

水热法合成红色绿柱石的光谱特征研究及应用

董雪¹, 亓利剑², 周征宇², 孙对兄^{1*}

1. 西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃 兰州 730070

2. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092

摘要 采用常规宝石学测试方法, 配合紫外可见光谱技术(UV-Vis)及傅里叶变换红外光谱技术(FTIR), 对美国犹他州天然红色绿柱石及俄罗斯水热法合成红色绿柱石的宝石学特征、紫外可见吸收光谱特征、中红外光谱(MIR)特征及近红外光谱(NIR)特征进行了综合对比研究。结果表明, 常规宝石学测试方法很难将上述两类宝石区别开来; 紫外可见光吸收光谱对鉴定天然和合成红色绿柱石的能力很有限; 同时这两种宝石的中红外吸收光谱(MIR)没有明显的特征差异, 其吸收位置和吸收强度基本一致。但在 $2\ 000\sim 9\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 红外波段, 天然红色绿柱石与水热法合成红色绿柱石的吸收频率差异明显, 因此具有独特的鉴别特征。进一步研究表明, 天然红色绿柱石在 $3\ 500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 之间没有强吸收峰, 几乎不含结构水, 但在 $3\ 300\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 之间有非常弱的吸收带(峰值为 $3\ 418\ \text{cm}^{-1}$), 因此有可能有其他形式的水。水热法合成红色绿柱石样品的近红外光谱特征表明, 其在 $3\ 500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 之间及 $5\ 000\sim 5\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 之间均显示有强烈的水的振动吸收; 其在 $5\ 000\sim 5\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 有弱的 I 型水吸收峰和强 II 型水吸收峰, 可以归属为分子水的弯曲和伸缩的合频振动; 其在 $7\ 000\sim 7\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 之间显示的弱 I 型水的吸收峰和强的 II 型水的吸收峰可以归属为水的倍频振动。因此, 水热法合成红色绿柱石中的结构水归属 I 型水与 II 型水的混合型, 其在 $3\ 500\sim 4\ 000$ 及 $5\ 000\sim 5\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围水的近红外吸收光谱特征可作为区别天然和水热法合成红色绿柱石的依据。通过紫外可见光光谱、中红外光谱以及近红外光谱等光谱分析手段可以初步判断红色绿柱石中是否含水、水的赋存状态、以及不同类型水的相对强度和频率, 为区分天然与水热法合成红色绿柱石提供诊断性证据。

关键词 合成红色绿柱石; 近红外光谱; UV-Vis 吸收光谱; 结构水; 综合鉴定

中图分类号: P619.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0517-05

引言

绿柱石是一种典型的含有铍元素的六方环状铝硅酸盐矿物。天然绿柱石的基本化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{[1]}$ 。绿柱石中常含有 Cr, Fe, Ti, V, Mn 等微量元素。不同的微量元素可以使绿柱石呈现不同的颜色。由此可以将其进一步细分为祖母绿、海蓝宝石及其他绿柱石类宝石, 如金色绿柱石、金黄色绿柱石、红色绿柱石等。天然红色绿柱石目前仅仅在美国犹他州地区有少量产出, 因其稀有的颜色, 成为绿柱石族中很珍贵的宝石品种之一。近年来, 随着市场对彩色宝石的需求逐年增加, 莫斯科晶体研究所与其相关企业 Tairus 公司采用水热法合成出红色绿柱石, 并批量投放市场^[2], 因此有

必要对其做进一步的对比研究。

此前, 已有文献报道了对天然红色绿柱石的颜色成因, 并对绿柱石中通道水分子的构型及与钠离子的耦合关系进行研究^[3-4]。而对天然和水热法合成红色绿柱石的综合对比研究报道相对甚少, 尤其是对其近红外光谱的研究相对薄弱^[5]。

本工作运用常规宝石学测试方法, 结合紫外可见吸收光谱(UV-visible absorption spectrum, UV-Vis)特征, 中红外光谱(mid-infrared absorption spectrum, MIR)特征, 近红外光谱(near-infrared spectrum, NIR)特征测试方法, 对美国犹他州的天然红色绿柱石及俄罗斯产的水热法合成红色绿柱石进行了表征研究, 探讨了水热法合成红色绿柱石中水的存在类型, 以期为进一步的鉴定提供依据。

收稿日期: 2018-06-15, 修订日期: 2018-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(11564037, 11364037), 甘肃省自然科学基金计划项目(1308RJZA166)资助

作者简介: 董雪, 女, 1990年生, 西北师范大学教师 e-mail: xzd008@tigermail.auburn.edu

* 通讯联系人 e-mail: sundx@nwnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 样品测试条件及方法

在室温条件下,采用常规宝石学仪器宝石学放大镜(50×),偏光镜,二色镜,折射仪对表 1 所示的三种样品进行了

常规的宝石学测试,测试结果如表 1 和图 1 所示。

运用 QEM-3000 型紫外光谱仪在室温条件下采用反射法对各种宝石样品进行了测试,并进行主要色度学参数(CIE)的分析,从而得出各宝石样品的主波长及相关参数。紫外-可见吸收光谱测试条件为:积分时间:56 ms;平均次数:20;平滑度:1";采用 D50 光源测试。

表 1 红色绿柱石样品的宝石学特征

Table 1 Gemological characteristics of red beryl samples

样品号	NB-001	HB-001	HB-002
颜色	红—深红	红—深红	紫红—橙红
透明度	半透明	透明	六方柱,板状结晶
琢型	晶体	圆形	晶体
产地	美国犹他州	俄罗斯	俄罗斯
多色性		中等强度	中等强度
偏光性	四明四暗	四明四暗	四明四暗
折射率	1.570~1.579	1.570~1.579	1.570~1.580
双折射率	0.007	0.007	0.008
图片			
内部特征	空管状和星点状气液包裹体 [图 1(a, b)]	指纹状流体包裹体 [图 1(c)], 波状生长纹 [图 1(d)]	生长台阶 [图 1(e)], 籽晶片 [图 1(f)]

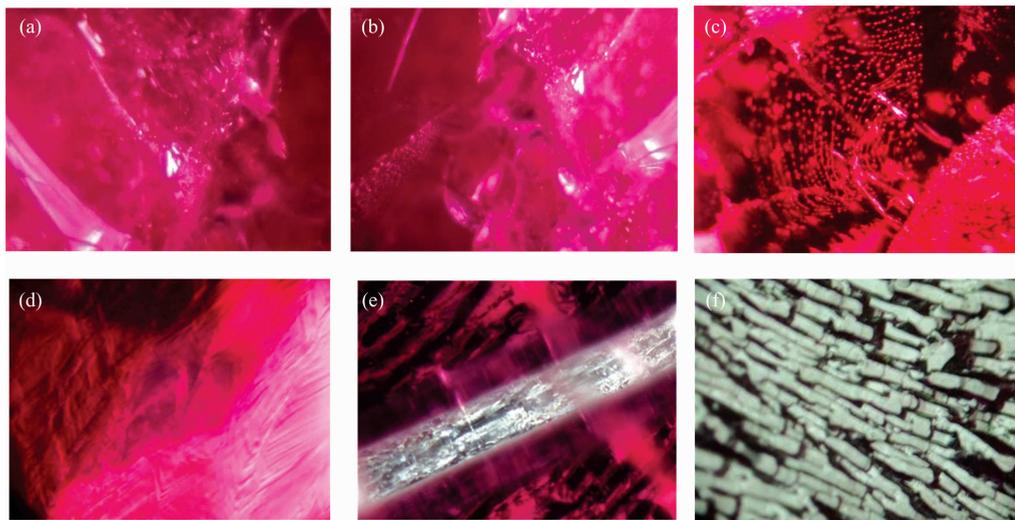


图 1 红色绿柱石样品的内部特征(放大 50×)

(a): 空管状和星点状气液包裹体; (b): 空管状和星点状气液包裹体; (c): 指纹状流体包裹体; (d): 波状生长纹; (e): 生长台阶; (f): 籽晶片

Fig. 1 Gemological microscopic characteristics of red beryl samples(50×)

(a): Empty tubular and star-like gas-liquid inclusions; (b): Empty tubular and star-like gas-liquid inclusions; (c): Fingerprint fluid inclusion; (d): Wavy growth pattern; (e): Growth steps; (f): Seed crystal plate

采用 Nicolette550 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行了测试。其中,在指纹谱段($400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$)采用反射法进行测试,考虑到宝石的红外反射光谱中,由于折射率在红外光谱频率范围的变化异常色散作用而导致红外反射谱带产生

畸变,要将这种畸变的红外反射光谱校正为正常的并为珠宝鉴定人员所熟悉的红外吸收光谱,利用 Kramers-Kronig 变换程序(K-K 变换)予以消除。采用 TENSOR-27 型红外光谱仪测得宝石的红外反射光谱,然后用 K-K 变换予以校正^[6]。

而在近红外波段(即 $2\ 000\sim 9\ 000\ \text{cm}^{-1}$)采用透射法对样品进行测试。红外测试条件为:分辨率: $4\ \text{cm}^{-1}$, 扫描时为 16 s, 扫描速度为 10 Hz, 光阑孔径 6 mm。

由表 1 和图 1 可知, 通过常规的宝石学测试方法(利用测定折射率, 双折射率, 多色性)很难将天然和人造上述宝石区别开来。但在样品 HB-002 中可见波状或锯齿状生长纹, 作为水热法合成宝石的一个典型的包裹体特征, 很容易鉴定其为水热法生长的合成红色绿柱石^[7]。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光光谱分析

室温下测得的天然红色绿柱石(NB-001)及水热法合成红色绿柱石(HB-001, HB-002)样品的紫外可见吸收光谱如图 2 所示。

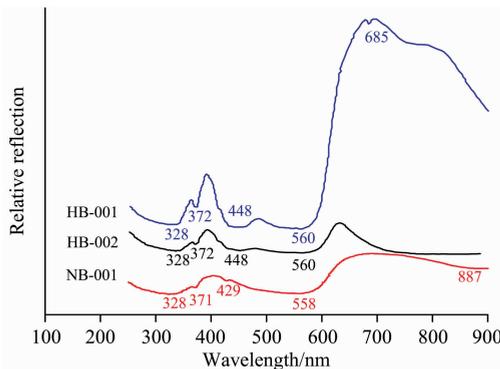


图 2 红色绿柱石样品的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of red beryl samples

NB-001 号样品的紫外可见吸收光谱主峰位置分别为 328 和 558 nm, 在 371 和 429 nm 处各有一个弱的吸收峰。该样品在 D50 光源下的补色主波长为 511.2 nm, 色饱和度为 28.5%, 颜色为紫红色。由此可见该天然红色绿柱石中所含致色离子对可见光中蓝光绿光区有不同程度选择性吸收, 吸收后剩余能量构成了天然红色绿柱石的深红色调。HB-001 号样品在 D50 光源下的补色主波长为 637 nm, 而色饱和度达到 48.6%。在蓝区和黄绿区分别有一条宽吸收带, 而在 372 和 685 nm 处各有一个弱的吸收峰。HB-002 号样品在 D50 光源下的补色主波长为 763.1 nm, 而色饱和度为 8%。谱图主要特征同 HB-001 号样品类似。

将这三组可见吸收光谱进行比较后发现, 天然红色绿柱石与合成红色绿柱石的紫外可见吸收光谱在 372 和 560 nm 左右各有一个强的吸收带。因此, 天然与合成红色绿柱石的紫外可见吸收光谱区别不大, 紫外可见光吸收光谱对鉴定天然和合成红色绿柱的能力有限。

2.2 宝石指纹谱结果

三种样品在 $1\ 500\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 波段范围的红外吸收光谱见图 3。对照已有的研究^[8-9], 其样品的特征指纹谱相似, 主要表现为绿柱石晶体结构 $[\text{SiO}_4]$ 振动特点。这一部分可归因为 Si—O—Si 的环状振动。样品在 $1\ 250\sim 950\ \text{cm}^{-1}$ 范围有

$1\ 245, 1\ 021$ 以及 $968\ \text{cm}^{-1}$ 处三个吸收带, 分别归属于 ν_{as} Si—O—Si, ν_{as} O—Si—O, ν_s O—Si—O 振动; $820\sim 590\ \text{cm}^{-1}$ 为 ν_s Si—O—Si 振动, 由 4 个中等强度和弱的吸收带组成; 小于 $590\ \text{cm}^{-1}$ 为 Si δ —O 振动与 δ M—O 振动及二者耦合振动。由此可见, 天然红色绿柱石与水热法合成红色绿柱石都具有在 $1\ 500\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 的相似特征指纹谱。因此, 中红外波段吸收光谱段很难区分天然和合成红色绿柱石。

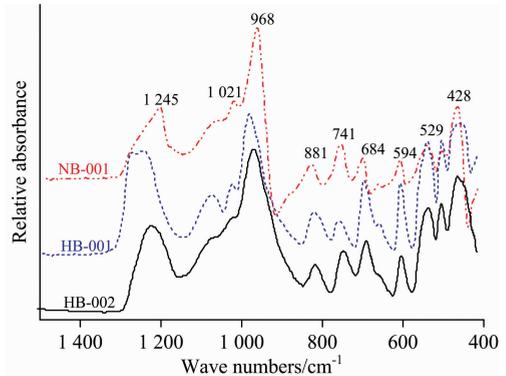


图 3 红色绿柱石样品的 FT-MIR 的指纹区吸收光谱(经 K-K 变换)

Fig. 3 FT-MIR fingerprint region absorption spectra of red beryl samples (K-K transform)

2.3 宝石近红外光谱结果

图 4 给出了三种样品在 $2\ 000\sim 9\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波段范围的红外吸收光谱。

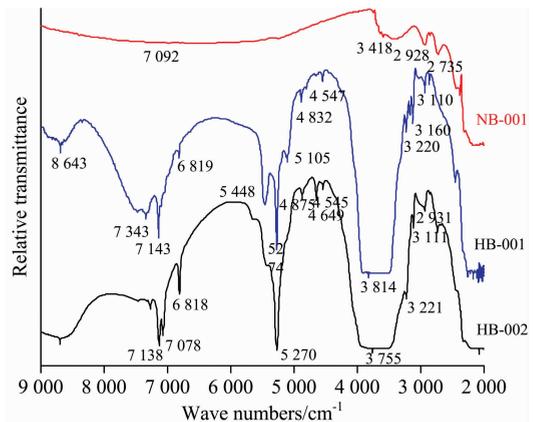


图 4 红色绿柱石样品的 FT-NIR 吸收光谱

Fig. 4 FT-NIR absorption spectra of red beryl samples

从图 4 可以看出, 天然红色绿柱石(NB-001)几乎没有近红外区的吸收带, 这与李湘祁、周卫宁等所得到的结果类似^[3, 10]。在 $3\ 500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 之间有没有强烈的吸收峰, 而这一特征通常作为绿柱石中结构水存在的证据, 其为水分子的伸缩振动; 在 $3\ 418\ \text{cm}^{-1}$ 附近有一条非常弱的吸收带, 有可能是其他形式的水; 而且在 $7\ 092\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个极弱的吸收峰, 通过显微镜的观察, 有可能是绿柱石中液态包裹体内部的水, 要通过拉曼光谱等进一步研究才可以得到准确的结论; 在 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 以下有 2 条弱的吸收带, 在 $5\ 000\sim 5\ 800$

cm^{-1} 之间基本没有显示。说明天然红色绿柱石中是含有一定水的,而且有可能是通道水(红色绿柱石的分子式 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{18}]$ 中没有结构水)。

在水热法合成红色绿柱石的 HB-001 号样品中,其在 $5\,000\sim 5\,800\text{ cm}^{-1}$ 之间有 $5\,104$ 和 $5\,448\text{ cm}^{-1}$ (I型水)弱吸收峰和强的 $5\,274\text{ cm}^{-1}$ (II型水)强吸收峰,为水的伸缩振动和弯曲振动的组合频^[6],即合频振动;其在 $7\,000\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$ 显示弱峰 $7\,343\text{ cm}^{-1}$ (I型水)吸收峰和强的 $7\,143\text{ cm}^{-1}$ (II型水)吸收峰,可归属为倍频振动;此外,在 $3\,814\text{ cm}^{-1}$ 处有强的 I型水的吸收宽带,许多绿柱石都有 $3\,840\text{ cm}^{-1}$ 强的宽吸收带,绝大多数情况下,该吸收带的强度要小于 I型水和 II型水。同时,在 $3\,110$, $3\,160$ 和 $3\,220\text{ cm}^{-1}$ 处出现红外光谱带,推测与 M—OH 伸缩振动密切相关^[4]。

在水热法合成红色绿柱石的 HB-002 号样品中,在 $5\,000\sim 5\,800\text{ cm}^{-1}$ 之间只有 $5\,270\text{ cm}^{-1}$ 强的(II型水)吸收峰,没有像 HB-001 号样品中出现的另外一类弱的吸收峰;其在 $7\,000\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$ 的倍频振动均显示强的 $7\,078$ 和 $7\,138\text{ cm}^{-1}$ (II型水)吸收峰。此外在 $3\,500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ (峰值 $3\,755\text{ cm}^{-1}$ 处)有强的水吸收宽带。另外,与 HB-001 样品类似,在 $3\,111$ 和 $3\,211\text{ cm}^{-1}$ 处也出现了与 M—OH 伸缩振动密切相关的红外光谱带。

研究表明,美国犹他州产的天然红色绿柱石与水热法合成红色绿柱石的近红外吸收光谱具有非常明显的差异。水热法合成红色绿柱石的近红外光谱主要反映其水分子的倍频与合频振动特征^[11]。特别是它们在 $5\,000\sim 5\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围及

$3\,500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 水的红外吸收光谱特征可作为区别天然和水热法合成绿柱石的依据。

3 结 论

(1) 美国犹他州的天然红色绿柱石在 $3\,500\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 之间没有强烈的水的吸收峰,而这一位置通常在红色绿柱石中是结构水存在的证据,在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 之前出现的吸收峰可能是其他形式的水;

(2) 美国犹他州的天然红色绿柱石在 $3\,418\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的 I型水的吸收宽带,归属水分子的伸缩振动,由于此处振动太强,一般难于区分出 I型水和 II型水来;

(3) 水热法合成红色绿柱石品种在 $3\,500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间到 $5\,000\sim 5\,800\text{ cm}^{-1}$ 之间有强烈的水振动吸收,为水的弯曲振动和伸缩振动的合频振动。在倍频振动中,样品显示强的 II型水吸收峰和弱的 I型水吸收峰,由此表明,水热法合成红色绿柱石中的结构水归属 I型水与 II型水的混合型。总之,利用红外光谱,特别是近红外光谱研究红色绿柱石是否含水、水的存在状态以及不同类型水的相对强度和频率,可为鉴定天然与水热法合成红色绿柱石提供诊断性证据;

(4) 利用近红外光谱(NIR)对红色绿柱石中的水存在形式进行研究比中红外光谱(MIR)更加行之有效;

(5) 天然红色绿柱石与水热法合成红色绿柱石可以根据宝石的显微特征如锯齿状生长纹并配合近红外光谱特征(FT-NIR)综合鉴别。

References

- [1] ZHANG Bei-li(张蓓莉). System Gemology(系统宝石学). Beijing: Geological Publishing House(北京:地质出版社), 2006. 287.
- [2] ZHONG Qian, LIAO Zong-ting(钟倩,廖宗廷). Journal of Gems and Gemology(宝石和宝石学杂志), 2016, 18(6): 8.
- [3] LI Xiang-qi, DAI Ta-gen(李湘祁,戴塔根). Journal of Central South University(中南工业大学学报), 1999, 30(1): 1.
- [4] QI Li-jian, XIA Yi-ben(亓利剑,夏义本). Journal of Gems and Gemology(宝石和宝石学杂志), 2002, 4(3): 8.
- [5] LI Xiao-jing, YU Lan(李晓静,虞澜). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(1): 54.
- [6] QI Li-jian, YUAN Xin-qiang(亓利剑,袁心强). Journal of Gems and Gemology(宝石和宝石学杂志), 2005, 7(4): 21.
- [7] Gagan C. Journal of Gems and Gemology(宝石和宝石学杂志), 2009 11(1): 28.
- [8] WEN Lu(闻轲). The Infrared Spectroscopy of Minerals(矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press(重庆:重庆大学出版社), 1989. 77.
- [9] PENG Wen-shi, LIU Gao-kui(彭文世,刘高魁). Minerals Infrared Spectrograms(矿物红外光谱图集). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1982. 347.
- [10] ZHOU Wei-ning, ZHANG Chang-long(周卫宁,张昌龙). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2002, 31(5): 509.
- [11] 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.

Spectral Characteristics and Application of Synthetic Hydrothermal Red Beryl

DONG Xue¹, QI Li-jian², ZHOU Zheng-yu², SUN Dui-xiong^{1*}

1. College of Physics and Electronic, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

2. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract By using conventional gemological test methods, then combining the UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) and Fourier transform of infrared spectral technology (FT-IR), this research focuses on the natural Utah red beryl and Russian hydrothermal synthetic red beryl, which are studied by the gemological characteristics, the UV-visible absorption spectrum, the mid-infrared absorption spectrum (MIR) and the near-infrared spectrum (NIR) characteristics. The results showed that it is difficult to discriminate the natural red beryl and the hydrothermally synthesized red beryl through the conventional gemological test methods. Also, there is limited ability of UV-visible absorption spectrum to identify the natural and synthetic red beryl. At the same time, the mid-infrared absorption spectrum (MIR) of these two kinds of gems has no obvious difference. Their absorption position and absorption intensity are basically similar, which only show the vibration characteristics of the silicate crystal structure of beryl. As for spectrum of $2\,000\sim 9\,000\text{ cm}^{-1}$ scope, there is obvious difference between the natural red beryl and hydrothermal synthesis red beryl. Therefore, the near-infrared absorption spectrum could be used as a unique identification characteristic to differentiate them. Further studies have shown that the natural red beryl sample contains little structural water. However, there exists a very weak absorption band between $3\,300\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ and this might be other forms of water in the natural red beryl sample. It could be concluded that the natural red beryl sample contains certain water, and it might be the channel water. The near-infrared spectrum characteristics of the hydrothermal synthetic red beryl samples show that it has strong water vibration absorption between $3\,500\sim 4\,000$ and $5\,000\sim 5\,800\text{ cm}^{-1}$. There exist two types of water in the range of $5\,000\sim 5\,800\text{ cm}^{-1}$, which include the weak absorption peak (type I water) and the strong absorption peak (type II water), which can be attributed to the combined vibration of flexural vibration and stretching vibration of water; the weak type I water absorption peak and the strong type II water absorption peak are also shown in the range of $7\,000\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$, which can be attributed to the double frequency vibration of water. This means the hydrothermally synthesized red beryl is mixed with type I structural water to type II structural water. It could be concluded that the near-infrared absorption spectrum (NIR) characteristics of hydrothermal synthesis of red beryl samples in the range of $3\,500\sim 4\,000$ and $5\,000\sim 5\,800\text{ cm}^{-1}$ can be used as the basis for distinguishing natural and hydrothermal synthesis of red beryl. According to whether or not the red beryl has water, the state of occurrence of water, and the relative intensity and frequency of different types of water, the UV-VIS spectroscopy, the mid-infrared absorption spectroscopy (MIR), and the near-infrared spectroscopy (NIR) can be used as an important basis for accurately providing diagnostic evidence for distinguishing natural and hydrothermal synthesis of red beryl.

Keywords Synthetic red beryl; NIR spectrum; UV-VIS absorption spectrum; Structural water; Integrated

(Received Jun. 15, 2018; accepted Oct. 25, 2018)

* Corresponding author