

一种新发现软玉的宝石学特征研究

李榴芬^{1,2}, 丘志力^{1,2}, 梁婷^{1,2}, 赵丽苹¹, 江启云¹, 陈瑶¹

(1. 中山大学地球科学系 宝石学研究鉴定(评估)中心, 广东广州 510275; 2. 广东省地质过程与矿产资源
探查重点实验室, 广东广州 510275)

摘要: 根据常规宝石常数的测定, X射线衍射、扫描电镜、电子探针及激光烧蚀等离子发射光谱与质谱仪(LA-ICPMS)等仪器的测试, 首次报道了中国贵州一个新发现软玉玉料的宝石学特征。该玉料颜色以瓷白色-灰白色为主, 比常见软玉的透明度稍低, 矿物结构以细长叶片状交错结构和纤维变斑交织结构为主, 摩氏硬度约为5.8, 折射率1.600~1.608, 相对密度2.88, 抗压强度为357.40~446.75 MPa, 稍低于软玉的标准数据。分析结果显示, 其矿物成分以透闪石为主, 含有透辉石、方解石、钠长石(?)和石英矿物包体, 透闪石的晶体化学式为 $(\text{Ca}_{0.02}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{4.94}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{1.98}\text{Si}_{4.25}\text{O}_{11})(\text{OH})_2$, 主量元素富硅, 不含钛, 玉料稀土元素含量较高, 轻重稀土元素分异明显, La_N/Yb_N 为30~60, 重稀土元素亏损, 具Eu、Ce负异常, 稀土元素配分模式为较陡的右倾斜型, 和国内目前已经发现的其他产地软玉相比具有独特性, 是一种新的软玉质材料。

关键词: 软玉 宝石学特征 电子探针分析 稀土元素

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)S0-0063-10

A study of gemological characteristics of a new nephrite jade material

LI Liu-fen^{1,2}, QIU Zhi-li^{1,2}, LIANG Ting^{1,2}, ZHAO Li-ping¹,
JIANG Qi-yun¹ and CHEN Yao¹

(1. Department of Earth Science, Gem Testing and Research (Appraisal) Center, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Guangdong Key Lab of Geological Processes and Mineral Resource Survey, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The research on the origin and locality of jade is one of the most important items in the study of gemology and jade archaeology, and a basic method for study is to comprehend the detailed characteristics of jades from different producing localities. Based on the conventional gem constants and the analysis using such means as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron microprobe analysis, and laser ablation plasma mass spectrometer (LA-ICPMS), this paper reports for the first time the gemological characteristics of a new nephrite material from a new locality of Guizhou Province in China. With mainly the porcelain white-gray color and micro-leaf-like crisscross and microporphyroblastic fiber-crossed structures, The transparency of this material is a little lower than that of common nephrites. The other data, such as the Mohs hardness scale of about 5.8, the refractive indexes of 1.600~1.608, the S.G of 2.88 and the compressive strength of 357.4~446.75 MPa, are slightly below the standard data of nephrite. The results show that the mineral components of the new nephrite type are mainly tremolite, with subordinate diopside, calcite, albite (?) and quartz mineral inclusions.

收稿日期: 2011-05-20; 修订日期: 2011-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(40873021); 广东省自然科学基金(8151027501000015)

作者简介: 李榴芬(1963-), 女, 高级实验师, 主要从事岩石矿物学/宝石学及工程地质学的教学研究及实验分析工作, 英国宝石学会 FGA/DGA; 通讯作者: 丘志力, E-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn.

The crystal chemical formula of tremolite is $(\text{Cr}_{0.02}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{4.94})(\text{Cr}_{0.02}\text{Na}_{0.023}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{1.98})(\text{Si}_{4.246}\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$. As for major elements, silicon is rich, but there exists no titanium. The content of rare earth elements is high, with obvious HREE and LREE differentiation. La_N/Yb_N ratios vary from 30 to 60. There exists depletion of HREE, with negative Eu, Ce anomalies. The REE distribution pattern is of relatively steep rightly-oblique type. In comparison with the nephrites found in other areas, the authors hold that the nephrite material studied in this paper is unique and seems to be a new nephrite jade material.

Key words: nephrite; gemological characteristics; electron microprobe analysis; REE

中国目前已经发现的软玉产地有新疆昆仑山、天山、阿尔金山的3个地区,青海格尔木、三岔口和柴达木等,辽宁岫岩,四川龙溪,河南浙川,江苏溧阳,台湾丰田和福建南平等多个地方,前人对其基本特征的研究资料较多,但是即使如此,和《山海经》记载的玉有二百多处产地相比,仍然比较有限,可能还有很多曾经开采过的软玉玉料的产地仍然没被发现。因此,新产地软玉的研究对古玉考古研究具有重要意义,本文对我国贵州新发现的一种玉料进行了常规及多种现代仪器的测试。

1 玉料基本的宝石学特征

新发现玉料的颜色以白色-灰白色为主,颜色分布较均匀,表面可见少量黑褐色点状铁锰质杂质,靠近围岩附近的玉料具有带灰的绿色。玉料为块状构造,透明度较低,油脂-弱玻璃光泽,颗粒非常细腻,有陶瓷质感,但温润感稍差。

根据加工好成品的测量,玉器的折射率为1.600~1.608(点测法),静水称重法得相对密度为2.88,略低于国标(GB/T-16553-2003)规定的下限2.90(2.95, +0.15, -0.05)。

利用莱州华银试验仪器有限公司型号为Hs-19A的肖氏硬度计进行硬度测试,测得肖氏硬度为74.7(约相当于摩氏硬度5.8);利用长春试验机厂生产的型号为YEJ-2000B的液压式压力试验机进行测试,测得天然玉料抗压强度为357.40~446.75 MPa,围岩天然抗压强度为166.60 MPa,玉料抗压强度略低于一般软玉的抗压强度范围650~800 MPa;用型号为WE-100B的液压式万能试验机进行测试,测得玉料天然抗拉强度为26.80 MPa,围岩天然抗拉强度为10.38~12.50 MPa。显然,两种仪器获得的玉料的抗压及抗拉强度已经明显比围岩优化。

2 玉料的矿物结构及主量元素成分

2.1 玉料的结构特征

为了更详细了解这种软玉的结构特征,选择有代表性的3块样品磨制成5片光学薄片。薄片观察发现,这种软玉主要由非常细小的纤维状、柱状透闪石组成,矿物单偏光镜下无色,正中突起,部分颗粒横切面有两组解理,解理角为 56° 与 124° ;纵切面大多仅见一个方向的解理缝,正交偏光下,矿物干涉色可达Ⅱ级绿,但在低倍镜下多数矿物轮廓不是很清晰,部分呈现隐晶结构、交织结构、纤维交织结构和斑状变晶结构等软玉的典型结构(图1)。

2.2 玉料的X光衍射分析(XRD)

选取5块代表性样品,在中山大学测试中心采用日本理学电机型号为D/Max-III A的X射线粉末(多晶)衍射仪对粉末样品进行X射线粉晶衍射实验,实验条件为采用Cu靶激发,扫描角度 $2\theta = 2^\circ \sim 60^\circ$,结果如图2和表1~表4。

在以上的XRD测试图谱中,样品的衍射线系复杂,呈现毛刺状,峰强度较弱,峰形不够尖锐,对称性也差,显示出样品矿物组成较为复杂,结晶度不是太高(王立本等,2002);与国际衍射数据中心(ICDD)透闪石标准衍射图5条最强线除8.38(110)有一定差异外,另外4条3.131(310)、2.703(151)、3.268(240)、1.892(510)都和透闪石矿物较为接近,基本上可以确定样品的主要组成矿物为透闪石;其中4个样品中均存在透辉石部分主要的谱线(表4),显示样品中可能存在少量的透辉石矿物;其中G2-1和G3均可以找到方解石3条最强线3.03(104)、1.88(116)、1.91(018),可确定部分样品有存在方解石等杂质;样品G2-2主要显示方解石3条最强线3.03(104)、1.905(108)、2.28(113),说明主要的矿物为方解石,但是也能够找到透闪石的部分特征谱线,显

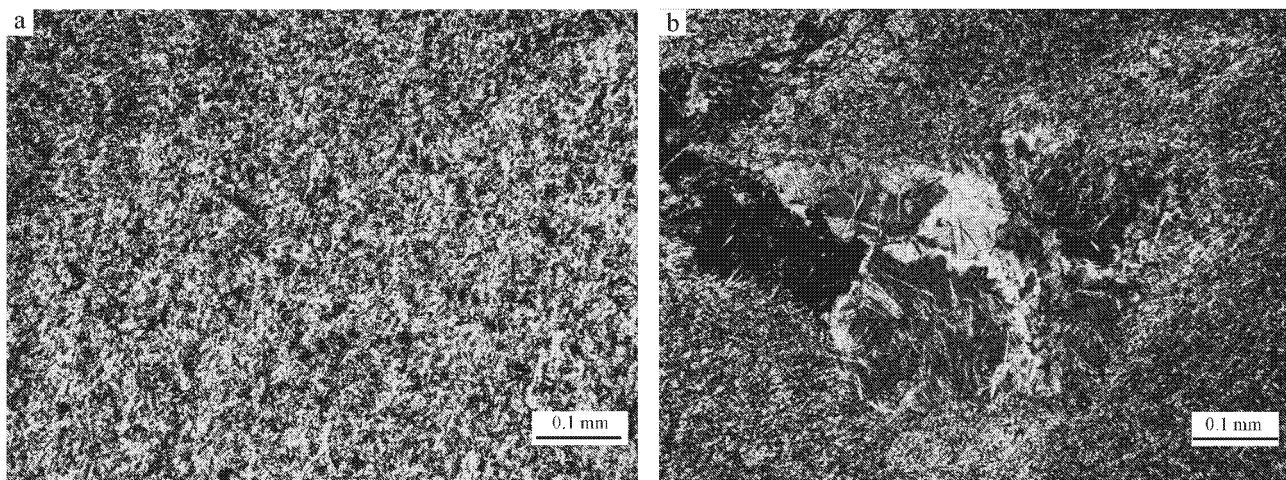


图 1 软玉的显微镜下照片

Fig. 1 Microphotographs of nephrite jade

a—纤维交织结构,正交偏光; b—斑状变晶结构,正交偏光

a—fiber woven-like structure, crossed nicols; b—porphyroblastic structure, crossed nicols

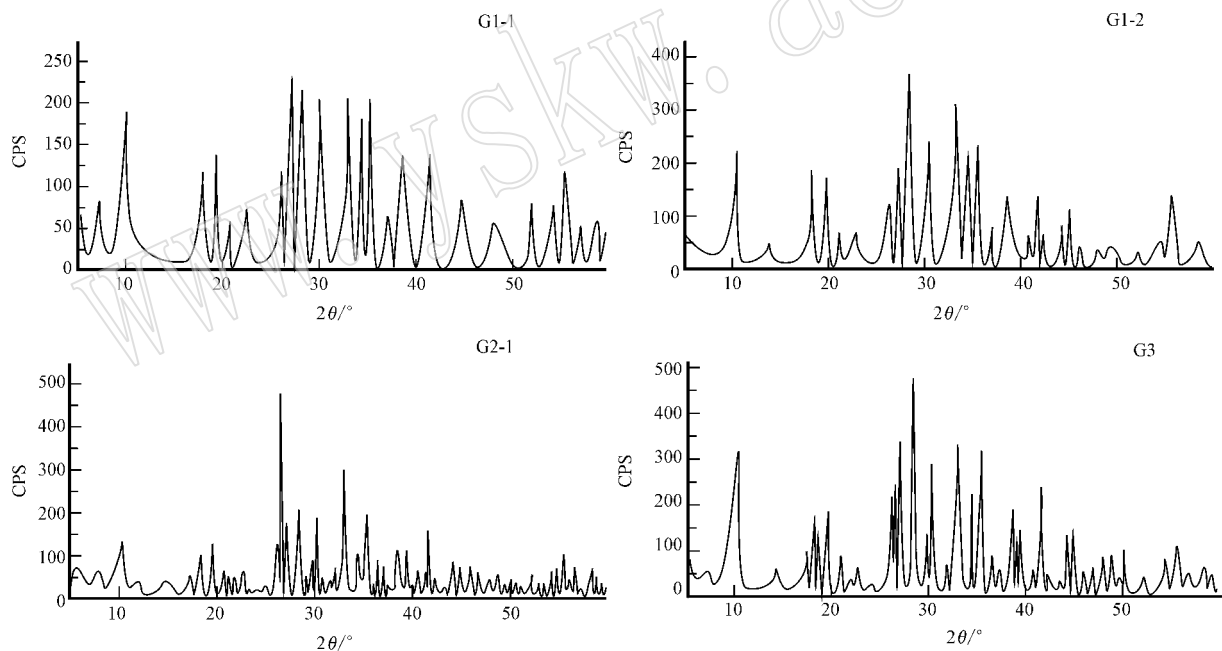


图 2 样品的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD pattern of samples

示样品中也含有少量透闪石。

2.3 电子探针成分分析

在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室对样品进行了电子探针分析(EPMA),测试者:刘惠芳。仪器为日本电子公司生产的 JCA-733 电子探针仪,加速电压 15 kV,束斑最小直径 1 μm 。测试用的标样:Al、Na 使用硬玉为标样,K 使用

钾长石标样,Fe、Ti 使用钛铁矿标样,Cr 使用 Cr_2O_3 标样,Si、Ca 使用硅灰石标样。测试结果见表 5。

样品在电子显微镜下的背散射图像显示(图 3)样品的亮度明显不同,样品中应该不只一种矿物,测试数据显示其中亮度较大的矿物基本上不含水,电子探针成分和透辉石相似(G2-1-L、G2-3-L、G3-2-L),阳离子主要由 Mg 和 Ca 组成,由 6 个氧离子为

表 1 样品的 XRD 数据
Table 1 XRD data of samples

序号	G1-1		G1-2		G2-1		G2-2		G3	
	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0
1	8.671 6	83.0	8.922 2	42.1	8.678 2	30.5	8.607 6	4.8	9.320 4	42.3
2	5.180 8	48.1	8.467 4	60.0	4.822 1	22.0	4.599 6	5.4	8.484 1	67.2
3	4.913 0	51.9	4.884 9	50.9	4.543 8	27.1	3.886 5	10.2	5.055 0	24.9
4	4.558 9	62.2	4.508 3	46.7	3.903 3	13.4	3.402 4	4.3	4.865 5	34.6
5	3.413 6	51.9	4.198 3	17.6	3.357 8	100.0	3.297 3	4.8	4.507 4	36.5
6	3.292 6	100.0	3.891 3	20.0	3.288 6	37.3	3.053 8	100.0	3.386 0	46.2
7	3.147 0	93.4	3.386 3	33.3	3.135 6	45.8	3.015 3	5.9	3.275 9	71.1
8	2.958 7	86.3	3.279 9	53.3	2.956 4	38.9	2.960 6	5.9	3.125 1	100.0
9	2.710 8	89.6	3.125 2	100.0	2.710 3	62.7	2.862 7	3.7	2.937 4	61.4
10	2.602 7	79.3	2.935 8	64.3	2.607 1	22.0	2.714 7	4.8	2.704 1	69.3
11	2.545 0	89.6	2.694 7	77.6	2.537 9	37.3	2.507 7	12.9	2.593 0	48.0
12	2.330 7	62.2	2.594 1	60.0	2.464 3	18.5	2.291 9	12.3	2.530 9	67.2
13	2.168 2	62.2	2.528 1	62.1	2.339 9	22.0	2.101 0	14.5	2.318 4	40.4
14	2.051 1	34.4	2.328 1	40.0	2.169 8	32.2	1.936 3	4.8	2.272 2	26.8
15	2.023 1	31.1	2.276 2	28.8	2.049 0	18.5	1.915 1	11.3	2.163 1	49.9
16	1.902 4	24.1	2.161 2	37.6	2.021 5	15.3	1.882 0	15.5	2.038 0	28.9
17	1.757 1	34.4	2.045 6	26.7	1.868 0	13.4	1.628 1	3.7	2.015 5	28.9
18	1.686 8	34.4	2.007 9	30.9	1.655 4	20.4	1.606 9	4.8	1.894 6	17.3
19	1.656 1	51.9	1.650 2	37.6					1.862 4	19.2

表 2 样品与透闪石的 XRD 衍射数据
Table 2 XRD data of tremolite and samples

hkl	透闪石		G1-1		G1-2		G2-1		G3	
	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0
(110)	8.380 0	100	8.671 6	83	8.922 2	42	8.678 2	31	9.320 4	42
(310)	3.131 0	100	3.147 0	93	3.131 3	100	3.135 6	46	3.125 1	100
(151)	2.703 0	90	2.710 8	90	2.694 7	86	2.710 3	63	2.704 1	69
(240)	3.268 0	75	3.292 6	100	3.279 9	53	3.288 6	37	3.275 9	71
(510)	1.892 0	50	1.902 4	24	2.161 2	38	1.868 0	13	1.894 6	17

注 透闪石数据来源于国际衍射数据中心(ICDD)—13-437。

表 3 样品与方解石的 XRD 衍射数据
Table 3 XRD data of calcite and samples

hkl	方解石		G2-2	
	$d/\text{Å}$	I/I_0	$d/\text{Å}$	I/I_0
(104)	3.035 5	100	3.053 8	100
(11 $\bar{6}$)	1.875 3	23	1.882 0	16
(018)	1.912 4	22	1.915 1	11
(11 $\bar{3}$)	2.284 6	20	2.291 9	12
(202)	2.094 4	16	2.101 0	15

注 方解石数据来源于国际衍射数据中心(ICDD)—47-1743。

基数计算出阳离子的组成见表 6。计算显示其晶体化学组成中含少量的 Fe 离子,但总体上和透辉石非常一致,平均化学式为 $(\text{Ca}_{0.98}, \text{Na}_{0.02}) (\text{Mg}_{0.09},$

$\text{Fe}_{0.06}) (\text{Si}_{1.99}, \text{Al}_{0.05}, \text{Ti}_{0.01})$ 。大部分暗色的矿物中主要的元素氧化物都是 SiO_2 , 含量在 58.94% ~ 61.20%, 平均为 60.09%; MgO 含量在 21.54% ~ 24.32%, 平均为 23.47%; CaO 含量在 12.36% ~ 14.54%, 平均为 13.07% (表 5), 样品的总量只有 96% ~ 98% 左右, 显示其中可能还有 OH 等探针测试难以探测的元素, 以 24 个氧离子数为基准计算其阳离子组成见表 7, 其晶体化学式(平均 $(\text{Cr}_{0.02} \text{Al}_{0.03} \text{Fe}_{0.03} \text{Mg}_{4.94}) (\text{Na}_{0.02} \text{K}_{0.01} \text{Ca}_{1.98}) (\text{Si}_{4.25} \text{O}_{11})_2 (\text{OH})_2$) 和透闪石标准化学式 $\text{Ca}_2 \text{Mg}_5 [\text{Si}_4 \text{O}_{11}] (\text{OH})_2$ 非常相似, 但化学组成的理论值相比(CaO : 13.8%, MgO : 24.6%, SiO_2 : 58.8%), Mg 和 Ca 含量偏小, Si 的含量偏大, 应该属于透闪石-铁阳起石系列矿物, 和 X 光衍射结果一致。

表 4 样品与透辉石的 XRD 衍射数据

Table 4 XRD data of diopside and samples

<i>hkl</i>	透辉石		G1-1		G1-2		G2-1		G3	
	<i>d/Å</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d/Å</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d/Å</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d/Å</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d/Å</i>	<i>I/I₀</i>
($\bar{2}1$)	2.985 0	100	3.009 0	37.8	2.992 8	26.7	2.995 6	18.5	2.986 2	28.9
($\bar{3}10$)	2.943 0	55.0	2.958 7	86.3	2.935 8	82.8	2.956 4	38.9	2.937 4	61.4
($\bar{2}20$)	3.220 0	50	3.292 6	100	3.279 9	53.3	3.292 4	37.3	3.275 9	71.1

注 透辉石数据来源于国际衍射数据中心(ICDD)—41-1370。

表 5 样品的电子探针成分

w_B/%

Table 5 Electron microprobe analyses of samples

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	Total
G-1	60.01	0.00	0.15	0.00	0.00	23.05	14.54	0.11	0.00	0.00	97.86
G1-2-1	59.16	0.00	0.17	0.02	0.00	24.32	13.13	0.00	0.01	0.00	96.81
G1-2-2	59.46	0.00	0.13	0.03	0.00	23.19	12.36	0.08	0.01	0.00	95.26
G-2-1-L	54.70	0.00	0.66	1.63	0.00	16.93	25.87	0.12	0.00	0.00	99.91
G-2-1-AN	58.94	0.00	0.19	0.77	0.00	23.38	13.10	0.10	0.08	0.17	96.73
G-2-2	60.54	0.00	0.12	0.64	0.04	23.99	12.64	0.10	0.04	0.00	98.11
G-2-3-L	53.77	0.56	1.59	2.90	0.00	15.13	25.73	0.34	0.00	0.00	100.02
G-2-3-AN	68.52	0.00	19.44	0.00	0.00	0.15	0.19	11.09	0.02	0.00	99.41
G-2-4-AN	60.35	0.00	0.22	0.76	0.00	24.22	12.92	0.11	0.03	0.00	98.61
G-3-1	61.05	0.00	0.19	0.00	0.00	21.54	13.19	0.06	0.04	0.00	96.07
G-3-2-AN	97.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	0.34	0.00	0.00	0.00	98.30
G-3-2-L	56.20	0.00	1.03	1.15	0.00	17.90	24.35	0.32	0.00	0.00	100.95
G-3-2-ZH	61.20	0.00	0.20	0.02	0.00	24.07	12.68	0.11	0.04	0.00	98.32

表 6 样品(辉石)阳离子数(6个氧离子数)

Table 6 Cations in samples (pyroxene) (6 oxygen cations)

样品号	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cr ³⁺
G-2-1-L	1.989 069	0	0.028 285	0.049 573	0	0.917 747	1.007 884	0.008 46	0	0
G-2-3-L	1.966 353	0.015 4	0.068 528	0.088 697	0	0.824 829	1.008 121	0.024 107	0	0
G-3-2-L	2.003 972	0	0.043 286	0.034 296	0	0.951 507	0.930 263	0.022 123	0	0

表 7 样品(透闪石)阳离子数(24个氧离子数)

Table 7 Cations in samples (tremolite) (24 oxygen cations)

样品号	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cr ³⁺	Mg/(Mg+Fe)
G-1	8.456	0.000	0.025	0.000	0.000	4.842	2.195	0.030	0.000	0.000	1.00
G1-2-1	8.403	0.000	0.028	0.002	0.000	5.150	1.998	0.000	0.002	0.000	1.00
G1-2-2	8.541	0.000	0.022	0.004	0.000	4.966	1.902	0.022	0.002	0.000	1.00
G-2-1-AN	8.415	0.000	0.032	0.092	0.000	4.976	2.004	0.028	0.015	0.019	0.98
G-2-2	8.482	0.000	0.020	0.075	0.005	5.011	1.897	0.027	0.007	0.000	0.99
G-2-4-AN	8.431	0.000	0.036	0.089	0.000	5.044	1.934	0.030	0.005	0.000	1.00
G-3-1	8.682	0.000	0.032	0.000	0.000	4.567	2.010	0.017	0.007	0.000	1.00
G-3-2-ZH	8.521	0.000	0.033	0.002	0.000	4.996	1.892	0.030	0.007	0.000	1.00

样品 G-2-3 中的一种矿物,其 Mg、Ca 含量很少,但是 Na₂O 达到 11.09%, Al₂O₃ 含量 19.44%, 其余主要为 SiO₂, 晶体化学组成和钠长石相似。而 G-3-2 的矿物中,还有一种矿物主要由 SiO₂ 组成,含量达

到 97.3%(总量 98.3%),和石英的化学组成一致,显示出玉料形成环境确实是富硅质组分。

透闪石属于闪石族矿物中的钙质闪石亚族,是透闪石-铁阳起石系列矿物中的一员。在该系列矿

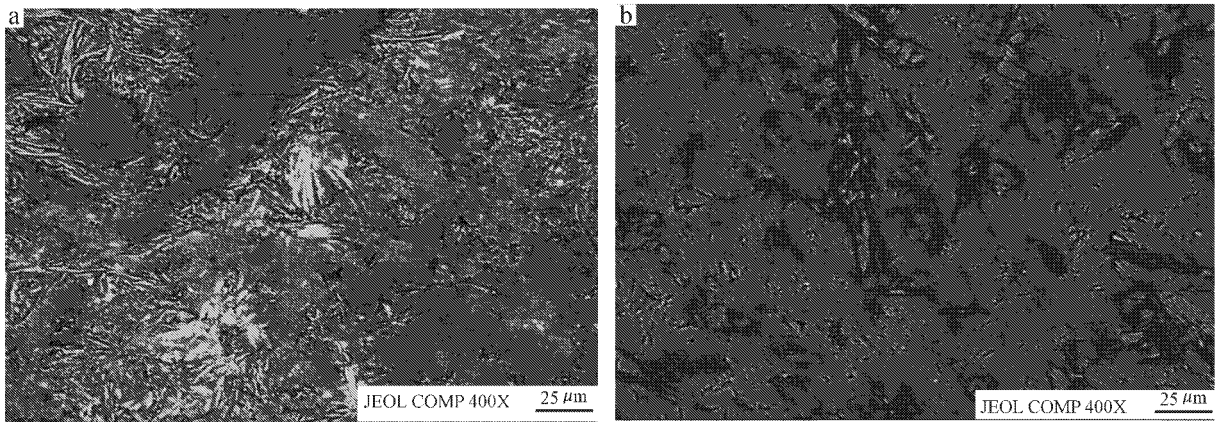


图 3 样品 G-3-2 (a, 探针分析亮、中和暗 3 种矿物) 和 G-2-4 (b, 探针分析暗色的矿物) 的背散射图

Fig. 3 Backscattered electron imaging (BSE) of sample G-3-2 (a, electron microprobe analyses of light, medium and dark three minerals) and G2-4 (b, electron microprobe analyses of dark minerals)

物中 $(Ca^{2+} + Na^{+}) \geq 1.34$, $Na^{+} < 0.67$, $(Na^{+} + K^{+}) < 0.5$, $Si^{4+} \geq 7.50$ 。当 $Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+}) \geq 0.9$ 称为透闪石, $Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+}) < 0.9$ 而 ≥ 0.5 称为阳起石, $Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+}) < 0.5$ 称为铁阳起石(王立本译, 2001)。依据表 6 结果计算, 本文研究玉料闪石样品的 $(Ca^{2+} + Na^{+}) \geq 1.34$, $Na^{+} < 0.67$, $(Na^{+} + K^{+}) < 0.5$, $Si^{4+} \geq 7.50$, $Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+}) \geq 0.9$, 符合国际矿物协会角闪石委员会分类命名方案中透闪石结构式的规定, 因此, 新玉料样品主要矿物成分为透闪石, 含有一定数量的透辉石、钠长石和石英。

2.4 扫描电镜结构分析

在中山大学测试中心使用日本电子株式会社生产的 JSM-6330F 型场发射扫描电子显微镜对样品进行的微观结构特征观察发现, 样品中多数透闪石呈短柱状和纤维状, 短柱状宽度在 $0.4 \mu m$, 长度 $1 \mu m$ 左右, 纤维状宽度在 $0.1 \mu m$ 之间, 长宽比 $> 10:1$, 不规则排列(图 4a)。

和玉料在显微镜下呈现的纤维交织结构(图 4b)对应, 扫描电镜下, 透闪石呈纤维状交错生长, 但在各个不同的方向上, 又具有有弱定向排列(图 4c), 由于透闪石的长度较短, 总体上玉料中纤维状矿物的交织不够紧密, 大多数情况下更像是柱状交错结构和显微片状定向排列结构, 只有在局部的情况下可以见到毛毡状或纤维交织结构。

3 玉料的稀土及微量元素特征

在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室(GPMR)利用激光剥蚀等离子发射光谱及质谱仪(LA-ICPMS)对矿物的微区元素含量进行了分析。激光剥蚀系统为 GeoLas 2005, ICP-MS 为 Agilent 7500a。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度, 二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。在等离子体中心气流(Ar+He)中加入了少量氦气, 以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度的。

3.1 玉料的稀土元素

用等离子质谱法测得 3 件玉料稀土元素含量见表 8。根据 Taylor(1985)推荐的球粒陨石 REE 数据对样品数据进行了球粒陨石的标准化, Eu 和 Ce 异常的计算采用 Taylor 和 McLennan(1985)推荐的公式(转引自 Hugh, 2000): $\delta Eu = Eu_N / \sqrt{Sm_N \times Gd_N}$, $\delta Ce = Ce_N / \sqrt{La_N \times Pr_N}$, 轻重 REE 元素分异程度用比值 La_N / Yb_N 来说明(Hugh, 2000), 其稀土元素配分型式见图 5。

从表 8 及图 5 可以看出, 和其他几个产地比较, 这种新玉的稀土元素含量相对较高, 其中 La_N / Yb_N 在 30~60 之间, 说明轻重(HREE)稀土元素分异非常明显, 结合稀土元素配分型式图(图 5)可以看出,

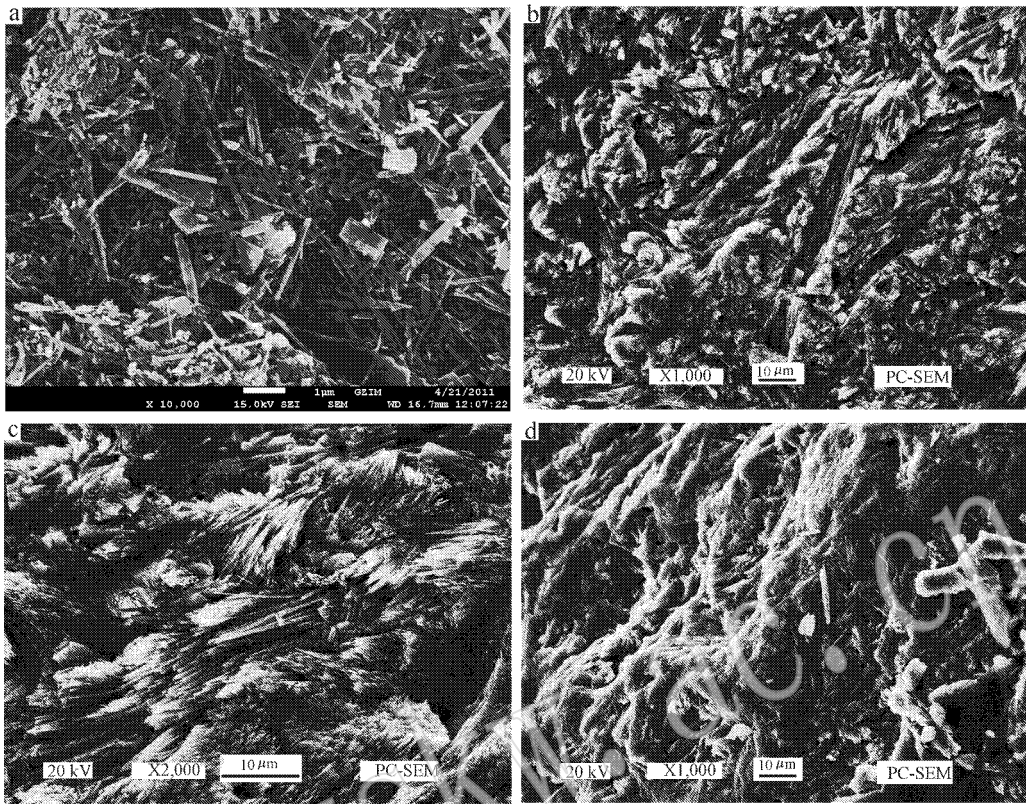


图 4 样品的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of samples

a—样品 G1-1 显微叶片交错结构；b—样品 G1-2 局部呈现毛毡状纤维交织结构；c—透闪石在不同方向上的定向排列，形成显微叶片束状结构；d—样品 G3 软玉断面形貌
 a—microleaf-like crossed structure of sample G1-1；b—felt-like microfibrous-crossed structure of sample G1-2；c—leaf-like microfibrous structure of tremolite in different directions；d—shape of nephrite section in sample G3

表 8 不同产地软玉稀土元素含量 $w_B/10^{-6}$

Table 8 REE content of nephrite from different localities

	G1-2 -1	G1-2 -2	G1-1	新疆和田(1)	辽宁岫岩(2)	江苏小梅岭(1)
Y	22.60	25.70	25.70	1.94	/	/
La	7.48	10.1	8.16	0.18	6.72	0.77
Ce	5.56	6.30	5.63	0.35	11.57	1.49
Pr	1.79	2.19	1.92	0.05	1.23	0.29
Nd	7.00	8.70	7.52	0.19	3.26	1.11
Sm	1.19	1.66	1.69	0.05	0.43	0.27
Eu	0.32	0.35	0.29	0.01	0.08	0.05
Gd	1.34	1.49	1.45	0.06	0.46	0.33
Tb	0.14	0.15	0.17	0.01	0.10	0.05
Dy	0.67	0.79	0.91	0.10	0.68	0.21
Ho	0.12	0.16	0.15	0.03	0.15	0.04
Er	0.18	0.39	0.30	0.07	0.46	0.15
Tm	0.02	0.06	0.04	0.01	0.07	0.02
Yb	0.09	0.23	0.16	0.08	0.43	0.14
Lu	0.01	0.03	0.03	0.01	0.06	0.02
La_N/Yb_N	59.33	29.86	33.99	1.59	10.61	3.70
δEu	0.78	0.68	0.57	0.75	0.57	0.47
δCe	0.36	0.31	0.33	0.90	0.94	0.74

注：新疆和田数据来自 Hugh 等(2000)，辽宁岫岩来自 Hugh 等(2000)和周振华等(2010)，江苏小梅岭来自王时麒等(2002)。

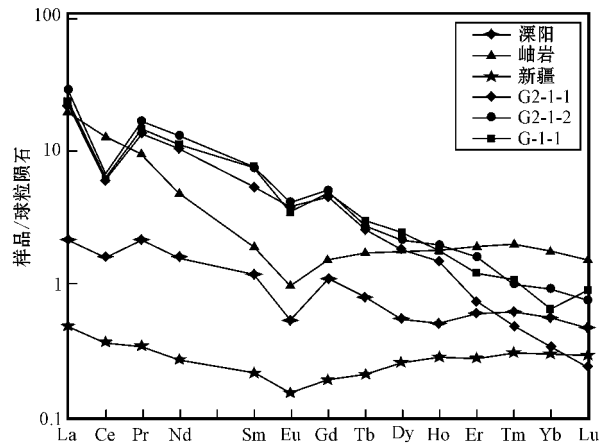


图 5 软玉稀土元素球粒陨石标准化配分型式图

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of nephrite samples

曲线为右陡倾斜型，表明玉料的轻稀土(LREE)富集，特别是考虑到其重稀土含量高于其他产地，说明

其 LREE 的富集程度非常大。玉料的 δEu 变化在 0.57~0.78 结合稀土元素分配型式图,说明矿物稀土元素 Eu 出现负异常,为 Eu 轻微亏损。 δCe 变化在 0.31~0.36,说明玉料的 Ce 明显亏损,具有较大的 Ce 负异常,并且 Ce 亏损较其他几个产地大。

除辽宁岫岩外,新疆和田和江苏溧阳软玉的稀土元素含量比较低,其稀土元素配分型式为轻稀土元素相对富集型,重稀土元素平坦,并具有微弱的 Eu 亏损,但 Ce 的异常不明显,辽宁岫岩稀土元素配分型式和本文研究玉料相似,不同的是辽宁玉料的重稀土较为富集,没有 Ce 的异常。

3.2 玉料的微量元素

玉料微量元素测定结果见表 9。和新疆及辽宁的软玉相比,新玉料的亲铁元素 Cr、Co、Ni、V 的相对含量除 Cr 外均低于新疆和田和辽宁岫岩,新疆 Ni 的含量最高,而辽宁则是 V 的含量最高,总体上新玉料 4 个元素总的含量明显低于上述两个产地;高场强元素 Sc、Y、Th、U、Zr、Hf、Nb、Ta 等元素中分为 2 组,其中 Sc、Y 高于新疆,Th、U、Zr、Hf、Nb、Ta 等均明显低于岫岩;大离子亲石元素 B、Cs、Bi、Ba、Rb、Sr、Li、Ga 明显出现分异,其中 Rb、Cs、Be 含量远小于新疆和田及辽宁(Rb 辽宁没有分析);B 则远大于新疆;Ba 和新疆、辽宁近似;和流体关系密切的成矿元素 Cd、Mo、Ag、Sb、Cu、W、Pb、Zn、Sn 也有明显的分异,和上述 2 个产地相比,Mo、W、Pb、Cu 的含量偏低。

4 玉料产地来源及成因的初步分析

4.1 产地来源

由于本研究玉料的产地还没公布,因此有很多的基础地质资料无法获得,但是从产地区分的角度考虑,玉料基本的质感、相对密度和结构特征等可以给出不同产地透闪石玉料的基本的差异(许佳君等, 2008),这种新产地的玉料还是和中国目前发现的其他产地的玉料有所区别。

首先从常规的特征来说,这种玉料的质地非常特别,具有明显的“瓷器质感”,由于结构比较特别,存在显微叶片束状结构和显微叶片交错结构,空隙较多及存在钠长石和石英等相对密度比较低的矿物包体,其相对密度仅仅接近软玉低值的附近,同时硬度也相对正常软玉的 6.0~6.5 低,因此,这种新玉料的主体矿物虽然是透闪石,是否能被接受成为真

表 9 新玉料及不同产地玉料微量元素含量 $\omega_B/10^{-6}$

Table 9 Trace elements content of nephrite jade from different localities

编号	G1-2-1	G1-2-2	G-1-1	新疆	辽宁
Li	14.80	13.70	14.30	/	/
Be	0.22	0.37	0.28	3.47	13.60
B	36.80	38.2	39.60	/	0.09
Sc	1.58	1.56	2.01	0.28	/
V	2.49	2.94	3.18	4.30	17.57
Cr	2.97	11.8	9.60	2.32	7.48
Co	0.08	0.17	0.24	4.99	5.06
Ni	0.95	0.71	1.63	66.60	2.31
Cu	0.97	1.37	2.08	8.29	4.76
Zn	10.10	11.10	15.10	204.08	2.48
Ga	0.78	0.64	1.03	0.47	1.08
Rb	0.25	0.22	0.35	3.28	/
Sr	22.6	25.70	25.70	8.96	/
Zr	0.23	0.46	0.08	6.95	/
Nb	0.86	1.11	0.93	0.23	5.75
Mo	0.01	0.05	0.25	/	2.53
Ag	0.02	0.00	0.01	/	/
Cd	0.57	0.09	0.06	/	5.35
Sn	3.31	2.14	2.56	0.72	7.07
Sb	2.09	3.50	2.17	/	2.34
Cs	0.03	0.26	0.20	1.07	2.32
Ba	7.89	11.70	9.30	6.82	/
Hf	/	0.00	0.01	0.16	0.16
Ta	0.07	0.06	0.06	0.02	0.29
W	H/	0.01	/	/	0.84
Pb	0.62	0.58	0.46	4.84	10.15
Bi	0.00	0.01	0.01	/	/
Th	0.04	0.06	0.07	0.12	0.91
U	0.69	0.78	0.89	0.55	9.74

注 新疆数据来自周振华等(2010),辽宁数据来源王时麒等(2002)/表示没有测试。

正的“软玉”可能还会存在争议,但作为一种软玉质材料被市场接受应该没有问题,因此,其产地来源是需要确认的。

和国内其他的几个软玉产地相比(汤德平等, 1997;刘晶等, 2002;冯晓燕等, 2004;廖任庆等, 2005;凌潇潇等, 2008),该地的透闪石主量元素富硅,几乎不含钛是独特的,稀土及微量元素的特征显示,玉料 Sr 的含量和江苏小梅岭有明显区别(张朱武等, 2010),稀土元素含量高于新疆和辽宁,轻重稀土分异比上述产地明显,重稀土亏损, Ce 亏损较其他几个产地大也是其重要的产地特征(李晶等, 2010;周振华等, 2010)。

4.2 玉料成因推测

缺乏必要的基础地质资料要对玉石的成因进行

讨论是不够科学的,但是由于软玉的成因类型非常有限,主要只有花岗岩、花岗闪长岩与大理岩接触交代型、超基性岩交代岩型和变质岩型三类(邓燕华, 1991),也有学者分为蛇纹岩型(与超基性-基性的蛇纹岩有关)和镁质矽卡岩型(蒋壬华, 1998, Harlow and Sorensen, 2005);另外,刘飞等(2009)认为可分为岩浆热液型和变质热液型两类,不同类型成因的软玉在玉石基本特征、主量及微量元素上均有一定的特点,因此,可以根据其成分进行简单的讨论。

闻广等(1997)对两种不同成因来源透闪石的 $x(\text{Fe})/x(\text{Fe} + \text{Mg})$ 值进行过统计,发现镁质大理岩型软玉的 $x(\text{Fe})/x(\text{Fe} + \text{Mg})$ 为 0~7 者占 88%,而透闪石或阳起石化超基性岩型软玉的 $x(\text{Fe})/x(\text{Fe} + \text{Mg})$ 为 7~14 者占 88%,换句话说,和镁质大理岩有关的透闪石一般是贫铁的,相反和超基性岩型有关的透闪石大多是富铁的。

本文分析的样品都是贫铁的, $x(\text{Fe})/x(\text{Fe} + \text{Mg})$ 平均只有 0.0065,这种玉料组成及其特征和超基性岩型的透闪石玉料有明显差异,同时,这种玉料轻重稀土分异非常明显, La_N/Yb_N 达到 30~60,具有一定的 Eu 负异常;花岗质岩石中 Eu 负异常与含钙造岩矿物,如长石的结晶分异有关,这种体系后期形成的矿物往往会表现较明显的 Eu 负异常,可以认为,本文样品 Eu 的负异常间接反映出这种新玉料的成因可能与花岗岩晚期流体交代作用有关,可能是花岗岩、花岗闪长岩与大理岩接触交代形成的。

5 主要结论

(1) 新发现的玉料以瓷白色为主,具有纤维交织结构和叶片交错结构,摩氏硬度为 5.8,抗压强度为 357.40~446.75 MPa,折射率为 1.600~1.608,平均相对密度为 2.88,大多略低于软玉的标准数据。

(2) 软玉的 X 光衍射谱及电子探针成分分析显示,玉料的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+) \geq 1.34$, $\text{Na}^+ < 0.67$ ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) < 0.5 , $\text{Si}^{4+} \geq 7.50$, $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) \geq 0.9$,可以确定玉料主要的矿物组成为透闪石,平均晶体化学式为 $(\text{Cr}_{0.02}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{4.94})_X(\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{1.98})_Y(\text{Si}_{4.25}\text{O}_{11})_Z(\text{OH})_2$ 。

(3) 玉料的稀土含量相对较高,轻重稀土分异明显, La_N/Yb_N 在变化在 30~60,重稀土亏损,具 Eu 、 Ce 负异常,稀土配分模式为较陡的右倾斜型,明显不同于国内目前已经发现的其他产地软玉,是一

种新的软玉质材料,推测为镁质矽卡岩型软玉。

致谢 论文测试过程中得到了中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室刘勇胜教授、刘惠芳研究员的大力支持,特此感谢。

References

- Deng Yanhua. 1991. Mineral deposit of Gemstone[M]. Press of Peking Industry University(in Chinese).
- Feng Xiaoyan and Zhang Beili. 2004. Study on compositions and texture characteristics of nephrite from Qinghai Province[J]. Journal of Gems and Gemmology, 6(4): 7~9(in Chinese with English abstract).
- Hugh R Rollison. translated by Yang Xueming, et al. 2000. Petrological Geochemistry[J]. Hefei: University of Science and Technology of China Press(in Chinese).
- Harlow G E and Sorensen S S. 2005. Jade(Nephrite and Jadeite) and serpentinite: metamorphic connections[J]. International Geology Review, 47: 113~146.
- Jiang Renhua. 1998. Hetian Nephrite[J]. Shanghai Geology, 2: 49~58(in Chinese with English abstract).
- Li Jing, Gao Jie, Tong Xinran, et al. 2010. Comparative Study of Characteristics of Nephrites from Liyang, Jiangsu Province, and Zhuangqiaofen Site, Zhejiang Province[J]. Journal of Gems and Gemmology, 12(3): 19~23(in Chinese with English abstract).
- Liao Renqing and Zhu Qinwen. 2005. Chemical Composition Analysis of Nephrites from Different Localities in China[J]. Journal of Gems and Gemmology, 7(1): 25~30(in Chinese with English abstract).
- Ling Xiaoxiao, Wu Ruihua, Bai Feng, et al. 2008. A study of tremolite jade from Luanchuan, Henan Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 27(2): 157~163(in Chinese with English abstract).
- Liu Fei and Yu Xiaoyan. 2009. Classification and mineralogical characteristics of nephrite deposits in China[J]. Mineral Resources and Geology, 23(4): 375~380(in Chinese with English abstract).
- Liu Jing and Cui Wenyuan. 2002. Study on nephrite(Tremolite Jade) from three localities in China[J]. Journal of Gems and Gemmology, 4(2): 24~29(in Chinese with English abstract).
- Tang Deping, Lin Guoxin, Jiang Aigeng, et al. 1997. The Nephrite First Found In Fujian, China[J]. Geological Journal of China Universities, 3(4): 396~399(in Chinese with English abstract).
- Wang Liben and Liu Yaling. 2002. The X-ray powder diffraction feature of Hetian jade, Manasi green jade and Xiuyan old jade(tremolite jade)[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 21(Suppl.): 62~67(in Chinese with English abstract).
- Wang Liben(compilation). 2001. Amphibole nomenclature[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(1): 84~100(in Chinese with English abstract).

- Wang Shiqi, Duan Tiyu and Zheng Zizi. 2002. Mineralogical and petrological characteristics of Xiuyan nephrite and its minerogenetic mode[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(Supp.): 79~90(in Chinese with English abstract).
- Wen Guang and Jing Zhichun. 1997. Archaeological Geology of Chinese jade[A]. *Geoscience Research*[C]. Geological Publishing House(in Chinese).
- Xu Jiajun, Liao Zongting and Zhou Zhengyu. 2008. Study on Crystallinity and Micro-textures of Nephrites from Three Localities[J]. *Shanghai Geology*, 1: 66~68(in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhuwu, Gan Fuxi and Cheng Huansheng. 2010. Chemical composition characteristic of nephrite formed by different metallogenic mechanisms and geological environments[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(3): 367~372(in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhenhua and Feng Jiarui. 2010. A petrological and mineralogical comparison between Xinjiang nephrite and Xiuyan nephrite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(3): 331~340(in Chinese with English abstract).
- 邓燕华. 1991. 宝(玉)石矿床[M]. 北京工业大学出版社.
- 冯晓燕, 张蓓莉. 2004. 青海软玉的成分及结构特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 4(4): 7~9.
- 蒋壬华. 1998. 和田玉[J]. *上海地质*, 2: 49~58.
- 李晶, 高洁, 童欣然, 等. 2010. 江苏溧阳软玉与良渚文化庄桥坟遗址出土软玉的特征对比研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 12(3): 19~25.
- 廖任庆, 朱勤文. 2005. 中国各产地软玉的物质组分分析[J]. *宝石和宝石学杂志*, 7(1): 25~30.
- 凌潇潇, 吴瑞华, 白峰, 等. 2008. 河南栾川透闪石玉的化学组成特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(2): 157~163.
- 刘飞, 余晓艳. 2009. 中国软玉矿床类型及其矿物学特征[J]. *矿产与地质*, 23(4): 375~380.
- 刘晶, 崔文元. 2002. 中国三个产地的软玉(透闪石玉)研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 4(2): 25~29.
- Rollison H R. 2000. 岩石地球化学(杨学明等译)[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社.
- 汤德平, 林国新, 江爱耕, 等. 1997. 福建首次发现软玉[J]. *高校地质学报*, 3(4): 396~399.
- 王立本(编译). 2001. 角闪石命名法[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(1): 84~100.
- 王立本, 刘亚玲. 2002. 和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉(透闪石玉)的X射线粉晶衍射特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(S0): 62~67.
- 王时麒, 段体玉, 郑姿姿. 2002. 岫岩软玉(透闪石玉)的矿物岩石学特征及成矿模式[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(S0): 79~89.
- 闻广, 荆志淳. 1997. 中国古玉地质学考古研究[A]. *地学研究*[C]. 地质出版社.
- 许佳君, 廖宗廷, 周征宇. 2008. 和田、格尔木与溧阳三地软玉微观结构的对比研究[J]. *上海地质*, 1: 66~68.
- 张朱武, 干福熹, 承焕生. 2010. 不同成矿机理和地质环境下形成的软玉的化学成分特征[J]. *矿物学报*, 30(3): 367~372.
- 周振华, 冯佳睿. 2010. 新疆软玉、岫岩软玉的岩石矿物学对比研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 29(3): 331~340.

附中文参考文献