

基于色度学-拉曼光谱特征鉴定北红和南红玛瑙

鲁智云, 何雪梅*, 林晨露, 金芯羽, 潘彦玫

中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083

摘要 产于黑龙江的“北红玛瑙”与四川凉山、云南保山的“南红玛瑙”是我国珠宝市场上常见的红色玛瑙,然而相应的产地特征研究较少,结合色度学、拉曼光谱、X射线粉晶衍射分析对三个产地的73件红色玛瑙的色度学、矿物学、光谱学特征进行了对比分析。结果表明,“北红玛瑙”的主要物相组成为 α -石英和斜硅石,次要矿物组成为针铁矿、赤铁矿;四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的主要物相组成为 α -石英,次要矿物为赤铁矿、针铁矿、方解石等,少量样品含有斜硅石。黑龙江“北红玛瑙”的颜色主波长范围为574~605 nm,集中于[580, 590]区间,对应黄色-橙黄色-橙色调, CIE1976Lab色空间中 $a \leq 6.2$, $b \leq 6.3$;四川凉山“南红玛瑙”的主波长范围为589~624 nm,云南保山“南红玛瑙”主波长范围为589~599 nm,两个产地的“南红玛瑙”主波长均集中于[590, 600]区间,对应橙色-橙红色色调,大部分样品 $a > 6.2$ 或 $b > 6.3$,整体而言相比“北红玛瑙”颜色色调偏红,其彩度和亮度总体上也高于“北红玛瑙”。拉曼光谱中,斜硅石Si—O—Si对称伸缩-弯曲振动引起的 501 cm^{-1} 峰在“北红玛瑙”中的强度高,在两个产地的“南红玛瑙”中不存在或者强度弱。斜硅石与 α -石英特征峰强度比(I_{501}/I_{463})和面积比(A_{501}/A_{463})结果基本一致,在研究及鉴定过程中可以根据实际情况灵活选择。拉曼光谱粉末法测得的斜硅石与 α -石英特征峰强度比(I_{501}/I_{463})和面积比(A_{501}/A_{463})结果位于大量随机点测的范围内,在日常鉴定中可以用多次无损点测的方法来获得接近粉末法的结果。黑龙江“北红玛瑙”的特征峰面积比(A_{501}/A_{463})稳定在0.15~0.36,而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”稳定在0.00~0.08,指示了两个产地“南红玛瑙”的斜硅石相对含量比“北红玛瑙”少,推测是两地的“南红玛瑙”在初期形成后都经历了较强的脱水和重结晶作用过程,使斜硅石转化成低温的 α -石英所致。可以综合利用色度学特征及拉曼光谱,结合斜硅石与 α -石英谱特征峰强度比(I_{501}/I_{463})或面积比(A_{501}/A_{463}),对产于黑龙江的“北红玛瑙”以及四川凉山、云南保山的“南红玛瑙”进行区分,这也对玛瑙的产地鉴定、出土文物溯源等具有重要意义。

关键词 色度学;拉曼光谱;玛瑙;斜硅石;产地鉴定

中图分类号: P579 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2153-07

引言

玛瑙在自然界中分布广泛,产地众多,我国黑龙江、四川等20多个省份均先后发现了大量的玛瑙矿床,各地也都针对当地的特色玛瑙矿床进行了综合开发利用,其中红色玛瑙是较为珍贵的玛瑙品种,以产于四川凉山、云南保山的“南红玛瑙”与黑龙江大小兴安岭地区的“北红玛瑙”最为有名^[1-2]。随着珠宝玉石行业的快速发展,区分不同产地的玛瑙成为了大众关心的话题。但因玛瑙产地众多,种类复杂,目前并未有明确区分玛瑙产地的方法。

玛瑙是一种隐晶质硅质岩石,主要组成为 α -石英、斜硅石、微晶石英以及少量蛋白石^[3],红色玛瑙中常含有少量的针铁矿、赤铁矿等致色矿物^[4],致色矿物的种类及含量差异可以使玛瑙呈现出酒红色、金红色、柿子红、樱桃红等不同视觉效果^[5]。随着色度学理论在宝玉石中的应用不断扩大^[6],利用不同产地红色玛瑙的色度学特征来分析产地差异成为可能。

由前人研究^[7-8]可知,玛瑙的拉曼光谱中 465 cm^{-1} 代表了 α -石英中Si—O的对称伸缩-弯曲振动, 502 cm^{-1} 附近的峰归属于斜硅石中Si—O—Si的对称伸缩-弯曲振动。 $502\text{ cm}^{-1}/465\text{ cm}^{-1}$ 谱峰面积的比值(A_{502}/A_{465})和峰强度的比值

收稿日期:2018-06-05, 修订日期:2018-10-09

基金项目:中国地质大学(北京)横向项目北红玛瑙国家标准制定项目(62952017001)资助

作者简介:鲁智云,1993年生,中国地质大学(北京)珠宝学院硕士研究生 e-mail:1689715061@qq.com

* 通讯联系人 e-mail:hexuemei3127@126.com

(I_{502}/I_{465}) 越高, 斜硅石在样品中的相对含量越高, 据此可以用来表征斜硅石在玛瑙中的相对含量。由于不同产地的红色玛瑙形成的地质条件不同, 不同产地玛瑙中斜硅石相对含量会存在一定的差异, 也可以根据斜硅石含量来进行产地区分。

本文选取了产于黑龙江省大、小兴安岭地区、四川省凉山州以及云南省保山市玛瑙矿区的结构致密的有代表性的不同色调红色玛瑙样品进行了色度学、拉曼光谱、X 射线粉晶衍射分析, 总结出了三个产地的高品质红色玛瑙的在色度学与光谱学上的共性与个性, 综合探讨了红色玛瑙的产地鉴定方法。

1 实验部分

1.1 样品

选取产于黑龙江省大、小兴安岭地区的“北红玛瑙”样品 33 块[图 1(a)中 BH-1—BH-33]、四川省凉山州矿区“南红玛瑙”样品 24 块[图 1(b)中 LS-1—LS-24]以及云南省保山市“南红玛瑙”样品 16 块[图 1(c)中 BS-1—BS-16], 样品表面均进行了抛光处理, “北红玛瑙”颜色色调从棕红色至酒红色, 四川凉山及云南宝山“南红玛瑙”样品色调从橙红色至紫红色, 覆盖了市场上的“柿子红”、“樱桃红”、“西瓜红”、“水红”等常见品种。

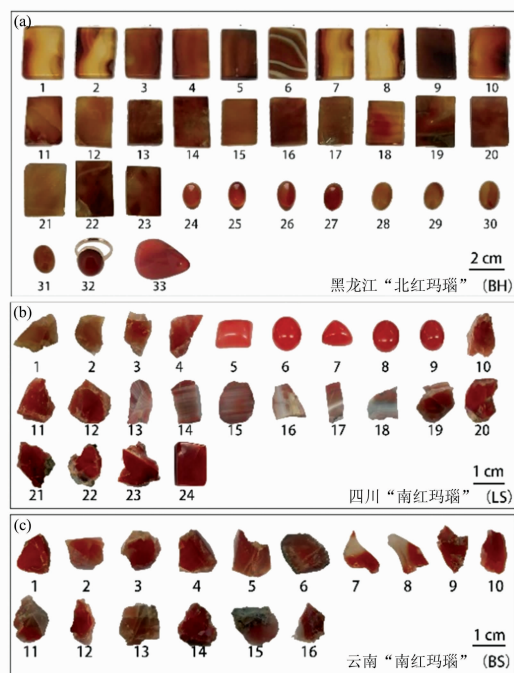


图 1 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品照片

Fig. 1 Photos of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

1.2 仪器及参数

首先使用标旗公司产 GEM-3000 型光纤光谱仪测量样品的颜色特征, D65 光源, 积分时间 140 ms, 次数 60, 平滑

宽度 2 nm, 测试范围 200~1 000 nm, 采样间隔 1, 波长修正 0, 室温 20 °C 测量, 使用反射法收集样品的信号, 由于玛瑙为矿物集合体, 颜色分布不均匀, 在测试时只选取抛光面上颜色均匀的红色部位。

为了获得样品的拉曼光谱, 首先使用日本 HORIBA 公司生产的 HR Evolution 型激光拉曼光谱仪对所有样品的抛光平面进行随机点测(石英芯部分除外)。激发光源波长 532 nm, 分辨率 1 cm^{-1} , 激光功率 30~40 mW, 扫描 3 次, 单次积分时间 10 s, 测试范围: $100\sim 2\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。由于斜硅石在玛瑙样品中分布并不均匀, 本文还挑选了三个产地代表性的样品磨成 300 目的粉末进行粉末法的拉曼光谱测试, 与点测法得到的拉曼光谱数据进行对比分析。

拉曼光谱中谱峰的强度比与面积比可以用来表征各组分的相对含量, 本文使用式(1)计算谱峰强度比值(I_{501}/I_{463})

$$I_{501}/I_{463} = \frac{\text{FWHM}_{501} \times \text{Height}_{501}}{\text{FWHM}_{463} \times \text{Height}_{463}} \quad (1)$$

式(1)中: I_{501}/I_{463} 为样品拉曼光谱的谱峰强度比值; FWHM_{501} 为样品拉曼光谱中斜硅石 501 cm^{-1} 的半高宽; Height_{501} 为样品拉曼光谱中斜硅石 501 cm^{-1} 的峰高; FWHM_{463} 为样品拉曼光谱中 α -石英 463 cm^{-1} 的半高宽; Height_{463} 为样品拉曼光谱中 α -石英 463 cm^{-1} 的峰高。

本文还使用洛伦兹函数对测试数据中的 501 与 463 cm^{-1} 进行峰形拟合, 求出了斜硅石与 α -石英的特征峰面积比(A_{501}/A_{463}), 与谱峰强度比值做对比研究。

为验证使用拉曼光谱计算斜硅石含量的准确性, 挑选三个产地的代表性样品进行 X 射线粉晶衍射(XRD)测试以分析样品的物相组成, 使用斜硅石面网间距 $d = 4.44, 3.11, 2.88 \text{ \AA}$ 三处主要 X 射线衍射峰的强度来表征样品中斜硅石的含量, 测试在中国地质大学(北京)粉晶衍射实验室内进行, 采用 BRUKER D2 PHASER 型 X 射线粉晶衍射仪。测试条件: 铜靶, 电压: 30 kV, 电流: 10 mA, 扫描方式: 步进扫描, 速度: $1 \text{ s} \cdot \text{步长}^{-1}$, 2θ : $10^\circ\sim 70^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 色度学特征

2.1.1 色调

自然界中的颜色都可以看作是用某一波段的光谱色与参照光源(如标准照明体 D65)按照一定比例混合匹配出来的颜色, 对应的光谱色的波长即为颜色的主波长(DWL), 相当于人眼观测到的颜色的色调。

产于黑龙江的红色“北红玛瑙”主波长范围为 574~605 nm, 对应黄色-橙黄色-橙色-红橙色, 四川凉山矿区“南红玛瑙”的主波长范围为 589~624 nm, 对应橙黄色-橙色-红橙色, 云南保山矿区的“南红玛瑙”主波长范围为 589~599 nm, 对应橙黄色-橙色, 以 10 nm 为间隔, 统计了三个产地红色玛瑙的主波长分布情况, 结果如图 2 所示, 黑龙江“北红玛瑙”主波长集中于[580, 590]区间, 而四川凉山与云南保山的“南红玛瑙”主波长均集中于[590, 600]区间。

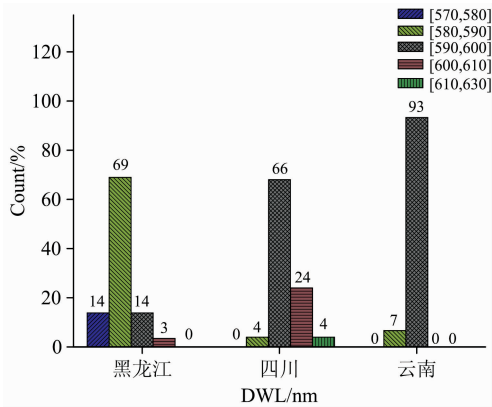


图 2 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的主波长分布图
Fig. 2 The domain wavelength statistical figure of red agates samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

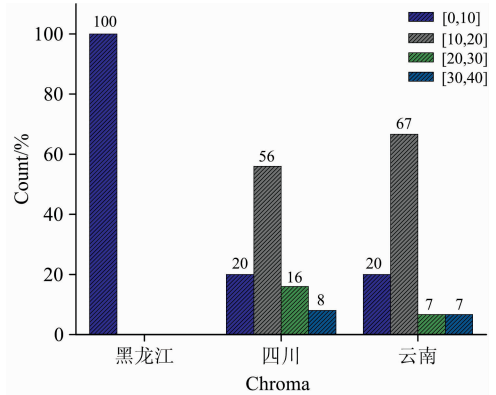


图 4 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的彩度分布图
Fig. 4 The chroma statistical figure of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

在与设备无关的 CIE1976Lab 颜色模型中, 也可以用色调角(h)来表示物体的色调。不同产地的红色玛瑙的均匀色度图如图 3, 均匀色度图中 a 从负值到正值可以表示从绿色到红色的变化, b 从负值到正值可以表示从蓝色到黄色的变化, a 和 b 的值域都是由 +127 至 -128。黑龙江“北红玛瑙”的 $a \leq 6.2$, $b \leq 6.3$, 色调角范围 $24.7^\circ \sim 97.1^\circ$, 四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的色坐标大部分 $a > 6.2$ 或 $b > 6.3$, 云南保山“南红玛瑙”的色调角范围 $32.2^\circ \sim 49.7^\circ$, 比四川凉山“南红玛瑙”的色调角范围 $16.3^\circ \sim 45.6^\circ$ 更小, 可以通过 (a , b) 色坐标的投点来大致推测红色玛瑙的产地归属。

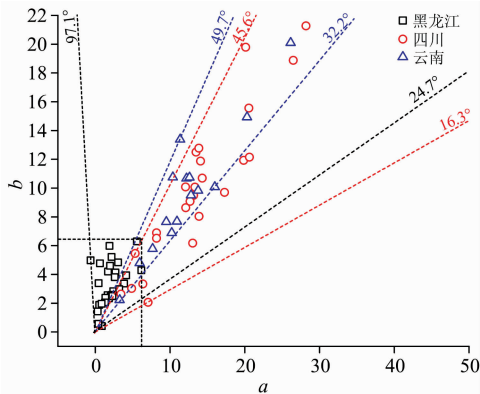


图 3 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的色度图
Fig. 3 The chromaticity diagram of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

2.1.2 彩度

在色度学描述颜色的心理属性时, 彩度(C)也代表了颜色的饱和度, 数值越大代表的颜色饱和度越高。不同产地的红色玛瑙彩度分布如图 4 所示, 黑龙江“北红玛瑙”的彩度范围为 $0 \sim 10$, 而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”中均有 80% 的样品彩度大于 10, 图 3 中四川、云南产出的“南红玛瑙”色坐标大部分 $a > 6.2$ 或 $b > 6.3$, 均说明整体上“南红玛瑙”比“北红玛瑙”具有更高的彩度。

2.1.3 明度

明度(L)即颜色的明暗程度, 范围是 $0 \sim 100$, 数值越大代表的物体颜色明度越高。对三个产地的红色玛瑙的明度分布统计如图 5 所示, 黑龙江“北红玛瑙”的明度主要集中于 $[30, 35]$ 区间, 而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的明度集中于 $[35, 45]$ 区间, 整体相比黑龙江“北红玛瑙”具有更高的明度。

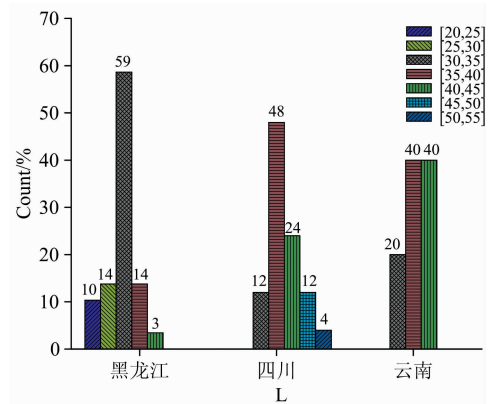


图 5 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的明度分布图
Fig. 5 The lightness statistical figure of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

2.2 拉曼光谱特征

对三个产地所有研究样品均进行了拉曼光谱测试, 实验结果如图 6 所示, 本实验中所有 α 石英 Si—O 对称伸缩-弯曲振动峰位于 463 cm^{-1} 处, 斜硅石特征的 Si—O—Si 的对称伸缩-弯曲振动峰位于 501 cm^{-1} 处, 与前人^[7-9]报道的 465 和 502 cm^{-1} 特征峰均有微小的偏差, 我们归因为拉曼光谱仪测试过程中的系统误差。黑龙江“北红玛瑙”样品均不同程度地检测到斜硅石的 501 cm^{-1} 特征峰, 而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”样品中仅有少量样品具有斜硅石 501 cm^{-1} 振动峰, 而且 501 cm^{-1} 振动峰的强度明显低于黑龙江“北红玛瑙”中 501 cm^{-1} 的强度, 因此可以说明斜硅石在北红玛瑙中是普遍存在的, 但在四川凉山与云南保山“南红玛瑙”中含量较

少。

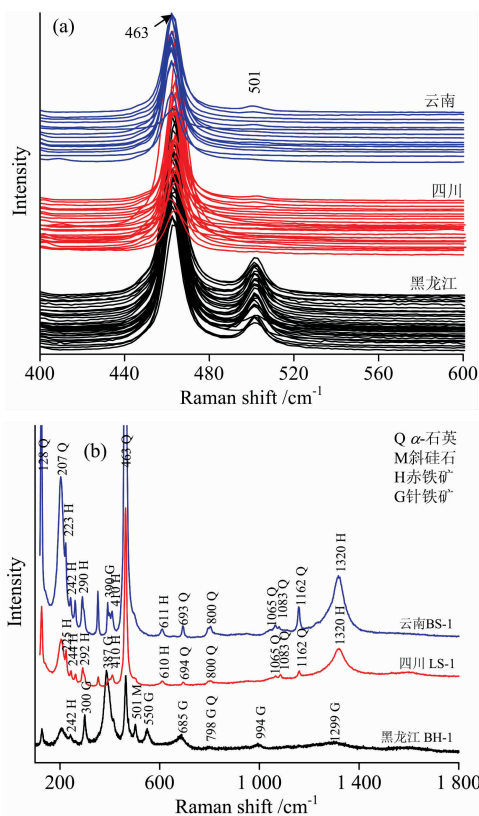


图 6 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

此外,利用拉曼光谱对三个产地的红色玛瑙的致色矿物进行测试,“北红玛瑙”样品中 300, 550, 685, 994 和 1 299 cm^{-1} 特征峰指示了针铁矿的存在, 242 cm^{-1} 与赤铁矿有关; 四川凉山“南红玛瑙”中 225, 244, 292, 410, 610 和 1 320 cm^{-1} 指示了赤铁矿的存在; 云南保山南红玛瑙中赤铁矿与针铁矿物相同时存在, 其中赤铁矿物相的特征峰强度强于针铁矿的特征峰强度, 由此可以说明黑龙江“北红玛瑙”的红色成因主要与针铁矿有关, 可含有部分赤铁矿; 而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的红色成因主要与赤铁矿有关, 可同时含有部分针铁矿。

2.3 斜硅石相对含量的表征

三个产地红色玛瑙的拉曼光谱谱峰强度比值 (I_{501}/I_{463}) 与面积比 (A_{501}/A_{463}) 结果如图 7 所示, 其中黑龙江“北红玛瑙”的面积比 (A_{501}/A_{463}) 稳定在 0.15~0.36, 而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”面积比 (A_{501}/A_{463}) 稳定在 0.00~0.08。

强度比 (I_{501}/I_{463}) 与面积比 (A_{501}/A_{463}) 两种用来表征斜硅石含量的方法结果基本一致, 除去四川凉山与云南保山无斜硅石特征峰的样品, 统计其余测试样品的强度比与面积比的比值 (I/A) (图 8), 不同产地红色玛瑙样品的强度与面积比值 (I/A) 范围为 0.97~1.01, 均在 1 上下浮动, 两种测试方法的相对误差约为 3%, 在测试过程中可以根据实际情况进行灵活选择。

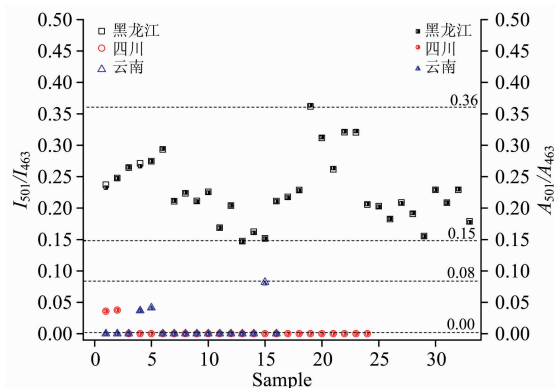


图 7 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的峰强度比与面积比

Fig. 7 Peak intensity ratio I_{501}/I_{463} and area ratio A_{501}/A_{463} of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

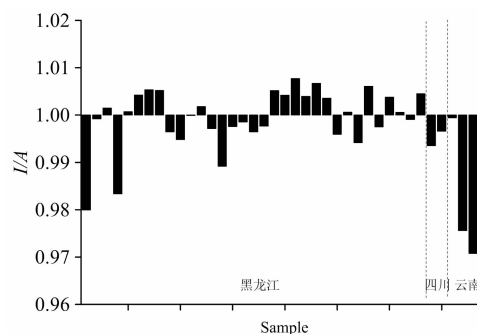


图 8 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的峰强度与面积比

Fig. 8 Ratio I/A of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

使用拉曼光谱粉末法测得的“北红玛瑙”斜硅石与 α -石英特征峰面积比 (A_{501}/A_{463}) 在 0.16~0.30 之间 (图 9), 位于使用大量样品点测法得到的面积比 0.15~0.36 范围之内, 使

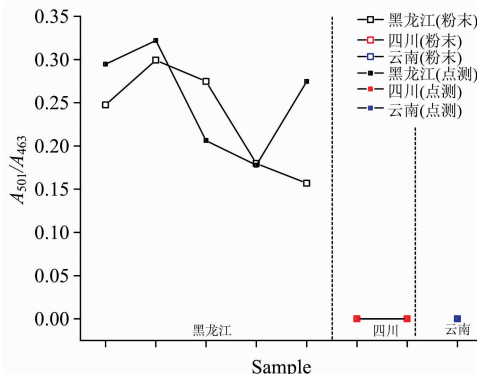


图 9 拉曼光谱点测法与粉末法比较

Fig. 9 Peak area ratio A_{501}/A_{463} by point and powder method of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

用粉末法测得的两个产地的“南红玛瑙” A_{501}/A_{463} 均为 0，与点测法测得的结果一致，由于斜硅石在红色玛瑙中的分布并不均匀，使用点测法测得的斜硅石含量准确性会比粉末法稍差，使用点测法具有方便快捷、无损等粉末法不可代替的优点，适合作为珠宝玉石的日常鉴定方法，可以使用随机多点测试的办法来获得更接近于粉末法的结果。

总之，使用斜硅石与 α -石英特征峰强度比(I_{501}/I_{463})与面积比(A_{501}/A_{463})来表征玛瑙中斜硅石相对含量高低时，四川凉山与云南保山“南红玛瑙”之间的差异不大，但黑龙江“北红玛瑙”与四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的谱峰强度比(I_{501}/I_{463})与面积比(A_{501}/A_{463})差异大，据此我们可以将“北红玛瑙”与“南红玛瑙”区分开。

2.4 X 射线衍射分析

选取三个产地 8 件代表性的红色玛瑙，研磨成 300 目的粉末，使用 X 射线粉晶衍射分析的结果如图 10。三个产地的 8 件红色玛瑙样品的主要物相组成为 α -石英，编号为 BH-1, BH-3, BH-5, BH-7 和 BH-9 的 5 件黑龙江“北红玛瑙”样品均在 $d=4.44, 3.11$ 和 2.88 \AA 三处出现了斜硅石特征的衍射峰，说明斜硅石在“北红玛瑙”样品中是普遍存在的。而编号为 LS-1, LS-10 和 BS-1 的三件“南红玛瑙”均不存在斜硅石的特征衍射峰，这与拉曼光谱测试得到的结论一致，说明大部分的“南红玛瑙”均不含有斜硅石物相。此外在编号为 LS-1 的四川凉山“南红玛瑙”样品中还检测到 $d=2.69$ 和

2.52 \AA 的赤铁矿的衍射峰，指示了凉山南红玛瑙的红色成因与赤铁矿有关，而其他样品的铁氧化物衍射峰不明显，这可能与铁氧化物的结晶程度相比 α -石英过低以及在样品中的含量过低有关。在编号为 BS-1 的云南保山“南红玛瑙”中， $d=3.03 \text{ \AA}$ 还指示了方解石物相的存在，与前人^[2]对云南保山“南红玛瑙”的检测结果一致。

为验证采用拉曼光谱峰强度比(I_{501}/I_{463})与面积比(A_{501}/A_{463})来表征样品中斜硅石相对含量的高低与 X 射线分析结果的一致性，对斜硅石 $d=4.44, 3.11$ 和 2.88 \AA 处三个特征衍射峰的强度以及拉曼光谱粉末法的面积比(A_{501}/A_{463})进行分析，其中 $d=4.44 \text{ \AA}$ 为主要衍射峰，X 射线衍射图中特征峰的强度越大，则物相在样品中的含量越高。分析结果如图 11 所示。

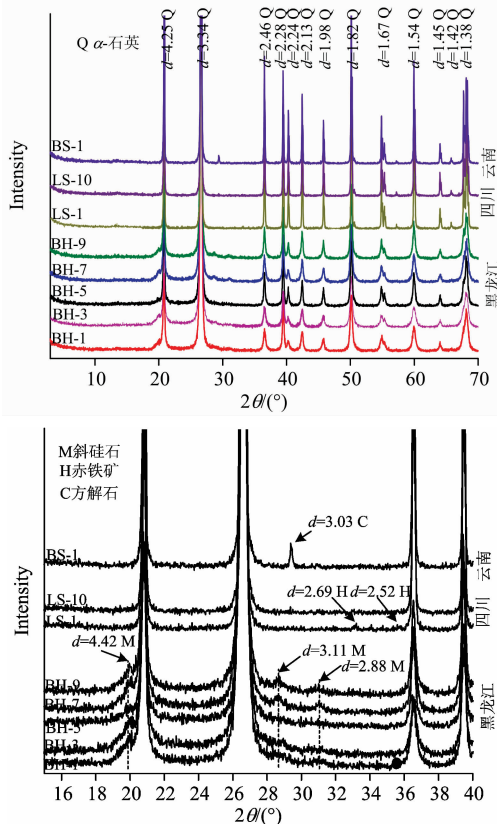


图 10 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD results of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

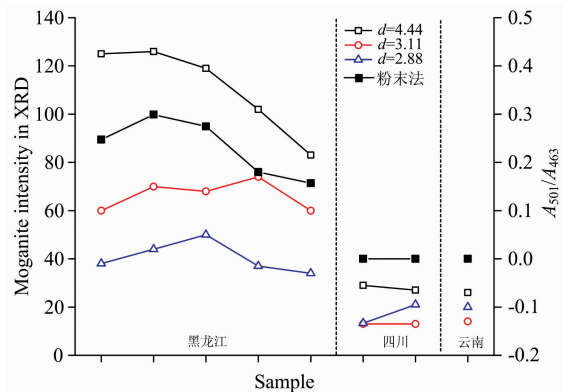


图 11 黑龙江、四川、云南红色玛瑙样品的斜硅石峰衍射强度与斜硅石含量的对比图
Fig. 11 Moganite intensity in XRD and peak area ratio A_{501}/A_{463} by Raman spectra of red agate samples from Heilongjiang, Sichuan and Yunnan

在图 11 中，使用 X 射线粉晶衍射分析测得的 $d=4.44 \text{ \AA}$ 处的斜硅石衍射峰强度与使用拉曼光谱粉末法测得的斜硅石含量变化一致性较好，可以说明使用拉曼光谱粉末法计算玛瑙中斜硅石含量的可靠性。

2.5 拉曼光谱及斜硅石含量差异的原因讨论

黑龙江“北红玛瑙”在拉曼光谱特征、以及斜硅石含量上与四川凉山、云南保山“南红玛瑙”存在差异，这可能与不同地区红色玛瑙矿物的地质背景特征有关。黑龙江地区的“北红玛瑙”多形成于中生代早白垩世甘河组玄武岩、安山玄武岩、安山岩中，其新生代构造活动带为环太平洋构造域和古亚洲构造域^[1]；四川凉山“南红玛瑙”赋存于峨眉山组玄武岩顶部和宣威组的底部半胶结的沉积层中，其成因与玛瑙形成后的表生搬运、沉积等作用过程有关；云南保山“南红玛瑙”形成于中生代二叠系的玄武岩中，处于欧亚板块与印度板块碰撞的板块缝合线附近。前人^[9]对产于四川凉山及云南保山的“南红玛瑙”研究过程中，未发现两地玛瑙有斜硅石的存在，本文中两地的“南红玛瑙”仅极少量样品含有少量的斜硅石，大部分样品无斜硅石存在，可能是两地的“南红玛瑙”在形成后都经历了较强的脱水和重结晶作用过程，使斜硅石化成低温的 α -石英所致。利用这一特性，结合色度学特征，

我们可以将产于黑龙江的“北红玛瑙”与产于四川凉山、云南保山的“南红玛瑙”区分开。

3 结 论

(1)“北红玛瑙”的主要物相组成为 α -石英和斜硅石,次要矿物组成为针铁矿、赤铁矿;四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的主要物相组成为 α -石英,次要矿物为赤铁矿、针铁矿、方解石等,少量样品含有斜硅石,三个产地的红色玛瑙致色矿物均与铁质矿物相关,“北红玛瑙”红色主要与针铁矿相关,“南红玛瑙”的红色主要与赤铁矿相关。

(2)外观比较相似的红色玛瑙中,黑龙江“北红玛瑙”的主波长范围为 574~605 nm,颜色集中于[580, 590]区间,对应黄色-橙黄色-橙色;四川凉山“南红玛瑙”的主波长范围为 589~624 nm,颜色集中于[590, 600]区间;云南保山“南红玛瑙”主波长范围为 589~599 nm,颜色集中于[590, 600]区间,对应橙色-橙红色,整体而言,两个产地的“南红玛瑙”相比“北红玛瑙”颜色色调偏红。

(3)在 CIE1976Lab 颜色模型中,黑龙江“北红玛瑙”的 $a \leq 6.2$, $b \leq 6.3$,四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的色坐标大部分 $a > 6.2$ 或 $b > 6.3$;黑龙江“北红玛瑙”的彩度范围为 0~10,而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”中均有约 80% 的样品

彩度大于 10;黑龙江“北红玛瑙”的明度主要集中于[30, 35]区间,而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”的明度集中于[35, 45]区间,整体上“南红玛瑙”相比黑龙江“北红玛瑙”具有更高的彩度和明度。

(4)黑龙江“北红玛瑙”的拉曼光谱中普遍存在较强的斜硅石 501 cm^{-1} 处 Si—O—Si 对称伸缩-弯曲振动峰,而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”拉曼光谱中仅个别样品具有微弱的斜硅石 501 cm^{-1} 特征峰,斜硅石与 α -石英谱峰强度比 (I_{501}/I_{463}) 与面积比 (A_{501}/A_{463}) 结果基本一致,黑龙江“北红玛瑙”的谱峰面积比 (A_{501}/A_{463}) 稳定在 0.15~0.36,而四川凉山与云南保山“南红玛瑙”面积比 (A_{501}/A_{463}) 稳定在 0.00~0.08,可能是两地的“南红玛瑙”在形成后都经历了较强的脱水和重结晶作用过程,使斜硅石转化成低温的 α -石英所致。

(5)综合利用色度学特征及拉曼光谱,结合斜硅石与 α -石英谱峰强度比 (I_{501}/I_{463}) 或面积比 (A_{501}/A_{463}),可以对黑龙江的“北红玛瑙”以及四川凉山、云南保山的“南红玛瑙”进行区分,这也对玛瑙的产地鉴定、出土文物溯源等具有重要意义。

致谢: 在测试过程中得到了鲁逸林博士、袁野博士以及何雪梅工作室的其他同学的帮助,在此一并致谢!

References

- [1] GUO Wei, WANG Shi-qi (郭 威, 王时麒). Acta Petrologica et Mineralogica (岩石矿物学杂志), 2017, 36(3): 419.
- [2] JIA Cui, YANG Xu (贾 翠, 杨 旭). Mineral Deposits (矿床地质), 2012, A1: 11.
- [3] TAO Ming, XU Hai-jun (陶 明, 徐海军). Acta Petrologica et Mineralogica (岩石矿物学杂志), 2016, 35(2): 333.
- [4] Dumańska S M, Natkaniec N L, Weselucha B A, et al. Gems & Gemology, 2013, 49(3): 148.
- [5] XU Meng, ZU En-dong, ZHAN Jian-xiang (徐 萌, 祖恩东, 占建翔). Journal of Kunming University of Science and Technology • Natural Science Edition (昆明理工大学学报 • 自然科学版), 2017, 42(6): 13.
- [6] Miller A M. Gems and Jewelry Appraising: Techniques of Professional Practice. Springer Science & Business Media, 2012.
- [7] Hardgrove C, Rogers A D. American Mineralogist, 2013, 98(1): 78.
- [8] 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.
- [9] LUO Shao-yong, ZHOU Yue-fei, ZHANG Xi, et al (骆少勇, 周跃飞, 张 哲, 等). Yunnan Geology (云南地质), 2017, 36(4): 546.

Identification of Beihong Agate and Nanhong Agate from China Based on Chromaticity and Raman Spectra

LU Zhi-yun, HE Xue-mei*, LIN Chen-lu, JIN Xin-yu, PAN Yan-mei

School of Gemmology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract The “Beihong agate” from Heilongjiang province and the “Nanhong agate” from Liangshan (Sichuan province) and Baoshan (Yunnan province) are the most common gem quality red agate in the jewelry market of China. However, few researches have been performed to differentiate their provenance. In this paper, 73 red agate samples from three different areas were investigated by chromaticity, Raman spectrum and X-ray diffraction (XRD) to obtain their chromaticity, mineralogy and spectra characteristics. The results show that the “Beihong agate” is mainly composed of α -quartz and moganite, with minor amount of goethite and hematite responsible for the agate’s red color. The mineral phase composition of the “Nanhong agate” is α -quartz with hematite, goethite, calcite and moganite as auxiliary minerals. The domain wavelength of “Beihong agate” ranges from 574 to 605 nm and is concentrated at [580, 590] interval, which accounts for yellow to orange tone. In the CIE1976Lab color space, “Beihong agate” shows $a \leq 6.2$ and $b \leq 6.3$ characteristics. The domain wavelength of “Nanhong agate” from Sichuan province ranges from 589 to 624 nm, while “Nanhong agate” from Yunnan province ranges from 589 to 599 nm, both are concentrated at [590, 600] interval with orange to orange-red tone, and the majority of samples are $a > 6.2$ or $b > 6.3$ in the CIE1976Lab color space. Generally, “Nanhong agate” exhibits deeper red tone, higher chroma and brightness appearance than “Beihong Agate”. In Raman spectra, the peak near 501 cm^{-1} of the Si—O—Si symmetry stretching and bending vibration in “Beihong agate” is stronger than those in “Nanhong agate”. The results of peak intensity ratio (I_{501}/I_{463}) consistent with the results of area ratio (A_{501}/A_{463}). The peak intensity ratio (I_{501}/I_{463}) and area ratio (A_{501}/A_{463}) measured by powder method are located in the results measured by random points method. Compared with powder method, random points method does not require destruction of samples. Therefore, random points method is suitable for agate’s quality analysis. The peak area ratio (A_{501}/A_{463}) of “Beihong agate” is stable from 0.15 to 0.36, while “Nanhong agate” is stable from 0.00 to 0.08. We hypothesize that “Nanhong agate” have experienced a strong dehydration and recrystallization progress after the formation of primary agate, which caused the transformation of moganite into α -quartz. The comprehensive utilization of chromaticity characteristics, Raman spectra and the peak intensity ratio (I_{501}/I_{463}) or area ratio (A_{501}/A_{463}) can be used to distinguish “Beihong Agate” from “Nanhong Agate”, which is also important to the identification of agate’s origin and the tracing of unearthed relics.

Keywords Chromaticity; Raman spectra; Agate; Moganite; Geographic origin determination

(Received Jun. 5, 2018; accepted Oct. 9, 2018)

* Corresponding author