

# 晶場穩定能對橄欖石彈性性質的效應

林忠成<sup>1</sup> 陳建志<sup>2</sup>

1. 中央研究院地球科學研究所
2. 中央大學地球物理研究所

## 摘要

本研究利用布里安散射法(Brillouin scattering)量測錳、鐵、鈷三種純橄欖石的彈性性質。結合目前的數據與已知各橄欖石之恆溫與絕熱彈性模數，得知橄欖石的體積及剪力模數除與其莫耳體積有正的關係外，也隨晶場穩定能絕對值之增加而變大；若此相對關係在地函溫度壓力條件下不變，則地函中 S 波經過含有  $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  等固溶離子的多晶鎂橄欖岩時，將比經過純鎂橄欖岩時快，P 波則有相反的結果。

## 前言

橄欖石為上地函的主要礦物相，故其固溶成分與彈性性質的關係將左右震波波速與相關地球物理數據的解釋。除組成、晶體結構、溫度與壓力外，另一可能影響晶體彈性性質的因素為晶場穩定化效應(crystal field stabilization)，此效應之強弱決定於陽離子配位多面體的晶場穩定能(crystal field stabilization energy, CFSE)，目前已發現多個 CFSE 影響化合物理化性質的例子。在晶體之壓縮效應上，CFSE 大的陽離子多面體可能較不易壓縮(Burns, 1987)，推測上這個能量效應會反映在晶體的壓縮行為，亦即若不考慮離子半徑之差異，則同結構的過渡金屬化合物晶體的體積模數( $K_0$ )應隨 CFSE 之增加而變大。

目前已有數篇文獻涉及 CFSE 對同結構晶體之彈性性質的效應，但其結論並不一致。Zhang and Reeder (1999) 假設常溫常壓體積模數之壓力導數( $K'_0$ )為 4，從其高壓繞射數據得知：除  $CdCO_3$  與鹼土金屬碳酸鹽外，方解石型(calcite-type)過渡金屬碳酸鹽之常溫常壓體積模數( $K_{0T}$ )與晶胞體積(cell volume,  $V_{cell}$ )呈線性關係，顯示 CFSE 與此等碳酸鹽之  $K_{0T}$  無關。類似的線性關係也在  $Mn_2SiO_4$ 、 $Fe_2SiO_4$  與  $Co_2SiO_4$  橄欖石發現(Zhang, 1998)，此也暗示 CFSE 對矽酸鹽橄欖石之  $K_{0T}$  無貢獻，但該研究並未包括  $Ni_2SiO_4$ ，故此結果是否可應用於鎳橄欖石仍待證明，且 Zhang 之鐵橄欖石的  $K_{0T}$  也比文獻值高 3~11 GPa (e.g., Andrault et al., 1995)，因之其結論仍待確認。另一方面，Ohnishi and Mizutani (1978) 指出：NaCl 結構之兩價過渡金屬氧化物( $FeO$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ )的  $K_{0T}$  與常壓莫耳體積( $V_0$ )的對數值有線性關係，故實際之  $K_{0T}$ - $V_0$  關係應非線性，此也可從  $MnO$  稍偏離  $K_{0T}$ - $\log V_0$  直線得知，因此我們不能忽略 CFSE 的可能貢獻。非線性  $K_{0T}$  與莫耳體積關係也同樣在第二列過渡金屬發現(Louail et al., 2004)，因此對矽酸鹽橄欖石而言，CFSE 可能非如 Zhang 等人所看到之與晶體彈性無關，故本研究藉布里安散射法量測合成的純錳、鐵及鈷橄欖石在常溫下之彈性，並輔以文獻數據以釐清 CFSE 與矽酸鹽橄欖石彈性性質之關係。

## 研究方法

為避免固溶雜質干擾彈性性質的測量，本研究以合成樣品替代天然礦物俾使

雜質的效應降到最低，並以拉曼光譜及 X-光繞射鑑定各橄欖石並求其密度。布里安散射實驗用之多晶試片經研磨、拋光兩面後平行度偏差在  $2^\circ$  內，試片厚度分別為  $15\sim 30\ \mu\text{m}$ 。以  $\text{Ar}^+$  雷射的  $514.5\ \text{nm}$  波長綠光為激發光源，採用  $45^\circ/45^\circ$  對稱排列選收集單一品粒之散射信號，最後結合各晶粒的聲速數據，求出所有九個彈性常數( $C_{ij}$ )與 Voigt-Reuss-Hill (VRH)聚晶彈性模數(aggregate elastic moduli,  $K_{\text{VRH}}$  (體積模數) 及  $G_{\text{VRH}}$  (剪力模數)，詳細方法描述參見 Chen et al. (2001)。

## 結果與討論

圖一(a)與(b)為結合目前數據與文獻中所有以單晶布里安散射與超音波實驗所得橄欖石之常溫常壓彈性模數數據，相對於莫耳體積作圖以觀察 CFSE 的可能效應；為比較起見，圖中也包含文獻中的恆溫體積模數範圍與平均值。從圖一(a)可看到絕熱體積模數( $K_S$ , 即  $K_{\text{VRH}}$ )均大於恆溫模數( $K_{0T}$ )，如以  $K_{\text{VRH}}$  平均值為準，則各橄欖石的  $K_T$  平均值比  $K_S$  分別小  $0.7\%$  (鎂橄欖石)、 $1.0\%$  (鐵橄欖石)、 $1.7\%$  (錳橄欖石)及  $2.8\%$  (鈷橄欖石)，據此從已知的體積熱膨脹係數(Fei, 1995)，得  $25^\circ\text{C}$  下之 Grüneisen 參數( $\gamma_{\text{th}}$ )為： $0.83$  (鎂橄欖石)、 $1.52$  (鐵橄欖石)、 $2.52$  (錳橄欖石)。

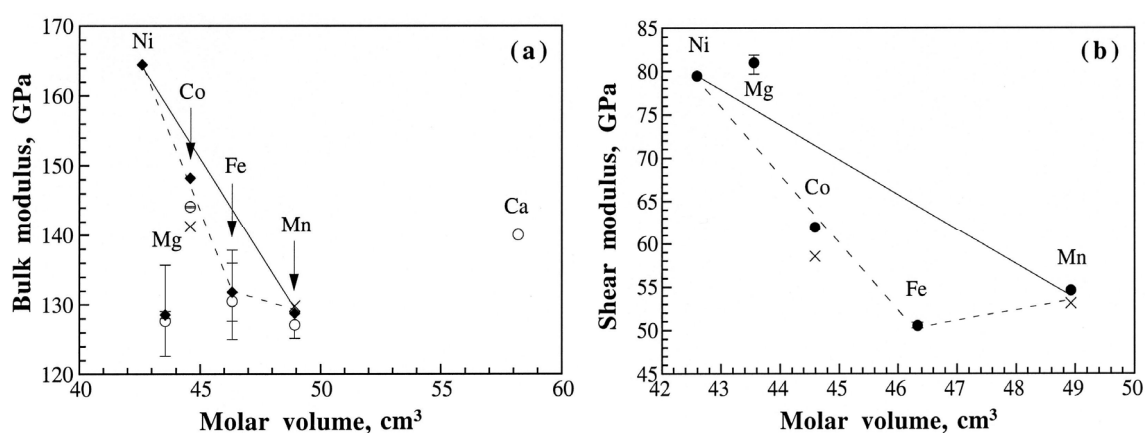
圖一(a)顯示：除了鎂與鈣橄欖石外，表面上過渡金屬橄欖石之體積模數隨莫耳體積減小而非線性升高。錳橄欖石與鎂橄欖石有相近的體積模數，鈣橄欖石的恆溫體積模數( $K_{0T}$ )屬反常高，此值乃基於很小的壓力範圍( $0\text{-}2\ \text{GPa}$ ) (Remy et al., 1997)，可能有較大誤差，因此有待未來進一步證實之。在此圖中鐵、鈷、鎳三橄欖石的體積模數隨莫耳體積近似線性變化，然而欲看 CFSE 是否有影響也應考慮錳橄欖石，除密度變化外，若體積模數隨 CFSE 絕對值增加而升高，則鐵、鈷橄欖石的體積模數應位於錳、鎳橄欖石體積模數的連線以下，此正是圖一(a)的情況。Zhang and Reeder (1999)之研究指出，第三列過渡金屬之方解石型碳酸鹽的體積模數隨晶胞體積( $V_{\text{cell}}$ )增加而線性增大，故 CFSE 與此等碳酸鹽的體積模數無關；若過渡金屬橄欖石的體積模數也與  $V_{\text{cell}}$  有線性關係，則我們可說目前的非線性關係表示 CFSE 確實使矽酸鹽橄欖石之體積模數升高。Zhang (1998)根據高壓 X-光繞射所得  $K_{0T}$  判定 CFSE 亦與過渡金屬橄欖石的  $K_{0T}$  無關，然而其數據僅有錳、鐵、鈷三橄欖石，且其鐵橄欖石的  $K_{0T}$  又比同方法所得之  $K_{0T}$  平均值高很多(即圖一(a)第二個 error bar 上限)，也比超音波法所得  $K_{\text{VRH}}$  平均值大得多，而  $K_{\text{VRH}}$  平均值與  $K_{0T}$  接近，故我們認為鐵橄欖石真正的  $K_{0T}$  值應與圖一之平均值相近。換言之，雖然文獻裏鐵橄欖石的彈性測值差異頗大，圖一(a)的結果應是可靠的，因此當鎂橄欖石中含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  時，其體積模數將增加，加入  $\text{Mn}^{2+}$  則幾乎不變。Chung (1971)報告的  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  固溶系列的  $K_{0T}$  隨鐵含量增加而下降，但 Sumino (1979)對同系列固溶體的  $K_{\text{VRH}}$  值估計與 Chung (1971)的關係相反，於此我們認為 Chung (1971)的結果不可靠，因其鐵橄欖石  $K_{0T}$  測值偏低( $122\ \text{GPa}$ ，低於圖一(a) error bar 下限)。

如同體積模數，我們也發現過渡金屬橄欖石的剪力模數與莫耳體積也呈非線性關係(圖一(b))，故 CFSE 之存在亦使矽酸鹽橄欖石的剪力模數升高。比較圖一(a)與(b)，我們可發現所有過渡金屬橄欖石的剪力模數均比鎂橄欖石低，而除錳橄欖石差異不明顯外，所有過渡金屬橄欖石的體積模數均比鎂橄欖石高，因此當過渡金屬  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  溶入鎂橄欖石後將使鎂橄欖石的剪力模數降低。如果在地函條件下此相對關係不變，則當地函的多晶鎂橄欖岩含有  $\text{Mn}^{2+}$ 、

Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>等固溶離子時，經過此橄欖岩的震波之 P 波波速會增加而 S 波波速會下降。

## 參考書目

- Andraut D., M.A. Bouhifd, J.P. Itié, and P. Rochet, 1995: Compression and amorphization of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivines: an X-ray diffraction study up to 70 GPa, *Phys. Chem. Minerals* **22**, 99-107.
- Burns R.G., 1987: Polyhedral bulk moduli from high-pressure crystal field spectra. in *High-Pressure Research in Mineral Physics* (eds. M. H. Manghni and Y. Syono), pp. 361-369. Terra Scientific, Tokyo.
- Chen C.-C., C.C. Lin, L.G. Liu, S.V. Sinogeikin, and J.D. Bass, 2001: Elasticity of single-crystal calcite and rhodochrosite by Brillouin spectroscopy, *Amer. Mineral.* **86**, 1525-1529.
- Chung D.H., 1971: Elasticity and equation of state of olivines in the Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> system, *Geophys. J. R. astr. Soc.* **25**, 511-538.
- Fei Y., 1995: Thermal expansion. in *Mineral Physics & crystallography – A handbook of Physical Constants* (ed. T. J. Ahrens), pp29-44. Am. Geophys. Union, Washington DC, USA.
- Louail L., D. Maouche, A. Roumili, and F.A. Sahraoui, 2004: Calculation of elastic constants of 4d transition metals, *Mater. Lett.* **58**, 2975-2978.
- Ohnishi S. and H. Mizutani, 1978: Crystal field effect on bulk moduli of transition metal oxides, *J. Geophys. Res.* **83B**, 1852-1856.
- Remy C. and D. Andraut, 1997: High-temperature, high-pressure X-ray investigation of dicalcium silicate, *J. Amer. Ceram. Soc.* **80**, 851-860.
- Sumino Y., 1979: The elastic constants of Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, and Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, and the elastic properties of olivine group minerals at high temperature, *J. Phys. Earth* **27**, 209-238.
- Zhang L., 1998: Single crystal hydrostatic compression of (Mg,Mn,Fe,Co)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivines, *Phys. Chem. Minerals* **25**, 308-312.
- Zhang J. and R. Reeder, 1999 Comparative compressibilities of calcite-structure carbonates: Deviations from empirical relations, *Amer. Mineral.* **84**, 861-870.



圖一、矽酸鹽橄欖石之體積模數(a)與剪力模數(b)與莫耳體積之關係。其中實心符號為絕熱聚晶模數  $K_{VRH}$  及  $G_{VRH}$  的平均值，空心符號為恆溫模數  $K_{0T}$  的平均值，×表示本研究數據，error bar 表文獻值範圍。