

# 天然橄榄石单晶的压缩性\*

秦 霏<sup>1</sup>, 王 英<sup>1</sup>, 巫 翔<sup>1</sup>, 秦 善<sup>1</sup>, 李 晖<sup>2</sup>, 李晓东<sup>3</sup>, 杨 科<sup>4</sup>

(1. 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;

2. 北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124;

3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100049;

4. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201024)

**摘要:** 采用金刚石对顶砧高压装置和同步辐射 X 射线衍射技术, 在常温下对两种天然橄榄石单晶(含铁的铁镁橄榄石( $Mg_{1.83}Fe_{0.17}$ ) $SiO_4$  和不含铁的纯镁橄榄石  $Mg_2SiO_4$ )进行了高压结构行为研究。实验结果表明, 两种天然橄榄石单晶在最高压力为 9.9 GPa 的条件下没有发生相变。采用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程描述压力-晶胞体积( $p$ - $V$ )关系, 获得了铁镁橄榄石和纯镁橄榄石在零压下的晶胞体积(0.2929(3)、0.2899(1)  $nm^3$ )和体积模量(140(3)、151(2) GPa)。两种镁橄榄石呈高度各向异性, 轴压缩性表现为:  $b$  轴的压缩率最大,  $c$  轴次之,  $a$  轴的压缩率最小。随着铁组分的加入, 橄榄石的体波速减小, 两种橄榄石的体波速相差 5.2%, 该结果对于研究上地幔的物质构成和弹性波速具有一定的意义。

**关键词:** 橄榄石; 压缩性; 各向异性; 体波速

中图分类号: O521.2 文献标志码: A

doi: 10.11858/gywlxb.2016.01.003

## 1 引言

橄榄石( $Mg, Fe$ ) $_2SiO_4$  作为上地幔最主要的代表性矿物之一, 也是地幔橄榄岩和辉石岩的主要组成矿物, 约占上地幔的 60%~65%<sup>[1]</sup>, 其高压多形为  $\beta$  相(瓦兹利石)和  $\gamma$  相(林伍德石)。一般的橄榄石由镁橄榄石( $Mg_2SiO_4$ )和铁橄榄石( $Fe_2SiO_4$ )两种端元组分以不同的比例组成。橄榄石的高压相变和分解被认为是导致地幔转换带中地震波不连续面形成的直接原因。现有的研究普遍认为: 橄榄石的  $\alpha$  相 $\rightarrow$  $\beta$  相相变导致了 410 km 地震波速间断面的形成,  $\beta$  相 $\rightarrow$  $\gamma$  相相变是 520 km 波速间断面形成的原因<sup>[1-2]</sup>, 而 660 km 处橄榄石的后尖晶石相变(即  $\gamma$  相橄榄石分解成钙钛矿和方镁铁矿)则标志着下地幔的开始<sup>[3]</sup>。因此, 研究橄榄石在高压条件下的结构性质, 有助于了解地幔不连续面的成因, 对于探索整个地幔的物质组成和演化、俯冲板片深源地震等地球深部问题具有重要的意义。

橄榄石属于岛状硅酸盐矿物, 常压下为斜方晶系, 空间群为  $Pbnm$ ; 其结构中有 2 种不同的八面体位置和 3 种不同的 O 原子位置, O 做近似六方最紧密堆积, Mg 和 Fe 填充于八面体空隙中, 每个 O 原子与 3 个八面体阳离子和 1 个四面体阳离子相连接。国内外学者通过实验和理论计算等方法研究发现, 镁铁比例、含水量等因素都会对橄榄石各向异性产生显著的影响<sup>[4-9]</sup>。Suzuki<sup>[10]</sup> 研究了具有不同端元组分的橄榄石的线膨胀系数, 发现纯镁橄榄石的膨胀系数最大, 并且体积热膨胀与晶胞体积呈反比关

\* 收稿日期: 2015-02-01; 修回日期: 2015-04-17

基金项目: 国家自然科学基金(U1232204, 11075175)

作者简介: 秦 霏(1991-), 女, 博士研究生, 主要从事地球高温高压晶体化学研究. E-mail: fei.qin@pku.edu.cn

通讯作者: 巫 翔(1978-), 男, 博士, 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

系。Hazen<sup>[11-12]</sup>研究了镁、铁橄榄石的压缩特性,结果表明:铁橄榄石的体积模量(113 GPa)小于镁橄榄石(132 GPa),更易于压缩。很多学者还对橄榄石在高温高压下的弹性性质进行了研究,讨论并分析了 Fe 和 OH 组分对橄榄石弹性波速的影响。Zha 等人<sup>[8]</sup>利用布里渊散射技术研究了镁橄榄石在 16 GPa 压力范围内的弹性性质,得到了体积模量( $K$ , GPa)和剪切模量( $G$ , GPa)与压力( $p$ , GPa)的关系: $K=128.8(5)+4.2(2)p$ ,  $G=81.6(2)+1.4(1)p$ 。Speziale 等人<sup>[13]</sup>的研究表明,在 12.1 GPa 的压力范围内铁橄榄石的零压体积模量( $K_0$ )和零压剪切模量( $G_0$ )分别为 136.3(2)和 51.2(2) GPa,  $\partial K/\partial p=4.9(1)$ 。Liu 等人<sup>[14]</sup>通过第一性原理计算,研究了不同的镁铁比例对橄榄石弹性波速的影响,发现 Fe 含量的增加会使体积模量增大,使剪切模量减小。Ono 等人<sup>[15]</sup>给出了铁橄榄石到尖晶石相的相变边界,其压力-温度( $p$ - $T$ )关系为  $p(\text{GPa})=0.5+0.0034T(\text{K})$ 。

尽管前人对橄榄石的各向异性和弹性性质进行了诸多探讨,但是对于具有不同含铁量的橄榄石的压缩性仍存在一些争议。为此,本工作拟采用两种天然的含铁和不含铁的铁镁橄榄石,结合金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell, DAC)装置和同步辐射 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)技术,对两种铁镁橄榄石单晶在高压下的压缩性、各向异性进行对比研究,进一步探讨不同的橄榄石铁组分对弹性波速的影响。

## 2 样品与实验

实验所用样品为天然的宝石级单晶橄榄石,其中黄绿色样品产自河北省张家口市大麻坪汉诺坝,无色样品的产地不详。利用 JXA-8100 型电子探针显微分析仪,测得两种样品的化学式分别为  $(\text{Mg}_{1.83}\text{Fe}_{0.17})\text{SiO}_4$  和  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , 即铁镁橄榄石和纯镁橄榄石。Mo 靶的单晶 X 射线衍射数据表明:两种样品的空间群均为  $Pbmm$ ; 铁镁橄榄石样品的晶胞参数  $a=0.47956(2)$  nm,  $b=1.0178(1)$  nm,  $c=0.60369(5)$  nm, 纯镁橄榄石样品的晶胞参数  $a=0.47382(6)$  nm,  $b=1.0218(2)$  nm,  $c=0.59817(6)$  nm。采用 3M 公司生产的金刚石薄膜砂纸,对两种单晶样品进行双面抛光,直至厚度约为 15  $\mu\text{m}$ 。选取尺寸约为 40  $\mu\text{m}\times 50 \mu\text{m}\times 15 \mu\text{m}$  的样品作为压缩实验的测试对象。

高压装置采用 Symmetry 型 DAC,砧面直径为 300  $\mu\text{m}$ ;封垫材料为 T301 不锈钢和 Re,封垫厚度分别为 200 和 250  $\mu\text{m}$ ,预压后封垫厚度约为 40  $\mu\text{m}$ ;样品腔的直径约为 150  $\mu\text{m}$ 。将预处理好的单晶样品与压标物质 Au 箔片<sup>[16]</sup>一起放入样品腔中,传压介质采用体积比为 4:1 的甲醇-乙醇混合溶液。铁镁橄榄石单晶的原位高压 X 射线衍射实验在北京同步辐射装置(BSRF)高压站(4W2 束线)完成, X 射线的波长为 0.06199 nm,聚焦光斑尺寸为 30  $\mu\text{m}\times 40 \mu\text{m}$ ,每条谱的采谱时间约为 300 s。纯镁橄榄石单晶的原位高压 X 射线衍射实验在上海同步辐射装置(SSRF)高压站(15U 束线)完成, X 射线的波长为 0.06199 nm,聚焦光斑尺寸为 4  $\mu\text{m}\times 3 \mu\text{m}$ ,每条谱的采谱时间为 15 s。两组实验的最高实验压力为 9.9 GPa。在测试过程中,为了得到更多的单晶衍射点,连续旋转 DAC,使 DAC 与入射 X 射线的夹角在 15°~20°区间内连续变化。采用 GSE\_ADA/RSV 软件提取单晶衍射图谱中各衍射点对应的面网间距<sup>[17]</sup>,进行晶面指标化,最后通过 UnitCell 软件拟合得到样品的晶胞参数<sup>[18]</sup>。橄榄石样品的  $p$ - $V$  关系通过二阶 Birch-Murnaghan 状态方程(Equation of State, EOS)进行描述<sup>[19]</sup>

$$p(V) = \frac{3}{2}K_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (1)$$

式中: $p$  为压力,  $V$  为晶胞体积,  $V_0$  和  $K_0$  分别为零压下的晶胞体积和体积模量。

## 3 实验结果分析和讨论

在本实验所测得的每张衍射图谱中至少可观测到 25 个单晶衍射点,除了来自金刚石压砧的衍射点外,其他所有的衍射点都可以用橄榄石晶体结构模型进行指标化。图 1 为纯镁橄榄石和铁镁橄榄石的单晶衍射图谱。随着压力增加至 9.9 GPa,两种样品的单晶图谱中均没有出现新的衍射点,且衍射点未出现拉伸、形变、劈裂等现象,说明在此静水压力范围内两种铁镁橄榄石的结构保持稳定,没有发生相变。在数据处理过程中,最少使用了 12 个单晶衍射点进行晶胞参数拟合。例如:对于铁镁橄榄石,选取了

(112)、(113)、(132)、(133)、(134)、(123)、(232)、(024)、(240)、(111)、(121)和(122)面网指数进行晶胞参数拟合(见表 1)。两种橄榄石单晶的晶胞体积随压力变化的关系如图 2 所示,可见,随着压力的增加,晶胞体积逐渐被压缩。采用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程对两种镁橄榄石单晶的实验结果进行  $p$ - $V$  状态方程拟合,得到两种单晶样品的状态方程参数:对于铁镁橄榄石, $V_0=0.2929(3) \text{ nm}^3$ , $K_0=140(3) \text{ GPa}$ ;对于纯镁橄榄石, $V_0=0.2899(1) \text{ nm}^3$ , $K_0=151(2) \text{ GPa}$ 。

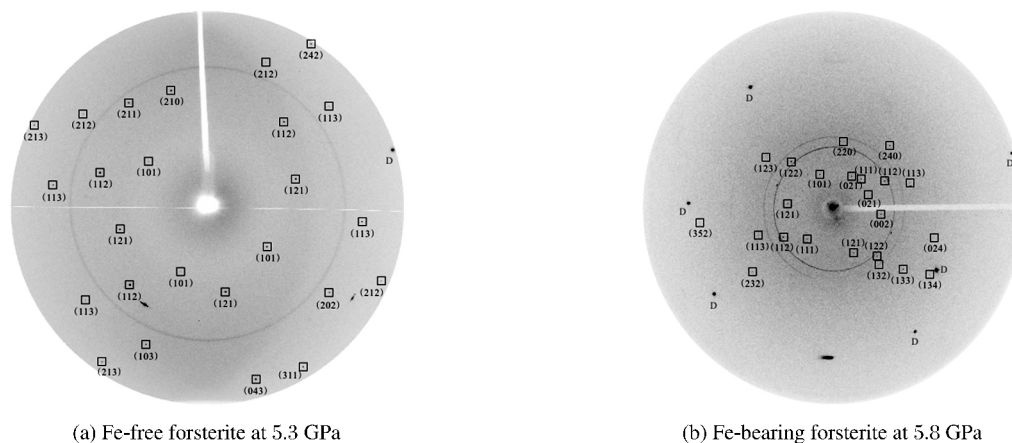


图 1 纯镁橄榄石和铁镁橄榄石单晶的 XRD 谱(方框所示为实验所得的单晶衍射点,数字表示对应的指标化结果;“D”表示金刚石的衍射点,衍射环为压标 Au 的衍射环)

Fig. 1 Single-crystal XRD patterns of Fe-free forsterite and Fe-bearing forsterite (Squares show single-crystal diffraction peaks and figures indicate indexed results. 'D' represents diamond reflections, while the diffraction rings in the patterns are from Au)

表 1 不同压力下铁镁橄榄石和纯镁橄榄石的晶胞参数

Table 1 Unit-cell parameters of Fe-bearing and Fe-free forsterite at various pressures

Material	$p/(\text{GPa})$	$a/(\text{nm})$	$b/(\text{nm})$	$c/(\text{nm})$	$V/(\text{nm}^3)$
Fe-free forsterite	0.000 1	0.473 82(6)	1.021 8(2)	0.598 17(5)	0.289 61(6)
	0.5	0.472 83(4)	1.023 6(1)	0.597 43(4)	0.289 17(3)
	1.2	0.472 79(4)	1.020 6(2)	0.596 37(4)	0.287 76(6)
	2.9	0.471 24(4)	1.016 8(2)	0.594 38(4)	0.284 81(6)
	4.0	0.470 15(4)	1.014 9(2)	0.592 75(4)	0.282 84(6)
	5.3	0.469 26(4)	1.012 6(2)	0.591 06(4)	0.280 60(6)
	6.2	0.468 72(4)	1.008 9(2)	0.589 68(4)	0.278 85(6)
	7.0	0.468 10(4)	1.008 5(2)	0.588 39(4)	0.277 77(6)
	7.7	0.467 61(4)	1.007 7(2)	0.587 46(4)	0.276 67(6)
	8.7	0.466 77(4)	1.004 3(2)	0.586 92(4)	0.275 14(6)
	9.9	0.466 09(4)	1.001 3(2)	0.585 64(4)	0.272 40(5)
Fe-bearing forsterite	0.000 1	0.478 32(2)	1.015 0(1)	0.602 01(5)	0.292 30(4)
	2.6	0.478 47(7)	1.011 4(1)	0.595 14(3)	0.288 01(3)
	4.1	0.478 40(7)	1.007 0(2)	0.592 84(2)	0.285 61(3)
	4.8	0.476 82(7)	1.005 8(2)	0.591 65(3)	0.283 76(3)
	5.8	0.475 38(8)	1.004 7(2)	0.590 22(2)	0.282 00(3)
	7.0	0.474 13(8)	1.002 3(2)	0.588 76(3)	0.279 79(4)
	7.6	0.474 07(8)	1.000 0(2)	0.588 05(3)	0.278 80(3)
	8.4	0.473 06(8)	0.999 6(2)	0.586 87(2)	0.277 53(3)
	9.1	0.471 99(9)	0.998 4(3)	0.586 30(2)	0.276 28(4)
	9.7	0.471 22(8)	0.998 2(3)	0.585 53(4)	0.275 42(3)

图 3 显示了两种橄榄石单晶的晶格常数 ( $a$ 、 $b$ 、 $c$ ) 随压力 ( $p$ ) 变化的关系。通过对实测晶轴大小 ( $d$ ) 进行线性拟合, 得到轴压缩率  $K_d$ , 其拟合公式为

$$d = d_0 + K_d p \quad (2)$$

式中:  $d_0$  为零压下的晶轴大小。从图 3 可以清楚地看到, 随着压力的增加, 两种镁橄榄石样品的各个轴长均基本呈线性减小。由此可以得到: 对于铁镁橄榄石,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴的轴压缩率分别为  $(-1.077$ 、 $-1.848$ 、 $-1.338) \times 10^{-21}$  m/Pa; 对于纯镁橄榄石,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴的轴压缩率分别为  $(-0.749$ 、 $-2.248$ 、 $-1.296) \times 10^{-21}$  m/Pa。两种镁橄榄石存在相同的压缩规律:  $b$  轴的压缩率最大,  $c$  轴次之,  $a$  轴的压缩率最小, 即  $a$  轴最难压缩。

本研究获得的两种天然镁橄榄石的零压体积模量  $K_0$  为 140 GPa (铁镁橄榄石) 和 151 GPa (纯镁橄榄石)。零压体积模量  $K_0$  的实测值不仅与实验细节和方案 (样品成分、单晶/粉晶、压力标定、传压介质、表征方法等) 相关, 还与状态方程的拟合过程有关, 即  $K_0$  与  $K'_0$  ( $K'_0 = -(\partial K/\partial p)|_{p=0}$ ) 呈负相关性。为了更合理地比较  $K_0$ , 采用统一的处理模式, 即在固定  $K'_0 = 4$  的条件下, 对前人报道的  $p$ - $V$  数据进行重新拟合, 获得  $K_0$  值, 结果列于表 2, 其中  $p_{\max}$  为最高压力。从表 2 可以看出, 本研究得到的零压体积模量略高于前人报道的研究结果。其主要原因可能是实验所采用的压标物质不同: 本实验采用内标法, 通过 Au 的状态方程确定压力; Downs<sup>[20]</sup> 和 Andraut<sup>[21]</sup> 等人通过测定红宝的荧光峰来定压; 而 Nestola 等人<sup>[4,22]</sup> 则采用石英来定压。此外, 在传压介质的使用上也不尽相同: 本实验采用体积比为 4 : 1 的甲醇-乙醇混合溶液, Nestola 等人<sup>[4,22]</sup> 采用体积比为 16 : 3 : 1 的甲醇-乙醇-水混合溶液, 而 Andraut 等人<sup>[21]</sup> 则未使用传压介质。在理论计算方面, Liu 等人<sup>[14]</sup> 通过第一性原理计算得到 Fe 组分的增加会使镁橄榄石体积模量增大的结论, 但是他们没有考虑 Fe 的 3d 电子的强关联作用, 理论计算时未加入 On-Site Coulomb 作用能 ( $U$ ), 计算结构模型中也没有考虑 Fe/Mg 有序占位等问题, 这些因素都会对最终结果产生一定的影响。橄榄石的晶体结构表现为: 孤立的  $[\text{SiO}_4]$  四面体由金属阳离子  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  连接起来。结构中, O 原子做近似六方最紧密堆积, Mg 和 Fe 填充 1/2 的八面体空隙, Si 填充 1/8 的四面体空隙。对比两种橄榄石的压缩性不难发现, 随着含 Fe 量的增加, 镁橄榄石的体积模量出现减小趋势。由于 Fe 原子的半径大于 Mg 原子, 并且 Fe—O 键长大于 Mg—O 键长, 在镁橄榄石八面体位置上 Fe 对 Mg 的置换, 使得铁镁橄榄石更容易压缩, 因此其弹性模量要小于纯镁橄榄石。在镁橄榄石的结构中,  $[(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_6]$  八面体沿  $c$  轴共棱连接呈锯齿状链, 沿  $b$  轴方向的孔隙度更大些, 所以  $b$  轴的轴压缩率最大。在铁镁橄榄石中, Fe 的存在也使  $b$  轴的轴压缩率增加, 因此  $b$  轴更容易压缩。

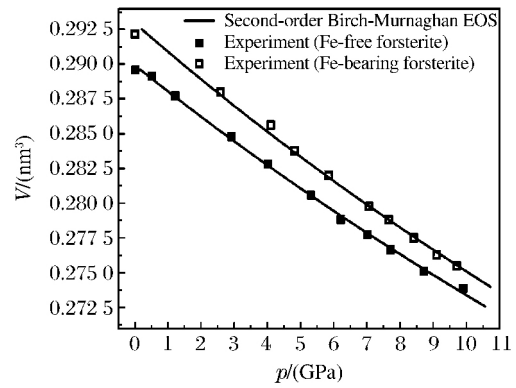


图 2 铁镁橄榄石和纯镁橄榄石在常温下的  $p$ - $V$  关系  
Fig. 2  $p$ - $V$  relationship for Fe-bearing forsterite and Fe-free forsterite at 300 K

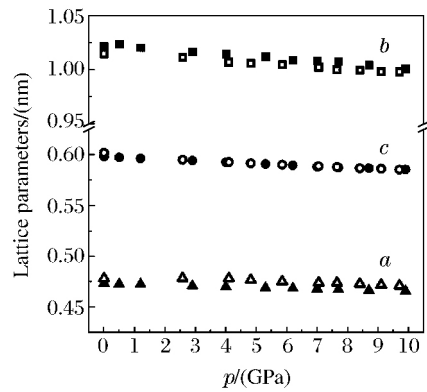


图 3 晶胞参数 ( $a$ 、 $b$  和  $c$ ) 随压力的变化  
Fig. 3 Lattice parameters  $a$ ,  $b$  and  $c$  as a function of pressure

表 2 橄榄石的状态方程参数  
Table 2 Equation of state parameters for olivines

Composition	$V_0/(\text{nm}^3)$	$K_0/(\text{GPa})$	$p_{\text{max}}/(\text{GPa})$	Pressure calibration	Pressure medium	Method	Reference
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	289.9(1)	151(2) <sup>a</sup>	9.9	Au	ME	XRD(SC)	This study
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	289.7(3)	132(6) <sup>a</sup>	5.0	Olivine	—	XRD(SC)	Ref. [11]
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	255	128(8) <sup>a</sup>	41.8	Ruby	—	XRD(PD)	Ref. [21]
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	290.14(9)	125(2) <sup>a</sup>	17.2	Ruby	ME	XRD(SC)	Ref. [20]
$\text{Mg}_{1.84}\text{Fe}_{0.16}\text{SiO}_4$	292.5(1)	128.8(5) <sup>a</sup>	8.0	Quartz	MEW	XRD(SC)	Ref. [22]
$\text{Mg}_{1.83}\text{Fe}_{0.17}\text{SiO}_4$	292.9(3)	140(3) <sup>a</sup>	9.7	Au	ME	XRD(SC)	This study
$\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$	290.4(5)	131(1) <sup>a</sup>	9.7	Ruby	ME	XRD(SC)	Ref. [23]
$\text{Mg}_{1.66}\text{Fe}_{0.34}\text{SiO}_4$	269	134(10) <sup>a</sup>	34	Ruby	—	XRD(PD)	Ref. [21]
$\text{Mg}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{SiO}_4$	294.6(1)	129.4(5) <sup>a</sup>	7.4	Quartz	MEW	XRD(SC)	Ref. [4]
$\text{Mg}_{1.42}\text{Fe}_{0.58}\text{SiO}_4$	296.6(2)	129.4(5) <sup>a</sup>	8.2	Quartz	MEW	XRD(SC)	Ref. [4]
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$		128.8(5) <sup>b</sup>	16.2	Ruby	Ar/He/ME	BS	Ref. [8]
$\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$	292.0(1)	131(2) <sup>c</sup>	32.4	Quartz	ME	BS	Ref. [24]

Note: (1) Superscript letter a represents refitting  $K_0$  with fixed  $K'_0=4$ ;

(2) Superscript letter b represents that  $K_0$  was based on Brillouin scattering, and  $K'_0$  was 4.2(2);

(3) Superscript letter c represents that  $K_0$  was based on Brillouin scattering, and  $K'_0$  was 3.8(2);

(4) ME: 4 : 1 methanol-ethanol mixture; MEW: 16 : 3 : 1 methanol-ethanol-water mixture; SC: single crystal; PD: powder; BS: Brillouin scattering.

根据体积模量  $K$  和对应的密度  $\rho$ , 通过  $v_\phi = (K/\rho)^{1/2}$ , 可以得到样品的体波速  $v_\phi$ , 如图 4 所示。从图 4 可以看出: 镁橄榄石在零压下的体波速随 Fe 含量的增加呈现减小趋势; 纯镁橄榄石样品在零压下的体波速 (6.84 km/s) 大于铁镁橄榄石的体波速 (6.50 km/s), 两者相差约 5.2%。Zha 等人<sup>[24]</sup>的研究结果表明, San Carlos 橄榄石 ( $\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$ ) 在 2.5 GPa 压力下的体波速为 6.42 km/s, 在 8.1 GPa 压力下为 6.87 km/s, 与本研究得到的体波速 6.68 km/s (2.6 GPa) 和 7.02 km/s (8.4 GPa) 相差不多。由此可以得到: 在镁橄榄石中, 随着 Fe 组分的加入, 体积模量和体波速均减小。另外, Andrault 等人<sup>[21]</sup>指出, 橄榄石的弹性模量和弹性波速随着含水量的增加而逐渐减小。由于高压下橄榄石保持着高度的各向异性 (见图 3), 因此在地球深部动力学 (如地幔对流、洋壳深俯冲、地幔柱等) 的作用下, 上地幔的主要矿物橄榄石在特定区域内可能会沿着一定的方向择优排布, 引起地震波的异常行为。本研究的结果显示, 铁镁橄榄石比纯镁橄榄石更容易压缩, 并且伴随着铁组分的加入, 橄榄石的体波速减小。该结论对进一步了解上地幔的物质组成、蠕变机制及其动力学过程有一定的帮助。

## 4 结 论

对两种天然镁橄榄石单晶进行了原位高压同步辐射 X 射线衍射研究, 结果表明: 在实验压力范围内镁橄榄石稳定存在, 未发生相变。采用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程对实验数据进行拟合, 得到了

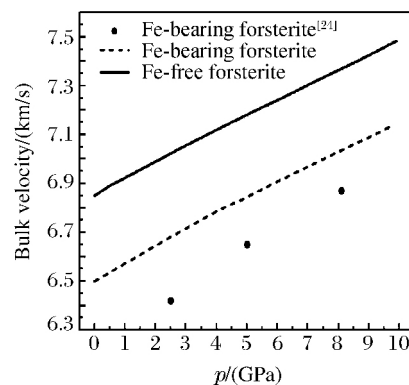


图 4 常温下橄榄石的体波速随压力的变化  
Fig. 4 Bulk velocity as a function of pressure

铁镁橄榄石和纯镁橄榄石在零压下的晶胞体积 ( $0.2929(3)$ 、 $0.2899(1)$  nm<sup>3</sup>) 和体积模量 ( $140(3)$ 、 $151(2)$  GPa)。两种镁橄榄石呈现高度各向异性,并且具有相同的轴压缩性规律,即  $b$  轴的压缩率最大, $c$  轴次之, $a$  轴的压缩率最小,在上地幔可能会沿着一定的方向择优排布。Fe 对 Mg 的替换会减小镁橄榄石的体积模量,对比两种橄榄石的弹性性质发现,Fe 组分的加入使橄榄石的体波速减小,该结果对于研究上地幔的组成及动力学过程具有一定的意义。

## References:

- [1] RINGWOOD A E. Composition and petrology of the Earth's mantle [M]. New York, McGraw-Hill Inc, 1975: 138.
- [2] RINGWOOD A E, MAJOR A. Synthesis of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> spinel solid solutions [J]. Earth Planet Sci Lett, 1966, 1(4): 241-245.
- [3] AGEE C B. Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone [J]. Rev Miner Geochem, 1998, 37(1): 165-203.
- [4] NESTOLA F, PASQUAL D, SMYTH J R, et al. New accurate elastic parameters for the forsterite-fayalite solid solution [J]. Am Mineral, 2011, 96(11/12): 1742-1747.
- [5] ROUQUETTE J, KANTOR I, MCCAMMON C A, et al. High-pressure studies of (Mg<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivine using Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy [J]. Inorg Chem, 2008, 47(7): 2668-2673.
- [6] SMYTH J R, FROST D J, NESTOLA F, et al. Olivine hydration in the deep upper mantle: effects of temperature and silica activity [J]. Geophys Res Lett, 2006, 33: L15301.
- [7] IRIFUNE T, ISSHIKI M. Iron partitioning in a pyrolite mantle and the nature of the 410 km seismic discontinuity [J]. Nature, 1998, 392: 702-705.
- [8] ZHA C S, DUFFY T S, DOWNS R T, et al. Sound velocity and elasticity of single-crystal forsterite to 16 GPa [J]. J Geophys Res, 1996, 101(B8): 17535-17545.
- [9] DUFFY T S, ZHA C S, DOWNS R T, et al. Elasticity of forsterite to 16 GPa and the composition of the upper mantle [J]. Nature, 1995, 378: 170-173.
- [10] SUZUKI I. Thermal expansion of periclase and olivine, and their anharmonic properties [J]. J Phys Earth, 1975, 23(2): 145-159.
- [11] HAZEN R M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite [J]. Am Mineral, 1976, 61: 1280-1293.
- [12] HAZEN R M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of ferromagnesian olivine [J]. Am Mineral, 1977, 62: 286-295.
- [13] SPEZIALE S, DUFFY T S. Single-crystal elasticity of fayalite to 12 GPa [J]. J Geophys Res, 2004, 109: B12202.
- [14] LIU L, DU J G, LIU W, et al. Elastic behavior of (Mg<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivine at high pressure from first-principles simulations [J]. J Phys Chem Solids, 2010, 71(8): 1094-1097.
- [15] ONO S, KIKEGAWA T, HIGO Y. *In situ* observation of a phase transition in Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at high pressure and high temperature [J]. Phys Chem Miner, 2013, 40(10): 811-816.
- [16] FEI Y W, RICOLLEAU A, FRANK M, et al. Toward an internally consistent pressure scale [J]. Proc Natl Acad Sci, 2007, 104(22): 9182-9186.
- [17] DERA P. GSE-ADA data analysis program for monochromatic single crystal diffraction with area detector [M]. Argonne, IL: GeoSoilEnviro CARS, 2007.
- [18] HOLLAND T J B, REDFERN S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics [J]. Mineral Mag, 1997, 61(1): 65-77.
- [19] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. Phys Rev, 1947, 71(11): 809-824.
- [20] DOWNS R T, ZHA C S, DUFFY T S, et al. The equation of state of forsterite to 17.2 GPa and effects of pressure media [J]. Am Mineral, 1996, 81: 51-55.
- [21] ANDRAULT D, BOUHIFD M A, ITIÉ J P, et al. Compression and amorphization of (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivines: an X-ray diffraction study up to 70 GPa [J]. Phys Chem Miner, 1995, 22(2): 99-107.

- [22] NESTOLA F, NIMIS P, ZIBERNA L, et al. First crystal-structure determination of olivine in diamond; composition and implications for provenance in the Earth's mantle [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 305(1/2): 249-255.
- [23] ZHANG L. Single crystal hydrostatic compression of  $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$  olivines [J]. *Phys Chem Miner*, 1998, 25(4): 308-312.
- [24] ZHA C S, DUFFY T S, DOWNS R T, et al. Brillouin scattering and X-ray diffraction of San Carlos olivine; direct pressure determination to 32 GPa [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 159(1/2): 25-33.

## Compressibility of Natural Olivine Single-Crystals

QIN Fei<sup>1</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>, WU Xiang<sup>1</sup>, QIN Shan<sup>1</sup>,  
LI Hui<sup>2</sup>, LI Xiao-Dong<sup>3</sup>, YANG Ke<sup>4</sup>

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

2. *Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;*

3. *Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

4. *Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201024, China)*

**Abstract:** *In situ* X-ray diffraction measurements for natural Fe-bearing and Fe-free  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  forsterite single-crystals ( $(\text{Mg}_{1.83}\text{Fe}_{0.17})\text{SiO}_4$  and  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) were performed with diamond anvil cell high-pressure device and synchrotron radiation X-ray diffraction at room temperature. The experimental results showed that no phase transition of two natural olivine single-crystals was observed within the upper highest pressure of 9.9 GPa. The isothermal relationship of pressure and volume in the two kinds of crystals is well described by the second-order Birch-Murnaghan equation of state with the zero-pressure unit cell volume and zero-pressure bulk modulus of  $0.2929(3)\text{ nm}^3$  and  $140(3)\text{ GPa}$  for Fe-bearing forsterite and  $0.2899(1)\text{ nm}^3$  and  $151(2)\text{ GPa}$  for Fe-free forsterite, respectively. The linear compressibilities along  $a$ ,  $b$  and  $c$  axes ( $k_a$ ,  $k_b$  and  $k_c$ ) are elastically anisotropic in the two kinds of forsterite and the anisotropy can be described as  $k_b > k_c > k_a$ . With the addition of iron into the crystals, the bulk velocity of olivine decreases and the difference between the two kinds of forsterite single-crystals is 5.2%. This result will be significant for the study of the composition of the earth's upper mantle and its elastic wave velocities.

**Key words:** olivine; compressibility; anisotropy; bulk velocity