

“水墨画”种翡翠的矿物组成

郑利珊, 袁心强, 王亚军, 李平

(中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:“水墨画”种翡翠是近几年翡翠市场中新出现的品种,因其内部的黑色条带构成一定的图案而得名。关于黑色条带的矿物组成,业内人士持有不同的看法。因此,笔者对“水墨画”种翡翠以及黑色条带的矿物组成进行了相关的探讨。通过 X 射线粉末衍射仪、激光诱导离解光谱仪和拉曼光谱仪对样品的矿物组成及黑色部位进行了测试。结果显示该样品的主要矿物组成为硬玉;而所谓的“水墨画”的黑色条带主要矿物组成为石墨和无定形碳,且以无定形碳为主。通过 LIBS 测试发现黑色条带中存在 C 与 Fe,但 Fe 含量较少,因此,造成样品呈现深色外观的主要原因为 C。

关键词:翡翠;X 射线粉末衍射分析;拉曼光谱;激光诱导离解光谱;石墨;无定形碳

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2015)03-0030-06

Mineral Component of “Ink Painting” Jadeite

ZHENG Lishan, YUAN Xinqiang, WANG Yajun, LI Ping

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

Abstract: “Ink painting” jadeite, as a new variety of jadeite, emerged in jewelry market in recent years. Scholars have different views about the mineral components of the black inclusions. In this paper, with the help of XRD, LIBS and Raman spectroscopy, chemical compositions and mineral components are tested, and micro-area analysis for the black inclusion is made. In the current testing condition, the authors found that the main mineral component of the sample was jadeite and the main mineral components of the black inclusion were graphite and amorphous carbon. The LIBS testing result showed that the black inclusions contained C and Fe. The content of Fe is too little to affect the appearance of the sample. As a conclusion, the reason for the dark appearance is C.

Key words: jadeite; XRD; Raman spectrum; LIBS; graphite; amorphous carbon

翡翠是深受人们喜爱的一个玉石品种,随着人们对翡翠需求量的增大,一些新的翡翠品种出现在市场上。“水墨画”种翡翠是近几年翡翠市场新出现的一个品种,由于白色翡翠内分布黑色条带形成的特定图案,形似中国山水画而得名,颇受

人们的关注。

关于翡翠中黑色条带的矿物组成,前人已经做了一定的研究,袁森等^[1]主要运用了电子探针、X 射线粉末衍射仪、红外光谱仪、拉曼光谱对样品进行探究,认为“水墨画”种翡翠的黑色条带是由

含铁高的硬玉和磁铁矿造成的;毛荐等^[2]研究了缅甸翡翠中的黑色条带的成因,通过X射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、拉曼光谱仪分析得出缅甸翡翠浅色部位的矿物组成为硬玉,同时指出黑色条带的成因是单晶石墨和无定型石墨包体以及锆石包体,这些包体对可见光在波长范围区间造成极大的光散射损耗,包体大量聚集的区域透明度降低,导致翡翠形成黑色条带的外观。

笔者通过X射线粉末衍射仪、激光诱导离解光谱仪以及激光拉曼光谱仪对“水墨画”种翡翠进行探究,分析了该种翡翠样品的化学成分、矿物组成以及黑色条带的形成原因。

1 样品与仪器测试

1.1 样品特征

研究所选用的样品(图1)整体为白色,抛光面上为玻璃光泽,半透明,黑色物质呈脉状、团块状分布,样品翠性较明显。

在正交偏光显微镜下放大观察,可见晶粒呈不等粒状分布,晶粒大小约为 $50\sim 100\ \mu\text{m}$,消光角为 $33^\circ\sim 35^\circ$,矿物颗粒呈正高凸起,磨成标准厚度的矿片在正交偏光下的干涉色为I级黄。样品整体呈粒状镶嵌结构,晶粒边界平直;黑色物质呈片状、粉末状聚集,整体呈条带状、脉状分布于裂

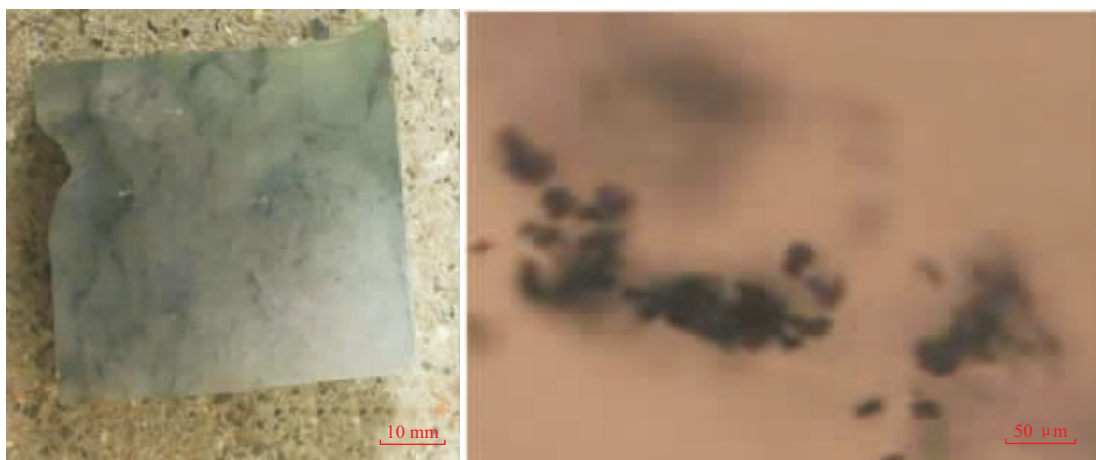


图1 实验样品和深色区域的显微图像

Fig. 1 Sample and its dark area under microscope

隙间隙,呈不透明状,在偏光显微镜下看不到平直的颗粒边界,颗粒感不明显,如图2。

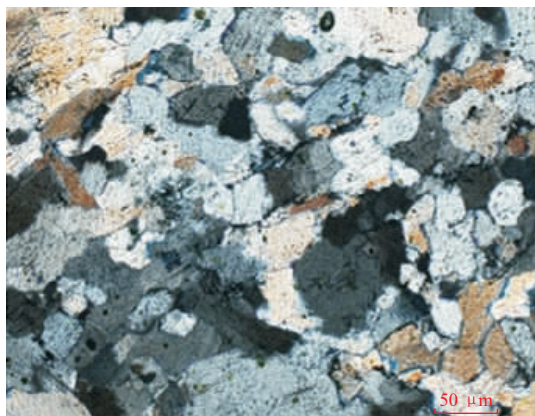


图2 样品在正交偏光下的形态

Fig. 2 Micromorphology of sample under the orthogonal polarization

1.2 实验方法

为了确定样品的矿物组成,采用德国 Bruker AXS D8-Focus X射线粉末衍射仪对样品进行物相鉴定。该测试在中国地质大学(武汉)材料与化学学院的实验室完成,测试条件:CuK α 射线,Ni滤波, $\gamma=0.154\ 06\ \text{nm}$,电压为40 kV,电流为40 mA。在黑色矿物富集区域取待测样品,在玛瑙研钵中磨成200目左右的粉末,最终磨制成的粉末样品呈深灰色,说明黑色次生矿物在整个粉末样品中占到了一定的比例。

采用激光拉曼光谱仪对样品中黑色矿物富集处进行测试,实验在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,样品提前进行了抛光处理。测试条件:激光光源 $532\ \text{nm}$,激光强度 $20\ \text{mW}$,分辨率 $9\sim 15\ \text{cm}^{-1}$,激光光斑大小 $50\ \mu\text{m}$,扫描时间10 s,扫描次数3次。

为探讨样品黑色部位的物质组成,采用中国地质大学(武汉)珠宝学院自主研发的激光诱导离解光谱仪(简称“LIBS”)对样品进行测试。将样品放置于三维可调样品台上,测试条件:采用波长1 064 nm的Nd:YAG脉冲激光器激发样品,脉冲宽度20 ns,激光重复频率1~20 Hz,4CCD光纤光谱仪采集发射光谱,采集的波长范围180~760 nm,光谱分辨率0.06 nm。

2 讨论

2.1 X射线粉末衍射分析

通过样品的X射线粉末衍射图谱(图3)与标准图谱对比,显示典型的硬玉衍射峰,且在2 θ 角为26.5°处存在微弱的衍射峰,与石墨的衍射峰

标准卡片对比,发现这是石墨的特征衍射峰^[3],由于含量太低,无法准确确定其含量。

关于X射线粉末衍射的检测结果,袁森等^[1]除了检测到97%的硬玉外,还有2%的斜长石,1%的磁铁矿;毛荐等^[2]的检测结果为硬玉和极少量的绿辉石,绿辉石的含量没有给出准确的结果。这与笔者的测试结果有一定的差异。

将磁铁矿的主要衍射谱线数据(4.800,2.968,2.526,2.094,1.715,1.615,1.485,1.094)^[4]与测得谱线数据对比,没有准确的衍射峰可以指示样品中磁铁矿的存在。因此,在当前的检测精度条件下没有测得磁铁矿和绿辉石的存在。X射线粉末衍射的结果,在当前的实验条件下,除硬玉和微弱的石墨衍射峰以外,没有指示其它伴生矿物。这和实验样品得到的深灰色粉末不相符,因此猜

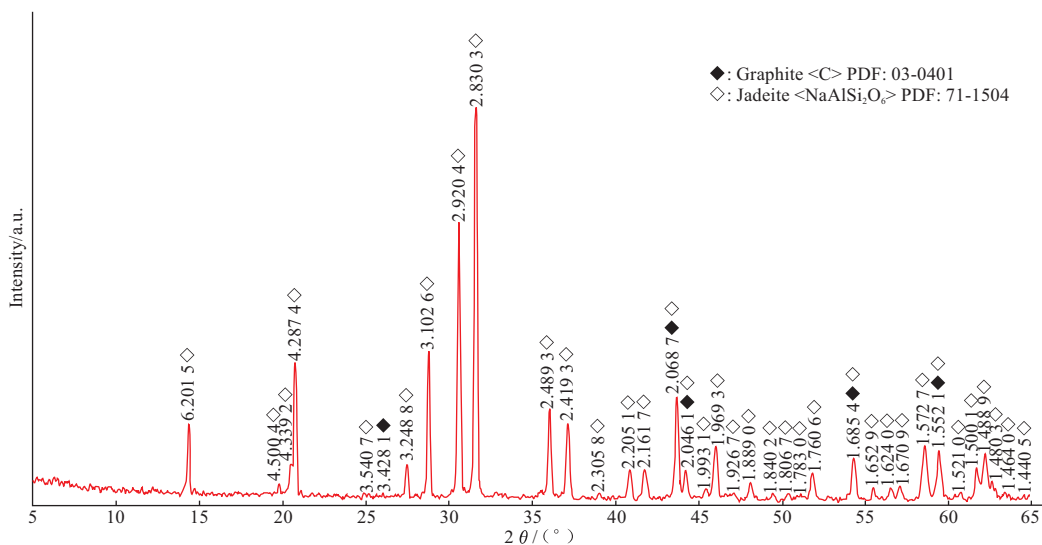


图3 样品的X射线粉末衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of sample

测样品中的黑色物质可能包含一些其它的非晶质矿物,需要其它的测试手段进一步的验证。

2.2 激光拉曼光谱测试

使用拉曼自带的放大系统放大50倍的条件,可以看到黑色的物质呈细小片状或粉末状分布于颗粒间隙。

为保证结果的可靠性,对样品含黑色物质的部位(图4)进行了线性定点测试,共选取了15个测试点,15个测试点中2、4、6、7、8、9、10、11、13、15是黑色物质富集的位置。

15个测试点的测试结果如图5。4号测试点的拉曼光谱图(图6)显示,该处在209、316、333、

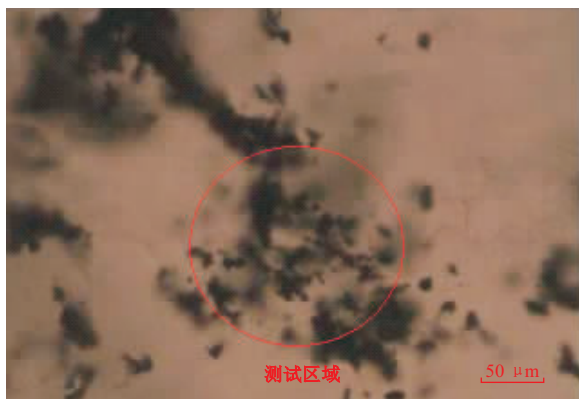


图4 选取的测试区域

Fig. 4 Testing area of the sample

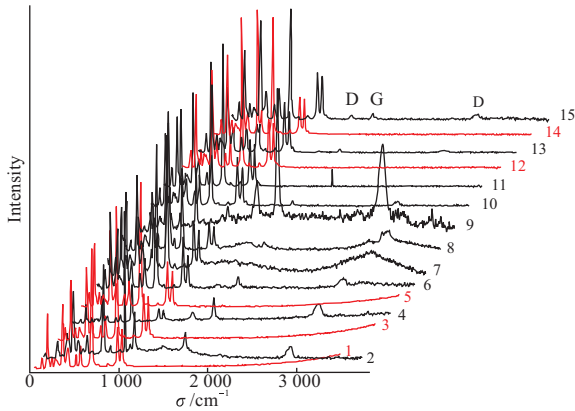


图5 样品标记位置的拉曼光谱对比图

Fig. 5 Raman spectra of the part marked

注:1,3,5,12,14 为无色处,其余点位为黑色物质富集处

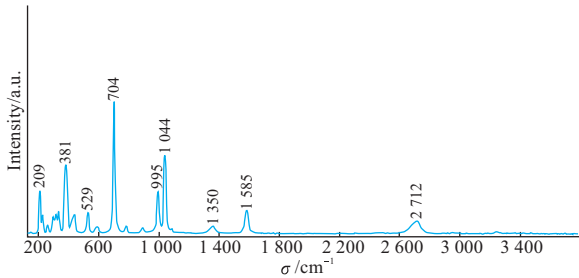


图6 4号测试点的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectrum of test point NO. 4

381、438、529、580、704、784、995、1 044、1 360、1 585、2 721 cm^{-1} 等处有较强的拉曼峰。根据前人的研究^[5-7],得知 995、1 044 cm^{-1} 属于硅氧四面体基团的 Si—O 对称伸缩振动,704、580、529、438 cm^{-1} 属于 Si—O 弯曲振动,381、333、316、209 cm^{-1} 的峰属于与金属离子 M—O 相关的伸缩振动及其与 Si—O—Si 弯曲振动的耦合振动。其中 381、704、995、1 044 cm^{-1} 属于翡翠的特征拉曼峰。1 585 cm^{-1} 指示的是完整的单晶石墨的拉曼峰(G 峰),当石墨中存在缺陷或是有序度降低时,拉曼光谱中会出现 1 360、2 721 cm^{-1} 的拉曼峰(D 峰)^[8],这是由于石墨布里渊区 K 临界点附近的声子参与的双共振拉曼散射过程所导致^[3]。

相同的测试条件下,不同样品 D 峰和 G 峰的强度以及半高宽均有所变化。这是由于当石墨晶格的对称型、长短有序度遭到破坏^[8],会有 G 峰宽化,D 峰宽化且增强的现象。实验样品的测试结果均显示了石墨和结晶程度较差的碳质矿物^[9],表现为石墨和无定形碳的混合物。

较典型的是 9 号点,9 号点的 G 峰强度较高,D 峰宽化增强现象较其它点尤其明显,且石墨和

无定形碳的峰的强度较高,硬玉的拉曼峰较弱,说明 9 号测试点主要以石墨和无定形碳为主,其碳质矿物的含量较高。而其它测试点硬玉的拉曼峰较强,说明这些测试点在 50 μm 的测试范围内硬玉占有较大的比例;1 号点是无黑色物质的部位,只显示硬玉的标准拉曼峰,微调至包含黑色物质的 2 号点,与 1 号点对比发现,出现了碳质矿物的拉曼峰;在测试区域继续线性取点测试点,发现当测试点为无色部位(测试中的 1、3、5、12、14 号点)均显示的是硬玉的拉曼峰。当测试点为黑色(2、4、6、7、8、9、10、11、13、15 号点)时,测试结果中均会出现 1 360、1 585、2 721 cm^{-1} 的拉曼峰,显示硬玉和碳质矿物的混合拉曼峰。

实验结果显示在无色部位得到了硬玉的拉曼峰,含黑色物质的部位得到了硬玉和碳质矿物的混合拉曼谱,结合 X 射线粉末衍射的结果推测样品黑色条带的组成矿物为石墨和无定形碳,且以无定形碳为主。且在当前的检测条件下,除石墨和无定形碳以外,未能检测到其它的硬玉伴生矿物。

2.3 激光诱导等离子光谱分析

分别选取了无色和深色两个待测区域,运用 LIBS 反映样品的整体元素信息以及无色部位和深色部位的元素差异。翡翠中 Si 的质量分数是比较稳定的,因此可以通过将样品中元素的 LIBS 光谱强度 I_e 与 Si 的 LIBS 光谱强度 I_{Si} 的比值粗略计算样品中元素的相对质量分数^[10]。如果样品不同待测区域 I_e/I_{Si} 的结果有比较大的波动,说明不同区域元素含量存在明显差异,反之,则说明元素含量没有明显差异。

运用 LIBS 的微调装置对样品不同区域进行了测试,为了保证测试结果的准确可靠,对两个区域分别取 30 个点进行测试,测试结果对比可知,样品深色和无色区域元素种类差异主要集中在波长为 240~250 nm 区间,随即选取了 11 个点,将此区间的图谱放大进行对比,如图 7(其中横坐标代表波长,纵坐标代表强度)。由于大部分原子核外部通常会有多个电子轨道,同种元素不同轨道间的电子能级差不同,但其能级差是固定的。因此,针对不同电子轨道间的电子跃迁,LIBS 对每种元素有多种表示方式。图中 C I、Si I、Fe II 分别指示了 C、Si 和 Fe 的存在。其中指示 C 的最强峰主要位于 247.83 nm 处,Fe 的峰主要位于 259.92 nm 处。

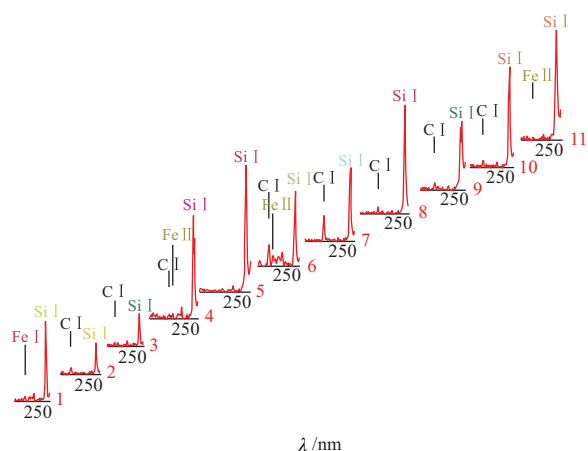


图7 含黑色物质区域的 LIBS 图谱对比

Fig. 7 Comparison of enlarged LIBS spectra

无色区域 30 个点中测得的元素有 Na、Al、Si、Fe、Ca、Mg, 其中主要元素有 Na、Al、Si, 次要元素有 Fe、C、Ca、Mg。通过对比无色区域和深色区域的元素差异, 发现主要元素差异为 C 和 Fe, 初步推断这两种元素的存在是可能引起实验样品出现黑色条带的原因, 因此比较无色区域和深色区域的 C 和 Fe 的 LIBS 强度与 Si 的 LIBS 强度的比值, 得到以下结果(表 1)。

不同颜色区域的测量结果显示, 无色区域和深色区域的元素差异主要集中在 C 和 Fe 上, 深色区域 C 和 Fe 的出现频率远高于无色区域。因此, 我们推断深色区域的形成与 C 和 Fe 有关。白色区域两种元素的出现可能是与 C 相关的矿物颗粒较小且分散, 肉眼难以观察, 不足以对样品的外观产生影响所致。

表 1 样品无色和深色区域中 C、Fe 与 Si 的 LIBS 强度比值

Table 1 LIBS intensity ratio of C, Fe and Si in colourless area and dark area

无色区域 测试点	无色区域 I_C/I_{Si}	无色区域 I_{Fe}/I_{Si}	深色区域 测试点	深色区域 I_C/I_{Si}	深色区域 I_{Fe}/I_{Si}
1			1	0.230 909	
2			2	0.249 320	0.373 469
3	0.286 866		3	0.136 455	
4	0.243 314		4	0.190 331	0.198 253
5			5	0.171 818	0.222 500
6	0.269 730	0.274 290	6	0.240 824	0.291 260
7			7	0.371 032	0.451 587
8			8	0.353 073	0.378 771
9	0.238 483	0.268 568	9	0.239 392	0.333 142
10			10	0.326 135	0.470 717
11			11	0.430 629	0.544 407
12	0.271 429	0.423 512	12	0.241 856	0.304 987
13		0.277 662	13	0.367 172	0.453 131
14			14	0.205 626	0.207 618
15	0.235 433		15	0.285 229	0.286 927
16	0.308 057	0.322 418	16	0.428 843	0.492 147
17			17	0.262 077	0.256 581
18	0.322 770	0.368 880	18	0.172 722	0.181 314
19			19	0.277 298	0.345 083
20			20	0.317 305	0.541 616
21		0.324 379	21	0.214 599	0.267 651
22			22	0.246 060	0.317 572
23	0.332 617	0.465 836	23	0.251 610	0.403 530
24			24	0.277 645	0.441 849
25			25	0.365 713	0.542 928
26		0.255 430	26	0.432 340	0.471 489
27			27	0.494 646	0.778 174
28			28	0.261 241	0.295 172
29		0.259 066	29	0.287 946	0.307 640
30	0.314 440	0.465 137	30	0.435 841	0.640 265

分析实验样品元素的伴生规律发现 C 和 Fe 往往同时出现。结合表 1 的数据计算两种元素的谱峰强度与 Si 的谱峰强度的比值,可以反应两种元素含量的相关性。在当前的实验条件下,选取深色区域的 30 个测试点,有 2 组数据没有显示 Fe 的存在。因此,C、Fe 相关性分析可用数据 28 组,得到反应两种元素质量分数相关性的散点图(图 8)。

元素峰强比值的相关性也代表了元素百分含量的相关性。图 8 显示随着 C 含量的升高,Fe 含量也随之增高,实验样品中 C 与 Fe 的含量呈正相关趋势,可以推测 C、Fe 是一并存在于深色区域中的元素。但其它的方法并不能检测到 Fe 有关的矿物的成分,这可能与 Fe 的含量较少有关。而 LIBS 的检出限为 10^{-6} 级,即使含量较少,也可以检测到铁的存在。因此,笔者推测使样品产生黑色条带的主要元素为 C。

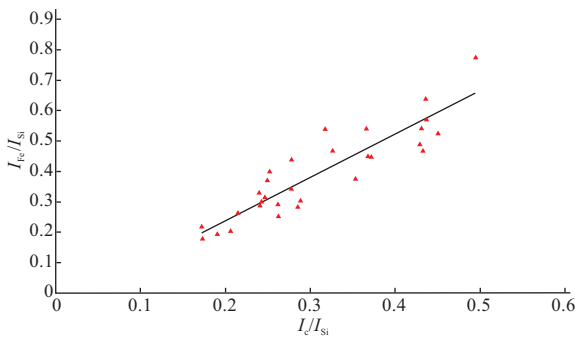


图 8 I_c/I_{Si} 与 I_{Fe}/I_{Si} 的相关性

Fig. 8 Correlation between I_c/I_{Si} and I_{Fe}/I_{Si}

通过分析不同测试点 C 与 Si 的 LIBS 强度比值,发现其在一定的范围内波动,说明不同测试点 C 的质量分数有所变化,这也导致了样品外观呈现浓淡不均的深色调。

3 结论

通过一系列的测试及分析,我们可以得出以

下几点结论。

(1)“水墨画”种翡翠的主要组成矿物为硬玉,次要矿物为石墨和无定形碳。

(2)拉曼光谱微区测试显示实验样品深色区域主要为硬玉和碳质矿物的集合体,碳质矿物以石墨和无定形碳两种形式存在,且碳质矿物是导致样品中出现黑色条带的主要原因。

(3)LIBS 的测试结果表明,实验样品深色区域和无色区域元素差异主要表现为 C 和 Fe,结合其它测试技术,发现 Fe 含量较低。笔者认为 C 是导致实验样品出现黑色条带的主要原因,且不同部位 C 含量有所变化。这导致了“水墨画”翡翠浓淡不均的深色外观。

参考文献:

- [1] 袁森,欧阳秋眉,吴瑞华.“水墨画”种翡翠的矿物学特征研究[C]//玉石学国际学术研讨会论文集,北京:地质出版社,2011:395-399.
- [2] 毛荐,柴林涛,刘学良,等.缅甸翡翠中黑色条带的表征研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(9):2 411-2 415.
- [3] 黄桥,孙红娟,杨勇辉.氧化石墨的谱学表征及分析[J].无机化学学报,2011,27(9):1 721-1 726.
- [4] 栾雅春,白峰,刘晋华.山东昌乐蓝宝石砂矿中磁铁矿的宝石矿物学特征研究[J].宝石和宝石学杂志,2011,13(3):18-22.
- [5] 孙访策,赵虹霞,干福熹.翡翠成分、结构和矿物组成的无损分析[J].光谱学与光谱分析,2011,31(11):3 134-3 139.
- [6] 范建良,郭守国,刘学良,等.天然与处理翡翠的光谱学研究[J].激光与红外,2007,37(8):769-772.
- [7] 祖恩东,陈大鹏,张鹏翔.一些天然、合成及仿造宝石的显微拉曼光谱鉴别[J].光散射学报,2002,14(2):63-68.
- [8] 张薇薇,王树洁.碳/碳复合材料石墨化度显微拉曼光谱研究[C]//第十四届全国复合材料学术会议论文集(下),湖北:中国宇航出版社,2006:1 248-1 251.
- [9] 张飞.黑翡翠的宝石矿物学研究[D].北京:中国地质大学,2013.
- [10] 王亚军,袁心强.基于激光诱导分解光谱技术定量研究绿辉石的化学成分[J].宝石和宝石学杂志,2013,15(2):18-25.

(责任编辑:万绮娟)