

台湾花莲软玉的组构及振动光谱特征

李英哲¹, 廖冠琳¹, 支颖雪¹, 陈涛²

(1. 同济大学海洋与地球科学学院, 上海 200092; 2. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以台湾花莲地区所产的绿色软玉为研究对象, 利用电子探针(EPMA)、X射线粉晶衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、激光拉曼光谱(RAMAN)等分析测试方法, 对绿色软玉的物相、组构及振动光谱特征进行了研究。结果表明, 该绿色软玉的主要矿物成分为透闪石, 含少量的铬铁矿以及含Cr钙铝榴石。软玉以纤维交织变晶结构为主, 部分透闪石纤维体沿其片理方向定向排列, 偶见铬铁矿骸晶及交代假像结构。对花莲绿色软玉的红外吸收光谱及拉曼光谱进行了表征, 并对其振动光谱的归属作了探讨。

关键词:台湾软玉 物相分析 组构 振动光谱

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)S0-0073-05

Microstructure and vibration spectrum study of nephrite from Taiwan

LI Ying-zhe¹, LIAO Guan-lin¹, ZHI Ying-xue¹ and CHEN Tao²

(1. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The composition, structure and vibration spectrum of nephrite in Fengtien district of Taiwan were studied by using such means as electron microprobe analysis (EPMA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and laser Raman spectroscopy. The results show that the main mineral composition of this nephrite is tremolite with minor chromite and essonite (Cr). The interwoven fibrous-crystalloblastic texture is the main microstructure, with some tremolite fibers assuming orientational arrangement in the direction of schistosity. Occasionally there exist malcrystals of chromite and pseudomorph of metasomatism. This paper also gives the information on the infrared absorption spectra and Raman spectrum of the nephrite and the category of its vibrational spectrum.

Key words: nephrite of Taiwan; composition; structure; vibration spectrum

台湾中央山脉的东翼地质区作为台湾最古老的地质和构造单元, 大地构造位于欧亚板块和吕宋弧碰撞带的纵谷断裂带上(毕庆昌, 1991)。其主要出露地层为早第三纪大南澳变质杂岩系, 由黑色片岩、绿色片岩和硅质片岩构成(何春孙, 1997)。丰田地区的基性岩类多为与海洋地壳有关的构造岩块, 由超基性岩、辉长岩、枕状玄武岩及深海沉积物组成,

均已经过变质结晶作用而形成变质岩(刘忠光, 1981)。花莲丰田软玉主要赋存在大南澳黑色片岩系中, 与丰田软玉共生的蛇纹岩呈岩床状、似层状断续地分布于黑色片岩中, 呈NW-SE向展布。花莲软玉常与石榴石、石棉和滑石伴生, 呈透镜状、似层状赋存在蛇纹岩的裂隙中或在蛇纹岩和黑色片岩的接触带内(图1)。

收稿日期: 2011-05-20; 修订日期: 2011-07-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40702007)

作者简介: 李英哲(1986-), 女, 海洋地质专业, 主要从事宝玉石矿物方面的研究, E-mail: charlie@126.com; 通讯作者: 陈涛, E-mail: summerjewelry@163.com。

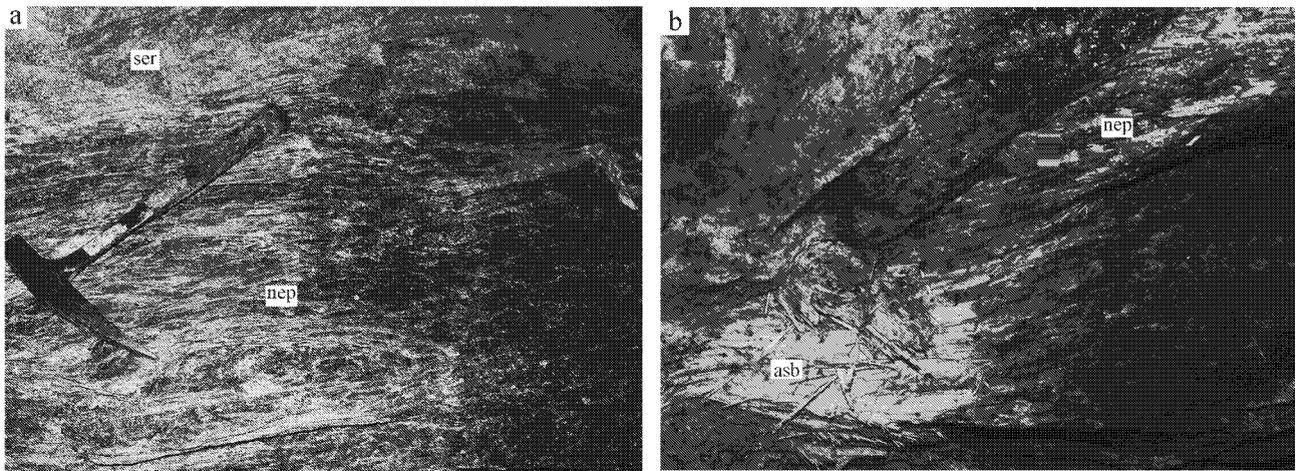


图1 台湾花莲软玉产状

Fig. 1 Mode of occurrence of the nephrite from Taiwan

a—软玉矿体呈似层状(nep)赋存在蛇纹岩(ser)中;b—软玉矿体(nep)与石棉(asb)共生

a—sandwich nephrite in serpentinite ; b—nephrite and asbestos

本文采用偏光显微镜、电子探针(EPMA)、X射线粉晶衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(OFTIR)、激光拉曼光谱(RAMAN)等测试仪器,重点对台湾花莲丰田老脑山矿区绿色软玉的化学成分、物相、微结构、振动光谱等特征进行了研究,旨在寻觅台湾花莲软玉与其他产地软玉在矿物组成、微结构及振动光谱等方面的差异性,为探讨该软玉的成矿机制提供科学依据。

1 化学成分及物相分析

取3大块绿色样品切割后制成厚1 mm的光片,

并选取新鲜的小碎块研磨成粉末到200目以下,用于粉晶衍射和红外光谱的测试,将光片进行编号为1g、2g、3g进行电子探针的测试,电子探针分析结果(表1)表明,由花莲丰田老脑山矿区产出的软玉的化学成分以相对富Fe、Cr为特征,其平均质量百分数为:SiO₂ 56.90%、MgO 20.60%、CaO 13.55%、Fe_T 5.50%、Al₂O₃ 0.62%、Cr₂O₃ 0.42%,含少量的MnO、K₂O、TiO₂,属含铁透闪石范畴。而黄绿色包裹体的主要化学成分以多Al₂O₃(13.1%~13.9%)和CaO(32.5%~32.8%)以及更高含量的Cr(9.9%~11%)来区别于基底透闪石,判定为含Cr钙铝榴石,这一结论与偏光显微镜的结论相符。

表1 光片电子探针数据对比表

ω_B/%

Table 1 Data of EPMA

样点描述	1g-ji 绿色聚集处的基底	1g-g 绿聚集处的黄绿色包体	2g-ji 绿聚集处的基底	2g-g 绿聚集处的黄绿色包体	3g-ji 非绿色聚集处基底
Na ₂ O	0.068	0.01	0.063	—	0.056
K ₂ O	0.031	0.002	0.015	0.001	0.019
Cr ₂ O ₃	0.478	10.915	0.457	9.989	0.325
MgO	20.331	0.399	20.533	0.149	20.947
CaO	13.548	32.758	13.586	33.768	13.501
MnO	0.103	1.546	0.117	1.35	0.084
Al ₂ O ₃	0.810	13.124	0.586	13.844	0.469
TiO ₂	0.054	0.479	0.029	0.455	0.027
TFeO	6.188	2.677	5.605	2.499	4.712
SiO ₂	56.731	38.044	56.926	37.629	57.044
Total	98.342	99.954	97.917	99.684	97.184

另外可以对比在含有钙铝榴石包体的片状深绿色聚集区的基底元素组成和非绿色聚集普通基底元素组成,其中 $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 在前者中的百分含量(6.188%)要明显高于后者(4.712%)。另外 Cr_2O_3 的含量也有小幅度的减少。笔者认为,台湾花莲绿色软玉不含深绿色片状包体的部分,即不含钙铝榴石包体的部分,微区的颜色与 Fe 元素的含量有关,颜色越深 Fe 元素的含量越高,较高的 Cr 含量有别于其他产地的绿色软玉。

样品的 X 射线粉晶衍射由中国地质大学(武汉)国家重点实验室于 2010 年测试。粉晶衍射的数据结果见表 2。分析结果进一步表明,花莲丰田软玉主要的粉晶衍射谱峰为 8.371、3.120、2.704、1.584、1.511、1.441 Å,与 JCPDS 卡片(13-0437)对应的透闪石基本吻合,T 代表透闪石矿物,表明花莲软玉主要由透闪石集合体组成,且成分比较纯(图 2)。

表 2 花莲软玉粉晶衍射数据

Table 2 Data of XRD

$2\theta/^\circ$	$d/\text{Å}$	I/I_0	矿物成分	hkl
9.875	8.982	16	透闪石	020
10.560	8.371	100	透闪石	110
17.474	5.071	16	透闪石	130
18.222	4.865	10	透闪石	$\bar{1}11$
18.625	4.760	20	透闪石	200
19.641	4.516	20	透闪石	040
21.173	4.193	35	透闪石	220
22.966	3.869	16	透闪石	$\bar{1}31$
26.389	3.375	40	透闪石	041
27.269	3.268	75	透闪石	240
28.589	3.120	100	透闪石	310
30.414	2.937	40	透闪石	$\bar{1}51$
31.849	2.807	45	透闪石	330
32.728	2.734	16	透闪石	$\bar{3}31$
33.103	2.704	90	透闪石	151
34.537	2.595	30	透闪石	061
35.515	2.526	40	透闪石	$\bar{2}02$
37.764	2.380	30	透闪石	360
38.529	2.335	30	透闪石	$\bar{3}51$
38.726	2.323	40	透闪石	$\bar{4}21$
39.181	2.297	12	透闪石	420
39.573	2.276	16	透闪石	$\bar{3}12$
41.692	2.165	35	透闪石	132
44.283	2.044	18	透闪石	202
44.951	2.015	45	透闪石	$\bar{4}02$
48.094	1.890	21	透闪石	$\bar{4}61$
50.215	1.815	50	透闪石	510

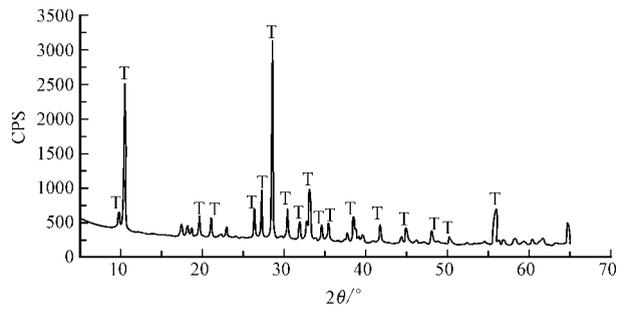


图 2 台湾花莲软玉的粉晶衍射图

Fig. 2 XRD patterns of the nephrite

2 微结构特征

取 3 块绿色软玉样品磨成平行于片理方向上的厚度约为 0.03 mm 的薄片,用偏光显微镜对其观察,可见在单偏光下基底为无色,分布有高突起等级的带淡黄绿色的粒状矿物(图 3a)和少量不透明的黑色斑点状金属矿物(图 3b)以及褐红色的他形晶体矿物。在正交偏光下可见基本上为闪石类矿物和少量黑色斑点状不透明矿物以及全消光均质体矿物。

薄片分析表明:花莲绿色软玉的主要矿物是透闪石,在薄片无色,正中突起。干涉色为 I 级灰白或 II 级蓝,最高干涉色为 II 级蓝(图 3c)。含少量的铬铁矿骸晶(黑色,不透明,金属光泽)及含 Cr 钙铝榴石(淡黄绿色,正高突起,不规则裂隙发育,均质性或 I 级灰异常干涉色)。平行片理方向以纤维状变晶结构为主,部分透闪石纤维体沿其片理方向呈定向排列,局部可见透闪石交代钙铝榴石(图 3d)。

3 振动光谱特征及分析

3.1 红外吸收光谱特征

样品的红外光谱由中国地质大学(武汉)珠宝学院于 2010 年测试。如图 4 所示,花莲绿色软玉的红外吸收光谱特征表现为:由羟基伸缩振动致特征的红外吸收谱带出现在 3668 cm^{-1} 处;由 $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}^{2-}$ 伸缩振动致特征的红外吸收谱带主要位于 $900\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ 范围内;由 $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}-\text{Si}$ 伸缩振动致特征的红外吸收谱带主要位于 $640\sim 760\text{ cm}^{-1}$ 范围内;其中 $460\sim 540\text{ cm}^{-1}$ 范围出现的一组红外吸收谱带由 Si—O 和 M—O 弯曲振动所致(Burns and Strens, 1966),另外在 $3463、3473\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收尖为软玉中水的吸收,说明台湾花莲软玉除了是由成分比较

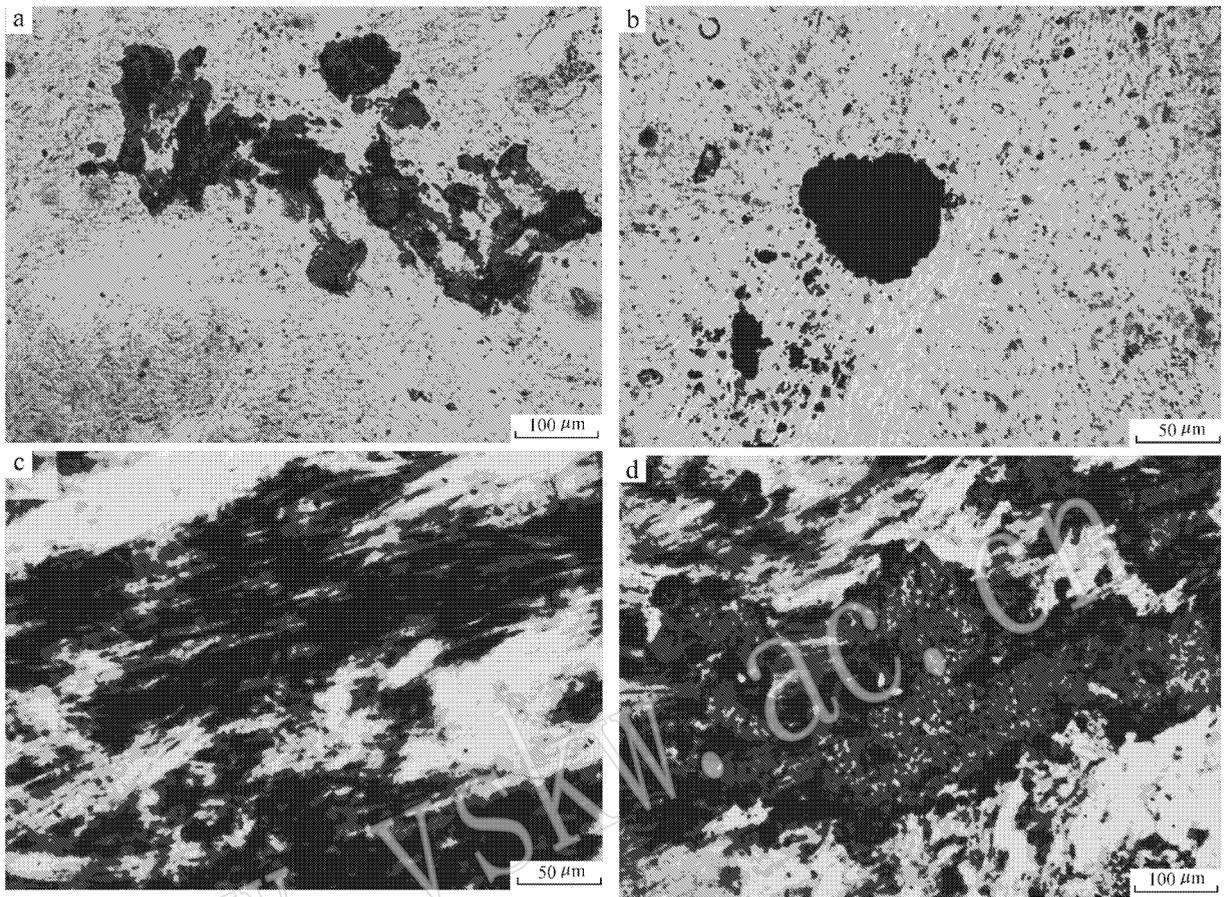


图3 丰田绿色软玉的结构

Fig. 3 Structure of green nephrite in Fengtien District

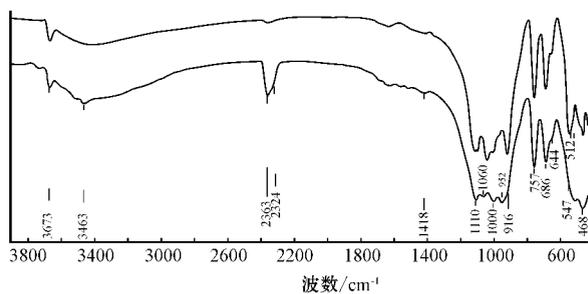


图4 台湾花莲软玉红外吸收光谱(KBr)

Fig. 4 IR spectra of nephrite samples by KBr

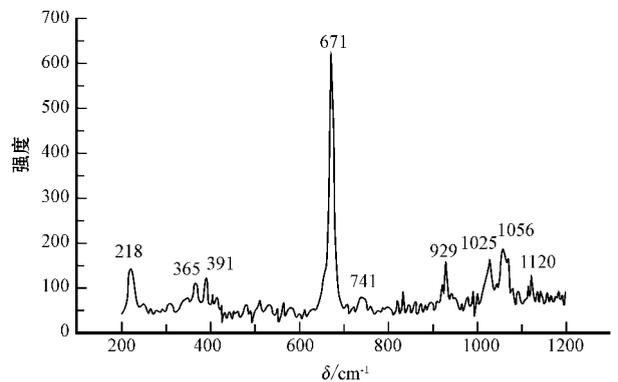


图5 花莲绿色软玉的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman patterns of nephrite from Hualien

纯净的透闪石组成外还含有一定量的水。

3.2 拉曼光谱特征

样品的激光拉曼光谱测试由中国地质大学(武汉)国家重点实验室于2010年测试。图5表明,花莲绿色软玉具有角闪石族矿物共有的特征拉曼谱峰,即 671 cm^{-1} 为最强的拉曼谱峰,属Si—O—Si伸缩振动所致;一组由Si—O伸缩振动致拉曼弱谱峰主

要出现在 $929, 1025, 1056, 1120\text{ cm}^{-1}$ 处;由M—O弯曲振动致拉曼弱谱带弱谱峰位于 $391, 365, 229, 218\text{ cm}^{-1}$ 处。与此同时,拉曼光谱进一步证实花莲绿色软玉中存在少量的钙铝榴石(图6)。

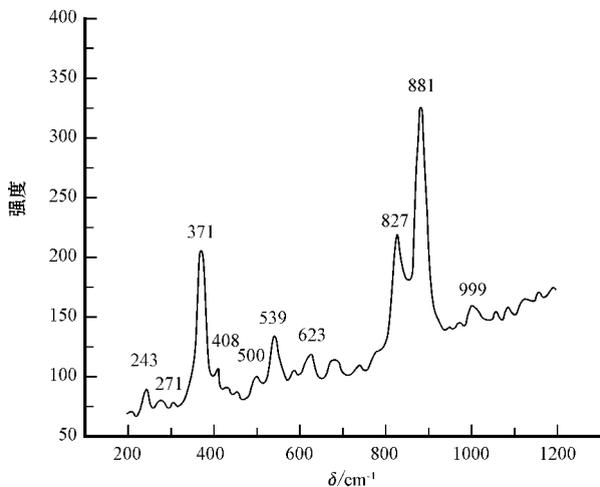


图 6 花莲绿色软玉中钙铝榴的拉曼光谱

Fig. 6 Raman patterns of essonite

4 结论

(1) 花莲软玉的化学成分以相对富 Fe、Cr 为特征, 其平均质量百分数为: SiO_2 56.90%、 MgO 20.60%、 CaO 13.55%、 Fe_T 5.50%、 Al_2O_3 0.62%、 Cr_2O_3 0.42% 属含铁透闪石范畴;

(2) 花莲绿色软玉的主要矿物为透闪石, 含少量的铬铁矿骸晶及含 Cr 钙铝榴石, 以纤维交织变晶结构为主, 部分花莲软玉片理化发育;

(3) 花莲绿色软玉中由羟基伸缩振动致特征的红外吸收谱带出现在 3668 cm^{-1} 处, 由 $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}^{2-}$ 伸缩振动致特征的红外吸收谱带主要位于 $900\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ 范围内; 由 $\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}-\text{Si}$ 伸缩振动致特征的红外吸收谱带主要为 $640\sim 760\text{ cm}^{-1}$ 范围内。

References

- Burns R G and Strens R G J. 1966. Infrared study of the hydroxyl bands in linoamphibole[J]. Science, 153:890~892.
- Bi Qingchang(eds). Xie Zhencun(translated). 1991. Taiwan Jade Snow Mountain shear zone[J]. Taiwan Petroleum Communications, 8(1):19~25.
- He Chunsun. 1997. Geological Studies in Taiwan[M]. Ministry of Economic Affairs Central Geological Survey(in Chinese).
- Liu Zhongguang. 1981. The reserach of Taiwan's Central Mountain Range's Oceanic metamorphic rocks[A]. Geological Meeting Issue [C]. 4(in Chinese).

附中文参考文献

- 毕庆昌(著). 谢振存(译). 1991. 台湾玉山雪山大剪切带[J]. 台湾石油通讯, 8(1):19~25.
- 何春孙. 1997. 台湾地质概论[M]. 经济部中央地质调查所出版.
- 刘忠光. 1981. 台湾中央山脉之变质海洋性岩石之研究[A]. 中国地质会专刊[C]. 第4号.