

黑龙江省“桃山玉”矿物组合特征研究

张 篷^{1*}, 李俊佑²

(1. 哈尔滨商业大学管理学院, 哈尔滨 150028;

2. 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059)

摘 要:黑龙江省“桃山玉”主要指产自铁力市的玉石。本研究采用岩石薄片偏光显微镜观察、红外光谱分析、拉曼光谱分析及X射线衍射等技术手段,对目前铁力市神木矿区常见的“桃山玉”样品的矿物组合特征及光谱学特性进行了系统性分析。研究表明:(1)结合产区样品分析与市场调研,当前珠宝商贸市场中的“桃山玉”多呈现浅黄白色至浅黄绿色,部分样品含有黑褐色斑点,具有粒状变晶结构。矿物组合以方解石与蛇纹石为主,属于蛇纹石大理岩。(2)“桃山玉”样品的红外吸收光谱、拉曼吸收光谱与标准蛇纹石、方解石、透闪石的特征峰相吻合,X射线粉末衍射分析进一步确认了其矿物组合为方解石、蛇纹石和透闪石。本研究为黑龙江省“桃山玉”资源的合理开发与利用提供了科学依据。

关键词:“桃山玉”;矿物组合特征;蛇纹石化大理岩;铁力;黑龙江

中图分类号:P587

文献标志码:A

文章编号:1672-2736(2024)04-0052-7

0 引言

“桃山玉”产自黑龙江省铁力市桃山地区,其地质构造位置位于西伯利亚板块、华北板块与太平洋板块交汇处的小兴安岭-张广才岭地区,毗邻松嫩地块与佳木斯地块,广泛覆盖第四系地层^[1,2]。宝石级“桃山玉”主要产自神树矿区,该矿区位于神树林场施业区130林班,距离桃南公路1.5km,与桃山相距35km,已探明储量为42万m³;矿区总体呈西北-东南走向,长度为520m,宽度介于50至77m之间;矿石赋存于下二叠统交界屯组,主要岩石类型包括白云石大理岩、大理岩、板岩,以及夹杂的透闪石白云岩、透辉石岩等,总厚度介于43至73m之间^[1]。

关于“桃山玉”的宝石学分类,目前存在两种主要观点。其一为早期定义的“桃山玉”,即以接触交代作用为主的软玉(透闪石质

玉)^[1-4];其二则是当前商贸上广泛流通的蛇纹石大理岩^[5],其成分与我国四大名玉之一的蓝田玉相似^[3,6]。在接触交代变质作用成矿下,蛇纹石大理岩多位于透闪石玉矿脉附近,在国内外亦有诸多报道,例如中国^[9-15]、俄罗斯贝加尔湖维蒂姆地区^[16]、韩国春川^[17]以及波兰^[18]等地。早期“桃山玉”的宝石学与矿物学研究较为详尽^[1-4],而针对当前市场上普遍存在的“桃山玉”的研究则相对较少。鉴于此,本研究选取当前珠宝市场常见的神树矿区“桃山玉”作为主要研究对象,采用手标本观察、偏光显微镜观察、拉曼光谱、红外光谱以及X射线粉末衍射(X-Ray Powder Diffraction, XRD)等分析手段,对“桃山玉”样品的显微结构及矿物组成进行深入研究分析,旨在为“桃山玉”品种的科学界定及资源开发提供理论与实践上的支持。

基金项目:黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划(UNPYSCT-2020211);哈尔滨商业大学博士科研启动项目(2019DS010)

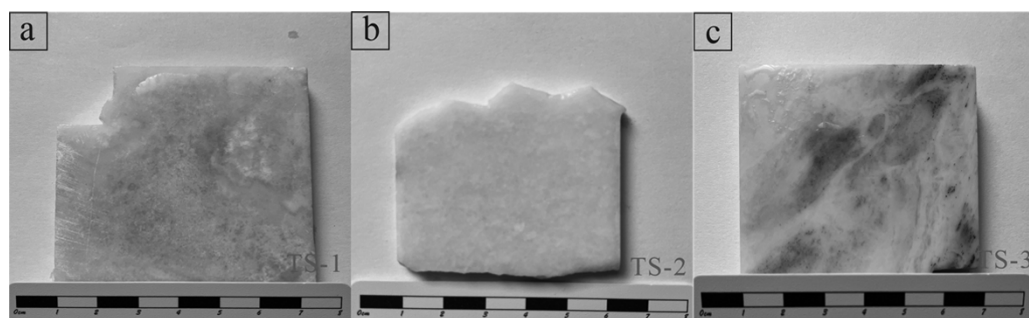


图1 “桃山玉”样品

1 样品采集及测试方法

1.1 基本特征

本文研究的“桃山玉”样品采自黑龙江省铁力市神树林场“桃山玉”矿区,由当地玉料加工工厂切割成块。样品 TS-1、TS-2、TS-3 分别为3种不同颜色的玉料(图1),样品均为粒状变晶结构、块状构造,但由于各种矿物含量不同而呈现出不同的色调。

TS-1 样品为浅黄绿色-黄白色,微透明-不透明,质地细腻,弱玻璃光泽。绿色部分呈条带状分布,穿插在白色-黄白色玉料中(图1a),这种类型的玉料质量高,可达到首饰级,为商贸中常见的“桃山玉”玉料。TS-2 玉料为灰白色-浅灰绿色,部分夹杂灰褐色-灰黑色团块,微透明-不透明,质地较粗,蜡状光泽(图1b),这种玉料质量一般,常出现在大型玉雕摆件中。TS-3 玉料为黄绿色,绿色呈条带状或团块状分布于颜色较浅的玉料中,微透明-不透明,质地细腻,蜡状光泽(图1c),这种玉料质量较高,出现在少量“桃山玉”雕件中。

1.2 测试方法

样品薄片磨制厚度约为 0.003mm,偏光显微镜使用仪器型号为 PLM-1530 偏光显微镜。

红外光谱测试使用德国 BRUKER Tensor27 傅立叶变换红外光谱仪完成。背景扫描 8scans,样品扫描 16scans,光栅设定 6mm,扫描速度 10KHz。

激光拉曼光谱测试使用 Raman-1000 拉曼

光谱仪完成。仪器输出功率为 0~50mW,扫描时间 10 秒,光谱分辨率调整为 $1\sim 2\text{cm}^{-1}$,测试的光谱范围为 $1500\text{cm}^{-1}\sim 200\text{cm}^{-1}$ 。

X 射线衍射分析(XRD)使用日本理学 Smart lab SE 型 X-射线衍射完成,Cu 靶,镍滤波片。测试条件:管压 40kV,管流 40mA,扫描 2θ 范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。选取样品 TS-1、TS-2 和 TS-3 采用背压法测试,在测试前保证样品待测面光滑且面积大于 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 。

2 测试结果与分析

2.1 偏光显微镜观察

样品薄片的偏光显微镜观察结果如图 2 所示。在样品 TS-1、TS-2、TS-3 中均可明显观察到,样品主要矿物为方解石及少量其他碳酸盐矿物(图 2a-图 2c),含量在 70%~90%。方解石(图 2a)主要为细-粗粒状,TS-2 样品中的方解石粒度较大,粒径在 $50\sim 200\mu\text{m}$ 之间,矿物无明显定向性。蛇纹石粒度较小,呈隐晶质-细晶质,主要为纤维状、簇状、叶片状结构。在 TS-1 和 TS-3 样品中,随着黄绿色调的增加蛇纹石(图 2b-图 2c)含量随之升高,在样品 TS-3 中蛇纹石含量高达 30%。样品次要矿物为透闪石(图 2b-图 2c),TS-1 样品中透闪石含量可达到 25%。透闪石粒度极小,呈隐晶质-细晶质,毛毡状交织结构或纤维定向结构。在 TS-3 中,闪锌矿(图 2d)呈黑色点状分布,具有定向分布特征,肉眼明显可见,含量约 5%。

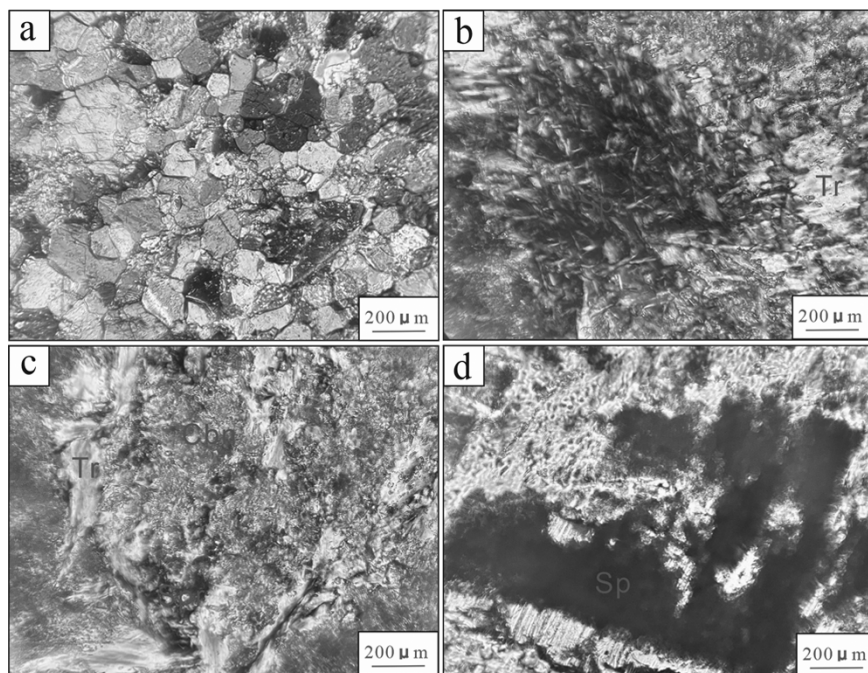


图 2 “桃山玉”样品显微照片
(Cbn - 碳酸盐矿物; Spr - 蛇纹石; Tr - 透闪石; Sp - 闪锌矿)

2.2 红外光谱分析

红外光谱测试结果如图 3 所示,样品的红外吸收光谱谱带数目、形状及峰位特征基本一致。

三个样品在 $1400\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 附近的 C - O 键的伸缩振动出现显著的吸收峰,其中 TS - 1 样品峰值最为明显,其次为 TS - 2,该峰值指示样品

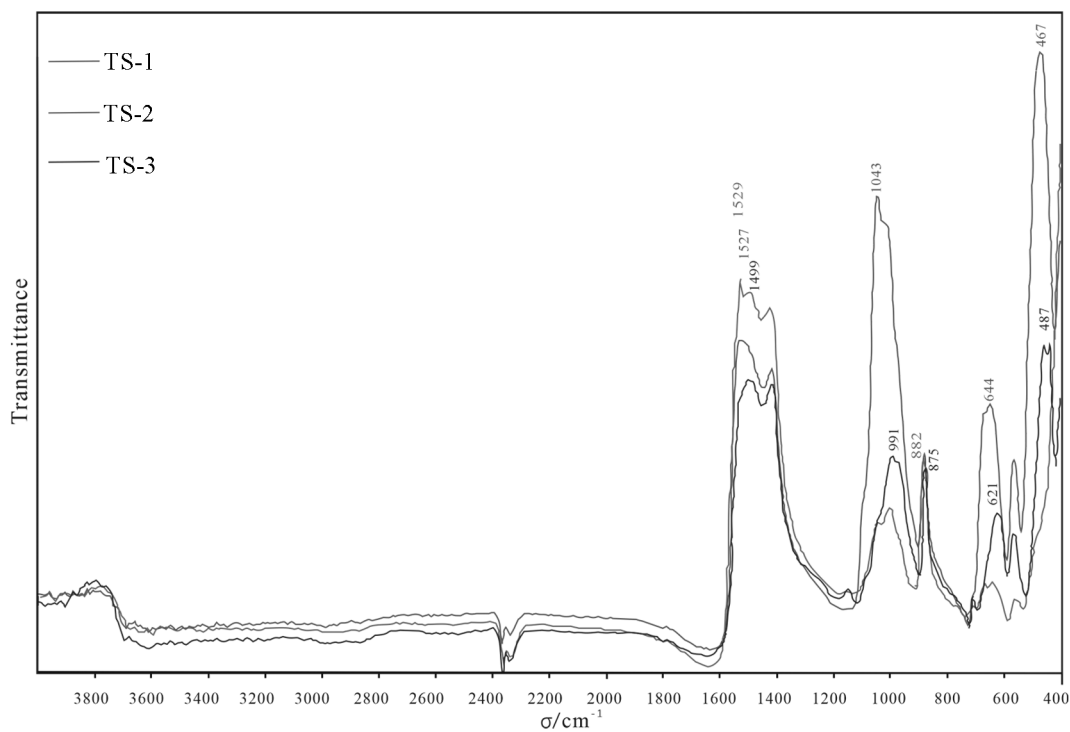


图 3 “桃山玉”样品红外光谱

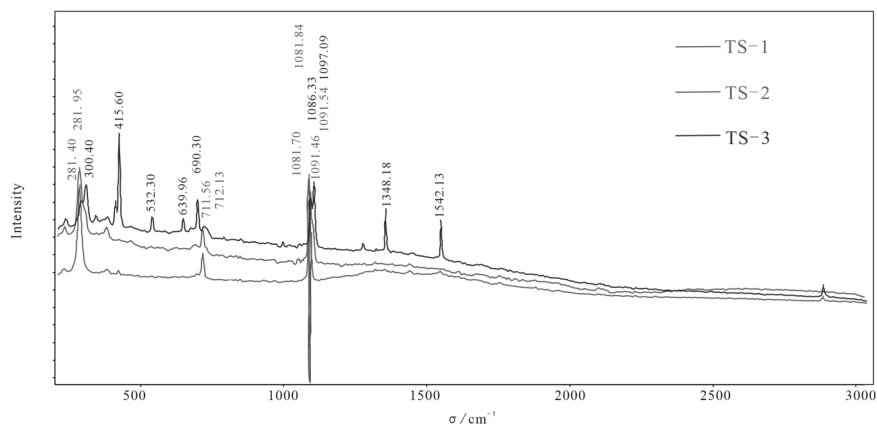


图4 “桃山玉”样品拉曼光谱

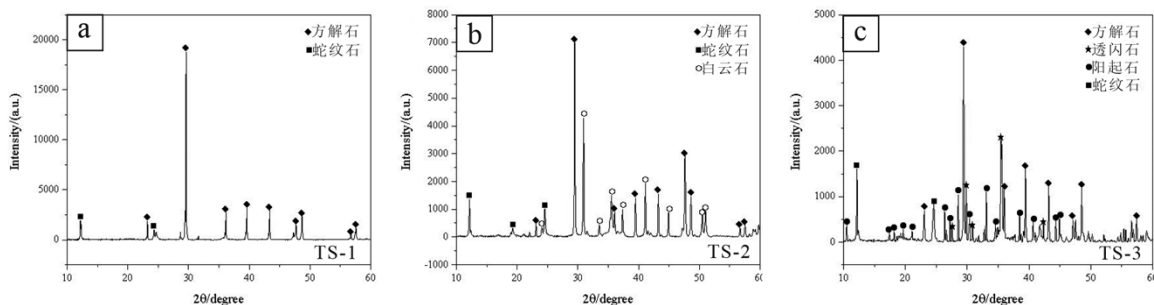


图5 “桃山玉”样品的 X 射线粉末衍射图谱

主要成分为碳酸盐矿物^[19],表明 TS - 1 和 TS - 2 样品中方解石为主要矿物,且含量较多;碳酸盐含量在黄绿色调非常明显的 TS - 3 样品中峰值最低。在 TS - 1 和 TS - 3 样品中,存在较高的 $400\text{cm}^{-1} \sim 600\text{cm}^{-1}$ 附近的蛇纹石 Si - O 键伸缩振动特征吸收峰谱,而 TS - 2 样品峰值较低,这与手标本及显微镜下观察到的黄绿色调明显的样品中蛇纹石相对含量较多结论一致。在 $900\text{cm}^{-1} \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 范围内,三个样品均出现了 $900\text{cm}^{-1} \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 附近的 Si - O 键对称伸缩振动和 $600\text{cm}^{-1} \sim 900\text{cm}^{-1}$ 附近的 Si - O 键对称弯曲振动,这一组合与标准透闪石的红外吸收光谱谱带分布基本一致的吸收峰^[22]。从吸收峰强弱程度可以表明,TS - 1 中透闪石含量最高,其次为 TS - 3,样品 TS - 2 中的透闪石含量最低。红外光谱特征表明,“桃山玉”样品矿物组合为方解石 - 蛇纹石 - 透闪石。

2.3 拉曼光谱分析

“桃山玉”样品的拉曼光谱测试结果如图 4 所示。在 1081cm^{-1} 、 712cm^{-1} 、 281cm^{-1} 附近具有较明显的特征峰值,与方解石的特征峰值一致^[20],三者相对含量从峰值上看基本相同。样品 TS - 1 和 TS - 2 在 1086cm^{-1} 、 373cm^{-1} 和 231cm^{-1} 附近显示出蛇纹石的特征峰,而样品 TS - 2 相对较低,说明在黄绿色调样品中蛇纹石含量相对较高,与显微镜及红外光谱特征表现一致。在 1052cm^{-1} 、 668cm^{-1} 、 218cm^{-1} 附近,样品 TS - 3、TS - 1 和 TS - 2 由高到低分别显示出弱的透闪石矿物特征峰^[22]。在强峰中, 231cm^{-1} 附近(TS - 1、TS - 3 样品分别为 229.62cm^{-1} 、 229.74cm^{-1}) 的特征峰源自 O - H - O 基团的振动,其中 1 个 O 为 $[\text{SiO}_4]$ 中的非桥氧化物, H 为朝向八面体孔洞方向的羟基中的 1 个 H; 373cm^{-1} 附近(TS - 1 样品为 375.77cm^{-1}) 的振动峰值对应 $[\text{SiO}_4]$ 四

面体的变形振动;位于 1086cm^{-1} 附近(TS-1、TS-2 和 TS-3 分别为 1086.09cm^{-1} 、 1086.33cm^{-1} 、 1085.56cm^{-1}) 的强峰则由 Si-Ob-Si 的反对称伸缩振动引起,其特征峰的形成原因和蛇纹石基本一致^[21]。TS-3 样品的拉曼峰较复杂,同时出现了蛇纹石,方解石、白云石(1097.09cm^{-1})和透闪石的振动峰,在低频区 225cm^{-1} 附近(229.74cm^{-1})出现了透闪石的振动峰^[22]。拉曼测试结果显示的矿物组合特征与手标本、显微镜及红外光谱测试结果一致。

2.4 X 射线粉末衍射分析

“桃山玉”样品的 X 射线粉末衍射测试结果如图 5 所示。经分析 TS-1 样品主要矿物相为方解石和蛇纹石,相对其他两个样品矿物成分简单,峰值清晰且明显。TS-2 样品的测试结果显示,其主要矿物相为方解石、蛇纹石和白云石,且蛇纹石含量相对较低。TS-3 样品的主要矿物相为方解石、透闪石、阳起石、蛇纹石,成分相对复杂,出现了透闪石的类质同相变体阳起石。X 射线粉末衍射测试结果显示的矿物组合与红外光谱及拉曼光谱测试结果一致。

3 讨论

(1)通过市场调研及手标本观察发现,目前珠宝商贸中流通的“桃山玉”多为白色-浅黄绿色玉石雕琢而成的首饰及摆件。整体上玉石呈纤维粒状-细粒状结构,偶见黑褐色斑点状闪锌矿分布。岩石薄片显微镜观察可知,其主要矿物成分以方解石为主,随着蛇纹石含量的升高,样品中的黄绿色调明显增强,样品属蛇纹石大理岩。这与前人报道过的早期珠宝市场上常见的“桃山玉”以透闪石为主要矿物成分的结论有所不同^[1-4],系后期人们对原始矿脉外围玉石材料开采加工所致。因此,目前商贸中的“桃山玉”有透闪石玉和蛇纹石大理岩两种类型。结合岩石显微镜及 X 射线粉末衍射分析结果表明,样品中主要矿物组合为方解石、蛇纹石、透闪石和阳起石,其中白色矿物以方解石为主并含有部分透闪石。方解石矿物颗粒粗大、含量适中,且分

布均匀。透闪石颗粒较细,呈纤维状分布。蛇纹石含量与玉石的黄绿色调呈明显的正相关性。

(2)本文通过拉曼光谱测试、红外光谱测试及 X 射线粉末衍射测试结果发现,采集的“桃山玉”样品的红外吸收光谱中, $1400\text{cm}^{-1} \sim 600\text{cm}^{-1}$ 附近具有明显的碳酸盐矿物 C-O 键的伸缩振动出现的显著的吸收峰, $400\text{cm}^{-1} \sim 600\text{cm}^{-1}$ 附近存在蛇纹石 Si-O 键伸缩振动特征吸收峰谱。拉曼光谱在 1081cm^{-1} 、 712cm^{-1} 、 281cm^{-1} 附近具有较明显的方解石特征峰值,在 1086cm^{-1} 、 373cm^{-1} 和 231cm^{-1} 附近显示出蛇纹石的特征峰。样品 TS-1 与样品 TS-3 的黄绿色调明显程度与蛇纹石峰值的明显程度呈正比,即样品黄绿色调越明显其蛇纹石含量越高。样品 TS-2 的黄绿色调较不明显且矿物晶体粒径较大,蛇纹石和透闪石峰值较弱,方解石峰值较高。同时,在颜色相对丰富的样品(如 TS-3)的红外光谱和拉曼吸收光谱中可以见到稍弱的透闪石吸收峰。说明其矿物组合为方解石-蛇纹石-透闪石,且透闪石为次要矿物成分,在 X 射线粉末衍射分析结果中还有阳起石的存在,说明其变质程度较高。

(3)通过分析认为,本文采集的“桃山玉”样品矿物组合特征为方解石-蛇纹石-透闪石(-闪锌矿),属蛇纹石化大理岩。当蛇纹石含量升高时,样品的黄绿色调随之更加明显,当透闪石与蛇纹石相对含量较高时,玉石更加“细腻”,即所含矿物的粒径较小。

4 结论及认识

(1)通过手标本、岩石薄片偏光显微镜观察、红外光谱分析、拉曼光谱分析及 X 射线粉末衍射分析可知,本研究中“桃山玉”样品的主要矿物组合为方解石、蛇纹石,可含少量白云石、透闪石、阳起石和闪锌矿等;黄绿色调明显的样品与黄绿色调不明显的样品的主要区别在于前者蛇纹石的含量相对较高。

(2)本文中的“桃山玉”的拉曼光谱特征峰位于 1081cm^{-1} 、 712cm^{-1} 和 281cm^{-1} 附近具有较

明显的方解石的特征峰,在 1086cm^{-1} 、 373cm^{-1} 和 231cm^{-1} 附近显示出蛇纹石的特征峰。红外光谱和拉曼光谱测试结论相似,利用 XRD 也可以得出相同结论,与早期开采的透闪石质玉石的“桃山玉”不同,属于蛇纹石大理岩。

(3) 早期商贸中的“桃山玉”与目前市场上常见的“桃山玉”二者虽外观相似,均为白色 - 黄绿色玉石,但前者主要矿物成分以透闪石为主,属于透闪石质玉石类^[1-6];后者主要矿物成分为方解石属于蛇纹石化大理岩,二者为不同的玉石品种。因此,“桃山玉”的玉石品种的界定及资源的合理开发问题亟须解决。

参考文献(References):

- [1] 江堤. 黑龙江铁力“桃山玉”的宝石矿物学特征及成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014: 24 - 52.
- [2] 高诗佳. 黑龙江铁力软玉宝石矿物学特征及成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014: 15 - 55.
- [3] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 第2版. 北京: 地质出版社, 2006: 366 - 370.
- [4] 赵鸿洲, 祖恩东. 岫玉、蓝田玉的矿物学特征及力学抗拉强度研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2017, 19(05): 30 - 36.
- [5] Xu H, Bai F, Jiang D. Geochemical characteristics and composition changes of tremolite at various stages in the mineralization process of nephrite from Tieli, Heilongjiang, Northeastern China[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2021, 14(03): 204 - 221.
- [6] Gao S, Bai F, Heide G. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of nephrite from Tieli, China [J]. Ore Geology Reviews, 2019(107): 155 - 171.
- [7] 韩同文, 于洪亮, 王家昌. 黑龙江铁力汉白玉矿地质特征与品质评述[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2015, 44(03): 42 - 44.
- [8] Harlow G E, Sorensen A S S. Jade (Nephrite and Jadeite) and Serpentine: Metasomatic Connections [J]. International Geology Review, 2005, 47(02): 113 - 146.
- [9] Zhou Z, Feng J. A petrological and mineralogical comparison between Xinjiang nephrite and Xiuyan nephrite [J]. Acta Petrologica Mineralogica, 2010, 29(03): 331 - 340.
- [10] Liu Y, Deng J, Shi G, et al. Chemical Zone of Nephrite in Alamas, Xinjiang, China [J]. Resource Geology, 2010, 60(03): 249 - 259.
- [11] Liu Y, Deng J, Shi G, et al. Geochemistry and petrogenesis of placer nephrite from Hetian, Xinjiang, Northwest China [J]. Ore Geology Reviews, 2011, 41(01): 122 - 132.
- [12] Liu Y, Deng J, Shi G, et al. Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011.
- [13] Liu Y, Zhang R, Abuduwayiti, M, et al. SHRIMP U - Pb zircon ages, mineral compositions and geochemistry of placer nephrite in the Yurungkash and Karakash River deposits, West Kunlun, Xinjiang, northwest China: Implication for a Magnesium Skarn [J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72(01): 699 - 727.
- [14] Luo Z, Yang M, Shen A H. Origin determination of dolomite - related white nephrite through IB - LDA peer reviewed article [J]. Gems and Gemology, 2015, 51(03).
- [15] 李凌, 廖宗廷, 钟倩, 等. 贵州罗甸和广西大化软玉的化学成分与光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志(中英文) 2019, 21(05): 18 - 14.
- [16] Burtseva M, Ripp G, Posokhov V, et al. Nephrites of East Siberia: geochemical features and problems of genesis [J]. Russian Geology & Geophysics, 2015, 56(03): 402 - 410.
- [17] Zhang Z, Gan F, Cheng H. PIXE analysis of nephrite minerals from different deposits [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011, 269(04): 460 - 465.
- [18] Korybska - Sadlo I, Gil G, Gunia P, et al. Raman and FTIR spectra of nephrites from the Zloty Stok and Jordanow Slaski (the Sudetes and Fore - Sudetic Block, SW Poland) [J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1166: 40 - 47.
- [19] 饶玉学. 红外吸收光谱在鉴定白云石 - 铁白云

- 石系列矿物中的应用[J]. 地质与勘探, 1986, 67(04): 43-44.
- [20] 杜广鹏, 范建良. 方解石族矿物的拉曼光谱特征[J]. 矿物岩石, 2010, 44(04): 32-35.
- [21] Bersani D, Andò S, Scrocco L, et al. Composition of Amphiboles in the Tremolite - Ferro - Actinolite Series by Raman Spectroscopy[J]. Minerals, 2019, 9(08): 491-504.
- [22] 李坤, 申晓萍. 红外光谱 - 拉曼光谱无损检测技术对透闪石和阳起石鉴定特征的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2019, 38(02): 405-427.

作者简介:

第一作者/通讯作者: 张篷, 1987 年生, 女, 吉林白山人, 博士, 哈尔滨商业大学, 讲师, 主要研究方向为矿物学、岩石学、矿床学。Email: 102979@hrbcu.edu.cn

Mineralogical Characteristic of "Taoshan" Jade in Heilongjiang Province

ZHANG Peng^{1*}, LI Junyou²

(1. School of Management, Harbin Commercial University, Harbin 150028, China;

2. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: The main production area of "Taoshan" jade is located in Tieli City, Heilongjiang Province. Polarizing microscope, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction are used to analyze the mineral combination, micro-structures, infrared and Raman spectra characteristics, mineral chemical compositions of the samples. The results are shown as follows: (1) the "Taoshan" jade, seen in the jewelry trading market, is commonly from light yellowish white to light yellowish green, and partial samples shows brown spots-like minerals with granoblastic texture. The mineral combination belongs to serpentinization marble, dominated by the calcite and serpentine. (2) The infrared spectra and Raman spectra of the samples are consistent with the characteristic peak of the standard serpentine, calcite and tremolite. The test of X-ray powder diffraction further shows that the mineral assemblage is calcite, serpentine and tremolite. This research can provide important references for the further development and utilization of "Taoshan" jade resources.

Key words: "Taoshan" jade; mineral assemblage characteristics; serpentinization marble; Tieli; Heilongjiang