

# 绿松石的激光拉曼光谱研究

陈全莉<sup>1</sup>, 元利剑<sup>1</sup>, 陈敬中<sup>2</sup>

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)材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 对湖北、安徽地区绿松石进行了激光拉曼光谱测试分析。结果表明, 绿松石中  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  的基团振动是导致其激光拉曼光谱形成的主要原因。 $3\,510\sim 3\,440\text{ cm}^{-1}$  的谱峰是由  $\nu(\text{OH})$  伸缩振动所致, 其中  $\nu(\text{OH})$  振动导致的强拉曼特征谱峰在  $3\,470\text{ cm}^{-1}$  附近,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  伸缩振动致拉曼谱峰位于  $3\,290\sim 3\,070\text{ cm}^{-1}$  附近的较为宽缓的弱谱峰处; 由  $\nu_3(\text{PO}_4)$  伸缩振动致强拉曼特征谱峰在  $1\,200\sim 1\,030\text{ cm}^{-1}$  之间, 其中  $\nu_3(\text{PO}_4)$  振动导致的强拉曼特征谱峰在  $1\,039\text{ cm}^{-1}$  附近,  $\nu_4(\text{PO}_4)$  弯曲振动位于  $650\sim 540\text{ cm}^{-1}$  范围,  $\nu_2(\text{PO}_4)$  的弯曲振动谱峰位于  $500\sim 410\text{ cm}^{-1}$  处; 不同产地、不同结晶类型的绿松石表现出的拉曼谱峰特征基本一致。

**关键词** 绿松石; 拉曼光谱;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$  基团振动

**中图分类号**: P575.4 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0406-04

## 引言

绿松石是我国古老而传统的名玉, 又名土耳其玉, 是一种价值很高的宝石。我国是有名的绿松石产地之一, 主要在湖北、陕西、安徽等地产出。

近几年来绿松石一直是宝石市场的紧俏货, 受到广大消费者的青睐。然而, 市场上的优质绿松石资源短缺, 颜色偏绿的中低档绿松石难以满足人们的审美需要。为了解决高质量绿松石供不应求的问题, 许多优化处理绿松石应运而生。经处理后的绿松石饰品不仅颜色绚丽, 且外观特征与天然绿松石十分相似。这类饰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一定的困难<sup>[1,2]</sup>。

目前, 有关绿松石拉曼光谱的资料仅见少量文献。陈全莉等<sup>[3]</sup>对安徽马鞍山绿松石中水的拉曼光谱进行了初步探讨, 认为  $3\,470\text{ cm}^{-1}$  附近的谱峰是由  $\text{OH}^-$  伸缩振动所致, Ray 等<sup>[4]</sup>首次在 298 和 77 K 下对 Virginia, Senegal 的绿松石和磷铜铁矿进行了拉曼光谱测试和分析, 认为这些产地的绿松石拉曼光谱特征基本一致。本文对中国具代表性的绿松石, 进行了激光拉曼光谱的研究和比较, 重点是其水的占位特征、拉曼光谱特征。发现不同产地的绿松石拉曼光谱特征有细微的差异, 这一结果与文献<sup>[2]</sup>的认识一致。此外还发现绿松石中  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  及  $\text{PO}_4^{3-}$  的基团振动是导致其激光拉

曼光谱形成的主要原因。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

实验天然绿松石采集于湖北郧县、竹山秦古镇和安徽马鞍山。绿松石经切割、抛光、清洗制成大小约为  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  的光片用于测试。

### 1.2 实验条件

测试仪器为 Renishaw, MKF1000 Micro-Raman 光谱仪。利用  $514.5\text{ nm}$  氩离子激光源, 狭缝的宽度  $12.5\text{ }\mu\text{m}$ , 激光输出功率  $7.5\text{ mW}$ , 扫描时间  $30\text{ s}$ , 叠加 3 次。采用分段测试的方法, 即分为  $4\,000\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$  两段对样品进行测试。为了便于图谱的对比和观察, 部分荧光背景较强的图谱选用基线校正处理。

## 2 激光拉曼光谱表征

### 2.1 湖北郧县绿松石激光拉曼光谱表征

天然绿松石中普遍存在水组分<sup>[5-12]</sup>, 热分析研究表明, 绿松石晶格中的所含的水组分主要由  $\text{H}_2\text{O}$  分子水和羟基  $\text{OH}$  构成, 其中  $\text{H}_2\text{O}$  分子水多以吸附水的形式存在, 部分与过渡金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  结合成水合离子, 如  $[\text{Cu}$

收稿日期: 2007-10-16, 修订日期: 2008-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20575061)和湖北省自然科学基金项目(2005ABA005)资助

作者简介: 陈全莉, 1982 年生, 中国地质大学珠宝学院博士研究生 e-mail: chenquanli\_0302@163.com

$(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , 他们在激光拉曼光谱中分别具有各自特定的位置<sup>[1, 3]</sup>。

图1是湖北郧县绿松石的激光拉曼光谱,  $3470\text{ cm}^{-1}$  处的尖锐谱峰归属于  $\nu(\text{OH})$  伸缩振动<sup>[3, 4, 13, 14]</sup>,  $3500$  和  $3448\text{ cm}^{-1}$  弱峰隶属于  $3470\text{ cm}^{-1}$  的次级谱峰。另一组宽缓的拉曼谱峰则位于  $3281$  和  $3078\text{ cm}^{-1}$ , 归属于绿松石中  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  的伸缩振动<sup>[3, 4]</sup>。

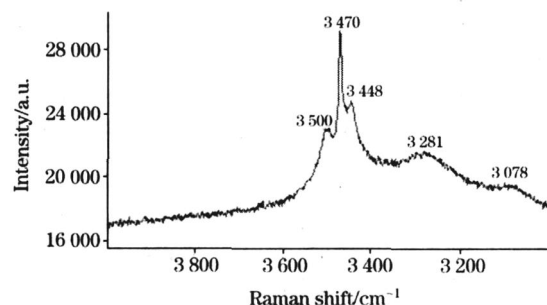


Fig 1 Raman spectrum of  $\text{H}_2\text{O}$  in turquoise from Yunxian, Hubei province

图2为磷酸根基团伸缩振动所致的激光拉曼光谱。 $\nu_3(\text{PO}_4)$  伸缩振动导致的强拉曼谱峰主要出现在  $1039\text{ cm}^{-1}$ , 并伴有  $1158$  和  $1105\text{ cm}^{-1}$  弱谱峰<sup>[3, 4]</sup>; 而  $811\text{ cm}^{-1}$  谱峰则是由于  $\text{H}_2\text{O}$  的振动所致。 $\nu_4(\text{PO}_4)$  的弯曲振动致拉曼谱峰位  $642, 590, 548\text{ cm}^{-1}$  处,  $\nu_2(\text{PO}_4)$  的弯曲振动谱峰位于  $419\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[15]</sup>;  $336$  和  $246\text{ cm}^{-1}$  附近的弱谱峰可能是由绿松石中  $\nu(\text{CuO})$  的伸缩振动所致<sup>[4]</sup>。

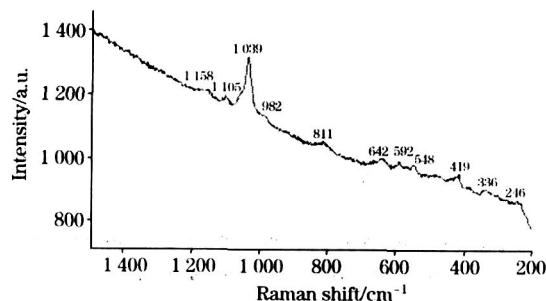


Fig 2 Raman spectrum of the radical  $\text{PO}_4$  in turquoise from Yunxian, Hubei province

## 2.2 湖北竹山秦古绿松石激光拉曼光谱表征

图3所示的湖北竹山秦古地区绿松石(2-1, 2-2)的激光拉曼光谱与郧县绿松石的拉曼光谱表征类似, 仅在个别拉曼位移处表现有较小的差异。

在  $4000\sim3400\text{ cm}^{-1}$  范围内, 在  $3471$  和  $3472\text{ cm}^{-1}$  附近出现了尖锐且计数强度高的拉曼谱峰, 并分别伴有  $3501, 3449, 3498, 3451\text{ cm}^{-1}$  的肩峰, 归属为绿松石中  $\text{OH}^-$  伸缩振动。在  $3300\sim3000\text{ cm}^{-1}$  范围内, 分别在  $3272, 3080$  和  $3279, 3084\text{ cm}^{-1}$  附近出现了两组相对舒缓、计数强度较低的拉曼弱谱峰, 归属为绿松石中  $\text{H}_2\text{O}$  的伸缩振动。而在  $1200\sim900\text{ cm}^{-1}$  内,  $1161, 1104$  和  $1041\text{ cm}^{-1}$  附近的谱峰为  $\nu_3(\text{PO}_4)$  的伸缩振动所致。绿松石中  $\text{H}_2\text{O}$  的振动致拉曼谱

峰则出现在  $817\text{ cm}^{-1}$  处,  $700\sim500\text{ cm}^{-1}$  之间的  $639, 594$  和  $543\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼谱峰则归属为  $\nu_4(\text{PO}_4)$  的弯曲振动。

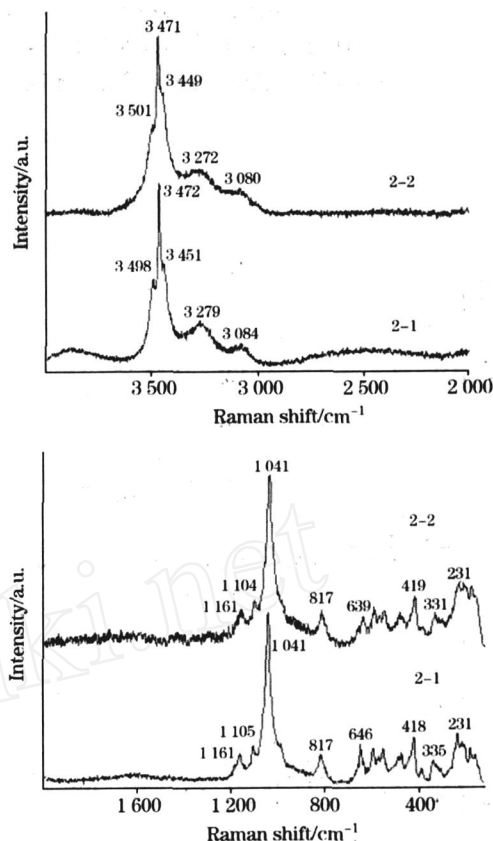


Fig 3 Raman spectrum of turquoise from Qugu, Zhushan area

## 2.3 安徽马鞍山绿松石激光拉曼光谱表征

分别选取马鞍山细脉状绿松石 A-1, 假象绿松石 A-2 和结核状绿松石 A-3 进行拉曼测试(图4), 在  $4000\sim2000\text{ cm}^{-1}$  范围内,  $3470$  和  $3471\text{ cm}^{-1}$  处的尖锐谱峰归属为  $\text{OH}^-$  的伸缩振动,  $3497$  和  $3449\text{ cm}^{-1}$  两处的肩峰则隶属于  $3470$  和  $3471\text{ cm}^{-1}$  的次级谱峰。水的伸缩振动致激光拉曼光谱位于  $3284$  和  $3078\text{ cm}^{-1}$  附近, 谱峰表现得较为舒缓。

$2000\sim200\text{ cm}^{-1}$  内, 尖锐的谱峰出现在  $1039\text{ cm}^{-1}$  附近, 计数强度高,  $1178\sim1056\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\sim200\text{ cm}^{-1}$  范围内分别有一系列计数强度低且较小的谱峰。 $1039\text{ cm}^{-1}$  的拉曼谱峰归属为  $\nu_3(\text{PO}_4)$  的伸缩振动, 并伴有  $1178\sim1056\text{ cm}^{-1}$  处的弱谱峰,  $\text{H}_2\text{O}$  振动致拉曼谱峰分别位于  $814, 812, 811\text{ cm}^{-1}$ , 由  $\nu_4(\text{PO}_4)$  弯曲振动致拉曼光谱主要为  $642, 574, 550\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(\text{PO}_4)$  的弯曲振动谱峰位于  $419\text{ cm}^{-1}$ 。

为了更进一步了解绿松石中水的赋存状态和结合方式, 分别将马鞍山绿松石中水的拉曼光谱进行拟合处理(表1, 图5), 该区细脉状绿松石 A-1 中由  $\nu(\text{OH})$  伸缩振动拉曼锐谱峰出现在  $3470\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{W}_4$ ) 处, 相对计数强度为  $7584.0\text{ count}\cdot\text{s}^{-1}$ , 并伴有弱的谱峰  $3446.4(\text{W}_3)$ ,  $3494.7(\text{W}_5)$ ,  $3506.9(\text{W}_6)$ , 谱峰宽度较小, 分别为  $10.905, 33.859, 16.748, 26.830\text{ cm}^{-1}$ ; 另一组相对舒缓的拉曼弱谱峰则分别

位于3 077. 6( $W_1$ ) , 3 268. 3( $W_2$ ) 附近, 相对计数强度较低, 分别为492. 75 和1 265. 4 count  $\cdot$  s $^{-1}$ , 谱峰宽度较大, 分别为39. 087 和75. 052 cm $^{-1}$ 。测试结果初步表明, 绿松石中两组拉曼谱峰的特征与其水的赋存状态密切相关, 分别代表了绿松石中水的不同结合方式, 且不同产地、不同结晶类

型的绿松石拉曼谱峰特征基本一致(表 2)。

Table 1 Laser Raman spectra of H<sub>2</sub>O in turquoise

| 类型  | 谱峰             | 峰值/cm $^{-1}$ | 高度       | 宽度/cm $^{-1}$ |
|-----|----------------|---------------|----------|---------------|
| A-1 | W <sub>1</sub> | 3 077. 6      | 492. 75  | 39. 087       |
|     | W <sub>2</sub> | 3 268. 3      | 1 265. 4 | 75. 052       |
|     | W <sub>3</sub> | 3 446. 4      | 3 964. 5 | 33. 859       |
|     | W <sub>4</sub> | 3 470. 8      | 7 584. 0 | 10. 905       |
|     | W <sub>5</sub> | 3 494. 7      | 1 154. 4 | 16. 748       |
|     | W <sub>6</sub> | 3 506. 9      | 2 408. 0 | 26. 830       |
| A-2 | W <sub>1</sub> | 3 075. 4      | 251. 71  | 44. 368       |
|     | W <sub>2</sub> | 3 264. 6      | 764. 25  | 78. 906       |
|     | W <sub>3</sub> | 3 449. 6      | 2 346. 4 | 39. 826       |
|     | W <sub>4</sub> | 3 471. 0      | 4 563. 8 | 12. 294       |
|     | W <sub>5</sub> | 3 502. 2      | 1 336. 1 | 37. 787       |
|     | W <sub>6</sub> | 3 521. 8      | 183. 31  | 16. 370       |
| A-3 | W <sub>1</sub> | 3 070. 7      | 403. 34  | 38. 456       |
|     | W <sub>2</sub> | 3 262. 8      | 992. 88  | 82. 119       |
|     | W <sub>3</sub> | 3 447. 3      | 3 619. 6 | 33. 900       |
|     | W <sub>4</sub> | 3 470. 9      | 5 730. 0 | 10. 478       |
|     | W <sub>5</sub> | 3 496. 7      | 2 086. 8 | 21. 888       |
|     | W <sub>6</sub> | 3 510. 6      | 813. 77  | 17. 819       |

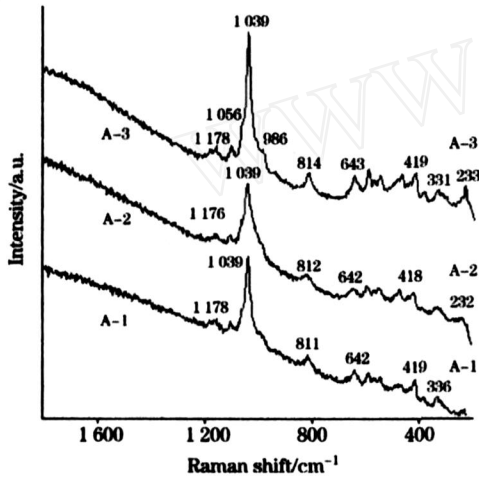
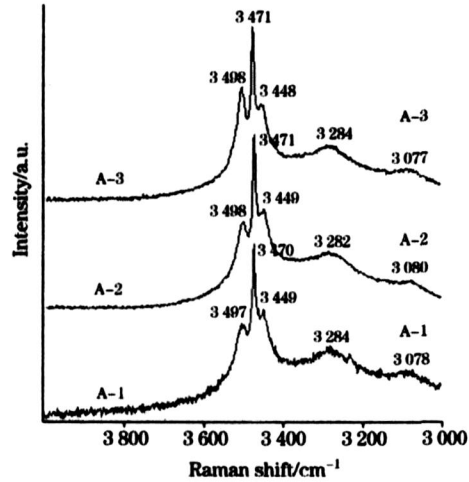


Fig 4 Raman spectrum of turquoise from Maanshan, Anhui province

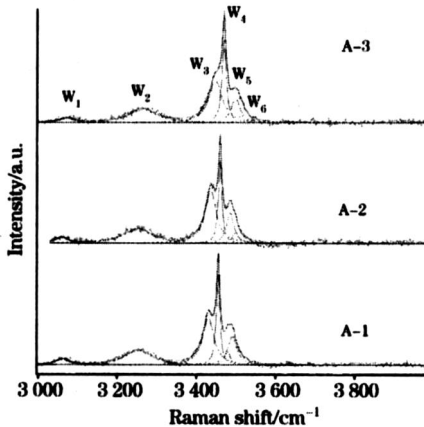


Fig 5 Fitting Raman spectrum of H<sub>2</sub>O in turquoise from Maanshan, Anhui province

Table 2 Raman spectra of turquoise from different areas(peak positions in cm $^{-1}$ )

| 振动类型                           | 湖北郧县  | 安徽马鞍山 | 竹山秦古  | Ray L. Frost <sup>[4]</sup> |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------|
| $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动          | 3 500 | 3 498 | 3 497 | 3 501                       |
|                                | 3 470 | 3 471 | 3 470 | 3 471                       |
|                                | 3 448 | 3 448 | 3 449 | 3 449                       |
| $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动 | 3 281 | 3 284 | 3 282 | 3 272                       |
|                                | 3 078 | 3 077 | 3 080 | 3 084                       |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动      | 1 158 | 1 178 | 1 178 | 1 161                       |
|                                | 1 105 | 1 105 | 1 105 | 1 104                       |
|                                |       | 1 056 | 1 056 | 1 064                       |
|                                | 1 039 | 1 039 | 1 039 | 1 041                       |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ 弯曲振动      | 642   | 643   | 642   | 643                         |
|                                | 592   | 595   | 593   | 593                         |
|                                | 548   | 547   | 545   | 550                         |

续表2

|                            |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                            | 491 |     |     |     | 491 | 489 | 492 | 484 |
| $\nu_2(\text{PO}_4)$ 的弯曲振动 |     | 470 | 472 | 473 | 473 | 473 | 471 | 474 |
|                            | 438 | 438 | 437 | 437 |     |     | 437 | 440 |
|                            | 419 | 419 | 418 | 419 | 419 | 418 | 417 | 425 |

### 3 结 论

根据以上结果,可得到以下几点结论。

(1)绿松石中  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  以及  $\text{QO}_3^-$  的基团振动是导致其激光拉曼光谱形成的主要原因。

(2)  $3\,510\sim 3\,440\text{ cm}^{-1}$  的谱峰是由  $\nu(\text{OH})$  伸缩振动所

致,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  伸缩振动致拉曼谱峰则位于  $3\,290\sim 3\,070\text{ cm}^{-1}$  附近的较为宽缓的弱谱峰处。

(3)由  $\nu_3(\text{PO}_4)$  伸缩振动致强拉曼特征谱峰在  $1\,200\sim 1\,030\text{ cm}^{-1}$  之间,  $\nu_4(\text{PO}_4)$  弯曲振动在  $650\sim 540\text{ cm}^{-1}$  之间,  $\nu_2(\text{PO}_4)$  的弯曲振动谱峰位于  $500\sim 410\text{ cm}^{-1}$  之间。

(4)不同产地及结晶类型的绿松石表现出的拉曼谱特征基本一致。

### 参 考 文 献

- [1] CHEN Quan-li, QI Li-jian, ZHANG Yan(陈全莉, 齐利剑, 张 琰). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2006, 8(1): 9.
- [2] LIU Li-jun, SHI Guang-hai(刘丽军, 施光海). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2005, 7(3): 36.
- [3] CHEN Quan-li, QI Li-jian(陈全莉, 齐利剑). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2007, 27(1): 30.
- [4] Ray L Frost, Jagannadha B Reddy, Wayne N Martens. Journal of Molecular Structure, 2006, 788(1-3): 224.
- [5] YUE De-ying(岳德银). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 1995, 14(1): 79.
- [6] Reche-ina, Vignaud-Colette, Champagnon-Bernard, et al. American Mineralogist, 2001, 86(11-12): 1519.
- [7] Qi Lijian, Yan Weixuan, Yang Mingxing. The Journal of Gemmology, 1998, 26(1): 1.
- [8] CHEN Quan-li, ZHANG Yan(陈全莉, 张 琰). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2005, 7(4): 13.
- [9] ZHANG Hui-fen, LIN Chuan-yi, MA Zhong-wei, et al(张慧芬, 林传易, 马中玮, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1984, 4: 322.
- [10] JIANG Ze-chun, CHEN Da-mei, WANG Fu-ya, et al(姜泽春, 陈大梅, 王辅亚, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1983, 3: 198.
- [11] LI Xin-an, WANG Fu-ya, ZHANG Hui-fen(李新安, 王辅亚, 张慧芬). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1984, 1: 4, 78.
- [12] Kolitsch-U; Giester-G. Mineralogical Magazine, 2000, 64, 5(426): 905.
- [13] SUN Qiang, ZHENG Hai-fei, XIE Hong-sen, et al(孙 楠, 郑海飞, 谢鸿森, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 963.
- [14] LIU Wen-han, ZHANG Dan, WU Xiao-qiong, et al(刘文涵, 张 丹, 吴小琼, 等). Journal of Zhejiang University of Technology(浙江工业大学学报), 2005, 33(6): 608.
- [15] YUAN Ai-qun, BAI Li-juan, SONG Bao-ling, et al(袁爱群, 白丽娟, 宋宝玲, 等). Paint & Coatings Industry(涂料工业), 2005, 35(6): 16.

## Raman Spectrum Study on Turquoise

CHEN Quan-li<sup>1</sup>, QI Li-jian<sup>1</sup>, CHEN Jing-zhong<sup>2</sup>

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

2. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** The Raman spectrum has been employed to discuss the explanation of the structure of water and the vibration of  $[\text{PO}_4^{3-}]$  tetrahedron of the turquoise from Hubei and Anhui province. The Raman spectra are resulted mainly from vibrations of water, hydroxyl units and  $[\text{PO}_4^{3-}]$  tetrahedron of turquoise. The  $3\,510\sim 3\,440\text{ cm}^{-1}$  bands with the main Raman spectra peak at  $3\,470\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the  $\nu(\text{OH})$  stretching vibrations and the  $3\,290\sim 3\,070\text{ cm}^{-1}$  bands assigned to the  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  stretching vibrations. The bands observed at  $1\,200\sim 1\,030\text{ cm}^{-1}$  with the strong peak at  $1\,039\text{ cm}^{-1}$  were assigned to  $\nu_3(\text{PO}_4)$  antisymmetric stretching vibrations. And the Raman spectra peaks at  $650\sim 540\text{ cm}^{-1}$  and  $500\sim 410\text{ cm}^{-1}$  were attributed to the  $\nu_4$  and  $\nu_2$  bending vibrations of  $[\text{PO}_4^{3-}]$  tetrahedron, respectively. The spectra of the turquoise from different localities are basically similar and subtly different.

**Keywords** Turquoise; Raman spectrum; Water; Hydroxyl units; Vibration of  $[\text{PO}_4^{3-}]$  tetrahedron

(Received Oct. 16, 2007; accepted Jan. 18, 2008)