

河南绿色密玉的宝石学特征和颜色成因

李汶娟, 余晓艳, 白 峰

(中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 河南密玉是我国重要的玉石品种, 属于显晶质石英岩。前人对于河南省新密市的密玉玉石矿床进行了系统的地质学研究, 但其宝石学特征和颜色成因仍存在争议。文章综合了前人的研究成果, 对河南密玉中的绿色系列样品进行了常规宝石学测试、红外光谱测试、紫外-可见光光谱测试、拉曼测试以及电子探针测试研究。结果表明, 密玉为结晶度较好的石英岩, 主要矿物成分为 α -石英, 次要矿物有白云母、赤铁矿、石墨、金红石、电气石等; 具有花岗变晶结构和显微细粒变晶结构; 紫外-可见光光谱中可见明显的 Cr^{3+} 特征吸收峰; 密玉的绿色与含铬白云母有关, 而含铬白云母的绿色则是由于其所含的微量元素 Cr、V、Ni 等致色元素引起的, 绿色越深, Cr、Ni、V 含量越高; 随着 Fe^{3+} 含量增加, 样品的黄色调越明显。

关键词: 绿色密玉; 石英质玉; 宝石学特征; 颜色成因; 河南

中图分类号: P578.4⁺94

文献标志码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0697-12

Gemological characteristics and color genesis of green Miyu jade from Henan, China

LI Wen-juan, YU Xiao-yan and BAI Feng

(School of Gemology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Henan Miyu jade is an important variety of jade in China, which belongs to the phanerocrystalline quartzite. A systematic geological study of the Miyu jade deposit in Xinmi City, Henan Province, has been carried out, but its gemmological characteristics and color genesis remain controversial. This paper synthesizes the research results of the previous researchers, and obtains the gemological characteristics, spectroscopic research characteristics and chemical composition characteristics of the green series of Henan Miyu jade samples by routine gemological testing, FTIR spectroscopy, UV-VIs spectroscopy, Raman testing and electron microprobe testing. The results show that Miyu jade is a quartzite with good crystallinity. The main mineral component is α -quartz, and minor minerals include muscovite, hematite, carbonaceous minerals, rutile, tourmaline, etc. It has a granular metamorphic structure and a microscopic fine-grained metamorphic structure. Significant characteristic absorption peaks of Cr^{3+} were seen in the UV-visible spectrum. The green color of Miyu jade is related to chromium-containing white mica, and the green color of chromium-containing white mica is caused by the trace elements it contains, such as Cr, V, Ni and other color-causing elements. The darker the green color, the higher the content of Cr, Ni and V. With the increase of Fe^{3+} content, the yellow tone of the sample is more obvious.

Key words: green Miyu jade; quartzartzite jade; gemological characteristics; color genesis; Henan

收稿日期: 2024-01-30; 接受日期: 2024-03-05; 编辑: 曲丽莉

作者简介: 李汶娟 (1999-), 女, 硕士研究生, 资源与环境专业, E-mail: 2109230013@email.cugb.edu.cn; 通讯作者: 白 峰 (1971-), 男, 博士, 教授, 主要从事宝石教学与科研工作, E-mail: baifeng@cugb.edu.cn.

河南省新密市密县密玉是我国重要的玉石品种,历史悠久,广受人们喜爱。密玉属显晶质石英岩,由石英砂岩经区域变质作用后形成(潘羽, 2017),结构紧密、颜色多样。前人对于河南省密玉玉石矿床进行了大量研究,主要包括密玉矿床的成矿年代(高殿松, 2014)、成矿过程(刘超良等, 2009)和地质特征(李劲松, 1987)等;但其宝石学特征和颜色成因尚缺乏系统的研究。本研究在归纳前人对河南省密玉的研究结论的同时,针对河南省密玉中的绿色系列密玉进行了矿物薄片观察、红外光谱、紫外-可见光光谱、X射线荧光光谱、拉曼光谱和

电子探针等测试研究,总结了绿色密玉的宝石学特征。同时结合石英岩中的次要矿物,对绿色系列密玉的致色元素及矿物进行了探究。

1 地质概况

本次研究的样品均产自河南省新密市,河南省地层结构发育良好,省内可见各时代地层出露,该区域地层总体上可划分为华北地层区和秦岭地层区,而新密市处于华北地层区内(图1)。河南省位于华北地区南部,它横跨华北陆块与秦祁昆造山系两个

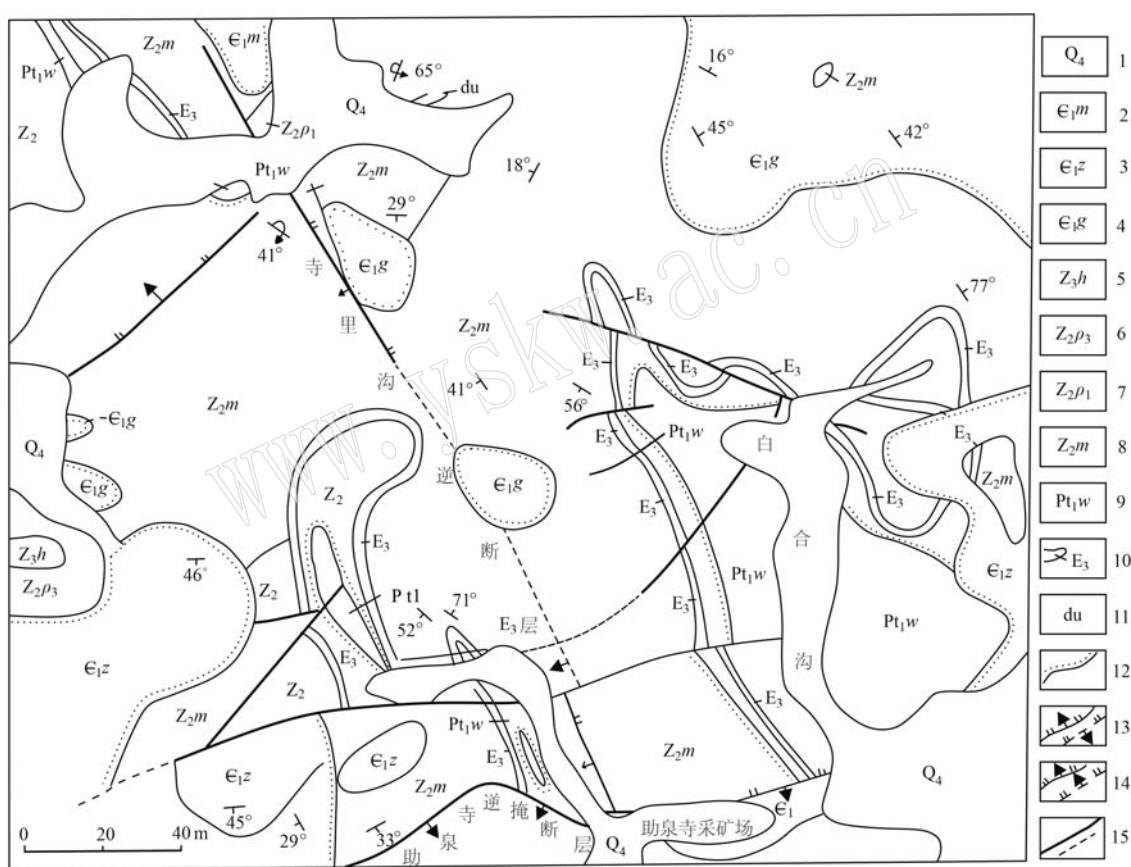


图1 密县助泉寺玉石矿区地质草图(据李劲松, 1987)

Fig. 1 Geological map of Zhuquansi jade mining area in Mixian County (after Li Jinsong, 1987)

- 1—第四纪冲积砂砾石层; 2—寒武系下统馒头组砂质页岩; 3—寒武系下统朱砂洞组灰质、泥质石灰岩; 4—寒武系下统关口组石英砂岩底砾岩; 5—震旦系上统骆驼坪组石英岩; 6—震旦系中统普峪组杂色千枚岩; 7—震旦系中统普峪组铁质千枚岩; 8—震旦系中统马鞍山组石英岩; 9—下元古界五指岭组千枚岩; 10—油石矿层; 11—石英粗安岩、安山玢岩; 12—实测地层不整合界线; 13—实测、推测逆掩断层; 14—实测、推测正断层; 15—实测、推测断层

- 1—Quaternary alluvial gravels; 2—Lower Cambrian Mantou Formation sandy shales; 3—Lower Cambrian Zhushadong Formation grey, muddy limestone; 4—Lower Cambrian Guankou Formation quartz sandstone bottom conglomerate; 5—quartzite of the Upper Sinian Luotuoan Formation; 6—variegated phyllite of the Middle Sinian Puyu Formation; 7—iron phyllite of Middle Sinian Puyu Formation; 8—quartzite of Middle Sinian Ma'anshan Formation; 9—Lower Proterozoic Wuzhiling Formation phyllite; 10—oil stone layer; 11—quartz trachyandesite, andesite porphyrite; 12—measured stratigraphic unconformity boundary; 13—measure and speculate overthrust fault; 14—measured and speculated normal fault; 15—measure and speculate faults

一级构造单元,也处于华北板块和扬子板块的交界处,隶属于我国六大玉石成矿带之一(高殿松, 2014; 张辰子, 2018)。该省岩浆活动频繁,地质构造复杂,地层发育完整,为内外成矿创造了良好的地质环境。该省具有丰富的玉石资源,主要集中在豫西和西南地区,常见独山玉、密玉、奕川玉、梅花玉、虎眼玉等玉种。

密玉矿床形成于约 18 亿年前中岳造山运动,剧

烈的地壳运动使得滨海区的沉积岩发生化学反应,形成富含绿帘石和绿泥石变质石英岩,这就是密玉的雏形。石英岩在高温和高压的作用下,变得更加致密,最终形成了现在所见的五颜六色的密玉(磨鸿燕, 2017)。密玉产于大地构造环境为中条山古元古代活动陆缘区,成矿地层为古元古界嵩山群庙坡山组的薄层石英岩(图 2)。原岩沉积环境为陆表海,沉积建造为陆源富含硅的碎屑岩。庙坡山组岩

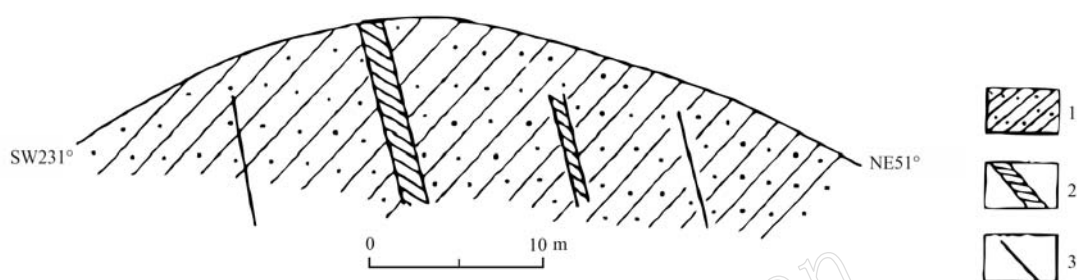


图 2 绿色玉石脉剖面示意图(潘羽, 2017)

Fig. 2 Schematic diagram of green jade vein profile (Pan Yu, 2017)

1—石英岩; 2—绿色玉石脉; 3—裂隙

1—quartzite; 2—green jade veins; 3—crevice

层经过长期的地壳运动,又由于高温和大量热液溢出,与庙坡山组岩层发生了综合变质作用,形成了复杂而漫长的演化过程,石英质原岩逐步变成密玉矿(刘晓亮等, 2020)。密玉矿床为后期热液交代型矿床,主要产出于变质岩中。华北地台南部的成矿区是一类细粒型石英岩,与该区主矿油石矿系一种矿石两种用途(付浩, 2019)。

密玉矿床的成岩年代为古元古代,加里东期-燕山期时期是其成矿时期。密玉赋存于石英岩中,空间上的密玉矿床是由其地层层位所决定的,其形态是由褶皱构造和成矿后期断裂所决定的。成矿物质是由地区动态变质与热液变质作用共同作用而产生的,进而使原岩生成新生矿物。

密玉的含矿层位位于五指岭地区的嵩山群庙坡山组的细粒石英岩(油石)层,地处新密市和登封市、巩义市三市交界处。该地层在登封与临汝的交界地带,在新密与禹州的边界上也有零星的发现。目前在新密市袁庄乡张花岭地区的矿床中发现了翠玉、红密玉等矿物,这可以说明密玉矿层的面积很大,大约有 100 多平方千米,同时,由于其含矿层呈现一种很好的层状结构,资源量大,具有很好的发展前景。

2 样品和测试方法

本次研究共收集 5 块密玉样品,全部来自河南新密市古元古界庙坡山组密玉矿床的石英岩中。在野外采集的样品中选择有代表性的绿色系列密玉,根据颜色深浅将其依次进行编号,记为 M-1、M-2、M-3、M-4、M-5(图 3)。

将 5 块样品依次进行切磨、抛光处理后,获得大小适当且具有抛光面的薄片及抛光片。利用放大检查、折射率、相对密度、紫外荧光、滤色镜等检测手段对样品的常规宝石学特征进行检测。利用紫外-可见光分光光度计、傅里叶红外光谱仪、拉曼光谱仪对样品进行谱学特征研究;利用电子探针测试对样品进行化学成分研究。

紫外光谱测试采用型号为 UV-3000 的紫外可见光分光光度计对各样品进行紫外光谱测试。测试电压 220 V,中速扫描,设置波长范围为 200~800 nm,狭缝宽度设为 20,实验方法使用透射法。傅里叶变换红外光谱仪型号为 Tensor 27 型,测试方法使用反射法,测试范围 400~2 000 cm^{-1} ,测试电压 220 V,测试温度 23℃,分辨率 6 cm^{-1} ,扫描重复 16 次。显微激

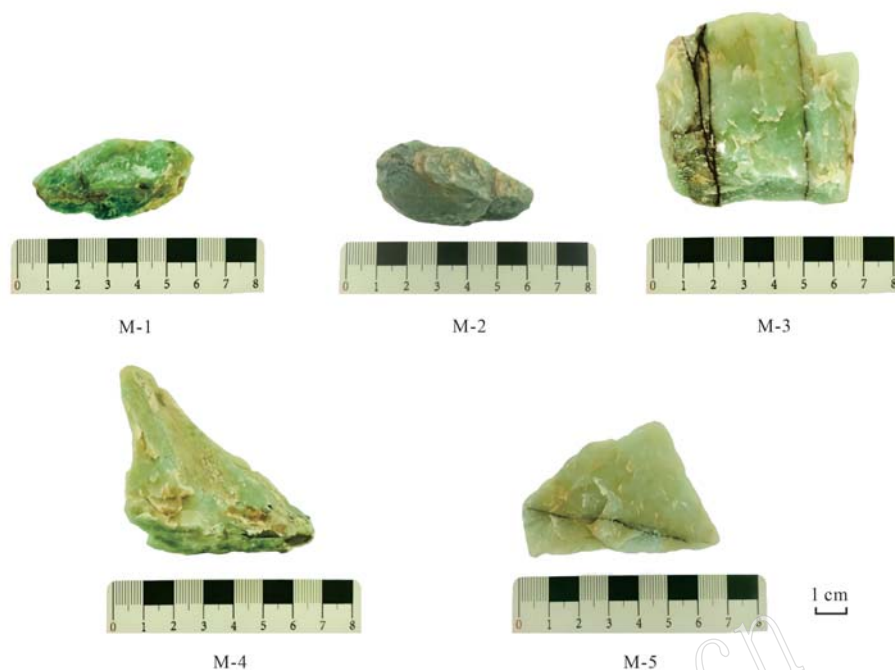


图3 河南新密市密玉样品图

Fig. 3 Sample photos of Miyu jade from Xinmi City, Henan Province

光拉曼光谱仪为产自日本的 HORIBAHR-Evolution, 测试范围设定为 $50 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$, 激发光源波长 532 nm , 分辨率 1 cm^{-1} , 扫描时间 5 s , 能量 50 mW 。本次实验采用日本岛津公司制造、型号为 EPMA-1720 的电子探针仪器对 5 块样品的薄片进行测试, 测试条件为电压 15 kV 、电流 10 nA , 束斑直径最小。除电子探针实验在中国地质大学(北京)电子探针实验室进行外, 其余测试均在中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室进行。

3 测试结果和讨论

3.1 常规宝石学特征

对 5 块样品进行常规观察, 均为微透明至不透明随形块, 颜色整体为绿色, 局部呈绿色-墨绿色, 新鲜面具有玻璃光泽, 但部分样品颜色分布不均, 且偶见黑色矿物呈脉状分布。样品表面多处可见围岩矿物。样品尺寸为 $5 \sim 7\text{ cm}$ 不等。

对样品进行常规宝石学特征检测。折射率测定方法为点测法, 测试结果为 $1.54 \sim 1.55$ 之间; 采用静水力学法进行相对密度测试, 为了减少测试误差, 将样品按顺序进行 3 次测量取平均值。测试结果显示样品的相对密度虽有差异, 但都在 2.65 左右; 样品在

紫外荧光下整体呈惰性; 绿色区域在滤色镜下呈深红色, 深绿色区域红色更强, 其他颜色区域不变色。

5 块样品的放大观察结构特征及常规宝石学特征总结于表 1。

3.2 显微结构特征

3.2.1 宝石显微镜下观察特征

宝石显微镜下观察发现, 样品均以显晶质集合体的形式存在, 样品中大多区域呈细粒变晶(颗粒直径 $< 1\text{ mm}$) 结构, 部分区域向隐晶质结构过渡, 在镜下可观察到其呈细粒变晶至显微变晶结构, 主要矿物为石英, 次要矿物为白云母、赤铁矿等。样品整体为块状构造, 结晶程度高; M-3 和 M-5 号样品表面经放大观察后可见深色矿物条带; M-3 号样品的矿物条带呈现深红褐色(图 4a), M-5 号样品矿物条带呈黑色(图 4b)。

宝石显微镜下可见样品中的石英颗粒堆积紧密, 透明度为微透明至不透明; 部分样品表面放大观察可见明显的晶面台阶和片状白云母颗粒, M-1 和 M-2 号样品经显微放大观察后表面可见绿色的鳞片状白云母颗粒, 部分区域可见白云母颗粒破裂后形成的一组极完全解理, 白云母解理面光滑平整, 呈现明亮的丝绸光泽; 偶见白云母颗粒呈鳞片状定向排列(图 4c、4d)。

表 1 密玉样品的常规宝石学特征及放大观察结构特征

Table 1 General gemmological and magnifying observation characteristics of the jade samples					
样品编号	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
颜色	整体为绿色,颜色分布不均	整体为绿色,颜色分布不均	绿色块状,颜色分布较为均匀	绿色随型块,颜色分布较为均匀	绿色随型块,颜色分布较为均匀
透明度	微透明	不透明	微透明	微透明	微透明
光泽	玻璃光泽	新鲜面呈玻璃光泽,不新鲜面可见石英岩氧化后呈现的黄褐色	玻璃光泽	新鲜面呈玻璃光泽,不新鲜面可见石英岩氧化后呈现的黄褐色	玻璃光泽
折射率(点测)	1.54~1.55	1.54~1.56	1.54	1.54~1.56	1.54
相对密度	2.65	2.65	2.65	2.64	2.65
结构	细粒变晶结构	细粒变晶结构	显微变晶结构	细粒变晶结构	细粒变晶结构
荧光性	惰性	惰性	惰性	惰性	惰性
滤色镜下观察	红色	红色	红色	红色	红色
放大观察	可见云母分布其表面,可见红色赤铁矿分布	可见片状云母定向分布	可见红褐色赤铁矿条带分布于表面	可见云母分布其表面	可见碳质包体条带

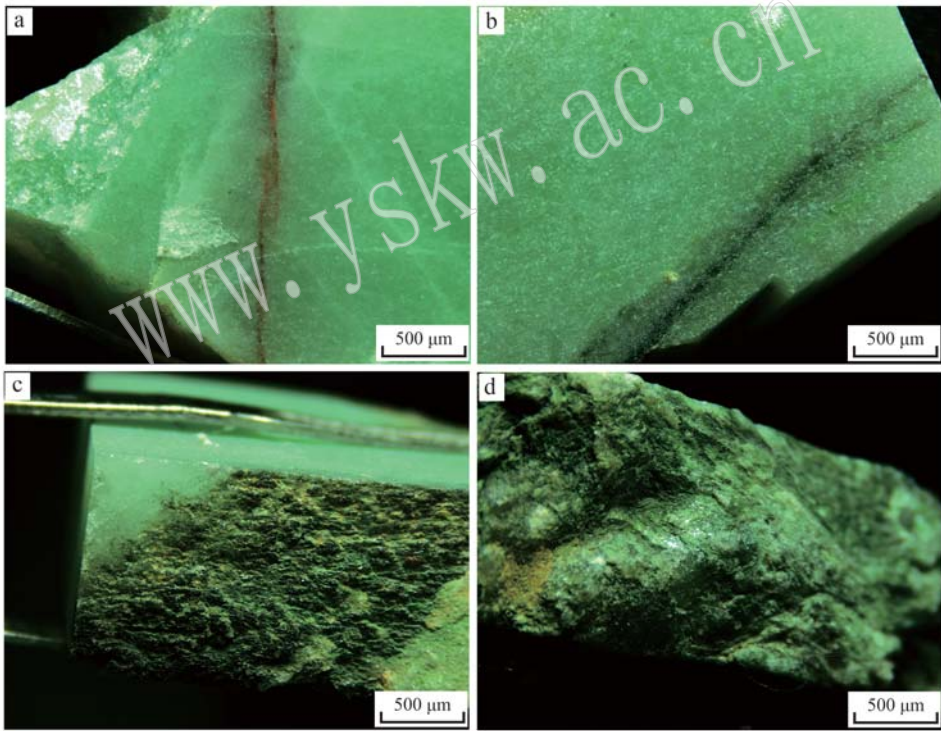


图 4 密玉样品的显微结构特征

Fig. 4 Microstructural characteristics of the jade samples

a—M-3 样品表面的矿物条带; b—M-5 号样品表面的矿物条带; c、d—M-1 和 M-2 号样品表面的白云母颗粒
a—mineral bands on the surface of sample M-3; b—mineral bands on the surface of sample M-5; c, d—mscovite particles on the surface of samples M-1 and M-2

3. 2. 2 偏光显微镜下特征

利用偏光显微镜对样品薄片进行观察,结果显示薄片在偏光显微镜下主要呈现花岗变晶结构和显微细粒变晶结构,细粒状(颗粒直径 0.1~1 mm)到微细粒状结构(颗粒直径<0.1 mm),部分区域向隐

晶质结构过渡,石英颗粒结构相对紧密。部分区域的石英颗粒呈现隐晶质状态,周围可见石英颗粒由隐晶质向显晶质状态过渡。白云母在薄片广泛分布,在 5 块样品薄片均有出现。在偏光显微镜下发现,样品中白云母一般为无色透明,呈现出不规则

的长条状或细鳞片状,部分区域可见白云母颗粒定向排列。镜下观察发现部分白云母沿石英颗粒边缘分布或分布于石英颗粒之上(图5a)。在M-1和M-3样品薄片可见赤铁矿呈颗粒状或呈深色条带状

在石英缝隙中富集(图5b)。赤铁矿颗粒在偏光显微镜下呈细粒状,不透明,反射光下为半透明的血红色,偶见强金属光泽。后经拉曼光谱测试确定其为次要矿物赤铁矿。

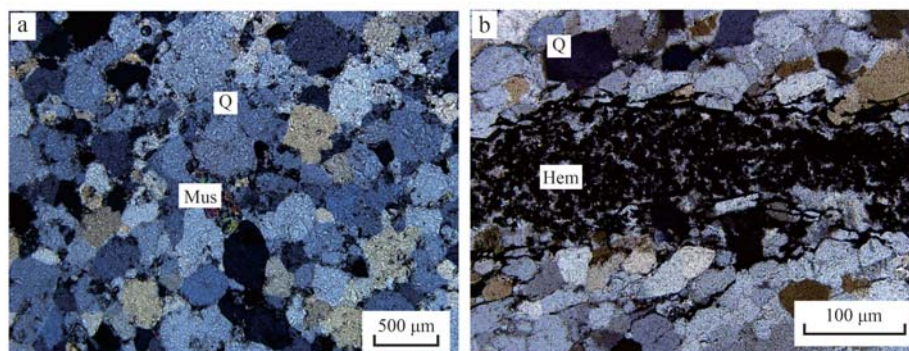


图5 单偏光显微镜下观察到的白云母及赤铁矿晶体

Fig. 5 Muscovite and hematite crystals observed under single polarized light

a—白云母颗粒; b—赤铁矿富集形成的矿物条带; Q—石英; Mus—白云母; Hem—赤铁矿

a—Muscovite grains; b—mineral bands formed by hematite enrichment; Q—quartz; Mus—muscovite; Hem—hematite

碳质包体出现于M-5样品中,放大观察后发现其在石英岩表面呈矿物条带状分布。在偏光显微镜下碳质包体呈现出不规则的鳞片状,在透射光下为淡灰色,在反射光下为灰色,有明显的金属光泽。后经拉曼光谱测试后确定其为石墨。

3.3 谱学特征

3.3.1 红外光谱特征

实验结果如图6所示,样品红外吸收谱图的明显吸收峰在1178、1112、801、778、692、541、491 cm^{-1} 处,有不同于周围的低透过率。其中1112 cm^{-1} 处的透

率最大,1178 cm^{-1} 和491 cm^{-1} 处的透过率次之。最强吸收峰出现在500~470 cm^{-1} 与1250~1100 cm^{-1} 双吸收峰间,541 cm^{-1} 与801~778 cm^{-1} 附近双吸收峰次之,与石英质玉石的红外光谱特征基本相符。

1178 cm^{-1} 处的吸收峰是由Si—O非对称伸缩振动导致,1112 cm^{-1} 吸收峰由Si—O—Si非对称伸缩振动所致。491 cm^{-1} 处的吸收峰由Si—O弯曲振动所致(潘羽,2017)。据红外光谱中的801~778 cm^{-1} 处的双吸收峰分裂程度,是区分石英质玉石是偏向石英岩还是玉髓的重要依据(罗跃平和王春生,2015);当石英质玉石偏向显晶质石英岩时,801~778 cm^{-1} 处的分裂程度越高,石英质玉石的折射率和密度越大,含水量降低;当石英质玉石偏向于隐晶质时,801~778 cm^{-1} 处的吸收峰与石英岩的谱峰有明显区别,分裂出弱的肩峰。除此之外,石英红外光谱中的541 cm^{-1} 左右的谱峰也可辅助判断,若石英质玉石为隐晶质,则该处的吸收峰会减弱甚至消失(罗跃平等,2015)。

样品的红外光谱测试谱图显示,801~778 cm^{-1} 处的双吸收峰有明显分裂,故样品的结晶程度较高,应属石英岩,这与在宝石显微镜下和偏光显微镜下观察到的石英呈粒状致密排列的结果相一致。因其在541 cm^{-1} 处有明显谱峰,从侧面印证了密玉样品属显晶质石英岩。

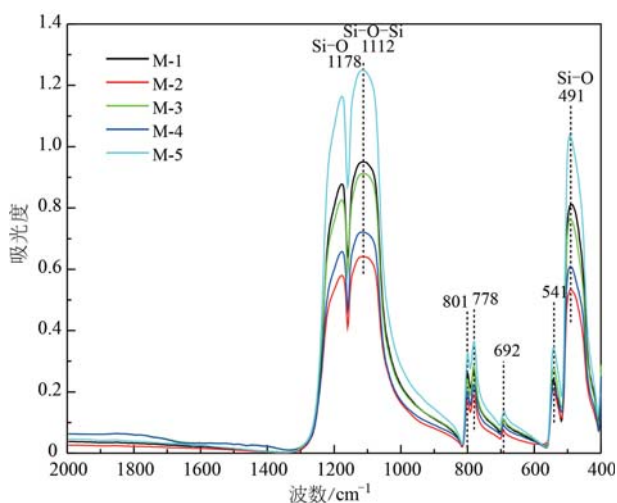


图6 密玉样品的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of the jade samples

3.3.2 紫外-可见光光谱特征

紫外-可见光光谱测试结果如图7所示,5块样品的紫外-可见光光谱在紫区380~420 nm,绿区550~590 nm,红区670~690 nm均有吸收。其中绿区处的宽吸收带最强,紫区和红区出现吸收窄带次之,紫区出现的380~400 nm的吸收带较弱,红区的670~690 nm也有较窄的吸收带出现,这就导致密玉样品出现了不同程度的黄绿和蓝色补色(刘洁, 2017)。

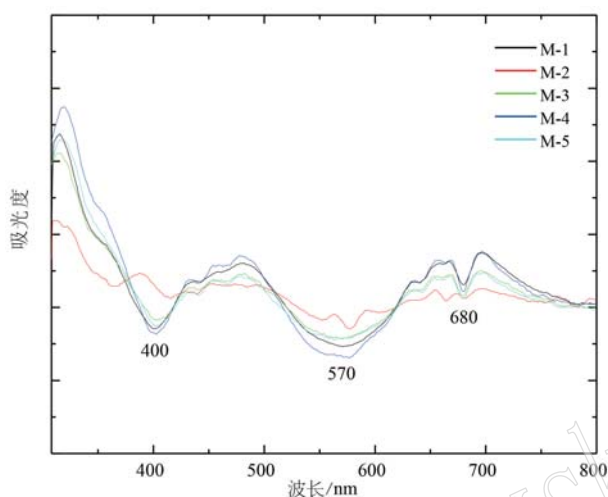


图7 密玉样品的紫外-可见光光谱
Fig. 7 UV-VIS spectra of the jade samples

与含 Cr^{3+} 的绿色矿物吸收光谱特征一致,样品紫外-可见光光谱有明显的铬特征谱,谱峰表现为以紫区的400 nm左右吸收峰、绿区570 nm左右吸收峰和以680 nm为中心的吸收带,其中400 nm的宽吸收带和570 nm的宽吸收带分别由 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ 跃迁和 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 跃迁所致(刘洁, 2017)。将样品的紫外-可见光光谱测试谱图与其进行对比,可以发现样品的测试谱图中有明显的铬特征谱,后结合前人研究结果和电子探针测试结果可知, Cr^{3+} 主要存在于白云母中。

3.3.3 拉曼光谱特征

3.3.3.1 主要矿物

实验结果显示5块样品的主要矿物是 α -石英。测试结果显示拉曼光谱的峰值主要为205、354、464 cm^{-1} ,其中464 cm^{-1} 处为最强峰,属石英拉曼特征峰,205 cm^{-1} 处次之(图8)。

3.3.3.2 其他矿物

选取样品M-2、M-3、M-4号薄片中的绿色矿物部分进行拉曼光谱测试,结果显示拉曼图谱谱峰为262、420、700、750、1 094 cm^{-1} ,其中262 cm^{-1} 为最强

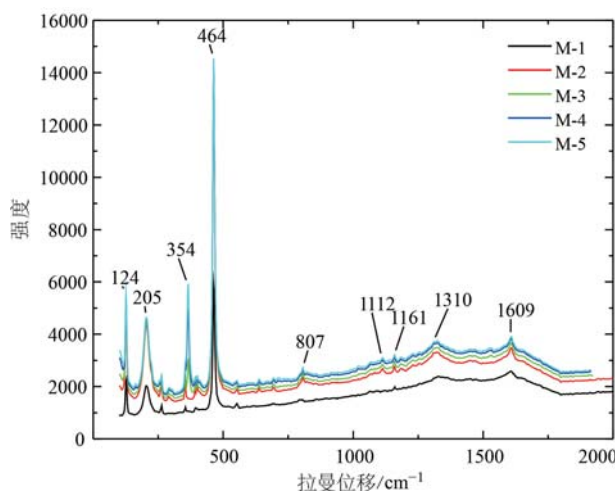


图8 密玉样品中 α -石英的拉曼光谱
Fig. 8 Raman spectra of α -quartz in the jade sample

峰,700 cm^{-1} 和420 cm^{-1} 次之,为白云母(图9)。与在偏光显微镜下观察薄片发现白云母广泛分布于样品的石英颗粒间的结果相符。电子探针测试结果显示,样品中的云母多为含铬白云母且硅化较强。

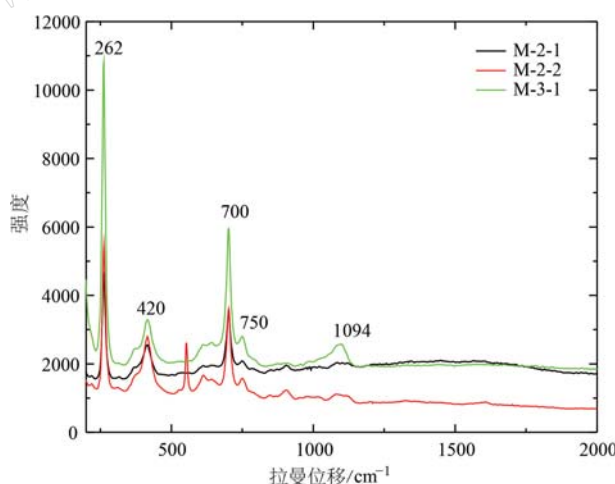


图9 密玉样品中白云母的拉曼光谱
Fig. 9 Raman spectra of muscovite in the jade samples

选取样品M-2号薄片中的血红色矿物部分和M-3号的薄片中的红褐色铁线部分进行拉曼光谱测试,实验结果显示拉曼图谱谱峰为213、273、390、580、1 300 cm^{-1} ,其中最强峰为273 cm^{-1} 处,213 cm^{-1} 处稍弱,为赤铁矿(图10)。

选取样品M-5号样品薄片中的黑色矿物部分进行拉曼光谱测试,结果表明拉曼测试图谱含有石英特征峰外,还含有1 340、1 586 cm^{-1} 峰,为石墨(图11),

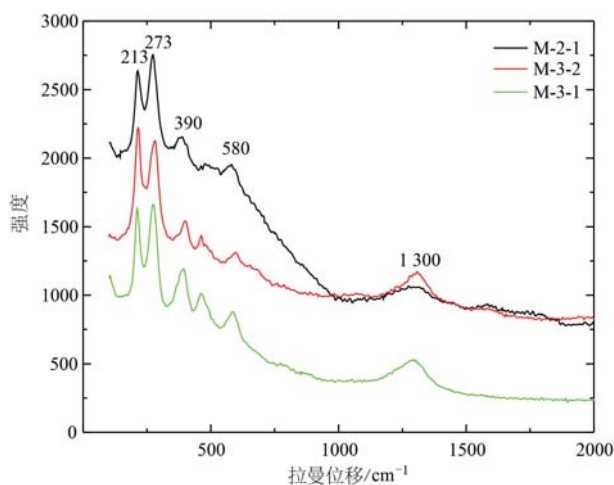


图 10 密玉样品中赤铁矿的拉曼光谱

Fig. 10 Raman spectra of hematite in the jade samples

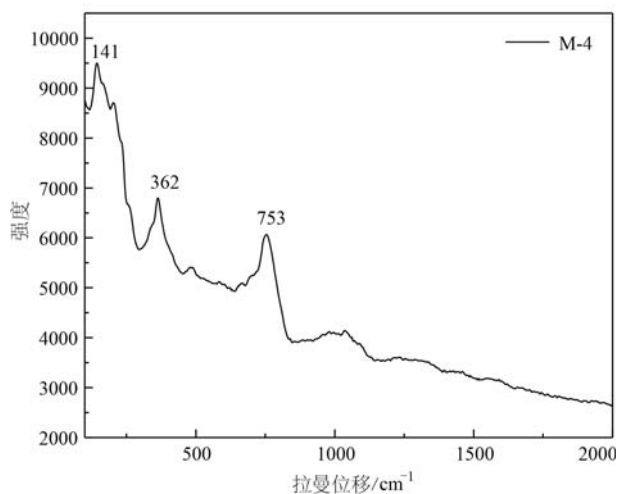


图 12 密玉样品中电气石的拉曼光谱

Fig. 12 Raman spectra of tourmaline in the jade samples

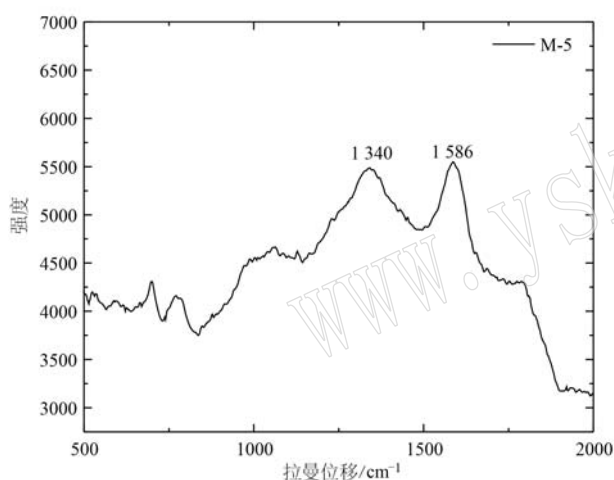


图 11 密玉样品中石墨的拉曼光谱

Fig. 11 Raman spectra of graphite in the jade sample

由此可以基本确定 M-5 号样品表面出现的矿物富集黑色条带与 M-3 号样品中的矿物富集条带不同,该线是石墨在石英颗粒缝隙中富集形成的。

除上述次要矿物外,本次拉曼光谱测试也在部分样品薄片测试到了其他少量的次要矿物:在 M-3 号样品薄片检测出次要矿物——电气石(图 12)。与下方的电子探针测试结果显示样品中含有少量 Ti、V、Mg 等元素相结合,可以推测样品中绿色的成因与电气石中的微量致色元素 V 相关。

3.4 电子探针成分分析

为确保测试数据的可靠性,本次实验选取了 5 块样品薄片中的白云母颗粒作为电子探针测试点进行测试,根据 5 个白云母测试点的电子探针测试结

果(表 2),利用阳离子法对白云母中阳离子原子数进行计算:利用测试数据中的各组分质量分数除以其相应的分子量,得其摩尔数;将摩尔数乘以其各自的阳离子的系数,得各组分的阳离子数;按类质同象理论和矿物化学通式,将各阳离子分配到适当的晶格位置上,求出作为基准的结构位置上各阳离子数之和;由矿物化学通式中基准位置上的阳离子理论数除以阳离子数之和得换算系数;将各组分的阳离子数乘以换算系数得矿物单位分子中各阳离子数(李胜荣等, 2008),故而得出白云母的原子数表(表 3)。

已知云母族矿物的化学通式为 $XY_{2-3}[Z_4O_{10}](OH,F)_2$,其中,X 主要为 K,其次为 Na 或 Ca,也可有 Ba、Rb、Cs 等;Y 主要为 Mg、Al 和 Fe,但也可有 Mn、Li、Cr、Ti 等;Z 主要为 Si 及 Al,可能有极少量的 Fe 或 Ti。

根据拉曼测试结果,样品中的云母主要为白云母,而白云母中的 K 可被 Na、Rb、Ca、Ba 等离子所取代,通常置换量很小。白云母八面体层和四面体层中的 Al,也可被 Fe^{3+} 、Cr、V 等离子所替代,若 Fe^{3+} 替代了部分八面体层中 Al,可称其为含铁白云母;若 Cr 或 V 离子置换了较多 Al,则呈其为铬云母或钒云母(梁树能等, 2012; 李谦颖, 2021)。

电子探针测试结果和白云母的原子数显示,5 块样品中均含有不同含量的 Fe^{3+} 、Cr,且 Fe^{3+} 含量均比 Cr 高,M-2 号样品所测 Fe^{3+} 原子数最高,为 0.176 6 apfu,其次为 M-5 号样品测试点。根据白云母的原子数

表 2 白云母的电子探针测试数据

 $w_B/\%$

Table 2 Electron microprobe test data for muscovite

样品号	MgO	FeO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	Na ₂ O	Total
M-1	2.58	2.10	47.92	0.83	29.77	9.54	0.01	0.06	1.67	0.00	0.16	94.64
M-2	2.34	3.10	48.08	0.97	30.19	8.82	0.00	0.14	0.73	0.00	0.17	94.55
M-3	2.70	2.35	47.26	0.49	31.65	9.07	0.03	0.14	0.35	0.09	0.15	94.27
M-4	2.60	2.49	48.93	0.47	30.98	8.63	0.06	0.01	0.24	0.06	0.14	94.62
M-5	2.43	3.08	47.53	0.84	29.98	8.93	0.00	0.22	0.99	0.04	0.14	94.18

表 3 白云母的原子数表

apfu

Table 3 Table of atomic numbers of muscovite

样品号	Mg	Fe ³⁺	Si	Ti	Al	K	Mn	V	Cr	Ni	Na	Al ^{IV}	Al ^{VI}
M-1	0.261 3	0.119 0	3.254 8	0.042 5	2.382 7	0.826 1	0.000 8	0.002 6	0.089 7	0.000 0	0.020 5	0.745 2	1.637 5
M-2	0.238 1	0.176 6	3.276 45	0.049 7	2.424 5	0.766 6	0.000 0	0.006 3	0.039 5	0.000 0	0.022 2	0.723 5	1.701 0
M-3	0.272 6	0.133 2	3.204 6	0.025 1	2.529 0	0.784 1	0.001 8	0.006 1	0.018 5	0.004 7	0.020 1	0.795 4	1.733 6
M-4	0.2623	0.140 9	3.314 8	0.024 1	2.473 5	0.745 4	0.003 2	0.000 5	0.013 0	0.003 4	0.018 9	0.685 2	1.788 4
M-5	0.248 1	0.176 1	3.251 9	0.043 1	2.417 4	0.779 5	0.000 0	0.009 9	0.053 8	0.002 3	0.017 9	0.748 1	1.669 3

表可知,5 块样品中白云母的 Si 的原子数均大于 3.1 apfu,说明 5 块样品中的白云母硅化较强,属于多硅白云母。其中 5 个样品中白云母的 Cr 原子数在 0.013 0~0.089 7 apfu 之间,属于含铬白云母。随着样品绿色变浅,样品中 Cr 元素原子数也呈下降趋势(苗煦等, 2021)。

5 个测试样品的测试结果显示,样品还含有一定数量的 V 元素,V 元素的原子数在 M-5 号样品中达到最高,为 0.009 9 apfu;样品 M-1、M-3、M-4 号中的白云母含有 Mn 元素,最高可达到 0.003 2 apfu;M-3、M-4、M-5 号样品中的白云母还含有一定 Ni 元素,M-3 号样品中所测的 Ni 原子数最高,为 0.004 7 apfu,M-4 和 M-5 号样品随着绿色逐渐变浅,Ni 的原子数减少(刘庆东, 2011; 陈全莉等, 2013; 张辰子, 2018)。

4 绿色密玉结晶程度及致色机理探讨

4.1 绿色密玉的结晶程度

5 块样品的红外吸收谱图显示,801~778 cm^{-1} 处的双吸收峰有明显分裂。据资料可知,801~778 cm^{-1} 处的分裂程度越高,石英质玉石的折射率和密度越大,含水量降低,说明石英质玉石的结晶程度较高,属石英岩(罗跃平等, 2015)。此外,偏光显微镜下观察到的石英颗粒大小和石英红外光谱中的 541 cm^{-1} 左右的谱峰也可辅助判断:偏光显微镜下观察到的石英颗粒大小及晶体形态从正面证实了石

英结晶程度较高;样品红外吸收谱图显示其在 541 cm^{-1} 处有明显谱峰,从侧面印证了样品的结晶度高,属显晶质石英岩。

4.2 绿色密玉与其他绿色石英质玉石的性质差异及其致色机理

由前人研究结果和实验测试结果可知,密玉的主要矿物是 α -石英,属显晶质石英质玉石(潘羽, 2017)。同属显晶质石英质玉石的还有东陵石、京白玉、贵翠、砂金石等,其中最易与密玉混淆的是东陵石和贵翠。

东陵石是一种具有砂金效应的石英质玉石,其砂金效应主要是由石英岩中所含的大量鳞片状的铬云母所致。东陵石的颜色较密玉而言较为鲜艳,而质地比密玉粗糙。研究显示,东陵石中的铬云母较密玉相比含量较高,可达到 10%~18%,密玉最高可达到 5%。东陵石由于含有大量定向排列的铬云母,其故呈较为均匀的细小丝状分布,透明度比密玉高,在查尔斯滤色镜下呈褐红色,密玉在查尔斯滤色镜下变红(李娅莉, 1997; 杨银成等, 2007; 彭志勤等, 2013)。

贵翠是一种呈现独特蓝绿色的石英质玉石,经研究显示,造成贵翠蓝绿色的主要矿物成分是地开石,是由地开石中所含的 Cr^{3+} 引起的,且蓝绿色的深浅程度与 Cr^{3+} 含量呈正相关。贵翠表面还可见银色或者黄铜色的金属矿物,表面多发育孔洞,孔洞中多为黏土矿物,局部可见解理面闪光(杨林等, 2009; 戴雨杉, 2020)。

密玉主要成分是 α -石英,属石英质玉石,次要矿物包括白云母、赤铁矿、金红石、电气石、石墨等,其中白云母为绿色致色矿物,赤铁矿为M-3号样品中的红色致色矿物,石墨为M-5号样品中的黑色致色矿物。通过红外光谱、紫外-可见光光谱、拉曼光谱、X射线荧光光谱仪、电子探针等测试方法,对5块样品的化学成分、光谱学特征、物相组成进行了系统的测定,可以确定绿色系密玉样品的致色矿物是白云母,白云母中的 Cr^{3+} 使密玉呈现不同程度的绿色。

结合拉曼光谱,除 α -石英外,M-3样品红色区域测得的 $1\,300\text{ cm}^{-1}$ 指示为赤铁矿,M-5样品黑色区域测得的 $1\,340\text{ cm}^{-1}$ 和 $158\,6\text{ cm}^{-1}$ 指示为石墨,M-1和M-2号样品中的深绿色区域测得的 $262\,700\text{ cm}^{-1}$ 指示为白云母;结合紫外-可见光光谱测试结果显示的以 400 nm 为中心的宽吸收带和以 570 nm 为中心的宽吸收带为明显铬特征谱,进一步印证了密玉样品含铬(杨林等,2009;张辰子,2018;戴雨杉,2020)。根据电子探针结果显示,样品中Cr元素含量占比与其他致色元素相比较,综上所述,可以得出结论为 Cr^{3+} 使石英岩中的白云母呈现绿色,而绿色的白云母应为绿色密玉的致色矿物(Randive *et al.*, 2015; 初航等,2016)。

由前人研究结果显示,白云母的颜色发生改变是由其内部的类质同象混入物造成的,Cr使白云母呈现不同程度的绿色, Fe^{2+} 单独存在时白云母呈现浅绿色,当白云母中含有 Fe^{3+} 时,其呈现黄褐色。结合偏光显微镜下观察结果和谱学特征研究结果,可以确定是白云母导致密玉样品呈现绿色,Cr、Ni、V含量越高,绿色越深; Fe^{3+} 含量越高,样品黄色调越明显(冯雪梅,2006;钟倩等,2020)。

5 结论

(1) 密玉样品均为结晶度较好的石英岩,属显微细粒变晶结构,且样品的紫外-可见光谱均出现由 Cr^{3+} 引起的吸收峰;样品主要矿物成分为 α -石英,次要矿物有白云母、赤铁矿、电气石、金红石、石墨等。

(2) 密玉样品的颜色与其所含的含铬白云母中的微量致色元素Fe、Cr、V、Ni等的含量有关,随着绿色密玉样品颜色由浅至深变化,白云母中的Cr元素含量呈增加趋势,深绿色区域含有Ni元素,因此推测含 Cr^{3+} 的白云母在绿色密玉的呈色中起主导作用。

(3) 样品中的云母为含铬白云母且硅化较强。其中Cr和Ni元素原子数随绿色由浅变深而增大;当Mn元素原子数增加时,绿色逐渐变暗淡;当 Fe^{3+} 原子数增加,样品表面会呈现出一定的黄色调。

(4) 综上,可以确定是含铬白云母导致本次研究的密玉样品呈现绿色;绿色越深,Cr、Ni、V含量越高; Fe^{3+} 含量增加,样品的黄色调越明显。

References

- Chen Quanli, Bao Deqing, Yin Zuwei, *et al.* 2013. Study on the vibrational spectra haracterization of the "Shetaicui" Jade[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 33(10): 2 787~2 790(in Chinese with English abstract).
- Chu Hang, Wang Huichu, Rong Guilin, *et al.* 2016. The geological significance of the rediscovered fuchsite quartzite with abundant Eoarchean detrital zircons in eastern Hebei Province[J]. Chinese Science Bulletin, 61(20): 2 299~2 308(in Chinese with English abstract).
- Dai Yushan. 2020. Study on Gemmological and Mineralogical Characteristics and Color-causing Mechanism of Guizhou Jade from Qinglong, Guizhou Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Feng Xuemei. 2006. Gemological Characteristics and Green Genesis of Dushan Jade[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Fu Hao. 2019. Gemological and Mineralogical Characteristics of Quartzitejade from Hubei Macheng[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Gao Diansong. 2014. Research on the Development of Jade-Like Mineral Resources Industry in Henan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Li Jinsong. 1987. Geological characteristics of the jade mine in Mixian, Henan Province[J]. Henan Geology, (4): 15~18(in Chinese).
- Li Qianying. 2021. Mineralogical Characteristics of Jinsha Jade in Xinyi, Guangdong Province[D]. Guilin: Guilin University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Li Shengrong, Xu Hong, Shen Junfeng, *et al.* 2008. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Li Yali. 1997. Gemological characteristics and identification of Dongling

- stone[J]. *Jewelry Technology*, (2): 21~22 (in Chinese).
- Liang Shuneng, Gan Fuping, Yan Baikun, *et al.* 2012. Relationship between composition and spectral feature of muscovite[J]. *Remote Sensing of Land and Resources*, (3): 111~115 (in Chinese with English abstract).
- Liu Chaoliang, Song Lirui and Peng Zhibo. 2009. Geological features and genesis of the Mixian jade deposit in Xinmi[J]. *Sichuan Journal of Geology*, 29(3): 281~283 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jie. 2017. The color genesis of common green quartz jade[J]. *Tomorrow Fashion*, (3): 368~371 (in Chinese).
- Liu Qingdong. 2011. Research on the characteristics of aphanitic muscovite in the Dao Bulong gold deposit, Tibet[J]. *Mineral Rocks*, 31(4): 30~33 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xiaoliang, Meng Qingpeng, Chen Xihao, *et al.* 2020. Gemological characteristics of quartzose jade by metamorphism[J]. *Journal of Gem and Gemology (Chinese and English)*, 22(1): 33~38 (in Chinese with English abstract).
- Luo Yueping and Wang Chunsheng. 2015. Differentiating phanero-crystalline quartzite from cryptocrystalline chalcedony using infrared specular reflection technique[C]//*Jewelry and Jade Jewelry Management Center of the Ministry of Land and Resources, China Jewelry and Jade Jewelry Industry Association. Jewelry and Technology-Proceedings of China Jewelry Academic Exchange Conference (2015)* (in Chinese with English abstract).
- Miao Xu and Wang Lisheng. 2021. Mineral composition and genesis of black quartzite jade from Linwu County, Hunan Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 40(4): 522~531 (in Chinese with English abstract).
- Mo Hongyan. 2017. A Preliminary Study of the Micro-fabric Features of Jades of SiO₂[D]. Guilin: Guilin University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Pan Yu. 2017. The Study on Gemological Characteristics and Genesis of Mixian Couty Jade from Henan[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Peng Zhiqin and Hu Zhiwen. 2013. Discuss the coloring effect of transition element chromium in precious gems[J]. *Science Association Forum (second half)*, (1): 127~129 (in Chinese).
- Randivek R, Korakoppam M, Muleys V, *et al.* 2015. Paragenesis of Cr-rich muscovite and chlorite in green-mica quartzites of Saigaon-Palasgaon area, Western Bastar Craton, India[J]. *Journal of Earth System Science*, 124(1): 213~225.
- Yang Lin, Rudolf M, Sanda B, *et al.* 2009. Study of color formation for green quartzite (Guizhou Jade)[C]//*Proceedings of the 2009 Chinese Jewelry Academic Exchange Conference* (in Chinese with English abstract).
- Yang Yincheng, Shen Ganggang, Zhang Fenying, *et al.* 2007. Green Aventurine Deposit and Its Geological Characteristics in Qilian, Qinghai[D]. *Minerals and Geology*, (6): 662~664 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chenzi. 2018. Mineralogy and Quality Evaluation of the Shuangshan Jade Deposit in Fangcheng, Henan province[D]. Beijing: China Geological University (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zhong Qian, Liao Zongting, Lai Meng, *et al.* 2020. Compositions, structures and coloration mechanism of quartzite jade from Taxkorgan, Xinjiang[J]. *Journal of Silicate*, 48(1): 104~111 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈全莉, 包德清, 尹作为, 等. 2013. “佘太翠”玉的振动光谱表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 33(10): 2 787~2 790.
- 初航, 王惠初, 荣桂林, 等. 2016. 冀东地区含大量始太古代碎屑锆石的太古宙铬云母石英岩再次发现及地质意义[J]. *科学通报*, 61(20): 2 299~2 308.
- 戴雨杉. 2020. 贵州晴隆“贵翠”的宝石矿物学特征及致色机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 冯雪梅. 2006. 独山玉宝石学特征及绿色成因探讨[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 付浩. 2019. 湖北麻城石英质玉石宝石矿物学特征研究[D]. 石家庄: 河北地质大学.
- 高殿松. 2014. 河南省玉石类矿产资源产业发展研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 李劲松. 1987. 河南密县玉石矿地质特征[J]. *河南地质*, (4): 15~18.
- 李谦颖. 2021. 广东信宜金砂玉矿物学特征研究[D]. 桂林: 桂林理工大学.
- 李胜荣, 许虹, 申俊峰, 等. 2008. *结晶学与矿物学*[M]. 北京: 地质出版社.
- 李娅莉. 1997. 东陵石的宝石学特征与鉴别[J]. *珠宝科技*, (2): 21~22.
- 梁树能, 甘甫平, 闫柏锟, 等. 2012. 白云母矿物成分与光谱特征的

- 关系研究[J]. 国土资源遥感, (3): 111~115.
- 刘超良, 宋利睿, 彭智博. 2009. 河南新密密玉地质特征及成矿因素浅探[J]. 四川地质学报, 29(3): 281~283.
- 刘洁. 2017. 常见绿色石英玉的颜色成因[J]. 明日风尚, (3): 368~371.
- 刘庆东. 2011. 西藏倒不陇金矿中隐晶质白云母的特征研究[J]. 矿物岩石, 31(4): 30~33.
- 刘晓亮, 孟庆鹏, 陈熙皓, 等. 2020. 经变质作用形成的石英质玉的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志(中英文), 22(1): 33~38.
- 罗跃平, 王春生. 2015. 应用红外镜面反射法区别显晶质石英岩和隐晶质玉髓[C]//国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 中国珠宝玉石首饰行业协会. 珠宝与科技-中国珠宝首饰学术交流会论文集(2015).
- 苗煦, 王礼胜. 2021. 湖南临武黑色石英岩质玉矿物组成特征及成因初探[J]. 岩矿测试, 40(4): 522~531.
- 磨鸿燕. 2017. 二氧化硅质玉石的显微组构特征及分类初探[D]. 桂林: 桂林理工大学.
- 潘羽. 2017. 河南新密密玉的宝石学特征及成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 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(下半月), (1): 127~129.
- 杨林, Rudolf M, Sanda B, 等. 2009. 绿色石英岩(贵翠)致色因素研究[C]//国家珠宝玉石质量监督检验中心, 中国珠宝玉石首饰行业协会. 2009 中国珠宝首饰学术交流会论文集.
- 杨银成, 沈刚刚, 张芬英, 等. 2007. 青海省祁连绿东陵玉石矿及地质特征[J]. 矿产与地质, (6): 662~664.
- 张辰子. 2018. 河南省方城县双山玉矿物学研究及质量评价[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 钟倩, 廖宗廷, 赖萌, 等. 2020. 新疆塔县石英岩玉的组成、结构与颜色成因[J]. 硅酸盐学报, 48(1): 104~111.