常温 0~ 1 GPa 压力下重晶石的拉曼光谱研究

刘川江,郑海飞*

北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

摘 要 利用碳化硅压腔装置研究了高压下重晶石的 S-O 对称伸缩振动 V_{98} 和对称弯曲振动 V_{452} 及 V_{462} 的拉曼光谱变化特征。实验结果表明:在常温和 $0 \sim 1$ GPa 压力范围内重晶石稳定,其拉曼谱峰随压力升高向高波数方向移动,二者的关系表达式分别为: $V_{987}=0$ 004 4p+987. 42, $V_{452}=0$ 002 3p+452 6, $V_{462}=0$ 001 8p+462 42, 而且伸缩振动受压力的影响比弯曲振动大。重晶石的 987 cm⁻¹拉曼谱峰强度约为石英 464 cm⁻¹拉曼谱峰的六倍,可作为压腔中良好的压力标定物。实验得到压力与重晶石 987 cm⁻¹峰偏移量的关系为: $p(MPa)=223.16\times(\Delta V_p)_{987}-90$ 35(987 cm⁻¹< $V_p<992$ cm⁻¹)。不同硫酸盐矿物间的 dV_1/dp 差异反映了 $[SO_4]$ 基团中 S-O 键的可压缩性及其化学键的强度。

关键词 高压: 重晶石: 拉曼光谱: 碳化硅压腔

中图分类号: P578 7 文献标识码: A **DOI**: 10 3964/j issn 1000-0593(2011) 06-1529-04

引言

研究高温高压下矿物的拉曼光谱特征及其与压力间的相互关系对于深入认识矿物在地球深部地质作用下的物理化学性质具有重要的意义。重晶石(BaSO4)是地壳中的一种常见硫酸盐矿物。它可以产于低温热液矿脉中,也可以产于沉积岩中^[1]。马艳梅等^[2]、Bridgman^[3]以及Lee等^[4]曾经研究了重晶石在压力达35GPa下的性质。但其在相对较低压力(0~1 GPa)范围内几乎没有实验数据,而且实验没有能够给出重晶石拉曼位移与压力间的关系式。由于矿物在超高压条件下的性质并不一定能够反映其在较低压力下的性质,因此作者利用碳化硅压腔装置研究重晶石在常温0~1 GPa压力下的拉曼光谱变化特征,并与其他硫酸盐矿物(如石膏等)的拉曼光谱及高压下的数据结果进行对比,初步探讨了重晶石在1 GPa范围内作为压力标定物质的可行性。

1 实验方法

实验所用的高压装置类似于 Mae Bell 金刚石压腔, 其内部结构如图 1 所示。实验采用碳化硅材料作为顶砧^[5], 压力标定物质为石英^[6,7], 传压介质为蒸馏水。压砧顶面直径为0.8 mm, 样品垫片为0.9 mm 厚的不锈钢片, 样品室直径为

0 3 mm。实验样品为天然产出的重晶石晶体。拉曼光谱分析在北京大学地球与空间科学学院的英国产 Renishaw 1000 型激光拉曼光谱仪上进行。用 $514~\rm cm^{-1}$ 氩离子激光器激发样品,实验功率为 $50~\rm mW$,入射狭缝为 $50~\rm \mu m$,20 倍的 Leica物镜、扫描波数范围是 $50~\rm 2~000~cm^{-1}$,扫描时间为 $10~\rm s$ 。

实验步骤: 首先将用于压力标定的石英(直径约0.1 mm)、重晶石颗粒(有良好解理面)和蒸馏水装入样品室,用对顶砧压上。实验时,首先在激光拉曼仪上,将需要进行拉曼分析的矿物(石英或重晶石)置于激光拉曼仪的显微镜十字丝中心进行拉曼光谱测试,其后每加压一次即对石英和重晶石进行一次测量,直至预定压力为止。每次加压时间间隔约为2 min。

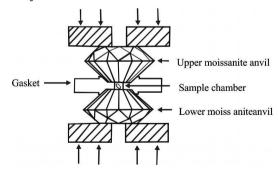


Fig 1 Sketch of moissanite anvil cell

收稿日期: 2010-09-01, 修订日期: 2010-12-22 基金项目: 国家自然科学基金项目(40873047)资助

作者简介: 刘川江, 1986 年生, 北京大学地球与空间科学学院博士研究生 email: lcj51156@ 163.com

* 通讯联系人 e mail: hfzheng@pku.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 实验结果和讨论

重晶石(BaSO₄)属于斜方晶系,空间群为 Pbnm(Z=4),晶胞参数为: $a_0=0$ 888 nm, $b_0=0$ 545 nm, $c_0=0$ 715 nm。在重晶石晶体结构中,金属离子 Ba²⁺ 被 12 个氧原子包围,BaO₁₂多面体和 SO₄ 四面体共用一个边¹²。重晶石内部的[SO₄]基团共有四种振动模式,即对称伸缩振动 V_1 、对称弯曲振动 V_2 、反对称伸缩振动 V_3 及反对称弯曲振动 V_4 。图 2 是重晶石常温常压下的内振动谱,图中分别标出了 V_1 , V_2 , V_3 和 V_4 所对应的频率位置。

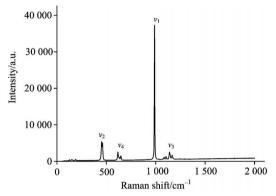


Fig 2 Raman spectra of barite at ambient temperature and pressure

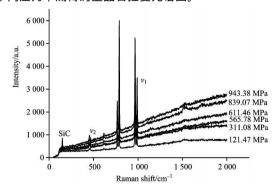


Fig 3 Raman spectra of barite at ambient temperature and different pressures

通过图 3 可以看出,在实验温度压力范围内,重晶石 $[SO_4]$ 基团的 V_1 和 V_2 振动频率随着体系压力的增加逐渐向高波数方向移动。说明 S=0 键受到压缩后其键长不断减小,

键能逐渐增大。但是,不同压力下并没有观察到强度最弱的 以 拉曼振动谱峰。

常温 $0\sim 1$ GPa 下,重晶石的拉曼位移与压力之间的关系见图 4,经过拟合得到不同压力下的拉曼谱峰,系统压力根据石英的 $464~{\rm cm}^{-1}$ 拉曼峰确定。其计算公式为: $p(MPa)=0~360~79[(\Delta V_p)_{464}]^2+110~86(\Delta V_p)_{464}$,式中 p 为压力 $(MPa);(\Delta V_p)_{464}=V_p-464$,单位为 ${\rm cm}^{-1}$,大,为石英的 $464~{\rm cm}^{-1}$ 拉曼峰位置。该方程适用的温度范围是 $-50\sim 100~{\rm C}$ 。

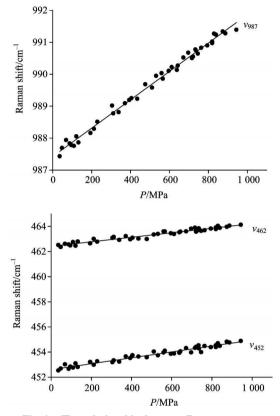


Fig 4 The relationship between Raman spectra of barite and system pressure

由图 4看出,随着压力增大,重晶石的 987, 452 和 462 cm⁻¹谱峰均向高波数方向移动,并随体系的压力呈线性变化。同时,通过线性拟合得到重晶石的拉曼峰与压力间的关系表达式为: $V_{987}=0.004~4p+987.42(987~cm^{-1}< V_{987}<992~cm^{-1})$, $dV_1/dp_1=4.4~cm^{-1}/GPa;~V_{452}=0.002~3p+452.6~(452< V_{987}<455)$, $dV_2/dp_2=2.3~cm^{-1}/GPa;~V_{462}=0.001~8p+462.42(462< V_{462}<465)$, $dV_2/dp_2'=1.8~cm^{-1}/GPa(其中V)$ 的单位为 cm^{-1} ,p 的单位为 MPa),其截距值与本实验在常压下测得的重晶石拉曼谱峰基本一致。从 dV_1dp 的值来看, $[SO_4]$ 基团面内伸缩振动 (V_1) 对应的 dV_1dp 值明显比弯曲振动 (V_2) 大,这与马艳梅等 (V_1) 2 的研究结果一致,说明伸缩振动受压力的影响比弯曲振动要大。

马艳梅等[2]研究了重晶石在高压下的拉曼谱峰, 其实验体系的压力达 35 GPa, 但在 0~ 1 GPa 压力范围内几乎没有数据点。对比其研究结果, 本实验获得的重晶石对称伸缩振

成小, 动 987 cm⁻¹峰的 dy dp 值偏大, 而对称弯曲振动 452 和 462

 cm^{-1} 峰的 $dV_1 dp$ 值偏小。这种差异反映了重晶石在不同的压力范围内具有不同的性质,即由高压下数据直接外推到 1 GPa 以下获得的 $dV_1 dp$ 值并不可靠。二者数据对比详见表 1。

Table 1 Comparison of the d\(\frac{d}{p} \) values of Raman peak of barite

Research	Maetal ^[2]		This work	
S-0 键振动模式	v (cm^{-1})	dV/dp (cm ⁻¹ /GPa)	v (cm ⁻¹)	$dM dp$ (cm $^{-1}$ / GPa)
对称伸缩振动 $(u_{ m l})$	986	4	987	4 4
对称弯曲振动(レ₂)	452 460	2 5 2 9	452 462	2 3 1 8

根据不同压力和常温下重晶石的 987 cm⁻¹峰位移数据,线性拟合得到压力公式为: $p(MPa) = 223 16 \times (\Delta V_p)_{987} - 90 35 (987 cm⁻¹ < V_p < 992 cm⁻¹),其中 <math>\Delta V_p = V_p - 987 (cm^{-1})$,(ΔV_p) ₉₈₇为重晶石 987 cm⁻¹峰的偏移量, V_p 为不同压力下重晶石的 987 cm⁻¹拉曼峰,该公式的拟合相关系数为

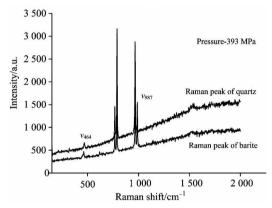


Fig 5 Raman spectra of barite and quartz

Table 2 d\(^1\)/ d\(^p\) values of the symmetric stretching vibration of sulfate minerals

Minerals	ν ₁ (cm ^{- 1})	dν ₁ / dp (cm ⁻¹ / G Pa)	Pressure range/GPa	Reference
Barite	987	4 0	~ 35	M a ^[2]
		4 4	~ 1	This work
Celestine	1 001	4 5	~ 10	C hen ^[8]
Gypsum	1 008	4.7	~ 21	Knittle ^[9]
		5 6	~ 0 8	Y ang ^[10]
An hydrit e	1 018	5 3	~ 1. 3	Y ang ^[11]

0 991 8, 其适用范围是常温和 0~ 1 GPa。

由图 5 可以看出,重晶石的 987 cm⁻¹拉曼谱峰约为石英 464 cm⁻¹拉曼谱峰强度的六倍。因此,实验可以获得重晶石 较准确的谱峰位置,从而能够得到更准确的压力值。另一方面,实验过程未发生相变(重晶石的相变压力约 10 GPa)^[2],因此在该压力范围内用重晶石作为压力标定物是可靠的。

表 2 列出了不同压力条件下测得的硫酸盐矿物(重晶石、天青石、石膏及硬石膏) 拉曼位移随压力变化的 $\mathrm{d}V_1/\mathrm{d}p$ 数据。

从表 2 可以看出,实验测得的重晶石[SO_4]基团对称伸缩振动拉曼位移随压力变化的 dV_1/dp 值小于其他硫酸盐矿物(天青石、石膏和硬石膏)。这种现象显然是由于不同硫酸盐矿物中金属阳离子的差异对[SO_4]基团中 S-O 之间的振动频率产生了影响。这是因为硫酸盐矿物中 S-O 之间的振动并不是孤立的,而是还存在着金属阳离子相互作用。上述现象可以用折合质量进行定性解释,即对于两振动质点的折合质量 μ ,有 $V \sim \sqrt{1/\mu}$ 。我们可将硫酸盐矿物中的 Ba(Sr 或 Ca) 和 O 视为一振动质点,S 视为另一振动质点。显然,重晶石中的 Ba-O 大于其他硫酸盐矿物(天青石、石膏和硬石膏)中 Sr-O 和 Ca-O 的折合质量,因此重晶石 $[SO_4]$ 基团中 S-O 的振动频率最低。另外, dV_1/dp 值反映了压力对振动频率的影响程度和矿物的可压缩性。重晶石较低的 dV_1/dp 值表明其不易被压缩。这与其具有相对较高的熔点或较强的化学键一致。

3 结 论

由实验可以获得以下结论:

- (1) 常温 0~1 GPa 条件下,重晶石中硫酸根离子的对称伸缩振动 (\mathcal{V}_1) 和对称弯曲振动 (\mathcal{V}_2) 对应的频率随压力的升高呈线性增加,振动频率与压力的关系式可表达为: \mathcal{V}_{987} = 0 004 4p+987. 42, \mathcal{V}_{452} = 0 002 3p+452. 6, \mathcal{V}_{462} = 0 001 8p+462 42。
- (2) 常温下,体系压力随重晶石 987 cm⁻¹ 谱峰变化的位移关系为: $p(MPa) = 223 \ 16 \times (\Delta V_p)_{987} 90 \ 35(987 \ cm^{-1} < V_p < 992 \ cm^{-1})$,其中 $\Delta V_p = V_p 987 \ (cm^{-1})$,因此可以根据该公式来计算压腔中的压力值。
- (3) 重晶石的对称伸缩振动拉曼位移随压力变化的 dv_i/dp 值小于其他硫酸盐矿物(天青石、石膏和硬石膏); 不同硫酸盐矿物间的 dv_i/dp 差异反映了[SO_4] 基团中 S-O 键的可压缩性及其化学键的强度。

References

- [1] XUAN Zh÷qiang(宣之强). Geology of Chemical Minerals(化工矿产地质), 1999, 21(1): 24.
- [2] MAYan-mei, WANG Ping, LI Da-lin, et al(马艳梅, 王 平,李大林,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 209.
- [3] Bridgman P.W. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 1949, 77(6): 226.
- [4] Lee PL, Huang E, Yu SC. High Pressure Research, 2003, 23(4): 439.
- 5. DUAN Frys, SUN Qiang, ZHENG Ha+ let 段体本,排、槽, 规语 \$). Spectroscopy and Spectral Analysis(尤谓字与尤谓分析), 2005,

25(6): 902.

- [6] ZHENG Hai-fei, SUN Qiang, ZHAO Jin, et al (郑海飞, 孙 樯, 赵 金, 等). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2004, 18(1): 78.
- 7] Schmidt C, Ziemann M A. American Mineralogist, 2000, 85: 1725.
- [8] Chen Y H, Huang E, Yu S C. Solid State Communications, 2009, 149: 2050.
- [9] Knittle E, Phillips W, Williams O. Phys. Chem. Miner., 2001, 28: 630.
- [10] YANG Yu-ping, ZHENG Hai-fei(杨玉萍, 郑海飞). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2006, 20(1): 25.
- [11] YANG Yu-ping, ZHENG Hai-fei(杨玉萍, 郑海飞). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2005, 25(3): 299.

Raman Spectra Study of Barite at the Pressure of 0~ 1 GPa and Ambient Temperature

LIU Chuan jiang, ZHENG Hai-fei*

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

Abstract The variation characters of Raman spectra of S—O symmetric stretching vibration V_{987} and symmetric bending vibration V_{452} and V_{462} of barite at high pressure were studied using moissanite anvil cell. The experimental results show that barite is stable at the pressure of $0 \sim 1$ GPa and ambient temperature, and the Raman peak positions of barite shift to higher frequency with increasing pressure. The relations between the Raman shifts and system pressure are given as follows: $V_{987} = 0.004 \ 4p + 987.42$, $V_{452} = 0.002 \ 3p + 452.6$, $V_{462} = 0.001 \ 8p + 462.42$, and that stretching vibrations are more affected by pressure than bending vibrations. The intensity of $987 \ \text{cm}^{-1}$ Raman peak of barite is six times greater than that of $464 \ \text{cm}^{-1}$ Raman peak of quartz, so barite can be used as a good pressure gauge. Besides, the relation between the system pressure and Raman shift of $987 \ \text{cm}^{-1}$ peak position of barite is given as follows: $p(M \ Pa) = 223.16 \times (\Delta V_p)_{987} - 90.35(987 \ \text{cm}^{-1} < V_p < 992 \ \text{cm}^{-1})$. The difference in the measured relative pressure-shift of the Raman line of the symmetric stretching vibration among various sulfate minerals shows the compressibility and strength of the S—O bond in the SO₄ group.

Keywords High pressure; Barite; Raman spectra; Moissanite anvil cell

(Received Sep. 1, 2010; accepted Dec. 22, 2010)

* Corresponding author