

文章编号:1000-6524-(2002)-S0-0068-07

和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉中 M1、M3 阳离子占位的红外光谱分析

郭立鹤, 韩景仪

(中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037)

摘 要:对产于昆仑山、天山及岫岩的 17 块软玉做了红外光谱分析, 主要分析白玉、青白玉、青玉、碧玉等不同颜色的软玉晶体结构中 M1、M3 位置中阳离子占位情况。其 M—OH 伸缩振动带显示, 在 M1 及 M3 位置不仅有 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} , 还有 Fe^{3+} 。
关键词:软玉; 阳离子占位; 红外光谱
中图分类号:P578.955; P575.4 **文献标识码:**A

宝石界将主要矿物组成为透闪石-阳起石系列的隐晶致密矿物集合体称作软玉(张蓓莉等, 1997)。闻广等曾对出土软玉的红外光谱进行过研究。对软玉晶体结构中 M1、M3 位置中阳离子占位情况的了解, 有助于认识软玉颜色的复杂性。

1 样品及实验方法

全部分析样品由邹天人提供, 类型及产地见表 1。

表 1 样品类型及产地
Table 1 Types and localities of samples

样 号	玉石类型	产 地
9893	白玉	于田县阿拉玛斯
98102	羊脂玉	和田县
98103	白玉	于田县海尼拉
98104	白玉	和田县黑山
①	白玉	青海格尔木
98113	青白玉	和田县黑山
98105	青白玉	于田县阿拉玛斯
98110	糖玉	若羌县
9946	青白玉	且未县
9896	青玉	于田县阿拉玛斯
98117	青玉	叶城县苏格拉斯沟
98122	青玉	塔什库尔干县大同
98108	碧玉	和田县
98123	碧玉	天山玛纳斯
S0-1	白玉	辽宁岫岩县
S-10	黄白玉	辽宁岫岩县
S-12	黄玉	辽宁岫岩县

本次实验进行了原石和粉末样测量。原石经抛光处理后用积分球附件在 VICTOR 22/N-T 型 FTIR 光谱仪测量远红外光谱;取少量样品磨成粉末,与 KBr 混合压片,在德国布鲁克光谱仪器公司的 EQUINOX 55 型 FTIR 光谱仪中测试红外光谱。测量范围分别是 $7\,000\sim350\text{cm}^{-1}$ 、 $10\,000\sim4\,000\text{cm}^{-1}$,分辨率 4,扫描 54 次。

2 结果与讨论

前已述及,软玉是宝石界对以透闪石-阳起石系列矿物为主要组成的隐晶致密矿物集合体的称谓。透闪石-阳起石系列矿物的化学式为 $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg},\text{Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$,具链状结构,属单斜晶系。其单位晶胞中有 4 种阳离子位置,分别是 2 个 M1、2 个 M2、1 个 M3、2 个 M4。M1、M2、M3 位置由 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 占据, Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 则进入 M4。 OH^{-} 占据 A 位置,为了平衡电价,部分 Na^{+} 、 K^{+} 也进入 A 位置。 OH^{-} 与 M1、M3 位置和 A 位置的阳离子成键(王濮等,1984;Bragg *et al.*, 1967)。

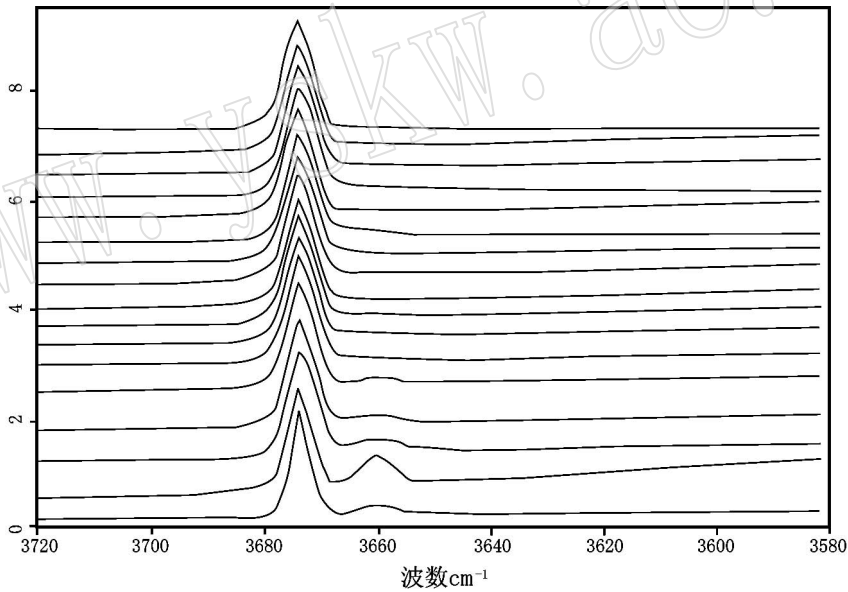


图 1 软玉的 M—OH 伸缩振动光谱

Fig. 1 M—OH stretching vibration spectra of various jades

自上至下:白玉(98104、98102、98103、9893、①),岫岩软玉(S-01、S-10、S-12),青白玉(9946、98113、98105、98110),青玉(98117、9896、98122),碧玉(98123、98108)

本次分析测试的 17 个软玉的红外光谱中除部分样品的红外光谱上显示含有少量碳酸盐类矿物外,主要是透闪石-阳起石系列矿物的红外光谱。图 1 是位于 $3\,710\sim3\,600\text{cm}^{-1}$ 区间的 M—OH 伸缩振动谱带。M1、M3 和 A 位置中的不同阳离子 M 配位导致产生不同频率的 M—OH 伸缩振动谱带,表 2 给出本文测量的 17 个软玉的 M—OH 伸缩振动谱带的频率及相关阳离子(闻铭,1989;Famer, 1974)。

表 2 软玉的 M—OH 伸缩振动谱带的频率及 M1、M3 位置的阳离子

谱带 (cm ⁻¹)	3 674	3 660	3 651	3 644	3 631	3 621	3 604
阳离子 指派	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺

根据各个 M—OH 谱带的强度、占位阳离子种类和比率,可以计算出 M1、M3 位置中各种阳离子含量(表 3)。表 3 的数据表明,软玉的 M1、M3 位置中除了含有 Mg²⁺、Fe²⁺ 外,还含有 Fe³⁺,软玉的绿色主要同 Fe²⁺ 有关,黄色同 Fe³⁺ 有关,这有助于认识软玉颜色的复杂变化。

表 3 M1、M3 位置中的 Mg²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ 阳离子数
Table 3 Mg²⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ in the sites of M1 and M3

编号	玉石类型	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺ /(Mg ²⁺ + Fe ²⁺ + Fe ³⁺)
9893	白玉	2.821	0.109	0.07	0.94
98102	羊脂玉	2.929	0.047	0.023	0.976
98103	白玉	2.852	0.071	0.077	0.951
98104	白玉	2.94	0.023	0.037	0.98
①	白玉	2.949	0.025	0.026	0.983
98113	青白玉	2.855	0.088	0.057	0.952
98105	青白玉	2.877	0.071	0.052	0.959
98110	糖玉	2.929	0.0455	0.025	0.976
9946	青白玉	2.796	0.098	0.112	0.932
9896	青玉	2.76	0.15	0.09	0.92
98117	青玉	2.78	0.102	0.028	0.93
98122	青玉	2.74	0.188	0.068	0.915
98108	碧玉	2.659	0.273	0.068	0.886
98123	碧玉	2.659	0.273	0.068	0.886
S0-1	白玉	2.821	0.131	0.048	0.94
S-10	黄白玉	2.86	0.079	0.06	0.953
S-12	黄玉	2.881	0.071	0.047	0.96

不同类型软玉在 M1、M3 位置中的 Mg²⁺/(Mg²⁺ + Fe²⁺ + Fe³⁺) 值是不一样的,白玉 ≥ 0.93,青玉 0.915~0.93,碧玉 ≤ 0.9。

上述结果是用粉末压片法得到的,该方法要消耗一点样品,笔者还实验用近红外光谱做无损伤测量,对光谱进行聚类分析,找到了不同类型软玉中阳离子变化与红外光谱的相关性,由于样品数量少,还不能建立定量分析的数学模型,有关研究待继续研究。

参考文献:

- Bragg L, Claringbull G F. 1967. Crystal structures of minerals[M]. London.
- Famer V C. 1974. The infrared spectra of minerals[M]. London: Mineralogical Society.
- 王 濮,潘兆掄,翁玲宝,等. 1984. 系统矿物学(中册)[M]. 北京:地质出版社,330~347.
- 闻 骆. 1989. 矿物光谱学[M]. 重庆大学出版社.
- 张蓓莉,等. 1997. 系统宝石学[M]. 北京:地质出版社.

The IR analyses of M1 and M3 cation occupation of Hetian jade, Manasi green jade and Xiuyan old jade

GUO Li-he and HAN Jing-yi

(Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of
Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: IR spectra of 17 nephrite samples are obtained in this study. The M—OH stretching vibration bands show that the M1 and M3 sites are not only occupied by Mg^{2+} and Fe^{2+} , but also by Fe^{3+} . This information might be useful to understanding the variety of nephrite's color.

Key words: nephrite; cation occupation; infrared spectra