

霞石 NaAlSiO₄ 的压缩性及其机理研究

牛菁菁¹ 巫翔^{1*} 秦善¹ 翟双猛² 杨科³

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. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002; 3. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201204

摘要: NaAlSiO₄ 高压相 CF 相的结构和性质近年来被广为关注, 然而对其低压相霞石的高压行为研究并不深入。为进一步认识碱金属在 CF 相中的赋存状态, 采用金刚石压腔和同步辐射 X 射线衍射, 开展了霞石 NaAlSiO₄ (P6₃, Z=8) 常温、20 GPa 时的压缩性质研究。结果显示, 在实验压力范围内, 霞石没有发生结构相变, 其三阶等温状态方程参数为: $V_0 = 0.715(2) \text{ nm}^3$, $K_0 = 53(3) \text{ GPa}$, $K' = 4.1(3)$, a 和 c 轴的压缩系数 $K_a = 3.8(1) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$, $K_c = 2.42(6) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$ 。通过第一性原理计算模拟, 印证了实验压缩性的结果, 揭示了霞石的压缩机制, 即 SiO₄ 和 AlO₄ 四面体呈刚性行为, 这些四面体之间的扭转导致结构中伪正交空隙通道的畸变。

关键词: 霞石 NaAlSiO₄; 压缩性; 金刚石压腔; X 射线衍射; 第一性原理计算

中图分类号: P578.972 文章编号: 1007-2802(2017)05-0850-05 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.05.014

Investigation on the Compressibility of Nepheline NaAlSiO₄ and Its Mechanism

NIU Jing-jing¹, WU Xiang^{1*}, QIN Shan¹, ZHAI Shuang-meng², YANG Ke³

1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Shanghai Institute of Applied Physics Chinese Academy of Sciences, Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai 201204, China

Abstract: CF phase (NaAlSiO₄)'s structure and physical properties has attracted a wide attention, however, the high pressure behavior of nepheline is quite unclear. For further understanding on the occurrence of the alkali metal in CF phase, investigation on the compressibility of nepheline NaAlSiO₄ (P6₃, Z=8) at room temperature with pressure up to 20 GPa has been carried out by using diamond anvil cell and synchrotron X-ray diffraction. No phase transition of nepheline occurs in present experimental conditions, and its parameters of isothermal equation of state are $V_0 = 0.715(2) \text{ nm}^3$, $K_0 = 53(3) \text{ GPa}$, $K' = 4.1(3)$. The compressional coefficients are $3.8(1) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$ for the a axis and $2.42(6) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$ for the c axis, respectively. The results from first-principle calculations not only underpin the experimental observations, but also reveal the compressional mechanism of nepheline, i.e. the rigid behavior of SiO₄ and AlO₄ tetrahedron, and their tilting resulting in the distortion of pseudo-orthogonal channel along the c -axis direction.

Key words: nepheline NaAlSiO₄; compressibility; diamond anvil cell; synchrotron radiation XRD; first principle calculation

霞石是一种架状铝硅酸盐矿物, 广泛产于贫硅富钠的碱性火成岩或伟晶岩中, 如响岩、正霞正长岩、霞石辉长岩等, 是最重要的似长石矿物之一。自然界中的霞石多为由钠质霞石 (NaAlSiO₄) 和钾质霞石 (KAlSiO₄) 组成的固体体系。霞石属六方晶

系, 空间群 P6₃ 和 Z=8, 其结构类似 β-磷石英, 其中半数的 Si 被 Al 有序替代。在霞石结构中 SiO₄ 和 AlO₄ 四面体共角顶连接形成平行于 (0001) 的六元环, 并形成两类平行于 c 轴的通道: 一类是近乎规则的六元环状通道, 空间较大, 填充较大的阳离子,

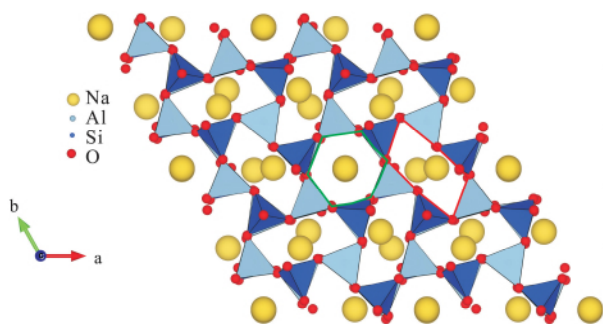
收稿日期: 2015-09-23 收到 2017-07-07 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1232204, 41473056)

第一作者简介: 牛菁菁 (1990-), 男, 博士研究生, 研究方向: 实验地球化学. E-mail: sessnjj@pku.edu.cn.

* 通讯作者简介: 巫翔 (1978-), 男, 研究员, 研究方向: 实验地球化学及矿物物理研究. E-mail: xiang.wu@pku.edu.cn.

如 K^+ , Ca^{2+} 以及额外的 Na^+ ; 另一类为 1×2 四面体宽度伪正交通道, 通常由 Na^+ 占据。在垂直(0001)方向上六元环被其他四面体共角顶连接, 构成三维的骨架结构(图1)。



中心处绿色标示为规则六元环状通道, 红色标示为伪正交通道

图1 霞石结构沿着c轴方向投影图

Fig.1 The projection along the c axis of the structure of nepheline

作为霞石的端元组分, $NaAlSiO_4$ 在 18~23 GPa 和 1000~1500°C 条件下转变为 $CaFe_2O_4$ 结构相 ($Pnma$, $Z=4$), 称为 CF 相 (Liu, 1977; 翟双猛等, 2005)。对洋中脊玄武岩 (MORB) 组分样品的高温高压实验研究发现, 在下地幔温压条件下 CF 可以稳定存在 (Irifune and Ringwood, 1993; Kesson *et al.*, 1994)。对含碱金属元素的 MORB 和石榴子石相转变研究也证实, CF 相是俯冲带在下地幔中碱金属的宿主相 (Miyajima *et al.*, 2001; Guignot and Andrault, 2004)。最近, 在来自巴西金伯利岩的 6 颗金刚石内, 发现了一系列与下地幔条件下 MORB 矿物成分一致的包裹体, 其中含有与 CF 相化学组成一致的物相 (Walter *et al.*, 2011)。因此, 高压矿物物理的实验研究及岩石学证据, 表明 CF 相是 MORB 在下地幔中主要的富铝相之一, 是碱金属的可能赋存相 (Hirose *et al.*, 1999; Funamori *et al.*, 2000; Ono *et al.*, 2001)。 $NaAlSiO_4$ 在下地幔温压条件下的结构稳定性和物性有广泛研究, 如 Ricolleau 等 (2010), 而对于 $NaAlSiO_4$ 的低压相霞石, 则偏重于与石英等其他矿物的相平衡及其在高温高压条件下的热力学性质的研究, 如 Akaogi 等 (2002), 其压缩性和压缩机制的研究并不深入。本文结合原位同步辐射 X 射线衍射与第一性原理计算, 开展霞石 $NaAlSiO_4$ 的弹性性质及其压缩机制的研究, 以完善 $NaAlSiO_4$ 从地壳到下地幔的物理化学性质。

1 实验与理论计算方法

研究样品为高温烧结而成的霞石 $NaAlSiO_4$, 空

间群为 $P6_3$, 晶胞参数: $a = 0.99608(5) \text{ nm}$, $c = 0.83330(1) \text{ nm}$, 详细描述参见翟双猛等 (2005)。高压装置为对称型的金刚石压腔, 压砧面直径 300 μm 。垫片材料为金属铼片, 厚度 250 μm , 经预压至 40 μm 后利用激光打孔制备样品腔直径为 150 μm 。样品与压标物质 (约 6 μm 厚的 Au 薄片, Alfa Aesar 99.9%) (Fei *et al.*, 2007) 一同放入样品腔中, 硅油作为传压介质。压力标定的误差约 0.1 GPa。原位的高压 X 射线衍射实验在上海光源 (SSRF) 的微聚焦站 (BL15U) 完成。X 射线波长 0.06199 nm, 聚焦光斑半高宽为 3 $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$, X 射线衍射图谱采集通过 Mar SX-165 CCD 探测器 (其仪器参数通过 CeO_2 进行标定), 每张衍射图谱采集时间为 20 s。二维衍射图谱先采用 Fit2D 软件转化为一维衍射图谱, 而后利用 GSAS (Larsen and Von Dreele, 1994; Toby, 2001) 软件进行 Le Bail 法全谱拟合, 获得晶胞参数。晶胞体积 V 与压力 p 的关系利用三阶等温 Birch-Murnaghan (Birch, 1947) 状态方程进行描述:

$$p(V) = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中: V_0 为常压下的晶胞体积, K_0 为体弹模量, K' 为体弹模量对压力的导数。

基于第一性原理的理论计算是利用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP (Kresse and Furthmüller, 1996) 软件包完成的。其中交换关联势分别采用了局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA)。平面波展开的截断能为 500 eV, 电子自洽循环的收敛判据设置为 10^{-4} eV, Monkhorst-pack 法对布里渊区积分, 倒空间网格划分为 $2 \times 2 \times 2$ 。在固定每一个晶胞体积的条件下, 优化晶胞形状与原子坐标, 获得所对应的最小基态总能量, 利用三阶 Birch-Murnaghan E-V 状态方程 (Birch, 1947) 描述:

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16}V_0K_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^{\frac{2}{3}} K' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (2)$$

式中: V_0 、 K_0 、 K' 与三阶 p - V 状态方程相同, E_0 为系统基态的最小能量。

2 结果与讨论

图 2 为选取的不同压力下霞石 $NaAlSiO_4$ 的衍

射图谱。由图可见,随着压力的升高,样品各衍射峰均向高角度方向有不同程度的移动,即 d 值随压力增大而减小,但并没有发现旧峰的消失与新峰的生成。因此,霞石 NaAlSi₃O₈ 在压力达到 20 GPa 时仍保持 $P6_3$ 空间群。随着压力升高,样品峰发生宽化,峰强也逐渐降低。如在低压 1.7 GPa 下,(210) 衍射峰的半高宽为 0.08°,而在 19.6 GPa 下该峰的半高宽为 0.20°,展宽了约 3 倍。

表 1 霞石 NaAlSi₃O₈ 不同压力下晶胞参数
Table 1 Unit-cell parameters of Nepheline NaAlSi₃O₈ at various pressures

p/GPa	a/nm	c/nm	V/nm^3
0.0001*	0.99608(5)	0.83330(1)	0.71602(1)
1.7	0.98510(7)	0.82711(9)	0.69511(8)
2.3	0.98132(9)	0.8249(1)	0.6879(1)
2.7	0.97895(8)	0.8230(1)	0.6831(1)
3.3	0.97526(9)	0.8213(1)	0.6765(1)
4.0	0.9714(1)	0.8189(1)	0.6693(1)
4.8	0.9669(1)	0.8162(1)	0.6608(1)
5.5	0.9637(1)	0.8141(1)	0.6548(1)
6.3	0.9612(1)	0.8123(1)	0.6500(1)
7.3	0.9565(1)	0.8095(1)	0.6415(1)
8.7	0.9505(1)	0.8056(2)	0.6305(2)
10.1	0.9439(1)	0.8032(1)	0.6197(1)
12.1	0.9377(1)	0.7990(2)	0.6085(2)
13.1	0.9327(1)	0.7969(2)	0.6004(2)
15.5	0.9273(1)	0.7927(2)	0.5904(2)
16.5	0.9235(2)	0.7895(2)	0.5831(2)
18.1	0.9205(2)	0.7853(3)	0.5763(2)
19.6	0.9156(2)	0.7818(3)	0.5676(2)

注: * 常压数据引自翟双猛等(2005)。

利用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程对霞石 NaAlSi₃O₈ 的晶胞体积随压力变化进行描述,拟合结果为: $V_0=0.715(2) \text{ nm}^3$, $K_0=53(3) \text{ GPa}$, $K'=4.1(3)$ 。通过拟合状态方程得出的 V_0 与常压下衍射图谱得出的结果非常吻合。采用 LDA 交换关联势,获得的状态方程参数为: $V_0=0.676(2) \text{ nm}^3$, $K_0=56(3) \text{ GPa}$, $K'=3.9(3)$,而采用 GGA 计算为: $V_0=0.736(2) \text{ nm}^3$, $K_0=46(2) \text{ GPa}$, $K'=4.3(1)$ 。采用 LDA 交换关联势计算得出的常压体积 V_0 比实验值小 5%,而采用 GGA 计算得到的 V_0 比实验值大 3%,这是不同交换关联势带来的系统误差。从图 3 中可以看出,采用 LDA 交换关联势计算所得 $p-V$ 曲线与实验吻合较好。

前人对霞石的压缩性质研究结果并不多,仅见

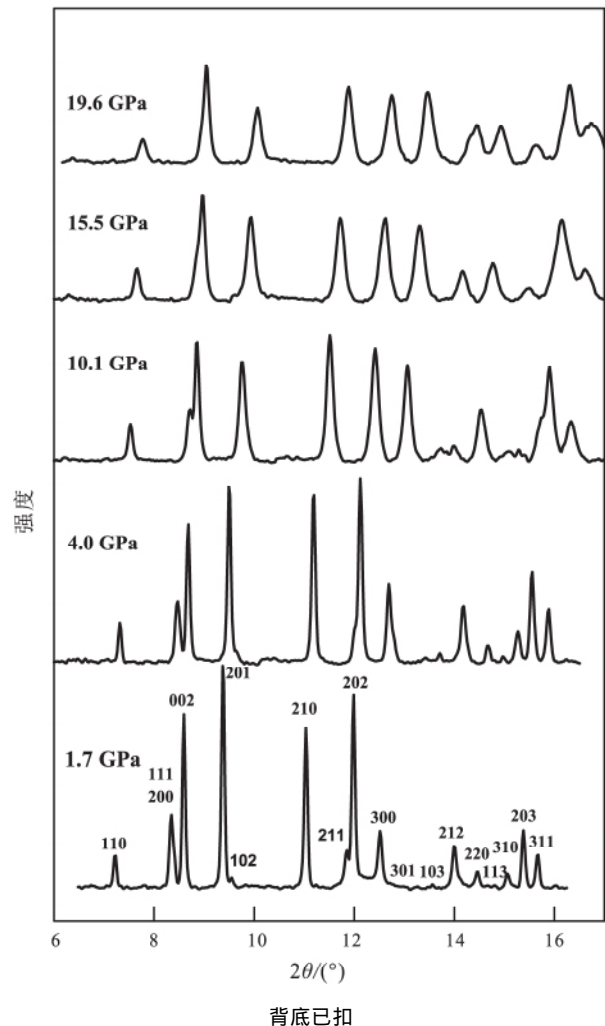
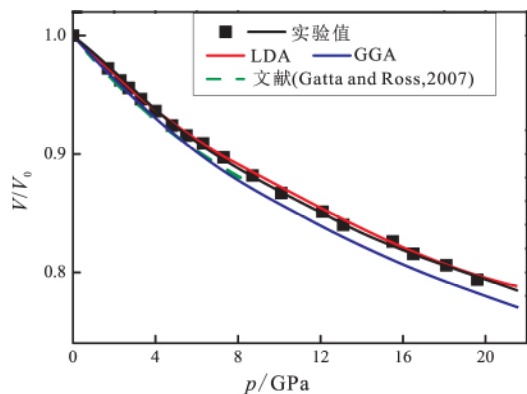


图 2 不同压力下 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD Patterns of Nepheline NaAlSi₃O₈ under different pressures

有 Gatta 和 Ross(2007)进行了天然霞石(成分为 $\text{K}_{0.54}\text{Na}_{3.24}\text{Ca}_{0.03}\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) 高压单晶 XRD 实验,他们以四阶 Birch-Murnaghan 状态方程描述 $p-V$ 关系,获得了: $V_0=0.72357(4) \text{ nm}^3$, $K_0=47.32(26) \text{ GPa}$, $K'=2.77(24)$, $K''=0.758 \text{ GPa}^{-1}$ 。NaAlSi₃O₈ 霞石的 V_0 比天然样品小,而 K_0 比天然样品大。这是因为天然霞石中离子半径更大的 K^+ ,替代了 Na^+ ,因而霞石 NaAlSi₃O₈ 单胞体积更小。而且在相同的电荷数条件下 K^+ 半径更大,因而含 K^+ 的霞石更容易被压缩。

轴压缩率可以通过进行线性拟合 $d=d_0-k_d \times p$ (式中 d_0 为常压下晶胞参数, k_d 为轴压缩系数, p 为压力)。从实验值计算出: $K_a=3.8(1) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$, $K_c=2.42(6) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$, $K_c/K_a=0.63$ 。LDA 交换关联势计算结果为: $K_a=3.9(2) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$, $K_c=2.2(1) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$,而 GGA 交换关联势计算得到 $K_a=4.0(2) \times 10^{-3} \text{ nm/GPa}$, $K_c=2.40$



虚线来自文献 Gatta 和 Ross(2007)
 图3 霞石的归一化体积与压力关系
 Fig.3 Normalized volume of Nepheline
 NaAlSiO₄ varies from pressure

(2) × 10⁻³ nm³/GPa (图4)。从图4可以看出,用GGA计算出的a轴压缩性与实验值较为接近,对c轴压缩性而言,LDA计算结果较为准确,霞石NaAlSiO₄的轴压缩性明显具有较强的各向异性,K_c仅为K_a的60%,a轴比c轴更容易被压缩。

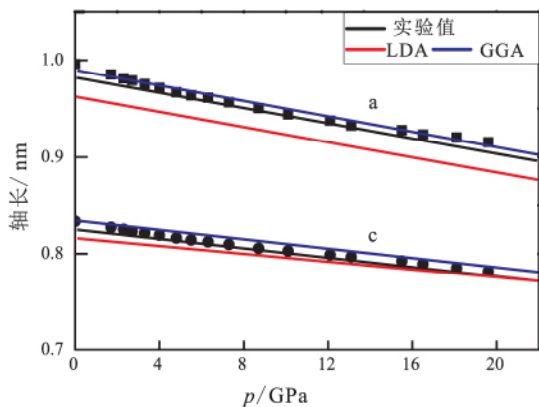


图4 霞石NaAlSiO₄晶轴随压力变化
 Fig.4 Pressure-dependent variation of unit cell axes

在金刚石压腔的原位高压实验中,通过粉晶的高压X射线衍射图谱难以解析原子坐标。笔者基于理论计算的结果对霞石的结构随压力演化进行探讨。从平行c轴方向投影,霞石的结构是由四面体、规则六元环状通道和伪正交通道组成(图1)。结构中Al占据2b(1/3, 2/3, z)和6c(x, y, z)位置,两种铝氧四面体分别标记为[AlO₄]^A和[AlO₄]^B。Si占据另一套2b(1/3, 2/3, z)和6c位置,硅氧四面体同样地被标记为[SiO₄]^A和[SiO₄]^B。笔者考察了霞石中四面体的畸变与压缩性质,引入畸变指标(Baur distortion indices)来描述霞石中四面体因为畸变偏离正四面体的程度(Baur, 1974),其数学表达

式为:

$$ID = \sum \frac{|d_i - d_m|}{nd_m}$$

式中:ID为畸变指标,d_i为Si-O或Al-O键长,d_m为键长的均值。

四面体为正四面体时ID=0。畸变指标ID越大,四面体畸变程度越高,越偏离正四面体。理论计算结果证实,霞石中四面体畸变很小。在0.4 GPa下,硅氧和铝氧四面体的畸变指标均在0.2%之下。约30 GPa时,各个四面体畸变指标均小于0.6%。这意味着霞石结构中的硅氧和铝氧四面体均为正四面体,并且在压力的作用下表现为刚性,没有发生变形。由霞石NaAlSiO₄结构中各四面体体积随压力的变化图(图5)可见,四面体体积随压力表现出线性压缩行为,用V_T = V_{T0} - k × p来描述(式中,V为四面体体积,p为压力,V_{T0}为常压下四面体体积,k为压缩系数)。拟合后得到各四面体压缩系数为:k[AlO₄]^A = 7.72(2) × 10⁻⁶ nm³/GPa, k[AlO₄]^B = 6.90(1) × 10⁻⁶ nm³/GPa, k[SiO₄]^A = 4.76(1) × 10⁻⁶ nm³/GPa, k[SiO₄]^B = 5.32(1) × 10⁻⁶ nm³/GPa。从拟合结果可以看出霞石中四面体体积压缩率均在1 × 10⁻⁵ nm³/GPa以下,很难被压缩。因此霞石的压缩是通过四面体扭转来实现的。

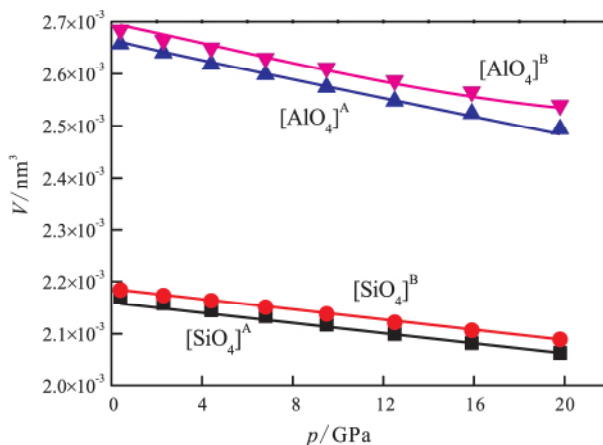


图5 理论计算霞石NaAlSiO₄配位四面体体积随压力变化
 Fig.5 DFT results of tetrahedral volumes of nepheline
 NaAlSiO₄ varies from pressure

四面体的扭转将可能造成霞石结构中平行c轴的通道发生畸变。理论计算的结果表明,规则六元环状通道随压力升高不发生畸变。伪正交通道在收缩的同时将伴随畸变。伪正交通道从平行c轴方向投影近似一平行四边形形状,因此通过图6中所示的四面体之间夹角在ab平面上投影角度的变化,

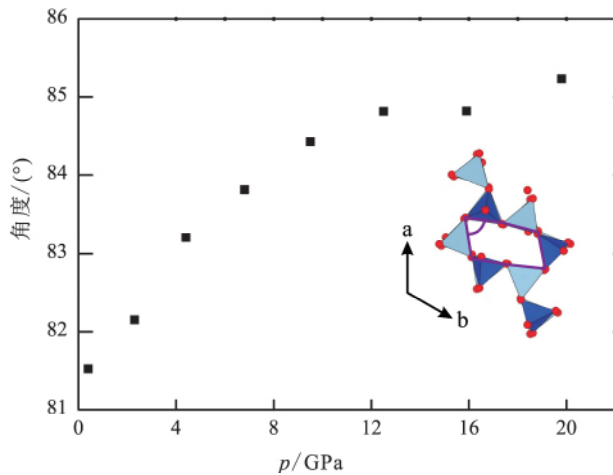


图6 伪正交通道的四面体夹角随压力变化

Fig.6 The angle between tetrahedrons of pseudo-orthogonal channel varies from pressure

来描述伪正交通道随压力的畸变。常压下这个夹角约为 81.5° , 压力达到 20 GPa 时升高到 85° 。这表明随压力升高, 伪正交通道将逐渐向正交形状发生演化。

3 结论

采用金刚石压腔与同步辐射 X 射线衍射研究了常温下霞石 NaAlSiO₄ 的压缩性质, 在 20 GPa 内霞石仍然保持 $P6_3$ 空间群, 没有观察到新相的生成。用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程描述霞石的 p - V 关系, 得到 $V_0 = 0.715(2) \text{ nm}^3$, $K_0 = 53(3) \text{ GPa}$, $K' = 4.1(3)$ 。轴压缩率的研究发现了 $K_c < K_a$, a 轴比 c 轴更容易压缩, 表现出较为强烈的各向异性。基于理论计算的结果分析得出, 霞石结构中四面体表现为刚性, 且压缩性很差, 因而四面体的扭转是霞石的主要压缩机制。同时这种扭转造成霞石中平行 c 轴的伪正交通道发生收缩和畸变。

参考文献 (References):

Akaogi M, Tanaka A, Kobayashi M, Fukushima N, Suzuki T. 2002. High-pressure transformations in NaAlSiO₄ and thermodynamic properties of jadeite, nepheline, and calcium ferrite-type phase. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 130(1-2): 49-58

Baur W H. 1974. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B*, 30(5): 1195-1215

Birch F. 1947. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(11): 809-824

Fei Y W, Ricolleau A, Frank M, Mibe K, Shen G Y, Prakapenka V. 2007. Toward an internally consistent pressure scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,

104(22): 9182-9186

Funamori N, Jeanloz R, Miyajima N, Fujino K. 2000. Mineral assemblages of basalt in the lower mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B11): 26037-26043

Gatta G D, Angel R J. 2007. Elastic behavior and pressure-induced structural evolution of nepheline: Implications for the nature of the modulated superstructure. *American Mineralogist*, 92(8-9): 1446-1455

Guignot N, Andraut D. 2004. Equations of state of Na-K-Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144: 107-128

Hirose K, Fei Y W, Ma Y Z, Mao H K. 1999. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature*, 397(6714): 53-56

Irifune T, Ringwood A E. 1993. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(1-2): 101-110

Kesson S E, Gerald J D F, Shelley J M G. 1994. Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower-mantle pressures. *Nature*, 372(6508): 767-769

Kresse G, Furthmüller J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16): 11169-11186

Larsen A C, Von Dreele R B. 1994. GSAS, general structure analysis system. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory

Liu L G. 1977. High pressure NaAlSiO₄: The first silicate calcium ferrite isotype. *Geophysical Research Letters*, 4(5): 183-186

Miyajima N, Yagi T, Hirose K, Kondo T, Fujino K, Miura H. 2001. Potential host phase of aluminum and potassium in the Earth's lower mantle. *American Mineralogist*, 86(5-6): 740-746

Ono S, Ito E, Katsura T. 2001. Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 190(1-2): 57-63

Ricolleau A, Perrillat J P, Fiquet G, Daniel I, Matas J, Addad A, Menguy N, Cardon H, Mezouar M, Guignot N. 2010. Phase relations and equation of state of a natural MORB: Implications for the density profile of subducted oceanic crust in the Earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B8): B08202

Toby B H. 2001. *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 34(2): 210-213.

Walter M J, Kohn S C, Araujo D, Bulanova G P, Smith C B, Gailou E, Wang J, Steele A, Shirey S B. 2011. Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*, 334(6052): 54-57

翟双猛, 费英伟, 杨树锋, 夏斌. 2005. NaAlSiO₄ 高温高压相变及产物的 X 射线衍射研究. *矿物学报*, 25(1): 45-49

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 高剑峰)