

## “黑青”“黑碧”的谱学鉴别特征探究

代路路<sup>1</sup>, 姜 炎<sup>1</sup>, 杨明星<sup>1, 2\*</sup>

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)珠宝检测中心, 湖北 武汉 430074

**摘 要** “黑青”指颜色近黑色, 主要成分为透闪石的青玉。“黑碧”指颜色近黑色, 主要成分为阳起石的碧玉。采用电子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪和红外光谱测试分析手段, 确定“黑青”“黑碧”的矿物种属。采用拉曼光谱、显微紫外-可见分光光度计、红外光谱对“黑青”“黑碧”的谱学鉴别特征进行探究。“黑青”为标准透闪石拉曼谱峰, “黑碧”的谱峰位置与“黑青”存在几个波数的偏差, 向波数小的方向移动。可见-近红外波段, “黑青”出现 445 nm 吸收峰, 680 和 940 nm 宽吸收带, 为  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  作用; “黑碧”出现 445 nm 吸收峰, 660 和 690 nm 双吸收峰以及 970 nm 吸收峰, 为  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  作用。显微紫外-可见光谱可分析到样品的近红外区, “黑青”在 1 397, 2 310, 2 387 和 2 466 nm 出现强吸收峰, 1 915 和 2 120 nm 出现弱吸收峰; “黑碧”在 1 400, 2 313 和 2 394 nm 出现吸收峰。红外光谱分析“黑青”在 5 225, 4 738, 4 692, 5 349, 4 317, 4 190 和 4 064  $\text{cm}^{-1}$  存在吸收峰; “黑碧”在 4 708, 4 307, 4 178 和 4 031  $\text{cm}^{-1}$  存在吸收峰。显微紫外-可见光谱与红外光谱分析结果虽然存在小的差异, 但基本保持一致, 以红外光谱分析结果为准。将透闪石质的“黑青”、阳起石质的“黑碧”、广西大化阳起石质玉进行对比, 综合红外光谱和显微紫外-可见光谱分析结果得出“黑青”(透闪石)与“黑碧”(阳起石)近红外光谱的鉴别特征: “黑青”(透闪石)在 4 800~4 600  $\text{cm}^{-1}$  存在两个吸收峰, 4 350~4 300  $\text{cm}^{-1}$  存在分裂双吸收峰; “黑碧”(阳起石)在 4 800~4 600  $\text{cm}^{-1}$  存在一个弱吸收峰, 4 350~4 300  $\text{cm}^{-1}$  存在一个吸收单峰。且“黑碧”(阳起石)的近红外吸收峰相较于“黑青”(透闪石)整体向低波数方向移动。

**关键词** “黑青”; “黑碧”; 透闪石; 阳起石; 近红外光谱; 鉴别特征

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0292-07

### 引 言

近年来, 黑色软玉在市场上的热度和价值持续走高, 尤其以“黑青”(黑色透闪石质的青玉)和“黑碧”(黑色阳起石质的碧玉)为代表, “黑青”“黑碧”在软玉中的品种不同, 其市场价值也不同。青玉和碧玉可以从颜色、组成矿物、微量元素等方面进行区分, 但由于“黑青”“黑碧”外观漆黑, 且矿物较纯净, 较难用肉眼区分。软玉为高价值产品, 本工作采用无损的谱学方法将“黑青”“黑碧”进行有效区分。有研究对新疆和田黑色软玉进行化学成分分析和拉曼光谱测试, 得出黑色软玉的颜色成因来自两方面, 含有较高的阳起石致色, 以

及透闪石质的软玉中含石墨而致色。任建红等<sup>[1]</sup>通过软玉中红外区特征对青碧和青玉的进行鉴别研究, 发现: 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  $\text{cm}^{-1}$  附近吸收峰、肩峰及 411  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  附近肩峰和 401  $\text{cm}^{-1}$  附近吸收峰, 从而快速鉴别青碧和青玉。Zhong 等<sup>[2]</sup>对广西大化黑色阳起石玉的宝石学特征、矿物组成、元素分析、谱学特征和颜色成因等方面进行了系统研究。然而, 目前对“黑青”“黑碧”、透闪石和阳起石的近红外光谱鉴别特征研究较少, 本工作以“黑青”“黑碧”为研究对象, 对“黑青”“黑碧”的谱学特征进行探究, 得出“黑青”“黑碧”、透闪石阳起石谱学鉴别特征。

收稿日期: 2019-11-25, 修订日期: 2020-04-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403)资助

作者简介: 代路路, 1992 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 1289139813@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: yangc@cug.edu.cn



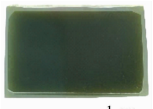
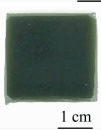

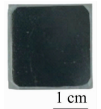
## 1 实验部分

### 1.1 样品

样品原石由中国地质大学(武汉)珠宝学院杨明星教授提供,均采自相应矿区,被切磨抛光制成实验成品,经宝石学常规仪器测试,具体信息如表 1。

表 1 样品信息

Table 1 The information of the samples

编号	颜色	光泽	折射率(点测)	相对密度	产地	照片
HQ-1	近黑色	油脂光泽	1.61	2.99	新疆和田	
HQ-2	近黑色	油脂光泽	1.61	3.00	新疆和田	
XQ	近黑色	油脂光泽	1.61	3.01	青海小灶火	
DQ-1	近黑色	油脂光泽	1.61	3.01	新疆大同	
DQ-2	近黑色	油脂光泽	1.61	3.01	新疆大同	
MB	近黑色	油脂光泽	1.61	2.97	新疆玛纳斯	

电子探针成分分析在中国地质大学(武汉)地球科学学院全球大地构造中心备有 4 道波谱仪的 JEOLJXA-8230 电子探针实验室测试完成。实验中电压设定为 15 kV, 电流为 20 nA, 束斑直径为 1  $\mu\text{m}$ 。峰位的计数时间为 10 s, 前后背景值的计数时间均为 5 s。X-射线强度使用 ZAF 法进行校正。使用 SPI 标准矿物标样: 透长石(K), 镁铝榴石(Fe, Al), 透辉石(Ca, Mg), 硬玉(Na), 蔷薇辉石(Mn), 橄榄石(Si), 金红石(Ti)。

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)在武汉上谱分析科技有限责任公司激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)上完成。采用激光剥蚀系统为 GeoLas-Pro 系统, 质谱仪的型号为 Agilent7700e, 采用氦气为载气, 能量密度约为 5.5  $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 剥蚀半径为 4  $\mu\text{m}$ , 频率为 5 Hz。测试时选用合成玻璃 NIST610 及 BCR-2G, BIR-1G, BHVO-2G 作为标准(美国地质学会 USGS 系列)。数据的离线处理(样品与空白信号的选择、仪器灵敏度校正、元素含量计算)

### 1.2 测试条件

为探究“黑青”“黑碧”的谱学鉴别特征,首先通过电子探针电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对样品的主、微量元素进行分析,确定实验样品种属;再运用拉曼光谱、显微紫外-可见分光光度计、红外光谱对样品的谱学特征进行探究。

采用 ICPMSDATA CAL 软件,具体的处理方法参考相关文献<sup>[3-4]</sup>。

拉曼光谱在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室完成,使用 Bruker 公司 Senterra R200L 型激光拉曼光谱仪。测试条件:激发光波长 532 nm, 激光输出功率 10 mW, 光圈 50 $\times$ 1 000  $\mu\text{m}$ , 分辨率 9~15  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描范围 50~3 705  $\text{cm}^{-1}$ , 积分时间 10 s, 积分次数 5 次。

显微紫外-可见光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室完成,使用 JascoMSV-5200 型显微紫外-可见分光光度计。实验样品切磨抛光至 1 mm 以下,测试条件:透射法,测量范围:400~2 500 nm,分辨率:0.5 nm,光斑大小:200  $\mu\text{m}$ ,扫描速度:1 000  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

红外光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析实验室完成,使用 Bruker 公司 Vertex80 型傅里叶变换红外光谱仪。测试条件:KBr 压片,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32,扫描范围 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。测试条件:透射

法,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,扫描范围  $8\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子探针成分分析

样品 HQ-1, HQ-2, XQ, DQ-1 和 DQ-2 的主要化学成分:  $\text{SiO}_2$  含量  $57.251\%\sim 57.883\%$ ,  $\text{MgO}$  含量  $22.528\%\sim 23.753\%$ ,  $\text{CaO}$  含量  $12.096\%\sim 12.668\%$ ,  $\text{FeO}_T$  含量  $2.221\%\sim 2.982\%$ , 各组分符合透闪石或阳起石理论值。样品 MB 主要化学成分:  $\text{SiO}_2$  含量  $53.137\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量  $5.468\%$ , 表现为  $\text{SiO}_2$  含量偏低,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量偏高,  $\text{SiO}_2$  含量加上  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为  $58.614\%$ , 应为 Al 替代 Si 进入 T 位置;  $\text{MgO}$  含量  $15.394\%$ ,  $\text{FeO}_T$  含量  $8.120\%$ , 表现为  $\text{MgO}$  含量偏低,  $\text{FeO}_T$  含量偏高,  $\text{MgO}$  含量加上  $\text{FeO}_T$  含量为  $23.514\%$ , 应为 Mg 和 Fe 发生类质同象替代所致;  $\text{CaO}$  含量  $11.387\%$ , 各组分也符合透闪石或阳起石理论值。据国际矿物协会新矿物及矿物命名委员会批准的角闪石组分会推荐的“角闪石族的命名方案”<sup>[5]</sup>,透闪石与阳起石的划分按照单位分子中  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的占位比率不同予以命名,即  $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) = 0.90\sim 1.00$  且  $\text{Si}^{4+} \geq 7.5$  时为透闪石;  $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) = 0.50\sim 0.90$  且  $\text{Si}^{4+} \geq 7.5$  时为阳起石。由表 2  $\text{Mg}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  的值可判定样品 HQ-1, HQ-2, XQ, DQ-1 和 DQ-2 为透闪石,样品 MB 的  $\text{Mg}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 77\%$ , 推测其主要成分为阳起石。

表 2 “黑青”“黑碧”样品化学成分(Wt/%)  
Table 2 Chemical composition of “Heiqing” and “Heibi” samples(Wt/%)

样品	HQ-1	HQ-2	XQ	DQ-1	DQ-2	MB
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.72	0.68	0.47	0.62	0.67	5.47
$\text{SiO}_2$	57.45	57.25	57.88	57.49	57.26	53.14
$\text{K}_2\text{O}$	0.05	0.06	0.04	0.07	0.06	0.02
$\text{CaO}$	12.10	12.34	12.67	12.65	12.42	11.39
$\text{NiO}$	0.01	0.01	0.02	0.02	0	0.06
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0	0	0	0.01	0	0.04
$\text{Na}_2\text{O}$	0.07	0.06	0.05	0.08	0.07	0.34
$\text{MgO}$	23.75	23.10	23.32	22.53	22.92	15.39
$\text{FeO}_T$	2.74	2.84	2.21	2.98	2.68	8.12
$\text{MnO}$	0.06	0.08	0.04	0.09	0.08	0.09
$\text{TiO}_2$	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.14
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.01	0.01	0.01	0	0	0.02
Total	97	96.46	96.73	96.55	96.18	94.22
$\text{Mg}/(\text{Fe} + \text{Mg})$	94%	94%	95%	93%	94%	77%

注:电子探针数据为 3 个点的平均值

图 1 为在  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  的图解中划分的碧玉和和田玉范围<sup>[6]</sup>,样品 DQ-1, MB 在碧玉范围内,其他均落在和田玉范围。得出样品 HQ-1, HQ-2, XQ 和 DQ-2 主要成分是透闪石,为“黑青”,样品 MB 主要成分可能是阳起石,为“黑碧”。DQ-1 离碧玉范围非常接近,还需微量元素含量判断其种属。

### 2.2 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪分析

DQ-1 中的 Cr, Co 和 Ni 含量与“黑青”非常接近,与“黑碧”相差较大。青玉为大理岩型软玉,碧玉为蛇纹岩性软玉,成矿成因不同导致其 Cr, Co 和 Ni 含量相差较大。根据前人对和田玉 Cr 和 Ni 元素含量判别研究<sup>[7]</sup>,综合电子探针数据,可确定 DQ-1 为“黑青”。

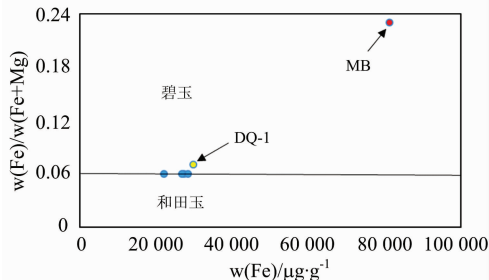


图 1 “黑青”“黑碧”样品化学成分对比图

Fig. 1 Comparison of chemical composition between “Heiqing” and “Heibi” samples

表 3 “黑青”“黑碧”样品部分过渡金属离子含量( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )  
Table 3 Partial transition metal ion content of “Heiqing” and “Heibi” samples ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )

样品	Cr	Ti	Mn	Co	Ni	V
HQ-1	7.69	249.48	727.34	9.30	16.23	7.23
HQ-2	2.50	264.72	723.65	9.59	15.25	7.35
XQ	1.71	200.63	557.95	6.34	7.92	3.88
DQ-1	0.52	221.78	1 502.82	12.91	4.93	14.26
DQ-2	0	236.27	1 520.56	12.77	4.68	14.60
MB	420.06	582.23	955.13	34.23	120.24	203.68

注:ICP 数据为 3 个点的平均值

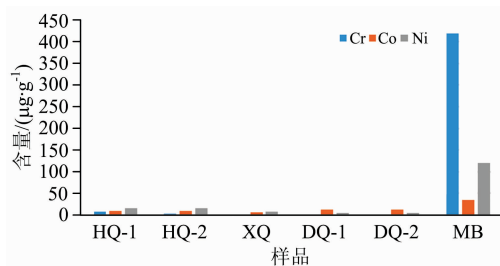


图 2 “黑青”“黑碧”样品部分过渡金属离子含量柱状图( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )

Fig. 2 Histogram of Cr, Co, Ni content of “Heiqing” and “Heibi” samples ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )

### 2.3 拉曼光谱分析

“黑青”为标准透闪石拉曼谱峰(见图 3),  $3\ 678$ ,  $3\ 665$  和  $3\ 648\text{ cm}^{-1}$  处谱峰为 M—OH 伸缩振动所致;  $1\ 058$ ,  $1\ 028$  和  $930\text{ cm}^{-1}$  处谱峰为 Si—O 伸缩振动所致;  $674\text{ cm}^{-1}$  处最强谱峰为 Si—O—Si 伸缩振动所致;  $528\text{ cm}^{-1}$  处谱峰为 Si—O 弯曲振动所致;  $435\sim 118\text{ cm}^{-1}$  处谱峰为晶格振动所致<sup>[8-9]</sup>。“黑碧”的谱峰位置相较于“黑青”整体向低波数方向移动。“黑碧”中较多谱峰强度弱于“黑青”,如“黑碧” $1\ 051$  和  $926\text{ cm}^{-1}$

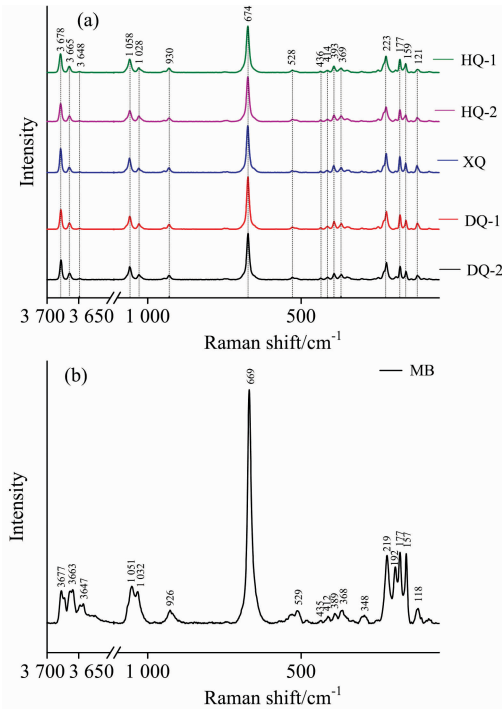


图 3 “黑青”(a)和“黑碧”(b)样品的拉曼光谱  
Fig. 3 Raman spectrum of “Heiqing” (a) and “Heibi” samples (b)

处谱峰强度弱于“黑青”，甚至有消失的趋势，与前人研究透闪石与阳起石峰位鉴别特征吻合<sup>[10]</sup>。值得注意的是，“黑碧”3 700~3 600 cm<sup>-1</sup>处 3 个谱峰产生分裂现象。

2.4 显微紫外-可见光谱分析

“黑青”出现 445 nm 吸收峰，680 和 940 nm 宽吸收带；“黑碧”出现 445 nm 吸收峰，660 和 690 nm 双吸收峰以及 970 nm 吸收峰。445 nm 处吸收由 Fe<sup>3+</sup> 的 <sup>6</sup>A<sub>1g</sub>(S)→<sup>4</sup>A<sub>1g</sub>(G)+<sup>4</sup>E<sub>g</sub>(G) 电子跃迁引起<sup>[11]</sup>。680 nm 处吸收由 Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup> 电荷转移引起<sup>[12-13]</sup>。950 nm 附近的吸收带由 Fe<sup>2+</sup> 中 <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>→<sup>5</sup>E<sub>g</sub> 电子跃迁引起<sup>[13-15]</sup>。660 和 690 nm 附近吸收带与翠绿色的翡翠吸收带相似，由 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>(F)→<sup>2</sup>T<sub>1g</sub>(G) 和 <sup>4</sup>A<sub>2g</sub>(F)→<sup>4</sup>E<sub>g</sub>(G) 电子跃迁引起<sup>[16-17]</sup>。综上所述，“黑青”的致色离子主要为 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>，“黑碧”的致色离子主要为 Fe<sup>2+</sup>，Fe<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup>。显微紫外-可见分光光度计可测试到样品的近红外区，“黑青”在 1 397, 2 310, 2 387 和 2 466 nm 出现强吸收峰，1 915 和 2 120 nm 出现较弱吸收峰；“黑碧”在 1 400, 2 313 和 2 394 nm 出现吸收峰。对比以往对软玉近红外区研究结果，软玉中 1 390~1 420 nm 为 OH 的倍频、合频，1 915 nm 附近强吸收峰以及附近的弱吸收峰为 H<sub>2</sub>O 分子弯曲振动与伸缩振动吸收峰组合频，2 210~2 300 nm 归属 Fe—OH 吸收作用，2 300~2 400 nm 归属 Mg—OH 吸收峰<sup>[18-19]</sup>。显微紫外-可见光谱分析“黑青”“黑碧”近红外光谱差别：“黑青”在 1 915 和 2 120 nm 附近出现吸收峰，而“黑碧”在此处未出现吸收峰。且 1 400~2 500 nm “黑碧”相应峰强度均小于“黑青”。

表 4 “黑青”“黑碧”样品的拉曼谱峰频率及归属 (cm<sup>-1</sup>)

Table 4 Assignments of Raman peaks of “Heiqing” and “Heibi” samples/cm<sup>-1</sup>

样品	M—OH 伸缩振动	Si—O 伸缩振动	Si—O—Si 伸缩振动	Si—O 弯曲振动	晶格振动
HQ-1	3 678, 3 665, 3 648	1 058, 1 028, 930	674	528	436, 414, 393, 369, 223, 177, 159, 121
HQ-2	3 678, 3 664, 3 648	1 058, 1 028, 930	674	528	436, 414, 393, 369, 223, 177, 159, 121
XQ	3 678, 3 665, 3 647	1 059, 1 029, 930	674	529	436, 414, 393, 369, 223, 177, 159, 121
DQ-1	3 678, 3 664, 3 648	1 058, 1 028, 930	674	528	436, 414, 393, 369, 223, 177, 159, 121
DQ-2	3 678.1, 3 664.6, 3 648.7	1 058, 1 028, 930	674	528	436, 414, 393, 369, 223, 177, 159, 121
MB	3 677.6, 3 663.7, 3 647.9	1 051, 1 032, 926	669	529	435, 412, 389, 368, 348, 219, 192, 177, 157, 118

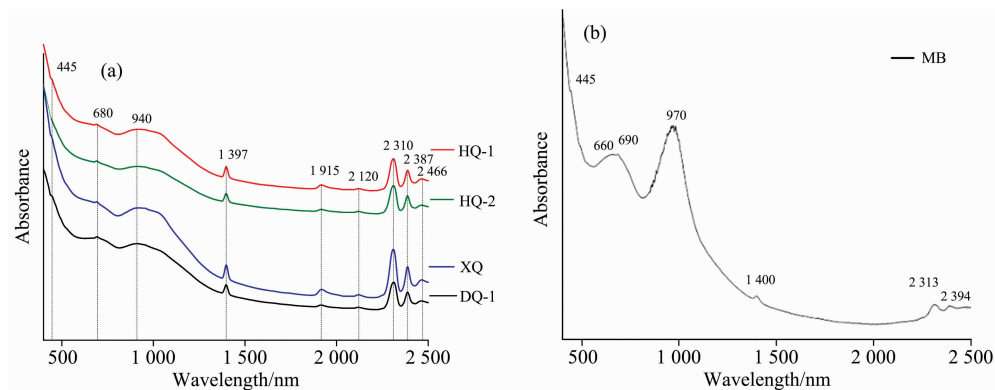


图 4 “黑青”(a)和“黑碧”(b)可见-近红外吸收光谱

Fig. 4 Visible-near infrared absorption spectrum of “Heiqing” (a) and “Heibi” (b) samples

表 5 “黑青”“黑碧”近红外吸收谱带频率及归属 (nm)

Table 5 Assignments of near-Infrared absorption bands of “Heiqing” and “Heibi” samples/nm

样品	OH 的 倍频、 合频	H <sub>2</sub> O 弯曲振 动与伸缩振 动组合频	Fe—OH	Mg—OH
“黑青”	1 379	1 915	2 210	2 310, 2 387, 2 466
“黑碧”	1 400	—	—	2 313, 2 394

注：—表示无数据

2.5 红外光谱分析

(1) 中红外光谱

中红外区“黑青”出现 1 100~850, 800~600 和 600~400 cm<sup>-1</sup> 三组吸收谱峰, 见图 5(a,b), 其位置、强度以及谱峰数目与标准透闪石谱图一致。“黑碧”的中红外谱图与《矿

物红外光谱图集》<sup>[20]</sup> 中阳起石谱图一致, 印证“黑碧”主要成分为阳起石的推测峰归属见表 6。

(2) 近红外光谱分析

近红外区“黑青”在 7 182, 7 152 和 7 117 cm<sup>-1</sup> 出现三个吸收峰以及 5 225, 4 738, 4 692, 4 349, 4 317, 4 190 和 4 064 cm<sup>-1</sup> 的出现吸收峰, 见图 6(a,b)。“黑碧”在 7 181, 7 146 和 7 111 cm<sup>-1</sup> 出现三个吸收峰以及 4 708, 4 307, 4 178 和 4 031 cm<sup>-1</sup> 的出现吸收峰。值得注意的是, 7 200~7 000 cm<sup>-1</sup> 为 M—OH 的伸缩振动倍频峰, 3 700~3 600 cm<sup>-1</sup> 的 M—OH 的基频伸缩振动峰, 红外光谱分析“黑碧”在 7 200~7 000 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰与前述拉曼光谱分析 3 700~3 600 cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰均发生分裂, 结果一致。但导致出现峰位分裂的原因, 尚未可知。

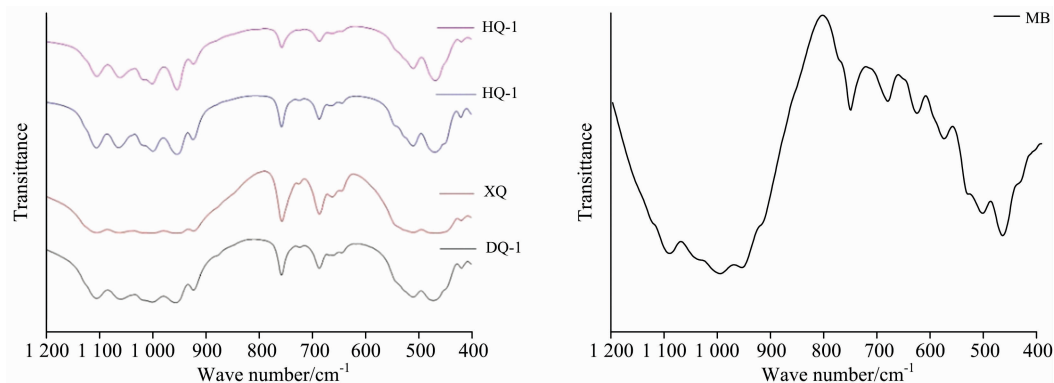


图 5 “黑青”(a)和“黑碧”(b)样品中红外吸收光谱

Fig. 5 Mid-infrared absorption spectra of “Heiqing” (a) and “Heibi” (b) samples

表 6 “黑青”“黑碧”样品中红外吸收谱带频率及归属 (cm<sup>-1</sup>)

Table 6 Assignments of Infrared absorption bands of “Heiqing” and “Heibi” samples/cm<sup>-1</sup>

样品	Si—O 伸缩振动	Si—O—Si 伸缩振动	Si—O 弯曲振动, M—O 伸缩振动及 OH 平动
HQ-1	1 104, 1 061, 1 017, 1 000, 953, 923	757, 686, 662, 644	510, 468, 419
HQ-2	1 105, 1 063, 1 017, 999, 953, 924	757, 686, 662, 644	509, 470, 420
XQ	1 104, 1 062, 1 017, 1 000, 953, 922	756, 686, 662, 644	509, 466, 419
DQ-1	1 104, 1 061, 1 017, 1 000, 953, 923	757, 686, 662, 644	510, 468, 419
MB	1 095, 1 044, 1 000, 960, 922	757, 687, 632	509, 472

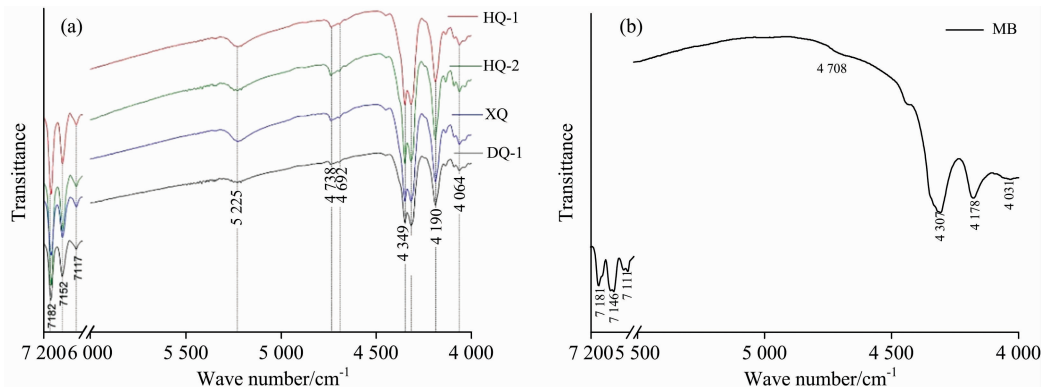


图 6 “黑青”(a)和“黑碧”(b)样品近红外吸收光谱

Fig. 6 Near-infrared absorption spectra of “Heiqing” (a) and “Heibi” (b) samples

表 7 显微紫外-可见光谱与红外光谱分析结果对比

Table 7 Comparison of the results of microscopic ultraviolet-visible spectrum and infrared spectrum analysis

样品	显微紫外-可见光谱/cm <sup>-1</sup>			红外光谱/cm <sup>-1</sup>		
	5 225 附近	4 800~4 600	4 350~4 300	5 225 附近	4 800~4 600	4 350~4 300
“黑青”	5 222	4 717	4 392	5 225	4 738, 4 692	4 349, 4 317
“黑碧”	—	—	4 323	—	4 708	4 307

注：—表示无数据

近红外区“黑青”“黑碧”显微紫外-可见光谱与红外光谱分析结果对比, 分别见图 6(a, b)和表 7: (1)显微紫外-可见光谱分析“黑青”在 5 222 cm<sup>-1</sup> 出现吸收峰, “黑碧”未出现; 红外光谱分析相同。(2)显微紫外-可见光谱分析“黑青”在 4 717 cm<sup>-1</sup> 出现弱吸收峰, “黑碧”未出现; 红外光谱分析“黑青”在 4 738 和 4 692 cm<sup>-1</sup> 出现吸收峰, “黑碧”在 4 708 cm<sup>-1</sup> 出现弱吸收峰。(3)显微紫外-可见光谱分析“黑青”在 4 329 cm<sup>-1</sup> 出现强吸收峰, “黑碧”在 4 323 cm<sup>-1</sup> 出现吸收峰; 红外光谱分析“黑青”在 4 349 和 4 317 cm<sup>-1</sup> 出现分裂双吸收峰, “黑碧”出现 4 307 cm<sup>-1</sup> 吸收单峰。两者分析结果存在小的差异, 但基本保持一致, 原因可能是仪器的测试范围和精度不同。近红外谱学鉴别特征以红外光谱分析为准。

5 225 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰归属为 H<sub>2</sub>O 分子的弯曲振动与伸缩振动组合频作用<sup>[18-19]</sup>, H<sub>2</sub>O 分子不是“黑青”“黑碧”的组成矿物成分, 其含量也受周围环境影响较大, 所以不将其纳入鉴别特征中。综上所述, “黑青”“黑碧”近红外光谱的鉴别特征: “黑青”在 4 800~4 600 cm<sup>-1</sup> 存在两个吸收峰, 4 350~4 300 cm<sup>-1</sup> 存在分裂双吸收峰; “黑碧”在 4 800~4 600 cm<sup>-1</sup> 存在一个弱吸收峰, 4 350~4 300 cm<sup>-1</sup> 存在一个吸收单峰。且“黑碧”的吸收峰相较于“黑青”整体向波数小的方向移动。

由于“黑碧”实验样品数量有限且其主要成分为阳起石, 将“黑碧”与广西大化阳起石质玉进行对比, 发现除了广西大化阳起石质玉在 5 225 cm<sup>-1</sup> 附近出现吸收峰, 而“黑碧”未出

现以外, 两者近红外区的其他部分保持一致。因此, 得出相应结论: “黑青”“黑碧”近红外光谱的差别实质上是透闪石与阳起石近红外光谱的差别。综合“黑青”、“黑碧”、广西大化阳起石玉的近红外光谱特征, 可得透闪石与阳起石近红外光谱的鉴别特征, 即“黑青”(透闪石)在 4 800~4 600 cm<sup>-1</sup> 存在两个吸收峰, 4 350~4 300 cm<sup>-1</sup> 存在分裂双吸收峰; “黑碧”(阳起石)在 4 800~4 600 cm<sup>-1</sup> 存在一个弱吸收峰, 4 350~4 300 cm<sup>-1</sup> 存在一个吸收单峰。且“黑碧”(阳起石)的吸收峰相较于“黑青”(透闪石)整体向波数小的方向移动。

### 3 结 论

(1)“黑青”为标准透闪石拉曼谱峰, “黑碧”的谱峰位置相较于“黑青”整体向波数小的方向移动。“黑青”“黑碧”的峰位差异与前人研究透闪石与阳起石鉴别特征一致。

(2)“黑青”致色离子主要为 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>, “黑碧”致色离子主要为 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup>。

(3)“黑青”(透闪石)与“黑碧”(阳起石)近红外光谱的鉴别特征: “黑青”(透闪石)在 4 800~4 600 cm<sup>-1</sup> 出现两个吸收峰, 4 350~4 300 cm<sup>-1</sup> 出现分裂双吸收峰; “黑碧”(阳起石)在 4 800~4 600 cm<sup>-1</sup> 出现一个弱的吸收峰, 4 350~4 300 cm<sup>-1</sup> 出现一个吸收单峰。且“黑碧”(阳起石)的吸收峰相较于“黑青”(透闪石)整体向波数小的方向移动。

### References

- [1] REN Jian-hong, SHI Guang-hai, ZHANG Jin-hong(任建红, 施光海, 张锦洪, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(3): 772.
- [2] Zhong Q, Liao Z T, Qi L J. Gems & Gemology, 2019, 55(2): 198.
- [3] Chen L, Liu Y S, Hu Z C, et al. Chemical Geology, 2011, 284(3): 283.
- [4] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. Chemical Geology, 2018, 257(1): 34.
- [5] Leake B E. The Canadian Mineralogist, 1978, 16(5): 501.
- [6] Siqin B, Qian R, Zhou S J, et al. Journal of Mass Spectrometry, 2012, 309: 206.
- [7] Liu Y, Deng J, Shi G H, et al. Ore Geology Reviews, 2011, 41: 122.
- [8] Burns R G, Strens R G J. Science, 1966, 153(3738): 890.
- [9] ZOU Tian-ren, CHEN Ke-qiao(邹天人, 陈克樵). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2002, 21(Suppl. 1): 41.
- [10] LI Kun, SHEN Xiao-ping(李 坤, 申晓萍). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry(矿物岩石地球化学通报), 2019, 38(2): 406.
- [11] Sherman D V. Am. Mineral., 1985, 70: 584.
- [12] Halenius J, Skogby H, Andreozzi G B. Phys. Chem. Minerals, 2002, 29: 319.
- [13] Taran M N, Langer K. Phys. Chem. Miner., 2001, 28: 199.
- [14] Lehman G, Harder H. Am. Mineral., 1970, 55: 98.
- [15] Anbalagan G, Murugesan S K, Balakrishnan M, et al. Applied Clay Science, 2008, 42: 175.

- [16] LIN Chuan-yi, XIE Hong-sen, ZHU He-bao, et al(林传易, 谢鸿森, 朱和宝, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1998, 8(3): 193.
- [17] Ram Kripal, Pragma Singh, Santwana Shukla. Physica, 2011, B406: 324.
- [18] YAN Shou-xun, ZHANG Bing, ZHANG Yong-chao, et al(燕守勋, 张兵, 赵永超, 等). Remote Sensing Technology and Application(遥感技术与应用), 2003, 18(4): 192.
- [19] BAI Li-xin(白立新). Ningxia Engineering Technology(宁夏工程技术), 2007, 6(4): 334.
- [20] PENG Wen-shi, LIU Gao-kui(彭文世, 刘高魁). Infrared Spectra of Minerals(矿物红外光谱图集). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982, 364.

## Study on the Spectral Identification Characteristics of “Heiqing” and “Heibi”

DAI Lu-lu<sup>1</sup>, JIANG Yan<sup>1</sup>, YANG Ming-xing<sup>1, 2\*</sup>

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

2. Gem Testing Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** “Heiqing” refers to dolomite-related nephrite with the color of the nearly black whose main component is tremolite. “Heibi” refers to serpentinite-related nephrite with the color of the nearly black whose main component is actinolite. EPMA, LA-ICP-MS and FTIR spectrum were applied to obtain the mineral species of “Heiqing” and “Heibi”. Raman spectrum, Micro-UV-Visible spectrophotometer and FTIR spectrum were used to investigate the spectral identification characteristics of “Heiqing” and “Heibi”. “Heiqing” have the standard tremolite peak position, and main peak positions of “Heibi” have several wavenumber deviations, which move in the direction of small wavenumber. In visible-near infrared band “Heiqing” appear 445 nm absorption peak and 680, 940nm wide absorption band, which were attributed to the role of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ; “Heibi” appears 445 nm absorption peak, 660, 690 nm double absorption peak and 970 nm, which were attributed to the role of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . The near-infrared region of the samples can be analyzed by Micro-UV-Visible spectrophotometer. The strong absorption peaks of “Heiqing” appear at 1 397, 2 310, 2 387 and 2 466 nm, and the weak absorption peaks appear 1 915 and 2 120 nm; The absorption peaks of “Heibi” appear at 1 400, 2313 and 2 394 nm. The results of FTIR spectrum indicates that the absorption peaks of “Heiqing” were at 5 225, 4 738, 4 692, 4 349, 4 317, 4 190, 4 064  $\text{cm}^{-1}$  and the absorption peaks of “Heibi” were at 4 708, 4 307, 4 178 and 4 031  $\text{cm}^{-1}$ . Although there are some small differences between the results of Microscopic UV-Visible spectrum and FTIR spectrum analysis, the results are basically consistent, the results of FTIR spectrum analysis shall prevail. By comparing “Heiqing”, “Heibi” and actinolite jade of Dahua, the near-infrared spectrum identification characteristics of “Heiqing”(tremolite) and “Heibi”(actinolite) are “Heiqing”(Tremolite) have two absorption peaks at 4 800~4 600  $\text{cm}^{-1}$ , and split double absorption peaks at 4 350~4 300  $\text{cm}^{-1}$ . “Heibi”(actinolite) have a weak absorption peak at 4 800~4 600  $\text{cm}^{-1}$ , and a single absorption peak at 4 350~4 300  $\text{cm}^{-1}$ . Moreover, the whole near-infrared absorption peaks of “Heibi” (actinolite) moves in the direction of smaller wavenumber than “Heiqing” (Tremolite).

**Keywords** “Heiqing”; “Heibi”; Tremolite; Actinolite; Near-infrared spectroscopy; Identification characteristics

(Received Nov. 25, 2019; accepted Apr. 22, 2020)

\* Corresponding author