

天然文石-方解石的高温相变及热膨胀性质

杨 华, 刘 琼

(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)

摘 要: 利用高温粉末 X 射线衍射研究了高纯地质成因文石从室温到 1 073 K 的相变过程以及文石和方解石的热膨胀性质, 并分析了地质成因与生物成因文石的差异和影响因素。结果表明: 斜方晶系的文石在 693~733 K 转变为三方晶系的方解石, 相变临界温度为 723 K, 摩尔体积增加 5.97%; 文石在 300~663 K 的体积热膨胀系数 $\alpha(V)$ ($10^{-5}/K$) 随绝对温度 $T(K)$ 的变化规律为: $\alpha(V) = 3.59(79) + 7.17(170) \times 10^{-3} T$, 文石的热膨胀具有强烈的各向异性[轴向热膨胀系数 $\alpha(c) > \alpha(b) > \alpha(a)$]; 方解石在 733~973 K 的热膨胀系数 α ($10^{-5}/K$) 为: $\alpha(V) = 3.78(25)$, $\alpha(a) = -0.27(2)$, $\alpha(c) = 4.31(29)$, a 轴具有负热膨胀。生物成因的文石相变温度比合成和地质成因文石低 60~140 K, 粉末状文石相变温度低于单晶和未被破坏的整块文石; 粉末状的生物成因文石和方解石与非生物成因的文石和方解石的热膨胀系数接近, 然而整块的生物成因的文石有更小的热膨胀系数。

关键词: 文石; 方解石; 高温; 相变; 热膨胀; 粉末 X 射线衍射

中图分类号: P578.6⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)01-0142-11

High-temperature phase transition and thermal expansivity of natural aragonite-calcite

YANG Hua and LIU Qiong

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution (MOE), School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The phase evolution of high purity natural aragonite from room temperature to 1 073 K and the thermal expansivity of both aragonite and calcite were studied by using high-temperature powder X-ray diffraction, and the difference and influencing factors of geological and biogenic aragonite were analyzed. The results show that orthorhombic aragonite transforms to trigonal calcite at 693~733 K with the critical temperature $T_c = 723$ K and an increase in molar volume by 5.97%. The variation of volume thermal expansion coefficient of aragonite with the absolute temperature $T(K)$ at 300~663 K is $\alpha(V)$ ($10^{-5}/K$) = $3.59(79) + 7.17(170) \times 10^{-3} T$. The expansion of aragonite is strongly anisotropic, with the axial expansion decreasing in order of $\alpha(c) > \alpha(b) > \alpha(a)$. The thermal expansion coefficients α ($10^{-5}/K$) of calcite at 733~973 K are $\alpha(V) = 3.78(25)$, $\alpha(a) = -0.27(2)$, and $\alpha(c) = 4.31(29)$, with negative thermal expansion for the a axis. The phase transition temperature of biogenic aragonite is 60~140 K lower than that of synthetic and geological aragonite, and that of pulverized aragonite is lower than that of single crystal and undisturbed aragonite. Pulverized biogenic aragonite and calcite have similar thermal expansion coefficients to non-biogenic aragonite and calcite; however, the uncrashed biogenic aragonite has a smaller thermal expansion coefficient.

收稿日期: 2020-05-18; 接受日期: 2020-12-03; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40972028, 41520104004, 41672036)

作者简介: 杨 华(1993-), 女, 硕士研究生, 实验地球化学专业, E-mail: yanghua1207@126.com; 通讯作者: 刘 琼, 女, 博士, 副教授, 主要从事地球内部物质的高温高压实验研究, E-mail: qiong.liu@pku.edu.cn.

Key words: aragonite; calcite; high temperature; phase transition; thermal expansion; powder X-ray diffraction

Fund support: National Natural Science Foundation of China(40972028, 41520104004, 41672036)

随着地球环境和气候的改变,全球碳循环日益成为人们关注的焦点。相比于大气、海洋及其它地球表面的碳储库,地球深部可能含有整个地球中多达97%的碳元素(Marty, 2012)。碳酸盐是地球深部碳元素的主要赋存形式,在全球碳循环中扮演着十分重要的角色。碳酸盐可以通过俯冲作用被带到地球深部,再通过岩浆和火山作用等以富碳酸盐的熔体或CO₂气体等形式到达地表,使得地表和地球深部的碳元素形成了一个巨大的碳循环(Sleep and Zahnle, 2001; Berner, 2003; Hayes and Waldbauer, 2006; Dasgupta and Hirschmann, 2010)。因此,研究碳酸盐在高温高压下的相稳定性和物理化学性质可以为相关的相平衡热力学计算和模拟提供准确的参数,并对建立深部碳循环模型具有重要意义。

碳酸钙(CaCO₃)是地球上常见的、分布较广的碳酸盐。三方晶系的方解石(空间群 $R\bar{3}c$, $Z=6$)和斜方晶系的文石(空间群 $Pmcn$, $Z=4$)是碳酸钙在自然界常见的两种多晶型。方解石在常温常压下是稳定的、分布较广的矿物之一;文石是方解石的高压相,但它的结构可以在常温常压条件下因动力学原因而以准稳态保留(Carlson, 1983)。文石常产于近代海底沉积或粘土中,也是许多无脊椎动物骨架和从其衍生的沉积物的无机成分(Speer, 1983)。区域变质作用也可以形成文石,并且是相对高压低温变质环境的标志矿物之一(Hazen *et al.*, 2013)。在常压低温(<648 K)下,文石以亚稳态存在;温度升高至698 K时,文石向方解石的转变速度将会大大提高(Perić *et al.*, 1996);在693~773 K时文石快速转变为方解石只需要10 min(Antao and Hassan, 2010)。

按照成因,可以将文石分为地质成因文石和生物成因文石。生物成因文石常产于珊瑚的骨骼、珍珠、软体动物壳体中,生物矿化作用是指生物在生命活动中形成无机矿物的过程,它与传统地质意义上的矿化作用明显不同的是生物体内的有机质对矿物的晶型和晶向有严格的控制作用。在生物矿化过程中晶格会夹杂有机分子(吴文龙等, 2011; 马玉菲等, 2013)。珍珠层的无机相为碳酸钙晶体,约占总质量的95%,由蛋白质-多糖构成的有机相约占5%。生物成因文石及方解石相对于地质成因文石和方解石存在各向异性晶格畸变,其中沿 c 轴的晶

格畸变最大(约为0.1%~0.2%)(Pokroy *et al.*, 2004, 2006)。

对于文石和方解石在不同温度范围下的晶体结构、相变及热膨胀性质的研究也在不断深入(Markgraf and Reeder, 1985; Lucas *et al.*, 1999; Dove *et al.*, 2005; Antao and Hassan, 2010; Ye *et al.*, 2012; Lin, 2013; Merlini *et al.*, 2016; Palaich *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018),但是文石的相变结果存在着较大的差异。Wardecki等(2008)利用高分辨同步辐射粉末X射线衍射对粉碎、整块生物成因的样品及一个地质样品进行了高温原位研究得到的文石到方解石相变温度范围分别为553~703 K、633~>773 K及723~773 K;Antao等(2010)用原位同步辐射粉末X射线衍射对地质成因文石进行分析,得出文石相变温度为693~773 K。李婷等(2014)对生物文石的研究表明,在真空中,文石-方解石的共存区为365~475℃,方解石-石灰(CaO)共存区为475~625℃;在空气中,文石-方解石的共存区为385~435℃,方解石-石灰共存区为625~750℃,远低于合成文石样品的热相变温度。在常压下,文石-方解石的相变温度受样品来源、化学组成、水的存在、方解石晶核的存在、粒度和应变等因素的影响(Carlson, 1983; Liu and Yund, 1993; Lucas *et al.*, 1999; 郝玉兰, 2005; 盛雪芬等, 2005; Wardecki *et al.*, 2008; Antao and Hassan, 2010; Parker *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013),但是对于相变温度的影响因素,缺乏系统的规律总结。

此外,虽然不同研究得到的文石的晶胞参数和热膨胀性质比较一致,但是不同研究得到的方解石的晶胞参数数值仍然存在较大差异。大部分研究证实方解石的 a 在110~1240 K范围内随温度的升高而减小,表现为负热膨胀, c 和 V 随温度的升高而增大,表现为正热膨胀(Chessin *et al.*, 1965; Markgraf and Reeder, 1985; Dove and Powell, 1989; Dove *et al.*, 2005; Antao *et al.*, 2009; Merlini *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018), a 、 c 和 V 随温度具体的变化范围见后面讨论部分。然而, Lucas等(1999)实验发现文石在加热至723 K时转变为方解石,方解石沿 a 轴在769~863 K区间具有正的热膨胀性, Antao等(2010)对文石的高温实验研究发现,文石随温度升

高逐渐相变为方解石,相变生成的方解石沿 a 轴在 570~671 K 表现为负热膨胀,671~773 K 为正热膨胀,773~975 K 为负热膨胀。Parker 等(2010)对合成文石和生物成因文石的高温实验发现,两者相变生成的方解石沿 a 轴在 658~683 K 晶胞参数几乎无变化,即表现出平台膨胀行为。

由于前人的研究样品(尤其是生物成因的文石)含有不纯物质较多,影响了文石及其相变产物方解石的性质,例如微量 Mg 的存在会阻碍文石向方解石转变(盛雪芬等, 2005)。为了进一步了解文石的高温相变过程、文石和相变产生的方解石的晶体结构及高温热膨胀性质,本文选用高纯的地质成因文石作为实验初始样品,利用高温粉末 X 射线衍射(XRD),对其从室温(300 K)到 1 073 K 进行了原位测量,通过分析不同温度下的 X 射线衍射谱,不仅观测到了文石-方解石相变和方解石的热分解过程,而且得到了文石和方解石在不同温度下的高精度晶胞参数,并拟合得到了相应的热膨胀系数。结合前人的研究成果,进一步讨论了关于生物和非生物成因文石-方解石的相变温度的影响因素、文石和方解石热膨胀的机制及影响因素。

1 实验样品及方法

样品来自美国史密森尼(Smithsonian)自然历史博物馆收藏的西班牙昆卡(Cuenca)的无色透明高纯地质成因文石。矿物的化学成分分析在美国华盛顿卡内基研究所地球物理实验室的 JEOL JXA-8900R 电子探针仪器上完成,加速电压 15 kV,电流 15 nA,束斑大小 5 μm ,结果表明样品的主要化学成分为 CaCO_3 ,含有微量(质量分数)的 FeO(0.02%)、MnO(0.02%)和 MgO(0.01%)(Tao *et al.*, 2014)。样品的分子式为 $(\text{Ca}_{0.9992}\text{Mn}_{0.0003}\text{Fe}_{0.0003}\text{Mg}_{0.0002})\text{CO}_3$ 。

样品在玛瑙研钵中研磨成粉末,进行常压高温粉末 X 射线衍射实验,实验在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成。采用帕纳科公司生产的 X'Pert Pro MPD 型衍射仪,其测角(2θ)精度为万分之一度,配有 X'Celerator 探测器。仪器使用单晶硅粉标准物质进行校正。使用铜靶作为 X 射线激发源,衍射仪工作电压 40 kV,电流 40 mA,高温加热附件为 Anton Parr HTK-1200N 型加热炉,通过 Eurotherm 公司生产的 2604 型温度仪(S 热电偶)控制温

度,精度可达 ± 2 K。圆形样槽,样品用量 0.20~0.25 g,在开放空气气氛下对样品进行原位高温处理。扫描步长 $0.017^\circ(2\theta)$,20 s 扫描时间,扫描的 2θ 范围为 $19^\circ \sim 80^\circ$,连续扫描。文石样品从室温开始加热至 1 033 K,每隔约 50 K 或 60 K 采集一次 X 射线衍射谱,升温速率为 10 K/min,每次升温至设定温度后恒温 3 min,但是由于在 693~773 K 范围内可能发生相变,因此在此温度区间每隔 20 K 采集一次 X 射线衍射图谱,并在每个设定温度恒温 10 min,使样品达到稳定后,再采集 X 射线衍射(XRD)图谱。使用 MDI Jade 6.5 软件处理采集到的文石样品在不同温度下的粉晶 XRD 数据,对晶胞参数进行精修。使用软件内置的参考强度比 RIR(Reference Intensity Ratio)定量分析功能(Hubbard and Snyder, 1988)可以得到各温度下样品中不同物相所占的质量分数。

2 实验结果

2.1 文石-方解石高温相变及方解石的热分解

文石在不同温度下的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。当温度从室温升高至 663 K 过程中,样品的衍射图谱变化较小,均表现为文石相,各衍射峰随着温度升高仅出现位置的微小偏移,没有任何衍射峰的消失、合并现象。当温度达到 693 K 时,文石相仍占主导,但是方解石的衍射峰开始出现。当温度达到 713 K 时,文石的衍射峰大幅减弱,方解石相的衍射峰大幅增强,并占主导。表明在 693~713 K 这个温度区间内,文石快速相变为方解石。在 733~923 K 温度范围内,文石的衍射峰已基本消失,表现为方解石单一物相,证明文石已全部转变为方解石。温度

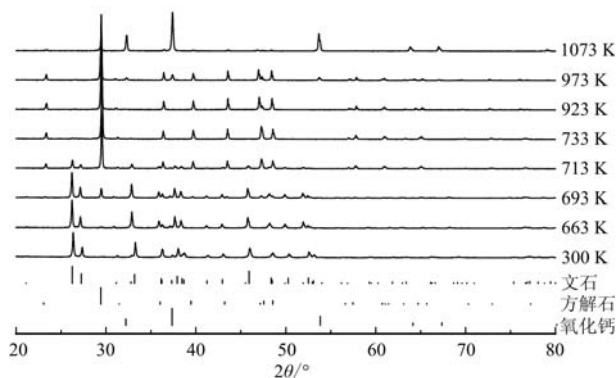


图1 文石样品在不同温度下的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of aragonite sample at various temperatures

升至 973~1 073 K, 氧化钙的衍射峰出现并逐渐增强, 方解石的衍射峰逐渐减弱。这表明方解石发生了热分解, 产物为氧化钙。

利用 MDI Jade 6.5 软件 RIR 定量分析, 可以更清楚地观察到各实验温度下各物相的质量分数(图 2)。图 2a 展示了文石相和方解石相的质量分数随温度(300~873 K)的变化可分为 3 个阶段: 在低于 693 K 是文石相的稳定范围; 693~733 K 是快速相

变的温度区间; 高于 733 K 的温度相变完成。文石-方解石相变的临界温度(T_c)为 723 K, 即在此温度方解石质量分数达到 50%; 由图 2b 可以看出, 粉末状的方解石于 973~1 073 K 发生热分解, 随着实验的进程和温度的升高, 方解石逐渐分解为氧化钙。文石发生相变时方解石的摩尔体积比文石的增加了 5.97%(图 3), 表明这是一级相变。这与前人的研究结果(5.76%, Antao and Hassan, 2010)接近。

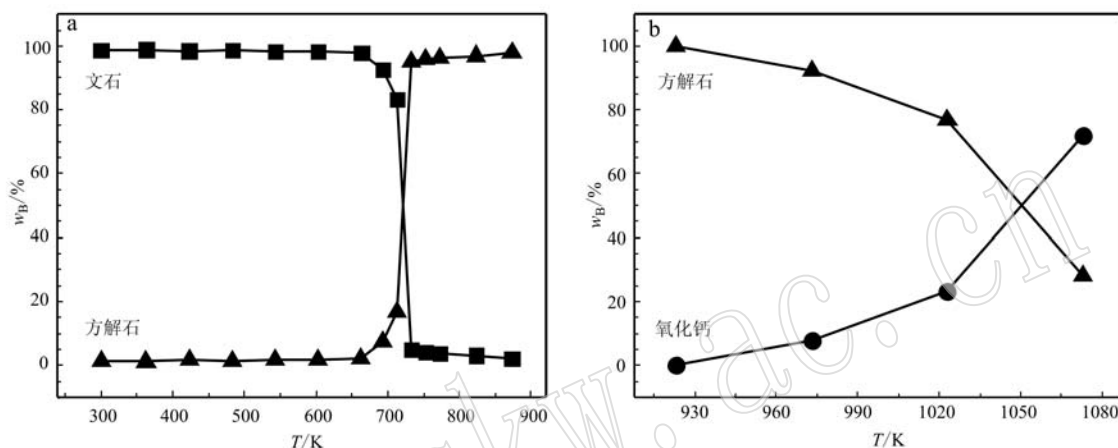


图 2 样品中各相质量分数随温度的变化

Fig. 2 Evolution of the weight fraction of each phase with temperature

a—300~873 K 温度区间的文石相和方解石相; b—923~1 073 K 温度区间的方解石相和氧化钙相

a—aragonite and calcite phases in the range of 300~873 K; b—calcite and calcium oxide phases in the range of 923~1 073 K

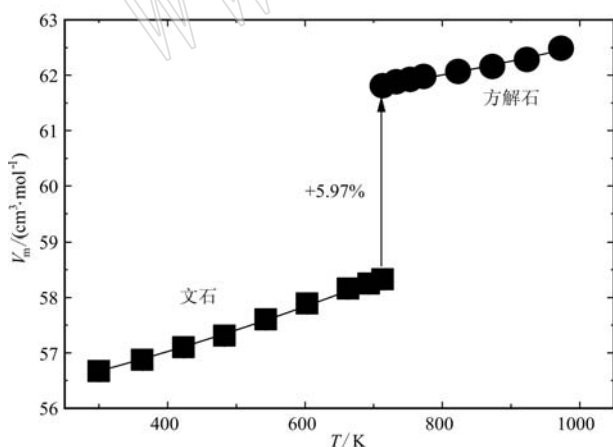


图 3 文石和方解石摩尔体积随温度的变化

Fig. 3 Variation of the molar volume for aragonite and calcite with temperature

2.2 文石和方解石的晶胞参数

利用 MDI Jade 6.5 软件精修得到不同温度下文石、方解石的晶胞参数以及括号中对应的标准误差的最后一位或两位数字, 晶胞参数与标准误差小数

点后位数保持一致。如 a) 4.959 4(9) 表示 $4.959 4 \pm 0.000 9$, b) 4.9729(25) 表示 $4.972 9 \pm 0.002 5$ (表 1)。常温常压下, 文石的晶胞参数与前人研究 (Negro and Ungaretti, 1971; Antao and Hassan, 2010; Ye *et al.*, 2012) 的结果很接近, 晶胞体积比 Antao 等 (2009) 的结果 [$227.070(1) \text{ \AA}^3$] 小 0.17%, 原因可能是后者使用的文石样品含有 1.4% 的 Sr。方解石在 773 K 的晶胞参数 [$a = 4.978 2(6) \text{ \AA}$, $c = 17.326(2) \text{ \AA}$, $V = 371.85(6) \text{ \AA}^3$] 与 Antao 等 (2010) 实验测得的方解石在 773 K 的晶胞参数 [$a = 4.977 5(1) \text{ \AA}$, $c = 17.310 5(5) \text{ \AA}$, $V = 371.42(2) \text{ \AA}^3$] 非常一致。

2.3 文石和方解石的热膨胀系数

根据热膨胀系数的定义, 晶胞参数与温度的关系可表示为:

$$Y(T) = Y_r \exp \left[\int_{T_r}^T \alpha(T) dT \right] \quad (1)$$

其中, T 是温度 (单位为 K), $Y(T)$ 表示温度 T 时对应的晶胞参数 (a 、 b 、 c) 或晶胞体积 V ; T_r 是参考温度; Y_r 是温度 T_r 时对应的晶胞参数; $\alpha(T)$ 是热膨胀系数。常压下, 热膨胀系数随温度变化通常

表1 不同温度下文石、方解石的晶胞参数和摩尔体积

Table 1 Unit-cell parameters and molar volume of aragonite and calcite at various temperatures

T/K		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
300	文石	4.959 4(9) ^{a)}	7.964(2)	5.739(1)	226.69(8)	56.67(2)
363	<i>Pmcn</i>	4.963 6(7)	7.973(1)	5.754(1)	227.71(5)	56.93(1)
423	$Z=4$	4.966 8(5)	7.980(1)	5.765(1)	228.50(5)	57.13(2)
483		4.968 1(2)	7.986(1)	5.778(1)	229.23(2)	57.32(1)
543		4.971 4(7)	8.000(2)	5.793(1)	230.41(7)	57.60(2)
603		4.974 9(5)	8.013(2)	5.809(1)	231.57(6)	57.89(2)
663		4.977 1(8)	8.025(1)	5.824(1)	232.63(7)	58.16(2)
693		4.977 8(6)	8.029(1)	5.830(1)	233.01(6)	58.25(1)
713	方解石	4.972 9(25) ^{b)}		17.289(16)	370.87(29)	61.81(5)
733	$R\bar{3}c$	4.978 7(7)		17.296(2)	371.27(7)	61.88(1)
753	$Z=6$	4.978 5(7)		17.310(3)	371.55(7)	61.93(1)
773		4.978 2(6)		17.326(2)	371.85(6)	61.98(1)
823		4.977 8(7)		17.354(3)	372.40(7)	62.07(1)
873		4.977 0(7)		17.385(3)	372.93(7)	62.16(1)
923		4.976 6(7)		17.422(3)	373.68(7)	62.28(1)
973		4.975 2(9)		17.488(4)	374.90(10)	62.48(2)

注: V_m 表示摩尔体积; 括号中的数字表示一个标准偏差的最后一位或两位数字。

采用如下形式的经验公式(Fei, 1995):

$$a(T) = a_0 + a_1 T \quad (2) \quad 3 \text{ 讨论}$$

a_0 和 a_1 是需要通过 V - T 数据拟合的常数。对于文石, T_r 取 300 K, 使用文石在 300~693 K 温度区间的晶胞参数拟合对应的热膨胀系数, 拟合结果见表 2, 相关拟合曲线见图 4a。对于方解石, 由于 713 K 时, 方解石和文石两相共存, 两相的衍射峰叠加, 无法得到高精度数据, 因此 T_r 取 733 K, 使用方解石在 733~973 K 温度区间的晶胞参数拟合对应的热膨胀系数, 由于同时拟合 a_0 和 a_1 , 产生了很大的拟合误差, 因此拟合时设定 $a_1 = 0$, 只拟合 a_0 值。拟合结果见表 3, 相关拟合曲线见图 4b。为了方便比较, 用公式 (1)、(2) 使用相同的拟合方法对前人研究结果重新拟合(表 2 和表 3)。对于文石, 分别选取了地质成因、合成和生物成因的样品进行对比。对于方解石, Markgraf 等(1985)的研究时间早、覆盖温度范围广(297~1 173 K), 被用于很多热力学数据库(Fei, 1995; Holland and Powell, 1998)。Antao 等(2009)使用同步辐射测量得到了方解石在 298~1 234 K 的高精度的晶胞参数, 比 Markgraf 等(1985)的测量精度更高, 测定的温度点更密集。并且两者研究的温度范围都覆盖了本研究的温度范围, 因此选取了这两个研究结果进行对比。只有 Wardecki 等(2008)对生物成因的文石和方解石的热膨胀系数进行了计算, 因此选取了他们的研究结果进行比较。

3.1 文石相变的影响因素

表 4 概括了本研究 and 前人报道的文石-方解石的相变温度。本研究发现粉末状地质成因文石在 693~733 K 相变为方解石, $T_c = 723$ K, 与 Lucas 等(1999)报道的粉末状合成文石的相变温度一致, 比生物成因的文石(Wardecki *et al.*, 2008; Ren *et al.*, 2009; Parker *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013)相变温度高 60~140 K, 比通过同步辐射高温实验测量得到的粉末状地质成因文石(Wardecki *et al.*, 2008; Antao and Hassan, 2010)和用拉曼光谱得到的单晶的地质成因文石相变温度(Wang *et al.*, 2019)分别低约 20 K 和 77 K, 可能是因为同步辐射光谱采集时间短, 导致相变温度滞后。常压下文石-方解石转化是一个热力学自发过程, 主要受动力学因素控制, 依赖于成因、化学成分、湿度、方解石晶核的存在、晶粒尺寸和应变等几个因素(参考文献见前面引言)。由表 4 可以看出文石的成因以及晶粒尺寸对相变温度影响最大, 地质成因文石单晶相变温度最高, 大约为 800 K, 地质成因文石粉末在 693~723 K 发生相变, 合成文石粉末与地质成因文石粉末的相变温度一致, 整块生物成因的文石在 633 K 开始相变, 但在 773 K 时仍有 20% 的文石相。粉末状生物成因的文石开始相变的温度是 553~643 K, 比非生物成因的文

表 2 文石的线性和体积热膨胀系数的拟合参数

Y		$\alpha(T)=a_0+a_1T$			R^2	温度范围/K	样品	参考文献
		$\alpha(300\text{ K})$	$a_0/10^{-5}\text{ K}^{-1}$	$a_1/10^{-8}\text{ K}^{-2}$				
V	$Y_r/\text{\AA}^{-2}$							
	227.01(3)	5.64(14)	3.80(9)	6.12(18)	0.999 9	298~750	高纯地质成因文石 ^{b)}	Antao and Hassan, 2010
	227.35(3)	4.98(90)	2.77(54)	7.36(119)	0.999 0	291~692	合成文石	Lucas <i>et al.</i> , 1999
	226.89(5)	6.22(46)	5.10(26)	3.74(66)	0.999 4	143~586	地质成因文石单晶 ^{c)}	Ye <i>et al.</i> , 2012
a	226.69(8)	5.74(130)	3.59(79)	7.17(170)	0.998 0	300~693	高纯地质成因文石 ^{d)}	本研究
	4.955 6(4)	0.88(4)	0.74(2)	0.44(5)	0.999 6	298~750	高纯地质成因文石 ^{b)}	Antao and Hassan, 2010
	4.961 9(6)	1.10(28)	1.42(17)	-1.09(37)	0.995 0	291~692	合成文石	Lucas <i>et al.</i> , 1999
	4.961 5(7)	0.94(18)	1.12(10)	-0.61(25)	0.995 2	143~586	地质成因文石单晶 ^{c)}	Ye <i>et al.</i> , 2012
	4.966 8(1)	-	0.47(2) ^{a)}	-	-	573~723	整块的生物成因文石	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
	4.966 8(1)	-	0.67(2) ^{a)}	-	-	573~723	粉末状生物成因文石	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
b	4.959 5(9)	1.07(26)	1.25(16)	-0.58(35)	0.995 3	300~693	高纯地质成因文石 ^{d)}	本研究
	7.977 9(6)	1.63(9)	1.00(6)	2.07(12)	0.999 5	298~750	高纯地质成因文石 ^{b)}	Antao and Hassan, 2010
	7.969 6(8)	1.58(32)	1.05(19)	1.75(42)	0.998 7	291~692	合成文石	Lucas <i>et al.</i> , 1999
	7.963 0(10)	1.71(30)	1.03(17)	2.26(44)	0.996 7	143~586	地质成因文石单晶 ^{c)}	Ye <i>et al.</i> , 2012
	7.974 4(1)	-	1.67(4) ^{a)}	-	-	573~723	整块的生物成因	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
	7.974 4(1)	-	2.14(6) ^{a)}	-	-	573~723	粉末状生物成因	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
c	7.958 7(23)	2.21(12)	2.21(12)	-	0.980 7	300~693	高纯地质成因文石 ^{d)}	本研究
	5.742 0(5)	3.13(8)	2.04(5)	3.64(11)	0.999 9	298~750	高纯地质成因文石 ^{b)}	Antao and Hassan, 2010
	5.749 1(8)	2.34(66)	0.38(40)	6.52(87)	0.998 4	291~692	合成文石	Lucas <i>et al.</i> , 1999
	5.742 8(8)	3.57(30)	2.94(17)	2.09(43)	0.999 2	143~586	地质成因文石单晶 ^{c)}	Ye <i>et al.</i> , 2012
	5.751 6(1)	-	3.15(10) ^{a)}	-	-	573~723	整块的生物成因文石	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
	5.751 6(1)	-	3.53(6) ^{a)}	-	-	573~723	粉末状生物成因	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
	5.739 3(11)	3.51(48)	2.71(29)	2.66(63)	0.999 1	300~693	高纯地质成因文石 ^{d)}	本研究

注：Y_r 是拟合得到的 T_r=300 K 时的晶胞参数；括号中的数字表示一个标准偏差的最后一位或两位数字；a) 数据为直接引用, 未做重新拟合；b) 化学组成接近理想的 CaCO₃；c) Ca_{0.997}Sr_{0.003}CO₃；d) Ca_{0.9992}Mn_{0.0003}Fe_{0.0003}Mg_{0.0002}CO₃。

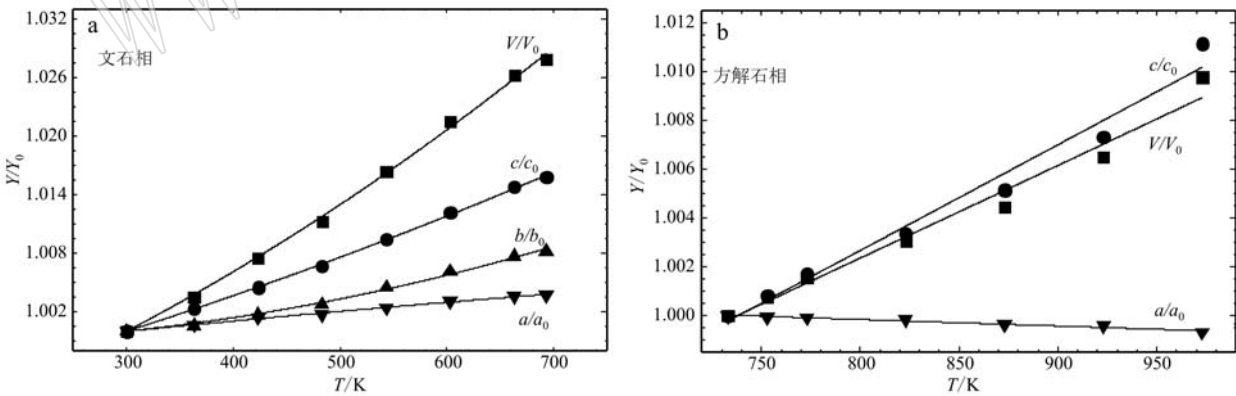


图 4 文石和方解石晶胞参数归一化值随温度在范围内变化的线性拟合
Fig. 4 Linear fit of normalized unit cell parameter of aragonite and calcite as a function of temperature

石的相变温度低 50~100 K。因为生物成因的文石与有机基质共生,文石的相变可能在有机基质热分解后立即发生。从文石到方解石相变,[CO₃²⁻]基团旋转了 30°,Ca²⁺的配位数由 9 变为 6,摩尔体积发生不连续的增大,有机基质的分解可以释放额外的空间,在相变过程中更容易进行结构重建,从而大大促

进这种转变,这有利于在较低温度下发生相变 (Zhang *et al.*, 2013)。

3.2 文石与方解石晶胞参数随温度的变化趋势

图 5 和图 6 分别是不同温度下文石和方解石的晶胞参数与前人研究结果的对比,因为前人没有给出生物成因的文石和方解石在不同温度下的晶胞参

表 3 方解石的线性和体积热膨胀系数的拟合参数

Table 3 Fitted parameters of linear and volume thermal expansion coefficients for calcite

Y	$Y_r/\text{\AA}^{-2}$	$\alpha(T) = a_0 + a_1 T$			R^2	温度范围/K	样品	参考文献
		$\alpha(733\text{ K})$	$a_0/10^{-5}\text{ K}^{-1}$	$a_1/10^{-8}\text{ K}^{-2}$				
V	370.76(9)	3.20(64)	-1.23(32)	6.04(43)	0.990 9	298~1 234	高纯度冰洲石	Antao and Hassan, 2010
	371.35(23)	2.86(20)	2.86(20)	—	0.965 8	297~1 173	地质成因 ^{b)}	Markgraf and Reeder, 1985
	371.21(12)	3.78(25)	3.78(25)	—	0.973 9	733~973	高纯地质成因 ^{c)}	本研究
a	4.978 2(1)	-0.30(8)	-0.72(4)	0.57(5)	0.982 8	298~1 234	高纯度冰洲石	Antao and Hassan, 2010
	4.980 7(4)	-0.28(3)	-0.28(3)	—	0.943 2	297~1 173	地质成因 ^{b)}	Markgraf and Reeder, 1985
	4.978 8(2)	-0.27(2)	-0.27(2)	—	0.958 0	733~973	高纯地质成因 ^{c)}	本研究
c	17.311(6)	3.87(12)	3.87(12)	—	0.964 9	298~1 234	高纯度冰洲石	Antao and Hassan, 2010
	17.287(9)	3.46(17)	3.46(17)	—	0.983 9	297~1 173	地质成因 ^{b)}	Markgraf and Reeder, 1985
	—	—	2.48(6) ^{a)}	—	—	573~773	整块生物成因	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
	—	—	3.43(7) ^{a)}	—	—	573~773	粉末状生物成因	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
	17.292(7)	4.31(29)	4.31(29)	—	0.973 8	733~973	高纯地质成因 ^{c)}	本研究

注: Y_r 是拟合得到的 $T_r = 733\text{ K}$ 时的晶胞参数; 括号中的数字表示一个标准偏差的最后一位或两位数字; a) 数据为直接引用, 未做重新拟合; b) $\text{Ca}_{0.998}\text{Mg}_{0.002}\text{CO}_3$; c) $\text{Ca}_{0.9992}\text{Mn}_{0.0003}\text{Fe}_{0.0003}\text{Mg}_{0.0002}\text{CO}_3$ 。

表 4 文石-方解石相变温度总结

Table 4 Summary of aragonite-calcite phase transition temperatures

样品	粒度	实验方法	加热速率/($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	相变温度/K	参考文献
合成文石	粉末	高温原位粉晶 XRD	0.42	723	Lucas <i>et al.</i> , 1999
合成文石 ^{a)}	粉末轻微研磨	高分辨率同步辐射粉末 XRD	10	658	Parker <i>et al.</i> , 2010
贻贝的珍珠层	粉末	热重-差热分析	10	633~653	Ren <i>et al.</i> , 2009
蚌壳的珠光层 ^{b)}	粉末 0.65 μm	高分辨率同步辐射粉末 XRD	10	648	Parker <i>et al.</i> , 2010
珍珠	粉末 <5 μm	高温原位粉晶 XRD	40	633~683	Zhang <i>et al.</i> , 2013
珊瑚骨骼	粉末	高分辨率同步辐射粉末衍射	2.5	553~703	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
珊瑚骨骼	整块 3 mm×2 mm×1 mm	高分辨率同步辐射粉末 XRD	5	633 ^{f)}	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
地质成因文石	粉末	同步辐射粉末 XRD	—	723~773	Wardecki <i>et al.</i> , 2008
地质成因文石 ^{c)}	粉末	同步辐射粉末 XRD	8	693~773, $T_c = 741$	Antao and Hassan, 2010
地质成因文石 ^{d)}	单晶 1 mm×1 mm×0.3 mm	高温原位拉曼光谱	20	800	Wang <i>et al.</i> , 2019
地质成因文石 ^{e)}	粉末 <0.8 μm	高温原位粉晶 XRD	10	693~733, $T_c = 723$	本研究

注: a) 含 20% 方解石; b) 含 10% 方解石; c) 化学组成接近理想的 CaCO_3 ; d) 化学组成为 $\text{Ca}_{0.996}\text{Sr}_{0.0029}\text{Mg}_{0.0003}\text{Ba}_{0.0003}\text{Fe}_{0.0002}\text{Pb}_{0.0002}\text{Mn}_{0.0001}\text{CO}_3$; e) 化学组成为 $\text{Ca}_{0.9992}\text{Mn}_{0.0003}\text{Fe}_{0.0003}\text{Mg}_{0.0002}\text{CO}_3$; f) 773 K 仍然存在约 20% 文石相。

数,所以图中列出的均为非生物成因文石和方解石。对于文石,本研究得到晶胞参数随温度变化趋势与前人的研究结果比较一致。对于方解石,不同研究结果得到的 a 随温度的变化趋势表现出较大的差异(图 5)。在本研究中, a 在 733~973 K 随温度升高而变短,表现为负热膨胀,在 713 K 时, a 较小,并有一定的标准误差,可能是因为该温度处于文石向方解石相变的温度区间(693~733 K)。本研究得到的 a 随温度的变化趋势与 Antao 等(2010)的研究结果比较一致,他们也以地质成因文石为起始样品进行了高温实验研究,文石到方解石的相变完成于 773 K, a 在相变完成前的温度区间(570~773 K)为非单调变化,在 671 K 时最小,在相变完成后的温度区间(773~975 K)为负热膨胀。本研究得到的方解

石的 c 和 V 随温度的变化趋势与大部分研究结果一致(图 6)。Wang 等(2018)和 Lin(2013)得到的 a 、 c 和 V 值在各个温度下都相对较低,可能是因为 Wang 等(2018)所用的样品含有 1.9% 的 Mg, Lin(2013)认为其结果与其它研究存在较大差异的原因可能与衍射仪的校准以及用于计算晶格参数的衍射线不同有关。

3.3 文石和方解石热膨胀性质的各向异性

文石的轴向热膨胀表现出明显的各向异性(表 2、图 4a),在常温常压下, $\alpha(a) : \alpha(b) : \alpha(c) = 1 : 1.07 : 3.28$, c 轴方向最容易发生热膨胀, b 轴的热膨胀性略大于 a 轴。与文石类似,方解石的轴向热膨胀也表现出明显的各向异性, c 具有大的正热膨胀, a 则表现为负热膨胀,沿 c 轴的轴向热膨胀系数

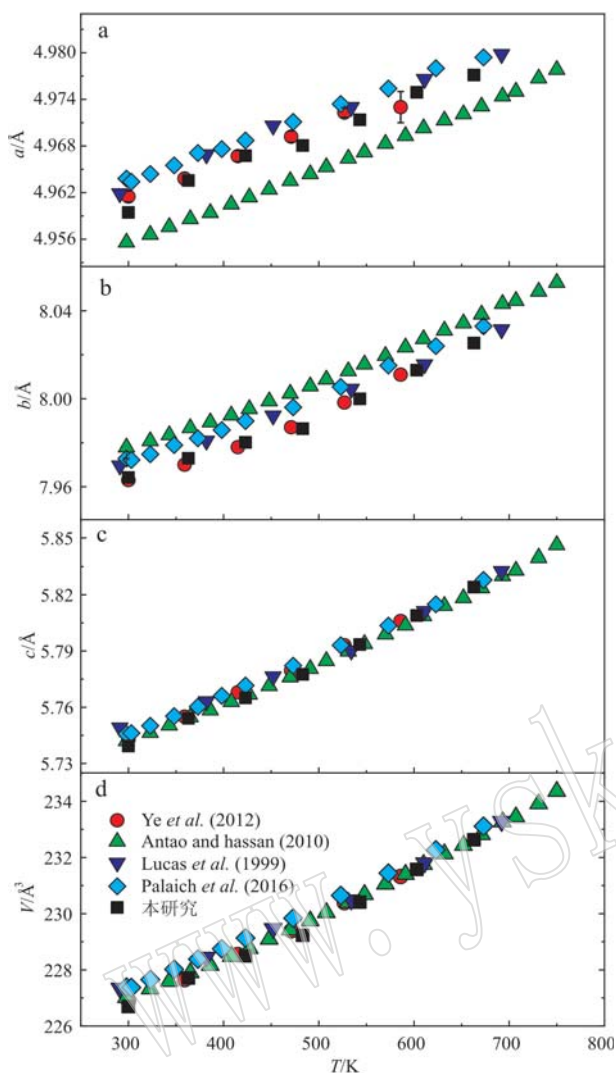


图5 不同研究中文石的晶胞参数随温度的变化

Fig. 5 Variation of unit-cell parameters with temperature for aragonite from different studies

的绝对值大于沿 a 轴的绝对值(表3、图4b)。文石和方解石沿 c 轴的热膨胀性都远大于垂直于 c 轴方向的热膨胀性,热膨胀性质的各向异性可以由它们的晶体结构来解释(图7):文石和方解石结构中都是取向不同的 $[\text{CO}_3]$ 层与 Ca^{2+} 层垂直于 c 轴交替排列,不同的是文石中 Ca^{2+} 的配位数是9,方解石中 Ca^{2+} 的配位数是6。所以垂直于 c 轴方向的膨胀主要取决于C—O键的键长增加,沿 c 轴的膨胀主要取决于Ca—O键的键长增加,Ca—O离子键比C—O共价键弱,因此平行于 c 轴方向比垂直于 c 轴方向更容易发生热膨胀。方解石沿 a 轴的负热膨胀可以通过 $[\text{CO}_3]$ 基团沿 c 轴的相对大的振动运动来解释,如果对氧原子的位置进行振动校正,可以发现方解石

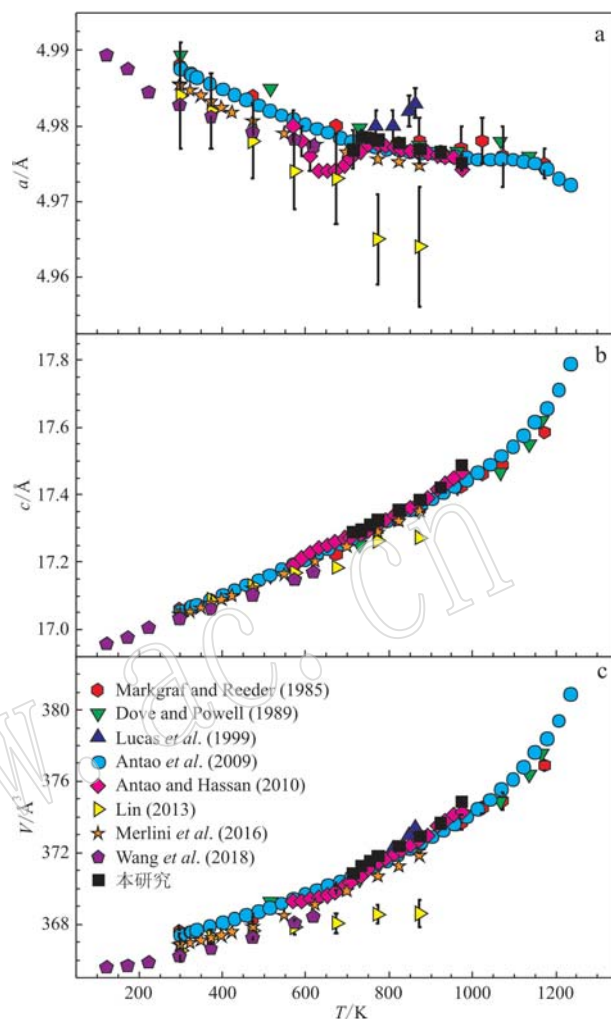


图6 不同研究中方解石的晶胞参数随温度的变化

Fig. 6 Variation of unit-cell parameters with temperature for calcite from different studies

中 $[\text{CaO}_6]$ 八面体的基底边 $\text{O}(1)\text{—O}(2)$ 表现为收缩,从而导致沿 a 轴产生负热膨胀(Markgraf and Reeder, 1985)。

3.4 文石和方解石热膨胀性质的影响因素

前面讨论了文石的成因对文石-方解石相变温度的影响,比较前人研究结果可以发现,样品的成因对文石和方解石的热膨胀系数也有影响(表2和表3)。需要指出的是,Wardecki等(2008)并未给出晶胞参数等具体数据,无法对他们的结果进行重新拟合,表2和表3内展示的是他们提供的文石和方解石热膨胀系数。总体来说,粉末状生物成因的文石和方解石的热膨胀系数与地质成因的基本没有差别;但是整块生物成因样品的热膨胀系数相对较小。观察到的差异可能归因于整块生物成因样

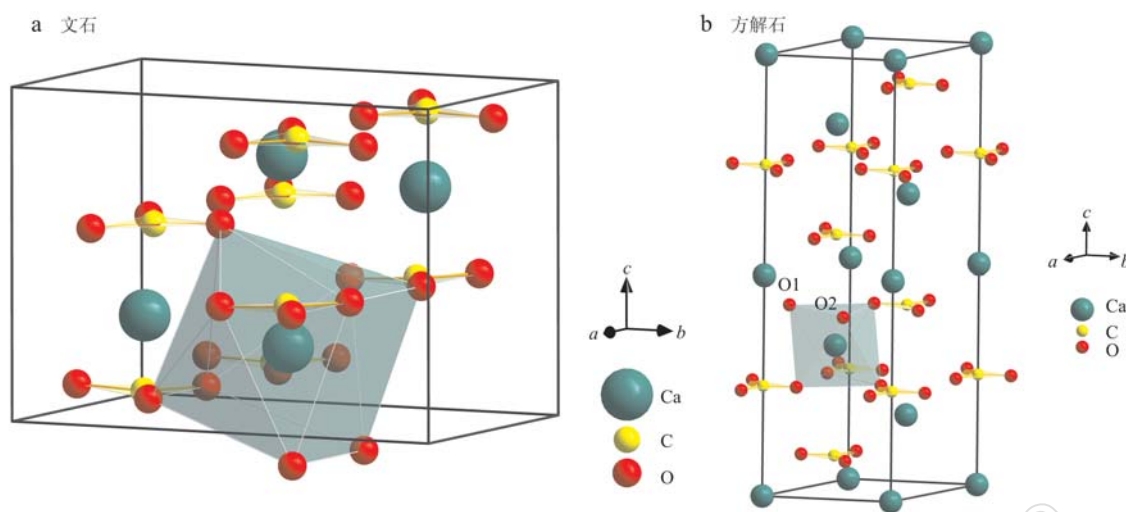


图7 文石和方解石的晶体结构

Fig. 7 Crystal structure of aragonite and calcite

品的晶格中捕获的有机夹杂物在加热时逃逸而对晶格所施加的压力,这种压力降低了平均晶格参数并降低了热的晶格膨胀(Wardecki *et al.*, 2008)。对于方解石沿 a 轴的热膨胀系数,与地质成因的文石相变成的方解石一致的是,生物成因样品也大体呈现负的热膨胀系数,但是由于 a 轴变化范围相对较小,数据点也比较少,因此不好对比热膨胀系数的大小。

4 结论与展望

通过对高纯地质成因文石从室温到 1 073 K 的高温粉末 X 射线衍射实验研究,结合前人对生物成因及合成文石的研究结果,主要得到如下结论:

(1) 文石在 693~733 K 相变为方解石,相变的临界温度 $T_c = 723$ K,摩尔体积增加 5.97%,并在 973 K 发生热分解;

(2) 文石在 300~663 K 的体积热膨胀系数随绝对温度 T (K) 的变化规律为: $\alpha(V) (10^{-5} \cdot K^{-1}) = 3.59(79) + 7.17(170) \times 10^{-3} \times T$; 方解石在 733~973 K 的体积和轴向热膨胀系数分别为: $\alpha(V) (10^{-5} \cdot K^{-1}) = 3.78(25)$, $\alpha(a) = -0.27(2)$, $\alpha(c) = 4.31(29)$ 。文石和方解石的热膨胀性质表现出高度的各向异性,这可以由它的晶体结构来解释,文石和方解石的 c 轴方向是容易膨胀的 Ca—O 离子键,而垂直于 c 轴方向除容易膨胀的 Ca—O 离子键外还存在难膨胀的 C—O 共价键;

(3) 文石-方解石的相变温度主要受文石的成

因以及晶粒尺寸的影响,合成和地质成因文石比生物成因的文石相变温度高 60~140 K,粉末状文石发生相变的温度比单晶和整块文石低 20~77 K;

(4) 文石和方解石的热膨胀系数也受样品成因以及晶粒尺寸的影响;粉末状的生物成因文石和方解石与非生物成因的文石和方解石的热膨胀系数接近,然而整块的生物成因的文石有更小的热膨胀系数。

(5) 近年来由于生物成因的碳酸盐(文石及方解石为主)在工业、医学、环境及行星科学等方面具有广泛应用,其结构及性质的研究已经成为研究热点,但是前人研究主要集中在对结构和相变的分析,对于热膨胀性质的研究较少。今后需要结合 X 射线衍射、电子探针、扫描电镜、拉曼光谱、红外光谱、热重分析、差热分析等不同方法对结构和性质的影响因素进行更加深入和系统的研究。

致谢 实验样品由陶仁彪博士提供,X 射线衍射分析由北京大学王河锦教授完成,聂淑芳在数据处理方面提供了很大的帮助,在此一并表示衷心感谢。

References

- Antao S M and Hassan I. 2010. Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder X-ray-diffraction data[J]. The Canadian Mineralogist, 48(5): 1 225~1 236.

- Antao S M, Hassan I, Mulder W H, *et al.* 2009. In situ study of the $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ orientational disorder in calcite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(3): 159~169.
- Berner R A. 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition[J]. *Nature*, 426(6 964): 323~326.
- Carlson W D. 1983. The polymorphs of CaCO_3 and the aragonite-calcite transformation[J]. *Reviews in Mineralogy*, 11: 191~225.
- Chessin H, Hamilton W C and Post B. 1965. Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite[J]. *Acta Crystallographica*, 18(4): 689~693.
- Dasgupta R and Hirschmann M M. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1~2): 1~13.
- Dove M T and Powell B M. 1989. Neutron diffraction study of the tricritical orientational order/disorder phase transition in calcite at 1 260 K [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16(5): 503~507.
- Dove M T, Swainson I P, Powell B M, *et al.* 2005. Neutron powder diffraction study of the orientational order-disorder phase transition in calcite, CaCO_3 [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(7): 493~503.
- Fei Y W. 1995. Thermal expansion [A]. Ahrens T J. *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants* [C]. Washington D C: American Geophysical Union, 2: 29~44.
- Hao Yulan. 2005. In Situ Raman Spectra of Freshwater Cultured Pearls and the Phase Transformation of its Inorganic Crystals [D]. Guangxi: Guangxi University (in Chinese with English abstract).
- Hayes J M and Waldbauer J R. 2006. The carbon cycle and associated redox processes through time[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1 470): 931~950.
- Hazen R M, Downs R T, Jones A P, *et al.* 2013. Carbon mineralogy and crystal chemistry[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 7~46.
- Holland T J B and Powell R. 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 16(3): 309~343.
- Hubbard C R and Snyder R L. 1988. RIR-measurement and use in quantitative XRD[J]. *Powder Diffraction*, 3(2): 74~77.
- Li Ting and Wang Hejin. 2014. Thermal stability and structural characteristics of Chinese stone in the inner shell of cuttlefish [A]. Chinese Society for Mineral and Rock Geochemistry. *Proceedings of 2014 National Mineral Science and Engineering Academic Conference* [C]. 124(in Chinese).
- Lin C C. 2013. Elasticity of calcite: Thermal evolution[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(2): 157~166.
- Liu M and Yund R A. 1993. Transformation kinetics of polycrystalline aragonite to calcite: New experimental data, modelling, and implications[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(4): 465~478.
- Lucas A, Mouallem-Bahout M, Carel C, *et al.* 1999. Thermal expansion of synthetic aragonite condensed review of elastic properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 146(1): 73~78.
- Ma Yufei, Qiao Li and Feng Qingling. 2013. Research Progress on Biomineralization Mechanism of Freshwater Pear [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 28(1): 109~116 (in Chinese with English abstract).
- Markgraf S A and Reeder R J. 1985. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite[J]. *American Mineralogist*, 70(5~6): 590~600.
- Marty B. 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 313~314: 56~66.
- Merlini M, Sapelli F, Fumagalli P, *et al.* 2016. High-temperature and high-pressure behavior of carbonates in the ternary diagram $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ [J]. *American Mineralogist*, 101(6): 1 423~1 430.
- Negro A D and Ungaretti L. 1971. Refinement of the crystal structure of aragonite[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 56(5~6): 768~772.
- Palaich S E M, Heffern R A, Hanfland M, *et al.* 2016. High-pressure compressibility and thermal expansion of aragonite [J]. *American Mineralogist*, 101(7): 1 651~1 658.
- Parker J E, Thompson S P, Lennie A R, *et al.* 2010. A study of the aragonite-calcite transformation using Raman spectroscopy, synchrotron powder diffraction and scanning electron microscopy [J]. *CrystEngComm*, 12(5): 1 590~1 599.
- Perić J, Vučak M, Krstulović R, *et al.* 1996. Phase transformation of calcium carbonate polymorphs[J]. *Thermochimica Acta*, 277: 175~186.
- Pokroy B, Fitch A N, Lee P L, *et al.* 2006. Anisotropic lattice distortions in the mollusk-made aragonite: A widespread phenomenon[J]. *Journal of Structural Biology*, 153(2): 145~150.
- Pokroy B, Quintana J, Caspi E, *et al.* 2004. Anisotropic lattice distortions in biogenic aragonite[J]. *Nature Material*, 3: 900~902.
- Ren F Z, Wan X D, Ma Z H, *et al.* 2009. Study on microstructure and thermodynamics of nacre in mussel shell[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1): 367~370.
- Sheng Xuefen, Chen Jun, Cai Yuanfeng, *et al.* 2011. Mineral facies transformation of snail shell in loess sediments[J]. *Chinese Science*

- Bulletin, 50(7): 698~702 (in Chinese).
- Sleep N H and Zahnle K. 2001. Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth[J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 106(E1): 1 373~1 399.
- Speer J A. 1983. Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates[J]. Reviews in Mineralogy, 11: 145~190.
- Tao R, Zhang L, Fei Y, *et al.* 2014. The effect of Fe on the stability of dolomite at high pressure: Experimental study and petrological observation in eclogite from southwestern Tianshan, China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 143: 253~267.
- Wang M L, Shi G H, Qin J Q, *et al.* 2018. Thermal behaviour of calcite-structure carbonates: A powder X-ray diffraction study between 83 and 618 K[J]. European Journal of Mineralogy, 30(5): 939~949.
- Wang X, Ye Y, Wu X, *et al.* 2019. High-temperature Raman and FTIR study of aragonite-group carbonates[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 46(1): 51~62.
- Wardecki D, Przeniosło R and Brunelli M. 2008. Internal pressure in annealed biogenic aragonite[J]. CrystEngComm, 10(10): 1 450.
- Wu Wenlong, Zhang Liping, Yang Zhijun, *et al.* 2011. Components and ultrastructure with its formation of pear[J]. Materials Reports, 25(21): 79~85 (in Chinese with English abstract).
- Ye Y, Smyth J R and Boni P. 2012. Crystal structure and thermal expansion of aragonite-group carbonates by single-crystal X-ray diffraction[J]. American Mineralogist, 97(4): 707~712.
- Zhang G Q, Guo Y L, Ao J, *et al.* 2013. Thermally induced phase transformation of pearl powder[J]. Materials Science and Engineering: C, 33(4): 2 046~2 049.

附中文参考文献

- 郝玉兰. 2005. 淡水养殖珍珠的原位拉曼光谱研究及无机相相变分析[D]. 广西大学.
- 李 婷, 王河锦. 2014. 墨鱼内壳中文石的热稳定性及其结构特征[A]. 中国矿物岩石地球化学学会. 2014 年全国矿物科学与工程学术会议论文集[C]. 124.
- 马玉菲, 乔 莉, 冯庆玲. 2013. 淡水珍珠的生物矿化机理研究进展[J]. 无机材料学报, 28(1): 109~116.
- 盛雪芬, 陈 骏, 蔡元峰, 等. 2005. 黄土沉积中蜗牛壳体矿物相转变现象[J]. 科学通报, 50(7): 698~702.
- 吴文龙, 张丽萍, 杨志军, 等. 2011. 珍珠的成分、微结构及成因研究[J]. 材料导报, 25(21): 79~85.