

黄色蛇纹石玉的谱学特征研究

薛 蕾,王以群,范建良
(华东理工大学,上海 200237)

摘 要:通过运用 X 射线荧光光谱、紫外-可见吸收光谱、差热分析、红外光谱和拉曼光谱测试对少见的黄色蛇纹石玉进行成分和结构的分析,结果表明其主要成分为利蛇纹石。利蛇纹石的红外光谱具有由 Si-O 伸缩振动引起的 956cm^{-1} , 1080cm^{-1} , 3650cm^{-1} 肩吸收的特征吸收峰。少见的黄色经紫外-可见吸收光谱测定得出 363nm , 384nm 吸收峰,主要是由杂质离子 Fe^{3+} 离子的 d-d 晶场跃迁引起。经过高温加热处理后,蛇纹石玉失去结构水转变为新的物相镁橄榄石,拉曼峰 825cm^{-1} 和 856cm^{-1} 是镁橄榄石的特征谱峰。由热处理法制得的仿古效果,对于仿古玉的鉴定具有一定的研究意义和价值。

关键词:黄色;蛇纹石玉;光谱特性;热处理;仿古

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A

Study on the Spectroscopy of Yellow Serpentine Jade

XUE Lei, WANG Yi-qun, FAN Jian-liang

(East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: X-ray fluorescence (XRF) spectra, ultraviolet-visible light absorption spectra, differential thermal analyse (DTA), infrared spectra and Raman spectra were used to analyze the component and structure of the rarely yellow serpentine jade. The results indicate that its main component is serpentine. IR spectra shows the absorption bands at 956cm^{-1} , 1080cm^{-1} , 3650cm^{-1} belongs to stretching vibration of band Si-O. Tested by UV-Vis, its absorption is at 363nm , 384nm so its color caused by the d-d electrons transition of Fe^{3+} . Heated by high temperature, the serpentine jade losing its water was transformed to forsterite whose Raman shifts are 825cm^{-1} and 856cm^{-1} . The archaizing results through the heat treatment have a certain significance and value on the identification of antique jade.

Key words: yellow; serpentine; spectra characteristic; heat treatment; archaize

1 引言

蛇纹石玉俗称“岫玉”,是我国四大古玉之一,中国最早的一件玉器——新石器时代早期的玉斧,就是用岫玉琢磨而成的^[1]。我国的蛇纹石资源非常丰富,在四川、新疆和青海等省区都有重要的矿山,所以蛇纹石作为一种材料得到广泛的应用,如采用纤蛇纹石制备纳米纤维状多孔氧化硅作为新型催化剂载体、航空用绝缘、绝热材料等^[2]。而作为玉石级的蛇纹石玉由于其透明度较高,质地细腻,易于雕刻,价格低廉,受到人们的喜爱。蛇纹石玉其颜色随所含杂质成分不同而变化,一般为浅绿、黄绿、暗绿色及黑绿,也有呈灰白色,但是黄色却十分少见。杨春^[3]等也曾对类似黄色(柠檬黄)蛇纹石进行测

试和研究,发现这种黄色可能与 Fe^{3+} 离子的 d-d 电子跃迁有关。为了进一步了解这种蛇纹石玉的颜色和结构的特征,本文利用 XRF, UV-Vis, IR, Raman 等现代测试方法进行深入分析,这对于研究蛇纹石玉的仿古特征和其矿物形成等具有重大意义。

2 实验仪器和方法

2.1 样品

选用切割成 $1.5 \sim 2\text{mm}$ 的黄色蛇纹石玉薄片作为原料,实验原样如图 1 所示, S_0 整体为黄色,无裂

作者简介:薛 蕾(1982-),女,华东理工大学材料学工程师硕士研究生,主要从事仿古玉方向的研究及各类宝玉石的检测工作。
E-mail: xuele924@mail.ecust.edu.cn

收稿日期:2008-09-22

隙; S_1 棕色部分是经过 X 射线轰击产生。

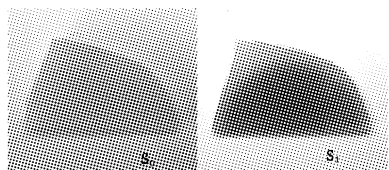


图1 黄色蛇纹石玉经 X 射线辐照的前后变化

2.2 测试方法及条件

X 射线荧光光谱分析采用型号为 XRF-1800 的 X 射线荧光光谱分析仪。测试条件: X 射线管 4kW 薄窗口, 铍窗 $75\mu\text{m}$, Rh 靶, 管电流 95mA; 最大扫描速度 $8\text{deg}/\text{min}$ 。

紫外-可见-近红外分光光度分析采用美国 Varian 公司型号为 Cary500 的紫外-可见-近红外分光光度计, 测试条件: 波长范围: $200\sim 3000\text{nm}$; 分辨率: UV-Vis: $<0.05\text{nm}$ (λ : D2 656.1nm), 紫外-可见光区的光学吸收谱和吸收带以波长 ($200\sim 800\text{nm}$) 表示, 而近红外区内的光学吸收谱和吸收带以波数 ($7500\sim 4000\text{cm}^{-1}$) 表示。

差热分析采用 TGA/SDTA DSC851e 型热分析仪, 实验条件: 样品用量 50mg, 粒径小于 $10\mu\text{m}$, 参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉, 空气气氛 $10\text{mL}/\text{min}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $20\sim 800^\circ\text{C}$ 。

红外光谱测定采用 Magna-IR550 型傅里叶红外光谱仪, 光谱测试范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

拉曼测试采用英国 Renishaw 公司生产的 inVia Reflex 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪, 技术指标和测试条件: 激发光源 $785\text{nm}/514\text{nm}$, 功率 30mW, 采样积分时间 10s, 光谱测定的波数范围为 $200\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 成分分析

取若干块黄色蛇纹石玉做 XRF 的光谱分析, 取平均值。从表 1 得出的结论表明, 该物质属于蛇纹石玉, 其化学式为: $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, 其中, Fe 和 Al 离子可以占位于蛇纹石晶体中四面体位置和 $\text{Mg}-(\text{O}, \text{OH})$ 八面体位置^[4]。表 2 中显示随着蛇纹石玉颜色从浅变深, 其 Fe_2O_3 和 FeO 的含量随之增加。与表 2 对比得出, 新疆黄色蛇纹石玉的 Fe_2O_3 含量高于浅色系列而明显低于墨绿色的含量。从成分分析来看, 黄色蛇纹石玉很有可能是由铁离子致色。

表1 新疆黄色蛇纹石玉的 X 射线荧光

光谱分析结果

Analyte	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SO_3	P_2O_5	Cl	K_2O	MnO
Result/%	39.51	48.56	0.56	0.48	0.31	0.30	0.12	0.09	0.05	0.02

表2 不同品质岫玉的化学组成^[5]

Analyte	MgO	Fe_2O_3	FeO	CaO	MnO	Color
Result/%	45.95	0.47	0.30	0.342	0.008	light green
Result/%	44.66	0.33	0.24	0.074	0.043	light yellow
Result/%	38.50	1.91	2.02	0.050	0.016	dark green

3.2 结构分析

在图 2 中, 从样品 S_0 的紫外图谱曲线中可以看出, 主要吸收峰出现在 363nm , 384nm , 437nm 附近, 是由 $\text{Mg}-(\text{O}, \text{OH})$ 八面体空隙中 Fe^{3+} 引起的, 由于蛇纹石玉中的 Fe^{3+} 所处的 $\text{Mg}-(\text{O}, \text{OH})$ 八面体的晶体场与蓝宝石八面体中 Fe^{3+} 所处的 $[\text{FeO}_6]$ 八面体的晶体场场能非常相似, 主要表现在由 $\text{Fe}^{3+}d$ 电子跃迁引起在 377nm , 387nm 的 ${}^6\text{A}_1\rightarrow{}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 吸收峰, 以及由 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 耦合离子对电荷转移引起在 450nm 处的吸收带^[6], 由于 $[\text{FeO}_6]$ 八面体的晶体场场能比 $\text{Mg}-(\text{O}, \text{OH})$ 八面体的晶体场场能大, 所以 377nm , 387nm 和 450nm 的吸收峰向高频方向偏移变为 363nm , 384nm , 437nm 。这几个主要吸收峰是由蛇纹石八面体空隙中的 Fe^{3+} 引起的, 364nm 吸收峰为 Fe^{3+} 离子的 ${}^6\text{A}_1\rightarrow{}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 跃迁所致, 384nm 吸收峰为四面体位置上 Fe^{3+} 离子的 ${}^6\text{A}_1\rightarrow{}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ 跃迁所致, 437nm 吸收峰为 Fe^{3+} 离子的 ${}^6\text{A}_1\rightarrow{}^4\text{A}_1({}^4\text{G})+{}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 跃迁所致。其中 363nm , 384nm 吸收峰处于紫外或近紫外区, 是由杂质离子 Fe^{3+} 离子的 $d-d$ 晶场跃迁引起。该吸收及对紫色的覆盖, 使矿物呈其补色——黄色。

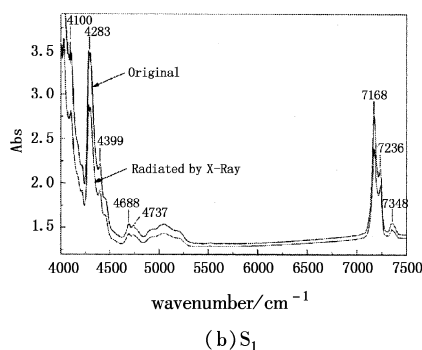
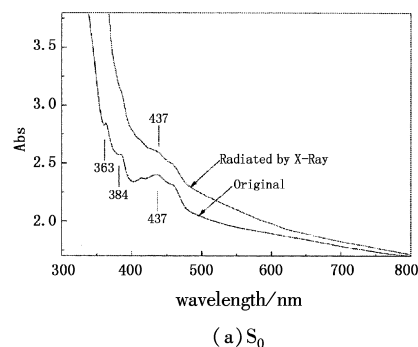


图2 样品 S_0 , S_1 的紫外-可见吸收光谱

位于 4283cm^{-1} 和 4399cm^{-1} 的吸收峰是由于金属离子和氢氧根离子之间的弯曲振动和伸缩振动的共同作用而引起的耦合振动, 4688cm^{-1} 和 4737cm^{-1} 吸收峰是由羟基的伸缩振动和弯曲振动引起的耦合振动, 7168cm^{-1} 和 7236cm^{-1} 是由羟基倍频振动而引起的吸收峰。

经 X 射线辐照的样品 S_1 的紫外曲线图较原样 S_0 的曲线仅 363nm , 384nm 的吸收峰消失, 417nm 的吸收峰变平缓, 其他吸收峰都完全吻合。说明经 X 射线辐照仅仅对 Fe^{3+} 产生作用, 对产生的吸收峰没有任何作用, 然而 X 射线辐照致使蛇纹石玉的颜色从黄色转变成棕黄色, 进一步证明了 Fe^{3+} 是黄色蛇纹石玉的致色离子。

从差热曲线(如图 3 所示)中看出, 435.5°C 的吸热峰温度为层间水脱水所致, 层间水主要存在于晶体结构单元层的层间域中; 677.1°C 的高温下蛇纹石脱去结构水, 结构水主要以羟基的形式存在于晶体结构单元层的八面体中^[7], 矿物结构发生调整并可能伴有新物相生成。

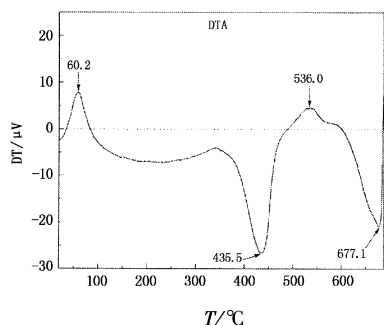


图 3 黄色蛇纹石玉差热曲线

根据差热曲线上的两个吸收峰 435.5°C 和 677.1°C , 制定黄色蛇纹石的加热温度为 500°C 和 670°C , 恒温 3h。处理后的样品如图 4 所示。

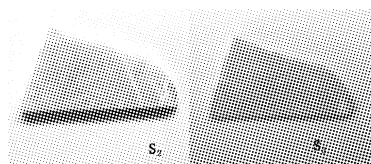


图 4 500°C 处理后样品 S_2 和 670°C 处理后的样品 S_3

样品 S_2 热处理效果从颜色上观察, 较原样而言颜色变成乳黄色, 微裂隙增多致使透明度变差, 而 S_3 经过热处理变成黄褐色, 完全不透明。经过热处理的 S_3 样品与出土的鸡骨白色古玉在外表上存在着一定的相似处, 但是古玉器普遍存在外实内松现象, 有分析认为风化淋滤作用和渗透胶结作用共同导致的现象^[8]。样品 S_3 则是外松内实现象, 由于脱失结构水, 出现小裂隙, 所以光通过玉石的吸收和反

射形成反色, 表现为不透明, 颜色发白。

由样品的红外光谱测试图谱(如图 5 所示)显示, 黄色蛇纹石玉的红外吸收谱带主要表现为:

在 611cm^{-1} 附近的红外谱带归属于 OH 的层面弯曲振动所致; 570cm^{-1} 附近肩状红外谱带归属于金属离子与氧离子的伸缩弯曲振动; 440cm^{-1} 归属于 Si-O 弯曲振动; 在 $950 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 范围内出现分别为 956cm^{-1} , 1080cm^{-1} 的吸收峰是归属于 Si-O 伸缩振动, 已有研究表明^[3] 为六方对称的利蛇纹石, 由于对称性相对较高, 面内两个方向的格子强度、振动频率相近, 两个谱带简并成一个对称性好的强吸收带, 表明其主要成分为利蛇纹石。

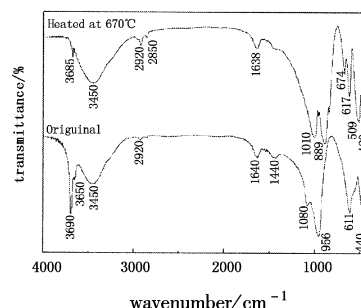


图 5 黄色蛇纹石玉的红外光谱

在 $3650 \sim 3690\text{cm}^{-1}$ 的羟基伸振动区内, 3690cm^{-1} 附近有一个尖锐的强吸收峰, 3650cm^{-1} 附近有一较弱的肩吸收, 这些纤蛇纹石的特征谱带与利蛇纹石相同, 因此样品的主要成分是利蛇纹石, 利蛇纹石具有两个不同位置的 OH 是由于其八面体层中 Mg^{2+} , Fe^{2+} 等阳离子的置换所引起的电价不平衡等因素。

在图谱中, 除了 3690cm^{-1} 附近的较强吸收峰外, 还有在 3450cm^{-1} 附近出现了一个大而宽的吸收峰。对于这一吸收谱带存在着不同的观点。Brindley^[9] 认为该峰与吸附水有关, 与晶格类型没有明显的关系。而 Heller-Kallia^[10] 等提出 3450cm^{-1} 附近出现的吸收峰与四面体层内的取代作用有着明显的关系, 分析认为蛇纹石矿物结构的四面体层中 Fe 离子含量的增加, 类质同相替代作用增强, 表现在 3450cm^{-1} 附近的红外吸收谱带强度加强。当加热黄色蛇纹石玉至 670°C , 3450cm^{-1} 附近的红外吸收谱带仍然存在, 因此可以得出这一较宽的吸收谱带与四面体层中 Fe 离子含量有关, 而与吸附水的振动无关, 进一步证实了在黄色蛇纹石玉中 Fe 离子是致色因素。

在经过 670°C 热处理的样品红外谱图上, 羟基的 3685cm^{-1} 吸收峰减弱, 可以看出蛇纹石玉的结构遭到破坏, 逐渐脱去羟基。 509cm^{-1} , 889cm^{-1} 和 1010cm^{-1} 附近的红外吸收峰显示出镁橄榄石的特

征吸收峰,因此热相变产物为镁橄榄石。

根据蛇纹石的结构, Si - O 四面体和 Mg - (O, OH) 八面体通过桥氧连接成沿 c 轴交替堆垛的层状, Mg^{2+} 占据所有八面体空隙, 从而构成 1:1 型三八面体型结构^[11]。1104 cm^{-1} 归属于 Si - O_{nb} 伸缩振动; 400 ~ 800 cm^{-1} 段属于 Si - O_{br} - Si 和 Si - O_{nb} - Si 的弯曲振动^[12]。由于 Si - O_{nb} 的键长比 Si - O_{br} 短, 所以 622 cm^{-1} , 692 cm^{-1} 归属 Si - O_{nb} - Si 的弯曲振动, 444 cm^{-1} 归属 Si - O_{br} - Si 的弯曲振动; 低于 400 cm^{-1} 的振动则是由阳离子 Mg^{2+} 的参与及其长程有序的大骨架振动引起。从拉曼图谱(如图 6 所示) 中看出, 原样在 230 cm^{-1} , 385 cm^{-1} , 692 和 1104 cm^{-1} 出现几个主要吸收峰, 在经过 500℃ 高温处理后, 黄色蛇纹石玉的几个主峰没有发生明显变化, 只是 383 cm^{-1} , 689 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 几个吸收峰向低频方向漂移, 推断出其结构没有发生变化, 只是脱去了硅氧四面体与氢氧镁石八面体双层之间的层间水。而经过 670℃ 高温处理后, 谱图完全发生改变, 蛇纹石玉的几个主峰完全消失, 表明蛇纹石的结构遭到完全破坏, 出现的 825 cm^{-1} 和 856 cm^{-1} 是其转变成新物相镁橄榄石的特征谱峰^[13]。

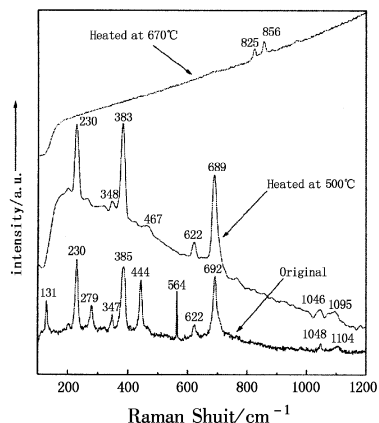


图6 黄色蛇纹石玉的 Raman 光谱

经过样品 S₀, S₂, S₃ 拉曼图谱之间的对比, 对于研究仿古玉也具有一定的意义。可以看出经过高温热处理后, 类似鸡骨白色的蛇纹石玉实质上转变为镁橄榄石。因此无损检测的拉曼光谱在古玉及仿古玉的检测中具有一定的作用。

4 结 论

(1) 紫外 - 可见光光谱的分析图谱中出现在 363nm, 384nm, 437nm 的主要吸收峰是由蛇纹石八面体空隙中的 Fe^{3+} 引起的, 其中 363nm, 384nm 吸收峰处于紫外或近紫外区, 是由杂质离子 Fe^{3+} 的 d - d 晶场跃迁引起。因此 Fe^{3+} 的 d - d 晶场跃迁是新疆

黄色蛇纹石玉的主要致色因素。

(2) 红外光谱显示, 其主要成分是蛇纹石玉中的利蛇纹石。3650 ~ 3690 cm^{-1} 的羟基伸缩振动区内, 3650 cm^{-1} 附近有一较弱的肩吸收; 归属于 Si - O 伸缩振动的 956 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} 的吸收峰。3450 cm^{-1} 附近的红外吸收谱带与四面体层中 Fe 离子含量有关, 而于吸附水的振动无关。

(3) 拉曼图谱中发现, 蛇纹石玉在经过 500℃ 高温处理后, 主要的吸收峰没有发生变化, 只是 383 cm^{-1} , 689 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 几个吸收峰向低频方向漂移; 而经过 670℃ 高温处理后, 谱图完全发生改变, 蛇纹石玉的几个主峰完全消失, 吸收峰 825 cm^{-1} 和 856 cm^{-1} 是其转变成新物相镁橄榄石的特征谱峰。

参考文献:

- [1] 周南泉. 中国玉器投资与鉴赏[M]. 郑州: 大象出版社, 2004, 12: 16.
- [2] 冯其明, 杨艳霞, 等. 采用纤蛇纹石制备纳米纤维状多孔氧化硅[J]. 中南大学学报, 2007, 12, 38(6): 1088 - 1093.
- [3] 杨春, 边智虹, 等. 一种柠檬黄色蛇纹石玉的宝石学特征及颜色成因[J]. 资源环境与工程, 2006, 12, 20(6): 760 - 765.
- [4] 卢保奇, 元利剑, 等. 四川蛇纹石猫眼的谱学特征及呈色机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, 5, 33(5): 572 - 575.
- [5] 张良钜. 辽宁岫岩玉的组成和性质的研究[J]. 矿物学报, 2002, 6, 22(2): 137 - 142.
- [6] Schwarz D, Petsch E J, Kanis J, et al. Sapphire from Andranodamo region, Madagascar [J]. Gems Gemology, 1996, 32(2): 80 - 99.
- [7] 来红州, 王时麒, 等. 辽宁岫岩叶蛇纹石热处理产物的矿物学特征[J]. 矿物学报, 2003, 6, 23(2): 125 - 128.
- [8] 冯敏, 张敬国, 等. 凌家滩古玉受沁过程[J]. 文物保护与考古科学, 2005, 2, 17(1): 22 - 26.
- [9] Brindley G W, Hayami R. Mechanism of formation of forsterite and enstatite from serpentine [J]. Miner Mag., 1965, 35: 189 - 195.
- [10] S Yariv, L Heller-Kallai. The relationship between the IR spectra of Serpentine and their structures [J]. Clays and Clay Minerals, 1975, 23: 145 - 152.
- [11] 罗谷风, 陈武. 结晶学与矿物学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1999: 245 - 250.
- [12] 尤静林, 蒋国昌. $xCaSiO_3 \cdot LiBO_2$ 固溶体中硅氧四面体微结构形态的拉曼光谱研究[J]. 光谱学和光谱分析, 2002, 22(5): 787.
- [13] 徐培苍, 李如璧. 地学中的 Raman 光谱[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996: 53 - 59.