

彩斑菊石宝石学特征研究

沈春霞, 廖 佳, 李国贵, 袁 强, 曹凌燕, 王 玥

(国家金银珠宝饰品质量监督检验中心(四川), 四川 成都 600041)

摘 要: 彩斑菊石是一种主要来自加拿大阿尔伯塔省地区开采出的具有彩虹色晕彩的螺状糕菊石属化石壳碎片, 经涂塑处理后以 ammolite (彩斑菊石) 的商品名出售的有机宝石, 常具红、绿、蓝等单色或多色彩斑。利用常规宝石学测试、激光拉曼光谱测试、紫外-可见光谱测试、扫描电镜测试等方法, 对彩斑菊石及菊石碎块共 9 块样品的宝石学特征、谱学特征、微观形貌特征、颜色成因进行了分析和研究。结果显示, 彩斑菊石在显微镜下观察可见拼合或涂塑层, 具典型薄层状结构; 表面不同区域的颜色与文石层结构密切相关, 随着文石层厚度和紧密程度的增加, 颜色逐渐向可见光长波方向变化, 推测彩斑菊石的颜色主要与文石层厚度有关, 并由文石层的干涉作用所致。

关键词: 彩斑菊石; 菊石; 结构; 颜色成因

中图分类号: Q915.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)SI-0111-08

A study of gemological characteristics of ammolite

SHEN Chun-xia, LIAO Jia, LI Guo-gui, YUAN Qiang, CAO Ling-yan and WANG Yue

(National Gold and Silver Jewelry Quality Supervision and Inspection Center(Sichuan), Chengdu 600041, China)

Abstract: Ammolite is a kind of organic gemstone that often shows red, green and blue iridescence after coating. It is mainly obtained from iridescent fossilized ammonite shells mined in Alberta, Canada. In this paper, the authors studied the samples by conventional gemological testes, Raman spectrum, UV-Vis spectrum, and scanning electron microscope. The gemological characteristics, chemical composition, surface micro-topography and color origin were analyzed. The results show that the split and coated layer can be observed under the microscope. The surface colors in different areas of the ammonite are closely related to the layer structure. With thicker and tighter aragonite layers, the color of ammonite shifts toward longer wavelength in the visible region. According to the results obtained, the color of ammonite is probably caused by interference effect of the aragonite layers.

Key words: ammolite; ammonite; structure; coloration

彩斑菊石是一种具有晕彩效应的有机宝石, 其主要来源为加拿大阿尔伯塔省地区开采的具有彩虹色晕彩的螺状糕菊石属化石壳。抛光表面叠成的文石片晶使之显示以红、绿色为主的晕彩, 这些具晕彩的菊石壳碎片经涂塑处理后, 常以 ammolite (彩斑菊石) 的商品名出售(李娅莉等, 2006)。菊石是一种已灭绝的海洋软体无脊椎动物, 整体形状多成壳状包围的螺状旋转形, 因表面常具有类似菊花的线纹

而得名。菊石生存于泥盆纪至白垩纪, 与恐龙同期在地球上灭绝。糕菊石属具有独特的生态位置, 其后的成岩作用保留了菊石壳的钙质外壳, 使得糕菊石的化石显示出与众不同的色彩和光泽(阴家润等, 2008)。在所有菊石化石品种中能制成彩斑菊石的化石只能从加拿大境内的内熊瓜组和美国境内的皮埃尔页岩组发现。品质最佳的彩斑菊石产于加拿大落基山东麓的圣玛丽河, 大多数菊石壳因没有

收稿日期: 2016-10-31; 修订日期: 2016-11-15

作者简介: 沈春霞(1986-), 女, 工程师, 英国宝石协会 FGA, 国家注册珠宝鉴定师 CGC, 从事珠宝玉石鉴定工作, E-mail: 123375499@qq.com。

足够的厚度层或彩斑效果而不能用于加工成宝石(Mychaluk *et al.*, 2001)。彩斑菊石于1981年被国际珠宝联合会(CIBJO)正式列为宝石。彩斑菊石产量很低,在矿区,从165 000吨开采出的页岩中能得到105 000克拉(21 公斤)菊石加工成彩斑菊石,这相当于每吨页岩只有0.64 克拉可用作宝石。

目前,学者主要采用了X射线粉晶衍射、电子探针、傅立叶红外光谱等测试方法对菊石的成分和矿物类型进行了研究(肖滢等,2009)。结果显示,菊石的表面矿物成分为方解石,表层之下的主体矿物成分为文石;各颜色区域在成分上没有明显差异,说明彩斑菊石的彩斑颜色不是由差异性致色元素引起;红外测试在 $600\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 具与矿物文石一致的红外特征图谱, $2\,500\sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$ 具有有机质

C—H键的伸缩振动谱带及有机质官能团振动谱带等,说明其成分为生物成因文石。然而,对于彩斑菊石价值的关键因素颜色,在相关报道中未给予解释,其独特的结构也未给予清晰的描述。本文通过宝石学常规测试、紫外-可见光光谱仪测试、扫描电镜观察及分析等方法,着重解释其晕彩的成因以及影响其颜色的因素,并根据市场情况给予相关建议。

1 样品及常规宝石学特征测试

测试用的9件样品均来自加拿大阿尔伯塔省南部矿区,由加拿大 Korite Auroroa Aureola 彩斑菊石公司提供,编为1~9号(图1)。其中样品1、2、3贴水晶膜,归为A组;样品4、5、6覆树脂膜,归为

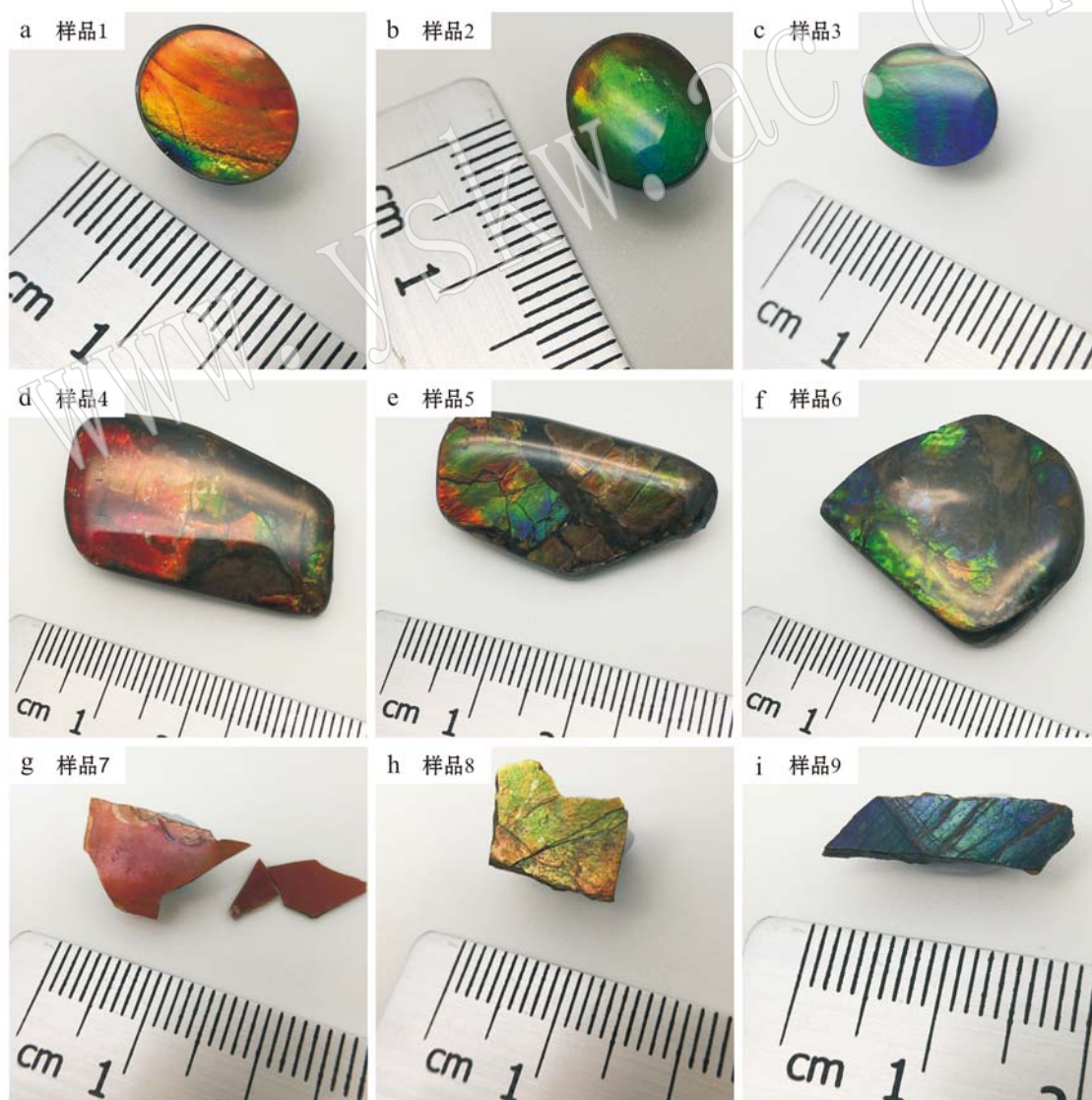


图1 彩斑菊石及菊石化石碎块样品
Fig. 1 Samples of ammolite and ammonite

B组;样品 7、8、9 为未加工的糕菊石,属化石壳碎块,分别显示较为单一的红色、黄绿色、蓝色,归为 C 组。A、B 组均为彩斑菊石。

利用莫氏硬度笔测试, C 组的样品 7、8、9 菊石碎块可以被萤石(H=4)划动,不被方解石(H=3)划动,推测 H 为 3~4(表 1)。通过静水称重的方法对 C 组样品比重进行测试,样品 7、8、9 的比重分别为 2.667、2.772、2.729 ,平均 2.72 。由于在拉曼光谱测试中检测到黄铁矿的存在,推测黄铁矿的侵入可能增加了菊石整体比重,导致 C 组样品比重出现偏差。对 C 组样品采取“树脂包镶抛光法”测试其折射率,所测结果略有波动,平均折射率为 1.525 ~ 1.670,二轴晶,负光性,双折射率 0.135。由于测试样品数量有限,该波动不能说明不同颜色样品之间折射率的差异关系。在长波为 365 nm、短波为 254 nm 的紫外荧光灯下观察,显示中等姜黄色(蓝绿色、黄色样品)到暗褐红色(红色样品)荧光,长短波强弱区分不明显。彩斑菊石未加工时(C 组)可呈丝绢光泽,成品为玻璃光泽(A 组)或树脂光泽(B 组),成品

光泽由表层材料决定,在未加工且薄片状下可呈半透明至透明状,通常情况下因加工时保留围岩或贴附其它材料,彩斑菊石成品多为不透明。

表 1 样品宝石学性质测试结果	
Table 1 Test results of gemological properties of samples	
种类	结论
莫氏硬度	3~4
平均比重	2.72
折射率及双折射率	折射率: 1.525~1.670; 二轴晶负光性, 双折射率 0.135
荧光	姜黄色到暗红色荧光
光泽	丝绢光泽/玻璃光泽/树脂光泽
透明度	半透明至透明
放大观察	薄层状结构,拼合层或涂塑层,气泡

显微镜下放大观察 A 组样品,因表面贴有水晶膜,侧面可见明显拼合层,菊石层厚度不足 1 mm。由于菊石主要成分为文石,硬度低、脆性大,贴膜方法有效保护了菊石层,防止其碎裂、被氧化、色泽变弱(图 2)。

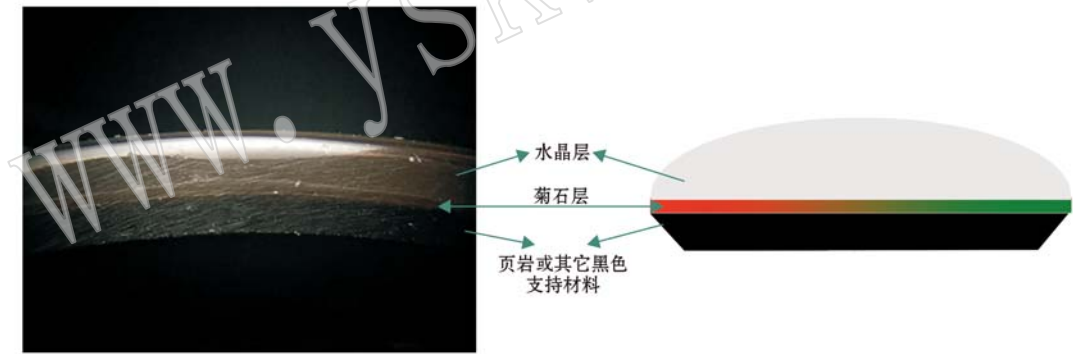


图 2 水晶做顶拼合结构图

Fig. 2 Structure of ammolite with crystal covering layer

B 组涂塑处理彩斑菊石,表面材料为胶面,形状随形。放大观察可见侧面及内部含大量因加工而留下的气泡,硬度低,表面磨损程度严重(图 3)。B 组样品色斑均呈碎块状,推测该方法适合质量稍差的菊石细小碎块。

C 组未经人工处理的菊石碎块侧面具有明显的分层现象(图 4a)。垂直变彩面观察,在破损处可见明显阶梯状断口(类似于贝壳的层状结构)。在样品 8 中,放大 10 倍的条件可观察到阶梯状断裂薄层中(图 4b),在放大 45 倍时,可见到更细微的薄层结构(图 4c)。

2 谱学特征分析

2.1 激光拉曼光谱仪测试及分析

采用国家金银珠宝首饰质量监督检验中心(四川)激光拉曼光谱仪对样品 7、8、样品 9 在 100 ~ 1 000 cm^{-1} 和1 000 ~ 2 000 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱进行采集。设备型号为 Renishaw inVia,工作环境温度为 22℃,相对湿度 41 %,激光波长 532 nm,激光能量 1 %,光栅1 800 l/mm(vis),扫描时间 10 s,积分次数 2 次,分辨率<1 cm^{-1} ,光斑<1 μm 。

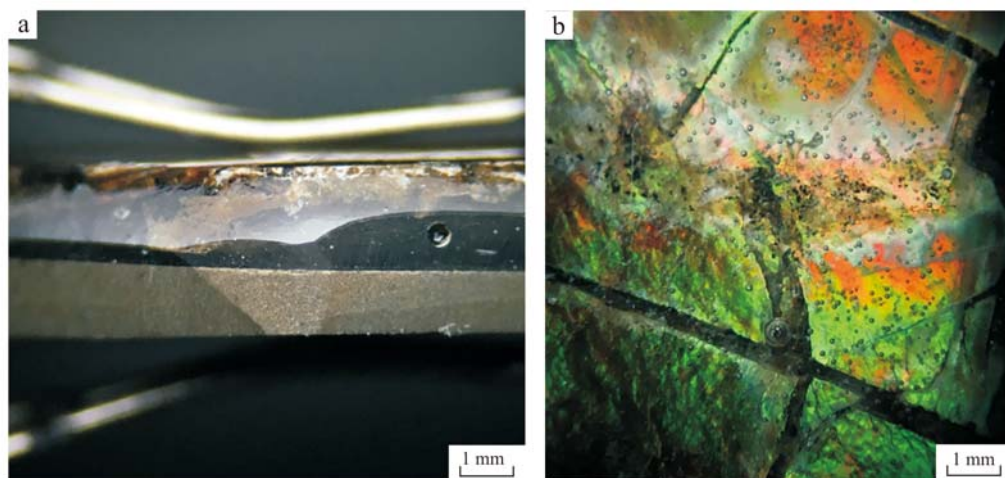


图 3 B 组样品在侧面及内部普遍性存在气泡

Fig. 3 Bubbles in Group B samples are common on the sides and inside

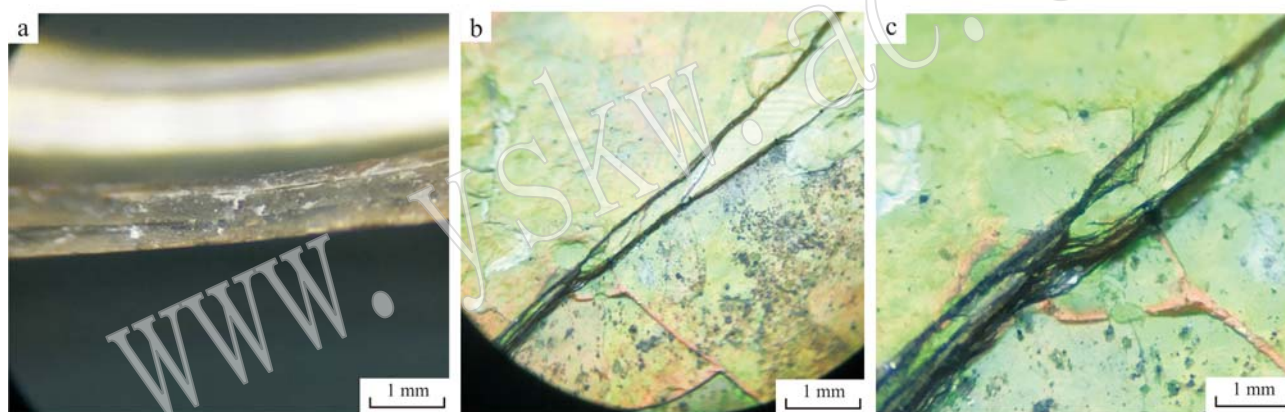


图 4 C 组菊石显微镜下观察特征

Fig. 4 Characteristics of Group C samples under microscope

测试结果(图 5)显示,符合文石的拉曼光谱特征。其中 1084 cm^{-1} 归属于 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 基团对称伸缩振动, 705 cm^{-1} 归属于面外弯曲振动(付培歌等, 2013)。由于样品普遍存在较强的荧光,几乎无法分辨 153 、 180 、 206 cm^{-1} 等晶格振动拉曼峰。

此外,在放大 500 倍情况下,对 C 组样品 8 中具有强光泽的黄色颗粒状包体进行了测试,可见与 $\text{Fe}-[\text{S}_2]$ 变形振动相关的 338 cm^{-1} 和与 $\text{Fe}-[\text{S}_2]$ 伸缩振动相关的 372 cm^{-1} 峰(图 6),与黄铁矿拉曼振动峰一致(黄菲等, 2009; RRUFF, 2016)。推测黄铁矿的侵入可能增加了菊石整体比重,导致 C 组样品比重出现偏差。

2.2 紫外-可见光谱测试及分析

在国家金银珠宝首饰质量监督检验中心(四川)

对 1~9 号样品进行了紫外-可见光谱测试,设备型号为 GEM3000 II 型珠宝检测仪,工作环境温度为 22°C ,相对湿度 42%,积分时间 144 ms,平均次数 8 次,波段 $200\sim1000\text{ nm}$,测试人:沈春霞。测试点位及图谱如图 7 所示。

彩斑菊石可表现出从红色到紫色的颜色变化,在每平方厘米上会出现 1~3 种甚至更多的颜色组合方式。表面的色彩随着观察者和光线的角度而变化,分别表现为红色转向绿色的变化,绿色转向蓝色的变化等等。由测试结果可以清楚的得出,9 块样品显示的色斑色与反射峰均一一对应,特别是一块样品上出现 2 色至 3 色彩斑时,不同的位置峰位变化更加明显,说明彩斑菊石的颜色主要由物理致色,但不能排除固有微量元素致色影响。

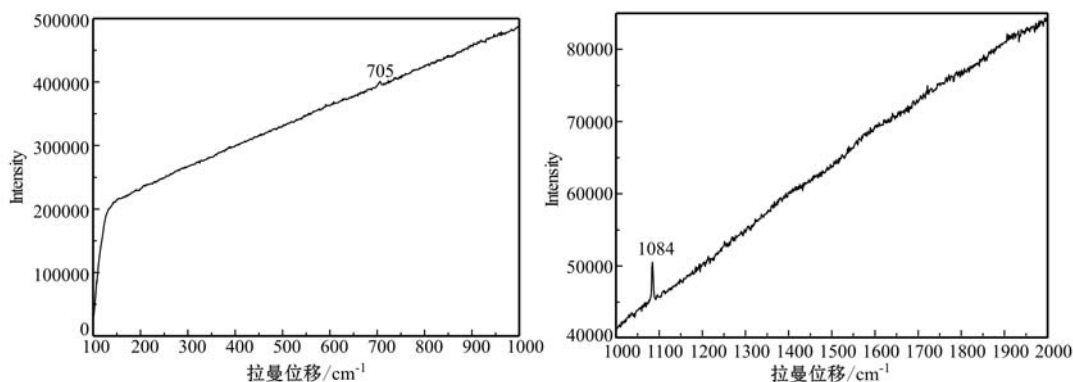


图 5 C 组菊石样品的拉曼图谱

Fig. 5 Raman spectra of ammolite in Group C

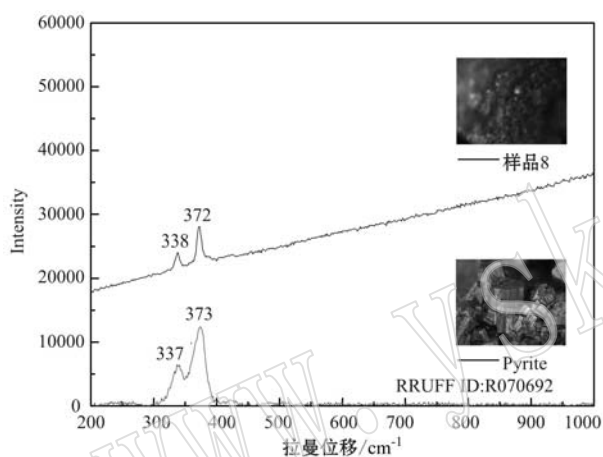


图 6 样品 8 中黄铁矿的拉曼图谱

Fig. 6 Raman spectra of pyrite in Sample 8

3 扫描电镜观察微观结构及分析

为了更清晰地了解各色彩斑菊石颜色与结构的关系,分别对样品 7、8、9 采用树脂包镶抛光制样,在四川大学化学分析测试中心采用 JSM-7500F 型扫描电镜观察其表面与截面微观形貌,电压 15 kV,室温 16℃,测试者:汪东,所测结果见图 8 和表 2。

在放大 1 000 倍条件下用扫描电镜观察,发现随着菊石颜色向短波长方向的变化,C 组样品表面的层状结构边缘方向由有序逐渐变为无序、由显示 2~3 层的沟壑状层状结构变为致密的梯田状层状结构。在放大 12 000~14 000 倍条件下观察截面文石层形貌及厚度,发现随着文石层厚度的增加,颜色逐渐向可见光长波方向变化。

综合该测试所采用的制片方法“树脂包镶法”抛

光所致的微观崩塌程度推测,文石层最厚的红色菊石韧性高于次之的绿色,绿色韧性高于文石层最薄的蓝色,即菊石脆性逐渐向可见光短波方向增大。

4 颜色成因探讨

紫外可见光光谱仪测试结果表明,彩斑菊石的颜色主要由物理致色,结合彩斑菊石典型薄层状结构,可以用“薄膜干涉”解释成因:当光通过文石薄层时发生干涉,从各薄膜底部反射的光与薄层顶部反射的光相互叠加,使原本无色的文石层出现五颜六色的干涉色。

根据扫描电镜观察微观形貌表面:不同颜色菊石均呈层状堆叠结构,导致出现不同颜色的因素与文石层结构密切相关,随着文石层厚度的增加,颜色逐渐向可见光长波方向变化。

目前解释彩虹色晕彩现象的原因主要有两种:干涉与衍射(张蓓莉等 2006)。菊石的文石结构成层状,推测单层结构中由斜方晶系的文石拼接而成,在同一层的文石与文石之间的缝隙当达到衍射条件时,足以形成纯正的光谱色。在此次扫描电镜观察中,未能检测到同层文石之间有规律的槽或缝隙,因此难以论证衍射致色的成因。

5 相关建议

随着消费者对各类宝石认知度的提升以及购买能力的提高,彩斑菊石饰品近年已逐渐进入中国市场并呈现快速增长的趋势。其成品主要有戒指、吊坠、胸针、耳钉等。珠宝玉石检测机构,如国家

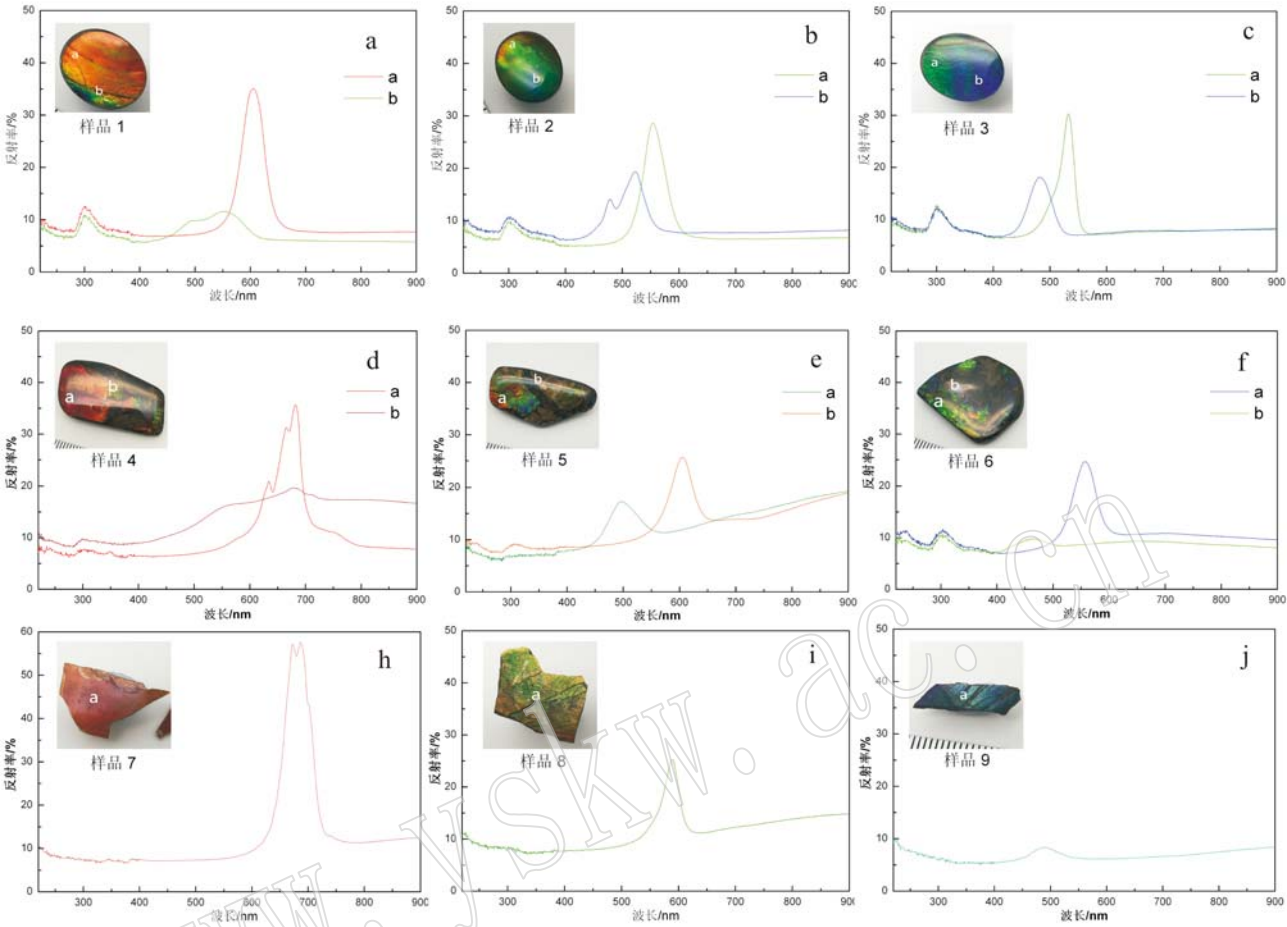


图 7 样品的紫外-可见光谱
Fig. 7 UV-Vis spectra of samples

表 2 C 组样品扫描电镜形貌观察描述及特征对比

Table 2 SEM morphology observation and characteristic contrast of Group C samples			
样品	表面色斑色	放大 1 000 倍表面文石层(未抛光表面)	放大 12 000~14 000 倍截面文石层(抛光截面)
7	单一红色	层状边缘具方向性,呈平坦沟壑状	具一定脆性,抛光致崩塌程度不明显,长方板状规则有序排列;厚 $0.30 \pm 0.02 \mu\text{m}$
8	单一黄绿色	层状边缘具一定方向性,呈层状波浪状	脆性较强,抛光致崩塌程度较严重,文石层轮廓较模糊呈板状排列;厚 $0.20 \pm 0.02 \mu\text{m}$
9	单一蓝色	层状边缘无方向性,呈平缓梯田状	脆性大,抛光致崩塌程度严重,文石层轮廓模糊呈薄片致密状排列;厚 $0.05 \sim 0.10 \mu\text{m}$

金银珠宝首饰质量监督检验中心(四川)已陆续收到商家的彩斑菊石饰品,要求出具检测报告。但目前国家标准化委员会未将彩斑菊石纳入国家标准中,在一定程度上抑制了彩斑菊石在国内市场的发展。因此,建议尽快开展彩斑菊石检测的相关标准工作,适应目前的珠宝市场需求。

6 总结

(1) 彩斑菊石莫氏硬度为 3~4,平均比重为 2.72,平均折射率 1.525~1.670,二轴晶负光性,双折射率 0.135,显示中等姜黄色到暗褐红色荧光,长

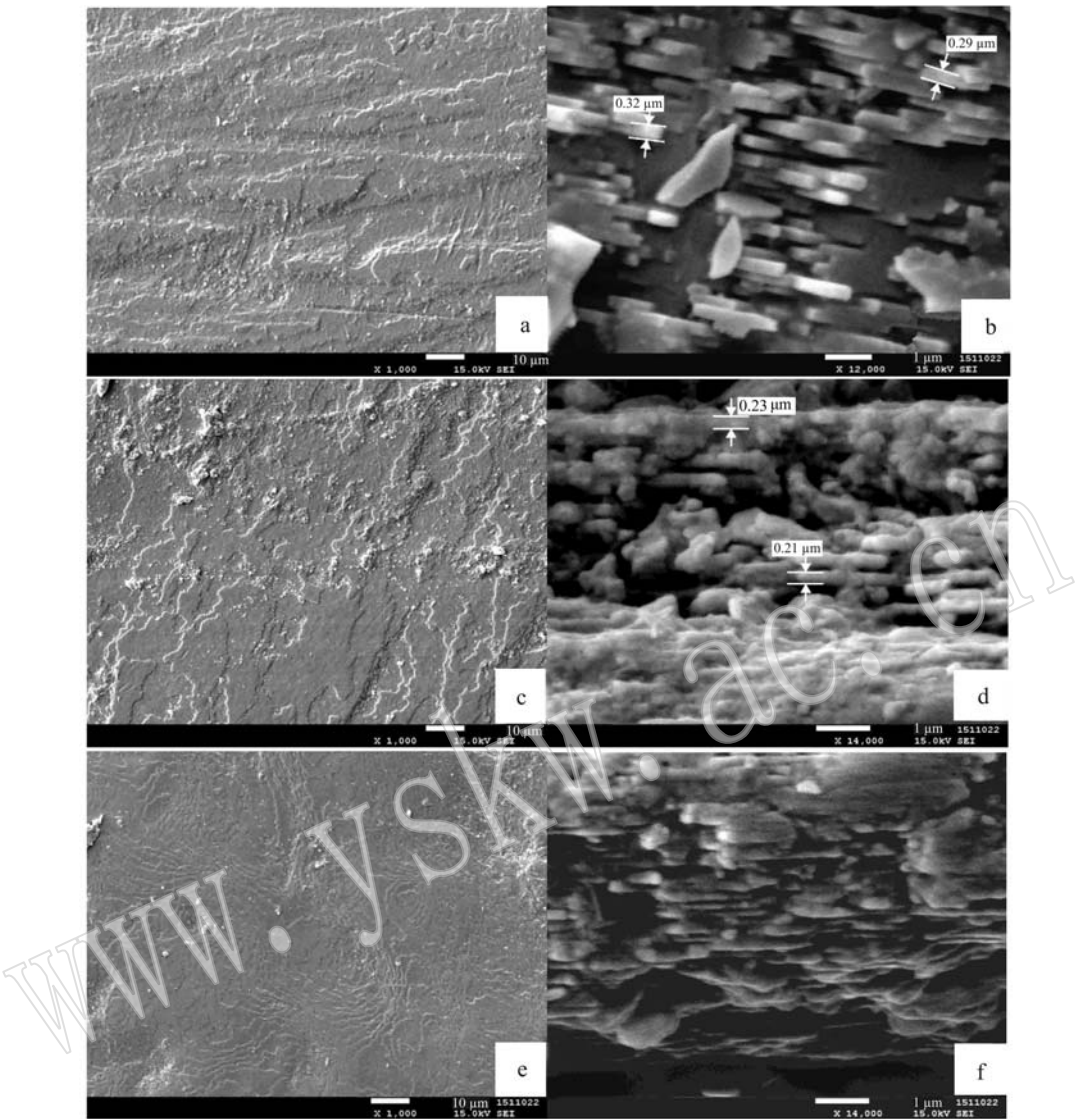


图 8 C 组菊石表面及截面 SEM 形貌照片

Fig. 8 SEM images of ammonite from Group C samples

a—样品 7 表面；b—样品 7 截面文石层；c—样品 8 表面；d—样品 8 截面文石层；e—样品 9 表面；f—样品 9 截面文石层

a—surface topography of Sample 7；b—morphology of the aragonite layers in Sample 7；c—surface topography of Sample 8；

d—morphology of the aragonite layers in Sample 8；e—surface topography of Sample 9；f—morphology of the aragonite layers in Sample 9

短波强度区分不明显；光泽为树脂到玻璃光泽，不透明；放大观察，成品可见大量气泡或拼合层，未加工的菊石碎块侧面具明显分层现象。

(2) 拉曼光谱测试彩斑菊石符合文石的拉曼光谱特征，紫外-可见光谱测试说明颜色主要由物理致色，但不排除固有微量元素致色因素。

(3) 扫描电镜微观结构观察(在相同倍数条件下)，菊石结构呈层状堆叠结构，随着颜色向短波长方向的变化，其层状结构边缘由有序逐渐变为无序；随着文石层厚度的增加，颜色逐渐向可见光长波方

向变化；综合微观观察“树脂包镶法”抛光所致的崩塌程度推测菊石脆性逐渐向可见光短波方向增大。

(4) 彩斑菊石具典型薄层状结构，可以用“薄膜干涉”解释颜色成因；颜色随着文石层厚度的增加，逐渐向可见光长波方向变化。衍射致色的成因在本次测试中未能证明，需进一步测试加以佐证。

致谢 论文测试过程中得到了四川大学化学分析测试中心汪东教授大力支持，该论文样品由加拿大 Korite Aurorora Aureola 公司提供，特此致谢。

References

- Fu Peige and Zheng Haifei. 2013. Raman spectra of aragonite and calcite at high temperature and high pressure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 6: 1 557~1 561(in Chinese with English abstract).
- Huang Fei, Kou Daming, Yao Yuzeng, *et al.* 2009. Study on structure and phase transformation laws of natural FeS₂ whisker by Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 8: 2 112~2 116(in Chinese with English abstract).
- Mychaluk K A, Levinson A and Hall R L. 2001. Ammolite: Iridescent fossilized Ammonite from southern Alberta, Canada[J]. Gems& Gemology, 37(1): 4~28.
- Li Yali, XueQinfang, Li Liping, *et al.* 2006. Gemological Course[M]. China University of Geosciences, 304~305(in Chinese with English abstract).
- RRUFF. PyriteR070692[EB/OL]. <http://rruff.info/pyrite/display=default/R070692>, 2016-10-25.
- Xiao Ying and Shi Qing. 2009. A preliminary study on colored in the Ammonite in the domestic market[A]. China Jewellery Seminar [C], 111~115(in Chinese with English abstract).
- Yin Jiarun, Tian Ying and Zhang Yi. 2008. Late Cretaceous Ammonite fossil and Canadian gemstone-ammolite[J]. Natural Forum, 30(3): 160~163(in Chinese with English abstract).
- Zhang Beili. 2006. Systematic Gemology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 287~294(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 付培歌, 郑海飞. 2013. 高温高压下文石和方解石的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 6: 1 557~1 561.
- 黄菲, 寇大明, 姚玉增, 等. 2009. 拉曼光谱研究天然 FeS₂ 光谱晶体结构及相变规律[J]. 光谱学与光谱分析, 8: 2 112~2 116.
- 李娅莉, 薛秦芳, 李立平, 等. 2006. 宝石学教程[M]. 中国地质大学出版社, 304~305.
- 肖滢, 石卿. 2009. 国内市场上彩斑菊石的初步研究[A]. 中国珠宝首饰学术交流会[C]. 111~115.
- 阴家润, 田莹, 张毅. 2008. 晚白垩世菊石化石与加拿大彩斑宝石[J]. 自然杂志, 30(3): 160~163.
- 张蓓莉. 2006. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社, 287~294.