

广东省石英质“台山玉”矿物谱学及其标型特征研究

张跃峰, 丘志力*, 程银鹰, 李志翔, 李榴芬, 朱 茗

中山大学地球科学与工程学院, 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室,
广东省地球动力作用与地质灾害重点实验室, 广东 广州 510275

摘 要 石英质玉分布广泛,在我国十几个省区均有产出,是国内市场上重要的特色玉石品种,其使用历史悠久,是岭南先秦时期重要的玉石材料。石英质玉石的产地区分具有重要的宝石学和考古学意义。然而,由于石英质玉产地众多,外观、成分特征相似,尚缺乏有效的产地判别方法,其产地来源标型特征的研究仍然非常薄弱。“台山玉”是产于广东台山的一种石英质玉石,因其颜色质感酷似田黄而日益受到重视。该研究在常规的宝石学测试基础上,采用X射线粉末衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、显微激光拉曼光谱(Raman)等分析方法,对6件具有代表性不同类型的台山玉的谱学特征及矿物组成进行了测试分析。实验结果显示,台山玉主要矿物为石英,次要矿物为地开石或高岭石;地开石、高岭石在台山玉中以其中一种为主,二者不共存;利用XRD-Rietveld法定量计算出台山玉中石英含量低于85 Wt%,高岭石族矿物含量介于17 Wt%~36 Wt%。台山玉的拉曼光谱缺失斜硅石的 502 cm^{-1} 特征峰,暗示了台山玉的主要矿物石英与玉髓、玛瑙类低温石英相比具有较高的结晶度;台山玉可分为地开石石英岩玉和高岭石石英岩玉两种类型,其中地开石型石英质台山玉红外光谱羟基振动区出现 $3\ 622, 3\ 653$ 和 $3\ 703\text{ cm}^{-1}$ 三个谱带,而拉曼光谱相应地出现 $3\ 622, 3\ 644$ 和 $3\ 706\text{ cm}^{-1}$ 三个谱带,二者均有谱带分裂明显,峰强向高频方向递减的特点,台山玉多为此类型;高岭石型台山玉红外光谱羟基振动区出现 $3\ 620, 3\ 652, 3\ 670$ 和 $3\ 695\text{ cm}^{-1}$ 四个谱带,而拉曼光谱出现 $3\ 620, 3\ 651, 3\ 670$ 和 $3\ 687\text{ cm}^{-1}$ 四个谱带,其中 $3\ 670\text{ cm}^{-1}$ 带强度很弱,不易识别,该类型台山玉比例相对较少。台山玉中高有序度地开石、高岭石的出现指示其原岩中富Al质矿物经历了中温酸性热液交代蚀变作用,成矿条件与黄龙玉、金丝玉、霍山玉等石英岩玉存在差异。可以确定,地开石、高岭石是台山玉区别于其他产地石英岩玉的标型矿物。结果为台山玉的产地鉴定提供了科学依据,并为国内石英质玉的源区鉴定和古代石英质玉器的产地溯源提供了重要的参考。

关键词 石英质玉; 矿物谱学; 地开石; 高岭石; 标型特征

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0956-05

引 言

石英是地球上重要的造岩矿物。在宝石学中,由石英组成的宝玉石种类繁多,按结晶形态分为:非晶质(欧泊、黑曜石)、单晶质(水晶类)、隐晶质(玛瑙、玉髓、碧石、硅化木等)、显晶质(石英岩玉)^[1]。目前,国内已有十几个省区发现各类石英质的观赏石及玉石30余处。石英质玉使用历史悠久,是岭南先秦时期最重要的玉石材料。环珠江口地区,如博罗横岭山、珠海宝镜湾、香港白芒、澳门黑沙等遗址均出土大量石英质古玉,对于这些石英质古玉的玉料来源,目前

仍缺乏有效的溯源方法^[2]。近十年来,以云南黄龙玉、新疆金丝玉为代表的石英质岩石开始从观赏石中脱离出来,大规模进入珠宝市场,深受人们青睐。由于石英质玉产地众多,外观特征相似,难以分辨,给市场带来了一定困扰。同时,不同省区的石英质玉石由于要制定地方标准或者建立地方产品保护,需要探究不同产地石英质玉的产地来源标志。

台山玉是产于广东省台山市北陡镇的一种石英质玉石,近年来因其有田黄般温润的质地深受市场欢迎,身价暴涨。台山玉按产状可分为原生矿和次生矿,其中原生矿体分布于花岗岩破裂带中,以脉状产出^[3],颜色以白色为主,开发使用不多;原生矿从矿体崩落后,经风化、水流冲刷形成的

收稿日期: 2019-02-01, 修订日期: 2019-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673032, 41173041)资助

作者简介: 张跃峰, 1989年生, 中山大学地球科学与工程学院博士研究生 e-mail: zhyuef5@mail.sysu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: qiuzhili@mail.sysu.edu.cn

黄—红色子料、山流水料是当前使用的主要类型。作为一个新的玉石品种,其标型特征还鲜有研究。前人利用传统岩石薄片鉴定方法对台山玉矿物组成进行了研究,对其次要矿物的组成存在较大争议^[3-4]。鉴于石英质玉的矿物粒度都很小,仅通过岩石薄片难以对其矿物种类和含量进行精准分析,成品玉器也无法通过破坏性的测试获得有关的数据。本工作通过 X 射线衍射、红外光谱、拉曼光谱等矿物谱学分析手段对台山玉进行了测试分析,以期对台山玉的产地鉴定提供科学依据,并为不同产地石英质玉的区分以及古代石英质玉器的产地溯源提供参考。

1 实验部分

1.1 样品

6 件代表性台山玉样品(图 1)采自台山市北陡镇那琴村一带,均为次生矿,呈黄色、红褐色,部分有灰色皮壳,亚透明—微透明,油脂光泽,显微粒状结构,质地细腻。样品均切开,取内部新鲜部位 20~30 g,粉碎至 200 目以备 X 射线衍射、红外光谱测试,以便去除表面风化及样品均匀性对实验结果的影响。为方便光谱数据对比,选用无色合成水晶(syn-quartz)作为石英标样,与台山玉样品在同样的测试条件下进行谱学分析。

1.2 仪器及参数

X 射线衍射(XRD)分析采用日本理学 D-MAX 2200 VPC 型 X 射线(粉末)衍射仪,测试条件:Cu 靶,电压 40 kV,电流 26 mA,扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 70^\circ$,步长 2θ 为 0.02° ,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

红外光谱(FTIR)分析采用德国 BrukerEQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片法,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,测试范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,累积扫描次数 32 次。

拉曼光谱测试在样品新鲜切面上进行,使用仪器为 Renishaw inVia 型显微共焦拉曼光谱仪,激发光源为氩离子激光器,激光波长为 514.5 nm,功率为 20 mW,光斑直径为 $1\ \mu\text{m}$,扫描范围 $100\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$,扫描时间为 10 s,激光能量为 50%。

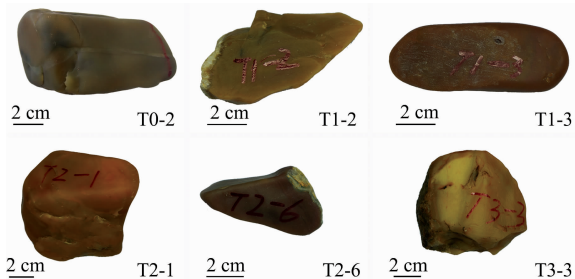


图 1 台山玉样品照片
Fig. 1 Photograph of Taishan jade

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射分析

XRD 测试结果(图 2)显示,台山玉样品均显示较强的石

英矿物特征衍射峰,除此之外,在 0.719 和 0.359 nm 处出现较弱的高岭石族矿物特征衍射峰,说明台山玉中主要矿物为石英,同时含有少量的高岭石族矿物。

高岭石族矿物存在高岭石、地开石、珍珠陶石等多个同质多像变体^[5],它们的 XRD 衍射峰十分相似,主要区别在于 $20^\circ\sim 23^\circ$ 及 $35^\circ\sim 40^\circ(2\theta)$ 的衍射峰数量与峰位。然而,台山玉样品中高岭石族矿物在此范围内的衍射峰较弱,并且与石英衍射峰部分重叠,难以确定具体矿物种类。

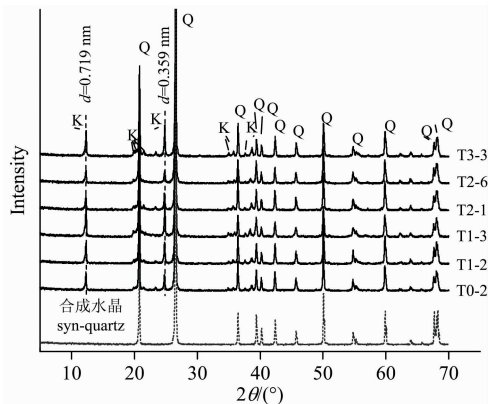


图 2 台山玉 XRD 谱图

Q: 石英; K: 高岭石族矿物

Fig. 2 XRD pattern of Taishan jades

Q: Quartz; K: Kaolin

2.2 红外光谱分析

红外光谱是鉴定高岭土族矿物多型的有效手段。高岭石族矿物晶体结构中具有四种不等效羟基(OH),其中 OH1 为内羟基,OH2, OH3 和 OH4 为内表面羟基^[6]。高岭石、地开石、珍珠陶石等三种多型变体的红外光谱在指纹区极为相似,仅在峰位上存在少许偏移;而在高频区 $3\ 750\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 范围由这四种不等效羟基振动引起的红外吸收峰则具有明显差异,根据峰的数量、峰位、强度可将三者相区分^[7]。红外光谱对羟基的检测具有较高的灵敏度,前人研究表明,高岭石族矿物的特征 OH 伸缩振动带在低含量($<1\text{ Wt}\%$)样品中时仍能被检测到^[7]。

红外光谱分析结果显示,台山玉样品指纹区红外光谱特征基本一致[图 3(a)],显示较强的石英矿物特征红外吸收峰,同时出现较弱的 $1\ 035, 1\ 003, 937$ 和 912 cm^{-1} 吸收峰指示了高岭石族矿物的存在,这与 XRD 分析结果一致。

台山玉样品在 $3\ 750\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 范围可见数个强而尖锐的 OH 伸缩振动吸收峰[图 3(b)]。根据吸收峰的数量和峰位,可将台山玉高频区红外光谱分为两种类型。类型一为地开石型,出现 $3\ 622, 3\ 653$ 和 $3\ 703\text{ cm}^{-1}$ 三个谱带,峰强向高频方向递减,分裂明显,与高有序度的地开石红外光谱特征一致^[6];类型二为高岭石型,出现 $3\ 620, 3\ 652, 3\ 670$ 和 $3\ 695\text{ cm}^{-1}$ 四个谱带,其中 $3\ 695\text{ cm}^{-1}$ 带强度高于 $3\ 620\text{ cm}^{-1}$,与有序度较高的高岭石特征相符^[6]。这些谱带的归属情况可参考文献^[6]。以上结果表明,台山玉中次要矿物为地开石或高岭石,非前人认为的绢云母、绿泥石等矿物^[3-4]。

2.3 拉曼光谱分析

对每件台山玉样品随机选 2~3 个点进行了拉曼光谱分

析,代表性图谱结果见图 4。6 个台山玉样品的拉曼光谱特征相似,均显示石英、高岭石族矿物的复合谱。

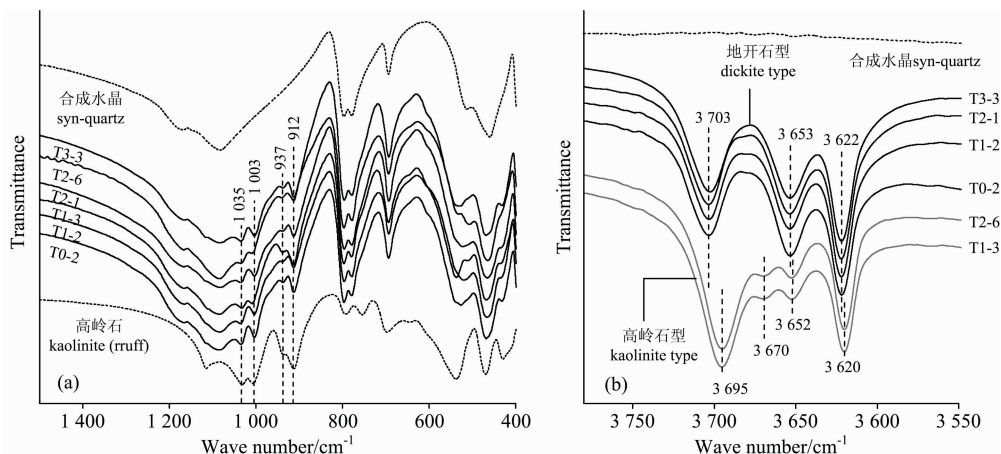


图 3 台山玉指纹区红外光谱图

(a): 指纹区; (b): 羟基振动区, 高岭石红外光谱数据引自 ruff 数据库

Fig. 3 IR spectra of Taishan jades

(a): Fingerprint region; (b): OH-stretching region, IR spectrum of kaolinite comes from the ruff mineral database

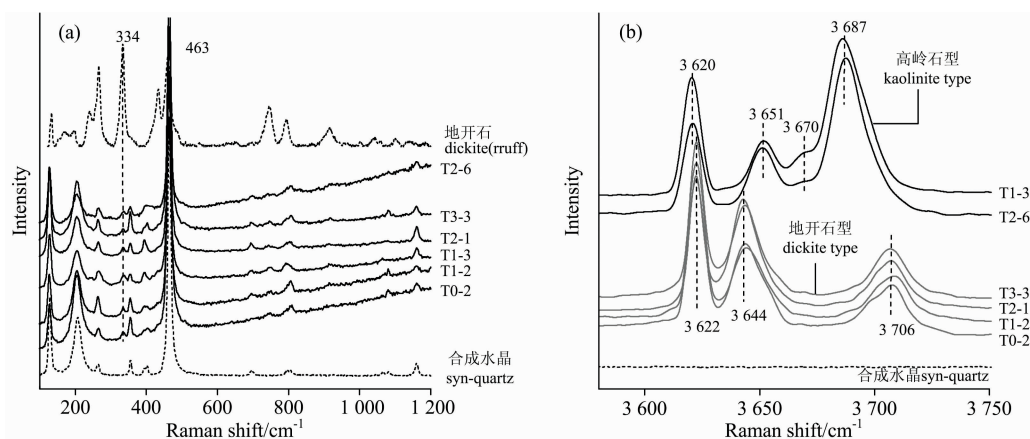


图 4 台山玉拉曼光谱图

(a): 100~1 200 cm^{-1} 区域; (b): OH 伸缩振动区, 地开石拉曼数据引自 ruff 数据库^[8]

Fig. 4 Raman spectra of Taishan jades

(a): 100~1 200 cm^{-1} region; (b): OH-stretching region, Raman spectrum of dickite comes from the ruff mineral database^[8]

本工作使用的拉曼光谱仪具有较高的空间分辨率(激光束斑直径约 $1 \mu\text{m}$)。石英、高岭石族矿物复合拉曼谱的出现,可能是由于台山玉中石英、高岭石族矿物粒度细小($10 \mu\text{m}$ 左右),两者分布均匀,连接紧密,且是透明矿物,激光透过样品表面采集到下层矿物的拉曼信息。

玛瑙、玉髓等低结晶度石英常与斜硅石共生,因而在拉曼光谱中经常会出现斜硅石的 502 cm^{-1} 特征峰^[9]。台山玉拉曼光谱缺失该峰暗示了台山玉的主要矿物石英具有较高的结晶度。在 $100\sim 1\ 200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,高岭石族矿物谱峰强度很弱[图 4(a)],仅在 334 cm^{-1} 处出现一弱峰,不易识别。而在 $3\ 600\sim 3\ 750 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,台山玉显示数个较强的拉曼位移峰[图 4(b)],谱峰与红外光谱特征相似。根据谱峰数量、峰位,可将台山玉高频区拉曼光谱分为两种类型,分别与高有

序度的地开石、高岭石对应^[6]。其中,地开石型出现 $3\ 622$, $3\ 644$ 和 $3\ 706 \text{ cm}^{-1}$ 三个谱带,峰强向高频方向递减,分裂明显;高岭石型出现 $3\ 620$, $3\ 651$, $3\ 670$ 和 $3\ 687 \text{ cm}^{-1}$ 四个谱带,其中 $3\ 670 \text{ cm}^{-1}$ 带强度很弱, $3\ 687 \text{ cm}^{-1}$ 带强度高于 $3\ 620 \text{ cm}^{-1}$ 带。6 件台山玉样品中高岭石族矿物的种属判别显示,拉曼与红外分析结果均完全一致(表 1),暗示了地开石、高岭石在台山玉中以其中一种为主,两者很少共存。有限样品的测试结果表明,台山玉中高岭石族矿物以地开石型为主,高岭石型比例相对较少。

2.4 矿物定量分析

为确定台山玉中高岭石族矿物的含量,从而对台山玉准确定名。结合 FTIR、Raman 对高岭石族矿物种类的定性分析结果,使用 Maud(v. 2. 8) 软件对本文 XRD 数据进行了 Ri-

etveld全谱拟合精修^[10-11],定量计算出的台山玉矿物含量见表1。计算结果显示,台山玉中石英含量低于85 Wt%,地开石、高岭石含量接近,分别为17 Wt%~25 Wt%,17 Wt%~36 Wt%,这与利用主量元素估算的石英、高岭石、地开石含量(未发表数据)基本一致,其中石英含量误差在5%范围内,表明计算结果可靠。这一结果与前人通过传统岩石薄片分析得出的“台山玉中高岭石含量10 vol%~15 vol%(即9.9 Wt%~14.8 Wt%)”的结论有显著差异^[4]。

表1 台山玉样品矿物组成分析结果
Table 1 Mineral composition of Taishan jades

样品	次要矿物鉴别		含量/(Wt%)			定名
	FTIR	Raman	石英	地开石	高岭石	
T0-2	地开石	地开石	74.8	25.2	/	地开石石英岩玉
T1-2	地开石	地开石	77.7	22.3	/	地开石石英岩玉
T2-1	地开石	地开石	82.9	17.1	/	地开石石英岩玉
T3-3	地开石	地开石	76.6	23.4	/	地开石石英岩玉
T1-3	高岭石	高岭石	63.7	/	36.3	高岭石石英岩玉
T2-6	高岭石	高岭石	82.2	/	17.8	高岭石石英岩玉

综合上述分析结果,根据台山玉中次要矿物的种类及含量,依照岩石学、宝石学定名原则,可将台山玉分为地开石石英岩玉和高岭石石英岩玉两种类型。

2.5 地开石、高岭石的标型意义

高岭石族矿物成因类型包括3种:(1)热液蚀变型,由各种成因的热液交代围岩中长石、云母等矿物形成,有序度较高;(2)风化型,由表生环境下岩石矿物风化形成;(3)沉积型,由沉积、成岩作用形成^[5]。地开石通常形成于较高的温度(290~330 ℃)、低pH值环境,主要为热液蚀变成因;热液高岭石形成温度略低于地开石,为210~250 ℃^[12]。野外

地质观测显示,台山玉原生矿为花岗岩破裂带中的石英脉岩,根据产状可排除台山玉中高岭石族矿物为风化型、沉积型成因的可能性。台山玉中高有序度地开石、高岭石的出现指示其原岩中富Al质矿物经历了中温酸性热液交代蚀变作用,两种类型台山玉在形成温度上存在差异。

石英岩玉在国内产地众多,其外观特征相似,难以分辨。前人对云南黄龙玉、新疆金丝玉、安徽霍山玉等国内市场上常见的石英岩玉进行了研究,发现其矿物成分主要为石英,其他矿物含量较低,多为绢云母、绿泥石、铁质矿物等,仅在少部分黄龙玉中检测出高岭石^[1,13]。台山玉中高岭石族矿物的出现暗示了其形成条件的独特性。本实验结果表明,台山玉中石英含量低于85 Wt%,不含斜硅石矿物,含有17 Wt%~36 Wt%的地开石或高岭石,是其区别于国内其他产地石英岩玉的重要源区特征。XRD, FTIR 和 Raman 等谱学分析方法为石英质台山玉的产地示踪提供了新的重要的科学依据。

3 结论

利用XRD, FTIR 和 Raman 等矿物谱学分析方法,对台山玉矿物组成进行了测试分析,确认台山玉主要矿物为结晶度较高的石英,含量低于85 Wt%;并含有高有序度热液成因的地开石、高岭石等高岭石族矿物,含量介于17 Wt%~36 Wt%。根据矿物谱学特征,将台山玉分为地开石石英岩玉、高岭石石英岩玉两种类型。地开石、高岭石是台山玉的标型矿物,台山玉的矿物谱学特征为台山玉的产地鉴定提供了科学依据,并为国内石英岩玉的源区鉴定及古代石英质玉器的产地溯源提供了重要的参考。

References

- [1] CHEN Hua, KE Jie, ZHOU Dan-yi, et al(陈华,柯捷,周丹怡,等). China Gems(中国宝石), 2015, (4): 161.
- [2] WU Mo, QIU Zhi-li, WU Hai-gui(吴沫,丘志力,吴海贵). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2008, 20(3): 19.
- [3] HUANG Jian-zi, ZHANG Guo-heng, DONG Yu-cheng(黄建姿,张国恒,董玉成). West-China Exploration Engineering(西部探矿工程), 2015, 27(7): 145.
- [4] QU Zhu-xuan, DENG Chang-jie(屈竹瑄,邓常劫). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2015, 17(5): 32.
- [5] Dill H G. Earth-Science Reviews, 2016, 161: 16.
- [6] Balan E, Lazzeri M, Saitta A M, et al. American Mineralogist, 2005, 90(1): 50.
- [7] Balan E, Calas G, Bish D L. Elements, 2014, 10(3): 183.
- [8] Lafuente B, Downs R T, Yang H, et al. The Power of Databases: The RRUFF Project; In: Armbruster T, Danisi R M, eds. Highlights in Mineralogical Crystallography. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2016. 1.
- [9] ZHOU Dan-yi, CHEN Hua, LU Tai-jin, et al(周丹怡,陈华,陆太进,等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2015, 34(6): 652.
- [10] FU Wei, PENG Zhao, ZENG Xiang-wei, et al(付伟,彭召,曾祥伟,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2290.
- [11] Lutterotti L. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(3-4): 334.
- [12] Palinkaš S S, Šošarić S B, Bermanec V, et al. Clay Minerals, 2009, 44(1): 67.
- [13] DAI Hui, LIU Tian, ZHANG Qing, et al(戴慧,刘琪,张青,等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2011, 13(3): 32.

Spectral and Typomorphic Characteristics of Quartzose Jade from Taishan, Guangdong Province

ZHANG Yue-feng, QIU Zhi-li*, CHENG Yin-ying, LI Zhi-xiang, LI Liu-fen, ZHU Ming

School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangdong Provincial Key Laboratory of Geological Process and Mineral Resource Exploration, Guangdong Provincial Key Laboratory of Geodynamic and Geological Hazards, Guangzhou 510275, China

Abstract Quartzose jade, which is widely distributed and has been mined in more than 10 provinces and regions in China, is an important characteristic jade in the domestic market. It has been used for thousands of years and was the predominant jade material in the pre-Qin period of Lingnan area. The origin distinction of quartzose jade is of great significance in gemology and archaeology. However, due to the similar appearance and composition characteristics for quartzose jades from different mines, there is still a lack of effective origin discrimination methods for quartzose jades, and the study on the origin typomorphic characteristics of quartzose jade is still very weak. Taishan jade, produced in Taishan, Guangdong Province, is a kind of quartzose jade increasingly valued for its Tianhuang-like appearance. On the basis of conventional gemological tests, the spectral characteristics and mineral composition of 6 representative samples of Taishan jade were studied by using X-ray powder diffraction spectrometer (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and Raman spectrometer. The results showed that the main mineral of Taishan jade is quartz and the minor mineral is dickite or kaolinite, with other minerals spectroscopically undetectable. The two kinds of kaolin group minerals do not coexist in Taishan jade. Based on the XRD-Rietveld quantitative analysis, the content of quartz in Taishan jade is less than 85 Wt%, while the content of kaolin group minerals is between 17 Wt% and 36 Wt%. The absence of 502 cm^{-1} band, which is the diagnostic Raman band for moganite, in the Raman spectra of Taishan jade indicates that the quartz in Taishan jade has a higher crystallinity than the quartz formed at low temperature, such as chalcedony and agate. Taishan jade can be divided into two types: dickite quartzose jade (the main type) and kaolinite quartzose jade (the secondary type). The infrared spectra of dickite quartzose Taishan jade showed three intense OH-stretching bands at $3\ 622$, $3\ 653$ and $3\ 703\text{ cm}^{-1}$, while the Raman spectra showed similar bands at $3\ 622$, $3\ 644$ and $3\ 706\text{ cm}^{-1}$, both of which had the characteristics of obvious band splitting and the decrease of peak intensity toward high frequency. There were four OH-stretching bands observed at $3\ 620$, $3\ 652$, $3\ 670$ and $3\ 695\text{ cm}^{-1}$ in the infrared spectra of kaolinite quartzose Taishan jade, and another four similar bands found at $3\ 620$, $3\ 651$, $3\ 670$ and $3\ 687\text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectra, of which the $3\ 670\text{ cm}^{-1}$ band was very weak and difficult to identify. The occurrence of well-ordered dickite and kaolinite in Taishan jade indicated that the Al-rich minerals in its protolith have undergone the metasomatic alteration of intermediate-temperature acid hydrothermal solution, and the metallogenic conditions are different from those of quartzose jade such as Huanglong jade, Jinsi jade and Huoshan jade. It can be confirmed that the dickite and kaolinite are the fingerprint minerals of Taishan jade, which are different from quartzose jades from other origins. The results in this study provided an important scientific basis for the origin tracing of Taishan quartzose jade and will be potentially used as a reference for the distinction of quartzose jades from different origins and the provenance study of ancient quartzose jade artifacts in China.

Keywords Quartzose jade; Mineral spectroscopy; Dickite; Kaolinite; Typomorphic characteristics

(Received Feb. 1, 2019; accepted Jun. 19, 2019)

* Corresponding author