文章编号：1000-5773(2006)01-0025-04

常温和 100～800 MPa 压力下石膏的 Raman 光谱研究*

杨玉萍，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，北京 100871）

摘要：利用金刚石压腔装置测量了高压下石膏中 S—O 键的 4 种振动模式和结晶水中羟基伸缩振动 Raman 位移，研究结果表明：在常温(25 ℃)和 100～800 MPa 压力范围内，石膏中 S—O 键的 Raman 谱峰的位移随压力的增加而向高波数方向移动，结晶水中羟基的两个伸缩谱峰随着压力的增加而向低波数方向移动，同时得到了各个谱峰与压力之间的关系式，其中结晶水中羟基的两个伸缩谱峰的 $d\nu/dp$ 值有较大不同，是由于结晶水中含有两个强度不同的氢键所致。

关键词：石膏；Raman 光谱；高压；金刚石压腔
中图分类号：O521.2；P578 **文献标识码**：A

1 引 言

石膏作为一种常见的硫酸盐矿物，可以存在于许多不同的环境中，如低温热液的硫化物矿床、海相沉积岩、洋中脊附近的热液火山口等等。从石膏的晶体结构上说，它代表了一类典型矿物，即含有几个结构实体的水分子的矿物晶体结构，这种结构具有一些特殊的化学特性，研究其在不同压力下的行为，对于研究更复杂的含水矿物和一些结构中含有与水分子结构相当的矿物，具有十分重要的意义。国内学者目前对石膏在高压下的 Raman 光谱的研究较少，国外学者研究的也较为有限，主要有 R. Couty 等(1983)[1]，E. Knittle 等(2001)[2] 等 。本文作者在研究石膏在常温高压下的溶解度时，得到了一些与前人研究结果不同的数据，并且给出了合理的解释。

2 实验方法

实验装置为金刚石压腔，其内部结构示意图见图 1。实验中用金刚石作为顶砧，压力标定物质为石英[3-4]，传压介质为 1 mol/L 的硫酸钠溶液。压砧顶面直径为 0.6 mm，样品室直径为 0.25 mm，样品垫片为 0.9 mm 厚的铜片。Raman 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 Raman 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

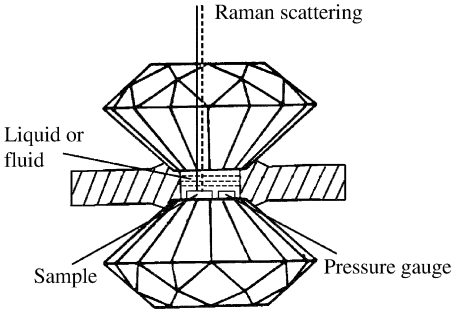


图 1 金刚石压腔内部顶砧结构示意图

Fig. 1 The sketch map of anvils in the diamond anvil cell

* **收稿日期**：2004-09-21；**修回日期**：2005-03-18
基金项目：国家自然科学基金(10299040；40173019)
作者简介：杨玉萍(1982—)，女，硕士研究生，主要从事实验地球化学研究. E-mail：yangyuping-cug@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 μm，扫描范围 100～4 000 cm^{-1}，扫描时间为 10 min。

实验过程：首先将板状的、有晶面的石膏和石英微粒装入样品室中，再加入传压介质，压上对顶砧，然后在激光 Raman 光谱仪上进行测试[5-6]。

3 实验结果和讨论

石膏属于单斜晶系，空间群为 C_{2h}^{6}-$C2/c$。在光谱学上，单位晶胞有两个分子，共产生了 72 种简正振动模式，其不可约表示为：$\Gamma=17A_g(R)+19B_g(R)+17A_u(IR)+19B_u(IR)$。其中 R 和 IR 分别代表 Raman和红外活性。在所有的 Raman 模式中，9 个是由[SO_4]基团内部振动所产生的(5 个 A_g 和 4 个 B_g 对称模式)，6 个由水分子内部振动产生(3 个 A_g 和 3 个 B_g 对称模式)[2,7-8]。研究中测量了常温下石膏中[SO_4]基团和水分子内部振动的 Raman 位移随压力的变化关系，实验中观察到 6 个[SO_4]基团的内部振动模式和 2 个 Raman 活性的羟基的伸缩振动模式。图 2 是石膏在某些压力下的内振动谱。其中图 2(a)为对称伸缩振动 ν_1、反对称伸缩振动 ν_3 和溶液中硫酸根(981 cm^{-1})的 Raman 谱峰；图 2(c)为弯曲振动 ν_2 和变形弯曲振动 ν_4 的 Raman 谱峰，这 4 种振动模式的频率随压力的增加而不断向高波数的方向移动；图 2(b)为石膏结晶水中羟基伸缩振动的谱峰，变化较为特殊，后面将详细讨论。

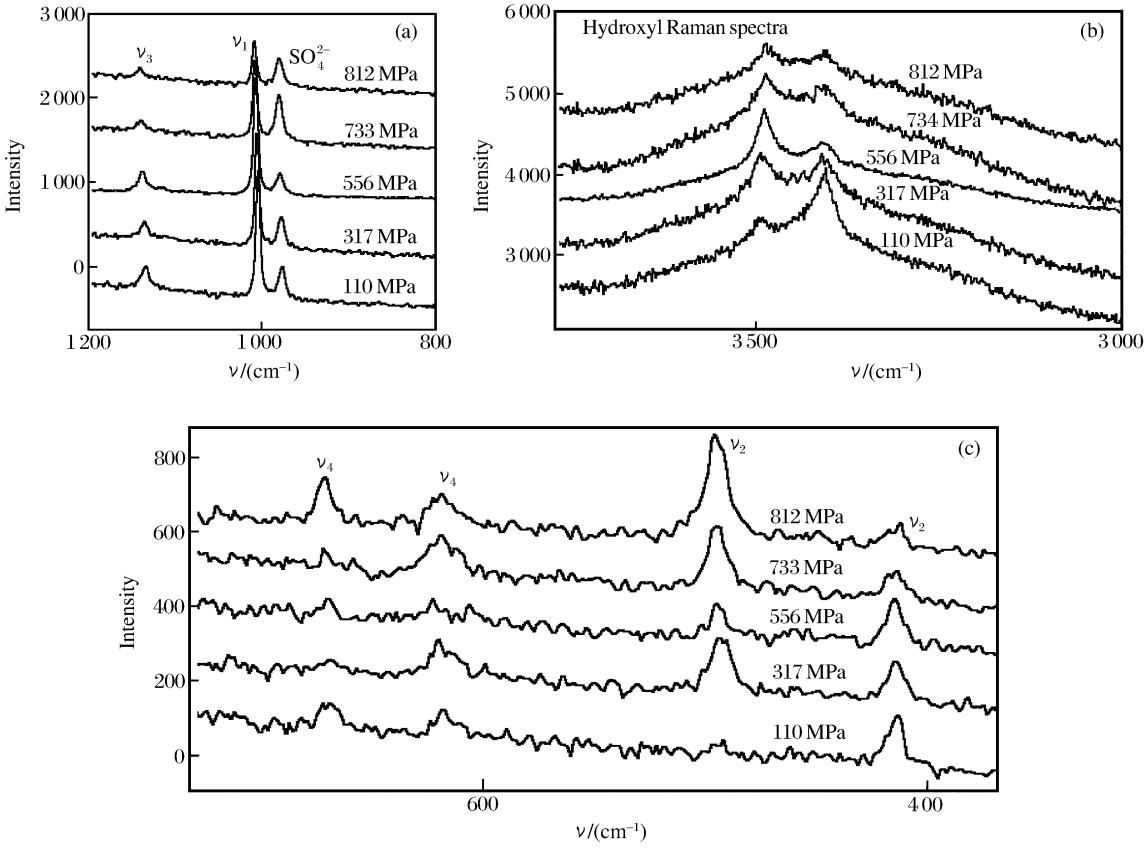


图 2 石膏在不同压力下的 Raman 谱峰

Fig. 2 Raman spectra of gypsum at different pressures

图 3 为石膏中硫酸根离子的 4 种振动模式对应的频率随压力的变化关系。其关系可分别表达为：$\nu_{1008}=0.0056p+1008$，$\nu_{415}=0.0021p+414.93$，$\nu_{495}=0.0032p+494.46$，$\nu_{1136}=0.007p+1135.3$，$\nu_{619}=0.0022p+618.68$，$\nu_{671}=0.0052p+670.76$(其中 ν 的单位为 cm^{-1}，p 的单位为 MPa)，其截距值与 E. Knittle 等(2001)[2]提供的常压下石膏的 Raman 谱峰的波数值(见表 1)相一致。从图中可以看到，这 4 种振动模式的频率都是随压力的升高而不断增加的。

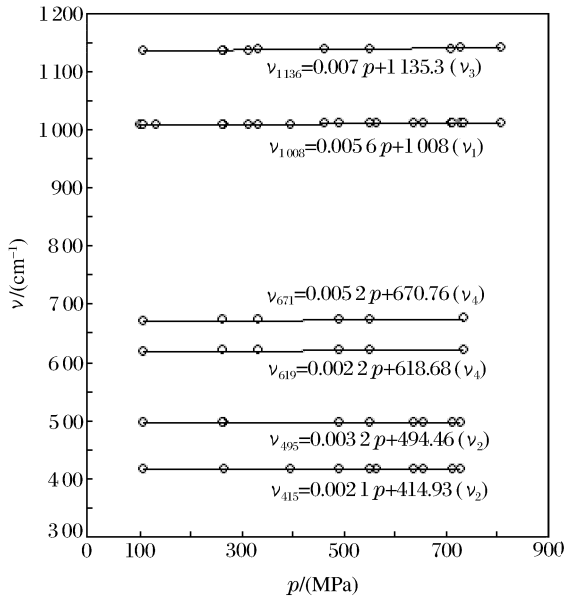


图 3　石膏的 Raman 谱峰和体系压力的关系

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

图 4 为石膏结晶水中羟基伸缩振动的谱峰与体系压力的关系，羟基[OH]的两个伸缩峰 3 405 cm^{-1} 和 3 489 cm^{-1} 分别对应对称伸缩振动 ν_1（(A_g+B_g)模式）和反对称伸缩振动 ν_3(B_g 模式)，二者的 $d\nu/dp$ 值均为负值，说明这两个谱峰是随着压力的增加而不断向低波数移动。

R. Couty 等(1983)[1] 研究了石膏在高压下的 Raman谱峰，但由于其激光器的功率太强(1 W)，样品极有可能会有温升，一般情况下，温度升高，$d\nu/dp$ 值会降低，从而导致其所测 $d\nu/dp$ 值的精确度有所下降。而本实验是在 Renishow100 型激光 Raman 光谱仪上进行的，其激光器功率仅 25 mW，数据要精确得多。在 E. Knittle 等(2001)[2] 的实验中，其高压达到 21 GPa，但在低于 1.0 GPa 条件下的数据点几乎没有。我们认为，样品在较高的压力和相对较低的压力下，其物理化学性质可能会有所改变，因此由高压下的数据拟合外推到低压所获得的 $d\nu/dp$ 值不一定准确，所以本实验所得到的数据可以作为 E. Knittle 等(2001)[2] 在较低压力下数据的一个补充。表 1 列出了 R. Couty 等和 E. Knittle 等的数据及本文数据。

表 1　石膏 Raman 谱峰的 $d\nu/dp$ 值对比

Table 1　The comparison of the $d\nu/dp$ values of Raman peak of gypsum

Researcher	$d\nu/dp/(cm^{-1}\cdot MPa^{-1})$							
	ν_{1008}	ν_{415}	ν_{495}	ν_{1136}	ν_{619}	ν_{671}	ν_{3489}	ν_{3405}
R. Couty	4.28	0.28	3.0	6.42	3.0	4.42	−21.4	−1.0
E. Knittle	4.7	0.9	3.4	4.4	1.4	0.4	−14.4	−1.0
This work	5.6	2.1	3.2	7.0	2.2	5.2	−11.5	−0.9

另外，从图 4 中还可以看到，羟基[OH]的两个伸缩峰的 $d\nu/dp$ 值有较大的差别，3 489 cm^{-1} 的 $d\nu/dp$值为 −11.5 $cm^{-1}\cdot MPa^{-1}$，而 3 405 cm^{-1} 的 $d\nu/dp$值为 −0.9 $cm^{-1}\cdot MPa^{-1}$，相差较大。石膏中含有两个强度不同的氢键，其氢键距离分别为 0.289 6 nm 和 0.281 6 nm。3 489 cm^{-1} 的峰代表了与强度较低的氢键结合的[OH]单元的谱峰，而位于 3 405 cm^{-1} 的峰则代表了与强度较高的氢键结合的[OH]单元的谱峰[9-11]。因为前者受压力的影响要比后者大得多，所以在 Raman 谱峰上，波数为 3 489 cm^{-1} 的峰的 $d\nu/dp$ 的绝对值远大于波数为 3 405 cm^{-1} 的峰的$d\nu/dp$的绝对值。

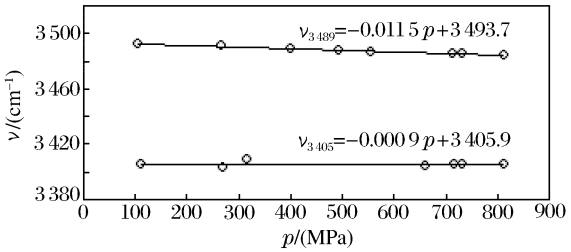


图 4　石膏中羟基伸缩振动的谱峰与体系压力的关系

Fig. 4　The relation of Raman spectra of hydroxyl in gypsum and system pressure

4　结　论

由实验研究获得了以下结论：

(1) 石膏中的硫酸根离子的 4 个伸缩振动模式(对称伸缩振动(ν_1)、弯曲振动(ν_2)、反对称伸缩振动(ν_3)和变形弯曲振动(ν_4))对应的频率随压力的升高而线性增加，并且得到了更为准确的 $d\nu/dp$ 值，其

关系式分别为：$\nu_{1008}=0.0056p+1008$，$\nu_{415}=0.0021p+414.93$，$\nu_{495}=0.0032p+494.46$，$\nu_{1136}=0.007p+1135.3$，$\nu_{619}=0.0022p+618.68$，$\nu_{671}=0.0052p+670.76$。

（2）石膏中羟基的两个伸缩谱峰 3489 cm^{-1} 和 3405 cm^{-1} 与压力之间的关系为 $\nu_{3489}=-0.0115p+3493.7$，$\nu_{3405}=-0.0009p+414.93$，是随着压力的增加而向低波数方向移动的。由于结晶水中含有两个强度不同的氢键，与强度较弱的氢键结合的[OH]单元的谱峰 3489 cm^{-1} 受压力影响较大，所以其 $d\nu/dp$ 的绝对值远大于波数为 3405 cm^{-1} 谱峰的 $d\nu/dp$ 的绝对值。

References:

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

[2] 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.

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

[4] 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.

[5] Zhao J, Zheng H F. Reaserch 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.

[6] Chen J Y, Zheng H F, Zeng Y Sh, et al. In *Situ* Raman Spectroscpic 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.

[7] Kosztolanyi, Mullis J, Weidmann M. Measurements of the Phase Transformation Temperature of Gypsum-Anhydrite, Included in Quartz, by Microthermometry and Raman Microprobe Techniques [J]. Chem Geol, 1987, 61: 19-28.

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

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

[10] Moon S, Drickamer H G. Effect of Pressure on Hydrogen Bonding in Organic Solids [J]. J Chem Phys, 1974, 61: 48-54.

[11] Nakamoto K, Margoshes M, Rundle R E. Stretching Frequencies as a Function of Distances in Hydrogen Bonds [J]. J Am Chem Soc, 1955, 77: 6480-6486.

Research on the Raman Spectra of Gypsum at Pressure of 100～800 MPa and Room Temperature

YANG Yu-Ping, ZHENG Hai-Fei

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

Abstract: This paper measures the Raman peak displacements of the four vibration modes of S—O bonding and the hydroxyl-stretching vibration modes in the gypsum at high pressures using diamond anvil cell. The experimental results show that at the temperature of 25 ℃ and the pressure of 100～800 MPa the Raman peak positions of the S—O bonding in the gysum shift to high wave numbers with the increase of the system pressure, while the Raman peak positions of hydroxyl-stretching vibrations shift to low wave numbers with the increase of the system pressure. The relations between the Raman peak positions and system pressure were obtained, and the two $d\nu/dp$ values of hydroxyl-stretching vibrations show a great difference because of different intensity of the hydrogen bonding.

Key words: gypsum; Raman spectra; high pressure; diamond anvil cell