

层状出溶结构导致拉长石晕彩形成 ——来自透射电镜的证据

彭艳菊¹, 何雪梅¹, 方勤方²

(1. 中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 从拉长石出溶结构的形态特征、成分差异和出溶结构的取向研究出发, 采用 TEM、STEM 以及 SAED 等手段对其进行测试, 发现拉长石出溶结构层的厚度符合理论计算值, 结构层的成分由富钙和贫钙两相长石组成, 具备了产生干涉作用的必要条件。研究表明, 拉长石的晕彩色是因其内部的层状出溶结构对光的干涉所致, 结构层的厚度主要受富钙相长石的控制。随着钙(A_n)含量的增加, 结构层相应地增厚, 且富钙层的增大幅度大于贫钙层, 从而导致晕彩色波长也随之增大。出溶结构层的取向为 $(\bar{1}\bar{5}3)$, 近于平行晶体的 (010) 面, 但不同产地的拉长石, 尽管晕彩色相同, 其出溶条纹中的钙含量和条纹的具体取向也不尽相同。

关键词: 拉长石, 出溶结构, 晕彩, 透射电镜

中图分类号: P578.968; P575.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)05-0483-06

Exsolution lamellar structure causes of iridescence in labradorite: evidence from TEM

PENG Yan-ju¹, HE Xue-mei¹ and FANG Qin-fang²

(1. School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Transmission electron microscopy (TEM) and STEM reveal the exsolution lamellar structure in labradorite, which is responsible for the iridescence of labradorite. The labradorite is made up of calc-poor and calc-rich plagioclase, and its thickness is mainly controlled by calc-rich plagioclase. The more the calc content, the thicker the lamellar, and the longer the wavelength of the interference color. Furthermore, the increasing speed of calc-rich plagioclase will surpass that of the calc-poor one. The selected area electron diffraction (SAED) shows that the direction of exsolution lamellar structure is $(\bar{1}\bar{5}3)$, which is nearly parallel to (010) . The uniform interference color may have different calc contents and exsolution directions, varying from place to place and from environment to environment.

Key words: labradorite; exsolution; iridescence; TEM

斜长石固相线下的出溶结构主要包括晕长石连生 (An_{2-16})、博吉尔德连生 (An_{45-62}) 和休顿洛契连生 (An_{68-88})。由于连生结构多呈层状条纹产出, 因而称之为层状出溶结构。其中, 拉长石 (An_{50-70}) 主要位于博吉尔德连生区内。拉长石晕彩效应主要是因晶体内部的周期性层状结构对光的干涉作用所致 (Grundy and Brown, 1974; Olsen,

1975, 1977; Ribbe, 1983)。不过, 拉长石内部的层状结构有聚片双晶和出溶连生结构等, 究竟是哪一种结构起主导作用, 目前尚存分歧。笔者曾从光学原理上对其进行了分析, 发现要使拉长石出现晕彩, 不仅要求其内部的结构层厚度必须位于 128~292 nm 之间, 而且结构层内部的折射率也必须有所差别 (彭艳菊等, 2007, 2008), 也就是说, 结构层之间的成分必

须有所差别才能导致干涉。本文研究所用拉长石样品内聚片双晶单体虽然很薄(厚约 $20 \sim 100 \mu\text{m}$, 平均 $50 \mu\text{m}$ 左右), 但都远大于拉长石出现晕彩所需的结构层厚度, 而且双晶之间的成分也没有差别, 因而不可能导致干涉。不过, 博吉尔德连生区内的出溶连生片晶大多在 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 之间(Howie, 1998), 厚度上符合此范围, 但普通光学显微镜观察不到此现象。谢浩等(2006)用透射电镜观察到拉长石内部的出溶结构, 并测得蓝绿色和橙色晕彩区的出溶结构层厚度分别为 170.4 nm 和 209.1 nm , 均位于 $128 \sim 292 \text{ nm}$ 之间。长期以来, 因受测试技术所限, 人们无法对出溶结构的成分进行分析, 出溶结构层之间的成分是否真正存在差别, 尚未得到有效证实, 因此, 拉长石晕彩是否由出溶结构所致, 尚须进一步证实。已有的研究表明, 拉长石的晕彩色波长随钙含量的增加而增大(彭艳菊等, 2007)。既然晕彩效应是一种光学效应, 为什么会出现这种晕彩色波长与成分相关的关系, 是否与出溶结构有关? 尽管普通透射电镜的能谱不能对如此小范围内的物质成分进行定量分析, 但随着电镜技术的发展, 场发射高分辨透射电镜 STEM 模式(扫描透射电镜)下的线扫描可准确地测出结构层之间的成分差异。鉴于此, 本文试图采用 STEM 并结合 SAED(选区电子衍射)对拉长石出溶结构层的厚度、成分和取向进行全面分析, 以期找出拉长石晕彩色与成分和出溶结构三者之间的关系。

1 实验样品

研究的拉长石样品产于斜长岩中, 样品中所见的晕彩色以桃红、橙红、亮蓝以及橙黄、黄褐色为主。红、黄、蓝 3 种颜色的平均 $\text{Al}(\text{钙})$ 含量为 50.1% 、 48.0% 、 46.9% (彭艳菊等, 2007)。样品的详细描述请参考彭艳菊等(2007)。

由于拉长石的晕彩色波长随钙含量的增加而增大, 且晕彩面定向性明显, 近于平行晶体的 (010) 面(彭艳菊等, 2007)。为查明拉长石晕彩色与出溶结构之间是否存在联系, 本次研

究选取了红、黄、蓝 3 种典型的晕彩色样品, 分别在平行和垂直晕彩面的方向磨制薄片。光学显微镜下观察发现, 平行晕彩面的方向上未见聚片双晶, 只有少数几条弧形的暗色条带, 这可能是受晕彩色影响所致。垂直晕彩面的方向上聚片双晶发育, 双晶纹平直, 基本等厚, 厚度约 $20 \sim 100 \mu\text{m}$, 平均 $50 \mu\text{m}$ 左右, 但各晕彩色之间的厚度并无规律。无晕彩拉长石则比有晕彩拉长石颗粒更细小, 表面更脏, 而且双晶复杂, 出现机械双晶和格子双晶等。

2 实验结果

2.1 扫描电镜

由于宝石表面的一些特殊结构也可使样品出现晕彩效应, 为此, 首先通过扫描电镜分析, 查明所研究样品的晕彩是否与其表面的特殊结构有关。扫描电镜在北京科技大学材料科学与工程学院实验测试中心完成, 仪器型号 LEO-1450, 工作电压 200 kV , 分辨率 3.5 nm 。

选取了 3 块典型样品进行测试, 其中 1 号样品的晕彩色呈等高线分布, 从中心到边缘晕彩色依次为红、黄、绿、蓝色; 2 号样品垂直晕彩面; 3 号样品则为单一的蓝绿色。上述 3 块样品表面均未抛光, 喷碳后进行扫描观察。平行晕彩面的方向上清晰可见一组解理, 有些地方还有毛毡状平行条纹, 可能是断口处撕裂所致(图 1a); 垂直晕彩面的方向上一组解理发育, 表面干净(图 1b); 在 3 号样品的解理面上发现了一些波状条纹, 与解理缝呈小角度相交, 约 13° 左右, 条纹厚度不一, 宽约 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ (图 1c)。

2.2 透射电镜

为观察拉长石内部的出溶连生结构, 测定连生结构的组分及其产出方位, 采用 TEM、STEM 以及 SAED 对其进行分析。首先通过偏光显微镜, 从平行和垂直晕彩面的方向上分别选取合适的区域, 用直径为 3 mm 的铜环套住并取下, 然后在离子薄化器中进行离子减薄。离子减薄样品在北京科技大

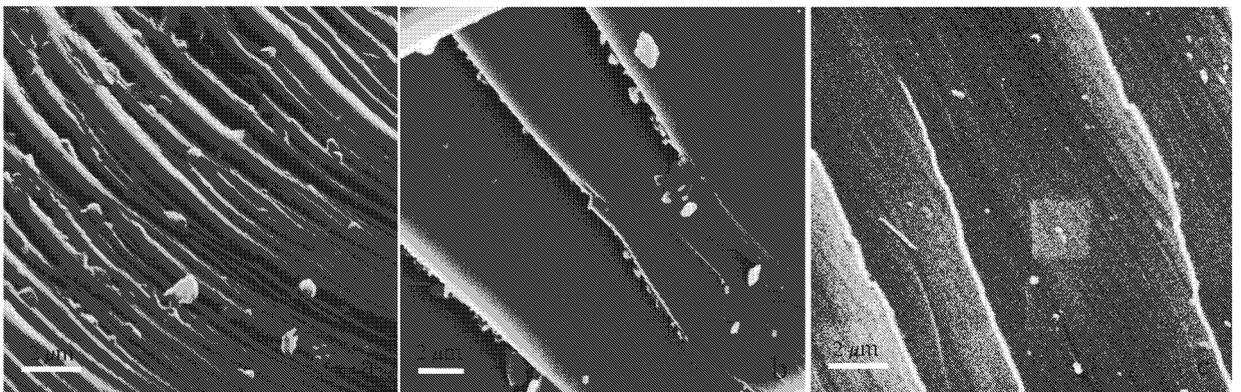


图 1 拉长石扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photos of labradorite

学样品室完成,仪器型号 LBS-1,加速电压 6 kV,加速电流 0.4 mA,倾角 15°。样品制好后喷碳,最后置于透射电镜下观察,实验在中国地质大学(北京)透射电镜室完成,仪器型号 H8100,加速电压 200 kV,最大倾角 ±30°。结果见图 2。

从图 2 可以看出,拉长石出溶连生结构呈明暗相间的平行层状条纹产出,条纹宽度均一,但不完全是平直的,偶尔分

叉、端点变尖。其中,有晕彩拉长石的出溶条纹整体平直、局部呈波浪状,最重要的是整个颗粒的层状条纹均一发展;相反,无晕彩拉长石的出溶条纹整体凌乱、局部平行。晕彩色不同,其出溶条纹的厚度也不同,随着晕彩色波长的增加而增厚,且暗色条纹增大的趋势更为明显,具体的测量结果见表 1 (自测,条纹宽度通过 CorelDRAW 软件测量得出)。

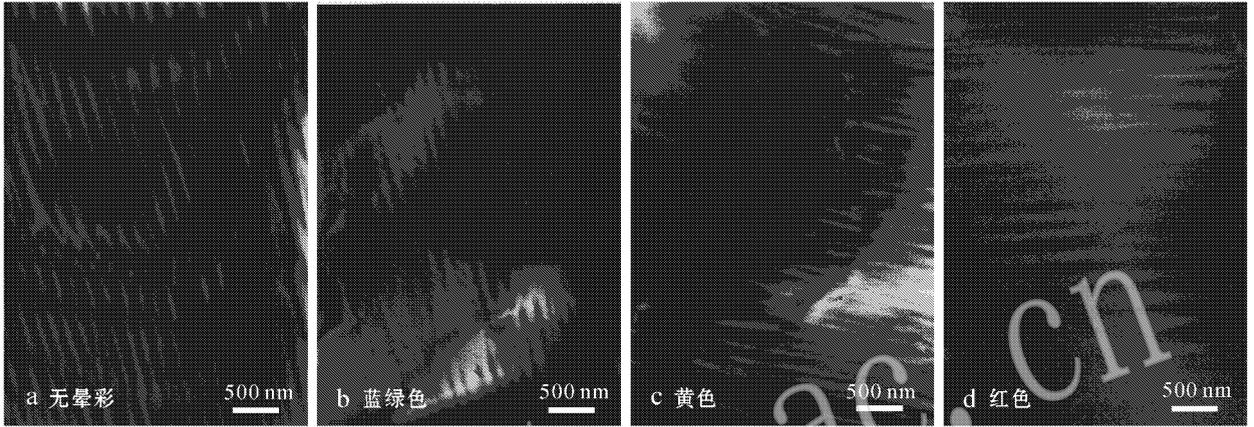


图 2 不同晕彩色的拉长石透射电镜照片

Fig. 2 TEM photos of labradorite with different colors

表 1 不同晕彩色的拉长石的出溶结构厚度

nm

Table 1 Thickness of lamellar structure of labradorite with different colors

	<i>b</i>	55.7	56.2	54.9	51.9	57.3	59.3	59.3	63.6	60.7	70.8	63.0	54.2	68.0	54.1	66.3	64.0
无晕彩	<i>a</i>	77.9	79.9	75.0	75.3	71.0	81.1	75.3	72.0	72.8	82.5	60.7	50.1	72.8	79.2	91.0	81.0
	<i>a + b</i>	133.6	136.1	129.9	127.2	128.3	140.4	134.6	135.6	133.5	153.3	123.7	104.3	140.8	133.3	157.3	145.0
	<i>b</i>	76.2	68.7	74.3	68.7	72.4	75.1	73.9	67.7	73.5	72.9	81.5	69.5	73.9	71.9	73.3	77.0
蓝绿色	<i>a</i>	82.7	79.5	82.6	93.0	89.1	91.7	88.7	85.9	88.0	83.3	96.5	82.3	87.7	90.3	87.6	89.7
	<i>a + b</i>	158.9	148.2	156.9	161.7	161.5	166.8	162.6	153.6	161.5	156.2	178.0	151.8	161.6	162.2	160.9	166.7
	<i>b</i>	100.0	101.1	96.2	100.1	100.0	103.4	101.0	99.3	97.8	95.2	102.2	101.3	98.3	99.9	97.8	103.5
黄色	<i>a</i>	89.3	91.3	87.8	90.2	90.2	92.0	89.3	88.3	88.3	92.8	90.4	87.8	86.5	85.1	84.7	90.3
	<i>a + b</i>	189.3	192.4	184.0	190.3	190.2	195.4	190.3	187.6	186.1	188.0	192.6	189.1	184.8	185.0	182.5	193.8
	<i>b</i>	136.8	135.9	142.5	143.8	139.1	142.5	141.1	136.3	121.0	133.3	141.3	144.4	146.4	137.0	132.4	144.9
红色	<i>a</i>	119.1	119.1	124.5	117.6	118.2	113.7	115.6	116.9	107.3	111.4	117.7	117.6	120.7	120.1	124.5	110.3
	<i>a + b</i>	255.9	255.0	267.0	261.4	257.3	256.2	256.7	253.2	228.3	244.7	259.0	262.0	267.1	257.1	256.9	255.2

注 *a* 代表明条纹厚度, *b* 代表暗色条纹厚度。

从表 1 中可以算出:无晕彩、蓝绿色、黄色以及红色晕彩拉长石的结构单元层的平均厚度(*a + b*)分别为 134.8 nm($\sigma = 12.1\text{nm}$), 160.6 nm($\sigma = 6.9\text{nm}$), 188.8nm($\sigma = 3.7\text{nm}$), 255.8 nm($\sigma = 9.0\text{nm}$)。暗条纹与明条纹的平均厚度之比(*b/a*)依次为 0.81、0.84、1.12、1.18,暗条纹增长的趋势大于明条纹。

STEM 线扫描实验在北京大学透射电镜室完成,仪器型号 FEI TECNAI F30,加速电压 300 kV,磁转角 45°,STEM 模式:0.2 nm edg(BF/DF),点分辨率 0.205 nm,线分辨率 0.102 nm。测试样品为蓝绿色晕彩,选取了 9 组明暗相间的

条纹(图 3a),垂直条纹由上至下测点 30 个,每组条纹平均涵盖了 3~4 个测点,对应的成分分布如图 3b。除去条纹中的相同元素 Ai、Si、O 之外,从图 3b 可以看出,这些明暗相间的条纹其成分差异主要是 Ca 和 Na 的含量不同。每组条纹由富钙和贫钙(富钠)两相成分组成,且基本上暗色条纹由富钙相拉长石组成,明条纹由贫钙(富钠)相拉长石组成(暗场像,与图 1 相同)。

拉长石的连生是一种共格的连生结构,出溶的层状条纹具有特殊的取向(Ribbe, 1983),采用 SAED 方法对这些出溶条纹的取向进行标定。实验在北京大学透射电镜室完成,仪

器型号 FEI TECNAI F30 ,加速电压 300 kV ,磁转角 45°。首先选定蓝绿色样品正空间的出溶条纹 ,拍摄照片 ,记录条纹的方位 AB (图 4a) ,再转换成倒易空间 ,拍下该视场选区的电子

衍射照片(图 4b)。由 AB 经磁转角修正后的方向为 CD ,自透射斑引 CD 的垂线 ,垂线对应的倒易矢指数(153) ,即为出溶条纹的晶面指数。

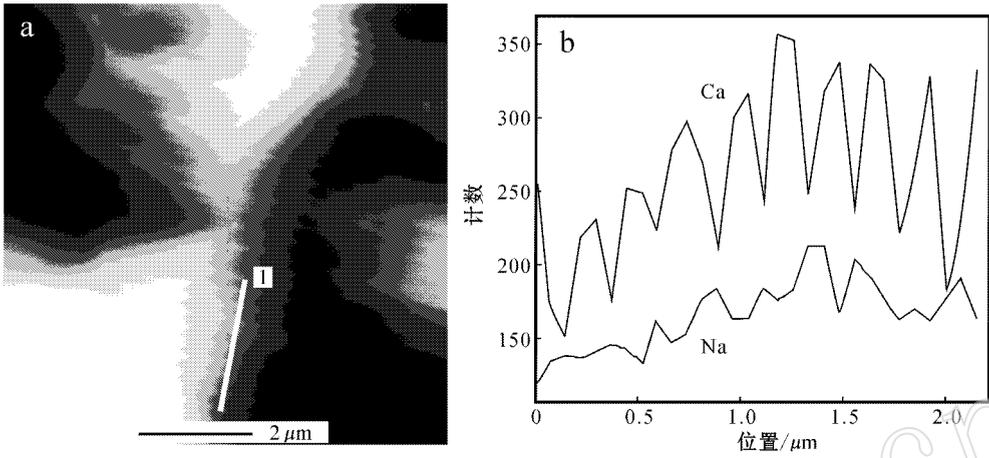


图 3 STEM 成分分布图

Fig. 3 STEM photos of composition distribution

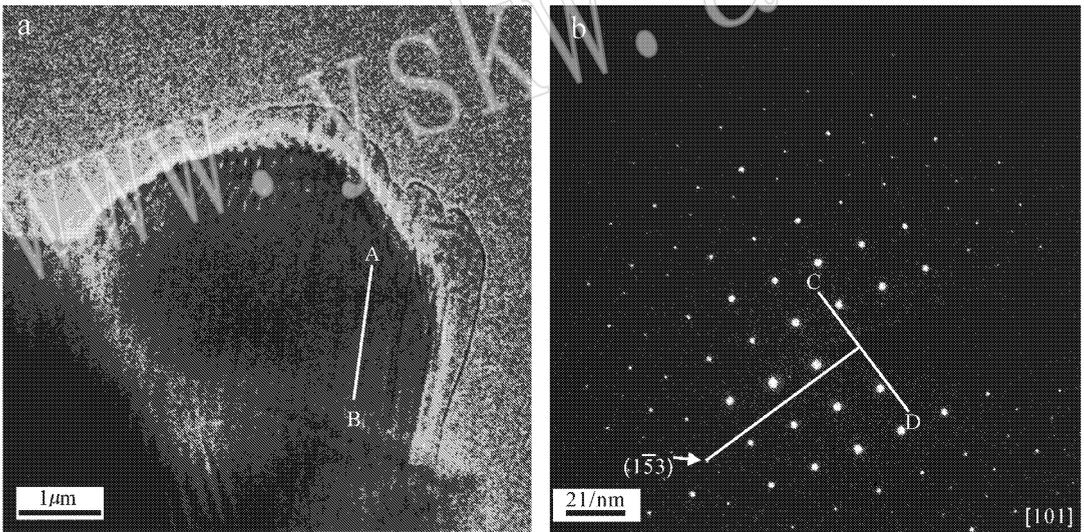


图 4 拉长石 [101] 晶带衍射花样 (b 像素 1 024 × 1 024 pix, λ = 57 nm · pix)

Fig. 4 Zone [101] SAED pattern of labradorite

3 讨论

3.1 拉长石表面对晕彩的影响

Rodger 等(1996)通过原子力显微镜在晕彩角闪石的(210)解理面上发现了宽度为 190~350 nm 的波状条纹带。Hainschwang 和 Notar(2006)通过扫描电镜在晕彩石榴石的晶体表面也发现了宽 40 nm 的波状、台阶状薄层。虽然这两种宝石的晕彩效应主要还是由内部的层状出溶结构对光的干涉所致 ,但宝石表面的这些条纹也可对光产生衍射 ,对晕彩效

应具有一定的影响。然而 ,本次研究只在 3 号样品的解理面上发现了一些宽约 0.3~1 μm 的波状条纹。由于出溶结构层厚度在 128~292 nm 之间时才能产生干涉色(彭艳菊等,2007) ,因此 ,拉长石表面的这些波状条纹不可能对光产生干涉现象 ,但不排除其作为衍射光栅的形式形成衍射现象。然而 ,这种衍射装置所产生的晕彩效应非常微弱 ,因为波状条纹只是局部可见 ,而且在其他样品表面并未发现。

3.2 出溶结构层的厚度

表 1 中无晕彩、蓝绿色、黄色和红色晕彩的出溶条纹的平均厚度均位于理论计算值 128~292 nm(彭艳菊等,2007)的

范围内,将不同晕彩色的 $(a+b)$ 值分别代入干涉色波长公式 $2n_2h\cos\theta_2 = k\lambda$ ($k=1, 2, \dots$)中(彭艳菊等, 2007),可算出波长的理论计算值分别为420.6、501.0、589.1和798.1 nm,此理论计算值对应的颜色依次为紫色、蓝绿色、黄色和红色。除紫色之外,其他3种颜色与实际观察到的晕彩色基本吻合。由于无晕彩拉长石的出溶条纹整体凌乱,即使其结构层厚度达到了产生可见光范围内的干涉色的要求,但并不符合平行平板干涉,光进入介质后将向各个方向反射,因而不会出现紫色晕彩。从结构层的厚度上来看,拉长石的出溶连生结构符合产生晕彩的首要条件。

3.3 出溶结构层的成分

Miura和Tomisaka(1978)曾运用离子探针 ^{16}O 离子束轰击拉长石表面,通过测定 $^{23}\text{Na}^+ / ^{27}\text{Al}^+$ 和 $^{39}\text{K}^+ / ^{27}\text{Al}^+$ 的同位素比值,计算出拉长石相邻条纹的组分平均值为 $\text{An}_{44\pm 4}\text{Or}_{3\pm 1}$ 和 $\text{An}_{58\pm 6}\text{Or}_{2\pm 1}$ 。然而,此实验并不是直接对出溶条纹进行分析,而是用氧离子束从拉长石表面开始轰击并纵深向下,层层剥蚀,通过控制每分钟的剥蚀厚度而获得数据,对于条纹厚度的估测和成分的统计存在较大的误差,加之离子束直径为 $5\sim 50\ \mu\text{m}$,出溶条纹厚度及其边界的不规则变化,导致实验过程中进一步产生较大的标准误差。而STEM线扫描是直接垂直于出溶条纹进行成分分析,且电子束直径小至几个纳米,可直观准确地测出条纹之间的成分差异。

从图3b可知,拉长石的每组出溶条纹均由富钙和贫钙(富钠)两相拉长石组成,虽然这两者之间的成分差别不大,但正是这微小的差别导致了结构层内部的折射率不同,从而能产生干涉作用。双晶纹之间不存在成分差别,因而折射率不会发生变化。

另外,将图3与表1结合发现,随着干涉色波长的增加,虽然富钙相拉长石和贫钙相拉长石的厚度均增大,但前者增大的幅度明显高于后者。由此说明,拉长石的出溶结构层主要受富钙相拉长石的控制,因而才会出现干涉色波长随钙(An)含量的增加而增大,这与前人所测的电子探针数据不谋而合(Ribbe, 1983; 彭艳菊等, 2007)。由于出溶条纹并不完全是平直的,所以样品表面还会出现等高线似的晕彩色。

3.4 出溶结构层的取向

手标本观察发现拉长石的晕彩色近于平行晶体的(010)面,而且在平行晕彩面的薄片上也没有聚片双晶,这就要求产生晕彩色的结构层应接近于晶体的(010)面。通过蓝绿色晕彩拉长石 $[101]$ 晶带的电子衍射花样及其形貌图(图4),算得拉长石出溶结构层的取向 $(\bar{1}53)$,与(010)面呈小角度相交,约 11° ,见示意图5。这种出溶条纹之所以有特殊的取向,在于与其共格性相关的弹性应变能有关。为了使晶体的总自由能减至最小,其化学能和弹性应变能都应该是最小值,而弹性共格应变源于晶格大小的改变,这种改变是成分的函数,因而条纹的取向在某种程度上取决于条纹的成分(Ribbe, 1983)。尽管拉长石晕彩色不同,其钙含量也有所不同,但本次样品总体上钙(An)分子的变化在3%范围内,所以本次样品晕彩色的产

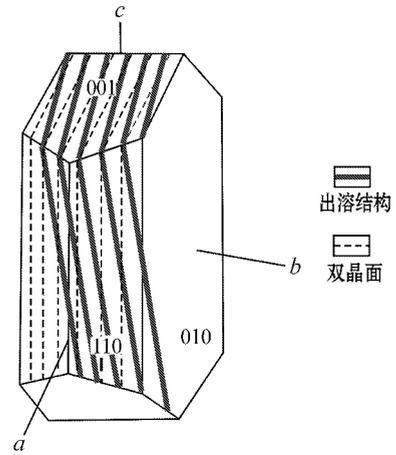


图5 拉长石层状出溶结构的示意图

Fig. 5 Exsolution lamellar structure of labradorite

出方位大体一致,接近于晶体的(010)面,与实际现象也基本吻合。不过,由于拉长石的产地和结晶环境的不同,致使出溶条纹的成分不一定相同,从而导致了具有相同晕彩色的拉长石因产地不同,其出溶条纹中的钙含量以及条纹的取向也不尽相同。

4 结论

(1) 拉长石晕彩效应是因其内部的层状出溶结构对光的干涉作用所致,晕彩效应的性质与出溶结构层的厚度、成分和取向有关。

(2) 拉长石的出溶结构呈层状条纹产出,蓝绿色、黄色以及红色晕彩拉长石的出溶结构层平均厚度均位于理论计算值(128~292 nm)的范围内,实际观察到的晕彩色与理论计算的波长也基本吻合。从厚度上来看,出溶连生结构符合产生晕彩的首要条件。

(3) 拉长石出溶结构层的成分由富钙和贫钙两相拉长石组成,从成分上来看,具备了产生干涉作用的必要条件。由于结构层的厚度主要受富钙相拉长石的控制,随着钙(An)含量的增加,结构层相应地增厚,从而导致晕彩色波长也随之增大。

(4) 拉长石出溶结构层的取向为 $(\bar{1}53)$,接近于晶体的(010)面,与实际观察到的晕彩色产出方位基本吻合。由于结构层的取向在某种程度上取决于条纹的成分,因而不同产地的拉长石,尽管晕彩色相同,其出溶条纹中的钙含量和条纹的具体取向也不尽相同。

致谢 实验过程中得到了北京科技大学扫描电镜室崔凤娥老师、北京大学透射电镜室尤力平老师的大力帮助,在此深表感谢!

References

Grundy H D and Brown W L. 1974. A high-temperature X-ray study of

- low and high plagioclase feldspars[A]. Mackenzie W S & Brown W L. In the Feldspar[C]. Manchester University Press , 162~173.
- Hainschwang T and Notari F. 2006. The cause of iridescence in rainbow andradite from Nara , Japar[J]. *Gems&Gemology* , 42(4): 248~258.
- Howie R A. 1998. Iridescence in Plagioclase Feldspars[J]. *Journal of Gemmology* , 26(1): 13~16.
- Miura Y and Tomisaka T. 1978. Ion microprobe mass analysis of exsolution lamellae in labradorite feldspar[J]. *American Mineralogist* , 63 : 584~590.
- Olsen A. 1975. Study of peristerites using transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 51(4): 297~302.
- Olsen A. 1977. An electron microscopic study of some twinning and exsolution textures in microcline amazonites[J]. *Physics and Chemistry of Minerals* , 1(3): 313~324.
- Peng Yanju , He Xuemei and Fang Qinfang. 2007. EPMA studies on iridescence of labradorite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 26(5): 474~480(in Chinese with English abstract).
- Peng Yanju , He Xuemei and Fang Qinfang. 2008. The origin of iridescence in the gems[J]. *Gems and Gemology* , 10(1): 15~19(in Chinese with English abstract).
- Ribbe P H. 1983. Feldspar Mineralogy[M]. Washington : Mineralogical Society of America , 1~362.
- Rodgers K A , Kinny P D , McGregor V R , *et al.* 1996. Iridescent anorthophyllite-gedrite from Simiuttat , Nuuk district , southen West Greenland : composition , exsolution , age[J]. *Mineralogical Magazine* , 60(6): 937~947.
- Xie Hao , Pei Jingcheng and Li Liping. 2006. Relation between labradorecence and internal structure of labradorite[J]. *Geological Science and Technology Information* , 25(2): 35~40(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 彭艳菊 , 何雪梅 , 方勤方. 2007. 拉长石晕彩成因的电子探针研究[J]. *岩石矿物学杂志* , 26(5): 474~480.
- 彭艳菊 , 何雪梅 , 方勤方. 2008. 宝石晕彩效应的成因综述[J]. *宝石和宝石学杂志* , 10(1): 15~19.
- 谢浩 , 裴景成 , 李立平. 2006. 拉长石晕彩与内部结构的关系[J]. *地质科技情报* , 25(2): 35~40.

www.yskw.ac.cn