

镁对方解石相变压力和拉曼光谱影响的实验研究

付宛璐¹, 袁学银^{2*}

1. 天津商业大学管理学院宝石及材料工艺学系, 天津 300134
2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037

摘要 为研究镁对方解石在高压条件下的相变行为和拉曼振动光谱的影响, 探索碳酸盐在地球深部的存在形式和物理化学性质, 结合金刚石压腔和激光拉曼光谱, 对具有不同镁含量的方解石开展高压实验研究。实验选取天然无色透明冰洲石、淡黄色半透明方解石脉和白色大理石作为研究对象, 利用 ICP-AES 测定冰洲石和方解石脉的成分为 CaCO_3 ; 大理石中 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 摩尔比为 0.03, 其成分可简化为 $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})\text{CO}_3$ 。每种方解石样品挑选两粒大小约为 $50\sim 100\times 50\times 20\ \mu\text{m}$ 的颗粒放入金刚石压腔, 并在不同压力下下进行相变过程观察和激光拉曼光谱测量。实验结果显示, 常压下冰洲石和方解石脉样品的 T_1 , T_2 , ν_4 和 ν_1 拉曼振动频率分别为 156.82, 283.55, 713.86 和 1 088.19 cm^{-1} , 大理石样品的拉曼振动频率为 158.15, 284.76, 715.07 和 1 089.20 cm^{-1} , 表明方解石中含有 3 mol% 的 MgCO_3 时会造成方解石的拉曼振动频率整体升高 1 cm^{-1} 以上。但是该变化幅度在不同压力下没有显著差别, 表明镁对方解石的拉曼振动频率随压力的变化速率 $(\partial\nu/\partial p)$ 没有明显影响。冰洲石和方解石脉样品在 1.5 GPa 压力附近转变为方解石-II, 并在 2.0 GPa 进一步变为方解石-III 或 III b; 相比之下含有 3 mol% 的 MgCO_3 的大理石则是在 2.4 和 3.7 GPa 时才转变为方解石-II 和方解石-III。假设镁对方解石相变压力的影响是线性的, 即方解石向方解石-II 和方解石-III/III b 的相变压力随 MgCO_3 含量的增加以 0.30 和 0.57 $\text{GPa}\cdot\text{mol}\%^{-1}$ 的速率升高, 当 MgCO_3 含量达到 50 mol% 时, 方解石向方解石-II 和方解石-III/III b 的相变压力将分别为 16.5 和 30.5 GPa, 这与白云石向白云石-II 和白云石-III 的相变压力吻合。结合前人关于方解石中 MnCO_3 含量对矿物相变压力和拉曼光谱影响的研究结果, 发现当方解石中部分 Ca^{2+} 被具有不同半径和质量的离子(如 Mg^{2+} , Mn^{2+} 等)替代以后, 阳离子与 CO_3^{2-} 之间以及 CO_3^{2-} 内部 C—O 化学键长度和强度都会发生改变, 从而引起矿物结构稳定性以及拉曼振动频率的明显变化; 并且两种阳离子之间半径差别越大, 该影响效果越明显。因此, 在研究高温高压条件下方解石的相变行为和拉曼光谱时, 矿物中 Mg 和 Mn 等杂质元素对矿物结构稳定性和拉曼振动频率的影响是必须考虑的关键因素之一。

关键词 方解石; 相变; 拉曼光谱; 镁含量

中图分类号: P574 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2053-06

引言

方解石(Calcite)是碳酸钙(CaCO_3)在地表条件下最稳定的存在形式, 广泛产出于沉积、热液和岩浆等地质环境中^[1]。自从 Bridgman^[2]发现常温下方解石在 1.4 和 1.7 GPa 发生高压相变以来, 研究者对方解石的相变行为进行了广泛研究, 先后确认了方解石-II, III, III b, VI, 文石和后文石等高压结构, 以及方解石-IV 和方解石-V 等高温结构^[3-12], 为研

究方解石等碳酸盐矿物在地球深部过程中的物理化学行为提供了重要依据。

然而关于碳酸钙不同结构之间的相变条件目前还存在较大争议, 例如许多研究发现方解石与方解石-II 的相变压力在 1.5 GPa 附近^[1-2], 但在一些研究中方解石直到 1.7 GPa 才向方解石-II 转变^[6, 12]。在有关方解石拉曼光谱的研究中, 常温常压下方解石 C—O 对称伸缩振动(ν_1)一般位于 1 084~1 088 cm^{-1} 之间^[13-15], 但低至 1 082 cm^{-1} 和高达 1 092 cm^{-1} 的数据也有报道^[1, 16]。尽管不同研究采用的压力标定方法和

收稿日期: 2018-05-22, 修订日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702039)资助

作者简介: 付宛璐, 1989 年生, 天津商业大学管理学院宝石及材料工艺学系讲师 e-mail: wlfu@tjcu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: xueyinyuan@live.com

拉曼仪器的校准状态存在差异,但方解石中其他元素的含量,尤其是 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 等对 Ca^{2+} 的替代,是否也是影响方解石的相变压力和拉曼振动频率的重要因素,目前还有待验证。因此,本研究结合金刚石压腔和激光拉曼光谱技术,选取不同镁含量的天然方解石开展高压实验研究,探索矿物中镁的含量对方解石相变压力和拉曼振动光谱的影响。

1 实验部分

实验采用 Bassett 型金刚石压腔,金刚石砧面直径 $800\ \mu\text{m}$,垫片为 $0.3\ \text{mm}$ 厚的铍片,中央加工有直径约 $400\ \mu\text{m}$ 的小孔作为样品室。选取无色透明冰洲石(A)、淡黄色半透明方解石脉(B)和白色大理石(C,图1)作为研究对象。实验前首先在中国地质科学院“自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室”对样品进行 ICP-AES 成分分析,结果显示冰洲石的化学成分为纯 $CaCO_3$,方解石脉中检测到微量的 Mg 和 $Fe(<0.1\%)$,而大理石中 $Mg/(Mg+Ca)$ 摩尔比值为 0.03 ,其余元素的含量同样在 0.1% 以下,其成分可简化为 $(Mg_{0.03}Ca_{0.97})CO_3$ 。每个样品挑选两粒大小 $50\sim 100\times 50\times 20\ \mu\text{m}$ 的颗粒(编号分别为 A1, A2, B1, B2, C1 和 C2)放入样品室中,加入体积比为 $4:1$ 的甲醇和乙醇混合流体作为传压介质,并在常温下封闭(图1)。通过加压螺丝对样品逐步施加压力,观察方解石的相变过程并进行激光拉曼光谱测量。样品压力通过计算冰洲石 C—O 对称伸缩振动(ν_1)相对于常压条件下的频率偏移幅度($4.4\ \text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$)来确定^[17],而当样品压力高于 $2\ \text{GPa}$ 以后,则通过该样品 C—O 对称伸缩振动高频峰的频率变化($2.65\ \text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1}$)来标定^[11]。

样品的拉曼光谱测试在北京大学地球与空间科学学院完成,所用仪器为 HORIBA LabRAM HR Evolution 激光拉曼

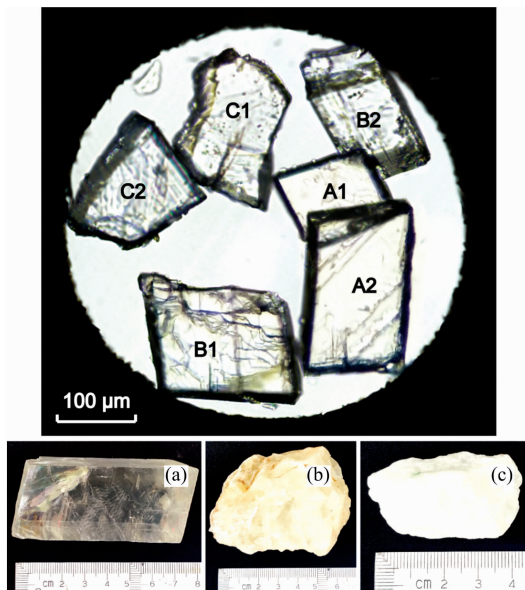


图 1 金刚石压腔中的方解石样品及对应矿物手标本照片

Fig. 1 Photographs of the calcite specimen and samples in the HDAC sample chamber

光谱仪,配备 Olympus SLMPlan N20 倍长焦物镜和刻线密度 $1\ 800\ \text{gr}\cdot\text{mm}^{-1}$ 、散射半径 $800\ \text{mm}$ 的光栅,仪器光谱分辨率 $0.3\ \text{cm}^{-1}$ 。实验中采用波长 $532\ \text{nm}$ 、功率 $50\ \text{mW}$ 的固体激光光源,拉曼光谱扫描范围为 $100\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$,扫描时间为 $10\ \text{s}$ 、扫描次数为 1 次。拉曼光谱的数据处理通过 PeakFit 软件完成,对于对称和不对称的拉曼峰分别通过 Gauss+Lorentz 和 PearsonIV 拟合,以确定拉曼峰的位置、强度和半高宽等参数^[18]。

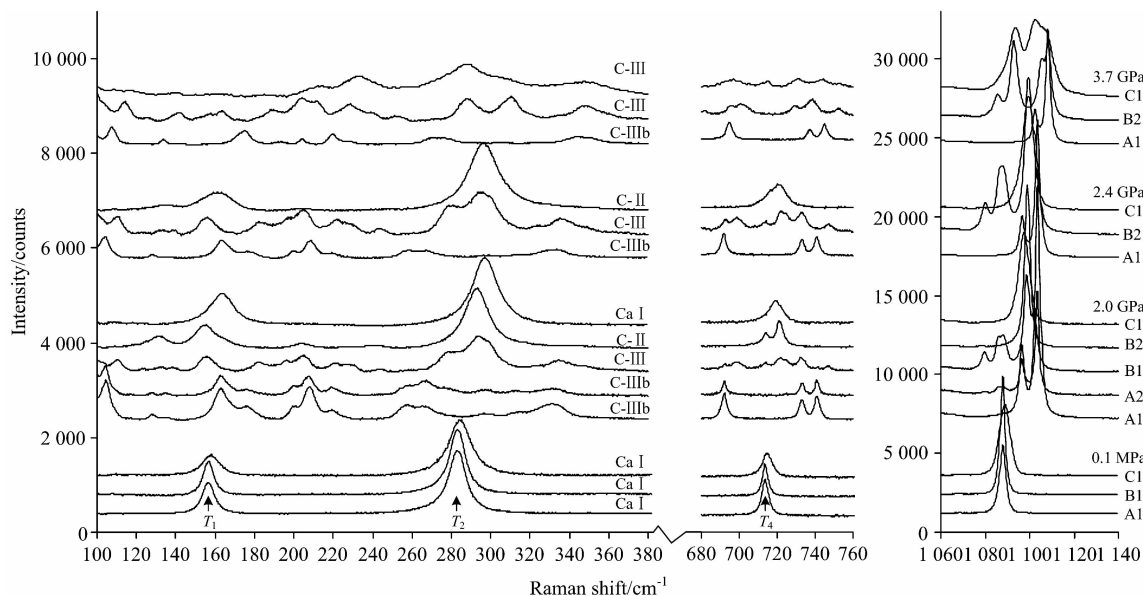


图 2 不同压力下三组方解石样品的拉曼光谱特征

Fig. 2 Raman spectra of the three calcite samples under different pressures

2 结果与讨论

在 $100\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内,可观察到方解石的拉曼振动包括两个晶格振动 T_1 和 T_2 、一个 C—O 面内弯曲振动 ν_4 和一个 C—O 对称伸缩振动 ν_1 [15]。根据本实验结果,常压条件下冰洲石和方解石脉的拉曼振动频率非常接近,4 种模式对应的拉曼峰分别在 $156.82(4)$, $283.55(5)$, $713.86(4)$ 和 $1\,088.19(6)\text{ cm}^{-1}$ 。相比之下大理石的拉曼峰分别在 $158.15(4)$, $284.76(3)$, $715.07(4)$ 和 $1\,089.20(6)\text{ cm}^{-1}$, 与其他样品分别相差了 1.33 , 1.21 , 1.21 和 1.01 cm^{-1} (图 2)。由于本研究中所采用的拉曼仪器设置和测试条件都完全相同,可以确定上述拉曼振动频率的差异完全是由方解石中 Mg^{2+} 部分替代 Ca^{2+} 之后所引起的。

随着实验压力的升高,所有方解石样品的拉曼振动都向高波数方向移动。在 0.1 MPa (常压)到 1.42 GPa 压力范围内, A, B 和 C 三组样品的拉曼振动频率的升高幅度并没有明显差异(图 3), T_1 , T_2 , ν_4 和 ν_1 分别升高了 $3.90(6)$, $9.39(17)$, $3.40(5)$ 和 $6.35(14)\text{ cm}^{-1}$, $\partial\nu/\partial p$ 升高速率也与已有实验结果 [17] 吻合。当压力超过 1.5 GPa 之后,样品 A 与 B 的拉曼光谱中 T_1 与 ν_1 发生分裂,表明矿物已相变为方解石-II 结构,而样品 C 中方解石结构一直保持到 2.0 GPa 以上。

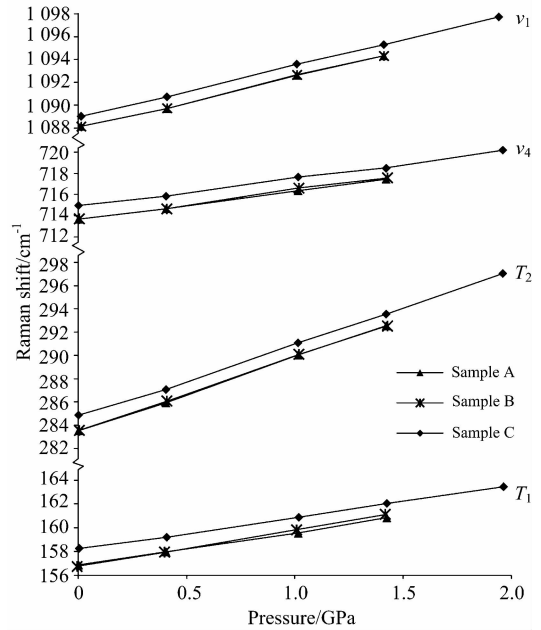


图 3 高压条件下不同方解石的拉曼振动频率,样品 A 和 B 在 1.5 GPa 以后变为方解石-II

Fig. 3 Raman vibrational frequencies of different calcite samples under high pressures, phase transition from calcite to calcite-II was observed in Sample A and B at pressures above 1.5 GPa

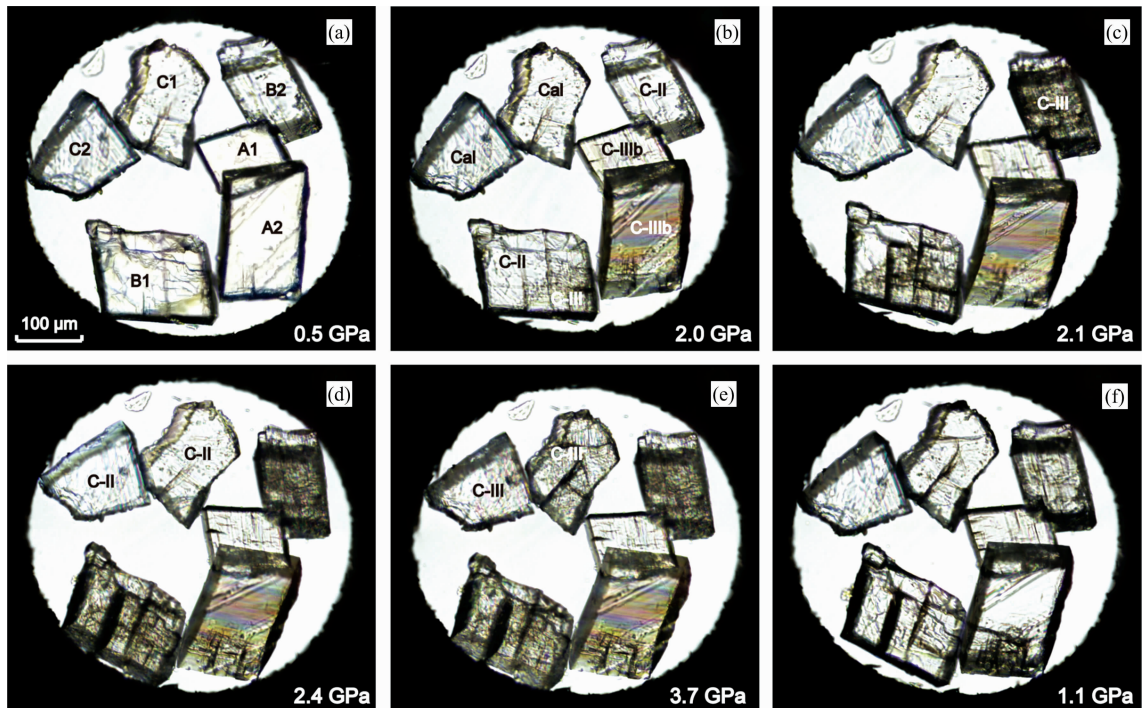


图 4 高压条件下方解石不同相之间发生相变的原位观察结果

Cal, C-II, C-III 和 C-III b 分别代表方解石、方解石-II、III 和 III b 矿物结构

Fig. 4 In-situ observation of the phase transitions among CaCO_3 high pressure polymorphs

Cal, C-II, C-III and C-III b represent calcite, calcite-II, III and III b crystal structures, respectively

不同方解石样品的镜下特征和拉曼光谱在 2.0 GPa 压力附近出现了显著差别。其中样品 A1 和 A2 转变为方解石-III

b, 该过程中矿物内部不发育裂隙,但出现彩色条带[图 4 (b)], 推测为透射光经过矿物折射后发生相互干涉的结果;

拉曼光谱中 ν_4 和 ν_1 则分别分裂为 3 个峰和 2 个峰(图 2)。样品 A1 和 A2 中还观察到方解石-III b 向 III 相变的过程, 表现为矿物中部分区域出现微小裂隙并随着压力升高不断扩大[图 4(b-e)], 同时 ν_1 振动中出现方解石-III 的拉曼信号, 表明方解石-III 和 III b 具有相同的温度压力稳定范围, 后者只是方解石-II 向 III 相变过程中的过渡结构。样品 B1 中出现方解石-II 与 III 共存[图 4(b,c)], 其中方解石-III 以发育大量裂隙为特征, 拉曼光谱表现为在 T_2 附近存在两个明显谱峰, 并且 ν_4 和 ν_1 都分裂为 5 个强弱不等的峰(图 2)。该样品中方解石-II 向 III 的相变过程随着时间增加持续进行[图 4(b,c)], 并且轻微卸压并未导致方解石-III 重新转变为方解石-II, 表明该压力下方解石-II 向 III 的转变过程是单向的, 这与前人发现方解石-III 和 III b 具有很强的亚稳定性相吻合^[11]。B1 和 B2 最终在 2.1 GPa 附近全部转变为方解石-III[图 4(c,d)], 表明相对于纯净的冰洲石, 方解石脉中由于存在微量杂质元素, 造成矿物结构的稳定性微弱改变。相比之下样品 C1 和 C2 直到 2.4 GPa 才转变为方解石-II[图 4(d)], 并最终在 3.7 GPa 的压力下转变为方解石-III[图 4(e)]。实验结果表明, 方解石中部分 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 替代以后对高压条件下矿物结构的稳定性产生了显著影响。

2.1 镁对方解石相变压力的影响

根据本实验结果, 当方解石中 3 mol% 的 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 替代以后, 方解石向方解石-II 和 III 的相变压力分别从 1.5 和 2.0 GPa 大幅升高至 2.4 和 3.7 GPa。我们认为这是由于 Mg^{2+} 半径(0.72 Å)远低于 Ca^{2+} 半径(1.00 Å), 因此当方解石晶体中 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 替代以后, 原子之间空间增加、化学键可压缩范围增大, 进而扩大了方解石、方解石-II 等结构稳定的压力范围。假设方解石的相变压力随着 MgCO_3 含量的增加线性增大, 可以计算出方解石的相变压力随 MgCO_3 含量的增加以 0.30 和 0.57 GPa · mol%⁻¹ 的速率升高, 由此推测当 Mg/(Mg+Ca) 达到 0.5 (即白云石) 时, 方解石向方解石-II 和方解石-III 相变的压力将会达到 16.5 和 30.5 GPa, 这与 Merlini 等^[19] 测定白云石向白云石-II 和白云石-III 的相变压力(分别为 17 和 35 GPa)吻合(图 5)。此外, 其他半径比 Ca^{2+} 小的离子如 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 对方解石中 Ca^{2+} 的替代同样会造成矿物相变压力的升高, 并且 2 种离子半径越接近, 对方解石相变压力的影响也将越小, 这同样获得了来自高压实验结果的支持: 以离子半径 0.83 Å 的 Mn^{2+} 为例, Shi 等^[20] 通过高压实验发现, 当方解石中 MnCO_3 含量从 0 逐渐增加至 40 mol% 时, 方解石向方解石-II 和方解石-III 的相变压力以 0.19 和 0.26 GPa · mol%⁻¹ 的速率增加到 9 和 12.5 GPa(图 5)。因此, 当需要研究高温高压条件下方解石等碳酸盐矿物的结构稳定性和相变条件时, 不能忽略矿物中镁、铁、锰等元素对矿物结构稳定性的影响。

2.2 镁对方解石拉曼光谱的影响

对比不同方解石样品的拉曼光谱(图 2 和图 3)可以发现, 当方解石中含有 3mol% 的 MgCO_3 时, 会造成矿物拉曼振动频率整体向高波数方向偏移 1 cm⁻¹ 左右以上。我们认为这是因为 Mg^{2+} 比 Ca^{2+} 原子半径更小、质量更轻, 因此当方解石中部分 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 替代以后, 由于受到 Mg^{2+} - CO_3^{2-}

振动的影响, 方解石的拉曼振动频率也发生了不同程度的升高, 并且拉曼峰的半高宽也相应增加。Wang 等^[21] 测量人工合成不同 MgCO_3 含量的方解石的拉曼光谱, 发现方解石 ν_1 拉曼振动频率和半高宽与样品中 MgCO_3 的摩尔分数成线性关系。尽管不同研究中方解石的拉曼振动频率随 MgCO_3 含量变化速率存在差异, 但都显示出镁对方解石拉曼振动的影响显著。

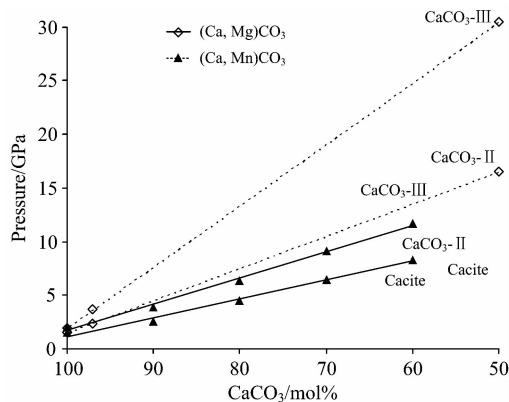


图 5 Mg 和 Mn 含量对方解石相变压力的影响

CaCO_3 50 mol% (白云石) 和 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$ 数据分别来源于文献^[19] 和^[20]

Fig. 5 Influence of Mg and Mn concentration on the phase transition pressures

Data for CaCO_3 50 mol% and $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$ are from Ref. [19] and [20], respectively

在方解石结构稳定的压力范围内, 不同方解石样品的拉曼振动频率保持差异稳定, 表明方解石中少量 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 替代以后并不会对矿物拉曼振动频率随压力变化速率($\partial\nu/\partial p$)产生明显影响。因此, 通过方解石拉曼振动频率的相对改变来标定体系压力的方法可以适用于成分存在微小差异的天然方解石样品。至于更高含量的 MgCO_3 是否对方解石拉曼振动频率随压力的变化速率产生影响, 以及不同温压条件下 Fe 和 Mn 等其他元素对方解石拉曼光谱的影响程度是否相同, 这些问题还有待进一步研究。

3 结 论

通过研究不同镁含量的天然方解石样品在常温高压条件下的相变过程和原位拉曼光谱特征, 获得以下结论:

(1) 高压条件下方解石矿物结构稳定性受矿物中镁含量的影响非常显著, 3 mol% 的 MgCO_3 会造成方解石向方解石-II 和方解石-III 的相变压力从 1.5 和 2.0 GPa 升高至 2.4 和 3.7 GPa。其他半径比 Ca^{2+} 小的离子如 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 对方解石中 Ca^{2+} 的替代也会产生相同效应。

(2) 方解石的拉曼振动光谱同样受矿物中镁含量的影响, 3 mol% 的 MgCO_3 会造成方解石的拉曼峰向高波数方向整体移动 1 cm⁻¹ 以上, 并且强度降低、半高宽增大。但是在方解石结构稳定的压力范围内, 少量 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 替代并不会对矿物拉曼振动频率随压力变化速率($\partial\nu/\partial p$)产生显著影响。

致谢：北京大学地球与空间科学学院崔莹博士为样品的激光拉曼光谱分析工作提供了重要技术支持，在此表示衷心感谢。

References

- [1] Merrill, L, Bassett, W A. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1975, 31(2): 343.
- [2] Bridgman, P W, *American Journal of Science*, 1939, 237(1): 7.
- [3] Bagdassarov N S, Slutskii A B. *Phase Transitions*, 2003, 76(12): 1015.
- [4] Ishizawa N, Setoguchi H, Yanagisawa K. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2832.
- [5] Koch-Müller M, Jahn S, Birkholz N, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2016, 43(8): 545.
- [6] Kondo S, Suito K, Matsushima S. *Journal of Physics of the Earth*, 1972, 20: 245.
- [7] LIU Chuan-jiang, ZHENG Hai-fei(刘川江, 郑海飞). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2012, 32(2): 378.
- [8] Merlini M, Hanfland M, Crichton W A. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 333: 265.
- [9] Oganov A R, Glass C W, Ono S. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 241(1): 95.
- [10] Ono S, Kikegawa T, Ohishi Y. *American Mineralogist*, 2007, 92(7): 1246.
- [11] Pippinger T, Miletich R, Merlini M, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, 42(1): 29.
- [12] Suito K, Namba J, Horikawa T, et al. *American Mineralogist*, 2001, 86(8-9): 997.
- [13] Sun J, Wu Z, Cheng H, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 117: 158.
- [14] Liu C J, Zheng H F, Wang D J. *High Pressure Research*, 2017, 37: 545.
- [15] Buzgar N, Apopei A I. *Analele Stiintifice de Universitatii AI Cuza din Iasi. Sect. 2, Geologie*, 2009, 55: 97.
- [16] Gunasekaran S, Anbalagan G, Pandi S. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37: 892.
- [17] Yuan X Y, Mayanovic R A, Zheng H F. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 194: 253.
- [18] Yuan X Y, Mayanovic R A. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(10): 2325.
- [19] Merlini M, Crichton W A, Hanfland M, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(34): 13509.
- [20] Shi W G, Fleet M E, Shieh S R. *American Mineralogist*, 2012, 97: 999.
- [21] Wang D, Hamm L M, Bodnar R J, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43: 543.

Study on the Influence of Magnesium on the Phase Transition Pressures and Raman Vibrations of Calcite

FU Wan-lu¹, YUAN Xue-yin^{2*}

1. Department of Gemmology and Materials Technology, Management School, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China
2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

Abstract In order to investigate the influence of magnesium on the phase transitions and Raman vibrations of calcite under high-pressure conditions, and to explore the stable structure and physic-chemical properties of carbonates in the deep earth, experiments under high-pressure environment were carried out with natural calcite samples containing different magnesium concentrations by using diamond anvil cell and micro-Raman spectroscopy. Colorless transparent Iceland spar, pale yellow translucent calcite vein and white marble were selected as the research objects, results from ICP-AES analysis showed that the chemical compositions of contents of Iceland spar and calcite vein were CaCO_3 , whereas a $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ca})$ molar ratio of 0.03 and a chemical composition of $(\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97})\text{CO}_3$ were determined for the marble. The calcite samples were crushed and fragments of about $50 \sim 100 \times 50 \times 20 \mu\text{m}$ were loaded into the HDAC. In-situ observations and laser Raman measurements were made while the samples were under different pressures. The Raman vibrational frequencies of Iceland spar and calcite vein as measured under ambient pressure were 156.82, 283.55, 713.86 and $1\ 088.19 \text{ cm}^{-1}$ for the T_1 , T_2 , ν_4 and ν_1 vibrations, respectively, whereas values of 158.15, 284.76, 715.07 and $1\ 089.20 \text{ cm}^{-1}$ were obtained for the marble sample, indicating that the Raman peak positions shifted to higher frequencies by at least 1 cm^{-1} for the calcite containing 3 mol% MgCO_3 . Within the stability pressure range of calcite, no significant difference in the shifting rates of the Raman peak positions with pressure ($\partial\nu/\partial p$) was observed among different samples. Both Iceland spar and calcite vein transformed to $\text{CaCO}_3\text{-II}$ under 1.5 GPa, and further to $\text{CaCO}_3\text{-III}$ and III b under 2.0 GPa. Whereas for the marble containing 3 mol% MgCO_3 , the phase transition pressures to $\text{CaCO}_3\text{-II}$ and to $\text{CaCO}_3\text{-III}$

III were 2.4 and 3.7 GPa, respectively. Assuming that the influence of magnesium on the calcite phase transition pressures was linear, the shifting rates of the calcite to $\text{CaCO}_3\text{-II}$ and $\text{CaCO}_3\text{-II}$ to $\text{CaCO}_3\text{-III/IIIb}$ phase transition pressures with MgCO_3 concentration were determined to be 0.30 and 0.57 $\text{GPa} \cdot \text{mol}\%^{-1}$, respectively. The shifting rates could be extrapolated to 16.5 and 30.5 GPa for samples containing 50 mol% MgCO_3 , which is in nice agreement with the transformation pressures from dolomite to dolomite-II and dolomite-III. By combining our results with those investigating the influence of MnCO_3 on the phase transition pressures and Raman vibrations of calcite, it can be concluded that replacement of Ca^{2+} by smaller and lighter ions (e.g., Mg^{2+} or Mn^{2+}) will result in changes in the $\text{M}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ and C—O chemical bond length and bond strength, and thus, leads to significant increase in the calcite phase transition pressures and shifts of the Raman peak positions. Therefore, it is highly necessary to ascertain the influence of Mg, Mn and Fe on the calcite structure stability and Raman vibrational frequencies while discussing the phase transitions and Raman vibrations of carbonates under high pressure and high temperature conditions.

Keywords Calcite; Phase transition; Raman spectroscopy; Magnesium concentration

(Received May 22, 2018; accepted Oct. 9, 2018)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：本刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站 (<http://www.gpxygpx.com>) 查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，本刊不再受理。交费后本刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070，62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日