高压物理学报

钙铝榴石–钙铁榴石固溶体的拉曼光谱

王一川

Raman Scattering of Grossular-Andradite Solid Solution

WANG Yichuan

引用本文:
王一川. 钙铝榴石–钙铁榴石固溶体的拉曼光谱[J]. 高压物理学报, 2020, 34(4):040101. DOI: 10.11858/gywlxb.20200512
WANG Yichuan. Raman Scattering of Grossular–Andradite Solid Solution[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2020, 34(4):040101. DOI: 10.11858/gywlxb.20200512

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20200512

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究

Structure and Elasticity of Garnet under High Pressure by First–Principles Simulation

高压物理学报. 2019, 33(6): 060104 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190785

金刚烷的高压拉曼光谱研究

Raman Scattering Investigations of Adamantane under High Pressure

高压物理学报. 2019, 33(5): 051101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190832

$BiFeO_3$高压拉曼光谱研究

High Pressure Raman Investigation of $BiFeO_3$

高压物理学报. 2018, 32(5): 051202 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20170698

羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究

High–Pressure Raman Spectroscopic Study of Hydroxylbastnsite–(Ce)

高压物理学报. 2019, 33(6): 060105 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190847

高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据

Raman Evidences for Phase Transition of Sodium Perchlorate at High Pressure

高压物理学报. 2018, 32(4): 041201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20180543

金刚石荧光机制的研究及其对高压拉曼光谱测试的意义

Fluorescence Mechanism of Diamond and the Significance in High Pressure Raman Spectrometry

高压物理学报. 2019, 33(4): 043101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20180689

DOI: 10.11858/gywlxb.20200512

钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱

王一川[1,2]

（1. 北京大学地球与空间科学学院，北京 100871；
2. 北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室，北京 100871）

摘要：为了研究 Al^{3+}-Fe^{3+}离子替代对固溶体结构的影响，进行了钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱研究。结果表明：钙铝榴石、钙铁榴石端元分别观测到 20 和 19 个拉曼峰，多数峰位随成分呈连续、线性变化，光谱中未发现双模式振动；中频峰峰位变化较大，可能与结构联动或耦合振动有关；由于结构对称性降低，振动光谱中发现了额外峰；拉曼峰宽化现象与有序度降低及结构的畸变有关。通过单参数的 Margules 方程拟合半峰宽，预测了固溶体的混合焓特征。

关键词：钙铝榴石-钙铁榴石；拉曼光谱；弯曲振动；额外峰；混合焓

中图分类号：O521.2 **文献标识码：**A

石榴子石的分子式为 $X_3Y_2Z_3\phi_{12}$，X、Y、Z 分别表示十二面体、八面体和四面体位置，ϕ 表示阴离子位。通常来说，X 和 Y 位分别被 2 价阳离子（Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}）和 3 价阳离子（Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}）占据；Z 位被 Si^{4+}占据，ϕ 表示的阴离子位被 O^{2-}、OH^-和 F^-占据[1]。由于十二面体和八面体位置可广泛发生离子替代，因此天然石榴子石往往以复杂的固溶体形式存在。离子替代会改变石榴子石结构，进而影响体弹模量[2–4]、微量元素分配[5–6]、宏观热力学性质[7–11]等物理及化学性质。

振动光谱可以用于固溶体结构研究，如键长、键角、离子有序度和晶格畸变等[12–15]。前人研究主要侧重 2 价阳离子替代[12, 14, 16]，其中，由于 Mg^{2+}、Ca^{2+}的离子半径差较大，镁铝榴石-钙铝榴石（Pyr-Gro）固溶体被重点关注[12–14]。研究表明，较大的离子半径差使得低频峰位发生明显偏移，随成分变化线性程度差，亦可产生双模式振动[17]。

现阶段针对 3 价阳离子替代的研究较少。考虑到八面体位置上 Fe^{3+}、Al^{3+}的质量和半径（0.654 和 0.535 Å[18]）均有较大差别，钙铝榴石-钙铁榴石（Gro-And）固溶体的混合行为值得关注。已有的 X 射线衍射研究表明，Gro-And 固溶体晶胞大小并非理想变化，且在近钙铝榴石端元处有负超额体积[19–20]。McAloon 等[15]和 Boffa Ballaran 等[19]的红外（IR）光谱研究结果表明，多数固溶体样品峰位随成分呈线性变化，低频峰位线性较差。Fe^{3+}平动峰强度大于 Al^{3+}，同时观测到大离子半径差造成双模式振动。目前，Gro-And 固溶体的拉曼（Raman）光谱研究仍然缺乏。

本研究首先合成 10 组不同成分的 Gro-And 固溶体样品（3 GPa，1 100～1 200 ℃），通过 Raman 光谱分析 Al^{3+}-Fe^{3+}替代对结构的影响；然后讨论高、中、低频峰变化特点及其与结构的关系，并解释额外峰和峰宽化现象的产生原因；最后通过建立半峰宽与热力学性质的关系，预测 Gro-And 固溶体混合焓特征。

1 实验方法

钙铝榴石-钙铁榴石固溶体（$Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2Si_3O_{12}$，$0 \leqslant x \leqslant 1.0$）合成实验在北京大学高温高压实验室的六面顶压机[21]中完成，合成压力为 3 GPa，合成温度为 1200 ℃，合成时间为 24～28 h。实验细节参考文献 [20]。实验所有样品均产出石榴子石相和熔体相。电子探针数据结果显示，石榴子石成分均匀，3 价铁比例（$Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$）大于 95%，样品描述参考文献 [20]。

* **收稿日期：**2020-02-20；**修回日期：**2020-03-08
基金项目：中国科学院战略性先导科技专项（B 类）（XDB18000000）
作者简介：王一川（1991—），男，博士研究生，主要从事矿物结构研究. E-mail: wangyc@pku.edu.cn

常温常压下非偏正拉曼光谱测试在北京大学地球与空间科学学院完成，测试仪器为雷尼绍公司 In Via Reflex 激光显微拉曼光谱仪，波数采集范围为 100～1 200 cm^{-1}。实验使用 50 × 长焦距物镜，激光波长 532 nm，发射功率 50 mW。仪器光斑直径约 1 μm，光谱分辨率 1 cm^{-1}，使用硅片校准精确度。由于含 Fe 石榴子石具有高热传导率，钙铝榴石端元又有荧光效应，因此，整个固溶体系列拉曼光谱采集的激光强度无法统一。每个实验样品记录 10 组以上光谱数据，采集于随机的矿物颗粒（本研究中的 Raman 峰位均为多组光谱拟合平均值）。收集到的光谱被分隔出多个区域，分别扣除光滑基线，通过 Peakfit v4.12 软件进行数据拟合。采用 Gauss + Lorentz 峰形拟合 Raman 峰位和半峰宽，在拟合钙铝榴石、钙铁榴石的 Raman 峰[14, 17, 22] 的同时，也拟合“额外峰”以获得更加精确的数据。

2　实验结果

石榴子石空间群为 $Ia\bar{3}d$，由四面体、八面体和十二面体构成。四面体和八面体通过角相连组成石榴子石的基本框架。四面体与十二面体由 2 个共享边和 4 个共享角相连，八面体与周围十二面体由 6 个共享边相连。群论分析结果表明，石榴子石结构共产生 25 个具有活性的拉曼峰[23]

$$\Gamma = 3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g} \tag{1}$$

由于 3 价阳离子振动极化率不变，可以预测，离子振动不会产生活性拉曼峰。本研究采用 Hofmeister 等[17] 和 Kolesov 等[14] 对石榴子石 Raman 光谱振动峰的指认方式：高频区域由硅氧四面体（SiO_4）中 Si-O 伸缩振动产生，即 $(Si\text{-}O)_{str.}$；中频区域由 SiO_4 中 Si-O 弯曲振动产生，即 $(Si\text{-}O)_{bend}$；低频区域由晶格振动（也称外振动）产生，包括 SiO_4 整体转动（$R(SiO_4)$）、平动（$T(SiO_4)$）和 2 价阳离子平动（Ca^{2+}；T(Ca)）。

图 1 显示了不同成分石榴子石的非偏正拉曼峰。拟合结果表明，钙铝榴石、钙铁榴石端元的 Raman 峰位与文献 [14, 17, 22] 中较为一致。由于峰位重叠及强度较低，群论预测的 25 个 Raman 峰未

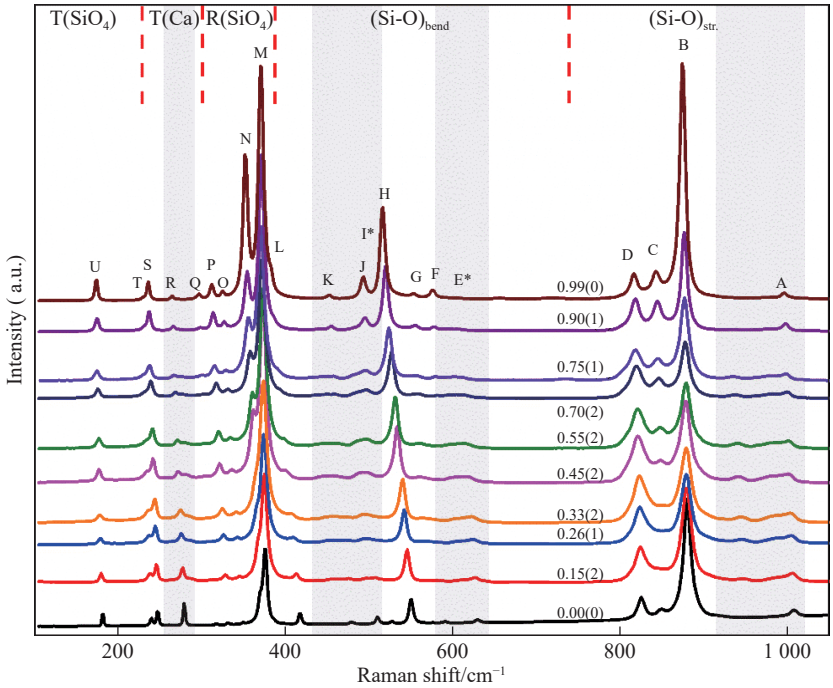

图 1　钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼光谱（光谱分为 5 个区域[14, 17]，数字表示钙铁榴石含量，标注星号的峰未在钙铁榴石端元中发现，灰色区域为额外峰出现位置）

Fig. 1　Raman spectra of grossular-andradite solid solutions (The spectra are divided into 5 regions[14, 17]. The number represents the mole fraction of andradite component. The peaks with asterisk can't be observed for andradite end-member. Grey areas mark the zones where extra peaks are observed.)

能全部观察到。对于钙铝榴石端元, 共观测到 20 个 Raman 峰: P904(前人研究[17] 中峰位为 904 cm^{-1} 的 Raman 峰)与 P577 强度过弱, 无法准确拟合; P852 与 C 峰(848 cm^{-1})峰位重叠; P178 与 U 峰(182 cm^{-1})重叠; P383 与 M 强峰(376 cm^{-1})接近, 在本次研究中未被观察到。对于钙铁榴石端元, 共观测到 19 个 Raman 峰, 其他 6 组峰包括: P874 与 B 峰(874 m^{-1})重叠, P843 与 C 峰(842 cm^{-1})重叠, P494 与 J 峰(493 cm^{-1})重叠, P370 与 M 峰(371 cm^{-1})重叠, P174 与 U 峰(174 cm^{-1})重叠, P593 峰强较弱。

石榴子石固溶体 Raman 峰位与成分变化关系如图 2 所示。随着 Fe^{3+}含量 X_{Fe} 的增加, 所有峰位向低波数偏移。多数峰呈近线性变化, C、G 和 J 峰的线性程度较差。其中, C 峰位于 B 和 D 强峰之间, 拟合过程中存在较大的不确定性。G 和 J 峰的非线性变化可能与离子替代及耦合振动相关。多数峰在整个固溶体系列中可追踪, E、G 和 I 峰在系列中出现不连续。E 和 G 峰分别在钙铁榴石和钙铝榴石端元处消失, I 峰只出现在近钙铝榴石端元处, 消失于 15%And(钙铁榴石成分为 15% 的样品)。I 峰不连续可能受到额外峰的干扰(中间组分), 与强 H 峰的影响(钙铁榴石端元)有关。

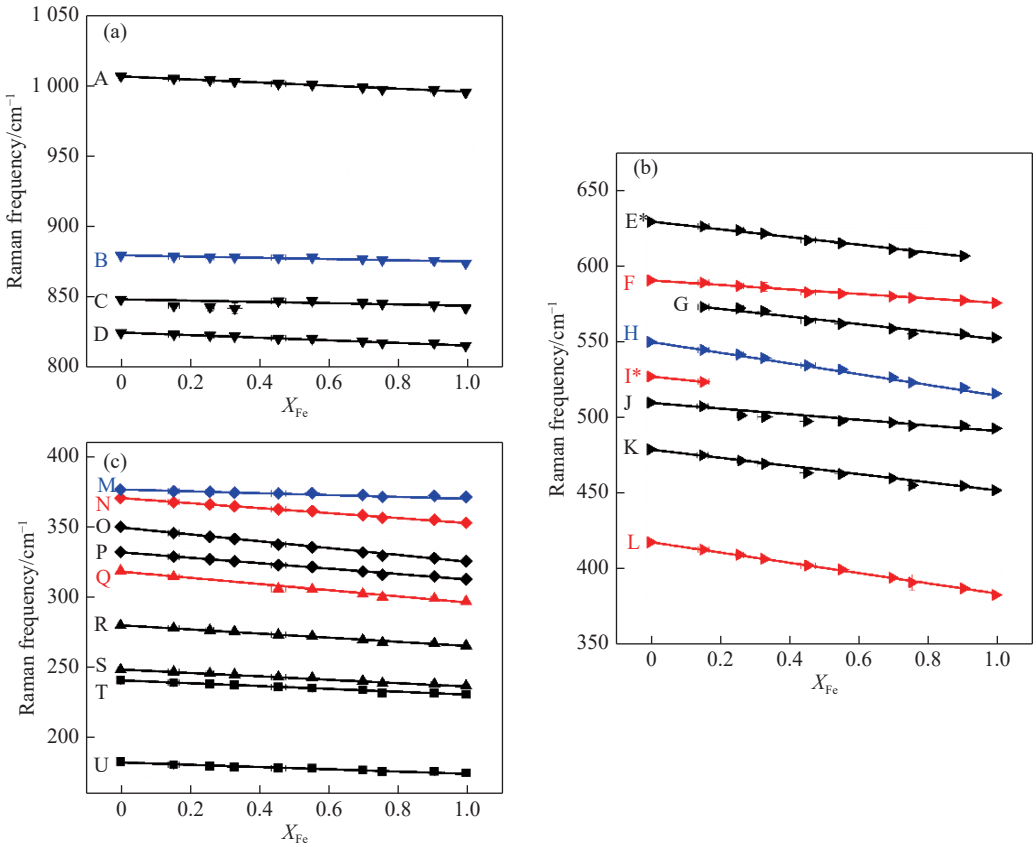

图 2　钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的拉曼峰频率-成分变化关系: (a)高频振动模式 $(Si\text{-}O)_{str.}$, (b)中频振动模式 $(Si\text{-}O)_{bend}$, (c)低频(晶格)振动模式(部分振动模式在固溶体系列中表现不连续性。倒三角为 $(Si\text{-}O)_{str.}$, 右三角为 $(Si\text{-}O)_{bend}$, 菱形为 $R(SiO_4)$, 正三角为 T(Ca), 正方形为 $T(SiO_4)$。黑色表示 T_{2g}, 红色表示 E_g, 蓝色表示 A_{1g}。所有峰均采用最小二乘法拟合。*y* 轴采用相同比例尺, 以便对比不同振动模式受离子替代的影响程度。)

Fig. 2　Raman frequencies of grossular-andradite solid solution as a function of composition: (a) high frequency $(Si\text{-}O)_{str.}$ modes, (b) medium frequency $(Si\text{-}O)_{bend}$ modes, (c) low frequency lattice modes.(Several modes show discontinuity along solid solutions. Symbols: downward pointing triangle = $(Si\text{-}O)_{str.}$, rightward pointing triangle = $(Si\text{-}O)_{bend}$, diamonds = $R(SiO_4)$, upward pointing triangles = T(Ca), squares = $T(SiO_4)$. Colors: black = T_{2g}, red = E_g, blue = A_{1g}. A linear regression by least-squares analyses was applied to all the peak frequencies. Note that the *y* axes have the same scales and the steepness of the slopes can be compared between the three plots.)

所有峰位与成分的关系均使用最小二乘法拟合(结果见表 1), 斜率表示 Al^{3+}-Fe^{3+}替代的影响程度。$(Si\text{-}O)_{str.}$的变化率为−7.28 cm^{-1}/mol %, 表明 Fe^{3+}-Al^{3+}替代对 Si-O 伸缩振动的影响较小。低频峰受到

的影响更大: T(SiO_4) 的变化率为−9.13 cm^{-1}/mol%; T(Ca) 的变化率为−16.33 cm^{-1}/mol%; R(SiO_4) 的变化率为−17.08 cm^{-1}/mol%; $(Si\text{-}O)_{bend}$ 变化率最大, 为−25.52 cm^{-1}/mol%。

表 1　钙铝榴石-钙铁榴石固溶体拉曼频率的最小二乘法拟合结果

Table 1　Linear regression results of Raman frequencies of Gro-And solid solution versus composition

Peak No.	ν_0/cm^{-1}	Slope/($cm^{-1}\cdot mol^{-1}$%)	Error	Assign	AVG/($cm^{-1}\cdot$Å^{-1})	R^2
A	1 007	−10.96	0.42	$(Si\text{-}O)_{str.}$	−34.67	0.99
B	880	−4.44	0.35			0.95
C	848	−4.49	0.89			0.73
D	825	−9.22	0.51			0.97
E	629	−25.49	0.85	$(Si\text{-}O)_{bend}$	−121.52	0.99
F	591	−14.95	0.22			1.00
G		−25.11	2.12			0.95
H	550	−35.54	0.40			1.00
I	527	−23.42				
J	510	−18.60	0.79			0.98
K	479	−27.02	0.41			1.00
L	418	−34.02	0.26			1.00
M	376	−6.64	0.77	R(SiO_4)	−81.33	0.89
N	370	−17.81	0.47			0.99
O	350	−24.42	0.48			1.00
P	332	−19.43	0.30			1.00
Q	318	−22.07	0.99	T(Ca)	−77.76	0.99
R	279	−14.72	0.25			1.00
S	248	−12.20	0.55			0.98
T	240	−10.14	0.17	T(SiO_4)	−43.48	1.00
U	182	−8.13	0.54			0.96

Note: (1) The Raman modes of Gro and And are assigned according to Kolesov, *et al*[14].

(2) AVG: average value of slopes in each assignment. Unit cell parameters of grossular and andradite are 11.84 Å and 12.05 Å respectively according to our single crystal XRD data.

图 3 显示了不同 Raman 峰半峰宽(FWHM)与成分的关系。所有 Raman 峰均在中间组分表现出宽化现象。此外, 光谱中观察到不属于石榴子石的额外峰, 峰形差且明显较宽, 主要集中于 4 个区域(图 1 中灰色区域): R 峰右侧, K、J、E、A 峰左侧和 940 cm^{-1} 处的新峰。根据额外峰的特点, 940 cm^{-1} 处的新峰可能为低频强峰的倍频峰或和频峰, 如钙铝榴石 H 峰(550 cm^{-1})与 M 峰(376 cm^{-1})以及 926 cm^{-1} 和频峰, 其余峰可能与结构对称性降低有关。

3　讨　论

3.1　Al^{3+}-Fe^{3+}离子替代对峰频率的影响

振动频率与键长、离子质量、离子键类型相关, 而固溶体系列中键强受键长控制[15]。如图 2 所示, 与 Al^{3+}相比, 由于 Fe^{3+}的质量和半径更大, 在八面体中当 Fe^{3+}替代了 Al^{3+}, 高、中、低频峰向低波数方向偏移。

高频区的 $(Si\text{-}O)_{str.}$不受其他振动干扰, 被用于表征四面体畸变程度[12]。Gro-And 固溶体高频峰偏移小且线性程度较好, 与 Si-O 键长变化特征对应[20]。

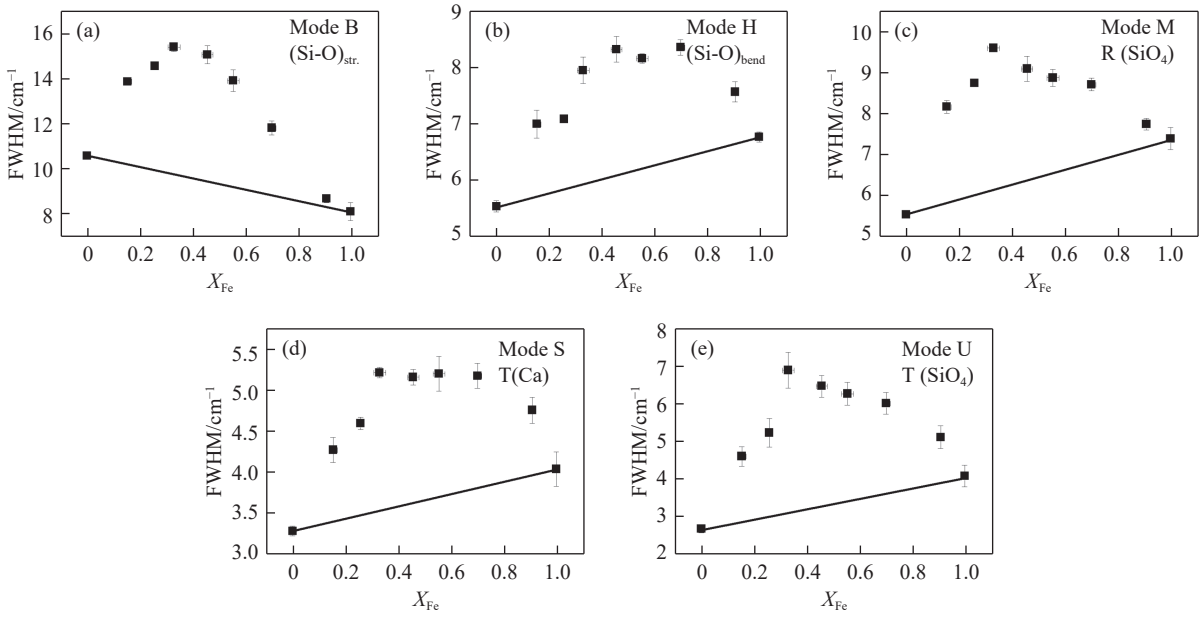

图 3　钙铝榴石-钙铁榴石固溶体的半峰宽-成分变化, 5 个拉曼峰分别归属于[14]: (a) Si-O 伸缩振动, (b) Si-O 弯曲振动, (c) SiO_4 转动, (d) Ca 平动, (e) SiO_4 平动

Fig. 3　Peak widths of selected Raman modes change with composition along grossular-andradite solid solution. The vibrations these peaks can be assigned to Kolesov, *et al.*[14] are: Si-O stretching (a), Si-O bending (b), SiO_4 rotation (c), Ca translation (d) and SiO_4 translation (e)

低频区的 T(Ca^{2+}) 随成分变化的线性程度较好, 与 McAloon 等[15] 的 IR 研究结果一致。根据 Wang 等[20] 的研究结果, Gro-And 固溶体中的 Ca-O 键长在 30%～40%And 处出现负偏差, 该现象在振动光谱中没有明显表现。Hofmeister 等[17] 的研究表明, T(Ca) 与 X-O 键长的关系并不大, 主要与 X^{2+}离子质量相关。此外, 低频区易发生耦合振动, 也难以准确表现某单一振动的特点[14, 24–25]。

中频区 $(Si\text{-}O)_{bend}$ 受 Al^{3+}-Fe^{3+}替代影响最大。该现象与其他石榴子石固溶体相差较多[12–14, 17], 亦与 Gro-And 固溶体较小的 Si-O 键长、O-Si-O 夹角变化不符[20]。本研究中, $(Si\text{-}O)_{str.}$变化率为 34.67 cm^{-1}/Å, $(Si\text{-}O)_{bend}$ 变化率为 121.52 cm^{-1}/Å, 分别对应镁铝榴石-钙铝榴石(Pyr-Gro)固溶体的变化率为 130 cm^{-1}/Å 和 63 cm^{-1}/Å[13]。已有研究[13, 17] 多将 $(Si\text{-}O)_{bend}$ 更大的变化率归结为弯曲振动较小的力常数, 该解释与本研究中$\Delta\nu_{(Si\text{-}O)bend} > \Delta\nu_{(Si\text{-}O)str.}$现象不符。

石榴子石结构紧密, 四面体与八面体角相连, Al^{3+}-Fe^{3+}替代会影响四面体并产生畸变[9, 20, 26–27]。Gro-And 及 Alm-Ski(铁铁榴石, $Fe^{2+}{}_3Fe^{3+}{}_2Si_3O_{12}$)固溶体 Raman、IR 中频峰均发生较明显的偏移[19]。对于 Gro-And 固溶体, Fe^{3+}替代 Al^{3+}并不仅仅使晶格膨胀, 也会造成四面体转角 α 显著增加(Alm-Ski 固溶体四面体转角亦有较大变化[27])。J 和 K 峰在 30%～50%And 处的负偏差可能与四面体转角 α 非线性变化对应。

中频峰较大变化率也可能是耦合振动的结果。Hofmeister 等[17] 研究结果表明, 中频峰频率主要与阳离子质量相关。Fe 的相对原子质量为 Al 的两倍, 离子替代会对 Raman 峰产生明显影响。虽然群论预测认为 3 价阳离子不产生 Raman 活性峰, 但群论预测未考虑耦合振动的影响[17]。Kolesov 等[14] 和 Pascale 等[24–25] 的研究结果表明, 除高频区域外, Raman 和 IR 峰均包含多种振动参与。Al-O 键与 Si-O 键的强度相当, T(Al) 在 IR 光谱中已经影响到中频区, 出现在 423 和 472 cm^{-1}[15]。因此, Al^{3+}通过耦合振动的方式影响 Raman 光谱中频区也是原因之一。

如图 3 所示, 本研究中的 5 个振动峰均出现了峰宽化现象。中间组分峰宽化现象较为常见, 可能与离子无序度增加、晶格畸变相关[12, 17], 也可能由折合质量及力常数改变导致[28]。

在其他石榴子石固溶体的振动光谱中也发现类似的额外峰现象[13, 17, 29]。离子替代会造成有序度降低, 引起晶格畸变[20], 结构对称性降低, 使振动光谱更复杂[29]。有研究认为, 离子替代可能使石榴子石

空间群降为 $I2_13$ 或 $Im\bar{3}m$[17,30]，矽卡岩矿床中 Gro-And 固溶体异常消光现象说明确实发生了对称性降低[31–33]。具有异常消光特点的石榴子石成分在 30%～70% 之间，与结构畸变较一致[20]。IR 光谱研究中未观察到类似额外峰，可能与 IR 光谱对有序度不敏感有关[15]，亦可能因为天然石榴子石的离子更加无序[17]。

3.2　热力学混合性质

晶格畸变、离子有序度变化是造成 IR、Raman 峰宽化的重要原因，峰宽化程度可以反映结构中的应力大小，预测混合焓的弹性能贡献[12, 19]。Boffa Ballaran 等[12] 通过研究 Pyr-Gro 固溶体 IR 光谱，利用峰宽参数预测热力学混合性质，并提出经验公式。本研究尝试使用 Raman 光谱半峰宽（FWHM）预测 Gro-And 固溶体的热力学混合性质。

Al^{3+}-Fe^{3+}离子替换对中频区域峰位影响最大，且 Pascale 等[24–25] 的研究表明中频区可同时受到 Fe^{3+}和 Al^{3+}离子振动的影响，为此建立中频 H 峰半峰宽与混合焓的关系。由于 H 峰的超额半峰宽Δh^{ex}分布较为对称，选用单参数 Margule 方程描述Δh^{ex}和ΔH^{ex}的变化

$$\Delta h^{ex} = X_{Gro}X_{And}W_1 \tag{2}$$

$$\Delta H^{ex} = X_{Gro}X_{And}W_2 \tag{3}$$

式中：Δh^{ex}表示 Gro-And 固溶体的超额半峰宽；ΔH^{ex}表示超额混合焓；X_{Gro}和X_{And}分别表示钙铝榴石和钙铁榴石的摩尔分数，$X_{Gro}+X_{And}=1$；W_1、W_2为 Margules 参数。ΔH^{ex}与Δh^{ex}的比例

$$\frac{\Delta H^{ex}}{\Delta h^{ex}} = \frac{X_{Gro}X_{And}W_2}{X_{Gro}X_{And}W_1} = \frac{W_2}{W_1} = C_1 \tag{4}$$

结果表明，ΔH^{ex}和Δh^{ex}的比为常数 C_1。通过式(2)拟合 H 峰的半峰宽，可得$W_1=(22.13\pm1.84)\,\mathrm{cm^{-1}}$，拟合曲线如图 4 所示。根据 Becker 等[34] 的计算结果，50%And 处的超额混合焓为 0.75 kJ/mol，对应W_2 = 3 kJ/mol，C_1 = 0.14。Gro-And 固溶体的预测混合焓（ΔH^{ex}_{FWHM}）如图 4 所示。

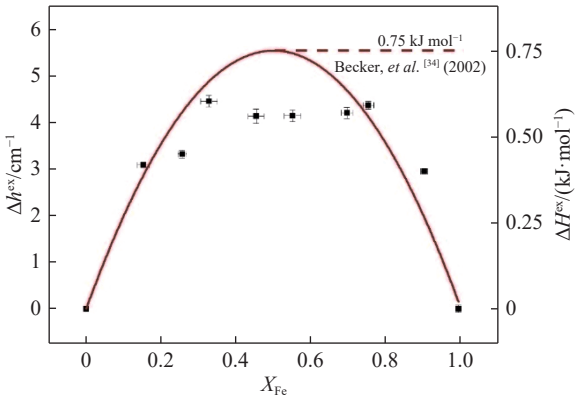

图 4　钙铝榴石-钙铁榴石固溶体 H 峰的超额半峰宽（Δh^{ex}）和预测混合焓（ΔH^{ex}）拟合曲线

Fig. 4　Fitting curve of Δh^{ex} of peak H and the predicted ΔH^{ex} for grossular-andradite solid solution

Pyr-Gro 固溶体的 Raman 光谱[13] 和测热混合焓[10] 被用于验证该方法的准确性。根据 Pascale 等[24–25] 的研究结果，受到 Mg^{2+}和 Ca^{2+}离子共同影响的 L 峰[13] 可用于混合焓预测。考虑到 L 峰的Δh^{ex}非对称性特点，采用双参数 Margules 方程描述Δh^{ex}和ΔH^{ex}

$$\Delta h^{ex} = X_{Gro}X_{And}(X_{Gro}W_3 + X_{And}W_4) \tag{5}$$

$$\Delta H^{ex} = X_{Gro}X_{And}(X_{Gro}W_5 + X_{And}W_6) \tag{6}$$

Δh^{ex}的拟合曲线及相关参数（W_3和W_4）见图 5。ΔH^{ex}与Δh^{ex}的比值

$$\frac{\Delta H^{ex}}{\Delta h^{ex}} = \frac{W_5 - W_6}{W_3 - W_4} + \frac{W_6 - \dfrac{W_4(W_5 - W_6)}{W_3 - W_4}}{(W_3 - W_4)X_{Gro} + W_4} \tag{7}$$

由于回归值W_3和W_4较为接近（图 5），与W_4相比，$(W_3-W_4)X_{Gro}$可以忽略。因此，ΔH^{ex}与Δh^{ex}的比值近似为

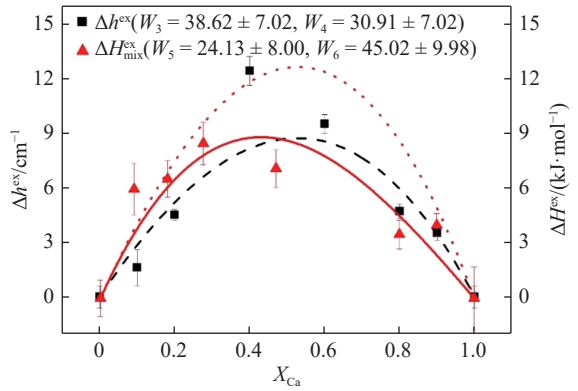

图 5　镁铝榴石-钙铝榴石固溶体的超额半峰宽（Δh^{ex}）拟合曲线（黑色虚线为 Du 等[13] 的 L 峰数据，红色点线为预测超额混合焓（ΔH^{ex}_{FWHM}）曲线，红色实线为超额混合焓测热数据（ΔH^{ex}_{Cal}）拟合曲线[10]）

Fig. 5　Fitting curve of Δh^{ex} for pyrope-grossular solid solution (Black dashed line: peak L of Du, *et al.*[13] Red dotted line: the predicted excess enthalpy of mixing curve. Red solid line: the fitting curve for calorimetric excess enthalpy of mixing data from Newton, *et al.*[10])

$$\frac{\Delta H^{ex}}{\Delta h^{ex}} \approx \frac{W_6}{W_4} = C_2 \tag{8}$$

通过式(6)拟合ΔH_{Cal}^{ex}[10], 得到W_5和W_6(图 5), 同时 $C_2 = 1.46$、$\Delta H_{FWHM}^{ex} = \Delta h^{ex} \times C_2$。$\Delta H_{FWHM}^{ex}$与$\Delta H_{Cal}^{ex}$的对比如图 5 所示, 误差可能来自于$(W_3 - W_4)X_{Gro}$的近似处理, 或有限数据点拟合。

4　结　论

在钙铝榴石、钙铁榴石端元的拉曼光谱实验中分别观测到 20 和 19 个拉曼峰, 由于峰位重叠和峰强较弱, 部分峰未观测到。多数峰位随成分线性、连续变化, 中频区峰位变化较大且线性程度差, 可能因为: (1)Al^{3+}-Fe^{3+}替代造成四面体转角增加, 对 Si-O 弯曲振动产生影响; (2)Al^{3+}通过耦合振动的方式影响中频峰。额外峰的出现与和(倍)频峰及结构对称性降低有关。由于有序度降低及局部晶格扭曲, 中间组分出现峰宽化现象。采用峰宽程度表征混合焓中的弹性能贡献, 使用半峰宽预测了固溶体的混合焓特征。

感谢北京大学地球与空间科学学院丁竑瑞在拉曼光谱测试中提供的帮助, 感谢北京大学地球与空间科学学院刘曦老师、孙樯老师和李慧娟的重要帮助。

参考文献:

[1] GREW E S, LOCOCK A J, MILLS S J, et al. Nomenclature of the garnet supergroup [J]. American Mineralogist, 2013, 98(4): 785–810.

[2] HAZEN R M, DOWNS R T, CONRAD P G, et al. Comparative compressibilities of majorite-type garnets [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1994, 21(5): 344–349.

[3] CONRAD P G, ZHA C S, MAO H K, et al. The high-pressure, single-crystal elasticity of pyrope, grossular, and andradite [J]. American Mineralogist, 1999, 84(3): 374–383.

[4] DU W, CLARK S M, WALKER D. Thermo-compression of pyrope-grossular garnet solid solutions: non-linear compositional dependence [J]. American Mineralogist, 2015, 100(1): 215–222.

[5] BLUNDY J, WOOD B. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli [J]. Nature, 1994, 372(6505): 452–454.

[6] SUN C G, LIANG Y. The importance of crystal chemistry on REE partitioning between mantle minerals (garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine) and basaltic melts [J]. Chemical Geology, 2013, 358: 23–36.

[7] GANGULY J, CHENG W J, O'NEILL H S C. Syntheses, volume, and structural changes of garnets in the pyrope-grossular join: implications for stability and mixing properties [J]. American Mineralogist, 1993, 78(5/6): 583–593.

[8] GEIGER C A. Silicate garnet: a micro to macroscopic (re)view [J]. American Mineralogist, 2008, 93(2/3): 360–372.

[9] GEIGER C A, FEENSTRA A. Molar volumes of mixing of almandine-pyrope and almandine-spessartine garnets and the crystal chemistry and thermodynamic-mixing properties of the aluminosilicate garnets [J]. American Mineralogist, 1997, 82(5/6): 571–581.

[10] NEWTON R C, CHARLU T V, KLEPPA O J. Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(3): 369–377.

[11] UNGARETTI L, LEONA M, MERLI M, et al. Non-ideal solid-solution in garnet: crystal-structure evidence and modelling [J]. European Journal of Mineralogy, 1995, 7(6): 1299–1312.

[12] BOFFA BALLARAN T, CARPENTER M A, GEIGER C A, et al. Local structural heterogeneity in garnet solid solutions [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1999, 26(7): 554–569.

[13] DU W, HAN B F, CLARK S M, et al. Raman spectroscopic study of synthetic pyrope-grossular garnets: structural implications [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2018, 45(2): 197–209.

[14] KOLESOV B A, GEIGER C A. Raman spectra of silicate garnets [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1998, 25(2): 142–151.

[15] MCALOON B P, HOFMEISTER A M. Single-crystal IR spectroscopy of grossular-andradite garnets [J]. American Mineralogist, 1995, 80(11/12): 1145–1156.

[16] HOFMEISTER A M, FAGAN T J, CAMPBELL K M, et al. Single-crystal IR spectroscopy of pyrope-almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca [J]. American Mineralogist, 1996, 81(3/4): 418–428.

[17] HOFMEISTER A M, CHOPELAS A. Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1991, 17(6): 503–526.

[18] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751–767.

[19] BOFFA BALLARAN T, WOODLAND A B. Local structure of ferric iron-bearing garnets deduced by IR-spectroscopy [J]. Chemical Geology, 2006, 225(3/4): 360–372.

[20] WANG Y C, SUN Q, DUAN D F, et al. The study of crystal structure on grossular-andradite solid solution [J]. Minerals, 2019, 9(11): 691.

[21] LIU X, CHEN J L, TANG J J, et al. A large volume cubic press with a pressure-generating capability up to about 10 GPa [J]. High Pressure Research, 2012, 32(2): 239–254.

[22] GILLET P, FIQUET G, MALEZIEUX J M, et al. High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets: pyrope, grossular and andradite [J]. European Journal of Mineralogy, 1992, 4(4): 651–664.

[23] MOORE R K, WHITE W B, LONG T V. Vibrational spectra of the common silicates: I. the garnets [J]. American Mineralogist, 1971, 56(1/2): 54–71.

[24] PASCALE F, CATTI M, DAMIN A, et al. Vibration frequencies of $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ andradite: an *ab initio* study with the CRYSTAL code [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(39): 18522–18527.

[25] PASCALE F, ZICOVICH-WILSON C M, ORLANDO R, et al. Vibration frequencies of $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ pyrope. an *ab initio* study with the CRYSTAL code [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(13): 6446–6152.

[26] BORN L, ZEMANN J. Abstandsberechnungen und gitterenergetische Berechnungenan Granaten [J]. Beiträgezur Mineralogie und Petrographie, 1964, 10(1): 2–23.

[27] WOODLAND A B, ROSS II C R. A crystallographic and mössbauer spectroscopy study of $Fe_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$-$Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_3O_{12}$, (Almandine-"Skiagite") and $Ca_3Fe_3^{2+}Si_3O_{12}$-$Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_3O_{12}$ (Andradite-"Skiagite") garnet solid solutions [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1994, 21(3): 117–132.

[28] ZIMAN J M. Models of disorder: the theoretical physics of homogeneously disordered systems [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1979.

[29] DE LA PIERRE M, NOEL Y, MUSTAPHA S, et al. The infrared vibrational spectrum of andradite-grossular solid solutions: a quantum mechanical simulation [J]. American Mineralogist, 2013, 98(5/6): 966–976.

[30] DEMPSEY M J. Evidence for structural changes in garnet caused by calcium substitution [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1980, 71(3): 281–282.

[31] FEI X H, ZHANG Z C, CHENG Z G, et al. Factors controlling the crystal morphology and chemistry of garnet in skarn deposits: a case study from the Cuihongshan polymetallic deposit, Lesser Xing'an Range, NE China [J]. American Mineralogist, 2019, 104(10): 1455–1468.

[32] GASPAR M, KNAACK C, MEINERT L D, et al. REE in skarn systems: a LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(1): 185–205.

[33] XU J, CIOBANU C L, COOK N J, et al. Skarn formation and trace elements in garnet and associated minerals from Zhibula copper deposit, Gangdese Belt, southern Tibet [J]. Lithos, 2016, 262: 213–231.

[34] BECKER U, POLLOK K. Molecular simulations of interfacial and thermodynamic mixing properties of grossular-andradite garnets [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2002, 29(1): 52–64.

Raman Scattering of Grossular-Andradite Solid Solution

WANG Yichuan[1,2]

（1. *School of Earth and Space Sciences*, *Peking University*, *Beijing* 100871, *China*;
2. *Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution*, *MOE*, *Peking University*, *Beijing* 100871, *China*）

Abstract: The effects of Al^{3+}-Fe^{3+} substitution on 10 synthesized garnet samples along the grossular-andradite binary were investigated using Raman spectroscopy. Twenty and nineteen peaks were observed in non-polarized Raman spectra for grossular and andradite end-members, respectively. The frequencies of most peaks were changed almost linearly with the composition. Two-mode behavior was not observed in this study. Differing from previous reports on other garnet solid solutions, the medium frequency modes, which are assigned to internal bending vibrations, have the largest average rate of change with the composition, which may be related to structural connectivity and coupled vibrations. Due to the reduction of symmetry, extra peaks appear in the Raman spectra of garnets with intermediate compositions. Peak broadening in intermediate compositions was also observed, which is related to disordering and distortion. One-parameter Margules equation was used to describe the full width at half maximum of peaks, and a relationship with enthalpy of mixing was proposed.

Keywords: grossular-andradite; Raman spectroscopy; bending vibration; extra peak; enthalpy of mixing