

# 磷氯铅矿和砷铅矿的原位高压单晶X射线衍射研究

陈 羲<sup>1</sup> 许 寻<sup>1</sup> 秦 霏<sup>2</sup> 刘迎新<sup>1</sup>

1(中国地质大学(北京) 珠宝学院 北京 100083)

2(北京大学 地球与空间科学院 北京 100871)

**摘要** 磷氯铅矿和砷铅矿是具有特征磷灰石结构的类质同象磷酸盐矿物,六方晶系,空间群均为 $P6_3/m$ 。采用同步辐射光源和金刚石对顶砧技术,对两种矿物进行了室温下的原位高压单晶X射线衍射研究,实验最高压力为11.51 GPa。在实验压力范围内,未观察到样品发生相变。随着压力的升高,晶胞体积逐渐被压缩,其中砷铅矿 $a$ 轴和 $c$ 轴的压缩率几乎相等,磷氯铅矿的轴压缩率 $a>c$ 。但其晶胞参数未出现明显变化。利用三阶Birch-Murnaghan状态方程拟合得到,砷铅矿体积模量 $K_0=87.4(37)$  GPa,磷氯铅矿体积模量 $K_0=52.3(17)$  GPa。

**关键词** 磷氯铅矿, 砷铅矿, 同步辐射, 高压, 结构

**中图分类号** TL99

**DOI:** 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.020101

## In-situ high-pressure single crystal X-ray diffraction of natural pyromorphite and mimetite

CHEN Xi<sup>1</sup> XU Xun<sup>1</sup> QIN Fei<sup>2</sup> LIU Yingxin<sup>1</sup>

1(School of Gemmology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

2(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** [Background] Pyromorphite  $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$  and mimetite  $[Pb_5(AsO_4)_3Cl]$  are phosphate minerals with a typical apatite structure  $[A_5(BO_4)_3X]$ , which have many substitutions of both metal cations and anionic complexes. Therefore, it is important to figure out the effect of substitutions of different elements on compressibility by studying their high pressure structures. [Purpose] This study aims to reveal the crystal structure and compressibility of the natural pyromorphite and mimetite under high pressure. [Methods] High pressure single crystal X-ray diffraction experiments on pyromorphite  $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$  and mimetite  $[Pb_5(AsO_4)_3Cl]$  were performed with the pressure up to 11.51 GPa at ambient temperature. Both the in-situ high pressure synchrotron radiation X-ray diffraction and diamond anvil cell were applied to the experimental tests. [Results] No phase transition of pyromorphite and mimetite was observed within the experimental pressure range. The P-V data was fitted by the third-order Birch-Murnaghan Equations of State (BM-EoS), where  $K_0=52.3(17)$  GPa,  $V_0=0.638\ 4(5)$  nm<sup>3</sup>,  $K'_0=8.9(6)$  for pyromorphite and  $K_0=87.4(37)$  GPa,  $V_0=0.673\ 3(7)$  nm<sup>3</sup>,  $K'_0=1.2(6)$  for mimetite. [Conclusion] The substitutions of B in  $BO_4$  tetrahedron have little effects on its cell parameters and bulk modulus, but have great influences on the axial

国家自然科学基金(No.41202027)、中央高校基本科研业务费优秀教师基金(No.2652017090)资助

第一作者: 陈羲, 女, 1995年出生, 2016年毕业于防灾科技学院, 现为硕士研究生, 研究领域为宝石矿物学

通信作者: 刘迎新, E-mail: liuyingxin@cugb.edu.cn

收稿日期: 2018-09-06, 修回日期: 2018-11-16

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.41202027), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.2652017090)

First author: CHEN Xi, female, born in 1995, graduated from Institute of Disaster Prevention Science and Technology in 2016, master student, focusing on gemology

Corresponding author: LIU Yingxin, E-mail: liuyingxin@cugb.edu.cn

Received date: 2018-09-06, revised date: 2018-11-16

compressibility.

**Key words** Pyromorphite, Mimetite, Synchrotron radiation, High pressure, Structure

磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  是最常见的磷灰石结构矿物,是各种岩浆岩中最常见的副矿物之一。其化学式可简化为  $[\text{A}_5(\text{BO}_4)_3\text{X}]$ ,是具有典型的六方环状孔道的化合物,其中A为金属元素离子,可以是Ca、Pb等;  $(\text{BO}_4)$ 为络阴离子团,B可以是P、Si、As、V等;X为Cl、F、OH等附加阴离子。由呈三方柱状的A-O多面体以棱或角顶相连接成不规则链状沿c轴延伸,链与链之间由B-O四面体相连接形成平行于c轴的六方孔道,X等附加阴离子充填于孔道之中<sup>[1-2]</sup>。

目前,国内外对磷灰石的研究较为详细,其中高温高压试验也取得了一些成果。氟磷灰石和羟基磷灰石在1300~1800 K温度下,将压力增至11~13 GPa,氟磷灰石和羟基磷灰石仍然稳定存在<sup>[3]</sup>。该条件相当于地球内部350~400 km的深度,由此也说明了磷灰石在地球深部上地幔仍然可以稳定存在,并且它可以作为稀土元素、大半径亲石元素以及挥发份元素的重要载体进入地球深部<sup>[2-4]</sup>。此后,更多学者对合成的氯磷灰石( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ )、氟磷灰石( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ )以及羟基磷灰石( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )进行室温下的高压实验,他们将实验压力增至52 GPa,利用二阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合得到他们的体积模量,分别是:93.1 GPa、97.9 GPa、97.5 GPa<sup>[5]</sup>。Matsukage等<sup>[6]</sup>将天然磷灰石在室温下加压至7.12 GPa研究其压缩性,得出其体积模量为91.5(38) GPa。另外,刘羽等提出磷灰石结构通道离子对晶胞参数有着决定性影响<sup>[2]</sup>。

磷氯铅矿和砷铅矿属于磷灰石族矿物的类质同象系列,其结构通式为  $\text{Pb}_5(\text{BO}_4)_3\text{Cl}$ ,空间群为  $P6_3/m$ ,当B=P时,为磷氯铅矿;B=As时,为砷铅矿。他们都具有特征的磷灰石结构,其中Pb有两种占位Pb(1)和Pb(2),Pb(1)被6个O(O(1)、O(2)、O(3))包围构成畸变的三方柱(三角形平面旋转错位)沿着c轴以角顶相连成链;Pb(2)位于六方孔道中,与6个O和2个Cl原子相连;B仅有一种占位,被4个O(O(1)、O(2)、O(3))包围构成畸变的四面体,通过O(1)与  $\text{Pb}_2\text{O}_5$  多面体相连形成六方孔道;Cl原子被6个Pb(2)相连,呈8次配位,充填于六方孔道内;每个O原子都与1个B原子和3个Pb原子相连(图1)<sup>[7-8]</sup>。

目前,国内外关于该系列磷灰石结构矿物的高温高压研究报道较少:2009年,Gatta等对钒铅矿进行了室温下原位高压实验,将其加压至7.5 GPa,得出其体积模量<sup>[9]</sup>;2013年,Wei等对中国云南产出的

磷氯铅矿和广东产出的砷铅矿进行了粉晶高压结构研究,研究表明:将磷氯铅矿和砷铅矿的粉末样品加压至14 GPa的过程中,均未发生相变,体积压缩率符合三阶 Birch-Murnaghan 状态方程,拟合计算得出:磷氯铅矿体积模量为  $K_0=44(5)$  GPa、 $V_0=0.636(1)$  nm<sup>3</sup>、 $K'_0=15(3)$ ;砷铅矿体积模量为  $K_0=46(8)$  GPa、 $V_0=0.680(2)$  nm<sup>3</sup>、 $K'_0=15(4)$ <sup>[10]</sup>。同时,他们还对云南产出的钒铅矿再次进行了高压研究,对于此前Gatta等得出的偏高的  $K'_0$ 进行了深入研究对比分析<sup>[11]</sup>。为了分析其B位置原子替代对晶胞参数的影响,本次实验将磷氯铅矿和砷铅矿装入同一个金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell, DAC)装置中,采用同步辐射X射线衍射和DAC技术对磷氯铅矿及砷铅矿单晶进行原位高压研究,最高压力达到11.51 GPa。

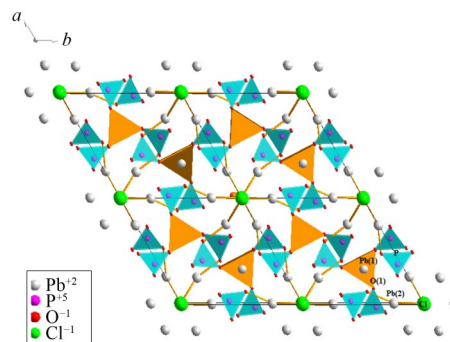


图1 磷氯铅矿垂直c轴的晶体结构投影示意图  
Fig.1 Schematic diagram of pyromorphite's structure vertical to c-axis

## 1 实验样品和测试

实验样品分别是天然黄绿色磷氯铅矿和橙黄色砷铅矿单晶体。X射线荧光光谱分析表明磷氯铅矿含有近40种元素,不同元素之间的相互替代较多,而砷铅矿中仅有12种(表1)。常规X射线衍射分析结果显示二者的晶胞参数分别为: $a=b=0.9981$  nm、 $c=0.7340$  nm; $a=b=1.0219$  nm、 $c=0.7432$  nm;与前人的测试结果基本相同<sup>[12-13]</sup>。采用美国3M公司的金刚石薄膜砂纸对磷氯铅矿和砷铅矿单晶进行两面抛光,获得厚度为15 μm的样品。选取尺寸约为35 μm×52 μm的样品作为测试对象。

DAC作为高压装置,压砧的台面直径约为300 μm,样品腔直径约为160 μm,铱片作为高压密封垫片,预压厚度为40 μm。选取适当尺寸的磷氯铅矿、砷铅矿单晶与6 μm厚的Au薄片一起放入样

品腔,其中Au作为压力内标(图2),用于标定压力值<sup>[14]</sup>,传压介质为甲醇、乙醇混合液(甲醇:乙醇为4:1)。

常温下,原位的高压X射线单晶衍射实验在上海光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) BL15U 线站进行。X射线的波长为

0.061 99 nm,光斑大小为5 μm×5 μm。测量时,为获得更多衍射斑点,连续旋转DAC与入射X射线的夹角为±15°,每张图谱的曝光时间为15 s。实验最高压力11.51 GPa,加压梯度约为0.6 GPa。高压单晶衍射图谱分析采用GSE-ADA/RSV软件和Unit cell 软件<sup>[15-16]</sup>,获得对应压力的晶胞参数。

表1 磷氯铅矿和砷铅矿XRF分析数据  
Table 1 X-ray fluorescence datum of pyromorphite and mimetite

| 磷氯铅矿 Pyromorphite              |                  |               |                  |                                 |                  |               |                  | 砷铅矿 Mimetite                   |                  |               |                  |
|--------------------------------|------------------|---------------|------------------|---------------------------------|------------------|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------|------------------|
| 氧化物<br>Compound                | 质量<br>百分比<br>/ % | 元素<br>Element | 质量<br>百分比<br>/ % | 氧化物<br>Compound                 | 质量<br>百分比<br>/ % | 元素<br>Element | 质量<br>百分比<br>/ % | 氧化物<br>Compound                | 质量<br>百分比<br>/ % | 元素<br>Element | 质量<br>百分比<br>/ % |
| PbO                            | 78.73            | Pb            | 73.09            | SrO                             | 0.014 1          | Sr            | 0.011 9          | PbO                            | 74.2             | Pb            | 68.876 0         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 8.89             | Px            | 3.88             | Br                              | 0.011 7          | Br            | 0.011 7          | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.3             | As            | 16.136 0         |
| SiO <sub>2</sub>               | 5.46             | Si            | 2.55             | Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.010 2          | Yb            | 0.009            | Cl                             | 2.13             | Cl            | 2.129 9          |
| Cl                             | 1.68             | Cl            | 1.68             | MoO <sub>3</sub>                | 0.017 6          | Mo            | 0.011 7          | CaO                            | 0.524            | Ca            | 0.374 3          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.20             | Al            | 0.636            | Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.015            | Am            | 0.014            | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.516            | P             | 0.255 2          |
| OsO <sub>4</sub>               | 0.469            | Os            | 0.315            | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.014 4          | Dy            | 0.012 5          | SiO <sub>2</sub>               | 0.209            | Si            | 0.097 5          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.365            | Fe            | 0.255            | SnO <sub>2</sub>                | 0.009 4          | Sn            | 0.074            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.102            | Al            | 0.053 4          |
| CaO                            | 0.326            | Ca            | 0.233            | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> | 0.007 1          | Pr            | 0.005 9          | F                              | 0.074 6          | F             | 0.074 8          |
| MgO                            | 0.314            | Mg            | 0.189            | ZrO <sub>2</sub>                | 0.007            | Zr            | 0.005            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.071 5          | Fe            | 0.050 0          |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.277            | Na            | 0.205            | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.006 4          | In            | 0.005 3          | ReO <sub>2</sub>               | 0.024 3          | Re            | 0.020 7          |
| K <sub>2</sub> O               | 0.104            | K             | 0.086 3          | NiO                             | 0.005            | Ni            | 0.003 9          | NiO                            | 0.018 5          | Ni            | 0.014 5          |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.085            | As            | 0.065            | ZnO                             | 0.004 9          | Zn            | 0.003 9          | Na <sub>2</sub> O              | 0.007            | Na            | 0.005 2          |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.072            | La            | 0.061            | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.003 7          | Ta            | 0.003            |                                |                  |               |                  |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 0.069 1          | U             | 0.058 6          | GeO <sub>2</sub>                | 0.002 7          | Ge            | 0.001 9          |                                |                  |               |                  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.063 0          | Ti            | 0.037 9          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.002 5          | Cr            | 0.001 7          |                                |                  |               |                  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.053 4          | Bi            | 0.047 9          | BaO                             | 0.002            | Ba            | 0.002            |                                |                  |               |                  |
| HgO                            | 0.039 3          | Hg            | 0.036 4          | I                               | 0.001 4          | I             | 0.001 4          |                                |                  |               |                  |
| HfO <sub>2</sub>               | 0.027 1          | Hf            | 0.023            | SeO <sub>2</sub>                | 0.000 1          | Se            | 0.000 1          |                                |                  |               |                  |
| Rb <sub>2</sub> O              | 0.023 1          | Rb            | 0.021 1          |                                 |                  |               |                  |                                |                  |               |                  |
| 合计 Total                       | 98.247           |               | 83.470 2         |                                 | 0.135 2          |               | 0.178 9          | 合计 Total                       | 99.176 9         |               | 88.087 5         |

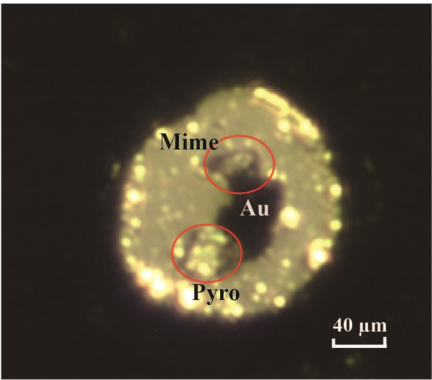


图2 样品腔内部照片(Au为压标,Mime代表砷铅矿,Pyro代表磷氯铅矿)  
Fig.2 Microphotographs of samples in diamond anvil cell (DAC) (Au is pressure calibration gold, Mime and Pyro are abbreviation of mimetite and pyromorphite, respectively)

## 2 结果与讨论

对两个单晶样品的X射线衍射图谱中的衍射点放大观察可知,实验压力范围内磷氯铅矿和砷铅矿的X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)斑点没有发生变形、拉伸等现象,始终为高质量的圆点图案(图3)。对比 1.93 GPa 和 11.51 GPa 时单晶样品的XRD

图谱,发现所有衍射点随压力增加的分布特征基本不变,说明在此压力区间内磷氯铅矿和砷铅矿始终保持原来的结构没有发生相变。因此,利用 Unitcell 软件分别拟合得到两个磷灰石结构矿物单晶样品的晶胞参数(表2)。压力的标定通过 Au 的(200)和(111)衍射峰对应  $d$  值与压力的关系,通过 PDIndexer 软件拟合得到。

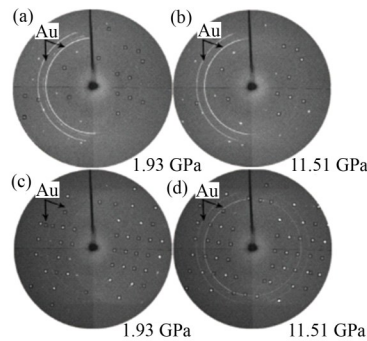


图3 磷氯铅矿(a,b)和砷铅矿(c,d)不同压力下的单晶X射线衍射图谱  
(方框内的圆点对应的是样品的衍射点,白色圆环为Au的衍射峰)

Fig.3 Single-crystal X-ray diffraction patterns of pyromorphite (a,b) and mimetite (c,d) collected at 1.93 GPa and 11.51 GPa (the spots in the square are the sample's diffraction points, the white circles are Au's diffraction rings)

表2 磷氯铅矿和砷铅矿在不同压力下的晶胞参数  
Table 2 Cell parameters of pyromorphite and mimetite as a function of pressure

| 压力<br>Pressure / GPa | 磷氯铅矿 Pyromorphite |            |                       | 砷铅矿 Mimetite |            |                       |
|----------------------|-------------------|------------|-----------------------|--------------|------------|-----------------------|
|                      | $a$ / nm          | $c$ / nm   | $V$ / nm <sup>3</sup> | $a$ / nm     | $c$ / nm   | $V$ / nm <sup>3</sup> |
| 0.000 1              | 0.998 1(3)        | 0.734 0(4) | 0.638 4(3)            | 1.023 9(2)   | 0.743 2(2) | 0.672 1(2)            |
| 1.93(4)              | 0.990 3(1)        | 0.728 5(3) | 0.618 7(2)            | 1.017 5(1)   | 0.737 6(1) | 0.661 4(1)            |
| 2.19(5)              | 0.989 0(1)        | 0.726 0(3) | 0.615 1(1)            | 1.016 4(1)   | 0.737 0(1) | 0.659 3(1)            |
| 2.95(6)              | 0.985 7(1)        | 0.724 0(3) | 0.609 2(2)            | 1.012 6(1)   | 0.735 0(2) | 0.652 7(2)            |
| 3.79(1)              | 0.981 3(1)        | 0.722 8(3) | 0.602 9(2)            | 1.009 2(1)   | 0.731 8(2) | 0.645 4(1)            |
| 4.19(3)              | 0.980 4(1)        | 0.721 3(3) | 0.600 9(2)            | 1.007 4(1)   | 0.730 8(1) | 0.642 2(2)            |
| 4.94(4)              | 0.977 9(1)        | 0.719 9(3) | 0.595 6(2)            | 1.004 3(1)   | 0.728 6(2) | 0.636 4(2)            |
| 5.47(6)              | 0.976 6(1)        | 0.716 7(3) | 0.592 1(2)            | 1.001 7(1)   | 0.727 5(1) | 0.632 1(3)            |
| 6.24(8)              | 0.973 6(2)        | 0.714 8(3) | 0.587 0(2)            | 0.998 9(2)   | 0.725 7(1) | 0.627 0(2)            |
| 6.85(2)              | 0.971 6(1)        | 0.714 0(3) | 0.583 8(2)            | 0.997 0(1)   | 0.724 6(1) | 0.623 8(2)            |
| 7.68(6)              | 0.968 8(1)        | 0.712 4(3) | 0.579 1(2)            | 0.994 1(1)   | 0.722 7(1) | 0.618 6(1)            |
| 8.18(7)              | 0.967 3(1)        | 0.711 5(3) | 0.576 5(2)            | 0.992 5(2)   | 0.721 2(2) | 0.615 3(2)            |
| 8.85(8)              | 0.965 2(1)        | 0.710 4(3) | 0.573 2(1)            | 0.991 4(2)   | 0.719 3(1) | 0.612 2(2)            |
| 9.39(8)              | 0.963 2(1)        | 0.709 8(3) | 0.570 3(2)            | 0.988 0(1)   | 0.718 4(1) | 0.608 4(3)            |
| 9.90(8)              | 0.962 0(1)        | 0.708 6(2) | 0.567 3(1)            | 0.987 1(1)   | 0.715 2(2) | 0.603 5(1)            |
| 10.74(15)            | 0.960 7(1)        | 0.707 4(3) | 0.565 9(2)            | 0.984 9(3)   | 0.713 5(1) | 0.600 0(3)            |
| 11.51(12)            | 0.958 5(2)        | 0.707 0(2) | 0.563 1(1)            | 0.983 5(2)   | 0.713 0(1) | 0.597 2(2)            |

从图4可以看出,随着压力的增加,磷氯铅矿和砷铅矿的 $a$ 轴和 $c$ 轴均被压缩。为比较 $a$ 轴与 $c$ 轴的压缩率,采用 Eosfit5.2 软件,将 $a^3$ 与 $c^3$ 替代三阶 Birch-Murnaghan 状态方程中的 $V$ 对 $10^{-4}$ ~11.51 GPa 压力范围内磷氯铅矿和砷铅矿的 $a^3$ 与 $c^3$ 的与压力的关系进行拟合,分别求出其 $a$ 轴与 $c$ 轴的线性模量。

磷 氯 铅 矿 :  $M_a=72.4$  (14) GPa、 $M_a'=4$ 、 $M_c=78.9$  (32) GPa、 $M_c'=4$ ; 砷 铅 矿 :  $M_a=68.7$  (15) GPa、 $M_a'=4$ 、 $M_c=69.9$  (18) GPa、 $M_c'=4$ 。轴线性模量 $M$ 与其压缩率 $\beta$ 的关系为: $\beta=1/3M$ 。故磷氯铅矿轴压缩率为: $\beta_a=4.60 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ 、 $\beta_c=4.22 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ; 砷铅矿: $\beta_a=4.85 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ 、 $\beta_c=4.77 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ 。

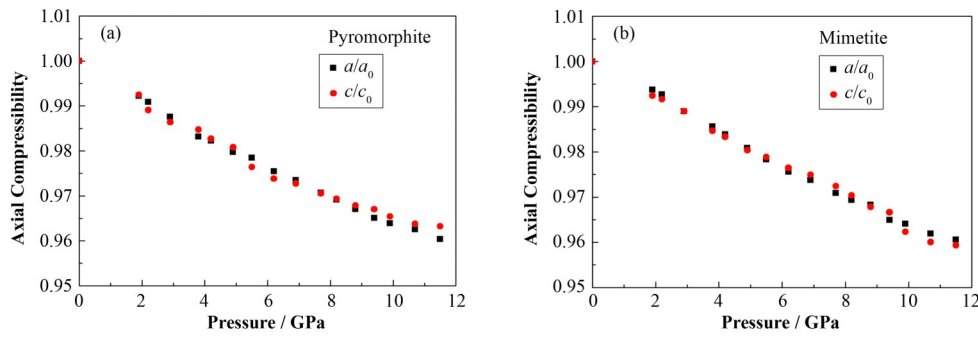


图4 磷氯铅矿<sup>(a)</sup>和砷铅矿<sup>(b)</sup>的轴压缩性与压力的关系  
Fig.4 Axial compressibility of pyromorphite (a) and mimetite (b) as a function of pressure

磷氯铅矿、砷铅矿和钒铅矿同为磷灰石的类质同象矿物,此三者的区别仅在于 $\text{BO}_4$ 四面体中B位置的元素不同。这三种矿物的晶胞参数随着 $\text{P}^{5+}$  (0.017 0 nm)、 $\text{As}^{5+}$  (0.033 5 nm)、 $\text{V}^{5+}$  (0.035 5 nm)离子半径而逐渐增大。其中 $a$ 值随着离子半径增大而与其呈近乎线性增长,磷氯铅矿 $a$ 值最小,砷铅矿次之,钒铅矿最大;而 $c$ 值的线性变化则不明显,在三者中,砷铅矿 $c$ 值最大,磷氯铅矿与钒铅矿 $c$ 值相近;砷铅矿以及钒铅矿的单胞体积 $V$ 几乎相等,磷氯铅矿单胞体积 $V$ 最小<sup>[8]</sup>。在 $\text{BO}_4$ 四面体中B-O(1)和B-O(2)是平行于[001]呈镜面对称分布,B-O(3)则与(001)面呈 $55^\circ$ 角分布<sup>[7]</sup>。经研究发现: $a$ 值变化的主要原因是 $\text{BO}_4$ 四面体中B位置离子替换导致的B-O(1)和B-O(2)键长的变化<sup>[12]</sup>, $c$ 值的变化则是由于B-O(3)键长的变化以及六方孔道中的离子变化引起的<sup>[17]</sup>。由于磷氯铅矿-砷铅矿-钒铅矿系列矿物中坐标 $a$ 值均大于 $c$ 值,即沿 $a$ 轴的孔隙距离比 $c$ 轴方向的孔隙距离大。因此,随着压力的增加, $a$ 轴更易被压缩, $c$ 轴的抗压性略高于 $a$ 轴。但由于砷铅矿 $c$ 值较磷氯铅矿及钒铅矿异常增大,故砷铅矿 $c$ 轴空隙增大,抗压性减小,其压缩率更接近 $a$ 轴压缩率,实验测得其压缩率比值为 $\beta_a:\beta_c=1.02:1$ ,该结论与前人结果基本一致<sup>[10]</sup>;磷氯铅矿 $a$ 轴压缩率略大于 $c$ 轴,实验测得其压缩率比为 $\beta_a:\beta_c=1.09:1$ ,略小于前人结果 $\beta_a:\beta_c=1.28:1$ 。该差异的出现可能是由于此次实验磷氯铅矿样品不纯,X射线荧光光谱学(X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRFS)测试分析表明:实验磷氯铅矿样品中存在大量 $\text{SiO}_4$ 四面体和少量的 $\text{AsO}_4$ 替代 $\text{PO}_4$ 四面体,如表1中显示。这一现象导致 $a$ 轴的抗压性有所增加。

从图5可以看出,在 $10^{-4}\sim 11.51$  GPa压力范围

内,磷氯铅矿与砷铅矿的晶胞体积随着压力的增加而逐渐减小,无明显的分区。通过Eosfit5.2软件利用三阶Birch-Murnaghan状态方程进行了拟合,得到磷氯铅矿的体积模量 $K_0=52.3(17)$  GPa,  $V_0=0.638 4(5)$  nm<sup>3</sup>,  $K_0'=8.9(6)$ ,砷铅矿的体积模量: $K_0=87.4(37)$  GPa,  $V_0=0.673 3(7)$  nm<sup>3</sup>,  $K_0'=1.2(6)$ 。拟合得出的数据误差较大,通过分析欧拉应变( $f_E=0.5[(V/V_0)^{2/3}-1]$ )与压力( $F_E=P/[3f_E(2f_{E=1})^{5/2}]$ )的线性关系可以再次验证拟合结果的合理性,如图6所示。该图中的斜率的正负分别代表着 $K_0'>4$ ,  $K_0'<4$ ,其中图6(a)为磷氯铅矿的 $f$ - $F$ 图,可明显看出上升趋势,具有正斜率,因此通过三阶状态方程所得的 $K_0'=8.9>4$ ,符合 $f$ - $F$ 分析;同理,图6(b)中斜率缓缓下降,具有负斜率,因此砷铅矿的 $K_0'=1.2<4$ 。若将 $K_0'$ 固定为4,求得磷氯铅矿 $K_0=67.7(17)$  GPa,  $K_0'=4$ ;砷铅矿 $K_0=74.9(19)$  GPa,  $K_0'=4$ 。将本次实验计算所得数据与前人研究结果对比,列于表3中。本次实验结果与前人所得数据较为接近。通过表3数据可以发现,磷氯铅矿-砷铅矿-钒铅矿系列矿物的体积模量并未随着其离子半径而增大,而是在误差允许范围内非常接近。这说明磷灰石族矿物 $\text{Pb}_5(\text{BO}_4)_3\text{Cl}$ 中B位置的离子替代对其体积模量的影响较小。在磷灰石结构矿物中 $\text{BO}_4$ 为相对刚性的四面体结构,不管B位置原子如何变化均会保持其多面体结构,在压力下能保持相对稳定,即B位置的替换对矿物的体积模量影响非常小,而其体积的变化则是由于矿物阴阳离子多面体结构、化学键长、节点间距等内部结构的压缩而产生<sup>[18]</sup>。

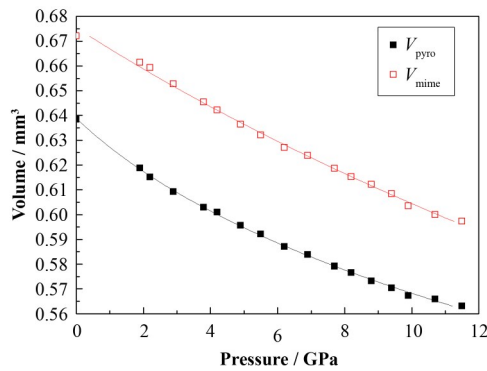


图5 磷氯铅矿和砷铅矿的单元体积与压力的关系(图中实心方框为磷氯铅矿,空心方框为砷铅矿)

Fig.5 Unit-cell volume of pyromorphite and mimetite as a function of pressure (the filled squares are pyromorphite's volume, the unfilled squares represent mimetite's volume)

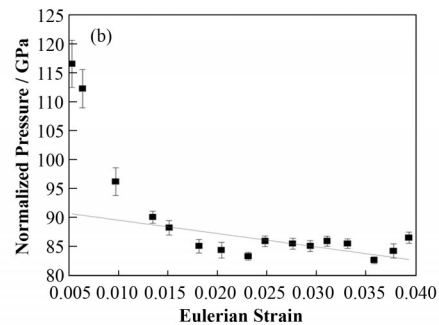
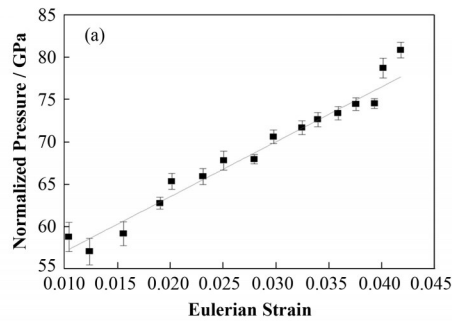


图6 磷氯铅矿(a)和砷铅矿(b)的欧拉应变与压力的关系

Fig.6 Eulerian strain-normalized pressure ( $f$ - $F$ ) plot of the data based on the Birch-Murnaghan equation of state for pyromorphite (a) and mimetite (b)

表3 磷氯铅矿、砷铅矿、钒铅矿的体积模量  
Table 3 The bulk modulus of pyromorphite, mimetite and vanadinite

| 矿物<br>Mineral                          | 体积模量<br>$K_0$ / GPa | 体积模量导数<br>$K_0'$ | 压力范围<br>Pressure range / GPa | 实验方法<br>Methods   | 数据来源<br>Data sources     |
|----------------------------------------|---------------------|------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|
| $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  | 52.3(17)            | 8.9(6)           | 0~11.51                      | 单晶 Single crystal | 本实验 This experiment      |
|                                        | 67.7(17)            | 4(fixed)         | 0~11.51                      | 单晶 Single crystal | 本实验 This experiment      |
|                                        | 44(6)               | 15(3)            | 0~14.1                       | 粉晶 Powder         | Wei <i>et al.</i> 2013   |
|                                        | 78(4)               | 4(fixed)         | 0~14.1                       | 粉晶 Powder         | Wei <i>et al.</i> 2013   |
| $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ | 87.4(39)            | 1.2(6)           | 0~11.51                      | 单晶 Single crystal | 本实验 This experiment      |
|                                        | 74.9(19)            | 4(fixed)         | 0~11.51                      | 单晶 Single crystal | 本实验 This experiment      |
|                                        | 46(8)               | 15(4)            | 0~14.1                       | 粉晶 Powder         | Wei <i>et al.</i> 2013   |
|                                        | 83(5)               | 4(fixed)         | 0~14.1                       | 粉晶 Powder         | Wei <i>et al.</i> 2013   |
| $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  | 41(5)               | 12.5(2.5)        | 0~7.7                        | 粉晶 Powder         | Gatta <i>et al.</i> 2009 |
|                                        | 57(1)               | 4(fixed)         | 0~7.7                        | 粉晶 Powder         | Gatta <i>et al.</i> 2009 |
|                                        | 55(1)               | 6.1(5)           | 0~8.74                       | 粉晶 Powder         | Fan <i>et al.</i> 2013   |
|                                        | 63(1)               | 4(fixed)         | 0~8.74                       | 粉晶 Powder         | Fan <i>et al.</i> 2013   |

### 3 结语

用DAC高压装置和同步辐射光源,对天然磷氯铅矿及砷铅矿进行室温下原位高压单晶X射线衍射实验,实验结果表明:在实验压力范围内( $10^{-4}$ ~11.51 GPa),磷氯铅矿和砷铅矿始终保持空间群为 $P6_3/m$ ,没有发生结构相变。但随着压力的增加,晶胞参数有规律的逐步缩小,体积压缩率符合三阶Birch-Murnaghan状态方程,拟合获得体积模量磷氯铅矿 $K_0=52.3(17)$  GPa, $K_0'=8.9(6)$ ;砷铅矿 $K_0=87.4(37)$  GPa, $K_0'=1.2(6)$ 。在实验压力范围内,磷氯铅矿 $a$ 轴压缩率略大于 $c$ 轴,砷铅矿 $a$ 轴和 $c$ 轴压缩率趋于一致。由于磷氯铅矿样品中出现了大量P-Si以及少量的Pb-Ca/Al等的类质同象替代,故 $a$ 轴的压缩性略小于正常状态下的磷氯铅矿,但其晶胞参数未出现明显变化。

## 参考文献

- 刘羽, 彭明生. 磷灰石结构替换的研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2004, **22**(4): 413–415. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6524.2003.z1.021.  
LIU Yu, PENG Mingsheng. Advances in researches on structural substitution of apatite[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2004, **22**(4): 413–415. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6524.2003.z1.021.
- 刘羽, 胥焕岩. 磷灰石结构通道离子对晶胞参数的影响[J]. 矿物岩石, 2004, **21**(1): 1–4. DOI: 10.3969/j.issn.1001-6872.2001.01.001.  
LIU Yu, XU Huanyan. The effects of structural channel ions of apatite on their lattice parameters[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2004, **21**(1): 1–4. DOI: 10.3969/j.issn.1001-6872.2001.01.001.
- Murayama J K, Nakai S, Kato M, *et al.* A dense polymorph of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ : a high pressure phase of apatite decomposition and its geochemical significance[J]. Physics of the Earth & Planetary Interiors, 1986, **44**(4): 293–303. DOI: 10.1016/0031-9201(86)90057-9.
- Beswick A E, Carmichael I S E. Constraints on mantle source compositions imposed by phosphorus and the rare-earth elements[J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 1978, **67**(3): 317 – 330. DOI: 10.1007 / BF00381459.
- Brunet F, Allan D R, Redfern S A T, *et al.* Compressibility and thermal expansivity of synthetic apatites,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  with  $\text{X}=\text{OH}$ , F and Cl[J]. European Journal of Mineralogy, 1999, **11**(6): 1023–1035.
- Matsukage K N, Ono S, Kawamoto T, *et al.* The compressibility of a natural apatite[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2012, **31**(9): 580 – 584. DOI: 10.1007/s00269-004-0415-x.
- Hiroki O. Relationships among channel topology and atomic displacements in the structures of  $\text{Pb}_3(\text{BO}_4)_3\text{Cl}$  with  $\text{B}=\text{P}$  (pyromorphite), V (vanadinite), and As (mimetite) [J]. American Mineralogist, 2013, **98**(8–9): 1573–1579. DOI: 10.2138/am.2013.4417.
- Antao S M, Dhaliwal I. Lead apatites: structural variations among  $\text{Pb}_3(\text{BO}_4)_3\text{Cl}$  with  $\text{B}=\text{P}$  (pyromorphite), As (mimetite) and V (vanadinite) [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2018, **25**(1): 214 – 221. DOI: 10.1107/S1600577517014217.
- Gatta G D, Lee Y, Kao C C. Elastic behavior of vanadinite,  $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ , a microporous non-zeolitic mineral[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2008, **36**(6): 311–317. DOI: 10.1007/s00269-008-0279-6.
- Wei S Y, Ma M N, Fan D W, *et al.* Compressibility of mimetite and pyromorphite at high pressure[J]. High Pressure Research, 2013, **33**(1): 27 – 34. DOI: 10.1080 / 08957959.2013.765003.
- Fan D W, Ma M N, Wei S Y, *et al.* In-situ synchrotron powder X-ray diffraction study of vanadinite at room temperature and high pressure[J]. High Temperatures - High Pressures, 2013, **42**(5): 441–449.
- Dai Y, Hughes J M. Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite[J]. Canadian Mineralogist, 1989, **27**(7): 189–192.
- Hashimoto H, Matsumoto T. Structure refinements of two natural pyromorphites,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , and crystal chemistry of chlorapatite group,  $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ [J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 1998, **213**(11): 585–590. DOI: 10.1524/zkri.1998.213.11.585.
- 郑海飞, 孙樯, 赵金, 等. 金刚石压腔高温高压实验的压力标定方法及其现状[J]. 高压物理学报, 2004, **18**(1): 78 – 82. DOI: 10.3969/j.issn.1000-5773.2004.01.014.  
ZHENG Haifei, SUN Qiang, ZHAO Jin, *et al.* Comment on the gauge for the experiments at high temperature and high pressure with DAC[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, **18**(1): 78 – 82. DOI: 10.3969/j.issn.1000-5773.2004.01.014.
- Dera P, Zhuravlev K, Prakapenka V, *et al.* High pressure single-crystal micro X-ray diffraction analysis with GSE\_ADA / RSV software[J]. High Pressure Research, 2013, **33**(3): 466 – 484. DOI: 10.1080 / 08957959.2013.806504.
- Holland T, Sat R. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics[J]. Mineralogical Magazine, 1997, **61**(404): 65 – 77. DOI: 10.1180/minmag.1997.061.404.07.
- Flis J, Borkiewicz O, Bajda T, *et al.* Synchrotron-based X-ray diffraction of the lead apatite series  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ - $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2010, **17**(2): 207–214. DOI: 10.1107/S0909049509048705.
- Liu X, Shieh S R, Fleet M E, *et al.* High-pressure study on lead fluorapatite[J]. American Mineralogist, 2008, **93**(10): 1581–1584. DOI: 10.2138/am.2008.2816.