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_{957} 和对称弯曲振动 V_{452} 及 V_{452} 的拉 曼光谱变化特征。实验结果表明:在常温和 0~1 G Pa 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: $V_{957} = 0.004 4p + 987.42$, $V_{452} = 0.002 3p + 452 6$, $V_{42} = 0.001 8p$ + 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: $p(MPa) = 223.16 \times (\Delta V_p)_{987} - 90.35(987 cm⁻¹ < V_p < 992 cm⁻¹)。不同硫酸盐矿物间的 dV_1/dp 差异反映了$ [SO₄]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^[3],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

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

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 Renishaw1000 型 激光拉曼光谱仪上进行。用 514 cm⁻¹ 氩离子激光器激发样 品,实验功率为 50 mW,入射狭缝为 50 ^µm,20 倍的 Leica 物镜,扫描波数范围是 50~2 000 cm⁻¹,扫描时间为 10 s。

实验步骤: 首先将用于压力标定的石英(直径约01 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2min。



e-mail: 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

收稿日期: 2010-09-01, 修订日期: 2010-12-22

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^[2]。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。





由图 2 可以看出, 实验中共观察到 10 个[SO₄] 基团内模 振动峰, 其中 987 cm⁻¹属于对称伸缩振动 V_1 , 拉曼散射强度 最强; 452 和 462 cm⁻¹属于对称弯曲振动 V_2 ; 1 082, 1 103, 1 139和1 165 cm⁻¹属于反对称伸缩振动 V_3 , 拉曼散射强度最 弱; 616, 628和 645 cm⁻¹则属于反对称弯曲振动 V_4 。由于硫 酸盐矿物 S - O 键的面内对称伸缩振动和对称弯曲振动强度 相对较大, 因此我们选取重晶石的 987 cm⁻¹谱峰以及 452 和 462 cm⁻¹谱峰来观察其随体系压力的变化情况。图 3 是在常 温不同压力下测得的重晶石拉曼光谱图。



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 [SO₄]基团的 V₁ 和 V₂ 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 _ O 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 0~1 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 cm⁻¹拉曼峰确定。其计算公式为: p(MPa)= 0 360 79[(ΔV_p)₄₆₄]² + 110 86(ΔV_p)₄₆₄, 式中 p 为压力 (MPa); (ΔV_p)₄₆₄ = V_p - 464, 单位为 cm⁻¹, V_p 为石英的 464 cm⁻¹拉曼峰位置。该方程适用的温度范围是- 50~ 100 ℃。



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: $v_{987} = 0.004 4p + 987.42(987 cm⁻¹ < <math>v_{987} < 992$ 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 $dv_1 dp$ 的值来 看,[SO₄]基团面内伸缩振动(v_1)对应的 $dv_1 dp$ 值明显比弯 曲振动(v_2)大,这与马艳梅等^[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动 987 rcm⁻¹峰的 dV dp. 值偏大,而对称弯曲振动 452 和 462

Table 1Comparison of the d\/ dp valuesof Raman peak of barite

Research	M a et al ^[2]		T his work	
S-O键振动模式	\mathcal{V}	d⁄/ dp	V	dM dp
	(cm ⁻¹)	(cm ^{- 1} / GPa)	(cm ⁻¹)	(cm ^{- 1} / G Pa)
对称伸缩振动(V ₁)	986	4	987	4 4
对称弯曲振动(レ2)	452	2 5	452	2 3
	460	2 9	462	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 $\Delta V_p = V_p -$ 987 (cm⁻¹), (ΔV_p) ₈₈₇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 2dVi / dp values of the symmetric stretching
vibration of sulfate minerals

Minerals	v_1 (cm ⁻¹)	dV₁/ dp (cm ^{- 1} / G Pa)	Pressure range/GPa	Reference
Barite	987	4 0	~ 35	M a ^[2]
		4 4	~ 1	T his work
Celestine	1 001	4 5	~ 10	C hen[8]
Gypsum	1 008	4 7 5 6	~ 21 ~ 0 8	Knittle ^[9] Yang ^[10]
Anhydrite	1 018	53	~ 1. 3	Y ang ^[11]

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 Ti-yu, SUN Qiang, ZHENG Haifei 段体玉,孙. 樯,郑海飞). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005

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 dV₁/ dp 数 据。

从表 2 可以看出, 实验测得的重晶石[SO₄] 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[SO₄] 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 $\nu \propto \sqrt{1/\mu}$ 。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[SO₄] 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 4*p* + 987.42, \mathcal{V}_{452} = 0 002 3*p* + 452 6, \mathcal{V}_{462} = 0 001 8*p* + 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 dV₁/ 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 dV₁/dp 差异反映了[SO₄]基团中 S-O 键的可 压缩性及其化学键的强度。 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 Q. 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_{367} and symmetric bending vibration V_{452} and V_{452} of barite at high pressure were studied using moissanite anvil cell. The experimental results show that barite is stable at the pressure of 0~ 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: $V_{367} = 0$ 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 cm⁻¹ Raman peak of barite is six times greater than that of 464 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 cm⁻¹ peak position of barite is given as follows: p(MPa) = 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