水热法合成蓝绿色绿柱石的宝石学及光谱学特征

张嘉麟,张 倩,裴景成*,黄伟志

中国地质大学(武汉)珠宝学院,湖北武汉 430074

摘 要 针对新出现在市场上的一种水热法合成蓝绿色绿柱石,运用LA-ICP-MS、红外光谱、拉曼光谱、紫 外-可见光谱进行系统研究,旨在获得其宝石学及谱学特征,探讨颜色成因,为检测机构鉴定该合成宝石提 供参考数据。结果表明,样品折射率为 1.570~1.576,与天然绿柱石相近,内部含特征的水波纹状生长纹 理,可作为主要鉴定特征之一。LA-ICP-MS分析表明,该合成绿柱石化学成分相对单一,主要致色元素为 Cr和Ti,还含有微量的V,碱金属含量极低。紫外-可见光谱主要显示Cr的吸收峰,结合LA-ICP-MS测试, 认为其蓝绿色调主要由Cr和Ti共同导致。其中绿色调主要由Cr致色,微量的V可能也对绿色调有所影 响。钛则致紫色,与绿色叠加形成样品具有的蓝绿色调,具体的致色机理有待进一步研究。在 2 000~4 000 cm⁻¹的红外光谱中,以 3 700 cm⁻¹为中心的宽吸收带吸收强烈,归属于两种类型通道水的基频振动及其耦 合; 2 449, 2 615, 2 746, 2 813, 2 885 和 2 983 cm⁻¹处吸收峰,均为 Cl⁻引起; 3 108 和 3 299 cm⁻¹的较强吸 收峰由 NH⁴⁺所致。在 4 000~8 000 cm⁻¹的近红外吸收光谱中,为合成绿柱石通道水的合频和倍频振动区。 其中,I型水的合频振动所致的5 275 cm⁻¹处强吸收峰、伴随5 106 和 5 455 cm⁻¹处较强吸收峰,及I型水 倍频振动所致的7 143 cm⁻¹强吸收峰,可作为样品是水热法合成绿柱石的重要鉴定特征,且对于鉴定较厚 的刻面宝石尤为重要。天然绿柱石中相应的这两处吸收峰强度较弱甚至不存在。样品的拉曼光谱和标准绿 柱石的拉曼光谱一致。685 cm⁻¹峰的半高宽为7.1~7.3 cm⁻¹,小于 8.5 cm⁻¹,可作为水热法合成绿柱石的 又一鉴定特征。

关键词 合成绿柱石;水热法;紫外-可见光谱;红外光谱;拉曼光谱 中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2258-05

引 言

绿柱石(beryl)是含铍的六方环状铝硅酸盐矿物,晶体化 学式是 Be₃ Al₂(SiO₃)₆,是常见的一种宝石矿物。自然界蕴藏 的宝石级绿柱石矿产资源并不能满足市场逐渐扩大的需求, 因此合成绿柱石很早就出现在市场上。目前合成绿柱石的商 业化生产主要采用水热法,除祖母绿以外,红色、粉红系列、 黄色系列、蓝色系列及与 Paraiba 碧玺颜色相似的水热法合 成绿柱石都已经出现在市场上,掺杂不同的致色元素可以合 成颜色各异的绿柱石。前人对水热法合成的红色、Paraiba 色 绿柱石的宝石学和谱学特征进行过系统研究^[1-2],但尚未见 有关蓝绿色合成绿柱石的文献报道。本文对市场上新出现的 一种水热法合成的蓝绿色绿柱石进行了常规宝石学特征及化 学成分分析、并重点对其紫外-可见吸收光谱、红外吸收光 谱、激光拉曼光谱等谱学特征进行表征,旨在填补水热法合 成彩色绿柱石研究空白,为实验室鉴定这种水热法合成绿柱 石提供科学依据和理论支撑。

1 实验部分

1.1 样品

研究样品为4颗切磨抛光良好的俄罗斯产水热法合成绿 柱石,从左至右编号为BH-1至BH-4,样品颜色为蓝绿色, 玻璃光泽,透明度较好,外观如图1所示。鉴于实验室无损 鉴定原则,所有测试均为原位非破坏性。

收稿日期: 2020-06-23,修订日期: 2020-10-29

基金项目:国家重大研发计划项目(2018YFF0215403),国家自然科学基金项目(41827802)中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目 (CIGTWZ-2020022)资助

作者简介:张嘉麟,女,1998年生,中国地质大学(武汉)珠宝学院本科生 e-mail: 531241727@qq.com * 通讯作者 e-mail: peijc@cug.edu.cn



图 1 水热法合成蓝绿色绿柱石样品 Fig. 1 Hydrothermal synthetic blue-green beryl samples

1.2 测试条件与方法

宝石学常规测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成, 利用宝石显微镜等常规宝石学仪器对样品的基本宝石学性质 进行观察和测试。

化学成分测试采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS)进行。LA-ICP-MS测试在武汉上谱分析科技 有限责任公司完成。使用仪器为美国 Agilent 公司生产的 Agilent7900 电感耦合等离子体质谱仪和 Geolas HD 准分子 激光剥蚀器及光学系统组成。测试条件:激光波长 193 nm, 能量 80 mJ,重复频率为5 Hz,激光束斑直径 44 μm,直接在 抛光良好的刻面宝石样品表面进行测试。

紫外-可见光谱、红外光谱和拉曼光谱测试均在中国地 质大学(武汉)珠宝学院完成。紫外-可见光谱测试采用 PerkinElmer Lambda650S型紫外-可见分光光度计完成,采 用透射法进行测试,测试条件:扫描范围 250~800 nm,分 辨率1 nm,扫描速度 266.75 nm・min⁻¹,图谱纵坐标以吸 光度(A)表示。红外光谱测试使用 Bruker Vertex80型红外光 谱仪。测试条件:反射法采集范围为 400~2 000 cm⁻¹,透射 法扫描范围为 2 000~8 000 cm⁻¹,光阑直径 8 nm,扫描次数 32,分辨率 4 cm⁻¹。反射法测试结果经 K-K 转换,转为吸收 光谱。拉曼光谱选用 Bruker Senterra R200L 激光拉曼光谱 仪,测试条件:激光波长 532 nm,分辨率 4 cm⁻¹,测试范围 50~1 550 cm⁻¹,积分时间 10 s,积分次数 5,激光能量 20 mW。

2 结果与讨论

2.1 宝石学特征

样品折射率值在 1.570~1.576 之间,双折射率为 0.006,一轴晶负光性,相对密度为 2.68~2.72 g·cm⁻³。样 品在紫外长波(365 nm)下均有极弱红色荧光,在短波(254 nm)下均无荧光;具中等二色性;手持分光镜观察显示铬谱。 宝石显微镜观察发现,多数样品可见水热法合成绿柱石特征 的水波纹状生长纹理。部分样品还观察到沿愈合裂隙面分布 大量流体包体,该特征极易与天然绿柱石混淆。

2.2 化学成分分析

LA-ICP-MS 测试结果如表 1 所示。研究样品中, Al_2O_3 =19.24~19.59 Wt%, $SiO_2 = 65.88 \sim 66.74$ Wt%, BeO =13.38~13.94 Wt%。微量元素以贫碱富 Cr 和 Ti 为主要特 征, $TiO_2 = 0.426 \sim 0.434$ Wt%, $Cr_2O_3 = 0.128 \sim 0.156$ Wt%, BH-2 还含有微量的 V, 基本不含 Fe, Cu 及其他过渡 族金属元素。除了微量的 Na₂O外,其他碱金属含量均低于 检测限。总体而言,该合成绿柱石化学成分相对单一,除化 学式中主要元素外,仅含有过渡族金属元素 Ti 和 Cr,且碱 金属含量极低。

表 1 水热法合成蓝绿色绿柱石样品的化学成分(Wt%) Table 1 Chemical compositions of hydrothermal

synthetic blue-green beryl samples

成分	BH-1	BH-2	BH-3	BH-4
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	19.238	19.586	19.279	19.580
$\rm SiO_2$	66.627	66.245	66.739	65.879
BeO	13.469	13.558	13.378	13.936
${\rm TiO}_2$	0.434	0.428	0.426	0.430
$\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$	0.152	0.146	0.156	0.128
V_2O_3	—	0.006	_	_
Na_2O	0.007	0.005	0.008	0.005

注:一表示该元素的质量分数低于仪器检出限

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

为了探讨水热法合成蓝绿色绿柱石样品的颜色成因,对 4颗样品进行紫外-可见吸收光谱测试,结果如图2所示。所 有样品均显示 438, 593, 636 和 683 nm 附近的吸收峰, 这些 吸收峰均与 Cr³⁺的 d—d 电子跃迁有关, 其中 438 和 683 nm 为中心的两个宽大吸收带分别由 ${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{2g}\pi {}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{1g}$ 所 致^[3-4],这与化学成分中含有较高的 Cr 元素吻合。综合 LA-ICP-MS和紫外-可见光谱结果,分析样品的致色机理。样品 化学成分中 Cr 为主要的致色元素, 在紫外-可见光谱中显示 以 438 和 593 nm 为中心的两个宽大吸收带,导致样品的绿 色调,这也是大多数祖母绿的颜色成因^[5]。由于 V 元素吸收 带位置与 Cr 元素相似,因此部分样品中微量的 V 可能也参 与了绿色调的致色^[6]。Ti 是样品含有的另一主要致色元素, 因此笔者猜测其蓝色调或由钛元素导致。Ti一般都是通过 $Ti^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$ 电荷转移致色, Ti 单独致色的情况 少见于各类宝石中。前人研究表明,合成掺 Ti 蓝宝石晶体中 可能存在 Ti²⁺, Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺, 会使晶体呈现不同的颜色, 含



图 2 水热法合成蓝绿色绿柱石样品的紫外-可见吸收光谱 Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of hydrothermal

synthetic blue-green beryl samples

Ti⁴⁺时,呈现浅紫红色^[7]。根据以上研究可以推测当晶体中 主要含 Ti⁴⁺时会呈现紫色。通过 Adobe Photoshop 软件进行 颜色混合,当在纯正的绿色上叠加一定色相的紫色时,会呈 现出和样品蓝绿色调相近的颜色。笔者据此推测样品的蓝绿 色调并不是由绿色和蓝色混合而成,而是由绿色和紫色混合 而成,绿色主要由铬元素导致,紫色由钛元素导致。

2.4 红外吸收光谱分析

(1)400~1 500 cm⁻¹指纹区红外光谱(图 3)主要表现为 绿柱石晶体结构中[SiO₄]的振动特点。其中 1 230 cm⁻¹处较 强红外吸收谱带归属于 ν_{as} (Si—O—Si), 1 092 cm⁻¹以及 1 022 cm⁻¹附近两个较弱吸收谱带归属于 ν_{as} (O—Si—O), 972 cm⁻¹处的强红外吸收谱带归属于 ν_{s} (O—Si—O)。820, 761,687 和 654 cm⁻¹四处中等至弱红外吸收峰由 ν_{s} (Si— O—Si)所致。594 cm⁻¹附近及小于 594 cm⁻¹的四个小吸收峰 归属于 δ (Si—O)和 ν (M—O)(M 为金属离子)及二者耦合振 动^[1]。

测试结果与文献中绿柱石指纹区红外吸收谱带相比,普 遍向高波数偏移 3~47 cm⁻¹,可能与测试方法有关,文献中 绿柱石指纹区红外吸收谱带多采用的是粉末压片法测试,本 研究则采用单晶反射法测试,虽经过 Kramers-Kronig(K-K) 转换,还是会有一定的差异。



Fig. 3 IR absorption spectra of hydrothermal synthetic blue-green beryl samples (400~1 500 cm⁻¹)

(2)2000~4000 cm⁻¹红外光谱如图 4 所示,2449 cm⁻¹ 较弱吸收峰,2615,2746,2813 和 2885 cm⁻¹的强吸收峰 和 2998 cm⁻¹附近的强吸收带均为氯离子引起,推测其合成 过程中使用富含 HCl 的矿化剂。2326 cm⁻¹处较弱吸收峰, 归属于六方环间空洞中 CO₂分子的振动^[8]。3108 及 3299 cm⁻¹的较强吸收峰,为矿化剂中的 NH⁴⁺所致^[9]。3400~ 4000 cm⁻¹之间的强红外吸收谱带,为 I型和 II 型水分子的 伸缩振动所致。但由于采用刻面宝石直接透射测试,该区域 吸收太强,且多个小峰互相干扰耦合,难于细致区分出 I型 水和 II 型水。

(3)4 000~8 000 cm⁻¹范围近红外吸收光谱如图 5 所示, 其中 5 275 cm⁻¹处强吸收峰及 5 106 和 5 455 cm⁻¹处较强吸 收峰为 I 型水的 ν_2 和 ν_3 合频振动引起^[9-10],该组合特征可作 为水热法合成绿柱石的重要鉴定特征,天然绿柱石中相应的 这两处吸收峰强度较弱甚至不存在;6500 cm⁻¹以上波数的 吸收峰可归属为水的倍频振动,其中7143 cm⁻¹处的较强吸 收峰及6817,6980和7319 cm⁻¹较弱吸收峰归属于 I 型水 的倍频振动,7098 cm⁻¹处的极弱吸收峰归属于 II 型水的倍 频振动^[9-10],7043 cm⁻¹归属于 OH 的倍频振动^[9]。另外, 4883,4804,4649和4545 cm⁻¹处的一组较弱吸收峰可能 为水分子的弯曲振动和伸缩振动合频引起。



Fig. 4 IR spectra of hydrothermal synthetic blue-green beryl samples (2 000~4 000 cm⁻¹)

根据前人研究,当绿柱石通道中含有碱金属时,碱金属 产生的电场会导致结构通道中水的对称轴发生 90°偏转,由 Ⅰ型水转变为Ⅱ型水。天然绿柱石大多含有较多的碱金属元 素,因此多以Ⅱ型水为主或两种类型混合。由以上红外光谱 特征可知,该合成绿柱石样品中,通道水主要以Ⅰ型水为 主,这与其化学成分中极低的碱金属含量吻合,红外光谱特 征可以作为区分天然绿柱石的重要依据,当样品较厚时,中 红外区水的伸缩振动所致的吸收较强,互相重叠,较难分辨 水的类型,而近红外区光谱特征对于鉴别该类合成绿柱石, 显得尤为重要。



Fig. 5 IR spectra of hydrothermal synthetic blue-green beryl samples (4 000~8 000 cm⁻¹)

2.5 拉曼光谱分析

样品的拉曼光谱吸收峰基本一致,选取 BH-1 和 BH-2 的测试结果进行数据处理和绘图。结果显示(图 6),样品均 有 324,397,530,685,1013 和 1069 cm⁻¹六处拉曼谱峰, 其中 685 cm⁻¹处的拉曼谱峰最强,归属为硅氧四面体中 Si— O—Si 的对称弯曲振动,该拉曼谱峰对确定样品为绿柱石有 重要鉴定意义。324 和 397 cm⁻¹为 Al—O 的弯曲振动峰, 530 cm⁻¹为 O—Be—O 的弯曲振动峰,1012 和 1069 cm⁻¹ 处为 Si—O 的对称伸缩振动所致。

前人研究 685 cm⁻¹强峰的半高宽,认为天然绿柱石一般 大于 8.5 cm⁻¹,而合成绿柱石多小于 8.5,据此可以区分天 然与合成绿柱石^[11]。本文样品 685 cm⁻¹拉曼谱峰的半高宽 值为 7.1~7.3 cm⁻¹,小于 8.5 cm⁻¹,可作为样品是水热法 合成绿柱石的又一鉴定特征。



图 6 水热法合成蓝绿色绿柱石样品的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of hydrothermal synthetic blue-green beryl samples

3 结 论

(1)水热法合成蓝绿色绿柱石内部均具有典型的水波纹状生长纹理,可作为和天然绿柱石区分的鉴定依据之一。部分样品的愈合裂隙中可见大量的流体包体,较易与天然绿柱石混淆,可结合波纹状生长纹理进行区分。

(2)LA-ICP-MS结果显示,水热法合成蓝绿色绿柱石化 学成分相对单一,主要致色元素为Cr和Ti,还含有微量的 V,碱金属含量极低。紫外-可见吸收光谱主要体现Cr³⁺的吸 收特点。综合LA-ICP-MS结果和紫外-可见吸收光谱特征, 推测样品的绿色调主要由Cr致色,V可能也对绿色调有所 影响;Ti致紫色,紫色和绿色调叠加形成样品具有的蓝绿色 调,样品中钛元素致色的具体机理有待进一步研究。

(3)样品红外光谱中出现的2449 cm⁻¹较弱吸收峰, 2615,2746,2813和2885 cm⁻¹的强吸收峰和2983 cm⁻¹ 附近的强烈吸收带,均为Cl⁻引起,3108及3299 cm⁻¹的较 强吸收峰由NH⁴⁺所致,可作为样品是水热法合成绿柱石的 鉴定依据之一。

(4) 红外光谱 4 000~8 000 cm⁻¹范围,是合成绿柱石中 通道水的合频和倍频区。其中,由 I型水的 ½ 和 ½ 合频振动 引起 5 275 cm⁻¹处强吸收峰、伴随左右的 5 106 和 5 455 cm⁻¹处较强吸收峰,及 I型水倍频振动所致的 7 143 cm⁻¹强 吸收峰,可作为样品是水热法合成绿柱石的重要鉴定特征, 且对于鉴定较厚的刻面宝石尤为重要。天然绿柱石中相应的 这两处吸收峰强度较弱甚至不存在。

(5)样品的拉曼光谱和标准绿柱石的拉曼光谱基本一致。 685 cm⁻¹峰的半高宽值为 7.1~7.3 cm⁻¹,小于 8.5 cm⁻¹, 可作为样品是水热法合成绿柱石的又一鉴定特征。

References

- [1] DONG Xue, QI Li-jian, ZHOU Zheng-yu, et al(董 雪, 元利剑, 周征宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(2): 517.
- [2] ZHONG Qian, LIAO Zong-ting, ZHOU Zheng-yu, et al(钟 倩, 廖宗廷, 周征字, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学 杂志), 2016, 18(6): 1.
- [3] Franz G, Vyshnevskyi O, Taran M, et al. American Mineralogist, 2020, 105: 162.
- [4] Araújo Neto J F, Barreto S B, Carrino T A, et al. Brazilian Journal of Geology, 2019, 49(3): e20190014.
- [5] Saeseaw S, Renfro N D, Palke A C, et al. Gems & Gemology, 2019, 55(4): 614.
- [6] Hu Y, Lu R. Gems & Gemology, 2019, 55(3): 338.
- [7] CHEN Qing-han, HUANG Jin-rong(陈庆汉,黄晋蓉). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2008, (2): 42.
- [8] Ventura G D, Radica F, Bellatreccia F, et al. Frontiers in Earth Science, 2015, 3: 33.
- [9] Mashkovtsev R I, Smirnov S Z. The Journal of Gemmology, 2004, 29(3): 129.
- [10] Wood D L, Nassau K. The Journal of Chemical Physics, 1967, 47: 2220.
- [11] CAO Pan, KANG Ya-nan, ZU En-dong(曹 盼,康亚楠,祖恩东). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2016, 28(1): 42.

Gemological and Spectroscopy Characteristics of Synthetic Blue-Green Beryl by Hydrothermal Method

ZHANG Jia-lin, ZHANG Qian, PEI Jing-cheng*, HUANG Wei-zhi

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

Abstract In this paper, for a new blue-green hydrothermal synthetic beryl on the market, the systematic research is conducted by using LA-ICP-MS, IR spectrum, Raman spectrum, UV-Vis absorption spectrum to obtain the gemology and spectroscopic characteristics and to analyze the causes of colour, and provide reference data for testing institutions to identify such synthetic gems. The results show that the sample's refractive index is $1.570 \sim 1.576$, which is similar to natural beryl. All sample have a characteristic water ripple growth texture inside, which can be used as one of the main identification characteristics of this synthetic beryl. LA-ICP-MS analysis showed that the synthetic beryl's chemical composition is relatively single, the main chromogenic elements are Cr and Ti, and also contains trace amounts of V, and the alkali metal content is extremely low. The UV-Vis spectrum mainly shows the absorption peak of Cr, combined with the LA-ICP-MS test results, it is believed that Cr and Ti mainly cause the blue-green tone. The Cr mainly causes the green tone, and trace V may also affect the green tone. Titanium causes purple, superimposed with green to form the blue-green hue of the sample. The specific color mechanism needs to be further studied. In the infrared spectrum of 2 000 \sim 4 000 cm⁻¹, the broad absorption band centered at 3 700 cm⁻¹ absorbs strongly, which belongs to the fundamental frequency vibration and coupling of two channel water types. Peaks at 2 449, 2 615, 2 746, 2 813, 2 885, 2 983 cm⁻¹ are caused by Cl^- ; The strong absorption peaks of 3 108 and 3 299 cm⁻¹ are caused by NH^{4+} . The near-infrared absorption spectrum of $4\ 000 \sim 8\ 000\ \mathrm{cm}^{-1}$, it is the combined frequency and frequency doubling vibration area of the channel water in synthetic beryl. Among them, the strongest absorption peaks at 5 275 cm^{-1} , accompanied by the stronger absorption peaks at 5 455 and 5 106 cm⁻¹ caused by the combined frequency vibration of type I water, and the strong absorption peak at 7 143 cm⁻¹ caused by frequency doubling vibration of type I water can be used as an important identification feature of hydrothermal synthetic beryl and is particularly important for the identification of thick faceted gemstones. The corresponding absorption peaks in natural beryl are weak or even absent. The Raman spectrum of the sample is the same as that of standard beryl. The half-height width of the 685 cm⁻¹ peak is 7.1 \sim 7.3 cm⁻¹, less than 8.5 cm⁻¹, which can be used as another identification feature of this hydrothermal synthetic beryl.

Keywords Synthetic beryl; Hydrothermal method; UV-Vis spectrum; IR spectrum; Raman spectrum

(Received Jun. 23, 2020; accepted Oct. 29, 2020)

* Corresponding author