

# 4 GPa, 室温至 330°C 条件下 方解石 III 的原位 X 衍射

周文戈<sup>1</sup>, 谢鸿森<sup>1</sup>, 刘永刚<sup>1</sup>, 马麦宁<sup>2</sup>, 刘景<sup>2</sup>, 李延春<sup>2</sup>, 李晓东<sup>2</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 高能物理研究所 同步辐射室高压站, 北京 100039

**摘要:**利用能量色散 X 射线衍射技术, 结合金刚石压腔外加热技术, 在 4.07~4.75 GPa, 25~330°C 条件下, 进行了方解石 III 的 X 衍射测量。结果表明, 在实验的温压范围内, 方解石 III 稳定存在。随温度升高, 方解石的晶胞参数逐渐增大。

**关键词:**方解石 III; 高温高压; 能量色散 X 衍射

在自然界, CaCO<sub>3</sub> 以六方方解石(方解石 I)、斜方纹石和六方霰石<sup>[1]</sup>形式存在; 尚未发现方解石 II 和方解石 III。六方霰石的稳定性还不完全清楚。纹石在高压下是稳定的, 常压下稳定<sup>[2,3]</sup>。方解石 I 是常压下稳定的地表上最多的碳酸盐矿物。它和白云石、菱镁矿、菱锰矿等地表含量较高的碳酸盐矿物在高温高压下的性质, 对了解地球深部碳的存在状态、碳循环过程和氧逸度状态有重大意义<sup>[4]</sup>。

常温高压实验证明<sup>[4~8]</sup>, 常温下压力为 1.5~1.7 GPa 时, 将发生方解石 I 向方解石 II 的相变; 压力约为 2.0 GPa 时, 发生方解石 II 向方解石 III 的相变。有关高温高压条件下方解石原位 X 衍射的实验研究非常少见。仅 Suito 等<sup>[1]</sup>利用六面顶压机在最高压力 6.0 GPa, 最高温度 1750°C 条件下, 研究了方解石的相稳定性。

我们主要利用中国科学院高能物理研究所的同步辐射装置, 采用金刚石压腔外加温的方式, 在 4.0~4.75 GPa, 最高温度 330°C 条件下, 进行了方解石 III 的原位 X 衍射测量, 并据此讨论了高压下温度对方解石 III 晶胞参数的影响。

## 1 实验

实验样品为贵州息烽的天然方解石 I 单晶, 无色透明, 纯度好于 99.95%。用玛瑙研钵在酒精中

将方解石 I 晶体研磨至粒度 10 μm 以下。常压下, 由粉末衍射确定的方解石 I 样品的晶胞参数为:  $a = 0.4995(3)$  nm 和  $c = 1.7070(9)$  nm, 与 JCPDS 卡片上的数值 ( $a = 0.4989$  nm 和  $c = 1.7062$  nm) 相当一致。

### 1.1 原位 X 衍射

原位高温高压衍射实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射室高压实验站上完成的。压力源为手动加压的金刚石压腔, 金刚石压砧的砧面直径为 500 μm, 在金刚石压砧周围套上一个用直径 0.3 mm 的 NiCr 丝缠绕的小炉子作为加热器。用 NiCr-NiSi 热电偶测量实验温度, 用自行组装的温控仪控制实验温度。

高压密封垫片为 T301 不锈钢片, 厚度 200 μm。实验前先预压密封垫片, 使之残留一个直径 500 μm、厚约 80 μm 的压痕。在压痕中间打一个直径 300 μm 的小孔, 作为样品腔。X 光源束线的大小为 64×150 μm。将方解石 I 的粉末装入样品腔, 将压力标准物质粉末 Au 放在样品腔的中间, 滴入 16:4:1 的甲醇、乙醇和水的混合物作为传压介质。

实验采用能量色散 X 射线衍射技术(EDXD), 固定 2θ 角为 12.918°, 利用常压下 Au 的衍射峰标定衍射角。采用低能锗半导体探测器探测 X 光。低能锗半导体探测器的固有分辨率约为 0.15 keV。衍射测量在 BEPC 专用模式下进行, 储存环电子能

量为 2.2 GeV,束流强度为 60~120 mA。数据收集的能量范围为 0~40 keV,采谱时间 600~900 s。依据 Au 的状态方程来标定实验压力<sup>[9]</sup>。

实验过程中的压力温度路径如图 1 所示。

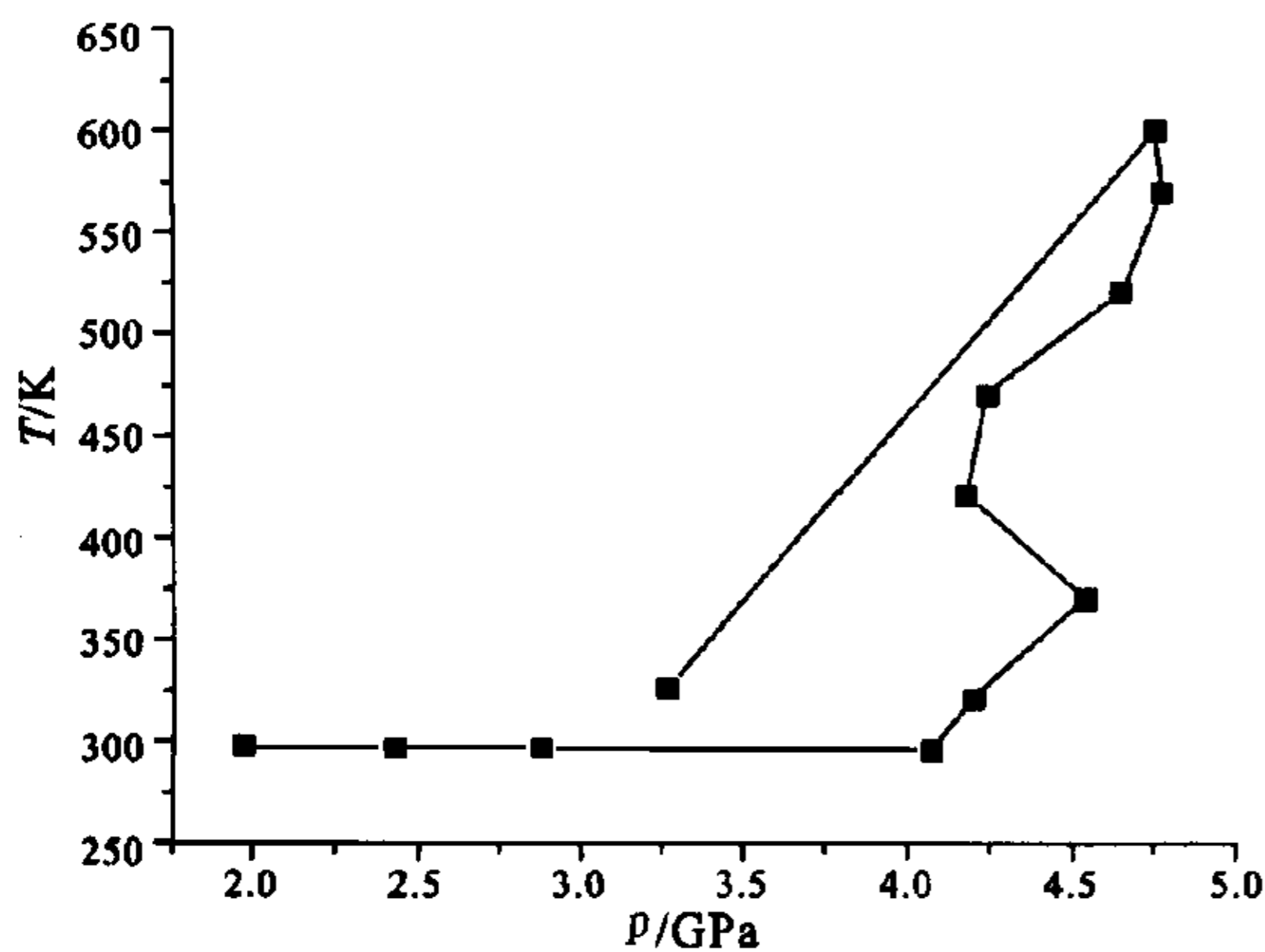


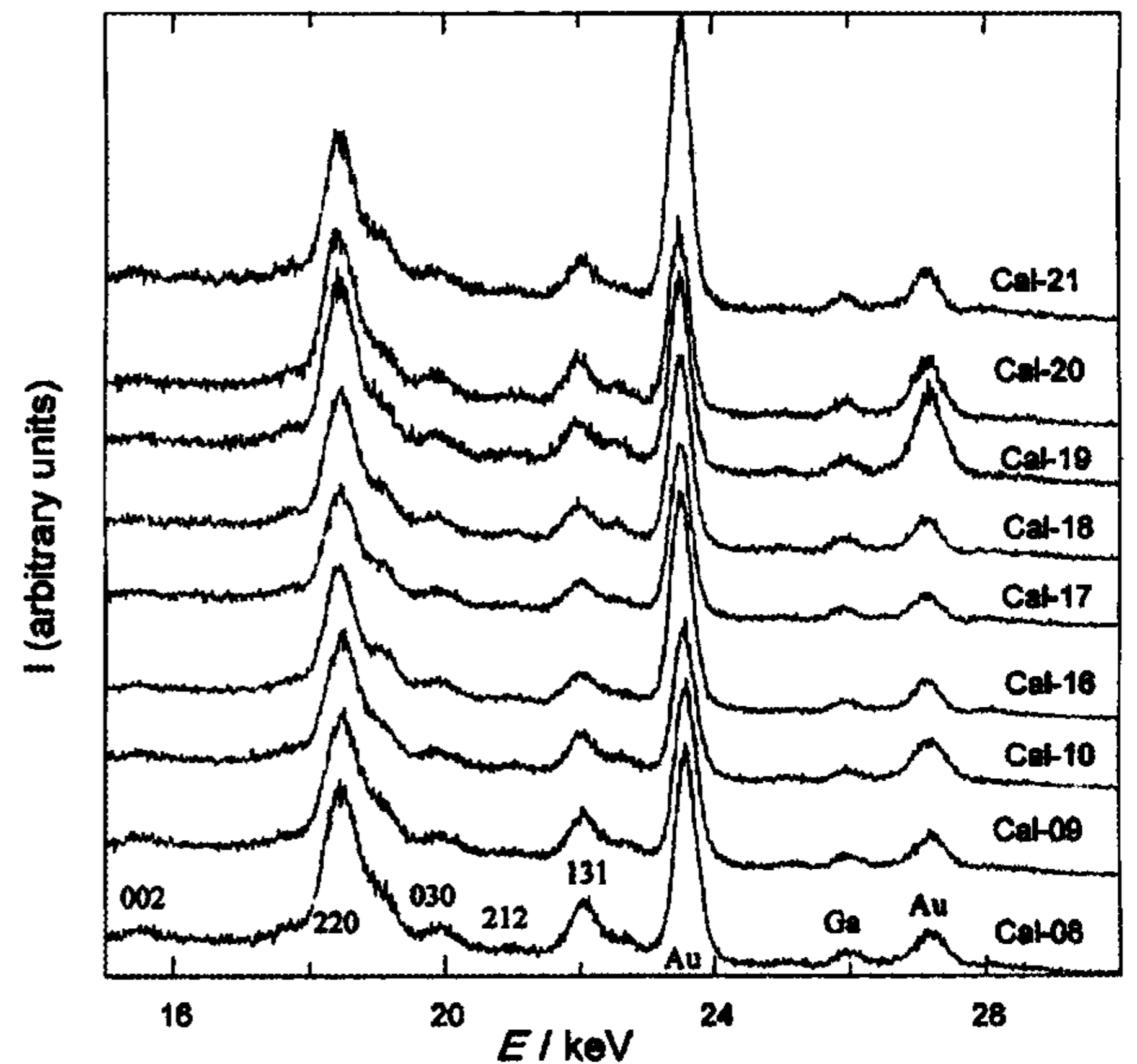
图 1 实验的压力温度路径

## 1.2 晶胞参数的确定

首先从衍射图谱识别出荧光峰、Au 压标的特征峰、密封垫的特征峰和样品的特征峰。利用 Origin 软件,采用高斯拟合对样品特征峰和 Au 压标特征峰进行拟合,获得每个特征峰对应的能量( $E_{hkl}$ )。根据 X 衍射能量色散公式: $E_{hkl} \times d_{hkl} = 0.6199/\sin\theta$  (keV·nm),算出面网间距  $d_{hkl}$ 。有人认为方解石 III 属于单斜晶系<sup>[7,10,11]</sup>,也有人<sup>[4,5]</sup>认为属于斜方晶系。本次实验的数据仍然无法解决这一争论。我们采用斜方晶系的假定,并对照 Davis 和 Fiquet 等人的实验结果,将获得的面网间距指标化。最后利用 Holland 等编写的 Unitcell 最终算出晶胞参数<sup>[12]</sup>。

## 2 结果和讨论

图 2 为 4.07~4.75 GPa,25~330°C 条件下获得的方解石 III 的衍射谱。随温度升高,样品的特征峰总体上向低能量方向移动,且样品峰逐渐变窄,峰的强度变化不很明显。



Au:压标的衍射峰;Ga:密封垫片的衍射峰;hkl:样品的衍射峰

图 2 方解石 III 在不同温度、压力下的 X 射线能量色散衍射图谱

利用方解石 III 的 002、220、030、212 和 131 面网计算了晶胞参数和晶胞体积(表 1)。由表 1 可以看出,随温度升高,方解石 III 的轴长( $a$ 、 $b$ 、 $c$ )逐渐增大,体积增大。

表 1 4.07~4.75 GPa,25~330°C 条件下方解石 III 的晶胞参数

样品号	$p$ / GPa	$t$ / °C	$a$ / nm	$b$ / nm	$c$ / nm	$V$ / nm <sup>3</sup>
Cal-08	4.07	25	0.859(7)	0.835(5)	0.714(6)	0.5125(64)
Cal-09	4.19	50	0.860(6)	0.835(5)	0.714(6)	0.5130(66)
Cal-10	4.53	100	0.860(8)	0.836(5)	0.714(6)	0.5134(66)
Cal-16	4.17	150	0.860(7)	0.836(5)	0.715(6)	0.5143(67)
Cal-17	4.23	200	0.861(9)	0.836(5)	0.716(6)	0.5155(66)
Cal-18	4.63	250	0.862(7)	0.836(5)	0.716(6)	0.5162(67)
Cal-19	4.75	300	0.863(8)	0.836(5)	0.717(6)	0.5173(69)
Cal-20	4.73	330	0.863(8)	0.837(5)	0.717(6)	0.5182(68)
Cal-21	3.28	56	0.864(9)	0.837(5)	0.718(6)	0.5188(69)

Suito 等<sup>[1]</sup>、Fiquet<sup>[4]</sup> 等和 Davis 等<sup>[5]</sup> 在高压下获得过方解石 III 的晶胞参数,但数据并不完全一致。与前人类似条件下的结果相比(表 2),我们的

实验结果中, $b$  轴卡与前人结果基本一致。 $a$  轴长大于 Suito 等的值,小于 Fiquet 等的结果。 $c$  轴的轴长明显偏大;原因尚不明。采用实验样品的不同,有可

能是引起实验结果不一致的一个原因。

表 2 常温高压下方解石 III 的晶胞参数对比

$p$ /GPa	$a$ /nm	$b$ /nm	$c$ /nm	$V$ /nm <sup>3</sup>	资料来源
1.87	0.890(1)	0.842(1)	0.714(1)	0.5351(7)	[5]
1.98	0.864(3)	0.838(1)	0.718(2)	0.5204(17)	本文
2.3	0.875(5)	0.837(4)	0.708(9)	0.5183(116)	[4]
2.6	0.875(9)	0.836(9)	0.706(4)	0.5161(138)	[4]
2.89	0.862(7)	0.837(3)	0.716(3)	0.5163(37)	本文
2.94	0.855(4)	0.834(4)	0.711(3)	0.5070	[1]
4.07	0.859(7)	0.835(5)	0.714(6)	0.5125(64)	本文
4.10	0.860(5)	0.833(2)	0.705(3)	0.5053(69)	[4]

实验结果没有出现纹石的特征峰,说明在实验的温度压力范围内,方解石 III 是稳定的。这与 Suito<sup>[1]</sup> 的实验结果一致。他的实验结果表明,压力为 6.16 GPa 时,方解石 III 在小于 345℃ 稳定存在。这说明在低热流的大洋俯冲带,被俯冲板块带入地球内部 100~180 km 深处的碳酸钙将以方解石 III 的形式存在。

### 3 结 论

4.07~4.75 GPa, 25~330℃ 条件下,方解石 III 的原位 X 衍射测量表明,在实验的压力条件下,随温度升高,方解石 III 的晶胞参数逐渐增大。在实验的温压范围内,方解石 III 是 CaCO<sub>3</sub> 的稳定相。

**致谢:**感谢北京大学地质系郑海飞教授和孙樯副教授在金刚石压腔外加热及温度控制方面的大力帮助。

### 参考文献:

[1] Suito K, Namba J, Horikawa T, Taniguchi Y, Sakurai N,

Kobayashi M, Onodera A, Shimomura O, Kikegawa T. Phase relation of CaCO<sub>3</sub> at high pressure and high temperature [J]. *American Mineralogist*, 2001, 86: 997-1002.

[2] Kraft S, Knittle E, Williams Q. Carbonate stability in the Earth's mantle: A vibrational spectroscopy study of aragonite and dolomite at high pressures and temperatures[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96: 17997-18009.

[3] Martinez I, Zhang J, and Reeder R J. In situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high pressure and high temperature: Evidence for dolomite breakdown to aragonite and magnesite[J]. *American Mineralogist*, 1996, 81: 611-624.

[4] Fiquet G, Guyot F, Itie J. High-pressure X-ray diffraction study of carbonates: MgCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and CaCO<sub>3</sub>[J]. *American Mineralogist*, 1994, 79: 15-23.

[5] Davis B L. X-ray diffraction data on two high pressure phases of calcium carbonate[J]. *Science*, 1964, 145: 489-491.

[6] Singh A K, Kennedy G C. Compression of calcite to 40 kbar [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1974, 79: 2615-2622.

[7] Merrill L, Bassett W A. The crystal structure of CaCO<sub>3</sub>(II), a high-pressure metastable phase of calcium carbonate[J]. *Acta Crystallographica*, 1975, B31: 343-349.

[8] Vo Thanh D, Lacam A. Experimental study of the elasticity of single crystalline calcite under high pressure (the calcite-calcite II transition at 14.6 kbar)[J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1984, 34: 195-203.

[9] Anderson O L, Isaak D G, Yamamoto S. Anharmonicity and the equation of state for gold[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 65: 1534-1543.

[10] Williams Q, Collerson B, Knittle E. Vibrational spectra of magnesite (MgCO<sub>3</sub>) and calcite-III at high pressures[J]. *American Mineralogist*, 1992, 77: 1158-1165.

[11] Smyth J R, Ahrens T J. The crystal structure of calcite (III) [J]. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24: 1595-1598.

[12] Holland T J B, Redfern S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics[J]. *Mineralogical Magazine*, 1997, 61: 65-77.