

同步辐射光源在地球深部矿物研究中的应用*

杨经绥[†] 戎 合

(中国地质科学院地质研究所 国土资源部大陆动力学重点实验室 北京 100037)

摘 要 来自地球深部的矿物可能记录了地球形成和早期演化的历史,探索地球深部物质组成和它们形成的物理化学环境是一个十分前沿的科学问题.同步辐射 X 射线能量色散法对于解决微细矿物及包裹体矿物的晶体结构具有巨大的优势和潜力.在美国纽约长岛布鲁克海文国家实验室,利用同步辐射光源(Beamline X17C)和能量色散 X 射线衍射方法,开展了西藏铬铁矿中地幔深部矿物及中国大陆科学钻探钻孔岩心样品中地幔异常矿物的晶体结构分析,发现了一批新矿物种属和特殊的晶体结构,来自大陆科学钻探岩心样品的铁磷矿和西藏金刚石是两个例证.

关键词 同步辐射 X 射线衍射 地幔 矿物

Analysis of minerals from deep inside the Earth using synchrotron radiation

YANG Jing-Sui[†] RONG He

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological sciences, Key Laboratory for Continental Dynamics of Ministry of Land and Resources, Beijing, 100037, China)

Abstract Minerals from the deep mantle may have recorded the formation history and evolution of the Earth in early times. Investigating the composition of different types of matter deep inside the Earth and the physical and chemical environment during their formation is a subject at the forefront of the Earth sciences. The synchrotron-based energy-dispersive X-ray diffraction method has great advantage and potential for diagnosing the crystal structure of tiny minerals and mineral inclusions. The synchrotron Beamline X17C at Brookhaven National Laboratory in New York has been used to analyze deep mantle minerals from Tibet and samples from Chinese Continental Scientific Drilling (CCSD) cores. Some new mineral species and unusual crystal features have been identified, baringerite (Fe_2P alloy) from a CCSD core sample and a Tibetan diamond of unusual structure being two such examples.

Keywords synchrotron, X-ray, mantle, mineral

1 地球深部矿物的研究是一个地学前沿课题

人类的三大梦想是“上天、入地、下海”,现在其他两项都有很大进展,唯有“入地”最难实现.科学幻想电影“The Core”展示了钻入地心的精彩场面,可惜与现实十分遥远.但探索地球深部的物质组成和物理化学环境,却是地球科学探讨的一个十分前

沿的问题,尤其是地球物理和地质作用的解释与深部的信息和作用是密不可分的.

地球由地壳(0—40 km)、地幔(40—2900 km)和地核(2900—6371 km)组成,地幔可以进一步分为上地幔(40—400 km)、过渡带(400—640 km)和下地幔(670—2900 km).地表出露的岩石通常为地壳

* 国家自然科学基金(批准号 40610098)和国家重点基础研究发展计划(批准号 2003CB716500)资助项目

2006-07-21 收到初稿 2006-08-25 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: Yangjsui@ccsd.cn

在成核过程中滞留在地幔中的地核物质,被铬铁矿成矿过程吸收于矿石中,后来被地幔柱带到浅部。地幔柱的深部作用和板块构造的浅部构造作用以及深部形成的铬铁矿捕获并保护了深地幔矿物,才使我们今天有可能获得深部地幔的大量矿物信息。

上述发现表明,在罗布莎铬铁矿中存在下地幔超高压矿物组合。但许多矿物仅数微米大小,准确测定矿物的结构和晶胞参数存在较多困难。这类矿物的意义十分重大,不仅需要进一步用多种手段详细分析,而且还需要开展实验模拟,探讨其形成时的温压条件。

3 同步辐射 X 射线能量色散法在矿物研究中的应用

近年来我们与美国华盛顿卡内基研究所地球物理实验室毛河光(Ho-kwang Mao)教授开展合作研究,在美国纽约长岛布鲁克海文国家实验室(Brookhaven National Laboratory),利用同步辐射光源(NSLS Beamline X17C),采用能量色散 X 射线衍射方法,开展西藏铬铁矿中地幔深部矿物及中国大陆科学钻探钻孔岩心中地幔异常矿物的 X 射线衍射分析,以确定矿物种属及几何结构。

布鲁克海文国家实验室由美国能源部出资建立,服务于全球科学家的开放实验室。其同步辐射光源除了服务于核物理研究外,还提供高强度的电磁波谱如红外、紫外以及 X 射线等波段的射束,为材料、生物、物理、化学、地质、宇宙学等各个领域提供分析服务。特别是近些年,高温高压实验设备的配置与完善,使得同步辐射光源能提供数百 GPa 压力和数千 K 温度的环境来进行分析测试。

能量色散 X 射线衍射(energy dispersive X-ray diffraction, EDXD)用于测定矿物的几何晶体结构。其基本原理是:根据布拉格衍射公式,

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta,$$

$$\therefore E = h \cdot C / \lambda,$$

$$\therefore \lambda = 12.3986 / E,$$

$$\therefore E = 6.1993 / d_{(hkl)} \sin \theta \text{ (能量色散公式)},$$

式中 λ 为入射 X 射线波长, E 为入射 X 射线能量, d 为晶体的点阵面间距, (hkl) 为晶体点阵面指数, 2θ 为衍射角,即探测器与入射线延长线的夹角,此角度可调,角度范围 $> 3.5^\circ$ 。每次分析前须事先确定好 2θ 衍射角度。

当衍射角 2θ 确定后,晶体中不同点阵面间距(d)的点阵面衍射不同能量的射线,沿着 2θ 方向进入探测器。根据探测器探测到的不同能量,即可以确定晶体中相对应的点阵面间距。

X-17C 是同步辐射提供诸多 X 射线光束线之一,为白色 X 射线,能量为 5—80keV,焦斑大小可调,为 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ — $0.01\text{mm} \times 0.01\text{mm}$,能量探测器为 4000 道(ch)锗探测器。储存环提供的 X 射线束水平进入,经准直,照射在样品被分析部分,其衍射线沿 2θ 角方向进入能量探测器。同时样品架带动样品以入射束为转动中心,沿两个方向转动,以满足样品中更多的衍射面符合能量色散公式而衍射。其中 ω 方向是以垂直入射束的竖直方向为转动轴,其旋转角为 -60° — $+60^\circ$,步长最小为 1° ; χ 方向是以入射束为转动轴,其旋转角为 0° — 360° ,步长最小为 1° ,每个转动的空间位置均可匹配衍射峰记录在案。光源 X-17C 经过能量校正和角度校正,结合转动精度及探测器分辨率,其探测到的能量误差的精度为 ± 0.001 。

不同点阵面间距 d 需要不同能量的射束以满足衍射条件。大 d 值的衍射点阵面需要能量较低,小 d 值的点阵面需要能量较高。所以为了收集更宽范围的 d 值,要求同步辐射提供的 X 射线能量范围越宽、能量越高越好。当能量范围确定后, 2θ 设定越小,可测定的 d 值范围向高数值方向移动,适合测定大 d 值样品;而 2θ 设定越大,可测定的 d 值范围向低数值方向移动,适合测定小 d 值样品。

光源 X-17C 能量色散方法的优点是入射线能量高,采用原位取样,可测定微小矿物甚至内部的包裹体,这样就克服了微小包裹体取样难的难题,适合颗粒样品和岩石薄片样品;由于入射线的高能量及样品转动,采集的数据多而全,能更全面地反映晶体结构信息;由于仪器精度较高,取得的数据也相对更精确,适于做单晶样品,也可做多晶样品,如多晶合金类样品。其缺点是由于入射的白色射线能量和强度不恒定,其衍射数据的强度值不能直接引用,需根据标样做校正。

4 深部地幔矿物研究进展和展望

分析测试的样品取自西藏铬铁矿中矿物的包裹体及中国大陆科学钻探钻孔岩心中分选出的矿物。经过人工分选,为颗粒状。其特点是颗粒很小,一般为 0.1mm 或者更小。主要矿物类别为金属合金类及

金刚石。

样品在布鲁克海文国家实验室同步辐射光源做 X 射线能量色散分析之前,均在我国国内国土资源部大陆动力学重点实验室做过常规的 X 射线衍射照相分析。由于样品粒度比较小,得出的衍射线少且模糊,不足以确切鉴定其种属及几何结构。而在布鲁克海文国家实验室同步辐射光源做 X 射线能量色散分析,充分利用其仪器的优势,得到了比较满意的结果。下面举两个分析的例子。

4.1 中国大陆科学钻探钻孔岩芯 Fe₂P 矿物样品的测试

从大陆科学钻探钻孔岩芯石榴石橄榄岩中新发现的铁磷合金为单粒球状天然单晶合金,球形构造,横断面直径约 200 μm,样品编号为 DH-23(图 1)。样品主要含 Fe 和 P,有少量 Cr, Ni 和 Co,不含其他元素杂质。DH-23 样品中的 5 个电子探针分析表明,矿物成分均一, Fe 的平均值为 73.44 wt%, P 为 22.60 wt%, Cr 为 0.75 wt%, Ni 为 2.06 wt% 和 Co 为 0.18 wt%。根据成分计算出分子式为 (Fe_{1.80}Ni_{0.05}Cr_{0.02})P。此前完成的 DH-23 矿物的硬度测量,使用仪器为 Leitz ORTHOLUX-BK,获得 3 个莫氏硬度值分别是 4.99、5.65 和 5.29,平均 5.31,但硬度测量造成样品破碎。

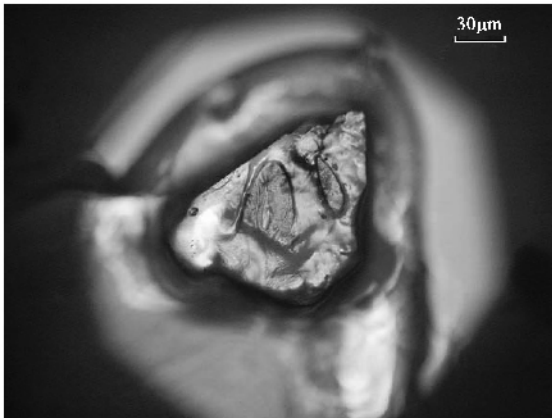


图 1 样品 Fe₂P 单粒球状天然单晶合金,直径约 150 μm。(样品在测硬度时压碎,本分析只取一碎片)

样品在国土资源部大陆动力学重点实验室 JF-2X 射线晶体分析仪上使用 Debye-Scherrer 方法进行分析,取得主要 *d* 值(点阵面间距)及相对强度 (*I*/*I*₀)。实验条件为:40kV, 30mA, 20h, 相机直径 57.3mm。之后,在布鲁克海文国家实验室采用同步辐射能量色散 X 射线衍射方法进一步分析,获取精

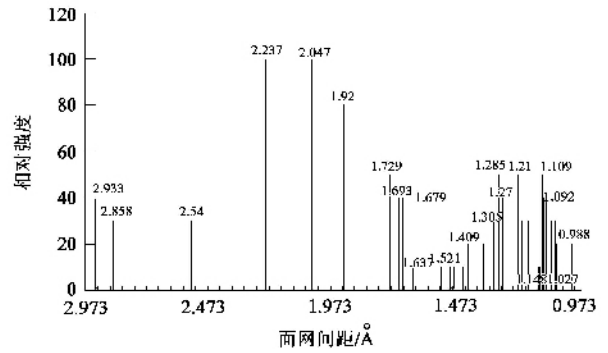


图 2 样品 Fe₂P 优化后的图谱

确 *d* 值并认证了其结果。X 射线衍射结果列于图 2 和表 1。能量色散 X 射线衍射分析条件: X 射线能量为 70keV, 4000 道(ch) 锗探测器, ω 方向转动角度为 -20°—+20°, 步长为 1°; x 方向转动角度为 0°—180°, 步长为 2°; 2θ 角度为 15°, 每步收谱时间为 3"; 灵敏度为中等(仪器灵敏度分高、中、低三等,无具体量化指标,下同)。2θ 角校正后的精度 = 14.99904 ± 0.00548; 能量校正后的关系式 $E = -0.75911 + 0.018533 \times ch + 8.2193 \times 10^{-9} \times ch^2$ (ch 为锗探测器的道数), 其中强度根据粉晶照片校正。

表 1 样品 Fe₂P 的能量色散 X 射线衍射数据

测量值			合成矿物数值(ICDD01-083-2337)		
<i>D</i> /Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>D</i> /Å	<i>I</i>	<i>hkl</i>
			5.0800	60	100
			3.4600	55	001
2.933	40	110	2.9340	60	110
2.858	30	101	2.8590	60	101
2.54	30	200	2.5400	60	200
2.237	100	111	2.237	100	111
2.047	100	201	2.048	95	201
1.92	80	210	1.920	90	210
1.729	50	002	1.729	75	002
1.693	40	300	1.694	80	300
1.679	40	211	1.679	80	211
1.637	10	$\bar{1}02$			
1.521	10	301			
1.489	10	$11\bar{2}$			
1.467	10	220	1.467	30	220
1.429	10	202			
1.409	20	310	1.409	80	310
1.35	20	221	1.3500	60	221
1.305	30	311	1.3050	80	311
1.285	50	212	1.2850	100	212
1.27	40	400	1.2700	60	400
1.21	50	302	1.2100	100	302
1.192	30	401	1.1920	60	401
1.165	30	320	1.166	60	320
1.124	10	103			

通过国际衍射数据中心粉末衍射 2004 年版 (ICDD PDF-2 Release 2004) 公布的数据搜索查询, 发现本矿物 (DH-23 Fe_2P) 与数据库中 01-083-2337 号数据 (人工合成矿物 :Barringerite) 接近。

该数据库也告知类似的矿物已在多处陨石中发现, 包括产在玻利维亚 Potosi Department 的 Ollagwe 陨石, 巴西 South Region 的 Santa Catharina 陨石, 阿拉伯联合酋长国 Oman 的 Dhofar 225 陨石, 以及美国 Arizona 的 Canyon Diablo 陨石。但从已有的照片和资料来看, 差异还是明显的。例如, 美国 Arizona 的 Canyon Diablo 陨石中的铁磷矿, 首先它的产出和形状不同, 其呈暗色包体产在镍铁陨石中, 并且为它形长条状, 大者约 $500 \times 100 \mu\text{m}$; 其次成分也存在不同, 其成分为 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{P}$, 其中 Fe 为 58.14%, Ni 为 20.37%, P 为 21.50%, 分子式为 $\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}$; 晶胞参数也略有小区别, $a = 5.87, c = 3.44, a : c = 1 : 0.58603$ 。本研究获得的结论是确定 DH-23 为地球上首次发现的天然铁磷合金矿物 (Fe_2P)。能量色散 X 射线衍射数据表明, 该矿物的晶系属六方晶系, 点群为 P, 空间群为 $\text{P}\bar{6}2\text{m}$, 晶胞参数 $a = b = 5.877, c = 3.437, a : c = 1 : 0.58482$ 。

从已有的矿物组合来看, 大陆深钻中石榴石橄榄岩相矿物群可以与西藏罗布莎蛇绿岩的地幔矿物群以及俄国乌拉尔阿尔卑斯型 (蛇绿岩) 超镁铁岩中的矿物群对比^[19-21]。但其中的一个重要差异是, CCSD 钻孔石榴石橄榄岩中明显缺少铂族矿物, 说明两种地幔岩成因方面可能仍然存在较大差异。

4.2 西藏罗布莎铬铁矿中金刚石样品的测试

能量色散 X 射线衍射分析条件: X 射线能量为 70keV, 4000 道 (ch) 锗探测器, ω 方向转动角度为 $-29^\circ - +30^\circ$, 步长为 1° ; x 方向转动角度为 $0^\circ - 360^\circ$, 步长为 2° ; 2θ 角度为 12° ; 每步收谱时间为 3"; 灵敏度中等; 能量校正后的关系式 $E = -0.768173 + 0.0185719\text{ch} + 9.56275 \times 10^{-9}\text{ch}^2$ 。

表 2 西藏金刚石 (XZD-2) 能量色散 X 射线衍射数据

D 值/Å	hkl	注释
2.065	111	
1.784	200	结构异常峰
1.262	220	$a = 3.569$
1.076	311	$a = 3.568$
1.033	222	结构异常峰
0.891	400	$a = 3.564$

晶系:立方, 空间群: $\text{Fd}\bar{3}\text{m}, a = 3.567 \pm 2\text{Å}$

本样品在 X 射线常规照相分析中, 未发现结构异常峰 d_{200} 和 d_{222} , 其原因是这两个峰过弱。而在高能色散 X 射线衍射分析中, 很清楚地显示出这两个峰。其分析数据和图谱见表 2 和图 3。表 2 中的衍射数据表明, 出现了两个结构异常峰: $d_{200} = 1.784, d_{222} = 1.033$ 。此两个峰的出现, 一般认为是由于后期应力造成的。而此种现象可能会在地质构造运动中有着深远意义。

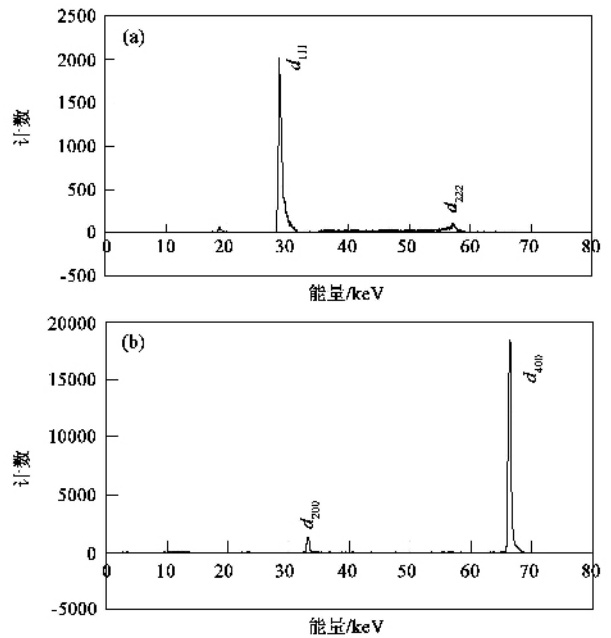


图 3 西藏金刚石 (样品 XZD-2) 能量色散 X 射线衍射异常衍射峰图谱 (a) 样品 XZD-2 的衍射异常峰 d_{222} 与正常衍射峰 d_{111} 成对出现 (b) 样品 XZD-2 的衍射异常峰 d_{200} 与正常衍射峰 d_{400} 成对出现

现代地质学的测试分析越来越趋近微区微量原位取样的特点, 而同步辐射 X 射线能量色散法的优势正是满足了这个特点。它的高通量解决了微量问题, 微射线束解决了微区问题, 原位取谱也减少了样品筛选分离的复杂程序。所以, 同步辐射 X 射线能量色散法结合高温高压实验设备以及后续的单色 X 射线分析, 必将为现代地质矿物晶体学研究提供强有力的手段。一个有待今后解决的问题是金属矿物 (特别是重元素金属) 中的矿物包裹体晶体结构测定。由于包裹体矿物粒度往往较小, 约几个微米大小, 无法将其与母体分离, 同步辐射 X 射线不能穿透其金属背景矿物, 无法取得矿物晶体结构参数, 这是一个今后值得改进的方面。

致谢 同步辐射实验是与美国华盛顿卡内基研

究所地球物理实验室的 Dr. Ho - Kwang Mao 和 Dr. Jinfu Shu 合作在 Brookhaven 国家实验室完成的, 实验得到 Brookhaven 国家实验室 Dr. Hu Jinzhu 的帮助, 在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] Haggerty S E. *Earth and Planetary Science Letters*, 1994, 122 :57
- [2] Moore R O, Gurney J J. *Nature*, 1985, 318 :553
- [3] Haggerty S E, Sautter V. *Science*, 1990, 248 :993
- [4] Scott - Smith B H, Danchin J W, Harris J W *et al.* Kimberlites near Orroroo, South Australia. In : Kornprobst, Kimberlites and Related Rocks. Elsevier, Amsterdam, 1984. 121 - 141
- [5] Wilding M C, Harte B, Harris J W. Evidence for a deep origin for Sao Luiz diamonds. In : 5th Int. Kimberlite Conf. Brazil, 1991. 456—458
- [6] Chen M, Sharp T G, Goresy A E *et al.* *Science*, 1996, 271 : 1570
- [7] Chen M, Shu J, Xie X *et al.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 :3937
- [8] Bassett W A, Ming L C. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1972, 6 :154
- [9] Ming l C, Bassett W A. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 1975, 27 :85
- [10] Kato T, Kumazawa M. *Nature*, 1985, 316 :803
- [11] Schmidt M W, Poli S, Comodi P *et al.* *American Mineralogist*, 1997, 82 :5
- [12] Yagi T, Akimoto S. *Tectonophysics*, 1976, 35 :1
- [13] Yang J S, Bai W J, Fang Q S *et al.* *Progress in Natural Science*, 2003, 13 (7):528
- [14] Liu L. *Nature*, 1975, 258 :510
- [15] Stishov S M, Popova S V. *Geokhimiya*, 1961, 10 :837
- [16] Knittle E, Jeanloz R. *Science*, 1991, 251 :1439
- [17] Ringwood A E, Major A. *Phys. Earth Planet Interiors*, 1970, (3):89
- [18] Liu L. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, 31 :200
- [19] 白文吉, 周美付, P. T. ROBINSON 等. 西藏罗布莎豆荚状铬铁矿、金刚石及伴生矿物成因, 北京 :地震出版社, 2000 [Bai W J, Zhou M F, Robinson P T *et al.* Origin of Podiform Chromitites, Diamonds and Associated Mineral Assemblage in the Luobusa Ophiolite, Tibet. Beijing : Earthquake Press, 2000(in Chinese)]
- [20] 杨经绥, 白文吉, 戎合等. 岩石学报 2005 21 271 [Yang J S, Bai W J, Rong H *et al.* *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21 271 (in Chinese)]
- [21] Rudashevsky N S, Dmitrenko G G, Mochalov A G *et al.* *Mineral Zh.* 1987, 9 (4):71 (in Russian)

· 物理新闻和动态 ·

第一次的“反物质化学反应”

最近雅典研究组在日内瓦欧洲原子核委员会(CERN)的实验室内进行了一项对反质子化学反应的实验工作. 实验中包括有反质子氢与一对被束缚的正反质子对, 这种复合的正反质子对也可称为质子偶素(protonium). 质子偶素最终自身会发生湮灭并产生出偶数的可记录的带电介子. 正常情况下, 湮灭过程的持续时间为二万亿分之一秒. 但雅典研究组却将该过程保持在较长的百万分之一秒.

质子偶素是通过下列方式产生的, 首先在 CERN 的质子同步加速器上用质子轰击一薄层靶造成反质子, 第二步是让反质子减速, 使它的速度由光速的 97% 降到 10% ;再经过几次的降温, 其中包括把反质子浸没在慢电子浴池中, 最后将反质子俘获于雅典实验组的静电阱内. 到达这一步后, 研究组就可以第一次对反质子(最简单的反离子)与 H_2^+ 离子分子间的化学反应进行研究, 最终的反应结果是产生出了质子偶素与中性氢原子.

这是第一次反映了反物质的化学反应, 过去曾有过正电子与正常物质的相互作用以及将反质子插入氢原子的过程, 但这些都不能认为是“化学反应”, 因为这仅仅是让一个反质子替代了氢原子中的一个电子. 雅典研究组的 N. Zurlo 教授认为 :由他们的实验推算出的质子偶素的一个主要量子数(用 n 表示)的平均值约为 70, 而不是预期的 30 . 另外质子偶素的角动量也要比预期值低, 这一点是由于物质与反物质离子在反应前相互接近时的相对速度比较低而造成的. 研究组希望能对现有的俘获阱中的反氢原子进行光谱分析之外, 还能对质子 - 反质子的光谱作进一步的观察与测定, 因为这有助于了解质子偶素形成的特点.

(云中客 摘自 *Physical Review Letters*, 13 October 2006)