_{II} 、 V_{III} 等分别为相应基频峰的波数 (Wheeler, 1959)。因为在 $1100 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数区域没有观察到强的二倍频峰/合频峰 (图 1b), 所以 550cm^{-1} 波数以下红外基频峰不参与组成出现在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区域, 由两个或两个以上的红外峰加和产生的合频峰。对于 $1100 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数区域的基频峰, 如果由其中三个基频峰加和形成合频峰, 或者由一个基频峰与另一个基频峰的二倍频峰加和而形成合频峰, 那么这些合频峰不会出现在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 区域。因此对于橄榄石而言, 如果 $2100 \sim$

1500cm^{-1} 区域出现的峰为合频峰, 那么它们只可能是 $1100 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的某两个基频峰加和而形成的合频峰。

综合所述, 在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 波数范围出现的红外峰实际上只可能是在 $1100 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数范围出现的某个基频峰的二倍频峰, 或者某两个基频峰的合频峰。

根据以上结论, 我们利用排列组合的方式针对 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 波数段的二倍频峰/合频峰进行指认。考虑到由于非简谐振动效应的存在, 观察到的二倍频峰/合频峰的峰位相对于理想值 (公式 (2) 及 (3)) 来说一般应该略小些。由于在 $2100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 波数段实际观测到的峰与在 $1100 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 波数范围出现的四个基频峰所能形成的二倍频峰/合频峰具有唯一的对应方式, 所以可以确认我们的指认结果 (表 1) 基本反应了这些峰的真实成因。需要指出的是, 峰 1837 与 1912cm^{-1} 的峰位的实际观测值略大于理论计算值 (分别为 1831 及 1910cm^{-1}); 但考虑到在这两个峰的附近分别只有一种比较接近的组合形式, 推测峰 1837cm^{-1} 为峰 838 及 993cm^{-1} 的合频峰、峰 1912cm^{-1} 是峰 955cm^{-1} 的二倍频峰。另外, 峰 1707cm^{-1} 的峰位虽然与峰 838 及 904cm^{-1} 的合频峰峰位大致可以对应, 但由于差别较大, 我们认为这个峰的成因还有待进一步研究。对于峰 2027cm^{-1} , 尽管它的峰位与合频峰 1050cm^{-1} 的二倍频峰的峰位有较好的对应关系, 但考虑到它们的相对强度 (图 1b 及图 2b), 我们认为这个峰的成因也有待进一步研究。

3.4 高温红外光谱

图 3 为厚度是 $9\mu\text{m}$ 的橄榄石样品在不同温度下的红外光谱数据。温度升高时, 基频峰变得更宽, 峰强度变小, 峰位向低波数漂移 (图 4)。我们拟合得到的四个基频峰峰位与温度的关系为 ($25 \sim 450^\circ\text{C}$):

$$V_{838} = -0.021(1) \times T + 838.3(3) \quad (4)$$

$$V_{904} = -0.017(1) \times T + 900.3(3) \quad (5)$$

$$V_{955} = -0.032(1) \times T + 951.5(3) \quad (6)$$

和

$$V_{993} = -0.016(1) \times T + 991.8(3) \quad (7)$$

一方面, 基频峰的峰位与温度有较好的线性关系, 这点与 Koike *et al.* (2006) 的透射红外观察结果一致。根据他们数据, 我们拟合得到的公式为 ($-263 \sim 27^\circ\text{C}$):

$$V_{837} = -0.005(1) \times T + 840.9(2) \quad (8)$$

$$V_{890} = -0.003(2) \times T + 890.9(4) \quad (9)$$

$$V_{960} = -0.008(3) \times T + 961.5(3) \quad (10)$$

和

$$V_{988} = -0.011(1) \times T + 987.19(1) \quad (11)$$

相比于 Koike *et al.* (2006) 的观察结果, 我们橄榄石样品的基频峰的峰位出现在更低波数。造成这一偏差的原因可能与所用橄榄石的化学成分有关; 我们的橄榄石样品更富集铁元素 (谢鸿森等, 1986; Hofmeister and Pitman, 2007)。另外, 我们橄榄石样品的基频峰的峰位随温度的变化趋势更加明显,

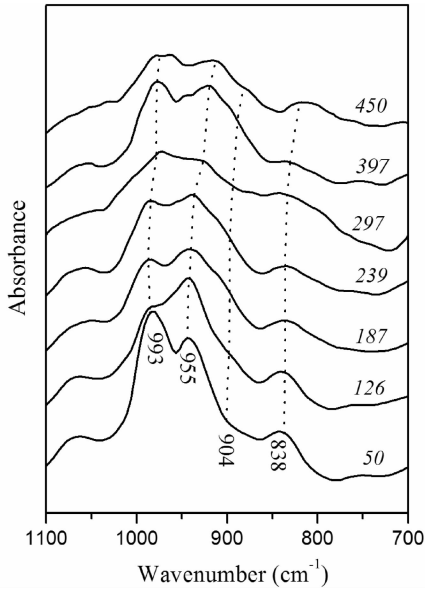


图3 不同温度下厚度为9 μm 的橄榄石晶片的红外图谱(1100~700 cm^{-1})

斜体数字表示实验温度($^{\circ}\text{C}$)

Fig. 3 Infrared spectra of the 9- μm -thick olivine thin section at different temperatures (1100~700 cm^{-1})

Italic numbers are for experimental temperatures ($^{\circ}\text{C}$)

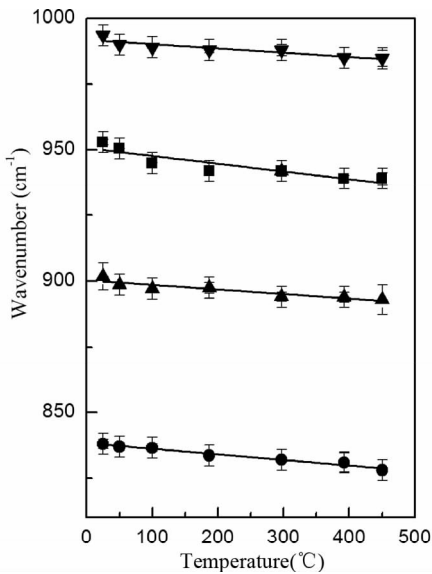


图4 温度对橄榄石1100~700 cm^{-1} 区域红外峰峰位的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the IR peaks in the wavenumber range of 1100~700 cm^{-1}

这主要是由于我们的实验温度高于 Koike *et al.* (2006) 的实验温度所致;这一现象表明,在更大的温度区间,这些基频峰的峰位随温度的变化可能并不是严格的线性关系。另一方面,我们的结果与文献中利用高温拉曼光谱方法所获得的结

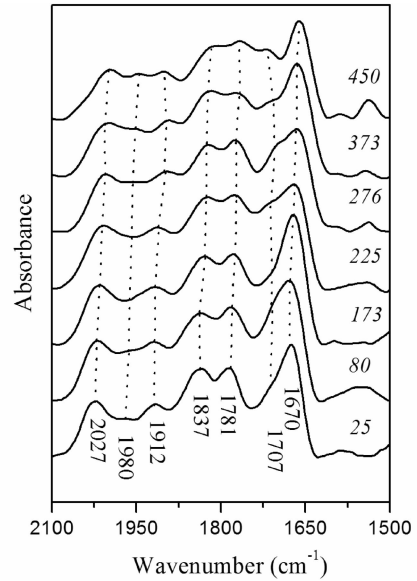


图5 不同温度下厚度为100 μm 的橄榄石晶片的红外图谱(2100~1500 cm^{-1})

斜体数字表示实验温度($^{\circ}\text{C}$)

Fig. 5 Infrared spectra of the 100- μm -thick olivine thin section at different temperatures (2100~1500 cm^{-1})

Italic numbers are for experimental temperatures ($^{\circ}\text{C}$)

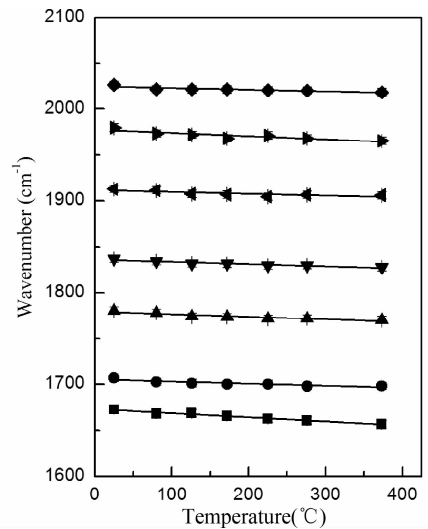


图6 温度对橄榄石2100~1500 cm^{-1} 区域红外峰峰位的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the IR peaks in the wavenumber range of 2100~1500 cm^{-1}

果符合得很好 (Gillet *et al.*, 1991; Fujimori *et al.*, 2002; Kolesov and Geiger, 2004)。比如, Gillet *et al.* (1991) 采集了镁橄榄石在温度达 877 $^{\circ}\text{C}$ 的拉曼光谱, 他们的结果表明: 硅氧四面体在 1100~700 cm^{-1} 波数区域的内部振动模式随温度的变化速率为 $-0.016(1)$ 至 $-0.027(2)$ $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$; Fujimori *et*

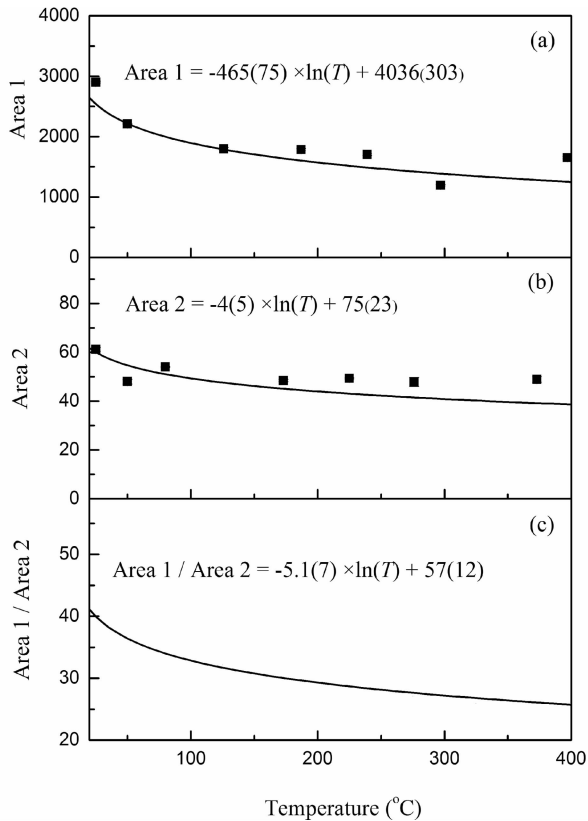


图7 1100 ~ 700 cm^{-1} 与2100 ~ 1500 cm^{-1} 区域的红外峰积分面积(样品厚度标准化为100 μm)与温度的关系

(a)1100 ~ 700 cm^{-1} 区域;(b)2100 ~ 1500 cm^{-1} 区域;(c)两者的比值

Fig.7 Integrated areas of the IR peaks in the ranges of 1100 ~ 700 cm^{-1} and 2100 ~ 1500 cm^{-1} at different temperatures (sample thickness normalized to 100 μm)

(a) area 1 for the wavenumber range of 1100 ~ 700 cm^{-1} ; (b) area 2 for the wavenumber range of 2100 ~ 1500 cm^{-1} ; (3) the ratio of area 1 over area 2

al. (2002)采集了钙橄榄石在温度达1450 $^{\circ}\text{C}$ 的拉曼光谱,他们的结果表明:硅氧四面体在1100 ~ 700 cm^{-1} 波数区域的内部振动模式随温度的变化速率为-0.018(2)至-0.031(2) $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ 。同时,这种一致性也从侧面说明我们实验中温度测量准确、采集的透射红外光谱数据质量可靠。

图5为厚度是100 μm 的橄榄石样品在不同温度下的红外光谱数据。温度升高时,二倍频峰/合频峰变得更宽,峰强度变小,峰位向低波数漂移(图6)。450 $^{\circ}\text{C}$ 的光谱明显有与其它光谱不一致的地方:峰1670与1707 cm^{-1} 变为向高波数偏移;猜测其原因可能是橄榄石在空气中被氧化。根据其它光谱数据,我们拟合得到的两个倍频峰的峰位与温度的关系为:

$$V_{1670} = -0.044(2) \times T + 1672.0(3) \quad (12)$$

和

$$V_{1980} = -0.035(2) \times T + 1977.6(4) \quad (13)$$

另外,我们对1100 ~ 700 cm^{-1} 及2100 ~ 1500 cm^{-1} 范围内的所有红外峰的面积进行了积分。在室温下,基频峰区域与二倍频峰/合频峰区域的红外光谱的积分面积之比为2901(16) : 61.2(7) = 47.4(6),这一结果与Bowey and Hofmeister(2005)的结论基本一致。随着温度升高,两个波数范围内的红外峰的积分面积都以对数形式降低(图7a, b);但相比于二倍频峰/合频峰区域的红外光谱积分面积,基频峰区域的红外光谱积分面积下降得更加明显(图7c),这主要是由于高温下分子振动相对更容易从基态跃迁到第二激发态所造成的。

3.5 非谐系数及其应用

倍频峰的峰位通常不严格遵守公式(2),即不严格等于基频峰波数的正整数倍,而是略小于该理想值。当分子做简谐振动时,原子之间相互作用的势能曲线是理想的抛物线,倍频峰的波数是基频峰波数的正整数倍,不产生明显偏差(Larkin, 2011)。但在实际情况下,由于周围原子相互影响,分子振动不是理想的简谐振动,因此原子之间的势能在能量较高的情况下会偏离理想抛物线,激发态之间的能量差也会随着能级升高而变小,这种能量差的变小是导致倍频峰波数小于基频峰正整数倍的原因(Lehmann and Smith, 1990; Larkin, 2011)。这种实际值和理论值之间的偏差通常用下面的公式来表示:

$$V_n = n \times V_1 \times (1 - n \times \chi) \quad (14)$$

其中 V_n 是第 n 倍频峰的波数, V_1 是基频峰的波数,而 χ 是非谐系数(anharmonicity coefficient; Lehmann and Smith, 1990)。

根据公式(14),我们可求得室温下基频峰838以及993 cm^{-1} 的非谐系数,分别为0.0014(1)和0.0015(1)。这两个非谐系数相对于其它红外振动的非谐系数来说要小不少(如碳氢键的非谐系数为0.018; Henry and Siebrand, 1968)。这一现象主要与硅氧四面体的力学性质有关:其体弹模量较大、热膨胀系数较小,其中强的硅氧键偏移简谐振动的程度因而相对较小(Fujimori *et al.*, 2002)。

根据基频峰838以及993 cm^{-1} 的峰位与温度的关系(公式(4)和(7))、以及它们的二倍频峰的峰位与温度的关系(公式(12)和(13)),我们可以求出这两个基频峰的非谐系数与温度的关系(图8):

$$\chi_{838} = 6.37(2) \times 10^{-7} \times T + 0.0014(1) \quad (15)$$

和

$$\chi_{993} = 7.86(3) \times 10^{-7} \times T + 0.0015(1) \quad (16)$$

根据这两个公式进行适度外推,当温度为绝对零度时有 $\chi_{838} = 0.0012(1)$ 及 $\chi_{993} = 0.0013(2)$,当温度为600 $^{\circ}\text{C}$ 时有 $\chi_{838} = 0.0018(1)$ 及 $\chi_{993} = 0.0020(2)$;可见,当温度由绝对零度变为600 $^{\circ}\text{C}$ 时,这两个基频峰的非谐系数的相对变化幅度大约为50%。由于这两组数值的绝对值相差不大,因此我们初步可以认为:在俯冲带的低温条件下,橄榄石中硅氧四面体的内部振动的非谐性不仅可能与温度关系不大,而且大致可以

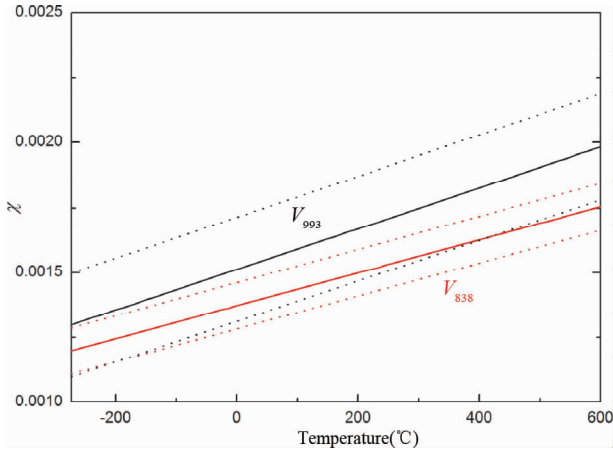


图8 非谐系数与温度的关系

虚线指示误差范围

Fig. 8 Relationship between anharmonicity coefficient and temperature

The broken lines indicate the uncertainties of the anharmonicity coefficients

忽略。

显然,本研究没有观察到橄榄石中硅氧四面体的其它13个具有红外活性的内部振动的二倍频峰,因此无法准确评价它们振动过程中的非谐性以及相关温度的影响。另外,橄榄石中还有20个或与硅氧四面体的外部振动模式有关、或与镁(铁)氧八面体有关的具有红外活性的晶格振动模式,它们振动过程中的非谐效应也还需要相应的实验数据来约束;来自于拉曼光谱的数据表明,相比于硅氧四面体的内部振动模式,晶格振动模式的非谐效应一般要更大一些(Calistru *et al.*, 1995; Fujimori *et al.*, 2002)。更进一步,公式(1)表明,橄榄石中还有大量不具有红外活性的振动模式,它们振动过程中的非谐性也还有待进一步的实验研究。

关于橄榄石中原子之间的振动情况,前人提出了简谐振动、准谐振动、非谐振动等不同模型(Guyot *et al.*, 1996; Pavese, 1998; Jacobs and de Jong, 2005)。简谐振动模型是一种完全理想化的模型,建立在晶体内所有振动模式完全相互独立、势能曲线为理想抛物线、振动频率与体积、压力及温度都无关等假设上。在准谐振动模型中,温度对晶体结构及光子(phonon)的影响是通过其外在体积效应(extrinsic volumetric effect)或者说热膨胀来考虑的,与体积无关的温度本身的影响(intrinsic temperature effect)被忽略。然而,当温度超过橄榄石的德拜温度(Debye temperature; 镁橄榄石的德拜温度为487°C(Kumazawa and Anderson, 1969))时,光子之间的相互作用加强,温度本身的影响变得很重要,这会导致橄榄石的等容热容超过杜隆-珀蒂极限(Dulong-Petit limit),准谐振动模型从而失效(Gillet *et al.*, 1991; Bouhifd *et al.*, 1996; Eckes *et al.*, 2013)。非谐振动模型将原子之间振动的非谐性分为两类:外在非谐性(extrinsic anharmonicity)与内在非谐性(intrinsic anharmonicity);二者分别与等压条件下的

体积效应、与体积无关的温度效应相对应;狭义上的原子之间振动的非谐性是指与体积无关的温度效应,即内在非谐性。在这些定义的基础上,通过常温-高压振动光谱实验获得模式格林艾森参数(γ_{IT} ; mode Grüneisen parameter)、通过高温-常压振动光谱实验获得等压格林艾森参数(γ_{IP} ; isobaric Grüneisen parameter),进而导出表征内在非谐性的参数 a_i (Gillet *et al.*, 1991; Fujimori *et al.*, 2002):

$$a_i = \alpha(\gamma_{IT} - \gamma_{IP}) \quad (17)$$

其中 α 代表热膨胀系数。由于缺少同时高温-高压条件下的实验数据, γ_{IT} 对温度的依赖性无法限定,所以严格地讲,公式(17)只在常温下成立。公式(17)的另一个问题是:它只真正适用于立方晶系的物质,当其用于斜方晶系的橄榄石时会出各种问题(Peerce and Morosin, 1973)。由于这些制约因素的存在,不仅相关镁橄榄石的研究中所获得的 a_i 没有对温度表现出明显的依赖性(Gillet *et al.*, 1991, 1997),而且考虑非谐效应而计算获得的等容热容-温度曲线与宏观实验约束的等容热容-温度曲线之间的差距显著(分别见 Gillet *et al.* (1991)中的图10b及图8)。

本文在常压、从室温到接近橄榄石德拜温度的条件下,研究了橄榄石中硅氧四面体的两个内振动模式的频率与它们的二倍频峰的关系,获得了它们的非谐系数,并确定了这两个非谐系数与温度的关系,从而对不同温度下橄榄石中硅氧四面体振动的非谐性做出了一定的约束。显然,我们这里所指的非谐性与前面提到的内在非谐性不同,它应该既包括体积的影响,也包括温度的影响。由于非谐效应的存在,某一温度下相应振动能(E_v)的表达式变为(Kuber and Herzberg, 1979):

$$E_v = h \times V \times (n + 1/2) - \chi \times h \times V \times (n + 1/2)^2 + \dots \quad (18)$$

其中 h 是普朗克常数、 V 是基频峰的振动频率、 n 为量子数、 χ 是非谐系数。公式(18)右边的第一项代表简谐振动的贡献,第二项为代表非谐振动贡献的立方项,第三项(\dots)为贡献很小而常可忽略的非谐振动的更高次项。根据公式(15)及(16),当温度为600°C时有 $\chi_{838} = 0.0018(1)$ 及 $\chi_{993} = 0.0020(2)$;公式(18)表明非谐振动对这两个内振动模式的振动能的影响分别约为0.27%及0.30% ($n=1$),可以忽略。

以上结果表明,对于温度较低的俯冲带内的橄榄石,其中硅氧四面体的振动的非谐性可能不是很重要。然而,考虑到橄榄石中镁(铁)氧八面体的振动(以及其它晶格振动)的非谐性会更强些,所以橄榄石作为一个整体是否会表现出强的非谐性,这一问题目前还没有明确的答案。

4 结论

通过研究不同厚度橄榄石常温下的红外图谱,我们得出两个结论:(1)峰1670 cm^{-1} 是峰838 cm^{-1} 的二倍频峰、峰1980 cm^{-1} 是峰993 cm^{-1} 的二倍频峰;(2)这两个红外峰在常温下的非谐系数为0.0014(1)和0.0015(1)。

通过采集室温至 450°C 温度范围内的红外光谱数据, 我们确定了橄榄石的红外峰 838 及 993 cm^{-1} 的非谐系数与温度的关系, 分别为 $\chi_{838} = 6.37(2) \times 10^{-7} \times T + 0.0014(1)$ 及 $\chi_{993} = 7.86(3) \times 10^{-7} \times T + 0.0015(1)$; 外推到为 600°C 时, 有 $\chi_{838} = 0.0018(1)$ 及 $\chi_{993} = 0.0020(2)$ 。这些结果表明, 在俯冲带的低温条件下, 橄榄石中硅氧四面体的内部振动的非谐性大致可以忽略。

References

- Anderson DL and Bass JD. 1986. Transition region of the Earth's upper mantle. *Nature*, 320(6060): 321–328
- Anderson OL and Suzuki I. 1983. Anharmonicity of three minerals at high temperature: Forsterite, fayalite, and periclase. *Journal of Geophysical Research*, 88(B4): 3549–3556
- Bouhifd MA, Andrault D, Fiquet G and Richet P. 1996. Thermal expansion of forsterite up to the melting point. *Geophysical Research Letters*, 23(10): 1143–1146
- Bowey JE and Hofmeister AM. 2005. Overtones of silicate and aluminate minerals and 5 ~ 8 μm ice bands of deeply embedded objects. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 358(4): 1383–1393
- Cabalo J and Sausa R. 2013. Theoretical and experimental study of the C-H stretching overtones of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12 hexaazaisowurtzitanine (CL20). *Journal of Physical Chemistry A*, 117(37): 9039–9046
- Calstru DM, Demos SG and Alfano RR. 1995. Anharmonic effects and second-neighbor interactions of local modes in Cr^{4+} -doped forsterite probed by higher-order resonance Raman scattering. *Physical Review B*, 52(21): 15253–15260
- Eckes M, Gibert B, De Sousa Meneses D, Malki M and Echegut P. 2013. High-temperature infrared properties of forsterite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(4): 287–298
- Fateley WG, Dollish FR, McDevitt NT and Bentley FF. 1972. *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibration: The Correlation Method*. New York: Wiley Interscience
- Feely KC and Christensen PR. 1999. Quantitative compositional analysis using thermal emission spectroscopy: Application to igneous and metamorphic rocks. *Journal of Geophysical Research*, 104(E10): 24195–24210
- Frost DJ. 2008. The upper mantle and transition zone. *Elements*, 4(3): 171–176
- Fujimori H, Komatsu H, Ioku K, Goto S and Yoshimura M. 2002. Anharmonic lattice mode of Ca_2SiO_4 : Ultraviolet laser Raman spectroscopy at high temperatures. *Physical Review B*, 66(6): 064306
- Gillet P, Guyot F and Malezieux JM. 1989. High pressure and high temperature Raman spectroscopy of Ca_2GeO_4 (olivine form): Some insights on anharmonicity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 58(2–3): 141–154
- Gillet P, Richet P, Guyot F and Fiquet G. 1991. High-temperature thermodynamic properties of forsterite. *Journal of Geophysical Research*, 96(B7): 11803–11816
- Gillet P, Daniel I and Guyot F. 1997. Anharmonic properties of Mg_2SiO_4 -forsterite measured from the volume dependence of the Raman spectrum. *European Journal of Mineralogy*, 9(2): 255–262
- Green DH, Hibberson WO and Jaques AL. 1979. Petrogenesis of mid-ocean ridge basalts. In: McElhinney MW (ed.). *The Earth, Its Origin, Structure and Evolution*. London: Academic Press, 265–299
- Guyot F, Wang YB, Gillet P and Ricard Y. 1996. Quasi-harmonic computations of thermodynamic parameters of olivines at high-pressure and high-temperature: A comparison with experiment data. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 98(1–2): 17–29
- Hao YT, Xia QK and Yang XZ. 2007. Water in minerals from peridotite xenoliths of Hannuoba basalts, Hebei, China; Micro-FTIR results. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(2): 130–141 (in Chinese with English abstract)
- Helfrich G. 2000. Topography of the transition zone seismic discontinuities. *Reviews of Geophysics*, 38(1): 141–158
- Henry BR and Siebrand W. 1968. Anharmonicity in polyatomic molecules: The CH-stretching overtone spectrum of benzene. *Journal of Chemical Physics*, 49(12): 5369–5376
- Hofmeister AM. 1987. Single-crystal absorption and reflection infrared spectroscopy of forsterite and fayalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(6): 499–513
- Hofmeister AM. 1997. Infrared reflectance spectra of fayalite, and absorption data from assorted olivines, including pressure and isotope effects. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(7): 535–546
- Hofmeister AM and Pitman KM. 2007. Evidence for kinks in structural and thermodynamic properties across the forsterite-fayalite binary from thin-film IR absorption spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(5): 319–333
- Iishi K. 1978. Lattice dynamics of forsterite. *American Mineralogist*, 63(11–12): 1198–1208
- Isaak DG, Anderson OL, Goto T and Suzuki S. 1989. Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700K. *Journal of Geophysical Research*, 94(B5): 5895–5906
- Jackson I. 1998. Elasticity, composition and temperature of the Earth's lower mantle: A reappraisal. *Geophysical Journal International*, 134(1): 291–311
- Jacobs MHG and de Jong BHWS. 2005. Quantum-thermodynamic treatment of intrinsic anharmonicity: Wallace's theorem revisited. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(8–9): 614–626
- Jamtveit B, Brooker R, Brooks K, Larsen LM and Pedersen T. 2001. The water content of olivines from the North Atlantic Volcanic Province. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(3–4): 401–415
- Jung H, Mo W and Green HW. 2009. Upper mantle seismic anisotropy resulting from pressure-induced slip transition in olivine. *Nature Geoscience*, 2(1): 73–77
- Koike C, Mutschke H, Suto H, Naoi T, Chihara H, Henning T, Jager C, Tsuchiyama A, Dorschner J and Okuda H. 2006. Temperature effects on the mid- and far-infrared spectra of olivine particles. *Astronomy & Astrophysics*, 449(2): 583–596
- Kolesov BA and Geiger CA. 2004. A Raman spectroscopic study of Fe-Mg olivines. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(3): 142–154
- Kovács I, Green DH, Rosenthal A, Hermann J, O'Neill HStC, Hibberson WO and Udvardi B. 2012. An experimental study of water in nominally anhydrous minerals in the upper mantle near the water-saturated solidus. *Journal of Petrology*, 53(10): 2067–2093
- Kuber KP and Herzberg G. 1979. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand Reinhold
- Kumazawa M and Anderson OL. 1969. Elastic moduli, pressure derivatives, and temperature derivatives of single-crystal olivine and single-crystal forsterite. *Journal of Geophysical Research*, 74(25): 5961–5972
- Larkin P. 2011. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. New York: Elsevier
- Lehmann KK and Smith AM. 1990. Where does overtone intensity come from? *Journal of Chemical Physics*, 93(9): 6140–6147
- Liu X, O'Neill HStC and Berry AJ. 2006. The effects of small amounts of H_2O , CO_2 and Na_2O on the partial melting of spinel lherzolite in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 \pm \text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2 \pm \text{Na}_2\text{O}$ at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 47(2): 409–434
- Madejová J. 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1): 1–10
- Matveev S and Stachel T. 2007. FTIR spectroscopy of OH in olivine: A new tool in kimberlite exploration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(22): 5528–5543

- Nakamoto K. 1978. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley Interscience
- Noel Y, Catti M, D'Arco Ph and Dovesi R. 2006. The vibrational frequencies of forsterite Mg_2SiO_4 : An all-electron ab initio study with the CRYSTAL code. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(6): 383–393
- Okal EA and Kirby S. 1998. Deep earthquakes beneath the Fiji Basin, SW Pacific: Earth's most intense deep seismicity in stagnant slabs. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 109(1–2): 25–63
- Paques-Ledent MT and Tarte P. 1973. Vibrational studies of olivine-type compounds-I. The i. r. and Raman spectra of the isotropic species of Mg_2SiO_4 . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 29(2): 1007–1016
- Pavese A. 1998. Thermoelastic and structural properties of forsterite as a function of P and T: A computer simulation study, by semi-classical potential and quasi-harmonic approximation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(1): 44–54
- Peercy PS and Morosin B. 1973. Pressure and temperature dependences of the Raman-active phonons in SnO_2 . *Physical Review B*, 7(6): 2779–2786
- Rao KR, Chaplot SL, Choudhury N, Ghose S, Hastings JM, Corliss LM and Price DL. 1988. Lattice dynamics and inelastic neutron scattering from forsterite Mg_2SiO_4 : Phonon dispersion relation, density of states and specific heat. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16(1): 83–97
- Ringwood AE. 1975. *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. New York: McGraw-Hill
- Ringwood AE. 1976. Phase transformations in descending plates and implications for mantle dynamics. *Tectonophysics*, 32(1–2): 129–143
- Servoin JL and Piriou B. 1973. Infrared reflectivity and Raman scattering of Mg_2SiO_4 single crystal. *Physica Status Solidi (B)*, 55(2): 677–686
- Sogawa H, Koike C, Chihara H, Suto H, Tachibana S, Tsuchiyama A and Kozasa T. 2006. Infrared reflection spectra of forsterite crystal. *Astronomy and Astrophysics*, 451(1): 357–361
- Spratt HJ, Rintoul L, Avdeev M and Martens WN. 2013. The crystal structure and vibrational spectroscopy of jarosite and alunite minerals. *American Mineralogist*, 98(10): 1633–1643
- Tang JJ, Liu X, Xiong ZH, He Q, Shieh RS and Wang HJ. 2014. High temperature X-ray diffraction, DSC-TGA, polarized FTIR and high pressure Raman spectroscopy studies on euclase. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(3): 289–298 (in Chinese with English abstract)
- Toutounji M. 2010. Anharmonic electron-phonon coupling in condensed media: I. Formalism. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(18): 5121–5132
- Wheeler OH. 1959. Near infrared spectra of organic compounds. *Chemical Reviews*, 59(4): 629–666
- Xie HS, Peng WS, Xue CL, Zhang YM, Xu HG and Liu GK. 1986. Synthesis, infrared spectra and X-ray diffraction of Mg-Fe olivine. *Acta Mineralogica Sinica*, 6(2): 103–108 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 郝艳涛, 夏群科, 杨晓志. 2007. 河北汉诺坝玄武岩中橄榄岩包体矿物的含水性研究——微区红外光谱分析. *岩石矿物学杂志*, 26(2): 130–141
- 唐俊杰, 刘曦, 熊志华, 何强, Shieh RS, 王河锦. 2014. 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. *矿物岩石地球化学通报*, 33(3): 289–298
- 谢鸿森, 彭文世, 薛承林, 张月明, 徐惠刚和刘高魁. 1986. 镁铁橄榄石系列的高压合成及其 X 射线衍射和红外光谱研究. *矿物学报*, 6(2): 103–108