

青海三岔口烟青色透闪石玉致色成因探讨

郝爽, 张贵宾

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 青海透闪石玉颜色种类繁多, 其中翠青色和烟青色尚未在其他产地发现, 独具特色。在宝玉石研究方面, 翠青色的致色成因已基本达成共识, 即由 Cr^{3+} 所导致, 而针对烟青色的致色成因研究较少, 因此笔者深入矿区、走访市场, 收集大量烟青色透闪石玉样品, 通过镜下观察、拉曼光谱仪分析、紫外-可见显微分光光度计分析、电子探针分析及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析, 综合各项分析数据结果, 证明烟青色的产生与透闪石玉中所含化学元素并没有关联, 而是因为样品中大量存在的石墨等暗色矿物对入射光的散射作用使得烟青色透闪石玉产生了紫色调或灰色调。

关键词: 青海三岔口; 透闪石玉; 致色成因

中图分类号: P578.955; P619.28⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)SI-0012-07

The genesis of smoky-violet color in nephrite from Sanchakou, Qinghai Province

HAO Shuang and ZHANG Gui-bin

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: Qinghai nephrite exhibits a rich variety of colors, of which the distinctive cyan and smoky-violet colors have not yet been found in other areas. In gemstone research, a consensus that cyan of the nephrite is caused by Cr^{3+} has been basically reached. However, there is less research on the cause of smoky-violet color. Thus, the authors went into the mining area and markets to collect a large number of smoky-violet nephrite samples. Using microscope, Raman spectrometer, UV-VIS micro spectrophotometer, EPMA and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the authors have detected that the smoky-violet color is not caused by the chemical elements contained in the nephrite, but by the scattering of the incident light, which causes purple or gray tones, resulting from the abounding dark minerals such as graphite.

Key words: Sanchakou in Qinghai Province; nephrite; coloration genesis

青海透闪石玉颜色种类繁多, 其中白色、青色、绿色、黄色、糖色、墨色品种在新疆等其他产地均有出产, 而翠青色和烟青色则是青海独有, 这为青海透闪石玉增添了诸多亮点。这两种颜色的玉料多与其他颜色相伴生, 可做俏色雕刻, 深得玉石爱好者和收藏家的追捧。

绝大多数烟青色透闪石玉产自于青海三岔口透闪石玉矿。该玉矿隶属格尔木市郭勒木德乡管辖, 距格尔木市约 90 km, 总体面积 1.5 km²。矿区位于

柴达木准地台南缘褶皱带。区内北西向西构造发育, 控制着元古界万保沟群和小岩体(脉岩)的分布。矿区内岩性较单一, 主要为元古界万保沟群碳酸盐岩组硅质白云岩夹白色变石英砂岩及第四系; 岩浆岩有辉绿玢岩脉和闪长玢岩脉, 与玉石矿化关系密切的变质岩主要为辉绿玢岩与硅质白云岩的外接触带形成的热接触变质岩(孔祥福等, 2009)^①。

目前针对烟青色透闪石玉的致色成因研究的较少, 凌潇潇等(2011)采用 ICP-MS、电子探针等技术

收稿日期: 2016-10-07; 修订日期: 2016-11-23

作者简介: 郝爽(1986-), 女, 矿物学、岩石学、矿床学专业珠宝学方向硕士, E-mail: yezi0302@163.com。

① 孔祥福, 赵想安, 徐有聪, 等. 2009. 青海省格尔木市纳赤台三岔口玉石矿生产探矿报告.

研究样品,得出烟紫色是因为 Fe、Ti 元素之间的电荷转移而导致的结论,但文中样品量少,且所用玉料来源未知,缺乏说服力及溯源性。笔者深入三岔口玉石矿区,走访格尔木市内玉石加工厂区,采集大量样品,通过多种手段加以测试分析。样品分为两类:

一类为采自矿山的透闪石玉山料,块状构造,结构致密,呈蜡状光泽,棱角分明,断裂面新鲜,多与白色围岩伴生。此类样品采用数字编号,可区分样品采集的地层位置,如样品编号为 14-1-4(图 1),采自矿区第1作业平台。另一类是加工厂的边角料,有针对



图 1 三岔口透闪石玉部分样品照片

Fig. 2 Photos of some nephrite samples from Sanchakou, Qinghai

性地挑选了三岔口矿区的烟青料和青海省境内其他矿区的碧玉、青玉、白玉,总体质地细腻,部分样品存在肉眼可见的杂质矿物,样品采用大写英文字母加数字编号用以区分颜色,Y 代表烟青色,Q 代表青色,B 代表绿色,W 代表白色。

1 测试及结果

1.1 常规宝石学测试

常规宝石学测试结果显示,样品折射率为1.60~

1.61(点测), 平均 1.61; 密度 $2.962 \sim 2.949 \text{ g/cm}^3$, 平均密度为 2.957 g/cm^3 。烟青色样品的平均密度为 2.954 g/cm^3 , 青色样品的平均密度为 2.958 g/cm^3 , 并无显示出因颜色不同而在密度上存在较大的差异。

1.2 镜下观察

在中山大学地球科学系的实验室内, 通过 OLYMPUS BX51 偏光显微镜对所有样品的薄片采

用单偏光、正交偏光、反射光等手段进行观察, 发现三岔口透闪石玉样品的结构以变晶结构为主, 间或存在复合结构、斑状变晶结构、交代蚕蚀结构、平行定向结构和次生充填结构, 从一定程度上体现了矿体受应力作用及成矿期次等信息。此外, 还发现相较于其他颜色的样品, 烟青色的样品中大量存在暗色矿物, 它们以点状均匀散布(如图 2a、2b)、点状不均匀分布(如图 2c、2d)、团状或片状聚集分布(如图 2e、

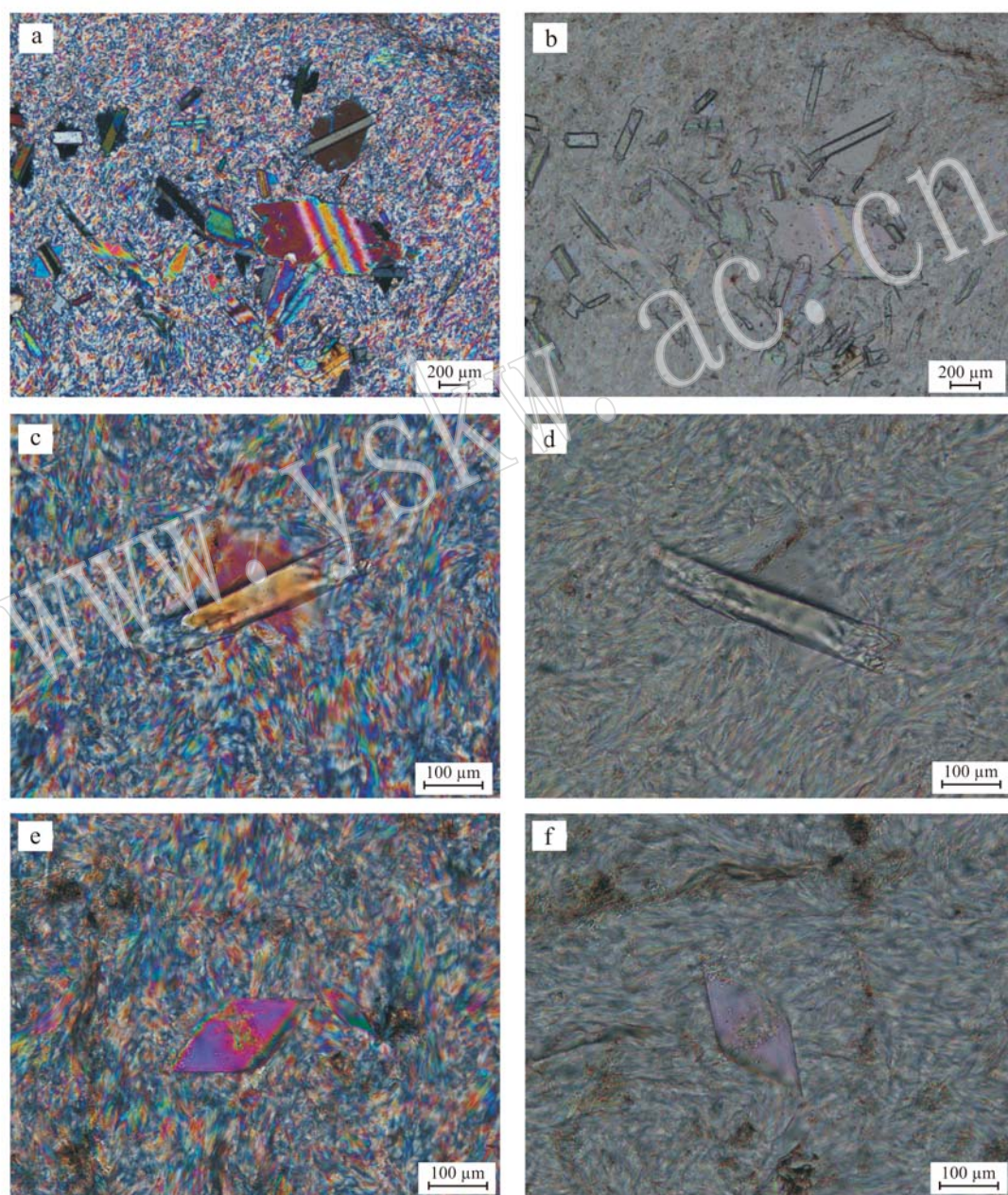


图 2 暗色矿物呈点状、团状或片状分布

Fig. 2 Dotted, clustered, and flaky distributions of dark minerals

a, c, e 为正交偏光; b, d, f 为单偏光

a, c, e under across-polarized light; b, d, f under plain light

2f)等形态存在于主矿物中。

1.3 拉曼光谱仪分析

采用拉曼光谱仪对烟青色透闪石玉样品中的暗色矿物进行分析,测试仪器型号为 Renishaw inVia Raman,激光光源 532 nm,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描时间 20 s。测试在国家珠宝玉石质量监督检验中心北京实验室进行。

测试样品中都会存在透闪石的指纹频率区拉曼

峰位(邹天人等,2002),如图 3 所示,出现 1061 、 1030 、 930 、 674 、 531 、 417 、 395 、 372 、 224 、 179 、 161 、 124 cm^{-1} 这些特征峰,其中以 1061 、 674 、 223 和 124 cm^{-1} 这 4 个峰最强。所测暗色矿物中部分样品会出现 1581 cm^{-1} 单晶石墨的一级拉曼峰位(图 4),由此可知部分暗色矿物是石墨。因为所测样品为矿物薄片,故常伴有 1608 cm^{-1} 或 475 cm^{-1} 这两个环氧树脂的特征峰。

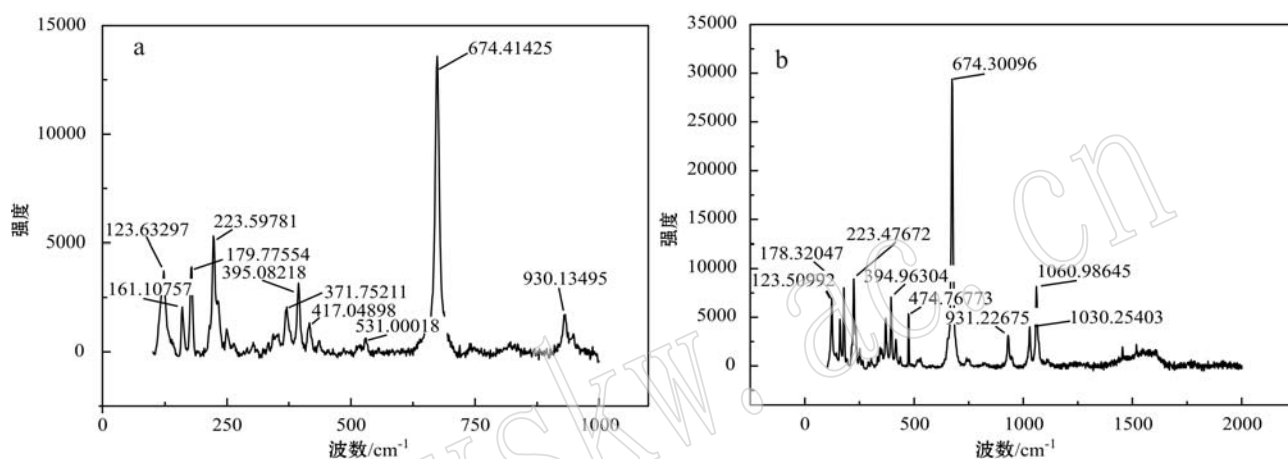


图 3 烟青色透闪石玉样品呈现透闪石的特征拉曼峰位

Fig. 3 Smoky-violet nephrite samples show the characteristic Raman peak of nephrite

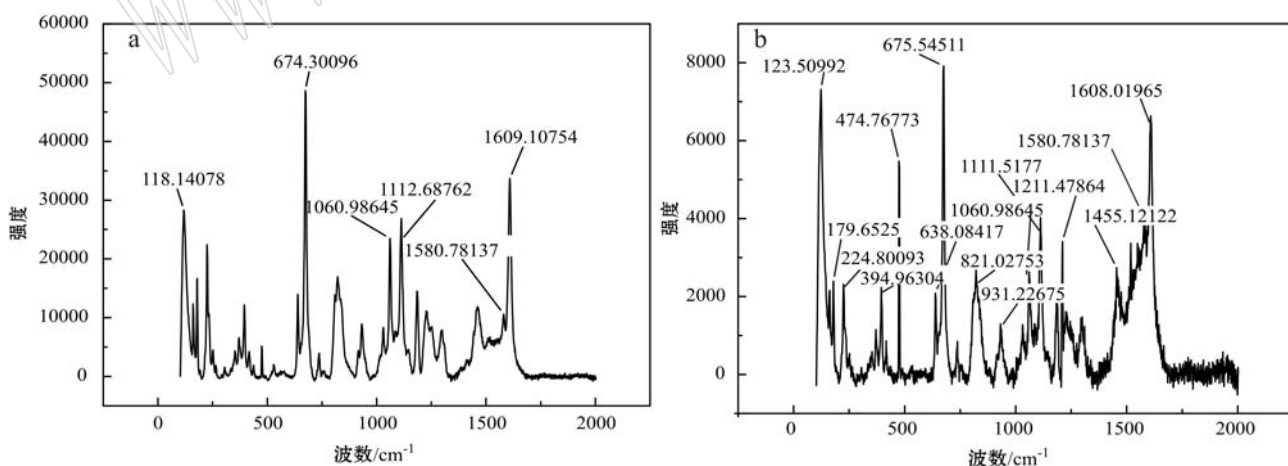


图 4 烟青色透闪石玉样品呈现石墨的特征拉曼峰位

Fig. 4 Smoky-violet nephrite samples show the characteristic Raman peak of graphite

1.4 紫外-可见显微分光光度计分析

选取 8 件烟青色透闪石玉样品,从编号 Y-8 至 Y-15,每一块样品的颜色依次加深。抛光处理后,运用紫外-可见显微分光光度计的反射法测试样品,所

得吸收光谱如图 5 所示。

从图中可以看出,8 件样品仅在近紫外-紫外区有光透过,而其他区域全部吸收,越靠近红区,吸收越强烈,但是并不存在某个特征吸收峰位。

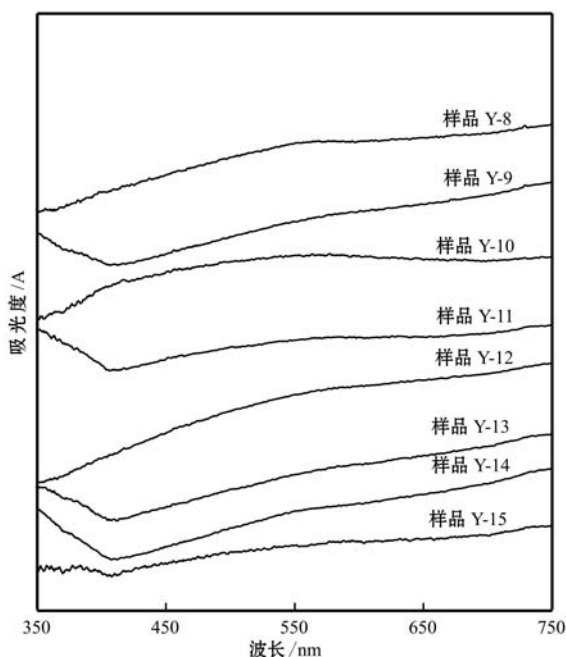


图 5 烟青色透闪石玉样品的紫外-可见
显微分光光度计吸收图谱

Fig. 5 UV-visible micro spectrophotometer absorption
spectra of nephrite samples

1.5 电子探针分析

对烟青色(样品 Y-1、Y-2、Y-3)、白色(样品 W-1、W-2、W-3)、青色(样品 Q-1、Q-2、Q-3)和绿色(样品 B-1、B-2、B-3)4 种不同颜色透闪石玉的薄片进行电子探针测试,其中烟青色样品的薄片为定向薄片,每个薄片颜色由浅至深,依次打 5 个点。实验希望通过对比获知 4 种不同颜色的玉石样品间元素含量的差异度,以及同为烟青色样品而随颜色深浅变化时元素含量是否存在关联变化。测试在中国科学技术大学完成,所用仪器为日本岛津的 EPMA-1600 型号,测试条件是:加速电压 15 kV,束斑直径 $1\mu\text{m}$ 。样品的测试结果及计算后的阳离子数见表 1。

横向比较 4 种颜色的样品。4 种颜色样品的主要化学元素 Si、Ca 含量相同,但绿色透闪石玉样品的 Mg 含量略低,相反 Fe 含量略高于其他 3 色的样品;4 种颜色样品的 Cr、K、Na 含量也都相差无几;青色样品的 Fe 含量明显少于绿色样品,但略多于烟青色和白色的;除 Fe 元素外,烟青色和白色样品的 Al、Mn 含量相当,仅 Ti 元素表现出烟青色样品中的略多于其他颜色的样品。

纵向比较 3 个烟青色的定向薄片。随着颜色逐渐加深,未发现含量依次递增的元素,各元素含量呈

现出此消彼长的现象。

1.6 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析

过渡元素的严格定义为具有部分充填的 d 或 f 壳层的元素。更广义的定义是,只要其任一种常见氧化态具有部分充填的 d 或 f 壳层的元素即为过渡元素。第一过渡系元素包括 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu(伯恩斯,1977)。

选取 6 件烟青色透闪石玉样品,分别是样品 14-4-4、14-1-4、Y-4、Y-5、Y-6、Y-7,样品颜色从浅至深逐渐变化,由澳实矿物实验室采用美国 Perkin Elmer Elan 9000 型电感耦合等离子体质谱仪和美国 Agilent VISTA 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析,分析结果见表 2。

将含量值绘制成柱状图(图 6)后可以很直观地看出 6 件样品随颜色变化各元素的变化趋势。其中因 Fe 元素含量较高,绘制时将其含量除以公倍数 100,以便与其他元素对比分析。图中 Ti、Mn、Fe 的含量较其他元素明显总体偏高,但是并没有表现出与颜色深浅呈完全正相关的变化趋势。

2 致色成因探讨

对烟青色透闪石玉样品采用一系列测试手段进行分析,通过 ICP-MS 测试发现,样品所含 Ti、Mn、Fe 元素比其他过渡元素多,但含量不因颜色加深而逐渐增多,且与其他 3 种颜色透闪石玉样品一同经过电子探针测试后发现,烟青色样品的 Ti、Mn、Fe 的含量与白色透闪石玉样品的含量不相上下,仅 Ti 元素略高于白色、绿色和青色样品,但结合紫外-可见显微分光光度计的测试结果来看,并未找到属于 Ti 元素致色的特征吸收峰,因此笔者认为烟青色的致色成因与过渡金属元素没有直接的关系。前人在青海的墨色软玉中发现有钛铁矿(秦瑶,2013),推测烟青色样品中 Ti 元素含量略高与此有关。

因元素致色不成立,转向从物理呈色机理方面分析。偏光显微镜下观察烟青色样品薄片,大量暗色矿物以点状均匀散布、点状不均匀分布、团状或片状聚集分布等形态存在于主矿物中,拉曼光谱分析证实了其中部分矿物为石墨,这些大量的、均匀或不均匀散布在介质中的微粒,其大小是以波长为单位,在光波作用下,它们成为强度差别较大的次波源,从而引起光线向四面八方射去,即光的散射效应。散射光的强度分布及偏振规律与散射颗粒的大小、颗

表 1 4 种颜色透闪石玉样品的电子探针结果

$w_B/\%$

Table 1 EPMA results for the nephrite samples of four colors

颜色 样号	绿色			青色			白色			烟青色 Y-1		
	B-1	B-2-1	B-3	Q-1	Q-2	Q-3	W-1	W-2	W-3	Y-1-1	Y-1-2	Y-1-3
SiO ₂	56.68	57.85	58.16	58.52	58.41	58.47	59.45	58.85	58.87	59.65	59.17	58.90
TiO ₂	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	1.25	0.64	0.52	0.70	0.33	0.57	0.09	0.07	0.38	0.13	0.20	0.08
Cr ₂ O ₃	0.03	0.05	0.02	0.40	0.06	0.02	0.03	0.06	0.00	0.02	0.04	0.04
FeO	3.21	2.96	3.37	0.67	0.83	0.93	0.08	0.20	0.21	0.29	0.25	0.19
MnO	0.18	0.15	0.09	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.03	0.04	0.01	0.03
MgO	22.28	22.29	22.59	23.89	24.56	24.03	24.89	24.92	24.87	24.56	24.69	24.75
CaO	13.71	13.18	13.45	13.88	13.08	13.13	13.70	13.66	13.70	13.98	13.63	13.80
Na ₂ O	0.06	0.04	0.02	0.07	0.07	0.05	0.01	0.03	0.04	0.07	0.14	0.04
K ₂ O	0.01	0.04	0.02	0.06	0.07	0.28	0.01	0.06	0.02	0.04	0.11	0.06
NiO	0.04	0.00	0.07	0.00	0.02	0.03	0.05	0.05	0.01	0.00	0.03	0.03
Total	97.44	97.21	98.32	98.18	97.45	97.54	98.35	97.91	98.14	98.86	98.29	97.91
Si ⁴⁺	7.83	7.97	7.95	7.92	7.95	7.96	8.00	7.97	7.95	7.99	7.98	7.97
Ti ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Al ³⁺	0.20	0.10	0.08	0.11	0.05	0.09	0.01	0.01	0.06	0.02	0.03	0.01
Cr ³⁺	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Fe ²⁺	0.37	0.34	0.38	0.08	0.10	0.11	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
Mn ²⁺	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg ²⁺	4.59	4.58	4.60	4.82	4.99	4.88	4.99	5.03	5.00	4.91	4.96	4.99
Ca ²⁺	2.03	1.95	1.97	2.01	1.91	1.92	1.97	1.98	1.98	2.01	1.97	2.00
Na ⁺	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01
K ⁺	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01
Sum	15.06	14.99	14.99	15.01	15.04	15.03	14.98	15.04	15.02	15.01	15.04	15.01
样号	烟青色 Y-1			烟青色 Y-2					烟青色 Y-3			
颜色	Y-1-4	Y-1-5	Y-2-1	Y-2-2	Y-2-3	Y-2-4	Y-2-5	Y-3-1	Y-3-2	Y-3-3	Y-3-4	Y-3-5
SiO ₂	58.68	58.21	58.76	58.17	58.41	58.21	57.57	58.81	58.69	58.62	58.32	58.52
TiO ₂	0.08	0.08	0.04	0.08	0.10	0.00	0.00	0.12	0.10	0.02	0.09	0.00
Al ₂ O ₃	0.14	0.10	0.10	0.14	0.11	0.08	0.06	0.15	0.12	0.11	0.13	0.05
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01	0.08	0.17	0.09	0.00	1.22	0.02	0.00	0.06	0.00	0.02
FeO	0.31	0.20	0.25	0.28	0.11	0.17	0.20	0.18	0.31	0.16	0.16	0.18
MnO	0.00	0.04	0.05	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04
MgO	24.52	25.00	24.72	24.76	24.62	24.95	24.28	24.37	24.67	24.89	25.27	24.44
CaO	13.76	13.69	13.56	13.56	13.80	13.88	13.79	13.66	13.73	13.80	13.92	14.31
Na ₂ O	0.05	0.07	0.04	0.10	0.06	0.05	0.03	0.09	0.05	0.08	0.10	0.06
K ₂ O	0.04	0.06	0.06	0.04	0.07	0.04	0.03	0.08	0.03	0.08	0.09	0.05
NiO	0.00	0.02	0.06	0.00	0.09	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03
Total	97.57	97.47	97.71	97.30	97.45	97.41	97.19	97.46	97.70	97.83	98.10	97.70
Si ⁴⁺	7.97	7.92	7.97	7.93	7.95	7.93	7.89	7.99	7.96	7.95	7.90	7.96
Ti ⁴⁺	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Al ³⁺	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.13	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.04	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02
Mn ²⁺	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg ²⁺	4.97	5.07	5.00	5.03	5.00	5.07	4.96	4.93	4.99	5.03	5.10	4.95
Ca ²⁺	2.00	2.00	1.97	1.98	2.01	2.03	2.02	1.99	2.00	2.00	2.02	2.08
Na ⁺	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02
K ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Sum	15.03	15.08	15.03	15.06	15.04	15.08	15.05	14.99	15.04	15.06	15.12	15.06

表 2 三岔口烟青色透闪石玉样品的部分过渡金属元素数据表 $w_B/10^{-6}$

Table 2 Data of some transition metal elements in the smoky-violet nephrite samples from Sanchakou

样品号	14-4-4	14-1-4	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7
Ti	60.00	60.00	80.00	80.00	90.00	70.00
V	11.00	21.00	29.00	7.00	<5	30.00
Cr	5.00	3.00	4.00	4.00	3.00	4.00
Mn	71.00	69.00	117.00	119.00	109.00	113.00
Fe	6 000.00	5 700.00	7 400.00	7 600.00	6 400.00	7 000.00
Co	0.80	0.80	1.60	1.40	1.70	1.60
Ni	2.00	1.50	2.00	2.10	2.40	1.60
Cu	4.00	4.30	4.20	7.80	11.20	11.00

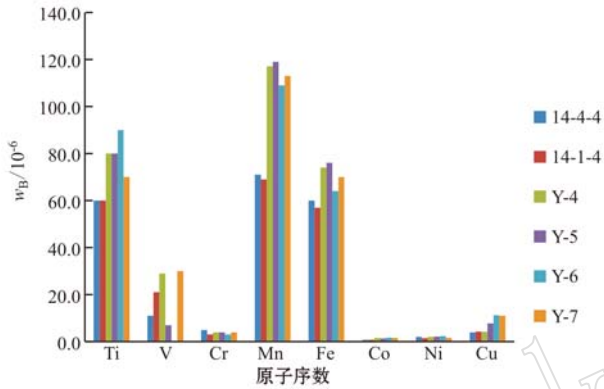


图 6 三岔口烟青色透闪石玉样品的部分过渡金属元素变化趋势

Fig. 6 Transitional trend of some transition metal elements in the smoky-violet nephrite samples from Sanchakou

粒相对周围介质的折射率有关,当烟青色透闪石玉样品中的石墨等暗色矿物的大小小于可见光的波长,且广泛分布,会发生瑞利散射,散射与波长立方成反比,这便使得玉石呈现短波色紫色,而非长波的橙-红色,但当矿物颗粒变大至与可见光波长相同或更大时,散射便没有了选择性,也就是说各波长的光都被散射,从而产生了灰色调。

3 结论

基于多种分析手段证明,烟青色的产生与透闪

石玉中所含化学元素并没有关联,而是因为样品中大量存在的石墨等暗色矿物,对入射光的散射作用使得烟青色透闪石玉产生了紫色调或灰色调。

致谢 感谢国家黄金钻石制品质检中心的李建军高工对本文给予的宝贵建议!

References

Ling Xiaoxiao, Wu Ruihua, Schmidicke E. *et al.* 2011. Chemice[Aal composition and color of lilac gray tremolite jade from Qinghai Province]. Beijing: Geological Publishing House, 105~113(in Chinese).

Qin Yao. 2013. Study on Gemmological Characteristics and mineral components of Qinghai black Nephrite[D]. China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese).

Zou Tianren, Guo Lin, Li Weihua, *et al.* 2002. A study on Raman spectra of Hetian jade, Manasi green jade and Xiuyan old jade[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 21(S): 72~78(in Chinese).

附中文参考文献

伯恩斯 R G. 任 觉, 郭其梯, 译. 1977. 晶体场理论的矿物学应用 [M]. 北京: 科学出版社, 10, 72.

凌潇潇, 吴瑞华, Schmädicke E, 等. 2011. 青海烟紫色透闪石玉的化学成分和致色机理研究[A]. 玉石学国际学术研讨会论文集编委会. 玉石学国际学术研讨会论文集[C]. 北京: 地质出版社, 105~113.

秦 瑶. 2013. 青海墨色软玉的宝石学特征及矿物组成研究[D]. 中国地质大学(北京).

邹天人, 郭立鹤, 李维华, 等. 2002. 和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉的拉曼光谱研究[J]. 岩石矿物学杂志, 21(S): 72~78.