

文章编号:1004-4116(2013)01-0090-0004

实验矿物学方法研究进展

雷 洁,王金荣,赵 磊

(兰州大学地质科学与矿产资源学院 & 甘肃省西部矿产资源重点实验室,甘肃 兰州 730000)

摘 要:基于前人的研究成果及近年来积累的实验经验,概述了目前国外流行的实验矿物学的主要研究方法,研究内容,以及在解决矿物生长机制、建立矿物热力学模型、野外观测对比等重要的科学问题上及其研究意义。总结了矿物的实验方法,在样品配制中要注意矿物分子式的计算;样品合成过程中,“胶囊”和盐套的制作,反应及样品分析仪器的介绍和使用,并系统介绍了分析结果应用的方法和软件。

关键词:实验矿物学;角闪石;温压计

中图分类号:P579

文献标识码:A

1 研究现状

矿物是最基本的地质研究对象,矿物地质温压计更是应用广泛,是一种利用矿物的特性来估测矿物平衡温度和压力的方法,它的理论基础是矿物的标型学说和热力学平衡理论,属于半定量性质为主的估测方法。矿物地质温压计是以矿物特征为基础的,其所依据的特征不同,就有不同类型的矿物温压计。一般可利用的矿物特征有:化学成分、离子的占位数量、晶格位错、气液包裹体、熔点、同质多像转变点、固溶体融离点、晶体形态、热点性、电导率、热效应、颜色等,与之相应,就有不同类型的矿物温压计。

目前国内主要是野外采样,室内分析研究,将野外采集的样品进行仪器分析,根据热力学理论知识和特定的计算公式绘制一系列相关样品的温压图,从而做出地质温压计。但这种研究方法具有很大的不确定性,缺乏一些实验理论性的研究,矿物的数据库一直在借鉴国外的基础研究,在这个领域国外的研究一直处于领先地位,国内很少有相关机构从事这方面的研究。本文主要从矿物的实验室合成到检测分析及样品配制、合成、分析和结果讨论应用方面^[1]总结国外的先进实验方法。

2 实验矿物学研究

2.1 样品配制

样品的配制是进行实验的第一步也是非常关键的一步,稍不留神就会导致整个实验返工。

先选定要研究的矿物成分,按其化学式摩尔质量配置出反应混合物。以蓝闪石为例,其分子式为 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,对于角闪石族的矿物这里不考虑铁的含量,且反应物用各主要成分的氧化物配置^[2-3],所以需要 2mol NaO、3mol MgO、1mol Al_2O_3 、8mol SiO_2 ,根据研究项目的不同,需要的反应物总量也不一样,一般来说 2g 的初始反应物足够做一个基本的实验项目,再根据反应物的摩尔质量我们便可以算出所需要的各个化合物的质量,进而用电子天平称量反应物,精度控制在 0.01mg。将称量好的化合物转移到玛瑙研钵中,加入乙醇,进行混合研磨,为了使反应物能充分混合,一般需要加两次乙醇,进行半小时的研磨。将混合研磨均匀的初始反应物转移到试剂瓶中并储存在干燥器中密封保存。

有些时候在选用反应物的时候带有其他成分的话就需要对其进行预处理再进行称量,比如要用 Ca_2CO_3 ,这也是一种常用反应物,因为它比 CaO 更易储存,这样的话必须要对其进行去碳酸根处理,

收稿日期:2013-01-22

作者简介:雷洁(1987~),男,构造地质学专业,在读硕士研究生。E-mail:jiejiaojin@126.com

常用方法是将其加热到 900℃ 并持续 15 分钟^[4]。再如,假如我们要用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 做反应物,则可以进行加热去羟基,反应生成 MgO ,但是根据经验, MgO 极易与空气中的水结合,非常不稳定,所以一般对于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,我们不做处理,而是直接将羟基算作反应产物($\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)的一部分,这样的话, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 将会是最后一个混合的反应物,不同的化合物有不同的处理方式,这里就不再赘述。

2.2 样品合成

2.2.1 “胶囊”的制作

所谓的“胶囊”是用来盛放并密封初始反应物的容器,一般的“胶囊”是用铂、金、铬镍合金等金属管制作,直径为 1.5mm、4mm、5mm 等,长度为 10mm、15mm 等。根据反应物的性质来选择对应的“胶囊”金属种类,根据实验的需用量来选择直径和长度。选定好的金属管先用乙醇清洗,然后在大约 1 200℃ 高温下煅烧 30 秒,处理掉所有对实验有影响的杂质^[5]。再将清洁好的金属管一端焊接密封,这里需要注意,用不同直径的金属管需要用不同的电压进行焊接,一般来说,1.5mm 的金属管用 110V、4mm 用 120V。将一端焊接好的金属管放在电子天平上称量记录,然后装入反应物,反应物应装至金属管总长度一半的位置为宜,这样在焊接另一端的时候便有足够的空间先将其挤压再焊接。这里有一点需要注意,有时候反应物需要加入蒸馏水来催化反应或作为产物的一种成分而参与到反应中。例如:蓝闪石 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,其成分中有羟基,所以在密封金属管之前需要加入反应物总量 3% 的蒸馏水^[6]。最后将制作好的“胶囊”放入磨具中压缩,这样做的目的是为了“胶囊”更好的放入下面将会提到的石墨反应盐套中,然后称量记录。

2.2.2 反应仪器的准备和操作

在将“胶囊”放入反应器之前,我们还需要做一些准备工作,为“胶囊”做一个搭载外套,这个外套是复合的,从外到内依次是锡纸膜、NaCl 压缩盐套、石墨管,中间放“胶囊”,上下填充压缩 NaCl(下部为实心上部为空心),这样一个“胶囊”搭载外套便做好了。锡纸的作用是隔离盐套和反应器外壁;NaCl 压缩盐套起支撑和保护内部的作用;石墨是用来导电传热升温。此外,一个镍铬热电偶也是必须要做好的,将两个镍铬套上专用的石膏套,一段焊接插入上部空心压缩 NaCl 中,另一端连接在反应器上,其作用是探测内部温度,从而控制整个反应温度,是整个

反应过程中最脆弱的部分。

配合“胶囊”的反应仪器主要有两种,一种是以氩气为加压媒介的铬镍铁合金护套热电偶反应器,仪器详情请见 Haroldol and Jenkins(2008)^[7],另一种是活塞缸套压缩反应器(Piston-Cylinder Press),仪器详情见 Diane and Jenkins (1998)^[8]。前者适合于一些低压的反应 0.45~0.63GPa,后者的压力则可以达到 1.5~2.5GPa,因此后者的应用更广泛些,但是实验成本更高。这里主要介绍活塞缸套压缩反应器的操作,将整个“胶囊”套放入反应器,连接好热耦合,然后将电流检测仪连接在热耦合线端,记录电阻值,开始加压,如果整个加压过程中电阻值读数不变则在升温前断开电流检测仪,如果电阻值降低 0.2 甚至更多的话,说明出现了短路,需要取出反应套检查重做,直到电阻值不变。加压完成后,开冷却循环水,然后打开反应器电源,设定程序(时间、目标温度、增温梯度),开始升温。反应结束后,取出并切开“胶囊”,将产物至于研钵中,研磨至粉末,准备分析。

2.3 样品分析

2.3.1 X 射线衍射仪分析(XRD)

XRD 是最初步也是最主要的分析,主要用来确定产物的成分与结构,判断其与目标产物的接近度,如果相差很远,则需要进行二次反应,甚至三次四次^[9],直到理想产物。如果产物非常理想,则进行下一步,将 XRD 谱图转入“General Structure Analysis System”软件(简称 GSAS)进行谱图优化分析,取得矿物的晶格常数信息,最终将一系列反应物的晶格常数记录下来,可以分析矿物的晶体结构,亦可以作温度—成分图进一步分析,可判断溶解隙的存在与否^[9]。Jenkins D M.1995^[10]详细讨论了 XRD 测试,GSAS 分析,用 Reitveld 优化法进行角闪石产物的优化研究,能准确分析各个晶体位置上元素的比例与含量。

2.3.2 电子显微探针分析(MIR)

电子显微探针分析的主要目的是精确的做出产物的成分组成,在高度放大的镜下观察并拍摄矿物的晶体图。将 MIR 的结果与 XRD 的结果进行对比,进一步确定矿物的组成和合成产出率。

2.3.3 红外光谱仪分析(FIR、MIR)

红外光谱仪分析有远红外和中红外两种测试,针对不同的矿物进行选择,大多数情况下是两种一起做进行对比分析^[11]。将产物红外光谱图数据转入 IGOR 软件,进行图谱的分析,得到产物的热力学数

据,将数据投到温度—成分图,便可以对比取得一系列相关矿物的溶解隙。

3 实验结果的分析应用

3.1 矿物的生长机制

矿物的生长机制,例如,透闪石的生长机制,在 850℃,6.1Kbar 的条件下,分不同的时间段合成透闪石,用电子显微探针和 XRD 进行分析。初始氧化物按透闪石分子式配制,盛入“胶囊”载入反应器,在 8min 后的反应产物为透辉石、顽辉石、石英、斜方辉石和少量的单斜闪石;第二阶段则是分别为 4、12、28、36h 后的反应,顽辉石消失、角闪石产量增加,等等变化;第三阶段是经过 97h 的反应,也是反应的最终阶段,大量的角闪石混合少量的结晶较好的透辉石。这个实验过程中,通过 XRD 做出不同时期的产物比例,再通过电子显微探针观测产物晶体形状,进而讨论透闪石的整个生长历程,分析总结其生长机制^[12]。

3.2 热力学模型

热力学模型的建立和讨论并绘制 P-T 相图,简单描述这个方法,便是将产物的红外光谱图进行分析后,得到热力学数据,用不对称双元 Margules 公式对吉布斯自由能、熵和焓进行计算,最终得出生成物所对应的温度,从而做出 P-T 相图,套入实验条件下的温压图,调整其曲线,并对共存矿物的溶解隙进行分析。这个过程需要用到数学自相关性分析计算和热化学中各公式的应用,Walker D, et la. (2005)^[13]、Feenstra A. et la. (2005)^[14]、Hovis G L. and Navrotsky A (1995)^[15]、Ballaran T B and Carpenter M A (2003)^[16]系统阐述了其理论和应用。

3.3 实验数据与野外观测的对比

整个实验矿物学研究的最终目的,是将实验过程中做出的数据与野外的实地观测进行对比讨论,将经验性的研究和理论性的研究结合,填充数据库,从而更好的指导野外地质工作。

4 结论

尽管自然界形成的矿物要经过很漫长的地质时期,且经历不同而又复杂的地质环境变迁,而实验室合成的矿物经历的时间相对较短,其形成环境

相对简单,但是通过实验合成矿物,可以清楚的记录其整个生长过程,标定其其温压条件,从而从整体上把握矿物的形成过程,能够从根本上解决一些野外采样分析所不能解决的问题,对野外环境下的矿物分析讨论提供理论性的依据,更好的指导野外工作。

参 考 文 献

- [1] Jenkins David M. Experimental study of the join tremolite-tschermakite: A reinvestigation[J]. Contrib Mineral Petrol, 1988, 99:392-400.
- [2] Dale J. R. Powell, R. W. White, F. L. Elmer, T. J. B. Holland. A thermodynamic model for Ca-Na clin amphiboles in Na₂O-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-O for petrological calculations[J]. Metamorphic Geol, 2005, 23: 771-791.
- [3] Jenkins David M. Experimental reversal of the aluminum content in tremolitic amphiboles in the system H₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂[J]. American Journal, 1994, 294: 593-620.
- [4] Sharma Anurag and Jenkins D M. Hydrothermal synthesis of amphiboles along the tremolite-pargasite join and in the ternary system tremolite-pargasite-cummingtonite [J]. American Mineralogist, 1999, 84: 1304-1318.
- [5] Jenkins David M. The transition from blueschist to greenschist facies modeled by the reaction glaucophane+2 diopside+2 quartz=5 tremolite+2 albite [J]. Contrib Mineral Petrol, 2011, 162: 725-738.
- [6] Jenkins, D. M. and Corona, J. C. The role of water in the synthesis of glaucophane [J]. American Mineralogist, 2006, 91, 1055-1068.
- [7] Haroldo. Lledo and David M. Jenkins. Experimental investigation of the upper thermal stability of Mg-rich Actinolite[J]. Journal of petrology, 2008, 49, 225-238.
- [8] Diane M. Quirion and David M. Jenkins. Dehydration and partial melting of tremolitic amphibole coexisting with zoisite, quartz, anorthite, diopside, and water in the system H₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂[J]. Contrib Mineral Petrol, 1998, 130: 379-389.
- [9] Smelik E A. and Veblen D R. Exsolution of Ca-amphibole from glaucophane and the miscibility gap between sodic and calcic amphibole[J]. Contrib Mineral Petrol, 1992, 112: 178-195.
- [10] Jenkins D M. and Hawthorne F C. Synthesis and Rietveld refinement of amphibole along the join Ca₂Mg₃Si₈O₂₂F₂-NaCa₂Mg₄Ca₂Si₆O₂₂F₂ [J]. The Canadian Mineralogist, 1995, 33: 13-24.
- [11] Etzel, K. and Benisek, A. Thermodynamic mixing behavior of synthetic Ca-Tschermak-diopside pyroxene solid solutions: III. An analysis of IR line broadening and heat of mixing behavior [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2008, 35, 399-407.
- [12] Bozhlov Krassimir N., Jenkins D M. and Veblen D R. Pyrobole evolution during tremolite synthesis from oxides [J]. American Mineralogist, 2004, 89: 74-84.
- [13] Walker D, Verma PK., Cranswick L M.D., Clark S M., Jones R L. and Buhre S. Halite-sylvite thermoconsolution [J]. American Mineralogist, 2005, 90: 229-239.

- [14] Feenstra A., Samann S. and Wunder B. An experiment study of Fe-Al Solubility in the system Corundum-Hematite [J]. Journal of Petrology, 2005, 46: 1881-1892.
- [15] Hovis G L., Navrotsky Alexandra. Enthalpies of mixing for disordered alkali feldspars at high temperature: a test of regular solution thermodynamic models and a comparison of hydrofluoric acid and lead borate solution calorimetric techniques [J]. American Mineralogist, 1995, 80: 280-284.
- [16] Ballaran T B and Carpenter M A. Line broadening and enthalpy: some empirical calibrations of solid solution behaviour from IR spectra [J]. Phase Transitions, 2003, 76: 137-154.

ADVANCE IN STUDIES ON EXPERIMENTAL MINERALOGY METHOD

LEI Jie, WANG Jin-rong, ZHAO Jei

(School of Earth Sciences & Key Laboratory of Mineral Resources in Western China,
Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Based on the previous study and the experience gained in the lab recent years, this paper mainly summarize the study content, study methods of experimental mineralogy, and the special significance on the mineral thermodynamic model and the comparison with field observation. The experimental mineralogy methods include: the calculation of chemical formula in the sample making process; the make of capsule and salt coat and the use of instrument in the sample synthesise process; the goal and use of the instrument in sample analysis; the apply of the result and the introduction of the program in result analysis.

Key words: experimental mineralogy; amphibole; thermobarometer