

田黄的红外与拉曼光谱研究

刘云贵¹, 陈涛^{1, 2*}

1. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 对中国寿山田黄石进行了X射线粉晶衍射(XRD)、红外光谱和拉曼光谱测试, 以获得田黄的谱学特征。研究表明田黄有地开石质、珍珠陶石质和伊利石质三类, 其红外特征吸收峰分别为 3 621, 3 629 和 3 631 cm^{-1} , 拉曼特征峰分别为 3 626, 3 627 和 3 632 cm^{-1} , 3 550~3 750 cm^{-1} 间 OH 振动所致拉曼谱峰与红外结果一致。地开石质田黄含无序、有序两类, 无序地开石 OH₃ 振动吸收峰相对有序地开石向低波数方向移动 8 cm^{-1} , 相对强度增强, 无序结构可能与高含量的 Fe 有关。3 550~3 750 cm^{-1} 间地开石 OH 振动红外吸收峰强于珍珠陶石, 表现为珍珠陶石质田黄的红外光谱明显叠加上副矿物地开石的强吸收峰。伊利石质田黄主要为 2M₁ 型伊利石, 并含有少量 1M 型伊利石。这些特征为科学鉴定田黄提供了理论依据。

关键词 田黄; XRD; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)08-2143-04

引言

中国寿山石凭借其深厚的文化底蕴、独特的品质被列为中国国石候选石之首, 田黄正是寿山石中最为珍贵的品种, 被尊称为“石帝”而倍受青睐, 但是对田黄石比较系统的宝石学研究却相对有限; 随着田黄的回流及其价格的不断攀升, 其仿制品也是层出不穷、鱼目混珠, 不同鉴定者所得出的鉴定结果也常常大相径庭, 所以深入研究田黄的谱学特征以寻求科学的鉴定方法, 对于指导鉴定以及收藏有非常重要的意义。

目前对田黄的鉴定主要依据皮、格、纹等表观特征^[1], 部分文献报道了有关田黄红外光谱的初步研究^[2], 缺乏关于田黄拉曼光谱的研究资料, 而拉曼光谱在研究宝石谱学特征及快速无损鉴定方面有显著的优越性。本工作首先通过XRD测试准确分析田黄的矿物组成, 着重对田黄的红外光谱和拉曼光谱分析研究, 旨在比较系统的研究田黄的谱学特征, 并探寻田黄的科学鉴定依据。

1 实验部分

测试所用田黄样品包括黄田 7 块、白田 2 块、黑田 3 块、

灰田 1 块, 共 13 块, 全部进行了粉晶测试, 依据样品的可破坏性和表面光洁度选择其中 11 块样品进行了红外光谱测试, 10 块样品进行了拉曼光谱测试。

XRD 测试采用上海同步辐射光源 X 射线粉晶衍射仪, 单色 X 射线波长为 0.068 888 9 nm, 获得的二维衍射图经 FIT2D 软件处理转换成一维衍射谱, 并进行基线校正; 红外光谱测试由美国赛默飞世尔(ThermoFisher)科技公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪完成, 采用 KBr 压片法, 取 1.5 mg 样品和 100 mg KBr 混合制成压片, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 64 次, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ; 拉曼光谱测试采用德国布鲁克(Bruker)光谱仪器亚太公司生产的 R200L 型拉曼光谱仪, 激发光源波长为 532 nm, 扫描时间 30 s, 叠加 3 次, 采用共聚焦模式, 激光束斑直径为 25 μm , 激光输出功率为 5 mW, 为便于图谱的观察和对比, 测试结果全部进行了基线校正; 成分测试由 LA-ICP-MS 完成, 其激光剥蚀系统为 GeoLas2005, ICP-MS 型号为 Agilent 7700。

2 结果与讨论

2.1 矿物成分分析

高分辨率的 XRD 测试结果(图 1、图 2)表明田黄主要有地开石质、珍珠陶石质和伊利石质三类, 不含高岭石^[2, 3],

收稿日期: 2012-01-10, 修订日期: 2012-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41172050)资助

作者简介: 刘云贵, 1986 年生, 中国地质大学珠宝学院硕士研究生 e-mail: liuyungui1234@163.com; cugliuyungui@126.com

* 通讯联系人 e-mail: summerjewelry@163.com; summerjewelry@gmail.com

可为单一矿物组成,也常见复合型,三种矿物常常互为副矿物出现(物相分析参考任磊夫^[4]以及 PDF 卡片 76-0632, 76-0631, 43-0685)。

图 1 中 X 射线衍射谱 8.7°~9.9° 范围内 TH2 和 TH11 的衍射峰弱,分裂不明显,0.233 nm 衍射峰高角度一侧出现明显的肩峰(箭头所示)指示该地开石为无序地开石^[5];图 2 中珍珠陶石质田黄 0.26~0.237 nm(15.2°~16.7°)之间的谱峰分裂逐渐明显,相对强度增大,表明其副矿物地开石的含量逐渐增大,这与下述的红外光谱测试结果相吻合;伊利石质田黄属于凝灰岩蚀变的伊利石岩,测试结果表明伊利石主要为 2M₁ 型^[6],这与田黄原生矿为热液成因相吻合,衍射谱中出现 0.366, 0.307, 0.293, 0.269 nm 特征衍射峰指示含有少量的 1M 型伊利石^[6],伊利石质田黄中新发现有 1M 型伊利石反映其有序度相对偏低,这对研究田黄原生矿的形成过程以及成岩温度有重要的意义。

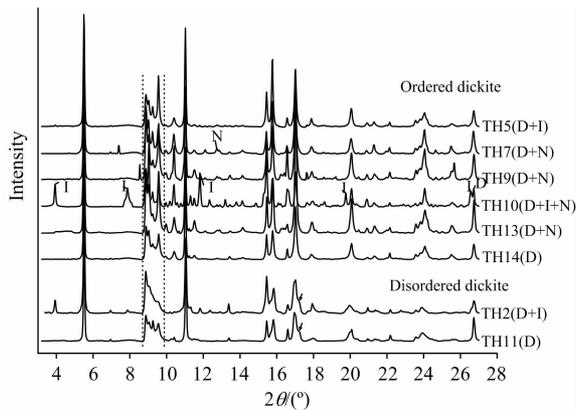


Fig. 1 XRD spectra of dickite Tianhuang (“D”-dickite; “N”-nacrite; “I”-illite)

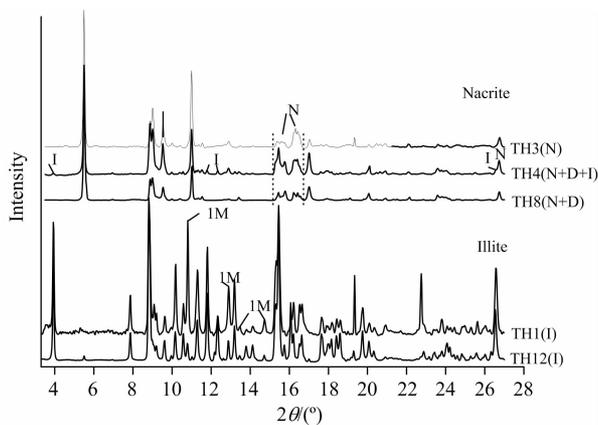


Fig. 2 XRD spectra of nacritic and illitic Tianhuang

2.2 红外光谱分析

地开石和珍珠陶石属 1:1 型层状硅酸盐,为高岭石族矿物的两种多型,地开石和珍珠陶石的红外吸收光谱指纹区谱峰差别很小,仅出现微弱的峰位移动,不能用于多型区分,主要通过高频区 OH 振动吸收峰进行鉴别。高岭石族矿物晶体结构中均有四种类型的不等效 OH,分别为内羟基

OH1,内表面羟基 OH2, OH3 和 OH4, OH1 位于四面体与八面体的共享面内,其 O—H 轴近于平行(001)面, OH2, OH3, OH4 位于八面体的外侧,与(001)面以较大的角度斜交^[7]。伊利石为 2:1 型层状硅酸盐,红外光谱中以 825 和 750 cm⁻¹ 双吸收峰以及 ~3 625 cm⁻¹ 的宽缓吸收峰为特征,其晶体结构中的 OH 与高岭石族矿物明显不同^[8]。因此,OH 振动所致官能团区的红外吸收峰可为不同类型田黄的鉴定提供诊断性依据。

地开石 3 550~3 750 cm⁻¹ 之间高频峰越弱,低频峰越强,峰的分裂程度越明显,则有有序度越高,高频峰峰强由弱变强其有序度降低^[4]。地开石质田黄的红外光谱主要出现 3 621, 3 653 和 ~3 704 cm⁻¹ (或者 3 696 cm⁻¹) 的吸收峰(图 3),其中 3 621 cm⁻¹ 吸收峰为内羟基 OH1 的面内伸缩振动引起,3 653 cm⁻¹ 归属于内表面羟基 OH2 和 OH4 的同相伸缩振动^[7, 9]。

有序地开石 3 704 cm⁻¹ 和无序地开石 3 696 cm⁻¹ 吸收峰均归属于内表面羟基 OH3 的伸缩振动^[7, 9],二者相比出现较大峰位移动,且无序地开石该吸收峰的相对强度增大,表现为 OH 振动所致的三个吸收峰强度近于相当,这与 Brindley^[10] 的研究结果一致,说明地开石 OH3 振动受有序度的影响较大,高岭石族矿物中 Fe 的存在可能会影响其有序度^[11, 12],对地开石质田黄进行了 LA-ICP-MS 成分测试,结果表明无序地开石中 Fe₂O₃ 含量(Wt%)高达 0.5%,而有序地开石中 Fe₂O₃ 含量(Wt%)为 0.1% 左右或更低,并且其颜色的深浅也间接反映了 Fe 的含量,无序地开石质田黄为褐黄色,有序地开石质田黄为淡黄色或者白色,综上初步认为地开石质田黄的无序结构可能与 Fe 含量较多有关。

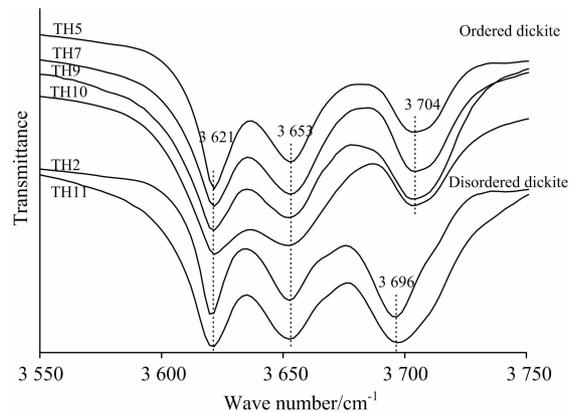


Fig. 3 IR spectra of dickitic Tianhuang

珍珠陶石质田黄红外吸收峰主要位于 3 701, ~3 649, 3 629 cm⁻¹ (图 4);其中 3 701 cm⁻¹ 吸收峰归属于 OH2 的伸缩振动,~3 649 cm⁻¹ 吸收峰归属于 OH3 和 OH4 的面内伸缩振动,3 629 cm⁻¹ 吸收峰为内羟基 OH1 的面内伸缩振动引起^[7];TH4 和 TH8 在 3 621 cm⁻¹ 处出现与 3 629 cm⁻¹ 峰强度相当(或略强)的肩峰,~3 649 cm⁻¹ 吸收峰峰位向高波数方向移动,3 701 cm⁻¹ 峰形不对称,高波数一侧有弱肩,对比发现 3 621 cm⁻¹ 肩峰的强度与 ~3 649 cm⁻¹ 峰位的移动呈正比关系,结合 XRD 结果认为谱峰的变化归因于副矿物

地开石的存在, 肩峰的强度以及峰位的移动与地开石含量呈现出正比例关系, 上述特征可作为此复合型田黄的鉴定特征。地开石作为副矿物存在于珍珠陶石质田黄中, 红外光谱上叠加其谱峰的强度与珍珠陶石相当或更强, 反映了地开石红外吸收光谱 OH 振动吸收峰的强度较珍珠陶石强。伊利石质田黄在该范围的主要吸收峰位于 $3\ 631\ \text{cm}^{-1}$, 归属于 OH 的伸缩振动^[8, 13]。

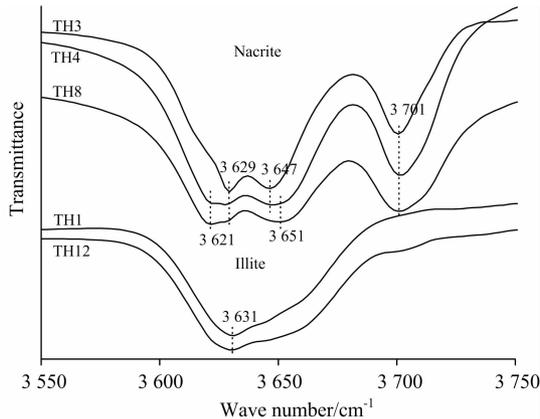


Fig. 4 IR spectra of nacritic and illitic Tianhuang

2.3 拉曼光谱分析

地开石质田黄拉曼光谱中 $3\ 550\sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 的 OH 振动区可见三个与红外光谱相似的阶梯状谱峰, $3\ 626\ \text{cm}^{-1}$ 峰归属于 OH1 的伸缩振动^[7, 14], $3\ 648\ \text{cm}^{-1}$ 峰归属于 OH2 和 OH4 的同相伸缩振动^[7, 14], 另外 OH2 和 OH4 的反相伸缩振动会引起一个非常弱的谱带叠加在内羟基 OH1 伸缩振动带中, 而使其半高宽增大^[7]。 $3\ 706\ \text{cm}^{-1}$ 峰归属于 OH3 的伸缩振动^[7, 14]。无序地开石拉曼光谱 OH3 伸缩振动吸收峰向低波数方向移动 $8\ \text{cm}^{-1}$, 峰的相对强度增大, 与 $3\ 648\ \text{cm}^{-1}$

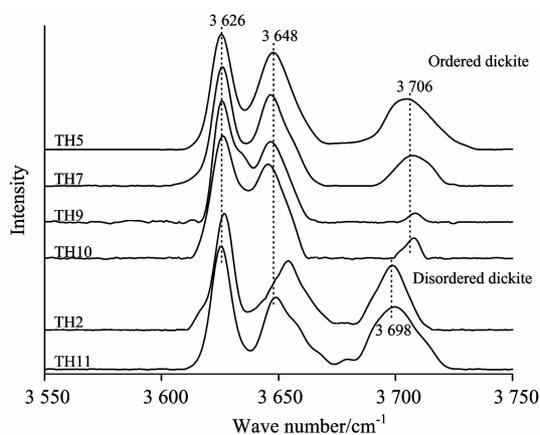


Fig. 5 Raman spectra of dickitic Tianhuang

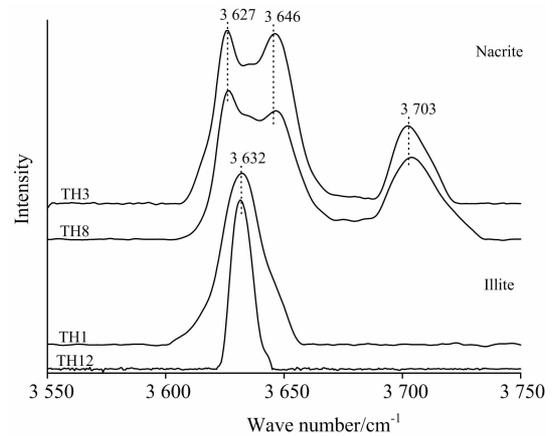


Fig. 6 Raman spectra of nacritic and illitic Tianhuang

峰强相当, 这与红外光谱测试结果基本一致, 表明无序结构同样会引起拉曼光谱中 OH3 振动峰峰位及峰强的变化。

珍珠陶石质田黄的拉曼谱峰与红外光谱相似, $3\ 627$ 和 $3\ 703\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰分别归属于内羟基 OH1 的面内伸缩振动和内表面羟基 OH2 的伸缩振动, $3\ 646\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰归属于 OH3 和 OH4 的面内伸缩振动^[7]。伊利石质田黄的 OH 振动所致拉曼谱峰位于 $3\ 632\ \text{cm}^{-1}$ ^[15], 与红外结果一致。

$3\ 550\sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 范围内田黄的拉曼光谱与红外光谱测试结果一致, 能够准确反映田黄的主要矿物成分以及地开石质田黄的有序无序结构, 是进行田黄谱学分析以及鉴定的有效测试方法, 另外其快速、无损的优点为田黄鉴定提供了新的途径。

3 结 论

(1)地开石、珍珠陶石和伊利石可分别形成单一矿物成分的田黄, 也可互为副矿物形成复合型田黄, 地开石质田黄含无序地开石质和有序地开石质两类, 伊利石质田黄主要分为 $2M_1$ 型伊利石, 并普遍含有少量的 $1M$ 型伊利石。

(2)红外光谱中 $3\ 621, 3\ 629, 3\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 分别为地开石质、珍珠陶石质和伊利石质田黄的特征强吸收峰, 地开石的无序结构引起 $3\ 704\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰峰强增强, 并向低波数方向移动 $8\ \text{cm}^{-1}$; $3\ 550\sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 间地开石的 OH 振动吸收峰强度强于珍珠陶石, 表现为地开石作为副矿物存在于珍珠陶石质田黄中明显叠加其特征的强谱峰。

(3) $3\ 550\sim 3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 间羟基振动引起的拉曼与红外谱峰一致, 表明拉曼光谱可以作为一种无损、快速、有效的测试方法应用于田黄的鉴定。

致谢: 本文测试所用田黄样品由姚春茂先生提供, 在此表示衷心的感谢。

References

- [1] WANG Shi-qi, FAN Gui-zhen(王时麒, 范桂珍). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2010, 29(Supp): 81.
- [2] CHEN Tao, YAO Chun-mao, QI Li-jian, et al(陈涛, 姚春茂, 仝利剑, 等). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2009, 11(3): 1.

- [3] TANG De-ping, ZHENG Zong-tan(汤德平, 郑宗坦). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 1999, 1(4): 28.
- [4] REN Lei-fu(任磊夫). Clay mineral and Clay rock(粘土矿物与粘土岩). Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 1992. 17.
- [5] Brindley G W. American Mineralogist, 1978, 63: 554.
- [6] Patrier P, Beaufort D, Laverret E, et al. Clays and Clay Minerals, 2003, 51(1): 102.
- [7] Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, et al. American Mineralogist, 2005, 90: 50.
- [8] ZHAO Xing-yuan, ZHANG You-yu(赵杏媛, 张有瑜). Clay minerals and Clay minerals analysis(粘土矿物和粘土矿物分析). Beijing: Ocean Press(北京: 海洋出版社), 1990. 209.
- [9] Johnston C T, Agnew S F, Bish D L. Clays and Clay Minerals, 1990, 38(6): 573.
- [10] Brindley G W, Chih-Chun K. Clays and Clay Minerals, 1986, 34(3): 239.
- [11] Johnston C T, Kogel J E, Bish D L, et al. Clays and Clay Minerals, 2008, 56(4): 407.
- [12] Balan E, Allard T, Boizot B, et al. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(5): 605.
- [13] Pironon J, Pelletier M, Donato P D, et al. Clay Minerals, 2003, 38: 201.
- [14] Johnston C T, Helsen J, Schoonheydt R A, et al. American Mineralogist, 1998, 83: 75.
- [15] WANG Qiang, ZHOU Yao-qi, MA Zai-ping, et al(王 强, 周瑶琪, 马在平, 等). Rock and Mineral Analysis (岩矿测试), 2007, 26(3): 188.

Infrared and Raman Spectra Study on Tianhuang

LIU Yun-gui¹, CHEN Tao^{1, 2*}

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

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract The Tianhuang stones, from Shoushan in China, were studied by using X-ray powder diffractometry (XRD), infrared (IR) spectroscopy and Raman spectroscopy to obtain the spectra characterization. Wave numbers 3 621, 3 629 and 3 631 cm^{-1} in the IR spectra and 3 626, 3 627 and 3 632 cm^{-1} in the Raman spectra are the characteristic peaks of dickitic Tianhuang, nacritic Tianhuang and illitic Tianhuang, respectively. Raman spectra assigned to OH are in good agreement with the IR results at 3 550 ~ 3 750 cm^{-1} . Dickitic Tianhuang includes ordered dickite and disordered dickite. Compared with ordered dickite, the band assigned to OH₃ of disordered dickite shifts to low-frequency by 8 cm^{-1} and the relative intensity becomes stronger. The disorder structure may relate to the high level of Fe. The IR absorption spectra of nacritic Tianhuang superimposes strong peaks of dickite, indicating that IR absorption bands of dickite are stronger than that of nacrite at 3 550 ~ 3 750 cm^{-1} . The main mineral composition of illitic Tianhuang is 2M₁, while illite Tianhuang contains a small amount of 1M. All these characters provide a theoretical basis for the scientific identification of Tianhuang.

Keywords Tianhuang; XRD; IR spectroscopy; Raman spectroscopy

(Received Jan. 10, 2012; accepted Apr. 12, 2012)

* Corresponding author