

高压物理学报

高压下FeNiP的压缩性

贺雪菁 KAGI Hiroyuki 秦善 巫翔

Compressibility of FeNiP under High Pressure

HE Xuejing, KAGI Hiroyuki, QIN Shan, WU Xiang

引用本文:

贺雪菁, KAGI Hiroyuki, 秦善, 等. 高压下FeNiP的压缩性[J]. 高压物理学报, 2019, 33(6):060106. DOI: 10.11858/gywlb.20190837

HE Xuejing, KAGI Hiroyuki, QIN Shan, et al. Compressibility of FeNiP under High Pressure[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33(6):060106. DOI: 10.11858/gywlb.20190837

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190837>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下石榴子石结构和弹性的第一性原理研究

Structure and Elasticity of Garnet under High Pressure by First-Principles Simulation

高压物理学报. 2019, 33(6): 060104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190785>

金刚石荧光机制的研究及其对高压拉曼光谱测试的意义

Fluorescence Mechanism of Diamond and the Significance in High Pressure Raman Spectrometry

高压物理学报. 2019, 33(4): 043101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180689>

月幔条件下水在橄榄石中扩散的实验研究

Water Diffusion in Olivine under Lunar Mantle Conditions

高压物理学报. 2018, 32(1): 011201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170645>

石榴子石族矿物状态方程研究进展

Research Progress of the Equation of State for Garnet Minerals

高压物理学报. 2018, 32(1): 010101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170597>

Fe-3.24%Si的状态方程和声速的第一性原理计算: 地球内核Si元素的约束

First-Principles Calculations of the Equation of State and Sound Velocity of Fe-3.24%Si: Implications for the Composition of Earth's Inner Core

高压物理学报. 2019, 33(6): 060101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190781>

氦在方解石和文石中的扩散: 基于第一性原理的研究

Diffusion of Helium in Calcite and Aragonite: A First-Principles Study

高压物理学报. 2019, 33(5): 052202 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180698>

高压下 FeNiP 的压缩性

贺雪菁^{1,2}, KAGI Hiroyuki², 秦 善¹, 巫 翔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. 东京大学大学院理学系研究科地壳化学实验设施, 东京 113-0033, 日本;

3. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 利用金刚石压腔技术和原位同步辐射 X 射线衍射技术, 对 FeNiP ($P\bar{6}2m$) 的压缩性进行了实验研究。常温下, FeNiP 在 0~23.4 GPa 压力范围内保持 $P\bar{6}2m$ 结构不变。用 Birch-Murnaghan 状态方程对单位晶胞体积随压力的变化关系 (p - V 关系) 进行拟合, 得到: 体积模量 $K_0=153(2)$ GPa, 体积模量微商 $K'_0=5.7(2)$, 零压下晶胞体积 $V_0=101.6(1) \text{ \AA}^3$; 或 $K_0=167(1)$ GPa, $K'_0=4.0$ (固定值), $V_0=101.5(1) \text{ \AA}^3$ 。与 Fe₂P 相比, FeNiP 的体积模量更小, 呈现出与 Fe₂P 相反、与 Ni₂P 相同的轴向压缩各向异性, 据此探讨了 Ni 对 (Fe,Ni)₂P 压缩性的影响。应用当前实验结果, 估算了 FeNiP、Fe₂P、Fe₃P、Fe_{2.15}Ni_{0.85}P 和 Fe₃S 在月球外核温压条件下的密度, 通过与 γ -Fe 及月球外核密度的比较, 得出 Ni 的加入会使“Fe-轻元素”体系的密度更接近月球外核密度, 进一步阐释以多元合金体系 (如 Fe-Ni-S-P) 为对象来研究行星核部物质组成更具合理性。

关键词: FeNiP; 金刚石压腔; X 射线衍射; 月球; 外核

中图分类号: O512.2; P691

文献标识码: A

地球、火星和月球的核部被认为主要由铁镍合金和少量轻元素组成^[1-3], 其中研究较为广泛的轻元素有 C、H、O、Si、S 等^[4-6]。P 作为一种重要的轻元素, 也得到了越来越多的关注。首先, 铁陨石和石铁陨石被认为是能够反映行星核部物质组成的天然样本, 其中广泛存在的金属磷化物 (如 schreibersite (Fe,Ni)₃P^[7]、barringerite (Fe,Ni)₂P^[8]、allabogdanite (Fe,Ni)₂P^[9]、melliniite (Ni,Fe)₄P^[10]、perryite (Ni,Fe)₈(Si,P)₃^[11]、monipite MoNiP^[12] 等) 为 P 在行星核部的赋存提供了证据。其次, 核幔分异是行星演化历史上制约核幔元素丰度的最重要事件^[13], 虽然 P 可能在高温下挥发散失, 但是作为一种亲铁元素, 其在地球和月球早期岩浆海中的核幔分异系数分别高达 20~50^[14] 和 40~200^[15], 使其能够在核幔分异和再平衡作用过程中被金属相大量攫取而进入核部。再者, 高温高压实验也证实了 P 在铁中具有较高的溶解度: 在与月球核幔边界相当的压力 (3 GPa) 条件下, P 在固相 Fe 和 Fe-P 液相中的溶解度 (质量分数) 分别高达 2.9% 和 10.1%^[15], 而在与火星核部相当的压力 (23 GPa, 1 275 °C) 条件下, 在 Fe-S-P 三元体系中 P 在 Fe 中的溶解度达 4%^[16], 说明 P 在固态 Fe 中的溶解度随着压力的增加而增大。P 在地核中的丰度约为 0.2% (质量分数), 超过地球上 P 总含量的 90%^[4]; P 在火星核部的丰度约为 0.32%^[17]; 而在完全凝固的纯铁月核中, P 含量 (以下如无特别说明, 均为质量分数) 最高可达 (0.85±0.15)%^[15]。

宇宙天体化学研究显示, Ni 在地核、火星核部和月球核部的质量分数分别为 5%~15%、7.6%^[2] 和 (17.4±6.5)%^[18], 是行星核部一种重要的合金元素, 对 Fe-Ni-P 体系高温高压性质的影响不可忽视。基于

* 收稿日期: 2019-09-20; 修回日期: 2019-10-14

基金项目: 国家自然科学基金 (41772034); 日本学术振兴会科研基金 JSPS KAKENHI (JP18H05224)

作者简介: 贺雪菁 (1994—), 女, 博士研究生, 主要从事高温高压晶体化学研究。

E-mail: xuejinghe@pku.edu.cn

通信作者: 秦 善 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事高温高压晶体化学研究. E-mail: sqin@pku.edu.cn

以上因素,近年来研究者对陨石中常见的几种铁镍磷化合物展开了高温高压实验和理论计算研究。在压缩性方面: Fe_3P ($I\bar{4}$) 在 20~40 GPa 范围内发生 Fe^{3+} 电子自旋态转变^[19], 从而引起原子磁矩坍塌, 在 20 GPa 出现晶胞体积随压力的不连续变化, 同时由轴向压缩各向同性转变为各向异性^[20]; 而 Ni 的置换式固溶弱化了这种效应, 使 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ 在 0~50 GPa 内始终保持轴向压缩各向同性; 此外, Ni 含量的增加还会增大 $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{P}$ 和 $(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{P}$ ($Pnma$) 的体积模量^[21-22]。在晶体结构方面, $(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{P}$ 是目前已知陨石中唯一具有同质多象的铁镍磷化合物 ($P\bar{6}2m$ 结构 barringerite 和 $Pnma$ 结构 allabogdanite)。Dera 等^[23-24] 分别对两端元化合物 Fe_2P 和 Ni_2P 进行了研究, 发现 Fe_2P 在 8 GPa、1 400 K 条件下由 $P\bar{6}2m$ 结构转变为 $Pnma$ 结构, 后者可在常温常压条件下以亚稳相形式存在, 但在加热后又会转变为六方相结构。根据此现象, 通过分析陨石中 $(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{P}$ 的晶体结构, 便可反演出陨石热动力学史的相关信息。但 Ni_2P 却与 Fe_2P 形成鲜明对比, 在 6.5 GPa、1 400 K 条件下, Ni_2P 分解为 Ni 和 NiP_2 , 表明 Ni 显著影响 $(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{P}$ 的高温高压晶体结构。在波速和密度方面, Ni 的加入会增大 $(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{P}$ 纵波和横波波速的各向异性^[25], 降低 Fe_3P 在火星核部温压条件下的密度, 使其更接近火星核部密度^[21]。

本研究选取 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 固溶体系中 $x = 0.5$ 的中间组分化合物 FeNiP 为研究对象, 利用金刚石压腔 (Diamond Anvil Cell, DAC) 技术和原位同步辐射 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 实验对样品在 0~25 GPa 压力范围内的压缩性进行研究, 以探究 Ni 对 $(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{P}$ 压缩性的影响; 根据状态方程参数对 FeNiP 、 Fe_2P 、 Fe_3P 、 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ 和 Fe_3S 在月球外核温压条件下的密度进行估算, 讨论 Ni、P 两种元素对月球外核物质组成密度的影响。

1 实验方法

FeNiP ($P\bar{6}2m$) 样品由高温固相法合成。首先按照化学计量比 1 : 1 : 1 称量一定量的铁粉 (纯度 99.99%)、镍粉 (纯度 99.99%) 和红磷 (纯度 99.99%) 作为起始反应物, 混合研磨并压片, 装入石英管中并抽真空密封; 然后, 将石英管置于管式炉中, 于 1 000 °C 保温 6 h 后, 逐渐冷却至室温。将生成物研磨成颗粒直径约 5 μm 的粉末, 用 XRD 实验 ($\text{Cu } K_\alpha$) 进行物相分析。对衍射图谱进行精修, 得到样品的晶胞参数 $a = 5.845\ 2(3)\ \text{\AA}$, $c = 3.432\ 9(2)\ \text{\AA}$, 单位晶胞体积 $V = 101.58(2)\ \text{\AA}^3$ 。

原位高压同步辐射 XRD 实验分两次进行, 分别称为“Run 1”和“Run 2”。Run 1 在中国科学院上海应用物理研究所上海光源 (SSRF) 硬 X 射线微聚焦及应用光束线站 (BL15U1 线站) 完成。所用高压装置为 Symmetry 型 DAC, 砧面直径为 400 μm 。封垫材料为 T304 不锈钢, 封垫起始厚度为 203 μm , 预压后厚度为 41 μm , 样品腔孔径约为 200 μm 。首先将 FeNiP 样品粉末压制厚度约 10 μm 的薄片, 随后选取尺寸约为 50 $\mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 的样品与压标物质 Au 箔片^[26] 一同置于样品腔中, 并加入体积比为 4 : 1 的甲醇-乙醇混合溶液作为传压介质。样品腔内的初始压力为 1.0 GPa, 最高实验压力为 9.1 GPa。压力误差由 Au 的 111 和 200 衍射峰分别计算出的轴长 a 的标准差得出。X 射线的波长为 0.619 9 $\text{\AA}$, 聚焦光斑尺寸约为 3 $\mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 。衍射信号由 MarXperts-SX-165 型 CCD 采集记录, 每张图谱的采谱时间为 75 s。用 FIT2D 软件^[27] 对衍射图谱进行积分, 转换为衍射强度-二倍衍射角 (Intensity- 2θ) 关系图谱。Run 2 在日本高能加速器研究机构 (High Energy Accelerator Research Organization, KEK) PF (Photon Factory) 的 BL-18C 线站完成。所用高压装置为 Clamp 型 DAC, 砧面直径为 300 μm 。封垫材料为铌, 封垫起始厚度为 263 μm , 预压后厚度为 51 μm , 样品腔孔径约为 170 μm 。将尺寸约为 50 $\mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 的样品薄片与一颗红宝石球^[28] 一同置于样品腔中, 并充入液氮作为传压介质。此时样品腔孔径缩小至约 80 μm , 腔内初始压力为 10.5 GPa, 最高实验压力为 23.4 GPa。X 射线的波长为 0.610 7 $\text{\AA}$, 聚焦光斑尺寸 $\varnothing 40\ \mu\text{m}$ 。衍射信号由 FUJIFILM BAS-IP MS 2025 感光板采集记录, 每张图谱的采谱时间为 20 min。用 IPAnalyzer 软件^[29] 对衍射图谱进行积分, 转换为衍射强度-二倍衍射角关系图谱。用 EXPGUI 软件^[30] (Model biased 法) 对所有图谱进行全谱拟合, 得到 FeNiP 在各实验压力条件下的晶胞参数。

2 结果与讨论

2.1 轴向压缩性

FeNiP 在各实验压力条件下的 XRD 图谱显示, 随着压力 p 升高, 晶面间距减小, 各衍射峰逐渐向高角度方向漂移, 但其相对强弱及数目未发生变化, 说明 FeNiP 在实验压力范围内保持 $P\bar{6}2m$ 结构不变 (见图 1)。不同压力下的晶胞参数 (a 、 c 、 V) 列于表 1。FeNiP 的归一化轴长随压力的变化关系 (p - a/a_0 和 p - c/c_0 关系) 显示其为轴向压缩各向异性, 如图 2 所示。用线性二阶 Birch-Murnaghan (B-M) 状态方程 (EOS)^[31] 拟合得到 a 、 c 两轴向的线性模量 $M_a = 525(6)$ GPa, $M_c = 442(2)$ GPa。根据线性模量的定义式

$$M_i = -x_i \left(\frac{\partial p}{\partial x_i} \right)_T = \frac{1}{\beta_i} \quad (1)$$

计算得到线性压缩系数 $\beta_a = 1.90(2) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c = 2.26(1) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, 说明沿 c 轴方向比沿 a 轴方向更易压缩。

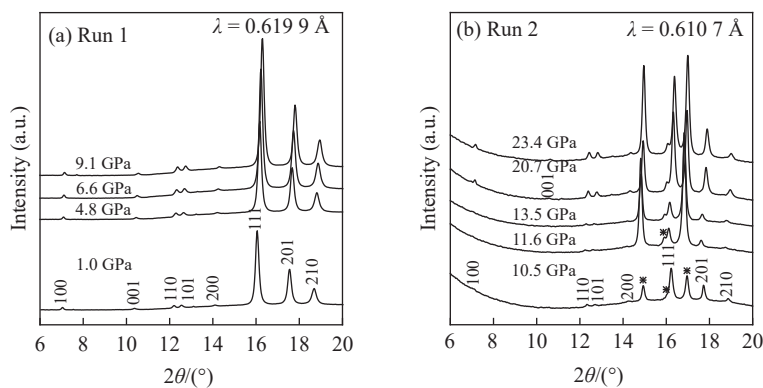


图 1 FeNiP 在 Run 1(a) 和 Run 2(b) 两次原位高压同步辐射 XRD 实验中部分压力条件下的衍射图谱 (星号表示铼的衍射峰)

Fig. 1 Representative synchrotron radiation XRD patterns of FeNiP at various pressures in Run 1 (a) and Run 2 (b) (The asterisks mark diffraction peaks of rhenium)

表 1 FeNiP 在不同压力下的晶胞参数

Table 1 Pressure dependence of unit-cell parameters of FeNiP

p/GPa	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	p/GPa	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.000 1	5.845(1)	3.433(1)	101.6(1)	7.9(1)	5.760(1)	3.379(1)	97.1(1)
1.0(1)	5.829(1)	3.426(1)	100.8(1)	9.1(1)	5.750(1)	3.372(1)	96.6(1)
2.8(1)	5.811(1)	3.413(1)	99.8(1)	10.5(1)	5.737(1)	3.362(1)	95.8(1)
3.3(1)	5.806(1)	3.410(1)	99.5(1)	11.6(1)	5.729(2)	3.353(2)	95.3(1)
3.8(1)	5.798(1)	3.406(1)	99.2(1)	13.5(1)	5.713(1)	3.346(1)	94.6(1)
4.8(1)	5.790(1)	3.400(1)	98.7(1)	18.1(1)	5.682(1)	3.320(1)	92.8(1)
5.7(1)	5.783(1)	3.392(1)	98.2(1)	20.7(1)	5.660(1)	3.306(1)	91.7(1)
6.6(1)	5.772(1)	3.385(1)	97.7(1)	23.4(1)	5.647(1)	3.292(1)	90.9(1)

Note: Data of 1.0–9.1 GPa are from Run1, and data of 10.5–23.4 GPa are from Run 2; numbers in parentheses represent errors in the last digit.

据 Dera 等^[23–24] 的研究结果, Fe_2P 和 Ni_2P 也呈现轴向压缩各向异性。为直观比较三者的差异, 本研究计算了归一化轴长比值随压力的变化关系 (p - (c/c_0) 和 p - (a/a_0) 关系), 如图 2 所示。可以看出, FeNiP 和 Ni_2P 的各向异性与 Fe_2P 相反: FeNiP 和 Ni_2P 沿 c 轴方向更易压缩, 而 Fe_2P 沿 a 轴方向更软; 但 FeNiP 的 p - (c/c_0) 或 p - (a/a_0) 斜率明显小于 Ni_2P 。综合以上结果可知, 在 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 固溶体

系中,当Ni的含量 x 达0.5时,在轴向压缩各向异性上就已经表现为Ni端元的性质,但程度仍弱于 Ni_2P 。

Fe_2P 和 Ni_2P 在轴向压缩上的差异来自于二者不同的磁性和磁矩排列。 Fe_2P 为铁磁性,沿 c 轴方向相邻Fe原子之间的磁矩相互作用使得 c 轴比 a 轴更难压缩。而 Ni_2P 为泡利顺磁性,磁矩取向无序,沿 c 轴方向没有阻碍压缩的相互作用,因而表现出与 Fe_2P 相反的各向异性^[24, 32]。在 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ 中,Ni原子具有晶格占位择优性。穆斯堡尔谱研究表明,当 $0 \leq x < 0.3$ 时,Ni倾向于优先占据四面体中心位置(M_I 位置),当 $x > 0.7$ 时则优先占据五面体中心位置(M_{II} 位置)^[33]。当Ni占据 M_{II} 位置时,固溶体的铁磁性会明显减弱,在 $x \geq 0.8$ 时呈顺磁性^[32]。在Ni含量 $x = 0.5$ 的 FeNiP 中,可以认为Ni原子同时占据 M_I 和 M_{II} 位置。故虽然 FeNiP 在整体上仍呈铁磁性,但已弱于 Fe_2P 。Ni的置换

型固溶体会减弱 Fe_2P 在 c 轴方向上铁磁性磁矩之间的相互作用,使得 c 轴的抗压缩能力降低,因而 FeNiP 表现为与顺磁性 Ni_2P 一致的轴向压缩各向异性。

2.2 体积压缩性

FeNiP 的归一化晶胞体积随压力的变化关系(p - V/V_0 关系)如图3所示。使用EoSFit7c软件^[31],用B-M状态方程(EOS)^[34]

$$p(V) = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

对 p - V 关系进行拟合(考虑压力和晶胞体积的误差值),可得:体积模量 $K_0 = 153(2)$ GPa,体积模量微商 $K'_0 = 5.7(2)$,零压下晶胞体积 $V_0 = 101.6(1) \text{ \AA}^3$ (三阶状态方程拟合结果);或者 $K_0 = 167(1)$ GPa, $K'_0 = 4.0$ (固定值), $V_0 = 101.5(1) \text{ \AA}^3$ (二阶状态方程拟合结果)。根据欧拉应变($\varepsilon_E = [(V/V_0)^{-3/2} - 1]/2$)和标准化应力($F_E = p/[3\varepsilon_E(1+2\varepsilon_E)^{5/2}]$)的线性关系曲线斜率为正,说明体积模量微商值大于4(见图4),故三阶B-M状态方程的拟合结果 $K'_0 = 5.7(2)$ 合理^[35]。

将 FeNiP 的状态方程参数与 $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ 固溶体中两纯组分端元 Fe_2P ($K_0 = 175(8)$ GPa)和 Ni_2P ($K_0 = 201(8)$ GPa)进行比较,可以得到 $K_0(\text{FeNiP}) < K_0(\text{Fe}_2\text{P}) < K_0(\text{Ni}_2\text{P})$,见表2。 FeNiP 的体积模量小于 Fe_2P ,经分析可能有以

下几点原因。首先,本研究采用的传压介质与前人不同。本研究在1.0~9.1 GPa(Run 1)和10.5~23.5 GPa(Run 2)分别采用体积比为4:1的甲醇-乙醇混合溶液(静水压极限10.5 GPa)和氦作为传压介质(静水

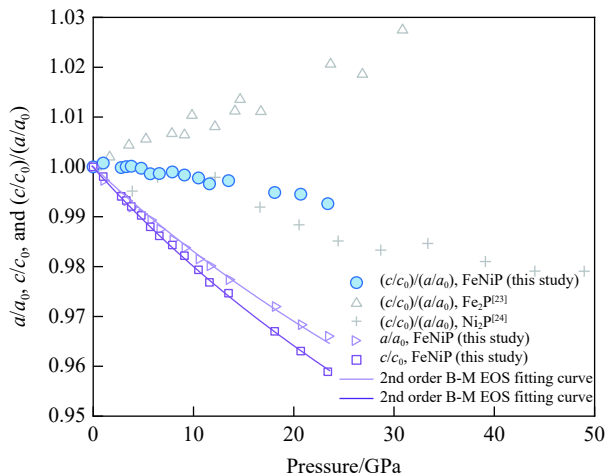


图2 FeNiP 的归一化轴长(a/a_0 和 c/c_0)及归一化轴长比值($(c/c_0)/(a/a_0)$)随压力的变化关系(Fe_2P 和 Ni_2P 的 p - $(c/c_0)/(a/a_0)$ 数据^[23-24]也被列出用于比较)

Fig. 2 Normalized axis length of FeNiP (a/a_0 and c/c_0) and normalized ratio of axis length ($(c/c_0)/(a/a_0)$) with the change of pressure (p - $(c/c_0)/(a/a_0)$ data of Fe_2P and Ni_2P ^[23-24] are plotted for comparison.)

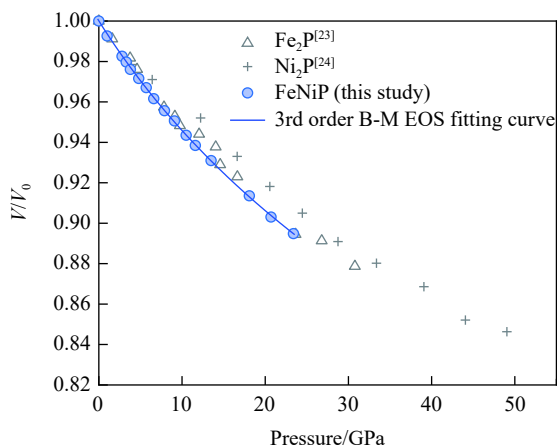


图3 FeNiP 的归一化晶胞体积随压力的变化关系(Fe_2P 和 Ni_2P 的数据^[23-24]也被绘出以进行比较)

Fig. 3 Normalized unit-cell volume of FeNiP with the change of pressure (Data of Fe_2P and Ni_2P ^[23-24] are plotted for comparison.)

压极限 60 GPa), 最高实验压力均处于传压介质的静水压极限范围内^[36–39]。而 Dera 等^[23]采用体积比为 16 : 4 : 1 的甲醇-乙醇-水混合溶液, 其静水压极限约为 14 GPa, 在 25 GPa 的准静水压条件下, 压力误差约为 0.15 GPa^[39], 其 p - V 数据点在 15 GPa 后的散乱度明显增大^[23], 可能是受到传压介质性能变化的影响。第二, 由于 fcc 镍的体积模量 ($K_0 = 180$ GPa) 仅略大于 hcp 铁 ($K_0 = 165$ GPa)^[39–40], 因而 Dera 等^[24]认为 Ni 的置换型固溶对增加 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ 体积模量的作用很小; 加之 Ni 减弱了铁磁性, 从而降低了 a 轴的抗压缩能力, 对降低 FeNiP 的体积模量亦具有一定影响。

3 对月球外核的指示意义

地震学、激光测距和转动惯量等多方面的研究表明, 月球的内部结构与地球相似, 且具有较小的金属核^[41–43]。其半径在 250~430 km, 占月球半径的 15%~25%, 且由固态内核和液态外核两部分构成^[44]。月核的主要成分为铁镍合金, 并含有质量分数不超过 6% 的轻元素^[45–47], 其中研究较为广泛的为 S 和 C^[3, 18, 48–50]。前人

用多种方法对两种元素的丰度进行了估算: 一些基于 Fe-S 或 Fe-FeS 二元体系的研究认为, S 的丰度(质量分数)为 $(4 \pm 3)\%$ ^[49], 不超过 6%^[47] 或 6%~11%^[3]; 还有研究认为 C 是月核中主要的轻元素。Steenstra 等^[6]认为月核中 C 的质量分数为 0.6%~4.8%, 而 S 则低于 0.16%; Righter 等^[51]基于 Fe-Ni-0.357%S-0.5%C 四元体系研究显示, 外核中 C 的质量分数为 1.7%~2.4%, S 为 3.8%~11.8%, 内核中 C 和 S 的质量分数分别约为 1.2% 和 0.02%。

除了 S 和 C 之外, P 也被认为是存在于月球核部的一种重要轻元素。P 的核幔分异系数高达 40~200^[15], 表明其在月球演化早期岩浆海的核幔分异过程中逐渐在核部富集^[45–46, 52–53]。高温高压实验结果显示, 在完全凝固的纯铁月核中, P 的含量最高可达 $(0.85 \pm 0.15)\%$; 而在有 Ni 和 C 存在的条件下, P 的含量有所降低, 为 $(0.4 \pm 0.1)\%$ ^[15]。此外, 月核中 Ni 的含量为 $(17.4 \pm 6.5)\%$ ^[18], 也是重要的合金元素。

根据 Fe_2P ($P\bar{6}2m$) 和 Ni_2P 的稳定温压区间, $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ ($P\bar{6}2m$) 在月球、木卫一(Io)、木卫二(Europa)和木卫三(Ganymede)等小行星核部(压力在 6 GPa 左右)存在的可能性较大^[54–55]。为探讨 P 和 Ni 含量对月核密度的影响, 并与 S 进行比较, 本研究基于高温 B-M 状态方程^[35]和实验结果, 参考前人研究所得 Fe_3S 的状态方程参数^[20–21, 23, 56](见表 3), 估算了 FeNiP、 Fe_2P 、 Fe_3P 、 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ 和 Fe_3S 在月球外核温压条件下(4.8~5.0 GPa, 1 800 K)^[3]的密度, 并与 γ -Fe^[57] 和月球外核密度 $((6.75 \pm 0.25) \text{ g/cm}^3)$ ^[3] 进行比较, 如图 5 所示。高温 B-M 状态方程为^[35]

$$p(V, T) = \frac{3}{2} K_{0T} \left[\left(\frac{V_{0T}}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{V_{0T}}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_{0T} - 4) \left[\left(\frac{V_{0T}}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3)$$

$$K_{0T} = K_{0T_0} + \left(\frac{\partial K_T}{\partial T} \right)_p (T - T_0) \quad (4)$$

$$K'_{0T} = K'_{0T_0} \quad (5)$$

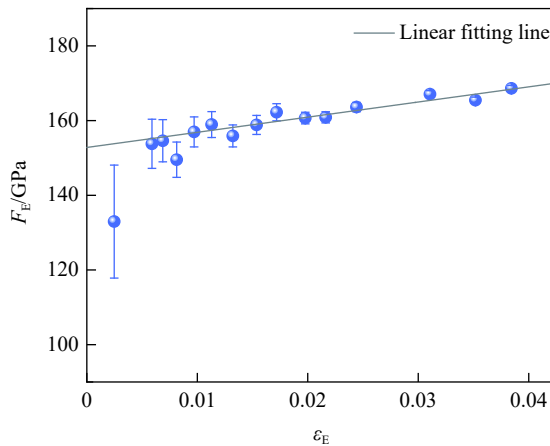


图 4 FeNiP 的欧拉应变-标准化应力 (ϵ_E - F_E) 关系

Fig. 4 Eulerian strain-normalized stress (ϵ_E - F_E) plot of the p - V data based on the B-M equation of state

表 2 Fe_2P 、 Ni_2P 和 FeNiP 的 B-M 状态方程参数

Table 2 B-M EOS parameters of Fe_2P , Ni_2P , and FeNiP

Compound	K_0/GPa	K'_0	$V_0/\text{\AA}^3$	Ref.
Fe_2P ($P\bar{6}2m$)	175(8)	4.0(fixed)	103.16(1)	[23]
Ni_2P ($P\bar{6}2m$)	201(8)	4.2(6)	100.54(fixed)	[24]
FeNiP ($P\bar{6}2m$)	167(1)	4.0(fixed)	101.5(1)	This study

$$V_{0T} = V_{0,T_0} \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha_T dT\right) \quad (6)$$

$$\alpha_T = \alpha_0 + \alpha_1 T \quad (7)$$

式中: K_{0T} 、 K'_{0T} 和 V_{0T} 为温度 T 下的等温体积模量、体积模量微商和晶胞体积; K_{0T_0} 、 K'_{0T_0} 和 V_{0T_0} 为温度 T_0 下的等温体积模量、体积模量微商和晶胞体积; $\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_p$ 为等温体积模量随温度变化的偏导数; α_T 为热膨胀系数, 由经验系数 α_0 和 α_1 表示。考虑到月球外核为液态, 本研究还对以上几种物质进行了体积修正, 即认为其在月球外核温压条件下发生熔融时, 液态体积相较固态增大 1%^[58]。首先, 虽然 Fe_2P (21.7% P) 和 FeNiP (21.3% P) 中轻元素的质量分数相较 Fe_3P (15.6% P)、 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ (15.4% P) 和 Fe_3S (16.1% S) 更高, 但密度却比后三者高, 这一方面与常温常压下的物质密度有关, 另一方面也受体积模量等状态方程参数的影响, 说明物质在行星核部的密度受多种因素共同控制。其次, 虽然 Fe_2P 、 Fe_3P 和 Fe_3S 的密度低于外核密度, 但 FeNiP (40.3% Ni) 和 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ (24.8% Ni) 的密度均高于其对应的纯铁端元, 特别是 FeNiP 的密度与月球外核密度相当, 说明 Ni 的加入会使 $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ 和 $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ 的密度更接近月球外核密度, 阐释了在未来的工作中以多元合金体系 (如 Fe-Ni-S-P) 为对象来研究行星核部物质组成的重要性。

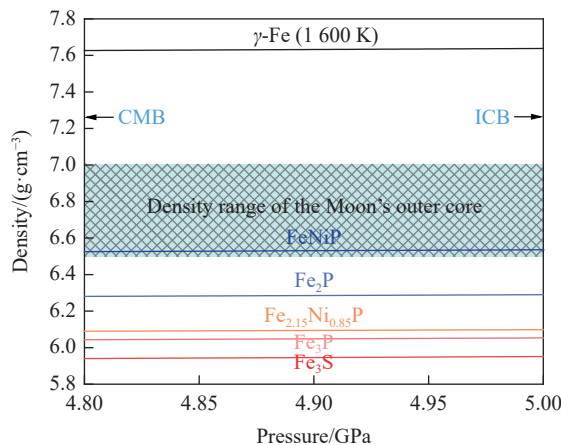


图 5 月球外核温压(4.8~5.0 GPa, 1 800 K)条件下 FeNiP 、 Fe_2P 、 Fe_3P 、 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ 、 Fe_3P 和 Fe_3S 的估算密度 ($\gamma\text{-Fe}$ 和月球外核密度也绘出用以比较)

Fig. 5 Calculated density of FeNiP , Fe_2P , Fe_3P , $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$, Fe_3P , and Fe_3S under the pressure-temperature conditions commensurate to the Moon's outer core (4.8–5.0 GPa, 1 800 K) (Density of $\gamma\text{-Fe}$ and the Moon's outer core are plotted for comparison.)

表 3 FeNiP 、 Fe_2P 、 Fe_3P 、 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ 和 Fe_3S 的高温 B-M 状态方程参数

Table 3 High-temperature B-M equation of state parameters for FeNiP , Fe_2P , Fe_3P , $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$, and Fe_3S

Material	T_0/K	$V_{0,T_0}/\text{\AA}^3$	K_{0T_0}/GPa	K'_{0T_0}	$\left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_p / (\text{GPa} \cdot \text{K}^{-1})$	$\alpha_0 / (10^{-5} \text{K}^{-1})$	$\alpha_1 / (10^{-8} \text{K}^{-2})$
FeNiP	300	101.5	167	4.0	$-3.75 \times 10^{-2[54]}$	3.0 ^[54]	2.8 ^[54]
Fe_2P	300 ^[23]	103.16 ^[23]	175 ^[23]	4.0 ^[23]	$-3.75 \times 10^{-2[54]}$	3.0 ^[54]	2.8 ^[54]
Fe_3P	300 ^[20]	366.9 ^[20]	161 ^[20]	4.0 ^[20]	$-3.75 \times 10^{-2[54]}$	3.0 ^[54]	2.8 ^[54]
$\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$	300 ^[21]	365.8 ^[21]	185 ^[21]	4.0 ^[21]	$-3.75 \times 10^{-2[54]}$	3.0 ^[54]	2.8 ^[54]
Fe_3S	300 ^[54]	377.01 ^[54]	150 ^[54]	4.0 ^[54]	$-3.75 \times 10^{-2[54]}$	3.0 ^[54]	2.8 ^[54]

4 结 论

FeNiP 作为中间组分化合物, 对于研究 Ni 对 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 固溶体压缩性的影响具有重要意义。原位同步辐射 XRD 实验表明, FeNiP 在 0~23.4 GPa 压力范围内保持 $P\bar{6}2m$ 晶体结构不变。 FeNiP 的体积模量低于 Fe_2P , 并表现出与 Fe_2P 相反、与 Ni_2P 一致的轴向压缩各向异性。通过估算和比较 FeNiP 、 Fe_2P 、 Fe_3P 、 $\text{Fe}_{2.15}\text{Ni}_{0.85}\text{P}$ 和 Fe_3S 在月球外核温压条件下的密度, 发现 Ni 的加入可使 $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ 和 $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ 的密度更接近月球外核密度, 阐释了以多元合金体系 (如 Fe-Ni-S-P) 为对象来研究行星核部物质组成的重要性。

参考文献:

- [1] BIRCH F. Density and composition of mantle and core [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1964, 69: 4377–4388.
- [2] DREIBUS G, WÄNKE H. Mars, a volatile-rich planet [J]. *Meteoritics*, 1985, 20: 367–381.
- [3] ANTONANGELI D, MORARD G, SCHMERR N C, et al. Toward a mineral physics reference model for the Moon's core [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(13): 3916–3919.
- [4] MCDONOUGH W F. Treatise on geochemistry: compositional model for the Earth's core [M]. New York: Elsevier, 2003: 547–568.
- [5] FEI Y, PREWITT C T, MAO H K, et al. Structure and density of FeS at high pressure and high temperature and the internal structure of Mars [J]. *Science*, 1995, 268(5219): 1892–1894.
- [6] STEENSTRA E S, LIN Y H, RAI N, et al. Carbon as the dominant light element in the lunar core [J]. *American Mineralogist*, 2017, 102(1): 92–97.
- [7] SKÁLA R, CÍSAŘOVÁ I. Crystal structure of meteoritic schreibersites: determination of absolute structure [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 31(10): 721–732.
- [8] BUSECK P R. Phosphide from meteorites: barringerite, a new iron-nickel mineral [J]. *Science*, 1969, 165(3889): 169–171.
- [9] BRITVIN S N, RUDASHEVSKY N S, KRIVOVICHEV S V, et al. Allabogdanite, (Fe,Ni)₂P, a new mineral from the Onello meteorite: the occurrence and crystal structure [J]. *American Mineralogist*, 2002, 87(8/9): 1245–1249.
- [10] PRATESI G. Icosahedral coordination of phosphorus in the crystal structure of melliniite, a new phosphide mineral from the Northwest Africa 1054 acapulcoite [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(2/3): 451–454.
- [11] REED S J B. Perryite in the kota-kota and south Oman enstatite chondrites [J]. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 1968, 36(282): 850–854.
- [12] MA C, BECKETT J R, ROSSMAN G R. Discovery of a new phosphide mineral, monipite (MoNiP), in an Allende Type B1 CAI [C]//72nd Meeting of the Meteoritical Society, 2009, 44(Suppl 7): A127.
- [13] 梅清风, 杨进辉. 地球早期演化的 Hf-W 同位素制约 [J]. *岩石学报*, 2018, 34(1): 207–216.
MEI Q F, YANG J H. Hf-W isotopic constraints on early evolution of the Earth [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(1): 207–216.
- [14] WOOD B J, WALTER M J, WADE J. Accretion of the Earth and segregation of its core [J]. *Nature*, 2006, 441(7095): 825–833.
- [15] YIN Y, LI Z M, ZHAI S M. The phase diagram of the Fe-P binary system at 3 GPa and implications for phosphorus in the lunar core [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 254: 54–66.
- [16] STEWART A J, SCHMIDT M W. Sulfur and phosphorus in the Earth's core: the Fe-P-S system at 23 GPa [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(13): L13201.
- [17] SHA L K. Whitlockite solubility in silicate melts: some insights into lunar and planetary evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(18): 3217–3236.
- [18] STEENSTRA E S, VAN WESTRENNEN W. Lunar core composition [M]//Encyclopedia of Lunar Science. Cham: Springer International Publishing, 2016: 1–6.
- [19] GU T T, FEI Y W, WU X, et al. Phase stabilities and spin transitions of Fe₃(S_{1-x}P_x) at high pressure and its implications in meteorites [J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(1): 205–210.
- [20] GU T T, FEI Y W, WU X, et al. High-pressure behavior of Fe₃P and the role of phosphorus in planetary cores [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 390: 296–303.
- [21] HE X J, GUO J Z, WU X, et al. Compressibility of natural schreibersite up to 50 GPa [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2019, 46(1): 91–99.
- [22] NISAR J, AHUJA R. Structure behavior and equation of state (EOS) of Ni₂P and (Fe_{1-x}Ni_x)₂P (allabogdanite) from first-principles calculations [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 295(3/4): 578–582.
- [23] DERA P, LAVINA B, BORKOWSKI L A, et al. High-pressure polymorphism of Fe₂P and its implications for meteorites and Earth's core [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(10): L10301.
- [24] DERA P, LAVINA B, BORKOWSKI L A, et al. Structure and behavior of the barringerite Ni end-member, Ni₂P, at deep Earth conditions and implications for natural Fe-Ni phosphides in planetary cores [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114(B3): B03201.

- [25] WU X, MOOKHERJEE M, GU T T, et al. Elasticity and anisotropy of iron-nickel phosphides at high pressures [J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(20): L20301.
- [26] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals [J]. *Nature*, 2015, 525: 226–229.
- [27] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan [J]. *High Pressure Research*, 1996, 14(4/5/6): 235–248.
- [28] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(B5): 4673.
- [29] SETO Y, NISHIO-HAMANE D, NAGAI T, et al. Development of a software suite on X-ray diffraction experiments [J]. *The Review of High Pressure Science and Technology*, 2010, 20(3): 269–276.
- [30] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, 34(2): 210–213.
- [31] ANGEL R J, ALVARO M, GONZALEZ-PLATAS J. EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations [J]. *Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials*, 2014, 229(5): 1165–1176.
- [32] FUJII H, HÖKABE T, FUJIWARA H, et al. Magnetic properties of single crystals of the system $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{P}$ [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1978, 44(1): 96–100.
- [33] MAEDA Y, TAKASHIMA Y. Mössbauer studies of FeNiP and related compounds [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1973, 35(6): 1963–1969.
- [34] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. *Physical Review*, 1947, 71(11): 809.
- [35] ANGEL R J. Equations of state [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2000, 41(1): 35–59.
- [36] KLOTZ S, CHERVIN J C, MUNSCH P, et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(7): 075413.
- [37] DEWAELE A, LOUBEYRE P. Pressurizing conditions in helium-pressure-transmitting medium [J]. *High Pressure Research*, 2007, 27(4): 419–429.
- [38] RUEFF J P, RAYMOND S, YARESKO A, et al. Pressure-induced f -electron delocalization in the U-based strongly correlated compounds UPd_3 and UPd_2Al_3 : resonant inelastic X-ray scattering and first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(8): 085113.
- [39] DEWAELE A, LOUBEYRE P, OCCELLI F, et al. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(21): 215504.
- [40] CHEN B, PENWELL D, KRUGER M. The compressibility of nanocrystalline nickel [J]. *Solid State Communications*, 2000, 115(4): 191–194.
- [41] WILLIAMS J G, BOGGS D H, YODER C F, et al. Lunar rotational dissipation in solid body and molten core [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2001, 106(E11): 27933–27968.
- [42] WILLIAMS J G, KONOPLIV A S, BOGGS D H, et al. Lunar interior properties from the GRAIL mission [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2014, 119(7): 1546–1578.
- [43] LOGNONNÉ P, JOHNSON C L. *Treatise in Geophysics: planetary seismology* [M]. Oxford, UK: Elsevier, 2007: 69–122.
- [44] WIECZOREK M A. The constitution and structure of the lunar interior [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 60(1): 221–364.
- [45] RAI N, VAN WESTRENEN W. Lunar core formation: new constraints from metal-silicate partitioning of siderophile elements [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 388: 343–352.
- [46] STEENSTRA E S, RAI N, KNIBBE J S, et al. New geochemical models of core formation in the Moon from metal-silicate partitioning of 15 siderophile elements [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 441: 1–9.
- [47] WEBER R C, LIN P Y, GARNERO E J, et al. Seismic detection of the lunar core [J]. *Science*, 2011, 331(6015): 309–312.
- [48] MORARD G, BOUCHET J, RIVOLDINI A, et al. Liquid properties in the Fe-FeS system under moderate pressure: tool box to model small planetary cores [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103: 1770–1779.
- [49] JING Z C, WANG Y B, KONO Y, et al. Sound velocity of Fe-S liquids at high pressure: implications for the Moon's molten outer core [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 396: 78–87.
- [50] CHI H, DASGUPTA R, DUNCAN M S, et al. Partitioning of carbon between Fe-rich alloy melt and silicate melt in a magma ocean: implications for the abundance and origin of volatiles in Earth, Mars, and the Moon [J]. *Geochimica et Cosmochimica*

- Acta*, 2014, 139: 447–471.
- [51] RIGHTER K, GO B M, PANDO K A, et al. Phase equilibria of a low S and C lunar core: implications for an early lunar dynamo and physical state of the current core [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 463: 323–332.
- [52] RIGHTER K, DRAKE M J. Core formation in Earth's Moon, Mars, and Vesta [J]. *Icarus*, 1996, 124(2): 513–529.
- [53] NEWSOM H E, DRAKE M J. Experimental investigation of the partitioning of phosphorus between metal and silicate phases: implications for the Earth, Moon, and Eucrite parent body [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(1): 93–100.
- [54] CHANTEL J, JING Z C, XU M, et al. Pressure dependence of the liquidus and solidus temperatures in the Fe-P binary system determined by *in situ* ultrasonics: implications to the solidification of Fe-P liquids in planetary cores [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2018, 123(5): 1113–1124.
- [55] MININ D A, SHATSKIY A F, LITASOV K D, et al. The Fe-Fe₂P phase diagram at 6 GPa [J]. *High Pressure Research*, 2019, 39(1): 50–68.
- [56] CHEN B, GAO L, FUNAKOSHI K, et al. Thermal expansion of iron-rich alloys and implications for the Earth's core [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(22): 9162–9167.
- [57] TSUJINO N, NISHIHARA Y, NAKAJIMA Y, et al. Equation of state of γ -Fe: reference density for planetary cores [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 375: 244–253.
- [58] FISCHER R A, CAMPBELL A J, CARACAS R, et al. Equations of state in the Fe-FeSi system at high pressures and temperatures [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2014, 119(4): 2810–2827.

Compressibility of FeNiP under High Pressure

HE Xuejing^{1,2}, KAGI Hiroyuki², QIN Shan¹, WU Xiang³

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Geochemical Research Center, School of Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan;

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

Abstract: Compressibility of FeNiP ($P\bar{6}2m$) has been studied up to 23.4 GPa by using diamond anvil cells (DAC) combined with *in situ* synchrotron X-ray diffraction (XRD) at room temperature. FeNiP remains the hexagonal structure at experimental pressure range. The pressure-volume (p - V) data has been fitted by the Birch-Murnaghan (B-M) equation of state, yielding $K_0 = 153(2)$ GPa, $K'_0 = 5.7(2)$, $V_0 = 101.6(1) \text{ \AA}^3$ or $K_0 = 167(1)$ GPa, $K'_0 = 4.0$ (fixed), $V_0 = 101.5(1) \text{ \AA}^3$. FeNiP has smaller bulk modulus than Fe₂P, and shows analogous axial compressibility to Ni₂P. This might result from nickel's doping effect on elastic properties of (Fe,Ni)₂P. The densities of FeNiP, Fe₂P, Fe₃P, Fe_{2.15}Ni_{0.85}P and Fe₃S have been estimated under the pressure-temperature conditions commensurate to the Moon's outer core. The comparison shows that the doping of nickel could make (Fe,Ni)₂P and (Fe,Ni)₃P's density approaching that of the Moon's outer core.

Keywords: FeNiP; diamond anvil cell; X-ray diffraction; Moon; outer core