

台湾蓝玉髓的振动光谱表征

陈全莉, 袁心强, 贾璐

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 蓝玉髓是中国台湾所产的名贵宝石之一, 素有“台湾蓝宝”的美誉。文章通过红外吸收光谱和激光拉曼光谱, 对不同颜色及质地的台湾蓝玉髓的振动光谱特征进行了研究。结果表明, 台湾蓝玉髓均显示典型的石英质玉石的振动光谱特征。其红外吸收光谱主要表现为: $1250\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ 为最强吸收区, 属 Si—O 非对称伸缩振动, $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 间中等强度的吸收窄带, 由 Si—O—Si 对称伸缩振动致, Si—O 弯曲振动位于 $600\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 内。台湾蓝玉髓样品的激光拉曼光谱散射峰主要分布在 499 cm^{-1} , 464 cm^{-1} 和 $214\sim 208\text{ cm}^{-1}$ 处, 分别归属为“Moganite”石英中的 Si—O 对称弯曲振动、Si—O 弯曲振动和 $[\text{SiO}_4]$ 的旋转振动或平移振动。

关键词 台湾蓝玉髓; 振动光谱; 红外吸收光谱; 激光拉曼光谱

中图分类号: P575 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)06-1549-03

引言

玉髓是石英细晶质至致密状的主要异种, 主要是指颜色较浅, 不含相当多的外界混入物且没有颜色条带的纤维状石英。蓝玉髓是中国台湾所产的名贵宝石之一, 它与中国台湾产的红珊瑚和软玉并称为“台湾三宝”。因其颜色和蓝宝石有几分相似, 在台湾素有“台湾蓝宝”的美誉。随其产量递减及消费者需求的日增, 蓝玉髓价值在台湾所产玉石中位居最高^[1]。

台湾蓝玉髓矿床属热液型成因, 是酸性至基性的火成岩、火山凝灰岩和火山角砾岩中的晚期热液沉积或蚀变的产物, 主要产自于中国台湾海岸山脉, 集中分布在八里湾、马太林山、成广澳山、七里溪和都兰山地区^[1, 2]。由于日据时代的大量开采, 使得台湾蓝玉髓的上层矿脉已接近枯竭, 下层矿脉因开采机械及相关开采技术难度加大, 使采矿成本大幅增加, 目前只有少数几个矿区仍在开采, 主要分布在台东海岸山脉间的都兰山地区, 而且开采出的蓝玉髓裂隙十分发育, 难以满足需求。由于近年来优质蓝玉髓的需求大增, 使其价格一直居高不下, 因此使得大量蓝玉髓仿制品应运而生, 如美国产的类似矿物(如硅孔雀石)就在珠宝市场上泛滥。这类仿制品的面市不仅给消费者带来了困惑, 也为珠宝鉴定人员带来了一定的困难。因此通过研究台湾蓝玉髓的振动光谱特征来了解蓝玉髓的结构和物质组成具有重要的理论

和实际意义。

目前, 有关台湾蓝玉髓的报道仅见少量文献^[1-3]。林高山^[1, 2]运用常规宝石学测试方法及环境扫描显微镜对不同产地蓝玉髓及相似仿制品的宝石学参数及显微结构特征进行了研究分析, 并对其成品类型和市场行情进行了总结和预测。有关台湾蓝玉髓振动光谱特征的研究还未曾涉及, 本文拟通过红外吸收光谱, 辅以激光拉曼光谱对不同颜色及质地的台湾蓝玉髓进行了系统的测试和分析, 探索不同类型蓝玉髓的分子结构和光谱特征, 为蓝玉髓的鉴定和后续研究提供科学依据。

1 样品及测试

样品为 6 粒抛光好的弧面型台湾蓝玉髓成品戒面(图 1), 均由林高山先生提供。样品由左至右依次分别命名为: T-1, T-2, T-3, T-4, T-5, T-6, 通过常规宝石学测试方法测得台湾蓝玉髓折射率在 $1.50\sim 1.53$ 之间, 光泽为玻璃光泽, 相对密度为 $2.370\sim 2.635\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 颜色为深浅不一



Fig 1 Taiwan blue chalcedony samples

收稿日期: 2010-08-09, 修订日期: 2010-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(40973021)和中央高校基本科研业务费专项资金(CUGW090302)资助

作者简介: 陈全莉, 女, 1982年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院讲师, e-mail: chenquanli_0302@163.com

Table 1 Characteristic appearance of Taiwan blue chalcedony

编号	颜色	光泽	透明度	结构特征
T-1	湖蓝, 不均匀	玻璃光泽	半透明-不透明	不均匀, 部分较细腻, 部分结构较粗, 有微小裂纹
T-2	蓝绿, 不均匀	玻璃光泽	不透明	不均匀, 质地较粗, 可见颗粒感, 偶见白色物质夹杂
T-3	湖蓝, 不均匀	玻璃光泽	半透明-不透明	不均匀, 部分质地细腻, 偶见白色网状白色杂质
T-4	蓝绿, 不均匀	玻璃光泽	不透明	不均匀, 颗粒明显可见, 偶有浅褐色杂质夹杂
T-5	湖蓝, 均匀	玻璃光泽	半透明-透明	均匀, 未见颗粒感, 质地细腻, 纯净, 无杂质
T-6	浅湖蓝, 均匀	玻璃光泽	半透明-透明	均匀, 未见颗粒感, 质地细腻, 纯净, 无杂质

的湖蓝色——蓝绿色(表 1)。

蓝玉髓的分子结构和光谱特征的测定所用仪器为 Nicolet550 傅里叶变换红外光谱仪及镜面反射附件, 采用反射测试方法对样品进行测试, 扫描次数为 32 次, 测试范围 2 000 ~ 400 cm^{-1} , 测得的红外反射光谱经 Dispersion 校正或 K-K 变换为红外吸收光谱。Renishaw, MK1 1000 Micro Raman 光谱仪, 测试条件: 514.5 nm 氩离子激光源, 狭缝的宽度为 12.5 μm , 激光输出功率为 7.5 mW, 扫描时间为 30 s, 叠加次数: 3 次。

2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱

目前认为, 二氧化硅存在以下变体转变系列: X 射线非晶质蛋白石 \rightarrow 蛋白石 \rightarrow 方石英 \rightarrow 磷石英 \rightarrow 有序低温 α -方石英 \rightarrow 玉髓 \rightarrow 石英^[4]。这是一个结晶度和有序度增高的变体系列, 其红外光谱也相应发生有规律变化。随着矿物结晶度的降低, 基团排列不规则, 对称性降低。基团振动频率不再是几个比较固定的值, 而是有较大范围的变化。在光谱上表现为吸收带加宽, 以至相邻带相连而合并, 使吸收带数目减少, 成为一些宽而钝的带, 根据这些变化特点, 可以定性甚至半定量的判断矿物的结晶度^[4]。

综合蓝玉髓红外吸收图谱特征, 可将其分为三个吸收光谱区(见图 2)。

(1) 1 250~ 1 110 cm^{-1} 最强吸收区, 分别表现为 1 221~ 1 184 cm^{-1} 和 1 141~ 1 109 cm^{-1} 两处半波宽较大的吸收峰, 属 Si—O 非对称伸缩振动, 由一强带及一弱带组成, 由于玉髓结晶程度差, 吸收带宽而强, 峰形表现圆滑。

(2) 800~ 600 cm^{-1} 有 2~ 3 个中等强度的窄带, 属 Si—O—Si 对称伸缩振动。石英族矿物一个共同特点为: 在 800 cm^{-1} 处都有一个中等强度的吸收带, 但不同结晶状态的石英族矿物在此处峰的强度和分裂程度略有区别: 石英呈一对锐双峰, 分别在 800 与 779 cm^{-1} , 强度中等, 高频峰比低频峰略强^[4], 而文中研究的台湾蓝玉髓在此处分裂程度很低, 部分趋于无分裂。

(3) 600~ 300 cm^{-1} 内, 属 Si—O 弯曲振动, 主要分布在 492~ 477 cm^{-1} 及 543~ 528 cm^{-1} 附近。

不同颜色和质地的台湾蓝玉髓吸收谱带略有不同, 但均显示典型的石英质玉石的红外吸收谱带。

2.2 拉曼光谱

图 3 为台湾蓝玉髓的激光拉曼光谱。

图 3 显示, 台湾蓝玉髓样品的激光拉曼光谱散射峰主要分布在 499 cm^{-1} 和 464 cm^{-1} 附近, 和 214~ 208 cm^{-1} 处, 其中以 464 cm^{-1} 处的散射峰最为尖锐, 强度最大, 几种不同质地和颜色的台湾蓝玉髓拉曼光谱基本一致。

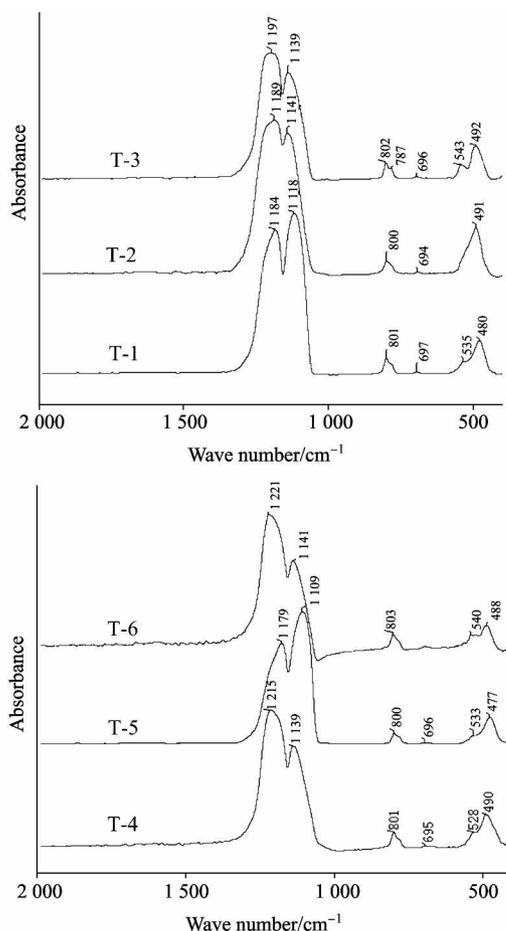


Fig 2 IR spectra of Taiwan blue chalcedony

根据拉曼位移的指派可知, 464 cm^{-1} 附近的拉曼散射峰属 Si—O 弯曲振动^[5, 6], 214~ 208 cm^{-1} 范围内的谱峰与 [SiO₄] 的旋转振动或平移振动有关。另外值得注意的是在蓝玉髓拉曼光谱中, 一般均具有 501~ 498 cm^{-1} 范围内的肩峰, 而在水晶即石英的拉曼光谱中则不存在此峰, 但有些水晶样品可能会具有 509 cm^{-1} 附近的拉曼散射峰, 该散射峰主要归属于一种石英变体即 α -石英向对称性较低的石英转变而出现的谱峰。蓝玉髓中 501~ 498 cm^{-1} 内拉曼谱峰则与水晶中的不同, 它是由一种名叫“Moganite”石英即纤维石英中的

Si—O对称弯曲振动所产生。“Moganite”石英属于单斜的多晶石英,在玉髓和玛瑙中经常存在该种晶形的石英^[7,8],

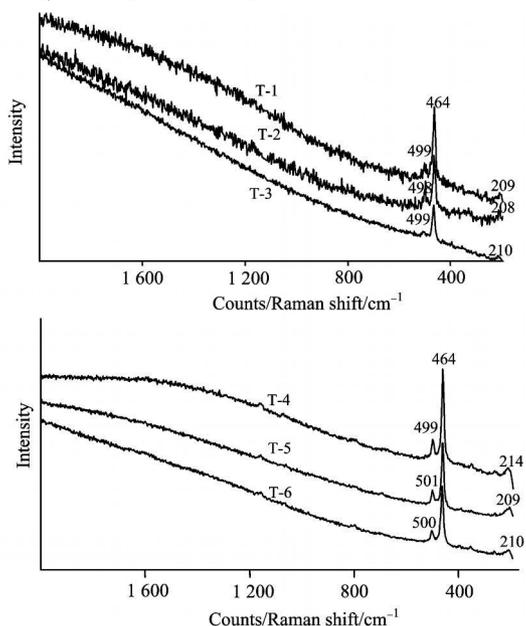


Fig 3 Raman spectra of Taiwan blue chalcedony

1984年发现该矿物,但在1994年(international mineralogical association, IMA)以不能清晰的和石英进行区分而反对将其化为独立的矿物种属,仅在最近才由隶属于IMA的CNMNC(the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification)确定为一种有效的物种^[9],而“Moganite”在水中几乎不存在。

3 结论

(1) 不同颜色和质地的台湾蓝玉髓红外吸收谱带略有不同,但均显示典型的石英质玉石的红外吸收光谱。

(2) 台湾蓝玉髓红外吸收光谱主要分为三个吸收光谱区,1250~1110 cm⁻¹为最强吸收区,属Si—O非对称伸缩振动,由于玉髓结晶程度差,吸收带宽而钝。800~600 cm⁻¹有2~3个中等强度的窄带,属Si—O—i对称伸缩振动。600~300 cm⁻¹内,属Si—O弯曲振动。

(3) 台湾蓝玉髓样品的激光拉曼光谱散射峰主要分布在499 cm⁻¹, 464 cm⁻¹和214~208 cm⁻¹处。分别归属为“Moganite”石英,即纤维石英中的Si—O对称弯曲振动、Si—O弯曲振动和[SiO₄]的旋转振动或平移振动。

References

- [1] LIN Song-shan(林嵩山). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2008, 10(2): 5.
- [2] LIN Song-shan(林嵩山). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 1999, 1(2): 12.
- [3] SUN Ning(孙宁). China Gems(中国宝石), 2007, 16(4): 148.
- [4] Farmer V C. Infrared Spectroscopy of Mineral(矿物的红外光谱). Translated by YING Yu-pu, WANG Shou-song, LI Chu-geng, et al (应育浦,汪寿松,李春庚,等译). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1982. 304.
- [5] XU Pei-cang, LI Ru-bi, WANG Zhi-hai(徐培苍,李如璧,王志海). Northwest Geoscience(西北地质科学), 1992, 13(2): 111.
- [6] ZU En-dong, LI Mao-cai, ZHANG Peng-xiang(祖恩东,李茂材,张鹏翔). Journal of Kunming University of Science and Technology(昆明理工大学学报), 2000, 25(3): 77.
- [7] Jens Gotze, Lutz Nasdala, Reinhard Kleeberg. Contrib. Mineral Petrol., 1998, 133: 96.
- [8] Florke O W, Florke U, Giese U. NJMA, 1984, 149: 325.
- [9] Nickel Ernest H, Nichols Monte C. Materials Data. California: The Courtesy of Materials Data Inc., June, 2007.

Study on the Vibrational Spectra Characters of Taiwan Blue Chalcedony

CHEN Quan-li, YUAN Xin-qiang, JIA Lu

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

Abstract Blue chalcedony is one of the precious gems produced in Taiwan, known as “Taiwan Sapphire” in the world. The infrared absorption spectrum and Raman spectrum were employed to study the characters of the vibrational spectrum of the blue chalcedony with different color and texture. It was indicated that the Taiwan blue chalcedony shows the typical spectral characteristics of the vibrational spectra of the quartziferous jade. The infrared absorption spectra show that the strongest absorption region 1250~1110 cm⁻¹ is induced by Si—O asymmetric stretching vibration, the medium-intensity absorption band 800~600 cm⁻¹ is mainly induced by the Si—O—Si symmetric stretching vibration and the Si—O bending vibration displays the peaks in the range of 600~300 cm⁻¹. The Raman spectra scattering peaks of the Taiwan blue chalcedony samples are mainly at 499 cm⁻¹ ±, 464 cm⁻¹ ±, and 208~214 cm⁻¹ and are mainly induced by the Si—O symmetric bending vibration, Si—O bending vibration, and [SiO₄] rotational vibration or translation vibration of the “Moganite” quartz.

Keywords Taiwan blue chalcedony; Vibrational spectrum; Infrared absorption spectrum; Raman spectrum

(Received Aug. 9, 2010; accepted Nov. 10, 2010)