

· 宝玉石矿物学 ·

云南磷铝石谱学特征研究

魏中枢, 狄敬如

(中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 使用电子探针、X射线粉晶衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、紫外可见分光光度计等仪器,对最近在云南发现的一种达到宝石级别的磷铝石进行了化学成分、矿物组成、红外吸收光谱、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱等方面的研究。化学成分分析结果表明,该磷铝石的主要化学成分为P和Al,并含有少量的Fe和V;X射线粉晶衍射结果显示,该磷铝石的矿物成分主要为磷铝石,杂质较少;红外光谱与拉曼光谱分析均检出磷酸根基团的特征峰,红外光谱分析还显示有结晶水与结构水的存在;紫外可见吸收光谱在300和420 nm附近的吸收归属于 Fe^{3+} ,630 nm附近较宽缓的吸收带由 Fe^{3+} 和 V^{3+} 共同产生。并将磷铝石与绿松石进行了谱学方面的对比分析,以便更好地地区分两者。

关键词: 磷铝石; X射线粉晶衍射; 化学成分; 光谱; 绿松石

中图分类号: P578.92; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)01-0169-06

Spectroscopic characteristics of natural variscite from Yunnan

WEI Zhong-shu and DI Jing-ru

(Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Recently a new producing area of high-quality variscite has been found. The authors used such means as X-ray powder diffraction (XRD), EPMA analysis, infrared spectrometer, laser Raman spectrometer and ultra-violet-visible spectrophotometry to investigate this natural object. EPMA shows that the variscite in Yunnan is mainly composed of P and Al, and contains trace Fe and V; XRD shows that the mineral composition is very pure; the infrared spectrum and Raman spectrum show characteristic absorption band of $[\text{PO}_4]$ group. FTIR also shows the existence of constitution water and crystallization water; UV spectra show that Fe^{3+} causes the absorption peaks around 300 nm and 420 nm whereas Fe^{3+} and V^{3+} cause the wild absorption band around 630 nm. Due to the fact that the variscite is often used as an imitation of turquoise, the authors made a comparative analysis of the spectra of the variscite and turquoise in order to distinguish the two minerals.

Key words: variscite; XRD; chemical composition; spectrum; turquoise

磷铝石是一种多孔隙水合铝磷酸盐矿物,在低温环境下产生,由富铝的岩石与含磷酸盐的水溶液在近地表的环境下反应产生(Larsen, 1942)。国内外学者通过谱学、成分分析等方法对不同产地的磷铝石进行了宝石矿物学特征的研究: Fritsch 和 Rossman (1987)通过研究磷铝石的谱学特征认为其绿色由 Cr^{3+} 导致; Calas 等(2005)对法国、意大利和

葡萄牙的磷铝石样品进行了详细的研究计算认为磷铝石由Cr和V共同致色;周彦等(2014)通过对安徽马鞍山磷铝石的紫外可见吸收光谱研究得出磷铝石由Fe、Cr、V共同致色的结论;Brendan等(2007)描述了澳大利亚西部的磷铝石多为厚板状,产自橙棕色矿脉,成品具深浅不一的黄绿色;Livinenko等(2016)发现塔吉克斯坦的磷铝石为浅蓝色到绿色,

收稿日期: 2017-04-12; 接受日期: 2017-09-25

作者简介: 魏中枢(1993-),女,硕士研究生,宝石学研究方向, E-mail: aniewde@163.com; 通讯作者: 狄敬如, E-mail: 1016106644@qq.com

含有少量 S 和 As 元素, Fe 含量相比其他产地较高; 高娃等(2010)对美国磷铝石的化学成分、矿物组成、红外光谱做了初步研究。

最近, 在云南省首次发现一个独立的磷铝石矿床, 产出的磷铝石块状集合体颜色为浅绿色-深绿色, 不透明, 其颜色外观与绿松石十分相似。本文样品均来自该磷铝石矿床, 笔者利用电子探针、X 射线粉晶衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、紫外可见分光光度计等仪器对磷铝石样品进行了矿物成分与光谱方面的测试, 并与天然绿松石做了光谱方面的对比, 旨在为磷铝石的研究、鉴定提供依据。

1 样品特征

产自云南的磷铝石样品共 24 块, 均为块状集合体, 颜色为浅绿色到深绿色, 抛光后呈现弱玻璃光泽, 结构疏松-致密, 不透明(图1), 密度为 $2.60 \sim 2.70 \text{ g/cm}^3$ 。

2 研究方法

采用 Bruker D2 phaser X 射线粉晶衍射仪, 对 2、3、11 号样品进行物相分析, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 滤波, 扫



图 1 云南磷铝石样品照片

Fig. 1 Photos of variscite samples from Yunnan

描范围 $5^{\circ} \sim 70^{\circ}$, 步长 0.02° , $\lambda = 0.15404 \text{ nm}$ 。

将用于元素分析的 16、18 号样品先镀上尽量均匀的厚度约 20 nm 的碳膜, 然后采用配备有 4 道波谱仪的 JEOL JXA-8100 电子探针进行测试, 加速电压 15 kV, 加速电流 5 nA, 束斑直径 20 μm 。测试单位为中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室。

从样品 14、15、21 号上取 1 mg 粉末, 与 100 mg KBr 粉末均匀混合在玛瑙研钵中研碎后, 制成磷铝石的 KBr 压片, 用透射法采用 Bruker V80 红外光谱仪对样品进行了红外光谱分析, 扫描次数 16 次, 分辨率 4 cm^{-1} , 测试范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用 Bruker Senterra R200L 拉曼光谱仪对样品 11、14、16、23 号进行拉曼光谱分析, 激光源 532 nm, 束斑大小为 $50 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$, 积分时间 5 s, 重复次

数 10 次。

用南京宝光 UV5000 紫外可见分光光度计对样品 5、6、15 号进行紫外可见吸收光谱分析, 室温测试, 测试范围 $200 \sim 1000 \text{ nm}$, 分辨率 1 nm。

3 分析结果

3.1 X 射线粉晶衍射

X 射线粉晶衍射分析结果(图 2)显示, 样品主要 d 值为 0.539、0.429 和 0.270 nm, 图谱中衍射峰位置与磷铝石标准图谱 PCPDF 25-0018 基本一致, 3、11 号样品无杂质峰, 2 号样品中混有微量正长石 $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, 其主要 d 值为 0.324 和 0.422 nm, 衍射峰位置与正长石标准图谱 PCPDF 76-1239 基本一致。

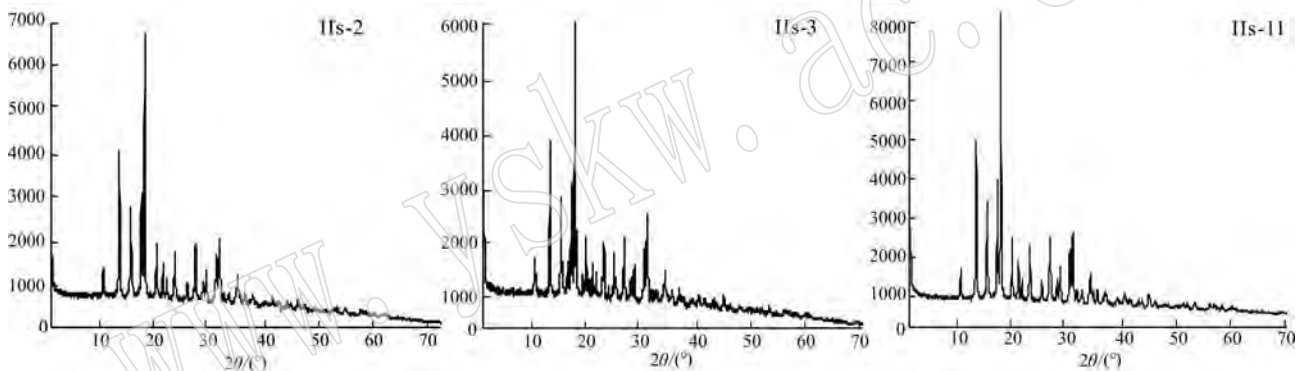


图 2 样品的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 2 X ray powder diffraction patterns of samples

X 射线粉晶衍射结果表明样品为磷铝石, 其中 3、11 号样品为纯度很高的磷铝石, 几乎不含其他杂质; 2 号样品为磷铝石并含有微量正长石。

3.2 元素分析

电子探针结果(表 1)表明, 云南磷铝石样品的主要元素成分为 Al 和 P, 并含有微量的 Fe 和 V, 基本不含其他元素。其中 Al 元素含量在 30% ~ 33% 之

间, P 元素含量在 44% 左右, Fe 含量为 1% ~ 3%, V 含量在 0.1% ~ 0.3% 之间。

3.3 红外光谱特征

红外光谱分析结果(图 3)表明, OH 及 H_2O 分子伸缩振动产生 3574 、 3337 和 3223 cm^{-1} 红外吸收谱带, 其中较尖锐的 3574 cm^{-1} 吸收谱带由磷铝石中结构水(一般为羟基与金属阳离子相连接)的伸缩振动

表 1 磷铝石样品的主要化学成分电子探针数据

$w_B/\%$

Table 1 Mineral compositions of variscite samples

样品编号	Al_2O_3	P_2O_5	FeO	V_2O_3	CaO	MgO	H_2O
16-01	32.262	44.262	1.326	0.210	0.048	0.007	22.580
16-02	32.961	44.512	1.470	0.275	-	-	22.516
18-01	31.228	44.276	2.414	0.134	0.048	-	22.474
18-02	30.965	44.558	2.875	0.061	0.009	0.047	22.421
理论值	32.28	44.94					22.78

产生, 3 337、3 223 cm^{-1} 两处吸收谱带较为宽缓, 与磷铝石中结晶水(一般为水分子与金属阳离子相连接)的伸缩振动相关; 896、845 cm^{-1} 处吸收谱带由结构水与结晶水弯曲振动所致; 在指纹区内显示磷酸根基团振动的特征谱带, 1 058 cm^{-1} 处主峰归属为

$\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动, 667、590、456 cm^{-1} 处的一组弱谱带是由 $\nu_4(\text{PO}_4)$ 弯曲振动所致。1 640 cm^{-1} 处红外吸收峰可能是由于制样过程中样品吸附水蒸气产生的(元利剑等, 2005; 高娃等, 2010; Jastrzębski *et al.*, 2011)。

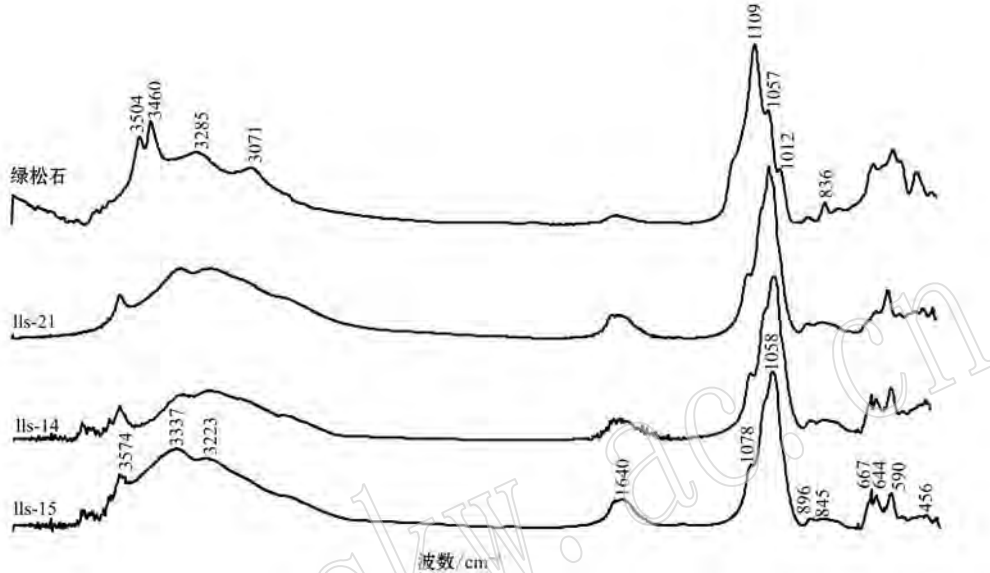


图3 磷铝石样品和绿松石的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of variscite samples and turquoise

3.4 拉曼光谱特征

磷铝石的拉曼光谱主要和磷酸根官能团相关。从样品的拉曼谱图(图4)中可以看到, 尖锐的谱峰出现在1 019 cm^{-1} 附近, 伴随1 057 cm^{-1} 附近较弱的肩峰, 其中, 1 019 cm^{-1} 对应 $\nu_s(\text{P—O})$ 对称伸缩振动, 1 057 cm^{-1} 归属于 $\nu_{as}(\text{P—O})$ 反对称伸缩振动。另外, 700~500 cm^{-1} 间分布一系列计数强度较小的拉曼谱峰, 是由 $\delta(\text{P—O})$ 弯曲振动引发的(Frost *et al.*, 2004)。

3.5 紫外可见吸收光谱特征

在紫外可见吸收光谱图(图5)中可以看到, 磷铝石样品主要显示 Fe^{3+} 和 V^{3+} 的吸收光谱, 其中, 630 nm 附近的吸收峰由 Fe^{3+} 和 V^{3+} 导致, 300 和 420 nm 附近出现的吸收峰由铁离子产生。 Fe^{3+} 的 $6\text{A}_{1g} \rightarrow 4\text{A}_2(\text{F})$ 跃迁产生 300 nm 的吸收峰, $6\text{A}_{1g} \rightarrow 4\text{E}_1 + 4\text{A}_g$ 跃迁导致 420 nm 附近的吸收峰; V^{3+} 的 $3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow 3\text{T}_{2g}(\text{F})$ 跃迁与 Fe^{3+} 的 $6\text{A}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{2g}$ 跃迁共同作用导致 630 nm 附近较宽缓的吸收峰; Cr^{3+} 的 $4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow 2\text{E}_g(\text{G})$ 跃迁产生 685 nm 附近相对较弱的吸收峰(Calas *et al.*, 2005; 周彦等, 2014)。

4 与绿松石的对比分析

磷铝石具有与绿松石十分相似的颜色、质地, 不易准确地区分二者, 本文将绿松石与磷铝石从谱学特征方面进行了对比。

4.1 红外光谱对比

与磷铝石相比, 天然绿松石具有特征的羟基振动吸收谱带和特征的磷酸根基团振动谱带, $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动致红外吸收光谱表现为位于3 504和3 460 cm^{-1} 附近的两条相对尖锐的吸收带(图3), 出现在3 071 cm^{-1} 附近相对舒缓的吸收谱带为 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 的伸缩振动所导致, 而羟基的弯曲振动所致的红外吸收谱带出现在 836 cm^{-1} 附近, 绿松石特征的磷酸根基团振动产生了1 109、1 057 cm^{-1} 处的较强的吸收带和1 012 cm^{-1} 处较弱的吸收带(陈全莉等, 2006)。以上特征与磷铝石有明显的不同。

4.2 拉曼光谱对比

由图4(其中绿松石标准拉曼光谱图引自RRUFF光谱库“Turquoise-R050554”)可知, 绿松石

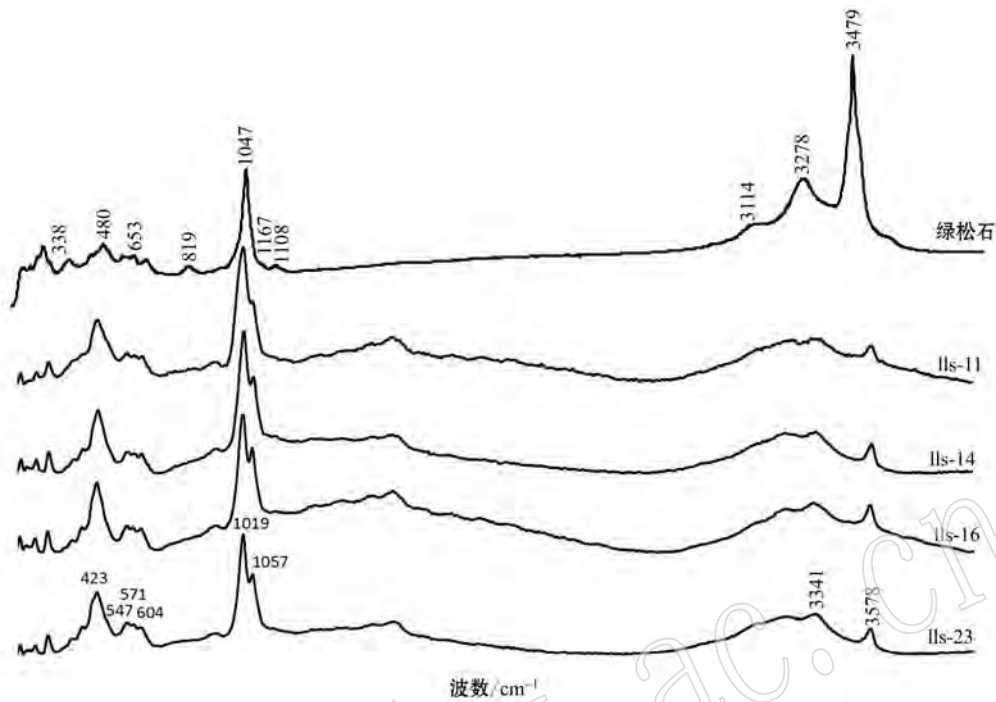


图 4 磷铝石样品和绿松石的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of variscite samples and turquoise

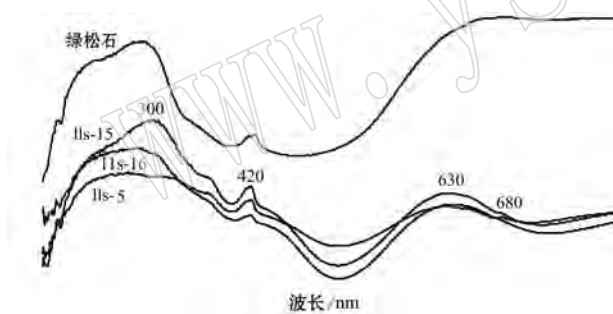


图 5 磷铝石样品和绿松石的紫外可见吸收光谱

Fig. 5 UV-VIS spectra of variscite samples and turquoise

的拉曼光谱 $4\ 000\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内,在 $3\ 479\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的尖锐且高强度的谱峰对应 OH 的伸缩振动; $3\ 300\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,在 $3\ 278$ 、 $3\ 114\text{ cm}^{-1}$ 附近分别出现的相对舒缓且强度低的弱谱峰归属为绿松石中 H_2O 的伸缩振动; $1\ 200\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 内的谱峰主要是磷酸根基团所致,具体表现为:由 $\nu_3(\text{PO}_4)$ 非对称伸缩振动引起 $1\ 047\text{ cm}^{-1}$ 附近尖锐且高强度的谱峰和 $1\ 167$ 、 $1\ 108\text{ cm}^{-1}$ 附近强度较低的拉曼谱峰;在 819 cm^{-1} 处还可以见到绿松石中 H_2O 振动导致的弱拉曼谱峰(陈全莉等, 2010)。这些特征与磷铝石明显不同。

4.3 紫外可见吸收光谱对比

天然绿松石紫外可见吸收光谱主要由 680 nm 左右的宽缓吸收带与 430 nm 附近较尖锐的吸收峰组成(图 5)。 680 nm 处的宽缓吸收带由 Cu^{2+} 产生, 430 nm 附近的吸收峰由 Fe^{3+} 产生。以上特征与磷铝石有明显不同。

5 结语

采用 X 射线粉晶衍射、电子探针、红外光谱、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱等对云南地区的磷铝石进行了成分、矿物组成以及光谱学的研究,发现云南磷铝石整体上具有与马鞍山磷铝石、美国磷铝石相似的性质:

(1) 云南磷铝石样品主要含有 Al 和 P 元素,还含有少量 Fe 和 V。

(2) 云南磷铝石样品的主要矿物成分为磷铝石,纯度较高,个别样品含在微量的正长石。

(3) 云南磷铝石样品的红外光谱与拉曼光谱均存在磷酸根基团的特征峰,红外光谱还显示磷铝石中有结晶水与结构水的存在。

(4) 云南磷铝石样品的紫外吸收光谱主要具有 Fe^{3+} 和 V^{3+} 的吸收峰, 其中, 630 nm 附近的吸收峰由 Fe^{3+} 和 V^{3+} 导致, 300 和 420 nm 附近的吸收峰由 Fe^{3+} 产生。

(5) 相似的绿色外观和质地使得磷铝石与绿松石的肉眼鉴定比较困难, 可以通过红外光谱、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱来清晰准确地分辨二者。

References

- Brendan M L, Fritz E A, Koivula J I, *et al.* 2007. New variscite production from Western Australia[J]. *Gems & Gemmology*, 43(1): 63~64.
- Calas G, Galois L and Kiratisin A. 2005. The origin of the green color of variscite[J]. *American Mineralogist*, 90(5~6): 984~990.
- Chen Quanli, Qi Lijian and Zhang Yan. 2006. IR absorption spectrum representation of Turquoise, treated turquoise and imitation[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 8(1): 9(in Chinese).
- Chen Quanli, Yuan Xinqiang, Qi Lijian, *et al.* 2010. Study on the treatment turquoise using Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 7: 1789~1792(in Chinese).
- Fritsch E and Rossman G R. 1987. An update on color in gems. Part I: Introduction and colors caused by dispersed metal ions[J]. *Gems & Gemology*, 23: 126~139.
- Frost R L, Weier M L, Erickson K L, *et al.* 2004. Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(12): 1047~1055.
- Gao Wa, Yang Chun and Ma Li. 2010. Gemmological characteristics and mineral components of "American Apple-Green" Jade[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 12(4): 36~39(in Chinese).
- Jastrzębski W, Sitarz M, Rokita M, Bułat K. 2011. Infrared spectroscopy of different phosphates structures[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(4): 722~727.
- Larsen E S. 1942. The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from near Fairfield, Utah. Part 3[J]. *American Mineralogist*, 27: 441~451.
- Livinenko A K, Sorokina E S, Karampelas S, *et al.* 2016. Variscite from Central Tajikistan: Preliminary Results[J]. *Gems & Gemmology*, 52(1): 60~65.
- Qi Lijian, Yuan Xinqiang and Cao Shumin. 2005. Representation and application of infrared reflection spectra of gems[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 7(4): 21~25(in Chinese).
- Zhou Yan, Qi Lijian, Dai Hui, *et al.* 2014. The gemmological and mineral characteristics of variscite from Ma'anshan of Anhui Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 33(5): 690~697(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈全莉, 亓利剑, 张 琰. 2006. 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*, 8(1): 9.
- 陈全莉, 袁心强, 陈敬中, 等. 2010. 拉曼光谱在优化处理绿松石中的应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 7: 1789~1792.
- 高 娃, 杨 春, 马 利. 2010. "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*, 12(4): 36~39.
- 亓利剑, 袁心强, 曹姝旻. 2005. 宝石的红外反射光谱表征及其应用[J]. *宝石和宝石学杂志*, 7(4): 21~25
- 周 彦, 亓利剑, 戴 慧, 等. 2014. 安徽马鞍山磷铝石宝石矿物学特征研究[J]. *岩矿测试*, 33(5): 690~697.