文章编号：1000-5773(2008)01-0001-05

绿柱石的原位高压 X 射线研究*

秦 善[1]，刘 景[2]，李海建[1]，祝向平[1]，李晓东[2]

（1. 北京大学地球与空间科学学院，北京 100871；
2. 中国科学院高能物理研究所，北京 100039）

摘要：采用同步辐射光源和金刚石对顶砧(DAC)技术，对绿柱石进行了室温下的原位高压能散 X 射线衍射(EDXD)研究，实验的最高压力为 19.2 GPa。在实验压力范围内，未观察到绿柱石发生相变，轴压缩率 c 大于 a；在小于 9.3 GPa 的压力范围内，其体积压缩率符合二阶 Murnaghan 状态方程，而压力在 9.3～19.2 GPa 范围内时，其体积压缩率有所增加，且体积-压力关系近乎线性变化。

关键词：绿柱石；同步辐射；高压；相变；X 射线衍射
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

绿柱石是环状结构硅酸盐矿物，空间群为 $P6/mcc$，由 SiO_4 四面体构成的六元环垂直六次轴分布，六元环之间由 BeO_4 四面体及 AlO_6 八面体连接。上下叠置的六元环约错开 25°，且在环中心平行 c 轴形成连通性良好的通道。绿柱石的组成为 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$，有微量 Li 替代 Be 和 Fe 代替 Al，微量的 Na^+、Cs^+ 和 H_2O 可位于结构通道中(图 1)。绿柱石是含铍矿物中最为常见的矿物之一，它在自然界有一个较宽的温压稳定范围，可产于多种岩系中。对它进行高温高压实验研究，具有重要的岩石学意义，同时对探讨铍的高压地球化学行为和地幔中水的存在形式也会有所帮助[1]。

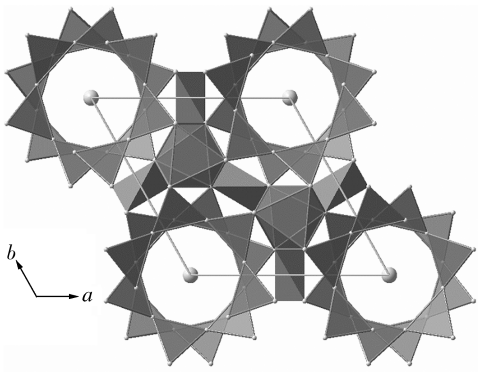


图 1 绿柱石的晶体结构

Fig. 1 The structure of beryl

国内外对于产地不同的绿柱石结构研究较多，绿柱石中的微量元素和水份会影响 c/a 的值[2-5]，六元环孔道内的水分子有Ⅰ型和Ⅱ型，其氢-氢矢量分别垂直和平行于 c 轴[6-8]。绿柱石的高温高压实验研究方面也取得了一些成果。在－200～800 ℃的加热过程中绿柱石的晶胞参数 a 随温度线性变化，而 c 则先变小后变大[9]，在高温(600 ℃)下，绿柱石在1.0 GPa时便会分解，在 3.26 GPa 以下，绿柱石分解为硅铍石、金绿宝石和石英，这一变化伴随着 9.3%的体积收缩；在 3.74 GPa 以上，绿柱石分解成硅铍石、蓝晶石和柯石英的混合物，体积收缩约 15%[1]。高压下绿柱石 c 轴的变化率明显大于 a 轴[10]，且结构通道内的水的含量与温度和压力有密切关系，并且随着含水量的增加，体积和 c 轴会随之增大，但 a 轴始终未变化[5]。对室温下绿柱石的高压结构研究较为少见，文献[10]报道了 5 GPa 范围内

* **收稿日期**：2007-02-20；**修回日期**：2007-05-26
基金项目：国家自然科学基金(40672024)；中国科学院知识创新工程方向性项目(KJCX2-SW-N20)
作者简介：秦 善(1962—)，男，教授，主要研究方向为矿物学和晶体化学. E-mail：sqin@pku.edu.cn

的单晶 X 射线衍射结果。为了取得更高压力下结构变化的数据，本工作采用同步辐射能量散射 X 射线衍射(EDXD)和金刚石对顶砧(DAC)技术对绿柱石进行高压研究，最高压力达到 19.2 GPa。

2 实 验

实验中所使用的无色绿柱石样品产于四川平武。采用 DAC 高压装置和同步辐射光源，在北京同步辐射装置(BSRF)高压站进行了原位高压能散 X 射线衍射实验。DAC 对顶砧的砧面直径为 360 μm，样品腔直径约 180 μm，高压密封垫片使用 T301 高温合金钢片。X 射线光斑尺寸为 90 μm×90 μm。绿柱石晶体研磨后与压标 Pt 一起放入压腔，预压厚度 60 μm 左右，压力标定根据 Pt 的状态方程来确定。传压介质为 16∶4∶1 的甲醇、乙醇和水的混合物。X 射线衍射测量在室温下进行，固定 θ 角为 7.51°，并根据标压物质 Pt 的衍射峰位置进行校正。数据收集的能量范围为 0～30 keV，采谱时间为 500 s，共采集 22 个衍射谱(包括 1 个回压谱)，实验最高压力为 19.2 GPa。低能锗半导体探测器的分辨率约为 0.15 keV。

3 结果与讨论

零压下绿柱石的衍射线条根据标准图谱(JCPDS 87-0386)来指标化，确定绿柱石的结构为 $P6/mcc$。高压衍射图谱经消除背底后，根据能散公式 $E_{hkl}\cdot d_{hkl}=(0.61993/\sin\theta)$(keV·nm)确定衍射线条的位置，并参照零压图谱进行指标化。晶胞参数修正采用最小二乘法原理，利用软件 UnitCell 进行[11]。

图 2 为指标化的不同压力下绿柱石的 EDXD 图谱，其中 F 为荧光峰，Pt 为压标 Pt 的衍射峰，其它的是样品的衍射峰。在实验的压力范围内，共观察到 6 条衍射峰((200)、(112)、(210)、(211)、(212)和(114))，且随着压力增加，衍射峰强度有所降低并向高能端位移，只是在 19.20 GPa 时，(212)和(114)峰的强度有较大幅度降低。在回压过程中收集的 3.88 GPa 压力下的衍射谱与增压时的衍射谱基本相同。在零压至 19.2 GPa 的压力范围内，衍射峰均未发生消失、分裂、合并的现象，也没有发现新的衍射峰出现，这说明绿柱石在此压力范围内保持了其原来的结构。因此，高压下绿柱石的晶胞参数计算均基于 $P6/mcc$ 空间群进行。

图 3 和表 1 是不同压力下绿柱石的晶胞参数。零压下的轴长与同一产地样品单晶测试的结果(a=0.9209 nm，c=0.9222 nm)[2]几乎相同，$a<c$。随着压力的增加，晶胞被压缩，a 的压缩率小于 c 的压缩

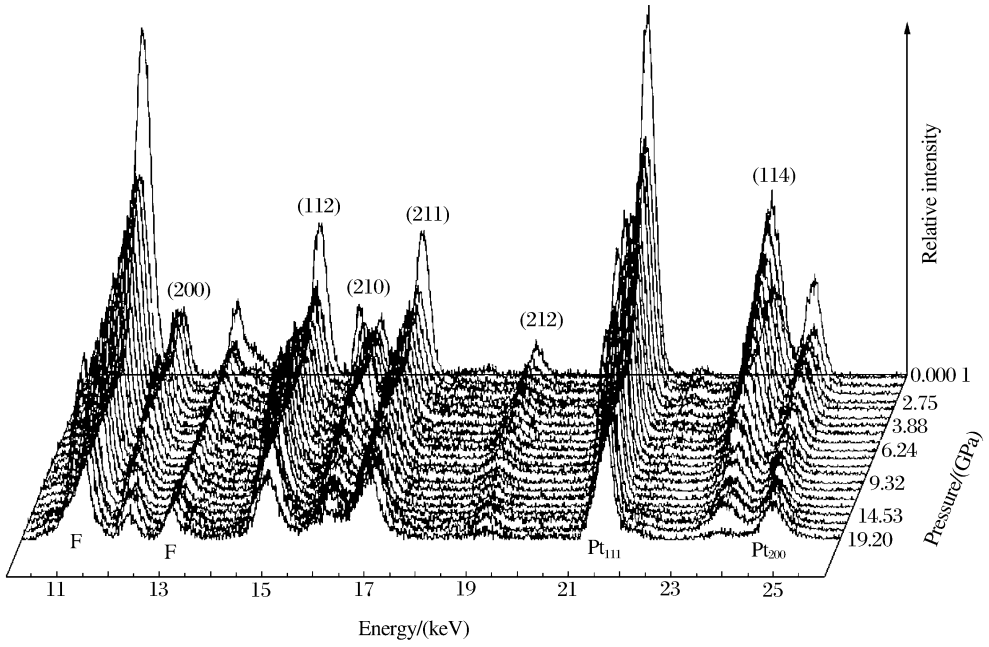


图 2 绿柱石在不同压力下的能散 X 射线衍射谱

Fig. 2 Energy dispersive X-ray diffraction patterns of beryl at pressures up to 19.2 GPa

率,尤其在 $p<6.2$ GPa 的压力范围内表现明显。在 $p<6.2$ GPa 范围内,$a<c$;$p=6.2$ GPa 时,$a\approx c\approx 0.917$ nm;而在 $p>6.2$ GPa 范围内,则 $a>c$。

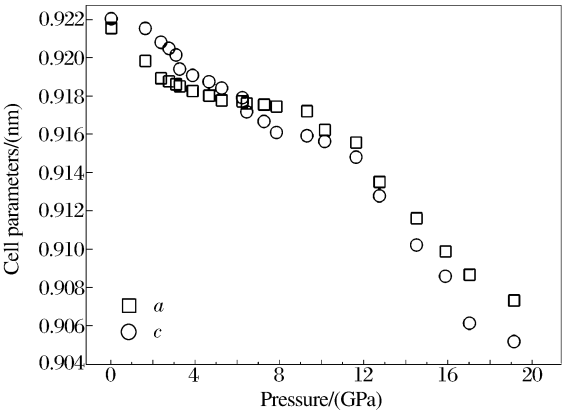


图 3　绿柱石的晶胞参数与压力的关系

Fig. 3　Cell parameters of beryl as a function of pressure

晶胞参数 $a<c$ 的绿柱石属于"四面体"绿柱石,这是因为较大的碱性离子(Li^+ 等)置换了结构中的 Be 离子所致[2-4]。在高压下,SiO_4 四面体中 Si—O 键长和 O—Si—O 键角变化小,SiO_4 四面体可以看成是刚性的,体积几乎不变化,而 Be—O 和 Al—O 键长以及 O—Be—O 和 O—Al—O 键角变化大,BeO_4 四面体和 AlO_6 八面体体积被压缩的程度远远大于 SiO_4 四面体[10,12]。a 轴方向上由 SiO_4 四面体一种多面体组成,六元环可以看成刚性的,并且 SiO_4 四面体组成的平行于(0001)面网六元环之间的空隙较小,所以在 a 轴方向上不易压缩,因而压缩率小。平行于 c 轴方向上,六元环之间由 BeO_4 和 AlO_6 八面体连接,c 轴由 3 种多面体组成,3 种多面体的压缩率不同,BeO_4 四面体和 AlO_6 八面体的体积收缩率较大,所以 c 的压缩率要大于 a 的压缩率。另一方面,在平行 c 轴方向的结构孔道中也存在较大的水分子,可能也是 c 较易被压缩的原因之一[4-5]。

表 1　绿柱石在不同压力下的晶胞参数

Table 1　Cell parameters of beryl as a function of pressure

Pressure/(GPa)	a/(nm)	c/(nm)	V/(nm^3)	c/a	V/V_0
0.000 1	0.921 5(7)	0.922 0(8)	0.678 1(7)	1.000 5	1
1.6	0.919 8(6)	0.921 5(6)	0.675 2(3)	1.001 9	0.995 7
2.4	0.918 9(4)	0.920 8(9)	0.673 4(4)	1.002 1	0.993 0
2.8	0.918 8(3)	0.920 5(8)	0.672 9(3)	1.001 9	0.992 3
3.1	0.918 6(3)	0.920 1(7)	0.672 4(3)	1.001 7	0.991 6
3.3	0.918 5(9)	0.919 4(3)	0.671 7(1)	1.001 0	0.990 6
3.9	0.918 3(9)	0.919 1(1)	0.671 1(9)	1.000 9	0.989 7
4.7	0.918 0(6)	0.918 7(9)	0.670 5(8)	1.000 8	0.988 8
5.3	0.917 8(9)	0.918 4(9)	0.669 9(8)	1.000 7	0.987 9
6.2	0.917 7(9)	0.917 9(2)	0.669 5(9)	1.000 2	0.987 3
6.5	0.917 6(5)	0.917 2(9)	0.668 8(7)	0.999 5	0.986 2
7.3	0.917 5(5)	0.916 7(1)	0.668 3(9)	0.999 0	0.985 6
7.9	0.917 4(9)	0.916 1(5)	0.667 8(5)	0.998 5	0.984 7
9.3	0.917 2(7)	0.915 9(5)	0.667 3(5)	0.998 6	0.984 0
10.2	0.916 2(7)	0.915 6(6)	0.665 6(6)	0.999 4	0.981 6
11.7	0.915 6(7)	0.914 8(2)	0.664 1(3)	0.999 2	0.979 3
12.8	0.913 5(7)	0.912 8(2)	0.659 6(4)	0.999 2	0.972 7
14.5	0.911 6(8)	0.910 2(4)	0.655 1(4)	0.998 5	0.966 0
15.9	0.909 9(7)	0.908 6(2)	0.651 4(3)	0.998 6	0.960 6
17.1	0.908 7(7)	0.906 1(1)	0.647 9(3)	0.997 2	0.955 4
19.2	0.907 3(6)	0.905 2(5)	0.645 3(1)	0.997 6	0.951 6

绿柱石的晶胞体积也随压力的增加而减小(见表 1)。实验中观察到一个很有趣的现象:在实验压力范围内,体积压缩明显分为两个区间。在小于 9.3 GPa 范围内,其体积-压力关系符合二阶 Murnaghan 状态方程(见图 4),获得的体积模量 $K=(226\pm6)$GPa;文献[10]报道了绿柱石在 5 GPa 范围内的单晶 X 射线衍射结果,给出 $K=(170\pm5)$GPa。与之相比,本工作在 9.3 GPa 下的 $K=(226\pm6)$GPa 有些偏高,这可能与静水压下粉晶样品的 K 值偏高有关。

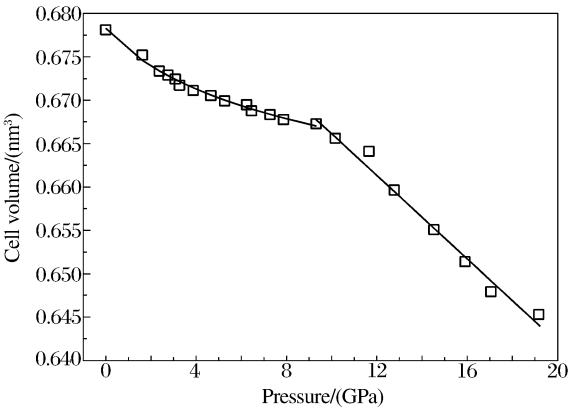


图 4 绿柱石的单胞体积与压力的关系

Fig. 4 Variation of volume of beryl as a function of pressure

而压力在 9.3～19.2 GPa 范围内时,其体积压缩率有所增加,且体积-压力关系则近乎线性变化(见图 4)。在压力大于 9.3 GPa 时体积压缩率增加,则可能是因为压力达一定程度时,多面体内部键角和键长的变化不再是体积缩小的主要原因,而应该考虑绿柱石结构的特殊性。如绿柱石结构中的 SiO_4 四面体六元环在高压下有可能发生扭曲变形[10,12],SiO_4 四面体之间由原来的共角顶连接趋向于共棱连接,使得六元环的直径逐渐缩小,从而影响到体积的压缩率。

此外,作为环状结构硅酸盐的绿柱石,其 $[Si_6O_{18}]$ 环的内径在 0.5 nm 左右。理论上这种孔道结构矿物在高压下是相对容易发生结构相变的,然而在本工作 19.2 GPa 压力(深度相当于上、下地幔之间的过渡带)下却没有观察到绿柱石的相变。类似的情况也发生在同样具有 $[Si_6O_{18}]$ 六方环的电气石中,其在 27.8 GPa 压力下也没有发生相变[13]。这意味着这类含水的环状硅酸盐矿物可以在地球深部的相当位置稳定存在。

需要说明的是,尽管 19.2 GPa 的压力相当于地球深部过渡带的位置,但由于没有温度控制,所以本工作的结果并不能真实反应在过渡带高温高压条件下绿柱石的结构。但作为一种常见的环状硅酸盐矿物,绿柱石的高压行为及其规律,可以为类似化合物的高压研究提供参考。

4 结 论

利用同步辐射和 DAC 装置,在北京同步辐射装置(BSRF)高压站进行了天然绿柱石的室温原位高压 X 射线衍射结构研究。结果表明:在零压至 19.2 GPa 的实验压力范围内,绿柱石仍保持其 $P6/mcc$ 空间群,没有发生结构相变。但绿柱石的晶胞参数随着压力的增加而有规律地减小,其在 c 方向的轴压缩率大于 a 方向的轴压缩率。在实验压力范围内,其体积压缩明显分为两个区间:在小于 9.3 GPa 压力范围内,其体积-压力关系符合二阶 Murnaghan 状态方程,体积模量 $K=(226\pm6)$GPa;而压力在 9.3～19.2 GPa 范围内时,体积压缩程度有所增加,此时的体积-压力关系近乎线性变化。

References:

[1] Wang Z J, Tao K J, Ye D N, et al. Phase Transformations of Beryl at High Pressures [J]. Scientia Geologica Sinica, 1992, 12(Suppl): 161-167. (in Chinese)
王振杰,陶克捷,叶大年,等. 绿柱石高温高压相变 [J]. 地质科学,1992,12(增刊):161-167.

[2] Guo Y J, Wang R C, Xu S J, et al. A Study of the Structure of a Rare Tabular Crystal of Beryl [J]. Geological Review, 2000, 46(3): 312-317. (in Chinese)
郭延军,王汝成,徐士进,等. 板状绿柱石晶体的结构测定 [J]. 地质论评,2000,46(3):312-317.

[3] Liu Y, Deng J, Cai K Q, et al. Mineralogical Characteristics of Beryl in Pingwu County, Sichuan Province, Southwest China [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(2): 324-331. (in Chinese)
刘 琰,邓 军,蔡克勤,等. 四川平武板状绿柱石矿物学特征及板状成因 [J]. 地学前缘,2005,12(2):324-331.

[4] Zhang H, Liu C Q, Ma Y J. Advances in Mineralogy and Hydrogen Isotope of H_2O in Channel of Pegmatitic Beryl [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1999, 19(3): 370-378. (in Chinese)
张　辉, 刘丛强, 马英军. 伟晶岩绿柱石矿物学及其通道水氢同位素研究发展 [J]. 矿物学报, 1999, 19(3): 370-378.

[5] Pankrath R, Langer K. Molecular Water in Beryl, $^{VI}Al_2[Be_3Si_6O_{18}]\cdot nH_2O$, as a Function of Pressure and Temperature: An Experimental Study [J]. American Mineralogist, 2002, 87: 238-244.

[6] Artioli G, Rinaldi R, Stahl K, et al. Structure Refinements of Beryl by Single-Crystal Neutron and X-Ray Diffraction [J]. American Mineralogist, 1993, 78: 762-76.

[7] Artioli G, Rinaldi R, Wilsion C C, et al. Single-Crystal Pulsed Neutron Diffraction of a Highly Hydrous Beryl [J]. Acta Crystallographica, 1995, B51: 733-737.

[8] Charoy B, Donato P, Barres O, et al. Channel Occupancy in an Alkali-Poor Beryl from Serra Branca (Goias, Brazil): Spectroscopic Characterization [J]. American Mineralogist, 1996, 81: 395-403.

[9] Moroson B. Structure and Thermal Expansion of Beryl [J]. Acta Crystallographica, 1972, B28: 1899-1903.

[10] Hazen R M, Au A Y, Finger L W. High-Pressure Crystal Chemistry of Beryl($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) and Euclase ($BeAl\cdot SiO_4OH$) [J]. American Mineralogist, 1986, 71: 977-984.

[11] Holland T J B, Redfern S A T. Unit Cell Refinement from Powder Diffraction Data: The Use of Regression Diagnostics [J]. Mineralogical Magazine, 1997, 61: 65-77.

[12] Hazen R M. Comparative Crystal Chemistry and the Polyhedral Approach [J]. Reviews in Mineralogy, 1985, 14: 317-346.

[13] Li H J, Qin S, Zhu X P, et al. *In Situ* High-Pressure X-Ray Diffraction of Natural Tourmaline [J]. Nuclear Techniques, 2004, 27(12): 919-922. (in Chinese)
李海建, 秦　善, 祝向平, 等. 电气石的原位高压 X 射线研究 [J]. 核技术, 2004, 27(12): 919-922.

In-Situ High-Pressure X-Ray Diffraction of Natural Beryl

QIN Shan[1], LIU Jing[2], LI Hai-Jian[1], ZHU Xiang-Ping[1], LI Xiao-Dong[2]

(1. *Department of Geology, Peking University, Beijing* 100871, *China*;
2. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: At room temperature, *in-situ* high-pressure energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) inspections on beryl has been carried out using diamond anvil cell (DAC) device with synchrotron radiation source. The maximal pressure in the experiment is 19.2 GPa. In the range of experimental pressure, no evidence for the phase transition of beryl was observed. However, the axial compressibility along *c* axis is larger than that along *a* axis. The volume compressibility could be described with Murnaghan equation of state in the range of room pressure to 9.3 GPa, while in 9.3～19.2 GPa, the volume compressibility shifts and increases with pressure in a nearly linear relationship.

Key words: beryl; synchrotron radiation; high pressure; phase transition; X-ray diffraction