

三个产地碧玉的矿物组成及化学组成特征

廖冠琳^{1,2}, 杨萧亦³, 景 瑾⁴, 周征宇^{2,3}, 金雪萍⁴

(1. 同济大学 研究生院, 上海 200092; 2. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心, 上海 200092;
3. 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092; 4. 同济大学 人文学院, 上海 200092)

摘要: 针对产自中国新疆且末和台湾花莲以及加拿大不列颠哥伦比亚省的碧玉样品, 采用常规宝石学测试、偏光显微镜观察以及电子探针和质谱分析, 就其矿物组成及化学组成进行系统分析。研究结果显示, 三个产地碧玉多为绿色、深绿色、墨绿色, 且均含有斑点状或条带状黑色副矿物; 常规宝石学特征相似, 难以区分。镜下观察可见三个产地碧玉样品主要矿物成分均为透闪石, 加拿大碧玉中可含少量阳起石和辉石, 且末碧玉中副矿物主要为钙铬榴石, 加拿大和花莲碧玉中副矿物主要为钙铝榴石。电子探针分析结果表明, 样品主要矿物是透闪石, 且随 Fe、Cr 含量的增加碧玉颜色显示出由浅至深的变化。电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)分析结果显示, 花莲碧玉 Sc 含量明显高于其他两个产地, 可视作为该产地碧玉的化学成分标型特征。

关键词: 矿物学特征; 化学成分特征; 碧玉; 电子探针

中图分类号: P579

文献标志码: A

Mineral Composition and Chemical Composition Characteristics of Green Nephrite from Three Origins

LIAO Guanlin^{1,2}, YANG Xiaoyi³, JING Cui⁴,
ZHOU Zhengyu^{2,3}, JIN Xueping⁴

(1. Graduate School, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Shanghai Gems and Technological Material Engineering Research Center, Shanghai 200092, China; 3. School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. School of Humanities, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The mineral and chemical compositions of green nephrite samples from Qiemo County, Xinjiang Uygur Autonomous Region, Hualien County, Taiwan, China, and British Columbia, Canada were systematically analyzed by gemological tests, microscope observation, electron probe X-ray microanalyser (EPMA), and laser ablation

microprobe inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) analysis. The results show that the green nephrite from the three origins are mostly green-dark green, containing spotted or banded black accessory minerals, whose gemological features are similar and difficult to distinguish. Under the microscope, it can be seen that the main mineral composition of green nephrite samples from the three different origins are tremolite, but that from Canada can contains a small amount of actinolite and pyroxene. The Qiemo green nephrite is calcium-chromium garnet, and the Canada and Hualien green nephrites are grossularite. The results of EPMA show that the main mineral of the samples are tremolite, and the color of green nephrite changes from light to dark with the increase of Fe and Cr content. The results of LA-ICP-MS show that the content of Sc in the Hualien green nephrite is significantly higher than that in the other two origins, which could be regarded as the typomorphic characteristics of the chemical composition of the Hualien green nephrite.

Key words: mineralogical characteristics; chemical composition characteristics; green nephrite; electron probe X-ray microanalyser (EPMA)

自古以来, 和田玉(即和田所产软玉)都是国人最为钟爱的玉石品种之一^[1-2], 而其中, 碧玉因其鲜艳的翠绿色而受到热捧。故宫博物院所收藏的新石器时代石家河文化的碧玉笄, 台湾新石器时代文化遗址中出土的大量碧玉器物^[3], 加拿大卑诗省北部的撒利希遗址出土的距今 4 000 多年的碧玉工具, 均表明碧玉自 4 000 多年前就被认知和使用。随着勘探开发技术不断提高, 除新疆外^[4], 多地陆续发现了碧玉矿资源, 包括四川省龙溪乡^[5]、台湾省花莲县^[6]、加

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 上海市科学技术委员会科技计划(12DZ2251100)

第一作者: 廖冠琳(1987—), 女, 理学硕士, 主要研究方向为宝石学、中国玉文化、研究生教育管理。

E-mail: liaogl@tongji.edu.cn

通信作者: 周征宇(1978—), 男, 副教授, 博士生导师, 理学博士, 主要研究方向为海洋地质学、构造地质学、宝石及材料工艺学。E-mail: 06058@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

拿大不列颠哥伦比亚省^[7]、俄罗斯贝加尔湖地区^[8]等。这一方面缓解了和田软玉矿床日益枯竭的形势,另一方面也出现了将各产地碧玉经优化处理后仿制古玉的现象。如何区分不同产地碧玉成为现代玉石学对传统地质学提出的新挑战。为此,笔者系统收集了新疆且末、台湾花莲以及加拿大不列颠哥伦比亚省的代表性碧玉样品,通过系统的岩石矿物学分析和对比研究,以期为最终解决碧玉产地鉴定提供新的线索和理论基础,同时为古代碧玉器物的

溯源提供参考。

1 样品及实验方法

1.1 样品描述

本次研究共选取了15块样品,其中QM-01~05为新疆且末碧玉样品;CaJ-01~05为加拿大碧玉样品;HL-01~05为台湾花莲碧玉样品。所有样品将其中一面抛光,便于测试(图1)。

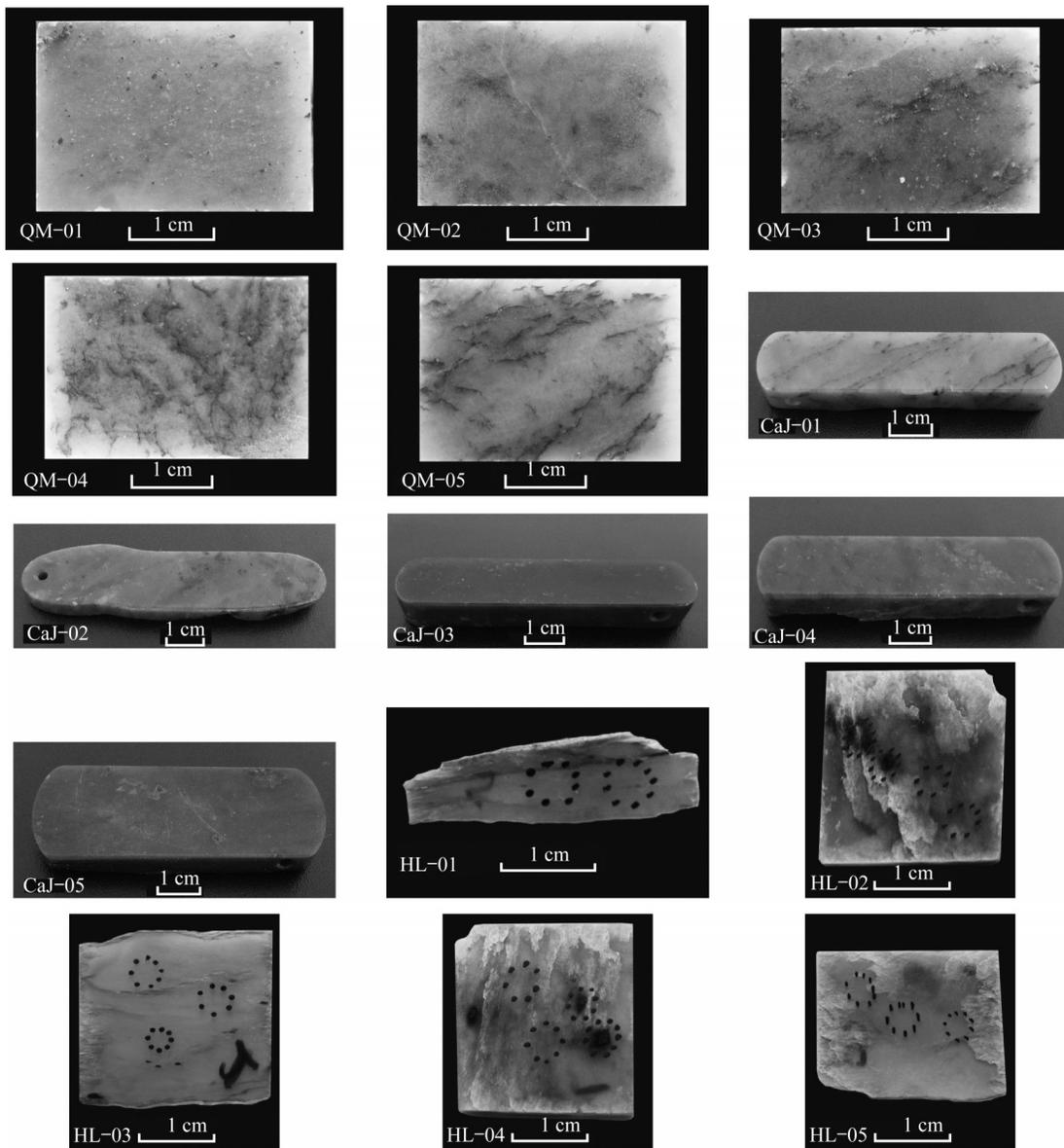


图1 三个产地碧玉样品

Fig.1 Green nephrite samples from three different origins

1.2 光学性质

三个产地的碧玉样品颜色均呈不同程度深浅的绿色,基本为微透明,且颜色越深透明度相对越低。通过点测法测得且末碧玉样品的折射率为1.593~

1.608,平均值为1.601;加拿大碧玉样品的折射率为1.596~1.606,平均值也为1.601;而花莲碧玉样品的折射率为1.601~1.621,平均值最高,为1.609。如表1所示,三个产地折射率互有重叠,难以区分。

表 1 三个产地碧玉样品的折射率

Tab.1 Refractive index of green nephrite from three different origins

编号	QM-01	QM-02	QM-03	QM-04	QM-05	平均值
折射率	1.593	1.603	1.600	1.608	1.601	1.601
编号	CaJ-01	CaJ-02	Ca-J03	Ca-J04	Ca-J05	平均值
折射率	1.601	1.598	1.606	1.596	1.602	1.601
编号	HL-01	HL-02	HL-04	HL-05	HL-08	平均值
折射率	1.604	1.613	1.601	1.621	1.606	1.609

1.3 力学性质

三个产地碧玉整体质地均较为致密,静水称重测得平均密度为 $2.98\sim 2.99\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,基本一致。如表 2 所示,个别样品密度大于 $3.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,与其杂质矿物含量较多有关。其中,且末碧玉样品中常见点

状及丝脉状黑色内含物;加拿大碧玉样品除点状及丝脉状黑色内含物外,还普遍可见不规则绿色斑块状内含物;花莲碧玉则常见尖棱角状呈金属光泽的黑色内含物,并含有黄绿色不规则形态的内含物。

表 2 三个产地碧玉样品的密度

Tab.2 Density measurement of green nephrite from three different origins

编号	QM-01	QM-02	QM-03	QM-04	QM-05	平均值
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.96	2.98	2.99	3.01	3.00	2.99
编号	CaJ-01	CaJ-02	CaJ-03	CaJ-04	CaJ-05	平均值
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.96	2.94	2.99	2.96	3.03	2.98
编号	HL-01	HL-02	HL-04	HL-05	HL-08	平均值
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.96	3.02	2.97	2.99	2.98	2.98

2 物质组成

2.1 矿物组成特征

(1)且末碧玉中可见透闪石主要为纤维状交织结构(图 2a),含斑点状及条带状铬铁矿零星分布于透闪石纤维中,边缘略成浑圆状呈现交代残留,高倍镜下可见少量钙铬榴石于铬铁矿周围零星分布(图 2b)。

(2)加拿大碧玉中亦可见典型的透闪石纤维交织结构,次要矿物较为复杂,包括钙铝榴石、铬铁矿、辉石、绿泥石等,黑色矿物主要为铬铁矿(图 2c)。

(3)花莲碧玉中,可见透闪石、阳起石呈纤维交织结构,常见的黄绿色钙铝榴石,并夹杂少量铬铁矿、磁铁矿,形成黑色的斑点或条纹,部分样品亦可见滑石、蛇纹石等。

2.2 化学元素含量特征

2.2.1 常量元素含量特征

碧玉样品的常量元素含量特征采用日本 JEOL 公司 JXA-8230 型电子探针分析仪进行分析。加速电压为 15 kV,束斑直径 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 。测试单位为同济大学海洋地质国家重点实验室,测试结果见表 3。

主要化学元素及其质量分数: SiO_2 , $56.30\%\sim 59.96\%$, 平均值 58.07% ; MgO , $19.23\%\sim 24.33\%$, 平均值 21.36% ; CaO , $12.34\%\sim 13.69\%$,

平均值 13.06% 。主要化学元素质量分数与透闪石的理论值(SiO_2 , 59.169% ; MgO , 24.808% ; CaO , 13.805%)相接近,但明显大多数样品的 Mg 含量低于透闪石的理论计算值。

次要化学元素及其质量分数: FeO , $0.13\%\sim 0.80\%$, 平均值 4.45% ; Cr_2O_3 , $0.23\%\sim 0.73\%$, 平均值 0.18% ; 另有 Al_2O_3 平均值 0.43% ; MnO 平均值 0.17% ; 另还有少量的 Na_2O 、 K_2O , 平均值均为 0.11% 。因此,碧玉中 Ca、Mg 含量偏低和 Fe、Cr 等元素的替换有关,且 Fe 与 Cr 的含量随着颜色的加深而升高。

三个产地碧玉化学成分基本一致,所有元素含量范围具有较大范围的重叠,因此仅靠常量元素无法对 3 地碧玉进行准确区分。

2.2.2 微量元素含量特征

实验样品的微量元素含量分析所用实验仪器为 Agilent 7900 激光剥蚀等离子质谱仪。实验条件为: ArF 准分子激光器(193 nm), 激光剥蚀孔径为 $44\ \mu\text{m}$, 激光脉冲频率为 8 Hz , 激光脉冲能量为 80 mJ , 测试结果见表 4。

三个产地样品中大多数微量元素的质量分数相近,但在稀土元素中, Sc 的质量分数在各样品之间存在较大差异。测试结果显示,台湾花莲碧玉的 Sc 质量分数为 $4.640\times 10^{-6}\sim 7.530\times 10^{-6}$, 明显低于且末

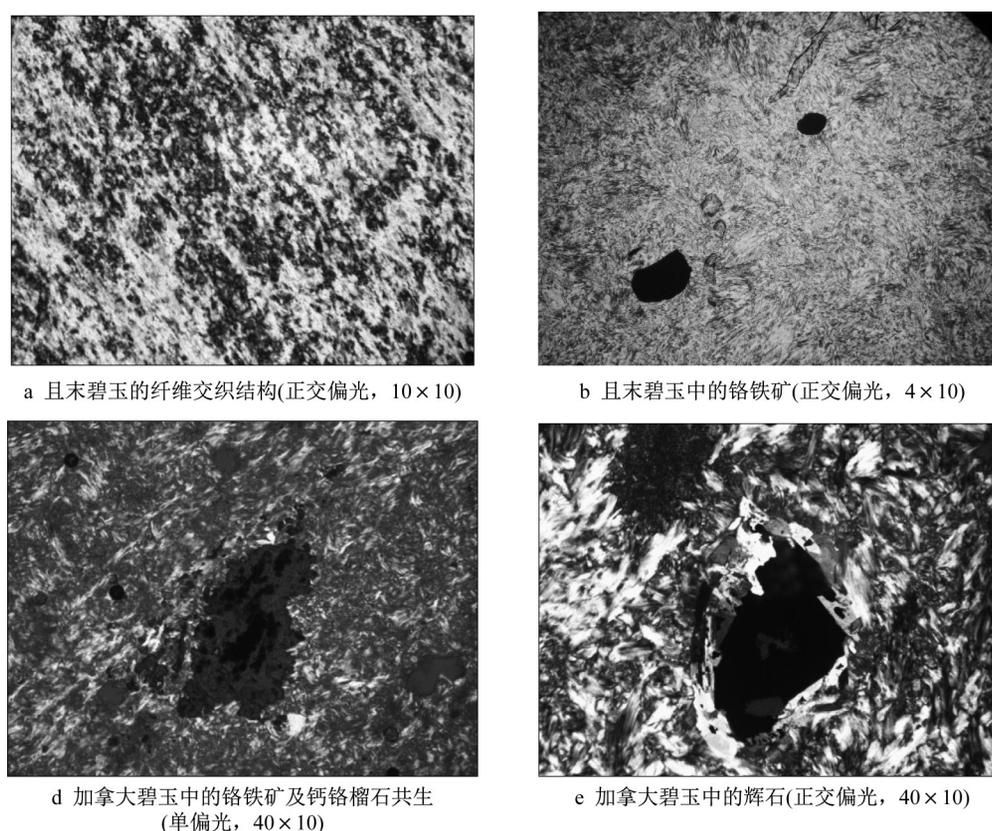


图2 部分碧玉样品的镜下观察特征

Fig. 2 Microscopic observation characteristics of green nephrite samples

表3 三个产地碧玉样品常量元素质量分数

Tab.3 Main element data of green nephrite from three different origins

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	总计
QM-01	58.90	0.43	0.08	21.51	<0.01	13.09	3.80	0.10	0.09	98.16
QM-02	58.63	0.39	0.06	22.09	0.03	12.84	3.60	0.16	0.06	98.07
QM-03	58.73	0.33	0.06	21.94	0.04	13.19	3.60	0.10	0.29	98.45
QM-04	57.78	0.41	0.08	21.53	0.02	12.76	3.57	0.13	0.14	96.71
QM-05	59.86	0.11	0.03	24.33	0.02	13.27	0.02	0.04	0.00	97.77
CaJ-01	58.18	0.18	0.09	21.70	0.05	13.33	4.25	0.13	0.25	97.57
CaJ-02	58.47	0.36	0.12	21.01	0.04	13.35	4.15	0.07	0.18	97.77
CaJ-03	58.47	0.46	0.18	21.44	0.07	13.25	4.71	0.14	0.38	97.66
CaJ-04	57.13	0.66	0.06	19.23	0.02	12.34	7.25	0.57	0.21	97.50
CaJ-05	57.52	0.75	0.10	19.68	0.03	12.57	7.36	0.64	0.25	97.78
HL-01	57.60	0.38	0.11	20.57	<0.01	12.98	5.80	0.16	0.16	97.76
HL-02	58.84	0.35	0.05	22.23	<0.01	13.69	4.33	0.07	0.06	99.62
HL-03	57.65	0.23	0.05	21.20	<0.01	13.32	4.68	0.06	0.28	97.47
HL-04	56.30	0.67	0.08	21.18	0.04	12.85	4.98	0.20	0.03	96.33
HL-05	56.96	0.73	0.02	20.80	0.08	13.08	4.63	<0.01	0.26	96.56

碧玉的 $4.268 \times 10^{-6} \sim 11.594 \times 10^{-6}$ 和加拿大碧玉的 $11.510 \times 10^{-6} \sim 21.410 \times 10^{-6}$,可能可以作为3地碧玉产地识别的参考依据。

3 讨论和结论

(1)三个产地碧玉多为绿色、深绿、墨绿色,颜色

分布不均匀,含有斑点状和条带状黑色副矿物。因颜色较深,透明度不高,为微透明-半透明,且透明度随颜色加深变低;而密度则随之升高。同时,样品密度还与其中的暗色矿物含量呈正相关。

(2)三个产地碧玉的主要矿物成分均为透闪石,镜下观察可见加拿大碧玉中可含少量阳起石。三地碧玉中,均含有铬铁矿和石榴石,且末碧玉中为钙铬

表4 三个产地碧玉样品微量元素质量分数

Tab.4 Trace element data of green nephrite from three different origins

10⁻⁶

样品号	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
QM-01	10.073	0.062	0.022	0.028	0.003	0.018	0.003	0.004	0.004	0.001	0.008	0.002	0.004	0	0.004	0
QM-02	8.698	0.069	0.020	0.045	0.008	0.042	0.012	0.001	0.010	0.002	0.011	0.002	0.006	0	0.006	0.001
QM-03	11.594	0.159	0.012	0.022	0.004	0.018	0.009	0.003	0.005	0.001	0.012	0.004	0.020	0.003	0.035	0.005
QM-04	4.268	0.180	0.017	0.035	0.005	0.041	0.015	0.004	0.014	0.003	0.021	0.005	0.016	0.003	0.021	0.004
CaJ-01	11.510	0.500	0.390	0.810	0.110	0.460	0.150	0	0.090	0.020	0.040	0.020	0.070	0.010	0.020	0.020
CaJ-02	13.270	0.060	0.020	0.040	0.020	0.070	0.010	0.030	0.010	0.010	0.040	0	0.050	0.010	0.020	0.020
CaJ-03	10.110	0.740	0.030	0.040	0.010	0	0	0.020	0.060	0.020	0.090	0.020	0.050	0.010	0.040	0.020
CaJ-04	21.410	0.920	0.040	0.030	0.020	0.040	0.030	0.010	0	0.020	0.070	0.020	0.130	0.030	0.290	0.040
CaJ-05	12.590	0.090	0.030	0.020	0.020	0.100	0.010	0.010	0.130	0.010	0.030	0.020	0.070	0.020	0.010	0.010
HL-01	6.620	0.120	0.078	0.410	0.014	0.100	0.037	0	0.096	0.010	0	0.010	0.017	0	0.042	0
HL-02	7.530	0.400	0.041	0.037	0.009	0.160	0	0	0.072	0	0.071	0.018	0.096	0.010	0.070	0.046
HL-03	4.640	0.200	0.017	0.045	0.023	0	0	0	0	0	0.044	0	0.079	0.009	0	0.011
HL-04	6.440	0.050	0	0.015	0.024	0	0	0.009	0	0	0	0	0	0	0.044	0
HL-05	7.190	0.220	0.009	0.130	0.000	0.150	0.032	0	0	0	0.019	0.011	0.031	0.014	0.160	0

注:QM-05因数据偏差过大,未列出。

榴石,加拿大和花莲碧玉中为钙铝榴石。同时,加拿大碧玉中可见其他产地碧玉中少见的辉石。

(3)电子探针分析结果表明,样品的主要矿物是透闪石,因Mg为Fe和Cr所置换,三个产地碧玉中Mg含量均略低于透闪石的理论值。同时,随Fe、Cr含量的增加,碧玉颜色显示出由浅至深的变化。其中,由于加拿大碧玉中Fe含量偏高,导致该产地碧玉呈现蓝绿色调。

(4)电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)测试结果显示,Sc含量对区分三个产地的碧玉样品具有一定的参考意义:花莲碧玉Sc含量明显高于其他两个产地。

作者贡献声明:

廖冠琳:构思框架,全文撰稿。

杨萧亦:数据处理。

景 瑾:文章润色。

周征宇:指导数据分析,全文修订。

金雪萍:文章润色。

参考文献:

- [1] 唐延龄,刘德权,周汝洪.和田玉的名称、文化、玉质和矿床类型之探讨[J].岩石矿物学杂志,2002,21(S):13.
TANG Yanling, LIU Dequan, ZHOU Ruhong. Study on name, culture, quality and mineral deposit of Hetian jade[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2002, 21(S): 13.
- [2] 周征宇,廖宗廷.回顾与展望:软玉的研究[J].上海地质,2005,95:63.
ZHOU Zhengyu, LIAO Zongting. Review and prospect on research of nephrite[J]. *Shanghai Geology*, 2005, 95: 63.

- [3] 江美英.台湾出土玉器的技与艺——兼谈古物分级[J].美学与视觉艺术学刊,2016,7:77.
CHIANG Meiyin. The craftsmanship and artistry of jade artifacts excavated in Taiwan: on issues of antiquity classification[J]. *Journal of Aesthetics and Visual Arts*, 2016, 7: 77.
- [4] 王时麒,员雪梅.和田碧玉的物质组成特征及其地质成因[J].宝石和宝石学杂志,2008,10(3):4.
WANG Shiqi, YUAN Xuemei. Characteristics of material compositions and geological origin of green Hetian nephrite[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2008, 10(3): 4.
- [5] 王蔚宁,廖宗廷,周征宇,等.四川龙溪软玉的宝石矿物学特征[J].宝石和宝石学杂志,2022,24(1):20.
WANG Weining, LIAO Zongting, ZHOU Zhengyu, et al. Gemmological and mineralogical characteristics of nephrite from Longxi, Sichuan Province [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2022, 24(1): 20.
- [6] 沈春霞,陈索翌,李国贵,等.台湾花莲碧玉宝石学性质研究[J].岩石矿物学杂志,2014,33(S2):35.
SHEN Chunxia, CHEN Suoyi, LI Guogui, et al. Comparative research on gemological characteristics of Hualian nephrite from Taiwan [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2014, 33 (S2): 35.
- [7] 孙丽华,王时麒.加拿大碧玉的矿物学研究[J].岩石矿物学杂志,2014,33(S):28.
SUN Lihua, WANG Shiqi. Mineralogy of green nephrite jade from Canada [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2014, 33 (S): 28.
- [8] 李雪梅.俄罗斯奥姆斯泊碧玉的矿物组成和成因研究[D].北京:中国地质大学(北京),2020.
LI Xuemei. Study on mineral composition and genesis of green nephrite in Ospinsk, Russia [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020.