

基于颜色计算和原位成分分析对紫色玉髓颜色成因的探究

罗恒, 沈锡田*

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 产于印度尼西亚的紫色葡萄状玉髓, 具有特殊的球粒状外观和浓郁的紫罗兰体色, 其双面抛光片在反射光照射下为紫色, 透射光下则为棕黄色, 且颜色浓集于球粒中心。为探究其颜色成因, 进行了偏光显微镜和扫描电子显微镜结构观察, 显微紫外-可见光谱, 热处理以及 LA-ICP-MS 原位成分分析。玉髓具有纤维状核心——粗粒石英外壳的特殊结构, 粗粒石英外壳粒度 500 μm 左右, 隐晶质部分则主要由粒度小于 1 μm 的形状不规则的 SiO_2 颗粒组成。紫外-可见光谱显示紫色主要来源于 540 nm 左右的吸收峰, 而黄色则由于谱线“左倾”产生的近紫外区及蓝光区强烈吸收所致。紫外-可见光谱使用塞尔迈耶尔方程修正表面反射误差、减去无吸收波段强度校正仪器误差, 并用最小二乘平滑扣除基线得到 540 nm 吸收峰的强度信息。计算玉髓在反射光下的紫色调及透射光下的黄色调的 $L^* a^* b^*$ 值和 E^* 值定量表征颜色。热处理实验中, 玉髓的紫色调在 350 $^\circ\text{C}$ 左右开始褪去, 紫外-可见光谱 390 和 540 nm 吸收峰消失, 反射光和透射光下颜色差异减小, 都呈现黄色调。随温度升高至 400 $^\circ\text{C}$ 后, 棕色调加深, 出现 478 nm 左右的吸收峰。热处理过程中谱线吸收强度升高, “左倾”加剧, 峰位“红移”。该现象与铁/二氧化硅纳米粒子(Fe/SiO_2 NPs)生长过程中的谱形变化相似, 有可能与玉髓内部与 Fe 有关的微细结构或包裹体在热处理过程中的变化有关。颜色参数结合原位成分分析, 将数据采用标准分数(Z-score)归一化处理, 比对紫色调的 E^* 值与 540 nm 吸收峰强度及元素含量之间的关系, 发现 540 nm 吸收峰强度可很好的反映紫色的浓集程度, 但紫色调与过渡金属元素含量的线性相关性却并不显著, 黄色调的 E^* 值则与 Fe 元素含量具有近似的负相关性。Fe 并不以杂质矿物的形式存在, 元素含量这一因素也并不能完全决定玉髓的颜色, 可能还受到 Fe 在玉髓中的存在形式, 内部微细结构或包裹体等因素的影响。

关键词 紫色玉髓; 显微紫外-可见光谱; LA-ICP-MS; 热处理

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1891-08

引言

作为隐晶质硅质玉石中的代表, 玉髓具有优秀的宝石学及矿物学性质, 是极好的宝玉石材料, 具有较大的商业价值。在宝石学的传统习惯中, 将隐晶质石英集合体称为玉髓, 将具有同心层状纹带、环带状或条带状纹带的玉髓称之为玛瑙, 即玛瑙属于玉髓中的特色品种。而对于玉髓的颜色成因, 一直都受到宝石学及矿物学家的广泛关注。

目前, 对于玉髓的颜色成因研究表明, 玉髓的颜色主要受到杂质矿物或晶格缺陷色心的影响。杂质矿物致色理论认为, 玉髓由夹杂的各色杂质矿物致色, 通常产生红-橙-黄色

系^[1-2]、蓝绿色^[3]等颜色; 色心致色理论则认为, 玉髓的颜色与晶体中的杂质元素形成的色心有关, 紫色调来源于 Fe^{3+} 所产生的空穴色心($[\text{FeO}_4/\text{M}^+] + \text{e}^-$), Al^{3+} 形成的空穴色心($[\text{AlO}_4/\text{M}^+] + \text{e}^-$)则对晶体颜色产生一定的干扰^[4-5]。

在目前的研究中, 在紫色玉髓中尚未发现能够致色的杂质矿物, 以晶体缺陷色心理论解释其颜色成因则并未考虑玉髓内部复杂的微细结构, 同时缺少原位的颜色与成分的定量分析, 二者之间的关系尚不明确。故本研究使用偏光显微镜和扫描电子显微镜表征玉髓的结构特征; 通过紫外-可见光谱进行颜色定量计算, 结合 LA-ICP-MS 原位成分分析研究颜色与成分之间的关系; 辅以热处理实验研究温度对紫色玉髓颜色的影响, 为其颜色成因作进一步解释。

收稿日期: 2021-09-22, 修订日期: 2022-01-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF025400), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(GICTXM-04-S202015)资助

作者简介: 罗恒, 1996年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: luoheng4196@outlook.com

* 通讯作者 e-mail: ahshen@foxmail.com

1 实验部分

1.1 样品

采用紫色葡萄状玉髓产于印度尼西亚中部的苏拉威西岛,玉髓由大小 2~5 mm 的球粒呈簇状产出,颜色为浓郁的紫罗兰色,表面覆盖细小的晶体而具有“丝绒”一般的闪光

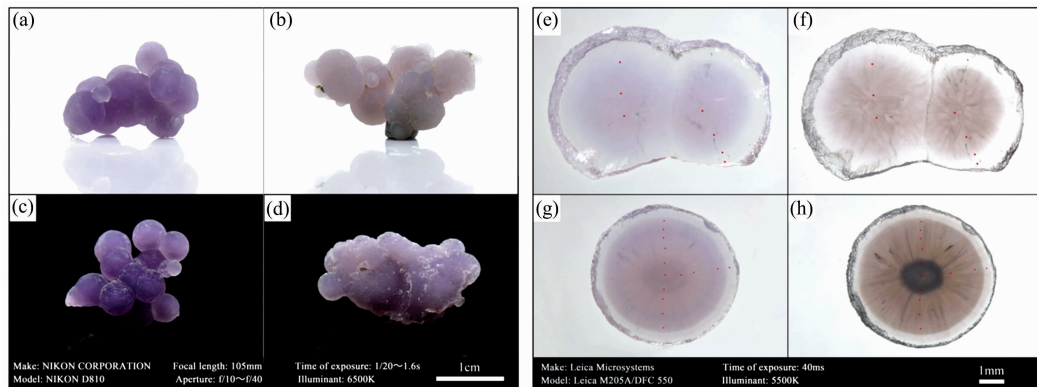


图 1 紫色葡萄状玉髓的图像

(a)~(d): 葡萄状玉髓原石(光源 6 500 K); (e)~(h): 玉髓双面抛光片在同一光源(5 500 K),不同照明方式下的照片[(e), (g)为顶光源照明, (f), (h)为底光源照明],红点处为 LA-ICP-MS 成分分析的点位

Fig. 1 Image of purple grape chalcedony

(a)~(d): Rough stone of grape chalcedony (illuminant 6 500 K); (e)~(h): Chalcedony double sides polishing wafer under the same illuminant (5 500 K), with different lighting methods [(e), (g) are the top lighting, (f), (h) are the bottom lighting], the red dots are the points of component analysis by LA-ICP-MS

1.2 方法

采用 Nikon D810 照像机拍摄样品展示图,光源 6 500 K,倾斜拍摄,拍摄过程中使用标准灰板校正白平衡。使用 Leica M205A/DFC 550 型显微照相机记录样品颜色,照射光源 5 500 K,垂直样品拍摄,拍摄过程中使用标准灰板校正白平衡,使用 Photoshop 软件对样品照片提取相应点位的 $L^* a^* b^*$ 值。

二次电子形貌分析在武汉上谱分析科技有限责任公司完成,仪器采用 JEOL-JSM-IT500HR 型场发射电镜,加速电压 10.0 kV,工作距离 9.0~11.3 mm。样品表面经喷碳处理。

紫外-可见-近红外光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,仪器采用 Jasco Msv 5200 型显微紫外-可见-近红外分光光度计。光斑直径 100 μm ,扫描范围 200~2 500 nm,数据间隔 0.5 nm,扫描速度 1 000 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将样品破碎成单独的球粒并磨成 0.7~0.9 mm 的双面抛光片,在样品表面刻线以实现光谱原位测试。测试采用透射法。

LA-ICP-MS 在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心矿物微区分析实验室完成。激光剥蚀系统为 CetacAnalyte HE, ICP-MS 为 Agilent 7900。激光波长为 193 nm,激光剥蚀分析微量元素采用点剥蚀的方式,剥蚀束斑 40 μm 。采用软件 ICPMSDataCal 处理分析数据,矿物微量元素含量利用参考玻璃 NIST610 和 NIST612 作为多外标无内标的方法进行定量计算。

样品的热处理实验在中国地质大学(武汉)珠宝学院完

[图 1(a-d)]。通常呈微透明至半透明状,抛光面具有玻璃光泽,相对密度 2.65 左右,折射率 1.545 左右。将样品制成双面抛光片,在顶光源照明下,样品呈现紫色调[图 1(e, g)],颜色分布不均匀,在球粒中心颜色浓集,呈同心环带分布。在底光源照明下,样品则具有明显的黄褐色调[图 1(f, h)],部分环带区域不透明。

成,采用合肥科晶 GSL-1700X 管式炉进行,加热元件 1800 级硅钼棒,控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$,坩锅内温差 2~7 $^\circ\text{C}$ 。共进行了三次升温实验,分别加热至 350, 400 和 500 $^\circ\text{C}$,升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,恒温时间 2 h。

2 结果与讨论

2.1 葡萄状玉髓的结构特征

偏光显微镜下[图 2(a-d)],样品为透明的 SiO_2 集合体,偶见立方体-八面体状黄铁矿[图 2(d)],具少量疑似绿泥石的绿色絮状包裹体[图 2(c)],未见针铁矿、纤铁矿等铁质包裹体。具有明显的结构分带,球粒状玉髓的结构特征可总结为:放射状纤维状石英构成“核心”,微晶石英成过渡带,粗粒石英组成外壳的壳层状结构。通过扫描电镜对球粒状玉髓断口的形貌观察[图 2(e-h)],发现玉髓具有明显的环带或放射状结构。外部粗粒石英粒度 500 μm 左右,隐晶质部分则主要由直径小于 1 μm 的 SiO_2 颗粒组成,但 SiO_2 颗粒形状不规则且排布无规律。

2.2 玉髓的紫外-可见光谱特征及颜色表征

2.2.1 玉髓的紫外光谱特征

紫色玉髓 300~800 nm 未经处理的吸收光谱如图 3 所示,可见光吸收谱呈现出明显的左倾现象,且在 540~550 nm 左右具有一个宽缓的吸收带。对于同一球粒样品,随测试点位由边缘向中心移动,可见光区吸收谱线的整体吸收强

度也随之升高。540 nm 吸收峰的逐渐增强表征了样品紫色调的浓集，整体吸收强度升高及谱线左倾加剧则表明样品透明度降低且黄色调加深。前人^[4-5]认为，紫色玉髓的颜色成

因与紫水晶类似，可见光 540 nm 左右的吸收峰为紫色的主要成因，由空穴色心 $\langle[\text{FeO}_4/\text{M}^+]+e^- \rangle$ 产生。

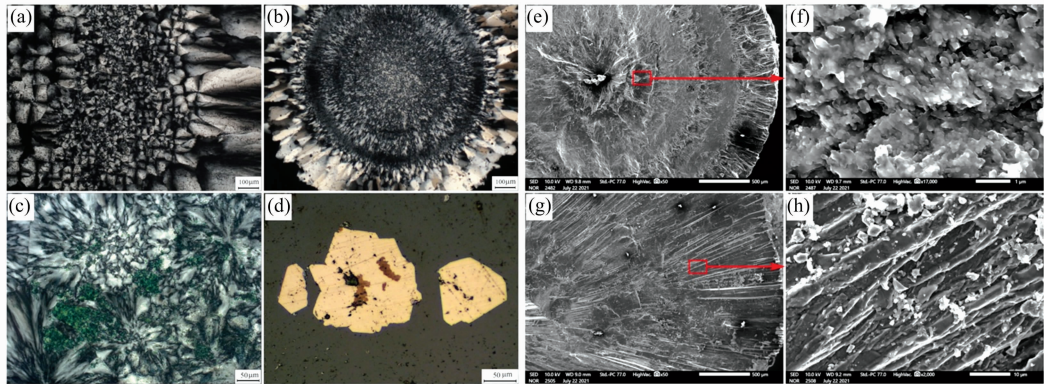


图 2 葡萄状玉髓的偏光显微镜及扫描电子显微镜图像

(a)–(d): 葡萄状玉髓的显微特征，(a)，(b)，(c)为正交偏光，(d)为反射光暗域照明；
(e)–(h): 扫描电子显微镜下玉髓断口的形貌特征，(f)，(h)分别为(e)，(g)红框中的局部放大图

Fig. 2 Microphotographs and scanning electron microscope images of grape chalcedony

(a)–(d): Microscopic characteristics of grape chalcedony, (a), (b), (c) are transmitted light (CPL), (d) is reflected light illuminate in dark field; (e)–(h): Morphological characteristics of chalcedony fracture by SEM, (f), (h) are partial enlarged detail of (e) and (g), respectively

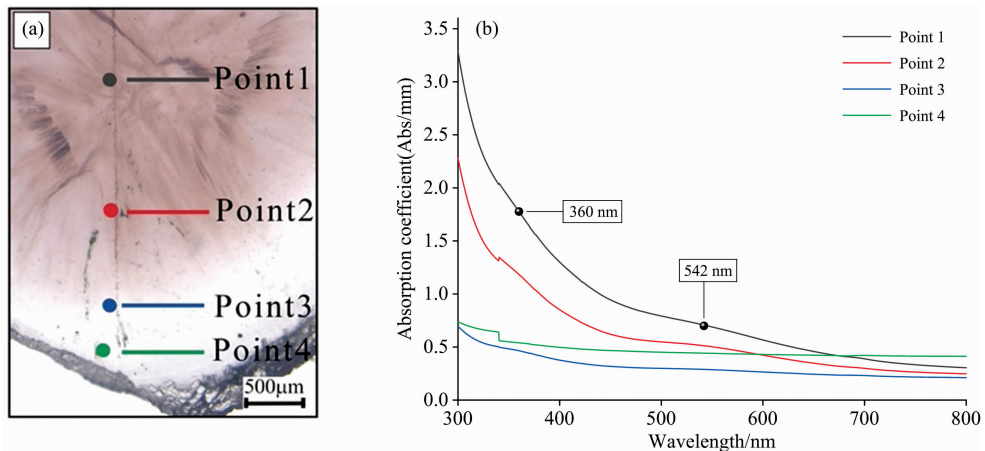


图 3 紫色玉髓的紫外-可见光谱

Fig. 3 UV-Vis spectrum of purple chalcedony

2.2.2 紫外-可见光谱误差修正

为定量描述玉髓的颜色，本研究采用透射法测量玉髓的可见光谱。同时需对光谱进行准确的修正，尽可能的还原玉髓的颜色特征。首先需要正确的基线矫正以及谱线拆分。紫外-可见光谱仪所测得的吸光度(A)，实际上是样品对特定波段的吸收(A_c)，样品内部粒子对光的散射(A_s)，样品表面对光的反射(A_r)，以及仪器误差(E)的总和，即 A = A_c + A_s + A_r + E。在本研究中，玉髓具有一定的微细结构，且不能排除更为细小的粒子的存在，笔者认为透射光下的棕黄色，是由致色基团吸收和粒子散射综合作用的结果，即 A_T = A_c + A_s。

据前人经验，样品边界处的反射可用塞尔迈耶尔方程(Sellmeier Equation)计算，该方程表示特定透明介质的折射

率和波长之间的经验关系。对于石英晶体，在常温下可见光的 Sellmeier 方程表达式为^[6]

$$\begin{cases} n_o^2 = 2.3694 + \frac{0.0090}{\lambda^2 - 0.0181} - 0.0383\lambda^2 \\ n_e^2 = 2.3770 + \frac{0.0123}{\lambda^2 - 0.0046} + 1.8920 \times 10^{-7}\lambda^2 \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中，n_o为常光方向折射率，n_e为非常光方向折射率，λ为波长。对于多晶集合体的玉髓，以n_o与n_e的均值为其折射率。通过吸光度(A)、反射率(R)以及透过率(T)的相互转换，可以得到两个边界处反射所产生的吸收A_r与折射率n的关系，

$$A_r = -2\lg\left[1 - \left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2\right], n = \frac{n_o + n_e}{2} \quad (2)$$

结合式(1)和式(2)，可得到在可见光区玉髓由于表面反

射所产生的“吸收”。

除表面反射所引起的误差外，仪器误差也具有一定影响，在前人^[7]的工作中，通常采用减去一段无明显吸收波段的值的方法，来进行基线矫正。在本研究中，玉髓在 900~1 300 nm 波段无明显吸收，故在修正反射误差 A_r 后将这一波段的吸收近似为仪器误差即

$$E \approx A_{900 \sim 1300} \quad (3)$$

本研究重点讨论的是颜色的定量计算，故“反射色光谱”是由透射谱转换并模拟的，即在反射光下，由于光线极少进入样品内部，反射光下的紫色则主要是致色基团吸收的结果，即

$$R = 1 - T = 1 - 10^{-A} \quad (4)$$

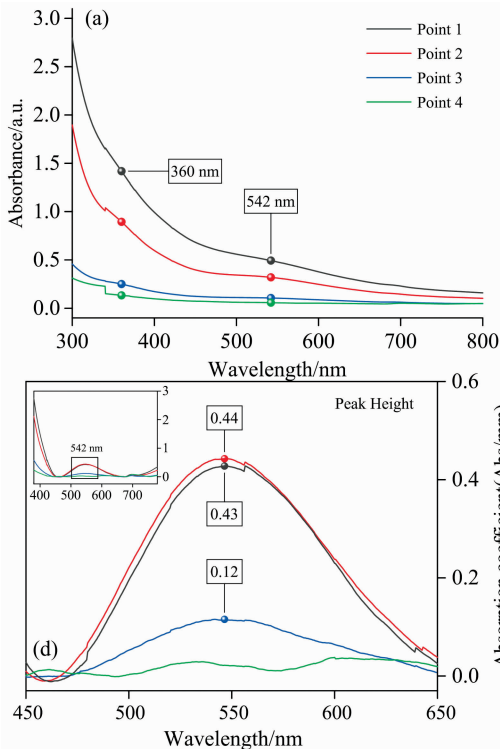
由此，获得光谱中致色基团的吸收强度是还原玉髓在反射光下颜色的关键。据前人经验，玉髓的紫色主要由可见光区 540 nm 左右的吸收峰导致。采用 Origin 软件对谱线进行处理，使用非对称最小二乘平滑的方法扣除基线，得到仅与致色基团有关的光谱。

2.2.3 紫色玉髓的颜色表征

修正后的紫色玉髓 300~800 nm 的透射光谱、540 nm 为中心的“反射色”光谱、点位的色度学参数以及吸收峰强度信息如图 4 所示。在消除样品反射及仪器误差后，透射光谱的整体吸收强度与测试点位移的分布规律更为清晰[图 4(a, e)]，呈现严格的由边缘至中心逐渐增强的趋势。仅保留 540 nm 吸收峰的“反射色”光谱则能够更直观地反映样品在反射光下的紫色调。

选取 CIE1976 标准观察者及 D55 标准照明体，计算光谱三刺激值并转化为 $L^* a^* b^*$ 颜色坐标。使用 E^* 值来表示 $L^* a^* b^*$ 颜色坐标离坐标原点的距离。其中

$$E^* = \sqrt{L^{*2} + a^{*2} + b^{*2}} \quad (5)$$



如图 4(b, f) 为还原玉髓在透射光下的颜色，图 4(c, g) 为模拟的厚度为 1 cm 的紫色玉髓在反射光下的颜色。对比同一点位相机拍摄和光谱数据计算所得的 $L^* a^* b^*$ 颜色坐标，不论是透射光还是反射光下，二者所表征的颜色都基本相似。造成二者具有一定的差异的原因在于相机拍摄的颜色受到拍摄环境以及外部杂色光的影响，而光谱数据则受到数据处理方式的影响而具有一定误差。相对于相机拍摄的颜色，光谱数据所计算的颜色仍具有一定优势，其不仅可以比较同一样品不同区域的颜色差异，而且在消除了其他干扰后，致色基团的吸收基本满足 Beer-Lambert 定律，可用于模拟同一厚度下不同区域玉髓的颜色，由此提供不同样品之间横向对比的基础。 $L^* a^* b^*$ 颜色坐标和 E^* 值则能够将颜色参数化，结合 540 nm 吸收峰强度和原位成分分析，为进一步的“颜色-峰强-成分”综合分析提供基础。

2.3 热处理对颜色的影响

在空气中，经不同温度热处理后，紫色玉髓呈现明显的黄色调(图 5)，但黄色调形成(伴随紫色调褪去)的温度及色彩饱和度具有一定差异。加热前后，色彩参数 $L^* a^* b^*$ 及 E^* 均有一定升高，其中代表黄-蓝色的 b^* 明显增大，表明样品黄色调明显浓集，与肉眼主观感受相符。整体而言，紫色玉髓在 350 °C 左右产生明显的黄色调，且透明度升高。随温度升高，黄色调逐渐浓集并产生棕色调，且透明度下降。

热处理后的玉髓紫外-可见光谱中[图 5(c)]，常温下较为显著的 360 和 540 nm 吸收峰在 350 °C 时完全消失，此时谱线整体吸收强度变化不大。当温度进一步升高至 400 °C 左右，谱线整体吸收强度增强，同时新的 478 nm 吸收峰出现，使得玉髓吸收更多的蓝色调，黄色调增强。这一现象与铁-二氧化硅纳米粒子(Fe/SiO₂ NPs)生长过程中的紫外-可见光谱变化规律相似，即谱线吸收强度增强，峰位出现“红移”^[9-10]。

(b) Test point	Photo color ($L^* a^* b^*$)	Calculated color ($L^* a^* b^*$)
Point 1	65, 8, 6	66, 8, 18
Point 2	70, 6, 5	77, 5, 8
Point 3	84, 1, 0	91, 1, -3
Point 4	90, -1, 1	95, -1, -4

Transmitted light(5 500 K)

(c) Test point	Photo color ($L^* a^* b^*$)	Calculated color ($L^* a^* b^*$)
Point 1	70, 7, -6	76, 13, -9
Point 2	71, 6, -5	76, 14, -11
Point 3	79, 1, -3	92, -3, 18
Point 4	83, -2, -1	97, -2, -2

Reflected light(5 500 K)

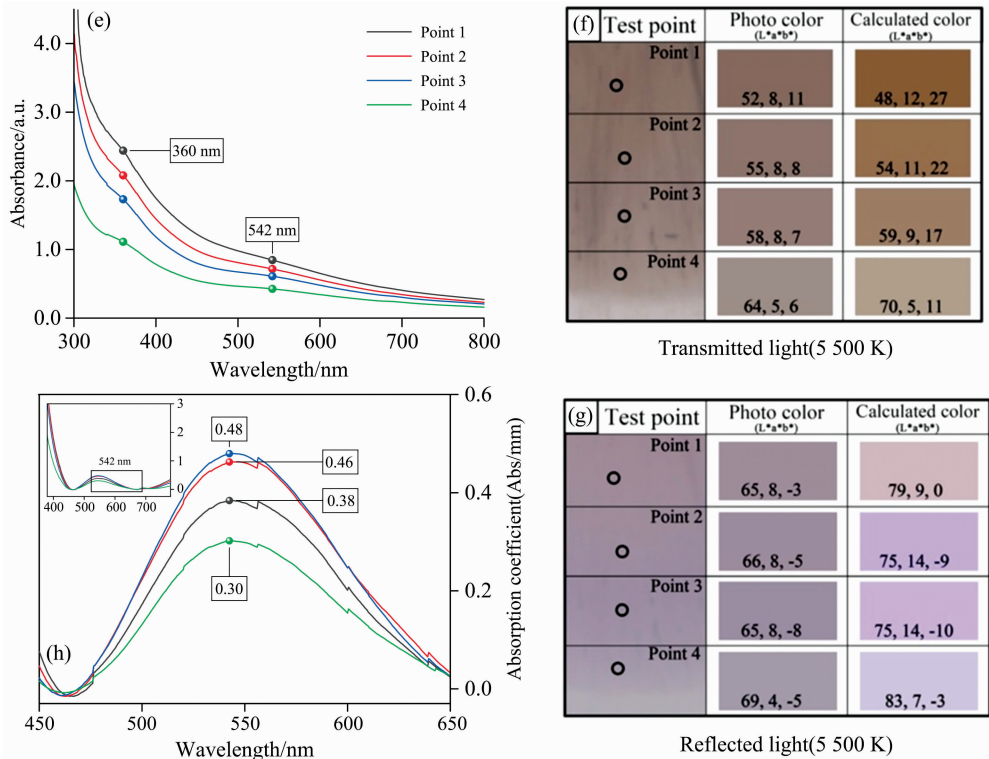


图 4 修正后的紫色玉髓紫外-可见光谱及拍摄/计算颜色结果

(a): 样品 1 紫外-可见光谱; (b): 样品 1 透射光下的薄片照片, 拍摄颜色-计算颜色对比; (c): 样品 1 反射光下的薄片照片, 拍摄颜色-计算颜色对比; (d): 扣除基线后样品 1 的紫外-可见光谱; (e): 样品 2 紫外-可见光谱; (f): 样品 2 透射光下的薄片照片, 拍摄颜色-计算颜色对比; (g): 样品 2 反射光下的薄片照片, 拍摄颜色-计算颜色对比; (h): 扣除基线后样品 2 的紫外-可见光谱

Fig. 4 Modified UV-Vis spectrum of purple chalcedony and color of photo or calculatee

(a): UV-Vis spectra of sample 1; (b): The photo of sample 1 with transmitted light, and the color of photo and calculated; (c): The photo of sample 1 with reflected illumination, and the color of photo and calculated; (d): UV-Vis spectra of sample 1 after baseline correction; (e): UV-Vis spectra of sample 2; (f): The photo of sample 2 with transmitted light, and the color of photo and calculated; (g): The photo of sample 2 with reflected illumination, and the color of photo and calculated; (h): UV-Vis spectra of sample 2 after baseline correction

笔者推测, 玉髓的紫外-可见光谱变化可能与热处理过程中与 Fe 有关的微细结构或包裹体的变化有关。

2.4 微区成分及颜色成因分析

沿球粒样品的直径、垂直环带分布方向, 进行一系列原位微区成分测试, 部分测试点的碱金属及过渡族元素含量如表 1 所示。将元素含量、540 nm 吸收峰高度以及 E* 值采用标准分数 (Z-score) 归一化后做散点图 (图 6), E* 值与 540 nm 吸收峰的负相关表明颜色与吸收峰之间具有较好的一

致性。

在前人的实验中, 紫色多晶玉石, 如翡翠^[7]、软玉^[8]被认为其颜色与 Mn 元素有关, 紫色玉髓的颜色成因则大多认为与紫水晶类似, 由其中的 Fe 元素导致, 受 Al 或 B 等元素影响。即矿物颜色由过渡金属或碱金属元素在晶体中的配位形式有关。在本研究中, Fe 含量虽然明显高于其他元素, 但其含量变化与玉髓的紫色浓集程度并没有很好的线性相关性。Mn 元素虽然也是其他矿物中紫色的主要成因, 但同样没

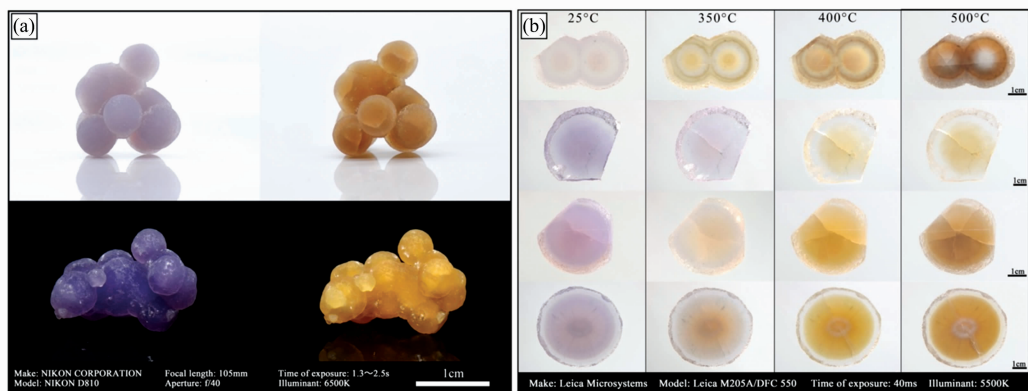


Figure 5: (a) Photographs of purple and yellow chalcedony samples. (b) Micrographs showing color changes at 25°C, 350°C, 400°C, and 500°C.

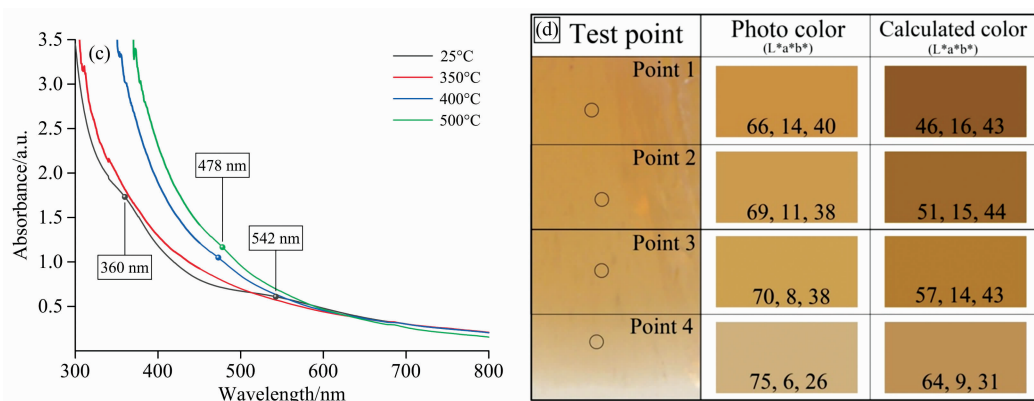


图 5 紫色玉髓热处理中的颜色及谱线变化

(a): 热处理前(左)后(右)的颜色变化; (b): 玉髓薄片在 25, 350, 400 及 500 °C 时的照片; (c): 玉髓在 25, 350, 400 及 500 °C 时的紫外-可见光谱; (d): 样品 2 在 500 °C 热处理后的拍摄颜色-计算颜色对比

Fig. 5 Color and spectral changes of purple chalcedony during heat treatment

(a): Color change before (left) and after (right) heat treatment; (b): The photo of chalcedony wafer at 25, 350, 400 and 500 °C; (c): UV-Vis spectra of chalcedony at 25, 350, 400 and 500 °C; (d): The color of photo and calculated of sample 2 after 500 °C heat treatment

有明显的线性相关性。与紫色不同,文献[2]认为玉髓中的黄色调大多来自赤铁矿、针铁矿等铁质矿物。本研究中的玉髓并未发现上述矿物,其黄色调也仅在透射光下才能观察到,与前人的研究具有较大区别,可排除玉髓中铁质矿物致

色的可能。玉髓在透射光下的黄色调的 E^* 值则与 Fe 元素含量在较大范围内具有近似的负相关,但也不足以说明 Fe 含量与黄色调之间具有线性关系。

表 1 部分点位的过渡金属元素含量(ppmw)

Table 1 Transition metal elements content (ppmw) of some test points

样品编号	点位	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Simple 1	1	8.42(3.06)	6.16(1.24)	1.50(1.69)	37.37(7.28)	528.62(120.71)	1.13(1.01)	2.55(0.60)	8.13(2.45)
	2	11.43(1.97)	6.99(1.19)	0(1.27)	18.13(3.02)	568.17(133.45)	0(0.02)	1.54(0.54)	3.99(1.22)
	3	7.62(1.81)	8.11(0.96)	2.79(4.39)	12.78(1.24)	535.46(42.61)	0.07(0.05)	1.48(0.39)	1.15(0.20)
	4	6.66(4.20)	3.71(0.59)	0(4.32)	4.43(3.04)	444.99(240.46)	0.28(0.15)	0(1.02)	0(0.74)
Simple 2	1	1.32(0.38)	1.72(0.07)	0(0.30)	8.62(0.31)	453.13(12.87)	0(0.01)	0(0.09)	0.17(0.05)
	2	0.57(0.41)	2.30(0.12)	0.14(0.24)	10.03(0.40)	577.89(21.92)	0(0.01)	0.27(0.13)	0.14(0.06)
	3	0.50(0.31)	0.67(0.05)	1.17(0.31)	4.97(0.35)	329.24(10.22)	0(0.01)	0(0.11)	0(0.05)
	4	0.98(0.54)	0.23(0.04)	0(0.48)	2.38(0.19)	35.61(6.81)	0.06(0.03)	0(0.11)	0(0.09)
Simple 3	1	3.91(2.38)	2.2(0.47)	0(2.87)	4.68(3.62)	750.40(79.26)	0.18(0.07)	0.74(0.48)	2.02(1.95)
	2	4.48(0.85)	2.39(0.27)	0.91(1.22)	10.59(1.67)	595.10(46.10)	0.04(0.06)	0.37(0.22)	1.10(0.65)
	3	8.18(1.80)	2.88(0.25)	7.29(3.65)	9.37(0.96)	891.80(81.67)	0.08(0.08)	5.33(4.50)	0(0.18)
	4	354.46(260.70)	2.80(0.360)	0.00(2.16)	11.91(1.77)	747.48(107.55)	0.16(0.11)	0.14(0.50)	0.46(0.26)
Simple 4	1	5.86(0.76)	0.15(0.03)	0(0.71)	0(0.17)	0(6.18)	0.01(0.01)	0(0.09)	0.05(0.05)
	2	4.27(0.66)	0.85(0.07)	0(0.59)	5.38(0.53)	137.29(12.63)	0(0.01)	0.14(0.15)	0(0.05)
	3	4.14(0.58)	5.67(0.16)	0(0.40)	19.02(0.48)	811.34(18.23)	0(0.01)	0(0.07)	0.04(0.06)
	4	4.00(0.68)	16.13(0.60)	0(2.76)	34.24(0.89)	906.91(30.83)	0.29(0.27)	0.18(0.11)	0.62(0.61)

由此,通过原位的颜色计算与成分分析,单一的元素含量与玉髓的颜色并没有很好的相关性,可能与元素的价态、存在形式、以及玉髓的内部结构有关。所以,对于紫色玉髓和紫水晶,二者虽然具有相似的主要成分和晶体结构,但在微量元素含量、集合体形态、结构特征、颜色浓集特征等方面具有诸多差异。在研究玉髓颜色成因时,不仅需要了解 Fe 元素在晶体中的存在形式,玉髓内部可能存在的微细结构及包裹体等因素也需要格外关注。

3 结论

(1)葡萄状玉髓具有放射状纤维状石英构成“核心”,微晶石英成过渡带,粗粒石英组成外壳的壳层状结构。玉髓的颜色在球粒中心浓集,紫外-可见光谱表明,其紫色主要来源于 540 nm 左右的吸收峰,黄色则是由于近紫外区至蓝区的强烈吸收。通过对紫外光谱的修正与拆分,可还原或模拟出不

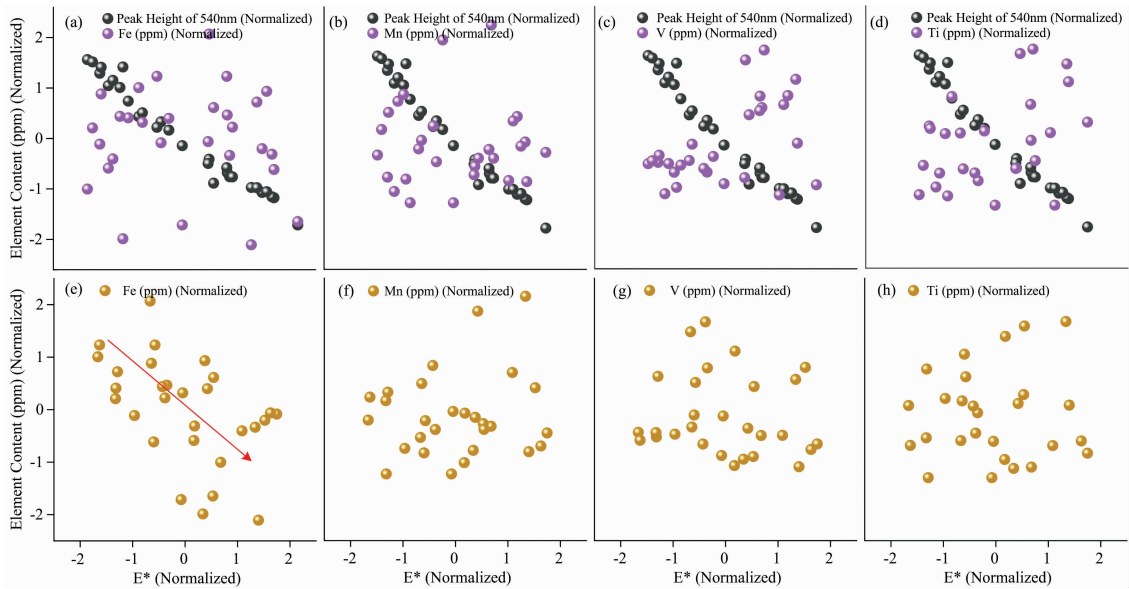


图 6 标准化的 E^* 值—元素含量散点图

(a)—(d): 玉髓紫色调的 E^* 值—540 nm 吸收峰、过渡族金属元素含量散点图;

(e)—(h): 玉髓黄色调的 E^* 值—过渡族金属元素含量散点图

Fig. 6 Normalized E^* value—scatter plot of element content

(a)—(d): Scatter diagram of E^* value of chalcedony purple color refer to 540 nm Peak and content of transition metal elements;

(e)—(h): Scatter diagram of E^* value of chalcedony Yellow color refer tottransition metal elements

同照明方式下的颜色表现，从而使用 $L^* a^* b^*$ 值和 E^* 值定量描述玉髓的颜色。

(2)热处理过程中，紫色调在 350 °C 左右褪去，此时 540 nm 吸收峰消失。温度进一步升高时出现 478 nm 左右的吸收峰，谱线吸收强度升高，峰位“红移”。有可能与玉髓中与 Fe

有关的微细结构或包裹体在热处理过程中的变化有关。

(3)在玉髓中 Fe 并不以杂质矿物的形式存在，玉髓的紫色调与 Fe 含量关系并不显著，黄色调具有近似的负相关，但也没有显著的线性关系。Fe 在玉髓中的存在形式及内部微细结构或包裹体都是影响其颜色的重要因素。

References

[1] Ozcan Kilic C, Kagan Kadioglu Y. EGU General Assembly Conference Abstracts, 2016; EPSC2016.

[2] Zhang Xuemei, Ji Lei, He Xuemei. Minerals, 2020, 10; 401.

[3] Ye M, Shen A H. The Journal of Gemmology, 2020, 37(3); 262.

[4] SU Lin, FAN Jian-liang, GUO Shou-guo(苏琳, 范建凉, 郭守国). Conservation and Utilization of Mineral Resources(矿产保护与利用), 2008, (5); 21.

[5] MENG Li-juan, WANG Shi-qi, CHEN Zhen-yu(孟丽娟, 王时麒, 陈振宇). Acta Petrologica et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2016, 35(S1); 78.

[6] ZHAO Shuang, WU Fu-quan(赵爽, 吴福全). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2006, 35(8); 1183.

[7] Lu R. Gems & Gemology, 2012, 48(4); 273.

[8] LUO Ze-min, SHEN Andy, YANG Ming-xing(罗泽敏, 沈锡田, 杨明星). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(3); 822.

[9] Guan Feifei, Yao Lanfng, Xie Fujiang, et al. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2010, 2; 206.

[10] Bachan N, Asha A, Jeyarani W J, et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015, 28(11); 1317.

Based on Color Calculation and In-Situ Element Analyze to Study the Color Origin of Purple Chalcedony

LUO Heng, Andy Hsitiien Shen*

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

Abstract Purple Grape Chalcedony from Indonesia has a special spherical appearance and violet color. Its double sides polishing waferis purple under the reflected light and brownish-yellow under the transmission light, while the color is concentrated in the center of the spherules. To investigate the origin of its color, a polarizing microscope, Scanning Electron Microscope, Microscopic UV-Vis Spectroscopy, heat treatment and LA-ICP-MS in situ composition analysis were performed. Chalcedony has a structure of fibrous core and micro quartz shell. The micro quartz shell has a particle size of 500 nm, while the cryptocrystalline part is mainly composed of irregular SiO₂ particles with particle sizes less than 1 μm. UV-Vis spectra show that the purple is mainly from the absorption of about 540 nm, while the yellow is due to the strong absorption of near-ultraviolet area and blue light generated by the “left-leaning” the spectrum. In the UV-Vis spectrum, the surface reflection error was corrected by the Selmeier equation, and the instrument error was subtracted from the intensity of the unabsorbed band. The intensity information of the 540nm absorption peak was obtained by deducting the baseline with the least square smoothing. Calculate the $L^* a^* b^*$ and E^* values of chalcedony in purple tone under reflected light and yellow tone under transmitted light. Thus the color can be quantified. In the heat treatment experiment, the purple hue of chalcedony began to fade at about 350 °C, and the absorption peaks of UV-Vis spectra at 390 and 540 nm disappeared, while the color difference between reflected and transmitted light decreased; both of them are yellow. As the temperature rises to 400 °C, the brown tone deepens, and the peak of about 478 nm appears. The intensity of spectral increases during the heat treatment, the “left-leaning” intensification, and the peak “redshift”. This phenomenon is like the change of spectral of Fe /SiO₂ nanoparticles (Fe /SiO₂ NPs) during its growth. It may be related to the change of Fe-related fine structure or inclusions in chalcedony during heat treatment. Color parameter was combine with in-situ composition analysis, the data were normalized by standard score (Z - score), compared the relationship of the value of E^* of purplecolor, the intensity of 540 nm peak and element content, found that 540 nm peak intensity can well reflect the concentration of purple. However, the linear correlation between color and the transition metal elements content is not significant. The E^* value of yellow tone has an approximately negative correlation with Fe content. Fe does not exist in the form of impurity minerals, and the color of chalcedony is not determined by the element content independently but is affected by Fe’s existence in chalcedony, fine internal structure or inclusion.

Keywords Purple chalcedony; Microscopic UV-Vis spectra; LA-ICP-MS; Heat treatment

(Received Sep. 22, 2021; accepted Jan. 19, 2022)

* Corresponding author