

一种长英黝帘石玉的岩石矿物学研究

凌潇潇¹, 吴瑞华¹, 王时麒², 鞠颖³, 李青会⁴

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 北京大学 宝石鉴定中心, 北京 100871; 3. 中国地质大学 矿物材料
国家专业实验室, 北京 100083; 4. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 采用 X 射线粉晶衍射、电子探针、化学分析法和傅立叶变换红外光谱等方法, 对近来在北京珠宝市场上出现的一种粉白相间的玉石新品种进行了测试, 全面分析了这种玉石的结构和成分, 并根据硅酸盐体系的物质平衡原理, 利用相混合计算 (PMC) 方法, 估算了玉石中主要矿物的含量。结果表明, 这种玉石中黝帘石含量占 51.9%, 钠长石占 33.3%, 石英 14.4%, 并含有少量的褐帘石、单斜辉石等矿物。样品中粉红色矿物的红外光谱最强峰位于 1110~900 cm^{-1} 范围内, 为快速、方便地鉴定此种玉石提供了参考依据。

关键词: 黝帘石, 钠长石, 玉石; 相混合计算, 岩石矿物学特征

中图分类号: P618.28⁺3; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)01-0095-05

Petrology and mineralogy of a new kind of felsic zoisite jade

LING Xiao-xiao¹, WU Rui-hua¹, WANG Shi-qi², JU Ying³ and LI Qing-hui⁴

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Peking University Gem Testing Center, Beijing 100871, China; 3. National Laboratory of Mineral Materials, CUGB, Beijing 100083, China; 4. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, Shanghai 201800, China)

Abstract: In order to determine the petrological and mineralogical characteristics of a new kind of pink jade that appeared in Beijing jewelry market recently, the authors used X-ray diffraction (XRD), electron-probe micro-analysis (EPMA), whole rock chemical analysis and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to investigate the structure and composition of the pebble sample of this new kind of pink jade. On the basis of the mass balance principle, the proportions of the jade were estimated by means of the phase mixing calculation (PMC). The result shows that the fresh surface of this kind of jade is pink, whereas the weathered surface is yellowish gray. As for gemmological characteristics, this kind of jade is translucent to opaque and has glassy luster, with the relative density being 2.93. With the variation of the proportion of minerals, the refraction indices vary between 1.56 and 1.70. The minerals of the jade are mainly zoisite, albite and quartz, with small amounts of allanite and clinopyroxenes. Results of EPMA and whole rock chemical analysis with the adoption of PMC show that this kind of jade contains 51.9% zoisite, 33.30% albite, 14.4% quartz, 0.6% allanite and 0.1% clinopyroxenes. XRD data have given the same conclusion. The strongest infrared absorption bands of the pink mineral appear in the range of 1110~900 cm^{-1} , similar to the peak value of standard zoisite, indicating that the main mineral of this jade is zoisite, and hence this new jade is a kind of felsic zoisite jade. In comparison with chemical

收稿日期: 2009-06-14; 修订日期: 2009-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50702066)

作者简介: 凌潇潇(1983-), 女, 宝石学专业博士, E-mail: ling613613@163.com。

composition of other colors of zoisites, the trace element Mn is very high, suggesting that the pink color of this kind of jade is caused by Mn. These results provide valuable reference for the rapid and accurate determination of the jade.

Key words: zoisite; albite; jade; phase mixing calculation(PMC); petrological and mineralogical characteristics

1 样品与测试

自然界产出的粉红色玉石主要有菱锰矿、蔷薇辉石及粉红色的独山玉。据前人研究,粉红色的独山玉是一种含锰的宝石级黝帘石化斜长岩(鲁力等, 2004),已报道的粉红色独山玉只在我国河南独山产出,具有良好的观赏性和经济价值。本文的研究对象是一种产自新疆某地的粉红色玉石,常规的宝石学性质为:半透明到不透明,玻璃光泽,相对密度 2.93,折射率受矿物组成的影响,点测在 1.56~1.70 之间变化。本文通过一系列的岩石矿物学鉴别及研究,旨在确定其准确的矿物种类及特性,研究玉石的成因,以便进一步开发利用。

样品的电子探针测试在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 JXA-8100 电子探针分析仪上进行,加速电压 15 kV,束流 10 nA,修正方法 PRZ,标准样品为美国 SPI 公司 53 种矿物。粉晶 X 射线衍射实验在中国地质大学(北京)粉晶 X 射线衍射实验室完成测试,采用日本理学 D/Max-RC 粉晶衍射仪,Cu 靶($\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406$),电压为 40 kV,电流为 80 mA,起始角度为 3° ,终止角度为 70° ,连续扫描模式。傅立叶变换红外光谱实验在中国地质大学(北京)地大宝石鉴定中心完成,所用仪器为德国布鲁克斯光谱仪器公司的 V33 型 FTIR 光谱仪,仪

器工作条件:室温 $16\sim 18^\circ\text{C}$,湿度 $36\%\sim 38\%$,电压 220 V。取样品 $0.8\sim 1.0$ mg,磨成 200 目的粉末,用 KBr 以 100:1 的比例与样品混合,在抽真空 2 min 后,加压到 8.0 t 的条件下压成直径 1 cm、厚 1 mm 的薄片,在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的范围内测试,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描时间 8 s。

2 显微结构

样品来自新疆和田地区,手标本观察,样品呈粉白相间的鹅卵石形状,新鲜面偏白,风化面偏黄(图 1a),根据显微镜下观察样品薄片发现,样品主要由黝帘石、钠长石、石英组成,含有少量的单斜辉石、褐帘石等杂质矿物。

黝帘石含量约为 50% 或更高,含量越高,表现在手标本上为越偏粉红色。主要有显微细粒状集合体和显微中粒状集合体。在单偏光下,透明无色,高正突起。显微细粒状集合体,一般长 0.1 mm,宽 0.02 mm,有时更小一些,其长宽比为 1:4~1:5 等,其组成约占 40%,I 级灰-灰白干涉色;显微中粒状集合体一般呈六边形,一般为 $0.06\text{ mm}\times 0.01\text{ mm}$ 粒度,其组成约占 10%,常见靛蓝干涉色(图 1b)。

钠长石含量约为 35% 或更低,含量越高,表现在手标本上为颜色更偏白,主要为粒状或长条状,粒度在 $0.6\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$,长条状的钠长石长宽比为

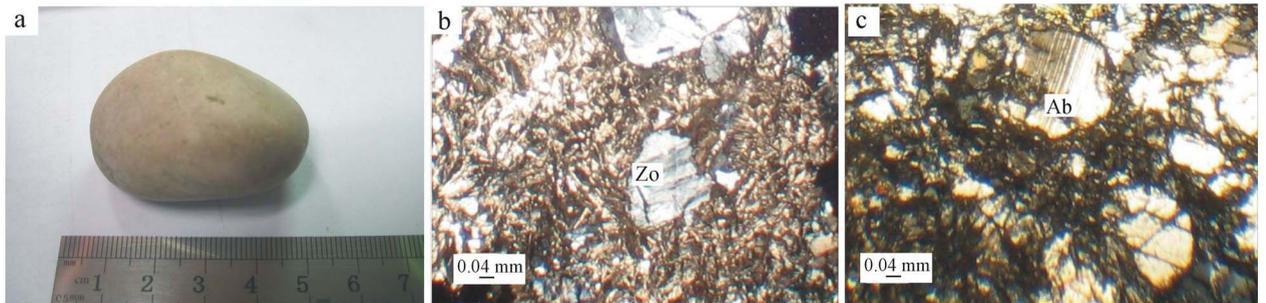


图 1 样品照片

Fig. 1 Photographs of the sample

a—粉白色玉石样品; b—黝帘石; c—钠长石

a—the pink pebble sample; b—zoisite; c—albite

1:2~1:3 等,常见钠长石聚片双晶(图 1c)。

石英含量约占 14% 左右,主要为细粒状,粒度在 0.15 mm×0.1 mm,Ⅰ级灰白干涉色,常见三联点结构。

杂质矿物所占比例约在 1 左右,主要有褐帘石、单斜辉石等。褐帘石在单偏光下为褐黄色,含量极少,一般为几粒。单斜辉石个别出现。

3 成分分析

选取样品的主要矿物相进行了电子探针成分分

析,结果见表 1,并对样品进行了全岩化学分析,结果见表 2。由表 2 数据,根据 Thomas(2006),确定其中主要矿物相为黝帘石。按照物质平衡原理(马鸿文,2006),综合样品的全岩化学成分和主要矿物相成分分析结果,其中石英采用理论化学成分,采用线性规划法程序 LINPRO(马鸿文,1999)计算出各矿物相的含量($w_B/\%$)为:黝帘石 51.9%,钠长石 33.3%,石英 14.4%,褐帘石 0.6%,单斜辉石 0.1%。拟合计算(马鸿文,2001)的目标函数为 100.3%,对全岩化学成分拟合计算的残差除 Na_2O 为 0.36% 外,其余氧化物的残差均为 0%。

表 1 样品中代表性矿物的电子探针组成

$w_B/\%$

Table 1 composition of representative minerals in samples

序号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	TFeO	NiO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total	矿物定名
1	38.87	0.01	32.36	0.09	1.45	0.01	0.06	0.04	24.99	0.00	0.00	97.89	黝帘石
2	68.31	0.00	19.96	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.41	11.95	0.10	100.79	钠长石
3	99.33	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	99.39	石英
4	63.95	0.00	18.36	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.08	0.32	16.44	99.18	单斜辉石
5	53.57	0.00	0.25	0.02	1.28	0.02	1.63	16.58	25.64	0.13	0.01	99.13	褐帘石

注:北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室王长秋分析。

表 2 样品的化学成分分析结果

$w_B/\%$

Table 2 Chemical analysis of the sample

样号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^-	烧失量	总量
Z-0	56.9	0.032	23.59	0.05	0.67	0.039	13.19	3.5	0.18	0.008	0.2	1.37	99.529

注:由中国地质大学(北京)化学分析室龙梅分析。

4 X 射线粉晶衍射

样品的 X 射线粉晶衍射分析结果见表 3。利用 JCPDS 卡片对样品的衍射数据进行物相归属,并参照中国科学院贵阳地球化学研究所(1978)对黝帘石粉晶的分析结果,表明样品中主要含有黝帘石、钠长石,含有少量的石英等。

5 傅立叶变换红外光谱测试

对样品进行粗碎后,在实体镜下挑出样品中的粉红色矿物,在 FTIR 光谱仪上测得样品中的粉红色矿物的红外吸收光谱曲线(图 2)。Liebscher(2004)对黝帘石的红外光谱研究指出,3260 cm^{-1} 归属于黝帘石的羟基 OH 伸缩振动。图 2 中最强的

吸收谱带位于 1110~900 cm^{-1} 范围内,由 3 个谱带组成,它是 Si—O—Si 和 Si—O(Al)的非对称伸缩振动的结果(阎锐,1988;汪宗明等,1990);在 780~600 cm^{-1} 范围内出现的 5~6 中等强度的吸收谱带是 Si—O—Si 的对称伸缩振动;在 600~400 cm^{-1} 范围内出现的 4~5 个较强吸收谱带是 O—Si—O 弯曲振动。这与标准的黝帘石矿物红外曲线(彭文世等,1982;陈英丽等,2007)非常相似。通过成分分析、X 射线衍射分析及红外吸收光谱分析可以确定,样品中的粉红色矿物是黝帘石。

6 对比分析

根据群论的方法(梁业广,2002;罗红宇等,2004),宝玉石中常见的第一系列过渡金属离子因 $d-d$ 跃迁产生可见吸收而致色。第一系列过渡金属

表 3 样品的 X 射线粉晶衍射分析数据

Table 3 XRD data of the sample

衍射峰	I/I_0	$d/\text{Å}$	矿物	衍射峰	I_0	$d/\text{Å}$	矿物
1	14	8.125	Zo	25	3	2.283	Q
2	9	6.403	Ab	26	2	2.258	Q
3	2	5.035	Zo	27	2	2.238	Q
4	5	4.267	Q	28	3	2.128	Q
5	20	4.055	Zo	29	2	2.104	Zo
6	2	3.864	Ab	30	4	2.066	Zo
7	6	3.783	Ab	31	14	2.026	Zo
8	4	3.675	Ab	32	3	1.986	Zo
9	3	3.619	Ab	33	2	1.889	Ab
10	2	3.515	Ab	34	2	1.851	Ab
11	39	3.348	Q	35	4	1.820	Q
12	100	3.198	Ab	36	2	1.804	Q
13	5	3.089	Zo	37	2	1.787	Ab
14	2	2.967	Ab	38	2	1.689	Ab
15	3	2.934	Ab	39	3	1.621	Zo
16	8	2.868	Zo	40	2	1.598	Zo
17	3	2.779	Zo	41	3	1.556	Ab
18	4	2.701	Zo	42	3	1.542	Q
19	1	2.632	Zo	43	2	1.460	Ab
20	2	2.563	Ab	44	2	1.452	Q
21	2	2.534	Ab	45	2	1.389	Ab
22	3	2.460	Q	46	2	1.383	Q
23	3	2.405	Zo	47	2	1.375	Q
24	2	2.328	Zo				

注：X 射线粉晶衍射数据由中国地质大学粉晶实验室测试，Zo—黝帘石；Ab—钠长石；Q—石英。

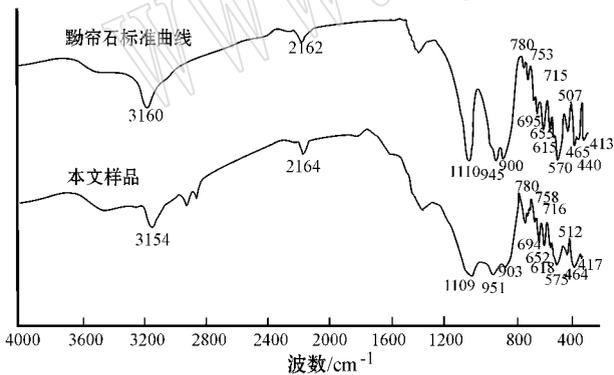


图 2 样品的红外吸收光谱曲线

Fig. 2 Infrared absorption spectrum of the sample

分别可致红色和粉红色 (Frei *et al.*, 2004)。根据王时麒等 (1999) 的研究, 二色宝—刚玉黝帘石中绿色黝帘石呈现绿色是因为含有少量的 Cr。蒋楠 (1993)、肖启云 (2007) 对红色独山玉中的黝帘石进行了研究, 本文将样品中黝帘石的成分与上述二色宝—刚玉黝帘石中的绿色黝帘石和红色独山玉中黝帘石进行了对比, 结果见表 4。从表中可以发现, 绿色黝帘石的 Cr 偏高, 而本文样品和红色独山玉中黝帘石的 Mn 都相对偏高, 因此认为样品呈粉红色是含有少量 Mn 所致。

7 结论

首次对新疆产的宝石级的长英质黝帘石玉进行了研究。化学成分分析和电子探针成分分析及相混

离子是 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn, 其中 Mn

表 4 黝帘石的成分对比

Table 4 Compositions of zoisite

序号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TFeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	资料来源
1	30.17	0	49.99	0.68	0.34	0	0.36	15.50	0.70	0.52	98.26	(王时麒等, 1999)
2	38.90	0	32.90	—	0.19	0.03	0	26.09	0.08	0.16	98.35	(蒋楠, 1993)
3	39.35	0.1	32.75	0	0.31	0.14	0	24.61	0.26	0	97.52	(肖启云, 2007)

合计算表明,该粉红色玉石中的黝帘石含量为 51.9%,钠长石为 33.3%,石英为 14.4%,褐帘石为 0.6%,单斜辉石为 0.1%;X 射线粉晶衍射分析数据表明,玉石中含有黝帘石、钠长石和石英等物相;样品红外吸收光谱曲线的主要峰值与标准黝帘石的峰值相似,表明样品的矿物成分是黝帘石;玉石的粉红色可能是黝帘石中含有微量的 Mn 所致。

致谢 中国地质大学(北京)马鸿文教授、白峰副教授在论文的撰写过程中,给予无私的指导,在此一并表示感谢!

References

- Chen Yingli and Zhong Hui. 2007. Gemological features of zoisite jade [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 26(6): 465~468(in Chinese with English abstract).
- Frei D, Liebscher A, Franz G, *et al.* 2004. Trace element geochemistry of epidote minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56: 553~605.
- Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. 1978. The Manual for XRD of Mineral[M]. Beijing: Science Press, 238~310(in Chinese).
- Jiang Nan. 1993. A Study on Mineralogy and Appraisalment of Dushan Jade in Nanyang, Henan Province(Master thesis)[D]. Beijing: Peiking University(in Chinese with English abstract).
- Liang Yeguang. 2002. Research on splitting of first type orbit transition and mechanism of showing bijou colour[J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 22(1): 21~25(in Chinese with English abstract).
- Liebscher A. 2004. Spectroscopy of Epidote Minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56: 125~170.
- Lu Li and Bian Qiujuan. 2004. Gemmological-mineralogical features of Dushan Jade with different colours[J]. *Journal of Gems & Gemology*, 6(2): 4~7(in Chinese with English abstract).
- Luo Hongyu, Wang Chunsheng and Liao Shangyi. 2004. Theoretical explanation of gem color caused by transitional ions[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2): 177~185(in Chinese with English abstract).
- Ma Hongwen. 1999. Software for Crystal Petrology Thermodynamics [M]. Beijing: Geology Publishing House, 38~47(in Chinese).
- Ma Hongwen. 2001. Introduction for Crystal Petrology Thermodynamics III[M]. Beijing: Higher Education Press, 23~40(in Chinese).
- Ma Hongwen. 2006. Chemical equilibrium in silicate systems: Part I, mass balance principle[J]. *Geoscience*, 20(2): 329~339(in Chinese with English abstract).
- Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. Atlas of Infrared Spectrum of Mineral[M]. Beijing: Science Press, 44~60(in Chinese).
- Thomas A. 2006. Recommended nomenclature of epidote-group minerals [J]. *European Journal of Mineralogy*, 18: 551~567.
- Wang Shiqi, You Nan and Wang Fenglan. 1999. Study on corundum zoisite jade[J]. *Jewellery Science and Technology*, 11(3): 41~43(in Chinese).
- Wang Zongming, He Xinxiang and Sun Dianqing. 1990. The Utility Infrared Spectroscopy II[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 290~291(in Chinese).
- Wen Luo. 1988. Infrared Spectroscopy of Mineral[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 83~86(in Chinese).
- Xiao Qiyun. 2007. A Study on Gemology and Genesis of Dushan Jade in Nanyang, Henan Province, China[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈英丽,钟辉. 2007. 黝帘石质玉的宝石学特征[J]. *岩矿测试*, 26(6): 465~468.
- 蒋楠. 1993. 河南南阳独山玉成因矿物学研究及玉石评价(硕士学位论文)[D]. 北京: 北京大学.
- 梁业广. 2002. 晶体场中第一过渡型离子轨道分裂及宝石呈色机理[J]. *桂林工学院学报*, 22(1): 21~25.
- 鲁力,边秋娟. 2004. 不同颜色品种独山玉的宝石矿物学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 6(2): 4~7.
- 罗红宇,王春生,廖尚宜. 2004. 宝石中常见过渡金属离子致色的理论解释[J]. *岩石矿物学杂志*, 23(2): 177~185.
- 马鸿文. 1999. 结晶岩热力学软件[M]. 北京: 地质出版社, 38~47.
- 马鸿文. 2001. 结晶岩热力学概论(第2版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 23~40.
- 马鸿文. 2006. 硅酸盐体系的化学平衡(1)物质平衡原理[J]. *现代地质*, 20(2): 329~339.
- 彭文世,刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 44~60.
- 王时麒,尤楠,王凤兰. 1999. 二色宝-刚玉黝帘石的研究[J]. *珠宝科技*, 11(3): 41~43.
- 王宗明,何欣翔,孙殿卿. 1990. 实用红外光谱学(第二版)[M]. 北京: 石油工业出版社, 290~291.
- 闻骆. 1988. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 83~86.
- 肖启云. 2007. 河南南阳独山玉的宝石学及其成因研究(博士学位论文)[D]. 北京: 中国地质大学.
- 中国科学院贵阳地球化学研究所. 1978. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 238~310.