

俄罗斯奥斯泊(7号)矿碧玉的宝石学及致色离子研究

袁淼¹, 吴瑞华¹, 张锦洪²

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 新西兰汇玉堂国际珠宝集团, 新西兰)

摘要: 俄罗斯碧玉进入中国市场以来, 以其艳丽的颜色和细腻的质地而深受广大爱玉者的喜爱。前人对俄罗斯碧玉的研究中, 样品大部分采自市场, 具体产地不清, 且未对水线、猫眼进行研究。本文在前人研究的基础上, 运用电子探针和微量元素测试等现代测试方法对俄罗斯奥斯泊矿碧玉进行分析, 并对其致色离子进行研究。结果表明, 奥斯泊矿碧玉主要矿物成分为透闪石, 黑色点状杂质为铬铁矿, 周围含有绿泥石; 水线成分为透闪石; 碧玉鲜艳的绿色调主要与 Cr 元素含量有关, Cr 元素含量在 400~1 500 $\mu\text{g/g}$ 时, 可使碧玉呈现比较鲜艳的翠绿色。

关键词: 奥斯泊矿; 碧玉; 结构; 颜色

中图分类号: P578.955; P618.28⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0048-07

A study of gemological and color influencing ions of green nephrite from Ospinsk No. 7 mining area, Russia

YUAN Miao¹, WU Rui-hua¹ and ZHANG Jin-hong²

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Jade Factory & Mountain Jade Group of New Zealand, New Zealand)

Abstract: In recent years, Russian green nephrite has entered Chinese market. Its gorgeous green color and nice quality are favored by many customers. In the previous study of Russian green nephrite, most samples were collected from the market, and hence the location wasn't specific; in addition, the study of the "water line" and "cat eyes" was very insufficient. Based on previous studies, the authors employed EMPA and LA-ICP-MS to study the mineralogy of green nephrite from Ospinsk of Russia and, on such a basis, discussed its color influencing ions. The results show that the main mineral composition of Ospinsk green nephrite is tremolite, and the black spotted impurities turn out to be chromite, surrounded by chlorite. The "water line" is composed of tremolite as well. Ospinsk green nephrite's brilliant green hue is mainly related to Cr element content, which can assume bright green color in 400~1 500 $\mu\text{g/g}$.

Key words: Ospinsk; green nephrite; structure; color

中国使用碧玉的历史悠久,如玛纳斯碧玉早在明朝时期就被大规模开采,清朝乾隆年间,碧玉也成了宫廷中多见的玉器。中国的邻邦俄罗斯联邦,也是盛产碧玉的国家。产于俄罗斯的碧玉虽为舶来品,进入中国市场并不久,却因其色泽沉稳浓艳,块度大,玉质好,而深受喜爱。

奥斯泊矿等俄罗斯碧玉矿区所在的东萨彦岭,属于西伯利亚地区。唐延岭等(2002)等认为俄罗斯碧玉的透闪石玉矿床属于超基性岩蚀变的超镁铁岩

型,与玛纳斯、新西兰、加拿大及台湾花莲的碧玉矿为同一类型,即其为超基性岩蚀变而成。目前,在东萨彦岭蛇绿岩带的东部区域已知有超过10个软玉矿床(Prokhor 2010)。其中最大的几个是奥斯泊(Ospinsk, 俗称7号矿)、哥力哥尔(Gorlykgol', 俗称10号矿)、Bortogol', Zunospinsk, Sagansair 和 Khundygol' 矿床。奥斯泊矿碧玉异于其它矿点之处在于其颜色均匀,黑色内含物较少,质地细腻,因而被认为是俄罗斯出产碧玉质量最优的矿点。

1 宝石学性质及显微特征

1.1 样品手标本观察及宝石学性质

本文根据颜色、质地及杂质的特点选择了奥斯泊矿碧玉样品 9 块, 分别编号为 R7-1、R7-2、R7-3、R7-4、NR7-2、NR7-3、NR7-6(包括 NR7-6-1、NR7-6-

2)、NR7-7 和 NR7-8。样品均为 2 mm 的抛光薄片。样品整体颜色为绿色, 黑色杂质呈点状、片状分布, 为透明到半透明。部分样品含水线。

9 块奥斯泊矿碧玉样品绿色色调相近, 饱和度不同, 肉眼观察下, 样品由深到浅依次为 R7-2、NR7-7、R7-3、R7-1、NR7-6-1、R7-4、NR7-3、NR7-2、NR7-6-2、NR7-8, 如图 1。

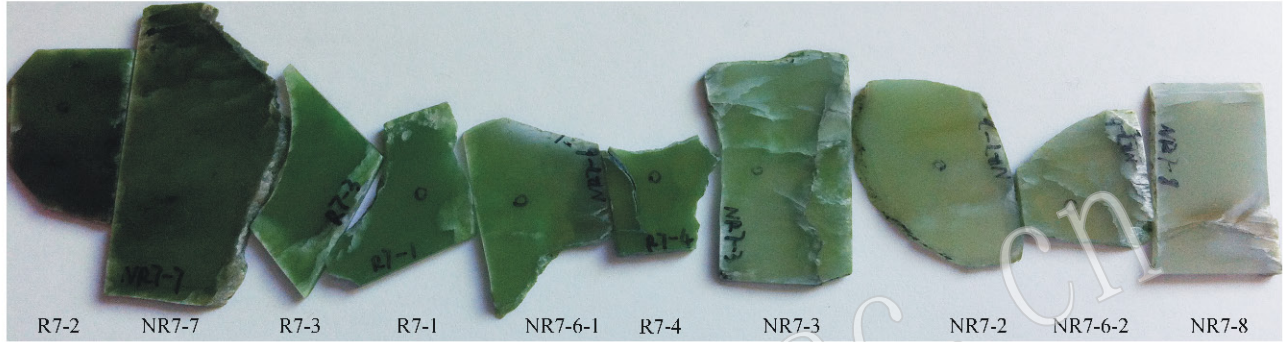


图 1 奥斯泊矿碧玉样品颜色排序

Fig. 1 Order from dark to light of Ospinsk green nephrite

对样品透明度进行肉眼观察, 通过背景线条的清晰程度对其透明度进行排序(图 2)。透明度由低

到高依次为 R7-4、R7-1、R7-2、NR7-7、NR7-8、NR7-2、R7-3、NR7-3、NR7-6。

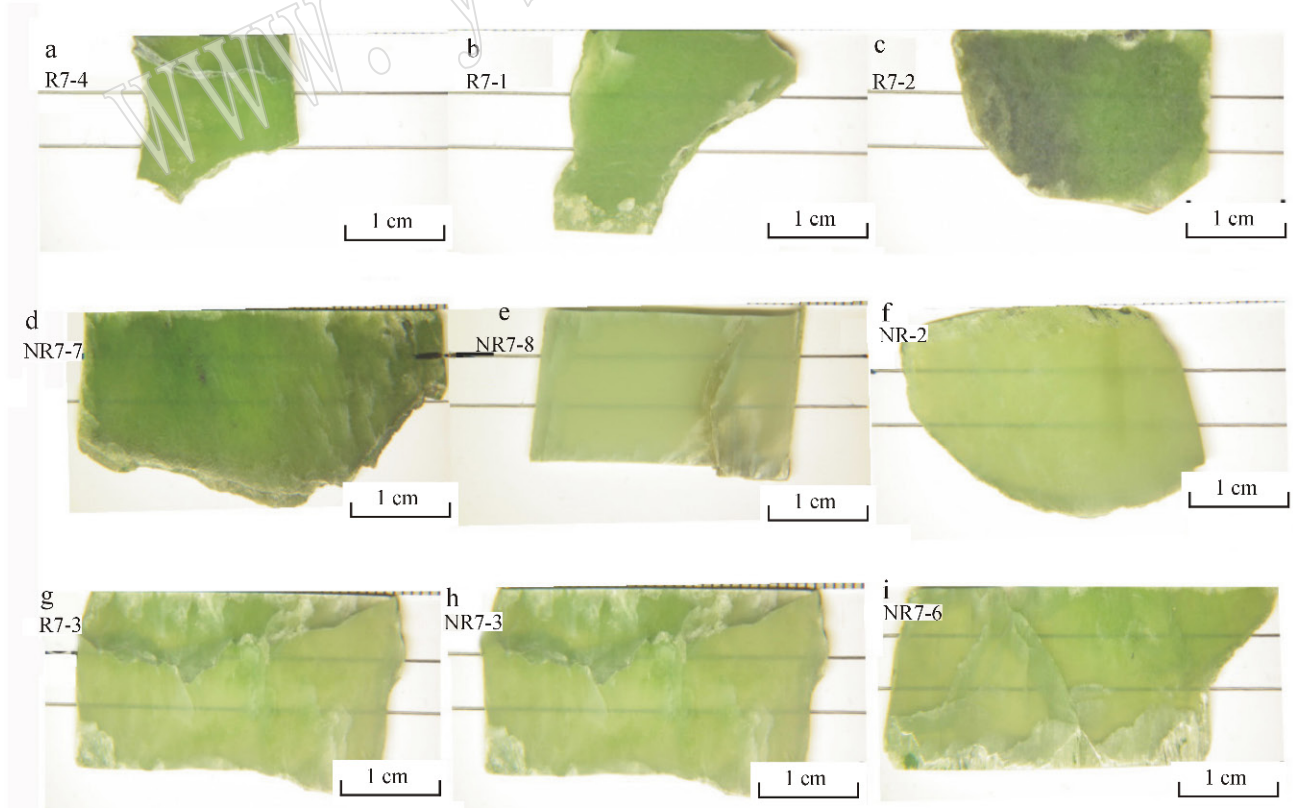


图 2 奥斯泊矿碧玉透明度排序

Fig. 2 Order of transparency of Ospinsk green nephrite

实验中测得9块奥斯泊矿碧玉的折射率值和密度值见表1。样品均经抛光,有光滑的平面,故折射率值可估读到小数点后第3位,作为参考。

查尔斯滤色镜下为绿色。奥斯泊矿碧玉虽然含微量的铬离子,但铁离子和亚铁离子的含量更大,所含的铬离子不足以使碧玉在滤色镜下变红。

表1 样品的折射率及比重
Table 1 RI and SG of Samples

样品号	R7-1	R7-2	R7-3	R7-4	NR7-2	NR7-3	NR7-6	NR7-7	NR7-8	理论值
折射率1	1.617	1.612	1.608	1.613	1.612	1.612	1.610	1.610	1.610	1.606~1.632
折射率2	1.615	1.606	1.606	1.615	1.617	1.613	1.612	1.615	1.613	
折射率3	1.616	1.607	1.611	1.610	1.610	1.613	1.610	1.610	1.620	
折射率平均值	1.616	1.608	1.608	1.613	1.613	1.613	1.611	1.612	1.614	
比重1	2.987	2.997	2.999	2.971	2.995	2.984	2.996	2.987	2.976	2.95 (+0.15, -0.05)
比重2	2.995	2.996	2.999	3.009	2.994	2.984	3.006	2.990	2.975	
比重3	2.998	3.001	2.997	2.978	2.985	2.994	3.015	3.007	2.978	
比重平均值	2.993	2.998	2.998	2.986	2.991	2.987	3.006	2.995	2.976	

1.2 薄片显微特征

根据对俄罗斯奥斯泊矿碧玉的薄片显微观察,得到其主要组成矿物为透闪石,杂质矿物有铬铁矿和绿泥石。具体观察结果如下:

(1) 主要组成矿物为透闪石,薄片无色,多色性不明显,干涉色二级蓝-蓝绿,矿物的突起较高,为中正突起,呈粒状、针状、纤维状分布,斜消光(图3)。

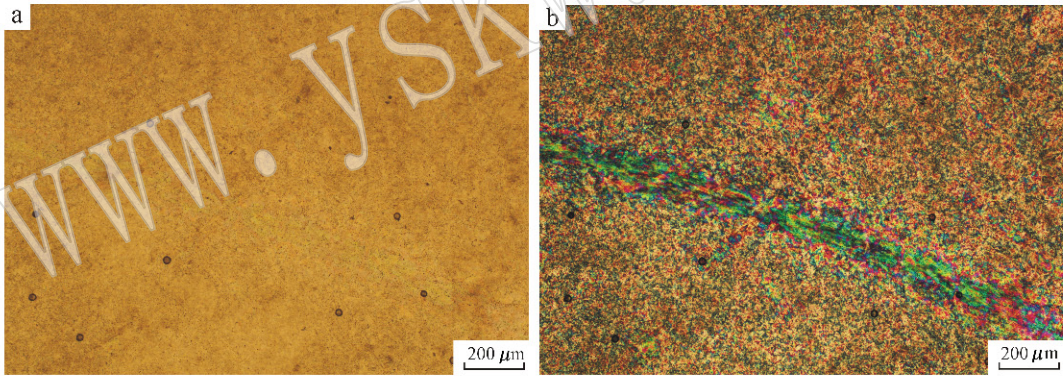


图3 样品R7-1中的透闪石(a为单偏光,b为正交偏光)

Fig. 3 Tremolite in R7-1(a: polarized light; b: cross-polarized light)

(2) 手标本中呈黑色点状分布的固体包体为铬铁矿,密集处聚集成片状,薄片呈铁黑-褐黑色,通常呈粒状及致密块状,自形的断面呈菱形或近方形,几乎不透明,只有一些边缘部分呈微透明的褐红色,反射光下黑褐-灰白色,金属光泽不强(图4)。

(3) 绿泥石单独出现或环绕在铬铁矿周围,暗绿色,薄片无色-绿色,突起较低,为正低突起,多色性为浅绿-浅黄色,干涉色级序较低(图5)。

2 电子探针成分分析

进行了电子探针成分分析,并对主要矿物成分进行了分析对比,发现其主要成分为MgO、SiO₂、CaO(表2),各主要成分的平均值与透闪石理论值(MgO 24.81%、SiO₂ 59.17%、CaO 13.8%)比较接近。计算得到透闪石平均分子式为: Ca_{1.87}(Mg_{4.51}Fe_{0.30}Cr_{0.01}Al_{0.06})[Si_{8.08}O₂₂](OH)₂。根据国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会角闪石专业委员会(2001)的角闪石命名法,透闪石的Ca_A≥1.5, (Na+K)_A<0.5, Mg/(Mg+Fe²⁺)=0.90~1.00。实验样品中Mg/(Mg+Fe²⁺)值均大于0.90,且计算时铁离子均按二价计算,Fe²⁺已为范围内的最大值,则Mg/(Mg+Fe²⁺)与Fe²⁺呈负相关,计算结果中每个Mg/

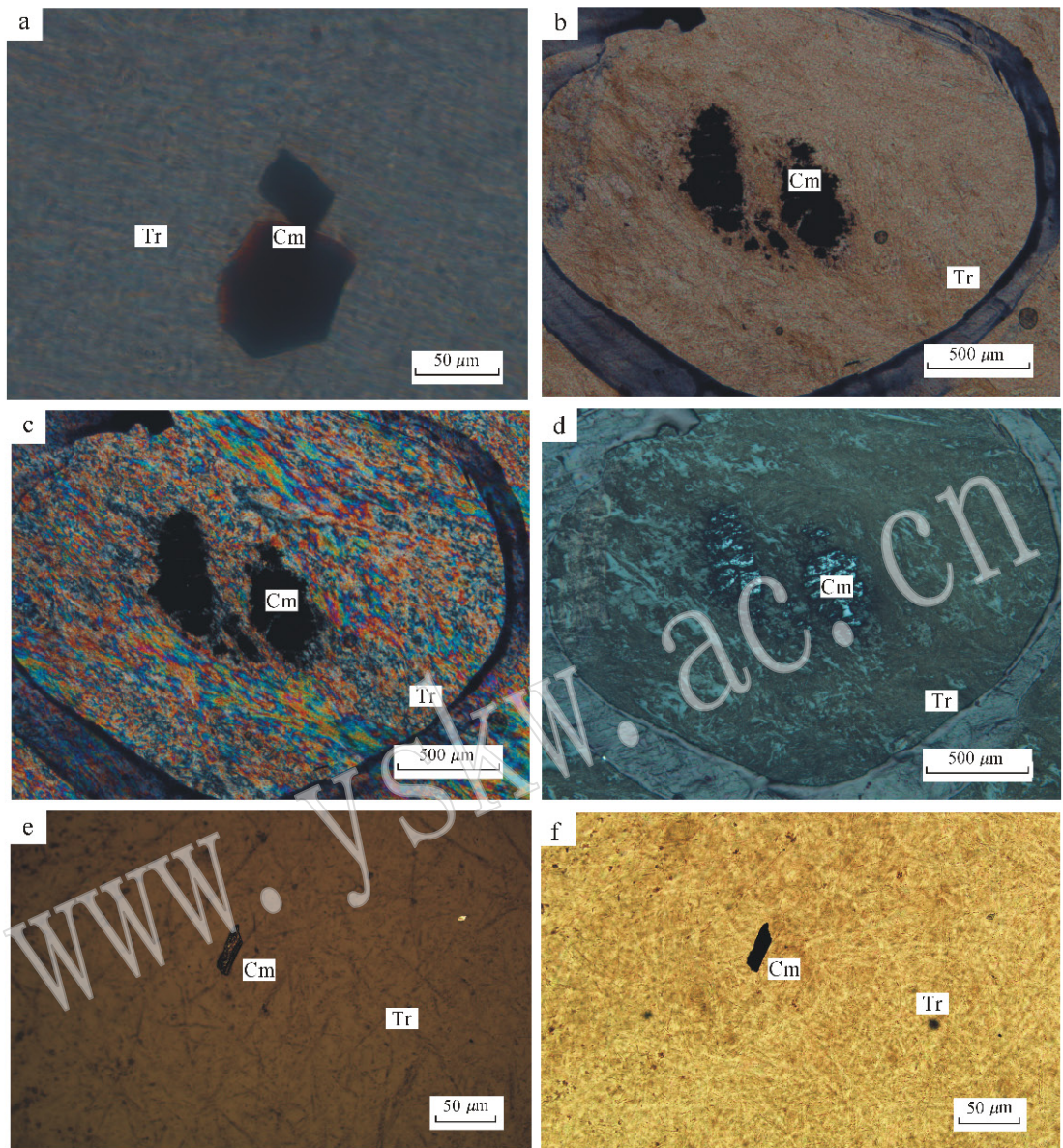


图 4 自形、半自形粒状及他形块状铬铁矿^{*}

Fig. 4 Euhedral, Subhedral and Anhedron Chromite

a—正交偏光下 NR7-2 中的自形粒状铬铁矿; b—单偏光下 NR7-7 中的块状铬铁矿; c—正交偏光下 NR7-7 中的块状铬铁矿; d—反射光下 NR7-7 中的块状铬铁矿; e—反射光下 R7-1 中黑色半自形粒状铬铁矿; f—透射光下 R7-1 中褐色的半自形粒状铬铁矿
a—self-shaped granular chromite in NR7-2 under cross-polarized light; b—lump chromite in NR7-7 under polarized light; c—lump chromite in NR7-7 under cross-polarized light; d—lump chromite in NR7-7 under reflected light; e—black hypidiomorphic granular chromite in R7-1 under reflected light; f—brown hypidiomorphic granular chromite in R7-1 under transmitted light

(Mg + Fe²⁺) 的平均值均为由 Fe³⁺ 存在造成的变化范围中的最小值, $Mg/(Mg + Fe^{2+})_{\min} > 0.9$, 可确定测得矿物的名称为透闪石。

黑色点状杂质矿物经电子探针测得为铬铁矿, 并在铬铁矿周围出现绿泥石(图 6)。各氧化物含量与阳离子数计算见表 3。其中绿泥石矿物中含大量

的水, 总量均不足 90%, 计算时对成分含量进行了修正。电子探针实验还测得, 碧玉中的水线及可形成猫眼效应的平行排列的针状矿物的成分均为透闪石。水线处的透闪石纤维较两侧软玉主体部分细长, 且相互平行排列, 导致其对入射光的散射和漫反射强度减弱, 从而造成水线部分透明度增强。

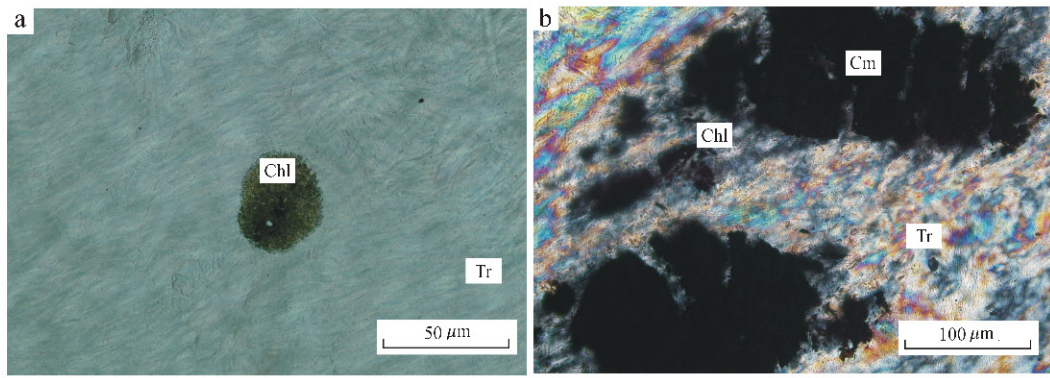


图 5 绿泥石的显微照片

Fig. 5 Micrograph of chlorite

a—样品 NR7-2 中的点状绿泥石; b—样品 NR7-7 中铬铁矿周围的绿泥石
a—Point-like chlorite in NR7-2; b—Chlorite around Chromite in NR7-7

表 2 主要矿物电子探针成分平均值 $w_B/\%$

Table 2 EMPA results of essential minerals

	R7-1	R7-2	NR7-2	NR7-6	NR7-8
颜色	浓绿	不均匀的浓绿	淡绿	淡绿-绿	淡绿
SiO ₂	58.19	57.98	58.59	58.22	58.72
TiO ₂	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	0.58	0.42	0.22	0.47	0.18
Cr ₂ O ₃	0.15	0.20	0.05	0.14	0.11
FeO	2.52	3.35	2.31	2.16	2.54
MgO	21.84	21.46	22.17	21.76	22.04
NiO	0.15	0.14	0.11	0.13	0.06
MnO	0.10	0.09	0.17	0.10	0.09
CaO	12.55	12.57	12.79	12.65	12.40
Na ₂ O	0.07	0.06	0.03	0.06	0.03
K ₂ O	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Total	96.21	96.32	96.49	95.72	96.21
Si	8.06	8.06	8.09	8.09	8.12
Ti	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002
Al	0.09	0.07	0.04	0.08	0.03
Cr	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
Fe	0.29	0.39	0.27	0.25	0.29
Mg	4.51	4.45	4.56	4.51	4.54
Ni	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Mn	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Ca	1.86	1.87	1.89	1.88	1.84
Na	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sum	14.89	14.90	14.90	14.87	14.86
Mg/(Mg+Fe)	0.939	0.920	0.945	0.947	0.939
定名	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石	透闪石

测试单位: 中国地质科学院电子探针室; 其中铁离子均按 Fe²⁺ 计算。

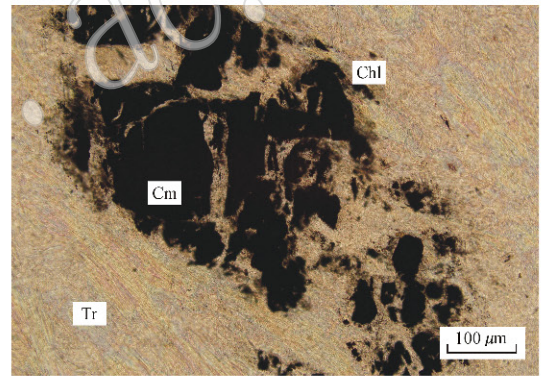


图 6 样品 NR7-7 中绿泥石围绕铬铁矿出现

Fig. 6 Chromite with Chlorite around in NR7-7

3 致色离子含量分析

电子探针定量分析的相对精度,是针对原子序数高于 10、浓度高于 10% 的元素,可达到优于 $\pm 2\%$;对元素的相对灵敏度可达到 $0.01\% \sim 0.05\%$ 。但对于微量元素,电子探针的结果就只能作为参考。由于电子探针的测量精度所限,本文又对 10 块样品(其中 R7-2 分为 2 个部分)进行了微量元素分析,其中每个点附近范围共测 3 次,得到各样品(部分)的致色离子含量平均值,见表 4。

如表 4 所示,致色元素 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 中,Fe、Ni、Mn、Cr 含量最高,其含量远高于其它微量元素。样品的微量元素中 Cr、Ni 相对含量高,与中国新疆和田碧玉和玛纳斯碧玉(王时麒等,

2008)相似,表明其可能有着相似的成因。Ti、V含量较低,V的含量变化也基本遵从由深绿到浅绿逐渐减少,但含量低,Cu的含量最低,对Ti、V、Cu不予讨论。

表3 次要矿物及杂质电子探针成分分析结果

$w_B/\%$

Table 3 EMPA results of secondary minerals

编号	R7-2-1-2	R7-2-1-7	NR7-7-1-2	NR7-7-1-5	NR7-7-2-2	NR7-7-1-1	NR7-7-1-3	NR7-7-1-4
SiO ₂	30.90	31.35	28.57	28.99	29.90	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	17.88	17.47	16.28	15.62	16.98	17.32	5.93	5.45
Cr ₂ O ₃	1.62	2.10	4.00	3.95	2.38	50.48	46.32	45.70
FeO	8.45	8.67	9.90	10.38	8.75	18.14	41.43	37.12
MgO	26.88	26.40	26.40	26.38	27.96	12.38	0.36	1.64
NiO	0.40	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.82
MnO	0.08	0.10	0.00	0.18	0.09	0.38	1.84	1.40
CaO	0.42	0.47	0.07	0.07	0.06	0.08	0.03	0.07
Na ₂ O	0.00	0.03	0.13	0.16	0.17	0.25	3.68	1.16
K ₂ O	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.64	87.12	85.42	85.73	6.29	99.19	99.59	99.36
Si	3.02	3.05	2.89	2.93	2.95	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	2.06	2.01	0.94	1.86	1.97	0.65	0.26	0.25
Cr	0.13	0.16	0.32	0.32	0.19	1.28	1.39	1.38
Fe	0.69	0.71	0.84	0.88	0.72	0.49	1.31	1.19
Mg	3.91	3.83	3.98	3.97	4.11	0.59	0.02	0.09
Ni	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19
Mn	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.06	0.05
Ca	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.27	0.09
K	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
sum	9.89	9.87	9.99	10.00	9.99	3.04	3.31	3.23
定名	绿泥石	绿泥石	绿泥石	绿泥石	绿泥石	铬铁矿	铬铁矿	铬铁矿

测试单位：中国地质大学(北京)电子探针室。

表4 各样品致色元素含量平均值

$\mu\text{g/g}$

Table 4 Average content of coloring elements of each sample

	颜色描述	TiO ₂	V	Cr	MnO	FeO(t)	Co	Ni	Cu
R7-2-1	带褐的绿	19.3	29.8	4 501.3	1 122.0	63 297.3	106.9	2 704.3	0.68
R7-2-2	深绿	34.8	20.9	2 408.0	1 312.7	42 870.7	73.5	2 119.0	0.78
R7-3	绿	23.7	17.6	1 496.3	1 021.1	34 687.0	63.1	1 532.7	0.60
NR7-7	深绿	15.4	13.8	960.6	965.3	32 245.0	60.0	1502.3	0.62
R7-1	绿	43.0	15.3	780.8	1 157.7	38 730.3	64.6	1 607.3	0.55
NR7-6-1	绿	15.0	13.0	592.7	1 311.0	34 803.7	58.0	1 101.0	0.52
R7-4	绿	20.5	13.6	392.4	903.9	31 932.7	58.1	1 336.0	0.39
NR7-6-2	淡绿	19.1	15.9	211.7	1 270.7	34 850.7	62.7	1 141.7	0.70
NR7-3	淡绿	12.2	12.0	209.3	1 135.0	36 621.0	61.8	1 181.3	0.53
NR7-2	淡绿	17.2	15.0	142.5	1 269.3	36 693.3	59.8	1 126.3	0.27
NR7-8	灰绿	10.2	9.0	78.9	1 028.0	36 181.0	62.3	1 039.0	0.85

致色离子中 Fe^{2+} 为绿色, Ni^{2+} 为绿色, Mn^{2+} 为淡粉红色, Cr^{3+} 在碧玉中为绿色。有文献表明碧玉含铬元素在 $1\ 200\sim 1\ 500\ \mu\text{g/g}$ 时, 呈鲜艳的翠绿色(彭志勤等, 2013)。其中 Mn^{2+} 颜色较淡, 影响甚少, 所以奥斯泊矿碧玉的主要致色离子可能为 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 。

从表 4 中可见, 样品 R7-2 的 V、Cr、MnO、FeO、Co、Ni 含量均明显高于其它样品, 使得 R7-2 颜色很深。除 R7-2 以外, 其它标本的 Fe 含量均在 $31\ 000\sim 39\ 000\ \mu\text{g/g}$ 之间。虽然各标本中 Fe 含量很高, 但 Fe 含量与绿色深浅及“翠绿”色的多少不呈正相关, 这表明 Fe 元素并不是碧玉绿色深浅的决定性因素。

各样品(除 R7-2)的铬含量变化范围是 $1\ 496.3\sim 78.9\ \mu\text{g/g}$, 最高的 R7-3 的 Cr 元素平均含量是最低的 NR7-8 的 19 倍, 各样品 Cr 元素值基本呈对数型逐渐减少。Cr 元素含量在 $400\sim 1\ 500\ \mu\text{g/g}$ 时, 可使碧玉呈现比较浓艳的翠绿色; $200\ \mu\text{g/g}$ 以下时显示很淡的绿色。

综上, 按样品绿色由深到浅的顺序, Fe 元素含量仅在 R7-2 中异常高, 使其显深褐绿色, 在其余样品中变化不明显; Cr 元素含量呈明显递减, Ni 元素变化略不明显, Co 元素变化不明显。Mn 元素则呈现无规律。由此可以得出, 铁含量多可使绿色深至灰绿、褐绿色, 对于“翠绿”色调贡献不大, 其“翠绿”色的深浅主要由 Cr^{3+} 含量决定。

属于“雪山碧”的 NR7-2、NR7-3、NR7-6-2 和 NR7-8, 正因为缺少 Cr 元素, 而缺乏“翠绿”色调。

4 结论

(1) 奥斯泊矿碧玉为绿色软玉, 颜色包含由浅到深的变化, $2\ \text{mm}$ 厚薄片透明度为微透明到半透明, 各样品折射率平均值为 $1.608\sim 1.616$ (部分样品由于局部定向, 出现双折射), 比重平均值为 $2.976\sim 3.006$, 查尔斯滤色镜下为绿色。

(2) 电子探针分析结果表明, 奥斯泊矿碧玉主要矿物成分为透闪石, 黑色点状杂质为铬铁矿, 绿泥石围绕在铬铁矿周围, 或呈点状单独出现。

(3) 碧玉中的水线及可形成猫眼效应的平行排列的针状矿物的成分均为透闪石。水线及猫眼处的透闪石纤维较两侧软玉主体部分细长, 且相互平行排列, 水线处对入射光的漫反射和散射强度减弱, 造成水线部分透明度增强。

(4) 微量元素分析显示, 碧玉鲜艳的绿色深浅与 Fe 元素的含量未见明显的相关关系, 而主要与 Cr 元素含量有关。Cr 元素含量在 $400\sim 1\ 500\ \mu\text{g/g}$ 时, 可使碧玉呈现比较浓艳鲜艳的翠绿色; $200\ \mu\text{g/g}$ 以下时显示很淡的绿色。铬铁矿和绿泥石含量多时, 整体颜色偏深且不均匀。

References

- IMA-CNMMN Amphibole Professional Committee members. 2001. Amphibole Nomenclature[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(1): 84~100 (in Chinese).
- Peng Zhiqin and Hu Zhiwen. 2013. Discussion of the role of transition elements chromium's color-causing in the precious gem[J]. CAST Forum, 1(11): 127~129 (in Chinese).
- Prokhor S A. 2010. The genesis of nephrite and emplacement of the nephrite-bearing ultramafic complexes of East Sayan[J]. Geology Review, 7: 290~300.
- Tang Yanling, Liu Dequan and Zhou Ruhong. 2002. Discussion of nephrite's name, culture, quality and deposit types[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 21: 13~21 (in Chinese).
- Wang Shiqi and Yuan Xuemei. 2008. Characteristics of material compositions and geological origin of green Hetian nephrite[J]. Gems and Gemology, 10(3): 4~7 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- IMA-CNMMN 角闪石专业委员会全体成员. 2001. 角闪石命名法[J]. 岩石矿物学杂志, 20(1): 84~100.
- 彭志勤, 胡智文. 2013. 浅谈过渡元素铬在名贵宝石中的致色作用[J]. 科协论坛, (12): 127~129.
- 唐延龄, 刘德权, 周汝洪. 2002. 和田玉的名称、文化、玉质和矿床类型之探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 21(增刊): 13~21.
- 王时麒, 员雪梅. 2008. 和田碧玉的物质组成特征及其地质成因[J]. 宝石和宝石学杂志, 10(3): 4~7.