

广绿玉的矿物化学特征及致色机理研究

韩冰^{1,2}, 杨桂群¹, 王磊¹, 王时麒²

(1. 南京市产品质量监督检验院, 国家金银制品质量监督检验中心(南京), 江苏 南京 210028;

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 以广绿玉为研究对象, 通过岩相学观察、矿物化学分析、XRD等现代测试方法对广绿玉的矿物组成、化学成分、结构构造特征和致色机理进行了系统研究, 重点探讨了绢云母质广绿玉颜色成因的控制因素, 认为Cr离子是绢云母质广绿玉致色的主要因素。此外, 杂质矿物和透明度也对广绿玉的颜色有一定影响。

关键词: 广绿玉; 矿物化学特征; 颜色; 致色机理

中图分类号: P578.959

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)SI-0038-13

A study of mineral chemistry and coloring mechanism of Guangdong green jade

HAN Bing^{1,2}, YANG Gui-qun¹, WANG Lei¹ and WANG Shi-qi²

(1. Nanjing Institute of Product Quality Inspection, National Center of Supervision and Inspection on Quality of Gold and Silver Product (Nanjing), Nanjing 210028, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Guangdong green jade, also known as Guangdong green or Xinnan jade, is produced in Guangning County of western Guangdong Province. It belongs to altered sericite jade and has abundant colors, such as green, white, yellow and black, with green being the main color. Guangdong green jade is an important kind of special jade material in southern China. However, studies of Guangdong green jade are relatively insufficient, and there are divergences on some problems, which severely restrict the scientific understanding of jade and jade development and utilization. With Guangdong green jade as the study object and by means of field investigations and modern testing methods such as petrographical observation, mineral chemical analysis and XRD, the authors made a systematic and detailed study concerning its mineral composition, chemical composition, petrological features, with the purpose of explaining coloring mechanism of Guangdong green jade.

Key words: Guangdong green jade; mineral chemistry; color; coloring mechanism

广绿玉, 又称广东绿、新南玉, 产于粤西广宁县, 与昌化石、寿山石、巴林石、青田石齐名, 是国内图章玉石和雕刻玉石界的名贵玉种, 被誉为印章和工艺美术品玉石的“五大名石”之一(成大均等, 2008)。

目前对广绿玉的研究相对较薄弱, 对其矿物成分、致色成因等问题的认识还存在分歧, 严重制约着对它的科学认识和开发利用。广东省地质局719地质大队(1987)^①认为广绿玉中因含 Ti^{2+} 、 Fe^{2+} 和

Cr^{3+} 而呈绿色; 王辅亚等(1996)认为广绿玉绢云母玉石的颜色主要与 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Ti^{+} 的赋存状态有关, 广绿玉的绿色主要是铁离子产生的; 郭清宏等(2011)认为广绿玉的造玉矿物绢云母中含一定量的Cr元素, Cr^{3+} 对广绿玉的致色起关键性作用。

本文通过对广绿玉的矿物学岩石学特征研究, 厘清了广绿玉的矿物组成, 系统研究了广绿玉不同颜色玉石的矿物组分、结构构造、化学成分等特征,

收稿日期: 2016-11-08; 修订日期: 2016-11-26

作者简介: 韩冰(1980-), 女, 汉族, 硕士, CGC, 工程师, 从事珠宝玉石鉴定及贵金属分析测试与研究, E-mail: 490685336@qq.com。

① 广东省地质局719地质大队. 1987. 广东省广宁县五指山顶广绿玉矿床地质勘查报告.

探讨了绢云母质广绿玉的颜色成因和控制因素。

1 广绿玉岩相学特征

广绿玉的玉石颜色多样,本次研究的样品,主要

为矿洞中采掘出来的广绿玉料,部分样品选自广绿玉玉器企业加工后的边角料。选用了绿(A系列)、黄(B系列)、白(C系列)、黑(D系列)、绿中带黄点之绿海金星(I系列)的样品进行分析,基本涵盖了广绿玉的常见类型(图1)。

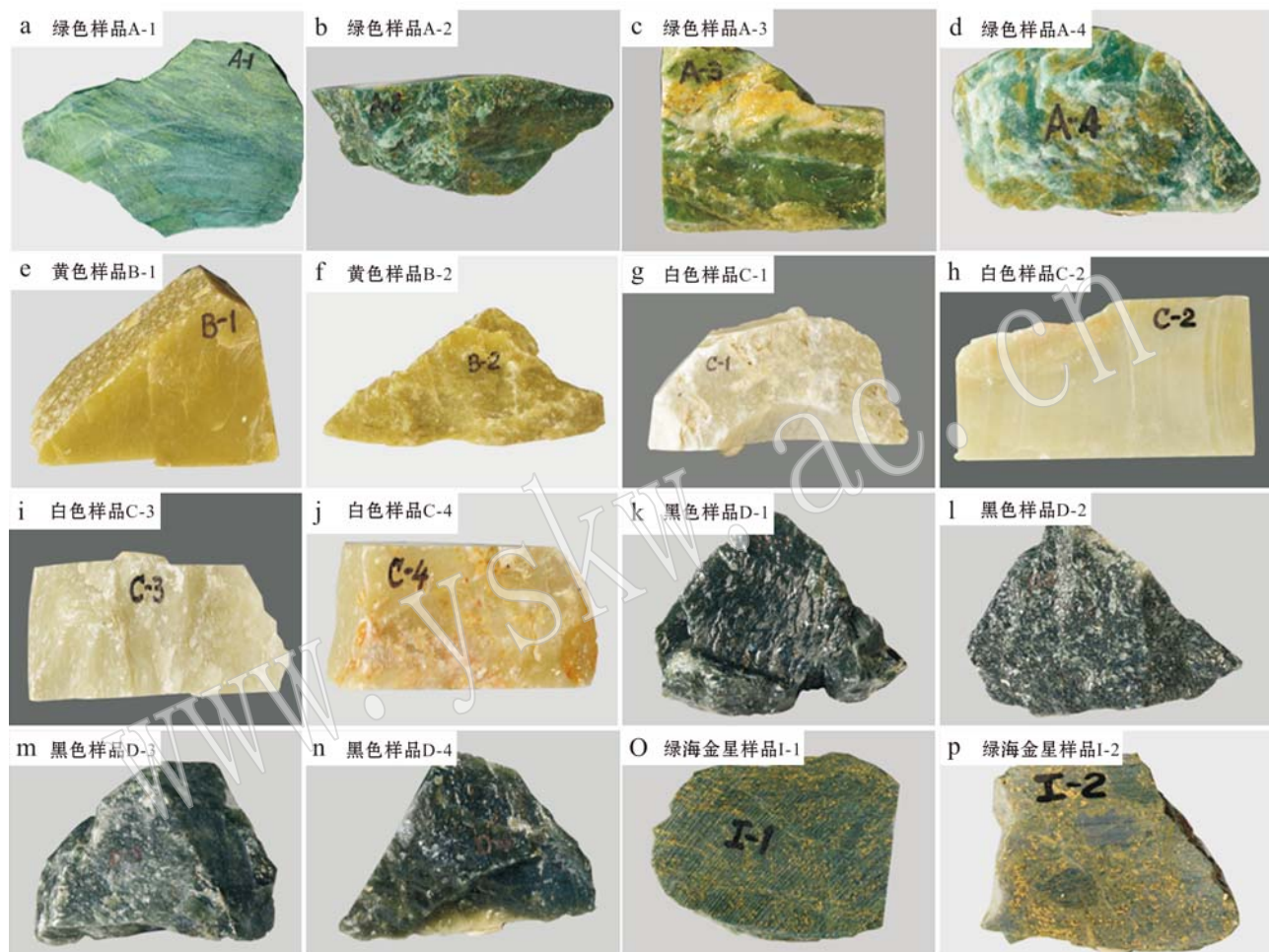


图 1 广绿玉样品照片

Fig. 1 Photographs of the Guangdong green jade samples

广绿玉矿脉赋存于花岗闪长斑岩或花岗斑岩的构造裂隙中。矿脉两侧围岩蚀变具有明显的对称性,出现围岩→绿泥石化蚀变带→绢云母化蚀变的分带规律。矿区围岩蚀变的类型有硅化、黄铁矿化、绢云母化、绿泥石化,其中绢云母化、绿泥石化与成矿关系密切。

白、黄、绿色玉石矿物成分主要为绢云母,黑色玉石的矿物成分主要为绿泥石。金红石、榍石、独居石、锆石是广绿玉样品中最常见的次要矿物,在绿海金星样品中金红石最为常见。长石、石英也是比较常见的次要矿物,长石是蚀变交代不彻底残留所致,

石英是原岩残留或蚀变过程中的共生矿物。另外也可见成分疑似高岭石的次要矿物。

广绿玉具致密块状、角砾状、细脉状、条带状、浸染状、片理化状和交代残余等多种构造特征。

广绿玉的结构按成因不同可以大致分为镶嵌变晶结构、交代结构和次生充填结构 3 种类型。

偏光显微镜下观察,薄片近于无色,绢云母鳞片直径普遍小于 0.1 mm,个别为斑状或柱状变晶结构,大斑晶直径达 0.3 mm。绢云母干涉色为Ⅰ级灰到Ⅱ级红,解理纹发育明显,近于平行消光。主要呈现鳞片变晶结构,表现出斑状结构、不等粒结构、显

微隐晶状结构、叶片状结构、束状或扇状结构、鳞片交织结构、弱定向平行结构等多种结构特征。还可见到早期矿物被晚期矿物不完全交代,呈交代蚕蚀结构,以及黄褐色褐铁矿在广绿玉中沿微裂隙或颗粒间隙充填,构成网脉状结构等。

2 广绿玉的矿物组成

广绿玉最初被当做叶腊石质玉开采和利用,广东省地矿局 719 地质大队(1987)^①通过地质普查认为该玉石属绢云母-水云母质玉,王辅亚等(1996)认为绿色系列的玉石定为绢云母质玉更为合适。广绿玉是绢云母玉还是水云母玉,或兼而有之,这是确定广绿玉矿物学属性必须解决的问题。

本次研究对绿(A系列)、黄(B系列)、白(C系列)、黑(D系列)、绿中带黄点之金星(I系列)的矿石

分别进行电子探针及 X 射线衍射分析,力求更加全面地研究广绿玉的矿物岩石学特征,探究其成因。

2.1 电子探针分析

能谱和电子探针分析是微区化学成分分析的主要方法。对广绿玉的电子探针分析是在磨制玉石原岩光薄片上,利用日本电子 JXA-8800R 型电子探针,在广东省工业技术研究院分析测试中心完成。测试条件:扫描电压为 15 kV,扫描电流为 2×10^{-8} A,电子束直径为 1 μm 。

分析结果表明(表 1),绿、黄、白三色及绿海金星广绿玉样品的主要矿物均为绢云母,黑色广绿玉样品的主要矿物为绿泥石。绢云母除主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 MgO 外,含有少量 FeO 、 Na_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 等,其 SiO_2 含量为 42.65%~53.00%, Al_2O_3 的含量为 35.55%~42.16%, K_2O 的含量为 4.73%~8.21%, MgO 的含量为 0.48%~2.36%。

表 1 广绿玉样品矿物电子探针分析结果
Table 1 Results of EPMA in Guangdong green jade samples

$w_B/\%$

样品	矿物	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	FeO	MgO	MnO	Cr_2O_3	TiO_2	合计
A-1-2	绢云母	47.91	36.14	4.97	0.73	0.06	0.04	1.47	0.01	1.50	0.32	93.13
A-1-3	绢云母	45.04	35.58	6.07	0.70	0.04	0.06	1.25	0.01	1.78	0.30	90.83
A-1-4	绢云母	48.24	36.11	5.96	0.78	0.01	0.02	1.33	0.03	1.79	0.40	94.67
A-2-1	绢云母	45.21	38.76	6.31	0.37	0.10	0.72	1.33	0.04	0.28	0.13	93.25
A-2-2	绢云母	48.87	41.03	6.27	0.54	0.03	0.73	1.18	0.07	0.40	0.10	99.22
A-3-1	绢云母	49.51	36.06	6.58	0.32	0.05	0.61	2.36	0.06	0.18	0.14	95.85
A-3-2	绢云母	48.42	39.05	6.16	0.37	0.05	0.70	1.21	—	0.05	0.15	96.16
A-4-1	绢云母	46.39	38.82	6.07	0.40	—	0.83	0.92	0.00	0.14	0.26	93.82
A-4-2	绢云母	48.02	40.25	6.59	0.67	0.05	0.73	0.90	0.00	0.02	0.32	97.54
A-4-3	绢云母	47.17	39.62	7.70	0.57	0.02	0.64	0.63	0.01	0.07	0.27	96.68
B-1-2	绢云母	47.58	39.13	7.30	0.26	0.04	0.50	0.90	0.04	0.01	0.11	95.86
B-1-3	绢云母	47.81	37.93	7.04	0.21	0.05	0.83	1.84	—	0.03	0.20	95.94
B-2-1	绢云母	53.00	40.00	4.73	0.07	0.04	0.75	1.26	0.03	—	0.10	99.97
B-2-2	绢云母	50.55	40.45	7.00	0.24	0.03	0.37	0.48	0.05	0.02	0.09	99.29
C-1-2	绢云母	48.54	42.16	7.72	0.79	0.04	0.37	0.55	0.00	—	0.10	100.29
C-1-3	绢云母	49.28	41.45	7.29	0.91	0.06	0.42	0.69	0.01	0.05	0.13	100.27
C-4-1	绢云母	47.75	40.65	7.28	0.41	0.06	0.41	1.47	0.01	0.01	0.28	98.31
C-4-2	绢云母	47.84	40.37	6.34	0.37	0.09	0.35	1.41	—	0.01	0.29	97.06
D-1-1	绿泥石	28.12	25.90	0.02	0.18	0.06	2.41	33.05	0.01	—	0.02	89.76
D-1-3	绿泥石	28.75	25.62	0.02	0.13	0.02	2.64	33.29	0.03	—	0.01	90.50
D-3-2	绿泥石	29.38	26.41	0.01	0.00	0.05	4.21	32.22	0.10	—	0.02	92.40
D-3-3	绿泥石	29.54	26.37	0.00	0.02	0.04	4.40	32.60	0.06	0.01	0.00	93.03
D-3-5	绿泥石	28.03	26.45	—	0.03	0.05	4.11	32.01	0.17	—	0.02	90.86
I-1-1	绢云母	47.58	35.55	5.45	0.06	0.01	0.81	1.89	0.01	1.30	0.08	92.73
I-1-2	绢云母	49.03	38.34	7.02	0.14	0.10	0.57	1.60	0.02	0.47	0.13	97.42
I-2-1	绢云母	42.65	35.81	5.82	0.18	0.01	0.85	1.62	—	0.20	0.16	87.29
I-2-2	绢云母	46.88	37.66	7.10	0.23	0.04	0.51	1.41	0.02	0.31	0.24	94.41
J-2	绢云母	48.65	40.10	7.73	0.78	0.04	0.80	1.29	0.07	0.23	0.36	100.03
J-3	绢云母	48.46	39.59	8.21	0.54	0.04	0.97	1.23	0.04	0.33	0.36	99.75

① 广东省地质局 719 地质大队. 1987. 广东省广宁县五指山顶广绿玉矿床地质勘查报告.

而黑色样品与绿、黄、白三色玉石的成分显著不同, 主要成分除了 SiO_2 、 Al_2O_3 , 还富 MgO , MgO 含量高达 33.29%, 贫 SiO_2 , 几乎不含 K_2O 。

根据黑色玉石样品(D 系列)电子探针测试的测试结果, 以 10 个阳离子进行晶体化学式计算, 将得出的 $\text{Fe}^{2+}:\text{R}^{2+}$ 与 Si 值进行投影(王濮等, 1982), 投影图见图 2, 显示黑色广绿玉中的绿泥石亚种为透绿泥石。

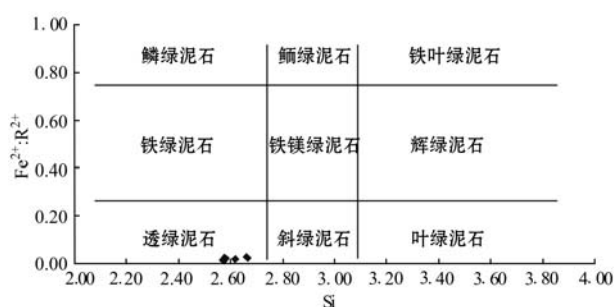


图 2 绿泥石亚种划分投影图

Fig. 2 The projection of chlorite group

2.2 X 射线衍射分析

绢云母的多型通常有 2M_1 、 1M 和 1Md 等(王濮等, 1982), 可以通过其粉晶衍射光谱中 $2\theta = 20^\circ \sim 35^\circ$ 区间的衍射特征加以区分(Shoji Higashi, 1980; 刘粤惠等, 2003)。

对广绿玉样品进行 X 射线衍射分析, 其图谱如图 3 所示, 定量分析结果见表 2。

(1) 广绿玉样品 A-1、A-4、B-1、B-2、C-1、C-2、I-1、I-2 的衍射图谱相似, 表现为: $10.00 \text{ \AA}$ 和 $3.32 \text{ \AA}$ 衍射峰峰形显著而尖锐, 5.01 、 4.48 、 3.21 、 2.99 、 2.56 和 $2.01 \text{ \AA}$ 等衍射峰明显, 虽在不同样品中具体的峰值略有漂移, 但都显示了 2M_1 型绢云母标准谱峰的特征。在样品 A-1、A-4、I-1、I-2 的谱图中除了 2M_1 绢云母的谱峰外, 3.24 、 4.02 、 $3.73 \text{ \AA}$ 等为长石的典型衍射峰, 说明其中存在少量长石。

(2) 样品 D-1、D-4 的衍射图谱明显与其他不同, 主要衍射峰为: 14.20 、 7.10 、 4.72 、 3.54 、 $2.84 \text{ \AA}$, 均为绿泥石的标准谱峰, 而 10.00 和 $3.36 \text{ \AA}$ 峰则指示有少量伊利石的存在。

经岩石薄片观察和电子探针及 X 射线衍射分析, 发现广绿玉常见的次要矿物有伊利石、石英、长石、锆石、榍石、碳酸盐、针铁矿、金红石、黄铁矿、独居石、磷灰石等。次要矿物在不同颜色的玉石里种

类与含量有所变化, 黄色、白色样品中次要矿物含量较少, 而绿色和黑色样品中含量较高。

3 广绿玉的化学成分

3.1 主量元素分析

对绿、黄、白、黑四大基本色共 8 件样品进行了全岩化学分析, 分别为广绿玉绿色样品(A-1、E-3、E-7)、黄色样品(B-1、B-2)、白色样品(C-1、C-2)和黑色样品(D-1)。

全岩化学分析是在北京大学地球与空间科学学院的制样与分析实验室完成的, 测试仪器为顺序式 X 射线荧光光谱仪, 仪器型号 ARL ADVANT XP+ (美国热电公司), 仪器参数: 铑靶端窗下照射, 激发电流 50 mA , 激发电压 50 kV , 分析灵敏度 0.001% 。

分析结果表明, 广绿玉绿色样品(A-1、E-3、E-7)、黄色样品(B-1、B-2)、白色样品(C-1、C-2)的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 H_2O , 含量分别为 $44.19\% \sim 67.66\%$ 、 $23.02\% \sim 39.16\%$ 、 $4.70\% \sim 9.93\%$ 、 $2.27\% \sim 5.16\%$, 这与绢云母的成分特征基本相符。除此之外还有 MgO 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 BaO 等, 基本都在 $0.1\% \sim 1.5\%$ 之间。而黑色样品(D-1)与绿、黄、白三色玉石的成分显著不同, 主要成分除了 SiO_2 、 Al_2O_3 , 还富 MgO , MgO 含量高达 30.96% , 贫 SiO_2 和 K_2O , K_2O 的含量低至 0.28% (表 3)。黑色样品(D-1)的化学成分含量与其主要矿物成分绿泥石相对应, 进一步印证了 X 射线衍射分析的结果。

3.2 微量元素分析

选取绿色样品(A-1)、黄色样品(B-1、B-2)、白色样品(C-1、C-2)以及黑色样品(D-1)共 6 件进行微量元素测试, 测试在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 LA-ICP-MS 实验室完成。实验所用的仪器为电感耦合等离子体质谱仪 Agilent 7500 Ce。测试溶液的制备采用酸溶法(刘颖等, 1996)。测试结果见表 4。

测试结果表明, 含量相对较高的有 P、Sc、Ti、V、Cr、Rb、Sr、Zr、Ba 等元素, 含量中等的有 Li、Be、Mn、Cu、Zn、Ga、Y 等元素, 含量很少的有 Co、Cd、Cs、Hf、Ta、Tl、Pb、U 等元素。将样品的微量元素测试数据与克拉克值(赵伦山等, 1988)相比较, 广绿玉样品除 Rb、Cr、Ba、Sn 等几个元素相对富集外, 其余元素均不同程度亏损。

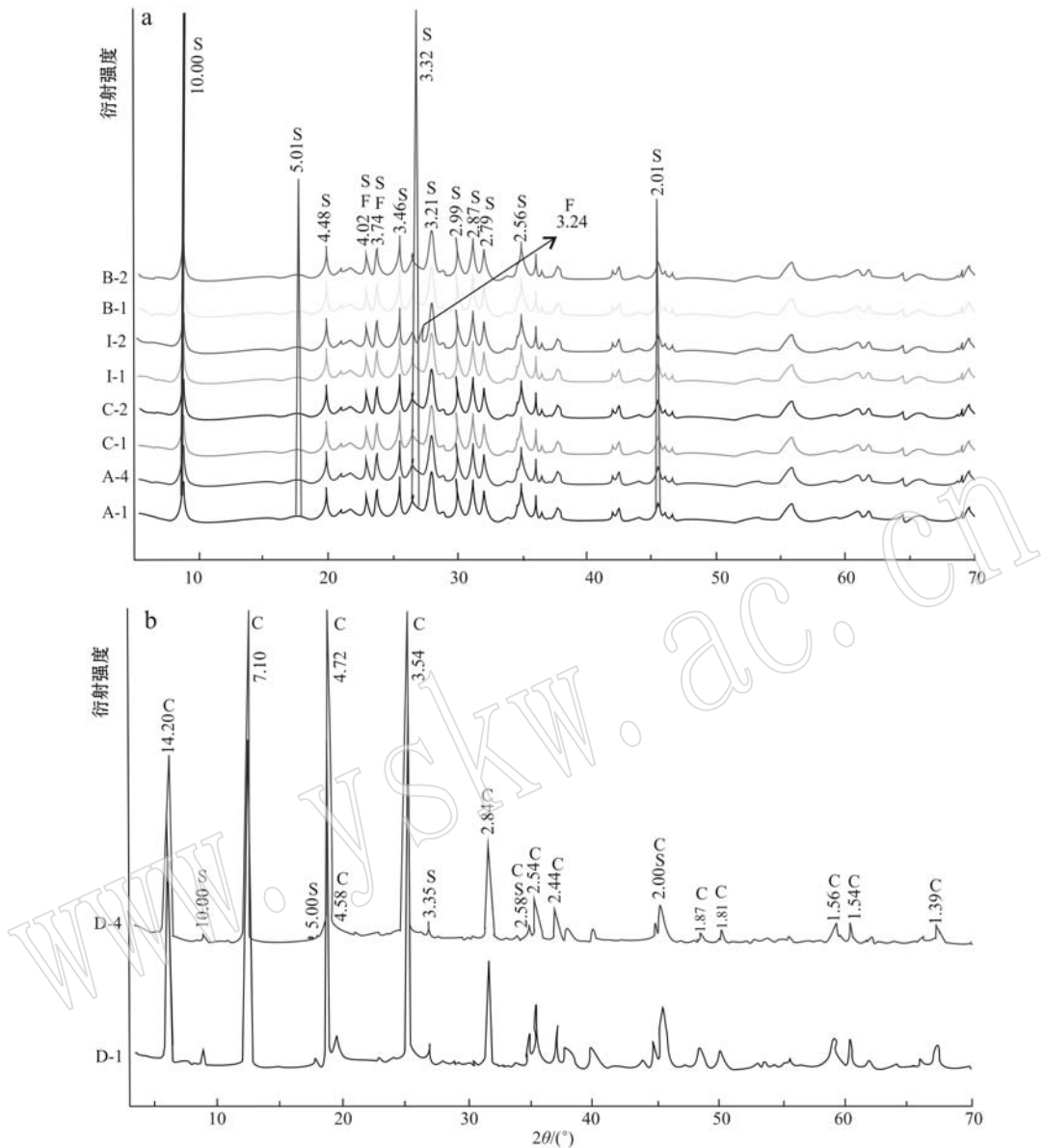


图 3 广绿玉样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectra of Guangdong green jade samples

表 2 广绿玉样品 X 射线衍射定量分析结果 $w_B/\%$
Table 2 Quantitative analysis results by X-ray diffraction in the Guangdong green jade Samples

原始编号	云母	微斜长石	伊利石	绿泥石
A-1	90	10	—	—
A-4	93	7	—	—
B-1	100	—	—	—
B-2	100	—	—	—
C-1	100	—	—	—
C-2	100	—	—	—
D-1	—	—	6	94
D-4	—	—	5	95
I-1	86	14	—	—
I-2	87	13	—	—

不同颜色广绿玉样品中微量元素含量不同,最显著的特征是绿色样品富 Cr,样品 A-1 中 Cr 元素相对克拉克值的浓集系数达到 149;其它黄色样品(B-1、B-2)、白色样品(C-1、C-2)、黑色样品(D-1)中的 Cr 元素含量很低,低于克拉克值。Cr 元素是玉石中的重要致色离子,绿色玉石的颜色与其在云母类矿物中的含量有关。Rb 元素在绿、黄、白三色玉石样品中的含量高于黑色玉石样品,推测其原因是 Rb 常以类质同像形式代替 K 存在于云母矿物中。Li 和 Mn 元素在黑色玉石样品中的含量相对偏高,可能与其

表 3 广绿玉样品的主量元素分析数据

w_B/ %

Table 3 Major element content in Guangdong green jade samples

样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	BaO	LOI	总计
A-1	44.84	35.82	9.35	1.34	0.07	0.86	0.09	1.04	0.01	4.78	98.20
E-3	57.41	29.99	7.03	1.00	0.60	0.53	0.03	0.16	—	3.10	99.85
E-7	67.66	23.02	4.70	0.71	0.42	0.41	0.03	0.48	—	2.27	99.70
B-1	45.69	37.38	9.70	1.06	0.61	0.27	0.01	0.13	0.04	4.99	99.88
B-2	45.62	36.87	9.93	1.16	0.70	0.26	0.04	0.10	0.07	5.16	99.89
C-1	45.77	38.23	8.84	0.80	0.42	0.92	0.01	0.08	0.07	4.71	99.85
C-2	44.19	39.16	9.32	0.94	0.35	0.70	0.02	0.07	0.06	5.12	99.93
D-1	28.23	25.37	0.28	30.96	2.46	—	0.03	0.08	—	12.50	99.91

表 4 广绿玉样品的微量元素分析数据

μg/g

Table 4 Abundance of trace elements in the Guangdong green jade samples

元素	A-1	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1	克拉克值
Li	35.05	3.54	3.30	1.02	1.67	65.40	2
Be	2.90	5.02	5.10	6.48	7.50	2.64	2.8
P	9.21	46.17	21.31	186.10	19.03	90.94	—
Sc	32.59	14.00	18.63	17.67	4.97	10.08	22
Ti	7 613.64	921.82	612.73	588.45	526.73	749.27	5 700
V	323.20	29.54	27.22	49.74	15.02	26.43	135
Cr	1 4920.00	9.80	5.37	4.07	28.32	2.06	100
Mn	14.19	105.40	60.28	3.23	10.92	373.90	950
Co	0.16	0.23	0.17	0.10	0.08	4.01	25
Ni	8.68	0.23	1.00	0.67	0.49	2.82	75
Cu	13.39	0.23	13.50	12.85	10.32	12.61	55
Zn	27.04	9.36	8.68	2.41	3.76	26.21	70
Ga	0.26	44.89	52.42	31.38	13.31	18.64	15
Rb	112.60	323.70	303.20	274.40	266.60	11.89	90
Sr	26.38	34.98	20.59	101.00	126.40	3.42	375
Y	1.77	132.34	8.32	106.04	2.94	16.44	33
Zr	59.09	165.00	135.40	200.70	137.50	83.36	165
Nb	2.26	54.89	20.22	12.61	10.09	11.62	20
Cd	0.03	0.09	0.06	0.08	0.07	0.04	0.2
Sn	3.75	199.40	279.50	94.28	17.33	2.55	2
Cs	0.26	5.95	7.34	3.67	4.00	1.24	3.7
Ba	638.50	2 239.00	1 960.00	3 031.00	3 180.00	98.71	425
Hf	1.82	8.53	7.16	9.80	5.97	3.28	3
Ta	0.02	15.86	3.57	1.64	1.53	1.52	2
Tl	0.27	0.95	0.96	0.96	0.81	0.02	—
Pb	3.64	23.97	1.84	3.13	3.78	1.30	12.5
Th	0.22	58.31	42.02	38.23	32.70	18.85	9.6
U	0.05	7.09	4.19	4.81	4.54	2.13	2.7

类质同像 Mg 存在于绿泥石矿物中有关。此外，白色玉石 Zr 含量较高，黄色、白色玉石样品富 Th、U 等元素，可能与其含有少量锆石等副矿物有关。大多数微量元素相对克拉克值亏损，其原因一方面与继承母岩有关，另一方面可能在玉石形成过程中被热液流体迁移带走（周永章等，1994；凌其聪等，2002；郭清宏等，2011）。

3.3 稀土元素分析

稀土元素是非常重要的微量元素，化学性质稳定，它们的浓度和相对丰度能为岩浆起源和岩石成因提供信息（刘英俊等，1984）。选取了绿色样品（A-1）、黄色样品（B-1、B-2）、白色样品（C-1、C-2）以及黑色样品（D-1）共 6 件进行稀土元素测试，测试条件同微量元素测试条件，分析测试结果见表 5。

表 5 广绿玉样品的稀土元素分析数据素

μg/g

Table 5 Abundance of REE in the Guangdong green jade samples

元素	A-1	B-1	B-2	C-1	C-2	D-1
La	0.49	30.33	1.01	135.85	0.28	3.83
Ce	0.90	58.40	2.01	277.13	0.51	9.00
Pr	0.11	.72	0.22	30.70	0.06	1.22
Nd	0.44	22.03	0.94	119.79	0.31	5.29
Sm	0.11	6.43	0.38	23.41	0.14	1.49
Eu	0.13	1.39	0.33	2.09	0.52	0.16
Gd	0.13	13.10	0.71	22.06	0.26	1.77
Tb	0.03	2.89	0.15	3.13	0.05	0.33
Dy	0.21	19.06	1.14	17.66	0.41	2.26
Ho	0.06	4.14	0.28	3.70	0.11	0.53
Er	0.21	12.41	0.98	10.85	0.44	1.75
Tm	0.04	2.13	0.21	1.81	0.10	0.30
Yb	0.31	14.40	1.71	12.44	1.03	2.32
Lu	0.05	2.15	0.30	1.87	0.22	0.37
ΣREE	3.22	194.58	10.37	662.49	4.44	30.62
LREE	2.18	124.30	4.89	588.97	1.82	20.99
HREE	1.04	70.28	5.48	73.52	2.62	9.63
L/H	2.10	1.77	0.89	8.01	0.69	2.18
δCe	0.91	1.04	1.00	1.00	0.92	0.97
δEu	3.36	0.47	1.96	0.28	8.42	0.30
(La/Yb) _{CN}	1.04	1.39	0.39	7.21	0.18	1.09
(La/Sm) _{CN}	2.72	2.88	1.62	3.54	1.22	1.57
(Gd/Yb) _{CN}	0.34	0.73	0.33	1.42	0.20	0.61

L/H = LREE/HREE, δCe = $Ce_{CN}/[(La_{CN} + Pr_{CN}) \times 1/2]$, δEu = $Eu_{CN}/[(Sm_{CN} + Gd_{CN}) \times 1/2]$, CN 表示球粒陨石标准化。

利用 Leedy (1973) 球粒陨石标准值, 对广绿玉样品分析数据进行稀土元素含量标准化计算。采用公式 $\delta Eu = Eu_{CN}/[(Sm_{CN} + Gd_{CN}) \times 1/2]$ 计算 Eu 异常(赵志根, 2000), δEu 在 0.28~8.42 之间, 其中样品 B-1、C-1、D-1 显示较为明显的 Eu 负异常, 其他为 Eu 正异常。样品的 (La/Sm)_{CN} 平均值为 2.26, (Gd/Yb)_{CN} 平均值为 0.61, 表明样品的轻稀土元素分馏中等, 重稀土元素分馏不明显。

样品的稀土元素配分模式图(图 4)显示, 不同颜色玉石的稀土配分曲线比较接近, 总体上呈右倾型。广绿玉不同样品之间稀土元素含量差异明显, ΣREE 含量变化范围为 3.22~662.49 μg/g, 轻稀土元素相对富集, (LREE/HREE) 介于 0.69~8.01 之间, 各样品的 δCe 在 0.91~1.04 之间, Ce 异常不明显。黄色样品 B-2 以及白色样品 C-2 显示重稀土相对富集。

4 广绿玉颜色的控制因素

玉石矿物的颜色成因, 前人如 Grudinin(1979)、吴瑞华等(1994)和王时麒等(2007)都做过较多工

作。比较统一的说法是, 玉石致色原因主要为过渡族金属离子致色, 特别是元素周期表中第Ⅳ周期的 8 个过渡元素离子, 即 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 离子。矿物的着色效应主要集中在这 8 个元素的基本性质及其行为对颜色的影响。

为了进一步探讨广绿玉的颜色控制因素, 选取杂质少、以绢云母为主的绿色系列样品作为玉石颜

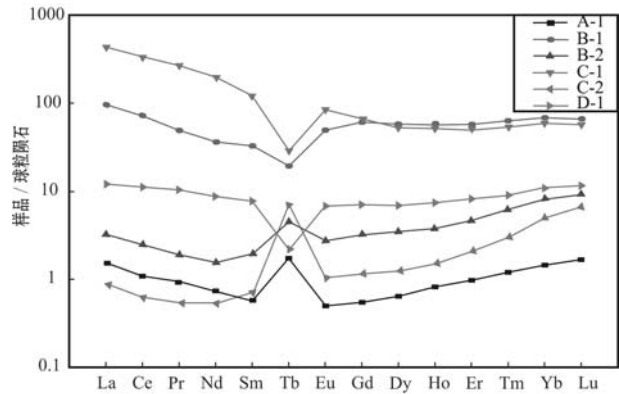


图 4 广绿玉样品稀土元素球粒陨石标准化配分曲线图
Fig. 4 Pattern of chondrite-normalized REE in the Guangdong green jade samples

色控制因素的研究对象。为避免透明度和块体厚度等因素对样品颜色的影响,从上百件样品中初步挑选了属绿色系列的多组样品,再从中选取 17 件颜色梯度变化明显的样品切磨成厚度为 4.5~5.0 mm 的玉石片并抛光。又根据玉石片的观察结果选取了透明度相近和具颜色梯度的 10 件典型样品(图 5),由绿白→浅绿色→黄绿色→绿色→深绿色→暗绿色变化,绿色逐渐加深,针对这些样品进行了主要元素、微量元素和稀土元素分析,并用紫外分光光度计分析验证了主、微量及稀土元素分析的结果。



图 5 广绿玉颜色系列样品
Fig. 5 Color series of Guangdong green jade samples

4.1 主要化学成分与颜色的关系

对 10 件样品进行全岩化学分析,测试是在北京大学地球与空间科学学院的制样与分析实验室完成,测试仪器为顺序式 X 射线荧光光谱仪。分析测试结果见表 6。

为探讨绢云母质广绿玉的主要化学成分与颜色的关系,以主要元素含量为纵坐标,以颜色梯度逐步加深为横坐标,绘制成相应的变化曲线图(图 6、图 7),结果如下:

- (1) 含量占比较大的 SiO₂、Al₂O₃、K₂O、MgO 随着颜色的加深变化曲线近直线型,表明它们不是广绿玉的致色因素;
- (2) CaO、MnO₂、P₂O₅ 含量极少,部分为零;
- (3) Fe₂O₃、FeO、Na₂O、TiO₂ 随着颜色的加深,各元素含量的变化曲线呈现锯齿状或近直线型,且 Fe₂O₃、FeO 和 TiO₂ 之间的含量关系随着颜色梯度加深没有任何相关性,表明它们也不是广绿玉的致色因素。但是 Fe₂O₃ 和 FeO 的含量呈现出此消彼长的关系。个别样品 TiO₂ 含量偏高,是因为样品基底含有部分“金星”即金红石造成。

表 6 广绿玉绿色系列样品主量元素分析数据 w_B/%

Table 6 Major element content in the green serie of Guangdong green jade samples												
样号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失量
E-3	57.41	29.99	0.231	0.37	0.027	1.00	7.03	0.526	—	0.163	0.014	3.10
E-4	43.73	39.49	0.476	0.11	0.026	0.516	9.60	0.80	—	0.107	0.009	4.95
E-5	44.70	38.88	0.406	0.13	0.010	0.516	9.27	0.812	—	0.279	0.007	4.77
E-6	44.48	38.36	0.63	0.23	0.008	0.844	9.54	0.678	—	0.066	0.006	5.02
E-7	67.66	23.02	0.134	0.29	0.028	0.713	4.70	0.411	0.002	0.478	0.010	2.27
E-9	44.61	37.55	0.414	0.12	0.024	0.99	9.14	0.777	—	0.859	0.058	4.90
E-11	46.12	36.74	0.375	0.16	0.024	1.16	9.23	0.586	—	0.473	0.009	4.80
E-12	45.66	36.83	0.48	0.32	0.016	1.04	9.51	0.19	0.003	0.726	0.025	4.91
E-15	44.07	37.76	0.603	0.13	0.014	0.854	9.55	0.614	—	0.655	0.020	5.32
E-17	60.07	27.22	0.094	0.53	0.030	0.814	6.05	0.615	0.003	0.58	0.009	3.34

通过上面的分析可以看出,绢云母质广绿玉的主要化学成分对颜色无明显影响。

4.2 微量元素成分与颜色的关系

4.2.1 微量元素含量与颜色关系分析

为了探明广绿玉颜色与微量元素的关系,将 10 个典型样品进行了微量元素测试,测试是在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 LA-ICP-MS 实验室完成,实验所用的仪器为电感耦合等离子体质谱仪,分析测试结果见表 7。以微量元素含量为纵坐标,以颜色梯度自浅至深为横坐标,绘制成相应的变化曲线图(图 8)并分析如下:

(1) Cr 元素含量随着广绿玉绿色的加深有非常明显的上升趋势,二者表现出较好的正相关关系,初步判断 Cr 离子是绢云母质广绿玉致色的主要因素,这与郭清宏等人结论一致(郭清宏等,2011)。个别样品含量随颜色梯度没有递增,可能是因为样品本身颜色不够均匀造成。

(2) Cu、Co 未检出,Ni 含量极少或未检出,可判断此 3 种元素非绿色广绿玉致色元素。

(3) 其它元素随着颜色的加深,各微量元素含量的变化曲线呈齿状或近直线型,表现出无规律的变化,表明它们也不是致色因素。

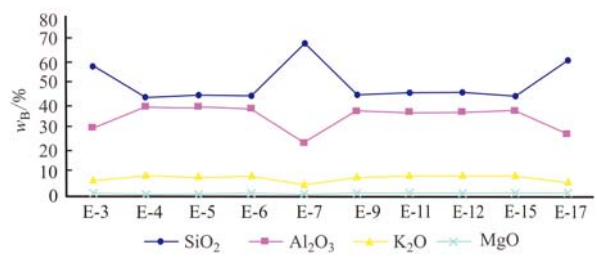


图 6 广绿玉样品的主要化学成分(SiO₂ 等) 含量与颜色关系图

Fig. 6 The major elements (e.g. SiO₂) content vs. color in the Guangdong green jade samples

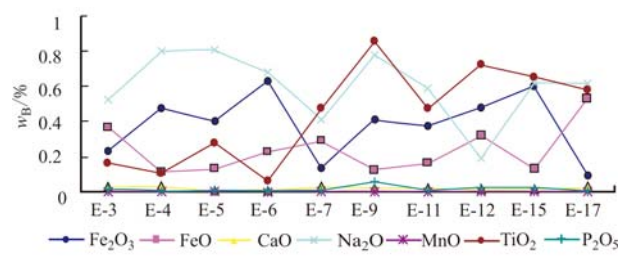


图 7 广绿玉样品的主要化学成分(Fe₂O₃ 等) 含量与颜色关系图

Fig. 7 The major elements (e.g. Fe₂O₃) content vs. color in the Guangdong green jade samples

表 7 广绿玉绿色系列样品微量元素分析数据

μg/g

Table 7 Abundance of trace element in the green series of Guangdong green jade samples

元素	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-9	E-11	E-12	E-15	E-17
V	58	20	29	15	58	172	104	77	134	78
Cr	35	62	125	73	854	731	777	640	1 010	3 490
Ba	486	938	759	548	457	940	625	296	1 140	603
Rb	142	175	179	189	91	198	190	233	219	96
Zr	78	56	288	38	29	90	63	41	26	19
Sn	9	2.3	152	201	24	349	42	128	124	23
Sr	28	84	52	47	25	39	49	0	44	56
Nb	6.5	3.9	23	7.7	2	14	13	42	0.77	2.8
W	3	5.1	0	1.8	1.4	38	3.5	37	36	19
Pb	1.4	3.2	5	9.3	0	13	0	5.7	6.7	3.9
Bi	2.2	6.5	20		20	0	0	0	18	1.4
Ni	4.1	2.4	0	0	0	2.5	1.9	2.5	2.2	11
Zn	0.2	1.2	0	3.2	3.6	0	2.7	1.4	2.2	19
Ga	2	1.3	18	15	16	51	28	32	32	18

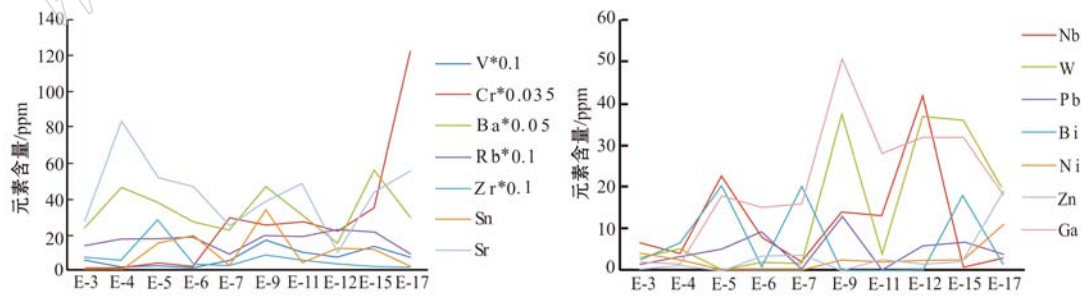


图 8 广绿玉样品的微量元素含量与颜色关系图

Fig. 8 Abundance of the trace elements in different color Guangdong green jade samples

晶体化学理论中 Cr^{3+} 属于过渡离子,属 $3d^3$ 组态。在八面体晶体场中, Cr^{3+} 基态谱项分裂的能级顺序由高到低为 ${}^4\text{T}_{1g}$ 、 ${}^4\text{T}_{2g}$ 、 ${}^4\text{A}_{2g}$ 三个态,因此在八面体晶体场中,含铬绢云母的 Cr^{3+} 能产生两个吸收谱,即 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ 、 ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 跃迁(马尔富宁,1984; 陈光远等,1989; 鲁安怀等,1995)。Rossman(1984)曾分析过铬白云母解理面上 Cr^{3+} 吸收谱特征,这两个吸

收谱分别为 $16\,700\text{ cm}^{-1}$ (599 nm)和 $24\,000\text{ cm}^{-1}$ (417 nm),前者吸收橙色光,补色为蓝色;后者吸收紫色光,补色为绿色。且 $24\,000\text{ cm}^{-1}$ (417 nm)位置吸收谱强度大,为主要吸收谱,故含铬绢云母主要为绿色,Cr 含量的高低直接影响到广绿玉中绿色色调的深浅。

4.2.2 紫外分光光度计测试分析

为验证绢云母质广绿玉的绿色为 Cr 元素致色, 选取其中颜色梯度较明显的 3 件样品(E6、E10、E17)进行了紫外分光光度计测试分析。实验在深圳技师学院珠宝研究室完成, 仪器型号为北京普析 TU-1950, 积分球型号 IS19-1, 光栏 5.0, 中速分辨为 1 nm, 测试结果见图 9。绿色广绿玉存在 2 个主要

的吸收峰, 位置分别在 420 nm 和 600 nm 处左右, 这与 Rossman 的研究结论相符, 即 Cr^{3+} 吸收谱特征在 $16\,700\text{ cm}^{-1}$ 和 $24\,000\text{ cm}^{-1}$ 位置, 证明 Cr 元素为绿色广绿玉的致色元素。随着绿色的加深, 两处吸收峰更加明显, 说明 Cr 元素的含量与绿色的加深有直接的关系。

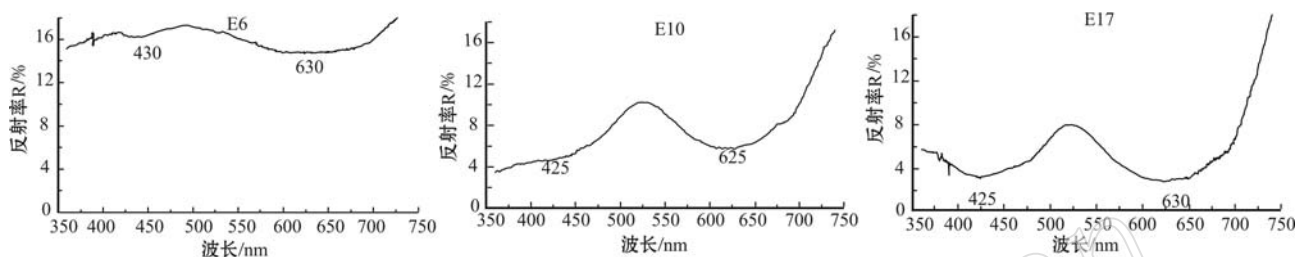


图 9 广绿玉样品的紫外光谱图

Fig.9 Ultraviolet spectrum of Guangdong green jade samples

4.2.3 光纤光谱仪测试分析

为进一步验证 Cr 元素是绢云母质广绿玉的主要致色因素, 选取其中颜色梯度较明显的 3 件样品(E5、E11、E17)送至国家金银制品质量监督检验中心(南京)深圳实验室进行了光纤光谱仪的测试分析。仪器型号为广州标旗 GEM3000, 积分时间 31 ms, 平均次数 30, 平滑宽度 1, 波段 360~780 nm, 测试结果见图 10。

绿色广绿玉存在 2 个主要的吸收峰, 位置分别在 420 和 620 nm 处左右。浅绿色的样品(E5)在蓝紫区和红区有少许吸收, 翠绿色样品(E11)较浅绿色样品(E5)在蓝紫区和橙黄区吸收更加明显, 深绿色样品(E17)在蓝紫区和橙黄区显示强吸收。随着绿色样品颜色的加深, 样品在蓝紫区和橙黄区的吸收加强, 420 和 620 nm 处的吸收峰更加明显, 充分说明了 Cr 元素的含量与绿色的加深有直接的关系。

4.3 稀土元素成分与颜色的关系

10 个典型样品的稀土元素分析数据见表 8。以稀土元素含量为纵坐标, 以颜色梯度自浅至深为横坐标, 绘制成相应的变化曲线图(图 11)。

从图 11 中可以看出, 稀土元素的含量曲线图随着颜色梯度的加深, 呈现从高到低, 再由高到低的共同变化特点, 与颜色变化不相吻合, 因此, 稀土元素也非广绿玉的主要致色元素。

各稀土元素曲线图的相似性, 是由于镧系元素的“镧系收缩”, 以及 5s 层和 5p 层电子对 4f 层电子

的屏蔽作用, 使得各稀土元素离子半径、电子势和电负性相近, 在自然界具有相同的价态和相同的地球化学行为, 具有相同的价态(3+)。所以, 它们曲线图的相似性源于它们性质的相似性。

4.4 其他因素对颜色的影响

除了广绿玉样品本身的致色离子含量对玉石的颜色影响外, 本文还探讨了透明度和杂质对颜色的影响作用。

4.4.1 透明度对广绿玉颜色的影响

通过相同色调不同透明度的颜色对比发现, 透明度的变化不会影响广绿玉的基本色调, 但是对玉石颜色的亮度和饱和度有影响。透明度越差的样品, 其颜色的亮度与饱和度越低, 反之则越高。

4.4.2 杂质对广绿玉颜色的影响

在大量的广绿玉原料和制品中, 绿色是最主要的颜色, 也是深受大家喜爱的颜色, 但是广绿玉本身有时颜色并不均匀, 在均匀分布的绿色基底上常常出现点状、片状、条状或块状分布的各种颜色的杂质, 含量不等, 使得广绿玉的整体色调不匀, 亮度和饱和度降低。其中, 俗称绿海金星的品种因其特定的构造, 受到人们的喜爱, 是个例外。

5 结论

综上, 通过对广绿玉的物质组成与特征、颜色的控制因素等进行了研究, 得出以下主要结论:

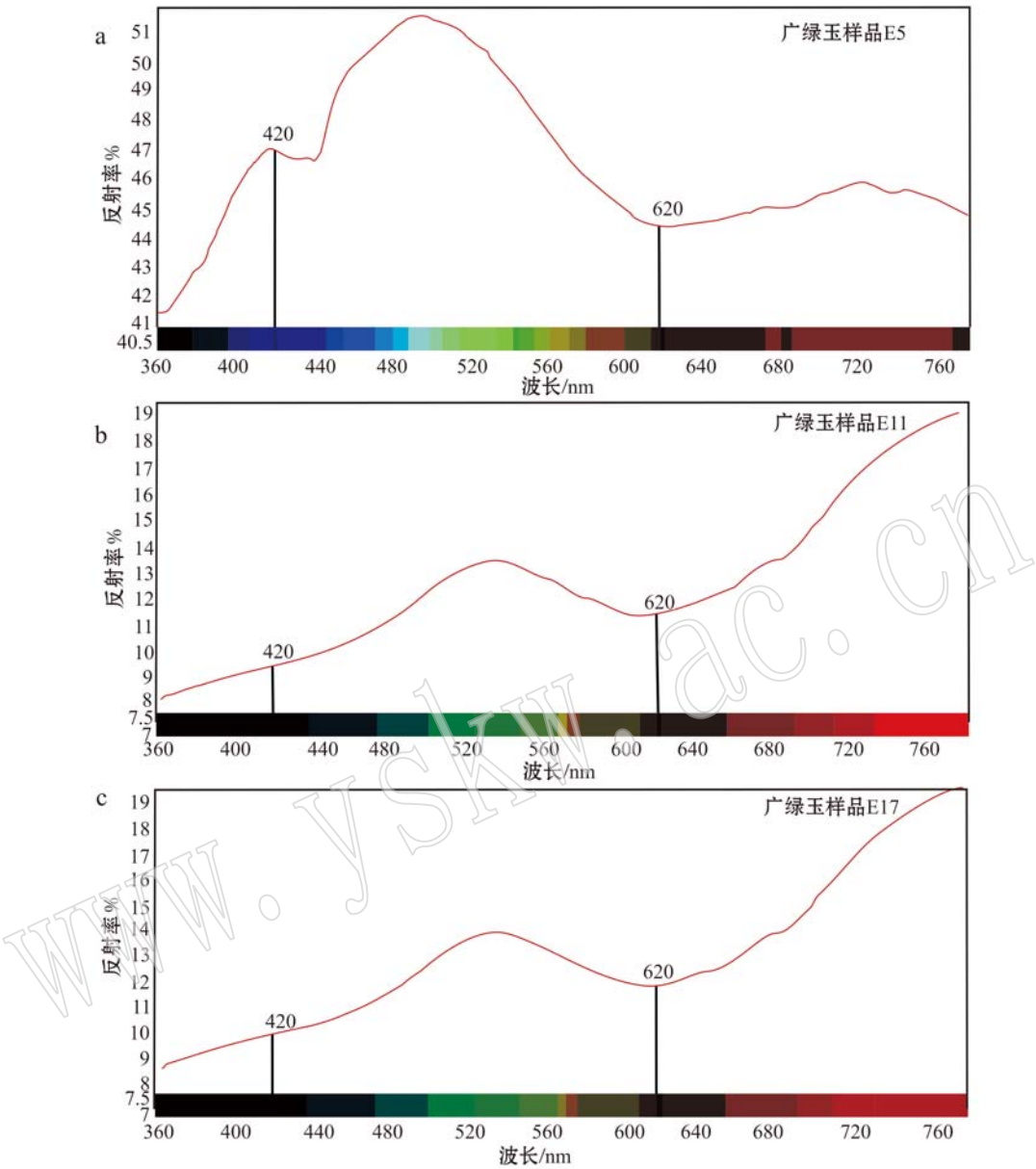


图 10 广绿玉样品的紫外-可见反射光谱图
Fig.10 UV-visible reflectance spectra of samples of Guangning green jade samples

表 8 广绿玉绿色系列样品稀土元素分析数据
Table 8 Results of REE in the Guangdong green jade series samples

元素	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-9	E-11	E-12	E-15	E-17
La	72	71	45	119	0	303	136	0	52	59
Ce	47	0.4	21	6	56	463	133	0	55	0
Pr	0	0	17	0	0	73	9	9.9	0	16
Nd	33	0	0.9	0	40	223	46	0	15	0
Gd	0	0	0	0	2	29	0	16	2.9	0
Dy	0	10	17	0	2.5	51	29	36	2.7	0
Er	0	0	6.4	0	0	31	3.5	24	1.4	0
Yb	0	0	6	4	9.7	27	18	34	14	4
Y	4	20	0	2.4	70	381	109	450	219	17
Sc	0	0	12	0	22	40	26	27	56	44

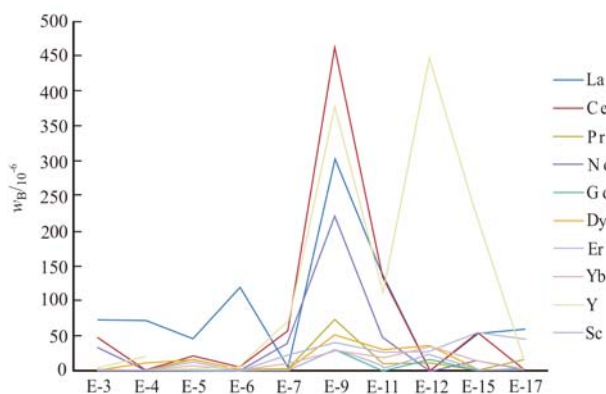


图 11 广绿玉样品的稀土元素含量与颜色关系图
Fig. 11 Abundance of REE vs. color in the Guangdong green jade samples

(1) 广绿玉的矿物成分主要为绢云母或绿泥石。白、黄、绿 3 种颜色玉石的主要组成矿物为 $2M_1$ 型绢云母, 黑色玉石的主要矿物则为透绿泥石。

(2) 绿、黄、白三色玉石的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 H_2O , 含量分别为 44.19% ~ 67.66%、23.02% ~ 39.16%、4.70% ~ 9.93%、2.27% ~ 5.16%。除此之外还有 MgO 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 BaO 等, 基本都在 0.1% ~ 1.5% 之间。黑色玉石与绿、黄、白三色玉石的成分显著不同, 主要成分除了 SiO_2 、 Al_2O_3 , 还富 MgO , MgO 含量高达 30.96%, 贫 SiO_2 和 K_2O , K_2O 的含量低至 0.28%。

(3) 广绿玉不同样品之间稀土元素含量差异明显, ΣREE 含量变化范围为 3.22 ~ 662.49 $\mu\text{g/g}$, 轻稀土元素相对富集, (LREE/HREE) 介于 0.69 ~ 8.01 之间, Eu 异常明显, δEu 在 0.28 ~ 8.42 之间; Ce 异常不明显, δCe 在 0.91 ~ 1.04 之间。

(4) Cr 离子是绢云母质广绿玉致色的主要因素。此外, 杂质矿物和透明度也对广绿玉的颜色有一定影响。

致谢 感谢野外工作期间以及到矿区调研市场期间给予极大支持的亚洲珠宝联合会第一副主席成大均先生、广东省珠宝玉石首饰行业协会广绿玉分会黄天才会长。北京大学地空学院的李凤棠、赖勇、唐宾等各位老师给予了指导和帮助, 在此一并致谢。

References

Chen Guangyuan, Shao Wei and Sun Daisheng. 1989. Genetic Mineralogy and Prospecting for Gold Deposits in Jiaodong[M]. Chongqing:

Chongqing Publishing Group(in Chinese).

Cheng Dajun and Huang Tiancai. 2008. Guangdong green jade can be comparable with the four famous Chinese stone[J]. Gem Weekly, 3 (in Chinese).

Grudin M I, Sekerin A P and Sekerina N V. 1979. Nature of nephrites of various color[J]. Soviet Geology and Geophysics, 20(2): 122 ~ 124.

Guo Qinghong, Zhou Yongzhang and Cao Shumin. 2011. Appreciation and Study of Xin Nan Jade[M]. Guangzhou: Zhongshan University Press(in Chinese).

Ling Qicong and Liu Congqiang. 2002. Geochemical behavior of trace element during hydrothermal alteration in low-metamorphic rock: a case study for Shuangqiaoshan Group in Yinshan area, northwestern Jiangxi province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 18(1): 100 ~ 108(in Chinese).

Liu Ying, Liu Haichen and Li Xianhua. 1996. Accurate determination of more than 40 species trace elements in rock samples by ICP-MS[J]. Geochimica, 25: 552 ~ 558(in Chinese).

Liu Yingjun and Cao Liming. 1984. Geochemistry of Element[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).

Liu Yuehui and Liu Pingan. 2003. Principle and Application of X-ray Diffraction Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).

Lu Anhui and Chen Guangyuan. 1995. "Greening" in the gold deposit-sericitization and its prospecting significance[J]. Geology and Prospecting, 31(2): 32 ~ 37(in Chinese).

Maldives Funing. Cai Xiucheng, et al. Translate. 1984. Spectral, Luminescence and Radiation Centers of Minerals[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).

Rossmann G R. 1984. Spectroscopy of micas[A]. Bailey S W. Micas, Reviews in Mineralogy 13, Mineralogical Society of America[C].

Shoji Higashi. 1980. Mineralogical studies of hydrothermal dioctahedral mica minerals[J]. Series E. Geology, 1: 1 ~ 39.

Wang Fuya, Zhang Huifen, Feng Huang, et al. 1996. The spectral characteristics and material composition of Guangdong green jade material[J]. Acta Mineralogica Sinica, 16(1): 77 ~ 81 (in Chinese).

Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, et al. 1982. Systematic Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).

Wang Shiqi, Zhao Chaohong, Yu Guang, et al. 2007. Chinese Xiuyan Jade[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).

Wu Ruihua, Wang Chunsheng and Yuan Xiaojiang. 1994. Improvements and Identification Method of Natural Gemstone[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).

- Zhao Zhigen. 2000. The effect of different chondrite averages on rare earth element parameters[J]. Reporting of Standardization, 21(3): 15~16(in Chinese).
- Zhao Lunshan and Zhang Benren. 1988. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Zhou Yongzhang and Tu Guangchi. 1994. Search for mathematical invariants and the quantitative assessment of element transfer in the process of hydrothermal wall-rock alteration[J]. Chinese Science Bulletin, 39(11): 1 026~1 028(in Chinese).
- 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 1989. 胶东金矿成因矿物学与找矿[M]. 重庆: 重庆出版社.
- 成大均, 黄天才. 2008. 广绿玉可与中国四大名石媲美[J]. 宝玉石周刊, 3.
- 郭清宏, 周永章, 曹姝旻. 2011. 新南玉研究与鉴赏[M]. 广州: 中山大学出版社.
- 凌其聪, 刘从强. 2002. 低级变质岩在热液蚀变过程中的微量元素地球化学行为——以赣东北银山地区双桥山群为例[J]. 岩石学报, 18(1): 100~108.
- 刘颖, 刘海臣, 李献华. 1996. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学, 25: 552~558.
- 刘英俊, 曹励明. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 刘粤惠, 刘平安. 2003. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 鲁安怀, 陈光远. 1995. 金矿床中“绿化”-含铬绢云母化及其找矿意义[J]. 地质与勘探, 31(2): 32~37.
- 马尔富宁, 蔡秀成, 等译. 1984. 矿物的谱学、发光和辐射中心[M]. 北京: 科学出版社.
- 王辅亚, 张惠芬, 冯璜, 等. 1996. 广绿玉的物质组成和谱学特征[J]. 矿物学报, 16(1): 77~81.
- 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 1982. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社.
- 王时麒, 赵朝洪, 于洗, 等. 2007. 中国岫岩玉[M]. 科学出版社.
- 吴瑞华, 王春生, 袁晓江. 1994. 天然宝石的改善及鉴定方法[M]. 北京: 地质出版社.
- 赵志根. 2000. 不同球粒陨石平均值对稀土元素参数的影响[J]. 标准化报道, 21(3): 15~16.
- 赵伦山, 张本仁. 1988. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社.
- 周永章, 涂光炽. 1994. 热液围岩蚀变过程中数学不变量的寻找及元素迁移的定量估计[J]. 科学通报, 39(11): 1 026~1 028.