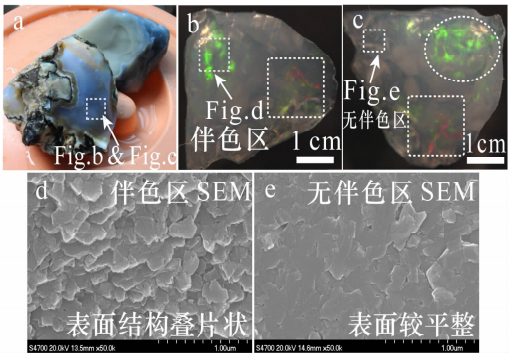
文章编号: 0254 - 5357(2014)06 - 0795 - 07

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

严 俊[1,2], 胡仙超[3], 方 飚[1], 陶金波[1], 彭秋瑾[1], 张 俭[4*]
(1. 浙江省质量检测科学研究院, 浙江 杭州 310013; 2. 浙江大学材料科学与工程系, 浙江 杭州 310027;
3. 浙江工业大学分析测试中心, 浙江 杭州 310014)
4. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014)



摘要: 直至目前,我国相关欧泊的矿藏及其相应的矿物学特征鲜见报道,近期在浙江丽水缙云地区发现的蓝色类欧泊石引起了宝玉石科研工作者的广泛关注,但此矿物的相关研究至今尚未见论述。本文应用 X 射线荧光光谱(XRF)、场发射扫描电镜(FE - SEM)结合 X 射线粉晶衍射(XRD)与傅里叶变换红外光谱(FTIR)等多种综合检测技术首次对该类蓝色原矿的矿物学及光学变彩性质进行研究。结果表明:XRF 分析显示蓝色原矿的主体化学组成为 SiO_2(质量含量 95%),仅含极少量的 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 等杂质。同时,蓝色原矿及其相应的热处理后样品局部区域具有明显的变彩特征,主体的化学组成与其光学特征与天然欧泊的组成及变彩效应类同。XRD 分析显示原矿粉体的无机相的晶型为方石英相,衍射峰形锐化,该晶体的结构特征明显相异于天然欧泊即微晶类的蛋白石(Opal - CT)、Opal - C 与非晶蛋白石类(Opal - A)。此外,样品的红外光谱与天然欧泊间存在一定的频率位移。鉴于此,初步将该类原矿归属为类欧泊,因蓝色原矿所在地丽水缙云地区属于中生代陆相火山岩的地质,因此进一步将该原矿命名为一类火山岩类的类欧泊石,而有关此类欧泊是否可以归属为广义上的欧泊有待再作商榷。同时基于对蓝色原矿有无变彩效应区域的 FE - SEM 测试结论,本文初步推测该类矿物的光学变彩特征与原矿表面的"叠瓦状"结构形貌有关。

关键词: X 射线荧光光谱法; 场发射扫描电镜; X 射线粉晶衍射法; 傅里叶变换红外光谱法; 蛋白石; 微结构; 虹彩效应

中图分类号: P575.5; P575.2; O657.33; P578.494; P579 **文献标识码:** A

自然界中生物体自身会产生色彩斑斓的颜色,从其致色机理一般可分为化学致色和物理致色[1]。化学致色是指通过生物体内所含的有机色素对光的吸收或致色离子所引起的颜色;物理致色是指因生物体的表面或其内部的微结构对光产生反射、散射、干涉或衍射或几种光学作用复合所形成的颜色,即因结构导致生物体的呈色,亦被称之为结构色(structural color)[1-2],如贝壳珍珠层外表面彩虹色[3]、孔雀尾羽的棕色眼斑[4]、蝴蝶的各色翅膀[5]、光子带隙结构材料[6-7]等。由于因结构而形成的颜色具有不褪色、环境友好和具有典型的变彩效应等特点,其在应急救险、图像显示、装饰材料、防伪技术、隐身科技等较多

收稿日期: 2014 - 07 - 03; **修回日期:** 2014 - 11 - 15; **接受日期:** 2014 - 11 - 20
基金项目: 浙江省教育厅项目(Y201225711);浙江省分析测试科技计划项目(2013C37104);浙江省质检院博士科研启动项目(2013BS01)与创新团队基金(KC - 07)
作者简介: 严俊,博士,主要从事矿物功能材料研究。E-mail: yanj_zjut@163.com。
通讯作者: 张俭,助理研究员,主要从事无机矿物功能材料研究。E-mail: zhanggom@zjut.edu.cn。

领域具有极为广阔的应用前景[8-12]。鉴于此,科学家对自然界中生物体的结构色形成机理及其应用进行研究,可以为仿生结构,特别是特异性光电性能材料的加工制备提供设计灵感与思路。

欧泊(蛋白石,Opal,化学组成为 $SiO_2 \cdot nH_2O$)[13-15],一般含水量为 4% ~9%,是一类具有典型的变彩效应的宝石,因其表面呈现五颜六色的色斑而深受人们的喜爱。欧泊是在表生环境下由硅酸盐矿物风化后产生的二氧化硅胶体溶液凝聚而成,也可由热水中二氧化硅沉淀而成。欧泊最大的产出国源于澳大利亚,墨西哥、巴西、美国等地也有产出。我国河南、陕西、云南、安徽[13]、江苏[13]、黑龙江也有出现少量蛋白石产出,但质量上而言仅属于玉石级,宝石级的蛋白石只在河南商城一带有所发现。

国外学者采用透射电子显微镜(TEM)[16]、傅里叶变换红外光谱(FTIR)[17]、X 射线粉晶衍射(XRD)与核磁共振(NMR)[18]对不同产地的宝石级蛋白石(即欧泊)的矿物学、光学及晶体结构特征进行了较为细致的论述,并依据蛋白石的晶体结构及晶型特征进行了相关欧泊的分类[19]。此外,Jones 等[20]借助粉晶衍射与高分辨电镜论述了非晶蛋白石(Opal-A)、无序堆垛的方英石-α 和磷石英-α 混合结构(Opal-CT)、无序堆垛的微晶方英石-α 并含少量的磷石英组分(Opal-C)及石英间的转变特征,特别是相关 Opal-A 向 Opal-CT 微结构转变行为进行了较细致的探讨。相比之下,我国有关欧泊的矿藏及其相应的矿物学特征却鲜见报道。

近期在浙江丽水缙云地区发现了一类具有典型变彩效应的蓝色类欧泊石,引起了宝玉石科研工作者的广泛关注,但该地区此类矿物的矿物学及其物理光学特性国内外尚未见具体叙及。鉴于研究对象属于对其宝石学与矿物学特征的首次探究,因此本文综合应用 X 射线荧光光谱(XRF)、场发射扫描电镜(FE-SEM)结合 X 射线粉晶衍射(XRD)与傅里叶变换红外光谱(FTIR)分别就该类矿物的化学组成、物相特征、光学特性与微观结构形貌进行初步分析,并探究其变彩的成因机制。该课题较深入的研究,一方面对于进一步丰富无机矿物的结构光学特征具有较重要的补遗意义;另一方面,为该类矿物的多元化、多梯度的深度开发利用提供较重要的理论基础,并对于促进浙江丽水缙云地方经济的转型升级与社会的可持续健康发展具有举足轻重的意义。

1　实验部分

1.1　实验样品及样品制备

原矿样品采自浙江丽水缙云县东方镇岱石村,样品物相的确定及相应粉体的微结构形貌测试粉体经初步研磨处理,其中粉体的制备采用电磁式研磨粉碎机(杭州中拓仪器有限公司,DF-4 型)研磨,研磨时间约 2 min。

蓝色原矿样品热处理在马弗炉中进行,设置温度分别为 400℃、800℃、1200℃,焙烧时间为 2 h。焙烧样品随炉自然冷却,待测。

1.2　样品分析方法

光学变彩与荧光图像分析:为较好地观察样品的变彩与荧光特征,其光学显微与荧光照片采用国际钻石贸易公司(Diamond Trading Company,DTC)的 DiamondView™ 钻石观察仪拍摄,背景光源为紫外光或可见光。

X 射线荧光光谱分析:分析原矿的化学组成。仪器型号 ARL ADVANT X IntelliPowerTM 4200(美国Thermo 公司)。仪器测量条件为:工作电压 60 kV,工作电流 100 mA,光谱仪测试环境为真空。

高分辨扫描电镜分析:分别研究块状样品及其相应的研磨后粉体形貌特征,探究样品的变彩性质与其结构形貌存在的联系。仪器型号 Hitachi FE-SEM S-4700 型扫描电镜。测试样品经镀金处理,加速电压 15 kV。

X 射线粉晶衍射分析:确定样品的物相及晶型,对比研究原矿样品与天然欧泊两者间晶体结构的异同。仪器型号荷兰 PANalytic 公司的 X' Pert Pro 型 X 射线衍射仪。仪器测量条件为:Cu Kα 射线(λ = 0.154056 nm),采用连续扫描模式,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 5° ~70°,扫描速度 5°/min。

傅里叶变换红外光谱分析:测试原矿的晶格振动。仪器型号 Bruker Tensor 27 型光谱仪(德国 Bruker 公司)。仪器测量条件为:扫描范围 400 ~ 4000 cm^{-1},扫描次数 64 次,分辨率 ±2 cm^{-1}。样品测试采用 KBr 压片透射模式。样品粉末和磨细的 KBr 粉末按质量比约 1∶100 在玛瑙研钵中研磨混合均匀,待测。

2　结果与讨论

2.1　原矿的光学特征

原矿采自浙江丽水缙云,因原矿蓝色的体色上同时呈现绚丽的红、黄绿色伴色特征,因此引起了人们的广泛关注。样品照片见图 1 所示,其中图 1a 为

该矿物的光学照片,从中可见样品的体色呈现明显的区域化特性(见图 1a 中褐色的①区域、白色的②区域与蓝色的③区域)。图 1b ~ e 为上述图 1a 中蓝色③区域片状样品在二维方向转动不同角度后的光学显微照片,可见在图 1b 中未见有明显的彩色伴色特征,但是随着观察角度的不同(样品在二维方向上转动),其表面呈现出十分明晰的变彩效应,但上述变彩效应同样出现局域性特征(见图 1c ~ e 圆圈中的黄绿色与方框中的淡红色所示),该原矿呈现的颜色特点与 Rondeau 等[15]论述的 Slovakia 欧泊样品的光学特性极为吻合。与此同时,在紫外环境下对样品进行观察,图 1f 为图 1e 所对应的荧光照片,可见样品呈现出极为清晰的蓝色荧光。

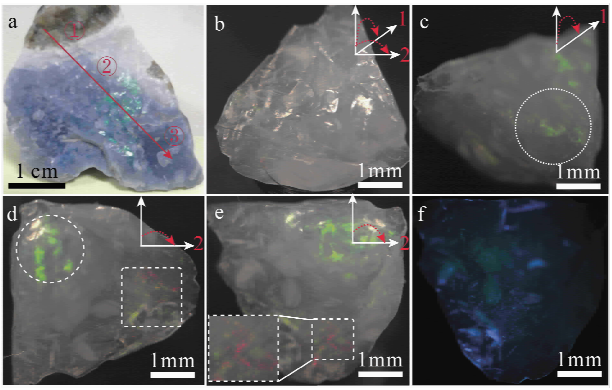


图 1 样品光学照片(a)、荧光(f)照片及蓝色具有变彩效应的原矿光学显微照片(b ~ e)

Fig. 1 Optics photo (a), fluorescent photo (f) and optical micrographs (b - e) of original blue mineral with iridescence color

2.2 原矿化学组成分析

为进一步探究原矿的矿物组成,取图 1 原矿上蓝色③区域小块样品,后经机械研磨,对上述粉体样品的化学组成进行 X 射线荧光光谱(XRF)分析,检测结果见表 1。

表 1 原矿中蓝色区域样品的主要化学组成

Table 1 The main chemical composition of original mineral with blue color

化学成分	质量分数(%)	化学成分	质量分数(%)
SiO_2	95.090	MnO_2	0.130
Fe_2O_3	2.100	TiO_2	0.074
Al_2O_3	1.390	MgO	0.073
CaO	0.257	CuO	0.017
Cr_2O_3	0.195	SrO	0.003

从表 1 中的 XRF 分析结果可见,该矿物的主体组成为 SiO_2(含量 95%),并含有较少量的 Fe_2O_3、Al_2O_3 与 Cr_2O_3 等次要成分。就上述图 1 中原矿样品③区域的体色(即蓝色)成因而言,鉴于矿物的呈色机理,使矿物呈色的化学元素可以是其组成中的主要元素或次要、微量元素,这些元素主要表现为化学周期表中的过渡金属元素,如钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍与铜等 8 种元素。依据金属元素的致色机理并结合表 1 中的 XRF 测试结果,初步推测其中的铁、铬元素可能为该矿物蓝色区域的致色元素。但是该矿物的蓝色区域样品在经不同温度热处理后,原矿的体色(即蓝色)消失并呈白色,同时蓝色块状原样逐渐细化并呈粉末态,见图 2b、c 中白色的粉体。由此可见,热处理前后的样品两者最大的差异在于原矿中吸附水的消失及其中结晶水的减少,原矿经热处理后颜色变白是否源于水的消失或者减少有待进一步分析。蓝色原矿的体色源于金属元素致色或是水的存在尚待进一步商榷。更值得注意的是,样品在 400℃、800℃煅烧 2 h 后,其中部分的白色小颗粒样品表面仍然可见较为明显的黄绿色的变彩现象(见图 2b、c 中的插图中 A、B 箭头所示)。据此,本文研究初步认为该蓝色原矿表面具有的变彩与其表面的微结构有必然的联系,原矿表面上呈现的变彩即其红、黄绿色应归因于结构致色。

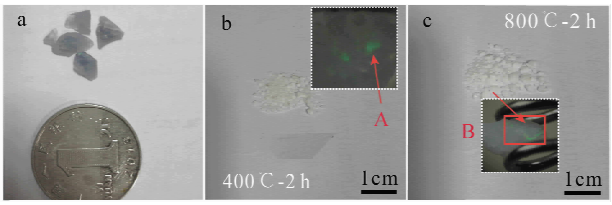


图 2 蓝色原矿(a)与其相应的焙烧处理样品及变彩特征(b, c)

Fig. 2 Optics photo (a) of original blue mineral and the corresponding heated samples (b—400℃, c—800℃) with iridescence colors

2.3 原矿颗粒及研磨粉体的形貌特征

正如前面所述,物体的呈色与其结构或内部的有机色素等有关。为进一步研究上文中蓝色原矿表面出现的变彩效应是否与其表面结构有关,选取原矿中蓝色区域两块片状颗粒在二维尺度上转动不同角度后,其一样品具有明显的变彩特征,记为 S - 1;另一片状样品表面并不具有明显变彩特征,记为 S - 2。分别对样品 S - 1、S - 2 表面进行微区形貌测

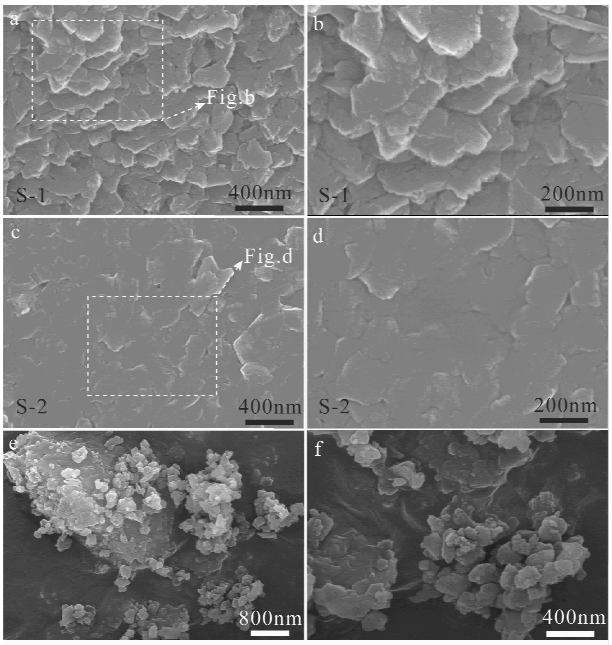


图 3　不同蓝色原矿颗粒表面 SEM 照片(a, b—变彩样品; c, d—无变彩样品)与研磨后粉体的 SEM 照片(e ~ f)

Fig. 3　SEM photos of original blue mineral particles (a, b—samples with iridescent effect; c, d—samples without iridescent effect) and its corresponding ground powder (e – f)

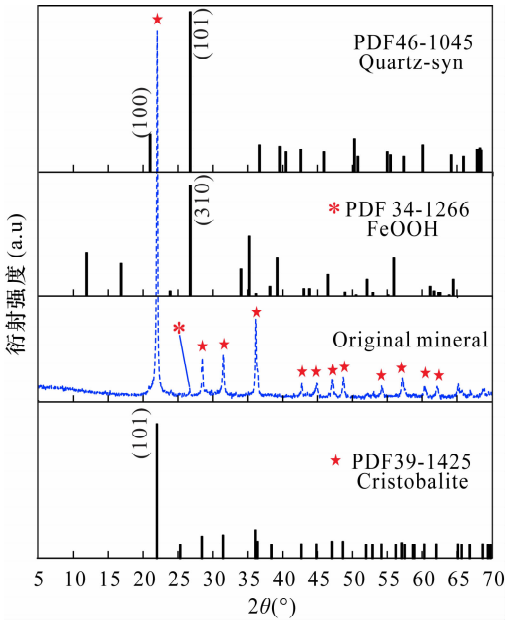


图 4　蓝色原矿 X 射线粉晶衍射谱图

Fig. 4　XRD spectra of original blue mineral with iridescence color

试,发现样品 S – 1 表面呈现“鳞片状”堆积形态,该结构与具有变彩效应的贝壳外侧珍珠层表面[3,21]及淡、海水养殖珍珠的表面珍珠层微结构[22 – 23]类同(如图 3a、b 所示)。相比之下,S – 2 样品其表面 SiO_2 块状颗粒拼接相对较为平滑(如图 3c、d 所示)。与此同时,为进一步探究蓝色原矿的二级结构中是否存在微纳米尺度的二级结构单元[15],就机械力研磨后的原矿粉体进行 SEM 观察,图 3e、f 为蓝色原矿粉体的电镜照片,并未发现有较规则排列微纳米球或其他规则形貌出现。

2.4　蓝色区域原矿的物相与晶型分析

由上述原矿的 XRF 测试分析可知其主体组成为 SiO_2,且其光学特征与天然欧泊类同。前人将蛋白石分为两大类,即微晶蛋白石与非晶蛋白,Jones 等[19]进一步把微晶蛋白石分为 Opal – CT(无序堆垛的 α – 方石英与 α – 磷石英混合结构)和 Opal – C(无序堆垛的微晶方石英与少量的磷石英),同时将非晶蛋白石分为 Opal – AG 与 Opal – AN。为进一步确定其所属晶系可以归属为哪一类天然欧泊,本工作再次取蓝色原矿研磨粉体进行 X 射线粉晶衍射(XRD)分析,谱图如图 4 所示。由图 4 可见,粉晶衍射特征峰明晰,且峰形锐化,为典型的显晶质,不存在微晶蛋白石宽而弥散的衍射峰,且该矿物的主体组成为方石英相(Cristobalite, PDF 39 – 1425),未见有磷石英的衍射峰,该原矿的衍射峰形特征明显有别于 Opal – A 与 Opal – CT 两类 Opal 的衍射特征[15],因此据现行的系统宝石学对欧泊定义[24]将其归属为欧泊存在局限性。此外,其谱图中可见羟基氧化铁(FeOOH, PDF 34 – 1266)的(310)晶面的特征衍射。鉴于该蓝色矿物的光学变彩特征及化学组成与天然欧泊(蛋白石)类同,本文首次将其归属为浙江丽水类欧泊石。

据欧泊的形成机制,前人将其主要分为两大类:其一作为低温热液活动的产物存在于火山岩中,称其为火山岩类欧泊(Volcanic – type opals),衍射特征与 Opal – CT 或 Opal – C 衍射特征类同;另一类作为沉积成岩作用的产物存在于沉积岩中,称其为沉积岩类欧泊(Sedimentary – type opals),该类欧泊为无定形态。上述两类欧泊均由颗粒尺寸分别为 20 ~ 50 nm 与 125 ~ 300 nm 的二氧化硅球组成。鉴于丽水缙云地区中生代陆相火山岩地质特征[25]及蓝色原矿的化学组成与光学特征,本文进一步将其归属为火山岩类的类欧泊,但其内部颗粒形貌明显有异于传统的欧泊组成颗粒形貌特征。

2.5 蓝色原矿的红外光谱定性及热处理对其中 SiO_2 晶格振动的影响

当前,红外光谱在宝玉石鉴定领域应用极为广泛,陈和生等[26]利用红外光谱对不同来源的几种 SiO_2 进行了论述,并依据不同样品的红外吸收峰对其进行定性分类。本工作中首次对上述蓝色原矿进行红外光谱分析,并与天然欧泊予以对比。就原矿的红外吸收峰位进行归属,分别表现为 3430 ~ 3444 cm^{-1} 处较宽的—OH 反对称伸缩振动,1092.62 cm^{-1} 处强而宽的 Si—O—Si 反对称伸缩振动,794.63 cm^{-1}、621.05 cm^{-1}、488.93 cm^{-1} 处的 Si—O 键对称伸缩振动,上述样品的特征吸收峰位与天然欧泊的红外吸收峰位存在一定的频率位移。

此外,为进一步探究热处理对原矿中 SiO_2 的晶格振动的影响,就蓝色原矿研磨粉体分别在 400℃、800℃、1200℃下分别煅烧 2h 后,相应粉体的红外光谱如图 5 所示。从图 5 可见,随着热处理温度的升高,原矿及热处理样品的红外光谱特征无明显异同,其中约 3440 cm^{-1} 处较宽的—OH 的反对称伸缩振动表现出较强的热不敏感特征,但可见蓝色原矿红外谱图中 861.17 cm^{-1} 处的吸收峰位随着热处理温度的升高渐渐消失,如图 5b 所示。该处吸收峰位的归属有待进一步分析。

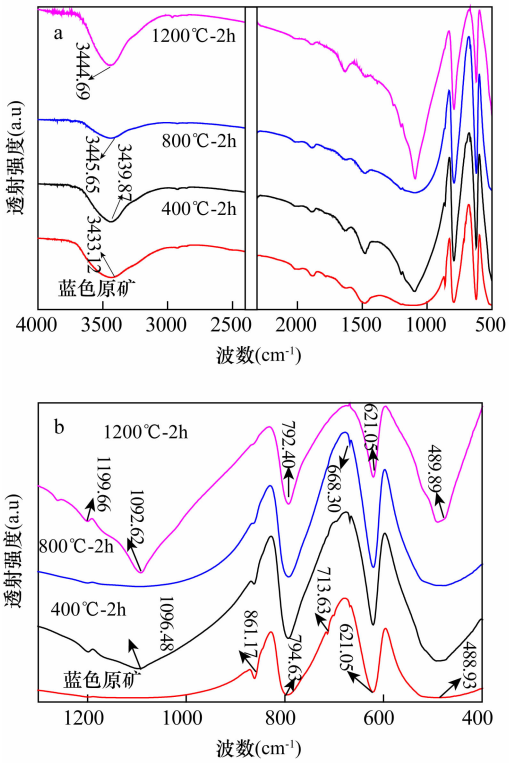


图 5 蓝色原矿研磨粉体热处理红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of original mineral with blue and its corresponding heated powder under different temperature

3 结语

首次就浙江丽水缙云蓝色类欧泊矿物进行了矿物学及光学特征进行了研究,蓝色原矿的 XRF 结果表明该矿物的主体组成为 SiO_2,并含有极少量的 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 等杂质。该矿物粉体的 XRD 结果表明其物相为方石英相,衍射峰形锐化,晶体发育完整,原矿中 SiO_2 的晶体结构相异于欧泊 Opal – CT、Opal – C 和 Opal – A;同时,样品的红外光谱分析表明其与天然欧泊(即蛋白石)的红外特征吸收峰位存在一定的频率位移。因此在本工作中,就当前的系统宝石学对欧泊定性而言,就原矿的定性应源于 XRD 衍射分析结论,即非欧泊类矿物。此外,现行有关天然欧泊的定义是否过于狭隘,化学组成与变彩特征与天然欧泊类同的 SiO_2 质矿物是否可以归为广义上的欧泊有待进一步商榷。

样品的化学组成与变彩性的光学特征与天然欧泊类同,本文首次将其命名为蓝色类欧泊石,鉴于浙江丽水缙云地区属于中生代陆相火山岩地质特征及蓝色欧泊的粉晶衍射特征,因此再次将其归属为火山岩类欧泊,相关缙云地区类欧泊石的晶体的精细结构,特别是其组成中是否存在磷石英相有待进一步研究。

蓝色原矿及其热处理后样品的部分区域具有典型的变彩特征,且呈现的虹彩色为绿色与红色。基于原矿样品的 SEM 测试,蓝色原矿表面出现形貌特征不同的两类区域,其一具有典型的类珍珠层表面的“叠瓦状”结构,且其表面呈现明显的变彩现象。另一类区域,无典型的“叠瓦状”特征,同时其表面未见有可见的变彩现象,初步推测该类矿物的变彩特征与其表面的“叠瓦状”结构有关,同时有关该矿物的变彩呈现红绿机制有待分析。

致谢: 本工作在采样过程中得到浙江丽水缙云李朝阳老师的热情帮助,浙江工业大学林剑和卢骋同学参与部分样品的制备工作,在此一并深表谢意!

4 参考文献

[1] Parker A R. 515 million years of structural color[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2000, 2(6): R15 – R28.

[2] 严俊,胡仙超,王巨安,严雪俊,胡丹静,刘培钧,方诗

彬. 不同颜色的淡水养殖珍珠呈色机理研究[J]. 岩矿测试, 2013,32(2):263 - 268.

[3] Tan T L, Wong D, Lee P. Iridescence of a shell of mollusk Haliotis Glabra[J]. *Optics Express*, 2004, 12(20):4847 - 4854.

[4] Zi J, Yu X, Li Y, Hu X, Xu C, Wang X, Liu X, Fu R. Coloration strategies in peacock feather[J]. *Proceedings of the National Academy of Science of USA*, 2003, 100(22):12576 - 12578.

[5] Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R. Color mixing in wing scales of a butterfly[J]. *Nature*, 2000, 404:457.

[6] Paker A R, McPhedran R C. Aphrodite's iridescence [J]. *Nature*, 2001, 409:36 - 37.

[7] Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R. Photonic structure in biology[J]. *Nature*, 2003, 424:852 - 855.

[8] Yablonovitch E. Photonic band gap structures [J]. *Journal of Optical Society of Americal B: Optical Physics*, 1993, 10(2):283 - 294.

[9] Prum R O, Morrison R L, Eyck G R T. Structural color production by constructive reflection from ordered collagen arrays in a bird (Philepitta castanea: Eurylamidae) [J]. *Journal of Morphology*, 1994, 222(1):61 - 72.

[10] Dinesh R, Kalpana K. Modeling microachitecture and mechanical behavior of nacre used 3D finite element techniques[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(6):1411 - 1417.

[11] Hiroshi F, Younan X. Photonic papers and lnks: Color writing with colorless materials[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(11):892 - 896.

[12] Sukky J, Young S. Deformation-induced band gap tuning of 2Dsilicon-based photonic crystals[J]. *Optics Express*, 2003, 11(21):2769 - 2774.

[13] 陈天虎,徐晓春,XU H F,岳书仓. 苏皖坡缕石粘土中蛋白石特征及其成因意义[J]. 矿物学报,2005,25(1):81 - 87.

[14] 易发成. 苏皖凹凸棒石粘土中蛋白石矿物学特征[J]. 1994,9(3):53 - 58.

[15] Rondeau B, Fritsch E, Guiraud M, Renac C. Opals from Slovakia (Hungarian opal): A re-assessment of the conditions of formation [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2004, 16(5):789 - 799.

[16] Elzea J M, Rice S B. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1996, 44(4):492 - 500.

[17] 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.

[18] Graetsch H, Gies H, Topalovic I. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1994, 21:166 - 175.

[19] Jones J B, Segnit E R. Genesis of crystobalite and tridymite at low temperature[J]. *Journal of Geological Society of Australia*, 1972, 18(4):419 - 422.

[20] Jones B, Renaut R W. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transition: New evidence from the siliceous sinters of geyser, Haukadalur, Iceland[J]. *Sedimentology*, 2007, 54:921 - 948.

[21] Snow A. The mineralogical microstructure of shells: Part 2. The iridescence colors of abalone shells [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(11 - 12): 1705 - 1711.

[22] 张恩,彭明生,梁超伦,邹永廖,邢铭. 珍珠显微结构及纳米矿物的电镜研究[J]. 矿物学报,2008, 28(2):112 - 116.

[23] 严俊,陶金波,任叶叶,王孟清,胡仙超,王小祥. 天然金色海水养殖珍珠的微结构及其紫外 - 可见谱图特征研究[J]. 光学学报,2014, 34(4):0416005 - (1 - 5).

[24] 张蓓莉,杨立信,李宝军. 系统宝石学(第二版)[M]. 北京:地质出版社,2006:380 - 385.

[25] 俞云文,王达钦. 九曲练溪、十里画廊 - 缙云仙都火山地貌景观[J]. 浙江地质,2001,17(1):77 - 80.

[26] 陈和生,孙振亚,邵景昌. 八种不同来源的二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报,2011,30(4):934 - 937.

Study on the Mineralogical and Optical Characteristics of Blue Opal from Lishui Investigated by XRF-SEM-XRD-FTIR

YAN Jun[1,2], *HU Xian-chao*[3], *FANG Biao*[1], *TAO Jin-bo*[1], *PENG Qiu-jin*[1], *ZHANG Jian*[4*]

(1. Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Hangzhou 310013, China;
2. Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
3. Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
4. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Opal deposits and their corresponding mineralogical characteristics are rarely reported in China as far as can be ascertained. Recently, a type of blue quasi-opal deposit was discovered in Jinyun, Lishui, Zhejiang Province, which has attracted the attention of gem researchers. While the related investigation about this blue quasi-opal has not been reported elsewhere, in this paper, the mineralogical and optical characteristics of blue quasi-opal collected from Jinyun, Zhejiang Province are carried out primarily by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), X-ray Powder Diffraction (XRD) and Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR). The results show that the main compositions of blue quasi-opal mineral are silica (95%) and a small amount of Fe_2O_3 and Al_2O_3. Meanwhile, an iridescent effect is found on the surface of both unheated and heated samples, which resembles those of natural opals. The XRD spectra with sharp diffraction peak are consistent with those of cristobalite, which is obviously different from some microcrystalline (such as Opal-CT, Opal-C) and amorphous opals (Opal-A). In addition, its infrared spectrum shows a typical frequency shift compared to natural opals. As a consequence, these blue ores are preliminary classified as quasi-opals and named as a variant of volcanic-type opals since the geological structure of Jinyun area has the characteristics of Mesozoic volcanic rocks. Based on FE-SEM investigation, the iridescent effect is attributed to imbricate structure on ore surface. Further research is needed to confirm their exact category.

Key words: X-ray Fluorescence Spectrometry; Field Emission-Scanning Electron Microscopy; X-ray Powder Diffraction; Fourier Transformation Infrared Spectroscopy; blue opal; microstructure; iridescent effect; structural color