第 17 卷 第 3 期
2003 年 9 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 17, No. 3
Sept., 2003

文章编号：1000-5773(2003)03-0226-04

0.1～800 MPa 压力下方解石拉曼光谱的实验研究*

赵 金，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；
北京大学地球与空间科学学院地球化学研究所，北京 100871）

摘要：利用石英的拉曼谱峰与温度和压力的关系，检验了在金刚石压腔中用方解石拉曼谱峰确定体系压力的可行性，并初步确定了在常温下方解石的拉曼谱峰与压力的关系。实验研究结果表明：在实验的压力范围内方解石稳定，且其 1085 cm^{-1} 谱峰约为石英 464 cm^{-1} 谱峰的三倍强度，因此非常适合作为热液金刚石压腔的压力标定物。在温度 26 ℃、压力 0.1～800 MPa 条件下，方解石的拉曼谱峰(1085 cm^{-1})随着压力的增加，呈线形增大，其关系式为：p(MPa) = 192×(ν_p－1085)－21.8，1085 cm^{-1}＜ν_p＜1090 cm^{-1}。

关键词：高压；压标；方解石；拉曼光谱；金刚石压腔

中图分类号：O521.3　　**文献标识码**：A

1 引 言

高温高压实验是认识地球内部物质组成、状态以及化学作用等重要的研究手段。目前，除了动高压外，可进行高温高压实验的装置有三种类型：金刚石压腔、压力机和高压釜。相对于水热高压釜和六面顶(或两面顶等)压力机，金刚石压腔具有可进行 X 光衍射、拉曼光谱、红外光谱等原位测量的优点，但其缺点是不能直接测定压腔中的压力，只能通过压腔中的物质间接确定压力，例如用红宝石或者石英的谱峰位移与压力的关系等进行压力标定[1,2]。

目前在用金刚石压腔装置进行高温高压实验的研究中，已经广泛应用红宝石进行压力标定，但其在压力较低时误差较大，如实验压力为 1 GPa 时的误差约为 50％～100％。另一方面，在高温且体系含水时，红宝石不但与水发生反应，且其荧光效应将大大增强，也使实验的压力无法进行标定。最近，Christian S.(2000 年)等提出了用石英拉曼光谱法确定水热金刚石压腔中压力的方法，其使用范围为 25～600 ℃和 0.1～2000 MPa 压力。但由于石英的拉曼谱峰的强度较低(石英 464 cm^{-1} 谱峰大约为方解石 1085 cm^{-1} 谱峰的 1/3 强度)，在受到较强干扰背景的影响或石英谱峰与研究对象的谱峰接近时，均使压力测量无法进行。因此寻找其它更多的压力标定矿物，是进行金刚石压腔实验的重要基础工作。本文是对方解石作为压力标定矿物的研究结果。

2 实验方法

实验的高温高压设备与 Bassett(1993)[3] 的热液金刚石压腔装置(见图 1)类似，但我们采用立方氧

* **收稿日期**：2002-10-15；**修回日期**：2003-03-06

基金项目：国家自然科学基金重大项目和国家自然科学基金项目(10299040、40173019)；秦惠 与李政道中国大学生见习进修基金资助项目

作者简介：赵 金(1982—)，男，北京大学学生.

化锆作为对顶砧。由于立方氧化锆在石英及方解石的拉曼峰 464 cm^{-1} 和 1085 cm^{-1} 处无任何干扰峰,因此可以获得可靠的数据。压砧顶面直径为 0.8 mm,样品室孔径 0.35 mm,样品垫片为 0.35 mm 厚的铜片。用 0.945 mol/L Na_2CO_3 溶液作为传压介质。

采用英国产 Renishow1000 型激光拉曼光谱仪进行原位测量。用 514 cm^{-1} 氩离子激光器激发样品,实验的功率为 50 mW,入射狭缝为 50 μm,扫描波数范围为 100～4000 cm^{-1},扫描时间为 10 min。

实验步骤:首先将用于压力标定的石英(厚约 0.05 mm、两面抛光的石英片)、方解石颗粒和 Na_2CO_3 溶液装入样品室中,并用对顶砧压上。实验时,首先在激光拉曼光谱仪上,将需要进行拉曼分析的矿物(石英或方解石)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,其后每加一次压力即进行一次拉曼光谱测量,直至预定压力为止。

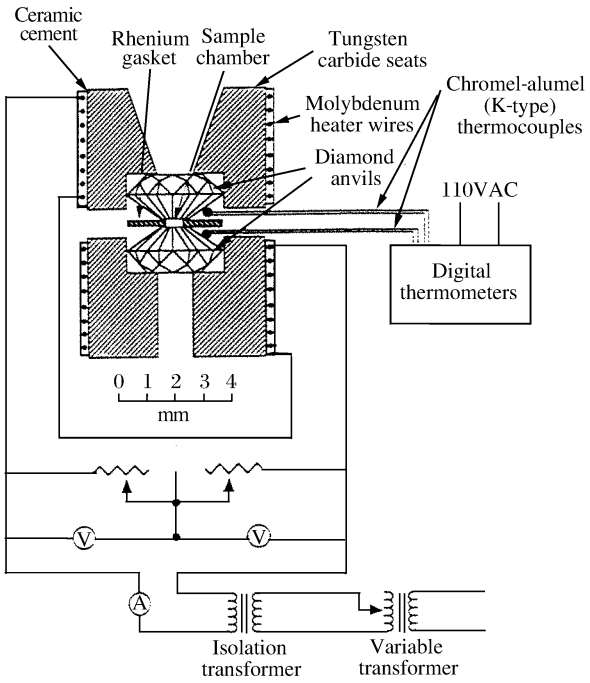


图 1　Bassett 的热液金刚石压腔装置

Fig. 1　Hydrothermal diamond anvil cell of Bassett

3　实验结果和讨论

图 2 是本实验中 600 MPa 压力下的激光拉曼光谱图。由图可以看出,方解石的 1085cm^{-1} 拉曼谱峰约为石英 464 cm^{-1} 拉曼峰的三倍强度,因此即使压腔中存在一些干扰峰(如 1085 cm^{-1} 附近)也可以获得方解石较准确的峰位置。显然,这对准确确定压力具有重要意义。

图 3 是 26 ℃时各压力下,方解石的拉曼峰与压力之间的关系图,其中压腔中的压力根据石英的 464 cm^{-1} 拉曼峰(Christian,2000)确定,其计算公式为

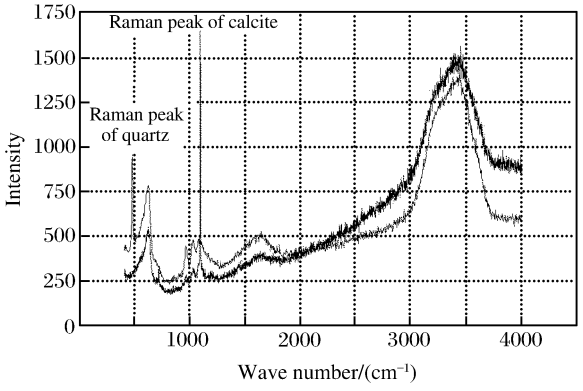


图 2　方解石及石英的拉曼谱峰比较图

Fig. 2　Raman spectra showing the relation of calcite and quartz

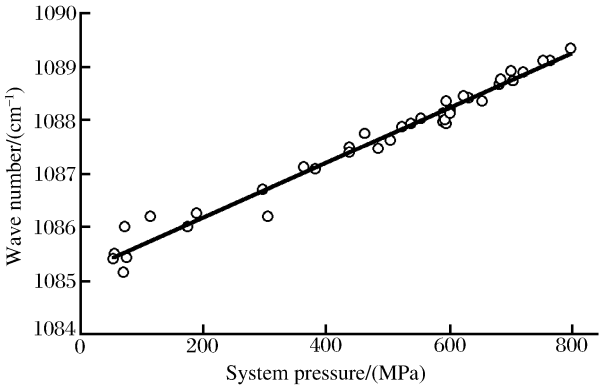


图 3　方解石拉曼谱峰与体系压力的关系图

Fig. 3　The relation of Raman spectra of calcite and system pressure

$$p=\frac{(\Delta\nu_{\mathrm{p}})_{464}-2.501\times10^{-11}T^{4}-1.465\times10^{-8}T^{3}+1.801\times10^{-5}T^{2}+0.01216T-0.29}{0.009}+0.1$$

式中：p 为压力(MPa)；T 为摄氏温度(℃)；$(\Delta\nu_{\mathrm{p}})_{464}=\nu_{\mathrm{p}}-464$，单位为 cm^{-1}，ν_{p} 为石英的 464 cm^{-1} 拉曼谱峰的位置。

由图 3 可以看出：在温度为 26 ℃，压力为 0.1～800 MPa 条件下，方解石的拉曼谱峰(1085 cm^{-1})随体系压力的增加呈线性增大，这与 Liu(1990)和 Gillet(1993)的结果[6,7]类似。方解石拉曼峰与压力的关系可以通过线性拟合得到

$$p(\mathrm{MPa})=192\times(\Delta\nu_{\mathrm{P}})_{1085}-21.8$$

上式是在温度 26 ℃条件下的样品压力与方解石的 1085 cm^{-1} 拉曼峰位的关系式，其中 $(\Delta\nu_{\mathrm{P}})_{1085}=\nu_{\mathrm{P}}-1085$ (cm^{-1})；由于在本实验过程中没有观察到 CO_2 的出现，实验过程中金属垫片的显微镜研究亦未观察到任何反应产物，因此我们认为体系中不存在溶液与金属垫片的反应。另外，样品室压力最高为 900 MPa，也小于方解石的相变压力(方解石的相变压力为 1.4 GPa[5～7])，因此在该压力范围内用方解石作为压力标定矿物是可靠的。

4 结 论

由本实验可以得出如下结论：

(1) 方解石的 1085 cm^{-1} 拉曼谱峰约为石英 464 cm^{-1} 拉曼谱峰的三倍强度，因此在本实验范围内适合于在热液金刚石压腔中作为压力标定矿物；

(2) 在常温下，可以通过测量方解石 1085 cm^{-1} 拉曼峰 ν_{P} 的值来计算样品腔的压力值

$$p(\mathrm{MPa})=192\times(\nu_{\mathrm{P}}-1085)-21.8\qquad(1085\ \mathrm{cm}^{-1}<\nu_{\mathrm{P}}<1090\ \mathrm{cm}^{-1})。$$

References：

[1] Shen Z X. High Pressure Raman Study of Non-Linear Optical Crystals [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(2): 92－98.
申泽骧. 非线性光学晶体的高压拉曼散射研究 [J]. 高压物理学报, 2000, 14(2): 92－98.

[2] Xiao W S, Weng K N, Lü G C, et al. Experiments on Reaction of Polyethylene and Water under High Pressure and High Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 169－177. (in Chinese)
肖万生，翁克难，律广才，等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 169－177.

[3] Bassett W A, Shen A H. A New Diamond Anvil Cell for Hydrothermal Studies to 2.5 GPa and from －190 to 1200 ℃ [J]. Rev Sci Instrum, 1993, 64: 2340－2345.

[4] Schmidt C, Ziemann M A. In-Situ Raman Spectroscopy of Quartz: A Pressure Sensor for Hydrothermal Diamond-Anvil Cell Experiments at Elevated Temperatures [J]. American Mineralogist, 2000, (11－12)85: 1725－1734.

[5] Gillet P H, Malezieux J M, Dhamelincourt M C. Microraman Multichannel Spectroscopy up to 205 GPa Using a Sapphire-Anvil Cell: Experimental Set-up and Some Applications [J]. Bull Mineral, 1988, 111: 1－15.

[6] Liu L G, Mernagh T P. Phase Transitions and Raman Spectra of Calcite at High Pressures and Room Temperatures [J]. Am Mineral, 1990, 41: 745－756.

[7] Gillet P H, Biellmann C L, Reynard B R, et al. Raman Spectroscopic Studies of Carbonates Part 1: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcate, Mganesite, Dolomite and Aragonite [J]. Phys Chem Minerals, 1993, 20: 1－18.

Research on Raman Spectra of Calcite at Pressure of 0.1～800 MPa

ZHAO Jin, ZHENG Hai-Fei

(1. *Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Beijing* 100871, *China*;
2. *Graduate School of Geochemistry, School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing* 100871, *China*)

Abstract: This paper investigates the reliability of calcite as a pressure gauge for the hydrothermal diamond anvil cell (HDAC) by the experiment at the pressure of 0.1～800 MPa and the temperature of 26 ℃, and defines the relation between the pressure and the Raman peak position of calcite in ambient temperature. The result shows that calcite is stable at the experimental pressure, and the intensity of its 1085 cm^{-1} Raman peak is two times greater than that of the 464 cm^{-1} Raman peak of quartz, calcite is reliable as a pressure gauge for the hydrothermal diamond anvil cell. The relation between the system pressure and peak position of calcite(1085 cm^{-1}) is given as following: p(MPa) = 192×(ν_p−1085)−21.8, 1085 cm^{-1} < ν_p < 1090 cm^{-1}。

Key words: high pressure; pressure gauge; calcite; Raman spectra; diamond anvil cell