

高压下天然菱铁矿的压缩性和电子结构研究

高 静¹, 巫 翔¹, 秦 善¹, 张 硕², 杨 科², 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. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201204; 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: 采用同步辐射光源和金刚石对顶砧(DAC)技术,对天然菱铁矿的压缩性和电子结构进行了原位 X 射线衍射(XRD)和 X 射线吸收近边结构谱(XANES)测试研究。在室温下随着压力逐渐升高至 50.2 GPa,菱铁矿保持方解石型结构不变,但是逐渐向 NaCl 型结构转变;刚性[CO₃]²⁻基团平行于 *ab*-平面定向排列使 *c* 轴的压缩性大于 *a* 轴。菱铁矿在 44.6~47.1 GPa 之间发生电子由高自旋态(HS)向低自旋态(LS)的转变,表现为体积塌陷 8%。HS 菱铁矿的等温状态方程参数为 $K_0 = 112(5)$ GPa 和 $K'_0 = 4.6(3)$ 。首次采用 XANES 技术对菱铁矿中 Fe²⁺ 的电子结构进行了研究,结果表明:随着压力升高至 37.3 GPa,Fe²⁺ 的配位和局域对称并未发生明显变化;此后电子结构开始转变,Fe²⁺ 的 3d 轨道分裂能降低,电子跃迁概率增大,呈现 LS 特性。

关键词: 菱铁矿;自旋转变;金刚石压腔;X 射线衍射;X 射线吸收近边结构谱

中图分类号: P578.6⁺1; P574.1⁺2; P574.1⁺9 文献标识码: A 文章编号: 1000-6524(2016)02-0276-07

Compressibility and electronic structure of natural siderite under high pressure

GAO Jing¹, WU Xiang¹, QIN Shan¹, ZHANG Shuo², YANG Ke² 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. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China; 3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: *In situ* synchrotron radiation X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements were employed to investigate the compressibility and the electronic structure of natural siderite in diamond anvil cells (DACs). No phase transition occurs up to 50.2 GPa at room temperature but a pressure-induced structure evolution from the calcite-type to the NaCl-type can be observed. The axial compression is anisotropic with *c*-axis more compressible than *a*-axis. Fe²⁺ undergoes spin state transition (HS→LS) at 44.6~47.1 GPa with volume collapse 8%. Fitting to the Birch-Murnaghan equation of state yields bulk modulus $K_0 = 112(5)$ GPa and its pressure derivative $K'_0 = 4.6(3)$. XANES measurement was used for the first time to investigate the electronic structure of Fe²⁺ in siderite. The result implies that no major changes take place in the coordination and the local symmetry of Fe²⁺ until 37.3 GPa; thereafter the HS→LS transition occurs and the LS Fe²⁺ has lower splitting energy and higher probability of electronic transition.

Key words: siderite; spin state transition; diamond anvil cell (DAC); X-ray diffraction (XRD); X-ray absorption near edge structure (XANES)

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

收稿日期: 2015-08-26; 接受日期: 2015-12-16

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, 硕士研究生, 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及矿物物理研究, E-mail: xiang.wu@pku.edu.cn

碳(C)是地球系统的重要元素,随着全球变暖及碳减排问题日益突出,碳循环的研究受到了越来越多的重视。地球系统碳循环包括表层碳循环(大气圈-水圈-生物圈)和深部碳循环(地表系统-壳幔系统)两部分。在地质历史时期,大量深海沉积的碳酸盐经洋壳俯冲作用进入地球内部、再经变质和火山作用返回大气的过程称为深部碳循环(张洪铭等, 2012)。在该过程中,碳酸盐矿物(主要是方解石、白云石和菱镁矿等)的地球化学行为成为探测深部碳循环的绝佳窗口。大量实验和理论研究表明,方解石在高压下会发生一系列相变(Merrill and Bassett, 1975; Smyth and Ahrens, 1997; Oganov *et al.*, 2006),白云石在与地幔顶部对应的温压条件下分解成文石和菱镁矿(Antao *et al.*, 2004),而菱镁矿以其高度的稳定性被认为是深部碳的潜在载体(Fiquet *et al.*, 2002; Isshiki *et al.*, 2004)。

铁(Fe)是地幔矿物中的重要元素,Fe²⁺的电子自旋态(高自旋→低自旋)和磁性(反铁磁→非磁性)的转变对宿主矿物的密度、弹性性质和结构稳定性等都有显著影响(Lin *et al.*, 2013)。例如,含微量Fe²⁺的白云石能够保持结构稳定到上地幔底部(~17 GPa),并保持其高压结构直到下地幔(~83 GPa)(Mao *et al.*, 2011; Merlini *et al.*, 2012);低自旋态Fe²⁺的存在能够明显提高菱镁矿以及MgCO₃-FeCO₃固溶体系列中任一组分矿物的密度、体积模量和结构稳定性等(Lavina *et al.*, 2009)。根据地幔中Fe与Mg的平均摩尔比(0.12)推测,深部菱镁矿中都或多或少含有Fe²⁺,因此在某一深度区域内含铁的菱镁矿很可能是地幔碳的主要赋存相(Boulard *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2012),二元体系MgCO₃-FeCO₃也由此成为近年来研究的热点。

作为二元体系MgCO₃-FeCO₃的端员组分,菱铁矿FeCO₃在高压下的压缩行为和磁性转变已有学者进行了报道。在通常条件下,菱铁矿是一种绝缘体,其磁各向异性和压缩各向异性均很明显,同时具有较低的尼尔温度(~38 K)和变磁性行为(明星等, 2012)。但当压力升高至40~50 GPa时,菱铁矿发生从高自旋(HS)反铁磁(AFM)态到低自旋(LS)非磁性(NM)态的转变,并伴随体积坍塌和能带间隙增大(Mattila *et al.*, 2007; Lavina *et al.*, 2009, 2010; Nagai *et al.*, 2010; Farfan *et al.*, 2012; 明星等, 2012; Spivak *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2015)。卸压实验显示菱铁矿的自旋配对恢复存在

滞后现象(Lavina *et al.*, 2010; Spivak *et al.*, 2014)。但若继续加压,菱铁矿则会在约50 GPa和1400 K的条件下由方解石型结构转变为一种斜方相(Liu *et al.*, 2015)。分析前人的研究不难发现,他们对于菱铁矿自旋转变的确定多是借助X射线衍射技术、通过体积的不连续变化或是观察拉曼光谱的变化间接完成的。虽然Mattila等(2007)采用X射线发射谱证实了菱铁矿的磁性转变行为,但其采集的图谱曲线较为粗糙,测试的压力也过于稀疏。X射线吸收精细结构光谱(X-ray absorption fine structure, XAFS)是一种研究物质结构的有力工具,能够直接探测电子结构的变化。本文借助金刚石压腔装置(diamond anvil cell, DAC),采用同步辐射X射线吸收近边结构谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)结合X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术,对天然菱铁矿在高压下的结构和行为进行了原位研究,获得了有关其压缩性和电子结构的信息。

1 实验方法

天然菱铁矿标本(产地不详)采用FEI Quanta 650型号扫描电镜能谱测试,结果表明样品主要成分为FeCO₃,含微量的Mg²⁺和Mn²⁺;采用同步辐射X射线衍射表征,结果显示样品为纯的单一物相,空间群R $\bar{3}c$,晶胞参数 $a = 4.6902(9) \text{ \AA}$, $c = 15.331(7) \text{ \AA}$ 。

原位高压XRD实验在北京同步辐射装置(BSRF)高压站(4W2)完成。实验采用对称型DAC,金刚石砧面直径为300 μm ,铍片作为封垫(预压前后的厚度分别为250 μm 和35 μm),样品腔直径为150 μm 。将粉末样品与六方氮化硼(hBN)以3:1质量比均匀混合,压成厚度为30 μm 的薄片,放入样品腔中,同时装入一粒红宝石用于压力标定(Mao *et al.*, 1986)。X射线光斑尺寸为34 $\mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$,波长 $\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$ 。采用成像版探测器记录X射线衍射信息,每张图谱采集时间为600 s。实验的最高压力为50.2 GPa。原始的二维X射线衍射图片通过Fit2D软件转换为一维衍射图(Hammersley *et al.*, 1996),然后采用GSAS软件进行全谱拟合(LeBail方法)提取晶胞参数(Toby, 2001)。

菱铁矿中Fe的K边原位高压XANES实验在上海同步辐射装置(SSRF)的15U线站进行。实验采用能散透射模式。单色X射线通过K-B镜聚焦成

4 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 大小。采用全景式 DAC 高压装置, 铍片作为封垫, 预压之后的厚度约 50 μm , 样品腔直径 150 μm 。相同的样品薄片装入样品腔中。采用能量约 7.1 keV 的 X 射线从铍片侧面斜向穿过样品的方法来克服厚的金刚石对这个能量范围的 X 射线的强烈吸收。入射和出射光线的强度采用电离室来监测。采用 ATHENA 软件对 XANES 实验图谱进行分析处理 (Ravel and Newville, 2005)。

2 结果与讨论

2.1 高压 XRD 实验

图 1 为菱铁矿在不同压力下的 X 射线衍射图, 包括 hBN 的衍射峰及样品的 (012)、($\bar{1}$ 14)、($\bar{1}$ 20)、(113)、($\bar{2}$ 22) 和 (116) 等特征峰。从图 1 可以看出, 随着压力的升高, 衍射峰逐渐向高角度漂移并略有宽化, 菱铁矿保持结构稳定直到 ~ 50 GPa; 卸压之后, 所有衍射峰返回初始位置。图 1 最上端的是卸至零压 ($p=0.0001$ GPa) 时采集的图谱, 在 $2\theta \approx 22.5^\circ$ 处出现一条明显的峰, 该峰是菱铁矿固有的衍射峰 ($3\bar{1}\bar{2}$), 但在加压过程中因背底过高等原因没有显现出来。在整个测试过程中, 没有新峰的出现或旧峰的消失, 表明菱铁矿保持菱面体结构不变。采用最小二乘法对图谱进行分析处理, 提取的晶胞参数列于表 1。

图 2 描绘了菱铁矿的体积随压力的变化关系。随着压力的增加, 体积逐渐减小; 当压力高于 44.6

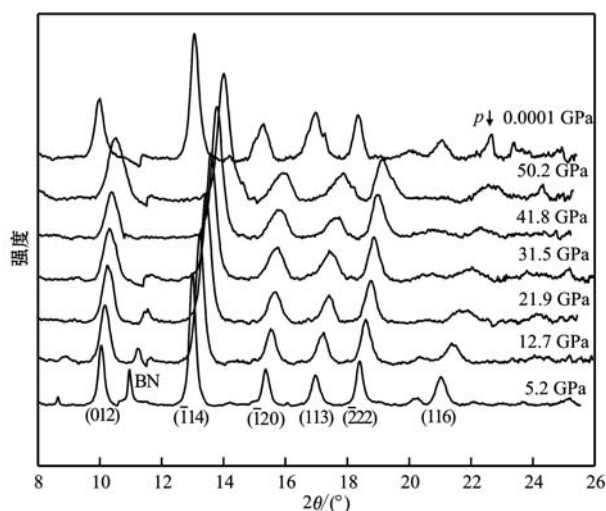


图 1 不同压力下菱铁矿的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of siderite under different pressures

表 1 菱铁矿在不同压力下的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of siderite as a function of pressure

压力/GPa	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.000 1	4.690(1)	15.331(2)	292.1(1)
5.2	4.651(1)	14.958(2)	280.3(1)
9.1	4.621(1)	14.690(2)	271.7(1)
10.8	4.610(1)	14.646(2)	269.6(1)
12.7	4.597(1)	14.594(2)	267.2(1)
15.5	4.589(1)	14.452(2)	263.6(1)
17.7	4.578(1)	14.324(2)	260.1(1)
20.3	4.567(1)	14.158(2)	255.8(1)
21.9	4.561(1)	14.107(2)	254.2(1)
23.5	4.555(1)	14.034(2)	252.2(1)
27.0	4.545(1)	13.878(2)	248.3(1)
28.7	4.537(1)	13.805(2)	246.2(1)
31.5	4.529(1)	13.727(2)	243.9(1)
33.7	4.523(1)	13.603(2)	241.1(1)
36.1	4.515(1)	13.528(2)	238.9(1)
38.1	4.510(1)	13.461(2)	237.2(1)
39.5	4.508(1)	13.409(2)	236.0(1)
41.8	4.505(1)	13.348(2)	234.6(1)
44.6	4.501(1)	13.262(2)	232.8(1)
47.1	4.395(1)	12.875(2)	215.4(1)
48.4	4.391(1)	12.808(2)	213.8(1)
50.2	4.386(1)	12.784(2)	213.0(1)
0.000 1*	4.672(1)	15.328(2)	289.8(1)

* 卸至常压之后采集衍射谱, 拟合得出的晶胞参数。

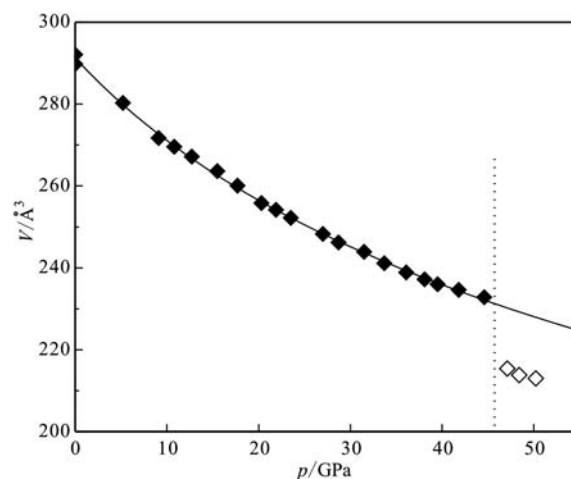


图 2 菱铁矿的体积随压力的变化关系

Fig. 2 The volume of siderite as a function of pressure

GPa 时, 体积发生坍塌, 急剧缩小 8%。这是由于菱铁矿中 Fe^{2+} 发生电子自旋转变引起的, 可以通过晶体场理论来解释。在 $[\text{FeO}_6]$ 八面体晶体场中, Fe^{2+} 的 3d 能级分裂成能量较低的重简并 t_{2g} 轨道 (d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx}) 和能量较高的二重简并 e_g 轨道 (d_z^2 和

$d_x^2 - \frac{2}{y}$)。Fe²⁺(3d⁶)电子分布受晶体场分裂能、交换关联效应和洪特规则等的共同约束。常压下原子内的交换关联效应占主导作用, Fe²⁺ 表现高自旋态 ($t_{2g}^4 e_g^2$); 而随着压力的增加, 晶体场分裂能不断增大, 当其超过交换能时, Fe²⁺(3d⁶) 就会变为低自旋态 ($t_{2g}^6 e_g^0$), 即发生高低自旋转变。高自旋态的 Fe²⁺ 比低自旋态的半径大 (0.78 Å > 0.61 Å), 因此转变后体积明显减小。

为了得到高自旋态菱铁矿的弹性参数, 采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程 (Birch, 1947, 对低于 44.6 GPa 的数据进行了拟合。方程的具体形式如下:

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

式中, p 为自旋转变压力, 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。拟合得到菱铁矿的 $V_0 = 292.2(8) \text{ \AA}^3$, $K_0 = 112(5) \text{ GPa}$, $K'_0 = 4.6(3)$ 。将结果和前人的研究汇总列于表 2。分析发现, 本次实验得到的体弹模量参数值与文献中的数据一致; 在转变压力方面, 除了 Shi 等 (2008) 由于计算失误将 Fe²⁺[CO₃]²⁻ 认为是 Fe³⁺[CO₃]³⁻ 并错误地确定了铁磁性态导致结果异常偏低之外 (15~28 GPa), 其他学者的意见较为一致 (40~52 GPa), 因此本次 XRD 实验将菱铁矿的自旋转变压力限定在 44.6~47.1 GPa 之间。多数学者认为转变前后体积塌陷 10% (Lavina *et al.*, 2010; 明星等, 2012; Liu *et al.*, 2015), 但也有 6.5% 的情况 (Nagai *et al.*, 2010)。本次实验得出体积减小 8%, 结果的差异可能源于不同的实验样品所含杂质元素 (如 Mn²⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 等) 的种类和含量不同。

表 2 菱铁矿的体弹模量参数值、自旋转变压力及转变前后的体积差

Table 2 Elastic modulus parameter, spin state transition pressure and volume difference of siderite

K_0/GPa	K'_0	p/GPa	转变前后体积差/ ΔV	测试方法	参考文献
112(2)	5.2(2)	~42	9.2(5)%	XRD	Liu 等(2015)
105(9)	5.2(6)	~52	8%	XRD	Farfan 等(2012)
110(6)	4.6(2)	44~45	10%	XRD	Lavina 等(2010)
117(1)	4 (fixed)	44~45	10%	XRD	Lavina 等(2010)
120(3)	4.3(3)	47~50	6.5%	XRD	Nagai 等(2010)
117(1)	4 (fixed)	—	—	XRD	Zhang 等(1998)
—	—	~43	—	RS	Spivak 等(2014)
—	—	46~56	—	XES	Mattila 等(2007)
114	3.99	15~28	10%	Cal.	Shi 等(2008)
—	—	40~50	10.5%	Cal.	明星等(2012)
112(5)	4.6(3)	44.6~47.1	8%	XRD	本次实验

测试方法: XRD—X 射线衍射; RS—拉曼光谱; XES—X 射线发射光谱法; Cal. —第一性原理计算。

图 3 是菱铁矿的晶胞参数 a 和 c 随压力的变化曲线。与体积的变化类似, 高于 44.6 GPa 时, a 轴和 c 轴均发生不连续缩短。菱铁矿在 a 轴和 c 轴方向上的压缩性存在明显的各向异性: 从零压升高至 44.6 GPa, a 轴缩短 4.1%, c 轴缩短 13.8%, 即 c 轴方向的压缩性是 a 轴的 3 倍。这主要是由菱铁矿的结构决定的。菱铁矿属于方解石构型, 其结构中刚性的 [CO₃]²⁻ 三角形平行于 ab 面呈层排列, 在 c 轴方向上仅有容易压缩的 [FeO₆] 八面体, 因而 ab 面的压缩性远远小于 c 轴方向。这也说明, 菱铁矿体积的压缩在很大程度上取决于 [FeO₆] 八面体的压缩。这种轴向压缩各向异性在方解石构型的碳酸盐矿物中非常普遍 (Redfern and Angel, 1999; Fiquet *et al.*, 2002; Santillán and Williams, 2004; Ono, 2007;

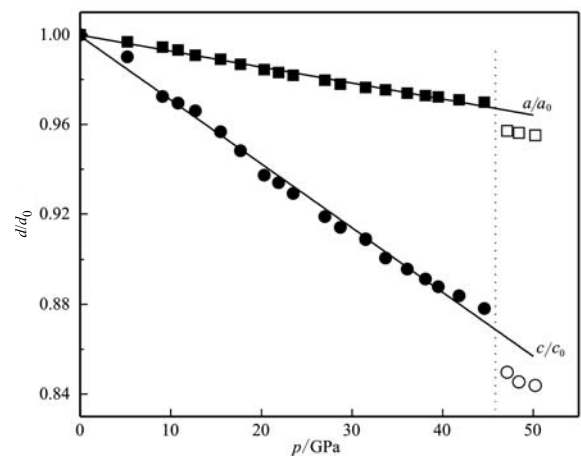


图 3 菱铁矿在 a 轴和 c 轴方向的压缩性

Fig. 3 Compression of siderite in a -axis and c -axis directions

Lin *et al.*, 2012; Gao *et al.*, 2014)。

菱铁矿的结构可以看作由 NaCl 结构衍变而来, 即 Fe^{2+} 代替 Na^+ , $[\text{CO}_3]^{2-}$ 代替 Cl^- 。这时可用参数 $t = 4a/\sqrt{2c}$ 来衡量菱铁矿结构相对 NaCl 结构的畸变程度。图 4 描绘了菱铁矿的 t 值对压力的依赖关系: 二者呈线性正相关关系, 即使在自旋转变压力点曲线也没有不连续现象。这说明在压力作用下菱铁矿的结构逐渐向 NaCl 型转变。外推曲线至 $t = 1$, 此时压力接近 62 GPa, 即理论上菱铁矿在约 62 GPa 时呈现完美的 NaCl 构型。

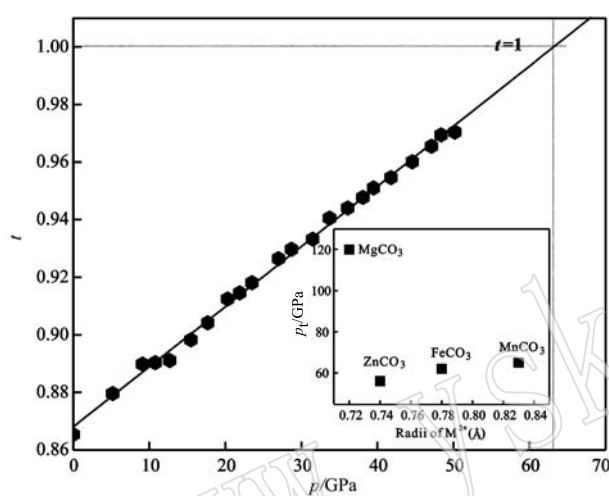


图 4 菱铁矿 $t = 4a/\sqrt{2c}$ 随压力的变化关系

Fig. 4 Values of the parameter $t = 4a/\sqrt{2c}$ varying with pressure in siderite

在高压下, 方解石构型的碳酸盐均有向 NaCl 构型转变的趋势, 但是不同矿物转变为 NaCl 构型时所需要的压力 (p_t) 不同。为了揭示其中的规律性, 将菱铁矿与菱镁矿 MgCO_3 (Fiquet *et al.*, 2002)、菱锌矿 ZnCO_3 (Gao *et al.*, 2014)、菱锰矿 MnCO_3 (Ono, 2007) 的 p_t 值与阳离子半径 (M^{2+}) (Shannon, 1976) 做图 (图 4 插图)。可以发现, 除了菱镁矿的 p_t 值 (~120 GPa) 较高外, 其它三者体现很好的规律性, 即 p_t 值与 M^{2+} 呈正相关关系, 这可能与 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 同属过渡金属离子而 Mg^{2+} 是主族元素有关。

2.2 高压 XANES 实验

为了揭示菱铁矿在高压下的电子结构特点, 对样品进行了 XANES 测试。图 5 选取了不同压力下代表性的 Fe 的 K 边 XANES 谱, 插图是其相应的吸收系数对能量一阶偏导谱, 能量范围均为 7 080 ~

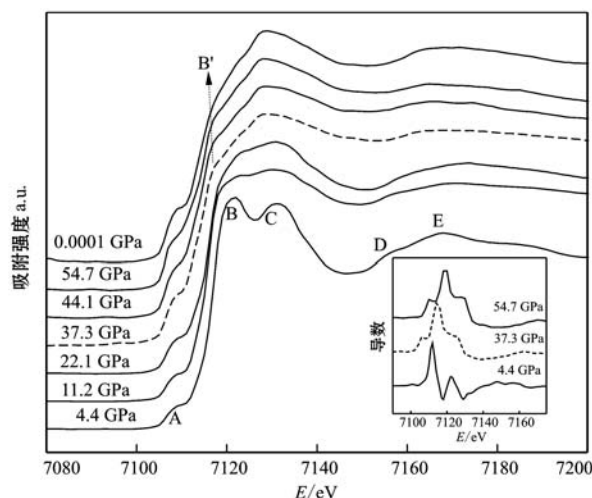


图 5 不同压力下 Fe 的 K 边 XANES 谱及其吸收系数对能量一阶偏导 (插图)

Fig. 5 Fe K-edge XANES spectra of siderite under different pressures and the corresponding first derivative spectra in insert

7 200 eV, 包括边前结构和近边结构两部分。由图可见, 在常温常压下, Fe 的 K 边 XANES 可以清晰地辨别出 5 条谱峰, 分别用 A、B、C、D、E 表示。整体来看, 随着压力的升高, 吸收边位置略向高能量方向漂移, 并有微小展宽。当压力低于 37.3 GPa 时, Fe 的 K 边 XANES 谱线形态差别不大; 此后继续加压, 谱的形态发生明显变化, 并有新峰 B' 出现, 暗示菱铁矿的电子结构开始变化。

XANES 的边前结构是内层电子跃迁到外层未填满或者半填满的轨道形成的, 反映原子 d 轨道电子态信息, 是区别中心离子氧化态和配位数的特征区域。在菱铁矿中, 位于 7 109 eV 附近的边前峰 A 是由 Fe^{2+} 的 1s 电子向 3d 电子跃迁产生的 (Kimura *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2007), 根据偶极跃迁规则, 1s 到 3d 的跃迁是不能进行的, 但是由于 O 的 2p 与 Fe 的 3d 轨道在导带底发生了杂化, Fe 的 3d 轨道含有了 p 轨道的性质, 因此 1s 电子有很大几率可以跃迁到 Fe 的 3d 和 O 的 2p 的杂化轨道上。边前峰的位置主要取决于 Fe 的氧化态, 而其强度则与 Fe^{2+} 周围配位的几何构型有很大的关系。当处在非对称中心 (如四面体配位 T_d) 时, 边前峰强度较高; 当处在对称中心 (如八面体配位 O_h) 时, 边前峰强度较低 (Gautam *et al.*, 2009)。本次实验测试边前峰的强度较弱, 与 Fe^{2+} 全部占据八面体位置一致, 并且 $[\text{FeO}_6]$ 八面体有轻微畸变。随着压力逐渐升高至

37.3 GPa 时,边前峰 A 的强度开始增加,这是因为 Fe^{2+} 发生了电子高低自旋转变,低自旋态 3d 轨道分裂能降低,电子跃迁概率增大。

近边结构谱由内层电子和能量接近的非束缚能级之间的跃迁引起,这种跃迁的几率很大,所以往往出现吸收急剧增加,即出现吸收边。菱铁矿的吸收边位于 7 114 eV 附近。利用 XANES 的指纹效应,很容易定性判断吸收原子周围的局域结构。近边结构谱中的主峰 B 是由 1s 电子向 4p 电子层的跃迁产生的。随着压力增加至约 37 GPa,峰 C 的强度逐渐增强,主峰 B 的强度相对减弱;高于约 10 GPa 时,峰 C 的强度超过主峰 B。当压力高于 37.3 GPa 时,峰 B 与峰 C 变得不可分辨;同时,在 7 120 eV 附近出现一个新峰 B',是由 1s \rightarrow 4s 电子跃迁产生的 (Berry *et al.*, 2003),其强度随压力的升高而增大。这条新峰同样暗示着 Fe^{2+} 发生了电子自旋态的转变。从插图中可见吸收系数对能量一阶偏导谱的形态发生了更明显的变化。

XANES 测试结果显示,菱铁矿中 Fe^{2+} 的电子结构变化开始于 37.3 GPa,这比由 XRD 确定的压力 (44.6~47.1 GPa) 以及前人的研究结果 (40~52 GPa) 略低。这是因为 XANES 是基于激发光电子经受周围原子的多重散射造成的,它对吸收中心原子的电子态结构的变化最为敏感。确定菱铁矿的电子自旋转变行为及其转变压力对理解深部碳循环具有重要的意义。例如,含铁菱镁矿 (Mg, Fe) CO_3 作为深部碳的潜在载体,其 Fe^{2+} 含量的增加可提高其转变压力 (Lin *et al.*, 2012; Spivak *et al.*, 2014), Fe^{2+} 半径减小使结构变得更为致密,从而保证矿物能够将地表碳带入更深的地幔区域。

3 结论

菱铁矿 FeCO_3 作为二元体系 MgCO_3 - FeCO_3 的端员组分,其在高压下的地球化学行为对建立地球深部碳循环模型具有重要的指示意义。同步辐射 XRD 和 XANES 测试表明,在室温下随着压力逐渐升高至 50.2 GPa,菱铁矿保持方解石型结构不变,但是有向 NaCl 型结构转变的趋势。在 44.6~47.1 GPa 压力范围内,菱铁矿发生电子自旋转变行为,即 Fe^{2+} 3d 电子由高自旋态 (HS) 转变为低自旋态 (LS),并伴随体积坍塌 8%。通过拟合三阶 Birch-Murnaghan 状态方程,获得 HS 菱铁矿的体弹模量参

数 $K_0 = 112(5)$ GPa 和 $K_0' = 4.6(3)$ 。XANES 测试显示,低于 37.3 GPa 时, Fe^{2+} 的配位和局域对称并不随压力的增加明显变化,此后电子结构开始发生变化,转变之后 LS 的 Fe^{2+} 3d 轨道分裂能降低,电子跃迁概率增大。

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: 1 142~1 147.
- Berry A J, O'neill H C, Jayasuriya K D, *et al.* 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass[J]. *American Mineralogist*, 88: 967~977.
- Birch F. 1947. Finite elastic strain of cubic crystals[J]. *Physics Review*, 71(11): 809~824.
- 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): 5 184~5 187.
- Farfan G, Wang S, Ma H, *et al.* 2012. Bonding and structural changes in siderite at high pressure[J]. *American Mineralogist*, 97: 1 421~1 426.
- Fiquet G, Guyot F, Kunz M, *et al.* 2002. Structural refinements of magnesite at very high pressure[J]. *American Mineralogist*, 87: 1 261~1 265.
- 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.
- Gautam S, Kumar S, Thakur P, *et al.* 2009. Electronic structure studies of Fe-doped ZnO nanorods by x-ray absorption fine structure[J]. *Journal of Applied Physics*, 42: 175 406.
- Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, *et al.* 1996. Two-dimensional detector software: from real detector to idealized image or two-theta scan[J]. *High Pressure Research*, 14: 235~248.
- Isshiki M, Irifune T, Hirose K, *et al.* 2004. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle[J]. *Nature*, 427: 60~63.
- Kimura H, Fukumura T, Kawasaki M, *et al.* 2002. Rutile-type oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped SnO_2 [J]. *Applied Physics Letters*, 80: 94.
- Lavina B, Dera P, Downs R T, *et al.* 2009. Siderite at lower mantle

- conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition[J]. *Geophysical Research Letters*, 36: L23306.
- Lavina B, Dera P, Downs R T, *et al.* 2010. Structure of siderite FeCO_3 to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition[J]. *Physical Review B*, 82: 064110.
- 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.
- Lin J F, Speziale S, Mao Z, *et al.* 2013. Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: implications for deep mantle geophysics and geochemistry[J]. *Reviews of Geophysics*, 51: 244~275.
- Liu J, Lin J F and Prakapenka V B. 2015. High-pressure orthorhombic ferromagnesite as a potential deep-mantle carbon carrier[J]. *Scientific Reports*, 5: srep07640.
- 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.
- Mao Z, Armentrout M, Rainey E, *et al.* 2011. Dolomite III: A new candidate lower mantle carbonate[J]. *Geophysical Research Letters*, 38: L22303.
- Mattila A, Pylkkänen T, Rueff J P, *et al.* 2007. Pressure induced magnetic transition in siderite FeCO_3 studied by x-ray emission spectroscopy[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19: 386206.
- Merlini M, Crichton W A, Hanfland M, *et al.* 2012. Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(34): 13 509~13 514.
- Merrill L and Bassett W A. 1975. The crystal structure of $\text{CaCO}_3(\text{II})$, a high pressure metastable phase of calcium carbonate[J]. *Acta Crystallographica B*, 31: 343~349.
- Ming Xing, Wang Xiaolan, Du Fei, *et al.* 2012. Phase transition and properties of siderite FeCO_3 under high pressure: an ab initio study [J]. *Acta Physica Sinica*, 61(9): 097102(in Chinese).
- Nagai T, Ishido T, Seto Y, *et al.* 2010. Pressure-induced spin transition in FeCO_3 -siderite studied by X-ray diffraction measurements [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 215: 012002.
- Oganov A R, Glass C W and Ono S. 2006. High-pressure phases of CaCO_3 : crystal structure prediction and experiment[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 95-103.
- Ono S. 2007. High-pressure phase transformation in MnCO_3 : a synchrotron XRD study[J]. *Mineralogical Magazine*, 71(1): 105~111.
- Ravel Å and Newville M. 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFIT[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12: 537~541.
- 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.
- 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.
- Smyth J R and Ahrens T J. 1997. The crystal structure of calcite III[J]. *Geophysical Research Letters*, 24: 1 595~1 598.
- 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 H, Luo W, Johansson B, *et al.* 2008. First-principles calculations of the electronic structure and pressure-induced magnetic transition in siderite FeCO_3 [J]. *Physics Review B*, 78: 155119.
- Spivak A, Solopova N, Cerantola V, *et al.* 2014. Raman study of MgCO_3 - FeCO_3 carbonate solid solution at high pressures up to 55 GPa [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41: 633~638.
- Toby B H. 2001. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 34: 210~213.
- Yang Y C, Song C, Zeng F, *et al.* 2007. Giant piezoelectric d_{33} coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films[J]. *Applied Physics Letters*, 90: 242903.
- Zhang Hongming and Li Shuguang. 2012. Deep carbon recycling and isotope tracing: Review and prospect[J]. *Science China Earth Sciences*, 42(10): 1 459~1 472(in Chinese).
- Zhang J, Martinez I, Guyot F, *et al.* 1998. Effects of Mg-Fe substitution in calcite-structure carbonates: Thermoelastic properties[J]. *American Mineralogist*, 83: 280~287.

附中文参考文献

- 明星, 王小兰, 杜菲, 等. 2012. 菱铁矿 FeCO_3 高压相变与性质的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 61(9): 097102.
- 张洪铭, 李曙光. 2012. 深部碳循环及同位素示踪: 回顾与展望[J]. *中国科学: 地球科学*, 42(10): 1 459~1 472.