

高压物理学报

羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究

宋海鹏 刘云贵 李想 靳树宇 王欣宇 巫翔

High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Hydroxylbastnäsite-(Ce)

SONG Haipeng, LIU Yungui, LI Xiang, JIN Shuyu, WANG Xinyu, WU Xiang

引用本文:

宋海鹏, 刘云贵, 李想, 等. 羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究[J]. 高压物理学报, 2019, 33(6):060105. DOI: 10.11858/gywlb.20190847

SONG Haipeng, LIU Yungui, LI Xiang, et al. High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Hydroxylbastnsite-(Ce)[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33(6):060105. DOI: 10.11858/gywlb.20190847

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190847>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石荧光机制的研究及其对高压拉曼光谱测试的意义

Fluorescence Mechanism of Diamond and the Significance in High Pressure Raman Spectrometry

高压物理学报. 2019, 33(4): 043101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180689>

金刚烷的高压拉曼光谱研究

Raman Scattering Investigations of Adamantane under High Pressure

高压物理学报. 2019, 33(5): 051101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20190832>

BiFeO₃高压拉曼光谱研究

High Pressure Raman Investigation of BiFeO₃

高压物理学报. 2018, 32(5): 051202 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20170698>

高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据

Raman Evidences for Phase Transition of Sodium Perchlorate at High Pressure

高压物理学报. 2018, 32(4): 041201 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20180543>

NaCl-O₂体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据

Raman Evidences of Chemical Reaction of NaCl-O₂ System at High Pressure and High Temperature

高压物理学报. 2017, 31(6): 692 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.06.003>

高压下Al_{0.86}Ga_{0.14}N半导体合金“双模”拉曼声子行为研究

Two-Mode Behavior in Raman Spectra of Al_{0.86}Ga_{0.14}N Alloy under High Pressure

高压物理学报. 2017, 31(5): 521 <https://doi.org/10.11858/gywlb.2017.05.003>

羟碳铈矿的高压拉曼光谱研究

宋海鹏¹, 刘云贵^{1,2}, 李 想¹, 靳树宇¹, 王欣宇¹, 巫 翔¹

(1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 河北地质大学宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031)

摘要:羟碳铈矿是一种重要的含水稀土氟碳酸盐矿物, 了解其高压下的物理性质对于探讨氟和水的存在对碳酸盐矿物物性的影响具有重要意义。运用金刚石压腔(DAC)技术与激光拉曼光谱, 在室温下原位开展了羟碳铈矿的高压拉曼光谱学研究。结果显示, 在常压下由 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动引起的拉曼峰共有6条: 面内弯曲振动引起的拉曼峰位于 604 、 742 cm^{-1} , 对称伸缩振动引起的拉曼峰位于 $1\ 083$ 、 $1\ 096$ 和 $1\ 103\text{ cm}^{-1}$, 而 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 属于非对称伸缩振动; 由 $[\text{OH}]^-$ 振动引起的拉曼峰有6条, 分别位于 $3\ 174$ 、 $3\ 197$ 、 $3\ 290$ 、 $3\ 345$ 、 $3\ 526$ 和 $3\ 648\text{ cm}^{-1}$ 。随着压力的增加($0\sim 30\text{ GPa}$), 未发现拉曼峰的消失或新拉曼峰的出现, 表明在测试压力范围内羟碳铈矿未发生相变。拉曼峰均往高波数偏移, 其位移与压力呈现良好的线性正相关关系, 由 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的面内弯曲振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最小, 为 $2(0.06)\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, 而基团外振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最大, 为 $4.2(0.11)\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。对比无水碳酸盐高压下拉曼峰的位移, 认为 $[\text{OH}]^-$ 和 F^- 的存在导致羟碳铈矿高压下结构中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的振动模式对压力的依赖性发生变化, 进一步影响到晶体高压下的各向异性。这为研究地球深部碳酸盐的高压物性行为提供了新的启示。

关键词:羟碳铈矿; 含水稀土氟碳酸盐; 金刚石压腔; 拉曼光谱

中图分类号: O521.2; P574.1

文献标识码: A

来源于地球深部(地幔过渡带底部以及下地幔顶部)天然金刚石中的菱镁矿、白云石等矿物包裹体表明, 碳酸盐是地球深部主要的储碳矿物之一, 也是探讨地球深部碳循环的重要研究对象。洋壳沉积的大量碳酸盐随着俯冲作用进入地球深部、再经过变质和火山作用返回地表的过程称作地球深部碳循环。该过程中, 由于环境条件的改变, 碳酸盐矿物会发生一系列物理化学反应^[1-4]。

地球内部富含挥发分物质, 影响着地球深部岩浆的结晶、熔体的黏度以及地幔矿物的流变性质。其中水是最丰富也是最重要的挥发性成分。除去地表水, 地球深部(硅酸盐地幔中)也存在大量水资源, 发现于超深金刚石包裹体中的含水林伍德石是地幔过渡带赋存水的直接证据。地幔中水的主要载体为含水矿物、名义上无水矿物、熔体和流体等。受地幔去气和板块俯冲等作用, 水在地幔和地表之间不断发生交换和循环, 是影响地球气候和地球物理性质及深部动力学过程等的重要因素, 因此了解地球深部水循环机制尤为重要。除了水之外, 氟是地球深部常见的挥发分组分之一, 实验和理论研究指出, 氟的存在会制约岩浆的行为和成分, 影响热液流体的成分, 控制成矿元素的运输^[5-7]。探讨氟的物理化学行为以及循环机制, 对跟踪地幔与俯冲地壳的物质交换以及模拟海洋生物地球化学循环方面具有重大意义^[8]。总之, 碳、水和氟作为3种深部地球重要的挥发组分, 了解其地球深部条件下的行为

* 收稿日期: 2019-10-16; 修回日期: 2019-11-04

基金项目: 国家自然科学基金(41827802)

作者简介: 宋海鹏(1995—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压矿物物理研究. E-mail: songhaipeng@cug.edu.cn

通信作者: 巫 翔(1978—), 男, 博士, 教授, 主要从事地球深部物质的组成、状态和物性研究。

E-mail: wuxiang@cug.edu.cn

以及互相的制约关系具有重要意义。然而实验和理论研究都建立在单一体系或二元体系的基础上进行,对揭示复杂的地球内部物质相互作用远远不够。

羟碳铈矿作为一种含水稀土氟碳酸盐,其化学组成涵盖了C、OH以及F组分,是深入揭示多种挥发分元素在地球深部赋存状态的代表性样本。羟碳铈矿的形成主要受俯冲作用、岩浆热液后期演化以及成矿构造的控制。在碳、水和氟循环的过程中,羟碳铈矿起着重要的载体作用。本研究采用金刚石压腔(Diamond Anvil Cell, DAC)技术结合激光拉曼光谱,对羟碳铈矿在高压下的行为进行原位研究,获取有关拉曼光谱信息,其行为对于了解含碳矿物的形成、运移及其物理化学性质有重要意义,为研究地球深部碳循环-水循环-氟循环提供实验约束。

1 实验方法

本研究选用来源于巴基斯坦的天然羟碳铈矿单晶,样品呈棕色。采用JEOL JXA-8230型电子探针表征其化学成分,对测试结果进行处理得到其化学组成,即 $n(\text{Ce}):n(\text{La}):n(\text{Nd})=0.54:0.23:0.23$, $n(\text{OH}):n(\text{F})=0.62:0.38$,其中 n 表示物质的量。拉曼光谱测试采用HORIBA LabRAM HR Evolution型共聚焦拉曼光谱仪,光源采用He-Ne激光器,波长633 nm,功率17 mW,采集光谱范围 $100\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$,累积采集3次,每次采集时间20 s。样品测试结果显示,在 $3\,200\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 可见6条由[OH]⁻振动引起的拉曼峰。综上可知,样品化学式为 $(\text{Ce}_{0.54}\text{La}_{0.23}\text{Nd}_{0.23})\text{CO}_3(\text{OH}_{0.62}\text{F}_{0.38})$ 。

选用对称型金刚石压腔(DAC)作为高压装置,金刚石压砧面的直径为300 μm,厚度为250 μm的铼(Re)片作为封垫材料并预压至35 μm,采用电火花打孔机在压痕中心打一个直径150 μm的圆孔作为样品腔。选取羟碳铈矿单晶样品,用金刚石薄膜砂纸对其进行双面抛光,挑选大小约 $50\times 50\text{ μm}^2$,厚度约16 μm的样品放入样品腔,Ar气作为传压介质,同时放入一粒红宝石作为压标。结合拉曼光谱进行测试,均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 常压稀土氟碳酸盐拉曼光谱分析

羟碳铈矿属于 $P\bar{6}$ 空间群,具有 D_{3h} 对称性的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 表现出4种振动模式:对称伸缩振动、面外弯曲振动、非对称伸缩振动和面内弯曲振动模式^[1]。这些模式的对称性是 $A'(R)+A''(IR)+E'(R,IR)+E''(R,IR)$,具有拉曼活性的为 $96A'+95^1E'+84^1E''+95^2E'+84^2E''$ 。图1是常压下羟碳铈矿的拉曼图谱。在测试波段内可见16条信噪比较好的拉曼峰(见表1):由(Ce、La、Nd)-O/F基团外振动引起的拉曼峰共5条,分布在 $100\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 之间;位于 604 cm^{-1} 、 742 cm^{-1} 的拉曼峰对应 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的面内弯曲振动;出现在 $1\,000\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的3条拉曼峰反映的是 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的对称伸缩振动;而 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的非对称伸缩振动引起的拉曼峰位于 $1\,430\text{ cm}^{-1}$;在高频波段,可清晰地分辨出6条由[OH]⁻基团振动引起的拉曼峰,分别位于 $3\,174$ 、 $3\,197$ 、 $3\,290$ 、 $3\,345$ 、 $3\,526$ 和 $3\,648\text{ cm}^{-1}$ 。

由于[OH]⁻与F⁻的大小相近,稀土含氟矿物中部分F⁻常被[OH]⁻替代,这种互相代替的现象常会影响矿物的晶体结构和性质。如在氟砷钙镁石($\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$, $C2/c$)-砷钙镁石($\text{CaMg}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$, $P2_12_12_1$)以及氟磷铁锰矿($\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{F}$, $C2/c$)-磷锰铁矿($\text{Mn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, $P2_1/c$)系列中,F⁻与[OH]⁻的替代导致矿物晶体结构发生改变;而在锂磷铝石($\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$)-羟锂磷铝石($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$)以及氟磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)-羟磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)系列中,[OH]⁻与F⁻相互取代会形成连续的固溶体^[9-10]。在氟碳铈矿($P\bar{6}2c$)-羟碳铈矿($P\bar{6}$)系列中,由于[OH]⁻替代F⁻,拉曼光谱显示羟碳铈矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的对称伸缩振动引起的拉曼峰出现3条,明显区别于氟碳铈矿,说明[OH]⁻和F⁻的相互替代导致羟碳铈矿结构中至少存在3种结构不等价的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团。

前人研究指出,不同[OH]⁻含量会造成拉曼峰偏移,峰形和强度也会发生较大的变化。如随着滑石中F含量的增加,[OH]⁻伸缩振动峰向低频移动^[11]。本实验测得O-H振动峰相比较于前人研究结果,有明显的往低频方向移动的现象,原因归结于实验样品中[OH]⁻含量的不同,F⁻替代部分[OH]⁻,导致H减少,剩余的H形成更强的氢键,使得O-H振动峰往低频偏移。

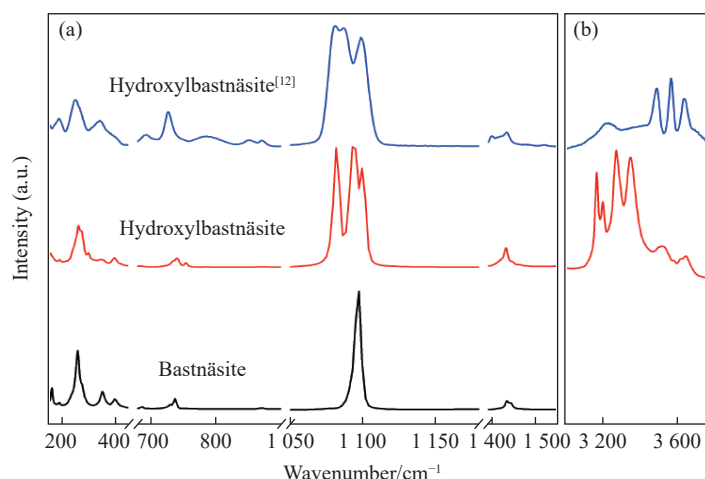


图 1 羟碳铈矿常压拉曼光谱(蓝色实线代表 RRUFF 数据库中羟碳铈矿的数据^[12], 红色实线代表本实验测得的羟碳铈矿数据, 黑色实线代表氟碳铈矿的数据。)

Fig. 1 Raman spectra of hydroxylbastnäsite-(Ce) at ambient conditions (The solid blue line represents the data for the hydroxylbastnäsite-(Ce) in the RRUFF database^[12]; the solid red line represents the hydroxylbastnäsite-(Ce) data measured in this experimental sample; the solid black line represents the data for bastnäsite.)

表 1 常见稀土氟碳酸盐矿物常压拉曼峰

Table 1 Atmospheric pressure Raman peaks of common rare earth fluorocarbonate minerals

Mineral	Chemical formula	Raman peak/cm ⁻¹			
		[CO ₃] ²⁻		[OH] ⁻	
Cordylite ^[13]	Ce ₂ Ba[CO ₃] ₃ F ₂	720 628	967	1 088 1 538	
Bastnäsite ^[13]	Ce[CO ₃]F	732	835	1 098 1 476 1 447	
Hydroxylbastnäsite-(Ce) ^[12]	Ce[CO ₃][(OH) _{0.65} F _{0.35}]			1 080	3 235
				1 087	3 493
				1 098	3 568
					3 638
Hydroxylbastnäsite-(Ce) ^[14]	Ce[CO ₃][(OH) _{0.85} F _{0.15}]	726	879	1 079 1 097	1 390 1 425
					3 491
					3 564
					3 630
Hydroxylbastnäsite-(Ce)*	Ce[CO ₃][(OH) _{0.62} F _{0.38}]				3 648
		604		1 083	1 430
		742		1 096	3 174
				1 103	3 200
					3 290
					3 345

Note: * represents the experimental data.

2.2 [OH]⁻-F 的相互替代对碳酸盐高压行为的影响

本实验共采集了羟碳铈矿的 24 条高压拉曼图谱, 压力至 30 GPa, 代表性图谱见图 2。在测试的波段内, 由于传压介质和金刚石荧光的影响, 一些拉曼峰的信噪比太低导致无法分辨(如 604 cm⁻¹ 等), 累

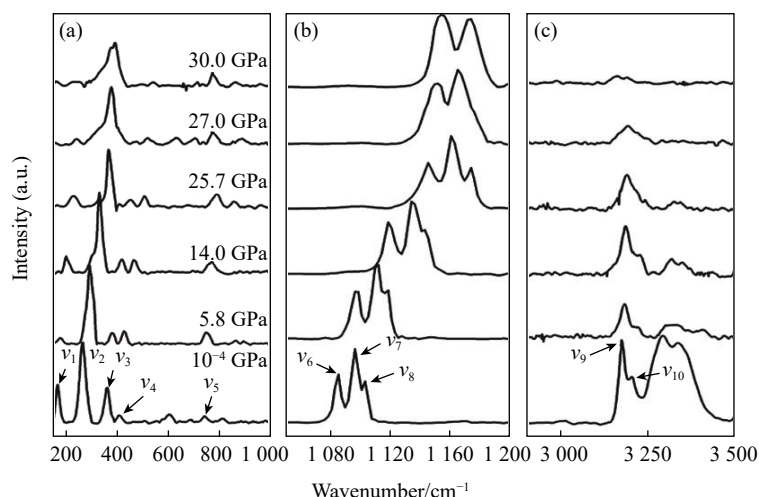


图2 高压下羟碳铈矿的代表性拉曼光谱(压力范围0~30 GPa)

Fig. 2 Selected Raman spectra of hydroxylbastnäsite-(Ce) at high pressure (Pressure range is 0–30 GPa.)

计可以分辨出10条信噪比较高的拉曼峰,依次编号为 $\nu_1 \sim \nu_{10}$ 。随着压力的逐渐增加,10条拉曼峰均往高波数发生不同程度的偏移,这由化学键的键长随压力的增加而缩短所致;同时,拉曼峰的强度减弱,但对压力的敏感度不同,说明压力对不同化学键振动模式的影响具有差异。直到压力增加至30 GPa,出现的拉曼峰未消失且没有新拉曼峰的出现,说明测试压力范围之内,羟碳铈矿未发生相变。采用

Lorentzian 方程对不同压力下的拉曼峰峰位进行拟合,结果列于表2。图3是各拉曼峰频率与压力的相关性。在升压过程中,各条拉曼峰频移均与压力呈良好的线性正相关性。对其进行线性方程拟合,得到拉曼峰峰位对压力的依赖系数 $d\nu_i/dp$ 及拟合误差,如表3所示,分别为: $d\nu_1/dp=2.5(0.06) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_2/dp=4.2(0.10) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_3/dp=4.0(0.11) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_4/dp=4.2(0.07) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_5/dp=2.0(0.07) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_6/dp=2.5(0.04) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_7/dp=2.6(0.05) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_8/dp=2.9(0.05) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_9/dp=0.8(0.05) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, $d\nu_{10}/dp=1.7(0.12) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。对比发现:羟碳铈矿的基团外振动对压力的响应更大,而 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的面内弯曲振动对压力的依赖性均低于其他振动模式。

碳酸盐矿物是地球深部重要的碳载体,代表性矿物有菱镁矿 MgCO_3 、菱锌矿 ZnCO_3 、菱铁矿 FeCO_3 、菱锰矿 MnCO_3 、菱镉矿 CdCO_3 和方解石 CaCO_3 等。对于方解石型碳酸盐,其晶体的压缩性表现出一致的各向异性,即 c 轴方向的压缩性远远大于 a 轴,这归结于晶体结构中 ab 平面内刚性的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的定向排布,而易被压缩的 $[\text{MO}_6]$ 八面体分布在 c 轴方向。

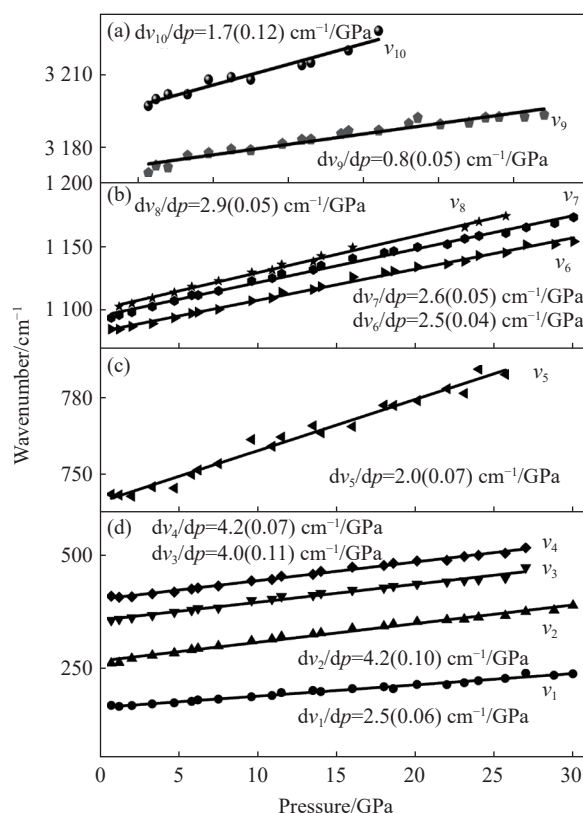


图3 羟碳铈矿的拉曼振动频率随压力的变化 (ν_i 代表不同的拉曼振动峰)

Fig. 3 Variations of Raman frequencies as a function of pressure (ν_i represents different Raman vibration peaks.)

当晶体中有 $[\text{OH}]^-$ 基团存在时, 情况有所不同, 高压 X 射线衍射 (XRD) 以及拉曼光谱测试显示, 蓝铜矿中 $[\text{OH}]^-$ 基团的存在导致其具有较低的 K_0 值 (体积模量), 且轴压缩性表现出明显的各向异性^[15]。在本次高压拉曼实验中, 计算得到羟碳铈矿中基团外振动的 $d\nu_i/dp=(4.1\pm 0.1)\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, 而基团内振动的 $d\nu_i/dp=(2.7\pm 0.2)\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, 比较发现羟碳铈矿的基团外振动对压力的依赖性更高。结合前人关于碳酸盐的高压研究^[12-14, 16-20], 将代表性碳酸盐矿物中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的 $d\nu_i/dp$ 进行对比并绘制成图 4。由图 4 可知, 与较为典型的几种无水碳酸盐相比, 羟碳铈矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的面内弯曲振动的 $d\nu_i/dp$ 与比较典型的几种无水碳酸盐相比, 羟碳铈矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团面内弯曲振动的 $d\nu_i/dp$ 整体偏大, 而对称伸缩振动的 $d\nu_i/dp$ 偏小。说明羟碳铈矿中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团在高压条件下占主导的振动模式, 更偏向于面内弯曲振动而非对称伸

表 2 不同压力下羟碳铈矿拉曼峰峰位

Table 2 Raman peaks position of hydroxylbastnäsite-(Ce) under different pressures

Pressure/GPa	Raman peak/ cm^{-1}								
	REE-O/F			$[\text{CO}_3]^{2-}$			$[\text{OH}]^-$		
0.7	168.7	262.2	357.8	411.4	742.2	1 084.8	1 093.7		3 169.7
1.2	166.2	263.6	360.1	408.9	741.9	1 084.8	1 095.9	1 102.7	3 172.8
2.0	168.1	272.7	363.5	410.0	741.4	1 087.0	1 098.2	1 104.9	3 172.1
3.3	171.7	279.6	368.9	416.6	745.1	1 089.2	1 102.6	1 109.2	3 176.9
4.7	174.3	285.1	375.8	420.4	744.6	1 093.7	1 107.1	1 113.6	3 177.9
5.8	177.5	292.3	380.4	427.2	749.9	1 097.1	1 111.5	1 118.2	
6.2	180.4	295.3	383.8	429.5	751.6	1 098.2	1 111.5		3 179.4
7.5	182.7	300.8	385.4	433.9	754.1	1 100.4	1 114.9	1 122.7	3 179.1
9.6	187.8	312.0	401.9	445.6	763.6	1 107.1	1 122.7	1 129.4	3 181.7
10.9	190.5	315.9	404.6	448.4	760.9	1 109.3	1 124.9	1 131.4	3 183.4
11.5	196.8	321.4	410.6	455.5	764.5	1 113.8	1 128.4	1 135.5	3 183.5
13.5	201.7	326.6	413.6	459.8	769.0	1 116.0	1 131.6	1 137.9	3 185.8
14.0	199.2	329.7	417.9	466.3	766.2	1 118.2	1 134.7	1 142.4	3 187.0
16.0	205.7	339.7	424.9	476.0	768.6	1 125.9	1 140.4	1 149.1	3 187.2
18.0	209.9	344.7	430.1	479.6	777.0	1 129.3	1 144.9		3 189.9
18.6	205.8	349.6	433.5	484.2	776.9	1 130.4	1 146.0		3 192.4
20.1	214.9	354.7	438.2	489.3	778.8	1 133.8	1 149.3		3 189.7
22.0	214.6	359.0	443.3	490.9	783.4	1 136.0	1 151.5		3 190.4
23.1	219.0	360.4	446.1	499.4	781.6	1 138.2	1 156.0	1 164.8	3 192.5
24.0	223.3	364.5	448.2	502.2	791.0	1 142.7	1 158.2	1 169.2	3 192.7
25.7	228.3	368.0	451.6	506.7	789.0	1 144.9	1 160.4	1 173.6	3 192.8
27.0	240.2	376.9	474.8	519.2		1 151.1	1 164.8		3 193.6
28.8	235.5	380.2				1 151.5	1 168.1		
30.0	238.9	391.0				1 153.7	1 172.8		

表 3 不同拉曼峰的压力依赖系数及误差

Table 3 Pressure dependence coefficients and errors for different Raman peaks

Raman peaks/ cm^{-1}	Dependence coefficients/ $(\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1})$	Error	Raman peaks/ cm^{-1}	Dependence coefficients/ $(\text{cm}^{-1}\cdot\text{GPa}^{-1})$	Error
169	2.5	0.06	1 083	2.5	0.04
262	4.2	0.10	1 096	2.6	0.05
358	4.0	0.11	1 103	2.9	0.05
404	4.2	0.07	3 174	0.8	0.05
742	2.0	0.07	3 197	1.7	0.12

缩振动,这归结于结构中 $[\text{OH}]^-$ 基团以及F的掺入。而刚性的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的振动模式发生改变,势必会导致晶体压缩性发生变化。

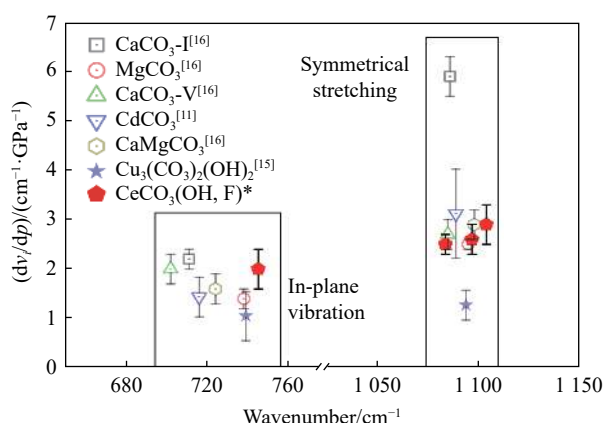


图4 碳酸盐矿物中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 $d\nu/dp$ (空心符号代表常见的几种无水碳酸盐, 实心符号代表含水碳酸盐, *代表本次实验数据)

Fig. 4 $d\nu/dp$ of $[\text{CO}_3]^{2-}$ in carbonate minerals (The open symbols represent several common anhydrous carbonates, the solid symbols represent aqueous carbonates, and * represents the experimental data.)

3 结 论

常压拉曼光谱实验显示,羟碳铈矿的基团外振动对应的拉曼峰集中分布在 $100\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,可以看到5条信噪比较高的拉曼峰;而 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团的面内弯曲振动对应的拉曼峰位于 604 cm^{-1} 和 742 cm^{-1} ,对称伸缩振动引起的拉曼峰位于 $1\ 083$ 、 $1\ 096$ 和 $1\ 103\text{ cm}^{-1}$,出现在 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰属于非对称伸缩振动峰;由 $[\text{OH}]^-$ 引起的拉曼峰有6条,分别位于 $3\ 174$ 、 $3\ 197$ 、 $3\ 290$ 、 $3\ 345$ 、 $3\ 526$ 和 $3\ 648\text{ cm}^{-1}$ 。随着压力的增加($0\sim 30\text{ GPa}$),未发现拉曼峰的消失或新拉曼峰的出现,表明在测试压力范围内羟碳铈矿未发生相变。所有拉曼峰均匀往高波数偏移,其频移与压力呈现良好的线性正相关性,且羟碳铈矿的基团外振动对压力的敏感度比内振动更强。通过对矿物的拉曼峰频移与压力相关性的线性拟合,得到峰位对压力的依赖系数 $d\nu/dp$,发现由 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的面内弯曲振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最小,为 $2.0\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$,而基团外振动引起的拉曼峰对压力的依赖系数最大,为 $4.2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 。

参考文献:

- [1] MERLINI M, HANFLAND M, CRICHTON W A. CaCO_3 -III and CaCO_3 -VI, high-pressure polymorphs of calcite: possible host structures for carbon in the Earth's mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 333/334: 265–271.
- [2] SUITO K, NAMBA J, HORIKAWA T. Phase relations of CaCO_3 at high pressure and high temperature [J]. *American Mineralogist*, 2001, 86(9): 997–1002.
- [3] MERRILL L, BASSETT W A. The crystal structure of CaCO_3 (II), a high-pressure metastable phase of calcium carbonate [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1975, 31(2): 343–349.
- [4] ANTÃO S M, MULDER W H, HASSAN I, et al. Cation disorder in dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and its influence on the aragonite+magnesite dolomite reaction boundary [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89: 1142–1147.
- [5] PEARSON D G, BRENNER F E, NESTOLA F, et al. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond [J]. *Nature*, 2014, 507(7491): 221–224.
- [6] TOBIAS G, STEPHAN K, ARON R, et al. The effect of fluorine on the stability of wadsleyite: implications for the nature and depths of the transition zone in the Earth's mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 482: 236–244.
- [7] 刘云贵, 吕政星, 宋海鹏, 等. 金刚石荧光机制的研究及其对高压拉曼光谱测试的意义 [J]. *高压物理学报*, 2019, 33(4):

- 043101.
- LIU Y G, LÜ Z X, SONG H P, et al. Fluorescence mechanism of diamond and the significance in high-pressure raman spectrometry [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2019, 33(4): 043101.
- [8] 韩茜, 吴也, 黄海军. BiFeO₃ 高压拉曼光谱研究 [J]. *高压物理学报*, 2018, 32(5): 051202.
- HAN X, WU Y, HUANG H J. High pressure raman investigation of BiFeO₃ [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2018, 32(5): 051202.
- [9] YANG H, SANO J L, EICHLER C, et al. Iranite, CuPb₁₀(CrO₄)₆(SiO₄)₂(OH)₂, isomorphous with hemihedrite [J]. *Acta Crystallographica*, 2007, C63: i122–i124.
- [10] YANG H, ZWICK J, DOWNS R T, et al. Isokite, CaMg(PO₄)F, isostructural with titanite [J]. *Acta Crystallographica*, 2007, 63(12): i89–i90.
- [11] LIU D, PANG Y W, YE Y, et al. *In-situ* high-temperature vibrational spectra for synthetic and natural clinohumite: implications for dense hydrous magnesium silicates in subduction zones [J]. *American Mineralogist*, 2019, 104: 53–63.
- [12] YANG H, ROBERT F D, PAMELA G, et al. Crystal structure and Raman spectrum of hydroxyl-bastnäsité-(Ce), CeCO₃(OH) [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93: 698–701.
- [13] 洪文兴, 何松裕, 黄舜华, 等. 稀土氟碳酸盐矿物的拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 1999, 19(4): 546–549.
- HONG W X, HE S Y, HUANG S H, et al. A Raman spectral studies of rare-earth (REE) fluoro-carbonate minerals [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1999, 19(4): 546–549.
- [14] KIYONORI M, RITSURO M, TETSUO M, et al. Crystal structure of hydroxylbastnäsité-(Ce) from Kamihouri, Miyazaki Prefecture, Japan [J]. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2013, 108(6): 326–334.
- [15] XU J G, KUANG Y Q, ZHANG B, et al. High-pressure study of azurite Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ by synchrotron radiation X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, 42(10): 805–816.
- [16] PHILIPPE G, CLAUDINE B, BRUNO R, et al. Raman spectroscopic studies of carbonates. Part I: high-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1993, 20(1): 1–18.
- [17] MINCH R, SEOUNG D H, EHM L, et al. High-pressure behavior of otavite (CdCO₃) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 508(2): 251–257.
- [18] 何运鸿, 田雨, 赵慧芳, 等. 高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据 [J]. *高压物理学报*, 2018, 32(4): 041201.
- HE Y H, TIAN Y, ZHAO H F, et al. Raman evidences for phase transition of sodium perchlorate at high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2018, 32(4): 041201.
- [19] 田雨, 刘雪廷, 何运鸿, 等. NaCl-O₂ 体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(6): 692–697.
- TIAN Y, LIU X T, HE Y H, et al. Raman evidences of chemical reaction of NaCl-O₂ system at high pressure and high temperature [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(6): 692–697.
- [20] 刘曦, 代立东, 邓力维, 等. 近十年我国在地球内部物质高压物性实验研究方面的主要进展 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(6): 657–681.
- LIU X, DAI L D, DENG L W, et al. Recent progresses in some fields of high-pressure physics relevant to Earth sciences achieved by Chinese scientists [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(6): 657–681.

High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Hydroxylbastnäsité-(Ce)

SONG Haipeng¹, LIU Yungui^{1,2}, LI Xiang¹, JIN Shuyu¹, WANG Xinyu¹, WU Xiang¹

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources,
China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. College of Gems and Materials Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: Understanding the physical properties under high pressure of hydroxylbastnäsité-(Ce), an important hydrous rare earth element (REE) fluorocarbonate mineral, can provide key information to explore

the effect of fluorine and hydroxyl on high-pressure behavior of carbonate minerals. Here Raman spectroscopy combined with diamond anvil cell (DAC) technology was employed to investigate the high-pressure properties of hydroxylbastnäsite-(Ce). At ambient conditions, the in-plane vibration bands of $[\text{CO}_3]^{2-}$ are observed at 604 cm^{-1} and 742 cm^{-1} , the symmetrical stretching bands are at $1\,083$, $1\,096$, and $1\,103\text{ cm}^{-1}$, and the asymmetric stretching vibration is at $1\,430\text{ cm}^{-1}$. Six vibration peaks of $[\text{OH}]^-$ are at $3\,174$, $3\,197$, $3\,290$, $3\,345$, $3\,526$ and $3\,648\text{ cm}^{-1}$, respectively. The observation of three discrete $[\text{CO}_3]^{2-}$ symmetrical stretching bands, instead of one, indicates that there may be at least three structurally-nonequivalent $[\text{CO}_3]^{2-}$ groups in the hydroxyl-bastnäsite-(Ce) structure. On compression, all of the Raman peaks show a continuous shift to the higher frequency and no new peaks appear, suggesting that no phase transition occurs up to 30 GPa at room temperature. The slope of the in-plane bending vibration of $[\text{CO}_3]^{2-}$ is the smallest, about $2(0.06)\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Compared with the anhydrous carbonate, it can be inferred that the $[\text{OH}]^-$ and F^- in the structures of hydroxylbastnäsite-(Ce) lead to the compression anisotropy. Our results provide new clues for studying the high-pressure physical behavior of carbonates in the deep earth.

Keywords: hydroxylbastnäsite-(Ce); hydrous rare earth element (REE) fluorocarbonate mineral; diamond anvil cell; Raman spectroscopy