

流体包裹体的激光拉曼探针研究与宝玉石成分检测

魏家秀 王立华 陈克樵

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

激光拉曼探针的广泛应用, 促进了拉曼谱学技术的发展。激光拉曼探针是一种新兴的非破坏性微区分析的先进技术, 它同电子探针、电子显微镜、离子探针等分析仪器一样, 提供了微米量级样品的形貌、结构和化学组成等信息的有力检测手段。同时, 又以特有的“就地实测”方式和快速、直观、更易排除杂质干扰和无损坏样品等优势而有别于其它微区分析技术方法。为此, 60 年代拉曼探针技术得以确立, 70 年代, 由于拉曼探针与显微测试技术的良好结合, 进而大大地推动了地学向微观领域发展的进程, 同时激光拉曼探针分析技术得以迅速发展。

1 MOLE 拉曼探针/显微镜

由法国国家科研中心(里尔)设计的拉曼探针/显微镜装置已定型, 并被命名为 MOLE 探针投入市场。在一套 MOLE 仪器内, 配置了一个通用光学显微镜, 一台光学滤波器(内有两个凹面全息光栅)和两套探测系统(单道和多道), 这样, 即组构成一台多功能的 MOLE 拉曼探针/显微镜光谱仪。图 1 为 MOLE 拉曼探针/显微镜结构图。

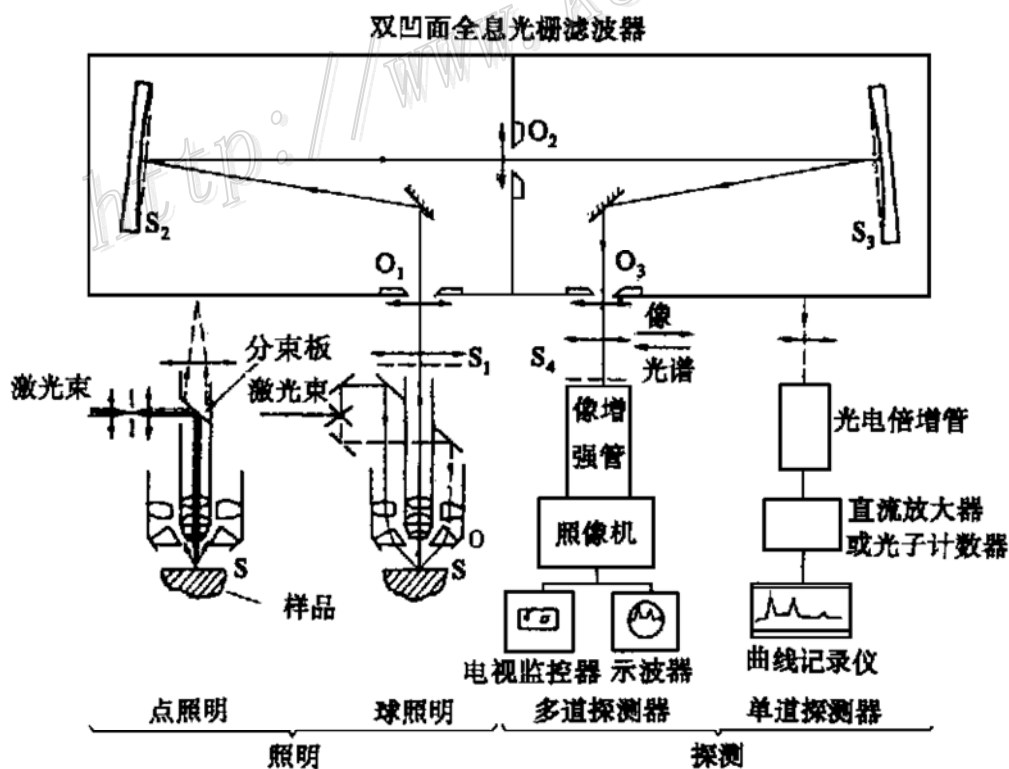


图 1 MOLE 拉曼探针/显微镜结构图

(据 P. Damulinguer, 1979)

利用一个高倍长焦距物镜,借助显微镜亮场照明系统,将激光束聚集到样品需要鉴定部位的一个点内。收集焦点处散射光,并将散射光送到光学滤波器的入口狭缝上,接上一台放大器和一台绘图仪,若需将拉曼谱图扫描显示,接上一台电视摄像机,这样 MOLE 拉曼探针/显微镜仪便可以工作了。拉曼谱仪是用离子激光器作为激光光源的。

在拉曼谱中选出样品内要测定的组分的一组特征峰值,将光学滤波器调到这个频率上,就可以在电视监控仪上获得这组分在整个照明区内分布的显微图像。这个图像的空间分辨率为 $1\mu\text{m}$ 。其探测极限为 $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{g}$ 。

2 拉曼探针应用于非破坏性的包裹体研究

初期,MOLE 拉曼探针只能用于流体包裹体的化学组分的定性鉴定。Rosasco(1974)开展了包裹体成分的半定量工作,并运用前人的公式推导,确定 MOLE 探针的拉曼散射能量正比于所测包裹体样品的分子团的有效截面积。Rosasco 等人(1975)还将拉曼探针用于石英、萤石和磷灰石等矿物的流体包裹体化学成分的测定。之后,E Redder(1979)和 Dhamelincourt(1979)等用拉曼探针对包裹体中的子矿物和多原子气体等成分研究,Crawford(1981)等人运用激光拉曼探针非常有效地鉴定流体包裹体中 NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 和 H_2O 生成的各种水合物。80年代以来,我国积极引进激光拉曼探针仪,为此,推动了非破坏性单个包裹体的研究工作。不仅如此,在电子显微镜、电子探针广泛应用的基础上,MOLE 拉曼探针的引进与广泛应用,大大地促进了地学向微观领域的纵深发展。无疑,使矿物学、结晶学,尤其是包裹体地球化学的研究上了一个新台阶。

3 激光拉曼探针用于检测宝玉石成分

运用激光拉曼探针,可以对各种宝玉石矿物及其矿物中的固体包裹体和流体包裹体成分进行鉴定和检测。如哥伦比亚祖母绿宝石用 MOLE 拉曼探针检测出磷灰石包裹体,见图2。图中,445、580、610、964 和 1036cm^{-1} 都出现了磷灰石特征(PO_4^{2-})的谱带。

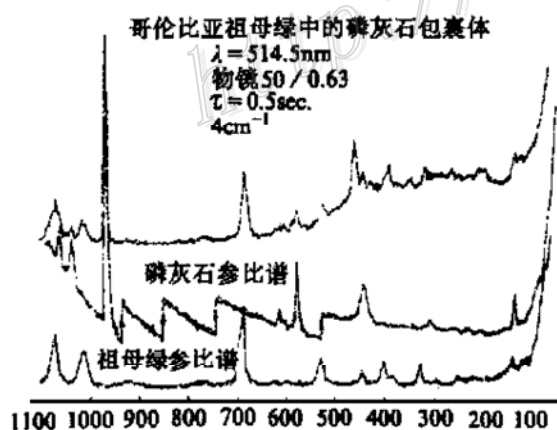


图2 哥伦比亚祖母绿的拉曼谱图

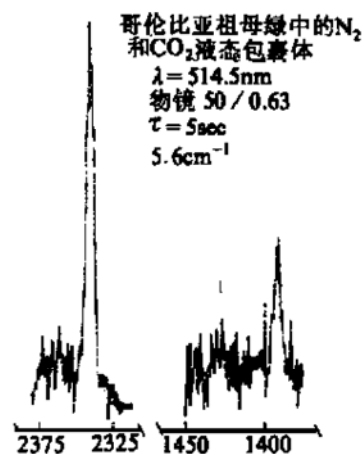


图3 哥伦比亚祖母绿的流体包裹体拉曼谱图

图3为祖母绿宝石中流体包裹体成分的拉曼谱图,它记载了其中气相 N_2 和 CO_2 组成。在谱图之右端 1388cm^{-1} 处的谱峰面积代表了 CO_2 含量;左端 2341cm^{-1} 左右谱带是 N_2 的组分(详情可见“A、F、G 宝石学杂志”第52期,1977)。

我们采用英国 Renishaw 公司制造的新型拉曼显微光谱仪,对四川甲基卡水晶矿中水晶的流体包裹体进行温压测定后,又进行了包裹体各相成分的拉曼探针分析。选择水晶中含 Lco_2

多相包裹体(图 4), 分别对其中气相、液相和 LCO_2 作成分分析, 其图谱见图 5、图 6 和图 7。

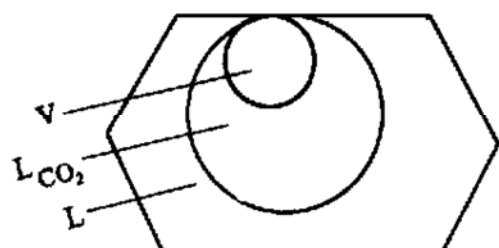


图 4 水晶中含 LCO_2 多相包裹体

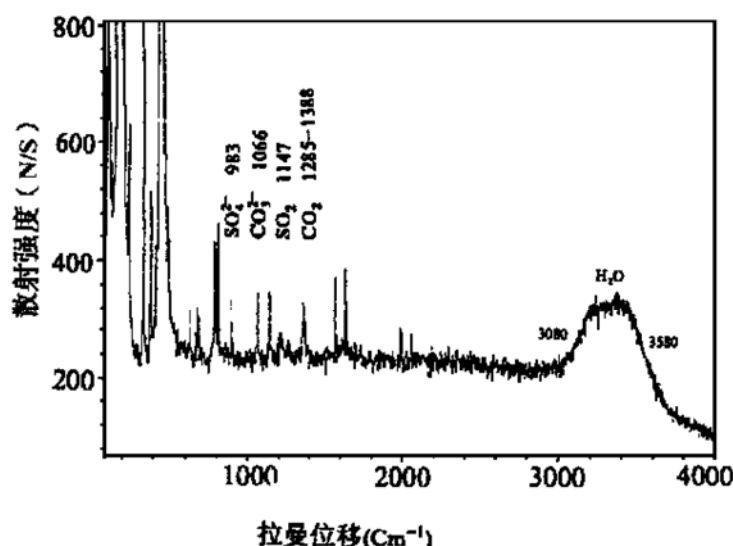


图 5 水晶中含 LCO_2 多相包裹体中液相成分的拉曼谱图

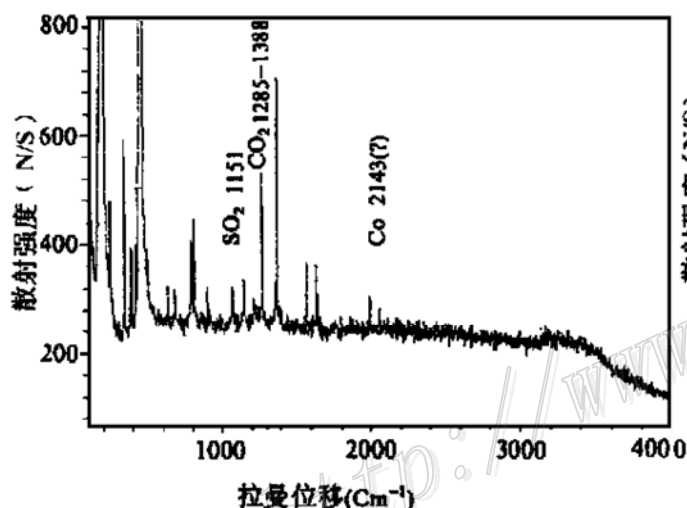


图 6 水晶中含 LCO_2 多相包裹体中气相成分的拉曼谱图

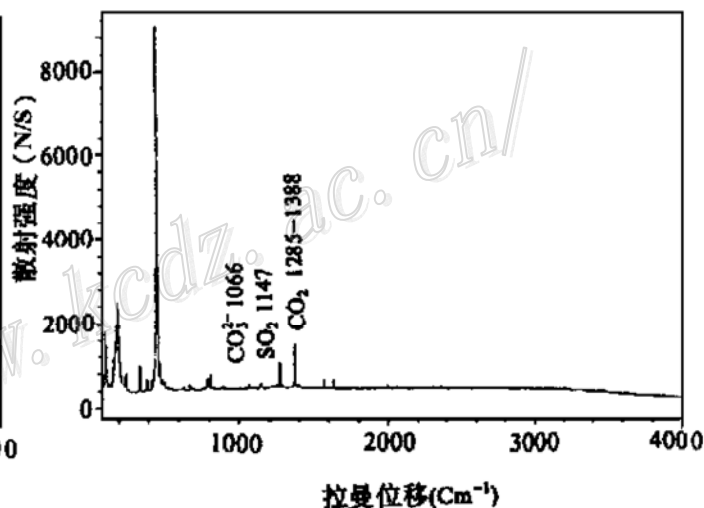


图 7 水晶中含 LCO_2 多相包裹体 LCO_2 相成分的拉曼谱图

如图 4 所示: 该水晶矿床普遍发育着含 LCO_2 三相包裹体, 其液相(L) 和气相(V) 之间是液态 CO_2 相(LCO_2)。在 Chaixmeca 冷热台上测得 LCO_2 相均一到气相(V) 的 CO_2 部分均一温度为 30.5°C ; 继续升温至 21°C 气相收缩, 均一到液相; 降温测得 CO_2 三相点为 -56.3°C ; 冷冻温度为 -1.7°C ; 其含盐度 $2.8\text{wt}\% \text{NaCl}$ 。

激光拉曼探针测试其液相中(图 5) 主要含 H_2O ($> 90 \text{ mol}\%$) 和 CO_2 , 含少量 CO_3^{2+} 、 SO_2 和 SO_4^{2-} 。气相中(图 6) CO_2 峰高且具双峰特征, 还有 $\text{H}_2\text{O}(\text{G})$, 而 CO 和 SO_2 仅含微量 LCO_2 相。(图 7) 明显表现以 CO_2 为主要含量 ($> 90 \text{ mol}\%$), 而 SO_2 和 CO_3^{2+} 的含量微乎其微。英国 Renishaw 公司的拉曼显微谱仪所测各种化学成分准确, 其拉曼图谱清楚, 信噪比好, 尤其是气液相中 H_2O 的含量和 CO_2 等峰值高耸, 谱带清晰明了, 可以准确定性、定量。由于运用激光拉曼探针和上述的均一法、冷冻法测试结果, 不但对水晶的成矿流体的化学组分提供高精度参数, 而且提高所获水晶的成矿物化条件、成矿物质来源、矿床成因等信息的可信度。这对水晶矿床

形成的理论研究、对水晶的开发利用具有明显的社会效益和经济效益。

应用拉曼谱学技术和激光拉曼探针鉴定和检测兰宝石、金刚石、祖母绿、锆石、黄玉、尖晶石、石榴石、水晶和萤石等所有宝玉石的真伪、它们的化学组分、纯度、品质、成色和其中的包裹体等方面是当前国际上最尖端、最精确、最行之有效的技术手段。为此,激光拉曼探针在宝玉石的研究、鉴定、开发利用等方面都是具有广泛而深入的应用和发展前景。

参 考 文 献

- 1 栾秉傲. 中国宝石和玉石. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1986
- 2 王 曙. 怎样识别珠宝. 北京: 地质出版社, 1988
- 3 卢焕章. 魏家秀等. 包裹体地球化学. 北京: 地质出版社, 1990
- 4 魏家秀. 单个包裹体的激光拉曼成分分析. 第五届全国矿床会议论文集. 北京: 地质出版社, 1993
- 5 董振信. 宝玉石鉴定指南. 北京: 地震出版社, 1995
- 6 Roedder, E., Fluid Inclusions, Reviews in Mineralogy, 1984. 25~ 35
- 7 Pasteris, J. D, Bodnar, R. J, 1Applications of the Laser Raman Microprobe RAMANOR U- 1000 to Hydrothermal Ore Deposits: Carlin as an Example, Econ. Geol., 1986. 915~ 930
- 8 Wei Jiaxiu. Applications of the Laser Raman microprobe in single fluid inclusion analysis, 9th IAGOD, 1994, 200~ 201
- 9 Wei jiaxiu, Study of Compositions of single- inclusion by the Laser Raman Microprobe and Geochemistry of ore-forming fluid, 30 th . IGC. 1996

<http://www.kcdz.ac.cn/>