

方钠石的原位高压 X 射线研究

李海建¹, 秦善¹, 刘景², 李晓东², 巫翔²

(1. 北京大学地质学系, 北京 100871; 2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 在室温下使用金刚石对顶砧(DAC)高压装置和同步辐射光源, 对架状硅酸盐矿物方钠石进行了原位高压 X 射线衍射实验, 最高压力达到 17.4 GPa。在研究的压力范围内观察到在 3 GPa 左右方钠石发生了一次相变, 且压力大于 6.3 GPa 时 d_{222} 出现异常增大。对方钠石在高压下相变以及 d_{222} 增大的原因进行了分析, 认为方钠石结构中存在着充填大阳离子的多面体笼和孔道, 高压下这些笼和孔道容易扭曲变形, 从而造成结构的改变。

关键词: 方钠石; 同步辐射; 高压; 结构; 相变; 原位; X 射线

中图分类号: P578.973; O521+.23

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)04-0323-04

The *in-situ* high-pressure X-ray diffraction of natural sodalite

LI Hai-jian¹, QIN Shan¹, LIU Jing², LI Xiao-dong² and WU Xiang²

(1. Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China; 2 Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: *In situ* high-pressure energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) experiments on framework silicate sodalite were carried out by using the diamond anvil cell (DAC) device with a synchrotron radiation source at Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF). The maximal pressure recorded at room temperature in these experiments reached as high as 17.4 GPa. It was observed in this pressure range that sodalite underwent a phase transition at about 3 GPa and that the d_{222} value showed an abnormal increase when the pressure was higher than 6.3 GPa. The experimental results are explained on the basis of the pressure effects upon the cage and tunnel structures in sodalite.

Key words: sodalite; synchrotron radiation; high-pressure; structure; phase transition; *in situ*; X-ray

方钠石是一种架状铝硅酸盐矿物,理想化学式 (图 1)

为 $\text{Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_4]_3\text{Cl}_2$, 属等轴晶系, 空间群为 $P\bar{4}3m$ 。在方钠石的晶体结构中, 6 个平行 {100} 的 TO_4 (T = Si, Al) 四面体四元环和 8 个平行 {111} 的 TO_4 六元环组成了所谓的 β -笼, β -笼的中间包含着 $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{\beta+}$ 离子团, Cl 原子分布于笼的中心及单胞的角顶上。每个六元环为两个 β -笼所共用, 使六元环形成一套孔道, 它们平行于三次轴, 并相交于晶胞的角顶和中心, Na 原子位于孔道上 (Hassan and Grundy, 1984)

方钠石一般产于富钠贫硅的碱性岩中, 也见于有关 SiO_2 不饱和的火山岩中 (邹天人等, 1996)。方钠石中的碱金属含量及其高温高压条件下的结构状态研究, 对解释钠元素在地球深部条件下的赋存状态有重要意义。此外, 作为具有最简单 β -笼的架状硅酸盐矿物, 其结构的高温高压效应研究也可为认识其他复杂架状硅酸盐以及沸石类矿物的高温高压效应提供有用的信息。

收稿日期: 2005-10-13; 修订日期: 2005-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40272023); 国家自然科学基金重大项目(10299040)

作者简介: 李海建(1977-), 男, 硕士研究生, 矿物学专业; 通讯作者: 秦善, 电话: 010-62751166, E-mail: sqin@pku.edu.cn。

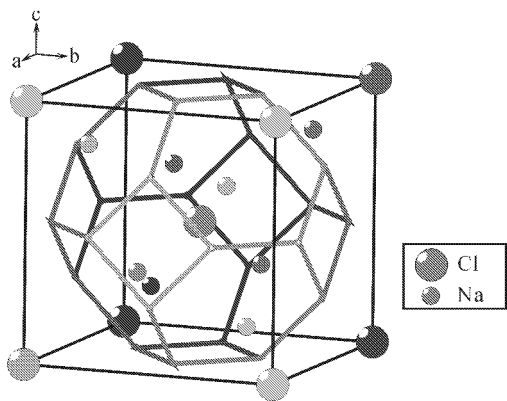


图 1 具有简单 β -笼的方钠石晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of sodalite with simple β -cage

在高温条件下,随着温度的增加,方钠石 TO_4 四面体逐渐扭曲变形,且 Al—O—Si 键角变大及 $[Na_4Cl]^{+}$ 离子团膨胀,造成方钠石的体积膨胀 (Taylor, 1968, 1972; Henderson and Taylor, 1978), 在大约 1 079°C 时方钠石熔化并开始失去 NaCl (Hassan *et al.*, 2004)。

方钠石在高压下的结构特征和性质在近十多年来已不少的学者研究过 (Hazen and Sharp, 1988; Melzer *et al.*, 1995; Werner *et al.*, 1996; Huang, 1998; Knorr *et al.*, 2000)。在小于 5 GPa 的范围内进行的高压单晶 X 射线衍射实验发现,方钠石在 3 GPa 时发生了不可逆的重建式相变,形成了一个未知的高压结构相 (Hazen and Sharp, 1988)。但是, Werner 等 (1996) 对天然及合成的方钠石单晶高压实验却观察到,在大约 3 GPa 时方钠石并没有出现一级相变,而只是发生了二级相变,并且在压力达到 7.3~7.4 GPa 时方钠石晶体开始非晶化,当回压到 5.8 GPa 时,方钠石又重新结晶成小晶体 (Werner *et al.*, 1996)。然而,在 4.8 GPa 范围内的原位高压红外光谱研究以及在 2.7 GPa 范围内的高压 X 射线中子衍射研究,都没有观察到方钠石的相变 (Huang, 1998; Knorr *et al.*, 2000)。

前对方钠石在高压下的结构研究,其实验方法和实验结果都有所不同,并且最高压力只达到 7.4 GPa。为了获得方钠石在更高压力下的结构变化情况,本文采用同步辐射能散 X 射线粉晶衍射 (EDXD) 和金刚石对顶砧 (DAC) 技术对方钠石进行了更高压力下的原位高压结构相变研究,最高压力达到 17.4 GPa。

1 实验

本文研究所用天然方钠石样品呈蓝色,产于新疆天山,其电子探针分析的化学成分 (表 1) 和理想的方钠石相比基本相同。原位高压 EDXD 实验在北京同步辐射装置高压站 (BSRF) 完成。实验中采用了 DAC 高压装置,砧面的直径为 360 μm ,样品腔直径约 160 μm , T301 高温合金钢片作为高压密封垫片。X 射线光斑尺寸为 70 μm \times 50 μm 。方钠石晶体研磨后与压标 Pt 一起放入压腔,预压厚度 50 μm ,压力标定根据 Pt 的状态方程来确定。传压介质为 16:4:1 的甲醇、乙醇和水的混合物。X 射线衍射测量在室温下进行,固定 θ 角为 8.91°,并根据压标物质 Pt 的衍射峰位置进行校正。数据收集的能量范围为 0~40 keV,采谱时间为 600 s,共采集 12 组衍射谱数据。探测器采用低能锗半导体探测器,其固有分辨率约 0.15 keV。

2 结果和讨论

零压下方钠石 EDXD 衍射图谱与标准图谱 (JCPDS 73-1733) 相比基本相同 (见表 2),空间群为 $P\bar{4}3m$ 。根据 JCPDS 73-1733 对零压衍射图谱进行指标化,结果如图 2a 所示。高压衍射图谱经消除背底后根据能散公式 $E_{hkl} \cdot d_{hkl} = 6.1993/\sin\theta$ (keV $\cdot \text{\AA}$) 来确定衍射线的位置并进行指标化。晶胞参数修正根据最小二乘法原理,使用 Rietveld 方

表 1 方钠石的电子探针化学成分分析结果

$w_B/\%$

Table 1 The chemical composition of sodalite

样品号	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CuO	ZnO	总量
1	25.14	38.31	31.55	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.04	95.11
2	26.01	37.81	31.49	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	95.39
平均成分	25.58	38.06	31.52	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	95.26

测试单位 北京大学地球与空间科学学院电子探针实验室,测试者 舒桂明。

表 2 不同压力下方钠石的 d 值
Table 2 The d -spacings of sodalite at different pressures

p/GPa	d_{111}		d_{310}		d_{222}		d_{321}		d_{411}	
	d 值/ \AA	I/I_0	d 值/ \AA	I/I_0	d 值/ \AA	I/I_0	d 值/ \AA	I/I_0	d 值/ \AA	I/I_0
JCPDS 73-1733	5.13	1	2.81	8	2.57	11	2.37	17	2.09	31
0.000 1	5.15	2	2.81	9	2.56	8	2.37	15	2.09	8
0.8	5.14		2.81		2.56		2.37		2.09	
1.3	5.13		2.80		2.56		2.36		2.08	
2.4	5.12		2.79		2.55		2.35		2.08	
4.2	5.10		2.79		2.53					
5.1	5.08		2.78		2.51					
6.3	5.07		2.77		2.51					
9.4	5.03		2.76		2.52					
10.5	5.01		2.75		2.52					
13.3	4.99		2.73		2.53					
15.6	4.96				2.53					
17.4	4.94				2.54					

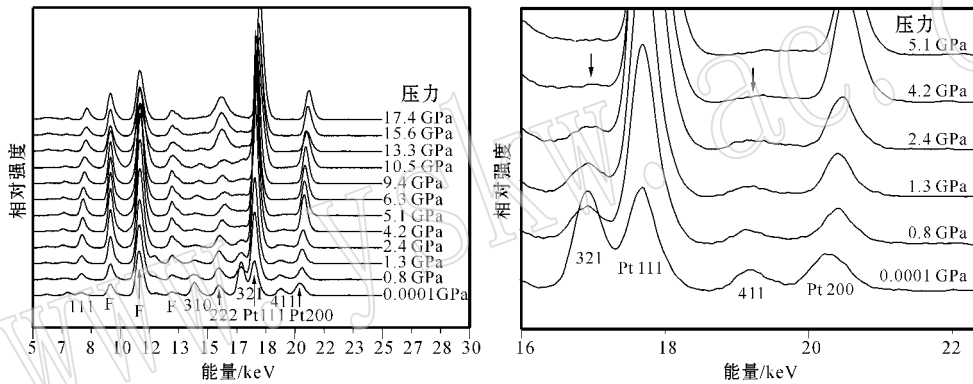


图 2 不同压力下方钠石的同步辐射 X 射线衍射能散谱 (a) 及局部放大图 (b) (箭头表示方钠石衍射峰消失)

Fig. 2 Energy dispersive X-ray diffraction patterns of sodalite at pressure up to 17.4 GPa (a) and partial enlargement (b) (The arrows show the disappearance of diffraction lines)

法 利用软件 UnitCell 进行 (Holland and Redfern, 1997)。

图 2a 中标有 F 的为荧光峰, 在整个压力范围内其位置不改变。标有 Pt 的为压标物质 Pt 的衍射峰, 其中 Pt111 是压标峰, 其他的为样品的衍射峰。从图中可以看出, 随着压力的升高, 衍射峰向高能端发生了不同程度的移动, 这意味着 d 值随着压力的增大而减小, 即晶体逐渐被压缩。在零压下的衍射谱可观察到样品的 5 个衍射峰, 分别为 111、310、222、321 和 411。随着压力升高, 321 和 411 衍射峰强度迅速减弱并且在 4.2 GPa 时完全消失 (图 2b), 这是相变的标志, 即在 2.4~4.2 GPa 范围内方钠石经历了一次相变。前人的研究结果也表明在 3 GPa 左右时方钠石经历了一次相变 (Hazen and Sharp, 1988; Werner *et al.*, 1996), 并在对类似方钠石结构

的硅铝钠石的研究中也观察到在 2~3 GPa 之间发生了相变 (Werner and Plech, 1995), 但都没有得到相变后的具体结构。

当压力升高到 6.3 GPa 时, d_{111} 和 d_{310} 逐渐变小, 而 222 衍射峰却随着压力的升高开始向低能端移动, 这说明在压力增加的情况下, d_{222} 不是减小而是在增大 (表 2), 直到 17.4 GPa 时这种变化趋势一直没有结束。这种实验现象是首次观察到的, 暗示着方钠石结构也许发生了异常的改变。前人的高压实验中, 只有 Werner 等 (1996) 的实验压力超过了 6 GPa, 且观察到在压力到达 7.3 GPa 时方钠石晶体就发生非晶化, 并且回压到 5.8 GPa 时又重结晶为方钠石小晶体。但本文实验结果表明, 当压力超过 7.3 GPa 后, 3 个衍射峰 111、310 和 222 依然明显存在, 这表明此压力下钠石未发生非晶化。此外, 笔者在回

压过程中收集了在 4.8 GPa 和 0.8 GPa 时的衍射谱, 它们和 17.4 GPa 时的衍射谱基本相同, 这说明方钠石经历了不可逆的结构变化。在这一点上, 本文实验和文献报道有明显区别, 原因可能是本文实验使用的样品是粉末, 而文献报道的实验所用的是单晶。

在零压至 2.4 GPa 范围内, 衍射峰均未发生消失、分裂、合并现象, 也没有新的衍射峰出现, 说明方钠石在此压力阶段可能保持其原来的结构。因此, 方钠石的晶胞参数计算可基于 $P\bar{4}3m$ 空间群进行。从表 3 可以看出方钠石的晶胞参数随着压力的增加而逐渐减小。晶胞体积的减小主要是由于高压下 TO_4 四面体旋转、四元环和六元环扭曲变形引起 Al—O—Si 键角变小, 从而挤压 β -笼以及笼中 $[Na_4Cl]^{+}$ 离子团使其体积缩小, 同时, Na—Cl 键长相应地变短, 这些变化是压力下晶体结构发生改变的主要原因。在 6.2 GPa 时 β -笼体积缩小了大约 14%, Na—Cl 键长缩短了 16% (Werner *et al.*, 1996)。而本实验的压缩率相对较小, 在相比之下, 在压缩过程中 Al—O 和 Si—O 键长虽然也变小了, 但变化的程度远远小于 Na—Cl 键长, 并且在 TO_4 四面体中 O—T—O 键角以及 O—O 之间的距离几乎为常数, 这是因为 Na_4Cl 的离子半径比较大, 键的结合力较弱, 易被压缩造成的 (Hazen and Sharp, 1988; Huang, 1998)。如图 1 所示, 222 面网在结构中指代的是 TO_4 六元环所在的面网。在高压下 β -笼由于其中的 Na 离子收缩而扭曲变形, TO_4 六元环所在的面网方向就会发生改变, 不再垂直于 L^3 对称轴, 同时造成 d_{222} 的不规则变化, 预示着方钠石有新的结构生成。由高温高压的实验结果可以看出高压下的压缩机理和高温下的膨胀机理有着相反的关系 (Hazen and Sharp, 1988)。

表 3 方钠石在不同压力下的晶胞参数

Table 3 Cell parameters of sodalite as a function of pressure

p/GPa	$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.000 1	8.865 (1)	696.7 (2)
0.8	8.864 (1)	696.4 (2)
1.3	8.856 (1)	694.6 (2)
2.4	8.846 (1)	692.1 (2)

3 结论

利用同步辐射, 在室温下进行了天然方钠石原位高压 X 射线衍射研究, 压力最高达 17.4 GPa。实验发现方钠石在 3 GPa 左右发生了相变, 且在压力

大于 6.3 GPa 出现了异常的 d_{222} 增大的现象, 没有观察到文献报道的在 7 GPa 时方钠石的非晶化现象。作为含有最简单 β -笼的架状硅酸盐矿物, 方钠石在高压下容易发生相变, 究其原因, 可能是 β -笼中充填着较大的 Na 离子, 大阳离子在高压下极易被压缩, 起不到巩固框架的作用, β -笼就会扭曲变形, 方钠石结构随之发生改变。方钠石相变后的结构虽还不能确定, 但本次实验结果将对研究复杂架状硅酸盐以及沸石类矿物的高温高压结构提供有用的信息。

References

- Hassan I, Antao S M and Parise J B. 2004. Sodalite: High-temperature structures obtained from synchrotron radiation and Rietveld refinement [J]. *American Mineralogist*, 89(2-3): 359-364.
- Hassan I and Grundy H D. 1984. The crystal structures of sodalite-group mineral [J]. *Acta Cryst.* B40: 6-13.
- Hazen B M and Sharp Z D. 1988. Compressibility of sodalite and scapolite [J]. *American Mineralogist*, 73: 120-122.
- Henderson C M B and Taylor D. 1978. The thermal expansion of synthetic aluminosilicate sodalite, $M_8(Al_6Si_6O_{24})X_2$ [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2: 337-347.
- Holland T J B and Redfern S A T. 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics [J]. *Mineralogical Magazine*, 61: 65-77.
- Huang Y N. 1998. IR spectroscopic study of the effects of high pressure on zeolites Y, A and sodalite [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 8(4): 1067-1071.
- Knorr K, Braumbarth C M, Goor G, *et al.* 2000. High-pressure study on dioxolane silica sodalite ($C_3H_6O_2$) $[Si_{12}O_{24}]$ -neutron and X-ray powder diffraction experiments [J]. *Solid State Communications*, 113(9): 503-507.
- Melzer R, Depmeier W, Vogt T, *et al.* 1995. Neutron and synchrotron radiation high pressure experiments on aluminate sodalite $Sr_8[Al_{12}O_{24}][CrO_4]$ [J]. *Crystal Research and Technology*, 30(6): 767-773.
- Taylor D. 1968. The thermal expansion of the sodalite group of minerals [J]. *Mineralogical Magazine*, 36: 761-769.
- Taylor D. 1972. The thermal expansion behaviour of the framework silicates [J]. *Mineralogical Magazine*, 38: 593-604.
- Werner S and Plech A. 1995. Compressibility of tugtupite at high pressure [J]. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 210(6): 418-420.
- Werner S, Barth S, Jordan R, *et al.* 1996. Single crystal study of sodalite at high pressure [J]. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 211(3): 158-162.
- Zou Tianren and Xu Jue. 1996. Tianshanlan (Tianshan Blue)—the sodalite deposit in Tianshan Mountains, China [J]. *Mineral Deposits*, 15(Sup.): 40-41 (in Chinese).

附中文参考文献

- 邹天人, 徐钰. 1996. 天山蓝——中国天山方钠石矿床 [J]. *矿床地质*, 15(Sup.): 40-41.