
地质地球所得出碳酸钙的高温高压相图

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/2685.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

地质地球所得出碳酸钙的高温高压相图。地球表面大量的碳以方解石或者白云石的形式沉积在地层中，这些碳酸盐随着板片俯冲进入地球内部，是深部碳循环的重要载体。通过研究来自地幔深部的超深金刚石包体，人们发现在超过700公里的地方仍有碳酸盐活动的证据。地幔条件下碳酸盐的稳定性如何？高温高压条件下碳酸盐如何发生脱碳反应？碳酸盐与超深金刚石之间有什么关系？这些都是长期备受关注而又富有争议的科学问题。

近年来，人们发现碳酸盐的高压相非常复杂。计算矿物学预测，碳酸钙与碳酸镁成分的高压(介稳)相有十余种之多，其中碳酸钙的晶型变化尤为丰富，在其文石相(aragonite)与后文石相(post-aragonite)之间有可能稳定存在单斜结构的新相，而在后文石相之后应当也有单斜结构的高压相稳定存在，最近的高温高压实验接连证实了这些新的高压相。依据这些新结果，人们推测碳酸钙在下地幔底部也许能够“抵御”分解、熔融与反应，从而长期稳定存在。而新的高温高压实验表明，碳酸钙甚至能在碳-铁氧化还原反应中“存活”下来，似乎也进一步表明碳酸钙在高压条件下将具有“强大生命力”。

针对碳酸钙的稳定性问题，中国科学院地质与地球物理研究所地球与行星物理重点实验室副研究员张志刚、研究员张毅刚及其合作者开展了系统研究。他们利用大规模第一性原理分子动力学和晶格动力学模拟，得到了碳酸钙八种可能的高压相及熔体随温压变化的自由能曲线，通过比较彼此自由能的相对大小，得到了碳酸钙新的高温高压相图(图1)。该相图不仅能很好地与已有实验结果相对应，而且解释了若干实验产生争议的原因，与此同时还预测了后文石相上边界的温度敏感性。

基于上述结果，他们进一步计算了 CaCO_3 与 MgSiO_3 的反应平衡(图2)。结果表明，由于 CaCO_3 晶型变化带来的压缩效应，常温下碳酸钙到100GPa左右确实会比碳酸镁稳定(这与前人研究预测一致)，但是高温下的熵效应又会破坏 CaCO_3 的稳定性。在大约1500K以上，整个地幔条件下 CaCO_3 都会倾向于与 MgSiO_3 反应而生成 MgCO_3 。

对于俯冲带中另一重要矿物成分 SiO_2 ， CaCO_3 的“定力”又会如何呢？对此，前人计算预测的结果是在200GPa以下二者不会发生反应，但张志刚参与的中国科学技术大学教授毛竹团队得到的最新实验研究结果(Li, et al., 2018)表明，至少在60GPa以下， CaCO_3 会在1500K左右就被脱碳而生成 CaSiO_3 。基于该实验结果，本文利用图2中的自由能关系以及前人有关 MgCO_3 与 SiO_2 的实验结果，将 CaCO_3 和 SiO_2 的反应边界外延至地幔底部压力条件(图3)。结果表明， CaCO_3 中的Ca强烈倾向于进入硅酸盐，即便在超冷俯冲带， CaCO_3 与 SiO_2 的脱碳反应仍然很有可能发生，而在下地幔底部，该反应甚至会生成单质碳和氧气。

将上述研究结果与前人有关碳酸盐熔体的结果相结合(图4)，研究团队对CaCO₃在地幔深处的“命运”有了更全面深入的认识：

(1)前人关于CaCO₃在下地幔条件下将重新稳定存在的推断是片面或局部的：高温和硅酸盐是其稳定性的强烈破坏者，只有在超冷俯冲带，由于某种偶然因素与硅酸盐隔绝，或者由于固体反应未真正平衡，才有可能存在CaCO₃成分。

(2)包括CaCO₃成分在内的碳酸盐与超深金刚石紧密相关：地幔过渡带以上的大多数俯冲带，这些碳酸盐成分容易发生熔融并穿过相对还原的地幔，通过氧化还原反应从而生成金刚石；而超冷俯冲带中有幸逃脱熔融的碳酸盐成分，在下地幔仍然容易与硅酸盐发生脱碳反应，在足够高的压力下也会生成金刚石。

研究成果发表于Journal of Geophysical Research: Solid Earth。

论文信息：Zhang Z, Mao Z, Liu X, et al. Stability and Reactions of CaCO₃ polymorphs in the Earth's Deep Mantle[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2018. DOI:10.1029/2018JB015654

论文链接

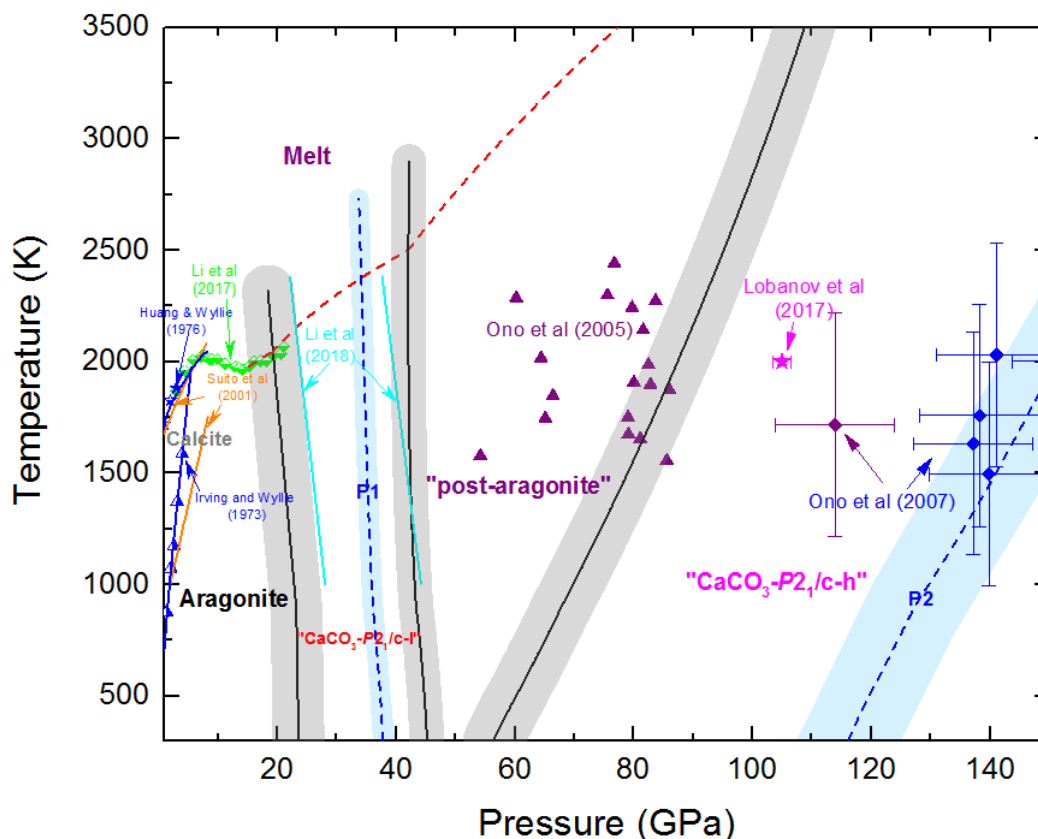


图1碳酸钙高温高压相图

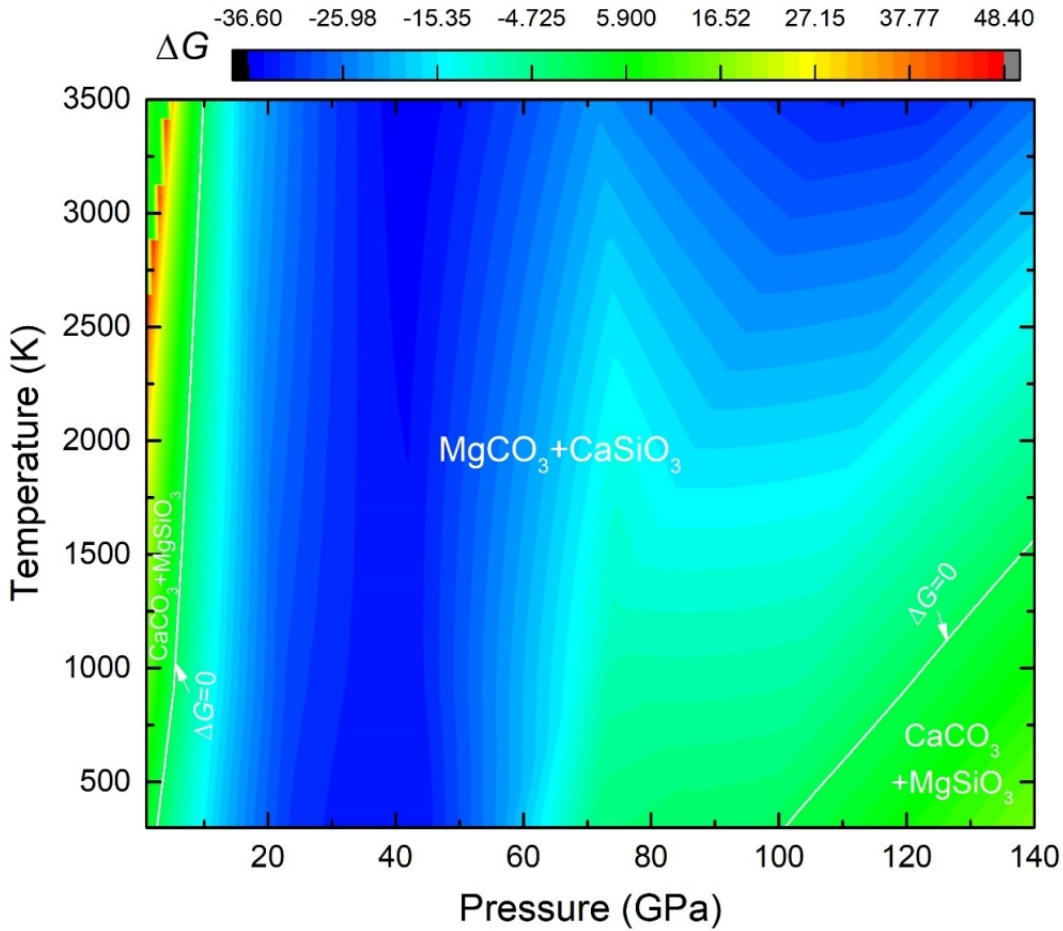


图2 $\text{CaCO}_3 + \text{MgSiO}_3 = \text{CaSiO}_3 + \text{MgCO}_3$ 反应的自由能变化 ($G > 0$ 表明反应物组合稳定, 反之则生成物组合稳定)

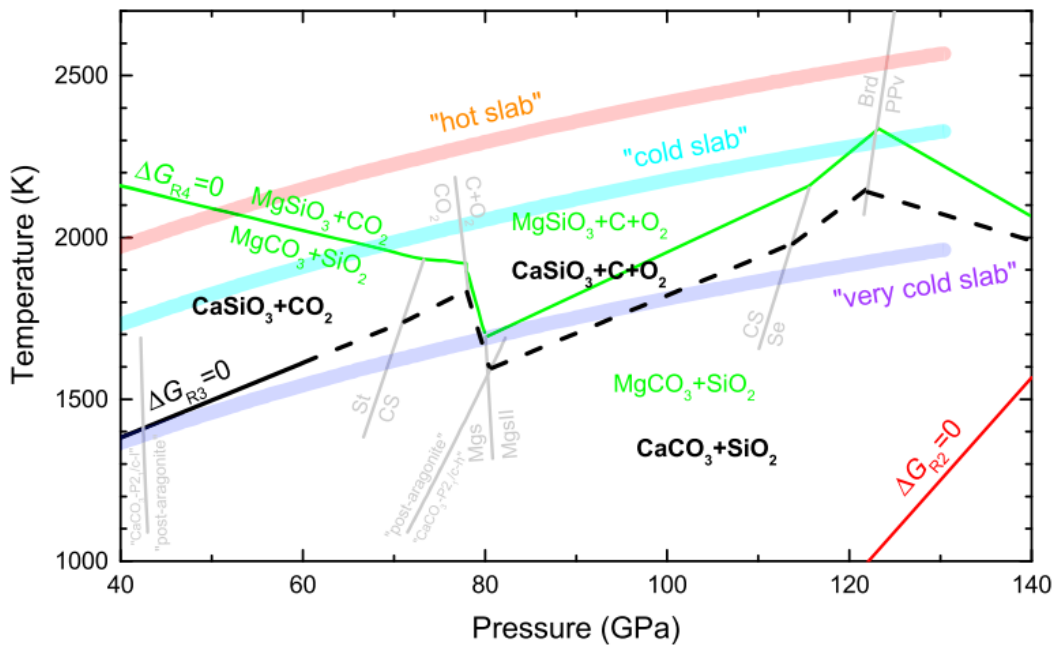


图3 CaCO_3 与 SiO_2 的反应边界。黑色粗实线为 Li et al. (2018) 的实验结果, 黑色粗虚线为依据计算结果

果的外延，三条彩色阴影线为典型俯冲带的地温曲线

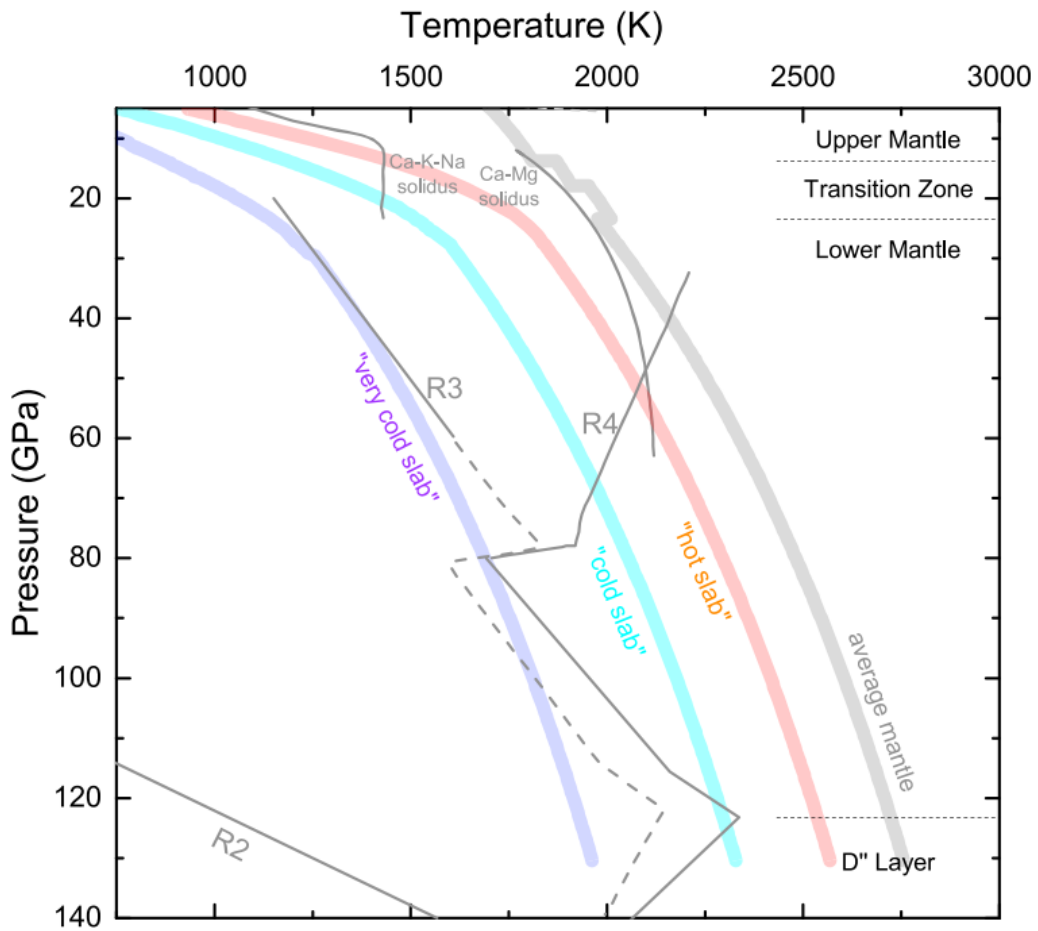


图4深部地幔条件下CaCO₃的命运。其中R2-R4为研究中涉及到的反应线，Ca-Mg solidus和Ca-K-Na solidus为含CaCO₃成分的固溶体的实验熔融曲线

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发