

不同产地翡翠的紫外-可见吸收光谱特征研究

马平^{1,2}, 沈锡田^{1*}, 仲源¹, 罗恒¹

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

摘要 翡翠为一种珍贵的玉石。不同产地的翡翠价值差异较大,有些不法商人以某些产地的翡翠冒充缅甸翡翠以获取高价。迫切需要一种可靠方法来确定宝石地理起源,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,对不同产地相同厚度翡翠样品的谱学研究发现:不同产地翡翠紫外-可见吸收光谱中都存在两个明显的吸收峰,紫区437 nm的吸收峰为 Fe^{3+} 的吸收,430 nm处的吸收峰为 Mn^{2+} 的自旋禁阻跃迁所致,但是三个产地翡翠紫外-可见吸收光谱的吸收系数范围不同,430 nm处吸收系数峰值范围小于0.62,437 nm处吸收系数峰值小于0.66时,为缅甸翡翠,430 nm处吸收系数峰值范围大于1.1,437 nm处吸收系数峰值大于1.1,为危地马拉翡翠,430 nm处吸收系数峰值范围0.62~1.14,437 nm处吸收系数峰值范围0.66~1.1时,俄罗斯、危地马拉及缅甸翡翠紫外吸收波段重合,为三个产地翡翠共同区域。采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)确定MnO和FeO元素含量,发现不同产地翡翠紫外-可见430和437 nm吸收峰值与MnO和FeO元素含量呈正相关关系,该研究为紫外-可见吸收光谱技术应用于翡翠产地快速鉴别,有一定的实用性和可行性。

关键词 紫外-可见吸收光谱;翡翠;产地

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1827-05

引言

翡翠被誉为“玉石之王”,是由硬玉为主要矿物成分的岩石,通常存在于高压低温成因的蛇纹岩混杂岩体内,被认为是洋壳俯冲作用的产物,目前在国际珠宝市场宝石级的翡翠主要来自缅甸。翡翠矿床成矿条件极其苛刻,翡翠资源的稀缺性使得行业内对新产地品种的关注度提升,由于地质背景及成矿环境的相似性,危地马拉、俄罗斯等地也有商业级硬玉岩(翡翠)产出,缅甸翡翠在颜色、透明度、质地、净度等方面有较高品质。随着缅甸翡翠资源的逐渐枯竭,而市场对其需求却日益剧增。为了满足市场的强烈需求,来自其他产地的翡翠冒充缅甸翡翠获取价格上涨。迫切需要一种可靠的定量方法来确定地理起源,保护翡翠消费者利益。

由于不同产地翡翠具有相似的标准宝石学性质,如颜色、透明度、光泽、折射率、比重和主要元素组成,有研究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。

研究中采用紫外-可见分光光度计对缅甸、俄罗斯、危地马拉翡翠进行系统测试分析,发现不同产地翡翠品种其紫外-可见吸收光谱峰强度存在一定的差异。采用紫外-可见分光光度计、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪获得三地翡翠样品的化学成分与谱学特征,探讨三个产地翡翠样品紫外-可见吸收光谱峰值与化学元素含量的相关性,为翡翠产地快速鉴别提供谱学依据与理论基础。

1 实验部分

1.1 样品

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,在中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石实验室中,经过

收稿日期: 2021-05-20, 修订日期: 2021-07-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215400)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

珠宝常规仪器鉴定和确认, 不同产地翡翠的宝石学性质一致。

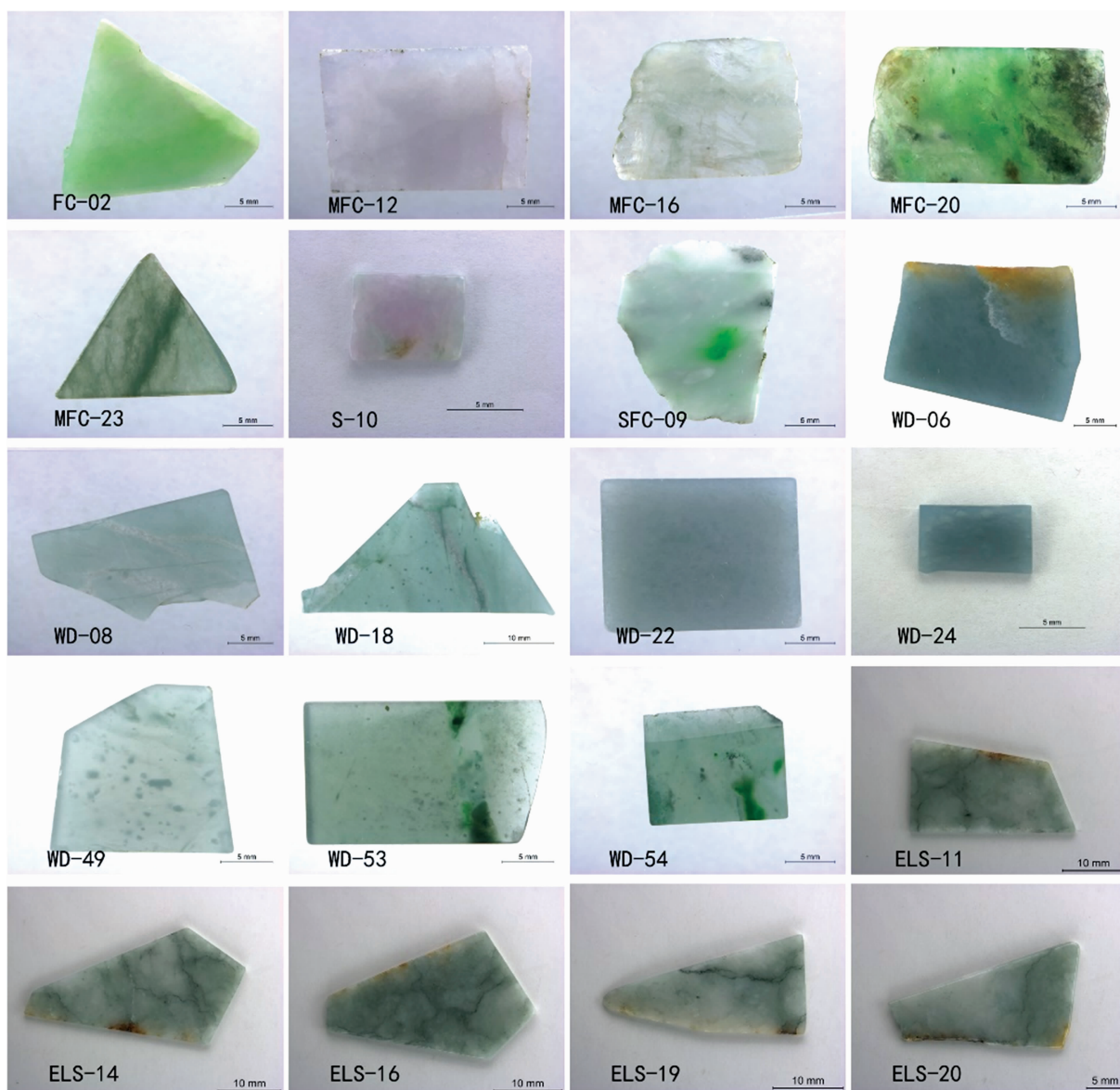
收集了 22 个翡翠样品测试。为了避免厚度对测试结果

的影响, 将每个样品制作成薄片, 厚度为 1 mm, 其中缅甸翡翠 7 个、危地马拉翡翠 8 个、俄罗斯翡翠 7 个(见表 1、图 1)。

表 1 不同产地翡翠样品

Table 1 Jadeite samples used in this study

产地	标本号	数量(共 22)	形态厚度	主要颜色
缅甸	FC-02, MFC-12, MFC-16, MFC-20, MFC-23, S-10, SFC-09	7	薄片 1 mm	浅绿至深绿色
危地马拉	WD-06, WD-08, WD-18, WD-22, WD-24, WD-49, WD-53, WD-54	8	薄片 1 mm	浅绿至深绿色
俄罗斯	ELS-11, ELS-14, ELS-16, ELS-19, ELS-20, ELS-21, ELS-09	7	薄片 1 mm	绿白色



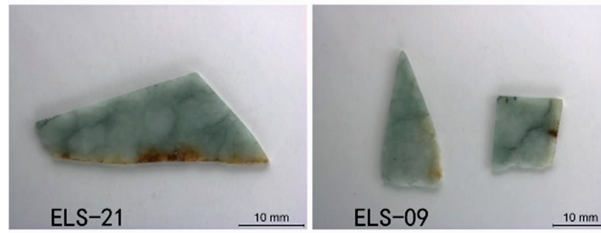


图 1 缅甸、危地马拉、俄罗斯翡翠样品

缅甸翡翠样品：FC-02, MFC-12, MFC-16, MFC-20, MFC-23, S-10, SFC-09;

危地马拉翡翠样品：WD-06, WD-08, WD-18, WD-22, WD-24, WD-49, WD-54, WD-53;

俄罗斯翡翠样品：ELS-11, ELS-14, ELS-16, ELS-19, ELS-21, ELS-09

Fig. 1 Jadeite samples from Myanmar, Guatemalan and Russia

Myanmar jadeite samples: FC-02, MFC-12, MFC-16, MFC-20, MFC-23, S-10, SFC-09;

Guatemalan jadeite samples: WD-06, WD-08, WD-18, WD-22, WD-24, WD-49, WD-54, WD-53;

Russian jadeite samples: ELS-11, ELS-14, ELS-16, ELS-19, ELS-21, ELS-09

1.2 方法

原位微区微量元素质量分析在武汉上谱分析科技有限责任公司利用 LA-ICP-MS 完成，详细的仪器参数和分析流程见文献 [1-3]。GeolasPro 激光剥蚀系统由 COM-PexPro102ArF193nm 准分子激光器和 MicroLas 光学系统组成，ICP-MS 型号为 Agilent7700e。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度。激光束斑和频率分别为 44 μm 和 5 Hz。单矿物微量元素质量分数处理中采用玻璃标准物质 SRM610, BHVO-2G, BCR-2G 和 BIR-1G 进行多外标无内标校正。每个时间分辨分析数据包括大约 20~30 s 空白信号和 50s 样品信号。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及元素质量分数计算)采用软件 ICPMSDataCal^[1-3]完成。

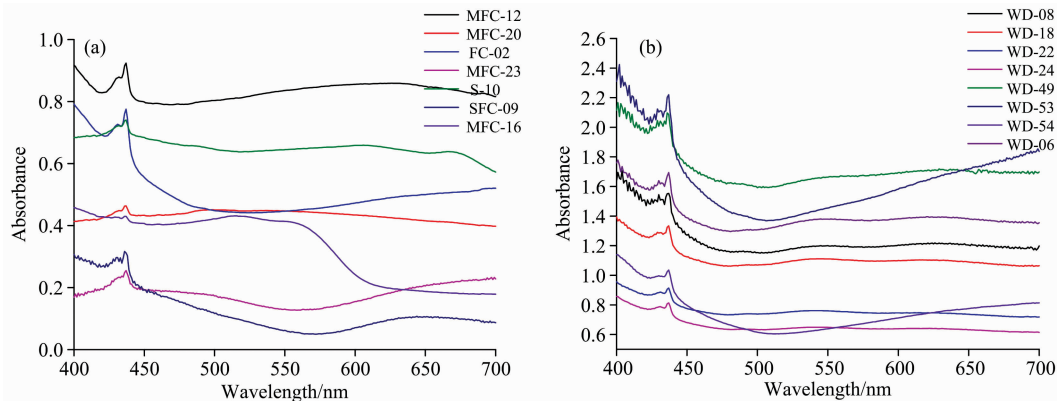
紫外-可见吸收光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院实验室完成，使用 PerkinElmer 公司的 Lamb-da650s 紫外-可见分光光度计。测试条件：采用透射法，测量范围 350~800 nm，扫描间隔 1 nm，扫描速度 267 nm·min⁻¹，纵坐标用吸光度(A)表示。

1.3 翡翠的紫外-可见吸收光谱特征

翡翠主要矿物为硬玉，是单链状硅酸盐矿物。其晶体化

学式 M₂M₁Si₂O₆，硅氧四面体以角顶连接成沿一个方向无限延伸的链，晶体结构中，硅氧骨干[SiO₄]四面体中部分 Si 常被 Al 替代，形成[AlO₆]八面体，规则八面体配位的阳离子占据 M1 位置，即 Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Mn²⁺ 等离子；发生畸变的八面体配位中阳离子占据 M2 位置，即 Ca²⁺, K⁺, Na⁺ 离子。

翡翠的紫外-可见吸收光谱中存在两个明显的吸收区域，紫区 437 nm 的吸收峰为 Fe³⁺ 的吸收，430 nm 处的吸收峰为 Mn²⁺ 的自旋禁阻跃迁所致^[4]，其中，缅甸翡翠 437 和 430 nm 吸收系数峰值相对最小，437 nm 紫外-可见吸收系数峰值范围在 0.25~0.92 之间，430 nm 紫外-可见吸收系数峰值范围在 0.23~0.87 之间[图 2(a)]。危地马拉翡翠 437 和 430 nm 吸收系数峰值相对最大，437 nm 紫外-可见吸收系数峰值范围在 0.81~2.22 之间，430 nm 紫外-可见吸收系数峰值范围在 0.79~2.10 之间[图 2(b)]。俄罗斯翡翠 437 和 430 nm 吸收系数峰值相对中等，437 nm 紫外-可见吸收系数峰值范围在 0.66~1.07 之间，430 nm 紫外-可见吸收系数峰值范围在 0.62~1.04 之间[图 2(c)]。430 和 437 nm 紫外-可见吸收系数峰值大于 1.1 为危地马拉翡翠，430 和 437 nm 紫外-可见吸收系数峰值小于 0.62 区域为俄罗斯翡翠[图 2(d)]。



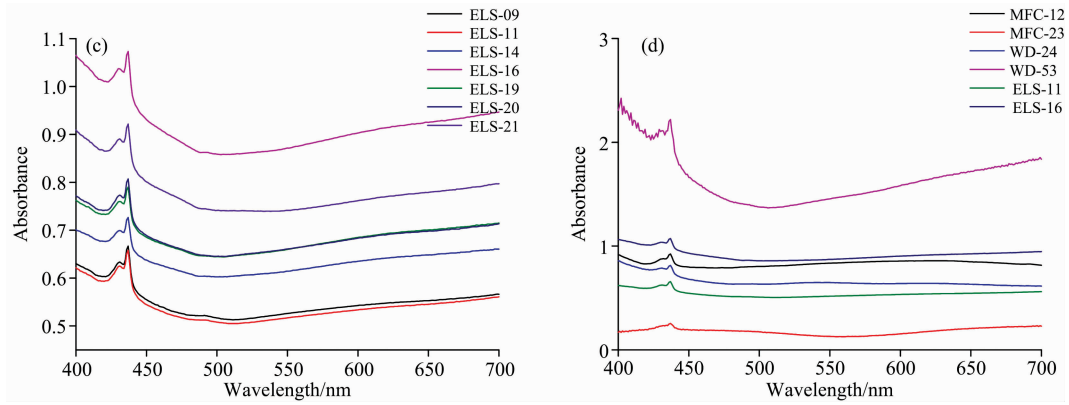


图 2 不同产地硬玉的紫外-可见吸收光谱

(a): 缅甸翡翠; (b): 危地马拉翡翠; (c): 俄罗斯翡翠; (d): 三个产地翡翠

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of jadeites from different areas

(a): Myanmar jadeite; (b): Guatemalan jadeite; (c): Russia jadeite; (d): Jadeite from three different areas

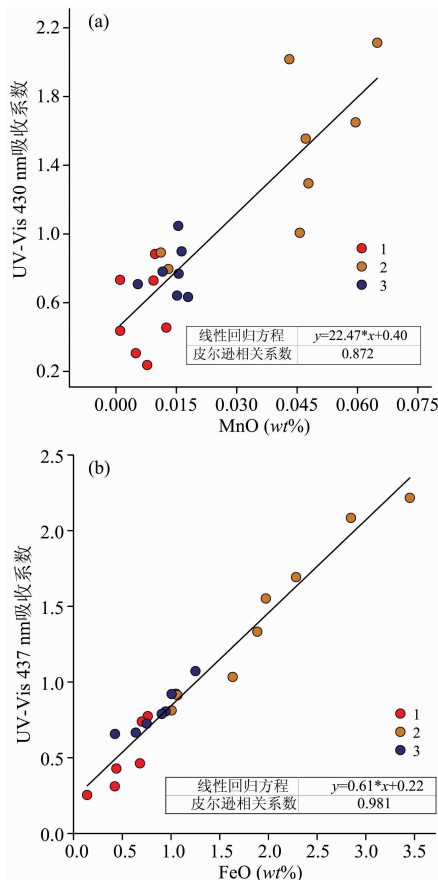


图 3 不同翡翠产地 UV-Vis 437 和 430 nm 吸收系数峰值与 MnO, FeO 元素含量线性相关性

1: 缅甸翡翠; 2: 危地马拉翡翠; 3: 俄罗斯翡翠

(a): MnO₂; (b): FeO

Fig. 3 Linear correlation between UV-Vis 437 and 430 nm absorption coefficient peaks and MnO, FeO element content in different jadeite origins

1: Myanmar jadeite; 2: Guatemalan jadeite; 3: Russian jadeite

(a): MnO₂; (b): FeO

2 结果与讨论

三个翡翠产地 UV-Vis 430 nm 吸收系数峰值与 MnO 元素含量线性回归方程为 $y=22.47x+0.40$, 皮尔逊相关系数为 0.872, 显示 430 nm 处紫外-可见吸收系数峰值与 MnO 含量之间为正相关关系[图 3(a)], MnO 含量越高, 430 nm 处紫外-可见吸收系数峰值越高[图 3(b)], 三个翡翠产地 UV-Vis 437 nm 吸收系数峰值与 FeO 元素含量线性回归方程为

表 2 不同翡翠产地 MnO, FeO 含量与紫外-可见吸收光谱强度
Table 2 Content of MnO and FeO and UV-Vis absorption spectrum intensity in different jadeite origins

样品编号	MnO /Wt%	FeO /Wt%	紫外-可见 430 峰值	紫外-可见 437 峰值
FC-02	0.002 6	0.77	0.723 091	0.775 434
SFC-09	0.006 5	0.43	0.296 777	0.311 613
MFC16	0.002 6	0.44	0.426 772	0.429 792
S-10	0.011 0	0.71	0.719 484	0.740 143
MFC-20	0.014 0	0.69	0.445 214	0.463 761
MFC-12	0.011 0	1.06	0.874 249	0.924 032
MFC-23	0.009 3	0.14	0.227 833	0.254 980
WD-08	0.049 0	1.99	1.544 903	1.553 722
WD-24	0.015 0	1.02	0.785 950	0.814 020
WD-22	0.013 0	1.08	0.882 094	0.914 337
WD-18	0.049 0	1.91	1.284 856	1.333 926
WD-06	0.061 0	2.31	1.639 223	1.694 651
WD-54	0.047 0	1.65	0.997 230	1.035 146
WD-49	0.045 0	2.88	2.006 973	2.086 899
WD-53	0.067 0	3.49	2.102 960	2.219 638
ELS-11	0.019 0	0.43	0.623 713	0.658 102
ELS-09	0.017 0	0.65	0.631 977	0.666 911
ELS-14	0.007 0	0.76	0.698 525	0.726 595
ELS-16	0.017 0	1.26	1.037 250	1.073 427
ELS-20	0.013 0	0.95	0.771 441	0.807 172
ELS-21	0.018 0	1.02	0.889 102	0.921 818
ELS-19	0.017 0	0.91	0.759 155	0.790 221

$y=0.61x+0.22$, 皮尔逊相关系数为 0.981, 接近 1, 指示 437 nm 处紫外-可见吸收系数峰值与 FeO 含量之间接近完全正相关关系, FeO 含量越高, 437 nm 处紫外-可见吸收系数峰值越高(表 2、图 3)。危地马拉翡翠 Fe, Mn 元素含量最多, 紫外-可见吸收系数峰值范围最高, Fe, Mn 等元素类质同替代现象对含硬玉岩的品质具有一定的影响, 导致危地马拉翡翠颜色普遍偏暗。

根据不同产地翡翠的紫外-可见吸收光谱可以看出, 430

nm 处吸收系数峰值范围大于 1.1, 437 nm 处吸收系数峰值大于 1.1 时, 为危地马拉翡翠, 430 nm 处吸收系数峰值范围小于 0.62, 437 nm 处吸收系数峰值小于 0.66 时, 为缅甸翡翠, 430 nm 处吸收系数峰值范围 0.62~1.1, 437 nm 处吸收系数峰值大于 0.66~1.1 时, 俄罗斯翡翠与危地马拉及缅甸翡翠区域重合。为三个产地翡翠共同区域[图 2(d)]。使用紫外-可见吸收光谱技术辨别翡翠产地, 提供了一种快捷、省时、方便的测量分析方法。

References

- [1] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *Chemical Geology*, 2008, 257(1-2): 34.
- [2] Liu Y S, Gao S, Hu Z C, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(15): 1535.
- [3] Liu Y S, Gao S, Hu Z C, et al. *Journal of Petrology*, 2010, 51(1-2): 537.
- [4] LIU Cui-hong, CHEN Chao-yang, SHAO Tian, et al(刘翠红, 陈超洋, 邵天, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(7): 2148.

Study on UV-Vis Absorption Spectra of Jadeite From Different Origins

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

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

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

Abstract Jadeite is a kind of precious jade. The value of jadeite from different producing areas varies greatly, and jadeite from other origins passes off as Myanmar Jadeite to obtain a price increase. There is an urgent need for a reliable method to determine the geographical origin of jadeite. The research on the origin of jadeite has important gemmological significance. At present, jadeite from different origins is mainly discussed in the aspects of the generation age, mineral assemblage, jadeite component content, etc. There is no rapid and effective method to identify the origin. This paper takes jadeite from Myanmar, Russia and Guatemala as the research objects. It is found that there are two obvious absorption regions in the UV-Vis absorption spectrum of jadeite from different areas. The absorption peak at 437 nm in the ultraviolet region is the absorption of Fe^{3+} , and the absorption peak at 430 nm is caused by the spin forbidden transition of Mn^{2+} , but the absorption coefficient ranges of the UV-Vis absorption spectra of jadeite from the three origins are different. The absorption coefficient peak range at 430 nm is less than 0.62, and the absorption coefficient peak at 437 nm is less than 0.66, which is Myanmar Jadeite, and the absorption coefficient peak range at 430 nm is greater than 1.1, When the peak absorption coefficient at 437 nm is greater than 1.1, it is Guatemala jadeite. When the peak absorption coefficient at 430 nm is 0.62~1.14, when the peak absorption coefficient at 437 nm is 0.66~1.1, the jadeite areas of Russia, Guatemala and Myanmar coincide, which is the common area of jadeite from three origins. The MnO and FeO elements' content was determined by laser denudation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). It was found that the peaks of UV-Vis absorption coefficients at 430 and 437 nm in different jadeite origins were positively correlated with the content of MnO and FeO elements. This study UV-Vis absorption spectroscopy technology to the rapid identification of jadeite origins, which has certain practicability and feasibility.

Keywords UV-Vis absorption spectrum; Jadeite; Origin

(Received May 20, 2021; accepted Jul. 26, 2021)

* Corresponding author