

天然与合成紫晶的 $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 红外吸收谱带及其鉴定价值

Vladimir S. Balitsky¹, Denis V. Balitsky²,
Galina V. Bondarenko³, Olga V. Balitskaya⁴

(1. Laboratory for Mineral Synthesis and Modification of Minerals, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science, Moscow, Russia; 2. Physical-Chemical Laboratory of Condensate Materials, Universite Montpellier II, France; 3. Laboratory for Physical-Chemical Investigation, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science, Moscow, Russia; 4. Fersman Mineralogical Museum, Moscow, Russia)

摘要: 重点对 $3\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱在鉴别天然与合成紫晶中的适用性和局限性进行了研究。 $3\ 680, 3\ 664, 3\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收带的存在可以确认紫晶为人工合成的, 但仅指那些在近中性 NH_4F 溶液中合成的紫晶。相反, 商业上大量的合成紫晶是在碱性 K_2CO_3 溶液中合成的, 这些紫晶的红外吸收光谱并无明显的鉴定特征。前人的研究发现了在近 $3\ 595, 3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收带的潜在鉴定价值。 $3\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带在合成紫晶的红外吸收光谱中并未出现, 在一些天然紫晶中也常常缺失。 $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带出现在绝大多数碱性溶液中合成紫晶的红外吸收光谱中, 但有时也在天然紫晶中出现。因此, 它只是鉴别合成紫晶的临时性证据。 $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带在有些类型的合成紫晶中缺失。要准确地鉴定天然与合成紫晶一定要根据其红外光谱、内部生长结构(包括双晶)和包裹体特征综合判断。

关键词: 紫晶; 红外吸收光谱; 鉴定

中图分类号: P619.28

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2004)04-0001-06

最近, 作者详细研究了天然紫晶和合成紫晶的形成条件与 $3\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围吸收光谱之间的关系, 以确定红外光谱是否可以用于鉴定合成紫晶(Balitsky, 2003)。以前的研究结果显示, 天然紫晶与碱性溶液中合成紫晶在这个区域具有相似的光谱特征(Balakirev 等, 1979; Zecchini, 1979; Balitsky, 1980; Lind 等, 1980; Zecchini 等, 1999)。 $3\ 585\ \text{cm}^{-1}$ 较强的吸收带和 $3\ 612\ \text{cm}^{-1}$ 较弱的吸收带几乎总是出现在这两种紫晶中, 这两个吸收带是由石英结构中的 OH^- 缺陷形成的(Rossman, 1988)。另一特征是峰值在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近的宽吸收带, 它常叠加在上述两吸收带上, 与分子水有关(Kats, 1962; Rossman, 1988)。另外, 有些天然紫晶的 IR 光谱显示 $3\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带, 这一特征在合成紫晶中从未出现过(Zecchini, 1999)。也有研究表明, $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带很少出现在天然紫晶的 IR 光谱中, 但却出现在大多数合成紫晶中(Fritsch 等, 1987; Fritsch 等,

1990; Zecchini 等, 1999)。因此, $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带被确定为紫晶合成成因的基本特征。然而, 最近的研究结果表明, 此带常出现在产自巴西 Caxarai 矿的天然紫晶的 IR 光谱中(Kitawaki, 2002)。据作者的资料, $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带也出现在其它产地的紫晶中。所有这些问题造成了 IR 光谱尤其是 $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带在鉴定天然与合成紫晶中的不确定性。针对首饰市场出现的大量合成紫晶, 作者对不同条件下合成紫晶的各个生长面的 $3\ 543\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带以及生长速率、结晶学方向、 γ 辐射和退火作用对该谱带的影响进行了研究。

1 合成紫晶的形态和内部生长结构

为了能更好地理解研究结果, 首先讨论在不同方向种晶片上生长的合成紫晶的形态和内部结构, 并与天然石英对比。天然石英晶体常发育六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、正菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$ 和负菱面体 z

{0111}面,另外,三方四角三八面体 $x\{5\bar{1}61\}$ 和三方双锥 $+s\{11\bar{2}1\}$ 面也可能出现。合成紫晶是否出现某一特定晶面取决于种晶片的方向和大小以及生长速率、持续时间。一般来说,在碱性溶液中平行于 z , r 晶面和底轴面 $c\{0001\}$ 的种晶上生长的合成紫晶较常见 m 和 r 晶面,有时还见 z 晶面。而在 NH_4F 溶液中平行于 c 和 s 晶面的种晶上生长的合成紫晶多出现 m , r , z , $+s$ 晶面以及正三方柱 $+a\{11\bar{2}0\}$ 和负三方柱 $-a\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ 晶面。三方柱面出现在六方柱面之间,垂直于 x 轴。这些晶面很少出现在天然石英晶体中(Dana等,1962),但多出现在合成紫晶中。

碱性溶液中合成的紫晶主要生长在平行于 z 晶面的种晶上,很少生长在平行于 r 晶面的种晶上(Balakirev等,1979; Balitsky, 1980; Balitsky等,1981),其形态也多为拉长的扁板状。当种晶平行于 z 晶面时,生长的晶体以发育 z 和 m 晶面为主,同时也有较小的 r 晶面,且 z 生长面在晶体中占主导地位,很少出现 r 生长面较多的情况, m 生长面缺失。这些晶体的 z 生长面中含有纺锤状道芬 r 双晶。日本和中国在相似条件下合成的紫晶具有相同的形态和生长结构。

当种晶平行于 r 晶面时,晶体则显示 r 和 m 晶面,多缺失 z 晶面。 r 生长面几乎总是含有聚片巴西双晶。合成紫晶极少生长在平行于 c 晶面的种晶上和非传统方向的种晶上。这些晶体以其形态、颜色分布特征与上述讨论的合成紫晶形态有明显区别。如,生长在平行于 c 晶面种晶上的紫晶形态为扁板状, m , r 和 z 晶面发育。这样的紫晶晶体一般由双色合成紫晶—黄晶组成,且紫晶由 z 和 r 生长面形成。当采用的种晶片近于立方体形态时,合成的晶体则为柱状, r 或 r 和 z 生长面均匀分配。这些晶体可加工成高质量的刻面合成宝石。

在近中性 NH_4F 溶液中合成的紫晶生长于 c 种晶片或 s 种晶片上(Balitsky, 1980; Balitsky等,2000)。合成的晶体沿 x 和 y 轴方向拉长,其习性和内部结构受种晶片方向及主要晶面的生长速度控制。与此相反,生长在碱性溶液中的晶体以 z 和 r 生长面占主导,基本上没有 m 晶面。

2 材料和方法

为了保证结果的可靠性,研究了230件水热

法合成紫晶样品。这些样品是作者在位于Aleksandrov和Chernogolovka的两所俄罗斯研究所的设备中合成的。其中120件晶体(每件0.3~12 kg)及其薄片样品是在碱性 K_2CO_3 溶液中、300~350 $^\circ\text{C}$ 、1 000~1 500个大气压且有 Fe^{3+} 和氧化剂存在的条件下合成的(Balitsky等,1981),种晶片平行于 z 晶面。宝石贸易中大多数合成紫晶就是这样合成的。另外8件晶体(每件0.2~0.4 kg)则生长在 r 种晶上,50多件晶体生长在 c 种晶上,后一种情况可生长出柱状晶体,其形态和结构与天然紫晶非常相似(Balitsky等,1985,1999)。

研究中还采用了30件(每件0.2~1.2 kg)在 NH_4F 溶液中、240~350 $^\circ\text{C}$ 、80~300大气压下、平行于 c 和 s 种晶上合成的紫晶样品。另外,研究了80多件双色合成紫晶—黄晶(每件0.3~0.7 kg),这些样品在 K_2CO_3 溶液中合成,其条件与商业紫晶的生产条件相同,只是种晶片平行于 c 晶面。对来自中国(4件)和日本(3件)的合成紫晶也进行了研究。

为了获得紫晶的紫色,对所有无色或淡黄色—黄色合成晶体都经过了 ^{60}Co 源辐照,并在310~700 $^\circ\text{C}$ 范围内加热1~4 h,对53件样品进行了颜色稳定性实验。

记录了辐照前、后所有样品的IR谱(3 800~3 000 cm^{-1})。测试仪器为Nicolet Avatar 320 FTIR光谱仪,室温条件,采用未偏振化光束。记录了碱性溶液中合成紫晶的580套IR光谱数据以及近中性溶液中合成紫晶的50多套IR光谱数据。样品制备成2~10 mm厚的、平行于 x 和 c 晶面的薄片,很少为非定向薄片。每个晶体一般制备一个薄片。而有些晶体切割多块薄片以便记录其不同方向的IR光谱。另外,制备碱性溶液中合成紫晶立方块样品(每个边10 mm)以研究平行于 x , y 或 z 轴方向的光谱。

测试了52件天然紫晶的IR光谱,其中4件采自巴西朗多尼亚洲的Caxarai矿、10件采自巴西西南里奥格兰德州的矿、9件采自玻利维亚的Anahi矿、14件采自俄罗斯中乌拉尔山的Vatikha矿、6件采自俄罗斯Polar Urals的Khasavarka矿、2件采自俄罗斯东西伯利亚Angara河中部排泄盆地的Angarskoye矿、7件采自保加利亚的Rhodope山。这些样品为2~4 mm厚的、平行于 c , m , a 晶面切割的抛光薄片。

3 结果与讨论

本文的研究结果证实了很多研究者的发现,他们将天然紫晶与碱性溶液中合成紫晶的 IR (包括 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带)进行了对比。除巴西 Caxarai 矿区和其它地区的一些样品外,天然紫晶一般缺失 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带 (Kitawaki, 2002) (图 1)。另外, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带随某一特定晶体中的不同生长面和区带而变化。值得注意的是,取自 Vatikha 矿床的紫晶样品的 IR 光谱中未见此峰。

为了便于对比,下面讨论碱性溶液中合成石英的 IR 光谱中 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的存在或缺失的问题,最后讨论近中性 NH_4F 溶液中合成紫晶所显示的独特的 IR 光谱特征。

观察结果显示, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 吸收带的出现与缺失反映了天然和合成紫晶某一共同的生长条件。最重要的因素似乎与紫晶和黄晶色心的形成有关,也就是结构性(紫晶)和非结构性(黄晶)的 Fe^{3+} (Balitsky 等, 1985)。

3.1 与合成紫晶生长面的关系

碱性 K_2CO_3 溶液中生长的无色晶体,其 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带或是完全缺失,或是呈很弱的峰或肩。本研究揭示了控制碱性溶液中合成后又经辐射致色的紫晶的 IR 谱中 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 存在与缺失的 4 个条件(根据 z 和 r 生长面)。尽管下面描述的 4 种条件代表极端情形,但生长条件的变化可以进行特征分级。

条件 1 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 吸收带出现在 z 生长面的 IR 光谱中,而在 r 生长面的光谱中则缺失(图 2, 3)。70%~80% 的研究样品都是这样。z 生长面在辐射前为无色或很淡的黄色,说明这些生长面并不含有较多的致黄晶的杂质 (Balitsky 等, 1986)。相反, r 生长面原为淡黄色—淡黄棕色,经辐照它们变为紫黄晶,有时仅见棕色调。这说明了 r 生长面以及道芬 r 双晶含有致黄晶和致紫晶的杂质 (Balitsky 等, 1986)。

在图 2 中,只有 z 生长面缺少致黄晶的杂质,其 IR 光谱中有 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带。r 生长面捕获有更多的致黄晶的杂质,且其颜色为黄色—黄橙色,γ 射线辐照后,它们变成棕黄色(r¹ 生长面)和很深的红紫色(r² 生长面)。据悉,上世纪 70 和 80 年代俄罗斯合成紫晶即是如此。在过去 10 年里,作者注意到辐照前 z 生长面为无色的合成紫晶的

数量以 20%~30% 递减。作者认为,这可能与通过提高晶体生长速率来增加产量所作的努力有关。因为晶体生长速率的提高必然导致晶体捕获更多的致黄晶的杂质。来自中国和日本的合成紫晶显示相同的特征,它们与俄罗斯合成紫晶无法区分开。

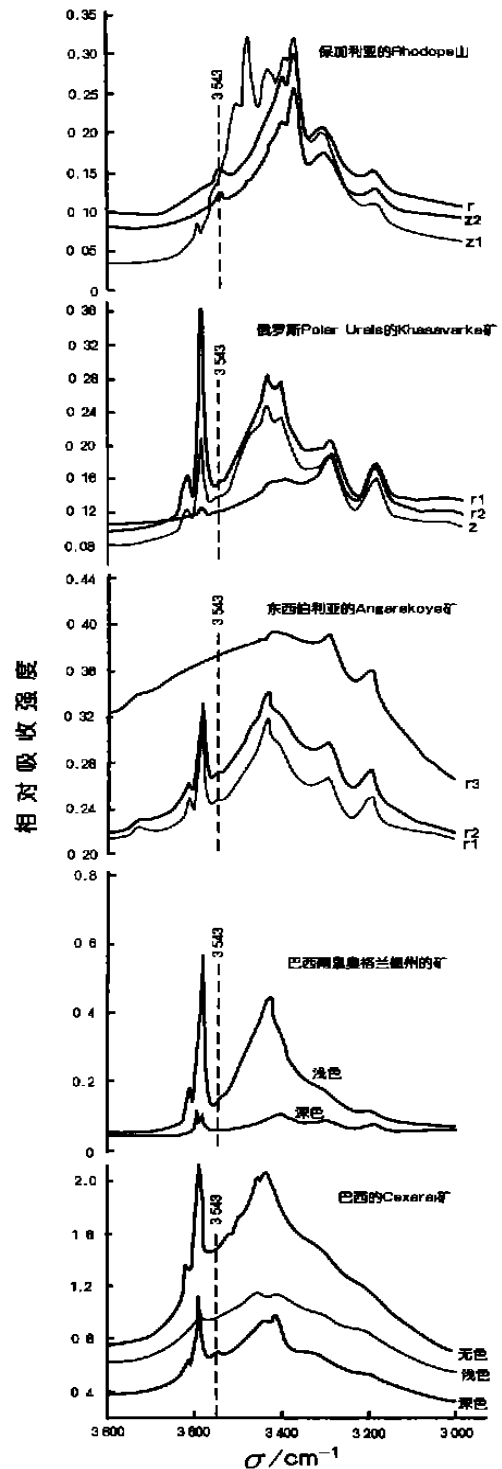


图 1 天然紫晶的 IR 光谱一般缺失 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带,但某些矿床的紫晶样品却出现该带

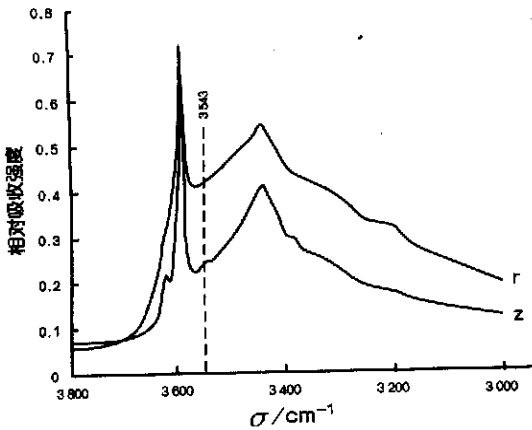


图2 在碱性溶液中平行于z晶面的种晶片上生长的合成紫晶的IR光谱

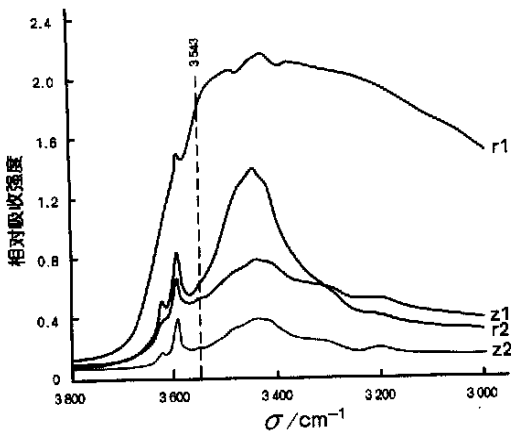


图3 在碱性溶液中平行于c晶面的种晶片上生长的合成紫黄晶的IR光谱

条件2 3543 cm⁻¹谱带出现在z和r生长面的情况不常见(图4)。俄罗斯上世纪90年代生产的20%~30%以及后来生产的40%~50%的合成紫晶有这种特点。日本的合成紫晶也有相似的IR光谱。

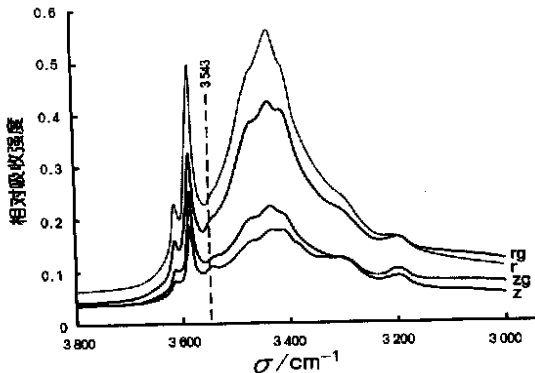


图4 条件2示意图

r, z生长面为辐照前的; rg, zg生长面为辐照后的

z和r生长面在辐照前为无色,因此,它们仅含有结构性致紫晶杂质。同时也注意到中间的过渡情形。辐照前,z生长面为完全无色,但r生长面为很淡的黄色,这意味着r生长面中存在微量的致黄晶的杂质;辐照后,菱面体生长面均变为红紫色,但r生长面更深一些。图4显示,辐照前,z生长面的IR光谱中3543 cm⁻¹吸收带基本不明显(肩形),而r生长面缺失3543 cm⁻¹吸收带;γ射线辐照后,z生长面的3543 cm⁻¹吸收带变明显,r生长面的3543 cm⁻¹以肩形出现。

条件3 辐照前、后z和r生长面缺失3543 cm⁻¹谱带(图5),这种情形很少见。辐照前,z和r生长面均为淡黄色—黄色—棕黄色,说明它们除含致紫晶的杂质外,还含有致黄晶的杂质。辐照后,z和r生长面均变为红紫色,有时带有棕色色调,棕色色调的强度随着致黄晶杂质含量的增大而增强。据刘国彬(1998)的信息,几乎所有z种晶上生长的中国合成紫晶在辐照前均为淡黄色—黄色。作者的检测结果证实,黄色也是由非结构性的Fe杂质引起的。这种材料的z和r生长面均缺失3543 cm⁻¹吸收带。

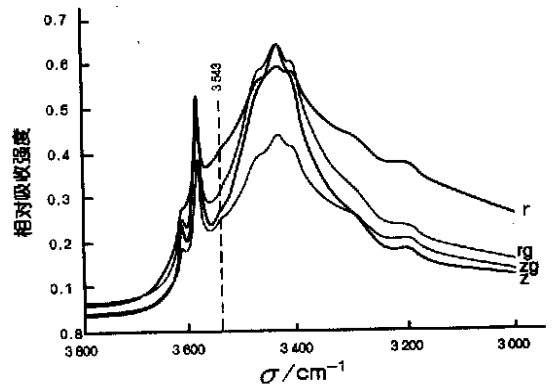


图5 碱性溶液中合成紫晶辐照前(z, r)、后(zg, rg)的IR光谱

条件4 与条件1相反,3543 cm⁻¹谱带出现在r生长面,而在z生长面缺失,这种情况也很少见。它只出现于致紫晶和致黄晶杂质均存在于z生长面中、而r生长面仅有致紫晶杂质的情况下。就作者的经验,这种情形在商业性合成紫晶中很少遇到。

据作者的资料,在碱性溶液中合成的商业性紫晶的IR光谱中,3543 cm⁻¹谱带几乎总是在z生长面中较明显,而在r生长面中常缺失。根据这些资料和其它生产者(例如,韩国)的交流信息,作者认为,俄罗斯和其它国家目前生产的98%以

上的合成紫晶是在 z 种晶上生长的, 因为这样的晶体生长速度比在 r 种晶上的要快很多。这就是为什么 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带在大多数商业性紫晶的 IR 光谱中出现的原因。

3.2 生长速率、温度和压力的影响

资料显示, 在碱性溶液中合成紫晶的 IR 光谱中, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的出现与缺失主要取决于晶体的生长速率。而生长速率又主要受压力/温度参数、热梯度、溶液成分、过饱和度、种晶片结晶学方向以及种晶片在高压釜中的位置的影响。由于商业合成工艺中的溶液成分是恒定的, 生长速率的变化主要与种晶的方向(如平行于 z 或 r 晶面)以及种晶在高压釜中的位置有关。在一定的温度、压力和温度梯度条件下, z 晶面的生长速率可能超过 r 晶面生长速率的 5~8 倍或以上。然而, 种晶相对于离心力的方向以及温度梯度对同一结晶学方向的晶面尤其是 r 晶面的生长速率的影响程度达 10 倍甚至更高。另外, 特定的 p - T 条件(尤其是温度梯度)的微小变化也可能对两种菱面体的生长速率产生影响。

Balitsky 和 Balitskaya(1986)根据 z 和 r 晶面的生长速率研究了致紫晶杂质和致黄晶杂质在合成石英中的分布特征。尤其是当这些晶面的生长速率达到其临界值时, 这些晶面除了捕获致黄晶杂质, 还捕获致紫晶杂质。正如以上提到的, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带(天然紫晶以及碱性溶液中合成紫晶)的出现与致紫晶杂质的存在有关, 而 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的缺失却与致紫晶杂质和致黄晶杂质同时存在有关。这解释了当生长速率在临界值以下时(如, 在只捕获致紫晶杂质的条件下)出现 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带。然而, 当达到临界速率时, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的强度降低, 并最终因为生长速率增大而消失。

由于合成高质量紫晶的商业技术要求种晶平行于 z 晶面切割, 在此情形下, z 晶面通常达不到其临界生长速率。作者认为, 这是大多数合成紫晶出现 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的主要原因。这些合成紫晶以 z 生长面占主导。种晶的这种定向使 r 晶面达到其临界速率比 z 晶面快, 所以 r 晶面同时捕获到紫晶和致黄晶的杂质。这就解释了研究样品中同一晶体的 r 生长面或同一高压釜中 r 种晶上生长的晶体一般缺失 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的原因。值得注意的是, 如果 z 和 r 生长面同时出现在一颗刻面合成紫晶中, 那么, 只有在样品的某个部位才能检测到 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带。

作者要强调的是, 可以采用各种技术方法改变 z 和 r 晶面的生长速率, 甚至同一高压釜中的不同晶体。随着压力尤其是温度的降低, 这些晶面的生长速率将随之降低。因此, 生产者可以预先确定和控制合成石英的 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的出现与否。

前人总结了天然紫黄晶(Lemlein, 1951)和热处理后产生近黄晶颜色的天然紫黄晶(Nassau, 1981, 1994)各晶面生长速率与这些因素之间的关系。作者的观察结果也证实了他们的结论。这为生长速率在决定天然及合成紫晶的 IR 光谱是否出现 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带中的重要性提供了强有力的证据。

3.3 结晶学方向的影响

为了确定结晶学方向对 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带的影响, 垂直于前面部分研究样品的方向切割出天然和合成紫晶的立方块体和板片, 记录其 IR 光谱。作者发现, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带与结晶学方向无关, 而谱带的强度变化是由于偏振化作用造成的。

3.4 辐照和退火作用的影响

正如早期观察到的碱性 K_2CO_3 溶液中生长的无色晶体其 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带要么完全缺失, 要么呈几乎不明显的峰或肩。但辐照产生的紫晶颜色, 其 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带似乎明显许多。这一谱带可以通过热处理($420\text{ }^\circ\text{C}$)消除, 使紫晶颜色褪去, 并可由随后的辐照恢复其颜色。

一般来说, 碱性溶液中合成紫晶除含有紫晶色心外还含有 Al-碱心(Rossman, 1994)。如果晶体有烟色调再通过辐照, 那么这些 Al-碱心将会更明显。据作者的资料, 在 $300\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 1 h 可以破坏晶体的烟色色心。虽然烟色调消失, 但紫晶颜色和 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带仍被保留。在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下再加热 2 h, 紫色和 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带彻底消失, 随后用 γ 射线辐照可恢复紫晶-烟石英的颜色, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带又重新出现。但紫晶颜色和 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带之间似乎没有直接的关系。实验结果显示, 在无 Fe 的钠碱性溶液中, z 种晶上生长的、经 γ 射线辐照的合成烟色石英的 IR 光谱中也出现 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带(Balitsky 等, 2003)。因此, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带只在生长速率为 $0.4\sim 0.5\text{ mm/d}$ 的合成石英晶体中出现, 这一速率与商业性生产紫晶的生长速率接近。与紫晶类似, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 2 h, 这种材料的 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带消失。在条件相同、但生长速率较低(0.2 mm/d)的情况下, 合成石英也缺失 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带, 但出现 $3\,612, 3\,585\text{ cm}^{-1}$ 两个特征谱带。

紫晶颜色与 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 之间无任何相关关系的另外证据来自辐照前、后的多色棕黄色—绿色—紫色合成石英板片。研究结果显示，天然紫晶和碱性溶液中合成紫晶的 IR 光谱中的 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带可能与 OH^- 缺陷有关，辐照作用的影响使其在石英结构中显示更清楚。

3.5 溶液成分的影响

近中性 NH_4F 溶液中合成紫晶的 IR 光谱具有独特的特征(图 6)。这些晶体显示在 $3\,680$, $3\,664$, $3\,630\text{ cm}^{-1}$ 处清楚的吸收带，这些谱带在天然紫晶和碱性溶液中合成紫晶的 IR 光谱中从未出现过(Balitsky, 1980, 1981, 2000)。另外，还出现较弱的 $3\,606$, $3\,590$, $3\,543$, $3\,513$, $3\,483\text{ cm}^{-1}$ 吸收带。实验结果表明，这 8 个谱带的强度和位置不受辐照和退火作用的影响。

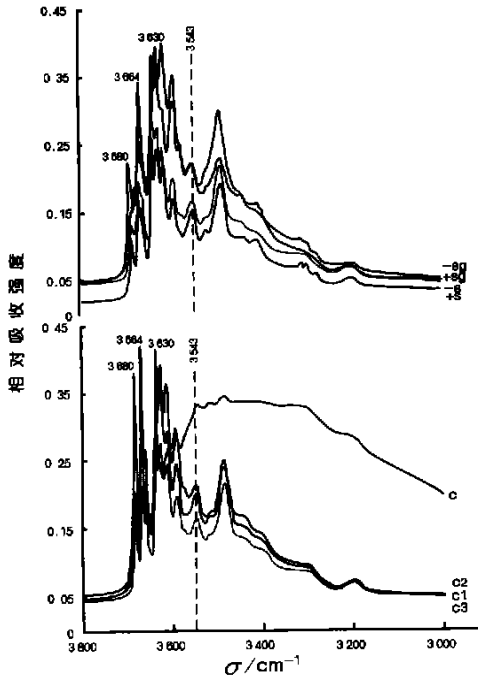


图 6 NH_4F 溶液中合成紫晶的 IR 光谱

a. 种晶平行于 s 晶面, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 吸收带在辐照前(+sg, -sg)和辐照后(+ng, -ng)都出现; b. 种晶平行于 c 晶面, c1 为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理样品; c2 为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理样品; c3 为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理样品

在 NH_4F 溶液中、较低温度($240\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$)和压力(80 atm)条件下合成的紫晶含有较多的分子水(Balitsky, 1981), 这种合成紫晶的 IR 光谱显示最大值在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽吸收带。在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热 4 h, 紫晶颜色褪去, 在更高的温度条

件下($500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$)合成石英变成乳白色。这种现象主要与水分子有关, 所有含水较多的石英一般有此现象(Kats, 1962; Balakirev 等, 1979; Rossman, 1988)

4 结论

尽管合成紫晶在珠宝首饰市场上比较普遍, 但很难将其与天然紫晶区分开。IR 光谱在鉴定中的应用也有其局限性。 $3\,595\text{ cm}^{-1}$ 吸收带是天然紫晶的指示(Zecchini, 1999), 但并非所有的天然紫晶都显示这个吸收带。 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 吸收带连同 $3\,680$, $3\,664$, $3\,630\text{ cm}^{-1}$ 吸收带可以确认近中性溶液中合成紫晶的成因, 但 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 吸收带不能准确鉴别碱性溶液中合成紫晶。

目前, 大多数商业性合成紫晶生长于碱性溶液中, 种晶平行于 z 晶面, 晶体的生长速率保持在晶体不捕获致黄晶杂质的速度范围内。正因为如此, 大多数合成紫晶的 IR 光谱中出现 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带。但同一晶体的 r 生长面或在 r 种晶上生长的晶体经常缺失 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带。由于 z 种晶上晶体的生长速度快, 从而提高产量, 这样的晶体将同时捕获致紫晶和致黄晶的杂质。所以这种材料的刻面宝石的 IR 光谱检测不到 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带。

另外, 天然紫晶 IR 光谱中的 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带并不像人们常常认为的那样少见。它的出现很可能是由菱面体晶面的生长速率低造成的。低生长速率导致只有少量的非结构致黄晶杂质被晶体捕获。然而, 天然紫晶主要由 r 生长面形成, r 生长面一般比 z 生长面捕获更多的非结构性致黄晶杂质。因此, 天然紫晶的 $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 谱带不如合成材料的常见。

总之, $3\,543\text{ cm}^{-1}$ 吸收带的存在可以作为合成成因的标志, 但不能用于正确鉴定合成紫晶。因此, 要准确无疑地鉴别天然与合成紫晶一定要综合 IR 光谱、内部生长结构(如合成紫晶的道芬双晶和巴西双晶、特定生长面和生长区的存在以及溪流结构)以及包裹体(如天然紫晶中常见有卤化物、重晶石、方解石和多相液体包裹体)等多种信息。

⑦ Gemological Institute of America. Used by permission.

经 GIA 授权许可, 翻译发表该文。在此谨向 GIA 以及本文作者深表谢意。