

辽宁析木玉的宝玉石学特征研究

刘 溶, 范桂珍, 王时麒, 于 方

(北大宝石鉴定中心, 北京 100871)

摘 要: 利用偏光显微镜、X 射线粉晶衍射、电子探针、红外光谱、拉曼光谱和化学全分析, 对辽宁海城析木玉进行了系统测试分析。研究表明, 析木玉呈毛毡状结构, 矿物成分单一, 主要组成矿物为透闪石, 基本不含有其他副矿物。析木玉绿色与其含铁离子有关, 并随着 Fe 含量的增加, 颜色逐渐加深。

关键词: 透闪石; 结构; 矿物组成; 化学成分

中图分类号: P578.955

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0019-06

Gemological characteristics of Ximu jade

LIU Rong, FAN Gui-zhen, WANG Shi-qi and YU Fang
(Gems Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Gemologists are attracted by Ximu jade from Ximu Town in Liaoning Province for its fine structure. In this study, microscope, XRD, EMPA, FTIR, Raman and XRF were used to investigate the jade. It is found that the Ximu jade is an almost monomineralic rock, consisting mainly of tremolite with fibrous interlock structure. The green color is related to the Fe ion: with the increase of Fe ion content, the color becomes darker.

Key words: tremolite; structure; mineral composition; chemical composition

析木玉, 又称析木河磨玉, 为产于辽宁海城析木镇海城河的河磨玉(任喜祯, 2015)。析木镇地处辽宁省海城市东南 25 km 处, 流经析木镇的海城河源起小孤山镇的瓦子沟村兄弟山。近年来, 析木玉以其丰富的绿色、细腻温润纯净的质地, 而深受人们的喜爱。前人对析木玉的研究较少, 为了进一步认识析木玉, 笔者收集有关样品对其进行了系统的宝玉石学特征研究。

1 样品及测试方法

笔者选取了 4 块不同颜色样品的析木玉, 除了样品 Y-1 有一个抛光面外, 其他 3 块样品均是原石。肉眼观察样品为深绿色、黄绿色、绿色、浅绿黄色, 颜色均匀, 结构细腻, 如图 1 所示。样品 Y-1(图 1a)为

深绿色, 表面残存褐黄色皮; 样品 Y-2(图 1b)为黄绿色, 其中一面带有褐黄色皮; 样品 Y-3(图 1c)为绿色, 局部有沿裂隙分布的白色风化透闪石脉, 结构疏松; 样品 Y-4(图 1d)为浅绿黄色, 表面残存褐黄色皮。笔者对样品进行了宝玉石学测试、偏光显微镜观察、X 射线粉晶衍射测试、电子探针、红外光谱测试、拉曼光谱分析测试和化学全分析。

2 常规宝玉石学特征

样品的宝玉石学参数如表 1 所示。析木玉样品由深至浅依次为深绿色、绿色、黄绿色和浅绿黄色, 微透明, 油脂光泽或油脂-玻璃光泽, 参差状断口。用点测法测得折射率范围在 1.60~1.61 之间; 采用静水力学法测得相对密度在 2.94~3.00 g/cm³ 之间,

收稿日期: 2016-11-04; 修订日期: 2016-11-22

作者简介: 刘 溶(1987-), 硕士研究生, CGC, 从事珠宝玉石鉴定与研究, E-mail: 476167832@qq.com。

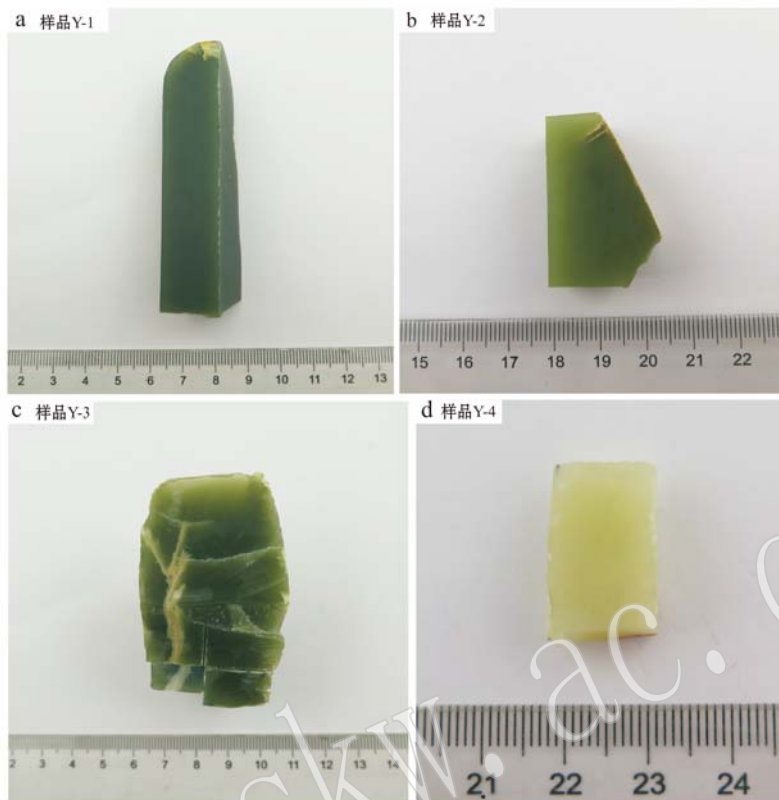


图 1 不同颜色的待测样品

Fig. 1 Samples with different colors

表 1 样品宝石学参数

Table 1 Gemological characteristics of samples

基本宝石学性质	样品 Y-1	样品 Y-2	样品 Y-3	样品 Y-4
颜色	深绿色	黄绿色	绿色	浅绿黄色
光泽	油脂光泽到玻璃光泽	油脂光泽	油脂光泽	油脂光泽
透明度	微透明	微透明	微透明	微透明
折射率	1.61(点)	1.60(点)	1.60(点)	1.60(点)
光性特征	非均质集合体	非均质集合体	非均质集合体	非均质集合体
发光性	荧光惰性	荧光惰性	荧光惰性	荧光惰性
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.00	2.97	2.96	2.94
硬度	6~6.5	6~6.5	6~6.5	6~6.5
断口	参差状断口	参差状断口	参差状断口	参差状断口

并随着颜色变浅而逐渐降低。采用摩氏硬度笔相对刻划测试其摩氏硬度范围在 6~6.5 之间。样品长短波紫外荧光灯下显示荧光惰性。

3 矿物学特征

3.1 薄片观察

根据实验需要,将样品 Y-1、Y-2、Y-3、Y-4 进行磨片,在显微镜下观察,发现单偏光镜下样品呈无

色,中正突起,正交偏光镜下最高干涉色为 II 级橙黄。薄片中的透闪石结构分类如下:

(1) 根据晶体形态,被测样品主要为纤维状变晶结构,闪石呈纤维状,粒度大小不一。

(2) 根据矿物之间的相互关系和组合排列特点,可将被测样品的结构分为 2 种类型:① 毛毡状纤维交织结构(图 2a),是析木玉中一般具有的结构。闪石呈纤维状,矿物颗粒非常细小,粒度比较均匀,在偏光显微镜下无法分清其边界,犹如毛毡状交织

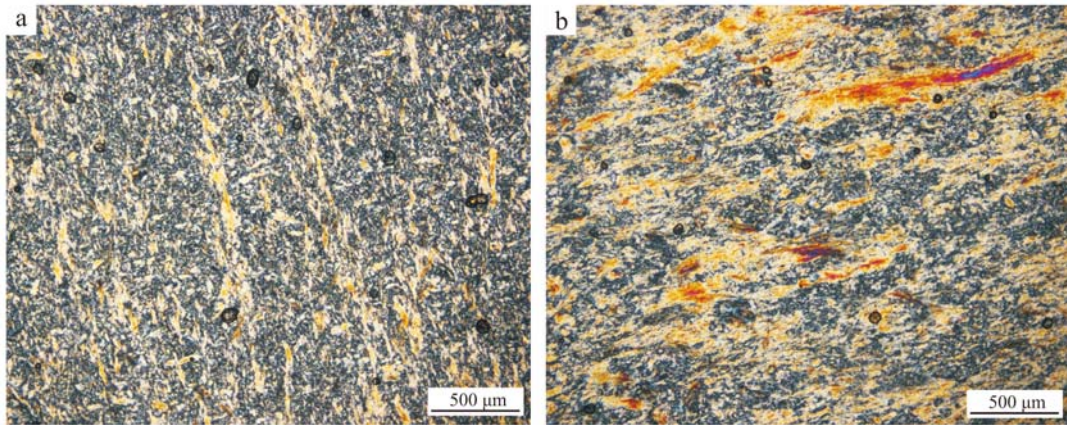


图 2 样品在正交偏光显微镜下的特征

Fig. 2 Microphotos under polarizing microscope

在一起,均匀无定向密集分布。②束状结构(图 2b),是样品中闪石局部可见的结构。闪石呈纤维状聚集,大致沿长轴定向排列(王时麒等,2007)。

3.2 X 射线粉晶衍射分析

由北京北达燕园微构分析测试中心对样品进行了 X 射线粉晶衍射分析,实验设备型号 D/Max-rA,粉末状样品,CuK α 靶,靶电压为 40 kV,管电流为 100 mA,发散缝 1°,接受狭缝 0.3 mm,防散射狭缝 1°,连续扫描模式,扫描速度 8°/min。测试结果如图 3。

如图 3 所示,样品 Y-1 的衍射峰值主要位于 8.499 3、3.285 3、3.133 6、2.712 1 和 1.896 8 Å;样品 Y-2 的衍射峰值主要位于 8.499 2、3.283 0、3.133 5、2.710 5 和 1.8953 Å;样品 Y-3 的衍射峰值主要位于 8.514 7、3.285 4、3.133 6、2.712 1 和 1.896 0 Å;样品 Y-4 的衍射峰值主要位于 8.547 7、3.287 6、3.135 8、2.710 5 和 1.896 8 Å。与国际衍射数据中心(ICDD)透闪石标准衍射峰值 8.380 0 Å(110)、3.268 0 Å(240)、3.131 0 Å(310)、2.703 0 Å(151)和 1.892 0 Å(510)对比,除 8.380 0 Å(110)衍射峰值稍有差异外,其他 4 个衍射峰值都与标准值接近。综上所述,样品无论是衍射的波峰位置还是强度都与 ICDD 标准卡中的透闪石相近,表明析木玉样品的主要组成矿物成分为透闪石,其含量为 100%,矿物成分单一,无其他杂质矿物。

3.3 电子探针分析

采用北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室的 JXA-8100 型电子探针测试仪对样品 Y-1、Y-2、Y-3、Y-4 上的 6 个点进行了成分分析,加速电压 15 kV,束流 1×10^{-8} A,束斑 1 μ m,修正方法 PRZ,

标准样品美国 SPI 公司 53 种矿物。分析结果及阳离子数计算结果见表 2。根据国际矿物协会提出的角闪石命名法,透闪石是透闪石-铁阳起石系列矿物中的一员,其化学通式为 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,其中 Mg、Fe 间可呈完全类质同像代替,当 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) \geq 0.90$ 时称为透闪石; $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) < 0.90$ 至 ≥ 0.50 时称为阳起石; $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) < 0.50$ 时称为铁阳起石(王濮等,1984)。

根据计算所得的阳离子数,对角闪石的 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ 值进行了计算(表 2),可以看出,所有样品的 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ 都在 0.90~1.00 之间,符合国际矿物学协会角闪石专业委员会制定的透闪石命名规则。综合分析,析木玉的主要矿物成分为透闪石,没有其他杂质矿物,结果与 X 射线粉晶衍射分析结果一致。

3.4 红外光谱

采用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,分辨率 cm^{-1} ,扫描范围 4 000~400 cm^{-1} ,KBr 压片法透射测试。

红外光谱测试结果(图 4)显示,样品主要表现出透闪石的振动峰(彭文世等,1982)。其中,在 3 663~3 675 cm^{-1} 之间有一个尖锐、独立的 OH 伸缩振动吸收带,这个吸收带的位置相对比较稳定,位于 3 673 cm^{-1} 。在 1 100~900 cm^{-1} 出现了 5 个吸收谱带,位于 1 104、1 062、999、955、924 cm^{-1} 附近,属于 O—Si—O 的反对称伸缩振动、Si—O—Si 的反对称伸缩振动、O—Si—O 的对称伸缩振动和 Si—O 的伸缩振动;在 750~600 cm^{-1} 有 3 个吸收谱带,位于 758、685、645 cm^{-1} 附近,属于 Si—O—Si 的对称伸缩振

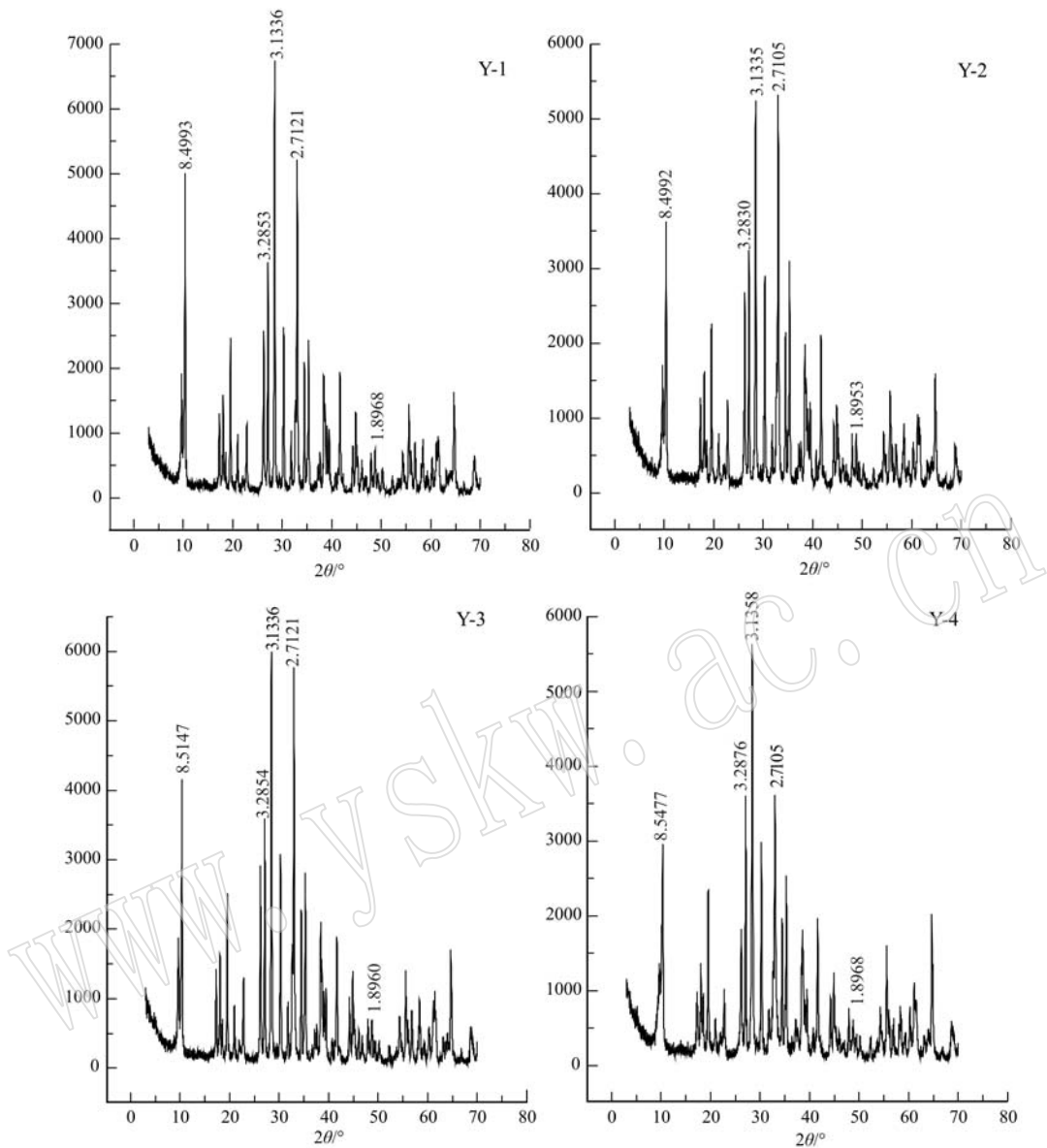


图 3 X射线粉末衍射分析图谱

Fig.3 XRD spectra of samples

表 2 样品电子探针成分分析结果

Table 2 Electron microprobe analyses result of samples

	Y-1-1	Y-1-2	Y-2	Y-3	Y-4-1	Y-4-2
SiO ₂	57.22	57.21	58.37	56.36	57.88	58.13
TiO ₂	0	0.02	0.07	0.02	0.04	0.02
CaO	13.19	13.11	13.45	12.87	12.06	12.93
MgO	22.69	22.35	23.55	22.98	24.34	24.36
Al ₂ O ₃	0.43	0.39	0.48	0.55	0.52	0.42
Cr ₂ O ₃	0.01	0.09	0.01	0.1	0.09	0
MnO	0.24	0.17	0.09	0.11	0.03	0.12
FeO	2.46	2.3	0.91	1.36	0.41	0.37
K ₂ O	0.04	0.04	0.03	0.04	0.09	0.03
Na ₂ O	0.09	0.14	0.08	0.11	0.14	0.03
NiO	0	0	0.01	0.01	0	0
Total	96.38	95.81	97.05	94.51	95.59	96.41
Mg/(Mg + Fe ²⁺)	0.956	0.945	0.978	0.973	0.990	0.991
名称	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石

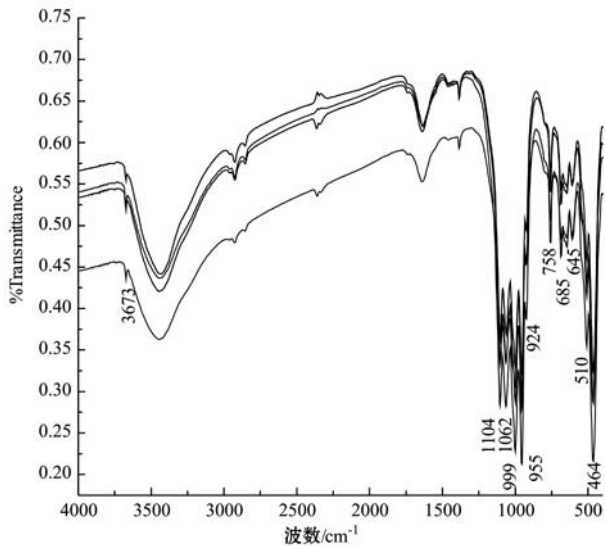


图 4 样品压片法红外光谱谱图

Fig. 4 IR spectra of samples

动; $600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 有两个吸收带, 位于 509 、 464 cm^{-1} 附近, 属于 Si—O 弯曲振动、M—O 伸缩振动 (王时麒等, 2007)。测试样品的谱带数目、位置、形状以及峰值强度等特征均与标准的透闪石非常相近, 说明析木玉的主要矿物成分为透闪石。

3.5 拉曼光谱分析

选取样品 Y-1、Y-2、Y-3、Y-4 进行拉曼光谱分析, 仪器为英国 Renishaw 公司 RM-1000 型显微激光拉曼光谱仪。激光源为美国光谱物理公司生产的 Ar^+ 激光器, 波长为 514.5 nm , 功率为 4 mW , 分辨率

为 0.5 cm^{-1} , 拉曼位移的波数范围为 $4000 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 。测试结果如图 5。

从图 5 中可见, 样品的拉曼光谱特征谱带为 670 cm^{-1} 附近的最强谱带、 1030 cm^{-1} 和 1060 cm^{-1} 附近的较强谱带、 390 cm^{-1} 附近的 3~4 个中强谱带和 $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 间的 3~4 个中强谱带。高频区 $3800 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 间有 2~3 个水的吸收峰: 3676 cm^{-1} 和 3662 cm^{-1} , 并随着样品颜色的加深谱带位置向低波数方向漂移。拉曼光谱的分析结果显示, 无论是高频部分还是低频部分, 其图谱特征均与透闪石的标准谱相一致 (徐培苍等, 1996), 表明析木玉主要由透闪石组成。

4 化学成分

采用顺序式 X 射线荧光光谱仪对样品的化学成分进行了分析, 仪器型号为 RL ADVANT XP+ (美国热电公司), 仪器参数: 钨靶端窗下照射, 最大激发电流 120 mA , 最大激发电压 70 kV , 最大发射功率 4.2 kW , 分析元素 F~U, 分析范围 $100\% \sim 0.001\%$, 激发电流 50 mA , 激发电压 50 kV , 分析灵敏度 0.001% 。样品的主要化学成分分析结果见表 3。

由表 3 可知样品, 主要化学成分为 SiO_2 、 MgO 、和 CaO , 其中 SiO_2 含量在 $56.11\% \sim 54.77\%$ 之间, MgO 含量在 $26.36\% \sim 25.43\%$ 之间, CaO 含量在 $13.02\% \sim 11.86\%$ 之间, 这与透闪石的理论成分

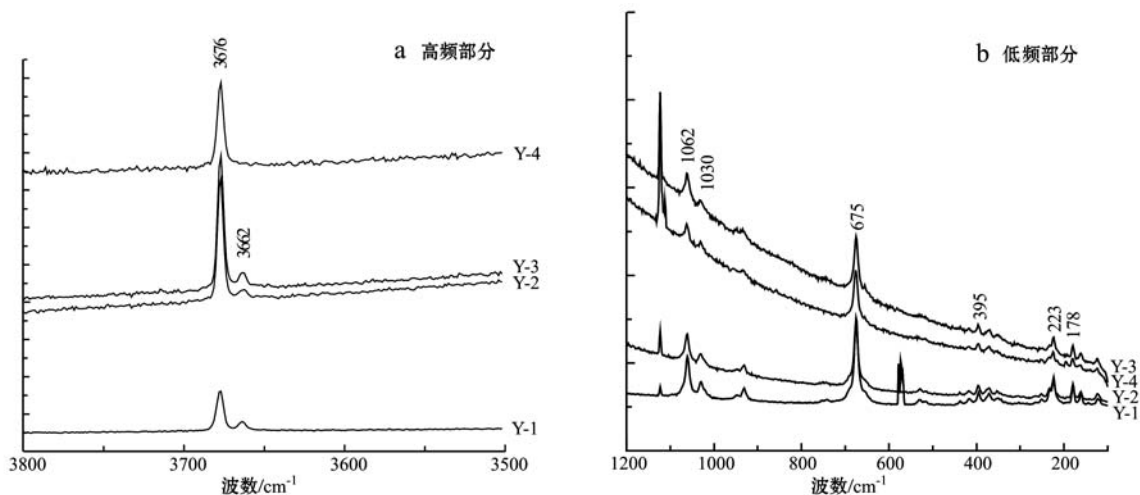


图 5 样品压片法红外光谱谱图

Fig. 5 Raman spectra of samples

表 3 样品的主量元素分析结果 $\omega_B/\%$

Table 3 Analytical results of main chemical compositions in samples

样品	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
SiO ₂	56.11	54.82	55.22	54.77
MgO	25.43	25.91	25.89	26.36
CaO	13.02	12.67	12.71	11.86
Fe ₂ O ₃	2.75	0.961	1.39	0.457
Al ₂ O ₃	0.907	0.810	0.813	0.636
MnO	0.125	0.0807	0.107	0.0476
K ₂ O	0.0466	0.0274	0.0318	0.0421
Na ₂ O	0.0447	0.0116	/	0.0499
TiO ₂	0.0196	0.0102	0.0164	/
P ₂ O ₅	0.0153	0.0615	0.0120	0.0323
LOI	1.39	4.56	3.76	5.69
TOTAL	99.8582	99.9224	99.9502	99.9449

(SiO₂ 59.17%, MgO 24.81%, CaO 13.81%)接近,但是总量偏低。样品中的次要化学成分为 Fe₂O₃,其含量在 0.457%~2.75%之间,且随着 Fe 含量的降低,颜色也逐渐变浅。这表明析木玉的绿色主要是 Fe 致色。

5 评价

参照王时麒(2007)对有关岫岩细玉沟闪石玉的质量评价,现主要从以下 5 个方面对析木玉进行评价:

(1) 颜色

析木玉通常所见的颜色有浅黄绿、黄绿、深黄绿、浅绿黄、绿黄、深绿黄、浅绿、灰绿、深灰绿、墨绿、绿黑、灰黑、黑色等的一系列从浅到深的绿色系列(任喜祯, 2015),顶级的析木玉原料以浓淡适中的黄绿色调为主,绿色者以中深浓度为佳。

(2) 质地

析木玉组成矿物颗粒极细,多数属隐晶质,镜下一般呈纤维状、毛毡状交织在一起。析木玉的组成矿物单一,无其他副矿物,所以相比较细玉沟闪石玉更为细腻,交织更为紧密。因此析木玉的抛光性非常好,常呈油脂光泽,质感温润。

(3) 裂隙

由于闪石玉有很强的韧性,相对其他玉类来讲,裂隙比较少。大部分析木玉内部无裂隙,部分其中有白色透闪石脉沿裂隙分布(如样品 Y-3)。析木玉以无脉状分布为最佳。

(4) 净度

闪石玉的净度取决于含杂质和瑕疵的多少。越

干净的含杂质和瑕疵越少。析木玉组成矿物成分单一,无其他矿物成分,因此大部分析木玉净度极高。

(5) 块度

对于同质量的析木玉,其块度越大价值越高。

6 结论

通过上述测试数据及研究,可得出以下结论:

(1) 经过 X 射线粉末衍射测试、电子探针、红外光谱测试等方面的研究,确定析木玉的主要矿物组成为透闪石,矿物成分单一。

(2) 经过薄片分析研究表明,析木玉内部为毛毡状结构,交织紧密。

(3) 经过化学全分析可推测析木玉的绿色主要为 Fe 离子致色,并随着 Fe 含量的降低,颜色变浅。

(4) 浓淡适中的黄绿色、深绿色析木玉,质地细腻,内部洁净,块度越大的价格越贵。在辽宁岫岩和海域一带所产的著名透闪石河磨玉中,析木玉是质量最佳的一个品种。

致谢 感谢于同霖先生为此次研究提供样品,在此表示感谢。

References

- Peng Wenshi and Liu Gaokui. 1982. Mineral Infrared Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 363(in Chinese).
- Ren Xizhen. 2015. Ximu jade with texture of Hetian Yu and hardness of Fuicu[J]. The Chinese Forestry Industry, 12: 56~57(in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng lingbao, et al. 1984. Systematic Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 344 (in Chinese)
- Wang Shiqi, Zhao Chaohong, Yu Guang, et al. 2007. Xiuyan Jades in China[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Xu Peicang, Li Rubi, Wang Yongqiang, et al. 1996. Raman Spectrum in Geology[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 53 (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, 363.
- 任喜祯. 2015. 析木玉有和田玉质感翡翠硬度[J]. 中国林业产业 (12): 56~57.
- 王 濮, 潘兆槽, 翁玲宝, 等. 1984. 系统矿物学: 中册[M]. 北京: 地质出版社, 344.
- 王时麒, 赵朝洪, 于 洗. 2007. 中国岫岩玉[M]. 北京: 科学出版社.
- 徐培苍, 李如璧, 王永强, 等. 1996. 地学中的拉曼光谱[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 53.