

北红玛瑙的颜色成因及光谱学特征研究

鲁智云, 何雪梅*, 郭庆丰

中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083

摘要 在我国东北大、小兴安岭南段, 广泛产出一种外观以红色为主, 常带有黄色调的半透明玛瑙, 被称为“北红玛瑙”。通过偏光显微镜观察、X射线粉晶衍射分析、拉曼光谱、紫外-可见光吸收光谱、岩石化学全分析对北红玛瑙及黄色、白色对比样品的物相组成、化学组成和光谱学特征进行了测试分析。结果显示, 北红玛瑙的主要矿物组成为 α -石英, 次要矿物组成为斜硅石和针铁矿, 另外还含有极少量的赤铁矿。北红玛瑙的红色、黄色与针铁矿和极少量的赤铁矿有关, 与南红玛瑙主要为赤铁矿致色明显不同。显微观察时, 针铁矿、赤铁矿以橙红色点状和浸染状两种形式存在, 其中点状分布的针铁矿、赤铁矿大小约 $10\ \mu\text{m}$, 但不具备明显的单晶晶体形状, 推测是由亚微米级大小的针铁矿及极少量的赤铁矿聚集形成的集合体; 浸染状分布的橙红色针铁矿、赤铁矿不可见矿物颗粒大小, 推测其颗粒大小和点状分布的致色矿物类似, 均为亚微米级大小, 但与点状分布的致色矿物不同的是, 并未聚集形成显微镜下可见的点状集合体。整体上外观呈红色的北红玛瑙中针铁矿、赤铁矿的含量多于黄色对比样品中的致色矿物含量, 致色矿物的含量会直接影响北红玛瑙的颜色色调。紫外-可见光吸收光谱中, 针铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^1A_1$, $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)(4G)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(4G)$ 和极少量赤铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 吸收带与针铁矿、赤铁矿中 O^{2-} 和 Fe^{2+} 之间的电荷转移共同作用, 形成了北红玛瑙带黄色调的红色外观。紫外-可见光吸收光谱的一阶导数谱中, 可见光范围内北红玛瑙的一阶导数谱极小值的位置为555和556 nm, 黄色对比样品为530 nm, 淡黄色对比样品为502 nm, 随着玛瑙红色调的逐渐减少, 可见光范围内一阶导数谱的极小值位置也逐渐减小, 可以据此衡量红色~黄色玛瑙的色调深浅, 这也对石英质玉石的品种鉴定及颜色分级具有重要参考意义。

关键词 玛瑙; 颜色成因; 拉曼光谱; 紫外-可见光吸收光谱; 一阶导数谱

中图分类号: P574 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2531-07

引言

在我国东北大、小兴安岭南段, 如逊克县阿廷河流域、伊春市汤旺河流域、嫩江流域等区域, 广泛产出一种外观以红色为主, 常带有黄色调的半透明玛瑙, 被称为“北红玛瑙”。黑龙江省瑷珲历史博物馆中的逊克县西新村及嫩江县铁古拉新村遗址出土的新石器时代的玛瑙石镞、黑龙江省博物馆中陈列的饶河县小南山遗址出土的新石器时代桂叶形石器文物均可说明其具有悠久的开发应用历史。

玛瑙是一种隐晶质硅质岩石, 主要化学组成为二氧化硅。随着国内以南红玛瑙、战国红玛瑙、戈壁玛瑙等为代表的不同品种玛瑙的开发利用, 利用玛瑙的宝石矿物学、光谱学及化学组成特征区分不同品种的玛瑙成为珠宝玉石行业亟

待解决的问题。红色玛瑙的颜色成因多与铁质矿物有关, 如产自摩洛哥三叠纪玄武岩孔隙中的红色玛瑙与赤铁矿、针铁矿有关^[1]; 德国萨克森州二叠纪火山岩中产出的红玛瑙颜色与赤铁矿有关^[2]; 国内辽宁阜新和河北宣化的战国红玛瑙与四川凉山、云南保山的南红玛瑙的颜色也主要与赤铁矿有关^[3-5]。而对于北红玛瑙, 前人研究主要关注于其地质背景、整体成矿规律^[6-7]、色度学及拉曼光谱的研究^[8], 对其矿物学特征及其他光谱学特征的研究资料十分匮乏。

基于此, 选取了产于黑龙江省大、小兴安岭玛瑙矿区产出的北红玛瑙及黄色、白色的对比样品进行了显微观察、X射线粉晶衍射、岩石化学全分析、拉曼光谱及紫外-可见光吸收光谱的分析, 旨在总结出北红玛瑙的物相组成、化学组成及光谱学特征, 全面探究其颜色成因及影响因素, 为石英质玉石的品种鉴定及颜色分级提供依据。

收稿日期: 2019-07-13, 修订日期: 2019-11-19

基金项目: 国家标准化技术委员会《北红玛瑙》研制项目(20161367-T-334)和中国地质大学(北京)《北红玛瑙国家标准制定》(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: zyly@cugb.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: hexuemei3127@126.com

1 实验部分

1.1 样品

所有样品均为黑龙江省逊克县、伊春市、齐齐哈尔市玛瑙矿区产出,从矿区采集的样品中按照颜色色调及深浅程度选取 6 块有代表性的样品,切割成 6 面抛光的样品块(图 1),按照颜色色调的深浅顺序编号为 BHC-1~BHC-6,其中 BHC-1~BHC-2 为黑龙江省当地玛瑙市场中广泛认可的北红玛瑙,BHC-3~BHC-6 为产于当地玛瑙矿中的黄色和白色对比样品。

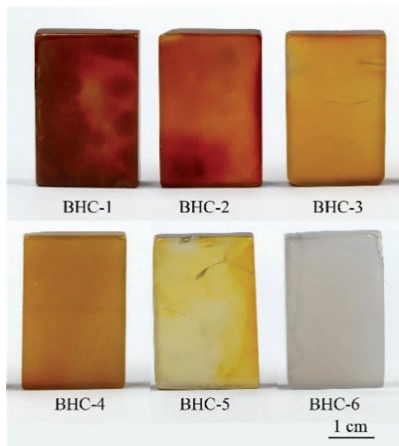


图 1 北红玛瑙及对比样品的手标本照片

Fig. 1 The photographs of Beihong agate and control samples

1.2 方法

首先对抛光好的样品进行宝石学性质测试,包括折射率、相对密度、紫外荧光测试,测试在中国地质大学(北京)珠宝学院宝石鉴定实验室和宝石研究实验室完成。

将北红玛瑙及对比样品磨制光薄片,使用奥林巴斯 BX51 型偏光显微镜对样品的物相组成进行了更详细的观察;同时把样品切割时的边角料磨成 300 目细度的粉末,在中国地质大学(北京)科学研究院粉晶衍射实验室进行了 X 射线粉晶衍射(XRD)分析,仪器为布鲁克 D2 PHASER 型,在铜靶,电压 30 kV,电流 10 mA,步进扫描模式,速度: $1 \text{ s} \cdot \text{步}^{-1}$,步长: 0.02° , 2θ : $3^\circ \sim 70^\circ$ 的条件下进行数据收集;物相分析使用 Search-Match 软件,数据库采用国际衍射数据中心 PDF-2004 版。

使用珠宝学院和堀场(中国)贸易有限公司的 HORIBAHR Evolution 型激光拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试。激发光源波长 532 nm,激光功率 30~40 mW,范围 100~2 000 cm^{-1} ,分辨率 1 cm^{-1} ,单次积分时间 10 s,扫描 3 次。

为确定北红玛瑙及其对比样品的颜色特征,使用珠宝学院宝石研究实验室的岛津 UV-3000 型紫外-可见光光谱仪对样品进行了测试,反射法测量,范围 200~800 nm,高速扫描模式,间隔 0.1 s;为分析光谱的变化情况,还对其进行了一阶导数谱的分析。

为得到不同样品的化学组成差异,使用岩石化学全分析

方法对样品进行了化学成分分析,预处理采用碱溶法,并将碱溶溶液用硝酸稀释液提取定容。使用中国地质大学(北京)科学研究院元素地球化学实验室的美国利曼 Prodigy 等离子发射光谱仪进行元素含量测定。另外称取约 100 mg 样品在马弗炉内 980 $^\circ\text{C}$ 条件下恒温 60 min,待降温至室温后进行烧失量测定。

2 结果与讨论

2.1 基本特征

北红玛瑙抛光后显示明显的玻璃光泽,多为半透明,点测法测得的样品折射率约为 1.54,静水力学法测得的相对密度为 2.58~2.65;紫外光下,北红玛瑙及对比的黄色样品 BHC-1~BHC-4 均为紫外荧光惰性,不发光,淡黄色 BHC-5 白色部分、白色的 BHC-6 显示较强的蓝白色荧光,其中长波下的荧光强度大于短波条件下的荧光强度。

2.2 偏光显微镜观察

放大观察时,北红玛瑙及对比样品的基质主要为细粒状及纤维状结构的石英[图 2(b)]。除此外,北红玛瑙 BHC-1 和 BHC-2 可见呈浸染状[图 2(a-1, d-1)]分布的橙红色区域以及呈橙红色点状分布的矿物颗粒[图 2(a-2, c-1)]。其中浸染状分布橙红色区域不可见具体的颗粒大小,点状分布的致色矿物的大小约为 10 μm ,但不具备明显的晶体形状,推测是由更小颗粒的致色矿物集合体组成的。橙黄色对比样品 BHC-3[图 2(e-1)]中的致色矿物颜色、形态、大小与分布特征与北红玛瑙类似,但含量相比北红玛瑙明显偏少,在淡黄色对比样品 BHC-5[图 2(f)]中,很难观察到致色矿物的存在。北红玛瑙中的致色矿物含量整体多于黄色对比样品中的致色矿物含量。

根据前人研究^[1-2],石英质玉石的颜色成因多与铁的氧化物、氢氧化物有关,而自然界常见的铁氧化物及氢氧化物中,针铁矿多为黄色~棕色,通常宏观样品不透明,薄片观察时可呈半透明状,可聚集成树枝状、草花状等形态^[9];纤铁矿颜色通常为橙色,半透明,多以扁平状的晶型产出。其他常见的铁的氢氧化物如六方纤铁矿、水铁矿以及铁氧化物赤铁矿、磁赤铁矿、磁铁矿等在薄片观察时通常不透明,据此初步推断橙红色致色矿物为针铁矿或者纤铁矿等并集中分布于红色较深的区域。

2.3 X 射线粉晶衍射分析

XRD 谱图中(图 3),北红玛瑙及对比样品在 $d=4.26, 3.55, 2.46, 2.28, 2.13, 1.98, 1.82, 1.67, 1.54, 1.45, 1.37 \text{ \AA}$ 处的衍射峰与 α -石英物相相匹配, $d=4.44, 3.12$ 和 2.88 \AA 处的衍射峰则与玉髓中常见的另外一种二氧化硅物相——斜硅石的衍射峰匹配,说明北红玛瑙及对比样品的主要物相组成为 α -石英,含有少量的斜硅石,另外在北红玛瑙样品 BHC-1 和 BHC-2 的 XRD 谱图中, $d=2.69 \text{ \AA}$ 即 $2\theta=33.24^\circ$ 处的弱峰与针铁矿匹配,而黄色及白色对比样品可能由于致色矿物含量太少,低于 XRD 的检测限,在该处未检测到特征的针铁矿衍射峰。

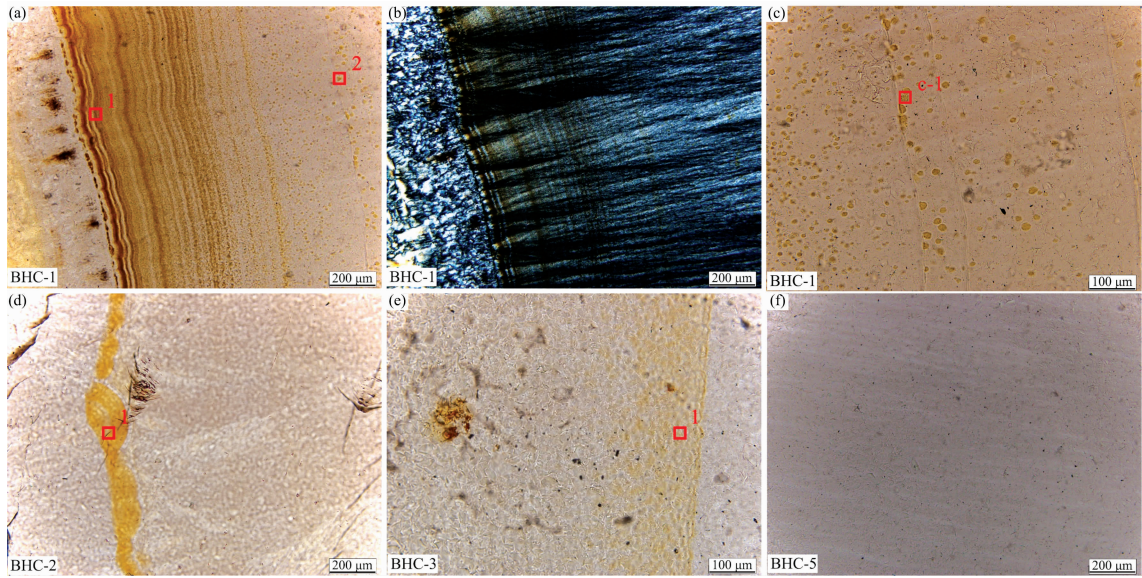


图 2 北红玛瑙及对比样品在偏光显微镜下的显微特征

Fig. 2 The microscopic characteristics of Beihong agate and control samples under polarized optical microscopy

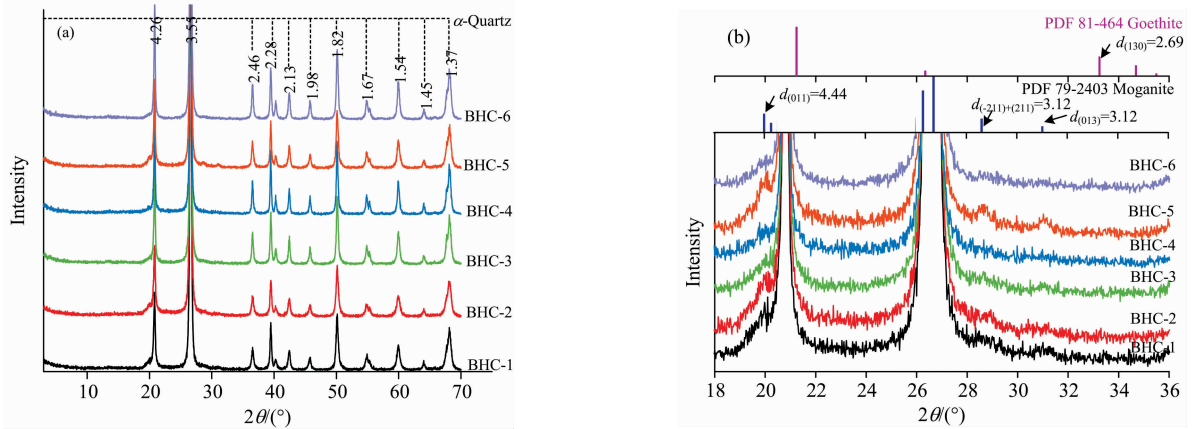


图 3 北红玛瑙及对比样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Beihong agate and control samples

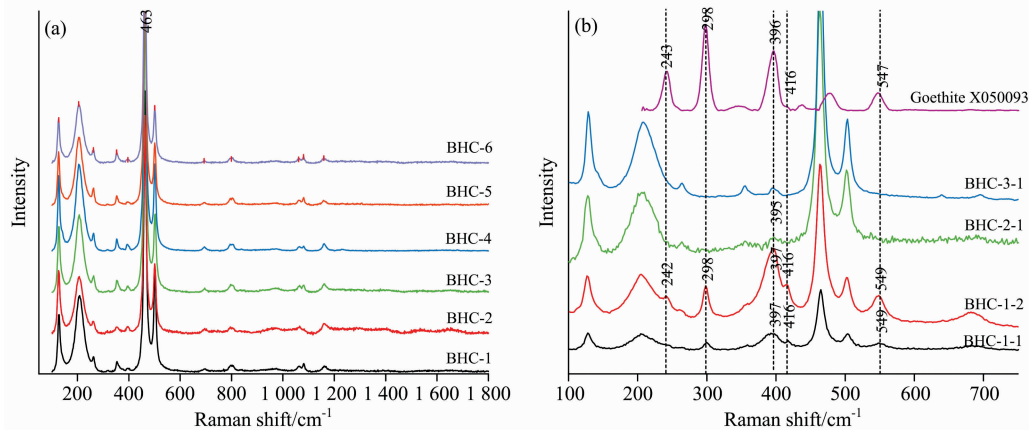


图 4 北红玛瑙及对比样品的拉曼光谱图

Fig. 4 The Raman spectra of Beihong agate and control samples

2.4 拉曼光谱

北红玛瑙及对对比样品的拉曼光谱基本一致[图 4(a)], 根据前人^[10]对斜硅石及石英样品的拉曼光谱测试及谱峰指派分析, 拉曼光谱中 $1\ 000\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 区域的 $1\ 080$ 和 $1\ 159\ \text{cm}^{-1}$ 散射峰代表的是 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动; $600\sim 800\ \text{cm}^{-1}$ 区域的 693 和 $799\ \text{cm}^{-1}$ 散射峰代表的是 Si—O—Si 键的对称伸缩振动; $400\sim 530\ \text{cm}^{-1}$ 区域的拉曼散射峰可能是由 O 在 Si—O—Si 键的对称伸缩-弯曲振动产生的^[1, 12], 而 α -石英与斜硅石的 463 和 $501\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰分别归因于相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 组成的六元环及四元环引起的 $\nu_s(\text{T—O—T})$ 型振动^[13], 另外还有观点认为 463 和 $501\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰均归属于 Si—O 键的弯曲振动^[14], 本文将其归属于 Si—O—Si 键的对称伸缩-弯曲振动; $100\sim 300\ \text{cm}^{-1}$ 区域的 127 和 $205\ \text{cm}^{-1}$ 散射峰归因于 $[\text{SiO}_4]$ 的旋转或者平移振动。

各样品均不同程度的检测到斜硅石特征的 501 或 $502\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰, 说明斜硅石在北红玛瑙及对对比样品中是普遍存

在的。此外, 还对点状的致色矿物颗粒及浸染状分布的红色、黄色区域进行了拉曼光谱的测试, 测试点位于图 2 标记的红框内, 结果如图 4b 所示, 点 BHC-1-1 与 BHC-2-1 所示的浸染状橙红色区域与 BHC-1-2 和 BHC-3-1 所示的点状致色矿物颗粒的拉曼光谱基本一致, 表现为 $242, 298, 396, 416$ 和 $549\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征拉曼峰, 与 RRUFF 拉曼数据库中编号为 X050093 的针铁矿相最为接近, 据此推断北红玛瑙的致色矿物主要为针铁矿。黄色的 BHC-4 以及淡黄色 BHC-5 未测出明显的致色矿物谱图, 有可能是致色矿物含量太少所致。而目前市场上常见的红玛瑙中, 南红玛瑙的主要致色矿物为红色点状的赤铁矿颗粒^[4-5], 根据致色矿物的种类可以将北红玛瑙与南红玛瑙进行区分。

2.5 紫外-可见光吸收光谱

北红玛瑙及对对比样品的紫外-可见光吸收光谱及其一阶导数谱如图 5 所示, 吸收峰指派见表 1, 北红玛瑙样品 BHC-1 和 BHC-2 中的 $359\ \text{nm}$ 强吸收峰归属于针铁矿中 Fe^{3+} 的

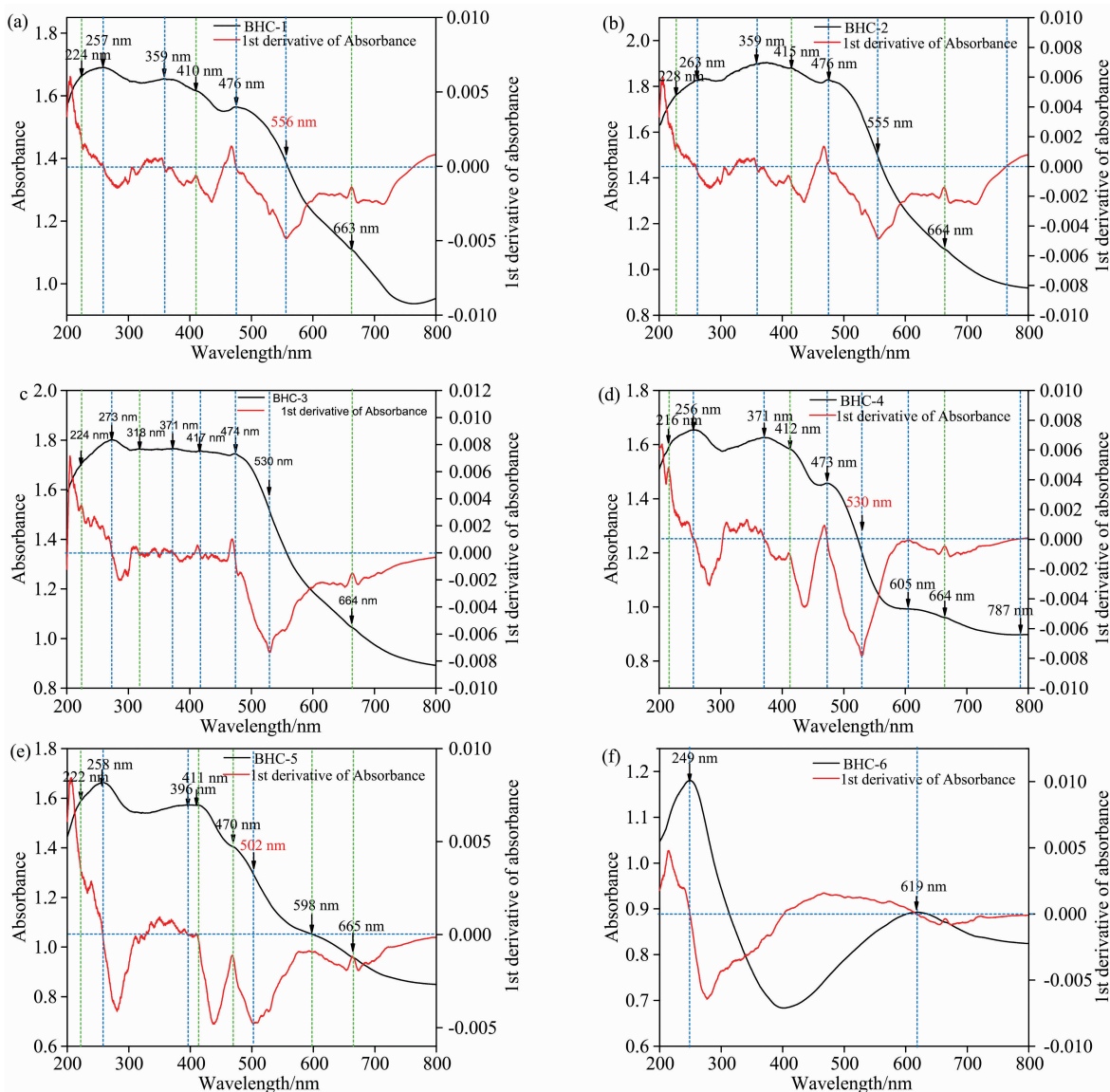


图 5 北红玛瑙及对对比样品紫外-可见光吸收光谱和一阶导数谱

Fig. 5 The absorption spectra and 1st derivative spectra of Beihong agate and control samples

${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 跃迁; 而所有红色及黄色样品中的 470~476 nm 强吸收对应针铁矿中 Fe^{3+} 的 $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)(4G)$ 跃迁模式。

黄色 BHC-3 中 318 nm 处非常弱的吸收峰归属于赤铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 跃迁; 黄色 BHC-3 和 BHC-4 中的 371 nm 吸收峰归属于赤铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 跃迁模式, 其中 371 nm 处的吸收峰强度在 BHC-3 强于 BHC-4; 黄色 BHC-5 中 396 nm 处的强吸收峰则与赤铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁有关。

北红玛瑙及黄色对比样品 BHC-1~BHC-5 均显示 216~228 及 256~273 nm 处的弱的肩峰及强主峰吸收, 归属于针铁矿与赤铁矿中 O^{2-} 与 Fe^{3+} 之间的电荷转移; BHC-1~BHC-3 样品位于 410~417 nm 处的吸收峰推测可能是样品中同时存在针铁矿及赤铁矿致色矿物的原因; 而所有红色及黄色样品中的 663~665 nm 吸收峰对应针铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(4G)$ 及赤铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁模式^[8], 而作为对比的白色玛瑙样品则不显示以上的 Fe^{3+} 吸收峰。

表 1 北红玛瑙及对比样品的紫外-可见光吸收光谱峰位指派

Table 1 The bands/peaks observed in optical absorption spectra and their assignment of Beihong agate and control samples

| 峰位/nm | 出现样品 | 归属 | 归属 |
|----------------------------|-------------|--|---------|
| 216~228(sh, w), 256~273(s) | BHC-1~BHC-5 | O^{2-} 与 Fe^{3+} 之间的电荷转移 | 针铁矿+赤铁矿 |
| 318(vw) | BHC-3 | Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ 跃迁 | 赤铁矿 |
| 359 (s) | BHC-1~BHC-2 | Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 跃迁 | 针铁矿 |
| 371(w, s) | BHC-3~BHC-4 | Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 跃迁 | 赤铁矿 |
| 396 (s) | BHC-5 | Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁 | 赤铁矿 |
| 410~417(sh, w) | BHC-1~BHC-5 | Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ 跃迁 | 针铁矿+赤铁矿 |
| 470~476 (s) | BHC-1~BHC-5 | Fe^{3+} 的 $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)(4G)$ 跃迁 | 针铁矿 |
| 663~665 (sh, w) | BHC-1~BHC-5 | Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(4G)$ 跃迁 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 跃迁 | 针铁矿+赤铁矿 |

注: s: 强峰或吸收带; w: 弱峰或吸收带; vw: 非常弱的峰或吸收带; sh: 肩峰

Note: s: strong peak/band; w: weak peak/band; vw: very weak peak/band; sh: shoulder peak

根据以上光谱解析, 北红玛瑙及黄色对比样品的紫外-可见光吸收光谱是由针铁矿及赤铁矿中 Fe^{3+} 多种模式的晶体场跃迁及 O^{2-} 与 Fe^{3+} 之间的电荷转移组合而成的, 以针铁矿的吸收带为主。此外, 图 5 所示样品的紫外-可见光吸收光谱的一阶导数谱中, 可见光范围内极小值的位置分别为 556, 555, 530, 530 和 502 nm, 随着样品外观红色至淡黄色的变化, 可见光范围内的一阶导数谱的极小值位置也逐渐减小, 据此可以利用可见光范围内的一阶导数谱的极小值位置衡量红色~黄色玛瑙的色调深浅。

2.6 岩石化学全分析

北红玛瑙及对比样品的主量元素含量如表 2 所示, 其主要化学组成为 SiO_2 , 约占 97 Wt.%, 整体上随着 BHC-1~BHC-6 红色调的不断减少, 总铁含量从红色 BHC-1, BHC-2 的 0.12 Wt.%, 0.17 Wt.% 降低至黄色调 BHC-3, BHC-4, BHC-5 的 0.07 Wt.%, 0.06 wt.%, 0.09 wt.%, 而对比的白色 BHC-6 样品的总铁含量仅有 0.02 Wt.%, 其他过渡金属元素如 Mn 含量则低于检出限, 由此可以说明 Fe 元素与北红玛瑙红色及对比样品的黄色密切相关, 整体上北红玛瑙的铁含量高于黄色对比玛瑙的铁含量。

2.7 北红玛瑙的颜色成因及影响因素讨论

通过对北红玛瑙及黄色、白色对比样品的综合测试分析, 可以确定北红玛瑙及对比样品的主要致色矿物为针铁矿, 也存在极少量的赤铁矿, 其证据有以下几条:

(1) 偏光显微镜观察到北红玛瑙的点状致色矿物及浸染状分布的区域均为橙红色, 整体上调偏黄, 半透明, 与自然界中针铁矿的常见颜色一致; (2) X 射线粉晶衍射分析中北红玛瑙中检测出了少量的针铁矿物相, 而对比黄色及无色

表 2 北红玛瑙及对比样品的主量元素含量(Wt.%)

Table 2 Major elements content of Beihong agate and control samples(Wt.%)

| 样品号 | BHC-1 | BHC-2 | BHC-3 | BHC-4 | BHC-5 | BHC-6 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO_2 | 97.27 | 97.01 | 97.45 | 97.48 | 97.32 | 97.50 |
| TiO_2 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 |
| Al_2O_3 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.09 | 0.11 | 0.03 |
| TFe_2O_3 | 0.12 | 0.17 | 0.07 | 0.06 | 0.09 | 0.02 |
| MnO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| MgO | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 |
| CaO | 0.00 | 0.09 | 0.06 | 0.05 | 0.15 | 0.15 |
| Na_2O | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 |
| K_2O | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| P_2O_5 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Lol | 1.55 | 1.67 | 1.36 | 1.27 | 1.29 | 1.29 |
| Sum | 99.03 | 99.02 | 99.03 | 99.02 | 99.02 | 99.03 |

玛瑙中未检测到明显的针铁矿物相; (3) 拉曼光谱测试中点状致色矿物及浸染状分布的颜色区域均测试出了针铁矿物相的存在; (4) 红色、黄色研究样品的紫外-可见光吸收光谱均表现为针铁矿和赤铁矿典型吸收光谱的叠加; (5) 全岩化学成分分析中红色样品平均的铁含量>黄色样品的平均铁元素含量>白色对比样品中的铁含量。这些证据都表明北红玛瑙及对比样品的红色及黄色主要与针铁矿物相的存在及其含量有关, 可能存在少量的赤铁矿。

除了致色矿物的含量之外, 针铁矿和赤铁矿的显色差异对玛瑙的颜色也有影响。Cornell 等^[9]认为当针铁矿或者纤铁矿的颗粒大小为 0.3~1.0 μm 时, 外观为黄色, 大小为

0.05~0.8 μm 时, 颜色为深黄色, 随着颗粒变小, 其外观颜色会逐渐变暗; 当赤铁矿的颗粒小于 0.1 μm 时, 颜色为橙色, 大小为 0.1~0.5 μm 时, 颜色为红色; 单个颗粒大于 1.5 μm 时会呈现紫色。当针铁矿、赤铁矿以非常密集的方式结合在一起时, 整体表现出黑色或者深褐色。本文点状分布的致色矿物大小约为 10 μm , 按上述理论推测玛瑙外观应呈不透明的黑色, 但在偏光显微镜下, 致色矿物呈半透明的橙红色, 且其颗粒边界模糊(图 4-1), 无完整的单晶晶型特征, 因此推测偏光显微镜下观察到的点状致色矿物是由亚微米级的针铁矿和极少量的赤铁矿颗粒构成的集合体。

另外, 北红玛瑙还存在部分呈浸染状分布的半透明橙红色区域, 观察不到单独的致色矿物颗粒, 但拉曼光谱与紫外-可见光吸收光谱显示此区域为针铁矿及极少量的赤铁矿矿物相, 据此推测呈浸染状分布的致色区域与呈点状分布致色矿物类似, 都是由亚微米级的针铁矿和少量的赤铁矿颗粒构成的集合体, 此推测与张勇等^[15]研究得出的石英质玉石致色矿物主要富集在微晶石英颗粒间, 其大小可能为纳米级的推论较为一致。

3 结 论

(1) 北红玛瑙的主要矿物组成为 α -石英, 次要矿物组成为斜硅石和针铁矿, 另外还含有极少量的赤铁矿, 其红色、黄色与针铁矿和极少量的赤铁矿有关, 与南红玛瑙主要为赤

铁矿致色明显不同。

(2) 放大检查时, 北红玛瑙中的针铁矿和可存在的极少量赤铁矿以橙红色点状和浸染状两种形式存在, 其中点状分布的针铁矿、赤铁矿大小约 10 μm , 但不具备明显的晶体形状, 且颗粒边界模糊, 推测是由亚微米级大小的针铁矿及极少量的赤铁矿聚集形成的集合体; 浸染状分布的橙红色针铁矿、赤铁矿在放大检查时不可见矿物颗粒大小, 推测其颗粒大小和点状分布的致色矿物类似, 均为亚微米级大小, 并未聚集形成显微镜下可见的点状集合体。整体上北红玛瑙中针铁矿、赤铁矿的含量多于黄色对比样品中的致色矿物含量, 致色矿物的含量越高, 北红玛瑙的颜色色调越偏红。

(3) 紫外-可见光吸收光谱中, 针铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$, $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)(4G)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(4G)$ 和极少量赤铁矿中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ 吸收带与 O^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的电荷转移共同作用, 形成了北红玛瑙带黄色调的红色外观。一阶导数谱中, 可见光范围内北红玛瑙的极小值的位置为 556 和 555 nm, 黄色对比样品为 530 nm, 淡黄色对比样品为 502 nm, 随着红色调的逐渐减少, 可见光范围内一阶导数谱的极小值位置也逐渐减小, 可以据此衡量红色~黄色玛瑙的色调深浅。

(4) 综合利用拉曼光谱及紫外-可见光吸收光谱, 对无损分析珠宝玉石的物相组成、石英质玉石的产地区分及颜色分级研究具有重要意义。

References

- [1] Dumańska-Słowik M, Natkaniec-Nowak L, Weselucha-Birczyńska A, et al. *Gems & Gemology*, 2013, 49(3): 148.
- [2] Götz J, Möckel R, Vennemann T, et al. *Chemical Geology*, 2016, 42(8): 77.
- [3] WANG Yu-lin, ZHONG Mi-shan, JIA Cui, et al(王宇林, 仲米山, 贾 翠, 等). *Geology in China(中国地质)*, 2011, 38(5): 1179.
- [4] ZHANG Liang-ju, SONG Chu-xin, RUAN Qing-feng, et al(张良钊, 宋楚欣, 阮青锋, 等). *Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志)*, 2015, 34(2): 237.
- [5] 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.
- [6] HAN Zhen-zhe(韩振哲). *Gemology & Technology(珠宝科技)*, 2003, 15(5): 51.
- [7] JIA Cui, YANG Xu(贾 翠, 杨 旭). *Mineral Deposits(矿床地质)*, 2012, 31(S1): 11.
- [8] LU Zhi-yun, HE Xue-mei, LIN Chen-lu, et al(鲁智云, 何雪梅, 林晨露, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(7): 2153.
- [9] Cornell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. John Wiley & Sons, 2003.
- [10] Sitarz M, Wyszomirski P, Handke B, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 122: 55.
- [11] Zhang M, Moxon T. *American Mineralogist*, 2014, 99(4): 671.
- [12] Götz J, Nasdala L, Kleeberg R, et al. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998, 133(1-2): 96.
- [13] Kingma K J, Hemley R J. *American Mineralogist*, 1994, 79(3-4): 269.
- [14] Sitarz M, Mozgawa W, Handke M. *Journal of Molecular Structure*, 1997, 404(1-2): 193.
- [15] ZHANG Yong, ZHOU Dan-yi, CHEN Hua, et al(张 勇, 周丹怡, 陈 华, 等). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2016, 35(5): 513.

Color and Genesis of Beihong Agate and Its Spectroscopic Characteristics

LU Zhi-yun, HE Xue-mei*, GUO Qing-feng

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

Abstract The Beihong agate is commonly known as agate with the translucent and yellowish-red appearance and is widely produced in the southern section of Xing'an Mountains. In this paper, the phase composition, chemical composition and spectroscopic characteristics of Beihong agate and its yellow and white control samples were investigated by polarizing microscope observation, X-ray powder diffraction, Raman spectra, UV-VIS absorption spectra and whole rock chemical analysis. The results show that Beihong agate is composed mainly by α -quartz, with moganite, goethite as the minor mineral composition, a very small amount of hematite can also exist in Beihong agate. The yellowish-red appearance of Beihong agate is related to goethite and a very small amount of hematite, which is different from the coloration mechanism of Nanghong agate by hematite. Based on distribution pattern, goethite and hematite can be divided into scattered and disseminated forms. The size of goethite and hematite with scattered distribution is about 10 μm , but they possess amorphous morphology, it is presumed that the scattered minerals were the aggregates of goethite and hematite crystal at the submicron scale. In addition, the disseminated goethite and hematite exhibit invisible pattern, which are similar to the scattered minerals and goethite and hematite crystal that are all sub-micron in size, but they do not aggregate to form microscopic scattered aggregates. On the whole, the content of goethite and hematite in Beihong agate is higher than that in the yellow control sample, as the content of goethite and hematite increases, the hue of Beihong agate changes from yellowish-red to red. The Beihong agate exhibited ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 4A_1 , $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G), ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ (4G) electron transitions of goethite and ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ 4A_1 , ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ electron transitions of hematite and the charge transfer between O^{2-} and Fe^{3+} , the synergy of electron transition in the act of the crystal field and charge transfer produce significant yellowish-red color. In the first derivative spectra of UV-VIS absorption spectra, the minimum value position of Beihong agate, yellow and light-yellow contrast samples are 555~556, 530 and 502 nm, respectively. As the red tone of agate decreases gradually, the position of the minimum value in the visible range of the first derivative spectrum decreases gradually. It can be used to characterize red to yellow hue of agate, which is also significant for the variety identification and color grade of quartz jades.

Keywords Agate; Color and genesis; Raman spectra; UV-Vis absorption spectra; First derivative spectra

(Received Jul. 13, 2019; accepted Nov. 19, 2019)

* Corresponding author