

合成祖母绿的谱学特征研究分析

陶 慧

(江苏联合职业技术学院南京工程分院, 江苏 南京 211135)

摘要: 祖母绿合成历史悠久, 商业上合成祖母绿有水热法和助熔剂法, 前人已有较多研究但缺少系统整理和分析。本文搜集助熔剂法、贫铁型的桂林水热法、澳大利亚 Biron 水热法、富铁型俄罗斯水热法、富钒型新型俄罗斯水热法合成祖母绿等, 系统梳理其在紫外—可见吸收光谱、红外光谱特征、拉曼光谱等谱学特征方面区别。结果显示 (1) 紫外—可见光谱中, 俄罗斯水热法富钒型显示 V^{3+} 光谱特征、富铁型显示 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的光谱特征, 出现的 760nm 吸收峰具有一定的鉴定意义, Biron 水热法除绿区外全吸收, 助熔剂法在 650nm 以前全吸收, 其缺失与水有关的 956nm 吸收峰; (2) 红外透射光谱中, 水热法和助熔剂法合成祖母绿 I 型水与 II 型水吸收峰位置和强度不同与 2500–3500 cm^{-1} 间有与 Cl^- 有关的吸收峰都用于区别天然祖母绿, 新型俄罗斯水热法在 4050 cm^{-1} 处有一特有吸收峰, 区别于其他祖母绿合成方法, 但近期新型助熔剂法祖母绿的红外光谱显示其晶格中有微量的结构水存在; (3) 在拉曼光谱中, 与水有关的 3500–3700 cm^{-1} 拉曼图谱之间, 天然祖母绿有两个拉曼峰, 水热法只有一个拉曼峰, 助熔剂法没有拉曼峰, 可辅助鉴定合成 (水热法、助熔剂法) 和天然祖母绿。

关键词: 合成祖母绿; 水热法; 助熔剂法; 鉴定

祖母绿属于铍铝硅酸盐矿物, 因其艳丽的绿色而受到人们的喜爱, 特别近几年随着彩宝市场的发展, 人们对祖母绿这一品类宝石越来越推崇。祖母绿合成历史悠久, 合成祖母绿的方法有水热法和助熔剂法, 两种主要合成方法的生长工艺和原料配比都有差异。对于助熔剂法、桂林水热法、澳大利亚 Biron 水热法、富铁型和富钒型俄罗斯水热法合成祖母绿, 前人已经对不同方法合成祖母绿进行了研究, 但缺少系统整理和分析。由于近年来祖母绿合成技术不断改进, 对市面上不同方法合成祖母绿的鉴定和检测都提出新的挑战, 本文系统梳理不同合成方法祖母绿在紫外—可见吸收光谱、红外光谱特征、拉曼光谱等谱学特征方面区别, 旨在为快速准确识别不同晶体生长方法合成祖母绿提供谱学方面鉴定依据。

一、紫外—可见吸收光谱

富钒型新型俄罗斯水热法合成祖母绿, 在 430nm 和 617nm 有宽的吸收带, 在 390nm、680nm 附近有一肩峰, 该光谱为典型 V^{3+} 的紫外—可见光谱特征, 还在 760nm 处有一弱吸收峰, 此处吸收峰可能是由 Fe^{3+} 能级跃迁导致。相比缺失 760nm 处的吸收峰的天然祖母绿, 760 nm 特征吸收峰具有一定的鉴定意义。在天然祖母绿中, 云南麻栗坡祖母绿 (V 为主要致色元素) 除了典型的 V^{3+} 的紫外—可见光谱特征, 还具有含较多 Fe^{2+} 导致的 810–830nm 特征吸收带, 因富钒型水热法中 Fe^{2+} 含量极低, 无此吸收带, 易于区别; 哥伦比亚祖母绿, 因其常含有少量 Cr (微弱的 683nm 吸收峰) 和不同含量的 Fe (弱 810nm 吸收带), 富钒型水热法合成祖母绿无此 2 处吸收峰, 易于区分。

富铁型俄罗斯水热法合成祖母绿, 主要吸收峰位于 373nm、427nm、600nm、636nm 和 683nm 处, 另外在 445nm 处显示肩峰, 760nm 处显示弱吸收带 (图 2)。其中 636nm 和 683nm 处吸收峰是 Cr^{3+} 有关的电子跃迁产生的吸收峰, 区别于 V^{3+} 的吸收光谱。373 和 445nm 由 Fe^{3+} 能级跃迁产生的吸收峰。所以, 此法合成祖母绿主要显示典型 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的吸收光谱特征。天然祖母绿一般不存在 760nm 处的吸收, 760 nm 特征吸收峰具有一定的鉴定意

义。 Cr^{3+} 致色的天然祖母绿, 其母岩多数为云母片岩型, 紫外—可见吸收光谱具备 Cr^{3+} 特征吸收峰外, 因其较高含铁量, 同时具备 Fe^{3+} (373nm, 445nm) 和 Fe^{2+} (810–830nm) 相关的吸收带, 而富铁型俄罗斯水热法合成祖母绿相比缺失 810–830nm 与 Fe^{2+} 有关吸收带, 易于天然祖母绿区别。

Biron 水热法合成祖母绿, 具有 400–450nm、550–700nm 区间吸收和 832nm、956nm 吸收峰, 表明其有典型 Fe 与 Cr 的吸收峰。此外, 由水的二级倍频振动导致的 832nm 和 956nm 吸收峰, 在 Biron 法和俄罗斯水热法中也都有出现。

桂林水热法, 在 430nm、629nm 各有一个吸收峰, 在 590–660nm 之间主峰位置的两侧又各有一小峰, 分别在 590nm、645nm 处, 还在 685nm 附近的弱吸收是 Cr^{3+} 特征吸收带。

助熔剂法合成祖母绿, 紫外—可见吸收光谱在 650nm 前全吸收, 还有明显 680nm 的吸收峰, 其与 Cr 相关, 但缺失水热法合成祖母绿中由于水的二级倍频振动导致的 956nm 吸收峰, 两者也易于区别。

二、红外吸收光谱

祖母绿晶格中硅氧四面体呈环状, 其中有六方环状孔道, 孔道中可容纳水、二氧化碳及碱金属离子。前人研究表明, 祖母绿中水分子有 I 型和 II 型。两种水区别在于水分子 $H-H$ 键方向与祖母绿环面方向关系, I 型水 $H-H$ 键垂直于环面, 显示 3594 cm^{-1} 、5109 cm^{-1} 、5590 cm^{-1} 附近红外吸收峰; II 型水 $H-H$ 键平行环面, 显示在 3652 cm^{-1} 附近及组合频区的 5827 cm^{-1} 红外吸收峰。由于 I 型水的一个 H 的频率会因碱金属离子替换发生变化, 可用于鉴定天然和合成祖母绿。

俄罗斯水热法合成祖母绿在 7400–6800 cm^{-1} 水的倍频振动吸收峰范围内, 俄罗斯富钒型水热法和富铁型水热法均出现 7143 cm^{-1} 吸收峰; 在 5500–5000 cm^{-1} 水的合频振动吸收峰范围内, 二者均出现 5200 cm^{-1} 、5277 cm^{-1} 和 5100 cm^{-1} 吸收峰。7143 cm^{-1} 吸收峰归属 I 型水振动所致, 5600–5100 cm^{-1} 范围内红外吸收谱带是 I 型水和 II 型水合频振动产生的, 即俄罗斯水热法合成祖母绿为

I型水和II型水混合型,天然祖母绿存在两种类型的水,但是水热法合成祖母绿和天然祖母绿两种水在红外光谱中振动的峰位和强弱不同,得以区别天然祖母绿与水热法合成祖母绿。对于新型俄罗斯水热法合成祖母绿,在 4050cm^{-1} 处有特有吸收峰,可以区别俄罗斯水热法和其他方法。在 $2000\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ 之间,随着俄罗斯水热法合成技术不断更新,使用的矿化剂也发生改变, 2983cm^{-1} 、 2815cm^{-1} 、 2615cm^{-1} 这些早期的矿化剂指示吸收峰基本消失,但还有 3221cm^{-1} 、 3159cm^{-1} 、 3110cm^{-1} 、 2326cm^{-1} 、 2242cm^{-1} 、 2144cm^{-1} 等吸收峰存在,也是有力谱学证据用于区别天然和其他合成方法祖母绿。

Biron水热法合成祖母绿的红外透射谱 5272cm^{-1} (II型水), 5107cm^{-1} 和 5439cm^{-1} (I型水)位置区别于天然祖母绿,此外在 $2000\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ 之间由矿化剂导致的 3221cm^{-1} 、 3162cm^{-1} 和 3105cm^{-1} 吸收峰与 Cl^{-} 有关。

桂林水热法合成祖母绿中I型II型水都存在,红外透射谱显示 3600cm^{-1} 、 3700cm^{-1} 吸收峰是水分子伸缩振动产生, 1630cm^{-1} 等吸收峰是水分子弯曲振动产生,而 5120cm^{-1} 、 5270cm^{-1} 、 5450cm^{-1} 等吸收峰是水分子的合谱振动产生。相比天然祖母绿,桂林水热法合成祖母绿中I型水分子的合频振动红外吸收较强,可作为两者区分的佐证。此外, $2300\text{--}3100\text{cm}^{-1}$ 吸收峰也可用于其与天然祖母绿想区别。

助熔剂法合成祖母绿的红外吸收图谱其在 3000cm^{-1} 以上无吸收(图4),证明助熔剂法合成祖母绿不含水或极少。但随着助熔剂法合成工艺的提升,近期检测的助熔剂法合成祖母绿的红外光谱显示其晶格中存在微量的结构水。在助熔剂法合成祖母绿中需要添加矿化剂,相比天然祖母绿,助熔剂法合成祖母绿中含有大量的Cl,其 $2500\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 间有与 Cl^{-} 有关的 2923cm^{-1} 吸收峰(图4),所以一组 Cl^{-} 相关的强吸收峰是区别助熔剂法与天然祖母绿的重要依据。此外,还有由 CO_2 不对称伸缩振动造成的 2350cm^{-1} 附近特征吸收峰。

三、拉曼光谱

祖母绿化学成分为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$,其简正振动模式有6个: $T_g=\text{A}_1g+\text{A}_2g+\text{B}_1g+\text{B}_2g+\text{E}_1g+\text{E}_2g$,其中 A_1g 、 E_1g 和 E_2g 是拉曼活性。前人研究, 684cm^{-1} 与 321cm^{-1} 附近的拉曼位移峰天然和合成祖母绿都有,其中由Si-O-Si变形振动产生的 684cm^{-1} 拉曼位移峰,因晶格振动产生的 321cm^{-1} 拉曼位移峰。且在拉曼图谱 $3500\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ 之间,天然祖母绿有 3598cm^{-1} 、 3608cm^{-1} 两个拉曼峰,澳大利亚Biron合成祖母绿和俄罗斯水热法合成祖母绿都只有一个拉曼峰在 3600cm^{-1} 附近的,助熔剂法没有此拉曼峰。研究表明,此区间拉曼峰与祖母绿晶体中水有关,所以,水热法在此区间只有一个拉曼峰,而天然祖母绿有两个拉曼峰;助熔剂法因不含水或者水含量非常低,没有其区间的拉曼峰。综上所述,拉曼图谱 $3500\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ 之间拉曼峰,可以作为合成祖母绿(助熔剂法、水热法)与天然祖母绿辅助鉴定特征。

天然祖母绿和不同合成祖母绿在 1068cm^{-1} 附近都有一拉曼峰(图6),该峰是由于Si-O的伸缩振动引起的,但是拉曼峰位置却都有所偏差。Biron水热法合成祖母绿该峰在 1068.7cm^{-1} 处、俄

罗斯水热法该峰在 1067cm^{-1} 处、助熔剂法拉曼峰位于两者拉曼峰位置之间,而天然祖母绿该峰位于 $1068\text{--}1072\text{cm}^{-1}$ 范围内。所以,该峰对于鉴别天然和合成祖母绿起到一定的辅助作用。

四、结论

(1)不同合成方法祖母绿紫外-可见光吸收光谱特征并不相同,俄罗斯水热法合成祖母绿富钒型显示典型 V^{3+} 的紫外-可见光谱特征,富铁型典型 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的紫外-可见吸收光谱特征,富钒型和富铁型都出现的 760nm 吸收峰,推测此峰可能是由 Fe^{3+} 禁戒能级跃迁导致,而天然祖母绿一般不存在此吸收峰, 760nm 特征吸收峰具有鉴定意义,且富铁型俄罗斯水热法合成祖母绿相比缺失 $810\text{--}830\text{nm}$ 与 Fe^{2+} 有关吸收带,也易于天然祖母绿区别;Biron水热法合成祖母绿除绿区外全吸收,且具有与俄罗斯水热法一样由水的二级倍频振动导致的吸收峰;助熔剂法合成祖母绿,吸收光谱在 650nm 以前全吸收,其缺失由水的二级倍频振动导致的 956nm 吸收峰,易于水热法合成祖母绿和天然祖母绿区分开。

(2)水热法和助熔剂法合成祖母绿红外透射光谱不同。俄罗斯水热法合成祖母绿其在 $5500\text{--}5000\text{cm}^{-1}$ I型水和II型水振动的峰位和强弱不同导致红外吸收光谱特征不同,是区别天然和水热法的重要依据。但值得注意的是新型俄罗斯水热法在 4050cm^{-1} 处有一特有吸收峰,区别于其他合成方法。在 $2000\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ 之间,由于新型俄罗斯水热法矿化剂有所改变,但还有 3221cm^{-1} 、 3159cm^{-1} 、 3110cm^{-1} 、 2326cm^{-1} 、 2242cm^{-1} 、 2144cm^{-1} 等吸收峰存在,也是区别水热法与其他合成方法祖母绿及区别天然祖母绿的有力证据。Biron水热法、桂林水热法合成祖母绿I型水与II型水吸收峰位置不同明显区别于天然祖母绿,桂林水热法中I型水分子的合频振动红外吸收相比天然祖母绿较强,可作为两者区分的佐证。助熔剂法合成祖母绿,在 3000cm^{-1} 以上无吸收,说明助熔剂法合成祖母绿不含水或极少。且其 $2500\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 间有与 Cl^{-} 有关的吸收峰强于天然祖母绿。

(3)在拉曼光谱中,与水有关的 $3500\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ 拉曼图谱之间,天然祖母绿有 3598cm^{-1} 、 3608cm^{-1} 两个拉曼峰,而Biron水热法合成祖母绿和俄罗斯水热法合成祖母绿都只有一个在 3600cm^{-1} 附近的拉曼峰,助熔剂法合成祖母绿在此区间没有拉曼峰,所以,该峰对于鉴别天然和合成祖母绿起到一定的辅助作用。另外, $1067\text{--}1068\text{cm}^{-1}$ 范围内的拉曼峰也可以辅助鉴定合成与天然祖母绿。

参考文献:

- [1] 张诗,宋中华,代会茹,等.合成祖母绿宝石学及谱学特征研究[C].2019.
- [2] 杨燕菱,沈锡田,范玉蓉,等.俄罗斯富钒型水热法合成祖母绿的紫外-可见-近红外光谱表征[J].光谱学与光谱分析,2022,42(4):1199-1203.
- [3] 何珊珊.不同方法合成的同种宝石对比研究—以钻石、红宝石、蓝宝石、祖母绿为例[D].昆明理工大学,2021.
- [4] 朱红伟,程佑法,李婷,等.水热法合成的一种新型祖母绿宝石学及光谱学特征[J].岩矿测试,2023,42(2):307-316.