

镍离子在橄榄石晶格中的微观取代机制

吴震¹, 刘丹², 周纪玲¹, 叶宇^{1*}

1. 中国地质大学(武汉) 地质过程与成矿预测全国重点实验室, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉) 珠宝学院, 武汉 430074

摘要: 橄榄石是上地幔最主要的硅酸盐矿物,也是镍(Ni)的关键储存相,在地球深部镍的分布与循环中发挥着关键性作用。本研究利用活塞-圆筒压机在高温高压条件下合成了一系列镁-镍橄榄石固溶体,并对其进行了晶体结构精修和拉曼光谱测量。结果表明,样品的晶胞体积及M—O(M=Mg, Ni)平均键长基本上随着Ni含量的增加而减少。在镍摩尔分数低于30%时, Ni²⁺主要倾向于在M₁八面体位置上富集;而随着Ni²⁺含量的进一步增加, Ni²⁺在M₁和M₂位置上的分布呈无序化的趋势。这样有序-无序化的取代机制在拉曼光谱测量上也有所体现,晶格振动频率随镍含量的增加而系统性先缓慢上升而后降低。因此,在低镍含量的天然样品中, Ni²⁺的有序化取代从微观上决定了它在橄榄石中的赋存机制及配分行为。

关键词: 镁-镍橄榄石固溶体; 晶体结构; 拉曼光谱; 高温高压合成

中图分类号: P574 文章编号: 1007-2802(2026)02-0391-09 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20260012

Microscopic substitution mechanism of Ni²⁺ in olivine lattice

WU Zhen¹, LIU Dan², ZHOU Ji-ling¹, YE Yu^{1*}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;

2. Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract: Olivine is the most abundant silicate mineral in the upper mantle and a key host phase for nickel. It plays a key role in the Ni distribution and cycling in the deep Earth's interior. In this study, a series of Mg-Ni olivine solid solutions were synthesized under high-temperature and high-pressure conditions using the piston-cylinder apparatus. Crystal structure refinement and Raman spectroscopic measurements of these synthetic samples were conducted. The results show that their unit-cell volumes and average M—O (M = Mg, Ni) bond lengths are generally decreased with the increase in Ni contents. When the Ni²⁺ molar content of olivine is less than 30%, Ni²⁺ is preferentially concentrated in the M₁ octahedral site of olivine. However, with the further increase of the Ni²⁺ concentrations, the distribution of Ni²⁺ in the M₁ and M₂ sites of olivine is progressively disordered. This ordered-to-disordered substitution mechanism of Ni²⁺ at the M₁ and M₂ sites of olivine is also observed in the Raman spectra of olivine. With the increase of Ni²⁺ content in olivine, the vibrational frequency of lattice of the olivine systematically shifts from the slow increase at first to the decrease later. Hence, for the natural olivine sample with low Ni content, the ordered substitution of Ni²⁺ in its lattice determines the occurrence and partitioning behavior of Ni²⁺ in olivine, from a microscopic perspective.

Key words: Mg-Ni olivine solid solutions; crystal structure; Raman spectra; high-*T*, *p* synthesis

收稿编号: 2025-0284, 2025-12-01 收到, 2025-12-29 改回

基金项目: 国家重点研发计划课题(2023YFF0804404); 国家自然科学基金资助项目(42472061, 42302040)

第一作者简介: 吴震(2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 高温高压矿物学. email: wwzz@cug.edu.cn

*通信作者简介: 叶宇(1982—), 男, 研究员, 研究方向: 矿物物理与矿物结晶学. email: yeyu@cug.edu.cn

引用此文:

吴震, 刘丹, 周纪玲, 叶宇. 2026. 镍离子在橄榄石晶格中的微观取代机制. 矿物岩石地球化学通报, 45(2): 391–399

Wu Z, Liu D, Zhou J L, Ye Y. 2026. Microscopic substitution mechanism of Ni²⁺ in olivine lattice. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 45(2): 391–399

0 引言

镍(Ni)是亲铁性元素,在军工和民用合金工业中有着广泛应用。以氧化物计,NiO在整个硅酸盐地幔中的质量分数为0.25%~0.27%(McDonough and Sun, 1995),在地壳中镁铁质硅酸盐则是镍元素(以+2价离子形式)的一个主要载体,例如橄榄岩中的镍含量可以高达花岗岩中的1000倍。鉴于地幔体积巨大,地球深部是镍的重要储库,从根本上决定了这些金属矿产的分布和聚散。

根据平均地幔岩“pyrolite”模型(Ringwood, 1976; Anderson, 2007; Walter et al., 2022),在410 km地震界面以上的上地幔,橄榄石[(Mg, Fe)₂SiO₄]是最主要的硅酸盐矿物,体积分数约为60%。由于Ni²⁺和Mg²⁺化学性质相似, Ni²⁺可以任意比例取代Mg²⁺而形成镁-镍橄榄石固溶体(Ni_xMg_{1-x})₂SiO₄(其中, x 为Ni²⁺在二价金属离子中的原子数占比, $x = \text{Ni}^{2+} / (\text{Ni}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, $0 \leq x \leq 1$)(Miyake et al., 1987; Burns, 1993; Zhang and Smyth, 2022)。因此,橄榄石是Ni在上地幔赋存的主要矿物载体(Sobolev et al., 2005; Wang and Gaetani, 2008)。在410~660 km深度的地幔转换带,橄榄石会先后相变为瓦兹利石和林伍德石(Ito and Katsura, 1989; Smyth and Kawamoto, 1997; Smyth et al., 2005, 2006)。高温高压实验研究表明,相较于橄榄石, Ni²⁺更倾向于在这两个高压相中富集(Zhang et al., 2018; Zhang and Smyth, 2022)。因此,橄榄石也可能是将Ni元素向地球更深处运输的一个关键载体。

橄榄石的晶体结构存在着2种不同的M²⁺O₆八面体位置,由+2价金属阳离子占据(Smyth et al., 2005; Hushur et al., 2009)。当Mg²⁺被Fe²⁺、Ca²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺等阳离子取代后,由于其晶体化学性质不同,那它们在M₁和M₂位置上的富集程度也存在着显著差异(Miyake et al., 1987; Ottonello et al., 1989; Burns, 1993; Zhang and Smyth, 2022),从而影响橄榄石的晶体场稳定性,进而从微观上决定了这些金属离子在橄榄石与其他矿物或熔体间的配分系数。

前人关于(Ni_xMg_{1-x})₂SiO₄固溶体的矿物学研究一般集中在晶体结构方面(Boström, 1987; Boström et al., 1989; Henderson et al., 2001; Zhang et al., 2018; Zhang and Smyth, 2020)。本研究则是将单晶X射线衍射和拉曼光谱测量相结合,系统地研究Ni²⁺在橄榄石晶格中的微观赋存机制及其对晶格振动行为的影响。需要说明的是,拉曼光谱测量了部分重要的晶格振动(Γ 点声子)能量,即微观上的热力学自由能,这从根本

上决定了矿物的诸多热力学性质,包括热熔、相变规律、元素配分与同位素分馏等(Kieffer, 1979, 1980, 1982)。因此,本研究旨在建立镍离子取代对橄榄石热力学自由能影响的微观结构模型,为后续研究高温高压条件下, Ni在矿物相中的宏观配分行为提供可靠的参考。橄榄石作为上地幔中主体硅酸盐矿物,也是Ni²⁺的主要载体,厘清镍离子在其晶格结构中的赋存与配分机制,对于探讨镍在地幔中的分布与循环具有重要意义。

1 实验方法与步骤

首先按照Mg-Ni橄榄石比例配置11种NiO-MgO-SiO₂氧化物混合物,满足如下摩尔比例:(Mg+Ni): Si=2:1; Mg: Ni摩尔比依次为10:0, 9:1, 8:2, ..., 1:9, 0:10。上述氧化物粉末均购买于上海MACKLIN公司,纯度大于99.9%,粉末粒径为0.2~0.5 μm。每种氧化物的混合物在玛瑙研钵中充分研磨混合约5 h,然后在200 °C环境中烘干5 h。将烘干的样品粉末分别装入内径3.5 mm、高3 mm的铂金管中,并在样品舱中放入一片金属镍(2.4×2.4×0.2 mm³)以调控体系氧逸度,随后将铂金管两端焊接密封。合成实验通过Quickpress 3.0无顶载活塞圆筒压机完成,其工作压强为1.5 GPa,温度为1200 °C,保温时间为24 h。然后关闭加热电源,快速淬火降温以保存高温平衡时的晶格原子排列结构。实验采用石墨管为加热元件,氯化钠管作传压介质,并在石墨管与氯化钠管之间套入一层硬质Pyrex玻璃管。本次实验成功合成了10个[(Mg_{2-x}Ni_x)SiO₄]橄榄石固溶体样品,其起始Mg: N为7:3的样品因机械故障合成失败。在显微镜下,合成的单晶颗粒粒径在20~50 μm间,同一样品舱来源的样品色泽均匀,无成分环带。

从每个合成产物中挑选晶形完整且无裂隙的橄榄石晶体4~6颗,镶嵌制成靶环,经抛光并镀上一层导电碳膜后,在JEOL JXA-8230电子探针显微分析仪(electron probe micro analyzer, EPMA)上测定主量元素(Mg、Ni、Si)含量。分析测试的加速电压为15 kV、束流为20 nA,电子束斑直径为5 μm,样品采集时间30 s,背景采集时间10 s(Wang et al., 2019)。定量分析采用经认证的矿物和金属标准(天然San Carlos橄榄石作为Mg和Si标准,金属Ni作为Ni标准),并采用ZAF程序进行基体校正。从每个靶环的不同晶体颗粒上共采集了9~12个数据点,每种橄榄石固溶体样品的平均成分见表1,根据Ni含量从低到高依次命名为M1、M2到M10。经电子探针分析发现,合成产物中的镍摩尔分数[Ni/(Ni+Mg)]与起始物的一致(图1),因此可以认

表1 合成Mg-Ni橄榄石固溶体样品的化学成分

	Table 1 Chemical compositions of the synthetic Mg-Ni olivine solid-solutions [(Mg _{1-x} Ni _x) ₂ SiO ₄]									
	Mg ₂ SiO ₄	Ni _{0.234} Mg _{1.766} SiO ₄	Ni _{0.412} Mg _{1.588} SiO ₄	Ni _{0.833} Mg _{1.167} SiO ₄	Ni _{1.011} Mg _{0.989} SiO ₄	Ni _{1.185} Mg _{0.815} SiO ₄	Ni _{1.370} Mg _{0.630} SiO ₄	Ni _{1.709} Mg _{0.291} SiO ₄	Ni _{1.827} Mg _{0.173} SiO ₄	Ni ₂ SiO ₄
SiO ₂ /% (质量分数)	42.68(3)	40.40(2)	38.80(4)	35.48(1)	34.24(5)	33.11(4)	31.99(2)	30.12(3)	29.52(1)	28.63(5)
MgO/% (质量分数)	57.32(5)	47.85(4)	41.33(1)	27.78(3)	22.72(2)	18.10(3)	13.52(5)	5.88(1)	3.43(4)	—
NiO/% (质量分数)	—	11.75(3)	19.87(5)	36.74(4)	43.04(1)	48.78(5)	54.49(4)	64.00(5)	67.05(2)	71.37(4)
合计	99.95	99.40	99.63	99.58	99.38	99.57	99.61	98.01	99.40	99.73
Si (原子数)	1.000(1)	1.000(3)	1.000(3)	1.000(3)	1.000(1)	1.000(4)	1.000(4)	1.000(3)	1.000(2)	1.000(3)
Mg (原子数)	2.002(3)	1.766(4)	1.588(3)	1.167(2)	0.989(3)	0.815(3)	0.630(2)	0.291(3)	0.173(1)	—
Ni (原子数)	—	0.234(1)	0.412(2)	0.833(1)	1.011(3)	1.185(3)	1.370(3)	1.709(1)	1.827(3)	2.005(3)

注:括号中数字为误差,例如42.68(3)表示为:42.68±0.03;“—”表示无数据。

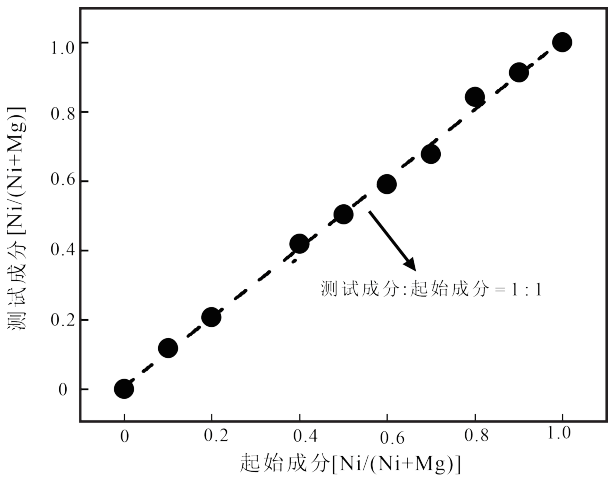


图1 橄榄石样品合成前后的化学成分比较

Fig.1 Comparison of the compositions of samples before and after the synthesis of olivine

为体系中以NiO形式加入的Ni²⁺已基本进入橄榄石晶格中。除了Ni_{1.709}Mg_{0.291}SiO₄外,其他样品测得的总质量分数都在99.4%以上。可能在该样品装样过程中引入了少量有机污染物,在高温高压合成过程中以微小包裹体的形式赋存在橄榄石中,但本身并不会对橄榄石自身的晶体结构及晶格振动行为造成影响。

对于结晶程度较好的5个固溶体成分(Mg₂SiO₄, Ni_{0.234}Mg_{1.766}SiO₄, Ni_{0.412}Mg_{1.588}SiO₄, Ni_{1.011}Mg_{0.989}SiO₄与Ni₂SiO₄),我们分别选取了1颗无裂隙且纯净完整的单晶颗粒(粒径在20~30 μm之间),进行单晶X射线衍射(single-crystal X-ray diffraction)实验并精修其晶体结构,该实验在布鲁克D8 QUEST单晶衍射仪上进行。此设备采用旋转Ag阳极X射线发生器

(K α _average=0.056 086 nm),其工作电压为50 kV,电流为0.9 mA。采集角度(2 θ)为8°~90°,步长转动的角度为0.5°,每步的采集时间为10 s。每个样品均采集了1000个以上衍射峰强度,其中独立衍射峰数目均超过500个(附表1)。晶体结构精修采用CrysAlis Pro/Olex2(Dolomanov et al.,2009)软件包中的SHELXL(Sheldrick,2015)程序。Mg²⁺、Ni²⁺与Si⁴⁺阳离子的衍射因子来源于Cromer和Mann(1968),而O²⁻阴离子的衍射因子则源于Tokonami(1965)。数据采集的各项指标均符合晶体结构精修标准:R₁、R_{int}和拟合优度(GOOF)因子范围分别为3.1%~5.0%、3.7%~5.3%和1.06%~1.20%。

我们通过Horiba LabRAM HR Evolution显微共聚焦拉曼光谱仪,在室温下采集了10个合成橄榄石样品的拉曼光谱。采用了532 nm半导体激光器,并以硅单晶的一阶Si—Si伸缩振动峰(520.4 cm⁻¹)对光谱频率进行校准,光谱采集范围为50~1200 cm⁻¹,涵盖了橄榄石的矿物特征峰范围。选取光栅为1800 mm⁻¹,对应的光谱分辨精度达到0.8 cm⁻¹;每张光谱的采集曝光时间30 s,累计4次。得到的拉曼光谱图用Peakfit v4.12软件包进行分析,并采用高斯(Gaussian)峰型进行峰位拟合。

此外,我们还利用赛默飞Nicolet iS50傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transformation Infrared,FTIR),对合成样品进行了中红外光谱测试,在3000~4000 cm⁻¹范围内,均未检测到任何结构羟基的信号,据此认为上述合成的橄榄石固溶体样品不含晶体结构水。

上述系列实验均在中国地质大学(武汉)地质过程与成矿预测全国重点实验室完成。

2 实验结果和讨论

2.1 晶体结构

橄榄石属于正交晶系矿物(空间群为 $Pbnm$)(图2)(Ye et al., 2009; Pamato et al., 2019), 其结构中包含2个 MO_6 八面体($M=Mg, Ni, Fe\cdots$)和1个岛状的 SiO_4 四面体。每个晶胞中包含4个分子式单位, 即8个 M^{2+} 离子均分为4个 M_1 与4个 M_2 、4个 Si^{4+} 离子, 以及16个 O^{2-} 分为 O_1 、 O_2 和 O_3 (比例为4:4:8)。较小的 M_1O_6 八面体与相邻的2个 SiO_4 四面体和4个 M_2O_6 八面体共用棱边; 而较大的 M_2O_6 八面体则与相邻的1个 SiO_4 四面体和2个 M_1O_6 八面体共用棱边。镁、铁等二价金属阳离子主要占据八面体位置(M_1 和 M_2)(Birle et al., 1968)。这两种八面体的大小和对称性略有差异, 使得不同金属阳离子表现出选择性的占位倾向。 Fe^{2+} 在 M_1 与 M_2 位上的分布接近随机(即无明显倾向性), 但其他二价金属阳离子则常出现占位偏置(Ghose et al., 1975; Ottonello et al., 1989; Woodland et al., 1997; McCarty et al., 2015; Zhang and Smyth, 2020)。 Ni^{2+} 离子由于较小的离子半径和较强的极化能力, 倾向于占据 M_1 八面体位点, 而 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 等则更偏好占据 M_2 位点(Ghose et al., 1975; Bish, 1981; Ottonello et al., 1989; Zhang and Smyth, 2022)。这些因素共同调控着阳离子占位的有序化, 从微观上决定了固溶体结构的稳定性, 以及橄榄石与共生矿物之间的金属元素配分系数, 进而对地球内部矿物的物理化学性质产生重要影响(Miyake et al., 1987; Burns, 1993; Zhang et al., 2018; Zhang and Smyth, 2020)。

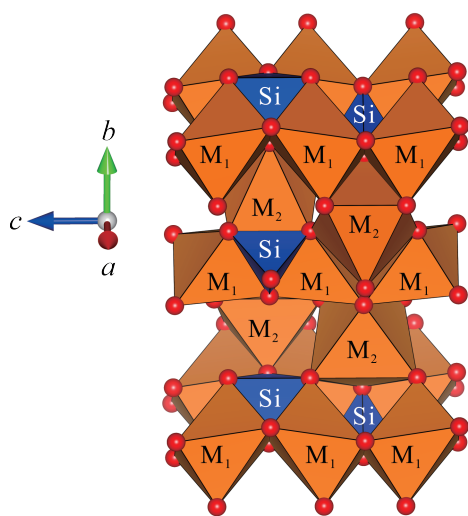


图2 橄榄石的晶体结构图(基于本次 Mg_2SiO_4 橄榄石晶体结构精修结果)

Fig.2 The crystal structure of olivine (based on the structure refinement of Mg_2SiO_4 olivine from this study)

本研究中的橄榄石样品的晶胞参数(a 、 b 、 c 轴与体积 V)随 Ni^{2+} 含量的变化趋势与前人文献(Boström, 1987, 1989; Henderson et al., 2001; Zhang et al., 2018)中的报道相一致(图3a~3d)。由于六配位 Ni^{2+} 的离子半径(0.069 nm)略小于 Mg^{2+} (0.072 nm)(Shannon, 1976), 其晶胞体积随着 Ni^{2+} 含量的增加而逐渐变小。其 a 与 c 晶轴以及晶胞体积 V 随 Ni^{2+} 含量的变化基本呈现较好的线性关系: 每增加1%摩尔的 Ni^{2+} 离子, 上述晶胞参数分别降低0.0067%、0.0114%和0.0241%。而 b 轴对成分的响应则较为复杂。鉴于测量误差, 可以认为在 Ni 摩尔分数小于30%的范围内, 其轴长基本不受 Ni^{2+} 含量的影响, 而当 Ni 摩尔分数大于30%时, b 轴将明显缩短: 每增加1%摩尔的 Ni^{2+} , 轴长缩短0.0086%。从晶体场稳定能和阳离子半径大小这两方面讲, Ni^{2+} 通过取代 Mg^{2+} 进入晶格后, 都倾向于进入较小的 M_1 八面体位置(Zhang and Smyth, 2022)。但是当总的 Ni^{2+} 摩尔分数小于30%时, 约有82%~88%的 Ni^{2+} 进入 M_1 位置, 而当总 Ni^{2+} 摩尔分数达到50%时, 则这一比例降低至70%~76%(Rajmani et al., 1975; Bish, 1981; Boström, 1987; Ottonello et al., 1989; Henderson et al., 2001)。也就是说随着 Ni^{2+} 含量的增加, Ni^{2+} 阳离子在 M_1 和 M_2 位置间的择优取代有着“有序化”向“无序化”转变的趋势。低 Ni^{2+} 浓度时, 有序度较高的 $Mg^{2+}=Ni^{2+}$ 阳离子取代能够使得 b 轴长度基本保持不变; 而当其含量增加后, 偏向于无序化的阳离子取代则导致了 b 轴的明显变短。相似的现象也在锰-铁橄榄石 $[(Fe_xMn_{1-x})_2SiO_4]$ 固溶体中观察到: 以 Mn_2SiO_4 为基准, 当 Fe^{2+} 取代摩尔量小于30%时, b 轴长度随着 Fe^{2+} 的掺入而缓慢增大, 但当 Fe^{2+} 含量进一步增加的时候, b 轴则会迅速变短。需要说明的是, 六配位中的高自旋 Fe^{2+} 的离子半径(0.078 nm)也略小于 Mn^{2+} (0.083 nm)(Shannon, 1976)。

通过晶体结构精修, 我们得到 Mg_2SiO_4 、 $Ni_{0.234}Mg_{1.766}SiO_4$ 、 $Ni_{0.412}Mg_{1.588}SiO_4$ 、 $Ni_{1.011}Mg_{0.989}SiO_4$ 和 Ni_2SiO_4 的各原子(M , Si , O_1 , O_2 和 O_3)坐标(x, y, z), 以及 M_1/M_2 八面体位置阳离子占有率(附表2)。从晶体空间对称要素角度分析, M_1 八面体位点作为坐标原点, 而 M_2 八面体位点和 Si 四面体位点则位于垂直于 c 轴的镜面位置上(Hushur et al., 2009)。 Mg - Ni 橄榄石在整个固溶体成分范围内都保持稳定的框架结构及有序的空间原子排列顺序。 M_1 与 M_2 位点上的 Ni^{2+} 占有率“差异”随 Ni 含量变化呈减弱趋势。当总体 Ni^{2+} 含量偏低时, Ni^{2+} 更倾向于进入体积较小的 M_1 八面体位置, 体现出较为明显的选择性取代; 随着总 Ni^{2+} 含量进一步增加, M_2 位置中的 Ni^{2+} 占比逐步提升, M_1/M_2 之间

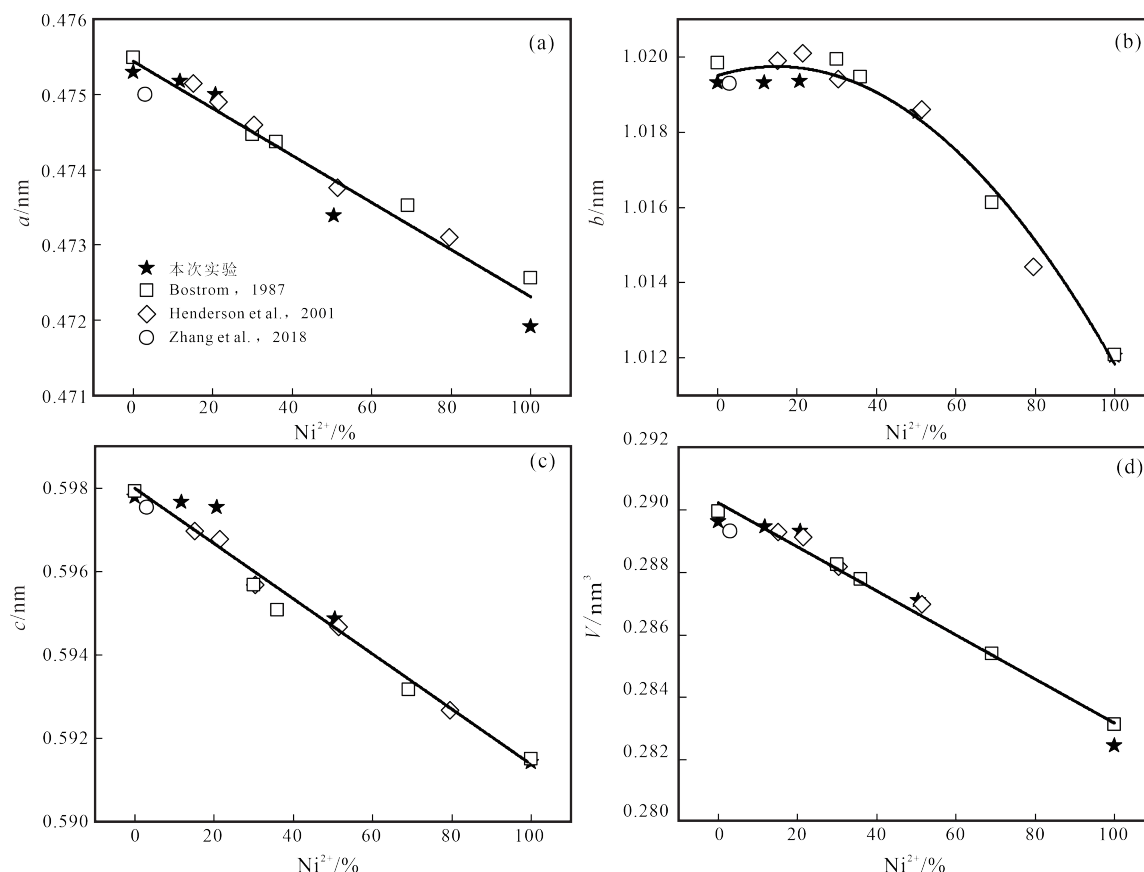


图3 合成橄榄石的晶胞参数随镍含量(摩尔分数)变化图解(修改自Boström, 1987; Henderson et al., 2001; Zhang et al., 2018)

Fig.3 Variations of the unit cell parameters with the Ni^{2+} concentrations in the synthetic olivines
(modified after Boström, 1987; Henderson et al., 2001; Zhang et al., 2018)

的配分差异有所减弱。这种从“强 M_1 偏好”向更加平均分布的演化趋势,与 Ni^{2+} 较小的离子半径和较高晶场稳定能相吻合,表明 Ni^{2+} 的取代受控于八面体局部能量(Zhang et al., 2018)。Burns (1993)的理论计算表明, Ni^{2+} 在 M_1 位置中的晶体场稳定能约为 $-122 \text{ kJ}/(\text{g} \cdot \text{ion})$,明显高于其在 M_2 位置中的 $-114.2 \text{ kJ}/(\text{g} \cdot \text{ion})$,即较短的 $\text{M}-\text{O}$ 键长可有效增强八面体中的晶体场稳定能。 Ni^{2+} 半径略小于 Mg^{2+} ,强化了 Ni^{2+} 在 M_1 八面体中的富集趋势(Shannon, 1976)。本次单晶XRD精修结果结合电子探针分析数据显示,在固溶体 $\text{Ni}_{0.234}\text{Mg}_{1.766}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Ni}_{0.412}\text{Mg}_{1.588}\text{SiO}_4$ 中,87%~88%的 Ni^{2+} 离子进入了 M_1 八面体位置,而在 $\text{Ni}_{1.011}\text{Mg}_{0.989}\text{SiO}_4$ 中,进入 M_1 位置的 Ni^{2+} 占比下降至75%。

通过晶体结构精修后计算得到的各种 $\text{M}-\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mg}/\text{Ni}$)和 $\text{Si}-\text{O}$ 键长见附表3。在橄榄石晶体结构中,每个 O^{2-} 都与2个 M^{2+} 及1个 Si^{4+} 阳离子配位。从 Mg_2SiO_4 过渡到 Ni_2SiO_4 ,键长变化较为显著的是 M_2-O_1 、 M_2-O_3 和 M_1-O_3 ,其键长改变值依次是0.0060、0.0044和0.0027 nm,而其他 $\text{M}-\text{O}$ 键长的改变值一般在0.0016 nm以内。 Ni^{2+} 优先富集于体积较小、畸变较

强的 M_1 八面体位置;趋近于饱和后,才显著地进入 M_2 位置中。这种 $\text{M}-\text{O}$ 键长随 Ni^{2+} 含量的“非同步”变化说明八面体通过改变部分 $\text{M}-\text{O}$ 键长,来显现对本身畸变程度的局部微调,以实现整体对称性在 $\text{Mg}^{2+}=\text{Ni}^{2+}$ 阳离子取代过程中保持一致,并且这种取代可以从镁橄榄石(Mg_2SiO_4)到镍橄榄石(Ni_2SiO_4)完全进行。总的说来, M_1-O 与 M_2-O 的平均键长都随着 Ni^{2+} 含量的增加而变短,这与金属阳离子半径大小关系相一致(图4)。且本次单晶XRD测量结果与前人报道数据(Boström 1987; Henderson et al., 2001; Zhang et al., 2018)相一致。虽然 M_2-O 平均键长系统性地大于 M_1-O 平均值,但其随 Ni^{2+} 含量增加的下降幅度要大于 M_1-O ,这主要归因于 M_2-O_1 和 M_2-O_3 键长在阳离子取代过程中的显著变化。

此外,相较于 MO_6 八面体, SiO_4 四面体被认为是刚性体,其内部结构基本上不受 $\text{Mg}^{2+}=\text{Ni}^{2+}$ 阳离子取代影响,即前人所述的“四面体-八面体之间耦合作用较弱”(Birle et al., 1968; Smyth and Bish, 1988)。本次高精度单晶XRD测量结果表明,随着 Ni^{2+} 含量增加, $\text{Si}-\text{O}$ 平均键长从 Mg_2SiO_4 中的0.1635(1) nm缓慢增加到了

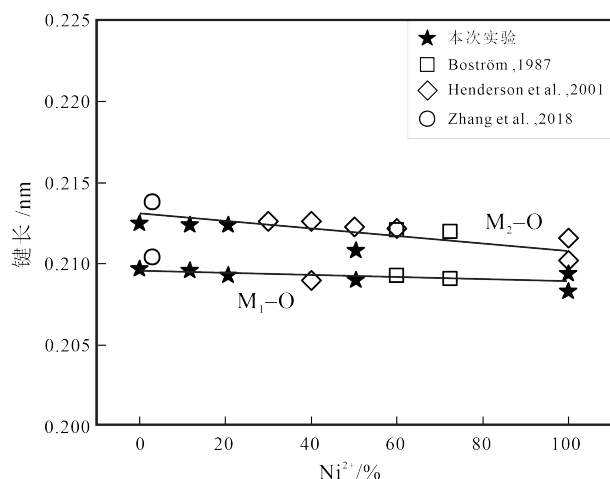


图4 Ni-Mg橄榄石的M—O平均键长随Ni²⁺含量(摩尔分数)的变化关系(修改自Boström 1987;Henderson et al.,2001; Zhang et al.,2018)

Fig.4 Variation of average M—O lengths with the Ni²⁺ contents in Ni-Mg olivine solid solutions (modified after Boström, 1987;Henderson et al.,2001;Zhang et al.,2018)

Ni₂SiO₄中的0.1640(2) nm(附表3)。虽然Si—O键长的变化幅度小于M—O的,但仍大于实验的测量误差。Mg²⁺=Ni²⁺取代对O²⁻电子云分布的改变,可以间接影响到相邻SiO₄四面体中的电子结构。

综上所述,本次晶体结构精修得到Mg/Ni占有率及M—O键长随Ni²⁺含量的变化规律,反映了Mg-Ni橄榄石固溶体的形成过程并非遵循简单的理想混合模式,而是在镍摩尔分数为30%附近出现了显著的局域结构改变。Ni优先进入M₁位点的选择规律,导致局域配位环境在取代过程中无法完全保持线性变化;M₂八面体在富Ni²⁺情况下的快速坍塌,会进一步将这种局部畸变放大至晶胞尺度,从而导致整体晶胞参数(尤其是*b*轴)随Ni²⁺含量增加而呈现出非线性变化的趋势。这种微观结构变化在调控橄榄石固溶体的晶格振动行为中起到关键作用,可为后续拉曼光谱数据的解释提供晶体结构约束。

2.2 拉曼光谱

拉曼光谱是进行矿物相鉴定和矿物结构研究的有力工具。橄榄石的1个晶胞中共包含了28个原子(M₈Si₄O₁₆),因此对应了84个晶格振动模式:3个声学模式,36个拉曼活性模式(11A_g+11B_{1g}+7B_{2g}+7B_{3g})、35个红外活性模式(9B_{1u}+13B_{2u}+13B_{3u})和10个非活性模式(10A_u)(Fateley et al., 1971;Farmer and Lazarev, 1974;Iishi, 1978;Hofmeister, 1987;Rao et al., 1988; Liu et al., 2024)。据橄榄石晶体内部原子团的振动方式进行分类,这81个光学振动模式又可划分为三类:

(1)45个晶格振动模式(lattice modes, ≤482 cm⁻¹, 5A_g+5B_{1g}+4B_{2g}+4B_{3g}+7A_u+7B_{1u}+6B_{2u}+7B_{3u}),包括金属阳离子M²⁺的平动[T(M)]及SiO₄四面体整体的平动[T(Si)]和转动[R(Si)];(2)20个SiO₄四面体内部的O—Si—O键角弯曲振动(O—Si—O bending modes, 350~650 cm⁻¹),其中8个为对称性的(*v*₂, 1_g+1B_{1g}+1B_{2g}+1B_{3g}+1A_u+1B_{1u}+1B_{2u}+1B_{3u}),12个为非对称性的(*v*₄, 2A_g+2B_{1g}+1B_{2g}+1B_{3g}+1A_u+1B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u});(3)16个SiO₄四面体内部的Si—O键长伸缩振动(Si—O stretching modes, >820 cm⁻¹),其中4个为对称性的(*v*₁, 1A_g+1B_{1g}+1B_{2u}+1B_{3u}),12个为非对称性的(*v*₃, 2A_g+2B_{1g}+1B_{2g}+1B_{3g}+1A_u+1B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u})。

合成Mg-Ni橄榄石固溶体样品的拉曼光谱(50~1200 cm⁻¹)如图5所示,该光谱与前人在Mg₂SiO₄和Ni₂SiO₄两个端元组分中的测试结果(Lin, 2001; Gao et al., 2024)相一致。其中最强的2个峰位于815~822 cm⁻¹和845~854 cm⁻¹,分别对应于Si—O键的对称性(*v*₁)和非对称性(*v*₃)伸缩振动。随着Ni²⁺含量的增加,*v*₃振动峰的强度逐渐减弱,而*v*₁峰强度基本保持不变,并且这两峰的间距也呈现出减小的趋势。*v*₃峰强度的变化主要源于局部配位环境和振动耦合强度的改变,这说明MO₆八面体位点的阳离子配位场随Ni含量的变化也会间接改变Si—O共价键的强度,因为每个O²⁻离子都是同时与2个M²⁺以及1个Si⁴⁺配位。

化学成分对拉曼振动峰的位置有着显著的影响(图6a、6b)。当Ni²⁺摩尔分数小于30%时,测到的拉曼峰频率几乎保持不变,或仅略微向高频移动;而高于30%时,则系统性地向低频移动。因此,晶格振动频率的Ni²⁺含量响应机制与上一节中论述的晶体结构响应机制相一致。

晶格中的振动模式可以简化为弹簧振子做简谐振动,其振动频率*v*(即拉曼位移)满足以下关系:

$$v \propto \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

式中,*k*为键力常数,*μ*为与该振动相关的有效约化质量。Mg²⁺=Ni²⁺取代仅会对部分与M²⁺晶格运动相关的低频晶格振动造成影响,使其约化质量增加而频率降低。而图6中晶格振动模式随镍含量而整体性地呈现出“先升后降”变化,说明阳离子取代对晶格中电子云结构(键力常数)的影响起到了关键性作用。在低含量的情况下,Ni²⁺优先进入体积较小、畸变更强的M₁八面体位置,使M₁—O平均键长略微缩短,引起MO₆八面体的局部轻微压缩,增强了键力常数,振动峰因而发生“蓝移”。随着镍含量的进一步增加,金属阳离子的取代在M₁和M₂位置间呈“无序化”趋势,这对M—O键

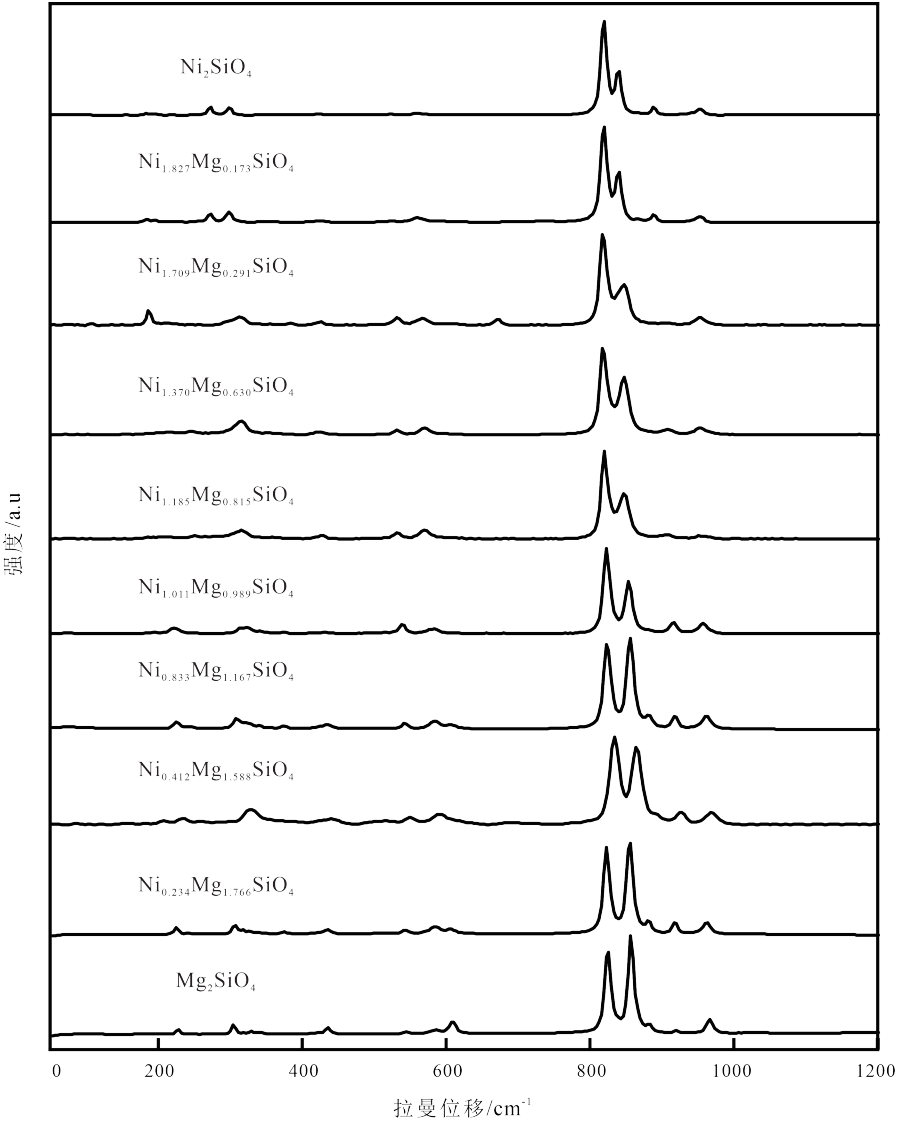


图5 合成Mg-Ni橄榄石的拉曼光谱图
Fig.5 Raman spectra for the synthetic Ni-Mg olivines

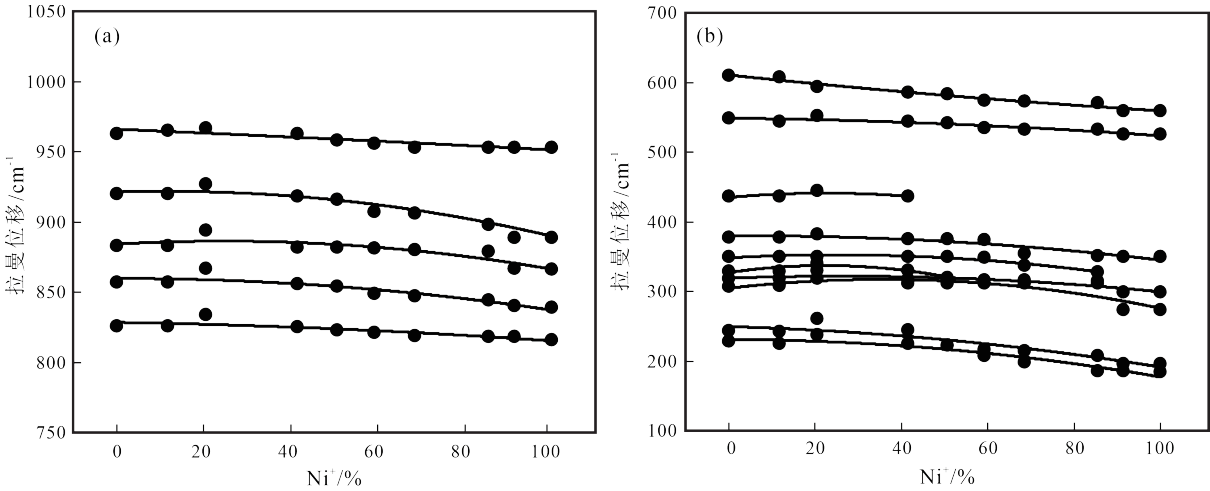


图6 拟合得到的拉曼位移随着Ni含量(摩尔分数)的变化
Fig.6 Variations of the fitted Raman shifts with the Ni concentrations of synthetic olivines

长的影响朝相反方向进行,相关振动峰便向低频方向移动。而处于高频区域的 SiO_4 四面体内部振动模式出现“红移”现象(图6b),与我们在晶体结构精修中发现 $\text{Si}-\text{O}$ 键长随 Ni^{2+} 含量增加而略微增长相一致,因为化学键的强度与键长通常呈负相关关系。

此外,相似的规律在 $\text{Mg}-\text{Fe}$ 橄榄石固溶体中也有所报道(Chopelas, 1991; Kolesov and Geiger, 1998; McKeown et al., 2010; Liu et al., 2021)。随着 Fe^{2+} 含量的增加,拉曼峰也系统性地向低频方向移动,且从镁橄榄石(Mg_2SiO_4)到铁橄榄石(Fe_2SiO_4),各振动峰频率与 Fe^{2+} 含量之间表现出较好的线性相关关系。而关于 $\text{Mg}-\text{Fe}$ 橄榄石固溶体的晶体结构研究表明, $\text{Mg}^{2+}=\text{Fe}^{2+}$ 阳离子取代在 M_1 和 M_2 位置间始终没有“偏向性”(即无序化)(Ghose et al., 1975; Ottonello et al., 1989; Woodland et al., 1997; McCarty et al., 2015; Zhang and Smyth, 2020)。这一结果从微观层面间接支持了金属阳离子取代过程中“有序-无序”化会显著影响晶格振动性质的结论。

3 结论与启示

本研究在1.5 GPa、1200 °C的温压条件下合成了一系列 $\text{Mg}-\text{Ni}$ 橄榄石固溶体($(\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$, $0 \leq x \leq 1$),产物的化学成分与起始氧化物中的配比相一致。单晶XRD及晶体结构精修的结果表明, $\text{Mg}^{2+}=\text{Ni}^{2+}$ 取代在低镍摩尔分数(<30%)的情况下,主要发生在体积较小的 M_1 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}$)八面体位置(即有序化取代);而随着 Ni^{2+} 含量的增加,阳离子取代趋于无序化,这在晶胞 b 轴随 Ni^{2+} 含量的变化曲线上得到了体现。由于 Ni^{2+} 半径小于 Mg^{2+} ,晶胞体积与 $\text{M}-\text{O}$ 键长都随着镍含量的增加而系统性变小;而 $\text{Si}-\text{O}$ 共价键略微变长,键力常数减弱。

鉴于本次晶体结构研究和前人结果的一致性,我们进一步通过拉曼光谱探讨了 $\text{Mg}^{2+}=\text{Ni}^{2+}$ 取代的“有序-无序”变化对橄榄石固溶体晶格振动行为的影响。 $(\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 固溶体的拉曼振动峰频率(即拉曼位移)在 $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mg})<30\%$ 条件下基本保持不变或者略微蓝移,随着 Ni^{2+} 含量进一步增加而系统性地向低频移动。而处于高频区的 SiO_4 四面体内部振动模式(包括 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 弯曲振动和 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动)也表现出相似趋势,反映出 $\text{Si}-\text{O}$ 键长改变对晶格振动行为的影响。 Ni^{2+} 对橄榄石热力学性质的影响并非线性,需考虑“有序-无序”的影响。天然橄榄石中的镍摩尔百分比普遍小于10%,因而 Ni^{2+} 取代会“有序化”地集中在 M_1 位置。

本研究将晶体结构(单晶XRD)和矿物晶格振动

性质(拉曼光谱)相结合,为厘清 Ni^{2+} 有序化取代对橄榄石热力学自由能的影响提供了晶体结构模型。微观结构决定了宏观的物理化学性质,热力学自由能从根本上决定了在高温平衡状态下,橄榄石与其他矿物或熔体间的镍元素配分机制(Sobolev et al., 2005; Wang and Gaetani, 2008)。而橄榄石作为上地幔(410 km地震界面以上)的主体矿物,镍离子在其中的赋存和配分机制从很大程度上影响了镍元素在整个上地幔中的分布。另外,天然橄榄石中普遍含有大约10%摩尔的 Fe^{2+} ,在本次 $\text{Mg}-\text{Ni}$ 二元研究的基础上,有必要继续研究 $\text{Mg}-\text{Fe}-\text{Ni}$ 三元体系中的 Ni^{2+} 取代机制。

附表1、2、3见<https://doi.org/10.3724/j.issn.1007-2802.20260012>

作者贡献声明: 吴震,文献调研、实验测试、图解绘制、文章撰写与修改;刘丹,文献调研、文章修改;周纪玲,文章修改;叶宇,提出研究思路、项目负责、文章撰写与修改。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 实验和成文过程中得到王莎、苗云帆、胡艳诚和潘彦名同学的大力帮助,审稿人提出了很多建设性意见,在此一并致谢。

参考文献 (References):

- Anderson D L. 2007. *New Theory of the Earth*. Cambridge: Cambridge University Press, 1–6
- Birle J D, Gibbs G V, Moore P B, Smith J V. 1968. Crystal structures of natural olivines. *American Mineralogist*, 53: 807–824
- Bish D L. 1981. Cation distribution in olivine and M1–M2 ordering mechanisms. *American Mineralogist*, 66: 115–123
- Boström D. 1987. Single-crystal X-ray diffraction studies of synthetic Ni–Mg olivine solid-solutions. *American Mineralogist*, 72: 965–972
- Boström D, Kontturi K, Pettersson L, Öhman L O, Ruiz J, Colacio E, Mulichak A M, Alminger T, Erickson M, Grundevik I, Hagin I, Hoffman K J, Johansson S, Larsson S, Löfberg I, Ohlson K, Persson B, Skånberg I, Tekenbergs-Hjelte L. 1989. Cation ordering at 1300 degrees C in the (Ni, Mg)-olivine solid solution series. *Acta Chemica Scandinavica*, 43: 116–120
- Burns R G. 1993. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1–298
- Chopelas A. 1991. Single-crystal Raman spectra of forsterite, fayalite and monticellite. *American Mineralogist*, 76: 1101–1119
- Cromer D T, Mann J B. 1968. X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Acta Crystallographica Section A*, 24(2): 321–324
- Farmer V C, Lazarev A N. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*. London: Mineralogical Society, Monograph 4: 51–67
- Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, Howard J A K, Puschmann H. 2009. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42(2): 339–341
- Fateley W G, Dollish F R, McDevitt N T, Bentley F F. 1971. Infrared and raman selection rules for molecular and lattice vibrations: In: *The Correlation Method*. New York: Wiley, 1–419

- Gao S C, Liu J P, Cheng H, Zhang L, Lin Y H, Li X G, Qin X Q. 2024. Raman spectroscopic study of liebenbergite and Ni_2SiO_4 spinel at high pressure and high temperature: Nickel effects on the vibration properties of olivine and spinel structures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 51(3): 35
- Ghose S, Wan C, Okamura F P, Ohashi H, Weidner J R. 1975. Site preference and crystal chemistry of transition metal ions in pyroxenes and olivines. *Acta Crystallographica A*, 31: S76
- Henderson C M B, Redfern S A T, Smith R I, Knight K S, Charnock J M. 2001. Composition and temperature dependence of cation ordering in Ni-Mg olivine solid solutions: A time-of-flight neutron powder diffraction and EXAFS study. *American Mineralogist*, 86(10): 1170–1187
- Hofmeister A M. 1987. Single-crystal infrared reflectance spectra of forsterite, fayalite and olivine: Evidence for two-layer models of olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(6): 499–511
- Hushur A, Manghnani M H, Smyth J R, Nestola F, Frost D J. 2009. Crystal chemistry of hydrous forsterite and its vibrational properties up to 41 GPa. *American Mineralogist*, 94(5–6): 751–760
- Iishi K. 1978. Lattice dynamics of forsterite. *American Mineralogist*, 63(11–12): 1198–1208
- Ito E, Katsura T. 1989. A temperature profile of the mantle transition zone. *Geophysical Research Letters*, 16(5): 425–428
- Kieffer S W. 1979. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 1. Mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational models. *Reviews of Geophysics*, 17(1): 1–19
- Kieffer S W. 1980. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 4. Application to chain and sheet silicates and orthosilicates. *Reviews of Geophysics*, 18(4): 862–886
- Kieffer S W. 1982. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties. *Reviews of Geophysics*, 20(4): 827–849
- Kolesov B A, Geiger C A. 1998. Raman spectra of silicate garnets. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(2): 142–151
- Lin C C. 2001. Vibrational spectroscopic study of the system $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$. *Journal of Solid State Chemistry*, 157(1): 102–109
- Liu D, Guo X Z, Smyth J R, Wang X, Zhu X, Miao Y F, Bai J Y, Ye Y. 2021. High-temperature and high-pressure Raman spectra of $\text{Fo}_{89}\text{Fa}_{11}$ and $\text{Fo}_{58}\text{Fa}_{42}$ olivines: Iron effect on thermodynamic properties. *American Mineralogist*, 106(10): 1668–1678
- Liu D, Song H P, Zhu X, Ye Y, Smyth J R, Hu Y C, Wang S, Miao Y F, Liu Y G. 2024. Raman spectroscopic measurements on San Carlos olivine up to 14 GPa and 800 K: Implications for thermodynamic properties. *American Mineralogist*, 109(8): 1429–1442
- McCarty R J, Palke A C, Stebbins J F, Hartman J S. 2015. Transition metal cation site preferences in forsterite (Mg_2SiO_4) determined from paramagnetically shifted NMR resonances. *American Mineralogist*, 100(5–6): 1265–1276
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- McKeown D A, Bell M I, Etz E S. 2010. Vibrational spectroscopy of olivine-group minerals ($\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(11): 1494–1504
- Miyake M, Nakamura H, Kojima H, Marumo F. 1987. Cation ordering in Co–Mg olivine solid-solution series. *American Mineralogist*, 72: 594–598
- Ottone G, Delia Giusta A, Molin G M. 1989. Cation ordering in Ni-Mg olivines. *American Mineralogist*, 74(3–4): 411–421
- Pamato M G, Nestola F, Novella D, Smyth J R, Pasqual D, Gatta G D, Alvaro M, Secco L. 2019. The high-pressure structural evolution of olivine along the forsterite-fayalite join. *Minerals*, 9(12): 790
- Rajamani V, Brown G E, Prewitt C T. 1975. Cation ordering in Ni-Mg olivine. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 60(3–4): 292–299
- Rao K V, Narendra B K, Reddy B J. 1988. Infrared and Raman spectra of olivines: Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 and Ni_2SiO_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(10): 1265–1272
- Ringwood A E. 1976. The chemical compositions and origin of the Earth. *Advances in the Earth Science*. Cambridge: MIT Press, 287–356
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751–767
- Sheldrick G M. 2015. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71(1): 3–8
- Smyth J R, Bish D L. 1988. Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals. Boston: Allen and Unwin, 332
- Smyth J R, Kawamoto T. 1997. Wadsleyite II: A new high pressure hydrous phase in the peridotite- H_2O system. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1–2): E9–E16
- Smyth J R, Frost D J, Nestola F, Holl C M, Bromiley G. 2006. Olivine hydration in the deep upper mantle. *Geophysical Research Letters*, 33: 15
- Smyth J R, Holl C M, Langenhorst F, Laustsen H M S, Rossman G R, Klepe A, McCammon C A, Kawamoto T, van Aken P A. 2005. Crystal chemistry of wadsleyite II and water in the Earth's interior. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(10): 691–705
- Sobolev A V, Hofmann A W, Sobolev S V, Nikogosian I K. 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, 434(7033): 590–597
- Tokonomi M. 1965. Atomic scattering factor for O^{2-} . *Acta Crystallographica*, 19: 486
- Walter M J, Thomson A R. 2022. Geochemistry of silicate and oxide inclusions in sublithospheric diamonds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 88: 393–450
- Wang Z R, Gaetani G A. 2008. Partitioning of Ni between olivine and siliceous eclogite partial melt: Experimental constraints on the mantle source of Hawaiian basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(5): 661–678
- Wang X, Xu X X, Ye Y, Wang C, Liu D, Shi X C, Wang S, Zhu X. 2019. *In-situ* high-temperature XRD and FTIR for calcite, dolomite and magnesite: Anharmonic contribution to the thermodynamic properties. *Journal of Earth Science*, 30(5): 964–976
- Woodland A B, Angel R J, Koch M. 1997. A reevaluation of cation ordering in olivine ($\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *American Mineralogist*, 82: 404–408
- Ye Y, Schwering R A, Smyth J R. 2009. Effects of hydration on thermal expansion of forsterite, wadsleyite, and ringwoodite at ambient pressure. *American Mineralogist*, 94(7): 899–904
- Zhang L, Smyth J R. 2020. Cation ordering and structural evolution in Mg–Fe olivine solid solutions. *American Mineralogist*, 105: 1–15
- Zhang L, Smyth J R. 2022. Crystal chemistry of metal element substitution in olivine and its high-pressure polymorphs: Implications for the upper-mantle and the mantle transition zone. *Earth-Science Reviews*, 232: 104127
- Zhang L, Yamazaki D, Fei Y, Katsura T. 2018. Cation ordering and high-pressure behavior of olivine and wadsleyite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 45: 1–15