

常温高压条件下硬石膏相变的原位拉曼光谱研究

熊欣^{1,2}, 袁学银^{2*}

1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083

2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037

摘要 硬石膏(CaSO_4)是地球上分布最广的硫酸盐矿物之一,为研究硬石膏向高压硬石膏转变的压力条件和相变机理、确定硬石膏拉曼光谱压标的适用范围,实验结合水热金刚石压腔和激光拉曼光谱实验技术,研究了常温高压条件下硬石膏的相变过程以及硬石膏和高压硬石膏的拉曼光谱特征。实验结果显示,常温条件下硬石膏向高压硬石膏发生相变的压力在 2.3 GPa 左右,但是该相变压力在增压和降压过程中存在较大差异,表明硬石膏与高压硬石膏的转变过程存在明显滞后性,证实了该相变过程属于重建型相变。由于重建型相变的控制因素除了温度和压力之外,还包括相变的速率以及矿物结构的亚稳定性等,从而很好地解释了不同实验者获得的硬石膏与高压硬石膏的相变压力之间存在的巨大差异。与硬石膏相比,高压硬石膏的拉曼光谱特征表现为 SO_4 对称伸缩振动(ν_1)从 $1\,128.28\text{ cm}^{-1}$ 突然下降至 $1\,024.39\text{ cm}^{-1}$, 同时对称弯曲振动(ν_2)分裂为 $441, 459$ 和 494 cm^{-1} 三个峰,反对称伸缩振动(ν_3)分裂为 $1\,136, 1\,148, 1\,158$ 和 $1\,173\text{ cm}^{-1}$ 四个峰,反对称弯曲振动(ν_4)也分裂为 $598, 616, 646$ 和 671 cm^{-1} 四个峰,可以作为判定硬石膏进入高压相态的有效标志。与硬石膏相比,高压硬石膏 SO_4 振动产生的拉曼峰数量更多、强度更低,表明影响 SO_4 振动的原子更多、分布更加复杂,这与高压硬石膏晶体结构(独居石结构,单斜晶系)的对称性比硬石膏(斜方晶系)更低相吻合。在硬石膏结构稳定的压力范围内(常压至 2.3 GPa),硬石膏 SO_4 拉曼振动中除了 $\nu_{2,416}$ 的振动频率变化不显著以外,其余振动均随着压力的升高以稳定的速率向高波数方向移动,同时谱峰的强度、形态和半高宽没有明显改变,从而保证了不同压力下硬石膏的拉曼峰具有一致的拟合误差和压力标定精度。同时,还通过方解石 $\nu_{1,1085}$ 拉曼峰随压力的变化速率、方解石向 $\text{CaCO}_3\text{-II}$ 以及 $\text{CaCO}_3\text{-II}$ 向 $\text{CaCO}_3\text{-III}$ 的相变压力对硬石膏压力标定结果进行检验,确定了硬石膏压标的可靠性。

关键词 硬石膏; 拉曼光谱; 相变; 高压

中图分类号: P574

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1075-05

引言

石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硬石膏(CaSO_4)是地球上分布最广的硫酸盐矿物,广泛产出于地表蒸发等环境中。长久以来研究者普遍关注石膏、半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)和硬石膏在不同条件下的相互转化,但关于硬石膏在高温高压条件下的相变研究较少,并且不同研究结果之间差别显著。此外,硬石膏中 SO_4 拉曼振动强度、频率随温度和压力变化显著,可以作为标定流体包裹体以及高温高压实验内压的压标物质之一^[1]。因此,研究硬石膏的相变压力和过程不仅有助于认识高温高压条件下硫酸钙的物理化学行为,对于确定硬石膏

拉曼光谱压标的适用范围同样具有重要价值。

Stephens^[2]最早发现硬石膏在 (1.96 ± 0.05) GPa 的条件下发生相变,相变过程中矿物体积会缩小 4.1%; 此后 Borg 和 Smith^[3]发现硬石膏粉末在 2 GPa 时发生相变,并确定硬石膏高压相具有独居石的单斜结构。近年来, Ma 等^[4]利用激光拉曼光谱同样发现硬石膏粉末在 2.1 GPa 发生相变并确定了高压硬石膏的拉曼光谱特征; Bradbury 和 Williams^[5]通过 X 射线衍射发现硬石膏向高压硬石膏转变的压力在 2~5 GPa 之间,并确定高压硬石膏的体积模量为 (151.2 ± 21.4) GPa。然而在另一些高压实验中,硬石膏的相变压力明显高于 2 GPa,如 Fujii 等^[6]通过高温高压实验发现硬石膏直到 2.7~2.8 GPa 才逐渐转变为高压硬石膏; Crichton 等^[7]在高

收稿日期: 2018-01-24, 修订日期: 2018-05-08

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金项目(YYW201520)和国家自然科学基金项目(41702039)资助

作者简介: 熊欣, 1989年生, 中国地质科学院矿产资源研究所助理研究员 e-mail: XiongXin_1989@163.com

* 通讯联系人 e-mail: xueyinyuan@live.com

压实验中直到 11.8 GPa 才观察到硬石膏晶体向独居石结构转变。因此,确定硬石膏向高压独居石结构发生相变的类型和机理,对于确定硬石膏的相变压力、查明引起硬石膏晶体和粉末样品发生相变的压力出现明显差异的原因,都具有重要意义。

1 实验部分

实验采用 Bassett 型^[8]水热金刚石压腔,采用两粒 II a 型金刚石作为顶砧,砧面直径 800 μm ,垫片为 0.2 mm 厚的铍片,样品室孔径约为 400 μm 。实验前将天然硬石膏晶体压碎,并挑选出两粒大小约为 100~150 μm ×50 μm ×20 μm 的颗粒放入样品室中,加入一粒 70 μm ×70 μm ×30 μm 的天然方解石晶体作为压力标定物质,并加入体积比为 4:1 的甲醇和乙醇混合流体作为传压介质,在常温常压条件封闭(图 1)。实验过程中通过加压螺丝对样品逐步施加压力,直到硬石膏晶体发生相变。实验中当体系压力低于 2 GPa 时,通过硬石膏 SO_4 对称伸缩振动频率的相对变化来标定体系压力^[1],辅之以方解石 CO_3 对称伸缩振动频率的变化(4.3~4.4 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$)、方解石向 CaCO_3 -II 以及 CaCO_3 -II 向 CaCO_3 -III 的相变压力(分别为 1.56~1.63 GPa 和约 2.0 GPa)来对压力标定结果进行校验^[1,9];当体系压力高于 2 GPa 以后,方解石已进入 CaCO_3 -III 结构稳定区域,则通过 CaCO_3 -III 的 CO_3 对称伸缩振动频率来标定体系压力^[10]。

样品的激光拉曼光谱采集在北京大学地球与空间科学学院完成,所用仪器为 HORIBA LabRAM HR Evolution 激光拉曼光谱仪,采用 Olympus SLMPlan N20 倍长焦物镜(数值孔径 0.25)、532 nm 激光光源(50 mW)和 1 800 $\text{gr} \cdot \text{mm}^{-1}$ 光栅(散射半径 800 mm),光谱分辨率约为 0.3 cm^{-1} 。实验中拉曼光谱扫描范围为 100~1 200 cm^{-1} ,扫描时间 5 s、扫描次数 3 次。样品拉曼峰的位置、强度和半高宽等参数通过 PeakFit v. 4.07 软件对拉曼光谱进行 Gauss + Lorentz(对称

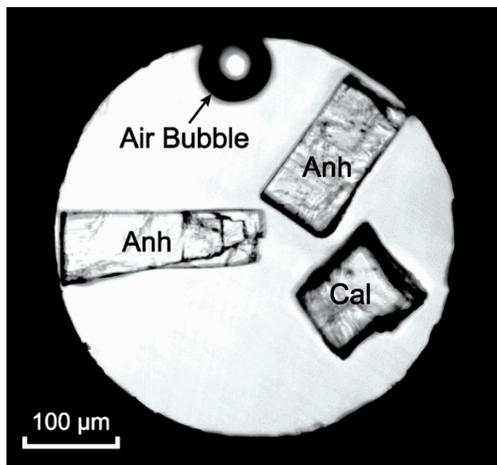


图 1 常温常压下金刚石压腔样品室中的硬石膏(Anh)和方解石(Cal)

Fig. 1 Samples of anhydrite (Anh) and calcite (Cal) as loaded into the HDAC sample chamber under ambient condition

峰)或 PearsonIV(不对称峰)拟合确定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 常温常压下硬石膏的拉曼光谱

常温常压下硬石膏的拉曼特征峰包括 SO_4 对称伸缩振动 ν_1 、对称弯曲振动 ν_2 、反对称伸缩振动 ν_3 和反对称弯曲振动 ν_4 , 以及一些拉曼位移低于 300 cm^{-1} 的晶格振动^[1]。相比于游离态的 SO_4 , 硬石膏由于晶体结构对称性的降低导致 ν_2 , ν_3 和 ν_4 发生分裂^[1,12]: ν_2 分裂为 416 和 498 cm^{-1} 两个峰、 ν_3 分裂为 1 112, 1 128 和 1 160 cm^{-1} 三个峰、 ν_4 同样分裂为 608, 627 和 675 cm^{-1} 三个峰。此外,硬石膏拉曼峰的相对强度与激光入射方向密切相关^[1]:当激光垂直于晶体的(001)面入射时, $\nu_{2,416}$, $\nu_{4,608}$ 和 $\nu_{3,1110}$ 强度极低;而当激光垂直于(010)面入射时, $\nu_{2,498}$, $\nu_{4,608}$, $\nu_{4,627}$, $\nu_{3,1110}$ 以及 $\nu_{3,1160}$ 几乎观察不到;最后当激光垂直于(100)面入射时, $\nu_{2,416}$, $\nu_{4,627}$ 和 $\nu_{3,1160}$ 的强度接近于零(图 2a-c)。尽管如此,当激光沿硬石膏晶体不同方向入射时,所产生的拉曼峰的位置(振动频率)非常一致,表明硬石膏拉曼振动频率受激光入射方向的影响可以忽略不计。

由于样品装入以后很难再人为控制晶体朝向,本次实验中硬石膏的拉曼峰均为入射激光垂直晶体(010)面采集的(图 2d),常温常压下 SO_4 的拉曼峰的振动频率分别为 1 016.78 cm^{-1} (ν_1), 416.60 和 498.66 cm^{-1} (ν_2), 1 128.66 cm^{-1} (ν_3) 和 675.44 cm^{-1} (ν_4), 与前人结果吻合^[1,7,12]。此外实验还发现当硬石膏经过高压相变之后、随着压力降低又重新恢复为硬石膏结构以后, $\nu_{4,608}$, $\nu_{4,627}$, $\nu_{3,1110}$ 以及 $\nu_{3,1160}$ 拉曼峰的强度相比于实验之前有了明显增强(图 2e),显示硬石膏经过反复相变之后,晶体内部可能形成了较多缺陷,晶体结构不均一,进而引起振动光谱发生变化。

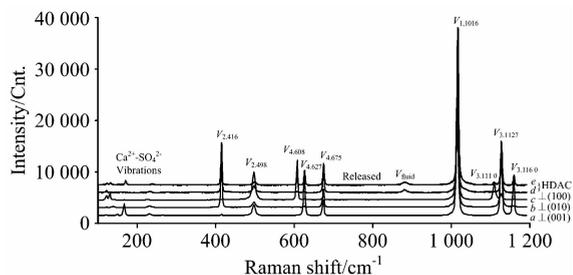


图 2 常温常压下激光垂直于硬石膏晶体不同晶面入射所产生的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of anhydrite measured under ambient condition and with the incident laser perpendicular to different crystalline planes

2.2 高压条件下硬石膏的拉曼光谱

图 3 展示了不同压力下硬石膏的拉曼光谱,可以发现在硬石膏向高压硬石膏结构转变之前,除了 $\nu_{2,498}$ 峰的位置变化不明显(在 0~2.3 GPa 压力范围内向低频方向移动了约 0.6 cm^{-1})以外,其余拉曼峰均随压力升高连续向高波数方向移动。不同拉曼峰的振动频率对压力变化的敏感程度也各

不相同,其中 $\nu_{1,1016}$ 和 $\nu_{3,1128}$ 的振动频率随压力变化速率分别为 4.96 和 $5.01 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$, 明显大于 $\nu_{2,416}$, $\nu_{2,498}$ 和 $\nu_{4,675}$ 的 -0.24 , 3.14 和 $2.80 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$, 表明压力对 SO_4 伸缩振动(ν_1 和 ν_3)的影响比弯曲振动(ν_2 和 ν_4)更加显著。本研究数据与此前实验结果一致,关于压力对硬石膏拉曼振动频率的讨论在其他研究中已经进行^[1,13], 此处不再赘

述。

在硬石膏结构稳定的压力范围内,硬石膏拉曼特征峰的强度、半高宽和谱峰形态保持稳定,表明晶体结构并没有随着压力升高而出现结晶度下降的趋势,这与其他一些矿物如石英等的拉曼光谱有明显区别,从而保证了不同压力条件下硬石膏的拉曼峰具有一致的压力标定精度。

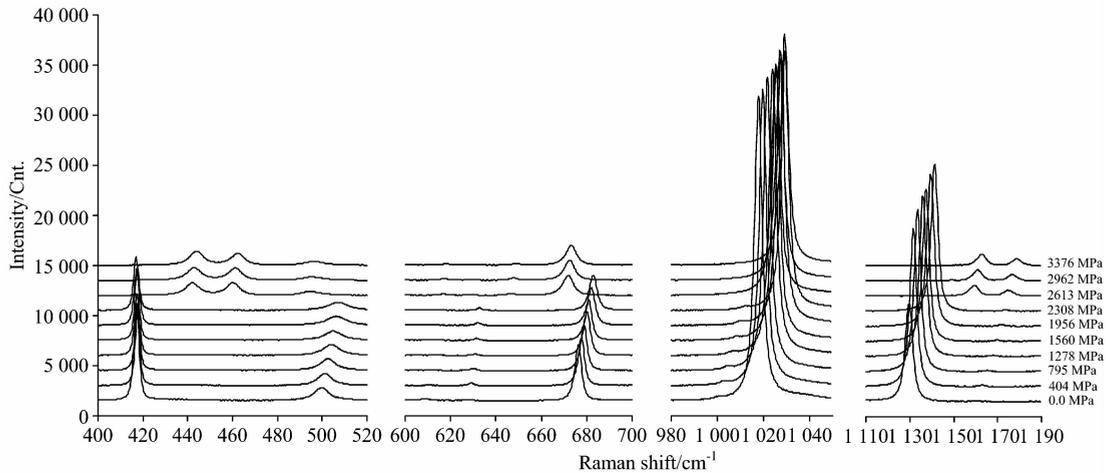


图 3 不同压力下硬石膏及高压硬石膏的拉曼光谱特征

Fig. 3 Raman spectra of anhydrite and high pressure anhydrite under different pressures

2.3 硬石膏高压相的拉曼光谱特征

在增压过程中,硬石膏拉曼峰最后一次在 2.3 GPa 的条件下观察到。此后在 2.6 GPa 的条件下首次出现了代表高压硬石膏结构的拉曼光谱(图 3);在减压过程中,高压硬石膏的拉曼光谱最后一次在 2.28 GPa 的压力下出现,随后转变为硬石膏的拉曼振动模式,表明硬石膏与高压硬石膏的相变过程具有明显的滞后性。与硬石膏相比,高压硬石膏的拉曼光谱首先表现为 ν_2 , ν_3 和 ν_4 分裂为更多的峰: ν_2 分裂为 441 , 459 和 494 cm^{-1} 三个峰, ν_3 分裂为 1136 , 1148 , 1158 和 1173 cm^{-1} 四个峰, ν_4 也分裂为 598 , 616 , 646 和 671 cm^{-1} 四个峰(图 3),这与高压硬石膏晶体结构(独居石结构,单斜晶系)的对称性比硬石膏(斜方晶系)更低相吻合。其次,由于 ν_2 , ν_3 和 ν_4 振动的分裂级数更多,所产生的拉曼峰强度也更弱(图 3),部分条件下甚至很难进行有效拟合,加上不同实验的压力条件不同,导致本实验结果与已有研究^[4,6]之间存在部分差异。最后,与硬石膏的拉曼特征峰相比,高压硬石膏的拉曼峰明显向低波数移动,例如 $\nu_{1,1016}$, $\nu_{2,498}$ 和 $\nu_{4,675}$ 分别从 2.3 GPa 压力下的 1128.28 , 506.09 和 681.96 cm^{-1} 移至 2.6 GPa 压力下的 1024.39 , 493.57 和 670.91 cm^{-1} 。这些拉曼光谱特征的改变,可以作为判定硬石膏进入高压相态的有效标志。

随着压力进一步升高,硬石膏高压相的拉曼光谱继续向高波数方向移动(图 3 和图 4)。与硬石膏一样,高压硬石膏 SO_4 伸缩振动($d\nu/dp=4.5\sim 5.1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$)比弯曲振动($d\nu/dp=0.68\sim 2.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$)对压力变化更加敏感。此外,对于相同的 SO_4 振动模式(如 ν_1),硬石膏和高压硬石膏的拉曼峰随压力变化的速率(分别为 4.96 和 $4.92 \text{ cm}^{-1} \cdot$

GPa^{-1})相差明显,由此可以推测两种结构对压力变化的敏感程度可能也比较接近。

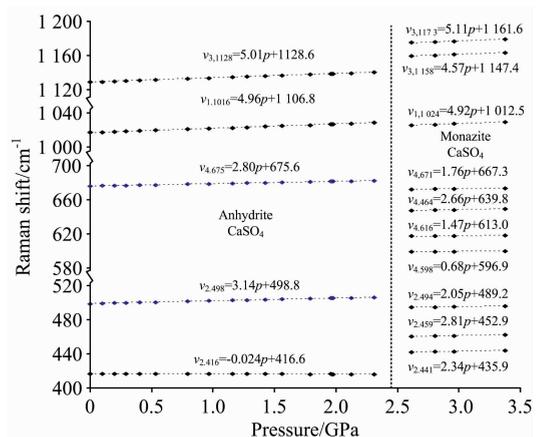


图 4 不同压力下硬石膏及高压硬石膏的拉曼振动频率

Fig. 4 Raman peak positions of anhydrite and high pressure anhydrite under different pressures

2.4 硬石膏-高压硬石膏相变压力及机理

根据本实验结果,增压过程中硬石膏向高压硬石膏相变的压力为 $2.3\sim 2.6 \text{ GPa}$;但在减压过程中高压硬石膏在 2.28 GPa 的压力下仍保持稳定,此后才转变为硬石膏。因此,与前人实验结果^[3-6]一样,本实验结果表明硬石膏与高压硬石膏的相变过程存在明显滞后性,这是重建型相变(reconstructive phase transition)的典型特征之一^[14]。此外,对比不同时间、不同压力条件下高压硬石膏的拉曼光谱,可以发现随着时间推移高压硬石膏的拉曼特征峰出现强度增加的

趋势(图 3), 表明矿物在完成硬石膏向高压硬石膏转变之后, 仍在持续发生结构变化。而在减压过程中、当矿物重新由高压硬石膏转变为硬石膏之后, 原来的单一晶体也变成了结构不均一(图 2)。这些证据表明, 硬石膏与高压硬石膏之间的相变过程属于重建型相变, 意味着除了温度和压力之外, 时间和矿物结构的亚稳定型同样是影响矿物相变的重要因素之一。

结合本研究结果与前人实验数据, 在排除由于矿物强烈的亚稳定性导致硬石膏向高压硬石膏转变的压力明显异常(如 Crichton 等^[7]的数据)之后, 作者认为常温条件下硬石膏与高压硬石膏的相变平衡压力在(2.3 ± 0.2) GPa 范围内。但是不同硬石膏晶体由于晶格缺陷、杂质、包裹体等方面的不同, 其结构在高压条件下的亚稳定性也会存在较大差异, 从而造成不同实验中观察到硬石膏的相变压力出现较大差别。此外, 粉末样品由于同时包含无数个微小晶体, 而不同晶体之间同样会存在亚稳定性的差别, 因而一些实验中^[5-6]可以在一定的压力范围内(如 2~5 GPa)检测到硬石膏与高压硬石膏结构同时共存。

2.5 硬石膏拉曼光谱压标适用条件及可靠性分析

杨玉萍等^[13]以及 Yuan 等^[1]分别研究了常温和 0~1.3 GPa 以及温度 22~560 °C、压力 0~1.5 GPa 条件下的硬石膏的拉曼光谱, 并拟合出硬石膏的拉曼振动频率随温度和压力之发生改变的速率, 建立了硬石膏拉曼光谱压标。本实验首先确定了常温条件下硬石膏晶体向高压硬石膏发生相变的压力在 2.3 GPa 附近, 结合 Fujii 等^[6]通过实验发现不同温度下硬石膏向高压硬石膏转变的压力并没有显著变化, 进而确定了高温高压实验中硬石膏拉曼光谱压标的适用范围。

在实验压力低于 2.3 GPa、硬石膏结构保持稳定的条件下, 根据硬石膏 SO_4 对称伸缩振动($\nu_{1, 1016}$)频率的相对变化标定的压力, 获得常温条件下方解石 CO_3 对称伸缩振动($\nu_{1, 1085}$)频率随压力的变化速率为 $4.4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ 、方解石向 CaCO_3 -II 以及 CaCO_3 -II 向 CaCO_3 -III 的相变压力分别

为 1.56~1.6 和 (1.96 ± 0.3) GPa, 实验结果与前人数据^[1, 9, 15-16]完全吻合。此外硬石膏 $\nu_{1, 1016}$ 峰的强度、形态和半高宽基本不受压力影响, 从而很好地保证了高温高压条件下压力标定结果的准确性与可靠性。

3 结 论

通过研究常温高压条件下硬石膏的相变过程和硬石膏、高压硬石膏的拉曼光谱特征, 获得以下结论:

(1) 常温条件下硬石膏向高压硬石膏结构发生转变的压力在 2.3 GPa 左右, 该相变类型属于重建型相变, 影响因素除了温度、压力和相变速率(时间)以外, 不同硬石膏矿物之间结构亚稳定性的差异也会导致观察到相变的温度压力条件存在明显差异。

(2) 与硬石膏相比, 高压硬石膏的拉曼光谱特征表现为 ν_2 分裂为 441, 459 和 494 cm^{-1} 三个峰, ν_3 分裂为 1 136, 1 148, 1 158 和 1 173 cm^{-1} 四个峰, ν_4 分裂为 598, 616, 646 和 671 cm^{-1} 四个峰。由于分裂级数增加, 所产生的拉曼峰强度明显更弱。此外从硬石膏到高压硬石膏的相变过程中, 各拉曼峰明显向低波数移动。

(3) 在硬石膏结构稳定的压力范围(0~2.3 GPa)内, 除了 $\nu_{2, 416}$ 的振动频率变化不显著以外, 其余的 SO_4 拉曼振动均随着压力的升高连续向高波数方向移动, 而谱峰强度、形态和半高宽并没有明显改变, 保证了不同压力下硬石膏拉曼光谱压标具有一致的精度。通过方解石 $\nu_{1, 1085}$ 峰随压力的变化速率、方解石向 CaCO_3 -II 以及 CaCO_3 -II 向 CaCO_3 -III 的相变压力对硬石膏压力标定结果进行检验, 确定了硬石膏压标的可靠性。

致谢: 北京大学地球与空间科学学院崔莹女士为本实验的激光拉曼光谱分析工作提供了关键技术支持, 在此表示衷心感谢。

References

- [1] Yuan X Y, Mayanovic R A, Zheng H F. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 194: 253.
- [2] Stephens D. *Journal of Geophysical Research*, 1964, 69: 2967.
- [3] Borg I Y, Smith D K. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 1975, 50: 127.
- [4] Ma Y M, Zhou Q, He Z, et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19: 425221.
- [5] Bradbury S E, Williams Q. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70: 134.
- [6] Fujii T, Ohfuji H, Inoue T. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2016, 43: 353.
- [7] Crichton W, Parise J, Antao S, et al. *American Mineralogist*, 2005, 90: 22.
- [8] Bassett W, Shen A, Bucknum M, et al. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64: 2340.
- [9] FU Pei-ge, ZHENG Hai-fei(付培歌, 郑海飞). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2013, 33(6): 1557.
- [10] Pippinger T, Miletich R, Merlini M, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, 42: 29.
- [11] Yuan X Y, Mayanovic R A. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(10): 2325.
- [12] Buzgar N, Buzatu A, Sanislav I V. *Analele Științifice ale Universității "Al. I. Cuza" din Iași*, 2009, 55: 5.
- [13] YANG Yu-ping, ZHENG Hai-fei(杨玉萍, 郑海飞). *Acta Mineralogica Sinica(矿物学报)*, 2005, 25(3): 299.
- [14] Tolédano P, Dmitriev V. *Ferroelectric*, 1997, 191: 293.
- [15] Liu L G, Mernagh T P. *American Mineralogist*, 1990, 75(7-8): 801.
- [16] Bagdassarov N, Slutskii A B. *Phase Transitions*, 2003, 76(12): 1015.

An In-Situ Raman Spectroscopic Study of the Phase Transition of Anhydrite under High Pressures

XIONG Xin^{1,2}, YUAN Xue-yin^{2*}

1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

2. MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

Abstract Anhydrite is one of the most widely distributed sulfite on the earth. In order to investigate the phase transition pressure and transformation mechanism between anhydrite and high pressure anhydrite, and to constrain the p - T area where the anhydrite Raman pressure sensor is applicable, in this paper the phase transition between anhydrite and high pressure anhydrite and the Raman spectra of both polymorphs were investigated by using a hydrothermal diamond anvil cell and laser Raman spectroscopy. Our results showed that the phase transition from anhydrite to a high pressure monazite structure occurred at pressures around 2.3 GPa, and that the phase transition pressure varied during the compressing and decompressing processes, which suggested the transformation between anhydrite and high pressure anhydrite was reconstructive process with significant hysteresis. As reconstructive transformations were controlled not only by pressure and temperature, but also by kinetics and metastability of the structure, hence explaining the discrepancy among the phase transition pressures between anhydrite and high pressure anhydrite. In contrast to those of anhydrite, the Raman vibrations of high pressure anhydrite were characterized by shifting of the ν_1 mode from 1 128.28 to 1 024.39 cm^{-1} , and by splitting of the ν_2 mode into 441, 459 and 494 cm^{-1} , ν_3 into 1 136, 1 148, 1 158 and 1 173 cm^{-1} , and ν_4 into 598, 616, 646 and 671 cm^{-1} , which can be used as identifications for the transformation from anhydrite to high pressure anhydrite. The splitting of the $\nu_2 \sim \nu_4$ vibrations into more bands indicated that the SO_4 vibrations in high pressure anhydrite were affected by more nearby atoms, which was consistent with the high pressure anhydrite crystal symmetry (monoclinic) being lower than that of anhydrite (orthorhombic). Within the stability pressure range of anhydrite, all observed Raman bands of the SO_4 vibrations, except for the $\nu_{2,416}$, shifted to higher frequencies with constant $\partial\nu/\partial p$ rates, meanwhile the Raman peak intensities and shapes remained stable, which meant that the Raman peak fitting and pressure calibration results could be equally precise under different pressures. In addition, we also verified the reliability of the anhydrite Raman pressure sensor by measuring the shifting rate of the $\nu_{1,1085}$ Raman peak position of calcite with pressure, and the phase transition pressures from calcite to CaCO_3 -II and from CaCO_3 -II to CaCO_3 -III.

Keywords Anhydrite; Raman spectroscopy; Phase transition; High pressure

(Received Jan. 24, 2018; accepted May 8, 2018)

* Corresponding author