

粉红色绿柱石的谱学特征和颜色成因分析

田心艺

桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林

收稿日期: 2024年3月13日; 录用日期: 2024年4月18日; 发布日期: 2024年4月26日

摘要

粉红色绿柱石又称作摩根石, 其作为绿柱石族中较少见的一个品种, 在市场上并不多见。粉红色绿柱石是属于绿柱石家族中较具价值的宝石之一。但是, 由于粉红色绿柱石的问世比较晚, 所以人们对其认知度还比较低, 对其颜色成因的研究十分有限, 本文旨在探索其谱学特征和颜色形成机制。此次论文共收集了六块样品进行研究, 包括五块天然粉红色绿柱石和一块水热法合成红色绿柱石。对五件天然样品进行了宝石学特征测试, 对所有样品进行了大型仪器测试, 包括傅立叶红外光谱仪, 激光拉曼光谱仪, 紫外可见分光光度计和X射线荧光光谱分析测试。实验结果显示, 水热法合成绿柱石颜色为深红色, 不含Cs⁺, 其余五块天然样品颜色为粉色调和橙粉色调, 都含有Cs⁺。Mn²⁺和Cs⁺一起替代Al³⁺是粉红色绿柱石呈现粉色调的重要原因。橙色样品因为含有Fe²⁺离子, 而呈现黄褐色, 再与粉红色混合使得颜色综合形成橙粉色。水热法合成红色绿柱石的颜色为深褐色, 是加了大量的Fe₂O₃和MnO₂的缘故, 没有添加Cs⁺, 所以没有呈现出粉色调。

关键词

粉红色绿柱石, 颜色分析, X射线荧光光谱仪, 光谱分析

Analysis of Spectral Characteristics and Color Genesis of Pink Beryl

Xinyi Tian

College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: Mar. 13th, 2024; accepted: Apr. 18th, 2024; published: Apr. 26th, 2024

Abstract

Pink beryl, also known as morganite, as a rare species of beryl family, in the market is not much seen. Morganite is one of the most valuable gems in the beryl family. Because pink beryl came out relatively late, people's recognition of it is still relatively low, and the research on its color genesis

is very limited. This paper aims to explore its spectral characteristics and color formation mechanism. Six samples were collected for testing, including five natural pink beryl and one hydrothermal synthetic red beryl. The gemological characteristics of five natural samples were identified, and all samples were tested by large-scale instruments, including Fourier infrared spectrometer, laser Raman spectrometer, UV-VIS spectrophotometer, and X-ray fluorescence spectroscopic analysis. The experimental results show that the color of beryl synthesized by hydrothermal method is dark red and does not contain Cs^+ , and the other five natural samples are pink and orange pink, all containing Cs^+ . The substitution of Mn^{2+} and Cs^+ for Al^{3+} is an important reason for the pink tone of pink beryl. The orange sample is yellowish brown because it contains Fe^{2+} ions, and then mixed with pink to form orange pink. The color of red beryl synthesized by hydrothermal method is dark brown, which is due to the addition of a large amount of Fe_2O_3 and MnO_2 , and there is no Cs^+ , so it does not show a pink tone.

Keywords

Pink Beryl, Color Analysis, X-Ray Fluorescence Spectrometer, Spectral Analysis

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

粉红色绿柱石是绿柱石族宝石的一个成员。绿柱石族的化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, BeO 的含量为 14.1%, Al_2O_3 的含量为 19%, SiO_2 的含量为 66.9%。绿柱石的结晶习性为六方晶系, 晶体呈六方柱, 晶体柱面常有纵纹, 晶体大小不定。不含杂质的绿柱石为无色透明的, 含有致色元素的绿柱石通常会呈现许多颜色, 比如说浅蓝色、黄色、白色和粉红色等, 最富盛名的是翠绿色的祖母绿和浅蓝色的海蓝宝石。

粉红色绿柱石的颜色为粉红色, 带有橙色调, 有的带有紫色调。天然粉红色绿柱石呈现淡粉、桃粉、淡黄、橙黄等多种颜色, 大多学者认为其颜色的产生是由于 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} 取代 Al^{3+} 所引致。有时会有少量 Cs^+ 和 Rb^+ 参与类质同象, Cs^+ 可能是粉红色绿柱石的致色原因之一[1] [2] [3]。

2. 绪论

2.1. 研究现状和目的

摩根石的颜色主要由元素锰(Mn)引起, 特别是在较高浓度下。研究表明, 摩根石中的锰含量与其粉色调相关联。尽管摩根石的颜色可以从浅粉色到深粉红色不等, 但高锰含量通常与更深的粉红色相关。此外, 摩根石中可能还含有其他元素如铯(Cs)和锂(Li), 这些元素也可能影响其颜色和光谱特性。辐射处理也被认为是影响摩根石颜色的一个因素, 特别是自然辐射, 它可以改变矿物内部的 Mn 离子状态, 从而改变其颜色(Spectroscopic Characteristics Study of Morganite from Mozambique)。有时会有少量 Cs^+ 和 Rb^+ 参与类质同象, 在查阅大量文献时, 有文献记载 Cs^+ 可能是粉红色绿柱石的致色原因之一, 但目前以粉红色绿柱石为主要研究对象的文献较少。所以, 以粉红色绿柱石为研究对象, 其谱学特征、颜色成因和其他谱学特征分析等方面还有很大的研究空间。本文着重分析粉红色绿柱石在各个大型仪器中得到的检测结果, 分析样品的相应数据, 分析得出样品在谱图中特征峰各自代表的意义。以及粉红色绿柱石的主要成色原因, 包括碱性金属离子 Cs^+ 离子对粉红色绿柱石带来的成色影响[4] [5] [6]。

2.2. 研究内容及路线

此次研究的研究对象为粉色绿柱石，主要利用折射仪等常规宝石学仪器以及红外光谱仪等大型仪器对粉色绿柱石的谱学特征以及致色因素进行探索。主要内容如下：

1) 研读前人的相关文献，确定研究方向和大纲内容从而确定需要使用哪些常规仪器和大型仪器。

2) 确定所需样品，并通过一定途径获取。本次样品主要来自宝石店铺和上海市贵金属质量检测站。宝石店铺购买了五块天然粉红色绿柱石，上海市贵金属质量检测监督站提供了一块水热法合成红色绿柱石。由于条件限制，只能对天然样品进行宝石显微镜观察拍照，观察其内外部特征并进行描述。

3) 利用常规宝石学仪器例如折射仪等对样品的基本数值进行测定，比对颜色逐渐加深的宝石样品之间的折射率数值和相对密度，观察是否存在差异。

3. 粉红色绿柱石的宝石学特征

3.1. 样品描述

本次一共有 5 件来自市场上随机购买的颜色深度不一的天然样品参与实验，如图 1，从左到右编号为样品 10、样品 19、样品 14、样品 17、样品 18。同时还有一件水热法合成样品(图 2)，本次水热法合成红色绿柱石来自上海市贵金属宝玉石质量监督检测站。水热法合成绿柱石参与了大型仪器的检测，包括 X 射线荧光光谱仪，红外吸收光谱仪，紫外可见分光光度计三种大型仪器检测。且并没有参与激光拉曼光谱仪检测，所以没有水热法合成红色绿柱石的激光拉曼光谱特征峰的分析。

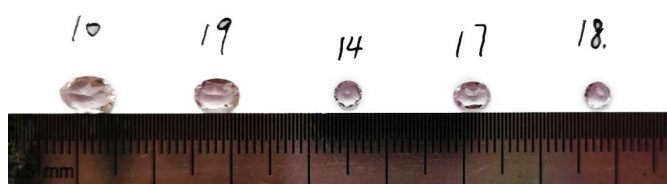


Figure 1. All natural pink beryl samples (5 samples, numbered from left to right as sample 10, sample 14, sample 17, sample 18)

图 1. 所有天然粉红色绿柱石样品(5 颗样品，从左到右编号为样品 10、样品 19、样品 14、样品 17、样品 18)

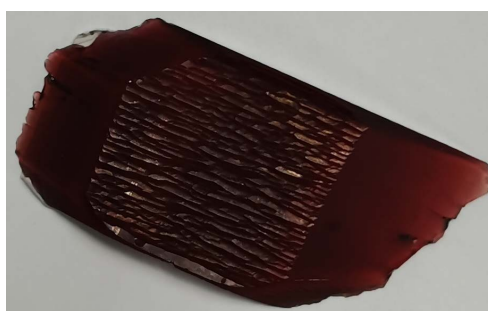


Figure 2. Hydrothermal synthesis of beryl samples

图 2. 水热法合成绿柱石样品

3.2. 宝石显微镜下特征

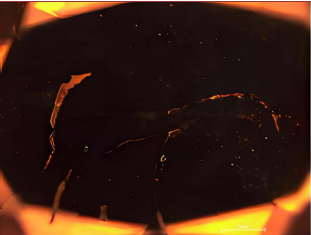
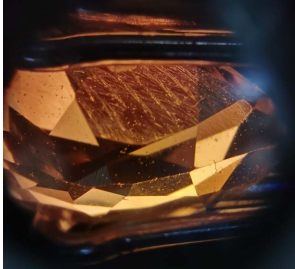
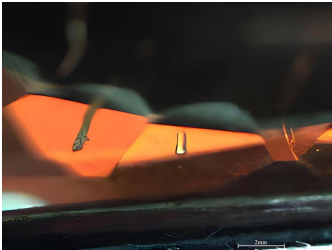

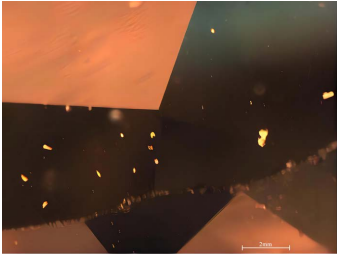
在宝玉石鉴定工作中，宝石显微镜为最重要和基本的设备之一。宝石显微镜分为 3 个主要部分组成，即照明系统，光学系统和机械系统。同时在显微镜上附加上一个照相机即可进行宝石显微镜照相。宝石显微镜在珠宝玉石的鉴定工作中，主要作用是放大观察宝玉石的内外部特征，加上附件照相机便可进行

显微拍照。在显微镜放大观察宝石时，观察其外部特征主要观察切割工艺，擦痕凹坑等，切割工艺质量的好坏直接表现在宝石是否对称，刻面大小是否一致，抛光质量是否良好，有无抛光痕。观察内部特征是主要观察特征包体，是否含有气，液，固相包体或者二相、三相包体。和内部的颜色色带分布情况，包裹体分布情况，和某些固态包体是否会发生薄膜效应形成干涉色等。

同时，在附加照相机的帮助下，可以放大宝石的内部特征进行拍照，进行宝石内部特征包体的记录。

Table 1. Description of characteristics of pink beryl inclusions under gemstone microscopy

表 1. 粉红色绿柱石特征包体在宝石显微镜下的特征描述

样品编号	放大观察	内含物特征
样品 19		含有大量愈合裂隙，并且其中有气液包体充填
样品 17		雨丝状气液包体密集且平行排列
样品 19		短柱状晶形包体
样品 19		裂隙内部有黄色矿物包体充填，并在反射光下具有比较明显的薄膜干涉
样品 10		矿物晶体包裹体

如表 1 所示, 五块样品内部都较为干净, 矿物包体少见, 内部总体上来说具有绿柱石的一些典型的包体特征。几乎所有样品内部可见绿柱石特征性的雨丝状、短柱状的气液两相包体, 并且朝着某一特定方向平行分布, 如样品 17。某些样品内部具有愈合裂隙, 裂隙上也聚集着大量的指纹状气液两相包体。其中样品 19 中的愈合裂隙过大, 宝石的正常晶体结构形成不同的界面使得光线在裂隙内部发生多次反射, 在显微镜下观察到多重影像, 内部被黄色类似金属物质充填的愈合裂隙在反射光下可出现干涉色。同时在 19 号样品中, 发现了短柱状晶体包体。

3.3. 粉红色绿柱石的力学性质

3.3.1. 相对密度

测量宝玉石的相对密度, 通常使用电子天平进行净水称重。测量样品的相对密度测定的是根据阿基米德定理。即在一定条件下, 物体全部浸泡在液体时所排开液体的重量, 与物品受到的浮力相等。在电子天平中测量出物体在空气中的质量再减去物体在水中的质量在与在空气中的质量比值, 如表 2 所示, 五块天然样品的相对密度范围是在 2.65~2.74。

Table 2. Relative density table of pink beryl samples

表 2. 粉红色绿柱石样品的相对密度表

样品编号	m (g)	m(空) - m(水)	相对密度
样品 10	0.5730	0.2090	2.74
样品 19	0.3720	0.1395	2.67
样品 14	0.1455	0.0550	2.65
样品 17	0.2020	0.0730	2.77
样品 18	0.1560	0.0585	2.67

3.3.2. 相对硬度

宝石的硬度的定义即, 宝石矿物能够抵抗外来压入、刻划或研磨等机械作用的能力。宝石的硬度与包体内部的化学物质, 晶体结构包括质点间的化学键有密切联系。宝石的硬度可分为相对硬度与绝对硬度。绝对硬度是通过硬度仪在标准条件下测定的确定的、标准的硬度。相对硬度是与规定的 10 种标准矿物对比得出的待测宝石的硬度。在鉴定宝石的种属和内部晶体工作中有重大意义。

理论上粉红色绿柱石的摩式硬度为 7.5~8。

3.4. 粉红色绿柱石的光学性质

3.4.1. 颜色

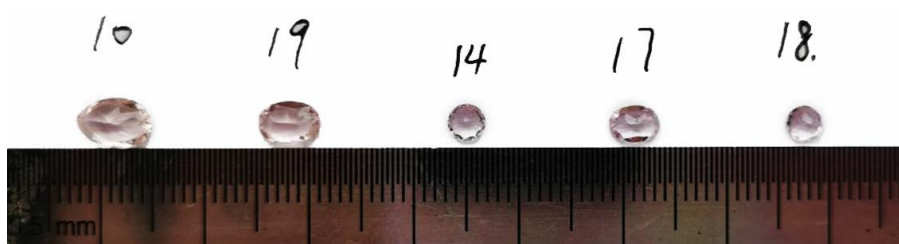


Figure 3. Natural sample color display

图 3. 天然样品颜色展示



Figure 4. Sample with orange color tone

图 4. 带橙色色调样品

宝石的颜色是宝石内部对可见光的不同波长或能量进行了选择性吸收，最后呈现的颜色是吸收可见光的补色。如图 3 和图 4 所示，5 颗天然样品从左到右，颜色逐渐加深，除了 14 号样品比 17 号样品略深。且 10 号和 19 号样品的颜色带有明显的橙色色调。水热法合成红色绿柱石的颜色为深红色，同时也带有一点铁锈感的深红色。

3.4.2. 光泽与透明度

宝石光泽的定义为宝石表面对可见光的反射能力。透明度是宝石内部允许可见光透过的能力。所有样品包括合成样品都具有玻璃光泽，全部天然样品都全透明，合成样品因为颜色太深透明度较低。

3.4.3. 折射率

本次实验对五颗天然样品测试了折射率，折射率范围是在 1.569~1.601，具体数值如表 3 所示。用刻面法进行测量，将宝石的台面放置于折射仪的棱镜台上，中间有一层接触液，使宝石与棱镜形成很好的光学接触。当在观测过程中，入射角大于临界角即会发生全反射，折射仪内部的标尺便会展示折射率的读数。

Table 3. Natural sample refractive index

表 3. 天然样品折射率

样品编号	折射率
样品 10	1.591~1.601
样品 19	1.579~1.582
样品 14	1.569~1.572
样品 17	1.562~1.570
样品 18	1.571~1.580

3.4.4. 发光性

宝石内部的杂质元素或者晶格缺陷为主要原因，在外界能量的激发下会发光，当激发光源撤离后，宝石停止发光，不同天然样品的发光性如表 4 所示。

Table 4. Natural sample luminescence

表 4. 天然样品发光性

样品编号	发光性
样品 10	无
样品 19	无
样品 14	长短波下：(中)蓝色
样品 17	长短波下：(中—强)蓝色
样品 18	长短波下：(弱—中)蓝色

4. 粉红色绿柱石的大型仪器测试

4.1. 红外吸收光谱分析

4.1.1. 实验仪器

本次试验在上海市贵金属宝玉石质量监督检验站内进行,采用美国公司 Thermo Fisher Scientific 公司生产的傅里叶变换红外光谱仪。型号为 Nicolet IS50 FT-IR。其光谱范围为 $15\sim 27,000\text{ cm}^{-1}$,波数精度为 $>0.1\text{ cm}^{-1}$,电压为 $100/240\text{ V}$ 。对粉红色绿柱石样品进行了 Ref 光谱测试分析,扫描次数都为 32 次,分辨率为 4。中红外光谱测试使用的是直接透射法,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

4.1.2. 实验分析

将粉红色绿柱石的 5 个样品直接放在测试孔进行反射法红外光谱测试,利用反射法测得的红外光谱,吸收特征如图 5~图 8。

以波数(单位: cm^{-1})为横坐标,表示吸收带的位置;以吸收率为纵坐标,表示光的吸收强度。

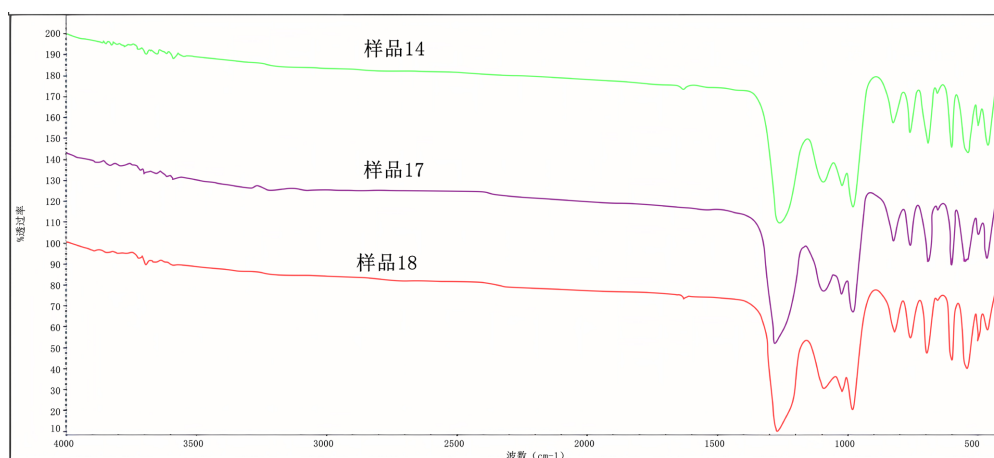


Figure 5. Infrared spectrum of pink sample

图 5. 粉红色样品的红外光谱图

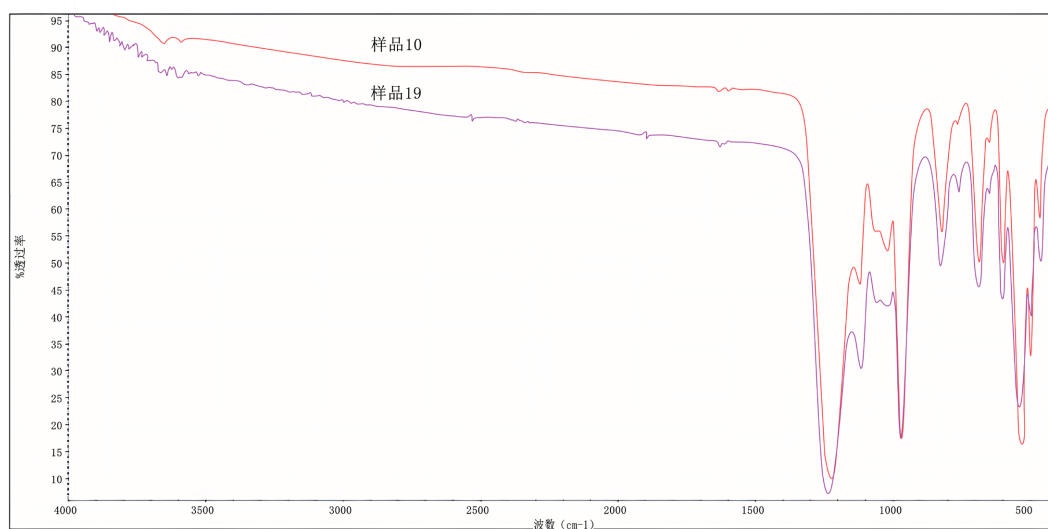


Figure 6. Infrared spectrum of orange pink sample

图 6. 橙粉色样品的红外光谱图

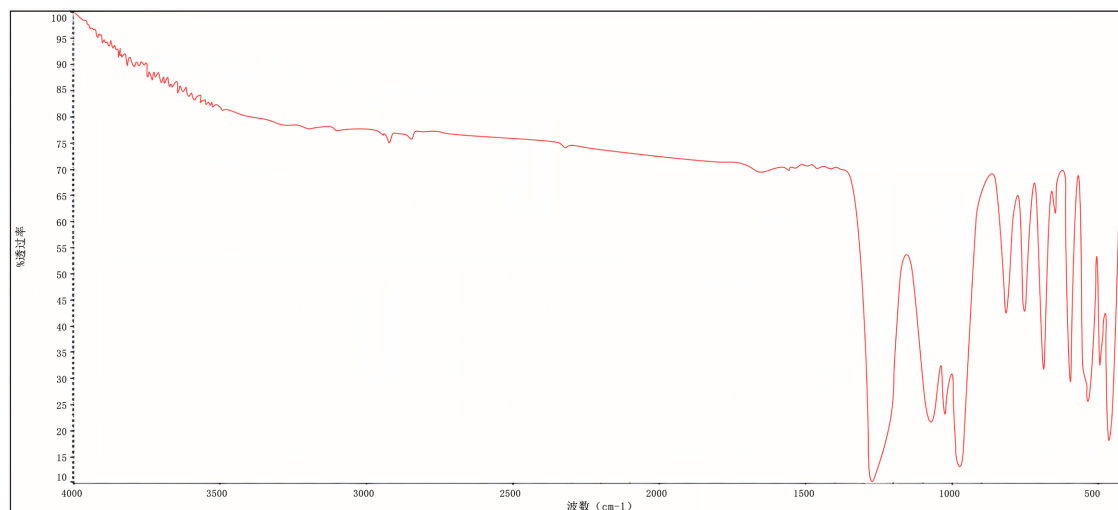


Figure 7. Infrared spectrum of red beryl synthesized by hydrothermal method

图 7. 水热法合成红色绿柱石的红外光谱图

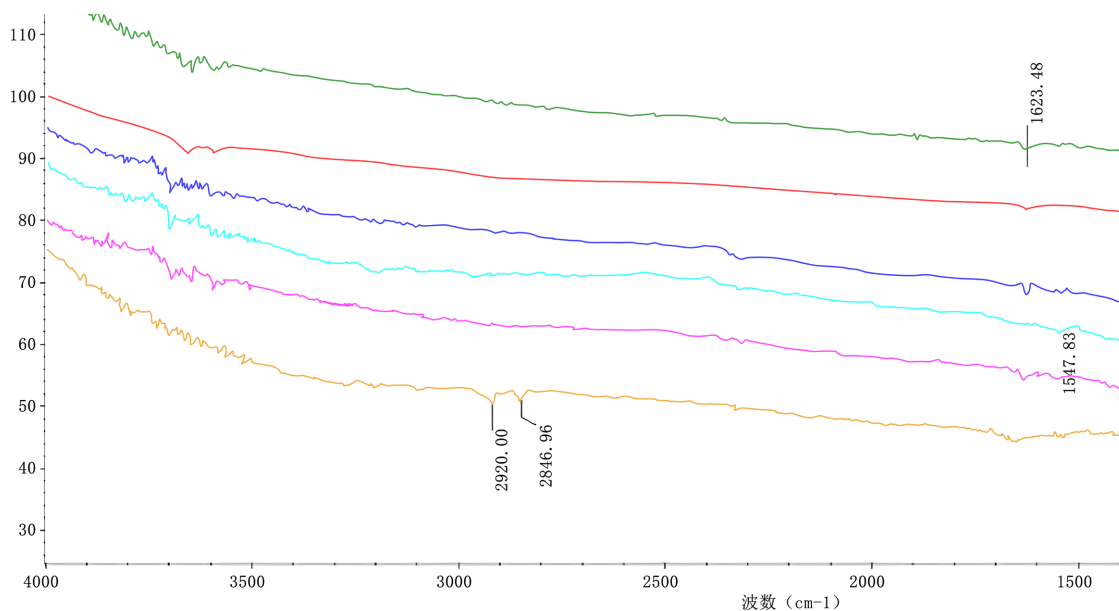


Figure 8. Comparison of infrared spectra of all samples from 400cm^{-1} to 1200cm^{-1}

图 8. 所有样品的红外光谱图 400cm^{-1} ~ 1200cm^{-1} 对比

4.1.3. 实验总结

绿柱石是典型的环状硅酸盐矿物，是 Be 的重要矿石矿物，化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 。绿柱石呈六方晶系，是由 BeO_4 四面体和 AlO_6 八面体围成的六方环状结构，环状结构形成的通道内可有 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 等碱金属离子，或 He、 H_2O 分子。绿柱石红外吸收光谱的指纹区中的 400cm^{-1} ~ 1200cm^{-1} 是绿柱石的结构振动区，其中 450cm^{-1} ~ 550cm^{-1} 为 Al-O 的振动区； 550cm^{-1} ~ 900cm^{-1} 为 Be-O 的振动区； 900cm^{-1} ~ 1200cm^{-1} 为 Si-O-Si 环的振动区。除此之外，水分子的伸缩振动主要分布在 3000cm^{-1} ~ 3800cm^{-1} ，而弯曲振动主要分布在 1400cm^{-1} ~ 1700cm^{-1} 。而在 3 个粉色样品中，中红外吸收光谱形状基本一致[7] [8]。在 Al-O 的振动区主要有 3 个吸收峰，为 464cm^{-1} 、 498cm^{-1} 、 537cm^{-1} 。14 号比 17 和 18 号样品少了一个微小的吸收峰，即在 552cm^{-1} 左右。Be-O 的振动区内，主要有 4 个主要的吸收峰和一个小的吸收峰。

在 823 cm^{-1} 、 760 cm^{-1} 、 694 cm^{-1} 、 602 cm^{-1} 和 653 cm^{-1} 。在 Si-O-Si 环的振动区中， 1272 cm^{-1} 处的吸收峰尤其明显，且在橙粉和水热法红色绿柱石的红外图谱中，同样具有该处吸收峰和此特点，此峰应是 Si-O-Si 键反对称伸缩振动所致。此外， 984 cm^{-1} 、 1020 cm^{-1} 、 1090 cm^{-1} 处也有明显吸收峰。对于 10 和 19 号橙粉色样品，与粉色样品的吸收峰略有差别，但特征峰的位置大致相似。 $450\text{ cm}^{-1}\sim 550\text{ cm}^{-1}$ 范围内各有 3 个吸收峰，相同的峰位有 467 cm^{-1} 、 498 cm^{-1} 和各自的 529 cm^{-1} 与 544 cm^{-1} 。 $550\text{ cm}^{-1}\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征吸收峰只有三个， 601 cm^{-1} 、 687 cm^{-1} 和 826 cm^{-1} 处，且在 10 号样品在 1019 cm^{-1} 处比 19 号样品多了一道明显的吸收峰。合成红色绿柱石特征峰数量与粉色样品一致，但发现吸收峰相对于粉色和橙粉色样品略向低频位移。但天然样品的整体 Si-O-Si 键导致的吸收峰明显向高频位移。

绿柱石内部含有 I 型水和 II 型水，粉红色绿柱石内部还有 Cs^+ 的碱金属离子与水分子中的氧离子结合形成水合离子，II 型水为主。 Cs^+ 离子在孔道中，为了维持电价平衡，常常需要 Li^+ 与 Be^{2+} 发生类质同象。由图可知，都在 1623 cm^{-1} 附近有较弱的密集的吸收峰，这些峰为吸附水的弯曲震动吸收峰。但是粉色样品和水热法合成红色绿柱石在 1547 cm^{-1} 也有一处较为明显的水的吸收峰[9] [10]。同时， $3500\text{ cm}^{-1}\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 的结构水的弯曲振动吸收峰明显。但同时发现，两颗橙粉色样品在 $3500\text{ cm}^{-1}\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 的水的吸收峰形状与三颗粉色样品的吸收峰截然不同，也在 $3100\text{ cm}^{-1}\sim 3290\text{ cm}^{-1}$ 处发现，粉色样品在此处也有吸收峰，橙粉色样品吸收峰平滑。水热法合成绿柱石都包括了二者的特点和差异，由此猜测，橙粉色样品与粉色样品具有绿柱石中不同类型的水，合成红色绿柱石的水的类型可能介于二者之间。此外由于样品孔道中有 Cs^+ 离子存在，原子序数大离子半径大，可能使吸收峰明显的向低频位移[11] [12]。

4.2. 激光拉曼光谱分析

4.2.1. 实验仪器

本次测试是在上海建桥学院综合实验室完成的，使用 GemRam 激光拉曼光谱仪对粉红色绿柱石样品进行测试分析，此设备来自于美国必达泰克光电科技有限公司(B&W Tek)。此次实验分辨率为 10 cm^{-1} ，并在表面随机取样。光谱测试范围为 $0\text{ cm}^{-1}\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 输出功率 $>300\text{ mW}$ ，光栅为 1200，积分时间为 20,000 ms。选择了四颗样品，每颗样品选择了三个点进行检测，一共检测了 12 次。

4.2.2. 实验分析

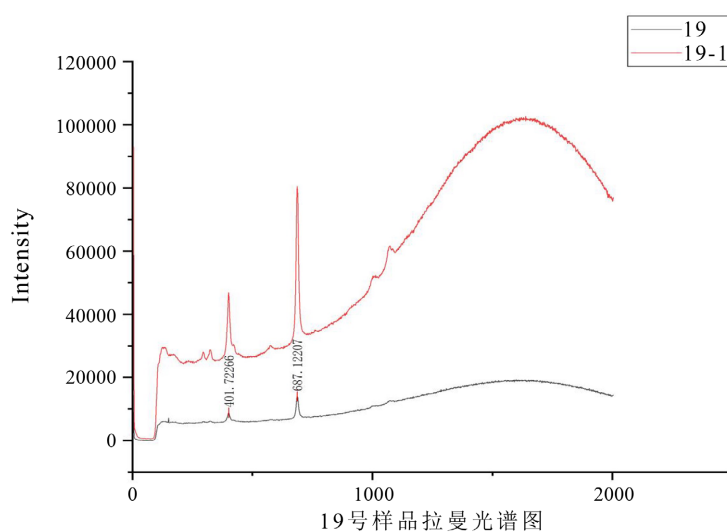


Figure 9. Raman spectrum of sample 19
图 9. 样品 19 号的拉曼光谱图

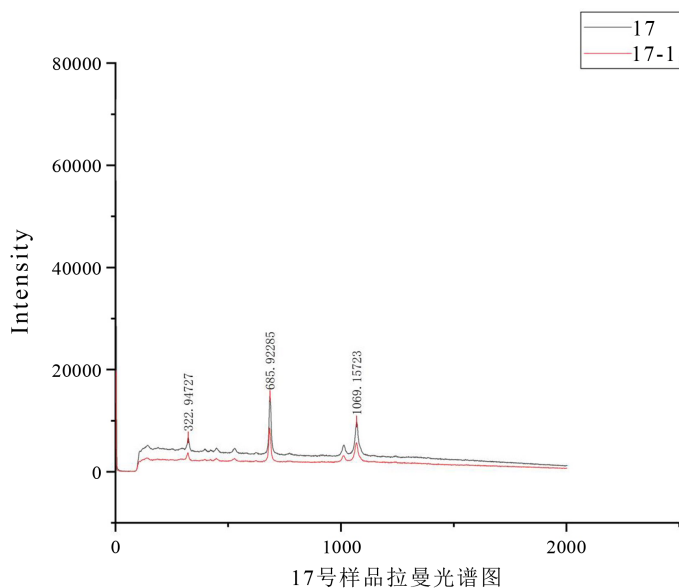


Figure 10. Raman spectrum of sample 17

图 10. 样品 17 号的拉曼光谱图

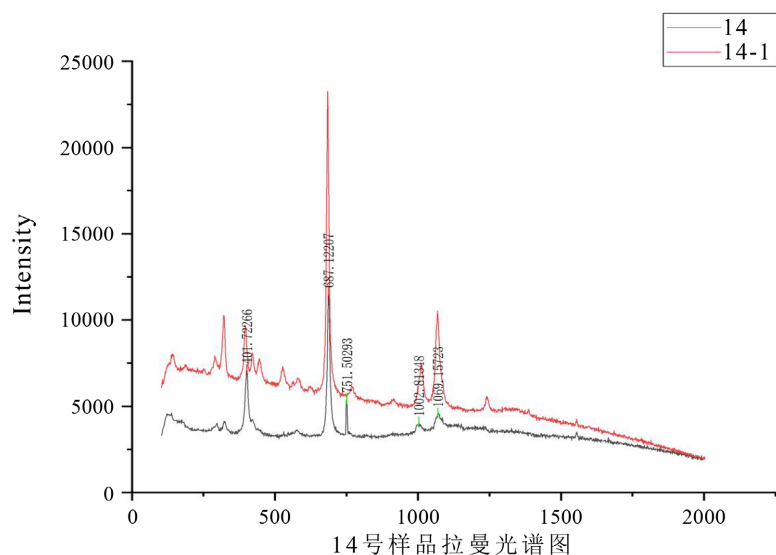


Figure 11. Raman spectrum of sample 14

图 11. 样品 14 号的拉曼光谱图

样品 19 具有 2 个明显的拉曼峰(图 9), 在 687 cm^{-1} , 401 cm^{-1} 处, 在 401 cm^{-1} 处有两个小峰。样品 17 在 1089 cm^{-1} , 685 cm^{-1} 和 322 cm^{-1} 处有明显相似峰, 并且两处待测点的拉曼图谱一致(图 10)。样品 14 在 1060 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处有明显拉曼峰。并且在 401 cm^{-1} 、 687 cm^{-1} 包括 751 cm^{-1} 处也有拉曼峰(图 11)。样品 10 与样品 17 的拉曼图谱比较相似, 吸收强度比样品 17 强。在 400 cm^{-1} , 687 cm^{-1} 有强的拉曼吸收峰和 1000 cm^{-1} 左右的两个小拉曼峰。

4.2.3. 实验总结

已知绿柱石族在 $300\text{ cm}^{-1}\sim 390\text{ cm}^{-1}$ 左右有两处特征峰, 680 cm^{-1} 左右和 1060 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 左右各有以特征吸收峰。由图可知, 经过测试的 4 颗样品均有以上的特征峰。10 号样品在 324 cm^{-1} 和 408 cm^{-1}

处,14号样品在 324 cm^{-1} 和 401 cm^{-1} 处,17号样品在 320 cm^{-1} 和细小的 398 cm^{-1} 处,19号样品在 320 cm^{-1} 和 401 cm^{-1} 处可以体现该两处绿柱石的特征拉曼峰。且在 330 cm^{-1} 处的特征峰处,除了样品17,其他样品都在接近该峰的 280 cm^{-1} 左右发现了细小的拉曼峰,且根据资料其他绿柱石族宝石在此处无峰或不明显。鉴于17号样品整体的拉曼峰强度不高,猜测 280 cm^{-1} 处是粉红色绿柱石的特有峰。此外,检测的4个样品均在 530 cm^{-1} 左右有一小而明显的拉曼峰,除了17号样品其他的样品在此处伴有密集的峰。猜测是由于粉红色绿柱石内部含有大量的气液包体中含有少量 H_2S ,从而得到了S的震动谱峰和粉红色绿柱石的震动谱峰的叠加谱线。四个样品均在 680 cm^{-1} 有强峰,该谱峰是Si-O-Si的变形内振动所导致。4颗样品均在 686 cm^{-1} 处有最明显的强峰。此外发现4颗样品在 1010 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 左右各有一拉曼峰,且 1080 cm^{-1} 的拉曼峰强于 1010 cm^{-1} 处,对比其他绿柱石拉曼峰,发现含钠的绿柱石在此处也有类似的峰,猜测这两处峰与 Cs^+ 离子有关。

4.3. 紫外可见光光谱分析

4.3.1. 实验仪器

本次试验地点在上海市贵金属宝玉石质量监督检验站内进行,测试仪器为紫外可见光分光光度计,Gem-3000珠宝检测仪波长范围: $300\sim 800\text{ nm}$,仪器设备来自广州标旗公司。信噪比: $>250:1$,功率: 250 W ,电源 220 V 。扫描样品为粉红色绿柱石样品,测试方法为反射法。

4.3.2. 实验分析和总结

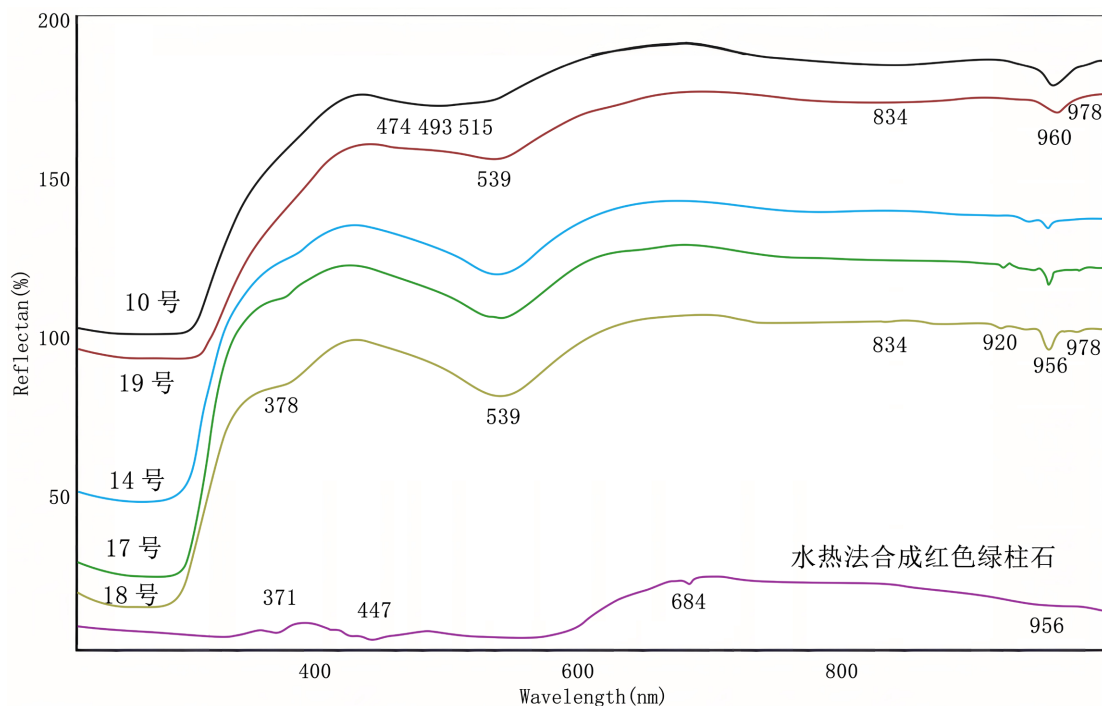


Figure 12. Comparison of UV spectra of samples

图 12. 样品的紫外光谱图对比

图 12 中由上到下,分别为样品 10、样品 19。颜色为橙粉色,在 960 nm 处有水的吸收峰。与样品 14、17、18 的在 956 nm 和 978 nm 处的水的吸收峰强度不一样。样品 14、17、18 为粉色样品。此外,橙粉色样品与粉色样品在 539 nm 处的吸收强度也不一样。在 378 nm 处的吸收强度也不一样,可能橙粉

色样品和粉色样品来自不同的产地，宝石的形成环境和条件有明显区分。水热法合成红色绿柱石的紫外可见吸收光谱中，956 nm 处也有水的吸收峰，但是吸收不明显。在 684 nm 处有一个小的吸收峰，447 nm 至 600 nm 之间有一个宽的吸收带，371 nm 处也对应粉色样品的 378 nm 处的吸收峰。

4.4. X 射线荧光光谱仪

4.4.1. 实验仪器

本次试验地点在上海市贵金属宝玉石质量监督检验站内进行。

实验使用的仪器型号是来自 Skyray Instrument 公司的型号为 EDX3600H 的 X 射线荧光光谱仪，温度环境为 23℃，湿度为 50%。管流为 800 uA，一颗样品分别测试了两次，管压分别为 25 Kv 和 45 Kv，测量时间为 100。

Table 5. The XRF element content of the sample

表 5. 样品的 XRF 元素含量

样品名称	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	MnO (%)
样品 10	17.01	67.31	0.02	0	0	0	0.02
样品 14	17.39	67.93	0	0	0	0	0.01
样品 17	17.36	67.81	0	0	0	0	0.02
样品 18	17.27	67.48	0	0	0	0	0.01
样品 19	17.08	65.19	0.01	0	0	0	0.02
水热法合成绿柱石	16.61	64.83	0.02	0.06	0.89	0.04	0.2
样品名称	Fe ₂ O ₃ (%)	NiO (%)	ZnO (%)	Ga ₂ O ₃ (%)	Rb ₂ O (%)	Cs ₂ O (%)	SeO ₂ (%)
样品 10	0.02	0	0.06	0.01	0.15	0.87	0.06
样品 14	0	0	0.01	0.01	0.01	0.13	0.01
样品 17	0.01	0	0.01	0.01	0.02	0.23	0.02
样品 18	0	0	0.01	0.01	0.01	0.71	0.01
样品 19	0.03	0	0.33	0.01	0.3	3.4	0.01
水热法合成绿柱石	3.46	0.28	0.03	0.01	0	0.02	0.01

4.4.2. 实验分析和总结

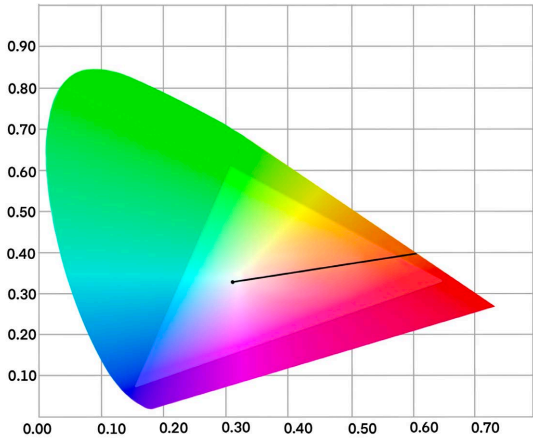
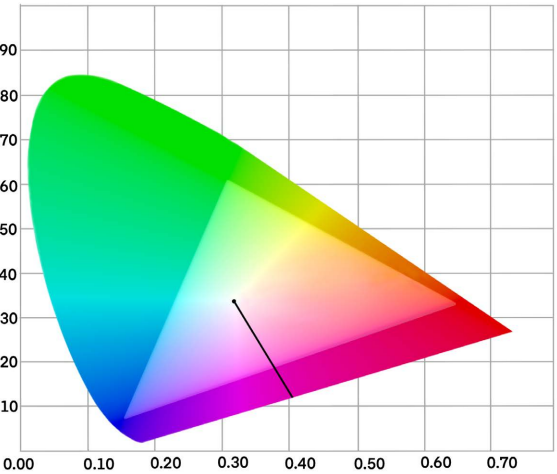
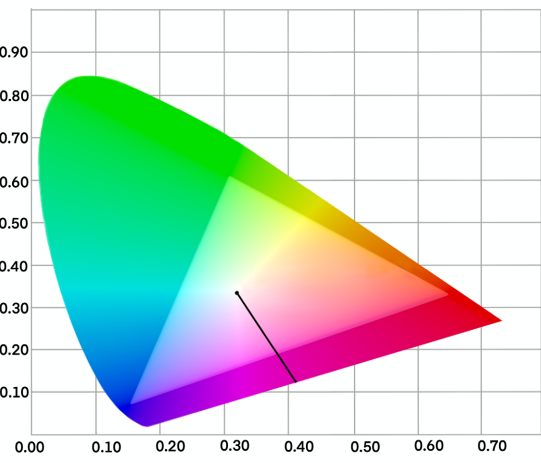
由表 5 可以发现，天然样品的 Al₂O₃ 含量平均为 17.25 wt%，SiO₂ 含量平均为 67.14 wt%，含量相对稳定，水热法合成绿柱石的元素含量要低于天然样品。水热法绿柱石含有明显的 Fe₂O₃ 含量、NiO 含量和 TiO₂ 含量，而天然样品中以上的元素含量接近为 0。水热法合成红色绿柱石几乎不含有 Rb⁺，其他样品中，橙粉色样品中的 Rb⁺ 平均含量几乎远超粉色样品的 Rb⁺ 含量。MnO 的含量中，水热法绿柱石的含量要高于天然样品，天然样品的 MnO 含量平均为 0.02，Cs₂O 的含量中，样品 19 的含量最高，为 3.4 wt%，天然样品的平均 1.07 wt%，明显高于水热法绿柱石含量。天然样品的 Fe₂O₃ 含量较为一致，Cs₂O 的元素含量差异要大，颜色为橙粉色的 10 号和 19 号样品的 Cs₂O 和 ZnO 含量明显要比粉色 14、17、18 号样品的含量要高，说明水热法合成绿柱石的致色元素可能为 Fe 元素，而样品 19 的 Cs₂O 和 ZnO 的浓度显著高于其他样品，可能指示样品 19 所处的地质环境或成岩作用与众不同，或者该样品受到了某种特定的地质或化学过程的影响。

5. 粉红色绿柱石颜色分析

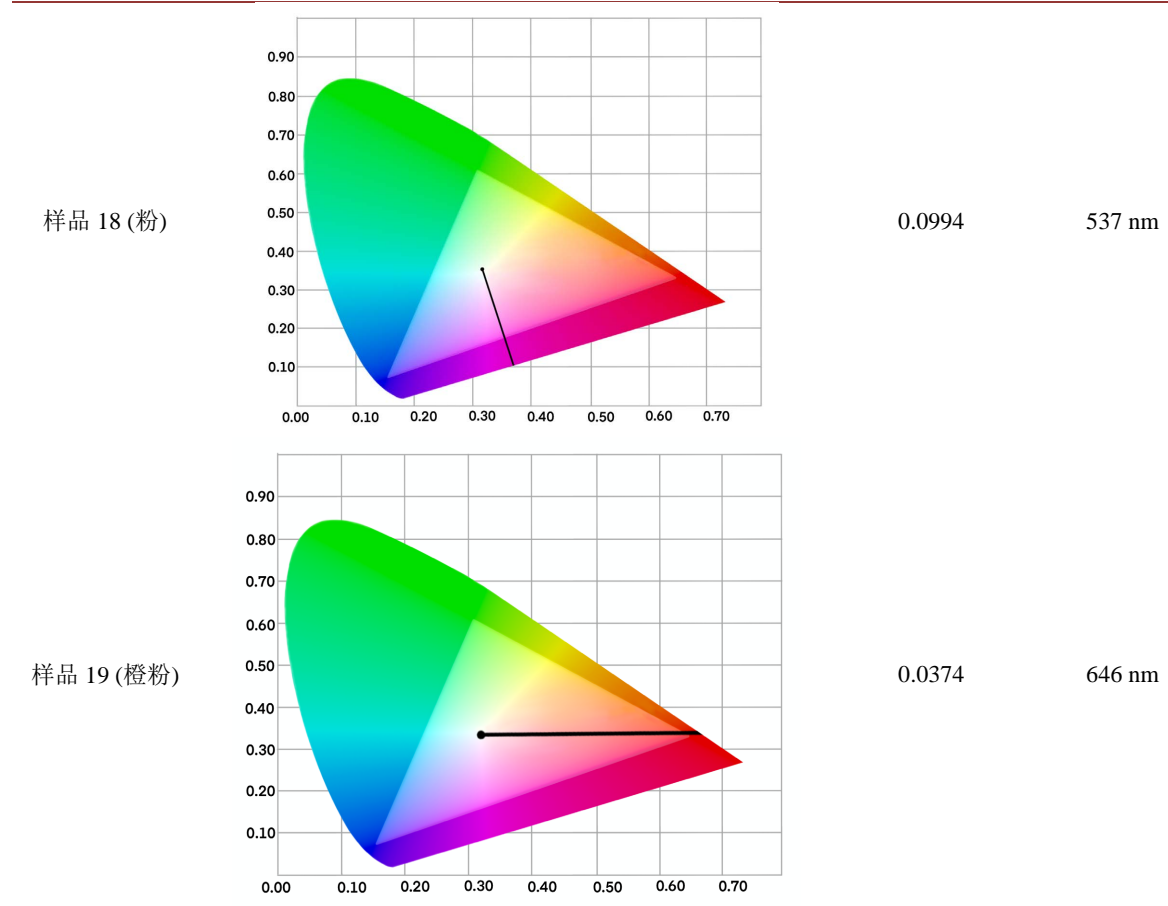
5.1. 颜色实验分析

Table 6. Natural sample color chart data

表 6. 天然样品色品图数据

序号	色品图	色纯度	补色主波长
样品 10 (橙粉)		0.0452	600 nm
样品 14 (粉)		0.0817	528 nm
样品 17 (粉)		0.0661	524 nm

续表



粉红色绿柱石是铍铝硅酸盐，六件样品 BeO 、 Al_2O_3 和 H_2O 的含量大体一致，橙色样品内有 K_2O 的含量，粉色样品不含有 K^+ 。在 MnO 的含量中，合成样品的含量最高，其次是橙粉色样品的平均含量比粉色样品的含量要高。 Fe^{2+} 离子的含量中，水热法合成红色绿柱石的 Fe^{2+} 离子含量明显远超过其他样品，其次是橙粉色样品含有较多的 Fe^{2+} 离子，在粉色样品内， Fe^{2+} 的含量非常少，粉色样品中，样品 14 的 Fe^{2+} 离子的平均含量在天然的粉色样品中是最高的。由于 Mn^{2+} 离子和 Fe^{2+} 的含量非常高，导致颜色十分浓郁。水热法合成红色绿柱石含有 Cl^- 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} ，其他样品不含有这些离子，这些是水热法合成宝石过程中的催化剂离子。 Cs^+ 离子的含量中，合成样品中依旧几乎不含 Cs^+ 离子，橙粉色样品的 Cs^+ 离子含量也远超于粉色样品。在粉色样品中，样品 18 的 Cs^+ 的含量也远超与其他粉色的 Cs^+ 的含量。此外，水热法合成红色绿柱石中还有的 Ti^{4+} 离子，含量较少，但是在天然样品中不含有 Ti^{4+} 离子。虽然 Cu^{2+} 离子在所有样品中，含量都比较少，甚至某些样品内几乎没有，但是在合成样品中 Cu^{2+} 离子含量最高，可能因为有水热法合成时操作引起的包裹体的原因。

5.2. 颜色实验总结

由图 8 可知，两颗橙粉色样品在 956 nm 处的吸收峰与另外 3 颗粉色样品在 956 nm 处的吸收峰强度不一致。但都是在近红外区，绿柱石孔道内部的水的倍频和组频吸收所致，但是橙粉色样品和粉色样品孔道内水的种类不一致，橙粉色样品隧道内为 II 型水，粉色样品为 I 型水，可能是橙粉色样品和粉色样品来自不同的产地，自然形成得条件和环境的差异而导致的。

根据表 6 色品图可知, 10 号和 19 号样品的补色主波长是在 600 nm 和 646 nm 处, 颜色分别对应橙褐色调和暖橙红色。由此可知, 橙粉色样品的致色离子在蓝区和蓝绿区有选择性的吸收, 3 颗粉色样品的补色主波长都在 530 nm 左右处, 呈现的颜色是带有紫色调的粉色, 颜色浅, 说明这三颗样品的致色离子在绿区和蓝绿区有不同的选择性吸收。

在 3 个粉色样品中, 18 号样品在 550 nm 至 600 nm 处的吸收最强, 根据表 6 色品图发现, 14 号样品色纯度为 0.0817, 17 号样品色纯度为 0.0661, 18 号样品的色纯度为 0.0994, 所以 19 号样品的颜色浓度最深, 在紫外吸收光谱中吸收强度最高, 且 3 颗样品在 539 nm 处都有吸收, 此吸收线为 Mn^{2+} 发生 d-d 电子跃迁导致。根据 XRF 结果测试得出, 18 号样品在 Mn^{2+} 含量为 0.0088%, 小于样品 17 的 Mn^{2+} 含量(为 0.0160%), 所以理论上样品 17 在 550 nm 处的吸收峰要强于样品 18。但是根据 18 号样品的 Cs_2O 的含量为 0.7092%, 远高于 17 号样品的 Cs_2O 的含量(为 0.2199%), 且有前人研究 Cs^+ 在 450 nm 至 500 nm 左右的范围内可有可见光吸收, 猜测 18 号样品因为含有较高浓度的 Cs^+ , 在 500 nm 左右有相较于样品 14 和 17 号来讲, 更强的可见光吸收, 所以在图 12 的紫外光谱图上, 539 nm 处的吸收强度最大, 色纯度也最高。已知绿柱石呈色原因是硅氧骨干外的 Al^{3+} 被过渡性离子替代而呈色, 当孔道内部的碱金属离子一起替代时, 补色主波长逐渐往波长方向短的方向吸收。所以以水热法红色绿柱石为对比, 水热法红色绿柱石不含 Cs^+ , 颜色为深红色, 其他 5 个样品都含有 Cs^+ , 颜色为粉色调和橙粉色调, 猜测当由 Mn^{2+} 和 Cs^+ 一起替代 Al^{3+} 是呈现粉色调的重要原因。对于两颗橙粉色样品蓝区和绿蓝区有吸收峰为 474 nm 和 493 nm, 呈现黄褐色, 为 Fe^{2+} 离子导致, 同时在 530 nm 左右也有 Mn^{2+} 的吸收峰, Cs^+ 的含量也很高, 所以颜色综合形成橙粉色。水热法合成红色绿柱石的颜色为深褐色, 是加了大量的 Fe_2O_3 和 MnO_2 的缘故, 没有添加 Cs^+ , 所以没有粉色加入。

6. 结论

1) 天然样品中三块粉色样品和两块橙粉色样品在 Al-O 的振动区显示出基本一致的吸收光谱形状, 具有三个主要的吸收峰(464 cm^{-1} 、 498 cm^{-1} 、 537 cm^{-1}), 这表明它们具有相似的化学结构。天然样品在 1010 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 处的拉曼峰, 尤其是 1080 cm^{-1} 处的峰强于 1010 cm^{-1} , 这与含钠绿柱石的拉曼峰相似, 认为这两处峰与 Cs^+ 离子有关。

2) 根据紫外光谱处 960 nm 的水的吸收峰强度, 橙粉色样品和粉色样品可能来源于不同的地质环境, 这表明它们的生成条件和环境不同。19 号样品的颜色浓度最深, 在紫外吸收光谱中吸收强度最高, 可能与其特定的化学组成和结构特性有关。

3) 天然样品在 539 nm 处为 Mn^{2+} 的 d-d 电子跃迁所致, 且 Cs^+ 离子的存在可能导致吸收波长向短波方向移动, 进一步影响颜色。 Mn^{2+} 和 Cs^+ 一起替代 Al^{3+} 是形成粉色调的重要原因, 而 Fe^{2+} 离子的存在导致黄褐色, 与粉红色混合形成橙粉色。水热法合成的红色绿柱石因加入大量 Fe_2O_3 和 MnO_2 而呈现深褐色, 缺乏 Cs^+ 的添加, 因此没有呈现粉色调。

参考文献

- [1] 张蓓丽, 等. 系统宝石学(第二版) [M]. 北京: 地质出版社, 2008: 3.
- [2] 郭守国, 王以群, 等. 宝石学[M]. 上海: 学林出版社, 2005: 5.
- [3] 闻轲. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988.
- [4] 那宝成, 孙瑞皎, 李增胜, 刘海梅. 浅粉红色-粉红色绿柱石的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2014, 16(3): 32-37.
- [5] 阮青锋, 张良钜, 张昌龙, 雷威, 饶灿, 廖宝丽, 曾伟来. 绿柱石的成因与特征的研究[J]. 矿产与地质, 2008, 22(3): 265-269.

- [6] 廖尚宜, 彭明生, 李勋贵. 马达加斯加草莓红绿柱石的成因与产状特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(2): 133-136.
- [7] 廖尚宜, 彭明生. 一个新的宝石矿物——草莓红“绿柱石”的振动谱学特征[J]. 矿物学报, 2005, 25(1): 60-64.
- [8] 尹作为, 李笑路, 包德清, 陈全莉, 张妙. 莫桑比克摩根石的谱学特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(8): 2175-2179.
- [9] 苗煦. 摩根石的宝石学特征研究[J]. 河北地质大学学报, 2018, 41(2): 6-10.
- [10] 元利剑, 叶松, 向长金, 裴景成, 石国华. 绿柱石通道中配合物的振动光谱和辐照裂解[J]. 地质科技情报, 2001(3): 59-64.
- [11] HA Hänni, 陈征. 阿富汗和马达加斯加的富铯粉红色绿柱石[J]. 宝石和宝石学杂志, 2003, 5(4): 48
- [12] Ibragimova, E.M., Mukhamedshina, N.M. and Islamov, A.K. (2009) Correlations between Admixtures and Color Centers Created upon Irradiation of Natural Beryl Crystals. *Inorganic Materials*, **45**, 162-167.
<https://doi.org/10.1134/S0020168509020101>