

绿辉石玉的光谱学特征

陈征¹ 范建良² 杜广鹏¹

(¹ 上海建桥学院宝石教研室, 上海 201319; ² 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要 采用 X 射线荧光(XRF)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光(UV-VIS)和拉曼(Raman)等分析方法,对典型绿辉石玉样品进行了光谱测试和分析。结果表明,绿辉石玉中具有较高含量的 Ca^{2+} ;主要矿物成分为绿辉石,其晶体结构与硬玉相近,但晶胞参数有所差异;铁元素含量较高,主要以 Fe^{2+} 形式存在;特征拉曼位移位于 683 和 1018 cm^{-1} 附近,分别是由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中 Si—O—Si 的对称弯曲振动和 Si—O 对称伸缩振动所致。因此,绿辉石玉区别于以硬玉为主要矿物的翡翠。

关键词 材料学;绿辉石玉;光谱学;翡翠

中图分类号 O436

OCIS 160.0160 300.0300

文献标识码 A

Spectral Characteristics of Omphacite Jade

Chen Zheng¹ Fan Jianliang² Du Guangpeng¹

¹ Shanghai Jianqiao College, Shanghai 201319, China

² School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract The spectral characteristics of omphacite jade are analyzed by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet visible (UV-VIS) and Raman spectroscopy. The result indicates that the content of Ca^{2+} in omphacite jade sample is high. The result also shows that omphacite jade is mainly composed of omphacite, which has the similar crystal structure to jadeite, but with the different unit cell parameter. The iron, which mainly exists as Fe^{2+} , is of high content. Raman shifts between 683 cm^{-1} and 1018 cm^{-1} are due to symmetrical bend vibration of Si—O—Si bond and symmetrical retraction vibration within $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedral respectively. Therefore, omphacite jade is different from jadeite.

Key words material; omphacite jade; spectroscopy; jadeite

1 引言

传统观点认为,翡翠是以硬玉为主的由多种细小矿物组成的矿物集合体,因所含不同致色离子或颜色包体而呈现各种颜色,如绿色与 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 有关;黄色和红色与 Fe^{3+} 有关;紫色可能与 Fe、Mn 离子等有关^[1~3]。这些不同颜色的翡翠具有相同或相近的物理、化学、光谱学等特征,如具有相近的密度、折射率和组成成分,相同的拉曼、红外光谱特征和 X 射线衍射(XRD)特征谱线等。然而,近年来随着翡翠价格的迅猛上涨和优质资源的开发殆尽,多种翡翠的伴生矿物被加工成首饰,并以翡翠、“共生玉”或其他商业名称进入市场。其中一些品种容易鉴定和定名,如石英岩玉、钠长石玉等。但还有一些品种的定名和划分存在较大的争议,如含铬量极高的“铁龙生”,以及主要由绿辉石矿物组成的绿辉石玉。绿辉石玉在反射光下呈黑色,在透射光下呈绿色、暗绿色和蓝绿色,因此商业上将其命名为“墨翠”。

绿辉石属于辉石族矿物,为单斜晶系,化学结构式为 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$,被认为是硬玉($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)、透辉石($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)、钙铁辉石($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$)和霓石($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$)固溶体的中间相^[4,5]。本文对典型绿辉石玉样品进行了 X 射线荧光(XRF)定量分析,XRD、拉曼(Raman)和紫外-可见光(UV-VIS)的光谱测试,并对比以硬玉为主翡翠的光谱特征,从而有助于进一步了解绿辉石玉的光谱特征,同时也为绿辉石玉的准确定名和品种划分提供依据。

收稿日期: 2010-03-09; 收到修改稿日期: 2010-05-21

作者简介: 陈征(1978—),女,硕士,讲师,主要从事宝石学方面的研究。E-mail: jewelrysh@hotmail.com

2 样品与测试

绿辉石玉样品来源于缅甸翡翠矿区,属于翡翠的共生矿物。样品在反射光下观察呈黑(墨)色、不透明,而在透射光下观察呈绿-暗绿色、半透明,显微镜下观察呈纤维状结构,颜色分布较均匀,局部因矿物组分差异而颜色有所不同。样品密度 $3.28\sim 3.40\text{ g/cm}^3$,点测法测得折射率在 $1.66\sim 1.67$ 。另外,实验中选取了以硬玉为主的翡翠作为参比研究样品。将样品进行切割,部分切磨成数块尺寸约为 $10.0\text{ mm}\times 10.0\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的薄片,以便进行 XRF, Raman, UV-VIS 的测试。部分样品研磨成粉末,以便进行 XRD 测试。

定量分析是在 XRF-1800 型 X-射线荧光光谱仪上完成的。测试条件:电压 40 kV,电流 95 mA,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,Rh 靶,元素分析范围 $^8\text{O}\sim ^{92}\text{U}$ 。粉晶 X 射线衍射的测试是在 D/MAX 2550 VB/PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪上完成的。测试条件:铜靶 4 kW(40 kV, 100 mA);测角精度: $\leq \pm 0.02^\circ$;广角衍射, 2θ 范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。紫外-可见光吸收光谱的测试则采用 Cary 500 分光光度计,波长分析范围 $200\sim 800\text{ nm}$,由于样品透光性差,因此测得的是反射-吸收光谱。

拉曼光谱的测试分别是在 ReniShaw inVia+Reflex 型和 BTR111-785MiniRam 型拉曼光谱仪上完成的。ReniShaw inVia+Reflex 光谱仪上的测试条件为:激光功率 3 mW,激发光源波长 785 nm,积分时间 10 s,累积次数 3,波长范围 $4000\sim 100\text{ cm}^{-1}$,BTR111-785MiniRam 光谱仪上的测试条件为:激光功率 300 mW,波长 785 nm,积分时间 10 s,累积次数 1,波长范围 $2000\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 XRF 分析

对绿辉石玉样品进行了 XRF 定量分析,并参考了一些测试数据^[4,6,7],主要成分及其质量分数如表 1 所示。很明显,绿辉石玉样品中所含的主要元素为 Ca,Na,Al,Mg,Fe,Si,O,总质量分数占 99% 以上,通过计算得到晶体中 $n_{\text{Na}}/(n_{\text{Na}}+n_{\text{Ca}})$ 的比值在 $0.45\sim 0.55$ 之间,其中 n_{Na} 和 n_{Ca} 分别代表 Na 和 Ca 原子的物质的量,属典型的绿辉石矿物。而硬玉化学成分的理论值(摩尔分数) $x(\text{Na}_2\text{O})=15.4\%$, $x(\text{Al}_2\text{O}_3)=25.2\%$, $x(\text{SiO}_2)=59.4\%$,显然,绿辉石玉与以硬玉为主的翡翠在成分上存在较大的差别。

表 1 绿辉石玉的 XRF 定量分析结果(%)

Table 1 Quantitative analytic result of omphacite jades obtained by XRF (%)

Analyte	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃ /FeO	MnO	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	Total
a	56.96	13.11	12.29	7.26	6.97	3.20	0.06	0.05	0.04	0.02	—	99.96
b	56.65	12.22	12.18	7.68	7.55	3.57	0.05	0.06	0.03	—	—	99.99
Sample c ^[1]	56.53	12.55	10.97	7.70	8.02	4.33	0.17	—	—	—	0.11	100.38
d ^[2]	56.45	11.84	11.19	7.84	7.91	3.97	—	—	—	—	—	99.20
e ^[3]	54.60	14.70	11.10	8.38	6.64	5.03	—	—	—	—	—	100.45

3.2 XRD 分析

图 1 中给出了典型绿辉石玉的 X 射线衍射图,并在表 2 中列出了主要特征谱线的数据,结果基本上与宋绵新等^[5,6]对绿辉石矿物的测试结果一致。而标准硬玉的 XRD 特征谱线数据[以 $d(\text{nm})(I/(\%))$ 表示],分别为 $0.29324(100)$, $0.28407(66.5)$, $0.24977(52.5)$, $0.24265(31.3)$ 和 $0.62320(5.9)$,这些谱线在绿辉石玉的 XRD 谱图中并不存在,然而存在与它们相对应, d 值均较大的一些特征谱线,它们分别是 $0.29587(100)$, $0.28661(33.7)$, $0.25129(42.7)$, $0.24636(24.7)$ 和 $0.63292(5.0)$ 。

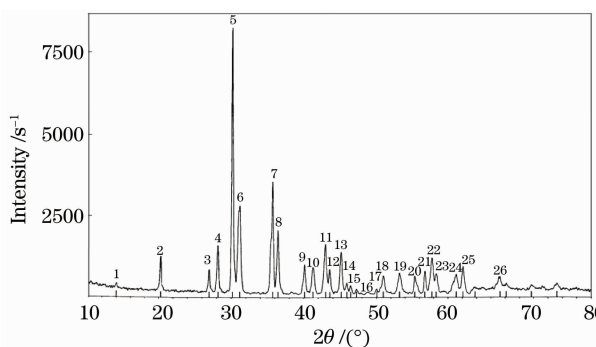


图 1 绿辉石玉的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectrum of omphacite jade

表 2 绿辉石玉 XRD 的主要特征谱线数据

Table 2 XRD characteristic spectral lines of omphacite Jades

No.	$2\theta / (^{\circ})$	d / nm	$I / \%$
1	13.981	0.63292	5.0
2	20.279	0.43755	15.0
3	26.980	0.33020	10.4
4	28.219	0.31598	19.1
5	30.181	0.29587	100
6	31.180	0.28661	33.7
7	35.700	0.25129	42.7
8	36.440	0.24636	24.7
9	40.101	0.22467	12.0
10	41.260	0.21862	11.2
11	42.999	0.21017	19.7
12	43.579	0.20061	10.4
13	45.160	0.20061	16.8
22	57.740	0.15954	14.6

因此,可以认为绿辉石具有与硬玉相近的晶体结构,其晶体结构图可见图 2,其中 M_1 阳离子以半径较大的阳离子(Ca^{2+} 、 Na^{+} 和少量 K^{+})为主,而 M_2 阳离子以半径较小的阳离子(Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 及少量 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+})为主;由于两者在阳离子种类、数量上存在较大的差距,使它们的晶格常数存在一定的偏差。另外,可以认为绿辉石玉中基本不含硬玉相,主要以绿辉石矿物为主。

3.3 UV-VIS 光谱分析

对绿辉石玉和深绿色翡翠进行了 UV-VIS 反射-吸收光谱的测试,结果如图 3 所示。在绿辉石玉 300~800 nm 波段内吸收普遍较强,在可见光区只有少量绿光透过,而该透过带在透射-吸收光谱中可能会相对明显,这使得绿辉石玉在反射光下观察呈黑色、不透明,而在透射光下观察呈绿-暗绿色、半透明。这种现象的产生可能是绿辉石玉中存在着大量细小的品质包体,在 $50\times$ 镜下难于观察到,这些包体的大量存在会使入射光发生反射和折射,从而大大降低了其在反射光下观察的透明度,晶体颜色也将呈现黑色。绿辉石是硬玉、透辉石、钙铁辉石和霓石固溶体结晶产生,由于在晶体形成时温度较高,半径较大的阳离子可以进入 M_2 晶格位置,同样半径较小的阳离子也可以进入 M_1 晶格位置,这样各矿物组分间的共溶性将降低,而当温度降低结晶时,容易产生析晶现象。

在翡翠的吸收光谱中存在多个吸收峰:1)在红区存在由 632,659 nm 和 692 nm 吸收峰组成的强吸收带,它们是 Cr^{3+} 的 d-d 电子跃迁吸收引起^[5];2)在紫区存在由 431 和 437 nm 吸收峰组成的强吸收带,它们可能是由氧八面体中的 Fe^{3+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 电子跃迁吸收所致;3)紫外区存在峰值为 378 nm 的吸收带,该带可能由 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 的 d-d 电子跃迁所致。绿辉石具有与翡

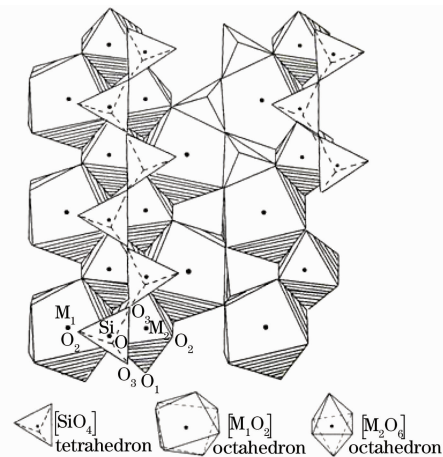


图 2 硬玉和绿辉石矿物的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure of jadeite and omphacite

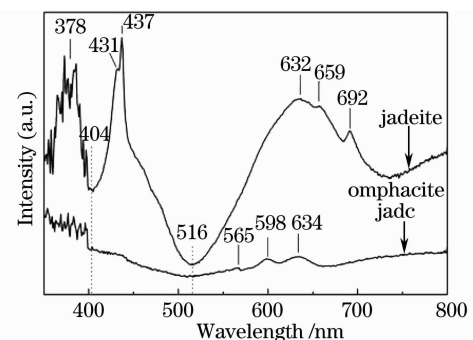


图 3 绿辉石玉与翡翠在 300~800 nm 波段的反射-吸收光谱

Fig. 3 Optical reflection-absorption spectra of omphacite jade and jadeite at the range 300~800 nm

翠相似的晶体结构,因而相同的金属离子在两个晶体中(M_2 晶格位置)具有极为相近的分裂能级,表现出具有相近的吸收带。在绿辉石的吸收光谱中,并未存在 437 nm 附近的吸收带,说明内部 Fe^{3+} 含量较低,以 Fe^{2+} 形式存在为主。在绿区-橙红区存在 3 个吸收带,峰值位于 565 nm,598 nm 和 634 nm 附近,它们可能是氧八面体中 Fe^{2+} 的自旋禁戒跃迁 ${}^5A_1({}^5T_2) \rightarrow {}^3T_1({}^3H)$ 引起,这种跃迁引起的吸收在 Fe^{2+} 浓度较低时不明显,而在浓度(大于 3%)较高时可能会出现吸收带。由于绿辉石中 Cr^{3+} 含量较低,相关吸收带不明显。在近紫外区存在一定的吸收,这与大量金属阳离子的存在有关。

3.4 拉曼光谱

图 4 中给出了绿辉石玉和翡翠的拉曼光谱。可知在翡翠拉曼光谱中具有 3 个光谱特征最强的拉曼位移,分别位于 374,696 和 1037 cm^{-1} 附近,其中 1037 cm^{-1} 归属于 $[SiO_4]^{4-}$ 基团中 Si-O 对称伸缩振动,696 cm^{-1} 属 Si-O-Si 的对称弯曲振动,而 374 cm^{-1} 属 Si-O-Si 不对称弯曲振动^[8,9]。在绿辉石玉的拉曼光谱中,存在 3 个明显的拉曼位移,分别位于 683,1018 和 1310 cm^{-1} 附近,683,1018 cm^{-1} 分别归属于 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体中 Si-O-Si 的对称弯曲振动和 Si-O 对称伸缩振动^[4],相对于翡翠的拉曼位移向短波方向发生偏移,说明绿辉石具有相对较大的 Si-O 键长,以及较大的 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体空间,这与 XRD 测得绿辉石的 d 值均较翡翠大的结果相吻合。另外,这两个拉曼位移在绿辉石中具有较大的半高全宽(FWHM),说明结晶程度相对较低,这与晶体内硅氧四面体因受周围不同阳离子的影响而存在局部差异有关。在纯绿辉石矿物中,1310 cm^{-1} 附近一般不产生拉曼位移^[4],其存在可能与晶体中存在炭质包体有关,由 C-C 的伸缩振动引起。

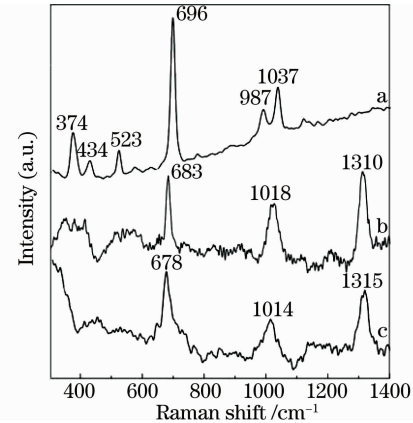


图 4 绿辉石玉与翡翠的拉曼光谱 a-翡翠^[8], b-绿辉石玉 (ReniShaw), c-绿辉石玉 (BTR111-MiniRam)
Fig. 4 Raman spectra of omphacite jade and jadeite a-jadeite, b-omphacite (ReniShaw), c-omphacite (BTR111-MiniRam)

4 结 论

绿辉石玉的光谱学特征与以硬玉为主的翡翠的光谱学特征存在较大差异。XRF 定量分析表明,绿辉石玉为典型的绿辉石矿物的化学成分特征,与以硬玉为主组成的翡翠在化学成分上存在较大的不同。XRD 测试表明,绿辉石玉具有与硬玉相近的晶体结构,其 d 值均较翡翠大。紫外-可见光吸收光谱测试表明,绿辉石玉中 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 含量较低,主要含 Fe^{2+} 。Raman 测试表明,相比以硬玉为主的翡翠,绿辉石玉具有较大的 Si-O 键长,以及较大的 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体空间,且结晶程度相对较低。据此,根据岩石矿物学的特征应定名为绿辉石玉,以便区分以硬玉矿物为主组成的翡翠玉石。

参 考 文 献

- 1 Dai Jie, Sun Chuanmin, Xie Yongshun *et al.*. Spectroscopy and coloration mechanism for myanmar jadeite jade[J]. *Sichuan Acta Geologica Sinica*, 2007, **27**(4): 296~299
- 戴 婕, 孙传敏, 解永顺 等. 缅甸翡翠的光谱特征及呈色机理[J]. *四川地质学报*, 2007, **27**(4): 296~299
- 2 Ouyang Qiumei. Characteristics of violet jadeite jade and probe into its colouration mechanism[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2001, **3**(1): 1~6
- 欧阳秋眉. 紫色翡翠的特征及成色机理探讨[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2001, **3**(1): 1~6
- 3 Chen Binghui, Qiu Zhili, Zhang Xiaoyan. Preliminary study on the mineralogical characters of lavender jadeite jade[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 1999, **1**(3): 35~42
- 陈炳辉, 丘志力, 张晓燕. 紫色翡翠的矿物学特征初步研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 1999, **1**(3): 35~42
- 4 A. Katerinopoulou, M. Musso, G. Amchauer. A Raman spectroscopic study of the phase transition in omphacite[J]. *Vib. Spectrosc.*, 2008, **48**(2): 163~167

- 5 Song Mianxin, Yi Facheng, Tian Xu. The mineralogical features of omphacite in jadeite jade[J]. *Journal of Southwest Institute of Technology*, 1999, **14**(2): 36~40
宋绵新, 易发成, 田 煦. 翡翠中绿辉石的矿物学特征[J]. 西南工学院学报, 1999, **14**(2): 36~40
- 6 Ouyang Qiumei, Li Hansheng, Guo Xi. Study on mineralogy of omphacite jade[J]. *Journal of Gems and Oemmology*, 2001, **3**(1): 1~6
欧阳秋眉, 李汉声, 郭 熙. 墨翠—绿辉石玉的矿物学研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2002, **3**(3): 1~4
- 7 Zhang Mei, Hou Pengfei, Wang Jianming. Gemological and mineralogical properties of black jadeite[J]. *Jiangsu Geology*, 2004, **28**(2): 100~102
张 梅, 侯鹏飞, 汪建明. 黑色翡翠的宝石学及矿物学特征[J]. 江苏地质, 2004, **28**(2): 100~102
- 8 Fan Jianliang, Guo Shouguo, Liu Xueliang. The application of the Raman spectroscopy in jadeite determination[J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(1): 21~24
范建良, 郭守国, 刘学良. 显微拉曼技术在翡翠检测中的应用[J]. 应用激光, 2007, **27**(1): 21~24
- 9 F. Gendron. Discovery of jadeite-jade in Guatemala confirmed by non-destructive Raman microscopy[J]. *J. Archaeol. Sci.*, 2002, **29**(8): 837~851