

马达加斯加玛瑙的光谱学特征研究

张志琦¹, 赵彤¹, 刘玲¹, 李妍^{1, 2*}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 湖北省珠宝工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074

摘要 玛瑙在世界各地分布广泛, 有关玛瑙矿物学和光谱学特征的研究颇丰, 但对产自马达加斯加安楚希希市和马哈赞加省的玛瑙的光谱学和产地特征研究甚少。采用正交偏光显微镜、红外光谱和拉曼光谱仪对5块来自安楚希希市和马哈赞加省具有纹带结构的玛瑙样品进行光谱学特征分析。结果表明: 这两个产地玛瑙的主要矿物成分一致, 均为 α -石英和斜硅石。来自马哈赞加省的样品靠近中心的白色、红色部分斜硅石的特征拉曼峰(501cm^{-1})缺失, 根据前人研究发现是与玛瑙内部的结构水之间发生脱水反应形成中性水分子, 而这些中性水分子与斜硅石反应生成了石英颗粒有关。然而两产地玛瑙的致色矿物不同, 马哈赞加省玛瑙棕色和红色部分具有222, 294, 410以及 $1\ 316\text{cm}^{-1}$ 的特征拉曼位移峰, 与赤铁矿的拉曼特征峰相符, 确定这部分的致色矿物是赤铁矿, 而安楚希希市玛瑙黄色部分只具有400和 $1\ 160\text{cm}^{-1}$ 的特征峰, 与六方纤铁矿的拉曼特征峰相符, 因此此部分的致色矿物是六方纤铁矿($\delta\text{-FeOOH}$)。部分来自安楚希希市的玛瑙具有少量的杂质矿物, 通过拉曼测试发现杂质矿物的成分也是六方纤铁矿($\delta\text{-FeOOH}$)和 α -石英。结合六方纤铁矿的特性推测来自安楚希希市的四块样品是处于低温($<80\text{ }^\circ\text{C}$)、 Fe^{2+} 含量很少($\beta < 0.03$)且空气不流通的偏酸性的环境当中形成的。红外光谱测试发现两个产地的玛瑙均有液态水($3\ 400\text{cm}^{-1}$ 左右)和结构水($3\ 750\sim 3\ 500\text{cm}^{-1}$)的红外特征峰, 安楚希希市的结构水红外特征峰位于 $3\ 740\text{cm}^{-1}$ 处, 可推测该结构水位于结构缺陷处。结合马达加斯加玛瑙的光谱学特征和纹带结构的讨论, 对推测马达加斯加玛瑙的形成机制有着重要的意义; 并且六方纤铁矿($\delta\text{-FeOOH}$)可以作为区别于其他产地的标型矿物, 具有产地特征意义; 同时为研究马达加斯加玛瑙形成的地质环境提供了数据支持。

关键词 马达加斯加玛瑙; 纹带结构; 光谱学特征; 成因机制; 六方纤铁矿($\delta\text{-FeOOH}$)

中图分类号: P571 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3227-06

引言

玛瑙以其丰富绚烂的色彩和独特的纹带结构深受大众喜爱。其产地遍布世界各地。国内尤以四川凉山和云南保山的南红玛瑙最为出名。而近几年, 马达加斯加玛瑙也逐渐兴起, 价格也一路走高。目前在市场上主要存在马达加斯加海洋玉髓和马达加斯加水冲玛瑙原石两种类型^[1]。

玛瑙是由结晶程度不同的 SiO_2 (石英颗粒、非晶态 SiO_2 、斜硅石等)、微量元素^[2]和水(分子水和结构水)^[3]构成。玛瑙在形成过程中, 内部存在的结构水发生 $\text{Si-O-H} + \text{H-O-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$ 反应, 生成游离水, 在这些水分子的帮助下, 斜硅石会向石英颗粒转化^[4]。目前大多数

学者^[3-7]结合光谱学特征和显微结构观察认为, 玛瑙是由于高饱和的富硅热液在裂隙或空洞壁上沉淀析出非晶态或结晶程度差的 SiO_2 , 再通过非晶态的 SiO_2 (opal-A)→结晶程度较差的方石英和鳞石英的组合 (opal-CT)→方石英 (opal-C)→纤维状玉髓→石英颗粒^[7]的转化从外向内逐渐生长发育成完整的玛瑙。玛瑙中常见的红色、黄色等颜色是由Fe的氧化物致色, 颜色的深浅与致色元素的浓度和颗粒大小等有关^[8], 其中红色的致色矿物多为赤铁矿, 黄色多为针铁矿^[9]。

部分学者对马达加斯加玛瑙的宝石学特征进行系统的研究, 对其结构和形成原因进行了初探^[1]。采用偏光显微镜、红外光谱仪和拉曼光谱仪对马达加斯加玛瑙进行结构和谱学特征研究, 旨在为马达加斯加玛瑙的形成机制推测提供证据

收稿日期: 2020-09-16, 修订日期: 2021-01-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215400), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2018019)资助

作者简介: 张志琦, 女, 1998年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院本科生 e-mail: 15871013507@163.com

* 通讯作者 e-mail: yanli@cug.edu.cn

支持,以期找到马达加斯加玛瑙的产地特征的鉴定方法。

1 实验部分

1.1 样品

实验样品总共 5 块(图 1),其中 MN-1 样品来自马达加斯加的马哈赞加省(如图 2 四角星处),由当地朋友蒋杰在马达加斯加矿区采集;另 MN-2—MN-5 来自马达加斯加的安楚希希市(如图 2 五角星处),由山西地矿海外工程建设有限

公司的温斌提供。来自马哈赞加省的样品 MN-1 整体呈深红棕色,具有红白相间的同心环状条带以及深棕色基底。来自安楚希希市的另四块中,MN-2 也同样具有红白相间的环状条带,整体呈红白色;样品 MN-3 整体呈黄白色,具有黄白相间的平行条带;MN-4 和 MN-5 没有条带结构,但所含的杂质矿物无规则分布其中。样品 MN-4 整体呈红棕色,具有深红色点状的杂质矿物;样品 MN-5 整体呈黄白色,具有深黄色的杂质矿物。样品的密度在 2.571~2.611 之间。

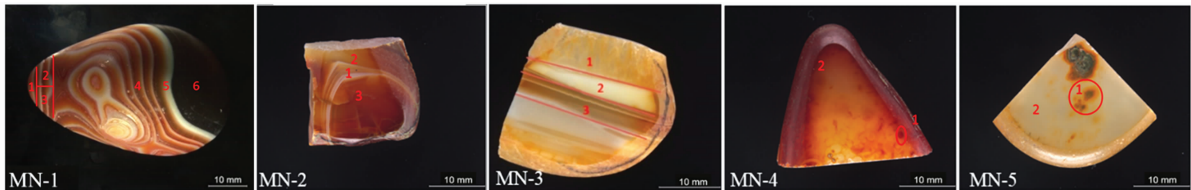


图 1 马达加斯加玛瑙样品

Fig. 1 Samples of Madagascar agates



图 2 马达加斯加地图

四角星标记马哈赞加省;五角星标记安楚希希市

Fig. 2 A map of Madagascar

Mahajanga and Antsohihy are labelled by quadrangular star and pentagram respectively

1.2 测试方法

通过正交偏光显微镜(Leica)分别在单偏光下和正交偏光下观察 MN-1 部位 1~3 的显微特征(如图 1, MN-1),以此来分析其内部 SiO_2 的形态结构。采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Vertex80Bruker)分析马达加斯加玛瑙中水的类型。测试在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 36.5% 下进行。测试条件:分辨率 4 cm^{-1} ,测试范围 $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,累计扫描次数 32 次。采用拉曼光谱分析仪(Raman, R200L Bruker)来测试玛瑙中的矿物组成。测试条件:分辨率 $3 \sim 5\text{ cm}^{-1}$,激发光源 532 nm,测试范围 $45 \sim 1\ 550\text{ cm}^{-1}$,输出的功率 20 mW。

2 结果与讨论

2.1 正交偏光显微镜观察

将 MN-1 样品的 1~3 部位分别磨成薄片,并在正交偏光显微镜单偏光下观察这三个薄片样品的显微构造(如图 1 MN-1),结果显示样品中 SiO_2 形态结构各不相同。如图 3,通过观察 MN-1 的部位 1(图 1)条带的横截面发现,样品从边缘到中心, SiO_2 颗粒逐渐变大,从纤维状玉髓到粒状石英过渡。三块薄片均为红色与白色条带相间分布。红色或褐色玛瑙带主要为纤维状的玉髓,而白色部分为粒状的石英颗粒(如图 4)。样品总体显示为红色部分矿物颗粒小于白色部分,红色与白色条带相间部分表现为隐晶质石英—放射状玉髓—微粒石英—隐晶质石英的循环规律[图 4(a-d)],根据这一规律,我们大致模拟出这部分矿物颗粒的分布状态[图 4(e)]。

2.2 红外吸收光谱特征分析

石英和玉髓的指示区主要在 $300 \sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 中, $1\ 250 \sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 区间内吸收峰宽且强,属于 Si—O 非对称伸缩振动; $800 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰属于 Si—O—Si 对称伸缩振动,是石英类的特征峰;位于 $600 \sim 300\text{ cm}^{-1}$ 的区间

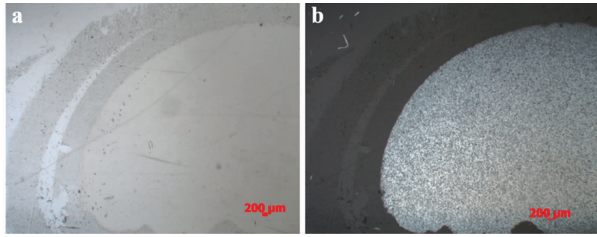


图 3 样品 MN-1 部位 1 同心圆状分布的条带

(a): 单偏光下; (b): 正交偏光下

Fig. 3 Concentric circular strips observed at site 1 of MN-1 sample

(a): Under plane polarized light;
(b): Under crossed polarized light

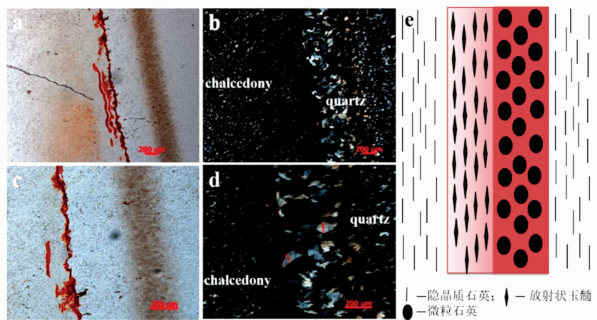


图 4 (a), (b) 为样品 MN-1 100× 下的图像; (c), (d) 为样品 MN-1 200× 下的图像; (e) 样品 MN-1 红白相间部分石英种类的分布状况

(a): 单偏光下; (b): 正交偏光下;
(c): 单偏光下; (d): 正交偏光下

Fig. 4 (a), (b) are images of MN-1 at 100 × magnification; (c), (d) are images of MN-1 at 200 × magnification; (e) distribution of some quartz species at the site coloured by red and white of sample MN-1

(a), (c): Under plane polarized light;
(b), (d): Under crossed polarized light

内, 为 Si—O 弯曲振动带, 是吸收谱的第二强吸收峰。波长在 4 000~2 500 cm^{-1} 区间内的吸收主要是由于 O—H 的伸缩振动, 其中也可分为两种类型。第一类是与氢键相关的液态水分子的特征吸收峰(3 400 cm^{-1} 左右); 第二类是属于结构水(Si—OH)的红外特征吸收峰(3 750~3 500 cm^{-1}), 其中类型 A 的结构水位于结构缺陷处(点缺陷、位错、低角度或孪晶界), 典型的特征峰为 3 585 cm^{-1} (玉髓)和 3 650 cm^{-1} (Opal-C)及 3 740 cm^{-1} ; 类型 B 为表面硅烷醇基团。它们饱和晶体表面的自由价, 是水分子吸附的首选位置。常以 3 500 cm^{-1} 的伸缩振动和 4 350 cm^{-1} 的组合出现^[10]。

玛瑙 MN-1 中存在石英和水的特征吸收峰[图 5(a)]。石英的特征吸收峰存在 1 095(1 097), 792, 673 和 458 cm^{-1} , 与石英的三种类型的特征吸收峰位相吻合。此外, 在 3 500~4 000 cm^{-1} 区间内, 存在 3 496, 3 444 和 3 448 cm^{-1} 液态水的特征吸收峰, 以及 3 723 cm^{-1} 左右、3 610(3 606) cm^{-1} 的

结构水(Si—OH)的特征吸收峰。MN-3 样品具有 1 094, 788 和 460 cm^{-1} 的三种类型的石英特征吸收峰[图 5(b)]。同时也有 3 430 cm^{-1} 的液态水分子的吸收峰以及 3 740 cm^{-1} 左右的结构水(Si—OH)的吸收峰。由此可知 MN-3 的 Si—OH 存在与结构缺陷处。MN-1 样品的 4—6 号位置和 MN-3 样品的 1—3 号位置虽颜色结构有差别, 但其主要矿物均为石英, 且石英、玉髓指示区谱图基本相同。对比上述样品(MN-1, MN-3)不同区域的红外光谱图看出, 马达加斯加玛瑙中的水以液态水分子和结构水(Si—OH)两种的形式存在。

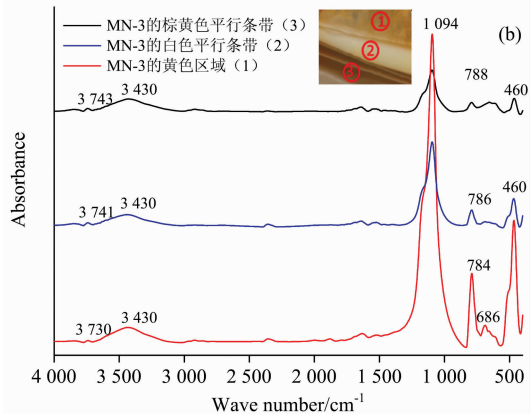
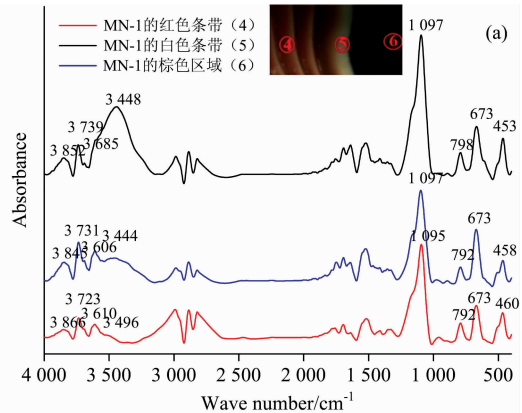


图 5 (a) 样品 MN-1 的红外光谱图(红色条带、白色条带、棕色区域); (b) 样品 MN-3 的红外光谱图(棕黄色平行条带、白色平行条带、黄色区域)

Fig. 5 (a) Infrared spectra of sample MN-1 (the red stripe, the white stripe, the brown area); (b) Infrared spectra of sample MN-3 (the brownish yellow parallel stripe, the white parallel stripe, the yellow area)

2.3 拉曼光谱分析

对马达加斯加玛瑙的 5 个样品不同颜色的条带、非条带区域及杂质矿物进行拉曼光谱测试, 并进行对比分析。表 1 为通过总结前人研究^[11, 12]和查阅 Rruff 矿物数据库中拉曼谱图得到石英和铁的(氢)氧化物的拉曼特征峰的参考值。

MN-1, MN-2 和 MN-3 三个样品的白色条带部分均含有 129, 464, 265 和 209 cm^{-1} 的拉曼特征峰, 为 α -石英特征峰, 如图 6 所示。其中 464 cm^{-1} 为鉴定玛瑙中 α -石英的关键性特征峰。这三个样品的白色条带的拉曼光谱中均有较弱 501

表 1 石英与铁的(氢)氧化物的拉曼特征峰

Table 1 Raman shift peaks of quartz, moganite and FeO(OH)

测试样品	特征拉曼光谱波数/cm ⁻¹
α-石英	129, 209, 265, 393, 464, 513
斜硅石	129, 141, 220, 265, 317, 501
赤铁矿(α-Fe ₂ O ₃)	225, 247, 293, 298, 413, 1 318
六方纤铁矿(δ-FeOOH)	296, 400, 680, 1 160, 1 314
针铁矿(α-FeOOH)	247, 300, 386, 483, 549, 685, 993

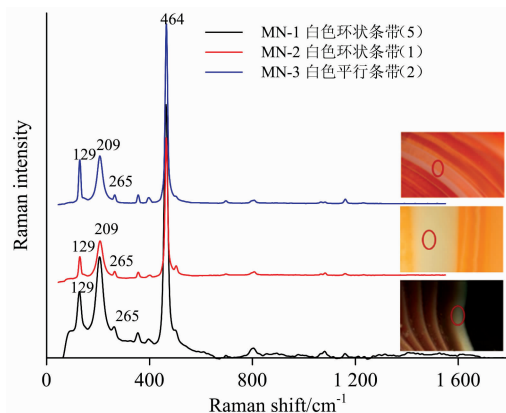


图 6 MN-1, MN-2, MN-3 白色条带的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of the white stripes in MN-1, MN-2 and MN-3

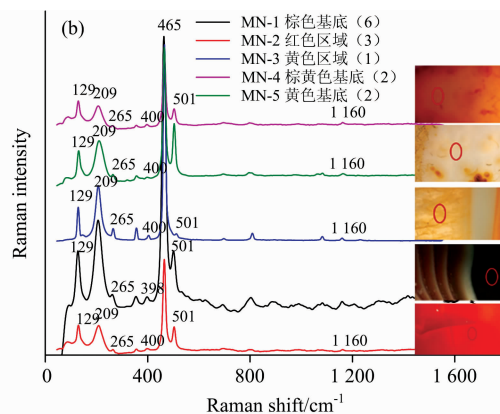
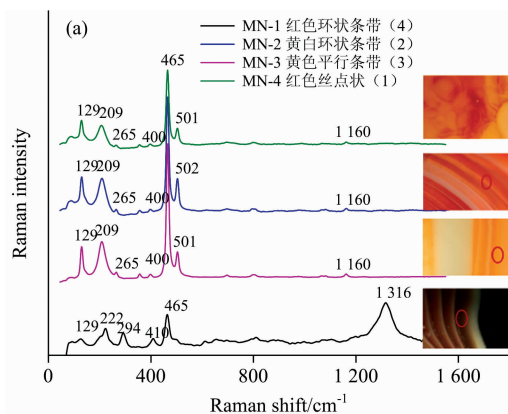


图 7 (a) MN-1—MN-3 的有色条带及 MN-4 的红色丝点状的拉曼光谱测试图; (b) 有色基底(区域)的拉曼光谱测试图

Fig. 7 (a) Raman spectra of colored stripes in MN-1, MN-2 and MN-3 and red spots in MN-4; (b) Raman spectra of colored areas in MN-1—MN-5

2.4 玛瑙的生长方向讨论

French 学者等认为^[6], 由于大量涌入的热液和过饱和的硅质导致沉淀析出粒度十分细小的纤维状玉髓或隐晶质的石英, 后期由于热液中的硅含量减少, 沉淀析出的速度放缓, 从而后期的颗粒结晶程度变高, 形成粒状的石英颗粒。其内部存在的结构水会发生 $\text{Si-O-H} + \text{H-O-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$ 反应生成游离水, 而这些水分子会与斜硅石进一步反应转化成石英颗粒^[4]。因此, 结晶程度好的粒状石英颗粒往往是在玛瑙形成的后期出现。而马达加斯加玛瑙(MN-1)

cm⁻¹峰, 是由斜硅石中 Si—O 的对称弯曲振动所致^[9]。

对比样品中的红色(MN-1-4)、黄白色(MN-2-2)、黄色(MN-3-3)及褐红色(MN-4-1)条带的拉曼光谱[如图 7(a)], 发现不同颜色条带中均存在 α-石英及斜硅石的特征峰, 其中红色, 黄白色、黄色条带中位于 501 cm⁻¹的斜硅石的特征峰强而尖锐, 而在褐红色条带中斜硅石的特征峰较弱。此外, 红色、黄白色及黄色条带的拉曼光谱中还存在六方纤铁矿(δ-FeOOH)的特征峰(对比表 1), 位于 400 和 1 160 cm⁻¹。而红色环状条带(MN-1-4)的拉曼光谱中则出现位于 222, 294, 410 以及 1 316 cm⁻¹赤铁矿的特征峰。

对比五个样品中的棕色基底(MN-1-6)、红色区域(MN-2-3)、黄色区域(MN-3-1)、棕黄色基底(MN-4-2)以及黄色基底(MN-5-2)的非条带部分的拉曼光谱[如图 7(b)], 发现不同颜色的区域或基底中也都存在 α-石英和斜硅石(501 cm⁻¹)的拉曼特征峰, 其中斜硅石的特征峰除 MN-3-1 的黄色区域的较弱外其他样品的拉曼特征峰都尖锐强烈。此外, MN-2—MN-5 中存在六方纤铁矿(δ-FeOOH)的特征峰(400 和 1 160 cm⁻¹); 但 MN-1 中却不存在赤铁矿或六方纤铁矿的特征峰, 推测这部分的颜色深可能与 SiO₂ 的颗粒大小和排列方式等有关。同样对 MN-3 的灰白色点状杂质矿物以及对 MN-5 中黄色杂质矿物边缘、边缘到中心的过渡区以及杂质矿物的中心进行拉曼测试发现, MN-3[图 8(a)]和 MN-5[图 8(b)]中杂质矿物均为 α-石英和六方纤铁矿(δ-FeOOH)。不同的是, MN-3 不存在斜硅石的拉曼特征峰(501 cm⁻¹), 而 MN-5 的杂质矿物中斜硅石的特征峰较为强烈。

的边缘多为纤维状玉髓和隐晶质石英, 而越往中间, 粒状的石英颗粒逐渐变多。由此可总结出样品 MN-1 在形成时是从边缘往中心生长。玛瑙 MN-1 的白色条带和红色条带结晶程度较好的斜硅石的特征峰(501 cm⁻¹)并不明显, 推测斜硅石的缺失可能是与玛瑙内部的结构水脱水形成水分子, 水分子再与斜硅石发生反应形成了石英颗粒有关。

2.5 玛瑙的致色成分及形成环境讨论

六方纤铁矿的稳定性很差, 最终都会转化为能够在地表稳定存在的赤铁矿。能否完成转化成赤铁矿与温度、β值[β

=Fe(II)/Fe(III)]和 pH 值等反应条件有关^[13]。当温度大于 80 °C 时就可以转化成赤铁矿；在碱性环境(pH>8)时, 六方纤铁矿可以转化成赤铁矿, pH 9 时转化效率为 100%；Fe²⁺ 对六方纤铁矿转化成赤铁矿也有催化作用, 当 β>0.03 时开

始转化, 当 β=0.05 时完全转化成赤铁矿, 但当 β 值过大会转化成针铁矿(α-FeOOH)；此外, 空气流通过快也会促进六方纤铁矿的转化^[13]。

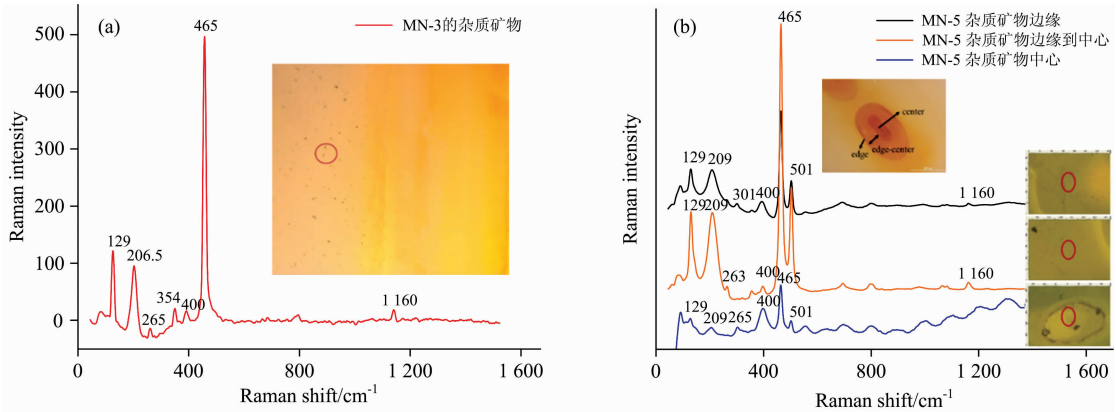


图 8 MN-3 杂质矿物的拉曼光谱 (a)；MN-5 的黄色杂质矿物拉曼光谱 (b)

Fig. 8 The Raman spectra of an inclusion in MN-3 (a)；the Raman spectra of the yellow inclusion in MN-5 (b)

MN-2—MN-5 样品中的红色区域以及内部的棕红色的点状, 团状杂质矿物是由六方纤铁矿(和中间产物铁红晶核聚集体)组成, 说明来自安楚希希市的四块玛瑙在形成的过程中, 其形成的环境不利于六方纤铁矿转化为赤铁矿。可以推测, 玛瑙形成过程是处于一个低温(<80 °C), Fe²⁺ 含量很少(β<0.03)且空气不流通的偏酸性的环境。前人研究发现, 沉积岩内的玛瑙常在低温环境(~50 °C)中形成^[5], 这与产自碳酸盐岩沉积相的地质体的玛瑙样品 MN-2—MN-5 推测出的形成温度(<80 °C)相符。

2.6 马达加斯加玛瑙成因机制讨论

目前大多数的学者^[2-3, 5-7, 14]都认为, 玛瑙是由于高饱和的富硅热液在裂隙或空洞壁上沉淀析出非晶态或结晶程度差的 SiO₂, 再通过非晶态的 SiO₂(opal-A)→opal-CT→opal-C→纤维状玉髓→石英颗粒^[7]的转化从外向内逐渐生长发育成完整的玛瑙。

在热液流经含铁的围岩的过程中, Fe³⁺ 会和热液的 OH⁻ 发生化合反应形成 Fe(OH)₃ 胶体化合物。在早期形成时, 富硅的热液进入岩体裂隙或空洞中先沿着内壁沉淀结晶^[3]。若此时富硅的热液所处的环境温度偏低(<40 °C), Fe(OH)₃ 胶体化合物会形成六方纤铁矿, 并在酸性、低 β 值的环境中相对稳定存在, 最后以团块状杂质矿物、斑点状或条带状的形式与 SiO₂ 沉淀形成各种红色调的玛瑙；若富硅的热液所处的环境温度较高(>40 °C), 或 β 值和 pH 值较高, 则 Fe(OH)₃ 胶体化合物会直接形成更稳定的赤铁矿, 原本少量的不稳定的六方纤铁矿也会全部转化为赤铁矿, 最后赤铁矿会和 SiO₂ 共同结晶沉淀, 形成各种条带图案的玛瑙。在玛瑙的形成后期, 热液中的 SiO₂ 含量有所减少, 剩余的热液开始缓慢结晶形成结晶程度较好的粒状石英^[6-7], 当热液消耗殆尽或再无剩余空间时玛瑙停止生长。但随着时间的推移, 玛瑙内部结构水和斜硅石也会发生反应形成更稳定的石英颗粒^[4]。

通过对玛瑙光谱学特征和纹带结构分析得出(如图 9),

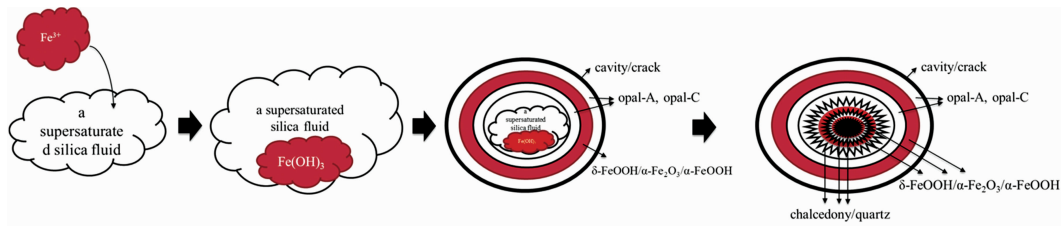


图 9 马达加斯加玛瑙成因机制示意图

Fig. 9 The genetic mechanism of agates from Madagascar

3 结 论

产自马哈赞加省的样品的主要矿物成分是 α-石英和斜硅石, 次要矿物是赤铁矿；产自安楚希希市的样品的主要矿物成分是 α-石英和斜硅石, 次要矿物是六方纤铁矿。两个产地

的玛瑙均存在液态水和结构水。在纹带非常发育的马哈赞加玛瑙内部, 红白相间的条带内 SiO₂ 的形态颗粒总体呈现隐晶质石英—放射状玉髓—微粒石英—隐晶质石英的循环规律；且观察条带的横截面看出, 从边缘到中心, SiO₂ 的结晶程度越来越好, 颗粒逐渐变大。玛瑙 MN-1 的白色条带和红色条带结晶程度较好的斜硅石的特征峰(501 cm⁻¹)并不明显,

推测是斜硅石的缺失可能是与玛瑙内部的结构水脱水形成水分子,水分子再与斜硅石发生反应形成了石英颗粒有关。

MN-1 中的致色成分是赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),其他四个样品中致色成分是较不稳定的六方纤铁矿($\delta\text{-FeOOH}$),具有产地鉴定意义。这说明,玛瑙 MN-2—MN-5 是在一个低温酸性的环境中形成,才使得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体化合物有机会形成六方

纤铁矿,而且在玛瑙整个的形成过程中,热液中 Fe^{2+} 的含量很低且一直保持低温酸性,使得六方纤铁矿没有机会转化成赤铁矿,最终保留在了玛瑙当中。

致谢:感谢山西地矿海外工程建设有限公司的温斌为本研究提供的宝贵样品!感谢蒋杰为本研究提供的样品。

References

- [1] TANG Ya-li, YU Xiao-yan(唐亚丽,余晓艳). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2015, 17(1): 38.
- [2] Gotze J, Gaft M, Mockel R. Mineralogical Magazine, 2015, 79(4): 985.
- [3] Florke O W, Köhler-Herbertz B, Langer K, et al. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1982, 80(4): 324.
- [4] Moxon T. Mineralogical Magazine, 2017, 81(5): 1223.
- [5] Fallick A E, Jocelyn J, Donnelly T, et al. Nature, 1985, 313: 672.
- [6] French M W, Worden R H, Lee D R. Geofluids, 2013, 13(1): 32.
- [7] Moxon T, Petrone C M, Reed S J B. Mineralogical Magazine, 2013, 77(3): 227.
- [8] Gotze J, Nasdala L, Kempe U, et al. Mineralogical Magazine, 2012, 76(1): 115.
- [9] LU Zhi-yun, HE Xue-mei, LIN Chen-lu(鲁智云,何雪梅,林晨露). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(7): 2153.
- [10] Yamagishi H, Nakashima S, Ito Y. Physics and Chemistry of Minerals, 1997, 24(1): 66.
- [11] de Faria D L A, Silva S V, de Oliveira M T. Journal of Raman Spectroscopy, 1997, 28(11): 873.
- [12] Kingma K J, Hemley R J. American Mineralogist, 1994, 79(3-4): 269.
- [13] ZHAO Li-yan, LU Bin, LIU Hui(赵丽艳,鲁彬,刘辉). CIESC Journal(化工学报), 2011, 62(11): 3301.
- [14] Gotze J, Mockel R, Vennemann T, et al. Chemical Geology, 2016, 428: 77.

Spectral Characteristics of Madagascar Agates

ZHANG Zhi-qi¹, ZHAO Tong¹, LIU Ling¹, LI Yan^{1,2*}

1. Gemmological Institute, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. Hubei Engineering Research Center of Jewelry, Wuhan 430074, China

Abstract The origin of agate is distributed worldwide, and the mineralogical and spectroscopic characteristics of agates in most areas at home and abroad have been well studied. However, little research has been focused on the spectral characteristics and origin characteristics of agates from Madagascar. The banded structure and spectral characteristics of five agate samples from Antsohihy and Mahajanga were analyzed using polarization microscope, infrared spectrometer, and Raman spectrometer. The main mineral compositions of the samples from Mahajanga and Antsohihy are the same, which include α -quartz and moganite. The absence of characteristic Raman peaks (501 cm^{-1}) of white and red moganite near the center of the sample from Mahajanga, combining with the previous studies, is related to the dehydration reaction between structural water in the agate to form neutral water molecules, which react with moganite to form the quartz particles. However, the secondary minerals from those two areas are different. The Raman peaks of the agate from Mahajanga are 222, 294, 410, $1\ 316\text{ cm}^{-1}$, which are proved to be hematite. But the Raman peaks of the samples from Antsohihy are $400\sim 1\ 160\text{ cm}^{-1}$. Therefore the secondary mineral is feroxyhyte. The impurity minerals in some samples from Antsohihy were proved to be α -quartz (moganite) and feroxyhyte by Raman spectrometer. It was speculated that four agates from Antsohihy were formed in a low-temperature ($<80\text{ }^\circ\text{C}$) environment with less Fe^{2+} content ($\beta < 0.03$) and poor ventilation of air. Infrared spectrum test of agates from these two areas found that there were infrared characteristic peaks of liquid water (about $3\ 400\text{ cm}^{-1}$) and structural water ($3\ 750\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$), the structural water ($3\ 740\text{ cm}^{-1}$) in agates from Antsohihy was proved to be located at structural defects. It is of great significance to speculate the formation mechanism of Madagascar agates by combining with the texture and spectral characteristics of Madagascar agates. Moreover, feroxyhyte can be used as a common mineral which is different from other producing areas and has the significance of producing areas. It also provides support for studying the geological environment of the formation of Madagascar agates.

Keywords Madagascar agates; Spectral characteristics; Banded structure; Formation mechanism; Feroxyhyte ($\delta\text{-FeOOH}$)

* Corresponding author

(Received Sep. 16, 2020; accepted Jan. 27, 2021)