

# 透视石的原位高压单晶 X 射线衍射研究

王英, 秦霏, 高静, 秦善, 巫翔

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球空间与科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 采用同步辐射光源和金刚石对顶砧(DAC)技术,对透视石进行了室温下的原位高压单晶 X 射线衍射研究。实验的最高压力为 11.7 GPa,在实验压力范围内,未观察到透视石发生相变。随着压力的升高,晶胞体积逐步被压缩,体积压缩率符合三阶 Birch-Murnaghan 状态方程,拟合获得体模量  $K_0$  为 114.6(5.3) GPa。压力低于 9.3 GPa 时, $c$  轴的压缩率大于  $a$  轴;在 9.3~11.7 GPa 压力范围内,限制于透视石结构中的水分子在高压下会阻碍硅氧四面体六元环沿  $c$  轴方向的扭曲变形,导致  $c$  轴的抗压性增强,最终  $a$  轴与  $c$  轴的被压缩程度趋于一致。通过分析多种含水环状硅酸盐矿物的高压行为,发现高压下结构中水的存在形式对含水环状硅酸盐矿物的弹性性质有重要的影响。

**关键词:** 透视石; 含水环状硅酸盐; 压缩性; X 射线衍射

**中图分类号:** P574.1<sup>+</sup>2; P575.5; P578.953 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6524(2015)03-0365-06

## In-situ high-pressure X-ray diffraction of natural diopside

WANG Ying, QIN Fei, GAO Jing, QIN Shan and WU Xiang

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** In-situ high pressure single-crystal X-ray diffraction investigation of diopside was carried out at room temperature using diamond anvil cells (DAC) with synchrotron radiation source. No phase transition of diopside was observed up to the highest pressure of 11.7 GPa. The results obtained from single-crystal X-ray diffraction between  $10^{-4}$  and 11.7 GPa reveal volume decreasing as a function of pressure, corresponding to  $K_0 = 114.6 \pm 5.3$  GPa for the bulk modulus and  $K' = 2.7 \pm 0.8$  for its pressure derivative for a third-order Birch-Murnaghan equation of state. When pressure is lower than 9.3 GPa,  $c$ -axial compressibility is larger than that of  $a$ -axis; in the pressure range of 9.3~11.7 GPa, water molecules in the structure of diopside will produce strong compression of rings of six silicate tetrahedra under high pressure, causing the reduction of  $c$ -axial compressibility, and eventually the degree of  $a$ -axis compression is nearly the same as that of  $c$ -axis at 11.7 GPa. By analyzing high pressure behavior of many aqueous annular silicate minerals, the authors have come to the conclusion that the form of water molecules plays a key role in the elasticity of aqueous annular silicate minerals.

**Key words:** diopside; aqueous annular silicate minerals; compressibility; X-ray diffraction

环状结构硅酸盐矿物是金属元素与环状硅酸络阴离子组成的化合物,有限个数的 $[ZO_4]$ 四面体以角

顶相连来构成其封闭的环状硅氧骨干。硅氧骨干按组成环的四面体个数分成三元环、四元环、六元环、

收稿日期: 2014-12-12; 修订日期: 2015-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1232204, 41473056)

作者简介: 王英(1991-),女,汉族,地球化学专业硕士研究生,主要从事地球高温高压晶体化学研究, E-mail: yingw@pku.edu.cn;

通讯作者: 巫翔,研究员,主要从事实验地球化学及矿物物理研究, E-mail: xiang.wu@pku.edu.cn。

八元环、九元环和十二元环,其中六元环最常见,如绿柱石、堇青石和电气石中的六元环。环与环之间通过活性氧与其它金属阳离子(主要有  $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $K^{+}$  等)的成键来相互联系。环的中心为较大的空隙,常被氢氧根、水分子或大半径阳离子占据。

绿柱石是最常见的一种环状硅酸盐矿物,它的六元环中心平行  $c$  轴形成连通性良好的通道,结构通道中存在有微量的  $Na^{+}$ 、 $Cs^{+}$  和  $H_2O$ 。目前国内外对产地不同的绿柱石结构研究很多,其中高温高压实验研究方面也取得了一些成果。高压下绿柱石  $c$  轴的压缩率明显大于  $a$  轴(Hazen *et al.*, 1986),且结构通道内的水的含量与温度和压力有密切关系;随着结构通道内的水含量增加,其体积和  $c$  轴会随之增大,但  $a$  轴始终未变化(Pankrath and Langer, 2002)。Hazen 等(1986)报道了室温下 5 GPa 范围内绿柱石的单晶 X 射线衍射结果。Miletich 等(2014)采取  $H_2O$ 、Ar 和 4:1 的甲醇混合物这 3 种不同传压介质,开展了堇青石的压缩性研究,获得其体积模量  $K_0$  分别为 137.8(1.5) GPa、127.7(2.3) GPa 和 131.0(1.3) GPa。Likhacheva 等(2013)进一步研究了高压引起的堇青石水合作用,结果表明在 4 GPa 时水分子会进入到无水堇青石的孔道结构中,导致堇青石晶胞体积和  $a$  轴的可压缩性降低。高压下电气石的体模量  $K_0$  与绿柱石相当, $c$  轴的压缩率也大于  $a$  轴,说明环状硅酸盐矿物的独特结构对轴压缩性、晶胞体积等性质有相当的影响(李海建等,2004)。

透视石,  $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6 H_2O$ , 是一种含水的环状铜硅酸盐,主要分布在非洲的刚果、扎伊尔和纳米比亚(翁臻培等,1999)。透视石空间群为  $R\bar{3}$ , 晶体结构中 6 个水分子组成的折叠三角环(Ribbe *et al.*, 1977)分布在由 6 个硅氧四面体形成的折叠三角环的层中,  $Cu^{2+}$  纵向和横向连接三角环。  $Cu^{2+}$  被 4 个  $O^{2-}$  和 2 个  $H_2O$  构成的畸变八面体所围绕,4 个  $O^{2-}$  位于平面正方形的 4 个顶点,  $H_2O$  位于沿  $z$  轴伸长的八面体的 2 个顶点上(李英堂,1983)。透视石中硅氧四面体和水分子的结构特征如图 1。作为一种和绿柱石、电气石及堇青石结构相似的含水环状硅酸盐矿物,对透视石的高压行为及其规律进行研究,可以为归纳总结含水环状硅酸盐类矿物的高压行为规律提供一些信息。

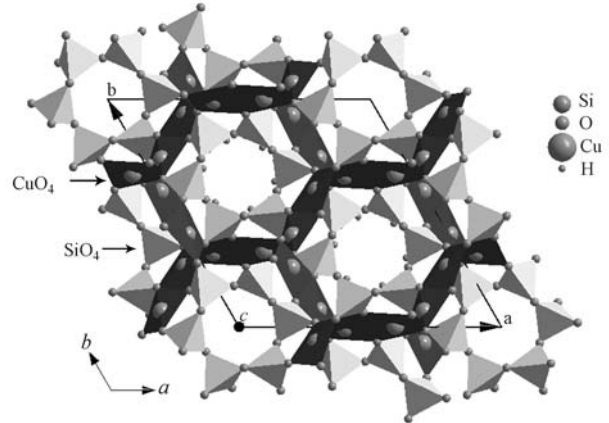


图 1 透视石垂直  $c$  轴的晶体结构投影图

Fig. 1 Crystal structure vertical to  $c$  axis of diopside

## 1 实验样品和测试

实验样品是天然宝石级的绿色透视石单晶。扫描电镜能谱模式测量表明样品中含有 Cu 和 Si 元素,且 Cu:Si 的摩尔比为 1:1.08。样品所属空间群为  $R\bar{3}$ , 晶胞参数为  $a = 14.583(7) \text{ \AA}$  和  $c = 7.795(7) \text{ \AA}$ , 与翁臻培等(1999)测试的结果( $a = 14.565 0 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.775 0 \text{ \AA}$ )基本相同。两者相结合确定样品的化学式约为理想值  $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6 H_2O$ 。采用 3M 公司的金刚石薄膜砂纸对透视石单晶进行两面抛光,获得厚度为  $15 \mu\text{m}$  的样品。选取尺寸约为  $35 \mu\text{m} \times 52 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  的样品作为测试对象。

对称型金刚石压腔(DAC)为高压装置,金刚石压砧面直径为  $300 \mu\text{m}$ 。  $250 \mu\text{m}$  厚的 Re 片最初被预压为  $35 \mu\text{m}$  厚,接着采用激光切割技术制备直径为  $130 \mu\text{m}$  的样品腔。选取好的单晶样品与  $6 \mu\text{m}$  厚 Pt 薄片一起放入样品腔,其中 Pt 作为内标,用于标定压力值(Fei *et al.*, 2007)。Ne 气作为传压介质。常温下,原位的高压 X 射线单晶衍射测量在美国先进光子源(APS)实验室 13IDD 实验站进行。X 射线的波长为  $0.334 4 \text{ \AA}$ , 光斑大小为  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。测量时,为了获得更多的衍射斑点,连续旋转 DAC 与入射 X 射线的夹角  $\pm 10^\circ$ 。每张图谱的曝光时间为 8 s。高压单晶衍射图谱分析采用 GSE-ADA/RSV 软件(Dera *et al.*, 2013)和 Unit cell 软件(Holland and Redfern, 1997),获得对应的晶胞参数。

## 2 结果与讨论

对透视石单晶的 X 射线衍射图谱(图 2)中衍射点进行放大观察可知, 实验压力范围内透视石单晶的 XRD 衍射斑点没有发生变形、拉伸等现象, 始终呈现为高质量的圆点图案。对比 1.8 GPa 和 11.7 GPa 时透视石单晶的 XRD 图谱, 发现其所有 XRD 衍射点随压力增加分布特征基本不变, 说明透视石

在 1.8~11.7 GPa 的压力范围内始终保持原来的结构, 未发生相变, 故加压后透视石的晶胞参数计算均基于  $R\bar{3}$  空间群进行。通过 Unit cell 软件拟合得到了样品在实验压力范围内的晶胞参数(表 1)。基于内标 Pt 的(111)、(200)和(220)这 3 条衍射峰对应  $d$  值与压力的关系, 通过 PDIndexer 软件对其进行拟合获得 Pt 不同压力下对应的单胞体积, 并结合 Pt 的状态方程计算得到实验压力, 结果见表 1(压力误差为 0.2 GPa)。

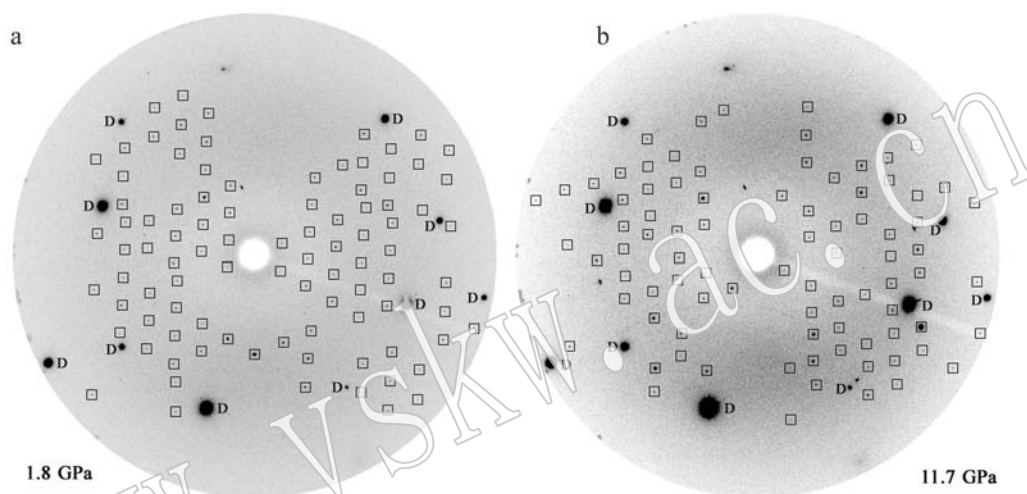


图 2 透视石单晶的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 Single-crystal X-ray diffraction patterns of diopside

a—对应实验压力为 1.8 GPa; b—对应实验压力为 11.7 GPa; “D”对应的是金刚石的衍射点, 方框内的圆点对应的是样品透视石的衍射点

a—the initial pressure 1.8 GPa; b—the highest pressure of experiment 11.7 GPa; XRD peaks of diomand and diopside correspond with “D” and open square symbol respectively

表 1 透视石在不同压力下的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of diopside as a function of pressure

压力/GPa	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.000 1	14.583(7)	7.795(7)	1 435.5(1.5)
1.8	14.527(2)	7.753(1)	1 417.1(0.4)
2.6	14.481(5)	7.743(2)	1 406.1(1.0)
3.2	14.456(5)	7.724(1)	1 397.9(0.9)
3.7	14.450(11)	7.713(3)	1 394.6(1.9)
4.3	14.421(13)	7.699(3)	1 386.6(2.2)
4.7	14.405(11)	7.686(3)	1 381.3(1.8)
5.2	14.386(6)	7.675(3)	1 375.5(1.1)
5.8	14.376(5)	7.662(2)	1 371.3(0.8)
6.4	14.352(9)	7.653(3)	1 365.3(1.4)
7.2	14.304(5)	7.638(1)	1 353.2(0.8)
8.3	14.277(7)	7.612(2)	1 343.8(1.1)
9.3	14.255(16)	7.590(5)	1 335.7(2.4)
10.1	14.227(15)	7.586(4)	1 329.6(2.3)
10.9	14.194(14)	7.577(5)	1 322.0(2.1)
11.7	14.147(15)	7.562(4)	1 310.7(2.3)

从图 3 可以看出, 随着压力的增加  $a$  轴和  $c$  轴被压缩, 当压力小于 9.3 GPa 时,  $c$  轴的压缩率大于  $a$  轴; 但在 9.3~11.7 GPa 压力范围内,  $c$  轴的抗压压缩性增强, 最终  $a$  轴的被压缩程度与  $c$  轴趋于一致。利用公式( $a/a_0 = 1 + \beta_a p$ )对  $10^{-4}$ ~11.7 GPa 压力范围内  $a$  轴的压缩率与压力的关系进行了线性拟合, 计算得到  $\beta_a$  为  $-2.47 \times 10^{-3}(\text{GPa}^{-1})$ , 同时利用公式( $c/c_0 = 1 + \beta_c p$ )对  $10^{-4}$ ~9.3 GPa 压力范围内  $c$  轴的压缩率与压力的关系进行了线性拟合, 计算得到  $\beta_c$  为  $-2.84 \times 10^{-3}(\text{GPa}^{-1})$ 。计算结果显示  $c$  轴比  $a$  轴更容易压缩。当压力小于 9.3 GPa 时, 由于透视石沿  $c$  轴方向的孔隙距离比  $a$  轴方向大, 因此  $c$  轴比  $a$  轴更容易被压缩。其中沿  $a$  轴方向, 只存在硅氧四面体六元环并列排布并具有一定孔隙, 受压力作用后,  $a$  轴始终随压力而有规律地减小。

而沿  $c$  轴方向,存在硅氧四面体六元环夹水分子六元环的似三明治结构,随着压力增大,孔隙距离逐渐减小,当压力大于 9.3 GPa 时,水分子六元环会阻碍硅氧四面体六元环的扭曲变形,导致  $c$  轴不易被压缩,最后  $a$  轴被压缩的程度与  $c$  轴逐渐趋于一致。

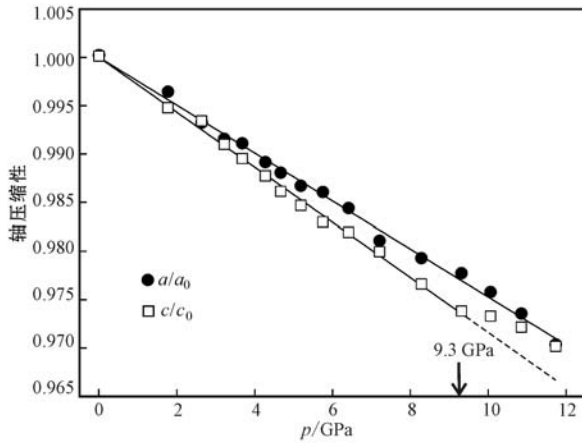


图3 透视石的轴压缩性与压力的关系

Fig. 3 Axial compressibility of diopside as a function of pressure

对透视石的微观结构进行分析,发现透视石结构中经过水分子的 4 组特定方位的面网对应为 (202)、(012)、(113) 和 (024)。当压力高于 9.3 GPa 时,以上 4 组面网间距  $d$  值不再规律性地减小,其中  $d_{202}$  值随压力的变化特征(图4)与其  $c$  轴随压力的变化特征吻合,而且该面网经过其硅氧四面体形成了六元环的层中的水分子,说明高压下透视石中的水分子会阻碍其  $c$  轴被压缩。图4中插图描绘了透

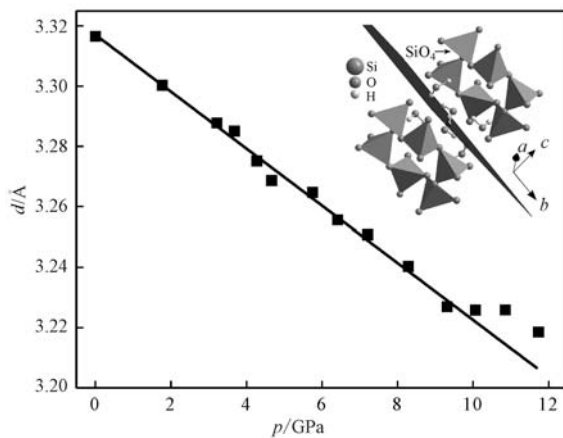


图4 透视石  $d_{202}$  值与压力的关系

Fig. 4 Distance between (202) planar networks of diopside as a function of pressure

视石中(202)对应的面网在结构中的位置,表明该面网经过硅氧四面体形成的六元环的层中的水分子。

关于  $10^{-4} \sim 11.7$  GPa 压力范围内透视石的单胞体积与压力的关系(图5),利用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程进行了拟合,得到透视石的体模量  $K_0 = 114.6 \pm 5.3$  GPa,  $K' = 2.7 \pm 0.8$ ,  $K_0$  与  $K'$  固定为 4 时拟合的结果相差不大。目前没有文献报道透视石的体模量状态参数,但和同样为环状硅酸盐矿物的绿柱石[粉晶: 226(6) GPa, 秦善等, 2008; 单晶: 170(5) GPa, Hazen *et al.*, 1986]、电气石[粉晶: 183.5(4.2) GPa, 李海建等, 2004]、堇青石[粉晶: 115(2) GPa, Likhacheva *et al.*, 2013; 单晶: 131(1) GPa, Miletich *et al.*, 2014]比较,透视石的  $K_0$  值偏低。有关其它含水环状硅酸盐矿物的状态方程及体模量有一些相关的报道,特将部分数据进行归纳并列于表2中,以做对比。静水压下粉晶样品的体模量偏高,粉晶对应数据列在表2中可作为同种矿物参照。

对环状硅酸盐矿物堇青石高压行为研究表明,当在传压介质中加入液体水后,在 4 GPa 左右堇青石会发生水合作用,即传压介质中的水分子会进入到堇青石  $a$ - $b$  平面的孔道结构中,导致其镁氧八面体变大,而且其堇青石的体模量也有所增加(Likhacheva *et al.*, 2013),说明存在于硅氧四面体六元环内部的水分子在高压下会阻碍环状硅酸盐矿物被压缩。虽然绿柱石和堇青石的化学式中并没有水,但两者状态方程及体模量的文献中均有提到水分子存在于它们的结构通道内。通过对比,发现绿柱石、堇青石和透视石同为环状硅酸盐矿物,它们的

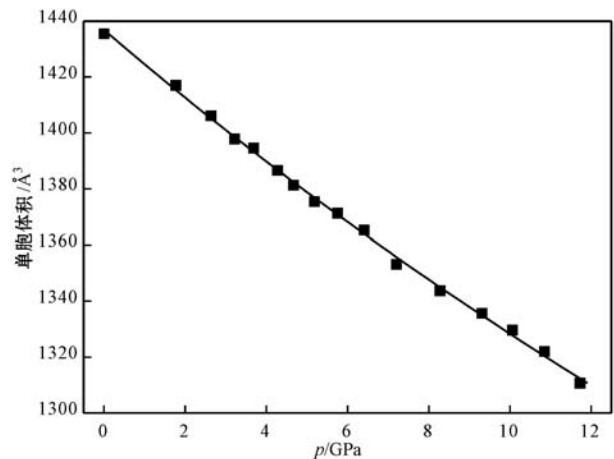


图5 透视石的单胞体积与压力的关系

Fig. 5 Unit-cell volume of diopside as a function of pressure



表 2 不同含水环状硅酸盐矿物的状态方程参数及相关说明  
Table 2 Equation of state parameters for aqueous annular silicate minerals and their related information

矿物名称	化学式	空间群	水存在形式	水含量 /%	$K_0$ / GPa	$K_0'$	来源文献	备注
绿柱石	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	$P6/mcc$	$\text{H}_2\text{O}$	15.35	226(6)	4(fixed)	秦善等(2008)	粉晶
电气石	$\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3](\text{OH}, \text{F})_4$	$R3m$	$\text{OH}^-$	7.19	183.5(4.2)	4(fixed)	李海建等(2004)	粉晶
堇青石	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_2\text{Si}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$	$Cccm$	$\text{H}_2\text{O}$	1.28	115(2)	4(fixed)	Likhacheva 等(2013)	粉晶
绿柱石	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	$P6/mcc$	$\text{H}_2\text{O}$	3.68	170(5)	4(fixed)	Hazen 等(1986)	单晶
堇青石	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_2\text{Si}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$	$Cccm$	$\text{H}_2\text{O}$	1.42	131(1)	-0.4(0.3)	Miletich 等(2014)	单晶
透视石	$\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$R\bar{3}$	$\text{H}_2\text{O}$	11.39	114.6(5.3)	2.7(8)	本文	单晶

\* 绿柱石中的水含量是可变的, Pankrath 和 Langer(2002)推导出绿柱石单胞体积与水含量的关系式为  $V(\text{\AA}^3) = 674.98 + 0.203 \text{H}_2\text{O}(\%)$  ( $r = 0.936$ ), 结合秦善等(2008)和 Hazen 等(1986)在文献中给出的绿柱石零压下的单胞体积, 计算得出表中绿柱石的水含量; 堇青石的水含量在文献 Likhacheva 等(2013)和 Miletich 等(2014)中已给出; 电气石和透视石的水含量根据它们的化学式计算得到。

水含量以及水分子存在结构通道内的位置不同, 因此导致它们的体模量相差较大, 分别为 170(5) GPa、131(1) GPa 和 114.6(5.3) GPa(表 2 单晶)。透视石与绿柱石结构中的硅氧四面体六元环均分别沿  $c$  轴方向层状排列和沿  $a$  轴方向面网排列, 层间的空隙距离比面网内空隙距离大, 因此透视石和绿柱石的  $c$  轴均比  $a$  轴更易被压缩。绿柱石的水分子独立存在于硅氧四面体六元环内部, 高压下水分子会阻碍硅氧四面体六元环发生扭曲变形; 而透视石中的水分子则是以六元环的形式存在于两层硅氧四面体六元环之间, 硅氧四面体六元环层与层之间孔隙较大, 在压力小于 9.3 GPa 时, 透视石中的水分子并没有阻碍硅氧四面体被压缩。当压力高于 9.3 GPa 时, 由于透视石沿  $c$  轴方向硅氧四面体六元环间距的减少, 水分子六元环会阻碍硅氧四面体六元环沿  $c$  轴方向的扭曲变形, 导致其  $c$  轴的抗压性增强, 最终  $a$  轴被压缩的程度与  $c$  轴趋于一致, 说明高压下透视石的结构并不稳定。

电气石作为另一种含水的环状硅酸盐矿物, 结构和透视石相似, 都属于三方晶系,  $c$  轴比  $a$  轴更易被压缩, 对其高压行为研究表明压力增加过程中结构没有发生变化, 在其高压行为中也没有出现特殊现象(李海建等, 2004)。电气石虽然含水量约为 7.19%, 低于透视石, 但它含有的水以氢氧根形式存在, 在高压下氢氧根也会阻碍硅氧四面体六元环的扭曲变形, 影响程度大于位于硅氧四面体六元环层间的水分子, 因此电气石的体模量高于透视石(表 2 粉晶)。

此外, 具有  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  六元环的绿柱石和电气石在 19.2 GPa 和 27.8 GPa 压力下均未发生相变, 同样作为环状结构硅酸盐的透视石, 其  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  六元环的内

径在 5  $\text{\AA}$  左右, 理论上这种孔道结构矿物在高压下是相对容易发生结构相变的。在本次研究中压力达到 11.7 GPa 时, 并未观察到透视石发生相变, 但根据其轴压缩性随压力的变化特征可以推测透视石在更高压力下仍有相变的可能性。综上所述, 对透视石的高压行为特点进行研究, 可以为归纳总结含水环状硅酸盐矿物的高压行为规律提供更多依据。

### 3 结论

采用 DAC 高压装置和同步辐射光源, 进行的天然透视石的室温下原位高压单晶 X 射线衍射实验结果表明: 在实验压力范围内 ( $10^{-4} \sim 11.7$  GPa), 透视石始终保持空间群为  $R\bar{3}$ , 没有发生结构相变。但随着压力的升高, 晶胞参数有规律地逐步减少, 体积压缩率符合三阶 Birch-Murnaghan 状态方程, 拟合获得体模量  $K_0$  为 114.6(5.3) GPa。压力低于 9.3 GPa 时,  $c$  轴压缩率大于  $a$  轴; 在 9.3 ~ 11.7 GPa 压力范围内, 因为限制于透视石孔道结构中的水分子, 在高压作用下会阻碍沿  $c$  轴方向硅氧四面体六元环的扭曲变形, 导致最终  $a$  轴被压缩的程度与  $c$  轴趋于一致。通过分析不同含水硅酸盐矿物的体模量特征, 可以得出以下结论: 存在于环状硅酸盐矿物结构通道内的水分子会阻碍其硅氧四面体六元环的扭曲变形, 导致环状硅酸盐矿物的可压缩性降低; 水以氢氧根形式存在于含水环状硅酸盐矿物结构中时, 也会阻碍高压下环状硅酸盐矿物被压缩。

对含水环状硅酸盐矿物高压行为的大量研究均表明, 水分子在高压下会阻碍环状硅酸盐矿物被压缩。这是因为水分子被束缚在环状硅酸盐矿物孔道结构中, 形成限域水。限域水在高压下会阻碍硅氧

四面体六元环发生扭曲变形,导致矿物的可压缩性大大降低。本文对透视石高压下的行为研究,不仅为限域水的研究提供了更多依据,也对进一步了解上地幔和俯冲带中含水矿物俯冲时发生的物理化学过程有重要意义。

## References

- Dera P, Zhuravlev K, Prakapenka V, *et al.* 2013. High pressure single-crystal micro X-ray diffraction analysis with GSE-ADA/RSV software[J]. *High Pressure Research*, 33: 1~19.
- Fei Y, Ricolleau A, Frank M, *et al.* 2007. Toward an internally consistent pressure scale[J]. *Proceedings of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 104: 9 182~9 186.
- Hazen R M, Au A Y and Finger L W. 1986. High- pressure crystal chemistry of beryl ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) and euclase ( $\text{BeAlSiO}_4\text{OH}$ )[J]. *American Mineralogist*, 71: 977~984.
- Holland T J B and Redfern S A T. 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics[J]. *Mineralogical Magazine*, 61: 65~77.
- Li Haijian, Qin Shan, Zhu Xiangping, *et al.* 2004. In-situ high-pressure X-ray diffraction of natural tourmaline[J]. *Nuclear Techniques*, 27(12): 919~922(in Chinese).
- Li Yingtang. 1983. Crystal-field spectral term and magnetism of complex ion  $[\text{CuO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  in diopside crystals[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (4): 271~273(in Chinese).
- Likhacheva A Y, Goryainov S V and Bul'bak T A. 2013. An X-ray diffraction study of the pressure-induced hydration in cordierite at 4

~5 GPa[J]. *American Mineralogist*, 98: 181~186.

- Miletich R, Gatta G D, Willi T, *et al.* 2014. Cordierite under hydrostatic compression: Anomalous elastic behavior as a precursor for a pressure-induced phase transition[J]. *American Mineralogist*, 99: 479~493.
- Pankrath R and Langer K. 2002. Molecular water in beryl,  $\text{VIAl}_2[\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , as a function of pressure and temperature: An experimental study[J]. *American Mineralogist*, 87: 238~244.
- Qin Shan, Liu Jing, Li Haijian, *et al.* 2008. In-situ high-pressure X-ray diffraction of natural beryl[J]. *Chinese Journal of high pressure physics*, 22(1): 1~5(in Chinese).
- Ribbe P H, Gibbs G V and Hamil M M. 1977. A refinement of the structure of diopside,  $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. *American Mineralogist*, 62: 807~811.
- Weng Zhenpei, Pan Zhangmin and Zhang Xizoyan. 1999. Diopside-a rare colored gem[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 5(1): 33~36(in Chinese).

## 附中文参考文献

- 李海建, 秦善, 祝向平, 等. 2004. 电气石的原位高压 X 射线衍射研究[J]. *核技术*, 27(12): 919~922.
- 李英堂. 1983. 透视石晶体中  $[\text{CuO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$  络离子的晶场谱项和磁性[J]. *矿物学报*, (4): 271~273.
- 秦善, 刘景, 李海建, 等. 2008. 绿柱石的原位高压 X 射线研究[J]. *高压物理学报*, 22(1): 1~5.
- 翁臻培, 潘璋敏, 张晓燕. 1999. 我国罕见的有色宝石矿物——透视石[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 5(1): 33~36.