

水晶中针状蓝线石的谱学特征研究

吴晓¹, 吴晓玉², 韩孝朕^{1,2}, 王以群²

¹上海建桥学院珠宝学院, 上海 201306;

²华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237

摘要 蓝色的针状蓝线石是水晶中较为少见的矿物内含物。利用宝石显微镜、显微 X 射线荧光光谱仪、傅里叶变换显微红外光谱仪和显微共焦拉曼光谱仪等仪器对水晶中的针状蓝线石和染色水晶内部蓝色包裹体的形态和颜色分布进行测试和分析, 得到的相应的谱学和形态特征可用于水晶及内部蓝线石包裹体的分析和鉴别。

关键词 拉曼光谱; 谱学特征; 傅里叶变换显微红外光谱仪; 蓝线石

中图分类号 P575.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.013008

Spectral Characteristics of Needle-Like Dumortierite in Crystal

Wu Xiao¹, Wu Xiaoyu², Han Xiaozhen^{1,2}, Wang Yiqun²

¹College of Jewelry, Shanghai Jian Qiao University, Shanghai 201306, China;

²Gemstone Testing Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract Blue needle-like dumortierite can be regarded as the rare mineral inclusions in crystal. Gem microscope, micro-X-ray fluorescence spectrometer, micro-Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and micro-confocal Raman spectrometer are used to test and analyze the blue needle-like dumortierite in crystal as well as the morphology and color distribution of blue inclusions in dyed crystal. The corresponding spectral and morphological features can be used for analysis and identification of crystals and internal blue needle-like inclusions.

Key words Raman spectroscopy; spectral characteristics; micro-Fourier transform infrared spectrometer; dumortierite

OCIS codes 300.6340; 300.6450; 180.5655

1 引言

水晶(石英, α -SiO₂)是一种常见的宝石, 虽然其化学成分单一, 但品种分类却颇多: 如以颜色为依据命名的黄晶、紫晶等, 以内部发育不同种类的内含物命名的发晶、绿幽灵和红兔毛等。这些形态各异的内含物, 常见的有层状的云母、发丝状的金红石、颜色各异的石榴石等^[1-3]。针状的蓝色蓝线石是水晶中极为少见的内含物, 与含有蓝线石的水晶相关的研究资料也较少。Peck、彭卓伦、Evans 等^[4-9]分别对不同的蓝线石样品的化学成分、结构、矿物学特征和致色原因等进行了研究, 但少有人针对蓝线石的红外光谱、拉曼光谱和显

微分析进行研究。目前市场上含蓝线石的水晶价格要高于大多数普通水晶的价格, 因此, 市场上出现了大量与含蓝线石水晶极为相似的染色水晶。显微共焦拉曼光谱仪具有无损、快捷和共焦等优点, 在宝石包裹体方面的研究应用已非常成熟^[10-13]; M4 Tornado 型显微 X 射线荧光光谱仪的检出限低达 1×10^{-6} , 可进行微区元素分析和面扫描, 在分析复杂矿物组成的岩石成分等方面具有良好的效果^[14]; 傅里叶变换显微红外光谱仪同样具有微区分析、无损和快捷等优点, 与显微共焦拉曼光谱仪一起对研究对象进行测试分析, 可科学准确地得到物质的谱学特征和结构信息等。本文主要利用具有微区分析功能的上述三种仪器对水

收稿日期: 2017-07-11; 收到修改稿日期: 2017-08-28

基金项目: 上海高校青年教师培养资助计划[Z20001-16-39(AAYQ1639)]

作者简介: 吴晓(1985—), 女, 硕士, 中级工程师, 主要从事珠宝鉴定、宝石的优化改善工艺及大型仪器在珠宝鉴定领域的应用方面的研究。E-mail: 15025@gench.edu.cn

晶中具有完好晶形的针状蓝线石进行测试分析,以期对宝石中蓝线石的鉴别提供参考。

2 样品及仪器

实验样品有含蓝线石的天然水晶[如图 1(a~

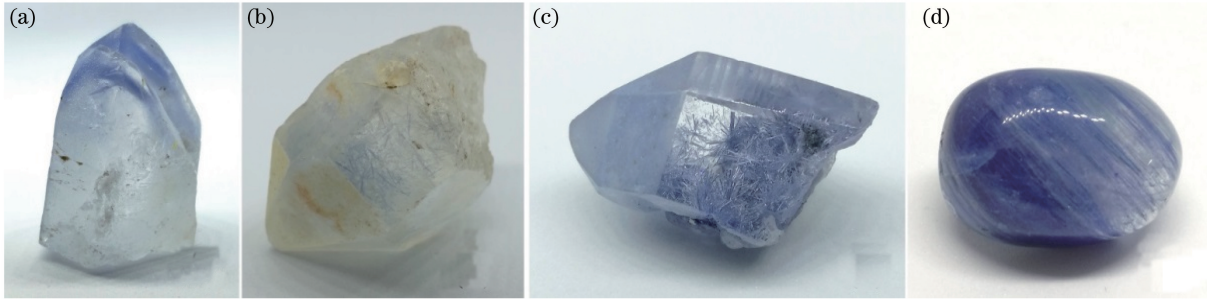


图 1 含有针状蓝线石的水晶(a~c)及染色水晶(d)

Fig. 1 Crystals with needle-like dumortierite (a-c) and dyed crystal (d)

其型号为 M4 Tornado, 电压为 50 kV, 电流为 199 μA , 真空度为 20 Pa, 靶材为铑(Rh)靶, 扫描时间为 10 $\text{ms}\cdot\text{pixel}^{-1}$ 。红外光谱测试采用的是美国 PerkinElmer 公司的 Spotlight200i, 利用显微功能下的反射法对样品直接测试, 测试条件如下: 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 128 次, 范围为 600~4000 cm^{-1} 。拉曼光谱测试采用的是英国 Renishaw 公司的 inVia 型显微共焦拉曼光谱仪, 采用 532 nm 激光器, 功率约为 5 mW, 曝光时间为 10 s, 叠加 10 次, 范围为 120~1400 cm^{-1} 。

3 分析与讨论

分别用宝石显微镜、显微 X 射线荧光光谱仪、

c)所示]和染色水晶[如图 1(d)所示)], 筛选出含完整晶型蓝线石的水晶进行切片、磨平和抛光。

采用徕卡宝石显微镜(配 Leica DFC550 数码相机)拍摄针状蓝线石的显微照片。样品的微区元素分析采用的是德国布鲁克显微 X 射线荧光光谱仪,

傅里叶变换显微红外光谱仪和显微共焦拉曼光谱仪等对样品中蓝线石的晶体形态、元素组成、红外光谱和拉曼光谱进行测试分析。

3.1 宝石在显微镜下的晶体形态

由于发育程度不同, 水晶中的针状蓝线石有细长和粗短之分。因水晶及其内含物的地质成因较为复杂, 蓝线石在水晶中的分布及集合体形态也有多种, 有的处于水晶晶体底部[如图 2(a)所示], 有的处于晶体表面, 有的呈放射状[如图 2(c)所示], 有的呈杂乱无规则状[图 2(b)、(d)所示]。

图 3 是染色水晶和天然水晶中蓝色包裹体的显微形态对比。染色水晶中的包裹体分布疏密不均、方向杂乱, 没有染色的包裹体无色透明, 染色的包裹

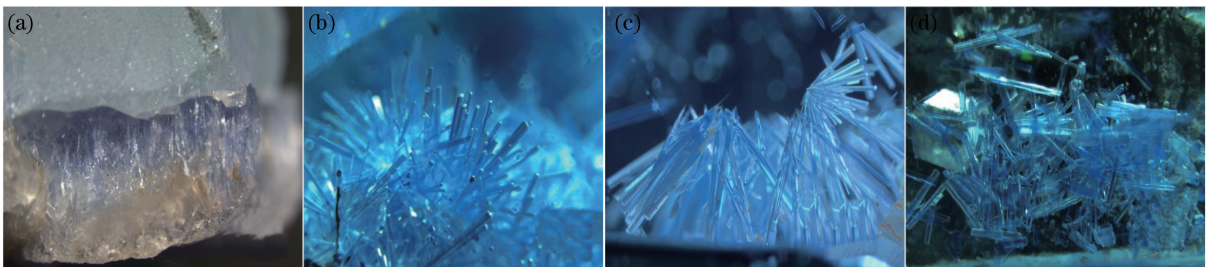


图 2 水晶中蓝线石的晶体形态及分布。(a)晶体底部;(b)无规则状;(c)放射状;(d)无规则状

Fig. 2 Different crystal morphology and distributions of dumortierites in crystals. (a) At the bottom of crystal; (b) irregular shape; (c) radial shape; (d) irregular shape

体呈鲜艳的蓝色。对图 3(a)中的红线内区域进一步放大至 64 倍和 128 倍, 可观察到包裹体清晰的管状形态以及内部不连续分布的染料。图 3(d)是水晶中的蓝线石, 可观察到清晰的晶体特征形态, 一端呈针尖状, 另一端呈柱状横断面。在宝石显微镜下, 通过观察水晶内部包裹体的形态以及是否有染料存

在, 可对水晶中的蓝线石进行鉴别。

3.2 元素分析

选取 4 片双面抛光良好且含有完整晶体形态蓝线石的水晶薄片(如图 4 所示)进行元素面扫描测试, 并利用面扫描的数据对样品中的元素分布进行拟合(如图 5 所示)。

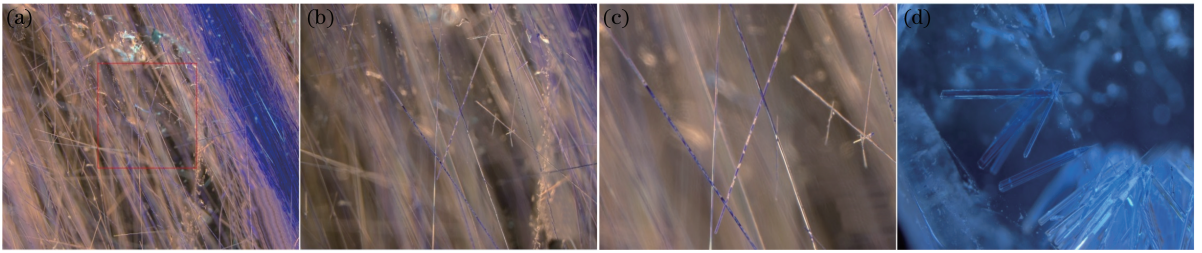


图3 染色水晶中的仿蓝线石包裹体(a~c)及水晶中的蓝线石(d)。(a)放大32倍;(b)放大64倍;(c)放大128倍

Fig. 3 Counterfeit dumortierite inclusion in dyed crystal (a-c) and dumortierite in crystal (d).

(a) Zooming 32 times; (b) zooming 64 times; (c) zooming 128 times

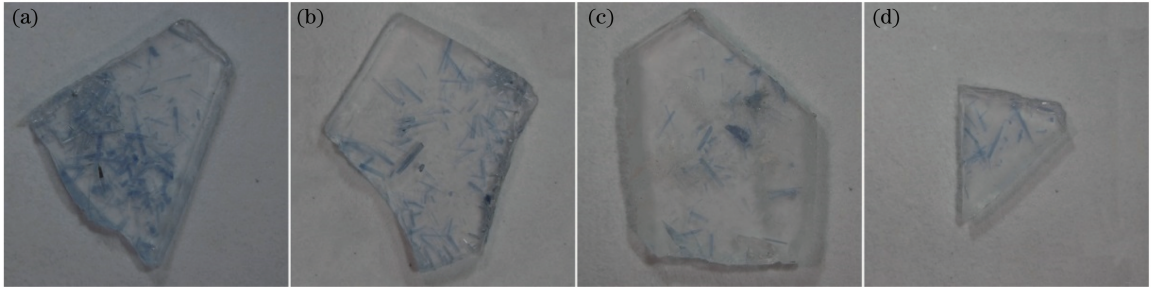


图4 含蓝线石的水晶样品薄片

Fig. 4 Thin slices of crystal samples with dumortierite

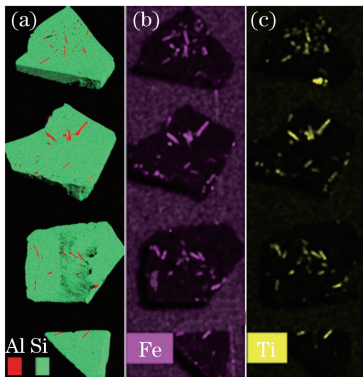


图5 水晶薄片样品中不同元素的分布拟合图

Fig. 5 Distribution fitting diagrams of different elements in crystal slices

蓝线石的化学式为 $\text{Al}_7(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_3\text{O}_3$ [15-16], 主要含有 Al、B、Si 和 O 元素, 当发生类质同象时会有 Fe、Ti 等杂质元素进入晶体中。图 5 是以元素含量高低对样品中 Si、Al、Ti 和 Fe 分别拟合的分布图, 绿色、红色、黄色和紫色分别代表 Si、Al、Ti 和 Fe 含量相对较高的区域。因为水晶主要含有 Si 元素, 且水晶中的 Si 含量高于蓝线石中的 Si 含量, 所以对 Al、Si 拟合后样品整体显示为绿色, 针状蓝线石中的 Al 含量高于水晶中的 Al 含量, 所以蓝线石显示为红色。由图 5(b)、(c) 可知, Ti 和 Fe 两种元素在蓝线石中的含量显著高于在水晶中的含量。水晶样品中的蓝线石除了含有 B、O 元素外, 还含有 Al、Fe

和 Ti 等 4 种元素。其中, Fe 和 Ti 是蓝线石呈现蓝色的致色元素 [7]。

3.3 红外光谱

红外光谱采用反射法进行测试, 在显微镜下分别对水晶和抛磨到样品表面的微小针状蓝线石直接测试, 经 K-K 转换后测得红外光谱如图 6 所示。

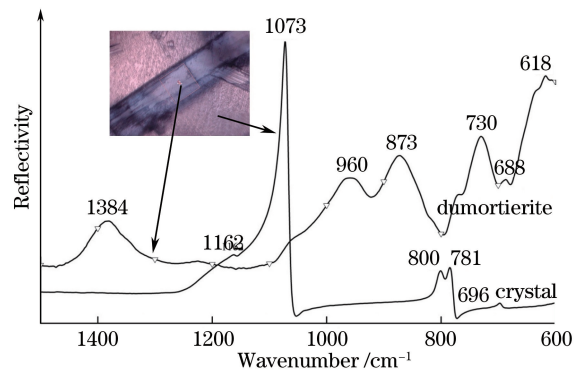


图6 水晶及蓝线石的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of crystal and dumortierite

水晶主要有 1162, 1073, 800, 781, 696 cm^{-1} 等红外特征谱峰, 其中, 1162, 1073 cm^{-1} 特征谱峰归属于 Si—O 的非对称伸缩振动, 800, 781, 697 cm^{-1} 特征谱峰归属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动 [17]。蓝线石是硼铝硅酸盐矿物, 属于岛状硅酸盐矿物 [5], 主要有 1384, 960, 873, 730, 688, 618 cm^{-1} 等 6 处红外特征谱峰。其中, 1384, 730, 688 cm^{-1} 特征谱峰

分别归属于 $(\text{BO}_3)^{-3}$ 的非对称伸缩振动和弯曲振动, 873, 960 cm^{-1} 特征谱峰属于硅氧四面体中 Si—O 的反对称伸缩振动^[8,17-19]。

3.4 拉曼光谱

利用显微共焦拉曼光谱仪分别对水晶及针状蓝线石进行拉曼光谱测试, 结果如图 7 所示。测试时选取了多处位置的蓝线石, 包括抛磨后露出薄片样品表面的和处于样品浅表层的具有完好晶型的蓝线石, 所得拉曼光谱结果一致。

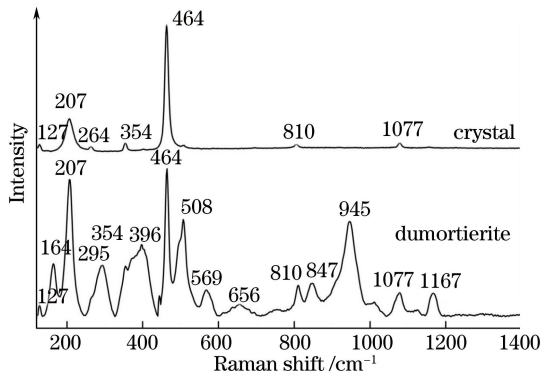


图 7 水晶及蓝线石的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of crystal and dumortierite

水晶的拉曼光谱具有 127, 207, 264, 354, 464, 810, 1077 cm^{-1} 等拉曼位移^[20-21]。蓝线石的拉曼光谱除了具有与水晶相同波数处的拉曼位移外, 还具有显著的 164, 295, 396, 508, 569, 656, 847, 945, 1167 cm^{-1} 拉曼位移, 因硼酸盐矿物的结构较为复杂, 且各种振动相互叠加, 推测这些拉曼位移应归属于 Al—O、B—O 的不同振动模式^[22]。

4 结 论

利用宝石显微镜对水晶中的针状蓝线石进行放大观察, 发现蓝线石分布于水晶晶体的不同部位, 且具有不同的分布形态。通过观察蓝线石的晶体形态和颜色分布, 可以鉴别水晶中的蓝色针状矿物是蓝线石还是经过染色的其他矿物。

利用显微 X 射线荧光光谱仪对水晶薄片样品表面的元素分布进行面扫描并拟合分析, 结果发现蓝线石中含有一定含量的 Fe 和 Ti 元素, 这是蓝线石呈蓝色的主要致色元素。

利用傅里叶变换显微红外光谱仪和显微共焦拉曼光谱仪对水晶及蓝线石进行测试, 得到了特征的红外光谱和拉曼光谱, 这些特征谱峰应分别归属于 Si—O、Al—O、B—O 等不同的振动模式。特征的红外光谱和拉曼光谱能够用于准确判定蓝色针状矿

物是否为蓝线石, 这对珠宝领域水晶及蓝线石的鉴别有一定参考意义。

致谢 感谢严祁琪博士在水晶样品表面元素分布测试以及孙明、李爱民工程师在蓝线石显微红外光谱测试中提供的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] Li X F, Chen Z Y, Wang R C, *et al.* Mineralogical and geochemical features of hair-like rutile in rocked quartz in Donghai, Jiangsu Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(2): 475-481.
李晓峰, 陈振宇, 王汝成, 等. 江苏东海毛发状水晶中金红石矿物学、地球化学特征[J]. *岩石学报*, 2005, 21(2): 475-481.
- [2] Zhang L J, Rao C, Zhang C L, *et al.* The shape texture feature and genesis of pelletoidal and tubular iron oxides inclusion in rock crystals[J]. *Geological Review*, 2008, 54(6): 786-792.
张良钜, 饶灿, 张昌龙, 等. 水晶晶体中的球粒状与管状铁氧化物包裹体的形貌结构与成因[J]. *地质论评*, 2008, 54(6): 786-792.
- [3] Wang P, Li G C, Sun F Y, *et al.* Study on solid inclusions in natural quartz crystals[J]. *Jewelry Science and Technology*, 2003, 15(5): 39-43.
王萍, 李国昌, 孙丰云, 等. 天然水晶中常见的固态包裹体研究[J]. *珠宝科技*, 2003, 15(5): 39-43.
- [4] Peck A B. Dumortierite as a commercial mineral[J]. *American Mineralogist*, 1926, 11: 96-101.
- [5] 彭卓伦. 蓝线石的矿物学特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1998, 17(3): 72.
- [6] Evans R J, Groat L A. Structure and topology of dumortierite and dumortierite-like materials[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2012, 50(5): 1197-1231.
- [7] Cempírek J, Novák M. A green dumortierite from Kutná Hora region, Czech Republic: spectroscopic and structural study[Z/OL]. [2017-07-10]. https://www.researchgate.net/publication/237252749_A_green_dumortierite_from_Kutna_Hora_region_Czech_Republic_spectroscopic_and_structural_study.
- [8] 戴洁. 秘鲁含蓝线石石英岩的矿物组成与结构特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [9] Cao B H, Chen M H, Zhang J, *et al.* Gemmological and mineralogical characteristics of jade called "dumortierite" from jewellery market[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2015, 17(2): 31-37.
曹百慧, 陈美华, 张俊, 等. 一种商业名为“蓝线石”

- 玉石的宝石学和矿物学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2015, 17(2): 31-37.
- [10] Han X Z, Wu X, Kang Y, *et al.* Application of Raman spectroscopy in sapphire inclusion research [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(3): 033004.
韩孝朕, 吴晓, 康燕, 等. 拉曼光谱在蓝宝石包体研究中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(3): 033004.
- [11] Yang J L, Li R P, Wang L W, *et al.* Raman enhancement study on Au@SiO₂ nanoparticles with different au core sizes[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(2): 0215001.
杨晶亮, 李若平, 王立卫, 等. 不同金颗粒尺寸的Au@SiO₂ 纳米粒子拉曼增强研究[J]. 中国激光, 2016, 43(2): 0215001.
- [12] Li X, Huang M Z, Song B, *et al.* Nondestructive discrimination of Shoushan stone and Laos stone based on Raman spectroscopy and multivariate methods[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(12): 1230001.
李夏, 黄梅珍, 宋彪, 等. 拉曼光谱结合多变量统计方法在无损区分寿山石和老挝石中的应用[J]. 光学学报, 2016, 36(12): 1230001.
- [13] Sun C, Yao X F, Cui J C, *et al.* Mineral spectrum measurement based on shortwave infrared imaging spectrometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230001.
孙慈, 姚雪峰, 崔继承, 等. 基于短波红外成像光谱仪的矿石光谱测量[J]. 光学学报, 2016, 36(2): 0230001.
- [14] Cheng L, Li M T, Wang J L, *et al.* Micro-X-ray fluorescence analysis of colored pigments containing au on the ancient bowl of Qing dynasty[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(4): 043401.
程琳, 李梅田, 王君玲, 等. 微束 X 射线荧光分析清代金釉碗彩料的化学成分和元素分布[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(4): 043401.
- [15] Meshram R R, Ingle K B. Mineralogy and origin of dumortierite from Girola area, Bhandara district, Eastern Maharashtra [J]. *Journal of the Geological Society of India*, 2012, 79(2): 181-188.
- [16] Ono A. Synthesis of dumortierite in the system Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O [J]. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 1981, 76(1): 21-25.
- [17] 闻格. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989.
- [18] Xia S P, Gao S Y, Li J, *et al.* IR-spectra of borate[J]. *Journal of Salt Lake Science*, 1995, 3(3): 49-53.
夏树屏, 高世扬, 李军, 等. 硼酸盐的红外光谱[J]. 盐湖研究, 1995, 3(3): 49-53.
- [19] Gao S J, Zhai L N, Ying L. Infrared spectrum of garnet from the Xihuashan granite[J]. *Minerals and Rocks*, 1987, 7(3): 112-116.
高善继, 翟丽娜, 应兰. 西华山花岗岩中石榴石红外光谱的初步研究[J]. 矿物岩石, 1987, 7(3): 112-116.
- [20] Mcmillan P F, Wolf G H, Lambert P. A Raman spectroscopic study of shocked single crystalline quartz[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 1992, 19(2): 71-79.
- [21] Ostroumov M, Faulques E, Lounejeva E. Raman spectroscopy of natural silica in Chicxulub impactite, Mexico[J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2002, 334(1): 21-26.
- [22] Xie X D, Zha F B. Vibrational spectral study of borates-I: Raman spectroscopy [J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 1993, 13(2): 130-136.
谢先德, 查福标. 硼酸盐矿物的振动光谱研究-I: 拉曼光谱特征[J]. 矿物学报, 1993, 13(2): 130-136.