

中国蓝田玉的成分、物相及结构分析

王永亚¹, 顾冬红¹, 干福熹^{1,2}

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 复旦大学, 上海 200433)

摘要: 通过外束质子激发 X 荧光 (proton induced X-ray emission, PIXE)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、激光拉曼光谱 (laser Raman spectroscopy, LRS) 等技术对现代陕西蓝田玉进行成分、物相和结构分析, 并且计算了部分玉石中主要矿物的含量。结果表明样品可分为两类: 第 1 类主要矿物为蛇纹石, 其中大部分样品主要矿物为叶蛇纹石, 其拉曼特征峰位于 231、373、458、527、648、681 和 1 045 cm^{-1} 处; 另外有 1 块蓝田玉的主要矿物为利蛇纹石, 其拉曼特征峰位于 226、344、379、462、623、690、1 098 cm^{-1} 处。这是在蓝田玉中首次发现利蛇纹石。第 2 类主要矿物为蛇纹石、方解石或斜辉石, 并含少量白云石、滑石、透闪石。两类样品的蛇纹石化程度不同。微量元素中, Mn、Zn 和 Zr 的含量较高。这些特征为考古学和文明史的研究提供了有益的数据资料。

关键词: 蓝田玉; 外束质子激发 X 荧光; 激光拉曼光谱; 利蛇纹石

中图分类号: TQ17; P619.28⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)02-0325-08

An analysis of mineral structure and chemical composition of China's Lantian Jade

WANG Yong-ya¹, GU Dong-hong¹ and GAN Fu-xi^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Lantian Jade is one of the most famous jades in Chinese history, but there still exists controversy among researchers in recognition of the difference between modern Lantian Jade and ancient Lantian Jade, and hence the research on mineralogical characteristics of modern Lantian Jade is of great importance in the archaeological study of Lantian Jade. In this paper, the techniques of proton induced X-ray emission (PIXE), X-ray diffraction (XRD) and laser Raman spectroscopy (LRS) were employed to analyze the chemical composition and mineral structure of modern Lantian Jade from Shaanxi Province. The proportions of several samples were estimated. The results indicate that the specimens can be divided into two kinds. The major mineral of the first kind is serpentine, the major mineral of most specimens is antigorite whose Raman characteristic peaks occur at 231, 373, 458, 527, 648, 681 and 1 045 cm^{-1} , and the formula of specimen LT2 is $\text{Na}_{0.30}(\text{Mg}_{5.08}, \text{Al}_{0.14}, \text{Fe}_{0.26})(\text{Si}_{4.06}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. However, one of the specimens belongs to lizardite whose Raman characteristic peaks occur at 226, 344, 379, 462, 623, 690 and 1 098 cm^{-1} , with lizardite being found in Lantian Jade for the first time. The major minerals of the second kind are serpentine, calcite or augite, together with minor dolomite, talc and tremolite. The formation mechanism of Lantian Jade seemed to be regional metamorphism together with contact metasomatic metamorphism. The formation process is as follows: dolomitic marble generated low temperature

收稿日期: 2010-08-11; 修订日期: 2010-12-19

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(50702066)

作者简介: 王永亚(1984-), 男, 材料学博士研究生, E-mail: yayongwang@yahoo.cn.

metamorphic mineral serpentine by magmatic hydrothermal metasomatism at low temperature, with two kinds of specimens corresponding to different serpentinization levels. There are no other minerals in the first kind, because the calcium was moved away by hydrothermal SiO_2 . The existence of dolomite and calcite in the second kind suggests incomplete serpentinization. In trace elements, the content of Mn, Zn and Zr is higher than that of other rocks. Both Lantian Jade and Xiuyan Jade belong to serpentine jade, but they can't be distinguished from each other by available technologies. These characteristics can provide useful data for the study of archaeology and civilization of Lantian Jade.

Key words: Lantian Jade; proton induced X-ray emission; laser Raman spectrum; lizardite

蓝田玉是我国历史上最古老最有名的玉种之一,迄今已有4000多年的历史了。现代蓝田玉主要产于陕西省蓝田县玉川乡和红门寺乡一带,主要赋存于白云质大理岩中,按其颜色可分为墨玉、白玉和彩玉。于俊清等(2000)对现代蓝田玉做过初步分析,认为现代蓝田玉和古代蓝田玉是截然不同的两种玉石;张娟霞等(2002)则对蓝田玉的成矿机理做了有益的探索;邹好(2006)对现代蓝田玉的宝石矿物学特征进行了系统研究,此外鲜有学者对蓝田玉进行分析研究。本研究以现代蓝田玉为对象,进行成分结构和岩石矿物学分析,用无损分析与有损分析方法进行对比,探索可用于无损鉴别古玉器的有效方法。

1 实验

1.1 样品

样品 LT1、LT2 来自西安秦始皇兵马俑博物馆;样品 09LT-1、09LT-2 和 09LT-3 来自陕西省蓝田县玉川乡;样品 09LT-4、09LT-5、09LT-6 和 09LT-7 来自陕西蓝田玉料厂。实验时对玉石分不同颜色区域进行测试,块状样品经抛光、超声波清洗处理。蓝田玉样品的标本特征见图 1。

1.2 分析方法

改进的 PIXE 技术实验在复旦大学现代物理研究所加速器实验室进行,由 NEC9SDH-2 串联加速器



图 1 样品照片

Fig. 1 Photographs of the specimens

提供能量为 3.0 MeV 左右的高能准直质子束,到达样品表面的实际能量为 2.8 MeV,束斑直径 1 mm。X 射线用 Si(Li)探测器测量,系统对 Mn 的 K α X 射线(5.9 keV)的能量分辨率(full width at half maximum, FWHM)为 165 eV。原子序数大于 11(Na)的元素均可做定量测定,小于 11 的元素因空气对特征 X 射线的吸收而不准确。实验时在样品至探测器间通流动氦气,以保证测定 Na 以上轻元素的准确性。PIXE 能谱经厚靶计算程序 GUPIX 程序解谱计算,得出样品的化学组成。外束 PIXE 的实验方法详见文献(Cheng *et al.*, 2004)。

XRD 实验采用中国科学院上海光学精密机械研究所晶体实验室的 Ultima IV 日本理学 X 射线衍射

仪,实验时采用管压 40 kV,管流 40 mA,激发源采用 Cu 靶 X 射线($\text{CuK}_{\alpha 1} = 0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描角度 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 。

激光 Raman 光谱测试采用中国科学院上海光学精密机械研究所的英国雷尼绍公司生产的 Renishaw Invia 型显微共焦激光拉曼光谱仪,本实验所采用激发光波长为 488 nm。

2 结果与分析

2.1 化学成分分析

样品常量元素的 PIXE 结果列于表 1。由常量数据可以看出测试样品可分为两类:第 1 类 LT1、

表 1 样品常量元素 PIXE 实验结果

$w_B/\%$

Table 1 Major chemical compositions of the specimens determined by PIXE technique

样号	LT1	LT1	LT2	09LT-1	09LT-2	09LT-3	09LT-4	09LT-5	09LT-6	09LT-7
测点	浅绿色	深绿色	深绿色	灰色	黑绿色	白色	白色	黄色	灰色	蓝绿色
Na ₂ O	1.13	1.61	1.88	1.78	3.22	2.51	0.90	1.64	1.56	1.78
MgO	43.08	43.09	41.89	45.59	44.55	38.50	21.66	32.62	18.88	28.77
Al ₂ O ₃	0.61	1.51	1.49	1.23	2.18	0.69	0.17	0.55	1.04	0.15
SiO ₂	51.30	50.59	49.96	50.90	47.10	39.02	23.06	29.75	52.76	25.00
P ₂ O ₅	0.06	0.14	0.17	0.21	0.22	0.04	0.00	0.02	0.25	0.25
K ₂ O	0.05	0.11	0.06	0.06	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.65	0.08	0.05	0.06	0.04	19.07	53.86	34.90	25.33	42.04
TiO ₂	0.02	0.01	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.07	0.04
MnO	0.08	0.09	0.07	0.00	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.06
Fe ₂ O ₃	2.96	2.75	4.33	0.16	2.37	0.13	0.24	0.46	0.09	1.82
CoO	0.02	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00
NiO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00
ZnO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
主要矿物	叶蛇纹石	叶蛇纹石	叶蛇纹石	利蛇纹石	叶蛇纹石	叶蛇纹石、方解石	方解石、滑石、白云石	叶蛇纹石、方解石、白云石	斜辉石、叶蛇纹石、方解石	叶蛇纹石、方解石、

LT2、09LT-1 和 09LT-2 的主要成分为 MgO 和 SiO₂,其成分和蛇纹石理论成分(MgO 含量 50.15%, SiO₂ 含量 49.85%)基本一致;第 2 类包括 09LT-3、09LT-4、09LT-5、09LT-6 和 09LT-7 样品的主要成分为 MgO、SiO₂ 和 CaO,次要成分 Na₂O、K₂O、Al₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、MnO、CoO、NiO 的含量很少,在 3% 以下。

微量元素的 PIXE 结果列于表 2,其中 Mn、Zn 和 Zr 含量较高,并含少量 Co、Ni、Cu、Ga。来自同一矿区的 09LT-5、09LT-6 和 09LT-7 的 Sr 的含量分别

为 55×10^{-6} 、 13×10^{-6} 和 117×10^{-6} ,而其他 4 块样品则几乎不含 Sr,说明不同矿区的玉石微量元素含量有一定的差异性。由于 Sr 通常和 Ca 伴生,样品中 Ca 的含量应该很高,常量元素的测试结果 09LT-5、09LT-6 和 09LT-7 中 CaO 的含量为 25% ~ 42% 证明了这点。

2.2 X 射线衍射分析

在 X 射线衍射中,LT1 的强衍射峰分布在 $d_{001} = 0.724\ \text{nm}$ 、 $d_{002} = 0.361\ \text{nm}$ 和 $d_{131} = 0.253\ \text{nm}$;弱衍射峰分布在 $d_{020} = 0.460\ \text{nm}$ 和 $d_{060} = 0.154\ \text{nm}$

石占 37% ,白云石占 8.66%。

由此可以看出第 1 类 LT1、LT2、09LT-1 和 09LT-2 主要矿物成分是蛇纹石,且蛇纹石化程度较高,基本不含伴生矿物;第 2 类 09LT-3、09LT-5、09LT-6 和 09LT-7 部分蛇纹石化,主要矿物成分为蛇纹石、方解石或斜辉石,并含有少量滑石、白云石、透闪石等伴生矿物,09LT-4 则不含蛇纹石,属于围岩。

09LT-1 同时做了粉末 XRD 测试和块状 XRD 测试,而且块状样品的测试部位就是样品的磨粉部位。可以看出粉末测试的衍射峰基本上与块状样品的衍射峰吻合(图 2a、2b),但衍射峰强度要比块状样品高得多。块状样品在 $d = 1.54 \text{ nm}$ ($2\theta = 60.2$) 的衍射峰相对强度明显比粉末样品高,可能是由于晶体的择优取向导致,这对于玉器的无损分析有一定的借鉴意义。

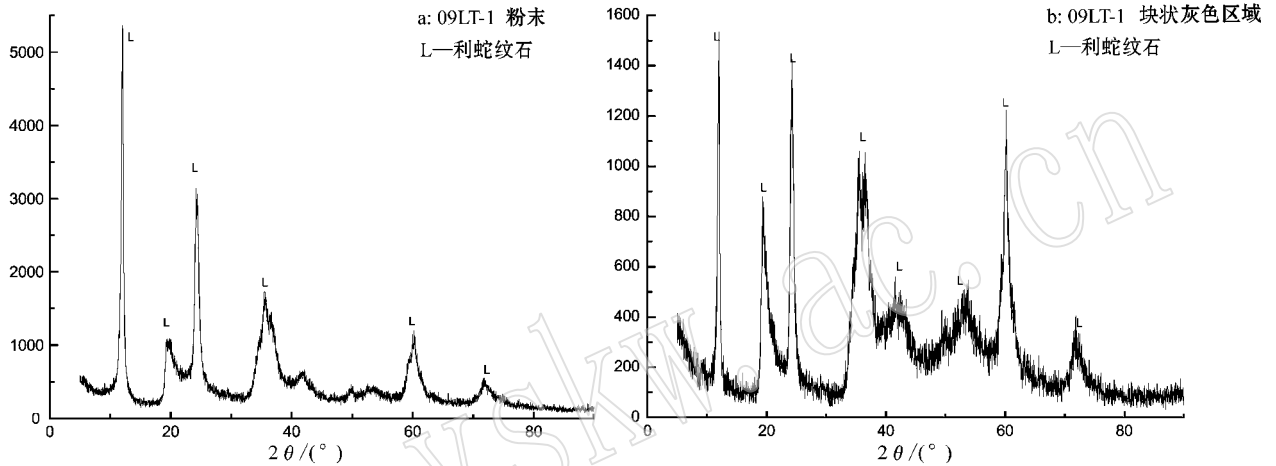


图 2 样品的 XRD 谱

Fig. 2 X-Ray diffraction (XRD) patterns of the specimens

2.3 Raman 光谱分析

蛇纹石 $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 是三八面体式的层状硅酸盐矿物,由“氢氧镁石”八面体片与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片的六方网片按 1:1 结合构成结构单元层。由于四面体片的 $[\text{SiO}_4]$ 六方网中 O—O 的平移周期与“氢氧镁石”片中 $(\text{OH})-(\text{OH})$ 的平移周期不同,因此两个基本单位层之间不协调。理想的四面体片中 $b = 0.915 \text{ nm}$;理想的八面体片中 $b = 0.945 \text{ nm}$ 。 a 轴方向也表现出差异,从而出现了克服这种不协调的 3 种基本方式,蛇纹石矿物也相应形成 3 个矿物种,即板状结构的利蛇纹石、管状结构的纤蛇纹石和交替波形弯曲结构的叶蛇纹石(赵珊茸, 2004)。3 种蛇纹石由于结构的差异,其激光 Raman 光谱存在一些区别。LT2 位于 231、373、458、527、648、681 和 1045 cm^{-1} 的特征峰(图 3a)显示出叶蛇纹石的特征(Rinaudo *et al.*, 2003),其中 231、373、681 和 1045 cm^{-1} 为强峰,458、527、648 cm^{-1} 为弱峰。4 个强峰中,231 cm^{-1} 的特征峰源自 O—H—O

基团的振动,其中 1 个 O 为 $[\text{SiO}_4]$ 中的非桥氧 O_{nb} , H 为朝向八面体空隙的羟基中的氢原子;373 cm^{-1} 处的振动峰对应 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的变形振动;681 cm^{-1} 处的拉曼峰由 Si—Ob—Si 的对称伸缩振动引起;位于 1045 cm^{-1} 的强峰则由 Si—Ob—Si 的反对称伸缩振动引起。3 个弱峰中 458 cm^{-1} 的峰归属为 Si—O 弯曲振动(Kloprogge *et al.*, 1999);527 cm^{-1} 处的弱振动峰归属于 $\text{SiO}_4-\text{AlO}_4$ 四面体的畸变模式;648 cm^{-1} 的拉曼峰归属为 OH—Mg—OH 的转换模式(Rinaudo *et al.*, 2003)。位于 134 cm^{-1} 附近的拉曼峰因为其位置很低,不可能由基团的内振动产生的,应该来源于基团之间的相对运动。09LT-1 的振动峰出现在 130、226、344、379、462、623、690、 1046 、 1098 cm^{-1} 处(图 3b),其中位于 690、379 和 226 cm^{-1} 的强振动峰以及位于 1098 、623、344 cm^{-1} 的弱振动峰说明其主要矿物为利蛇纹石(Rinaudo *et al.*, 2003)其特征峰的形成原因和叶蛇纹石基本一致。09LT-4 Raman 光谱如图 3c 所示,其中位于 154、280、

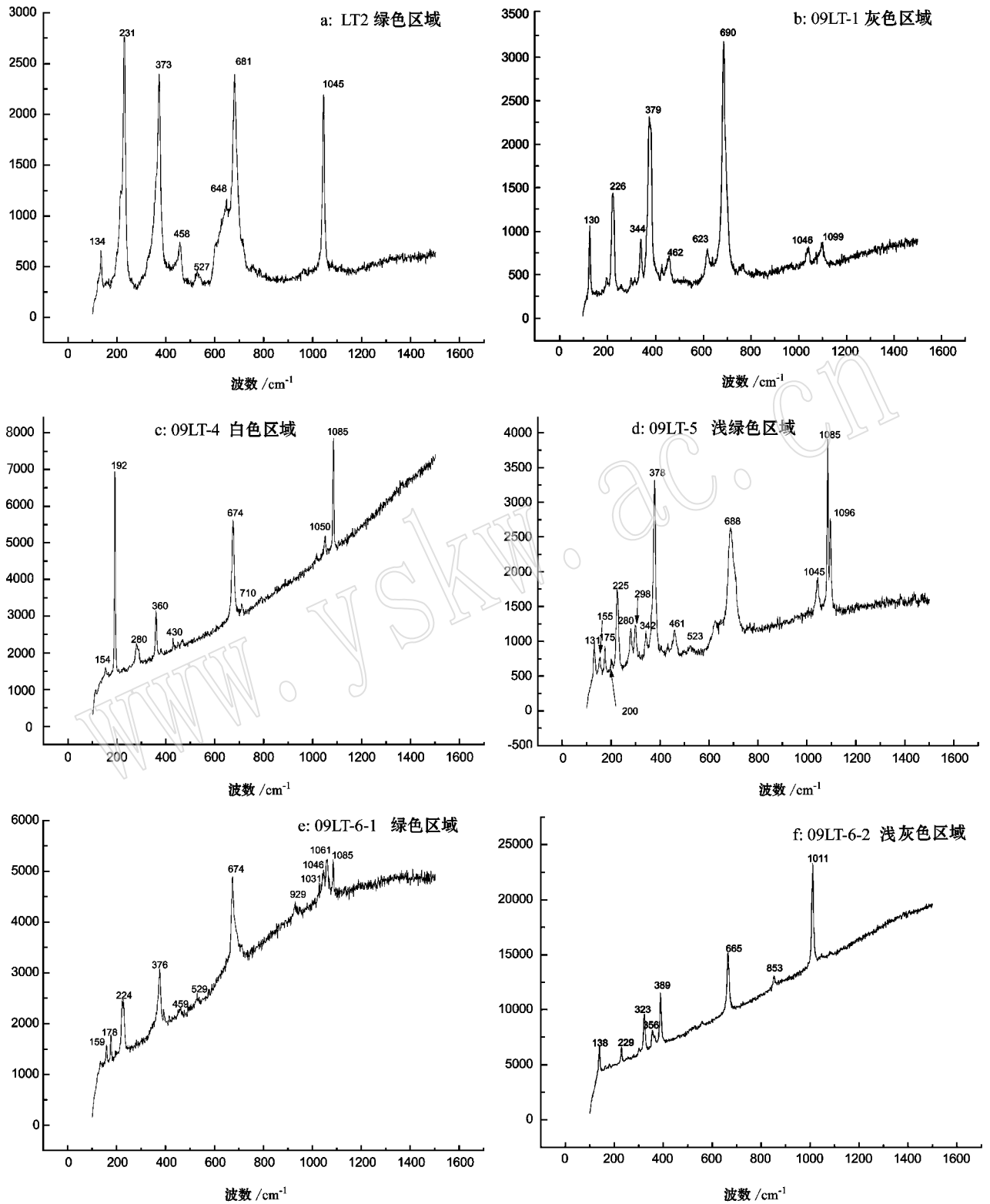


图3 样品的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of the specimens

References

- Cheng H S, Zhang Z Q, Zhang B, *et al.* 2004. Non-destructive analysis and identification of jade by PIXE[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 219~212 : 30~34.
- Kloprogge J T, Frost R L and Rintoul L. 1999. Single crystal Raman microscopic study of the asbestos mineral chrysotile[J]. Physical Chemistry, Chemical Physics, 1 : 2 559~2 564.
- Liu Zhiyong, Gan Fuxi, Cheng Huansheng, *et al.* 2009. Study on mineral structure of Xiuyan Jade from Liaoning province by nondestructive analysis methods[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(5): 1 281~1 287(in chinese with English abstract).
- Rinaudo C, Gastaldi D and Belluso E. 2003. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy[J]. The Canadian Mineralogist, 41 : 883~890.
- Yu Junqing, Zhang Guangrong and Su Shanli. 2000. Mineralogical characteristics and socio-economic significance of modern Lantian jade [J]. Northwestern Geology, 33(1): 38~41 (in Chinese).
- Zhang Juanxia and Luo Baoping. 2002. The geology character and the reason for the formation of Lantian jade quarry[J]. Geology of Shaanxi, 20(2): 75~80 (in Chinese).
- Zhao Shanrong. 2004. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing : Higher Education Press, 372~374 (in Chinese).
- Zou Yu. 2006. Study on Gemological Characteristics and Social Economic Value of Shaanxi Lantian Jade(Master Thesis [D]. Beijing : China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 刘志勇, 干福熹, 承焕生, 等. 2009. 辽宁岫岩玉岩相结构和无损分析研究[J]. 岩石学报, 25(5): 1 281~1 287.
- 于俊清, 张光荣, 苏山立. 2000. 蓝田现代所产蓝田玉的矿物学特征及其社会经济意义[J]. 西北地质, 33(1): 38~41.
- 张娟霞, 罗保平. 2002. 蓝田玉石矿地质特征及成因初探[J]. 陕西地质, 20(2): 75~80.
- 赵珊茸. 2004. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 372~374.
- 邹 妤. 2006. 陕西蓝田玉的宝石学特征研究及社会经济价值探讨(硕士学位论文 [D]. 北京: 中国地质大学(北京).