

中国山东方山与缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区暗蓝色刚玉的谱学特征

赵倩怡¹, 徐畅^{1*}, 刘衔宇²

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074

2. 上海建桥学院珠宝学院, 上海 201315

摘要 为对比研究中国山东昌乐方山矿区与缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区所产暗蓝色刚玉的光谱学特征, 并确定方山矿区和 Le-shuza-kone 矿区刚玉中铁元素的价态及致色机理, 采用 X 射线粉晶衍射(XRD)、显微拉曼光谱(RAMAN)、显微傅里叶红外光谱(FTIR)测试、电子探针(EPMA)及穆斯堡尔谱(CEMS)等方法, 对产于方山矿区和 Le-shuza-kone 矿区暗蓝色刚玉的物相、光谱学特征及成分开展深入研究。X 射线衍射结果表明, 两个矿区所产的刚玉在 $2\theta=25^\circ\sim 45^\circ$ 之间以 3.4088 \AA (012), 2.5518 \AA (104), 2.3807 \AA (110)和 2.0850 \AA (113)四个衍射峰为特征。缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区刚玉在 $2\theta=22^\circ\sim 23^\circ$ 之间有 3.9815 \AA (110)的弱衍射峰, 在 $2\theta=38^\circ\sim 40^\circ$ 之间有 2.3149 \AA (111)的弱衍射峰, 分别为硬水铝石和勃姆矿(一水软铝石)的特征。拉曼光谱散射峰主要分布于 $350\sim 450$ 和 $550\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 两个区间。 416 和 378 cm^{-1} 为刚玉的特征峰, 测试结果中 415 和 377 cm^{-1} 的强峰属于内部结构变形导致的拉曼位移, 749 cm^{-1} 处的拉曼散射峰归属于 Al—O 伸缩振动。方山矿区刚玉的 793 和 811 cm^{-1} 拉曼峰和 Le-shuza-kone 矿区刚玉 $707, 793, 1239$ 和 1247 cm^{-1} 拉曼峰可作为区分产地的依据。红外光谱表现为两个矿区样品共有指纹区 $451, 603, 640, 779$ 和 1088 cm^{-1} 的吸收峰, 缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区刚玉在官能团区有结构水(—OH) $1981, 2110$ 和 3311 cm^{-1} 的吸收峰, 可作为特征峰与中国山东昌乐方山矿区刚玉相区别。缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区暗蓝色刚玉含结构水, 其形成过程中有水的参与, 而山东昌乐方山矿区的刚玉中没有结构水。经电子探针测试和电价差法计算, 中国山东昌乐方山矿区刚玉中铁元素的存在形式为 Fe^{2+} , Fe^{3+} 的含量为 0, Le-shuza-kone 矿区刚玉中 Fe^{2+} 占 Fe 总量的 91.9%, Fe^{3+} 占 Fe 总量的 8.1%。创新性的在刚玉中铁元素的研究中引入了穆斯堡尔谱仪测试测得中国山东昌乐方山矿区刚玉内铁的赋存形式为 Fe^{2+} , 而非 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, 其深蓝色的体色是由 Fe^{2+} 致色的, 而非前人推测的 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 或 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 价间电荷转移致色。

关键词 方山矿区; Le-shuza-kone 矿区; 刚玉; 粉晶衍射; 红外光谱; 拉曼光谱; 电子探针; 穆斯堡尔谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0629-07

引言

刚玉属三方晶系, 具有玻璃光泽, 摩氏硬度为 9, 折射率为 $1.762\sim 1.770$, 比重及颜色随 Fe, V 和 Ti 等元素含量而产生差异, 根据其成分和颜色又可细分为红宝石和蓝宝石。蓝色刚玉, 也被称为蓝宝石, 经济价值和研究价值都很高, 其价值取决于颜色、净度和产地等综合因素, 学术界对其颜色的成因和产地特征存在争议。对于外观相近的蓝色刚玉来说, 用先进的测试手段能够得出准确的产地特征。

刚玉是一种常见的造岩矿物, 可在多种岩石类型中产

出, 通常在岩浆岩例如碱性玄武岩、正长岩, 变质岩例如麻粒岩或大理岩中产出^[1]。中国山东昌乐方山矿区和缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区的暗蓝色刚玉外观相似, 但产出条件不同。方山矿区所产刚玉属玄武岩型, 通常为新生代玄武岩的巨晶捕虏体, 深蓝色至暗蓝色和绿蓝色。缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿为砂矿矿床, 蓝色刚玉产于大理岩中, 经历了区域变质作用, 颜色从浅蓝色至深蓝色^[2]。不同成因条件导致其物理性质、光谱学特征和化学成分都会有差异, 目前国内外对刚玉研究主要集中于岩相学、矿物化学方面。本文选取来自两个矿区的不同成因的暗蓝色刚玉, 对比分析二者的物相、光谱学特征及化学成分, 总结两个矿区暗蓝色刚玉的差异,

收稿日期: 2019-12-17, 修订日期: 2020-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41802042)和校企横向项目(KH156030)资助

作者简介: 赵倩怡, 女, 1984 年生, 中国地质大学(武汉)地球科学学院博士研究生 e-mail: zhaoqyd@163.com; zhaoqianyi@cug.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: xvchang163@163.com

为鉴别两个矿区出产的刚玉提供产地依据。

学术界对刚玉中 Fe 的存在形式和 Fe 对颜色的影响一直存在争议, 争论焦点在于铁的价态, 主要有 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 对致色^[1-2, 7] 和 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 共同致色^[10] 两种假设, 由于测试方法有限, 前人做过很多推论但很少有人用量化的手段去确定铁元素的存在形式及 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的含量。穆斯堡尔谱技术作为目前分析确定铁元素的价态最可靠的测试手段^[3-5], 在本文中被首次应用于方山矿区的刚玉研究中, 并结合电子探针电价差法计算, 得出了研究对象确切的铁元素价态。

本文选取的两个矿区的样品都是暗蓝色体色, 过暗的蓝色严重影响了刚玉的美观度和价值, 本文将二者对比来研究, 找出其不同化学成分、结构和包裹体对颜色的影响, 通过探讨深蓝色体色与铁元素价态的关系, 对两个矿区暗蓝色

刚玉的鉴别特征和成色机理提供参考。

1 实验部分

1.1 样品

样品为四颗产自中国山东昌乐方山矿区(CL-01, CL-02)及缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区(BM-01, BM-02)的暗蓝色刚玉, 从图 1 可以看出, 两个矿区的样品外观非常相近。磨制成薄片后, 依次用 1, 0.5, 0.3 和 0.03 μm 的刚玉粉进行精细抛光处理。两个产地的样品在光学显微镜和扫描电镜(SEM)观测下, 都可以观察到内部定向排列的针状包体(图 2)。

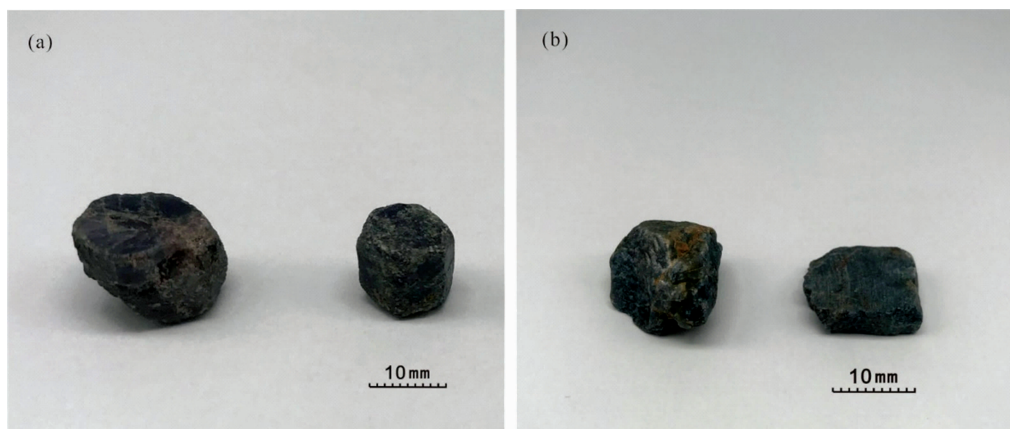


图 1 方山矿区刚玉(a)和 Le-shuza-kone 矿区刚玉(b)样品

Fig. 1 Corundum samples from Fangshan (a) and Le-shuza-kone (b) mines

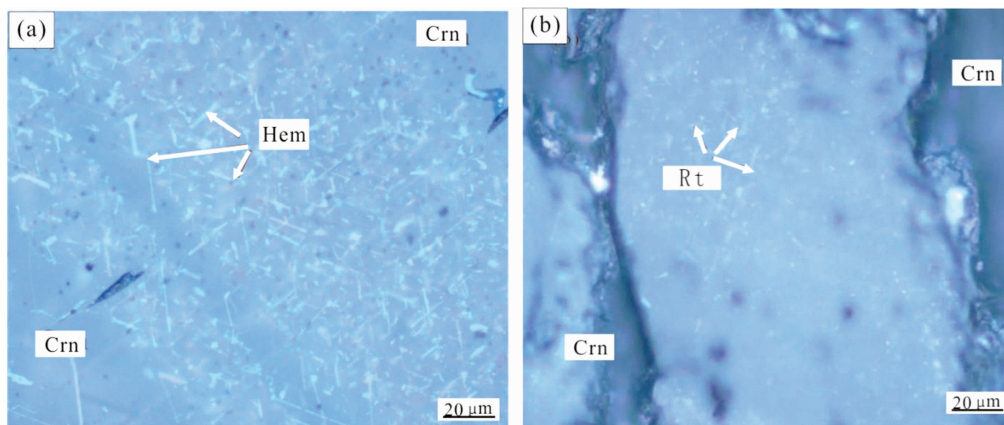


图 2 CL-02(a)和 BM-01(b)光学显微镜下(50 \times)三组定向排列的针状包裹体

Fig. 2 Three sets of needle-like inclusions in CL-02(a) and BM-01(b) under optical microscope(50 \times)

四颗样品的矿物学特征及包裹体种类见表 1。方山矿区的刚玉常与锆石伴生产出, 此矿区刚玉中锆石作为包裹体的情况比较罕见, 前人鲜有报道。CL-02 中出现了锆石包裹体, 由扫描电子显微镜 SEM 和显微拉曼光谱(RAMAN)确定。

CL-02 和 BM-01 中都出现了三组定向排列的针状包裹

体, 经电子背散射衍射(EBSD)测试确定 CL-02 中为赤铁矿包裹体, BM-01 中的为金红石包裹体[见图 2(a, b)], 从表 1 可以看出, 两个矿区的刚玉包裹体种类基本不重合, 但由于样本有限, 包裹体只能对其产地的鉴别提供一定参考, 不能作为区分二者的主要依据。

表 1 CL-02 和 BM-01 的矿物学特征

Table 1 Mineralogical characteristic of CL-02 and BM-01

编号	产地	重量/g	颜色	透明度	晶型	描述	底面方向	特征包裹体
CL-01	方山矿区	8.97	暗蓝色	微透明	六方桶状	晶粒大、裂理发育，六方角状色带	//{0001}	锆石
CL-02	方山矿区	6.87	暗蓝色	微透明	六方桶状	晶型完整、裂理发育，六方角状色带	//{0001}	赤铁矿(针状)
BM-01	Le-shuza-kone 矿区	7.09	暗蓝色	半透明	不规则粒状	裂理发育	//{0001}	金红石(针状)、水铝矿
BM-02	Le-shuza-kone 矿区	5.45	暗蓝色	半透明	六方板状	裂理发育	//{0001}	气液态包裹体

1.2 方法

1.2.1 X 射线衍射分析

实验在荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO DY2198 型 X 射线衍射仪上进行，采用 Cu, K 辐射，Ni 片滤波，X 光管工作电压 40 kV，工作电流 40 mA。光阑系统为 DS=SS=1°；RS=0.3 mm，扫描速度为 4°·min⁻¹，2θ 分辨率为 0.02°。

1.2.2 傅里叶变换显微红外光谱分析

在美国 ThermoFisher 公司 Nicolet 6700 红外光谱仪上完成，采用溴化钾压片透射法。光谱分辨率优于 0.09 cm⁻¹，信噪比优于 50 000 : 1，分束器为 KBr，配置检测器 DTGS，测试模式为透射，波数范围 7 600~450 cm⁻¹，扫描范围 4 000~400 cm⁻¹，扫描 32 次。

1.2.3 显微激光拉曼光谱分析

测试在英国 Renishaw 公司 RM-1000 型显微激光拉曼光谱仪上进行，半高宽小于 2.4 cm⁻¹。使用 Omnic-2000 及 Origin9.1 软件对图谱处理。

以上三项测试均在中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

1.2.4 电子探针分析

电子探针定量分析是在武汉微束检测科技有限公司的 JEOL JXA-8230 电子探针下完成。样品在测试前镀上 20 nm 的碳膜。测试条件为加速电压 15 kV，加速电流 20 nA，束斑直径 1 μm。Al, Si, Fe, V, Cr 元素特征峰的测量时间为 10

s, Ti, Mn 元素特征峰的测量时间为 20 s。

1.2.5 穆斯堡尔谱分析

在中国科学院广州地化所的穆斯堡尔谱仪上测试，辐射源为 ⁵⁷Co，共振频率为 25 Hz，速度范围 -16~16 mm·s⁻¹，由 α-Fe 箔校正，测试温度为 298 K。使用 MossWinn4.0 软件解谱及 Origin9.1 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 刚玉的 X 射线衍射特征

如表 2 所示，*d* 为 XRD 测试数据结果，*d*₁ 为 CL-02 衍射峰，*d*₂ 为 BM-01 衍射峰；(*hkl*)为对应的晶体常数^[6]，2θ 为测试中的衍射角。将两个样品测试结果与 XRD 卡片 PDF74-1081^[6]对照，表明 CL-02 和 BM-01 都含有刚玉的衍射峰，分别在 2θ=25°~45°之间以 3.408 8 Å(012)，2.551 8 Å(104)，2.380 7 Å(110)，2.085 0 Å(113)和 3.477 0 Å(012)，2.549 9 Å(104)，2.378 1 Å(110)，2.089 4 Å(113)四个衍射峰为特征。其中 CL-02 粉晶测试结果经软件解构为 100% 含量的刚玉，BM-01 在 2θ=22°~23°之间出现 3.981 5 Å(110)的弱衍射峰，在 2θ=38°~40°之间出现 2.314 9 Å(111)的弱衍射峰(见图 3)，分别为硬水铝石和勃姆矿(一水软铝石)的衍射峰(在图 3 中用不同图标标识)(据 PDF05-0355 和 PDF83-2384)，但峰型较弱，说明只占很少的成分，利用软件

表 2 刚玉、硬水铝石、勃姆矿(一水软铝石)的衍射峰及晶体常数

Table 2 XRD characteristic of corundum, diaspore and boehmite

CL-02(<i>d</i> ₁)和 BM-01(<i>d</i> ₂) 刚玉				BM-01 硬水铝石			BM-01 勃姆矿(一水软铝石)		
<i>d</i> ₁	<i>d</i> ₂	(<i>hkl</i>)	2θ	<i>d</i>	(<i>hkl</i>)	2θ	<i>d</i>	(<i>hkl</i>)	2θ
—	—	—	—	—	—	—	6.115 1	(020)	14.44
—	—	—	—	3.981 5	(110)	22.31	—	—	—
3.408 8	3.477 0	(012)	25.65	—	—	—	—	—	—
2.551 8	2.549 9	(104)	35.03	2.549 9	(130)	35.22	—	—	—
2.380 7	2.378 1	(110)	37.77	2.378 1	(101)	37.82	—	—	—
—	—	—	—	2.314 9	(111)	38.97	—	—	—
2.086 6	2.084 9	(113)	43.33	2.084 9	(140)	43.50	—	—	—
1.741 1	1.739 8	(024)	52.51	1.739 8	(041)	52.52	—	—	—
1.602 6	1.601 4	(116)	57.47	1.601 4	(240)	57.62	—	—	—
1.548 2	1.547 0	(211)	59.71	—	—	—	—	—	—
1.512 2	1.511 4	(018)	61.23	—	—	—	—	—	—

注：*d* 为 XRD 测试数据结果，*d*₁ 为 CL-02 衍射峰，*d*₂ 为 BM-01 衍射峰；(*hkl*)为 PDF^[6]卡片对应的晶体常数，2θ 为测试中的衍射角

计算显示硬水铝石占 4.22 Wt%，勃姆矿（一水软铝石）占 1.29 Wt%。硬水铝石、勃姆矿和刚玉都可能为三水铝石脱水的产物^[6, 13]，结合后文红外光谱结果可知，BM-01（Le-shuza-kone 矿区）样品中含结构水，而 CL-02（方山矿区）样品中没有。

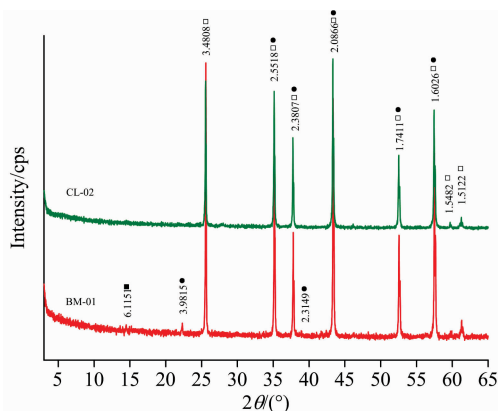


图 3 CL-02 和 BM-01 的 XRD 衍射图谱

□: 刚玉; ○: 硬水铝石; ■: 勃姆矿(一水软铝石)

Fig. 3 XRD spectra of CL-02 and BM-01

□: Corundum; ○: Diaspore; ■: Boehmite

2.2 刚玉的显微拉曼光谱特征

传统的 X 射线衍射技术获得的是试样整体的平均信息，对微区分析无能为力。本文采用拉曼光谱进行微区分析，将激光聚焦于内部包裹体，此技术除固体外也同样适用于熔体、液体和气体。但在本次测试中所打到拉曼薄片近表面的液体包裹体光谱为杂峰，需在以后的实验中进一步测试。

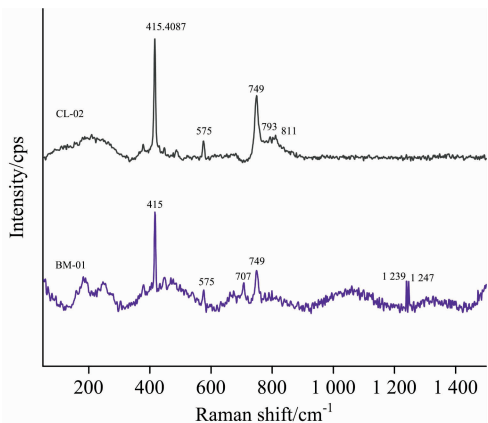


图 4 CL-02 和 BM-01 主晶的显微拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of CL-02 and BM-01 host crystal

如图 4 所示，CL-02 和 BM-01 在 377, 415, 575 和 749 cm^{-1} 处拉曼光谱衍射谱峰，415 和 377 cm^{-1} 为刚玉的特征拉曼峰。但是 RRUFF 红外光谱数据库中刚玉的特征峰位于 416 和 378 cm^{-1} ，分析原因为晶体缺陷，晶粒变小和无定形结构都会使散射峰向低频移方向偏移。377 和 415 cm^{-1} 附近的两个峰半高宽大于 8 cm^{-1} ，分析其原因为两个矿区刚玉的生长环境复杂，出溶体较多及其他影响其晶格发育的因素较

多，所以峰的半高宽较大。

CL-02 在 793 和 811 cm^{-1} 处，BM-01 在 707, 793, 1 239 和 1 247 cm^{-1} 有拉曼光谱衍射谱峰(图 4)。二者各自的特征峰可作为区分其产地的依据。

CL-01 中发现包裹体中有 639, 823, 1 002 和 1 112 cm^{-1} 的拉曼峰(图 5)，对应为锆石的拉曼光谱特征峰(对比 RRUFF 光谱数据库确定)，与热处理锆石相似，说明锆石包裹体在形成时经历过变质作用过程，暗示锆石不是玄武岩产物，和刚玉主晶相比可能来源更深，据 Peucat^[1]，判断锆石是壳-幔物质相互作用产物。

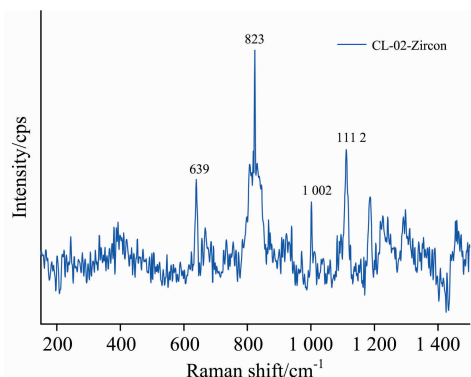


图 5 CL-01 中锆石包裹体的显微拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of zircon inclusion in CL-01

BM-01 中发现有 416 和 447 cm^{-1} 的拉曼峰的包裹体(图 6)，对应为硬水铝石的拉曼光谱特征峰。硬水铝石和勃姆矿（一水软铝石）的分子式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，结构式为 $\text{AlO}(\text{OH})$ ，刚玉为 Al_2O_3 ，三者都可能为三水铝石脱水的产物^[6, 13]，在结构和成分上都极其接近，主要区别在于是否含结构水。此特征峰可证明 Le-shuza-kone 矿区的刚玉形成过程中有水的参与，可作为其产地特征。

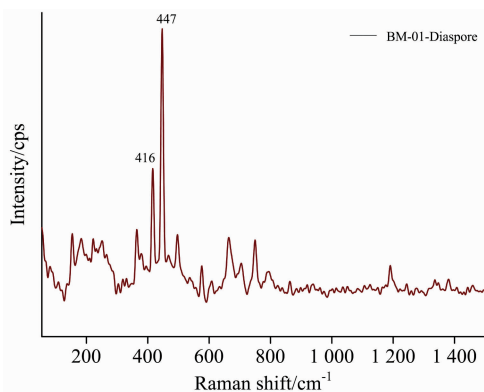


图 6 BM-01 中硬水铝石的显微拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of diaspore in BM-01

2.3 刚玉的显微红外光谱特征

两个产地中刚玉的红外谱具有一些共同的特征，吸收谱带主要集中在指纹区的 440~1 100 cm^{-1} 附近，在此范围内有 451, 603, 640, 779 和 1 088 cm^{-1} 的尖锐吸收峰，在 1 623 cm^{-1} 处有一个微弱的吸收峰(图 7)。

表 3 CL-02 和 BM-01 的红外光谱测试分析结果
(溴化钾压片透射法)

Table 3 The FTIR results of CL-02 and BM-01
(KBr pellet method)

样品号	特征峰位/cm ⁻¹	对应官能团	样品厚度/μm
CL-02	451, 603, 640, 779, 1 088, 1 622	—	100
BM-01	451, 603, 640, 779, 1 088, 1 622, 1 980, 2 110, 3 310	—OH	100

如图 7 中绿色线所示, 在 Le-shuza-kone 矿区刚玉中出现李晓潇等报道的 3 310 cm⁻¹ 处的结构水(—OH)的吸收峰, 在 1 980 和 2 110 cm⁻¹ 有两处微弱的吸收峰, 是硬水铝石的吸收峰^[6]。

2.4 电子探针电价差值法计算

由于矿物中阳离子正电价总数与阴离子负电价总数应平衡, 而电子探针得出的 FeO* 值把 Fe³⁺ 也当成 Fe²⁺, 因此分子式中的阳离子总电价必然低于理论电价。据此差值则可求出 Fe³⁺ 的含量, 即

$$Fe^{3+} = | \text{理论电价} - \text{计算电价} | \quad (1)$$

表 4 CL-02 和 BM-01 电子探针数据

Table 4 EPMA results of CL-02 and BM-01

Wt%	CL-01-1	CL-01-2	CL-01-3	CL-02-1	CL-02-2	CL-02-3	BM-01-1	BM-01-2	BM-01-3	BM-02-1	BM-02-1	BM-02-3
TiO ₂	0	0	0.089	0	0	0	0	0	0.008	0.015	0.008	0
V ₂ O ₃	0	0.007	0	0.015	0.012	0.012	0	0.013	0	0.01	0.009	0
Cr ₂ O ₃	0	0.021	0	0	0.001	0.001	0	0.02	0	0.032	0.034	0.01
SiO ₂	0.006	0	0	0.007	0.018	0.023	0	0	0.009	0.015	0	0
Al ₂ O ₃	97.695	99.233	97.731	98.859	98.995	98.516	100.476	100.546	100.207	100.114	100.556	100.748
FeO*	1.371	1.278	1.597	1.257	1.386	1.294	0.272	0.249	0.249	0.249	0.249	0.249
MnO	0.031	0.003	0	0	0.02	0.022	0	0	0	0.02	0.01	0.005

表 5 CL-02 和 BM-01 中 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的含量(电价差法)

Table 5 The content of Fe³⁺ and Fe²⁺ in CL-02 and BM-01 calculated by electrovalence difference method

	CL-01-1	CL-01-2	CL-01-3	CL-02-1	CL-02-2	CL-02-3	BM-01-1	BM-01-2	BM-01-3	BM-02-1	BM-02-1	BM-02-3
Fe ³⁺	0	0	0.004 6	0	0	0	0	0	0.000 4	0.000 8	0.000 4	0
Fe ²⁺	0.019 8	0.018 2	0.018 4	0.017 9	0.019 7	0.018 5	0.003 8	0.003 5	0.003 1	0.002 8	0.003 1	0.003 5
Fe ₂ O ₃	0	0	0.355 7	0	0	0	0	0	0.032 0	0.060 0	0.032 0	0
FeO	1.371 0	1.278 0	1.276 8	1.257 0	1.386 0	1.294 0	0.272 0	0.249 0	0.220 2	0.195 0	0.220 2	0.249 0

对 CL-01, CL-02 和 BM-01, BM-02 分别测试了三个点, 其中 CL-01-1, CL-01-2, CL-02-1, CL-02-2 和 CL-02-3 经电价差值法计算, Fe₂O₃ 的含量都为 0, 而 FeO 的含量与电子探针给出的 FeO* 铁总量相等, 即通过这五个点测得刚玉中全部为 Fe²⁺, 无 Fe³⁺, 同时这五个点测得 TiO₂ 的含量都为 0。点 CL-01-3 打在包裹体和主晶交界处, 由 EBSD 确认包裹体成分为赤铁矿(Fe₂O₃), 其结果中的 Fe³⁺ 为赤铁矿包裹体的成分, 不能代表刚玉主晶的成分。可由此得出结论, 昌乐暗蓝色刚玉中致色元素为 Fe²⁺, 而非 Fe²⁺+Fe³⁺ 或 Fe²⁺

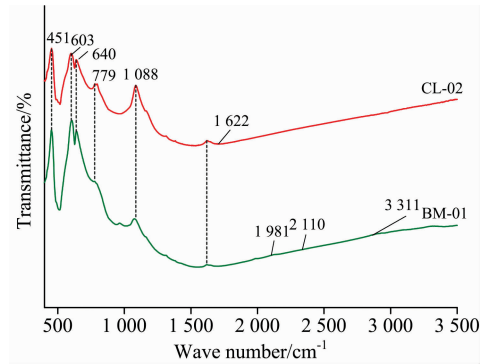


图 7 CL-02 和 BM-01 的红外光谱(溴化钾压片透射法)(范围 400~3 500 cm⁻¹)

Fig. 7 Micro-infrared spectra of CL-02 and BM-01(KBr pellet method)in the region of 400~3 500 cm⁻¹

$$Fe^{2+} = Fe_{\text{总}} - Fe^{3+} \quad (2)$$

计算步骤为: (1) 按阳离子法计算出矿物各阳离子系数; (2) 算出阳离子总电价, 该电价与理论电价之差即为 Fe³⁺ 的阳离子系数; (3) 据分子式由 Fe³⁺ 求出 Fe₂O₃ 含量(Wt%); (4) 由式(2)求出 Fe²⁺ 的阳离子系数并求出 FeO 含量(Wt%)^[7]。

+Ti⁴⁺。此前 Fontana 和 Bristow, 韩孝联等^[8-10] 推测由 Fe²⁺+Fe³⁺ 或 Fe²⁺+Ti⁴⁺ 价间电荷转移致色。CL-02 中铁的价态在穆斯堡尔谱测试结果中也有论述。

在 BM-01 中, BM-01-1, BM-01-2 和 BM-02-3 经电价差值法计算, Fe₂O₃ 的含量都为 0, 而 FeO 的含量与电子探针给出的 FeO* 铁总量相同, 即通过这三个点测得刚玉中全部为 Fe²⁺, 无 Fe³⁺, 同时这三个点测得 TiO₂ 的含量都为 0。点 BM-01-3, BM-02-1 和 BM-02-2 中、FeO 与 Fe₂O₃ 的含量比值分别为 6.886, 3.253 和 6.886, 按平均值计算, Fe²⁺ 占 Fe

总量的 91.9%， Fe^{3+} 占 Fe 总量的 8.1%。Le-shuza-kone 矿区样品因铁含量低无法用穆斯堡尔谱进一步测试。

因电子探针测试的是主量元素，精度不足以测微量元素，此结果中元素含量为 0 表示在电子探针测试极限范围以下。

2.5 穆斯堡尔谱特征

由于穆斯堡尔谱测试要求样品至少有 1% 的铁含量，根据电子探针测试的结果，只有山东昌乐刚玉的铁含量满足条件。所以本文测试了中国山东昌乐的 CL-01 和 CL-02 样品的穆斯堡尔谱。得到数据和谱图如表 6 和图 8。

表 6 CL-01 和 CL-02 的穆斯堡尔谱数据
Table 6 Mossbauer results of CL-01 and CL-02

温度/K	谱峰	IS/(mm·s ⁻¹)	QS/(mm·s ⁻¹)	LW/(mm·s ⁻¹)	峰面积/%
298	1(CL-01)	0.562 78	2.479 67	0.582 00	32.01
298	2(CL-02)	0.288 08	0.519 69	0.582 00	67.99

注: IS(δ)=Isomer Shift(同质异能位移), QS(Δ)=Quadrupole Splitting(四极分裂), LW(Γ)=Line Width(线宽)

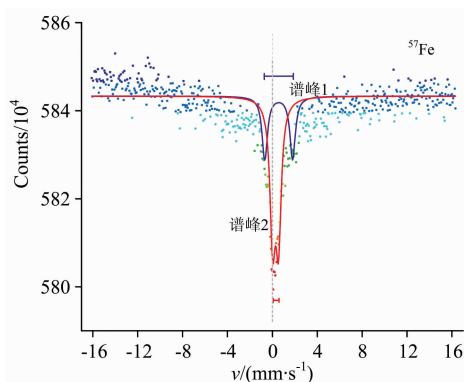


图 8 CL-01 和 CL-02 的穆斯堡尔谱 (298 K)

Fig. 8 Mossbauer spectra of CL-01 and CL-02 (298 K)

在 298 K 时穆斯堡尔谱中含铁矿物会呈现二线谱(图 8), 据 Dutta^[11] 的实验, $\gamma\text{-FeO}$ 至 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 通常发生在 550~600 K, 磁性超精细分裂发生在加热到 973K, 此时出现六线谱。而在 1 273 K 后超精细分裂开始减弱, 1 373 K 后变回二线谱。

样品中 Fe 在 298 K(室温)为 M1 型, 即逆磁旋转。穆斯堡尔谱结果谱峰 1 的同质异能位移 (IS) = 0.562 78 mm·s⁻¹, 四极分裂 (QS) = 2.479 67 mm·s⁻¹, 线宽 (LW) = 0.582 mm·s⁻¹, 谱峰 2 的同质异能位移 (IS) = 0.288 08 mm·s⁻¹, 四极分裂 (QS) = 0.519 69 mm·s⁻¹, 线宽 (LW) = 0.582 mm·s⁻¹(表 6)。图中所标线段为 QS 值。谱峰 1 的 IS 值接近 Fe^{2+} , 谱峰 2 的 QS 值接近 Fe^{2+} , IS 的数值表明铁是处于高分裂状态的 Fe^{2+} ^[12]。但谱峰 1 中超高的 QS 值还需

在低温(77K)的条件下测试, 目前的仪器还不能满足低温实验条件。

因为 Al 和 Ti 都是抗磁性的, 在穆斯堡尔谱测试中会影响 Fe 的内磁场, 可能对结果造成一定的偏差。本测试在常温(298 K)条件下进行, 可进一步在低温下(77 K)测试以得到更深入的结果。

3 结 论

采用 X 射线粉晶衍射、显微拉曼光谱、显微傅里叶红外光谱、电子探针和穆斯堡尔谱等现代测试技术, 对方山矿区和 Le-shuza-kone 矿区暗蓝色刚玉进行了光谱学特征和主量元素化学成分分析, 得到结论如下:

(1) 1 980, 2 110 和 3 310 cm⁻¹ 的红外光谱吸收峰为缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区刚玉的产地特征峰, 可与中国山东昌乐方山矿区刚玉相区别。

(2) 方山矿区刚玉的 793 和 811 cm⁻¹ 拉曼峰和 Le-shuza-kone 矿区刚玉 707, 793, 1 239 和 1 247 cm⁻¹ 拉曼峰可作为区分其产地的依据。

(3) 缅甸抹谷 Le-shuza-kone 矿区暗蓝色刚玉含结构水, 其形成过程中有水的参与, 而山东昌乐方山矿区的刚玉中没有结构水。

(4) 山东昌乐方山矿区刚玉样品中 Fe 的赋存形式为 Fe^{2+} , 其深蓝色的体色是由 Fe^{2+} 致色的, 而非 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 或 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 价间电荷转移。

致谢: 感谢张攀先生进行的缅甸矿区野外工作, 感谢昌乐蓝宝石加工厂的季久成先生带领野外采样。

References

- [1] Peucat J J, et al. Lithos, 2007, 98(1-4): 261.
- [2] Abduriyim A, Kitawaki H. Gems & Gemology, 2006, 42: 98.
- [3] Burns R G, Burns V M, et al. Journal of Geophysical Research, 1984, 89: 313.
- [4] Redhammer G J, Amthauer G, Lottermoser W, et al. European Journal of Mineralogy, 2000, 12: 105.
- [5] Redhammer G J, Weber J, Tippelt G, et al. Minerals, 2019, 9: 444.
- [6] YU Ji-shun, LEI Xin-rong, ZHANG Jin-hua(于吉顺, 雷新荣, 张锦化). Mineral X-Ray Powder Crystal Identification Spectra Manual(矿物 X 射线粉晶鉴定手册(图谱)), Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press(武汉: 华中科技大学出版社), 2011. 99.

- [7] Beran A, Rossman G R. *European Journal of Mineralogy*, 2006, 18(4): 441.
- [8] Fontana I, Le Donne A, Palanza V, et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(12): 125228.
- [9] Bristow J K, Parker S C, Richard C, et al. *Chemical Communications*, 2013, 49(46): 5259.
- [10] HAN Xiao-zhen, GUO Shou-guo, KANG Yan, et al(韩孝朕, 郭守国, 康 燕, 等). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2018, 46(10): 1483.
- [11] Dutta R K, Das D, et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, 223(1): 121.
- [12] McHargue C J, Sklad P S, McCallum J C, et al. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, 1990, B46: 144.
- [13] ZHAO Shan-rong, BIAN Qiu-juan, WANG Qin-yan, et al(赵珊茸, 边秋娟, 王勤燕, 等). *Crystallography and Minerology(结晶学及矿物学)*, 3rd Edition(第 3 版), 2017. 198.

Spectral Characteristics of Dark-Blue Corundum From Fangshan Mine, Shandong, China and Le-Shuza-Kone Mine, Mogok, Burma

ZHAO Qian-yi¹, XU Chang^{1*}, LIU Xian-yu²

1. Geological Institute of China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. College of Jewelry, Shanghai Jianqiao University, Shanghai 201315, China

Abstract To analyze spectral characteristics of dark-blue corundum from Fangshan mine, Changle, Shandong, China and Le-shuza-kone mine, Mogok, Burma comparatively, and to find out the valence state of iron and coloring mechanism of corundum from both of the mines, in this paper, we did research with the help of X-ray powder diffraction (XRD), microscopic laser RAMAN spectroscopy, microscopic Fourier infrared spectrum (FTIR), electron microprobe (EPMA), Mossbauer spectroscopy (CEMS) and other methods. The phase, spectral characteristics and composition of dark-blue corundum produced in Fangshan mine and Le-shuza-kone mine were studied. The X-ray diffraction results show that the corundum produced in the two mines is characterized by four diffraction peaks of $3.408\ 8/3.477\ 0\ \text{\AA}$ (012), $2.551\ 8/2.549\ 9\ \text{\AA}$ (104), $2.380\ 7/2.378\ 1\ \text{\AA}$ (110) and $2.085\ 0/2.089\ 4\ \text{\AA}$ (113) between 2θ angles of 25° and 45° . In addition, The corundum from Le-shuza-kone mine has a weak diffraction peak of $3.981\ 5\ \text{\AA}$ (110) between 2θ angles of 22° and 23° , and a weak diffraction peak of $2.314\ 9\ \text{\AA}$ (111) between 2θ angles of 38° and 40° , which are the characteristics of diaspore and boehmite, respectively. Raman spectral scattering peaks are mainly distributed in the two ranges of 350 to 450 and 550 to 850 cm^{-1} . The 416 and 378 cm^{-1} are characteristic peaks of corundum. In the RAMAN results, the strong peaks of 415 and 377 cm^{-1} are displacements caused by internal structural deformation, and the Raman scattering peak at 749 cm^{-1} is attributed to Al—O stretching vibration. The 793, 811 cm^{-1} Raman peaks of corundum from Fangshan mine and the 707, 793, 1 239, 1 247 cm^{-1} Raman peaks of corundum from Le-shuza-kone mine can be used as the basis for distinguishing the origins. The infrared spectrum shows that the absorption peaks of 451, 603, 640, 779 and 1 088 cm^{-1} in the fingerprint region are common of the samples from the two mines, and in the functional group region, the absorption peaks of corundum of Le-shuza-kone mine has constitution water (—OH) peaks of 1 981, 2 110 and 3 311 cm^{-1} , which can be distinguished from the characteristic peaks of corundum from Fangshan mine, Changle, Shandong, China. The dark-blue corundum from Le-shuza-kone mine, Mogok, Burma contains constitution water (—OH), which was involved in its formation, while the corundum from Fangshan mine, Changle, Shandong has no constitution water (—OH). According to the electron probe results and the electrovalence difference method, the iron element in the main crystal of corundum from Fangshan mine is Fe^{2+} , and the Fe^{3+} content of is zero. In the sample from Le-shuza-kone mine, Fe^{2+} accounts for 91.9% while Fe^{3+} accounts for 8.1% of the total amount of iron. Furthermore, the Mossbauer spectra were creatively applied in the research of Fe valence state in Fangshan-mine corundum, and the results show that the occurrence form of iron in corundum from Fangshan mine is Fe^{2+} , and the dark-blue body color is caused by Fe^{2+} , which is neither $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ nor $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ inter-valence charge transfer reported before.

Keywords Fangshan Mine; Le-shuza-kone mine; Corundum; XRD; FTIR spectra; Raman spectra; EPMA; CEMS

* Corresponding author

(Received Dec. 17, 2019; accepted Apr. 12, 2020)