

邢莹莹, 亓利剑, 王海涛. 秘鲁蓝色蛋白石矿物学性质及致色机理初探[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 608 - 613.

XING Ying-ying, QI Li-jian, WANG Hai-tao. Preliminary Study on Mineralogical Characteristics and Coloration Mechanism of Blue Opals from Peru[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 608 - 613.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201707250121】

## 秘鲁蓝色蛋白石矿物学性质及致色机理初探

邢莹莹<sup>1,2</sup>, 亓利剑<sup>3</sup>, 王海涛<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学广州学院珠宝学院, 广东 广州 510800;

2. 中国地质大学(武汉)材化学院, 湖北 武汉 430074;

3. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092)

**摘要:**近年来蓝色蛋白石的研究仅限于矿物成分及致色机理,并未对其化学成分、红外光谱、拉曼光谱等开展较为深入的分析。本文在前人的研究基础上,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线粉晶衍射(XRD)、电子探针分析(EMPA)、紫外可见分光光谱、拉曼光谱等技术对样品的振动光谱、官能团表征、矿物组成及呈色机理进行研究。研究表明:蓝色蛋白石的主要组成矿物为非晶态蛋白石,且振动光谱与天然蛋白石存在一定程度的频率位移。EMPA分析结果显示蓝色蛋白石主要元素为Si和Cu,且紫外可见分光光谱表征为742 nm附近一吸收强度较高的宽谱带。综合电子探针和紫外可见吸收光谱的测试结果得出,蓝色蛋白石的致色元素为Cu,在其内部呈典型平面正方形结构的 $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,且Cu含量与其蓝色的体色存在一定的正相关性,即随着Cu含量增加蓝色体色更加浓艳。

**关键词:** 红外光谱; 矿物组成; 致色机理; 蓝色蛋白石

**中图分类号:** P575.4; P578.494 **文献标识码:** A

秘鲁蓝色蛋白石与铜矿共生<sup>[1]</sup>,主要分布于安第斯山脉西麓与西部海岸线之间的狭长地带,处于环太平洋火山地震带上。该矿带属于南北美洲斑岩型铜矿带的一部分,北西向长2000 km,宽150~300 km。矿带大致可以分为北、中、南三个亚带,其中以南亚带最为重要,向北西延长约1000 km,产有赛罗贝尔德、夸霍内、托面帕拉等10多个大型斑岩型铜矿床。这些矿床的形成都与石英二长斑岩侵入有关,成矿时代为第三纪。

蛋白石按结构状态一般分为三类:C型蛋白石是呈超显微晶质的完全有序的低温方石英,但常夹有少量低温磷石英的结构层,主要产于与熔岩共生的沉积物中,较为少见;CT型蛋白石是由低温方石英与低温磷石英两种结构畴成一维堆垛无序所构成的超显微结晶质,其形成常与火山物的分解有关;A型蛋白石为高度无序、近于非晶质的物质,一般为

生物成因<sup>[2-3]</sup>。Franca等<sup>[4]</sup>对秘鲁蛋白石进行比重、折射率、X射线粉晶衍射(XRD)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)、扫描电子显微镜(SEM)、光致发光光谱等研究,研究结果显示秘鲁蛋白石呈绿色、蓝绿色、粉红色、暗红色等各种颜色,蓝色主要与Cu有关,且秘鲁蛋白石为典型的岩浆CT型蛋白石;亓利剑等<sup>[5]</sup>采用常规的宝石学研究方法,并结合电子探针(EMPA)、X射线衍射等分析测试方法,对秘鲁蓝欧泊的矿物组成、振动光谱特点、热相变产物、水的存在形式及呈色机理等问题展开研究,研究结果显示秘鲁蓝欧泊的矿物成分主要为蛋白石并含有不等量的 $\alpha$ -方英石及 $\alpha$ -磷石英,蓝欧泊中的水主要以吸附水、结构水的形式存在, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 水合离子是导致蓝欧泊呈色的主要缘由;Hyrs<sup>[1]</sup>发现秘鲁蓝色蛋白石常呈半透明,且颜色较为均匀,透明且高品质的非常少见。经

收稿日期: 2017-07-25; 修回日期: 2017-10-18; 接受日期: 2017-10-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41272049)

作者简介: 邢莹莹,博士研究生,副教授,主要从事宝石矿物学研究。E-mail: xingyy@geu.edu.cn。

过一段时间蓝色蛋白石的颜色可能会发生改变,但浸水后即可恢复,这可能与其中含有不稳定的吸附水有一定的关系。

从前人研究的结果可以得出,对于蓝色蛋白石的研究仅限于矿物成分及致色机理,并未对其化学成分、红外光谱、拉曼光谱等做较为深入的分析。本文在前人的研究基础上,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、XRD、EMPA、紫外可见分光光度计(型号GEM-3000)、拉曼光谱分析等测试方法,对其矿物组成、谱学特征、致色机理等问题展开研究。

## 1 实验部分

### 1.1 样品及基本特征

采用不同级别的蓝色蛋白石样品和较纯净的原矿进行分析测试,最终测试不同级别蓝色蛋白石样品4块,编号为OP-1~OP-4(图1),并选择较为纯净的原矿样品磨成粉末进行XRD分析测试。

蓝色蛋白石色调为蓝~蓝绿色,颜色分布不均匀,呈条带状或团块状分布,变彩不发育(图1A)。相对密度为 $2.07 \pm$ ,折射率为 $1.44 \sim 1.45$ ,微透明至不透明。SW紫外灯下,呈中弱绿色荧光;LW紫外灯下,呈弱绿色荧光。蓝色蛋白石常与白色石英伴生,内部常含有外形呈苔纹状、絮状、斑点状褐黄色固相包裹体,也可见褐黄色固相包体沿愈合裂隙分布。

### 1.2 测试仪器和测试条件

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试:仪器型号为Nicolet 550型(美国Nicolet公司),反射法,测试样品中红外吸收光谱。测试条件如下:分辨率为4,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为32。采用OPUS5.5软件对所测的图谱进行处理,采用自动基

线校正,并且用9点的平滑点数处理图谱,然后对图谱进行拟合处理,求出其准确的峰位。

电子探针分析:化学成分分析在安徽省地质研究中心采用日本岛津EPMA-1720型电子探针进行测试,主要测量样品的化学成分。测试条件如下:加速电压为15 kV,束流为20 nA,束斑直径为 $5 \mu\text{m}$ 。实验对光片中纯净、平坦的4个点位进行电子探针测试,取其平均值为分析结果。

X射线粉晶衍射分析:采用仪器为布鲁克D8型X射线粉晶衍射仪,测量样品的矿物成分。测试条件如下:Cu  $K\alpha$  辐射,工作电压为40 kV,电流为40 mA, $2\theta$  扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ ,步长为 $0.02^\circ$ ,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$ 。

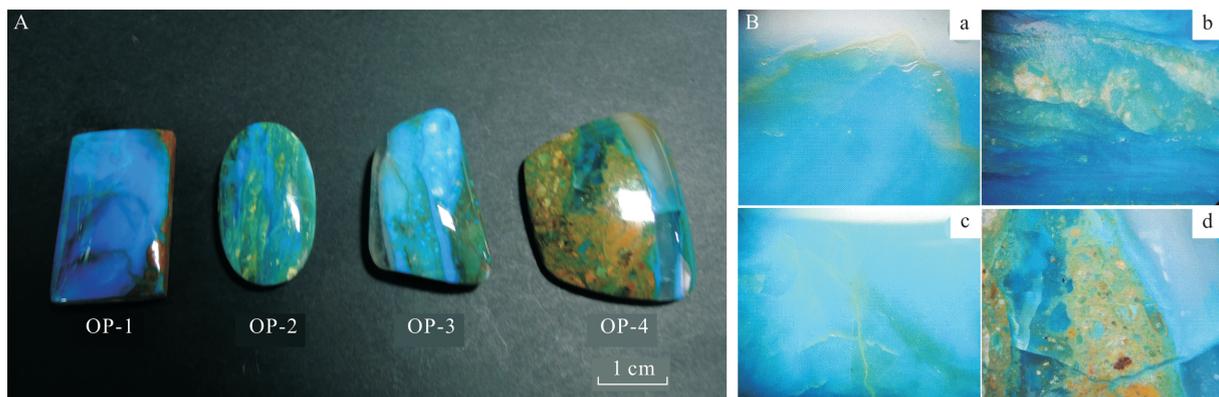
拉曼光谱分析:拉曼光谱由LabRAM HR Evol型激光显微拉曼光谱仪测试采集。激光器波长为785 nm,测试时激光光斑直径约为 $2 \mu\text{m}$ ,功率约10 mW,曝光时间20 s,叠加3次,扫描范围为 $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ,室温 $23^\circ\text{C}$ ,湿度60%。测试样品前利用硅片对拉曼光谱仪进行校准,误差控制在 $0.05 \text{ cm}^{-1}$ 以下。

紫外可见分光光谱测试:在同济大学珠宝检测中心采用广州标旗电子科技有限公司的GEM-3000紫外可见分光光度计对蓝色蛋白石样品进行测试。测试条件如下:波段范围为 $200 \sim 1000 \text{ nm}$ ,积分时间199 ms,平均次数为5次,平滑宽度为1,触发阈值为1000。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蓝色蛋白石的矿物组成

蓝色蛋白石表征出与蛋白石不一致的X射线粉晶衍射谱峰。由图2可见,蓝色蛋白石的粉晶衍



A—蓝色蛋白石样品;B—蓝色蛋白石表面特征表征。

图1 样品及基本特征

Fig. 1 Basic characteristics of the samples (A. Sample of the blue opals; B. Characterization of the blue opals surface)

射特征峰较为明晰,可见较窄且尖锐的谱峰,其中  $d = 4.33^\circ$  为  $\alpha$ -磷石英的吸收峰,而  $d = 4.11^\circ$  为  $\alpha$ -方石英的吸收峰<sup>[6]</sup>。由此推断,该蓝色蛋白石的主要组成矿物为非晶态蛋白石,且含有少量结晶态的  $\text{SiO}_2$ ,如低温方石英( $\alpha$ -方石英)、低温磷石英( $\alpha$ -磷石英),其处于非晶态向结晶态过渡的初级阶段<sup>[7-8]</sup>。

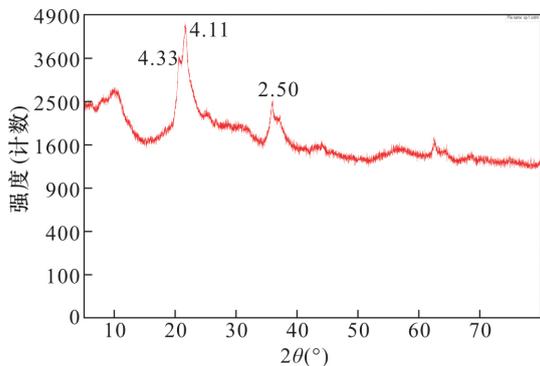


图2 蓝色蛋白石 XRD 图谱  
Fig.2 XRD spectrum of blue opal

### 2.2 蓝色蛋白石的红外光谱特征

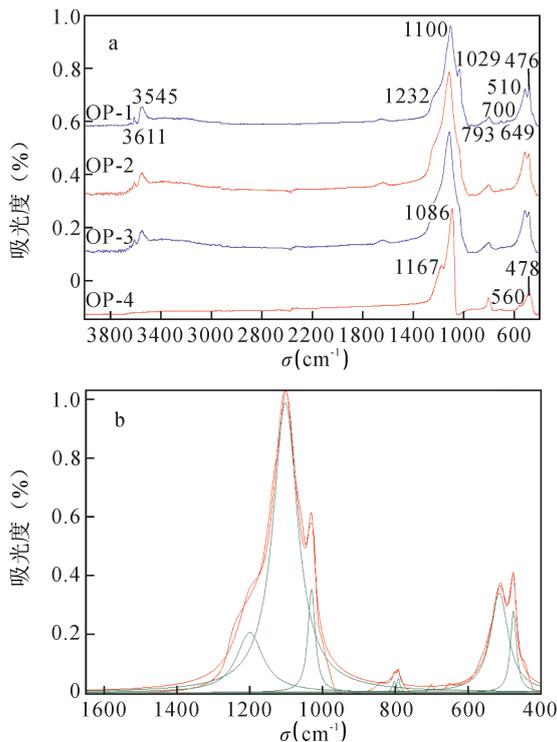
采用 OPUS 5.5 对蓝色蛋白石的红外吸收光谱进行拟合处理(图3)得到准确的谱峰波数,拟合处理残差为 0.01。

蓝色蛋白石(表1)中  $3611\text{ cm}^{-1}$ 、 $3545\text{ cm}^{-1}$  处弱红外吸收谱带归属  $\nu_s(\text{M—OH})$  堆成伸缩振动;由  $\nu_{as}(\text{C—O—C})$  反对称伸缩振动致红外吸收谱带位于  $1230\text{ cm}^{-1}$  处;由  $\nu_{as}(\text{Si—O—Si})$  反对称伸缩振动致红外吸收谱带位于  $1167\text{ cm}^{-1}$ 、 $1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $1029\text{ cm}^{-1}$  处; $793\text{ cm}^{-1}$  归属  $\nu_s(\text{Si—O—Si})$  对称伸缩振动所致; $700\text{ cm}^{-1}$ 、 $649\text{ cm}^{-1}$  处弱红外吸收谱带由  $\nu_s(\text{Si—C})$  的伸缩振动引起的;由  $\gamma(\text{Si—O—Si})$  弯曲振动致红外吸收谱带位于  $510\text{ cm}^{-1}$ 、 $478\text{ cm}^{-1}$ 、 $476\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[9-10]</sup>。

表1 蓝色蛋白石的红外吸收光谱特征与归属  
Table 1 Representation and attribution of FTIR of blue opal

波数( $\text{cm}^{-1}$ )	归属
1230(br)	$\nu_{as}(\text{C—O—C})$
1167(m), 1100(s), 1029(m-s)	$\nu_{as}(\text{Si—O—Si})$
793(w)	$\nu_s(\text{Si—O—Si})$
700(w), 649(w)	$\nu_s(\text{Si—C})$
510(m), 476(m), 478(m)	$\gamma(\text{Si—O—Si})$

注:w=弱,sh=肩吸收,m=中等,br=宽吸收,s=强; $\nu_{as}$ =不对称伸缩振动, $\nu_s$ =对称伸缩振动; $\beta$ =面内弯曲振动, $\gamma$ =面外弯曲振动, $\delta$ =变形振动, $\delta_s$ =对称变形振动。



a—红外光谱表征;b—红外光谱拟合处理表征。

### 图3 蓝色蛋白石红外光谱表征

Fig.3 FTIR spectra of blue opals ( a. Representation of FTIR spectra;b. FTIR fitting characterization of blue opals)

### 2.3 蓝色蛋白石的拉曼光谱特征

蓝色蛋白石的激光拉曼光谱分析结果(图4)表明,位于  $3608\text{ cm}^{-1}$ 、 $3541\text{ cm}^{-1}$  处较为尖锐且计数强度较高的谱峰隶属于  $\nu_s(\text{M—OH})$  对称伸缩振动; $\nu_{as}(\text{Si—O—Si})$  反对称伸缩振动所致的吸收谱带表现为  $1051\text{ cm}^{-1}$ 、 $974\text{ cm}^{-1}$  处较弱的振动谱带; $777\text{ cm}^{-1}$  处弱谱带和  $646\text{ cm}^{-1}$  较为尖锐计数较强的吸收谱带由  $\nu_s(\text{Si—O—Si})$  对称伸缩振动; $600\sim 150\text{ cm}^{-1}$  范围内的一组吸收谱带主要由  $\gamma(\text{Si—O—Si})$  弯曲振动所致。其中拉曼谱带中  $1051\text{ cm}^{-1}$  和  $974\text{ cm}^{-1}$  较弱谱带归属  $\alpha$ -方石英的  $\text{Si—O}$  反对称伸缩振动所致, $777\text{ cm}^{-1}$  谱峰再次证实蓝色蛋白石中确实存在隐晶质  $\alpha$ -方石英<sup>[11-12]</sup>。

### 2.4 蓝色蛋白石致色机理分析

在宝石晶体中,电子是处在不同的状态下,并且分布在不同的能级组中,若晶体中一个杂质离子的基态能级与激发态能级之间的能量差,恰好等于穿过晶体的单色光能量时,晶体便吸收该波长的单色光,使位于基态的一个电子跃迁到激发态能级上,其结果在晶体的吸收光谱中产生一个吸收带,便形成了紫外可见吸收光谱。

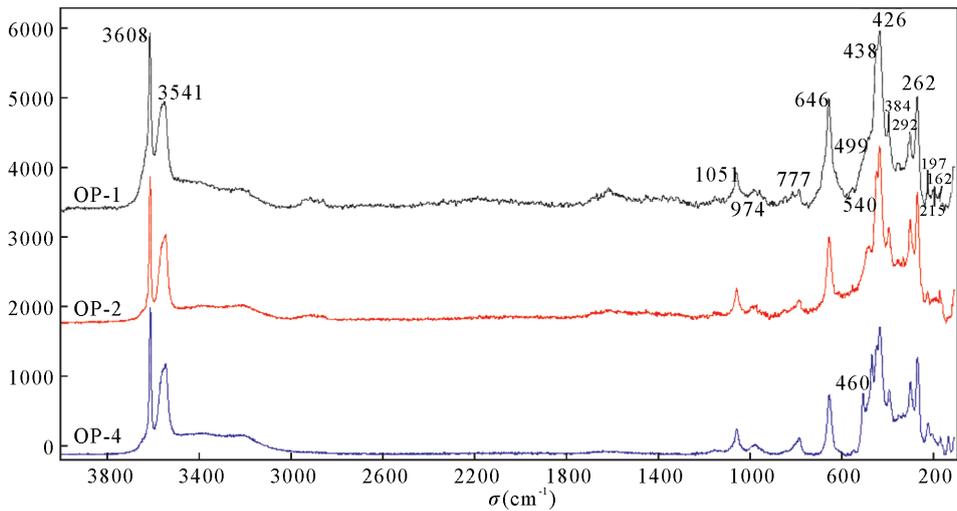


图4 蓝色蛋白石的拉曼光谱表征

Fig. 4 Raman spectra of blue opal

所测试多件蓝色蛋白石样品的吸收谱带基本一致,均在 880 nm、742 nm、632 nm 和 330 nm 附近存在吸收峰,其中 742 nm 附近的吸收峰表现为一吸收强度较高的宽谱带,其半波宽范围为 681 ~ 834 nm (图 5)。在可见光范围内,从橙黄区 532 nm 处至红区 700 nm 存在较大范围的吸收,吸收后残余能量组合形成了蓝色蛋白石的色调。蓝色蛋白石的可见吸收光谱测试结果进一步表明,影响蓝色蛋白石呈色的关键因素是  $\text{Cu}^{2+}$  离子的配位多面体方式。根据 Jahn-Teller 效应,  $\text{H}_2\text{O}$  是弱场,弱场中  $d^9$  型离子的平面正方形与八面体场的稳定化能(CFSE)差值最大,即可形成接近正方形的配合物。在蓝色蛋白石中,  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  呈典型的平面正方形结构,在室温条件下的八面体晶体场中,这种内轨型水合离子仅能产生  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$  的自旋跃迁吸收带,即以 742 nm 为主峰的宽阔吸收谱带<sup>[13]</sup>。

## 2.5 蓝色蛋白石体色与其化学成分相关性分析

EMPA 测试结果(表 2)表明,因秘鲁蓝色蛋白石中含有一定量的水,其主要化学成分总量低于 100%。其中主要成分  $\text{SiO}_2$  的含量在 68.637% ~ 71.563% 范围内变化,平均含量为 70.542%;  $\text{CuO}$

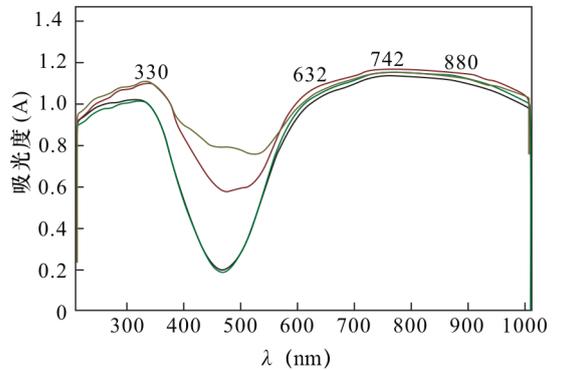


图5 蓝色蛋白石的紫外可见吸收光谱表征

Fig. 5 Uv-Vis absorption spectra of blue opals

含量变化范围为 22.439% ~ 25.698%,平均含量为 23.989%。分析所测样品中,OP-1 蓝色调最浓,OP-4 蓝色调最淡,EMPA 测试结果显示 OP-1 样品 Cu 含量最高,OP-4 样品 Cu 含量最低,表征其色调由 Cu 元素所致并存在一定的正相关性。综合紫外可见吸收光谱和 EMPA 分析结果得出,蓝色蛋白石的体色由 Cu 所致,且 Cu 的含量与其颜色浓度具有较高的相关性<sup>[14]</sup>。

表2 蓝色蛋白石化学成分分析结果

Table 2 Chemical analysis of blue opals measured by EMPA

样品编号	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{CuO}$ (%)	$\text{FeO}$ (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{NiO}$ (%)	合计(%)
OP-1	68.637	25.698	0.001	0	0.123	0.025	0.025	0	94.509
OP-2	71.563	23.209	0.236	0	0.097	0.375	0.002	0	95.481
OP-3	71.397	24.61	0.104	0	0.098	0.178	0	0	96.387
OP-4	70.572	22.439	0.251	0.001	0.104	0.451	0.007	0	93.824
AVG	70.542	23.989	0.148	0	0.106	0.257	0.009	0	-

### 3 结论

本研究在一定程度上丰富了人们对秘鲁蓝色蛋白石宝石矿物学性质及致色机理的认识,研究结果表明:秘鲁蓝色蛋白石的红外光谱主要表征为  $1100\text{ cm}^{-1}$  处的吸收强峰,  $1029\text{ cm}^{-1}$ 、 $510\text{ cm}^{-1}$ 、 $476\text{ cm}^{-1}$  中等强度的吸收谱带以及  $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$  范围内的一组吸收弱谱带,且主要矿物成分为非晶态的  $\text{SiO}_2$  及少量的方石英、磷石英,故秘鲁蓝色蛋白石归属 opal-A 或 opal-CT 有待进一步确定。

蓝色蛋白石的体色主要由八面体晶体场中  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$  的自旋跃迁吸收带所致, Cu 与体色的相关性在紫外吸收光谱和 EMPA 测试结果中均有体现, Cu 含量越高,蓝色蛋白石的体色越浓艳,饱和度越高。

### 4 参考文献

- [1] Hyršl Dr J. Gemstones of Peru [J]. The Journal of Gemmology, 2001, 27(6): 328-334.
- [2] Gaillou E, Fritsch E, Aguilar-Reyes B, et al. Common gem opal: An investigation of micro-to nano-structure [J]. American Mineralogist, 2008, 93(11-12): 1865-1873.
- [3] 戴稚璇. 澳大利亚蓝色调欧泊的变彩效应与二氧化硅球粒间隙的关系 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2009: 1-10.  
Dai Z X. The Correlation between Play-of-Color Effect and  $\text{SiO}_2$  Cavities Size of Australia Blue Opal [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2009: 1-10.
- [4] Franca C, Luigi M, Alberto L, et al. New physical, geochemical and gemological data of opals from Acari Mine (Arequipa Department, Peru) [J]. Journal of Mineralogy and Geochemistry, 2015, 192(1): 73-84.
- [5] 亓利剑, 杨梅珍, 胡永兵, 等. 秘鲁蓝欧泊 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(3): 13-16.  
Qi L J, Yang M Z, Hu Y B, et al. Blue opal from Peru [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2001, 3(3): 13-16.
- [6] Fritsch E, Gaillou E, Ostroumov M, et al. Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru [J]. European Journal of Mineralogy, 2004, 16(5): 743-751.
- [7] 赵海平, 张雪梅, 何雪梅, 等. 坦桑尼亚绿色蛋白石 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2014, 16(4): 14-21.  
Zhao H P, Zhang X M, He X M, et al. Prase opal from Tanzania [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2014, 16(4): 14-21.
- [8] Jia Y, Wang B M. Mineralogy and thermal analysis of natural Pozzolana opal shale with nano-pores [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2017, 32(3): 532-537.
- [9] 严俊, 胡丹静, 黄雪冰, 等. 应用 FTIR-SEM 研究一类合成欧泊的微结构及其变彩成因机制 [J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 59-65.  
Yan J, Hu D J, Huang X B, et al. Investigation of the microstructure and play of color mechanism of a synthetic opal by FTIR-SEM [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 59-65.
- [10] 严俊, 胡仙超, 方飏, 等. 应用 XRF-SEM-XRD-FTIR 等分析测试技术研究丽水蓝色类欧泊(蛋白石)的矿物学与光学特征 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 795-801.  
Yan J, Hu X C, Fang B, et al. Study on the mineralogical and optical characteristics of blue opal from Lishui investigated by XRF-SEM-XRD-FTIR [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 795-801.
- [11] Smallwood A G, Thomas P S, Ray A S. Characterisation of sedimentary opals by Fourier transform Raman spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta: Part A, 1997, 53: 2341-2345.
- [12] Sodo A, Muncicchia C A, Barucca S, et al. Raman, FT-IR and XRD investigation of natural opals [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2016, 47(12): 1444-1451.
- [13] Nikbakht T, Kakuee O, Lamehi-Rachti M. Study of the ionoluminescence behavior of the gemstones: Beryl (aquamarine variety), opal, and topaz [J]. Journal of Luminescence, 2016, 171: 154-158.
- [14] 邹妤, 孙婉洁, 赵旭刚, 等. 云南麻栗坡祖母绿生长环带特征 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(2): 419-424.  
Zou S, Sun W J, Zhao X G, et al. Characteristics of growth zone of emerald from Malipo, Yunnan Province [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2017, 36(2): 419-424.

# Mineralogical Characteristics and Colouration Mechanism of Blue Opals from Peru

XING Ying-ying<sup>1,2</sup>, QI Li-jian<sup>3</sup>, WANG Hai-tao<sup>1</sup>

(1. Gemmological Institute, Guangzhou College of South China University of Technology, Guangzhou 510800, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. School of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China)

## Highlights

- The main mineral composition of blue opal is amorphous opal, square quartz and scaly quartz.
- The result of blue color of the opal is the typical planar square structure of  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .
- The results show that the blue color is more rich and gaudy with the increase of Cu content.

**Abstract:** In recent years, the study of blue opal has been limited to the mineral composition and coloration mechanism. However, the chemical composition, infrared spectrum, and Raman spectrum of the blue opal have not been studied in details. Combined with previous research, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIS), X-ray Diffraction (XRD), Electron Microprobe Analyzer (EMPA), and UV Vis Absorption Spectroscopy (Uv-Vis) and Raman Spectroscopy were used to investigate vibration spectra, functional group characterization, mineral composition, and coloring mechanism of blue opal samples. Results show that the main mineral composition of blue opal is amorphous opal and the vibrational spectra show some peak frequency shifts relative to natural opal. EMPA shows that the main elements of blue opals are Si and Cu, whereas the Uv-Vis spectrum shows a broad band with higher absorption intensity near 742 nm. Combined EMPA and Uv-Vis spectrum results further indicate that the coloration element for the blue color of the opal is Cu, with the typical planar square structure of  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Moreover, the blue color and the Cu content are positively correlated, and with the increasing Cu content the blue color is more intense.

**Key words:** Fourier Transform Infrared Spectroscopy; functional group; thermal variation behavior; blue opal

