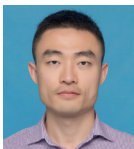


綠松石伴生礦的紅外光譜特徵研究 及其實驗室意義(2)

A Study of Minerals Associated with Turquoise using Infrared Spectrometer & the Significance of their Identification (2)



劉銜宇



陳全莉



金文靖

劉銜宇 LIU Xianyu ^{1,2} 陳全莉 CHEN Quanli ² 金文靖 JIN Wenjing ²

1.上海建橋學院珠寶學院 2.中國地質大學（武漢）珠寶學院

電郵：liuxianyu@gench.edu.cn

This article is divided into Part 1 and Part 2. Part 1 was published in the 2018 GAHK Annual Journal, volume XXXIX and can be downloaded from <http://www.gahk.org/journal/2018/a13.pdf>.

本文分為第1部分和第2部分。第1部分刊於香港寶石學協會2018年年刊，並可在本會網頁下載：
<http://www.gahk.org/journal/2018/a13.pdf>

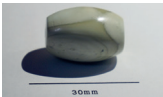
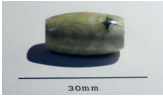
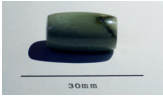
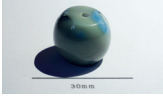
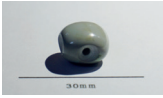
本文的項目資助基金：

湖北省自然科學基金項目，綠松石資源的優化利用途徑及機理研究，項目編號：2016CFB608

上海建橋學院校級科研項目，綠松石伴生礦的寶石礦物學特徵，項目編號：SJQ17001

6. 灰色樣品

表11 灰色樣品特徵 Grey colour samples

樣品編號	大小(mm)	重量(g)	顏色	光澤	透明度	樣品特徵
G-1 	22*15	7.54	灰綠色，局部有灰青色與灰色	弱玻璃光澤	不透明	桶狀，灰青色部位可見同心圓結構，灰色部分呈團塊狀。
G-2 	19*10.5	3.22	灰綠色，局部有灰青色	弱玻璃光澤	不透明	桶狀，灰青色部位可見緊密的同心圓。
G-3 	18*10	2.67	灰青色，局部顏色較深	弱玻璃光澤	不透明	桶狀，整體均勻的分佈著內徑很小的青色斑點，局部有少量黑色物質分佈。
G-4 	18*15	6.52	灰青色，有藍色、灰色呈團塊狀分佈	弱玻璃光澤	不透明	扁珠狀，藍色斑塊上面有半透明綠色物質顯示同心圓狀，旁邊有黑色網脈。
G-5 	12*11	1.94	灰色	弱玻璃光澤	不透明	扁桶狀，顏色分佈均勻，表面局部可見輕微的褐色。

灰色樣品測試結果顯示有三種不同的紅外光譜，因此將灰色樣品紅外光譜可分為三組：灰色A組包括G-1、G-2；灰色B組包括G-3、G-4；灰色C組包括G-5。

灰色A組樣品G-1和G-2峰位基本一致，對比礦物紅外光譜（彭文世和劉高魁，1982），沒有

哪一種礦物與此相似，而根據前人對礦物的紅外光譜歸屬的研究，與磷酸鹽、硫酸鹽的紅外吸收峰吻合。主要有三組吸收峰，第一組吸收峰位於1125、1056cm⁻¹附近，1056cm⁻¹處吸收強度最大，可能是PO₄³⁻和SO₄²⁻混合吸收導致；第二組吸收峰位於614cm⁻¹附近，吸收峰寬且高，吸收強度大，屬於中強峰，應該由SO₄²⁻彎

曲振動導致；第三組吸收峰位於 465cm^{-1} 附近，數個強度不同的峰位都屬於 PO_4^{3-} 的吸收。

灰色B組樣品G-3和G-4峰位基本一致，對比礦物紅外光譜（彭文世和劉高魁，1982），沒有哪一種礦物與此相似，而根據前人對礦物的紅外光譜歸屬的研究（V.C.法默，1982），與磷酸鹽、硫酸鹽的紅外吸收峰吻合。主要有三組吸收峰，第一組吸收峰位於 1140 、 1078cm^{-1} 附近，吸收較強，可能是 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 混合吸收導致；第二組吸收峰位於 935 、 997cm^{-1} 附近，吸收較弱， 997cm^{-1} 處 SO_4^{2-} 吸收導致， 935cm^{-1} 處由 SiO_4^{4-} 導致；第三組吸收峰位於 686cm^{-1} 附近，吸收峰寬且緩，歸屬於 SO_4^{2-} 彎曲振動。

灰色C組樣品G-5主要有三組吸收峰，第一組吸收峰位於 1126 、 1062 、 1017cm^{-1} 附近， 1126cm^{-1} 處吸收強度最大，根據前人對綠松石的紅外吸收光譜特徵的研究^[1]， 1126 、 1062 、 1017cm^{-1} 為綠松石的特徵吸收峰；第二組吸收峰位於 837cm^{-1} 處，比較小的吸收峰，吸收強度低，歸屬於 OH 彎曲振動；第三組吸收峰位於 602cm^{-1} 附近，吸收峰寬且緩歸屬於 PO_4^{3-} 彎曲振動。具體峰位歸屬見表12。

2.2 X射線粉晶衍射分析

樣品測試結果可以分為8組：褐色樣品H-1與灰色樣品G-1，白色樣品W-2、藍紫色樣品P-1和灰色樣品G-3，綠色樣品L-1，綠色樣品L-5、L-6，綠色樣品L-7，藍紫色樣品P-3，黃色樣品Y-2，藍紫色樣品P-4和藍色樣品W-5、Z-1、Z-5。測試結果顯示，高衍射強度的峰值較少，基值態多。依據衍射強度和衍射峰寬度與樣品的結晶程度和物相組分含量的關係（周彥，2014）推斷，樣品中結晶程度較高的組分含量較少，結晶程度相對較低的組分含量較多。

樣品H-1與樣品G-1結果，可以看出兩件樣品的衍射峰位一致，利用 PDF Card 比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=4.8182$ 、 2.9286 、 5.6667 、 4.7959 ， $2\theta=18.399$ 、 30.499 、 15.625 、 18.485 附近均與銀星石(PDF Card 02-0738)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta=30.499$ ， $d(\text{\AA})=2.9286$ 處的衍射峰極強。可知樣品H-1與樣品G-1的主要礦物為銀星石。但是樣品的衍射圖譜在 $d(\text{\AA})=5.6667$ 、 4.7959 、 3.4971 ， $2\theta=15.625$ 、 18.485 、 25.450 等處與銀星石衍射峰位差別較大，而與磷鈣鋁礬、纖磷鈣鋁石的衍射峰位吻合，樣品中的主要礦物除了銀星石還含有磷鈣鋁礬和纖磷鈣鋁石等礦物。

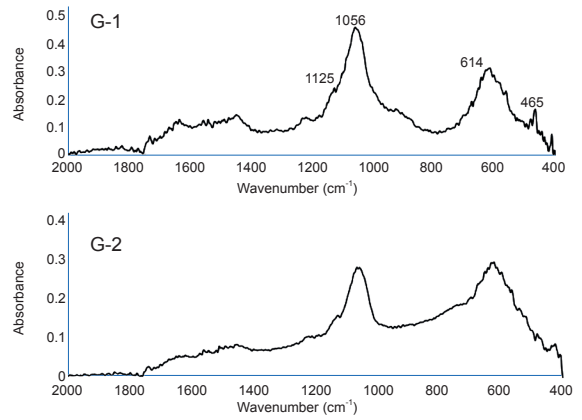


圖11 灰色A組樣品的紅外光譜圖
IR spectra of grey colour samples, group A

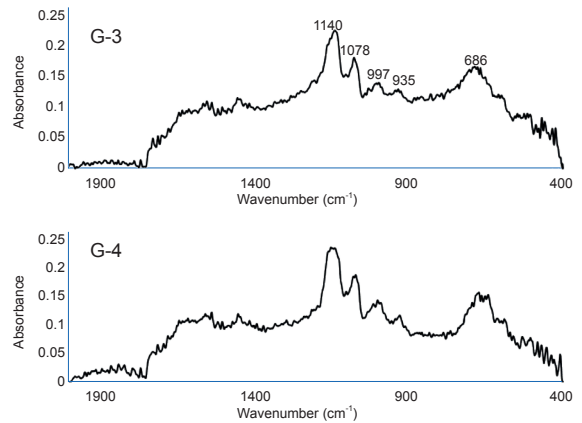


圖12 灰色B組樣品的紅外光譜圖
IR spectra of grey colour samples, group B

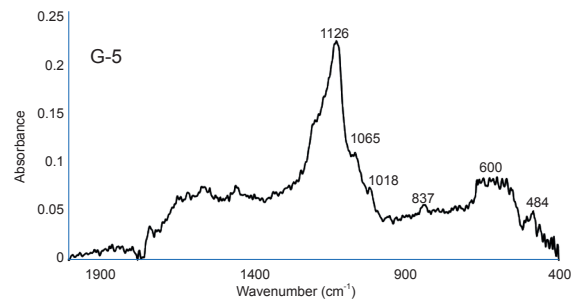


圖13 灰色C組樣品的紅外光譜圖
IR spectra of grey colour samples, group C

樣品W-2、P-1和G-3結果，可以看出三件樣品的衍射峰位一致，利用 PDF Card 比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品中主要的衍射峰 $d(\text{\AA})=9.9840$ 、 8.4110 、 4.6192 、 4.4314 ， $2\theta=8.850$ 、 10.509 、 19.199 、 20.021 附近均與磷鋁礬(PDF Card 48-1856)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta=8.850$ ， $d(\text{\AA})=9.9840$ 處的衍射峰極強。可知樣品H-1、G-1與G-3主要礦物為磷鋁礬。

表12 灰色樣品的紅外光譜吸收峰歸屬 Infrared absorption peaks of grey samples

樣品編號		紅外吸收譜帶及其歸屬/cm ⁻¹					
		PO ₄ ³⁻ /SO ₄ ²⁻ 非對稱伸縮振動	SiO ₄ ⁴⁻ 振動	SO ₄ ²⁻ 對稱伸縮振動	OH彎曲振動	SO ₄ ²⁻ 彎曲振動	PO ₄ ³⁻ 彎曲振動
標準歸屬			930	1000	837	700-600	615-460
灰色A組	G-1	1125 1056				614	465
	G-2	1123 1062				622	483
灰色B組	G-3	1140 1078	935	997		686	
	G-4	1152 1072	929	1000		672	
灰色C組	G-5	1126 1062 1017			837		600 484

樣品L-1掃描結果利用 PDF Card 比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=3.6725、2.9005、3.4306、6.1658$ ， $2\theta^{\circ}=24.215、30.802、25.951、14.353$ 均與綠松石(PDF Card 50-1655)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta^{\circ}=24.215$ ， $d(\text{\AA})=3.6725$ 處的衍射峰極強。可知樣品L-1的主要礦物為綠松石。

樣品L-5、L-6的掃描結果利用PDF Card比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品L-5中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=3.0363、5.3485、4.2515、2.9098$ ， $2\theta^{\circ}=29.393、16.561、20.877、30.701$ 均與磷鋁石(PDF Card 70-0310)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta^{\circ}=29.393$ ， $d(\text{\AA})=3.0363$ 處的衍射峰極強。樣品L-6中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=4.2796、5.3717、3.0465、2.6965$ ， $2\theta^{\circ}=20.738、16.489、29.292、33.197$ 均與磷鋁石(PDF Card 25-0018)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta^{\circ}=20.738$ ， $d(\text{\AA})=4.2796$ 處的衍射峰極強。可知樣品L-5、L-6的主要礦物都為磷鋁石。

樣品L-7掃描結果利用 PDF Card 比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=4.2272、2.7042、4.7562、4.5515$ ， $2\theta^{\circ}=20.999、33.100、18.641、19.487$ 均與准磷鋁石(PDF Card 70-1391)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta^{\circ}=20.999$ ， $d(\text{\AA})=4.2272$ 處的衍射峰極強。可知樣品L-7的主要礦物為準磷鋁石。

樣品P-3掃描結果如圖利用 PDF Card 比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=5.6792、3.5007、2.9399$ ， $2\theta^{\circ}=15.591、25.423、30.379$ 均與纖磷鈣鋁石(PDF Card 25-0119)的衍射峰相吻合，並且

$2\theta^{\circ}=15.591$ ， $d(\text{\AA})=5.6792$ 處的衍射峰極強。可知樣品P-3的主要礦物為纖磷鈣鋁石。

在分析樣品的過程中，筆者發現磷鈣鋁礬和鈉明礬石衍射峰位較為相似，磷鈣鋁礬和鈉明礬石有多數衍射峰位重合。但是在 $d=2.93$ 和 $d=2.97$ 處磷鈣鋁礬和鈉明礬石衍射強度不同，磷鈣鋁礬在 $d=2.93$ 處強， $d=2.97$ 處弱，而鈉明礬石在 $d=2.93$ 處弱， $d=2.97$ 處強。樣品P-3的主要礦物為纖磷鈣鋁石與鈉明礬石。

樣品Y-2掃描結果利用 PDF Card 比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=2.9626、4.9044、2.2275、3.4903$ ， $2\theta^{\circ}=30.141、18.073、40.463、25.500$ 均與鈉明礬石(PDF Card 14-0130)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta^{\circ}=30.141$ ， $d(\text{\AA})=2.9626$ 處的衍射峰極強。可知樣品Y-2的主要礦物為鈉明礬石。

樣品P-4、W-5、Z-1和Z-5的測試結果利用 PDF Card 比對衍射圖譜，分析樣品中的衍射峰的歸屬。樣品中主要的衍射峰， $d(\text{\AA})=2.9269、2.9747、3.4935、5.6651$ ， $2\theta^{\circ}=30.518、30.015、25.476、15.630$ 附近均與磷鈣鋁礬(PDF Card 37-0469)的衍射峰相吻合，並且 $2\theta^{\circ}=30.518$ ， $d(\text{\AA})=2.9269$ 處的衍射峰極強。可知樣品P-4、W-5、Z-1和Z-5的主要礦物為磷鈣鋁礬。

在分析樣品的過程中，筆者發現磷鈣鋁礬、纖磷鈣鋁石和銀星石衍射峰位非常相似，難以區分。可以看到磷鈣鋁礬和纖磷鈣鋁石衍射峰位基本一致，但是部分衍射峰的強度有較大的差距；而纖磷鈣鋁石和銀星石的主要衍射峰位基本一致，但是主要衍射峰強度有很大的差別，

這可能與這三種礦物的結構有關。而樣品P-4、W-5、Z-1和Z-5主要礦物除磷鈣鋁礬外還含有鈉明礬石、纖磷鈣鋁石和銀星石等礦物。

由X射線粉晶衍射實驗數據後可得出結論：褐色樣品H-1與灰色樣品G-1主要礦物為銀星石；白色樣品W-2、藍紫色樣品P-1和灰色樣品G-3主要礦物為磷鋁礬；綠色樣品L-1主要礦物為綠松石；綠色樣品L-5、L-6主要礦物都為磷鋁石；綠色樣品L-7主要礦物為準磷鋁石；藍紫色樣品P-3主要礦物為纖磷鈣鋁石；黃色樣品Y-2主要礦物為鈉明礬石；藍紫色樣品P-4和藍色樣品W-5、Z-1、Z-5主要礦物為磷鈣鋁礬，總結如表13。

上述表格僅為樣品的最主要礦物，在實際X射線粉晶衍射實驗數據分析過程中發現筆者手中的樣品多為複雜的多礦物組成的集合體。銀星石、纖磷鈣鋁石、磷鈣鋁礬和鈉明礬石幾種礦物經常會一起出現在樣品中。樣品G-1、H-1中有銀星石、纖磷鈣鋁石、磷鈣鋁礬三種主要礦物，樣品P-3中有纖磷鈣鋁石、鈉明礬石兩種主要礦物，樣品P-4、W-5、Z-1、Z-5中有磷鈣鋁礬、銀星石、鈉明礬石三種主要礦物。

3. 結果與討論

根據樣品的紅外光譜結果與X射線粉晶衍射結果，得知白色樣品W-1、W-2主要礦物成分為磷鋁礬，W-3、W-4、W-5主要礦物成分為磷鈣鋁礬；黃色樣品Y-1、Y-2、Y-3、Y-4主要礦物成分為鈉明礬石；藍色及藍紫色樣品P-1、P-2、P-5主要礦物成分為磷鋁礬，P-3主要礦物成分為纖磷鈣鋁石，P-4、Z-1、Z-2、Z-3、Z-4、Z-5、Z-6主要礦物成分為磷鈣鋁礬；綠色樣品L-1、L-2、L-3、L-11、L-12主要礦物成分為綠松石，L-4、L-5、L-6、L-8、L-9、L-10主要礦物成分為磷鋁石，L-7主要礦物成分為準磷鋁石；

灰色樣品G-1、G-2主要礦物成分為銀星石和纖磷鈣鋁石，G-3、G-4主要礦物成分為磷鋁礬，G-5主要礦物成分為綠松石；褐色樣品H-1、H-2主要礦物成分為銀星石和纖磷鈣鋁石，H-3、H-4主要礦物成分為綠松石。

並得到以下結論：

- 1. 市場上出現的似綠松石礦物顏色豐富，常見白色、藍色、綠色、黃色、灰色、褐色等，光澤為土狀光澤到弱玻璃光澤，結構比較疏鬆，部分似綠松石礦物表面會出現放射狀同心圓結構。
- 2. 這類似綠松石礦物的常規寶石學特徵與綠松石不同。綠松石的折射率為1.61，綠松石的相對密度為2.6，而白色系樣品折射率為1.51，相對密度為1.855-2.279；黃色系樣品折射率為1.57-1.60，相對密度為2.324-2.715；藍紫色系樣品折射率為1.52-1.56，相對密度為2.070-3.084；綠色系樣品折射率為1.56-1.60，相對密度為2.268-2.554。
- 3. X射線粉晶衍射測試結果顯示，天然似綠松石礦物的主要礦物組成為磷鈣鋁礬、纖磷鈣鋁石、磷鋁礬、銀星石、磷鋁石、准磷鋁石和鈉明礬石等。
 - (1) 白色系樣品主要礦物成分為磷鋁礬和磷鈣鋁礬；
 - (2) 黃色系樣品主要礦物成分為鈉明礬石；
 - (3) 藍色及藍紫色系樣品主要礦物成分為磷鋁礬、磷鈣鋁礬和纖磷鈣鋁石；
 - (4) 綠色系樣品主要礦物成分為磷鋁石；
 - (5) 灰色系樣品主要礦物成分為銀星石、纖磷鈣鋁石和磷鋁礬；
 - (6) 褐色系樣品主要礦物成分為銀星石和纖磷鈣鋁石。

表13 樣品的主要礦物分析 Major mineral analysis of samples

樣品編號	主要礦物	化學式
G-1、H-1	銀星石	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
W-2、P-1、G-3	磷鋁礬	$\text{Al}_5(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
L-1	綠松石	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
L-5、L-6	磷鋁石	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
L-7	准磷鋁石	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
P-3	纖磷鈣鋁石	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Y-2	鈉明礬石	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
P-4、W-5、Z-1、Z-5	磷鈣鋁礬	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$

表14 樣品的主要成分表 Major compositions of samples

顏色	樣品編號	主要礦物成分
白色	W-1, 2	磷鋁礬
	W-3, 4, 5	磷鈣鋁礬
黃色	Y-1, 2, 3, 4	鈉明礬石
藍色及藍紫色	P-1, 2, 5	磷鋁礬
	P-3	纖磷鈣鋁石
	P-4	磷鈣鋁礬
	Z-1, 2, 3, 4, 5, 6	磷鈣鋁礬
綠色	L-1, 2, 3, 11, 12	綠松石
	L-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10	磷鋁石
	L-7	准磷鋁石
灰色	G-1, 2	銀星石
	G-3, 4	磷鋁礬
	G-5	綠松石
褐色	H-1, 2	銀星石
	H-3, 4	綠松石

4. 紅外光譜測試的結果表明

- (1)白色系以磷鋁礬為主要組成礦物的天然似綠松石樣品，其紅外吸收光譜主要表現為：紅外吸收光譜主要振動基團為 PO_4^{3-} 及 SO_4^{2-} ，吸收峰位分為四組，第一組位於 1643cm^{-1} 附近，吸收峰弱；第二組強吸收雙峰分別位於 1126 、 1065cm^{-1} 附近；第三組吸收峰位於 996 、 931cm^{-1} 附近，吸收強度小；第四組位於 660 、 591 、 518cm^{-1} 附近，吸收強度弱且峰形寬緩。白色系以磷鈣鋁礬為主要礦物的樣品，紅外吸收光譜有三組吸收峰，第一組吸收峰位於 1650cm^{-1} ±與 1479cm^{-1} ±附近，吸收峰較弱；第二組為強吸收峰，位於 1036cm^{-1} 附近，峰形寬且高；第三組吸收峰位於 569cm^{-1} 和 464cm^{-1} 處，吸收峰較明顯，峰形寬緩。
- (2)黃色系以鈉明礬石為主要組成礦物的樣品，紅外吸收光譜主要為 SO_4 或 PO_4 的基團振動所致，主要有三組吸收峰，第一組位於強吸收峰位於 1245 、 1105 、 1029cm^{-1} 附近；第二組中強峰在 $700\sim 594\text{cm}^{-1}$ 範圍內；第三組最弱峰位於在 $550\sim 400\text{cm}^{-1}$ 範圍內。
- (3)綠色系樣品主要礦物成分為磷鋁石。主要有三組吸收峰，第一組吸收峰位於 1112 、 1063 、 1014cm^{-1} 附近， 1100cm^{-1} 左右吸收非常強， 1063 、 1014cm^{-1} 為次級峰；第二組吸收峰位於 837cm^{-1} 處，比較小的吸收峰，吸收強度低，歸屬於 OH 彎曲振動；第三組吸收峰位於 648 、 570 、 486cm^{-1} 附近，在 $650\sim 400\text{cm}^{-1}$ 範圍內數個強度不同的峰位根

據前人對礦物的紅外光譜歸屬的研究都歸屬於 PO_4^{3-} 的吸收。

- (4)藍色及藍紫色系一主要礦物成分比較複雜，為磷鋁礬、磷鈣鋁礬和纖磷鈣鋁石，具體主要礦物成分的紅外光譜峰位的歸屬的對應如表6。
- (5)灰色-褐色系樣品主要礦物成分也比較複雜，為銀星石、纖磷鈣鋁石和磷鋁礬。具體主要礦物成分的峰位的紅外光譜歸屬的對應如表12和10。
5. 根據不同顏色樣品的主要礦物組成特徵，將其紅外吸收光譜進行分類，在實驗室可對其大致地進行快速有效的無損鑒定。

參考文獻

[1] 陳全莉，艾蘇潔，王謙翔等．一類綠松石仿製品的寶石學特徵研究[J]．光譜學與光譜分析，2016，36(8):2629-2633

[2] 石振榮，蔡克勤，龔明權．湖北竹山寒武紀碳矽質板岩中磷鈣鋁礬——纖磷鈣鋁石礦物的特徵及研究意義[J]．西北地質，2008，41(2):56-62

[3] 石振榮．湖北竹山寒武紀碳矽質板岩中藍色似綠松石的特徵分析[J]．地質學刊，2008，32(2):109-112

[4] 熊燕，陳全莉，元利劍等．湖北秦古綠松石的紅外吸收光譜特徵[J]．紅外技術，2011，33(10):610-613

[5] 周彥，元利劍，戴慧等．安徽馬鞍山磷鋁石寶石礦物學特徵研究[J]．岩礦測試，2014，33(5):690-697

[6] V.C.法默．礦物的紅外光譜[M]．科學出版社，1982

[7] 彭文世，劉高魁同．礦物紅外光譜圖集[M]．科學出版社，1982