

宋彦军, 李甘雨, 张健, 等. 黄绿色明矾石玉的矿物学特征及颜色成因研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 709 – 719.
SONG Yan – jun, LI Gan – yu, ZHANG Jian, et al. Mineralogical Characteristics and Coloration Mechanism of Yellow – Green Alunite Jade[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 709 – 719. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202003160036】

黄绿色明矾石玉的矿物学特征及颜色成因研究

宋彦军^{1,2}, 李甘雨³, 张健⁴, 陶隆凤¹, 刘云贵¹, 张璐⁵

- (1. 河北地质大学宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031;
- 2. 河北地质大学珠宝检测中心, 河北 石家庄 050031;
- 3. 河北地质大学教学发展中心, 河北 石家庄 050031;
- 4. 河北地质大学资源学院, 河北 石家庄 050031;
- 5. 河北省地质环境监测院, 河北 石家庄 050031)

摘要: 黄绿色明矾石玉作为近年来市场上新出现的玉石品种, 目前有关其宝石矿物学特征的研究相对不足, 为其科学鉴定和质量评价造成一定困难。为此, 本文采用红外光谱、X 射线粉晶衍射、拉曼光谱、扫描电镜、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱及紫外可见光谱等测试技术, 从矿物组成、显微结构、化学成分等方面对黄绿色明矾石玉进行系统研究, 并分析其颜色成因。结果表明: 黄绿色明矾石玉的主要矿物组成为明矾石, 未见其他矿物成分; 玉石整体呈隐晶质结构, 粒尺寸小于 5 μm , 这是样品呈现细腻玉石质感的主要原因, 但由于缺少如纤维状或鳞片状交织结构, 韧性相对较差; 黄绿色明矾石玉主要化学成分为 O、Al、S、K, 此外过渡金属元素 V、Fe、Cr 含量较高, 平均含量分别为 23591. 52 $\mu\text{g/g}$ 、4717. 99 $\mu\text{g/g}$ 、2077. 67 $\mu\text{g/g}$, 结合紫外可见光谱测试存在的 500nm 以下和以 826nm 为中心的吸收, 认为其黄绿色形成与 V^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 进入明矾石晶格中类质同相替代 Al^{3+} 有关; 明矾石玉黄褐色风化皮结构相对较粗, 主要组成矿物为明矾石和石英, 含少量针铁矿和极少量锐钛矿, 其黄褐色主要受以针铁矿为主的表生褐铁矿浸染所致。本研究基本明确了黄绿色明矾石玉的宝石矿物学特征及其致色机理, 可为今后该玉石的科学鉴定和质量评价提供数据支持。

关键词: 明矾石玉; 矿物组成; 显微结构; 颜色成因; 电感耦合等离子体质谱法; 紫外可见光谱法

- 要点:**
- (1) 对黄绿色明矾石玉的矿物组成、显微结构、化学成分等性质进行了系统分析。
 - (2) 明矾石玉呈隐晶质结构, 晶粒尺寸小于 5 μm 。
 - (3) V^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 对 Al^{3+} 的类质同相替代是导致黄绿色形成的主要原因。

中图分类号: O657. 31; P575. 4 文献标识码: A

明矾石是一种岛状基型硫酸盐矿物, 主要形成于含硫酸的低温热液与中酸性火成岩中的碱性长石或斜长石间的蚀变反应, 此外在砂岩、黏土和铝土矿中也有产出^[1]。在工业领域, 明矾石的用途广泛, 可用来提取明矾和制备不含氯的钾肥、钾盐、氧化铝、铝盐以及催化剂载体等^[2-3]。目前我国已在浙江、安徽、福建等多个省份发现了明矾石资源, 探明

储量居世界前列^[4-6]。近年来, 玉石市场新出现了一种黄绿色明矾石质玉, 该种玉石颜色鲜艳且结构细腻, 受到很多商家和消费者的关注。前人虽围绕明矾石的成因产状、晶体结构、物化性质以及谱学特征等方面开展了大量研究^[7-16], 但有关其在宝石矿物学领域的研究相对较少, 且主要集中于鸡血石的分类和绿松石相似

收稿日期: 2020 – 03 – 16; 修回日期: 2020 – 04 – 20; 接受日期: 2020 – 06 – 02
基金项目: 中央引导地方科技发展专项(19944903G); 河北省高等教育教学改革研究与实践项目(2019GJJG297); 河北地质大学博士科研启动资金(BQ2018017)
作者简介: 宋彦军, 博士, 讲师, 从事宝石及矿物材料研究。E – mail: 728225185@ qq. com。

品的鉴定筛查方面。如戴慧等^[17]、韩孝朕等^[18]分别采用红外光谱、粉晶衍射和拉曼光谱等不同手段对昌化鸡血石进行分析研究,指出昌化鸡血石中存在以明矾石和石英为“地”的品种,其中的明矾石呈半自形粒状,尺寸 0.03 ~ 0.1mm,此外含少量黄铁矿和镜铁矿;孙丽华等^[19]曾采用红外光谱、拉曼光谱、粉晶衍射配合扫描电镜等手段对两种黄绿-黄褐色的绿松石相似玉石进行测试,结果显示其主要矿物成分为明矾石和磷灰石,镜下粒度小于 10 μ m;陈全莉等^[20]采用红外光谱配合粉晶衍射的方法对白色和黄色系绿松石“伴生矿”进行研究,结果显示均为明矾石群矿物,其中白色系样品主要成分为磷铝钒和磷钙铝钒,黄色系样品主要为钠明矾石。

由此可见,由于明矾石玉问世时间较短,目前尚未有将明矾石玉作为一个独立玉石品种开展系统研究的报道,其各项宝石矿物学特征尚不明确,这不仅为该种玉石的鉴定和科学评价造成一定困难,也限制了明矾石玉资源的进一步开发利用。鉴于此,本文首先采用红外光谱 (FTIR) 和 X 射线粉晶衍射 (XRD) 对黄绿色明矾石玉进行矿物成分研究,进而借助偏光显微镜配合激光拉曼光谱和扫描电镜

(SEM) 的手段分析其显微结构特征及加工性能,最后结合能谱 (EDS)、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 和紫外可见光谱 (UV-Vis) 对其化学成分和颜色成因进行深入分析及讨论,以期为明矾石质玉的科学鉴定、评价和进一步开发利用提供数据支持。

1 实验部分

1.1 样品及基本特征

实验样品共 5 件,均购于湖北十堰珠宝玉石市场,样品编号 AJ-01 至 AJ-05 (图 1)。其中样品 AJ-01 和 AJ-02 为原石,呈不规则椭圆形结核状,两件样品局部已进行切割,露出的内部主体为鲜艳的黄绿色,致密块状构造,结构细腻,外皮呈黄褐色,结构相对疏松,局部可见白色细脉;样品 AJ-01 相对密度为 2.64, AJ-02 为 2.68;样品 AJ-03 和 AJ-04 为经过简单切割打磨的半成品,均呈黄绿色,相对密度分别为 2.74 和 2.72; AJ-05 为抛光好的椭圆形戒面,黄绿色,点测法测其折射率为 1.57,相对密度 2.78。所有样品均不透明,土状光泽-蜡状光泽,抛光后可接近玻璃光泽,摩氏硬度 3~4,紫外荧光下均显惰性。

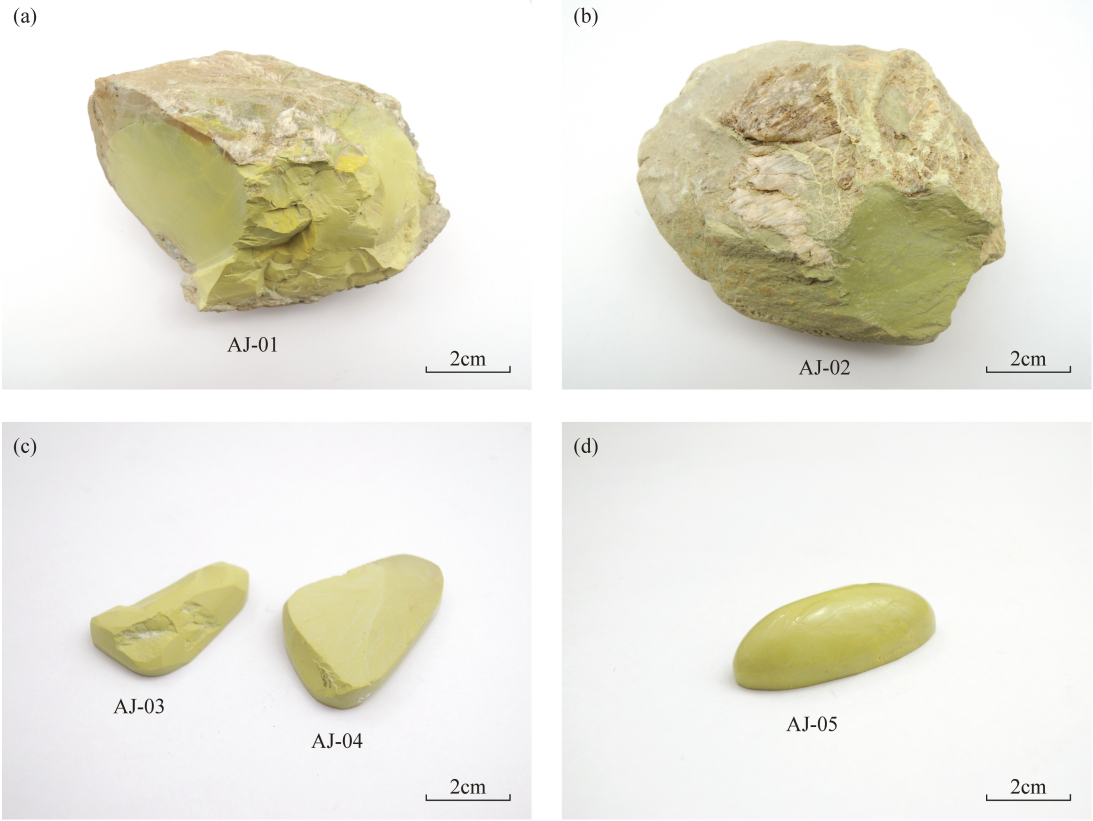


图1 测试的明矾石玉样品外观

Fig.1 Alunitic jade samples examined in this study

5 件样品中两件原石样品的相对密度略低,应是由于其外层包裹有结构相对疏松的风化皮所致。

1.2 测试仪器及工作条件

明矾石玉样品的矿物组成分析:采用红外光谱及 X 射线粉晶衍射对样品进行测试。红外光谱测试采用美国赛默飞世尔 IS5 型傅里叶变换红外光谱仪,直接反射法测试,测试范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$,扫描次数 32 次,分辨率 4cm^{-1} ;粉晶衍射测试采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型衍射仪,Cu 靶,工作电压为 40kV,电流 30mA,测试范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° 。

明矾石玉的显微结构特征分析:采用偏光显微镜和扫描电子显微镜分别对样品薄片和新鲜断面进行观察。其中薄片观察采用德国徕卡 DM 2700P 型偏光显微镜完成,并配合英国雷尼绍 InVia 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪对镜下的次要矿物加以确认,激光波长 785nm 和 532nm 选择性切换,测试范围为 $100 \sim 2000\text{cm}^{-1}$,曝光时间 10s,叠加 3 次;扫描电镜测试采用日本日立 SU8220 型场发射扫描电子显微镜完成,加速电压为 20kV。

明矾石玉样品的化学成分和颜色成因分析:通过能谱仪及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪进行化学成分测试,联合紫外可见光谱仪对样品颜色成因进行分析。其中能谱测试采用扫描电镜加装的美国 AMETEK EDAX 能谱仪完成;激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测试采用澳大利亚科学仪器公司 RESolution - LR 型激光剥蚀系统配合美国赛默飞世尔 ICAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪完成,激光剥蚀光斑直径为 $29\mu\text{m}$,能量密度 $3\text{J}/\text{cm}^2$,剥蚀频率 8Hz,载气采用高纯度氦气,氦气流量 $0.6\text{L}/\text{min}$,辅助气(氩气)流量 $0.8\text{L}/\text{min}$,测试元素包含 Ti、Fe、Mn、V、Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、Co;紫外可见光谱测试采

用国产标旗 GEM - 3000 型紫外可见光谱仪完成,测试波段为 $220 \sim 1000\text{nm}$,积分时间 120ms。

2 结果与讨论

2.1 黄绿色明矾石玉的矿物组成特征

对 5 件样品的黄绿色主体及两件原石样品的黄褐色外皮进行红外光谱测试,结果基本一致,以样品 AJ - 01 为例,如图 2a 所示。黄绿色主体的红外光谱特征与明矾石类矿物相一致,其中 3485cm^{-1} 强峰及 3515cm^{-1} 吸收肩归属于 $[\text{OH}]^-$ 基团伸缩振动, $1020 \sim 1230\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收主要由 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团 ν_3 伸缩振动所致, $590 \sim 690\text{cm}^{-1}$ 的吸收由 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团 ν_4 伸缩振动所致, 515cm^{-1} 吸收峰由 Al—O 八面体振动引起, 426cm^{-1} 附近吸收峰为 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 基团 ν_2 伸缩振动所致^[15-16,21-22]。相比之下,黄褐色外皮的测试结果稍有不同,明矾石的特征吸收峰仍存在但峰强减弱,峰形宽化,推测是风化作用使外皮中的明矾石脱水、结晶度下降所致。此外,外皮部分还存在明显的 795cm^{-1} 、 777cm^{-1} 分裂峰及 464cm^{-1} 吸收峰,次为石英中 Si—O 对称伸缩振动所致^[23-24]。

明矾石族矿物种类众多,化学通式可写为 $\text{AB}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$,其中 A 位可被 K、Na、Ca、Ba 等占据,B 位可被 Al、Fe、Mg、V、Cr、Mn、Cu 等占据,从而形成如明矾石 ($\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$)、钠明矾石 ($\text{NaAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$)、黄钾铁矾 ($\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$) 等几十种矿物^[7-9]。很多情况下仅通过红外光谱难以对具体种属进行准确鉴定^[7,25],需采用红外光谱与 X 射线粉晶衍射联用的方法对其进行有效鉴定^[26-27]。因此,本文对两件原石样品的黄绿色主体部分和黄褐色外皮进行了粉晶衍射测试,结果基本一致,以 AJ - 01 为例,如图 2b 所示。黄绿色部分的主要衍射峰为:

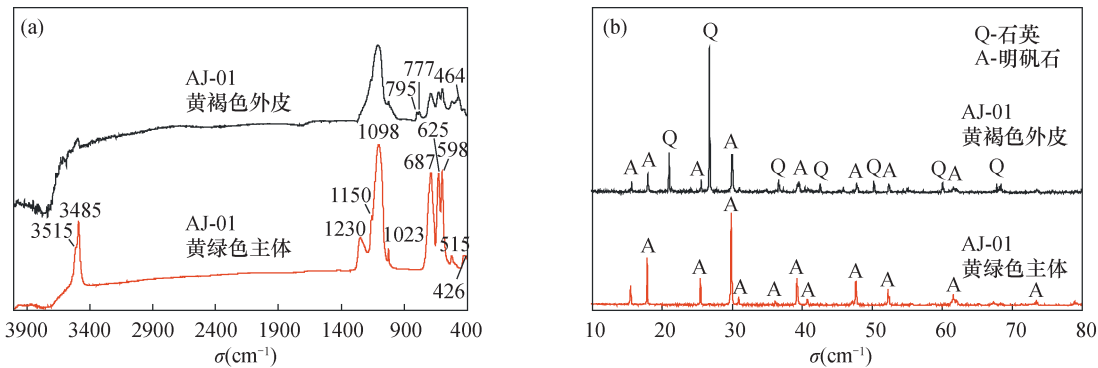


图 2 明矾石玉样品的(a)红外光谱及(b)粉晶衍射谱图
Fig.2 (a) FTIR spectra and (b) XRD spectra of alunite jade samples

$d=0.573、0.497、0.350、0.299、0.289、0.229、0.191、0.175$ 和 0.151nm ,这与标准明矾石卡片(PDF14-0136)和王翠芝等^[16]报道的明矾石衍射峰位相一致,结合红外光谱测试结果,可以确认黄绿色明矾石玉的主要矿物组成为单一的明矾石相($\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$),未发现以往报道^[19-20]中所见的钠明矾石、磷灰石和磷铝钒等矿物;黄褐色外皮的粉晶衍射图谱同样显示了明显的明矾石衍射峰,并存在 $d=0.424、0.333、0.212、0.182$ 和 0.154nm 衍射峰位。经分析,与标准石英(PDF46-1045)衍射峰位基本一致,结合红外光谱测试结果,表明黄褐色外皮主要矿物组成为明矾石和石英。

2.2 黄绿色明矾石玉的显微结构特征

对两件原石样品进行薄片观察可以发现,黄绿色主体部分的明矾石颗粒细小,总体呈隐晶质结构,局部呈细小的毛毡状纤维交织结构,单偏光下明矾石呈白-淡黄色,正交偏光下最高干涉色二级蓝(图3a、b);明矾石玉靠近外皮处结构相对较粗,并可见明显的铁锰质矿物不规则浸染现象(图3c、d),由于浸染的铁锰质矿物常呈无定形胶体态,颗粒尺

寸极小(可达纳米级),因此其浸染面积虽大但总含量低,在红外光谱、粉晶衍射中难以识别^[28-30];在外皮中还可观察到不规则分布的无色细脉,脉中夹杂有半自形-他形粒状无色矿物,正低突起,正交偏光下干涉色一级白(图3e、f),利用显微激光拉曼光谱测试,其特征拉曼峰位于 $128、208、356、395$ 和 464cm^{-1} (图4a),与“RRUFF”矿物谱学数据库(<https://rruff.info>)中石英拉曼特征峰基本一致,结合红外光谱和粉晶衍射同样检测到外皮中石英的存在,因此判断其为石英脉;此外,在外皮部分可见呈不规则破碎状的红褐色矿物和极少量不规则黑色矿物分布其中(图3g、h),经拉曼光谱测试红褐色矿物拉曼特征峰位于 $243、300、399、564$ 和 1359cm^{-1} (图4b),黑色矿物拉曼峰位于 $146、401、520、642\text{cm}^{-1}$ (图4c),通过与“RRUFF”矿物谱学数据库对比,确定前者为针铁矿,后者为锐钛矿。两者之中,针铁矿周围的晕染现象明显,因此认为以针铁矿为主的表生成因褐铁矿浸染是黄褐色外皮的主要颜色来源,这也与其他多种玉石外皮的次生黄褐色的致色机理相一致^[31-34]。锐钛矿作为一种低温热液产物,常温

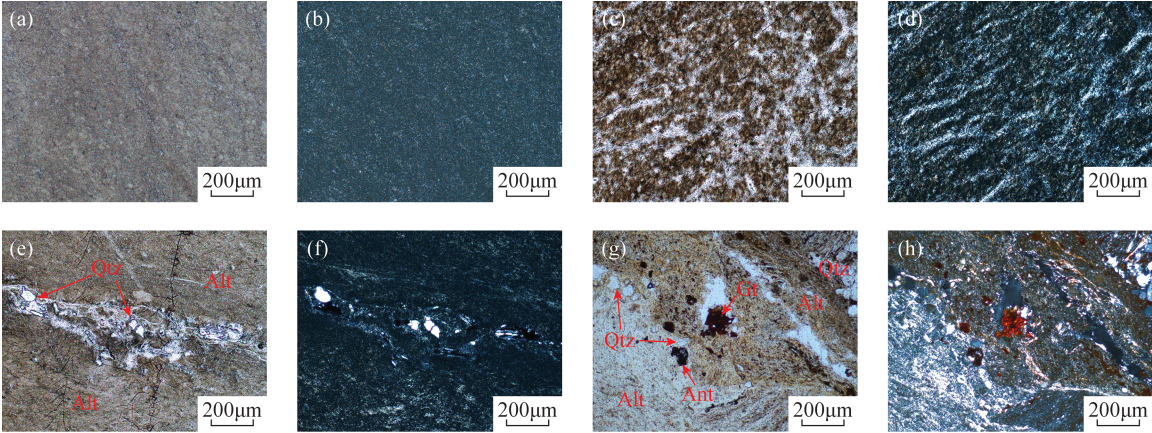


图3 明矾石玉样品的偏光显微镜照片
Fig.3 Polarizing microscope images of alunite jade samples

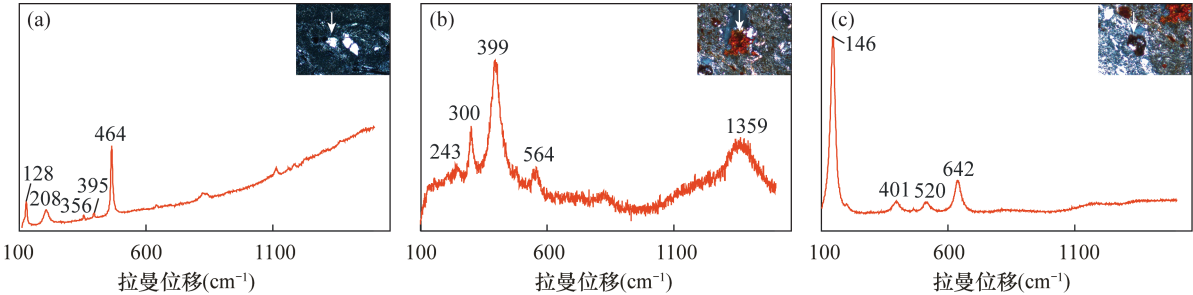


图4 明矾石玉风化皮中矿物包裹体的拉曼光谱图
Fig.4 Raman spectra of mineral inclusions in weathering crust of alunite jade samples

常压下稳定^[1,35],推测其形成于明矾石玉的围岩环境中,由风化作用导致其在明矾石玉外皮沉积所致,锐钛矿周围无浸染现象,对外皮颜色基本无贡献。

通过扫描电子显微镜对样品进行观察,可深入揭示明矾石玉的显微结构特征与其质地和加工性能之间的联系。明矾石玉新鲜断面的扫描电镜照片如图 5 所示,图 5a 中为黄绿色主体部分,b 为外皮部分。从图中可以看出主体部分的明矾石呈细小的不规则粒状、板片状,局部可见假立方体状菱面体颗粒,颗粒表面不平整,晶粒尺寸小于 5 μm 至难以辨认,颗粒之间堆积紧密,粒间孔隙度小。这一特征与结构细腻致密的绿松石及印章石相似^[36-37],是导致明矾石玉感官上呈现出细腻玉石质感的主要原因。相比之下,外皮部分颗粒形态较难辨认,颗粒间界限不清楚,这可能与表层明矾石长时间遭受风化作用发生破坏、溶蚀有关。值得注意的是,结合薄片观察和扫描电镜观察后发现明矾石玉中缺少如纤维状或鳞片状矿物颗粒相互交织的结构类型,这会导致玉石的韧性相对较差,易崩坏,这一点在本研究采样测试过程中也得到体现,因此在明矾石玉的雕刻加工过程中应加以注意。

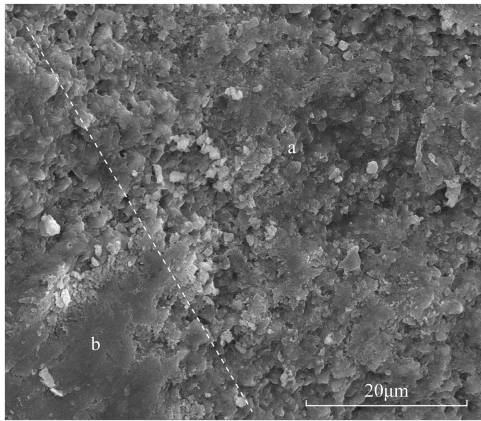


图 5 明矾石玉样品的扫描电镜图像
Fig. 5 SEM image of alunite jade sample

2.3 黄绿色明矾石玉的化学成分特征及颜色成因分析

2.3.1 化学成分特征

采用能谱仪对两件原石样品的黄绿色主体和黄褐色外皮进行多点测试,结果显示主体和外皮部分其主要化学成分均为 O、Al、S、K,其中主体部分 O 元素的平均含量为 40.18%,Al 元素为 23.37%,S 元素为 19.91%,K 元素为 12.83%;外皮部分 O 元

素的平均含量为 38.10%,Al 元素为 22.57%,S 元素为 20.23%,K 为 13.32%,以上结果与明矾石中各元素含量理论值^[1]基本相符。此外,在黄绿色部分中还检测到少量 V 和 Si 的存在,平均含量分别为 2.63% 和 1.08%;黄褐色外皮中则存在少量 V、Fe 和 Si,平均含量分别为 2.21%、2.47% 和 1.10%。结合前人研究结果^[38-39],推测过渡金属元素 V、Fe 的存在可能与样品致色有关,而少量 Si 的存在可能与样品中石英的影响有关。

为进一步研究明矾石玉中的致色元素含量,采用 LA-ICP-MS 对两件原石样品的主体和风化皮进行了元素分析,结果如表 1 所示。可见明矾石玉样品中 V 含量较高,其中黄绿色主体部分的 20 点测试结果显示 V 平均含量高达 23591.52 $\mu\text{g/g}$,此外还有一定量 Fe、Cr 等元素,平均含量分别为 4717.99 $\mu\text{g/g}$ 和 2077.67 $\mu\text{g/g}$ 。通过对测试结果与手标本颜色进行对比观察发现,随着测试点位黄绿色的加深,V、Fe、Cr 含量也逐步递增,说明样品颜色与 V、Fe、Cr 直接相关,这与部分蓝-绿色松石、磷铝石中的致色元素组合较为相似^[40-42],但以上玉石中 V 并非以主要致色元素的形式出现,而是作为次要元素与 Cu、Fe、Cr 等共同影响玉石颜色,相比之下本文样品中 V 的含量更高,这可能是导致明矾石玉呈现特征性黄绿色的主要原因。至于 V、Fe、Cr 的存在形式及对颜色的影响,将在下节进行进一步分析。外皮部分 LA-ICP-MS 测试结果显示其 Fe 含量相对更高,平均为 19230.45 $\mu\text{g/g}$,远高于本体部分,这也与能谱测试结果相一致,应与表生褐铁矿的大面积浸染有关,其他元素含量则与本体差异不大。

2.3.2 颜色成因分析

明矾石($\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$)的晶体结构中,K 可与 Na、Ca、Ba、Sr 等发生类质同象替换,而 Al 可被 Fe、Mg、V、Cr、Ga、Mn、Cu 等元素进行不同程度的替换从而造成明矾石在物理化学性质上的差异^[8-9,43]。为进一步分析讨论 LA-ICP-MS 测试结果中 V、Fe、Cr 对明矾石颜色的影响方式,分别对 AJ-01 的黄绿色主体和黄褐色外皮进行了紫外可见光谱测试,并对图谱进行一阶求导,结果如图 6 所示。从图中可以看出,黄绿色主体部分在 500nm 以下区域存在明显吸收,其中 300nm 为中心的宽缓吸收与 Fe^{3+} 的 d 电子跃迁(${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$)有关,但该吸收处于紫外区,对样品颜色影响不大;420nm 为中心的宽吸收则由 V^{3+} 、 Cr^{3+} 以及 Fe^{3+} 的 d 电子跃迁联

表1 明矾石玉 LA-ICP-MS 分析结果
Table 1 LA-ICP-MS analytical results of alunite jade samples

样品编号	位置	点号	元素含量(μg/g)										
			Ti	Fe	Mn	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Ba	Co
AJ-01	黄绿色 主体	01	108.53	5059.47	149.90	23627.86	1526.25	51.08	294.89	228.51	6.88	386.91	5.50
		02	65.96	3773.13	137.36	18377.24	1411.69	41.75	350.16	180.60	8.96	284.81	5.52
		03	51.70	1926.78	99.93	17669.68	1267.54	38.34	947.96	167.93	5.15	575.44	4.69
		04	62.47	2765.86	160.09	20348.75	1516.78	47.73	416.75	207.09	8.22	426.62	4.60
		05	57.16	2563.27	178.57	22098.60	1458.85	45.30	501.11	211.21	5.57	404.05	5.28
		06	54.59	2232.54	194.12	20683.00	1333.01	48.01	209.57	212.25	3.82	257.82	5.63
		07	54.39	2352.52	200.27	24009.17	1539.81	51.51	539.97	243.54	4.97	234.17	5.06
		08	91.62	2493.09	232.39	22006.80	1499.46	57.64	137.52	218.68	4.10	789.91	4.86
		09	69.69	2584.54	197.21	21606.20	1577.93	49.60	140.68	249.62	5.09	811.61	6.24
		10	63.51	2222.07	195.61	20978.21	1466.73	42.10	521.31	234.66	3.34	567.48	5.37
	黄褐色 外皮	11	89.37	20368.19	212.67	29078.85	3581.96	45.60	734.08	200.88	4.10	310.81	6.36
		12	137.41	18582.74	204.18	21773.54	2884.43	40.78	430.81	175.77	7.02	517.39	4.68
AJ-02	黄绿色 主体	01	149.15	7664.30	166.95	27441.25	3188.94	44.83	460.96	168.36	9.91	918.67	4.40
		02	157.36	5738.04	120.55	17666.74	2494.37	38.28	197.07	122.08	5.32	340.04	2.71
		03	133.13	6792.44	152.20	25406.67	2807.57	39.51	363.83	159.99	5.56	670.86	4.47
		04	132.18	7108.51	180.05	27008.64	2831.34	44.37	375.94	166.80	8.28	127.16	4.54
		05	136.32	7002.55	188.71	32562.51	3214.77	45.72	583.89	200.74	5.79	369.76	4.88
		06	122.18	7389.53	163.62	23943.90	2585.94	47.92	128.99	191.37	6.67	187.72	4.85
		07	113.30	5797.46	169.99	24737.24	2710.99	38.69	471.27	161.14	7.43	726.01	4.46
		08	107.44	5175.37	171.60	24030.80	2023.48	38.41	834.50	180.49	8.99	103.40	4.68
		09	130.85	6348.09	212.71	26049.56	2457.24	47.65	450.67	261.90	5.65	299.78	7.71
		10	138.55	7370.16	249.93	31577.49	2640.70	53.93	890.38	259.62	8.96	963.99	8.97
	黄褐色 外皮	11	126.87	21174.33	237.02	26331.63	4104.97	45.13	555.90	276.81	8.99	209.82	6.72
		12	103.70	16796.55	185.17	22146.56	3418.49	48.46	461.70	134.24	11.09	384.09	3.29

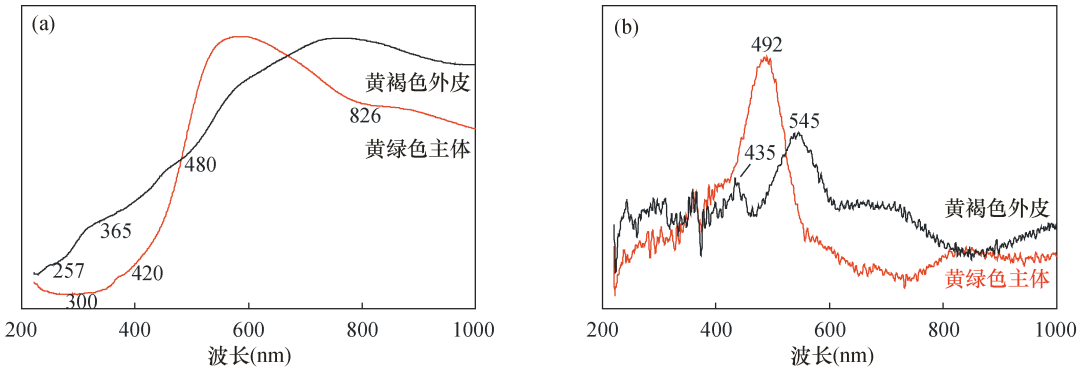


图6 明矾石玉的(a)紫外可见光谱及(b)一阶导数图谱
Fig.6 (a) UV-Vis spectra and (b) its first-order derivatives spectra of alunite jade samples

合作用产生,表现在一阶导数图谱中为强烈的492nm主峰;此外,红区-红外区以826nm为中心的吸收则与Fe³⁺的d电子跃迁(⁶A₁→⁴T₂)有关^[41,44-46]。由此可以认为正是V³⁺、Fe³⁺和少量Cr³⁺以类质同象替代的形式进入明矾石晶格中替代了Al³⁺,共同导致了明矾石玉本体部分仅在约580nm为中心的黄绿光区透射率较大,从而形成黄绿色。

相比之下,黄褐色外皮的紫外可见图谱是一向红端倾斜的曲线,存在257nm、365nm、480nm吸收,但辨识度不高,通过一阶求导后可以发现图谱中存在明显的545nm主峰和435nm次级峰,这与文献[47-48]报道中的针铁矿紫外可见一阶导数图谱特征基本一致,结合偏光显微镜和显微激光拉曼光谱测试结果,可以确定明矾石玉的黄褐色外皮是由以针铁矿为主的表生褐铁矿浸染致色,为次生色。

3 结论

本文对一种黄绿色明矾石玉的矿物组成、显微结构、化学成分及致色机理进行系统研究,结果表明黄绿色明矾石玉主体部分的主要矿物组成为明矾石,呈隐晶质结构,晶粒尺寸小于 5 μm ,且多呈不规则粒状、板片状,局部可见假立方体状菱面体,未见以往有关明矾石类玉石报道^[19-20]中存在的钠明矾石、磷灰石等矿物;明矾石玉主要化学成分为 O、Al、S、K,其含量与明矾石理论值基本相符,但过渡金属元素 V、Fe、Cr 含量相对较高,平均含量分别为 23591.52 $\mu\text{g/g}$ 、4717.99 $\mu\text{g/g}$ 和 2077.67 $\mu\text{g/g}$ 。结合紫外可见光谱测试结果,认为是 V^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 共同进入明矾石晶格替代了 Al^{3+} ,导致了黄绿色的形成。相比于主体部分,明矾石玉的黄褐色风化皮结构相对较粗,主要组成矿物为明矾石和石英,含有少量针铁矿和极少量锐钛矿,其黄褐色主要受以针铁矿为主的表生褐铁矿浸染所致。

本研究基本明确了明矾石玉各方面的矿物学特征及颜色成因,可为今后明矾石玉的科学鉴定和质量评价提供理论依据,也可在一定程度上促进人们对明矾石玉的认识及开发利用。受样品获取途径所限,本研究未能对样品产地进行确认,建议今后可进一步开展有关明矾石玉产地溯源及矿区地质背景方面的研究。

4 参考文献

[1] 王濮,潘兆橹,翁玲宝. 系统矿物学(下册)[M]. 北京:地质出版社,1982:286-287.
Wang P, Pan Z L, Weng L B. Systematic mineralogy (Volume III) [M]. Beijing: Geological Press, 1982: 286-287.

[2] 李达,蒋开喜,蒋训雄,等. 明矾石焙砂提取硫酸钾的工艺研究[J]. 矿冶,2016,25(5):42-45.
Li D, Jiang K X, Jiang X X, et al. Study on the technology of abstracting potassium sulfate from alunite calcine [J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25 (5): 42-45.

[3] 吕惠进. 浙江省明矾石矿产资源及其开发利用[J]. 矿业研究与开发,2004,24(2):30-33.
Lü H J. The alunite resource and its exploitation in Zhejiang Province [J]. Mining Research and Development, 2004, 24(2): 30-33.

[4] 陈波,涂剑锋,邹来昌. 紫金山尾矿回收明矾石与地开石的浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2014,73(6):62-65.

Chen B, Tu J F, Zou L C. Experimental study on flotation of alunite and dickite from copper tailings in Zijinshan [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014, 73(6): 62-65.

[5] 王晓琳,姬长生,任海兵. 我国明矾石资源综合利用现状与发展前景研究[J]. 中国矿业,2010,29(4):19-21.
Wang X L, Ji C S, Ren H B. A study of present situation of comprehensive utilization and development prospect of alunite in China [J]. China Mining Magazine, 2010, 29 (4): 19-21.

[6] 旷戈,李付杰,刘瑜,等. 明矾石综合利用技术研究进展[J]. 金属矿山,2017,55(11):128-132.
Kuang G, Li F J, Liu Y, et al. Research progress on the comprehensive utilization of alunite [J]. Metal Mine, 2017, 55(11): 128-132.

[7] Jambor J L. Nomenclature of the alunite supergroup [J]. The Canadian Mineralogist, 1999, 37(6): 1323-1341.

[8] Sato E, Nakai I, Miyawaki R, et al. Crystal structures of alunite family minerals: Beaverite, corkite, alunite, natroalunite, jarosite, svanbergite, and woodhouseite [J]. Journal of Mineralogy and Geochemistry, 2009, 185(3): 313-322.

[9] Desborough G A, Smith K S, Lowers H A, et al. Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, 74(3): 1041-1056.

[10] Frost R L, Wills R A, Weier M L, et al. A Raman spectroscopic study of alunites [J]. Journal of Molecular Structure, 2006, 785(1-3): 123-132.

[11] Majzlan J, Speziale S, Duffy T S, et al. Single-crystal elastic properties of alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ [J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2006, 33(8): 567-573.

[12] Papike J J, Karner J M, Spilde M N, et al. Terrestrial analogs of martian sulfates: Major and minor element systematics of alunite-jarosite from Goldfield, Nevada [J]. American Mineralogist, 2006, 91(7): 1197-1200.

[13] Nielsen U G, Majzlan J, Phillips B, et al. Characterization of defects and the local structure in natural and synthetic alunite ($\text{K, Na, H}_3\text{O}$) $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy [J]. American Mineralogist, 2007, 92(4): 587-597.

[14] 辛秀,王翠芝. 福建紫金山金铜矿明矾石的流体包裹体特征[J]. 现代地质,2014,28(1):42-50.
Xin X, Wang C Z. Fluid inclusion characteristics of alunite in Zijinshan gold-copper deposit, Fujian Province [J]. Geoscience, 2014, 28(1): 42-50.

- [15] Bishop J L, Murad E. The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite [J]. American Mineralogist, 2005, 90(7): 1100–1107.
- [16] 王翠芝, 张文媛. 紫金山金铜矿明矾石的红外光谱及 XRD 特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(7): 1969–1972.
Wang C Z, Zhang W Y. Infrared spectra and XRD characteristics of alunite in the Zijinshan gold–copper deposit[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(7): 1969–1972.
- [17] 戴慧, 张青, 蒋小平, 等. 昌化明矾石英地鸡血石的宝石矿物学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2011, 13(2): 27–30.
Dai H, Zhang Q, Jiang X P, et al. Gemmological and mineralogical characteristics of chicken–blood stone of alunite and quartz “Di” from Changhua[J]. Journal of Gems & Gemmology, 2011, 13(2): 27–30.
- [18] 韩孝朕, 郭正也, 康燕, 等. 拉曼光谱在鸡血石鉴定中的应用[J]. 光学学报, 2016, 35(1): 438–445.
Han X Z, Guo Z Y, Kang Y, et al. Application of Raman spectroscopy in certification of chicken–blood stones [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 35(1): 438–445.
- [19] 孙丽华, 孙森. 两种与绿松石“菜籽黄”品种相似玉石的鉴定特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(增刊1): 61–66.
Sun L H, Sun M. Identification of two kinds of jade similar to turquoise “Rapeseed Yellow” varieties [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2016, 35 (Supplement 1): 61–66.
- [20] 陈全莉, 刘衍宇, 金文靖, 等. 白–黄色系绿松石“伴生矿”的红外光谱表征及其意义[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(10): 102–107.
Chen Q L, Liu X Y, Jin W J, et al. A study on IR absorption spectroscopy and XRD characteristics of white and yellow natural turquoise associated minerals [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(10): 102–107.
- [21] 卢琪, 吴瑞华. 昌化田黄鸡血石的矿物学特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(增刊1): 56–61.
Lu Q, Wu R H. A mineralogical study of Changhua Tianhuang chicken–blood stone[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2010, 29(Supplement 1): 56–61.
- [22] 彭玉旋. 红外光谱在几种相似硫酸盐矿物判别中的应用[J]. 新疆地质, 2015, 33(1): 130–133.
Peng Y X. The application of distinguishing several similar sulfate minerals with infrared spectra [J]. Xinjiang Geology, 2015, 33(1): 130–133.
- [23] 李建军, 刘晓伟, 王岳, 等. 不同结晶程度 SiO₂ 的红外光谱特征及其意义[J]. 红外, 2010, 31(12): 31–35.
Li J J, Liu X W, Wang Y, et al. Infrared spectral features of SiO₂ with different crystallinity and their implications [J]. Infrared, 2010, 31(12): 31–35.
- [24] 周丹怡, 陈华, 陆太进, 等. 基于拉曼光谱–红外光谱–X 射线衍射技术研究斜硅石的相对含量与石英质玉石结晶度的关系[J]. 岩矿测试, 2015, 34(6): 652–658.
Zhou D Y, Chen H, Lu T J, et al. Study on the relationship between the relative content of moganite and the crystallinity of quartzite jade by Raman scattering spectroscopy, infrared absorption spectroscopy and X–ray diffraction techniques [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(6): 652–658.
- [25] 张妮, 林春明. X 射线衍射技术应用于宝石鉴定、合成及晶体结构研究进展[J]. 岩矿测试, 2016, 35(3): 217–228.
Zhang N, Lin C M. Review on the application of X–ray diffraction in gem identification, synthesis and crystal structure research [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(3): 217–228.
- [26] Murphy P J, Smith A M L, Hudson–Edwards K A, et al. Raman and IR spectroscopic studies of alunite–supergroup compounds containing Al, Cr³⁺, Fe³⁺ and V³⁺ at the B site[J]. The Canadian Mineralogist, 2009, 47(3): 663–681.
- [27] Lane M D. Mid–infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate–bearing minerals [J]. American Mineralogist, 2007, 92(1): 1–18.
- [28] 农佩臻, 周征宇, 赖萌, 等. 甘肃马衔山软玉的宝石矿物学特征[J]. 矿物学报, 2019, 39(3): 327–333.
Nong P Z, Zhou Z Y, Lai M, et al. Gemmological and mineralogical characteristics of nephrite from the Maxianshan area in Gansu Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(3): 327–333.
- [29] Yin Z W, Jiang C, Santosh M, et al. Nephrite jade from Guangxi Province, China [J]. Gems & Gemology, 2014, 50(3): 228–235.
- [30] 汤超, 廖宗廷, 钟倩, 等. 新疆软玉仔料中黑色树枝状物质的拉曼光谱和显微结构特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(2): 456–460.
Tang C, Liao Z T, Zhong Q, et al. Raman spectra and microstructure characteristics of dendrite in Xinjiang nephrite gravel [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(2): 456–460.
- [31] 韩文, 洪汉烈, 吴钰, 等. 和田玉糖玉的致色机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1446–1450.
Han W, Hong H L, Wu Y, et al. Color genesis of brown

- jade from Hetian nephrite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(6): 1446 – 1450.
- [32] 宋彦军,王礼胜,刘斯明.泰山产红褐色玉石的矿物学特征及其致色机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(1): 74 – 78.
- Song Y J, Wang L S, Liu S M. Mineralogical characteristics and coloration mechanism research of reddish brown “Taishan” jade [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(1): 74 – 78.
- [33] 李欣桐,先怡衡,樊静怡,等.应用扫描电镜-X射线衍射-电子探针技术研究河南淅川绿松石矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(4): 373 – 381.
- Li X T, Xian Y H, Fan J Y, et al. Application of EMPA-XRD-SEM to study the mineralogical characteristics of turquoise from Xichuan, Henan Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(4): 373 – 381.
- [34] 张勇,周丹怡,陈华,等.应用同步辐射技术解析黄色-红色石英质玉石中的致色矿物[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(5): 513 – 520.
- Zhang Y, Zhou D Y, Chen H, et al. Investigation of color causing minerals in yellow-red colored quartzite jade using the synchrotron radiation technique [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(5): 513 – 520.
- [35] 张敏,聂爱国,张竹如.贵州晴隆沙子锐钛矿矿床与黔西南红土型金矿床的成矿差异性[J]. *地质科技情报*, 2016, 35(5): 126 – 130.
- Zhang M, Nie A G, Zhang Z R. Metallogenic difference between Qinglong Shazi anatase deposits and lateritic gold deposits in southwestern Guizhou Province [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2016, 35(5): 126 – 130.
- [36] 徐文静,陈涛,姚春茂.老挝田黄石宝石学与矿物学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 2016, 35(2): 147 – 158.
- Xu W J, Chen T, Yao C M. Gemological and mineralogical characteristics of Laos Tianhuang stone [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2016, 35(2): 147 – 158.
- [37] 罗远飞,余晓艳,周越刚,等.陕西洛南绿松石的结构构造特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2017, 36(1): 115 – 123.
- Luo Y F, Yu X Y, Zhou Y G, et al. A study of texture and structure of turquoise from Luonan, Shaanxi Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2017, 36(1): 115 – 123.
- [38] 于海燕,阮青锋,沙鑫,等.应用元素分析-电子顺磁共振能谱研究不同颜色青海软玉致色元素[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(3): 288 – 296.
- Yu H Y, Ruan Q F, Sha X, et al. Study on color-causing elements in Qinghai nephrite by elemental analysis and electron paramagnetic resonance spectroscopy [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 288 – 296.
- [39] 周征宇,陈琼,姚春茂,等.三种绿色印章石的宝石矿物学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2011, 13(3): 23 – 26.
- Zhou Z Y, Chen Q, Yao C M, et al. Gemmological and mineralogical characteristics of three green seal stones [J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2011, 13(3): 23 – 26.
- [40] 魏中枢,狄敬如.云南磷铝石谱学特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2018, 37(1): 169 – 174.
- Wei Z S, Di J R. Spectroscopic characteristics of natural variscite from Yunnan [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2018, 37(1): 169 – 174.
- [41] 周彦,亓利剑,戴慧,等.安徽马鞍山磷铝石宝石矿物学特征研究[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(5): 690 – 697.
- Zhou Y, Qi L J, Dai H, et al. The gemological and mineral characteristics of variscite from Ma’ anshan of Anhui Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(5): 690 – 697.
- [42] 刘玲.中国绿松石颜色的成因、影响因素及分级研究[D].北京:中国地质大学(北京),2018.
- Liu L. Study on origin, factors and grading of the color of turquoise from China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [43] 王翠芝,阙洪华.紫金山金铜矿明矾石的矿物学特征[J]. *矿物学报*, 2013, 33(3): 329 – 336.
- Wang C Z, Que H H. Mineralogical characteristics of alunite from Zijinshan gold-copper deposit [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(3): 329 – 336.
- [44] 王慧,梁榕,兰延,等.澳大利亚孟席斯祖母绿的光谱学特征[J]. *矿物学报*, 2019, 39(6): 657 – 663.
- Wang H, Liang R, Lan Y, et al. Study on the spectral characteristics of the Menzies emerald from Australia [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2019, 39(6): 657 – 663.
- [45] Shen C, Lu R. The color origin of gem diaspore: Correlation to corundum [J]. *Gems & Gemology*, 2018, 54(4): 394 – 403.
- [46] 王庆楠,狄敬如,何翀,等.墨西哥 Sonora(索诺拉州) 绿松石的矿物学及谱学特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(7): 2059 – 2066.
- Wang Q N, Di J R, He C, et al. Mineralogical and spectral characteristics of faustite from Sonora, Mexico [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(7): 2059 – 2066.

[47] 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 Y,Wei R,Ke J,et al. Coloration of yellow and red colored quartzite jade [J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2016,35(1):139-146.

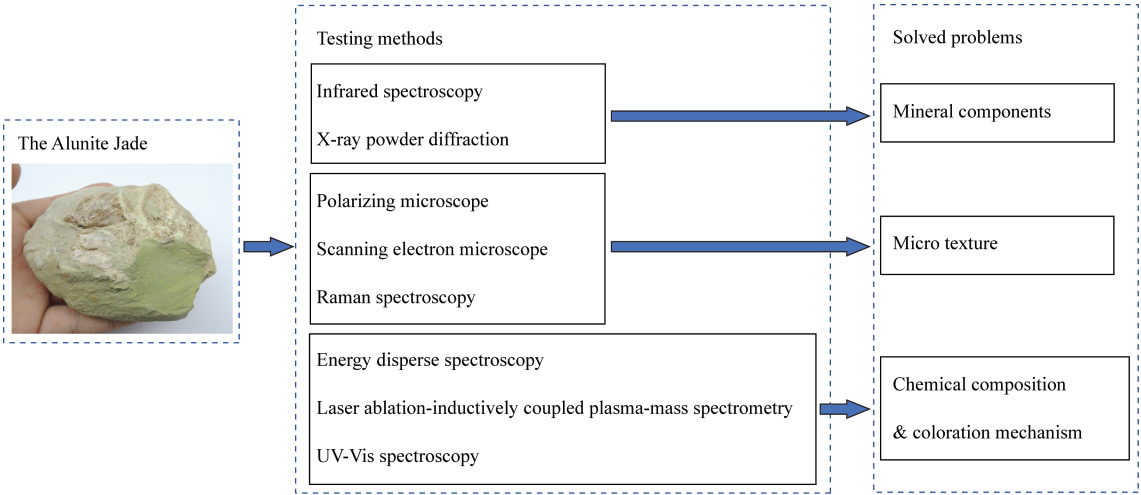
[48] Scheinost A C,Chavernas A,Barron V,et al. Use and limitations of second - derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near - infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils [J]. Clays and Clay Minerals,1998,46(5):528-536.

Mineralogical Characteristics and Coloration Mechanism of Yellow - Green Alunite Jade

SONG Yan - jun^{1,2}, LI Gan - yu³, ZHANG Jian⁴, TAO Long - feng¹, LIU Yun - gui¹, ZHANG Lu⁵
(1. College of Gemological and Material Techniques, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;
2. Gemstone Testing Center of Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;
3. Teaching Development Center, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;
4. College of Resource, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;
5. Geological Environmental Monitoring Institute of Hebei Province, Shijiazhuang 050031, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The mineral component, microtexture, and chemical composition of yellow - green alunite jade were analyzed.
- (2) Alunite jade showed a cryptocrystalline texture, and the alunitegrains were less than 5μm in size.
- (3) Isomorphous substitution of Al³⁺ by V³⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ was the main cause of the yellow - green color.



ABSTRACT

BACKGROUND: As a new kind of jade, yellow – green alunite jade is difficult to positively identify and evaluate due to the lack of research. Yellow – green alunite jade is a new type of jade that has appeared on the market in recent years. At present, there is relatively insufficient research on its gemological mineralogical characteristics, which makes it difficult for its scientific identification and quality evaluation.

OBJECTIVES: To study the mineralogical characteristics and coloration mechanism of yellow – green alunite jade.

METHODS: Infrared spectroscopy, X – ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscope, laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry and ultraviolet – visible spectroscopy were applied to analyze the mineral component, microtexture, and chemical composition.

RESULTS: The main mineral component of yellow – green alunite jade was alunite with a cryptocrystalline texture and grain size of less than 5 μ m. The very fine texture identified it as a delicate jade, but due to lack of interwoven fibric or scaly texture, its toughness was relatively poor. The alunite jade was composed of O, Al, S and K. The contents of transition metals such as V, Fe, Cr were relatively high, with average contents of 23591.52 μ g/g, 4717.99 μ g/g and 2077.67 μ g/g, respectively. Combined with the absorption spectrum in the ultraviolet region of 500nm and 826nm in the ultraviolet – visible spectroscopy, it was concluded that the isomorphous substitution of Al^{3+} by V^{3+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} was the main cause of the yellow – green color. The texture of weathering crust of alunite jade was relatively coarse. The mineral components were alunite, quartz, goethite with minor anatase. Yellowish – brown color of weathering crust was due to the serious pigmentation by limonite, and especially goethite.

CONCLUSIONS: The study confirmed the mineralogical characteristics and coloration mechanism of yellow – green alunite jade, which provides a theoretical basis for the scientific identification and further quality evaluation.

KEY WORDS: alunite jade; mineral component; micro texture; coloration mechanism; inductively coupled plasma – mass spectrometry; ultraviolet – visible spectroscopy