

青碧与青玉的红外光谱特征及意义

任建红¹, 施光海^{1*}, 张锦洪², 袁野¹, 高孔¹, 王美丽¹, 李新岭³, 龙楚⁴

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083
2. 汇玉堂国际玉文化博物馆, 广东 四会 526200
3. 新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 新疆 乌鲁木齐 830004
4. 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广东 广州 510080

摘要 青碧为碧玉系列中外观类似青玉的称呼。二者虽外观相似, 但青碧价格高很多, 故市场上出现了以青玉充青碧售卖的现象。此外, 一些出土玉文物中也出现了这类外观的玉石材质, 但无法准确判别其类型。这使得快速准确鉴别二者有十分重要的意义。采用紫外-可见光谱、傅里叶变换红外光谱和电子探针分析方法, 给出了青碧和青玉样品的谱学特征和矿物的化学组成等特征, 并进行了对比分析。二者在紫外-可见反射光谱上没有明显差异, 然而, 二者的红外光谱特征存在可识别的差异。为了探讨出更有效的鉴别特征, 采用了反射和透射两种方法来获取红外光谱。二者的红外光谱总体上一致, 有以下可区分差异特征: 青碧的红外反射光谱中出现了青玉光谱中未出现的 1 050 和 1 018 cm^{-1} 附近吸收峰、肩峰及 411 cm^{-1} 附近宽肩峰; 青玉的红外透射光谱中出现了青碧光谱中未出现的 453 cm^{-1} 附近肩峰和 401 cm^{-1} 附近吸收峰。以上可作为快速鉴别青碧和青玉的谱学特征标志。红外透射光谱经朗伯-比尔定律($A = \log(1/T)$)转换后, 在 3 674, 3 661 和 3 643 cm^{-1} 附近处的 OH 伸缩振动谱带的强度与 M1, M3 位的 Mg 及 Fe^{2+} 含量有很好的相关性。利用以上二者关系计算的 $\text{Mg}(\text{M1} + \text{M3})^\#$ (在 M1 和 M3 位的 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$) 值可用于鉴别青碧和青玉。青碧的 $\text{Mg}(\text{M1} + \text{M3})^\#$ 值为 0.871~0.892, 小于青玉 0.927~0.949。另外, 电子探针分析结果显示青碧和青玉的化学成分存在一定差异: 青碧 Mg 含量(a. p. f. u)为 4.45~4.53, 比青玉的 4.66~4.78 小; 青碧 Fe^{2+} 含量为 0.28~0.49, 大于青玉的 0.10~0.23。但部分青碧和青玉间的 Mg 和 Fe^{2+} 含量差异不大, 说明红外光谱差异除了与成分有一定的关联性外, 可能还与结晶时的物理化学条件有关(青碧和青玉的成因类型分别为超基性岩型和白云质大理岩型)。以上红外光谱识别特征不仅在鉴别青碧和青玉上具有重要的宝石学意义, 还在古代玉制品源区的判别、产状分析等方面具有潜在的应用价值。

关键词 青碧; 青玉; 红外光谱; 鉴定

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0772-06

引言

软玉是以透闪石-阳起石为主要组成的隐晶致密矿物集合体^[1-3], 按其成因, 主要划分为两类: 一类与超基性岩有关, 另一类与白云质大理岩有关。在商业贸易中, 软玉常以颜色进行分类, 如白玉、青白玉、青玉、碧玉、墨玉等, 其中碧玉的成因类型几乎都与超基性岩有关。在碧玉系列中, 有时会出现少量颜色相对较浅的碧玉, 其外观和与白云质大理岩相关的青白玉-青玉系列中的一些青玉十分相似。本工作

将碧玉中青色者定名为青碧, 用来与青玉区分。尽管二者外观相似, 但青碧由于稀少, 有“鸭蛋青、雪山碧玉”等商业名称, 价格自然比青玉高得多, 从而在市场上出现了将青玉充当青碧进行售卖的现象。因此, 青碧和青玉的鉴别成为市场对软玉研究提出的一项新任务。

在实际鉴定工作中, 二者的区分较为困难。对于一般消费者而言, 很难判断商家标注青碧或青玉品种的可靠性, 就是经验丰富的专业人士, 单从颜色、结构等外观特征, 也没有十分的把握来辨别青碧和青玉。此外, 考古出土的文物中也出现了这类外观相似但不辨类型的玉材。这使得通过简单

收稿日期: 2018-05-05, 修订日期: 2018-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373055)资助

作者简介: 任建红, 女, 1990年生, 中国地质大学(北京)博士研究生

e-mail: renjhwang@163.com

* 通讯联系人 e-mail: shigh@cugb.edu.cn

可靠的分析方法找到青碧和青玉的鉴别标志显得尤为重要。近年来, 谱学方法已被广泛应用于宝玉石研究, 如物相鉴定、阳离子含量检测和地质成因探究等^[3, 4-7]。然而, 目前为止, 针对青碧和青玉的谱学研究相对较少, 还未见到公开报道。

以外观相似的青碧和青玉样品为研究对象, 采用紫外-可见光谱、傅里叶变换红外光谱和电子探针分析方法, 对二者的谱学特征和矿物的化学组成等特征进行了系统性对比研究, 找出了青碧和青玉的谱学鉴别标志, 并探讨了红外光谱可能的鉴定意义。

1 实验部分

1.1 样品

从外观特征相似的大量青碧和青玉中选取研究样品(图 1)。其中, 青碧样品采于青海祁连县托来南山和俄罗斯东萨彦岭 7 号矿点, 为超基性岩型软玉。青玉样品采于新疆且末县镍旺和于田县威家坑矿点, 为白云质大理岩型软玉。每个

矿点选取两块代表性样品。研究样品均呈浅青色, 结构致密细腻, 其描述见表 1。

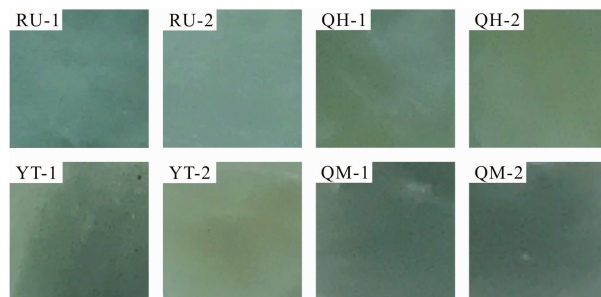


图 1 青碧和青玉样品的切片照片

RU-1, RU-2, QH-1 和 QH-2 为青碧样品; YT-1, YT-2, QM-1 和 QM-2 为青玉样品; 样品长宽均为 1 cm

Fig. 1 Slice photograph of grayish green nephrite and gray nephrite

RU-1, RU-2, QH-1 and QH-2 are grayish green nephrite; YT-1, YT-2, QM-1 and QM-2 are gray nephrite; the length and width of samples are 1 cm

表 1 青碧和青玉样品描述

Table 1 Descriptions of grayish green nephrite and gray nephrite

品名	样品编号	产地	成因类型	外观特征	相对密度
青碧	RU-1	俄罗斯东萨彦岭	超基性岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.982 7
	RU-2	俄罗斯东萨彦岭	超基性岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.982 2
	QH-1	青海祁连县	超基性岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.992 9
	QH-2	青海祁连县	超基性岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.993 6
青玉	YT-1	新疆于田县	白云质大理岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.967 3
	YT-2	新疆于田县	白云质大理岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.967 0
	QM-1	新疆且末县	白云质大理岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.945 8
	QM-2	新疆且末县	白云质大理岩型	浅青, 微透明, 隐晶质结构	2.947 1

1.2 仪器及参数

使用中国地质大学(北京)珠宝学院的 UV-3600 型紫外-可见分光光度计, 获得了样品的紫外-可见反射光谱。测试条件: 波长范围 200~800 nm, 采样间隔 0.5 nm。还使用了珠宝学院的 BRUKER TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪, 分别采用反射法和透射法获得了样品的红外光谱。反射法测试条件: 扫描范围 2 000~400 cm⁻¹, 扫描 32 次, 分辨率 4 cm⁻¹。透射法测试条件: KBr 压片, 扫描范围 4 000~400 cm⁻¹, 扫描 16 次, 分辨率 4 cm⁻¹。样品矿物成分测试在中国地质大学(北京)电子探针实验室的 EMPA-1720 型电子探针仪上完成。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱特征

青碧和青玉的紫外-可见反射光谱中均出现 280, 450, 490, 530 和 660 nm 附近吸收峰或肩峰, 仅俄罗斯青碧(RU-1 和 RU-2)出现了其他样品光谱中未出现的 510 nm 弱峰和 550 nm 肩峰(图 2)。可见, 二者的紫外-可见反射光谱特征基

本一致, 故目前无法根据紫外-可见反射光谱特征对青碧和青玉进行有效的区分。

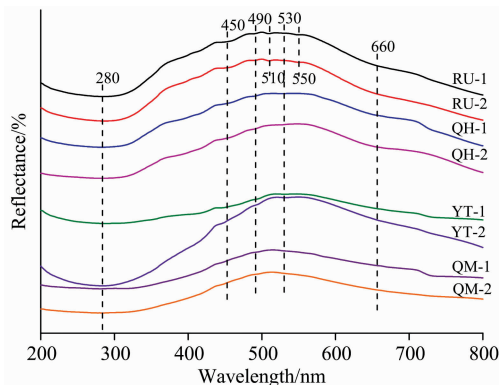


图 2 青碧和青玉样品的紫外-可见反射光谱

Fig. 2 UV-Vis reflection spectra of grayish green nephrite and gray nephrite

2.2 红外光谱特征

红外反射和透射光谱测试结果表明: 青碧和青玉的红外

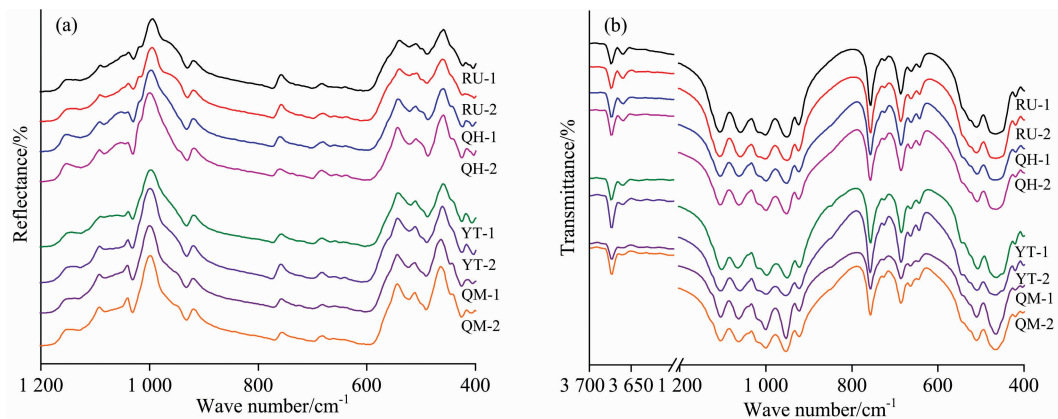


图 3 青碧和青玉样品的红外反射光谱 (a) 和透射光谱 (b)

Fig. 3 Infrared reflection spectra (a) and transmission spectra (b) of grayish green nephrite and gray nephrite

表 2 青碧和青玉样品红外吸收峰的位置及归属

Table 2 Location and attribution of infrared absorption peaks of grayish green nephrite and gray nephrite

官能团 归属	反射法测试/cm ⁻¹								透射法测试/cm ⁻¹							
	青碧				青玉				青碧				青玉			
	RU-1	RU-2	QH-1	QH-2	YT-1	YT-2	QM-1	QM-2	RU-1	RU-2	QH-1	QH-2	YT-1	YT-2	QM-1	QM-2
OH 伸缩振动	-	-	-	-	-	-	-	-	3 674	3 674	3 674	3 674	3 674	3 674	3 674	3 674
	-	-	-	-	-	-	-	-	3 661	3 661	3 661	3 661	3 661	3 661	3 661	3 661
	-	-	-	-	-	-	-	-	3 643 w	3 643 w	3 641 w	3 645 w	-	-	-	-
	1 150	-	1 153	1 151	1 144	-	-	1 148	-	-	-	-	-	-	-	-
O-Si-O 和 Si-O-Si 的 反对称伸缩振动及 O-Si-O 对称 伸缩振动	1 136	1 138	-	-	-	1 136	1 138	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1 090	1 092	1 092	1 092	1 090	1 092	1 092	1 107	1 107	1 105	1 105	1 103	1 105	1 105	1 105	
	1 047 sh	1 047 sh	1 051	1 053	-	-	-	1 059	1 059	1 063	1 063	1 065	1 061	1 063	1 063	
	1 040	1 040	1 040	1 040	1 040	1 040	1 042	1 042	1 040 sh	1 040 sh	1 040 sh	1 040 sh	1 040 sh	1 040 sh	1 040 sh	1 040 sh
Si-O-Si 对称伸缩 振动	1 018 w	1 018 w	1 018 sh	1 018 sh	-	-	-	1 016 w	1 016 w	1 016 sh	1 016 sh	1 018 w	1 018 sh	1 018 sh	1 018 sh	
	995	995	997	999	997	999	999	1 001	1 001	999	999	997	999	1 001	1 001	
	-	-	-	-	-	-	-	951	951	951	951	951	953	953	953	
	920	920	920	918	918	920	920	924	924	924	924	922	922	922	922	
Si-O-Si 弯曲振动 及 M-O 晶格振动	758	758	760	760	758	758	758	756	756	758	758	756	758	756	756	
	727 w	721 w	723 w	723 w	723 w	721 sh	725 w	723 sh	723	725	725	725	725	727	727	
	683	681	681	683	683	683	683	687	687	687	687	685	685	687	687	
	656	660	660	658	660	660	660	662	662	662	663	663	663	663	663	
Si-O 弯曲振动 及 M-O 晶格振动	640	638	638	638	642	640	638 sh	642	642	642	642	644	644	646	646	
	540	540	542	544	542	544	544	542 sh	542 sh	542 sh	542 sh	544 w	544 w	542 sh	542 sh	
	509	509	511	509	511	511	511	511	511	509	509	507	509	509	509	
	459	461	459	459	459	461	463	465	465	465	465	465	467	465	467	
晶格振动	444 sh	444 sh	444 sh	442 sh	444 sh	444 sh	444 w	444 w	-	-	-	-	453 sh	453 sh	455 sh	455 sh
	419	419	417	417	419	417	415	417	420	420	420	420	420	420	420	420
	413 sh	411 sh	413 sh	411 sh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	401	401	403	403	

Note: w means the low absorption peak, sh indicates the shoulder peak

光谱特征基本一致,但在一些峰位、峰强或峰形上存在可识别的差异(图 3 和表 2)。

2.2.1 红外反射光谱差异

(1)在 1 100~1 000 cm⁻¹ 范围内,青碧出现四个明显的吸收峰、肩峰,分别位于 1 092, 1 050, 1 040 和 1 018 cm⁻¹ 附近,部分样品在 1 047 cm⁻¹ 处为肩峰(RU-1 和 RU-2),部

分样品在 1 018 cm⁻¹ 处为肩峰(QH-1 和 QH-2)。青玉在该范围只出现两个强吸收峰,分别位于 1092 和 1040 cm⁻¹ 附近[图 4(a)]。

(2)在 440~400 cm⁻¹ 范围内,青碧含有 417 cm⁻¹ 附近吸收峰和 411 cm⁻¹ 附近宽肩峰,而青玉仅有 417 cm⁻¹ 附近吸收峰。比较来看青碧两吸收峰峰形较青玉宽缓[图 4(b)]。

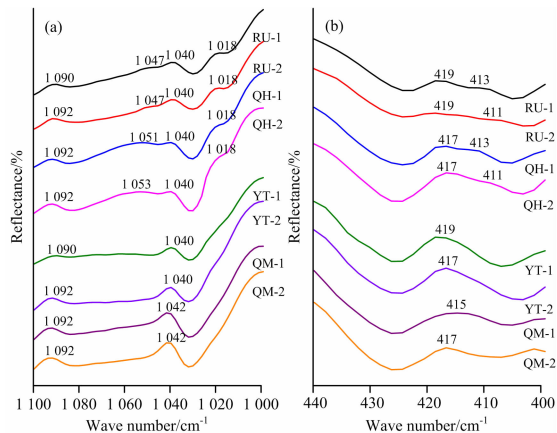


图 4 青碧和青玉样品在 1 100~1 000 cm⁻¹ (a) 和 440~400 cm⁻¹ (b) 范围内的红外反射光谱

Fig. 4 Infrared reflection spectra of grayish green nephrite and gray nephrite in the range of 1 100~1 000 cm⁻¹ (a) and 440~400 cm⁻¹ (b)

2.2.2 红外透射光谱差异

(1) 在 3 700~3 600 cm⁻¹ 范围内, 青碧存在三个吸收峰, 分别为 3 674 cm⁻¹ 强吸收峰、3 661 cm⁻¹ 中等吸收峰和 3 643 cm⁻¹ 附近弱吸收峰, 而青玉仅存在 3 674 cm⁻¹ 强吸收峰和 3 661 cm⁻¹ 中等吸收峰[图 5(a)]。

(2) 在 500~400 cm⁻¹ 范围内, 青碧具有 465 和 420 cm⁻¹ 两个吸收峰, 而青玉含有三个吸收峰和一个肩峰, 分别位于 465, 453(肩峰), 420 和 401 cm⁻¹ 附近[图 5(b)]。

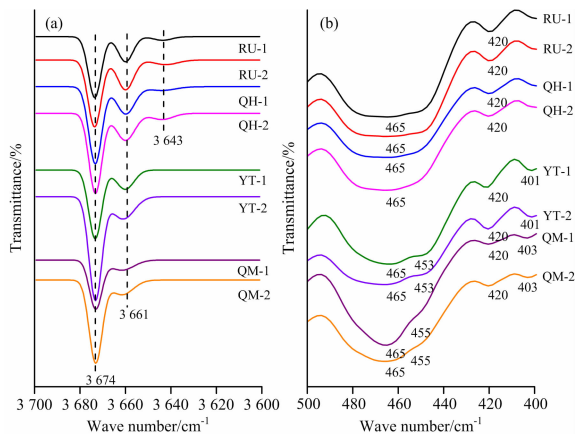


图 5 青碧和青玉样品在 3 700~3 600 cm⁻¹ (a) 和 500~400 cm⁻¹ (b) 范围内的红外透射光谱 (图 5(a) 中光谱经基线校正和高斯拟合)

Fig. 5 Infrared transmission spectra of grayish green nephrite and gray nephrite in the range of 3 700~3 600 cm⁻¹ (a) and 500~400 cm⁻¹ (b) (spectra in the fig. 5(a) are calibrated by baseline and Gaussian)

2.2.3 Mg(M1+M3)[#] 值

透闪石-阳起石系列矿物的晶体化学式为 Ca₂(M1₂, M2₂, M3)₅[Si₄O₁₁]₂(OH)₂, 其中 M1~M3 位通常被 Mg 和

Fe²⁺ 占据, OH 位于硅氧四面体组成的六方环的中心, 与两个 M1 位及一个 M3 位上的 Mg 和 Fe²⁺ 相连。

前人认为不同类型软玉在 M1 和 M3 位的 Mg/(Mg+Fe²⁺) 值是不一样的^[8]。红外透射光谱中, 位于 3 674, 3 661 和 3 643 cm⁻¹ 附近处的 OH 伸缩振动谱带分别对应 OH(Mg-MgMg) 带、OH(MgMgFe²⁺) 带、OH(MgFe²⁺Fe²⁺) 带[图 5(a)]。红外透射光谱经朗伯-比尔定律(A=log(1/T), A 表示吸光度, T 表示透射率)转换后, 根据各带的强度、占位阳离子种类及比率, 计算出 M1 和 M3 位的 Mg 和 Fe²⁺ 含量及 Mg/(Mg+Fe²⁺)[#] 值, 分别记为 Mg(M1+M3), Fe²⁺(M1+M3) 及 Mg(M1+M3)[#] (表 3)。数据显示, 青碧和青玉的 Mg(M1+M3)[#] 值分别介于 0.871~0.892 和 0.927~0.949 之间; 青碧明显小于青玉。

表 3 青碧和青玉样品的 Mg(M1+M3)[#] 值
Table 3 Mg(M1+M3)[#] ratios in grayish green nephrite and gray nephrite

品名	样品编号	Mg(M1+M3)	Fe ²⁺ (M1+M3)	Mg(M1+M3) [#]
青碧	RU-1	2.639	0.361	0.880
	RU-2	2.614	0.386	0.871
	QH-1	2.677	0.323	0.892
	QH-2	2.651	0.349	0.884
青玉	YT-1	2.781	0.219	0.927
	YT-2	2.821	0.179	0.940
	QM-1	2.826	0.174	0.942
	QM-2	2.848	0.152	0.949

2.3 成份分析

青碧和青玉中矿物的主要成分为 SiO₂, MgO 和 CaO(表 4), 其含量分别为 57.79%~58.71%, 21.47%~23.58%, 12.60%~13.78%, 这些值与透闪石化学成分理论值十分接近。该矿物的晶体化学式(基于 23 个氧原子计算)与透闪石理论分子式吻合, Mg[#]=Mg/(Mg+Fe²⁺) 值均大于 0.9。以上分析结果表明, 二者的主要矿物组成均为透闪石。另外, 二者 Mg 和 Fe²⁺ 含量差异较大: 青碧 Mg 含量(a. p. f. u) 为 4.45~4.53, 小于青玉的 4.66~4.78; 青碧 Fe²⁺ 含量为 0.28~0.49, 大于青玉的 0.10~0.23。然而, 部分青碧和青玉间的 Mg 和 Fe²⁺ 含量差异并不明显(QH-2 和 YT-1)。

2.4 产生红外光谱差异的原因探讨

青碧和青玉的红外光谱特征存在可分辨的差异, 这可能与 Mg 和 Fe²⁺ 含量及结晶时的物理化学条件不同有关。

透闪石晶体结构中的 OH 可与两个 M1 位和一个 M3 位的 Mg 和 Fe²⁺ 成键, 出现四种组合方式, 分别为 OH(Mg-MgMg), OH(MgMgFe²⁺), OH(MgFe²⁺Fe²⁺) 和 OH(Fe²⁺Fe²⁺Fe²⁺), 分别对应红外光谱中的 3 674, 3 661, 3 645 和 3 625 cm⁻¹ 附近谱带, 由于 Fe²⁺ 的电负性比 Mg 强, 故使 M—O 键增强, 而 O—H 键减弱, 因而随着 Fe²⁺ 含量的增加, 其逐渐置换 Mg, OH 伸缩振动谱带逐渐出现。可能由于上述置换导致 Si—O 和 M—O 键的性质发生变化, 从而产生不同频率的振动。

表 4 青碧和青玉样品中矿物的电子探针分析结果
Table 4 Electron microprobe analyses for grayish green nephrite and gray nephrite

品名	样品编号	$\omega_B/\%$													基于 23 个氧原子计算的阳离子数			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	TFeO	MgO	NiO	ZnO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	Si	Al ^{IV}	$\sum T$	Al ^{IV}
青碧	RU-1*	57.79	0.21	n. d.	0.04	4.19	21.47	0.05	0.19	0.17	12.60	0.24	0.05	96.98	8.03	0.00	8.03	0.03
	QH-1*	57.84	0.42	0.01	0.06	2.44	22.03	0.38	0.20	0.05	13.43	0.35	0.08	97.28	7.98	0.02	8.00	0.05
青玉	YT-1*	58.21	0.45	0.06	0.02	2.02	22.73	0.07	n. d.	0.13	13.18	0.25	0.09	97.19	8.00	0.00	8.00	0.07
	YT-2*	58.47	0.33	0.09	n. d.	1.10	23.04	0.11	0.15	0.11	13.78	0.20	0.06	97.43	8.00	0.00	8.00	0.05
	QM-1*	58.71	0.62	0.04	0.07	0.84	23.58	0.02	0.06	0.08	13.31	0.29	0.08	97.66	7.98	0.02	8.00	0.08

品名	样品编号	基于 23 个氧原子计算的阳离子数																
		Ti	Cr	Mg	Ni	Zn	Fe ²⁺	Mn	$\sum C$	Mn	Ca	Na	$\sum B$	Na	K	$\sum A$	$\sum CAT$	Mg [#]
青碧	RU-1*	0.00	0.00	4.45	0.00	0.02	0.49	0.01	5.00	0.01	1.88	0.06	1.95	0.00	0.00	0.00	14.99	0.901
	QH-2*	0.00	0.01	4.53	0.04	0.02	0.28	0.01	4.94	0.00	1.99	0.01	2.00	0.08	0.01	0.09	15.03	0.942
	YT-1*	0.01	0.00	4.66	0.00	0.00	0.23	0.02	4.98	0.00	1.94	0.06	2.00	0.01	0.02	0.02	15.00	0.953
青玉	YT-2*	0.01	0.00	4.70	0.01	0.01	0.13	0.01	4.92	0.00	2.02	0.00	2.02	0.05	0.01	0.06	15.00	0.974
	QM-1*	0.00	0.01	4.78	0.00	0.01	0.10	0.01	4.98	0.00	1.94	0.06	2.00	0.02	0.01	0.03	15.01	0.981

Note. * indicates the mean value of two determinations of every sample; n. d. : not determined

电子探针分析结果显示, 青碧和青玉的 Mg 和 Fe²⁺ 含量确实存在差异, 但部分样品间的 Mg 和 Fe²⁺ 含量差异并不十分明显, 说明红外光谱差异不只与成分有关。已知青碧产于超基性岩和基性火山岩的接触蚀变带, 而青玉产于中酸性侵入岩与白云质大理岩的接触带, 即二者形成时的温度、压力、pH 值等物理化学条件差异较大, 故红外光谱差异可能还与结晶时的物理化学条件有关。

可见, 青碧和青玉在成分和结晶时的物理化学条件等方面存在的差异可能是二者红外光谱特征出现可分辨差异的主要原因。故红外光谱对青碧和青玉的鉴别具有重要意义。在考古学中也出现过类似外观的玉材, 红外光谱对确定其产状也具有非常重要的指示意义。

3 结论

(1) 青碧和青玉的紫外-可见反射光谱特征基本一致, 故目前无法根据紫外-可见光谱特征将青碧和青玉进行分别。

(2) 青碧和青玉的红外反射光谱及透射光谱均存在可分

辨的差异。根据反射光谱中有无 1 050 和 1 018 cm⁻¹ 附近吸收峰、肩峰及 411 cm⁻¹ 附近宽肩峰与透射光谱中是否存在 453 cm⁻¹ 附近肩峰及 401 cm⁻¹ 附近吸收峰可以快速鉴别青碧和青玉。

(3) 根据红外 OH 伸缩振动谱带的强度、占位阳离子种类及比率计算出青碧和青玉的 Mg(M1+M3)[#] 值分别介于 0.871~0.892 和 0.927~0.949 之间; 青碧明显小于青玉。该值可作为鉴别标志。

(4) 电子探针分析结果显示二者 Mg 和 Fe²⁺ 含量存在差异: 青碧 Mg 含量小于青玉, 其 Fe²⁺ 含量大于青玉。但部分青碧和青玉间的 Mg 和 Fe²⁺ 含量差异不大, 说明红外光谱差异与成分存在一定的关联性。另外, 所研究的青碧和青玉结晶时的物理化学条件不同, 也可能导致二者的红外光谱存在差异。

(5) 利用红外光谱差异特征可快速准确鉴别青碧和青玉, 这对古玉器地质源区的判别具有潜在的应用价值。

致谢: 感谢新疆维吾尔自治区玛纳斯县高彦海先生及刘强先生等在矿区考察及采样工作中给予的大力支持!

References

[1] ZHANG Bei-li(张蓓莉). Systematic Gemological(系统宝石学). 2nd ed(第 2 版). Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2006.

[2] Liu Y, Deng J, Shi G H, et al. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 42(3): 440.

[3] Casadio F, Douglas J G, Faber K T. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(3): 791.

[4] Chen T H, Calligaro T, Pagès Camagna S, et al. Applied Physics A, 2004, 79(2): 177.

[5] Wilkins C J, Tennant W C, Williamson B E, et al. American Mineralogist, 2003, 88(8-9): 1336.

[6] Feng X Y, Zhang Y, Lu T J, et al. Gems & Gemology, 2017, 53(2): 204.

[7] SHI Guang-hai, LIU Ying-xin, YUAN Ye, et al(施光海, 刘迎新, 袁野, 等). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2017, 24(6): 142.

[8] GUO Li-he, HAN Jing-yi(郭立鹤, 韩景仪). Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2002, 21(s1): 68.

Infrared Spectra of Grayish Green Nephrite and Gray Nephrite: Characteristics and Significance

REN Jian-hong¹, SHI Guang-hai^{1*}, ZHANG Jin-hong², YUAN Ye¹, GAO Kong¹, WANG Mei-li¹, LI Xin-ling³, LONG Chu⁴

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geoscience, Beijing 100083, China
2. The World of Jade Museum & Exhibition Center, Sihui 526200, China
3. Xinjiang Uygur Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Institute, Urumqi 830004, China
4. Guangdong Gemstones and Precious Metals Testing Center, Guangzhou 510080, China

Abstract Grayish green nephrite is named for a kind of nephrite belonging to green nephrite type, but with appearance similar to gray nephrite. Although their appearance is similar, the price of grayish green nephrite is much higher than that of gray nephrite. Thus a phenomenon appears that some dealers tell their consumers green nephrite while selling gray nephrite. In addition, some jade materials with such appearance appear in some unearthed jade artifacts, but their types can not be accurately identified. This makes it particularly important to quickly and accurately identify grayish green nephrite and gray nephrite. In this study, representative grayish green nephrite and gray nephrite samples were investigated using ultraviolet-visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and electron microprobe analysis, and all the characteristics were yielded. By comparing the features between them, it can be found that there is no significant difference in the UV-Vis reflection spectra of both types of samples. However, the differences in the infrared spectra of them are recognizable. In order to explore more effective identification features, the reflection and transmission methods were used to obtain infrared spectra. The infrared spectra of both types of samples were generally the same, with the following distinguishable differences. The peak or shoulder around 1 050 and 1 018 cm^{-1} and the broad shoulder near 411 cm^{-1} occur in the reflection spectra of grayish green nephrite which do not appear in those of gray nephrite. The shoulder around 453 cm^{-1} and the peak near 401 cm^{-1} exhibit in the transmission spectra of the gray which do not exist in those of the grayish green. The above findings can be used as spectral characteristics to identify grayish green nephrite and gray nephrite. The intensity of the OH stretching vibration bands at 3 674, 3 661 and 3 643 cm^{-1} after Beer-Lambert Law transformation of the infrared transmission spectra and the Mg and Fe^{2+} content in the M1 and M3 sites are well correlated. The $\text{Mg}(\text{M1}+\text{M3})^\# / (\text{Mg}+(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}))$ in the M1 and M3 sites) ratio calculated by the relationship between the above two can be used to distinguish between grayish green nephrite and gray nephrite using their infrared transmission spectra. Mg (M1+M3)[#] ratio in grayish green nephrite (0.871~0.892) is smaller than that of gray nephrite (0.927~0.949). Moreover, the result of electron microprobe analysis showed that there are some differences in chemical composition between them. Mg content in grayish green nephrite (4.45~4.53) is less than that of gray nephrite (4.66~4.78), and Fe^{2+} content in the grayish green (0.28~0.49) is larger than that of the gray (0.10~0.23). However, Mg and Fe^{2+} content between them are not much different from each other, suggesting that the difference in infrared spectra may be related to the physicochemical conditions during crystallization besides having a certain correlation with the composition (the genetic types of grayish green nephrite and gray nephrite are ultrabasic rock type and dolomitic marble type, respectively). The above infrared spectrum identification features not only have important gemological significance for identification of grayish green nephrite and green nephrite, but also have potential application value for discriminating origin and analyzing occurrence of some ancient jades with the similar appearance to the studied nephrites.

Keywords Grayish green nephrite; Gray nephrite; Infrared spectra; Identification

(Received May 5, 2018; accepted Oct. 16, 2018)

* Corresponding author