

# 锆石的激光拉曼光谱研究

王家松, 彭丽娜, 李国占, 许雅雯, 郭虎  
天津地质矿产研究所, 天津, 300170

锆石的拉曼特征峰主要有 5 个: 外部晶格的平动和转动峰 (位于  $200\sim 225\text{cm}^{-1}$ ), 硅氧四面体的内部振动峰 ( $357\text{cm}^{-1}$ ,  $439\text{cm}^{-1}$ ,  $1008\text{cm}^{-1}$ )。随着变质 (也称蜕晶化) 程度的加深, 其拉曼峰会呈现强度降低、峰位向低波数移动、半高宽变大的现象 (程昊等, 2002; 刘文元等, 2009; 张永清, 2012; 张成中等, 2006; Nasdalaá L et al., 2005)。

## 1 分析方法

锆石的变质程度采用 Renshaw inVia 型显微激光拉曼探针进行测试。在样品 RL、TL、CL 观察的基础上, 对不同显微特征的区域进行拉曼光谱的测定。采用高斯+洛伦兹函数 (Gauss+Lorenz) 对所测的拉曼谱峰进行拟合。应用下式换算得到校正拉曼光谱半高宽。

$$b = b_s \times \sqrt{1 - 2\left(\frac{S}{b_s}\right)^2}$$

其中  $b_s$  为实测拉曼光谱半高宽,  $S$  是拉曼系统的光谱分辨率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锆石拉曼参数的优化

测试结果表明  $357\text{cm}^{-1}$  和  $1008\text{cm}^{-1}$  是锆石峰强最高而成为最为明显的特征峰, 有时  $357\text{cm}^{-1}$  峰强度高, 有时  $1008\text{cm}^{-1}$  峰强度高, 二者强弱与被测定的锆石晶体取向有关; 其次是  $439\text{cm}^{-1}$  特征峰, 其强度一般为  $357\text{cm}^{-1}$  和  $1008\text{cm}^{-1}$  的  $0.2\sim 0.3$ , 对于严重蜕晶化锆石,  $439\text{cm}^{-1}$  峰和  $357\text{cm}^{-1}$  峰合并一处, 此时已无法准确计算其峰位移和半高宽; 在  $200\sim 225\text{cm}^{-1}$  波数段常见  $\sim 201\text{cm}^{-1}$  和  $\sim 224\text{cm}^{-1}$  两峰, 对于无蜕晶化和较弱蜕晶化锆石, 两峰强度都很弱, 而且未能完全分开。另外, 所测拉曼光谱中  $\sim 974\text{cm}^{-1}$  处常见一弱

峰, 其峰强度与  $\sim 201\text{cm}^{-1}$  类似, 对于较强和严重蜕晶化锆石, 该峰极弱甚至消失。结合以上观测结果, 我们以  $357\text{cm}^{-1}$  和  $1008\text{cm}^{-1}$  特征峰的峰强、峰位、半高宽的变化来研究锆石变质程度, 对于发生较强和严重蜕晶化锆石晶体, 无法准确计算  $357\text{cm}^{-1}$  特征峰参数时, 仅以  $1008\text{cm}^{-1}$  特征峰参数变化进行研究。

### 2.2 所选样品的变质程度

对样品 BTS1, BTS3, BTS9, BTS10 中代表性锆石进行激光拉曼光谱分析, 共 22 个测点, 其拉曼特征峰参数见表 1 所示。

BTS1 的 4 个测点拉曼光谱结果显示:  $1008\text{cm}^{-1}$  峰位移  $1\sim 3\text{cm}^{-1}$ , 半高宽  $4.76\sim 6.24\text{cm}^{-1}$ , 平均半高宽为  $5.87\text{cm}^{-1}$ 。锆石的中心和边缘的  $1008\text{cm}^{-1}$  特征峰的峰位一致, 半高宽变化较小, 探针片 BTS1-5 中 1 号锆石从中心到边缘半高宽略有增大 ( $1.48\text{cm}^{-1}$ )。上述结果表明样品 BTS1 中锆石几乎为完全结晶质, 部分锆石发生轻微的蜕晶化。

BTS3 的 8 个测点拉曼光谱结果显示:  $1008\text{cm}^{-1}$  峰发生明显位移 ( $4\sim 12\text{cm}^{-1}$ ), 其半高宽均较宽 ( $12.7\sim 44.8$ ), 平均半高宽为 23.2。锆石的中心和边缘的  $1008\text{cm}^{-1}$  特征峰的峰位和半高宽存在很大差别, 探针片 BTS3-6 中 1 号锆石从中心到边缘峰位位移均为  $8\text{cm}^{-1}$ , 半高宽增幅  $32.1\text{cm}^{-1}$ ; 探针片 BTS3-6 中 2 号锆石从中心到边缘峰位变化  $3\text{cm}^{-1}$ , 半高宽增幅  $16.2\text{cm}^{-1}$ ; 探针片 BTS3-6 中 1 号锆石从中心到边缘峰位变化  $8\text{cm}^{-1}$ , 半高宽增幅  $6.41\text{cm}^{-1}$ 。上述结果表明样品 BTS3 中锆石为蜕晶化锆石, 从中心到边缘变质程度加深, 部分锆石发生严重的蜕晶化。

BTS9 的 5 个测点拉曼光谱结果显示:  $1008\text{cm}^{-1}$  峰位移  $3\sim 4\text{cm}^{-1}$ , 半高宽  $6.24\sim 12.73\text{cm}^{-1}$ , 平均半高宽为  $8.29\text{cm}^{-1}$ 。锆石的中心和边缘的  $1008\text{cm}^{-1}$  特征

注: 本文为中国地质调查项目《锆石、磷灰石微区原位 U-Pb 同位素测试方法研究》(项目编号: 12120114001701) 资助的成果。

收稿日期: 2015-02-20; 改回日期: 2015-03-01; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 王家松, 男, 1983 年生, 硕士, 工程师, 分析化学专业。Email: cugdbjzt@gmail.com。

峰的峰位较为一致, 半高宽存在一定差别, 探针片 BTS9-8 中 3 号锆石从中心到边缘半高宽增幅较大 ( $6.49\text{cm}^{-1}$ ), 探针片 BTS9-7 中 1 号锆石从中心到边缘半高宽有一定增幅 ( $2.76\text{cm}^{-1}$ )。上述结果表明样品 BTS9 中锆石发生较弱的蜕晶化, 从中心到边缘变生程度加深, 部分锆石发生中等蜕晶化。

BTS10 的 5 个测点拉曼光谱结果:  $1008\text{cm}^{-1}$  峰位位移  $1\sim 3\text{cm}^{-1}$ , 半高宽  $6.24\sim 9.5\text{cm}^{-1}$ , 平均半高宽为  $7.54\text{cm}^{-1}$ 。锆石的中心和边缘的  $1008\text{cm}^{-1}$  特征峰的峰位较为一致, 半高宽存在较小差别, 探针片 BTS10-3 中 1 号锆石从中心到边缘半高宽增幅  $3.26\text{cm}^{-1}$ 。上述结果表明样品 BTS10 中锆石发生较弱的蜕晶化, 从中心到边缘变生程度均较弱。

表 1 22 个测点的拉曼光谱参数

测点编号	位置	$357\text{cm}^{-1}$			$1008\text{cm}^{-1}$		
		峰位	峰强	半高宽	峰位	峰强	半高宽
BTS10-3-4.1	中心	356	6175	6.75	1007	3289	6.26
BTS10-3-4.2	边缘	356	5638	6.75	1007	3305	6.24
BTS10-3-1.1	中心	356	4694	6.75	1007	6624	6.24
BTS10-3-1.2	边缘	354	4210	10.25	1005	5632	9.5
BTS10-3-1.3	边缘	354	2613	10.25	1005	3773	9.5
BTS3-6-1.1	中心	354	294	13.7	1000	1138	12.7
BTS3-6-1.2	边缘	348	205	/	1000	763	44.8
BTS3-6-2.1	边缘	347	190	27.6	999	684	28.9
BTS3-6-2.2	中心	352	1320	17.2	1004	1235	12.7
BTS3-1-1.1	边缘	346	233	/	999	667	25.58
BTS3-1-1.2	次边缘	347	587	/	997	2346	19.18
BTS3-1-1.3	次中心	346	327	/	996	765	22.4
BTS3-1-1.4	中心	346	455	/	999	2090	19.17
BTS9-8-3.1	幔部	354	1747	10.25	1005	6236	6.24
BTS9-8-3.2	边部	356	6794	6.75	1005	16515	6.24
BTS9-8-3.3	核部	352	2802	13.74	1004	6634	12.73
BTS9-7-1.1	核部	354	3734	10.25	1005	3963	9.5
BTS9-7-1.2	边部	354	3352	8.41	1005	3484	6.74
BTS1-5-1.1	核部	355	2086	6.54	1007	4775	4.76
BTS1-5-1.2	边部	356	1847	6.75	1007	4010	6.24
BTS1-5-10.1	核部	356	2300	6.75	1007	1797	6.24
BTS1-5-10.2	边部	356	1790	6.75	1007	1207	6.24

## 参 考 文 献 / References

- 程昊, 陈道公, Etienne D, 吴元保. 2002. 变质锆石拉曼光谱研究——以大别造山带为例. 矿物学报, 22 (4): 353~358.
- 刘文元, 刘景波. 2009. 大别山高压—超高压片麻岩锆石的拉曼光谱学研究. 岩石学报, 25 (9): 2157~2164.
- 张永清. 2012. 激光拉曼、阴极荧光研究对蜕晶化锆石及其 U-Pb 年龄解释的指示意义. 地质调查与研究, 35 (3): 224~235.
- 张成中, 尤静林, 陈辉, 曾昊, 蒋国昌. 2006. 硅酸锆分子振动模及其高温原位 Raman 光谱. 硅酸盐学报, 34 (10): 1172~1176.
- Nasdalaá L, Wenzelá M, Vavra G, Irmer G, Wenzel T, Kober B. Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. Contrib Mineral Petrol, 141: 125~144.