

两类南红玛瑙仿制品的光谱学特征

杨凌岳¹, 鄢圣武^{2,3}, 王浩天¹, 张雨婷¹, 王仁云⁴, 杨明星¹, 王朝文^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 四川省地质调查院, 四川 成都 610081
3. 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都 610081
4. 四川省凉山州南红珠宝有限责任公司, 四川 西昌 615000

摘要 南红玛瑙是我国珠宝市场上常见的红色玛瑙品种之一。南红玛瑙市场火热且仿制品层出不穷,但对于南红玛瑙仿制品在材质和谱学特征上与天然南红玛瑙差异的研究较少。选取市场中出现的两类南红玛瑙仿制品和天然南红玛瑙作为研究对象,对常规宝石学特征、显微特征、紫外-可见光谱、拉曼光谱以及红外吸收光谱进行了测试。研究表明:两类南红玛瑙仿制品主要成分与天然南红玛瑙相同,均为石英,其折射率、密度、硬度、颜色、光泽等物理性质与南红玛瑙相近,短波和长波紫外光下均呈惰性。第一类仿制品(FZP-1)仿制对象为樱桃红手链,紫外可见光光谱240~570 nm处存在一宽吸收带,呈浅橙红色。显微镜下观察到FZP-1呈粒状结构,见红色染料沿裂隙分布,呈“丝瓜瓤”状,是典型染色石英岩的结构特征;第二类仿制品(FZP-2)仿制对象为柿子红手链,紫外可见光光谱从240~540 nm处存在一宽吸收带,呈橙黄色。FZP-2呈隐晶质结构,表面可观察到条带状和“指甲纹”状构造,切面可见三层不同的颜色分带且明显沿打孔处分布,指示该仿制品经过染色处理与热处理。天然南红玛瑙(TR)为隐晶质结构,内部含有红色点状赤铁矿,与两类仿制品的内部结构具有明显的差别。两类仿制品与天然南红玛瑙红外光谱均显示仿制品具有石英的典型光谱特征,在1100~1250, 600~800和300~600 cm⁻¹范围内均存在吸收峰,分别归属于Si—O—Si的非对称伸缩振动、Si—O—Si的对称伸缩振动和Si—O—Si的弯曲振动。两类样品800 cm⁻¹峰均存在分裂,指示结晶程度良好。FZP-1的显微红外光谱测试发现颗粒间隙在2800~3200 cm⁻¹范围内存在有机物相关峰位,以2916和2848 cm⁻¹强峰为特征,由C—H的伸缩振动引起。拉曼光谱测试结果显示,两种样品中除石英的有关峰位外,FZP-1在915和1337 cm⁻¹等处存在与其有机染料相关的峰,由饱和C—H的弯曲振动引起,与显微红外光谱结果一致。FZP-2的拉曼光谱显示在502 cm⁻¹存在与斜硅石相关的峰。根据斜硅石与石英特征峰强度比值计算两者的相对含量,结果显示斜硅石与石英的相对含量比约为0.15~0.16,远高于天然南红玛瑙。根据国家标准第一类仿制品应定名为染色石英岩玉,第二类样品应定名为玛瑙。

关键词 显微红外光谱; 染色处理; 染料; 热处理; 斜硅石

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0835-06

引言

南红玛瑙是产自于我国云南^[1-2]、四川^[3]等地,由赤铁矿集合体致色且以石英为主要组成矿物的隐晶质集合体,主要色调为红色,可为红色、橙红色、褐红色和紫红色等,且常伴有条带^[1-3]。南红玛瑙古称“赤琼”、“赤玉”,是藏传佛教

七宝之一,有着非常悠久的历史,是中华文化的见证者。据考古学研究发现在公元前700年的成都金沙遗址中已有红色玛瑙相关的器物,而后更是被历代统治者视作珍宝,用于穿着与搭配。河南、山东、新疆等诸多墓葬考古中均有红色玛瑙的项饰与胸饰被发掘^[4]。南红玛瑙质地油润,结构细腻,符合国人对传统玉石的审美;加之南红玛瑙的红色被国人赋予了美好的含义,使得高品质南红收藏成为热门。

收稿日期: 2021-02-03, 修订日期: 2021-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(42072056), 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开放基金项目(CIGTXM-S201530, CIGTXM-S201836, CIGTWZ-2021012)资助

作者简介: 杨凌岳, 1995年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 465767899@qq.com

* 通讯作者 e-mail: c.w.wang@cug.edu.cn

南红玛瑙市场火热,其优化处理方法与仿制品种类在市场中也层出不穷。云南保山南红玛瑙因受后期造山运动影响,其玛瑙原矿多裂,成品块度小,鲜有大块高品质的南红。因此,市场上云南保山南红玛瑙多被进行充填处理。随着四川凉山南红玛瑙矿点的发掘,虽一改前人对南红玛瑙裂多的评价,但其价格一路水涨船高。除充填处理外,部分商家还对颜色暗沉的南红玛瑙进行加热处理,同时仿制品也开始缓慢流入市场。其中,部分仿制品不但外观颜色与南红玛瑙相近,谱学特征上也有一定相似性。早期仿制品如烧红玛瑙、染色玉髓等^[5],这类仿制品颜色外观与天然南红玛瑙有较大差异,在市场中极易鉴别。后来市场中出现有红碧玉^[6]和红幽灵水晶等,不仅成分上与南红玛瑙相似,杂质矿物也以赤铁矿为主,仅在结构与光泽上与南红玛瑙有差异。南红玛瑙仿制品对于普通消费者来说,不仅在市场中仅凭肉眼难以区分,还为各检测机构与珠宝工作者带来了困扰,这类仿制品谱学特征也是各方关注焦点。

本研究收集了市场中出现的两类南红玛瑙仿制品,颜色和外观均具有一定的迷惑性。本工作主要对南红玛瑙仿制品的宝石学特征与谱学特征进行测试,结合显微结构观察,并与天然南红玛瑙特征进行对比,总结两类南红玛瑙仿制品的主要鉴定特征与谱学特征,为南红玛瑙与其仿制品的鉴别提供可靠依据。

1 实验部分

1.1 样品

实验样品均购于四川凉山南红玛瑙市场,原为两条手链与一块戒面。第一类样品(FZP-1)与市场中常见的樱桃红色小

米珠手链相似,外观颜色均匀,为较浅的橙红色,呈油脂-玻璃光泽,微透明[图 1(a)],隐约可见较粗晶体颗粒;第二类样品(FZP-2)与市场中常见的柿子红色男士手链相似,外观颜色带有明显黄色调,呈深浅不一的橙黄色调,玻璃光泽,微透明-不透明[图 1(b)]。对该类仿制品从孔洞处切开发现,孔洞处明显颜色发暗[图 1(c)]。选取一块天然南红玛瑙戒面(TR)作为对比性研究,外观颜色较为均匀,为较深的橙红色,呈玻璃光泽,微透明[图 1(d)]。三类样品的主要宝石学特征如表 1 所示。



图 1 南红玛瑙仿制品与天然南红玛瑙样品

(a): 仿制品 1 外观特征; (b): 仿制品 2 外观特征; (c): 仿制品 2 内部特征; (d): 天然南红玛瑙外观特征

Fig. 1 Imitation samples of Nanhong agate and natural Nanhong agate

(a): Sample imitation-1 showing similar hue, luster, and transparency with Nanhong agate; (b): Sample imitation-2 showing similar hue, luster, and transparency with Nanhong agate; (c): Sample imitation-2 showing uneven colour distribution inside; (d): Nanhong agate showing uniform colour distribution

表 1 南红玛瑙仿制品和天然南红玛瑙的宝石学特征

Table 1 Gemmological characteristics of Nanhong agate imitations and natural Nanhong agate

样品号	折射率(点测)	相对密度($n=10$)	硬度	颜色	光泽	结构特征	紫外荧光	
							短波	长波
FZP-1	1.54	2.62	6~7	粉红色	油脂-玻璃	粒状结构	惰性	惰性
FZP-2	1.53	2.58	6~7	橙红色	玻璃	隐晶质结构	惰性	惰性
TR	1.54	2.65	6~7	橙红色	玻璃	隐晶质结构	惰性	惰性

1.2 测试方法

南红玛瑙仿制品与天然南红玛瑙的基础宝石学特征测试、显微镜下观察、紫外可见光光谱测试、拉曼光谱测试、红外及显微红外光谱测试均在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成。两类样品折射率测试采用点测法,每种样品测试三次。相对密度采用净水称重法对两种样品进行测试,每种样品测试十次,对测试结果取平均值。显微镜型号为 HGM-HX-S6D-CCD,紫外可见光光谱测试采用仪器型号 PerkinElmer Lambda 650,采用反射法,波长的分辨率为 1 nm,扫描范围在 200~800 nm 之间。激光拉曼测试在 Bruker-R200L 型拉曼光谱仪下进行,激发光源波长为 532 nm。拉曼光谱测试采用共聚焦模式,激光束斑直径为 25 μm ,输出功率 20 mW,测试范围为 0~1 700 cm^{-1} ,扫描叠加 3 次,

每次持续时间为 30 s。红外光谱测试采用 Bruker-VERTEX80 型红外光谱测试仪完成,测试方法为漫反射法,扫描次数为 32 次,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描范围 400~4 000 cm^{-1} 。完成测试后对红外光谱测试结果均进行 Kramers-Kronig(K-K)转换。显微红外光谱测试在 Jasco MSV5200 显微近红外光谱仪上完成,测试方法为透射法,扫描时间 32 s,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描范围 2 500~4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 显微镜观察

南红玛瑙仿制品样品与天然南红玛瑙的显微镜观察结果如图 2。FZP-1 表面光泽较弱,放大观察可见其粒状结构,染

料呈丝网状延颗粒边界分布[图 2(a)],呈“丝瓜瓤”状,是染色石英岩的典型结构特征,可作为肉眼鉴定特征。FZP-2 表面能观察到颜色呈弯曲丝状无规则分布,形似指甲,称为“指甲纹”,为染色处理后染料在微裂隙富集留下的痕迹^[5][图 2(b)]。该类样品表面颜色分布相对均匀,但条纹界限模糊,且缺少白色或无色条带,可能是由于加工过程进行了热处理所致。FZP-2 切开后可观察到明显颜色分层[图 2(c)],最外层呈浅红色,厚约 0.5 mm;中间层呈橙黄色,厚约 0.5~2 mm;最内层呈暗红色;厚约 14~16 mm。外层与中间层间无颜色过渡区域;中间层与内层存在颜色的渐变区域,且颜色变化边界模糊,两种不同的颜色过渡方式也指示存在至少两种优化处理方法。TR 中赤铁矿作为致色矿物以点状形式均匀分布于整块样品中[图 2(d)],其直径约为 10~50 μm ,而两类南红玛瑙仿制品均缺少 TR 中常见的点状赤铁矿^[3]。

2.2 紫外-可见光谱

紫外-可见吸收光谱显示,两类仿制品在可见光范围内无明显吸收峰,在 400 nm 左右广泛存在吸收(图 3)。FZP-1 在 240~570 nm 紫区到黄绿区处存在一宽吸收带,仅允许少部分黄光与全红光区通过;FZP-2 在 240~540 nm 紫区到黄绿区存在一宽吸收带,允许大部分黄光与全红光区通过,两类仿制品因此在整体上均带有一定的红色。而 TR 仅在 440~560 nm 存在一宽吸收带[图 3(c)],与两类仿制品的区别是在可见光范围内允许部分蓝紫光通过,所以样品整体带有暗色调。

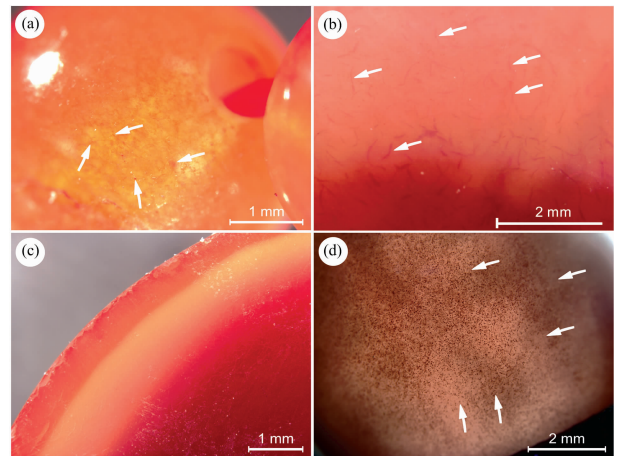


图 2 南红玛瑙仿制品和天然南红玛瑙显微照片

(a): 样品 FZP-1 呈现粒状结构,染料呈丝网状分布(箭头处); (b): 样品 FZP-2 表面有“指甲纹”分布(箭头处); (c): 样品 FZP-2 为隐晶质结构,切面观察显示内部具有明显的颜色分层现象; (d): TR 中赤铁矿均匀分散于整个样品

Fig. 2 Micrographs of Nanhong agate Imitations showing typical structures of dyeing (a) and heating (b and c); spot-like hematite (d) in natural Nanhong agate showing

(a): Sample imitation-1 showing granular texture and the dye occurring as luffa pulp-like shape and netlike distribution (arrow); (b): The surface of sample imitation-2 showing naillike structure (arrow); (c): The sample imitation-2 showing a cryptocrystalline texture with obvious colour zonation in the interior by section; (d): Spot-like hematite uniformly dispersing in Nanhong agate

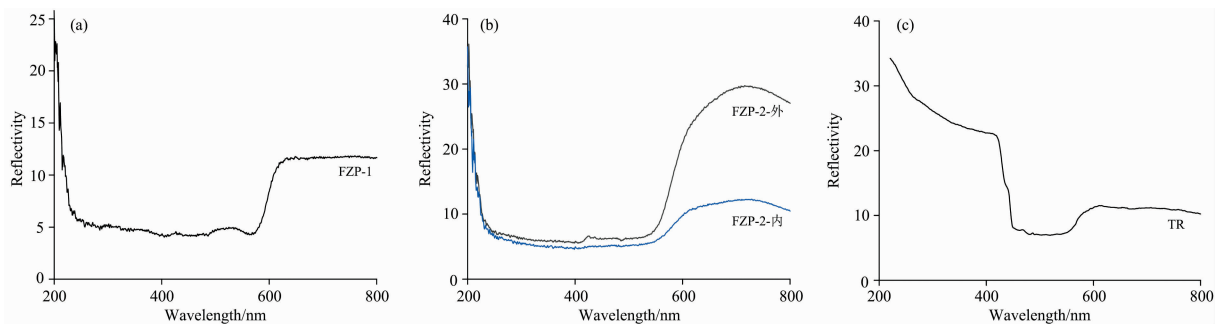


图 3 两类南红玛瑙仿制品和天然南红玛瑙的紫外-可见光吸收光谱

(a): 仿制品 1; (b): 仿制品 2; (c): 天然玛瑙

Fig. 3 UV-Vis spectra of two kinds of Nanhong agate imitations and natural Nanhong agate

(a): FZP-1; (b): FZP-2; (c): TR

2.3 红外光谱测试

为了探究南红玛瑙仿制品的矿物组成,采用红外光谱无损分析手段对南红玛瑙仿制品与天然南红玛瑙进行了分析,并对 FZP-2 内、外层部分分别进行了测试。结果显示两类样品的红外光谱测试结果基本一致(图 4),表明 FZP-1 和 FZP-2 内、外层部分的主要矿物组成均为石英,与天然南红玛瑙相同^[7]。在 400~2 000 cm^{-1} 范围内存在多个明显特征峰,在 1 100~1 250 cm^{-1} 范围内,FZP-1 可观察到 1 205 cm^{-1} 强吸收峰和 1 133 cm^{-1} 弱吸收峰[图 4(a)];FZP-2 可观察到 1 171 cm^{-1} 弱吸收峰和 1 096 cm^{-1} 强吸收峰[图 4(b)];TR 可观察

到 1 167 cm^{-1} 弱吸收峰和 1 083 cm^{-1} 强吸收峰[图 4(c)],为 Si—O—Si 的非对称伸缩振动所致。前人发现天然石英质玉石中靠近 1 100 cm^{-1} 处谱峰强度大于靠近 1 200 cm^{-1} 的谱峰强度^[8],而 FZP-1 中靠近 1 200 cm^{-1} 处谱峰强度大于靠近 1 100 cm^{-1} 处谱峰强度可能与样品在进行反射测试时所接受的红外反射信号强度较弱有关,因此该范围内峰位经 K-K 转换后会向高波数有明显的漂移。在 600~800 cm^{-1} 范围内观察到 801, 787 和 696 cm^{-1} 三处中等强度的吸收峰,为 Si—O—Si 的对称伸缩振动所致,其中 800 cm^{-1} 处谱带分裂明显程度与石英的结晶度相关^[2],FZP-1, FZP-2 和 TR 中均

存在明显的谱峰分裂,说明三类样品的结晶度均较好;在 $300\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的范围内, FZP-1 以 546 和 494 cm^{-1} 两处吸收峰为特征, FZP-2 以 536 与 477 cm^{-1} 为特征; TR 以 527

和 503 cm^{-1} 两处吸收峰为特征,为 Si—O—Si 的弯曲振动所致^[9]。

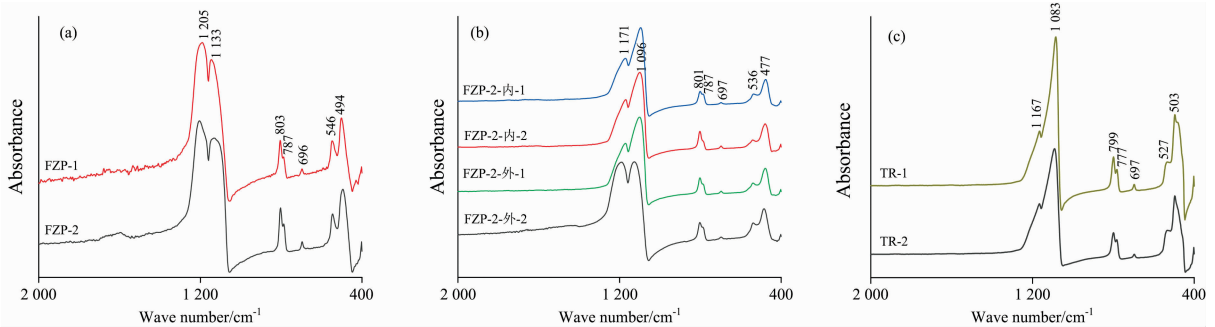


图 4 两类南红玛瑙仿制品和天然南红玛瑙的红外光谱图

(a): 仿制品 1 红外光谱; (b): 仿制品 2 红外光谱; (c): 天然南红玛瑙红外光谱

Fig. 4 Infrared absorption spectra of two kinds of Nanhong agate imitations and natural Nanhong agate

(a): Infrared spectra of sample imitation-1; (b): Infrared spectra of sample imitation-2; (c): Infrared spectra of Nanhong agate

对 FZP-1 中网脉状红色部位进行了显微近红外光谱测试,结果如图 5。显微近红外光谱显示在 $3\ 300\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 存在与水相关的吸收峰位^[10],其中的 $3\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处较为尖锐的峰位与结构水有关,而 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处较为平缓的宽峰与结晶水存在有关,该范围内谱峰明显指示 FZP-1 中有较多结晶水与结构水存在^[11-12]。在 $2\ 800\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处存在多个有机物吸收峰,以 $2\ 848$, $2\ 916\text{ cm}^{-1}$ 两处强峰和 $2\ 953$, $2\ 958\text{ cm}^{-1}$ 两处弱峰为特征,表征 C—H 的伸缩振动^[13]。考虑到天然南红在加工过程中不存在与和田玉、翡翠相似的煮蜡过程,因此 $2\ 800\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰位可以作为有机物染色的判定依据。

2.4 拉曼光谱测试结果

对三类样品测试拉曼光谱结果表明, FZP-1, FZP-2 与 TR 均以 α -石英为主(图 6)。拉曼光谱显示最强峰在 465 cm^{-1} 振动峰,并伴随 129 , 208 , 256 , 356 , 396 , 465 , 701 , 801 和 $1\ 161\text{ cm}^{-1}$ 等拉曼峰组合。其中, $1\ 161\text{ cm}^{-1}$ 处存在一弱峰,属于 Si—O—Si 非对称伸缩振动; 801 cm^{-1} 处存在弱

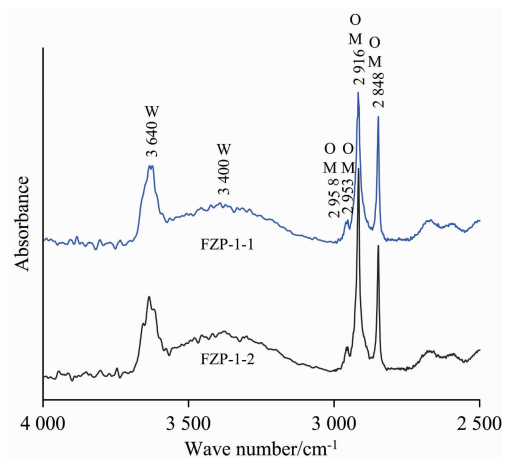


图 5 FZP-1 中有机物的显微红外光谱图

W: 水; OM: 有机物

Fig. 5 Infrared absorption spectra of organic matters in FZP-1

W: Water; OM: Organic matters

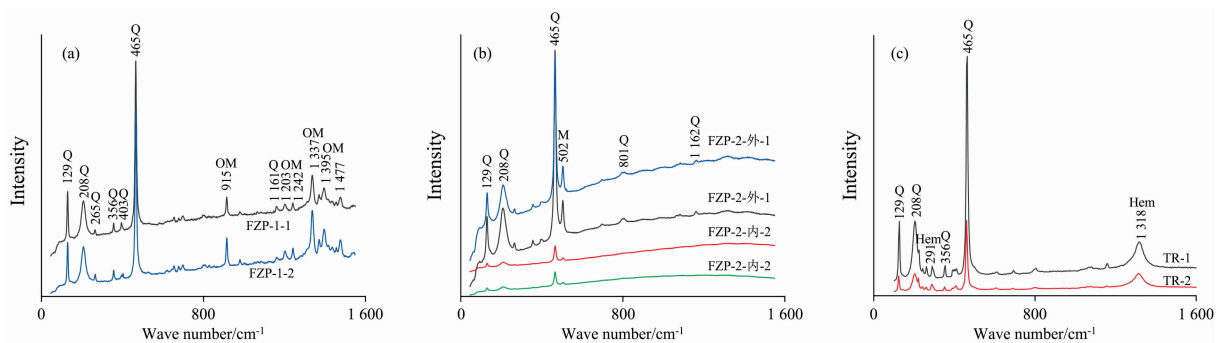


图 6 两类南红玛瑙仿制品和天然南红玛瑙的拉曼光谱图

Q: 石英; OM: 有机物; M: 斜硅石; Hem: 赤铁矿

(a): 仿制品 1; (b): 仿制品 2; (c): 天然南红玛瑙

Fig. 6 Raman spectra of two kinds of Nanhong agate imitations and natural Nanhong agate

Q: Quartz; OM: Organic matters; M: Moganit; Hem: Hematite

(a): Raman spectra of sample imitation-1; (b): Raman spectra of sample imitation-2; (c): Raman spectra of Nanhong agate

峰, 表征 Si—O—Si 对称伸缩振动; 465 cm^{-1} 处存在一强峰和 356, 396 和 403 cm^{-1} 等处存在弱峰表征 Si—O 弯曲伸缩振动; 129, 208 和 265 cm^{-1} 等处无明显峰, 属于 $[\text{SiO}_4]$ 键的旋转或者平移振动^[8]。

FZP-1 的拉曼光谱显示除 α -石英相关的谱峰外, 还能在 900~1 500 cm^{-1} 处观察到 915 和 1 377 cm^{-1} 处存在强峰, 1 203, 1 242, 1 395 和 1 477 cm^{-1} 等处存在中强峰, 应归结于有机染料相关的峰[图 6(a)]。其中 915 和 1 377 cm^{-1} 等峰由饱和 C—H 键的弯曲振动引起^[13], 可作为此类仿制品经过有机染色的谱学鉴定特征。FZP-2 的拉曼光谱内外显示一致, 无赤铁矿峰存在, 仅显示石英的特征峰, 指示其染料可能为无机染料^[5]。但除 α -石英的相关峰位外还能观察到 502 cm^{-1} 处存在中-强峰[图 6(b)], 为斜硅石的特征峰, 表明斜硅石在 FZP-2 中普遍存在, 该处峰来源于 Si—O—Si 键的对称伸缩-弯曲振动^[15]。天然南红玛瑙因赤铁矿作为其致色矿物在样品内广泛分布, 在 291 和 1 318 cm^{-1} 等处存在赤铁矿的特征峰^[7], 而两类仿制品均不存在与赤铁矿有关的散射峰。

Gotze 等在对玛瑙的拉曼光谱进行测试时发现位于 502 cm^{-1} 峰位会随斜硅石的含量而发生变化, 可采用斜硅石在 502 cm^{-1} 处特征峰与 α -石英在 465 cm^{-1} 处谱峰强度的比值及 $I_{502 \text{ cm}^{-1}}/I_{465 \text{ cm}^{-1}}$ 来表示斜硅石与石英的相对含量[见式(1)]^[14]。

$$\frac{I_{502 \text{ cm}^{-1}}}{I_{465 \text{ cm}^{-1}}} = \frac{\text{FWHM}_{502 \text{ cm}^{-1}} \times \text{Height}_{502 \text{ cm}^{-1}}}{\text{FWHM}_{465 \text{ cm}^{-1}} \times \text{Height}_{465 \text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

式(1)中, $I_{502 \text{ cm}^{-1}}/I_{465 \text{ cm}^{-1}}$ 表示拉曼光谱的谱峰强度比, $\text{FWHM}_{502 \text{ cm}^{-1}}$ 与 $\text{FWHM}_{465 \text{ cm}^{-1}}$ 表示拉曼光谱中峰位的半高

宽, $\text{Height}_{502 \text{ cm}^{-1}}$ 与 $\text{Height}_{465 \text{ cm}^{-1}}$ 表示拉曼光谱中该峰位的峰强度。

计算结果显示 FZP-2-内和 FZP-2-外的 $I_{502 \text{ cm}^{-1}}/I_{465 \text{ cm}^{-1}}$ 的值约为 0.15~0.16 ($n=4$), 而天然的南红玛瑙该比值稳定在 0.00~0.08 范围内, 可作为该类仿制品的谱学鉴定特征。

3 结 论

(1) 两类仿制品颜色与天然南红玛瑙相似, 但内部结构存在明显的差别。天然南红玛瑙的红色为内部均匀分布的赤铁矿矿物集合体所致, 而仿制品则以无机染料染色的石英岩或者烤色玛瑙为主, 颜色分别呈“丝瓜瓤”状延颗粒边界分布和在表面呈“指甲纹”状分布, 同时打打孔洞处颜色发暗, 这些可作为仿制品肉眼观察的鉴定特征。

(2) 两类仿制品和天然南红玛瑙的光谱学特征存在明显的差别。紫外可见光光谱显示两类仿制品紫区到黄绿区均存在一宽吸收带, 仅允许部分红光通过, 而天然南红玛瑙除允许红光通过外还允许部分蓝紫光通过。虽然两类仿制品红外和拉曼光谱学特征与天然南红玛瑙基本一致, 均显示为石英的相关峰位, 但 FZP-1 在显微红外测试中在 2 800~3 200 cm^{-1} 处存在其染料的吸收峰, 可作为仿制品红外光谱的鉴定特征。两类仿制品在拉曼光谱中除存在石英的相关峰位外, FZP-1 在 915 和 1 337 cm^{-1} 等处存在有机染料的峰位; FZP-2 因存在远高于天然南红中的斜硅石含量, 拉曼光谱中体现为 502 cm^{-1} 处峰较强, 且两类仿制品拉曼光谱中均缺少与赤铁矿相关的特征峰, 可作为仿制品拉曼光谱的鉴定特征。

References

- [1] GUO Wei, WANG Shi-lin(郭威, 王时麟). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2017, 36(3): 419.
- [2] YANG Yang, RUAN Qing-feng, SONG Lin, et al(杨杨, 阮青锋, 宋林, 等). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2015, 35(4): 28.
- [3] ZHANG Liang-ju, SONG Chu-xin, RUAN Qing-feng, et al(张良钜, 宋楚欣, 阮青锋, 等). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2015, 34(2): 237.
- [4] OUYANG Zhao-xia(欧阳朝霞). Cultural Relics World(文物天地), 2015, 4: 90.
- [5] LUO Qin-feng, DAI Su-lan, CHEN Da-peng, et al(罗琴凤, 戴苏兰, 陈大鹏, 等). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2020, 40(3): 6.
- [6] GAN Yuan-lu, WANG Chao-wen, LEI Xin-rong, et al(甘露露, 王朝文, 雷新荣, 等). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2015, 34(3): 418.
- [7] LI Sheng-qing, ZHANG Yi-cheng, ZU En-dong, et al(李圣清, 张义丞, 祖恩东, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2014, 16(3): 46.
- [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] French M W, Worden R H. Sedimentary Geology, 2013, 284: 149.
- [10] 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.
- [11] Flörke OW, Kohler-Herbertz B, Langer K, et al. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1982, 80(4): 324.
- [12] Götz J, Schrön W, Möckel R, et al. Chemie der Erde-Geochemistry, 2012, 72(3): 283.
- [13] Montoro O R, Tortajada J, Lobato A, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Apectroscopy, 2020, 224: 1386.
- [14] Gotze J, Nasdala L, Kleberg R, et al. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 133(1-2): 96.

Spectral Characteristics of Two Kinds of Nanhong Agate Imitations

YANG Ling-yue¹, YAN Sheng-wu^{2,3}, WANG Hao-tian¹, ZHANG Yu-ting¹, WANG Ren-yun⁴, YANG Ming-xing¹, WANG Chao-wen^{1*}

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

2. Sichuan Institute of Geological Survey, Chengdu 610081, China

3. Key Laboratory of Sichuan Province for Evaluation and Utilization of Strategic Resources of Rare Metals and Rare Earth, Chengdu 610081, China

4. Liangshan Chuanliang Nanhong Agate Limited Liability Company, Xichang 615000, China

Abstract The Nanhong agate is one of the most common red agates in the Chinese jewelry market. The market of the Nanhong agate is thriving, and Nanhong agate imitations are flourishing, while few studies have been conducted on the differences of materials and spectral characteristics between the natural Nanhong agate and its imitations. In this paper, the conventional gemological instruments, Microscope, UV-Vis spectrometer, Raman spectrometer and Fourier infrared absorption spectroscopy (FTIR) were employed to study two kinds of the Nanhong agate imitations and the natural Nanhong agate. The results show that the two kinds of the Nanhong agate imitations are both composed of quartz, similar to the natural Nanhong agate, and have a similar refractive index, density, hardness, color, luster, and other physical properties relative to the natural Nanhong agate, with inertia under both short-wave and long-wave ultraviolet light. The first imitation (FZP-1) imitates a cherry red bracelet, exhibiting a light orangey-red as indicated from the spectrum of the UV-Vis showing a broadened absorption band between 240 and 570 nm. The FZP-1 displays granular texture and a pulp luff-like shape, with red dyestuff filling along the edge of the quartz granular, a typical structural characteristic of a dyed quartzite. The second imitation (FZP-2) imitates a persimmon red bracelet with a yellow orange red color as demonstrated by an absorption band from 300, 240 nm to 550, 540 nm under UV-Vis. The natural Nanhong agate (TR) showed an absorption band from 440 to 560 nm under UV-Vis. The FZP-2 shows a cryptocrystalline structure, whose banded and nail-like structures can be observed on the surface, and whose different colors are shown in different layers, indicative of dyeing and heating treatments of the FZP-2. The nature Nanhong agate exhibits cryptocrystalline texture and contains spot-like hematite, which is remarkably different from the internal structures of two imitates. The FTIR spectrum reveals quartz's typical spectrum characteristics for both of the two kinds of Nanhong agate imitations and the natural Nanhong agate. The absorption peaks existed in the range of $1\ 100\sim 1\ 250$ and $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ are attributed to the So-O-Si 's asymmetric and symmetric stretching vibration, respectively. The peaks at $300\sim 600\text{ cm}^{-1}$ are assigned to the bending vibration of Si-O-Si . The peaks around 800 cm^{-1} in FTIR patterns are splitting in both samples, indicating a good crystalline degree of quartz. Peaks between $2\ 800\sim 3\ 200\text{ cm}^{-1}$ are detected at the particle clearance in the FZP-1 under micro-infrared spectroscopy, which is related to organic dyeing agent, especially at $2\ 916$ and $2\ 848\text{ cm}^{-1}$ to the stretching vibration of C-H . In addition to the peak position of quartz, the Raman spectrum of the FZP-1 show peaks at 915 and $1\ 337\text{ cm}^{-1}$, due to the bending vibration of the saturated C-H , which are related to organic dyeing agent, in good agreement with the result of micro-infrared spectroscopy. The peak at 502 cm^{-1} in the Raman spectrum indicates the existence of moganite in the FZP-2. The ratios of relative content of moganite and quartz are calculated spanning $0.15\sim 0.16$, based on the ratios of characteristic peaks of moganite and quartz in the Raman spectrum, which is higher than the natural Nanhong agate. Rather than, the peaks relate to hematite is inexistent in both of the two kinds of imitations. The first and second imitations should be named as dyed quartzite and agate, respectively, according to the national standard of Gems-Nomenclature.

Keywords Micro-infrared spectroscopy; Dyeing treatment; Dyestuff; Heat treatment; Moganite

(Received Feb. 3, 2021; accepted May 7, 2021)

* Corresponding author