

# 非晶态 SiO<sub>2</sub> 的高温高压转变研究\*

肖万生<sup>1;1)</sup> 李延春<sup>2</sup> 刘景<sup>2</sup> 翁克难<sup>1</sup> 谢洪森<sup>3</sup>

1 (中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

3 (中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

**摘要** 利用金刚石对顶砧高压装置和激光双面加热技术,以经 700°C 热处理后的吉林长白山硅藻土作为非晶态 SiO<sub>2</sub> 样品,在 0—4GPa, 1000—1300K 温压条件下开展同步辐射 X 射线衍射原位测试 (EDXD 方法),研究非晶态 SiO<sub>2</sub> 在高温高压条件下的结晶转变方式. 测试结果表明,在 0.8—2.4GPa, 1000—1300K 温压条件下,非晶态 SiO<sub>2</sub> 转变成 α-石英而非 β-石英或方石英,其结晶温度较常压下非晶态 SiO<sub>2</sub> 晶化所需温度明显较低,表明压力有利于降低非晶态 SiO<sub>2</sub> 转变的活化能,并与常压下的结晶产物不同. 在 3—4GPa, 1300K 温压条件下,非晶态 SiO<sub>2</sub> 和石英均转变成了柯石英.

**关键词** 非晶态 SiO<sub>2</sub> 高温高压 石英 柯石英

## 1 引言

SiO<sub>2</sub> 是地球上最丰富的化学组份,是组成各种硅酸盐矿物的基础. 由于 SiO<sub>2</sub> 的结构相多达十几种,且大多数在常温常压下能以亚稳态形式存在,因此是材料科学和地球科学中研究相变机制和相变条件的典型材料. 另外,非晶 SiO<sub>2</sub> 能在相当宽的温度范围不转变成结晶相,是非晶态结构研究的理想材料,其研究结果对于硅酸盐熔体结构的认识也有指导意义.

对非晶态 SiO<sub>2</sub> 结构的研究表明,它的基本组成单元为 SiO<sub>4</sub> 四面体,并具有中程有序而长程无序的结构特征<sup>[1, 2]</sup>,其中程有序结构类似于 β-方石英<sup>[3]</sup>,即以 SiO<sub>4</sub> 四面体联结形成六元环为主的结构. 在常压下对非晶态 SiO<sub>2</sub> 进行热处理,在 1100°C 以内仍为非晶态,在 1200°C 以上结晶形成方石英<sup>[4]</sup>,而不是热力学上稳定的鳞石英. 这种亚稳态转变方式也许用来解释在某些变质岩<sup>[5]</sup> 和火山灰<sup>[6, 7]</sup> 中发现方石英存在这些较异常的现象. 迄今为止,对于高压下非晶态 SiO<sub>2</sub> 的高温转变研究还很少见,而这方面的研究对于了解 SiO<sub>2</sub> 相变序列及相变条件,硅酸盐熔体在 SiO<sub>2</sub> 过量的条

件下, SiO<sub>2</sub> 的结晶形式等的认识具有重要意义. 基于此,本文以天然非晶态 SiO<sub>2</sub> 作样品,在 0—4GPa 压力范围(相当于地下 120km 深度以内),对非晶态 SiO<sub>2</sub> 的高温高压转变开展研究.

## 2 高温高压实验及测试方法

实验样品为天然的吉林长白山硅藻土(一种含水的生物成因非晶态 SiO<sub>2</sub>),其原样的化学分析结果如表 1 所示. 实验前样品经 700°C 热处理以减少水等挥发份的含量,使样品中 SiO<sub>2</sub> 重量比达到 93% 以上,经红外光谱(如图 1 所示)和粉末衍射测试,样品仍为非晶态,并不出现杂质成份的吸收谱带和衍射峰,表明杂质成份主要以类质同象形式,而不是机械混入的方式存在. 之所以采用这种含有一定杂质的天然非晶态 SiO<sub>2</sub> 作样品,一方面考虑到硅酸盐熔体结晶的实际情况,另一方面由于样品中含有大约 2% 的 Fe,可以吸收 YLF 激光束(λ = 1.053μm)使样品加热,而不需要往样品中添加其他的吸热材料.

表 1 长白山硅藻土(CBS)的化学分析结果(wt%)

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	TiO	Σ
CBS 1	80.31	0.15	1.58	1.20	0.77	0.36	0.97	0.18	0.44	3.19	9.55	13.77	99.73
CBS 2*	93.47	0.17	1.84	1.40	0.90	0.42	1.13	0.21	0.51				100

\* 扣除烧失量(TiO)并把总量转换成 100% 后各组份含量.

\* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJ CX2-SW-N03), 国家自然科学基金(10299040)和 BSRF 重点课题资助

1) E-mail: wsxiao@gig.ac.cn

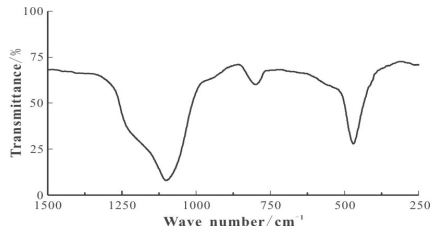


图1 长白山硅藻土经700°C热处理后的FTIR测试结果

高温高压实验采用对称型金刚石对顶砧高压装置(DAC), 金刚石对顶砧顶面直径为1mm, 用厚度为250 $\mu\text{m}$ 的T301不锈钢片作封垫, 预压封垫到200 $\mu\text{m}$ 厚度, 样品孔直径500 $\mu\text{m}$ . 为使激光加热过程中不致损坏金刚石对顶砧, 并使样品加热更均匀, 采用NaCl作隔热层, 同时NaCl在实验过程中也起压力标的作用<sup>[8]</sup>. 非晶态SiO<sub>2</sub>先预压成厚度大约50 $\mu\text{m}$ 的样品片放入样品孔中, 样品直径大约300 $\mu\text{m}$ . 样品组装如图2所示.

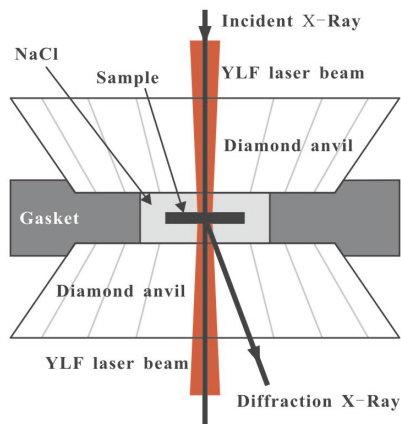


图2 高温高压实验样品组装及原位测试示意图

高温高压实验及同步辐射X射线衍射原位测试在BSRF高压站进行. 到达样品上的同步辐射X光斑大小为30 $\times$ 40 $\mu\text{m}^2$ . 衍射信号探测采用能量色散X射线衍射方法(EDXD), 探测器为Ge半导体探测器,  $2\theta$ 角设置为13°. 采用双面激光加热技术, 以Nd:YLF(Nd:Yttrium-lithium-fluoride)激光器发出的1.053 $\mu\text{m}$ 红外激光束作加热光源, 加热光斑直径大约60 $\mu\text{m}$ (如图2所示). 样品吸收激光束后被加热并产生热辐射, 部分热辐射被导入光谱仪中并由二维CCD采集, 根据Planck辐射分布函数计算出加热斑点的温度<sup>[9]</sup>. 由于激光加热斑点和X射线入射光斑远小于样品直径, 实验过程中可以通过改变测试点位置的方式来获得不同条件下样品的测试结果, 相当于一次装样获得几次实验的结果, 大大提高了实验效率.

### 3 实验结果与讨论

本研究高温高压实验的压力范围0—4GPa, 对每一压力测试点进行了激光加热, 收集了加热过程中的高温高压衍射谱和加热后的常温高压衍射谱(采集时间均为300s), 共收集衍射数据24个, 图3所示为9个代表性的衍射谱. 在实验的激光加热过程中, 样品均匀地吸收激光能量, 加热斑点在整个衍射谱采集过程中保持稳定. 在压力低于3GPa条件下, 当温度为1000K时, 即可见有石英峰的出现, 但由于此温度下测温光谱仪收集的辐射度较低, 拟合的温度准确度较差, 因此实验采集高温高压衍射谱时把温度固定在1300K(温度拟合误差50K).

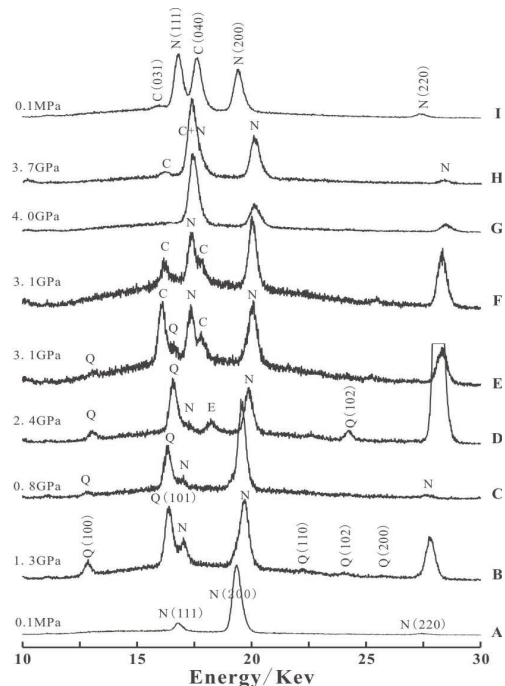


图3 非晶态SiO<sub>2</sub>的高温高压原位同步辐射EDXD测试结果

Q:  $\alpha$ -石英; N: NaCl; C: 柯石英; E: 逃逸峰.

图3A为常温常压下样品的EDXD谱, 3个衍射峰分别为NaCl的(111), (200), (220), 据此精确计算出测试时的 $2\theta$ 角( $2\theta = 13.030^\circ$ ). 该衍射谱除NaCl的3个衍射峰外, 没有别的衍射峰, 表明样品为非晶态. 加压样品到1.3GPa, 并用激光加热样品, 收集高温高压原位EDXD谱, 如图3B所示, 出现晶面间距为0.4249nm, 0.3337nm两个明显的衍射峰, 另外还有0.2454nm, 0.2273nm, 0.2122nm 3个较弱的衍射峰. 与标准的 $\alpha$ -石英衍射谱对照(JCPDS 46-1045, (100), (101), (110), (102), (200)衍射线 $d$ 值分别为0.4255nm,

0.3343nm, 0.2457nm, 0.2281nm, 0.2128nm), 它们相符得很好, 考虑到高温高压原位测试的实验条件, 压力应使晶面间距变小, 而高温致使晶面间距变大, 加之样品中含有一定杂质, 它们进入晶格导致晶面间距发生一定的变化, 因此作者认为在上述实验条件下, 非晶态  $\text{SiO}_2$  转变成了  $\alpha$ -石英, 而非一般认为的  $\beta$ -石英(标准的  $\beta$ -石英(JCPDS 87-0703)的(100), (101)衍射线  $d$ 值分别为 0.4328nm, 0.3392nm, 较实验的测试结果明显偏大; 另外,  $\beta$ -石英在 0.2454nm 附近也不存在衍射线).

为考察在更低的压力下, 非晶态  $\text{SiO}_2$  是否存在转变成方石英的可能性, 稍微卸压到 0.8GPa, 并把测试点移动到另一个未经加热的位置进行高温高压原位测试, 结果如图 3C 所示, 出现晶面间距为 0.4258nm, 0.3347nm 两个新的衍射峰. 如前所述, 该两衍射峰可归属为  $\alpha$ -石英的(100), (101)衍射线, 并不出现方石英的衍射线(标准的  $\beta$ -方石英(JCPDS 87-0703)的(111)特征衍射线  $d$ 值为 0.4137nm; 标准的  $\alpha$ -方石英(JCPDS39-1425)的(101)特征衍射线  $d$ 值为 0.4040nm). 常压条件下, 非晶态  $\text{SiO}_2$  于 1200°C 以上以亚稳态方式转变成方石英, 低于此温度仍保持非晶态<sup>[4]</sup>. 本研究实验于 0.8GPa, 1300K 温压条件下, 非晶态  $\text{SiO}_2$  转变成  $\alpha$ -石英, 一方面表明压力可以降低非晶态  $\text{SiO}_2$  转化成结晶相的活化能, 致使非晶态转化成结晶态所需的温度明显降低; 另一方面表明, 在地球内部高压变质作用、火山灰中由岩浆中过量的  $\text{SiO}_2$  熔体所形成的方石英, 其形成压力应低于 0.8GPa.

加压样品到 2.4GPa, 移动样品到另一个未经加热的位置进行高温高压原位测试, 结果如图 3D 所示, 出现 3 个明显的  $\alpha$ -石英衍射峰(100), (101), (102), 其  $d$ 值分别为 0.4195nm, 0.3298nm, 0.2256nm. 由于 NaCl 在高温下晶粒生长并产生一定的取向, 出现极强的(220)衍射峰, 18.24keV 处为其逃逸峰(图中以 E 表示).

加压样品到 3.1GPa, 并把测试点移动到曾经 1.3GPa, 1300K 高温高压处理的位置, 此位置样品已经从非晶态  $\text{SiO}_2$  转变成了  $\alpha$ -石英. 高温高压原位测试结果如图 3E 所示, 测试时可见石英转变成柯石英的实时过程. 开始时由于样品为  $\alpha$ -石英, 可见石英衍射峰的生长, 随着测试的进行, 石英峰生长变慢, 并出现

两个明显的新衍射峰( $d$ 值为 0.3399nm 和 0.3072nm), 分别为柯石英的(031)和(040)衍射峰(图中以 C 表示柯石英). 图 3F 为经高温处理后, 降温到常温条件下该位置的衍射测试结果, 可见石英峰基本消失, 只有柯石英和 NaCl 的衍射峰. 这一测试结果表明, 在实验条件下(3.1GPa, 1300K), 石英转变成了柯石英.

加压样品到 4.0GPa, 移动测试点到未经高温处理的位置, 样品仍为非晶态的  $\text{SiO}_2$ , 常温下测试结果如图 3G 所示, 除 NaCl 的衍射峰外, 没有其他的衍射峰. 对其进行高温高压处理并进行原位衍射测试, 结果如图 3H 所示, 压力下降为 3.7GPa, 在 0.3364nm 处出现新峰, 应归属为柯石英的(031)衍射线, 柯石英的最强衍射线(040)可能与 NaCl 的(111)重叠而不能分开. 卸压到常压, 再对该位置进行测试, 结果如图 3I 所示, 出现柯石英的(031), (040)衍射线. 拆下样品后, 对该点进行显微 Raman 测试, 结果如图 4 所示, 为典型的柯石英 Raman 信号<sup>[10]</sup>, 最强线 520 $\text{cm}^{-1}$  为其特征 Raman 谱线(Si-O-Si 对称伸缩振动模). 由此看来, 非晶态  $\text{SiO}_2$  在 3.7GPa, 1300 K 的高温高压条件下, 可直接转变成柯石英.

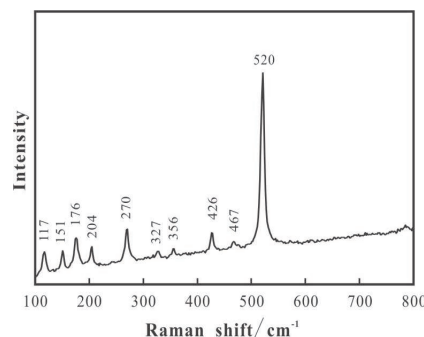


图 4 柯石英的显微 Raman 光谱测试结果

## 4 结论

(1) 在 0.8—2.4GPa, 1000—1300K 的温压条件下, 非晶态  $\text{SiO}_2$  转变成  $\alpha$ -石英, 而常压下非晶态  $\text{SiO}_2$  要在 1200°C 以上才发生亚稳态转变成方石英. 由此可见, 压力明显地降低了非晶态  $\text{SiO}_2$  的结晶能垒, 并影响非晶态  $\text{SiO}_2$  的亚稳态相变机制和产物.

(2) 在柯石英的热力学稳定区, 非晶态  $\text{SiO}_2$  和石英均转变成柯石英.

## 参考文献(References)

- 1 Wright A C. J. Non-cryst. Solids, 1994, **179**: 84—115
- 2 Keen D A, Dove M T. J Phys: Condensed Matter, 1999, **11**: 9263—9273
- 3 Sigaev V N, Smelyanskaya E N, Plotnichenko V G et al. J. Non-cryst. Solids, 1999, **248**: 141—146
- 4 XIAO Wan-Sheng, PENG Wen-Shi, WANG Guan-Xin et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, **24**: 690—693 (in Chinese)  
(肖万生, 彭文世, 王冠鑫等. 光谱学与光谱分析, 2004, **24**: 690—693)
- 5 Darling R S, Chou I M, Bodnar R J. Science, 1997, **276**: 91—93
- 6 Baxter P J, Bonadonna C, Dupree R et al. Science, 1999, **283**: 1142—1145
- 7 Santa D A, Mathew G, Khadkikar A S et al. Cretaceous Research, 2003, **24**: 105—110
- 8 Birch F, Geophys J. Res., 1986, **91**: 4949—4954
- 9 Boehler R. Rev. Geophys., 2000, **38**: 221—245
- 10 Ghibelli B, Frezzotti M L, Palmeri R. Eur. J. Mineral., 2002, **14**: 355—360

## Transformations of Amorphous Silica under High Pressure and High Temperature\*

XIAO Wan-Sheng<sup>1;1)</sup> LI Yan-Chun<sup>2</sup> LIU Jing<sup>2</sup> WENG Ke-Nan<sup>1</sup> XIE Hong-Sen<sup>3</sup>

1 (Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

2 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3 (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract** Aimed at the transformation methods and mechanism of amorphous silica on the conditions of high pressure and high temperature, we used the Changbaishan diatomite, which had been heating treated at 700°C, as the sample of amorphous silica, to carried out the in situ high pressure and high temperature synchrotron X-ray diffraction determinations (EDXD method) in the range of pressure of 0—4GPa and temperature of 1000—1300K by the diamond anvil cell apparatus and double-sided laser heating technique. The experimental results indicate that amorphous silica transform to  $\alpha$ -quartz, but not  $\beta$ -quartz and cristobalite in the range of pressure of 0.8—2.4GPa and temperature of 1000—1300K. The crystalline temperature of amorphous silica under high pressure is much lower than that of ambient condition. The results means that the pressure is favored to low the activation energy of amorphous transform to crystalline phases, and would change the metastable phase transformation mechanism, leading to the different crystalline phases. In the range of pressure of 3—4GPa and temperature at 1300K, both amorphous silica and quartz transform to coesite.

**Key words** amorphous silica, high pressure and high temperature, quartz, coesite

\*Supported by Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences(KJ CX-SW-N03), NSFC(10299040) and BSRF

1) E-mail: wsxiao@gig.ac.cn