常见翡翠产地的激光拉曼光谱特征研究

马 平1,2,沈锡田1*,罗 恒1,仲 源1

中国地质大学(武汉)珠宝学院,湖北 武汉 430074
湖北国土资源职业学院,湖北 武汉 430090

摘 要 缅甸是商业性翡翠主要产地,危地马拉、俄罗斯也有翡翠产出。不同产地的翡翠价值差异较大,其他产地的翡翠冒充缅甸翡翠以获取价格上涨。迫切需要一种可靠方法来确定地理起源,翡翠的产地研究具有重要的宝石学意义,目前主要在翡翠生成时代、矿物组合、硬玉组分含量等方面探讨不同产地翡翠,缺乏快速有效鉴别产地的方法,以缅甸、俄罗斯、危地马拉翡翠为研究对象,对不同产地翡翠样品的激光拉曼光谱特征研究发现:缅甸翡翠矿物为硬玉、绿辉石、透闪石;危地马拉翡翠矿物相对复杂,为硬玉、绿辉石、绿沉石、榍石;俄罗斯翡翠矿物为硬玉、钠长石、绿辉石。对比不同产地硬玉矿物拉曼特征发现,缅甸翡翠硬玉矿物分别在1037,988,697,372和201 cm⁻¹等处显示硬玉的典型光谱特征。在1020,679,369和216 cm⁻¹处附近显示为绿辉石特征拉曼峰,在215,332,394,680和1073 cm⁻¹处有明显透闪石吸收峰,为翡翠中的次生矿物。危地马拉翡翠硬玉矿物多叠加680和218 cm⁻¹拉曼峰值,为绿辉石特征的峰值,还含有603,537和306 cm⁻¹附近绿泥石特征拉曼光谱峰值,表明危地马拉翡翠硬玉矿物多被Fe,Mg和Ca元素的类质同像替换,形成硬玉-绿辉石固溶体矿物,硬玉矿物表面检测出603,537和306 cm⁻¹绿泥石特征拉曼光谱峰值,便玉矿物表面发生绿泥石蚀变。俄罗斯翡翠硬玉拉曼峰值,多叠加1100,507,473和164 cm⁻¹附近钠长石特征拉曼峰值,俄罗斯翡翠硬玉颗粒普遍被钠长石交代,表面多分布灰绿色网脉,显示1025,669,366和219 cm⁻¹绿辉石矿物拉曼峰值。

关键词 激光拉曼光谱; 翡翠; 产地 中图分类号: O657.37 文献标识码: A

引 言

翡翠因其美观性深受消费者的青睐,目前在国际珠宝市 场宝石级翡翠主要来自缅甸,危地马拉、俄罗斯等地也有商 业级硬玉岩(翡翠)产出^[1],2020年初疫情爆发和缅甸国内局 势动荡,加上"缅料"过度开采和缅甸政府的限采政策,导致 "缅料"在翡翠市场占比越来越少,翡翠价格大幅度上涨。危 地马拉及俄罗斯翡翠不断加入市场,相同品质下,危地马拉 及俄罗斯翡翠的价格普遍低于缅甸翡翠,危地马拉及俄罗斯 翡翠也有高品质翡翠产出,特别是危地马拉翡翠有量大、价 位低的优势,会对翡翠市场定价与价值的稳定性带来一定的 影响和冲击,但是不同产地翡翠的宝石学鉴定性质一致,质 检站无法进行产地溯源,为了保护消费者权益,明确翡翠产 地,需要建立快速有效的翡翠产地溯源方法。

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3441-07

前人运用岩相学与矿物学分析方法对危地马拉和缅甸的 硬玉岩的成因及成矿地质背景进行过较为广泛的研究。从不 同产地翡翠生成时代、矿物组合、硬玉中端员组分的含量等 方面探讨不同产地翡翠^[1-2]。

本文重点选取市场上代表性的翡翠,首次利用激光拉曼 光谱仪对不同产地翡翠样品进行了测试,研究缅甸、危地马 拉及俄罗斯商业级翡翠的结构特征及矿物组构,探讨不同产 地翡翠的拉曼光谱鉴别特征。

1 实验部分

1.1 样品

从我国主要的翡翠市场收集来自缅甸、危地马拉、俄罗 斯3个国家的翡翠样品,样品选取市场上不同产地代表性翡 翠,样品表面经打磨抛光。

收稿日期: 2021-10-12,修订日期: 2022-03-01

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFF0215400),中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(GICTXM-04-S202019)资助 作者简介:马 平,女,1984年生,中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石学博士研究生 e-mail:281167205@qq.com

^{*} 通讯作者 e-mail: ahshen@foxmail.com

1.2 仪器与参数

测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,测试仪器是 BrukerSenterraR200L 拉曼光谱仪。测试使用的激光源波长 为 532 nm,输出功率为 10 mW, 孔径 50×1 000 μm, 扫描时 间 10 s, 叠加 2 次, 扫描范围: 1 700~0 cm⁻¹。选取三个产 地 59 个样品, 测试 148 个点, 选取其中代表性样品, 特征见 表 1、图 1。

		Table 1 The	basic characteristics of some Jad	leite samples
编号	颜色	透明度	结构	其他特征
FC-16	墨绿色	微透明-半透明	纤维交织结构,粒度较细	样品基底呈灰蓝绿色,样品分布灰绿色细脉
MFC-10	绿色	半透明-不透明	粒状变晶结构,粒度较粗	样品基底呈绿色,颜色均匀分布
MFC-17	白色、蓝绿色	半透明-不透明	粒状变晶结构,粒度较粗	样品基底呈白色,分布蓝绿色细脉
MFC-14	绿色、黑色	半透明-不透明	粒状变晶结构,粒度较粗	样品基底呈绿色,暗绿色矿物斑杂状分布
MFC-23	绿色	半透明-不透明	粒状变晶结构,粒度较粗	样品基底呈浅绿色,分布暗色针状矿物
WD-32	墨绿色	微透明-半透明	纤维交织结构,粒度较细	样品基底呈墨绿色,分布浅色细脉
WD-46	浅绿色	微透明-半透明	纤维交织结构,粒度较细	样品基底呈浅绿色,分布白色絮状矿物
WD-37	墨绿色	微透明-半透明	纤维交织结构,粒度较细	样品基底呈墨绿色,颜色分布均匀
WD- 54	墨绿色	微透明-半透明	纤维交织结构,粒度较细	样品基底呈墨绿色,分布白色絮状物
ELS-09	灰绿色	不透明	粒状变晶结构,粒度较粗	样品基底为灰白色,分布绿色网脉
ELS-15	灰绿色	不透明	粒状变晶结构,粒度较粗	样品基底为灰白色,分布绿色网脉
ELS-20	灰绿色	不透明	粒状变晶结构,粒度较粗	样品基底为灰白色,分布绿色网脉

FC-16	MFC-10	MFC-17	MFC-14
MFC-23	WD-32	WD-37	WD-46
WD-54	ELS-15	ELS-20	ELS-09

图 1 部分不同产地翡翠样品

缅甸翡翠: FC-16, MFC-10, MFC-17, MFC-14, MFC-23; 危地马拉翡翠: WD-32, WD-37, WD-46, WD-54; 俄罗斯翡翠: ELS-15, ELS-20, ELS-09

Fig. 1 Some different origins of jadeite samples

Myanmar jadeite: FC-16, MFC-10, MFC-16, MFC-18, MFC-23; Guatemalan jadeite: WD-32, WD-37, WD-46, WD-54; Russian jadeite: ELS-15, ELS-20, ELS-09

2 结果与讨论

2.1 缅甸翡翠拉曼光谱特征

缅甸翡翠主要呈白色、灰绿色、绿色,可见白绿色矿物

及黑色针状矿物分布其中。基底结构粗糙,透明度较差。

MFC-10 拉曼光谱最强的 5 条谱带,位于 1 039,988, 699,375 和 205 cm⁻¹附近位置。其中 1 039 和 988 cm⁻¹是由 [Si₂O₆]⁴⁻基团的 Si-O 对称伸缩振动引起的,699 cm⁻¹是 由于 Si-O-Si 的对称弯曲振动引起的,375 cm⁻¹则是由于

le 1 The basic characteristics of some jadeite samples

Si-O-Si的不对称弯曲振动引起的。较弱的峰位于 575, 525 和 433 cm⁻¹的位置。归属于离子键性质的 M-O 伸缩振动,及其与 Si-O-Si 弯曲振动的耦合振动引起的^[3]。为硬 玉的特征拉曼光谱峰。

绿色翡翠 MFC-10 与灰蓝绿色翡翠 FC-16 的激光拉曼光 谱特征一致,两者拉曼峰的数量相当,都在1 037,988, 697,372 和 201 cm⁻¹附近位置。较弱的峰位于在 573,522 和 431 cm⁻¹的位置。个别拉曼峰有微小偏移,半高宽较窄且 峰形尖锐,揭示了翡翠结晶程度较好,但灰蓝绿色翡翠 FC-16 的荧光背景较 MFC-10 绿色翡翠荧光背景强,峰强较绿色 翡翠 MFC-10 弱,表明灰绿色翡翠 FC-16 结晶程度较绿色翡 典 MFC-10 差,且 MFC-10 峰位略向低波数偏移,这与 M1 和 M2 的离子替换有关^[4]。



图 2 缅甸翡翠 FC-16, MFC-10 硬玉矿物拉曼光谱特征





Omp: 绿辉石; Jd: 硬玉

Fig. 3 Raman spectral characteristics of jadeite chlorite minerals from Myanmar MFC-14 and MFC-17 Omp. pyroxene: Jd. jadeite





Fig. 4 Raman spectral characteristics of myanmar jade MFC-23 tremolite minerals

样品 MFC-14 均显示有绿辉石和硬玉特征峰,主要特征 峰位于 1 075,1 035,983,694,681,520,395,370,218, 201 和 102 cm⁻¹ 附近。其中 1 035,983,694,370 和 201 cm⁻¹为硬玉典型拉曼峰,681 和 218 cm⁻¹为典型绿辉石矿物 拉曼峰。绿辉石化学式(Ca,Na)(Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Al)[Si₂ O₆],绿辉石、硬玉同属于辉石族矿物,绿辉石与硬玉 (NaAlSi₂O₆)形成完全类质同象系列,在激光拉曼光谱仪照 片中,矿物颗粒表面颜色深浅有差别,形成硬玉-绿辉石固溶 体矿物。

MFC-17 样品分别在 1 020, 679, 369 和 216 cm⁻¹处附 近显示为绿辉石特征拉曼位移峰,其中 1 020 和 679 cm⁻¹拉 曼位移峰强度最大。根据链状硅酸盐的振动光谱归属,绿辉 石 1 020 cm⁻¹拉曼位移峰属[SiO₄]⁴⁻四面体中 Si—O 对称伸 缩振动带,绿辉石的 679 和 369 cm⁻¹的拉曼位移峰属 Si-O-Si对称弯曲振动谱带。推测是 Fe, Mg 和 Ca 元素的 类质同像替换现象所致,随着 Fe, Mg 和 Ca 离子替换 M1 位 置上的 Na 和 M2 位置上的 Al,使得 Si-O 键的键长增加, 键力常数 K 下降,相对于硬玉岩振动频率往低频移动。拉曼 谱峰在 336,369 和 405 cm⁻¹处特征谱带,与 P2 结构绿辉石 谱峰相匹配,说明绿辉石为 P2/n 型绿辉石, Ca-Fe-Mg 辉石 组分接近 50%^[4-5]。

在激光拉曼光谱仪照片中, 对黑色针柱状矿物进行测

试,结果显示拉曼光谱图在 215,332,394,680 和 1 073 cm⁻¹处有明显吸收峰,拉曼峰值数据显示为透闪石矿物,为 翡翠中的次生矿物^[4]。

2.2 危地马拉翡翠拉曼光谱特征

危地马拉翡翠主要呈灰绿色、蓝绿色,可见白色矿物及 脉体分布。结构细腻,与缅甸灰绿色、蓝绿色相似,透明度 一般。



图 5 危地马拉翡翠 WD-32, WD-46 硬玉矿物拉曼光谱特征

Fig. 5 Raman spectral characteristics of jadeite minerals WD-32 and WD-46 from Guatemala Jadeite



图 6 危地马拉翡翠 WD-37, WD-54 硬玉绿辉石矿物拉曼光谱特征





图 7 危地马拉翡翠 WD-37 硬玉绿泥石矿物拉曼光谱特征 Fig. 7 Raman spectral characteristics of jadeite chlorite from Guatemala jadeite WD-37

WD-32 为墨绿色,在 1 038,988,886,778,699,574, 524,432,374,310 和 204 cm⁻¹等处显示硬玉的典型光谱特 征,灰绿色翡翠 WD-46 在 1 040,987,780,701,576,434, 376 和 206 cm⁻¹处有一组硬玉特征拉曼位移峰。整体上,墨 绿色翡翠 WD-32 与灰绿色翡翠 WD-46 的激光拉曼光谱特征 基本一致,半高宽窄且峰形尖锐,显示翡翠结晶程度较好。 WD-32 拉曼位移范围往低频偏移,推测翡翠标本 WD-32 相 对于 WD-46 颜色更深,Fe,Mg 和 Ca 元素的类质同像替换 更多,使得 Si-O 键的键长增加,键力常数 K 下降,WD-32 相对于 WD-46 振动频率往低频移动。

WD-37 和 WD-54 都为墨绿色危地马拉翡翠, WD-37 拉 曼光谱测试点具 1 032, 986, 772, 693, 680, 570, 520, 370, 218 和 200 cm⁻¹处拉曼峰值。其中 1 032, 986, 772, 693, 570, 520, 370 和 200 cm⁻¹为典型硬玉拉曼光谱特征, 680 和 218 cm⁻¹显示绿辉石矿物拉曼峰值,WD-54 测试点在1023, 883,772,692,679,566,519,408,369,337,217 和 200 cm⁻¹处显示拉曼峰值。其中1023,679,408,369,337 和 217 cm⁻¹为典型绿辉石拉曼光谱特征,883,772,692,566, 619 和 200 cm⁻¹显示硬玉矿物拉曼峰值,硬玉-绿辉石互为固 溶体矿物。



from Guatemala

绿泥石属层状结构硅酸盐矿物,含铁量呈现深浅不同的 绿色。WD-37颜色蓝灰色,颜色均匀,标本中绿泥石矿物的 微小鳞片变晶附在矿物表面及矿物颗粒间隙中。在危地马拉 翡翠样品颗粒表面检测出硬玉拉曼光谱,也检测出 603,537 和 306 cm⁻¹绿泥石特征拉曼光谱峰值。但对 466 cm⁻¹处拉 曼位移尚未找到准确的归属^[7]。

对样品 WD-32 的拉曼测试结果显示具榍石矿物特征拉 曼位移峰,位于1069,858,607,541,469,288,255,164 和 81 cm⁻¹处。榍石形成于高压环境,榍石(CaTiSiO₅)具为 单斜晶系的岛状硅酸盐矿物,孤立的[SiO₄]四面体被[TiO₆] 八面体和[CaO₇]多面体连接。其特征峰 81,164,255,288, 469 和 541 cm⁻¹处出现的拉曼位移均由[SiO₄]四面体内 O— Si—O 弯曲振动造成,607 cm⁻¹处拉曼峰与 Ti—O 对称伸缩 振动有关,858 cm⁻¹由 Si—O 对称伸缩振动造成。912 cm⁻¹ 处拉曼振动被认为是 Si—O 对称伸缩振动产生^[8]。

2.3 俄罗斯翡翠拉曼光谱特征

俄罗斯翡翠整体呈灰绿色的,表面具灰绿色网脉及透明 矿物斑块。ELS-09 拉曼光谱测试点具 1 100,1037,983, 777,698,573,523,507,478,431,373,290,253,203 和 164 cm⁻¹处拉曼峰值。其中 1 037,983,777,698,573,523, 373 和 203 cm⁻¹ 为典型硬玉拉曼光谱特征,1 100,507,478 和 164 cm⁻¹显示钠长石矿物特征拉曼峰值,ELS-15 测试点 在 1 100,1 037,984,887,814,763,698,573,506,478, 373,289,252 和 203 cm⁻¹处显示硬玉矿物的特征拉曼峰值。 其中 1 100,814,506,478 和 289 cm⁻¹ 为典型钠长石拉曼光 谱特征^[4]。

翡翠标本观察到硬玉、钠长石矿物,硬玉颗粒普遍被钠 长石交代,钠长石沿硬玉颗粒边缘或解理、裂隙交代硬玉, 硬玉多呈残斑-碎裂结构,显示钠长石对硬玉进行交代变质 作用。俄罗斯翡翠拉曼手标本中可见白色颗粒矿物被浅色半透明矿物围绕,激光拉曼光谱仪对矿物进行测试。结果显示,俄罗斯翡翠中浅色半透明矿物在1200~800 cm⁻¹频率区间,具1112.73 cm⁻¹吸收峰^[9]。在600~400 cm⁻¹之间,在506,478,289,203,185 和163 cm⁻¹等处存在拉曼位移峰。这些特征峰均显示为钠长石拉曼吸收峰。表明浅色半透明矿物成分为钠长石,钠长石特征拉曼峰值叠加在1079,1038,985,777,699,523,432,374,328,255 和192 cm⁻¹等显示硬玉的典型拉曼光谱特征峰值之上(图10),峰形尖锐,矿物结晶程度良好。







Fig. 10 Raman spectral characteristics of Russian jade ELS-15 and ELS-20 jadeite albitite minerals



Fig. 11 Raman spectral characteristics of Russian jade ELS-15 jadeite minerals

对 ELS-01 和 ELS-02 样品表面绿色网脉进行激光拉曼 检测,具1025,927,736,669,525,389,366,289 和 219 cm⁻¹处拉曼峰值。其中1025,669,366 和 219 cm⁻¹显示绿 辉石矿物拉曼峰值。

3 结 论

(1) 激光拉曼光谱显示, 缅甸翡翠矿物成分为硬玉、绿

辉石、透闪石。危地马拉矿物成分为硬玉、绿辉石、绿泥石、 榍石。俄罗斯翡翠矿物成分为硬玉、钠长石、绿辉石。危地 马拉翡翠矿物成分相对复杂。

(2)对比不同产地硬玉拉曼图发现,危地马拉翡翠硬玉 拉曼峰值多叠加 680 和 218 cm⁻¹附近绿辉石特征峰值,还含 有 603,537 和 306 cm⁻¹附近绿泥石特征拉曼光谱峰值,表 明危地马拉翡翠硬玉矿物多被 Fe,Mg 和 Ca 元素的类质同 像替换,形成硬玉-绿辉石固溶体矿物,且硬玉矿物表面发生 绿泥石蚀变。俄罗斯翡翠中没有测到绿辉石矿物特征峰值叠 加硬玉拉曼峰值,表明俄罗斯翡翠缺乏硬玉-绿辉石固溶体 矿物,俄罗斯翡翠硬玉拉曼峰值,多含有 1 100,507,473 和 164 cm⁻¹附近钠长石特征拉曼峰值,俄罗斯翡翠硬玉颗粒普 遍被钠长石交代。其他缅甸翡翠硬玉矿物仅显示硬玉特征 峰值。

(3)由于危地马拉翡翠中硬玉矿物多以硬玉-绿辉石固溶体出现,且硬玉矿物颗粒表面发生绿泥石蚀变,危地马拉翡翠多呈现灰绿色、蓝绿色。翡翠中矿物成分复杂,翡翠多为半透明-微透明。俄罗斯翡翠硬玉矿物多被钠长石交代,翡翠结构疏松,品质较差。缅甸翡翠中硬玉矿物拉曼光谱峰值特征显示成分单一,基本无其他矿物拉曼峰值叠加,缅甸翡翠的品质最好。

References

- [1] Tsujimori T, Harlow G E. Eur. J. Mineral., 2012, 24(2): 371.
- [2] QI Min, XIANG Hua, ZHONG Zeng-qiu, et al(祁 敏,向 华,钟增球,等). Earth Science—Journal of China University of Geoscience (地球科学—中国地质大学学报), 2011, 36(3): 511.
- [3] Pechar F, Rykl D. Can Mineral, 1983, 21(4): 689.
- [4] LIN Chen-lu(林晨露). Master Dissertation(硕士论文). China University of Geosciences[中国地质大学(北京)], 2020.
- [5] ZHAO Ming-kai(赵明开). Yunnan Geology(云南地质), 2002, 21(2): 159.
- [6] LIU Xue-liang, FAN Jian-liang, GUO Shou-guo(刘学良,范建良,郭守国). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2011, (9): 093002.
- [7] Farmer V C. Infrared Spectroscopy of Mineral(矿物的红外光谱). Translated by YING Yu-pu, WANG Shou-song, LI Chun-geng, et al (应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等译). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982. 304.
- [8] REN Qian-qian, YUAN Yi-chai(任芊芊, 袁一钗). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2021, 41(7): 2263.
- [9] CHEN Yu-han(陈字涵). Master Dissertation(硕士论文). Guilin University of Technology(桂林理工大学), 2019.

Study on Laser Raman Spectrum Characteristics of Jadeite From Common Origins

MA Ping^{1,2}, Andy Hsitien Shen^{1*}, LUO Heng¹, ZHONG Yuan¹

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

2. Hubei Land Resources Vocational College, Wuhan 430090, China

Abstract Myanmar is the main commercial jadeite origin, Guatemala, Russia also have jadeite output. The value of jadeite from different origins varies greatly, and jadeite from other origins is impersonated as Burmese jadeite to get higher prices. Urgently need to be a reliable method to determine the geographic origin, the study of jadeite origin is of great significance in gemology. At present, jadeite from the different origins is mainly discussed in terms of jadeite generation age, mineral assemblage and jadeite component content, In this paper, jadeite from Myanmar, Russia and Guatemala is taken as the research object, lack of quick and effective ways to identify places of origins. The laser Raman spectroscopy of jadeite samples from different origins shows that the minerals of Jadeite from Myanmar are jadeite, chlorite and tremolite. The minerals of Guatemalan jadeite are relatively complex, including jadeite, omphacite, chlorite, titanite, uranite. The minerals of Russian jadeite are jadeite, albite and omphacite. By comparing the Raman characteristics of jadeite minerals from different origins, it is found that typical jadeite spectral characteristics show at 1 037, 988, 697, 372 and 201 cm⁻¹. At 1 020, 679, 369 and 216 cm⁻¹, it shows the characteristic Raman displacement peaks of chlorite, and there are obvious tremolite absorption peaks at 215, 332, 394, 680 and 1 073 cm⁻¹. tremolite is a secondary mineral in jadeite. Jadeite minerals from Guatemala are superimposed with Raman peaks of 680 and 218 cm^{-1} , which is the peak value of the omphacite feature, and also contain the Raman peaks of chlorite feature near 603, 537 and 306 cm⁻¹. The results indicate that jadeite minerals from Guatemala are mostly replaced by Fe, Mg and Ca elements, forming jadeite-chlorite solid solution minerals. Raman spectral peaks of chlorite are detected on the surface of jadeite minerals, at 603, 537 and 306, and chlorite alteration occurs on the surface of jadeite minerals. Russian Raman peaks of jadeite are superimposed with albitite Raman peak, at 1 100, 507, 473 and 164 cm⁻¹. Jadeite minerals in Russia are commonly metasomatized by albite Gray-green reticulated veins are distributed on the surface, and Raman peaks of 1 025, 669, 366 and 219 cm^{-1} are shown.

Keywords Laser Raman spectroscopy; Jadeite; Origins

(Received Oct. 12, 2021; accepted Mar. 1, 2022)

* Corresponding author