第 48 卷第 1 期
2020 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 1
January，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190221

新疆塔县石英岩玉的组成、结构与颜色成因

钟 倩[1]，廖宗廷[1,2,3]，赖 萌[1]，崔 笛[1]，李 凌[1]，周征宇[1,2,3]，张灵敏[1]

(1. 同济大学海洋与地球科学学院，上海 200092；2. 同济大学宝石及工艺材料实验室，上海 200092；
3. 上海宝石及材料工艺工程技术研究中心，上海 200092)

摘 要：选取新疆塔县石英岩玉为研究对象，采用偏光显微镜、电子探针、激光 Raman 光谱仪和紫外-可见-近红外吸收光谱仪就其矿物组成、化学成分、显微结构及谱学特征进行测试分析，并对颜色成因予以探讨。结果表明：塔县石英岩玉的主要矿物组成为 *α*-石英，具粒状变晶结构，并含有不等量绿帘石、白云石、斜绿泥石、榍石、钾长石及黄铁矿、黄铜矿、赤铁矿、针铁矿等次要矿物。塔县石英岩玉的绿色主要由致色矿物绿帘石晶体结构中 Fe^{3+}的 *d*–*d* 电子跃迁和 Fe^{2+}—Fe^{3+}电荷转移引起；黄色和褐红色主要归因于石英颗粒间隙或裂隙中的纳–微米级针铁矿和赤铁矿，其紫外-可见-近红外吸收光谱的一阶导数光谱分别具有 433~434 nm、512~538 nm 和 591 nm 特征峰。

关键词：*α*-石英；Raman 光谱；石英岩玉；一阶导数光谱
中图分类号：P575.4；P619.28+.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0104–08
网络出版时间：2019–08–19



Compositions, Structures and Coloration Mechanism of Quartzite Jade from Taxkorgan, Xinjiang

ZHONG Qian[1], *LIAO Zongting*[1,2,3], *LAI Meng*[1], *CUI Di*[1], *LI Ling*[1], *ZHOU Zhengyu*[1,2,3], *ZHANG Lingmin*[1]
(1. School of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Laboratory of Gem and Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China;
3. Shanghai Engineering and Technology Research Center of Gem and Material Technology, Shanghai 200092, China)

Abstract: The mineral assemblages, chemical composition, microstructure and spectral characteristics of quartzite jade from Taxkorgan, Xinjiang were investigated by polarized microscopy, electron microprobe (EPMA), laser Raman spectroscopy and ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy (UV-Vis-NIR), and the coloration mechanism was discussed as well. The result indicates that quartzite jade from Taxkorgan consists of mainly granoblastic textured α-quartz and different amounts of epidote, dolomite, clinochlore, titanite, K-feldspar, pyrite, chalcopyrite, hematite and goethite. A combination of Fe^{3+} *d*–*d* electron transition and Fe^{2+}—Fe^{3+} charge transfer in the crystal structure of epidote is the main reason for green color. Yellow and brownish red colors are primarily attributable to nano-micron-sized goethite and hematite within quartz particles or in cracks, and some related peaks in their first-order derivative UV-Vis-NIR spectra are located at 433–434 nm, 512–538 nm and 591 nm, respectively.

Keywords: *α*-quartz; Raman spectroscopy; quartzite jade; first order derivative spectra

α-石英在地壳中分布广泛，是最主要的造岩矿物之一。由 *α*-石英为主要组成矿物、且具有工艺价值的显晶质集合体(单矿物颗粒粒径大于 20 μm)称为石英岩玉[1]。近年来，随着市场和文化的多元发展，我国的石英岩玉消费规模也在不断扩大，如河南密玉、新疆东陵石、内蒙古佘太翠、贵州贵翠、北京京白玉、广西鸡血玉等[2]。从显微结构的观点来看，部分云南黄龙玉和新疆金丝玉亦属于石英岩玉的范畴[1–4]。前人已就不同产地石英岩玉的矿床地质特征与矿床成因[5–6]、宝石矿物学[6–10]、振动谱学

收稿日期：2019–04–08。　修订日期：2019–07–16。
基金项目：上海市科委科研计划项目(15DZ2283200，18DZ2281300)。
第一作者：钟 倩(1991—)，女，博士研究生。
通信作者：廖宗廷(1962—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–04–08.　**Revised date:** 2019–07–16.
First author: ZHONG Qian (1991–), female, Doctoral candidate.
E-mail: zhongqian2012@163.com
Correspondent author: LIAO Zongting (1962–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liaozt@tongji.edu.cn

特征[9–13]、呈色机理[6–10, 13–14]等展开研究，相关成果主要包括：陈全莉等[7]和潘羽[8]认为佘太翠和密玉的绿色均由铬云母导致。杨林等[13]认为贵翠主要由石英和少量地开石组成，微量元素 Cr、V 类质同象替代地开石中的 Al^{3+}是贵翠呈现绿色的主要原因。杜杉杉等[10]认为金丝玉的褐红色由赤铁矿和针铁矿共同引起，前者含量相对较高使色调偏红。白芳芳等[14]和周丹怡等[9]认为鳞片状、点状赤铁矿、针铁矿以及绿泥石富集分别使鸡血玉呈现黑色、红色、黄色和绿色，紫色与$[FeO_4]^{4-}$空穴色心有关。

2010 年，新疆维吾尔自治区塔什库尔干自治县大同乡境内新发现一处石英岩玉矿产。野外勘查工作表明，该矿床以原生矿为主，矿体呈脉状赋存于侵入中元古界库浪那古岩群(Pt_2k)的石英二长闪长岩中，玉石颜色多样、质地纯净、结构细腻、储量丰富，具有良好的工艺性能与开发前景。目前，该地石英岩玉主要被加工制作为手镯、珠串、挂件、摆件等进行出售。然而，由于进入市场时间较短，相关研究尚未见报道。采用偏光显微镜、电子探针(EPMA)、激光 Raman 光谱仪和紫外-可见-近红外吸收光谱仪(UV-Vis-NIR)等分析测试方法，就新疆塔县大同矿区石英岩玉的矿物组成、化学成分、显微结构及谱学特征展开研究，探讨其颜色成因，旨在为塔县石英岩玉的产地鉴别、品质评估及开发利用提供科学理论依据。

1　实验

1.1　样品特征

分析测试样品共 12 块(编号：XQ-01~XQ-12，见图 1)，均采自新疆维吾尔自治区塔什库尔干自治县大同乡石英岩玉矿区。样品常见白色、青绿色、黄色，局部见灰褐、黄褐、褐红、褐黑、黑等色，多分布不均匀，存在 2 种或 3 种色调共存的现象。抛光面呈玻璃或弱油脂光泽，断口呈油脂光泽；折射率值约为 1.54~1.55(点测法)；密度值为 2.63~2.65 g/cm^3；Mohs 硬度为 6~7；长、短波紫外灯下均呈惰性；质地细腻或较细腻，白色、黄色样品一般较为洁净，其他样品内部可见灰褐或褐黄或黑色斑状、云翳状、青绿或褐黄或褐红色丝脉状、网状杂质矿物分布。

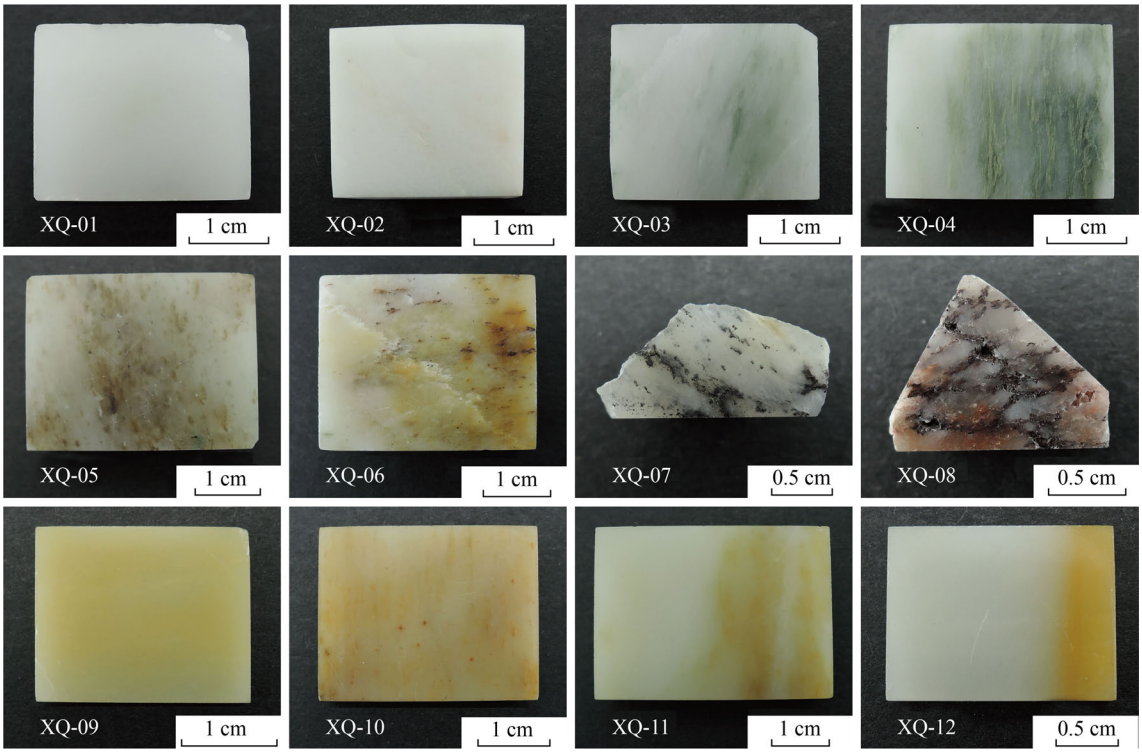


图 1　新疆塔县石英岩玉样品

Fig. 1　Quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang

1.2　样品测试

采用同济大学宝石及工艺材料实验室 BM 2100 POL 型偏光显微镜对样品进行岩相学分析。将样品磨制成厚约 0.003 cm 的标准岩石薄片，在偏光显微镜下对其矿物组成与显微结构进行观察。

采用同济大学海洋地质国家重点实验室日本 JEOL JXA-8230 型电子探针对样品进行化学成分分析(含背散射电子图像观察)。样品表面镀碳膜，每

个样品/矿物测试 2~3 个位点并求取平均值。测试条件：加速电压为 15 kV，束流为 10 nA，束斑直径为 1~5 μm。采用天然和人工合成的矿物或者氧化物(SPI)作为标样，数据处理采用 ZAF 校正方法。

采用同济大学宝石及工艺材料实验室日本 Horiba LabRAM HR Evolution 型激光 Raman 光谱仪测试样品的 Raman 光谱。测试条件：532 nm 激光器，功率 50 mW，光栅刻线密度 600 gr/mm，空间分辨率约 1 μm，扫描时间 8 s，叠加次数 5 次，扫描范围 100~4 000 cm^{-1}。测试金属矿物时降低功率、扫描时间和扫描次数，避免物相发生转变。

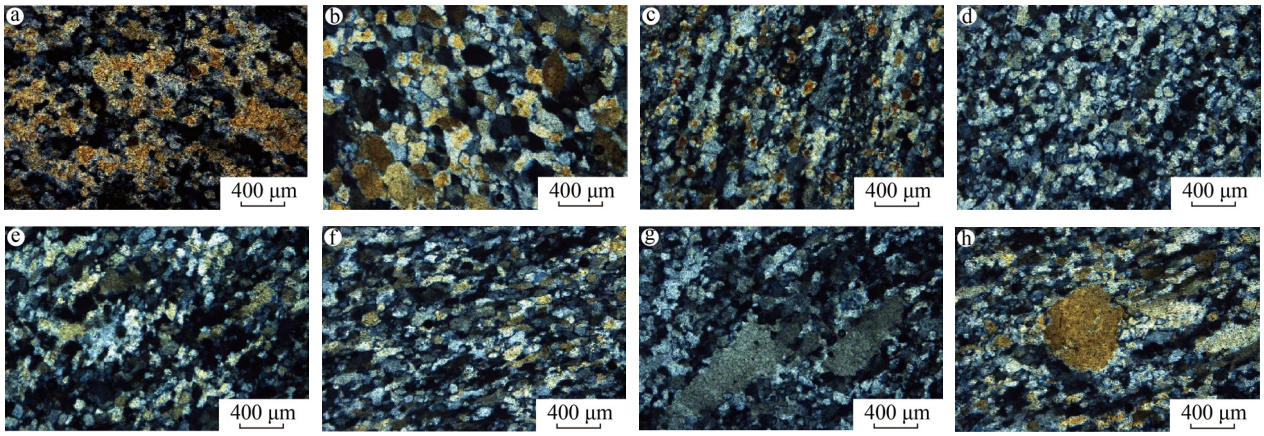
采用同济大学宝石及工艺材料实验室美国 Ocean Optics GEM-3000 型珠宝检测仪测试样品的紫外-可见-近红外吸收光谱(UV-Vis-NIR)。测试条件：分辨率为 1 nm，积分时间为 180 ms，平均次数为 20，平滑度为 1，扫描范围为 250~1 000 nm。利用 origin 软件对吸收光谱进行一阶求导处理。

2 结果与讨论

2.1 岩相学特征

图 2 为偏光显微镜下观察结果。图 2 表明，塔县石英岩玉的主要矿物组成为石英，一般含量大于 85%，品质较纯者可达 95%~98%。样品具显晶细粒变晶结构(图 2a~图 2f)，石英呈他形粒状或扁平拉长粒状，边界呈锯齿状；正低突起，最高干涉色为Ⅰ级黄白；颗粒直径大小约 0.02~0.2 mm，多为 0.05~0.08 mm，分布相对均匀；部分样品(XQ-05 和 XQ-12)局部分布有较大的石英颗粒，形成斑状变晶结构(图 2g~图 2h)。

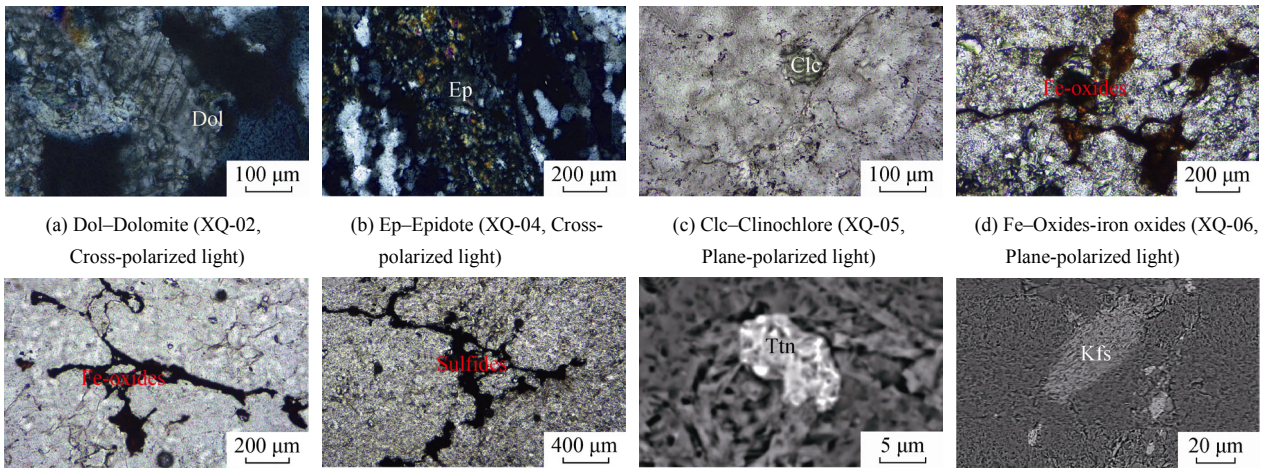
此外，偏光显微镜下观察结合电子探针(图 3、表 2 和表 3)及 Raman 光谱(图 5)测试结果表明，样品中还含有各类次要矿物。其中，白云石沿细脉分



a–f: Quartz aggregates with a fine-grained crystalloblastic texture in samples XQ-01, XQ-02, XQ-03, XQ-05, XQ-07 and XQ-12; g–h: Quartz aggregates with a porphyroblastic texture in samples XQ-05 and XQ-12.

图 2 新疆塔县石英岩玉样品的显微结构(正交偏光)

Fig. 2 Microstructures of quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang (cross-polarized light)



(a) Dol–Dolomite (XQ-02, Cross-polarized light)

(b) Ep–Epidote (XQ-04, Cross-polarized light)

(c) Clc–Clinochlore (XQ-05, Plane-polarized light)

(d) Fe–Oxides-iron oxides (XQ-06, Plane-polarized light)

(e) Fe–Oxides-iron oxides (XQ-08, Plane-polarized light)

(f) Sulfides–Metal sulfides (XQ-07, Plane-polarized light)

(g) Ttn–Titanite (XQ-03, BSE image)

(h) Kp–Potassium feldspar (XQ-07, BSE image)

图 3 新疆塔县石英岩玉样品中的次要矿物

Fig. 3 Minor minerals in quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang

布，半自形，菱形解理发育，具明显闪突起，最高干涉色为高级白(图 3a)；绿帘石呈粒状于样品绿色部位大量富集并定向排列，边缘为石英所交代，呈不规则溶蚀状，单偏光下呈黄绿或暗绿色，多色性较弱，正高突起，正交偏光下具鲜艳而明亮的灰蓝、姜黄、紫红等异常干涉色(图 3b)；斜绿泥石呈假六方片状，浅绿色，多色性弱，正低突起(图 3c)，最高干涉色为Ⅰ级灰；铁氧化物呈不规则团块状、薄膜状、网脉状沿石英裂隙或颗粒间隙分布，单偏光下部分为橙红–褐红色，透明–半透明(图 3d)，部分为黑色，不透明，仅在加大光源强度时可见边缘呈褐红色(图 3e)；金属硫化物呈粒状、不规则团块状或浸染脉状，单偏光下呈黑色，不透明(图 3f)；榍石(图 3g)和钾长石(图 3h)呈粒状，边缘不规则。

2.2　化学成分特征

表 1 为电子探针测试结果。从表 1 可以看出，塔县石英岩玉中石英的主要化学成分为 SiO_2(98.94%~99.71%)，次要化学成分包括 Na_2O(0.00%~0.09%)、K_2O(0.00%~0.08%)、CaO(0.00%~0.04%)、MgO(0.00%~0.03%)、Cr_2O_3(0.00%~0.03%)、FeO_T(0.00%~0.03%)、TiO_2(0.00%~0.05%)等。值得注意的是，不同颜色样品的致色元素 Fe 含量存在差异，具体表现为：白色区域 FeO_T 含量为 0.00%~0.02%，黄色区域为 0.01%~0.03%；尤其是对于同一样品(XQ-11 和 XQ-12)，黄色区域的 FeO_T 含量明显高于白色区域。因此，Fe 元素的赋存状态是导致塔县石英岩玉呈现黄色调的主要原因。

表 1　新疆塔县石英岩玉样品中石英的化学成分

Table 1　Chemical compositions of quartz in quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang　　***w*/%**

Sample (Color)	Composition, *w*/%												
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_3	CaO	MgO	FeO_T	MnO	BaO	Na_2O	K_2O	Total
XQ-01 (White)	99.28	bdl	0.07	bdl	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.09	0.08	99.63
XQ-02 (White)	99.51	0.02	0.02	0.01	bdl	0.03	0.02	bdl	bdl	0.05	0.03	0.04	99.73
XQ-03 (White)	99.50	bdl	0.14	bdl	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02	99.78
TQ-04 (White)	98.94	0.02	0.07	bdl	bdl	0.03	bdl	bdl	0.01	0.03	0.02	0.01	99.12
XQ-05 (White)	99.07	0.02	0.24	0.02	bdl	bdl	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	99.43
XQ-06 (White)	99.71	bdl	0.04	0.02	0.02	0.03	bdl	bdl	0.04	0.02	0.03	0.01	99.91
XQ-07 (White)	99.18	bdl	0.07	bdl	bdl	bdl	0.03	0.02	bdl	bdl	0.07	0.01	99.37
XQ-08 (White)	99.55	bdl	bdl	0.03	0.01	0.04	0.02	bdl	0.01	0.17	bdl	0.02	99.84
XQ-09 (Yellow)	99.04	0.02	0.02	bdl	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	bdl	0.07	0.06	99.28
XQ-10 (Yellow)	99.43	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	bdl	0.02	0.02	bdl	0.01	0.02	99.59
XQ-11 (White)	99.13	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	0.01	bdl	0.02	0.03	0.01	99.26
XQ-11 (Yellow)	99.64	0.02	0.05	bdl	bdl	0.03	bdl	0.02	bdl	0.08	0.02	bdl	99.86
XQ-12 (White)	98.99	bdl	bdl	bdl	bdl	0.01	bdl	bdl	bdl	0.05	bdl	0.01	99.05
XQ-12 (Yellow)	99.01	0.02	0.03	bdl	0.02	0.01	bdl	0.03	bdl	0.02	0.05	0.05	99.24

w is mass fraction; bdl represents below detection limit (0.01%); FeO_T all iron oxides (the same below).

表 2 和表 3 为次要矿物测试结果。表 2 表明，绿色塔县石英岩玉的致色矿物为绿帘石，该矿物在其他产地石英岩玉中尚未见报道，是一种新的绿色石英岩玉致色矿物，且其在部分黄色样品(XQ-09)中也少量存在。样品 XQ-08 中褐红色区域及 XQ-10 中褐黄色斑状部位的主要组成为铁氧化物，电子探针测得的 FeO_T 含量(66.37%~70.71%)和化学成分总量(79.31%~79.32%)相较于文献[15]报道的赤铁矿值(FeO_T：92.58%~99.47%，湿法化学分析)均偏低，这是由于样品中的铁氧化物主要以 Fe^{3+}形

表 2　新疆塔县石英岩玉样品中次要矿物的化学成分

Table 2　Chemical compositions of quartz in quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang

Sample	Composition, *w*/%													Mineral
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_3	CaO	MgO	FeO_T	MnO	BaO	Na_2O	K_2O	Total	
XQ-03	38.55	0.07	23.63	0.03	bdl	22.42	0.04	11.24	0.14	0.07	0.03	bdl	96.21	Epidote
XQ-04	38.15	0.09	24.74	0.01	0.04	21.96	0.26	9.23	0.30	0.05	bdl	0.01	94.82	Epidote
XQ-09	37.43	0.02	25.84	0.02	0.02	22.70	0.07	8.84	0.12	bdl	0.00	bdl	95.05	Epidote
XQ-03	32.71	30.19	6.20	0.05	0.30	27.42	0.10	0.40	0.03	0.05	0.02	0.04	97.50	Titanite
XQ-05	24.73	bdl	18.20	0.01	0.06	0.14	16.21	20.04	0.70	0.05	0.09	0.02	80.23	Clinochlore
XQ-07	63.49	0.01	18.52	bdl	0.03	0.01	0.02	bdl	0.02	0.73	0.22	16.23	99.25	K-feldspar
XQ-08	4.50	0.08	3.56	bdl	bdl	0.13	0.05	70.71	bdl	0.06	0.11	0.13	79.32	Fe-oxides
XQ-10	7.59	bdl	0.07	0.23	0.08	1.99	0.72	66.37	0.44	bdl	1.47	0.36	79.31	Fe-oxides

式存在。另外，样品中除赤铁矿外可能还含有一定量的水合铁(氢)氧化物，如表生环境下赤铁矿和针铁矿形成的前驱——水铁矿[16]。同时，水铁矿一般呈红棕色或红褐色[16–17]，推测其存在也是导致样品 XQ-08 呈现褐红色调而非亮红色调的原因之一。表 3 表明，样品 XQ-07 中含有黄铁矿和黄铜矿两类金属硫化物，其化学成分分别以 Fe(45.88%)、S(54.22%)和 Cu(33.37%)、Fe(29.98%)、S(35.87%)为特征。

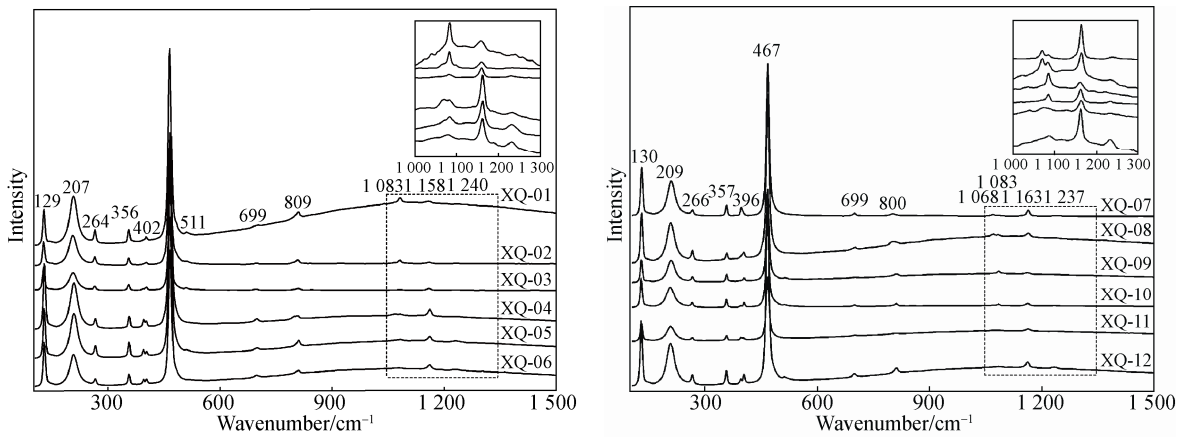
表 3 新疆塔县石英岩玉样品中金属硫化物的化学成分

Table 3 Chemical compositions of metal sulfides in quartzite jade sample from Taxkorgan, Xinjiang

Sample	Composition, *w*/%							Mineral
	Fe	Cu	Pb	Zn	Co	S	Total	
XQ-07	45.88	0.01	0.16	bdl	0.06	54.22	100.33	Pyrite
XQ-07	29.98	33.37	bdl	0.05	0.05	35.87	99.32	Chalcopyrite

2.3 Raman 光谱特征

塔县石英岩玉样品的主要组成矿物 α-石英属三方晶系，空间群为 $P3_121$，单位晶胞内分布有 3 个 Si 和 6 个 O 原子，自由度为 27。在 24 个光学振动模式中，具有 Raman 活性的为 4 个 A_1 和 8 个二重简并的 E；此外，受晶体内部 Coulomb 力作用影响，E 模可发生分裂，出现分别平行和垂直于样品表面振动的横光学模 LO 和纵光学模 TO[18–21]。测试结果(见图 4 和表 4)表明，样品主要表现为 100~300 cm^{-1}、350~550 cm^{-1}、650~850 cm^{-1} 和 1 000~1 300 cm^{-1} 范围内 4 组强弱不一的 Raman 谱峰。其中，465 cm^{-1} 附近最强谱峰、356 和 511 cm^{-1} 附近弱谱峰以及 400 cm^{-1} 附近分裂双峰为 Si—O 弯曲振动所致；699 cm^{-1} 附近弱谱峰和 800 cm^{-1} 附近分裂双峰为 Si—O—Si 对称伸缩振动所致；1 068、1 083、1 158 和 1 240 cm^{-1} 附近弱谱峰为 Si—O 非对称伸缩振动所致；129、207 和 264 cm^{-1} 附近谱峰与[SiO_4]基团的转动或平动有关[20–21]。



(a) Samples XQ-01–XQ-06 (b) Samples XQ-07–XQ-12

图 4 新疆塔县石英岩玉样品中 α-石英的 Raman 光谱

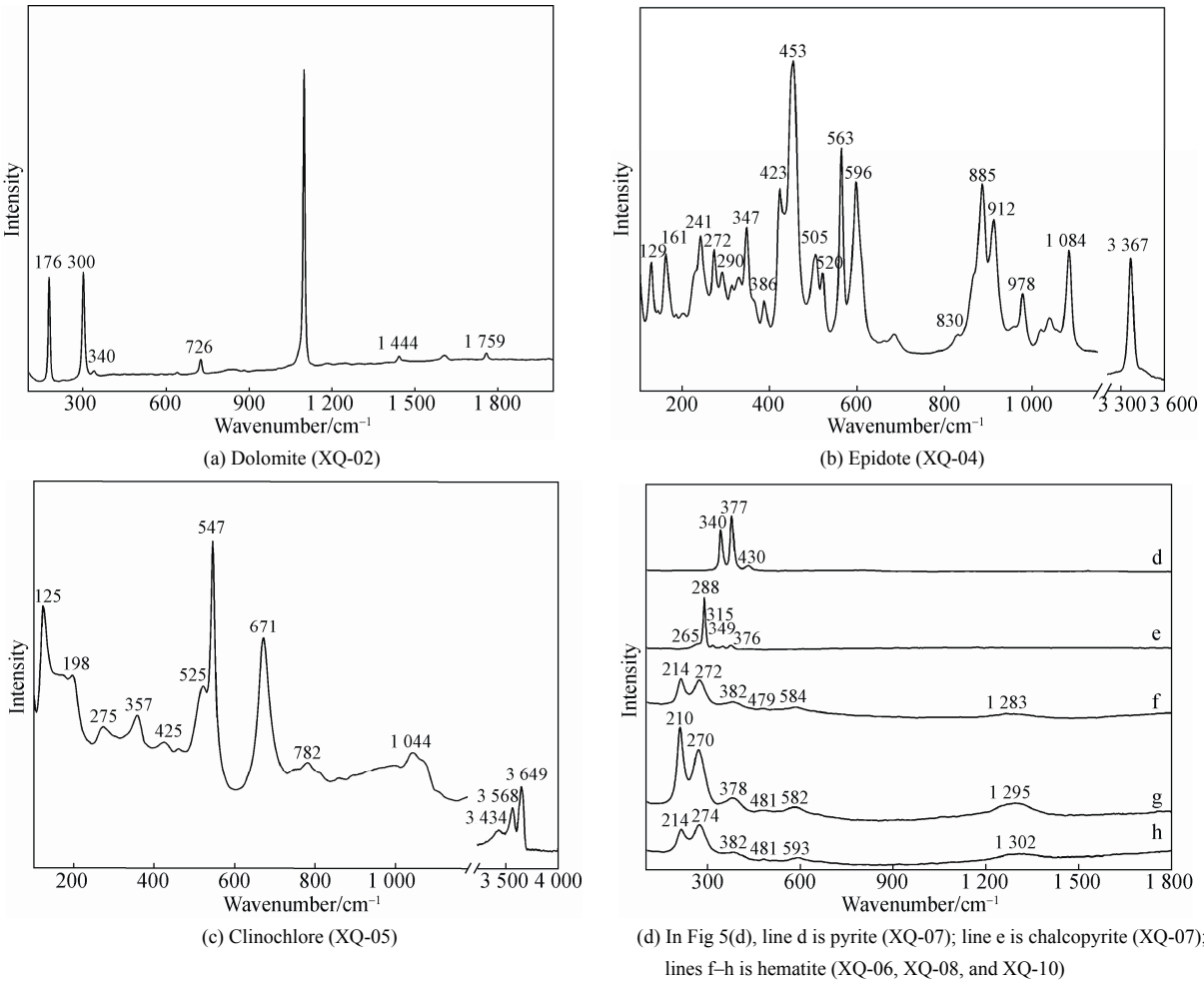
Fig. 4 Raman spectra of α-quartz in quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang

表 4 新疆塔县石英岩玉样品中 α-石英的 Raman 谱峰频率

Table 4 Raman frequencies of α-quartz in quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang

Sample	Raman frequency/cm^{-1}														
	A_1	A_1	A_1	A_1	E(TO+LO)	E (TO+LO)	E(TO)	E(LO)	E(TO)	E(LO)	E(TO+LO)	E(TO)	E(LO)	E(TO)	E(TO+LO)	E(LO)
XQ-01	207	356	465	1 083	129	264		402		511	699		809		1 158	1 240
XQ-02	205	356	464	1 082	127	264		404		511	697		808	1 068	1 160	1 234
XQ-03	207	356	463	1 080	127	264	395	403		509	697		809		1 160	1 231
XQ-04	207	356	465	1 082	128	266	395	402			697	800	807	1 070	1 161	1 234
XQ-05	209	356	465	1 083	129	266	395	404		509	697		810	1 071	1 163	1 233
XQ-06	207	356	465	1 078	129	265	395	404			697		810		1 161	1 231
XQ-07	209	357	467	1 083	130	266	396				699	800		1 068	1 163	1 237
XQ-08	208	357	467	1 083	130	266		404			699	800		1 070	1 163	1 233
XQ-09	209	357	467	1 085	129	266		404		511	699		810	1 066	1 160	
XQ-10	207	356	465	1 083	129	266	395	404		511	699		810	1 068	1 161	1 233
XQ-11	207	357	467		129	266	395	403			699		809	1 073	1 163	
XQ-12	207	356	465	1 085	129	266	395	403		511	698		810		1 161	1 233
α-quartz[19]	205	354	464	1 081	128	263	393	403	450	509	695	796	809	1 064	1 160	1 231

图 5 为次要矿物 Raman 光谱测试结果。图 5 进一步验证了塔县石英岩玉样品中白云石、绿帘石、斜绿泥石、黄铁矿、黄铜矿和赤铁矿的存在。其中，白云石(图 5a)的 Raman 谱峰主要位于 1 098、1 444、726 及 300、340、176 cm^{-1} 处，分别为$[CO_3]^{2-}$基团的对称、非对称伸缩振动、面内弯曲振动及晶格振动所致[22]。绿帘石(图 5b)的 Raman 光谱主要表现为$[SiO_4]$、$[Si_2O_7]$、M—O 及 M—OH 基团振动特点，563、596、830、885 和 978 cm^{-1} 处谱峰为 Si—O 振动所致，423 cm^{-1} 处谱峰为 Si—O—Si 弯曲振动所致，347、386、453、505 cm^{-1} 处谱峰为 M-O(M 为 Al^{3+}和/或 Fe^{3+})振动所致[23]，3 367 cm^{-1} 处锐谱峰归属于 OH 伸缩振动。斜绿泥石(图 5c)的 Raman 谱峰主要位于 547、671 和 3 649、3 568、3 434 cm^{-1} 处，分别归属于 Si—O—Si、Mg—O—OH 和 OH 伸缩振动[24]。黄铁矿(图 5d 中的谱线 d)的 Raman 谱峰位于 340、377 及 430 cm^{-1} 处，分别由 Fe—$[S_2]^{2-}$变形振动、Fe—$[S_2]^{2-}$伸缩振动和 S—S 伸缩振动所致[25]。黄铜矿(图 5d 中的谱线 e)在 288 cm^{-1} 处最强 Raman 谱峰为 S^{2-}振动的角频率[26]。赤铁矿(图 5d 中的谱线 f~h)在 210~214、479~481 cm^{-1} 和 270~274、378~382、582~593 cm^{-1} 处的 Raman 谱峰分别属于 A_{1g} 和 E_g 振动模式，1 283~1 303 cm^{-1} 处宽峰属于声子二次散射振动[27]；且谱峰位置相较于 α-Fe_2O_3 标准谱峰发生约 10~35 cm^{-1} 的红移，推测与样品内混有其他铁(氢)氧化物有关。



(a) Dolomite (XQ-02)　(b) Epidote (XQ-04)

(c) Clinochlore (XQ-05)　(d) In Fig 5(d), line d is pyrite (XQ-07); line e is chalcopyrite (XQ-07); lines f–h is hematite (XQ-06, XQ-08, and XQ-10)

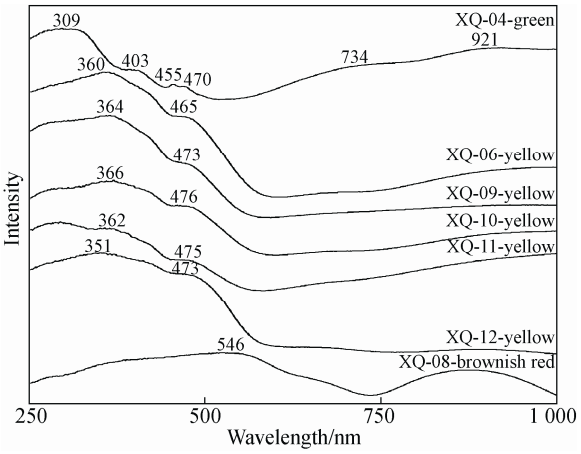
图 5　新疆塔县石英岩玉样品中次要矿物的 Raman 光谱

Fig. 5　Raman spectra of minor minerals in quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang

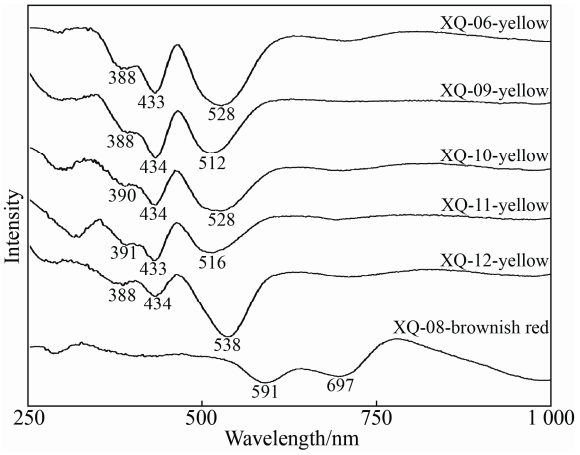
2.4　UV-Vis-NIR 吸收光谱特征

塔县石英岩玉样品绿色区域的 UV-Vis-NIR 谱(图 6a，XQ-04)主要受绿帘石矿物晶体结构中的 Fe^{3+}和 Fe^{2+}影响，致色元素离子对可见光选择性吸收后的残余能量组合构成了绿帘石的绿色调。其中，可见光区域内 403、455 和 470 nm 处的吸收峰分别归属于八面体场中 Fe^{3+}的 $^6A_{1g}\rightarrow{}^4E_g(^4D)$、$^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}(^4D)$和 $^6A_{1g}\rightarrow{}^4E_g+{}^4A_{1g}$ (^4G)六重~四重自旋禁戒跃迁；309 nm 处的吸收峰为 O^{2-} —Fe^{3+}电荷转移所致，以 734 和 921 nm 为中心的吸收宽峰则分别与 Fe^{3+}的 $^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}(^4G)$跃迁、$Fe^{2+}$—$Fe^{3+}$荷移和 Fe^{2+}的 $^5T_{2g}\rightarrow{}^5E_g$ (^5D)跃迁、Fe^{3+}的 $^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}(^4G)$跃迁有关[28]。

样品黄色和褐红色区域 UV-Vis-NIR 谱(图 6a)的主要吸收分别位于 351~366、465~476 和 546 nm 处，其一阶导数光谱如图 6b 所示。前人[29]研究指出，针铁矿 UV-Vis 一阶导数光谱的特征峰是位于 545~535 nm 的主峰并伴有 435 nm 次级峰，赤铁矿是位于 595~555 nm 之间的主峰，二者以纳-微尺度赋存于石英颗粒间隙或裂隙中，分别导致石英质玉石呈现黄色调或红色调。因此，塔县石英岩玉样品褐红色区域具有的 591 nm 处特征峰表明其致色矿物主要为赤铁矿；黄色区域具有的 433~434 nm 和 512~538 nm 处特征峰表明其致色矿物主要为针铁矿，且前者峰位相对稳定，后者则随样品颜色明度、饱和度的提高(图 1)逐渐由 512 nm (XQ-09)红移至 538 nm (XQ-12)。此外，样品 XQ-06 和 XQ-10 中含有的少量赤铁矿(见图 5d 中的谱线 f~h)也是造成其特征峰相对红移(528 nm)的原因之一。



(a) UV-Vis-NIR absorption spectra



(b) First derivative spectra of UV-Vis-NIR absorption spectra

图 6 新疆塔县石英岩玉样品的紫外-可见-近红外吸收光谱及一阶导数光谱

Fig. 6 UV-Vis-NIR absorption spectra and their first order derivative spectra of quartzite jade samples from Taxkorgan, Xinjiang

3 结论

1) 新疆塔县石英岩玉的主要矿物组成为 α-石英(SiO_2：98.94%~99.71%)，呈显晶粒状变晶结构，石英颗粒直径多为 0.05~0.08 mm，分布均匀。次要矿物含绿帘石、白云石、斜绿泥石、榍石、钾长石以及黄铁矿、黄铜矿、赤铁矿、针铁矿等金属矿物。

2) 新疆塔县石英岩玉中 α-石英特征 Raman 谱峰主要位于 350~550 cm^{-1}、650~850 cm^{-1}、1 000~1 300 cm^{-1} 和 100~300 cm^{-1} 范围内，分别与 Si—O 弯曲振动、Si—O—Si 对称、非对称伸缩振动和[SiO_4]基团转动或平动有关。

3) 新疆塔县石英岩玉的绿色主要由次要矿物绿帘石中的 Fe^{3+}和 Fe^{2+}所致，其可见光区域内 403、455 和 470 nm 处吸收峰分别归属于八面体场中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4E_g$ (${}^4D$)、${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ (${}^4D$)和 ${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4E_g+{}^4A_{1g}$ (${}^4G$)六重~四重自旋禁戒跃迁。

4) 新疆塔县石英岩玉的黄色和褐红色主要与石英颗粒间隙或裂隙中的纳-微米级针铁矿和赤铁矿有关，其紫外-可见吸收光谱的一阶导数光谱特征峰分别位于 433~434、512~538 和 591 nm 处。

参考文献:

[1] 全国珠宝玉石标准化技术委员会. GB/T 34098—2017 石英质玉分类与定名[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[2] CHEN Hua, KE Jie, ZHOU Danyi, et al. Discussion on the nomenclature of quartzose jade with different commodity names in China based on the gemological characteristics[A]//Gemology & Technology: Proceedings of China International Gems & Jewelry Academic Conference (2015)[C]. Beijing: China Gems Magazine, 2015: 161–171.

[3] WANG Shiqi, ZHANG Xuemei. Discussion and analysis on the concepts of the eight scientific names of jade [A]//Gemology & Technology: Proceedings of China International Gems & Jewelry Academic Conference (2015)[C]. Beijing: China Gems Magazine, 2015: 239–244.

[4] 新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局. DB65/T 3442—2013 金丝玉[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

[5] 沈华, 吴跃东, 金世恒, 等. 安徽霍山石英岩玉矿床地质特征与地球物理找矿方法研究[J]. 华东地质, 2017, 38(1): 51–57.
SHEN Hua, WU Yuedong, JIN Shiheng, et al. East China Geol (in Chinese), 2017, 38(1): 51–57.

[6] 杨梦楚. 云南龙陵黄龙玉的成因分析，以及矿物学特征、品质特征耦合分析[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
YANG Mengchu. Study on the formation and coupling analysis on Huanglong jade (chrismatite) from Longling county, Yunnan (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2012.

[7] 陈全莉, 包德清, 姚伟, 等. “佘太翠”玉的成分及结构研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 2013, 15(2): 1–6.
CHEN Quanli, BAO Deqing, YAO Wei, et al. J Gems Gemmol (in

Chinese), 2013, 15(2): 1–6.

[8] 潘羽. 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, 2017.
PAN Yu. The study on gemological characteristics and genesis of Mixian County Jade from Henan (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2017.

[9] ZHOU Danyi, CHEN Hua, LU Taijin, et al. Comparative study of gemological characteristic of quartzose jade with different color from Guilin, Guangxi province[A]//Gemology & Technology: proceedings of China International Gems & Jewelry Academic Conference (2017)[C]. Beijing: Geological Publishing House, 2017: 215–219.

[10] 杜杉杉, 殷科, 韩文, 等. 一种商业名为“金丝玉”的矿物学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2014, 16(4): 49–53.
DU Shanshan, YIN Ke, HAN Wen, et al. J Gems Gemmol (in Chinese), 2014, 16(4): 49–53.

[11] 陈全莉, 包德清, 尹作为, 等. “佘太翠”玉的振动光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2787–2790.
CHEN Quanli, BAO Deqing, YIN Zuowi, et al. Spectrosc Spect Anal (in Chinese), 2013, 33(10): 2787–2790.

[12] 裴景成, 范陆薇, 谢浩. 云南龙陵黄龙玉的振动光谱及XRD光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(12): 3411–3414.
PEI Jingcheng, FAN Luwei, XIE Hao. Spectrosc Spect Anal (in Chinese), 2014, 34(12): 3411–3414.

[13] YANG Lin, MASHKOVTSEV R, BOTIS S, et al. Study of color formation for green quartzite (Guizhou Jade)[A]//proceedings of China International Gems & Jewelry Academic Conference (2009)[C]. Beijing: National Gems & Jewelry Technology Administrative Center, 2009: 219–222.

[14] 白芳芳, 阮青锋, 魏敬国, 等. 桂林鸡血玉的致色机理研究[J]. 矿物岩石, 2016, 36(4): 1–9.
BAI Fangfang, RUAN Qingfeng, WEI Jingguo, et al. J Miner Petrol (in Chinese), 2016, 36(4): 1–9.

[15] 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学(上册)[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 422.

[16] 王小明, 杨凯光, 孙世发, 等. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为[J]. 地学前缘, 2011, 18(2): 339–347.
WANG Xiaoming, YANG Kaiguang, SUN Shifa, et al. Earth Sci Front (in Chinese), 2011, 18(2): 339–347.

[17] ZHOU Danyi, CHEN Hua, LU Taijin, et al. Research progress on the coloration of yellow to red cryptocrystalline quartzite jade[A]// Gemology & Technology: proceedings of China International Gems & Jewelry Academic Conference (2013)[C]. Beijing: China Gems Magazine, 2013: 179–185.

[18] SCOTT J F, PORTO S P S. Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz[J]. Phys Rev, 1967, 161(3): 903–910.

[19] BRIGGS R J, RAMDAS A K. Piezospectroscopy of the Raman spectrum of α-quartz[J]. Phys Rev B, 1977, 16(8): 3815–3826.

[20] ETCHEPARE J. Vibrational normal modes of SiO_2. I. α and β quartz[J]. J Chem Phys, 1974, 60(5): 1873–876.

[21] LIU L, LV C J, ZHUANG C Q, et al. First-principles simulation of Raman spectra and structural properties of quartz up to 5 GPa[J]. Chin Phys B, 2015, 24(12): 127401(1–9).

[22] 闻辂. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988: 55–59.

[23] QIN F, WU X, WANG Y, et al. High-pressure behavior of natural single-crystal epidote and clinozoisite up to 40 GPa[J]. Phys Chem Miner, 2016, 43(9): 649–659.

[24] CZAJA M, MARIOLA K G, RADOSŁAW L, et al. Luminescence and other spectroscopic properties of purple and green Cr-clinochlore[J]. Phys Chem Miner, 2014, 41(2): 115–126.

[25] 安燕飞, 郑刘根, 孙倩文, 等. 皖北卧龙湖煤矿岩-煤蚀变带黄铁矿 Raman 光谱特征及意义[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(4): 986–990.
AN Yanfei, ZHENG Liugen, SUN Qianwen, et al. Spectrosc Spect Anal (in Chinese), 2016, 36(4): 986–990.

[26] 袁学银, 郑海飞. 常温和 0.1~1 400 MPa 条件下黄铜矿的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 87–91.
YUAN Xuegen, ZHENG Haifei. Spectrosc Spect Anal (in Chinese), 2014, 34(1): 87–91.

[27] 沈红霞. 铁氧化物/金核壳粒子的制备及表面增强拉曼光谱研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
SHEN Hongxia. Synthesis and surface enhanced Raman spectroscopic studies of iron oxide@Au core-shell structures (in Chinese, dissertation). Suzhou: Suzhou University, 2009.

[28] 马尔福宁 A S. 矿物物理学导论[M]. 李高山, 贺义兴, 何绍武, 等译. 北京: 地质出版社, 1984: 170–177.
MARFUNIN A S. Physics of Minerals and Inorganic Materials: An Introduction (in Chinese). In: LI G S, HE Y X, HE S W, et al. trans. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 170–177.

[29] 张勇, 魏然, 柯捷, 等. 黄色和红色石英质玉石的颜色成因研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(1): 139–146.
ZHANG Yong, WEI Ran, KE Jie, et al. Acta Petrol et Mineral (in Chinese), 2016, 35(1): 139–146.