蓝色蛇纹石玉的谱学特征

郑金宇1,刘云贵2,陈 涛1*,陈 倩1,李梦阳1,徐 行1

中国地质大学(武汉)珠宝学院,湖北 武汉 430074
 河北地质大学,河北 石家庄 050031

摘 要 近期在玉石市场上出现了一种名为"天青冻"的蓝色蛇纹石玉,为蛇纹石玉的一个新品种。采用偏光显微镜、扫描电子显微镜、激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪和X射线粉晶衍射仪分析其结构特征、化学和 矿物组成,并采用傅里叶变换红外光谱仪、激光拉曼光谱仪和紫外-可见分光光度计对其谱学特征进行研究。 结果表明蛇纹石呈叶片状交织成毛毡状结构,并含有菱面体状的杂质矿物白云石。同时,X射线衍射谱 2.53 Å(d_{202}),1.56 Å(d_{062})和1.54 Å(d_{060})的特征衍射峰以及红外吸收光谱中3673,997和641 cm⁻¹的特征吸 收峰表明其属叶蛇纹石,1098和1086 cm⁻¹的特征拉曼峰指示了白云石和方解石的存在,这与其形成于 SiO₂ 热液交代白云岩的成矿环境相关。化学分析表明蓝色蛇纹石玉中的 Fe 元素含量较其他常见蛇纹石玉 低。紫外可见吸收光谱中 Fe²⁺→Fe³⁺电荷转移引起的强630 nm 吸收带致其蓝色,Fe²⁺→Fe³⁺电荷转移引起 的724 nm 弱吸收带会导致其产生绿色调,而由 Fe²⁺和Fe³⁺自旋禁戒跃迁分别导致的537和488 nm 弱吸收 带对颜色影响较小。

关键词 蓝色蛇纹石玉; 天青冻; 谱学特征; 宝石学特征; 矿物学特征 中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2021)02-0643-05

引 言

蛇纹石玉是中国四大名玉之一,因颜色鲜艳,质地细腻 温润,易于加工制作成各种珠宝首饰以及玉器摆件而广受国 人喜爱。蛇纹石玉常以绿色者为上品,黄色次之,颜色成为 衡量蛇纹石玉价值的最重要的一个因素。近期一种名为"天 青冻"的蓝色蛇纹石玉出现在珠宝玉石市场上,产地为新疆, 该种蛇纹石玉颜色罕见,为鲜艳的蓝色,常带有绿色调,价 格远高于黄绿色蛇纹石玉。其宝石矿物学特征、化学组成以 及谱学特征具有较高的科学和经济价值。

蛇纹石是一种含水的层状硅酸盐矿物,化学式为 Mg。 [Si₄O₁₀](OH)₈,属三八面体型结构,结构单元层属 TO 型, 层间域空,根据其内部结构中四面体片和八面体片的排列方 式可将其划分为三个亚种:叶、利和纤蛇纹石,蛇纹石多以 集合体的形式出现,常呈致密块状^[1]。呈黄色的蛇纹石玉是 由 Fe³⁺在 413~442 nm 处的 d-d 晶体场跃迁引起的^[2],绿 色是由 Fe²⁺→Fe³⁺电荷转移形成以 700 nm 左右为中心的强 宽吸收带引起的^[3]。采用常规宝石学特征测试、偏光显微镜 观察、扫描电子显微镜(SEM)、激光剥蚀电感耦合等离子质 谱仪(LA-ICP-MS)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外 光谱仪(FTIR)、激光拉曼光谱仪(Raman)和紫外-可见光分 光光度计(UV-Vis)测试并结合前人对黄色和绿色蛇纹石玉 的研究成果^[4-5],对蓝色蛇纹石玉的成分特征、谱学特征以 及颜色成因等方面进行研究。

1 实验部分

扫描电镜测试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。X 射线粉末衍射测试使用的是荷兰 X' Pert Pro型 X 射线粉晶衍射仪,电压 40 kV,电流 40 mA, Cu靶,测试范围 3°~65°,扫描速度 0.4°•s⁻¹,扫描步长 0.016 7°•s⁻¹。红外光谱测试在 Thermo Fisher IS5 上完成, 采用 KBr 压片透射法,扫描次数 64 次,分辨率 4 cm⁻¹,测 试范围 400~4 000 cm⁻¹。拉曼测试在 RenishawInvia 激光拉

收稿日期: 2020-01-21,修订日期: 2020-05-04

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)和中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2019028)资助

作者简介:郑金字,1996年生,中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: gemfisher@foxmail. com * 通讯作者 e-mail: summerjewelry@163. com

曼光谱仪上完成,光源 532 nm,曝光时间 10 s,扫描次数 2, 激光强度 50%,光栅 1 200 l·mm⁻¹。紫外-可见分光光度计 使用的是 PerkinElmer Lambda 650S 双光束紫外-可见分光光 度计,测试范围 400~800 nm,分辨率 1 nm。LA-ICP-MS 测 试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成, ICP-MS 使用的 是 Agilent7700e,激光束斑 44 μ m,频率 5 Hz。

1.1 样品宝石学特征

挑选具有代表性的 3 块样品(如图 1 所示)进行常规宝石 学测试。LS-1 为透明深蓝色,LS-2 为亚透明蓝绿色且含大 量白色杂质矿物,LS-3 为透明浅蓝色。折射率均为 1.56(点 测),静水称重法测得密度为 2.58~2.59 g·cm⁻³,紫外荧 光惰性。宝石显微镜观察未见人工染色迹象。白色点状杂质 矿物可与稀盐酸发生反应并有气体生成。



1.2 样品矿物学特征

1.2.1 形貌特征

偏光显微镜下可见基质具蛇纹石特征^[6],杂质矿物(白 云石)不消光(如图 2)。显微形貌特征显示基体呈叶片状交织 成毛毡状结构,晶体排列定向性差,杂质矿物呈菱面体形 (如图 3)。经扫描电镜搭载的 EDS 进行化学元素定性测试可 知,叶片状矿物仅含有 Mg 和 Si,为蛇纹石;菱面体杂质矿 物仅含 Ca 和 Mg,为白云石。



图 2 蓝色蛇纹石玉正交偏光下特征 Ant: 叶蛇纹石; Dol: 白云石

Fig. 2 Mineral characteristics of blue serpentine under crossed-polarized light

Ant: Antigorite; Dol: Dolomite

1.2.2 化学成分

蛇纹石中主要存在微量元素 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对 Mg 元素进 行类质同像替代,LA-ICP-MS 测试结果(如表 1)表明产自辽 宁岫岩的绿色蛇纹石玉(XY-G)和黄色蛇纹石玉(XY-Y)的 Fe 含量分别为 1.65%和 0.60%,而蓝色蛇纹石玉的 Fe 含量 最高为 0.021%,指示蓝色蛇纹石玉形成于贫铁的环境。且 蓝色越浅,Fe 含量越低,指示颜色与 Fe 元素有关。

1.3 X射线粉晶衍射

XRD可以对高岭石族矿物地开石、高岭石和珍珠陶石



图 3 蓝色蛇纹石玉扫描电镜图像 (a):叶片状蛇纹石;(b):菱面体白云石; Ant:叶蛇纹石;Dol:白云石

Fig. 3 SEM images of blue serpentine

(a): Scaly serpentine; (b): Rhombohedron dolomite;Ant: Antigorite; Dol: Dolomite

表 1 蓝色蛇纹石玉的化学成分

Table 1 The chemical component of Blue serpentine (Wt%)

样品号	MgO	SiO_2	Al_2O_3	${\rm TiO}_2$	MnO	FeO
LS-1	48.7	51.1	0.047	0.001	0.056	0.021
LS-2	48.9	50.9	0.021	0.001 2	0.042	0.012
LS-3	49.1	50.8	0.013	0.009	0.044	0.009 2
XY-G	46.9	51.0	0.13	0.004 9	0.052	1.65
XY-Y	49.2	49.9	0.13	0.008 1	0.097	0.60

注:所有测试均未计算矿物中水的含量,Fe不区分价态

Note: moisture contents are not calculated and the valence states of Fe cations are not distinguished

进行准确区分^[7],同样对于区分蛇纹石的不同亚种表现出了 优越性。从样品 LS-2 上带有白色杂质矿物的部位进行粉末 取样,衍射结果显示(图 4)7.27 和 3.62 Å 的蛇纹石特征衍 射峰,2.89 Å 白云石的特征衍射峰,较弱的 7.16 Å 衍射峰。 蛇纹石族矿物在 d_{202} 和 d_{060} 上有明显的区别,叶蛇纹石 d_{202} >2.50 Å, d_{060} >1.52 Å;利蛇纹石和纤蛇纹石 d_{202} <2.50 Å, d_{060} 趋向 1.50 Å。 d_{202} =2.53 Å 的中强反射和 d_{060} =1.56 Å, d_{062} =1.54 Å 的弱反射为叶蛇纹石的特征^[8]。推测 7.16 Å 为绿泥石 d_{002} 的衍射峰^[3],可能存在于蛇纹石间隙中,粒 径极小,为与蛇纹石同时形成的水热矿物^[8]。



1.4 红外光谱

由于蛇纹石不同亚种之间的结构存在差别,测试红外光 谱可快速区分其亚种。结果显示红外吸收峰主要集中在三个 波段(如图 5):

(1)在3600~3700 cm⁻¹范围内有一个3673 cm⁻¹强吸 收峰,由OH⁻伸缩振动引起的;(2)在1100~960 cm⁻¹范围 内,有两个较强的吸收峰:1082 cm⁻¹是Si-O 始终垂直蛇 纹石纤维轴的方向伸缩振动所导致的,997 cm⁻¹处的吸收峰 是Si-O 在层面内的伸缩振动范围内,对称性较好的叶蛇纹 石在此处发生了简并而导致的,对称性较低的纤蛇纹石则具 有两个吸收峰;(3)700~400 cm⁻¹范围内有四条中至强的吸 收峰:641 和 624 cm⁻¹吸收峰为OH⁻转动振动引起,其中 641 cm⁻¹为叶蛇纹石的特征吸收峰,567 cm⁻¹处是蛇纹石矿 物中的 Mg-O 伸缩振动和弯曲振动,452 cm⁻¹的振动归属 于 Si-O 的弯曲振动^[8-9]。



1.5 拉曼光谱

对蓝色蛇纹石玉基质和杂质矿物进行 Raman 光谱测试, 结果(如图 6)显示蛇纹石的特征拉曼谱峰: 1 047 cm⁻¹归属 于 Si $-O_{nb}(O_{nb}$ 非桥氧)所形成的四面体伸缩振动; 460 cm⁻¹ 归属于 Si $-O_{br}$ -Si $(O_{br}$ 桥氧)的弯曲振动; 685 和 718 cm⁻¹ 归属 Si $-O_{nb}$ -Si 的弯曲振动; 137, 231, 334 和 376 cm⁻¹归 属于与 Mg²⁺参与和骨架有关的振动。3 665 和 3 698 cm⁻¹的 拉曼谱峰是 OH⁻ 伸缩振动导致的^[10]。

杂质矿物的拉曼图谱可见 1 098 和 1 086 cm⁻¹的方解石 族矿物的特征拉曼位移峰。在方解石族矿物的拉曼光谱中, 随着阳离子半径增大,归属于 ν_s(对称伸缩振动)的拉曼位移 向低波数偏移,1 098 和 1 086 cm⁻¹分别归属于白云石和方 解石^[11-12]。1 098 cm⁻¹的拉曼强度远大于 1 086 cm⁻¹,白色 杂质矿物以白云石为主,含极微量的方解石。结合显微形貌 特征指示该蓝色蛇纹石玉是由含 SiO₂ 的热液交代白云岩形 成,方解石是在白云石被交代形成蛇纹石过程中因反应不彻 底,Ca 元素未完全随热液迁移流失而产生的矿物^[13]。

2 结果与讨论

蓝色蛇纹石玉的紫外-可见吸收光谱如图 7(a)所示。样



Ant: 叶蛇纹石; Dol: 白云石; Cal: 方解石

Fig. 6 Raman spectra of blue serpentine

Ant: Antigorite; Dol: Dolomite; Cal: Calcite

品具有四个吸收谱带:

(1)630 nm(ν_1)的强宽吸收带:电子的电荷转移跃迁几 率比晶体场 *d*—*d* 跃迁的几率大,因此电荷转移转移吸收谱 具有强且宽的特征。在蛇纹石中,Fe²⁺→Fe³⁺电荷转移谱频 率位置在 13 000~16 000 cm⁻¹(约 769~625 nm),因此蓝色 蛇纹石玉中 630 nm 的强宽吸收带为 Fe²⁺→Fe³⁺电荷转移光 谱,是呈现蓝色的主要原因。

(2)724 nm(ν₂)的弱吸收带:同属 Fe²⁺→Fe³⁺荷移光谱, 强度较弱,仅会使样品产生一定程度的绿色色调。

(3)488 nm(ν_3)的弱吸收带: Fe³⁺无自旋允许跃迁, 488 nm 是由 Fe³⁺在四面体位置上的自旋禁戒跃迁⁶ A_1 (⁶S)→⁴_a T_1 (⁴G)引起的。

(4)537 nm(ν_4)的弱吸收带: Fe²⁺在可见光范围内有自 旋禁戒跃迁,处于 18 000~19 000 cm⁻¹(约 526~555 nm)范 围内,其⁵ T_2 (⁵D)→_a⁻³ T_2 (³H)引起 537 nm 弱吸收带^[8]。

对三个样品的吸收光谱进行 Gauss 拟合,计算四个峰面积[如图 7(b)]。以 LS-1, LS-2 和 LS-3 为顺序分析可知,

(1)ν₁:峰面积递减,蓝色逐渐变浅,Fe元素含量也逐渐 下降,指示蓝色与Fe元素有关。

(2)ν₂: LS-1 与 LS-2 样品吸收峰面积相当,但对于 LS-2 样品ν₂ 吸收峰面积占比高,导致其呈现出明显的绿色调。

(3)_{ν3}和_{ν4}:峰面积较低,吸收强度较弱,颜色相对最弱。

绿色蛇纹石的颜色是由 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 引起的 700 nm 的强 宽吸收带所致^[3],与其荷移光谱相比,蓝色蛇纹石玉发生蓝 移现象(至 630 nm),结合化学成分可知蓝色蛇纹石玉 Fe 含 量更低,叶蛇纹石中 Fe 的含量直接影响 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 荷移光 谱的吸收频率^[8]。

3 结 论

(1)蓝色蛇纹石玉主要组成矿物为叶蛇纹石,呈叶片状, 白色杂质矿物主要为白云石,含极少方解石,白云石呈菱面 体形。

(2)利用红外光谱可根据 3 673, 997 和 641 cm⁻¹ 吸收峰 无损且快速地判断叶蛇纹石为蓝色蛇纹石玉的主要组成矿



(a): UV-Vis spectra; (b): Integral area

物;对白色杂质矿物进行微区拉曼光谱测试可见白云石 (1098 cm⁻¹)和方解石(1086 cm⁻¹)的拉曼特征峰。 原因,而 724 nm 的弱吸收带导致其出现绿色调。

致谢: 蓝色蛇纹石玉样品由北京朗月荷珠宝文化有限公司提供,黄色和绿色蛇纹石玉样品由中科院地质与地区物理研究所的马垠策提供,在此表示感谢!

(3)蓝色蛇纹石玉的 Fe 含量低,但 Fe²⁺→Fe³⁺电荷转移 引起以 630 nm 为中心的强的宽吸收带是其呈现蓝色的主要

References

- [1] ZHAO Shan-rong, BIAN Qiu-juan, WANG Qin-yan(赵珊茸,边秋娟,王勤燕). Crystallography and Mineralogy(结晶学及矿物学).
 Beijing: Higher Education Press(北京:高等教育出版社), 2011. 343.
- [2] YANG Chun, BIAN Zhi-hong, WANG Ya-mei, et al(杨 春,边智虹,王雅玫,等). Resources Environment & Engineering(资源环境 与工程), 2006, 20(6): 760.
- [3] SU Yu-zhi, YANG Chun, LUO Yuan, et al(苏雨峙,杨 春,罗 源). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2015, 17 (6): 25.
- [4] Song Yanjun, Zhang Lu. Gems & Gemology, 2015, 51(3): 336.
- [5] WANG Yong-ya, GAN Fu-xi(王永亚, 干福熹). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2012, 32(9): 2305.
- [6] ZHANG Liang-ju(张良钜). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2002, 22(2): 137.
- [7] CHEN Tao, LIU Yun-gui, YAO Chun-mao(陈 涛, 刘云贵, 姚春茂). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2013, 15 (3): 18.
- [8] JIANG Shao-ying(江绍英). Serpentine Mineralogy and Performance Testing(蛇纹石矿物学及性能测试). Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 1987. 45.
- [9] LU Bao-qi, QI Li-jian, XIA Yi-ben(卢保奇, 亓利剑, 夏义本). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2005, 33(5): 572.
- [10] DU Guang-peng, LU Bao-qi, PENG Jing, et al(杜广鹏, 卢保奇, 彭 景, 等). Journal of East China University of Science and Technology・Natural Science Edition(华东理工大学学报・自然科学版), 2018, 44(1): 80.
- [11] HAN Jing-yi, GUO Li-he, CHEN Wei-shi(韩景仪,郭立鹤,陈伟十). Mineral Raman Sperctrum Atlas(矿物拉曼光谱图集). Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 2016. 56.
- [12] DU Guang-peng, FAN Jian-liang(杜广鹏, 范建良). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2010, 30(4): 32.
- [13] WANG Yong-ya, GU Dong-hong, GAN Fu-xi(王永亚, 顾冬红, 干福熹). Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2011, 30 (2); 325.

Spectroscopic Characteristics of Blue Serpentine

ZHENG Jin-yu1, LIU Yun-gui2, CHEN Tao1*, CHEN Qian1, LI Meng-yang1, XU-Xing1

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

2. Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

Recently, a new species of serpentine, which color is blue, named "Tian Qing Dong" appeared in jade market. Abstract Structure characteristics, chemical and mineral compositions have been investigated with a polarizing microscope, Scanning Electron Microscope, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and X-ray powder diffraction spectrometer. Based on these measurements, spectroscopic characteristics are studied by using Fourier Transform Infrared Spectrometer, Raman spectrometer and Ultraviolet-Visible spectrometer. Results show that serpentine is scaly and interlocked into the felt structure. Besides, serpentine contains impurity mineral that is rhombohedron dolomite. Meanwhile, XRD results show characteristics diffraction peaks that are 2.53 Å(d_{202}), 1.56 Å(d_{062}), 1.54 Å(d_{060}) and FTIR spectrum present characteristics absorb peaks which are 3 673, 997, 641 cm⁻¹, they are confirmed that antigorite is the main mineral. There are 1 098 and 1 086 $\rm cm^{-1}$ of characteristics Raman shift exist which are belong to dolomite and calcite, these clues have indicated blue serpentine may be formed after the metasomatism which happened between dolomite and hydrothermal solution which contains SiO_2 . Chemical analysis shows that the concentration of Fe of blue serpentine is far lower than familiar species. UV-Vis results show that Fe^{2+} \rightarrow Fe³⁺ intervalence charge transfer (IVCT) transition generates a strong and broad absorption band which center is about 630 nm induce blue color, while $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ IVCT transition also generate a weak absorption band which is 724 nm present green color. The spin-forbidden transition of Fe^{2+} and Fe^{3+} have generated 537 and 488 nm, and both are weak absorption that has not to contribute to present color.

Keywords Blue serpentine; Tian Qing Dong; Spectroscopic characteristic; Gemological characteristics; Mineralogical characteristics

(Received Jan. 21, 2020; accepted May 4, 2020)

* Corresponding author