

单晶菱锰矿的压缩性研究及方解石型碳酸盐的高压行为

高 静¹, 王 英¹, 巫 翔^{1,2}, 秦 善¹, 李晓东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. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 3. 中国科学院高能物理研究所, 北京同步辐射实验室, 北京 100049)

摘 要: 碳酸盐矿物在地幔温压条件下的稳定性和结构变化对理解地球内部碳的存在形式、建立深部碳循环模型具有重要的指示意义。本文利用金刚石对顶砧装置, 借助同步辐射 X 射线衍射和拉曼光谱技术, 对天然菱锰矿单晶的结构稳定性和弹性性质进行了研究。结果表明: 菱锰矿在压力达到~10 GPa 时结构保持不变, 但 *c* 轴方向的压缩性大于 *a* 轴。菱锰矿的等温状态方程参数为 $V_0 = 308.8(2) \text{ \AA}^3$ 、 $K_0 = 104(1) \text{ GPa}$ 和 $K'_0 = 4(\text{fixed})$ 。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团对称伸缩振动(ν_1)和平面内振动(ν_2)引起的拉曼峰分别位于 $1\,087.9 \text{ cm}^{-1}$ 和 720.5 cm^{-1} , 基团外振动峰(ν_3)出现在 293.8 cm^{-1} , 三者的拉曼位移均与压力呈良好的线性正相关关系, 且外振动对压力的响应比内振动敏感。计算得到内振动的模式 Grüneisen 参数 $\gamma_{\nu_1} \sim 0.29$ 和 $\gamma_{\nu_2} \sim 0.26$, 远小于外振动 $\gamma_{\nu_3} \sim 1.57$ 。进一步证明菱锰矿的压缩取决于 $[\text{MnO}_6]$ 体积的减小而非 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的压缩。结合前人的研究结果, 本文对方解石型碳酸盐的弹性性质及其变化规律进行了总结。

关键词: 菱锰矿; 金刚石压腔; X 射线衍射; 拉曼光谱

中图分类号: P578.6⁺1; P574.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)05-0877-08

Compressibility of single-crystal rhodochrosite and high-pressure behavior of calcite-type carbonates

GAO Jing¹, WANG Ying¹, WU Xiang^{1,2}, QIN Shan¹ and LI Xiao-dong³

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: Investigation of the structural stability and modification of carbonates under mantle conditions contribute to understanding the Earth's carbon cycle. In the present work, synchrotron radiation X-ray diffraction and Raman spectroscopy were employed to investigate the structural stability and elastic properties of single-crystal rhodochrosite in diamond anvil cell device. The results demonstrate that rhodochrosite maintains stable up to ~10 GPa and exhibits anisotropy with *c*-axis being more compressible than *a*-axis. Isothermal equation of state parameters of rhodochrosite was obtained as $V_0 = 308.8(2) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 104(1) \text{ GPa}$ and $K'_0 = 4(\text{fixed})$. The symmetrical stretching band (ν_1) and in-plane vibration band (ν_2) of $[\text{CO}_3]^{2-}$ were observed at $1\,087.9 \text{ cm}^{-1}$ and 720.5 cm^{-1} , respectively, and the external (ν_3) at 293.8 cm^{-1} , all of which present linear positive relationships with pressure, and the external mode is more sensitive to compression. Mode Grüneisen parameters of

收稿日期: 2016-03-08; 接受日期: 2016-06-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1232204, 41473056)

作者简介: 高 静(1988-), 女, 博士研究生, 主要从事高温高压晶体化学研究, E-mail: gao.jing@pku.edu.cn; 通讯作者: 巫 翔, 研究员, 主要从事实验地球化学即矿物物理研究, E-mail: wuxiang@cug.edu.cn。

internal mode ($\gamma_{v_1} \sim 0.29$ and $\gamma_{v_2} \sim 0.26$) are lower than that of the external mode ($\gamma_{v_3} \sim 1.57$), indicating that the bulk compression is largely due to the contraction of $[\text{MnO}_6]$ rather than that of $[\text{CO}_3]^{2-}$. Elastic properties of calcite-type carbonates are discussed in consideration of previous reports.

Key words: rhodochrosite; diamond anvil cell; X-ray diffraction; Raman spectroscopy

Fund support: Natural Science Foundation of China(U1232204, 41473056)

碳酸盐是地壳中含碳最丰富的矿物,在全球碳循环中扮演着十分重要的角色。同位素年代学研究表明,在泥盆纪-石炭纪时期,大量深海沉积的碳酸盐矿物随洋壳俯冲作用进入地球内部(朱永峰等, 2008)。受地球温度、压力和氧逸度的影响,这些碳酸盐矿物在向下运移的过程中将发生熔融、分解等复杂的变化,其中的碳也随之以不同的形式赋存(Liu *et al.*, 2001; Boulard *et al.*, 2011)。因此,研究碳酸盐矿物在地幔温压条件下的结构变化和物理化学性质对理解深部碳的存在形式、建立深部碳循环模型具有重要的指示意义。

伴随洋壳俯冲进入地球内部的碳酸盐主要是含 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的矿物,包括方解石 CaCO_3 、菱镁矿 MgCO_3 和白云石 $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ 等。它们在高温高压下的地球化学行为是半个世纪以来地质学经久不衰的热门话题。其中,方解石具有最丰富的结构变化。随着压力逐渐升高,方解石依次经历 I 相($R\bar{3}c$, $Z = 6$)、II 相(1.44 GPa, $P2_1/c$, $Z = 4$) (Merrill and Bassett, 1975)、III 相(2.8 GPa, $\bar{P}1$, $Z = 4$ 或 $Z = 10$)和 VI 相(~ 15 GPa, $\bar{P}1$, $Z = 2$) (Merlini *et al.*, 2012)等,之后稳定在文石结构(< 42 GPa, $Pmcn$, $Z = 4$) (Suito *et al.*, 2001)。白云石($R\bar{3}$, $Z = 3$)是一种常见的碳酸盐复盐,在地幔顶端对应的温压条件下分解生成文石和菱镁矿(Antao *et al.*, 2004)。目前,菱镁矿($R\bar{3}c$, $Z = 6$)被认为是地球深部碳循环的重要载体之一,因为它能够保持结构稳定直到下地幔底部(~ 82 GPa 和 $\sim 3\,000$ K) (Fiquet *et al.*, 2002)。

菱锰矿 MnCO_3 是一种与方解石和菱镁矿同结构碳酸盐矿物,常常以地表热液矿床中脉状填充物的形式出现(Hazen *et al.*, 2013),其在高温高压下的稳定性和结构变化也受到了学者的关注。Zhang 等(1999)报道了菱锰矿在 < 8 GPa 条件下的压缩性; Santillán 等(2004)通过实验证实菱锰矿在常温下能够保持结构稳定直到 ~ 50 GPa; 激光加温实验则在 47~50 GPa 观察到一种斜方结构的新相(Santillán and Williams, 2004; Ono, 2007);然而,最新的研究发

现:菱锰矿在 ~ 35 GPa 时就会发生相变,变为一种类似方解石 VI 相的结构,这一发现也得到了理论证实(Boulard *et al.*, 2015),进而被 Merlini 等(2015)证实。但在 Merlini 等(2015)的实验中,菱锰矿单晶在 ~ 44 GPa 才相变为方解石 VI 结构,伴随密度跳跃性增加 $\sim 5\%$ 。Merlini 等(2015)推断相变压力的不一致可能是实验条件(传压介质相变产生应力)不同所致。为了探索碳酸盐与地幔金刚石成因之间的关系,Liu 等(2001)通过实验证实:在环境温度 $> 2\,300$ K 的条件下,菱锰矿会在 6~8 GPa 时分解生成石墨;若压力 > 12 GPa,则会有金刚石生成。 Mn^{2+} 的半径($0.83 \text{ \AA}$)介于 Ca^{2+} ($1.00 \text{ \AA}$)和 Mg^{2+} ($0.72 \text{ \AA}$)之间(Shannon, 1976),研究菱锰矿在高温高压下的弹性性质和结构变化可以帮助理解离子半径对矿物结构稳定性的影响。同时,在自然界中,碳酸盐矿物常常发生复杂的类质同像替代,如 Mn^{2+} 替代 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等(Vinograd *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011; Shi *et al.*, 2012)。菱锰矿作为碳酸盐固溶体体系的端员组分,探索其地球化学行为不仅有助于分析离子替代对矿物属性的影响,而且能够帮助探索整个固溶体的性质。

由此,在前人工作的基础上,本文借助金刚石对顶砧装置模拟静水压环境,在室温条件下从常压逐渐升高至 ~ 10 GPa,对菱锰矿单晶样品在高压下的地球化学行为进行了研究。相对于粉晶而言,单晶实验可以获得更高质量的实验数据。实验采用同步辐射 X 射线衍射与拉曼光谱相结合的方法,不仅对菱锰矿单晶的结构稳定性和压缩性进行了研究,也对 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的高压行为进行了分析。结合前人的研究成果,进一步讨论了方解石型碳酸盐矿物在高压下的弹性性质及其变化规律。

1 实验方法

实验用的天然菱锰矿单晶样品(产地不详)呈均匀的玫瑰红色,透明-半透明,用 FEI Quanta 650 型扫描电镜能谱仪(EDS)对其进行化学成分分析,结

果表明样品主要成分为 MnCO_3 , 含有微量的 FeO (质量分数 3.8%)。同步辐射 X 射线衍射 (XRD) 表征结果显示: 样品为纯的单一物相, 空间群为 $R\bar{3}c$ 。

原位高压 X 射线衍射 (XRD) 实验在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 (BSRF) 高压站 (4W2) 完成。实验采用对称型金刚石对顶砧装置 (DAC), 金刚石砧面直径为 $300\ \mu\text{m}$, 高压密封垫片为铼片, 先将其预压到厚度 $\sim 40\ \mu\text{m}$, 然后在压痕中心钻一个直径为 $150\ \mu\text{m}$ 的圆孔作为样品腔。采用 3M 公司生产的金刚石薄膜砂纸对菱锰矿单晶进行双面抛光, 选取大小 $\sim 50\ \mu\text{m}$ 、厚度 $\sim 15\ \mu\text{m}$ 的样品放入样品腔, 同时放入一粒红宝石作为压标 (Mao *et al.*, 1986), 传压介质采用体积比为 4:1 的甲醇-乙醇混合液 (ME)。X 射线光斑尺寸为 $34\ \mu\text{m} \times 17\ \mu\text{m}$, 波长 $\lambda = 0.6199\ \text{\AA}$ 。测量时为了获得更多的衍射斑点, 连续旋转 DAC 使其与入射光的夹角在 $\pm 10^\circ$ 内变化。采用成像版探测器记录 X 射线衍射信息, 每张图谱采集时间 300 s。

菱锰矿的高压拉曼光谱 (Raman Spectroscopy) 测试在北京大学地球与空间科学学院教学实验中心激光拉曼光谱实验室进行, 所用仪器为 Reinshaw 公司生产的 System1000 显微拉曼成像系统, 采用 Ar^+ 激光器作为激发光源, 波长为 $514.5\ \text{nm}$, 光斑直径 $\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 。激光发射功率 20 mW, 50 倍的 Leica 物镜, 分辨率 $\pm 1\ \text{cm}^{-1}$ 。采用与 XRD 实验相同的 DAC 装置进行测试, 测试前用标准硅片对光谱仪系统进行标定。实验分别测定了 $200\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 060\sim 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ 两个波段, 扫描时间分别为 300 s 和 30 s, 扫描次数均为 1 次。得到的拉曼图谱借助 Peakfit V4.12 软件进行 Gauss-Lorentzian 方法拟合得到详细的拉曼振动谱峰数据。

2 实验结果

2.1 高压 XRD 实验

常温常压下, 菱锰矿属于方解石构型。实验最高压力为 $\sim 10\ \text{GPa}$, 甲乙醇传压介质保证样品始终处于静水压环境 (Klotz *et al.*, 2009)。在测试压力范围内, 菱锰矿保持结构不变, 这与人 (Sanitllán and Williams 2004; Ono, 2007; Shi *et al.*, 2012; Boulard *et al.*, 2015) 的研究结论相符。采用最小二乘法提取晶胞参数列于表 1。

图 1 描绘了归一化的晶胞参数与压力的关系。

可以看出, 菱锰矿在不同方向上的压缩性存在明显的各向异性, c 轴容易压缩而 a 轴较难压缩。晶胞参数随压力的线性关系可分别用 $a/a_0 = 0.998\ 8(3) - 1.45(4) \times 10^{-3}(\text{\AA})$ 和 $c/c_0 = 0.996\ 2(6) - 4.93(9) \times 10^{-3}(\text{\AA})$ 表示, 即 c 轴方向的压缩性近似为 a 轴的 3 倍。采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程 (Birch, 1947) 对菱锰矿的体积-压力曲线进行拟合。方程的具体形式如下: $p(V) = 1.5\ K_0[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}] \cdot \{1 + 0.75(K'_0 - 4)[(V_0/V)^{2/3} - 1]\}$ 。式中, V_0 代表常压下的体积, K_0 指常压下的体弹模量, K'_0 是 K_0 对压力的一阶导数。拟合得到菱锰矿的体弹模量参数值 $V_0 = 308.8(2)\ \text{\AA}^3$ 、 $K_0 = 104(1)\ \text{GPa}$ 和 $K'_0 = 4(\text{fixed})$ 。本次实验得到的参数值与 Zhang 等 (1999) [$K_0 = 107(1)\ \text{GPa}$, $K'_0 = 4$]、Boulard 等 (2015) [$K_0 = 110(11)\ \text{GPa}$, $K'_0 = 4$] 和 Merlini 等 (2015) [$K_0 = 107(1)\ \text{GPa}$, $K'_0 = 4$] 相近, 但比 Ono (2007) 的结果 [$K_0 = 126(10)\ \text{GPa}$, $K'_0 = 4$] 偏低。这一差异主要源于实验条件和压力范围不同。Zhang 等 (1999) 和 Boulard 等 (2015) 测定的压力区间分别是 $0\sim 7\ \text{GPa}$ 和 $0\sim 15\ \text{GPa}$, 而 Ono (2007) 拟合了 $0\sim 50\ \text{GPa}$ 范围内的体积-压力数据, 并且实验中没有使用传压介质。

表 1 菱锰矿单晶在不同压力下的晶胞参数
Table 1 Pressure dependence of lattice parameters of rhodochrosite

压力/GPa	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.000 1	4.776(1)	15.681(9)	309.8(1)
1.1	4.767(1)	15.535(8)	306.0(1)
1.7	4.761(1)	15.477(8)	303.9(1)
2.7	4.751(1)	15.404(8)	301.2(1)
3.2	4.746(1)	15.369(8)	299.8(1)
3.7	4.742(1)	15.329(8)	298.5(1)
4.2	4.738(1)	15.290(8)	297.2(1)
4.7	4.735(1)	15.250(8)	296.1(1)
5.2	4.732(1)	15.218(8)	295.1(1)
5.7	4.728(1)	15.166(8)	293.6(1)
6.2	4.725(1)	15.129(8)	292.5(1)
6.7	4.722(1)	15.094(8)	291.4(1)
7.2	4.719(1)	15.056(8)	290.3(1)
7.8	4.716(1)	15.011(8)	289.1(1)
8.3	4.714(1)	14.972(8)	288.1(1)
8.7	4.711(1)	14.953(8)	287.4(1)
9.2	4.709(1)	14.919(8)	286.5(1)
9.7	4.706(1)	14.893(8)	285.6(1)
10.2	4.704(1)	14.866(8)	284.8(1)

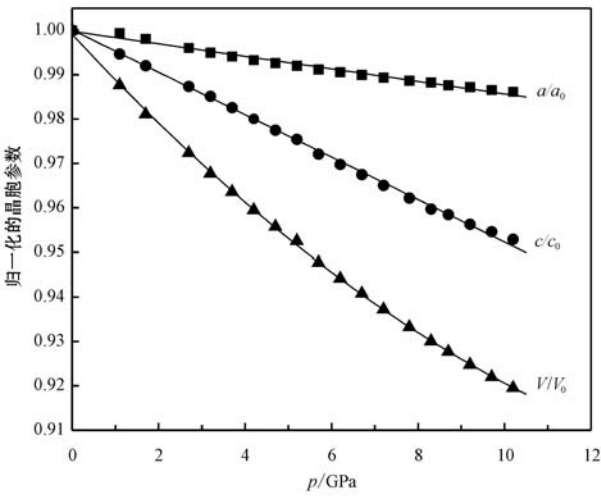


图 1 菱锰矿的晶胞参数随压力的变化
Fig. 1 Normalized variations of the unit-cell parameters of rhodochrosite as a function of pressure

2.2 高压拉曼实验

菱锰矿属于 $R\bar{3}c$ 空间群, 具有 30 个振动模式, 其中具有拉曼活性的是 $1A_{1g} + 4E_g$ 。本次实验一共采集了菱锰矿的 10 条升压拉曼图和 9 条降压谱, 代表性图谱见图 2。在测试波数区间内, 可以清晰地分辨出 3 条拉曼峰。其中, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团对称伸缩振动 (ν_1) 出现在 $1\,087.9\text{ cm}^{-1}$; 位于 720.5 cm^{-1} 的拉曼峰(ν_2) 对应 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的平面内振动; 出现在 293.8 cm^{-1} 的拉曼峰 (ν_3) 则是由基团外振动引起的。随着

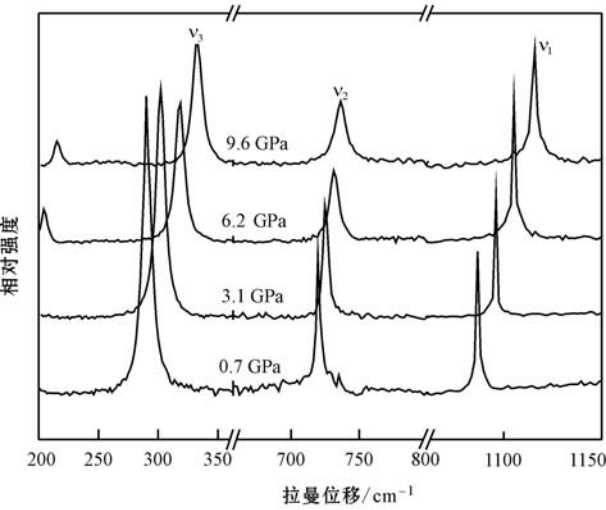


图 2 菱锰矿的高压拉曼图谱(扣除背底)随着压力变化的情况

Fig. 2 In-situ Raman spectra of rhodochrosite at selective pressures with the background subtracted

压力的增加, 3 条拉曼峰发生不同程度的蓝移, 这与样品的化学键键长在高压下变短有关; 同时, 拉曼信号也有不同程度的减弱, 说明压力对不同振动模式施加的影响不同。当加压到 6.2 GPa 时, 在 200 cm^{-1} 附近出现一条明显的拉曼峰, 对比 9.6 GPa 时的图谱可知, 该振动峰在常压下应出现在未探测的 $100\sim200\text{ cm}^{-1}$ 波段, 在压力的作用下逐渐向高波数方向漂移进入测试区间。直到 9.6 GPa, 出现的拉曼峰均没有消失, 也没有新峰出现, 表明在测试压力范围内, 菱锰矿没有发生相变, 与 XRD 的实验结论一致。采用 Lorentzian 方程拟合得出不同压力下的拉曼峰峰位列于表 2。

表 2 不同压力下菱锰矿的拉曼峰峰位

Table 2 Raman frequencies of selected modes of rhodochrosite at various pressures

压力/GPa	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}	
0.7	1 087.9	720.5	293.8	
1.3	1 089.9	721.8	296.6	
2.3	1 093.2	723.6	300.2	
3.1	1 095.8	725.2	304.5	
4.2	1 099.0	727.6	308.7	
5.3	1 102.1	729.8	313.6	压缩
6.2	1 105.1	731.3	317.8	
7.7	1 108.9	733.9	324.6	
8.7	1 112.7	735.4	329.4	
9.6	1 115.5	736.9	332.4	
9.1	1 114.2	736.6	330.6	
8.1	1 112.3	734.9	327.2	
6.9	1 108.2	732.4	319.9	
5.8	1 103.8	730.5	316.0	
4.8	1 100.5	728.1	310.5	卸压
3.4	1 096.4	725.8	304.9	
2.8	1 085.7	725.2	303.5	
2.0	1 083.4	723.2	298.7	
0.000 1	1 087.1	719.9	290.7	

将表 2 中列出的菱锰矿的拉曼振动频率与压力的关系作图。由图 3 可以发现: ① 在卸压过程中, 各拉曼峰峰位与升压过程中的十分吻合, 表明菱锰矿恢复的很好; ② 各振动峰的拉曼位移均与压力呈良好的线性正相关关系。由此, 用线性方程对其进行拟合, 得到拉曼频率对压力的依赖系数分别为 $d\nu_1/dp = \sim 3.05\text{ cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$, $d\nu_2/dp = \sim 1.84\text{ cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$, $d\nu_3/dp = \sim 4.41\text{ cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$ 。对比发现, 菱锰矿的基团外振动对压力的响应比内振动敏感。

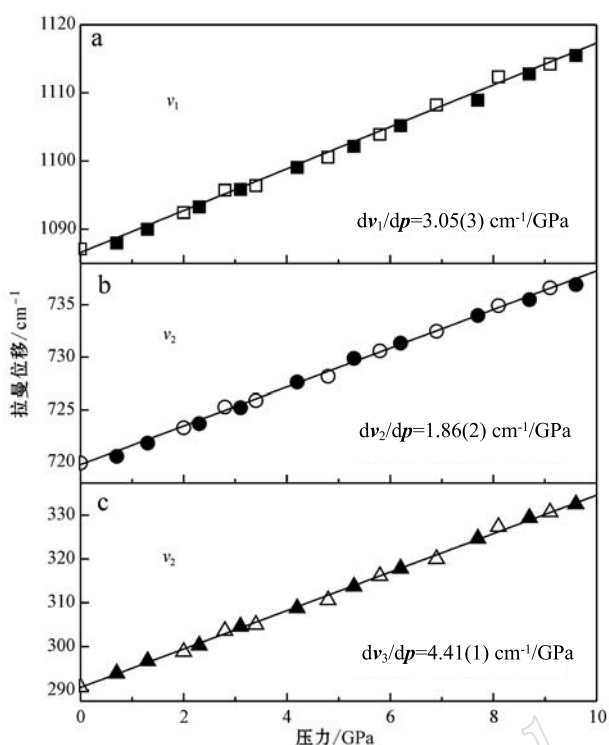


图3 菱锰矿的拉曼振动频率随压力的变化

Fig. 3 Variation of Raman frequencies as a function of pressure

实心和空心图标分别代表升压点和降压点

The solid symbols and open ones respectively represent the experimental data collected on compression and decompression

Grüneisen 参数能够表征物质晶格振动的非谐性程度,是非常重要的地球物理参量 (Homeister and Mao, 2002)。模式 Grüneisen 参数 (mode Grüneisen parameters, γ_i) 可由体弹模量和该振动模式的频率来表达:

$$\gamma_i = -\partial \ln \nu_i / \partial \ln V = K_0 / \nu_{0i} (\partial \nu_i / \partial p)_T$$

式中, K_0 是菱锰矿在等温常压下的体弹模量 [$K_0 = 104(1)$ GPa], ν_{0i} 是常压下观察到的振动模式 i 的拉曼振动频率, $(\partial \nu_i / \partial p)_T$ 是等温条件下拉曼振动频率对压力的依赖关系 (图 3)。由以上这些参数计算得出 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内振动的模式 Grüneisen 参数 $\gamma_{\nu_1} = \sim 0.29$ 和 $\gamma_{\nu_2} = \sim 0.26$, 远远小于外振动的 $\gamma_{\nu_3} = \sim 1.57$ 。

3 讨论

方解石型碳酸盐 (MCO_3) 是碳酸盐矿物的重要分类之一, 常见的方解石族矿物 (依据 M^{2+} 半径由大

到小) 包括菱镁矿 MgCO_3 、菱锌矿 ZnCO_3 、菱铁矿 FeCO_3 、菱锰矿 MnCO_3 、菱镉矿 CdCO_3 和方解石 CaCO_3 等 (Shannon, 1976)。方解石构型的特点是: 结构中的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 三角形平行于 ab 平面定向排列, M^{2+} 与邻近的 6 个 O^{2-} 形成 $[\text{MO}_6]$ 八面体, 在 c 轴方向上与 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团交替出现。在该系列矿物中, 菱镁矿具有最高的结构稳定性, 能够保持结构直到 ~ 82 GPa ~ 3000 K (Fiquet *et al.*, 2002); 菱锌矿则在 ~ 78 GPa 发生相变, 由三方相变为斜方相 $C2/c$ (Bouibes and Zaoui, 2014); 菱铁矿在 40 $\sim$ 50 GPa 之间发生电子高低自旋态的转变, 并伴随体积坍塌 (Lin *et al.*, 2012; 高静等, 2016); 菱锰矿在 35 $\sim$ 54 GPa 变为斜方相 (Boulard *et al.*, 2015) 或在 ~ 44 GPa 相变为三斜相 (Merlini *et al.*, 2015); 菱镉矿则在 ~ 30 GPa 时相变为斜方相 (Ono, 2007; Minch *et al.*, 2010); 方解石在很低的压力下 (< 2 GPa) 即可发生相变 (Merrill and Bassett, 1975; Merlini *et al.*, 2012)。整体看来, 方解石族矿物的稳定性与其中 M^{2+} 的半径大小有着密切的关系: M^{2+} 的半径越大, 结构越容易发生相变。

然而, 基于结构上的相似性, 方解石族矿物通常表现出一致的轴向压缩各向异性, 即 c 轴方向的压缩性远远大于 a 轴 (Redfern and Angel, 1999; Zhang and Reeder, 1999; Santillán and Williams, 2004; Ono, 2007; Minch *et al.*, 2010; Lin *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2014; Boulard *et al.*, 2015; 高静等, 2016)。这源于结构中 ab 平面内定向排列着刚性的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团, 而 c 轴方向上分布着易被压缩的 $[\text{MO}_6]$ 八面体。在本次 XRD 实验中, 通过对高压下菱锰矿晶胞参数的线性拟合得出其 c 轴方向的压缩系数约为 a 轴的 3 倍 ($\beta_c / \beta_a \approx 3$)。结合前人的研究结果, 将方解石族矿物的各向异性参数 β_c / β_a 按结构中 M^{2+} 的半径作图。由图 4a 可知 [图中数据来源, 菱镁矿: Ross (1997), Zhang and Reeder (1999); 菱锌矿: Zhang and Reeder (1999), Bouibes and Zaoui (2014), Gao *et al.* (2014); 菱铁矿: Zhang and Reeder (1999), 高静等 (2016); 菱锰矿: Zhang and Reeder (1999), Boulard *et al.* (2015), 本文数据; 菱镉矿: Zhang and Reeder (1999); 方解石: Redfern and Angel (1999), Zhang and Reeder (1999); 离子半径: Shannon (1976)], 相关研究对菱镁矿、菱铁矿和菱锰矿各向异性参数的确定较为一致, 但对菱锌矿和

方解石略有差异,这可能是由实验样品和测试条件不同造成的;整体来看,随着 M^{2+} 半径的增加,该系列矿物的 β_c/β_a 逐渐增大,表明 c 轴方向压缩性的增加比 a 轴方向的要快,这与 ab 平面内排列着相同的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团、而 c 轴方向上分布的 $[\text{MO}_6]$ 八面体随 M^{2+} 半径的增加其体积不断增大、压缩性随之增大有关。

与 β_c/β_a 的变化趋势相反,方解石族矿物的体弹模量 K_0 与 M^{2+} 半径大小呈负相关关系 (4b),即随着 M^{2+} 半径逐渐增大,结构的整体压缩性不断增大,很明显这主要是由 c 轴方向的压缩性增大导致的。可以从拉曼光谱实验中获得依据。本次拉曼实验获得菱锰矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内振动的模式 Grüneisen 参数 $\gamma_{v_1} \sim 0.29$ 和 $\gamma_{v_2} \sim 0.26$, 远远小

于外振动的 $\gamma_{v_3} \sim 1.57$ 。对比前人的研究结果: Williams 等(1993)得出菱镁矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团对称伸缩振动的模式 Grüneisen 参数为 $\gamma \sim 0.24$; 菱铁矿和菱锰矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的非对称伸缩振动和弯曲振动的模式 Grüneisen 参数值也在 $0.1 \sim 0.4$ 之间 (Santillán and Williams, 2004)。 γ_i 值较小表明 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团具有较强的不可压缩性,即方解石型碳酸盐矿物的整体压缩主要作用在 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团以外。在这些矿物中,菱锌矿和菱镉矿的体弹模量略高于趋势线,这是因为 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的最外层电子排布为 d_{10} , 这种全充满式的轨道结构相对稳定;而菱镁矿和方解石的体弹模量明显低于趋势线,这可能与元素性质有关,因为 Mg 和 Ca 都是第 II 主族元素,而 Zn、Fe、Mn 和 Cd 同属过渡金属元素。

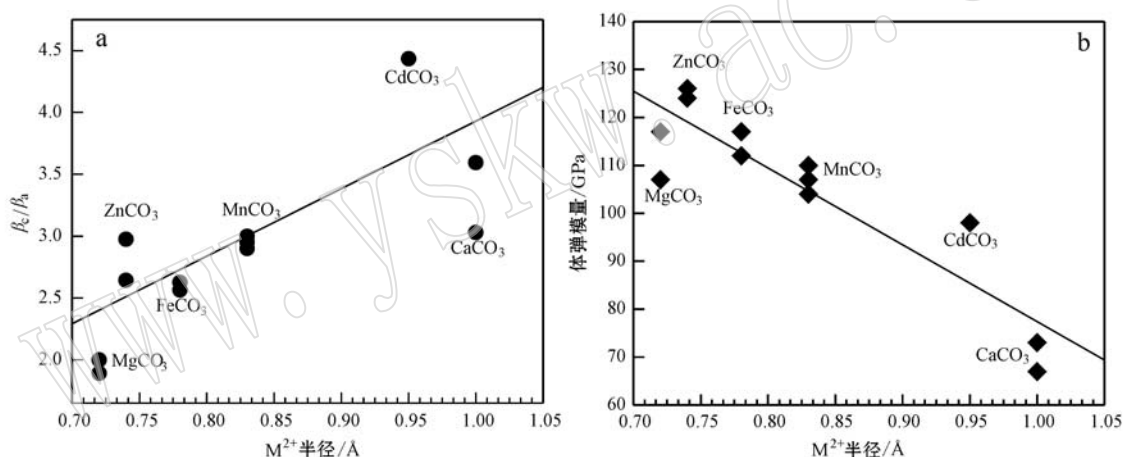


图4 方解石型碳酸盐矿物的各向异性参数 β_c/β_a (a) 和体弹模量 K_0 与结构中二价阳离子 (M^{2+}) 半径的关系 (b)

Fig. 4 The correlation between anisotropy parameter β_c/β_a bulk modulus (a) and the radii of M^{2+} in calcite-type carbonates (b)

从结构衍化的角度来讲,方解石构型可以看作由 NaCl 结构衍变而来,即 M^{2+} 代替 Na^+ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 代替 Cl^- 。因此,可用参数 $t = 4a/\sqrt{2}c$ 来衡量矿物结构相对于 NaCl 结构的畸变程度。图5描绘了方解石族碳酸盐的 t 值对压力的依赖关系,由于方解石在 ~ 1.5 GPa 时发生相变,所以本文主要关注其它5种矿物的衍变趋势。由图5可以得到以下信息: ① 在零压下,5种矿物按 t 值由大到小排列: 菱镁矿 > 菱锌矿 > 菱铁矿 > 菱锰矿 > 菱镉矿,与 M^{2+} 半径呈负相关关系;即在零压下,菱镁矿的结构最接近完美的 NaCl 构型。② 随着压力逐渐升高,5种碳酸盐矿物的 t 值均呈增大趋势,说明压力能够促使它们

的结构逐渐向 NaCl 型转变。③ 由曲线的斜率得知,它们结构变化的快慢程度: 菱镉矿 > 菱锰矿 > 菱锌矿 > 菱铁矿 > 菱镁矿,即理论上菱镉矿的结构最先衍变为理想的 NaCl 型 ($t = 1$),而菱镁矿变化的最慢。整体来看, M^{2+} 半径越大,结构对压力的变化越敏感。但菱铁矿的情况存在异常,理论上菱铁矿的变化趋势应介于菱锌矿与菱锰矿之间,但是研究表明其结构的衍化速度比菱锌矿的稍慢。本文认为这是由菱铁矿的自身特性导致的,菱铁矿中的 Fe^{2+} ($3d^6$) 在高压下具有独特的电子自旋转变现象,这种等结构相变伴随体积塌陷,结构变得更为致密,但转变前后的各向异性没有变化 (高静等, 2016)。

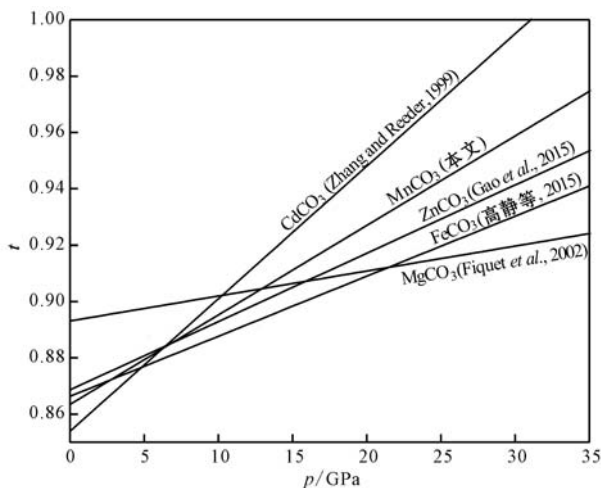


图5 方解石型碳酸盐矿物的 t 值随压力的变化关系

Fig. 5 Values of t varying with pressure of calcite-type carbonates

4 结论

借助金刚石对顶砧装置,采用同步辐射 X 射线衍射结合拉曼光谱技术对天然菱锰矿单晶在高压下的行为特点进行了研究。实验模拟静水压环境,从常压逐步升高到 ~ 10 GPa,菱锰矿保持方解石构型不变。菱锰矿的轴向压缩具有明显的各向异性: c 轴的压缩性大于 a 轴;这是因为结构中 ab 平面内排列着刚性的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团,而 c 轴方向上分布着易被压缩的 $[\text{FeO}_6]$ 八面体。通过拟合 Birch-Murnaghan 状态方程得到菱锰矿的等温状态方程参数 $K_0 = 104(1)$ GPa, $K'_0 = 4(\text{fixed})$ 。拉曼光谱实验观察到菱锰矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团对称伸缩振动(ν_1)和平面内振动(ν_2)对应的拉曼峰分别出现在 1087.9 cm^{-1} 和 720.5 cm^{-1} ,基团外振动峰(ν_3)位于 293.8 cm^{-1} ,三者的拉曼位移均与压力呈良好的线性正相关关系,且基团外振动对压力的响应比内振动敏感。计算得到内振动的模式 Grüneisen 参数分别为 $\gamma_{\nu_1} = \sim 0.29$ 和 $\gamma_{\nu_2} = \sim 0.26$,远小于外振动 $\gamma_{\nu_3} = \sim 1.57$ 。进一步证明菱锰矿的压缩主要作用在刚性的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团以外。

菱锰矿的高压行为能够很好的代表方解石型碳酸盐的弹性特点:方解石族矿物具有同样的轴向压缩各向异性($\beta_c > \beta_a$),且这种各向异性随二价阳离子 M^{2+} 半径的增大而增大;矿物的体弹模量与 M^{2+} 的半径呈负相关关系,即 M^{2+} 的半径越大,矿物的整体可压缩性越大,结构也越容易发生相变。在压力

的作用下,方解石族矿物的结构均有向 NaCl 型转变的趋势,整体来看, M^{2+} 半径越大,结构对压力的变化越敏感。本文为探索碳酸盐矿物在高压下的行为特点及其在深部碳循环中的载体作用提供了依据。

References

- Antao S M, Mulder W H, Hassan I, *et al.* 2004. Cation disorder in dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and its influence on the aragonite + magnesite $\leftrightarrow$ dolomite reaction boundary[J]. *American Mineralogist*, 89: 1142~1147.
- Birch F. 1947. Finite elastic strain of cubic crystals[J]. *Physics Review*, 71(11): 809~824.
- Bouibes A and Zaoui A. 2014. High-pressure polymorphs of ZnCO_3 : Evolutionary crystal structure prediction[J]. *Scientific Reports*, 4: 5172~5177. doi: 10.1038/srep05172.
- Boulard E, Goncharov A F, Blanchard M, *et al.* 2015. Pressure-induced phase transition in MnCO_3 and its implications on the deep carbon cycle[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120: 4069~4079.
- Boulard E, Gloter A, Corgne G, *et al.* 2011. New host for carbon in the deep Earth[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(13): 5184~5187.
- Fiquet G, Guyot F, Kunz M, *et al.* 2002. Structural refinements of magnesite at very high pressure[J]. *American Mineralogist*, 87: 1261~1265.
- Gao Jing, Wu Xiang, Qin Shan, *et al.* 2016. Compressibility and electronic structure of natural siderite under high pressure[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(2): 276~282 (in Chinese with English abstract).
- Gao J, Zhu F, Lai X J, *et al.* 2014. Compressibility of a natural smithsonite ZnCO_3 up to 50 GPa[J]. *High Pressure Research*, 34(1): 89~99.
- Hazen R M, Downs R T, Jones A P, *et al.* 2013. Carbon mineralogy and crystal chemistry[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75: 7~46.
- Homeister A M and Mao H K. 2002. Redefinition of the mode Grüneisen parameter for polyatomic substances and thermodynamic implications[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99: 559~564.
- Klotz S, Chervin J C, Munsch P, *et al.* 2009. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media[J]. *Journal of Physics D: Applied*

- Physics, 42(7): 075413. Doi:10.1088/0022-3727/7/075413.
- Lin J F, Liu J, Jacobs C, *et al.* 2012. Vibrational and elastic properties of ferromagnesite across the electronic spin-pairing transition of iron [J]. *American Mineralogist*, 97: 583~591.
- Liu L G, Lin C C and Yang Y J. 2001. Formation of diamond by decarbonation of MnCO_3 [J]. *Solid State Communications*, 118: 195~198.
- Mao H, Xu J and Bell P. 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91: 4 673~4 676.
- Merlini M, Hanfland M and Crichton W A. 2012. CaCO_3 -III and CaCO_3 -VI, high-pressure polymorphs of calcite: Possible host structures for carbon in the Earth's mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 333~334: 265~271.
- Merlini M, Hanfland M and Gemmi M. 2015. The MnCO_3 -II high-pressure polymorph of rhodochrosite [J]. *American Mineralogist*, 100: 2 625~2 629.
- Merrill L and Bassett W A. 1975. The crystal structure of CaCO_3 (II), a high pressure metastable phase of calcium carbonate [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 31: 343~349.
- Minch R, Seoung D H, Ehm L, *et al.* 2010. High pressure behavior of otavite (CdCO_3) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 508: 251~257.
- Ono S. 2007. High-pressure phase transformation in MnCO_3 : a synchrotron XRD study [J]. *Mineralogical Magazine*, 71(1): 105~111.
- Redfern S A T and Angel R J. 1999. High-pressure behavior and equation of state of calcite, CaCO_3 [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134: 102~106.
- Ross N L. 1997. The equation of state and high-pressure behavior of magnesite [J]. *American Mineralogist*, 82: 682~688.
- Santillán J and Williams Q. 2004. A high-pressure infrared and X-ray study of FeCO_3 and MnCO_3 : comparison with $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ -dolomite [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143~144: 291~304.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 32: 751~767.
- Shi W G, Fleet M E and Shieh S R. 2012. High-pressure phase transitions in Ca-Mn carbonates (Ca, MnCO_3) studied by Raman spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 97: 999~1 001.
- Suito K, Namba J, Horikawa T, *et al.* 2001. Phase relations of CaCO_3 at high pressure and high temperature [J]. *American Mineralogist*, 86: 997~1 002.
- Vinograd V L, Paulsen N, Winkler B, *et al.* 2010. Thermodynamics of mixing in the ternary rhombohedral carbonate solid solution, $(\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{CO}_3$, from atomistic simulations [J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 34: 113~119.
- Wang Q, Grau-Crespo R and de Leeuw N H. 2011. Mixing Thermodynamics of the calcite-structured $(\text{Mn, Ca})\text{CO}_3$ solid solution: a computer simulation study [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 115: 13 854~13 861.
- Williams Q, Collerson B and Knittle E. 1993. Vibrational spectra of magnesite (MgCO_3) and calcite-III at high pressures [J]. *American Mineralogist*, 77: 1 158~1 165.
- Zhang J Z and Reeder R J. 1999. Comparative compressibilities of calcite-structure carbonates: deviations from empirical relations [J]. *American Mineralogist*, 84: 861~870.
- Zhu Yongfeng, Xu Xin, Chen Bo, *et al.* 2008. Dolomite marble and garnet amphibolite in the ophiolitic mélange in western Junggar: Relics of the Early Paleozoic oceanic crust and its deep subduction [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(12): 2 767~2 777.

附中文参考文献

- 高 静, 巫 翔, 秦 善, 等. 2016. 高压下天然菱铁矿的压缩性和电子结构研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 35(2): 276~282.
- 朱永峰, 徐 新, 陈 博, 等. 2008. 西准噶尔蛇绿混杂岩中的白云石大理岩和石榴角闪岩: 早古生代残余洋壳深俯冲的证据 [J]. *岩石学报*, 24(12): 2 767~2 777.