

田黄宝石的矿物学研究

任磊夫

(北京大学地质系)

主题词: 田黄宝石; 珍珠石; 地开石; 福建

提 要: 我国名贵的田黄宝石, 经X-射线衍射分析、红外光谱分析、差热分析及电子显微镜等研究, 证实为一种罕见的珍珠石。田黄按宝石状态划分为三种: 1. 田黄冻, 矿物成分主要为珍珠石, 有时可见到一点伊利石。2. 田黄石, 是珍珠石与地开石成不同比例的混合物。3. 银裹金, 是纯白色半透明的地开石包裹着金黄色的冻状珍珠石。

这种宝石极为罕见难得, 仅在我国寿山的坂田砾石层中偶然发现。文中探讨了寻找原生田黄的标志。

“田黄”是我国封建帝王的一种御用印玺宝石, 对这种宝石御玺, 相传还有一段佳话: “某帝王北征, 戎马严冬印泥冻结, 田黄御玺融印泥而用宝, 群臣称奇, 御口亲封一两田黄一两金。”

我们虽不以此作为信证, 但历代相传确属名贵宝石, 现在市价约为黄金价格的三倍。

田黄宝石可谓世之奇珍, 用宝石家语言说: “润洁如脂、肌肤透黄, 颇有千载凝膏之感, 莹莹漫吐几分通灵之气。”硬度适中, 恰好用刀; 质地均一, 适为雕琢, 状如胶冻者称“田黄冻”, 为雕用宝石之冠。

笔者为搞清这种宝石究系何物, 曾两赴寿山调查收集标本, 并参观了大量宝石商店的田黄。

迄今, 田黄仅产于我国福建寿山之田坑砾石层中, 而原产矿脉一直未被发现, 当地采工世代相传都说, 山上无田黄, 只有田坑有田黄。这种说法当然是不对的, 但也还有三分道理, 这三分道理容后详谈。

关于田黄共有三种: 1. 田黄冻, 2. 田黄石, 3. 银裹金。经详细的矿物学研究, 田黄冻为珍珠石; 田黄石是含地开石的珍珠石到含少量珍珠石的地开石; 而银裹金是由一层半透明纯白色的地开石裹在田黄冻或田黄石之外的宝石。

珍珠石(Nacrite)原译为珍珠陶土, 据1984年《英汉矿物种名称》规定, 统一译为珍珠石。这种矿物在成分上与高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_2$ 完全相同, 在结构上为高岭石的一个多型, 其多型符号: 2Mbac为珍珠石, 2Mabc为地开石, 1Tc为高岭石。这些矿物多以粘土面貌出现, 而这里发现的珍珠石、地开石都是以一种珍贵宝石的面貌出现的。

现将研究数据分别报导如下:

一、X-射线衍射分析

笔者将田黄冻、田黄石、银裹金的白色包裹部分分别进行了X-射线衍射分析, 分析数据列于表1, 衍射图谱对比如图1, 图1A为田黄冻的衍射谱, 从其全部衍射数据表明,

除含微量伊利石($10.049 \text{ \AA}$ $I(001)$; $5.0392 \text{ \AA}$ $I(002)$; $3.3482 \text{ \AA}$ $I(003)$)外, 全部为珍珠石的反射。而银裹金的“银”白包皮部分, 全部反射为典型的地开石, 无任何杂质混入(图1C)。现在把图1A与图1C作一个对比, 就可以清楚地看出珍珠石与地开石的区别了。珍珠石, 2θ 在 34° — 39° 间构成一套“山”字型组合峰, 这套组合峰由 34° — 36° 为“山”字前峰, 它是 (020) 、 $(31\bar{2})$ 、 (206) 、 $(31\bar{3})$ 、 (021) 、 $(31\bar{1})$ 、 (114) 七个反射组成的混合峰、分裂极差, 这里只能分出 $2.5615 \text{ \AA}$ 及 $2.5265 \text{ \AA}$, 在 36° — 38° 间为一“山”字中峰, 峰形特征如同一个被折断的电线杆子立在那里, 它是由 (022) 、 (314) 、 (310) 、 (006) 、四个反射组成, 顶端分裂出参差不齐的三个小尖, 分别为 $2.4402 \text{ \AA}$ 、 $2.4149 \text{ \AA}$ 、 $2.4086 \text{ \AA}$, 而“山”字后峰为 $(11\bar{6})$ 反射 $2.3362 \text{ \AA}$ 。地开石 2θ 在 34° — 39° 间有尖锐的4个峰, 分别为 $2.5615 \text{ \AA}$ 、 $2.5129 \text{ \AA}$ 、 $2.3901 \text{ \AA}$ 、 $2.3209 \text{ \AA}$, 而 $2.3209 \text{ \AA}$ (132) 反射是这4个峰中的一个最

表 1 X-射线衍射分析数据

Table 1 X-ray diffraction data of tianhuang

A 田 黄 冻			B 田 黄 石			C 银裹金白色部分		
d	l	hkl	d	l	hkl	d	l	hkl
10.049	4	$I(001)$						
7.1897	100	002	7.1897	100	002	7.1897	100	002
5.0392	3	$I(002)$						020
4.4577	25	$11\bar{1}$	4.4579	25	$11\bar{1}$	4.4577	20	$11\bar{1}$
4.4138	40	$20\bar{2}$ 110	4.4138	40	$20\bar{2}$ 110	4.3922	21	110
4.1486	30	$11\bar{2}$ 200	4.2872	5	$D 021$	4.2872	13	021
3.9656	4	111	4.1416	30	$11\bar{2}$ 200	4.1310	30	$11\bar{2}$
3.7983	1	113	3.9656	6	111	3.9656	6	111
3.6302	110	004	3.8306	12	$D 022$	3.8306	20	022
3.4767	6	$20\bar{4}$	3.6302	100	004	3.5870	100	004
3.4241	7	112	3.4767	6	$20\bar{4}$	3.4371	10	112
3.3482	6	$I(003)$	3.4310	10	112	3.2756	2	023
3.1291	4	$11\bar{4}$	3.1291	4	$11\bar{4}$	3.1078	3	114
3.0760	11	202	3.0760	11	202	3.1078	3	113
2.9377	5	113	2.9377	5	113	2.9377	3	113
2.6961	1	115				2.7945	4	024
2.5615	10	$\left\{ \begin{array}{l} 020 \\ 31\bar{2} \\ 206 \end{array} \right.$	2.5615	10	$\left\{ \begin{array}{l} 021 \\ 31\bar{2} \\ 206 \end{array} \right.$	2.6649	1	115
	B	$\left\{ \begin{array}{l} 31\bar{3} \\ 021 \\ 31\bar{1} \\ 114 \end{array} \right.$		B	$\left\{ \begin{array}{l} 31\bar{3} \\ 021 \\ 31\bar{1} \\ 114 \end{array} \right.$	2.5615	15	130 $20\bar{2}$
2.5265	15		2.5265	15		2.5129	20	114 $13\bar{2}$ 200
			D 2.5129					

续表

2.4402	30	022	2.4420	30	022	2.3901	15	006
2.4149	28	314	2.4149	28	314	2.3209	40	132
2.4086	11	310	2.4086	33	310			244
		006			006			
2.3362	15	116	2.3300	37	N 116	2.2149	5	{134 202}
2.2962	1	315			D {132 204}	2.1110	2	206
2.2521	1	311	2.2962	1	315	1.9812	15	206 134
2.2149	1	{222 402}	2.2521	2	311	1.9395	2	{225 116}
2.1157	1.5	316	2.1157	2	316			
2.0970	2	204	2.0970	2	204	1.9012	4	004
2.0741	2	312	2.0741	2	{312 224}			
		224						
2.0380	2	400	2.0380	2	400	1.8620	8	{136 204 223 226}
1.9712	5	{220 208}	1.9812	12	D {206 134}	1.8090	2	
1.9375	8	{225 317 116}	1.9375	10	{225 317 116}	1.7924	9	008 118
1.9201	8	025	1.9201	10	025	1.6851	2	
1.9012	7	313	1.9012	8	313	1.6710	2	
1.8192	1	226						
1.7990	10	008	1.8620	4	D 136	1.6515	15	{151 208 136}
1.7740	1	{402 206 318}	1.7990	10	008			
			1.7740	2				
			1.7341	2				
1.7341	1	{408 314}	1.6515	13	151 D 208 136	1.630	1	241
1.6515	4					1.6142	1	
1.6515						11.5888	2	{138 206}
1.622			1.6221			1.5514	10	
1.6065	3		1.6065	3		1.488	25	{060 332}
1.5891	2	315	1.5891	3		1.4713	1	226
1.5594	2	{228 510}	1.5594	3		1.4589	4	062
1.487	28	{604 518 332}	1.487	32	{D 060 N 604}			334
1.4742	3	{028 422 226}	1.4742	3				
1.4617	6	{606 316 334 330}	1.4617	6				

强峰,它比珍珠石相应位置的 $(11\bar{6})2.3362\text{ \AA}$ 反射强数倍,所以在珍珠石衍射谱中如发现“山”字后峰的高度大于“山”字峰高度时就意味着含有地开石,另外 2θ 在 $19^\circ-24^\circ$ 间珍珠石只有5个峰而地开石有6个峰,即在 $20.6^\circ-21^\circ$ 处有一个 $4.2872\text{ \AA}$ (021)的反射,而珍珠石在这个位置无峰,如果这里有反射就说明含有地开石,并且在 $23^\circ-24^\circ$ 位置地开石有 $3.8306\text{ \AA}$ (022)的强反射,如果这里的反射增强也意味着有地开石的存在。

根据以上的分析,田黄冻是珍珠石,田黄石是含有地开石的珍珠石,银裹金的白色部分是纯净的地开石。

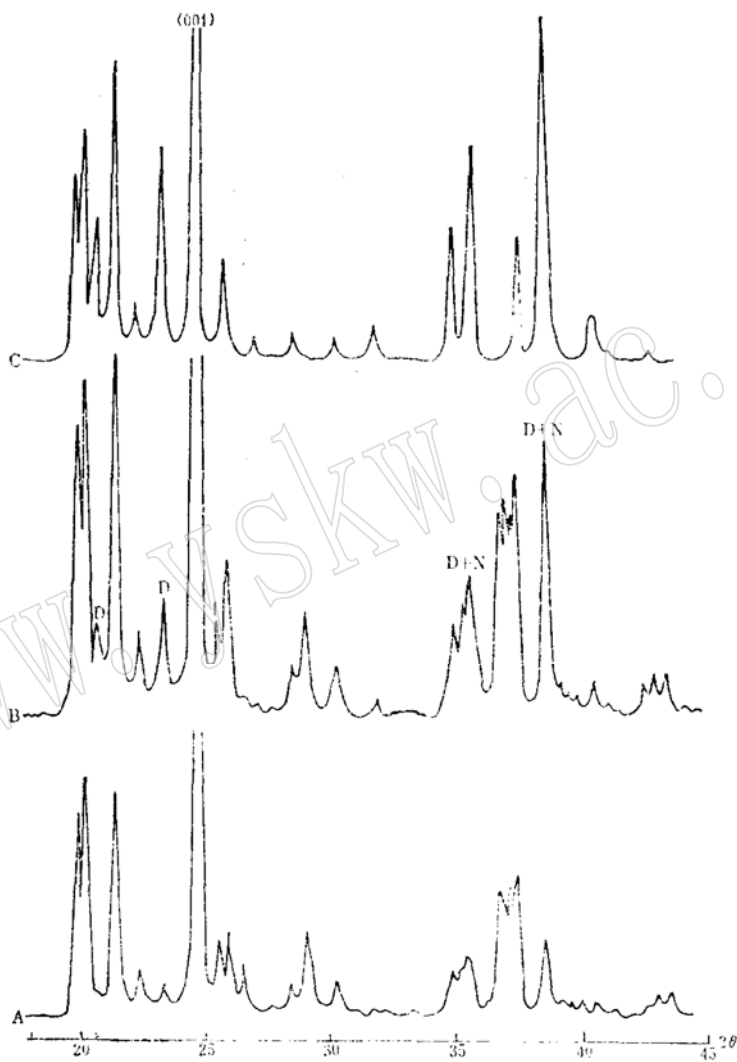


图1 样品的X-射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples

A—田黄冻, B—田黄石, C—银裹金白色部分, D—地开石, N—珍珠石

注: 由北京石油规划院中心实验室林西生测定, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$

二、差热分析

一般来说珍珠石与地开石的差热曲线是很难区别的, 但田黄(泛指田黄宝石——包括田黄冻、田黄石)的差热曲线却十分特殊, 它的脱羟谷从 420°C 开始拖拖拉拉到 710°C 形成一个

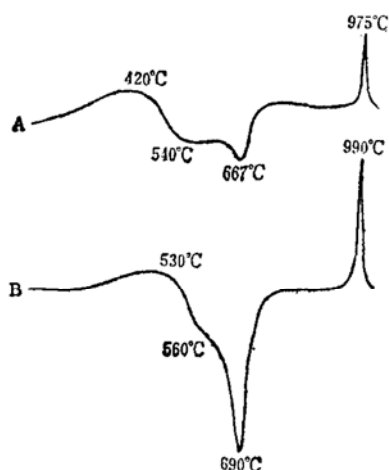


图2 田黄(A)及银裹金的白色包皮部分(B)的差热分析曲线

Fig. 2 DTA patterns of tianhuang(A) and white part of gold covered with a coat of silver (B)

注: 分析人: 任磊夫, 每分钟升温20°C

小宽敞平浅的吸热谷, 并在667°C有一个尖锐的吸热峰(图2A), 这种情况只能解释为羟键能不均一性造成的, 引起这种不均一性的原因可能是由于铁离子进入八面体晶格造成的铝离子配位无序性的结果。而银裹金的白色包皮是纯净的地开石, 所以它有典型的地开石的热谱(图2B), 它有一个深大的脱羟谷, 起始于530°C, 到560°C有一个小停顿, 到690°C脱羟结束迅速回返, 到710°C回返结束。在560°C的小停顿出现一个小鼓肚, 这暗示结构中存在空位无序。

另外, 在高温部分都存在一个结晶相的放热峰, 这是高岭石族矿物所共有的, 但这里的田黄的放热峰较正常的放热峰低10°C的样子。引起这种偏低(正常的应为990—1000°C, 而田黄冻为975°C)的原因是由于田黄中含铁。

三、红外吸收光谱

珍珠石与地开石这两种矿物的红外吸收光谱极为相似, 但田黄冻却与标准的珍珠石略有不同, 这主要表现在羟基吸收带(图3)

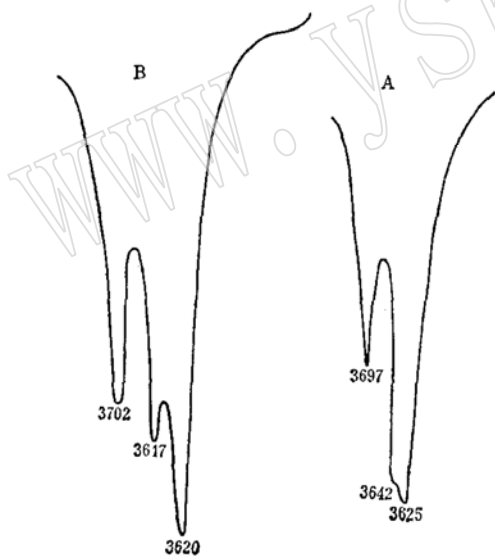


图3 红外吸收光谱(单位 cm^{-1})

Fig. 3 Infrared absorption spectra

A—田黄冻(珍珠石) B—银裹金白色部分(地开石)

注: 由北京大学朱炜炯测定

上, 按正常的珍珠石在3700—3600 cm^{-1} 有透过率递减的三个吸收峰, 而田黄冻却只有两个吸收峰, 分别为3697 cm^{-1} 、3625 cm^{-1} , 但是经过展开后可以看到在3642 cm^{-1} 处有一个小肩状停顿(图3A), 这说明第二吸收与第三吸收没有明确分裂开, 这种现象应该是认为由于铁离子进入八面体使铝占位无序化引起的。

图3B是银裹金的白色包皮部分, 这是一个典型地开石吸收峰, 它的羟基吸收带清楚地分裂成三个吸收峰, 分别为3702 cm^{-1} 、3647 cm^{-1} 和3620 cm^{-1} 。

在中频和低频波段的O—Si—O、O—Al—OH吸收, 珍珠石与地开石完

全相似, 不一一赘述。

四、电子显微镜下的研究

田黄冻在扫描电镜下主要是呈团粒状结构(照片1), 个别部位结晶度稍高一些, 以可

看到(001)。银裹金的白色包皮的地开石与田黄冻在扫描电镜下并没有什么区别(照片2),如果把这种地开石与温州土状地开石作个对比,差别就大了。土状地开石结晶程度非常高,多数都呈柱状塔晶(照片3),这是为什么呢?因为这种土状地开石有良好的结晶空间和结晶的物理化学条件,以单个晶体在一起而构成土状,冻状宝石的结构说明是由于一种硅铝凝胶陈化而形成的,当这些硅铝凝胶向地开石或珍珠石转化时,它没有结晶空间,所以在它没有突破胶态结构的面貌之前仍保留着团粒结构,但当其胶态向晶态转化($x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150^\circ\text{C}} \text{Al}_4(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)突破胶态团粒则出现了某些晶面。这种宝石的内部普遍存在一种条纹结构(照片4),这就是当地采工作为鉴别田黄标志的“萝卜纹”(田黄冻纹细,田黄石纹粗)在电子显微镜下的超微结构,这种超微结构显然也是一种原始胶态结构,暗色条纹是含铁部分(能谱证实),透明条纹是不含铁的部分,田黄冻的特有黄色就是由于这种超微混融而造成的。

经电子探针分析,结果如表2,从表中可以看到透明条纹与暗色条纹成分基本相同,所差的就是暗色条纹含Fe,而透明条纹不含Fe。由于探针不能测定 H_2O^+ 、 H_2O^- ,所以化学式暂不计算。

表2 田黄冻电子探针分析结果

Table 2 Electron microprobe analyses of tianhuang gel

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO
透明条纹	0.37	0.02	0.02	0.02	0.00	45.92	37.61	0.00	0.00
暗色条纹	0.75	0.04	0.02	0.02	0.00	44.78	36.76	0.00	0.24

注:由北京大学舒桂明测定。

到现在应该回答文章开始时提到的那三分真理了:

1.田黄为什么只见于砾石层中而山上找不到呢?因为田黄是以宝石标准而出现的,它是以润色通灵为标志,而这个“润色通灵”是在砾石层中完成的,首先是搬运磨光,其次是适度的氧化润色,那些超微混溶的铁,经氧化而变成红色,但与白色透明纹相混合则产生一种“入洁通灵”的黄色,所以当地采工有“熟透”、“未熟透”之说,他们在开采实践中对那些润色欠佳的田黄称为“未熟透”,也就是说再过一定时间它是可以熟透变成润色绝佳的田黄宝石的。

2.原生“田黄”(珍珠石)产在中生代火山碎屑岩经次生石英岩化的裂隙硅铝凝胶脉中,这种原生田黄若以通灵润色为标志是无论如何也找不到的。现在我们知道它是珍珠石,我们可以用矿物学方法找到原生田黄了。

3.通灵润色是原生田黄在自然界长期作用下形成的,我们能不能用人工的方法把它完成呢?这完全是可能的,因而开发原生田黄将为国家创造很大的经济效益,希望有关方面能引起注意。

最后谨向协助笔者完成测试工作的林西生、朱炜炯、舒桂明和于众等同志表示感谢。

Mineralogy of Tianhuang Gem

Ren Leifu

(Department of Geology, Beijing University)

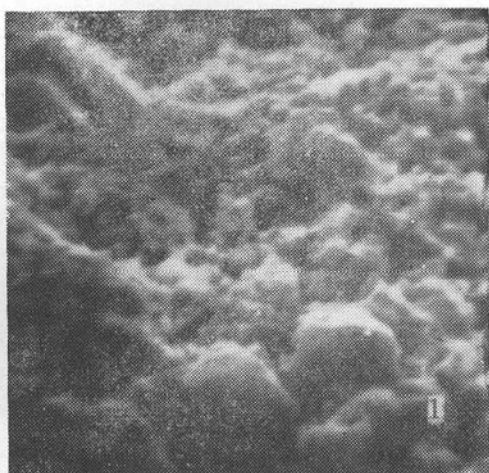
Key words: Tianhuang gem; nacrite; dickite; Fujian

Abstract

A famous precious gem found in China and called tianhuang has been investigated by such means as X-ray diffraction, infrared spectroscopy, differential thermal analysis and electron microscopy. The results indicate that this mineral is a rare sort of nacrite and can be grouped into three kinds according to gemmology:

1. Tianhuang gel: having nacrite as main composition, occasionally with a small amount of illite.
2. Tianhuang stone: a mixture of nacrite and dickite in varying proportions.
3. Gold coated with silver: golden-yellow nacrite wrapped in dickite which is pure white in colour and transparent to semitransparent.

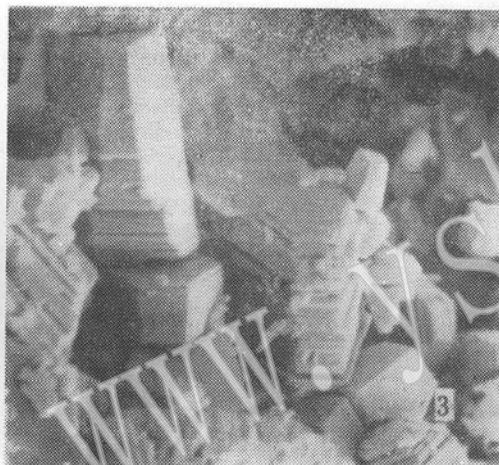
This type of gem is very rarely seen in the world and is only found in Bantian gravel bed in Shoushan, Fujian province. It is so valuable that its price is three times as high as that of gold. The indicators for primary tianhuang ore are also discussed in this paper.



照片 1. 田黄冻的胶态团粒结构
扫描电镜 $\times 5200$



照片 2. 银裹金白色部分呈团粒结构
扫描电镜 $\times 6000$



照片 3. 温州土状地开石全自形塔晶结构
扫描电镜 $\times 2100$



照片 4. 田黄冻超微“萝卜纹”结构
透射电镜 $\times 70000$