

压力对 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体结构影响的实验研究*

孙 楷^{1,2} 谢鸿森¹ 郑海飞² 郭 捷¹ 丁东业¹ 苏根利¹

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 北京大学地质系, 北京 100871

摘要 通过对 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体的玻璃进行 Raman 光谱研究, 发现随着压力升高 ($10^5\text{Pa} \sim 2.0\text{GPa}$), (1) 低频区 ($50 \sim 650\text{cm}^{-1}$) 不断变窄并向高频方向移动; (2) 高频区 ($850 \sim 1300\text{cm}^{-1}$) 不断变窄且向低频区方向移动; (3) 580cm^{-1} 谱峰强度不断减弱, 并在 ($0.8 \sim 1.0$) GPa 时最为显著. 这是因为随着压力升高 T-O-T (T = Si, Al) 键角 (θ) 不断减小, 并且分布范围变窄; 而 580cm^{-1} 谱峰的变化则由于在 ($0.8 \sim 1.0$) GPa 时包含 Si, Al 的平面三元环结构的“垮塌”造成的. 钠长石熔体结构随压力升高的这种变化特征为其粘度变化所证实.

关键词 钠长石玻璃 熔体结构 压力 Raman 光谱

岩浆熔体分子结构研究是现代地学基础理论的前沿课题之一^[1]. 硅酸盐熔体广泛存在于一系列与岩浆作用有关的地质过程中, 由于岩浆的性质依赖于其熔体结构, 因此高温高压下熔体结构的研究对于认识岩浆作用中熔体的物理和化学性质是必需的^[2,3].

由于钠长石是霏细岩的主要组分, 因而常被视为该体系甚至天然岩浆体系的简单模型^[4,5]. 此外, 许多岩浆作用是在高压条件下发生的, 在此情况下, 熔体的许多重要性质不同于一大气压下的特征. 虽然已进行了大量的研究工作, 但对于全聚合硅酸盐熔体性质随压力变化的机理及在 1.0 GPa 附近熔体性质明显突变的原因等问题仍存在争议^[6-8].

1 实验方法与样品制备

在进行硅酸盐熔体结构研究时, 一种途径是通过对硅酸盐熔体玻璃进行测试, 即将玻璃结构作为熔体结构的一种模型. 这是基于对硅酸盐玻璃和熔体所进行的若干 Raman 光谱、红外光谱对比研究的结果, 即硅酸盐玻璃及其相应熔体的振动光谱是相似的, 将室温条件下玻璃光谱研究得出的结构模型外推到高温熔体是有效的^[9,10].

实验所用样品系合成钠长石玻璃粉末, 其化学成分为 (wt%) SiO_2 (70.00), Al_2O_3 (18.30), Na_2O (10.52), K_2O (1.18). 这是通过将当量化学试剂 Al_2O_3 , Na_2CO_3 和 SiO_2 在研钵中混合均匀并研磨至 200 目以下, 在硅钼炉中焙烧至 1500°C , 恒温 6 h, 然后快速淬火而成钠长石玻璃. 样品组装前, 将钠长石玻璃粉末在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下烘烤 6 h 以上, 以去除样品中的吸附水.

实验是在中国科学院地球化学研究所深部物质实验室的 YJ-3000 吨紧装式六面顶高压装

2000-05-29 收稿, 2000-07-31 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 4972111)

置上进行的,样品组装方法如图1所示. 传压介质为叶腊石立方体($32\text{mm} \times 32\text{mm} \times 32\text{mm}$), 样品室由在实验温度、压力范围内稳定的石墨管制成. 样品管系实验条件下性质稳定的 Pt 管, 其内径为 7mm , 长 10mm . 加热器为长 16mm 的石墨管, 而且在石墨管的两端为中间装有叶腊石堵头的导电钢环. 为使加热器和样品室之间绝缘, 将样品室放入叶腊石管内. 此外, 为了消除实验过程中叶腊石脱水对实验体系的影响, 叶腊石立方体焙烧至 650°C , 而叶腊石堵头及叶腊石管则焙烧至 800°C . 实验过程中, 首先升至预定压力, 在恒压条件下, 在 0.5h 内升至预定温度, 恒定 6h , 然后在压力恒定条件下, 快速淬火, 然后卸压. 实验的压力误差为 $\pm 0.01\text{GPa}$, 温度用 $\text{PtRh}_{10}\text{-Pt}$ 热电偶测定, 误差为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 实验的淬火速率估计为 $200 \sim 300^\circ\text{C/s}$. 实验的温度为 1300°C , 压力分别为 10^5Pa 和 $0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0\text{GPa}$.

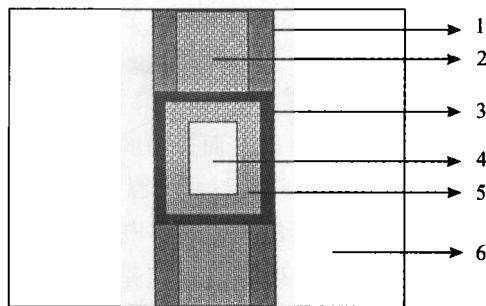


图1 样品组装示意图

1 为导电钢环; 2 为 800°C 叶腊石柱; 3 为石墨加热器; 4 为样品管; 5 为 800°C 叶腊石管; 6 为 650°C 叶腊石传压介质

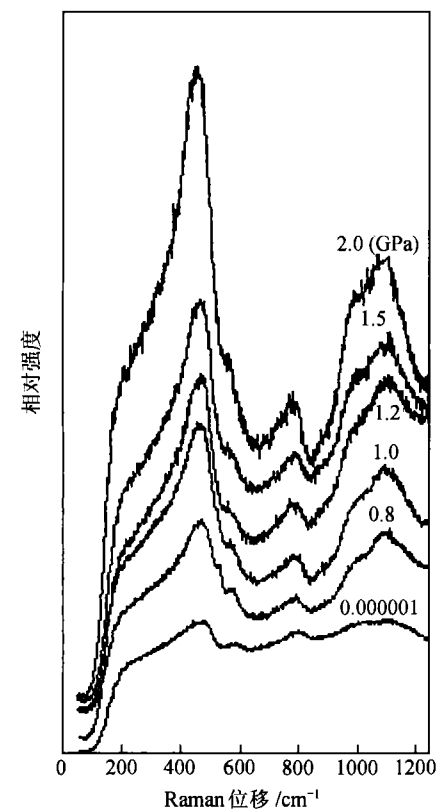


图2 钠长石玻璃 Raman 光谱与压力的关系

根据对 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体玻璃的 Raman 光谱测试结果,

2 Raman 光谱及其解释

样品的 Raman 光谱分析是在 MKI1000 共聚焦微 Raman 光谱系统上进行的, 其光源为 Ar^+ 等离子激光器, 波长 514.5nm , 强度 25mW , 目镜 20 倍, 狭缝 25nm , 扫描范围 $50 \sim 1300\text{cm}^{-1}$, 时间 120s/次 , 次数 3. 图 2 是实验样品的 Raman 光谱测试结果.

随着压力升高 ($10^5\text{Pa} \sim 2.0\text{GPa}$), 光谱中存在以下变化特征: (1) 低频区 ($50 \sim 650\text{cm}^{-1}$) 不断变窄, 并向高频方向移动; (2) 高频区 ($850 \sim 1250\text{cm}^{-1}$) 不断变窄, 且向低频方向移动; (3) 580cm^{-1} 谱峰强度不断减弱, 而且在压力为 $0.8 \sim 1.0\text{GPa}$ 时最为明显.

对于钠长石玻璃的 Raman 光谱, 其低频区由 485 和 580cm^{-1} 谱峰组成, 其中 485cm^{-1} 谱峰被认为是 $T\text{-O}^\circ\text{-T}$ ($T = \text{Si}, \text{Al}$) 结构单元中桥氧对称伸缩振动的结果^[11,12], 而至于 580cm^{-1} 的归属则存在争论, 这将在下文中详细论述. 在 Raman 光谱中频区 780cm^{-1} 附近存在一谱峰, 其被认为是 $\text{Si-O}^\circ\text{-Si}$ 结构单元中硅原子相对于桥氧的运动^[13]. 至于高频区 ($850 \sim 1250\text{cm}^{-1}$) 则由两个最大值分别位于 1010cm^{-1} 及 1100cm^{-1} 的未解析谱峰组成, 其中低频组分主要涉及 $\text{SiQ}^4\text{-(nAl)}$ ($0 < n < 4$) 位置上耦合 (Si, Al)- O° 反对称伸缩振动^[11,14], 而高频组分则主要与 $\text{SiQ}^4\text{-(nAl)}$ ($n = 0$) 位置 Si-O° 反对称伸缩振动有关^[11,14].

3 讨论

一种描述玻璃态 SiO_2 和全聚合 XAlSi_3O_8 ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ 等) 玻璃的结构模型是由 Seifert 等^[12]在中心力模型基础上而提出的. Seifert 等认为在硅酸盐熔体中有两种平均四面体内角结构类型共存. 该观点是通过研究温度和压力对非晶态 SiO_2 物理性质的影响后提出的^[15], 这也与对 SiO_2 玻璃所进行的高分辨率电子显微镜分析相符合^[16]. 此外, SiO_2 玻璃中这种共存的三维联结结构也与一系列光谱研究是一致的^[13,17]. 根据中心力模型, 对于 AX_2 四面体结构玻璃, 其弯曲及翻转运动的力常数为零, 而仅需考虑伸缩振动模式. 对于 A-X-A (Si-O-Si) 键角 (θ) 为 90° 时, 仅存在 A_1 和 A_2 两种模式. 但当 θ 角大于 90° 时, A_1 可分解为低频 W_1 和高频 W_2 , 而 A_2 则可分解为低频 W_3 和高频 W_4 . 而且, 其频率与力常数 (α) 和 T-O-T 键角 (θ) 有关^[18], 即

$$W_1^2 = (\alpha/M_A)(1 + \cos\theta), \quad (1)$$

$$W_2^2 = (\alpha/M_A)(1 - \cos\theta), \quad (2)$$

$$W_3^2 = W_1^2 + (4\alpha)/3M_A, \quad (3)$$

$$W_4^2 = W_2^2 + (4\alpha)/3M_A, \quad (4)$$

其中, M_A 为原子质量. 对于 SiO_2 玻璃, Seifert 等认为这两种共存的结构单元可反映为两系列 Raman 光谱模式. SiO_2 玻璃中 W_1 , W_2 , W_3 和 W_4 分别对应着 440(490), 1060, 800(830) 及 1160 (1210) cm^{-1} , 其中括号内数字对应着另一结构类型频率. 与此对应, SiO_2 玻璃中两结构类型的四面体内角 (即 Si-O-Si 键角 θ) 分别为 132° 和 127° , 而力常数则分别为 569.9 和 536.8 N/m. 此外, Raman 光谱研究发现, SiO_2 玻璃结构在 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体玻璃中大部分得到保存^[12,13,17], 因此中心力模型也同样适用于钠长石熔体玻璃.

根据钠长石熔体玻璃的 Raman 光谱, 随着压力升高其低频区 ($50 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$) 不断变窄, 并向高频移动, 其中 485 cm^{-1} 谱峰由 1 GPa 时的 472 cm^{-1} 移动至 2.0 GPa 时的 479 cm^{-1} . 图 3 所示为运用 Peakfit 程序对 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体玻璃 Raman 光谱高频区 ($850 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) 进行 Gaussian 函数拟合结果, 拟合参数见表 1. 此外, 图 4 示出谱峰频率及半高宽与压力的关系, 而图中直线则系拟合曲线. 可以看出, 随着压力升高 1010 cm^{-1} 及 1100 cm^{-1} 谱峰在不断向低频方向移动, 同时其半高宽也在不断减小. 根据方程 (1) ~ (4), 钠长石熔体玻璃 Raman 光谱中低频区及高频区频率变化表明, 随着压力升高, 其 T-O-T ($T = \text{Si}, \text{Al}$) 键角 (θ) 是在不断减小的. 这与 Stebbins 等^[19]对 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体玻璃所进行的磁角旋转核磁共振 (MAS NMR) 研究是一致的. 此外, Raman 光谱中低频区及高频区变窄的特征说明, 随着压力升高, T-O-T 键角的分布范围在不断变窄. 另外, 研究表明硅酸盐熔体的性质与其 T-O-T 键角大小及分布有关, 特别是与键角密切相关^[13]. 这是由于 T-O-T 键角决定了 T-O 键强的大小, 即 T-O-T 键角减小可导致 T-O 键的力常数减小, 从而使键强减弱. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体结构的这种变化特征为其粘度大小的变化所证实. Kushiro^[20]在 1400°C 对钠长石熔体粘度进行了测试, 发现随着压力从 10^5 Pa 升至 2.0 GPa, 其粘度则从 $1.13 \times 10^5 \text{ P}$ 减小至 $1.8 \times 10^4 \text{ P}$. 此外, 在 1350°C 所进行的压力 ($10^5 \text{ Pa} \sim 2.4 \text{ GPa}$) 对 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 熔体粘度影响的研究也得出相似的结论^[21].

此外, 钠长石熔体玻璃 Raman 光谱还显示出 580 cm^{-1} 谱峰强度随压力增大而不断减弱.

表 1 不同压力下钠长石玻璃 Raman 光谱 850 ~ 1300 cm⁻¹ 谱段 Gaussian 函数拟合结果

P/GPa	1010/cm ⁻¹	1100/cm ⁻¹	FWHH ^{a)}	FWHH ^{b)}	A ₁₀₁₀ /∑A ^{c)} (%)	A ₁₁₀₀ /∑A ^{d)} (%)
0.1 × 10 ⁻⁵	1011	1132	131	131	46	54
0.8	987	1098	85	141	21	79
1.0	1000	1110	110	124	38	62
1.2	995	1105	99	124	35	65
1.5	994	1105	93	131	31	69
2.0	998	1108	105	123	39	61

a) 谱峰为 1010 cm⁻¹; b) 谱峰为 1100 cm⁻¹; c) 1010 谱峰在包络中的面积; d) 1100 cm⁻¹ 谱峰在包络中的面积

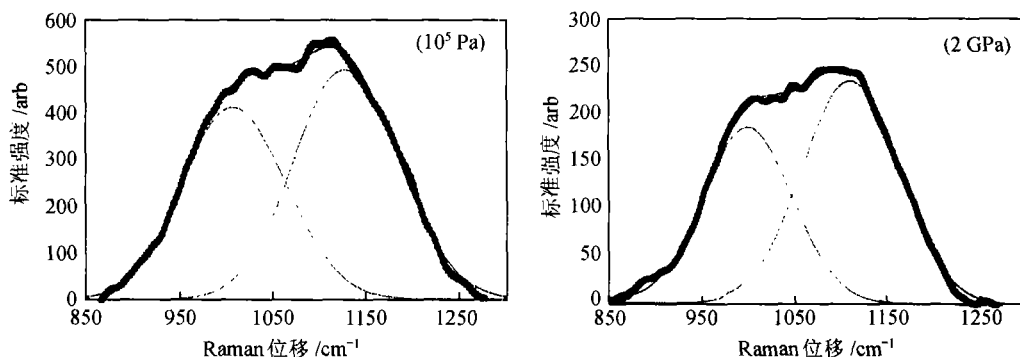


图 3 钠长石玻璃 Raman 光谱高频区(850 ~ 1300 cm⁻¹)拟合结果

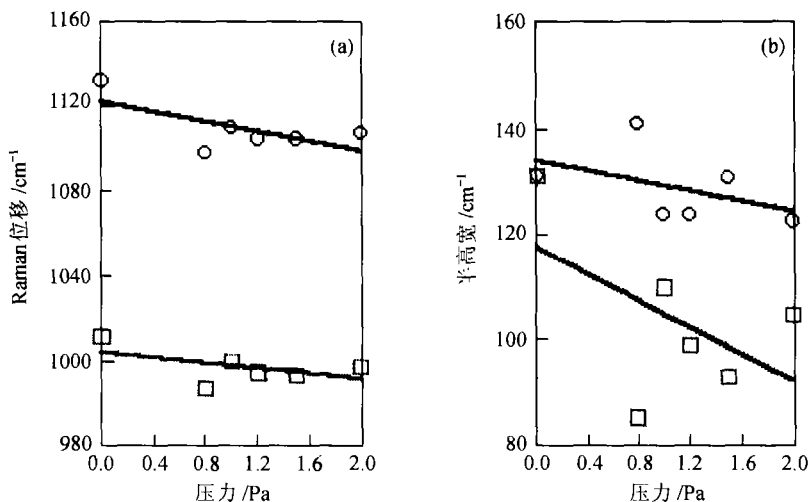


图 4 钠长石玻璃 1010 及 1100 cm⁻¹ 谱峰频率(a) 钠长石玻璃 1010 及 1100 cm⁻¹ 谱峰半高宽(b)与压力的关系

□和○分别为 1010 及 1100 cm⁻¹ 谱峰相应数值, 直线系一次多项式拟合曲线

这与 Sykes 等^[6]对 KAlSi₃O₈ 和 NaAlSi₃O₈ 玻璃及 Xue 等^[22]对 K₂Si₄O₉ 和 Na₂Si₄O₉ 玻璃所进行的

压力对熔体结构影响的光谱研究是一致的. 当前对 580 cm^{-1} 谱峰变化的解释存在两种观点: 其一由 Mcmillan 等^[12] 认为其系铝硅酸盐玻璃网络中 Al-O-Al 键的对称弯曲振动; 另一种解释是通过与 SiO_2 玻璃 Raman 光谱进行类比而得出的, 而将钠长石玻璃的 580 cm^{-1} 谱峰认为是小的含 (Si, Al) 类似环的呼吸运动的结果^[24~26]. 根据 Neuville 等^[17] 对 SiO_2 - NaAlO_2 体系以及 Mysen 等^[2,27] 对 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2(\text{NaAl})_2\text{O}_5$ 体系和 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ - $\text{K}_2(\text{KAl})_4\text{O}_9$ 体系熔体结构的 Raman 光谱研究, 在 SiO_2 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 及 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 玻璃 Raman 光谱 600 cm^{-1} 附近都存在一明显谱峰, 随着 Al/(Si + Al) 比值升高, 该谱峰频率降低 (对于 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和 KAlSi_3O_8 玻璃分别位于 580 cm^{-1} 及 590 cm^{-1} 附近), 而且强度及半高宽显著增大. 这表明一方面钠长石熔体玻璃中的 580 cm^{-1} 谱峰应系 SiO_2 玻璃中 606 cm^{-1} 演化而来, 另一方面该结构单元应与 Al 密切相关. 此外, 研究表明在硅酸盐熔体结构中 Al 倾向于替代 Si 而进入四面体结构单元 (Q^4)^[2]. 据此, 我们认为钠长石玻璃 Raman 光谱中 580 cm^{-1} 谱峰应是含 (Si, Al) 三元环的呼吸运动的结果, 而且这也与对含 (Si, Al) 三元环所进行的从头分子轨道计算相一致^[28]. 在硅酸盐熔体结构中, 这种 TO^4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) 三元环的对称氧呼吸振动则是一种结构“缺陷”. 由于随着压力升高, 该平面三元环结构可变形为一般振动模式, 并可以导致其他组分的活化及四面体配位离子的位移^[28], 从而使高压下该谱峰强度减弱以至于消失, 造成体积的减小及键强的减弱. 这也可以解释随着压力的升高 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 玻璃的 ^{27}Al MAS NMR 中线宽向负值方向增大及 ^{29}Si MAS NMR 中线宽的增大^[19]. 另外, 钠长石玻璃 Raman 光谱中 580 cm^{-1} 谱峰随压力的变化特征在 KAlSi_3O_8 玻璃及 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 玻璃中也得到反映. 此外, 还应注意在压力为 $0.8 \sim 1.0\text{ GPa}$ 时, 该谱峰强度明显减弱. 这表明此时该结构发生了突变, 也即结构“垮塌”. 这也可以理解压力升高所导致的铝硅酸盐熔体粘度的突然降低. 研究表明^[20,21], 对于 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体在 1400°C 压力为 $1.2 \sim 1.5\text{ GPa}$ 时, 其粘度降低速率 ($d\eta/dP$) 明显升高, 而 1350°C 时 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 熔体粘度显著降低的压力范围则为 $0.8 \sim 1.0\text{ GPa}$.

4 结论

根据对 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体玻璃所进行的 Raman 光谱研究, 随着压力升高 ($10^5\text{ Pa} \sim 2.0\text{ GPa}$), 其低频区 ($50 \sim 650\text{ cm}^{-1}$) 不断变窄并向高频方向移动, 同时高频区 ($850 \sim 1300\text{ cm}^{-1}$) 不断变窄且向低频区方向移动. 这表明压力升高可导致 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体中 T-O-T ($T = \text{Si}, \text{Al}$) 键角 (θ) 及其分布范围减小. 另外, 压力升高还可导致 580 cm^{-1} 谱峰强度减弱, 并且在 $0.8 \sim 1.0\text{ GPa}$ 时变化显著. 这是由于此时该包含 (Si, Al) 的平面三元环结构的“垮塌”造成的. 此外, 钠长石熔体结构随压力升高的这种变化特征与对其粘度的研究是相符的.

参 考 文 献

- 1 莫宣学. 岩浆熔体结构研究. 见: 当代地质科学前沿, 北京: 中国地质大学出版社, 1993. 270 ~ 273
- 2 Mysen B O, et al. Structure of haplobasaltic liquids at magmatic temperatures: *In situ* high-temperature study of melts on the join $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2(\text{NaAl})_2\text{O}_5$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(17): 1711
- 3 Mysen B O. Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 95

- 4 Burnham C W, et al. The role of H_2O in silicate melts II: Thermodynamic and phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ to 10 kilobars, 700°C to 1000°C . *American Journal of Science*, 1974, 274: 902
- 5 Burnham C W. Water and magmas, a mixing model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1975, 39: 1077
- 6 Sykes D, et al. A spectroscopic investigation of anhydrous KAlSi_3O_8 and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ glasses quenched from high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 1753
- 7 Bottinga Y, et al. Silicate melts: The "anomalous" pressure dependence of the viscosity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 2725
- 8 Schulze F, et al. Determination of the influence of pressure and dissolved water on the viscosity of highly viscous melts: Application of a new parallel-plate viscometer. *American Mineralogist*, 1999, 84: 1512
- 9 Serfeit F A, et al. Structural similarity between glasses and melts relevant to petrological processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1879
- 10 Domine F, et al. Study of sodium silicate glasses and melt by infrared reflectance spectroscopy. *Journal of non-crystal solids*, 1983, 57: 125
- 11 Memillan P, et al. A Raman study of glasses along the join silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 2021
- 12 Serfeit F A, et al. Three-dimensional network structure in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$. *American Mineralogist*, 1982, 67: 696
- 13 Mysen B O. Relationships between silicate melt structure and petrologic processes. *Earth Science Reviews*, 1990, 27: 281
- 14 Matson D, et al. Structures of sodium aluminosilicate glasses and their germanium analogs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 1913
- 15 Vukcevitich M R. A new interpretation for the anomalous behavior of vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1972, 11: 25
- 16 Gaskell P M, et al. High-resolution transmission electron microscopy of small amorphous silica particles. *Philosophical*, 1979, 39: 245
- 17 Neuville D R, et al. Thermodynamics and rheological properties of rhyolite and andesite melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1993, 113: 572
- 18 Sen P N, et al. Phonons in AX_2 glasses: From molecular to band-like modes. *Physical Review B*, 1977, 15: 4030
- 19 Stebbins J F, et al. The structure of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ liquid at high pressure: New constraints from NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 1990, 75: 943
- 20 Kushiro I. Viscosity and structural changes of albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) melt at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 1978, 41: 87
- 21 Kushiro I. Changes in viscosity and structure of melt of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ composition at high pressures. *Journal of geophysical research*, 1976, 81: 6347
- 22 Xue X, et al. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12GPa: NMR, Raman and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 1991, 76: 8
- 23 Galeener F. Planar rings in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982, 49: 53
- 24 Henderson G, et al. Raman spectra of gallium and germanium substituted silicate glasses: Variations in intermediate-range order. *American Mineralogist*, 1985, 70: 946
- 25 Sykes D, et al. Melt structure in the system nepheline-diopside. *Journal of geophysical research*, 1990, 95: 15745
- 26 Memillan P F, et al. A study of SiO_2 glass supercooled liquid to 1950K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 3653
- 27 Mysen B O. Haploandesitic melts at magmatic temperatures: In situ, high-temperature structure and properties of melts along the join $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9\text{-K}_2(\text{KAl})_4\text{O}_9$ to 1236°C at atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(19): 3665
- 28 Kubicki J D, et al. Molecular orbital calculations of vibrations in three-membered aluminosilicate rings. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 19: 381