

加拿大卡西碧玉宝石学性质与特征研究

刘 佳

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要:对中国碧玉市场上销售的加拿大卡西碧玉样品进行了电子探针成分分析(EPMA)。卡西碧玉的矿物成分主要为透闪石。碧玉的常规宝石学性质与特征与 GB/T16553-2011 国标数据一致。显微硬度测试其维氏硬度在 813.6~605.7 N/mm² 之间。利用压片法和粉末法分别测试获得了卡西碧玉的红外光谱特征,KBr 压片法相比较压片法可以揭示碧玉更多的结构特征。

关键词:卡西矿;碧玉;显微硬度;红外光谱

中图分类号: P619.28⁺.3; P578.955

文献标识码:A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0010-05

A gemological study of jasper from the Cassiar mine, Canada

LIU Jia

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The jasper produced in the Cassiar mine of Canada and sold in China's market was studied in this paper. The jasper samples were tested by electron microprobe analysis (EPMA). The jasper is mainly composed of tremolite. The conventional gemological properties and characteristics of the jasper samples are consistent with the data of GB/T16553-2011 Jewelry National Standard. Tests show that the Vickers microhardness of the jasper is between 813.6~605.7 N/mm². The IR spectra were obtained by means of squash method and powder Infrared method, and the results show that the former method could provide more information of IR spectra for jasper samples.

Key words: Cassiar mine; jasper; Vickers microhardness; infrared spectra

绿色玉石一直是国人非常喜爱的宝石品种。和田玉作为“中国候选国石”之一,人们一直对其情有独钟,再加上绿色是人们非常钟爱的颜色,因此市场上碧玉的价格一直不断上涨。中国市场上的碧玉主要来自于加拿大、俄罗斯、韩国、新西兰、中国等地(唐延龄等,2002; 王时麒等,2008; 史淼等,2009)。加拿大是世界上最早开发和利用碧玉的国家之一,其碧玉资源十分丰富,储藏量居世界首位,市场前景十分广阔。加拿大碧玉矿床主要分布于北美的科迪勒拉山脉,地理位置位于不列颠哥伦比亚省境内,分布于 Polar、Cassiar、Mount Ogden 地区。其中的卡西(Cassiar)碧玉矿床产出的碧玉颜色鲜艳纯净、质地

细腻均一,质量等级高,加工出来的成品深受国人的喜爱。对卡西(Cassiar)矿碧玉性质和特征的研究和揭示十分必要。本文通过对加拿大卡西矿这一世界上另一重要碧玉宝石的研究,为碧玉的质量评价和市场营销提供科学的依据,为其加工和利用提供一定的借鉴。

1 卡西碧玉矿的地理位置和碧玉地质产状

卡西碧玉矿床位于加拿大的海岸山脉与洛矶山脉之间的中部大断裂和蛇纹岩带之间,哥伦比亚

省的北部。省内碧玉矿床由北至南分别分布有 Cassiar、Polar、Cry and Dease lake、Mount Ogden 以及 Southern B.C. 矿区。

卡西矿与卡西尔石棉矿伴生,矿区位于麦克达姆山,平均海拔1 830 m。碧玉矿脉位于 Sylvester 组地层中,矿体赋存于岩席状的蛇纹岩岩体内。走向近于南北,倾向东,倾角 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 。碧玉矿床属气成热液成因类型矿床,其与超基性岩的蚀变交代有关。碧玉形成在岩浆期后气液活动过程中,并以交代为主导作用。碧玉主要形成于蛇纹岩侵位后的极短时间内,属于蛇纹岩与基性火成岩的交代蚀变产物(王时麒等,2008)。

碧玉的化学成分主要为 SiO_2 、 MgO 、 CaO 以及少量的 FeO 。 SiO_2 的含量较高,而 Al 的含量较低,说明碧玉是在贫铝的地质环境中形成的(王时麒等,

2008)。黑色固体包体测试为铬铁矿(铁铬铁矿)和钙铝榴石。

碧玉矿物成分属于透闪石逐步向阳起石过渡, Fe 是碧玉呈现绿色的主要原因, Mn 在碧玉的致色方面也起到了一定的作用。碧玉颜色越深,阳起石的含量越高。水线呈现白色,呈现油脂光泽到丝绢光泽,主要原因是透闪石石棉及阳起石石棉。其中部分黄褐色为褐铁矿侵染致色。绿点为钙铝榴石。

2 样品及分析方法

碧玉样品采自于加拿大的 Cassiar 矿区。标本整体呈现深绿色,局部为褐绿色、墨绿色(图 1)。除此之外,还有一些颜色呈不甚均匀的绿色至暗绿色,半透明-微透明。

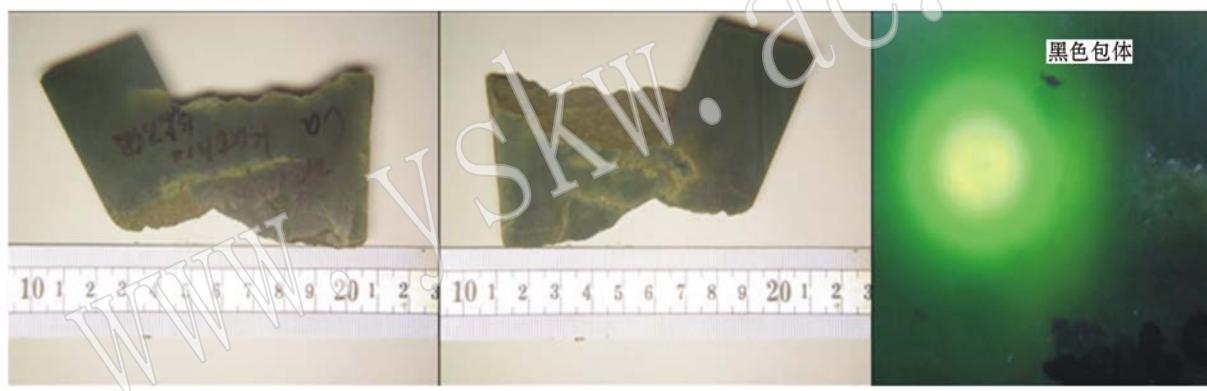


图 1 卡西矿碧玉样品及透射光下的特征

Fig. 1 Cassiar jasper samples and their characteristics under transmission light

折射率测定使用的是中国地质大学(武汉)生产的 GIC 折射仪。显微硬度测试使用的是 Leitz Ortholux-Bk。测试条件为 50 W 反射光,保持时间 10 s, 放大倍数 500 倍。密度测试采用静水力学法测试。

电子探针分析在中国地质大学(北京)电子探针室进行。使用的是 JXA-8100 电子探针仪。仪器型号 JXA-8100 分析条件,加速电压 5 kV,束流 $1 \times 10^{-8} \text{ A}$,束斑 $1 \mu\text{m}$ 。标准样品为美国 SPI 公司的 53 种矿物。

红外光谱分析使用的是德国布鲁克公司生产的 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪。选择矿物成分单一的样品。分别采用粉末压片透射法和漫反射法进行分析。红外光谱仪的分辨率为 4 cm^{-1} , 测量范围 $4 000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32 次。温度

26°C , 相对湿度 60%。

3 碧玉的化学成分特征

分别选取了两个典型碧玉样品进行成分分析,获得的数据见表 1。化学成分中 SiO_2 58.8%, CaO 13.8%, MgO 24.6%, FeO 4.39%, H_2O 2.8%。透闪石矿物的理论分子式为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, 阳起石的化学成分为 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}_{2+})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ 。其中透闪石中 FeO 的含量可达 3%, 而阳起石中 FeO 的含量为 6%~13%(王濮等,1987)。根据分析测得了化学成分数数据分析,可以看出卡西碧玉矿物成分应为透闪石,属于透闪石-阳起石类质同像系列。

表1 加拿大卡西矿碧玉的电子探针分析数据

 $w_B / \%$

Table 1 EMPA of jasper from Cassiar mine, Canada

样品	编号	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ZnO	Total
CKGN1-1	0.22	21.07	0.58	57.54	12.92	0.07	0.15	0.35	4.34	—	97.24	阳起石
CKGN1-2	0.17	20.87	0.79	57.01	13.29	—	0.21	0.55	4.43	—	97.32	阳起石
平均	0.195	20.97	0.685	57.275	13.105	0.035	0.18	0.45	4.385	—	97.28	

测试单位：中国地质大学(北京)电子探针室 测试者：尹京武。

从表1的分析结果计算CKGN1-1、CKGN1-2二点的晶体化学式，结果分别为 $\text{Ca}_{1.9224}\text{Mg}_{4.3627}\text{Fe}_{0.5040}\text{Si}_{7.9916}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}_{1.9834}\text{Mg}_{4.3343}\text{Fe}_{0.5160}\text{Si}_{7.9419}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。它们的平均值计算的化学式为 $\text{Ca}_{1.8804}\text{Mg}_{4.1872}\text{Fe}_{0.5103}\text{Si}_{7.7114}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。二点的 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ 比值分别为0.896、0.894，平均值为0.895，属于透闪石向阳起石过渡类型(王濮等，1987)。 Fe^{2+} 的含量决定了碧玉颜色的深浅。通常 Fe^{2+} 含量越高，碧玉的颜色越深。

4 宝石学性质与特征

加拿大卡西碧玉主体颜色为绿色，并伴有灰绿、黄绿、墨绿、褐绿等色调。分析样品整体颜色均一，呈深绿色，局部可呈现褐绿色、墨绿色等不均一性。油脂光泽至蜡状光泽，经抛光后可呈现玻璃光泽。半透明至不透明，绝大多数为微透明。与俄罗斯、韩国碧玉进行对比，卡西碧玉透明度稍高。点测碧玉样品的折射率值，折射率值在1.60~1.61之间，与国标的数值一致(国家珠宝玉石质量监督检验中心，2011)(表2)。

表2 加拿大卡西矿碧玉的常规宝石学性质与特征

Table 2 Conventional gemological characteristics of Cassiar Jasper, Canada

标本号	颜色	折射率	相对密度 (g/cm^3)	发光性 (荧光和磷光)	滤色镜下 反应
CKGN1-1-1	深绿色	1.61	2.98	无	绿色
CKGN1-1-2	深绿色	1.61	3.01	无	绿色

玉石硬度是宝石重要性质与特征之一，它决定了宝石的耐久性和可加工性。高硬度的玉石经久耐用，并能保持玉石制品历久弥新。在同一样品的不同部位进行显微硬度测试，硬度的测试结果略有不同(表3)。

对玉石样品的显微硬度测试结果显示，压痕的

对角线长度平均值为21.35~26.20，其维氏硬度在813.6~605.7 N/mm²之间。硬度的变化代表了玉石矿物成分的不均一性，摩氏硬度大于5.7，表明样品的硬度在碧玉硬度值的范围之内。

表3 加拿大卡西矿碧玉的硬度

Table 3 Hardness analyses of Cassiar jasper, Canada

样号	压痕			试验力/gf	维氏硬度 N/mm ²	摩氏硬度 /Hm
	序号	d1	d2			
CKGN1-1	1	24.5	24.7	24.60	200	612.8
	2	21.1	23.1	22.10	200	759.3
	3	21.9	21.4	21.65	200	791.2
	4	21.5	24.0	22.75	200	716.5
	5	22.7	25.2	23.95	200	646.5
	6	22.0	23.0	22.50	200	671.5
CKGN1-2	1	22.0	21.7	21.85	200	776.8
	2	21.6	21.2	21.35	200	813.6
	3	24.4	22.7	23.55	200	668.7
	4	24.9	24.6	24.75	200	605.4
	5	25.4	23.8	24.60	200	612.8
	6	22.8	23.6	23.20	200	698.1

碧玉主要矿物成分为透闪石，其具有 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$ 双四面体组成的双链状结构。不同的测试方法获得的红外光谱特征有一些差别。反射法获得的红外光谱显示在1 200~4 000 cm⁻¹范围内共有5个主要吸收峰，它们分别是996.27、916.37、752.14、536.94和459.64 cm⁻¹(图2)。KBr压片法测得的红外光谱图的峰更加复杂，峰的位置分别为1 100.39、1 064.74、999.47、954.12、754.89、682.21、567.33和453.76 cm⁻¹。其中1 200~900 cm⁻¹附近出现有Si—O—Si的非对称伸缩振动峰，800~600 cm⁻¹附近的两个吸收峰强度较弱，此峰属Si—O—Si对称伸缩振动峰。600~400 cm⁻¹范围内2个较强的吸收峰属Si—O弯曲振动峰以及M—O振动峰。3 400~3 600 cm⁻¹间具有两个明显的吸收峰(图3)，分别为3 662.42和3 406.73 cm⁻¹两个峰。该峰为OH⁻峰，显示其中含有结构水。图2中的羟基峰相比较于图3

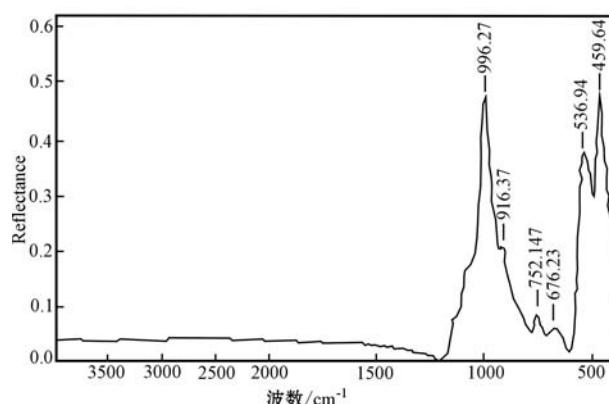


图 2 卡西碧玉反射法红外光谱图

Fig. 2 Reflection infrared spectrum of jasper from the Cassiar mine, Canada

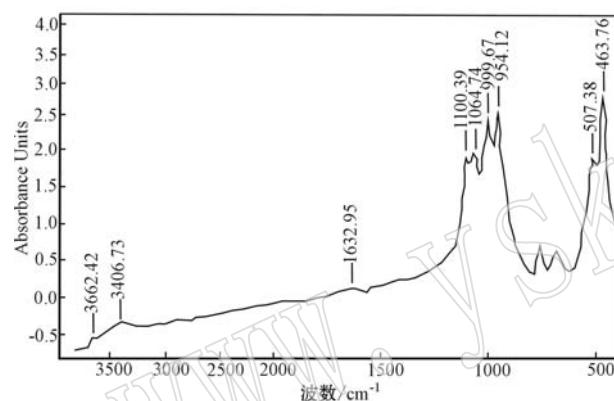


图 3 卡西碧玉压片法红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of jasper from the Cassiar mine of Canada by using the pressing plate method

的水峰不明显,表明碧玉中几乎不含结构水。对比两种制样方法获得的红外光谱特征,压片法获得的信息量更大,更能揭示碧玉的本质特征(廖冠琳等,2012)。

对比分析俄罗斯和青海等在中国珠宝市场上销售的碧玉首饰的红外光谱谱图(王铎等,2009),三者之间红外光谱谱图基本一致,说明加拿大卡西碧玉具有与市场上其它产地碧玉的典型红外光谱特征,红外光谱图不能显示产地上的差异。

5 结论

加拿大不列颠哥伦比亚省境内的卡西地区是绿色软玉的重要产地之一。其产出的碧玉呈深绿色,颜色均一,油脂光泽至蜡状光泽。卡西碧玉相比于

俄罗斯和韩国碧玉透明度稍高,为微透明。折射率值在1.60~1.61之间。

对碧玉进行电子探针分析,计算获得化学式为 $\text{Ca}_{1.8804}\text{Mg}_{4.1872}\text{Fe}_{0.5103}\text{Si}_{7.7114}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。化学成分中 Al_2O_3 的含量很少,表明碧玉形成的地质环境应为富硅贫铝。碧玉中含有铬铁矿和钙铝石榴石包体。碧玉的维氏硬度在813.6~605.7 N/mm²之间,摩氏硬度大于5.7。

傅里叶红外光谱图显示在1200~900 cm⁻¹附近出现有Si—O—Si的非对称伸缩振动峰,800~600 cm⁻¹附近出现有属于Si—O—Si的对称伸缩振动峰,600~400 cm⁻¹范围内显示有两个较强的吸收峰属以及M—O振动峰。KBr压片法在3400~3600 cm⁻¹间具有两个明显的吸收峰,表明碧玉中含有结构水。反射法和KBr压片法相比较压片法可以揭示碧玉更多的结构特征。

致谢 广东玉鼎记珠宝玉器有限公司总经理张锦洪提供了确切产地的加拿大卡西碧玉标本以及整个项目实行所需要的的部分资金。中国地质大学吴瑞华老师、中国地质大学(北京)实验室以及北京大学老师们给予了很多帮助,在此一并致谢。

References

- Liao Guanlin, Zhou Zhengyu, Liao Zongting, et al. 2012. XRD and IR spectra study on green nephrite from Taiwan[J]. Journal of Gems and Gemmology, 14(4): 23~29 (in Chinese with English abstract).
- National Gemstone Testing Center. 2011. The National Standard Gem Testing[S]. GB/T 16553~2011 (in Chinese).
- Shi Miao and Guo Ying. 2009. Mineralogical characteristics of jasper and scanning electron microscope[J]. Mineral Deposits, 29(suppl.): 833~834 (in Chinese with English abstract).
- Tang Yanling, Liu Dequan and Zhou Ruhong. 2002. Geological characteristics of Manasi green jade in Xinjiang[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 21(suppl.): 21~25 (in Chinese with English abstract).
- Wang Duo, Xu Zebin, Sun Meng, et al. 2009. Study on the IR spectrum of jasper of different origin[J]. Infrared Technology, 31(12): 698~701 (in Chinese with English abstract).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1987. Systematic Mineralogy

- [M]. Geological Publishing House(in Chinese).
- Wang Shiqi and Yun Xuermei. 2008. Characteristics of material compositions and geological origin of green Hetian Nephrite[J]. Journal of Gems and Gemmology, 10(3): 4~7(in Chinese with English abstract).
- 廖冠琳, 周征宇, 廖宗廷, 等. 2012. 台湾碧玉的 X 射线粉末衍射和红外吸收光谱特征[J]. 宝石与宝石学杂志, 14(4): 23~29.
- 史 森, 郭 颖, 等. 2009. 碧玉的矿物学特征及其扫描电镜的研究[J]. 矿床地质, 增刊, 833~834.
- 唐延龄, 刘德权, 周汝洪, 等. 2002. 新疆玛纳斯碧玉的成矿地质特征[J]. 岩石矿物学杂志, 增刊, 21~25.
- 王 锋, 徐泽彬, 孙 猛, 曹姝 , 等. 2009. 不同产地碧玉的红外光谱研究. 红外技术, 31(12): 698~701.
- 王 濩, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 1987. 系统矿物学[M]. 地质出版社.
- 王时麒, 员雪梅, 等. 2008. 和田碧玉的物质组成特征及其他地质成因[J]. 宝石与宝石学杂志, 10(3): 4~7.

附中文参考文献

国家珠宝玉石质量监督检验中心. 2011.《珠宝玉石鉴定》国家标准, GB/T16553~2011[S].