

青金石的宝石矿物学及谱学特征研究

张 敏¹, 王子骏¹, 郑琪冉², 曹素巧³, 王 枫³

(1. 安徽省产品质量监督检验研究院, 安徽 合肥 230001; 2. 天津音乐学院艺术管理系, 天津 300171; 3. 安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘 要: 青金石是一种历史悠久的蓝色玉石, 在人类文明史中占有一席之地。宝石矿物学及谱学特征研究有助于青金石的鉴定及其仿制品鉴别, 并为其品质分级提供技术支撑。本文选取 3 件不同品质的青金石样品, 利用宝石显微镜、红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、紫外-可见光谱仪等对其进行测试, 综合分析其矿物组成特征及谱学特征。结果显示, 3 件样品的矿物组成有较明显的差异: 样品 1 主要矿物为青金石、方解石、黄铁矿、透辉石, 含少量方钠石、榍石, 品质中等; 样品 2 主要矿物为青金石、方解石、黄铁矿、透辉石, 含少量长石, 品质较差; 样品 3 仅见青金石、透辉石及少量黄铁矿, 为高品质。3 件样品的红外光谱差异不大, 表现为青金石的架状硅酸盐结构及其结构通道的附加阴离子所致 1 030、1 014、969、921、624、549、517、460、412 cm^{-1} 附近吸收峰。激光显微共聚焦拉曼光谱仪微区测试, 3 件样品均见 257、544、1 092 cm^{-1} 处青金石的特征拉曼位移, 最强峰出现在 544 cm^{-1} , 为 S_3^{2-} 的对称伸缩振动所致。紫外-可见光谱表现为以 600 nm 为中心的宽带吸收带(与自由基离子 S_3^{2-} 有关)以及 400 nm 附近弱吸收带(与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 及 S^{2-} 有关), 该特征吸收使青金石呈现蓝色或蓝紫色外观。

关键词: 青金石; 宝石矿物学; 红外光谱; 激光拉曼光谱; 紫外-可见光谱

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 2096-9120(2023)03-0054-06

DOI: 10.15964/j.cnki.027jgg.2023.03.007

Gemmological and Mineralogical Characteristics of Lapis Lazuli

ZHANG Min¹, WANG Zijun¹, ZHENG Qiran², CAO Suqiao³, WANG Feng³

(1. Anhui Provincial Supervising & Testing Research Institute for Product Quality, Hefei 230001, China; 2. Tianjin Conservatory of Music Arts Management, Tianjin 300171, China; 3. Anhui Geological Experiment Institute, Hefei 230001, China)

Abstract: Lapis lazuli is a kind of blue mineral with a long history, which occupies a place in the history of human civilization. Study its gemmological and mineralogical characteristics not only helps the identification of lapis lazuli and its imitation products, but also provides technical support for its quality classification. In this paper, 3 lapis lazuli samples with different quality were selected and tested by gem microscope, infrared spectrometer, laser Raman spectrometer, and UV-Vis spectrometer, in order to analyze their mineral components and spectral characteristics comprehensively. The results showed that the mineral compo-

ments of the samples are different obviously: the main mineral components of sample No. 1 are lapis lazuli, calcite, pyrite, diopside, and a small amount of sodalite and sphene which indicates average quality. Sample No. 2 with relatively poor quality is mainly composed of lapis lazuli, calcite, pyrite, diopside, with a small amount of feldspar. Only lapis lazuli, diopside and a small amount of pyrite are found in sample No. 3, which is of high quality. The infrared spectra of the samples show few differences, and are mainly caused by the frame silicate structure of lapis lazuli and the additional anions of its structural channels, which locate around 1 103, 1 014, 969, 921, 624, 549, 517, 460 cm^{-1} and 412 cm^{-1} . The characteristic Raman shifts of lapis lazuli samples are around 257, 544 cm^{-1} and 1 092 cm^{-1} and the strongest peak appears at 544 cm^{-1} which is caused by the symmetric stretching vibration of S_3^- . UV-Vis spectra of the lapis lazuli samples showed the broad band centered at 600 nm (associated with the free radical ion S_3^-) and the weak band around 400 nm (associated with $[\text{SO}_4]^{2-}$ and S^{2-}), which give lapis lazuli a blue or bluish purple appearance.

Keywords: lapis lazuli; gemmological and mineralogical characteristics; infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; UV-Vis spectroscopy

青金石的英文名称为 Lapis lazuli, 来自拉丁语的 Lapis (宝石) 和 Lazuli (蓝色)^[1], 在中国古代被称为璆琳、金精、兰赤、璧琉璃等, 佛教称之为琉璃或吠努离^[2]。具有史料^[3-4]记载, 青金石早在 6000 年前就被中亚国家开发使用, 由古代丝绸之路传入我国。汉武帝派张骞出使西域, 从阿富汗带回了大量的珍奇宝石, 其中就包括青金石。青金石的颜色多为深蓝色、紫蓝色、天蓝色、绿蓝色等, 由于其色相如天, 我国古代将青金石作为上天威严崇高的象征, 备受历代帝王器重。同时, 青金石还是天然蓝色矿物颜料的主要来源^[5]。随着市场需求的不断增加, 珠宝传播渠道的多元化, 青金石以其特有的蓝色为消费者所青睐, 在中国“新丝绸之路经济带”和“海上丝绸之路”开发战略的影响下, 青金石成为跨区域经济贸易与各国文化交流的媒介之一^[2,4]。

青金石是一种矿物组成复杂的多晶质集合体, 主要组成矿物为青金石, 共(伴)生矿物常见方解石、黄铁矿、透辉石、蓝方石、方钠石、云母和角闪石等^[1,6]。青金石矿床分为镁质砂卡岩型和钙质砂卡岩型两种, 阿富汗和俄罗斯产出的青金石属镁质砂卡岩型, 智利产出的青金石为钙质砂卡岩型。钙质砂卡岩型青金石通常颜色发白, 品质较差^[7]。前人对于青金石的研究相对较少, 如彭明生等^[8]以吸收光谱、顺磁共振谱、核磁共振谱及红外光谱为分析手段, 研究了青金石的致色原理; F. Bellatreccia 等^[9]对包括青金石在内的方钠石

族矿物的红外光谱进行了研究; M. Bacci 等^[10]研究了阿富汗青金石的紫外-可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、核磁共振谱; A. N. Sapozhnikov 等^[11]对产自俄罗斯贝加尔湖的青金石进行了晶体化学研究; 陈稳、童榆岚^[7,12]对青金石的宝石学特征及品质影响因素开展了研究。本文笔者利用显微激光拉曼、红外光谱、紫外-可见光谱等现代测试技术, 结合宝石显微镜下观察, 分析不同品质青金石的宝石矿物学及谱学特征, 旨在进一步充实青金石的相关研究资料, 为青金石的鉴定及其仿制品的鉴别、青金石的品质分级提供技术支撑。

1 样品及测试条件

本文选取 3 件不同品质的青金石样品, 均为蓝色, 玻璃光泽, 不透明, 分别编号样品 1、样品 2 和样品 3 (图 1a—图 1c)。样品 1 购置于珠宝展, 样品 2 和 3 购置于广州华林国际玉器城。其中, 样品 3 的品质最高, 样品 1 的次之, 样品 2 的品质较差。商家均称样品来源于阿富汗。

采用厦门麦克奥迪 GM143 型宝石显微镜, 在 10~40 倍下通过表面反射法及光纤灯侧向照明对青金石样品进行放大观察。

红外光谱测试采用德国布鲁克 TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪, 测试条件: 分辨率 4 cm^{-1} , 测试范围 4000~400 cm^{-1} , 样品及背景扫描 64 次, 扫描速度 7.5 kHz, 反射法。

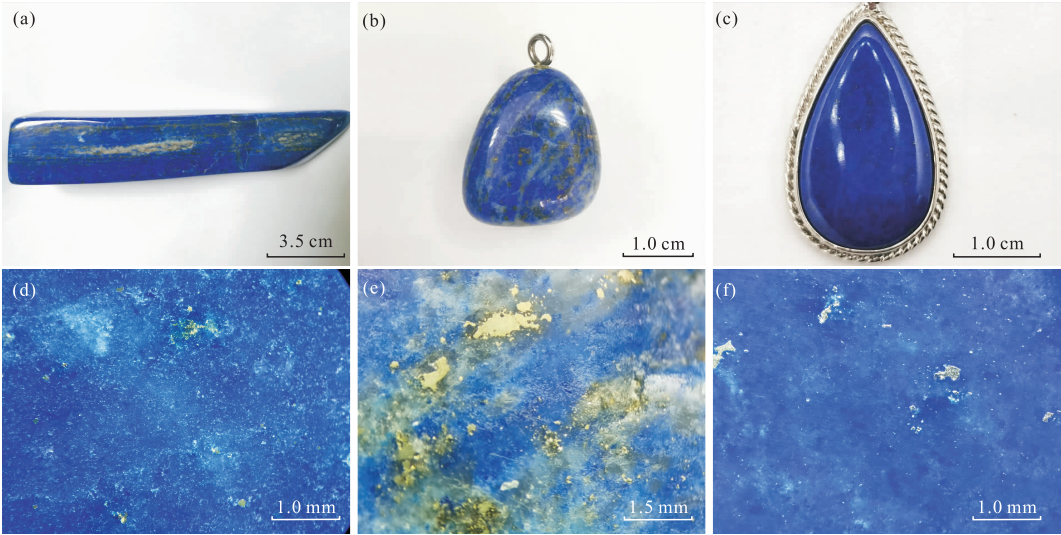


图1 青金石样品及宝石显微镜下照片:(a—c)分别为样品1—3的实物照片;
(d—f)分别为样品1—3的显微镜下照片

Fig. 1 Lapis lazuli samples and their microphotographs;
(a—c) appearance of the samples No. 1—No. 3;
(d—f) microphotographs of the samples No. 1—No. 3

拉曼光谱测试采用英国雷尼绍 Invia Reflex 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪,测试条件:激光器波长 532 nm,测试范围 200~4 000 cm^{-1} ,采集时间 5 s,激光能量 100%,累计次数 10 次。

紫外-可见光谱测试采用广州标旗 GEM-3000 型紫外-可见光谱仪,照明光源为 D55 标准光源,测试条件:积分时间 250 ms,测量范围 250~1 000 nm,平均次数 15 次,反射法。

以上测试均在安徽省地质实验研究所完成。

2 实验结果与分析

2.1 基本特征

肉眼观察,样品 1 和样品 2 为深蓝色、白色及

黄色金属矿物的集合体,可见层状构造,含白色脉及白色团块,粒状结构;样品 3 为较均匀的深蓝色。其中,样品 2 中黄色及白色矿物最多,品质最差;样品 1 的黄色及白色矿物含量明显少于样品 2,品质中等;样品 3 外观呈均匀的深蓝色,质地细密,肉眼仅见很少量的金属矿物,质量上乘。3 件样品的宝石显微镜下特征见表 1 和图 1 d—图 1 f。

2.2 红外吸收光谱分析

青金石属方钠石族矿物,具方钠石型结构,为似长石类架状硅酸盐。其主要化学成分为 $(\text{Na}-\text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{S})_2, \text{SiO}_4$ 或 AlO_4 四面体形成的四方环和六方环相互连接构成架状,附加阴离子位于六方环形成的通道中^[12-13]。红外光谱测试结果显示(测试时尽量避开杂质矿物),

表 1 青金石样品的宝石显微镜下特征
Table 1 Microscopic characteristics of lapis lazuli samples

编号	宝石显微镜下特征
样品 1	蓝色矿物呈粒状或浸染状,半透明;金属矿物呈黄色,半自行-他形粒状;白色矿物有两种,其一为亮白色、半透明,其二为灰白色、透明度较高,均为细粒状集合体
样品 2	蓝色矿物为他形粒状,呈浸染状分布,半透明;金属矿物呈黄色,他形粒状,粒度显著大于样品 1 和样品 3 中的金属矿物;与样品 1 相同,亦见两种不同的白色矿物,但其粒度大于样品 1
样品 3	呈较均匀的粒状结构,主要为蓝色、白色矿物的集合体,含少量黄色金属矿物。蓝色矿物呈粒状、浸染状,半透明;白色矿物呈他形、粒状,半透明,分布均匀,肉眼不可见;黄色矿物呈半自形-他形。白色矿物的反光明显强于蓝色矿物,且其凸起高于蓝色矿物,表明该样品中的白色矿物折射率及硬度高于蓝色矿物

3 件样品的图谱差异不大(图 2),主要吸收峰位于 1 103、1 014、969、921、624、549、517、460、412 cm^{-1} 。其中,1 014、460 cm^{-1} 为架状硅酸盐结构青金石的特征峰,1 103 cm^{-1} 为附加阴离子基团 SO_4^{2-} 的特征吸收峰^[8-9,14]。

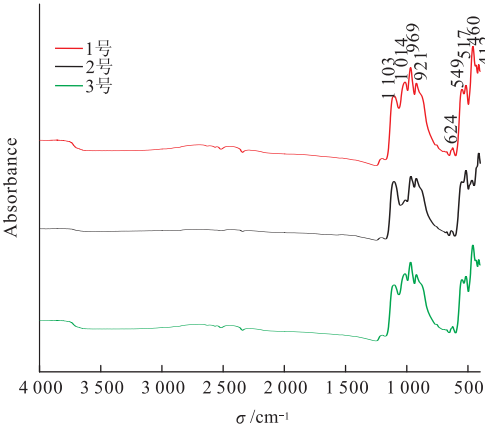


图2 青金石样品指纹区的红外光谱(反射法)
Fig. 2 Infrared spectra of the fingerprint region of lapis lazuli samples (reflection method)

2.3 激光拉曼光谱分析

如图 3 所示,3 件样品中青金石的特征拉曼位移峰均在 257、544、1 092 cm^{-1} 处^[15-16],最强峰出现在 544 cm^{-1} ,为 S_3^{2-} 的对称伸缩振动所致^[17];金属矿物黄铁矿的拉曼特征峰位于 346~349、382~384、434~439 cm^{-1} 附近^[18]。样品 1 和样品 2 中见两种白色矿物:其一为亮白色,与样品 3 中显微镜下的白色矿物拉曼位移峰一致,位于 327、394、669、1 014 cm^{-1} 处,为透辉石^[19];其二为灰白色,见 284、713、1 087 cm^{-1} 处拉曼位移,与 RRUFF 数据库中方解石的特征峰相符。拉曼光谱测试表明,3 件样品的矿物组合呈现明显的差异:样品 1 见有青金石、黄铁矿、透辉石、方解石及少量方钠石^[20]、楣石^[21-22],样品 2 中检出青金石、黄铁矿、透辉石、方解石及少量长石^[23],样品 3 仅检出青金石、透辉石和黄铁矿。

2.4 紫外-可见光谱分析

如图 4 所示,青金石样品对可见光的红区直至绿区强烈吸收,其紫外-可见光谱表现为以 600 nm 为中心的宽吸收带,该带与其中的自由基离子 S_3^{2-} 相关;样品 1 和样品 3 紫区有弱吸收,表现为 400 nm 附近的弱吸收带(肩峰),该弱带与 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 及 S^{2-} 有关^[8]。两带叠加,使青金石呈现

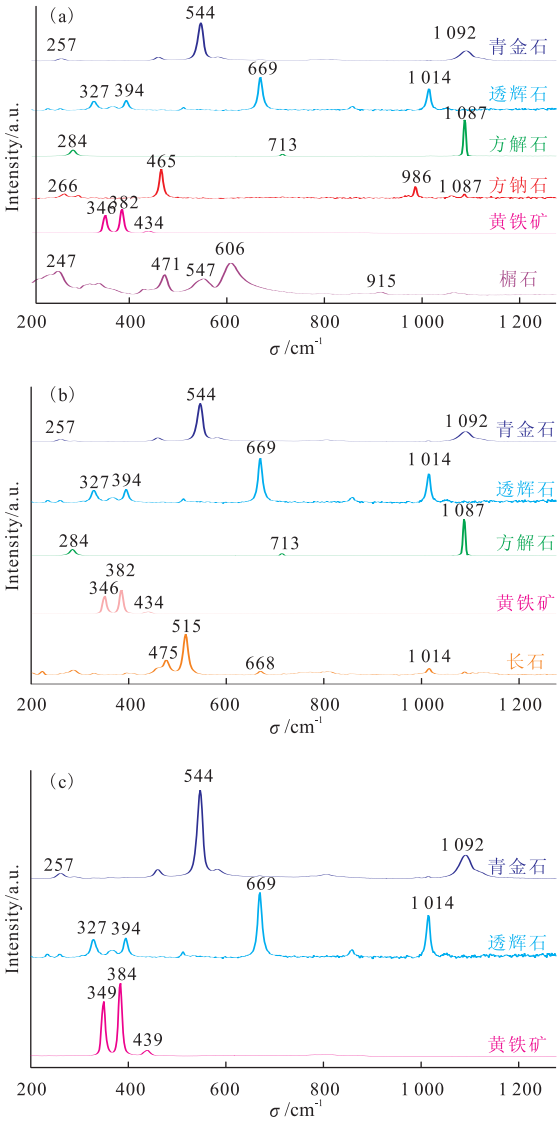


图3 青金石样品中主要矿物及共(伴)生矿物的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of major minerals and associated minerals in lapis lazuli samples

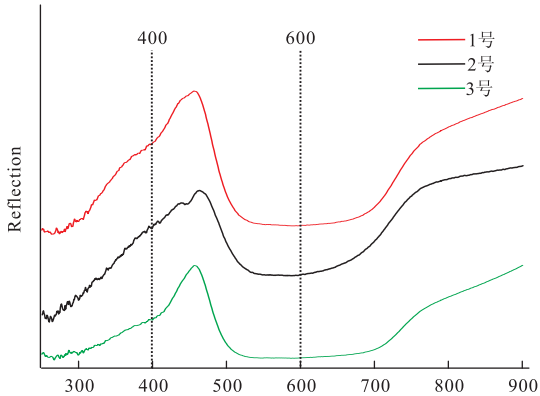


图4 青金石样品的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of lapis lazuli samples

蓝色或蓝紫色外观。

3 讨论

(1)在宝石显微镜下观察到样品中的青金石矿物常呈浸染状分布,自形程度不高,与前人对青金石的矿床成因及薄片研究结果相符。青金石是接触交代变质的产物,矿物青金石为热液交代方解石、透辉石等所形成。青金石的品质不仅取决于共(伴)生矿物的含量,还与其主要共(伴)生矿物的品种密切相关。前人研究表明,高品质青金石中的主要矿物组成为青金石和透辉石^[7]。在本研究中,样品 3 的主要矿物组成为青金石、透辉石,其中的白色矿物只有透辉石,未见方解石,且透辉石颗粒较细(肉眼不可见)、分布均匀,对其蓝色外观没有影响;而样品 1 和 2 中白色矿物分为方解石、透辉石两种。透辉石摩氏硬度 5.5~6.5,略大于青金石的硬度 5.0~5.5。相比方解石,透辉石的硬度明显较高且稳定性好。因此,颗粒细小、含量适中且均匀分布的透辉石在一定程度上提高了青金石饰品的耐久性,却未影响青金石的外观。

(2)青金石与方钠石外观相似,同属方钠石族。两者指纹区的红外光谱既有一定的相似性,又有明显的区别,方钠石在 736 cm⁻¹ 及 666 cm⁻¹ 附近有较强的 Si—Si、Si—Al(Si) 伸缩振动^[10],而青金石在 650~750 cm⁻¹ 间无吸收或仅有弱吸收峰^[7]。青金石与方钠石的拉曼光谱区别显著,青金石的最强峰位于 544 cm⁻¹ 处,为 S₃⁻ 对称伸缩振动所致,该峰被认为是青金石的指纹峰^[7],其次为 1 092、257 cm⁻¹ 处中等-弱的拉曼位移峰;方钠石的最强峰位于 465 cm⁻¹,为 O—Si—O 的弯曲振动峰^[20],并出现 986、1 087、266 cm⁻¹ 处中等-弱的拉曼位移峰。

(3)市场上一些青金石产品的染色为色上加色,同样会出现较强的 600 nm 附近吸收峰。结合前人研究结果可知,紫外-可见光谱通常不能作为鉴别青金石染色与否的有效证据^[24]。目前,染色青金石的鉴定主要依据宝石显微镜下的颜色分布特征。

4 结论

(1)宝石显微镜下观察结合激光显微共聚焦

拉曼光谱分析可知,本研究中青金石样品的主要矿物组合为青金石、方解石、透辉石、黄铁矿,可含少量方钠石、楣石、长石等;高品质的样品 3 与中或低品质的样品 1、样品 2 的主要区别在于,前者杂质矿物较少且不含方解石。

(2)青金石的红外光谱特征峰位于 1 103、1 014、969、921、624、549、517、460、412 cm⁻¹,特征拉曼位移为 257、544、1 092 cm⁻¹ 峰。红外光谱和拉曼光谱可以有效地鉴别外观相似的青金石与方钠石;且拉曼光谱可快速准确地识别青金石的共(伴)生矿物。

(3)青金石的紫外-可见光谱紫外表现为以 600 nm 为中心的宽带吸收带,以及 400 nm 附近的弱吸收带或肩峰。紫外-可见光谱通常不作为鉴别染色青金石的有效手段。

参考文献:

- [1] 余晓艳. 有色宝石学教程[M]. 北京:地质出版社, 2009: 281.
Yu X Y. Colored gemmology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2009:281. (in Chinese)
- [2] 赖舒琪,杨炯,丘志力. 利用青金石追溯古代跨文化交流[C]//2021 国际珠宝首饰学术交流会文集. 北京:中国宝石, 2021:438-442.
Lai S Q, Yang J, Qiu Z L. Tracing ancient cross-cultural communication via lapis lazuli[C]// Beijing: China Gems 2021 International Jewelry Symposium Collection. Beijing: China Gems, 2021: 438-442. (in Chinese)
- [3] 罗文姝. 色相如天青金石——论青金石文化与青金石艺术[D]. 北京:中国地质大学, 2014.
Luo W Y. Lapis lazuli with celestial look and texture—On it's culture and art[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014. (in Chinese)
- [4] 刘昌玉,卞晓宇. 丝绸之路开辟前亚洲西端青金石商路探析[J]. 浙江师范大学学报: 社会科学版, 2022, 47(1): 52-60.
Liu C Y, Bian X Y. On lapis lazuli trade route, a route in West Asia before Silk Road[J]. Journal of Zhejiang Normal University(Social Sciences), 2022, 47(1): 52-60. (in Chinese)
- [5] 刘衍宇,李君竹. 唐代龟兹文化的发展与融合——以克孜尔壁画中矿物颜料为例[J]. 宝石和宝石学杂志(中英文), 2022, 24(5): 227-233.
Liu X Y, Li J Z. Development and integration of Qiuqi Culture in Tang Dynasty: Take mineral pigment in Kizil wall painting as an example[J]. Journal of Gems & Gemmology, 2022, 24(5): 227-233. (in Chinese)
- [6] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 2 版. 北京:地质出版社, 2006: 302.
Zhang B L. Systematic gemology [M]. 2nd edition. Beijing:

- Geological Publishing House, 2006; 302. (in Chinese)
- [7] 童榆岚. 青金石玉品质影响因素研究[D]. 石家庄:河北地质大学, 2018.
- Tong Y L. Study on the influencing factors of lapis quality [D]. Shijiazhuang: Hebei GEO University, 2018. (in Chinese)
- [8] 彭明生, 张如柏, 郑楚生, 等. 青金石的谱学研究及其意义[J]. 中南矿冶学院学报, 1983(2): 90-97.
- Peng M S, Zhang R B, Zheng C S, et al. A study on spectroscopy of lazurite and its significance [J]. Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1983(2): 90-97. (in Chinese)
- [9] Bellatreccia F, Ventura G D, Piccinini M, et al. H₂O and CO₂ in minerals of the haüynesodalite group: An FTIR spectroscopy study[J]. Mineralogical Magazine, 2009, 73(3): 399-413.
- [10] Bacci M, Cucci C, Federico E D, et al. An integrated spectroscopic approach for the identification of what distinguishes Afghan lapis lazuli from others[J]. Vibrational Spectroscopy, 2009, 49(1): 80-83.
- [11] Sapozhnikov A N, Tauson V L, Lipko S V, et al. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally Na₇Ca(Al₆Si₆O₂₄)(SO₄)(S₃)⁻ · nH₂O[J]. American Mineralogist, 2021, 106(2): 226-234.
- [12] 陈稳. 青金石的宝石学特征及其蓝颜色的色度学表征[D]. 北京:中国地质大学, 2017.
- Chen W. Gemological characteristics of lazuli lapiz and colorimetry characterization of its' blue color [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017. (in Chinese)
- [13] 王濮, 潘兆楹, 翁玲宝. 系统矿物学(中册)[M]. 北京:地质出版社, 1984: 91-93.
- Wang P, Pan Z L, Weng L B. Systematic mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 91-93. (in Chinese)
- [14] 闻铭. 矿物红外光谱学[M]. 重庆:重庆大学出版社, 1989.
- Wen L. The infrared spectroscopy of minerals [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1989. (in Chinese)
- [15] 伏修锋, 干福熹, 马波, 等. 青金石产地探源[J]. 自然科学史研究, 2006(3): 246-254.
- Fu X F, Gan F X, Ma B, et al. Concerning the provenance of lapis lazuli[J]. Studies in the History of Natural Sciences, 2006(3): 246-254. (in Chinese)
- [16] Bicchieri M, Nardone M, Russo P A, et al. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 915-922.
- [17] Schmidt C M, Walton M S, Trentelman K. Characterization of lapis lazuli pigments using a multitechnique analytical approach: Implications for identification and geological provenancing[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(20): 513-518.
- [18] Vogt H, Chattopadhyay T, Stolz H J. Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS₂, MnS₂ and SiP₂ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1983, 44(9): 869-873.
- [19] 汪立今, 柴凤梅, 王德强. 新疆某地宝石级透辉石拉曼光谱及基本特征初探[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2002(3): 341-343.
- Wang L J, Chai F M, Wang D Q. The study of Raman spectrum and basic characteristic on gem-grade diopside in Xinjiang[J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition in Chinese and English), 2002(3): 341-343. (in Chinese)
- [20] 姚雪, 邱明君, 祖恩东. 紫色方钠石的拉曼光谱研究[J]. 超硬材料工程, 2009, 21(1): 59-61.
- Yao X, Qiu M J, Zu E D. Research on Raman spectra of purple sodalite[J]. Superhard Material Engineering, 2009, 21(1): 59-61. (in Chinese)
- [21] 任芊芊, 袁一钺. 巴基斯坦宝石级柃石谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(7): 2 263-2 268.
- Ren Q Q, Yuan Y C. Study on spectroscopy of sphene from Pakistan[J]. Spectroscopy and Spectra Analysis, 2021, 41(7): 2 263-2 268. (in Chinese)
- [22] Pantijć J, Urbanovich V, Poharc-Logar V, et al. Synthesis and characterization of high-pressure and high-temperature sphene (CaTiSiO₅) [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2014, 41(10): 775-782.
- [23] 谢俊. 铝硅酸盐精细结构及长石的拉曼光谱研究[D]. 北京:中国地质大学, 2008.
- Xie J. A Raman spectroscopy study of hyperfine structure of aluminosilicate and feldspar[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2008. (in Chinese)
- [24] 罗跃平, 耿云瑛, 王春生. 染色青金石的鉴定[C]// 2013 中国珠宝首饰学术交流会. 北京:中国宝石, 2013: 169-171.
- Luo Y P, Geng Y Y, Wang C S. Identification of dyed lapis [C]// 2013 International Jewelry Symposium Collection. Beijing: China Gems, 2013: 169-171. (in Chinese)