

新疆和田碧玉的结构特征与组成矿物成分分析

史淼,何明跃,郭颖

(中国地质大学 珠宝学院,北京 100083)

摘要:采用扫描电子显微镜、电子探针、X射线粉晶衍射、红外光谱、拉曼光谱等测试方法对新疆和田-于田县矿区产出碧玉的结构特征、组成矿物成分进行了测试与分析,得到新疆和田碧玉的典型显微结构为纤维交织结构。组成矿物颗粒呈纤维状、粒状交织排列,进而形成了其手标本细腻的质地与高韧度。和田碧玉为闪石质玉石,主要矿物成分为透闪石,并且含有铬铁矿、绿泥石、蛇纹石、辉石、磷灰石等杂质矿物,透闪石随铁含量的增加向阳起石过渡。

关键词:和田碧玉 结构 矿物组成 化学成分

中图分类号:P575

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2011)S0-0027-06

Structure and mineral composition of green nephrite from Xinjiang

SHI Miao, HE Ming-yue and GUO Ying

(School of Gemmology, China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

Abstract: This paper analyzed the structure and mineral composition of green nephrite from Hetian-Yutian County of Xinjiang by means of scanning electron microscope, electron microprobe, X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. The result reveals that the main microstructure of the green nephrite is the woven felt-like cryptocrystalline blastic texture, the arrangements of the mineral particles result in its delicate texture and high toughness. SEM characteristics illustrate its clean topography and compactness. The major mineral in green nephrite from this region is tremolite, and it subsequently turns into actinolite with the increase of iron oxide. There are also many other minerals, such as chromite, chlorite, serpentine, clinopyroxene and apatite.

Key words: green Hetian nephrite; structure; mineral composition; chemical composition

新疆和田碧玉是我国玉石市场上软玉的重要品种,以其质地细腻、色泽温润及较高的市场价值一直受到消费者的青睐。目前,国内外对于软玉矿物学特征的研究资料丰富,但针对碧玉的专题研究较少。前人对新疆和田碧玉以及玛纳斯碧玉的物质组成、地质成因等已进行了研究(唐延龄等,1994;邹天人等,2002;王时麒等,2008),本文选取产于新疆和田地区的15块不同产状(山料、戈壁料和子料)的碧玉标本,对其结构特征及组成矿物的化学成分进行分析和研究,为和田碧玉的鉴定和评估提供科学依据。

1 矿区地质概况

产于新疆和田地区的软玉主要分布于塔里木盆地南缘的昆仑山脉。西起喀什地区塔什库尔干县之东的安大力塔格及阿拉孜山,经和田地区南部的桑株塔格、铁克里克塔格、柳什塔格,东至且末县南阿尔金山北翼的肃拉穆宁塔格,成矿带断续长达1100多千米,有莎车-叶城、和田-于田、且末-若羌三大产区。

碧玉山料多产出于和田-于田矿区,矿体呈透镜状,长数米至数十米,宽1 m左右,延深1~5 m,其原生矿床属于透闪石玉矿床中的超镁铁岩型。子料多分布于新疆南部的叶尔羌河、和田河、车尔臣河等几大河流,而戈壁料则分布于主要河流下游的沙漠地区(唐延龄等,1994;常洪述等,2009)。

2 结构、构造特征

2.1 显微结构

和田碧玉多为致密块状构造,质地细腻。偏光显微镜下显示,其主要结构为纤维交织结构。除此以外还有一些过渡结构,如显微纤维叶片变晶结构、斑状变晶结构等(吴瑞华等,1999; Tennant *et al.*, 2005)。纤维交织结构:和田碧玉最重要的结构。一

种表现为组成碧玉的透闪石矿物颗粒非常细小,粒度较均匀,近等粒状透闪石矿物均匀的无定向密集排列,像相互交织而成的毡毯一样(图1a);另一种表现为显微纤维状透闪石矿物在一定范围内具定向性排列(图1b),有时纤维状透闪石晶体聚集成放射状(图1c)。斑状变晶结构:碧玉戈壁料手标本质地较粗,组成矿物的颗粒大小不均,在偏光显微镜下可见大颗粒的透闪石矿物斑晶(图1d)。

2.2 扫描电镜研究

利用扫描电子显微镜对碧玉标本组成矿物的微观形貌作综合分析。仪器型号5450,加速电压为15 kV,图像分辨率为15 nm,室温为20℃。

(1) 观察到和田碧玉的典型结构——纤维状交织结构。矿物颗粒大小不等,呈纤维状无定向性排列,相互交织,且镶嵌紧密(图2a)。由于这种交织结

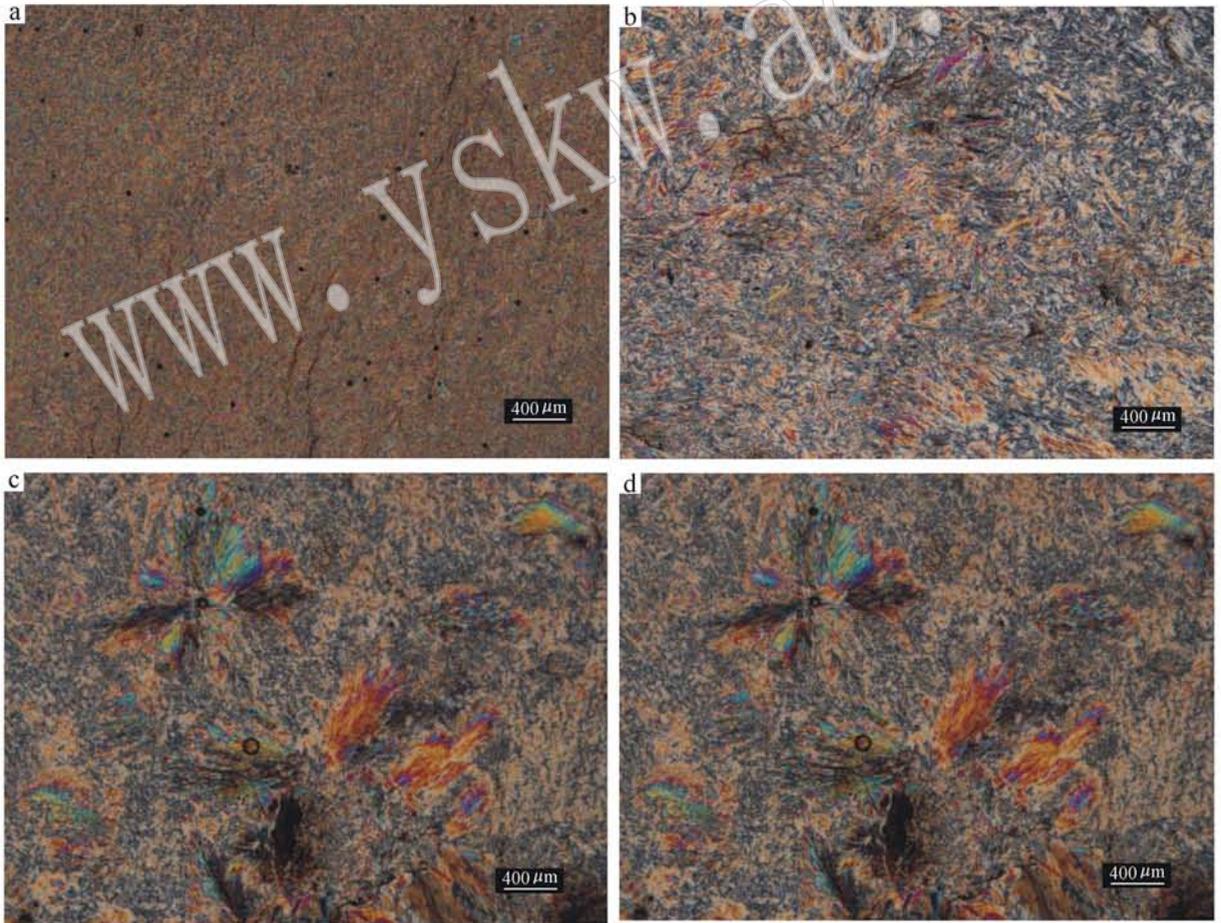


图1 和田碧玉的显微结构照片(+)

Fig. 1 Microstructures of green Hetian nephrite(+)

a—毛毡状结构; b—纤维状变晶结构; c—放射状变晶结构; d—斑状变晶结构

a—woven felt-like cryptocrystalline texture; b—fibrocrystalloblastic texture; c—radiated fibrocrystalloblastic texture; d—porphyroblastic texture

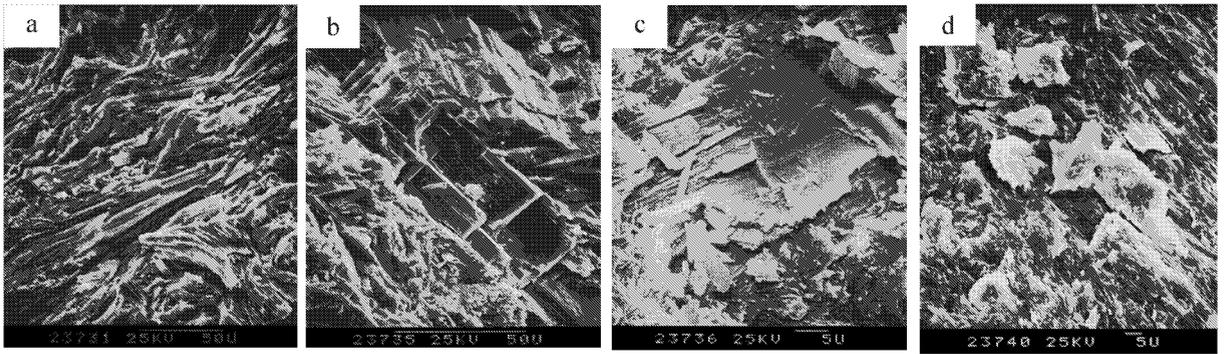


图 2 和田碧玉结构的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of green Hetian nephrite

a—纤维状交织结构(×500); b—解理面特征(×800); c—大颗粒透闪石(×1000); d—大颗粒透闪石与针状透闪石矿物(×1000)
 a—fibrous interlocking texture(×500); b—feature of cleavage plane(×800); c—big grains of tremolite(×1000);
 d—big grains of tremolite and acicular tremolite(×1000)

构的存在,在矿物颗粒之间形成了一种机械结合力,这种结合力使碧玉在受到外力作用时不易碎裂,这是其高韧度的主要原因。

(2) 利用 SEM 图像可以更清楚地观察到透闪石矿物颗粒解理、断裂面的形貌特征。透闪石具有 {110} 和 {110} 两组解理,解理夹角近似呈 56° 和 124°, 并且可以清楚地看到沿解理面的断面及断裂台阶(图 2b)。

(3) 碧玉戈壁料标本的质地较粗,肉眼观察可见大小不等的矿物颗粒。进一步放大,可以观察到大的透闪石矿物颗粒与具有一定定向性排列的针状透闪石(图 2c、2d)。

3 和田碧玉的矿物组成

3.1 矿物化学

表 1 为和田碧玉的电子探针分析数据,所含主要元素氧化物的平均值分别为: SiO₂ 59.13%、MgO 23.69%、CaO 9.77%。同透闪石-阳起石化学成分通式 Ca₂(Mg²⁺, Fe²⁺)₂[Si₈O₂₂(OH)₂] 中各部分理论值的含量(SiO₂ 59.17%、MgO 24.81%、CaO 13.80%)十分接近, CaO 的含量偏低,确定其为闪石类矿物。按照国际矿物学协会对角闪石命名的规定(Leake *et al.*, 1997),计算出氧化物中的阳离子数并确定其晶体结构化学式(表 1),该地区碧玉的主要组成矿物有两种归属:一类 Mg/(Mg + Fe²⁺) > 0.9, 为透闪石;另一类 Mg/(Mg + Fe²⁺) < 0.9, 为阳起石。

由表 2 可知,样品中的黑色斑点状矿物均为铬铁矿, Cr₂O₃ 的质量分数 > 40%, 根据次多氧化物 MgO、Al₂O₃ 的含量可进一步将其确定为铝镁铁-铬

表 1 样品中闪石类矿物的化学成分及计算

Table 1 Chemical composition and formula calculation of tremolite

	3-2Hb	4-1Hb	5-1Hb	10-2Hb	13-2Hb	15-2Hb
Na ₂ O	0.00	0.00	0.21	0.00	0.10	0.26
MgO	23.76	23.69	24.97	25.08	25.46	19.20
Al ₂ O ₃	0.23	0.53	0.50	0.82	0.97	1.65
SiO ₂	59.61	59.30	58.49	59.52	59.58	58.25
CaO	9.84	9.70	9.66	9.58	9.98	9.88
TiO ₂	0.12	0.00	0.00	0.07	0.01	0.00
MnO	0.00	0.09	0.00	0.05	0.00	0.00
FeO	3.16	3.22	1.63	1.26	0.41	8.37
Total	96.71	96.54	95.46	96.38	96.52	97.62
T _{Si}	7.905	7.866	7.785	7.814	7.281	7.903
T _{Al}	0.036	0.083	0.078	0.127	0.015	0.097
T _{Fe³⁺}	0.059	0.052	0.136	0.059	0.029	0.000
C _{Al}	0.000 4	0.000 4	0.000 3	0.000 4	0.000 4	0.167 4
C _{Mg}	908	983	883	697	684	955
C _{Fe²⁺}	0.291	0.306	0.045	0.079	0.016	0.950
C _{Ti}	0.012	0.000	0.000	0.007	0.000 1	0.000
C _{Mn}	0.000	0.001	0.000	1.398	1.379	1.378
B _{Ca}	1.398	1.379	1.378	1.348	1.404	1.436
B _{Na}	0.000	0.000	0.054	0.000	0.025	0.068
Mg/Mg + Fe ²⁺	0.942	0.939	0.991	0.984	0.997	0.803
矿物	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石
产出形态	山料	山料	山料	戈壁料	戈壁料	山料

注:由中国地质大学(北京)电子探针实验室采用 EPMA-1600 型探针仪器测试,元素含量单位 ω_i/%; 阳离子数以 23 个氧为基础计算,角标 T、C、B 表示阳离子在角闪石标准分子式 AB₂ V₃ W₂ X₂(OH)₂ 中的占位。

表 2 样品中杂质矿物的电子探针分析结果

Table 2 Electron microprobe analyses of other minerals in samples

	3-1Chr	3-2Chr	8-1Srp	10-1Ep	12-1Cpx	13-1Ap	15-1Chl
Na ₂ O	0.31	0.00	0.00	0.00	0.75	0.00	0.28
MgO	14.08	15.13	39.41	0.16	18.87	0.00	23.41
Al ₂ O ₃	20.24	17.22	2.66	26.07	1.74	0.00	20.19
SiO ₂	0.16	0.44	42.60	42.21	58.74	0.10	30.44
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	42.52	0.00
CaO	0.18	0.17	0.00	18.06	18.96	54.91	0.14
TiO ₂	0.01	0.11	0.04	0.00	0.21	0.00	0.10
Cr ₂ O ₃	42.53	43.72	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.33	0.54	0.00	0.02	0.00	0.00	0.22
FeO	21.81	22.01	0.67	9.85	0.43	0.14	11.78
Total	99.64	99.34	85.94	96.36	99.70	97.76	86.55
矿物	铝镁铁-铬铁矿	铝镁铁-铬铁矿	蛇纹石	绿帘石	辉石	磷灰石	绿泥石

铁矿。综合和田碧玉的主要组成矿物为透闪石与阳起石,其中透闪石含量约占 95%。杂质矿物主要包括铬铁矿、绿泥石、绿帘石、辉石、磷灰石与蛇纹石。

3.2 X 射线物相分析

采用 BD-86 型 X 射线粉晶衍射仪测试分析样品(图 3)。所得峰线数据与强度为 3.119(100) 8.467(76) 2.703(75) 3.260(48),与透闪石粉晶衍射的主要吸收:[3.110(100) 8.400(90) 2.703(80) 3.260(40)]基本一致且峰线尖锐,可以确定和田碧玉的主要组分为结晶程度较好的透闪石。另外,样品在 7.107(10)时出现绿泥石的吸收峰,所含其余杂

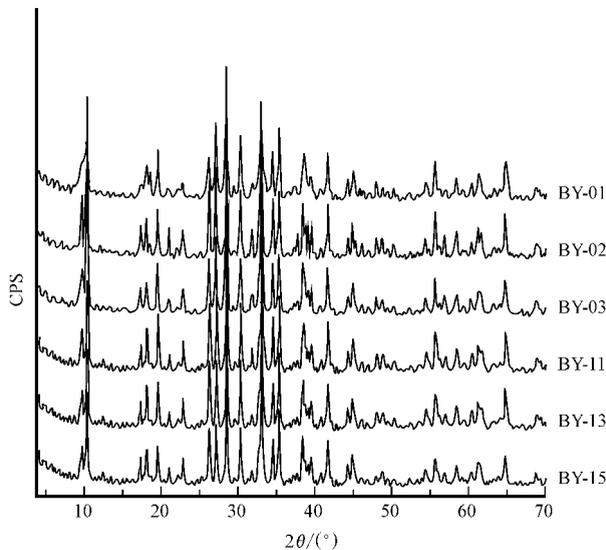


图 3 样品的 X 射线粉末衍射图谱

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of samples

质矿物的量较少,因而未表现出 X 射线衍射的吸收峰。

3.3 样品的红外光谱分析

在宝石鉴定中,为了防止对样品的破坏,一般选取原物漫反射法进行红外光谱测试。本文尝试采用反射与直接透射相结合的测试方式,得到综合、整体的红外信息。

3.3.1 原物漫反射法

对不同产状的碧玉标本采用原物漫反射法进行测试,所得到的红外光谱非常相似(图 4),且与透闪石的标准谱线数据基本一致(彭文世等,1982)。但特征吸收峰的数目相对较少且存在不同程度的漂移,推测此结果与碧玉中透闪石成分中阳离子存在一定程度的类质同像替代有关,另外可能与绿泥石、蛇纹石等杂质矿物的存在有关。

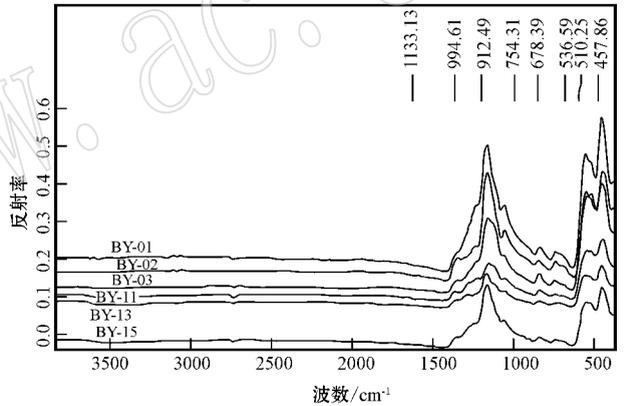


图 4 和田碧玉的红外光谱(原物漫反射法)

Fig. 4 IR spectrum of green Hetian nephrite (diffuse reflectance of original object)

理论上(Si_4O_{10})的伸缩振动应包括 1 200~900 cm^{-1} 区间的 5 个 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 2 个 $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ 2 个 $\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ 和 2 个 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O})$;位于 800~600 cm^{-1} 区间有 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$;600~400 cm^{-1} 区间有 $\alpha(\text{Si}-\text{O})$ $\delta(\text{M}-\text{O})$ 的振动。由图 4 可以看出:① 1 200~900 cm^{-1} 区间内仅出现 3 个强度由强至弱的吸收谱峰,归属为 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 的振动,谱峰数目比理论值少,这是由在此区间上述 5 种类型的伸缩振动相互叠加所造成的。② 800~600 cm^{-1} 低频区内的 2 个强度略弱的吸收谱峰与 $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 的振动相关。同样,由于谱峰的相互叠加而使得其出现的个数比预计的要少。③ 600~450 cm^{-1} 范围内有强度较大的谱峰,归属为 $\alpha(\text{Si}-\text{O})$ $\delta(\text{M}-\text{O})$ 的振

动。④另外 理论上 $3\ 700\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 之间应该有水的特征吸收峰 ,但由于反射法得到的谱峰强度与透射法相比较弱 ,故未呈现出来。

3.3.2 直接透射法

采用 KBr 压片法对 1 号、15 号标本的粉末进行进一步测试 ,所得到的红外光图谱如图 5 所示。测试条件 :德国 BRUKER VECTOR33 傅立叶红外光谱仪 ,扫描范围 : $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,湿度 50% ,温度

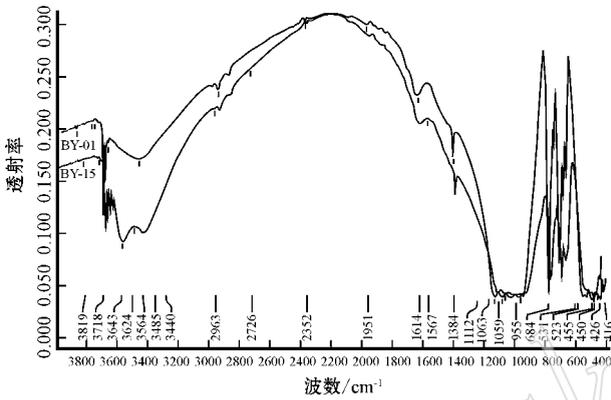


图 5 和田碧玉的红外光图谱(直接透射法)
Fig. 5 IR spectrum of green Hetian nephrite (direct transmittance)

25°C 。所得到的红外光图谱中吸收峰的数目与强度都优于反射法 ,且同透闪石的标准谱数据相一致。 $3\ 700\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 之间可见尖锐、独立的吸收峰 ,归属为 $\nu_s(\text{M}-\text{OH})$ 吸收带位置相对比较稳定。

综合 采用原物漫反射法与直接透射法得到的结果均说明新疆和田碧玉的主要组成矿物为透闪石。

3.4 拉曼光谱

本文采用 RenishaM 公司所产的 M1000 型激光拉曼光谱仪 ,在激光功率 20 MW ,曝光时间 20 s ,叠加扫描 3 次的测试条件下 ,对标本的特征拉曼光谱进行测试 (图 6)。

标本的拉曼光谱特征谱带分别为 : 670 cm^{-1} 附近的最强谱带 , $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 附近的较强谱带 , 390 cm^{-1} 附近 3~4 个中强谱带 , $100\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 间的 3~4 个中强谱带。高频区 $3\ 800\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 间有 2~3 个水的吸收峰 随标本颜色的加深拉曼光谱的谱带位置向低波数方向漂移 ,并且随颜色加深 $3\ 665$ 、 $3\ 650\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的强度增强。拉曼光谱的分析结果显示 :不论是高频部分还是低频部分 ,其图谱特征均与透闪石的标准谱相一致(徐培苍等 ,1996)。

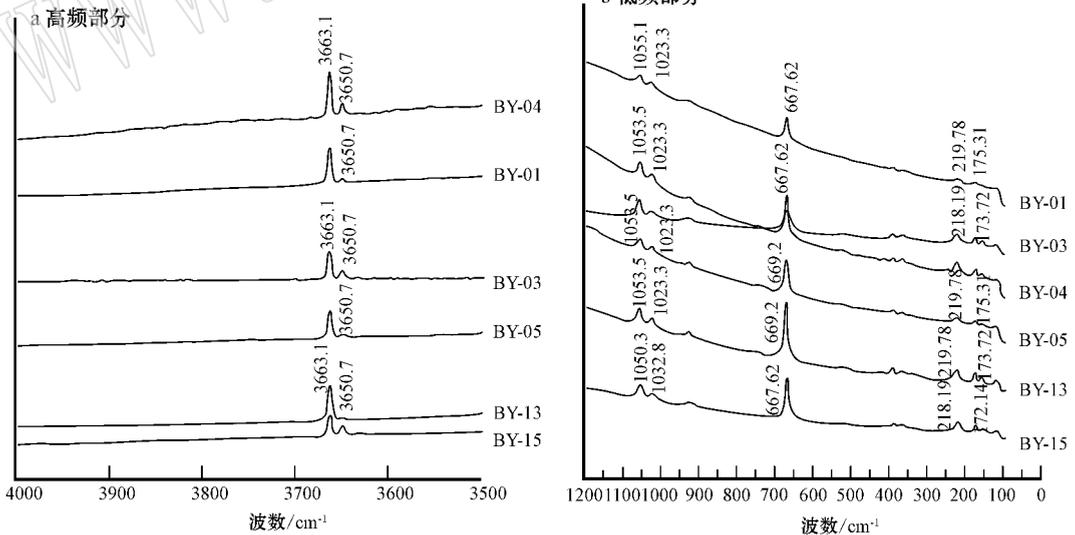


图 6 和田碧玉的拉曼光谱
Fig. 6 Raman spectrum of green Hetian nephrite

4 结论

(1) 新疆和田碧玉的手标本多为块状构造 ,山

料、子料质地细腻 ,典型的显微结构为纤维交织结构。戈壁料料型较大且质地较粗 ,典型的显微结构为斑状变晶结构。

(2) 碧玉的韧度很高 ,其高韧度主要取决于内

部的交织结构,由此构成的粒间结合力增强了它的抗断裂能力。

(3) 该地区出产的碧玉主要组成矿物为透闪石,并随铁含量的增加向阳起石过渡。表面的黑色斑点状矿物为铬铁矿,是超基性岩的一种标志性矿物,推测其成因类型为超基性岩蚀变,与和田白玉的碳酸盐岩蚀变成因不同。

(4) 新疆和田碧玉、玛纳斯碧玉均属于闪石质玉石。玛纳斯碧玉具含片状斑晶的隐晶结构,组成矿物中铁的含量高,属于高铁阳起石,颜色比和田碧玉更深。

致谢 论文中选取的和田碧玉标本由新疆巴州玉石交易中心耿峥嵘先生与新疆地矿局第三地质大队实验室共同提供,特此表示感谢。

References

- Chang Hongshu, Lü Shiyang and Chen Ping. 2009. Geological Gem [M]. China Land Press, 195~198 (in Chinese).
- Leake B E, Woolley A R, Arps C E S, *et al.* 1997. Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association commission on new minerals and mineral names [J]. *American Mineralogist*, 82: 1019~1037.
- Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. Mineral Infrared Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 363 (in Chinese).
- Tang Yanling, Chen Baozhang and Jiang Renhua. 1994. The Hetian Nephrite of China [M]. Xinjiang People's Publishing House, 132~232 (in Chinese).

- Tennant W C, Claridge R F C, McCammon C A, *et al.* 2005. Structural studies of New Zealand pounamu using Mossbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance [J]. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 35(4): 385~398.
- Wang Shiqi and Yuan Xuemei. 2008. Characteristics of material compositions and geological origin of green Hetian nephrite [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(3): 4~7 (in Chinese).
- Wu Ruihua, Li Wenwen and Bai Feng. 1999. Study on petrological feature and SEM of Xinjiang Hetian jade [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 15(4): 638~644 (in Chinese).
- Xu Peicang and Li Rubi. 1996. Raman Spectrum in Geology [M]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Press, 53 (in Chinese).
- Zou Tianren and Chen Keqiao. 2002. The locality feature of Hetian jade, Manasi green jade and Xiuyan old jade [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(Suppl.): 41~49 (in Chinese).

附中文参考文献

- 常洪述, 吕士英, 陈平. 2009. 宝玉石矿床地质 [M]. 中国大地出版社, 195~198.
- 彭文世, 刘高魁. 1982. 矿物红外光谱学 [M]. 北京: 科学出版社, 363.
- 唐延龄, 陈葆章, 蒋壬华. 1994. 中国和阗玉 [M]. 新疆人民出版社, 132~232.
- 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*, 10(3): 4~7.
- 吴瑞华, 李雯雯, 白峰. 1999. 新疆和田玉石学及其扫描电镜研究 [J]. *岩石学报*, 15(4): 638~644.
- 徐培苍, 李如璧. 1996. 地学中的拉曼光谱 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 53.
- 邹天人, 陈克樵. 2002. 和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉的产地特征 [J]. *岩石矿物学杂志*, 21(增刊): 41~49.