

# 韩国软玉和青海软玉的谱学研究

哇 娇 刘学良 郭守国

华东理工大学材料科学与工程学院超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237

**摘要** 目前市场上的和田玉产自新疆、青海、俄罗斯和韩国等地,分别称为新疆料、青海料、俄料和韩料。韩料是和田玉市场上较新出现的一个品种,目前对其研究还不够系统。通过拉曼光谱、红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、X荧光光谱(XRF)、扫描电子显微镜(SEM)及偏光显微镜分析等测试系统地研究了韩料和青海料的矿物组成、化学成分和显微结构等方面的特征。测试分析表明两者的主要矿物组成和化学成分极为相似,且主要成分为透闪石,特征拉曼位移为  $667\text{ cm}^{-1}$  和  $1051\text{ cm}^{-1}$ 。XRF显示Fe含量的高低与颜色的深浅呈正相关。青海料的结晶度明显好于韩料,结构也更细腻、致密,定向性也更好,结构上的差异为和田玉的评价提供了一定的理论依据。

**关键词** 光谱学;结构;和田玉;韩料;青海料

中图分类号 P585 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.073002

## Spectrum Research of Nephrite From Qinghai and South Korea

Sui Jiao Liu Xueliang Guo Shouguo

Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering,  
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

**Abstract** The nephrite in the market come from different deposits, like Xinjiang, Qinghai, Russia and South Korea. The nephrite from the South Korea is a new kind of jade, which hasn't been thoroughly studied yet. The chemical components, physical structures and geological character of different nephrite samples from Qinghai and South Korea are studied by Raman spectrum, Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscope (SEM) and polarizing microscope. The testing results show that the chemical components are similar and the main geological composition of nephrite is tremolite, the feature Raman shifts are  $667$  and  $1051\text{ cm}^{-1}$ . XRF shows that the content of Fe has a positive correlation with the color. While the crystallinity of nephrite from Qinghai is better and the fibers are better aligned than the nephrite from South Korea. The differences in physical structures offer the theoretical basis for nephrite's quality evaluation.

**Key words** spectroscopy; structure; nephrite; nephrite from South Korea; nephrite from Qinghai

**OCIS codes** 300.6450; 300.6550; 160.3220

## 1 引言

和田玉是华人最喜爱把玩和收藏的玉石之一,有着悠久的历史 and 深厚的文化内涵。和田玉主要是由透闪石、阳起石组成,且以透闪石为主的一种矿物集合体,而在以前的资料中称为软玉,其主要产地有新疆(商业上称为新疆料),青海(青海料),贵州(贵州料),韩国(韩国料)及俄罗斯(俄料)等,而狭义的和田玉是特指产自新疆和田的软玉。不同产地的和田玉其品质有较大的差异,相对而言产自新疆的和田玉品质较好,价值也高,而产自韩国的和田玉品质相对较差,市场上常用其他产地的和田玉冒充新疆和田玉,以次充好。如何准确鉴定和田玉的产地,对规范和田玉市场具有重要的意义。目前国内外对韩料<sup>[1-2]</sup>,青海料<sup>[3-4]</sup>,新疆料<sup>[5-9]</sup>,俄料<sup>[10]</sup>和贵州料<sup>[11]</sup>的研究均有报道,对于如何区分不同产地的软玉也有不同的研究方法<sup>[12-15]</sup>,但是对不同产地和田玉的鉴

收稿日期: 2014-01-14; 收到修改稿日期: 2014-02-20; 网络出版日期: 2014-06-17

作者简介: 哇 娇(1988—),女,硕士研究生,主要从事宝石材料测试及鉴定方面的研究。E-mail: suijiao2008@gmail.com

导师简介: 郭守国(1954—),男,教授,硕士生导师,主要从事宝石改善工艺研究及各类宝石的检测研究。

E-mail: gsg@ecust.edu.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

别还没有一个有效的标准和共识。本文主要通过韩料和青海料谱学的系统研究,从和田玉的化学成分,矿物组成及显微结构等方面对比了韩料和青海料的异同点,从而在理论上为和田玉的品质评价及产地的鉴别提供一定的参考。

## 2 实验部分

### 2.1 样品的选取与处理

实验的样品主要是韩料和青海料,其中韩料为两块深浅不一的青白玉 HGL1 和 HGL2;青海料为白玉(QHL1)和碧玉(QHL2)。将样品分别进行切片和磨粉以供实验,切片的厚度约为 1 mm,粉的粒径约为 320 目(46.4  $\mu\text{m}$ )。

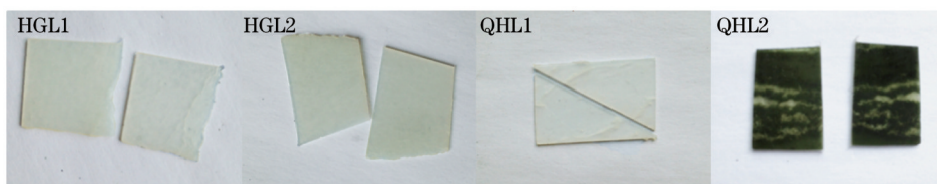


图1 软玉样品图

Fig.1 Pictures of nephrite samples

### 2.2 实验测试方法及技术参数

拉曼光谱测试用的是 inVia Reflex 型激光显微拉曼光谱仪,主要技术参数:激发光源的波长为 785 nm;分辨率为  $10\text{ cm}^{-1}$ ;输出功率为 300 mW;光栅 1200 L/mm;样品光谱积分时间为 10 s。红外光谱测试采用 Nicolet 傅里叶红外光谱仪,主要技术参数:KBr 压片法,扫描范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次。X 射线衍射(XRD)测试采用 D/max2550V 型号测试仪,参数为:铜靶,扫描步长  $0.02^\circ$ ,扫描角度为  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。X 荧光光谱(XRF)测试采用 XRF-1800 型号的 X 射线荧光光谱仪,主要技术参数为:铍窗  $75\text{ }\mu\text{m}$ ,Rh 靶,扫描速度  $300^\circ/\text{min}$ 。扫描电镜(SEM)型号为 JSM-6360LV,放大倍数为 40~20 万倍。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 拉曼光谱测试

对四件样品进行拉曼光谱测试,得到的图谱如图 2 所示。样品 HGL1、HGL2 和 QHL1 的拉曼位移基本一致,  $1051\text{ cm}^{-1}$  和  $951\text{ cm}^{-1}$  为 Si-O 的伸缩振动产生,  $763\text{ cm}^{-1}$  和  $667\text{ cm}^{-1}$  为 Si-O-Si 的伸缩振动产生,  $522\text{ cm}^{-1}$  为 Si-O 弯曲振动产生,  $391\text{ cm}^{-1}$  为晶格振动产生。其拉曼位移光谱数据如表 1 所示。对比透闪石的拉曼光谱,实验中样品 HGL1、HGL2 和 QHL1 的主要矿物成分为透闪石。样品 QHL2 的特征拉曼位移为  $1028\text{ cm}^{-1}$  和  $654\text{ cm}^{-1}$ , 对应于阳起石的特征拉曼位移,样品 QHL2 中含有一定量的阳起石。

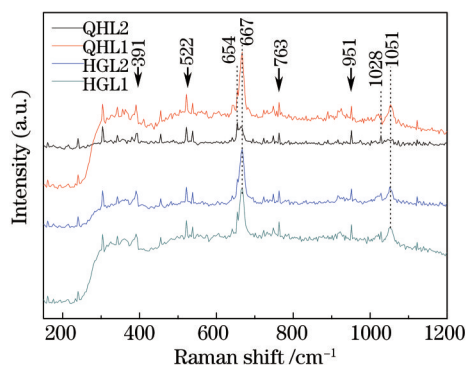


图2 青海料和韩料的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of nephrite from Qinghai and South Korea

### 3.2 红外光谱测试

红外光谱测试表明:四个样品的红外吸收光谱和标准透闪石的红外谱峰基本一致,但强度和局部吸收峰存在一些差异,如图 3 所示。

表1 青海料和韩料的拉曼位移光谱数据

Table 1 Index of Raman spectrum of nephrite from Qinghai and South Korea

unit:  $\text{cm}^{-1}$ 

Sample	Si-O stretching vibration			Si-O-Si stretching vibration		Si-O bending vibration	Lattice vibration		
HGL1	1051	951	922	763	667	522	391	304	161
HGL2	1051	951	890	763	667	522	391	304	161
QHL1	1053	951	922	763	667	522	391	304	161
QHL2	1028	951	890	763	654	522	391	304	161

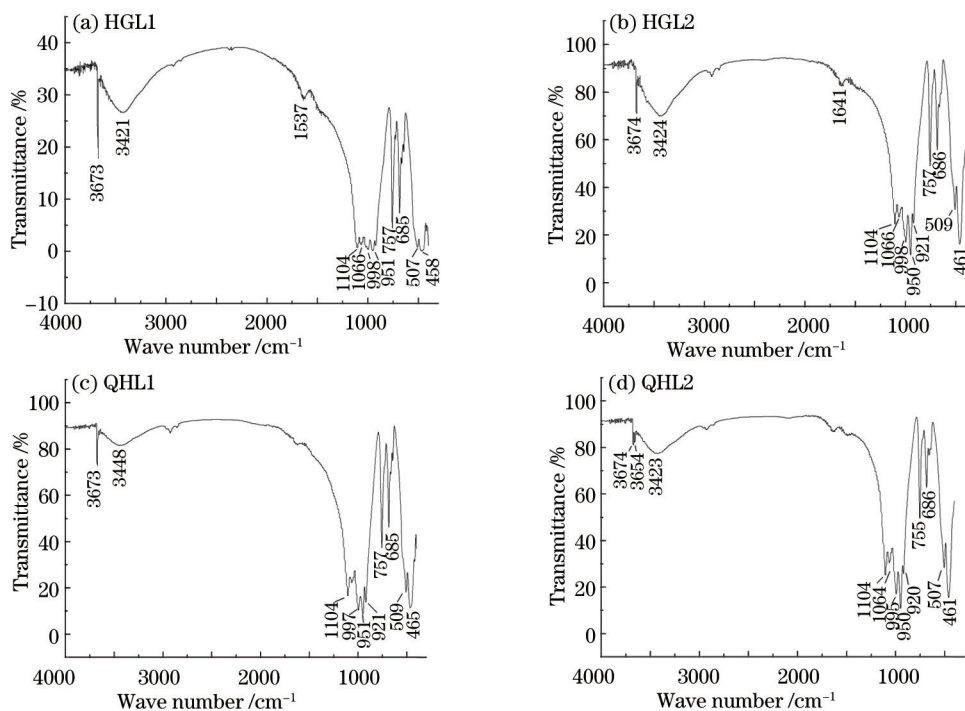


图3 青海料和韩料的红外吸收光谱图

Fig.3 Infrared absorption spectra of nephrite from Qinghai and South Korea

由图3可知,四个样品在 $400 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 间的谱峰基本一致。 $900 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收峰为 $\text{Si}_2\text{O}_6$ 的伸缩振动, $600 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收峰为Si-O-Si对称伸缩振动, $400 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 范围的谱峰为Si-O弯曲振动、M-O伸缩振动和O-H平面内振动的耦合。

$3660 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 间的吸收峰和Mg-OH中O-H的伸缩振动有关,吸收峰的具体位置与不同阳离子的替代有关,图3中,HGL1、HGL2和QHL1在 $3675 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰很明显,和透闪石的红外图谱基本一致,区别于QHL2中的吸收峰。QHL2在 $3654 \text{ cm}^{-1}$ 处有一吸收峰,该处吸收峰和FeO-H中O-H的伸缩振动有关,说明QHL2中 $\text{Mg}^{2+}$ 部分被 $\text{Fe}^{2+}$ 取代。根据以上分析,QHL2中的Fe含量要高于其他样品,QHL2的谱图更接近于阳起石的红外图谱。 $3400 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 间吸收峰为软玉中吸附水的伸缩振动峰,和 $1620 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸附水的振动谱带一起出现。韩料两个样品中的吸附水的振动峰很明显,而青海料中均缺失 $1620 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸附水的振动谱峰。韩料和青海料的红外吸收光谱数据如表3所示。

### 3.3 XRD分析

如图3和表3所示,XRD测试结果表明韩料和青海料的XRD数据与透闪石的标准图谱基本一致,而透闪石的含量及结晶程度存在一定差异。样品HGL1中含有少量的阳起石,样品HGL2有少量的绿泥石,样品QHL1的衍射图谱中,衍射峰尖锐,峰形对称性好,除了透闪石的衍射峰外基本没有其他矿物的衍射峰,该样品矿物组成相对单一,矿物结晶度好。对四个样品的X射线衍射峰进行峰形拟合分析,得到样品HGL1的半峰全宽(FWHM)为 $0.214^\circ$ ,晶粒度(XS)为 $42.1 \text{ nm}$ ,HGL2的FWHM为 $0.246^\circ$ ,XS为 $35.4 \text{ nm}$ ,QHL1的FWHM为 $0.158^\circ$ ,XS为 $65 \text{ nm}$ ,QHL2的FWHM为 $0.153^\circ$ ,XS为 $69.3 \text{ nm}$ 。衍射峰的FWHM与矿物的结晶度

有关,数值越小,矿物的结晶度越好,青海料的FWHM均小于韩料的FWHM,晶粒度均大于韩料。说明青海料的矿物结晶度高,晶体颗粒大。

表2 青海料和韩料的红外吸收光谱数据

Table 2 Index of infrared absorption spectrum of nephrite from Qinghai and South Korea unit:  $\text{cm}^{-1}$ 

Sample	M-OH	adsorption		O-Si-O, Si-O-Si anti-symmetric stretching vibration and O-Si-O symmetrical stretching vibration				Si-O-Si symmetrical stretching vibration		Si-O, M-O and O-H coupling		
		water	vibration									
HGL1	3673	3421	1537	1104	1066	998	951	757	685	507	458	
HGL2	3674	3424	1641	1104	1066	998	950	921	757	686	509	461
QHL1	3673	3448		1104		997	951	921	757	685	509	465
QHL2	3674	3654	3423	1104	1064	995	950	920	755	686	507	461

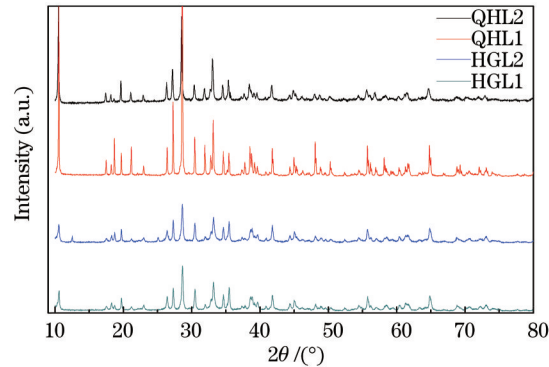


图4 韩料和青海料的XRD图谱

Fig.4 XRD spectra of nephrite from Qinghai and South Korea

表3 青海料和韩料的XRD数据

Table 3 Index of XRD spectra of nephrite from Qinghai and South Korea unit: nm

Sample	$d(110)$	$d(310)$	$d(240)$	$d(151)$	$d(510)$
HGL1	0.83279	0.31113	0.32627	0.26976	0.18874
HGL2	0.83565	0.31153	0.32648	0.26961	0.18902
QHL1	0.83702	0.31175	0.32674	0.27007	0.18909
QHL2	0.84043	0.31263	0.3279	0.27087	0.1896

### 3.4 XRF分析

采用XRF分析测试了韩料和青海料的化学成分,测试数据如表4所示。

表4 青海料和韩料的X射线荧光光谱分析数据

Table 4 Chemical composition of nephrite from Qinghai and South Korea

Sample	$\omega / \%$												
	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>T</sub>	Na <sub>2</sub> O	MnO	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	NiO	TiO <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H1	63.82	23.71	10.98	0.68	0.38	0.12	0.17	0.06	0.03	0.01	0.01	0.04	0.004
H2	62.69	24.11	10.71	1.34	0.68	0.11	0.11	0.06	0.03	0.01			
Q1	62.79	24.37	11.91	0.53	0.20	0.14	0.02	0.03	0.02		0.004		0.004
Q2	61.90	19.26	11.47	0.58	6.21	0.15	0.11	0.03	0.03		0.01	0.03	

软玉主要是由透闪石阳起石类质同象系列的矿物组成,其化学通式为: $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ,当 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+}) \geq 0.9$ 时为透闪石, $0.5 \leq \text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+}) < 0.9$ 时为阳起石, $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+}) < 0.5$ 为铁阳起石。样品HGL1、HGL2和QHL1的 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ 分别为0.991、0.984和0.996,均在透闪石的范围内,而QHL2中 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ 为0.856,在阳起石范围内。

在四块样品中,QHL1的颜色最白,其Fe含量也最低,QHL2为碧玉,其Fe含量也最高,明显高于其他样

品。韩料中,HGL2比HGL1颜色更青,Fe含量也更高。所以,软玉中Fe元素含量的高低和其颜色的深浅呈正相关。

韩料中 $\text{Na}_2\text{O}$ 的含量比青海料的低,而 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量高于青海料。且韩料中含有 $\text{ZnO}$ ,青海料中则没有检测到。QHL2中铁含量远远高出其他三个样品,这和拉曼光谱及红外光谱测出的结果一致。

### 3.5 偏光显微镜分析

偏光显微镜下韩料和青海料的矿物结晶自形程度和大小明显不同。

偏光图均在250倍的放大倍数下拍摄。图5为韩国软玉呈显微鳞片或片状变晶结构。主要矿物成分透闪石呈破碎状或是鳞片状,相互穿插排列。该种结构的软玉外观比较粗糙,质地不够致密。

图6中可以清晰看到青海料中透闪石的结构,透闪石的结晶度比韩料的结晶度高,可以看到呈柱状的大颗粒透闪石。透闪石以变斑晶形式穿插在纤维结构中。可以看到透闪石的解理交角为 $126^\circ$ ,这和扫描电镜图中的解理交角一致。

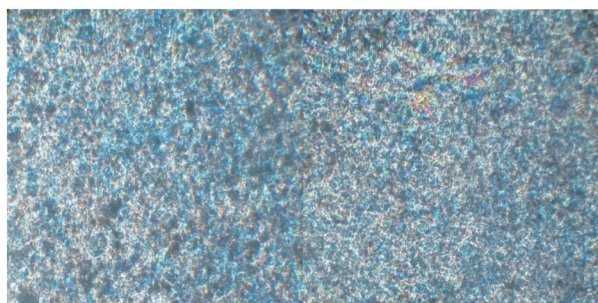


图5 韩料的偏光显微镜图片(+250×)

Fig.5 Polarizing microscope pictures of nephrite from South Korea (+250×)

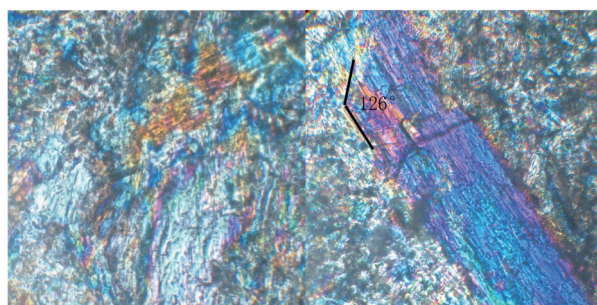


图6 青海料的偏光显微镜图(+250×)

Fig.6 Polarizing microscope pictures of nephrite from Qinghai (+250×)

### 3.6 SEM分析

在SEM图中可以看到韩料的结构有所差别,矿物颗粒大小及排列明显不同。

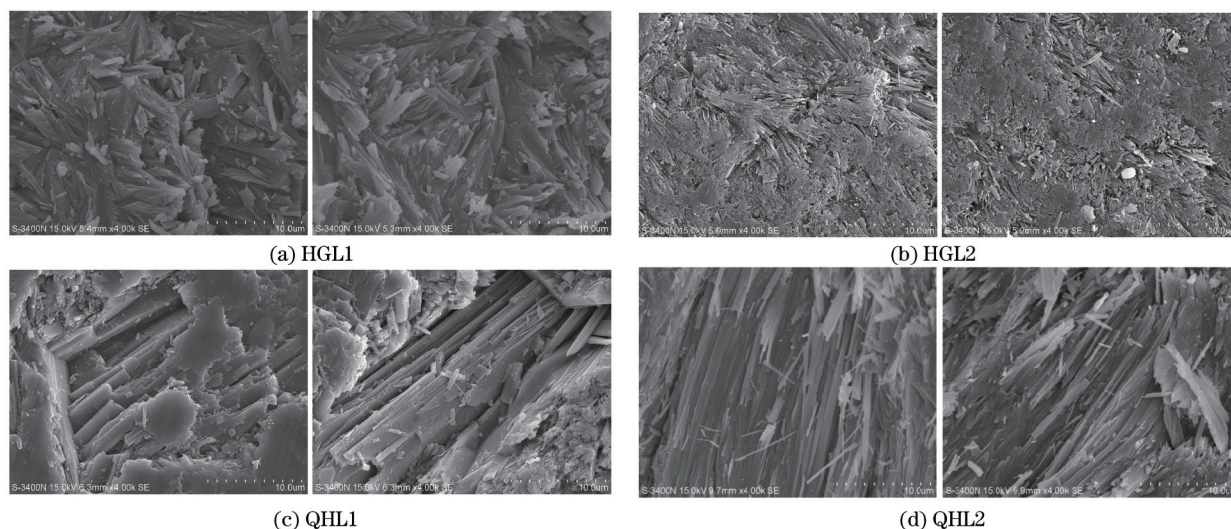


图7 韩料和青海料的SEM图

Fig.7 SEM pictures of nephrite from South Korea and Qinghai

通过扫描电镜测试可以发现韩料和青海料的结构有显著的区别。放大倍数为4000倍时,HGL1的纤维呈无定向性排列,相互交织在一起,纤维较粗,但是相比于HGL2,质地较细腻。HGL2的断面呈纤维交织结构,纤维无定向性分布,和QHL2相比,纤维长度较短,相互交织在一起,结构不够致密。QHL1的结构主要为显微片状结构和显微纤维结构,纤维的定向性较好,平行排列,纤维的边界不明显,结构致密细腻。QHL2结构主要为纤维交织结构,纤维较细长,定向性较好,排列紧密,软玉的结构也较致密。青海料的透闪石晶体结晶程度高于韩料,且矿物颗粒比较完整,这和XRD所得的结果一致。

结合偏光显微镜的图片分析,韩料的矿物颗粒要小于青海料,矿物颗粒大小比较均分,但是颗粒之间的结合不够紧密。而青海料中局部存在高结晶度的透闪石矿物,且矿物颗粒之间紧密结合,定向排列。所以青海料从外观上比韩料要更细腻,透明度也更高。

## 4 结 论

以韩料和青海料为研究对象,通过拉曼光谱,红外光谱,XRD和XRF系统的研究了其化学成分和矿物组成,通过扫描电镜和偏光显微镜对比研究了两个产地软玉的结构特征,得出结论如下:

1) 通过对两个产地的软玉的拉曼光谱和红外光谱的图谱分析,得知HGL1、HGL2和QHL1的拉曼谱峰和红外谱峰均与标准透闪石的谱峰一致,所以这三个样品的主要矿物成分均为透闪石。QHL2的拉曼特征位移为 $1028\text{ cm}^{-1}$ 和 $654\text{ cm}^{-1}$ ,是阳起石的拉曼特征位移。红外测试中,QHL2在 $3654\text{ cm}^{-1}$ 处有Fe-OH相关吸收峰,说明QHL2中 $\text{Mg}^{2+}$ 部分被 $\text{Fe}^{2+}$ 取代。结合XRF的测试结果,QHL2中Fe含量远高于其他样品,所以QHL2可归为阳起石类。

2) 从XRD图谱中可以看出,青海料的半峰全宽比韩料的小,结晶度大于韩料,结合扫描电镜图和偏光显微镜图可以看出,青海料的结晶度比韩料好,矿物颗粒大。

3) 从扫描电镜和偏光显微镜可以看到,青海料主要为纤维交织结构,纤维较细长,定向性较好,排列紧密,软玉的结构也较致密。韩料主要为鳞片状结构,纤维较粗较短,呈无定向排列,矿物颗粒之间结合不够致密,结构不如青海料细腻。

## 参 考 文 献

- 1 Hou Hong, Wang Yi, Liu Yafei. Gemology structure research of nephrite from South Korea [J]. *Northwestern Geology*, 2010, 43(3): 147-152.  
侯 弘, 王 轶, 刘亚非. 韩国软玉的宝石学特征研究[J]. *西北地质*, 2010, 43(3): 147-152.
- 2 Xiong Yan, Chen Meihua, Guo Yu. Structural features of the white nephrite explored from Korea [J]. *Superhard Material Engineering*, 2012, 24(4): 55-60.  
熊 燕, 陈美华, 郭 宇. 韩国白色软玉的结构特征[J]. *超硬材料工程*, 2012, 24(4): 55-60.
- 3 Zhou Zhengyu, Liao Zongting, Chen Ying, *et al.*. Petrological and mineralogical characteristics of Qinghai nephrite [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(1): 17-20.  
周征宇, 廖宗廷, 陈 盈, 等. 青海软玉的岩石矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(1): 17-20.
- 4 Zhou Zhengyu, Liao Zongting, Ma Tingting, *et al.*. Study on ore-forming type and genetic mechanism of Sanchakou nephrite deposit in Qinghai province [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2005, 33(9): 1191-1194.  
周征宇, 廖宗廷, 马婷婷, 等. 青海三岔口软玉成矿类型及成矿机制探讨[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(9): 1191-1194.
- 5 Yang Xiaodan, Shi Guanghai, Liu Yan. Vibrational spectra of black species of Hetian nephrite (tremolite jade) and its color genesis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 681-685.  
杨晓丹, 施光海, 刘 琰. 新疆和田黑色透闪石质软玉振动光谱特征及颜色成因[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(3): 681-685.
- 6 Yan Liu, Jun Deng, Guanghai Shi, *et al.*. Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, Northwest China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 42(3): 440-451.
- 7 Yan Liu, Jun Deng, Guanghai Shi, *et al.*. Geochemistry and petrogenesis of placer nephrite from Hetian, Xinjiang, Northwest China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 41(1): 122-132.
- 8 Yan Liu, Jun Deng, Guanghai Shi, *et al.*. Chemical zone of nephrite in Alamas, Xinjiang, China [J]. *Resour Geol*, 2010, 60(3): 249-259.
- 9 Zhang Yongwang, Liu Yan, Liu Taotao, *et al.*. Vibrational spectra of Hetian nephrite from Xinjiang [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(2): 398-401.  
张永旺, 刘 琰, 刘涛涛, 等. 新疆和田透闪石软玉的振动光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(2): 398-401.
- 10 Zhang Xiaohui, Wu Ruihua, Wang Leyan. Research on petrologic character of nephrite jade from Baikal Lake region in Russia [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2001, 3(1): 12-16.

- 张晓晖, 吴瑞华, 王乐燕. 俄罗斯贝加尔湖地区软玉的岩石学特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(1): 12-16.
- 11 Yang Lin, Lin Jinhui, Wang Lei, et al.. Petrochemical characteristics and genetic significance of Luo Dian jade from Gui Zhou [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2012, 32(2): 12-19.
- 杨 林, 林金辉, 王 雷, 等. 贵州罗甸玉岩石化学特征及成因意义[J]. *矿物岩石*, 2012, 32(2): 12-19.
- 12 Z W Zhang, Y C Xu, H S Cheng, *et al.*. Comparison of trace elements analysis of nephrite samples from different deposits by PIXE and ICP-AES [J]. *X-Ray Spectrometry*, 2012, 41(6): 367-370.
- 13 Z W Zhang, F X Gan, H S Cheng. PIXE analysis of nephrite minerals from different deposits [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2011, 269(4): 460-465.
- 14 Z W Zhanga, F X Gan. Analysis of the chromite inclusions found in nephrite minerals obtained from different deposits using SEM-EDS and LRS [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42(9): 1808-1811.
- 15 Tungho Chen. A Raman spectroscopic study of heat-treated nephrite [J]. *Phase Transitions*, 2008, 81(2): 205-216.