光 谱 学 与 光 谱 分 析 Spectroscopy and Spectral Analysis Vol. 31, No. 8, pp2117-2119 August, 2011

# 方解石高压相变的拉曼光谱研究

## 王世霞<sup>1,2</sup>,郑海飞<sup>2\*</sup>

1. 中国地质科学院地质研究所,国土资源部同位素重点实验室,北京 100037

2. 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 应用金刚石压腔结合拉曼光谱技术研究了方解石-I在静水高压作用下相转变为方解石-Ⅲ的过程。 结果表明,压力增大的过程中,方解石-I晶体的三个拉曼特征峰均向高频移动;在1103 MPa条件下,体系 中的水介质结冰,冰点处方解石-I晶体性质没有变化;继续加压至1752 MPa时矿物的拉曼特征峰发生了 突变,表明晶体由方解石-I相转变为方解石-Ⅲ相中的的A型方解石;相变后矿物的拉曼特征峰显示了从矿 物内部向边缘的过渡中,相变程度逐渐增大的趋势;该研究也体现了金刚石压腔结合拉曼光谱技术在定性 分析矿物结构相变过程中原位测试的优势。

关键词 高压;方解石;拉曼位移;相变 中图分类号:O657.3 文献标识码:A

DOI: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2011)08-2117-03

### 引 言

碳酸盐矿物是地幔中碳的主要载体,对其高温高压性质 以及存在条件的研究具有重要意义<sup>[1-4]</sup>。碳酸盐矿物主要有 方解石、白云石、文石等,在地幔高温高压环境中矿物结构 发生变化,形成新的矿物相,其中方解石矿物因其在地幔中 的广泛分布而研究最为广泛。方解石晶体有三个相态,有些 相态又分为不同类型。前人对不同温度压压条件下方解石相 态间的转变做了初步研究<sup>[5-8]</sup>,本文在前人研究的基础上应 用金刚石压腔装置原位观测高压条件下方解石的相变,结合 矿物的拉曼光谱参数细致观察了不同相态中不同类型的方解 石。

## 1 实验方法

1.1 装置及仪器

本实验采用的高压装置类似于 Mao-Bell 金刚石压腔的 活塞式压腔<sup>[9]</sup>,其剖面如图 1 所示。

压腔的主体部分由一对碳化硅压砧和不锈钢垫片组成。 顶砧面直径为 0.8 mm,垫片厚 0.9 mm,中间样品孔直径为 0.3 mm。砧面平行的两颗碳化硅压砧相对,压紧垫片。样品 置于垫片中心的圆孔(即样品室)中。当压砧贴紧垫片时,垫



Fig. 1 Sketch of diamond anvil cell

压腔的底座有四个旋转加压螺母。借助螺母旋转的机械 作用产生压力,传递至两颗碳化硅压砧。由于砧面面积很 小,因此小角度的旋转就可以在样品室内产生很高的压力。

实验过程中应用标准物质石英的拉曼位移来标定体系的 压力<sup>[10]</sup>。

样品的拉曼光谱分析在北京大学地球与空间科学学院的 英国产 Renishow100 型激光拉曼光谱仪上进行。光源为 514 nm 氩离子激光器,实验功率为 50 mW,入射狭缝为 50  $\mu$ m, 20 倍的 Leica 物镜,扫描范围 100~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描时间为 10 min,分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>。

1.2 步骤

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2006CB403508),国家自然科学基金项目(40873047)资助

作者简介:王世霞,女,1983 年生,中国地质科学院地质研究所在站博士后 e-mail: wangshixia83@163.com \* 通讯联系人 e-mail: hfzheng@pku.edu.cn

收稿日期: 2010-10-25,修订日期: 2011-03-30

装样时,先将用于压力标定的石英颗粒装入样品室中, 再放入大小合适的方解石晶体颗粒。装样时要注意石英颗粒 和方解石颗粒的大小,最好颗粒直径加起来不要超过孔直径 的 2/3,以避免颗粒之间以及颗粒与孔壁间有应力作用,影 响所测定压力的准确度。接着放入作为传压介质的去离子 水,快速用对顶砧压上,开始加压过程。每加一次压力,分 别扫描一次石英拉曼光谱和方解石拉曼光谱,来观察不同压 力条件下的方解石结构性质的变化。

2 结果和讨论

#### 2.1 方解石的拉曼光谱特征

图 2 所示为碳化硅压腔中方解石晶体的拉曼光谱,其中 768,789 和 966 cm<sup>-1</sup>是碳化硅压砧的拉曼特征峰。由图可以 看出,方解石晶体出现了 155,282,713,1 087 cm<sup>-1</sup>拉曼特 征峰。



Fig 2 Raman spectrograms of calcite at atmospheric temperature and pressure

前人研究表明,碳酸盐矿物的拉曼光谱中具有六个振动 谱带:四个内部振动谱带(对称伸缩振动 չ<sub>1</sub>、面外弯曲振动 2<sub>ν2</sub>、反对称伸缩振动 <sub>ν3</sub>和面内弯曲振动 <sub>ν4</sub>),和两个晶格振 动谱带(平动和摆动)<sup>[11]</sup>。

实际研究中与之对应,方解石晶体拉曼谱带中强度最大的  $1 087 \text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰表征 $[CO_3]^2$ -基团中 C—O 对称伸缩振动; 713 cm<sup>-1</sup>表征 $[CO_3]^2$ -基团的面内弯曲振动; 155 和 282 cm<sup>-1</sup>,则由 Ca<sup>2+</sup>与 $[CO_3]^2$ -之间的晶格振动产生。实验室所测的方解石拉曼光谱中没有观测到表征 $[CO_3]^2$ -基团面外弯曲振动的  $1 748 \text{ cm}^{-1}$ 和反对称伸缩振动的  $1 434 \text{ cm}^{-1}$ 特征峰。这可能是由于拉曼扫描时的晶体定向不同导致。

2.2 加压过程中的方解石体系

常温条件下,水溶液体系中方解石晶体随着压力增大过 程中的相态变化,如图 3 所示。初始状态为低压 25 MPa 条 件下含气泡体系中的方解石和石英。随压力增大至 154 和 522 MPa,视域中方解石晶体没有变化,继续加压直至水溶 液结冰。图中结冰状态下体系压力为 1 103 MPa,当压力增 至 1752 MPa 时,整个体系仍然是结冰状态。图 4 中方解石 晶体随压力变化的拉曼谱图则说明方解石晶体在 1 752 MPa 高压下发生了相转变,下面将详细说明。



Fig 3 Pictures of calcite with adding pressures at atmospheric temperature

#### 2.3 加压过程中的方解石相变分析

由图 4 可以看出,随着体系压力由 25 MPa 增大至 1 103 MPa 过程中,方解石晶体的 1 087 cm<sup>-1</sup> 拉曼特征峰逐渐向高 频移动,并在 1 103 MPa 时移动至 1 091 cm<sup>-1</sup>。与之前研究 的拉曼特征峰随压力增大向高频移动是方解石结构特性相吻 合。体系压力增大到 1 752 MPa 时,表征方解石晶体结构内 部对称伸缩振动的拉曼峰发生了明显变化,出现了 1 089 和 1 100 cm<sup>-1</sup>两个拉曼峰,并且表征方解石晶格振动的 281 cm<sup>-1</sup>拉曼峰向低波数突变,出现了 213 cm<sup>-1</sup>谱峰。晶体拉曼 峰突变说明晶体内部结构发生了变化,出现了新的相态结 构。





前人对室温条件下方解石不同相态拉曼光谱和方解石族 矿物相变拉曼光谱的研究表明<sup>[6,8]</sup>,方解石-I的拉曼特征峰 为 281,715 和 1 087 cm<sup>-1</sup>;方解石-II中对称伸缩振动的拉 曼峰比方解石-I高,约为 1 095 cm<sup>-1</sup>,用来表征的弯曲振动 分为两个拉曼峰,表征晶格振动的拉曼谱峰依然为 281 cm<sup>-1</sup>;方解石-III主要有两种类型,分别为 A型和 B型。A 型方解石-III晶体结构中表征对称伸缩振动的拉曼谱峰向高 频移到 1 100 cm<sup>-1</sup>,表征晶格振动的 281 cm<sup>-1</sup>则向低频移 到 211 cm<sup>-1</sup>左右。B型方解石-III除了 1 100 cm<sup>-1</sup>的拉曼峰 之外还有 1 085 和 1 080 cm<sup>-1</sup>的两个强峰。

根据高压条件下方解石-Ⅰ,方解石-Ⅱ和方解石-Ⅲ的拉 曼特征谱峰,结合本研究中方解石拉曼峰的变化规律,可以 得出:加压过程中方解石晶体结构发生变化,由方解石-Ⅱ相 变为方解石-Ⅲ中的 A 型方解石。

图 5 所示为 1 752 MPa 条件下发生相态转变的方解石晶 体边缘不同点的拉曼光谱对比图,由 a—e 依然为从相变晶 体内部到边缘的不同点。可以看出,随着扫描区域由内到外





的推移,方解石-Ⅲ中表征对称伸缩振动的1 089 和1 100 cm<sup>-1</sup>拉曼谱峰的形态也发生了规律的变化,1 089 cm<sup>-1</sup>峰逐

#### References

- [1] Kraft S, Knittle E, Williams Q. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 1991, 96: 17997.
- [2] Ross N L, Reeder R J. American Mineralogist, 1992, 77: 412.
- [3] Gillet P, Biellmann C, Reynard B, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 1993, 20: 1.
- [4] Fiquet G, Guyot F, Kunz M, et al. American Mineralogist, 2002, 87: 1261.
- [5] Gordon J F. American Mineralogist, 1956, 41: 744.
- [6] Liu L G, Mernagh T P. American Mineralogist, 1990, 75: 801.
- [7] Bindeman I N, Valley J W. Contribution to Mineralogy and Petrology, 2002, 144: 185.
- [8] ZHAO Jin, ZHENG Hai-fei(赵 金, 郑海飞). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2003, 17: 226.
- [9] Bassett W A. Review of Scientific Instruments, 2001, 72: 1283.
- [10] Schmidt C, Ziemann M A. American Mineralogist, 2000, 85: 1725.
- [11] Bischoff W D, Sharma S K, Mackenzie F T. American Mineralogist, 1985, 70: 581.

## Research on Raman Spectra of Calcite Phase Transition at High Pressure

WANG Shi-xia<sup>1,2</sup>, ZHENG Hai-fei<sup>2\*</sup>

1. Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

2. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract The present research studied the process of phase transition from calcite-I to calcite-II under the condition of high hydrostatic pressure using hydrothermal diamond anvil cell and Raman spectrum technique. The hydrothermal diamond anvil cell is the most useful instrument to observe sample in-situation under high temperature and high pressure. The authors can get effective results from this instrument and pursue further research. The method of Raman spectra is the most useful measure tool and it can detect the material according to the spectrum. The result shows that three characteristic Raman peaks of calcite-I move to high-position with adding pressure. Water media in system becomes frozen at the pressure of 1 103 MPa, and there is no change in the structure of calcite-I. The abrupt change of characteristic Raman peaks of calcite-II happens when the system pressure reaches 1 752 MPa, and changed characteristic Raman peaks explain that calcite-I changes to calcite-II. There are two types of calcite-III, and type A happens in the system because of the effect of hydrostatic pressure. The characteristic Raman peak in different areas of minerals shows that the degree of phase transition becomes larger from inner part to edge part. The research also shows the advantage of hydrothermal diamond anvil cell and Raman spectrum for qualitative analysis of mineral structure using *in-situ* technique.

Keywords High pressure; Calcite; Raman peak; Phase transition

\* Corresponding author

渐减弱,1100 cm<sup>-1</sup>峰逐渐增强,这一趋势也代表了相变程 度由弱到强的过程。金刚石压腔体系中,水溶液是传压介 质,旋转定位螺丝使压力增大的过程中,与水溶液相接触的 方解石晶体边缘首先感应到压力的变化,从而最容易受到压 力变化的影响而发生内部结构的相变。相对而言,越是靠近 晶体内部,所受到的压力效应越小,发生相变的程度也越 小,表现在拉曼谱图中即相变峰越弱。



本文通过实验,得出如下结论:

(1)常温条件下,压力增大的过程中,方解石晶体的拉 曼特征峰向高频移动;

(2) 压力升至 1 700 MPa 左右,方解石晶体内部结构发 生变化,由方解石-1 转变为方解石-11 中的 A 型;

(3)从晶体结构内部向边缘的相变呈现由弱变强的趋势。