

文章编号: 0254-5357(2009)02-0194-03

软玉子料黑皮和褐皮的致色物测试

李平¹, 沈崇辉²

(1. 浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007; 2. 国家检测珠宝培训中心, 北京 100013)

摘要: 黑皮、褐皮是软玉子料的常见皮色。文章通过岩石薄片、电子探针、差热分析等多种手段测试, 综合判定软玉子料的褐皮是含褐铁矿所致, 黑皮是含褐铁矿加有机质所致, 这为软玉子料鉴定提供了依据, 对子料成因研究也有重要意义。

关键词: 软玉子料; 黑皮; 褐皮; 致色物; 褐铁矿

中图分类号: P578.955 文献标识码: B

Testing of Color-causing Materials of Black Cuticle and Tawny Cuticle in Nephrite Gravels

LI Ping¹, SHEN Chong-hui²

(1. Institute of Geology and Mineral Resources of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China;

2. National Gem Testing Training Center, Beijing 100013, China)

Abstract: Black and tawny cuticles are the most common colors among nephrite gravels. In this paper multi testing techniques including rock slip, electron probe, differential thermal analysis and so on were used to reveal color-causing of the nephrite gravels. The testing results showed that limonite caused the tawny cuticle color and limonite with organic compound caused the black cuticle color, which offers evidence for identifying nephrite gravels and is also of significance in genetic research of nephrite gravels.

Key words: nephrite gravel; black cuticle; tawny cuticle; color-causing material; limonite

黑皮、褐皮是软玉子料(砾石)的常见皮色, 在朱荣基^[1]著《赏玉观璞》中收入了大量软玉子料的照片, 可见数十个软玉子料的表皮呈黑色、褐色。软玉子料的价值很高, 其主要特征是有皮色, 所以市场上染色山料(原生矿)仿子料很多^[2]。由于黑皮、褐皮的致色物迄今尚无测试分析报道, 这给软玉子料的鉴定和皮色成因研究带来了很大困难。本文在参考文献[3-10]的基础上, 对其进行测试分析。

1 岩石薄片分析

对黑皮子料和褐皮子料样各一个的皮色处进行岩石薄片检测, 结果表明, 矿物成分均以透闪石为主, 致色物微量; 透闪石呈纤维状微晶, 致色物不透明, 呈填充状而从表面向内部延伸1~2 mm。岩矿偏光显微镜下不能确定致色物的矿物种类。

2 仪器测试分析

为了确定致色物种类, 从皮色区取样先后进行X射线衍射定量分析和激光拉曼分析, 均未测出透闪石以外的物相, 推测是由于致色物含量低或结晶差, 故续做了电子探针分析、差热分析和有机物成分分析。

2.1 电子探针分析

对样品的皮色区及其毗邻的无皮色区进行电子探针分析。仪器型号为JXA-8100电子探针(日本电子公司)和Inca Eneery能谱仪(英国Oxford公司)。实验条件为: 加速电压15.0 kV, 电子束斑1 μm, 探针束流0.2 nA。电子探针分析是在东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室完成。

表1结果可见, 样品黑皮、褐皮的FeO含量均明显高于毗邻的无皮色区, 表明黑皮、褐皮中存在铁质物; 黑皮、褐皮的MnO含量均很低, 尤其是黑皮的MnO含量反低于无皮色区, 说明黑皮、褐皮均主要是铁质物致色, Mn质物对皮色影响小。依据电子探针分析结果, 不能判定铁质物的物相。

表1 样品黑皮和褐皮的电子探针分析^①

Table 1 Analytical results of black cuticle and tawny cuticle in samples by electron probe microanalysis

样品号	点位	w _B /%											
		TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	MgO	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	总和
黑皮	有皮色区	0.03	0.40	0.15	0.05	0.10	22.06	2.07	13.27	0.79	56.42	-	95.34
黑皮	无皮色区	0.01	0.36	0.16	0.10	0.06	22.28	1.02	15.11	0.79	55.93	0.10	95.92
褐皮	有皮色区	0.05	0.06	0.06	0.04	0.03	22.43	0.41	14.35	0.29	58.50	-	96.22
褐皮	无皮色区	0.03	0.11	0.21	0.02	0.05	23.22	0.26	14.39	0.58	57.89	-	96.76

① “-”表示该项未检出或低于仪器检测限。

收稿日期: 2008-08-20; 修订日期: 2008-10-07

作者简介: 李平(1970-), 男, 陕西泾阳县人, 高级工程师, 从事岩矿鉴定和珠宝检测工作。E-mail: pkulp@126.com。

2.2 差热分析

为了确定铁质物的物相,对黑皮、褐皮分别进行氩气气氛差热分析^[11-12]。差热分析在浙江工业大学完成,仪器型号为 NETZSCH STA 449 C(德国 Netzsch 公司),将皮色粉末样品在 120℃ 烘干 2 h 后升温测试(升温速度 10℃/min)。由于黑皮在红外分析中检测到有机质,所以对其又在空气气氛中进行差热分析,以区分有机质与褐铁矿的吸热谷,结果见图 1~图 3。

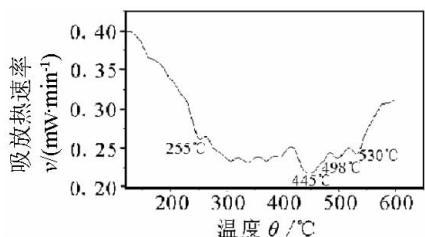


图1 软玉子料黑皮的氩气气氛差热分析

Fig.1 Differential thermal analysis of black cuticle of nephrite gravel in argon atmosphere

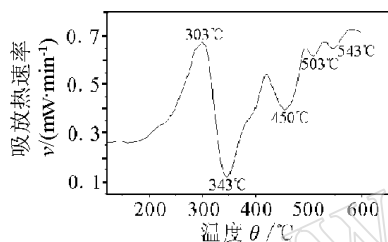


图2 软玉子料黑皮的空气气氛差热分析

Fig.2 Differential thermal analysis of black cuticle of nephrite gravel in air atmosphere

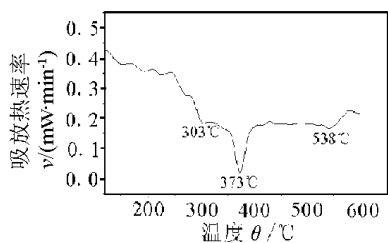


图3 软玉子料褐皮的氩气气氛差热分析

Fig.3 Differential thermal analysis of brown cuticle of nephrite gravel in argon atmosphere

图 1 中黑皮出现在 255℃、445℃、498℃、530℃ 等多个吸热谷;图 2 中黑皮出现在 303℃ 放热峰和 343℃、450℃、503℃、543℃ 等吸热谷。图 3 中褐皮出现在 303℃、373℃、538℃ 等多个吸热谷。

2.3 有机物测试

在形成子料的河流两岸生长有大量植物,其腐烂分解产生的有机质如果扩散进入子料中,也可能产生黑皮、褐皮。为了确定黑皮、褐皮是否含有有机质,对其进行红外光谱分析。红外光谱分析在浙江省地质矿产研究所完成,仪器

型号为 AVATAR 360 FT-IR(美国 Thermo Nicolet 公司)。

黑皮的红外分析图谱中,除透闪石谱带外仅见微弱的有机质吸收谱带 2925~2853 cm⁻¹(见图 4),其与原油、沥青、煤的强吸收特征谱带对应^[13]。原油、沥青、煤是黑色的,推测扩散进入子料表皮的这种类似原油、沥青、煤的有机质也是黑色的。褐皮红外光谱分析结果未见透闪石以外的物相。

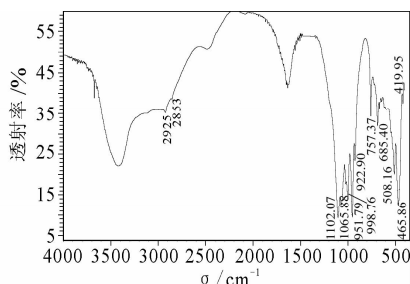


图4 黑皮的红外光谱

Fig.4 Infrared spectrum of black cuticle

3 结果与讨论

3.1 褐铁矿的测定

针铁矿的吸热谷温度随着结晶变差而降低,最低 190℃,最高 475℃;纤铁矿的吸热谷温度也有较大的变化范围(280~390℃)^[11-12],黑皮、褐皮两个样的 445℃、343℃、450℃、303℃、373℃ 等吸热谷均位于针铁矿/纤铁矿吸热谷的温度范围内,结合电子探针分析结果得出致色物为铁质物,因此黑皮、褐皮都含有纤铁矿/针铁矿。针铁矿/纤铁矿一般只有一个吸热谷,但当有部分针铁矿结晶不良时其差热分析图出现高、低两个吸热谷,纤铁矿也有类似情况^[11],所以差热分析中出现的多个褐铁矿吸热谷,是由于几部分针铁矿/纤铁矿结晶程度各不同;软玉子料在河流中长期运移达数百公里,在河水中悬浮的针铁矿/纤铁矿可多期次沉淀于子料上并向内部扩散,各期次沉降的针铁矿/纤铁矿结晶程度也会不同^[14]。由于针铁矿/纤铁矿的吸热谷范围重叠,难以进一步确定致色物是针铁矿还是纤铁矿,这里直接统称为褐铁矿。褐铁矿一般为隐晶质,沉淀于致密的子料表皮则含量很低,所以用 X 射线衍射定量分析、激光拉曼分析未能检测出。

3.2 菱铁矿的测定

图 1~图 3 中 498℃、530℃、503℃、543℃、538℃ 等更高温度的吸热谷不在褐铁矿的吸热谷范围内;而与菱铁矿分解产生的吸热谷的温度对应^[11]。软玉是矽卡岩,常含少量碳酸盐,菱铁矿则罕见^[15];菱铁矿一般呈褐色,但从吸热谷大小可见含量比褐铁矿低得多,所以对皮色的影响较小。

3.3 锰质物对皮色的影响

在电子探针分析中,样品上黑皮、褐皮的 MnO 含量均很低,对皮色的影响很小,且针铁矿和纤铁矿中均可有少量 Mn 以类质同象存在^[11],所以难以对锰质物开展进一步的研究。

3.4 有机质的测定及其对皮色的影响

因为红外分析中褐皮未见有机物谱带,所以褐皮中不

含有有机质。

黑皮在氩气气氛中出现的 255℃吸热谷在空气气氛中则未出现,在空气气氛中出现的 303℃放热峰在氩气气氛中则未出现,这与红外光谱分析检测到有机质的结果相吻合,即黑皮中所含有机质在氩气气氛中 255℃左右分解吸热,在空气气氛中 303℃左右燃烧放热。褐铁矿的颜色一般是黄褐色-暗褐色,扩散进入子料表皮的有机质应是黑色的;黑皮区边缘则反光观察见淡黄褐色,强透光观察则色浅处为黄褐色而深处为黑色,这与黑皮中含有褐铁矿和有机质是吻合的。因此在反光观察时,子料表皮中因含有褐铁矿而本来呈黄褐色-暗褐色,加上黑色有机质后使皮色进一步加深而呈黑色。

4 结语

黑皮、褐皮是软玉子料中常见的皮色,其致色物由于含量低、结晶差,给致色物测定带来了很大困难。本文通过电子探针分析、差热分析和有机物成分分析多种手段测试,综合确定黑皮是褐铁矿和有机质致色,褐皮是褐铁矿致色。现在市场上染色山料仿子料很多,黑皮、褐皮的致色物测定为软玉子料的鉴定提供了成分依据,对研究子料成因也有重要意义。

致谢:感谢新疆珠宝玉石鉴定中心主任岳蕴辉高级工程师在采样和致色物测定过程中的帮助。

5 参考文献

[1] 朱荣基. 赏玉观璞(二)[M]. 深圳:海天出版社, 2007: 4-163.

- [2] 廖宗廷,周征宇. 软玉的研究现状、存在的问题及发展方向[J]. 宝石和宝石学杂志, 2003,5(2):22-24.
- [3] 廖任庆,朱勤文. 中国各产地软玉的化学成分分析[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005,7(1):25-30.
- [4] Dorling M, Zussman J. An investigation of nephrite jade by electron microscope[J]. *Mineralogical Magazine*, 1985,49(1): 31-36.
- [5] 那宝成,冷莹莹,李祥虎. 软玉致色元素的研究[J]. 超硬材料工程, 2008,20(3):55-58.
- [6] 周征宇,廖宗廷,陈盈,李玉加,马婷婷. 青海软玉的岩石矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2008,27(1):17-20.
- [7] 伏修锋,干福熹,马波,顾冬红. 几种不同产地软玉的岩相结构和无损成分分析[J]. 岩石学报, 2007,23(5):1197-1202.
- [8] 卢保奇,夏义本,元利剑,尤静林. 四川软玉(透闪石玉)猫眼热相变的 Raman 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005,23(11):268-272.
- [9] 廖任庆,朱勤文. 中国各产地软玉的化学成分分析[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005,7(1):21-26.
- [10] 刘晶,崔文元. 中国三个产地的软玉(透闪石玉)研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2002,4(2):25-29.
- [11] 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京:科学出版社, 1987:49,106-111,159-160,376-377.
- [12] 辽宁省地质局中心实验室. 矿物差热分析[M]. 北京:地质出版社, 1975:49-53,94-97.
- [13] 彭文世,刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京:科学出版社, 1982:460-469.
- [14] 李平,李凌丽. 软玉子料的形状规律及其应用[J]. 岩矿测试, 2008,27(5):399-400.
- [15] 唐廷龄,陈葆章,蒋壬华. 中国和阆玉[M]. 乌鲁木齐:新疆人民出版社, 2006:70-73.

“GC-MS 联用技术培训班”即将举办

近年来,有机质谱技术有了长足的发展,在分析检测和研究的许多领域中起着越来越重要的作用,特别是在许多有机化合物常规检测工作中成为一种必备的工具。

随着有机质谱技术在各领域的广泛使用,人们对有机质谱技术掌握的需求也日益强烈,应广大用户的强烈要求,信立方质谱培训中心联合业内著名专家,2009年推出有机质谱系列培训之 GC-MS 联用技术培训班。

● 培训时间: 2009年4月20—24日,19日报到。

● 培训地点: 北京。

● 课程特色:

(1) 实例解析,以应用技术为主。

(2) 每天均设置答疑和讨论时间。

(3) 学员在培训后可免费加入专设的GC-MS学员圈子,免费下载资料,参加不定期的专家答疑活动。

● 培训内容:

(1) GC-MS 仪器结构、功能和主要性能指标。

(2) EI、CI 离子化技术。

(3) GC-MS 联用操作技术和常规维护。

(4) GC-MS 联用技术的定性、定量方法及其应用。

(5) 答疑与讨论。

● 主讲专家: 苏焕华、王光辉、李重九、金幼菊

● 培训费用: 2000元/人

● 报名方式

电话: 010-51299927-101; 13269178446

传真: 010-51299927-108

联系人: 张老师

E-mail: training@instrument.com.cn

网上报名享有更多优惠。

信立方质谱培训中心还将陆续推出有机质谱谱图解析技术专题培训班、LC-MS 联用技术培训班及 NIST 谱图库检索实用技术培训等。

更多内容及详细课程设置请登录:

http://www.instrument.com.cn/training

(仪器信息网供稿)