- 14 李献华,胡瑞忠,饶冰. 粤北白垩纪基性岩脉的年代学和地球化学. 地球化学, 1997, 26(2): 14~31
- 15 McCulloch M T. The role of subducted slabs in an evolving earth. Earth and Planetary Science Letters. 1993, 115: 89~110
- 16 Peacock S M, Rushmer T, Thompson A B. Partial melting of subducting oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters. 1994, 121: 227~244
- 17 边千韬,林传勇,史兰斌. 西昆仑库地变质橄榄岩的显微构造特征. 地质科学, 1995, 30(3): 275~282
- 18 John B D, Zhou X H, Li J L. Formation and tectonic evolution of Southeastern China and Taiwan: isotopic and geochemical constrain. Tectonophysics, 1990, 183: 145~160

(1998-03-11 收稿, 1998-06-18 收修改稿)

高压下 MgO-ZnO-SiO₂ 体系的亚固相相关关系

李建平^① Jacques Kornprobst^② Didier Laporte^②

(^①中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; ^②Département des Sciences de la Terre, Université Blaise Pascal, 63038 Clermont - Ferrand, France)

摘要 在 1.0 GPa 和 1 200 °C 条件下, 利用活塞圆筒高压装置实验确定了 MgO-ZnO-SiO₂ 体系的亚固相相关关系. 结果显示该体系具有不同于其他类似的三元体系的相组合特征, 无法形成 Mg₂SiO₄-Zn₂SiO₄ 橄榄石和 Mg₂Si₂O₆-Zn₂Si₂O₆ 辉石连续固溶体. 这种相组合特征是由 Zn²⁺ 具有 (Ar)3d¹⁰ 外层电子结构, 不同于其他过渡金属离子, 如 Fe²⁺, Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的性质所制约.

关键词 高压 MgO-ZnO-SiO₂ 体系 亚固相 相关关系

锌在自然界中主要呈 Zn²⁺ 存在, 并常与硫结合形成硫化物 (ZnS). 在硫逸度较低, 并与其他亲硫元素存在时, Zn²⁺ 亦可进入氧化物和硅酸盐矿物中. 如在地幔条件下, Zn²⁺ 可以替代 Mg 进入石榴石、尖晶石、橄榄石和辉石中^[1, 2]. 但实验研究已表明, Zn²⁺ 无法完全替代 Mg 形成 Zn₂SiO₄ 橄榄石和 Zn₂Si₂O₆ 斜方辉石端员矿物^[3~5], 这意味着 ZnO 的加入可改变 MgO-SiO₂ 体系的相关关系, 而不是对 MgO 的简单替代. 可是, 已有的实验研究主要着重于单纯合成简单的 (Mg, Zn)₂SiO₄ 和 (Mg, Zn)₂Si₂O₆ 硅酸盐而研究其晶体结构. 为此, 本文试图系统求得地幔条件 (1.0 GPa, 1 200 °C) 下 MgO-ZnO-SiO₂ 体系的亚固相相关关系.

1 实验方法

1.1 实验起始成分、仪器和技术

实验的起始成分由高纯度的 MgO, ZnO 和 SiO₂ 氧化物混合而成. 在混合前将 MgO 和 SiO₂ 置于 1 000 °C 的炉内加热 12 h, 使其中的 H₂O 和 CO₂ 等挥发份完全去除; 由于常温下 ZnO 不易与 CO₂ 结合形成 ZnCO₃, 而且高温下于空气中加热 ZnO 有可能使其氧化, 只有在 120 °C 温度下将其干燥. 将混合物用玛瑙研钵在丙酮中进行 1~2 h 研磨达到均匀, 然后置于温度为 120 °C 的炉内加热直至第 2 天实验装样, 从而保证了实验的无水条件.

实验的样品盛器材料为金属铂. 实验在直径为 19.05 mm 的活塞圆筒中完成; 使用 NaCl-Pyrex 玻璃-石墨-MgO 作为炉内高压组合; 采用“逐渐加压法”(Piston-in) 技术加压. 压力在实验过程中控制在 ±0.04 GPa 范围内变化. 温度用 WRe5-WRe26 热电偶测定, 且控制在 ±1 °C 范围.

内变化,忽略压力引起的温度误差,估计样品上的温度准确度为 $\pm 5^\circ\text{C}$.

1.2 分析方法

通过反射电子图象确认了实验后平衡产物的矿物相数. 主要实验产物经粉晶X射线定性验证. 矿物的化学成分(Zn, Mg, Si)经电子探针分析得到. 分析条件为:电压 15 kV, 射束电流 15 nA, 电子束直径 $< 0.5\ \mu\text{m}$, 计数时间 20 s. 每实验中每矿物的分析点为 8~15 个, 从而获得成分的平均值和方差.

1.3 实验平衡

实验产物中各矿物固溶体不具成分分带, 而且成分均一, 说明实验基本接近平衡. 另外, 具有 2 个共同矿物相的二矿物组合中的相同矿物(如 ZN15 和 ZN19 中的 Ol 和 Wil), 分别具有一样的化学成分特征亦强有力地证明实验达到平衡.

2 实验结果

实验结果列于表 1. 1.0 GPa 和 1200 $^\circ\text{C}$ 条件下 MgO-ZnO-SiO₂ 的亚固相相关关系显示于图 1.

表 1 1.0 GPa 和 1200 $^\circ\text{C}$ 条件下的实验结果

实验号	起始成分 (mol%)			时间/h	实验产物	Zn/(Mg + Zn) ^{a)}				
	SiO ₂	MgO	ZnO			Ol	Px	Wil	Per	Zin
ZN15	0.35	0.45	0.20	117	Ol, Px, Wil	0.26(1)	0.28(1)	0.72(0)		
ZN16	0.15	0.65	0.20	94	Ol, Per	0.08(0)			0.28(0)	
ZN17	0.50	0.10	0.40	94	Px, Wil, Qz		0.46(0)	0.83(0)		
ZN18	0.70	0.20	0.10	118	Px, Qz		0.28(2)			
ZN19	0.15	0.20	0.65	121	Ol, Wil, Zin	0.27(0)		0.72(0)		0.97(1)
ZN28	0.15	0.45	0.40	120	Ol, Per, Zin	0.13(0)			0.41(0)	0.88(2)

a) Ol: 橄榄石, Px: 辉石, Qz: 石英, Per: 方镁石, Wil: 硅锌矿, Zin: 红锌矿; 括弧中的数值代表 1 个标准方差

发现在该条件下存在以下矿物相组合: Qz + Px, Qz + Px + Wil, Px + Ol + Wil, Px + Ol, Px + Wil, Qz + Wil, Zin + Wil, Ol + Wil + Zin, Ol + Per + Zin 和 Ol + Per. Mg₂SiO₄-Zn₂SiO₄ 橄榄石及 Mg₂Si₂O₆-Zn₂Si₂O₆ 辉石呈不连续固溶体. 在本实验条件下, Zn²⁺ 在辉石中的最大溶解度 $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Mg}) = 0.46$, 而在橄榄石中的最大溶解度 $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Mg}) = 0.27$. 1.0 GPa 和 1200 $^\circ\text{C}$ 条件下, Zn₂Si₂O₆ 为不稳定相, 而 Zn₂SiO₄ 呈硅锌矿结构, Mg 在其中的最大溶解度 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Zn}) = 0.28$.

3 讨论

Zn²⁺ 为一过渡金属离子, 其外层电子为 (Ar)3d¹⁰, 它在八面体和四面体中的晶体场稳定能都为零, 因此, 晶体场对 Zn²⁺ 在橄榄石和辉石中的占位没有影响. 由于 Mg²⁺ 与 Zn²⁺

图 1 1.0 GPa 和 1200 $^\circ\text{C}$ 条件下 MgO-ZnO-SiO₂ 体系的亚固相相关关系

在八面体中的有效离子半径差只为 $0.02\text{\AA}$, 故 Zn 在 Mg-Zn 橄榄石中的择位亦基本不受离子半径大小的制约. Ghose 等人^[6]曾测得 Zn^{2+} 在 Mg-Zn 橄榄石中优先选择 M1 八面体,这是因为在绝乏晶体场稳定能时,具较高电负性(χ)的过渡金属离子 Zn^{2+} ($\chi = 1.8$),相对 Mg^{2+} ($\chi = 1.3$) 在橄榄石中应优先占置可容纳较大程度共价键的 M1 八面体^[7];而在斜方辉石中,由于晶体化学和晶体结构的不同,其八面体 M2 较 M1 具有更大的共价性^[8], Zn^{2+} 相对 Mg 应优先选择 M2 八面体,这与 Ghose 等人^[6]的测定结果一致. 由于 Zn^{2+} 较易形成 sp^3 型共价键,它甚至可以进入硅酸盐和氧化物矿物的四面体中,如在尖晶石中, Zn^{2+} 强烈选择四面体形成 $\text{Zn}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 正尖晶石^[9]. Zn^{2+} 的这种性质使它在硅酸盐矿物中替代其他 Mg^{2+} 离子时可引起晶体结构的变形,因此,至少在本实验温度和压力条件下,无法形成 Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 橄榄石和 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 辉石连续固溶体. 在 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 斜方辉石中,随替代 Mg 的 Zn^{2+} 含量的增多,晶体结构将发生变化. 如 $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 辉石为单斜结构,其中一半 Zn^{2+} 占置 4 次配位的 M1 位置,并且该辉石在单斜辉石族中具有最大的 β 角(111.42°)^[4]. 但在橄榄石晶体结构中,除 Si-O 四面体外,不存在其他四面体,而且其所允许的结构变形有限,因此,在同样条件下, Zn^{2+} 在橄榄石中的最大溶解度较在辉石中的小(图 1). 也正因此,在 Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 系列的高 Zn 端形成了 Zn^{2+} 为 4 次配位的 $(\text{Zn}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ 硅锌矿,它可与低 Zn 端的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ 橄榄石平衡共存(图 1).

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:49502023)资助项目,并部分得到中国科学院、法国科学研究中心(CNRS)和法国 Blaise Pascal 大学地球科学系资助.

参 考 文 献

- 1 Griffin W L, Sobolev N V, Ryan C G, et al. Trace elements in garnets and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere. *Lithos*, 1993, 29: 235 ~ 256
- 2 O'Reilly S Y, Griffin W L. Trace-element partitioning between garnet and clinopyroxene in mantle-derived pyroxenites and eclogites: P-T-X controls. *Chemical Geology*, 1995, 121: 105 ~ 130
- 3 Marumo F, Syono Y. The crystal structure of Zn_2SiO_4 -II, a high pressure phase of willemite. *Acta Crst*, 1971, B27: 1 868 ~ 1 870
- 4 Morimoto N, Nakajima Y, Syono Y, et al. Crystal structure of pyroxene-type ZnSiO_3 and $\text{ZnMgSi}_2\text{O}_6$. *Acta Crst*, 1975, B31: 1 041 ~ 1 049
- 5 Akimoto S, Matsui Y, Syono Y. High-pressure crystal chemistry of orthosilicates and the formation of the mantle transition zone. In: Strens R G, ed. *The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks*, 1976. 327 ~ 363
- 6 Ghose S, Okamura F P, Wan C, et al. Site preference of transition metal ions in pyroxene and olivine (abstract). *EOS Trans Amer Geophys Union*, 1974, 55: 467
- 7 Ghose S, Wan C, McCallum I S. Fe^{2+} - Mg^{2+} order in an olivine from the lunar anorthosite 67075 and the significance of cation order in lunar and terrestrial olivines. *Indian J Earth Sci*, 1976, 3: 1 ~ 8
- 8 O'Nions R K, Smith D G W. Bonding in silicates: an assessment of bonding in orthopyroxene. *Geochim Cosmochim Acta*, 1973, 37: 249 ~ 257
- 9 O'Neill H St C, Navrotsky A. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution. *Amer Mineralogist*, 1983, 68: 181 ~ 194

(1998-03-09 收稿, 1998-07-13 收修改稿)