

# 不同类型祖母绿的宝石学 特征及红外光谱研究<sup>①</sup>

申柯娅<sup>②</sup>

(广州番禺职业技术学院珠宝学院 广州市番禺区市良路 1342 号 511483)

**摘要** 采用常规宝石学研究方法和红外光谱技术对助熔剂法合成祖母绿、哥伦比亚祖母绿、巴西祖母绿和水热法合成祖母绿样品进行了研究。结果表明, 不同成因类型的祖母绿红外吸收光谱具有明显的区别, 根据祖母绿中是否含水以及水的赋存状态以及氯的吸收峰, 可为准确鉴别祖母绿的成因提供重要依据。

**关键词** 合成祖母绿; 天然祖母绿; 助熔剂法合成祖母绿; 水热法合成祖母绿; 红外吸收光谱  
**中图分类号:** O657.33      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1004-8138(2011)02-0701-04

## 1 引言

祖母绿的矿物名称是绿柱石, 其化学成分为铍铝硅酸盐 ( $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ), 当绿柱石中含微量的 Cr 时呈翠绿色 (Cr 的质量分数在 0.3%—1% 左右), 称之为祖母绿。它的色泽翠绿明艳, 给人以生机勃勃的感觉, 由于其特有的绿色和独特的魅力, 自古就深受人们喜爱。

天然祖母绿和合成祖母绿在外观上非常相似, 但其市场价值却完全不同, 因此, 有必要对其进行详细的研究, 并对它们进行严格的区分。

## 2 实验部分

### 2.1 样品与仪器

样品是源自市场上的一批未知成因类型的祖母绿, 用于进行对比研究的是助熔剂法合成祖母绿、哥伦比亚产天然祖母绿和巴西产天然祖母绿。所用光谱测试仪器为 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Bruker 公司)。

### 2.2 样品的常规宝石学特征

研究用样品呈翠绿色, 颜色分布均匀, 颜色的饱和度中等偏浅, 透明, 与天然祖母绿相似。显微镜下内含物有较多的应力裂纹、气泡、气液两相包体、气-固-液三相包体; 具有明显的二色性: 蓝绿色/带黄绿绿色; 短波紫外光下呈弱的黄绿色荧光; 长波紫外光下呈中等的黄绿色—黄色荧光; 折射率 1.568—1.578, 双折射率 0.005—0.008; 滤色镜下宝石样品又分为两类: 一类(样品 1) 不变色, 仍呈黄绿色, 另一类(样品 2) 在滤色镜下呈浅粉红色。

用于对比研究的已知样品, 包括助熔剂法合成祖母绿、巴西产天然祖母绿、哥伦比亚产天然祖母绿, 其宝石学特征见表 1。

① 广州市教育系统首批建设创新学术团队项目成果 [穗教科 (2009) 11 号]

② 联系人, 电话: (020) 84745175; 手机: (0) 13533706145; E-mail: shenky@gzyp.edu.cn

作者简介: 申柯娅 (1962—), 女, 昆明市人, 副教授, 硕士, 主要从事宝石材料鉴定与工艺的教学和研究工作。

收稿日期: 2010-05-26; 接受日期: 2010-08-03

表 1 各种祖母绿的宝石学特征

祖母绿品种	颜色	滤色镜下反应	紫外荧光特征		折射率	双折射率	内含物特征
			短波	长波			
助溶剂法合成祖母绿	浓艳翠绿色	亮红色	中等黄	中等粉红	1.557—1.564	0.007	助溶剂残余包体
巴西祖母绿	中等翠绿色	不变色	无	弱黄绿	1.578—1.587	0.009	固相、气液两相、应力裂纹
哥伦比亚祖母绿	浓艳翠绿色	浅粉红	无	弱黄绿	1.577—1.585	0.008	固相、气液两相、气固液三相、应力裂纹
样品 1	中等翠绿色	不变色	无	弱黄绿	1.571—1.581	0.010	气泡(相)、气液两相、气固液三相、应力裂纹
样品 2	中等翠绿色	浅粉红	弱黄绿	中等黄绿	1.571—1.581	0.010	气泡(相)、气固液三相、应力裂纹

注: 表中的内含物特征使用武汉中地学苑珠宝仪器有限公司生产的 MG-5 型宝石显微镜观察。

### 2.3 祖母绿的化学成分特征

祖母绿为铍铝的硅酸盐, 其晶体结构为硅氧四面体组成的六方环垂直 Z 轴平行排列, 上下两个环错动  $25^\circ$ , 由  $Al^{3+}$  及  $Be^{2+}$  连接。铝配位数为 6, 铍配位数为 4, 均分布在环的外侧, 所以在环中心平行 Z 轴有宽阔的孔道, 可容纳大半径的离子, 如  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Rb^+$  以及水分子<sup>[1]</sup>。纯的绿柱石为无色, 只有当成分中含有微量的致色元素 Cr 和 V 时, 才能产生翠绿色, 宝石学中称祖母绿<sup>[2]</sup>。研究表明, 祖母绿宝石的绿色主要由致色元素铬(Cr)引起。天然祖母绿因产地不同使微量元素 Cr 的含量略有差异。哥伦比亚祖母绿的绿色浓艳度明显高于巴西祖母绿, 原因在于前者 Cr 的含量明显高于后者<sup>[3]</sup>。

### 3 祖母绿样品的红外吸收光谱测试结果与分析

根据 Wood 和 Nassau (1967) 的研究, 在祖母绿中的水分子存在两种类型<sup>[4]</sup>(图 1)。

为了研究不同成因的祖母绿的红外光谱特征, 采用傅里叶变换红外光谱仪(透射法, 扫描范围  $6000—2000\text{cm}^{-1}$ ), 对助溶剂法合成祖母绿、巴西祖母绿、哥伦比亚祖母绿和祖母绿样品, 分别进行了红外吸收光谱的测定, 红外吸收图谱以波数为横坐标( $\nu\text{cm}^{-1}$ ), 以吸收百分率( $A/\%$ )的相对强度为纵坐标, 光谱图见图 2; 红外吸收光谱峰的特征及归属见表 2。

测定结果分析如下:

(1) 助溶剂法合成祖母绿与天然祖母绿、水热法合成祖母绿的红外吸收图谱有明显的差异, 在  $3000\text{cm}^{-1}$  以上无吸收, 由此可见, 助溶剂法合成祖母绿不含水或极少, 表现在红外光谱的近红外区无水分子的吸收峰, 只有在  $2923\text{cm}^{-1}$  的  $OH$  吸收谱带, 和在  $2335\text{cm}^{-1}$  的  $CO_2$  分子的吸收峰。

(2) 祖母绿在  $5500—5000\text{cm}^{-1}$  之间有水分子 I 型水和 II 型水的合频振动, 天然的巴西祖母绿和哥伦比亚

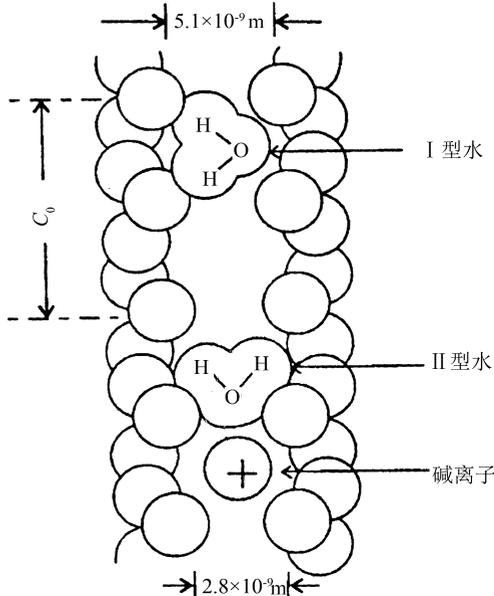


图 1 祖母绿结构中的水分子

Co 结晶轴 Z 轴的轴长。http://www.c

亚祖母绿在  $5272\text{cm}^{-1}$  (II 型水的吸收) 的吸收谱带较宽, 旁边的两个吸收峰一个为  $5604\text{cm}^{-1}$  (I 型水的吸收), 另一个  $5200\text{cm}^{-1}$  不明显或缺失; 与合成祖母绿的 I 型水的吸收相比, 波数位置有漂移。样品 1a、样品 1b、样品 2a、样品 2b 在  $5270\text{cm}^{-1}$  (II 型水的吸收) 的吸收谱带呈现尖而窄, 旁边的两个 I 型水的吸收峰为  $5442\text{cm}^{-1}$  和  $5130\text{cm}^{-1}$ , 均很明显, 这与桂林水热法合成祖母绿相同, 红外吸收光谱分析结果显示, 水热法合成祖母绿中 I 型水分子的合频振动红外吸收相对强度明显强于天然祖母绿中 I 型水的吸收强度, 说明未知样品为水热法合成祖母绿<sup>[5]</sup>。

(3) 祖母绿在  $3976\text{—}3400\text{cm}^{-1}$  有强红外吸收谱带, 归属水分子的伸缩振动所致; 但是由于这些谱带太强, 一般难于区分出 I 型水和 II 型水来<sup>[6]</sup>。

表 2 祖母绿在  $6000\text{—}2000\text{cm}^{-1}$  的红外吸收光谱特征及归属

基团类型	振动类型					
	水合频振动				水伸缩振动	
I 型水	5583	5200	5442	5136		3976 3439
II 型水		5272				3665 3600
$\text{Cl}^{-1}$				2940 2868 2745 2472		
$\text{CO}_2$				2348		

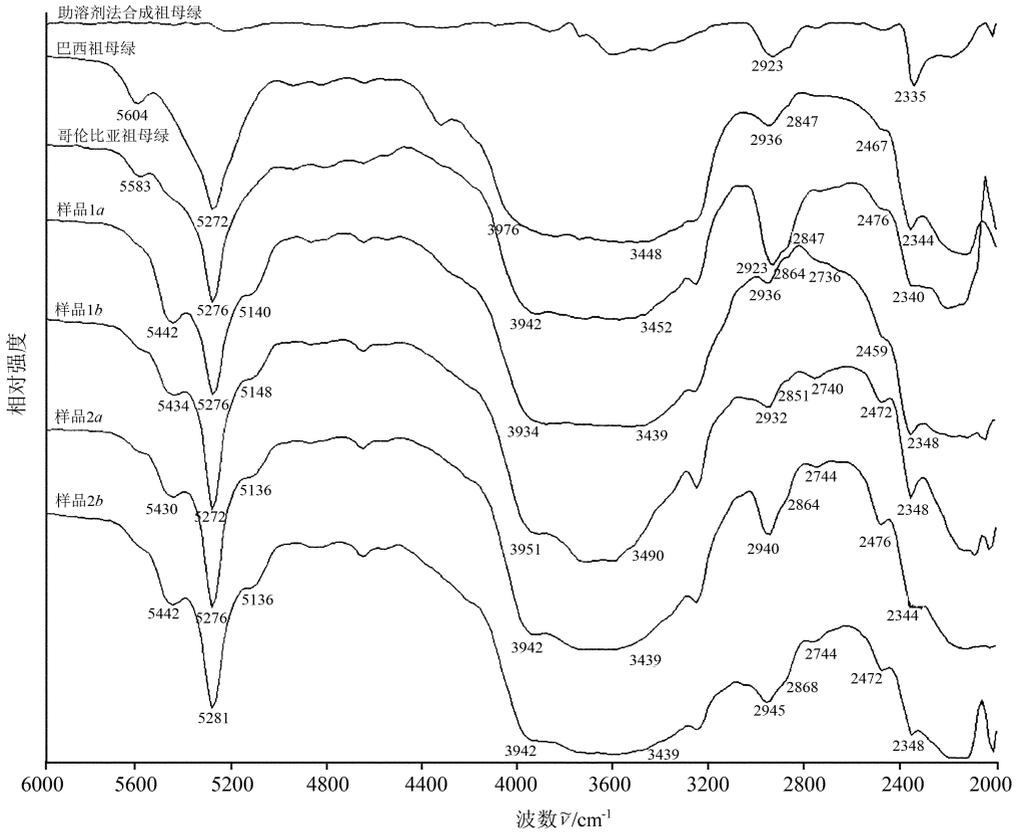


图 2 祖母绿的红外吸收图谱

测试条件: 透射法, 分辨率  $32\text{cm}^{-1}$ , 样品扫描时间 16, 测量范围  $6000\text{—}2000\text{cm}^{-1}$

样品 1a、样品 1b、样品 2a、样品 2b 分别为两类样品中的 4 个样品

(4) 助熔剂法合成祖母绿  $\text{Cl}^{-1}$  在  $2923\text{cm}^{-1}$  的吸收明显;  $2940、2868、2744、2472\text{cm}^{-1}$  等是一组与  $\text{Cl}^{-1}$  有关的吸收, 天然祖母绿、祖母绿样品中均有, 但  $2744\text{cm}^{-1}$  的吸收在天然祖母绿中极弱, 而

在祖母绿样品中较强; 根据前人研究认为, 水热法合成祖母绿中这一组吸收峰强于天然祖母绿; 水热法合成祖母绿生长环境的矿化剂中含有大量的氯离子, 这一组  $\text{Cl}^-$  的明显吸收峰是水热法合成祖母绿的重要特征<sup>[7]</sup>。祖母绿样品中的这一组红外吸收图谱与水热法合成祖母绿的红外吸收图谱特点一致, 说明祖母绿样品是水热法合成的祖母绿。

(5)  $2348\text{cm}^{-1}$  是  $\text{CO}_2$  分子不对称伸缩振动的谱带位置<sup>[8]</sup>, 在所有祖母绿中都会出现这一吸收峰。

## 4 结论

(1) 不同成因的祖母绿中的内含物不同, 水热法合成祖母绿与天然祖母绿的内含物非常相像, 80 倍显微镜下仔细观察, 水热法合成祖母绿中可见单独的气相包体及气固液三相包体的存在, 是确定祖母绿成因的重要依据之一。

(2) 不同成因的祖母绿红外吸收光谱具有明显的区别, 助熔剂法合成的祖母绿中无水的存在, 所以没有水的吸收; 天然祖母绿与水热法合成祖母绿中含有一定水分子, 存在两种类型的水的吸收谱带, 但其 I 型水和 II 型水振动的峰位和强弱不同, 在  $5500\text{—}5000\text{cm}^{-1}$  之间的 I 型水和 II 型水的红外吸收光谱特征是区别天然祖母绿与水热法合成祖母绿的重要依据。

(3)  $2940、2868、2745、2472\text{cm}^{-1}$  这一组  $\text{Cl}^-$  的明显吸收峰是水热法合成祖母绿的重要红外特征。

(4) 祖母绿的红外吸收光谱特征与内含物特征相结合, 可以准确区分天然祖母绿、水热法合成祖母绿、助熔剂法合成祖母绿。

## 参考文献

- [1] 潘兆橹主编. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 129.
- [2] 董振信编著. 宝玉石鉴定指南[M]. 北京: 地震出版社, 1995. 280.
- [3] 李娅莉. 天然祖母绿、合成祖母绿和绿色绿柱石颜色的对比研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 1999, 1(1): 50—53.
- [4] Wood D L, Nassau K. Infrared Spectra of Foreign Molecules in Beryl[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1967, 47(7): 2220—2228.
- [5] 陈振强, 张本宏. 桂林新型水热法合成祖母绿的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(4): 22—26.
- [6] 梁婷. 祖母绿的红外光谱特征研究[J]. 长安大学学报(地球科学版), 2003, 25(2): 10—13.
- [7] 石国华. 桂林水热法合成祖母绿红外光谱特性及其意义[J]. 宝石和宝石学杂志, 1999, 1(1): 40—46.
- [8] 李景芝, 郭立鹤. 如何区分天然与合成祖母绿[J]. 中国宝石, 1995, (4): 51—54.

# Study on Gemological Characteristics and IR Spectrum of Different Types of Emerald

SHEN Ke-Ya

(School of Jewelry, College of Profession and Technology of Guangzhou Panyu, Guangzhou 511483, P.R. China)

**Abstract** The general gemological study methods and IR absorption spectrum techniques were used to study flux-grown synthetic emerald, emeralds from Colombia and Brazil, and hydrothermal synthetic emerald. The study shows that characteristics of infrared absorption spectra have obvious difference in different types of emerald. It can provide important information for identifying natural and synthetic emeralds, according to the state of water and chloric ion in emeralds.

**Key words** Synthetic Emerald; Natural Emerald; Flux-Grown Synthetic Emerald; Hydrothermal Synthetic Emerald; Infrared Absorption Spectrum