

何佳乐, 龚婷婷, 潘忠习, 等. 细微矿物拉曼成像分析技术与方法研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 491 - 503.

HE Jia-le, GONG Ting-ting, PAN Zhong-xi, et al. Raman Imaging Analysis Method of Fine Minerals in Rock Ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 491 - 503.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202103080036】

## 细微矿物拉曼成像分析技术与方法研究

何佳乐<sup>1</sup>, 龚婷婷<sup>2</sup>, 潘忠习<sup>1\*</sup>, 杜谷<sup>1</sup>

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081;

2. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059)

**摘要:** 岩矿鉴定是各类地质工作开展的基础, 其鉴定水平和质量直接影响着工作的深入程度和研究程度。传统鉴定方法受人员自身经验水平、光学显微镜分辨率等因素的影响较大, 对于现今需要研究的细微稀有矿物、细粒沉积岩矿物等很难准确地识别鉴定。而依托高精度大型仪器的技术方法多数对样品制备有特殊要求, 不利于样品的再利用, 诸如扫描电镜、电子探针等在高倍数反射光下探寻、观测特定的细微透明矿物也存在一定的不足。本文将激光拉曼高分辨大面积快速成像方法(StreamLineHR)运用于两块标准岩石光薄片的全区域大面积扫谱, 准确识别出其中透明矿物有碱性长石、斜长石、石英、普通角闪石、黑云母、方解石、楣石、磷灰石、锆石和绿帘石, 不透明矿物有磁铁矿, 部分矿物间存在紧密伴生的情况(如石英与长石、楣石与角闪石)和次生蚀变的情况(如长石碳酸盐化蚀变为方解石)。并以此为基础进行了含量统计, 将其分别定名为细粒角闪石英二长闪长岩与细粒黑云母斜长角闪岩。实验过程中, 荧光效应, 类质同象类矿物(长石、角闪石)峰位相似性和蚀变矿物峰位偏移会对矿物识别、谱图解析造成干扰, 可结合矿物镜下光性特征来解决。另外, 面扫步长设置越小, 分析精确度越高, 时间成本也会相应增加, 应用时需兼顾考虑。该方法实现了对细微矿物便捷、直观、准确的大范围快速识别鉴定, 可弥补传统岩矿鉴定和其他技术方法的不足, 拓展了拉曼光谱法在地质工作中的应用范围。

**关键词:** 激光拉曼光谱; Mapping 技术; 快速成像; 岩矿鉴定; 矿物识别

**要点:**

- (1) 用 StreamLineHR 进行细微矿物鉴定并对其组成、含量进行了系统分析。
- (2) 分析了实验条件、荧光干扰、谱图解析等对拉曼 Mapping 测试结果的影响。
- (3) 对比了 Mapping 技术与传统鉴定方法、SEM 等其他技术方法间的异同性。

**中图分类号:** P575.4      **文献标识码:** A

岩矿鉴定是地质观察和研究的重要组成部分, 通过对不同岩石矿物或古生物化石的赋存状态、蚀变特征、裂隙、孔隙度发育情况等方面进行观察和分析, 为岩石矿物的成因、赋存环境、成岩演化、地层时代研究等提供了依据<sup>[1-3]</sup>, 对找矿、勘探、油气及矿产资源利用起着指导性作用。例如, Tian 等<sup>[4]</sup>对影响致密油生烃能力和储集性能, 并与沉积环境密切相关的细粒沉积岩岩相特征进行研究, 以其成分作

为第一要素, 结合岩石类型、颜色、沉积结构、微层理等建立岩相划分方案, 以济阳拗陷 NY 1 井为例, 将研究区划分为 8 种岩相类型; 杨富成等<sup>[5]</sup>通过野外调研及对岩心样的镜下鉴定, 确定了巴达铜金矿床成因类型; 张殿伟等<sup>[6]</sup>通过岩性组合分析和古生物鉴定等分析手段, 确认涪潭组生烃潜力并建立了两种成藏组合。近年来, 随着能源地质、生态地质、健康地质等概念的相继提出, 地质工作面临转型和不

收稿日期: 2021-03-08; 修回日期: 2021-05-14; 接受日期: 2021-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目“扬子西缘深成造山型丹巴金矿成矿流体成分及来源研究”(42002107)

第一作者: 何佳乐, 硕士, 工程师, 从事岩矿鉴定、流体包裹体、激光拉曼分析工作。E-mail: qianlideguongzhu@163.com。

通信作者: 潘忠习, 高级工程师, 从事流体包裹体、激光拉曼分析工作。E-mail: 314160752@qq.com。

断深化,其研究主体正逐渐由传统固体矿产向能源矿产、土壤利用等方向转变,研究对象也更趋于对一些黏土矿物、微细稀有矿物等开展观察和分析<sup>[7-9]</sup>。例如,Kiristen等<sup>[10]</sup>研究了土壤中的铝质黏土(高岭石、三水铝石)和铁氧化物(针铁矿、赤铁矿)对陆地生态系统(农田、天然林等)中有机碳(OC)储存和稳定性的贡献作用;朱强等<sup>[11]</sup>对镇原地区洛河组黏土矿物的组成、含量开展了系统研究,认为黏土矿物特征可以作为铀成矿过程中后生流体示踪的重要标志;李光柱等<sup>[12]</sup>通过对山东微山不同颗粒稀土矿物的赋存状态研究,证明其主要赋存于氟碳酸岩中,极少数赋存于独居石、铈磷灰石中,与方解石、天青石、萤石、石英等嵌布密切,并认为方解石呈微细胞颗粒分布于稀土矿物颗粒中,且不易分离,是造成品位低的重要因素。岩矿鉴定作为多类地质工作的基础以及对地质成果精密性和准确度的反映,其鉴定水平和质量直接影响工作的深入程度和研究程度,这就对该方法的精准度、客观性和系统性提出了更高的要求。

然而,传统的岩矿鉴定方法通常借助光学显微镜由人工观察完成,该方法受鉴定人员自身经验水平、光学显微镜分辨率、相似矿物光性干扰、矿物颗粒大小、含量目估等因素的影响,主观性较大,极易造成镜下定名的精确性降低,从而直接影响鉴定结果的质量,已渐难胜任日益变化的研究需求<sup>[13]</sup>。随着科技和地质研究的深入发展,以红外光谱<sup>[14]</sup>、拉曼光谱<sup>[15]</sup>、X射线衍射<sup>[16]</sup>、扫描电镜-能谱<sup>[17]</sup>等高精度大型仪器为基础而产生的AMICS-SEM-EDS<sup>[18]</sup>、薄片扫描法<sup>[19]</sup>等岩矿鉴定新方法,可对不同粒径的矿物形貌、组构、含量和元素分布等进行全方位的研究,有效提升了岩矿鉴定的客观性和精准度。但这类方法通常对样品制备有特殊要求,也存在各自局限性。其中,激光拉曼光谱以方便、直观、快捷、高精度及对样品无损等特点区别于其他技术方法,以点-点的扫描方式通过物质特有的拉曼特征峰来对其进行识别,在物质定性分析方面具有较大的优势,是鉴别多晶型、同构型矿物的有效手段<sup>[20-21]</sup>。主要应用于地质领域中流体包裹体分析<sup>[22]</sup>、宝玉石鉴定<sup>[23]</sup>和沉积有机质分析(石墨化碳质拉曼光谱温度计)<sup>[24-25]</sup>。而随着高分辨大面积快速成像(StreamLineHR)等拉曼面扫描(Mapping)技术的进一步发展,激光拉曼光谱分析由“点”上升到“面”,能通过快速逐点扫描成像来采集选定区域

内的光谱数据,直观地对所选区域内的物质成分进行整体识别,被国内外众多学者广泛应用于医学、材料、生物等诸多领域。例如,Zhang等<sup>[26]</sup>用拉曼Mapping技术方便快捷地对超过20种新旧药品(未过期/过期)进行了精准识别;刘丹童等<sup>[27]</sup>通过Mapping扫谱对5种常见的微塑料进行定性和定量检测,从滤膜背景上识别出最小粒径为1 $\mu\text{m}$ 的微塑料;崔楠楠等<sup>[28]</sup>利用拉曼成像技术研究了不同环境下生存的贻贝的介壳矿物组成。在地质学领域,已有Fernando等<sup>[29]</sup>通过拉曼Mapping技术确定了富P-Li-Nb-Ta岩浆岩和Buranga伟晶岩中两个磷酸盐组合的共生关系;Chu等<sup>[30]</sup>建立了低温拉曼成像技术估算流体包裹体溶质组成的新方法,可以根据水合物拉曼峰面积的分数来估算盐组分的摩尔分数,克服了点分析中存在的问题。但这类研究主要是针对单矿物和流体包裹体,而在岩石薄片鉴定方面较为少见,这不仅限制了拉曼光谱在岩矿鉴定领域的发展,也限制了Mapping技术在地学领域的进一步应用。

本文将拉曼Mapping技术应用于薄片鉴定中,以岩石薄片为研究对象,设置大范围扫描区域,利用自动平台实现样品位移,对区域内矿物进行数据采集、整理,系统地实验条件、矿物识别、含量统计、综合定名等几个方面对其进行研究,通过与传统鉴定方法的对比来观察鉴定结果的相似性和差异性,进而分析影响鉴定矿物识别准确性的因素,提出解决方法。本实验旨在探索利用激光拉曼Mapping技术直接对岩石薄片进行鉴定的准确性和可行性,其研究成果可弥补传统鉴定和其他方法存在的不足,为直观、大范围地进行镜下微细矿物鉴定提供一种更为便捷、客观的研究手段,拓展拉曼光谱在地质工作中的应用范围。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

本次实验样品均由成都理工大学地球科学学院岩石学实验室提供,原采集地为新疆和田县铁克里克地区。该样品均为日常鉴定所用光薄片(无盖玻片),厚度为0.03mm,且已附有镜下鉴定原始报告。光薄片可有效减少实验中因盖玻片引起的干扰,镜下鉴定原始报告有利于进行方法的比对,整体上符合本次实验需求。为便于实验操作和区分,将样品编号设为样品1和样品2。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 分析仪器及工作条件

本文实验在中国地质调查局成都地质调查中心实验室进行。采用英国雷尼绍公司生产的 Renishaw Invia Reflex 显微共聚焦激光拉曼光谱仪,使用 514nm 波长的半导体激光器。整个实验在 23℃ 室温、40% 湿度下进行。仪器工作条件为: StreamLineHR 面扫模式,光栅 2400l/mm(vis),狭缝 20 $\mu\text{m}$ ,波数范围 100 ~ 1500 $\text{cm}^{-1}$ ,功率 15mW,物镜 5X ~ 20X,曝光时间 10s,叠加次数为 1 次。数据处理采用 WIRE3.4 软件。

### 1.2.2 实验步骤

为保证拉曼位移的准确性,测试前先对拉曼光谱仪用标准单晶硅片进行了峰位校正,使 520 $\text{cm}^{-1}$  拉曼特征峰偏移不大于 0.01 $\text{cm}^{-1}$ 。随后对激光功率、成像区域、步长等实验条件进行选择。在此基础上,再通过 Mapping 技术对岩石薄片进行全区域扫描。将薄片样品置于自动平台上进行全区域拼图,拼图张数视薄片大小和放大倍数而定。然后在 StreamLineHR 模式下进行成像区域选择。20X 物镜下,样品 1 设置步长为 700 $\mu\text{m}$ ,采集点数 300 个;样品 2 设置步长为 1500 $\mu\text{m}$ ,采集点数 108 个。光谱数据采集完成后利用 WiRE3.4 进行数据自动处理,通过标准谱图库、已知资料文献等途径对拉曼光谱图进行分析,识别矿物及其种属,并以此为基础统计出每类矿物在此区域中的占比(视为相对含量),最后根据三大岩石分类命名标准中的“附加修饰词 + 基本名称”定命原则,对该薄片进行综合定名。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Mapping 实验条件选取依据

在学者 Burke<sup>[31]</sup>的研究中,对影响拉曼光谱的

实验参数进行了详细阐述,但侧重的是单点扫描方法。而在 Mapping 测试中,成像区域、步长、激光功率的选择对测试结果有着直接影响,具体体现在: ①相同功率下,同一矿物不同分布位置上的峰强不同,如图 1a 所示,不同点位的石英颗粒在相同的实验条件下峰强有高有低。大范围、长时间的数据采集会因个别测试点位接收能量不均衡而形成不能识别的拉曼光谱图(过饱和或不出峰)。因此单点扫描适用的激光功率(如 20mW)在 Mapping 扫谱中不一定适合。②面扫区域大小及步长的选取影响采集数据的精细度和测试时间的长短。范围越大、步长越小,囊括矿物越多,分析越细致,但相应扫描时间也会增加(图 1 中 b ~ c)。③ Mapping 扫描时,StreamLineHR 模式比常规 Extended + high(共聚焦)模式耗时更短,适用于无需获取深层次信息的矿物类样品,在时效性上更有优势,可有效降低测试时间成本(由 3 ~ 4h/片降为 1 ~ 2h/片)。

因此,用 Mapping 扫谱进行岩矿鉴定前,选择的实验条件需结合样品实际情况(矿物种类、颗粒大小、分布范围),时间因素和具体研究需求来综合考虑,以将干扰因素降到最低,提高实验结果的准确率。

### 2.2 矿物组分及含量特征

在本实验中,除了实验条件的影响因素,拉曼光谱图总体呈现荧光干扰背景值过高的现象,推测是受薄片磨制厚薄或颗粒大小不均匀以及不同的矿物性质、背面粘胶等因素影响。测试结束后,样品 1 根据可识别的拉曼光谱图解析出 232 个矿物数据,样品 2 解析出 89 个矿物数据,识别率在 77% ~ 82% 区间。将其与标准谱图库和众多矿物拉曼光谱文献资料<sup>[32-41]</sup>进行峰位拟合、峰位组合对比,显示扫描区域内存在表 1 中所列的矿物。

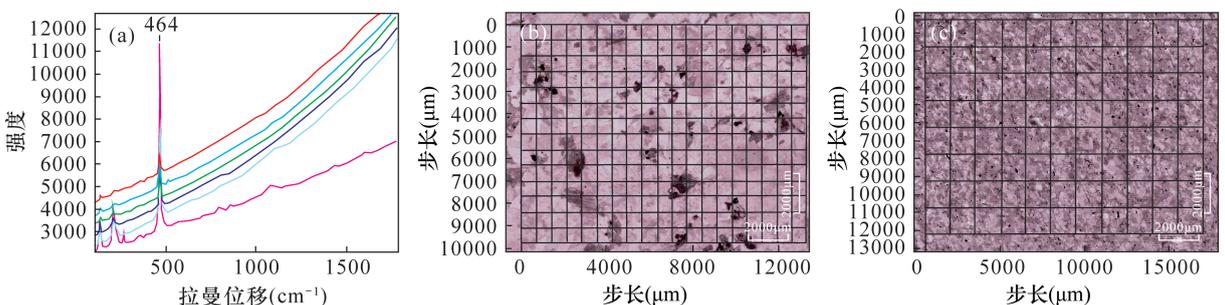


图 1 不同位置的 (a) 石英在相同实验条件下的拉曼光谱及 (b) 样品 1 和 (c) 样品 2 的面扫区域图及步长范围

Fig. 1 Raman spectra of (a) quartz at different position under the same experimental conditions and mapping area images and step size ranges of (b) sample 1 and (c) sample 2

根据矿物拉曼光谱数据和区域占比判断,样品1扫描区域内的矿物以长石为主,石英、普通角闪石、黑云母为次,副矿物有磁铁矿、方解石、榍石、绿帘石和磷灰石;样品2扫描区域内的矿物以普通角闪石、斜长石为主,石英、黑云母为次,存在少量磁铁矿、方解石、榍石、锆石(表1)。这些矿物中,石英、黑云母等矿物的鉴定相对简单,使用软件中的矿物标准谱图库进行峰位拟合比对即可辨识。长石和角闪石同为类质同象矿物,其变种甚多,各变种间的拉曼特征峰位范围多有重叠,相对来说谱图解析过程、矿物识别过程较为复杂,需要对其进行详细分析。

### 2.2.1 类质同象系列矿物——长石族矿物拉曼光谱特征

长石族是由钾、钠、钙、钡分子组成的架状铝硅酸盐矿物,分子间相互的混溶可形成钠钙长石、钾钠长石和钾钡长石三个类质同象系列(即斜长石、碱性长石、钡冰长石亚族),每一个系列中又含有众多变种<sup>[32]</sup>。本文综合各相关文献的研究成果,绘制出长石族矿物主要拉曼特征峰位,具体见表2,以供长石族矿物拉曼光谱比对<sup>[32-34]</sup>。从每类变种对应的

拉曼特征峰位值和组合来看,斜长石亚族和碱性长石亚族的区别主要在中频(400~800 $\text{cm}^{-1}$ )范围内,510 $\text{cm}^{-1}$ 、475 $\text{cm}^{-1}$ 这两个最明显的特征峰位波数有所变化,前者主要在512~514 $\text{cm}^{-1}$ 、473~479 $\text{cm}^{-1}$ 区间,后者主要在503~509 $\text{cm}^{-1}$ 、479~484 $\text{cm}^{-1}$ 区间,且斜长石亚族在557~570 $\text{cm}^{-1}$ 区间内可见一明显的拉曼谱峰<sup>[33-34]</sup>(表2)。谢俊<sup>[33]</sup>亦指出,随着有序度的增加,碱性长石拉曼光谱变化主要集中在低频区(<400 $\text{cm}^{-1}$ )和中频区(400~800 $\text{cm}^{-1}$ )480 $\text{cm}^{-1}$ 、510 $\text{cm}^{-1}$ 附近,不仅谱峰数量会增加,形态也更尖锐;在斜长石亚族中,随着An端元成分的增加,高频区谱峰向低频偏移,中频区483 $\text{cm}^{-1}$ 和510 $\text{cm}^{-1}$ 附近的谱峰略微向高波数偏移,560 $\text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼特征峰强度会持续增加,由钠长石中的最弱到钙长石中接近510 $\text{cm}^{-1}$ 特征峰一半的强度,且波数明显向低频偏移,是区别钙长石和钠长石的特征峰,并据此给出了可大致计算斜长石An牌号的成分与频率公式:

$$An = 4 \times (577.6 - \nu)$$

式中: $\nu$ 为560 $\text{cm}^{-1}$ 左右峰的频率。

表1 样品1和样品2的矿物组成及拉曼特征峰值范围

Table 1 Mineral composition and Raman characteristic peaks of samples 1 and 2

样品编号	分类	矿物	拉曼特征峰位( $\text{cm}^{-1}$ )	矿物数据 (个)	区域占比 (%)
样品1	主要矿物	斜长石	109~112,151,159,161~162,185~190,194,284~294,473~483,506~514	114	49.1
		碱性长石	106~110,151~153,157~158,284~286,472~476,512~514,1123	49	21.1
		石英	129~130,207~208,355~356,464~465	37	16.0
	次要矿物	普通角闪石	317,371,555,663~680,731,746,797,929~940,1020~1023	18	7.8
		富铁黑云母	548	1	0.4
		磁铁矿	292,541,663~668	5	2.2
	副矿物	方解石	157,282,712,1085~1086	2	0.9
		榍石	163~164,230,251~254,336~337,424~425,467~469,546~549,608~612,854~857,910~912	4	1.7
		绿帘石	389,564,594,914,1086	1	0.4
		磷灰石	430,591,965,1054	1	0.4
样品2	主要变晶矿物	普通角闪石	365,550~565,666~672,901,1029	39	43.8
		斜长石	108~109,184~191,284~293,472~485,507~512,1100	22	24.7
	次要变晶矿物	石英	130~131,201~208,357,465~466	11	12.4
		富铁黑云母	188~190,550~557,677~682,783,901	9	10.1
	副变晶矿物	磁铁矿	223,667~669	4	4.5
		方解石	155~157,283,714,1088	2	2.3
		榍石	163,255,309,335,469,549,609	1	1.1
		锆石	203,214,225,357,392,439,974,1001	1	1.1

注:区域占比=每类矿物数据个数/矿物数据总数。

表2 长石族矿物主要拉曼特征峰位

Table 2 Feldspar group main Raman characteristic peak positions

系列(亚族)	变种	主要拉曼特征峰( $\text{cm}^{-1}$ )
钠钙长石 (斜长石)	钠长石	112 ~ 114, 150, 161 ~ 169, 183 ~ 187, 196, 209, 284 ~ 291, 329, 407, 457, 473 ~ 480, 507 ~ 515, 763 ~ 764, 815, 978, 1097 ~ 1100
	更(奥)长石	113, 152, 165, 172, 186, 201 ~ 209, 290 ~ 291, 413, 479 ~ 480, 507 ~ 508, 570, 763 ~ 766, 802 ~ 815, 966, 1032, 1100 ~ 1103
	中长石	176, 281, 479 ~ 482, 508 ~ 509, 564 ~ 568, 711, 778, 930, 1000, 1090
	拉长石	176, 289, 481, 509 ~ 513, 561, 709, 762, 916, 980, 1083
	培长石	-
	钙长石	484, 503, 557, 680, 751, 912, 955, 980
钾钠长石 (碱性长石)	正长石	160 ~ 165, 197 ~ 198, 283 ~ 287, 473 ~ 476, 512 ~ 513
	微斜长石	108 ~ 109, 125 ~ 127, 149 ~ 152, 156 ~ 158, 179, 199, 264, 281 ~ 284, 410, 452 ~ 454, 475 ~ 476, 512 ~ 513, 651, 747 ~ 749, 754, 813, 994 ~ 998, 1121 ~ 1123, 1134 ~ 1135, 1199, 1330
	天河石	108 ~ 113, 125, 156 ~ 161, 178 ~ 186, 198 ~ 209, 265, 284 ~ 290, 452, 475 ~ 479, 507 ~ 512, 748, 812
	透长石	156 ~ 157, 174, 197, 282, 456, 475 ~ 477, 513 ~ 514, 823, 1115, 1610
	歪长石	113, 162 ~ 169, 193, 251 ~ 259, 281 ~ 291, 379, 401 ~ 408, 472 ~ 479, 507 ~ 513, 573, 764, 795, 1099 ~ 1108
	冰长石	125, 143, 152, 165, 199, 264 ~ 268, 284 ~ 285, 402, 465 ~ 475, 513 ~ 514, 650, 745, 1126
单钠长石	-	
钾钡长石	钡冰长石	161, 283, 362, 472, 514

注:表中所有数据来源于文献[33]和[34];“-”表示文献中未见该矿物拉曼实验数据;表中亚族和变种分类方案参考文献[32]和[33]。

综合上述分析方法,理论上可以利用拉曼光谱对长石族进行区分,但实际情况下还需考虑各峰位波数重叠情况。如韩景仪等<sup>[34]</sup>所收录的长石拉曼光谱图显示,钠长石最明显的拉曼特征峰波数可在 $473 \sim 480\text{cm}^{-1}$ 、 $507 \sim 515\text{cm}^{-1}$ 区间变化,这就与大多数长石变种重叠,且易造成与碱性长石的混淆。从表2可以看出,同一亚族下该情况更为明显,如钠长石与更长石、正长石与微斜长石等,彼此中频区间多数峰位均有重叠,需结合低频和高频区的拉曼谱峰来进行分析。但低频区和高频区的拉曼谱峰强度都相对较弱,又易被过高的背景基线掩盖。就本实验样品而言,长石拉曼峰位在样品1中为 $106 \sim 112\text{cm}^{-1}$ 、 $151 \sim 153\text{cm}^{-1}$ 、 $157 \sim 159\text{cm}^{-1}$ 、 $161 \sim 162\text{cm}^{-1}$ 、 $185 \sim 190\text{cm}^{-1}$ 、 $194\text{cm}^{-1}$ 、 $284 \sim 294\text{cm}^{-1}$ 、 $472 \sim 483\text{cm}^{-1}$ 、 $506 \sim 514\text{cm}^{-1}$ 、 $1123\text{cm}^{-1}$ 区间;在样品2中为 $108 \sim 109\text{cm}^{-1}$ 、 $184 \sim 191\text{cm}^{-1}$ 、 $284 \sim 293\text{cm}^{-1}$ 、 $472 \sim 485\text{cm}^{-1}$ 、 $507 \sim 512\text{cm}^{-1}$ 、 $1100\text{cm}^{-1}$ 区间(表1)。两个样品均具有最明显的拉曼特征峰组合( $472 \sim 485\text{cm}^{-1}$ 、 $507 \sim 514\text{cm}^{-1}$ ),符合长石族矿物 $510\text{cm}^{-1}$ 、 $475\text{cm}^{-1}$ 的拉曼峰特征(表2)。但由于荧光干扰,大部分可辨认的拉曼光谱峰都在低-中频区间,还有一些仅剩最明显的 $480\text{cm}^{-1}$ 、 $510\text{cm}^{-1}$ 附近特征峰。在这种情况下,仅凭拉曼光谱来对长石进行划分就变得困难且不可靠,最简便

的是结合镜下矿物光性特征来辅助分析。

以样品1中的长石为例,由于钠长石的拉曼特征峰位在斜长石变种中较为特殊,与碱性长石有相似之处,可在不考虑钠长石的基础上先确定斜长石亚族(主峰 $<510\text{cm}^{-1}$ ,位于 $506 \sim 509\text{cm}^{-1}$ 区间且拥有 $290 \sim 293\text{cm}^{-1}$ 、 $479 \sim 483\text{cm}^{-1}$ 波数组合),再根据钠长石与碱性长石之间的差异峰来区分两者。由表2可知 $185 \sim 190\text{cm}^{-1}$ 、 $194\text{cm}^{-1}$ 拉曼峰基本为钠长石独有,碱性长石主峰 $>510\text{cm}^{-1}$ ,位于 $512 \sim 514\text{cm}^{-1}$ 区间且拥有 $106 \sim 110\text{cm}^{-1}$ 、 $157 \sim 158\text{cm}^{-1}$ 、 $284 \sim 286\text{cm}^{-1}$ 、 $472 \sim 476\text{cm}^{-1}$ 、 $1123\text{cm}^{-1}$ 峰位组合。剩余不易区分部分则通过观察双晶特征来判断(图2a和图2b)。

经分析,样品1中斜长石要多于碱性长石,其变种在钠长石~中长石范围间,由于镜下观察有环带结构和卡纳联晶、聚片双晶(细密),因此考虑以钠长石、更长石为主,有少量中长石存在<sup>[32]</sup>。碱性长石峰位组合属于正长石~微斜长石范围,部分峰位与两者有些微差异(相差 $1 \sim 2\text{cm}^{-1}$ ),结合镜下出现的条纹特征和卡式双晶,判断其为条纹长石(高温形成的正长石在冷却为低温微斜长石过程中因钾、钠分子固溶体分离而形成的交生体)<sup>[32,35]</sup>。样品2长石拉曼特征峰组合均可归于斜长石亚族,并与变种钠长石、拉长石类似,结合峰位组合和光性特征来判断,以拉长石为主(表1、表2)。

### 2.2.2 类质同象系列矿物——角闪石族矿物拉曼光谱特征

角闪石是由 Si—O 四面体组成的双链结构的硅酸盐矿物的统称,类质同象现象十分普遍,其晶体结构特性会使  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  等阳离子互相取代而形成多种固溶体系列(如钙质角闪石类、镁铁质角闪石类、碱质角闪石类等)<sup>[32]</sup>。早期角闪石类拉曼光谱研究多集中于透闪石-阳起石系列,主要是利用拉曼光谱分析阳离子分布对 O—H 键的影响来确定阳离子在角闪石结构中的占位情况<sup>[36-38]</sup>。随后黄恩萍<sup>[39]</sup>对角闪石开展了整体性研究,对角闪石族拉曼光谱特征进行了分类,指出角闪石族的拉

曼光谱以 Si—O—Si 之对称拉伸振动为基础,最明显的峰位在  $660 \sim 675\text{cm}^{-1}$  之间,并随阳离子含量的增减呈现向低频或高频移动的特点,不同固溶体系峰位组合复杂且具有明显差异,在研究峰位变化时,需结合多种离子相互替代的综合因素来考虑。近来亦有韩景仪等<sup>[34]</sup>收录了大部分角闪石类的拉曼光谱图,以及代路路等<sup>[40]</sup>对主要成分为阳起石、透闪石的青玉和碧玉作了谱学特征研究。这些研究丰富了拉曼光谱在角闪石族中的应用范围,拓展了角闪石的拉曼光谱图种类。

本文结合已有资料整理出角闪石族矿物主要拉曼特征峰位,具体见表3,以方便进行区分和比对。

表3 角闪石族矿物主要拉曼特征峰位

Table 3 Hornblende group main Raman characteristic peak positions

亚族	矿物系列	种属	主要拉曼特征峰值范围	
钙质角闪石类	普通角闪石系列	韭闪石	271 ~ 294, 313 ~ 334, 360 ~ 368, 378 ~ 399, 420 ~ 431, 535 ~ 549, 666 ~ 671, 684 ~ 688, 718 ~ 736, 766 ~ 805, 911 ~ 922, 995 ~ 1013, 1006 ~ 1025, 1093, 3659	
		铁质普通角闪石	262 ~ 294, 360 ~ 367, 385 ~ 386, 415, 531 ~ 544, 554 ~ 568, 664 ~ 673, 718 ~ 731, 772 ~ 774, 895 ~ 942, 1013, 1021 ~ 1031, 1054, 3660	
		淡(浅)闪石	229, 319 ~ 323, 369 ~ 375, 389 ~ 397, 418, 524 ~ 545, 564, 666 ~ 682, 728 ~ 732, 746, 794 ~ 796, 929 ~ 937, 1011, 1022 ~ 1031, 1068, 3660 ~ 3666, 3721	
			钛闪石	218, 372, 432, 554, 666, 751, 896, 1018, 3686
			阳起石	231, 249, 262, 303, 347, 370, 388 ~ 393, 415, 434, 516, 528 ~ 532, 671 ~ 673, 749, 929, 946, 1027 ~ 1029, 1056 ~ 1059, 3644, 3660, 3674 ~ 3675
			铁阳起石	220, 364 ~ 371, 386, 418, 529 ~ 535, 666 ~ 669, 913 ~ 929, 975, 1030 ~ 1031, 1051, 3620 ~ 3621, 3639 ~ 3640, 3655 ~ 3661, 3669 ~ 3674
		透闪石-阳起石系列	闪(碧)玉	225 ~ 230, 245 ~ 247, 264, 286, 298 ~ 300, 329, 341, 347 ~ 350, 364 ~ 371, 390 ~ 391, 412 ~ 413, 433 ~ 435, 511, 525 ~ 529, 651 ~ 653, 669 ~ 673, 738, 747, 927 ~ 930, 1025 ~ 1029, 1055 ~ 1059, 3643 ~ 3644, 3658 ~ 3661, 3672 ~ 3674
			软玉	223, 249, 351, 369, 393, 416, 436, 528, 673, 930, 1029, 1060, 3675
			透闪石	223 ~ 228, 248 ~ 250, 265, 287 ~ 288, 301 ~ 303, 332, 341 ~ 342, 349 ~ 352, 367 ~ 372, 391 ~ 395, 413 ~ 417, 433 ~ 437, 513 ~ 518, 522 ~ 530, 651 ~ 653, 672 ~ 676, 738 ~ 741, 747 ~ 749, 928 ~ 931, 945 ~ 949, 1027 ~ 1030, 1056 ~ 1062, 3660 ~ 3661, 3673 ~ 3676, 3720
			钠透闪石	212 ~ 233, 397 ~ 399, 679 ~ 683, 888, 923, 1079, 3705 ~ 3709, 3725 ~ 3728
氧角闪石系列		韭闪石	242, 289, 326, 372, 520, 587, 664, 778, 1023	
		淡(浅)闪石	243 ~ 247, 289 ~ 298, 344 ~ 356, 382, 482, 513, 581 ~ 583, 671 ~ 670, 763 ~ 761, 784, 885, 1021	
镁铁质角闪石类	铁闪石系列	铁闪石	351, 368, 408, 425, 510, 530, 662, 746, 763, 910, 969, 1023, 3619, 3638, 3655, 3668	
碱质角闪石类	蓝闪石-镁钠闪石系列	蓝闪石	152, 169, 208, 219 ~ 226, 254, 336, 386, 404, 445, 520 ~ 539, 558, 609, 668 ~ 669, 681, 739, 775, 788, 895, 971 ~ 985, 1007, 1045, 1104, 3617, 3623, 3634 ~ 3636, 3644, 3649 ~ 3650, 3662 ~ 3667	
		褐闪石	349, 366, 403, 422, 509, 530, 660, 746, 763, 907, 969, 1021, 3619, 3637, 3653, 2667	
		镁铝钠闪石	208, 255, 304, 335, 385, 404, 445, 488, 525, 554, 608, 668, 683, 742, 775, 787, 887, 985, 1005, 1045, 1023, 3618, 3623, 3633, 3644, 3650, 3663, 3663	
		镁红闪石	224, 302, 359, 432, 539, 673, 967, 1058, 3666	
		亚铁钠闪石	220 ~ 224, 243, 353 ~ 369, 538 ~ 542, 574, 672 ~ 680, 758, 884 ~ 891, 975 ~ 978, 1058, 3622, 3650 ~ 3656, 3671, 3078	
		镁亚铁钠闪石	171, 222, 335, 369, 390, 422, 539, 589, 681, 725, 897, 923, 977, 1074, 3655, 3670, 3707, 3734	

注:表中所有数据来源于文献[34]、[36-40];分类方案参考文献[32]和[39]。

但综合来看,闪石族矿物的拉曼谱峰情况与长石族矿物类似,依然存在各种属间波数重叠的现象,再加上本实验中矿物弱峰易被荧光掩盖的特点,解析时也需借助矿物光性特征来判断。如样品1和样品2中的部分矿物拉曼光谱图仅显示 $660 \sim 680\text{cm}^{-1}$ 特征主峰,并无其他峰位可参考,既可视其为角闪石( $660 \sim 675\text{cm}^{-1}$ ),也可视为磁铁矿( $663 \sim 668\text{cm}^{-1}$ ,图2中的a和f)。此时,通过该矿物的镜下光性特征(透明矿物,具淡绿-绿色多色性、半自形粒状-柱状),即可判断为角闪石<sup>[32,34]</sup>。再结合岩性特征、矿物组合考虑,在 $317\text{cm}^{-1}$ 、 $365\text{cm}^{-1}$ 、 $371\text{cm}^{-1}$ 、 $550 \sim 565\text{cm}^{-1}$ 、 $663 \sim 680\text{cm}^{-1}$ 、 $731\text{cm}^{-1}$ 、 $746\text{cm}^{-1}$ 、 $797\text{cm}^{-1}$ 、 $901\text{cm}^{-1}$ 、 $929 \sim 940\text{cm}^{-1}$ 、 $1020 \sim 1023\text{cm}^{-1}$ 、 $1029\text{cm}^{-1}$ 峰位组合的基础上,样品1与样品2中的所有角闪石可大致归为普通角闪石系列中的韭闪石~淡闪石类。

### 2.2.3 其他矿物的拉曼光谱特征

除类质同象矿物外,其余矿物的拉曼特征峰经软件中标准谱图库拟合比对,均可准确识别,具体峰位呈现范围详见表1,在此不作赘述。其中富镁与富铁黑云母的峰位略有不同,资料显示富镁黑云母 $548\text{cm}^{-1}$ 峰不显著,因此样品1中的云母可能为富铁黑云母( $548\text{cm}^{-1}$ ),样品2则可能为富镁黑云母( $188 \sim 190\text{cm}^{-1}$ 、 $550 \sim 557\text{cm}^{-1}$ 、 $677 \sim 682\text{cm}^{-1}$ 、 $783\text{cm}^{-1}$ 、 $901\text{cm}^{-1}$ )<sup>[41-42]</sup>。值得注意的是,部分矿物间存在紧密伴生的情况(如石英与长石、榍石与角闪石),或次生蚀变的情况(长石碳酸盐化蚀变为方解石等),此时一个数据采集点位获得的拉曼光谱图可能包含不只一个矿物的特征峰信息,故在分析每个拉曼谱图时需根据峰位组合进行仔细分辨,以免造成误判而影响含量的准确统计,如图2d的石英( $129\text{cm}^{-1}$ 、 $356\text{cm}^{-1}$ 、 $465\text{cm}^{-1}$ )与长石( $480\text{cm}^{-1}$ 、 $513\text{cm}^{-1}$ );图2g的方解石( $155\text{cm}^{-1}$ 、 $282\text{cm}^{-1}$ 、 $1088\text{cm}^{-1}$ )与磁铁矿( $669\text{cm}^{-1}$ ),方解石( $1085\text{cm}^{-1}$ )与长石( $109\text{cm}^{-1}$ 、 $475\text{cm}^{-1}$ 、 $513\text{cm}^{-1}$ );图2h的榍石( $163\text{cm}^{-1}$ 、 $255\text{cm}^{-1}$ 、 $335\text{cm}^{-1}$ 、 $469\text{cm}^{-1}$ 、 $549\text{cm}^{-1}$ 、 $609\text{cm}^{-1}$ )与角闪石( $669\text{cm}^{-1}$ 、 $365\text{cm}^{-1}$ )。此外,需注意不同的矿物间也存在单个拉曼峰位相同的情况,如绿帘石和方解石都具有 $1086\text{cm}^{-1}$ 左右的拉曼特征峰(图2中e和g),因此谱图解析时切忌仅凭单个特征峰位来进行判断。

### 2.2.4 含量统计

经过对每个拉曼光谱图进行分析,识别出不同的矿物种类后,根据各类矿物与总矿物数据的比值,

来确定其在扫描区域内的占比,并以此作为相对含量来参与其后的综合定名(表1)。分析表明,样品1中以长石为主,其中斜长石和碱性长石各占总量的49.1%、21.1%,二者同为主要矿物。其次为石英、普通角闪石和富铁黑云母,分别占16%、7.8%和0.4%,共同构成次要矿物。磁铁矿、方解石、榍石、绿帘石和磷灰石,总体约5.6%,为副矿物。样品2中的矿物以普通角闪石和斜长石为主,分别占比43.8%、24.7%。石英和富镁黑云母为次,各占比12.4%和10.1%。副矿物有磁铁矿、方解石、榍石和锆石,共占比10%左右。

### 2.3 综合定名

根据以上矿物种类及含量分析结果,依据《岩石分类和命名方案火成岩岩石分类和命名方案》(GB/T 17412.1—1998)中“附加修饰词+基本名称”定名原则以及定名步骤,首先将样品1的石英(Q)、斜长石(P)、碱性长石(A)各自含量按总量100%重新换算为18.56%、56.96%和24.48%。并将其代入斜长石比率公式 $P'(\%) = 100 \times P / (A + P)$ 计算出 $P' = 69.9\%$ ,用以上结果进行QAPF分类投图,显示其“基本名称”为石英二长闪长岩;接着通过观察矿物粒径、结构、含量等信息,按标准规范来确认参与定名的“附加修饰词”组成内容,最终将该样品定名“细粒角闪石英二长闪长岩”。

样品2定名过程与样品1相似,其依据为《岩石分类和命名方案变质岩岩石分类和命名方案》(GB/T 17412.3—1998)。综合主矿物成分(斜长石、角闪石)及各自含量(角闪石 $>40\%$ ,斜长石约24%,暗色矿物黑云母 $>10\%$ )、结构(粒柱状变晶结构)、粒径(细粒)和矿物定向程度,最终将其定名为细粒黑云母斜长角闪岩。

## 3 方法对比及影响因素分析

### 3.1 拉曼 Mapping 技术与主要岩矿鉴定方法对比

本实验通过拉曼 Mapping 技术完成了岩石薄片全区域鉴定,将上述实验结果与样品所附原鉴定报告(经由传统人工鉴定方法分析)进行对比,无论是鉴定内容(矿物组成、含量分析),还是综合定名,均较为一致,其差异主要体现在对细微矿物的识别以及对个别矿物的含量统计方面(表4)。

从表4中可以看出,与传统鉴定方法相比,拉曼光谱依托 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 的光斑和 Mapping 面扫技术的自动性和精确性,在矿物种类识别方面,不仅能检测出石英、长石、角闪石等主要矿物,对绿帘石、榍石、磷

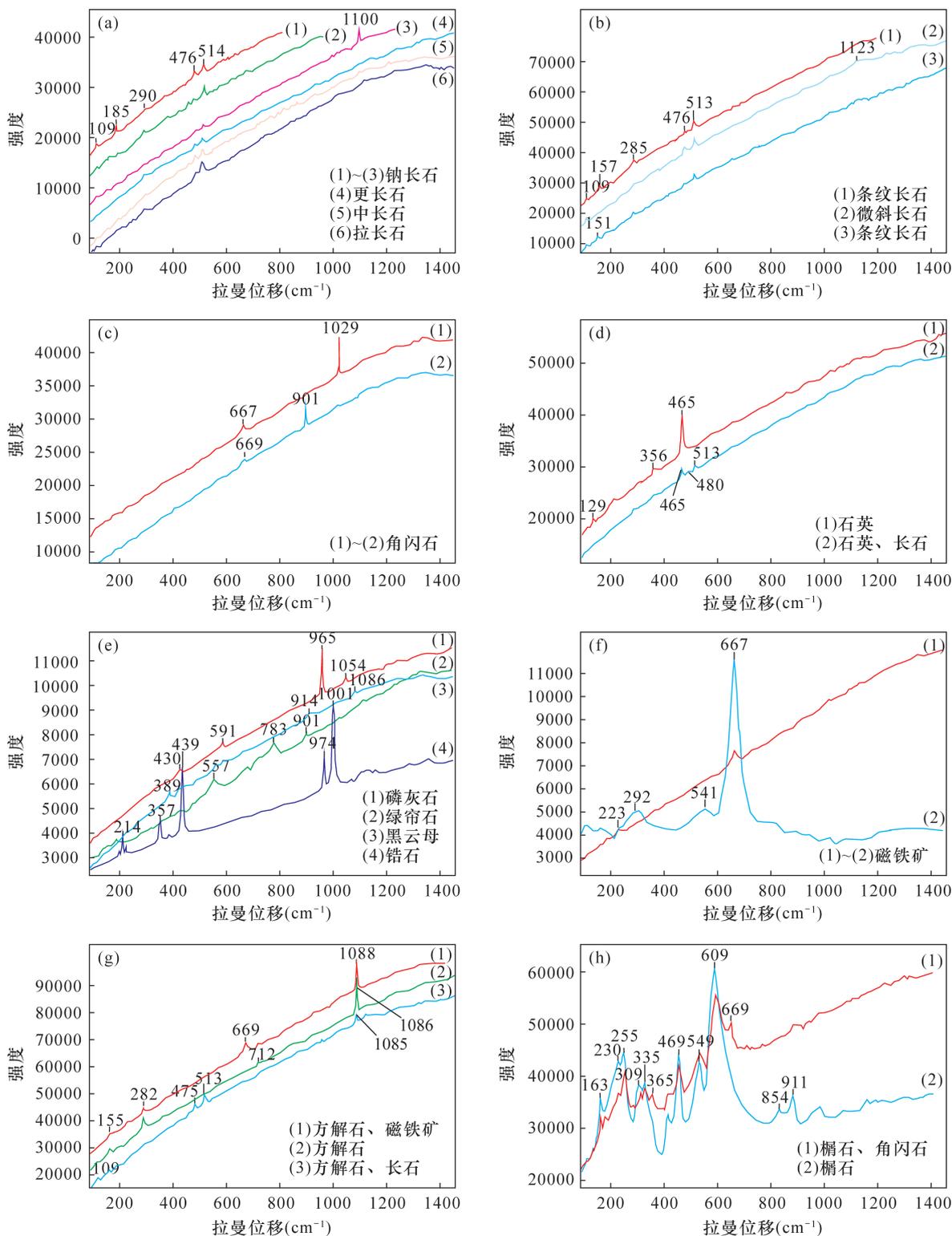


图2 样品中矿物的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of mineral in the samples

灰石、锆石和磁铁矿这类在样品中含量极少的微细矿物和不透明矿物的识别率也较强,基本覆盖了传统鉴定方法鉴定出的全部矿物,且更为精确(如样品1中的方解石、榍石、绿帘石和磷灰石,样品2中

的方解石、锆石)。传统鉴定往往会将这类微细矿物遗漏或忽略,或因光性特征相似性等问题,与其他矿物混淆,从而影响鉴定结果(如样品2中的磷灰石)。在含量分析方面,拉曼光谱 Mapping 技术运用

统计法,以矿物识别为基础,扫描区域内步长间距设置越短,矿物识别率越高,谱图解析越准确,含量统计越精确,弥补了传统目估法所欠缺的客观性。表4中两个方法在石英、长石、角闪石等个别矿物含量上存在差异性,亦不乏上述原因。在确定实验条件的正确设置、矿物识别率和谱图解析度较高的情况下,应以拉曼光谱的分析为准。

表4 拉曼 Mapping 和传统鉴定方法对比

Table 4 Comparison between Raman mapping and conventional identification methods

样品编号	传统显微镜鉴定法		拉曼 Mapping 鉴定法	
	成分(含量)	野外定名 室内定名	成分(含量)	定名
1	斜长石(48%) 碱性长石(20%) 石英(12%) 角闪石(18%) 黑云母(1%) 磁铁矿(1%)	黑云母 细粒角闪 二长 石英二长 花岗岩 闪长岩	斜长石(49.1%) 碱性长石(21.1%) 石英(16.0%) 普通角闪石 (7.8%) 细粒角闪 黑云母(0.4%) 石英二长 磁铁矿(2.2%) 闪长岩 方解石(0.9%) 楣石(1.7%) 绿帘石(0.4%) 磷灰石(0.4%)	
2	普通角闪石 (42%) 斜长石(45%) 石英(2%) 黑云母(8%) 磁铁矿(2%) 楣石+磷灰石 (0.2%)	闪长 细粒黑云 质包体 斜长 角闪岩	普通角闪石 (43.8%) 斜长石(24.7%) 石英(12.4%) 黑云母(4.5%) 磁铁矿(10.1%) 斜长 方解石(2.3%) 角闪岩 锆石(1.1%) 楣石(1.1%)	

此外,相较于岩矿测试领域其他前沿技术(如 AMICS-SEM-EDS<sup>[18]</sup>、薄片扫描法<sup>[19]</sup>等),拉曼光谱 Mapping 技术最主要的优势就是操作方便快捷,且对样品无损,可大范围扫描最小到 1~2 $\mu\text{m}$  的细微矿物。该优势使其无需考虑样品形状、大小以及再加工(如扫描电镜镀膜等)会对矿物镜下观测带来的影响,也便于后续研究对样品的再利用。而通过连接的光学显微镜和开放的自动平台,亦可在方便样品换取的同时,通过透射光或反射光在 50X~1000X 视域下直观地对薄片样品中的矿物进行观测操作,避免了因无透射光或因放大倍数太大需要先对所需区域圈点再来观测带来的不便。

这些特点使拉曼光谱 Mapping 技术在岩矿鉴定领域自有其优越性,但相应的,该方法受技术所限,也会受一些因素的影响而造成鉴定准确率下降,测

试前充分考虑这些影响因素可有效降低测试难度并提升准确度。

### 3.2 影响拉曼 Mapping 鉴定准确性的因素及解决方法

对于传统鉴定来说,准确率为方法自身条件所局限,一直就是鉴定的难点<sup>[13]</sup>;而对于激光拉曼光谱这类高精度的方法来说,影响因素主要有:①实验条件的设置(主要为激光功率和步长的设置)。②荧光干扰。③标准谱图库和相关文献资料的缺失。④类质同象矿物拉曼光谱的相似性干扰。⑤蚀变矿物的峰位偏移。

其中①和②是主要因素,由条件实验结果可知正确进行参数设置直接影响区域内矿物数据的采集率,必须考虑到不同矿物种类对于功率接收的不均衡性以及矿物颗粒大小对于步长设置的合理性。而荧光干扰则历来是拉曼检测的难点,目前尚无完全的解决方法,只有通过选择不同的激光器避免(如 1064nm 的激光器)。其次,定性分析是一个由未知到已知的过程,通常需要对照标准谱图库和前人研究资料来完成,资料的缺失、峰位相似度过高均会对拉曼光谱图解析造成困难,从而间接降低矿物的识别率。因此③~⑤也是影响因素之一,更多的是影响拉曼光谱图的解析率,这就要求解析这类矿物的拉曼光谱时结合全部拉曼峰位及峰位组合来综合分析,必要时还需结合矿物镜下光性特征来进行判断。

鉴于上述情况,若在 Mapping 分析之前就对部分复杂矿物进行特征分析,可减小后期数据处理的繁杂程度。另外,本次研究样品表面蚀变程度轻微,拉曼谱峰位置普遍在标准峰位范围内,当退晶化、蚀变程度较重时,其矿物的拉曼特征峰会发生一些偏移,若通过观察光性特征亦无法解决,则需用其他成分分析技术(如扫描电镜-能谱等)协助判断。而灵活运用以上方法解决测试中遇到的问题,则需研究人员具有一定的拉曼光谱解析和岩矿鉴定能力。

## 4 结论

基于拉曼光谱 Mapping 技术,以普通光薄片为研究对象,对实验条件、矿物识别、含量统计、综合定名等方面进行系统的岩矿鉴定。其鉴定结果与传统鉴定方法比较,仅在微细矿物识别和个别矿物含量统计上有差异,总体精确度、相似度较高。此研究成果弥补了传统岩矿鉴定方法受人为影响因素较大、主观性强等方面的不足,为直观地进行镜下微细矿物识别和鉴定提供了一种准确、有效的研究方法。

但需注意的是,该方法本身易受荧光干扰、实验条件设置的影响;矿物识别和种属划分一方面受标准谱图库和前人研究资料的限制,另一方面依然取决于研究人员对拉曼光谱的解析和鉴定能力。建议针对以下方面进行深入研究:①建立能有效降低荧光干扰对 Mapping 扫谱影响的方法;②开展常见类质同象矿物的拉曼光谱研究,建立专门的各亚族矿物标准图库;③加强与其他定量技术方法的联用及提升专业人员能力,形成一套完善的岩矿鉴定标准化体系。

## 5 参考文献

- [1] 贾福东,张长青,化志新,等. 云南麻花坪钨铍矿床蓝柱石的鉴定特征及成分与成因分析[J]. 光谱学与光谱分析,2020,40(10):3185-3192.  
Jia F D, Zhang C Q, Hua Z X, et al. Identification characteristics, composition and genesis of euclase in Mahuaping tungsten - beryllium polymetallic deposit in Yunnan Province, southwest China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2020,40(10):3185-3192.
- [2] 秦亚超,孙荣涛,王红,等. 南黄海西部日照海域海侵沉积地层及其古环境意义[J]. 沉积学报,2020,38(4):790-809.  
Qin Y C, Sun R T, Wang H, et al. Transgressive succession offshore rizhao in western South Yellow Sea and paleo - environmental implications [J]. Acta Sedimentologica Sinica,2020,38(4):790-809.
- [3] 冯子辉,柳波,邵红梅,等. 松辽盆地古龙地区青山口组泥页岩成岩演化与储集性能[J]. 大庆石油地质与开发,2020,39(3):72-85.  
Feng Z H, Liu B, Shao H M, et al. The diagenesis evolution and accumulating performance of the mud shale in Qingshankou Formation in Gulong Area, Songliao Basin[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing,2020,39(3):72-85.
- [4] Tian T, Wu H, Kong F F. Fine - grained lithofacies types and sedimentary evolution characteristics of the Lower Es3 to the Upper Es4 of the Eocene Shahejie Formation in Jiyang Depression[J]. International Core Journal of Engineering,2021,7(5):147-160.
- [5] 杨富成,李文昌,祝向平,等. 藏东芒康县巴达铜金矿床地质特征及找矿方向研究[J]. 地学前缘,2020,27(4):232-243.  
Yang F C, Li W C, Zhu X P, et al. Geological characteristics and prospecting of the Bada Cu - Au deposit in Mangkang County, East Tibet [J]. Earth Science Frontiers,2020,27(4):232-243.
- [6] 张殿伟,郝运轻,张荣强,等. 四川盆地涪潭组生烃潜力分析及勘探意义[J]. 沉积学报,2020,38(3):635-647.  
Zhang D W, Hao Y Q, Zhang R Q, et al. Hydrocarbon potential analysis and exploration significance of the Meitan Formation, Sichuan Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica,2020,38(3):635-647.
- [7] 文博杰,陈毓川,王高尚,等. 2035年中国能源与矿产资源需求展望[J]. 中国工程科学,2019,21(1):68-73.  
Wen B J, Chen Y C, Wang G S, et al. China's demand for energy and mineral resources by 2035 [J]. Strategic Study of CAE,2019,21(1):68-73.
- [8] 王焰新. “同一健康”视角下医学地质学的创新发展[J]. 地球科学,2020,45(4):1093-1102.  
Wang Y X. Innovative development of medical geology: A one health perspective [J]. Earth Science, 2020, 45(4):1093-1102.
- [9] Chen H W, Lin S G, Li Z G, et al. Comparing arsenic(V) adsorption by two types of red soil weathered from granite and sandstone in Hunan, China[J]. Environmental Earth Sciences,2021,80(10):376-387.
- [10] Kirsten M, Mikutta R, Vogel C, et al. Iron oxides and aluminous clays selectively control soil carbon storage and stability in the humid tropics[J]. Scientific Reports, 2021,11(1):5076-5088.
- [11] 朱强,李建国,苗培森,等. 鄂尔多斯盆地镇原地区洛河组黏土矿物特征及找铀意义[J]. 大地构造与成矿学,2020,44(4):619-632.  
Zhu Q, Li J G, Miao P S, et al. Characteristics of clay minerals in the Luohe Formation in Zhenyuan Area, Ordos Basin, and its uranium prospecting significance [J]. Geotectonica Et Metallogenia, 2020, 44(4):619-632.
- [12] 李光柱,李梅,肖赫,等. 不同粒度下微山稀土矿物颗粒赋存研究[J]. 有色金属(选矿部分),2021(1):1-5.  
Li G Z, Li M, Xiao H, et al. Study on the occurrence of rare earth mineral particles in Weishan with different particle sizes[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2021(1):1-5.
- [13] 李余亮. 岩矿鉴定存在的问题与改进方式分析[J]. 冶金管理,2020(13):17-18.  
Li Y L. Problems of rock ore appraisal and improvement way analysis [J]. Metallurgical Industry Management, 2020(13):17-18.
- [14] Coblinski J A, Inda A V, Demattê J A M, et al. Identification of minerals in subtropical soils with different textural classes by Vis - NIR - SWIR reflectance spectroscopy

- [J]. *Catena*, 2021, 203: 105334.
- [15] 何佳乐,潘忠习,冉敬. 激光拉曼光谱在岩矿鉴定中的应用[J]. *四川地质学报*, 2016, 36(2): 346–349.  
He J L, Pan Z X, Ran J. The application of laser Raman spectroscopy to rock and mineral identification [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2016, 36(2): 346–349.
- [16] 李映葵,曹建劲,吴政权,等. 内蒙古扎木敖包铁、石墨矿床钻孔样品的 NIR 和 XRD 分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(1): 83–88.  
Li Y K, Chao J J, Wu Z Q, et al. NIR and XRD analysis of drill-hole samples from Zhamuaobao iron-graphite deposit, Inner Mongolia [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(1): 83–88.
- [17] 迟广成,殷晓,伍月,等. 扫描电镜/能谱仪用于变质岩中榍石的鉴定[J]. *冶金分析*, 2016, 36(4): 11–16.  
Chi G C, Yin X, Wu Y, et al. Application of scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer in the identification of sphene in metamorphic rock [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(4): 11–16.
- [18] 张然,叶丽娟,党飞鹏,等. 自动矿物分析技术在鄂尔多斯盆地砂岩型铀矿矿物鉴定和赋存状态研究中的应用[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 61–73.  
Zhang R, Ye L J, Dang F P, et al. Application of automatic mineral analysis technology to identify minerals and occurrences of elements in sandstone-type uranium deposits in the Ordos Basin [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 61–73.
- [19] 张贵山,彭仁,邱红信. 扫描仪在岩矿鉴定与岩相学研究中的应用——薄片扫描法[J]. *矿物学报*, 2020, 40(1): 1–8.  
Zhang G S, Peng R, Qiu H X. Application of scanner for the rock-mineral identification and petrography—Thin section scanning method [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2020, 40(1): 1–8.
- [20] 魏广超,尤静林,马楠,等. 链状硅酸盐矿物的拉曼光谱研究[J]. *光散射学报*, 2017, 29(1): 62–69.  
Wei G C, You J L, Ma L, et al. Raman spectroscopic study of the chain silicate minerals [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, 29(1): 62–69.
- [21] 付宛璐,袁学银. 镁对方解石相变压力和拉曼光谱影响的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(7): 2053–2058.  
Fu W L, Yuan X Y. Study on the influence of magnesium on the phase transition pressures and Raman vibrations of calcite [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(7): 2053–2058.
- [22] 何佳乐,潘忠习,冉敬. 激光拉曼光谱法在单个流体包裹体研究中的应用进展[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4): 383–391.  
He J L, Pan Z X, Ran J. Research progress on the application of laser Raman spectroscopy in single fluid inclusions [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4): 383–391.
- [23] 宋彦军,李甘雨,张健,等. 黄绿色明矾石玉的矿物学特征及颜色成因研究[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 709–719.  
Song Y J, Li G Y, Zhang J, et al. Mineralogical characteristics and coloration mechanism of yellow-green alunite jade [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 709–719.
- [24] Kouketsu Y, Mizukami T, Mori H, et al. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width [J]. *Island Arc*, 2014, 23(1): 33–50.
- [25] 张聪,夏响华,杨玉茹,等. 安页1井志留系龙马溪组页岩有机质拉曼光谱特征及其地质意义[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(1): 26–34.  
Zhang C, Xia X H, Yang Y R, et al. Raman spectrum characteristics of organic matter in Silurian Longmaxi Formation shale of well Anye-1 and its geological significance [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(1): 26–34.
- [26] Zhang S Y, Chen H, Li R Y, et al. Raman spectroscopy and mapping technique for the identification of expired drugs [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 224: 1386–1425.
- [27] 刘丹童,宋洋,李菲菲,等. 基于显微拉曼面扫的小尺寸微塑料检测方法[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4429–4438.  
Liu D T, Song Y, Li F F, et al. A detection method of small-sized microplastics based on micro-Raman mapping [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4429–4438.
- [28] 崔楠楠,杜增丰,张鑫,等. 共聚焦拉曼光谱在贻贝贝壳探测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 750–754.  
Cui N N, Du Z F, Zhang X, et al. The application of confocal Raman spectroscopy in mussels shell [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3): 750–754.
- [29] Fernando P A, Niels H, Philippe M. High spatial resolution Raman mapping of complex mineral assemblages: Application on phosphate mineral sequences in pegmatites [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, 52(3): 690–708.
- [30] Chu H X, Chi G X, Xue C J. Quantification of solute composition in H<sub>2</sub>O–NaCl–CaCl<sub>2</sub> solutions using

- cryogenic 2D Raman mapping [J]. *Minerals*, 2020, 10 (11):1043.
- [31] Burke E A J. Raman microspectrometry of fluid inclusions [J]. *Lithos*, 2001, 55(1-4):139-158.
- [32] 常丽华, 陈曼云, 金巍, 等. 透明矿物薄片鉴定手册 [M]. 北京:地质出版社, 2006.  
Chang L H, Chen M Y, Jin W, et al. Handbook for the identification of transparent mineral flakes [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006.
- [33] 谢俊. 铝硅酸盐精细结构及长石的拉曼光谱研究 [D]. 北京:中国地质大学(北京), 2008.  
Xie J. A Raman spectroscopy study of hyperfine structure of aluminosilicate and feldspar [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2008.
- [34] 韩景仪, 郭立鹤, 陈伟. 矿物拉曼光谱图集 [M]. 北京:地质出版社, 2016:147-151.  
Han J Y, Guo L H, Chen W. Raman spectral atlas of minerals [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2016:147-151.
- [35] 刘伟. 碱性长石在次固相下的微组构重组织:碱性长石流体相互作用 [J]. *地学前缘*, 2001, 8(4):391-397.  
Liu W. Microtextural reorganization of alkali feldspar during deuteric alteration: Alkali feldspar - fluid interaction [J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4):391-397.
- [36] Lazarev A N, Tenisheva T F. The vibration spectra and structures of some rare earth element silicates [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1961, 10(6):894-901.
- [37] Blaha J J, Rosasco G J. Raman microprobe spectra of individual microcrystals and fibers of talc, tremolite, and related silicate minerals [J]. *Analytical Chemistry*, 1978, 50(7):892-896.
- [38] Wang A, Dhamelincourt P, Turrell G. Raman micro-spectroscopic study of the cation distribution in amphiboles [J]. *Applied Spectroscopy*, 1988, 42(8):1441-1450.
- [39] 黄恩萍. 角闪石类矿物之拉曼光谱研究 [D]. 台北:国立成功大学, 2003.  
Huang E P. Raman spectroscopic study of amphiboles [D]. Taipei: National Cheng Gung University, 2003.
- [40] 代路路, 姜炎, 杨明星. “黑青”“黑碧”的谱学鉴别特征探究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(1):292-298.  
Dai L L, Jiang Y, Yang M X. Study on the spectral identification characteristics of “Heiqing” and “Heibi” [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(1):292-298.
- [41] Frezzotti M L, Tecce F, Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 112:1-20.
- [42] 沈昆, 舒磊, 刘鹏瑞, 等. 山东邹平王家庄铜(钼)矿床蚀变围岩中含云母流体包裹体的成因及其意义 [J]. *岩石学报*, 2018, 34(12):3509-3524.  
Shen K, Shu L, Liu P R, et al. Origin and significance of mica-bearing fluid inclusions in the altered wallrocks of the Wangjiazhuang copper-molybdenum deposit, Zouping County, Shandong Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(12):3509-3524.

## Raman Imaging Analysis Method of Fine Minerals in Rock Ore

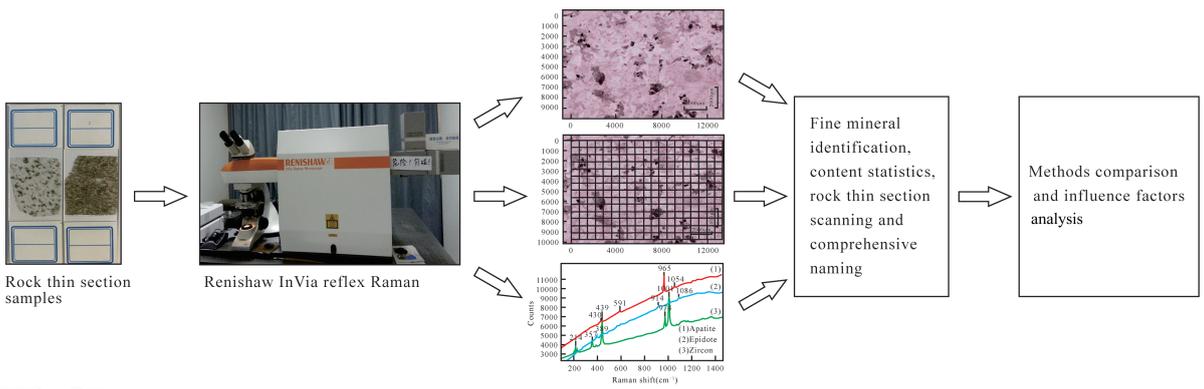
HE Jia-le<sup>1</sup>, GONG Ting-ting<sup>2</sup>, PAN Zhong-xi<sup>1\*</sup>, DU Gu<sup>1</sup>

(1. Chengdu Center of Geological Survey, China Geological Survey, Chengdu 610081, China;

2. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) StreamLineHR was used to identify fine minerals and to systematically analyze their composition and concentrations.
- (2) The effects of experimental conditions, fluorescence interference, and spectral fitting parameters on the Raman mapping results were analyzed.
- (3) The differences among the mapping technique, traditional identification methods, SEM, and other technical methods were compared.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Mineral identification is the basis of all types of geological work, and its appraisal level and quality directly affect the depth and degree of research of a study. Conventional identification methods are significantly influenced by experience level, optical microscope resolution, and other factors. It is difficult to accurately identify fine rare minerals and clay minerals that need to be studied. Additionally, most of the technical methods relying on high – precision large – scale instruments have special requirements for sample preparation, which is not conducive to the reuse of the samples. It is also inconvenient to explore and observe specific fine transparent minerals under high multiple reflected lights, such as scanning electron microscopy and electron microprobe.

**OBJECTIVES:** To develop a more rapid and accurate method for identifying fine minerals.

**METHODS:** The laser Raman high – resolution large – area fast imaging method (StreamLineHR) was applied to the whole – area large – area scanning spectrum of two standard rock slices.

**RESULTS:** The transparent minerals were identified as alkali feldspar, plagioclase, quartz, amphibole, biotite, calcite, sphene, apatite, zircon, and epidote. The opaque mineral was identified as magnetite. Some of the minerals were closely associated (e. g. , quartz and feldspar as well as sphene and hornblende), and some minerals showed secondary alterations (e. g. , feldspar was transformed to calcite). Based on the content statistics, the two thin sections were named fine – grained amphibolite monzonite and fine – grained biotite plagioclase amphibolite.

**CONCLUSIONS:** Experimental results showed that this method was more accurate than the conventional methods used for the identification of fine minerals with very low content. However, the interference caused by the fluorescence effect, similarity in peak positions of similar minerals (feldspar, amphibole), and shift of the peak position of altered minerals during mineral identification and spectral fitting were solved by combining the optical characteristics under the mineral objective lens when necessary. In addition, the smaller the setting of the surface sweep step size, the more accurate the analysis, and the time cost correspondingly increased. This method realized the rapid identification of fine minerals over a large range, which was convenient, intuitive, and accurate. It compensated for the shortcomings of conventional rock and ore identification and other technical methods and expanded the application scope of Raman spectroscopy in geological studies.

**KEY WORDS:** laser Raman spectroscopy; Mapping technology; rapid imaging; rock and ore identification; mineral identification