

文章编号: 1000-6524(2004)01-0054-03

昌化鸡血石冻地致色机理初探

郭继春¹, 张妮¹, 朱文斌¹, 李加贵², 张学云², 曲俊生²

(1. 南京大学地球科学系, 江苏南京 210093; 2. 江苏省质量技术监督局 南京大学珠宝产品质量检验站, 江苏南京 210093)

摘要: 运用X射线粉晶衍射、扫描电镜、电子探针等分析方法, 对昌化鸡血石的冻地致色机理进行了初步探讨, 认为田黄冻的黄色是由于 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 等杂质元素的类质同象混入引起, 芙蓉冻的淡红色是由于 Cr^{3+} 的类质同象混入引起, 而薄荷冻的淡绿色和朱砂冻的紫红色则是由于其中分别存在独立矿物伊利石和针铁矿所致。

关键词: 鸡血石; 冻地颜色; 致色机理; 浙江昌化

中图分类号: P578.958

文献标识码: A

A tentative discussion on coloration mechanism of Changhua Chicken_Blood Stone

GUO Ji_chun¹, ZHANG Ni¹, ZHU Wen_bin¹, LI Jia_gui², ZHANG Xue_yun² and QU Jun_sheng²

(1. Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Jiangsu Quality Technical Supervision, Checkpoint of Production's Lapidary Quality, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The coloration mechanism of Changhua Chicken_Blood Stone has been discussed in this paper on the basis of X-ray diffraction analysis, SEM and electron microprobe analysis. The color of "Tianhuang Dong" is related to the isomorphism of such impurity elements as Fe^{3+} and Cr^{3+} . The light red color of "Furong Dong" is caused by the isomorphism of Cr^{3+} . The light green color of "Bohe Dong" and the purple color of "Zhusha Dong" are related respectively to the existence of illite and goethite.

Key words: Chicken_Blood Stone; color of "Dong Di"; coloration mechanism; Changhua, Zhejiang Province

鸡血石是我国特有的珍贵印章石。现代矿物学研究表明, 鸡血石是由“血”(微细辰砂矿物集合体)和“地”(微细迪开石矿物集合体)两部分构成。根据“地”的温润透明程度及硬度, 昌化鸡血石分为冻地、软地和硬地3类, 其中冻地为上品, 软地次之, 硬地最差, 这是因为颜色鲜艳而形状多变的“血”只有与清澈温润的“地”相配才能产生出通灵剔透的美感。另外, 鸡血石的冻地具有不同的颜色, 田黄冻(金黄色)亮丽华贵, 芙蓉冻(淡红色)温馨和谐, 薄荷冻(淡绿色)清丽脱俗, 朱砂冻(紫红色)凝重厚实。对鸡血石的研究, 前人虽已有一定的成果(程敦模等, 1984;

陈志强等, 1992; 廖宗廷等, 2002; 包绍华, 2002), 但对鸡血石的冻地致色因素尚缺乏系统的研究, 本文试图运用现代岩矿测试方法和手段, 对昌化鸡血石的冻地致色因素进行初步的探讨。

1 杂质元素类质同象混入物致色

昌化鸡血石冻地的主要成分是迪开石, 纯净的迪开石为无色或白色, 冻地呈色显然是由于迪开石中混有杂质的缘故。一般来说, 杂质混入的形式一是机械混入物, 二是呈类质同象混入物。元素之间

收稿日期: 2003-07-01; 修订日期: 2003-08-02

作者简介: 郭继春(1963-), 男, 副教授, 主要从事矿床学研究。

的类质同象置换取决于其地球化学行为的相似性。Fe 和 Cr 的地球化学性质表明, 当呈六次配位时, Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的离子半径分别为 0.63 \AA 和 0.70 \AA 与迪开石中铝氧八面体层中 Al^{3+} (0.61 \AA) 十分相近, 因此 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 可置换迪开石铝氧配位八面体中的部分 Al^{3+} 而进入迪开石晶格中。

从表 1、表 2 中可以看出, 芙蓉冻中 Cr 的含量较高, 田黄冻中 Fe 及 Cr 的含量高。通过透射电镜及粉晶 X 射线衍射分析, 笔者在芙蓉冻和田黄冻中均

未发现含 Cr、Fe 的独立矿物, 因此推断芙蓉冻中较高含量的 Cr、田黄冻中高含量的 Fe 和 Cr 是以类质同象形式存在于迪开石晶体中的, 分别造成了芙蓉冻的淡红色和田黄冻的金黄色。其致色机理是: 前者由于 Cr^{3+} 的电子跃迁引起, 但 Cr 的含量不是很高, 只能出现淡红色而不是红色或紫红色; 后者除 Cr^{3+} 的电子跃迁外, 更主要是由 Fe^{3+} 的电子跃迁引起而呈黄色 (Marfunin, 1979)。

表 1 昌化鸡血石不同冻地的化学成分

 $w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of different "Dong Di" s in Changhua Chicken_Blood Stone

| 样品 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₃ | 烧失量 | 总和 |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|--------|
| 羊脂冻(白色) | 50.13 | 36.63 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.25 | 0.14 | 0.10 | 0.03 | 13.14 | 100.65 |
| 薄荷冻(淡绿色) | 40.36 | 37.69 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.23 | 0.22 | 0.20 | 4.50 | 0.03 | 9.80 | 99.07 |
| 芙蓉冻(淡红色) | 43.83 | 39.01 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.21 | 0.25 | 0.14 | 0.32 | 0.28 | 15.34 | 99.43 |
| 水晶冻(无色) | 45.01 | 39.19 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.25 | 0.13 | 0.27 | 0.24 | 14.31 | 99.66 |
| 田黄冻(金黄色) | 44.48 | 39.16 | 0.13 | 0.06 | 0.00 | 0.20 | 0.25 | 0.13 | 0.14 | 0.36 | 14.42 | 99.33 |

由南京大学地球科学系中心实验室采用湿法化学分析。

表 2 昌化鸡血石不同冻地的微量元素含量

 $w_B/10^{-6}$

Table 2 Trace element composition of different "Dong Di" s in Changhua Chicken_Blood Stone

| 样号 | 样品 | Cr | Mn | Co | Ba | Be | Ga | Sc | Sr | Li |
|-------|-----|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| CJB_3 | 羊脂冻 | 4.60 | 3.998 | 0.774 | 526.3 | 0.0308 | 40.90 | 2.351 | 160.10 | 27.2 |
| CJB_4 | 薄荷冻 | 10.19 | 6.358 | 1.523 | 50.5 | 0.5843 | 23.46 | 11.690 | 40.23 | 116.2 |
| CJB_6 | 芙蓉冻 | 35.15 | 2.325 | 1.036 | 924.4 | 0.2050 | 157.70 | 2.632 | 793.50 | 145.8 |
| CJB_7 | 水晶冻 | 17.33 | 3.980 | 1.251 | 799.9 | 0.2665 | 69.73 | 4.161 | 858.10 | 224.7 |
| CBJ_2 | 田黄冻 | 49.98 | 2.783 | 1.552 | 170.4 | 0.1538 | 125.10 | 4.937 | 848.50 | 306.9 |

由南京大学内生金属成矿国家重点实验室采用 ICP_MS 法测定。

2 独立矿物相致色

2.1 朱砂冻的致色机理

朱砂冻是昌化鸡血石中常见的冻地品种, 呈微带紫红色调的钢灰色致密块体, 前人认为这种冻地存在一定量的暗红色辰砂(朱砂)矿物, 故名为朱砂

冻。笔者在矿相显微镜及扫描电镜下发现, 在迪开石集合体中除均匀浸染着 5%~10% 的显微和超显微鳞片状针铁矿外, 并无辰砂矿物, 针铁矿的粒度主要在 10~15 μm 之间, 少量针铁矿中残留着黄铁矿(表 3), 表明针铁矿是由黄铁矿氧化分解而成的。由此可见朱砂冻的颜色应由针铁矿的存在所致, 而不是由辰砂(朱砂)致色。

表 3 朱砂冻中针铁矿内残留黄铁矿的电子探针成分分析结果

 $w_B/\%$

Table 3 Electron microprobe analyses of pyrite in "Zhusha Dong" of Changhua Chicken_Blood Stone

| 样号 | S | V | Cr | Fe | Cu | Zn | As | Sb | Hg | 合计 |
|---------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| CBS_6_1 | 55.947 | 0.019 | 0.001 | 44.583 | 0.214 | 0.076 | 0.007 | 0.003 | 0.154 | 101.06 |
| CBS_6_2 | 54.324 | 0.031 | 0.002 | 45.823 | 0.008 | 0.004 | 0.004 | 0.006 | 0.176 | 100.41 |

由南京大学内生金属成矿国家重点实验室采用 JEOL 公司 JXA_8000M 型探针仪分析, 15.0 kV, 1×10^{-8} A。

2.2 薄荷冻的致色机理

薄荷冻也是昌化高档鸡血石中的常见品种,呈淡绿色半透明-微透明致密块体。由南京大学现代分析中心采用 D/max_rA 型 X 射线衍射仪对昌化鸡血石的薄荷冻做了 X 射线粉晶衍射分析。从图 1 中可以看出,薄荷冻不仅具有典型的迪开石衍射峰

(7.166 Å, 3.580 Å, 2.560 Å 等), 而且还有伊利石的特征衍射峰(10.067 Å, 5.015 Å, 3.371 Å 等), 结合薄荷冻化学成分具较高的 K_2O 含量(表 1), 笔者认为薄荷冻中有一定含量的伊利石矿物, 多呈淡绿色, 这正是昌化鸡血石淡绿色薄荷冻的致色原因。

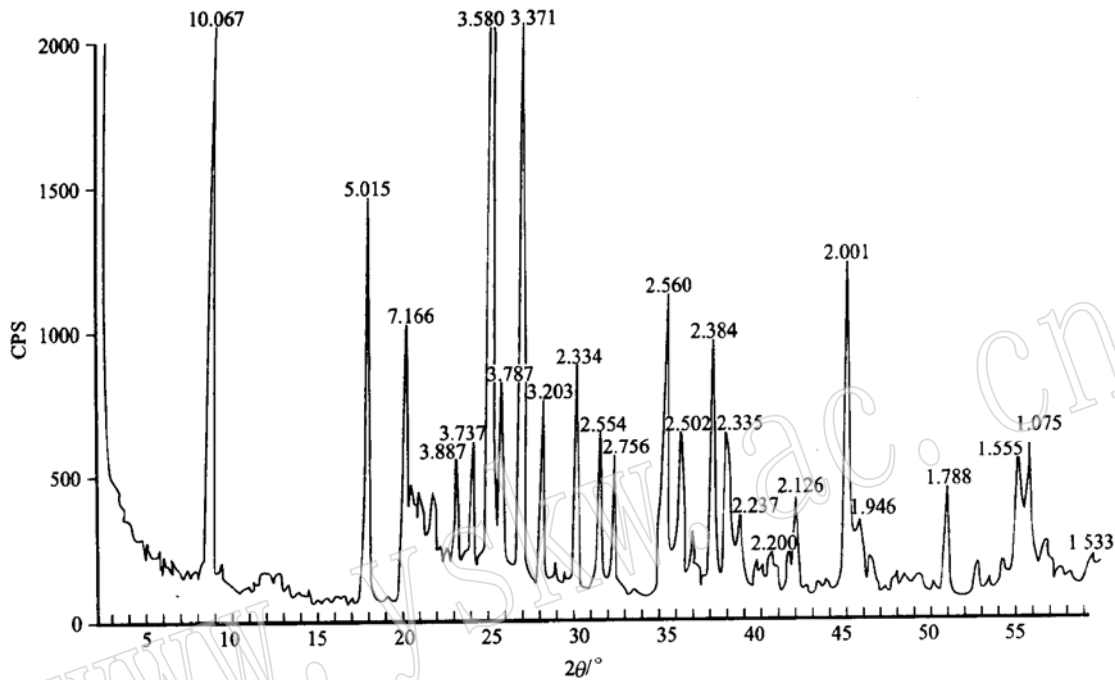


图 1 昌化鸡血石薄荷冻 X 射线粉晶衍射图谱(CuK α)

Fig. 1 X-ray powder diffractogram of "Bohe Dong" in Changhua Chicken_Blood Stone (CuK α)

3 结论

昌化鸡血石中芙蓉冻地的淡红色、田黄冻地的金黄色分别由 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 对迪开石晶格中铝氧配位八面体层中部分 Al^{3+} 类质同象置换所致。朱砂冻的紫红色与其中存在鳞片状针铁矿有关, 而薄荷冻地的淡绿色是由其中存在的伊利石矿物所引起的。

致谢 陈武教授、薛纪越教授在百忙之中审阅了全文, 周兴华为本文绘制了图件, 在此表示衷心的感谢。

References

Bao Shaohua. 2002. The geological origin and determinative characteristic of Changhua Chicken Blood stone[J]. *Gelogy of Zhejiang*, 18(1): 82~ 86(in Chinese).
Chen Zhiqiang and Deng Yanhua. 1992. The mineral composition of

Bloodstone[J]. *Journal of Guilin College of Geology*, 12(4): 356~ 366(in Chinese).
Cheng Dunmo, Zhao Dinghua, Tang Zhikai, *et al.* 1985. Study on gemmology of Changhua Chicken Blood Stone in Zhejiang[J]. *Chinese Science Bulletin*, 30(18): 1 409~ 1 413(in Chinese).
Liao Zongting, Teng Ying, Xu Yaoming, *et al.* 2002. Compositions in "Di" of Changhua Chicken_Blood stone[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 4(3): 22~ 25(in Chinese).
Marfunin A S. 1979. *Physics of Minerals and Inorganic Materials: An Introduction*[M]. Springer_Verlag.

附中文参考文献

包绍华. 2002. 浙江昌化鸡血石的地质成因及鉴定特征[J]. *浙江地质*, 18(1): 82~ 86.
陈志强, 邓燕华. 1992. 鸡血石的矿物成分[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 12(4), 356~ 366.
程敦模, 赵定华, 汤志凯, 等. 1985. 浙江昌化鸡血石宝石矿物学及成因的研究[J]. *科学通报*, 30(18): 1 409~ 1 413.
廖宗廷, 滕英, 许耀明, 等. 2002. 昌化鸡血石“地”的矿物成分[J]. *宝石和宝石学杂志*, 4(3): 22~ 25.