

湖北十堰蓝色“水波纹”绿松石的谱学特征

库雅伦¹, 杨明星^{1,2*}

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 “水波纹”绿松石是一种在外观上呈现水波纹状花纹图案的天然绿松石, 产量稀少却深受消费者喜爱, 前人对绿松石的研究较丰富, 但对“水波纹”绿松石的研究较少。对一块基底呈浅蓝白色, 条纹呈蓝绿色的“水波纹”绿松石样品用显微激光拉曼光谱仪、显微红外光谱仪、微区 X 射线衍射、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪、扫描电镜、显微紫外-可见-近红外光谱仪等测试其各种性能。结果表明, 条纹区与非条纹区的主要矿物均为绿松石; 红外光谱和拉曼光谱均显示绿松石的光谱; 条纹区与非条纹区的化学成分不同, 条纹区 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , V , Co , Ni , U 及 Y , Mo , Cd 的含量较非条纹区含量高, 而非条纹区 P_2O_5 , CuO , K_2O 及 Na_2O 的含量较条纹区含量高; 扫描电镜微形貌显示, 条带区的晶体多为厚板状、晶体颗粒大、排列紧密, 几乎不可见孔隙, 非条带区的晶体多为大小不一的柱状、碎片状, 杂乱排列, 可见孔隙; 微区 X 射线衍射表明条带区的结晶度较非条带区的结晶度高; 显微紫外-可见-近红外光谱表明条带区与非条带区的致色离子相同, 均在 426 和 660 nm 处有可见吸收峰, 致色离子均为 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 。“水波纹”绿松石样品的谱学特征表明, 条纹处与非条纹处的颜色差异与致色离子没有明显关系, 而颜色及透明度差异与绿松石的结晶程度、致密程度有主要关系, “水波纹”绿松石中绿松石结晶度的变化表明了绿松石形成环境的不稳定性, 结晶度的周期性变化表明了形成绿松石的外界环境具有周期性变化的规律, 为研究绿松石的颜色成因及绿松石的成矿环境提供数据支撑。

关键词 “水波纹”绿松石; 微区 X 射线衍射; 红外光谱; 拉曼光谱; 显微紫外-可见-近红外光谱

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0636-07

引言

绿松石因其“形似松球, 色近松绿”而得名, 为十二月生辰石。绿松石以其独特的颜色和文化底蕴深受世界各地人民喜爱。在西方国家, 绿松石常被作为镇妖、辟邪的圣物, 象征着吉祥和幸福, 在我国, 绿松石作为饰品已有几千年的历史。湖北十堰市绿松石储量占我国绿松石储量约 70%, 占世界绿松石储量约 50%, 畅销世界各地。“水波纹”绿松石是近年来湖北绿松石市场上出现的新品种, 其花纹独特深受消费者喜爱, 加之产量稀少, 更是供不应求。

湖北省绿松石为风化淋滤成因, 成矿环境受外界环境影响较大, 导致绿松石品种丰富多彩, 如乌克兰花、水草纹、蛛网纹、唐三彩、雨点松、水波纹等具有特殊花纹的绿松石。文献[1]对绿松石颜色成因、绿松石及其相似品的鉴别等方

面的研究较丰富, 但对特殊品种绿松石及绿松石结晶度的研究较少。前人[2]通过电子探针、微区 X 射线衍射、拉曼光谱、红外光谱等谱学仪器对“雨点松”绿松石颜色进行研究, 表明浅蓝色绿松石基底上分布的深蓝色近圆形“雨点”为磷灰石。目前 X 射线衍射在绿松石中的应用主要是鉴别绿松石中的杂质矿物种类、绿松石及其相似品[3-4], 但 X 射线衍射除了可以鉴别矿物物相, 还可进行矿物的结晶度计算, 如有学者[5-6]运用 XRD 对高岭石、堇青石、石英、软玉等进行结晶度的计算。“水波纹”绿松石花纹独特, 肉眼观察为多条平行的条带, 条带处较基底透明度高, 条带可宽可窄, 颜色有蓝、蓝绿、黄绿等, 现今尚未有学者对“水波纹”绿松石进行系统研究, XRD 表征结晶度的方法至今未在绿松石领域运用。显微形貌观察虽可以直观呈现绿松石结晶颗粒的程度, 但由于宝石鉴别检测需要遵从无损原则, 无损表征“水波纹”绿松石的结晶度非常重要。本文旨在通过对典型“水波纹”绿松石

收稿日期: 2020-01-10, 修订日期: 2020-05-16

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)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 1652352172@qq.com

* 通讯作者 e-mail: yangc@cug.edu.cn

系统的谱学测试,探究条纹区与非条纹区的谱学差异,运用微区 XRD 谱学测试对“水波纹”绿松石进行相对结晶度比较,为无损表征绿松石结晶度提供参考性的测试方法。“水波纹”绿松石谱学特征的研究可指示绿松石的复杂形成环境,也可为绿松石的颜色成因研究提供思路。

1 实验部分

1.1 样品

样品来自湖北省十堰绿松石市场,编号为 SY02,为天然原矿绿松石成品,样品整体呈蓝绿色调,条纹清晰且规则,非条纹处浅蓝白色,条纹处蓝绿色,条纹处透明度较高,条纹粗细均匀且较细密,多条条纹平行规则分布。相对密度 2.551,紫外荧光灯下,长短波均基本无荧光。

1.2 测试条件

采用拉曼光谱仪(Raman, Senterra R200L, 德国 Bruker)进行成分结构测试,测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成。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 20 次;分辨率为 $9\sim 15\text{ cm}^{-1}$,光谱范围为 $45\sim 4\,450\text{ cm}^{-1}$,使用 OPUS 软件进行图谱分析,origin 软件进行画图。

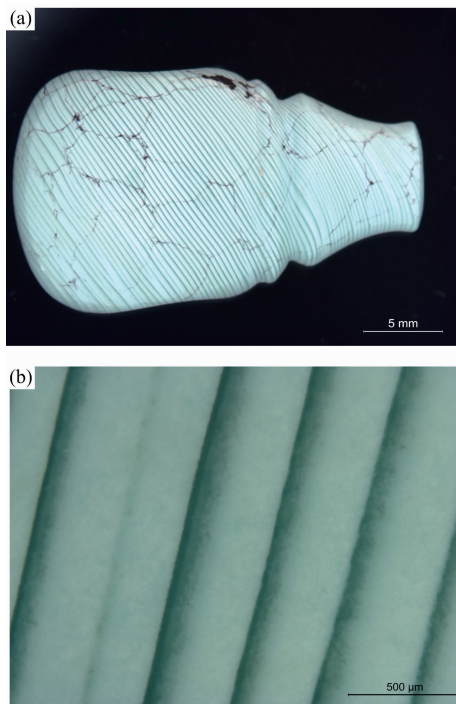


图 1 (a) 样品照片; (b) 样品局部放大照片

Fig. 1 (a): sample photo; (b): the partial enlarged photo of the sample

采用显微红外光谱仪(FTR, Hyperion 3000, 德国 Bruker)在中国地质大学(武汉)珠宝学院进行成分结构测试。测试条件:分辨率 4 cm^{-1} ,测量范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描时间 64 s,扫描次数 64。使用 OPUS 软件进行数据平滑和 K-K 变换,origin 软件画图。

采用微区 X 射线衍射仪(微区 XRD, D8 DISCOVER, 德国 Bruker)分别对条纹及非条纹部分进行矿物物相测定,测试在上海硅酸盐研究所完成。设备参数:电压 50 kV,电流 $1\,000\ \mu\text{A}$,扫描条件: $20^\circ\sim 70^\circ$,扫描步长为 25° , $1\,000\text{ s}\cdot\text{step}^{-1}$,测试束斑直径为 $100\ \mu\text{m}$,二维探测器,测试试样为样品制成的探针片。

采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS, Agilent 7700e, Agilent)在武汉上谱分析科技有限责任公司进行化学成分定量分析。测试条件:激光能量 80 mJ,能量密度 $5.5\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$,激光剥蚀束斑直径 $44\ \mu\text{m}$,频率 6 Hz,激光剥蚀的次数 300 puffs,使用合成玻璃 NIST 610,作为外部标准样品。

采用扫描电镜(SEM, SU8010, 日本 HITACHI)对样品的新鲜断面进行微形貌观察,加速电压 10 kV,测试电流 $10\ \mu\text{A}$,工作距离一般为 $8.5\sim 9.1\text{ mm}$ 左右,测试在中国地质大学(武汉)材化学院完成。

采用显微紫外-可见-近红外光谱仪(MicroUV-VIS-NIR, MSV5200, Jaseco)在中国地质大学(武汉)珠宝学院进行紫外-可见光谱测试,测试方法为反射法,测试范围 $350\sim 850\text{ nm}$,响应速度:fast,UV/Vis 狭缝 5.0 nm ,NIR 狭缝 20.0 nm ,扫描速度 $200\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,数据间隔 0.2 nm ,光斑大小 $50\ \mu\text{m}$,使用 origin 软件进行画图。

1.3 测试结果

1.3.1 显微激光拉曼光谱分析

样品 SY02 的条纹区(SY02-S)与非条纹区(SY02-Q)的拉曼谱峰相似,均显示绿松石的拉曼谱峰。条纹区与非条纹区在 $3\,493, 3\,469$ 和 $3\,446\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼谱峰一致,为绿松石中由 $\nu(\text{OH})^-$ 伸缩振动所致;条纹区在 $3\,259$ 和 $3\,066\text{ cm}^{-1}$ 附近由绿松石中 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动所致的两个较宽缓的弱拉曼谱峰较非条纹区明显;条纹区与非条纹区在 $1\,162, 1\,106, 1\,040, 816, 642, 592, 547, 479, 420, 386, 331, 233$ 和 211 cm^{-1} 附近的拉曼谱峰一致,均为绿松石的拉曼谱峰^[7]。条纹区与非条纹区在 $2\,700\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,300\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼谱峰不同,经对探针片上的粘胶进行拉曼测试验证,条纹区在 $2\,700\sim 3\,000$ 及 $1\,300\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼谱峰为探针片上固定样品的粘胶的拉曼谱峰。

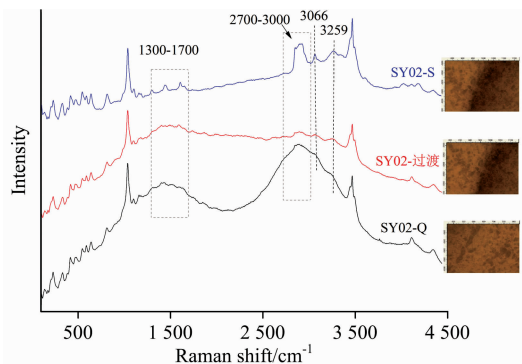


图 2 样品 SY02 的显微激光拉曼光谱

Fig. 2 micro-Raman spectra of sample SY02

1.3.2 显微红外光谱分析

样品 SY02 条纹区与非条纹区的红外吸收光谱类似(图 3), 均为绿松石中 H_2O , OH^- 和 PO_4^{3-} 振动产生的红外吸收^[4]。在 $3\ 505$ 和 $3\ 462\ \text{cm}^{-1}$ 附近由 OH^- 伸缩振动导致的红外吸收峰, 在 $3\ 274$ 和 $3\ 072\ \text{cm}^{-1}$ 附近由结晶水 H_2O 伸缩振动导致的红外吸收峰, 在 $1\ 195$, $1\ 122$, $1\ 065$ 和 $1\ 016\ \text{cm}^{-1}$ 附近由 $\nu_3(\text{PO}_4)^{3-}$ 非对称伸缩振动振动所致的红外吸收峰, 在 $901\ \text{cm}^{-1}$ 附近由 $\nu_1(\text{PO}_4)^{3-}$ 对称伸缩所致的红外吸收峰, 在 840 和 $787\ \text{cm}^{-1}$ 附近由 OH^- 面外弯曲振动所致红外吸收峰, 在 $646\ \text{cm}^{-1}$ 附近由 $\nu_4(\text{PO}_4)^{3-}$ 非对称弯曲振动所致的红外吸收峰。

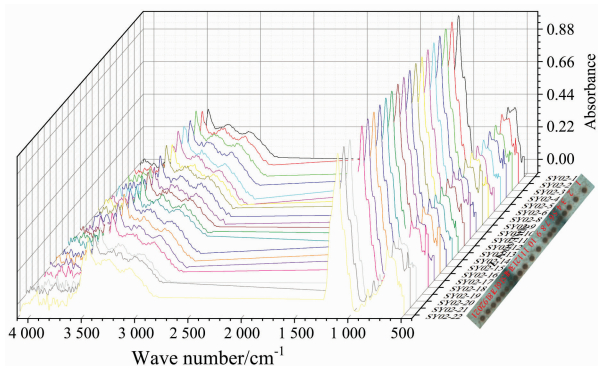


图 3 样品 SY02 的显微红外光谱

Fig. 3 Micro infrared spectra of sample SY02

1.3.3 微区 X 射线衍射分析

选取 SY02 号样品进行微区 X 射线衍射测试, 在 ICP 测试点位附近选取微区 XRD 测试位置, 其中 1 号和 5 号点为非条纹区, 2 号和 3 号点为条纹区, 4 号点为条纹与非条纹的过渡区。5 个测试点位的测试结果如图 4, 表明条纹区、非条纹区及条纹与非条纹的过渡区的 X 射线粉晶衍射图谱峰位近似, 经过与标准的粉晶衍射数据库比对, 样品测试点位在 d 值为 $6.680\ 3$, $6.162\ 6$, $5.977\ 2$, $5.777\ 1$, $4.793\ 9$, $4.614\ 4$, $3.681\ 1$, $3.437\ 9$, $3.278\ 8$, $3.085\ 4$, $2.901\ 7$, $2.516\ 1$, $2.407\ 2$, $2.345\ 5$, $2.304\ 2$, $2.230\ 8$, $2.179\ 0$, $2.116\ 5$, $2.062\ 4$, $2.018\ 8$, $1.993\ 5$, $1.851\ 7$, $1.823\ 9$,

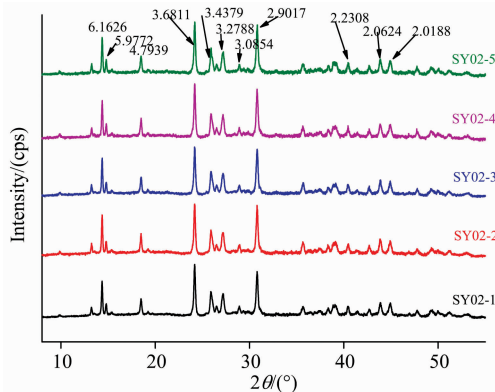


图 4 微区 XRD 测试结果

Fig. 4 Test results of microzone XRD

$1.787\ 8$ 和 $1.722\ 7$ 附近的衍射峰均为绿松石的衍射峰。因此条纹区、非条纹区及条纹与非条纹的过渡区的主要矿物成分均为绿松石, 且未测出杂质矿物。

依据结晶度的定义: $X_c = I_c / (I_c + KI_a) \times 100\%$, I_c 和 I_a 分别为被测量样品扣除背景后结晶衍射峰和非结晶衍射峰积分强度, K 为单位重量样品的非晶质部分和晶质部分相对散射系数, 称总校正因子^[8]。通过计算绿松石的结晶衍射峰的积分面积之和与所有衍射峰的积分面积之和的比值来表征测试样品的绿松石结晶度, 比值越大结晶程度越高, 比值越小结晶程度越低; 绿松石的结晶衍射峰选取 d 值为 $6.162\ 6$, $5.977\ 2$, $4.793\ 9$, $3.681\ 1$, $3.437\ 9$, $3.278\ 8$, $3.085\ 4$, $2.901\ 7$, $2.230\ 8$, $2.062\ 4$ 和 $2.018\ 8$ 处的尖锐衍射峰。

将 5 个测试点位的绿松石结晶衍射峰的积分面积之和与所有衍射峰的积分面积之和的比值进行比较并用图 5 显示, 非条纹区的 1 号和 5 号点位比值最小, 1 号点位为 $0.593\ 0$, 5 号点位为 $0.585\ 8$, 表明非条纹区的绿松石结晶度最低, 条纹区的 2 号和 3 号点此值最高, 其中 2 号点位为 $0.606\ 0$, 3 号点位为 $0.606\ 8$, 表明条纹区的绿松石结晶度最高, 条纹区与非条纹区过渡区的 4 号点位的该值居中, 为 $0.592\ 4$, 表明过渡区绿松石的结晶程度介于条纹区和非条纹区之间。

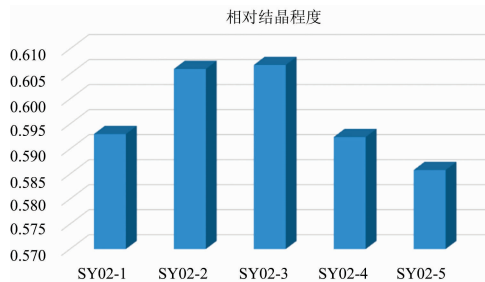


图 5 样品 SY02 的相对结晶度

Fig. 5 Relative crystallinity of sample SY02

1.3.4 化学成分分析

在样品 SY02 上横穿两条条纹进行 ICP 布点, 共计测试 21 个点位, 其中 5 号、6 号、14 号、15 号为条纹区, 1—3 号、9 号—13 号、19—21 号为非条纹区, 4 号、7 号、8 号、16—18 号为条纹与非条纹的过渡区。通过对测试点位 ICP 测试结果的观察分析可得, 元素 Al, P, Cu, K, Na, Mg, Si, Co, V, Ni, U 及稀土元素钇 Y、钼 Mo、镉 Cd 的含量随条纹与非条纹的变化有明显的增减趋势如图 6, 其他元素含量在条纹区与非条纹区没有增减趋势。其中 SY02 号样品中 FeO_T 的含量在 $2.41\% \sim 2.74\%$ 范围, FeO_T 的含量变化与条纹没有明显线性关系。

SY02 号样品的元素含量变化趋势表明, 条纹处 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , V, Co, Ni, U 及 Y, Mo, Cd 的含量较非条纹处含量高, 而非条纹处 P_2O_5 , CuO , K_2O 及 Na_2O 的含量较条纹处含量高, 条纹区、条纹区与非条纹区的过渡区、及非条纹区的化学元素含量如表 1。

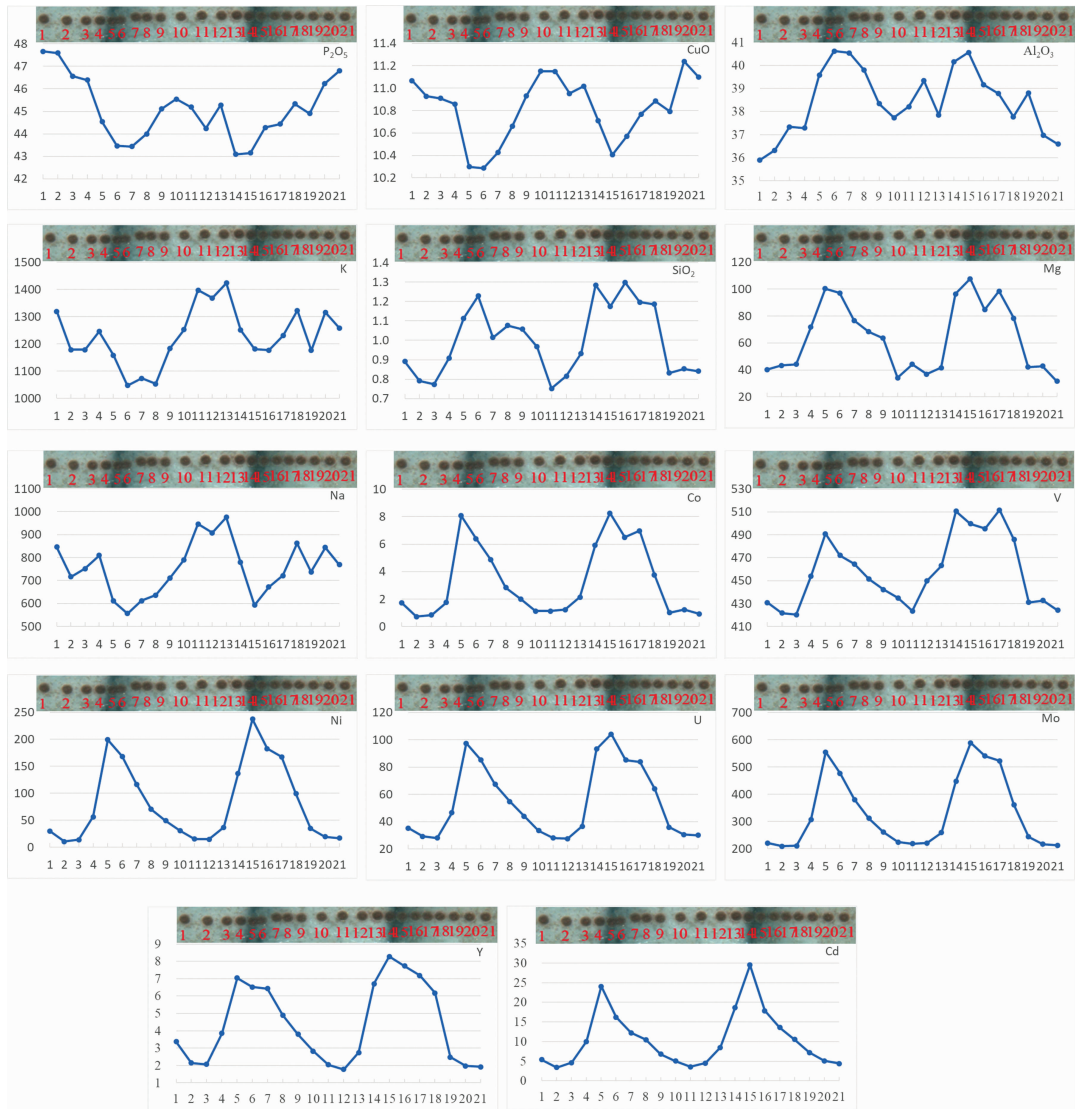


图 6 样品 SY02 的 ICP 测试结果图
Fig. 6 ICP test results of sample SY02

表 1 SY02 号绿松石样品的条纹区与非条纹区的化学元素含量对比表

Table 1 Comparison of chemical element contents between striped and non-striped areas of turquoise sample SY02

元素	条纹区含量	条纹区与非条纹过渡区含量	非条纹区含量
Al ₂ O ₃	39.6%~40.6%	37.3%~40.5%	35.9%~39.3%
P ₂ O ₅	43.1%~44.5%	43.4%~46.4%	44.2%~47.7%
CuO	10.3%~10.7%	10.4%~10.9%	10.8%~11.2%
K	1 048~1 251	1 054~1 323 μg · g ⁻¹	1 176~1 424 μg · g ⁻¹
Na	557~780 μg · g ⁻¹	613~863 μg · g ⁻¹	711~976 μg · g ⁻¹
Mg	96.4~108 μg · g ⁻¹	68.3~98.4 μg · g ⁻¹	31.6~63.5 μg · g ⁻¹
SiO ₂	1.11%~1.28%	0.91%~1.30%	0.75%~1.06%
V	472~511 μg · g ⁻¹	451~512 μg · g ⁻¹	420~463 μg · g ⁻¹
Co	5.91~8.25 μg · g ⁻¹	1.75~6.97 μg · g ⁻¹	0.74~2.15 μg · g ⁻¹
Ni	137~237 μg · g ⁻¹	56.4~183 μg · g ⁻¹	10.8~49.0 μg · g ⁻¹
U	85.4~104 μg · g ⁻¹	46.6~85.3 μg · g ⁻¹	27.6~43.9 μg · g ⁻¹
Y	6.53~8.28 μg · g ⁻¹	3.84~7.74 μg · g ⁻¹	1.78~3.80 μg · g ⁻¹
Mo	448~589 μg · g ⁻¹	307~541 μg · g ⁻¹	209~261 μg · g ⁻¹
Cd	16.2~29.5 μg · g ⁻¹	10.0~17.9 μg · g ⁻¹	3.39~8.49 μg · g ⁻¹

1.3.5 扫描电镜微形貌分析

浅色非条纹区的微区形貌观察如图 7。在 3 000 倍[图 7(a, d)]下可见杂乱排列的小晶体, 主要为颗粒大小不一柱状晶体, 且明显可见孔隙, 致密度不高; 8 000 倍[图 7(b, e)]下, 可见晶体为大小不一的柱状、碎片状, 大部分为小晶体, 杂乱排列并有较多孔隙; 20 000 倍[图 7(c, f)]下可清晰观察到晶体与晶体间的孔隙, 晶体堆叠不够致密, 晶体多为大小

不一的柱状和碎片状。

深色条纹区的微区形貌观察如图 8。3 000 倍[图 8(a, d)]下, 偶见孔隙, 较致密, 晶体颗粒较大, 杂乱排列的晶体较少; 8 000 倍[图 8(b, e)]下, 几乎不可见孔隙, 晶体颗粒较大, 晶体紧密堆叠, 多呈板块状, 柱状的较大颗粒的晶体, 致密度高; 20 000 倍[图 8(c, f)]下, 可见柱状, 板块状的晶体紧密堆叠, 几乎不可见孔隙, 致密度高。

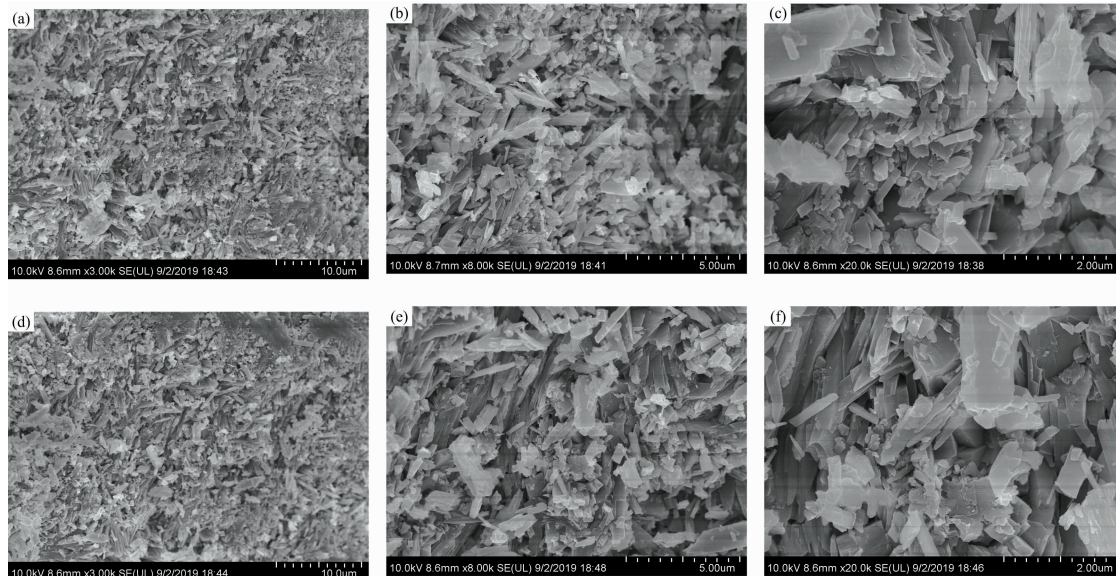


图 7 非条纹区的微形貌

Fig. 7 Microtopography of non stripe

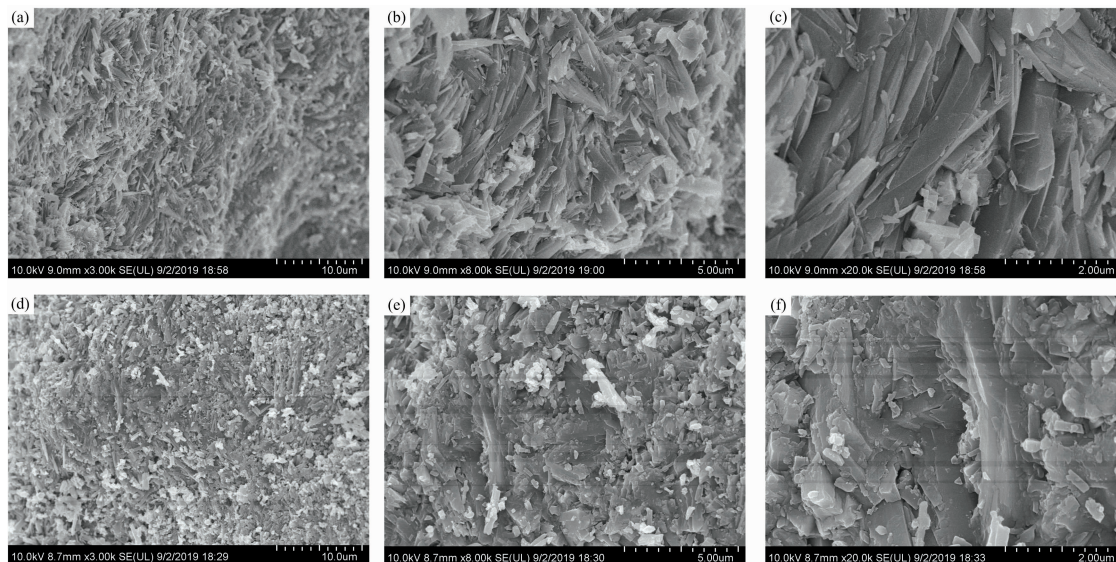


图 8 条纹区的微形貌

Fig. 8 Microtopography of the stripe

1.3.6 显微紫外-可见-近红外光谱分析

样品的紫外-可见光谱如图 9, 其中测试点位 SY02-5T, SY02-6T, SY02-14T, SY02-15T 表示条纹区域的显微紫外-可见光光谱, SY02-4D, SY02-7D, SY02-8D, SY02-16D,

SY02-17D, SY02-18D 表示条纹区与非条纹区的过渡区的显微紫外-可见光光谱, 其余的测试点位为非条纹区的显微紫外-可见光光谱, 测试结果表明, 条纹区和非条纹区及其过渡区的紫外-可见光吸收光峰近似, 均在 426 nm 附近可见由

Fe^{3+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_g + {}^4\text{A}_1 ({}^4\text{G})$ 跃迁所致的弱吸收峰, 660 nm 附近由 Cu^{2+} 产生的宽吸收峰^[9]。但条纹区对紫外可见光的吸收率明显较非条纹区低, 这表明条纹区的透明度较非条纹区的透明度更高。

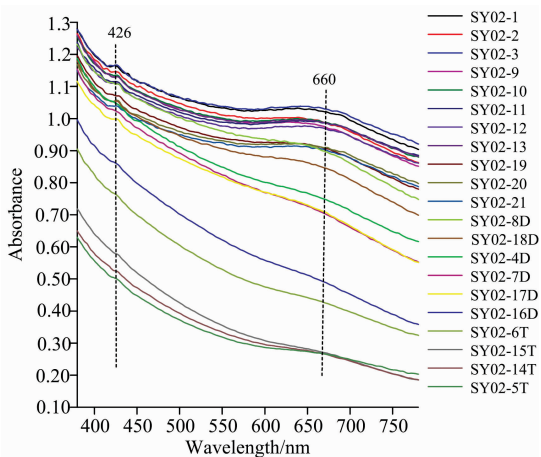


图 9 样品 SY02 的显微紫外-可见光谱

Fig. 9 Micro UV-Vis spectra of sample SY02

2 结果与讨论

具有条纹的宝石可呈现颜色不同或者颜色、透明度均不同, 如孔雀石呈现深浅不一的绿色条纹, 铜含量越高条纹的绿色越深; 玛瑙中呈现透明度不同的白色条纹是由结晶度不同导致, 彩色条纹由杂质矿物导致, 菱锰矿的红色条纹受锰含量高低及菱锰矿的结晶程度和纯度影响^[10-11]。SY02 号样品条纹区与非条纹区的颜色及透明度均存在差异, 条纹区与非条纹区的显微红外光谱及显微激光拉曼光谱显示绿松石的谱峰, 未见杂质矿物的红外吸收光谱和拉曼光谱, 条纹区与非条纹区的微区 XRD 矿物成分测试结果显示主要矿物均为绿松石, 未测出杂质矿物。通过微区 XRD 测试结果进行结晶度计算结果与扫描电镜微形貌观察结果一致, 条纹区的结晶度较非条纹区的结晶度高。

扫描电镜微形貌表明条纹区的结晶颗粒较大, 多为厚板状, 晶体排列紧密, 几乎不可见孔隙, 而非条纹区晶粒较小, 为大小不一的柱状、碎片状, 晶体排列杂乱, 有较多孔隙。前人研究表明, 晶体的结晶程度不同, 晶粒的大小也会不同, 多晶质玉石的透明度与晶体的结晶程度有关, 结晶程度越高, 玉石的透明度越高。因此, 条纹绿松石条纹区的结晶度较高, 条纹区较透明, 非条纹区的结晶度较低, 非条纹区不透明, 结晶程度的不同是引起条纹绿松石条纹区与非条纹区颜色及透明差异的主要原因。

SY02 号样品的化学元素测试结果表明条纹区与非条纹区微量化学元素含量有所不同, 前人对绿松石颜色成因的研

究表明铜离子、铁离子、水、致密性会对绿松石的颜色产生影响, 但条纹区与非条纹区均在 426 和 660 nm 处显示紫外-可见吸收峰, 因此条纹区与非条纹区的致色离子相同, 均为 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} , 化学成分测试结果表明条纹区与非条纹区的铁含量没有增减趋势, 因此条纹区与非条纹区的颜色差异与 Fe^{3+} 无关, 非条纹区的铜含量较条纹区含量高, 但非条纹区颜色(浅蓝白色)较条纹区颜色(蓝绿色)浅, 因此 Cu^{2+} 的含量与条纹区与非条纹区颜色差异无关。此外, 化学成分测试中条纹区与非条纹区未见有不同元素的紫外-可见吸收峰, 因此条纹区与非条纹区的颜色差异与致色离子无关, 而结晶度却是导致颜色及透明度变化的主要原因, 这一研究结果为研究绿松石的颜色成因提供思路。

湖北十堰绿松石为风化淋滤成因, 前人研究表明, 绿松石的有利形成环境为弱酸性, Eh 值高、pH 值低。绿松石在生长过程中会吸附其他元素, 条纹区的结晶度较非条纹区结晶度高, 推测条纹区的形成环境更有利于绿松石成矿, 条纹区与非条纹区化学成分差异为晶体在生长过程中沉积吸附造成, 条纹区与非条纹区的结晶度、晶体形态及大小、致密度及微量化学成分差异, 表明了绿松石生长环境的不稳定性, 条纹区与非条纹区交替规律出现, 表明了绿松石生长环境变动的周期性。

3 结论

(1)湖北十堰“水波纹”绿松石的非条纹区颜色较浅, 条纹区颜色较深, 条纹呈规律性分布, 条纹宽度一致且互相平行, 条纹区透明度较非条纹区透明度高。条纹区与非条纹区的主要矿物成分均为绿松石, 均显示绿松石的红外吸收光谱和拉曼光谱, 致色离子均为 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} , 均在 426 和 660 nm 处可见吸收峰;

(2)湖北十堰“水波纹”绿松石条纹区与非条纹区的化学成分和结晶程度有所不同。条纹处的 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , V , Co , Ni , U 及 Y , Mo , Cd 含量较非条纹处含量高, 而非条纹处的 P_2O_5 , CuO , K_2O 及 Na_2O 含量较条纹处含量高。且条纹区的晶体颗粒较大, 结晶度高, 多为厚板状, 紧密堆叠, 几乎不可见孔隙, 非条纹区的晶体颗粒较小, 结晶度低, 多为碎片状, 大小不一的柱状, 杂乱排列, 多见孔隙, 通过微区 X 射线衍射可无损表征条纹区与非条纹区的结晶度差异;

(3)结晶程度、致密度不同是湖北十堰“水波纹”绿松石条纹区与非条纹区颜色和透明度不同的主要原因, 此研究结果可为绿松石颜色成因研究中结晶度及致密度对绿松石颜色的影响提供实验数据基础, 结晶度、晶形、致密度及微量化学成分的规律性变化可为绿松石成因及成矿环境的研究提供重要依据。

References

- [1] GUO Qian, XU Zhi(郭倩, 徐志). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2014, 33(S1): 136.
- [2] Liu Ling, Yang Mingxing, Li Yan, et al. Gems & Gemology, 2018, 54(3): 317.

- [3] SHI Zhen-rong, CAI Ke-qin(石振荣, 蔡克勤). *Acta Petrologica et Mineralogica*(岩石矿物学杂志), 2008, 2: 164.
- [4] ZHANG Qing, DAI Hui, YANG Shan, et al(张青, 戴慧, 阳珊, 等). *Geology of Anhui*(安徽地质), 2016, 26(2): 153.
- [5] XU Nai-cen, SHEN Jia-lin, LUO Hong-yu(许乃岑, 沈加林, 骆宏玉). *Resources Survey and Environment*(资源调查与环境), 2014, 35(2): 152.
- [6] YANG Pei, HUANG Wen-qing, FU Rong-jin, et al(杨佩, 黄文清, 伏荣进, 等). *Superhard Material Engineering*(超硬材料工程), 2014, 26(5): 45.
- [7] Čejka J, Sejkora J, Macek I, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 149: 173.
- [8] LI Xiao-ding, YAO Ning(李小定, 姚宁). *Physics Examination and Testing*(物理测试), 1988, 3: 27.
- [9] GAO Jie(高洁). *Superhard Material Engineering*(超硬材料工程), 2008, 20(1): 58.
- [10] LIU Chun-sheng(刘春生). *Light Industry Science and Technology*(轻工科技), 2017, (4): 108.
- [11] MAO Li-yin(毛立音). *Resources Environment and Engineering*(资源环境与工程), 2006, 20(2): 28.

Study on Spectral Characteristics of Turquoise With Blue “Water Ripple” From Shiyan, Hubei Province

KU Ya-lun¹, YANG Ming-xing^{1, 2*}

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

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

Abstract “Water ripple” turquoise is a kind of natural turquoise with water ripple pattern on its appearance, which is rare in production but popular among consumers. Previous studies on turquoise are rich, but less on “water ripple”. In this paper, a turquoise sample with the light blue-white substrate and blue-green “water ripple” stripe was tested by micro laser Raman spectrometer, micro infrared spectrometer, micro X-ray diffraction, laser ablation system inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS), scanning electron microscope and micro ultraviolet-visible near-infrared spectrometer. The results show that the main minerals in the stripe and non-stripe both are turquoise, and show the infrared spectra and Raman spectra of turquoise; The chemical composition of the stripe is different from that of the non-stripe. The content of Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , V, Co, Ni, U, Y, Mo and Cd in the stripe is higher than that of non-stripe, while the content of P_2O_5 , CuO, K_2O and Na_2O in non-stripe is higher than that of the stripe; The results of SEM microtopography show that most of the crystals in the stripe area are thick plate, large crystal particles, closely arrangement and almost invisible pores, while the crystals in the non-stripe area are mostly columnar with different sizes, fragmentary, disorderly arrangement and visible pores; The results of X-ray diffraction show that the crystallinity in the stripe is higher than that in the non-stripe; The results of micro UV-vis-NIR show that the absorption peaks are at 426 and 660 nm, and the chromogenic ions are Fe^{3+} and Cu^{2+} . The spectral characteristics of “water ripples” turquoise sample show that the color difference between the stripes and the non-stripes is not related to the chromogenic ions, while the color and transparency difference is mainly related to the crystallinity and density of turquoise. The change of the crystallinity in “water ripple” turquoise indicates the instability of the formation environment of turquoise, and the periodic change of crystallinity indicates that the surrounding environment of turquoise formation has the regularity. It provides data support for the study of color origin and the metallogenic environment of turquoise.

Keywords “Water ripples” turquoise; Micro X-ray diffraction; Infrared spectrum; Raman spectrum; Micro ultraviolet visible near infrared spectrum

* Corresponding author

(Received Jan. 10, 2020; accepted May 16, 2020)