

$\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体的高压相变及对地球深部碳循环的影响

张珊熔^{1,2}, 范大伟^{1,2}, 梁文³

1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081
2. 中国科学院大学, 北京 100049
3. 贵州民族大学材料科学与工程学院, 贵阳 550025

地球深部碳循环是地球内部物质循环至关重要的组成部分, 对地球的长期演化、地幔动力学、火山活动、板块构造以及全球气候变化等过程具有深远影响。碳酸盐在地球上分布广泛, 其化学成分和结构多样性与温度、压力以及沉积环境的起源和分布直接相关。由于碳在地幔硅酸盐矿物中的溶解度较低, 因此碳酸盐矿物被认为是地球深部碳最主要的潜在宿主。碳酸钙(CaCO_3)和碳酸锰(MnCO_3)是碳酸盐矿物的主要端元, 由于 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 的离子半径差异介于理想混溶和有限混溶之间, 因此 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体碳酸盐矿物在固溶性、晶体结构和取代机制等众多方面仍存在较大争议。同时, 截至目前, 对于 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体在高压条件下的稳定性和相变行为研究仍十分缺乏, 而这将直接影响着对地球深部碳的存储和传输性质的正确理解。

我们首先通过中国科学院地球内部物质高温高压重点实验室的 DS-6×600t 铰链式六面顶压力机在 1 GPa 和 700 °C 的温压条件下成功合成了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 固溶体系列样品。使用电子探针显微分析、X 射线衍射和拉曼光谱等实验手段对样品进行了表征, 结果显示, 固溶体样品均为单一相, 纯度高, 且晶胞参数随 Mn 含量的增加而线性减小, 这表明 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 为连续变化的固溶体系列。拉曼光谱分析显示, 随着 Mn 含量的增加, 固溶体的特征振动模式呈现出规律性的变化, 反映了金属阳离子 Mn^{2+} 的加入对固溶体晶格内部的键长和键角产生了显著影响, 进而改变了晶体结构的振动特性。

在此基础上, 我们利用同步辐射 X 射线衍射实验技术, 并结合金刚石压腔实验装置, 对不同组分的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体样品进行了高压相变及状态方程实验研究。结果发现, 不同组分 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体样品的高压相变压力明显不同, 并且相变压力随 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体样品中 Mn 含量的升高而增大。另外, 我们还利用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合获得了不同组分 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体样品的体弹模量及其压力导数等状态方程参数, 为深入理解 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体在地球深部环境中的稳定性和物理化学行为提供了关键数据支持。

综上所述, $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体系列碳酸盐矿物在地球深部条件下的高压行为, 不仅影响着碳酸盐矿物在地球深部的输运和存储, 还可能通过碳质熔体或流体的生成, 进而改变地幔中的碳分布。尤其是在俯冲带环境条件下, 碳酸盐矿物可以通过俯冲作用进入地幔深处, 进而直接影响地球深部碳的储存和再循环。因此, 本文的相关研究工作不仅有助于我们正确理解地球深部碳的储存与迁移, 还为正确理解地球深部碳循环的演变过程提供了理论基础。

关键词: 碳酸盐矿物; $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$ 固溶体; 地球深部碳循环; 高压相变

基金项目: 贵州省优秀青年科技人才项目(黔科合平台人才-YQK[2023]035)、贵州省科技计划基础研究(科学技术基金)重点项目(黔科合基础-ZK[2021]重点 042)、国家自然科学基金面上项目(42172048)、2021 年国家自然科学基金贵州省后补助资金(编号: GZ2021SIG)

第一作者简介: 张珊熔, 女, 25 岁, 博士研究生, 矿物学, 岩石学, 矿床学, 高压矿物学

通讯作者: 范大伟, 男, 42 岁, 研究员、博士生导师, 矿物物理学、矿物晶体化学、高压矿物学