

1.0~4.4 GPa 下奥长石拉曼光谱特征的变化

谢超, 杜建国*, 崔月菊, 陈志, 张炜斌, 易丽, 邓莉

中国地震局地震预测研究所, 北京 100036

摘要 常温、1.0~4.4 GPa 下, 利用激光拉曼光谱研究了奥长石晶体结构随压力的变化。发现, 压力为 2.9 GPa 时, 517 cm^{-1} 附近出现新的谱峰, 奥长石开始相变。3.4 GPa 时, 源于奥长石结构中 M—O 伸缩振动的 288 cm^{-1} 拉曼谱峰频移发生突变, 517 cm^{-1} 附近谱峰消失, 奥长石由三斜晶系完全相变为单斜晶系 ($P\bar{1}-\bar{1}$)。随压力增加, 归属于奥长石四面体结构中 Si—O—Si 弯曲振动的 458 及 516 cm^{-1} 谱峰随压力增加有规律地向高频方向偏移, 斜率分别是 1.667 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ 和 3.560 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, 而源于 Al—O—Al 弯曲振动的 480 cm^{-1} 谱峰与压力没有明显的线性变化关系。卸压过程中, 288 cm^{-1} 拉曼谱峰频移保持不变, 458, 480 及 516 cm^{-1} 谱峰向低频偏移。长石类矿物的相变压力与结构中八元环所含阳离子种类有关。

关键词 奥长石; 拉曼光谱; 压力; 相变; 阳离子

中图分类号: P574.1+1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0691-04

引言

长石类矿物广泛分布于地壳中, 研究其在高温高压条件下的性质, 对于了解地壳在岩浆作用、变质作用中的演化以及俯冲带中壳幔物质的循环过程有非常重要的意义^[1, 2]。

长石有三个端元组分, 分别是钾长石 (KAlSi_3O_8)、钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 和钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。钙长石-钠长石组成的斜长石系列根据钙含量, 又分为钠长石 (0~10% An)、奥长石 (10%~30% An)、中长石 (30%~50% An)、拉长石 (50%~70% An)、培长石 (70%~90% An) 和钙长石 (90%~100% An)。目前, 利用同步辐射 X 射线方法, 对钙-钠斜长石系列中的钙长石、钠长石、透长石、培长石以及合成的含锶钙长石高压下的行为进行了广泛的研究, 获得了各种矿物的相变压力和相变机制^[2-10]。Raman 光谱已经成为研究矿物晶体结构的重要手段^[11-12]。Daniel 等^[13] 在常温和 11.4 GPa 下对钙长石进行激光拉曼光谱测试, 测试样品发生两次相变, 相变压力分别为 2.60 和 10 GPa。具有复杂化学成分的奥长石, 在高压下的研究报道甚少。利用金刚石压腔, 在室温、4.4 GPa 条件下, 测定了伟晶花岗岩脉体中奥长石的拉曼光谱特征变化, 获得其相变压力, 探讨了奥长石的相变

机制及其与阳离子组分的关系。

1 实验

实验是在金刚石压腔中进行的^[14]。实验垫片是用 0.3 mm 厚的不锈钢片, 样品室孔直径为 0.25 mm, 用含量是 4:1 的甲醇和乙醇的混合物作为传压介质, 压力标定根据红宝石荧光谱线的漂移^[15]。拉曼光谱测试在中国地震局地震预测研究所的 SP2300 激光共聚焦显微拉曼光谱仪上进行, 光源为 Ar^+ 等离子激光, 波长 514.5 nm, 功率 30 mW, 狭缝 50 μm , 物镜为 10 倍, 收集时间 20 s, 光谱分辨率为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 。

样品为伟晶花岗岩脉体中的天然奥长石长石。经电子探针测定奥长石样品的化学成分, 计算得到学式为 $\text{Na}_{0.86}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.12}\text{Mg}_{0.01}(\text{Fe}_{0.01}\text{Al}_{1.12}\text{Si}_{2.87}\text{O}_8)$ 。在化学成分上, 本研究的奥长石样品比 Phillips 等^[16] 报道的奥长石 ($\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{2.84}\text{O}_8$) 富含 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} 和 Cr^{6+} 。图 1 为常压下所测奥长石样品的拉曼谱峰, 主要的特征谱峰有 288, 335, 374, 411, 458, 480 及 516 cm^{-1} 。其中, 低频范围波束归属于 M—O 伸缩振动, 458, 480 及 516 cm^{-1} 源于晶体结构中 T—O—T 弯曲振动。

收稿日期: 2011-07-03, 修订日期: 2011-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(40873049, 41104052, 40904055, 41174071)和国家科技支撑项目(WFSD-10)资助

作者简介: 谢超, 1983年生, 中国地震局地震预测研究所, 研究实习员 e-mail: chao.xie0017@163.com

* 通讯联系人 e-mail: jianguodu@hotmail.com

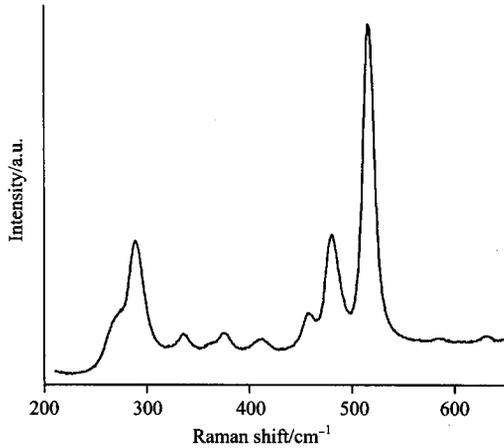


Fig. 1 Raman spectra of oligoclase crystal under ambient condition

2 结果

在室温, 1.0~4.4 GPa 下, 测量了奥长石的拉曼谱峰。在 1.0 GPa 条件下, DAC 中拉曼原位测量只获得 4 个较强拉曼谱峰: 292, 460, 481, 517 cm^{-1} [图 2(a)], 它们分别与常压下的 288, 458, 480 及 516 cm^{-1} Raman 谱峰对应。压力为 2.9 GPa 时, 517 cm^{-1} 附近出现新的谱峰, 奥长石开始发生一级相变。压力小于 3.4 GPa, 随着压力增大, 288 cm^{-1} 谱峰向高频方向发生偏移。压力为 3.4 GPa 时, 288 cm^{-1} 谱峰发生突变, 向低频方向大幅度偏移, 而且 517 cm^{-1} 附近谱峰消失, 表明 3.4 GPa 下过渡相消失, 奥长石相变完成。458, 480 及 516 cm^{-1} 谱峰随压力增大, 总体上向高频方向偏移 [图 2(a)]。压力达到 4.4 GPa, 逐步卸压, 458, 480 及 516 cm^{-1} 谱峰向低频方向偏移 [图 2(b)]。

为了具体反映压力对奥长石拉曼谱峰位置的影响以及卸压过程中谱峰位置的变化, 将不同压力条件下获得的拉曼谱峰进行高斯拟合, 并绘成波数-压力关系图(图 3)。压力小于 3.1 GPa, 288 cm^{-1} 谱峰随压力增大有规律地向高频方向偏移, 拉曼位移与压力的增加呈显著的线性相关, 线性方程为: $N = 4.546P + 287.97$ ($R^2 = 0.9964$), 压力大于 3.1 GPa, 突变后出现的 290 cm^{-1} 谱峰位置基本保持不变 [图 3(a)]; 4.4 GPa 下, 458 及 516 cm^{-1} 谱峰位置与压力呈显著的线性正相关, 线性方程分别为: $N = 1.667P + 457.99$ ($R^2 = 0.9247$) [图 3(b)] 和 $N = 3.560P + 514.86$ ($R^2 = 0.9727$) [图 3(d)], 480 cm^{-1} 谱峰位置与压力没有明显的线性关系 [图 3(c)]。卸载压力, 290 cm^{-1} 谱峰没有发生明显频移 [图 3(a)], 458, 480 及 516 cm^{-1} 向低频方向偏移 [图 3(b), (c), (d)]。

3 讨论

常温常压下, 斜长石均属于三斜晶系^[17]。长石结构中有两种由两对不等效的 $[\text{TO}_4]$ ($T = \text{Si}, \text{Al}$ 等) 四面体 (T_1 和 T_2) 组成的四元环, 一种是近于垂直 a 轴的 (-201) 四元环, 另

一种为垂直于 b 轴的 (010) 四元环。两种四元环沿 a 轴共角顶连接成折线状的链。链与链之间以桥氧相连, 形成架状结构。 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 等阳离子充填于四元环相连所构成的八元环空隙中^[18]。

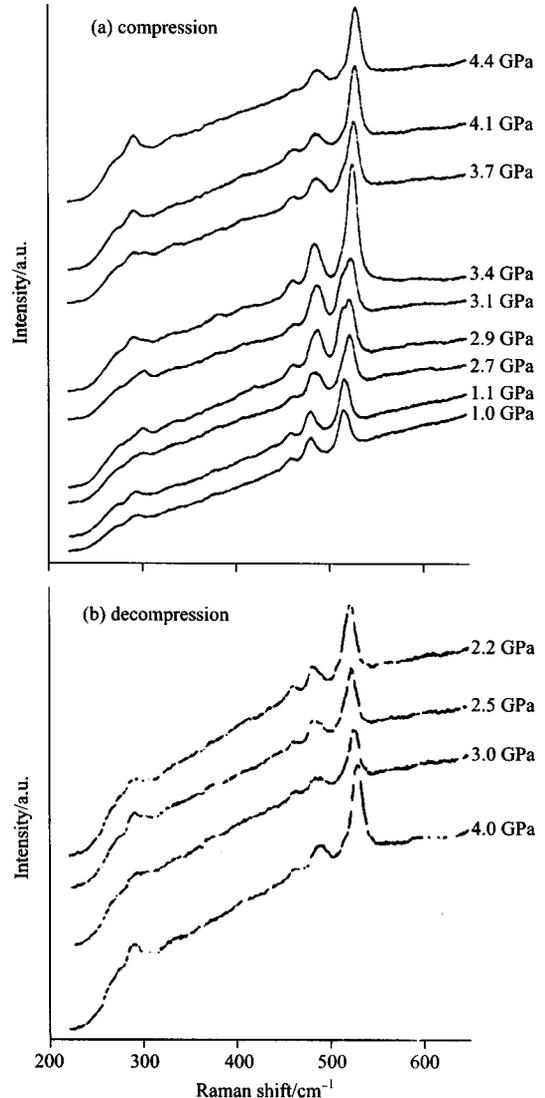


Fig. 2 Selected Raman spectra of oligoclase in DAC at high pressures

(a): Compression; (b): Decompression

奥长石与钙长石结构相似, 利用同步辐射 X 光衍射以及拉曼光谱技术在常温高压下对钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 进行测试, 结果表明在 2.55 和 2.60 GPa 下钙长石的 $\text{Ca}-\text{O}$ 键长突然减小, 导致其晶体结构发生三斜晶系-单斜晶系 ($P\bar{1}-\bar{1}\bar{1}$) 的相变^[6, 13]。本实验中, 在压力小于 2.9 GPa 下, 奥长石八元环结构受刚性较强的四面体影响, 其 $\text{M}-\text{O}$ 的键长减小, 但对称型未发生变化, 源于奥长石结构中 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩震动的 288 cm^{-1} 拉曼谱峰^[13] 与压力变化呈现明显的线性变化。压力为 2.9 GPa 时, 517 cm^{-1} 附近出现新的谱峰, 奥长石开始相变。压力达到 3.4 GPa 时, 288 cm^{-1} 拉曼谱峰发生突变。同时, 517 cm^{-1} 谱峰消失, 八元环整体结构发生变化, 完成

相变过程。常温高压下利用 X 射线对透长石(KAlSi_3O_8)测试结果表明,透长石在 4 GPa 下可以稳定存在^[9],含 Sr 长石($\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)的相变压力可达到 4.3 GPa^[8]。结合本实验研究结果推测,常温下长石类矿物相变的压力受八元环中 M—O 键长及键能的影响。八元环中含较大阳离子,如 K^+ 和 Sr^{2+} 等,其相变压力较大;含较小阳离子,如 Ca^{2+} 和

Na^+ 等,相变压力较小。理论计算也表明,非四面体阳离子半径的大小与长石的对称性有着密切的关系^[18]。压力大于 3.4 GPa 及在减压过程中,288 cm^{-1} 拉曼谱峰向高波数方向偏移 2 cm^{-1} ,且频移基本保持不变,表明高压下单斜晶系的奥长石晶体中八元环结构比较稳定,表现出一定的压缩性,这种结构在卸压过程中是不可逆的。

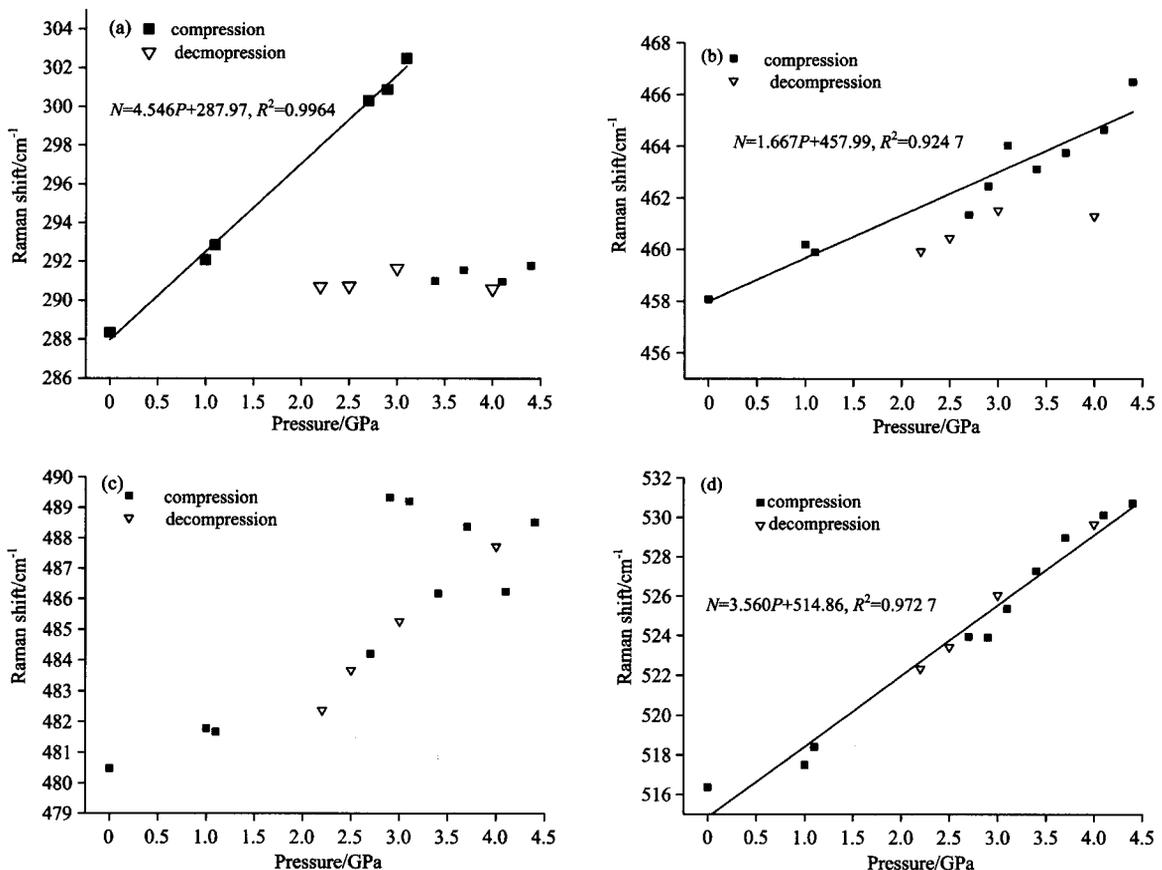


Fig. 3 Pressure dependence of the Raman shift of the oligoclase

(a): Pressure dependence of 288 cm^{-1} shift; (b): Pressure dependence of 458 cm^{-1} shift; (c): Pressure dependence of 480 cm^{-1} shift; (d): Pressure dependence of 516 cm^{-1} shift

458, 480 及 516 cm^{-1} 谱峰归属于奥长石 $[\text{TO}_4]$ 四面体结构中 T—O—T 弯曲振动^[13, 19]。480 和 516 cm^{-1} 谱峰本应为一个谱峰,但长石中含有 Al 四面体,从而导致长石中存在两种不同的桥氧,即 Si—O—Si 和 Al—O—Al,因而使得反映桥氧弯曲振动的谱峰发生分裂^[19]。研究表明^[20], Al—O—Al 刚性小于 Si—O—Si,且 Al—O—Al 振动的力学常数较小。因此,受 Si—O—Si 振动耦合作用,导致源于 Al—O—Al 弯曲振动的 480 cm^{-1} 谱峰与压力没有明显的线性变化关系。随着压力增大, Si—O—Si 键角增大,来自 Si—O—Si 弯曲振动的 458 和 516 cm^{-1} 谱峰频移与压力呈显著的线性正相关,说明在研究压力范围内奥长石发生相变,由于硅氧四面体刚性较大, Si—O—Si 键角虽然减小,但硅氧四面体结构没有发生破坏,八元环结构的突变是造成奥长石相变的主要原因。加压过程中,长石的 TO_4 体积不发生变化^[20],可能是由于 Al—O—Si 键角减小造成的。逐步减压,458, 480 及

516 cm^{-1} 谱峰向低频偏移,表明 $[\text{TO}_4]$ 四面体结构在卸压过程中是可逆的, T—O—T 键角变化能得到一定程度的恢复,高压相斜长石类矿物晶体的压缩性主要来源于八元环结构。

4 结 论

(1) 常温、压力为 2.9 GPa,奥长石开始相变,3.4 GPa 时,相变结束,奥长石由三斜晶系完全相变为单斜晶系($P\bar{1}-I\bar{1}$),该相变为不可逆的。

(2) 高压下奥长石相变主要是由于 M—O 键长突变,导致八元环结构的破坏引起的。刚性较强的 $[\text{TO}_4]$ 四面体结构没有发生突变,且在减压过程中 T—O—T 键角能得到一定程度的恢复。

(3) 常温下,长石类矿物相变的压力与非四面体阳离子的种类有关,阳离子半径越大,相变压力越高。

References

- [1] LIU Xi, HU Zhang-yi, DENG Li-wei(刘曦, 胡张翼, 邓力维). *Acta Petrologica Sinica*(岩石学报), 2010, 26(12): 3641.
- [2] Tutti F. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2007, 161(3-4): 143.
- [3] Holland T J. *American Mineralogist*, 1980, 65: 129.
- [4] Liu X. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 246: 317.
- [5] Daniel I, Gillet P, McMillan, et al. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102: 10313.
- [6] Angel R J, Hazen R M, McCormick T C, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1988, 15: 313.
- [7] Angel R J. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 146: 506.
- [8] Nestola F, Ballaran T B, Benna P, et al. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1474.
- [9] Hirao N, Ohtani E, Kondo T, et al. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2008, 166: 97.
- [10] Downs R T, Palmer D C. *American Mineralogist*, 1994, 79: 9.
- [11] XIE Chao, DU Jian-guo, LI Ying, et al(谢超, 杜建国, 李莹, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2010, 30(12): 3232.
- [12] Auzende A L, Daniel I, Reynard B, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2004, 31(5): 269.
- [13] Daniel I, Gillet P, Ghose S. *American Mineralogist*, 1995, 80: 645.
- [14] SUN Qiang, ZHENG Hai-fei(孙楠, 郑海飞). *Earth Science Frontiers*(地学前缘), 2005, 12(1): 131.
- [15] Mao H K, Bell P M, Shaner J W, et al. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49: 3276.
- [16] Phillips M W, Colville A A, Ribbe P H. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1971, 133: 43.
- [17] ZENG Guang-ce, ZHU Yun-hai, YE De-long(曾广策, 朱云海, 叶德隆). *Crystal Optics and Optical Mineralogy*(晶体光学及光性矿物学). Beijing: China University of Geosciences Press(北京: 中国地质大学出版社), 2006. 209.
- [18] ZHAO Shan-rong, BIAN Qiu-juan, LING Qi-cong(赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪). *Crystallography and Mineralogy*(结晶学及矿物学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2004. 388.
- [19] XIE Jun, YU Xue-hui, ZHANG Jian, et al(谢俊, 喻学惠, 张健, 等). *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*(矿物岩石地球化学通报), 2007, 26(z1): 227.
- [20] Downs R T, Hazen R M, Finger L W. *American Mineralogist*, 1994, 79: 1042.

Variation of Raman Spectra of Oligoclase under 1.0~4.4 GPa

XIE Chao, DU Jian-guo*, CUI Yue-ju, CHEN Zhi, ZHANG Wei-bin, YI Li, DENG Li
Institute of Earthquake Science, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China

Abstract Variation of crystal structure of oligoclase with pressure was investigated by the approach of diamond anvil cell (DAC) and in situ micro-Raman spectroscopic measurement at room temperature and under pressures from 1.0 to 4.4 GPa. At 2.9 GPa a new peak round 517 cm^{-1} appeared, and a new phase was produced. Near 3.4 GPa a major discontinuity occurs in the pressure dependence of 288 cm^{-1} peak arising from the stretching mode of M—O, and 517 cm^{-1} peak disappeared, it implied that the oligoclase underwent triclinic to monoclinic phase transition completely at about 3.4 GPa. The peaks at 458 and 516 cm^{-1} peaks arising from flexural vibrational mode of Si—O—Si shifted linearly with the increasing pressures, the pressure-related slopes are $1.667\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ and $3.560\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectively, whereas, the flexural vibrational mode of Al—O—Al at 480 cm^{-1} did not shifted linearly with the increasing pressures. The position of 288 cm^{-1} peak did not change obviously in comparison with 458 , 516 and 480 cm^{-1} peaks, which shifted to lower frequency during decompression. The phase transition pressure of feldspar relates to the species of cation in the octatomic rings.

Keywords Oligoclase; Raman spectroscopy; Pressure; Phase transition; Cation

(Received Jul. 3, 2011; accepted Nov. 28, 2011)

* Corresponding author