

紫色玉髓的矿物学特征及其呈色机理研究*

苏琳, 范建良, 郭守国

(华东理工大学, 上海, 200237)

摘要:紫色玉髓属石英质玉石, 为火山热液成矿。由于紫玉髓结构细腻, 透明度高, 外观更胜天然紫色翡翠, 使其深受广大消费者的喜爱。紫玉髓样品来源于印度尼西亚西爪哇岛的 Bogor 矿区, 并选取紫水晶作为参比样品。简要介绍了紫玉髓的成矿条件、原石特征和宝石学特征; 并采用多种光谱学的分析方法对紫玉髓进行测试, 包括 XRF 定量分析, Raman 和 UV - VIS - NIR 吸收光谱, 研究了其光谱学特征, 并得出紫玉髓同样由空穴色心 ($[\text{FeO}_4/\text{M}]^+ + e^-$) 致色; 另外, 经 5 组不同温度下的空气中退火试验, 研究了紫玉髓的色心稳定性。

关键词:紫玉髓; 紫外 - 可见光 - 近红外吸收光谱; 拉曼光谱; 色心; 退火处理

中图分类号: P578.4*94 文献标识码: B 文章编号: 1001 - 0076(2008)05 - 0021 - 06

Study on Mineralogical Characteristics and Coloration Mechanism of Purple Chalcedony

SU Lin, FAN Jian - liang, GUO Shou - guo

(East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China)

Abstract: Purple chalcedony is a type of silica gemstones, which belongs to volcanic hydrothermal mineralization. It is popular to wide consumers for its exquisite texture, high transparency and appearance of more beautiful than that of natural purple jadeite. Purple chalcedonies of different color tone from Bogor deposit in Indonesia were selected as research objectives, and amethyst was selected as reference sample for the present study. In this paper, metallogenic condition, characteristic of raw gemstones and gemological characteristic were briefly introduced. Analytic methods of spectroscopy, involving in XRF, Raman and UV - VIS - NIR absorption spectrum, were performed for studying the spectroscopy characteristics, and it was found that the purple color of chalcedony was also attributed to the hole centre ($[\text{FeO}_4/\text{M}]^+ + e^-$). Additionally, annealing treatments were carried out at different temperature for 3 hours in air, so as to study the color center stability of purple chalcedonies.

Key words: purple chalcedony; UV - VIS - NIR absorption spectrum; Raman; color center; annealing

石英是地壳中最常见的造岩矿物之一, 也是珠宝界应用数量和范围最大的一类宝玉石。石英质宝玉石按结晶程度可分为单晶质宝玉石(即水晶)、显晶质和隐晶质玉石, 其中玉髓(chalcedony)属隐晶质

石英质玉石的一种。根据颜色和所含其它矿物, 玉髓可分为白玉髓、红玉髓、绿玉髓和蓝玉髓^[1]。然而, 近年来市场出现了一类呈紫色调的玉髓新品种——俗称紫玉髓, 结构细腻, 透明度高, 外观更胜

* 收稿日期: 2008 - 05 - 10; 修回日期: 2008 - 06 - 18

作者简介: 苏琳(1977 -), 女, 材料学研究生, 研究方向宝石学。

天然紫色翡翠,使其深受广大消费者的喜爱。紫玉髓相对其它颜色的玉髓品种,具有更高的经济价值。然而针对这个玉髓新品种,它的呈色机理、宝石学特征等未见有相关报道,这极大影响了紫玉髓的进一步开发利用,也不利于其在珠宝市场上的推广。本文对产于印度尼西亚不同紫色调的紫玉髓进行了 XRF 定量分析、UV - VIS - NIR 吸收光谱,拉曼光谱以及退火处理,给出的部分试验结果对紫玉髓的进一步研究和综合开发利用具有重要的参考价值。

1 原石特征



图1 紫玉髓原石
Fig.1 Raw stones of purple chalcedony

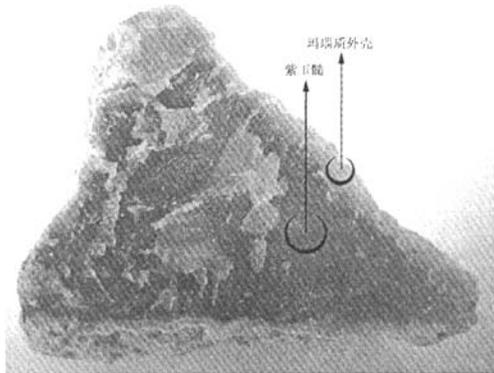


图2 紫玉髓原石的剖面
Fig.2 The profile of raw chalcedony

在火山活动后期,二氧化硅热液沿各种裂隙充填而形成玉髓,因结晶过程中所侵入杂质离子种类与其赋存状态的不同,使玉髓呈现各种颜色。紫玉髓原生矿多呈不规则块状和脉状产出,风化后砂矿呈各种碎块,偶见少量卵状原石;晶体形成后受外界侵蚀、溶蚀等作用,玉髓表面形成了大量凹坑;在紫

玉髓矿的周边大都含有丰富的褐铁矿,因此,在原石的凹坑中可见大量残留的黄褐色异物,天然紫玉髓的原石特征见图1。

图2为典型的紫玉髓原石剖面,原石一般是由白色的玛瑙质外壳和紫玉髓内核构成,这对玉髓紫色调的稳定存在起到一定的保护作用。



图3 紫玉髓的颜色
Fig.3 The color of purple chalcedonies

紫玉髓的颜色可呈浅紫色至暗紫色的各种过渡色调,如图3所示,颜色分布较均匀,其中以深紫色、无杂质者为上品;透明度较高,属透明~半透明;断口呈蜡状光泽,抛光面呈蜡状/玻璃光泽;密度为 2.58 ~ 2.64 g/cm³。

2 样品与分析方法

本项研究中的所有样品紫玉髓均来源于印度尼西亚西爪哇岛的 Bogor (茂物) 矿区,样品颜色包括浅紫色(C₁)、紫色(C₂)和深紫色(C₃),颜色分布均匀,透明度较高。为了避免样品在制片过程中受局部高温而褪色,所以采用的切片条件为:冷加工,较慢的切割速度,切片厚度 2 mm。另外,研究中选取紫水晶(Q₁)作为紫玉髓的比对样品,其色调近于紫玉髓 C₂。

紫玉髓和紫水晶的定量分析是在 XRF - 1800 型 X - 射线荧光光谱仪(XRF)上完成的。测试条件为高压 40 kV,电流 95 mA,扫描速度 8°/min,并采用 Rh 靶,元素分析范围⁸O ~ ⁹²U。

拉曼光谱的测试是在室温及暗室环境下,采用 Renishaw Invia Reflex 显微共焦拉曼光谱仪进行的。测试条件:激发光源 785 nm,输出功率 30 mW,积分时间 10 s,分辨率 1 cm⁻¹,物镜 50 倍,聚焦光斑直径为 1 ~ 2 μm,光谱范围 4 000 ~ 100 cm⁻¹,并采用单晶硅进行校准。

吸收光谱的测试采用 Carry 500 紫外 - 可见光 - 近红外分光光度计,波长范围为 200 ~ 3 300 nm。紫外区吸收普遍较强,而羟基伸缩振动引起的过饱和和吸收带在 2 500 ~ 3 000 nm,因此,本文将所测得的吸收光谱分成两段进行讨论:(1)可见光区 380 ~

800 nm;(2)近红外区 1 250 ~ 2 500 nm,并将该吸收区以波数(cm^{-1})表示。另外,对 5 组紫玉髓和紫水晶样品进行了不同温度下、3 h 空气中的退火试验,退火温度分别为 250℃、300℃、350℃、400℃ 和 450℃,并测得了样品退火处理前后 300 ~ 800 nm 波段内的吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 成分分析

表 1 中给出了浅紫色(C_1)、紫色(C_2)、深紫色(C_3)玉髓的 XRF 定量分析结果。从该表得知,紫玉髓除了主要成分 SiO_2 外,都含有一定量的 Fe、Al 离子和碱性离子(Na、Ca 和 K);随着玉髓紫色调的加深, Fe_2O_3 含量相对增加。

表 1 紫玉髓的 XRF 定量分析(%)

Table 1 Quantitative analytic results of purple chalcedonies performed by XRF

| | SiO_2 | Fe_2O_3 | SO_3 | Na_2O | Al_2O_3 | Cl | P_2O_5 | CaO | K ₂ O | 总计 |
|-------|----------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|------|------------------------|------|------------------|-------|
| C_1 | 98.79 | 0.22 | 0.42 | 0.20 | 0.13 | 0.15 | - | 0.02 | 0.05 | 99.98 |
| C_2 | 98.28 | 0.44 | 0.38 | 0.30 | 0.26 | 0.17 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 99.99 |
| C_3 | 98.33 | 0.55 | 0.30 | 0.34 | 0.25 | 0.08 | 0.05 | 0.01 | 0.08 | 99.99 |

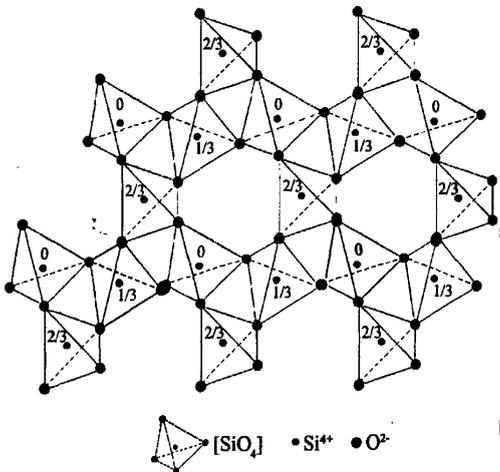


图 4 石英质宝石的晶体结构(沿 Z 轴方向的平面投影)^[2]
Fig. 4 Crystal structure of silica gemstones (plane projection along C-axis)

紫水晶和紫玉髓属二氧化硅类宝石,它们的晶体结构^[2]见图 4。硅原子周围有四个氧原子配位,构成四面体结构,即晶体的组成单位为硅氧四面

体[SiO_4]。Si - O 四面体沿 Z 轴构成两种螺旋环:一种是在一个晶胞范围内的三方螺旋环;另一种是以三个晶胞围起来的,由两条硅氧四面体链构成的共轭螺旋,螺旋孔道间距为 0.2 nm。该孔道是容纳杂质的主要场所^[3]。由于硅氧四面体[SiO_4]中的 Si^{4+} 具有较小的离子半径(0.042 nm)和较高的离子价态(+4),因此能直接代换[SiO_4]中 Si^{4+} 的杂质离子种类很少,目前已知能代换的离子有: Al^{3+} (0.051 nm)、 Ca^{3+} (0.062 nm)、 Fe^{3+} (0.064 nm)、 Ge^{4+} (0.053 nm)、 Ti^{4+} (0.064 nm)和 P^{5+} (0.035 nm)^[4]。从表 1 中的分析结果来看,紫玉髓中可能有部分 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 P^{5+} 离子直接取代了硅氧四面体[SiO_4]中的 Si^{4+} ,其中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在晶体中的存在位置和状态直接影响着晶体的颜色和均匀度;而碱性离子(Na^+ , K^+ , Ca^{2+})的存在起到电荷补偿的作用,使晶体局部保持电中性,实现异价离子间的取代^[5]。根据水晶的呈色机理^[6,7],当 Fe^{3+} 代替晶格中的 Si^{4+} ,并经辐照作用后, Fe^{3+} 的电子壳层中成对电子之一受到激发,将产生空穴色心($[\text{FeO}_4/\text{M}]^+ + e^-$),当色心浓度达到 0.1% ~ 1.0% 时,水晶将呈现紫色调;而当 Fe^{3+} 以填隙离子存在时, Fe^{3+} 价电子发生电子跃迁所引起的吸收将使水晶呈现黄色;另外,当 Al^{3+} 代替晶格中的 Si^{4+} ,并经辐照后,也将产生空穴色心($[\text{AlO}_4/\text{M}]^+ + e^-$),该色心引起的吸收使水晶呈现茶色,然而该色心的同时存在会对紫色心($[\text{FeO}_4/\text{M}]^+ + e^-$)造成干扰,使晶体的紫色和茶色叠加。综上所述,紫玉髓的颜色可能主要与 Fe^{3+} 形成空穴色心所引起的吸收有关,而 Al^{3+} 的存在可能对晶体颜色产生一定的干扰。

3.2 拉曼光谱特征

不同色调的紫玉髓在 200 ~ 1 200 cm^{-1} 波段内的拉曼光谱基本相同,图 5 中只给出了紫玉髓 C_3 和紫水晶 Q_1 的拉曼光谱。根据拉曼位移的归属指派^[8,9],可得结果表 2。其中 1 200 ~ 1 000 cm^{-1} 波段内的拉曼位移与 Si - O 的不对称伸缩振动有关;800 ~ 600 cm^{-1} 波段内的拉曼位移与 Si - O 的对称伸缩振动有关;600 ~ 300 cm^{-1} 波段内的拉曼位移与 Si - O 的弯曲振动有关;而 300 ~ 200 cm^{-1} 波段内的拉曼位移与硅氧四面体[SiO_4]的旋转振动或平移振动有关。值得注意的是,在二氧化硅类宝石所产生的拉曼光谱中,在 464 cm^{-1} 附近都存在一强且尖锐的拉

曼位移,它是由 α -石英中的 Si-O 对称弯曲振动所引起^[10],该拉曼位移对鉴定主要由 α -石英组成的宝石(水晶、玉髓、玛瑙等)具有重要的意义。

紫玉髓和紫水晶在 200 ~ 1 200 cm^{-1} 波段内的拉曼光谱基本相同,但也存在一些差异:

(1)紫玉髓所产生拉曼位移的半高宽(FWHM)明显比紫水晶的大,如本文测试条件下测得的拉曼位移 464 cm^{-1} ,紫水晶的 FWHM 在 8.4 nm 左右,而紫玉髓的 FWHM 在 11.8 nm 左右。FWHM 的大小直接反映了晶体的结晶程度,值越小说明结晶程度越高。紫水晶为单晶质宝石,其结晶程度在二氧化硅类宝石中最高;而紫玉髓为隐晶质玉石,由许多细小的晶体颗粒聚集而成,结晶程度较紫水晶低,因而其 FWHM 较紫水晶明显增大。

(2)在紫玉髓的拉曼光谱中,一般都具有在 501 cm^{-1} 附近的拉曼位移,而在紫水晶的拉曼光谱中,不存在 501 cm^{-1} 附近的拉曼位移,但部分样品可能有 509 cm^{-1} 附近的拉曼位移。拉曼位移 501 cm^{-1} 并非由 α -石英中的 Si-O 弯曲振动引起,而是由一种名叫“moganite”石英中的 Si-O 对称弯曲振动所产生。“moganite”石英属于单斜的多晶质石英,在玉髓和玛瑙中存在该种晶形的石英^[10,11],而在水晶中几乎不存在。然而,紫水晶中 509 cm^{-1} 拉曼位移归属一种石英变体,其可能由 α -石英向对称性较低的石英转变而成。

表 2 紫玉髓 C_3 和紫水晶 Q_1 的拉曼位移(cm^{-1})及其指派
Table 2 Raman shifts of C_3 , Q_1 , and mode assignments

| 样品 | A_1 | E |
|-----|-------------|---------------------------|
| 紫水晶 | 206,354,501 | 263,402,464,808,1082,1159 |
| 紫玉髓 | 205,355,509 | 264,402,464,808,1082,1159 |

3.3 光学吸收光谱特征

本项研究中,测得了浅紫色(C_1)、紫色(C_2)、深紫色(C_3)玉髓和紫水晶(Q_1)在 200 ~ 3 300 nm 波段内的吸收光谱,其中近红外 1 250 ~ 2 500 nm (即 8 000 ~ 4 000 cm^{-1}) 波段见图 6。

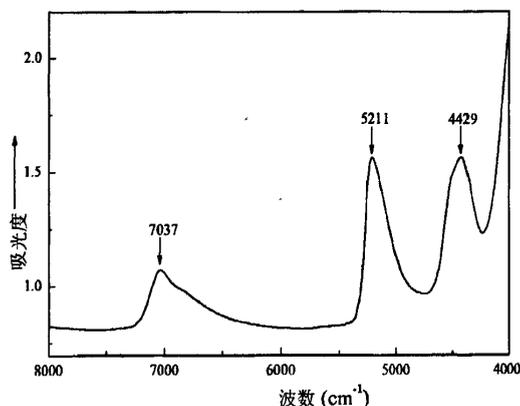


图 6 紫玉髓在近红外区(8 000 ~ 4 000 cm^{-1})的吸收光谱
Fig.6 Near infrared (8 000 ~ 4 000 cm^{-1}) absorption spectrum of purple chalcedony

在紫玉髓的近红外区吸收光谱中,存在 3 个宽吸收带,它们的峰值分别在 7 037 cm^{-1} 、5 211 cm^{-1} 和 4 429 cm^{-1} 附近。其中吸收带 7 037 cm^{-1} 归属于晶体中羟基(-OH)伸缩振动的第一倍频;吸收带 5 211 cm^{-1} 与晶体孔道中的分子水有关,由分子水的伸缩和弯曲耦合振动产生;而吸收带 4 429 cm^{-1} 与晶体中的硅醇基团($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)有关,由 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩与弯曲耦合振动产生^[12,13]。由此可知,在紫玉髓的晶体中存在两种形式的水——结构水(-OH)和分子水,且结构水和分子水的含量相当。

紫玉髓和紫水晶在可见光区 380 ~ 800 nm 的吸收光谱见图 7(a),由图可知:(1)紫水晶的吸收光谱中具有一宽吸收带,其峰值在 542 nm 附近,它是由空穴色心($[\text{FeO}_4/\text{M} +]^+ + e^-$)引起的^[6],并引起绿、黄和橙色光的大量吸收,从而使水晶呈现紫色调;(2)在紫玉髓的吸收光谱中,也同样存在一宽吸收带,它们的峰值在 527 nm 附近,随着玉髓紫色调

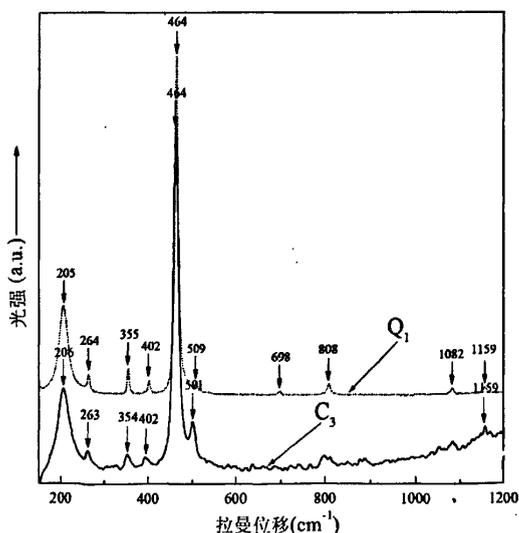


图 5 紫玉髓 C_3 和紫水晶 Q_1 的拉曼光谱
Fig.5 Raman spectra of purple chalcedony C_3 and amethyst Q_1

的加深,该吸收带对光的吸收明显加强;(3)紫玉髓 527 nm 吸收带对应于紫水晶 542 nm 吸收带向短波方向发生偏移,即“蓝移”现象,说明紫玉髓吸收了更多的蓝绿光,使其呈现更加柔和的紫色调。

另外,以浅紫色玉髓 C₁ 的吸收光谱作为光谱背景,将深紫色玉髓 C₃ 的吸收光谱扣除 C₁ 的光谱背景,得到光谱图 7(b)。由图可知:玉髓紫色调的加深主要表现在 542 nm 附近吸收带的增强,该吸收带的特征与紫水晶的 542 nm 吸收带基本相同:吸收带的峰值均在 542 nm 附近;吸收带的 FWHM 都在 120 nm 左右。因此,可知确定紫玉髓的呈色机制和紫水晶基本相同,都为空穴色心 ([FeO₄/M +]^{·+} + e⁻) 致色。

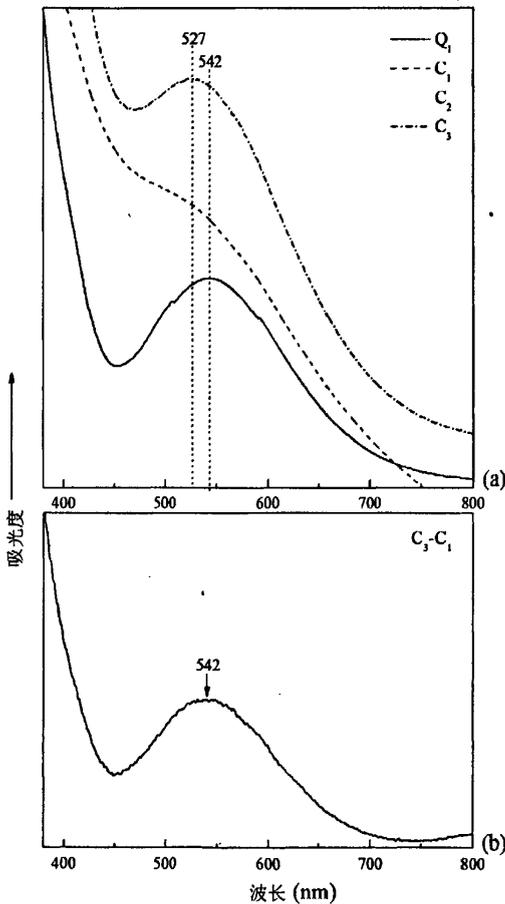


图7 紫玉髓和紫水晶在 380 ~ 800 nm 波段的吸收光谱
Fig.7 Absorption spectra at the range 380 ~ 800 nm of purple chalcedonies and amethyst

3.4 退火试验

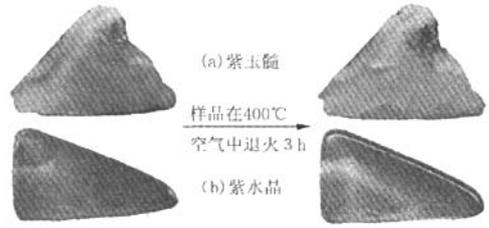


图8 样品经 400℃ 3 h 空气中退火的颜色变化
Fig.8 The change of color after annealing at 400℃ for 3 hours in air

经不同温度空气中退火后发现,紫玉髓在 400℃ 和 450℃ 退火温度下,紫色调完全消失,并呈现一定的淡黄色,而在温度较低的退火试验中,颜色变化不大,说明紫玉髓的褪色温度在 350 ~ 400℃;紫水晶在 450℃ 退火温度下,紫色调明显变浅,但未完全消失,说明紫水晶的褪色温度在 450℃ 附近,很明显,紫玉髓的褪色温度明显低于紫水晶。由此可知,在结晶程度越高的石英质宝玉石中,空穴色心 ([FeO₄/M +]^{·+} + e⁻) 越稳定。图 8 给出了样品经 400℃ 空气中退火 3 h 的结果,紫玉髓已完全褪色,而紫水晶颜色基本不变。

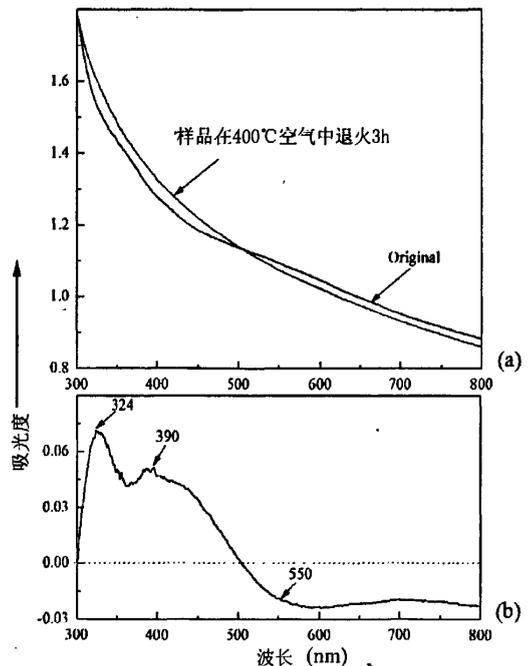


图9 紫玉髓经 400℃ 3 h 空气中退火的吸收光谱变化
Fig.9 The changes of absorption spectrum of purple chalcedony after annealing at 400℃ for 3 hours in air

图9(a)中给出了紫玉髓在400℃下进行退火处理前后的吸收光谱。另外,将退火后样品的吸收光谱扣除退火前的吸收光谱,可得光谱图9(b)。因此可知:退火处理后样品在550 nm附近的吸收明显减弱,这与空穴色心($[\text{FeO}_4/\text{M}]^+ + e^-$)的消失有关,从而使玉髓的紫色调消失;退火处理后样品对近紫外光及蓝紫光的吸收增强,并在324 nm和390 nm附近形成两个吸收带,它们与 Fe^{3+} 的d电子跃迁 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 有关,从而使玉髓呈现一定的黄色调。显而易见,经400℃空气中的退火处理,空穴色心($[\text{FeO}_4/\text{M}]^+ + e^-$)中的部分 Fe^{3+} 将转移到晶粒间的空隙或晶体的孔道中。紫玉髓为多晶质集合体,在加热过程中,杂质离子易向晶粒间的空隙迁移并形成富集。

4 结论

本项研究中所使用的紫玉髓样品,均来源于印度尼西亚爪哇岛的Bogor矿区,并选取紫水晶作为参比样品。通过XRF定量分析,Raman和UV-VIS-NIR吸收光谱测定和分析,并结合5组不同温度空气中3 h的退火试验,可得到以下结论:

(1)玉髓的紫色调与晶体中 Fe^{3+} 所产生的空穴色心($[\text{FeO}_4/\text{M}]^+ + e^-$)有关,色心浓度越高,紫色调越深,并形成542 nm附近的宽吸收带,由于玉髓属多晶质集合体,且内部含有大量的结构水和分子水,使吸收带的峰值出现在527 nm附近。

(2)在紫玉髓的拉曼光谱中存在一组拉曼位移,峰值分别位于 205 cm^{-1} 、 355 cm^{-1} 、 509 cm^{-1} 、 264 cm^{-1} 、 402 cm^{-1} 、 464 cm^{-1} 、 808 cm^{-1} 、 $1\ 082 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 159 \text{ cm}^{-1}$ 附近,其中 464 cm^{-1} 和 402 cm^{-1} 分别归属于 α -石英和“moganite”石英中的Si-O对称弯曲振动;另外,紫玉髓的结晶程度低于紫水晶,表现出具有较大的FWHM,如 464 cm^{-1} 拉曼位移,紫玉髓在11.8 nm左右,而紫水晶在8.4 nm左右。

(3)紫玉髓在近红外 $8\ 000 \sim 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 波段内存在3个吸收带,峰值分别在 $7\ 037 \text{ cm}^{-1}$ 、 $5\ 211 \text{ cm}^{-1}$ 和 $4\ 429 \text{ cm}^{-1}$ 附近,它们分别归属于晶体中羟基伸缩振动的第一倍频,孔道中分子水的伸缩和弯曲耦合振动,硅醇基团($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)的伸缩与弯曲耦合振动。

(4)400℃的退火温度下,可使玉髓的紫色调褪色,表现在吸收光谱中550 nm附近吸收的减弱,退火后晶体将呈现浅黄色调,表现在由 Fe^{3+} 的d电子跃迁有关吸收带324 nm和390 nm的增强。

参考文献:

- [1] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 北京:地质出版社,2006.
- [2] P. J. Heaney. A proposed mechanism for the growth of chalcedony [J]. *Contrib. Mineral Petrol.*, 1993, 115: 66-74.
- [3] 仲维卓,华素坤. 彩色水晶的形成机理[J]. *物理*, 1991, 20(11):694-696.
- [4] R. Kibar, J. Garcia - Guinea, A. Cetin etc. Luminescent, optical and color properties of natural rose quartz [J]. *Radiation Measurements*, 2007, 42:1610-1617.
- [5] Vladimir S. Balitsky, Olga V. Balitskaya. The amethyst - citrine dichromatism in quartz and its origin [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 1986, 13: 415-421.
- [6] Rose, T. P., Criss, R. E., Rossman, G. R. Irradiative coloration of quartz and feldspars with application to preparing high - purity mineral separates [J]. *Chem. Geol.*, 1994, 114:185-189.
- [7] 施尔畏,仲维卓,华素坤,等. 水热法紫色水晶的生长[J]. *硅酸盐学报*, 1993, 21(4):319-325.
- [8] 祖恩东,李茂材,张鹏翔. 二氧化硅类玉石的显微拉曼光谱研究[J]. *昆明理工大学学报*, 2000, 25(3):77-78.
- [9] 徐培苍,李如壁,王志海,等. 华中高压变质柯石英的拉曼谱学研究[J]. *西北地质科学*, 1992, 13(2):111-120.
- [10] Jens Götze, Lutz Nasdala, Reinhard Kleeberg, Occurrence and distribution of "moganite" in agate/chalcedony: a combined micro - Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study [J]. *Contrib. Mineral Petrol.*, 1998, 133: 96-105.
- [11] Florke, O. W., Florke, U., Giese, U.. Moganite - a new microcrystalline silica - mineral [J]. *NJMA*, 1984, 149:325-336.
- [12] H. Graetsch, O. W. Florke, G. Miehe. The nature of water in chalcedony and opal - C from brazilian agate geodes [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 1985, 12:300-306.
- [13] H. Graetsch, O. W. Florke, G. Miehe. Structural defects in microcrystalline silica [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 1987, 14:249-257.