

莫桑比克棕黄色碧玺的宝石学及光谱学表征

廖秦镜, 黄伟志, 张倩, 裴景成*

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 碧玺是晶体结构和化学成分都十分复杂的含硼硅酸盐矿物。在珠宝市场中最为常见的碧玺品种几乎都为锂碧玺和少量镁碧玺,目前的珠宝专业教材或相关领域的文章都对锂碧玺研究较多,而镁碧玺却少有涉及。对六颗产于莫桑比克的黄-棕黄色碧玺刻面宝石进行了宝石学常规测试、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)测试、红外吸收光谱、紫外-可见光吸收光谱、荧光光谱和激光拉曼光谱测试,以获得碧玺样品的宝石学及谱学特征。宝石学常规测试表明,实验样品与一般常见碧玺的物理和光学性质基本符合,但所有样品在紫外荧光仪短波(254 nm)下具有中-强绿色荧光,而一般碧玺在短波下为惰性,此外,样品中均含有较多的浅色和深色的粒状矿物包裹体,且不见一般碧玺中常见的长管状包裹体、气液两相包裹体。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析表明,实验样品属于镁碧玺,其平均晶体结构化学式为 $(Ca_{0.15}Na_{0.85})_{1.00}(Mg_{2.89}Fe_{0.02}Al_{0.09})_{3.00}Al_6(Si_6O_{18})(B_{0.95}\square_{0.05}O_3)_3(OH)_4$ 。选取包裹体较少的样品进行红外吸收光谱测试,碧玺样品在 $2\ 000\sim 6\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区域内有OH和Si—O的振动峰,说明样品含有结构水。经过紫外-可见光吸收光谱测试,样品在 $400\sim 500\text{ nm}$ 内有一宽吸收峰,谱峰位置在 445 nm 左右,这可能与 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 的电荷转移和交换耦合的 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 离子对有关。经过荧光光谱测试,本批碧玺样品在 254 nm 激发光源下,产生中-强的绿色荧光,特征荧光峰为 534 nm 强峰及 475 nm 肩峰,荧光的产生原因与样品中Ti和Fe有关。对碧玺样品的主体矿物进行激光拉曼测试,测试结果符合镁电气石的拉曼光谱。该研究创新主要体现在以下两个方面:(1)研究对象经测试属于镁碧玺,其谱学特征方面尚未有详细研究;(2)实验样品在短波下具有独特的荧光现象,这一现象目前还没有其他学者提出,且笔者对荧光产生的原因进行了分析。

关键词 镁碧玺;激光剥蚀电感耦合等离子体质谱;荧光;包裹体

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3844-05

引言

碧玺为宝石级的电气石,是一种化学成分非常复杂的含硼环状硅酸盐矿物。国际矿物协会根据特定的化学成分将电气石分为不同种类,目前已经确认的电气石品种共有18种,在珠宝市场上最常见的电气石品种是锂电气石与镁电气石。锂电气石颜色丰富,几乎涵盖了所有颜色,镁电气石颜色多为黄-棕黑色^[1],纯正的黄色碧玺在市场上被称为“金丝雀”碧玺,市场价值较高。然而在目前宝石学教材和文献中,多研究的是色彩丰富的锂电气石,对镁电气石的描述和研究相对有限。本文对产地为莫桑比克的黄色-棕黄色的碧玺样品

进行了常规宝石学特征分析、化学成分分析、红外吸收光谱、紫外-可见光吸收光谱、荧光光谱及激光拉曼光谱分析等测试方法进行了系统的研究和分析,旨在探讨其宝石学和谱学特征,为这类碧玺的鉴别和质量分级提供科学依据及理论支撑。

1 实验部分

1.1 样品

测试样品为6块抛光良好的碧玺刻面宝石,编号为TOUR-01—06,样品外观如图1所示。

收稿日期:2019-06-13,修订日期:2019-10-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFF0215403),国家自然科学基金项目(41502029),中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2019025)资助

作者简介:廖秦镜,女,1997年生,中国地质大学(武汉)珠宝学院本科生 e-mail: liaoqj97@163.com

* 通讯联系人 e-mail: peijc@cug.edu.cn



图 1 碧玺样品

Fig. 1 Photographs of tourmaline samples

1.2 方法

宝石学常规测试实验在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,利用折射仪、静水称重仪、紫外荧光灯、偏光镜、宝石显微镜等常规宝石学仪器对样品的颜色、光泽、透明度、折射率、双折射率、光性、密度、发光性和包裹体进行观察和测试。

LA-ICP-MS 测试分析在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。测试使用由 COMPexPro 102 ArF 193 nm 激光器和 MicroLas 光学系统组成的 GeolasPro 激光剥蚀系统, ICP-MS 型号为 Agilent 7900, 载气为氦气。激光束斑直径 44 μm , 激光频率 5 Hz, 能量密度 5.5 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。采用对含水硅酸盐矿物成分分析的多外标、无内标法数据处理方法^[2], 外标为 BHVO-2G, BCR-2G, BIR-1G 及 NIST 610 标准玻璃。

红外吸收光谱测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,实验使用 Nicolet Continuum μm 型显微傅里叶红外光谱仪,采用透射法进行测试,测试扫描范围为 2 000~6 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 128 次。

紫外-可见光谱、荧光光谱和激光拉曼光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成。紫外-可见光谱选用美国 PerkinElmer 公司生产的型号为 Lambda 650S 的双光束紫外-可见分光光度计,实验采用透射法,测试温度 23 $^{\circ}\text{C}$,测量范围 350~780 nm,数据间隔 1 nm,扫描速度 267 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。荧光光谱实验采用 JASCO FP-8500 型荧光光谱仪。激发波长设置为 254 nm,发射波长范围为 300~750 nm,扫描速度为 16.7 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$,PMT 电压为 550 V。激光拉曼实验采用 Bruker Senterra 型激光拉曼光谱分析仪,激光发射波长为 532 nm,扫描时间 30 s,叠加 3 次,扫描范围为 45~2 000 cm^{-1} ,光阑孔径为 50 μm 。

2 结果与讨论

2.1 宝石学特征

本次实验的碧玺样品来自莫桑比克,为切割成水滴型、三角型和椭圆型的刻面宝石。颜色为黄-棕黄色,透明,玻璃光泽;密度为 2.96~3.04 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。样品的折射率值在 1.615~1.642 之间,一轴晶负光性,双折射率为 0.020~0.022。样品在紫外长波(365 nm)下无荧光,在短波(254 nm)下均有中-强绿色荧光。宝石显微镜下可见六块样品中均有较多的浅色和深色粒状矿物包裹体,且不见一般碧玺中常见的长管状包裹体、气液两相包裹体。

2.2 化学成分分析

碧玺属于含水矿物,而 LA-ICP-MS 无法直接测出样品的阴离子组分(如 OH^- , F^-),且 LA-ICP-MS 无法测定 Fe 元素的价态,本文全铁含量采用 Fe^{2+} 进行计算。处理后的实验结果见表 1。电气石族矿物的化学通式可用 $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{V}_3\text{W}$ 表示,其中, $\text{X} = \text{Ca}^{2+}$, Na^+ , K^+ , \square (空位); $\text{Y} = \text{Li}^+$, Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} ; $\text{Z} = \text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} ; $\text{T} = \text{Si}^{4+}$, Al^{3+} , B^{3+} ; $\text{B} = \text{B}^{3+}$, \square ; $\text{V} = \text{OH}^-$, O^{2-} ; $\text{W} = \text{OH}^-$, F^- , O^- 。根据碧玺样品主要元素的平均化学成分百分含量,以及电气石中离子占位及价态分布,使用阳离子法计算碧玺样品的晶体化学式为 $(\text{Ca}_{0.15}\text{Na}_{0.85})_{1.00}(\text{Mg}_{2.89}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{0.09})_{3.00}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{B}_{0.95}\square_{0.05}\text{O}_3)_3(\text{OH})_4$ 。根据化学式中 Ca, Mg, Li, Fe 的含量判断实验样品属于镁电气石。其中含量较高、且可能与颜色有关的元素有 Fe, Ti, FeO 含量为 0.111~0.249 Wt%, TiO_2 含量为 0.171~0.451 Wt%。

2.3 红外吸收光谱分析

为了研究样品的官能团区特征,采用原位透射法测试分析波数在 2 000~6 000 cm^{-1} 的红外吸收光谱,测试结果如图 2 所示。碧玺样品红外吸收峰的位置基本相同,吸收峰强度略有不同,其中, TOUR-05, TOUR-06 和 TOUR-02 的吸收峰强度略高于 TOUR-04,说明样品的官能团区吸收峰特征基本相同,吸收峰强度差异可能与样品的大小有关。

样品的红外吸收光谱具有如下特征:

表 1 碧玺样品主量元素的化学成分 (Wt%)
Table 1 Chemical compositions of main elements of tourmaline samples (Wt%)

元素	TOUR-01	TOUR-02	TOUR-03	TOUR-04	TOUR-05	TOUR-06
B ₂ O ₃	10.236	10.341	10.272	10.225	9.979	10.122
Na ₂ O	2.687	2.689	2.615	2.813	2.820	2.721
MgO	12.119	11.962	11.558	12.089	12.311	11.934
Al ₂ O ₃	31.836	32.205	32.547	31.852	32.391	32.269
SiO ₂	37.973	37.493	37.489	38.117	37.663	38.059
CaO	0.943	0.879	1.063	0.742	0.681	0.717
TiO ₂	0.241	0.451	0.334	0.171	0.192	0.216
FeO	0.123	0.111	0.249	0.166	0.127	0.128

(1) 3 000~3 800 cm⁻¹ 区的 3 009, 3 535 和 3 734 cm⁻¹ 吸收峰为结构水和吸附水的伸缩振动谱带^[3]。在 3 200~3 700 cm⁻¹ 内, 碧玺样品在 3 535 cm⁻¹ 处有一较强峰, 符合镁碧玺的特征, 而锂碧玺在该区域表现为 3 464 和 3 583 cm⁻¹ 的双峰, 这是区分锂碧玺和镁碧玺最重要的特征^[4]。

(2) 4 000~4 600 cm⁻¹ 区的 4 075, 4 244, 4 360, 4 457 和 4 526 cm⁻¹ 吸收峰为硅氧四面体中 Si-O 伸缩振动带与羟基振动带的组合频^[5]。

(3) 4 900~5 400 cm⁻¹ 区的 4 911, 5 155 和 5 350 cm⁻¹ 吸收峰为水的弯曲振动和伸缩振动的组合频^[5]。

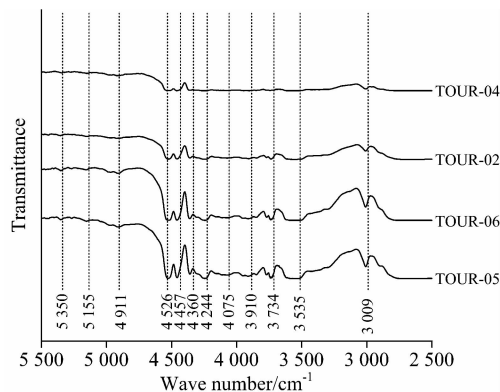


图 2 碧玺样品的红外吸收光谱
Fig. 2 IR spectra of tourmaline samples

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

为了探讨碧玺样品的颜色成因, 对 6 颗样品进行紫外-可见光吸收光谱测试, 测试结果如图 3 所示。所有样品在 400~500 nm 之间均有一宽大吸收峰, 谱峰位置在 445 nm 左右, 主要吸收蓝紫光, 而 550 nm 以上透过率好, 使得碧玺样品呈现棕黄色调。

400~500 nm 的吸收峰是由于电气石晶体结构中占据 Y 位置的 Fe²⁺ 与占据 Z 位置的 Ti⁴⁺ 所在的八面体共棱时, 产生的 Fe²⁺-Ti⁴⁺ 电荷转移引起^[6], 这一吸收峰还可能与交换耦合的 Fe²⁺-Fe³⁺ 对的电子跃迁有关^[7]。720 nm 附近弱吸收峰可能与 Fe²⁺ 有关^[6, 8]。这与化学成分分析结果中含有较高的 Fe 和 Ti 元素吻合。

2.5 荧光光谱特征分析

图 4 为 6 个碧玺样品的荧光光谱, 所有样品均有不同程

度荧光, 发光主峰在 534 nm 处, 且在 475 nm 处有一肩峰, 为绿色荧光, 荧光由强到弱依次为 TOUR-02, TOUR-06, TOUR-05, TOUR-01, TOUR-03 和 TOUR-04。

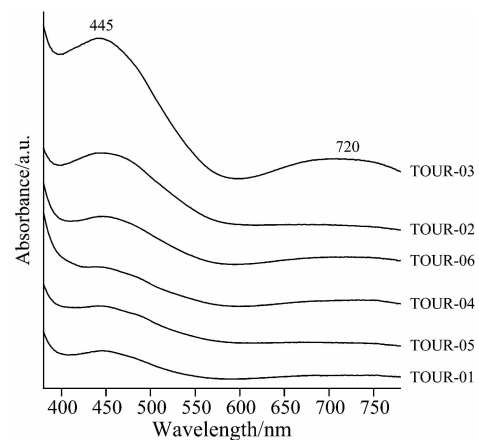


图 3 碧玺样品的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis spectra of tourmaline samples

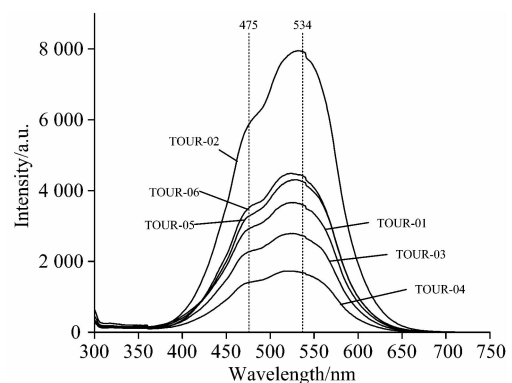


图 4 碧玺样品的荧光光谱
Fig. 4 Fluorescence spectra of tourmaline samples

碧玺一般无荧光, 目前尚未有学者对碧玺的荧光进行报道与研究。化学分析结果显示, Ti 与 Fe 含量与碧玺样品的荧光强度有一定相关性。将 LA-ICP-MS 得到的数据按荧光强度从大到小排列如表 2 所示, 在所有样品中, TOUR-02 的 TiO₂ 含量最多, 为 0.451%, 且 FeO 含量最少, 为 0.111%, 荧光最强; TOUR-04 的 TiO₂ 含量最少, 为 0.171%, FeO 含量较多, 为 0.166%, 荧光最弱。TOUR-03 样品 TiO₂ 含量偏

高但荧光弱的原因,可能是其 FeO 含量高,达 0.249%。可见, Ti 很可能是导致荧光的元素,而 Fe 经常会抑制荧光产生^[9]。

表 2 碧玺样品按荧光强至弱排列及其 TiO₂ 与 FeO 的含量(Wt%)

Table 2 Contents of TiO₂ and FeO (wt%) in the tourmaline samples arranged according to fluorescence intensity (strongest-weakest)

样品编号	TiO ₂	Fe
TOUR-02	0.451	0.111
TOUR-06	0.216	0.128
TOUR-05	0.192	0.127
TOUR-01	0.241	0.123
TOUR-03	0.334	0.249
TOUR-04	0.171	0.166

目前有学者报道了 Ti 致荧光的研究。金帅等在研究掺杂 Ti 的人造发光材料 Baghdadite 中,观察到明显的黄绿色荧光,荧光主峰在 531 nm 处,与本文样品荧光一致,将其归属为 Ti⁴⁺-O 的电荷转移引起^[10];丛妍等研究掺杂 Ti 的二氧化锆的荧光光谱,出现 470 nm 的荧光,与本文样品 475 nm 处肩峰相近,认为与 Ti³⁺ 发光中心有关^[11]。综合前人文献,结合样品的化学成分数据,笔者认为,样品的绿色荧光主要由 Ti⁴⁺-O 的电荷转移所致,其中 475 nm 弱肩峰为样品中少量的 Ti³⁺ 所致。

2.6 拉曼光谱分析

图 5 为碧玺样品主体部分的激光拉曼光谱与标准图谱的对比图。样品的主要拉曼峰主要由 [Si₆O₁₈]¹²⁻ 基团和 [BO₃]³⁻ 基团的振动引起的。[Si₆O₁₈]¹²⁻ 拉曼峰在 45~1 200 cm⁻¹ 内,主要有环的变形伸缩振动(223, 248, 377 cm⁻¹)、ν 环对称伸缩振动(490, 536 cm⁻¹)、SiO₄ 伸缩振动(821 cm⁻¹)及 Si-O(非桥氧)伸缩振动峰(1 071 cm⁻¹)。[BO₃]³⁻ 拉曼峰在 700~800 cm⁻¹ 内,为变形伸缩振动峰(727, 767 cm⁻¹)^[12]。该拉曼光谱与镁碧玺的特征拉曼光谱基本一致,其中 536, 767 和 821 cm⁻¹ 拉曼峰的强度与标准图谱相比较

弱,这可能与样品的成分差异或方向性有关。因此再次证实实验样品为镁碧玺。

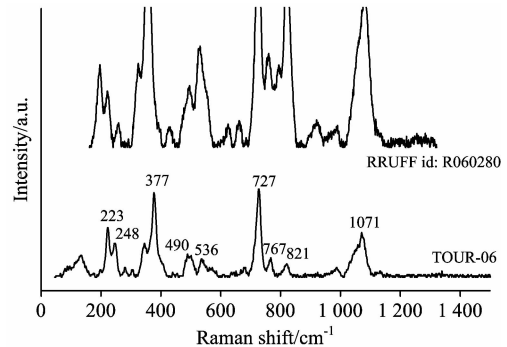


图 5 碧玺样品的拉曼光谱(标准图谱来源于 rruff 数据库^[13])

Fig. 5 Raman spectrum of tourmaline sample (Standard spectrum from rruff database^[13])

3 结 论

(1) 宝石学常规测试表明,样品与碧玺的物理和光学性质基本符合,但样品具有特征性的绿色荧光和较多的粒状矿物包裹体区别于一般碧玺;

(2) 据 LA-ICP-MS 实验数据,计算得到本批碧玺样品的化学式为 (Ca_{0.15} Na_{0.85})_{1.00} (Mg_{2.89} Fe_{0.02} Al_{0.09})_{3.00} Al₆ (Si₆O₁₈)(B_{0.95} □_{0.05} O₃)₃ (OH)₄, 属于镁碧玺。激光拉曼光谱分析表明,碧玺样品符合镁碧玺的拉曼峰;

(3) 红外吸收光谱分析表明,碧玺样品的主要振动基团为 OH 和 Si-O,其中 3 200~3 700 cm⁻¹ 内的单峰,为镁碧玺的特征峰;

(4) 紫外-可见光吸收光谱分析表明,碧玺样品在 400~500 nm 的吸收峰产生原因可能与 Fe²⁺-Ti⁴⁺ 的电荷转移和交换耦合的 Fe²⁺-Fe³⁺ 离子对有关,该吸收峰导致碧玺样品呈黄色;

(5) 荧光光谱分析表明,碧玺样品在 254 nm 激发光下,中一强的绿色荧光的产生原因与样品中 Ti 和 Fe 的含量有关。

References

- [1] Thongnopkun P, Naowabut P. Journal of Applied Spectroscopy, 2018, 85(4).
- [2] CHEN Chun-fei, LIU Xian-guo, HU Zhao-chu, et al(陈春飞,刘先国,胡兆初,等). Journal of China University of Geosciences • Earth Science(中国地质大学学报 • 地球科学), 2014, 39(5): 525.
- [3] WANG Yue-song, CHUAN Xiu-yun, CAO Xi, et al(王岳松,传秀云,曹曦,等). Journal of Functional Materials(功能材料), 2014, 45(03): 3024.
- [4] LI Wen-wen, WU Rui-hua, DONG Ying(李雯雯,吴瑞华,董颖). Geological Journal of China Universities(高校地质学报), 2008, 14(3): 426.
- [5] LI Xiao-jing, ZU En-dong(李晓静,祖恩东). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2016, 35(4): 1318.
- [6] Rossman G, Ma Chi, Laurs B M. Journal of Gemmology, 2016, 35: 190.
- [7] WANG Jin-jun, TAO Xiao-feng, WANG Wu-jun(王进军,陶晓风,王武军). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2005, 24(4): 319.
- [8] Baěik P, Fridrichov J, Stubna J, et al. Acta Geologica Slovaca, 2015, 7(1): 1.

- [9] Marfunin A S. Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals. Springer Science & Business Media, 1979. 173.
- [10] JIN Shuai, XIA Zhi-guo, ZHOU Wei-hua, et al(金 帅, 夏志国, 周卫华, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2010, 47(10): 97.
- [11] CONG Yan, LI Bin, LIU Dong-ping, et al(丛 妍, 李 斌, 刘东平, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2010, 26(12): 2233.
- [12] LIU Tian-bao, HE Deng-liang(刘天宝, 何登良). Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报), 2012, 33(3): 16.
- [13] Ruff Database. <http://rruff.info/dravite/display=default/R060280>.

Gemological and Spectral Characterization of Brownish Yellow Tourmaline from Mozambique

LIAO Qin-jing, HUANG Wei-zhi, ZHANG Qian, PEI Jing-cheng*

Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract Tourmaline is a borosilicate with complex crystal structure and chemical composition. The most common species of tourmaline on jewelry markets are elbaite and some dravite. There are numerous textbooks and articles in related fields focusing on elbaite rather than dravite. In this study, six light-yellow to brownish yellow tourmaline gemstones from Mozambique were examined. Standard gemological testing was followed by LA-ICP-MS, infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, fluorescence spectroscopy and Raman spectroscopy testing. Standard gemological testing revealed that the physical and optical properties of the samples are basically in agreement with those of general tourmaline, but all samples have medium to strong green fluorescence under short-wave (254 nm) UV light, while general tourmaline is inert. In addition, the samples contain a lot of dark or grey granular mineral inclusions, but no tubular inclusions, gas-liquid two-phase inclusions, which are common in tourmaline. LA-ICP-MS testing shows that the samples belong to dravite and their average crystal structure formula is $(\text{Ca}_{0.15}\text{Na}_{0.85})_{1.00}(\text{Mg}_{2.89}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{0.09})_{3.00}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{B}_{0.95}\square_{0.05}\text{O}_3)_3(\text{OH})_4$. The samples with fewer inclusions were selected for infrared spectroscopy testing. The vibration peaks of hydroxyl group and Si—O are found in the $2\,000\sim 6\,000\text{ cm}^{-1}$ region, indicating that the samples contain water. There is a broad absorption peak between $400\sim 500\text{ nm}$ in the Ultraviolet-visible spectra. The peak position is about 445 nm , which may be related to the charge transfer of $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ and exchange-coupled $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. The samples emit medium-strong green fluorescence under 254 nm UV light. There are 534 nm strong peak and 475 nm shoulder peak in fluorescence spectra. The fluorescence may be related to the Ti and Fe in the samples. Laser Raman spectra of the tourmaline samples are performed. The result is in accordance with the Raman spectra of dravite (species of tourmaline). The innovation of this paper is mainly embodied in the following two aspects: (1) the samples turn out to be dravite, whose spectral characteristics have not been studied in detail. (2) These dravites have a unique fluorescence under short-wave UV light, which has not been documented, and the reason for the origin of the fluorescence has been deduced by the author.

Keywords Dravite; LA-ICP-MS; Fluorescence; Inclusions

(Received Jun. 13, 2019; accepted Oct. 21, 2019)

* Corresponding author