

新疆可可托海绿柱石猫眼矿物学特征及其开发探讨

刘 琰^{1,2}, 高 岩², 何明跃¹, 蔡克勤³

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 国家珠宝玉石监督检验中心, 北京 100013;

3. 中国地质图书馆, 北京 100083)

[摘 要]在绿柱石的各个品种当中,绿柱石猫眼是比较独特的一个品种,经济价值较高。其内部因含有大量的定向排列的气液包体,所以在定向切割的弧面宝石中会出现猫眼效应。新疆阿尔泰可可托海地区产出大量的淡黄色、淡绿色、淡蓝色绿柱石猫眼。通过化学全分析、显微硬度仪、X光粉晶衍射、红外光谱、拉曼光谱对该地绿柱石猫眼的物理性质、化学成分、物质的结构、绿柱石分子中的结构水、内部包体的赋存状态、气液包体的化学成分进行了详细的研究和分析。同时计算出了晶体化学式、晶胞参数。为该地区绿柱石猫眼的研究和开发提供了较为系统和详细的资料。通过对其内部结构的认识,进行了改色和优化试验,获得了该绿柱石的宝石改善的新品种。

[关键词]绿柱石 猫眼 矿物学 可可托海 新疆

[中图分类号]P619.28 **[文献标识码]**A **[文章编号]**0495-5331(2003)03-0025-06

我国幅员辽阔,绿柱石的资源相对丰富,主要分布在新疆阿尔泰、内蒙古、湖南、云南等地。近年国内对四川省的旺苍、平武一带的板状绿柱石又进行了大量的研究。而绿柱石猫眼具有特殊的猫眼光学效应而显得尤为独特。猫眼效应的形成与内部定向排列的大量的气液包体有关。因此,对绿柱石猫眼的各种物理化学性质、内部的水分子、包裹体的成分和赋存状态的研究有特殊的意义。该地绿柱石为我们研究绿柱石的内部结构,水分子在通道等位置的状态和包裹体的研究提供了对象。

1 区域地质概况

本文研究的绿柱石来自于新疆维吾尔自治区可可托海矿区9号矿区25号沟的含宝石的花岗伟晶岩中,该花岗伟晶岩主要产于海西地槽褶皱带的一级构造单元——富蕴背斜褶皱带的西南翼。区内变质作用强烈,含矿地层中上奥陶统和中、下泥盆地层遭到了不同程度的变质作用,从而形成了片麻岩、片岩、千枚岩及混合岩。

样品大小为9 mm × 13 mm ~ 13 mm × 15 mm 的10块样品,其他原料的质量约为1.5 ~ 2.0 g。

2 化学和物理性质

2.1 湿法化学全分析

为了准确研究绿柱石内部的碱金属离子、稀有元素和内部的气液包体,及不同价态铁离子的百分含量,采用湿法化学全分析对5组标本进行化学全分析。由化学分析结果可知,如表1 beryl5 中 ω (Na_2O) 为0.52%,属于钠绿柱石。5件标本中碱金属 R_2O ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$) 含量约为0.6398%, 0.6832%, 0.6581%, 1.252%, 1.378%, 含量有相对大的变化。样品组分 ω (BeO) 12.77% ~ 13.61%, ω (Al_2O_3) 16.84% ~ 17.78%, ω (SiO_2) 64% ~ 65.31%,这3种成分相对稳定。其中结构水正水的含量较高2.72% ~ 2.71%,正水的含量较高还可能与内部分布有大量的气液包体有关。

以除去水中的O之外的以O = 18为基准计算得到它们的晶体化学式分别为:

beryl1: ($\text{Li}_{0.03}\text{Be}_{2.85}$) ($\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.06}\text{Fe}_{0.06}\text{Al}_{1.86}$)
 $\text{Si}_{6.06}\text{O}_{18}$ (0.74 H_2O 0.06Na 0.02K 0.01P)

beryl2: ($\text{Li}_{0.03}\text{Be}_{2.98}$) ($\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.06}\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.87}$)
 $\text{Si}_{5.98}\text{O}_{18}$ (0.84 H_2O 0.07Na 0.03K 0.02P)

beryl4: ($\text{Li}_{0.06}\text{Be}_{2.91}$) ($\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.06}\text{Fe}_{0.08}\text{Al}_{1.85}$)
 $\text{Si}_{6.01}\text{O}_{18}$ (0.75 H_2O 0.07Na 0.02K 0.02P)

[收稿日期]2003-01-10; **[修订日期]**2003-03-05; **[责任编辑]**余大良。

[基金项目]中国地质大学(北京)“挑战杯”项目(编号:2003008)资助。

[第一作者简介]刘 琰(1982年-),男,1998年毕业于中国地质大学,获学士学位,在读研究生,现主要从事矿物学、岩石学、矿床学工作。

表 1 新疆可可托海绿柱石猫眼化学成分湿法化学全分析

 $\omega_B/\%$

标本编号	SiO ₂	BeO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	MnO	Total
beryl1	65.31	12.77	0.067	0.34	0.20	0.0031	0.036	0.57	0.13	0.63	0.16	16.97	0.014	0.0045	0.18	2.28	0.14	0.0045	99.81
beryl2	64.04	13.31	0.086	0.36	0.21	0.0052	0.022	0.58	0.13	0.37	0.44	17.01	0.017	0.0031	0.19	2.71	0.13	0.0031	99.61
beryl4	64.50	13.00	0.17	0.36	0.21	0.0087	0.0094	0.59	0.14	0.57	0.46	16.84	0.027	0.0055	0.21	2.42	0.11	0.0055	99.63
beryl5	64.49	13.61	0.37	0.34	0.20	0.022	0.32	0.49	0.11	0.35	0.41	17.18	0.017	0.0044	0.18	2.12	0.069	0.0044	100.28
beryl6	64.00	12.80	0.30	0.52	0.34	0.048	0.17	0.59	0.14	0.33	0.35	17.78	0.018	0.0047	0.22	2.38	0.12	0.0047	100.11

测试单位:中国地质大学(北京)化学分析室分析;测试者:龙梅。

beryl5: (Li_{0.14}Be_{3.01})(Mg_{0.02}Ca_{0.05}Fe_{0.05}Al_{1.87})
Si_{5.95}O₁₈(0.65H₂O0.06Na0.02K0.01P0.01Cs)

beryl6: (Li_{0.11}Be_{2.86})(Mg_{0.02}Ca_{0.06}Fe_{0.04}Al_{1.95})
Si_{5.95}O₁₈(0.74H₂O0.09Na0.04K0.02P0.01Cs)

并且为了能够定量的认识和分析颜色,及便于对改善前后宝石的颜色进行对比,采用 Hitach U-3300 型紫外可见光分光光度计对颜色进行指标化,程序直接给出色度坐标(表 2)。

2.2 颜色

表 2 绿柱石猫眼色度坐标

绿柱石色度坐标	beryl1	beryl2	beryl3	beryl4	beryl5	beryl6	beryl7	beryl8	beryl9	beryl10
X	0.4516	0.4535	0.4498	0.4527	0.4232	0.4241	0.4877	0.4465	0.4370	0.4074
Y	0.4118	0.4144	0.4113	0.4171	0.4248	0.4244	0.4068	0.4107	0.4084	0.4060

仪器型号:Hitach U-3300 型紫外可见光分光光度计;测试单位:国家珠宝玉石质量监督检验中心;测试者:刘琰。

通过颜色指数在色度图上进行投影,投影后在色度图上进行分析。标本厚度在 3~5mm 之间,1-10 号样品颜色坐标基本上落在了白色区域内,5 号浅绿色和 6 号浅黄绿色样品在黄偏橙区域内,饱和度较低为 44%~61%,这与肉眼观察标本的情况基本吻合。

2.3 硬度

表 3 绿柱石猫眼的硬度

样 品	beryl1 C	beryl1 ⊥ C	beryl2 C	beryl2 ⊥ C	beryl3 C	beryl3 ⊥ C	beryl4 C	Beryl4 ⊥ C	beryl5 C	Beryl5 ⊥ C	beryl6 ⊥ C	beryl7 C	beryl7 ⊥ C
Hv/(kg·mm ⁻²)	929.4	1312	1126	1369	982	1302	1270	1355	1049	1510	1240	1372	1538
Hm	6.58	7.38	7.02	7.43	6.70	7.30	7.31	7.47	6.86	7.93	7.24	7.49	7.79

测试仪器型号:Leitz-ORTHOLUXPOL-BK 测试条件室温为 190℃,反光强度为 50W,放大倍数为 500,负荷压力为 100N,加压时间为 10s,样品具抛光面;测试单位:中国地质大学(北京)材料系光度计室;测试者:孙庆云

从表中结果可以看出,在绿柱石中的垂直于 C 轴方向的硬度普遍大于平行于 C 轴方向的硬度。在实验过程中同时发现沿 C 轴方向的韧性较差。

利用静水力学法对 7 组样品进行密度测试,利用折射仪对样品的抛光面进行折射率测试,测试结果列于表 4。

表 4 绿柱石猫眼的密度及折射率

样 品	beryl 1	Beryl 2	Beryl 3	Beryl 4	Beryl 5	Beryl 6	Beryl 7
密度/g·cm ⁻³	2.72	2.71	2.70	2.69	2.72	2.73	2.70
No	1.575~1.583	1.576~1.583	1.580~1.585	1.575~1.583	1.576~1.584	1.582~1.590	1.572~1.583
Ne	1.570~1.578	1.575~1.581	1.575~1.583	1.572~1.580	1.572~1.580	1.572~1.580	1.577~1.582

与一般绿柱石相比,本区猫眼绿柱石因为内部含有大量的气液包体而使本地绿柱石的密度比一般绿柱石的略低。

3 X 射线粉晶衍射

对绿柱石猫眼进行 X 射线粉晶衍射并分析图

谱。此种绿柱石的衍射图具有标准绿柱石的衍射峰和其他特征。由图谱确定为绿柱石。运用“9214”程序对所测衍射峰进行指标化,并计算出各样品的晶胞参数。各种绿柱石的晶胞参数值对比如表5。

表5 绿柱石的晶胞参数

样品	a/nm	c/nm
beryl1	9.2045 nm	9.2000 nm
beryl2	9.2175 nm	9.2017 nm
beryl4	9.2035 nm	9.1974 nm
beryl5	9.2162 nm	9.2095 nm
beryl6	9.2166 nm	9.2123 nm
理想值	9.188 nm	9.189 nm

日本理学 Rigaku 公司产;型号: D/Max - RC;实验条件: Cu 靶, 50Kv - 60mA 连续扫描速度: 8 度/min 狭缝 DS = SS = 10 RS = 0.15mm; 测试单位: 中国地质大学, 北京 X 光粉晶衍射室; 测试者: 陈荣秀。

Blak 等认为, 碱金属离子置换绿柱石八面体中的 或四面体中的的形式存在, 则绿柱石的晶胞参数将会明显增大, 但位于绿柱石结构隧道内的碱金属离子不会引起晶胞参数的改变^[1]。样品 5、6 种碱金属含量较高, 但是晶胞参数与其他样品非常接近, 且无明显变化, 说明含量较高的碱金属离子位于结构

的通道内或有极少量的碱金属进行结构替代。

4 包裹体

在绿柱石猫眼内部存在着大量的气液包体, 平行于各个原始晶面进行切片。在显微镜下观察这些切片, 平行于 C 轴的方向分布着大量的相互平等排列的包体(图1), 包体排列的方向与 C 轴基本没有夹角, 垂直于 C 轴的方向的切片中, 可以清楚地看到气液包体的横断面, 和少数气液管状包体。平行于 C 轴的方向分布着大量的平行紧密排列的包体是绿柱石猫眼的猫眼效应的主要成因, 内部的气液包体中的气态部分形成的气泡圆度非常好, 且包体的气液体积比较高。经过大量的拉曼探针分析在气体包体的图谱中在 2328 cm^{-1} 处出现了 N_2 的位移, 在 1387 cm^{-1} 、 1284 cm^{-1} 处出现了 CO_2 的位移。说明气态体中成分以 N_2 和 CO_2 为主。在液态部分的图谱中 1385 cm^{-1} 处出现了较为弱的 CO_2 位移, 在 2328 cm^{-1} 处出现了较为弱 N_2 的位移, $3870\text{ cm}^{-1} \sim 2897\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吸收较强的结构水和包裹体的水的位移。

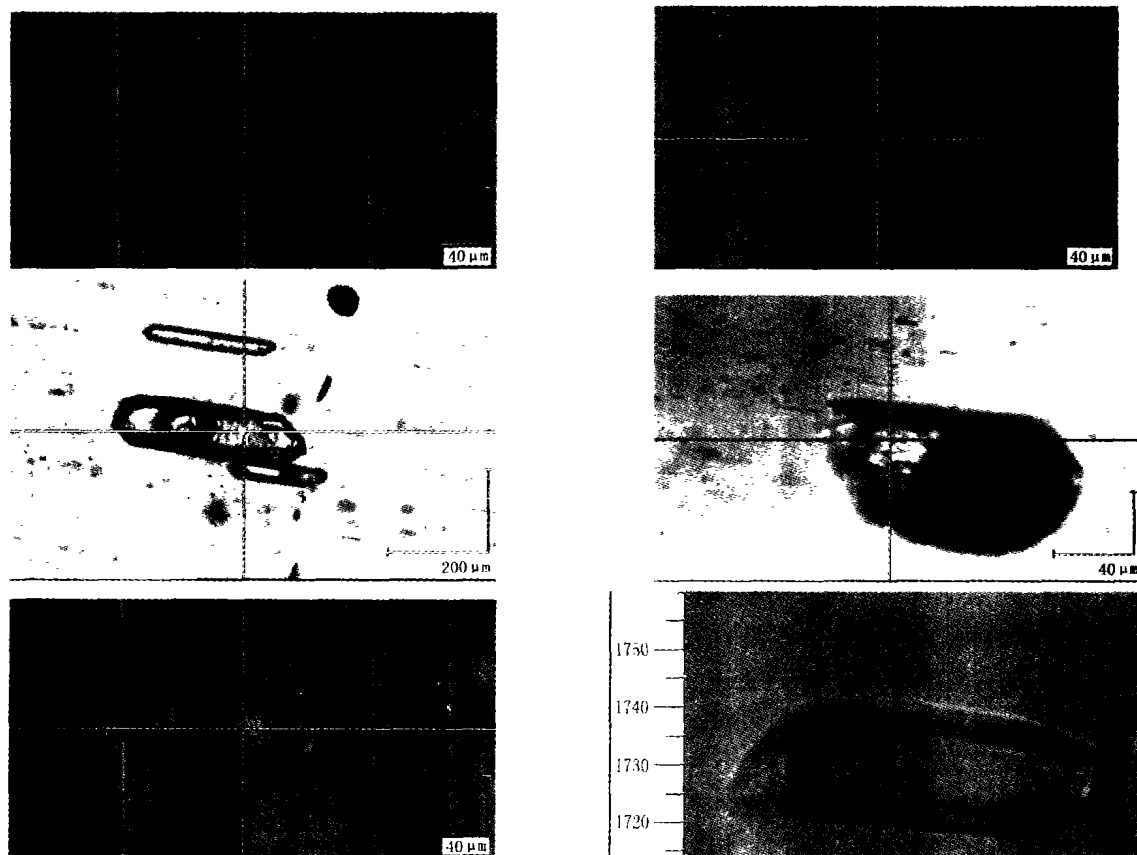


图1 绿柱石猫眼的内部包裹体

5 红外光谱分析

对绿柱石红外光谱的研究主要集中于对绿柱石结构通道中的水、碱金属离子的研究、碱金属离子含量与水存在形式的关系研究。据 Wood D L 等 (1968) 研究在绿柱石宽阔孔道中的水, 按其排列可分为两种类型, 在红外光谱上表现的特征也有所不同。I 型水分子的对称轴垂直于结构 C_6 轴。H-H 方向平行 C_6 轴排列。Wood D L 认为结构通道中有碱金属存在由比邻的碱金属产生的电场使水分子相对 I 型水旋转了 90° 。故 II 型水只见于含碱金属离子较高的绿柱石中。II 型水与碱金属含量成正比 (Wood and Nassau, 1968) 是做为补偿由四面体和八面体位置类质同像引起电荷不平衡而进入孔道位置的。

将 5 组绿柱石样品粉碎至 200 目, 在红外光谱仪上于室温下摄谱。测试范围 $5000 \sim 180 \text{ cm}^{-1}$ 图谱如图 2。

5.1 水分子的红外光谱

通过表格中的 II 型水和 I 型水的吸收峰的比较可以看出, 可可托海绿柱石中 II 型水和 I 型水同时存在, 以 I 型水为主。邹天人认为可通过控制温度与压力使绿柱石隧道结构内 I 型水和 II 型水的比值提高至 1:1, 就可以使一般绿色的绿柱石转变为珍贵的纯蓝色的绿柱石^[1,2]。根据前人研究可知^[3-4], 绿柱石隧道内的 II 型水含量与其内的碱金属及稀碱金属 (Li, Rb, Cs) 量有关随绿柱石的总碱量 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 的增加而升高。即从钠绿柱石至钠-锂绿柱石至钠-锂-铯绿柱石的顺序 II 型水含量递增。根据本区绿柱石中的化学成分, Beryl4、Beryl5 的化学成分中间金属含量分别为 1.252%, 1.378%, 明显高于其他 3 件绿柱石 0.6461% ~ 0.7581%。本区绿柱石的 II 型水含量与化学分析结果中碱金属的含量的相关性上述结论一致。

5.2 二氧化碳的红外光谱

绿柱石结构中若含 CO_2 , 其红外振动峰应在 2354 cm^{-1} , 5 个图谱中在此位置基本没有 CO_2 峰。因可以说绿柱石结构中 CO_2 分子接近自由分子, 或者说 CO_2 分子在绿柱石结构中成键很弱。

5.3 绿柱石的红外光谱

1300 cm^{-1} 以下是绿柱石结构骨架的振动带。在这一范围内, 5 件绿柱石样品的红外光谱基本相似, 所以结构基本相同。这 5 件样品中, 与内部结构相对应的峰值均未发生较大的移动, 这说明相关的

碱金属离子或其他粒子对四面体、八面体的原子替代没超过一定限度或这些杂质离子存在于六方环通道内, 说明内部结构变化很小。根据 Aurisicchio 等人研究^[5], 1060 cm^{-1} 、 700 cm^{-1} 、 560 cm^{-1} 、 525 cm^{-1} 、 500 cm^{-1} 等峰值的出现与四面体或六面体的类质同像替代有关。如图 2 所示, 这些峰值的未出现说明了类质同像替代的程度很小或是没有相应的杂质离子替代关系。在 5 组样品中, 出现了碱金属离子较多的情况, 说明这些碱金属离子存在于孔道内或部分进行了类质同像替换。

6 开发利用

对于一般绿柱石同样可以用辐照的方法使其颜色发生变化而使其品质得以提高。根据以前对四川平武绿柱石开发的研究和其它绿柱石类宝石的改善, 采取同样的方式对该地绿柱石猫眼采取同样的方法进行开发^[6-9]。目前常用的辐照设备有电子加速器、钴源辐照装置等。在改善过程中本着无害和无放射性污染的原则, 选择强直流电子加速器对绿柱石猫眼进行辐照实验。辐照过程中为避免瞬间的高温炸裂宝石, 把需要辐照的宝石放入水槽中进行辐照。选择浅绿色、浅蓝色、浅黄绿色的原料和猫眼弧面成品进行实验。对绿柱石的辐照采用 12 MeV 强直流电子加速器以每平方厘米 $10^{16} \sim 10^{17}$ 的通量进行辐照, 额定功率 2 kW, 辐照运送速度 (小车往复运动) 1 m/min , 辐照时间为 60 min、120 min。辐照的结果使原无色的绿柱石变成了黄色或棕黄色, 淡蓝色的绿柱石变成了黄绿色。随着辐照的时间增加改善后的颜色愈来愈深, 在两小时之后效果基本相似。辐照后的绿柱石样品在常温下暴露于空气中约 1 年的时间观察其颜色的变化并观察颜色最后的稳定状态。结果发现辐照后的样品颜色比较稳定。对这些辐照后的样品进行热处理以稳定通过辐照产生的不稳定的色心, 最终使样品达到颜色耐久。热处理的温度达到 260°C 并持续加热一段时间, 宝石的颜色一直保持黄色或金黄色, 说明经辐照和热处理后的宝石颜色非常稳定。显微镜下辐照后的包体的形态呈长条带状, 并使以前较为粗大的猫眼光带变得较为尖锐和灵活。辐照并经过热处理的样品棕色调消失颜色为较为理想的黄色和金黄色, 颜色坐标如表 6。改善后的色度坐标在黄色区域内, 主波长在 $584 \sim 590 \text{ nm}$ 之间, 饱和度 74% ~ 86%。与表 2 进行对比, 颜色的色调和饱和度有了较大的改变和提高。

样品	I 型水	II 型水	II 型水	II 型水	Si - O - Si	Be - O	Si - O - Al	Al - O
beryl1	3696	—	—	1629	1197	812	1016	522 494
beryl2	3694	3590	—	1629	1200	809	1017	522 493
beryl4	3690	3591	—	1629	1202	809	1018	522 493
beryl5	3696	3652	3590	1628	1202	809	1018	523 494
beryl6	3693	3651	3590	1629	1198	811	1017	522 494

注:单位为 cm^{-1} ;仪器型号:PE-983G 红外光谱仪;测试单位:北京大学地质系红外光谱室(KBr 压片法);测试者:赵印香。

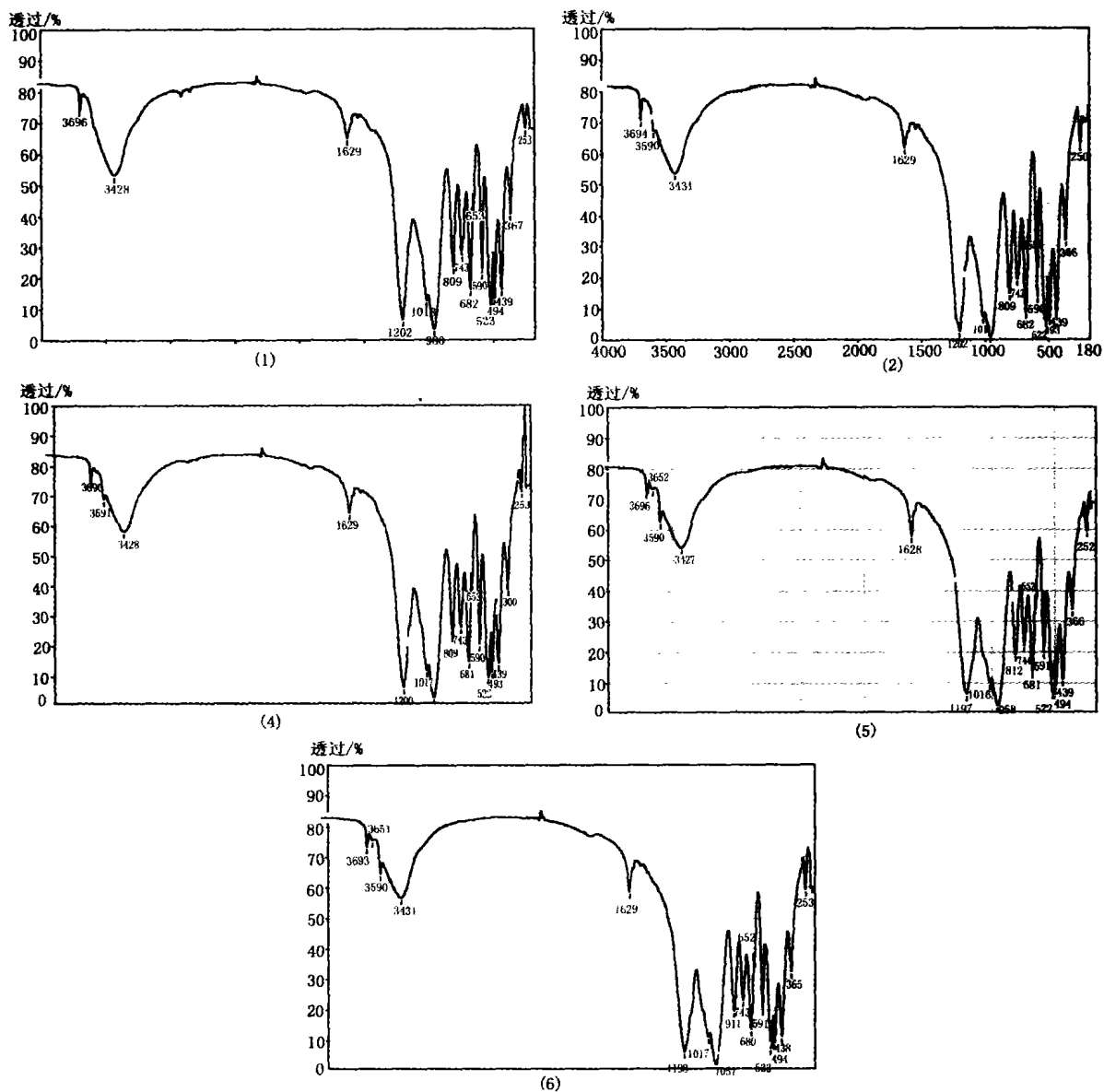


图2 绿柱石猫眼的红外光谱

表6 绿柱石猫眼色度坐标

辐照和热处理的猫眼 绿柱石色度坐标/s	sample1	sample2	sample3	sample4	sample5
X	0.5008	0.5061	0.4862	0.5128	0.5081
Y	0.4334	0.4402	0.4363	0.4369	0.4286

仪器型号:Hitach U-3300 型紫外可见分光光度计;测试单位:国家珠宝玉石质量监督检验中心;测试者:刘琰。

6 结论

1)通过晶胞参数和红外光谱的研究,认为成分中含量较高的碱金属离子 Cs^{+1} 、 Rb^{+1} 、 Na^{+1} 中大部分存在于通道内或极少部分替代结构中存在的离子。

2)通过湿法化学全分析计算出了晶体化学式,分析了化学成份。

3)系统研究了该地绿柱石猫眼的折射率、显微硬度、颜色坐标、密度等物理性质。作为一轴晶,在显微硬度和折射率方面存在着很好的矿物各向异性。

4)本地绿柱石猫眼内部结构中同时存在着 II 型水和 I 型水,以 I 型水为主,II 型水随研究样品中碱金属含量的升高而增加。

5)通过拉曼光谱分析,气液包体中气体中的成分以 N_2 和 CO_2 为主。在 1387 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} 处出现了 CO_2 位移。在 2328 cm^{-1} 处出现了较为弱 N_2 的位移, $3870\sim 2897\text{ cm}^{-1}$ 处出现了结构水和包裹体的水。通过镜下完整晶体的各个方向的包体进行观察,猫眼效应的形成与其内部平行于 C 轴的大量平行排列的气液包体有关。并根据其方向性的硬度差异确定了能够良好的表现猫眼效应的加工方向。

6)采用辐照和热处理的方式对本区的绿柱石猫眼进行了改善,并且取得了良好的效果,是以前颜色较为浅淡的绿柱石猫眼改善成为了黄色的绿柱石猫眼,同时通过色度坐标对颜色和饱和度进行了前后对比,改善后的宝石色调在 $584\sim 590\text{ nm}$ 之间,饱和度 $74\%\sim 86\%$,同时与表 2 中的数值进行对比,

颜色的色调和饱和度有了较大的改变和提高。

致谢:感谢导师张蓓莉对此项课外项目的关心和指导,同时还感谢中国地质大学(北京)团委林善圆、张大林两位老师的关心和帮助。

[参考文献]

- [1] Blak A R Isotani S, Watanabe S, et al. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl[J]. Phys. Chem. Mineral, 1982, (8): 161 ~ 166.
- [2] 邹天人. 中国绿柱石的呈色机理及控制因素[J]. 矿床地质, 1996, 15(增刊): 55 ~ 61.
- [3] Armbruster T. Role of Na in the structure of low cordierite: a single-crystal X-ray study[J]. Am Mineral, 1986, 71: 746 ~ 757.
- [4] Wallace J H, Wenk H R. Structure variation in low cordierites. Am. Mineral, 53, 777 ~ 800[J]. The journal of Chemical Physics, 1967, 47: 2220 ~ 2228.
- [5] Aurisicchio C, Grubessi O, Zecchini P. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group[J]. The Canadian Mineralogist, 1994, 32: 55 ~ 68.
- [6] 刘 琰, 张 斌, 余晓艳. 四川平武绿柱石结晶学特征研究及发展前景[J]. 地质与勘探, 2001, 37(2): 55 ~ 57.
- [7] 杨如增, 廖宗廷, 丁 倩, 等. 绿柱石热处理工艺及其包裹体特征[J]. 宝石和宝石学杂志 2002, 4(1): 27 ~ 29.
- [8] 何金明, 史 军, 郭福文, 等. 宝玉石加工改色工艺与检测[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1995, 136 ~ 144.
- [9] 吕新彪, 李 珍. 天然宝石人工改善及检测的原理与方法[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995, 133 ~ 137.

MINERALOGICAL CHARACTERISTIC OF KEKETUOHAI CATS - EYE AQUAMARINE IN XINJIANG AND ITS EXPLOITATION

LIU Yan^{1,2}, GAO Yan², HE Ming - yue¹, CAI Ke - qin³

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083; 2. National Gemstone Testing Centre, Beijing 100013;

3. National Geological Library, Beijing 100083)

Abstract: Cats - eye aquamarine is a very special species among beryls and has a high value. The cats - eye appears because there are many gas - liquid inclusions array in a certain direction. A lot of light green, light yellow and light blue cats - eye aquamarine has been found in Keketuohai, Xinjiang. According to the detailed analyses and examinations of X - ray, micro - hardness test, infrared spectrum, Raman spectrum etc., chemical and physical characteristic, inner structure, inclusion distribution and compositions, and the OH state were systemically studied. These studies have important significances for the application and exploit of this mineral. Irradiation and heat - treatments of cats - eye aquamarines have also been studied.

Key words: Cats - eye, aquamarine, mineralogy, exploitation, Keketuohai, Xinjiang