

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2021.04.011

陕西汉中蛇纹石玉的矿物学及光谱学特征研究

杨眉¹, 何明跃^{2*}, 王峰³, 吴少坤², 李前志³, 张碧瑶²

(1. 中国地质大学(北京)科学研究院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083;
3. 陕西地矿汉源玉业有限公司, 陕西 汉中 723000)

摘要:陕西汉中蛇纹石玉质地细腻温润, 颜色浓郁均匀, 呈独特的黄色至深棕色色调, 是蛇纹石质玉石中的优质品种。X 射线荧光光谱分析表明, 玉石主要化学成分为 SiO_2 (42.90%~44.62%) 和 MgO (43.03%~44.10%)。X 射线粉晶衍射、拉曼光谱和红外光谱分析显示, 该蛇纹石玉的矿物组成为 1T 型利蛇纹石, 玉石裂隙中普遍发育的石棉为正纤蛇纹石。

关键词:汉中; 蛇纹石玉; 1T 型利蛇纹石; 拉曼光谱; 红外光谱

中图分类号: P575.4 文献标志码: A 文章编号: 1009-6248(2021)04-0142-14

Mineralogical and Spectral Studies on the Serpentine Jade in Hanzhong, Shaanxi Province

YANG Mei¹, HE Mingyue^{2*}, WANG Feng³, WU Shaokun², LI Qianzhi³, ZHANG Biyao²

(1. Sciences Institute of China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Gemological Institute of China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. Shaanxi Mine in Hanyuan Jade Industry Co., Ltd., Hanzhong 723000, Shaanxi, China)

Abstract: The serpentine jade, produced in Hanzhong, Shaanxi province, has a fine delicate and moist quality. It appears to be a unique yellow to dark brown colour. XRF analysis shows that SiO_2 (42.90%~44.62%) and MgO (43.03%~44.10%) are the main chemical composition of the jade. XRD analysis reveals that the mineral composition of the serpentine jade is 1T-lizardite; in jade cracks the commonly developed asbestos is orthochrysotile.

Keywords: Hanzhong; Shaanxi province; serpentine jade; 1T-lizardite; FT-Raman spectrum; IR spectrum

蛇纹石是一种含水的三八面体层状硅酸盐矿物, 含水量可达 13%, 晶体结构单元是由一个硅氧四面体片和一个镁氧四面体片堆叠组成的 1:1 或 TO 型, 化学式为 $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, 包含 3 种不

同构造的矿物种, 即以半径介于 Si 和 Mg 之间的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 代替四面体中的 Si 及八面体中的 Mg, 使上下结构层均衡而形成板状构造的利蛇纹石, 四面体片在内八面体片在外的卷曲管状构造的纤蛇纹

收稿日期: 2020-07-20; 修回日期: 2021-01-18

基金项目: 科技部国家科技资源共享平台“国家岩矿化石标本资源库”, 陕西地矿集团有限公司地质科研专项资金项目“汉中金香玉宝石学特征及质量评价”(61201506290), 中国地质调查局“地质信息产品体系研发与社会化服务”(DD20160353)项目联合资助。

作者简介: 杨眉(1980-), 硕士, 助理研究员, 主要从事矿物学、岩石学及矿床学研究。E-mail: yang_mei@yeah.net。

* 通讯作者: 何明跃(1963-), 博士, 教授, 主要从事宝玉石学、矿物学、岩石学及矿床学研究。E-mail: hemy@cugb.edu.cn。

石,以及硅氧四面体每个若干个反向相接使结构单元层弯曲形成交替波状构造的叶蛇纹石(Rinaudo et al., 2003; Balan et al., 2002; Prencipe et al., 2009)。蛇纹石的种类反映了其形成的地质条件。叶蛇纹石常作为基质出现在高级变质区域变质岩中,在高温、高压地质条件下具有较高的稳定性;利蛇纹石和纤蛇纹石常呈假象结构出现在大洋岩石圈或低级变质蛇绿岩中,稳定性较叶蛇纹石低(Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015; 杨剑洲等, 2019)。3种蛇纹石具有相似的化学成分,纤蛇纹石易于根据其纤维状形态与其他2种蛇纹石区别,但叶蛇纹石和利蛇纹石难以从形态上区分。X射线粉晶衍射物相分析是鉴定蛇纹石种类的常规方法(刘刚等, 1986)。国外学者利用拉曼光谱分析技术对蛇纹石内部结构、OH、Si-O和Mg-O基团振动模式、群论计算及谱峰归属等方面进行了大量研究,证明拉曼光谱是快速无损区别3种蛇纹石的有效方法(Kloprogge et al., 1999; Balan et al., 2002; Auzende et al., 2002; Rinaudo et al., 2003; Prencipe et al., 2009; Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015)。

蛇纹石玉是中国古老的传统玉石品种,其开发利用可追溯到一万年前的辽宁海城小孤山文化(张蓓丽, 2006)。中国蛇纹石玉分布较广,因产地不同而有不同的玉石名称和矿物种。例如,由叶蛇纹石组成的辽宁岫玉(刘志勇等, 2009)、以叶蛇纹石为主的陕西蓝田玉(王永亚等, 2011)、叶蛇纹石和方解石组成的广西陆川玉(王永亚等, 2012)等。近年来发现的陕西汉中蛇纹石玉(商业名称“金香玉”)质地细腻温润,颜色浓郁均匀,与市场上以浅绿、黄绿、深绿为主要色调的蛇纹石玉相比,汉中蛇纹石玉的颜色较为独特,具有重要的社会经济价值,但前人对该地区蛇纹石玉的宝玉石矿物学特征研究甚少。笔者在野外矿床地质考察和显微镜下观察的基础上,采用偏光显微镜、扫描电镜、X射线荧光、X射线粉晶衍射、红外光谱及拉曼光谱分析测试技术,重点对汉中蛇纹石玉的矿物组成、显微结构、化学成分及振动光谱特征进行研究,为探讨汉中蛇纹石玉资源的产地鉴定特征、质量评估及制定行业标准提供有价值的科学数据,也为其他地区蛇纹石玉产地特征的研究提供了一种有效的方法。

1 矿床地质

矿区位于陕西省汉中市南郑县最南部大巴山腹地的川陕交界北东侧,米仓山山脉的东南端。大地构造位置位于扬子克拉通北缘,北侧为汉南推覆构造和秦岭造山带,东侧为大巴山推覆构造带,西侧为龙门山推覆构造带,南侧为四川盆地(薛国栋等, 2018; 甘保平等, 2016; 张茜等, 2010; 张昕等, 2017),所处大地构造位置较特殊。区内出露基底地层主要为新太古代一中晚元古代时期形成的变质火山岩沉积建造,并夹变质碳酸盐岩及碎屑岩;由老到新可划分为铁船山组、上两组、麻窝子组、后河岩组。蛇纹石玉石矿体赋存于中元古界火地垭群麻窝子组中段上部灰白色薄-中厚层状蛇纹石化透辉石化白云质大理岩、白云石大理岩层中(图1)。据笔者野外观察,结合地质资料分析,矿体产在白云质大理岩与角闪辉长岩接触带内侧,呈层状、似层状产出,向北西-南东向展布,产状与大理岩围岩层理大体一致,倾向318°。蛇纹石化与透辉石化共生,呈条带状、网脉状、透镜状及团块状分布,与围岩的界线不明显,呈渐变过渡,多期次热液交代特征明显。肉眼观察矿石呈隐晶质结构,块状构造;矿石矿物主要为蛇纹石,次要矿物为方解石、透辉石、白云石、滑石、磁铁矿、黄铁矿等,矿石裂隙中广泛发育有纤维状石棉。

2 实验部分

2.1 样品基本特征

笔者研究的样品采自位于碑坝镇四沟村正在开采蛇纹石玉的4号采场。本研究从采集的众多样品中选取了代表汉中蛇纹石玉主要颜色类型的4件样品及含石棉夹层的1件样品,包括:黄色样品DWH-2、棕色样品ZBY、棕黄色样品ZHBY、深棕色样品SZBY及深棕色含石棉夹层样品SZPY01(图2)。常规宝石学性质测试显示,样品颜色均匀,呈黄色至深棕色色调,透明度为半透明至不透明,质地细腻,表面呈油脂光泽、蜡状光泽,静水称重法测定相对密度为2.47~2.54 g/cm³,折射率为1.55~1.56,摩氏硬度为3~4。

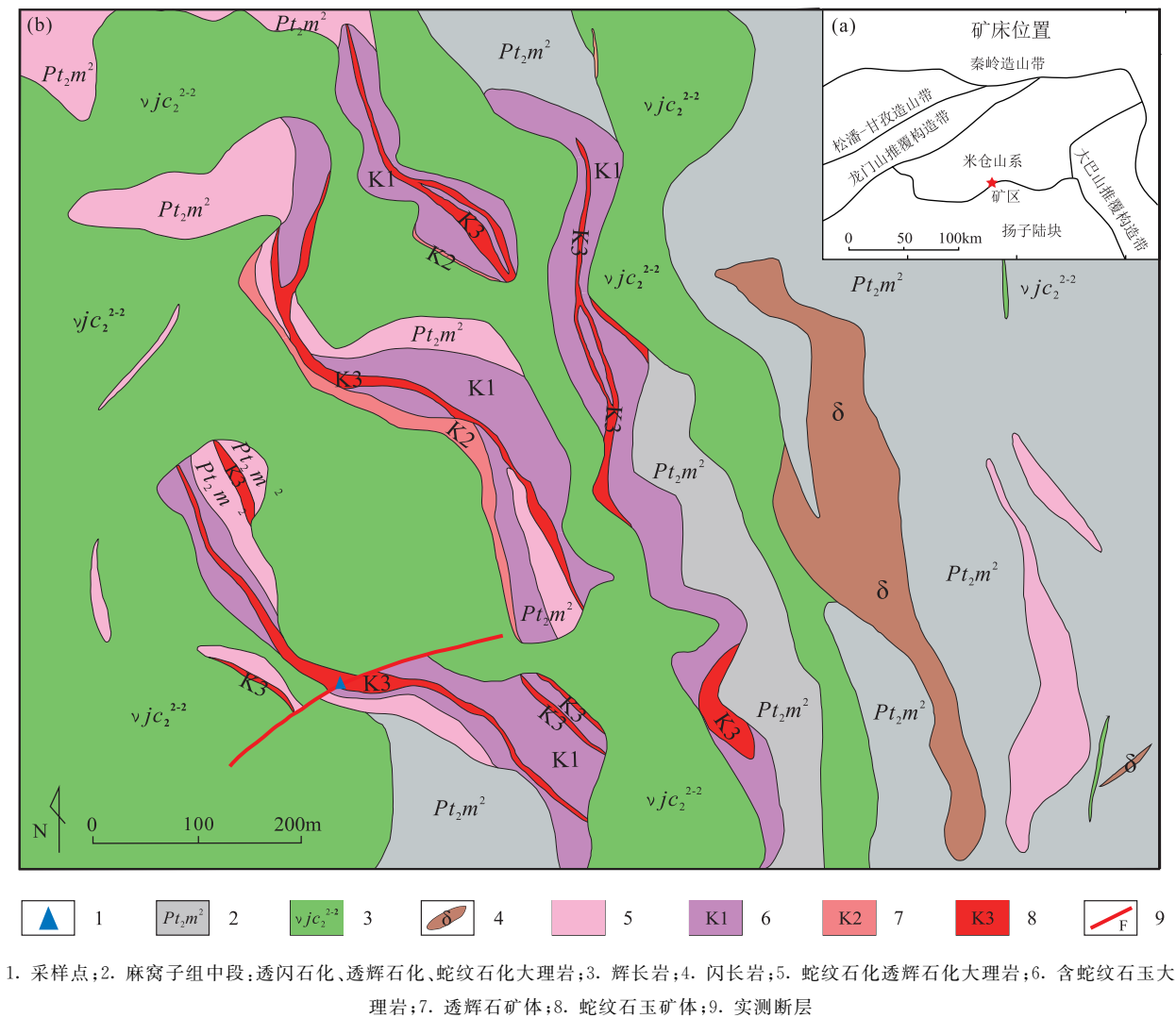


图 1 (a)区域构造简图(据甘保平等,2016 改)和(b)矿床地质简图

Fig. 1 (a)Simplified regional tectonic map and (b)Simplified geological map of the deposit

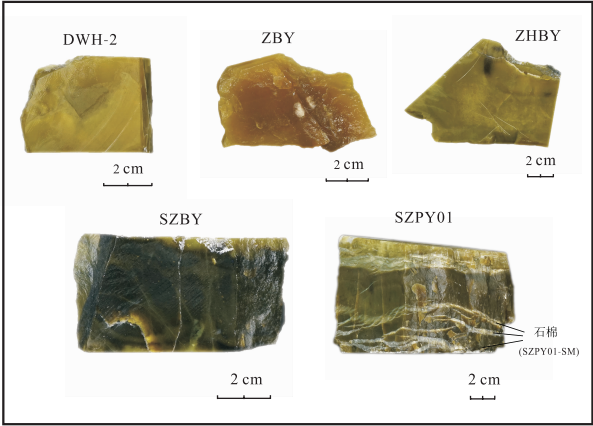


图 2 研究区样品照片

Fig. 2 Photos of samples

2.2 实验条件

扫描电镜分析在中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室扫描电镜分析室完成。所用仪器为日本日立 H-8100 场发射扫描电镜,电压为 15~20 kV,测试样品为新鲜断面。

岩石主量元素含量定量分析在中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室矿床地球化学微区分析实验室完成,所用仪器为日本岛津 XRF-1800 波长色散型 X 射线荧光光谱仪;环境温度为 23 ℃,湿度为 40%,X 射线管电压为 50kV,X 射线管电流为 60 mA;探测器:FPC 和 SC;分光晶体:LiF、Ge、PET 和 TAP;样品制备采用玻璃体熔融法。

X射线粉晶衍射实验在中国地质大学(北京)科学研究院测试中心完成,所用仪器为日本理学 Smartlab;X光源为 $\text{CuK}\alpha 1$,电压为 45 kV,电流为 200 mA,石墨单色管,扫描方式为高精度的步进扫描,扫描范围为 $2\theta=3^\circ\sim 120^\circ$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,狭缝为 $DS=SS=1/6^\circ$, $RS=0.15\text{ mm}$,测试温度为 15°C ,湿度为 22%。测试样品:5件蛇纹石玉样品各取少量用玛瑙研钵研磨至 200 目以下,用小刀刮下 SZPY01 样品上的石棉,用剪刀尽可能剪短再进行研磨,样品编号为 SZPY01-SM。

红外光谱分析在中国地质大学(北京)国家岩矿化石标本库实验室完成,所用仪器为德国 Bruker TENSER II 傅里叶变换红外光谱仪器,温度为 24°C ,相对湿度为 22%。测试范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 32 次。测试样品:用玛瑙研钵研磨至 200 目以下,采用 KBr 压片透射法制样进行测试。

拉曼光谱分析在中国地质大学(北京)珠宝学院实验室完成,所用仪器为日本 HORIBA HR-Evolution 显微激光拉曼仪,测试范围为 $100\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,激发光波长为 532 nm,激光能量为 100 mW,分辨率为 1 cm^{-1} ,扫描时间为 20 s,叠加 3 次。测试样品:选取样品抛光面,清洗处理后,在拉曼光谱仪上进行测试。

2.3 结果与讨论

2.3.1 岩相学研究

在显微镜及扫描电镜下观察,样品中蛇纹石颗粒细小,粒度小于 0.01 mm ,呈显微隐晶质结构,致密块状构造,蛇纹石化较完全,蛇纹石含量为 95% 以上,因而玉石质地细腻均匀。蛇纹石集合体在单偏光下无色,正交偏光下可见平行消光和扇形波状消光,呈一级灰白至黄色干涉色。显微结构主要有:蛇纹石集合体完全交代方解石并保留方解石颗粒外形,呈交代残余结构、粒状变晶结构,粒径约 $100\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ (图 3a);蛇纹石集合体呈鳞片状变晶结构(图 3b),扫描电镜下观察,鳞片直径约 $1\text{ }\mu\text{m}$ (图 3e);蛇纹石集合体呈纤维状变晶结构(图 3c、图 3f);蛇纹石集合体定向紧密排列呈柱状变晶结构,长度约 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ (图 3g)。在玉石裂隙及裂理面,部

分可见白色纤维状石棉沿垂直裂隙方向平行生长(图 3d、图 3h),在偏光显微镜下干涉色呈黄色。

2.3.2 X射线荧光光谱分析

具有代表性的 4 种颜色蛇纹石玉样品化学成分 XRF 分析结果显示(表 1):蛇纹石玉主要化学成分为 SiO_2 和 MgO , SiO_2 含量为 $42.90\%\sim 44.62\%$,平均为 43.89% ; MgO 含量为 $43.03\%\sim 44.10\%$,平均为 43.51% 。次要元素以 Ca、Al、Fe 和 Mn 为主,其中:CaO 含量为 $0.11\%\sim 0.15\%$; Al_2O_3 含量为 $0.01\%\sim 0.42\%$ 。黄色样品中 Al_2O_3 含量较高, TFe_2O_3 含量为 $0.99\%\sim 1.87\%$;棕黄及深棕色样品 Fe 含量略高; MnO 含量为 $0.05\%\sim 0.13\%$;深棕色样品的 Mn 的含量高于其他颜色样品。

2.3.3 X粉晶射线衍射

(1)蛇纹石玉样品 X 粉晶射线衍射分析。5 件蛇纹石玉样品 DWH-2、ZBY、ZHBY、SZBY 及 SZPY01 衍射图谱一致(图 4),显示 $d_{001}=7.298\,2\sim 7.320\,4\text{ \AA}$, $d_{002}=3.651\,0\sim 3.656\,8\text{ \AA}$ 强衍射峰及 $d_{111}=2.495\,4\sim 2.498\,2\text{ \AA}$, $d_{100}=4.599\,7\sim 4.604\,5\text{ \AA}$, $d_{300}=1.534\,5\sim 1.535\,9\text{ \AA}$ 的中等强度衍射峰,属于蛇纹石族矿物的特征峰。样品在 $d_{111}=2.499\text{ \AA}$ 附近呈锐利的单峰,并在 $d_{300}=1.53\text{ \AA}$ 与 $d_{114}=1.50\text{ \AA}$ 位置出现前强后弱的双峰,符合利蛇纹石的特征(刘刚等,1986;黄璐等,2012)。通过 MDI-Jade6.0 软件分析,样品 XRD 测试数据图谱与标准 JCPDS 卡片 PDF # 86-0403 高度吻合(图 4),属于 1T 型利蛇纹石,拟合晶胞参数平均值为 $a=5.320\,3\text{ \AA}$, $c=7.319\,7\text{ \AA}$ 。衍射峰峰形尖锐,对称性好,表明利蛇纹石成分较纯,杂质少,结晶程度较高。

(2)石棉样品 X 粉晶射线衍射分析。石棉样品 SZPD01-SM 衍射图谱显示(图 4),其主要衍射峰 $d_{001}=7.369\,1\text{ \AA}$, $d_{110}=4.539\,2\text{ \AA}$ 和 $d_{002}=3.662\,7\text{ \AA}$ 与利蛇纹石相似,但衍射峰较利蛇纹石少,峰形较利蛇纹石宽且弱,与标准 JCPDS 卡片 PDF # 25-0645 吻合,属于纤蛇纹石,拟合晶胞参数 $a=5.298\,1\text{ \AA}$, $c=14.699\,1\text{ \AA}$ 。在 $2\theta=17^\circ\sim 20^\circ$,显示了 $2.587\,4\text{ \AA}$ 、 $2.496\,7\text{ \AA}$ 、 $2.458\,3\text{ \AA}$ 三个不明显的峰,符合正纤蛇纹石的特征,可区别于此位置 3 个峰中右侧峰强且锐的斜纤蛇纹石(刘刚等,1986)。因此,样品中的石棉为正纤蛇纹石。

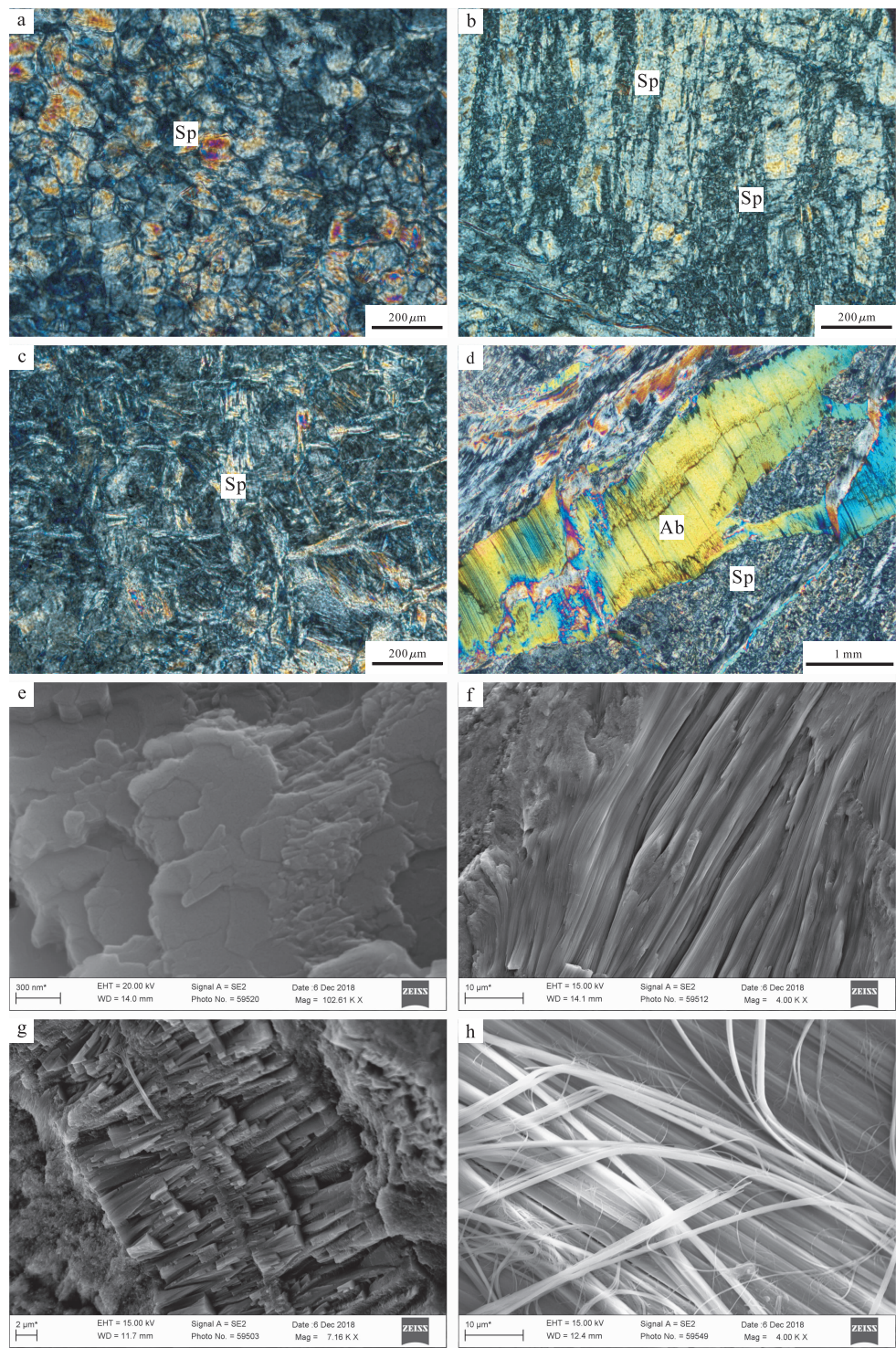


图 3 样品显微结构图

Fig. 3 Microscopic structure of samples

表 1 蛇纹石玉样品化学成分 XRF 分析结果(%)

Tab. 1 Chemical compositions of serpentine jade samples determined by XRF(%)

样品编号	DWH-2	ZBY	ZHBY	SZBY
样品颜色	黄色	棕色	棕黄色	深棕色
SiO ₂	42.90	43.64	44.39	44.62
MgO	44.10	43.53	43.36	43.03
CaO	0.12	0.11	0.11	0.15
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.01
Al ₂ O ₃	0.42	0.12	0.01	0.20
TFe ₂ O ₃	0.99	0.85	1.87	1.66
MnO	0.05	0.09	0.05	0.13
K ₂ O	0.004	0.005	0.005	0.004
Na ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.008	0.005	0.009	0.009
LOI	10.85	11.04	10.25	10.19

注:测试单位:中国地质大学(北京)科学研究院测试中心,2019。

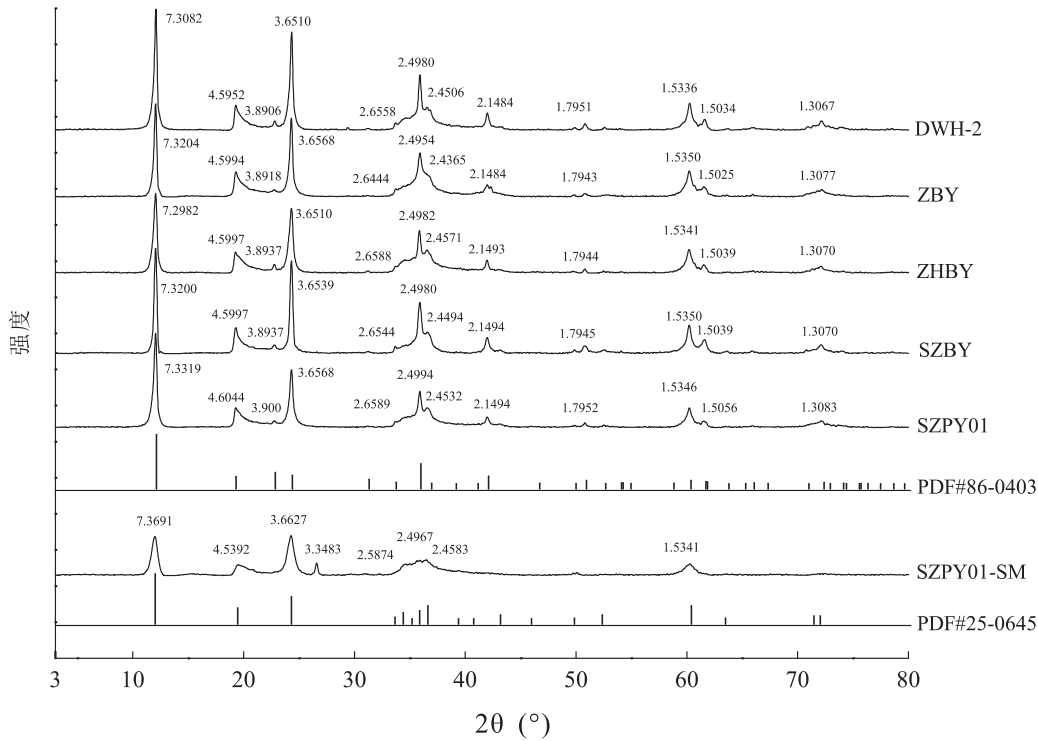


图 4 6 件样品的 X 射线衍射图谱及和标卡对比图

Fig. 4 Comparison diagram of X-ray diffraction patterns of 6 samples and standard card

2.3.4 拉曼光谱分析

(1)蛇纹石玉样品拉曼光谱特征。蛇纹石玉样品 DWH-2、ZBY、ZHBY、SZBY、SZPY01 拉曼峰在高频区和中低频区均有分布。将样品拉曼谱测试

数据与群论计算数据(Balan et al.,2002)及前人实验测试数据(Trittschack et al.,2012;Petriglieri et al.,2015;Marquardt et al.,2015)进行对比分析(表 1),显示为利蛇纹石的拉曼光谱特征。

①高频区($3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$)。蛇纹石族矿物 OH 伸缩振动同时具有拉曼活性和红外活性, OH 伸缩振动基频峰位于 $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 区域 (Trittschack et al., 2012)。作为 1:1 型含水层状硅酸盐矿物, 蛇纹石含有内外 2 种 OH (图 5), 外羟位于三八面体层顶部, 由 H3 通过氢键与底部的氧原子 O3 相连, 内羟位于结构层内部, 由指向六方环中心的 H4 与八面体底部的 O4 相连 (Trittschack et al., 2012; Marquardt et al., 2015)。外羟 O-H 轴一般垂直于结构层, 但由于少量 Fe、Al 金属离子代替 Mg, 使八面体产生变形, 部分外羟 O-H 轴与结构层以一定角度相交, 形成了垂直伸缩振动和倾斜伸缩振动 2 种类型的外羟伸缩振动 (Trittschack et al., 2012)。

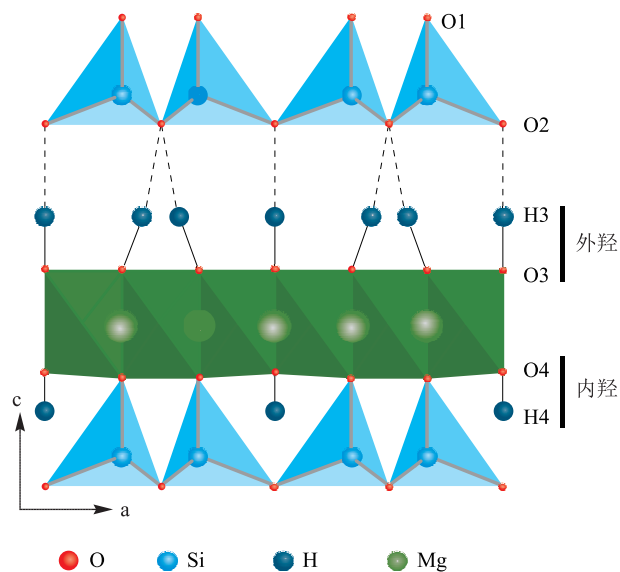


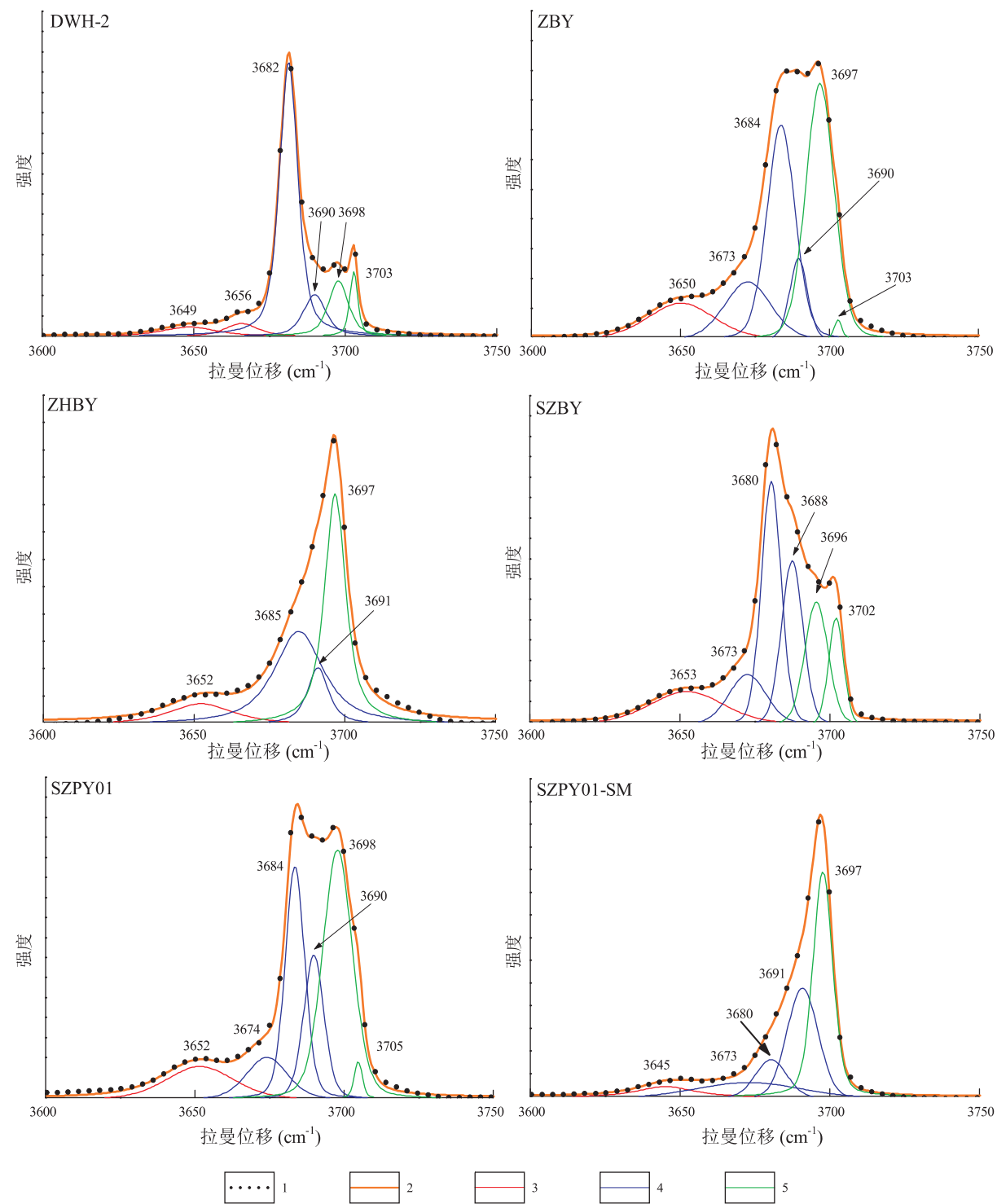
图 5 利蛇纹石晶体结构中内羟和外羟位置示意图
(据 Trittschack et al., 2012 修改)

Fig. 5 The positions of the inner and inner-surface OH in the crystal structure of lizardite

实验测得样品 OH 振动谱带位于 $3\ 702\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 698\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 685\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 650\text{ cm}^{-1}$ 附近, 均显示谱带较宽, 强度高的峰下含弱吸收肩, 谱带对称性较差的特征。为解析 OH 振动类型与相应频率, 在 PeakFit 软件下运用高斯+洛伦兹组合函数分峰拟合, 得到 4~6 个 OH 振动吸收带 (图 6), 符合群论计算结果 (Balan et al., 2002)。其中, $3\ 702\text{ cm}^{-1}$ 附近的中强峰和 $3\ 698\text{ cm}^{-1}$ 附近的强峰归属于内羟伸缩振动, $3\ 702\text{ cm}^{-1}$ 峰是利蛇纹石独有的特征峰

(Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015; Marquardt et al., 2015)。 $3\ 690\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 685\text{ cm}^{-1}$ 附近的强峰及 $3\ 673\text{ cm}^{-1}$ 附近的中强峰归属于外羟垂直于伸缩振动 (Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015; Marquardt et al., 2015)。 $3\ 650\text{ cm}^{-1}$ 附近的弱峰归属于外羟倾斜伸缩振动 (Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015)。

②中—低频区($100\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$)。样品在低频区出现的谱峰较多, 显示了 687 cm^{-1} 、 383 cm^{-1} 、 227 cm^{-1} 、 128 cm^{-1} 四个强峰和若干弱峰 (图 7)。 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 附近的弱峰, 归属于 Si-O_{nb} 反对称伸缩振动, 即 SiO₄ 四面体 Si 与非桥氧 O_{nb} 反对称伸缩振动 (Rinaudo et al., 2003; Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015)。样品 DWH-2 显示了 $1\ 074\text{ cm}^{-1}$ 弱峰, 归属于 Si-O_b-Si 反对称伸缩振动, 即 SiO₄ 四面体 Si 与桥氧 O_b 的称伸缩振动 (Trittschack et al., 2012)。其他样品此处峰极弱未显示, 与叶蛇纹石 Si-O_b-Si 反对称伸缩振动 $1\ 045\text{ cm}^{-1}$ 强峰有明显区别 (Marquardt et al., 2015; Klopogge et al., 1999)。 687 cm^{-1} 附近的强峰归属于 Si-O_b-Si 对称伸缩振动 (Rinaudo et al., 2003; Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015), 略高于叶蛇纹石的 682 cm^{-1} 强峰 (Marquardt et al., 2015; Klopogge et al., 1999), 低于纤蛇纹石的 691 cm^{-1} 强峰 (Petriglieri et al., 2015), 可作为利蛇纹石的鉴定特征。 620 cm^{-1} 附近的中强峰归属于 OH-Mg-OH 反对称平动 (Rinaudo et al., 2003; Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015), 可区别于叶蛇纹石的 636 cm^{-1} 峰 (Marquardt et al., 2015; Klopogge et al., 1999)。 460 cm^{-1} 附近较宽的谱带为 Mg-OH 对称平动和 SiO₄ 四面体 $\nu_6(\text{e})$ 振动叠加形成 (Trittschack et al., 2012)。 430 cm^{-1} 附近弱峰归属于 Mg-OH 反对称平动 (Balan et al., 2002)。 383 cm^{-1} 附近的强峰归属于 SiO₄ 四面体 $\nu_5(\text{e})$ 对称弯曲振动 (Rinaudo et al., 2003; Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al., 2015), 可区别于叶蛇纹石的 375 cm^{-1} 峰 (Marquardt et al., 2015; Klopogge et al., 1999) 和纤蛇纹石的 388 cm^{-1} 峰 (Petriglieri et al., 2015)。 344 cm^{-1} 附近的中强峰及 317 cm^{-1} 和 303 cm^{-1} 两个弱峰归属于 SiO₄ 四面体弯曲振动 (Rinaudo et al., 2003; Trittschack et al., 2012; Petriglieri et al.,



1. 原图谱;2. 拟合总谱;3. 外羟倾斜伸缩振动;4. 外羟垂直伸缩振动;5. 内羟伸缩振动

图 6 6 件样品中蛇纹石 OH 伸缩振动区域拉曼光谱分峰拟合结果图

Fig. 6 The result of peak deconvolution and integration of OH stretching region in Raman spectrum for 6 serpentine samples

2015),可区别于叶蛇纹石。225 cm⁻¹附近的强峰归属于 O-H-O 振动,即 SiO₄ 四面体中的非桥氧原子与羟基中指向八面体阳离子空位的氢原子振动(Trittschack et al.,2012)(图 2 中的 O3-H3...O2 官能团)。200 cm⁻¹附近的弱峰归属于 Mg(O,OH)₆八面体 A_{1g}模式振动(Trittschack et al.,2012)。128 cm⁻¹附近强峰归属于 SiO₄ 四面体 O-Si-O 弯曲振动(Trittschack et al.,2012)。

(2)石棉样品的拉曼光谱特征。石棉样品 SZ-PY01-SM 的实验数据符合纤蛇纹石的拉曼光谱特征,与利蛇纹石极为相似(表 2、图 6、图 7),细微的差别在于 232 cm⁻¹位置 O-H-O 振动峰强度明显弱于利蛇纹石,在 1 105 cm⁻¹、692 cm⁻¹、526 cm⁻¹、388 cm⁻¹、232 cm⁻¹、131 cm⁻¹位置的谱峰较利蛇纹石对应谱峰略有向右偏移(Kloprogge et al.,1999),可作为纤蛇纹石区别与利蛇纹石的鉴定特征。

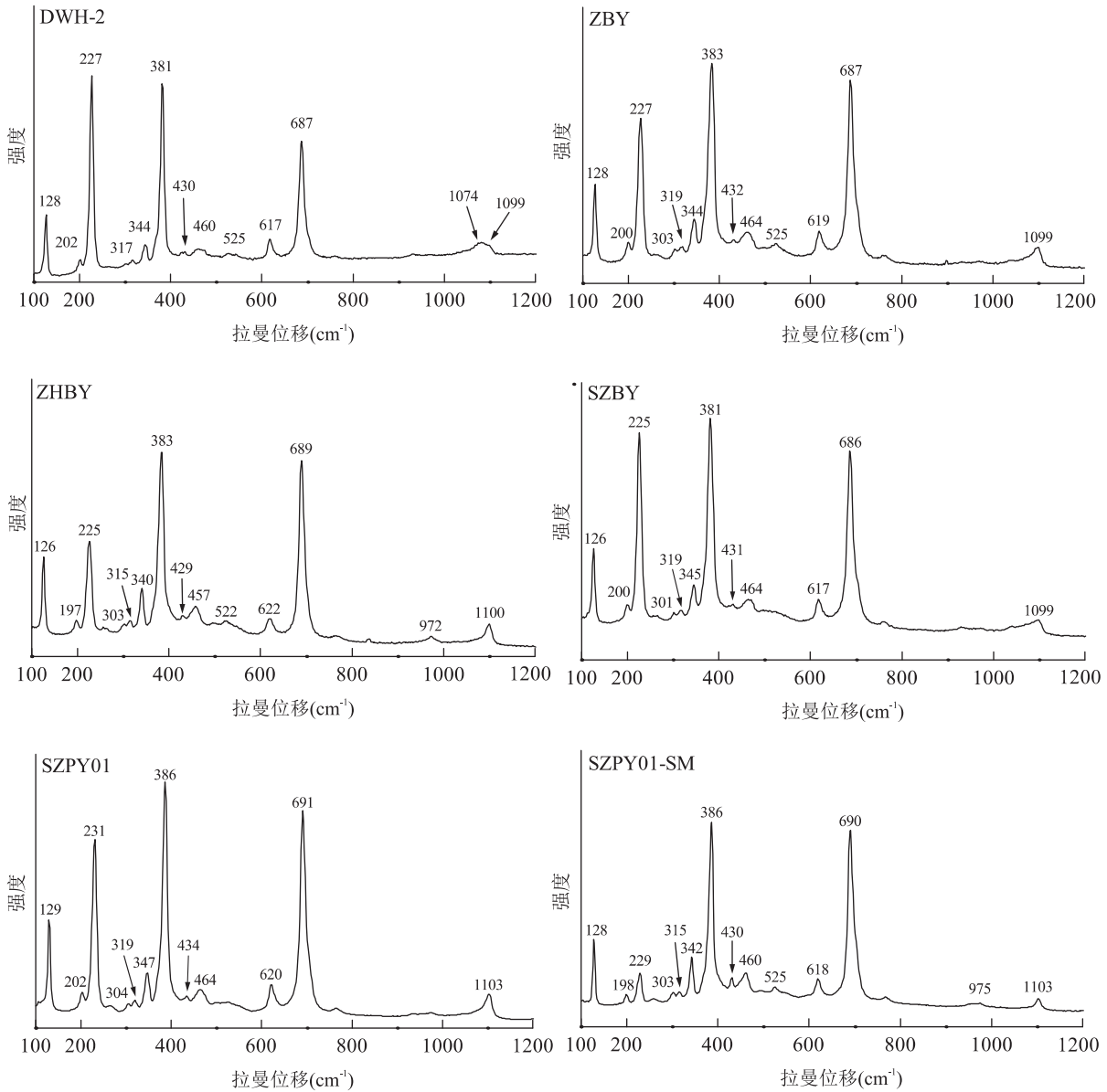


图 7 样品在 100~1 200 cm⁻¹ 范围拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectra of the samples in 100~1 200 cm⁻¹ region

表 2 样品拉曼谱峰归属表
Tab. 2 Assignment of peaks in Raman spectra

振动模式	活性 类型	测试样品						参考文献			
		利蛇纹石		纤蛇纹石		利蛇纹石		纤蛇纹石		利蛇纹石	
		DWH-2	ZBY	ZHBY	SZBY	SZPY01	SZPY01-SM	Tritt-schack et al., 2012	Petriglieri et al., 2015	Klopprogge et al., 1999	Marquardt et al., 2015
内羟伸缩振动	IF, R	3 703 m	3 703 w	3 697 s	3 702 m	3 705 m	3 697 s	3 704 m	3 703 m	3 696 s	3 699 s
		3 698 m	3 697 s		3 696 m	3 698 s		3 698 m			
外羟垂直伸缩振动	IF, R	3 690 m	3 690 m	3 691	3 688 m	3 690 m	3 691 m	3 691 s		3 686 sh	3 684 m
		3 682 s	3 684 s	3 685	3 680 s	3 684 s	3 680 m	3 684 s	3 683 s	3 678 w	3 669 s
			3 673 m		3 673 m	3 674 m	3 673 w	3 670 w			
外羟倾斜伸缩振动	IF, R	3 656 w	3 650 m	3 652 w	3 653 m	3 652 m	3 645 w	3 649 m	3 660 w	3 643 w	3 640 m
		3 649 w									3 637 w
Si-O ₃ 反对称伸缩振动	IF, R	1 099 w	1 099 w	1 100 w	1 099 w	1 103 w	1 103 w	1 099 w		1 102 w	
Si-O ₆ -Si反对称伸缩振动	IF, R	1 074 w						1 072 w			1 045 s
Si-O ₆ -Si对称伸缩振动	IF, R	687 s	687 s	689 s	686 s	691 s	690 s	690 s	689 s	692 s	682 s
OH-Mg-OH反对称平动	IF, R	617 m	619 m	622 m	617 m	620 m	618 m	622 m	621 m	629 m	636 m
SiO ₄ -AlO ₄ 变形振动	IF, R	525 w	525 w	522 w	464 w	464 w	525 w	466 w			459 w
Mg-OH对称平动和SiO ₄ O ₆ (e)振动	IF, R	460 w	464 w	457 w	464 w		460 w	430 w		466 w	
Mg-OH反对称平动	IF, R	430 w	432 w	429 w	431 w	434 sh	430 w	384 s		432 w	375 s
SiO ₄ O ₅ (e)弯曲振动	R	381 s	383 s	383 s	381 s	386 s	386 s	349 m	386 s	388 s	
										378 s	
SiO ₄ 弯曲振动	R	344 m	344 m	340 m	345 m	347 m	342 m			345 m	
		317 w	319 w	315 w	319 w	319 w	315 w		349 m	318 w	
			303 w	303 w	301 w	304 w	303 w			304 w	
O-H-O振动	R	227 s	227 s	225 s	225 s	231 s	229 s	229 s	230 s	231 s	230 s
Mg(O,OH) ₆ A _{1g} 模式弯曲振动	R	202 w	200 w	197 w	200 w	202 w	198 w	202 w	未测	199 w	199 w
O-Si-O弯曲振动	R	128 s	128 s	126 s	126 s	129 s	128 s	129 s	未测	未测	未测

注: 1. IF代表红外活性, R代表拉曼活性; 2. 峰强度: s代表强, m代表中强, w代表弱, sh代表吸收肩; 测试单位: 中国地质大学(北京)珠宝学院, 2019。

2.3.5 红外光谱分析

(1)蛇纹石玉样品红外光谱特征。5 件蛇纹石玉样品红外光谱显示(图 8、表 3),3 600~3800 cm⁻¹吸收谱带位于 3 689 cm⁻¹、3 649 cm⁻¹,谱带较宽(图 8a),所有样品红外吸收峰位置及强度一致,选取样品 DWH-2 进行拟合(方法同上),得到 4 个吸收谱带:3 703 cm⁻¹、3 688 cm⁻¹、3 667 cm⁻¹、3 650 cm⁻¹(图 9)。其中 3 703 cm⁻¹归属于内羟伸缩振动,3 688 cm⁻¹和 3 667 cm⁻¹归属于外羟垂直伸缩振动,3 650 cm⁻¹归属于外羟倾斜伸缩振动(Trittschack et al., 2012;Petriglieri et al.,2015)。

400~1 200 cm⁻¹内,红外吸收谱带位于 1 076 cm⁻¹、1 024 cm⁻¹、962 cm⁻¹、612 cm⁻¹、569 cm⁻¹、441 cm⁻¹(图 8a)。1 076 cm⁻¹吸收谱带归属于 SiO₄ 四面体 Si-O_{nb}反对称伸缩振动,1 024 cm⁻¹弱吸收谱带和 962 cm⁻¹强吸收谱带归属于 Si-O 平行结构层的对称伸缩振动,612 cm⁻¹附近强吸收谱带及 569 cm⁻¹附近的吸收肩归属于 OH-Mg-OH 平动,441 cm⁻¹附近的强吸收谱带为 Mg-OH 平动(Balan et al.,

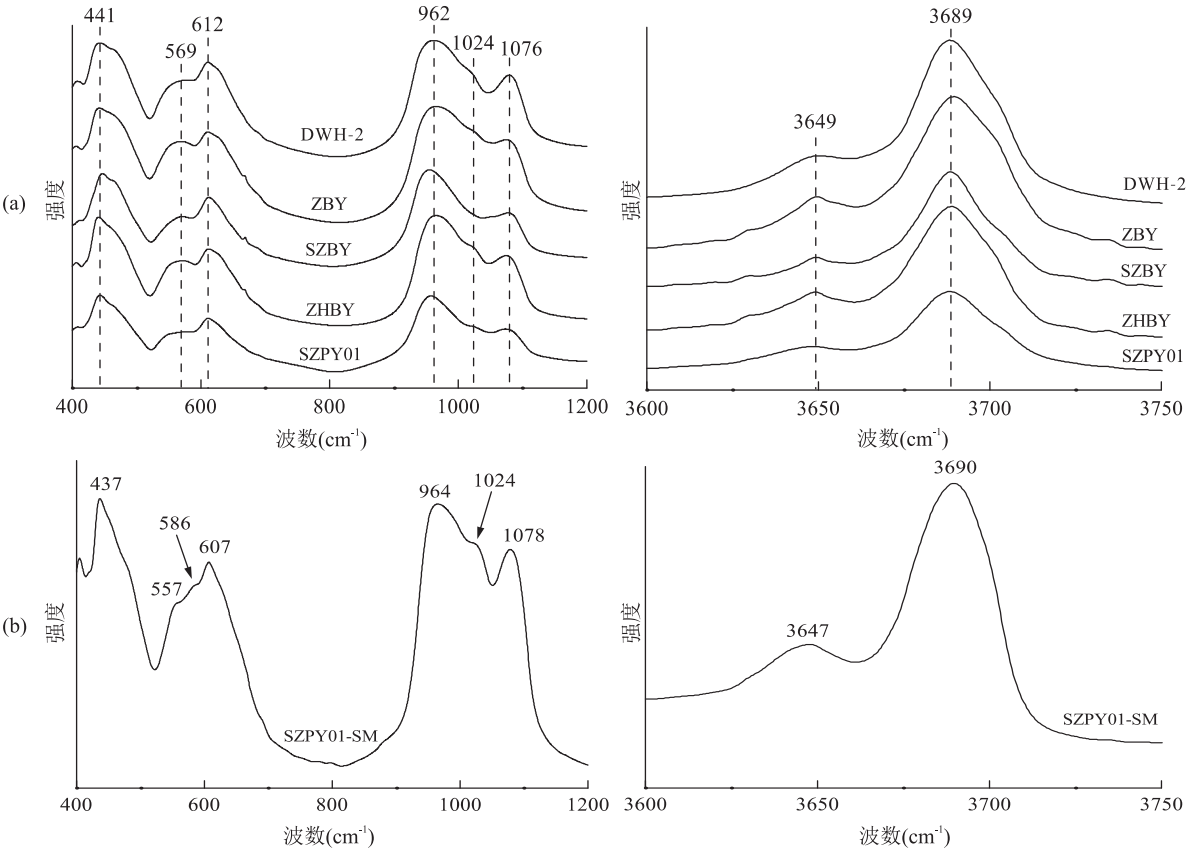
2002;Kloprogge,1999)。(2)纤蛇纹石样品红外光谱特征。纤蛇纹石样品在 3 600~3 800 cm⁻¹吸收谱带位于 3 689 cm⁻¹、3 649 cm⁻¹(图 8b),谱带较宽。通过拟合,得到 4 个吸收峰(图 8c):3 700 cm⁻¹、3 689 cm⁻¹、3 675 cm⁻¹、3 647 cm⁻¹。3 700 cm⁻¹归属于内羟伸缩振动,3 689 cm⁻¹和 3 675 cm⁻¹归属于外羟垂直伸缩振动,3 647 cm⁻¹归属于外羟倾斜伸缩振动(Trittschack et al., 2012;Petriglieri et al.,2015)。

在 400~1 200 cm⁻¹内,吸收谱带位于 1 078 cm⁻¹、1 024 cm⁻¹、964 cm⁻¹、607 cm⁻¹、586 cm⁻¹、557 cm⁻¹、437 cm⁻¹(图 8b)。其中,OH-Mg-OH 平动引起的 607 cm⁻¹的强吸收带及 586 cm⁻¹和 557 cm⁻¹两个吸收肩,明显区别于利蛇纹石的 612 cm⁻¹强吸收谱带及 569 cm⁻¹吸收肩。在 437 cm⁻¹位置 Mg-OH 平动引起的吸收带低于利蛇纹石的 441 cm⁻¹,其余的吸收谱带较利蛇纹石略有 1~2 个波数的偏移。

表 3 红外谱带归属表
Tab.3 Assignment of bands in IR spectra

官能团归属	活性类型	测试样品		参考文献	
		利蛇纹石	纤蛇纹石	利蛇纹石 Balan et al.,2002	纤蛇纹石 Farmer,1974
内羟伸缩振动	IF,R	3 703 m	3 700 m	3 703 m	3 697 m
外羟垂直伸缩振动	IF,R	3 688 s	3 689 s	3 684 s	
		3 667 m	3 675 m		
外羟倾斜伸缩振动	IF,R	3 650 m	3 647 m	3 645 m	3 651 m
Si-O _{nb} 反对称伸缩振动	IF,R	1 076 m	1 078 m	1 080 m	1 079 m
Si-O 面内对称伸缩振动	IF	1 024 w	1 024 w		1 022 w
Si-O 面内对称伸缩振动	IF	962 s	964 s	984 s	957 s
OH-Mg-OH 平动	IF,R	612 s	607 s	618 s	604 s
	IF		586 s		
M-O 振动	IF	569 sh	557 sh		550 sh
Mg-OH 平动	IF,R	441 s	437 s	439 s	432 s

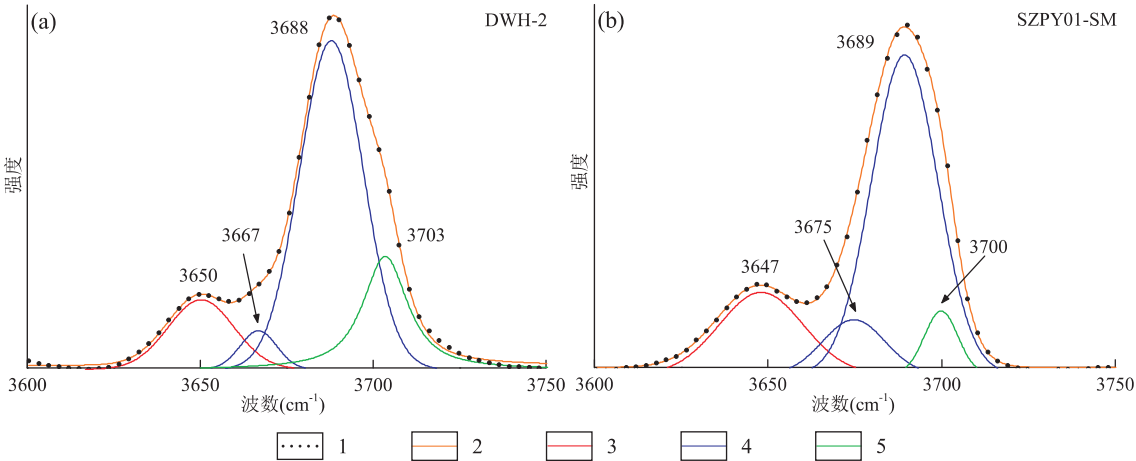
注:1. IF 代表红外活性,R 代表拉曼活性;2. 峰强度:s 代表强,m 代表中强,w 代表弱,sh 代表吸收肩;测试单位:中国地质大学(北京)国家岩矿化石标本库,2019。



a. 蛇纹石玉样品;b. 纤蛇纹石样品

图 8 样品红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of the samples



1. 原图谱;2. 拟合总谱;3. 外羟倾斜伸缩振动;4. 外羟垂直伸缩振动;5. 内羟伸缩振动

图 9 (a)利蛇纹石样品与(b)纤蛇纹石样品中蛇纹石 OH 伸缩振动区域红外光谱分峰拟合结果图

Fig. 9 (a)The result of peak deconvolution and integration of OH stretching region in FTIR spectra for lizardite and (b)chrysotile

3 结论

(1)陕西汉中蛇纹石玉呈黄色至深棕色,可区别于其他产地蛇纹石质玉,颜色具有明显的产地特征。显微结构有交代残余结构、柱状变晶结构、纤维状放射状变晶结构,致密块状构造。颜色均匀,质地细腻,是一种优质的蛇纹石质玉石,具有重要社会经济价值。

(2)综合化学成分、X射线粉晶衍射、拉曼光谱和红外光谱测试分析,汉中蛇纹石玉的主要矿物成分为1T型利蛇纹石,区别于以叶蛇纹石为主的岫岩玉、蓝田玉、陆川玉等,在蛇纹石玉中较为独特。 SiO_2 含量平均为43.89%; MgO 含量平均为43.51%,主要致色元素为Fe和Mn,随颜色加深Mn元素含量升高;玉石裂隙中广泛发育的石棉为正纤蛇纹石。

(3)利蛇纹石OH伸缩振动区域拉曼峰通过PeakFit软件分峰拟合,得出利蛇纹石内羟伸缩振动拉曼峰位于 $3\,702\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,098\text{ cm}^{-1}$,外羟垂直伸缩振动位于 $3\,690\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,685\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,673\text{ cm}^{-1}$,外羟倾斜伸缩振动峰位于 $3\,650\text{ cm}^{-1}$ 。在低频区拉曼特征峰位于 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 、 687 cm^{-1} 、 620 cm^{-1} 、 383 cm^{-1} 、 344 cm^{-1} 、 227 cm^{-1} 、 128 cm^{-1} 。红外特征吸收谱带位于 $3\,703\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,688\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,650\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,024\text{ cm}^{-1}$ 、 962 cm^{-1} 、 612 cm^{-1} 、 569 cm^{-1} 、 441 cm^{-1} 。

(4)拉曼光谱是快速无损鉴别利蛇纹石、叶蛇纹石和纤蛇纹石的有效方法,主要鉴定特征包括:利蛇纹石特有的内羟伸缩振动 $3\,702\text{ cm}^{-1}$ 峰,叶蛇纹石具有 $\text{Si}-\text{O}_b-\text{Si}$ 反对称伸缩振动 $1\,045\text{ cm}^{-1}$ 特征峰,而利蛇纹石此处峰较弱或不显示;利蛇纹石 $\text{Si}-\text{O}_b-\text{Si}$ 对称伸缩振动 687 cm^{-1} 强峰略高于叶蛇纹石的 682 cm^{-1} 且低于纤蛇纹石的 691 cm^{-1} ;利蛇纹石OH-Mg-OH反对称平动 620 cm^{-1} 中强峰明显低于叶蛇纹石的 636 cm^{-1} ;利蛇纹石 $\nu_5(\text{e})$ 对称弯曲振动 383 cm^{-1} 强峰略高于叶蛇纹石的 375 cm^{-1} 且低于纤蛇纹石的 388 cm^{-1} 。

(5)利蛇纹石和纤蛇纹石的矿物组合指示了汉中蛇纹石玉矿床形成于中低温热液环境,可能是在中-基性岩浆退化变质作用过程中形成。

参考文献(References):

- 张蓓丽. 系统宝石学[M]. 北京:地质出版社,2006.
- ZHANG Beili. Systematic Gemmology[M]. Beijing: Geology Press,2006.
- 杨剑洲,龚晶晶,高健翁,等. 北山造山带白云山蛇绿岩地幔橄榄岩成因及形成环境[J]. 西北地质,2019,52(3):1-13.
- YANG Jianzhou, GONG Jingjing, GAO Jianweng, et al. Petrogenesis and Geotectonic Setting of Mantle Peridotites from the Baiyunshan Ophiolite in Beishan Orogen [J]. Northwestern Geology,2019,52(3):1-13.
- 刘刚,苏山立. 蛇纹石族矿物X射线衍射谱鉴定特征及区别[J]. 中国非金属矿工业导刊,1986,(2):36-42.
- LIU Gang, SU Shanli. Characteristics and Differences of X-Ray Diffraction Spectra of Serpentine Minerals [J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 1986,(2):36-42.
- 王永亚,顾冬红,干福熹. 中国蓝田玉的成分、物相及结构分析[J]. 岩石矿物学杂志,2011,30(02):325-332.
- WANG Yongya, GU Donghong, GAN Fuxi. An analysis of mineral structure and chemical composition of China's Lantian Jade [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2011,30(02):325-332.
- 王永亚,干福熹. 广西陆川蛇纹石玉的岩相结构及成矿机理[J]. 岩矿测试,2012,31(05):788-793.
- WANG Yongya, GAN Fuxi. Mineral Structure and Mineralization Mechanism of Serpentine Jade from Luchuan, Guangxi Province [J]. Rock And Mineral Analysis, 2012,31(05):788-793.
- 刘志勇,干福熹,承焕生,等. 辽宁岫岩玉的岩相结构和无损分析研究[J]. 岩石学报,2009,25(05):1281-1287.
- LIU Zhiyong, GAN Fuxi, CHENG Huansheng, et al. Mineral structure and nondestructive analysis of Xiuyan Jade from Liaoning Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009,25(05):1281-1287.
- 甘保平,赖绍聪,秦江锋. 米仓山新民角闪辉长岩地球化学特征及其构造意义[J]. 岩石矿物学杂志,2016,35(2):213-228,167.
- GAN Baoping, LAI Shaocong, QIN Jiangfeng. Geochemistry

- of the Bojite From the Xinmin Area, Micang Mountain [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2016, 35 (2): 213-228, 167.
- 薛国栋, 何政伟, 向启荣, 等. 南米仓山变质岩变质时代及地质意义 [J]. *四川地质学报*, 2018, 38 (2): 202-207 + 211.
- XUE Guodong, HE Zhengwei, XIANG Qirong, et al. Metamorphic Age and Geological Significance of Metamorphic Rocks in Nanmeicang Mountain [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2018, 38 (2): 202-207 + 211.
- 张茜, 董云鹏, 杨晨, 等. 米仓山隆升时代的沉积学制约 [J]. *西北地质*, 2010, 43 (3): 12-19
- ZHANG Qian, DONG Yunpeng, YANG Chen, et al. Sedimentological Restriction During the Uplift Period in Micangshan [J]. *Northwestern Geology*, 2010, 43 (3): 12-19.
- 张昕, 吴才来, 陈红杰. 秦岭南召岩体中花岗岩脉的锆石 U - Pb 定年: 对燕山期构造环境的约束 [J]. *中国地质*, 2017, 44 (5): 938-958.
- ZHANG Xin, WU Cailai, CHEN Hongjie. The U - Pb zircon dating of the granite dike in Nanzhao pluton and its constraints on tectonic setting in Yanshanian [J]. *Geology in China*, 2017, 44 (5): 938-958.
- 黄榕, 赖潇静, 秦善, 等. 同步辐射 X 射线衍射研究利蛇纹石的压缩性 [J]. *核技术*, 2012, 35 (11): 801-805.
- HUANG Rong, LAI Xiaojing, QIN Shan, et al. Synchrotron Radiation X - Ray Diffraction Studies the Compressibility of Serpentine [J]. *Nuclear Techniques*, 2012, 35 (11): 801-805.
- Mellini M, Trommsdorff V, Compagnoni R. Antigorite Polysomatism; Behaviour During Progressive Metamorphism [J]. *Contrib. Mineral. Petrol*, 1987, 97: 147-155.
- Kloprogge J T, Frost R L, Rintoul L. Single Crystal Raman Microscopic Study of the Asbestos Mineral Chrysotile [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1 (10): 2559-2564.
- Etienne B, Marco S A, Francesco M, et al. First - Principles Calculation of the Infrared Spectrum of Lizardite [J]. *American Mineralogist*, 2002, 87 (10): 1286-1290.
- Auzende A, Devouard B, Guillots. Serpentinities From Central Cuba: Petrology and HRTEM Study [J]. *Eur J Mineral*, 2002, 14: 905-914.
- Caterina R, Daniela G, Elena B. Characterization of Chrysotile, Antigorite and Lizardite by FT - Raman Spectroscopy [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2003, 41 (4): 883-890.
- Mauro P, Yves N, Marco B, et al. The Vibrational Spectrum of Lizardite - 1T $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ at the Γ Point: A Contribution From an ab Initio Periodic B3LYP Calculation. [J]. *American Mineralogist*, 2009, 94 (7): 986-994.
- Trittschack R, Grobety B, Koch - Muller M. In Situ High - Temperature Raman and FTIR Spectroscopy of the Phase Transformation of Lizardite [J]. *American Mineralogist*, 2012, 97: 1965-1976.
- Petriglieri J R, Salvioli - Mariani E, Mantovani L, et al. Micro - Raman Mapping of the Polymorphs of Serpentine [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46 (10): 953-958.
- Marquardt H, Speziale S, Kochmüller M, et al. Structural Insights and Elasticity of Single - Crystal Antigorite From High - Pressure Raman and Brillouin Spectroscopy Measured in the (010) Plane [J]. *American Mineralogist*, 2015, 100 (8-9): 1932-1939.
- Farmer V C. The Infrared Spectra of Minerals [M]. Adlard & Son Ltd., At the Bartholomew Press, 1974.