

苏纪石的矿物组成与鉴定特征研究

汪 洋, 况守英, 王士元, 王玉山

(新疆矿产实验研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘 要: 苏纪石是目前珠宝市场上的一种新兴宝玉石材料, 主要通过颜色特征以及经验来鉴别, 其宝石矿物学研究尚属空白。采用偏光显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、电子探针及 X 射线粉末衍射仪对苏纪石样品的矿物组成、化学成分、红外光谱及 XRD 特征图谱进行了测试研究。结果显示, 苏纪石样品的主要矿物组成为硅铁锂钠石与石英, 分布有少量的长石、绿泥石和褐铁矿等; 其中, 硅铁锂钠石呈板条状或隐晶质集合体, 石英呈等轴他形微粒状或不规则团块状、条带状; 硅铁锂钠石的化学分子式为 $K_{0.94}Na_{2.86}Li_{2.49}(Fe_{1.59}^{3+}Mg_{1.82})_{3.41}Al_{0.22}Ca_{0.26}[Si_{11.02}O_{30.00}]H_2O$, 其 IR 特征峰为 455, 507, 588, 653, 694, 777, 797, 1 042, 1 123 cm^{-1} , 其主要的 XRD 谱线为 4. 323(100), 4. 063(57), 3. 197(81), 2. 863(51); 硅铁锂钠石中 MnO 的质量分数直接影响了苏纪石颜色的深浅, 其 IR, XRD 特征图谱是鉴定苏纪石的重要特征之一。

关键词: 苏纪石; 矿物组成; 鉴定特征

中图分类号: TS93; P585

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2009)02-0030-04

Mineral Components and Identification Characteristics of Sugilite Jade

WANG Yang, KUANG Shou-ying, WANG Shi-yuan, WANG Yu-shan

(Institute of Xinjiang Mineral Testing, Urumchi 830000, China)

Abstract: Nowadays, sugilite jade is an emerging gemstone in jewelry market, which is just identified by its colour with experiences. The gemmological and mineralogical researches of the sugilite jade are few. In this paper, the mineral components, chemical compositions, IR and XRD spectra of the sugilite jade samples are tested by using the polarizing microscope, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), Electron microprobe (EMP) and X-ray powder diffraction (XRD). The results show that the sugilite jade samples mainly consist of sugilite and quartz, with a small number of feldspar, chlorite and limonite. The sugilite is of lath-like or cryptocrystalline aggregates and the quartz is equiaxed particulate or irregular-shaped mass and band. The chemical formulation of the sugilite is $K_{0.94}Na_{2.86}Li_{2.49}(Fe_{1.59}^{3+}Mg_{1.82})_{3.41}Al_{0.22}Ca_{0.26}[Si_{11.02}O_{30.00}]H_2O$, whose IR characteristic peaks are at 455, 507, 588, 653, 694, 777, 797, 1 042, 1 123 cm^{-1} , and XRD diagnostic peaks are at 4. 323 (100), 4. 063(57), 3. 197(81), 2. 863(51). The content of MnO in sugilite could directly influence the colour of the sugilite jade, and the IR, XRD of the sugilite are one of the identification characteristics for the sugilite jade.

Key words: sugilite jade; mineral component; identification characteristic

苏纪石产于霓石正长岩的小岩珠中, 主要化学成分为 SiO_2 , 含有 K, Na, Fe, Li 等金属元素。

收稿日期: 2008-11-03

修回日期: 2009-04-20

作者简介: 汪洋(1980—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事岩矿鉴定与宝石学、井下无线数据传输的自动化设计等工作。

1944年,被日本的 Kenichi Sugi 发现,故以其名字命名,直到1979年,南非才发现宝石级苏纪石^[1](也叫舒俱来石)。苏纪石是目前珠宝市场上一种新兴的宝玉石材料,大多为蓝色、紫色及褐色,或呈各种不透明的深、浅紫色与紫红色交织,集合体,结构细腻。

目前,有关苏纪石的宝石矿物学研究较少,其 FTIR 与 XRD 谱学研究尚属空白,一般通过其颜色特征和经验来鉴别。笔者采用偏光显微镜、电子探针、傅里叶变换红外光谱仪以及 X 射线粉末衍射仪较系统地测试分析了苏纪石样品的矿物组成、化学成分、结构及光谱特征,提供了其重要的宝石矿物学信息,旨在为鉴定该类材料提供特征光谱数据。

1 宝石学特征

该苏纪石样品来自送检样品,检测单位为新疆矿产实验研究所(图版 V-1)。样品呈蓝紫色,蜡状—玻璃光泽,半透明—不透明;在长、短紫外光下无荧光;具初始解理,不平坦状断口;摩氏硬度为 5.5~6.5;折射率通常为 1.61(点测),但由于其内部的石英杂质有时为 1.54;放大观察,深紫色是其主要的鉴定特征。

采用 LEICA DFC420 型偏光显微镜对苏纪石样品(1~4)进行了观察,样品 1 为紫红色,样品 2 为无色,样品 3 为具条带状的淡紫色。观察结果(图1,表1)显示,4个样品均呈粒状—隐晶质

结构,斑杂状结构。硅铁锂钠石(SJ)与石英(Q)共生,具有{001}不完全解理,其分布形式有两种:一种呈不均匀板条状,颜色为近无色(图1b)或淡紫色(图1c,粒径为 0.05~0.25 mm);另一种呈隐晶质集合体,颜色为紫红色(图1a)。这两种类型的硅铁锂钠石在空间上均呈团块状和条带状产出。石英主要呈等轴他形粒状,粒径很细,为 0.03~0.05 mm,常不均匀分布或呈不规则团块状、条带状产出。在石英与硅铁锂钠石之间,少量分布绿帘石(Ep)、绿泥石、黄钾铁矾及褐铁矿。黄钾铁矾多呈他形不规则粒状,少数具立方体外形。在黄钾铁矾中残留了褐铁矿,其由黄铁矿蚀变而成。

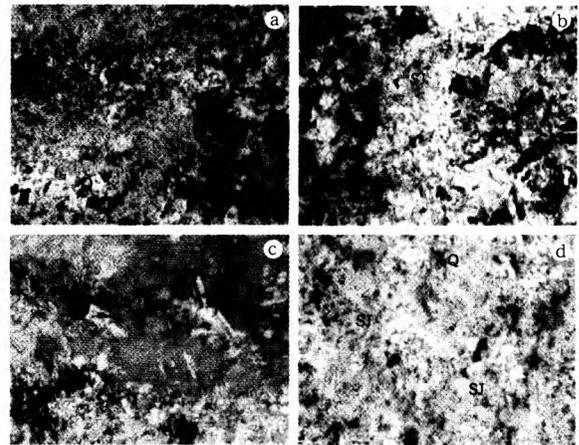


图1 苏纪石样品的偏光显微镜特征

Fig. 1 Microscopic characteristics of sugilite jade samples under polarizing microscope
a. 样品 1; b. 样品 2; c. 样品 3; d. 样品 4

表1 苏纪石样品中主要矿物组成的质量分数与粒度

Table 1 Contents and sizes of main mineral components in sugilite jade samples

	石英	硅铁锂钠石	绿泥石	绿帘石	黄钾铁矾	褐铁矿
质量分数/%	35	57	微量	少量	8	微量
粒度/mm	0.03~0.15	0.05~0.25	—	—	0.05~1.60	—

2 大型测试

2.1 红外光谱分析

将苏纪石样品粉碎、研磨,在显微镜下挑选出硅铁锂钠石进行红外光谱测试。测试仪器为日本岛津公司生产的 IRPrestige-21 型傅里叶红外光谱仪及其透射法附件(KBr 压片)。测试条件:粉末透射法,分辨率为 4 cm^{-1} ,测量范围为 $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 10 次。

结果(图2,图3)显示,硅铁锂钠石的红外光谱峰值位于 $455, 507, 588, 653, 694, 777, 797, 1\ 042, 1\ 123\text{ cm}^{-1}$ 。Li 是一个不常见的八面体阳离子,对 OH 的伸缩频率产生影响,导致其谱峰向低波数方向移动,故认为, $3\ 417\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能是 OH 与 Li 共存的佐证(图2),这与文献^[2]中硅铁锂钠石的红外光谱没有 OH 吸收峰的结论不一致;在 $200\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,各谱峰可能由 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ 构成 D6h 叠置双环的呼吸与变形振动引起。在 D6h 中,两层由 6 个 Si—O

四面体组成的官能环叠置在一起,其红外吸收谱峰的位置可定量表示为^[3]: $\Gamma_{D6h}^{IR} = 6A_{2u} + 10E_{1u}$ 。根据文献^[3]的分析以及对 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ 构成D6h叠置双环红外谱峰的模拟计算结果,笔者认为,740~830 cm^{-1} 之间的谱峰(图3)是硅铁锂钠石区别于其它宝玉石矿物的指纹谱峰,为鉴定苏纪石提供了一定的依据。

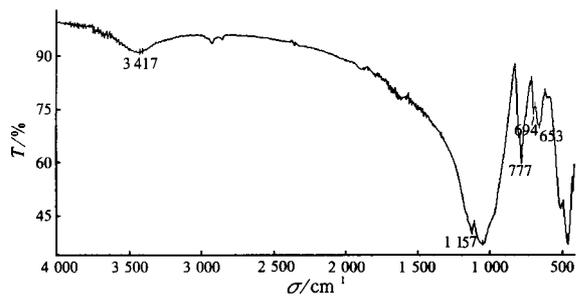


图2 硅铁锂钠石在400~4000 cm^{-1} 的红外光谱

Fig.2 IR spectrum of sugilite from 400~4000 cm^{-1}

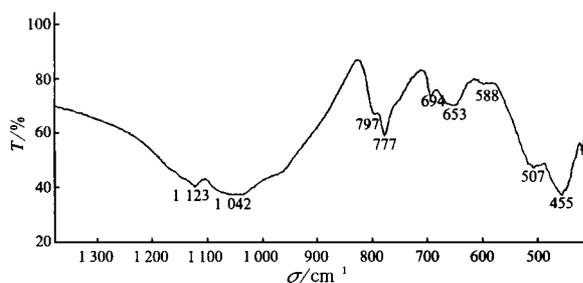


图3 硅铁锂钠石在400~1500 cm^{-1} 的红外光谱

Fig.3 IR spectrum of sugilite from 400~1500 cm^{-1}

2.2 X射线粉末衍射分析

采用日本理学D/MAXIII-AX型X射线粉

末衍射仪对苏纪石样品粉末进行了测试,测试条件:Fe靶,Mn滤色器,电压为40 kV,电流为35 mA,扫描角度为 $3^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。

结果(图4,表2)显示,硅铁锂钠石的主要粉晶谱线为4.323(100),4.063(57),3.197(81),2.863(51),石英的主要为4.242(80),3.337(100),2.453(60),2.276(60),2.231(60)^[4,5],这说明苏纪石样品的主要矿物为硅铁锂钠石与石英及少量长石(该结果在电子探针分析中得到证实)。

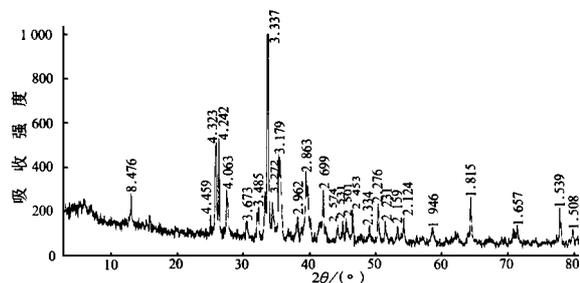


图4 苏纪石样品的X射线粉末衍射图

Fig.4 XRD spectrum of sugilite jade sample

2.3 电子探针分析

为了进一步了解苏纪石样品中各矿物组成的化学成分以及某些特定致色元素对其颜色的影响,采用日本产JXA-733型电子探针对苏纪石样品(1~3)进行了成分分析,测试条件:加速电压为15 kV,束流为10 nA,束斑直径为 $1\ \mu\text{m}$ 。结果(图5,表3)显示,样品中硅铁锂钠石主要有Al, Si, K, Ca, Mn与Fe 6种元素;Fe与Mg的质量分数呈彼此消长的关系,可能由类质同象造成。通过计算,实际阴离子总数与理论氧离子比值因

表2 苏纪石样品的X射线粉末衍射分析结果

Table 2 XRD analysis results of sugilite sample

No.	2θ	INTEN	D-VALVE	FWHM	No.	2θ	INTEN	D-VALVE	FWHM
1	13.108	279	8.476	0.300	15	44.970	161	2.531	0.300
2	25.013	181	4.469	0.280	16	45.528	143	2.501	0.300
3	25.876	489	4.323	0.280	17	46.474	205	2.453	0.280
4	26.380	488	4.242	0.260	18	49.005	138	2.334	0.280
5	27.568	246	4.063	0.320	19	50.326	200	2.276	0.320
6	30.557	145	3.673	0.300	20	51.404	134	2.231	0.320
7	32.250	175	3.485	0.360	21	53.260	129	2.159	0.320
8	33.725	2045	3.337	0.300	22	54.220	173	2.124	0.300
9	34.417	200	3.272	0.300	23	58.626	114	1.976	0.340
10	35.448	355	3.179	0.540	24	64.453	225	1.815	0.300
11	38.137	159	2.962	0.300	25	71.480	124	1.657	0.300
12	39.505	286	2.863	0.520	26	77.926	174	1.539	0.320
13	42.016	290	2.699	0.280	27	79.850	119	1.508	0.280
14	44.180	139	2.574	0.320	28	89.032	140	1.380	0.320

表 3 硅铁锂钠石的电子探针分析

Table 3 Electron probe microanalysis of sugilite

样号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	Total
1	55.25	0.29	8.85	7.88	4.04	2.88	11.60	0.06	6.15	0.04	97.04
2	66.88	1.22	15.55	6.70	5.17	0.26	3.80	0.06	0.64	0.02	100.30
3	65.07	2.02	7.97	10.53	3.28	1.07	5.95	0.00	4.11	0.00	100.00

表 4 硅铁锂钠石的 EPMA 数据

Table 4 EPMA data of sugilite

成分	质量分数/%	分子数	阴离子数	阳离子数	系数
SiO ₂	62.49	1.041 5	2.083 0	1.041 5	11.020 0
Al ₂ O ₃	1.18	0.010 6	0.031 8	0.021 2	0.224 3
Fe ₂ O ₃	11.99	0.074 9	0.224 7	0.149 8	1.585 2
Na ₂ O	8.37	0.135 0	0.135 0	0.270 0	2.857 1
K ₂ O	4.16	0.044 3	0.044 3	0.088 6	0.937 6
CaO	1.40	0.025 0	0.025 0	0.025 0	0.264 6
MgO	6.88	0.172 0	0.172 0	0.172 0	1.820 1
Li ₂ O	3.51	0.117 7	0.117 7	0.235 4	2.491 0
Total	99.98	—	2.833 5	—	—

注: Li₂O 的质量分数用美国 TJA 公司产 IRIS Advantage 全谱直读 ICP 测试; 测试条件: 功率为 1 150 W, 雾化器压力为 17 235 Pa, 辅助气流量为 0.04 L/min, 泵速为 131 r/m

子为 $2.833\ 5/30=0.094\ 5$ (表 4), 对阳离子进行理想位置指派, 得到的分子式为 $K_{0.94}Na_{2.86}Li_{2.49}(Fe_{1.59}^{3+}Mg_{1.82})_{3.41}Al_{0.22}Ca_{0.26}[Si_{11.02}O_{30.00}]H_2O$, 比相关报道^[2]中硅铁锂钠石($KNa_2Li_2Fe_2^{3+}Al[Si_{12}O_{30}]H_2O$)的 Na 与 Ca 的质量分数高。笔者认为, 虽然 XRD 结果显示了长石的存在, 但电子探针分析的区域很小($<5\ \mu m$), 在如此微小的区域内不同矿物是否混入可通过分析过程中的背散射电子图像加以鉴别。因此, 硅铁锂钠中 Na 与 Ca 质量分数的高低更可能反映了苏纪石的产地信息。对不同产地苏纪石中硅铁锂钠石的成分正在进一步分析研究。

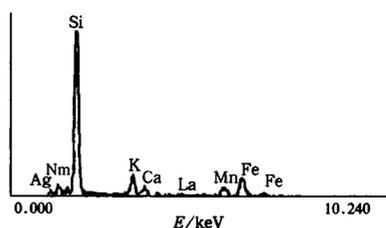
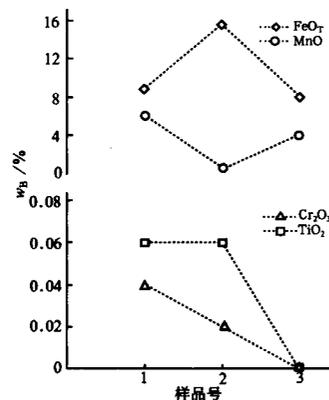


图 5 硅铁锂钠石的电子探针分析

Fig. 5 Electron probe microanalysis of sugilite

由图 6 可知, 随着硅铁锂钠石中 MnO 质量分数的增加, 其颜色逐渐加深; Cr₂O₃ 与 TiO₂ 质量分数的变化对其颜色无明显的影响; 主要元素 FeO_T 的质量分数对其颜色也没有影响, 这与前人的结论^[1]不同。

图 6 硅铁锂钠石中 FeO_T, MnO, Cr₂O₃ 和 TiO₂ 的质量分数Fig. 6 Contents of FeO_T, MnO, Cr₂O₃ and TiO₂ in sugilite

3 结论

通过对苏纪石样品进行显微结构、红外光谱、X 射线粉末衍射及电子探针分析, 得到以下结论:

1. 苏纪石主要由硅铁锂钠石与石英组成, 分布少量长石、绿泥石和褐铁矿等矿物。硅铁锂钠石呈板条状或隐晶质集合体, 石英呈等轴他形微粒状不均匀分布或呈不规则团块状、条带状, 其间分布有他形粒状绿泥石, 褐铁矿主要分布在黄钾铁矾中;

(下转第 48 页)

(上接第 33 页)

2. 苏纪石样品中的硅铁锂钠石的化学分子式为 $K_{0.94}Na_{2.86}Li_{2.49}(Fe_{1.59}^{3+}Mg_{1.82})_{3.41}Al_{0.22}Ca_{0.26}[Si_{11.02}O_{30.00}]H_2O$, 其 IR 特征峰为 455, 507, 588, 653, 694, 777, 797, 1 042, 1 123 cm^{-1} , 其主要的 XRD 谱线为 4. 323(100), 4. 063(57), 3. 197(81), 2. 863(51);

3. 硅铁锂钠石是苏纪石中最重要的致色矿物组成, 其 MnO 的质量分数直接影响了苏纪石的颜色深浅, 其 IR 与 XRD 图谱也是鉴别苏纪石的重要特征之一。

本研究得到了新疆地矿局第一区域地质调查大队实验室杜秀珍高级工程师的大力支持, 新疆矿产实验研究所化验室朱丽琴和刘军帮助分析

了样品中 Li 元素的质量分数, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 张蓓莉. 系统宝石学(第二版)[M]. 北京:地质出版社, 2006. 497.
- [2] 王濮, 潘兆掄, 翁铃宝, 等. 系统矿物学[中][M]. 北京:地质出版社, 1984. 166.
- [3] Miroslaw Handke, Witold Jastrzebski. Vibrational spectroscopy of the double 4-, 6-membered rings in silicates and siloxanes[J]. Journal of Molecular Structure, 2005, (744-747): 671-675.
- [4] 中国科学院贵阳地球化学研究所《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》编著组. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册[M]. 北京:科学出版社, 1978. 84.
- [5] C Olivier, D Gihwala, M Peisach, etc. Determination of lithium in the gem mineral sugilite [J]. Journal of Radioanalytical Chemistry, 1983, 76(1): 241-248.