

# 黑龙江穆棱地区巨晶斜方辉石矿物学及光谱学特征

李若萌<sup>1</sup>, 陈涛<sup>1\*</sup>, 李伟<sup>2</sup>, 赵晓振<sup>3</sup>

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 国家海洋局第二海洋研究所海底科学重点实验室, 浙江 杭州 310012
3. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 系统分析了黑龙江穆棱地区巨晶斜方辉石的性质、化学成分和光谱学特征。电子探针(EMPA)的分析结果表明, 该巨晶斜方辉石属于斜顽辉石, 其元素组成包括 Ca, Na, Mg, Fe, Al, Ti, Si 和 O, 结构水含量为 20~130 ppm。拉曼光谱(Raman)的特征峰位于 1 015, 678 和 345  $\text{cm}^{-1}$ , 分别由不同的振动类型引起。傅里叶红外光谱(FTIR)的分析表明巨晶斜方辉石在官能团区具有三个明显的吸收峰, 它们分别位于 3 550~3 590, 3 510~3 520 和 3 410~3 420  $\text{cm}^{-1}$ , 与幔源辉石结构水的吸收峰较为一致; 对巨晶斜方辉石的红外微区含水量测试分析表明, 结构水在不同巨晶斜方辉石间存在差异, 但在单一辉石样品内部分布均匀, 无明显核-边变化。

**关键词** 黑龙江穆棱; 巨晶斜方辉石; 光谱学分析

**中图分类号:** P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0156-05

## 引言

穆棱地区在我国黑龙江省东南部, 属于郯庐断裂带东部支链所在区域, 该地区新生代玄武岩含大量幔源包裹体<sup>[1]</sup>。而巨晶矿物通常具有特殊的成因和地球化学特征, 通过对这些物质的研究, 能够大大提高对上地幔的了解, 发现其理化特性及演变过程。因此, 巨晶矿物成为上地幔研究的重点关注对象。其中, 辉石作为造岩矿物的一种重要组成, 在整个岩石圈内有着广泛的分布和产出。巨晶斜方辉石就是其中比较常见的一种, 主要产自黑龙江穆棱地区, 该地区的新生代玄武岩中还产出石榴石、刚玉、尖晶石等矿物。辉石具有玻璃光泽, 硬度在 5~6 之间, 比重及颜色均随含 Fe 量而产生差异, 有单斜和斜方两种晶系。研究斜方辉石的矿物学及光谱学, 结合已有单斜辉石的研究成果, 可以从辉石的成分、结构特征了解巨晶的形成原因, 反推上地幔动力学演化过程, 进一步了解其化学组成等。

诸多学者对我国不同地区玄武岩中的巨晶矿物做了大量的研究, 多数是针对斜方、刚玉等, 对于辉石的研究较少, 尤其斜方辉石研究匮乏<sup>[2-4]</sup>。学者们对穆棱地区巨晶矿物的研究工作一直在持续, 如丘志力等<sup>[1]</sup>对穆棱地区的新生代玄

武岩锆石巨晶的微量元素和 Hf 同位素进行了详细的研究。陈涛等对穆棱地区的石榴石进行了详细的宝石学和谱学特征分析。

选择穆棱地区产出的巨晶斜方辉石为研究对象, 综合前人关于穆棱地区火山岩和地幔包体的相关研究, 对其进行矿物学和光谱学方面的详细研究。综合对比了不同构造产出的斜方辉石组成特征, 初探该地区巨晶斜方辉石的主要成因, 分析该地区的地形、地貌, 为该地区上地幔的相关特性研究提供借鉴。

## 1 测试表征及所需仪器

**电子探针(EMPA)测试:** 使用 JEOL 公司生产的 JXA-8230 型电子探针, 20 kV 加速电压, 将巨晶斜方辉石标样磨片后喷碳处理, 进行实验。

**拉曼光谱测试:** 使用英国 Renishaw 的 MKI1000 型拉曼光谱仪, 514.5 nm 氩离子激光源, 叠加次数 3 次, 测量范围为 2 000~200  $\text{cm}^{-1}$ 。

**红外光谱测试:** 使用美国热电公司(Thermo Fisher)的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪, 分析采用 KBr 分束器, 液氮冷却 MCT-A 探头, 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 测定波数范围

收稿日期: 2017-08-23, 修订日期: 2017-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(在研)项目(41572033)资助

作者简介: 李若萌, 1993 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 564592633@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: summerjewelry@163.com

1 000~5 000 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 128 或 256 次, 非偏振光, 分析时室内温度为 20 ℃, 湿度为 30%~40%, 每分析一次样品扣除 1 次背景值。测试所获取的红外光谱利用软件 OM-NIC 进行红外光谱的数据处理。

## 2 巨晶斜方辉石的矿物学特征

### 2.1 电子探针 EMPA 测试

该测试旨在测试出该样本内部主量元素及化学组成, 测试结果见表 1。由表 1 可见, 辉石化学成分变化不大, SiO<sub>2</sub> 的含量在 51.86~52.06 Wt%, 平均为 51.96 Wt%; CaO 的含量在 1.46~1.49 Wt% 之间, 平均为 1.47 Wt%; MgO 的含量在 29.86~30.03 Wt% 之间, 平均为 29.95 Wt%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量在 7.68~8.05 Wt% 之间, 平均为 7.86 Wt%; FeO 含量为 8.98~9.84 Wt%, 平均为 9.41 Wt%; TiO<sub>2</sub> 的含量在 0.25~0.28 Wt% 之间, 平均为 0.27Wt%; MnO 含量为 0.14~0.15 Wt%。

表 1 黑龙江穆棱巨晶斜方辉石化学成分 (Wt%)

Table 1 Major element composition of megacrysts orthopyroxene in Heilongjiang Muling (Wt%)

测试样品	P1	P2
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.16
K <sub>2</sub> O	0.02	0.01
FeO	9.84	8.98
MgO	29.86	30.03
CaO	1.46	1.49
MnO	0.14	0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.05	7.68
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.25
SiO <sub>2</sub>	51.86	52.06
Total	101.73	100.8

### 2.2 种属确定

辉石族矿物化学通式为 XY[T<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], 属链状硅酸盐, 且呈单链状, 化学通式中的 X 和 Y 为相应的六次配位的阳离子, 不同的是, X 为占据由惰性氧和惰性氧相对形成的 M2 位, 如: Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 等; Y 为占据由活性氧与活性氧相对形成的 M1 位, 如: Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 等; T 为四次配位阳离子, 占据硅氧骨干中四面体位置, 一般多为 Si<sup>4+</sup> 和 Al<sup>3+</sup>, 有时候会有: Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 和 Ti<sup>4+</sup> 等。划分辉石族矿物亚族的依据为 M2 位阳离子的半径大小。当 Fe<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 等小半径阳离子占据 M2 位时, 多为斜方晶系; 当 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 和 Li<sup>+</sup> 等大半径阳离子占据 M2 位时, 多为单斜晶系。

目前国际上对于辉石族矿物的命名是以辉石晶体的化学成分为原则, 具体为: 首先以氧原子数为 6 进行化学式的计算, 得到化学式。通过计算可知, 在单斜辉石中, 此化学式相当于 1/4 单位晶胞; 对斜方辉石来说则相当于八分之一单位晶胞。按氧原子数为 6 采用阴离子法可算出样品中的辉石的晶体结构化学式(表 2)。因此, 穆棱地区巨晶斜方辉石的

晶体结构化学式为: (Ca<sub>0.06</sub>Na<sub>0.01</sub>Mg<sub>1.55</sub>Fe<sub>0.17</sub>Al<sub>0.13</sub>Fe<sub>0.09</sub>Ti<sub>0.01</sub>)<sub>Σ=1.99</sub>(Si<sub>1.80</sub>Al<sub>0.20</sub>)O<sub>6</sub>。

表 2 黑龙江穆棱巨晶斜方辉石的晶体结构化学式\*

Table 2 Cationic numbers of megacrysts orthopyroxene in Heilongjiang Muling

测试元素	P1	P2
Si	1.80	1.81
Al <sup>IV</sup>	0.20	0.19
Al <sup>VI</sup>	0.13	0.13
Ti	0.01	0.01
Cr	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	0.11	0.08
Fe <sup>2+</sup>	0.17	0.18
Mn	0.00	0.00
Mg	1.54	1.56
Ca	0.05	0.06
Na	0.01	0.01
K	0.00	0.00

\* Containing 6 oxygen atoms

常见的造岩辉石是 Ca-Mg-Fe 辉石固溶体, 可用 En-Fs-Di-Hd 系的辉石四边形来表示, 而辉石中不同亚族的划分则是根据其不同对称型为依据。因此 Ca-Mg-Fe 辉石组的定义取决于 Wo-En-Fs 的相对含量和对称性的共同影响。根据上述计算的晶体化学式可以看出所研究的辉石属于斜方辉石亚族。穆棱地区的辉石样品中的端员组分的相对含量分别是: Wo 为 2.90%, En 为 81.90%, Fs 为 14.54%, 样品在 Wo-En-Fs 三元系辉石分类图中的投影图结果如图 1 所示。根据投图分析, 且因为 Al<sup>3+</sup> > 0.10, 确定研究的穆棱巨晶辉石属于铝质斜顽辉石。

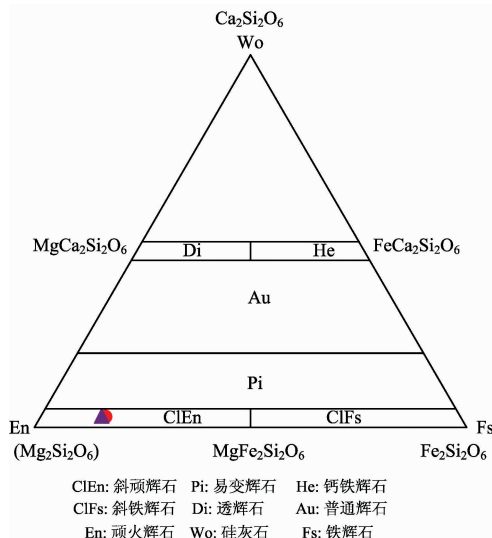


图 1 穆棱地区辉石样品在 Wo-En-Fs 三元系辉石分类图中的投影图 (红色方框为电子探针测试分析样品)

Fig. 1 The projection of Muling pyroxene samples in pyroxene classification of Wo-En-Fs three series (The red marks represent our samples analyzed by EMPA)

综合以上分析,本地区巨晶单斜辉石中主量元素之间相关性较好,样品中未发现成分环带结构,整体具有和中国东部玄武岩中巨晶辉石的成分范围相一致的特点,即: Mg 含量较高,而 Cr 含量较低。说明本地区的巨晶单斜辉石是同一岩浆在上地幔高温高压的深源结晶产物,结晶作用是在环境稳定的岩浆房中进行的。

### 3 巨晶斜方辉石的光谱学分析

#### 3.1 拉曼光谱分析

为分析巨晶斜方辉石的拉曼光谱,选取了三块原石样品,将其中的一个面抛光后打点测试,所测图谱如图 2 所示。

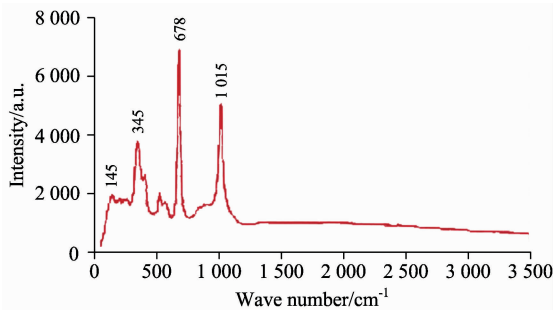


图 2 抛光面辉石样品拉曼图谱

Fig. 2 The Raman spectra of pyroxene samples on polished surface

辉石中的  $\text{SiO}_4$  四面体形成单链的方式是通过共同使用 2 个角顶以在  $c$  轴上延伸、在  $a$  轴上叠加从而成链。根据群论分析结果,斜方辉石的对称性为:  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} + A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ , 含有拉曼活性的振动模式:  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ 。但在实际检测中,所获得的拉曼谱带并不能完成所有振动的反馈。在  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  中,氧的存在形式有两种,一种是桥氧,与两个  $\text{Si}^{4+}$  连接,因此与其他阳离子间键力较弱;而惰性氧是只与一个  $\text{Si}^{4+}$  相连的  $\text{O}^{2-}$ ,与其他阳离子之间键力较强,有可能会连接其他的阳离子。拉曼光谱中,不同波数的振动峰是由于不同的振动模式导致,而振动模式与硅氧键长有关,桥氧的硅氧键长要大于惰性氧硅氧键长的键长,因此其伸缩振动模式要低于惰性氧的伸缩振动模式。在拉曼谱图上的体现就是波数在  $1\ 009$  和  $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$  的谱带是由惰性氧氧  $\text{Si}-\text{O}^-$  的振动引起的;而波数在  $856$  和  $939\ \text{cm}^{-1}$  的谱带则是由桥式氧  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  引起。在斜方辉石亚族中,因 M2 位置由  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  等阳离子占据,使八面体发生畸变。溪与配位八面体链匹配,辉石的单链会进行一定程度的扭转,其扭转方式有两种: O 转动和 S 转动。由于两种扭转方式的旋转方向和链角角度不同,所以产生的结果也各不相同。

在发生畸形的八面体中,由于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键的变形,从而能够形成一个新的谱带,位于  $750\sim 500\ \text{cm}^{-1}$  之间(谱带的具体位置取决于键角),图 2 中  $678\ \text{cm}^{-1}$  的谱峰就是由于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的对称伸缩振动引起的;完成聚合之后,又重新分裂,出现新的谱带, $\text{Si}-\text{O}^-$  在  $1\ 200\sim 950\ \text{cm}^{-1}$  内出现伸

缩振动,如图中的  $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$  谱峰。

关于穆棱巨晶斜方辉石谱图的归属见表 3。

表 3 斜方辉石拉曼光谱振动模式

Table 3 The vibration modes in Raman spectra of orthopyroxene

斜方辉石	opx	波数/ $\text{cm}^{-1}$	键合/振动	对称性	模式
		1 026	$\text{Si}-\text{O}^-$	反对称伸缩	$B_{2g}$ 内振动
		1 010	$\text{Si}-\text{O}^-$	对称伸缩	$A_g$ 内振动
		931	$\text{Si}-\text{O}^0$	对称伸缩	$A_g$ 内振动
		682	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	对称伸缩	$A_g$ 内振动
		660	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	对称弯曲	$B_{2g}$ 内振动
		576	$\text{O}-\text{Si}-\text{O}$	弯曲振动	$B_{1g}$ 外振动
		404	$\text{M}-\text{O}$	变形振动	$A_g$ 外振动
		342	$\text{M}-\text{O}$	弯曲振动	$A_g$ 外振动
		238	$\text{M}-\text{O}$	弯曲振动	$B_{3g}$ 外振动

#### 3.2 傅里叶红外光谱分析

##### 3.2.1 红外样品制备及测试表征

为了探明巨晶斜方辉石中的结构水的赋存机制和赋存状态,我们对其进行了傅里叶红外光谱测试。选取了两颗巨晶斜方辉石(Opx-1, Opx-2)分别沿近垂直和近平行解理进行切割,并制成红外薄片(表 4),P1 和 P2 是一组、P3 和 P4 是一组,P1 和 P3 为近垂直于辉石链状延伸的  $c$  轴方向;P2 和 P4 为近平行于辉石链状延伸的  $c$  轴方向。样品制备方法与普通光学薄片相似,只是粘片时选用热熔胶代替环氧树脂,方便矿片从玻璃片上取下。薄片需要双面高度抛光。为了获得较强的红外光谱信号,薄片厚度控制在  $200\sim 300\ \mu\text{m}$ 。将所制得的红外薄片在丙酮溶液中浸泡  $24\sim 48\ \text{h}$ ,以除掉薄片表面的热熔胶,并用酒精和蒸馏水反复清洗多次,随后放置在  $110\ \text{C}$  烘箱中最少烘  $24\ \text{h}$ ,以除去样品表面和裂隙中的吸附水。在光学显微镜下,辉石巨晶薄片透光性良好,且无明显的裂隙,无明显包裹体,无其他杂质。烘干后的样品取出后可直接用来做红外光谱测试。

表 4 黑龙江穆棱斜方辉石巨晶的红外光谱分析结果

Table 4 The FTIR results of megacrysts orthopyroxene in Heilongjiang Muling

样品号	测试编号	特征峰位	样品厚度/ $\mu\text{m}$	积分面积/ $\text{mm}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$ 含量/ $10^{-6}$
Opx-1	P1-1(核部)	3 554, 3 500	223	2.45	22
	P1-2(边部)	3 554, 3 500	223	2.13	19
	P2-1(核部)	3 567, 3 518, 3 415	223	2.45	22
	P2-2(边部)	3 567, 3 518, 3 415	223	2.27	21
Opx-2	P3-1(核部)	3 568, 3 520, 3 410	230	14.8	130
	P3-2(边部)	3 568, 3 520, 3 410	230	14.22	125
	P4-1(核部 1)	3 568, 3 520, 3 410	230	8.734	77
	P4-2(核部 2)	3 568, 3 520, 3 410	230	9.61	84
	P4-3(边部)	3 568, 3 520, 3 410	230	9.3	82

##### 3.2.2 斜方辉石的谱峰特征和结构水含量

图 3 为穆棱巨晶斜方辉石红外光谱图。在红外官能团吸

收区域(3 800~2 800  $\text{cm}^{-1}$ ), 出现了明显的吸收峰, 主要有三组: 3 550~3 590, 3 510~3 520 和 3 410~3 420  $\text{cm}^{-1}$ , 这些吸收峰的位置和谱带特征与幔源辉石情况具有一致性<sup>[5]</sup>。因此可以确定, 这些吸收峰是巨晶辉石中的结构水引起的。另外, P1 样品波数小于 3 300  $\text{cm}^{-1}$  出现明显的震荡; P2 样品在 2 900  $\text{cm}^{-1}$  位置的吸收峰是残存的树胶引起的, 与矿物本身无关。

在计算矿物结构水含量时, 采用 Beer-Lambert 公式, 具体公式为

$$c = \Delta / (I \times t \times \gamma)$$

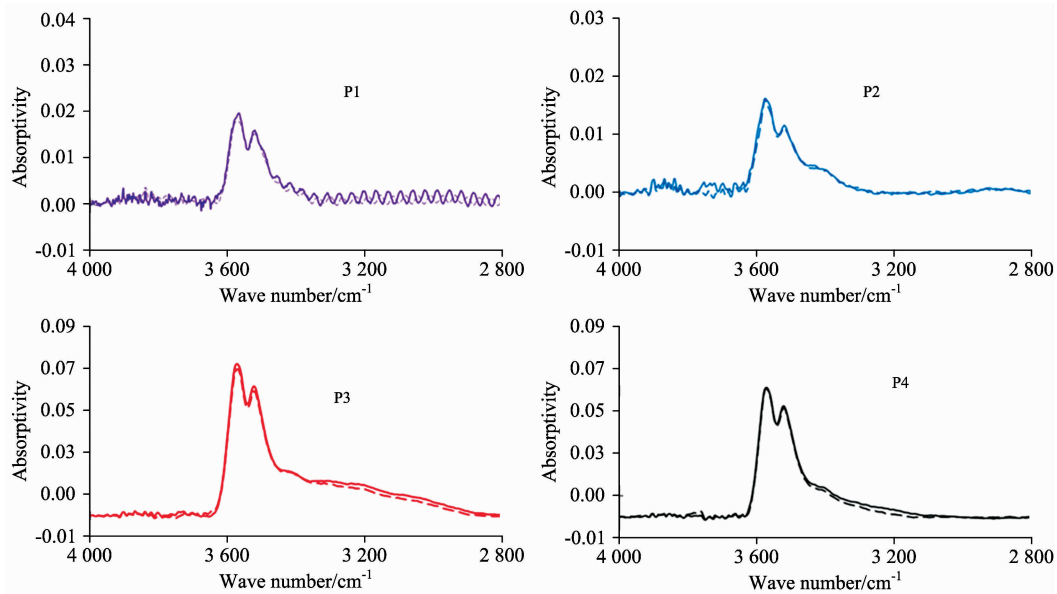


图 3 巨晶斜方辉石典型红外光谱

Fig. 3 The typical FTIR spectra of megacrysts orthopyroxene

分别在近垂直和近平行解理的辉石薄片上进行了 FTIR 测试, 同时对所测薄片的核部和边部进行对比。结构水计算结果显示, 两个斜方辉石巨晶的结构水含量具有明显差异, 其中 Opx1 含水量较低约为 20 ppm, Opx2 样品含水量较高为 80~130 ppm(表 4)。红外光谱图中, Opx1 样品具有较低的吸收强度, 而 Opx2 吸收强度较高。Opx-2 样品近垂直于辉石  $c$  轴方向含水量(P3)略高于平行于辉石  $c$  轴方向含水量(P4)。但是两个样品在相同测试方向上, 同一样品中核部和边部所测数据无明显变化, 核部略微大于边部。该现象说明斜方辉石单晶颗粒中结构水含量基本一致, 斜方辉石在后期地质作用中没有发生结构水的流失和吸收。

## 4 结 论

采取矿物学研究方法, 并结合电子探针、傅里叶红外光

谱和拉曼光谱等现代分析测试技术, 对黑龙江穆稜地区的巨晶斜方辉石进行了化学成分分析、谱学特征分析, 取得的结论如下:

(1) 该地区的巨晶辉石属于斜顽辉石, 是斜方辉石的一种, 无成环带结构, 主量元素具有 Mg 含量偏高而 Cr 含量略低的特点。

(2) 通过对得到的图谱分析可知: 绝大部分谱带为 1 015, 678, 345 和 145  $\text{cm}^{-1}$ , 这是由不同的振动转动模式导致的。

(3) 傅里叶红外光谱分析结果表明: 巨晶斜方辉石具有 3 550~3 590, 3 510~3 520 和 3 410~3 420  $\text{cm}^{-1}$  三组明显吸收峰, 其位置和谱带特征符合幔源辉石的典型特征。结构水在不同巨晶斜方辉石间存在差异, 但在单一辉石样品内部分布均匀, 无明显核-边变化。

## References

- [1] QIU Zhi-li, YANG Jin-hui, YANG Yue-heng, et al(丘志力, 杨进辉, 杨岳衡, 等). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2007, 23(2): 481.
- [2] AI Hao, CHEN Tao, ZHANG Li-juan, et al(艾 昊, 陈 涛, 张丽娟, 等). Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2011, 30(2): 313.
- [3] CHENG Xiao-ming, CHENG Li-hui, XU Xi-sheng(陈小明, 陈立辉, 徐夕生). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2009, 25(5): 1105.
- [4] YAN Quan-shu, SHI Xue-fa, WANG Kun-shan, et al(鄢全树, 石学法, 王昆山, 等). Acta Petrologica Sinica(岩石学报), 2007, 23(11): 2981.
- [5] HAO Yan-tao, XIA Qun-ke, YANG Xiao-zhi(郝艳涛, 夏群科, 杨晓志). Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2007, 26(2): 130.

## Spectroscopy Analysis on Orthopyroxene Megacrysts in Heilongjiang Muling Area

LI Ruo-meng<sup>1</sup>, CHEN Tao<sup>1\*</sup>, LI Wei<sup>2</sup>, ZHAO Xiao-zhen<sup>3</sup>

1. Gemological Institute of China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Key Laboratory of Submarine Geosciences, Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China

3. Faculty of Earth Resource of China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** In this paper, we analyzed the mineral properties, element composition and spectroscopy characteristics of orthopyroxene megacrysts in Heilongjiang Muling area via EPMA, Raman and FTIR analysis. The species, element composition and constitution water content of orthopyroxene megacrysts were determined. According to the EPMA results, we found that the orthopyroxene megacrysts in this area belong to orthopyroxene. The Raman spectra showed that the main bands of orthopyroxene megacrysts are 1 015, 678, 345 and 145  $\text{cm}^{-1}$ . The FTIR results showed that orthopyroxene megacrysts have three distinct peaks at 3 550~3 590, 3 510~3 520 and 3 410~3 420  $\text{cm}^{-1}$ . These absorption peaks are consistent with mantle derived pyroxene. The FTIR micro-region analysis showed that the constitution water is distributed unevenly in different orthopyroxene megacrysts but uniformly in the inner part one orthopyroxene megacryst, and there is no obvious change in the core-edge.

**Keywords** Heilongjiang muling; Orthopyroxene megacrysts; Spectroscopy analysis

(Received Aug. 23, 2017; accepted Dec. 29, 2017)

\* Corresponding author