

俄罗斯碧玉的物质组成及颜色成因研究

龙 楚^{1,2}, 李新岭³, 徐 志², 李雪明²

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广东 广州 510080;
3. 新疆维吾尔自治区和田玉产品质量监督检验中心, 新疆 乌鲁木齐 830004)

摘要:采用傅立叶变换红外光谱、紫外可见分光光谱、X射线粉晶衍射、X射线荧光分析、偏光显微镜下观察以及电子探针等测试方法,对目前市场上较常见的软玉品种——俄罗斯碧玉进行了分析测试,主要针对其物质组成及颜色成因进行了研究。结果表明俄罗斯碧玉主要由闪石族矿物组成,颜色较浅的碧玉主要矿物为透闪石,随着颜色加深,矿物过渡为阳起石。俄罗斯碧玉中含有少量碳酸盐矿物,俄罗斯碧玉中常见的黑色点状矿物包体为铬铁矿。俄罗斯碧玉的绿色主要是由于含铁所致,绿色的深浅主要由铬含量决定。

关键词:俄罗斯碧玉,透闪石,阳起石,碳酸盐矿物,颜色

中图分类号:P575

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2011)S0-0078-05

Material composition and color origin study of Russian nephrite

LONG Chu^{1,2}, LI Xin-ling³, XU Zhi² and LI Xue-ming²

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Guangdong Provincial Gem & Precious Metal Testing Center, Guangzhou 510080, China; 3. Hetian Jade Product Quality Supervision and Inspection Center of Xinjiang, Urumqi 830004, China)

Abstract: Fourier transform infrared absorption spectra, UV-Visible spectra, X-ray diffraction, X-ray Fluorescence spectra, polarizing microscope and electron microprobe analysis were used to study Russian nephrite that is very common on current markets, especially its chemical composition and color causes. The results show that Russian nephrite's main minerals are amphibole group minerals, and the light green mineral is mainly tremolite. With the gradual change of color toward darkness, the main mineral grades into actinolite. Russian nephrite contains a small amount of carbonate minerals. The black spot inclusions in the Russian nephrite is chromite. The greenness of Russian nephrite is caused mainly by iron, and the degree of the greenness is determined mainly by chromium.

Key words: Russian nephrite; tremolite; actinolite; carbonate mineral; color

俄罗斯碧玉是目前市场上较常见的软玉品种,组成和颜色成因进行了研究。

笔者采集了3组产自俄罗斯的碧玉,通过珠宝检测实验室常规测试方法,结合X射线粉晶衍射、电子探针、偏光显微镜下观察薄片等,对俄罗斯碧玉的物理性质、化学成分、光谱特征以及矿物组成和结构进行了一系列的测试分析,主要针对俄罗斯碧玉的物质

1 物理性质

3组俄罗斯碧玉的照片见图1,主要物理性质见表1。折射率用折射仪点测法测定,密度用静水称重

收稿日期:2011-05-18;修订日期:2011-07-08

作者简介:龙 楚(1977-),女,汉族,学士学位,高级工程师,从事珠宝实验室的质量管理及珠宝贵金属检测、培训、评估工作, E-mail: A4@GTC-China. cn.



图 1 A 组、B 组、C 组碧玉样品

Fig. 1 Sample A, B and C of nephrite

表 1 俄罗斯碧玉的物理性质

Table 1 Physical properties of Russian nephrite

	A 组	B 组	C 组
颜色	主体绿色, 夹有明显的白色, 呈带状、纤维状分布	较深绿色, 夹有零星黑色点状物	深绿色, 夹有较多黑色点状物, 呈点状、片状分布
光泽	蜡状—油脂	蜡状	蜡状—玻璃
透明度	微透明	微透明	微透明—不透明
相对密度	3.01	3.02	3.03
折射率	1.61(绿色、白色部位同)	1.61	1.61(绿色部位)

法测定。

2 化学成分

在广州海关化验中心采用德国布鲁克 S4-Pioneer X 射线荧光光谱仪对 3 组样品进行分析, 其结果见表 2。由表 2 可知, 从样品 A→样品 B→样品 C, 颜色逐步加深, Fe 和 Cr 的含量明显增高。其中, C 组片料与 C 组粉末中 Cr_2O_3 的含量差别较大, 初步

分析其原因应是: C 组样品中明显含有一定比例的黑色杂质矿物, 粉末样品可以比较均匀地涵盖样品中的所有矿物成分, 而片料的测试结果会受测试部位的不同而异。为了证实 C 组粉末样中 Cr_2O_3 含量明显偏高与含黑色杂质矿物有关, 进一步采用了美国热电 ARL QUANT'X 型荧光能谱仪对 C 组样品的绿色和黑色部位进行了分析, 发现黑色部位的 Cr 峰明显高于绿色部位, 证实了黑色矿物含 Cr。

表 2 3 组碧玉的主要化学成分分析结果

Table 2 Chemical compositions of three groups of nephrite

 $w_B/\%$

	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	NiO	MnO	K_2O	Cr_2O_3	ZnO	Na_2O	TiO_2
Λ 组片料	59.2	21.8	13.4	4.62	0.37	0.13	0.11	0.06	0.04	0.02	—	—
Λ 组粉末	58.1	21.8	14.2	5.07	0.40	0.16	0.12	0.06	0.06	0.02	—	—
B 组片料	57.1	19.9	13.9	6.19	1.27	0.17	0.13	0.11	0.72	0.03	0.52	0.01
C 组片料	54.9	20.5	12.2	6.81	2.78	0.17	0.15	0.30	1.26	0.06	0.69	0.02
C 组粉末	53.7	20.7	12.8	7.31	2.06	0.18	0.22	0.13	2.66	0.21	0.06	0.01

3 红外光谱、紫外—可见光谱分析

采用布鲁克 Tencer 27 型傅立叶变换红外光谱仪, 对 3 组样品进行 KBr 粉末压片红外光谱透射法分析, 扫描波数范围为 $370\sim 7\,500\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次。选取 $400\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 的图谱(图 2)来分

析: 3 组样品的红外光谱非常相似, 主要峰位与透闪石的红外谱图基本相同, 其中 $391\sim 509\text{ cm}^{-1}$ 归属于 Si—O 基团和 M(金属离子)—O 基团的弯曲振动; $686\sim 756\text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—Si 对称伸缩振动; $923\sim 1\,107\text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰归属为 Si—O—Si 反对称伸缩振动; $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 为吸收水的振动吸收(卢保奇等, 2005)。此外, 3 组样品在 $1\,422\text{ cm}^{-1}$ 附近均可见微弱

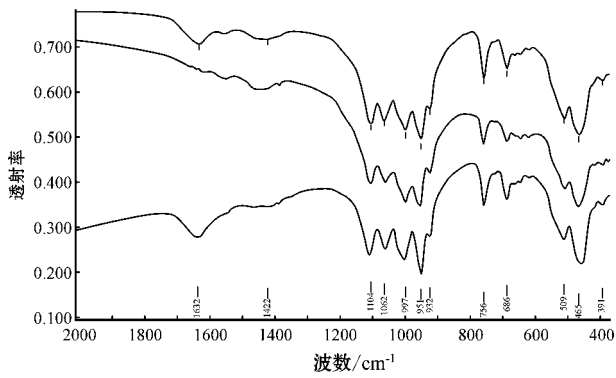


图2 3组样品的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared absorption spectra of three samples

的宽吸收带,推测为碳酸根的指纹峰,指示玉石中可能含有碳酸盐。

采用标旗 GEM-3000 型珠宝检测仪,观察 3 组样品的紫外-可见吸收光谱,选取 280~710 nm 波长段的图谱(图 3)进行分析。B、C 样品的吸收光谱基本相同,均可见 360、460、690 nm 的明显吸收,640 nm 附近有宽而弱的吸收带;A 样品在 460、640 nm 附近可见宽而弱的吸收带,690 nm 吸收微弱。因 460 nm 的吸收通常与 Fe 有关,而 690 nm 的吸收通常与 Cr 有关,而 3 组样品均可见这两个吸收带,初步分析俄罗斯碧玉的颜色应与 Fe、Cr 有关。

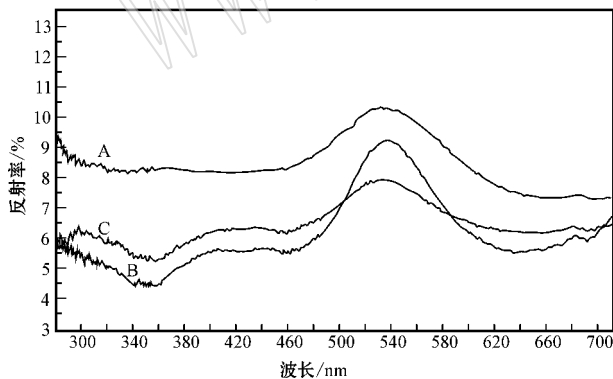


图3 俄罗斯碧玉的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 UV-visible absorption spectra of nephrite

4 矿物组成和结构

4.1 偏光显微镜下观察

通过偏光显微镜对 A 组和 C 组制成薄片的样品进行了观察。薄片样品 A 呈显微纤维变晶结构,几乎全由透闪石组成,仅局部可见微量碳酸盐矿物——

菱铁矿。透闪石晶体多呈纤维状近于平行聚集,具弱定向性,纤维条带受应力作用,常形成皱纹状,局部可见弯折现象(图 4a);碳酸盐矿物含量很少,仅局部见到,呈微粒状,浅褐红色,闪突起明显,有些已铁化,呈褐色(图 4b)。从高倍镜下看,菱铁矿微晶有时集结成梳状出现在透闪石纤维集合体中(图 4c),有时聚结成小斑状分布。

薄片样品 C 呈显微纤维-叶片变晶结构,透闪石呈纤维状集合体,略具方向性定向排列,其间夹着不规则的斑块状、叶片状透闪石(图 4d);局部可见呈细小鳞片状的白云母,白云母在正交偏光下呈鲜艳的干涉色,铬铁矿零星可见,无明显晶体形态,呈不规则斑状,在较大的斑块中可见包嵌有白云母和透闪石(图 4e)。

薄片观察与红外光谱分析均反映样品含碳酸盐矿物,这在过去的研究报道中鲜见。从薄片矿物之间的关系和透闪石明显的扭曲变形来推测,碳酸盐应该是次生的,是由于后期的轻微构造活动,热液沿裂隙灌入而形成的,这也与新疆玛纳斯碧玉矿区常见碳酸盐脉现象相吻合(唐延龄等,1994)。

4.2 X 射线粉晶衍射

采用荷兰帕纳科 Xpert MPD Pro 衍射仪,分别对 A 组和 C 组的 2 件样品进行 X 射线粉晶衍射分析,经仪器自动寻峰检索,A 样品显示矿物名称为含铁的透闪石,C 样品显示矿物名称为阳起石。采用 Jade 软件处理图谱寻找峰位,A 样品主要谱线 d 值为 3.133 6、2.711 4、3.284 7、8.484 6 Å;C 样品主要谱线 d 值为 3.128 6、2.710 5、8.464 8、3.279 7 Å(衍射图略)。

由 X 射线粉晶衍射分析可知,样品主要由闪石族矿物透闪石-阳起石组成,其他矿物衍射峰不明显。考虑到闪石类矿物的类质同像非常普遍,其中 Fe 与 Mg 为完全类质同像替代,X 射线粉晶衍射法不容易区分透闪石和阳起石,于是,进一步采用了电子探针定量分析的方法来确定其矿物种属。

4.3 电子探针

在中国科学技术大学电子探针实验室采用日本岛津公司的 EPMA-1600 型号的电子探针针对 3 组样品进行了定量分析,A 组样品主要针对样品中白色部位(A-1)和绿色部位(A-2)进行分析,B 组、C 组样品主要针对样品中绿色部位(B-3、C-5)和黑色点状部位(B-4、C-6)进行分析,测试部位见图 5,每个部位分别选取了 2 个点位进行测试。实验条件:加速电

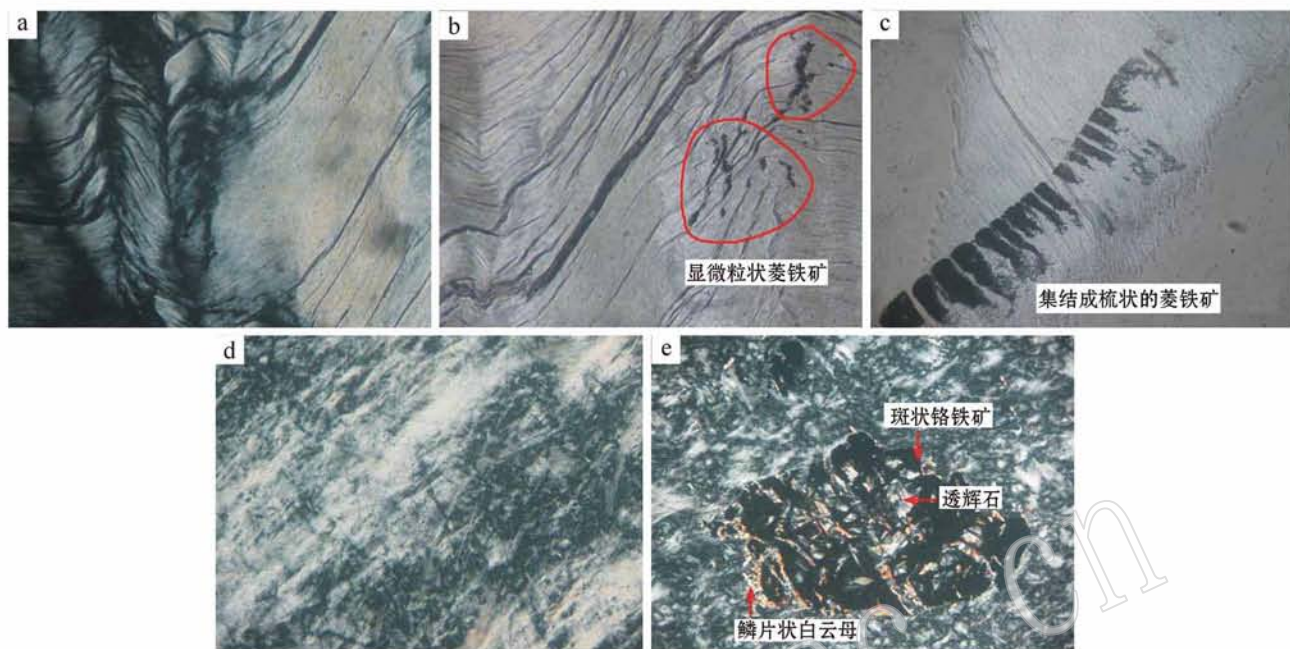


图 4 样品的显微镜照片

Fig. 4 Microphotographs of samples

a—样品 A 中的透闪石, +, 100×; b—样品 A 中的菱铁矿, -, 100×; c—样品 A 中的菱铁矿, -, 250×; d—样品 C 中的透闪石, +, 100×; e—样品 C 中的铬铁矿和白云母, +, 100×
 a—tremolite in sample A, +, 100×; b—siderite in sample A, -, 100×; c—siderite in sample A, -, 250×; d—tremolite in sample C, +, 100×; e—chromite and muscovite in sample C, +, 100×

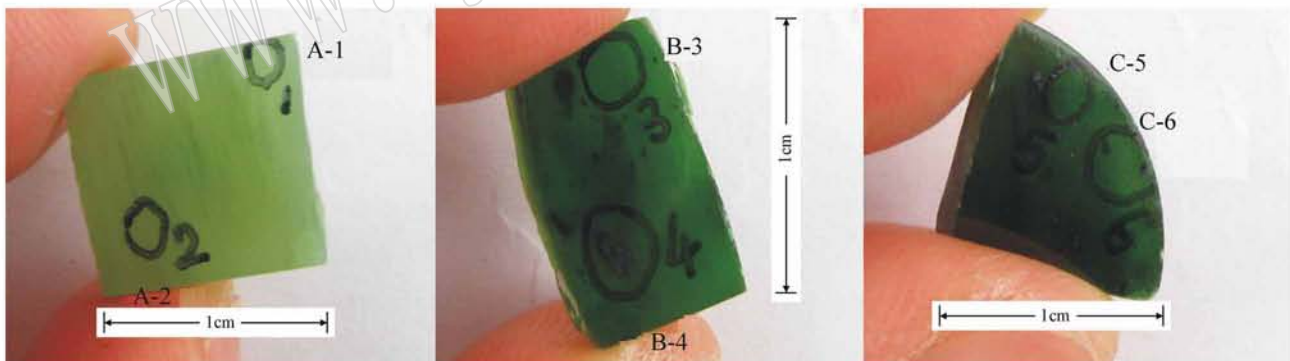


图 5 3 组样品进行电子探针测试的部位

Fig. 5 Positions in the three samples for electron microprobe analysis

压 15 kV, 电流 10 nA, 电子束直径 1 μm。A-1、A-2、B-3、C-5 部位的测试结果见表 3, B-4、C-6 部位的测试结果见表 4。

根据国际矿物协会新矿物及矿物命名委员会批准角闪石族分会推荐的尼克(B. E. Leake)的“角闪石族命名方案”, $Mg/(Mg + Fe) = 0.90 \sim 1.00$ 间为透闪石, $Mg/(Mg + Fe) = 0.50 \sim 0.90$ 为阳起石(张蓓

莉, 2006), 在表 3 的最后一列笔者对 A、B、C 3 组样品中 $Mg/(Mg + Fe)$ 的比值进行了计算, A 样品以及呈较深绿色的 B 样品, 其主要矿物为透闪石, C 样品呈深绿色, 其主要矿物为阳起石。

根据黑色点状部位的电子探针分析结果, 可见黑色矿物均为铬铁矿。通过表 3 的数据还可以发现: A 样品中绿色部位(A-2)与白色部位(A-1)相比

表 3 样品中闪石类矿物的电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 3 Electron microprobe analyses of amphibole group minerals in samples

样号	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Cr ₂ O ₃	NiO	总计	Mg/(Mg+Fe)
A-1-1	0.023	0.009	57.677	0.272	22.147	13.104	0.010	0.139	3.734	0.046	0.066	97.227	0.914
A-1-2	0.036	0.084	57.497	0.324	22.218	12.593	0.000	0.042	3.766	0.037	0.123	96.722	0.914
A-2-1	0.003	0.029	57.174	0.295	21.852	13.44	0.000	0.122	4.122	0.009	0.094	97.139	0.905
A-2-2	0.031	0.015	57.375	0.354	21.300	13.348	0.008	0.057	4.062	0.007	0.164	96.723	0.904
B-3-1	0.076	0.021	56.844	0.896	20.955	13.654	0.000	0.099	4.005	0.674	0.170	97.394	0.904
B-3-2	0.044	0.047	56.907	0.741	21.418	13.666	0.025	0.067	3.659	0.448	0.212	97.233	0.913
C-5-1	0.053	0.028	56.297	0.724	20.936	13.304	0.000	0.074	4.389	0.760	0.126	96.691	0.895
C-5-2	0.081	0.044	56.718	1.034	20.805	13.687	0.000	0.082	4.341	0.892	0.131	97.815	0.896

表 4 样品中黑色点状矿物的电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 4 Electron microprobe analyses of black spotted minerals in samples

样号	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	ZnO	MnO	FeO	总计
B-4-1	0.291	3.245	0.587	0.073	47.981	0.156	5.384	1.677	35.344	94.737
B-4-2	0.257	3.052	0.177	0.076	51.190	0.259	5.925	1.996	33.590	96.522
C-6-1	0.248	2.569	0.163	0.023	52.412	0.293	5.078	1.697	32.904	95.388
C-6-2	0.133	2.158	0.130	0.061	54.858	0.337	4.780	1.726	32.319	96.503

较, Cr 含量略低而 Fe 含量稍高, 结合紫外-可见吸收光谱的分析结果, 说明 Fe 是导致碧玉呈现绿色的主要元素, 纵观 A-B-C 3 组样品, 颜色逐步加深, Cr 含量明显增高, 说明 Cr 是导致碧玉颜色深浅的重要元素。前面 X 射线荧光分析化学成分时, 发现 Cr 含量增高与其存在黑色含 Cr 矿物有关, 而表 3 中的样品测试部位避开了黑色矿物, 主要针对闪石类矿物进行测试, 通过电子探针的数据分析, 说明了 Cr 含量增高, 与样品主体矿物及黑色矿物包体均存在关系。

5 结论

(1) 俄罗斯碧玉主要由闪石族矿物组成。通过对电子探针测试结果的计算发现, 化学成分与透闪石-阳起石理论值基本吻合, 颜色较浅的碧玉主要矿物为透闪石, 随着颜色加深, Fe 含量增高, 矿物过渡为阳起石;

(2) 俄罗斯碧玉中含少量碳酸盐矿物;

(3) 俄罗斯碧玉中常见的黑色点状矿物为铬铁矿;

(4) 俄罗斯碧玉的绿色主要由铁所导致, 绿色的深浅主要由铬含量决定。

References

- Lu Baoqi, Xia Yiben and Qi Lijian. 2005. Infrared spectra of nephrite cat's eye and its thermal transformation mechanism [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 33(2): 186~190 (in Chinese with English abstract).
- Tang Yanling, Chen Baozhang and Jiang Renhua. 1994. Hetian Jade of China (First Edition) [M]. Urumqi: Xinjiang People's Publishing House, 170~177 (in Chinese).
- Zhang Beili. 2006. Systematic (Second Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 365~374 (in Chinese).

附中文参考文献

- 卢保奇, 夏义本, 齐利剑. 2005. 软玉猫眼的红外吸收光谱及热相变机制研究 [J]. 硅酸盐学报, 33(2): 186~190.
- 唐延龄, 陈葆章, 蒋壬华. 1994. 中国和田玉 (第一版) [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 170~177.
- 张蓓莉. 2006. 系统宝石学 (第二版) [M]. 北京: 地质出版社, 365~374.