

湖北竹山黄绿色-绿色绿松石伴生矿的谱学研究

库雅伦¹, 杨明星^{1, 2*}, 李妍¹

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)珠宝检测中心, 湖北 武汉 430074

摘要 近年来绿松石市场上出现了俗称“绿松石伴生矿”的天然矿物, 颜色丰富, 有紫色、白色、褐黄色、黄绿色、绿色等, 其中黄绿色-绿色系绿松石伴生矿相对其他颜色绿松石伴生矿与绿松石外观较为相似, 鉴别难度较大。为探究其鉴别特征, 选取两块来自湖北省竹山县市场的黄绿色-绿色系伴生矿原石(样品 E 和 F), 对其进行基础宝石学、电子探针、X 射线粉晶衍射、显微激光拉曼光谱及紫外-可见分光光谱测试。测试结果显示该色系绿松石伴生矿的主要矿物成分为氟磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)、白云母($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)等。电子探针背散射照片显示样品为结晶颗粒细小的多物相混杂的混合物, 化学成分定量测试结果表明深色物相为含铝的硅酸盐, 而浅色物相为含钙的磷酸盐, 此外两样品含有 2.27~6.22 Wt% 的 CuO 和 2.43~4.99 Wt% 的 FeO ; 有损测试 X 射线粉晶衍射可准确测试样品主要矿物为氟磷灰石和白云母及少量绿松石; 样品的氟磷灰石和白云母典型拉曼谱峰可作为有效鉴别依据, 其中 964 cm^{-1} 附近氟磷灰石的典型拉曼谱峰以及 203, 432, 709 和 $3\ 626\text{ cm}^{-1}$ 附近白云母的典型拉曼谱峰可将其与绿松石有效鉴别。紫外-可见吸收光谱测试结果表明样品的颜色成因与绿松石相似, 主要是由 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的电子跃迁所致。通过对该色系样品相对较系统的谱学测试, 笔者认为拉曼光谱是鉴别绿松石伴生矿中不同矿物相的无损、快速、有效的方法, 氟磷灰石和白云母典型拉曼谱峰可将其与绿松石有效区分。

关键词 绿松石; 伴生矿; 拉曼光谱; X 射线粉晶衍射

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1815-06

引言

绿松石是我国四大名玉之一, 因其接近蓝天和大海的颜色受世界各地人民的喜爱。世界上著名的绿松石产地有伊朗、美国以及中国湖北十堰、安徽马鞍山、陕西白河等, 湖北省十堰市绿松石储量占全国绿松石储量的 70%, 占世界绿松石储量的 50%, 而十堰绿松石产量有 90% 来自竹山县。近年来, 在竹山县市场上出现了一种叫做绿松石伴生矿的样品, 该种样品有紫色、褐黄色, 黄色、黄绿色、白色等, 因其在绿松石矿区采出, 且外观上和绿松石很相似, 部分商家将该种样品作为特殊绿松石, 甚至冒充绿松石进行售卖。随着绿松石热度的直线上升, 市场上对于天然原矿绿松石的需求越来越大, 因此准确的区分绿松石与绿松石伴生矿显得尤为重要。

绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐矿物, 化学式为 CuAl_6

$[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 理想化学成分含量为 P_2O_5 34.89%, CuO 9.83%, Al_2O_3 37.59%, H_2O 17.69%, 湖北省竹山县绿松石属于风化淋滤成因, 当地质环境(酸碱度、氧化还原电位、化学元素)偏离了形成绿松石的条件时, 则会形成其他矿物, 绿松石伴生矿就为其中一种。刘玲^[1]等对湖北竹山绿松石市场上出现的特殊绿松石品种——“雨点松”进行拉曼光谱、X 射线衍射等测试, 结果表明“雨点松”的基底为绿松石, 而“雨点”部分为氟磷灰石。已有学者对市场上出现的蓝色-蓝紫色系、白色-黄色系绿松石伴生矿进行研究。李舒、石振荣等^[2-3]对蓝色-蓝紫色系样品进行化学成分、矿物成分及红外光谱测试认为该样品主要矿物成分为纤磷钙铝石和磷钙铝石, 部分样品可测到 S 的存在, 红外光谱可见 PO_4^{3-} 的吸收峰。陈全莉等对白色-黄色系的绿松石伴生矿样品进行常规宝石学测试、红外光谱测试和 X 射线粉晶衍射测试, 结果显示白色系样品主要矿物为磷铝矾和磷钙铝矾, 黄色系样品主要矿物为钠明矾石, 且由 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 基团振动所致的

收稿日期: 2019-05-23, 修订日期: 2019-09-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403)资助

作者简介: 库雅伦, 女, 1994 年生, 中国地质大学(武汉)硕士研究生

* 通讯联系人 e-mail: yangc@cug.edu.cn

e-mail: 1652352172@qq.com

红外吸收光谱有所不同,详情可参阅本刊 30 卷第 10 期。前人主要通过有损测试 X 射线粉晶衍射确定样品的矿物种类,无损鉴别绿松石伴生矿的方法还有待完善。此外,伴生矿物种类复杂多样为绿松石的鉴定带来了困难,现有研究表明蓝色-蓝紫色系及白色-黄色系绿松石伴生矿含有不同的矿物成分,因此,准确鉴别黄绿色-绿色系绿松石伴生矿可以完善绿松石伴生矿的鉴别体系,寻找一种无损、快速鉴别绿松石伴生矿的测试方法可以更好的满足绿松石鉴定的需求。本文将通过常规宝石学、电子探针、X 射线粉晶衍射、显微激光拉曼光谱及紫外-可见分光光度等测试对黄绿色-绿色系的伴生矿样品进行研究,旨在通过该色系绿松石伴生矿的谱学特征寻找一种无损、快速鉴别该种黄绿色-绿色系绿松石伴生矿和绿松石的有效方法。

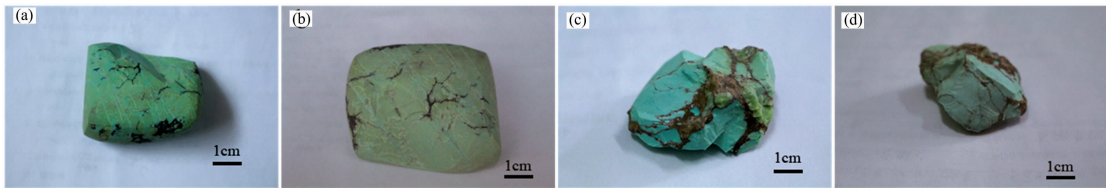


图 1 (a), (b) 为样品 E 的照片; (c), (d) 为样品 F 的照片

Fig. 1 (a) and (b) are the photos of sample E; (c) and (d) are the photos of sample F

1.2 测试条件

化学成分定量分析采用电子探针(EPMA, JEOL JXA-8100), 仪器配备 4 道波谱仪, 工作条件为: 加速电压 15 kV, 加速电流 20 nA, 束斑直径 $< 1 \mu\text{m}$, 所有测试数据均进行了 ZAF 校正处理。测试样品为磨成厚 0.05 mm 的探针片, 选取 Al, P, Si, Cu, Fe, Cr, Mg, Ca, Mn, V, Ba, Na 和 Zn 十三种元素进行测试, 并通过背散射照片对其进行物相观察。

采用 X 射线粉晶衍射仪(XRD, D8-Focus, Bruker-AXS D8-Focus)进行矿物成分测试, 实验的测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波, 40 kV, 40 mA, LynxEye192 位阵列探测器, 扫描速度为每步 0.05 s, λ 为 1.540 598 Å。将样品 E 和 F 研碎到 200 目以下, 使用 XrayRun4.0 软件对测试结果进行处理和分析, 运用 10 强峰、矿物名称的检索方式与 PDF2 粉末衍射数据库进行对比分析。

采用拉曼光谱仪(Raman, Senterra R200L, Bruker)进行成分结构测试。测试条件为: 激光源为 532 nm, 10 mW; 扫描时间为 5 s; 累加次数为 3 次; 分辨率为 $9 \sim 15 \text{ cm}^{-1}$, 光谱范围为 $45 \sim 4450 \text{ cm}^{-1}$, 测试之后的图谱使用 OPUS 软件进行基线校正、平滑等处理。

采用紫外可见分光光度计(UV-Vis, PE650S, PerkinElmer)进行颜色成因分析。反射法测试, 测试条件为: 分辨率为 1 nm; 扫描范围为 250 ~ 800 nm; 扫描速度为 $266.75 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电子探针分析

电子探针(EPMA)的背散射照片显示两样品均有衬度不

1 实验部分

1.1 样品特征

实验所用的两块样品均来自湖北省竹山县市场(两块样品编号为 E、F, 如图 1), 都为块状集合体, 不透明, 蜡状光泽, 质地疏松, 可见铁线和裂纹, 样品 E 为黄绿色, 相对密度为 2.41, 样品 F 颜色分布不均, 为绿色带有蓝绿色调, 局部黄绿色, 相对密度为 2.35, 样品 E 和 F 的相对密度均比绿松石(2.4~2.9)^[4]稍低。由于样品较疏松, 且易碎, 因此不易抛光。用砂纸抛光后的样品在折射仪上仍然不能测出折射率。将两块样品分别放在紫外光下观察, 长波和短波下均基本无荧光。

同的两个物相(如图 2), 样品 E 中灰白色物相的矿物颗粒细小聚集呈点状, 样品 F 中灰白色物相的矿物颗粒细小, 呈雪花状、丝状分布。分别在两种物相上进行成分定量测试, 其中 E-1-1, E-1-2, F-1-1, F-1-2 是在深色物相上进行测试的点位, E-2-1, E-2-2, F-2-1, F-2-2 是在浅色物相上进行测试的点位, 测试点位如图 2。

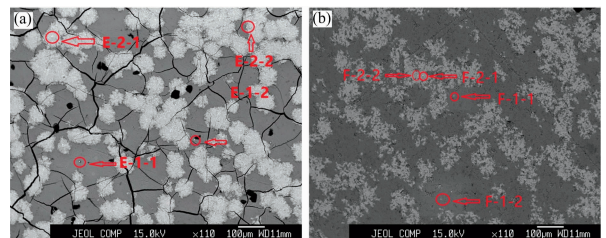


图 2 (a) 样品 E 的背散射电子照片;

(b) 样品 F 的背散射电子照片

Fig. 2 (a) BSE image of sample E;

(b) BSE image of sample F

由于所选取的 Al, P, Si, Cu, Fe, Cr, Mg, Ca, Mn, V, Ba, Na 和 Zn 共计 13 种测试元素并不能包括样品所含的全部元素, 以及样品可能含有水, 因此化学成分测试总量没有达到 100%, 测试结果如表 1。测试结果表明, 样品 E 和样品 F 中主要含有的元素为 P, Ca, Si, Al, Fe 和 Cu, 而绿松石化学式为 $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 主量元素为 P, Cu 和 Al, 其中 P_2O_5 理论含量为 34.89%, CuO 理论含量为 9.83%, Al_2O_3 理论含量为 37.59%, 样品 E 和 F 的主量元素种类及含量与绿松石的理想化学成分含量有明显偏差。

样品的背散射照片显示衬度深浅不同的两种物相, 表明

样品为多种矿物的混合物,观察比较深色物相和浅色物相的主量元素种类和含量发现,不仅深色物相与浅色物相的主量元素种类及含量均与绿松石有明显差异,深色物相的主量元素与浅色物相的主量元素之间也有明显不同。样品 E 中深色物相的 Al_2O_3 含量为 24.89%~25.59%, SiO_2 含量为 55.48%~56.20%, 比浅色物相的 Al_2O_3 含量(12.95%~14.10%)和 SiO_2 含量(8.15%~8.33%)高,但样品 E 中深色物相的 CaO 含量 1.74%~1.82%, P_2O_5 含量 0.02%~0.03%, 比浅色物相的 CaO 含量(29.18%~30.97%)和 P_2O_5 含量(31.16%~31.64%)低;样品 F 中主量元素的含量和分布规律与样品 E 类似,样品 F 中深色物相的 Al_2O_3 含量 35.75%, SiO_2 含量 22.82%, 较浅色物相的 Al_2O_3 含量(25.18%~27.01%)和 SiO_2 含量(1.98%~5.74%)高,深色物相的 CaO 含量 0.68%, P_2O_5 含量 26.68%较浅色物相

的 CaO 含量(14.72%~14.80%)和 P_2O_5 含量(32.72%~36.19%)低。因此样品 E 和 F 中深色物相和浅色物相为两种明显不同的矿物,深色物相应为含铝的硅酸盐,而浅色物相应为含钙的磷酸盐。此外,样品还含有 Cu 和 Fe。该样品为绿松石伴生矿样品,即产在绿松石矿区,伴随绿松石生长的伴生或同生矿物,因此推测样品中应含有绿松石 $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (绿松石中 Cu 常被 Fe 不同程度替代)。结合 XRD 和 Raman 的分析可以证明样品 F 中确实含有绿松石,但因绿松石结晶颗粒细小且混杂在其他物相中,因此背散射照片观察不到绿松石的物相。样品 F 中深色物相和浅色物相 CuO 含量(分别为 6.22%和 5.21%~5.82%)比样品 E 中深色物相和浅色物相 CuO 含量(分别为 3.03%~3.32%和 2.27%~2.81%)高,因此样品 F 中绿松石的含量比样品 E 中绿松石的含量高。

表 1 样品 E 和 F 的电子探针成分测试结果

Table 1 EPMA results of samples E and F

Wt%	E-1-1 深色物相	E-1-2 深色物相	E-2-1 浅色物相	E-2-2 浅色物相	F-1-1 深色物相	F-2-1 浅色物相	F-2-2 浅色物相
Al_2O_3	25.59	24.89	12.95	14.10	35.75	27.01	25.18
P_2O_5	0.03	0.02	31.26	31.64	26.68	36.19	32.72
SiO_2	56.20	55.48	8.33	8.15	22.82	1.98	5.74
CuO	3.32	3.07	2.67	2.81	6.22	5.82	5.21
FeO	4.10	4.31	2.43	2.61	4.99	3.92	3.80
Cr_2O_3	0.15	0.15	0.05	0.06	—	0.04	0.09
MgO	1.19	1.23	0.35	0.30	0.44	0.08	0.15
CaO	1.74	1.82	30.97	29.18	0.68	14.80	14.72
MnO	—	0.02	—	—	—	—	—
V_2O_5	—	0.03	0.01	0.05	—	0.02	0.04
BaO	0.04	0.12	—	0.15	0.16	—	—
Na_2O	0.11	0.07	0.10	0.09	0.03	0.10	0.08
ZnO	0.23	0.24	0.27	0.26	0.57	0.49	0.43
Total	92.67	91.45	89.39	89.40	98.34	90.45	88.16

注:“—”表示含量低于仪器检出限,未检测出含量。

Note: “—” means the content undetected below the detection limit

2.2 X 射线粉晶衍射分析

X 射线粉晶衍射(XRD)测试结果显示为多种物相的混合物的衍射峰(如图 3)。样品 E 和 F 在 d 值为 4.454 6, 3.683 5, 3.445 6, 2.790 5, 2.691 6 及 2.620 3 \AA 都有较强的衍射峰,与中国地质大学(武汉)材料化学与工程学院的矿物粉晶衍射标准数据库对比,PDF15-0876 氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、PDF82-0577 白云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 的标准衍射峰位一致,其中 d 值为 3.445 6, 2.790 5, 2.691 6 及 2.620 3 \AA 归属为氟磷灰石的衍射峰, d 值为 4.454 6, 3.683 5 及 3.445 6 \AA 归属为白云母的衍射峰。Cu 和 Fe 含量相对较高的样品 F 比样品 E 有更多较强的衍射峰位,如 d 值为 6.716 0, 6.185 1, 4.795 5, 3.116 8, 2.907 8 \AA , 这些衍射峰位和 PDF06-0215 绿松石 $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰一致。因此样品 E 的主要矿物成分为白云母和磷灰石,而样品 F 的主要矿物成分除了白云母和磷灰石之外,还含有绿松石。

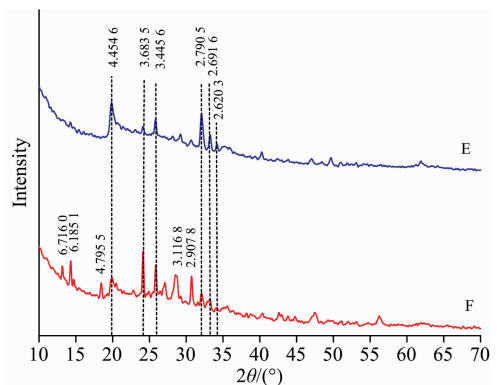


图 3 样品的 X 射线粉晶衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples E and F

结合电子探针数据分析可知,背散射照片中深色物相的含铝硅酸盐为白云母,浅色物相的含钙磷酸盐为氟磷灰石。

电子探针成分测试结果表明两样品中均含有少量的 CuO 和 FeO, 但样品 F 中的 CuO 和 FeO 的含量较样品 E 的 CuO 和 FeO 的含量高, 因此样品 F 可以在 XRD 中测到绿松石的存在, 而样品 E 由于 CuO 和 FeO 的含量低而测不到绿松石的存在, 但由于绿松石结晶颗粒细小与其他矿物混杂在一起且含量低, 因此在背散射照片上只能看到两种物相。

2.3 显微激光拉曼光谱分析

绿松石为含水的铜铝磷酸盐矿物, 所含的水有三种类型: 吸附水、结晶水和结构水, 因此绿松石结构中的基团有磷酸根基团、水基团和 OH 基团, 这三种基团的振动模式和频率决定着绿松石的拉曼光谱。其中由 $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动导致的强拉曼特征谱峰在 $1\ 039\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 由 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 弯曲振动所致的拉曼谱峰位于 $650\sim 540\ \text{cm}^{-1}$ 范围, 由 $\nu_2(\text{PO}_4)$ 的弯曲振动所致的拉曼谱峰位于 $500\sim 410\ \text{cm}^{-1}$ 处, 由 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动所致的强拉曼特征谱峰位于 $3\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 由 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动所致的较宽缓的弱拉曼谱峰位于 $3\ 290\sim 3\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 附近^[5-6]。

样品 E 和 F 的拉曼光谱如图 4 和图 5 所示。在样品 E 和样品 F 上分别选择多个测试点进行测试, 发现同一样品不同位置的测试光谱有所不同, 由于样品矿物结晶颗粒细小, 因此在进行拉曼光谱测试时所测试的位置为多种矿物的混合谱。对样品 E 和样品 F 的拉曼光谱进行总结, 挑选出能够包含该样品所有拉曼光谱的测试点的光谱进行分析(E-1, E-2 为样品 E 不同位置的光谱; F-1, F-2 为样品 F 不同位置的光谱)。将测试结果与天然绿松石拉曼光谱进行比较发现, 两样品的拉曼光谱均与天然绿松石拉曼光谱差异较大, 其中样品 E 未出现绿松石的拉曼谱峰, 而样品 F 仅有小部分谱峰可以归属为绿松石中的基团振动产生。将样品测得的拉曼谱峰与 RRUFF 数据库中单矿物的标准拉曼峰进行对照, 发现样品 E 和样品 F 中均出现白云母、氟磷灰石的拉曼谱峰, 与 XRD 测试结果相符。

样品 E 在 $45\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 位于 203, 432 和 $709\ \text{cm}^{-1}$ 处的尖峰归属于白云母的拉曼谱峰, 其中 203 和 $432\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼谱峰是由晶格振动及阳离子交换所致, $709\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼谱峰是由 $\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}-\text{Si}$ 四面体的伸缩和弯曲振动及 Al—O 桥氧键的伸缩振动所致, 位于 $964\ \text{cm}^{-1}$ 处的强拉曼谱峰归属于氟磷灰石 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 振动的特征强拉曼谱峰, 在 $1\ 500\sim 4\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, $3\ 626\ \text{cm}^{-1}$ 位置处的强拉曼谱峰在样品任意位置的测试光谱中均可见, 归属于白云母 OH 伸缩振动所致的特征拉曼谱峰^[1, 6-7]。

样品 F 的拉曼光谱相比样品 E 的拉曼光谱有更多的拉曼谱峰, 且电子探针成分测试结果表明, 样品 F 的 Cu 和 Fe 含量相对样品 E 的 Cu 和 Fe 含量高, 样品 F 的拉曼光谱与天然绿松石标准拉曼光谱及 RRUFF 数据库中单矿物的标准拉曼光谱进行比照的结果表明样品 F 为绿松石、氟磷灰石和白云母的混合物, 与 XRD 及 EPMA 测试结果相符。在 $45\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内及在 231 和 $337\ \text{cm}^{-1}$ 处尖锐拉曼谱峰是由绿松石中 $\nu(\text{CuO})$ 的伸缩振动所致, $428\ \text{cm}^{-1}$ 处的双峰归属为绿松石中 $\nu_2(\text{PO}_4)$ 的弯曲振动所致, 在 $500\sim 1\ 500$ 范围内及 $709\ \text{cm}^{-1}$ 附近的强拉曼谱峰归属为白云母中 $\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}-\text{Si}$

四面体的伸缩和弯曲振动及 Al—O 桥氧键的伸缩振动所致, $964\ \text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼谱峰归属为氟磷灰石 $\nu_1(\text{PO}_4)$ 振动的拉曼谱峰, $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$ 附近的强拉曼谱峰为绿松石中 $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动导致, 在 $1\ 500\sim 4\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, $3\ 475\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的强拉曼谱峰为绿松石中 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动所致, $3\ 626\ \text{cm}^{-1}$ 附近的强拉曼谱峰为白云母 OH 伸缩振动所致。

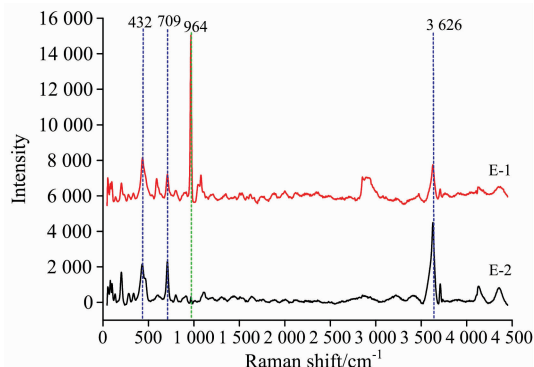


图 4 样品 E 的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of sample E

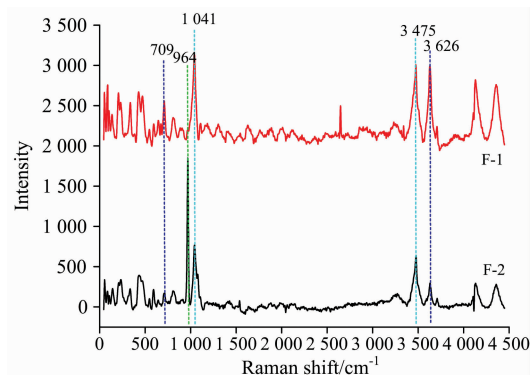


图 5 样品 F 的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of sample F

2.4 紫外-可见分光光谱分析

绿松石的颜色主要受 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 影响, Cu^{2+} 使绿松石呈蓝色调, 而 Fe^{3+} 使绿松石呈绿色调, 随着铁离子含量的增加, 绿松石呈显蓝色-绿色-黄色变化。 Cu^{2+} 离子的电子组态是 d^9 , 基态谱项为 2D , 在 O_h 型对称的晶体场中分裂为基态 2E_g 和激发态 $^2T_{2g}$, 由于 Jahn-Teller 效应, 晶体中 Cu^{2+} 总是处在不同程度畸变的位置上, 而这种畸变使得 d 轨道进一步分裂, 当晶体场的对称性为 D_{2h} 对称, 五重简并的 d 轨道分裂为 5 个能量不同的轨道, 2E_g 分裂成 $^2A_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 和 $^2A_{2g}(d_{z^2})$, 然而 $^2T_{2g}$ 分裂为 $^2B_{1g}(d_{xy})$, $^2B_{2g}(d_{xz})$ 和 $^2B_{3g}(d_{yz})$, 电子从基态到四个激发态的跃迁吸收能量, 从而形成了铜离子吸收光谱的 4 条谱带, 但实际测得的 Cu^{2+} 的吸收带位于 $640\ \text{nm}$ 附近^[8]。国外学者 Reddy^[9] 测得 Cu^{2+} 能级跃迁产生的吸收谱带在蓝色绿松石中为 $700\ \text{nm}$ 附近 ($805, 710$ 和 $640\ \text{nm}$) 的宽吸收带和 $430\ \text{nm}$ 的尖锐吸收带, 由于铁离子的存在绿色绿松石紫外可见光谱中出现 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的混合谱, Cu^{2+} 的谱带偏移, 整个谱带向紫外光段偏移, Cu^{2+} 的吸收带在

500 nm 附近及 650 nm, 在铁含量低的样品中 650 nm 峰相对于含铁量高样品的相应吸收峰向长波方向偏移。 Fe^{3+} 由于 ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$, ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ 跃迁产生的吸收带在 690, 360 和 280 nm 附近, 而 422 和 428 nm 附近的吸收窄带为 Fe^{3+} d 电子跃迁 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1$ (${}^4\text{G}$) 所致, 由于其他致色元素的影响会向长波方向偏移。

样品 E 和样品 F 的紫外-可见吸收光谱如图 6, 两样品均在绿光区有较大的反射, 样品呈绿色调, 但两样品最强反射范围不同, 样品 E 在 536 nm 附近, 样品 F 在 501 nm 附近。样品 E 的反射光向长波方向偏移, 反射较多黄色调光, 因此样品 E 的颜色带有黄色调, 为黄绿色, 样品 F 在此区的反射向蓝光偏移, 样色 F 为绿-蓝绿色。

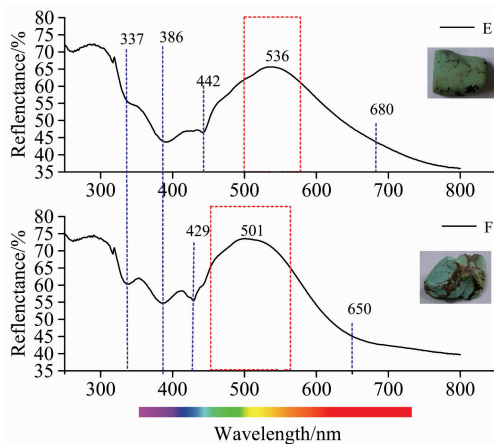


图 6 样品 E 和 F 的紫外-可见光谱图

Fig. 6 UV-Vis spectra of samples E and F

依据电子探针、XRD 及显微激光拉曼光谱测试结果可知, 样品 F 中混杂有绿松石, 依据前人的研究成果可知, 样品 F 在红光区 650 nm 附近的宽吸收为 Cu^{2+} 电子跃迁所致, 在 337 和 386 nm 处的明显吸收为 Fe^{3+} 电子跃迁所致, 在紫光区 429 nm 处的明显吸收为 Fe^{3+} d 电子跃迁 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1$ (${}^4\text{G}$) 所致。但样品 E 中并未测到绿松石的存在, 而样品 E 的紫外-可见光谱谱形与样品 F 的紫外-可见光谱谱形相似, 因此推测样品 E 的紫外-可见光谱中位于红光区 680 nm 附近的吸收为 Cu^{2+} 电子跃迁所致; 在 337 和 386 nm 处的明显吸收

推测为 Fe^{3+} 电子跃迁所致, 在紫光区 442 nm 处的明显吸收推测为 Fe^{3+} 与其他致色离子叠加所致。

样品紫外-可见光谱特征表明该色系伴生矿样品主要为铜离子和铁离子致色, 与绿松石颜色成因相似, 因此依据紫外-可见光谱无法准确区别绿松石与该色系绿松石伴生矿。

不同与前人在有损测试 X 射线粉晶衍射测试的基础上, 通过红外光谱或红外光谱与 X 射线荧光光谱结合的方法鉴别绿松石伴生矿, 本文通过对湖北十堰黄绿色-绿色系绿松石伴生矿样品的谱学研究, 认为样品的特征拉曼谱峰是鉴别绿松石伴生矿最无损、有效的测试方法。红外光谱可以鉴别样品的阴离子基团, XRF 为元素的定性或半定量测试, 都不是鉴别矿物相最为有效的测试方法, 而样品呈现的特征氟磷灰石及白云母谱峰可将其与绿松石准确鉴别。

3 结 论

(1) 黄绿色-绿色系的湖北竹山绿松石伴生矿不透明, 质地疏松易碎, 相对密度 2.35~2.41, 稍低于绿松石相对密度, 基本无荧光, 主要矿物成分为氟磷灰石和白云母, 以及少量绿松石。

(2) 黄绿色-绿色系的湖北竹山绿松石伴生矿为矿物结晶颗粒细小, 为多种矿物混杂在一起的混合相。在电子探针的背散射照片中可见衬度明显不同的物相, 化学成分测试及拉曼光谱测试也表明样品为多种物相混合的结果。

(3) 样品的 X 射线粉晶衍射、电子探针、拉曼光谱及紫外-可见光谱特征表明, X 射线粉晶衍射、电子探针及拉曼光谱测试可以准确鉴别该种绿松石伴生矿的矿物成份及元素含量, 从而达到鉴别天然绿松石与绿松石伴生矿的目的, 而紫外可见光谱无法准确鉴别该色系绿松石伴生矿。该系样品的颜色成因与绿松石相似, 主要是由 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 电子跃迁所致。

(4) 拉曼光谱可以快速、无损鉴定黄绿色-绿色系的湖北竹山绿松石伴生矿, 氟磷灰石 (964 cm^{-1}) 和白云母 ($203, 432, 709$ 和 $3\ 626 \text{ cm}^{-1}$) 的典型拉曼谱峰是鉴定该种色系绿松石伴生矿的有效拉曼谱峰, 为快速准确鉴别天然绿松石与绿松石伴生矿提供鉴定依据。

References

- [1] Liu Ling, Yang Mingxing, L Yan, et al. *Gems & Gemology*, 2018, 54(3): 317.
- [2] SHI Zhen-rong (石振荣). *Geological of Jiangsu (江苏地质)*, 2008, 32(2): 109.
- [3] SHI Zhen-rong, CAI Ke-qin, GONG Ming-quan (石振荣, 蔡克勤, 龚明权). *Geological of Northwest (西北地质)*, 2008, 41(2): 56.
- [4] ZHANG Pei-li (张培莉著). *Systematic Gemology (系统宝石学)*. Beijing: Geology Press (北京: 地质出版社), 2006. 399.
- [5] Cejka Jiri, Seikora Jiri, Macek Ivo, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 173.
- [6] CAO Shu-hui, ZHANG Li-fei, SUN Qiang, et al (曹淑慧, 张立飞, 孙 楠, 等). *Acta Petrologica et Mineralogica (岩石矿物学杂志)*, 2006, 25(1): 71.
- [7] LIU Yu (刘 羽). *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology (武汉化工学院学报)*, 2002, 24(1): 21.
- [8] GUO Qian, XU Zhi (郭 倩, 徐 志). *Acta Petrologica et Mineralogica (岩石矿物学杂志)*, 2014, 33(S1): 136.
- [9] Reddy B, Frost R, Weier M, et al. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2006, 14(1): 241.

Spectroscopic Study of Green-Yellow and Green Turquoise Associated Minerals from Zhushan, Hubei Province

KU Ya-lun¹, YANG Ming-xing^{1, 2*}, LI Yan¹

1. Gemological Institute, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China

2. Gem Testing Center, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China

Abstract Recently, there have been many natural minerals commonly known as “turquoise associated minerals”, which are rich in color, such as purple, white, brown, yellow-green, green and so on. However, green-yellow and green turquoise associated minerals have a more similar appearance to other color turquoise associated minerals and are more difficult to identify. In this study, to explore their different features, two green-yellow and green turquoise associated minerals samples (sample E and sample F) were selected from Zhushan County market of Hubei Province. These minerals have been used for the basic gemological test, electron microprobe micro, X-ray powder diffractometer, micro-laser Raman spectrometer as well as Ultraviolet-Visible spectrometer. The test results show that the main mineral components of the associated ores are fluorapatite, muscovite and so on. The results of electron microprobe backscattering photographs show that the associated mineral samples are polyphase mixtures of tiny crystalline particles. And quantitative analysis of the chemical composition of the two phases shows that the dark phase is an aluminium-containing silicate, while the light phase is calcium-containing phosphate. In addition, the samples also contained CuO (2.27%~6.22%) and FeO (2.43%~4.99%), whereas the contents of CuO and FeO in sample F are higher than those in sample E. Furthermore, Damaging test of X-ray powder diffraction can accurately test the main minerals of the samples which are fluorapatite, muscovite and a small amount of turquoise. The typical Raman spectra of fluorapatite near 964 cm^{-1} and muscovite near 203, 432, 709 and 3 626 cm^{-1} can be effectively identified from turquoise. The results of ultraviolet-visible absorption spectroscopy show that the color origin of the samples is similar to that of turquoise, mainly due to the electron transition of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions. Based on the relatively systematic spectroscopic testing of the samples, the authors suggest that Raman spectroscopy is a nondestructive, rapid and effective method for identifying different mineral phases in turquoise associated minerals. The typical Raman peaks of fluorapatite and Muscovite can effectively distinguish them from turquoise.

Keywords Turquoise; Associated mineral; Raman spectrum; X-ray powder diffraction

(Received May 23, 2019; accepted Sep. 20, 2019)

* Corresponding author