

# 石英质玉石的颜色分布及其微量元素分析

张 勇, 陆太进, 杨天畅, 陈 华, 柯 捷

(国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013)

**摘 要:** 石英质玉石已成为国内玉石市场上的新宠, 其丰富多变的颜色是影响石英质玉石价值最主要的因素, 但目前对石英质玉石的致色矿物及颜色形成机理未有深入研究。本文以安徽霍山、云南龙陵地区多种颜色的石英质玉石为研究对象, 采用高分辨率显微镜、X射线荧光光谱仪、高分辨电感耦合等离子体质谱仪等仪器设备, 对其颜色分布状况、主量元素和微量元素分别进行了定量测量, 并对石英质玉石的颜色成因及影响因素等进行了分析。研究结果表明, 以针铁矿为主要组成的铁质致色矿物质赋存于黄色石英质玉石的裂隙及石英颗粒之间, 黄色石英质玉石的颜色为次生色。本次研究对石英质玉石的综合利用具有指导意义。

**关键词:** 石英质玉石; 颜色; 元素; 霍山; 龙陵

中图分类号: P619.23<sup>+</sup>3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0083-06

## A study of quartzite jade's color and trace elements

ZHANG Yong, LU Tai-jin, YANG Tian-chang, CHEN Hua and KE Jie

(National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, Beijing 100013, China)

**Abstract:** More and more people are interested in the quartzite jade mainly due to its rich and varied material colors. However, very limited information is known, particularly on the coloration mechanism. This paper investigated various colored quartzite jades from Huoshan of Anhui Province and Longling of Yunnan Province. The distribution of colors, major elements and trace elements were analyzed by optical microscopic techniques, X-ray fluorescence spectrometer, and ICP-MS. It is found that the colored minerals exist mainly in the fractures and the grain boundaries of fine quartz crystals. The coloration was generated during the post-crystallization stage with the assistance of the iron oxides and hydroxides minerals.

**Key words:** quartzite jade; color; element; Huoshan; Longling

石英质玉石的颜色丰富多彩, 红色的玛瑙、黄色的黄龙玉、绿色的东陵石、蓝色的台湾蓝玉髓都是大家较为熟悉的玉石品种。石英质玉石的致色原因多种多样, 既有原生色, 也有次生色, 如东陵石因含铬云母而呈现绿色, 玛瑙裂隙由外部环境中的铁锰质矿物充填而呈现黑色, 玉髓内部由于氧化铁和粘土矿物的存在, 可呈现暗红色(张蓓莉, 2006; 张勇等, 2012)。本文以安徽霍山以及云南龙陵地区出产的各色石英质玉石为研究对象, 对其颜色分布规律以

及组成元素进行了详细分析, 找到了这两个地区所产石英质玉石的主要致色原因。

## 1 样品及测试方法

### 1.1 测试样品

本文研究样品来自于安徽霍山以及云南龙陵, 选取的玉石样品有红色、黄色、绿色和白色4个颜色品种, 共10块样品: YN-31-Y(黄色)、YN-31-R(红

色)、YN-31-W(白色)、HLY-PDX-1(绿色)、HLY-XDX-7(白色)、HLY-XDX-13(红色)、HLY-XHS-17(黄色)产自于云南省龙陵县,其中 YN-31-Y(黄色)、YN-31-R(红色)、YN-31-W(白色)取自于同一块样品的不同部位,因颜色不同,故分别进行了单独测试,原样品为石英质玉石次生矿,最外层为黄色

(YN-31-Y),中间为红色(YN-31-R),最里面为白色(YN-31-W);HSY-6(绿色)、HSY-29(黄色)、HSY-60(白色)3块样品产自于安徽霍山。

YN-31-Y 的颜色比 HLY-XHS-17 黄,同时 HLY-XHS-17 的颜色比 HSY-29 的黄。

## 1.2 测试方法



图1 研究样品照片

Fig. 1 Images of the investigated samples

本次研究过程中,主要使用的仪器设备有超景深三维显微系统、X射线荧光光谱仪、高分辨电感耦合等离子体质谱仪等仪器设备。

X射线荧光光谱仪型号PW2404,生产厂家:荷兰FHLISP;高分辨电感耦合等离子体质谱仪型号ELEMENT,生产厂家:Finnigan-MAT公司。

## 2 实验结果

### 2.1 显微观察

对HSY-29号样品的切割面,YN-31号样品黄色、红色和白色部分的结合部位进行了放大观察,显微照片如图2所示。从显微照片中可明显看出,玉石原石表层的颜色比玉石内部的颜色深。

图2a、2b展示了该研究样品内部结构较为疏松,图片中看到团块状的白色区域是由于结构疏松导致的光学现象;样品表层由于外界物质充填,显得比较致密,颜色也比研究样品的内部深。

图2c展示的是YN-31号样品表层以及黄色与

红色结合部位,从图中可见黄色和红色区域的界线较为明显。图2d展示的是YN-31号样品红色与白色区域的结合部位,显微图像可知红色与白色之间界线较为模糊,红色呈浸染状分布。

### 2.2 岩石薄片观察

通过镜下观察岩石薄片,可见带颜色的矿物主要以两种方式存在于玉石中,即以条带状分布和沿裂隙周围分布。

#### 2.2.1 颜色富集于粗颗粒之间

观察黄色石英质玉石的薄片,可发现大部分的颜色呈条带状,与无颜色的条带呈间隔分布,如图3所示。带颜色矿物的分布不受条带形状或者宽窄的限制,平直条带的情况下,颜色呈平直条带状间隔分布,弯曲条带的情况下,颜色呈弯曲条带状间隔分布,一般而言,颜色条带的宽度小于不带颜色条带的宽度,且颜色条带的石英颗粒大于无颜色条带的石英颗粒。在高倍镜下,分辨不出来带颜色矿物的晶型,颜色矿物呈弥散状分布在石英矿物颗粒之间(如图3d、3f所示)。

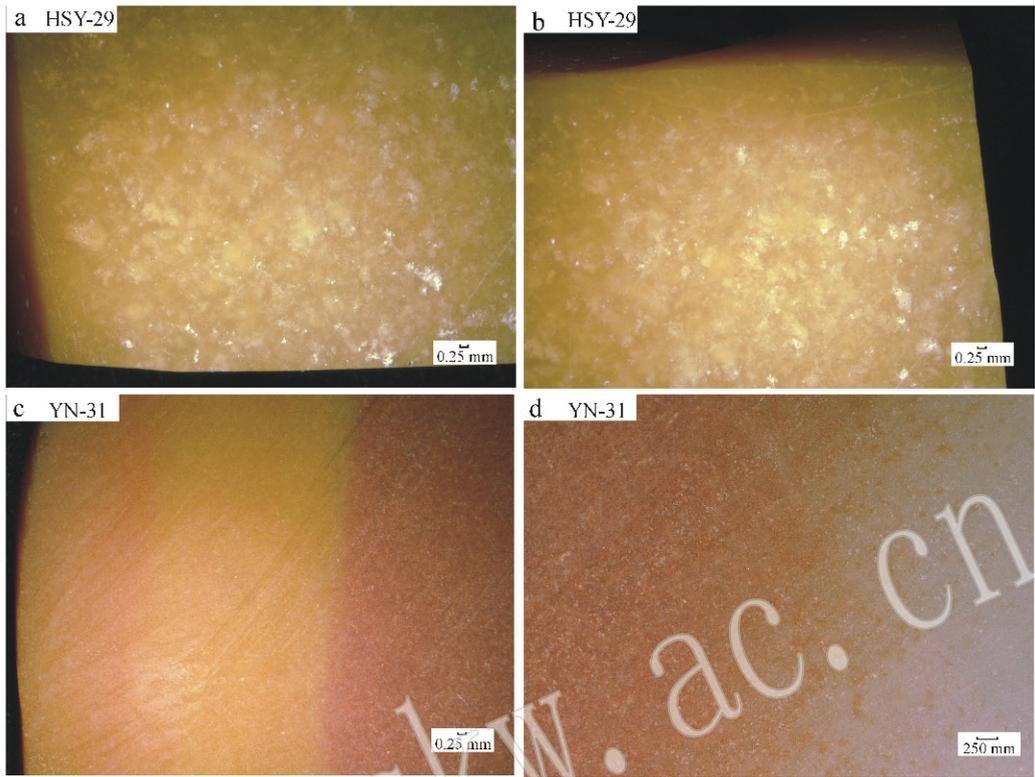


图 2 研究样品显微照片

Fig.2 Microphotographs of samples

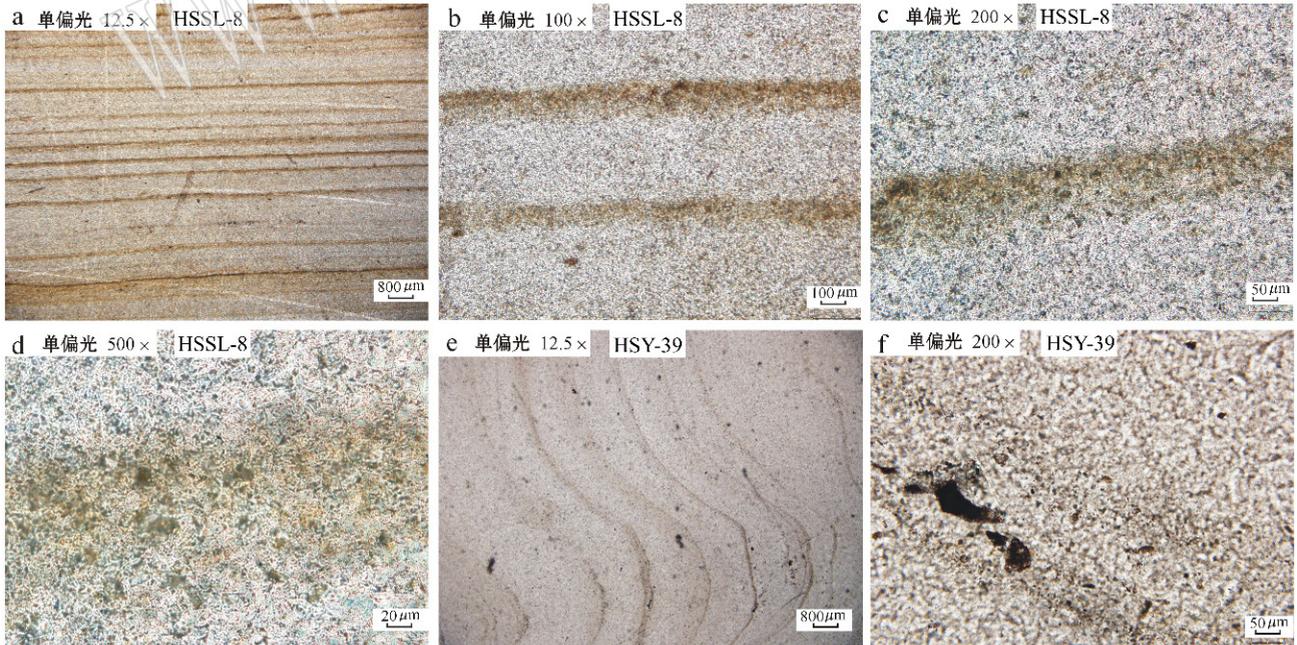


图 3 颜色呈条带状分布于石英质玉石中

Fig.3 The color bands in the quartzite jade

### 2.2.2 颜色富集于裂隙之中

颜色沿裂隙分布的情况在石英质玉石中非常常见,在裂隙周围孔隙度比较大的部位,存在颜色富集

的现象,但颜色较浅(如图 4 所示)。

### 2.3 主量元素测试

X 射线荧光光谱仪测试结果显示(表 1),测试样

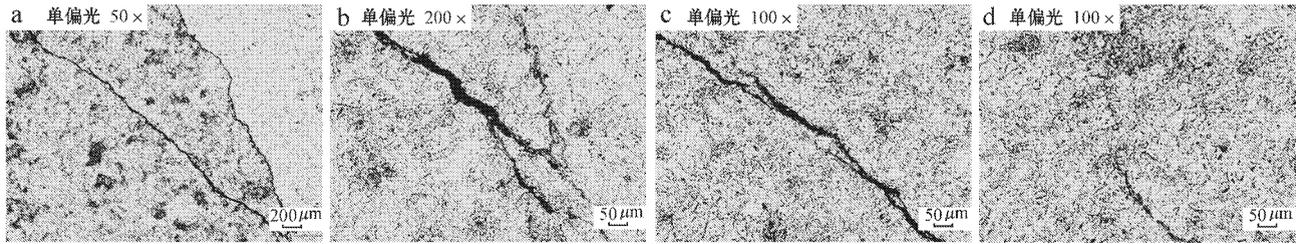


图 4 颜色富集于玉石裂隙以及裂隙周边

Fig. 4 The colored material enriched in the fractures

品主要由  $\text{SiO}_2$  组成,根据玉石颜色的不同,Al、Fe、Mg、Ca、Na 等元素存在较大差异。

$\text{Fe}^{3+}$  对石英质玉石的颜色有着决定性的影响,含量越高,颜色越深,且可能发生颜色变化。Fe 元素含量由样品表层到内部依次减少:YN-31 号样品由外部到内部,含量依次减少,黄色(0.277%)含量最高,红色(0.247%)次之,白色(0.107%) $\text{Fe}^{3+}$  含量最低;另外,HLY-XHS-17 黄色样品  $\text{Fe}^{3+}$  含量为 0.186%,高于  $\text{Fe}^{3+}$  含量为 0.126% 的 HLY-XDX-13

红色样品,HLY-XDX-7 号白色样品的  $\text{Fe}^{3+}$  含量最低,为 0.081%。从数据可知,一般而言黄色样品的铁含量高于红色样品的铁含量。另外,YN-31-Y 样品  $\text{Fe}^{3+}$  (0.277%) 高于 HLY-XHS-17 的  $\text{Fe}^{3+}$  (0.186%),高于 HSY-29 的  $\text{Fe}^{3+}$  含量(0.104%)。

$\text{Fe}^{3+}$  不是决定颜色的唯一条件,可能与铁的存在形式有关系,YN-31-R 红色样品的  $\text{Fe}^{3+}$  含量高于 HLY-XHS-17 黄色样品的铁含量。HSY-6 绿色样品的  $\text{Fe}^{3+}$  含量高于 YN-31-Y 黄色样品。

表 1 不同颜色石英质玉石主量元素结果

$w_B/\%$

Table 1 The major elements in the quartzite jades with different colors

序号	样品原号	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MnO	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	烧失量	FeO
1	YN-31-Y	97.65	1.13	0.277	0.137	0.083	0.047	0.099	0.001	0.015	0.015	0.44	0.2
2	YN-31-R	97.76	0.941	0.247	0.12	0.07	0.087	0.105	0.002	0.008	0.01	0.54	0.2
3	YN-31-W	97.83	0.947	0.107	0.15	0.068	0.122	0.106	0.002	0.007	0.006	0.56	<0.10
4	HSY-6	94.03	2.27	0.613	0.944	0.09	0.147	0.22	0.002	0.033	0.009	1.5	0.4
5	HSY-29	97.79	0.849	0.104	0.134	0.092	0.116	0.056	0.001	0.017	0.011	0.73	<0.10
6	HSY-60	88.87	7.72	0.056	0.072	0.05	<0.01	0.043	0.002	0.025	0.005	3.07	<0.10
7	HLY-PDX-1	92.03	5.31	<0.01	0.125	0.089	0.104	0.042	<0.001	0.004	0.006	2.18	<0.10
8	HLY-XDX-7	97.02	1.53	0.081	0.23	0.115	0.264	0.207	0.002	0.009	0.016	0.44	<0.10
9	HLY-XDX-13	97.71	1.01	0.126	0.177	0.094	0.076	0.093	0.003	0.01	0.007	0.58	0.1
10	HLY-XHS-17	97.41	1.19	0.186	0.19	0.091	0.119	0.13	0.002	0.006	0.012	0.55	<0.10

测试单位:核工业北京地质研究院分析测试研究中心。

### 2.4 微量元素测试

高分辨电感耦合等离子体质谱仪分析结果显示(表 2),各种颜色的石英质玉石中含有 Li、V、Cr、Co、Ni、Cu、Ga、Rb、Mo、Sb、La、Ce、Nd、Pb、U、Zr、Hf 等多种微量元素,依据颜色不同,某些元素含量存在较

大差异:YN-31 号样品从外部到内部,Mo、Pb 和 U 元素的含量逐渐降低,而且数值变化较大,Mo 元素:10.1  $\mu\text{g/g}$  (黄色) > 1.41  $\mu\text{g/g}$  (红色) > 0.22  $\mu\text{g/g}$  (白色);Pb 元素:8.41  $\mu\text{g/g}$  (黄色) > 2.36  $\mu\text{g/g}$  (红色) > 1.15  $\mu\text{g/g}$  (白色);U 元素:0.749  $\mu\text{g/g}$  (黄色)

表 2 不同颜色石英质玉石微量元素结果

 $\mu\text{g/g}$ 

Table 2 The trace elements in the quartzite jades with different colors

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
样号	YN-31-Y	YN-31-R	YN-31-W	HSY-6	HSY-29	HSY-60	HLY-PDX-1	HLY-XDX-7	HLY-XDX-13	HLY-XHS-17
Li	58.2	60.4	62.9	99	162	106	19	96.7	154	72.6
V	1.54	1.29	1.01	5.26	0.674	10.2	66.3	0.759	3.37	6.27
Cr	20.2	13.1	14.5	61.9	11.4	25.8	48.8	11.4	11	18.3
Co	0.079	0.023	0.064	2.8	0.097	0.039	0.031	0.028	0.02	0.045
Ni	0.437	0.162	0.539	7	0.643	0.296	0.556	0.268	0.365	0.264
Cu	85.7	33.3	48.3	25.2	23.1	105	22.5	21.9	36.7	61.4
Ga	0.662	0.769	0.648	2.41	1.02	5.98	6.18	0.739	1.21	1.88
Rb	8.14	10.9	9.49	7.52	6.69	3.06	1.64	11.5	15.3	16.2
Mo	10.1	1.41	0.22	0.027	0.02	0.174	0.032	0.015	未检出	2
Sb	7.54	3.29	3.5	5.35	2.8	0.36	58.8	1.1	1.7	2.27
La	0.062	0.052	0.074	2.9	0.132	0.725	0.013	0.346	0.078	0.058
Ce	0.14	0.129	0.162	5.28	0.11	1.14	0.026	0.184	0.075	0.12
Nd	0.073	0.041	0.047	3	0.176	0.414	0.016	0.424	0.056	0.058
Pb	8.41	2.36	1.15	0.392	0.727	1	0.275	0.513	0.666	1.6
U	0.749	0.2	0.021	0.053	0.083	0.052	0.022	0.042	0.043	0.066
Zr	0.296	0.331	0.435	2.71	0.392	0.694	0.349	0.331	0.263	0.38
Hf	0.007	0.01	0.021	0.121	0.028	0.049	0.021	0.003	0.006	0.003

$>0.2 \mu\text{g/g}$  (红色)  $>0.021 \mu\text{g/g}$  (白色)。HSY-6 号绿色样品中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  含量高于其他颜色的样品, Cr、Co、Ni、La、Ce、Nd、Zr 的含量高于其他颜色样品, V 元素含量也较高; HLY-PDX-1 号绿色样品, V、Ga、Sb 含量高于其他颜色样品, Cr 元素含量低于 HSY-6, 但明显高于其他颜色的样品。

### 3 讨论

根据光学显微镜的观察结果, 呈条带状的石英质玉石, 其颗粒细小, 结构致密处无颜色; 颗粒粗大, 结构疏松处存在颜色富集现象, 究其原因, 粗颗粒之间的间隙较大, 给铁质矿物和其他致色矿物留有存在空间, 故铁质致色矿物后期以浸染的形式进入了石英颗粒之间。石英质玉石裂隙以及裂隙周围存在颜色富集现象, 离裂隙较远的结构粗糙处也可见颜色富集现象, 裂隙中的颜色和结构粗糙处的颜色分布具有联通性, 说明铁质矿物和其他致色矿物是从石英质玉石的外部, 通过裂隙通道逐步浸染到玉石之中的。黄色石英质玉石颜色的主要成因是外界铁质等致色矿物在不同期次浸染形成的 (Gerhard and Hans, 1973; Jean-Pierre *et al.*, 2004; 赵珊茸, 2004; 王时麒等, 2011; 田隆, 2012)。

元素分析结果显示,  $\text{Fe}^{3+}$  对石英质玉石的颜色

有着决定性的影响, 其含量越高, 玉石的颜色越深; YN-31 号样品由外部到内部, 颜色依次为黄色、红色和白色,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量逐渐降低; 另外 HLY-XHS-17 黄色样品, HLY-XDX-13 红色样品和 HLY-XDX-7 号白色样品同样是铁含量逐渐降低, 但 HLY-XHS-17 黄色样品的  $\text{Fe}^{3+}$  含量低于 YN-31 号样品红色部分的  $\text{Fe}^{3+}$  含量。根据测试结果推测, 黄色和红色石英质玉石的颜色除受  $\text{Fe}^{3+}$  含量的控制之外, 颜色还与  $\text{Fe}^{3+}$  的存在形式, 即以何种化合物的形式存在有重要关系。

绿色石英质玉石的致色有两种类型, 其一是以 HSY-6 号样品为代表的主要为铁离子致色, Cr、Co、Ni、V 元素对颜色也有贡献, 样品颜色较深、较暗; 其二是以 HLY-PDX-1 号样品为代表的主要为 V、Cr 元素致色, 其铁含量很低, 样品颜色较浅。

Mo、Pb 和 U 元素在 YN-31 中, 由表层黄色向内部白色, 含量逐渐减少, 最表层部分的含量明显高于内部白色部分, 可见这些元素的氧化物是通过浓度差从外部环境逐渐向玉石内部渗透的。

### 4 结论

根据各项测试结果及讨论, 可得出以下结论:

(1) 石英质玉石的颜色主要是次生色, 由铁质

等致色矿物多期次浸染形成；

(2)  $\text{Fe}^{3+}$  的含量和存在形式影响着石英质玉石颜色的种类；

(3) 绿色石英质玉石中  $\text{Fe}$  离子的增多可使玉石颜色变深、变暗。

## References

- Jean -Pierre J , Corinne C and Elisabeth T. 2004. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks[ J ]. Chem. Commun. , 5 : 481 ~ 483.
- Gerhard L and Hans U B. 1973. Quartz Crystals and Their Colors[ J ].

Angewandte Chemie International Edition , 12( 4 ): 283 ~ 291.

## 附中文参考文献

- 张蓓莉. 2006. 系统宝石学(第二版) [ M ]. 北京:地质出版社.
- 张 勇,柯 捷,陆太进,等. 2012. 黄色石英质玉石中“水草花”的物质组成研究 [ J ]. 宝石和宝石学杂志, 14( 3 ): 1 ~ 5.
- 田 隆. 2012. 五颜六色的黄龙玉及致色机理 [ J ]. 岩矿测试, 31( 2 ): 306 ~ 311.
- 王时麒,周维卫. 2011. 黄龙玉面面观 [ A ]. 珠宝与科技-中国珠宝首饰学术交流会议论文集( 2011 ) [ C ]. 北京:地质出版社, 274 ~ 277.
- 赵珊茸. 2004. 结晶学与矿物学 [ M ]. 北京:高等教育出版社.

www.yskw.ac.cn