

# 高压下 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 体系中硬玉—玻璃双向相变起始边界的非对称压力响应\*

陈政洁<sup>1)2)</sup> 李倩<sup>1)2)</sup> 张瑞珂<sup>1)</sup> 郭睿昂<sup>1)</sup> 税世林<sup>1)</sup>

赵予生<sup>3)</sup> 张佳威<sup>1)3)</sup> 贺端威<sup>1)2)†</sup>

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (四川大学高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 成都 610065)

3) (宁波东方理工大学, 东方理工高等研究院, 宁波 315201)

## 摘要

翡翠被誉为“玉中之王”，其主要组成矿物为硬玉 ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ )。在高压条件下，人工合成翡翠与天然翡翠改性过程均涉及硬玉与同成分玻璃之间的双向相变。因此，明确  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  体系在高压升温条件下硬玉向玻璃转变及玻璃向硬玉晶化转变的起始边界，对于认识该体系的相变规律以及优化相关合成与改性工艺均具有重要意义。本研究采用高压原位差热分析技术，并结合 X 射线衍射、拉曼光谱和扫描电镜表征，系统研究了 0—5 GPa 范围内  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  体系在连续升温条件下上述两种转变的起始边界，并分析了其压力响应特征。结果表明：硬玉向玻璃转变起始温度随压力升高显著上移；而在约 2.2 GPa 条件下未明确观察到玻璃晶化，在 3.0—5.0 GPa 范围内晶化起始温度稳定于 1000—1050 °C，呈现较弱的压力依赖性。上述结果表明，该体系硬玉—玻璃双向相变起始边界具有明显的非对称压力响应特征，为翡翠高压合成与热处理工艺温压窗口的选择提供参考。

---

**基金:** 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1406200) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

第一作者. E-mail: 2023226060041@stu.scu.edu.cn

**关键词：**高压原位差热分析，高温高压， $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ，双向相变

**PACS：** 81.70.Pg, 07.35.+k, 64.70.dg, 64.70.dj

## 1 引言

硬玉 ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) 是一种典型的链状硅酸盐矿物，形成于低温高压条件下，也是翡翠的主要矿物组分<sup>[1,2]</sup>。由于高品质天然翡翠形成条件苛刻、资源稀缺，围绕其高温高压合成改性及相关相变行为的研究长期受到关注。在  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  体系中，硬玉对应晶态有序结构，熔体经快速淬火可形成相应的玻璃态产物；该玻璃态产物在适当的高温高压条件下又可重新晶化为硬玉，因此该体系具有“硬玉→玻璃→硬玉”的双向转变特征<sup>[3-6]</sup>。自 20 世纪 50 年代以来，前人围绕硬玉的稳定关系及熔融相平衡开展了大量实验研究。Robertson 等采用改进的 Bridgman 型高压装置研究了硬玉在 1.0—2.5 GPa 压力条件下的稳定关系，并指出在硬玉、钠长石和霞石等多相共存条件下，产物判定存在一定困难<sup>[7]</sup>。随后，Bell 和 Roseboom 采用活塞圆筒装置，系统研究了高达 4.5 GPa 条件下硬玉、钠长石和霞石之间的相稳定关系。结果表明，硬玉在约 3 GPa 以上的压力下发生一致熔化，而在 2.5—2.9 GPa 之间则发生不一致熔化，转变为钠长石+液体<sup>[8]</sup>。Williams 和 Kennedy 进一步将研究压力扩展到 6.0 GPa，并尝试结合 DTA 与淬火实验进行判定，但由于直接 DTA 信号不易获得，熔化曲线的确定仍需依赖保温—冷却循环及淬火产物分析<sup>[9]</sup>。其后，Litvin 和 Gasparik 利用对开球面压砧装置将研究扩展至 16.5 GPa，并同时研究了顽辉石—硬玉连结线的熔融关系<sup>[10]</sup>。总体而言，前人工作已为  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  体系中硬玉的稳定关系和熔融相平衡提供了重要基础。

近年来， $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  熔体在高压条件下的结构与物性研究取得了持续进展。Sakamaki 等通过原位 X 射线衍射研究表明，在 4.9 GPa 以内， $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  熔体的结构变化主要体现在中程有序结构上<sup>[11]</sup>。Ni 和 de Koker 基于第一性原理分子动力学研究发现， $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

熔体的热力学性质和扩散行为与其结构特征密切相关，且不同组分自扩散系数对压力的响应也存在差异<sup>[12]</sup>。在此基础上，Sakamaki 等和 Xu 等分别测得了 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 熔体在高压高温条件下的密度，并指出硬玉成分熔体在低压区的致密化与结构拓扑变化有关，且富碱、高聚合硅酸盐熔体通常具有较高可压缩性<sup>[13,14]</sup>。高压下关于熔体结构与物性的研究，为理解该体系玻璃相的形成及其后续高压晶化行为提供了重要背景。

总体来看，现有研究主要集中于硬玉稳定关系与熔融相平衡、高压熔体结构与物性以及玻璃向硬玉转变过程中的高压晶化与合成行为；而对硬玉与玻璃之间的双向相变边界，特别是在统一实验框架下对两个阶段起始边界进行系统约束和直接比较的研究仍相对不足。需要指出的是，高压条件下人工合成翡翠实验通常采用连续升温方式，因此样品经历的并非严格平衡状态下的转变过程，而是在特定升温程序和有限时间条件下出现的起始转变响应<sup>[4,15-20]</sup>。因此，有必要从连续升温原位实验条件出发，对 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 体系中硬玉向玻璃转变及玻璃向硬玉晶化的起始边界开展系统研究。

基于此，本研究采用高压原位差热分析技术，并结合淬火回收样品的 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）、拉曼光谱和扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）表征，系统研究 0—5 GPa 范围内 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 体系在连续升温路径下硬玉向玻璃转变及玻璃向硬玉晶化的起始边界，重点分析两个阶段转变在中低压范围内的压力响应特征及其控制因素，为认识该体系在实验条件下的实际转变行为及翡翠高压合成与热处理工艺温压窗口的选择提供参考。

## 2 实验

### 2.1 原料、组装和高压实验

本实验所用初始原料为产自缅甸的天然硬玉样品。如图 1(a)所示，XRD 结果表明初始样品以硬玉相（NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>）为主，在本实验测试条件下未见明显杂相峰。选定压力点

覆盖常压至 5 GPa 的关键压力区间。常压（约 0.0001 GPa）硬玉向玻璃转变实验在 KSL-1700X 马弗炉中进行。将加工好的硬玉样品置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中，从室温升温至 850—1100 °C，升温和降温过程均控制为 120 min，并在目标温度下保温 30 min。

高温高压实验使用国产铰链式 6×14 MN 六面顶压机完成，实验组装内部压力采用固定点法进行标定，并结合标 A 组装条件下银熔点法建立的油压—腔体压力关系进行校准，实验组装内部压力和温度的具体标定方法详见文献<sup>[21-23]</sup>，本文不再赘述。实验过程包括两个阶段：（1）硬玉向玻璃转变阶段：样品经室温升温至 1000—2000 °C，并在目标温度下保温 3 min；（2）玻璃向硬玉晶化阶段：使用在 3 GPa、1600 °C 下保温 3 min 制得的  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  玻璃作为初始样品，经室温升温至 750—1400 °C，并在目标温度下保温 30 min。实验前，将组装块置于 200 °C 下烘烤 2—6 h，以去除表面吸附水分。实验时首先将样品腔压力上升至目标压力，然后以 100 °C/min 的速率升温，各实验条件下的升温程序保持一致。高温高压处理结束后，在保持目标压力条件下立即切断加热电流，使样品快速冷却至室温，随后卸压至常压<sup>[24]</sup>。

录用稿件，非最终出版稿

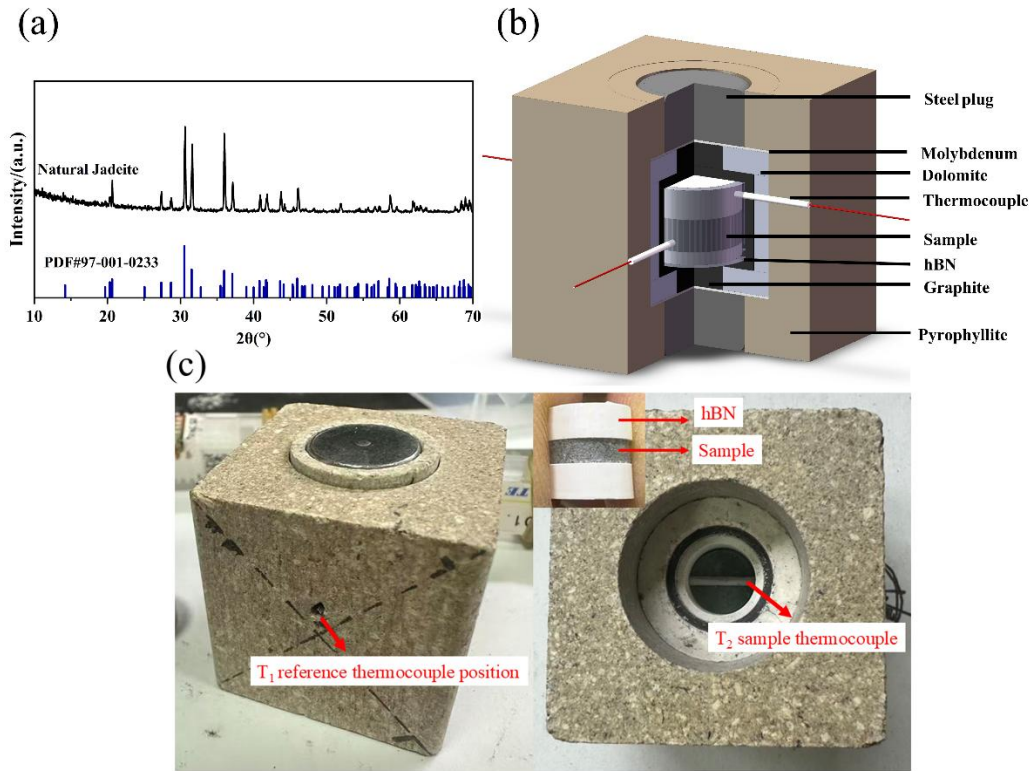


图 1 (a)初始样品的 XRD 图谱；(b)实验组装示意图；(c)热电偶布置的局部实物照片：其中左侧显示  $T_1$  参考热电偶的插入位置，右侧显示  $T_2$  样品热电偶由侧向插入样品腔区域。

Fig. 1. (a) XRD pattern of the starting material; (b) schematic diagram of the experimental assembly; (c) local photographs showing the thermocouple arrangement. The left image shows the insertion position of the  $T_1$  reference thermocouple, and the right image shows the  $T_2$  sample thermocouple inserted laterally into the sample-chamber region.

实验组装示意图和热电偶布置实物图分别如图 1(b)和图 1(c)所示，主要组装材料见图中标注。实验中布置两根 WRe5-WRe26 热电偶用于记录实时温度数据，其中一支置于样品中心，用于测量样品实际温度。另一支作为参考热电偶，置于样品上方对称位置，用于监测高压腔等温区内的参考温度。DTA 值定义为：

$$DTA = T_1 - T_2 \quad (1)$$

其中， $T_1$  为参考位置温度， $T_2$  为样品中心温度。DTA 技术基于对样品相变潜热的探测<sup>[25-27]</sup>。当样品开始发生相变时，测温热电偶的电动势输出会出现平台或拐点；若此时

参考热电偶记录的温度仍持续升高，则两支热电偶之间的温差变化会在 DTA 信号中表现为明显异常。当相变过程伴随吸热反应时， $T_2$  相对于  $T_1$  降低，从而导致 DTA 值显著升高；相反，当相变伴随放热过程时， $T_2$  相对于  $T_1$  升高，从而使 DTA 值显著降低<sup>[28]</sup>。相变起始温度采用外推起始温度法确定。具体而言，在 DTA 曲线上选取热效应发生前的局部基线区间进行线性外推，再对热效应峰前沿最大斜率区段进行线性拟合，两者交点对应的温度定义为相变起始温度（onset temperature）。热电偶冷端经软铜垫片与水冷硬质合金顶锤接触，实验中未进行冷端补偿。考虑到测温误差及相变起始点判读误差，相变起始温度的不确定度估计约为 $\pm 10\text{—}15\text{ }^\circ\text{C}$ 。对于 5.0 GPa 条件下难以直接测温的实验，转变温度依据输入功率—温度标定关系并结合淬火产物物相分析进行范围约束。

## 2.2 样品表征

回收样品经研磨抛光后，采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析物相组成，测试条件为：扫描范围为  $10^\circ\text{—}70^\circ$ ，步进角度为  $0.03^\circ$ ，采样时间为 1 s，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA。利用 JSM-IT500HR 型场发射扫描电子显微镜观察样品断面微观形貌。拉曼光谱测试采用 532 nm 固态激光器（RGB Nova Pro）作为激发光源，测试功率为 70 mW，激光光斑大小约  $5\text{ }\mu\text{m}$ ；共聚焦拉曼光谱系统采用成像光谱仪（Andor SR-303 i-B）与电子增益 EMCCD（Andor DU970 P-BVF），全息光栅光谱分辨率为  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ，单次积分时间 3 s，累计采集 20 次。采用阿基米德法测量样品密度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 硬玉向玻璃转变

为确定  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  体系在高压连续升温条件下硬玉向玻璃转变的起始温度，本研究分别在 1.3、2.2、3.0 和 4.0 GPa 条件下进行了系列升温实验。以 4.0 GPa 为例，如图 2 所示，样品腔内温度随输入功率的增加而持续升高，DTA 曲线在约  $1522\text{ }^\circ\text{C}$  处出现明显

向上偏移的拐点，表明硬玉样品在该条件下发生了吸热转变，对应于硬玉向玻璃的转变过程。该热效应信号在峰后出现较明显波动，峰形并非理想单一吸热峰，可能与相变后的热滞后及样品腔内热传导条件变化有关，本研究不对峰顶温度作进一步讨论。根据外推起始温度法，1.3、2.2 和 3.0 GPa 条件下硬玉向玻璃转变的起始温度分别约为 1116、1211 和 1386 °C。在 5.0 GPa 条件下，由于相变温度较高，在本实验测温条件下难以利用热电偶对样品温度进行可靠的直接测定，因此该压力下硬玉向玻璃转变温度依据输入功率—温度标定关系并结合淬火产物物相分析约束在 1750—1850 °C 范围内。常压下，依据马弗炉不同设定温度下处理后样品的物相变化，可将该转变温度范围确定为 900—1000 °C。总体来看，硬玉向玻璃转变温度随压力升高而显著上移，高压显著增强了晶态硬玉的热稳定性。

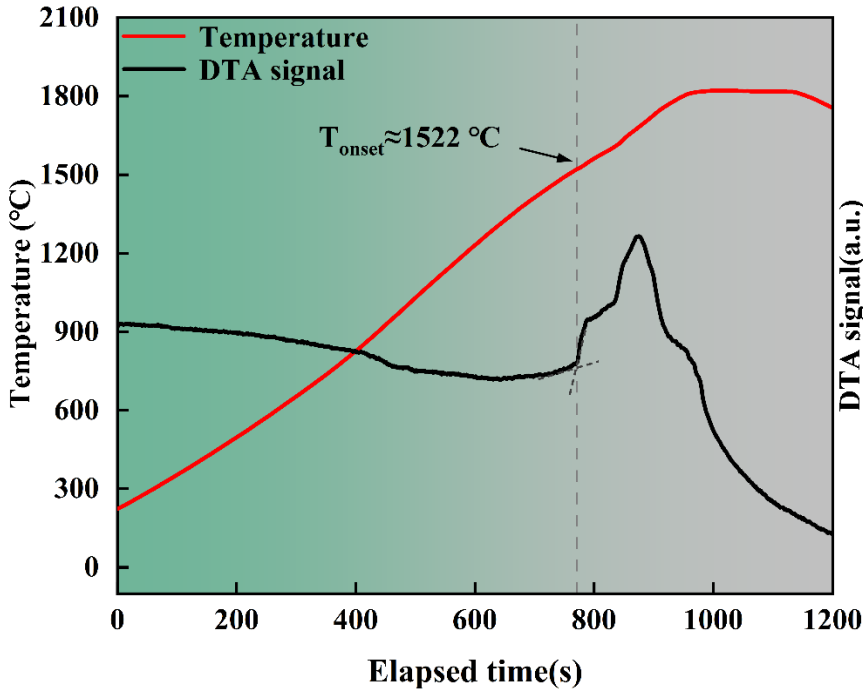


图 2 在 4.0 GPa 条件下硬玉向玻璃转变过程中样品温度与 DTA 曲线。横坐标为以数据采集起点为  $t_0$  归一化后的相对时间，所示曲线为代表性 DTA 结果。

Fig. 2. Sample temperature and DTA curves during the jadeite-to-glass transformation at 4.0 GPa. The horizontal axis represents the relative time normalized to the starting point of data acquisition. The curves shown are representative DTA results.

对不同温压条件下获得的淬火回收样品进行了 SEM、XRD 和拉曼表征，并与天然硬玉参考样品进行比较，以进一步证实上述转变过程。如图 3(d)所示，天然硬玉样品的断口形貌表现出由柱状晶体紧密交织形成的典型毡状显微结构。样品在低于转变温度条件下处理后，仍保留一定的交织晶体轮廓，仅表现出局部松散和结构扰动特征，如图 3(e)所示，说明其整体上仍以晶态组织为主。在高于转变温度条件下处理后，样品外观上出现明显的透明化特征，断口表面变得平整光滑并伴随明显剪切带，未见清晰晶粒边界及原有交织结构，如图 3(c)和图 3(f)所示，表明样品已由晶态硬玉转变为非晶玻璃相。XRD 结果进一步验证了上述判断，低于转变温度处理后的样品仍保留与天然硬玉一致的特征衍射峰，而高于转变温度处理后的样品特征布拉格峰基本消失，仅表现为宽弥散峰包，呈现出典型的玻璃相衍射特征，如图 4 所示。拉曼光谱同样表明，低于转变温度处理后的样品仍保留硬玉特征拉曼峰，其中  $371\text{ cm}^{-1}$  和  $704\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰仍清晰可辨；而高于转变温度处理后的样品特征峰基本消失，并出现宽缓弥散谱带，如图 5 所示。综合上述结果可以认为，样品在跨越该转变起始边界后已由晶态硬玉转变为玻璃相。

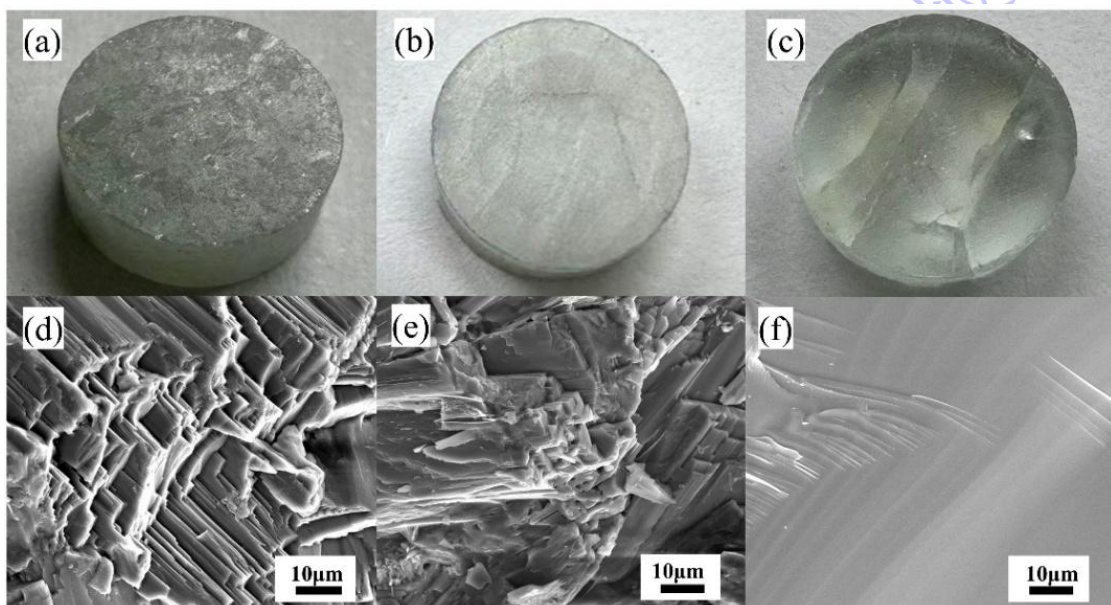


图 3 在 4.0 GPa 条件下，样品在硬玉向玻璃转变过程中的光学照片（上）与断口 SEM 图像（下）。(a)-(c)分别为样品反应前、1500 °C处理后和 1700 °C处理后的光学照片；(d)-(f)分别为对应样品的断口 SEM 图像

Fig. 3. Optical photographs and fracture-surface SEM images of samples during the jadeite-to-glass

transformation at 4.0 GPa. (a)–(c) Optical photographs of the sample before treatment and after treatment at 1500 °C and 1700 °C, respectively; (d)–(f) corresponding fracture-surface SEM images.

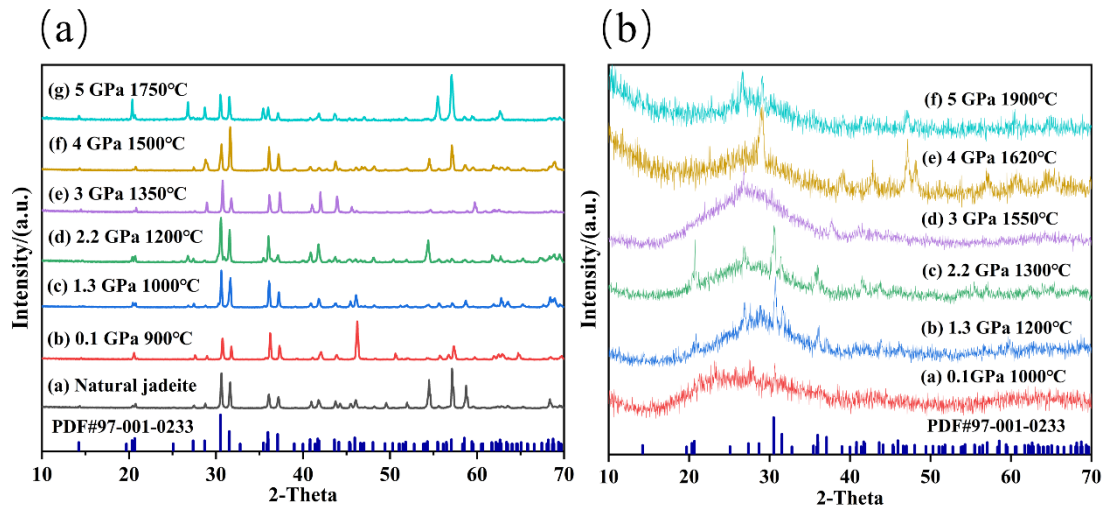


图 4 不同压力条件下硬玉向玻璃转变边界两侧样品的 XRD 图谱。(a)低于转变温度处理后的样品；(b)高于转变温度处理后的样品。

Fig. 4. XRD patterns of samples on both sides of the jadeite-to-glass transformation boundary at different pressures. (a) Samples treated below the transformation temperature; (b) samples treated above the transformation temperature.

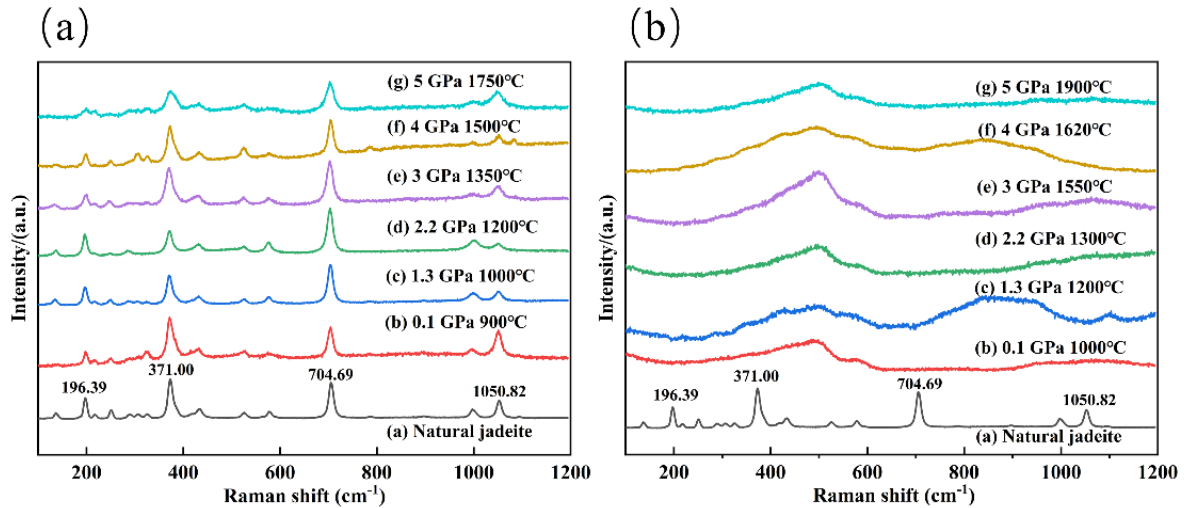


图 5 不同压力条件下硬玉向玻璃转变边界两侧样品的拉曼光谱。(a)低于转变温度处理后的样品；(b)高于转变温度处理后的样品。

Fig. 5. Raman spectra of samples on both sides of the jadeite-to-glass transformation boundary at different pressures. (a) Samples treated below the transformation temperature; (b) samples treated above the transformation temperature.

### 3.2 玻璃向硬玉晶化

为确定  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  玻璃在高压连续升温条件下向硬玉晶化的起始边界，本研究沿用前述实验方法，分别在 2.2、3.0、4.0 和 5.0 GPa 条件下开展了系列升温实验。以 4.0 GPa 为例，如图 6(a)所示，样品腔内温度随加热过程持续升高，DTA 曲线在约 1052 °C 处出现明显向下偏移的拐点，表明玻璃样品在该温度附近发生了明显的放热转变。结合淬火回收样品的物相与结构表征结果，可以将该异常信号判定为玻璃向硬玉的晶化转变。根据外推起始温度法，3.0、4.0 和 5.0 GPa 条件下玻璃向硬玉晶化的起始温度分别约为 1023、1052 和 1017 °C。相比之下，如图 6(b)所示，在 2.2 GPa 条件下，样品温度虽同样随加热过程持续升高，但 DTA 曲线整体未出现放热峰，说明在本实验升温路径和保温条件下，玻璃样品尚未发生明显晶化。

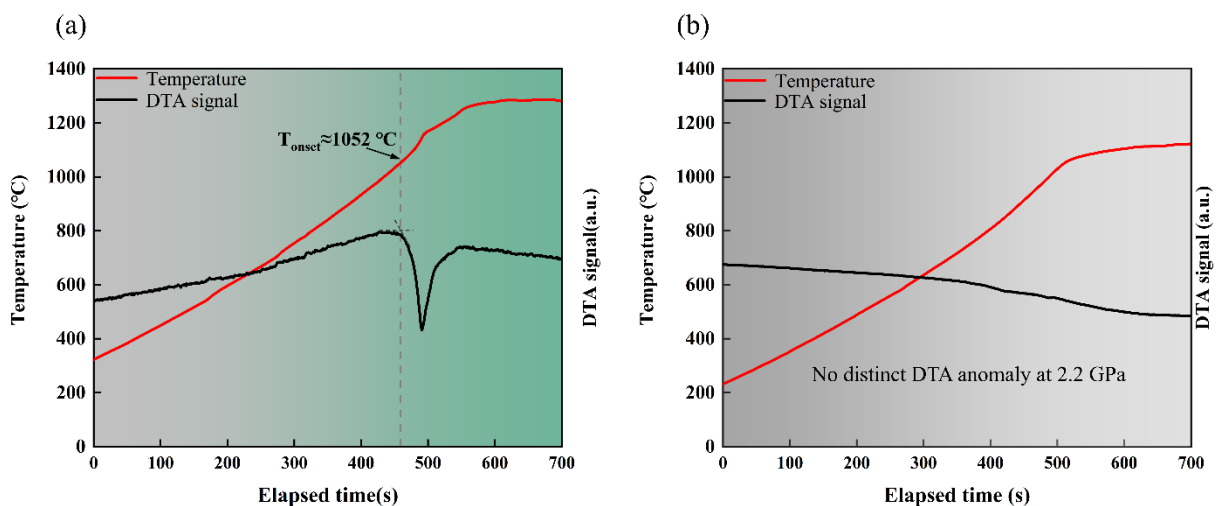


图 6 玻璃向硬玉晶化过程中样品温度与 DTA 曲线，横坐标为以数据采集起点为  $t_0$  归一化后的相对时间，所示曲线为代表性 DTA 结果。(a)4.0 GPa 条件下的实验结果；(b)2.2 GPa 条件下的实验结果。

Fig. 6. Sample temperature and DTA curves during the glass-to-jadeite crystallization. The horizontal axis represents the relative time normalized to the starting point of data acquisition. The curves shown are representative DTA results. (a) Experimental result at 4.0 GPa; (b) experimental result at 2.2 GPa.

为进一步验证 DTA 所指示的晶化起始边界，对不同温压条件下的淬火回收样品进行了 SEM 和拉曼表征。SEM 结果表明，晶化前玻璃样品的断口表面较为平整光滑，并

伴随明显剪切带，表现出典型的非晶断口特征；晶化后样品则重新出现由柱状晶体交织形成的毡状显微结构，如图 7 所示，说明样品已由非晶玻璃转变为晶态硬玉。拉曼光谱结果进一步验证了上述判断：2.2 GPa、1100 °C 条件下处理后的样品仍未出现硬玉特征拉曼峰，表明其在该条件下未发生明显晶化；而 3.0、4.0 和 5.0 GPa 条件下处理后的样品均重新出现硬玉特征拉曼峰，如图 8 所示，说明玻璃样品已成功晶化为硬玉。综合上述结果可以认为， $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  玻璃向硬玉的晶化转变不仅存在明显的压力阈值，而且在阈值以上其晶化起始温度基本保持稳定。

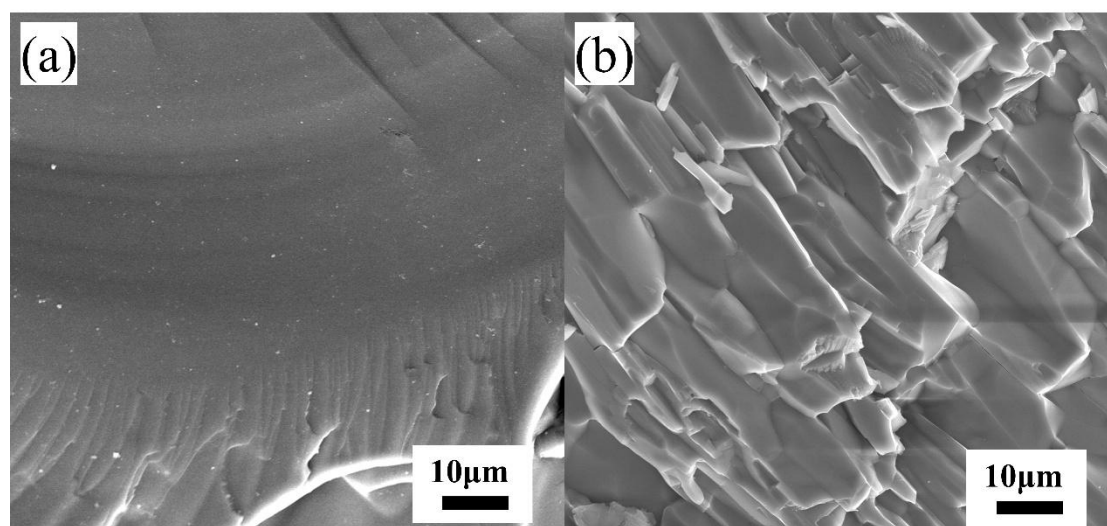


图 7 在 4.0 GPa 条件下玻璃向硬玉晶化过程中样品的断口 SEM 图像。(a)晶化处理前玻璃样品的断口形貌；(b)晶化处理后样品的断口形貌。

Fig. 7. Fracture-surface SEM images of samples during the glass-to-jadeite crystallization at 4.0 GPa. (a) Fracture morphology of the glass sample before crystallization; (b) fracture morphology of the sample after crystallization.

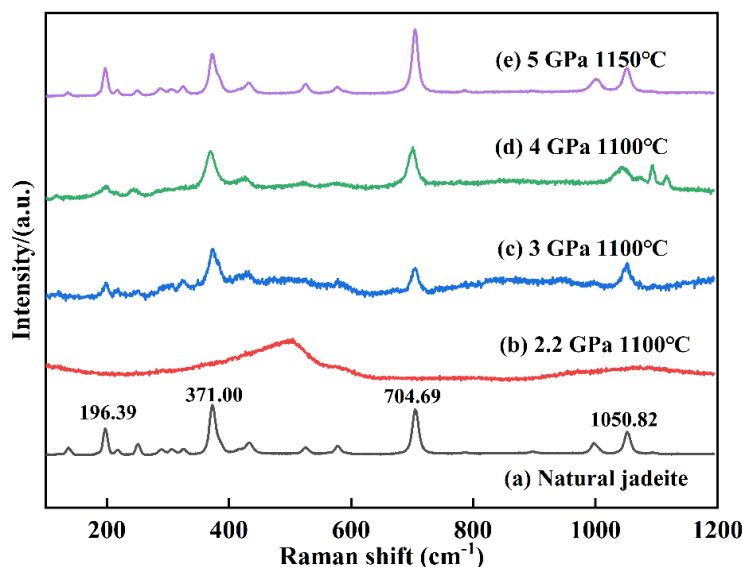


图 8 玻璃向硬玉晶化实验中不同压力条件下回收样品的代表性拉曼光谱。(a)天然硬玉参考样品；(b)2.2 GPa、1100 °C条件下处理后的样品；(c)–(e)分别为 3.0 GPa、1100 °C，4.0 GPa、1100 °C和 5.0 GPa、1150 °C条件下处理后的样品。

Fig. 8. Representative Raman spectra of recovered samples from the glass-to-jadeite crystallization experiments under different pressures. (a) Natural jadeite reference sample; (b) sample treated at 2.2 GPa and 1100 °C; (c)–(e) samples treated at 3.0 GPa and 1100 °C, 4.0 GPa and 1100 °C, and 5.0 GPa and 1150 °C, respectively.

### 3.3 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>体系双向相变起始边界及其压力响应特征

在 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 体系中，硬玉与玻璃之间的双向相变不仅受热力学控制，也受到动力学条件的重要影响。热力学决定了相变的驱动力及平衡转变方向，而实验中实际观测到的起始转变响应还受到结构重排、成核生长及物质迁移等动力学过程的影响。因此，实验获得的相变起始边界实质上是热力学与动力学共同作用的结果。基于原位 DTA 确定的相变起始温度，并结合淬火回收样品的物相与结构表征结果，本研究绘制了 0—5 GPa 范围内 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 体系中硬玉与玻璃之间的双向相变起始边界，如图 9 所示。需要说明的是，图 2 和图 6 所示 DTA 曲线为代表性实验结果，相应起始边界的判定并非仅依据单条 DTA 曲线，而是结合淬火回收样品的 XRD、Raman 和 SEM 表征结果进行综合确定。需要指出的是，图中边界线并非严格意义上的热力学平衡边界，而是在本实验升温路径和时间尺度下综合约束得到的示意边界。

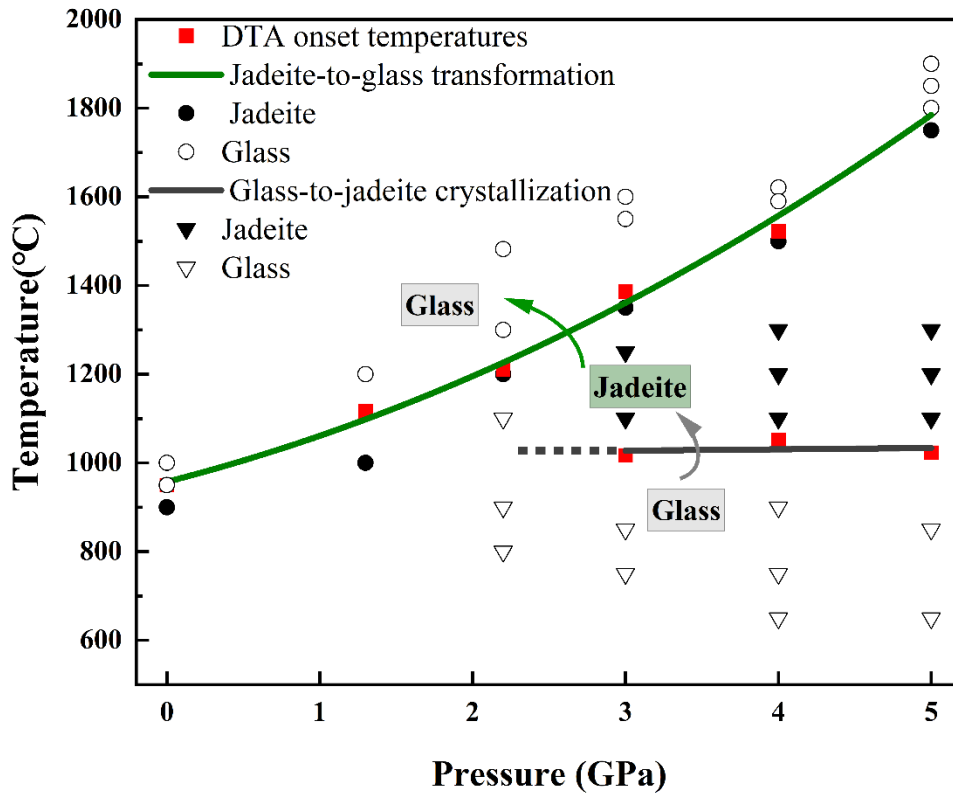


图 9 在 0—5 GPa 范围内  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  体系硬玉—玻璃双向相变起始边界示意图。红色方块表示原位 DTA 确定的转变起始温度；绿色实线表示硬玉向玻璃转变起始边界；黑色实线表示玻璃向硬玉晶化起始边界；虚线表示晶化压力阈值附近的边界延伸。实心或空心圆表示硬玉向玻璃转变实验后回收的硬玉或玻璃样品；实心或空心倒三角表示玻璃向硬玉晶化实验后回收的硬玉或玻璃样品。

Fig. 9. Schematic diagram of the onset boundaries of bidirectional phase transformations between jadeite and glass in the  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  system at 0–5 GPa. Red squares denote the onset temperatures determined by in situ DTA; green solid line denotes the onset boundary of the jadeite-to-glass transformation; black solid line denotes the onset boundary of the glass-to-jadeite crystallization; dashed line denotes the boundary extension near the crystallization pressure threshold; solid or open circles denote recovered jadeite or glass samples from jadeite-to-glass transformation experiments; solid or open inverted triangles denote recovered jadeite or glass samples from glass-to-jadeite crystallization experiments.

从图 9 可以看出，硬玉向玻璃转变的起始边界随压力升高持续向高温方向移动，表现出明显的正压力依赖性。实验结果表明，硬玉向玻璃转变起始温度由 1.3 GPa 下约 1116 °C 升高至 5.0 GPa 下的约 1750—1850 °C，高压显著增强了晶态硬玉的热稳定性。在本研究中，硬玉向玻璃转变过程中存在明显的体积膨胀，阿基米德法测得样品密度由初始硬玉

的约  $3.31\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  降低至玻璃态产物的约  $2.60\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，结合硬玉向玻璃转变边界随压力升高而向高温方向移动的趋势，可由 Clausius–Clapeyron 关系作定性解释。由于硬玉向玻璃转变是一个吸热且体积增大的过程，压力升高会抑制这一转变，从而使其在更高温度下发生。此外，在硬玉向玻璃转变实验中，还需考虑淬火保存效应：高温下硬玉可转变为熔体，并在快速冷却过程中形成玻璃相；而玻璃相向硬玉的晶化则需要经历成核和晶体长大等过程，难以在短时间内迅速完成。因此，在降温过程中，体系虽短暂进入硬玉稳定区，但由于停留时间有限，且随温度降低体系黏度迅速升高、原子迁移能力减弱，玻璃相未能发生明显晶化，从而得以亚稳态玻璃相保存。

相比之下，玻璃向硬玉晶化边界则表现出明显不同的压力响应特征。在约 2.2 GPa 条件下，玻璃样品在本实验升温路径和保温条件下未观察到明确晶化；而当压力升高至 3—5 GPa 后，玻璃向硬玉晶化的起始温度基本稳定在约 1000—1050 °C 范围内，表现出较弱的压力依赖性。这一结果与 Mitsu 等在更高压力范围内的报道基本一致：NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 玻璃在 10—20 GPa 条件下可在约 1000 °C 附近晶化为硬玉，且晶化温度仅表现出轻微的正压力依赖性，他们认为这可能与晶化过程中快速成核和相对缓慢的晶粒长大有关<sup>[19]</sup>。在本研究中，玻璃向硬玉的转变过程可能存在一定的动力学—热力学补偿效应：压力升高一方面增强了硬玉形成的热力学驱动力，有利于晶化发生；另一方面也可能对原子长程扩散和晶体生长产生抑制作用，从而削弱了压力进一步促进晶化的作用。二者共同作用，使玻璃向硬玉晶化的起始温度在 3—5 GPa 范围内表现出相对稳定的特征。

综合来看，0—5 GPa 范围内 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 体系中硬玉—玻璃双向相变的压力响应具有明显不对称性：硬玉向玻璃的转变起始边界随压力升高持续向高温方向移动，主要体现出较强的热力学压力响应，而玻璃向硬玉的晶化起始边界在约 2.2 GPa 条件下未观察到

明确晶化, 在 3.0—5.0 GPa 范围内起始温度变化较小, 表明该过程受到更显著的动力学约束。

## 4 结 论

本文在 0—5 GPa 范围内建立了 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 体系硬玉—玻璃双向相变的起始边界, 并发现两条转变边界具有明显不同的压力响应特征。硬玉向玻璃的转变起始温度由 1.3 GPa 下的约 1116 °C 升高至 5.0 GPa 下的约 1750—1850 °C, 高压显著增强了晶态硬玉的热稳定性, 其边界主要体现为较强的热力学压力响应。相比之下, 玻璃向硬玉的晶化起始边界则表现出更显著的动力学约束: 在 3.0—5.0 GPa 范围内, 其晶化起始温度总体稳定在 1000—1050 °C 范围内, 表现出较弱的压力依赖性; 在 2.2 GPa、1100 °C 条件下未观察到明确晶化信号, 表明在本实验升温路径和保温条件下, 该过程在 2.2 GPa 附近存在晶化压力阈值。上述结果不仅反映了 NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 体系在连续升温条件下的实际转变行为, 也可为翡翠高压合成与热处理工艺温压窗口的选择提供参考。

后续仍有必要进一步精确约束该晶化压力阈值, 并在更宽压力范围和更高时间分辨条件下完善相关边界。

## 参考文献

- [1] Harlow G, Tsujimori T, Sorensen S 2012 *Eur. J. Mineral.* **24** 197
- [2] Hatten S 1950 *Am. J. Sci.* **248** 225
- [3] Sharma S K, Virgo D, Mysen B O 1979 *Am. Mineral.* **64** 779
- [4] Li G, Wang J, Li Y D, et al. 2017 *Chin. Phys. B* **26** 068202
- [5] Mosuang T E, Lowther J E 2002 *J. Phys. Chem. Solids* **63** 363
- [6] Bista S, Stebbins J F, Hankins W B, et al. 2015 *Am. Mineral.* **100** 2298
- [7] Robertson E C, Birch A F, Macdonald G J F 1957 *Am. J. Sci.* **255** 115

- [8] Bell P M, Roseboom H 1969 *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* **2** 151
- [9] Williams D W, Kennedy G C 1970 *Am. J. Sci.* **269** 481
- [10] Litvin Y A, Gasparik T 1993 *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57** 2033
- [11] Sakamaki T, Wang Y B, Park C Y, et al. 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 112623
- [12] Ni H W, de Koker N 2011 *J. Geophys. Res.* **116** B09202
- [13] Sakamaki T 2017 *J. Mineral. Petrol. Sci.* **112** 300
- [14] Xu M, Jing Z C, Van Orman J A, et al. 2020 *Minerals* **10** 161
- [15] Wang F B, Li Y, Chen N, et al. 2014 *Mod. Phys. Lett. B* **28** 1450175
- [16] Zhao T H, Yan X W, Cui S J, et al. 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 1514
- [17] Zhao L, Ma H, Fang C, et al. 2018 *J. Cryst. Growth* **499** 30
- [18] Hu Y, He D W, Hu Q W, et al. 2015 *Chin. J. High Pressure Phys.* **29** 241 (in Chinese) [胡艺, 贺端威, 胡启威, 等 2015 高压物理学报 **29** 241]
- [19] Mitsu K, Irifune T, Ohfuji H, et al. 2021 *J. Mineral. Petrol. Sci.* **116** 203
- [20] Du Y C, He D W, Hu Y, et al. 2016 *Chin. J. High Pressure Phys.* **30** 441 (in Chinese) [杜雁春, 贺端威, 胡艺, 等 2016 高压物理学报 **30** 441]
- [21] Liang A K, Liu Y J, Liang H, et al. 2018 *High Press. Res.* **38** 458
- [22] Wang J P, Tian Y, Su Y Z, et al. 2023 *CrystEngComm* **25** 1884
- [23] Tian Y, Du M H, Zhang J W, et al. 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 019101 (in Chinese) [田毅, 杜明浩, 张佳威, 等 2024 物理学报 **73** 019101]
- [24] He D W, Zhang F X, Zhang M, et al. 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3811
- [25] Zhang T, Wei X Y, Hu Z G, et al. 2025 *Chin. Phys. B* **34** 066203
- [26] Zhang R K, Guo R A, Li Q, et al. 2024 *Chin. Phys. B* **33** 108103

[27] Goujon C, Legendre M, Plaindoux P 2011 *High Press. Res.* **31** 375

[28] Wang S M, He D W, Wang W D, et al. 2009 *High Press. Res.* **29** 806

录用稿件，非最终出版稿

# Asymmetric pressure response of the onset boundaries of bidirectional phase transformations between jadeite and glass in the NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> system under high pressure

CHEN Zhengjie<sup>1)2)</sup> LI Qian<sup>1)2)</sup> ZHANG Ruike<sup>1)</sup> GUO Ruiang<sup>1)</sup> SHUI Shilin<sup>1)</sup> ZHAO Yusheng<sup>3)</sup>

ZHANG Jiawei<sup>1)3)</sup> HE Duanwei<sup>1)2)</sup> †

1) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu, 610065, China)

2) (Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, 610065, China)

3) (Eastern Institute for Advanced Study, Eastern Institute of Technology, Ningbo, 315201, China)

Abstract

Jadeite, the principal mineral constituent of jadeite jade, is widely regarded as the “king of jade”. Under high-pressure conditions, both artificial jadeite-jade synthesis and the modification of natural jadeite jade involve transformations between crystalline jadeite and a glass with the same composition. Therefore, clarifying the onset boundaries of the jadeite-to-glass transformation and the glass-to-jadeite crystallization in the NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> system under high-pressure heating conditions is important for understanding the phase transformation behavior of this system and for optimizing related synthesis and modification processes. In this work, the bidirectional transformation behavior between jadeite and glass in the NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> system was systematically investigated over the pressure range of 0–5 GPa under continuous heating. High-pressure in situ differential thermal analysis was used to determine the thermal anomalies and onset temperatures of the transformations, and the phase and microstructural characteristics of the quenched samples were examined by X-ray diffraction,

Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results show that the onset temperature of the jadeite-to-glass transformation increases markedly with increasing pressure. It increases from approximately 1116 °C at 1.3 GPa to approximately 1750–1850 °C at 5.0 GPa, indicating that high pressure significantly enhances the thermal stability of crystalline jadeite. In contrast, no clear crystallization of NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass was observed at approximately 2.2 GPa under the present heating path and holding conditions. When the pressure increases to 3.0–5.0 GPa, glass-to-jadeite crystallization occurs, but its onset temperature remains nearly constant at 1000–1050 °C, showing only weak pressure dependence. This behavior suggests that the crystallization process is more strongly constrained by kinetic factors such as nucleation, crystal growth, and atomic diffusion. The comparison of the two opposite transformation processes reveals a pronounced asymmetric pressure response of the onset boundaries between jadeite and glass in the NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> system. The main contribution of this work is to establish, within a unified experimental framework, the onset boundaries of the jadeite-to-glass and glass-to-jadeite transformations under continuous high-pressure heating, rather than only discussing equilibrium phase relations or individual crystallization conditions. These results provide an experimental reference for understanding the actual transformation behavior of the NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> system under non-equilibrium heating paths and for selecting pressure–temperature windows in high-pressure jadeite synthesis and heat-treatment processes.

**Keywords:** In situ high-pressure differential thermal analysis, High pressure and high temperature,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , Bidirectional phase transformations

---

\* Project supported by the National Key Research and Development Program (Grant No. 2023YFA1406200).

† Corresponding author.E-mail: [duanweihe@scu.edu.cn](mailto:duanweihe@scu.edu.cn)  
The first author.E-mail: [2023226060041@stu.scu.edu.cn](mailto:2023226060041@stu.scu.edu.cn)

录用稿件，非最终出版稿