常温 0.1~2 GPa 压力下文石的拉曼光谱研究

付培歌,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 利用碳化硅压腔结合拉曼光谱分析技术,研究了常温 0.1~2 GPa 压力下文石的拉曼光谱特征,并 得出文石拉曼位移与压力之间的关系: ν_{153} (cm⁻¹)=0.003 5p(MPa)+154.0, ν_{206} =0.006 0p+206.3, ν_{704} = 0.002 1p+704.2, $\nu_{1.085}$ =0.003 5p+1 085.3。在实验的压力范围内,未观察到文石的相变。另外,与其他碳 酸盐矿物(菱镁矿、白云石)类似,0~2 GPa 压力下文石的对称伸缩振动拉曼位移随压力变化的 d $\nu_{1.025}$ /dp 值 大于超高压条件下的 d $\nu_{1.025}$ /dp 值,表明碳酸盐矿物[CO₃]基团中 C—O 键的可压缩性和压力有关,其可压 缩性在 0.1~2 GPa 时较大,压力升高可压缩性降低。

关键词 高压; 文石; 拉曼光谱; 碳化硅压腔 中图分类号: P578.6 文献标识码: A DOI: 10.3964/i, issn, 1000-0593(2011)01-0127-04

引 言

文石是自然界中 CaCO₃ 的同质多像变体之一,由于碳酸盐矿物可能是地幔中碳的主要载体,因此其高温高压下的性质广为人们关注^[1-4]。国内外学者对文石开展了很多研究,例如文石的弹性性质,文石向方解石转变的机制等^[5-9],但研究文石拉曼光谱的文章并不多,且已有的研究主要集中于地幔的温压条件下^[1-3]。例如 Kraft^[1]和 Gillet^[3]对文石的研究压力分别达到 22 和 30 GPa,而在较低压力(常压~2 GPa)范围内则几乎没有实验测量数据。由于超高压下矿物的物理化学性质并不一定代表其在较低压力下的性质,本文利用碳化硅压腔结合拉曼光谱分析技术,研究了文石在常温 0.1~2 GPa 压力下的拉曼光谱特征,并和其他碳酸盐矿物(方解石等)的拉曼光谱及高压下的研究结果进行了对比,给出了合理解释。

1 实验方法

实验采用的高温高压装置类似于 Mao-Bell 型金刚石压 腔,具体实验过程中顶砧采用碳化硅,其内部结构如图 1 所 示。压砧顶面直径为 0.8 mm,样品垫片采用 0.9 mm 厚的不 锈钢片,样品孔直径为 0.3 mm。压力标定物质为石英^[10], 传压介质为 1.5 mol·L⁻¹的 Na₂CO₃ 溶液。拉曼光谱分析在 北京大学地球与空间科学学院激光拉曼光谱实验室进行,所 用仪器为英国产 Renishaw 1000 型激光拉曼光谱仪。用 514 nm 氩离子激光器激发样品,激光发射功率为 50 mW,入射 狭缝为 50 μ m,分辨率为 1 cm⁻¹,扫描波数范围为 100~ 4 000 cm⁻¹,扫描时间为 10 s,扫描次数为 2 次。



Fig. 1 Sketch of moissanite anvil cell

实验步骤:首先将用于压力标定的石英以及文石颗粒装 入样品室中,注入传压介质,并用对顶砧压上。实验时,将 需要进行拉曼分析的矿物置于激光拉曼光谱仪的显微镜十字 丝中心进行拉曼光谱测试,之后每加一次压力即进行一次拉 曼光谱测试,直至预定压力。

- 2 实验结果和讨论
- 2.1 常温常压下文石拉曼光谱特征

文石,又称为霰石,属于斜方晶系,空间群为 Pnma。晶

收稿日期: 2010-05-08, 修订日期: 2010-09-23

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

作者简介:付培歌,女,1986年生,北京大学地球与空间科学学院博士研究生 e-mail: fupg@pku.edu.cn * 通讯联系人 e-mail: hfzheng@pku.edu.cn

体呈柱状或矛状,集合体常呈柱状、纤维状、晶簇状等。在 光谱学上,共产生 60 种简正振动模式,有 30 个为拉曼活性 振动模式^[3]。其中 9 个是由[CO₈]基团内部振动所产生的, 即 1 个对称伸缩振动 ν_1 ,2 个二重简并反对称伸缩振动 ν_8 ,2 个面外弯曲振动 ν_2 ,4 个二重简并的面内弯曲振动 ν_4 。

图 2 是常温常压下文石和方解石的拉曼光谱图。根据 Liu^[11]的研究,常温常压下稳定的方解石应为方解石 I,为 了讨论方便,以下简称为方解石。



由图 2 可以看出, 文石中强度最大的谱峰为 1 085.4 cm⁻¹, 是由[CO₃]基团对称伸缩振动 ν_1 产生的; 反对称伸缩振动 ν_3 对应的谱峰为 1 461.8 cm⁻¹,强度比较弱;由于实验条件所限,仅观察到一个面内弯曲振动 ν_4 谱峰,位于 704.5 cm⁻¹附近。文石的晶格振动对应的拉曼光谱峰较多^[3.9],其中强度最大的谱峰位于 153.0 cm⁻¹,其次为 206.7 cm⁻¹,相对较强的谱峰还有 114.9,180.6 以及 245~275 cm⁻¹。

通过对比常温常压下文石和方解石的拉曼光谱图,可知 两者最显著的差异在于晶格振动谱峰,方解石晶格振动对应 的谱峰有两个,分别为 155 和 281 cm⁻¹,且后者的强度较 大;方解石[CO₃]基团反对称伸缩振动 ν₃ 对应的谱峰为 1 436 cm⁻¹,面内弯曲振动 ν₄ 对应的谱峰为 712 cm⁻¹,和文 石的谱峰不同;另外,方解石可观察到[CO₃]基团面外弯曲 振动谱峰 1 749 cm⁻¹。由上述特征可以将文石和方解石很好 的区分开。

2.2 常温 0.1~2 GPa 文石拉曼位移与压力的关系

根据上述文石拉曼光谱的特征,选取强度较大的[CO₃] 基团对称伸缩振动1085 cm⁻¹、面内弯曲振动704 cm⁻¹以及 晶格振动153 和206 cm⁻¹进行讨论。图3是常温不同压力下 文石的拉曼光谱图。在实验温度压力范围内,没有观察到文 石的相变,这和前人的研究一致^[1,3]。

由图 3 可以看出,在常温,压力 0.1~2 GPa 条件下,文 石的 153,206,704 和 1 085 cm⁻¹拉曼谱峰随着体系压力的 增加逐渐向高波数方向移动。由于实验采用的碳化硅顶砧在 150 cm⁻¹处也有一个较弱的谱峰,低压下与文石的 153 cm⁻¹ 谱峰重合,直到 0.9 GPa 两个谱峰才可区分,因此对文石晶 格振动 153 cm⁻¹的讨论仅限于 0.9~2 GPa 范围内。文石拉



曼位移与压力之间的关系可以通过线性拟合得到(如图 4 所示):

$$\begin{split} \nu_{153} &= 0.\ 003\ 5p + 154.\ 0(156\ \mathrm{cm^{-1}} < \nu_{153} < 161\ \mathrm{cm^{-1}}) \\ R^2 &= 0.\ 955\ 99 \\ \nu_{206} &= 0.\ 006\ 0p + 206.\ 3(206\ \mathrm{cm^{-1}} < \nu_{206} < 219\ \mathrm{cm^{-1}}) \\ R^2 &= 0.\ 993\ 24 \\ \nu_{704} &= 0.\ 002\ 1p + 704.\ 2(704\ \mathrm{cm^{-1}} < \nu_{704} < 710\ \mathrm{cm^{-1}}) \\ R^2 &= 0.\ 865\ 89 \\ \nu_{1.085} &= 0.\ 003\ 5p + 1\ 085.\ 3(1\ 085\ \mathrm{cm^{-1}} < \nu_{1.085} < 1\ 093\ \mathrm{cm^{-1}}) \\ R^2 &= 0.\ 996\ 07 \end{split}$$

其中 v 的单位为 cm⁻¹, p 的单位为 MPa。其截距值和常压下 文石的拉曼谱峰值^[9] 相一致。

表1列出了不同研究者测得的文石拉曼位移随压力变化 的 $d\nu/dp$ 数据。本实验测得的文石晶格振动 153 和 206 cm⁻¹ 拉曼位移的 $d\nu/dp$ 值分别为 3.5 和 6.0,而[CO₃]基团面内 弯曲振动和对称伸缩振动模式的 $d\nu/dp$ 值分别为 2.1 和 3.5。晶格振动对应的 $d\nu/dp$ 值比[CO₃]基团内振动 $d\nu/dp$ 值大,这与 Kraft^[1]和 Gillet^[3]的研究结果一致。说明压力对 文石晶格振动的影响比对[CO₃]基团内振动的影响大,可能 是由[CO₃]基团的可压缩性小于 CaO₆ 八面体的可压缩性造 成的^[2]。本实验测得的文石拉曼位移 $d\nu/dp$ 值较 Kraft 和 Gillet 测得的值偏大,其原因在下文讨论。

2.3 文石和其他碳酸盐矿物拉曼位移 dv/dp 值对比

Liu^[11]的研究表明方解石 I 稳定存在于 1.9 GPa 以下, 而 Kraft^[1]和 Gillet^[3]的文石数据分别是在 22 和 30 GPa 的超 高压条件下获得的,因此本实验测得的文石数据(0.1~2 GPa)和 Liu^[11]以及赵金等^[12]的方解石数据更具可比性。由 表 1 可知,文石的晶格振动 $d\nu/dp$ 值大于方解石的值这和 Liu^[6]对文石弹性性质的布里渊散射研究结果一致;但是对 于[CO₃]基团对称伸缩振动 ν_1 ,文石的 $d\nu_1/dp$ 值小于方解石 的值,可能是由于[CO₃]基团对称伸缩振动模式的拉曼位移 和 C—O 键的可压缩性有关^[3],文石的 C—O 键比方解石的 C—O 键短,可压缩性比方解石的小,因此其 $d\nu_1/dp$ 值较小。 表 2 中列出的 0~2 GPa 压力下,文石和白云石、菱镁矿 $d\nu_1/dp$ 值的差异也可以用上述原因解释。

表 2 列出了不同压力条件下测得的碳酸盐矿物(文石、

 $d\nu_1/dp$ 值小,并且他的实验在 2 GPa 以下几乎没有数据点; 压力小于 2 GPa 时,测得的文石、菱镁矿及白云石^[13]的 $d\nu_1/dp$ 值均比 Gillet 测得的值大。



	Aragonite				Calcite			
	Raman shift/cm $^{-1}$	$\mathrm{d} \nu_i / \mathrm{d}$	$p/(\mathrm{cm}^{-1}\cdot\mathrm{G})$	Pa ⁻¹)	Raman shift/cm $^{-1}$	$d\nu_i/dp/(cm$	$^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$)	
Lattice modes	153	2.7(2)	3.0(3)	3. 5	156	2.47		
	206	3.3(5)	4.0(4)	6. 0	283	5.27		
ν_4	704 710	1.8(1)	1. 6(3) 2. 0(3)	2. 1	713	2, 22		
ν_1	1 085	2.0(1)	2,7(3)	3.5	1 085	5.87	5.2	
Reference		$Kraft^{[1]}$	Gillet ^[3]	This work		Liu ^[11]	Zhao ^[13]	

Table 1	The comparison	of the	dv/dp	values of	Raman	shifts of	aragonite	and calcite

Table 2 The dv_1/dp values of the symmetric stretching vibration Raman shift of carbonate minerals

	Arago	onite	Magn	nesite	Dolomite	
ν_1/cm^{-1}	1 085		1 0	94	1 097	
$d\nu_1/dp/(cm^{-1} \cdot GPa^{-1})$	3. 5	2. 7	7.4	2, 5	5.8	2.9
Pressure range/GPa	~ 2	~ 30	~ 1	~ 25	~ 1	~ 23
Reference	This work	Gillet ^[3]	$Wang^{[14]}$	Gillet ^[3]	Zhao ^[15]	Gillet ^[3]

Fiquet^[4]的研究表明,菱镁矿[CO₃]基团中C-O键的键 长与压力有关,在20GPa压力下,菱镁矿C-O键的键长随 着压力的升高有所减小。因此文石等碳酸盐矿物的dv₁/dp 值在0.1~2GPa和高达30GPa压力下的差异可能是由于: 0.1~2GPa压力下,[CO₃]基团中C-O键的可压缩性大, 其 dv₁/dp值大;而压力达到30GPa时,矿物的C-O键长 缩短,可压缩性降低,从而导致其 dv₁/dp值减小。

3 结 论

由本实验可以得出以下结论:

(1)常温条件下,压力由常压增加到2 GPa,文石未发生 相变。

(2)在常温,0.1~2 GPa 压力条件下,文石拉曼位移随 着体系压力的升高逐渐增大,通过线性拟合得到它们之间的 关系式分别为: $\nu_{153} = 0.0035p + 154.0$, $\nu_{206} = 0.0060p + 154.0$

206. 3, ν₇₀₄ = 0. 002 1p+704. 2, ν_{1 085} = 0. 003 5p+1 085. 3。
(3)与其他碳酸盐矿物(菱镁矿、白云石)类似, 0. 1~2

GPa压力下文石的对称伸缩振动拉曼位移随压力变化的 dv1/

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] Lucas A, Mouallem-Bahout M, Carel C, et al. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 146: 73.
- [6] Liu L G, Chen C C, Lin C C, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 2005, 32: 97.
- [7] Huang W L. Mineralogy and Petrology, 2003, 79: 243.
- [8] Perdikouri C, Kasioptas A, Putnis C V, et al. Mineralogical Magazine, 2008, 72(1): 111.
- [9] Krishnamurti D. Proceedings Mathematical Sciences, 1960, 51(6): 285.
- [10] Schmidt C, Ziemann M A. American Mineralogist, 2000, 85: 1725.
- [11] Liu L G, Mernagh T P. American Mineralogist, 1990, 75: 801.
- [12] ZHAO Jin, ZHENG Hai-fei(赵 金, 郑海飞). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2003, 17(3): 226.
- [13] ZHAO Jun-zhe, LÜ Xin-biao(赵俊哲, 吕新彪). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2008, 27(5): 337.

Raman Spectra of Aragonite at the Pressure of 0. $1 \sim 2$ GPa and Ambient Temperature

FU Pei-ge, ZHENG Hai-fei*

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

Abstract Raman spectra of aragonite were studied at ambient temperature and pressure of 0, $1\sim2$ GPa in a moissanite anvil cell using Raman spectrum technique. The relations between the Raman shifts of aragonite and the system pressure are given as follows: ν_{153} (cm⁻¹)=0, 003 5*p*(MPa)+154, 0, ν_{206} =0, 006 0*p*+206, 3, ν_{704} =0, 002 1*p*+704, 2, $\nu_{1.085}$ =0, 003 5*p*+1 085, 3. No phase transition occurred in aragonite within the range of experimental pressure. Similar to other carbonate minerals (magnesite, dolomite), the measured relative pressure-shift of the Raman line of the symmetric stretching vibration of aragonite is greater at 0, 1-2 GPa than at ultrahigh pressure, which indicates that the C—O bond compressibility of the CO₃ groups is related to the pressure, and it is more compressible at 0, $1\sim2$ GPa than at higher pressure.

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

(Received May 8, 2010; accepted Sep. 23, 2010)

dp 值大于超高压条件下的 $d\nu_1/dp$ 值,表明[CO₃]基团中

C--O键的可压缩性与压力有关,其可压缩性在 0.1~2 GPa

时较大,压力升高其可压缩性降低。

* Corresponding author