



台湾软玉猫眼的矿物学研究

付芳芳¹ 张贵宾² 孟丽娟¹ 唐 宾^{2,3} 严建国⁴

(1. 中国地质大学 长城学院 地球科学与资源系, 河北 保定 071000; 2. 造山带与地壳演化教育部重点实验室 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 北京大学宝石鉴定中心, 北京 100871; 4. 新石器时代, 中国 台湾)

摘要: 本文对一系列颜色深浅不同的台湾软玉猫眼原石进行了矿物化学成分和矿物结构变化研究, 以探讨其致色机理。台湾软玉以透闪石为主, 含少量绿泥石, 具有明显的毛毡状纤维交织变晶结构。矿物成分分析表明, 随着样品的颜色由蓝白→蓝绿、绿→墨绿变化, 透闪石中 MgO 的百分含量变化规律为中→低→高, FeO 的百分含量变化规律为低→高→中, 同时 Cr₂O₃ 的含量呈降低的趋势。拉曼光谱研究表明, 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。

关键词: 台湾软玉猫眼, 颜色深浅, 矿物化学成分, 变化规律

中图分类号: P619.28⁺3; P57

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0001-06

A mineralogical study of Taiwan nephrite

FU Fang-fang¹, ZHANG Gui-bin², MENG Li-juan¹, TANG Bin^{2,3} and YAN Jian-guo⁴

(1. Department of Earth Sciences and Resources, Great Wall College of China University of Geosciences, Baoding 071000, China; 2. School of Earth and Space Science, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Gem Appraisal Center, Peking University, Beijing 100871, China; 4. The Neolithic Age, Taiwan, China)

Abstract: In this paper, a series of color shades of Taiwan original nephrite stones were studied in the aspect of chemical composition and structural changes of minerals so as to explore the color-causing mechanism. Taiwan nephrite is dominated by tremolite with a small amount of chlorite, and assumes significant felt-like fibers-interwoven metacryst structure. Mineral composition analysis shows that, with the change of the sample color from blue and white through blue-green, green to dark green, the MgO percentage of tremolite varies in order of medium→low→high, and FeO percentage content of tremolite varies in order of low→high→medium. In addition, the content of Cr₂O₃ shows a decreasing trend. Raman spectra show that, with the darkening of color samples, low frequency Raman bands position drifts to lower wavenumber (Fe²⁺ substitution for Mg²⁺ is enhanced).

Key words: Taiwan nephrite; shades of color; mineral chemistry; variation

台湾软玉猫眼由出产于台湾花莲县丰田地区的软玉原石加工而来, 因其卓越的加工技术而呈现出极好的猫眼效应, 而赢得了良好的市场口碑。近几年, 随着大陆观光客的到来, 造成抢购台湾软玉的风潮。据一位台湾软玉猫眼加工业者:“每天加班生产, 也无法供应大量订单, 每张订单大概要三个月到半年

后才有办法出货”(汤惠民, 2011)。已有学者对其矿物组成、形成世代、显微结构(任戌明等, 2012)以及有关成因类型(陶正章, 1992)进行了详细研究, 但对颜色深浅不同的台湾软玉猫眼的矿物化学成分变化规律的研究较少。本文对台湾软玉猫眼的原石进行了矿物学研究以探讨其致色机理。

收稿日期: 2013-12-02; 修订日期: 2013-12-22

作者简介: 付芳芳(1990-), 女, 汉族, 宝石及材料工艺学专业, 教师, E-mail: andrea_fu2009@126.com; 通讯作者: 张贵宾(1979-), 男, 博士, 岩石地球化学专业, 副教授, E-mail: gbzhang@pku.edu.cn

1 地质背景

台湾软玉产于台湾省花莲县丰田地区,主要产于丰田软玉带,该带南起赤坎溪,北至白鲍溪,长约10 km,宽约3 km(陶正章,1992)。据《台湾省区域地质志》(福建省地质矿产局,1992)介绍,台湾软玉矿体赋存于大南澳群东侧的玉里变质带(AnRy)中。玉里变质带主要由泥质黑色片岩夹薄层至厚层绿片岩和大量基性或超基性岩组成(蛇绿岩混杂体)。在上新世-更新世时期,亚洲大陆边缘与菲律宾板块发生碰撞,使玉里变质带经历了绿片岩相变质作用(王实,1992;陶正章,1992)。软玉呈层状、似层状产于石英片岩和蛇纹岩的接触带中,部分呈透镜状赋存于蛇纹岩中。此外,在接触带中常常伴生透闪石棉和滑石(图1)。质优的软玉与透闪石化关系密切,而滑石化强烈的地段一般无优质的软玉产出。含矿岩体共计9层,厚度不等,一般在1~50 m,呈NW-SE向展布,并受NE-SW及NW-SE数条断裂构造所控制,属热液交代变质成因(林嵩山,1999)。

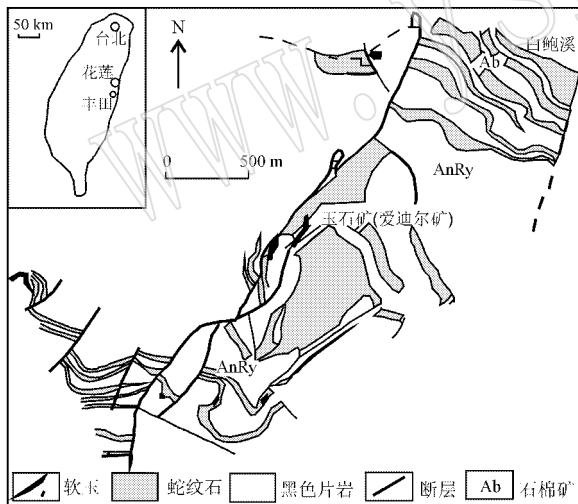


图1 台湾丰田软玉带地质简图(据陶正章,1992)

Fig. 1 Geology sketch map of Fengtian nephrite outcrop, Taiwan, China (after Tao Zhengzhang, 1992)

2 样品描述

本研究选取的台湾软玉猫眼样品多呈蓝白色-蓝绿色、绿色-墨绿色(图2),颜色分布相对比较均匀,可见墨绿色斑块,具玻璃-蜡状光泽,半透明-微透明。此外,部分样品表面蚀变为石棉。常规宝石

学测试:样品的折射率为1.607~1.621,相对密度为2.751~3.016,硬度为6~6.5,样品的吸收线均比较少,且呈荧光惰性,滤色镜下均不变色。

通过对7块样品的薄片进行观察后发现,台湾软玉猫眼样品中的主要组成矿物为透闪石-阳起石类质同像系列矿物,以透闪石为主,主要为毛毡状纤维交织变晶结构(图3a)、纤维束状变晶结构(图3b)和近于平行纤维结构(图3c),同时含有少量绿泥石和其它斑点状杂质(图3d)。

3 电子探针分析

3.1 样品选取与测试条件

本文选取了7块原石样品进行矿物成分分析,样号分别为TN-1、TN-3、TN-4-1、TN-4-2、TN-5、TN-6、TN-7。本次测试在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针室内完成,测试仪器为JXA-8230电子探针分析仪,测试条件:加速电压15 kV,束流20 nA,束斑直径5 μm。

3.2 测试结果及分析

从7块原石样品中各选取2~3个闪石类矿物作为测试点,电子探针测试结果见表1。从测试结果可以看出,台湾软玉猫眼样品中透闪石成分为:SiO₂ 56.19%~57.71%,平均56.83%;MgO 22.30%~23.89%,平均23.24%;CaO 11.00%~13.21%,平均12.05%。主要成分均接近透闪石理论值(SiO₂ 59.17%、MgO 24.81%、CaO 13.80%),但由于微量元素Na、K、Ti、Mn等离子的替代作用,导致样品主要成分的含量均低于透闪石理论值。

按国际矿物协会新矿物及矿物命名委员会批准的闪石族命名方案(Leake *et al.*, 1997),计算了台湾软玉猫眼样品的阳离子数和Mg/(Mg+Fe²⁺)值,结果见表1,对阳离子进行理想位置指派,分别得到7块样品的化学式,结果见表2。从计算结果可以看出,7块样品均满足(Ca+Na)_X≥1.34、Na_X<0.67、(Na+K)_A<0.5、Si≥7.50的条件,属于钙钠质闪石亚族中的透闪石-铁阳起石类质同像系列矿物(图4a)。进一步根据样品中Fe和Mg的关系,将Mg/(Mg+Fe²⁺)的比值投到钙质闪石分类图中(图4b),Mg/(Mg+Fe²⁺)的比值为0.953~0.989,Si离子的值为7.747~7.828。从图中可以看出,7块样品的投影点均在透闪石区域内,且均比较接近透闪石理



图 2 台湾软玉猫眼原石手标本照片

Fig. 2 Photos showing hand specimens collected from Taiwan nephrite deposit

论值,证明台湾软玉猫眼样品的主要组成矿物为透闪石(图 4b)。透闪石中 SiO_2 和 CaO 、 MgO 和 FeO 的含量大致呈反消长的关系。同时,还可以看出样

品的颜色由蓝白→蓝绿、绿→墨绿, MgO 的百分含量变化规律为中→低→高, FeO 的百分含量变化规律为低→高→中,同时 Cr 的含量呈降低的趋势。

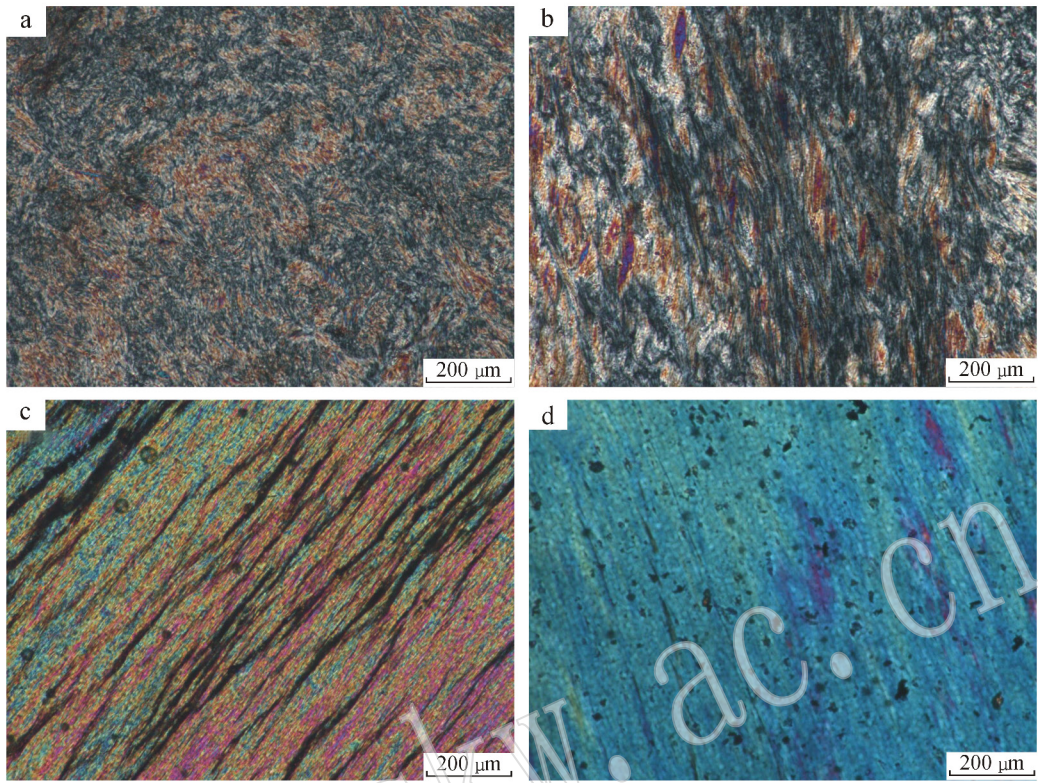


图 3 台湾软玉正交偏光显微镜下照片

Fig. 3 Photomicrographs showing the structure of Taiwan nephrite (cross polarized light)

- a—无定向毛毡状显微纤维结构；b—纤维束状变晶结构；c—平行或近于平行状纤维结构；d—平行纤维状闪石夹杂斑点杂质
 a—felt-like fibrous non-directional fiber structure；b—fiber bundle structure metacrust；c—parallel or nearly parallel-like micro fiber diagram；d—blue interference color for tremolite

表 1 台湾软玉样品中闪石类矿物的电子探针测试结果表

 $w_B/\%$

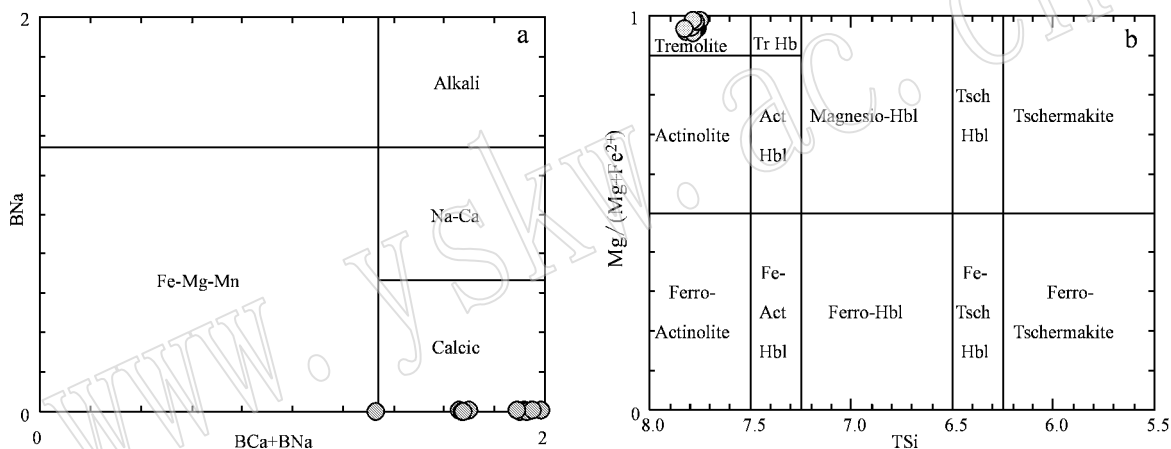
Table 1 Representative microprobe compositions for amphiboles in Taiwan nephrite

样品编号	TN-1	TN-3	TN4-1	TN4-2	TN-5	TN-6	TN-7
SiO ₂	56.42	56.60	57.71	57.27	56.81	56.19	56.81
TiO ₂	0.00	0.04	0.02	0.07	0.05	0.00	0.05
Al ₂ O ₃	0.29	0.42	0.24	0.32	0.26	0.49	0.26
Cr ₂ O ₃	0.06	0.18	0.09	0.24	0.02	0.34	0.02
FeO ⁺	3.95	5.04	4.35	4.27	4.32	3.81	4.32
MnO	0.10	0.13	0.08	0.12	0.11	0.10	0.11
MgO	23.03	22.30	23.89	23.75	23.44	22.81	23.44
CaO	13.10	12.89	11.00	11.49	11.33	13.21	11.33
N ₂ O	0.04	0.05	0.06	0.06	0.04	0.07	0.04
K ₂ O	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
Total	97.04	97.67	97.49	97.62	96.42	97.08	96.42
Si	7.77	7.79	7.82	7.77	7.80	7.76	7.80
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Al	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04	0.08	0.04
Cr	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00	0.04	0.00
Fe ³⁺	0.32	0.41	0.29	0.32	0.32	0.37	0.32
Fe ²⁺	0.06	0.17	0.20	0.16	0.18	0.07	0.18
Mn	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	4.73	4.57	4.82	4.81	4.80	4.70	4.80
Ca	1.94	1.90	1.60	1.67	1.67	1.95	1.67
Na	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
K	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Total	14.90	14.94	14.81	14.85	14.84	15.00	14.84
Mg [#]	0.99	0.96	0.96	0.97	0.96	0.99	0.96

表 2 台湾软玉猫眼样品中透闪石的化学式

Table 2 The formula for tremolite in Taiwan nephrite

1-1	$(K_{0.007}Na_{0.004})_{0.01}(Ca_{1.926}Na_{0.004}Fe_{0.028}^{2+}Mn_{0.007})_{1.96}(Fe_{0.232}^{3+}Cr_{0.007}Mg_{4.718}Fe_{0.036}^{2+}Mn_{0.007})_{1}(Si_{7.768}Al_{0.044}Fe_{0.189}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
1-2	$(K_{0.005}Na_{0.007})_{0.01}(Ca_{1.943}Na_{0.007}Fe_{0.022}^{2+}Mn_{0.005})_{1.97}(Fe_{0.211}^{3+}Cr_{0.007}Mg_{4.746}Fe_{0.033}^{2+}Mn_{0.005})_{1}(Si_{7.786}Al_{0.052}Fe_{0.162}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
3-1	$(K_{0.004}Na_{0.007})_{0.01}(Ca_{1.907}Na_{0.007}Fe_{0.036}^{2+}Mn_{0.007})_{1.95}(Fe_{0.269}^{3+}Cr_{0.024}Mg_{4.533}Fe_{0.164}^{2+}Mn_{0.007}Tl_{0.003})_{1}(Si_{7.784}Al_{0.078}Fe_{0.138}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
3-2	$(K_{0.002}Na_{0.005})_{0.00}(Ca_{1.894}Na_{0.005}Fe_{0.041}^{2+}Mn_{0.008})_{1.94}(Fe_{0.256}^{3+}Cr_{0.015}Mg_{4.612}Fe_{0.103}^{2+}Mn_{0.008}Tl_{0.005})_{1}(Si_{7.789}Al_{0.058}Fe_{0.153}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
4-1-1	$Na_{0.01}(Ca_{1.878}Na_{0.011}Fe_{0.052}^{2+}Mn_{0.005})_{1.94}(Fe_{0.215}^{3+}Cr_{0.012}Mg_{4.664}Fe_{0.101}^{2+}Mn_{0.005}Tl_{0.003})_{1}(Si_{7.828}Al_{0.036}Fe_{0.137}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
4-1-2	$(K_{0.012}Na_{0.005})_{0.01}(Ca_{1.323}Na_{0.005}Fe_{0.246}^{2+}Mn_{0.005})_{1.65}(Fe_{0.063}^{3+}Cr_{0.006}Mg_{4.907}Fe_{0.000}^{2+}Mn_{0.005})_{1}(Si_{7.806}Al_{0.023}Fe_{0.172}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
4-2-1	$(K_{0.003}Na_{0.008})_{0.01}(Ca_{1.651}Na_{0.008}Fe_{0.159}^{2+}Mn_{0.006})_{1.82}(Fe_{0.129}^{3+}Cr_{0.028}Mg_{4.814}Fe_{0.01}^{2+}Mn_{0.006}Tl_{0.013})_{1}(Si_{7.765}Al_{0.049}Fe_{0.186}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
4-2-2	$(K_{0.007}Na_{0.008})_{0.01}(Mg_{0.071}Ca_{1.689}Na_{0.008}Fe_{0.138}^{2+}Mn_{0.008})_{1.84}(Fe_{0.155}^{3+}Cr_{0.025}Mg_{4.795}Fe_{0.018}^{2+}Mn_{0.007})_{1}(Si_{7.774}Al_{0.051}Fe_{0.175}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
5-1	$(K_{0.007}Na_{0.005})_{0.01}(Ca_{1.663}Na_{0.005}Fe_{0.152}^{2+}Mn_{0.007})_{1.82}(Fe_{0.146}^{3+}Cr_{0.005}Mg_{4.779}Fe_{0.053}^{2+}Mn_{0.007}Tl_{0.013})_{1}(Si_{7.821}Al_{0.041}Fe_{0.138}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
5-2	$(K_{0.005}Na_{0.005})_{0.01}(Ca_{1.671}Na_{0.005}Fe_{0.148}^{2+}Mn_{0.006})_{1.83}(Fe_{0.169}^{3+}Cr_{0.000}Mg_{4.818}Fe_{0.007}^{2+}Mn_{0.006})_{1}(Si_{7.781}Al_{0.042}Fe_{0.177}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
6-1	$(K_{0.007}Na_{0.009})_{0.01}(Ca_{1.977}Na_{0.009}Fe_{0.004}^{2+}Mn_{0.006})_{1.99}(Fe_{0.214}^{3+}Cr_{0.037}Mg_{4.691}Fe_{0.051}^{2+}Mn_{0.006})_{1}(Si_{7.747}Al_{0.080}Fe_{0.173}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
6-2	$(K_{0.004}Na_{0.011})_{0.01}(Ca_{1.931}Na_{0.011}Fe_{0.027}^{2+}Mn_{0.005})_{1.97}(Fe_{0.208}^{3+}Cr_{0.037}Mg_{4.698}Fe_{0.052}^{2+}Mn_{0.005})_{1}(Si_{7.769}Al_{0.081}Fe_{0.150}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
7-1	$(K_{0.007}Na_{0.005})_{0.01}(Ca_{1.663}Na_{0.005}Fe_{0.152}^{2+}Mn_{0.007})_{1.82}(Fe_{0.146}^{3+}Cr_{0.005}Mg_{4.779}Fe_{0.053}^{2+}Mn_{0.007}Tl_{0.009})_{1}(Si_{7.821}Al_{0.041}Fe_{0.138}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$
7-2	$(K_{0.005}Na_{0.005})_{0.01}(Ca_{1.671}Na_{0.005}Fe_{0.148}^{2+}Mn_{0.006})_{1.83}(Fe_{0.169}^{3+}Cr_{0.000}Mg_{4.818}Fe_{0.007}^{2+}Mn_{0.006})_{1}(Si_{7.781}Al_{0.042}Fe_{0.177}^{3+})_{8}O_{22}(OH)_2$

图 4 台湾软玉中主要组成矿物闪石类矿物的分类投图(据 Leake *et al.*, 1997)Fig. 4 Classification diagrams for amphibole in Taiwan nephrite (after Leake *et al.*, 1997)

4 拉曼光谱分析

4.1 测试条件

本次测试在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室激光拉曼光谱实验室内完成,测试仪器为 Renishaw RM-1000 激光拉曼光谱分析仪。测试条件:激发波长 514.5 nm,激光功率 20~50 MW,曝光时间 20~100 s,累积次数 1 次,测量范围 100~4 000 cm^{-1} ,波数误差为 $\pm 1 cm^{-1}$ 。

4.2 测试结果及分析

台湾软玉猫眼样品低频区的拉曼光谱特征谱带为(图 5):670 cm^{-1} 附近的最强谱带,1 030 cm^{-1} 和 1 060 cm^{-1} 附近的较强谱带,390 cm^{-1} 附近的 3~4

个中强谱带,100~200 cm^{-1} 间的 3~4 个中强谱带。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(图 5)。透闪石中 M_3 位置 Mg^{2+} 可以被 Fe^{2+} 取代,由于 Fe^{2+} 的半径和电负性均大于 Mg^{2+} ,因此 Fe^{2+} 形成的配位八面体相对于 Mg^{2+} 配位八面体而言更容易影响到周围与之相连的硅氧四面体内的振动。这些振动包括了 $Si-O_{nb}$ 内 Si^{4+} 与 O_{nb} (非桥氧)的对称伸缩振动以及 $Si-O_b-Si$ 中 Si^{4+} 与 O_b (桥氧)的反对称伸缩振动(潘兆鲁,1993)。所以拉曼光谱中 1100~900 cm^{-1} 附近的振动峰强度会减弱(李英哲等,2011)。因此在测试中,颜色较深的样品中的 Fe^{2+} 含量高,其拉曼光谱中 1 100~900 cm^{-1} 附近的振动峰强度也会减弱。

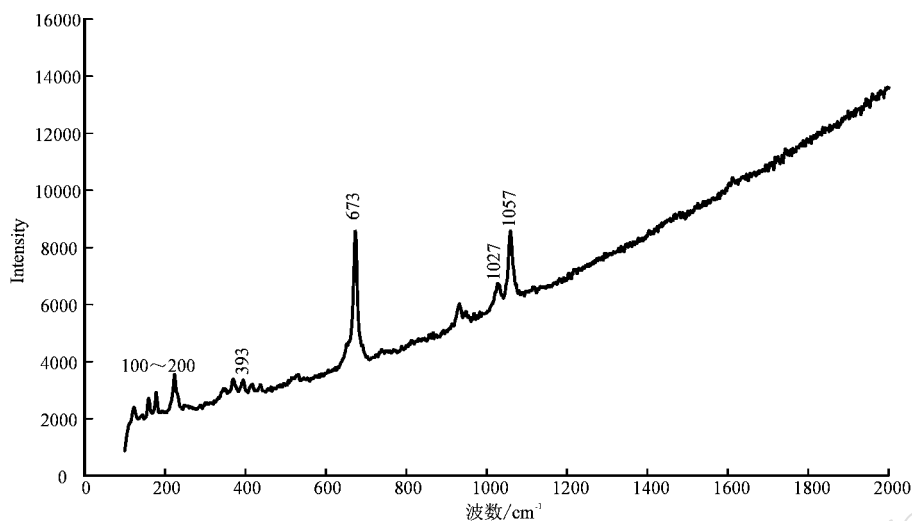


图 5 台湾软玉猫眼的低频区激光拉曼图谱

Fig. 5 Low frequency Raman spectra for Taiwan nephrite

5 结论

(1) 通过显微薄片观察, 认为台湾软玉猫眼样品的主要组成矿物为透闪石-阳起石类质同像系列矿物, 以透闪石为主。

(2) 通过电子探针结果可以看出, 台湾软玉猫眼样品主要组成矿物均为透闪石, 含有少量绿泥石, 且其颜色的深浅与 FeO 含量的多少呈正比。

(3) 台湾软玉猫眼样品低频区的拉曼光谱特征谱带为: 670 cm^{-1} 附近的最强谱带, $1\ 030$ 和 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 附近的较强谱带, 390 cm^{-1} 附近的 3~4 个中强谱带, $100\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 间的 3~4 个中强谱带。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。

References

Fujian Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources. 1992. Regional Geology of Taiwan [M]. Beijing: Geological Publishing House, 5~15 (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]. *European Journal of Mineralogy*, 623~651.

Li Yingzhe, Liao Guanlin, Zhi Yingxue, *et al.*. 2011. Taiwan Hualian nephrite fabric and vibration spectra [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(Suppl.): 73~77 (in Chinese with English abstract).

Lin Songshan. 1999. The species and characteristics of Taiwan nephrite [J]. *Journal of Gems & Gemmology*, (3): 18~20 (in Chinese).

Pan Zhaolu. 1993. *Crystallography and Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).

Ren Shuming, Zhang Liangju and Zhang Jie. 2012a. Mineral compositions of Taiwan nephrite, and generation microstructure characteristics [J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 33(1): 36~42 (in Chinese).

Ren Shuming, Zhang Liangju and Zhang Jie. 2012b. Study on microstructure of Taiwan nephrite [J]. *China Non-metallic Minerals Industry Guide*, 1: 61~63 (in Chinese with English abstract).

Tang Huimin. 2011. *Connoisseur So Buy Gemstones* [M]. Jiangxi Science and Technology Press, 233~240 (in Chinese).

Tao Zhengzhang. 1992. Taiwan nephrite [J]. *Mineralogy and Petrology*, 13(4): 21~27 (in Chinese).

Wang Shi. 1992. *China Gem Stone Encyclopedia* [M]. Beijing: Science Press, 327~334 (in Chinese).

附中文参考文献

福建省地质矿产局. 1992. 台湾区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 5~15.

李英哲, 廖冠琳, 支颖雪, 等. 2011. 台湾花莲软玉的结构及振动光谱特征 [J]. *岩石矿物学杂志*, 30(增刊): 73~77.

林嵩山. 1999. 台湾软玉(闪玉)的种属及特征 [J]. *宝石和宝石学杂志*, (3): 18~20.

潘兆橹. 1993. *结晶学及矿物学(上册)* [M]. 北京: 地质出版社.

潘兆橹. 1993. *结晶学及矿物学(下册)* [M]. 北京: 地质出版社.

任成明, 张良钜, 张杰. 2012a. 台湾软玉的矿物成分、显微结构特征及形成世代 [J]. *桂林理工大学学报*, 33(1): 36~42.

任成明, 张良钜, 张杰. 2012b. 台湾软玉的显微结构研究 [J]. *中国非金属矿业工业导刊*, 1: 61~63.

汤惠民. 2011. *行家这样买宝石* [M]. 江西科学技术出版社, 233~240.

陶正章. 1992. 台湾的软玉 [J]. *矿物岩石*, 12(4): 21~27.

王实. 1992. *中国宝玉石业大全* [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 327~334.