

# 田黄颜色及萝卜纹研究

刘云贵<sup>1,2</sup> 陈涛<sup>2,3</sup> 韩文<sup>4</sup> 王超<sup>2</sup>

(1. 石家庄经济学院 宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031; 2. 中国地质大学 珠宝学院, 湖北 武汉 430074; 3. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 4. 中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**对中国寿山田黄石进行了薄片观察、扫描电子显微镜(SEM)观察及能谱(EDS)测试、显微拉曼光谱(Raman)测试、激光剥蚀等离子质谱(LA-ICP-MS)测试、全铁化学分析和电子顺磁共振(EPR)测试,以研究田黄的萝卜纹及颜色成因。放大及薄片观察显示,萝卜纹与基体无明显规则的界限,并呈体状扩散。SEM、EDS和拉曼光谱测试表明田黄萝卜纹的矿物成分为硫磷铝锑石,主要呈碎屑状集合体和纤柱状集合体,为原生特征。LA-ICP-MS和全铁化学分析表明三价铁离子导致田黄呈黄色,电子顺磁共振测试表明铁在田黄中主要以游离态的形式存在,认为是水田环境中铁(氢)氧化物吸附于组成田黄的层状硅酸盐矿物颗粒表面而呈黄色,为次生色。

**关键词:**田黄;萝卜纹;颜色成因

中图分类号:P619.28<sup>+</sup>1;P575

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2013)04-0549-08

## A study of color and Luobowen of Tianhuang stone

LIU Yun-gui<sup>1,2</sup>, CHEN Tao<sup>2,3</sup>, HAN Wen<sup>4</sup> and WANG Chao<sup>2</sup>

(1. College of Gemstone and Material Technology, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, China; 2. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China. 3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China. 4. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The Tianhuang stone from Shoushan in China was studied by using slice observation, SEM, EDS, micro-Raman spectra, LA-ICP-MS, total iron analysis and EPR with the purpose of investigating the Luobowen and color genesis of Tianhuang stone. Under close magnification, no obvious regular boundary exists between matrix and Luobowen which diffuses around. SEM, EDS and micro-Raman spectral analysis show that svanbergite is the main mineral composition of the Luobowen. Svanbergite was formed before the formation of the matrix. Luobowen shows primary characteristics. LA-ICP-MS and total iron analysis indicate that  $Fe^{3+}$  causes yellow color, and EPR studies show that iron exists in the Tianhuang stone in the free state. The authors hold that iron oxides and/or iron hydroxides are adsorbed at the surface of layered silicate mineral grains, leading to secondary color.

**Key words:** Tianhuang; Luobowen; color genesis

收稿日期:2013-04-05;修订日期:2013-05-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41172050)

作者简介:刘云贵(1986-),男,硕士研究生,宝石学专业,E-mail:liuyunguizb@163.com;通讯作者:陈涛(1979-),女,副教授,矿物学、宝石学专业,E-mail:summerjewelry@163.com。

田黄享誉中外,被称为“石帝”,倍受收藏家青睐,是国石候选石寿山石中最为珍贵的品种,属田坑石,有“细、洁、温、润、凝、腻”六德,而石皮、萝卜纹、红格是其典型的鉴定特征。田黄主要产于寿山溪两侧的水田中,其原生矿为坑头石,来自坑头占,属热液成因,也常见萝卜纹(高天钧等,1997),经风化剥蚀、搬运至田中,磨圆度一般较好。田黄稀少,价值昂贵,难于鉴别,前人文献资料相对较少,深入全面研究其宝石学和矿物学特征很有意义,本文针对其典型特征——萝卜纹和尊贵之色——黄色进行研究。

田黄萝卜纹形态多样,主要呈“萝卜内层”纹理状、棕粒状、网状、水流纹状、疏网状等(王敬之,2001),它是田黄最重要的鉴定特征之一。任磊夫(1988)认为萝卜纹是一种超显微原始胶态结构;高天钧等(1997)认为是地下水含不同杂质(如 Fe、C 等)作用形成的粘土矿物充填其中所致;陈涛等(2009)对萝卜纹的矿物组成、红外光谱和微形貌进行了研究;李平(2010)研究了萝卜纹的矿物组成及其形成原因。本文通过放大及薄片观察、扫描电子显微镜观察及能谱测试、显微拉曼光谱测试研究田黄的萝卜纹。

田黄大致有黄、红、白、黑 4 种颜色,而以各种色调的黄色为主,如熟栗黄、鸡油黄、枇杷黄、桂花黄等。武新逢等(1999)认为  $Fe^{3+}$  是寿山溪南北两侧寿山石的主要致色离子;李平等(2011)认为其黄色是在酸性寿山溪水作用下形成的褐铁矿均匀分布所致;刘云贵等(2012)通过 X 射线粉晶衍射、红外光谱、拉曼光谱测试得出田黄按矿物组成有地开石质、珍珠陶石质和伊利石质 3 类。本文在上述研究基础上,通过 LA-ICP-MS、全铁化学分析、电子顺磁共振研究田黄石黄色的成因。

## 1 样品与测试

测试共用田黄样品 10 块,坑头石样品 16 块,依据测试内容选取样品,其中田黄的矿物成分已经过前期 XRD 测试(刘云贵等,2012)。扫描电子显微镜测试在中国地质大学(武汉)国家重点实验室完成,仪器型号为 FEI Quanta 200 型场发射扫描电子显微镜。激光拉曼光谱测试采用中国地质大学(武汉)珠宝学院的 Bruker R200L 型拉曼光谱仪,激发光源波长为 532 nm,激光输出功率为 20 mW。LA-

ICP-MS 测试在中国地质大学(武汉)国家重点实验室完成,仪器型号为 Agilent 7700,激光剥蚀系统为 GeoLas2005。铁含量化学分析在中国地质大学(武汉)国家重点实验室化分室完成,采用分光光度法分析铁的总含量,采用滴定法分析亚铁含量。电子顺磁共振测试在南京大学完成,仪器型号为 EMX 10/12,测试温度为室温。

## 2 结果与分析

### 2.1 放大及薄片观察

田黄原石来自坑头占,为坑头石经剥落并长时间埋于水田中形成。寿山溪两侧常见有剥落于水田中不久的黄色坑头石,田黄和坑头石中均有典型的萝卜纹,且坑头石中的萝卜纹经常更为明显。本文选取萝卜纹明显的 2 块田黄和 13 块坑头石样品制作探针片。

在宝石显微镜下观察了田黄原石以及探针片中萝卜纹的形态及其内部特征。图 1a 为田黄原石中的萝卜纹,其透明度较基体低,呈灰黑色,在其内部可见分布有微细暗色点状杂质矿物。图 1b、1c、1d 显示探针片下萝卜纹的显微形态。在强透射光下萝卜纹呈云雾状、絮状、条带状、浸染状、团块状、棕粒状分布,总体呈扩散过渡的体状,与基体无明显规则界限,尤其棕粒状萝卜纹(1d)与基体之间存在明显过渡。另外,放大后观察到大量肉眼不可见的细小萝卜纹。

图 1e、1f 分别为田黄探针片单偏光下和正交偏光下的特征。单偏光下基体灰白色,萝卜纹呈黑色,萝卜纹处透明度很差,常呈流动状、絮状、撕扯状,部分呈团块状、细脉状,正交偏光下基体干涉色为一级灰白,萝卜纹为黑色,其晶体颗粒相对较小。

### 2.2 扫描电子显微镜及能谱测试

扫描电子显微镜下观察田黄背散射电子像的衬度,发现萝卜纹与基体有明显的成分差异。萝卜纹处矿物主要为碎屑状集合体和纤柱状集合体,大部分颗粒细小,不具定向性,内部偶尔出现边界比较规则的大颗粒矿物(图 2)。能谱测试结果(表 1)显示萝卜纹的主要矿物成分为硫磷铝锶石  $SrAl_3(PO_4)_2(SO_4)_x(OH)_y$ ,其中部分 Sr 被 Ca 类质同像替代,形成磷钙铝石  $CaAl_3(PO_4)_2(SO_4)_x(OH)_y$ ,两者可能以固溶体的形式存在(Marta *et al.*, 2011)。

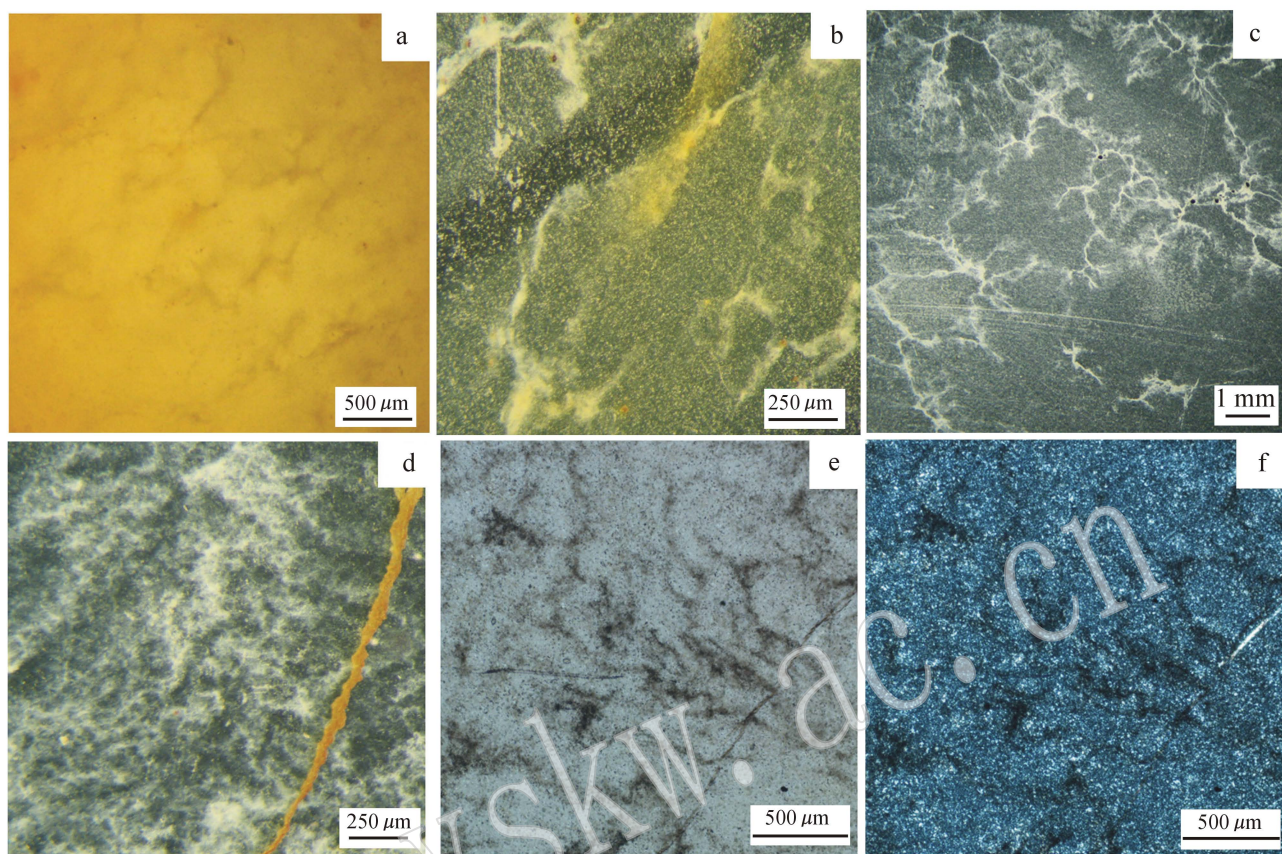


图1 萝卜纹的显微及偏光图

Fig. 1 Micrograph and polarization images of Luobowen

a—田黄萝卜纹显微图; b,c,d—探针片中萝卜纹的显微图; e—单偏光下萝卜纹; f—正交偏光下萝卜纹

a—micrograph of Luobowen in Tianhuang; b, c, d—micrograph of Luobowen in microprobe slice; e—Luobowen image (plainlight); f—Luobowen image (crossed nicols)

### 2.3 显微拉曼光谱测试

拉曼光谱可用于研究田黄特定部位的矿物组成,其微区分析的特点适用于对萝卜纹的显微测试。对田黄样品的探针片进行显微拉曼光谱测试,在透射光下准确定位萝卜纹和基体,测定其矿物成分,测试结果见图3。

拉曼光谱中 $3\ 500\sim 3\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内3个阶梯状的谱峰为地开石的特征峰(Balan *et al.*, 2005)。地开石晶体结构中有4种类型的不等效OH,分别为内羟基OH1、内表面羟基OH2、OH3和OH4,上述3个特征峰即为4种OH的伸缩振动引起。拉曼光谱中 $1\ 027\text{ cm}^{-1}$ 强谱峰为硫磷铝锶石的特征峰(Ray and Sara, 2011)。图3a中硫磷铝锶石所占比例较高,其中地开石 $468\text{ cm}^{-1}$ 峰高波数一侧出现肩峰,是因为叠加有硫磷铝锶石( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup>弯曲振动引起的 $480\text{ cm}^{-1}$ 峰;图3b中硫磷铝锶石所占比例较低。两

种矿物各峰的归属(Frost, 1995; Johnston *et al.*, 1998; Frost *et al.*, 2000; Balan *et al.*, 2005; Ray Ray and Sara, 2011)见表2。

测试结果表明田黄样品的基体为地开石,属地开石质田黄;萝卜纹位置的拉曼光谱为硫磷铝锶石与地开石的混合谱,这是因为硫磷铝锶石成分的萝卜纹呈体状扩散,表面实际出露宽度远小于其轮廓,激光束斑范围内硫磷铝锶石和地开石两种矿物同时存在。

### 2.4 LA-ICP-MS 测试及全铁化学分析

选取8块田黄样品和2块坑头石样品进行LA-ICP-MS测试,选取1块田黄和2块黄色坑头石进行全铁化学分析。ICP-MS结果显示样品中均存在高含量的Fe,田黄样品颜色深浅与铁含量呈现出正比例关系。对坑头石样品KT1由橘黄到白色的渐变区进行等间距的线扫描,其铁含量基本呈现出线性

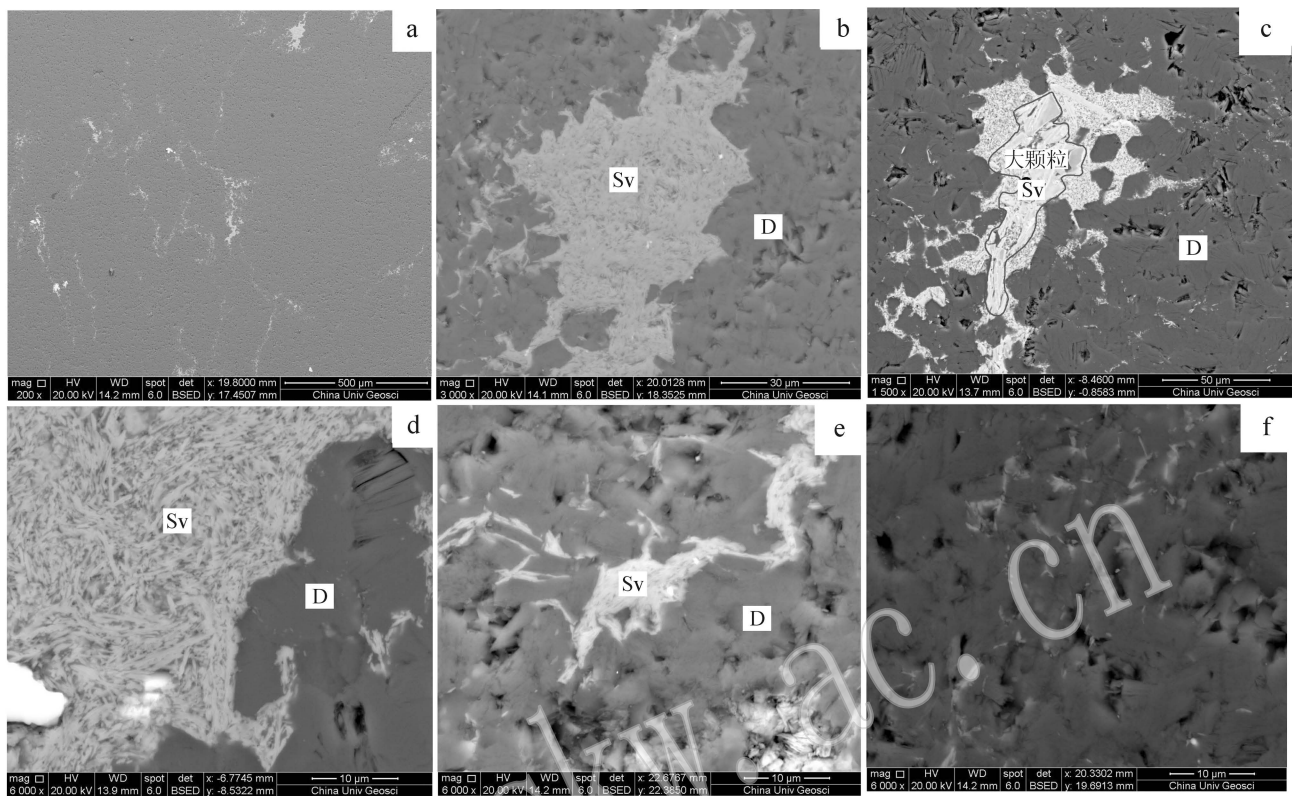


图 2 萝卜纹的背散射电子像衬度图

Fig. 2 BSE images of Luobowen

Sv—硫磷铝锶石；D—地开石

Sv—suanbergite；D—dickite

表 1 田黄萝卜纹能谱测试结果(原子百分比%)

Table 1 EDS analyses of Luobowen (atomic percentage %)

元素	Al K	P K	S K	Ca K	Sr L	Si K
	16.87	7.6	3.87	0.45	3.41	—
	17.08	7.9	4.72	0.5	3.75	—
萝卜纹	16.14	8.37	4.72	0.52	4.01	—
	16.52	7.51	4.6	0.45	4.14	—
	16.68	6.32	6.48	1.76	3.15	—
基体	17.04	—	—	—	—	19.13

K—K 电子层；L—L 电子层。

降低,表明铁是田黄及黄色坑头石的致色元素,这与前人研究结果一致(高天钧等, 1997; 武新逢等, 1999; 李平等, 2011)。全铁化学分析显示田黄及黄色坑头石样品中铁主要为三价铁。

### 2.5 电子顺磁共振测试

电子顺磁共振(EPR)可用于研究粘土矿物中铁的存在形式。铁在粘土矿物中可以以结构铁和游离铁的形式存在(Komusinski *et al.*, 1981; 林金辉等, 1998; Hart *et al.*, 2002)。结构铁是以  $Fe^{3+}$  类质同

表 2 萝卜纹与基体组成矿物的拉曼谱峰归属

Table 2 Attributes of Raman spectra of suanbergite and dickite

硫磷铝锶石		地开石	
峰值/ $cm^{-1}$	归属	峰值/ $cm^{-1}$	归属
181、245	晶格振动	134	O—Al—O 的对称弯曲振动
401	$(PO_4)^{3-}$ 双重简并弯曲振动	245、267	O—H—O 伸缩振动
532	$(PO_4)^{3-}$ 三重简并弯曲振动	339	Si—O 振动
634	$(SO_4)^{2-}$ 弯曲振动	436、468	Si—O 弯曲振动
989	$(PO_4)^{3-}$ 对称伸缩振动	750、798	Al—O—Si 弯曲振动
1 027	$(SO_4)^{2-}$ 对称伸缩振动	919	OH 弯曲振动
1 102	$(SO_4)^{2-}$ 反对称伸缩振动	3 626	OH1 的伸缩振动
3 470	OH 的伸缩振动	3 648	OH2 和 OH4 的同相伸缩振动
		3706	OH3 的伸缩振动

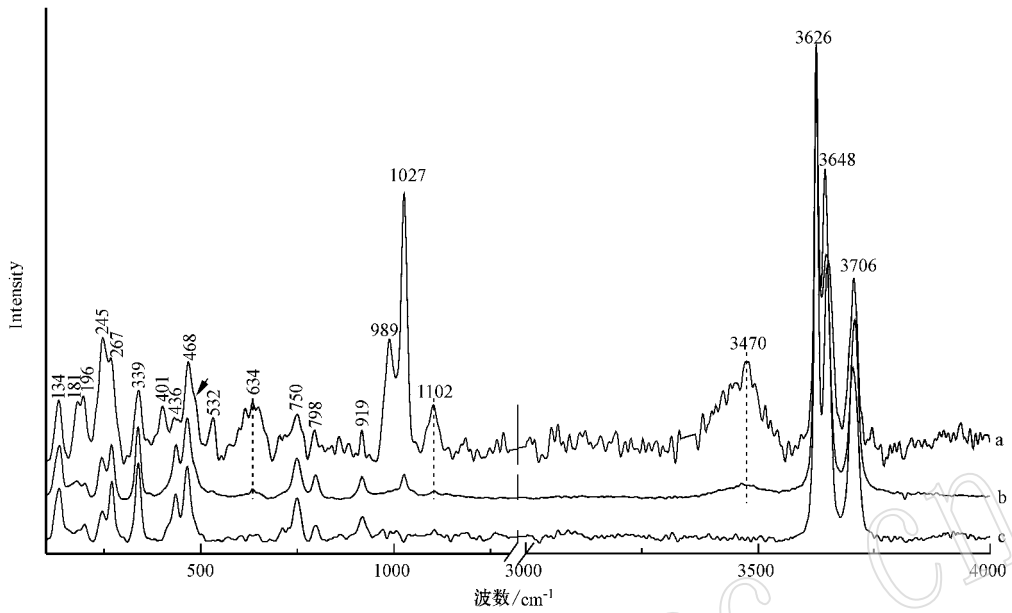


图 3 田黄萝卜纹 (a, b) 及基体 (c) 的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of the Luobowen (a, b) and matrix (c) of Tianhuang stone

表 3 田黄和坑头石样品的 ICP-MS 测试结果

$\omega_B/\%$

Table 3 ICP-MS analyses of Tianhuang and Kengtou stone samples

样品号	颜色特征	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{TFeO}$
TH1	暗黄色(I)	0.14	0.027	40.2	50.4	0.057	8.52	0.19	0.002 2	0.001 2	0.20
TH2	暗黄色(D)	0.049	0.018	43.8	52.3	0.02	3.51	0.097	0.002 3	0.002 3	0.12
TH3-1	黄金黄(N)	0.018	0.008 5	43.4	51.5	0.56	2.83	0.82	0.003 8	0.000 7	0.2
TH3-2	鸡油黄(N)	0.027	0.009 4	41.5	52.6	0.01	5.64	0.079	0.001 4	0.000 5	0.065
TH4	黑田(N)	0.017	0.001 6	48.1	51.5	0	0.045	0.12	0.000 7	0.000 3	0.073
TH5	暗黄色(D)	0.007 6	0.001 4	46.6	51.5	0.37	0.31	0.73	0.000 8	0	0.11
TH6	白田淡黄(D)	0.06	0.005 8	42.1	51.8	0.03	5.8	0.083	0.000 9	0.000 2	0.025
TH7	熟栗黄(D)	0.013	0.003 7	42.8	52.6	0.74	-	2.48	0.001 5	0.000 6	0.57
TH8	黄金黄(N)	0.037	0.01	40.9	50.7	0.012	7.99	0.061	0.000 5	0.000 5	0.23
KT1-1		0.004 1	0.000 4	44.1	55.6	-	-	0.1	-	0.000 2	0.11
KT1-2		0.003 9	0.000 6	42.6	57.2	0.009 2	0.001 6	0.86	0.000 6	0.000 1	0.089
KT1-3	橘黄-	0.002 9	0.000 4	42.5	57.3	0.001 2	0.003 3	0.061	-	-	0.055
KT1-4	淡黄-	-	0.000 4	41.6	58.3	0.01	0.012	0.05	0.000 5	-	0.038
KT1-5	近无色(D)	-	0.000 5	42.4	57.4	-	-	0.097	0.000 3	0.000 1	0.025
KT1-6		-	0.000 6	42.4	57.5	-	0.004 1	0.083	0.000 5	0	0.014
KT1-7		-	0.000 2	42.6	57.3	-	0.002 6	0.082	0.000 2	-	0.006
KT2-1	黄色(D)	-	0.000 7	46.2	53.4	0.034	-	0.16	-	-	0.026
KT2-2	淡黄(D)	0.004	0.001	46.0	53.2	0.047	0.45	0.14	-	0.000 3	0.018

I—伊利石；D—地开石；N—珍珠陶石。

表 4 田黄与黄色坑头石样品的全铁化学分析  $\omega_B/\%$

Table 4 Total iron analyses of Tianhuang and yellow Kengtou stone samples

	KT1(橘黄色)	KT3(鸡油黄)	TH8
FeO	<0.01	<0.01	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.056	0.051	0.19

像形式替代  $\text{Al}^{3+}$  进入地开石、珍珠陶石、伊利石等矿物的晶格,游离铁是以铁氧化物或者氢氧化物等杂质形式存在于矿物颗粒间隙,两种形式的铁所处的结构不同,磁学性质各异,其 EPR 谱就会出现不同的特征(蔡秀成等,1992)。

分别选取地开石质、珍珠陶石质和伊利石质田黄进行 EPR 测试,测试结果(图 4、表 5)主要显示出 3 组共振吸收谱带,分别为  $g \approx 4.21$ 、 $g \approx 2.2$  和  $g \approx 2.0$  吸收谱线。 $g \approx 4.21$  的共振吸收信号是由顺磁性的  $\text{Fe}^{3+}$  替代八面体中的  $\text{Al}^{3+}$  引起的(Gotze *et al.*, 2002; Morichon *et al.*, 2008),即结构铁引起,测试样品在该处显示很弱的共振谱甚至无谱出现,表明结构铁的含量很低或不含结构铁; $g \approx 2.2$  出现的宽谱线(线宽大于 400 G)是由顺磁性的游离铁引起的,可能为铁氧化物或者氢氧化物(Komusinski *et al.*, 1981; 林金辉等, 1998; Hart *et al.*, 2002);  $g \approx 2.0$  的共振吸收信号强而且稳定,是由辐射诱导

缺陷(RID)中心引起的谱线叠加而成,其中地开石、珍珠陶石 RID 中心为 A 中心( $\text{Si}-\text{O}^-$ )、A' 中心( $\text{Si}-\text{O}^-$ )和 B 中心( $\text{Al}-\text{O}^--\text{Al}$ )(Clozel *et al.*, 1994),伊利石的 RID 中心主要为  $\text{A}_i$  中心(Morichon *et al.*, 2008)。ICP 测试显示 TH1 和 TH2 含有相对较高的 Mn 元素,根据  $g$  值、核自旋、超精细结构常数以及 EPR 共振谱的特征(卢保奇, 2005),认为  $1.955 < g < 2.010$  范围内的 6 条超精细结构线为  $\text{Mn}^{2+}$  的共振谱(Morichon *et al.*, 2008; Worasith *et al.*, 2011)。ERR 谱表明田黄中游离铁谱线的强度远强于结构铁,证实铁元素在田黄中主要以游离态的形式存在。

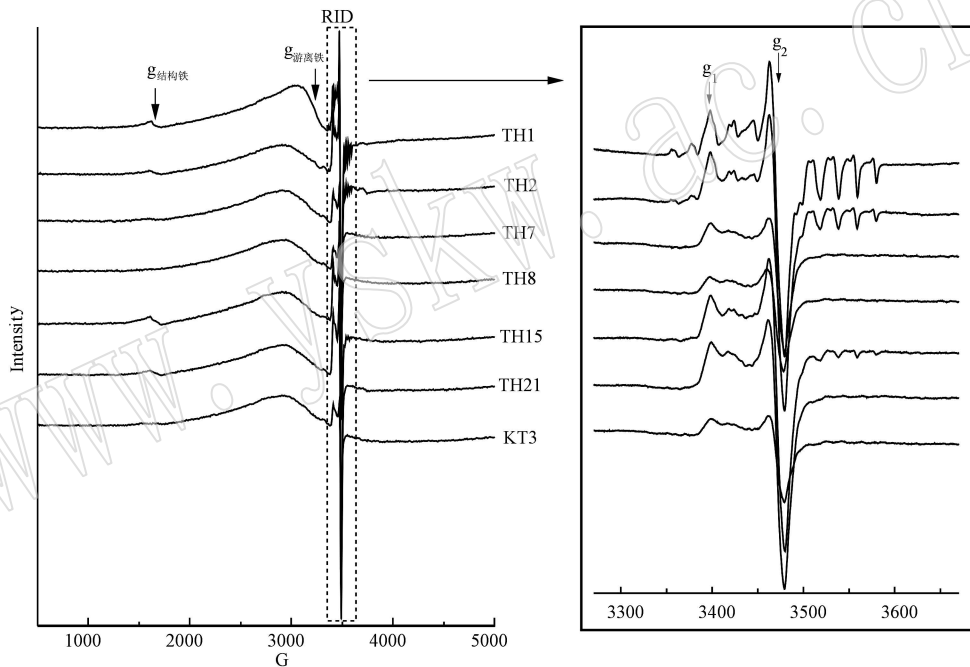


图 4 田黄的电子顺磁共振图谱

Fig. 4 EPR spectra of Tianhuang

表 5 样品 EPR 信号及  $g$  值

Table 5 EPR signals and  $g$  values

样品号	矿物成分	$g_{\text{结构铁}}$	$g_{\text{游离铁}}$		RID	
			$g$ 值	线宽(G)	$g_1$	$g_2$
TH1	I	4.267 2	2.167 3	293	2.054 8	2.012 6
TH2	D	4.243 8	2.218 3	446	2.054 7	2.012 7
TH7	D	—	2.201 5	472	2.054 5	2.013 0
TH8	N	—	2.211 3	439	2.055 1	2.013 6
TH15	D	4.223 3	2.216 2	439	2.054 5	2.013 0
TH21	D	4.218 2	2.211 3	432	2.054 2	2.013 0
KT3	D	—	2.207 8	445	2.054 2	2.013 1

I—伊利石; D—地开石; N—珍珠陶石。

## 3 讨论

### 3.1 萝卜纹成因分析

SEM、EDS 和 Raman 测试表明田黄萝卜纹的矿物组成为硫磷铝锶石,田黄基体的主要矿物成分有地开石、珍珠陶石和伊利石(刘云贵等,2012),本文测试田黄样品基体为地开石,属地开石质田黄。田黄原生矿源于坑头占,为热液充填成因(高天钧等,1997)。岩浆活动及火山作用形成的热液交代蚀变晶屑凝灰岩等火山碎屑岩,在高 pH 值、高浓度  $K^+$  和  $Al^{3+}$  滞留的环境中形成伊利石(王联魁,1977)。一般认为热液蚀变伊利石的形成温度相对较高,随着温度下降,碱性交代和酸性淋滤过程的持续进行,形成大量硅铝凝胶,当 Si/Al 比值为 2 左右时(高天钧等,1997),凝胶可陈化形成地开石、珍珠陶石。地开石与珍珠陶石的形成温度相当,大约在 120~160℃,珍珠陶石的形成常常与较强的应力条件有关(沈忠悦等,1995)。形成田黄基体的 3 种矿物中伊利石生成相对较早,地开石、珍珠陶石为热液作用晚期的产物。而硫磷铝锶石形成于火山热液蚀变作用中期,为热液交代火山角砾岩等形成,其形成温度大约在 300℃(Marta *et al.*, 2011)。

热液携带各种成矿物质在火山作用形成的断裂或者裂隙中运移,充填形成矿脉。硫磷铝锶石的形成早于田黄基体矿物,结晶温度高,先于基体矿物从热液中出溶,成矿凝胶的粘度较大,先形成的硫磷铝锶石聚集呈网脉状分布,两种矿物成分及光学性质的差异导致田黄中出现的以网状为主的萝卜纹为一种原生特征。

### 3.2 颜色成因分析

ICP-MS 和 EPR 测试表明田黄的黄色是由游离态铁化合物引起。田黄原生矿来源于坑头占,剥落进入寿山溪,并被运移至水田中。该区主要分布火山凝灰岩,凝灰岩中黄铁矿含量丰富,近地表赤铁矿化、褐铁矿化明显(高天钧等,1997)。寿山溪的酸性环境中含有丰富的铁离子(李平等,2011),笔者采集寿山溪两侧水田水样测试也显示其 pH 值主要为 3.5~5。硅酸盐矿物可明显抑制晶质氧化铁的形成,所以土壤中的铁离子进入粘土矿物首先形成非晶质或者弱晶质氧化铁,即主要为水铁矿,适宜条件下(如适量的  $Fe^{2+}$ )水铁矿可通过溶解-沉淀、固相转化等机制向针铁矿、纤铁矿、赤铁矿等晶质氧化铁转

化(魏世勇,2010)。酸性环境中的铁(氢)氧化物带正电荷,粘土矿物带负电荷,两者之间可能有化学键-氢键的生成(胡汉青,2008),这样粘土矿物与层状硅酸盐通过静电作用、氢键、表面配位等作用吸附胶结,形成稳定的胶结物,它们存在于粘土矿物表面,甚至进入硅酸盐矿物层间空隙(魏世勇,2010)。综上,本文认为田黄的黄色应属次生色,为酸性水田环境中含量丰富的铁离子扩散进入组成田黄的粘土矿物颗粒间隙,形成铁氧化物或氢氧化物,并通过静电作用、氢键、表面配位等吸附于地开石、珍珠陶石和伊利石的矿物颗粒表面,甚至部分进入层状硅酸盐的层间空隙。游离态铁化合物矿物成分仍不明确,可能为水铁矿、针铁矿、纤铁矿、赤铁矿等中的一种或多种,需进一步研究。

## 4 结论

田黄萝卜纹的矿物成分为硫磷铝锶石,在热液蚀变作用中早于基体形成,矿物颗粒不定向分布,主要呈碎屑状集合体和纤柱状集合体,为一种原生结构特征。田黄的黄色是由三价铁致色,且以游离态铁化合物存在,认为是田黄的组成矿物地开石、珍珠陶石和伊利石吸附铁化合物而致色,是原生矿被剥落埋于酸性水田后形成,为次生成因。

致谢 本文测试所用田黄样品由福州金玉满堂珠宝行姚春茂先生提供,在此表示衷心的感谢。

## References

- Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, *et al.* 2005. First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite[J]. *American Mineralogist*, 90: 50~60.
- Cai Xiucheng, Liang Shaoxian and Chen Shiyue. 1992. EPR study of dickite-kaolinite interstratified[J]. *Acta mineralogical sinica*, 12(2): 152~158 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tao, Yao Chunmao, Qi Lijian, *et al.* 2009. Primary study on characteristics of mineral components and micro-morphology of Tianhuang[J]. *Journal of Gems and Gemology*, 11(3): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Clozel B, Allard T, Muller J P, *et al.* 1994. Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: New results and a reappraisal of published works[J]. *Clays and Clay Minerals*, 42(6): 657~666.
- Frost R L. 1995. Fourier transform Raman spectroscopy of Kaolinite, dickite and halloysite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 43(2): 191~195.

- Frost R L and Kloprogge J T. 2000. Raman spectroscopy of nacrite single crystals at 298 and 77K [ J ]. *Spectrochimica Acta Part A*, 56 : 931~939.
- Gao Tianjun, Zhang Zhiliang and Liu Zhixun. 1997. The minerogenic conditions and prospects for mineral exploration of the Shoushan Stone (Agalmatolite) in Fujian Province [ J ]. *Geology of Fujian*, 16 (3) : 110~131 (in Chinese with English abstract).
- Gotze J, Plotze M, Gotte T, et al. 2002. Cathodoluminescence (CL) and electron paramagnetic resonance (EPR) studies of clay minerals [ J ]. *Mineralogy and Petrology*, 76 : 195~212.
- Hart R D, St Pierre T G, Gilkes R J, et al. 2002. Iron in soil kaolins from Indonesia and western Australia [ J ]. *Clay Minerals*, 37 : 671~685.
- Hu Hanqing. 2008. Study of the Characteristic and Mechanism of Fe-oxides Cemented with Clays [ D ]. Huazhong Agricultural University (in Chinese with English abstract).
- Johnston C T, Helsen J, Schoonheydt R A, et al. 1998. Single-crystal Raman spectroscopic study of dickite [ J ]. *American Mineralogist*, 83 : 75~84.
- Komusinski J, Stoch L and Dubiel S M. 1981. Application of electron paramagnetic resonance and Mossbauer spectroscopy in the investigation of kaolinite-group mineral [ J ]. *Clays and Clay Minerals*, 29(1) : 23~30.
- Li Ping. 2010. An analysis of mineral composition and genesis of the radish striae in Tianhuang Stone [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(Supp) : 34~37 (in Chinese with English abstract).
- Li Ping and Jiang Zongkui. 2011. Counterfeit Distinguishing of Tianhuang [ M ]. Hangzhou : Zhejiang University Press, 23~28 (in Chinese).
- Lin Jinhui, Wen Lu and Gong Xiasheng. 1998. EPR studies of the modes of occurrence of iron in kaolins from shange, Maoming area [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 17(3) : 275~280 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yungui and Chen Tao. 2012. Infrared and Raman spectra study on Tianhuang [ J ]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 32(8) : 2143~2146 (in Chinese with English abstract).
- Lu Baoqi. 2005. The gemological mineralogy and spectroscopy of nephrite cat's eye and serpentine cat's eye from Shimian, Sichuan Province, southwest of China [ D ]. Shanghai University.
- Marta F, Agnes I, David L, et al. 2011. Porphyry to epithermal transition in the Agua Rica polymetallic deposit, Catamarca, Argentina : An integrated petrologic analysis of ore and alteration parageneses [ J ]. *Ore Geology Reviews*, 41(1) : 49~74.
- Morichon E, Allard T, Beaufort P, et al. 2008. Evidence of native radiation-induced paramagnetic defects in natural illites from unconformity-type uranium deposits [ J ]. *Phys. Chem. Minerals*, 35 : 339~346.
- Ray L F and Sara J P. 2011. Molecular structure of the mineral svanbergite  $\text{SrAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ —A vibrational spectroscopic study [ J ]. *Journal of Molecular Structure*, 994(1~3) : 232~237.
- Ren Leifu. 1988. Mineralogy of Tianhuang Gem [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 7(2) : 151~157 (in Chinese with English abstract).
- Shen Zhongyue and Ye Ying. 1995. A study of kaolinite minerals from Fangjianshan, Zhejiang Province [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(1) : 57~64 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jingzhi. 2001. Identify Tianhuang [ M ]. Fuzhou : Fujian Art Press, 44~51 (in Chinese).
- Wang Liankui, Cao Junchen, Yang Bolin, et al. 1977. A geochemical model of meso- and epi-hydrothermal wallrock alteration around ore deposits, with special reference to a certain ore district [ J ]. *Geochimica*, 6(1) : 25~46 (in Chinese).
- Wei Shiyong. 2010. Formation, Microstructure and Surface Properties of Binary Systems Containing Iron Oxide and Phyllosilicate [ D ]. Huazhong Agricultural University (in Chinese with English abstract).
- Wu Xinfeng and Cui Wenyuan. 1999. A mineralogical and petrographical study of Shoushan Stone (Agalmatolite) [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(2) : 187~192 (in Chinese with English abstract).
- Worath N, Goodman B A, Neampan J, et al. 2011. Characterization of modified kaolin from the Rannong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques [ J ]. *Clay Minerals*, 46 : 539~559.

#### 附中文参考文献

- 蔡秀成, 梁绍暹, 陈世悦. 1992. 地开石-高岭石混层矿物的电子顺磁共振 (EPR) 研究 [ J ]. *矿物学报*, 12(2) : 152~158.
- 陈涛, 姚春茂, 元利剑, 等. 2009. 田黄的矿物组成与微形貌特征初步研究 [ J ]. *宝石和宝石学杂志*, 11(3) : 1~5.
- 高天钧, 张智亮, 刘志逊. 1997. 寿山石的成矿地质条件及找矿前景 [ J ]. *福建地质*, 16(3) : 110~131.
- 胡汉青. 2008. 铁氧化物与粘土矿物的交互作用特点及其机理 [ D ]. 华中农业大学.
- 李平. 2010. 田黄萝卜纹的矿物组成与成因分析 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 29(Supp) : 34~37.
- 李平, 姜宗棋. 2011. 田黄鉴别 [ M ]. 杭州 : 浙江大学出版社, 23~28.
- 林金辉, 闻轲, 龚夏生. 1998. 茂名山阁高龄土中铁赋存状态的 EPR 研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 17(3) : 275~280.
- 刘云贵, 陈涛. 2012. 田黄的红外与拉曼光谱研究 [ J ]. *光谱学与光谱分析*, 32(8) : 2143~2146.
- 卢保奇. 2005. 四川石棉软玉猫眼和蛇纹石猫眼的宝石矿物学及其谱学特征 [ D ]. 上海大学.
- 任磊夫. 1988. 田黄宝石的矿物学研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 7(2) : 151~157.
- 沈忠悦, 叶瑛. 1995. 浙江方家山高岭土矿床中高岭石亚族矿物的研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 14(1) : 57~64.
- 王敬之. 2001. 鉴别田黄 [ M ]. 福州 : 福建美术出版社, 44~51.
- 王联魁, 曹俊臣, 杨柏林, 等. 1977. 中低温热液近矿围岩蚀变的地球化学模型 (以某矿区为例) [ J ]. *地球化学*, 6(1) : 25~46.
- 魏世勇. 2010. 氧化铁-层状硅酸盐矿物二元体的形成、微观结构和表面性质 [ D ]. 华中农业大学.
- 武新逢, 崔文元. 1999. 寿山石的矿物学研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 18(2) : 187~192.