

· 宝玉石矿物学 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2025.4085

拉曼光谱测定透闪石-铁阳起石中 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值

于露^{1,2}, 陈天虎¹, 戴慧², 曹素巧², 王枫², 郭连巧², 左锐²

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230001; 2. 安徽省地质实验研究所, 自然资源部合肥矿产资源监督检测中心, 安徽合肥 230001)

摘要: 角闪石是分布广泛的造岩矿物之一, Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 相对含量是透闪石-铁阳起石系列定名的依据, 对矿物学、岩石学、宝玉石学研究具有重要意义。本文收集了8个产地不同成因的透闪石-铁阳起石系列样品, 开展了系统的拉曼光谱和电子探针定量分析研究, 发现样品在 $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 区间的拉曼谱峰发生规律变化, 峰面积与电子探针分析获得的镁、铁含量具有良好线性相关性, 归纳出了利用拉曼谱峰面积计算透闪石-铁阳起石系列矿物中 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值的方法, 可应用于透闪石-铁阳起石系列矿物的快速、无损分析。

关键词: 透闪石-铁阳起石; Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值; 拉曼谱峰面积; 电子探针

中图分类号: P578.955

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)03-0727-10

Calculated the ratio of Mg^{2+} and Fe^{2+} in tremolite-ferroactinolite by Raman peak area

YU Lu^{1,2}, CHEN Tian-hu¹, DAI Hui², CAO Su-qiao², WANG Feng², GUO Lian-qiao² and ZUO Rui²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230001, China; 2. Anhui Geological Experiment Institute; Hefei Mineral Resources Supervision & Testing Center, Ministry of Natural Resources, Hefei 230001, China)

Abstract: Hornblende is one of the widely distributed rock-forming minerals, and the contents of Mg^{2+} and Fe^{2+} are the basis for naming tremolite-ferroactinolite series, which is of great significance to the research of mineralogy, petrology and gemmology. In this paper, tremolite-ferroactinolite series samples from eight places of different origin were collected, and systematic Raman spectroscopy and electron probe quantitative analysis were carried out. It was found that the Raman spectrum peaks of hornblende series minerals varied regularly in the range of $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$, and the peak area had a good linear correlation with the contents of magnesium and iron obtained by electron probe. The method of calculating Mg^{2+} and Fe^{2+} contents in tremolite-ferroactinolite by Raman peak area is concluded, which can be applied to rapid and non-destructive analysis for tremolite-ferroactinolite series minerals.

Key words: tremolite-ferroactinolite; the ratio of Mg^{2+} and Fe^{2+} ; Raman peak area; electronic probe

Fund support: Natural Resources Science and Technology Project of Anhui Province (2022-K-12)

角闪石是分布广泛的造岩矿物之一, 其主要成分常常被应用于矿物或相应岩浆的结晶温度、压力及氧逸度的研究 (Holland and Blundy, 1994; Ridolfi *et al.*, 2008, 2010), 并且用于开展岩浆成因及大地

收稿日期: 2024-04-23; 接受日期: 2025-01-21; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 安徽省自然资源科技项目 (2022-K-12)

作者简介: 于露 (1990-), 女, 硕士研究生, 工程师, 主要从事宝玉石研究, E-mail: 516746626@qq.com; 通讯作者: 陈天虎 (1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物学研究, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com。

构造背景识别(张瑾怡等, 2023)。前人研究认为, 角闪石中 Zr/Hf 值可用于指示角闪石与锆石间的结晶顺序或共存关系(Barnes *et al.*, 2016), 而且角闪石的 $(Na+K)/(Ca+Na+K)$ 、 $Fe/(Fe+Mg)$ 、 Al_T 等指标能够较好地描述角闪石的组成变化规律(Gion *et al.*, 2022), 还可以与黑云母的矿物化学成分结合, 对花岗岩的岩石化学成分特征及岩石成因做出相应的限定(张瑾怡等, 2023)。

角闪石属于双链硅酸盐矿物, 其化学通式为 $A_{0-1}B_2C_5[T_4O_{11}]_2(OH, F, Cl)_2$ 。根据 B 位阳离子的不同, 角闪石主要被分为 4 组, 分别为镁-铁-锰-锂角闪石组、钙角闪石组、钠-钙角闪石组和钠角闪石组(Leake, 1997)。透闪石-铁阳起石属于角闪石中的钙角闪石系列(Leake, 1997), 以透闪石、阳起石为主要成分的致密块状岩石被称为软玉或和田玉(张蓓莉等, 2017), 因其质地细腻、光泽温润而深受追捧, 颇具收藏价值, 是我国重要的非金属矿产(唐延龄等, 2002a)。 $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ 值是透闪石-铁阳起石系列定名的依据, 当 $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+}) \geq 0.9$ 时为透闪石, $0.9 > Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+}) \geq 0.5$ 时为阳起石, $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+}) < 0.5$ 时为铁阳起石(王濮, 1984; Leake, 1997), 可见准确测定 $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ 值对于角闪石样品的研究非常重要。

以往角闪石中元素含量的测定主要依据电子探针分析, 但样品需要切磨抛光制成探针光薄片, 而拉曼光谱测试作为一种无损-近微损的测试方法, 对样品状态要求低, 制样简单, 已广泛应用于矿物学、岩石学及宝玉石学的相关研究, 如徐培苍等(1996)将拉曼光谱分析应用到地学研究中, Feng 等(2017)采用拉曼谱峰强度(峰高)对软玉颜色进行分级, 卢保奇等(2007)利用电子探针和拉曼光谱讨论了 OH 振动与四川软玉猫眼颜色的相关关系, 钟倩等(2018)利用拉曼光谱仪结合红外光谱仪等研究了 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 含量在阳起石晶体结构八面体空隙 M1、M2、M3 中的占位关系。

本文采用电子探针与拉曼光谱原位测试分析, 探究利用峰积分面积表征拉曼谱峰强度计算透闪石-铁阳起石中的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值, 通过与电子探针数据对比分析, 标定拉曼测试得出的透闪石-铁阳起石系列样品的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值, 从而应用于透闪石-铁阳起石系列矿物相关研究的无损分析。

1 地质背景

世界上知名的优质软玉矿床产地包括我国新疆和田、青海和俄罗斯贝加尔湖等, 根据产状和围岩组成可以分为大理岩型(D型)和蛇纹岩型(S型)这两种类型(Harlow and Sorensen, 2005)。碧玉矿床多属于蛇纹岩型(S型)。前人认为蛇纹岩型(S型)和田玉主要产在蛇纹岩(或橄榄岩、辉橄岩等)与硅质岩(例如花岗岩、斜长花岗岩和变质沉积物)的接触带, 形成于超基性岩蚀变的过程中(王时麒, 2011), 如新疆玛纳斯碧玉与新西兰碧玉(王时麒等, 2008)。其他颜色成因的软玉矿床则是由接触交代变质形成的大理岩型(D型)和田玉矿床(王时麒等, 2008; 徐美蝶, 2023), 主要产在镁质大理岩和岩浆岩的接触带中(Yui and Kwon, 2002; Harlow and Sorensen, 2005; 景云涛等, 2022)。本次实验采集了两种矿床成因共 8 个产地(中国的新疆、青海、甘肃、四川、广西、贵州及国外的俄罗斯、新西兰)的透闪石-铁阳起石矿物进行了分析, 两种矿床类型的区域地质背景简介如下。

1.1 大理岩型(D型)和田玉矿床

中国新疆昆仑地区和田玉矿床的形成主要是华力西期中酸性侵入岩沿着围岩的接触面及破碎带交代镁质大理岩的结果(唐延龄等, 2002a; Harlow and Sorensen, 2005; 景云涛等, 2022)。青海软玉与新疆软玉同产于昆仑山造山带上, 和田玉矿体是昆仑造山带形成和演化过程中岩浆岩和碳酸盐岩的交代产物(冯晓燕等, 2004)。罗甸和田玉矿床属燕山期岩浆热液矿床, 位于右江褶皱带东端, 北邻扬子准地台, 和田玉呈层状、似层状、透镜状、不规则团块状产于中晚二叠世辉绿岩与碳酸盐岩的接触变质带中(范二川等, 2012; 张亚东等, 2015)。广西大化软玉是矽卡岩化后热液交代的产物, 矿床位于华南褶皱系-右江褶皱带西缘(江翠等, 2021), 古生代末期生成的辉绿岩顺地层侵入形成岩床, 与碳酸盐岩围岩接触处均可形成接触交代变质蚀变带, 其中致密者成为玉矿(王长秋等, 2014)。甘肃马衔山软玉矿的矿化见于新元古界马衔山群一套混合岩、大理岩、黑云母片岩组成的变质地层内, 玉料属于镁质大理岩成因, 成玉主要和碱性花岗岩侵入形成的交代变

质作用有关(张钰岩等, 2018)。俄罗斯贝加尔湖区的软玉矿床是中酸性岩浆与大理岩接触交代变质作用的产物, 该区矿体呈透镜状、脉状、似层状、团块状等产出。由于受后期挤压构造运动影响, 内部共轭X形剪节理较为发育, 含 Fe^{3+} 的溶液沿节理缝或裂隙渗入, 形成特色的棕褐色“糖玉”品种(张晓晖等, 2001)。

1.2 蛇纹岩型(S型)和田玉矿床

新疆玛纳斯碧玉分布于天山北坡, 原生矿床产于超镁铁岩中, 为蛇纹石化辉橄岩, 矿体产在岩体与围岩的接触带上, 为交代成因矿床(唐延龄等, 2002b)。四川雅安软玉矿位于四川龙门山断裂带西南段, 矿体与超基性岩脉群相关, 主要赋存在辉橄岩与大理岩的接触带附近, 呈不规则似层状或透镜状产出(金晓婷等, 2014)。俄罗斯碧玉采样点位于乌兰乌德市布里亚特共和国萨彦岭三号矿带, 属于太古宙和早元古代西伯利亚地台边界(Prokhor, 1991), 碧玉脉出现在硅铝质岩石的块体(岩床)和叶蛇纹石蛇纹岩之间的接触带, 有时出现在超镁铁块

体和片岩之间的接触带(袁森, 2013)。新西兰碧玉矿区位于新西兰南岛的西海岸地区, 形成于约1亿~3亿年前, 其原生矿为蛇纹岩型矿床, 呈透镜体形式产出, 由超基性岩蚀变而成(Coates, 2002; 赵洋洋, 2015)。

2 测试分析

2.1 样品描述

本次实验共选取30块样品, 均由同济大学及合肥鸿福珠宝公司提供, 包括白-浅绿-深绿-黑颜色系列, 样品外观如图1。样品HTY-01、07、21、24、25、46、47产地青海, HTY-08产地四川雅安, HTY-05、06、11、15、19、23产地新疆(其中HTY-11产自新疆玛纳斯), HTY-10、12、26、27、29产自甘肃马衔山, HTY-09、36、40、42、43、45、50产自俄罗斯(HTY-42、43切割后仅测试白色部分), HTY-37、38产自广西大化, HTY-32产自新西兰, HTY-41产自贵州省罗甸县。

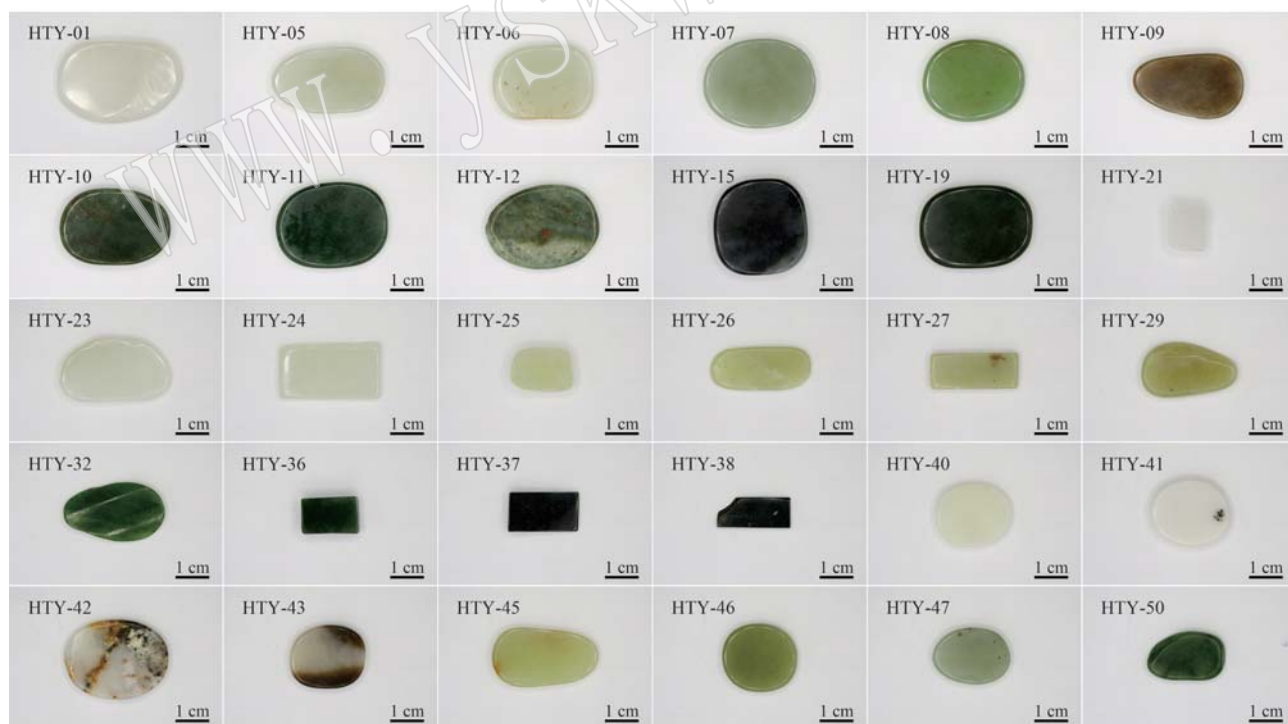


图1 透闪石-铁阳起石矿物样品照片

Fig. 1 Photos of tremolite-ferroactinolite samples

2.2 仪器及工作参数

拉曼光谱测试在安徽省地质实验研究所采用雷尼绍 inVia Reflex 激光显微共聚焦拉曼光谱仪完成,

采用532 nm激光器, 测试范围 $100 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 激光能量10%, 扫描次数5次(因初期实验比较过扫描5次与扫描20次的图谱, 无明显差距, 所以采用

5次)。

电子探针分析在合肥工业大学资源与环境学院电子探针实验室采用日本电子 JXA-8230 型电子探针完成,加速电压 15 kV,束流 10 nA,束斑 3 μm ,修正方法 ZAF,标准样品为美国 SPI 公司 53 矿物。主要元素峰位测试 10 s,背景测试 5 s; F、Cl 峰位测试 30 s,背景测试 15 s; Cr、Ni 峰位测试 15 s,背景测试 7.5 s; F、Cl 执行 PHA 进行 Mg 干扰峰处理,Fe 干扰主要使用 BG+10 mm 和 BG-0 mm 进行规避。

2.3 样品测试

将样品切磨成 3 cm×3 cm 以内的小块,双面打磨水平抛光。进行拉曼光谱测试前,在样品上用油性笔圈出测试范围,在拉曼配备的显微镜下拍照并在照片上标记测试点后进行测试。拉曼测试结束后将样品表面喷碳,进行电子探针测试时,先定位到样

品上油性笔圈出的拉曼测试范围,再对照标记照片找到拉曼测试点,原位进行电子探针测试。

2.4 实验结果

2.4.1 电子探针测试结果

30 件样品的电子探针测试结果详见表 1,其 FeO_T 含量在 0%~23.79%之间, MgO 含量在 9.15%~25.66%之间。以 23 个氧原子数和 15 个阳离子数为标准计算样品中的阳离子系数,其中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的含量使用 Minpet 软件依电价平衡法进行估算 (Schumacher, 1997),结果均满足以下条件: $(\text{Ca} + \text{Na})_B > 1.5$, $\text{Na}_B < 0.67$, $(\text{Na} + \text{K})_A < 0.5$, $\text{Ca}_A < 0.5$, $\text{Si} \geq 7.5$,表明 30 件样品均属于钙质闪石亚组透闪石-铁阳起石系列 (王濮, 1984; Leake, 1997), $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ 值在 0.406 7~1.000 0 范围内变化。

表 1 透闪石-铁阳起石矿物样品电子探针测试结果

$w_B/\%$

Table 1 Electron probe test results of tremolite-ferroactinolite samples

编号	SiO_2	Al_2O_3	FeO_T	Cr_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	F	Cl	Total	$\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$
HTY-01	58.64	0.20	0.32	0.00	0.03	24.18	12.91	0.21	0.18	0.12	0.11	96.90	0.992 8
HTY-05	58.76	0.64	0.62	0.00	0.05	25.56	12.22	0.12	0.07	0.33	0.00	98.37	1.000 0
HTY-06	57.40	0.45	0.61	0.00	0.09	24.82	12.63	0.26	0.30	0.48	0.42	97.46	0.988 3
HTY-07	58.39	0.48	0.55	0.00	0.29	24.44	12.89	0.12	0.07	0.51	0.02	97.76	0.987 5
HTY-08	58.17	0.02	2.23	0.00	0.14	23.81	12.52	0.07	0.12	0.06	0.10	97.24	0.950 2
HTY-09	55.03	0.76	8.80	0.00	0.24	19.10	12.82	0.34	0.25	0.24	0.22	97.80	0.813 2
HTY-10	58.10	0.48	1.63	0.01	0.07	24.40	12.28	0.08	0.08	0.39	0.00	97.52	0.963 8
HTY-11	57.45	0.22	3.51	0.05	0.06	22.67	12.49	0.23	0.14	0.03	0.13	96.98	0.920 1
HTY-12	58.90	0.40	1.61	0.32	0.05	24.37	11.81	0.05	0.04	0.30	0.02	97.87	0.961 6
HTY-15	58.46	0.56	0.20	0.01	0.03	25.54	12.49	0.08	0.04	0.17	0.01	97.59	0.997 1
HTY-19	57.10	0.75	3.63	0.00	0.06	22.66	12.08	0.13	0.06	0.24	0.01	96.72	0.924 9
HTY-21	59.33	0.05	0.06	0.01	0.00	24.11	13.42	0.07	0.05	0.05	0.04	97.19	0.998 6
HTY-23	58.93	0.65	0.20	0.00	0.06	24.43	13.14	0.13	0.13	0.46	0.02	98.15	0.995 6
HTY-24	58.68	0.31	0.32	0.03	0.02	24.34	12.92	0.12	0.13	0.10	0.07	97.04	0.991 8
HTY-25	58.73	0.81	0.24	0.01	0.02	23.65	12.94	0.09	0.10	0.25	0.05	96.89	0.994 5
HTY-26	58.66	0.79	0.45	0.00	0.03	24.68	12.54	0.12	0.12	0.30	0.02	97.71	0.989 9
HTY-27	59.57	0.42	0.47	0.00	0.02	23.99	12.79	0.10	0.09	0.29	0.00	97.74	0.988 8
HTY-29	58.42	0.56	0.44	0.00	0.01	24.92	12.58	0.12	0.09	0.35	0.01	97.50	0.990 2
HTY-32	57.81	0.19	3.62	0.07	0.08	22.88	13.14	0.10	0.07	0.05	0.06	98.07	0.930 8
HTY-36	58.04	0.54	4.12	0.04	0.05	22.30	12.93	0.06	0.05	0.04	0.02	98.19	0.906 1
HTY-37	53.68	0.25	20.70	0.00	0.15	10.86	11.49	0.06	0.05	0.05	0.02	97.31	0.483 4
HTY-38	52.99	0.30	23.79	0.01	0.19	9.15	10.74	0.08	0.04	0.04	0.00	97.33	0.406 7
HTY-40	60.43	0.43	0.18	0.01	0.03	24.12	12.13	0.06	0.05	0.29	0.03	97.76	0.995 9
HTY-41	60.01	0.08	0.04	0.02	0.00	24.89	11.49	0.11	0.10	0.20	0.00	96.94	0.999 0
HTY-42	58.38	0.51	0.10	0.00	0.10	25.21	12.64	0.20	0.15	0.68	0.17	98.14	0.997 7
HTY-43	58.12	0.38	0.10	0.01	0.01	25.66	12.03	0.08	0.06	0.28	0.01	96.74	1.000 0
HTY-45	57.70	0.46	0.44	0.02	0.10	24.85	12.45	0.32	0.34	0.34	0.25	97.27	0.990 3
HTY-46	58.81	0.77	0.74	0.01	0.06	23.94	12.11	0.19	0.15	0.23	0.06	97.07	0.983 1
HTY-47	58.83	0.29	1.24	0.00	0.04	23.97	12.77	0.29	0.15	0.12	0.14	97.84	0.971 1
HTY-50	57.14	0.32	3.73	0.15	0.10	22.27	12.96	0.05	0.03	0.02	0.02	96.79	0.926 6

2.4.2 拉曼测试结果

30 件样品在同一条件下进行拉曼测试,结果显示其拉曼位移峰大体相同,主要由 $[Si_4O_{11}]$ 基团振动和 $M-OH$ 伸缩振动所致,属于透闪石-铁阳起石系列,以 HTY-15 样品拉曼光谱图为代表进行说明(图2)。在 $100 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围可见 4 组强弱不一的拉曼谱峰; $900 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的位于 933 、 $1\,032$ 、 $1\,064\text{ cm}^{-1}$ 附近位移峰属于 $Si-O$ 伸缩振动; $600 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的 678 cm^{-1} 与 746 cm^{-1}

位移峰为 $Si-O-Si$ 伸缩振动所致; $300 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内 440 、 510 、 533 cm^{-1} 附近位移峰属于 $Si-O-Si$ 和 $O-Si-O$ 弯曲振动, 355 、 374 、 398 、 419 cm^{-1} 附近位移峰为晶格振动所致; $100 \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 范围内 123 、 165 、 182 、 228 cm^{-1} 附近位移峰为晶格振动所致(闻轲, 1989; Feng *et al.*, 2017; 钟倩等, 2018)。 $3\,600 \sim 3\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内为 $M-OH$ 的伸缩振动谱带,其频率和强度受 $M1$ 、 $M3$ 及 A 位的阳离子控制(Burns and Strens, 1966; 彭文世, 1981)。

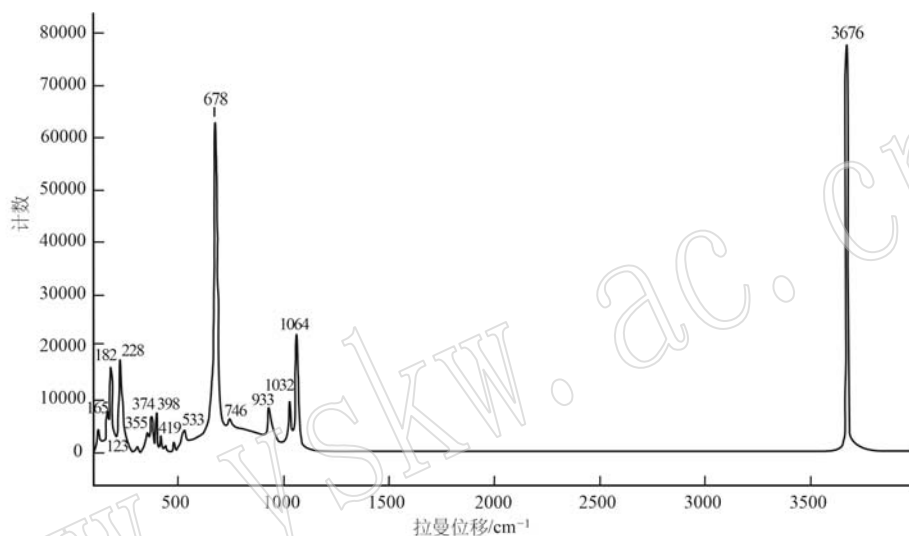


图2 样品 HTY-15 拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectrum of sample HTY-15

选取 30 件样品中具有代表性的 4 组共 8 件典型样品进行拉曼光谱图趋势变化分析(图3)。4 组典型样品中, 1 组为白色,产地青海; 2 组为浅绿色,

产地青海; 3 组为深绿色,产地俄罗斯; 4 组为黑色,产地广西大化。每组两件样品产地一致,外观颜色相似,拉曼谱图和电子探针测试结果相近。将这 8

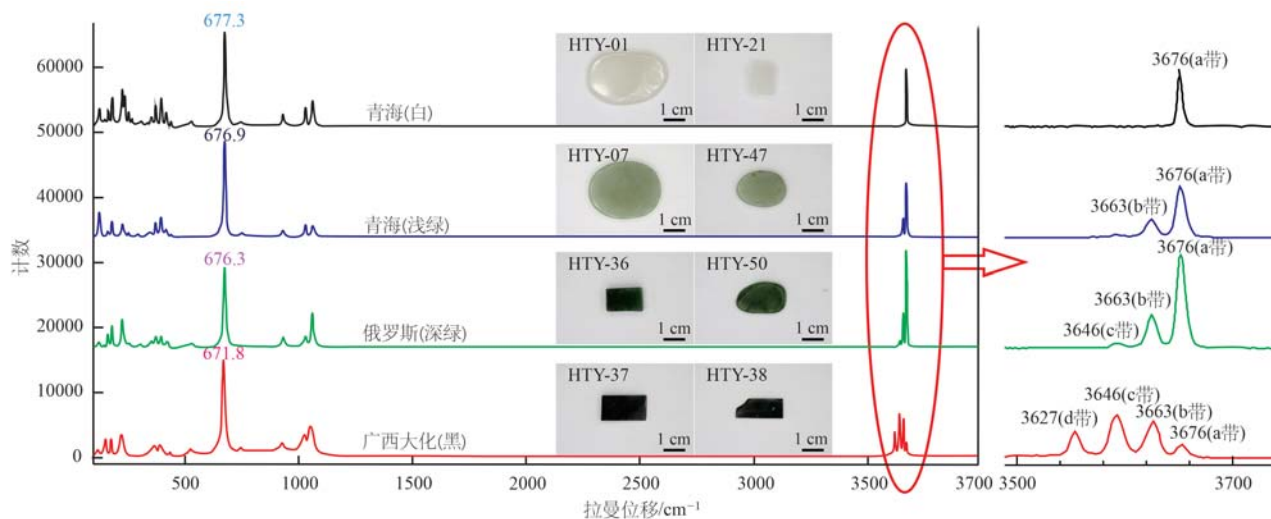


图3 典型样品拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of typical samples

件样品进行对比,可见随样品 Fe 含量增加,其颜色加深,位于 677 cm^{-1} 附近的拉曼峰向低波数发生偏移,同时位于 $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 M—OH 伸缩振动谱带由 1 个分裂为 4 个。

3 讨论

3.1 晶体结构

角闪石的结构式为 $\text{AB}_2^{\text{VI}}\text{C}_5^{\text{IV}}\text{T}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, 其中 A 位通常被 K、Na 所占据, B 位常见 Na、Ca 和 L 型离子 (即 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Li^+ 和 Zn^{2+} 、 Ni^+ 、 Co^{2+}), C 位常被 L 型离子和 Al 占据, 还可能出现 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} , T 位则对应于结构中四面体位点, 可能出现 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Si^{4+} 等, OH 位则被阴离子 OH、F、Cl、O 占据 (Leake, 1997)。

角闪石中阳离子占据的点位有 4 种, 分别为 M1、M2、M3 和 M4 (图 4), 在晶体化学结构式中, C 位是由 2 个 M1、2 个 M2 和 1 个 M3 组成的 5 个点位的组合, B 位则是由两个 M4 组成的点位组合 (李胜荣等, 2008)。角闪石矿物是由 Si_4O_{11} 络阴离子团构成的双链结构, 链与链之间凭借 A、M1、M2、M3 和 M4 位置上的阳离子相互连接起来, 一般 M2 由半径较小的阳离子 (如 Fe^{3+}) 占据, M4 由 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 占据, 而 A 位点由 OH—和剩余的 Na^+ 、 K^+ 阳离子占据以平衡电荷 (Leake, 1997; Feng *et al.*, 2017)。M1 和 M3 是六次配位位置, 且每个位置均为 4 个氧原子和 2 个 OH 离子所配位。但是在 M1 位置上, 两个 OH 离子分布在一侧, 而在 M3 位置上两个 OH 离子则对角分布。因此, 每个 OH 离子邻近 3 个阳离子位置, 其中 2 个是等效的 M1, 第 3 个是 M3。闪石矿物的 OH 离子的振动吸收带的数目、位置以及相

对强度取决于离子在 2 个 M1 位置和 1 个 M3 位置上的分配 (彭文世, 1981)。

透闪石-铁阳起石系列中, M1、M3 点位通常被 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 占据 (彭文世, 1981), 其主要化学成分为 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, 端员矿物透闪石几乎不含 Fe^{2+} , 化学式为 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, 随着 Fe^{2+} 对 Mg^{2+} 的置换作用, Fe^{2+} 增加, 逐渐向阳起石、铁阳起石过渡, 当 Fe^{2+} 对 Mg^{2+} 完全置换时, 化学式为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (王濮, 1984; Leake, 1997)。在不含 Fe^{2+} 或 Mg^{2+} 的端员矿物中, OH 附近 3 个阳离子的位置均被 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 所占据, 所有 OH 离子具有相同的振动频率, 不含铁的铁闪石在 $3\ 600\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的光谱只有 1 个尖锐的基频带, 称为 a 带 ($3\ 676\text{ cm}^{-1}$)。随着 Fe^{2+} 对 Mg^{2+} 的替代作用, 在 a 带的低频侧相继出现 b 带 ($3\ 663\text{ cm}^{-1}$)、c 带 ($3\ 646\text{ cm}^{-1}$) 和 d 带 ($3\ 627\text{ cm}^{-1}$)。a 带强度随着 Fe^{2+} 含量增加不断降低, b、c、d 带也相应变化, 在不含镁的铁闪石光谱中, 几乎只剩下 1 个 d 带 (Burns and Strens, 1966; 彭文世, 1981)。a、b、c、d 谱峰离子分配方式见表 2。

表 2 透闪石-铁阳起石 OH 伸缩振动峰的基频和归属 (彭文世, 1981; 钟倩等, 2018)

Table 2 Fundamental frequency and attribution of OH stretching vibration peak of tremolite-ferroactinolite (Peng Wenshi, 1981; Zhong Qian *et al.*, 2018)

拉曼峰名称	a 带	b 带	c 带	d 带
峰位/ cm^{-1}	3 676	3 663	3 646	3 627
离子分配方式	(MgMgMg)	(MgMgFe)	(MgFeMg)	(FeMgMg)
		(FeFeMg)	(FeMgFe)	
		(MgFeFe)	(FeFeFe)	

为探究拉曼谱峰与电子探针数据之间的关系, 对 30 件样品的拉曼谱峰进行了分析。拉曼谱峰强度通常可用峰高、峰宽和峰面积 (积分强度) 来表示, 在许多文献中都是采用拉曼谱峰高度表征其强度 (Feng *et al.*, 2017)。然而前人在研究闪石的 OH 光谱时, 发现在一些化学成分复杂的情况下, 存在许多使谱带加宽或变形的物理化学因素, 因此理论上谱峰面积能更好地反映离子的占位 (Burns and Strens, 1966; 彭文世, 1981)。

将位于 $3\ 676\text{ cm}^{-1}$ (a 带)、 $3\ 663\text{ cm}^{-1}$ (b 带)、 $3\ 646\text{ cm}^{-1}$ (c 带)、 $3\ 627\text{ cm}^{-1}$ (d 带) 的拉曼谱峰面积分别设为 S_a 、 S_b 、 S_c 、 S_d , 采用雷尼绍自带的软件进行谱峰面积拟合, 根据分子结构决定的谱峰位置将交

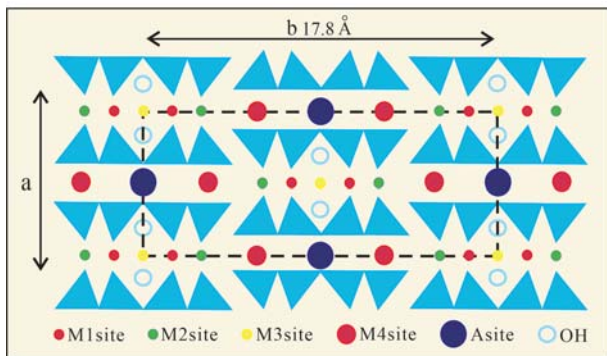


图 4 透闪石的晶体结构 (李胜荣等, 2008)

Fig. 4 Crystal structure of tremolite

叠在一起的拉曼谱带拟合分解成不同谱峰,通过设定各峰位起止位置拟合出 4 条独立的、分别与 a、b、c、d 峰形相同的峰曲线,再通过积分计算出这 4 条峰曲线的面积,即为各谱图中的 S_a 、 S_b 、 S_c 、 S_d 数值。结合 a、b、c、d 带的离子分配方式(表 2),可知 a 带中 Mg^{2+} 占比为 1, Fe^{2+} 占比为 0; b 带中 Mg^{2+} 占比 2/3, Fe^{2+} 占比 1/3; c 带中 Mg^{2+} 占比 1/3, Fe^{2+} 占比 2/3; d

带中 Fe^{2+} 占比为 1, Mg^{2+} 占比为 0。拉曼谱峰面积是与其代表的分子结构的量相关的参数,按照其离子分配方式, a、b、c、d 拉曼谱峰积分面积与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 含量比应存在以下关系: $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+}) = (S_a + 2 S_b/3 + S_c/3)/(S_a + S_b + S_c + S_d)$, $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+}) = (S_d + S_b/3 + 2 S_c/3)/(S_a + S_b + S_c + S_d)$, 按照该方法计算的结果见表 3。

表 3 采用拉曼谱峰面积计算的 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ 值
Table 3 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ calculated by Raman peak area

样号	$S_a(3\ 676\ \text{cm}^{-1})$	$S_b(3\ 663\ \text{cm}^{-1})$	$S_c(3\ 646\ \text{cm}^{-1})$	$S_d(3\ 627\ \text{cm}^{-1})$	$\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$
HTY-01	313 345.00	7 733.89	0.00	0.00	0.992 0
HTY-05	718 970.00	32 846.50	4 421.54	965.08	0.980 4
HTY-06	232 702.00	10 290.00	984.428	2 362.26	0.973 8
HTY-07	373 658.00	8 385.98	0.00	3 330.92	0.984 1
HTY-08	322 424.00	20 776.80	7 504.19	711.13	0.964 0
HTY-09	312 865.00	21 942.20	8 379.41	1 863.18	0.957 2
HTY-10	447 805.00	34 671.70	12 442.00	5 999.15	0.948 4
HTY-11	333 818.00	87 961.70	15 006.20	2 382.06	0.905 0
HTY-12	422 252.00	36 901.10	14 716.10	3 396.16	0.946 6
HTY-15	555 841.00	7 406.89	880.11	0.00	0.994 6
HTY-19	418 394.00	118 338.00	44 777.60	0.00	0.880 8
HTY-21	592 862.00	1 138.21	1 630.56	1 659.09	0.994 8
HTY-23	35 730.80	1 557.20	200.14	536.91	0.968 7
HTY-24	344 309.00	7 969.36	1 669.77	3 194.19	0.980 5
HTY-25	450 375.00	11 088.40	11 588.80	3 887.14	0.967 9
HTY-26	523 784.00	14 942.00	10 718.10	5 949.37	0.967 4
HTY-27	356 573.00	15 925.80	4 684.56	5 561.92	0.963 4
HTY-29	424 45.50	1 079.08	732.33	342.02	0.973 3
HTY-32	373 878.00	114 984.00	34 537.10	1 047.07	0.881 0
HTY-36	131 583.00	46 921.00	10 106.60	2 338.79	0.870 6
HTY-37	6 824.14	31 111.30	28 701.10	13 516.90	0.463 3
HTY-38	2 300.50	11 466.80	16 294.90	10 596.90	0.378 2
HTY-40	90 301.90	1 584.03	744.52	1 546.90	0.972 7
HTY-41	67 432.10	0.00	0.00	0.00	1.000 0
HTY-42	58 455.60	477.67	0.00	0.00	0.997 3
HTY-43	432 435.00	0.00	0.00	0.00	1.000 0
HTY-45	413 083.00	8 595.60	1 061.08	0.00	0.991 5
HTY-46	431 427.00	16 434.30	24 713.60	4 837.75	0.943 9
HTY-47	207 654.00	19 895.60	8 124.19	3 856.61	0.933 6
HTY-50	284 513.00	94 428.60	23 064.70	1 835.29	0.879 4

3.2 线性关系

将采用谱峰面积计算的 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ 值作为 y 轴, 电子探针测量的 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Mg}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ 值作为 x 轴, 按样品号对应进行投图, 可见除三角形投图点(样品 HTY-09)偏差较大外, 其余样品均落在线性趋势线上, 两者具有良好的线性相关性(图 5)。经分析, 褐黄色和田玉样品 HTY-09(图 1)的电子探针测试结果与拉曼谱峰测试结果相差较大, $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} +$

$\text{Fe}^{2+})$ 拉曼谱峰面积计算结果为 0.042 8, 电子探针计算结果为 0.186 8。究其原因, 该样品为糖玉, 其糖色为次生色, 如前文地质背景中所述, 糖玉受后期挤压构造运动影响, 内部共轭 X 型剪节理较为发育, 含 Fe 的溶液沿节理缝或裂隙渗入, 经氧化后形成褐铁矿而致色(张晓晖等, 2001; 张攀等, 2011; 韩文等, 2013), 其成分中除 Fe^{2+} 之外还含有 Fe^{3+} , 而电子探针针对 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的价态无法分辨, 该样品拉曼谱峰

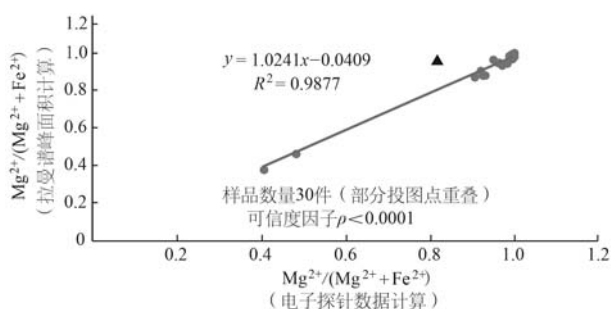


图5 电子探针、拉曼谱峰面积所计算 $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ 的线性趋势图

Fig. 5 Linear trend chart of $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ calculated by electron probe data and Raman peak area

中也未见 $Fe^{3+}-OH$ 相关的 $3\ 604$ 、 $3\ 631$ 和 $3\ 651\ cm^{-1}$ 位移峰(郭立鹤等, 2002), 佐证了糖玉中的 Fe^{3+} 主要来自次生矿物褐铁矿等铁质矿物。通过 Minpet 软件电价平衡计算所给出的 Fe^{2+} 含量中很可能包括了 Fe^{3+} , 因此造成电子探针所测试的 $Fe^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ 结果偏高。 Fe^{3+} 对 a、b、c、d 峰面积并无贡献, 且由于致色铁质矿物的粒径为纳米级, 拉曼光谱的光斑大小 ($25\ \mu m$) 大于铁质矿物粒径, 因此拉曼光谱中未见铁质矿物位移峰(韩文等, 2013)。根据拉曼谱峰所计算的 $Fe^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})$ 不受 Fe^{3+} 影响。去除该样品点 HTY-09 后, 线性公式为 $y=1.024\ 1\ x-0.040\ 9$, $R^2=0.987\ 7$, 可信度因子 $\rho<0.000\ 1$ 。由此可见, 采用拉曼谱峰面积计算可以较好地反映透闪石-铁阳起石系列样品中的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值。

3.3 特殊情况说明

编号 HTY-15 的和田玉外观呈黑色(图1), 在测试中发现其拉曼谱峰面积计算和电子探针测试结果一致, 均指向该样品 Mg^{2+} 含量极高而 Fe^{2+} 含量极低 [拉曼谱峰面积计算 $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+})=0.994\ 6$, 电子探针计算结果为 $0.997\ 1$], 不符合前文典型样品中颜色越深 Fe 含量越高的规律。通过拉曼光谱测试其内部黑色部分, 确认该和田玉为内含黑色石墨包裹体致色, 非本身 Fe 含量高致色。可见通过拉曼光谱测试可以快速获得透闪石-铁阳起石系列的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值, 是用于透闪石-铁阳起石系列定名及相关研究的无损、有效的测试方法。

4 结论

(1) 采用拉曼光谱仪测试不同产地不同成因的透闪石-铁阳起石系列样品, 通过拉曼谱峰面积计算

的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值, 与电子探针结果计算的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 比值具有良好线性关系, 线性公式为 $y=1.024\ 1\ x-0.040\ 9$ ($R^2=0.987\ 7$), 可信度因子 $\rho<0.000\ 1$ 。可见拉曼光谱检测是一种无损快速的检测方法, 可广泛应用于透闪石-铁阳起石系列矿物的定名及相关研究。

(2) 黑色的阳起石-铁阳起石系列样品致色原因有两种, 除了 Fe^{2+} 含量高致色以外, 还可能含石墨等深色包裹体致色。采用拉曼谱峰面积计算样品 Fe^{2+} 含量及测试包裹体成分可以区分其颜色成因, 以无损的检测手段对透闪石-铁阳起石系列样品准确定名。

(3) 使用拉曼谱峰 a、b、c、d 峰积分面积计算出的仅为 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 相对含量, 当样品含有较多 Fe^{3+} 时(如糖玉等), 可能会出现与电子探针测试结果相差较大的状况。因此本方法只能用于计算透闪石-铁阳起石中的 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 相对含量, 无法计算样品的 Fe^{3+} 及全铁含量。

References

- Barnes C G, Memeti V and Coint N. 2016. Deciphering magmatic processes in calc-alkaline plutons using trace element zoning in hornblende [J]. *American Mineralogist*, 101(2): 328~342.
- Burns R G and Strens R G. 1966. Infrared study of the hydroxyl bands in clinoamphiboles [J]. *Science*, 153(3 738): 890~892.
- Fan Erchuan, Lan Yongwen, Dai Zhaohui, et al. 2012. Geological features of Luodian tremolite deposit, Guizhou Province, China and its prospecting prediction [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 32(2): 304~309 (in Chinese with English abstract).
- Feng Xiaoyan and Zhang Beili. 2004. Study on compositions and texture characteristics of nephrite from Qinghai Province [J]. *Journal of Gems & Gemology*, 6(4): 7~9 (in Chinese with English abstract).
- Feng X Y, Zhang Y, Lu T J, et al. 2017. Characteristics of Mg and Fe contents in nephrite using Raman spectroscopy [J]. *Gems & Gemology*, 53(2): 204~212.
- Gion A M, Piccoli P M and Candela P A. 2022. Characterization of biotite and amphibole compositions in granites [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(4): 43.
- Guo Lihe and Han Jingyi. 2002. The IR analyses of M1 and M3 cation occupation of Hetian jade, Manasi green jade and Xiuyan old jade [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(S1): 68~71 (in Chinese).
- Han Wen, Hong Hanlie, Wu Yu, et al. 2013. Color genesis of brown jade from Hetian nephrite [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 33(6): 1 446 (in Chinese with English abstract).

- Harlow G E and Sorensen S S. 2005. Jade (nephrite and jadeite) and serpentinite: Metasomatic connections[J]. *International Geology Review*, 47(2): 113~146.
- Holland T and Blundy J. 1994. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116(4): 433~447.
- Jiang Cui, Peng Fan, Wang Wenwei, *et al.* 2021. Comparative study on spectroscopic characteristics and coloration mechanism of nephrite from Dahua and Luodian[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 41(4): 1 294~1 299(in Chinese with English abstract).
- Jin Xiaoting, Qiu Zhili, Dai Sulan, *et al.* 2014. Gemmological and mineralogical characteristics of nephrite from Ya'an, Sichuan Province[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 16(5): 1~8(in Chinese with English abstract).
- Jing Yuntao, Liu Yan, Zhang Yong, *et al.* 2022. Metallogenic age, formation process and prospecting direction of marble-related nephrite deposit in China[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(3): 651~667(in Chinese with English abstract).
- Leake B E. 1997. Nomenclature of amphiboles; Report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association commission on new minerals and mineral names[J]. *Mineralogical Magazine*, 61(405): 295~321.
- Li Shengrong, Xu Hong, Shen Junfeng, *et al.* 2008. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~346(in Chinese).
- Lu Baoqi, Qi Lijian and Xia Yiben. 2007. Raman spectra of nephrite cat's eye and the relationship between Raman spectra and the cat's eye colors[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 35(11): 1 492~1 494(in Chinese with English abstract).
- Peng Wenshi. 1981. Relationship between OH stretching vibration spectrum of amphibole minerals and ion occupation[J]. *Geology-Geochemistry*, 9(6): 40~43(in Chinese).
- Prokhor S A. 1991. The genesis of nephrite and emplacement of the nephrite-bearing ultramafic complexes of east Sayan[J]. *International Geology Review*, 33(3): 290~300.
- Ridolfi F, Puerini M, Renzulli A, *et al.* 2008. The magmatic feeding system of El Reventador volcano (Sub-Andean zone, Ecuador) constrained by texture, mineralogy and thermobarometry of the 2002 erupted products[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176(1): 94~106.
- Ridolfi F, Renzulli A and Puerini M. 2010. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: An overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(1): 45~66.
- Schumacher J C. 1997. Nomenclature of Amphiboles[J]. *The Canadian Mineralogist*, 35: 219~246.
- Tang Yanling, Liu Dequan and Zhou Ruhong. 2002a. Discussion on the Name, culture, jade quality and deposit type of Hetian jade[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(S1): 13~21(in Chinese).
- Tang Yanling, Liu Dequan and Zhou Ruhong. 2002b. Geological characteristics of Manasi green jade in Xinjiang[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(S1): 22~25(in Chinese).
- Wang Changqiu, Sun Peng and Wang Shiqi. 2014. Mineralogical characteristics of Dahua dark nephrite, Guangxi[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(S2): 1~9(in Chinese).
- Wang Pu. 1984. Systematic Mineralogy-Chinese Book[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~522(in Chinese).
- Wang Shiqi. 2011. The spatial distribution characteristics, genetic types and exploration history of nephrite deposit in China[C]//Gems & Jewelry Trade Association of China. Proceedings of International Symposium on Jade. Beijing: Geological Publishing House, 68~74(in Chinese).
- Wang Shiqi and Yun Xuemei. 2008. Characteristics of material compositions and geological origin of green Hetian nephrite[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 10(3): 4~7, 38, 53(in Chinese with English abstract).
- Wen Lu. 1989. The Infrared Spectroscopy of Minerals[M]. Chongqing: Chongqing Publishing Group, 1~190(in Chinese).
- Xu Meidie. 2023. Study on the Spectral Characteristics and Origin Identification of Nephrite from Different Producing Areas in China[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 13~14(in Chinese with English abstract).
- Xu Peicang, Li Rubi, Wang Yongqiang, *et al.* 1996. Raman Spectroscopy in Geosciences[M]. Xi'an: Shaanxi Science & Technology Press (in Chinese).
- Yuan Miao. 2013. Study of Gemological Mineralogy and Color Influencing Factors of Green Nephrite from Ospinsk, Russia[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 5~7(in Chinese with English abstract).
- Yui T F and Kwon S T. 2002. Origin of a dolomite-related jade deposit at chuncheon, Korea[J]. *Economic Geology*, 97(3): 593~601.
- Zhang Beili, Li Jingzhi, Shen Meidong, *et al.* 2017. GB/T 16553-2017 Gems-Testing[S]. Beijing: Standards Press of China, 51~52(in Chinese).
- Zhang Jinyi, Wang Haozheng, Zhang Huafeng, *et al.* 2023. Discriminating the convergent margin and intraplate rifting by composition of amphibole from intermediate rock: Based on the big-data mining and the case of Neoproterozoic diorite in northwestern margin of Yangtze Block[J]. *Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica)*,

- 58(3): 1 118~1 136(in Chinese with English abstract).
- Zhang Pan, Liu Xifeng, Li Jingyan, *et al.* 2011. Comparative analysis of gemmological characteristics of brown-white nephrites from Xinjiang, Qinghai and Russia[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 13(4): 31~38(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xiaohui, Wu Ruihua and Wang Leyan. 2001. Research on petrologic character of nephrite jade from baikal lake region in Russia[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 3(1): 12~17, 53(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yadong, Yang Ruidong, Gao Junbo, *et al.* 2015. Geochemical characteristics of nephrite from Luodian County, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(1): 56~64(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuyan, Qiu Zhili, Yang Jiangnan, *et al.* 2018. The geological and geochemical characteristics of nephrites in Maxianshan, Gansu Province and their implication for raw material source of the Qijia Culture jadewares[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 57(2): 1~11(in Chinese with English abstract).
- Zhao Yangyang. 2015. Study of Gemological Mineralogy of Green Nephrite from New Zealand[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Zhong Qian, Wu Qiong, Liao Zongting, *et al.* 2018. Vibrational spectral characteristics of ensignia actinolite jade from Guangxi, China[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38(6): 1 786~1 792 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 范二川, 兰永文, 戴朝辉, 等. 2012. 贵州省罗甸透闪石矿床地质特征及找矿预测[J]. *矿物学报*, 32(2): 304~309.
- 冯晓燕, 张蓓莉. 2004. 青海软玉的成分及结构特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 6(4): 7~9.
- 郭立鹤, 韩景仪. 2002. 和田玉、玛纳斯碧玉和岫岩老玉中 M1、M3 阳离子占位的红外光谱分析[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(S1): 68~71.
- 韩文, 洪汉烈, 吴钰, 等. 2013. 和田玉糖玉的致色机理研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 33(6): 1 446.
- 江翠, 彭帆, 王文薇, 等. 2021. 广西大化和贵州罗甸软玉的谱学特征及产地示踪研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 41(4): 1 294~1 299.
- 金晓婷, 丘志力, 戴苏兰, 等. 2014. 四川雅安绿色软玉的宝石矿物学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 16(5): 1~8.
- 景云涛, 刘琰, 张勇, 等. 2022. 中国大理岩型和和田玉矿床的成矿时代、形成过程及找矿方向[J]. *岩石矿物学杂志*, 41(3): 651~667.
- 李胜荣, 许虹, 申俊峰, 等. 2008. *结晶学与矿物学*[M]. 北京: 地质出版社, 1~346.
- 卢保奇, 亓利剑, 夏义本. 2007. 软玉猫眼的 Raman 光谱及其与猫眼颜色的关系[J]. *硅酸盐学报*, 35(11): 1 492~1 494.
- 彭文世. 1981. 闪石类矿物的 OH 伸缩振动谱与离子占位的关系[J]. *地质地球化学*, 9(6): 40~43.
- 唐延龄, 刘德权, 周汝洪. 2002a. 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*, 21(S1): 13~21.
- 唐延龄, 刘德权, 周汝洪. 2002b. 新疆玛纳斯碧玉的成矿地质特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(S1): 22~25.
- 王长秋, 孙鹏, 王时麒. 2014. 大化墨玉的矿物学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(S2): 1~9.
- 王濮. 1984. *系统矿物学-中册*[M]. 北京: 地质出版社, 330.
- 王时麒. 2011. 中国软玉矿床的空间分布及成因类型和开发历史[C]//中国珠宝首饰行业协会. *玉石学国际学术研讨会论文集*. 北京: 地质出版社, 68~74.
- 王时麒, 员雪梅. 2008. 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*, 10(3): 4~7, 38, 53.
- 闻铭. 1989. *矿物红外光谱学*[M]. 重庆: 重庆出版社, 85.
- 徐美蝶. 2023. 中国不同产地软玉的谱学特征及产地识别研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 13~14.
- 徐培苍, 李如璧, 王永强, 等. 1996. *地学中的拉曼光谱*[M]. 西安: 陕西科学技术出版社.
- 袁森. 2013. 俄罗斯奥姆斯泊矿碧玉的宝石矿物学及颜色影响因素研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 5~7.
- 张蓓莉, 李景芝, 沈美冬, 等. 2017. GB/T 16553-2017 珠宝玉石鉴定[S]. 北京: 中国标准出版社, 51~52.
- 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 2017. *珠宝玉石鉴定 GB/T 16553-2017*[S]. 北京: 中国标准出版社.
- 张瑾怡, 王浩铮, 张华锋, 等. 2023. 中性岩角闪石成分大数据对裂谷与汇聚活动陆缘背景的鉴别[J]. *地质科学*, 58(3): 1 118~1 136.
- 张攀, 刘喜锋, 李竞妍, 等. 2011. 新疆、青海、俄罗斯糖白玉的宝石学特征对比分析[J]. *宝石和宝石学杂志*, 13(4): 31~38.
- 张晓晖, 吴瑞华, 王乐燕. 2001. 俄罗斯贝加尔湖地区软玉的岩石学特征研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 3(1): 12~17, 53.
- 张亚东, 杨瑞东, 高军波, 等. 2015. 贵州罗甸软玉矿的元素地球化学特征研究[J]. *矿物学报*, 35(1): 56~64.
- 张钰岩, 丘志力, 杨江南, 等. 2018. 甘肃马街山软玉成矿及玉料产地来源地质地球化学特征分析[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 57(2): 1~11.
- 赵洋洋. 2015. 新西兰碧玉的宝石矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 钟倩, 吴穹, 廖宗廷, 等. 2018. 广西黑青色阳起石玉振动光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 38(6): 1 786.