文章编号:1000-5773(2008)04-0429-05

常温高压下石膏在水中溶解及相变现象的研究*

王世霞,郑海飞

(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:研究常温下 200～1 100 MPa 压力范围内石膏的 Raman 光谱,原位观测了随压力升高,石膏在水中的溶解现象,其过程中伴随着石膏的相变。结果表明:压力小于 407 MPa 时,石膏的形态无明显变化;随着压力的升高,石膏开始溶解,溶解至一定程度,石膏发生了向半水石膏转化的相变;相变完成后,半水石膏继续溶解至消失。石膏这一溶解相变过程表明,在地球内部与压力相应的深部区域内,也可能会发生矿物的溶解相变。

关键词:高压;石膏;溶解;相变

中图分类号:P578.7;O521.21 **文献标识码**:A

1 引 言

矿物在水中的溶解度随各类因素变化的问题,一直是地球化学领域研究的热点[1-2]。石膏是浅部地壳重要的矿物,常温常压下微溶于水,溶解度为 2 g/L。然而,当其溶解于水后,其形态、体积都将会发生不同程度的变化。

由于石膏在常温下以固体形式存在,以往研究多集中于探索温度、氧逸度、酸碱度等因素对其溶解度的贡献[3-8],而少有对不同压力下石膏溶解度变化的研究。Raman 光谱是研究物质内部结构变化的重要手段[9-10],但是国内外对石膏在高压下的 Raman 光谱的研究多侧重谱峰的变化[11-15],对石膏内部结构和相变的研究很有限。本研究结合拉曼光谱分析和原位观察,得出石膏在水中的溶解度随压力变化的关系,并观察到了伴随加压溶解的石膏相变现象。

2 实验方法

实验采用的高压装置类似于 Mao-Bell 金刚石压腔[16],其内部结构如图 1 所示,顶砧是碳化硅材料。压力标定介质是石英[17],应用石英标定压力,误差为 50 MPa,在误差许可范围内。传压与溶解介质是去离子水。顶砧面直径为 0.6 mm,垫片采用 0.9 mm 厚的不锈钢片,样品孔直径 0.3 mm。

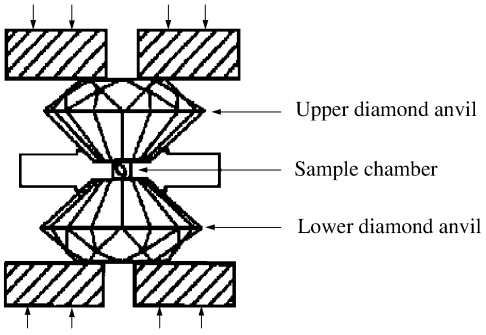


图 1 金刚石压腔示意图

Fig. 1 Sketch of diamond anvil cell

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。用 514 cm^{-1} 氩离子激光器激发样品,实验功率为

* **收稿日期**:2007-10-10;**修回日期**:2008-01-05

基金项目:国家自然科学基金项目(40640420060)

作者简介:王世霞(1983—),女,博士研究生,主要从事实验地球化学研究. E-mail:wangshixia83@163.com

通讯作者:郑海飞(1952—),男,博士,教授,主要从事实验地球化学研究. E-mail:hfzheng@pku.edu.cn

50 mW，入射狭缝为 50 μm，20 倍的 Leica 物镜，扫描波数范围 100～4000 cm^{-1}，扫描时间为 10 min，分辨率为 1 cm。为动态地观察石膏的溶解情况，还定期用显微镜对石膏进行照相，以利于比较分析。

实验前，先将用于压力标定的直径约为 0.2 mm 的石英砂和石膏颗粒置于样品室中，后注入水，再用对顶砧压上。而后开始若干次加压，为保证有充足的压力平衡时间，在每次加压 3 min 后进行显微镜下观察、照相和拉曼光谱测量，直至预定压力为止。

3 实验结果及讨论

在实验中，每次加压称为一个“实验点”，整个加压过程共经历了 33 个实验点，代表性的实验点的观察现象如图 2 照片所示。由图可知，在加压的过程中石膏经历了逐渐溶解、相的转化、完全溶解等阶段。但是并不是以渐变的形式出现，而是呈现某种突变。据此，本研究将石膏的溶解过程分为若干个阶段。值得注意的是，在这几个阶段中，体系的压力也并非随着加压而规则增大，在某些实验点甚至出现压力暂时减小的现象，如图 3 所示。下面介绍在各个阶段观察到的情况以及对这些现象的讨论。

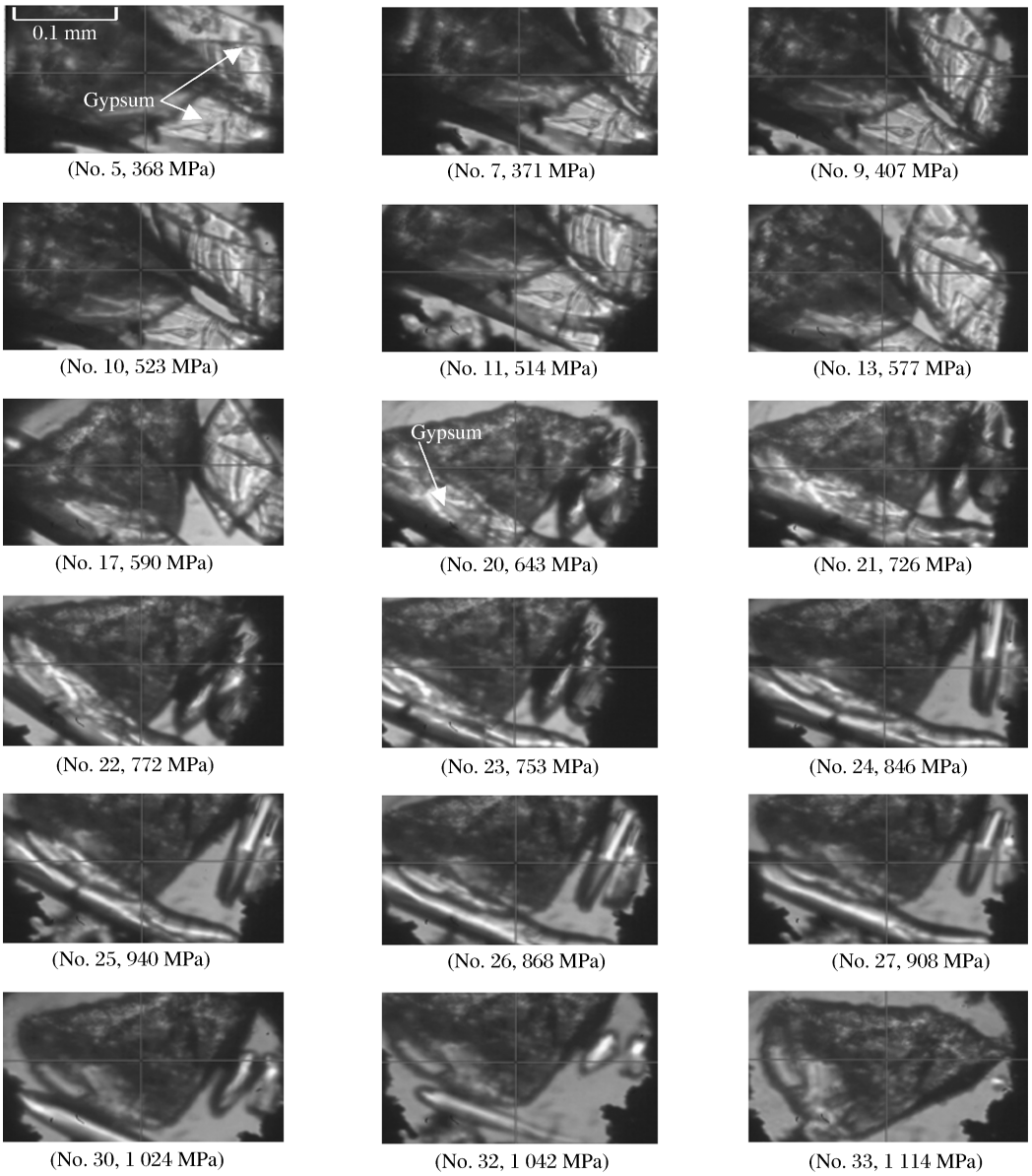


图 2 不同压力条件下腔体中的石膏照片

Fig. 2 Pictures of gypsum at different pressures

视域中有上下两颗石膏颗粒,由装样后碎裂导致。石膏颗粒的大小薄厚会影响实验结果。视域上方厚度较小的石膏变化很快,不容易观测到详细的变化。因此,实验过程中,我们测定视域下方的石膏颗粒。

(1) 无变化阶段(实验点 1～实验点 9)

从开始到第 9 点,随着加压操作,出现在显微镜下的石膏形态并无明显变化。体系压力稳步增大,该阶段最大压力为 407 MPa。

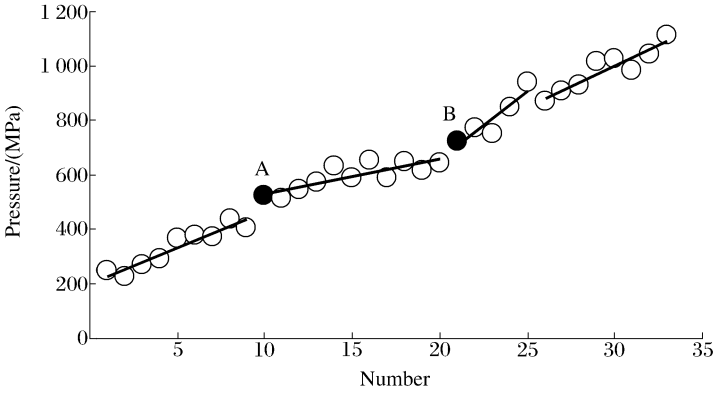


图 3　实验加压过程

Fig. 3　Process of loading pressures

(2) 初步溶解阶段(实验点 10～实验点 20)

从第 10 点,石膏开始慢慢溶解,体现在照片上的直接特征是视域逐渐变亮,浅色区域增多。在这个阶段,石膏由板状结构慢慢过度到柱状结构,解理慢慢模糊,在第 22 点,石膏已经有了柱状结构的雏形。

同时,可以发现,虽然中间仅相距一次加压,但第 10 点(523 MPa,图 3 点 A)的压力相对于第 9 点(407 MPa)突然增大,我们认为是由于石膏的溶解所致。含水石膏溶解释放出的水分子使腔体中水分子数目增多,虽然溶解也使腔体体积存在一定程度的增大(可能导致压力变小),但显然前者对整体压力的扩张起到了主导的作用。第 11 点的压力为 514 MPa,相对于 10 点的 523 MPa 又有所降低,说明第 10 点的石膏是过压溶解,石膏溶解的压力值大约为 514 MPa。

(3) 暂停溶解阶段(实验点 21～实验点 25)

在随后的第 21 点(726 MPa,图 3 点 B)加压至第 25 点(940 MPa)的过程中,所观察的石膏不再溶解,大小也不再变化,完全地转化为柱状结构,此过程压力陡然升高,变化率增至最大。

自第 21 点开始,压力升高的梯度变大。这是因为石膏发生了相变,脱水所致。由图 4 可以看到,从第 20 点(643 MPa)到 21 点(726 MPa),矿物的拉曼谱峰发生了明显的改变。从拉曼谱峰为1 008 cm^{-1}的石膏转化为拉曼谱峰为 1 010 cm^{-1}的半水石膏。石膏转化为半水石膏要脱去水分子,脱去的水分子注入到腔体中,导致体系压力梯度变大。

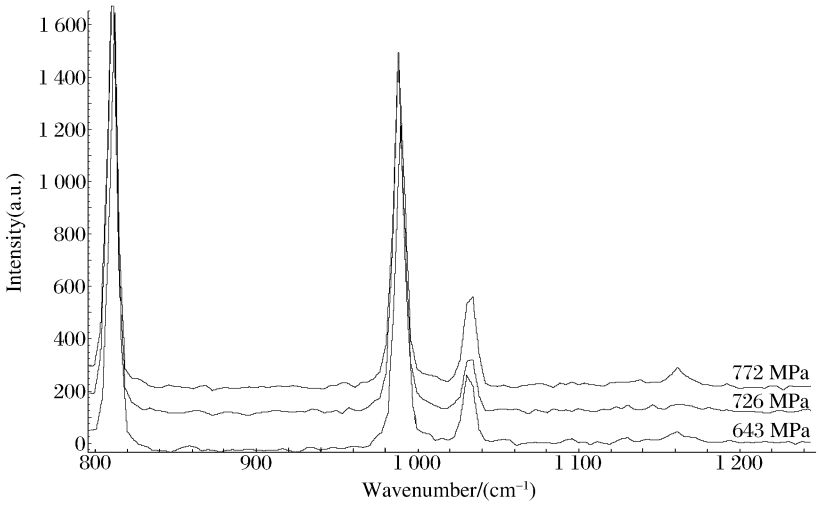


图 4　石膏转化为半水石膏的拉曼谱峰

Fig. 4　Raman spectra of transformation from gypsum to bassanite

(4) 完全溶解阶段(实验点 26～实验点 33)

继续对体系进行加压,自第 26 点开始,半水石膏重新开始溶解变小,到 33 点(1114 MPa),半水石膏完全消失。这个过程起初的压力仍然存在波动,表现为第 26 点的压力稍有下降,其原因与(2)类似,不再赘述。

4 结 论

通过对实验结果的分析,得出如下结论:

(1) 常温条件下,含水石膏在压力较低时不会大规模溶解于水,初始溶解压力约在 514 MPa,且此时会发生过压溶解。

(2) 含水矿物石膏的溶解过程中会有一个脱水期,相变为半水石膏。且在相变过程中,压力梯度骤增。此阶段溶解过程暂停。当继续加压后,石膏方能持续溶解至完成。

(3) 在石膏溶解过程中,500 MPa 是一个重要的压力点。但是此压力点究竟体现了石膏的溶解度突变点还是水溶解石膏能力的突变点,抑或这个压力下溶解性的突变是否仅仅适合水-石膏的相互作用? 还有待进一步通过其它物质在常温加压下的溶解实验来验证。

References:

[1] Andri S. Dissolution of Primary Minerals of Basalt in Natural Waters: Ⅰ Calculation of Mineral Solubility from 0 ℃ to 350 ℃ [J]. Chemical Geology, 2001, 172: 225-250.

[2] Carrier H, Ye S Y, Vanderbeken I, et al. Salt Solubility under High Pressure and High Temperature [J]. High Temp-High Press, 1998, 30(6): 629-634.

[3] Liu D W, Kang Y L. Laboratory Investigation of Water Sensitivity of Carbonate Reservoirs and Discussion of Its Mechanism [J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(2): 3-36. (in Chinese)
刘大伟,康毅力. 碳酸盐岩储层水敏性实验评价及机理探讨 [J]. 天然气工程, 2007, 27(2): 3-36.

[4] Wu M, Wu L. Experiment of Controlling the Secondary Precipitation in Acid Gypsum-Containing Formation [J]. Drilling Production Technology, 2004, 27(3): 90-93. (in Chinese)
吴 敏,吴 林. 控制酸化含石膏地层中的二次沉淀实验 [J]. 钻采工艺, 2004, 27(3): 90-93.

[5] Li W D, Wang W B. Problems Worthy of Consideration on the Study of Mesozoic Volcanic-Intrusive in Middle-Lower Yangtze Area [J]. Volcanology Mineral Resources, 1995, 16(2): 1-20. (in Chinese)
李文达,王文斌. 长江中下游火山-侵入杂岩研究中值得探讨的几个问题(一) [J]. 火山地质与矿产, 1995, 16(2): 1-20.

[6] Cole W F, Lancucki C J. A Refinement of the Crystal Structure of Gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [J]. Acta Crystallogphy, 1974, 30: 921-929.

[7] Sherilyn C, Williams S, Josef P. Initiation and Growth of Gypsum Structures in the Zechstein Basin [J]. J Struct Geol, 1997, 19(7): 897-907.

[8] Winkler B, Hennion B. Low Temperature Dynamics of Molecular H_2O in Bassanite, Gypsum and Investigated by High Resolution Incoherent Inelastic Neutron Scattering [J]. Phys Chem Miner, 1994, 21: 539.

[9] Zhao J, Zheng H F. Research on Raman Spectra of Calcite at Pressure of 0.1～800 MPa [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2003, 17(3): 226-229. (in Chinese)
赵 金,郑海飞. 0.1～800 MPa 压力下方解石 Raman 拉曼的实验研究 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(3): 226-229.

[10] Chen J Y, Zheng H F, Zeng Y S, et al. *In-Situ* Raman Spectroscopic Study of Fluid at High Temperature in Synthetic Inclusion [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23: 726-729. (in Chinese)
陈晋阳,郑海飞,曾贻善,等. 以合成包裹体为腔体进行高温下流体的拉曼光谱原位分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23: 726-729.

[11] Yang Y Y, Zheng H F. Research on the Raman Spectra of Gypsum at Pressure of 100～800 MPa and Room Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(1): 25-28. (in Chinese)
杨玉萍,郑海飞. 常温和 100～800 MPa 下石膏的拉曼光谱研究 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(1): 25-28.

[12] Couty R, Velde B, Besson J M. Raman Spectra of Gypsum under Pressure [J]. Phys Chem Miner, 1983, 10: 89-93.

[13] Knittle E, Phillips W, Williams Q. An Infrared and Raman Spectroscopic Study of Gypsum at High Pressures [J]. Phys Chem Miner, 2001, 28: 630-634.

[14] Sarma L P, Prasad P S R, Ravikumar N. Raman Spectroscopic Study of Phase Transitions in Natural Gypsum [J]. Raman Spectrosc, 1998, 29: 851-856.

[15] Zhou X Z, Zheng H F, Sun Q. *In-Situ* Raman Spectroscopic Study of Phase Transition at High Temperature and High Pressure [J]. Acta Petrologic Sinica, 2006, 22(12): 3047-2051. (in Chinese)
周兴志,郑海飞,孙　樯. 高温高压下石膏脱水相变的原位拉曼光谱研究 [J]. 岩石学报, 2006, 22(12): 3047-3051.

[16] Schmidt C, Ziemann M A. *In-Situ* Raman Spectroscopy of Quartz: A Pressure Sensor for Hydrothermal Diamond-Anvil Cell Experiments at Elevated Temperatures [J]. Am Mineral, 2000, 85: 1725-1734.

[17] Zheng H F, Sun Q, Zhao J, et al. Comment on the Pressure Gauge for the Experiments at High Temperature and High Pressure with DAC [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(1): 78-82. (in Chinese)
郑海飞,孙　樯,赵　金,等. 金刚石压腔高温高压实验的压力标定方法及其现状 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(1): 78-82.

The Research on Dissolvability and Phase Transition of Gypsum at High Pressure and Ambient Temperature

WANG Shi-Xia, ZHENG Hai-Fei

(*Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing* 100871, *China*)

Abstract: The Raman spectra of gypsum in the pressure range of 200～1 100 MPa is studied at ambient temperature, and the dissolvability and phase transition of gypsum are observed. It shows that gypsum is stable at the pressure less than 407 MPa; and then gypsum begins to dissolve with the increasing pressure. Gypsum stops dissolving and phase transition happens (gypsum－bassanite) to some degree. After phase transition, bassanite disappears with the rising pressure. It implies that geological disasters will happen because of dissolvability and phase transition of minerals in the inner of earth.

Key words: high pressure; gypsum; dissolvability; phase transition