

新西兰碧玉的宝石学特征

蔡青, 朱勤文

(中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以产自新西兰的碧玉样品作为研究对象, 采用常规的宝石学测试、傅里叶变换红外光谱仪、环境扫描电子显微镜、等离子体质谱仪、X射线粉晶衍射仪, 对其表面微观形貌、矿物组成、化学成分特征进行了较全面的研究。研究表明, 新西兰碧玉的显微结构致密程度不高, 矿物结晶颗粒粗细不一, 局部具有定向性, 其主要的矿物组成为角闪石, 内含黑色的铬铁矿杂质。将新西兰碧玉的化学成分特征与新疆一带所产的碧玉相比较, 主量元素和微量元素的含量均有所差别。

关键词: 新西兰 碧玉 显微结构 矿物组成 化学成分

中图分类号: P619.28⁺3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)S0-0095-06

A study of gemological characteristics of green nephrite in New Zealand

CAI Qing and ZHU Qin-wen

(China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: New Zealand is one of the main place of production of green nephrite; nevertheless, green nephrite jade from New Zealand is uncommon on present Chinese gem market, and little research has been devoted to this green nephrite. In this paper, characteristics of mineral compositions and chemical components of green nephrite samples from New Zealand were studied by means of the conventional gemmological testing, X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and LA-ICP-MS. The results indicate that the microtexture of New Zealand green nephrite is not very compact and the thicknesses of mineral grains are different. Its main mineral component is actinolite. In addition, the black impurity in it is chromite. A comparison of New Zealand green nephrite with the green nephrite from Xinjiang shows that the content of main elements and that of trace elements in these two kinds of nephrite are different.

Key words: New Zealand; green nephrite jade; microtexture; mineral composition; chemical component

碧玉是软玉中的珍贵品种, 因带美丽的绿色调而受到人们的喜爱。碧玉的主要原产地是我国新疆的玛纳斯。除此之外, 世界上还有加拿大、新西兰等国也有碧玉出产。相比较而言, 新西兰碧玉的产量较少, 因此目前国内珠宝市场上所销售的碧玉多产自玛纳斯和加拿大, 产自于新西兰的并不多见。国内学者对于新西兰碧玉的研究还比较少。为了更全面地了解新西兰碧玉, 本文从宝石学的基本特征、显

微结构特征、化学成分特征等各个方面对其进行了研究。

1 样品及测试方法

本文样品均由笔者购买自新西兰北岛 rotorowa 市商店。一件为已雕琢成形的鱼钩形饰品, 另一件为块状碧玉的原料(图1)。为了便于记录, 分别编号



NZBY-1



NZBY-2

图1 新西兰碧玉样品

Fig. 1 Green nephrite jade samples from New Zealand

为 NZBY-1、NZBY-2。

这种碧玉在新西兰被称作绿玉，是新西兰的主要玉石原料之一，也是新西兰人普遍喜爱的玉石之一。新西兰人从毛利人时代就开始使用这种绿玉了，并且，至今绿玉首饰的主要造型和题材还是继承了毛利人的观念和艺术，如鱼钩、太阳神、海螺等。

本次研究首先对这两件样品进行常规的宝石学测试，得到其基本的宝石学特征，再通过红外光谱仪、环境扫描电子显微镜、激光剥蚀等离子光谱质谱仪、X射线粉晶衍射对其玉石种属、微观形貌、化学成分、矿物组成等方面进行了较全面的研究。

2 测试结果及特征分析

2.1 常规宝石学特征

肉眼观察，样品颜色呈深绿色，内有黑色点状杂质，半透明-微透明，油脂光泽，结构致密，断口处呈现为细粒隐晶质结构。两块标本上均有较清晰的“水线”。

两样品的折射率均为 1.62(点测)。通过静水称重法多次测量取平均值得到 NZBY-1 的相对密度为 3.003，NZBY-2 的相对密度为 3.013，摩氏硬度测得为 6~7。

2.2 红外光谱测试分析

采用中国地质大学(武汉)珠宝学院 Nicolet550 型傅里叶红外光谱仪对样品进行了红外光谱测试，分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描次数为 64 次，测量范围为 $4\ 000\sim$

400 cm^{-1} ，在室温下进行测试。具体分析如下：

2.2.1 样品的透射红外光谱

从块状样品 NZBY-2 上取少量粉末，混合适量 KBr 均匀研磨后压制成薄片。测得的图谱如图 2 所示。在 $3\ 672\text{ cm}^{-1}$ 位置有一 OH 伸缩振动导致的吸收峰。吸收峰集中在 $1\ 100\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 波数段，表现出硅酸盐矿物性质。 $900\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 有 6 个强吸收峰，为 Si—O 伸缩谱带，显示 $758、686\text{ cm}^{-1}$ 有 Si—O—Si 弯曲振动谱带， 400 cm^{-1} 区间有复杂阳离子和起连接作用阳离子多面体引起的吸收区域。样品的图谱特征与软玉的标准图谱相同。

2.2.2 样品的反射红外光谱

由于样品 NZBY-1 是已雕琢成型的配饰，将其制作成粉末压片进行破坏性的测试是不合适的，故利用反射红外光谱法对其进行测试。样品 NZBY-1、

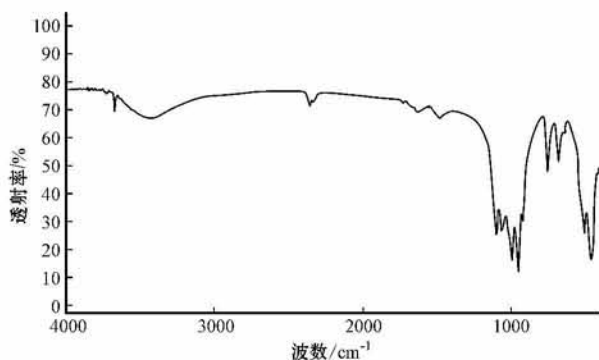


图2 样品 NZBY-2 的红外透射光谱

Fig. 2 FTIR absorption spectrum of sample NZBY-2

NZBY-2 的反射红外光谱测试结果如图 3 所示。

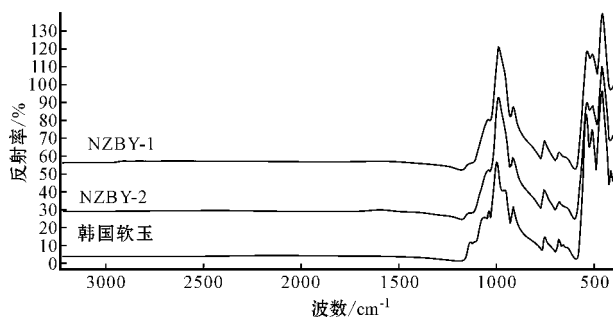


图 3 NZBY-1、NZBY-2、韩国软玉的红外反射光谱

Fig. 3 FTIR reflection spectra of samples

对比看来,反射法的测试图谱与透射法的图谱呈镜像对称,测试结果显示出 3 个波段的谱峰。在 $1150 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 波段内的谱峰为最强的峰,且呈对称形紧闭式锐角,中间的一个主峰,即 997 cm^{-1} 附近为最强,两侧的次峰较弱但基本对称分布,这一部分的吸收峰由 Si—O 伸缩振动引起, $800 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 波段内有 2 个强度相当、略微不对称的小峰,峰尖向左倾斜。该区可归属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动,在 $600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波段内有 3 个峰,由 2 个更加紧闭的锐角夹 1 个弱小峰组成, 461 cm^{-1} 为最强,该谱区可归属于 Si—O 弯曲振动、M—O 振动和 OH 平动的耦合振动。目前并没有反射法的标准图谱,只能通过一个相对标准的图谱进行对照。将样品的反射图谱与笔者先前测试过的韩国软玉样品的图谱进行对照,特征是一致的(图 3)。

2.3 微观形貌和能谱分析

2.3.1 微观形貌特征

采用 Fei 公司型号为 Quanta200 的环境扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌。扫描电镜下放大 2500 倍观察,发现新西兰碧玉的结构局部呈定向分布,矿物的结晶粗细有所不同,较粗者为长柱状,较细者为针状或纤维状,玉石的致密程度不高,矿物间有不规则空隙分布(图 4a)。这种结构特征与新疆和田玉常见的毛毡状隐晶质变晶结构有明显不同。和田白玉的微观形貌图(周振华等,2010)显示结构明显较为致密,矿物晶形完好,颗粒大小均一,局部可见纤维彼此相互穿插,紧密结合。样品中含有黑色杂质,在扫描电镜下放大 150 倍观察出露于样品 NZBY-1 表面的黑色斑点状矿物,可以看出是有清晰边界的其他形的矿物,形状不规则,大小不一,粒径多为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ (图 4b)。

2.3.2 能谱分析

能谱分析通过高压电子束轰击矿物样品表面使之产生能量激发,得到不同能量谱曲线,由谱线的特征和强度计算出所测样品中的主要化学成分和相应含量。在样品 NZBY-1 的深绿色基质及出露在表面的黑色杂质处分别测试能谱,可以看出样品基质部分的主要阳离子元素是 Si、Mg、Ca,次要元素是 Fe 和 Al(图 5)。对比杨主恩等(2002)测试的新疆碧玉样品的能谱特征,发现新西兰碧玉的 Fe 含量较低,而 Mg 的含量较高。

黑色杂质处, Cr、Fe、O 的含量比较高(图 6),由此能谱特征可知样品中的黑色斑点状矿物应为铬铁矿。铬铁矿是超基性岩的一种标志性矿物。一般认

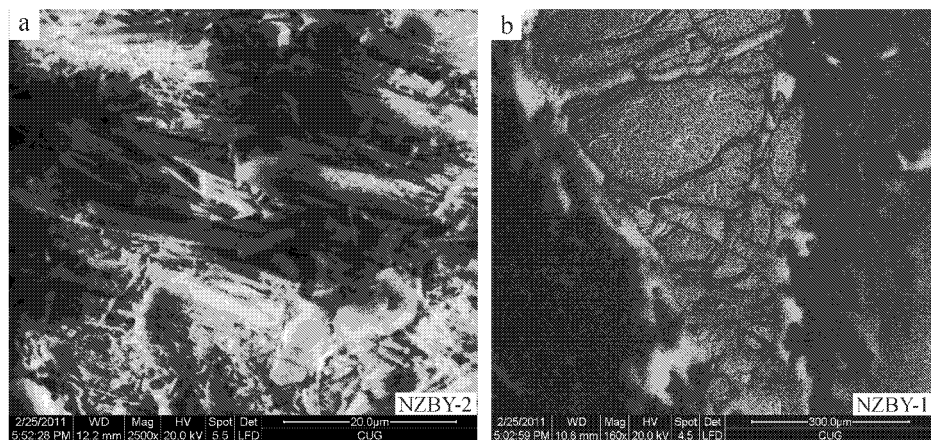


图 4 不同样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM photographs of different samples

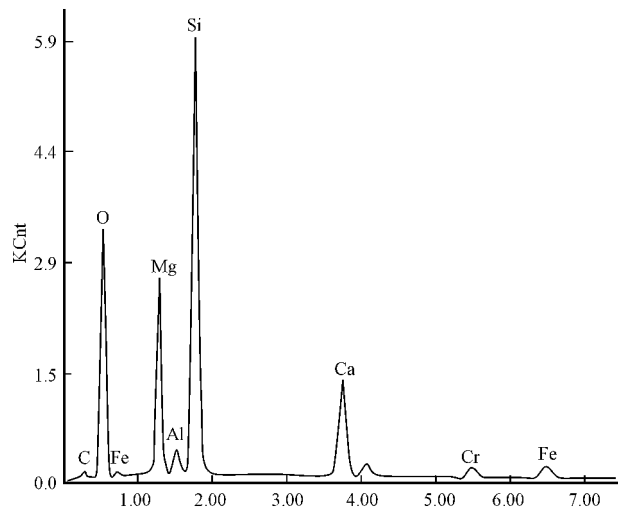


图 5 新西兰碧玉的能谱

Fig. 5 Energy spectrum of green nephrite jade samples from New Zealand

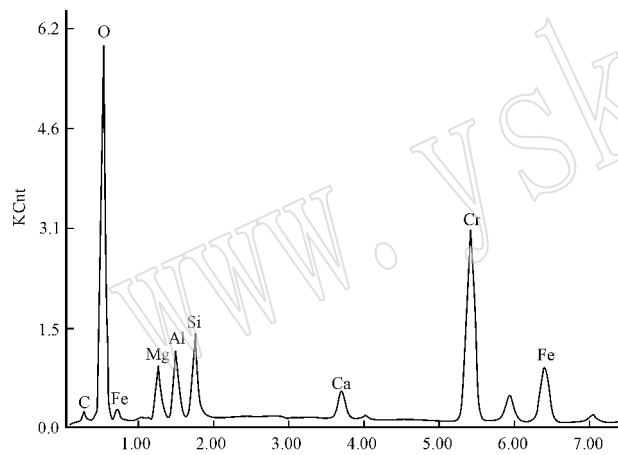


图 6 黑色杂质的能谱

Fig. 6 Energy spectra of black impurities

为新西兰碧玉为超基性岩蚀变而成。样品中的铬铁矿对分析新西兰碧玉的原岩特点和成因类型有一定的指示意义。

2.4 化学成分

为了更加确切地了解新西兰碧玉的化学成分特

征,在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室采用安捷伦公司产 Agilent7500a 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)测试了样品的化学成分。

2.4.1 主量元素氧化物特征

样品的主要化学成分为 SiO_2 、 MgO 、 CaO ,符合一般闪石类矿物的基本组成(表 1)。闪石族矿物的类质同像替代普遍,其中 Fe 与 Mg 可呈完全类质同像替代,在钙质闪石亚族中透闪石、阳起石系列矿物的化学成分通式为 $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_3[\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 。当 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) \geq 0.9$ 时,称为透闪石;当 $0.5 \leq \text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) < 0.9$ 时,称为阳起石(陈克樵等 2002)。通过计算后得知,本次测试样品 NZBY-1、NZBY-2 的 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ 值分别为 0.78 和 0.81,平均值为 0.80,按照上述理论,新西兰碧玉的矿物组成主要为阳起石。

为了对比研究,在表 1 中还列出了和田碧玉及玛纳斯碧玉的主要化学成分资料(王时麒等,2008)。可以看出,新西兰碧玉与和田碧玉及玛纳斯碧玉的主要区别是 FeO 及 SiO_2 的含量较高。

2.4.2 微量元素特征

微量元素的测试结果如表 2 所示。将新西兰碧玉与和田碧玉、玛纳斯碧玉的微量元素含量(王时麒等 2008)作对比,显示出前者的 Cr、Ni 的含量明显高, Zn、V、Sn 含量较高,而 Rb、Be 含量明显较低, Th、U 含量也较低,即新西兰碧玉的微量元素中与超基性和基性岩密切相关的元素含量较高,而大离子亲石元素和放射性元素含量较低。这表明新西兰碧玉与和田碧玉、玛纳斯碧玉有着不同的地质成因。

2.5 矿物成分特征

为了进一步确定样品的矿物组成,在中国地质大学(北京)国家重点实验室采用 X 射线单晶衍射仪对样品 NZBY-2 进行了物相分析,测试结果如表 3 所示。

将该衍射数据与阳起石的标准衍射数据(表 4),进行对比,发现具有鉴定意义的样品的面网间距离

表 1 新西兰碧玉主量元素成分及对比值

$w_B/\%$

Table 1 Main element's oxide components of samples

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO	MnO	FeO
NZBY-1	0.059	21.0	0.60	57.7	0.001 6	0.018	13.8	0.002 7	0.37	5.90
NZBY-2	0.045	21.5	0.43	58.1	0.003 2	0.015	13.9	0.002 9	0.33	5.19
和田碧玉	0.77	22.43	1.00	54.67	0.08	0.29	13.14	0.019	0.08	2.65
玛纳斯碧玉	0.38	21.35	0.93	52.88	0.08	0.18	12.48	0.014	0.13	4.24

表 2 新西兰碧玉微量元素含量及对比值

$w_B/10^{-6}$

	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Y
NZBY-1	0.42	14.4	2 953	58.4	1 268	0.83	143	0.27	0.33	0.049
NZBY-2	0.35	14.6	1 903	53.6	1 114	0.30	128		0.29	0.061
和田碧玉	4.199	0.445	99.08	23.780	26.410	4.517	34.128	3.068	4.015	0.918
玛纳斯碧玉	3.097	20.736	127.21	40.329	28.926	2.199	38.400	3.520	4.770	2.581
	Nb	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ta	W	Th	U
NZBY-1	0.049	0.11	0.21	3.060	0.53	0.30		0.065	0.001 7	
NZBY-2	0.067	0.073		3.340	0.38	0.26	0.002 8	0.12	0.000 0	0.005 5
和田碧玉	1.037	0.282	0.564	0.656	0.500	0.637	0.006	0.054	4.01	0.198
玛纳斯碧玉	3.975	0.322	0.855	0.790	1.630	8.178	0.049	0.164	7.527	2.581

表 3 NZBY-2 的 X 射线粉晶衍射值

Table 3 X-ray powder diffraction values of NZBY-2			
d	I/I_0	d	I/I_0
8.51	29	1.58	28
6.39	4	1.51	41
4.99	41	1.44	31
4.48	12	1.36	12
3.92	25	1.30	13
3.38	43	1.27	2
3.14	42	1.22	8
2.94	34	1.20	6
2.72	91	1.16	3
2.55	100	1.12	7
2.32	50	1.08	10
2.16	38	1.05	3
2.02	34	1.01	13
1.86	13	0.98	5
1.68	23	0.91	4

表 4 阳起石的标准衍射数据

Table 4 X-ray powder diffraction values of actinolite			
d	I/I_0	d	I/I_0
8.41	100	1.90	50
5.01	50	1.86	50
4.45	50	1.82	25
3.89	25	1.76	25
3.70	25	1.69	50
3.43	100	1.64	75
3.22	100	1.62	25
3.11	100	1.58	50
2.97	75	1.55	25
2.72	100	1.51	75
2.57	100	1.44	100
2.38	50	1.36	75
2.31	60	1.34	75
2.15	75	1.31	50
2.02	75	1.29	60

(d 值)与阳起石的基本吻合。如其中 d 值为 8.51、4.99、3.14、2.55、2.32、2.16、2.02、1.51 的衍射峰属于阳起石的强衍射峰。

样品的衍射图谱见图 7。从图中可以看出,样品的衍射峰和阳起石的标准峰形基本吻合。

由以上分析可知,样品的主要矿物组成为阳起石。这一结论与通过计算 $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Fe^{2+})$ 比值得到的结论相一致。

3 结论

通过对新西兰碧玉的系统研究,可以归纳出以下结论:

(1)扫描电镜下观察,新西兰碧玉的质地较纯,但结晶较粗,致密程度不高,矿物结晶粗细程度不均一,较粗者为长柱状,较细者为针状或纤维状;局部呈现定向性。

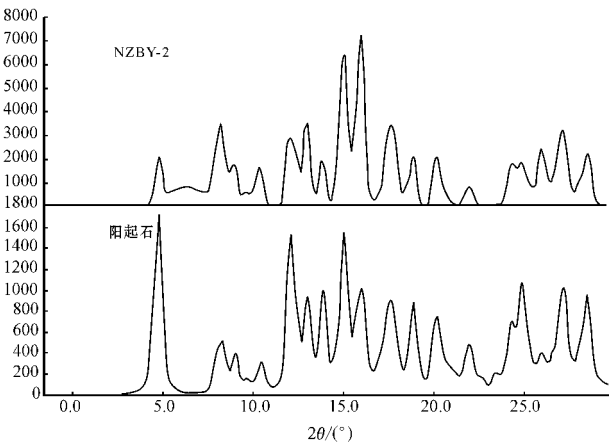


图 7 样品 NZBY-2 的 XRD 衍射图谱
Fig. 7 XRD diagram of sample NZBY-2

(2)新西兰碧玉样品的主要化学成分是 SiO_2 、 MgO 、 CaO ,与闪石类玉一致。新西兰碧玉与和田碧玉、玛纳斯碧玉相比较,化学成分特征有所不同。就

主量元素特征而言,新西兰碧玉中 FeO 及 SiO_2 的含量较高,就微量元素而言,新西兰碧玉中 Ni 、 Cr 等超基性和基性岩密切相关的元素含量较高,而 Rb 、 Be 、 Th 、 U 等大离子亲石元素和放射性元素含量较低。这表明新西兰碧玉与和田碧玉、玛纳斯碧玉有着不同的地质成因。

(3) 通过对样品表面黑色斑状杂质的能谱分析,发现黑色杂质为铬铁矿,这对于说明新西兰碧玉的成因类型为超基性岩蚀变型有一定的指示意义。

(4) 通过 X 射线粉晶衍射分析,样品的主要矿物组成为阳起石。

总的说来,新西兰碧玉具有美丽迷人的绿色,质地较纯正,透明度较好,内含的黑色杂质数量不多,可以算作一种品质良好的玉石材料。

References

Chen Keqiao and Chen Zhenyu. 2002. Study on compositions and physical features of Hetian jade [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21

(Supp.): 34~40 (in Chinese with English abstract).

Wang Shiqi and Yuan Xuemei. 2008. Characteristics of material compositions and geological origin of green hetian nephrite [J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 3(10): 4~8 (in Chinese).

Yang Zhu'en and Wang Shiyuan. 2002. Micro-textures and spectrometry characteristics of Hetian jade [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(Supp.): 57~60 (in Chinese with English abstract).

Zhou Zhenhua and Feng Jiarui. 2010. A petrological and mineralogical comparison between Xinjiang nephrite and Xiuyan nephrite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(3): 331~340 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈克樵, 陈振宇. 2002. 和田玉的物质组分和物理性质研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 21(增刊): 34~40.

王时麒, 员雪梅. 2008. 和田碧玉的物质组成特征及其地质成因 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(10): 4~8.

杨主恩, 王士元. 2002. 和田玉的电镜显微形貌和能谱特征 [J]. *岩石矿物学杂志*, 21(增刊): 57~60.

周振华, 冯佳睿. 2010. 新疆软玉、岫岩软玉的岩石矿物学对比研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 29(3): 331~340.