

# 与绿松石相似的三种天然矿物的鉴别与谱学特征

张欣<sup>1</sup>, 杨明星<sup>1,2</sup>, 狄敬如<sup>1,2</sup>, 汪萍<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学珠宝检测中心, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 对与绿松石相似的三种天然矿物进行观察和测试, 获取其宝石学基本参数以及谱学特征如红外光谱、显微激光拉曼光谱, 并进行了X射线粉末衍射分析, 以此探明三种天然相似品的矿物组成及与绿松石的鉴别方法。经测试发现, 三种天然矿物分别为三水铝石、磷铝石和异极矿。外观上, 可通过柱状集合体和解理等特征初步鉴别异极矿; 低硬度的三水铝石、低折射率的磷铝石和高相对密度的异极矿也可大致区分出来。对三水铝石、磷铝石、异极矿和绿松石准确高效地进行定性区分, 则可通过红外光谱和拉曼光谱进行, 每种矿物的谱学特征都存在明显差异。X射线粉末衍射测得的矿物组成发现, 三水铝石和磷铝石的蓝色可能由Fe元素导致。

**关键词:** 绿松石; 三水铝石; 磷铝石; 异极矿; 宝石学特征; 谱学特征

**中图分类号:** TS93

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-214X(2014)03-0038-08

## Identification and Spectroscopy Characteristics of Three Natural Minerals Similar to Turquoise

ZHANG Xin<sup>1</sup>, YANG Mingxing<sup>1,2</sup>, DI Jingru<sup>1,2</sup>, WANG Ping<sup>1</sup>

(1. Gem Testing Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Turquoise is a natural mineral with a blue or bluish green colour, which has a long history in the jewelry market. Due to the contradiction of the high demands for the fantasy appearance and the small output, there are lots of treated products and artificial imitations. Yet some natural minerals with similar appearance of turquoise begin to emerge in the market as the exploitation of new mineral resources.

Turquoise and its three similar minerals are observed and tested in order to determine the mineral components and find an efficient way to distinguish them. Basic gemmological parameters and spectroscopy characteristics, such as infrared spectra and laser Raman spectra, are obtained. The results of X-ray diffraction are analyzed. According to all the tests, it is found that the three similar minerals are gibbsite, variscite, and hemimorphite respectively. Based on the appearance and basic gemmological parameters, it can be seen that gibbsite has a loose structure and a low hardness so that it can be carved into powder easily. Variscite is brittle with the lowest refractive index. There may be brown surrounding rock and infection in the rough stone of variscite. Hemimorphite is a kind of mineral aggregate with an ap-

收稿日期: 2013-11-08

作者简介: 张欣(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事宝石检测方面的工作。

pearance of columnar. And there is a group of perfect cleavage in hemimorphite. Based on the former two features, hemimorphite can be identified for the first time. In all, by testing basic gemmological parameters, such as refractive index, hardness, specific gravity and fluorescence, three samples can be distinguished preliminarily. Besides, spectroscopy of each mineral is typical. As a result, it can be accurate to distinguish turquoise from three similar minerals. In the infrared spectrum, the main peak of gibbsite is related to stretching vibration of  $\text{Al-O-H}$  ( $1\,030\text{ cm}^{-1}$ ). Variscite shows a characteristic infrared spectrum caused by phosphate group with a main peak at  $1\,075\text{ cm}^{-1}$  corresponding to asymmetrical stretching vibration of  $\text{P-O}$ . The infrared spectrum of hemimorphite is composed by vibrations of  $\text{Si-O}$  in silicate, and the main peak at  $1\,095\text{ cm}^{-1}$  is caused by asymmetrical stretching vibration of  $\text{Si-O-Si}$ . Turquoise has peaks related to phosphate and hydroxyl in the infrared spectrum. The Raman spectra of minerals are also distinctive. The Raman spectrum of gibbsite is mainly caused by  $\text{O-H}$  flexural vibration mode. The peak at  $1\,018\text{ cm}^{-1}$  is corresponding to  $\delta(\text{O-H})$  in-plane bending vibration and the peaks at  $892,506\text{ cm}^{-1}$  to  $\gamma(\text{O-H})$  out-plane bending vibration. And there is  $\text{Al-O-H}$  deformation vibration and  $\text{Al-O-Al}$  bending vibration ( $562,538\text{ cm}^{-1}$ ) as well. Peak at  $322\text{ cm}^{-1}$  with a shoulder of  $306\text{ cm}^{-1}$  is arisen from  $\delta(\text{Al-O})$  flexural vibration. Variscite shows a characteristic Raman spectrum caused by phosphate group, main peak at  $1\,020\text{ cm}^{-1}$  corresponding to  $\nu_s(\text{P-O})$  stretching vibration,  $1\,075\text{ cm}^{-1}$  to  $\nu_{as}(\text{P-O})$  asymmetrical stretching vibration, and the peaks at  $515, 450, 420\text{ cm}^{-1}$  to  $\delta(\text{P-O})$ . The Raman spectrum of hemimorphite reveals the existence of  $\nu(\text{Si-O})$  ( $930\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{Si-O-Si})$  ( $683\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ( $452, 400\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\nu(\text{Zn-O})$  ( $326\text{ cm}^{-1}$ ). Phosphate group leads to the Raman spectrum of turquoise ( $1\,039, 650-540, 500-410\text{ cm}^{-1}$ ), and there is also a weak band ( $330, 230\text{ cm}^{-1}$ ), which may have a relationship with copper oxide. From the results of X-ray diffraction, it can be seen that gibbsite mainly consists of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . But a little cordierite ferroan is mixed. Similarly, variscite has a certain content of paravauxite which is also ferrous. Fe is found in gibbsite and variscite according to the mineral testing results of X-ray diffraction. It can be concluded that the colour of gibbsite and variscite may be caused by Fe.

**Key words:** turquoise; gibbsite; variscite; hemimorphite; gemmological characteristic; spectroscopy characteristic

绿松石是一种天然产出的、外观蓝色或蓝绿色的矿物,在珠宝界有悠久的历史。由于绿松石的外观迷人、资源匮乏,市场上充斥着大量的绿松石处理品及其仿制品。处理品主要是通过对其品质较差的绿松石进行注有色胶而得到的产品<sup>[1]</sup>;仿制品最常见的是染色处理的菱镁矿<sup>[2]</sup>。然而,还有些外观与绿松石相似天然矿物,由于新矿开采而广泛地出现于市场上。笔者收集了由珠宝商家提供的三种样品,它们均具有天然的蓝色外观,与绿松石的外观相似,从肉眼上鉴别存在一定的困难。通过对这三种矿物样品进行了宝石学基本参数的测试以及相关的谱学测试,旨在探究这三种矿物与绿松石的快速鉴别方法。

## 1 测试材料及测试方法

选取三种与绿松石相似的样品(样品 S-1, 样品 S-2 和样品 S-3)与绿松石样品(样品 T-1, 样品 T-2 和样品 T-3),如图 1,样品 S-1 具有均匀的浅蓝色外观,但质地较松散,与浅蓝色的泡松样品 T-1 较相似;样品 S-2 为蓝绿色,质地较致密,有褐色围岩,与带有风化壳的绿松石样品 T-2 相似;样品 S-3 蓝色的饱和度较高,有白色共生矿物,与瓷地的蓝松样品 T-3 相似。

使用宝石显微镜 GI-M2S6E 进行了显微观察,放大倍数范围 6~40 倍;红外光谱采用中国地



图1 三种仿绿松石样品(S-1,S-2,S-3)与绿松石(T-1,T-2,T-3)的外观

Fig.1 Appearance of three imitation samples (S-1,S-2,S-3) and turquoises samples (T-1,T-2,T-3)

质大学(武汉)珠宝检测中心型号 Nicolet-iS5 傅里叶变换红外光谱仪测试,测试方法:反射法,扫描次数 16 次,分辨率为  $16\text{ cm}^{-1}$ ,数据间隔  $1.928\text{ cm}^{-1}$ ,检测器为 DTGS,分束器 KBr,光源红外,采样增益 1.0,动镜速度  $0.4747$ ,光阑 100,测试范围为  $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ ;激光显微拉曼测试采用中国地质大学(武汉)珠宝学院的德国布鲁克光谱仪器亚太公司生产的 R200L 型拉曼光谱仪,测试条件为:波长  $785\text{ nm}$ ,显微镜放大倍数 200 倍,能量功率  $25\text{ mW}$ ,光斑大小  $25\times 1\,000\text{ }\mu\text{m}$ ,扫描时间  $10\text{ s}$ ,扫描 2 次,测试范围  $200\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ ,对采集到的数据进行了基线校准;X 射线粉末衍射仪为德

国 Bruker AXS D8-Focus X 射线衍射仪,测试条件:  $\text{CuK}\alpha$  射线, Ni 滤波,电压为  $40\text{ kV}$ ,电流  $40\text{ mA}$ , LynxEye192 位阵列探测器,扫描步长  $0.01^\circ$ ,扫描步速  $0.05\text{ s/步}$ 。

## 2 测试结果

### 2.1 基本特征

宝石显微镜下观察结果(表 1)显示,样品 S-1 的质地较松散,颗粒较细,土状断口,不透明,土状—蜡状光泽,用钢针可刻划下粉末;样品 S-2 的结构较致密,质脆多崩,断面较平坦,周围有褐黄

色围岩以及浸染现象,颗粒较细,微透明,蜡状—玻璃光泽,钢针刻划不动;样品 S-3 为定向柱状晶体集合体,参差状断口,微透明,蜡状—玻璃光泽。内部可见柱面解理闪光,钢针刻划不动。

从外观上来讲,色调与结构对三种样品的鉴定及与绿松石的区分有一定的意义。三水铝石多为蓝白色;磷铝石常带绿色调,呈绿色或蓝绿色;异极矿一般是较特征的天蓝色或淡蓝色。三种样品都没有绿松石的铁线;但对于品质较好质纯也

不含铁线的绿松石则不存在区分鉴定意义。此外,样品 S-1 的结构最为疏松,而其它两者较为致密。样品 S-3 的结构显示柱状集合体,其它样品则为粒状集合体;样品 S-3 发育解理,其它样品无。

从表 1 可以看出,根据密度可以有效地区分样品 S-3 与其它样品及绿松石,样品 S-3 的密度明显较高。样品 S-1 的硬度最低,用钢针可以刻划出粉末,区别于其它样品。样品 S-2 的折射率最低。

表 1 三种样品的宝石学参数

Table 1 Basic gemmological parameters of three samples

样 品	折射率(点测)	摩氏硬度	相对密度	荧光	
				长波	短波
S-1	1.58	≤3	2.36	中,蓝白	弱,蓝白
S-2	1.56	3~5	2.56	弱,蓝白	无
S-3	1.62	3~5	3.45	弱,黄绿	无
绿松石 <sup>[3]</sup>	1.61	3~6	2.4~2.9	弱,黄绿	无

## 2.2 红外光谱分析

三种样品的红外光谱如图 2 所示。样品 S-1 和样品 S-2 的峰形较相近,但峰位有差异;样品 S-3 的峰形明显异于样品 S-1 和样品 S-2。根据红外光谱及其指纹区内谱峰的归属,初步判断样品 S-1 为三水铝石,样品 S-2 为磷铝石,样品 S-3 为异极矿。

样品 S-1 的主要谱峰  $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$  归属为  $\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{H})$  伸缩振动所致, $778\ \text{cm}^{-1}$  附近的宽峰与  $560, 518, 451\ \text{cm}^{-1}$  的一组弱谱为羟基的相关振动所致, $\delta(\text{Al}-\text{O}-\text{H})$  弯曲振动出现在  $655\ \text{cm}^{-1}$ 。

样品 S-2 在指纹区内显示磷酸根基团振动的特征谱带, $1\ 075\ \text{cm}^{-1}$  处主峰归属为  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$  反对称伸缩振动所致, $648, 590, 546\ \text{cm}^{-1}$  处的一组弱谱是由  $\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$  弯曲振动所致。

样品 S-3 的主要谱峰位于  $1\ 095\ \text{cm}^{-1}$  处,由  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  反对称伸缩振动所致, $\nu_s(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$  对称伸缩振动致主要谱峰位于  $936, 867\ \text{cm}^{-1}$  处, $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  的对称伸缩振动致红外吸收谱带出现在  $610\ \text{cm}^{-1}$  处, $548, 451\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则归属为  $\delta(\text{Si}-\text{O})$  弯曲振动所致<sup>[2]</sup>。

绿松石的红外反射光谱(图 3)明显有别于样品 S-1(三水铝石)和样品 S-3(异极矿),其主要显示由磷酸根基团振动引起的谱峰和羟基的峰。这与样品 S-2(磷铝石)的红外光谱有一定的相似

性,但峰形却存在明显差异。由此,红外反射光谱可作为区分三种样品与绿松石的重要依据。

## 2.3 激光显微拉曼光谱分析

三种样品的激光显微拉曼光谱如图 3 所示。为了比对,对谱图进行了基线校正。测试结果符合标准矿物图谱中相应的结果,即样品 S-1、样品 S-2、样品 S-3 的拉曼光谱分别对应于三水铝石、磷铝石、异极矿的拉曼光谱。三种样品的激光显微拉曼光谱存在明显差异,也明显区别于绿松石的拉曼光谱(图 4)。笔者认为,通过激光拉曼光谱的原位无损测试可以快捷有效地对三种样品进行鉴别。

样品 S-1(三水铝石)的拉曼光谱在  $200\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  区间主要由  $\text{O}-\text{H}$  的弯曲振动模式组成,包括  $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$  变形振动模式和  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  弯曲振动模式。其中, $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$  为  $\delta(\text{O}-\text{H})$  面内弯曲振动所致, $892, 506\ \text{cm}^{-1}$  为  $\gamma(\text{O}-\text{H})$  面外弯曲振动所致。 $562, 538\ \text{cm}^{-1}$  是由于  $\gamma(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$  面外弯曲振动所致。 $\delta(\text{Al}-\text{O})$  弯曲振动主要引起了  $322\ \text{cm}^{-1}$  处的峰,伴有  $306\ \text{cm}^{-1}$  的小肩峰; $444, 428$  和  $412\ \text{cm}^{-1}$ ,  $390$  和  $371\ \text{cm}^{-1}$ , 以及  $255$  和  $242\ \text{cm}^{-1}$  的 3 组弱带也为  $\delta(\text{Al}-\text{O})$  弯曲振动所致<sup>[4]</sup>。

样品 S-2(磷铝石)的拉曼光谱主要和磷酸根基团相关。主要谱峰出现在  $1\ 020, 1\ 075\ \text{cm}^{-1}$ , 其中, $1020\ \text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_s(\text{P}-\text{O})$  对称伸缩振动,

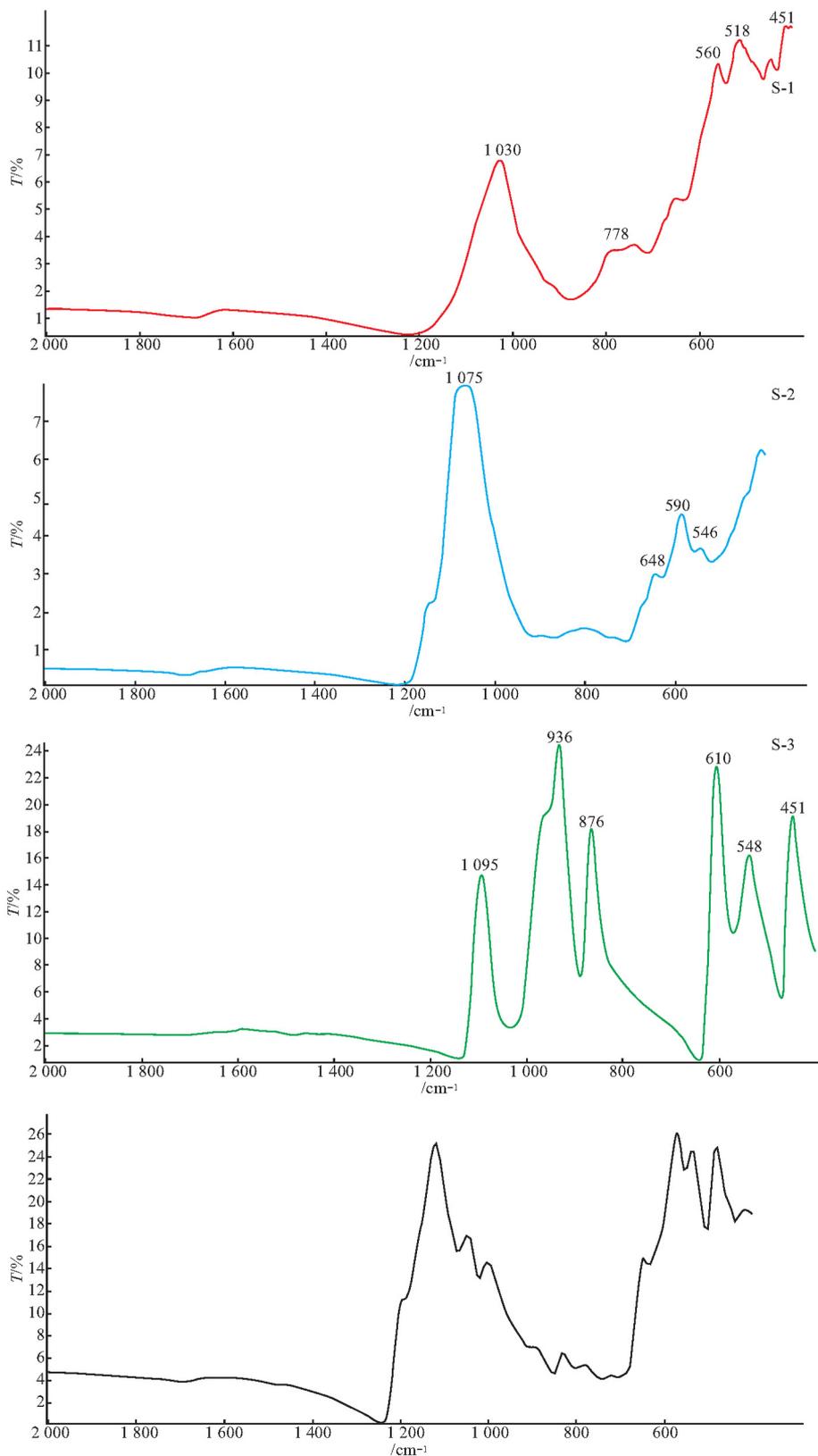


图2 三种样品和标准绿松石的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of samples (S-1,S-2,S-3) and standard turquoise sample

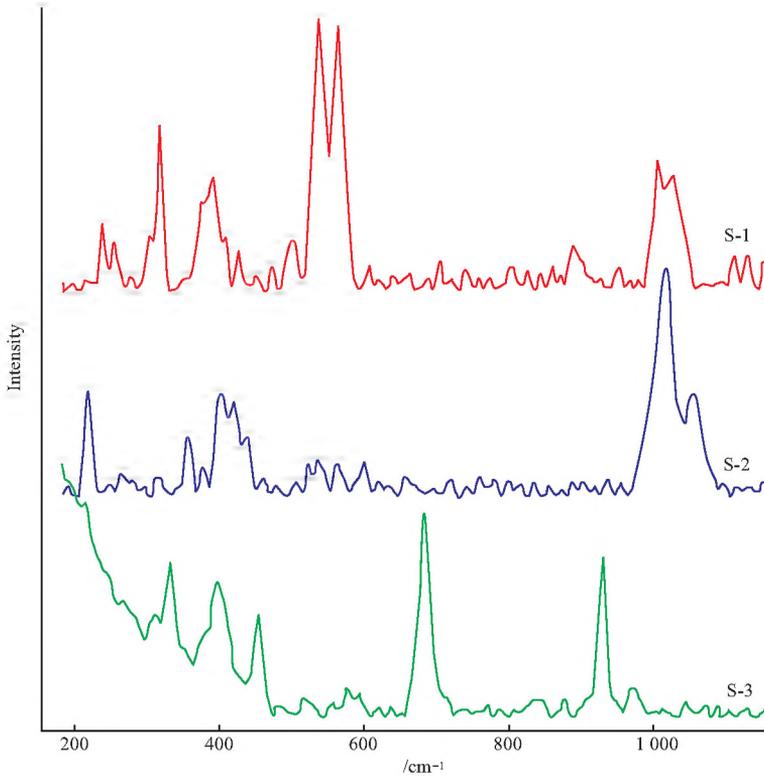


图 3 三种样品的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of samples (S-1, S-2, S-3)

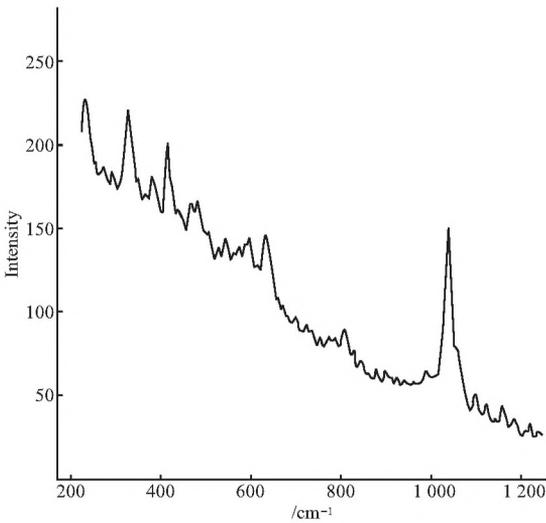


图 4 绿松石的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of turquoise

1 075  $\text{cm}^{-1}$  归属于  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$  反对称伸缩振动所致。515、450、420  $\text{cm}^{-1}$  的一组谱峰是  $\delta(\text{P}-\text{O})$  弯曲振动引发的<sup>[5]</sup>。

样品 S-3(异极矿)的拉曼光谱中 930  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰归属于  $\nu(\text{Si}-\text{O})$  对称伸缩振动所致;位于 683  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰由  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  对称伸缩振

动所致。在低频区 400  $\text{cm}^{-1}$  以下的谱峰主要是  $\nu(\text{Zn}-\text{O})$  伸缩振动(326  $\text{cm}^{-1}$ ) 和晶格长程有序的外振动模式所致。在 452、400  $\text{cm}^{-1}$  处的 2 个强峰归属于  $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  弯曲振动所致<sup>[6]</sup>。

绿松石的激光显微拉曼光谱(图 4)明显有别于样品 S-1 和 S-3。绿松石的拉曼光谱与样品 S-2 的相似,主要显示与磷酸根相关的谱图,但峰位和峰形还是存在一定差异。其中,由  $\nu_3(\text{PO}_4)$  伸缩振动导致的强拉曼特征谱峰致 1 039  $\text{cm}^{-1}$  处吸收,  $\nu_4(\text{PO}_4)$  弯曲振动位于 650~540  $\text{cm}^{-1}$  范围之内,  $\nu_2(\text{PO}_4)$  的弯曲振动谱峰 500~410  $\text{cm}^{-1}$  处致。此外,绿松石还显示可能与 CuO 相关的弱谱峰,330,230  $\text{cm}^{-1}$  附近的  $\nu(\text{CuO})$  伸缩振动所致<sup>[7]</sup>。

#### 2.4 X 射线粉末衍射分析

通过 X 射线粉末测试(图 5)获取了样品 S-1 和样品 S-2 的主要矿物组成,具体的矿物组成及其质量分数如表 2 所示。样品 S-1 基本上为较纯的三水铝石,含有微量的富 Fe 堇青石、磷铝石和石英。样品 S-2 除了含大部分的磷铝石外,还含有一些磷铁铝矿和磷钙锰石。样品 S-3 由于不允许被破坏,所以未进行 X 射线粉末衍射测试。

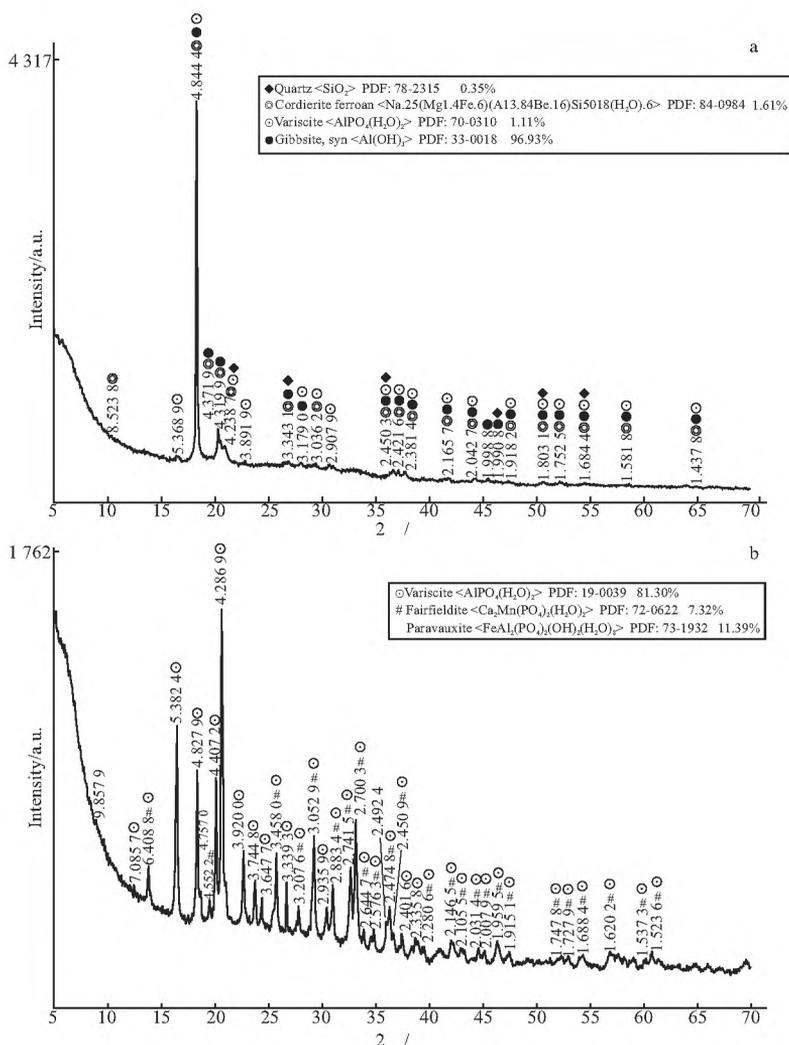


图5 样品 S-1(a)和样品 S-2(b)的 X 射线粉末衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction results of samples (S-1, S-2)

表 2 样品 S-1 和样品 S-2 的主要矿物组成

Table 2 Main mineral contents of samples (S-1, S-2)

样品编号	主要矿物及质量分数			
S-1	三水铝石	富铁堇青石	磷铝石	石英
	96.93%	1.61%	1.11%	0.35%
S-2	磷铝石	磷铁铝矿	磷钙锰石	
	81.30%	11.39%	7.32%	

### 3 讨论

三水铝石的化学成分为  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，是铝土矿床中主要成分，它也可与绿松石共生；其颗粒极为细小，可以结核状、豆状或土状集合体产出。纯净时无色，掺有杂质可呈浅绿色、浅灰色。本文样品为比较少见的浅蓝色外观，可能是由 Fe 所致。

因通过 X 射线粉末衍射测试发现其副矿物主要为富 Fe 堇青石，说明成矿环境中富 Fe，由此形成的三水铝石中掺杂了 Fe 而致蓝色。

磷铝石是  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{PO}_4]$ ，晶形少见，偶见斜方双锥(假八面体)晶形或呈细粒状，多呈胶态出现，如皮壳状、结核状、肾状、豆状等。市场上常见的一般呈绿色，被普遍称为“美国苹果绿”，作为翡翠的仿制品<sup>[8]</sup>。而本文的磷铝石，颜色为蓝绿色，偏向于绿松石。这两类磷铝石外观的差异可能与其所含的次要矿物有关：“美国苹果绿”含少量的磷钙铝石，有些还含有少量隐晶质石英；而本文的磷铝石的副矿物主要为磷铁铝石和磷钙锰石。次要矿物的差异显示了两类磷铝石的成矿环境不同，而导致致色的微量元素种类可能存在差异。磷铝石和三水铝石相同，成矿环境中都富

Fe, Fe 可能是这两种矿物显示蓝色外观的致色元素。

异极矿化学组成为  $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ , 属斜方晶系, 晶体沿  $c$  轴延长,  $\{110\}$  完全解理。可沿  $\{010\}$  发育呈板状, 具放射状构造, 亦呈皮壳状、肾状、钟乳状及土状等。颜色主要呈白色或淡蓝色, 也可呈蓝绿色、浅绿色、黄褐色、褐色等<sup>[9]</sup>。本文的异极矿样品显示了典型的原矿特征, 柱状集合体的结构, 放射状构造, 并且可见柱面解理闪光。有学者通过对化学成分的分析, 说明异极矿的蓝色和所含 CuO 的质量分数呈现正相关关系<sup>[10]</sup>, 这与绿松石的呈色机理是相似的。

## 4 结论

对目前的绿松石原石市场及首饰工艺品市场进行了大致分析, 并深入研究了由于新矿开采而广泛出现在市场上的三种与绿松石相似天然矿物, 经过测试发现三种矿物分别为三水铝石、磷铝石、异极矿。本文通过多方面的观察测试, 对三种矿物及绿松石提出了一套有效的鉴定流程。

(1) 在外观上, 通过柱状集合体和发育的解理可初步判别出异极矿。

(2) 通过测试样品的宝石学基本参数, 可大致区分低硬度的三水铝石、低折射率的磷铝石和高相对密度的异极矿。

(3) 准确高效地对三水铝石、磷铝石、异极矿和绿松石进行定性区分, 可通过红外光谱和拉曼光谱进行鉴别。每种矿物的谱学特征都存在明显

差异, 可为准确高效地鉴定四种矿物提供依据。红外光谱是目前检测机构中使用最频繁的测试手段, 操作快捷简便。通过多方面测试可以佐证红外光谱的特征性和准确性, 以此建立完善的红外光谱谱库, 可为检测工作带来极大的便利。

此外, 文中还对三水铝石、磷铝石、异极矿的产出、矿物组成以及颜色成因进行了讨论, 为样品鉴定提供了理论参考。

### 参考文献:

- [1] 汪洋, 狄敬如, 陈德德. 绿松石加工工艺浅析[C]. 中国地质大学(武汉)珠宝学院 2012 国际珠宝学术年会论文集[A], 2012:109-116.
- [2] 陈全莉, 亓利剑, 张琰. 绿松石及其处理品与仿制品的红外吸收光谱表征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(1):9-12.
- [3] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 2 版. 北京:地质出版社, 2006.
- [4] Ruan H D, Frost R L, Kloprogge J T. Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2001 (32):745-750.
- [5] Frost R L, Weier M L. Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2004, 35(12):1 047-1 055.
- [6] 张健, 喻学惠, 谢俊, 等. 异极矿热相变过程的高温原位拉曼光谱[J]. 现代地质, 2009, 23(6):1 064-1 069.
- [7] 陈全莉, 亓利剑, 陈敬中. 绿松石的激光拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2):406-409.
- [8] 高娃, 杨春, 马利. “美国苹果绿”的宝石学特征及矿物组成[J]. 宝石和宝石学杂志, 2010, 12(4):36-39.
- [9] 徐万臣, 袁枫, 王兆周, 等. 异极矿的宝石学特征初步研究[J]. 国土资源, 2008(S1):90-91.
- [10] 梁婷, 谢星. 云南异极矿的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2003, 5(4):34-36.