

· 宝玉石矿物学 ·

云南保山南红玛瑙矿物学特性及致色机理探究

郭 威¹, 王时麒^{1,2}

(1. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871)

摘 要: 通过光学显微镜、X射线粉晶衍射、X射线荧光光谱、电感耦合等离子体质谱、电子探针等测试分析手段对云南保山南红玛瑙的岩相学、矿物组成、化学成分等进行了系统研究,在此基础上进一步通过扫描电镜、X射线能谱元素面扫描、激光共聚焦显微拉曼分析了南红玛瑙致色矿物形貌、元素分布及矿物物相构成。研究表明,保山南红玛瑙主要矿物为石英(>95%,质量分数),主要结构为粒状结构和纤维结构,次要矿物为斜硅石及方解石等,并含有吸附水和结构水两种状态水。致色矿物主要以小于1 μm 球状矿物颗粒、2~10 μm 絮状似球状集合体、针状矿物颗粒和不规则形态矿物集合体这4种类型存在,元素分析显示其为含铁矿物。显微拉曼进一步确认南红玛瑙的颜色是由含铁矿物所致,其中红色致色主要为赤铁矿,黄色致色主要为针铁矿,铁矿物的具体存在形式及其分布方式对南红玛瑙的价值具有决定性作用。本工作为南红玛瑙矿物学特性以及致色机理研究提供了有价值的参考信息,对完善其知识体系和推动南红玛瑙文化有重要意义,同时对借助共聚焦显微拉曼等微区表征技术推动宝玉石研究提供了新思路。

关键词: 南红玛瑙; 致色矿物; 赤铁矿; 针铁矿; 云南保山

中图分类号: P619.28⁺3; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)03-0419-12

Mineralogical characteristics and coloration mechanism of Nanhong agate from Baoshan, Yunnan Province

GUO Wei¹ and WANG Shi-qi^{1,2}

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Gem Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In this paper, microscopic observation, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma (ICP) and electron probe micro-analyzer (EPMA) technologies were used to investigate the characteristics of petrography, mineral and chemical composition of Nanhong agates from Baoshan, Yunnan Province. Moreover, scanning electron microscopy (SEM), energy disperse spectroscopy mapping (EDS-Mapping) and laser confocal microscope Raman were used to investigate the morphologic structure, chemical component and mineral phase composition of colored minerals. The results show that Nanhong agate mainly consists of quartz (>95%) and the most common structures are fiber and granular structures. Nanhong agate has some auxiliary minerals including coesite and calcite and contains two kinds of water for adsorbed water and structure water. The colored minerals could be divided into four categories, i. e., medicine balls mineral grains with diameter less than 1 μm , flocculent globular aggregations with 2~10 μm , needle-like mineral particles and irregular shape mineral types, and all of them have iron minerals. Furthermore, micro Raman study shows that the color of Nanhong agate results from iron minerals, and goethite and hematite could bring red and yellow color

收稿日期: 2017-01-16; 接受日期: 2017-04-10

作者简介: 郭 威(1979-), 女, 硕士, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: lpguo@163.com; 通讯作者: 王时麒(1937-), 教授, 研究方向为珠宝玉石鉴定及研究, E-mail: pkugac@pku.edu.cn.

respectively. The value of Nanhong agate depends on content form and distribution of iron minerals. This study not only provides useful reference information for Nanhong agate research and has important significance for completing the knowledge system and promoting Nanhong agate culture but also offers a new way for investigating gemstones by using micro Raman technology.

Key words: Nanhong agate; colored minerals; hematite; goethite; Baoshan, Yunnan Province

南红玛瑙,古时称“赤玉”,早在距今3 000年前的古金沙国就有使用,根据史料记载其使用贯穿古滇国、战国直至清晚期,其第一次鼎盛时期是在清朝乾隆年间,清皇室对这种玛瑙青睐有加。由于其兼具白玉的油润细腻和红珊瑚的色彩浓丽,因而备受人们的喜爱和推崇(曹妙聪等,2013)。虽然南红玛瑙开采时间很早,但是由于开采困难、原料多裂等特征,流通市面上的南红玛瑙少之又少。近年伴随云南和四川等地新的南红玛瑙矿床的发现,南红玛瑙才重新回归人们的视野。

谈及玛瑙,其科学研究始于上世纪,研究内容包括玛瑙物理性质、不同地区玛瑙矿床、玛瑙结构特征及天然玛瑙低温离子着色工艺等(王晓建,1981;陈一鹏等,1985;胥洁如,1988;李海负,1991;李珍,1997;苏琳等,2008),以及针对玛瑙的颜色影响因素、环带形成机理、包裹体研究、系统分类水含量及成因机制等(才文博,2000;江辉等,2002;毛立音,2006;贾小清,2008)。南红玛瑙虽然开采时间早,但由于市面上流通较少,因此对它的科学研究相对较晚,且研究重点主要是基本宝石学描述、市场鉴定、优劣鉴别、市场评价以及收藏价值(刘仲龙,2012;张然,2013),而涉及特定产地的南红玛瑙的研究可以说是刚刚起步(赵云淼,2015),研究包括四川凉山地区样品折射率、相对密度、结构特点、主要矿物等常规宝石学特征以及不同地区样品手标本差异等研究(曹聪妙等,2013;张然,2013;李圣清等,2014),而对于有关南红玛瑙的矿物学及宝石学特征,尤其是颜色成因以及致色矿物研究等问题的研究则明显不足。有学者根据南红玛瑙中含有微量 Fe 元素,推测南红玛瑙石由 Fe 致色,其中可能含有 Fe_2O_3 (李圣清等,2014)。

云南保山地区的南红玛瑙因颜色纯正,质地细腻,历史悠久,在市场上享有很高的知名度,是国内目前最具有历史文化内涵的玛瑙品种(王文景,2015)。明确其宝石学属性及致色机理对市场价值具有重要意义。本文选取云南保山南红玛瑙的特征

样品为研究对象,利用偏光显微镜、XRD、XRF、ICP、EPMA 等技术系统研究了其宝石学特征,并在此基础上进一步借助 XEM、EDS-Mapping、显微拉曼等开展显微原位表征,综合分析并探讨了其致色机理,完善了云南保山南红玛瑙研究的知识体系。

1 样品及测试方法

1.1 实验样品

采集有代表性的云南保山南红玛瑙 8 件,分别以 YS-1 至 YS-8 对样品进行编号(图 1),其中原石 5 件(YS-1 至 YS-5)均采自云南保山南红玛瑙隆阳区杨柳乡矿区,成品 3 件(YS-6 至 YS-8)由云南省保山市珠宝商行提供。

1.2 测试方法

南红玛瑙进行双目镜下观察,利用偏光显微镜(Nikon LV100POL)观察南红玛瑙形态、包裹体等特征,并为后续电子显微镜观察进行初步定位。

物相分析使用中国地质调查局西安地质调查中心带有石墨单色仪 X 射线粉晶衍射仪(Rigaku D/Mac-RC)测定,测试电压 40 kV,电流 80 mA,X 射线源为 Cu 靶的 $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)射线,湿度 30% 以及 18℃ 环境温度,步长 0.02° ,光栅 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ \sim 56^\circ$ 。在内标下,刚玉作为参考矿物。样品测试前取颜色较深的部位进行破碎,然后在玛瑙研钵中研磨,矿粉研磨后过 300 目筛后进行实验。

微区成分信息由北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室电子探针测试仪(JXA-8100)采集,测试加速电压 15 kV,束流 $1 \times 10^{-8} \text{ A}$,束斑 $1 \mu\text{m}$,标准样品为美国 SPI 公司 53 种矿物。

主量元素分析使用北京大学 X 射线荧光光谱分析实验室顺序式 X 射线荧光光谱仪(ARLADVANTXP+, USA)测定,铑靶端窗下照射,最大激发电流 120 mA,最大激发电压 70 kV,最大发射功率 4.2 kW,分析元素: F~U,分析范围: 100%~0.001%。



图1 南红玛瑙手标本图片

Fig. 1 Photos for Nanhong agate samples

分析条件: 激发电流 50 mA, 激发电压 50 kV。

微量元素分析及稀土元素分析使用北京大学地球与空间科学学院等离子体质谱分析实验实验室电感耦合等离子体质谱仪(PlasmaPQ II)测定, 元素含量大于 10×10^{-6} 的精度优于 5%, 含量小于 10×10^{-6} 的精度优于 10%。

热重分析使用北京大学化学学院测试中心热重差热联用热分析仪(SDT-Q600)测定, 测试温度室温至 1000°C , 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 实验保护气为氮气。

对光薄片致色矿物进行 ESEM 原位观察和测试, 采用北京大学地球与空间科学学院场发射环境扫描电子显微镜(Quanta FEG650)分别在二次电子像和背散射模式下获得, 并使用配套的色散 X 射线光谱仪(EDX)对典型区域进行单点元素分析和元素 Mapping 成像, 测试采用低真空模式, 工作电压 10 kV, 真空压强 110 Pa, 工作距离 10.6 mm。

物相及包裹体显微拉曼光谱信息使用北京大学地球与空间科学学院仪器测试中心显微共焦激光拉曼光谱仪(Renishaw inVia Reflex, UK)采集, 以 50 倍物镜采集信号, 激光波长为 532 nm, 激光强度

5%, 束斑直径约 $1 \mu\text{m}$, 光栅 2400 刻线, 单次曝光 1 s, 累计 5 次。

2 保山南红玛瑙的矿物学特征

2.1 手标本及岩相学特征

保山南红玛瑙手标本特征见表 1。保山南红玛瑙颜色以红色为主, 带有橙色或粉色色调甚至黄色, 半透明。另外出现部分白色区域, 白色部分呈微透明-不透明, 其成分以石英为主, 样品呈贝壳状断口, 断口处油脂光泽。放大镜观察可见红色矿物几乎贯穿所有样品, 其中 YS-1、YS-2、YS-3、YS-4 中可见粒状白色石英, 在石英与玛瑙的过渡处, 部分位置呈红色, 与周围的红色颗粒状包裹体不同, 该红色部分无法分辨颗粒, 呈隐晶质。南红玛瑙颜色与红色矿物分布密切相关, YS-1、YS-2 红色矿物中可观察到包裹体, 且分布相对密集区域, 红色较深浓, 不同样品颜色差异较大, 但绝大多数薄片都可见细小红色颗粒广泛分布现象。样品密度从 $2.63 \text{ g}/\text{cm}^3$ 到 $2.60 \text{ g}/\text{cm}^3$ 不等, 与石英质玉石密度范围 $2.55 \sim$

表 1 保山南红玛瑙手标本特征

Table 1 Basic characteristics of Nanhong agate samples from Baoshan

样品编号	质量/g	尺寸/cm	颜色	透明度	光泽	荧光	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	折射率
YS-1	11.73	2.6×2.4	红色,中心区域出现白色条带,与红色无明显界限	半透明	玻璃光泽	惰性	2.63	1.53
YS-2	24.06	3.1×2.2	浅红色,部分区域为白色,白色部分有同心圆条纹	微透明	玻璃光泽	惰性	2.61	1.53
YS-3	15.89	2.1×2.1	暗红色,部分区域出现白色及黑色条带	微透明	玻璃光泽	惰性	2.61	1.53
YS-4	11.30	1.4×3.6	红色,部分区域出现浅黄色与红色有明显界限	微透明	玻璃光泽	惰性	2.63	1.53
YS-5	7.46	1.4×3.3	肉红色,部分区域出现黑色条带	不透明	玻璃光泽	惰性	2.61	1.53
YS-6	5.52	1.6×2.8	黄色及浅红色(点状分布),部分区域出现黑色条带	不透明	玻璃光泽	惰性	2.61	1.53
YS-7	4.99	1.4×1.4	暗红色,部分区域带有紫色调	不透明	玻璃光泽	惰性	2.62	1.53
YS-8	6.44	1.4×1.4	大红色,部分区域带有紫色调	不透明	玻璃光泽	惰性	2.63	1.53

2.71 g/cm^3 相似(张蓓莉,2012)。经观察发现待测样品的颜色越均匀、粒度越细腻,透明度越好,所含杂质越少的样品密度越大。偏光显微镜下可见石英颗粒呈正低突起,正交偏光下石英颗粒的干涉色级序较低,为 I 级黄白,具平行消光,正延性,一轴晶,正光性,可判断其为 α -石英,且主要有粒状和纤维状两种形态。另外保山南红玛瑙绝大部分观察到细粒状、短纤维状和长纤维状、粗粒结构等多种结构,尤其以纤维状结构最为普遍。

2.2 矿物组成

对样品 YS-2、YS-4、YS-5、YS-6、YS-8 进行 X 射线粉晶衍射(XRD)测试,结果发现其主要衍射峰与 PDF 卡片库中石英标准衍射数据完全吻合(图 2),说明样品中主要矿物为石英,与手标本及偏光显微镜研究结果一致;其他矿物的谱线含量极少且较难识别,仅 YS-2 样品中检测到方解石信号。前人研究(李圣清等,2014)认为铁矿物是南红玛瑙的主要致色原因,但本次 XRD 测试中不论红色及黄色样品都未检测到铁矿物信号。其原因推测主要有两点:一是 XRD 测试原理是 Bragg 方程,其对于晶体结构测试有效,因为晶体都会存在其特有的结晶学特征,而南红中铁氧化物矿物颗粒结晶程度明显低于石英颗粒,因此在强烈的石英峰位信息对比下很难显示出明显谱线;二是 XRD 分析对于适用于样品中主要矿物成分,对于含量小于 5% 的次要矿物,衍射峰在衍射图谱上较难体现,因此可推测测试样品红色致色矿物总含量较少,且在 XRD 数据分析中难以检测到信号。

选取矿物薄片进行显微拉曼测试,在所有薄片中都检测到 128 cm^{-1} 、206 cm^{-1} 、264 cm^{-1} 、354 cm^{-1} 、465 cm^{-1} 等强烈石英信号。但在 YS-1、YS-2 样品中发现存在 501 cm^{-1} 、693 cm^{-1} 、794 cm^{-1} 等拉曼位移信息(图 3),代表斜硅石的存在(Kingma and

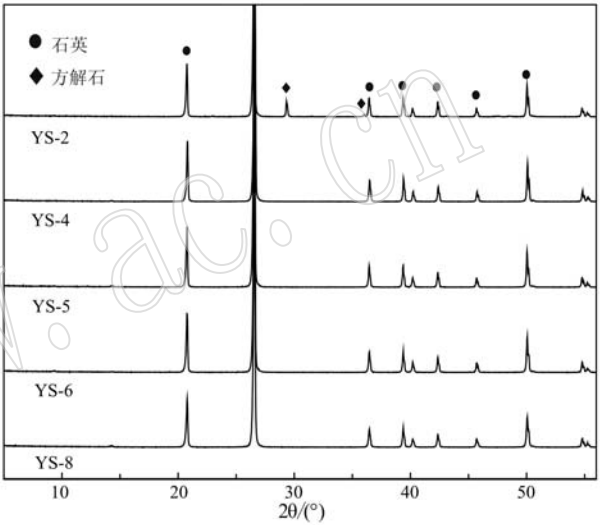


图 2 南红玛瑙样品 XRD 谱图
Fig. 2 XRD of Nanhong agate samples

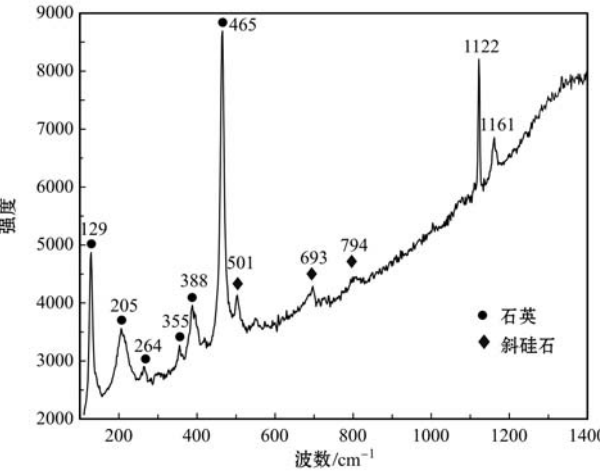


图 3 南红玛瑙 YS-1 样品中石英、斜硅石显微拉曼图
Fig. 3 Micro Raman spectra of quartz and coesite in Nanhong agate samples of YS-1

Hemley, 1994; Götze *et al.*, 1998), 因此云南保山南红玛瑙中 SiO_2 具有主要矿物 α -石英与次要矿物斜

硅石两种物相,且测试过程中发现外部斜硅石含量较高,在样品 YS-1 多结构混合区域发现斜硅石概率相对较大,而在结晶较好区域较难检测到斜硅石信号峰。另外发现 YS-2 样品部分区域中可见 $1\,087\text{ cm}^{-1}$ 信号(文中未显示),其对应碳酸根拉曼活性峰位(Martinez-Ramirez *et al.*, 2003),与 XRD 中检测到方解石信号结果一致。

为更加明确样品不同位置处矿物组成差异,分别对样品 YS-2、YS-3、YS-5、YS-7、YS-8 选取不同位置进行电子探针测试。电子探针数据显示所测试位置均为混合物相(表 2),分析结果表明可知:所测位置主要成分为 SiO_2 、 FeO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 MgO 等,且 SiO_2 含量可达 96%~98%。YS-2 样品 XRD

测试中显示有方解石出现,而探针数据中以 CaO 计算总量,这是质量总数缺失原因之一,但表明了方解石的存在。在所有测试点中均含有不同数量的 K、Ti、Mg、Al、Ca、Cr、Mn、Na、Ni 等元素。前人研究玛瑙过程中发现铁氧化物主要以微小包裹体形态存在(李圣清等,2014; 赵云淼,2015),而本研究中发现样品中存在不少含量较高的铁氧化物富集现象。YS-5 暗棕色矿物中铁含量高达 76%,深红色铁矿物中 FeO 高达 86%,YS-7、YS-8 样品中铁含量均远远高于前人研究结果(赵云淼,2015),说明此类区域中铁氧化物高度富集。然而铁含量虽高,样品却并非都显示出典型红色,因此推测致色因素铁矿物的存在形式或许更为重要,而不能仅仅考虑铁元素含量。

表 2 电子探针测试数据

Table 2 Electron microprobe analyses of Nanhong agates

序号	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	Na ₂ O	SiO ₂	Total	矿物
YS-2-a	0.00	61.25	0.00	0.41	0.01	0.00	1.68	1.06	0.00	0.06	0.02	64.49	方解石
YS-2-b	0.00	60.33	0.01	0.01	0.00	0.00	0.86	0.14	0.05	0.00	0.18	61.58	方解石
YS-2-c	0.00	60.8	0.05	0.02	0.01	0.02	0.76	0.15	0.04	0.00	0.58	62.43	方解石
YS-3-a	0.00	0.03	0.10	0.13	0.78	0.00	0.10	74.69	0.00	0.00	1.64	77.47	铁矿物
YS-3-b	0.00	0.03	0.04	0.04	0.66	0.02	0.08	76.03	0.00	0.00	1.60	78.49	铁矿物
YS-3-c	0.00	0.04	0.00	0.03	0.04	0.00	0.06	0.08	0.02	0.00	99.90	100.18	石英
YS-5-d	0.03	0.00	0.06	0.00	0.25	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	99.88	100.25	石英
YS-5-e	0.09	0.07	0.04	0.01	0.05	0.10	0.05	84.45	0.00	0.01	2.25	87.12	铁矿物
YS-5-f	0.03	0.11	0.00	0.01	0.25	0.00	0.01	86.76	0.00	0.01	2.16	89.34	铁矿物
YS-7-a	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.39	0.03	0.00	98.49	98.97	铁矿物
YS-7-b	0.00	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	100.70	100.92	石英
YS-7-c	0.00	0.03	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	1.71	0.00	0.03	98.76	100.58	石英
YS-7-d	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.09	0.00	74.02	0.11	0.07	12.31	86.66	铁矿物
YS-7-e	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.08	0.00	75.96	0.00	0.02	10.98	87.09	铁矿物
YS-7-f	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	0.03	0.03	74.69	0.01	0.04	14.08	88.93	铁矿物
YS-8-a	0.02	0.06	0.07	0.02	0.01	0.23	0.00	73.31	0.02	0.07	15.64	89.43	铁矿物
YS-8-b	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.15	0.06	78.18	0.00	0.05	9.36	87.85	铁矿物
YS-8-c	0.00	0.06	0.04	0.00	0.01	0.20	0.00	80.22	0.01	0.02	5.51	86.07	铁矿物
YS-8-d	0.03	0.04	0.00	0.01	0.04	0.12	0.07	74.87	0.07	0.08	12.63	87.95	铁矿物
YS-8-e	0.01	0.00	0.10	0.05	0.00	0.14	0.00	71.25	0.00	0.01	17.12	88.68	铁矿物
YS-8-f	0.00	0.05	0.01	0.00	0.04	0.09	0.01	70.02	0.04	0.01	20.07	90.34	铁矿物

2.3 化学成分分析

为准确了解南红玛瑙元素组成信息,借助 X 射线荧光光谱仪对 YS-5、YS-7、YS-8 3 个样品的主量元素进行分析,测试结果表明(表 3):样品主要成分为 SiO_2 ,但样品之间 Fe、Al、Mg、Ca、Na 等元素存在较大差异。前人研究普遍认为红色部分的鲜艳程度与 Fe 含量成正比(李圣清等,2014; 祝琳等,2015; 代司晖等,2016),然而在本研究中质地最好的 YS-8 铁含量并非是最高的,相反在肉红色样品 YS-5 中铁元

素含量最高。因此红色的鲜艳程度与 Fe 含量关系在矿物集合体出现时需要单独讨论,加之研究中发现 YS-3 中铁氧化物与绿泥石等蚀变矿物共存时其颜色会发生较大程度改变,甚至整体表现为褐红色乃至黑色,因此红色部分的鲜艳程度与 Fe 含量只能在一定程度上呈正比,准确分析铁的存在形式是玛瑙致色研究中不容忽视的问题。

进一步利用高分辨电感耦合等离子体质谱仪分析 YS-5、YS-7、YS-8 3 个样品微量及稀土元素含量,

表 3 南红玛瑙主量元素($w_B/\%$)、微量元素及稀土元素($w_B/10^{-6}$)含量结果

Table 3 Abundances of major elements ($w_B/\%$), trace elements and rare earth elements ($w_B/10^{-6}$) in Nanhong agates

序号	YS-5	YS-7	YS-8
SiO ₂	98.51	98.26	98.41
Na ₂ O	0.830	1.000	0.822
Al ₂ O ₃	0.278	0.209	0.344
Fe ₂ O ₃	0.108	0.038	0.102
K ₂ O	0.076	0.104	0.078
CaO	0.644	0.114	0.076
MgO	0.053	0.095	0.088
TiO ₂	0.023	0.038	0.030
ZnO	0.003	0.006	0.004
MnO	0.002	0.004	0.003
S	0.028	0.034	0.027
P	0.010	0.011	0.011
合计	100.56	99.92	99.99
V	2.42	1.20	2.53
Cr	222	248	252
Co	0.69	0.69	0.59
Ni	4.36	4.14	3.20
Cu	9.64	5.03	2.99
Zn	8.41	5.07	2.68
Sr	5.26	13.10	7.39
Y	0.37	0.07	0.27
Zr	1.27	0.78	2.45
Mo	0.95	1.37	2.50
Ba	4.86	6.15	24.70
Pb	14.0	13.1	16.1
La	0.51	0.79	0.33
Ce	0.60	1.21	0.33
Pr	0.05	0.11	0.03
Nd	0.13	0.35	0.07
Sm	0.03	0.07	0.07
Eu	0.01	0.02	0.01
Gd	0.09	0.11	0.04
Tb	0.01	0.01	0.00
Dy	0.04	0.05	0.01
Ho	0.01	0.01	0.00
Er	0.04	0.03	0.01
Tm	0.01	0.00	0.00
Yb	0.20	0.03	0.01
Lu	0.06	0.00	0.00

分析结果表明(表 3): 南红玛瑙中含有 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Sr、V、Y、Zr、Mo、Ba、La、Ce、Nd、Pb 等多种微量元素, 且其元素含量存在较大差异。YS-8 颜色较浅, Cr、Ba、Ce、Gd 等稀有元素含量较高, 虽然各元素含量在不同样品之间存在较大差异, 但总体都具有显著 Cr、Pb 富集现象。YS-8 样品中发现 Cr 元素在

南红玛瑙铁矿物中含量较高, 前人研究谈及 Fe、Mn 是常见的致色离子, 但 Cr 元素提及较少, 在广绿玉的造玉矿物绢云母中含一定量的 Cr 元素, 并认为对广绿玉的致色起了关键性作用(韩冰等, 2016), 本文样品中 Cr 元素较之广绿玉中更高, 且 Pb 含量较高, 这两种元素离子或许对玛瑙致色也存在一定影响, 推测微量元素含量与宝石颜色之间关系可能较为多元化, 至于具体影响机制有待进一步研究。

2.4 南红玛瑙中的水

前人研究发现, 玛瑙中含有一定的结构水甚至自由水, 且典型的火山成因的玛瑙样本中“水”的含量一般在 1%~2% 之间(赵云淼, 2015; 熊见竹等, 2015)。为明确云南保山南红玛瑙中水含量, 选取保山南红玛瑙 YS-1、YS-5、YS-8 样品作为测试样品进行差热分析实验。实验曲线可以看出(图 4), 所测样品在温度升高的过程中, 存在 2 个失水阶段: 从室温到 331℃ 左右样品质量分数逐渐降低, 此过程是物理吸附水(nH_2O)逐渐脱失过程, 第 1 个阶段是在 330~370℃ 左右这期间出现第一次失水高峰质量分数约 0.2% 左右(分别为 0.168%、0.257%、0.196%); 第 2 个阶段在 600~670℃ 左右, 出现南红玛瑙结构水释放, 质量分数约 0.357%~1.080% 之间, 继续升温后依旧再无失水现象出现。此变化说明南红玛瑙颗粒、微裂隙、裂隙表面的物理吸附水(nH_2O)含量很少, 约 0.2%, 推断南红玛瑙样品中主要矿物以 α -石英为主, 并非蛋白石等这类含较多水分子硅酸盐矿物为主。由 0.357%~1.080% 之间结构水的失水, 推测结构水或许与针铁矿关系较为密切。

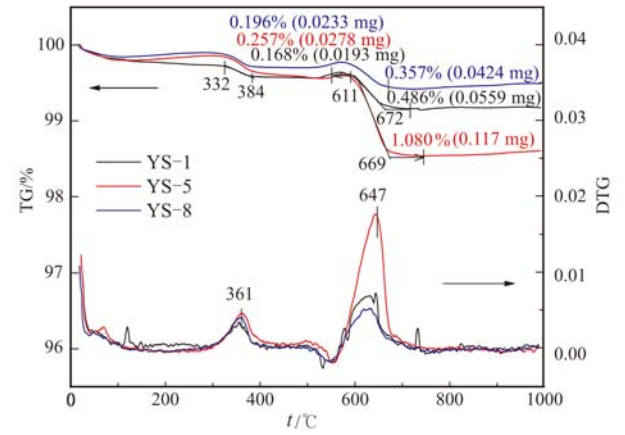


图 4 南红玛瑙样品热重图谱

Fig. 4 Thermogravimetric spectra of Nanhong agate samples

另外,在样品 YS-5 岩石薄片偏光显微镜观察过程中可发现流体包裹体的存在,直径可达 $5\ \mu\text{m}$ (图 5),对其成分进行拉曼测试,结果检测到水信号(图 5),与热重结果一致,推断南红玛瑙的形成与热液作用密切相关。其他包裹体中同时还检测到甲烷。甲烷包裹体的出现可能代表成矿热液温度较低。且拉曼测试中发现深色区域背景值较高,与有机质作用相似。有机质存在于含铁成矿热液中有利于铁氧化

物的活化、扩散迁移,也可促使铁氧化物凝聚形成具不同结构的红色矿物颗粒(张良钺等,2015)。

3 南红玛瑙致色机理

3.1 致色矿物形貌分析

偏光显微镜观察发现所有岩石薄片均发现多种不同颜色及形态致色矿物(图 6),对其进行归类分

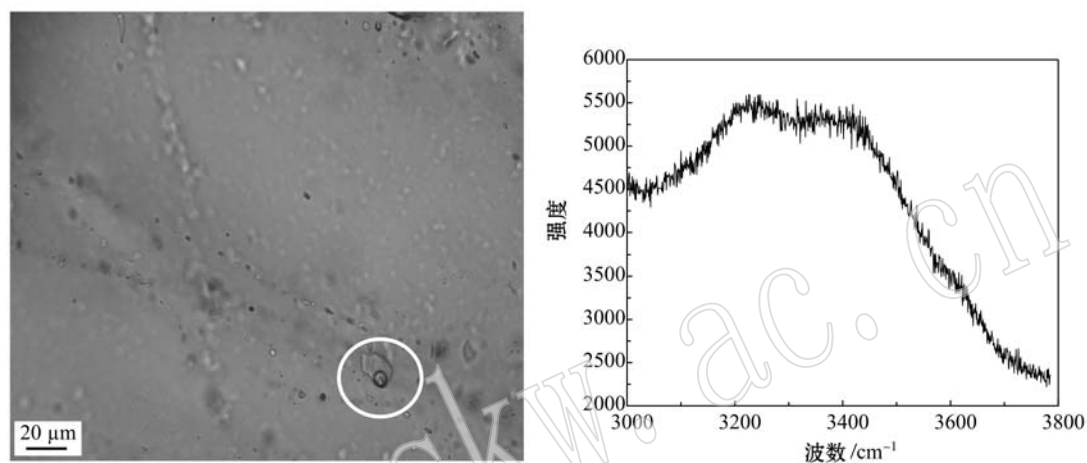


图 5 南红玛瑙包裹体及水信号显微拉曼光谱图

Fig. 5 Inclusions in Nanhong agate samples and micro Raman spectra of water

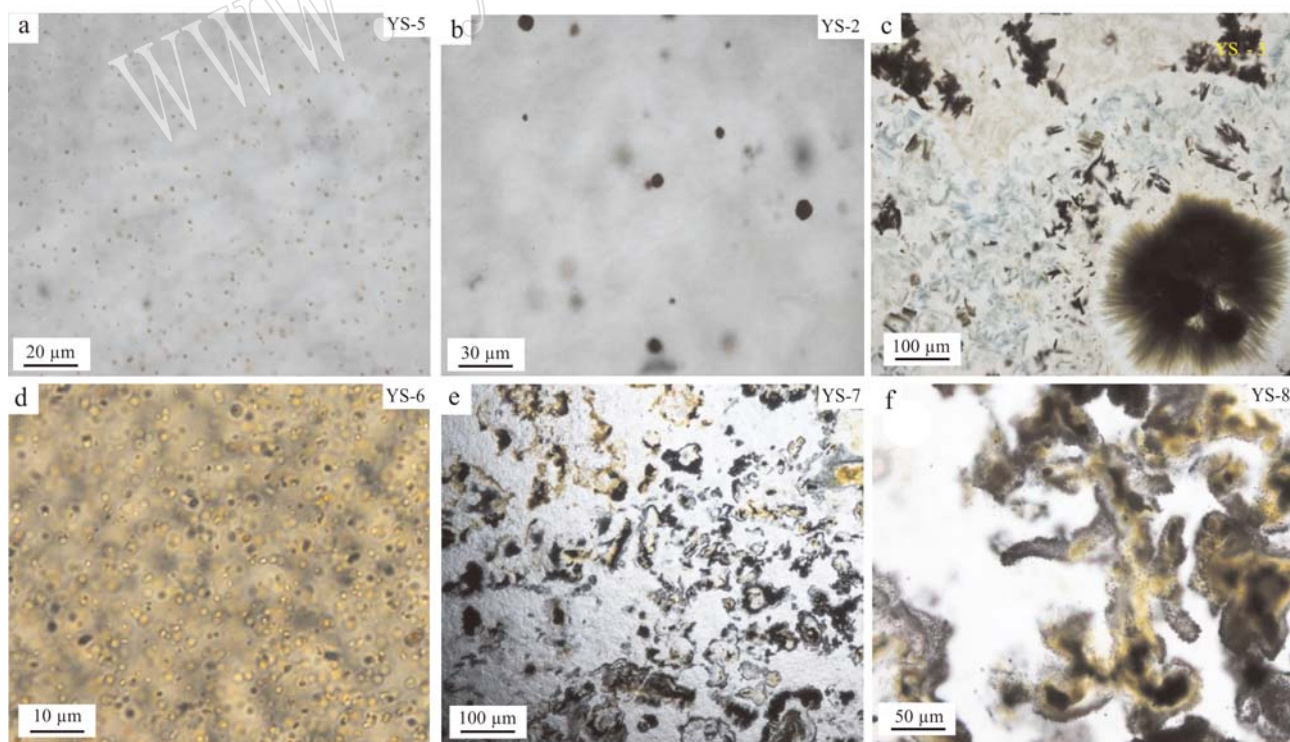


图 6 南红玛瑙样品偏光下致色矿物形貌特征

Fig. 6 Morphologic characteristics of colored minerals in Nanhong agate observed by polarization microscope

析,大致可分为4类:第1类主要为直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 球状矿物颗粒(图6a),样品中该类致色矿物分布越集中,南红颜色越均匀,质量较高南红样品主要含有此种致色矿物(YS-4,YS-5);第2类致色矿物主要为直径 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 较大近似球状包裹体(图6b),其在YS-1、YS-2等样品中可见。前人研究中并未对这种较大的致色矿物包裹体进行详细研究,只是归属于红色包裹体(李圣清等,2014;祝琳等,2015);第3类致色矿物主要为黄色调矿物(图6d),且手标本黄色主要体现于样品YS-6,内部分布有大量棕黄色矿物包裹体颗粒;第4类为不规则形态矿物集合体样品(图6c、6e、6f),难以识别矿物类型,形貌差异较大,

从点状、针状到片状形态都有分布。

致色矿物颗粒细小,在光学显微镜下难以准确分析其形貌信息,为进一步明确南红玛瑙不同类型致色矿物形貌及显微结构信息,对4类致色矿物进行扫描电镜观察。第1类直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 致色矿物局部放大后可知其形貌为球状矿物颗粒,分布规律与偏光显微镜薄片观察结果一致,EDX测试其主要为铁、硅、氧元素,受石英基质元素影响难以准确了解矿物颗粒元素组成;第2类直径 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 球状包裹体(图7b、7c),研究发现其与广泛均匀分布的小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 矿物包裹体存在显著差异,此类球状包裹体微观形貌体现出近似絮状细小晶粒集合体,且包

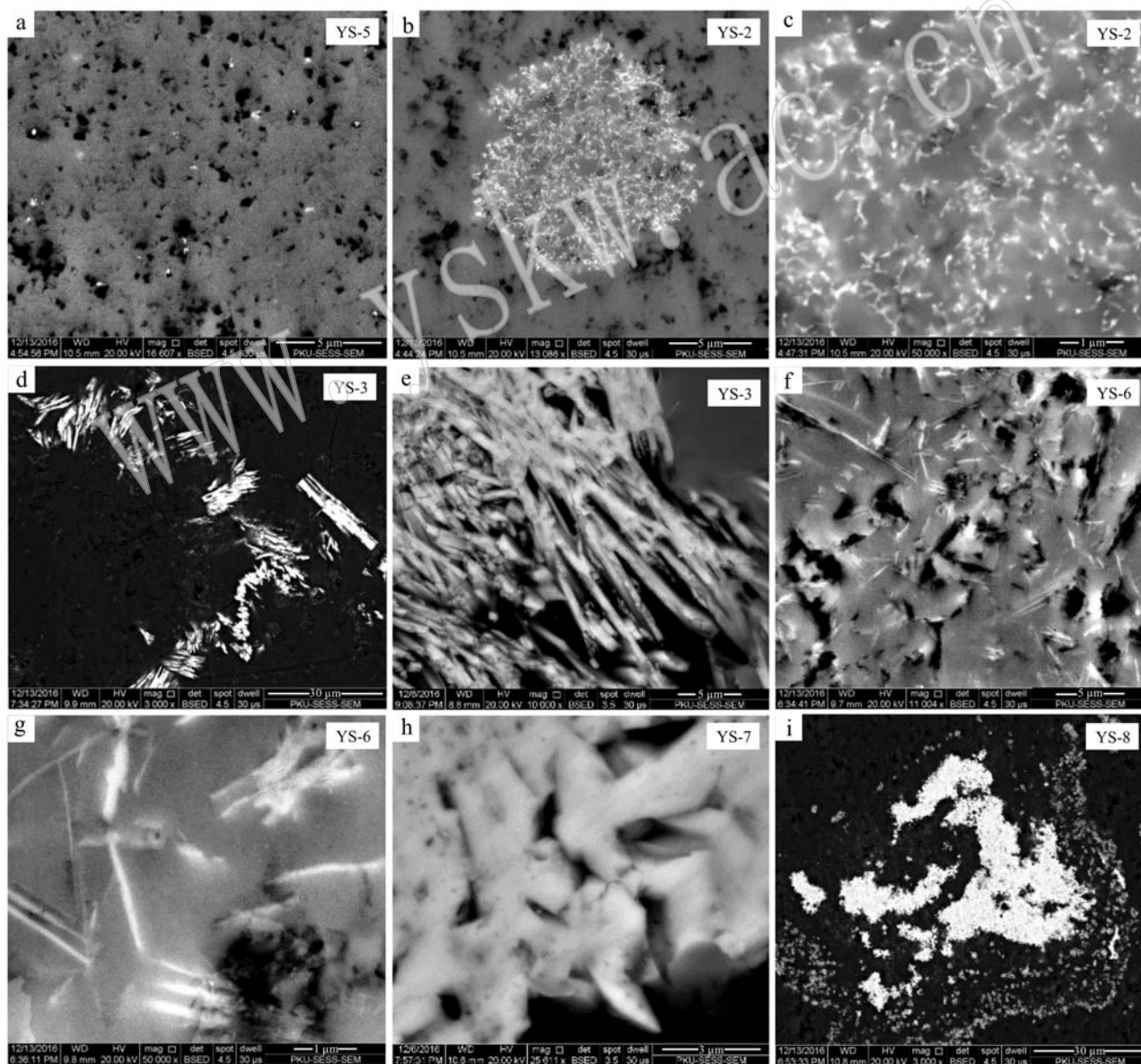


图7 南红玛瑙样品扫描电子显微镜下的形貌特征

Fig. 7 Morphologic characteristics of Nanhong agate and images of scanning electron microscope

裹体内部混有石英是一种集合体形貌。对于第3类黄色样品致色矿物,观察其薄片10 000、50 000倍逐级放大形貌图(图7f、7g)可见微观针状矿物,低于3000倍放大倍数针状矿物不可见,此样品微观矿物形貌尚未见报道。能谱测试显示其主要组成元素为Fe、O、Si,推断其物相可能为针铁矿,其他区域成分主要为石英。对于第4类不规则形态矿物集合体样品,微观电镜形貌研究体现出极大差异性。样品YS-3中可见结晶较好的赤铁矿,且表现出较好纤维状结构,长度近20 μm (图7d);另外可见致色矿物簇(图7e),局部放大可见粗纤维细节形貌,能谱测试显示其主要组成元素为铁、氧推断其物相可能为针铁矿。在YS-7、YS-8样品中研究发现红色致色矿物以晶体形式与较大球型颗粒两种形式共存(图7h,图7i),两万倍下观察可发现其中铁矿物呈现出晶体形态,结晶程度较好尺寸可长达几微米,值得注意的是直径2 μm 左右球型矿物颗粒在一万倍下形貌与第1类矿物颗粒相似,微观形貌近似絮状但铁元素含量更高。扫描电镜观察研究笔者发现,较之光学显微镜观察结果,致色矿物电镜形貌信息更加丰富。高放大倍数下方可见到的针状矿物以及2~5 μm 的球状包裹体得絮状集合体形态都少有前人报道,与光学显微镜结果间存在巨大差异,体现出了致色矿物

独特复杂的形貌学信息。

3.2 EDS-Mapping 分析

前文研究结果表明,硅元素为南红玛瑙的主要组成元素,铁元素与致色矿物关系密切,使用X射线能谱元素面扫描能进一步分析这两种元素分布规律及空间分布规律。对典型的YS-5、YS-2、YS-8 3类样品铁、硅元素进行元素面分布扫描结果如图8所示,红色与蓝色区域分别表示铁元素、硅元素分布图,其亮度代表元素丰度,越亮代表元素含量越高。所有样品中硅元素都普遍大量分布(图8d、8e、8f),与XRD等结果一致。分析其铁元素分布状态,与图6中致色矿物分布规律极为相似。YS-5中小于1 μm 矿物包裹体均匀分布,而铁元素即为点状均匀分布(图8a);YS-2中分布有2~10 μm 球状包裹体,微区铁元素在包裹体中富集(图8b);YS-8样品中发现红色致色矿物以晶体形式与较大球型颗粒两种形式共存,铁元素面扫描结果表明其中铁元素含量分布更加集中(图8c)。因此致色矿物中铁元素普遍富集,铁元素的出现对南红玛瑙显色起着重要的作用。

3.3 致色矿物物相分析

为进一步分析致色矿物准确矿物物相,借助显微拉曼定点测试,束斑直径1 μm ,对保山南红玛瑙

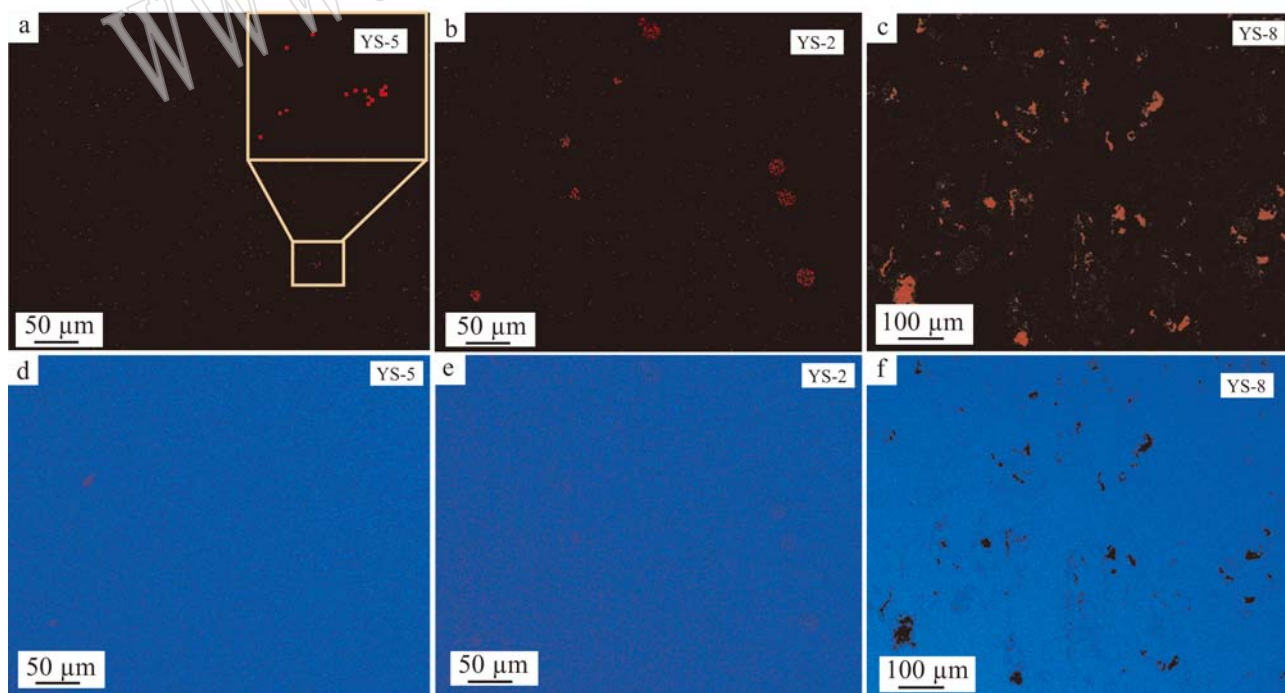


图8 南红玛瑙样品Fe(a~c)、Si(d~f)元素能谱面扫描分布图

Fig. 8 Elements distribution of Fe (a~c) and Si (d~f) in Nanhong agate samples by EDS-Mapping

YS-1、YS-2、YS-5、YS-7、YS-8 等矿物薄片红色包裹体矿物颗粒区域进行重点测试。由于红色矿物颗粒较小甚至大部分小于 $1\ \mu\text{m}$, 在薄片检测过程中不可避免的可采集到石英信号。赤铁矿属于三方晶系, 其拉曼活性主要包括 2 个 A_{1g} 振动模式 ($225, 498\ \text{cm}^{-1}$) 和 5 个 E_g 振动模式 ($247, 293, 299, 412, 613\ \text{cm}^{-1}$) (De Faria *et al.*, 1997; Cesar *et al.*, 2006), 直径约 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 红色圆形矿物颗粒、样品 YS-5 中深红色矿物集合体等主要拉曼位移 $292\ \text{cm}^{-1}$ 、 $410\ \text{cm}^{-1}$ 、 $610\ \text{cm}^{-1}$ 都与赤铁矿相匹配(图 9), 可证明南红玛瑙中红色致色颗粒其成分主要为赤铁矿矿物相。

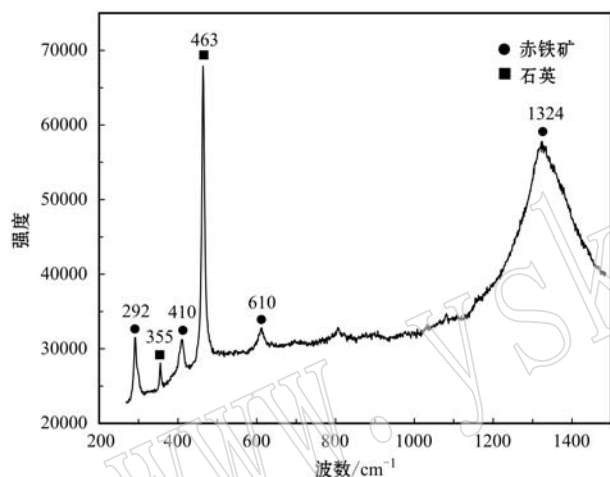


图 9 南红玛瑙赤铁矿包裹体显微拉曼光谱图

Fig. 9 Micro Raman spectrum of hematite in Nanhong agate samples

南红玛瑙样品 YS-6 手标本为黄色色调, YS-6 偏光显微镜观察可知其致色矿物主要为黄色颗粒, 显微拉曼测试其主要拉曼位移为 $248, 300, 388, 484, 552, 684\ \text{cm}^{-1}$ (图 10), 其与针铁矿峰主要拉曼位移 $243, 299, 385, 479, 550, 685\ \text{cm}^{-1}$ 等 (De Faria *et al.*, 1997; Chicot *et al.*, 2011) 相吻合, 可知南红玛瑙中黄色色调与针铁矿关系密切。YS-3、YS-5 等样品中可见多种致色矿物, 其中在鉴定黄色矿物过程中皆成功采集到针铁矿信号。在 YS-3 样品中可见黄色致色矿物簇, 其中周围针状部分为针铁矿, 向中心靠近, 矿物簇的矿物成分转变为赤铁矿、针铁矿混合组合相, 且在周围石英中可见广泛分布有绿泥石, 推测可能是由铁的胶体合物在氧化条件下转化为针铁矿, 经过热相变形成赤铁矿。

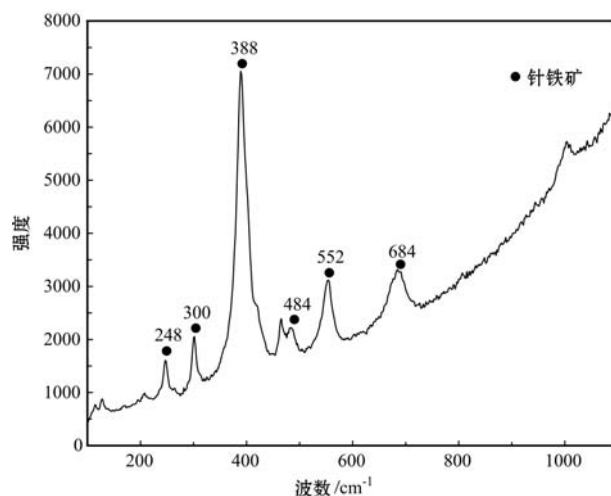


图 10 南红玛瑙样品针铁矿显微拉曼光谱图

Fig. 10 Micro Raman spectrum of goethite in Nanhong agate samples

4 颜色成因探讨

玛瑙在世界范围内广泛分布, 但实验室目前仍无法合成玛瑙, 一种观点认为: 玛瑙是从热液流体直接沉淀而成, 另一种观点认为玛瑙是由早期非晶质硅胶沉淀物通过自组织的方式在成岩过程中逐渐结晶生长而成的 (陶明等, 2016)。尽管其成因尚存在很大争议, 但玛瑙的颜色由致色矿物所致是毋庸置疑的。通过对云南保山南红玛瑙进行系统宝石学特性以及致色矿物研究, 本文最终把南红玛瑙颜色成因划分为 3 种类型:

第 1 类主要为不同直径大小似球状赤铁矿包裹体致色矿物。其中直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 致密球状固态包裹体是致色最重要组分之一, 其趋近圆球形分布最为广泛, 整体形态较为规整, 细小矿物集合得越紧密, 颜色亦深; 反之, 整体形态松散, 没有规则外形颜色较浅, 且细小矿物包裹体分布越均匀玛瑙颜色越均匀红艳, 高质量玛瑙主要以本类致色矿物为主; 直径 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 的红色包裹体量的细小矿物松散的组合在一起, 形成了较为松散的絮状包裹体集合体, 此类宝石样品质量较为一般, 较难找到高质量的玛瑙样品。两类球状包裹体的疏密程度影响着保山南红玛瑙的透明度, 包裹体分布越密集的部位, 透明度越弱。

第 2 类主要为几十微米甚至更大区域赤铁矿集合体与细小铁矿物不规则形貌集合体共生混合致色矿物类型。如 YS-7、YS-8 等样品中甚至可见赤铁矿

晶体,此类样品说明玛瑙成矿环境相对稳定,铁矿物集合体相对区域更大、形态更规则。虽然此类样品铁含量较高颜色较深,但由于集合体附近区域广泛分布有直径 $1\ \mu\text{m}$ 左右点状红色固态包裹体,在两者共同作用下样品往往显示出颜色深浅条带差异,因此宝石质量有所下降,但总体颜色较为不错。

第3类主要为以针铁矿为代表的黄色致色矿物。针铁矿的出现可削弱南红玛瑙宝石价值。其存在形式多样,可以包裹体、黄色致色矿物簇等形式出现。且可见赤铁矿、针铁矿混合组合出现,推测可能是由铁的胶体合物在氧化条件下转化为针铁矿,经过热相变可形成赤铁矿。

综上可知南红玛瑙中含铁矿物存在是其主要致色因素,赤铁矿、针铁矿等铁矿物可以以多种形式存在,其具体存在物相形式及分布方式决定着南红玛瑙样品的品质价值。

5 结论

(1) 南红玛瑙主要组成矿物是石英(质量分数 $>95\%$),次要矿物包括斜硅石以及方解石等矿物,纤维结构为其最重要结构之一。

(2) 南红玛瑙红色部分的鲜艳程度与 Fe 含量只能在一定程度上成正比,样品具有较为显著的 Cr、Pb 富集现象,或许对玛瑙致色存在一定影响。

(3) 南红玛瑙中普遍含有吸附水和结构水两种状态水,吸附水含量分别约 0.2% ,结构水含量变化较大约 $0.357\% \sim 1.080\%$ 。

(4) 南红玛瑙致色矿物形貌主要有小于 $1\ \mu\text{m}$ 球状矿物颗粒、 $2 \sim 10\ \mu\text{m}$ 絮状似球状集合体、针状矿物颗粒、不规则形态矿物集合体 4 种类型,且扫描电镜观察致色矿物发现了更加丰富的形貌信息。

(5) 经 DES-Mapping、显微拉曼光谱测试等可知南红玛瑙主要致色矿物为赤铁矿、针铁矿等铁元素矿物,其具体可划分为有致密球状包裹体、集合体、矿物晶体等 3 类存在形式,其存在形式及分布方式决定着南红玛瑙价值。

References

Cai Wenbo and Tian Jun. 2000. Classification of agate[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 16(4): 29~31(in Chinese with English abstract).

Cao Miaocong and Zhai Yumeng. 2013. Gemological characteristics and identification of Southern-red Agate[J]. Journal of Changchun Institute of Technology(Natural Sciences Edition), 14(3): 123~125(in Chinese with English abstract).

Cesar I, Kay A, Gonzalez Martinez J A, *et al.* 2006. Translucent thin film Fe_2O_3 photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping[J]. Journal of the American Chemical Society, 128(14): 4 582~4 583.

Chen Yipeng, Zhang Ziping and Cao Junchang. 1985. The study of natural agate ion colouring at low temperature[J]. Journal of Qigihar Institute of Light Industry, 1(1): 3~12(in Chinese with English abstract).

Chicot D, Mendoza J, Zaoui A, *et al.* 2011. Mechanical properties of magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis[J]. Materials Chemistry and Physics, 129(3): 862~870.

Dai Sihui and Shen Keya. 2016. Gemmological characteristic of Nanhong Agate from Liangshan in Sichuan Province, China and Africa[J]. Journal of Gems & Gemmology, 18(4): 22~27(in Chinese with English abstract).

De Faria D L A, Venancio Silva S and De Oliveira M T. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 28(11): 873~878.

Götze J, Nasdala L, Kleeberg R, *et al.* 1998. Occurrence and distribution of "moganite" in agate/chalcedony: a combined micro-Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 133(1~2): 96~105.

Han Bing, Yang Guiqun, Wang Shiqi, *et al.* 2016. A study of mineral chemistry and coloring mechanism of Guangdong green jade[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 35(S1): 38~50(in Chinese with English abstract).

Jia Xiaoqing. 2008. Agate collection and identification: The most valuable was red agate[J]. Art Market, (10): 134~135(in Chinese).

Jiang Hui and Li Yundong. 2002. Technology and control of red-colouration of Brazilian agate[J]. Journal of Gems & Gemmology, 4(1): 30~33(in Chinese with English abstract).

Kingma K J and Hemley R J. 1994. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica[J]. American Mineralogist, 79(3~4): 269~273.

Li Haifu. 1991. Geological characteristics and utilization value of agate in Inner Mongolia[J]. Jewellery, (2): 47~49(in Chinese).

Li Shengqing, Zhang Yicheng, Zu Endong, *et al.* 2014. Gemmological characteristics of Nanhong agate[J]. Journal of Gems & Gemmology, 16(3): 46~51(in Chinese with English abstract).

Li Zhen. 1997. Structural features and color modification of agate[J]. Jewel-

- ry Technology, (3): 29~30(in Chinese with English abstract).
- Liu Zhonglong. 2012. The return of South red agate[J]. Collections, (2): 110~117(in Chinese).
- Mao Liyin. 2006. The formation of the colors and circular bands of agate [J]. Resources Environment & Engineering, 20(2): 126~128(in Chinese with English abstract).
- Martinez-Ramirez S, Sanchez-Cortes S, Garcia-Ramos J V, *et al.*. 2003. Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar[J]. Cement and Concrete Research, 33(12): 2 063~2 068.
- Su Lin, Fan Jianliang and Guo Shouguo. 2008. Study on mineralogical characteristics and coloration mechanism of purple chalcedony[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, (5): 21~26(in Chinese with English abstract).
- Tao Ming and Xu Haijun. 2016. Texture, water content and formation mechanism of agate[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 35(2): 333~343(in Chinese with English abstract).
- Wang Wenjing. 2015. An investigation of the development of South Red Agate resources in Baoshan[J]. Journal of Baoshan Teachers College, 34(2): 103~105(in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaojian. 1981. The agates in Jinxi[J]. The Economy of Ganjiang, 6(3): 22~23(in Chinese).
- Xiong Jianzhu, Yu Xiaoyan and Ao Yan. 2015. Explore the gemmological characteristics and cause of color of Nanhong Agate from Lianhe Village, Sichuan Province[J]. Journal of Gems & Gemmology, 17(3): 10~18(in Chinese with English abstract).
- Xu Jieru. 1988. A noteworthy primary agate deposit[J]. Jiangsu Geology, (3): 8~10(in Chinese with English abstract).
- Zhang Beili. 2012. Systematic Gemology (Second Edition)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 374~377(in Chinese).
- Zhang Ran. 2013. Nanhong agate: agate in the banknote printing machine[J]. Art Market, (18): 88~94(in Chinese with English abstract).
- Zhao Yunmiao. 2015. Study on the Gemmological and Mineralogical Characteristics of Nanhong Agate from Baoshan, Yunnan Province [D]. China University of Geosciences (Beijing), 4~10(in Chinese with English abstract).
- Zhu Lin, Yang Mingxing, Tang Jianlei, *et al.*. 2015. Gemmological characteristics of Nanhong Agate and formation of red stripe[J]. Journal of Gems & Gemmology, 17(6): 31~38(in Chinese with English abstract).
- 才文博, 田 军. 2000. 玛瑙的分类[J]. 中国非金属矿工业导刊, 16(4): 29~31.
- 曹妙聪, 翟雨萌. 2013. 南红玛瑙的宝石学性质及鉴定[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 14(3): 123~125.
- 陈一鹏, 张志平, 曹君昌. 1985. 天然玛瑙低温离子着色的研究[J]. 齐齐哈尔轻工学院学报, 1(1): 3~12.
- 代司晖, 申柯娅. 2016. 四川凉山南红玛瑙与非洲南红玛瑙的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 18(4): 22~27.
- 韩 冰, 杨桂群, 王时麒, 等. 2016. 广绿玉的矿物化学特征及致色机理研究[J]. 岩石矿物学杂志, 35(S1): 38~50.
- 贾小清. 2008. 玛瑙收藏巧辨识: 红色最为名贵[J]. 艺术市场, 10: 134~135.
- 江 辉, 李云东. 2002. 巴西玛瑙染红色的工艺条件及控制[J]. 宝石和宝石学杂志, 4(1): 30~33.
- 李海负. 1991. 内蒙古玛瑙地质特征及其利用价值[J]. 珠宝, 2: 47~49.
- 李圣清, 张义丞, 祖恩东, 等. 2014. 南红玛瑙的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 16(3): 46~51.
- 李 珍. 1997. 玛瑙的结构特征与改色[J]. 珠宝科技, 3: 29~30.
- 刘仲龙. 2012. 南红玛瑙归来[J]. 收藏趋势, 2: 110~117.
- 毛立音. 2006. 玛瑙颜色和纹环带形成的机理[J]. 资源环境与工程, 20(2): 126~128.
- 苏 琳, 范建良, 郭守国. 2008. 紫色玉髓的矿物学特征及其呈色机理研究[J]. 矿产保护与利用, 5: 21~26.
- 陶 明, 徐海军. 2016. 玛瑙的结构、水含量和成因机制[J]. 岩石矿物学杂志, 35(2): 333~343.
- 王文景. 2015. 保山南红玛瑙矿产资源开采现状考察[J]. 保山学院学报, 34(2): 103~105.
- 王晓建. 1981. 金溪玛瑙[J]. 赣江经济, 6(3): 22~23.
- 熊见竹, 余晓艳, 奥 岩. 2015. 四川凉山联合乡南红玛瑙的宝石学特征及颜色成因探究[J]. 宝石和宝石学杂志, 17(3): 10~18.
- 胥洁如. 1988. 一个值得重视的原生玛瑙矿床[J]. 江苏地质, 3: 8~10.
- 张蓓莉. 2012. 系统宝石学(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 374~377.
- 张 然. 2013. 南红玛瑙: 玛瑙中的印钞机[J]. 艺术市场, 18: 88~94.
- 赵云淼. 2015. 云南保山南红玛瑙的宝石矿物学研究[D]. 中国地质大学(北京), 4~10.
- 祝 琳, 杨明星, 唐建磊, 等. 2015. 南红玛瑙宝石学特征及红色纹带成因探讨[J]. 宝石和宝石学杂志, 17(6): 31~38.