

“黑碧”OH 振动光谱产生分裂原因探究

代路路¹, 杨明星^{1, 2*}

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 “黑碧”指颜色为黑色, 主要成分为阳起石的碧玉。电子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪分析显示“黑碧”为阳起石碧玉。拉曼光谱和红外光谱的 OH 振动处产生 3 个主峰, 归属于 MgMgMg-OH, MgMgFe²⁺-OH(Fe_{M1}²⁺Mg_{M1}Mg_{M3}-OH, Mg_{M1}Mg_{M1}Fe_{M3}²⁺-OH), MgFe²⁺Fe²⁺-OH(Mg_{M1}Fe_{M1}²⁺Fe_{M3}²⁺-OH, Fe_{M1}²⁺Fe_{M1}²⁺Mg_{M3}-OH), 但与常见和田玉不同, “黑碧”的三个主峰在拉曼光谱 OH 的振动区(3 600~3 700 cm⁻¹)和红外光谱 OH 的倍频振动区(7 200~7 100 cm⁻¹)产生分裂现象。将“黑碧”分为 5 个区域: HB-1, HB-2, HB-3, HB-4 和 HB-5, 进行原位的电子探针和拉曼光谱分析, 拉曼光谱在 3 600~3 700 cm⁻¹ 出现 3 个主峰(A, B, C), 将主峰进行分峰拟合处理, 显示分裂成 6 个次级峰(A' 和 A'', B' 和 B'', C' 和 C''), 次级峰之间的平均波数差为 5 cm⁻¹。前人对角闪石在 OH 振动处主峰分裂现象的观点各不相同。结合“黑碧”的原位电子探针数据和相关研究文献, 认为角闪石中 B(M4)位置上的阳离子分布是分裂谱产生的主要原因。角闪石中的 B(M4)位置虽然没有直接与 W 位置的 OH 相连接, 但 B(M4)位置上的阳离子通过影响 TO₄ 上的桥氧, 间接影响 W 位置上的 OH, 从而引起 OH 振动光谱产生一定变化。对比存在类似分裂谱的角闪石样品和“黑碧”的晶体化学式, 发现所有的样品在 B(M4)位置上均存在 Ca²⁺ 和 Mn²⁺ 分布, 而其他位置的阳离子占位情况都不相同, 表明“黑碧”OH 振动光谱产生分裂与 B(M4)位置上的 Ca²⁺ 和 Mn²⁺ 分布有关。故认为“黑碧”中 OH 振动光谱产生分裂原因为 Ca²⁺ 和 Mn²⁺ 在 B(M4)位置上的占位, 且高波数峰位归属于 Ca²⁺, 低波数峰位归属于 Mn²⁺, 即 A', B', C' 归属于 Ca²⁺, A'', B'', C'' 归属于 Mn²⁺。

关键词 “黑碧”; 角闪石; OH 振动光谱; 分裂

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3864-05

引言

角闪石中 OH 振动谱归于 M-OH, 即 M1M1M3-OH^[1], 但某些角闪石的 OH 振动谱会出现分裂现象, 对此相关学者做了一些研究, 但观点存在分歧。Wang 等认为角闪石中 OH 振动谱分裂原因与 Mg、Fe 在 M1 和 M3 中的分布有关^[2]。Hawthorne 等、Gottschalk 等认为 B 位置的阳离子占位是影响分裂谱的原因^[3-4]。Ishida 等通过对透闪石和阳起石的 OH 振动峰进行研究, 认为 B 位置上的阳离子占位与 Fe²⁺ 在 C 位置的占位分布有关^[5]。Ishida 等通过对锂蓝闪石和直闪石的研究分析, 认为在斜方角闪石 OH 谱峰产生 5 cm⁻¹ 分裂差的原因是 O3A-H1 与 O3B-H2 的差异^[6]。Chen 等对古代和田玉(阳起石玉)进行谱学测试时, 认为是 B 位置上的 Ca 和

Mg 分布所致 OH 振动谱发生分裂^[7]。Iezzi 等、Hawthorne 等通过红外光谱研究总结角闪石中不同离子占位引起红外光谱发生变化情况, 认为 Al 在 M2 位置和 Mg 和 Ca 在 B 位置上的分布对 OH 附近的振动谱有影响^[8-9]。Lisa 等在单晶体系的镁铁闪石中发现 OH 振动谱分裂, 认为主要原因为 Mg 和 Fe 在 B 位置上的分布, 但 M2 位置的影响也不能完全忽略, 并总结了角闪石中不同位置上阳离子的占位引起相应峰位变化的情况^[10]。Della 等通过红外光谱测试, 认为直闪石中 OH 谱峰产生 5 cm⁻¹ 分裂差仅发生在高分辨率下的粉末和单晶测试中, 且此现象预示角闪石的晶体对称型为 Pnma 或 P2₁/m^[11]。研究中曾通过黑色碧玉的谱学特征, 发现其“黑碧”样品在 OH 振动处存在谱峰分裂现象。和田玉作为角闪石族的一员, 极少见到 OH 振动谱产生分裂现象, 本工作通过对和田玉“黑碧”谱学特征研究, 发现其 OH 振动光谱产

收稿日期: 2020-10-19, 修订日期: 2021-01-22

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)硕士研究生

e-mail: 1289139813@qq.com

* 通讯作者 e-mail: yangc@cug.edu.cn

生细微的分裂现象,结合前人研究观点,对比“黑碧”与其他产生分裂谱的角闪石的晶体化学离子占位情况,明确产生此现象的原因。对于软玉的 OH 振动峰研究存在很大意义,有助于深入获得和田玉的晶体结构和离子占位特征,更好地了解和和田玉的性质特点,从而挖掘和田玉独特的宝石学特征和美学特征,促进和田玉市场健康持续发展。

1 实验部分

实验样品来自于新疆玛纳斯,编号 HB,颜色漆黑,油脂光泽,折射率(点测)为 1.61,相对密度为 2.97。

电子探针(EPMA)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 JEOL JXA-8230 电子探针实验室测试完成。详细实验条件见文献[12-13]。实验过程中电压设定为 15 kV,电流为 20 nA,束斑直径为 1 或 5 μm 。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 校正法进行校正。使用 SPI 标准矿物标样,所使用的标样如下: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完成。采用激光剥蚀系统为 GeoLasPro 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 μm ,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)采用 ICPMSDATACAL 软件,具体的处理方法参考文献[14-15]。

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:透射法,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描范围 $7\ 200 \sim 7\ 100 \text{ cm}^{-1}$ 。

拉曼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和地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,珠宝学院使用 Bruker 公司 Senterra R200L 型激光拉曼光谱仪。测试条件:激光光源波长 532 nm,激光输出功率 10 mW,光圈 $50 \times 1\ 000 \mu\text{m}$,分辨率 $9 \sim 15 \text{ cm}^{-1}$,扫描范围 $50 \sim 3\ 705 \text{ cm}^{-1}$,积分时间 10 s,积分次数 5 次。地矿国重测试的是 OH 的拉曼振动谱,使用英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型显微激光拉曼光谱仪。测试条件:激光光源波长 532 nm,激光输出功率 20 mW,光圈 $50 \mu\text{m}$,分辨率 $1 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$,扫描范围 $3\ 600 \sim 3\ 700 \text{ cm}^{-1}$,积分时间 10 s,积分次数 5 次。

2 结果与讨论

2.1 化学成分测试分析

将样品 HB 沿对角线方向分为 5 个区域:HB-1, HB-2, HB-3, HB-4 和 HB-5,并在每个区域选取 3 个点进行电子探针(EPMA)测试,点位用红点标出,照片在电子探针(EPMA)下拍摄[图 2(a)],结果取其平均数。LA-ICP-MS 测试在样品 HB 上随机选取 3 个点,进行元素分析,结果取其平均数。

表 1 HB 的化学成分(Wt/%)

Table 1 Chemical composition of HB(Wt/%)

样品	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	NiO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	FeO _T	MnO	TiO ₂	Total	Mg/(Mg+Fe ²⁺)
HB-1	6.14	52.86	0.23	11.86	0.01	12.27	0.45	13.84	0.06	0.10	0.22	98.02	67.2%
HB-2	5.55	53.55	0.20	11.77	0.01	12.28	0.38	14.42	0.05	0.10	0.09	98.40	69.0%
HB-3	5.08	53.86	0.19	11.52	0.02	12.00	0.38	14.67	0.05	0.11	0.07	97.95	70.2%
HB-4	5.67	53.67	0.23	11.72	0.02	12.01	0.40	14.54	0.05	0.11	0.08	98.49	69.8%
HB-5	5.20	53.82	0.21	11.66	0.04	11.90	0.34	14.71	0.05	0.09	0.07	98.07	70.2%

注:电子探针数据为 3 个点的平均值

表 2 HB 和其他样品的晶体化学式

Table 2 Crystal chemical formulas of HB and other samples

样品	晶体化学式(A ₀₋₁ B ₂ C ₅ T ₈ O ₂₂ (OH) ₂)
HB-1	(Ca _{1.82} Na _{0.22} Mn _{0.01}) _{2.05} (Mg _{2.93} Fe ^{II} _{0.44} Al _{0.57} Fe ^{III} _{0.07} Cr _{0.03}) _{5.03} (Si _{7.52} Al _{0.46} Ti _{0.05}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
HB-2	(Ca _{1.82} Na _{0.22} Mn _{0.01}) _{2.01} (Mg _{3.04} Fe ^{II} _{0.37} Al _{0.53} Fe ^{III} _{0.10} Cr _{0.01}) _{5.05} (Si _{7.58} Al _{0.40} Ti _{0.02}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
HB-3	(Ca _{1.76} Na _{0.24} Mn _{0.01}) _{2.01} (Mg _{3.10} Fe ^{II} _{0.32} Al _{0.50} Fe ^{III} _{0.12} Cr _{0.01}) _{5.04} (Si _{7.64} Al _{0.35} Ti _{0.02}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
HB-4	(Ca _{1.78} Na _{0.22} Mn _{0.01}) _{2.01} (Mg _{3.06} Fe ^{II} _{0.33} Al _{0.55} Fe ^{III} _{0.10} Cr _{0.01}) _{5.05} (Si _{7.59} Al _{0.39} Ti _{0.02}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
HB-5	(Ca _{1.78} Na _{0.22} Mn _{0.01}) _{2.01} (Mg _{3.10} Fe ^{II} _{0.32} Al _{0.51} Fe ^{III} _{0.10} Cr _{0.01}) _{5.05} (Si _{7.62} Al _{0.36} Ti _{0.02}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
C99 ^[6]	(Ca _{0.03} Na _{0.01}) _{0.04} (Fe ^{II} _{0.03} Mn _{0.08} Mg _{0.62} Na _{0.05}) _{1.78} (Al _{0.02} Fe ^{II} _{0.70} Mg _{3.18}) _{4.90} (Si _{7.71} Al _{0.34}) _{8.05} O ₂₂ (OH _{0.87} O _{1.11}) _{1.98}
Hlq1 ^[6]	Na _{0.04} (Mn _{0.01} Li _{1.94} Ca _{0.06}) _{2.01} (Al _{2.03} Mn _{0.03} Mg _{2.03} Fe ^{II} _{0.95}) _{5.04} (Si _{7.95} Al _{0.05}) _{8.00} O ₂₂ (OH _{1.96} O _{0.04}) ₂
S5 ^[10]	(Ca _{0.07} Na _{0.03} K _{0.01}) _{0.11} (Fe ^{II} _{0.98} Mn _{0.02}) _{2.00} Mg _{5.00} (Al _{0.02} Si _{7.98}) _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂
AMNH34856 ^[11]	Na _{0.01} (Mg _{1.30} Mn _{0.57} Ca _{0.09} Na _{0.04}) _{2.00} (Mg _{4.95} Fe _{0.02} Al _{0.03}) _{5.00} Si _{8.00} O ₂₂ (OH) ₂

表 3 HB 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 HB ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品	Cr	Ti	Mn	Co	Ni	V
HB	420.06	582.23	955.13	34.23	120.24	203.68

注: ICP 数据为 3 个点的平均值

据前人对角闪石晶体化学式的研究计算^[16], 通过分析 HB-1, HB-2, HB-3, HB-4, HB-5 的 EPMA 测试数据(表 1), 得出其 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ 值和晶体化学式(表 2)。对照角闪石族矿物分类命名方案^[17], 显示 HB-1, HB-2, HB-3, HB-4 和 HB-5 均为阳起石, 故样品 HB 为阳起石。LA-ICP-MS 分析表明 HB 样品的 Cr, Co, Ni 含量较大(表 3), 符合前人根据微量元素对和田玉中碧玉种属确定的研究^[18], 故样品 HB 为碧玉。对颜色漆黑, 阳起石质的碧玉称之为“黑碧”。

2.2 谱学测试分析

“黑碧”拉曼光谱图[图 1(a)]显示 $435 \sim 118 \text{ cm}^{-1}$ 处谱峰

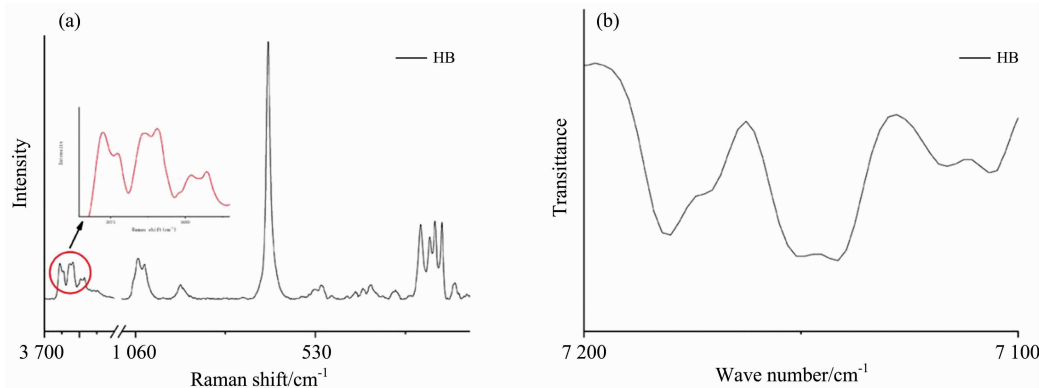


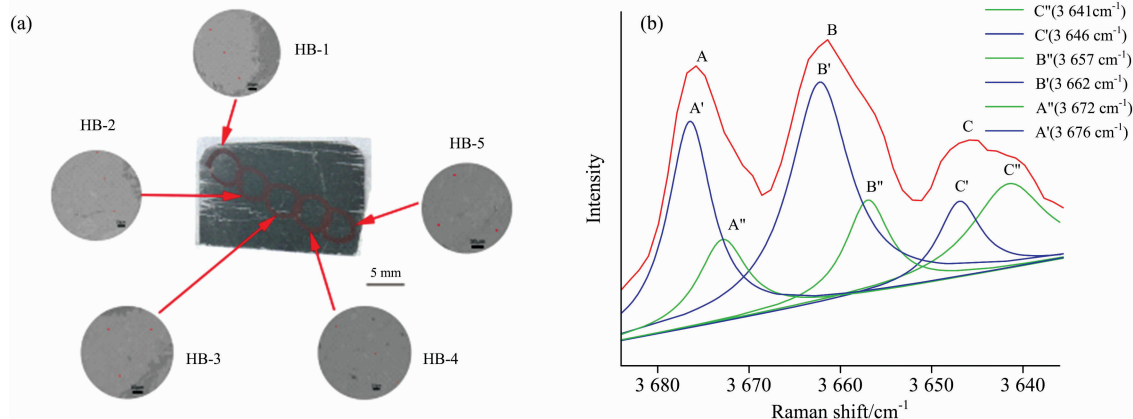
图 1 (a), (b) 分别为“黑碧”的拉曼光谱和 OH 的倍频红外振动峰

Fig. 1 (a) and (b) show Raman spectrum and frequency doubling infrared absorption peak of OH in “Heibi”

2.3 OH 拉曼光谱分裂测试分析

图 2(a)为“黑碧”的测试分区和电子探针(EPMA)测试点位图, 图 2(b)–(f)为(a)中相应区域的某个电子探针(EPMA)测试点位的原位拉曼光谱。对各个拉曼光谱分别进行分析, 发现在 $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 产生 3 个主峰(A, B, C), 对主

峰进行分峰拟合处理, 显示分裂成 6 个次级峰(A'和A'', B'和B'', C'和C''), 次级峰之间的平均波数差为 5 cm^{-1} 。和田玉中 $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 极少见到谱峰分裂现象, Leissner 等研究角闪石分裂谱得出的结论^[10], 认为角闪石在 OH 振动处产生谱峰分裂的主要原因是 B(M4)位置上阳离子占位的



峰进行分峰拟合处理, 显示分裂成 6 个次级峰(A'和A'', B'和B'', C'和C''), 次级峰之间的平均波数差为 5 cm^{-1} 。和田玉中 $3600 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 极少见到谱峰分裂现象, Leissner 等研究角闪石分裂谱得出的结论^[10], 认为角闪石在 OH 振动处产生谱峰分裂的主要原因是 B(M4)位置上阳离子占位的

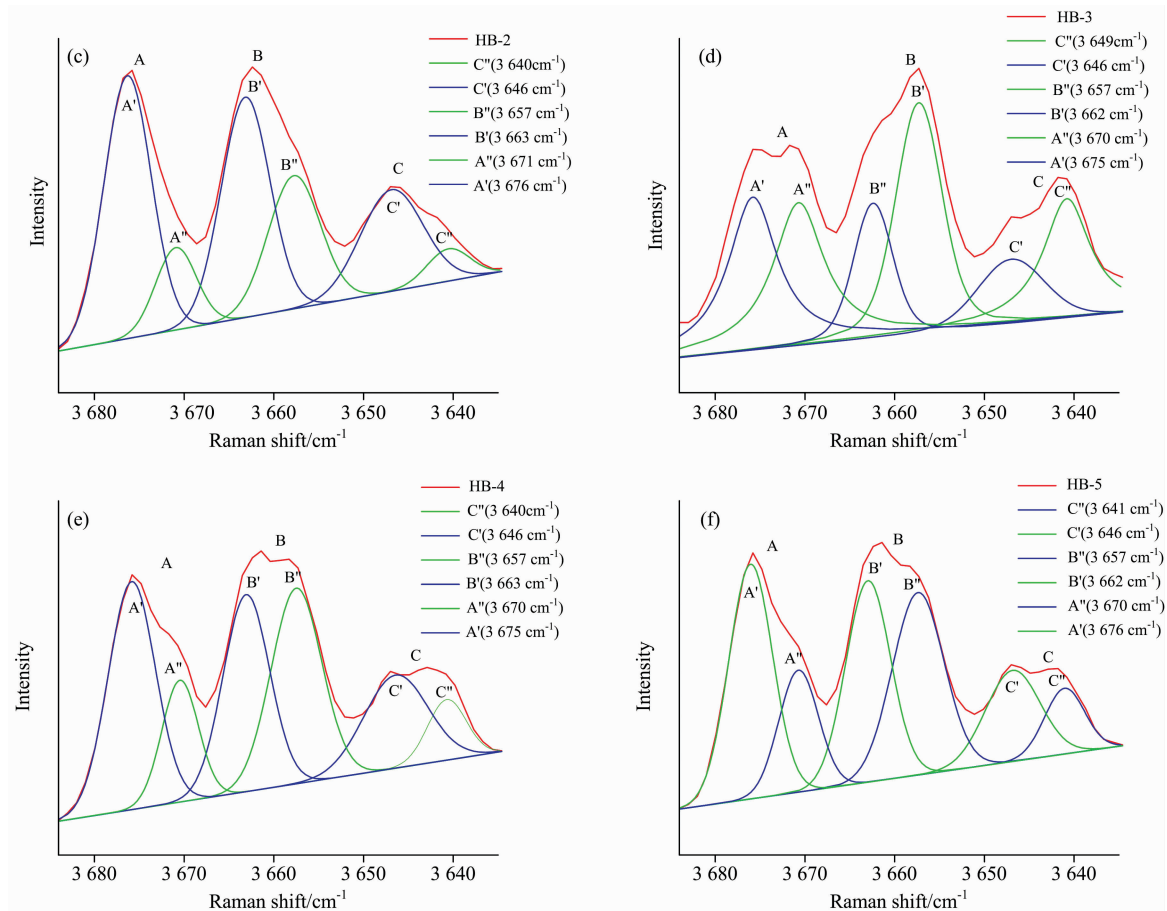


图 2 (a)为“黑碧”的分区以及 EPMA 测试点位, 红点标出 (EPMA 下拍摄), (b)一(f)分别为对应(a)中某测试点位的 OH 振动拉曼光谱

Fig. 2 (a) shows the partition of “Heibi” and the EPMA test point position, marked in red (photographed under EPMA), (b)–(f) shows the OH vibration Raman spectrum of a test point position in (a)

同, 角闪石中的 B(M4) 位置虽然没有直接与 W 位置上的 OH 相连接, 但 B(M4) 位置上的阳离子通过影响 TO_4 上的桥氧, 间接影响 W 位置上的 OH, 从而引起 OH 的振动光谱产生一定变化, 且角闪石拉曼光谱中 $3\,672.5\text{ cm}^{-1}$ 归属于 B(M4) 位置上的 Ca^{2+} , $3\,667\text{ cm}^{-1}$ 归属于 B(M4) 位置上的 Fe^{2+} 或 Mn^{2+} 。对比“黑碧”与存在类似分裂谱的角闪石样品的晶体化学式及阳离子占位情况(表 2), 发现所有产生分裂现象的样品在 B(M4) 均存在 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} , 而其他位置的阳离子占位情况都不相同, 因此, 认为角闪石中 OH 振动光谱产生分裂受 B(M4) 位置上的 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 的影响, 也佐证“黑碧”OH 振动光谱产生分裂与 B(M4) 位置上的 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 的分布有关。故认为“黑碧”中 OH 振动光谱产生分裂

原因为 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 在 B(M4) 位置上的占位, 且高波数峰位归属于 Ca^{2+} , 低波数峰位归属于 Mn^{2+} , 即 A' , B' , C' 归属于 Ca^{2+} , A'' , B'' , C'' 归属于 Mn^{2+} 。

3 结论

“黑碧”中 OH 振动光谱在 $3\,600\sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 或倍频振动区 ($7\,200\sim 7\,100\text{ cm}^{-1}$) 主峰分裂成 2 个次级峰, 且次级峰之间的波数差为 5 cm^{-1} , 导致此现象的主要原因是 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 在 B(M4) 位置上的占位, 且高波数峰位归属于 Ca^{2+} , 低波数峰位归属于 Mn^{2+} , 即 A' , B' , C' 归属于 Ca^{2+} , A'' , B'' , C'' 归属于 Mn^{2+} 。

References

- [1] Burns R G, Strens R G J. Science, 1966, 153(3738): 890.
- [2] Wang A, Dhamelincoirt P, Turrell G. Journal of Molecular Structure, 1988, 175: 183.
- [3] Hawthorne F C, Della Ventura G, Robert J L, et al. American Mineralogist, 1997, 82: 708.
- [4] Gottschalk M, Andrut M. Phys. Chem. Miner., 1998, 25: 101.
- [5] Ishida K, Hawthorne F C, Ando Y. American Mineralogist, 2002, 87: 891.

- [6] Ishida K, Hawthorne F C. *Phys. Chem. Miner.*, 2003, 30: 330.
- [7] Chen T H, Calligaro T, Pagès-Camagna S, et al. *Journal of Applied Physics A*, 2004, 79: 177.
- [8] Iezzi G, Della Ventura G, Hawthorne F C, et al. *European Journal of Mineralogy*, 2005, 17: 733.
- [9] Hawthorne F C, Della Ventura G. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2007, 67: 173.
- [10] Leissner L, Schlüter J, Horn I, et al. *American Mineralogist*, 2015, 100: 2682.
- [11] Della Ventura G, Vigliaturo R, Gieré R, et al. *Minerals*, 2018, 8: 413.
- [12] Wang J, Li X, Ning W, et al. *GSA Bulletin*, 2019, 131(11-12): 1943.
- [13] Ning W B, Wang J P, Xiao D, et al. *Journal of Earth Science*, 2019, 30(5): 952.
- [14] Chen L, Liu Y S, Hu Z C, et al. *Chemical Geology*, 2011, 284(3): 283.
- [15] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *Chemical Geology*, 2018, 257(1): 34.
- [16] Li X Y, Zhang C, Harald B, et al. *Lithos*, 2020, 362-363: 1.
- [17] Hawthorne F C, Oberti R. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2007, 67: 55.
- [18] Liu Y, Deng J, Shi G H, et al. *Ore Geology Reviews*, 2011, 41: 122.

Research on the Cause of Splitting of OH Vibration Spectrum in “Heibi”

DAI Lu-lu¹, YANG Ming-xing^{1, 2*}

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

2. Gemstone Testing Center, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract “Heibi” refers to serpentinite-related black nephrites whose main components are actinolite. Electron probe microanalysis (EPMA) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) analysis showed that “Heibi” was jasper (actinolite). There are three main peaks in OH vibration of Raman spectrum and infrared spectrum, which to MgMgMg-OH, MgMgFe²⁺-OH(Fe_{M1}²⁺ Mg_{M1} Mg_{M3}-OH, Mg_{M1} Mg_{M1} Fe_{M3}²⁺-OH), MgFe²⁺ Fe²⁺-OH(Mg_{M1} Fe_{M1}²⁺ Fe_{M3}²⁺-OH, Fe_{M1}²⁺ Mg_{M3}-OH), but differing from the common Hetian jade is that the three main peaks of “Heibi” split in the vibration region of OH (3 600~3 700 cm⁻¹) in Raman spectrum and frequency doubling vibration region of OH (7 200~7 100 cm⁻¹) in infrared spectrum. The “Heibi” was divided into five regions: HB-1, HB-2, HB-3, HB-4, HB-5. The in-situ EPMA and Raman spectroscopy analysis that there are main peaks (A, B, C) in the Raman spectrum from 3 600 to 3 700 cm⁻¹. The main peaks were divided into six secondary peaks (A' and A'', B' and B'', C' and C''), and the average wavenumber difference between the secondary peaks was 5 cm⁻¹. Previous views on the splitting of the main peak at OH vibration of amphibole are various. Based on the in-situ EPMA data of “Heibi” and previous studies, it is found that the cation distribution at B(M4) position in amphibole is the main reason for the splitting. The B(M4) position of amphibole is not directly connected with the OH at W position, the cations on B (M4) position indirectly affect OH at W position by affecting oxygen bridging atoms of TO₄, thus causing certain changes in OH vibration spectrum. Comparing the crystal-chemical formula of amphibole samples with “Heibi” which have similar splitting spectrum, it is found there are Ca²⁺ and Mn²⁺ distributing in B (M4) position of all samples. While the cation occupation in other positions is various, which proves that the splitting of OH vibration spectrum of “Heibi” is related to the distribution of Ca²⁺ and Mn²⁺ at B(M4). Therefore, it is considered that splitting of OH vibration spectrums in “Heibi” ascribe to occupations of Ca²⁺ and Mn²⁺ in B(M4), the high-wavenumber peaks ascribe to Ca²⁺, and the low-wavenumber peaks ascribe to Mn²⁺, which is A', B', C' ascribe to Ca²⁺, and A'', B'', C'' ascribe to Mn²⁺.

Keywords “Heibi”; Amphibole; OH vibration spectrum; Splitting

(Received Oct. 19, 2020; accepted Jan. 22, 2021)

* Corresponding author