

黄-红色缅甸黄龙玉颜色和光谱特征的定量研究

牛佳睿, 郭颖

(中国地质大学(北京) 珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 利用傅立叶红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、紫外-可见分光光度计、能量色散X射线荧光光谱仪、电子探针X射线显微分析仪和X-Rite SP62手持式分光光度计对黄-红色缅甸黄龙玉样品进行了颜色特征、化学组成以及光谱学特征的研究, 分析缅甸黄龙玉的颜色与光谱特性之间的定量关系。结果表明, 缅甸黄龙玉主要由 SiO_2 组成, 含少量Fe、Cu、Cr等过渡金属元素, 属于隐晶质石英质玉。在CIE D65标准光源和N9孟塞尔中性背景下, 缅甸黄龙玉的明度与色调角具有高度的相关性, Fe含量的变化对其明度和色调角具有显著影响。通过紫外-可见吸收光谱的一阶导数可以推断缅甸黄龙玉中针铁矿和赤铁矿的相对含量, 且随着主波谷的位置向长波方向偏移, 缅甸黄龙玉的颜色会从黄色调向红色调转变。

关键词: 缅甸黄龙玉; 光谱特征; 颜色; 颜色成因

中图分类号: P575; P578.4⁺94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0652-11

Quantitative study on color and spectral characteristics of Huanglong jade from Myanmar

NIU Jia-rui and GUO Ying

(School of Gemology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The color characteristics, chemical composition and spectroscopic characteristics of the yellow-red Huanglong jade samples from Myanmar were studied through Fourier transform infrared spectrum, laser Raman spectrometer, ultraviolet-visible spectroscopy, an X-ray fluorescence spectrometer, electron microprobe analyzer, and an X-Rite SP62 hand-held spectrophotometer. The quantitative relationship between the color and spectral characteristics of Huanglong jade from Myanmar was analyzed. The results show that yellow-red Huanglong jade from Myanmar is mainly composed of SiO_2 , with small amounts of Fe, Cu, Cr and other transition metal elements, and belongs to the cryptocrystalline quartz jade. Under CIE D65 standard light source and N9 Munsell neutral background, there is a high correlation between the lightness and the hue angle of the Huanglong jade from Myanmar, and the change of iron content has a significant effect on the lightness and hue angle of the Huanglong jade from Myanmar. The first derivatives of the ultraviolet-visible absorption spectra can infer the relative contents of goethite and hematite in the Huanglong jade from Myanmar, and the color of the Huanglong jade from Myanmar changes from yellow to red as the position of the primary wave trough shifts toward the long-wave direction.

Key words: the Huanglong jade from Myanmar; spectral characteristic; color; color genesis

收稿日期: 2024-01-19; 接受日期: 2024-03-28; 编辑: 尹淑萍

作者简介: 牛佳睿(2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向为宝石学专业; 通讯作者: 郭颖(1973-), 男, 教授, 主要从事珠宝教育及宝石学、矿物岩石矿床学和宝石色度学等领域的研究工作, E-mail: guoying@cugb.edu.cn。

21世纪初在中国云南省与缅甸交界的保山市龙陵县龙新乡一带,发现了一种以黄色调为主的玉石品种,云南省观赏石协会将其定名为黄龙玉(姚雪,2007)。裴景成等(2014)通过X射线粉晶衍射、激光拉曼分析等测试确认黄龙玉的矿物成分主要为石英,含少量的铁质矿物和黏土矿物。刘婉(2017)和张勇等(2016)分别使用扫描电镜结合能谱仪和激光共聚焦显微镜测试了黄龙玉石英晶粒及晶粒间隙的成分,显示致色元素主要集中在晶粒间的缝隙处。部分学者(田隆,2012;刘学,2013)通过化学分析认为黄龙玉致色矿物主要为铁氧化物,但未给出物相测试数据。黄龙玉属于石英质玉石,石英质玉石的铁氧化物成分主要有赤铁矿(孟国强等,2016;郭威等,2017)、针铁矿(Merino *et al.*, 1995; Parali *et al.*, 2011; Saminpanya *et al.*, 2020)、纤铁矿(Parali *et al.*, 2011)以及褐铁矿等,其颜色可由其中的一种矿物单独致色或几种矿物共同致色产生(Zhang *et al.*, 2020)。

随着黄龙玉的走红,在龙陵黄龙玉毛料市场出现了一种产自缅甸,外观上与云南黄龙玉颇为相似的石英质玉石,被称为缅甸黄龙玉。缅甸黄龙玉和产自云南的黄龙玉均属于石英质玉石,且位于同一成矿带,但云南黄龙玉含有丰富的色带和纹理,久置会脱水褪色(刘婉,2017),而缅甸黄龙玉比云南黄龙玉的性质更稳定,久放不会脱水干裂,并且颜色均匀,极少出现多色混杂现象。目前关于缅甸黄龙玉的研究较少,缅甸黄龙玉的颜色呈现出一系列渐变的形式,这在色度学的研究中具有重要价值,有利于对缅甸黄龙玉进行质量评价以及色差应用,但暂未有针对缅甸黄龙玉的颜色进行定量研究的报道。通过对缅甸黄龙玉颜色进行定量研究,不仅可以更准确地区分缅甸黄龙玉间的细微差别和颜色等级,还可以结合光谱特征、化学成分等对缅甸黄龙玉的颜色成因进行更深入的探索。

CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 均匀颜色空间由国际照明委员会(CIE)推荐,是目前在颜色测量与定量表征中应用最广泛、最标准的均匀色空间。本研究基于CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 均匀颜色空间,选择黄-红色产自缅甸的缅甸黄龙玉进行颜色定量分析,利用傅立叶红外光谱仪、激光拉曼光谱仪、紫外-可见分光光度计进行光谱分析,定量研究了缅甸黄龙玉颜色与光谱特性之间的关系,并结合能量色散X射线荧光光谱测试和电子探针测试,试图进一步探究矿物成分对颜

色的影响。

1 样品与测试

1.1 样品及特征

从市场上选取32块黄-红色缅甸黄龙玉样品(编号HL-1-1~17, HL-2-1~15),颜色从浅黄色到红色均匀显示,其中包括1个几乎无色的对照样品。每个样品被抛光成 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的矩形块(图1)。

1.2 测试方法

颜色测试在中国地质大学(北京)珠宝学院完成,采用X-Rite SP62手持式分光光度计,以D65光源为照明光源,N9孟塞尔中性色卡为背景。测试条件:选用CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 均匀颜色空间系统,反射模式,不包括镜面反射;2°标准观察者视场;测量孔径4 mm;测试范围400~700 nm;测量时间小于2.5 s;电压220 V,频率50~60 Hz。

电子探针测试在中国地质大学(北京)科学研究院电子探针实验室完成,测试仪器型号为EPMA-1720,加速电压15 kV,电流10 nA,束斑直径5 μm 。

其他实验均在中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验室完成,能量色散X射线荧光光谱点测测试的仪器型号为日本岛津公司生产的EDX-7000能量色散X射线荧光光谱仪。测试环境为大气、氧化物;采用3 mm准直器;Al~U元素,测试电压50 kV,测试电流1 000 μA ;Na~Sc元素,测试电压15 kV,测试电流1 000 μA 。

傅立叶红外光谱测试的测试仪器为Tensor27傅里叶变换红外光谱仪。测试条件:电压220 V,频率50~60 Hz,功率250 W,波长范围2.5~25 nm,波数范围2 000~400 cm^{-1} ;样品扫描时间32 s,背景扫描时间32 s;扫描速度10 kHz;仪器分辨率4 cm^{-1} ;光阑设置6 mm;使用反射法进行测试。

激光拉曼光谱测试的测试仪器为日本HORIBA公司生产的HR-Evolution型激光拉曼光谱仪。测试条件:激光光源波长532 nm,波长范围在0~2 000 cm^{-1} ,激光功率50 mW,扫描3次,单次积分时间3 s。

紫外-可见分光光度测试的测试仪器为日本岛津公司生产的UV-3600系列紫外-可见分光光度计;波长范围200~1 000 nm;扫描速度高速;采样间隔1.0 s;扫描模式单个扫描;采用反射法进行测试。

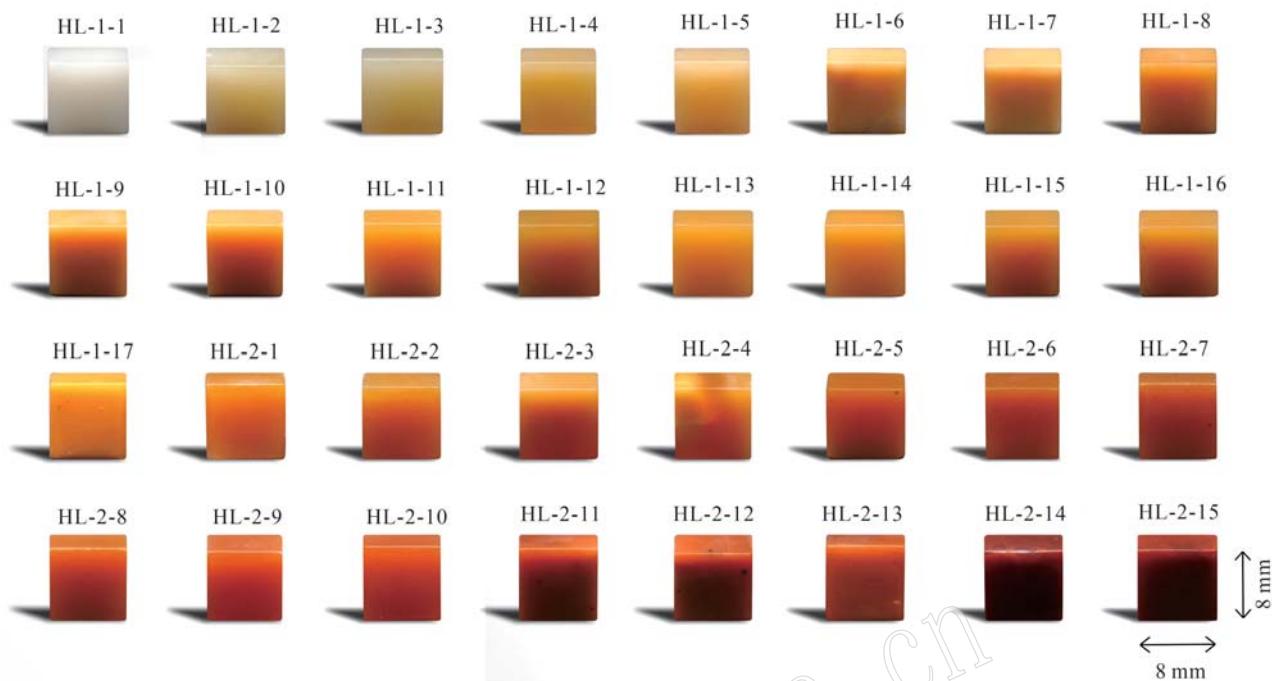


图1 标准D65光源下的缅甸黄龙玉样品照片

Fig. 1 Photos of the Huanglong jade samples from Myanmar under standard D65 light

2 结果与分析

2.1 激光拉曼光谱分析

对不同颜色的缅甸黄龙玉进行激光拉曼光谱测试(图2)。样品的拉曼光谱主要特征峰基本一致,468 cm⁻¹处峰值最高,属于Si—O的对称伸缩-弯曲振动,是石英的特征谱峰。缅甸黄龙玉的拉曼特征

峰与标准石英的拉曼特征峰高度吻合,表明缅甸黄龙玉的主要成分为石英。部分样品的拉曼光谱在406 cm⁻¹处可见到微弱的赤铁矿特征峰,说明缅甸黄龙玉中可能存在赤铁矿。

2.2 傅立叶红外光谱分析

对32块样品进行红外光谱反射法测试,主要观察2 000~400 cm⁻¹波数范围的吸收峰(图3a),并与云南黄龙玉的红外光谱(图3b)进行对比。

图3a中所有样品红外光谱的吸收峰位基本一致,主要存在1 201、1 085、798、779、690、536、478 cm⁻¹等7个较明显的吸收峰,可分为3个吸收带:①1 250~1 000 cm⁻¹区域内具有2个强吸收峰,1 201 cm⁻¹和1 085 cm⁻¹,由Si—O非对称伸缩振动引起,吸收带宽而强,吸收峰的形状较为圆滑,是谱图中强度最大的振动谱带。②800~600 cm⁻¹区域内具有3个中等强度的吸收峰,798、779和690 cm⁻¹,属于Si—O—Si对称伸缩振动,是石英族矿物的特征峰,其中798 cm⁻¹和779 cm⁻¹常以吸收双峰形式出现,二者的峰高差与石英有序度有关,798 cm⁻¹峰较低的石英结晶程度较差。大部分样品798 cm⁻¹处峰值小于779 cm⁻¹处峰值,因此样品的结晶程度普遍较低。③600~450 cm⁻¹区域内吸收峰较多,但是强弱分明,归属为Si—O弯曲振动。

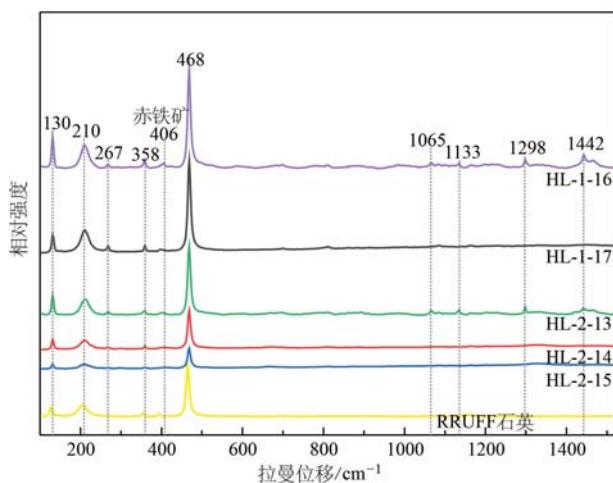


图2 缅甸黄龙玉的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of the Huanglong jade from Myanmar

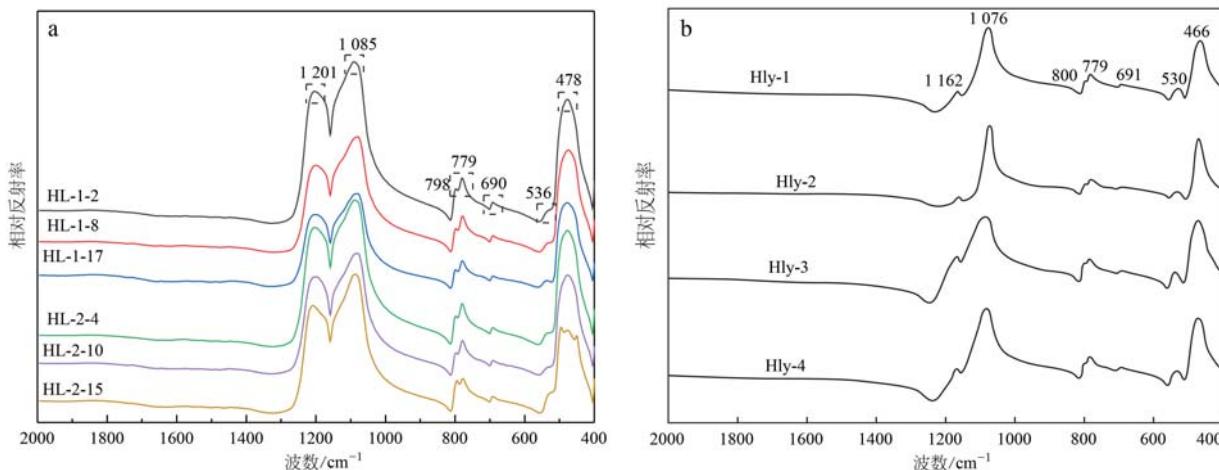


图3 缅甸黄龙玉(a)和云南黄龙玉(b, 据裴景成等, 2014)的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of the Huanglong jade from Myanmar(a) and Yunnan (b, after Pei Jingcheng et al., 2014)

显晶质石英质玉矿物颗粒粒径大于 $20 \mu\text{m}$, 隐晶质石英质玉矿物颗粒粒径小于 $20 \mu\text{m}$ (陈华等, 2015), 二者在 $801, 778 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的分裂程度不同, 可作为判断显晶质和隐晶质石英质玉的依据。 $801, 778 \text{ cm}^{-1}$ 处分裂明显, 则为显晶质石英质玉; 若呈现为较弱的肩峰, 则是隐晶质石英质玉(闻铬等, 1989)。 542 cm^{-1} 附近的吸收峰可作为辅助鉴定, 隐晶质石英质玉在此处的吸收明显变弱、谱带变宽(罗跃平等, 2015)。缅甸黄龙玉与云南黄龙玉在 $778 \sim 801 \text{ cm}^{-1}$ 附近均存在 1 个肩峰弱分裂, 但云南黄龙玉在 530 cm^{-1} 处具有 1 个明显的吸收峰, 而缅甸黄龙玉在 536 cm^{-1} 处吸收明显变弱, 表明云南黄龙玉属于显晶质石英质玉, 缅甸黄龙玉为隐晶质石英质玉。在 $1250 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 区域内, 二者的吸收峰的峰形有所不同, 可能是由于矿物成分含量有些许差异导致。

2.3 颜色量化分析

根据 CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 均匀颜色空间定量表征颜色参数。该系统由色品坐标 a^* 和 b^* 以及明度 L^* 组成, 明度 L^* 为 z 轴, 色品坐标 a^* 和 b^* 分别为 x 轴和 y 轴。色品坐标 a^* 表示红色到绿色的程度, 取值范围为 $[-128, 217]$, 正值为红色, 负值为绿色。色品坐标 b^* 表示黄色到蓝色的程度, 取值范围为 $[-128, 127]$, 正值为黄色, 负值为蓝色。明度 L^* 表示颜色的明暗程度, 取值范围为 $[0, 100]$ 。投影点到坐标原点的距离代表彩度 C^* , 投影点与坐标原点的连线与 $+a^*$ 轴的夹角代表色调角 h° 。彩度 C^* 和色调角 h° 可通过 a^* 和 b^* 计算得出:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h^\circ = \arctan(b^*/a^*) \quad (2)$$

32 块样品的颜色测试结果统计见表 1, 同时以色品值 a^* 为横坐标, 色品值 b^* 为纵坐标, 将样品颜色数据投在 CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 均匀色空间的标准色品图上(图 4a), 并进一步将明度 L^* 作为三维空间中的纵坐标值, 将测试数据 L^*, a^*, b^* 值对应地进行三维空间投点(图 4b)。

表 1 颜色测试数据统计表

Table 1 Table of the colour test data statistic

统计数据	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
最大值	80.72	22.45	48.11	50.51	105.57°
最小值	33.15	-1.05	3.78	3.92	36.57°
平均值	55.75	12.49	31.94	34.89	69.46°
中位数	57.93	12.52	33.24	36.97	71.93°
标准差	11.19	6.00	9.22	8.91	13.59°

分析可知, 样品明度值 $L^* \in [33.15, 80.72]$, 红绿度值 $a^* \in [-1.05, 22.45]$, 黄蓝度值 $b^* \in [3.78, 48.11]$, 彩度值 $C^* \in [3.92, 50.51]$, 色调角 $h^\circ \in [36.57^\circ, 105.57^\circ]$ 。其中色调角的标准差值最大, 为 13.59°。标准差值为数据的离散分布情况, 样品色调角测试数据的离散程度较高, 说明样品的颜色跨度较大, 与肉眼的直观感受相符合。

由图 4 可知, 缅甸黄龙玉样品投点基本在第一象限, 处于黄色调至红色调的范围, 这与大部分样品色品值 a^*, b^* 为正值相对应。样品 HL-1-1、HL-1-2、HL-1-3 投点位于 $+b$ 轴上, 说明这 3 颗样品颜色不带

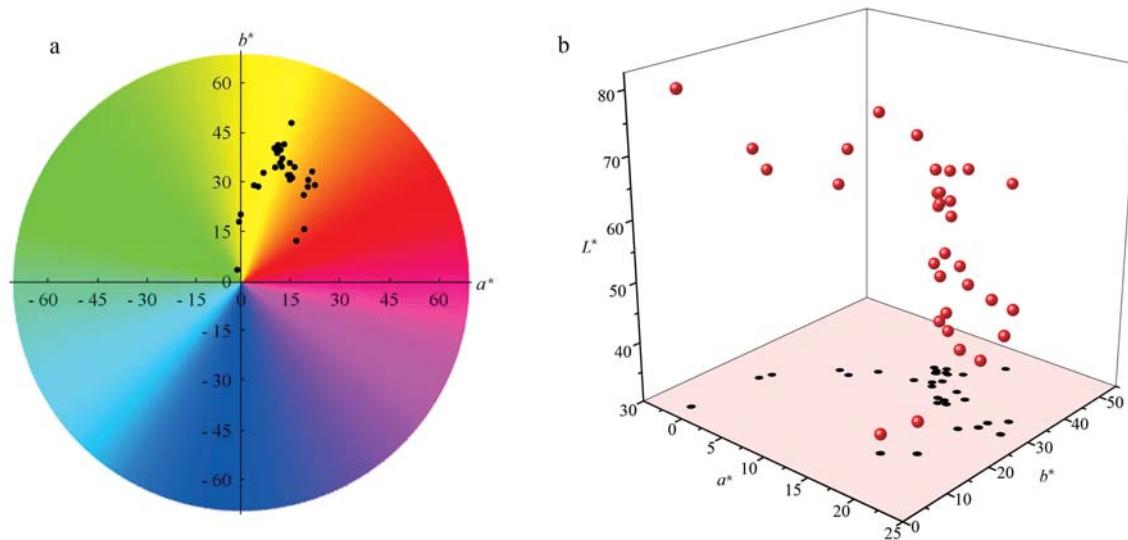


图4 缅甸黄龙玉样品色品投点图(a)和颜色在CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 均匀颜色空间的投点图(b)

Fig. 4 Diagram of the chromaticity projection plots (a) and the plots in CIE 1976 $L^* a^* b^*$ uniform color space (b) of the Huanglong jade samples from Myanmar

有红色调。32颗黄-红色样品中大部分颜色参数投点离原点较远且聚集程度较高,表明样品颜色彩度偏高。

使用SPSS软件中的相关分析,对明度值 L^* 、色品值 a^* 和 b^* 、彩度值 C^* 和色调角 h° 之间的线性关系进一步分析,并通过相关系数的数值大小度量变量间的线性相关程度(表2)。其中皮尔森(Pearson)相关系数 r 是最常用的相关系数,用来衡量两个变量之间的相关性,取值介于-1与1之间。当 r 值为正时,两个变量呈正相关关系,反之为负相关关系(邓维斌,2017)。 r 分为6种情况,当 $r=0$,说明两个变量不存在线性相关,但不代表无任何关系;当 $0<|r|\leq 0.3$,表示相关性极弱;当 $0.3<|r|\leq 0.5$,表示相关性较弱;当 $0.5<|r|\leq 0.8$,表示相关性较强;当 $0.8<|r|<1$,表示相关性极强;当 $|r|=1$,表示两个变量完全线性相关。

探究多个变量之间的相关性时,由于两个变量

间的关系可能被第3个变量影响,因此采用偏相关分析,在控制其他变量的影响下分析两变量之间的线性相关性,相比于简单相关分析更可靠。

对32颗缅甸黄龙玉颜色参数进行偏相关分析(表2)。分析显示明度 L^* 与色调角 h° 之间存在高度正相关($r=0.887$, $R^2=0.774$),如图5a所示,拟合程度较好,两者线性关系明显。随着色调角的增大,样品的明度也随之增大,说明黄色缅甸黄龙玉的明度较高,与肉眼观察结果相符合。但明度 L^* 与彩度 C^* 、彩度 C^* 与色调角 h° 的关系较弱。

由于彩度 C^* 和色调角 h° 是由色品坐标 a^* 和 b^* 计算得出,但 a^* 和 b^* 对两者的贡献不同。色品坐标 a^* 、 b^* 与 C^* 之间均存在高度正相关,但是 b^* 与 C^* 之间的相关性更强($r=0.998$, $R^2=0.925$),如图5b所示,拟合程度极好,具有明显的线性关系。因此,缅甸黄龙玉的彩度主要由 b^* 控制,表明随着缅甸黄龙玉彩度的增加,黄色比红色变化更明显。此外,色品坐标 a^* 与色调角 h° 之间存在高度负相关($r=-0.925$, $R^2=0.787$),如图5c所示,与 a^* 相比, b^* 与色调角 h° 之间的关系更加离散,因此缅甸黄龙玉的色调主要由 a^* 决定,表明随着缅甸黄龙玉色调角 h° 的增加,颜色由红色调向黄色调转变。

明度 L^* 与 a^* 之间呈高度负相关性($r=-0.844$, $R^2=0.993$)(图5d),表明随着缅甸黄龙玉红色调增加,样品的明度随之降低,与上述研究结论一致。

表2 颜色参数之间的相关性

Table 2 The correlation between color parameters

颜色参数	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
L^*	1	-0.844	0.507	0.198	0.887
a^*	-0.844	1	0.259	0.979	-0.925
b^*	0.507	0.259	1	0.998	0.549
C^*	0.198	0.979	0.998	1	-0.288
h°	0.887	-0.925	0.549	-0.288	1

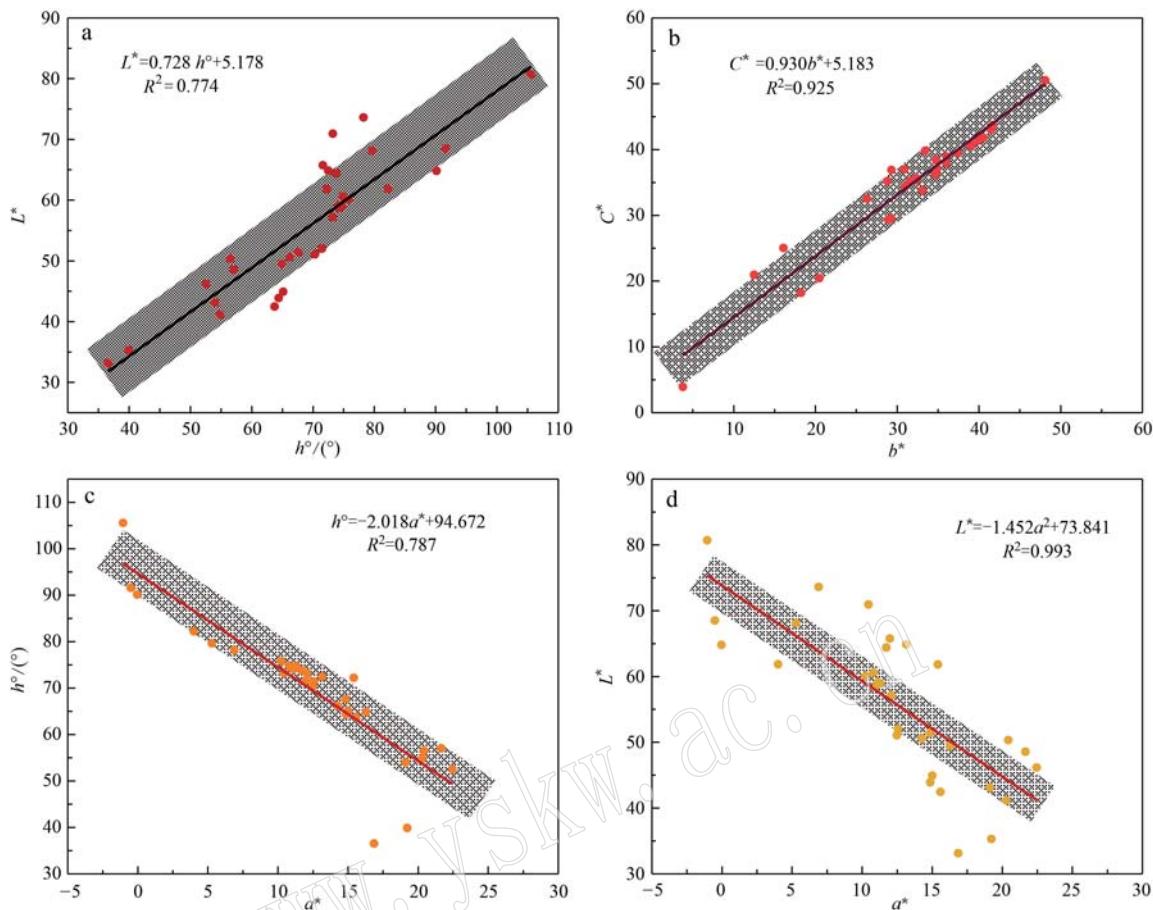


图 5 缅甸黄龙玉样品的颜色分析

Fig. 5 The color analysis of the Huanglong jade samples from Myanmar

a—明度 L^* 与色调角 h° 高度正相关; b—色品坐标 b^* 与彩度 C^* 高度正相关;d—色品坐标 a^* 与明度 L^* 高度负相关a—high positive correlation between the lightness L^* and the hue angle h° ; b—high positive correlation between the colour coordinate b^* and the chroma C^* ; c—high negative correlation between the colour coordinate a^* and the hue angle h° ; d—high negative correlationbetween the colour coordinate a^* and the lightness L^*

2.4 能量色散 X 射线荧光光谱分析

测试结果显示: 不同颜色的缅甸黄龙玉的 SiO_2 含量高达 99.31%~99.91%, 化学成分较纯净, 其他氧化物含量 Fe_2O_3 0.05%~0.36%, CuO 0.01%~0.02%, Cr_2O_3 0.02%~0.04%, NiO 0.01%~0.03%, K_2O 0.11%~0.50%, Sm_2O_3 0.05%~0.12%。其中 Fe、Cu、Cr 和 Ni 是过渡金属元素, 常与宝石的颜色有关。选取测试结果中相对含量较高的过渡金属元素 Fe 和 Cu, 采用双变量相关分析探究过渡金属元素及其相对含量与样品颜色之间的关系(表 3)。

结果表明, Fe_2O_3 含量与缅甸黄龙玉的明度 L^* ($r_{L^*} = -0.838$)、色调角 h° ($r_{h^\circ} = -0.778$) 均呈高度负相关(图 6a、图 6b), 且都在 0.01 水平(双尾)上显

表 3 双变量分析结果

Table 3 Results of bivariate correlation analysis

氧化物		L^*	C^*	h°
Fe_2O_3	r	-0.838 **	0.228	-0.778 **
	Sig	0.000	0.395	0.000
CuO	r	-0.626 *	0.022	-0.458
	Sig	0.017	0.940	0.100

注: r 是皮尔森相关系数, 用来衡量两个变量之间的相关性; Sig 是显著性 p 值, 表示相关性分析中两个变量之间的显著性水平。** 0.01 水平(双尾), 相关性显著; * 0.05 水平(双尾), 相关性显著。

著相关, 说明 Fe 含量对缅甸黄龙玉的明度和色调有显著影响, Fe_2O_3 含量与彩度 C^* ($r_{C^*} = 0.228$) 呈

低度正相关。CuO 含量与缅甸黄龙玉的明度 L^* ($r_{L^*} = -0.626$) 呈中度负相关, 与色调角 h° ($r_{h^\circ} = -0.458$) 呈低度负相关, 与彩度 C^* ($r_{C^*} = 0.022$) 呈

低度正相关。因此, 缅甸黄龙玉的颜色主要受铁元素的影响, 即铁元素含量越高, 明度和色调角越小, 色调趋于红色。

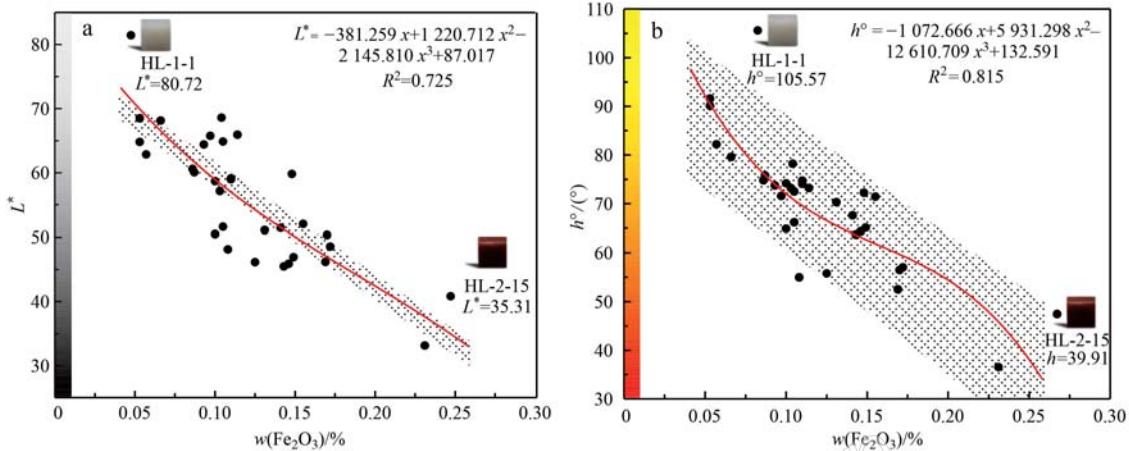


图 6 Fe_2O_3 含量与颜色参数的关系

Fig. 6 Relationships between the Fe_2O_3 content and color parameters

a— Fe_2O_3 含量与明度 L^* 高度负相关; b— Fe_2O_3 含量与色调角 h° 高度负相关

a—high negative correlation between the Fe_2O_3 content and the lightness L^* ; b—high negative correlation between the Fe_2O_3 content and the hue angle h°

2.5 电子探针分析

选取不同颜色的缅甸黄龙玉样品, 分别对样品的基质部分和金属氧化物部分进行电子探针测试(表4), 测试结果显示: 缅甸黄龙玉基质成分主要为

表 4 电子探针结果
Table 4 Results of electron microprobe

样品	基质			氧化物			$w_B/\%$
	HL-1-5-01	HL-1-16-01	HL-2-15-01	HL-1-5-02	HL-1-16-02	HL-2-15-02	
SiO_2	100.05	99.39	98.20	78.54	86.26	87.62	
FeO	0.00	0.00	0.02	17.44	13.26	11.37	
Na_2O	0.01	0.01	0.15	0.72	0.10	0.04	
Al_2O_3	0.00	0.01	0.00	0.70	0.46	0.08	
MnO	0.00	0.01	0.04	0.13	0.02	0.18	
MgO	0.15	0.12	0.00	0.28	0.23	0.15	
CaO	0.02	0.02	0.02	0.84	0.03	0.14	
K_2O	0.00	0.00	0.03	0.46	0.07	0.29	
ZnO	0.00	0.00	0.08	0.00	0.03	0.00	
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	
TiO_2	0.00	0.02	0.00	0.66	0.05	0.07	
CuO	0.00	0.10	0.01	0.00	0.07	0.00	
NiO	0.02	0.03	0.02	0.00	0.04	0.00	
SrO	0.01	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	
Total	100.26	99.75	98.63	99.81	100.65	99.94	

SiO_2 , 测得的金属氧化物为铁氧化物, 部分样品中铁氧化物含量高达 35.30%, 此外样品中还存在 Na、Al、Mn、Mg、Ca、K、Zn、Cr、Ti、Cu、Ni 及一些稀土元素。由于样品的电子探针测试结果不是纯净的 Fe 的氧化物, 所以无法判断铁氧化物的价态, 后续采用紫外-可见分光光谱进一步对铁的氧化物进行分析。

2.6 紫外-可见分光光谱分析

对不同颜色的缅甸黄龙玉进行紫外-可见吸收光谱测试(图7)。其中有色样品的吸收光谱形状基本相同, 光谱在波长 300~500 nm 范围内出现了强而宽的吸收带, 即样品对蓝紫区至紫外区具有较为广泛的吸收, 在蓝绿区附近吸光度迅速下降, 在黄区附近逐渐稳定。即缅甸黄龙玉主要吸收可见光中的紫区和蓝区, 根据颜色的补色原理, 样品主要呈现蓝紫色的补色橙黄色, 与缅甸黄龙玉样品的颜色特征相符。360 nm 附近的吸收峰归属于 Fe^{3+} 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$ 晶体场跃迁, 472 nm 附近的肩峰归属于 Fe^{3+} 的 $2({}^6\text{A}_1) \rightarrow 2({}^4\text{T}_1)(4\text{G})$ 跃迁(鲁智云等, 2020)。紫外-可见光谱中以 360 nm 和 472 nm 为中心的两个透射窗口决定了缅甸黄龙玉的色调, 当 472 nm 处肩峰逐渐增大时, 紫蓝色区域的宽吸收带逐渐加宽至绿色区域,

缅甸黄龙玉的色调角也会发生变化。当波长增大时,色调角减小,颜色向红色偏移。相比之下,对照样品(HL-1-1)没有显示 Fe^{3+} 离子的吸收光谱,在可见光波段吸收较弱,因此颜色接近无色。

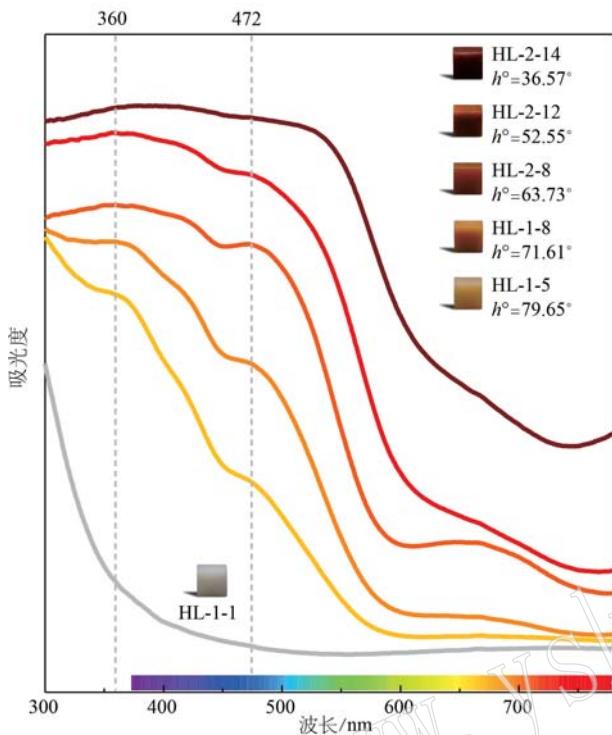


图 7 缅甸黄龙玉的紫外-可见光谱

Fig. 7 UV-Vis spectra of the Huanglong jade samples from Myanmar

缅甸黄龙玉样品中铁氧化物的含量较低,紫外-可见吸收光谱难以鉴别和定量分析,因此采用紫外-可见吸收光谱的一阶导数分析铁氧化物的种类及含量(Komadel *et al.*, 1998; Poulton and Canfield, 2005; Spinola *et al.*, 2018)(图 8)。

分析表明除了对照样品(HL-1-1)没有显示2个波谷,其余大部分样品均显示出2个波谷。第2波谷的位置基本均位于435 nm处,但主波谷的位置在520~580 nm之间变化。随着样品HL-1-5至HL-2-14的红色调加深,导致435 nm处的波谷逐渐平坦,520~580 nm处的主波谷位置逐渐向长波方向偏移。

前人研究发现赤铁矿在紫外-可见吸收光谱一阶导数曲线上显示出单个突出的峰,范围在555~575 nm附近(Deaton and Balsam, 1991; Balsam *et al.*, 2014)。随着赤铁矿浓度的增加,峰的高度增加,位置向长波方向偏移(Balsam *et al.*, 2014; Sandeep *et al.*, 2017)。针铁矿在紫外-可见吸收光谱一阶导

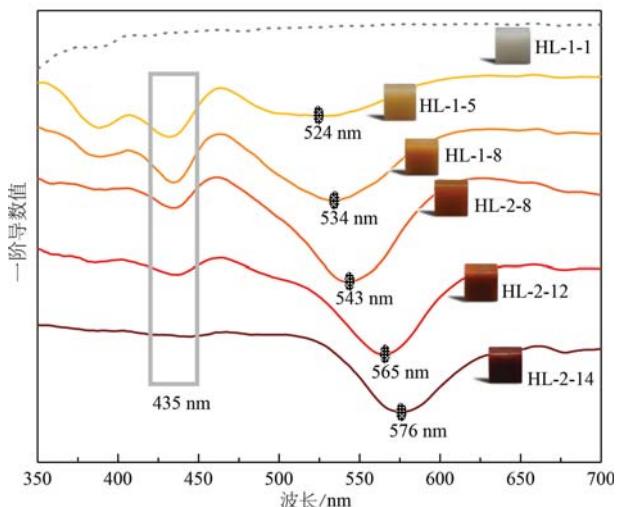


图 8 紫外-可见光谱的一阶导数曲线

Fig. 8 The first derivative curves of UV-Vis spectra

数曲线上呈现2个峰,主峰通常位于535~545 nm附近,次峰位于435 nm附近,仅在赤铁矿含量较低时才出现(周玮等, 2007)。随着浓度的增加,针铁矿的主峰与赤铁矿的峰具有相同的变化,但是针铁矿的次峰位置没有明显变化,只是高度随针铁矿浓度的增加而缓慢增加(Deaton and Balsam, 1991; Balsam *et al.*, 2014; Sandeep *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2021)。当赤铁矿和针铁矿同时存在时,赤铁矿在紫外-可见吸收光谱一阶导数曲线上的峰向短波移动,会遮挡针铁矿535 nm处的峰,因此435 nm处的峰可以更好的指示针铁矿(Balsam and Wolhart, 1993)。

样品HL-2-14在435 nm处的曲线变平坦,表明样品HL-2-14不含针铁矿,颜色由赤铁矿产生。样品HL-1-5至HL-2-14则均显示出2个峰,因此缅甸黄龙玉样品中含有赤铁矿和针铁矿两种致色矿物。随着样品HL-1-5至HL-2-14的红色调加深,即颜色色调角减小,435 nm处的波谷越来越平坦,说明红色样品比黄色样品所含的针铁矿少,而520~580 nm处的主波谷位置逐渐向长波方向偏移,表明赤铁矿含量增加。

针对紫外-可见吸收光谱一阶导数曲线中500~600 nm范围内主波谷的位置与颜色参数、Fe含量的相关性进行分析(表5)。主波谷位置与缅甸黄龙玉的明度、色调角呈高度负相关(明度: $r = -0.832$, $R^2 = 0.691$; 色调角: $r = -0.933$, $R^2 = 0.870$),随着主波谷位置向长波方向偏移,样品中铁含量增加,明

表5 样品主波谷位置与颜色参数、Fe含量的相关性
Table 5 Correlation between the position of the primary wave trough and color parameters and the Fe content of the sample

项目	L^*	C^*	h°	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$
主波谷位置	$r = -0.832^{**}$	-0.578	-0.933^{**}	0.514^*
Sig	0.000	0.012	0.000	0.029

注: r 是皮尔森相关系数, 用来衡量两个变量之间的相关性; Sig 是显著性 p 值, 表示相关性分析中两个变量之间的显著性水平。

** 0.01 水平(双尾), 相关性显著; * 0.05 水平(双尾), 相关性显著。

度与色调角均变小, 样品由黄色调向红色调转变(图9), 与前文中铁含量和明度、色调角呈负相关的结论相符。主波谷位置与色调角之间的 Pearson 相关系数 r 最高, 说明主波谷位置的变化可用于预测缅甸黄龙玉的色调。

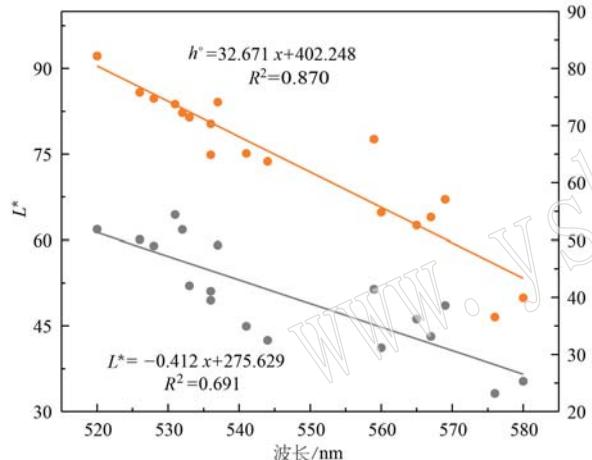


图9 主波谷位置与颜色参数的关系

Fig. 9 Relationship between the position of the primary wave trough and color parameters

对紫外-可见吸收光谱一阶导数峰高与色品坐标 a^* 、 b^* 的相关性进行分析(表6), 435 nm 处峰高

表6 样品紫外一阶导数峰高与色品坐标 a^* 、 b^* 的相关性
Table 6 Correlation between the peak height of the first order derivative of the UV-Vis absorption spectrum and color coordinates a^* and b^* of the sample

项目		a^*	b^*
435 nm 处峰高	r	-0.316	0.876^{**}
	Sig	0.317	0.000
520~580 nm 处峰高	r	0.802^{**}	0.439
	Sig	0.002	0.150

注: r 是皮尔森相关系数, 用来衡量两个变量之间的相关性; Sig 是显著性 p 值, 表示相关性分析中两个变量之间的显著性水平。

** 0.01 水平(双尾), 相关性显著; * 0.05 水平(双尾), 相关性显著。

与色品坐标 b^* 呈高度正相关($r = 0.876$), 520~580 nm 处峰高与色品坐标 a^* 呈高度正相关($r = 0.802$)。435 nm 处峰高和 520~580 nm 处峰高受针铁矿和赤铁矿的含量影响, 因此赤铁矿和针铁矿的含量可以用色品坐标 a^* 、 b^* 分别表征。随着色品坐标 b^* 值变大, 样品中针铁矿的含量增高, 样品颜色偏黄色调; 随着色品坐标 a^* 值变大, 样品中赤铁矿的含量增多, 样品颜色偏红色调。

3 结论

(1) 缅甸黄龙玉样品中石英的质量分数>99%, 并含有少量 Fe、Cu、Cr、Ni 等微量元素。属于隐晶质石英质玉, 少量针铁矿和赤铁矿是其呈色的主要原因。

(2) 缅甸黄龙玉样品的颜色跨度较大, 整体彩度偏高, 随着彩度的增加, 黄色比红色变化更明显。

(3) 缅甸黄龙玉的颜色主要受铁元素的影响, 紫外-可见光谱中 360 nm 和 472 nm 处的吸收峰归属于 Fe^{3+} 的电子跃迁, 以 360 nm 和 472 nm 为中心的两个透射窗口决定了缅甸黄龙玉的色调。通过紫外-可见吸收光谱一阶导数曲线能有效区分缅甸黄龙玉中针铁矿和赤铁矿的相对含量。主波谷位置在 500~600 nm 范围内向长波方向移动时, 赤铁矿含量增加, 缅甸黄龙玉由黄色调向红色调转变。一阶导数曲线的峰高可间接分析赤铁矿和针铁矿的含量, 通过色品坐标 a^* 、 b^* 分别表征, 随着色品坐标 b^* 值变大, 样品中针铁矿的含量增高; 随着色品坐标 a^* 值变大, 样品中赤铁矿的含量增多。

References

- Balsam W, Ji J, Renock D, et al. 2014. Determining hematite content from NUV/Vis/NIR spectra: Limits of detection[J]. American Mineralogist, 99(11~12): 2280~2291.
- Balsam W L and Wolhart R J. 1993. Sediment dispersal in the Argentine Basin: Evidence from visible light spectra[J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 40(4): 1001~1031.
- Chen Hua, Ke Jie, Zhou Danyi, et al. 2015. Discussion on the Nomenclature of Quartzose Jade with Different Commodity Names in China Based on the Gemological Characteristics[C]//Jewelry and Technology—Proceedings of China Jewelry Academic Exchange Conference

- (2015). Jewelry and Jade Jewelry Management Center of Ministry of Land and Resources, China Jewelry and Jade Jewelry Industry Association, 176~186 (in Chinese with English abstract).
- Deaton B C and Balsam W L. 1991. Visible spectroscopy—A rapid method for determining hematite and goethite concentration in geological materials[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 61(4): 628~632.
- Deng Weibin. 2017. SPSS 23 Chinese Edition Practical Course of Statistical Analysis 2nd Edition[M]. Beijing: Electronic Industry Press (in Chinese).
- Guo Wei and Wang Shiqi. 2017. Mineralogical characteristics and coloration mechanism of Nanhong agate from Baoshan, Yunnan Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(3): 419~430 (in Chinese with English abstract).
- Komadel P, Grygar T and Mehner H. 1998. Reductive dissolution and Mssbauer spectroscopic study of Fe forms in the fine fractions of Slovak Fe-rich bentonites[J]. *Clay Minerals*, 33(4): 593~599.
- Liu Wan. 2017. Analysis of the “Fading Phenomenon” of Huanglong jade from Xiaoheshan Area, Longling County, Yunnan Province [J]. *Modern Economic Information*, (2): 465~467 (in Chinese).
- Liu Xue. 2013. A new kind of jade: Huanglong jade[J]. *Mineral Resources and Geology*, (2): 162~168 (in Chinese).
- Luo Yueping and Wang Chunsheng. 2015. Differentiating Phanerocrystalline Quartzite from Cryptocrystalline Chalcedony Using Infrared Specular Reflection Technique[C]//Jewelry and Technology—Proceedings of China Jewelry Academic Exchange Conference (2015). Jewelry and Jade Jewelry Management Center of Ministry of Land and Resources, China Jewelry and Jade Jewelry Industry Association, 187~189 (in Chinese with English abstract).
- Lu Zhiyun, He Xuemei and Guo Qingfeng. 2020. Color and genesis of Beihong agate and its spectroscopic characteristics[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 40(8): 2 531~2 537 (in Chinese).
- Merino E, Wang Y and Deloule E. 1995. Genesis of agates in flood basalts; twisting of chalcedony fibers and trace-element geochemistry [J]. *American Journal of Science*, 295(9): 1 156~1 176.
- Meng Guoqiang, Chen Meihua, Jiang Jiali, et al. 2016. Structural characteristic and cause of colour of “Zhanguhong” agate from Xuanhua, Hebei Province[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 18(6): 28~34 (in Chinese with English abstract).
- Pei Jingcheng, Fan Luwei and Xie Hao. 2014. Study on the vibrational spectra and XRD characters of Huanglong jade from Longling County, Yunnan Province[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 34(12): 3 411~3 414 (in Chinese).
- Parali L, Garcia G J, Kibar R, et al. 2011. Luminescence behaviour and Raman characterization of dendritic agate in the Dereyalak village (Eskişehir), Turkey [J]. *Journal of Luminescence*, 131 (11): 2 317~2 324.
- Poulton S W and Canfield D E. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 214(3~4): 209~221.
- Spinola D N, Portes R D C, Srivastava P, et al. 2018. Diagenetic reddening of Early Eocene paleosols on King George Island, Antarctica [J]. *Geoderma*, 315: 149~159.
- Saminpanya S, Saiyasombat C, Chanlek N, et al. 2020. Trace elements content and cause of color in ancient treated carnelian and its natural counterpart from SE Asia [J]. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12(1): 1~11.
- Sandeep K, Shankar R, Warrier A K, et al. 2017. Diffuse reflectance spectroscopy of a tropical southern Indian lake sediment core: A window to environmental change[J]. *Episodes*, 40(1): 47~56.
- Tian Long. 2012. Coloring mechanism of Huanglong jade[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 31(2): 306~311 (in Chinese with English abstract).
- Wu C, Long H, Cheng T, et al. 2021. Quantitative estimations of iron oxide minerals in the Late Pleistocene paleosol of the Yangtze River Delta: Implications for the chemical weathering, sedimentary environment, and burial conditions[J]. *Catena*, 207: 105662.
- Wen Lu, Liang Wanxue, Zhang Zhenggang, et al. 1989. Mineral Infrared Spectroscopy[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1~190 (in Chinese).
- Yao Xue. 2007. Gemmological characteristics of yellow siliceous jade, Yunnan Province[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 9(2): 13~14 (in Chinese).
- Zhou Wei, Ji Junfeng, Balsam W, et al. 2007. Determination of goethite and hematite in red clay by diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Geological Journal of China Universities*, (4): 730~736 (in Chinese).
- Zhang X M, Ji L and He X M. 2020. Gemological characteristics and origin of the Zhanguhong agate from Beipiao, Liaoning Province, China: A combined microscopic, X-ray diffraction, and Raman spectroscopic study[J]. *Minerals*, 10(5): 401.
- Zhang Yong, Wen Ran, Ke Jie, et al. 2016. Coloration of yellow and red colored quartzite jade[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(1): 139~146 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈 华, 柯 捷, 周丹怡, 等. 2015. 从我国不同商品名称石英质玉石的宝石学特征探讨其定名 [C]//珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会论文集(2015). 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心、中国珠宝玉石首饰行业协会, 176~186.

邓维斌. 2017. SPSS 23 中文版统计分析实用教程(第2版) [M]. 北京: 电子工业出版社.

郭 威, 王时麒. 2017. 云南保山南红玛瑙矿物学特性及致色机理探究 [J]. 岩石矿物学杂志, 36(3): 419~430.

刘 婉. 2017. 云南龙陵小黑山地区黄龙玉“褪色现象”解析 [J]. 现代经济信息, (2): 465~467.

刘 学. 2013. 一种新玉种——黄龙玉 [J]. 矿产与地质, (2): 162~168.

罗跃平, 王春生. 2015. 应用红外镜面反射法区别显晶质石英岩和隐晶质玉髓 [C]//珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会论文集(2015). 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心、中国珠宝玉石

首饰行业协会, 187~189.

鲁智云, 何雪梅, 郭庆丰. 2020. 北红玛瑙的颜色成因及光谱学特征研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 40(8): 2 531~2 537.

孟国强, 陈美华, 蒋佳丽, 等. 2016. 河北宣化“战国红”玛瑙的结构特征及颜色成因 [J]. 宝石和宝石学杂志, 18(6): 28~34.

裴景成, 范陆薇, 谢 浩. 2014. 云南龙陵黄龙玉的振动光谱及 XRD 光谱表征 [J]. 光谱学与光谱分析, 34(12): 3 411~3 414.

田 隆. 2012. 五颜六色的黄龙玉及致色机理 [J]. 岩矿测试, 31(2): 306~311.

闻 轶, 梁婉雪, 章正刚, 等. 1989. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1~190.

姚 雪. 2007. 云南黄色硅质岩玉的宝石学特征 [J]. 宝石和宝石学杂志, 9(2): 13~14.

周 玮, 季峻峰, Balsam William, 等. 2007. 利用漫反射光谱鉴定红粘土中针铁矿和赤铁矿 [J]. 高校地质学报, (4): 730~736.

张 勇, 魏 然, 柯 捷, 等. 2016. 黄色和红色石英质玉石的颜色成因研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 35(1): 139~146