

· 宝玉石矿物学 ·

## 透闪石质玉中黄玉与糖玉致色成因差异研究

刘奕岑<sup>1</sup>, 周征宇<sup>1,2,3</sup>, 杨萧亦<sup>1</sup>, 陈彦宇<sup>1</sup>, 阮维迪<sup>1</sup>, 张灵敏<sup>4</sup>

(1. 同济大学 海洋与地球科学学院, 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 宝石及工艺材料实验室, 上海 200092; 4. 同济大学 海洋地质国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用常规宝石学仪器并结合电子探针、电子顺磁共振谱及紫外-可见光谱等测试方法, 对软玉中不同深浅的黄玉与糖玉样品进行了系统分析, 以探讨其致色原因及其差异。分析结果表明, 黄玉的致色原因主要为  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  的电荷转移跃迁及  $Fe^{3+}$  的  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$  跃迁, 糖玉则主要由  $Fe^{3+}$  的  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ 、 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$  谱项跃迁与  $Mn^{3+}$  的 Jahn-Teller 效应致色。黄玉中  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  的电荷转移跃迁导致可见光区的 412~500 nm 处吸收, 是形成与控制黄玉颜色的重要因素; 而糖玉因含有  $Mn^{3+}$  致使黄绿色光被吸收而显示出黄绿色的补色。此外,  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  的荷移与  $Fe^{2+}({}^5T_2) + Fe^{3+}({}^6A_1) \rightarrow Fe^{2+}({}^5E) + Fe^{3+}({}^6A_1)$  跃迁也对糖玉和黄玉的致色具有贡献。

**关键词:** 黄玉; 糖玉; 电子顺磁共振; 紫外-可见光谱

中图分类号: P578.955; P619.28+3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)06-1189-08

### Study on difference of color genesis between yellow and brown tremolite jade

LIU Yi-cen<sup>1</sup>, ZHOU Zheng-yu<sup>1,2,3</sup>, YANG Xiao-yi<sup>1</sup>, CHEN Yan-yu<sup>1</sup>, RUAN Wei-di<sup>1</sup> and ZHANG Ling-min<sup>4</sup>

(1. School of Ocean & Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Gems & Technological Materials, Shanghai 200092, China; 3. Laboratory of Gem and Technological Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China; 4. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Using conventional gemmological instruments along with electron probe microanalysis, electron paramagnetic resonance spectroscopy and ultraviolet visible spectroscopy, the samples of yellow and brown tremolite jade were studied, discussing the causes and differences of coloration elements in different dark and light samples. The main reasons for the coloration of yellow tremolite jade are the charge transfer transition of  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  and the  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$  transition of  $Fe^{3+}$ , while the coloration of brown tremolite jade is mainly caused by  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$  and  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$  transitions of  $Fe^{3+}$  and Jahn-Teller effect of  $Mn^{3+}$  ions. The charge transfer transition of  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$  in yellow tremolite jade leads to the absorption at 412~500 nm in the visible region, which is an important factor for forming and controlling the color of yellow tremolite jade, while the yellow green light absorption caused by  $Mn^{3+}$  in brown tremolite jade shows the complementary color of yellow green. In addition, the charge transfer of  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}({}^5T_2) + Fe^{3+}({}^6A_1) \rightarrow Fe^{2+}({}^5E) + Fe^{3+}({}^6A_1)$  are also part of the reasons for the coloration of brown and yellow tremolite jade.

收稿日期: 2020-07-24; 接受日期: 2021-08-22; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 上海市科委科研计划项目(15DZ2283200, 18DZ2281300)

作者简介: 刘奕岑(1998-), 女, 硕士研究生, 岩石矿物与宝玉石研究方向, E-mail: liuyicen1998@126.com; 通讯作者: 周征宇(1978-), 男, 汉族, 博士, 副教授, 主要从事岩石矿物学及矿床学研究, E-mail: 06058@tongji.edu.cn。

网络首发时间: 2021-09-14; 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20210913.1833.002.html>

**Key words:** yellow jade; brown jade; electron paramagnetic resonance; ultraviolet-visible spectrum

**Fund support:** Scientific Research Project of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (15DZ2283200, 18DZ2281300)

软玉的致色成因是宝石学研究的热点之一。于海燕(2016)对青海软玉的不同颜色样品进行了电子顺磁共振分析,提出8种不同颜色青海软玉的致色元素;支颖雪等(2011)、杨林等(2012)先后对贵州青白色罗甸玉进行了研究,认为它们是由 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 共同致色的;冯晓燕等(2015)用拉曼光谱分析了产自不同地区青白玉的致色原因,并证明了Fe在软玉致色中的重要性;韩冬等(2018)通过白玉-青白玉-青玉序列的对比研究,认为Fe与透闪石颜色的加深密切相关;Wilkins等(2003)利用穆斯堡尔谱和紫外-可见光谱对新西兰的白玉、青玉以及部分紫色、黑色的透闪石质玉样品进行了分析,认为Fe、Cr、Mn都在软玉致色中起到一定的作用。

国内外亦有针对不同产地不同颜色的和田玉进行的全岩元素分析。Liu等(2016)对新疆西昆仑玉龙喀什河和喀拉喀什河沉积的不同颜色的和田玉进行了全岩元素分析,测得黄色和田玉中的全铁含量为1.1%;Yu等(2016)对青海格尔木和田玉进行了全岩分析,测得其中糖玉的全铁含量为0.15%~0.17%,黄玉的全铁含量为0.4%,Mn含量为0.01%~0.03%;Gao等(2019)对黑龙江铁力不同颜色和田玉进行了分析,发现其全铁含量在0.3%~0.7%之间,锰含量在0.001%~0.06%之间。由此可见不同产地不同颜色和田玉中Fe、Mn含量差异均不明显。

近来,Liu等(2021)又对阿尔金山南部的白色和糖色和田玉进行了分析,发现其颜色差别与和田玉中的绿泥石杂质含量有关,白玉中的绿泥石含量高于糖玉。

然而,目前关于软玉致色原因的研究主要聚焦于青玉、碧玉等绿色软玉上,而对于黄玉和糖玉的致色成因的研究相对较为缺乏,仅杜杉杉等(2017)采用激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析提出“黄口料”致色元素主要为 $\text{Fe}^{3+}$ ,这与人们通常认为的糖玉致色成因相同。显然目前对黄玉及糖玉致色成因的研究还局限于基于元素含量值的推断,也尚未就 $\text{Fe}^{3+}$ 如何导致黄色与糖色的差异进行探讨。

为此,本文选择深浅色调不同的黄玉与糖玉样品,基于电子探针分析探究过渡金属元素含量的变化同色调之间的关联性,识别可能的致色元素及其组合,进而采用电子顺磁共振谱分析元素价态对软玉颜色的控制和影响,并结合紫外-可见光谱探讨黄玉与糖玉致色成因的差异。

## 1 测试分析

### 1.1 样品描述

实验共选取7块软玉样品(图1),其中4块黄玉样品,颜色由浅至深、由明至暗依次为HY1、HY2、

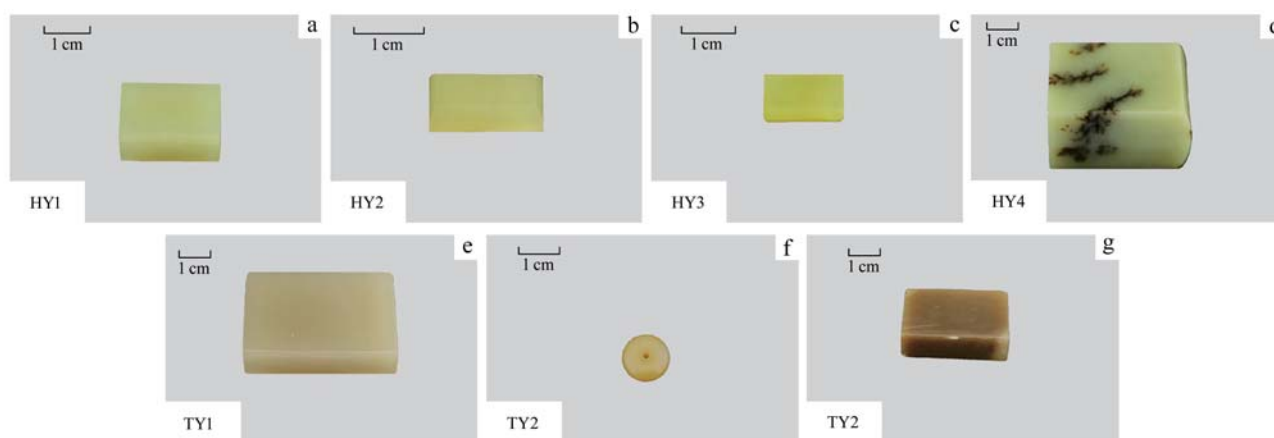


图1 黄玉、糖玉样品图片

Fig. 1 Pictures of yellow and brown tremolite jade samples

HY3、HY4,其中样品HY4局部位置可见枝蔓晶状内含物;3块糖玉样品,颜色由浅至深、由明至暗依次为TY1、TY2、TY3。所有样品均进行了抛光处理,样品的常规宝石学特征见表1。

表1 黄玉与糖玉样品的常规特征  
Table 1 General characteristics of yellow and brown tremolite jade samples

	样品编号	颜色	质量/g	相对密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
黄玉	HY1	浅黄色	8.34	2.93
	HY2	黄色	1.82	2.89
	HY3	深黄色	1.62	2.95
	HY4	深黄色	103.56	2.95
糖玉	TY1	浅糖色	45.47	2.94
	TY2	糖色	1.23	2.92
	TY3	深糖色	21.55	2.96

## 1.2 实验仪器与实验条件

常规宝石学测试在同济大学宝石及工艺材料实验室采用折射率仪、电子天平和宝石显微镜分别对样品的折射率和外部特征进行。

紫外可见光谱测试在同济大学宝玉石工艺材料实验室采用GEM3000宝石光谱分析仪进行,积分时间100 ms,平均次数20次,平滑宽度为2,测量波段在220~1 000 nm之间。

电子顺磁共振谱检测在华东理工大学分析测试中心采用美国Bruker公司的EMX8/2.7波谱仪进行,测试样品为粉碎的小颗粒样品,粒径小于100目,质量为0.5 g,测试微波频率为9.883 GHz,调制频率为100 kHz,调制波幅为4 G,微波功率为2.028 mW,测试范围为1 000~6 000 G,测试温度为298 K,每个样品的扫描时间为41.943 s。

电子探针分析在同济大学海洋地质国家重点实验室采用日本电子JEOL公司JXA-8230型电子探针分析仪进行,加速电压15 kV,束斑直径1~5  $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常见致色元素含量特征

为避免样品不均匀对分析结果的影响,每块样品上均取3个位置进行电子探针测试,同时测试点避开枝蔓晶等杂质处,测试结果见表2。从表2中可以看出,并未发现杂质矿物的存在;黄玉与糖玉在常见致色离子元素含量上并未显示出特别明显的差异;不同深浅颜色的黄玉及糖玉样品中的Ti、Ni、Cu、Co、Cr、V等常见致色元素或因含量较低接近检测限致其含量上的规律性无从判断,或未显示出明显的

表2 黄玉和糖玉中过渡金属含量电子探针测试结果

$w_{\text{B}}/\%$

Table 2 The EMPA analyzed results of transition metal content in yellow and brown tremolite jade samples

点号	TiO <sub>2</sub>	ZnO	CuO	NiO	CoO	FeO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	备注
TY1-1	0.00	0.04	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	
TY1-2	0.00	0.09	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	
TY1-3	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04	0.05	0.01	0.00	0.02	
TY2-1	0.00	0.02	0.05	0.00	0.03	0.22	0.04	0.00	0.00	
TY2-2	0.00	0.17	0.01	0.00	0.00	0.25	0.02	0.00	0.00	
TY2-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	
TY3-1	0.09	0.08	0.01	0.03	0.01	0.37	0.07	0.03	0.00	
TY3-2	0.00	0.03	0.07	0.00	0.03	0.43	0.09	0.00	0.00	
TY3-3	0.00	0.19	0.04	0.02	0.01	0.45	0.05	0.03	0.00	
HY1-1	0.00	0.00	0.07	0.00	0.05	0.25	0.07	0.01	0.05	
HY1-2	0.01	0.06	0.02	0.03	0.00	0.25	0.06	0.00	0.00	
HY1-3	0.00	0.10	0.00	0.02	0.03	0.32	0.08	0.01	0.01	
HY2-1	0.01	0.11	0.00	0.00	0.02	0.29	0.03	0.00	0.00	
HY2-2	0.00	0.08	0.03	0.00	0.02	0.31	0.04	0.00	0.00	
HY2-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.01	0.00	0.01	
HY3-1	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.28	0.02	0.00	0.00	
HY3-2	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.27	0.03	0.04	0.00	
HY3-3	0.08	0.07	0.00	0.00	0.01	0.27	0.00	0.01	0.00	
白玉	-	-	-	0.00	-	3.61	0.24	-	-	Wilkins <i>et al.</i> , 2003
白玉	0.00	-	-	-	-	0.63	0.00	-	-	王时麒等, 2002
白玉	0.00	-	0.00	0.00	0.00	1.06	0.05	0.00	0.00	Yu <i>et al.</i> , 2016
白玉	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.60	0.05	0.00	0.00	Yu <i>et al.</i> , 2016
白玉	0.00	-	-	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	周征宇, 2006

规律性变化,可能表明上述元素与样品颜色的成因关联性较弱;样品颜色由浅至深,糖玉中 Fe、Mn 元素含量依次增加,而黄玉中的 Mn 元素含量却依次递减;黄玉中的 Fe 元素含量相差不大,与其颜色的深浅变化没有显示出明显的对应性。将本文测试结果同前人文献中的白玉电子探针数据(王时麒等, 2002; Wilkins *et al.*, 2003; 周征宇, 2006; Yu *et al.*, 2016)进行对比,发现白玉与黄玉、糖玉的 Fe 与 Mn 元素的含量没有明显的高低差异规律,说明黄玉与糖玉并非由简单的过渡金属元素含量差异致色。

## 2.2 电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)谱特征

电子探针测试结果显示,黄玉和糖玉中主要的过渡金属元素为 Fe、Mn 和 Cr 等。考虑到黄玉和糖玉样品属隐晶质矿物集合体,且晶格  $x$ 、 $y$  与  $z$  轴方向的  $g$  值测量结果相差不大(McGavin *et al.*, 1982),因此将样品制成粉末进行 EPR 测量,以反映透闪石中过渡金属离子的分布情况。

对样品 HY-1、HY-3、HY-4、TY-1、TY-2 和 TY-3 进行了电子顺磁共振谱的检测。室温下测得的 EPR 谱主要具有两部分特征谱线,分别为位于 3 200~4 000 G 之间的六重超精细结构和 1 400~2 200 G 范围内强度较弱的谱线(图 2)。其中,位于 3 200~4 000 G 之间的六重超精细结构中心在 3 500 G 左右,  $g \approx 2.0$ , 与高自旋  $Mn^{2+}$  的特征信号(马尔福宁, 1984; 林理彬等, 1996; 于海燕等, 2019)一致。室温下 1 400~2 200 G 区域内分别位于 1 480 G 和 1 620 G 附近的谱线与  $Fe^{3+}$  的特征信号(于海燕等, 2019)一致。

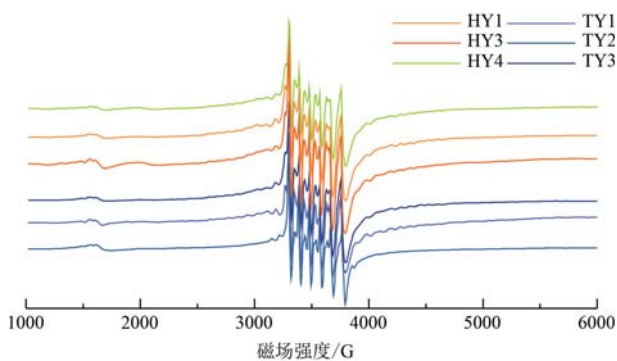


图 2 常温下黄玉和糖玉在 1 000~6 000 G 的电子顺磁共振谱图

Fig. 2 Electron paramagnetic resonance spectra in 1 000~6 000 G of yellow and brown tremolite jades at room temperature

透闪石属于链状硅酸盐矿物,为双链结构,双链之间一共可产生 4 种空隙,其中  $M_1$ 、 $M_3$  空隙由 4 个 O 原子和 2 个羟基组成六配位体, $M_2$  空隙则由 6 个 O 原子构成八面体配位。 $M_2$  空隙略小于  $M_1$  和  $M_3$  空隙,多填充 3 价或 4 价的离子,而  $M_1$  和  $M_3$  空隙通常填充半径较大的 2 价金属离子(Gottschalk *et al.*, 1999)。 $Ca^{2+}$  一般存在于透闪石结构中的  $M_4$  空隙中, $Mg^{2+}$  则分布在  $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$  空隙中, $Mn^{2+}$  通常进入透闪石晶格中的  $M_4$  空隙(Manoogian, 1968; Tennant *et al.*, 2005)。McGavin 等(1982)通过测量透闪石  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴 3 个方向的  $g$  值,分析推断透闪石的  $Mn^{2+}$  主要取代  $M_4$  空隙中的  $Ca^{2+}$ 。此外,  $Mn^{2+}$  的半径为 0.8 Å,更趋向于进入  $Ca^{2+}$  (0.99 Å) 的空位,而不是  $Mg^{2+}$  (0.66 Å) 的空位。

通常 EPR 谱中峰值越强表明相应的元素含量相对越高。然而,进一步深入分析  $Mn^{2+}$  在 3 000~4 000 G 之间的 EPR 谱特征(图 3、图 4),发现该区域黄玉与糖玉中的吸收谱线强度与其色调的深浅变化并不完全相对应,推测可能是因为  $Mn^{3+}$  (0.66 Å) 与  $Mn^{4+}$  (0.54 Å) 与  $Mg^{2+}$  的离子半径接近(Manoogian, 1968),更容易进入  $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$  位置,也易于进入  $M_4$  替代  $Ca^{2+}$ ,因此认为与致色有关的 Mn 元素可能为高价态

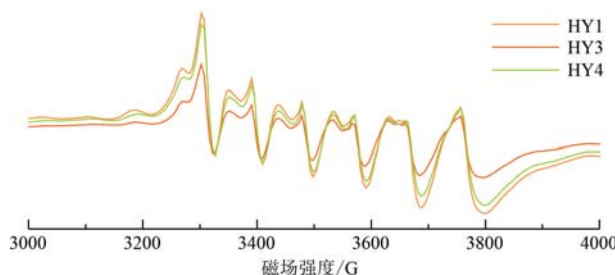


图 3 黄玉样品中  $Mn^{2+}$  在 3 000~4 000 G 的 EPR 谱线  
Fig. 3 Electron paramagnetic resonance in 3 000~4 000 G of  $Mn^{2+}$  in yellow tremolite jades

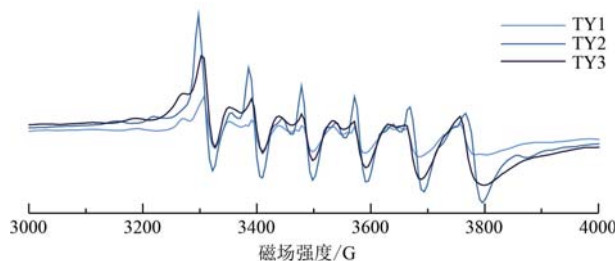


图 4 糖玉样品中  $Mn^{2+}$  在 3 000~4 000 G 的 EPR 谱线  
Fig. 4 Electron paramagnetic resonance in 3 000~4 000 G of  $Mn^{2+}$  in brown tremolite jades

的锰离子,至少  $Mn^{2+}$  在黄玉颜色的致色因素中未起到主导作用。

和  $Mn^{2+}$  一样,  $Fe^{3+}$  在电子顺磁共振谱 1 400 ~ 2 200 G 之间的  $g$  值也随磁场方向和晶体角度不断变化 (Gaite and Michoulier, 1973)。在 EPR 谱中, 1 620 G ( $g_1 \approx 4.33$ )、1 480 G ( $g_{\parallel 1} \approx 4.75$ ) 和 2 070 G ( $g_{\parallel 2} \approx 3.39$ ) 这 3 处 (马尔福宁, 1984; 林金辉等, 1998; 卢保奇, 2005; 于海燕等, 2019) 的谱峰分别可归属于透闪石晶体中的  $M_1$  或  $M_3$ 、 $M_2$  和  $M_4$  位置中的  $Fe^{3+}$  (Hellner, 1959)。图 5 显示, 糖玉与黄玉的  $Fe^{3+}$  电子顺磁共振谱峰位置一致, 且样品的电子顺磁共振谱集中在 1 620 G ( $g_1 \approx 4.33$ )、1 480 G ( $g_{\parallel 1} \approx 4.75$ ), 与标准图谱对比揭示, 糖玉与黄玉中  $Fe^{3+}$  倾向于取代  $M_1$ 、 $M_2$  和  $M_3$  位置的  $Mg^{2+}$ , 而 2 070 G ( $g_{\parallel 2} \approx 3.39$ ) 即  $M_4$  处的峰非常弱。由此看来, 该区域 EPR 谱峰的相对强弱与黄玉及糖玉颜色深浅变化之间也未显示出明显的对应关系, 说明  $Fe^{3+}$  并不是控制黄色与糖色的根本因素, 至少不是唯一和主导因素。

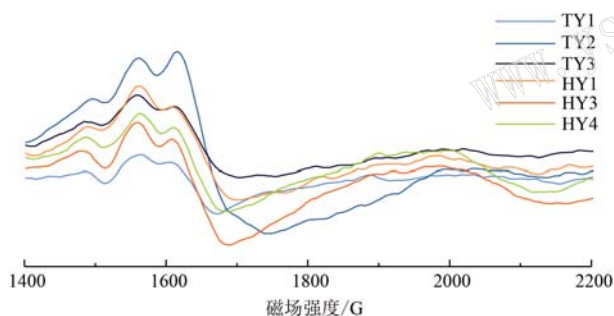
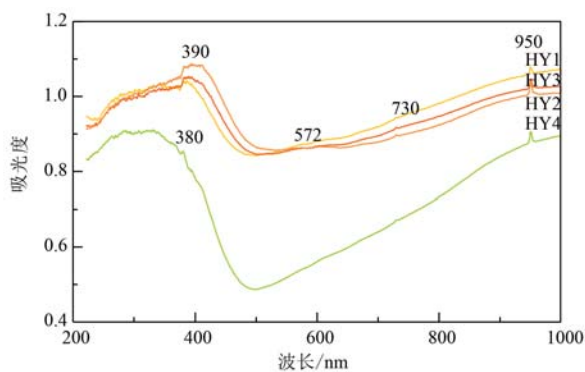


图 5 室温下黄玉和糖玉样品中  $Fe^{3+}$  在 1 400~2 200 G 的 EPR 谱线

Fig. 5 Electron paramagnetic resonance in 1 400~2 200 G of  $Fe^{3+}$  in jade samples at room temperature



### 2.3 紫外光谱特征与致色关系

样品的紫外可见光谱测试结果见图 6。在 400~1 000 nm 之间, 黄玉和糖玉都在 730 nm 处有较弱的吸收峰, 且在 950 nm 处有非常尖锐的吸收峰, 不同之处是黄玉在 412~500 nm 处有明显陡峭、吸光度快速降低的半吸收带, 而糖玉则从 412 nm 处开始, 形成了一个宽缓的吸收带。该吸收带区域内的吸光度随着样品颜色的加深不断变强。在紫区, 黄玉的吸收峰为 300~360、368、380 nm, 糖玉的吸收峰在 368 和 380 nm 处; 在蓝绿区, 黄玉没有明显的吸收, 糖玉则在 440~520 nm 处出现吸光度的上升; 在红光区, 两者均有 580~740 nm 的宽缓吸收带; 在红外区, 均有 730、950 nm 处的吸收峰。

对黄玉来说, 主要吸收蓝紫区和红区的光, 显示出其补色黄绿色; 对糖玉来说, 主要吸收黄绿区的光, 反射红光和橙光, 在蓝紫区的部分波段, 整体上显现出较深的糖色。根据上文的分析结果可知, 黄玉与糖玉的颜色可能由 Fe、Mn 导致的, 这些过渡金属元素的离子对光的吸收是黄玉和糖玉形成颜色的基本原因。

晶体场经典理论认为,  $Fe^{3+}$  的 d 电子组态同  $Mn^{2+}$  相同, 为  $3d^5$ , 其基态谱项的自选多重度为 6, 而其他激发态谱项的自选多重度均为 4, 受自选多重度选律的禁戒, 只能形成强度较小的吸收带。在蓝紫区, 位于 367 和 380 nm 处的吸收峰, 可分别归属于  $Fe^{3+}$  的  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$ 、 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$  谱项跃迁 (丁竞等, 2005; 李晓潇, 2015; 陈超洋等, 2019)。  $Fe^{3+}$  还存在  $Fe^{3+}$  与  $O^{2-}$  之间的电荷转移跃迁, 在黄玉中产生位于近紫外区 300~360 nm 的强吸收, 412~500 nm 为该吸收峰的延伸。

$Mn^{3+}$  的 d 层电子是  $3d^4$ , 由于  $3d^4$  组态在八面体

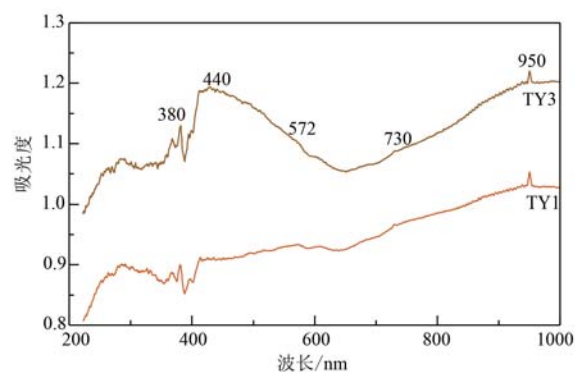


图 6 样品的紫外可见光谱图  
Fig. 6 UV-Vis spectra of samples

场中可以产生强烈的 Jahn-Teller 效应,使配位多面体发生畸变,导致谱线中形成 440~520 nm 之间的吸收(潘兆鲁, 1982; 戴婕等, 2007; 王成博等, 2018),这也是黄玉与糖玉谱线中最显著的差别。因此,紫外光谱揭示了糖玉的特殊颜色是由于  $Mn^{3+}$  的存在。

580~740 nm 之间的吸收谱曾经被认为是  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  的荷移光谱(袁心强等, 2003; 郎小波等, 2014)。但是,也有其他学者指出,此带的形成是在  $Fe^{2+}(^5T_2)+Fe^{3+}(^6A_1)\rightarrow Fe^{2+}(^5E)+Fe^{3+}(^6A_1)$  的共同作用下产生(Taran *et al.*, 2005; Sargolzaei and Ataee, 2011; 仲佩佩等, 2017; 汪嘉伟等, 2018)。于海燕等(2019)认为,这段吸收带的形成应当归因于两者的共同作用,本文研究也支持上述观点。

Wilkins 等(2003)认为,950 nm 左右的尖峰应归因于羟基的二次谐波振动,这个吸收峰对铁含量很敏感,730 nm 处稍弱的尖峰也应归于羟基的 3 次谐波振动。

样品中存在的紫外可见光谱吸收峰及其归属指派均列于表 3 中。由表 3 可见,黄玉和糖玉在可见光区域的吸收大部分是一致的,最大的区别在于 440~520 nm 的区域。黄玉从 412 nm 开始形成陡峭的吸收峰,至 500 nm 处吸光度达到最低,因此形成了黄绿色;糖玉则没有发生吸光度的变化,在 412~520 nm 之间一直保持着对光的吸收。由此推测  $Mn^{3+}$  含量的差异可能是形成这一不同的最大原因。

表 3 样品紫外吸收光谱中谱峰归属指派

Table 3 Visible absorption of tremolite jade samples

波长/nm	归属指派
300~360	$O^{2-}\rightarrow Fe^{3+}$ 的电荷转移光谱
368	$Fe^{3+}$ 的 $^6A_1\rightarrow ^4E(D)$ 跃迁
380	$Fe^{3+}$ 的 $^6A_1\rightarrow ^4T_2(D)$ 跃迁
440~520	$Mn^{3+}$ 的 Jahn-Teller 效应
580~740	$Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 的荷移; $Fe^{2+}(^5T_2)+Fe^{3+}(^6A_1)\rightarrow Fe^{2+}(^5E)+Fe^{3+}(^6A_1)$ 跃迁
730	羟基的 3 次谐波振动
950	羟基的 2 次谐波振动

### 3 结论

(1) 除样品 HY4 外,其余样品中均未发现副矿物;进一步的电子顺磁共振谱及紫外-可见光谱分析结果表明,黄玉主要由  $O^{2-}\rightarrow Fe^{3+}$  的电荷转移跃迁和

$Fe^{3+}$  的  $^6A_1\rightarrow ^4T_2(D)$  跃迁共同作用使其显黄色;糖玉的颜色主要由  $Fe^{3+}$  的  $^6A_1\rightarrow ^4E(D)$ 、 $^6A_1\rightarrow ^4T_2(D)$  谱项跃迁和  $Mn^{3+}$  的 Jahn-Teller 效应这 3 方面因素共同致色,黄绿区的吸光度增加,整体综合显示为糖色。

(2) 黄玉与糖玉两者都受到  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  荷移和  $Fe^{2+}(^5T_2)+Fe^{3+}(^6A_1)\rightarrow Fe^{2+}(^5E)+Fe^{3+}(^6A_1)$  跃迁的影响,但是受到影响的只有橙光区和部分红光区的吸收,影响范围不大。

### References

- Chen Chaoyang, Huang Weizhi, Shao Tian, *et al.* 2019. The study on UV-Vis spectrum of a special color-changed sapphire[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 39(8): 2 470~2 473(in Chinese with English abstract).
- Dai Jie, Sun Chuanmin, Xie Yongshun, *et al.* 2007. Spectroscopy and coloration mechanism for Myanmar Jadeite Jade[J]. Journal of Sichuan University, 27(4): 296~300(in Chinese with English abstract).
- Ding Jing and Xue Qinfang. 2005. Ultraviolet-visible absorption spectra representation of yellow sapphire from Shandong Province in China [J]. Superhard Material Engineering, 17(2): 57~60(in Chinese with English abstract).
- Du Shanshan, Yang Mingxing, Feng Xiaoyan, *et al.* 2017. Gemmological characteristics and cause of colour of Huangkouliao nephrite [J]. Journals of Gems and Gemology, 19: 1~8(in Chinese with English abstract).
- Feng Xiaoyan, Lu Taijin, Zhang Hui, *et al.* 2015. Application of Raman spectroscopic technique to investigation of nephrite color[J]. Mineralogy and Petrology, 35(1): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Gaite J M and Michoulier J. 1973. Electron paramagnetic resonance of  $Fe^{3+}$  in diopside and spodumene[J]. The Journal of Chemical Physics, 59(1): 488~494.
- Gao S, Bai F and Heide G. 2019. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of nephrite from Tieli, China [J]. Ore Geology Reviews Journal, 107: 155~171.
- Gottschalk M, Andrut M and Melzer S. 1999. The determination of the cummingtonite content of synthetic tremolite[J]. Eur. J. Mineral., 11: 967~982.
- Han Dong, Liu Xifeng, Liu Yan, *et al.* 2018. Genesis of dolomite-related nephrite from Hetian and color-forming factors of typical nephrite in

- Hetian, Xinjiang[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(6): 1 011~1 026(in Chinese with English abstract).
- Hellner G E. 1959. The crystal structure of grunerite and observations on the Mg-Fe distribution[J]. *The Journal of Geology*, 67(6): 691~701.
- Lang Xiaobo, Mao Jian, Liu Xueliang, *et al.* 2014. Study of spectroscopic characteristics and coloring factor of Lavender Jadeite[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 51: 1~5(in Chinese with English abstract).
- Li Xiaoxiao. 2015. The color causes and spectroscopy characteristics of sapphire from Shandong Changle[J]. *Journal of the Graduates Sun Yat-sen University(Natural Sciences, Medicines)*, 36(4): 60~73 (in Chinese with English abstract).
- Lin Jinhui, Wen Lu and Gong Xiasheng. 1998. EPR studies of the modes of occurrence of iron in kaolins from Shange, Maoming area [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 17(3): 275~280(in Chinese with English abstract).
- Lin Libin, Zhang Yiyun and Lu Tiecheng. 1996. EPR spectra used to research the neutron irradiation of sapphire[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 33(1): 46~51(in Chinese with English abstract).
- Liu X, Gil G, Liu Y, *et al.* 2021. Timing of formation and cause of coloration of brown nephrite from the Tiantai Deposit, South Altyn Tagh, northwestern China [J]. *Ore Geology Reviews*, (prepublish).
- Liu Yan, Zhang Rongqing, Abuduwayiti Maituohuti, *et al.* 2016. SHRIMP U-Pb zircon ages, mineral compositions and geochemistry of placer nephrite in the Yurungkash and Karakash River deposits, West Kunlun, Xinjiang, northwest China; Implication for a Magnesium Skarn[J]. *Ore Geology Reviews*, 72: 699~727.
- 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: Shanghai University (in Chinese with English abstract).
- Manoogian A. 1968. The electron spin resonance of  $Mn^{2+}$  in tremolite [J]. *Canadian Journal of Physics*, 46: 129~133.
- Marfunin A S. 1984. Introduction to Mineral Physics[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- McGavin D G, Palmer R A, Tennant W C, *et al.* 1982. Use of ultrasonically modulated electron resonance to study S-state ions in mineral crystals;  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , in tremolite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 8(5): 200~205.
- Pan Zhaolu. 1982. Teaching Reference Collection of Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Sargolzaei M and Ataee S S. 2011. First principles study on spin and orbital magnetism of 3d transition metal monatomic nanowires (Mn, Fe and Co)[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23: 1~5.
- Taran M N, Koch-Müller M and Langer K. 2005. Electronic absorption spectroscopy of natural ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ )-bearing spinels of spinel s. s. -hercynite and gahnite-hercynite solid solutions at different temperatures and high-pressures[J]. *Phys. Chem. Minerals*, 32: 175~188.
- Tennant W C, Claridge R F C, Mc Cammon C A, *et al.* 2005. Structural studies of new zealand pounamu using mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance[J]. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 35(4): 385~398.
- Wang Chengbo, Yuan Xinqiang, Lei Ting, *et al.* 2018. Gemmological Characteristic of "Anthophyllite Jade" from Xinjiang, China [J]. *Journal of Gems and Gemology*, 20(1): 37~45(in Chinese with English abstract).
- Wang Jiawei, Wang Yiqun, Feng Qi, *et al.* 2018. Analysis and identification of cobalt lattice diffused Vietnam spinel by using UV-Vis-NIR spectroscopy[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 44(6): 839~844(in Chinese with English abstract).
- Wang Shiqi, Duan Tiyu and Zheng Zizi. 2002. Mineralogical and petrological characteristics of Xiuyan Nephrite and its minerogenetic model[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21: 79~90(in Chinese with English abstract).
- Wilkins C J, Tennant W C, Williamson B E, *et al.* 2003. Spectroscopic and related evidence on the coloring and constitution of New Zealand jade[J]. *American Mineralogist*, 88(8~9): 1 336~1 344.
- Yang Lin, Lin Jinhui, Wang Lei, *et al.* 2012. Petrochemical characteristics and genetic significance of Luodian Jade from Guangzhou[J]. *Mineralogy and Petrology*, 32(2): 12~19(in Chinese with English abstract).
- Yu Haiyan. 2016. Coloring and Metallogenic Mechanisms of Different Colors in Qinghai Nephrite [D]. Nanjing: Nanjing University (in Chinese with English abstract).
- Yu Haiyan, Ruan Qingfeng, Sha Xin, *et al.* 2019. Study on color-causing elements in Qinghai nephrite by elemental analysis and electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 38(3): 288~296(in Chinese with English abstract).
- Yu Haiyan, Wang Rucheng, Guo Jichun, *et al.* 2016. Study of the minerogenetic mechanism and origin of Qinghai nephrite from Golmud, Qinghai, Northwest China[J]. *Science China(Earth Sciences)*, 59(8): 1 597~1 609.

- Yuan Xinqiang, Qi Lijian, Du Guangpeng, *et al.* 2003. UV-VIS-NIR Spectrum of Jadeite Jade from Burma[J]. *Journal of Gems and Gemology*, 5(4): 11~16(in Chinese with English abstract).
- Zhi Yingxue, Liao Guanlin, Chen Qiong, *et al.* 2011. Gemmological and mineralogical characteristics of nephrite from Luodian, Guizhou Province[J]. *Journal of Gems and Gemology*, 13(4): 7~13(in Chinese with English abstract).
- Zhong Peipei and Shen Xitian. 2017. Colour origin of dark green tourmaline from Zambia[J]. *Journal of Gems and Gemology*, 19(6): 7~14(in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhengyu. 2006. Metallogenic Tectonic Setting and Metallogenic Mechanism of Sanchakou Nephrite (tremolite jade) in East Kunlun [D]. Shanghai: Tongji University(in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 马尔福宁 A S. 1984. 矿物的谱学、发光和辐射中心[M]. 北京: 科学出版社, 58~89.
- 陈超洋, 黄伟志, 邵天, 等. 2019. 特殊变色蓝宝石的紫外-可见光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 39(8): 2470~2473.
- 戴婕, 孙传敏, 解永顺, 等. 2007. 缅甸翡翠的光谱特征及呈色机理[J]. *四川地质学报*, 27(4): 296~300.
- 丁竞, 薛秦芳. 2005. 山东黄色蓝宝石紫外-可见吸收光谱表征[J]. *超硬材料工程*, 17(2): 57~60.
- 杜杉杉, 杨明星, 冯晓燕, 等. 2017. 软玉“黄口料”的宝石学特征及颜色成因分析[J]. *宝石和宝石学杂志*, 19: 1~8.
- 冯晓燕, 陆太进, 张辉, 等. 2015. 拉曼光谱分析在软玉颜色评价中的应用[J]. *矿物岩石*, 35(1): 1~6.
- 韩冬, 刘喜锋, 刘琰, 等. 2018. 新疆和田地区大理岩型和和田玉的形成及致色因素探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 37(6): 1011~1026.
- 郎小波, 毛荐, 刘学良, 等. 2014. 紫色翡翠的谱学特征及颜色成因探讨[J]. *激光与光电子学进展*, 51: 1~5.
- 李晓潇. 2015. 山东昌乐蓝宝石颜色成因及谱学特征[J]. *中山大学研究生学刊(自然科学、医学版)*, 36(4): 60~73.
- 林金辉, 闻轶, 龚夏生. 1998. 茂名山阁高岭土中铁赋存状态的EPR研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 17(3): 275~280.
- 林理彬, 张一云, 卢铁城. 1996. 利用电子顺磁共振对掺Mn刚玉晶体中子辐照变价的研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 33(1): 46~51.
- 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研究[D]. 上海: 上海大学.
- 潘兆楹. 1982. 结晶学与矿物学教学参考文集[M]. 北京: 地质出版社, 48~49.
- 王成博, 袁心强, 雷婷, 等. 2018. 新疆“直闪石玉”的宝石学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 20(1): 37~45.
- 汪嘉伟, 王以群, 冯齐, 等. 2018. 钴扩散越南蓝色尖晶石的紫外-可见-近红外光谱分析及鉴定[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 44(6): 839~844.
- 王时麒, 段体玉, 郑姿姿. 2002. 岫岩软玉(透闪石玉)的矿物岩石学特征及成矿模式[J]. *岩石矿物学杂志*, 21: 79~90.
- 杨林, 林金辉, 王雷, 等. 2012. 贵州罗甸玉岩石化学特征及成因意义[J]. *矿物岩石*, 32(2): 12~19.
- 于海燕. 2016. 青海软玉致色机制及成矿机制研究[D]. 南京: 南京大学.
- 于海燕, 阮青锋, 沙鑫, 等. 2019. 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*, 38(3): 288~296.
- 袁心强, 亓利剑, 杜广鹏, 等. 2003. 缅甸翡翠紫外-可见-近红外光谱的特征和意义[J]. *宝石和宝石学杂志*, 5(4): 11~16.
- 支颖雪, 廖冠琳, 陈琼, 等. 2011. 贵州罗甸软玉的宝石矿物学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 13(4): 7~13.
- 仲佩佩, 沈锡田. 2017. 赞比亚墨绿色电气石的颜色成因初探[J]. *宝石和宝石学杂志*, 19(6): 7~14.
- 周征宇. 2006. 东昆仑三岔口软玉(透闪石玉)成矿构造背景及成矿机制研究[D]. 上海: 同济大学.