

碳酸钙矿物低温化学合成及其同质 多象转变矿物学机理研究^{*}

周根陶 郑永飞

(中国科学技术大学地球和空间科学系 合肥 230026)

摘要 通过缓慢分解 $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^--\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 溶液和以菱锶矿(或碳钡矿、白铅矿)为晶种的附晶生长法, 在 0—90 °C 温度范围内定向合成了碳酸钙同质多象变体。矿物合成实验结果表明, 随着温度升高, 有利于亚稳态文石和不稳定六方方解石的生成; 随着溶液中 Mg^{2+} 离子浓度增大和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_3$ 溶液浓度减小, 均有利于亚稳态文石的形成。以 XRD 和 SEM 技术为实验手段, 详细研究了碳酸钙同质多象转变过程。结果显示: 在流体参与的情况下, 文石 方解石和六方方解石 方解石的同质多象转变速率很快, 并且其转变的矿物学机理为溶解/再沉淀。

关键词 碳酸钙 矿物合成 同质多象转变 矿物学机理

1 引言

碳酸钙有三种同质多象变体, 即方解石、文石和六方方解石。碳酸钙稳定场压力-温度相图显示, 方解石在通常条件下是稳定相, 文石是高压稳定相(Boettcher and Wyllie, 1968; Johnaness and Puhan, 1971), 而六方方解石在热力学上是不稳定相(Turnbull, 1973)。

由于碳酸钙矿物是浅海沉积物和地球表生环境下最常见的矿物之一, 对碳酸钙矿物在水溶液中的溶解和沉淀等化学行为的研究, 为了解海洋 CO_2 体系、海相及洞穴碳酸钙的成因和形成条件等提供了有用的信息(Berner and Wilde, 1972; Morse and Berner, 1972; Berner and Morse, 1974; Morse, 1974a, 1974b; Morse, 1978; Morse et al., 1980; Plummer and Busenberg, 1982; Mucci, 1983; Walter and Morse, 1984; Dromgoole and Walter, 1990; Zhong and Mucci, 1993)。因此, 对碳酸钙同质多象变体的合成和转变已进行了一系列的研究。现已普遍认识到, 溶液中 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 浓度比、 PO_4^{3-} 离子的存在、流体中 SO_4^{2-} 离子浓度、盐度和温度等都对碳酸钙矿物的形成和演化产生很大的影响(例如: Bischoff and Fyfe, 1968; Bischoff, 1968; Kinsman and Holland, 1969; Katz and Starinsky, 1972; Berner, 1975; Berner and Morse, 1974;

* 国家自然科学基金(编号49903001和49453003)和中国科学院专项基金资助项目。

周根陶, 男, 1964年10月生, 副教授, 主要从事纳米材料和稳定同位素地球化学方面的研究工作。

1999-04-07收稿, 1999-07-08改回。

Sjoberg, 1978; 陈友明等, 1979; Walter and Hanor, 1979; Mucci and Morse, 1983; Mucci, 1986; Walter, 1986; Yoshioka, 1987; Burton and Walter, 1987; Mucci, 1987; Burton and Walter, 1988; Mucci et al., 1989; Zhong and Mucci, 1989; Deleuze and Brantley, 1997)。尽管在这些研究中对碳酸钙的制备已进行过多次的描述, 但对合成产物仍没有很好地确定。特别是对于文石型碳酸钙, 由于本身是亚稳变体, 在水溶液中很快经过同质多象转变成稳定的方解石相(Wary and Daniels, 1957; Fyfe and Bischoff, 1965; Bischoff, 1968), 因此合成纯的碳酸钙变体的工作一直受到人们的重视。

Wary and Daniels(1957)曾给出利用可溶性碳酸盐和钙盐为起始原料直接沉淀出纯文石的详细实验条件。但直到 Katz and Starinsky(1972)通过利用少量锶和钙的混合溶液代替钙溶液对 Wary and Daniels(1957)的方法进行修改之后, 该法才被其他研究者所利用(Mucci, 1983; Burton and Walter, 1987; Mucci et al., 1989; Zhong and Mucci, 1989)。Holland et al. (1963)和Kinsman and Holland(1969)在3—100℃温度范围内采用锶和可溶性钙盐溶液共沉淀合成文石。Kitano et al. (1962)、Tarutani et al. (1969)和陈友明等(1979)通过缓慢分解碳酸氢钙和镁离子的混合溶液沉淀出文石。Zhong and Mucci (1989)采用 Katz and Starinsky (1972)修改的 Wary and Daniels (1957)的方法首先在70℃下合成出文石, 然后以大量合成的文石为晶种在25℃的人造海水中生长出文石。

随着稳定同位素地球化学的发展, 利用海相或洞穴碳酸钙的碳、氧同位素组成研究古气候变化是当前低温地球化学和环境地球化学研究的重要领域(Patterson et al., 1993; 谭明和刘东生, 1996), 这一工作的基础是建立碳酸钙矿物与水之间氧同位素分馏的温度关系方程—古温度方程(Urey, 1947)。大量的研究表明, 水溶液中低温矿物合成方法是获得矿物与水之间氧同位素平衡分馏的最有效手段之一。然而, 对碳酸钙-水体系, McCrea (1950)通过从 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液中除去 CO_2 气体的方法, 合成了纯文石或文石和方解石的混合物, 而 Tarutani et al. (1969)、O'Neil et al. (1969) 和 Kim and O'Neil(1997) 采用类似的方法合成的是方解石。为什么矿物相存在如此的差异, 是否与文石向方解石的同质多象转变有关? 鉴于上述问题, 本文工作采用两种不同的实验方法在低温下定向合成了纯的文石和方解石变体。我们首次建立了一种在常压条件下采用菱锶矿(碳钡矿或白铅矿)为晶种的附晶生长方法合成文石的新方法, 并在此基础上首次通过详细的X射线粉末衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)技术研究了碳酸钙同质多象转变过程, 获得其同质多象转变的矿物学机理。这对了解低温环境下碳酸钙矿物的来源及成因方式, 特别是方解石的来源有着重要的地质学意义。

2 实验过程

2.1 缓慢分解法

准确称取1.25g固体 CaCO_3 试剂(AR)加到500mL蒸馏水中, 放置于一定温度的恒温水浴中, 同时通过磁搅拌方法使溶液均一化, 使其温度与水浴温度一致; 再向该溶液中通入钢瓶 CO_2 气体三天, 使碳酸钙固体溶解生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液。减压过滤除去未溶解的碳酸钙固体沉淀, 获得 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液, 转移至一定体积的圆底烧瓶中备用; 再准

准确称取一定量的 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ 试剂(AR), 溶解于上述 $Ca(HCO_3)_2$ 溶液中, 待其完全溶解, 并观测无沉淀生成后, 将盛有 $Ca(HCO_3)_2$ 和 $MgCl_2$ 溶液的圆底烧瓶放置于一定温度的恒温水浴中, 使其缓慢分解生成碳酸钙矿物沉淀。

2.2 附晶生长法

2.2.1 晶种制备

称取一定量的 Na_2CO_3 试剂(AR), 配制成一定浓度的 Na_2CO_3 溶液; 再称取化学计量的 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 试剂(AR), 也配制成一定浓度的溶液, 在不断磁搅拌下将其缓慢的滴加到 Na_2CO_3 溶液中, 生成 $SrCO_3$ 沉淀。过滤并用蒸馏水洗涤数次, 获得 $SrCO_3$ 沉淀物, 于 110℃ 下烘干 24h, 储存备用。

2.2.2 矿物合成

准确称取 15~20mg 自制 $SrCO_3$ 固体作为晶种, 加到 0.1M 的 200ml Na_2CO_3 溶液中。为了提高种晶的效率, 该溶液通过超声波分散 20 到 30min, 使 $SrCO_3$ 固体进一步分散到 Na_2CO_3 溶液中, 然后将此溶液放置于一定温度的水浴中, 并不断的磁搅拌使其达到恒温。再将 50ml 浓度为 0.5M 的 $CaCl_2$ 溶液滴加到上述碳酸钠溶液中。为了使该溶液的温度与 Na_2CO_3 溶液温度相同, 我们采用了自制的外加恒温套的滴定管。沉淀经减压过滤, 并用蒸馏水洗涤数次, 于 110℃ 的烘箱内烘干 12h 以上。

2.3 矿物的表征

采用日本 Rigaku DM ax 型 X-射线粉末衍射仪对合成的碳酸钙矿物相组成和结构进行表征($Cu K\alpha \lambda = 0.15418nm$); 通过日本 Hitachi S-650 扫描电子显微镜对合成碳酸钙矿物的形貌进行观察。

3 结果与讨论

3.1 缓慢分解法

图1和图2分别是在 0 和 25℃ 下不同 Mg^{2+} 浓度存在时合成的碳酸钙矿物 X-射线衍射(XRD)图。从图中可见, 随着 Mg^{2+} 浓度的增大, $CaCO_3$ 矿物相组成出现由纯方解石→文石→纯文石的变化, 说明 Mg^{2+} 的存在一方面有利于亚稳态文石的形成, 另一方面也阻碍了亚稳态文石向稳定方解石的同质多象转变过程, 此结果与文献报道一致(Kitano, 1962; Simkiss, 1964; Fyfe and Bischoff, 1965; Bischoff, 1968; Yashioka, 1987; Deleuze and Brantley, 1997)。从图1和图2还可以看出, 随着矿物合成反应温度的升高, 有利于文石相的生成, 在 Mg^{2+} 浓度相同或者 Mg^{2+} 浓度相对较低的条件下, 25℃ 下能得到文石, 而 0℃ 下仅能获得方解石或文石和方解石两相共存。同样条件下, 50℃ 和 70℃ 合成的矿物均为纯文石相碳酸钙。0℃ 的一系列实验结果还表明, 随着 Mg^{2+} 浓度继续增大, 矿物中方解石相较文石相含量增加, 并且已有少量六方方解石相出现(见图1c)。而该条件下生成于反应器壁上的矿物均为文石相。0℃ 下合成 $CaCO_3$ 矿物的相组成与实验条件的依赖关系仍有待于进一步认识。此外, 改变 $Ca(HCO_3)_2$ 溶液浓度的一系列实验

表明, 随着溶液中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的降低, 有利于文石形成。

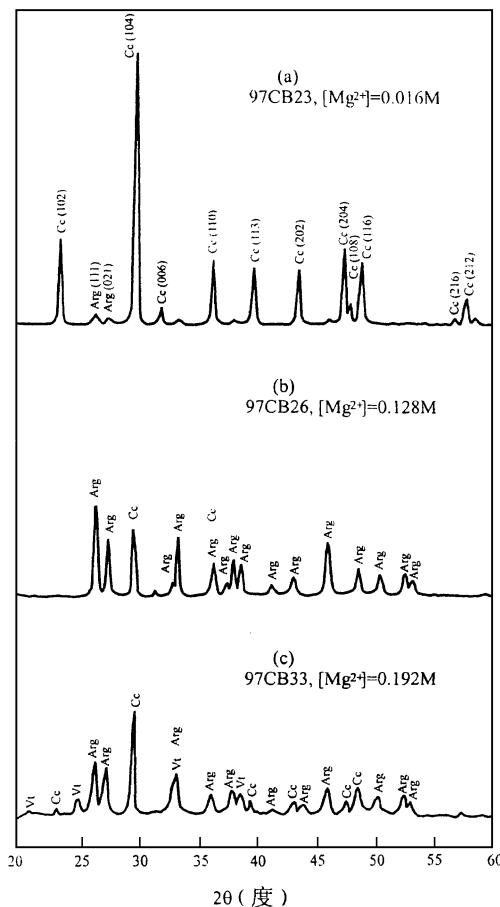


图1 0 和不同 Mg^{2+} 浓度条件下合成的碳酸钙矿物的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of CaCO_3 mineral synthesized at 0 with different Mg^{2+} concentrations

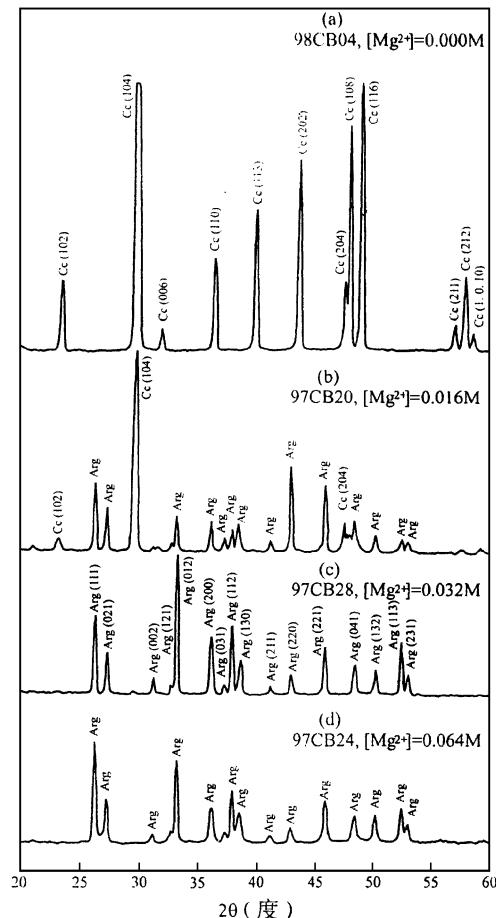


图2 25 和不同 Mg^{2+} 浓度条件下合成的碳酸钙矿物的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of CaCO_3 mineral synthesized at 25 with different Mg^{2+} concentrations

对不同条件下合成的碳酸钙矿物的形貌进行了详细地扫描电镜(SEM)观察, 图版是其典型的SEM照片。从图中可以看出, 0 和25 下合成的矿物, 往往以集合体的形式存在, 但这些集合体均由矿物单晶聚集而成。对于纯方解石矿物(图版 a), 其单晶形状为菱面体形, 纯文石相矿物(图版 b), 其单晶为棒状。这些单晶的形貌与自然界存在的天然方解石和文石的形貌一致。在50 和70 下合成的文石与0 和25 下合成的文石相比, 尽管其单晶形貌相似, 但50 和70 下合成的文石, 其单晶呈现良好的分散性, 没有聚集成集合体状, 且在相同实验时间内, 文石单晶明显较0 和25 下的单晶大。这可能是由于在50 和70 时, 由于相对反应温度较高, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分解反应速率相对较快所致。对合成实验的观察也可以发现, 一般0–25 下合成矿物的产率较50–70 时低

得多。在0℃时反应溶液至少放置四周以上或更长时间才有矿物析出, 25℃下一般一周以上才有矿物析出, 而50℃和70℃下仅放置一夜就有矿物析出。这些进一步说明50℃和70℃ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分解速率较快。

3. 2 附晶生长法

图3显示了50℃合成样品的XRD谱图。样品95CB48(图3a)是在没有加 SrCO_3 种晶时制备的, XRD谱图显示由方解石和文石两相组成。但仔细考察文石的衍射峰可以看到, 在高角度区文石相的衍射峰出现明显的宽化。XRD衍射峰的宽化可能由两种因素导致, 一是晶粒的超细化, 另一是晶粒的结构畸变(周贵恩, 1989)。而对此条件下合成的文石, 晶粒超细化引起衍射峰宽化的可能性几乎不存在, 说明文石衍射峰宽化可能是由于文石相存在更大的结构畸变。这就暗示增大合成沉淀的结构畸变性可能更易于生成文石, 而实现这种目的最直接的方法就是在矿物合成过程中增大矿物生成的速率。为此我们曾试图通过增大 CO_3^{2-} 和/或 Ca^{2+} 的浓度, 或加 Sr^{2+} 离子到 Ca^{2+} 离子溶液中来制备文石。大量的实验结果表明, 这些尝试是徒劳的。于是在上述其它实验条件不变的情况下, 以碳酸锶作为晶种合成样品95CB47(图3b), XRD分析表明几乎为纯文石相。同样条件下的其它一些实验结果表明, 碳酸钡和碳酸铅也具有与碳酸锶种晶相似的作用。这可能是由于碳酸锶、碳酸钡和碳酸铅属于相同的晶系, 而且它们的晶格参数均比文石稍大, 因此碳酸钙微晶沉淀优先在碳酸锶、碳酸钡或碳酸铅晶种上生长成文石。Wary and Daneils(1957)推测, 较大的离子 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 或 Pb^{2+} 与碳酸钙共沉淀可能有利于较大结构文石的形成。我们的实验证明了他们的推测。文石及其晶种的晶格参数的比较列于表1中。以50mg合成文石作为晶种时, 合成样品95CB89, XRD分析结果显示为文石与方解石两相共存(图3c)。

表1 文石及其晶种的晶格参数^{*}

Table 1 Lattice parameters of aragonite and seed crystals

矿物	化学式	晶体结构	结晶学参数 (nm)		
			a_0	b_0	c_0
文石	CaCO_3	正交晶系	0.4959	0.7968	0.5741
菱锶矿	SrCO_3		0.5017	0.8414	0.6029
碳钡矿	BaCO_3		0.5314	0.8904	0.6430
白铅矿	PbCO_3		0.5195	0.8436	0.6152

* 表中晶格参数分别摘自JCDPS衍射卡5-0453、5-0418、5-0387和5-0417。

碳酸钙沉淀的相组成强烈地受实验温度的影响。在相同条件下, 温度越高, 文石越容易生成。在70℃和90℃, 沉淀的相组成几乎与50℃下合成的样品相似(XRD谱图), 但两种温度下以50mg合成文石作晶种时, 合成的矿物均为纯文石相碳酸钙。结合50℃的实验结果, 不难得出, 在相同的反应物浓度下, 随着温度的升高, 有利于文石的形成, 这与 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 体系的缓慢分解法所得结果一致。

50℃、70℃和90℃合成的文石的SEM显微照片示于图版中。三种温度下合成的文石均为棒状, 与其天然文石形貌一致。文石棒长约为2—6μm, 进一步说明文石高角度区的

衍射峰宽化是由于文石的结构畸变引起的, 而不是由于晶粒超细化引起的, 与 XRD 结果相印证。对未加晶种合成的 CaCO₃ 矿物进行 SEM 观察发现, 在 50 °C 时, 除了棒状文石外, 还可见到菱面体形方解石; 而 70 °C 和 90 °C 时, 几乎都是棒状文石, 其结果也与 XRD 分析一致。

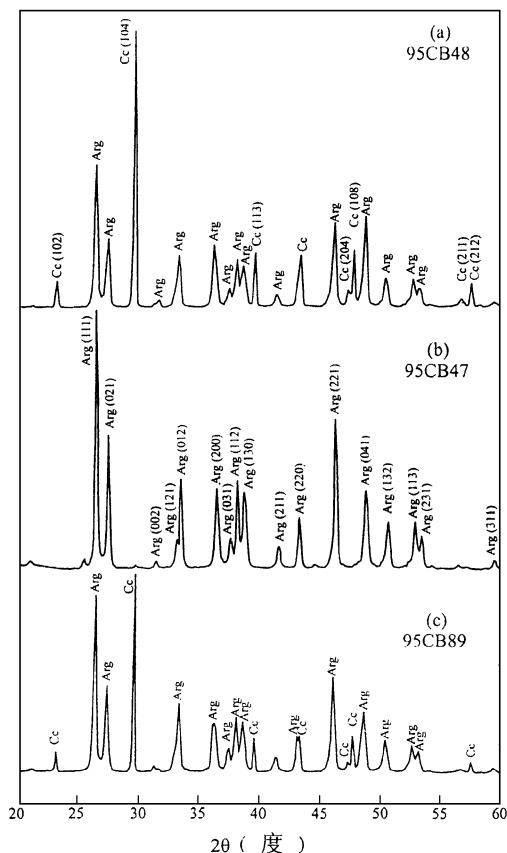


图3 50 °C 下附晶生长法合成文石的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of aragonite synthesized by overgrowth technique

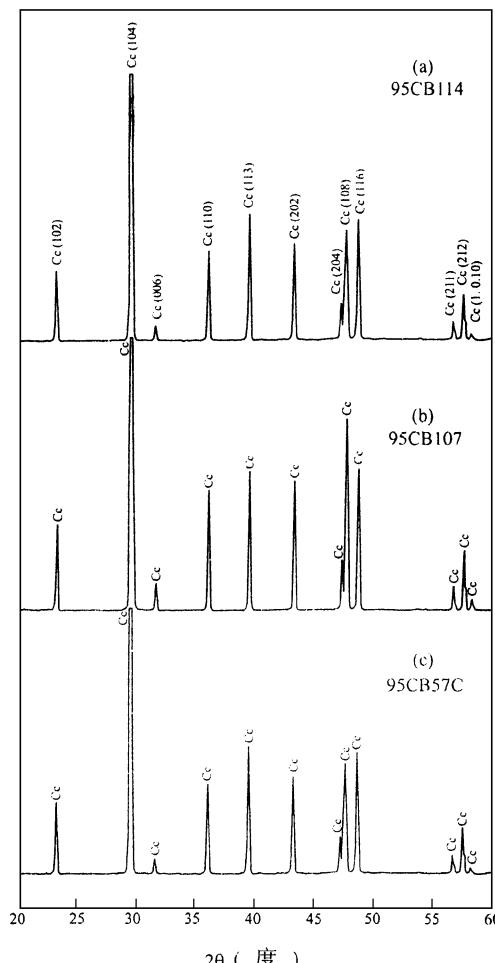


图4 不同条件下合成的次生方解石的 XRD 谱图

(a) 50 °C, 水溶液中; (b) 70 °C, 水溶液中; (c) 450 °C 干态热处理 12h。

Fig. 4 XRD patterns of secondary calcite synthesized under the different experiment conditions

图4a 和 b 是将在 50 °C 和 70 °C 下合成的文石在溶液中陈化 24h 后获得的样品 XRD 谱图。结果显示所有矿物均为方解石相。这表明文石在溶液中很不稳定, 可以自发地转变成稳定的方解石相。这与 Wary and Daneils(1957) 以及 Bischoff(1968) 观察的结果一致。低温干态时, 文石可以长期稳定存在, 但在加热到 400 °C 以上, 文石可以经过同质多象转变成稳定方解石(Tarutani et al., 1969)。图4c 是将文石在 450 °C 热处理 12h 后获得的样品

XRD 谱图, 结果表明文石经过高温热处理也转变成了稳定的方解石。文石在溶液中和干态下经过同质多象转变后生成的次生方解石的 SEM 照片也示于图版 中。照片显示, 在有流体参与的情况下, 次生方解石为菱面体形, 与其母体棒状文石的形貌截然不同, 而干态高温同质多象转变成的次生方解石, 其形状仍为棒状, 即次生方解石呈文石假象。以上结果说明在文石向方解石的同质多象转变过程中, 在有流体参与下, 文石向方解石的同质多象转变是通过一种溶解再沉淀的方式进行的; 而在干态高温下, 文石向方解石的同质多象转变只是晶格内部原子或原子团位置发生变化, 但保持了原来母体矿物的形貌特征。此外, 文石在水溶液中不同陈化时间(24h 和 240h) 的实验还表明, 随着陈化时间的延长, 次生方解石晶体的大小和晶体形貌特征没有可观察到的变化, 说明文石向方解石同质多象转变过程完成以后, 溶解再沉淀作用也相应停止。

0 和 25 下一系列实验结果表明, 即使反应物浓度和其它实验条件相同, 但与 50 – 90 温度范围内的实验结果相比, 矿物相明显不同。图5是 0 下合成碳酸钙矿物的典型 XRD 谱图。0 和不加晶种时, 合成碳酸钙矿物的表观相组成为主相方解石, 并含有少量六方方解石(图 5a)。将该条件下合成的矿物在水溶液中继续陈化至 10min 再减压过滤, 所得样品的 XRD 分析结果显示, 矿物的表观相组成为纯方解石(图 5b)。加入晶种(碳酸锶或文石或方解石)时, 合成的碳酸钙均为稳定的方解石相(图 5c)。尽管这里所加入的晶种结构完全不同, 但最终产物均为碳酸钙的稳定相方解石, 说明这里所加入的晶种未起到“种子”作用, 它们仅仅在矿物生成过程中起到了晶核的作用。25 和不加入晶种时, 合成的矿物表观相组成也是方解石和六方方解石两相共存, 但与 0 相比, 六方方解石含量明显增加。同时, 将该条件下合成的矿物在水溶液中即使陈化达 40min, 最终矿物仍然是方解石和六方方解石两相共存, 但六方方解石含量降低, 说明已有一部分六方方解石经同质多象转变成稳定的方解石。以上结果表明, 在 0–25 温度范围内, 随着温度的升高, 六方方解石的稳定性增大, 由不稳定的六方方解石向稳定的方解石的同质多象转变的速率降低。

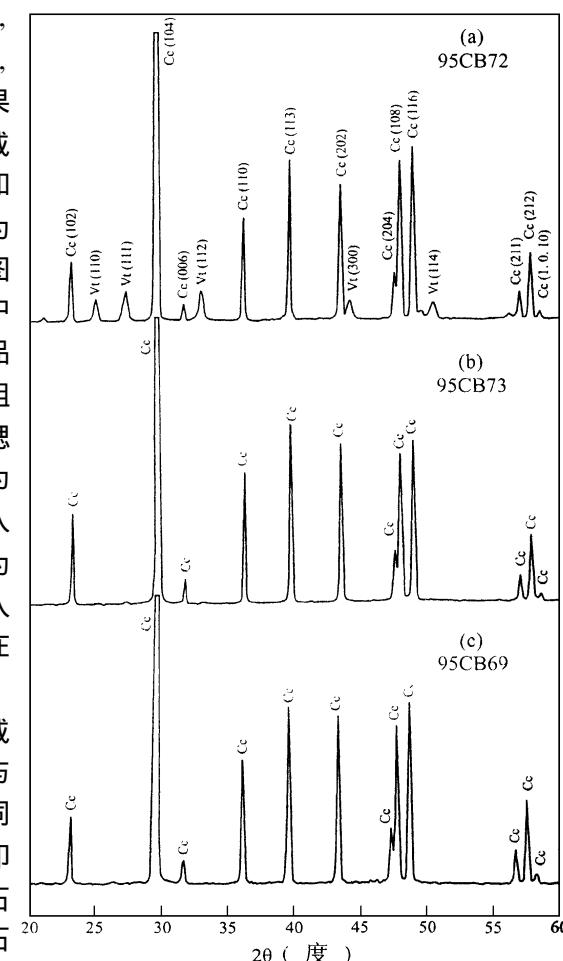


图5 0 下合成碳酸钙的典型 XRD 谱图
(a) 陈化5分钟 (b) 陈化10分钟 (c) 加入“种晶”

Fig. 5 XRD patterns of CaCO_3 minerals synthesized at 0

图版 是0 和25 合成 CaCO_3 矿物的典型 SEM 照片。从图中可见, 在相同实验条件下, 随着矿物在水溶液中陈化时间的延长, 矿物的表观相组成由六方方解石和方解石的混合相过渡为纯方解石相, 其中六方方解石为球形, 方解石为菱面体形, 也与天然碳酸钙同质多象变体的形貌一致。但从图版 b 可以清楚地看到, 方解石单晶的小菱面体仍聚集而成球, 说明在矿物生成的初始阶段是不稳定六方方解石, 但六方方解石在此条件下不稳定, 很快经同质多象转变生成稳定的方解石。由于这种转变速率很快, 次生方解石单晶仍聚集而成球, 其矿物聚集体仍继承了母体矿物的形状。每一个小单晶方解石为菱面体形, 说明六方方解石经同质多象转变生成方解石的过程是溶解再结晶的过程。图版 c 是 25 下未加任何晶种陈化40min 合成的六方方解石和方解石两相共存的矿物, 其中球形为六方方解石, 菱面体形为方解石。图版 d 是25 加入‘晶种’合成的方解石, 其形状为菱面体形, 与天然方解石的形状一致。

4 结 论

(1) 在低温0 ~ 70 范围内, 采用 Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^- - Cl^- - H_2O 体系中的缓慢分解方法系统地合成了碳酸钙的两种常见变体方解石和文石。随着 Mg^{2+} 浓度的增大和温度升高, 均有利于文石的形成。但在0 时, 当 Mg^{2+} 浓度增大到一定程度以后, 矿物中方解石相的组成较文石相大, 并且已有少量六方方解石的生成。该温度范围内, 合成的文石为棒状, 方解石为菱面体形。但在0 和25 时, 文石棒状单晶以集合体的形式聚集在一起, 而在50 和70 时, 文石棒状单晶呈分散状, 说明随着温度升高, 矿物生成的速率加快。

(2) 采用附晶生长法在50 ~ 90 范围内定向合成文石和方解石。未加晶种时, 合成的碳酸钙为文石和方解石两相共存。加入晶种时, 合成的碳酸钙为纯文石相, 且合成文石在溶液中陈化一定时间, 获得纯方解石相碳酸钙。该温度范围内, 升高温度, 有利于文石的形成。合成的文石也为棒状, 方解石为菱面体形。0 ~ 25 的一系列实验得出, 未加入晶种时, 合成的矿物为六方方解石和方解石两相共存, 但六方方解石在此条件下极不稳定, 于溶液中稍稍陈化即转变成稳定的方解石相, 且随着温度升高, 其转变速率降低。加入‘晶种’(菱锶矿或方解石或文石)时, 合成的矿物均为纯方解石, 说明这里的晶种可能未起到‘种子’的作用, 只是提供了碳酸钙沉淀的晶核。合成的六方方解石为球形, 方解石为菱面体形。

(3) 在有流体参与的情况下, 低温下由文石向方解石和六方方解石向方解石的同质多象转变速率较快, 且均以溶解/再沉淀的机理进行。这一研究结果对了解碳酸钙矿物的来源及成因方式, 特别是方解石的来源提供了新的思路和实验室证据。

参 考 文 献

- 陈友明, 王秀兰, 沙庆安, 等. 1979. 室温常压下 Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^- - H_2O 体系的试验研究. 地质科学, (1): 22—36.
 周贵恩编著. 1989. 聚合物 X 射线衍射. 合肥: 中国科学技术大学出版社. 177—192.
 谭明, 刘东生. 1996. 洞穴碳酸钙沉积的古气候记录研究. 地球科学进展, 11: 388—395.
 Berner R A. 1975. The role of Magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 39: 489—504.

- Berner R A and Morse J W. 1974. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater: IV. Theory of calcite dissolution. *Amer. Jour. Sci.*, **274**: 108—134.
- Berner R A and Wilde Pat. 1972. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater: I. Saturation state parameters for kinetic calculation. *Amer. Jour. Sci.*, **272**: 826—839.
- Bischoff J L. 1968. Catalysis, inhibition and the calcite-aragonite problem: I. The aragonite-calcite transformation. *Amer. Jour. Sci.*, **266**: 65—79.
- Bischoff J L and Fyfe C. 1968. Catalysis, inhibition and the calcite-aragonite problem: II. The vaterite-aragonite transformation. *Amer. Jour. Sci.*, **266**: 80—90.
- Boettcher A L and Wyllie P J. 1968. The calcite-aragonite transition measured in the system $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Jour. Geol.*, **76**: 314—330.
- Burton E A and Walter L M. 1987. Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: temperature or carbonate ion control? *Geology*, **15**: 111—114.
- Burton E A and Walter L M. 1988. Experimental investigation of Mg/Ca and sulfate as controls on temporal variations in mineralogy of marine carbonate. *Geol. Soc. Am. Abstr. Prog.*, **20**: A219.
- Deleuze M and Brantley S. 1997. Inhibition of calcite crystal growth by Mg^{2+} at 100 and 100 bars: Influence of growth regime. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 1475—1485.
- Dromgoole E L and Walter L M. 1990. Iron and manganese incorporation into calcite: Effects of growth kinetics, temperature, and solution chemistry. *Chem. Geol.*, **81**: 311—336.
- Fyfe W S and Bischoff J L. 1965. The calcite—aragonite problem. *Soc. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Public.*, **13**: 3—13.
- Holland H D, Borcsik M, Munoz J, et al. 1963. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90 and 100 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**: 975—977.
- Johnannes W and Puhan D. 1971. The calcite—aragonite transition, reinvestigated. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **31**: 28—38.
- Katz A and Starinsky A. 1972. Strontium behavior in the aragonite—calcite transformation: An experimental study at 40—98 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**: 481—496.
- Kim S T and O'Neil J R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 3461—3475.
- Kinsman J J and Holland H D. 1969. The co-precipitation of cations with CaCO_3 ?IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 and 96 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**: 1—17.
- Kitano Y. 1962. The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**: 1973—1980.
- Kitano Y, Park K and Hood D W. 1962. Pure aragonite synthesis. *J. Geophys. Res.*, **67**: 4873—4875.
- McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, **18**: 849—857.
- Morse J W. 1974a. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater: III. A new method for the study of calcium carbonate reaction kinetics. *Amer. Jour. Sci.*, **274**: 97—107.
- Morse J W. 1974b. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater: V. Effects of natural inhibitors and the position of the chemical lysocline. *Amer. Jour. Sci.*, **274**: 683—647.
- Morse J W. 1978. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater: VI. The near-equilibrium dissolution kinetics of calcium carbonate-rich deep sea sediments. *Amer. Jour. Sci.*, **278**: 344—353.
- Morse J W and Berner R A. 1972. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater: II. A kinetics origin for the lysocline. *Amer. Jour. Sci.*, **227**: 840—851.
- Morse J W, Mucci A and Millero F J. 1980. The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35% salinity at 25 and atmospheric pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 85—94.

- Mucci A. 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *Amer. Jour. Sci.*, **283**: 780—799.
- Mucci A. 1986. Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 2255—2265.
- Mucci A. 1987. Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 1977—1984.
- Mucci A and Morse J W. 1983. The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influence of growth rate and solution composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 217—233.
- Mucci A, Canuel R and Zhong S J. 1989. The solubility of calcite and aragonite in sulfate-free seawater and the seeded growth kinetics and composition of the precipitates at 25°. *Chemical Geology*, **74**: 309—320.
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayade T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Jour. Chem. Phys.*, **51**: 5547—5558.
- Patterson W P, Smith G R and Lohmann K C. 1993. Continental paleothermometry and seasonality using the isotopic composition of aragonite otoliths of freshwater fish. In: Swart P K, Lohmann C K, McKenzie J and Savin S. eds. *Climate Change in Continental Isotopic Records*. *Geophysical Monograph Series*, **78**: 191—202.
- Plummer L N and Busenberg E. 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$ - CO_2 - H_2O . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 1011—1040.
- Simkiss K. 1964. Variation in the crystallization form of calcium carbonate from artificial seawater. *Nature*, **201**: 492—493.
- Sjoberg E L. 1978. Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. *Stockholm Contrib. Geol.*, **32**: 1—96.
- Tarutani T, Clayton R N and Mayade T K. 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**: 987—996.
- Turnbull A G. 1973. A thermochemical study of vaterite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**: 1593—1601.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc. (London)*, 562—581.
- Walter L M. 1986. Relative efficiency of carbonate dissolution and precipitation during diagenesis: a progress report on the role of solution chemistry. In: Gautier D L. ed. *Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis*. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ., **38**: 1—11.
- Walter L M and Hanor J S. 1979. Orthophosphate: effect on the relative stability of aragonite and magnesian calcite during early diagenesis. *Jour. Sediment. Petrol.*, **49**: 937—944.
- Walter L M and Morse J W. 1984. Magnesian calcite stabilities: A reevaluation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1059—1069.
- Wary J L and Daniels F. 1957. Precipitation of calcite and aragonite. *Jour. Am. Chem. Soc.*, **79**: 2031—2034.
- Yoshioka S. 1987. Transformation of aragonite to calcite in aqueous solutions. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, **35**: 147—166.
- Zhong S J and Mucci A. 1989. Calcite and aragonite precipitation from seawater solution of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions. *Chemical Geology*, **78**: 283—299.
- Zhong S J and Mucci A. 1993. Calcite precipitation in seawater using a constant addition technique: A new overall reaction kinetic expression. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 1409—1417.

图版说明

图版 . 缓慢分解法合成碳酸钙矿物的典型 SEM 照片。

上. 0 , 方解石; 中. 25 , 文石; 下. 50 , 文石; 右图是左图的放大。

图版 不同实验条件下合成的碳酸钙变体典型的 SEM 照片。

左为文石, 右为次生方解石, 上. 50 ; 中. 70 , 下左. 90 (文石); 下右. 450 (次生方解石)。

图版 . 0 和25 合成碳酸钙矿物的典型 SEM 照片。

左上. 0 六方方解石+ 方解石; 右上. 0 方解石; 左下. 25 六方方解石+ 方解石; 右下. 25 方解石。

CHEMICAL SYNTHESIS OF CaCO_3 MINERALS AND MINERALOGICAL MECHANISM OF POLYMORPHIC TRANSFORMATION AT LOW TEMPERATURES

Zhou Gentao Zheng Yongfei

(Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract

Polymorphs of calcium carbonate were orientedly synthesized in a temperature range 0—90 by techniques of the slow decomposition of Ca^{2+} — Mg^{2+} — HCO_3^- — Cl^- — H_2O solution and the overgrowth with SrCO_3 , BaCO_3 or PbCO_3 as seed crystals. The results suggest that an increase in experimental temperature is favorable to the formation of metastable aragonite and unstable vaterite, and that an increase in Mg^{2+} concentration or a decrease in $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution concentration favors the formation of aragonite. The processes and mineralogical mechanisms of polymorphic transformation from aragonite to calcite and from vaterite to calcite were investigated by means of XRD and SEM techniques. The results indicate that the rates of polymorphic transformation from aragonite to calcite and from vaterite to calcite are very fast, and that their mineralogical mechanisms of polymorphic transformation are dissolution-reprecipitation.

Key Words Calcium carbonate, Mineral synthesis, Polymorphic transformation, Mineralogical mechanism