

# 海纹石的宝玉石矿物学特征

彭立华, 秦 善

(北京大学 地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要:** 对产于多米尼加的海纹石样品进行了矿物学测试和分析。镜下观察显示,海纹石呈致密的纤维状结构,纤维长约0.01~0.02 mm;X射线衍射表明,海纹石样品主要由针钠钙石组成,并未检测到其它杂质成分,与能谱分析结果一致;不同色调的海纹石样品在红外光谱和紫外-可见光吸收光谱上都没有表现出本质的差别。

**关键词:** 海纹石;针钠钙石;致色机理

中图分类号: P578.94; P619.28<sup>+3</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0055-06

## Mineralogical characteristics of copper pectolite

PENG Li-hua and QIN Shan

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The mineralogical characteristics of copper pectolite samples from Dominican Republic were studied and analyzed. The observation under microscope shows that copper pectolite has a dense and fibrous structure, with the fiber length being about 0.01~0.02 mm. X-ray diffraction determination shows that there exists no other mineral phase except pectolite in the copper pectolite sample, which is in agreement with the result of energy disperse spectrum analysis. However, no conspicuous difference is observed in infrared spectra and ultraviolet-visible absorption spectra among the copper pectolite samples with different color tones.

**Key words:** copper pectolite; pectolite; coloration mechanism

“海纹石”,也称“海豚石”,是近几年国内流行的一个宝玉石品种,以其蓝-蓝绿色色调以及蓝色和白色交织成网状纹理而得名,国外则称之为 Larimar (拉利玛)石。由于海纹石产地单一,仅产于多米尼加共和国西南部一块面积约 15 km<sup>2</sup> 的火山岩地区,且开采困难,故显得异常稀有,因而也颇受国内外的重视(Woodruff, 1986; Lizzadro, 1987; Woodruff and Fritsch, 1989)。

从矿物学角度,海纹石主要是由含 Cu 的针钠钙石(pectolite)组成,故海纹石的英文名称可写为 copper pectolite。针钠钙石是一种含 Na、Ca 的链状硅酸盐矿物,于 1928 年由德国人 von Kobell 发现并命名。

其化学组成为  $\text{NaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$ ,其中的 Ca 可与 Mn 形成完全的类质同像替代而形成针钠锰石(serandite),其晶体结构类似于硅灰石,属三斜晶系(Hammer *et al.*, 1998; Arakcheeva *et al.*, 2007)。针钠钙石的晶体结构、物理性质和成因产状等一些常规矿物学数据可以很容易查阅到(参阅 <http://www.mindat.org/min-3141.html>)。但从宝玉石矿物学角度对海纹石的研究,也仅是近几年才有专门针对性的报道,主要集中在海纹石的化学组成、谱学(红外、拉曼光谱、紫外-可见光光谱)以及一些光学性质等方面(Sullasi *et al.*, 2010; 谢意红, 2010; 汪建明, 2010; 郑晨等, 2013),对其化学组成(含铜的

针钠钙石)、X射线衍射特征、红外和拉曼光谱的特征谱带以及紫外-可见光谱特征基本达成了一致的认识。但其中有两个基本问题还需要厘清:其一是海纹石中蓝色和白色部分的差异,为何呈现不同颜色?其二是海纹石中针钠钙石的尺寸、形态和交织关系,也即海纹石的结构构造。鉴于此,作者对选择产于多米尼加的海纹石样品,进行了常规宝石学测试、X射线衍射(XRD)、偏光显微镜薄片观察、红外吸收光谱(FTIR)及紫外-可见光度计(UV-Vis)等测试。

## 1 样品宝石学特征

针钠钙石,理想化学组成  $\text{NaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$ ,三斜晶系,空间群  $P-1$ ,具有 1A 和 2M 两种多型。单晶体制为二轴晶正光性,折射率  $N_g=1.632\sim 1.645$ ,  $N_m=1.605\sim 1.615$ ,  $N_p=1.595\sim 1.610$ ;解理  $\{001\}$  和  $\{100\}$  完全,摩氏硬度 4.5~5.0,密度约 2.74~2.89  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;透明-半透明,玻璃或丝绸光泽。

本文所用海纹石实验样品长约 1.6 cm,宽约 1.2 cm,呈水滴状(图 1),在肉眼及 10 倍放大镜下观察,其颜色为蓝白相间,底色以白色为主,蓝色呈块状分布,丝绸光泽。其主要宝石学特征如下:白色部分折射率为 1.60,蓝色部分为折射率 1.63,摩氏硬度约为 4.6,密度为 2.82  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,与 Lizzadro(1987)描述的结果基本一致。



图 1 海纹石样品

Fig. 1 Photograph of copper pectolite sample

## 2 X射线衍射分析

海纹石的 X 射线衍射(XRD)分析在北京同步辐射装置(BSRF)高压实验站 4W2-束线进行。角散模式的 X 射线入射波长为 0.6199 Å,光斑尺寸约(26

$\times 8$ )  $\mu\text{m}^2$ ,成像板探测器,采谱时间约 500 s。采用 Fit2d 软件对实验获得的二维衍射数据进行积分处理,从而获得一维的衍射谱并进行指标化(图 2),指标化后的结果通过 UnitCell 软件进行拟合,从而获得海纹石的晶胞参数。针钠钙石的晶胞参数为:  $a=7.98 \text{ \AA}$ ,  $b=7.02 \text{ \AA}$ ,  $c=7.02 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90.54^\circ$ ,  $\beta=95.14^\circ$ ,  $\gamma=102.55^\circ$ ,与文献报道值几乎相同(Buergler and Prewitt, 1961)。从图 2 可以看出,图谱中出现  $d$  值为 3.48、3.38、3.30、3.07、2.91、2.72、2.58、2.32、2.28、2.15、2.02、1.87、1.76、1.70 和 1.54 Å 等较强衍射峰,与标准针钠钙石(数据来源为 ICSD-33703)相比,其衍射峰的位置和强度基本一致,未发现其他超过最强衍射峰强度 1% 的杂质峰,这说明海纹石基本是由针钠钙石组成的,即便含有其他杂质矿物,其含量也很低。

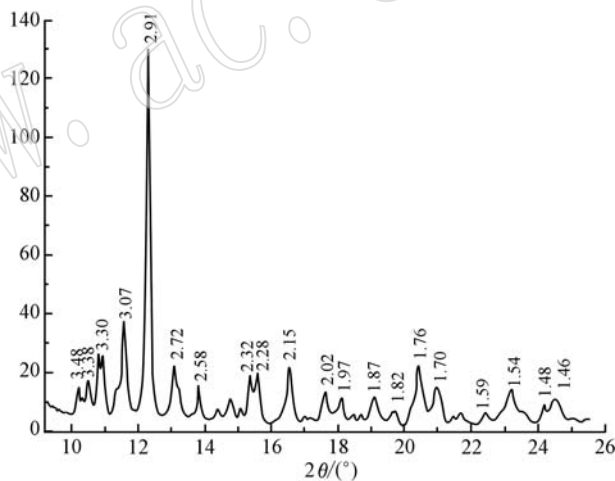


图 2 海纹石样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of copper pectolite

## 3 显微镜下光学观察

为了进一步了解海纹石的结构和构造,我们制作了标准岩石薄片,在偏光显微镜下对其进行了细致观察。薄片下部有大量平行的细小裂隙,中部有一个横贯样品的裂隙(图 3)。海纹石主体以纤维状集合体为主,纤维的排列有大致一致的方向;纤维长度大约在 0.01~0.02 mm 范围内,从理论上分析纤维延伸方向应该与  $b$  轴一致,因为这是针钠钙石结构中硅酸盐链  $[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$  的延伸方向,也是强键的延伸方向。整体上显示的干涉色为二级红-二级蓝,消光不均匀,显示出一定方向的波状消光特

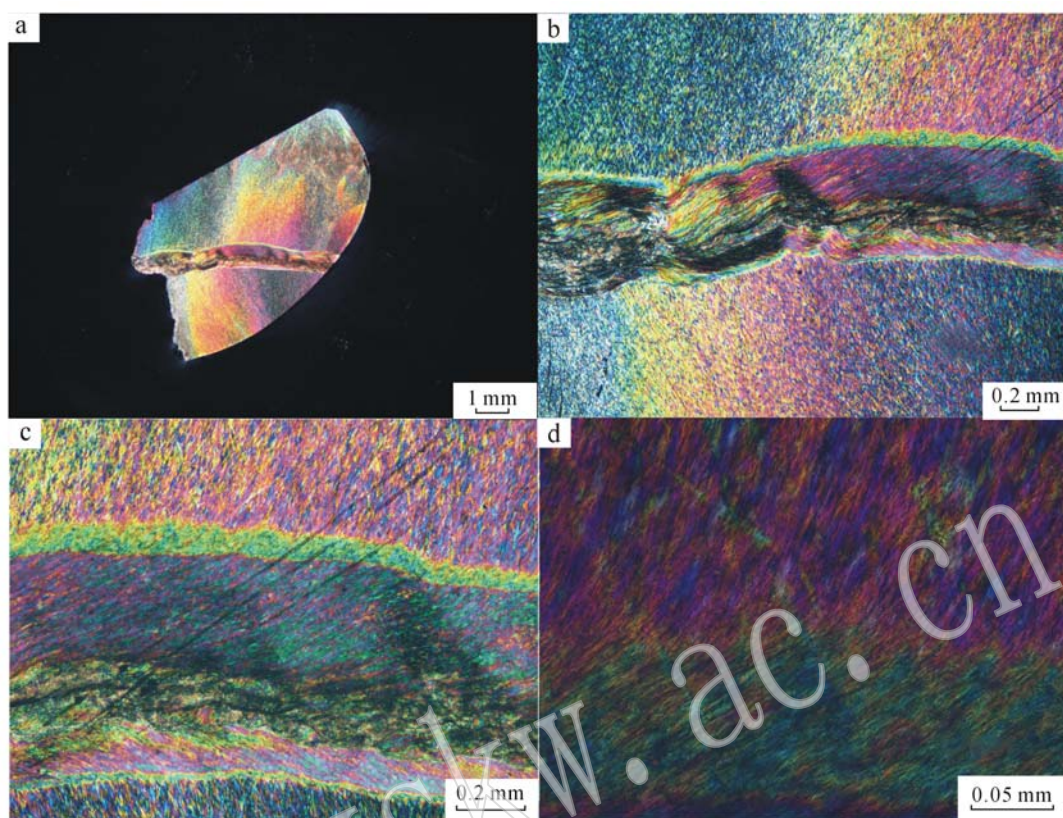


图 3 海纹石样品在正交偏光下的特征

Fig. 3 Characteristics of copper pectolite under polarizing microscope

征。从图中还可以看出,海纹石结构致密、质地单一,镜下未见其他矿物,成分比例接近 100%。

薄片观察表明,海纹石样品不同色调部分的样品未见矿物组成和结构构造上的明显差异,质地较为单一,均具有基本的纤维状结构构造特征。这与加拿大 Baffin 岛观察到的纤维状针钠钙石特征 (Hogarth *et al.*, 2001) 相似。

#### 4 能谱测试分析

采用 JSM-6480LV 扫描电镜以及美国热电公司生产的 Noran System six 能谱仪对海纹石样品进行了化学成分的能谱测定。

结果显示,海纹石样品不同颜色部分矿物颗粒均处于微米级别,为矿物微晶构成的集合体,主要化学成分相同,均由 Ca、Na、O、Si 组成,也说明海纹石样品的主要矿物组分为针钠钙石。在扫描电镜下,样品的化学成分均一,典型的能谱图如图 4 所示。

#### 5 红外光谱分析

红外光谱分析采用 TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪(分辨率约  $3\text{ cm}^{-1}$ ),对 4 种不同色调的海纹石样本进行了红外吸收光谱测试,结果如图 5 和表 1 所示。从图中可以看出,在  $400\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  范围内观察到 9 条吸收峰,4 种海纹石样品的振动吸收峰位置及其对应的强度均较为相似,并无明显区别。综合前人研究结果, $400\sim 500\text{ cm}^{-1}$  范围内的振动吸收峰应属于 Si—O—Si 的弯曲振动、 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$  范围内的振动吸收峰应属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动、 $900\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$  范围内的振动吸收峰应由 Si—O—Si 的不对称伸缩振动产生,位于  $\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于针钠钙石中的 OH 弯曲振动。海纹石样品的红外吸收谱峰(表 1),与矿物红外光谱图集中针钠钙石的谱峰基本一致(彭文世等, 1982; 应育浦等, 1982; Hammer *et al.*, 1998)。

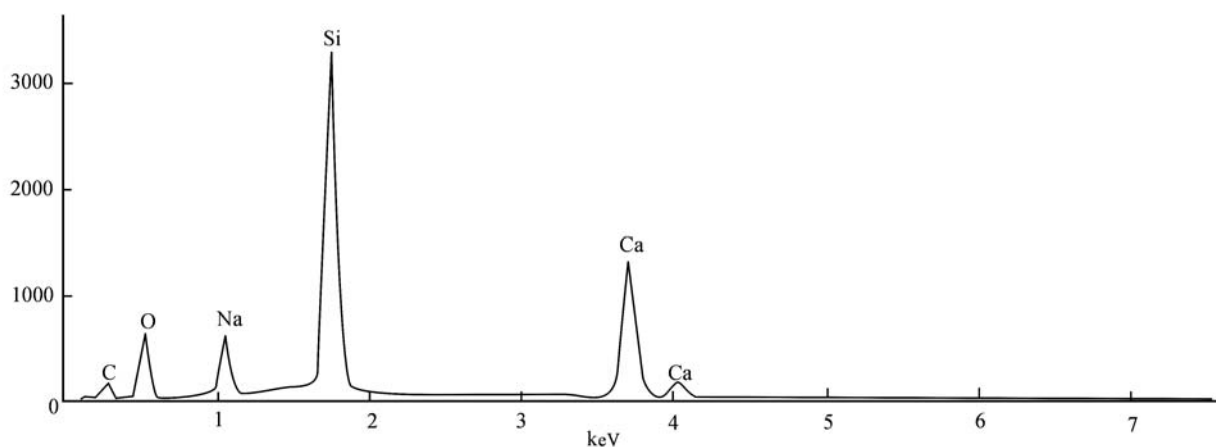


图4 海纹石样品的能谱图

Fig. 4 EDS of copper pectolite sample

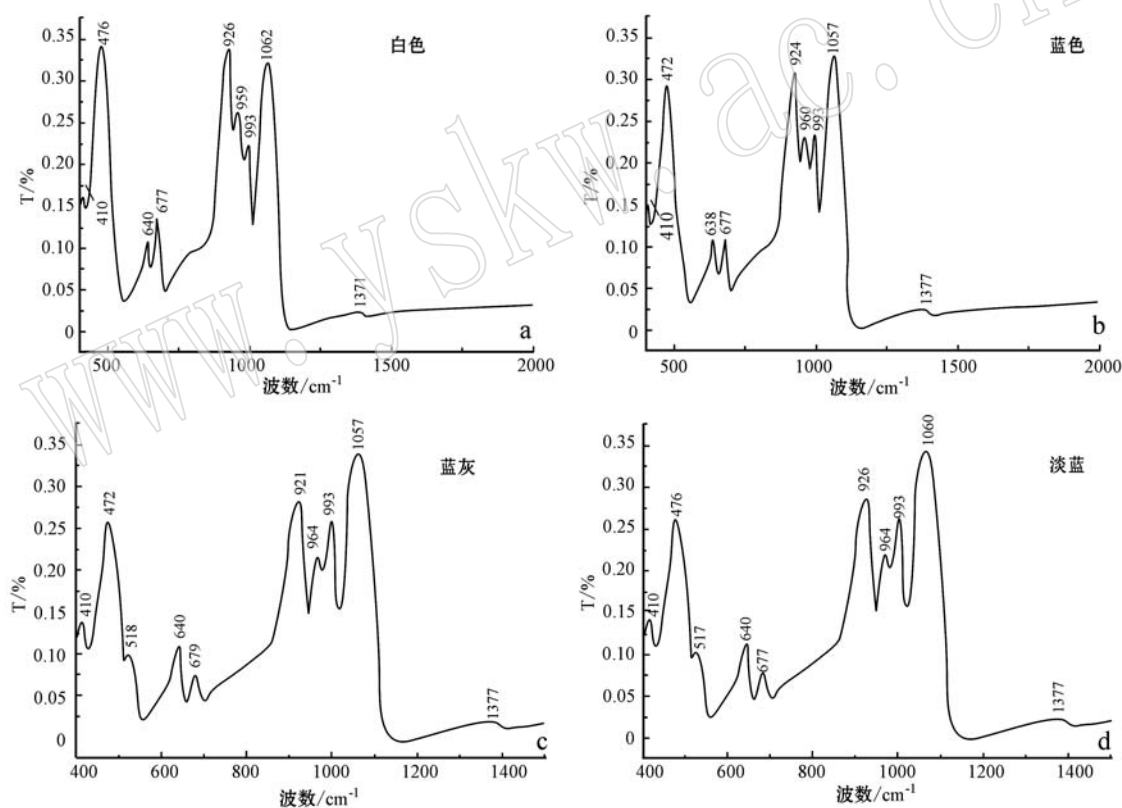


图5 海纹石样品的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of copper pectolite samples

## 6 紫外-可见光谱分析

使用紫外-可见光光度计对海纹石不同颜色部位进行了测试,结果如图6所示。结果表明,海纹石样品的4个颜色部位,在可见光600~800 nm范围内

均有宽的吸收峰带,最强吸收位分别位于667、682、685、699 nm处,它们对应的样品颜色分别为蓝灰色、蓝色、淡蓝色和白色。从结果看似乎有从深色到浅色吸收位置变大的趋势,与文献报道的海纹石最强吸收峰位置为640 nm(谢意红,2010;郑晨等,2013)相比有点偏高。

表 1 海纹石的红外吸收峰与谱峰归属

Table 1 Location and attribution of infrared absorption peaks of copper pectolite

红外吸收峰位置/cm <sup>-1</sup>				红外吸收谱峰归属
蓝色	白色	蓝灰	淡蓝	
410	410	410	410	Si—O—Si 弯曲振动
472	476	472	476	Si—O—Si 弯曲振动
—	—	518	517	Si—O—Si 对称收缩振动
638	640	640	640	Si—O—Si 对称收缩振动
677	677	679	677	Si—O—Si 对称收缩振动
924	926	921	926	Si—O—Si 不对称伸缩振动
960	959	964	964	Si—O—Si 不对称伸缩振动
993	993	993	993	Si—O—Si 不对称伸缩振动
1 057	1 026	1 057	1 060	Si—O—Si 不对称伸缩振动
1 379	1 371	1 377	1 377	O—H 弯曲振动

海纹石的蓝色与过渡金属元素,尤其是 Cu 密切相关, Cu<sup>2+</sup> 可能为海纹石的主要致色元素。在针钠钙石结构中, Cu<sup>2+</sup> 唯一可能占据的是 Ca<sup>2+</sup> 位置, Cu<sup>2+</sup> 通过类质同像替代进入晶格,其致色机理是其外层 3d 轨道电子跃迁产生光的吸收所致。依据前人的认识, Cu<sup>2+</sup> 的外层 3d 轨道发生能级分裂,其对应的电子跃迁形式只有一种,即在可见光区只对应一处明显吸收,相应的轨道分裂能大约为 1.94 eV。由于位于 667、682、685、699 nm 处的最强吸收峰对应的光子能量分别只有 1.86、1.82、1.81、1.77 eV, 小于 1.94 eV 的理论值,故本文结果还不能确认海纹石的蓝色是由 Cu 所致,推测也有其他微量致色元

素的贡献。

## 7 结论

海纹石以其蓝色和白色交织成网状纹理而得名。通过 X 射线衍射、显微镜观察、红外和紫外-可见光吸收光谱研究,认为海纹石样品的不同颜色部位具有基本相同的矿物组成,均为单一的致密纤维状的针钠钙石,纤维长度在 0.01~0.02 mm 左右。这说明蓝白色调的分布,与矿物组成的差异无直接关联。不同色调的海纹石样品在红外光谱和紫外-可见光吸收光谱上都没有表现出本质的差别,这也佐证了其致色原因为微量元素致色。根据紫外-可见光谱分析及前人研究结果,除 Cu 外,海纹石的蓝色也可能有其他微量元素(如 Cr、V 等过渡元素)的贡献。

## References

- Arakcheeva A, Pattison P, Meisser N, *et al.* 2007. New insight into the pectolite-serandite series: a single crystal diffraction study of Na(Ca<sub>1.73</sub>Mn<sub>0.27</sub>)[HSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] at 293 and 100 K[J]. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 222(12): 696~704.
- Buerger M J and Prewitt C T. 1961. The crystal structures of wollastonite and pectolite[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 47: 1 884~1 888.
- Farmer V C. Translated by Ying Yupu. 1982. *The Infrared Spectra of Minerals*[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Hammer V M F, Libowitzky E and Rossman G R. 1998. Single-crystal IR spectroscopy of very strong hydrogen bonds in pectolite, NaCa<sub>2</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)] and serandite, NaMn<sub>2</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)] [J]. *American Mineralogist*, 83(5~6): 569~576.
- Hogarth D D, Posfai M, Buseck P R, *et al.* 2001. Fibrous nepheline, pectolite and plagioclase from Baffin Island[J]. *European Journal of Mineralogy*, 13(1): 51~56.
- Lizzadro J. 1987. The interesting story of a new blue gem material called Larimar[J]. *Lizzadro Museum*, (Summer-Fall): 13~14.
- Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. *The Infrared Spectra Atlas of Minerals*[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Wang Jianming. 2010. A rare gem—blue pectolite[J]. *Jiangsu Geology*, 34(3): 295~299(in Chinese).
- Sullasi H L, Khoury H J, Barros V, *et al.* 2010. Thermoluminescence response of the larimar rocks[J]. *Radiation Measurements*, S3-6:

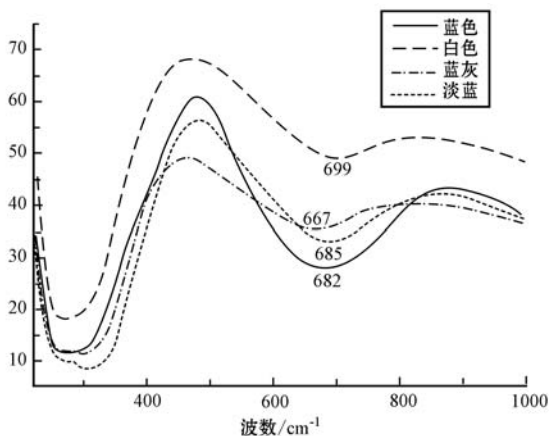


图 6 海纹石样品的紫外-可见光谱

Fig. 6 UV-Vis transmission of copper pectolite samples

540~542.

Woodruff R E. 1986. Larimar: beautiful blue and baffling[J]. *Lapidary Journal*, 39(10): 26~32.

Woodruff R E and Fritsch E. 1989. Blue pectolite from the Dominican Republic[J]. *Gems & Gemology*, 25: 216~225. Xie Yihong.

2010. Gemmological research on Larimar Stone from Dominica[J].

*Journal of Gem & Gemmology*, 12(2): 7~10(in Chinese).

Xie Yihong. 2010. Gemmological research on Larimar Stone from Dominica[J]. *Journal of Gem & Gemmology*, 12(2): 7~10(in Chinese).

Zheng Chen, Yin Zuowei, Yin Ke, *et al.* 2013. Mineralogical and spectral characteristics of copper pectolite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 33(7): 1977~1981(in Chinese).

## 附中文参考文献

彭文世, 刘高魁. 1982. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社.

汪建明. 2010. 稀少的宝石——蓝色针钠钙石[J]. *地质学刊*, 34(3): 295~299.

谢意红. 2010. 多米尼加蓝色宝石 Larimar 的宝石学研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 12(2): 7~10.

应育浦等译(Farmer V C 编). 1982. 矿物的红外光谱[M]. 北京: 科学出版社

郑晨, 尹作为, 殷科, 等. 2013. “海纹石”的矿物学及谱学特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 33(7): 1977~1980.

www.yskw.ac.cn