

# 浅粉红色翡翠的谱学特征及颜色成因分析

刘学良<sup>1</sup> 范建良<sup>2</sup> 郭守国<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; <sup>2</sup> 上海范泛珠宝有限公司, 上海 200237)

**摘要** 通过对白色条带的浅粉红色翡翠进行 X 射线荧光(XRF)光谱、拉曼光谱和紫外-可见光(UV-VIS)吸收光谱的测试分析,得出其属于硬玉型翡翠,特征拉曼位移有 377, 700 和 1039  $\text{cm}^{-1}$ ,分别是由 Si-O 的不对称弯曲振动、对称弯曲振动和对称伸缩振动引起的;粉色调的产生与硬玉晶体结构中 $[\text{MO}_6]$ 八面体中心位置的  $\text{Mn}^{3+}$  有关,产生的吸收峰值位于 520 nm 宽吸收带;浅粉红色翡翠中还可能存在着微量的致色离子  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ ,并对它们产生的吸收峰也进行了指派。

**关键词** 光谱学;浅粉红色翡翠;拉曼光谱;紫外-可见光吸收光谱;颜色成因

**中图分类号** P169      **文献标识码** A      **doi**: 10.3788/LOP48.093002

## Spectroscopical Characteristics and Color-Causing Mechanism of Light Pink-Red Jadeite

Liu Xueliang<sup>1</sup> Fan Jianliang<sup>2</sup> Guo Shouguo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China  
<sup>2</sup> Shanghai Fanfan Jewelry Co. Ltd., Shanghai 200237, China

**Abstract** X-ray fluorescence (XRF) spectrum, Raman spectrum and ultraviolet-visible (UV-VIS) absorption spectrum are used for analyzing the samples of light pink-red jadeites with white banded structure. It shows that this type of jadeite is assigned to jadeite jade, and it also has diagnostic Raman shifts located at 377, 700 and 1039  $\text{cm}^{-1}$ , which are respectively attributed to unsymmetrical bending, symmetrical bending and symmetrical stretching of Si-O band; Light pink-red color of jadeite is attributed to  $\text{Mn}^{3+}$  located at the center of  $[\text{MO}_6]$  octahedral in crystal structure, and d-d transitions of  $\text{Mn}^{3+}$  bring one wide absorption band centered at 520 nm. Additionally, there are many types of minor color-causing ions being in light pink-red jadeite, such as  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ , and also their absorption bands are assigned.

**Key words** spectroscopy; light pink-red jadeite; Raman spectrum; ultraviolet-visible (UV-VIS) absorption spectrum; color-causing mechanism

**OCIS codes** 300.6450; 300.6550; 160.0160; 330.1690

## 1 引言

近年来,市场上出现了一种主体颜色呈粉红色,并往往具有明显白色条带状结构的翡翠品种,这类翡翠产量极为稀少,产于缅甸的帕敢和美菱角地区,产出时带黑色皮。浅粉红色翡翠的白色条带有粗有细,呈平行状、雁形状分布,肉眼可观察到白色与粉色之间的界限<sup>[1,2]</sup>。然而,国内外文献资料上很少介绍这类具有白色条带的浅粉红色翡翠,甚至忽视了它们的存在<sup>[3]</sup>。颜色鲜艳的浅粉红色翡翠因产量极为稀少具有较高的经济价值和收藏价值,它的出现也无疑增加了翡翠家族的品种。欧阳秋眉等<sup>[2]</sup>曾对这类粉色翡翠进行了宝石学特征研究,并提出白色条带是由于剪切应力而呈碎裂结构形成,粉色则是由含极少量 Mn 和 Fe 元素而致色的。Curtiss<sup>[4]</sup>认为翡翠的粉色是与晶格中的  $\text{Mn}^{2+}$  致色有关。紫色翡翠的颜色可分为浅紫、粉紫、紫和蓝紫等,其中浅紫和粉紫色与粉色翡翠的色调较为接近,Rossmann<sup>[5,6]</sup>认为翡翠的浅紫色是由  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  之间的电荷

收稿日期: 2011-02-23; 收到修改稿日期: 2011-04-28; 网络出版日期: 2011-07-07

作者简介: 刘学良(1971—),男,博士,讲师,主要从事材料学教学、宝石材料测试与改善研究及宝石检测等方面的研究。

E-mail: xlliu@ecust.edu.cn

转移所致,而粉紫色则与锰离子( $Mn^{2+}$ 或 $Mn^{3+}$ )的存在有关。

本文对典型的具有白色条带状结构的浅粉红色翡翠样品进行了 X 射线荧光(XRF)光谱、拉曼光谱、紫外-可见光(UV-VIS)吸收光谱测试和分析,并对浅粉红色的颜色成因进行了深入探讨,分析结果将进一步提高业内外人士对浅粉红色翡翠的认识,有助于翡翠的分类,也有助于进一步深入研究紫色翡翠和其他颜色翡翠的颜色成因。

## 2 实 验

具有白色条带状结构的浅粉红色翡翠极为稀少,因而对采样形成了较大的难度。本实验中只采集到 3 个样品( $S_1$ ,  $S_2$  和  $S_3$ ),其中,样品  $S_1$  为一小块原石, $S_2$  为成品手镯, $S_3$  为成品挂件。3 个样品的粉色色调基本一致,均具有典型的白色条带,呈平行状、波浪状排列,粉色底与白色条带具有明显的分界。将样品  $S_1$  切割并抛光,制成厚度约 1.5 mm 的薄片。

利用配有积分球的 Cary 500 分光光度计对样品  $S_1$ ,  $S_2$  和  $S_3$  进行了紫外-可见光吸收光谱的测试,波长范围 200~800 nm,由于样品的透光率较低,测得的是反射-吸收光谱。

拉曼光谱测试是在 Renishaw Invia + Reflex 显微共焦拉曼光谱仪进行的。测试条件为激发光源 785 nm,输出功率 30 mW,积分时间 10 s,分辨率  $1\text{ cm}^{-1}$ ,物镜  $50\times$ ,目镜  $10\times$ ,聚焦光斑直径  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ,光谱测试范围  $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

定量分析是在 XRF-1800 型 X-射线荧光光谱仪上完成的,测试条件为高压 40 kV,电流 95 mA,扫描速度  $8\ (^{\circ})/\text{min}$ ,Rh 靶,元素分析范围 $^8\text{O}\sim^{92}\text{U}$ ,检测极限  $10\times 10^{-6}$  质量分数。分析结果以氧化物含量的形式表示,测试结果中质量分数低于  $100\times 10^{-6}$ 。

## 3 结果与分析

### 3.1 XRF 定量分析

表 1 给出了浅粉红色样品  $S_1$ ,  $S_2$  和  $S_3$  的定量分析结果,其中样品  $S_2$  和  $S_3$  的分析数据参考文献[2]。显然,样品  $S_1$ ,  $S_2$  和  $S_3$  中含有的致色金属元素主要为铁、锰和铬,其中锰离子含量较高(MnO 的质量分数为  $0.02\%\sim 0.08\%$ ),铁离子含量较低(FeO 的质量分数为  $0.01\%$ ),而铬离子( $Cr^{3+}$ )是翡翠呈绿色的致色离子,对翡翠粉色调的呈色基本上没有贡献。因此,定量分析结果可以说明粉色翡翠的颜色成因很有可能与锰离子( $Mn^{2+}$ 或 $Mn^{3+}$ )的存在有关,但不能排除铁离子( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ )参与呈色的可能。

表 1 浅粉红色翡翠的定量分析结果

Table 1 Chemical compositions of light pink-red jadeites

Sample	Oxide content (mass fraction / %)									Total / %
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
$S_1$	60.31	13.13	25.12	0.35	0.12	0.01	—	0.06	0.01	99.11
$S_2$	57.69	15.79	24.85	0.20	0.07	0.01	—	0.02	0.07	98.70
$S_3$	49.35	15.96	24.86	0.32	0.06	0.01	0.01	0.08	—	90.65

Note: FeO including  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ , MnO including  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{3+}$ .

### 3.2 拉曼光谱

采用 Raman 技术分别对样品  $S_1$ ,  $S_2$  和  $S_3$  的浅粉红色部位和白色区域进行了测试,由于 3 个样品的测试结果基本一致,因此文中只给出了样品  $S_3$  分别在浅粉红色和白色区域测得的拉曼光谱(图 1),波长范围  $200\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 。显然,浅粉红色和白色区域具有相同的拉曼光谱特征,如拉曼位移及其强度,表明粉色和白色区域中所含的主要成分及其晶体结构相同<sup>[7,8]</sup>。

根据浅粉红色和白色区域测得的拉曼光谱(图 1),可知两者均含有峰值位于 224, 257, 309, 329, 377, 434, 524, 591, 700, 780, 988, 1039 和  $1124\text{ cm}^{-1}$  的拉曼位移。根据拉曼位移指派<sup>[9]</sup>,可知  $988\text{ cm}^{-1}$  和  $1039\text{ cm}^{-1}$  由 Si-O 对称伸缩振动引起,而  $1124\text{ cm}^{-1}$  归属于 Si-O-Si 的非对称伸缩振动; $377, 434, 524$  和  $700\text{ cm}^{-1}$  归属于 Si-O 弯曲振动,其中  $377\text{ cm}^{-1}$  由 Si-O-Si 不对称弯曲振动引起, $700\text{ cm}^{-1}$  由 Si-O-Si 对称振动引起; $224, 257, 309, 329$

和  $377\text{ cm}^{-1}$  则归属于  $[\text{SiO}_4]$  旋转、平移振动或金属离子 M-O 相关的平移振动。此外,  $377, 700$  和  $1039\text{ cm}^{-1}$  显示较强的光谱特征, 它们是翡翠中硬玉组分的特征拉曼位移。因此, 拉曼光谱的测定可以说明, 这类具有白色条带的浅粉红色翡翠属于硬玉型翡翠, 且浅粉红色和白色区域的主要组成矿物均为硬玉。

### 3.3 晶体结构

图 2 中给出了硬玉的晶体结构<sup>[10]</sup>, 显然, 在晶体结构中存在的组成单元有  $[\text{SiO}_4]$  四面体、 $[\text{M}_1\text{O}_6]$  八面体和  $[\text{M}_2\text{O}_6]$  八面体。  $[\text{M}_1\text{O}_6]$  八面体的空间较大,  $\text{M}_1$ -O 间距约  $0.2469\text{ nm}$ ,  $\text{M}_1$  主要由离子半径较大的碱性离子占据, 主要为  $\text{Na}^+$ , 其次  $\text{Ca}^{2+}$ 。  $[\text{M}_2\text{O}_6]$  八面体的空间较小,  $\text{M}_2$ -O 间距约  $0.1928\text{ nm}$ , O-O 间距约  $0.2714\text{ nm}$ ,  $\text{M}_2$  是由离子半径相对较小的金属离子占据, 主要为  $\text{Al}^{3+}$ , 以及微量的  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  等。  $[\text{SiO}_4]$  四面体是硅酸盐矿物组成的基本单元, 呈链状排列, Si-O 平均间距  $0.1623\text{ nm}$ , O-O 平均间距  $0.2646\text{ nm}$ 。

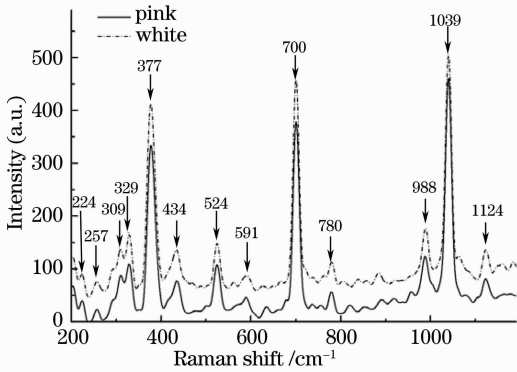


图 1 样品  $S_3$  在浅粉红色和白色区域的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of sample  $S_3$  at light pink-red and white parts

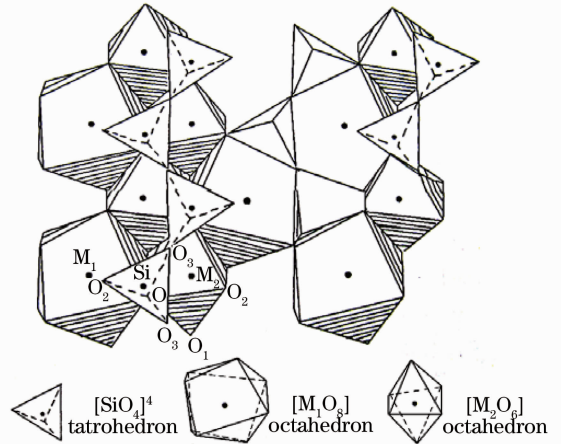


图 2 硬玉的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of jadeite

根据浅粉红色翡翠的定量分析结果(表 1)和晶体结构, 可以得出样品  $S_1, S_4$  和  $S_5$  中的  $\text{M}_2$  位置主要由 Mg, Mn, Fe 和 Cr 占据, 因此  $\text{M}_2$  位置的致色离子可能有  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  等, 而  $[\text{SiO}_4]$  四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  也有被  $\text{Al}^{3+}$  取代的可能。

### 3.4 吸收光谱

图 3 中给出了样品  $S_1$  和  $S_2$  在  $325\sim 700\text{ nm}$  波长范围内的吸收光谱, 样品  $S_3$  的吸收光谱与样品  $S_1$  和  $S_2$  基本一致。在样品  $S_1$  和  $S_2$  的吸收光谱( $325\sim 700\text{ nm}$ )中均含有 1 个峰值位于  $520\text{ nm}$  的宽吸收带, 以及多组窄吸收峰。根据吸收谱线的性质, 可将它们归纳为 4 组: 1) 近紫外区的窄吸收峰  $337, 347, 353$  和  $356\text{ nm}$ ; 2) 紫光区的窄吸收峰  $437\text{ nm}$ ; 3) 紫光-黄光区的宽吸收带  $520\text{ nm}$ ; 4) 黄橙光区的窄吸收峰  $597, 621, 625$  和  $630\text{ nm}$ 。

共 4 组:

1) 对于近紫外区的吸收峰  $337, 347, 353$  和  $356\text{ nm}$ , 因为不属于可见光区域, 对翡翠的颜色成因影响甚微, 对于这些吸收峰的指派有一定的难度, 这些吸收峰的产生可能与  $\text{M}_2$  位置上的锰离子或铁离子有关。事实上, 锰离子 ( $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$ ) 在硬玉和电气石晶体结构中所处的氧八面体性质相近, 锰离子的 d 电子能级分裂情况也基本相同, 只是由于晶体场强的差异导致各分裂能级之间 d-d 电子跃迁所吸收能量的不同。因此, 吸收峰  $337, 347$  和  $353\text{ nm}$  很有可能是由  $\text{M}_2$  位置上  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})\rightarrow{}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ,  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})\rightarrow{}^4\text{E}_g(\text{D})$  和  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})\rightarrow{}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$  d-d 电子跃迁所致<sup>[13,18]</sup>, 当然也不排除其他离子产生的可能性。而  $356\text{ nm}$  是由  $\text{Mn}^{3+}$  所产生。

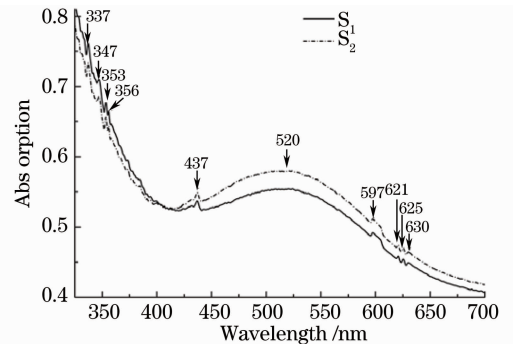


图 3 浅粉红色翡翠样品  $S_1$  和  $S_2$  的光学吸收谱

Fig. 3 Optical absorption spectra of light pink-red samples  $S_1$  and  $S_2$

2) 吸收峰 437 nm 是由  $M_2$  位置上  $Fe^{3+}$  的  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(^4D)$  d-d 电子跃迁所致,它是翡翠的特征谱线<sup>[9]</sup>。该谱带吸收强度较弱,与样品  $S_1$  中铁离子含量较低的事实相吻合。

3) 吸收带 520 nm 吸收了除红光外的大部分可见光,是翡翠呈现红色调(粉色)的根本原因。在一些粉色-紫色矿物宝石的吸收光谱中,也会存在类似的宽吸收带,如紫色玉髓<sup>[11]</sup>、粉色电气石<sup>[12~14]</sup>等。在粉色电气石的吸收光谱中存在 1 个峰值位于 517 nm 的宽吸收带,它被认为是由位于氧八面体中心位置  $Mn^{3+}$  的 d-d 电子跃迁所致<sup>[12~14]</sup>。事实上,粉色翡翠(如样品  $S_1$ )中也同样存在着一定量的锰离子,因此,520 nm 吸收带很可能是由位于  $[M_2O_6]$  八面体中心  $M_2$  位置上  $Mn^{3+}$  离子所产生。考虑到样品  $S_1$  中铁含量较低( $FeO$  的质量分数为 0.01%), $Fe^{3+}$  的 437 nm 特征谱线吸收较弱,因此可以排除 520 nm 吸收带是由  $Fe^{3+}$  取代其他离子而形成色心所致,而  $Fe^{2+}-Fe^{2+}$  离子对的电荷转移一般出现与 570~580 nm 处的宽吸收<sup>[15~17]</sup>,也有人认为该吸收是  $Mn^{3+}$  所产生的<sup>[2,3]</sup>。

4) 对于吸收峰 597,621,625 和 630 nm,它们对样品  $S_1$  和  $S_2$  颜色成因影响较小。吸收峰 621,625 和 630 nm 产生的原因还很难确定,可能与  $Cr^{3+}$  的 d-d 电子跃迁( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  和  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ )有关,这些吸收峰强度较低,与样品  $S_1$  中  $Cr^{3+}$  含量( $Cr_2O_3$  的质量分数为 0.01%)较低的事实也相吻合。

## 4 结 论

以具有白色条带状构造的浅粉红色翡翠样品作为研究对象,进行了 XRF,拉曼光谱和 UV-VIS 吸收光谱的定量、定性分析,得出以下结论:

1) 这类具有白色条带的浅粉红色翡翠属于硬玉型翡翠,特征拉曼位移为 377,700 和 1039  $cm^{-1}$ ,分别是由 Si-O-Si 不对称弯曲振动、对称弯曲振动和对称伸缩振动引起;

2) 位于  $[MO_6]$  八面体中心位置的  $Mn^{3+}$  形成峰值位于 520 nm 的宽吸收带,其吸收了除红光外的大部分可见光,从而使翡翠呈现粉红色调;

3) 浅粉红色翡翠中除了主要致色离子  $Mn^{3+}$  外,还存在致色离子  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  和  $Cr^{3+}$ ,其中, $Fe^{3+}$  的  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(^4D)$  d-d 电子跃迁形成 437 nm 特征谱带; $Mn^{2+}$  的  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ ,  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$  和  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$  d-d 电子跃迁很有可能形成 337,347 和 353 nm 吸收峰。

## 参 考 文 献

- 1 Li Xiaobo. Gemmological characteristics of pink jadeite[J]. *China Gems*, 2006, **15**(1): 67  
李小波. 粉色翡翠的宝石学特征[J]. 中国宝石, 2006, **15**(1): 67
- 2 Ouyang Qiumei, Li Hansheng, Guo Xi *et al.*. Gemmological characteristics of pink jadeite jade with white ribbons[J]. *J. Gems and Gemmolog*, 2006, **8**(3): 1~4  
欧阳秋眉, 李汉森, 郭 熙 等. 具有白色条带的粉红色翡翠的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, **8**(3): 1~4
- 3 Zhang Beili. Systematic Gemmology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006. 348~349  
张蓓莉. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社, 2006. 348~349
- 4 B. Curtiss. Visible and Near-Infrared Spectroscopy for Jade Artifact Analysis[M]. Salt Lake City: University of Utah Press, 1993. 73~81
- 5 G. R. Rossman. The optical spectrum of  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  inter-valence charge transfer in jadeite from Burma[J]. *American Mineralogist*, 1974, **59**: 868~870
- 6 J. Ponahlo. Cathodoluminescence du jade[J]. *Revue de Gemmologie A. F. G.*, 1999, **137**: 10~16
- 7 B. J. Bozlee, A. K. Misra. Remote Raman and fluorescence studies of mineral samples[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, **61**: 2342~2348
- 8 M. Mattarellim, S. Caponi, A. Chiappini *et al.*. Diagnostic techniques for photonic materials based on Raman and Brillouin spectroscopies[J]. *Optoelectron. Lett.*, 2007, **3**(3): 188~191
- 9 Fan Jianliang, Guo Shouguo, Liu Xueliang *et al.*. Study on spectroscopy of natural and treated jadeite[J]. *Laser & Infrared*, 2007, **37**(8): 769~772  
范建良, 郭守国, 刘学良 等. 天然与处理翡翠的光谱学研究[J]. 激光与红外, 2007, **37**(8): 769~772
- 10 Pan Zhaolu. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998

- 潘兆鲁. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1998
- 11 Su Lin, Fan Jianliang, Guo Shouguo. Study on mineralogical characteristics and coloration mechanism of purple chalcedony [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2008, (5): 21~26
- 苏琳, 范建良, 郭守国. 紫色玉髓的矿物学特征及其呈色机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2008, (5): 21~26
- 12 Fan Jianliang, Feng Xiqi, Guo Shouguo *et al.*. Optical absorption spectra of tourmaline crystals[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2009, **37**(4): 1~5
- 范建良, 冯锡淇, 郭守国 等. 电气石晶体的光学吸收谱[J]. *硅酸盐学报*, 2009, **37**(4): 1~5
- 13 B. J. Reddy, R. L. Frost, W. N. Martens *et al.*. Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines [J]. *Vib Spectrosc*, 2007, **44**(1): 42~49
- 14 I. L. Reinitz, G. R. Rossman. Role of natural radiation in tourmaline coloration[J]. *Am Miner*, 1988, **73**(7-8): 822~825
- 15 Chen Zheng, Fan Jianliang, Du Guangpeng. Spectral characteristics of omphacite jade [J]. *Lasers & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(10): 101602
- 陈征, 范建良, 杜广鹏. 绿辉石玉的光谱学特征[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(10): 101602
- 16 Chen Chen, Guo Shouguo, Mao Jian. Influence on spectral characteristics of purple jade by heat treatment[J]. *Lasers & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(4): 041602
- 陈晨, 郭守国, 毛荐. 热处理对紫色翡翠光谱学特征影响的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(4): 041602
- 17 Guo Ruhai, Guo Jin, Guo Lihong *et al.*. Analysis on performance of two-color holographic storage based on Fe; Mn; LiNbO<sub>3</sub> Crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3328~3332
- 郭汝海, 郭劲, 郭立红 等. 双掺杂 Fe; Mn; LiNbO<sub>3</sub> 晶体双色全息存储性能分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3328~3332
- 18 Chen Yu, Guo Shouguo, Shi Lingyun. Application of spectroscopy in identification of golden saltwater pearl [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1706~1709
- 陈育, 郭守国, 史凌云. 光谱学在金黄色海水珍珠鉴定中的应用[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1706~1709