

文章编号: 0254 - 5357(2013)04 - 0608 - 05

软玉中的一种绿色斑点——钙铝榴石

冯晓燕¹, 沈美冬¹, 张勇², 陆太进²

(1. 国家珠宝玉石质量监督检验中心, 北京 100013;

2. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心, 北京 100013)

摘要:近年来我国软玉市场上见到一种比较罕见的局部带有翠绿色矿物的软玉,其矿物组成及绿色斑点还没有相关研究报道。本文应用高倍率光学显微镜观察到绿色矿物的晶形较完整并呈斑点状分布,再利用拉曼光谱仪和能量色散荧光光谱仪对样品及其绿色矿物进行无损分析。结果表明,该软玉样品主要矿物成分为透闪石,呈斑点状分布的绿色矿物为钙铝榴石,钙铝榴石的主要致色元素为Cr元素,因此含Cr绿色钙铝榴石是使玉石局部呈现绿色的原因之一,与青海翠青玉、碧玉的绿色成因有一定差异。绿色石榴石多出现于碧玉中,在其他品种的软玉中一般没有见到,本文研究的玉石中出现一定数量并有一定晶体形态的绿色钙铝榴石对研究该类玉石的产地及矿床成因具有重要意义。

关键词:软玉; 钙铝榴石; 透闪石; 绿色斑点

中图分类号: P619.281 **文献标识码:** A

前人对软玉原生矿床有不同的划分类型,据 Leaming 等^[1]和蒋壬华等^[2]把软玉原生矿床分为两大类,即非蛇纹岩型(镁质矽卡岩型)矿床和蛇纹岩型(与超基性-基性的蛇纹岩有关)矿床。新疆昆仑山、青海格尔木、俄罗斯等地所产白玉为非蛇纹岩型矿床,由中酸性岩浆侵入镁质大理岩中发生接触交代作用而生成;俄罗斯、加拿大、新西兰、新疆玛纳斯等地所产碧玉属于蛇纹岩型矿床,与基性、超基性岩有关。不同矿床类型、不同产地软玉的矿物组分(主要为次要矿物种类)存在差异,因此玉石中次要矿物的种类对玉石的品种、矿床类型、产地具有鉴定意义。一般情况下,白玉的次要矿物^[3-8]主要有透闪石粗晶、透辉石、斜黝帘石、绿帘石、阳起石、碳酸盐矿物、金云母、蛇纹石、滑石等,而石榴石多出现于碧玉中,在其他品种的软玉中一般没有见到。

软玉的颜色主要有白色、红(糖)色、黄色、黑色和绿色,前人对软玉的颜色成因进行了相关研究工作,认为软玉的红(糖)色和黄色均是由外界沁入透闪石颗粒间的 Fe_2O_3 致色;黑色软玉的颜色主要与石墨有关;绿色软玉的颜色成因有多种,主要与 Fe^{2+} 和 Cr^{3+} 致色离子有关^[8-10],也可能与绿色矿物有关,如阳起石、绿帘石、绿泥石、铬尖晶石、钙铬榴石等^[11]。

本文针对一种较为罕见的带绿色斑点的软玉,利用无损分析技术,包括高倍率光学显微镜、拉曼光谱、能量色散荧光光谱等测试手段快速、准确地测试样品的主要矿物组成及其内部所含的绿色斑点。同时收集了市场上常见的“翠青玉”、碧玉样品进行对比研究,探讨绿色软玉的颜色成因及次要矿物对玉石颜色的影响。

1 研究样品与测试方法

1.1 样品特征

本次研究共收集了4块带绿色的软玉样品(见图1),即除了带绿色斑点的玉石样品(样品1)外,还收集到三件带绿色的玉石样品(样品2~4)进行对比研究。通过肉眼可以观察到这些样品的外观和颜色分布是有差异的。

样品1整体为白色,微透明,局部含有艳绿色的矿物。透光可以观察到绿色矿物呈微小粒状分布于白色基底之中。绿色矿物颗粒较小,肉眼观察不是很明显,但在高倍率镜下放大观察可以清楚地看到矿物颗粒。它们虽在玉石中占有的比重较小,但以白色为基底更衬托出其翠绿的颜色,起到很好的点缀作用。

收稿日期: 2013-01-21; 接受日期: 2013-03-05

作者简介: 冯晓燕,工程师,国家珠宝玉石质检师,主要从事珠宝玉石鉴定及研究工作。E-mail: fengxiaoyanmail@163.com。

样品2和样品3为翠青玉样品。主体为白色、灰白色,浅绿色、翠绿色呈弥散状、条带状分布于玉石主体之中,与白色部分融合在一起。

样品4为碧玉样品。通体绿色,颜色为深绿色(绿色偏深、暗),局部颜色较浅,整体没有样品1~3颜色鲜艳、翠绿,玉石内部往往还含有较多的深色次要矿物。

1.2 测试方法

为了在不损坏样品的情况下,快速测试样品及其绿色次要矿物的矿物组成及致色元素,本文主要使用高倍率光学显微镜(超景深三维显微系统)、激

光拉曼光谱仪、能量色散荧光光谱仪等仪器,对4个带着绿色-翠绿色的软玉样品进行了无损测试。首先使用VHX-600E型超景深三维显微系统(日本Keyence公司)对样品进行放大观察,尤其观察样品1中绿色斑点的分布情况、晶体形态等,放大倍数为50X、100X、200X;然后使用Raman 1000型激光拉曼光谱仪(英国Renishaw公司),激发光源波长514.5 nm,分辨率 4 cm^{-1} ,激光功率30~40 mW,扫描时间20 s,扫描3次,范围为指纹区 $2000\sim 100\text{ cm}^{-1}$,主要对玉石样品与绿色斑点进行测试;最后使用ARL QUANT' X能量色散荧光光谱仪(美国ThermoFisher公司)对样品进行了分区元素分析,测试过程中使用铑靶,工作电压16 kV。

2 测试结果分析

2.1 高倍率光学显微镜放大特征

高倍率光学显微镜可以清晰观察到绿色矿物的晶体形态及分布(见图2)。样品1通过放大观察发现,在白色的基底中明显可见一定数量的绿色矿物颗粒,呈团块状、斑点状分布;放大至200 X时,隐约可见颗粒的晶形,近浑圆状,相对较完整,与白色基底界线分明。其他样品中软玉的绿色与白色部分的颜色虽有差异,但是没有明显的分界线,而是呈一定的渐变,结构基本是一致的,都是纤维交织结构。

2.2 拉曼光谱分析

为了进一步研究样品及其绿色矿物,对样品1~4的白色部分及绿色矿物的出露部分进行拉曼光谱测试。从图3可见,样品1白色部分的主要拉曼光谱特征峰,全部归属于透闪石的特征峰^[12]:1058、1027、943、929、673、436、416、394、369、304、249、224 cm^{-1} 等谱峰;样品2~4的绿色部分与白色部分的拉曼光谱没有差异,也归属于透闪石的特征峰。样



图1 研究样品

Fig. 1 The samples in this study

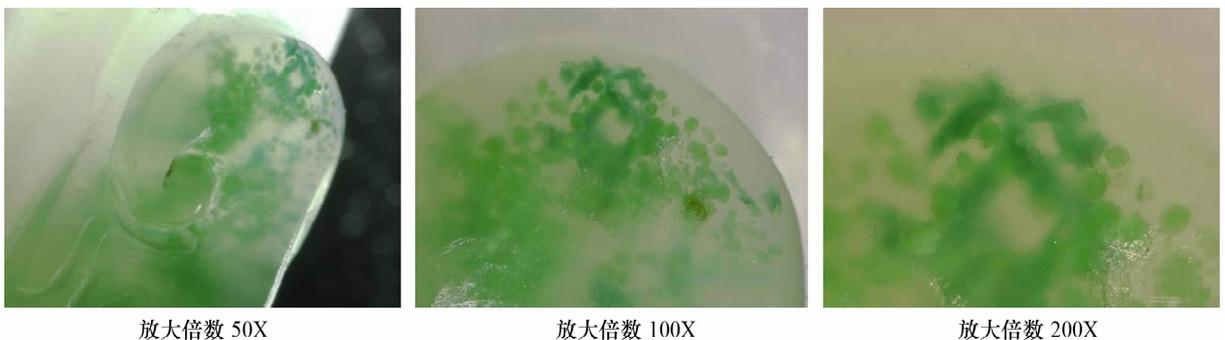


图2 样品1中绿色部分局部放大特征

Fig. 2 Microphotographs of the green areas in sample 1

品1的绿色斑点(矿物)的拉曼光谱特征峰(见图3)有:1056、993、874、824、671、616、528、365、273、238、175、121 cm^{-1} 。经分析其中993、874、824、616、528、365、273、175 cm^{-1} 为钙铝榴石的特征峰^[13],1056、671 cm^{-1} 为透闪石的特征峰,说明激光同时打在绿色矿物及其外围的软玉。

通过拉曼光谱测试,得出样品1中白色主体部分的主要矿物组成为透闪石,绿色斑点为钙铝榴石。

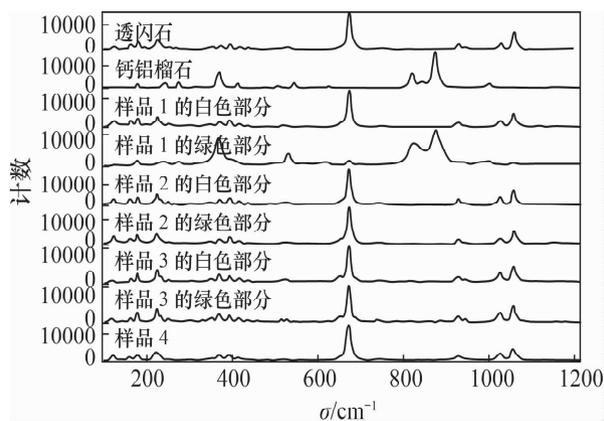


图3 样品1~4的拉曼光谱谱图(经过基线校准)

Fig. 3 Raman spectra of sample 1 - sample 4

2.3 能量色散荧光光谱分析

利用能量色散荧光光谱仪(ED-XRF)对4个样品进行半定量分析。这种方法在相同的工作条件下测试,可对样品中微量元素Fe、Cr、Mn、Ni的相对含量进行对比(见图4)。样品1分别测试白色部分与绿色部分,白色部分只检测到Fe元素,未检测到Cr、Ni元素,绿色部分含有一定量的Fe、Cr、Ni元素,这两部分的Fe元素含量差异不大;样品2、样品3的测试结果与样品1基本一致,绿色部分均含有一定的Fe、Ni、Cr致色元素,白色部分只检测到Fe元素,没有Ni、Cr元素;样品4可检测到Fe、Cr、Ni、Mn等致色元素,Fe含量明显高于其他样品。

虽然说只根据能量色散荧光光谱仪测试的数据分析样品1与样品2、样品3的致色元素有相似之处,即白色与绿色部分Cr元素的含量变化较大,Fe元素的含量基本没有多大变化,可以说绿色主要是由Cr元素致色的。结合高倍率显微镜放大观察进行综合分析,可以得出样品1的绿色主要是由含Cr元素的绿色次要矿物致色,而样品2、样品3的绿色主要是软玉本身的Cr元素^[14]致色,不是由绿色次要矿物致色。对于样品4的绿色成因,本文与那宝

成等^[9]的结论基本一致,主要是Fe元素致色,Cr、Ni元素也有影响。因此说样品1的绿色成因与其他样品有一定的差异。

3 绿色钙铝榴石在玉石中的意义

3.1 颜色成因的确定

软玉中的绿色形成原因多种多样。本文所研究的软玉样品中绿色部分主要是含Cr绿色钙铝榴石引起的,大量的绿色钙铝榴石可导致软玉呈现绿色。因此含Cr的绿色钙铝榴石是软玉局部呈现绿色的原因之一,其绿色成因与青海翠青玉、碧玉有一定差异。

3.2 对玉石矿床及产地的指示

一般认为,钙铝榴石是矽卡岩及有关矿床中的其中一种标型造岩矿物^[15],其成因主要与矽卡岩、热液等有关,Cr元素一般来源于基性-超基性岩中^[14]。石榴石尤其是钙铝榴石经常作为软玉中的次要矿物出现,在玛纳斯、台湾、加拿大等地出产的碧玉中常见到,所以它在软玉中出现并不是偶然的。但在其他品种的软玉中极少见到绿色钙铝榴石,尤其是以一定数量和晶体形态出现更是少见,在此之前对其矿物组成及其成因未有研究报道。因此本文对该玉石样品及绿色钙铝榴石的测试分析对于今后研究其矿床及产地具有重要的意义:首先对研究软玉的矿床成因有重要的指示作用,为软玉远景找矿提供了数据支持;其次有一定的产地鉴定意义,因为不是所有的产地产出的软玉都含有绿色钙铝榴石,绿色钙铝榴石的出现可以指示某些产地。

3.3 宝石学意义

绿色矿物颜色鲜艳,晶形相对较完整,以一定数量和晶体形态呈团块状、斑点状分布于玉石的局部,这是比较罕见的。绿色矿物在玉石中起到很好的点缀作用,使玉石显得更加美观,这在玉石市场上可以一定程度地提升其价值。另外,考虑到次要矿物的种类及其所占的比重会影响玉石品种的命名,所以本文研究的玉石样品中所含绿色次要矿物是否需要参与定名,可根据张蓓莉等^[4]对软玉品种的颜色分类原则。张蓓莉等对白玉的定义为颜色白色,可略泛灰、黄、青等杂色,颜色柔和均匀,有时可带少量糖色或黑色。杂质矿物只有占到一定的比例(一般大于20%以上),才影响软玉的品种。本文研究的样品中绿色矿物所占比重(目估)在玉石整体中是很小一部分,其比例应该不到样品整体的20%,因此认为这绿色矿物可以不参与定名。

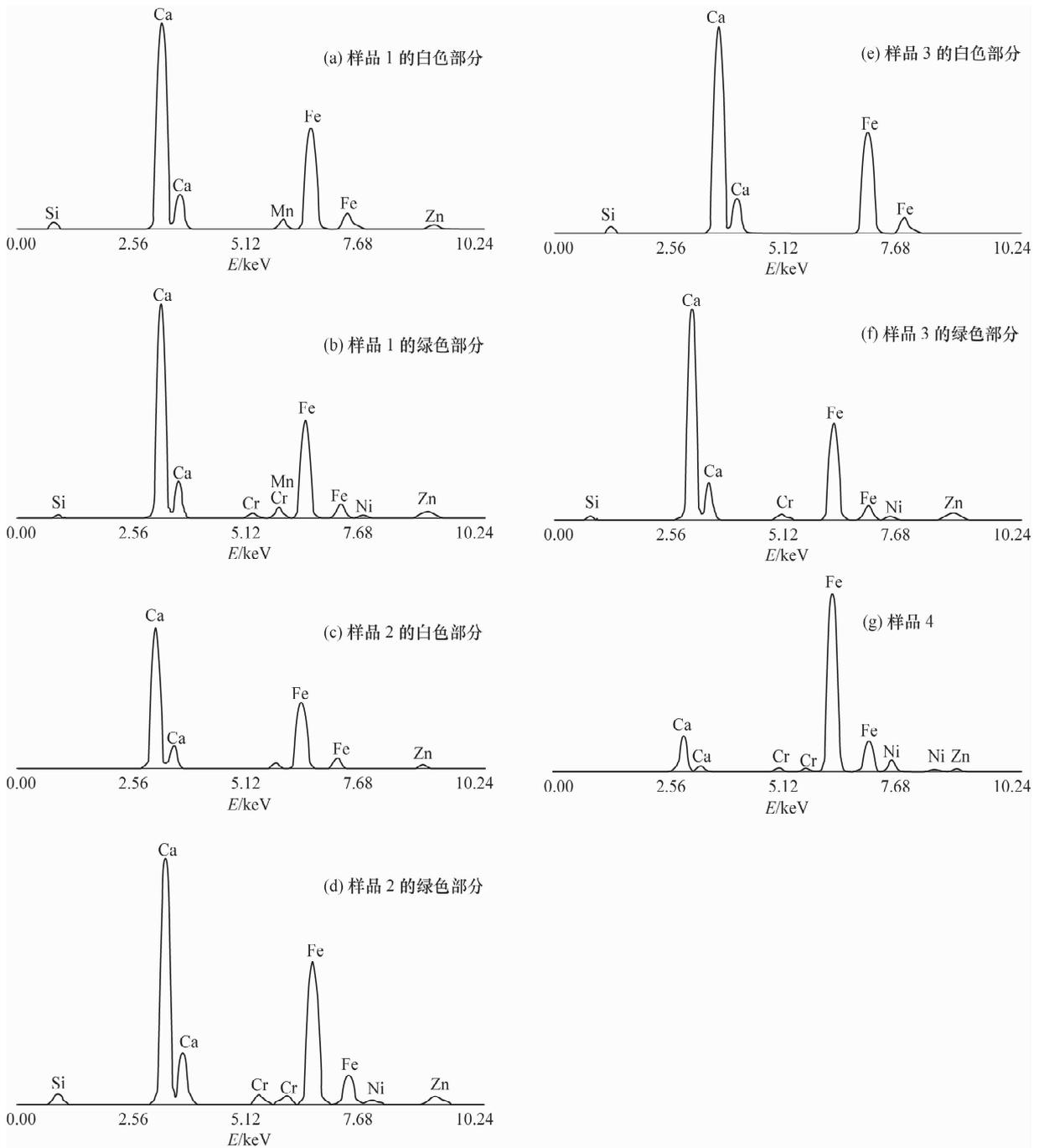


图4 样品1~4的EDXRF谱图

Fig.4 EDXRF spectra of sample 1 – sample 4

4 结语

通过测试分析,局部带有翠绿色矿物的软玉样品的主要矿物成分为透闪石,绿色斑点矿物为钙铝榴石,钙铝榴石的主要致色元素是Cr元素,因此含Cr绿色钙铝榴石是使玉石局部呈现绿色的原因之一。绿色石榴石多出现于碧玉中,在其他品种的软玉中一般没有见到,本文研究的玉石中出现一定数量并有一定晶体形态的绿色钙铝榴石对研究该类玉

石的产地及矿床成因具有重要意义。

本文研究过程没有获得玉石原生矿床的资料,而且由于样品及其测试条件的限制,无法进一步分析玉石的成矿机理和地质环境对玉石的化学成分及组构的影响,只是进行了一些无损测试工作。建议加大对玉石原生矿床的勘查工作,以期有更多突破,并利用各种测试手段对玉石及其矿床成因开展更深入的研究。

5 参考文献

- [1] Leaming S F. Jade in British Columbia and Yukon Territory [J]. *Geological Survey of Canada (Special Volume)*, 1984, 29: 270-273.
- [2] 蒋壬华. 和田玉[J]. *上海地质*, 1998(2): 49-58.
- [3] 唐延龄, 陈葆章, 蒋壬华. 中国和阆玉[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1994.
- [4] 张蓓莉. 系统宝石学(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- [5] 邹天人, 陈克樵. 和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉的产地特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 2002, 21(Z1): 41-49.
- [6] 冯晓燕, 张蓓莉. 青海软玉的成分及结构特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2004, 6(4): 7-9.
- [7] 刘飞, 余晓艳. 中国软玉矿床类型及其矿物学特征[J]. *矿产与地质*, 2009, 23(4): 375-380.
- [8] 陶正章. 台湾的软玉[J]. *矿物岩石*, 1992, 12(4): 21-27.
- [9] 那宝成, 冷莹莹, 李祥虎. 软玉致色元素的研究[J]. *超硬材料工程*, 2008, 20(3): 55-58.
- [10] 李雯雯, 吴瑞华. 和田玉的颜色及其色度学研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1999, 18(4): 418-422.
- [11] 米玲丽. 加拿大碧玉[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2003, 5(1): 10-13.
- [12] 邹天人, 郭立鹤, 李维华, 段玉然. 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*, 2002(Z1): 72-78.
- [13] 范建良, 刘学良, 郭守国. 石榴石族宝石的拉曼光谱研究及鉴别[J]. *应用激光*, 2007, 27(4): 310-313.
- [14] 王悠然, 於晓晋, 邹天人, 王时麒. 青海软玉的致色机理研究[C]//玉石学国际学术研讨会论文集. 北京: 地质出版社, 2011: 123-130.
- [15] 梁祥济. 钙铝榴石-钙铁系列石榴子石的特征及其交代机理[J]. *岩石矿物学杂志*, 1994, 13(4): 342-352.

The Green Spots in Nephrite—Grossularite

FENG Xiao-yan¹, SHEN Mei-dong¹, ZHANG Yong², LU Tai-jin²

(1. National Gemstone Testing Center, Beijing 100013, China;

2. National Gems & Jewelry Technology Administrative Centre, Ministry of Land and Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: Recently, a variety of nephrite with emerald green spots appeared in the nephrite market. There is no report on the mineral composition and green spots for this type of nephrite. Under a higher magnification optical microscope, the complete crystal shape, microstructure and the distribution of the green spots in nephrite were observed. The chemical compositions and mineral phases have been identified using Raman scattering spectrometer and Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (ED-XRF) techniques. It was found that the main mineral composition of nephrite is tremolite and the green spots are grossularite. The main coloring element in grossularite is Cr. Therefore, the Cr-bearing grossularite is the main reason for the green spots occurring in the nephrite. It differs from the colouration of traditional green nephrite (jasper) and Qinghai Cuiqingyu. The green garnets usually have been observed in jasper, and never found previously in other varieties of nephrite. A certain number of green grossularites with crystal shapes in the nephrite is very important for the study on the origin of this nephrite deposit and the place of its origin.

Key words: nephrite; grossularite; tremolite; green spot