

粉色蛋白石中“水”的热变异行为研究

邢莹莹^{1*}, 齐利剑^{2**}

¹华南理工大学广州学院珠宝学院, 广东 广州 510800;

²同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092

摘要 粉色蛋白石为蛋白石和坡缕石的矿物集合体, 该类蛋白石的矿物组成和谱学特征与传统的具有变彩效应的蛋白石有着明显的差异。采用常温或变温红外光谱、差热分析等分析测试方法, 就粉色蛋白石的热变异行为等问题进行了初步探讨与研究。结果表明: 粉色蛋白石红外吸收谱带表征了硅氧化物蛋白石和硅酸盐矿物坡缕石的振动特点, 其结构水伸缩振动所致的红外吸收谱带主要表征为 $4000\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内一组强度不一的红外吸收谱带。结构水、结晶水以及吸附水倍频、合频组合频振动所致的红外吸收谱带主要集中于 $8000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内。随着温度的升高, 吸收谱带的相对吸收强度呈下降趋势, 吸收峰也出现了不同程度的漂移、分裂或者新增, 这说明—OH 的结合与 Si^{4+} 无关, 而与坡缕石中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 相关。

关键词 光谱学; 红外光谱; 粉色蛋白石; 坡缕石; 热变异行为

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.023003

Thermal Variation of “Water” in Pink Opals

Xing Yingying^{1*}, Qi Lijian^{2**}

¹*Gemmological Institute, Guangzhou College of South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510800, China;*

²*School of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China*

Abstract The pink opal is a mineral aggregation of opal and palygorskite. The minerals composition and spectral characteristics of the opal have a significant difference with the traditional opal of play of color. The thermal variation behaviors of the pink opal are studied by means of differential thermal analysis and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) under room temperature or variable temperature. The results show that the infrared absorption band of the pink opal characterizes the vibrational characteristics of silicate minerals palygorskite and silico oxide opal. The infrared absorption band caused by the structural water expansion vibration is mainly characterized by a group of infrared absorption bands with different intensities in the range of $4000\sim 3000\text{ cm}^{-1}$. The infrared absorption band caused by sum frequency and frequency doubling of vibration frequency of structural water, crystalline water and adsorptive water is mainly concentrated in the range of $8000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$. With the increase of temperature, the relative absorption intensity of the absorption band is decreasing, and the absorption peaks also have different degrees of drift, splitting or addition. It shows that the binding of —OH has no relation to Si^{4+} , and is related to Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} in palygorskite.

Key words spectroscopy; infrared spectroscopy; pink opals; palygorskite; thermal variation behavior

OCIS codes 300.6340; 300.1030; 070.4790

1 引言

蛋白石为含水二氧化硅, 按其是否具有变彩效应分为贵蛋白石(具有变彩效应)和普通蛋白石(无变彩

效应), 按矿物组成及结构状态一般可将其分为 3 类: C 型蛋白石(Opal C)、CT 型蛋白石(Opal CT)和 A 型蛋白石(Opal A)。Opal C 是呈超显微晶质的完全有序的低温方石英, 但常夹有少量低温鳞石英的结构

收稿日期: 2018-07-19; 修回日期: 2018-07-21; 录用日期: 2018-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(41272049)、广东省质量工程项目(60-JY170103)

* E-mail: xingyy@gcu.edu.cn; ** E-mail: qljgic@tongji.edu.cn

层,主要产于与熔岩共生的沉积物中;Opal CT 主要的矿物组成成分为蛋白石,此外还有由低温石英与低温磷石英两种结构畴成的一维堆垛无序地构成的超显微结晶质,Opal CT 形成常与火山物的分解有关;Opal A 为高度无序、近于非晶质的物质,基于生物成因形成于沉积岩中,易具变彩效应。

根据资料显示,粉色蛋白石相对少见,产自秘鲁共和国、法国、墨西哥、澳大利亚等地。Fritsch 等^[1]以墨西哥和秘鲁共和国的粉色蛋白石为研究对象,通过 X 射线粉晶衍射、红外光谱、拉曼光谱等研究发现其中含有摩尔分数为 10%~40% 的坡缕石。扫描电子显微镜测试结果显示墨西哥和秘鲁共和国的粉色蛋白石显微结构较为相似,均由 20~30 nm 的长纤维组成。这些纤维具有较低的对比度,互相平行且轮廓较为锋利,通过透射电子显微镜测试发现这些纤维结构与坡缕石的纤维性质相关。另外,通过紫外可见吸收光谱发现,以 500 nm 为中心的复合吸收是粉色的成因,这类粉色蛋白石由 Opal CT、坡缕石和苯醌组合而成,由此推测其可能形成于火山区的古湖环境中。Gaillou 等^[2]通过扫描电子显微镜研究了 200 余个变彩效应不发育的 Opal A 和 Opal CT 型蛋白石,这些蛋白石的微观结构有些呈平均直径为 25 nm 的纳米晶粒,有些呈放射状结构,有些结构与玻璃相似。陈天虎等^[3]通过 X 射线衍射、透射电子显微镜对粉色蛋白石进行研究,发现苏皖坡缕石黏土矿床的蛋白石坡缕石层中存在 opal A 和 opal CT 两种结构的蛋白石,由富 opal A 层和富 opal CT 层交互组成,交互层的厚度约几厘米。此层状结构的形成与古气候、古水文周期性变化有关。

但是,迄今为止对粉色蛋白石中结构水的赋存状态、结合方式的研究极为薄弱,本文主要通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行结构水表征分析,揭示粉色蛋白石的结构水赋存状态,并对其进行变温红外光谱研究,旨在进一步论证—OH 的结合机理,为探讨粉色蛋白石的形成机理提供一定的佐证。

2 实验部分

以 2 块粉色蛋白石成品 OP-8、OP-9 为实验对象,如图 1 所示,采用粉色蛋白石光片抛光面。

实验采用 Bruker Tensor 27 红外光谱仪,测试条件为非偏振光。透射法测试条件:波数范围为 8000~4000 cm^{-1} ,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} ,常温和变温过程均测量样品光谱。反射法测试条件:扫描范围为 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数

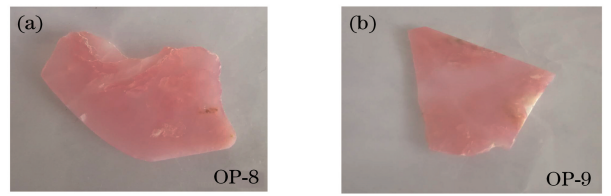


图 1 粉色蛋白石样品。(a) OP-8 样品;(b) OP-9 样品

Fig. 1 Sample of pink opals. (a) OP-8; (b) OP-9

为 32,分辨率为 4 cm^{-1} 。图谱采用 OPUS 5.5 软件对所测的图谱进行处理,采用自动基线校正,并且用 9 点的平滑点数处理图谱,然后对图谱进行拟合处理,求出其准确的峰位。

差热分析(DTA)采用购买自德国耐驰公司的同步热分析仪(型号:STA449F3)进行测试,温度范围为 30~900 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,实验所用气体为氮气,气体流量为 20 mL/min ,参照物为 Al_2O_3 。

3 结果与讨论

3.1 粉色蛋白石的红外吸收光谱表征(反射法)

粉色蛋白石指纹区的红外吸收光谱如图 2 所示,采用红外光谱处理软件 OPUS 5.5 对该光谱进行拟合处理得到准确的谱峰,如图 3 所示,拟合处理残差为 0.02。

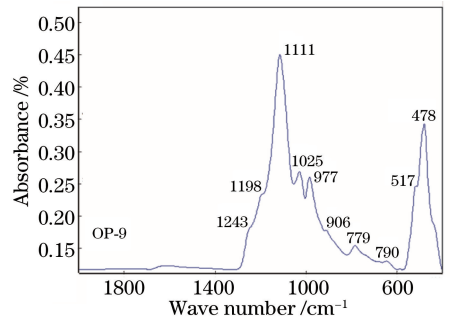


图 2 粉色蛋白石的红外吸收谱带表征

Fig. 2 Representation of FTIR of pink opal

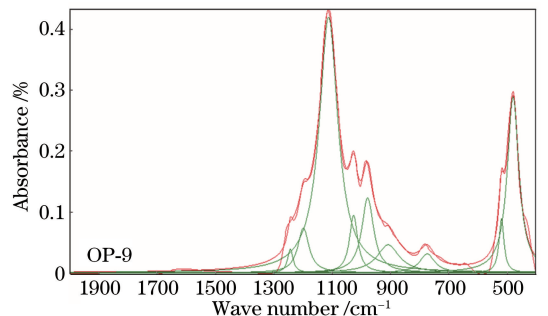


图 3 粉色蛋白石的红外吸收光谱拟合处理

Fig. 3 Fitting process of FTIR of pink opal

测试结果显示,如表 1 所示,粉色蛋白石中由蛋白石振动所致的吸收谱带表征为:由 ν_{as} (C—O—C) 反对称伸缩振动所致的红外吸收谱带位于 1243 cm^{-1} 处;由 ν_{as} (Si—O—Si) 反对称伸缩振动所致的强红外吸收谱带位于 1111 cm^{-1} 处;由 ν_s (Si—O—Si) 对称伸缩振动引起的弱红外吸收谱带位于 790 cm^{-1} 处;由 γ (Si—O—Si) 弯曲振动所致的吸收肩峰和中等强度红外吸收谱带分别位于 517 cm^{-1} 和 478 cm^{-1} 处。另外,由于粉色蛋白石中均含有一定量的坡缕石,由坡缕石硅氧四面体层中 ν_{as} (Si—O—Si) 反对称伸缩振动所致的红外吸收谱带表征为 $1198, 1025, 977, 906\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收肩峰; 779 cm^{-1} 处较弱的红外吸收谱带由 ν_s (Si—O—Si) 对称伸缩振动所致^[4-7]。

表 1 粉色蛋白石的红外吸收光谱特征与归属
Table 1 Representation and ascription of FTIR of pink opal

Spectral peak / cm^{-1}	Ascription
1243(sh)	ν_{as} (C—O—C), opal
1198(sh)	ν_{as} (Si—O—Si), palygorskite
1111(s)	ν_{as} (Si—O—Si), opal
1025(m)	ν_{as} (Si—O—Si), palygorskite
977(m)	ν_{as} (Si—O—Si), palygorskite
906(sh)	ν_{as} (Si—O—Si), palygorskite
790(w)	ν_s (Si—O—Si), opal
779(w)	ν_s (Si—O—Si), palygorskite
517(sh)	γ (Si—O—Si), opal
478(m)	γ (Si—O—Si), opal

Note: w is weak; sh is shoulder absorption; m is middle; s is strong; ν_{as} is symmetric stretching vibration; ν_s is symmetrical stretching vibration; γ is out-of-plane bending vibration

3.2 粉色蛋白石中“水”的表征

根据前人的测试结果,粉色蛋白石为蛋白石和坡缕石组成的矿物集合体,故红外吸收谱带表征了硅氧化物蛋白石和硅酸盐矿物坡缕石的振动特点。对测量图谱进行拟合处理,拟合结果显示,样品在 $4000\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内表现为一组强度不一的红外吸收谱带,如图 4 和图 5 所示。 3614 cm^{-1} 处中等强度的红外吸收谱带由 ν_s (Al—OH) 对称伸缩振动所致, 3541 cm^{-1} 处较强的红外吸收谱带由 ν_s (Fe—OH) 对称伸缩振动所致。 3404 cm^{-1} 和 3268 cm^{-1} 处相对宽缓的吸收峰主要由蛋白石和坡缕石中结晶水、沸石水和吸附水水分子振动所致。

此外,透射法测得粉色蛋白石样品 $8000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收谱峰如图 6 和图 7 所示,其主要为蛋白石、坡缕石矿物中结构水、结

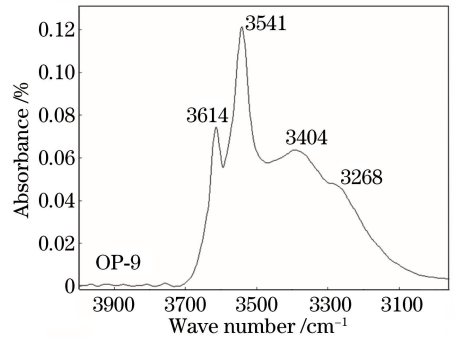


图 4 粉色蛋白石的红外吸收谱带表征
Fig. 4 Representation of FTIR of pink opal

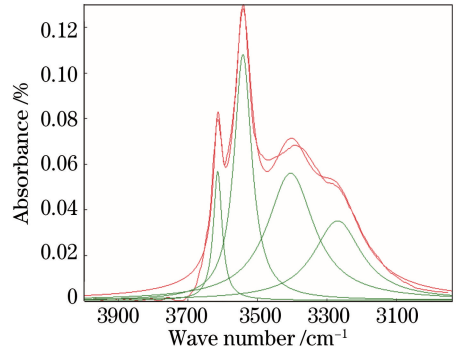


图 5 粉色蛋白石的红外吸收光谱拟合
Fig. 5 Fitting process of FTIR of pink opal

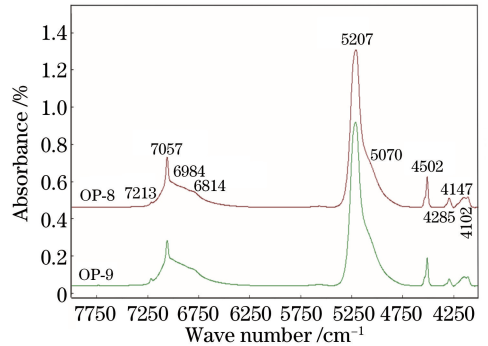


图 6 粉色蛋白石的红外吸收谱带表征
Fig. 6 Representation of FTIR of pink opal

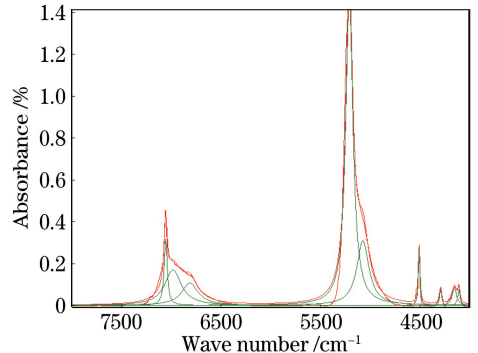


图 7 粉色蛋白石的红外吸收光谱拟合
Fig. 7 Fitting process of FTIR of pink opal

晶水以及吸附水倍频振动和合频振动所致。7213 cm^{-1} 处红外吸收谱带为坡缕石中 Mg—OH 倍频振动所致。7057 cm^{-1} 处较强的吸收谱带由结构水 Al—OH 倍频振动所致,与 $\nu_s(\text{Al—OH})$ 对称伸缩振动所致的 3614 cm^{-1} 吸收谱带相对应,但 7057 cm^{-1} 处的谱峰分裂更好,峰形更强、更尖锐。坡缕石中结晶水倍频振动所致的吸收谱带表征为 6984 cm^{-1} 和 6814 cm^{-1} 处较弱较宽缓的吸收谱带。5207 cm^{-1} 处强吸收谱带为 H_2O 的弯曲振动伸缩振动的组合频。4600~4000 cm^{-1} 范围内的强度较弱、较为宽缓的吸收谱带均为硅氧四面体中 $\nu_s(\text{Si—O})$ 伸缩振动与 $\nu_s(\text{OH})$ 伸缩振动和 $\beta(\text{M—OH})$ (M 为 Al、Fe 等) 弯曲振动吸收峰的组合频^[8]。

3.3 粉色蛋白石热变异行为表征

粉色蛋白石为蛋白石和坡缕石组成的矿物集合体,其中蛋白石为含水的二氧化硅,坡缕石为介于链状和层状硅酸盐亚类之间的一种含水镁铝硅酸盐纤维状黏土矿物。本研究采用差热分析和变温红外吸收光谱测试方法,针对粉色蛋白石中水的存在形式及热相变问题进行研究。

3.3.1 差热分析

取标本号为 OP-8 的一部分样品,并选择杂质极少、颜色较均匀的粉色区域作为分析样品。用酒精清洗、擦拭玛瑙研钵、研棒,以避免样品在研磨过程中被其他物质所污染。将样品敲碎,挑选纯净的粉色蛋白石,放入玛瑙研钵中研磨成粉末,称量出 11 mg 粉色蛋白石粉末作为待测样品进行差热分析实验。

测试结果如图 8 所示, TG 表示变温过程中样品的质量随温度变化的比例, DSC 表示变温过程中,测量样品与参照物之间的热流差。在图 8 中,粉色蛋白石在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现一个吸热谷,并伴有 103 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰,此过程虽然有少量吸附水溢出,但粉色蛋白石的结构并没有被破坏,颜色也未出现较大的变化。当加热至 210 $^{\circ}\text{C}$ 时,差热分析的结果出现较弱的吸热谷,并伴有 216 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰,这一现象可能与坡缕石矿物中水合离子被破坏有关。样品颜色的彩度降低,局部色调变为灰褐色。当加热至 433 $^{\circ}\text{C}$ 时,差热分析的结果出现吸热谷,并伴有 420 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰,产生二次失水,逐渐溢出结晶水,样品颜色变为深褐色,结构逐渐受到破坏。继续加热至 800 $^{\circ}\text{C}$ 以上,结构水溢出,样品颜色几乎完全失去,裂隙增加,结构被完全破坏^[9-10]。

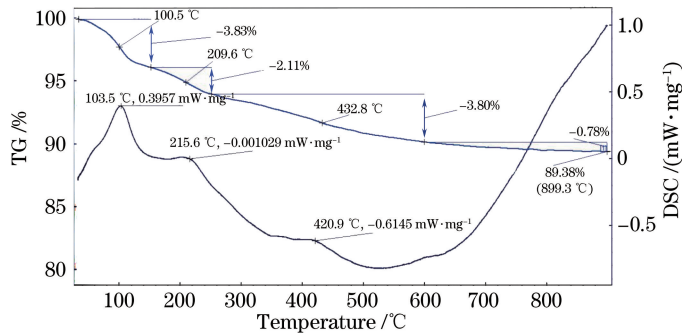


图 8 粉色蛋白石的差热分析曲线

Fig. 8 DTA curve of pink opal

3.3.2 变温红外光谱表征

结合差热分析结果表征,对 OP-9 样品进行红外光谱测定,从室温 20 $^{\circ}\text{C}$ 升至 680 $^{\circ}\text{C}$,每个温度段保温 1 h,待冷却至室温,测试样品的红外光谱。加

热过程中样品如图 9 所示,OP-9 样品颜色与结构出现较大的变化,当加热至 230 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品出现黑褐色。随着温度的升高,颜色逐渐加深,当加热至 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品呈现深褐色。继续升温,深褐色逐渐

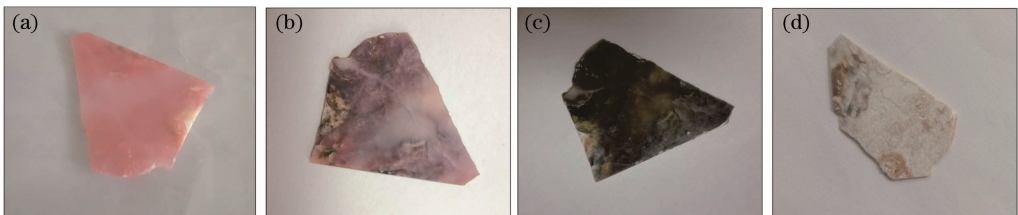


图 9 变温过程中粉色蛋白石表征。(a) 20 $^{\circ}\text{C}$; (b) 230 $^{\circ}\text{C}$; (c) 400 $^{\circ}\text{C}$; (d) 680 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 9 Characterization of pink opal during temperature variation. (a) 20 $^{\circ}\text{C}$; (b) 230 $^{\circ}\text{C}$; (c) 400 $^{\circ}\text{C}$; (d) 680 $^{\circ}\text{C}$

褪去,当加热至 680 °C 时,样品变为白色,结构完全被破坏。

透射法测得粉色蛋白石样品在 8000 ~ 4000 cm^{-1} 范围内的变温红外吸收谱峰如图 10 所示。样品中各种类型的水振动所致的水峰主要集中于 7500 ~ 7000 cm^{-1} 和 5500 ~ 4000 cm^{-1} 两个区域,随着温度的升高,此区域内吸收谱带的相对吸收强度呈下降趋势。为验证各谱带归属,结合变温指纹峰表征,如图 11 所示,测试结果分析如下:粉色蛋白石为蛋白石和坡缕石的矿物集合体,红外指纹谱表征为蛋白石和坡缕石的组合谱图,当温度升高至 460 °C 后,表征坡缕石中 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 反对称伸缩振动所致的 1025 cm^{-1} 和 977 cm^{-1} 处红外吸收谱带消失,指纹谱显示样品变为较为纯净的蛋白石。透射光谱中,5500 ~ 4000 cm^{-1} 区域内的红外吸收谱带吸收强度逐渐降低,当升温至 500 °C 时,水分子弯曲振动伸缩振动的组合频所致的 5207 cm^{-1} 强吸收谱带的强度呈较为明显的下降趋势,且 4502 cm^{-1} 附近结构水 $M-\text{OH}$ (M 为 Al 、 Fe 等) 合频振动所致

的一组红外吸收谱带发生分裂和较为明显的改变,这可能与升温后坡缕石矿物失去一定的吸附水和结晶水,相变成蛋白石有关。此外,7500 ~ 7000 cm^{-1} 范围内的红外吸收谱带与蛋白石和坡缕石矿物中的结构水、结晶水倍频振动相关,随着温度的升高, $\text{Al}-\text{OH}$ 倍频振动所致的 7057 cm^{-1} 处的红外吸收谱带强度呈下降趋势,其余吸收谱带出现的漂移及分裂的成因应归属为粉色蛋白石矿物成分改变^[11-14]。

综合变温红外光谱表征以及差热分析结果得出,粉色蛋白石加热至 460 °C 时,样品颜色发生明显变化,出现失水现象,且结构遭到破坏,矿物成分发生变化,样品由蛋白石和坡缕石的组合变为较为纯净的蛋白石。在此过程中,象征结构水振动所致的红外吸收谱峰也发生较为明显的变化,说明 $-\text{OH}$ 的结合与 Si^{4+} 无关,与坡缕石中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 相关。这与前文常温红外谱峰中结构水结合方式的归属较为一致^[15-18]。

4 结 论

基于粉色蛋白石中“水”的热变异行为,通过变温红外光谱对其结构水伸缩振动、结构水、结晶水以及吸附水倍频、合频组合频振动所致的红外吸收谱带进行深入研究。研究结果显示:结构水伸缩振动所致的红外吸收谱带主要表征为 4000 ~ 3000 cm^{-1} 范围内一组强度不一的红外吸收谱带,表现为 $\nu_{\text{s}}(\text{Al}-\text{OH})$ 对称伸缩振动所致 3614 cm^{-1} 处中等强度的红外吸收谱带, $\nu_{\text{s}}(\text{Fe}-\text{OH})$ 对称伸缩振动所致 3541 cm^{-1} 处较强的红外吸收谱带。结构水、结晶水以及吸附水倍频、合频组合频振动所致的红外吸收谱带主要集中于 8000 ~ 4000 cm^{-1} 范围内,表征为结构水 $\text{Al}-\text{OH}$ 倍频振动所致 7057 cm^{-1} 处较强的吸收谱带和 H_2O 的弯曲振动伸缩振动的组合频所致 5207 cm^{-1} 处强吸收谱带以及其附近强度较弱的一组红外吸收谱带。

此外,为了进一步验证各吸收谱带归属,对样品进行变温红外光谱测定,测试结果显示,随着温度的升高,吸收谱带的相对吸收强度呈下降趋势,吸收峰也出现了不同程度的漂移、分裂或者新增。这说明 $-\text{OH}$ 的结合与 Si^{4+} 无关,与坡缕石中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 相关。研究结果可为粉色蛋白石中 OH 的结合机制提供一定的佐证,为后续继续探讨粉色蛋白石的成因奠定一定的基础。

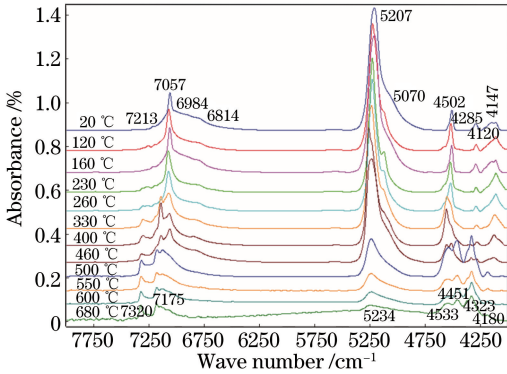


图 10 粉色蛋白石变温红外光谱表征

Fig. 10 Representation of FTIR of pink opal in variable temperature

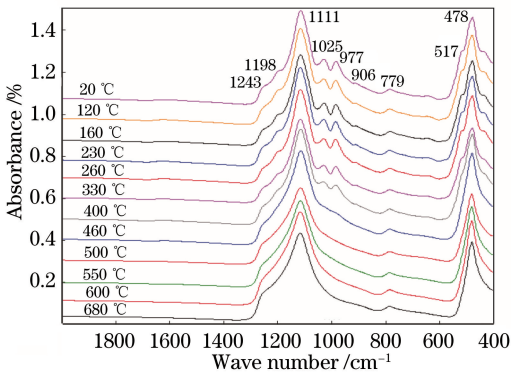


图 11 粉色蛋白石变温红外指纹谱峰表征

Fig. 11 Representation of fingerprint spectrum of pink opal in variable temperature

参 考 文 献

- [1] Fritsch E, Gaillou E, Ostroumov M, *et al.* Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2004, 16(5): 743-751.
- [2] Gaillou E, Fritsch E, Aguilar-Reyes B, *et al.* Common gem opal: an investigation of micro- to nano-structure[J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(11/12): 1865-1873.
- [3] Chen T H, Xu X C, Xu H F, *et al.* Characteristics and significance of opals in palygorskite clay at the boundary between Jiangsu and Anhui provinces[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(1): 81-88.
陈天虎, 徐晓春, Xu H F, 等. 苏皖坡缕石粘土中蛋白石特征及其成因意义[J]. *矿物学报*, 2005, 25(1): 81-88.
- [4] Qi L J, Yang M Z, Hu Y B, *et al.* Blue opal from Peru[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2001, 3(3): 13-16.
亓利剑, 杨梅珍, 胡永兵, 等. 秘鲁蓝欧泊[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2001, 3(3): 13-16.
- [5] Zhao H P, Zhang X M, He X M. Prase opal from Tanzania[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2014, 16(4): 14-21.
赵海平, 张雪梅, 何雪梅. 坦桑尼亚绿色蛋白石[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2014, 16(4): 14-21.
- [6] Yan J, Hu X C, Fang B, *et al.* Study on the mineralogical and optical characteristics of blue opal from Lishui investigated by XRF-SEM-XRD-FTIR [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6): 795-801.
严俊, 胡仙超, 方飏, 等. 应用 XRF-SEM-XRD-FTIR 等分析测试技术研究丽水蓝色类欧泊(蛋白石)的矿物学与光学特征[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(6): 795-801.
- [7] Chen H S, Sun Z Y, Shao J C. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO₂ [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(4): 934-937.
陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(4): 934-937.
- [8] Zhi Y X, Liao Z T, Zhou Z Y, *et al.* A resolution to the hydroxy types of nephrite and its near infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(6): 1481-1486.
- [9] Chen X, Liu X X, Yang S J. The thermal analysis technique and its application in inorganic materials research [J]. *Journal of Hubei Normal University (Natural Science)*, 2015, 35(4): 79-87.
陈秀云, 刘晓霞, 杨水金. 热分析技术及其在无机材料研究中的应用[J]. *湖北师范学院学报(自然科学版)*, 2015, 35(4): 79-87.
- [10] Li B, Gao J H, Xu Z H, *et al.* Application of thermal analysis in materials analysis[J]. *Analytical Instrumentation*, 2018(2): 77-81.
李波, 高锦红, 许祖昊, 等. 热分析法在材料分析中的应用新进展[J]. *分析仪器*, 2018(2): 77-81.
- [11] Gionis V. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(7): 1125-1133.
- [12] Suárez M, García-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(1/2): 154-163.
- [13] Lu B Q. The gemological mineralogy and spectroscopy of nephrite cat's eye and serpentine cat's eye from Shimian, Sichuan province, southwest of China[D]. Shanghai: Shanghai University, 2005.
卢保奇. 四川石棉软玉猫眼和蛇纹石猫眼的宝石矿物学及其谱学研究[D]. 上海: 上海大学, 2005.
- [14] Xing Y Y, Qi L J, Wang H T. Mineralogical characteristics and colouration mechanism of blue opals from Peru [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 608-613.
邢莹莹, 亓利剑, 王海涛. 秘鲁蓝色蛋白石矿物学性质及致色机理初探[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 608-613.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Zhu L, Wang LL, Dong X Y, *et al.* Mid-infrared supercontinuum generation with highly germanium-doped silica fiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0319001.
朱磊, 王鹿鹿, 董新永, 等. 基于高掺锗石英光纤的中红外超连续谱产生[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0319001.
- [18] Han K, Chen J, Huang M, *et al.* Characterization of micron resolution by weak absorption of mid infrared optical elements [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0715001.
韩凯, 陈坚, 黄明, 等. 中红外光学元件微弱吸收实现微米分辨率的表征[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0715001.