

拉曼面扫描无损鉴定矿物包裹体：以彩虹方柱石中的 磁铁矿包裹体为例

叶旭¹, 丘志力^{1, 2*}, 陈超洋³, 张跃峰¹

1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室, 广东 广州 510275
2. 桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541006
3. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 如何利用拉曼光谱对矿物中的微小包裹体进行无损鉴定, 是矿物学与宝石学中经常遇到的问题。彩虹方柱石是一种含有特殊包裹体的方柱石, 其包裹体在反射光下呈现虹彩效应。本文利用超景深显微镜、电子探针、显微激光拉曼光谱、X射线粉晶衍射分析, 特别是创新性运用拉曼光谱面扫描填图技术对彩虹方柱石中微小的磁铁矿包裹体进行了无损鉴定研究。显微特征显示, 彩虹方柱石的包裹体可能和固溶体出溶有关, 微小包裹体平行排列, 形成了类似反射型衍射光栅的结构, 导致其在反射光下出现彩虹色。根据电子探针测试结果, 彩虹方柱石端元组分为 $\text{Ma}_{58.2-69.7}\text{Me}_{30.3-31.8}$, 属针柱石亚族。根据拉曼光谱测试结果, 部分包裹体出现了位于 661 cm^{-1} 处的弱拉曼峰。由于图谱信噪比普遍偏低且该峰并不会在所有测试位置出现, 所以容易被忽略。为进一步探究该峰的来源, 对包裹体部位进行拉曼面扫描, 并选择 $630\sim 680\text{ cm}^{-1}$ 范围的拉曼峰进行了相关性分析, 确认了包裹体位置普遍存在位于 661 cm^{-1} 处的弱拉曼峰。该拉曼峰可归属为磁铁矿的 A_{1g} 振动峰, 从而确认了产生虹彩效应的针状包裹体中包含有更微小的磁铁矿包裹体。XRD 测试结果表明, 包裹体较多的样品存在位于 2.51 \AA 处的磁铁矿(311)晶面衍射峰, 进一步验证了拉曼光谱面扫描的结果。根据上述实验, 拉曼面扫描技术或许可以成为鉴定矿物宝石中微小包裹体的有效辅助性手段。该研究创新性提出, 如果矿物包裹体的拉曼信号很弱, 可以将拉曼面扫描结果与包裹体的分布特征结合分析来判断该信号的有效性。同时为无损鉴定矿物中的包裹体提供了一种新的研究思路与方法。

关键词 彩虹方柱石; 磁铁矿包裹体; 拉曼光谱面扫描; 电子探针; XRD

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2105-05

引言

在矿物包裹体的研究中, 拉曼光谱作为一种无损检测方法已有广泛应用^[1-3]。然而, 运用拉曼光谱对宝石中非常细小的包裹体进行鉴别时, 有时会因为光谱的混合, 信噪比过低等因素导致谱峰模糊, 影响解释拉曼光谱。随着拉曼光谱成像技术的发展, 快速获得高分辨率的拉曼光谱面扫描图像有望成为解决上述问题的辅助性手段, 但目前相关研究较少。

彩虹方柱石是一种宝石级方柱石, 其内部含有一种棕棕色的针状包裹体, 在反射光下可以呈现光谱色。这种具有特

殊光学效应的稀有宝石价格昂贵。目前, 利用无损方法鉴别彩虹方柱石中的微小包裹体还存在困难。Choudhary 在 2013 年报道了来自印度南部的类似矿物, 但未能确定其包裹体的具体成分, 仅根据拉曼光谱推断包裹体可能为纤铁矿^[4]; Sun 等在 2015 年通过破坏宝石使包裹体暴露, 再结合拉曼光谱及 LA-ICP-MS 测试认为其包裹体为磁铁矿^[5]。对彩虹方柱石中包裹体的准确无损鉴定至今还没有成功案例, 包裹体种类也存在争议。基于此, 本文以彩虹方柱石中的微小包裹体为研究对象, 利用电子探针、超景深显微镜、显微激光拉曼光谱、X射线粉晶衍射对其进行了研究。特别是运用拉曼光谱面扫描填图技术对其包裹体进行了无损鉴定。探索了如何运用拉曼光谱面扫描技术对微小包裹体进行无损鉴定。

收稿日期: 2020-07-11, 修订日期: 2020-11-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673032)资助

作者简介: 叶旭, 1996年生, 中山大学地球科学与工程学院硕士研究生 e-mail: yexu5@mail2.sysu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn

1 实验部分

1.1 样品

样品共 8 件, 产自莫桑比克。ISR-1 为晶形完整的原石; IS-1 和 IS-2 为两粒阶梯型切割宝石成品; IS-3, IS-4, IS-5 为三块抛光良好的原料碎块; ISP-1 和 ISP-2 为两份被研磨至约 200 目的粉末样品, 其中 ISP-1 含较多包裹体, ISP-2 几乎不含包裹体。

样品体色呈近无色到淡黄色, 原石样品呈柱状, 发育四方柱和四方双锥面, 有晶面纵纹, 可见沿 C 轴方向排列延伸的棕褐色针状包裹体。两粒成品包裹体含量较多, 肉眼观察呈密集的针柱状, 透射光下呈棕黑色, 反射光下呈光谱色。

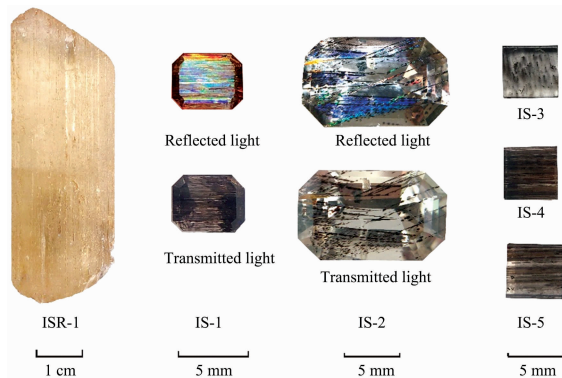


图 1 莫桑比克彩虹方柱石样品

Fig. 1 Iridescent scapolite samples from Mozambique

1.2 仪器及测试条件

包裹体显微观察与照片拍摄使用基恩士 VHX-5000 型超景深三维显微系统, 放大倍数 20~200 倍, 实验在中山大学地球科学与工程学院显微镜实验室完成。

电子探针测试采用 JEOL(日本电子)JXA-8230 型电子探针显微分析仪。工作电压 15 kV 工作电流 20 nA, 分析束斑 10 μm , 所有数据采用 ZAF 法进行基体校正, 标样为美国 SPI 矿物/金属标准和中国国家标准样品 GSB。每个样品测试 2~3 个点后取平均值, 矿物端元组分计算使用 AX2007 程序。测试在中国冶金地质总局山东局测试中心完成。

拉曼光谱测试采用 Thermo Fisher 公司的 DXR™ 2xi 显微拉曼成像光谱仪。激光波长 532 nm, 全波段光栅, 1 800 刻线 $\cdot\text{mm}^{-1}$, 物镜倍数 50 \times , 扫描范围 50~3 400 cm^{-1} 。单点测试激光功率 40 mW, 曝光时间 0.5 s, 扫描次数 200 次; 面扫描测试激光功率 40 mW, 曝光时间 0.1 s, 扫描次数 20 次, 步长 6 μm 。测试前使用单晶硅进行校准。实验在中山大学地球科学与工程学院物质结构分析实验室完成。

物相分析采用日本理学电机株式会社 Rigaku RAPID II 型 X 射线衍射仪。测试使用 Mo 靶辐射进行测定, 管压 50 kV, 电流 30 mA, 衍射角为 2°~40°, 扫描步长为 0.02°, 测试时间为 8 min。实验在广东省海洋资源与近岸工程重点实验室完成。

2 结果与讨论

2.1 彩虹方柱石包裹体与虹彩效应

显微镜下观察发现, 肉眼可见的针状包裹体实际形态为细长的薄板状, 少数薄板面呈竹节状, 多沿 C 轴方向平行排列。在垂直 C 轴的横截面上观察[图 2(c)], 发现包裹体薄板厚度极薄, 均在 2 μm 以下, 两组包裹体薄板相互垂直, 与方柱石的两组四方柱面平行。可见包裹体的分布与方柱石的结晶学特征密切相关。薄板边界多呈不规则锯齿状, 放大至 200 倍后, 仍不能见到具有结晶学特征的单个包裹体矿物, 说明组成包裹体薄板的单矿物颗粒极小, 一根包裹体薄板可能是由无数微小的单矿物颗粒聚集形成。这些特征均指示该“包裹体”是方柱石形成后, 固溶体出溶的产物^[6-7], 而不是晶体生长时捕获的包裹体。同时说明尽管包裹体肉眼可见, 但包裹体内的单矿物颗粒可能含量较低。

透射光下, 包裹体呈现出自身的棕黑色[图 3(a)], 而在一定角度反射光的照射下, 薄板面上会出现光谱色。同一包裹体的不同位置颜色不同, 同一位置在不同角度下的颜色也不同[图 3(b, c)], 这种现象与欧泊的变彩效应相似。该现象可能是微小包裹体平行排列, 其间隙宽度与可见光波长范围相近, 形成了对可见光有较强衍射能力的反射型衍射光栅^[8-9], 自然光在光栅上发生衍射, 产生光谱色。由于不同位置微小包裹体的间距有所差异, 导致不同位置对某一单色光的衍射能力不同, 从而出现不同的颜色。当光照方向改变时, 同一部位上光通过的方向发生变化, 通过不同的光栅狭缝, 被衍射的光的波长也随之变化, 从而显示出不同的颜色。

2.2 彩虹方柱石的电子探针分析及种属确定

为确定彩虹方柱石的种属和包裹体的化学成分, 分别选取了 IS-1, IS-2, IS-3, IS-4 和 IS-5 的基体部分和样品 IS-3, IS-5 的包裹体出露处进行电子探针测试。但由于测试光斑直径(10 μm)远大于出露的非常纤细的包裹体(<2 μm), 包裹体出露位置的测试结果与基体位置无明显差异, 未能较好反映包裹体的成分信息。

方柱石在化学组成上是由钠柱石 { $\text{Na}_4[\text{Al Si}_3\text{O}_8]_3(\text{Cl}, \text{OH})$ } 和钙柱石 { $\text{Ca}_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ } 两种端元矿物类质同相替代所构成。根据方柱石类质同相系列中端元成分钠柱石(Ma)和钙柱石(Me)的含量差异, 可将方柱石划分为四个亚种, 分别是钠柱石(Me0—Me20)、针柱石(Me20—Me50)、中柱石(Me50—Me80)和钙柱石(Me80—Me100)^[10]。五个样品最终测试结果如表 1 所示。根据 Shaw、Evans 等的定义^[10-11], 钙柱石的摩尔数 $\text{Me} = 100 \times \{(\text{Ca} + \text{Sr}) / (\text{Ca} + \text{Sr} + \text{Na} + \text{K})\}$, 以此公式计算, 样品的端元组分为 $\text{Ma}_{68.2-69.7}\text{Me}_{30.3-31.8}$, 变化范围很小, 属于方柱石中的针柱石亚族。

2.3 彩虹方柱石包裹体的拉曼光谱面扫描分析

分别对样品基体和包裹体位置进行拉曼光谱测试, 将所得光谱与 RRUFF 数据库进行比对。如图 4(a) 所示, 样品基

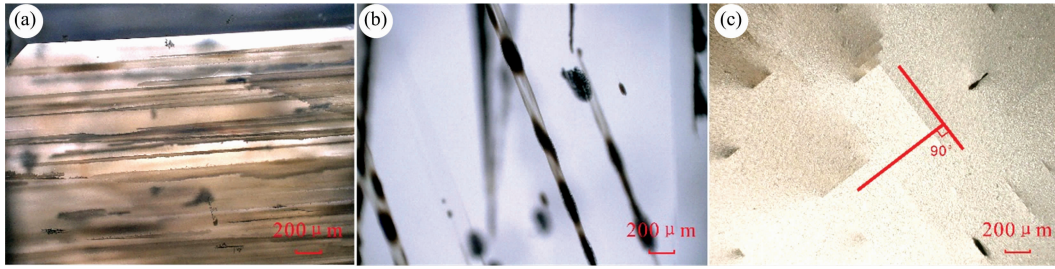


图 2 彩虹方柱石中的包裹体

(a): 薄板状包裹体; (b): 竹节状包裹体; (c): 垂直 c 轴方向上两组薄板状包裹体相互垂直

Fig. 2 Inclusions in iridescent scapolite samples

(a): Lamellar inclusions; (b): Bamboo-like inclusions;

(c): Two groups of lamellar inclusions are perpendicular to each other in the direction of perpendicular to c axis

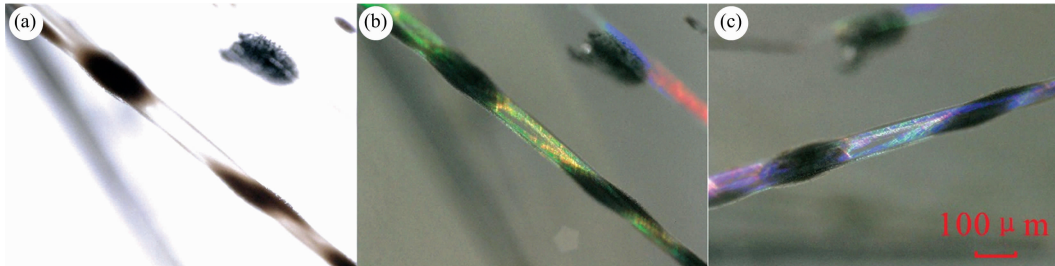


图 3 同一光源不同角度下包裹体呈色情况

(a): 透射光; (b), (c): 不同角度的反射光

Fig. 3 Color of inclusions at different directions of the same light source

(a): Transmitted light; (b), (c): Reflected light from different directions

表 1 彩虹方柱石样品的化学成分

Table 1 Chemical composition of iridescent scapolite samples

Sample	Analysis results												总和	Me
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	SO ₃			
IS-1	55.06	0.01	21.41	0.08	0.01	0	7.28	8.04	1.44	3.08	0.56	96.27	30.9	
IS-2	56.55	0.01	22.72	0.13	0.03	0.02	7.74	8.22	1.46	3.08	0.16	99.41	31.8	
IS-3	56.87	0.01	22.02	0.14	0.01	0	7.26	8.27	1.47	3.1	0.53	98.97	30.3	
IS-4	56.11	0	21.79	0.12	0.01	0	7.33	8.16	1.52	3.09	0.47	97.91	30.7	
IS-5	56.86	0	22.02	0.11	0.02	0	7.29	8.29	1.4	3.09	0.54	98.91	30.4	

体的拉曼光谱中位于 162, 264, 298, 361, 421, 461, 537, 773, 991, 1 097 和 1 113 cm^{-1} 处的拉曼峰与 RRUFF 中方柱石的图谱相匹配, 确定主矿物为方柱石。相同测试条件测试包裹体, 其图谱质量下降, 信噪比变低。加大激光功率, 加长曝光时间后得到的图谱如图 4(b) 所示, 该谱图与方柱石基体的拉曼信号基本一致, 但是出现了一个位于 661 cm^{-1} 处的弱峰, 该峰不属于方柱石。

由于包裹体处的图谱信噪比一般很低, 661 cm^{-1} 处峰强度很低, 甚至很多测试位置上均没有出现该峰, 该峰需要进一步验证。为排除测试点选择的影响, 对样品 IS-1 内部含有两条平行包裹体的区域 (约 550 $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$) 进行拉曼光谱面扫描测试。拉曼光谱面扫描技术的优势在于, 可以清晰展示某一拉曼峰在某一区域内的强度分布。区域内共采集光谱 7 884 条, 以 600 和 710 cm^{-1} 两处平坦的无信号区作为基线矫正, 选择 630~680 cm^{-1} 为峰区进行相关性分析。结果如

图 5 所示: 在两条平行包裹体位置, 分析区该峰强度明显强于方柱石基体位置。分析区下侧包裹体与峰强的相关性比上侧低, 是由于测试时激光聚焦于上侧包裹体薄板, 而下方包裹体薄板位于方柱石内部更深的位置导致的。此结果说明在单点测试中出现的位于 661 cm^{-1} 处的拉曼峰在包裹体位置是普遍存在的, 并非为噪音信号或荧光干扰, 而是包裹体矿物的拉曼信号。该峰为磁铁矿的 A_{1g} 振动谱峰, 磁铁矿主要有位于 662, 535 和 297 cm^{-1} 处的三个拉曼峰 [图 4(c)]^[12-14], 多次测试仍未见另外两个拉曼峰, 可能是其本身信号强度较低, 又与方柱石的拉曼信号区重叠所致。

显微镜下观察结果表明, 尽管肉眼可见大量包裹体, 但由于其非常纤薄, 实际含量低。拉曼光谱测试时, 一方面较低的含量会导致磁铁矿信号不强, 另一方面, 纤薄的包裹体是由极多的微小包裹体聚合而成, 测试时难以聚焦, 会导致光谱的混合和测试结果信噪比偏低, 致使有鉴定意义的 661

cm^{-1} 处信号难以识别。

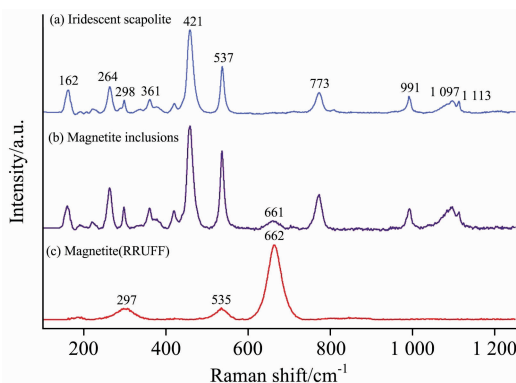


图 4 彩虹方柱石和磁铁矿的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of iridescent scapolite and magnetite

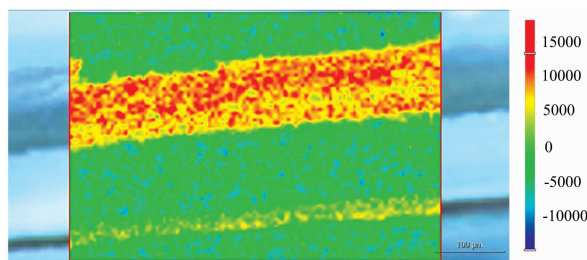


图 5 拉曼面扫描区域内 $630\sim 680\text{ cm}^{-1}$ 峰强度分布

Fig. 5 Intensity distribution of Raman peak at $630\text{ to }680\text{ cm}^{-1}$ in the mapping region

拉曼光谱是获得矿物包裹体信息的重要无损手段,但对于有些矿物包裹体,其信号可能在测试时难以获取,也可能受到基体信号的干扰,或者图谱信噪比低而容易被忽略,甚至由于谱峰的重叠被另作解释。对于上述情况,可以利用拉曼光谱面扫描结合相关性分析对其进行确认^[15],再根据包裹体的分布情况、结晶学特征,从而更好的解读质量较低的图谱。拉曼光谱面扫描测试可以为微小包裹体的鉴定提供一种新的无损辅助检测。

2.4 X 射线粉晶衍射分析(XRD)及磁铁矿包裹体的确认

为验证前文拉曼光谱测试结论的准确性,我们选择含有大量包裹体的方柱石碎块 ISP-2 和几乎没有包裹体的方柱石

碎块 ISP-1 分别磨制成 200 目粉末进行测试。图谱对比标准卡片(方柱石 9013325 和磁铁矿 1011032)可知,样品 ISP-1 所有衍射峰均为方柱石的衍射谱峰,无其他矿物衍射峰;而含有大量包裹体的样品 ISP-2 具有方柱石的衍射谱峰外,在 $2\theta=16.24^\circ(d=2.51\text{ \AA})$ 处,出现了一个相对较弱但尖锐的衍射峰,该峰为磁铁矿中(311)晶面衍射峰,同时这一衍射峰的出现证明了磁铁矿的存在。

使用 PDXL2 软件对样品中的主要矿物成分进行定量计算(误差范围 5%),得到方柱石含量 95.6%,磁铁矿含量 4.4%。这一实验结果验证了拉曼光谱测试的结论。

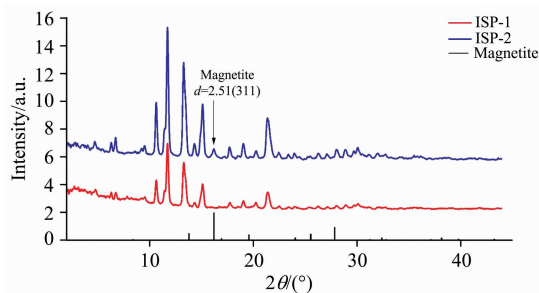


图 6 彩虹方柱石的 X 射线粉末衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of iridescent scapolite

3 结论

(1)彩虹方柱石的端元组分为 $\text{Ma}_{68.2-69.7}\text{Me}_{30.3-31.8}$,属于方柱石中的针柱石亚族。

(2)方柱石的包裹体可能为方柱石固溶体出溶的产物,其彩虹色的成因是方柱石出溶的微小磁铁矿包裹体密集排列形成了反射型衍射光栅,对自然光衍射导致。

(3)运用拉曼光谱面扫描与相关性分析相结合的方法,识别出样品包裹体位置普遍存在位于 661 cm^{-1} 处的拉曼峰,该峰为磁铁矿的 A_{1g} 振动峰,并用 XRD 的结果验证了拉曼光谱的结论,确认了彩虹方柱石中包裹体为磁铁矿。

(4)针对矿物内部的包裹体拉曼信号弱的这类情况,我们提出可以利用拉曼面扫描结合相关性分析对其进行鉴定,同时根据包裹体的分布情况、结晶学特征判断。该研究为微小包裹体的鉴定提供一种新的无损检测辅助方法。

References

- [1] CHEN Yong, ERNST A J Burke(陈 勇, ERNST A J Burke). Geological Review(地质论评), 2009, 55(6): 851.
- [2] ZHANG Yue-feng, QIU Zhi-li, CHENG Yin-ying, et al(张跃峰, 丘志力, 程银鹰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(3): 956.
- [3] ZU En-dong, DUAN Yun-biao, ZHANG Peng-xiang(祖恩东, 段云彪, 张鹏翔). Journal of Yunnan University • Natural Sciences Edition (云南大学学报 • 自然科学版), 2004, 26(1): 51.
- [4] Choudhary G. Gems & Gemology, 2013, 49(1): 58.
- [5] Sun Ziyin, Renfro N, Palke A. Gems & Gemology, 2015, 51(1): 104.
- [6] CHEN Jing, XU Zhi-qin, LI Xu-ping, et al(陈 晶, 许志琴, 李旭平, 等). Acta Geologica Sinica(地质学报), 2003, 77(4): 556.
- [7] SHAO Hui, CHEN Mi, JI Min, et al(邵 辉, 陈 觅, 纪 敏, 等). Earth Science(地球科学), 2020, 45(1): 118.
- [8] WANG Chen-bo, CHEN Ting-li, CHEN Nan(王晨波, 陈廷礼, 陈 南). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2011, 30

- (1): 150.
- [9] Rondeau B, Fritsch E, Mazzerro F, et al. *Gems & Gemology*, 2010, 46(2): 90.
- [10] Evans B W, Shaw D M, Haughton D R. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 1969, 24(4): 293.
- [11] Burley B J, Freeman E B, Shaw D M. *The Canadian Mineralogist*, 1961, 6(5): 670.
- [12] Wang A, Kuebler K E, Jolliff B L, et al. *American Mineralogist*, 2004, 89(5-6): 665.
- [13] Zinin P, Tatsumi-Petrochilos L, Bonal L, et al. *American Mineralogist*, 2011, 96(10): 1537.
- [14] Faria D L A D, Silva S V, Oliveira M T D. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28(11): 873.
- [15] Korsakov A V, Hutsebaut D, Theunissen K, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, 68(4): 1046.

Nondestructive Identification of Mineral Inclusions by Raman Mapping: Micro-Magnetite Inclusions in Iridescent Scapolite as Example

YE Xu¹, QIU Zhi-li^{1, 2*}, CHEN Chao-yang³, ZHANG Yue-feng¹

1. School of Earth Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangdong Provincial Key Lab of Geological Processes and Mineral Resource Survey, Guangzhou 510275, China
2. Guangxi Key Laboratory of Exploration for Hidden Metallic Ore Deposits, College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China
3. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract Using Raman spectroscopy to nondestructively identify tiny inclusions in minerals is a significant problem in mineralogy and gemology. Iridescent scapolite is a kind of scapolite with special inclusions. Its inclusions present various spectral color under reflected light. In this research, magnetite inclusion in iridescent scapolite was nondestructively identified by hyperfield microscope, EPMA, Micro-Raman Spectrometer and XRD. Raman spectroscopy mapping technology was innovatively used. The microscopic characteristics indicate that the inclusions may be related to solid exsolution. The tiny inclusions grow parallelly and form a structure that is similar to the reflection grating, leading to iridescence under reflected light. The results of EPMA show that the end-member composition of iridescent scapolite is $\text{Ma}_{68.2-69.7}\text{Me}_{30.3-31.8}$, belonging to the dipyre subgroup. According to Raman spectra of some inclusions, there is a weak peak at 661 cm^{-1} . This peak, which does not appear in all testing locations, is easy to be ignored due to the low signal-to-noise ratio. In order to further study the assignment on this peak, the Raman mapping test was carried out, and the mapping image was made based on the relative intensity of the peak range at $630\sim 680\text{ cm}^{-1}$. The result confirmed that the weak Raman peak at 661 cm^{-1} appeared in most of the inclusion positions. This Raman peak can be assigned to the vibration mode A_{1g} of magnetite. Then we confirmed that the needle-like inclusions with iridescent effect contained smaller magnetite inclusions. According to the results of XRD, a diffraction peak at 2.51 \AA , which belongs to the (311) crystal surface of the magnetite. It was detected in the sample containing many inclusions. It also further proves that the Raman mapping results are credible. According to the above experiments, Raman mapping technology may be an effective auxiliary means to identify tiny inclusions in minerals and gemstones. This study innovatively proposes that if the Raman signal of inclusions in minerals is weak, the effectiveness of the signal can be judged by combining the Raman mapping results with the distribution characteristics of inclusions. At the same time, it provides a new research idea and method for the nondestructive identification of inclusions in minerals.

Keywords Iridescent Scapolite; Magnetite inclusions; Raman mapping; EPMA; XRD

(Received Jul. 11, 2020; accepted Nov. 17, 2020)

* Corresponding author