

鸡血石相似品种的矿物学及谱学研究

陈倩¹, 陈涛^{1*}, 严雪俊², 王朝文¹, 郑金宇¹, 李梦阳¹

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310013

摘要 近年来,市场上出现了产自西安、云南等地与鸡血石外观相似的玉石品种,鸡血石相似品种的出现给鸡血石市场带来一定冲击,也为鸡血石的命名及检测带来挑战。利用X射线粉晶衍射仪、扫描电子显微镜、红外光谱仪、拉曼光谱仪对鸡血石相似品种的矿物学及谱学特征进行研究。结果如下:(1)X射线粉晶衍射结果表明鸡血石相似品种的“血”为辰砂;西安样品的“地”主要由石英及白云石组成;而云南样品的“地”则由石英及方解石组成,同时可含一定量文石;两地产出的鸡血石相似品种中均出现少量伊利石,云南样品中还含有少量高岭石。(2)扫描电镜观察表明,鸡血石相似品种中的碳酸盐矿物多呈自形到半自形,粒径较其他矿物最为粗大,石英呈半自形-他形粒状分布于碳酸盐矿物颗粒间,辰砂分布于碳酸盐矿物及石英颗粒间;在西安样品中观察到了细小鳞片状的伊利石晶体。(3)红外光谱测试表明,鸡血石相似品种的主要组成矿物均为石英及碳酸盐矿物,具有由Si—O—Si的反对称伸缩振动引起的1086和1167 cm⁻¹强而宽的吸收带及归属于Si—O键的对称伸缩振动的798,779,694,512和462 cm⁻¹处的石英的红外吸收峰;西安样品中具有727,881和1444 cm⁻¹白云石的红外光谱,云南样品中具有712,876,1427和1789 cm⁻¹方解石的红外光谱,方解石与白云石均为方解石族矿物,红外光谱由[CO₃]²⁻及晶格振动模式构成,峰位略有不同但基本轮廓及归属相同,712~727 cm⁻¹为[CO₃]²⁻的面内弯曲振动吸收峰,876~881 cm⁻¹为[CO₃]²⁻的面外弯曲振动吸收峰,1427~1444 cm⁻¹的峰则归属于[CO₃]²⁻的反对称伸缩振动,1789 cm⁻¹为[CO₃]²⁻的对称伸缩振动和面内弯曲振动的和频峰;部分样品的红外光谱官能团区出现粘土矿物羟基的振动峰;(4)拉曼光谱测试表明两个产地样品的“血”均为辰砂,具有254,290和350 cm⁻¹的拉曼位移;西安样品中黑色矿物为辉锑矿,具有147,191,252和452 cm⁻¹的拉曼位移;对“地”的拉曼光谱测试结果与红外光谱结果吻合,两个产地样品均具有464 cm⁻¹的石英的特征拉曼位移,西安样品中具有1097,725,338和299 cm⁻¹白云石的拉曼位移,云南样品中出现1087,713和282 cm⁻¹方解石拉曼位移。由于鸡血石相似品种中存在粘土矿物,因此鸡血石的鉴别不能简单依靠是否含有粘土矿物来进行。

关键词 鸡血石相似品种;矿物学特征;红外光谱;拉曼光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3179-06

引言

鸡血石是我国名贵图章石品种之一,因血色浓艳而得名,有“印石皇后”的美誉。近年,西安、云南等地先后发现与鸡血石外观相似的玉石品种(后文统称“鸡血石相似品种”),王铁等^[1]研究认为,鸡血石相似品种的“血”为辰砂,“地”为石英、方解石、白云石。

鸡血石相似品种的出现给鸡血石的市场、检测及命名带来一定的困扰。已有研究主要从鸡血石相似品种的结构特点、矿物组成等方面展开,破坏性手段获得的结论并不适合宝石检测工作无损、快捷的要求,故笔者挑选具有典型特征的样品,首先通过XRD测试准确分析样品的矿物组成并使用扫描电子显微镜对其结构特征进行初步观察,再着重对样品的红外光谱和拉曼光谱进行分析,旨在用无损手段系统地研究鸡血石相似品种的谱学特征,为鸡血石相似品种的科

收稿日期: 2019-09-05, **修订日期:** 2020-02-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403), 国家自然科学基金项目(41572033), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(CIGTXM-S201836)资助

作者简介: 陈倩,女,1992年生,中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: qianchen@cug.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: summerjewelry@163.com

学、无损鉴定探寻依据。

1 测试方法

红外光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及谱学实验室完成,使用德国 VERTEX 80 BRUKER 型傅里叶变换红外光谱仪,仪器分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,使用溴化钾压片法。拉曼光谱测试使用的是 Horiba 公司 LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪,激光光源 633 nm ,采集时间 10 s ,累计次数 2 次,光栅 $600\text{ gr}\cdot\text{mm}^{-1}$;X 射线粉末衍射测试使用的是荷兰 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪,电压 40 kV ,电流 40 mA ,Cu 靶,测试范围 $3^\circ\sim 65^\circ$,扫描速度 $0.4^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,扫描步长 $0.0167^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,样品粉末约 200 目;扫描电镜使用的是场发射扫描电镜 FEI Quanta 450 FEG,加速电压 20 kV ,工作距离约 10 mm ,取样品新鲜断面喷碳后进行观察;以上三项测试均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。

2 矿物组成及结构特征

2.1 X 射线衍射分析

由 X 射线衍射分析结果可知,所有样品中均出现 $3.36\text{ \AA}(101)$, $3.16\text{ \AA}(003)$, $2.86\text{ \AA}(102)$ 等辰砂的衍射峰及 $4.26\text{ \AA}(100)$, $3.33\text{ \AA}(011)$, $2.46\text{ \AA}(110)$, $2.28\text{ \AA}(102)$ 等石英的衍射峰;西安样品中均具有 $3.70\text{ \AA}(012)$, $2.89\text{ \AA}(104)$, $2.19\text{ \AA}(11\bar{3})$ 等白云石的衍射峰;云南的样品中均出现 $3.85\text{ \AA}(012)$, $3.03\text{ \AA}(104)$, $2.49\text{ \AA}(110)$, $2.28\text{ \AA}(113)$ 等方解石的衍射峰,YN-2 样品中还出现一组 $3.39\text{ \AA}(111)$, $2.86\text{ \AA}(002)$ 和 $2.69\text{ \AA}(121)$ 文石的衍射峰,文石与方解石为同质多像变体,通常在低温热液和外生作用下形成^[2](物相分析参考 PDF 卡片 42-1408, 70-3755, 83-1530, 83-0577, 03-0405)。测试结果表明,产自西安及云南的鸡血石相似品种的“血”均为辰砂;而“地”的组成,西安样品主要为石英及白云石,云南样品则为石英及方解石,部分云南样品中还含有一定的文石。

此外,XA-3 中含有伊利石(10.05 \AA);YN-2 中含有伊利石(9.99 \AA)及高岭石(7.16 \AA)(物相分析参考 PDF 卡片 02-0056, 89-6538)。粘土矿物为层状硅酸盐矿物,具择优取向性,测试结果中出现的衍射峰均为相应矿物强度最高的(001)面网衍射峰,其计数强度远低于样品中主相矿物,可知样品中粘土矿物的含量较低。鸡血石相似品种中的粘土矿物可能是由成矿早期少量富铝硅酸盐矿物风化或后期低温热液交代作用形成^[2]。

2.2 扫描电子显微镜观察

由扫描电子显微镜获得的二次电子图像(图 2)可知,西安样品中白云石为自形-半自形,可见菱面体解理,粒径约 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$;石英呈他形粒状分布于白云石粒间,粒径约 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$;辰砂呈半自形分布于白云石及石英粒间,可见一组完全解理。样品 XA-3 中观察到细小鳞片状晶体(图 3),晶体长约 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$,厚 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,结合 EDS 测试结果推测其为

伊利石,与 XRD 测试结果吻合。云南样品中方解石呈自形,粒径 $100\sim 150\text{ }\mu\text{m}$;石英呈半自形-他形,粒径约 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$;辰砂呈他形;矿物接触关系与西安样品相似。

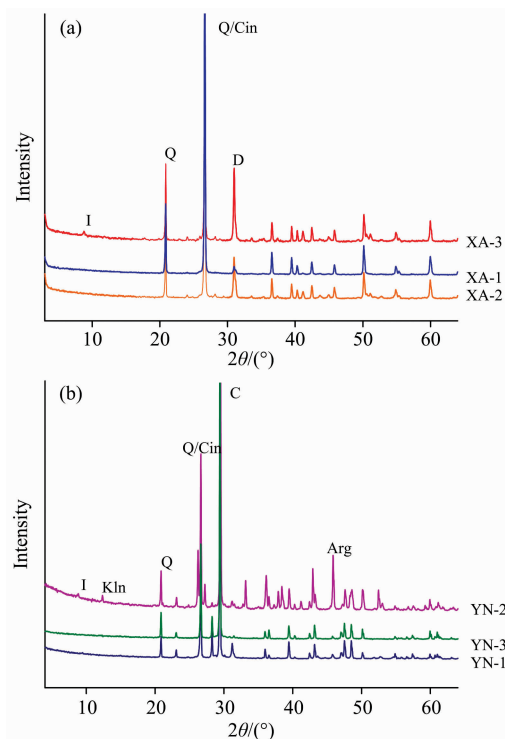


图 1 样品的 XRD 衍射图

(a): 西安样品的 XRD 衍射图; (b): 云南样品的 XRD 衍射图

Q: 石英; Cin: 辰砂; D: 白云石; C: 方解石;
Arg: 文石; I: 伊利石; Kln: 高岭石

Fig. 1 XRD pattern of samples

(a): XRD pattern of samples from Xi'an;

(b): XRD pattern of samples from Yunnan

Q: Quartz; Cin: Cinnabar; D: Dolomite; C: Calcite;
Arg: Aragonite; I: Illite; Kln: Kaolinite

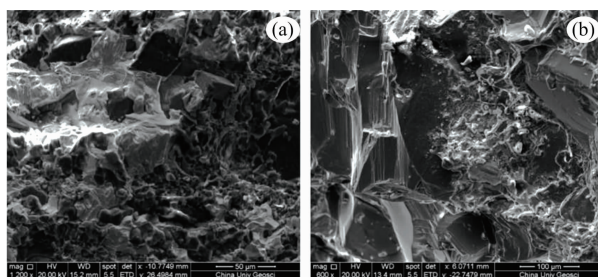


图 2 样品的扫描电镜图像

(a): 西安样品; (b): 云南样品

Fig. 2 SEM images of samples

(a): Sample from Xi'an; (b): sample from Yunnan

3 谱学特征分析

3.1 红外光谱分析

所有样品的红外光谱中均具有如下谱带(图 4): $1\,167$,

1 086, 798, 779, 694, 512 和 462 cm^{-1} 处的石英的标准图谱^[3], 以及碳酸盐矿物 712~727, 876~881, 1 427~1 444 和 1 789 cm^{-1} 的谱峰^[4], 表明鸡血石相似品种的主要组成矿物均为石英及碳酸盐矿物(西安样品为白云石, 云南样品为方解石)。

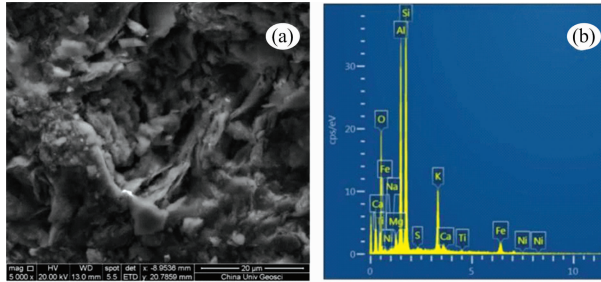


图 3 西安样品中伊利石的扫描电镜 (a) 及能谱图 (b)
Fig. 3 The image of SEM (a) and EDS (b) of illite in sample from Xi'an

同处于白云石中的 Ca^{2+} 八面体和 Mg^{2+} 八面体沿三次轴作有规律的交替排列^[2]。方解石与白云石的晶体结构及 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团振动模式决定了两种矿物相似的红外光谱轮廓, 而不同的阳离子通过对相关基团的振动模式及晶体场作用影响了两者的红外吸收谱带的具体位置。

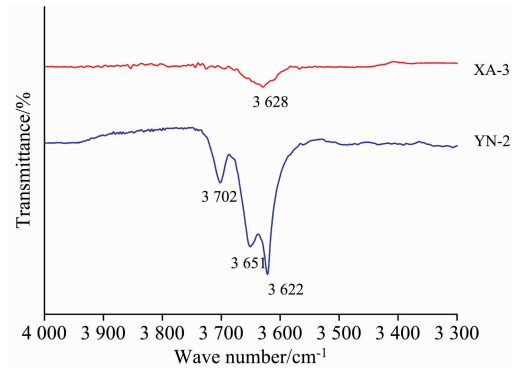


图 5 样品红外光谱的官能团区

Fig. 5 The functional area of IR spectrum of samples

此外, 西安样品 XA-3 的官能团区出现 3 628 cm^{-1} 的吸收峰, 结合 XRD 及 EDS 测试结果分析可知, 该峰归属于伊利石中 OH 的伸缩振动^[5]。云南样品 YN-2 中则出现由高岭石族矿物中 OH 伸缩振动引起的 3 702, 3 651 和 3 622 cm^{-1} 的红外吸收^[6], 高岭石族矿物的具体多型有待后续补充样品深入研究。

3.2 拉曼光谱分析

使用拉曼光谱仪对样品中的“血”及杂质矿物进行测试。经测试, 所有样品的“血”均具有 254, 290 和 350 cm^{-1} 的辰砂的特征拉曼位移, 其中 254 cm^{-1} 归属于 Hg—S 的伸缩振动^[7]。西安样品中黑色矿物的测试结果[图 6(d)]具有 147, 191, 252 和 452 cm^{-1} 等辉锑矿的特征拉曼位移, 其中 252 和 452 cm^{-1} 归属于 Sb—S 的伸缩振动, 147 和 191 cm^{-1} 则是由 S—Sb—S 的弯曲振动引起^[8]。辉锑矿主要产于低温热液矿床, 常与辰砂共生^[2], 故辉锑矿应与辰砂一致形成于低温热液作用。

所有样品均具有 128, 209, 263, 399, 464 和 1 159 cm^{-1} 的石英的特征拉曼峰[图 6(a)]。1 159 cm^{-1} 由 Si—O 非对称伸缩振动引起, 695 和 808 cm^{-1} 处两个强度较弱的窄带归属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动; 464 cm^{-1} 强峰及 399 和 353 cm^{-1} 等弱带归属于 Si—O 弯曲振动^[9]。

所有样品中均出现了碳酸盐矿物的拉曼光谱[图 6(b)]。值得注意的是, 白云石拉曼光谱的 250~350 cm^{-1} 范围内存在 299 和 338 cm^{-1} 的 2 个拉曼位移, 均归属于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团中 C—O 面外弯曲振动, 而方解石中归属于该振动的只有 282 cm^{-1} , 这是由于白云石晶体结构中存在两种相互交替的阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 因而 C—O 面外弯曲振动有两种形式。白云石的其他拉曼位移均未发生谱带分裂是由于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团中 C—O 振动均位于同一平面, 受两侧不同阳离子影响较小所致^[10]。

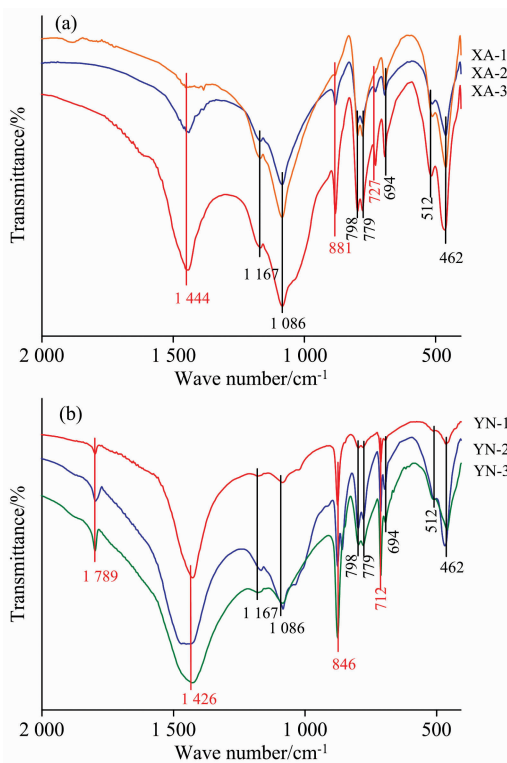


图 4 样品的红外光谱图

(a): 西安样品的红外光谱图; (b): 云南样品的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of samples

(a): IR spectrum of samples from Xi'an;

(b): IR spectrum of samples from Yunnan

$[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团内部为共价键, 外部阳离子间由离子键连接, 基团内原子间结合力远大于基团间, 可将基团视为独立单位。周围阳离子构成的晶体场对基团振动频率的影响较小, 因此 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团振动模式和频率决定碳酸盐类矿物红外光谱的主要轮廓^[4]。白云石的晶体结构与方解石相似, 不

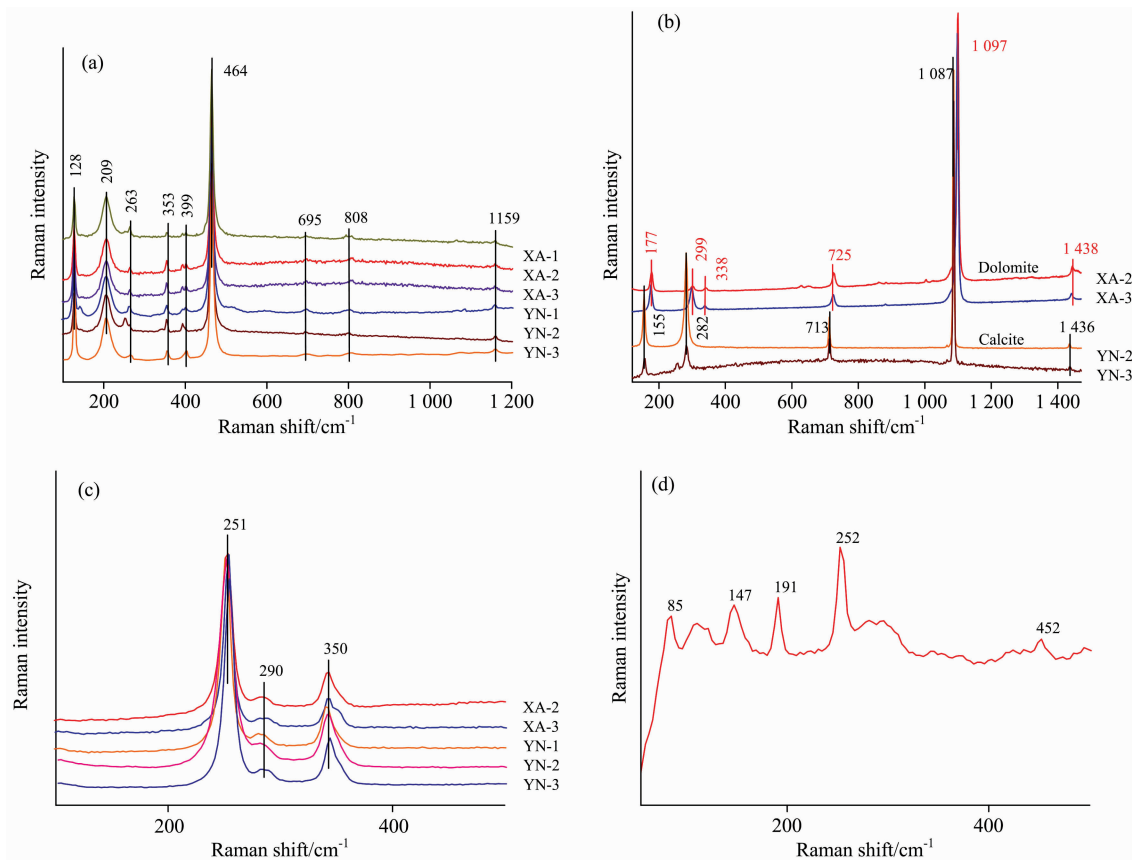


图 6 样品的拉曼光谱图

(a): 石英的拉曼光谱; (b): 方解石及白云石的拉曼光谱; (c): 辰砂的拉曼光谱; (d): 辉锑矿的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of samples

(a): Raman spectrum of quartz; (b): Raman spectrum of calcite and dolomite;

(c): Raman spectrum of cinnabar; (d): Raman spectrum of stibinite

表 1 碳酸盐矿物拉曼峰及其指派

Table 1 Raman shifts of carbonate minerals and assignments

产地	指派					矿物
	M ²⁺ 与[CO ₃] ²⁻ 间 晶格振动/cm ⁻¹	[CO ₃] ²⁻ 面内 弯曲振动/cm ⁻¹	[CO ₃] ²⁻ 反对称 伸缩振动/cm ⁻¹	[CO ₃] ²⁻ 中C—O对称 伸缩振动/cm ⁻¹		
西安	177, 299, 338	725	1 438	1 097		白云石
云南	155, 282	713	1 436	1 087		方解石

注: M²⁺表示金属阳离子; 西安样品中为 Ca²⁺和 Mg²⁺, 云南样品中为 Ca²⁺。

4 结 论

鸡血石相似品种与鸡血石的矿物组成既相似而又有所不同。相同之处是“血”均为辰砂, 不同之处在于“地”的矿物组成差异巨大。西安产出的鸡血石相似品种的“地”以石英、白云石为主, 杂质矿物为辉锑矿; 云南产出的鸡血石相似品种的“地”以石英、方解石为主, 部分样品可含一定文石; 两个产地鸡血石相似品种中均含有少量伊利石, 云南鸡血石相似品种中还含有高岭石族矿物。扫描电镜下可见鸡血石相似品种中的碳酸盐矿物及石英自形程度高且粒径粗大, 这是鸡血

石相似品种结构疏松的原因, 与细腻温润的鸡血石差别巨大。红外光谱及拉曼光谱可对鸡血石相似品种进行快速、无损鉴定, 同时可将其与鸡血石进行有效鉴别。鸡血石相似品种中含有少量粘土矿物, 如伊利石、高岭石。这些粘土矿物或为成矿早期少量含铝硅酸盐矿物经风化或低温热液交代而成。因此, 是否含有粘土矿物不能作为鸡血石鉴定的重要标准。

致谢: 感谢浙江省杭州市的姜四海先生、汪新峰先生在样品采集中给予的帮助与支持! 感谢刘云贵老师、徐行老师在测试中给予的指导!

References

- [1] WANG Yi, CHANG Na, LIU Ya-fei(王 轶, 常 娜, 刘亚非). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2014, 33(6): 802.
- [2] ZHAO Shan-rong, BIAN Qiu-juan, WANG Qin-yan(赵珊茸, 边秋娟, 王勤燕). Crystallography and Mineralogy(结晶学与矿物学). Beijing: Higher Education Publishing House(北京: 高等教育出版社), 2011.
- [3] CHEN He-sheng, SUN Zhen-ya, SHAO Jing-chang(陈和生, 孙振亚, 邵景昌). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2011, 30(4): 934.
- [4] YANG Nian, KUANG Shou-ying, YUE Yun-hui(杨 念, 况守英, 岳蕴辉). Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2015, 35(4): 37.
- [5] ZHAO Xing-yuan, ZHANG You-yu(赵杏媛, 张有瑜). Analysis of Clay Minerals and Clay Minerals(粘土矿物与粘土矿物分析). Beijing: China Ocean Press(北京: 海洋出版社), 1990.
- [6] Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, et al. American Mineralogist, 2005, 90(1): 50.
- [7] Vandenebeele P, Bodéa S, Alonso A, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2005, 61: 2349.
- [8] Sherif Kharbish, Eugen Libowitzky, Anton Beran. Eur. J. Mineral, 2009, 21: 325.
- [9] ZU En-dong, LI Mao-cai, ZHANG Peng-xiang(祖恩东, 李茂材, 张鹏翔). Journal of Kunming University of Science and Technology(昆明理工大学学报), 2000, 25(3): 77.
- [10] DU Guang-peng, FAN Jian-liang(杜广鹏, 范建良). Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2010, 30(4): 32.

Mineralogical and Spectroscopic Study on the Similar Species of Chicken-Blood Stone

CHEN Qian¹, CHEN Tao^{1*}, YAN Xue-jun², WANG Chao-wen¹, ZHENG Jin-yu¹, LI Meng-yang¹

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Zhejiang FangYuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310013, China

Abstract In recent years, jade species produced in Xi'an, Yunnan with a similar appearance to Chicken-blood stone appear in the gem market. The similar species of Chicken-blood stone has brought an impact on the trade market of Chicken-blood stone, and also brought challenges to the naming and testing of Chicken-blood stone. In this study, the similar species of Chicken-blood stone are studied by using X-ray powder diffraction spectrometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectrometer (IR), and laser Raman spectroscopy (LRM) in order to analyze the mineralogical and spectroscopic characteristics of the similar species of Chicken-blood stone. The results are as follow: (1) According to the testing results of XRD, the "Blood" of the similar species of Chicken-blood stone is cinnabar. Quartz and dolomite are the main constituent minerals of Xi'an sample. The "Di" of Yunnan sample is composed of quartz and calcite, and contains a certain amount of aragonite. A small amount of illite was found in the similar species of Chicken-blood stone produced in two places, and a small amount of kaolinite was found in Yunnan samples. (2) SEM showed that the carbonate minerals in the similar species of Chicken-blood stone were euhedral to subhedral. Carbonate minerals are the largest of all minerals. Subhedral-anhedral quartz is distributed between carbonate minerals. Cinnabar is distributed between carbonate minerals and quartz. Fine scale-like illite crystals were observed in Xi'an samples. (3) The IR spectrum shows that a similar species of Chicken-blood stone produced in two places share the similar mineral component of quartz and carbonate mineral. All samples have a strong and wide absorption band of 1 086, 1 167 cm^{-1} caused by the anti-symmetric stretching vibration of Si—O—Si, and the infrared absorption peaks of 798, 779, 694, 512 and 462 cm^{-1} belonging to the symmetric stretching vibration of Si—O band. All the above absorption peaks are attributed to quartz. Infrared spectra of dolomite of 727, 881, 1 444 cm^{-1} were obtained in Xi'an samples. Yunnan samples have infrared spectra of calcite of 712, 876, 1 427, 1 789 cm^{-1} . Calcite and dolomite are calcite group minerals. Their infrared spectra are composed of the vibration mode of carbonate ions and the lattice vibration mode. Their peak positions are slightly different, but the basic contour and assignment are the same. 712~727 cm^{-1} is the in-plane bending vibration absorption peak of $[\text{CO}_3]^{2-}$, 876~881 cm^{-1} is the out-plane bending vibration absorption peak of $[\text{CO}_3]^{2-}$, and the peaks of 1 427 ~ 1 444 cm^{-1} are attributed to the anti-symmetric stretching vibration of $[\text{CO}_3]^{2-}$. Some samples containing clay minerals have the vibration peak of OH in the functional area of IR. (4) Raman spectrum test shows that the "Blood" of the samples from Xi'an and Yunnan is cinnabar, with a Raman shift of 254, 290, 350 cm^{-1} . The black mineral in Xi'an sample is stibnite with Raman shift of 147, 191, 252, 452

cm^{-1} . Raman spectra of "Di" accord with the results of the infrared spectrum. Samples from Xi'an and Yunnan have the characteristic Raman shift of quartz in 464 cm^{-1} . In Xi'an sample, there is Raman shift of dolomite of $1\ 097, 725, 338, 299 \text{ cm}^{-1}$ while in Yunnan sample. There is Raman shift of calcite of $1\ 087, 713$ and 282 cm^{-1} . Because there are clay minerals in the similar species of Chicken-blood stone, the identification of Chicken-blood stone cannot simply depend on whether it contains clay minerals.

Keywords The similar species of Chicken-blood stone; Mineralogical characteristic; IR spectra; Raman spectra

(Received Sep. 5, 2019; accepted Feb. 3, 2020)

* Corresponding author

本 刊 声 明

近期以来,一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义,以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报,现有有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任,维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通,网址为

<http://www.gpxygpx.com/>

在此郑重声明,本网址为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等项业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益,防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019年3月15日