

黑柱石的高压相变及其压缩性研究

吴沈卉¹ 黄圣轩¹ 秦霏² 秦善^{1,†}

1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083; † 通信作者, E-mail: sqin@pku.edu.cn

摘要 利用金刚石压腔(DAC)和原位同步辐射X射线衍射(XRD)技术, 研究天然黑柱石单晶室温下的高压结构稳定性和压缩性, 实验最高压力为39.5 GPa。实验中观察到黑柱石在19.2 GPa时从斜方晶系 α 相(空间群 $Pnam$)转变为单斜晶系 β 相(空间群 $P2_1/a$), 转变过程中晶胞体积没有明显的不连续变化。利用Birch-Murnaghan状态方程, 对黑柱石单胞体积随压力的变化关系($P-V$)进行拟合, 得到 α 相黑柱石状态方程参数为 $K_0=118(4)$ GPa, $V_0=671.9(5)$ Å³, $K_0'=6.6(7)$; β 相黑柱石初始相变压力 $P_r=19.2$ GPa, 状态方程参数为 $K_r=157(3)$ GPa, $V_r=599.3(6)$ Å³, $K_r'=4$ (固定)。此外, 确定了 α 相和 β 相黑柱石的轴压缩系数, 并从化学组成和晶体结构压缩性各向异性的角度讨论相变机理。

关键词 黑柱石; 结构相变; 同步辐射; X射线衍射(XRD)

Phase Transitions and Compressibility of Ilvaite at High Pressures

WU Shenhui¹, HUANG Shengxuan¹, QIN Fei², QIN Shan^{1,†}

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution (MOE), School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083; † Corresponding author, E-mail: sqin@pku.edu.cn

Abstract The high-pressure phase stability and compressibility of a natural orthorhombic symmetry ilvaite are investigated up to 39.5 GPa at room temperature using diamond anvil cell (DAC) combined with *in-situ* synchrotron radiation single-crystal X-ray diffraction. Experimental results show that ilvaite undergoes a structural transition from an orthorhombic α -phase ($Pnam$) to a monoclinic β -phase ($P2_1/a$) at 19.2 GPa. This structural transformation from α to β phase is displaced without any obvious discontinuity in volume across the transition. The pressure-volume data of ilvaite are described by the third-order Birch-Murnaghan equation of state, yielding $K_0=118(4)$ GPa, $V_0=671.9(5)$ Å³, $K_0'=6.6(7)$ for α -ilvaite and $K_r=157(3)$ GPa, $V_r=599.3(6)$ Å³, $K_0'=4$ (fixed) with a phase transition pressure $P_r=19.2$ GPa for β -ilvaite. In addition, the axial compression coefficients for both α - and β -ilvaites are determined, and the mechanism of the pressure-induced $Pnam$ to $P2_1/a$ phase transition is discussed in the views of crystal structure and the anisotropy of compressibility.

Key words ilvaite; structural transitions; synchrotron radiation; X-ray diffraction (XRD)

黑柱石是一种富铁的双岛状硅酸盐矿物, 其理想的化学式为 $Ca^{2+}Fe^{2+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})_2[Si_2O_7]O_1(OH)[1]$, 通常产于Ca-Fe-Si矽卡岩型矿床中^[1-2]。黑柱石晶体中可以存在 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 的类质同像替代, 形成以锰为端员的锰黑柱石。在常温常压下, 天然黑柱石呈两种晶体结构: 斜方晶系(空间群 $Pnam$), 称为 α

相^[3-4]; 单斜晶系(空间群 $P2_1/a$), 称为 β 相^[5-6]。自然界中黑柱石的结构类型与其结晶作用有关, 通常较大的柱状晶体为斜方晶系 α 相, 细小的针毡状晶粒为单斜晶系 β 相^[7]。黑柱石 α 相和 β 相的结构及晶胞参数非常相近, 仅 β 角有微小的差异。黑柱石晶体结构中, Fe离子有两种晶体学位置: 1) 占据8d

位置的 M1, 由混合价态的 Fe^{2+/3+} 随机分布, 以共棱相连于 FeO₅(OH) 八面体, 形成平行于 c 轴的双链; 2) 由 Fe²⁺ 占据 4c 位置的 M2。Mn²⁺ 的类质同像替代即发生在 M2 位置^[3]。

高温条件下, 黑柱石可发生从低对称到高对称, 即从单斜晶系 *P2₁/a* 相向斜方晶系 *Pnam* 相的结构转变^[8], 转变温度约为 340 K^[4,9]。这种相转变归因于 M1 位置 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的有序性变化, 即 M1 位 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 为完全有序状态(初始相为单斜晶系相), 随着温度升高, M1 位的 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 趋向无序分布, 导致对称性增加, 并发生相变^[4,8-9]。氧化条件下, 黑柱石在 810 K 左右分解成单斜辉石和赤铁矿^[7]。

高压条件下, 黑柱石也呈现与高温条件下相似的结构变化。Finger 等^[10] 1987 年首次对产自意大利 Elba 和希腊 Seriphos 的黑柱石样品进行高压 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)研究(实验的最高压力分别为 5.7 和 4.5 GPa), 观察到两产地的黑柱石分别在 1.9 和 1.2 GPa 发生结构相变, 从单斜晶系变为斜方晶系。Ghazi-Bayat 等^[11] 1993 年对合成的纯铁端元的黑柱石进行高压 XRD 研究, 发现合成的黑柱石样品在 2.25 GPa 发生单斜晶系(*P2₁/a*)向斜方晶系(*Pbnm*)的转变。刘静娴^[12] 2019 年对单斜晶系的天然黑柱石进行高达 15.2 GPa 的高压 XRD 研究, 也发现样品在 3.2 GPa 发生结构相变, 从单斜晶系转变为斜方晶系, 并推测黑柱石在 10.2 GPa 再次发生某种结构的相变, 但没有给出细节。

上述研究都是基于黑柱石是单斜对称的前提进行的, 且随温度增加或压力增加, 都观察到单斜晶系(*P2₁/a*)相→斜方晶系(*Pnam*, *Pbnm*)相的结构转变。然而, 对于斜方晶系 *Pnam* 黑柱石的高压效应及其结构变化鲜有报道。为丰富矿物晶体结构数据库, 并为理解地球深部的物质组成和性质提供矿物学依据, 本文选取天然斜方对称的黑柱石样品, 利用金刚石压腔(diamond anvil cell, DAC)技术和同步辐射光源, 通过两组独立的原位高压单晶 XRD 实验, 研究室温条件下黑柱石在低于 39.5 GPa 的压力范围内的压缩性和结构变化特征。

1 实验样品和实验条件

实验样品为来自内蒙古黄岗梁矿区的天然黑柱石单晶体, 黑色, 不透明, 玻璃光泽, 大小约为 1 cm×1 cm×8 cm。样品晶形完整, 为 {101} 和 {120} 两个斜方柱的聚形, 具有明显的斜方对称特征。

样品的电子探针定量分析在中国地质调查局南京地质调查中心实验室完成, 结果见表 1。电子探针仪器为岛津 EPMA-1720H, 测试条件为加速电压 15 kV, 电流 20 nA, 电子束直径 10 μm。根据 Bonazzi 等^[3] 的经验, 假设总铁含量的 63% 为 Fe²⁺, Mn²⁺ 离子取代 Fe²⁺ 且优先占据 M2 位, 计算得到的晶体化学式为 Ca²⁺_{1.0}(Fe²⁺_{0.78} Mn²⁺_{0.22})(Fe³⁺_{0.99} Fe²⁺_{0.92} Mg²⁺_{0.04} Ni²⁺_{0.03})[Si₂O₇IOI(OH)]。

原位高压同步辐射单晶 XRD 实验分两轮进行, 分别标记为“Run1”和“Run2”。所用高压装置为对称型 DAC, 金刚石压砧的砧面直径为 300 μm。高压密封垫片为铌片, 将其预压到 30~40 μm, 并在压痕中心钻取直径为 150 μm 的圆孔作为样品腔。黑柱石单晶样品直径约为 30 μm, 厚度约为 10 μm, 同时将一小片金箔和一粒红宝石装入样品腔中作为压标。压缩过程中使用 Au 作为压力校准器, 红宝石用于确定初始压力^[13-14]。Run1 采用甲醇与乙醇的混合溶液(质量比为 4:1)作为传压介质, Run2 采用氩气作为传压介质。

两轮同步辐射单晶 XRD 实验都在上海光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) BL-15U 实验站^[15] 进行。X 射线的波长为 0.6199 Å, 聚焦光斑尺寸约为 3 μm×4 μm。用探测器记录衍射图谱, 并用环境温度下的 CeO₂ 进行校准^[16]。在每种压力下采用宽扫模式, 曝光时间为 30 s, DAC 围绕 X 射线光束方向的连续旋转夹角范围为 -15°~+10°。采用 GSE-ADA/RSV 软件包^[17], 对各种压力

表 1 黑柱石的电子探针分析结果

Table 1 Chemical composition of ilvaite determined by electron microprobe analysis

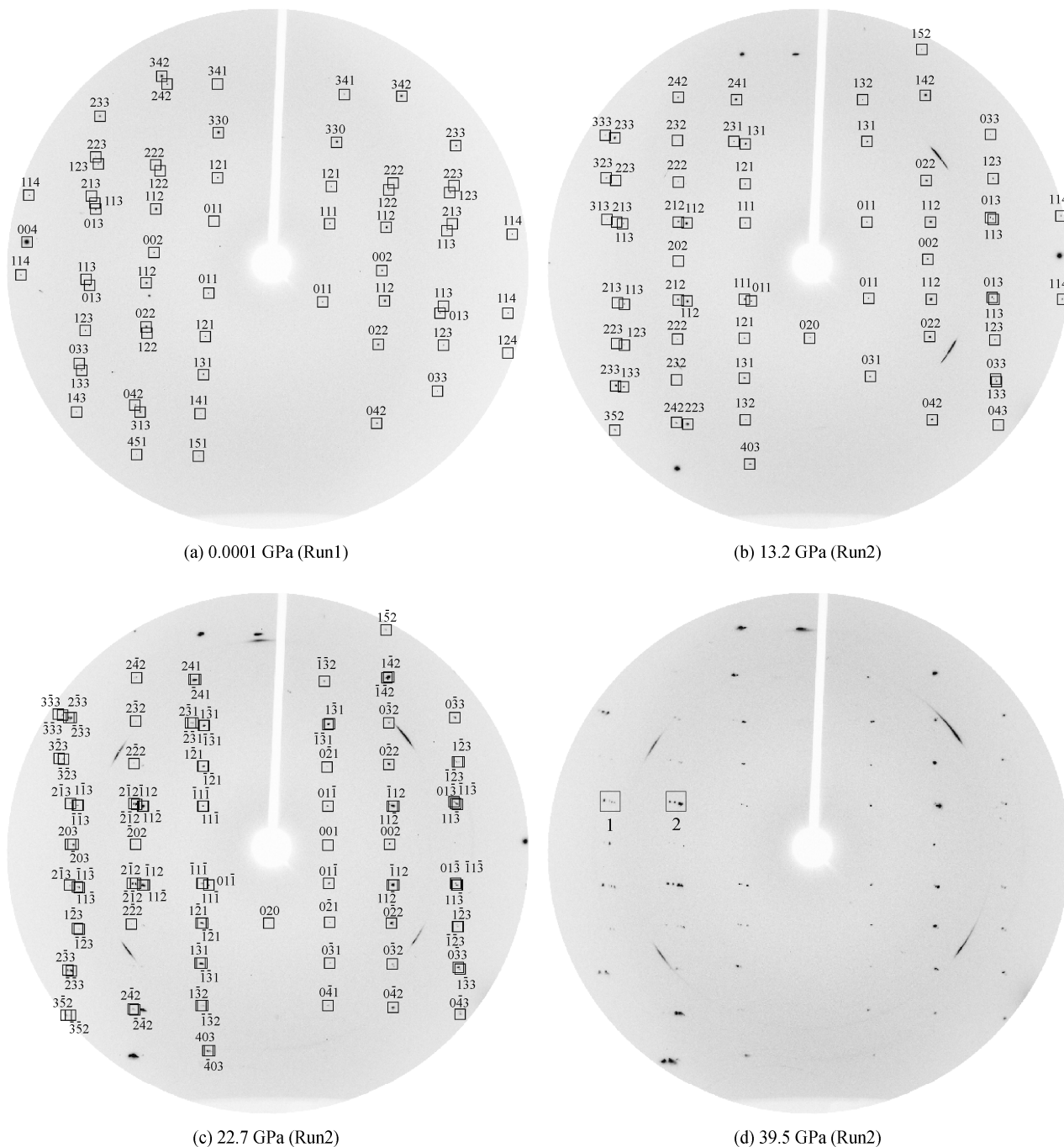
组分	含量/%	离子	阳离子数
Na ₂ O	0.015	Na ⁺	0.00
SiO ₂	29.963	Si ⁴⁺	2.00
Cr ₂ O ₃	0.008	Cr ³⁺	0.00
TiO ₂	0.062	Ti ²⁺	0.00
MgO	0.403	Mg ²⁺	0.04
K ₂ O	0.009	K ⁺	0.00
MnO	3.974	Mn ²⁺	0.22
NiO	0.618	Ni ²⁺	0.03
Al ₂ O ₃	0.036	Al ³⁺	0.00
CaO	13.955	Ca ²⁺	1.00
FeO	30.474	Fe ²⁺	1.70
Fe ₂ O ₃	19.652	Fe ³⁺	0.99
总和	99.169		6.00

下采集的衍射图谱进行指标化和分析。利用最小二乘法拟合方法,使用UNITCELL软件^[18]计算各种压力下的晶胞参数。

2 实验结果

Run1 实验的最高压力为 12.2 GPa。常压下黑柱

石的单晶 XRD 图像中(图 1(a)),黑柱石的衍射图像表现为小而圆的斑点,这种衍射特征直至 12.2 GPa 都没有发生改变,所有衍射点均可斜方晶系 *Pnam* 结构指标化,其特征衍射点(如(111)、(121)、(131)、(141)、(113)和(233)等)也与晶体外形显示的斜方对称性一致。



(a)-(c)中,方格表示衍射位置,方格旁边的数字表示衍射指数;(d)中,为便于观察,没有标示衍射指数,方框 1 和 2 标示衍射点的分裂现象

图 1 不同压力下黑柱石的单晶 XRD 衍射图谱

Fig. 1 Single crystal XRD images of ilvaite at different pressure

Run2 实验采集环境温度和 13.2~39.5 GPa 压力下样品的 XRD 数据, 图 1(b)~(d) 为样品在 13.2, 22.7 和 39.5 GPa 的衍射图像。当压力低于 19.2 GPa 时, 黑柱石的衍射点仍然可以斜方晶系 $Pnam$ 结构指标化(图 1(b)), 与 Run1 实验结果一致; 当压力为 19.2 GPa 时, 部分衍射斑点开始分裂, 并出现一些新的衍射点, 标志着样品已发生压力诱导的相变。这些衍射斑点分裂现象表明, 高压下黑柱石的对称性变低, 可以用单斜结构(空间群 $P2_1/a$, $Z=4$)来指标化。例如 19.2 GPa 时, 不仅出现新衍射点(如(042)、(032)和(033)), 而且原斜方对称衍射点(233)、(203)以及(212)分别分裂为(2 $\bar{3}$ 3)和(233)、(203)和(203)以及(2 $\bar{1}$ 2)和(2 $\bar{1}$ 2)。并且, 随着压力逐渐增大, 越来越多的衍射点发生分裂, 直至 22.7 GPa(图 1(c))相变完成, 然后这种特征一直保持到最高压力 39.5 GPa(图 1(d)), 标志着黑柱石的结构从斜方晶系 $Pnam$ 结构的 α 相完全转变为单斜晶系 $P2_1/a$ 结构的 β 相。图 1(d)中方框 1 显示衍射点(113)分裂为(1 $\bar{1}$ 3)和(1 $\bar{1}$ 3), 方框 2 显示衍射点(212)分裂为(2 $\bar{1}$ 2)和(2 $\bar{1}$ 2)。

为便于观察, 我们选择部分单晶衍射图像进行积分, 获得其衍射图谱(图 2)。可以看出, 在压缩过程中, 所有衍射峰都缓慢地向高角度移动。当压力为 19.2 GPa 时, 出现新的衍射峰, 对应 α 相黑柱石的(111)、(212)、(113)和(233)衍射峰发生分裂(图 2 底部曲线), 也意味着转变为单斜晶系 β 相黑柱石。随着压力继续增加, $P2_1/a$ 结构保持稳定, 直到实验的最高压力 39.5 GPa。

3 讨论

3.1 黑柱石的 P - V 状态方程

基于高压 XRD 实验数据, 利用 UNITCELL 软件计算获得的不同压力下黑柱石的晶胞参数列于表 2。利用 EoSFit7c 软件^[19], 用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程(BM3-EoS)^[20], 分别对低压 α 相和高压 β 相黑柱石的温度-压力数据进行拟合:

$$P(V) = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\},$$

式中, K_0 , K_0' 和 V_0 分别为压力为零时的体积模量、体积模量微商和单胞体积。从 α 相和 β 相黑柱石的 BM3-EoS 曲线(图 3)可以看出, 当黑柱石从 α 相转变为 β 相时, 状态方程曲线的斜率变小, 表明高压 β

相黑柱石的体积模量 K_0 较大, 更难压缩。但是, 在相变过程中, 黑柱石的体积并没有发生明显的不连续变化。拟合得到的 α 相黑柱石状态方程参数为 $K_0=118(4)$ GPa, $V_0=671.9(5)$ Å³, $K_0'=6.6(7)$; 如果 K_0' 固定为 4, 则得到 $K_0=135(2)$ GPa, $V_0=670.6(5)$ Å³。对于高压 β 相黑柱石, 初始相变压力 $P_r=19.2$ GPa, 依据变形的 BM3-EoS(文献[21]中式 1a)进行拟合, 获得的状态方程参数为 $K_r=157(3)$ GPa, $V_r=599.3(6)$ Å³, $K_r'=4$ (固定)。

为比较黑柱石与结构类似矿物(主要为含水双岛状硅酸盐, 如绿帘石、黝帘石和硬柱石等)的状态方程参数, 我们依据文献数据绘制基于矿物等温体积模量及其压力导数的置信椭圆, 如图 4 所示。可以看出, α 相黑柱石与其他结构类似的含水双岛状硅酸盐的 K_0 值和 K_0' 值相近, K_0 的取值范围为 115~122.1 GPa, K_0' 的取值范围为 3.7~7.3。 β 相黑柱石的 K_r 取值(157 GPa)明显高于 α 相黑柱石和其他结构类似的双岛状硅酸盐矿物, 主要因为 β 相是高压相, 单胞体积从 α 相的 671 Å³(压力为零)到 β 相的 599 Å³(39.5 GPa), 体积压缩近 20%(图 3)。

3.2 黑柱石的轴压缩性

将黑柱石在不同压力下的轴长数据(表 2)归一化, 利用线性 BM3-EoS^[19]进行拟合, 结果如图 5 所示。根据线性模量的定义式($\beta_r = -(l^{-1})(\delta l / \delta P)_{P=0}$)^[20], 计算得到 α 相黑柱石的线性压缩系数 $\beta_a=1.88(8) \times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_b=1.56(6) \times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_c=2.69(6) \times 10^{-3}$ GPa⁻¹, 轴压缩系数关系为 $\beta_a:\beta_b:\beta_c=1.2:1:1.7$, 表明 $Pnam$ 相黑柱石沿 c 轴最易压缩, 沿 b 轴最难压缩。对于 β 相黑柱石, 线性压缩系数 $\beta_a=1.82(4) \times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_b=1.44(3) \times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_c=1.75(3) \times 10^{-3}$ GPa⁻¹, 轴压缩系数关系为 $\beta_a:\beta_b:\beta_c=1.2:1:1.2$, 表明高压 β 相黑柱石 a 轴和 c 轴的压缩率相似, b 轴方向仍然最不易压缩。 α 相和 β 相黑柱石的压缩性均表现出明显的各向异性。 c 轴方向最易压缩的原因可能是, 与 a 轴和 b 轴方向相比, c 轴方向每单位长度含最少的 Si₂O₇ 基团, 也是化学键强度相对弱的方向。

3.3 黑柱石的高压 α - β 相变

上述实验结果表明, 压力可以导致黑柱石从斜方晶系的 α 相转变为单斜晶系的 β 相。这种相变序列在相似结构的双四面体硅酸盐矿物中也有报道, 如硬柱石可在 16.5 GPa 压力下从斜方晶系($Cmcm$ 结构)转变为单斜晶系($P2_1/m$ 结构)^[25]。由于黑柱石从 α 相到 β 相的相转变是典型的位移式相变, 在单晶

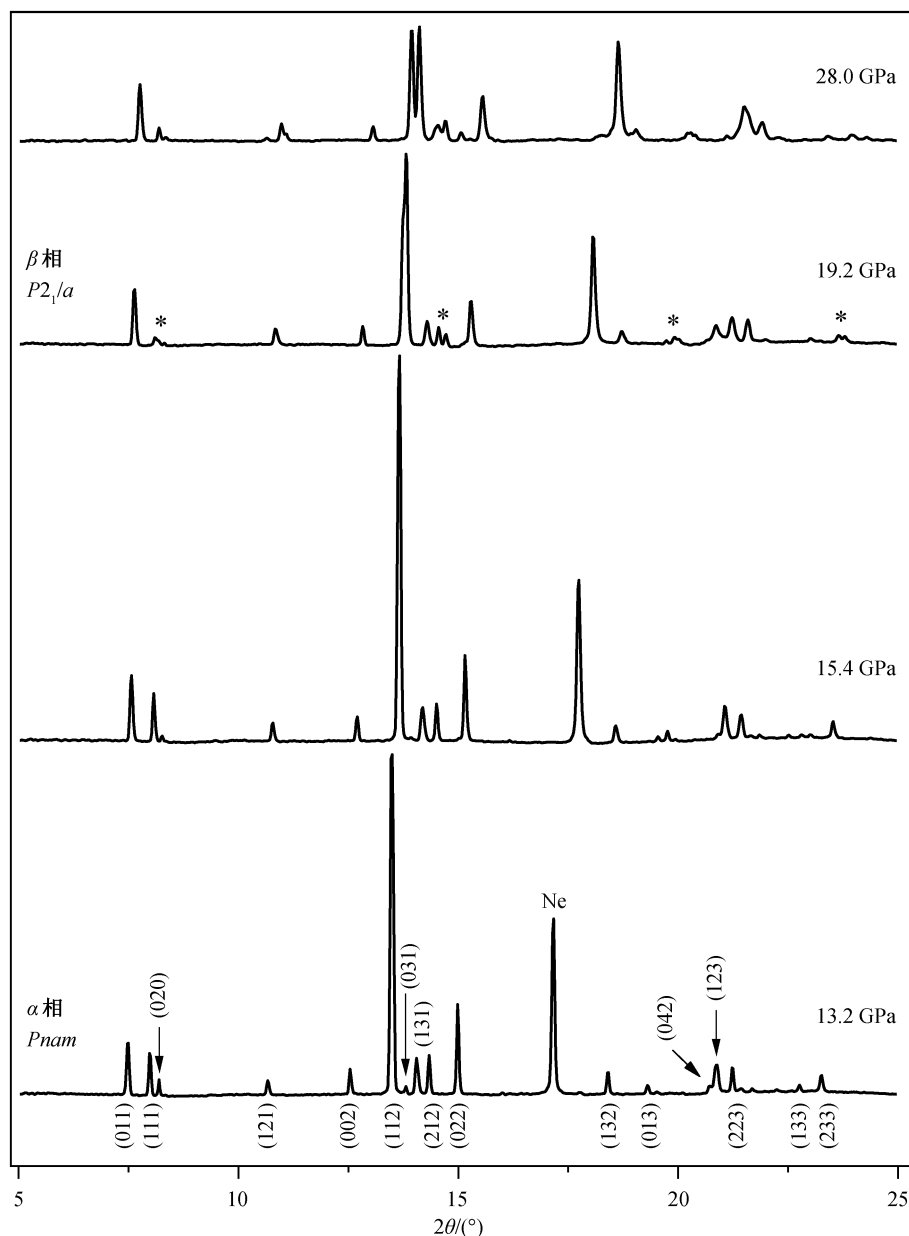


图 2 部分压力下黑柱石的同步辐射 XRD (波长 0.6199 Å) 衍射图谱

Fig. 2 Integrated XRD pattern (wavelength 0.6199 Å) of ilvaite under selected pressures

XRD 衍射图像上表现的是 $h0l$ 衍射点发生分裂, 而 $hk0$ 和 $0kl$ 衍射点在低于 39.5 GPa 的压力范围内不发生分裂, 体现在晶胞参数上是 β 角要大于 90° 。从图 6 可以看出, 单斜晶系黑柱石的 β 角随着压力增加持续增大, 但增速逐渐变缓。

在不同的结晶条件下, 自然界中黑柱石既可形成斜方晶系 α 相的 $Pnam$ 结构, 也可形成单斜晶系 β 相的 $P2_1/a$ 结构, 两者的晶胞参数差异很小, 其结构差异通常解释为 M1 位置 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分布的有序度

不同所致。黑柱石高温条件下发生的 $P2_1/a \rightarrow Pnam$ 相变^[4,9]以及约 2 GPa 压力下发生的 $P2_1/a \rightarrow Pnam$ 相变^[10-11], 也可归结为这种 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的有序 \rightarrow 无序变化。

对于压力导致的黑柱石高对称 \rightarrow 低对称相变 ($Pnam \rightarrow P2_1/a$), 没有直接证据证明也归因于 M1 位置 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分布的有序度不同, 可能与结构压缩的各向异性有关。例如, 黑柱石结构中 c 轴方向压缩率最大, 可能由于 c 轴是弱化学键方向, 双四面

表 2 黑柱石在不同压力下的晶胞参数
Table 2 Unit-cell parameters of ilvaite at different pressures

压力/GPa	轴长/Å			$V/\text{Å}^3$	$\beta/(\text{°})$	备注
	a	b	c			
0.0001	13.013 (3)	8.8188 (5)	5.8467 (1)	671.0 (1)		
1.2	12.995 (3)	8.8164 (4)	5.8131 (1)	666.0 (1)		
3.4	12.922 (3)	8.7691 (4)	5.7858 (1)	655.6 (1)		
4.4	12.865 (3)	8.7602 (4)	5.7675 (1)	650.0 (1)		
4.8	12.849 (3)	8.7517 (4)	5.7595 (1)	647.7 (1)		
5.4	12.831 (3)	8.7443 (4)	5.7523 (1)	645.4 (1)		
6.0	12.825 (3)	8.7352 (4)	5.7442 (1)	643.5 (1)		Run1, $Pnam$
7.9	12.799 (3)	8.7021 (4)	5.7075 (1)	635.7 (1)		
9.5	12.766 (3)	8.6784 (4)	5.6836 (1)	629.7 (1)		
10.7	12.733 (3)	8.6663 (4)	5.6650 (1)	625.1 (1)		
11.5	12.724 (3)	8.6559 (4)	5.6554 (1)	622.9 (1)		
12.2	12.701 (3)	8.6510 (4)	5.6475 (1)	620.5 (1)		
13.2	12.671 (2)	8.6454 (4)	5.6392 (1)	617.8 (1)		Run2, $Pnam$
15.4	12.634 (2)	8.6248 (3)	5.6077 (1)	611.1 (1)		
19.2	12.552 (4)	8.5768 (5)	5.5500 (2)	597.4 (2)	90.728 (5)	
21.0	12.522 (4)	8.5565 (5)	5.5279 (2)	592.2 (2)	91.162 (5)	
22.7	12.497 (4)	8.5201 (5)	5.5116 (2)	586.7 (2)	91.355 (5)	
24.2	12.451 (4)	8.4983 (5)	5.4998 (2)	581.7 (2)	91.577 (5)	
26.0	12.407 (4)	8.4735 (5)	5.4785 (2)	575.7 (2)	91.722 (5)	
28.0	12.375 (4)	8.4615 (5)	5.4549 (2)	570.9 (2)	91.865 (5)	
29.6	12.320 (4)	8.4424 (5)	5.4372 (2)	565.2 (2)	91.982 (5)	
31.2	12.303 (4)	8.4175 (5)	5.4280 (2)	561.8 (2)	92.073 (5)	Run2, $P2_1/a$
32.5	12.255 (4)	8.4033 (5)	5.4142 (2)	557.2 (2)	92.222 (5)	
33.7	12.241 (4)	8.3802 (5)	5.4074 (2)	554.2 (2)	92.318 (5)	
35.2	12.230 (4)	8.3738 (5)	5.3916 (2)	551.7 (2)	92.398 (5)	
36.1	12.182 (4)	8.3663 (5)	5.3799 (2)	547.8 (2)	92.439 (5)	
37.4	12.149 (4)	8.3440 (5)	5.3741 (2)	544.2 (2)	92.539 (5)	
38.6	12.122 (4)	8.3309 (5)	5.3657 (2)	541.3 (2)	92.633 (5)	
39.5	12.098 (4)	8.3307 (5)	5.3534 (2)	539.0 (2)	92.657 (5)	

说明: 括号内数字是相对于最后一位数字的误差。

体 Si_2O_7 基团分布密度最小。此外, 压力也可能导致 Si_2O_7 基团 Si-O-Si 键角的变化, 这一现象已在与黑柱石结构相类似的含水双岛状硅酸盐矿物(如黝帘石和硬柱石)中观察到^[22,25]。压力与 Si-O-Si 键角相关性的精确表征还需基于不同压力下晶体的结构精修来实现, 这为我们提供了一个新的视角来讨论黑柱石的压致相变机理。

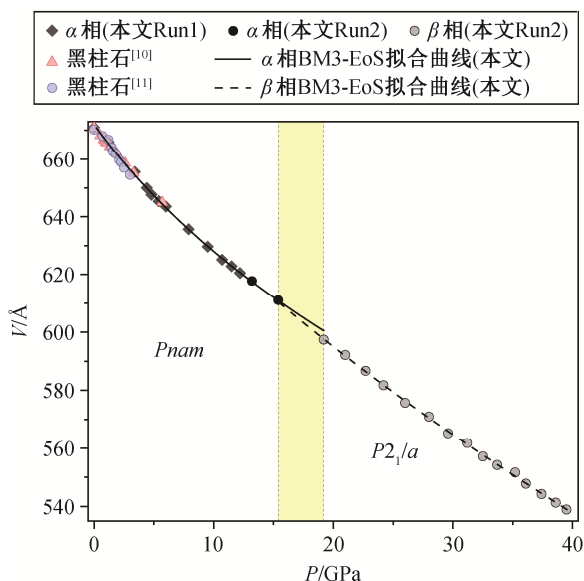
此外, 本文黑柱石样品中有 22% 的 Mn^{2+} 替代 Fe^{2+} , 会导致 M2 位置配位八面体的体积增加。高压状态下, 原子的排列更加紧密, 所以 M2 位置的

配位八面体可能会对 M1 位置造成挤压, M1 位置结构单元的变化可能也会影响 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 有序→无序状态的变化。

4 结论

我们在室温条件下, 对天然斜方对称黑柱石进行基于同步辐射原位高压单晶 X 射线衍射研究, 实验的最高压力达到 39.5 GPa。主要结论如下。

1) 常温常压下, 黑柱石样品呈斜方对称(空间群 $Pnam$)特征, 晶体化学式为 $\text{Ca}^{2+}_{1.0}(\text{Fe}^{2+}_{0.78} \text{Mn}^{2+}_{0.22})$



黄色区域是相变的过渡区, 下同
图 3 黑柱石的单胞体积随压力的变化
 Fig. 3 Unitcell volumes of ilvaite plotted as a function of pressure

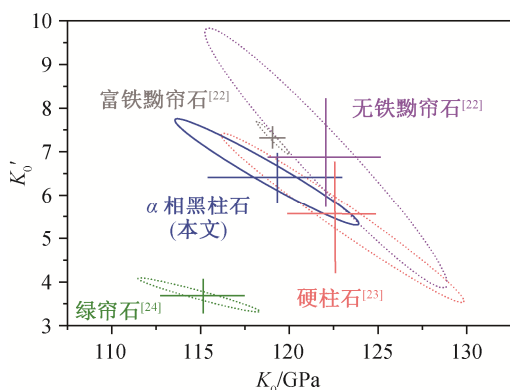


图 4 依据黑柱石和部分双岛状硅酸盐矿物的等温体积模量及其压力导数绘制的置信椭圆
 Fig. 4 Isothermal bulk moduli and their pressure derivatives of ilvaite and some sorosilicates, plotted as confidence ellipsoids

$(\text{Fe}^{3+}_{0.99}\text{Fe}^{2+}_{0.92}\text{Mg}^{2+}_{0.04}\text{Ni}^{2+}_{0.03})[\text{Si}_2\text{O}_7\text{IOI}(\text{OH})]$ 。

2) 压力为 19.2 GPa 时, 黑柱石从斜方晶系(α 相, 空间群 $Pnam$)转变为单斜晶系(β 相, 空间群 $P2_1/a$), 相变过程中没有观察到体积的不连续变化。

3) 黑柱石相变前后的状态方程参数如下: 对于 α 相, $K_0=118(4)$ GPa, $V_0=671.9(5)$ Å³, $K_0'=6.6(7)$; 对于 β 相, 初始相变压力 $P_r=19.2$ GPa, 状态方程参数为 $K_r=157(3)$ GPa, $V_r=599.3(6)$ Å³, $K_r'=4$ (固定)。

4) 黑柱石的轴压缩性具有明显的各向异性, 对于 α 相, 轴压缩系数 $\beta_a=1.88(8)\times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_b=1.56$

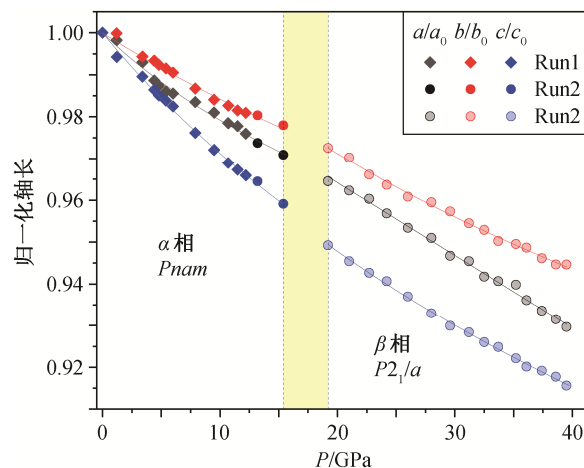
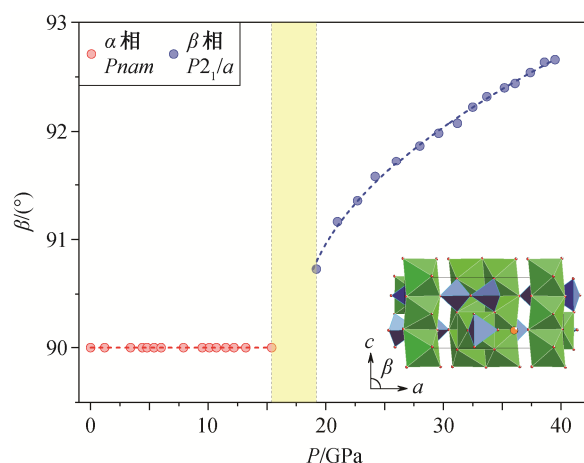


图 5 黑柱石的归一化轴长随压力的变化关系
 Fig. 5 Normalized cell length of ilvaite as a function of pressure at room temperature



右下角插图示意 β 相黑柱石的 $P2_1/a$ 晶体结构, 其中绿色多面体为 FeO_6 八面体, 蓝色多面体为 SiO_4 四面体, 橙色和红色小球分别为 Ca^{2+} 和 O^{2-} 离子

图 6 黑柱石的 β 角与压力的关系
 Fig. 6 Variations of β angle with elevated pressures of ilvaite

$(6)\times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_c=2.69(6)\times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_b<\beta_a<\beta_c$; 对于 β 相, 轴压缩系数 $\beta_a=1.82(4)\times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_b=1.44(3)\times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_c=1.75(3)\times 10^{-3}$ GPa⁻¹, $\beta_b<\beta_c<\beta_a$ 。

黑柱石在高压下从 α 相到 β 相的结构相转变可能与高压下结构压缩的各向异性以及结构中 M2 位置 Mn^{2+} 替代 Fe^{2+} 有关。

参考文献

[1] Delgado Martin J, Soler i Gil A. Ilvaite stability in skarns from the northern contact of the Maladeta batholith, Central Pyrenees (Spain). European Journal of Mineralogy, 2010, 22: 363–380

- [2] Bonev I K, Vassileva R D, Zotov N, et al. Mangani-
lvaite, $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$, a new mineral
species of the ilvaite group from Pb-Zn skarn depo-
sits in the Rhodope Mountains, Bulgaria. *Canadian
Mineralogist*, 2005, 43: 1027–1042
- [3] Bonazzi P, Bindi L. Structural properties and heat-
induced oxidation dehydrogenation of manganoan il-
vaite from Perda Niedda mine, Sardinia, Italy. *Ameri-
can Mineralogist*, 2002, 87: 845–852
- [4] Ghose S, Tsukimura K, Hatch D M. Phase transitions
in ilvaite, a mixed-valence iron silicate II. A single
crystal X-ray diffraction study and Landau theory of
the monoclinic to orthorhombic phase transition in-
duced by charge delocalization. *Physics and Chemis-
try of Minerals*, 1989, 16: 483–496
- [5] Belov N V, Mokeeva V I. Die kristallstruktur von
ilvait. *Trudi Inst Krist Akad Nauk SSSR*, 1954, 9: 89–
102
- [6] Beran A, Bittner H. Untersuchungen zur kristall-
chemie des ilvaits. *Tschermakes Mineralogische und
Petrographische Mittheilungen*, 1974, 21: 11–29
- [7] 王濮, 潘兆橧, 翁玲宝, 等. 系统矿物学. 北京: 地
质出版社, 1982: 236–238
- [8] Ghose S, Hewat A W, Marezio M. A neutron powder
diffraction study of the crystal and magnetic struc-
tures of ilvaite from 305 K to 5 K — a mixed va-
lence iron silicate with an electronic transition. *Phy-
sics and Chemistry of Minerals*, 1984, 11: 67–74
- [9] Robie R A, Evans Jr R T, Hemingway B S. Thermo-
physical properties of ilvaite $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7/\text{O}/(\text{OH})]$:
heat capacity from 7 to 920 K and thermal expan-
sion between 298 and 856 K. *Physics and Chemistry
of Minerals*, 1988, 15: 390–397
- [10] Finger L W, Hazen R M. Crystal structure of mo-
noclinic ilvaite and the nature of the monoclinic-
orthorhombic transition at high pressure. *Zeitschrift
für Kristallographie*, 1987, 179: 415–430
- [11] Ghazi-Bayat B, Amthauer G, Ahsbahs H. High pre-
ssure X-ray diffraction study of ilvaite $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}$
 $[\text{Si}_2\text{O}_7/\text{O}/(\text{OH})]$. *Physics and Chemistry of Minerals*,
1993, 20: 402–406
- [12] 刘静娴. 黑柱石矿物学特征及高压结构研究[D]. 北
京: 中国地质大学(北京), 2019
- [13] Fei Y, Ricolleau A, Frank M, et al. Toward an inter-
nally consistent pressure scale. *Proceedings of the
National Academy of Sciences*, 2007, 104: 9182–9186
- [14] Mao H K, Xu J, Bell M P. Calibration of the ruby
pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic
conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid
Earth*, 1986, 91: 4673–4676
- [15] Zhang L L, Yan S, Jiang S, et al. Hard X-ray micro-
focusing beamline at SSRF. *Nuclear Science and Tech-
niques*, 2015, 26: 060101
- [16] Jephcoat A P, Finger L W, Cox D E. High pressure,
high resolution synchrotron X-ray powder diffraction
with a position-sensitive detector. *High Pressure Re-
search*, 1992, 8: 667–676
- [17] Dera P, Zhuravlev K, Prakapenka V B, et al. High
pressure single-crystal micro X-ray diffraction ana-
lysis with GSE_ADA/RSV software. *High Pressure
Research*, 2013, 33: 466–484
- [18] Holland T J B, Redfern S A T. Unit cell refinement
from powder diffraction data: the use of regression
diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997, 61: 65–77
- [19] Angel R J, Gonzales-Platas J, Alvaro M. EosFit7c and
a Fortran module (library) for equation of state cal-
culations. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2014, 229:
405–419
- [20] Angel R J. Equations of state. *Reviews in Mineralogy
and Geochemistry*, 2000, 41: 35–59
- [21] Sata N, Shen G, Rivers M L, et al. Pressure-volume
equation of state of the high-pressure B2 phase of
NaCl. *Physical Review B*, 2002, 65(10): 104114
- [22] Alvaro M, Angel R J, Camara F. High-pressure be-
havior of zoisite. *American Mineralogist*, 2012, 97:
1165–1176
- [23] Ballaran T B, Angel R J. Equation of state and high-
pressure phase transitions in lawsonite. *European
Journal of Mineralogy*, 2003, 15: 241–246
- [24] Qin F, Wu X, Wang Y, et al. High-pressure behavior
of natural single-crystal epidote and clinozoisite up to
40 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2016, 43:
649–659
- [25] O'Bannon E, Beavers C M, Kunz M, et al. The high-
pressure phase of lawsonite: a single crystal study of
a key mantle hydrous phase. *Journal of Geophysical
Research: Solid Earth*, 2017, 122: 6294–6305