

秘鲁粉色蛋白石的物相组成及颜色成因

钱雪雯¹, 李净净¹, 杨丽², 徐娅芬¹

(1. 上海建桥学院 珠宝学院, 上海 201316; 2. 国家首饰质量检验检测中心深圳实验室, 广东 深圳 518020)

摘要: 采用X射线粉晶衍射、红外光谱仪、电子探针、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪以及紫外可见分光光度计对不同深浅的秘鲁产粉色蛋白石样品进行了物相组成及颜色成因的测试和分析。结果显示,粉色蛋白石的主要矿物组成为Opal-CT、坡缕石、石英和水,且水的类型较为丰富,包含了结晶水、结构水和沸石水。结合X射线粉晶衍射、红外光谱及电子探针分析认为粉色蛋白石的颜色与坡缕石有关,且通过XRD定量分析坡缕石的含量,认为其与颜色呈正相关。综合紫外-可见光光谱、电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱结果分析,粉色蛋白石的颜色与坡缕石结构中的有机物醌和 β 类胡萝卜素及 Mn^{2+} 有关,且 Mn^{2+} 含量越多,颜色越深,同时提出了 Fe^{3+} 对颜色的影响,发现 Fe^{3+} 只出现在了深色样品中。

关键词: 物相组成; 粉色蛋白石; 秘鲁; 颜色成因

中图分类号: P578.4+94; P619.23+3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0495-08

Phase composition and color origin of Peru's pink opals

QIAN Xue-wen¹, LI Jing-jing¹, YANG Li² and XU Ya-fen¹

(1. College of Jewelry, Shanghai Jian Qiao University, Shanghai 201306, China; 2. Shenzhen Laboratory, National Jewelry Quality Inspection and Testing Center, Shenzhen 518020, China)

Abstract: X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, electron microprobe, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and ultraviolet-visible spectrophotometer were used to test and analyze the phase composition and color genesis of different shades of pink opal samples from Peru. The results show that the main mineral composition of pink opal is Opal-CT, palygorskite, quartz and water, and the type of water is rich, including crystal water, structural water and zeolite water. Combined with X-ray powder diffraction, electron microprobe and infrared spectrum analysis, it is considered that the color of pink opal is related to palygorskite, and the content of palygorskite was quantitatively analyzed by XRD, which was positively correlated with color. UV-visible spectrophotometer combined with electron microprobe and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry showed that the color of pink opal was related to the organic quinones, β -carotene and Mn^{2+} , and the more the content of Mn^{2+} , the darker the color. At the same time, the effect of Fe^{3+} on color was proposed, and it was found that Fe^{3+} only appeared in dark samples.

Key words: phase composition; pink opal; Peru; color genesis

Fund support: Chenguang Program of Shanghai City (AASH2106)

收稿日期: 2023-05-15; 接受日期: 2024-02-24; 编辑: 曲丽莉

基金项目: 上海市晨光计划(AASH2106)

作者简介: 钱雪雯(1984-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事宝石学相关的教学和研究工作, E-mail: 09040@gench.edu.cn。

蛋白石是含水的二氧化硅,一般可以分为两类,即贵蛋白石和普通蛋白石。贵蛋白石因其具有独特的变彩效应而闻名于世,普通蛋白石通常没有变彩效应,因此认知度相对较低,颜色一般以蛋白色为主,但也不乏有彩色的品种,其中粉色蛋白石就是因迷人的体色而受到市场关注的一种普通彩色蛋白石。粉色蛋白石相对稀少,主要产自墨西哥、秘鲁和美国等地,其中又以秘鲁产粉色蛋白石最为人所熟知。

前人对于粉色蛋白石的研究主要集中在物理特征(Fritsch *et al.*, 2004; Caucia *et al.*, 2015; 张尚琦等, 2017; 吴金林等, 2022)和结构特征(Fritsch *et al.*, 2004; Caucia *et al.*, 2015; 张尚琦等, 2017),且学者们对于两者的研究结果意见基本统一,认为粉色蛋白石的折射率主要集中在1.450~1.475之间,相对密度为2.06~2.17,短波下可见弱荧光,长波下荧光呈无-弱;结构呈显微纤维结构,纤维可能呈现长纤维或柱状平行或定向排列。但是对于物相组成方面却存在一定的分歧,有学者认为粉色蛋白石由Opal-CT和坡缕石组成(Caucia *et al.*, 2015);也有学者认为其除了Opal-CT和坡缕石外,还含有水(Fritsch *et al.*, 2004; 邢莹莹等, 2019);还有部分学者认为其矿物组成更为复杂,包含了多种矿物,其中张尚琦等(2017)认为粉色蛋白石主要组成矿物为蛋白石,并含有部分 α -方石英、 α -磷石英、坡缕石及水;吴金林等(2022)认为粉色蛋白石的主要矿物为蛋白石,而坡缕石、碳酸盐矿物、斜硅石、石英等为其次要矿物。同时综合前人的研究,发现坡缕石是粉色蛋白石中一种非常重要的矿物,但是却鲜少有人将其与结构进行联系,探讨红外光谱特征的归属。此外,在颜色成因方面,大部分学者认为其与坡缕石含量呈正相关,但主要以判断坡缕石峰值强弱的方式定性坡缕石与颜色之间的关系(张尚琦等, 2017; 吴金林等, 2022)。同时学者们在进一步分析蛋白石颜色成因后存在一定的分歧,有学者认为颜色主要与坡缕石中的有机物醌有关(Fritsch *et al.*, 2004; 张尚琦等, 2017; 吴金林等, 2022),也有学者认为颜色和有机物醌、 β -类胡萝卜及Mn有关(Caucia *et al.*, 2015)。颜色成因主要采用了紫外可见光吸收光谱或光纤光谱仪进行分析,却鲜少有人是在测量常量元素并同时辅以微量元素测试的基础上,再结合紫外可见光吸收光谱对其颜色进行探讨。因此为了更好地论证粉色蛋白石的物相组成及颜色成因,本文采用X射线粉晶衍射对其物相进行分析,并

计算坡缕石的含量,以明确其含量与颜色之间的关系,同时采用电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪对常量元素和微量元素进行分析后,结合紫外可见光吸收光谱探讨其颜色成因,同时采用红外光谱对坡缕石的红外光谱特征进行详细归属。

1 样品和实验

选取6块颜色深浅不同的秘鲁粉色蛋白石作为研究对象,为了便于实验,对样品进行了切片及抛光处理,处理后的样品薄片厚度约为1.5 mm,分别标记为OP-1~OP-6,其中OP-1和OP-2样品颜色最浅,呈浅粉色;OP-3和OP-4样品颜色处于中间,呈粉色;OP-5和OP-6样品颜色最深,呈深粉色,如图1所示。

X射线粉晶衍射在上海硅酸盐研究所完成,采用德国Bruker D8 ADVANCE衍射仪,功率40 kV,电流40 mA, Cu靶, $0.02^\circ/\text{step}$, $0.12 \text{ s}/\text{step}$,采集数据 $3^\circ\sim 60^\circ$ 。

红外光谱测试在上海建桥学院宝石实验室完成,采用布鲁克TENSOR-27傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测试,测试条件:KBr压片法,测试波数范围为 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数64,分辨率 16 cm^{-1} 。

电子探针在武汉上谱分析科技有限公司完成,采用日本电子(JEOL)JXA-8230,测试条件:电流 $2\times 10^{-8}\sim 5\times 10^{-8} \text{ A}$,电压15 kV,束斑 $5\sim 10 \mu\text{m}$,数据校正采用日本电子(JEOL)的ZAF校正方法进行修正。

采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对样品进行测试,测试地点为上海凯来谱科技有限公司,测试条件:质谱型号Agilent 7900,激光型号ESL193UC,光斑 $50 \mu\text{m}$,能量 $5 \text{ J}/\text{cm}^2$,频率6 Hz,标样NIST610、612。

采用GEM-3000紫外可见分光光度计对样品进行测试,测试地点:上海建桥学院宝石实验室,测试条件:波段范围 $200\sim 1\,100 \text{ nm}$,测试积分时间15 ms,平均次数101,平滑宽度6,触发阈值1 000,纵坐标用吸光度表示。

2 分析结果与讨论

2.1 物相分析

为了表征颜色深浅不同的粉色蛋白石的矿物组



图 1 粉色蛋白石样品照片
Fig. 1 Photos of pink opal samples

成,将浅粉色样品 OP-1、粉色样品 OP-3 和深粉色样品 OP-6 粉碎研磨后进行 X 射线粉末衍射(XRD)实验,并利用 MDI Jade9.0 软件对测试数据进行分析后与 ICDD 提供的 PDF 卡片进行比较,分析后的实验结果见图 2。

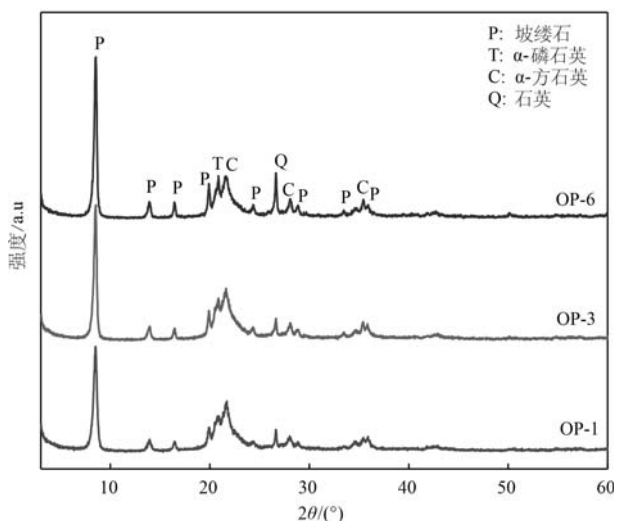


图 2 粉色蛋白石的 XRD 图
Fig. 2 XRD pattern of pink opals

由图 2 可知,样品 OP-1、OP-3 和 OP-6 的衍射图基本一致,均在 2θ 为 21.7° ($d=0.409\text{ nm}$)、 28.1° ($d=0.317\text{ nm}$)、 35.4° ($d=0.253\text{ nm}$) 处有衍射峰,

这些特征衍射峰对应矿物 α -方石英 (PDF076-0932);同时 2θ 为 20.8° ($d=0.426\text{ nm}$) 处可见 α -磷石英 (PDF071-0261) 的特征衍射峰。自然界中天然蛋白石可分成 3 类结构组: Opal-C、Opal-CT 和 Opal-A, 其中 Opal-C 为有序 α -方石英,含少量 α -磷石英,Opal-CT 混合了无序 α -方石英和 α -磷石英,Opal-A 为高度无序,近无定性蛋白石 (Jones and Segnit, 1971; Elzea and Rice, 1996; Gaillou *et al.*, 2008)。其中 Opal-C 和 Opal-CT 之间是连续系列,而 Opal-C 在自然界中非常少见 (Fritschet *al.*, 2004)。Elsa 等 (1994) 认为 Opal-A 的特征衍射峰主要以 0.40 nm 附近为中心,Opal-CT 在 $0.407\sim 0.410\text{ nm}$ 之间有明显衍射峰。通过 XRD 测试并计算后,发现本次粉色蛋白石样品 α -方石英含量平均为 33.4% , α -磷石英含量平均为 22.2% ,且硅质矿物的特征衍射峰主要位于 0.409 nm ,符合 Opal-CT 的特征,因此认为样品中蛋白石的主要类型为 Opal-CT。其中在 2θ 为 26.6° ($d=0.335\text{ nm}$) 处可见一较明显的衍射峰,经过对比后发现与石英 (PDF083-0539) 的特征峰相对应,含量平均为 6.5% 。

除了以上 Opal-CT 和石英的特征峰外,图中还显示了很多其他峰值,尤其是在低角度区域,有非常尖锐的衍射峰存在,通过对比 PDF4-2009 标准卡片,发现这些衍射峰与坡缕石矿物 (PDF21-0958) 相对

应。坡缕石又名凹凸棒石,是一种黏土矿物,坡缕石黏土层常出现富 Opal-CT 和 Opal-A 的交互层,其中富 Opal-CT 层以 Opal-CT 为主,且含部分坡缕石作为共生矿物,因此在坡缕石黏土矿物中,蛋白石、磷石英、方石英等硅质矿物是其常见的伴生(共生)矿物(陈天虎, 2003),所以综合分析,认为粉色蛋白石的矿物组成主要为 Opal-CT、坡缕石和石英。

迄今为止的研究表明,普通蛋白石的体色一直与内含物有关(Fritsch *et al.*, 2004),从图 2 中发现样品 OP-6 中坡缕石的衍射峰强度明显强于样品 OP-1 和 OP-3,且对比样品颜色,发现样品的颜色深浅变化为 OP-6 颜色>OP-3 颜色>OP-1 颜色,由此推测粉色蛋白石的颜色可能与坡缕石有关,通过 Jade 软件对其组成进行定量分析后发现,样品 OP-1 中坡缕石的含量约为 36.1%, OP-3 中的含量约为 37.8%, OP-6 中的含量约为 39.1%,由此可以确定坡缕石含量的多少与粉色蛋白石的颜色呈正相关。

2.2 红外光谱

为了进一步了解粉色蛋白石的振动光谱及水的存在形式等,对样品进行粉碎后,采用 KBr 压片,并进行了红外光谱测试(FTIR),粉色蛋白石样品的红外光谱如图 3 所示。

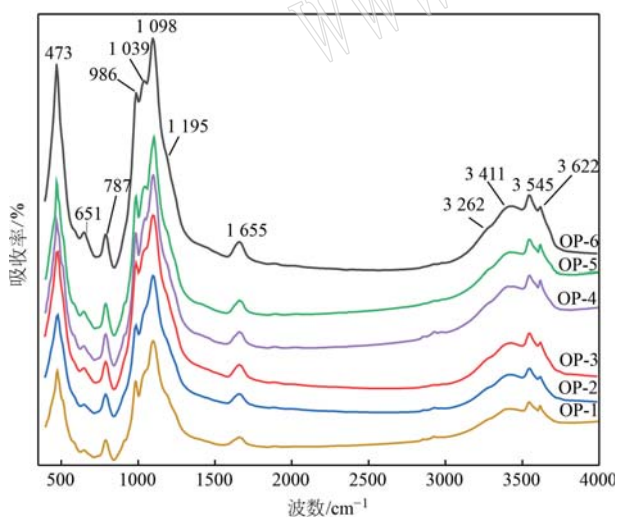


图 3 粉色蛋白石的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of pink opals

二氧化硅类宝玉石的红外光谱在 400~1 500 cm^{-1} 的指纹区内大体相似,由硅氧四面体振动引起的特征峰主要集中在 1 098 cm^{-1} 、787 cm^{-1} 和 473 cm^{-1} 附近,其中 1 098 cm^{-1} 处谱带归属 Si—O—Si 反对称伸缩振动,787 cm^{-1} 处吸收谱带属于 Si—O—Si 对称伸

缩振动,473 cm^{-1} 处红外吸收谱带则由 O—S—O 弯曲振动引起(法默,1982)。此外 1 655 cm^{-1} 附近可见明显红外吸收峰,属于水的 H—OH 弯曲振动,3 411 cm^{-1} 处可见一宽峰,是由结构水—OH 反对称伸缩振动引起的吸收峰(陈和生等, 2011),这些吸收谱带符合蛋白石的标准图谱(法默, 1982)。

图 3 中除了以上谱峰之外,还出现了其他红外吸收峰,根据以上 XRD 分析,发现粉色蛋白石中还存在坡缕石。坡缕石是一种链层状硅酸盐,晶体结构属 2:1(TOT 型),辉石式单链以 2 倍形式聚合形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体双链。纵向, $[\text{SiO}_4]$ 四面体指向相对,通过八面体相连;横向, $[\text{SiO}_4]$ 四面体指向相反,且互为倒置,通过 Si—O—Si 键相连(陈天虎, 2003),其中 Si—O—Si 键的连接方式常见有 3 种情况:① 连接上下层倒置结构的 Si—O—Si 键;② 连接 2 条辉石式链之间的 Si—O—Si 键;③ 连接辉石式单链内四面体的 Si—O—Si 键,此外还存在和金属离子相连的 Si—O—M 键(宋功保等, 1999; 颜文昌等, 2013)。

通过对样品的红外光谱进行分析,发现图中 1 195 cm^{-1} 处可见微弱吸收峰,该处吸收峰归属于 Si—O—Si 非对称伸缩振动,在坡缕石结构中连接倒转的硅氧四面体,1 039 cm^{-1} 主要由连接辉石式单链的 Si—O—Si 非对称伸缩振动引起,986 cm^{-1} 处红外吸收和 Si—O—Mg 伸缩振动有关,651 cm^{-1} 由 $\text{H}_2\text{O—Mg—OH}_2$ 振动引起,该处吸收峰主要与坡缕石中镁氧八面体配位中的结晶水有关,3 545 cm^{-1} 归属 (OH_2) 结晶水的羟基伸缩振动,3 622 cm^{-1} 属于 OH 结构水伸缩振动,3 262 cm^{-1} 处可见非常微弱的吸收峰,属于坡缕石沸石水的振动(颜文昌等, 2013)。说明粉色蛋白石中除了含有 Opal-CT 和坡缕石外,还含有各种类型的水,包含结晶水、结构水和沸石水。同时图 3 中代表坡缕石的 1 039 cm^{-1} 峰,在深色样品中的强度比在浅色样品中更明显,由此验证了 XRD 关于粉色蛋白石的颜色与坡缕石有关,且坡缕石含量的多少与粉色蛋白石的颜色可能呈正相关的观点。

2.3 元素分析

2.3.1 主量元素分析

采用电子探针(EPMA)对粉色蛋白石样品中的主要元素进行了测试,测试结果见表 1。由上述 FTIR 测试可知,样品中含有一定量的水,因此样品的主量元素总量低于 100%。从表 1 中可知, SiO_2 是粉色

表 1 粉色蛋白石的电子探针数据
Table 1 EPMA analytical results of pink opals

 $w_B/\%$

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	FeO	MnO	Total
OP-1	90.429 9	1.113 8	1.458 3	0.045 9	0.132 7	0.031 2	0.369 7	0.008 8	93.590 3
OP-2	90.555 2	1.481 6	1.818 9	0.077 3	0.178 7	0.031 2	0.476 2	0.021 0	94.640 2
OP-3	85.696 3	2.550 7	3.652 8	0.239 8	0.185 1	0.116 1	0.469 3	0.087 8	92.997 9
OP-4	84.764 4	2.730 2	4.002 5	0.419 1	0.208 3	0.104 6	0.343 2	0.043 9	92.616 2
OP-5	78.686 7	4.887 4	8.654 3	0.023 8	0.080 0	0.036 4	0.340 1	0.378 5	93.087 2
OP-6	76.001 8	5.452 4	9.654 3	0.052 4	0.061 5	0.017 4	0.310 9	0.515 1	92.065 8

蛋白石的主要成分,含量为 76.001 8%~90.555 2%,其中粉色深浅不同的样品中 SiO₂ 含量存在明显差别,深粉色样品中的 SiO₂ 含量最低,平均为 77.344 3%;粉色样品中 SiO₂ 含量居中,平均为 85.23%;浅粉色样品中 SiO₂ 含量最高,平均为 90.492 5%。与之相反的是,Al₂O₃ 和 MgO 在深粉色样品中含量最高,平均分别为 5.169 9%和 9.154 3%;粉色样品中含量居中,平均分别为 2.640 5%和 3.827 7%;浅粉色样品中含量最低,平均分别为 1.297 7%和 1.638 6%,即随着样品颜色的加深, SiO₂ 含量逐渐降低,但是 Al₂O₃ 和 MgO 的含量却逐步增加。根据以上 XRD 和 FTIR 测试均可知,样品中存在坡缕石,而 Mg 和 Al 两种元素即为坡缕石的主要成分,包含在坡缕石的结构中,因此,说明深粉色样品中坡缕石的含量高于浅粉色样品,即坡缕石的含量与样品的颜色呈正相关,该结果也论证了 XRD 与 FTIR 的结论。除以上元素外,样品中还存在 Na₂O、CaO、K₂O、FeO 和 MnO 等元素,其中,FeO 含量较高,因为在蛋白石中 Si⁴⁺ 最重要的替代元素,是 Al³⁺ 和 Fe³⁺,它们诱导了电荷不平衡之后,才会由 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 等元素来补偿,因此 Fe 是蛋白石中非常重要的元素,且含量通常较高,而粉色蛋白石又因含有链层状硅酸盐坡缕石,且坡缕石族矿物八面体位置又常被 Fe 元素占据,导致粉色蛋白石中会存在过量的 Fe (Gaillou *et al.*, 2008),同时在替代过程中也存在着含量不等

的 Ca 和 Na 等元素;K 在样品中也存在相关含量,主要来源于围岩碱长石的蚀变。MnO 在不同颜色的蛋白石中含量存在差别,在颜色最浅的浅粉色样品中含量最低,粉色样品中含量中等,在颜色最深的深粉色样品中含量最高,说明 Mn 元素与蛋白石的颜色可能呈现一定的正相关性。

2.3.2 微量元素分析

矿物的颜色通常和过渡金属离子 Fe、Mn、Zn、Ti、V、Ni、Cu、Cr 和 Co 等有关,以上 EPMA 主要测试了样品的主量元素,包括 FeO 和 MnO,但其余可能导致颜色的过渡金属元素,电子探针并未显示,因此为了更准确地探讨其含有的过渡金属离子可能对颜色产生的影响,采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对样品进行微量元素测试,同时每个样品表面选取 3 个点进行测试,将 3 点的数据进行平均后使用,测试结果见表 2。在所测试的 6 个样品中均发现了过渡金属离子 Zn、Ti、V、Ni、Cu、Cr 和 Co,其中 Ti 的含量略高,且与颜色呈一定正相关性,可能是因为该元素包含在坡缕石中,其余元素的含量均比较低,说明这些元素对样品颜色的影响基本可以忽略不计。同时本实验也测试了样品中 Fe 和 Mn 的含量,发现 Fe 和 Mn 的整体特征与 EPMA 中的特征一致,即 Mn 的含量与颜色呈正相关,Fe 含量在样品中较高,但 Fe 与颜色之间并未呈现出明显的规律性特征,结合以上 EPMA 的分析,认为这种现

表 2 粉色蛋白石的 LA-ICP-MS 数据
Table 2 LA-ICP-MS analytical results of pink opals

 $w_B/10^{-6}$

样品	Fe	Mn	Ti	Zn	V	Ni	Cu	Cr	Co
OP-1	0.196 4	0.014 1	0.005 2	0.001 1	0.002 0	0.000 1	0.000 5	0.000 1	0.000 2
OP-2	0.190 8	0.014 0	0.005 8	0.000 8	0.002 1	0.0001	0.000 5	0.000 1	0.000 2
OP-3	0.201 0	0.025 2	0.006 6	0.000 7	0.002 4	0.000 2	0.001 0	0.000 1	0.000 3
OP-4	0.193 5	0.027 0	0.007 7	0.000 8	0.002 4	0.000 2	0.001 0	0.000 1	0.000 3
OP-5	0.212 1	0.087 0	0.009 2	0.002 7	0.001 2	0.000 1	0.003 1	0.000 2	0.000 7
OP-6	0.217 8	0.096 3	0.009 8	0.002 5	0.001 2	0.000 1	0.002 9	0.000 2	0.000 7

象产生的原因可能是因为 Fe 在粉色蛋白石中不仅只存在于坡缕石中,同时也会取代 Si^{4+} 存在于一般蛋白石中,所以较难确认 Fe 含量与颜色之间的关系。

2.4 紫外可见光吸收光谱及颜色成因探讨

通过红外光谱和 XRD 实验分析发现,粉色蛋白石的颜色与蛋白石中的坡缕石相关,但 Gaillou 等(2008)研究了来自墨西哥 Mapimi 的白色蛋白石,发现该蛋白石中也含有坡缕石,由此证实了蛋白石的粉红色不仅仅只是因为含有坡缕石。因此为了更深入地探讨粉色蛋白石的颜色成因,选取了颜色深浅不同的粉色蛋白石样品进行紫外可见光吸收光谱测试(UV-VIS),测试结果见图4。

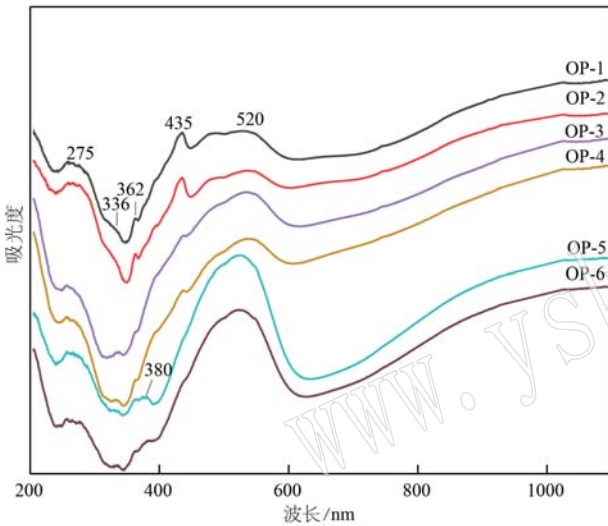


图4 粉色蛋白石的紫外可见光吸收光谱

Fig. 4 UV-VIS absorption spectra of pink opals

浅粉色样品 OP-1 和 OP-2 可见约 275、520 nm 为中心的宽吸收带,以及 336、362、435 nm 的吸收峰,其中以 275 nm 为中心宽吸收带主要由醌和 β -类胡萝卜素等天然有机色素引起(Scott, 2001; 王海滨, 2004; Machatova *et al.*, 2016; 乔仙蓉, 2016), 362 nm 吸收带与有机物醌有关,400~600 nm 之间的复杂吸收被认为是粉色蛋白石最典型的吸收模式。本次样品发现了以约 520 nm 为中心的宽吸收带,该宽带被认为与有机物醌有关(Fritsch *et al.*, 2004), 在该范围内,还出现了一条 435 nm 的吸收峰,Louis 等(1968)提取了同属坡缕石族矿物的海泡石中的着色物质后,发现醌及 β -类胡萝卜素等有机色素的吸收谱带接近 434 nm,因此认为图中 435 nm 的吸收峰主要与醌及 β -类胡萝卜素等有机色素有关,且这些有机色素被固定在坡缕石的结构中(Fritsch *et al.*,

2004)。除以上与有机色素相关的吸收谱带之外,还发现了 336 nm 的吸收峰。坡缕石作为硅酸盐矿物,四面体和八面体是其结构中的基本组成单元,因 Al 大部分占据了八面体位置,导致坡缕石中四面体位置很少出现类质同象替代,而八面体位置离子替代现象却非常普遍,其他少量离子如 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等会通过替代八面体中的阳离子进入坡缕石中(陈天虎, 2003)。McOrist 和 Smallwood(1995)在对橙色、黄色、绿色、蓝色、蜜黄色以及粉色蛋白石进行元素检测时,发现除了粉色蛋白石外,其余颜色的蛋白石中 Mn 含量微乎其微;Caucia 等(2013a, 2013b)在对棕色、灰色、白色等颜色蛋白石进行元素检测时,发现几乎检测不到 Mn 元素,由此说明 Mn 在粉色蛋白石中具有不同寻常的意义,同时结合文中的元素分析,可以发现样品中确实存在明显的 Mn 元素,说明粉色除了和有机物有关,还和 Mn 元素有一定的关系。矿物中 Mn 常以 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 作为致色离子,且 Mn^{3+} 常使矿物偏紫色, Mn^{2+} 使矿物偏向粉色(刘学良等, 2011; 郎小波等, 2014),同时刘学良等(2011)研究了同属硅酸盐矿物的粉色翡翠时,发现 337 nm 的吸收带,是由八面体位置上的 Mn^{2+} 引起的,因此,综合以上论述,认为图 4 中 336 nm 的吸收带与 Mn^{2+} 有关,且 Mn 占据了八面体配位(Cámara *et al.*, 2002; Hawthorne *et al.*, 2013)。因此说明浅粉色蛋白石的颜色除了与醌和 β -类胡萝卜素等有机色素有关外,还和 Mn^{2+} 有关。

粉色样品 OP-3 和 OP-4 的紫外吸收光谱与浅粉色样品基本一致,只是代表 Mn^{2+} 的 336 nm 吸收线比浅粉色样品更明显,结合文中的元素分析,可以发现 Mn 元素在深色样品中的含量明显高于浅色样品,这也是导致该吸收带更明显的主要原因。

深粉色样品 OP-5 和 OP-6 与浅粉色和粉色样品相比,出现了位于 380 nm 的吸收峰。通过 LA-ICP-MS 分析,发现 Ti、V、Ni、Cu、Cr 和 Co 等过渡金属离子含量对颜色的影响可以忽略不计,但是 EPMA 显示样品中 Fe 的含量却比较高,且结合文中对于 Fe 的分析,认为 Fe 会占据坡缕石族矿物八面体的位置,厉淑贞等(2007)在用穆斯堡尔谱对坡缕石进行研究时发现,坡缕石中 Fe 几乎都是以 Fe^{3+} 占据八面体配位,同时 Amthauer 和 Rossman(1984)在研究 Fe 的价态和分布时,发现 375 nm 左右的吸收线归属于八面体中的 Fe^{3+} ,与文中 380 nm 的吸收线吻合,因此认为该吸收线与 Fe^{3+} 有关。同时 435 nm 的吸收

峰随着样品颜色的加深,一直在减小,最终促使435 nm和520 nm为中心的宽吸收带成为一个整体,形成了400~600 nm的宽吸收带,它们都叠加在一个从近红外向紫外线缓慢上升的连续线上,这是由于本次实验的样品随着颜色的加深,透明度有所增加,从而由半透明样品中光散射所致(Fritsch *et al.*, 2004)。因此深粉色蛋白石的颜色除了和有机物、 Mn^{2+} 有关外,还受到 Fe^{3+} 的影响,且 Fe^{3+} 只在深粉色样品中被检测到。 Fe 的存在通常会影响到颜色的明度和饱和度,使样品颜色的明度和饱和度值降低,样品鲜艳度降低即颜色变暗(钟媛媛, 2021),文中深粉色样品OP-5和OP-6与粉色样品OP-3和OP-4相比,除了粉色加深外,样品整体的饱和度有所降低,粉色偏暗,这或许正是 Fe^{3+} 只出现在深粉色样品中的主要原因。

3 结论

(1) XRD显示秘鲁粉色蛋白石的主要矿物组成为Opal-CT、坡缕石和石英。

(2) FTIR显示粉色蛋白石中出现了代表蛋白石硅氧四面体的1 098、787、473 cm^{-1} 特征峰及1 655、3 411 cm^{-1} 的水特征峰;同时也显示了坡缕石Si—O—Si和Si—O—M振动的1 195、1 039、986 cm^{-1} 吸收峰以及651、3 545、3 622、3 262 cm^{-1} 的结晶水、结构水和沸石水吸收峰,即秘鲁粉色蛋白石包含了Opal-CT、坡缕石、石英和水,且水包含了结晶水、结构水和沸石水。

(3) 结合XRD和FTIR发现,粉色蛋白石的颜色与坡缕石有关,且通过XRD定量计算坡缕石的含量,认为粉色蛋白石的颜色深浅与坡缕石含量呈正相关。

(4) 通过UV-VIS并结合EPMA和LA-ICP-MS发现,粉色蛋白石的颜色与坡缕石结构中的有机物醌、 β 类胡萝卜素、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 有关,且 Mn^{2+} 含量越高,蛋白石的粉色越明显,同时因受到样品颜色明度和饱和度的影响, Fe^{3+} 只出现在深粉色样品中。

References

Amthauer G and Rossman G R. 1984. Mixed valence of iron in minerals with cation clusters[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11(1): 37~51.

Cámara F, Garvie L A J, Devouard B, *et al.* 2002. The structure of Mn-rich tapersuatsiaite: A palygorskite-related mineral[J]. *American Mineralogist*, 87(10): 1 458~1 463.

Caucia F, Marinoni L, Leone A, *et al.* 2013a. Investigation on the gemological, physical and compositional properties of some opals from Slovakia ("Hungarian" opals)[J]. *Periodico di Mineralogia*, 82(2): 251~261.

Caucia F, Marinoni L and Leone A. 2013b. Physical, geochemical and gemological properties of opals from Faroe Islands[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 191(1): 33~43.

Caucia F, Marinoni L, Leone A, *et al.* 2015. New physical, geochemical and gemological data of opals from Acari Mine (Arequipa Department, Peru)[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 192(1): 73~84.

Chen Hesheng, Sun Zhenya and Shao Jingchang. 2011. Investigation on FT-IR Spectroscopy for Eight Different Sources of SiO_2 [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 30(4): 934~937(in Chinese with English abstract).

Chen Tianhu. 2003. *Nanometer Scale Mineralogy and Geochemistry of Palygorskite Clays in the Border of Jiangsu and Anhui Provinces* [D]. Hefei: Hefei University of Technology(in Chinese).

Elzea J M, Odom I E and Miles W J. 1994. Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by X-ray diffraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 286(1): 107~116.

Elzea J M and Rice S B. 1996. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal[J]. *Clays and Clay Minerals*, 44(4): 492~500.

Fammer V C. 1982. *Infrared Spectra of Minerals* [M]. Ying Yupu, Wang Shousong, Li Chungeng, *et al.* Beijing: Science Press, 289~303(in Chinese).

Fritsch E, Gaillou E, Ostroumov M, *et al.* 2004. Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru[J]. *European Journal of Mineralogy*, 16(5): 743~752.

Gaillou E, Delaunay A, Rondeau B, *et al.* 2008. The geochemistry of gem opals as evidence of their origin[J]. *Ore Geology Reviews*, 34(1~2): 113~126.

Hawthorne F C, Abdu Y A, Tait K T, *et al.* 2013. The crystal structure of yofortierite[J]. *The Canadian Mineralogist*, 51(2): 243~251.

Jones J B and Segnit E R. 1971. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases[J]. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18(1): 57~68.

Lang Xiaobo, Mao Jian, Liu Xueliang, *et al.* 2014. Study of spectroscop-

- ical characteristics and coloring factor of lavender jadeite[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 51(6): 193~197 (in Chinese with English abstract).
- Li Suzhen, Li Zhen, Huang Yanjun, *et al.* 2007. Mössbauer study of occupation of iron ions in palygorskite [J]. *Nuclare Techniques*, 30(4): 302~305 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xueliang, Fan Jianliang and Guo Shouguo. 2011. Spectroscopical characteristics and color-causing mechanism of light pink-red jadete [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 48(9): 144~148 (in Chinese with English abstract).
- Louis M, Guillemin C J, Goni J C, *et al.* 1968. Coloration rose-carmin d'une sépiolite Eocène, la quincyte, par des pigments organiques[J]. *Advances in Organic Geochemistry*, 31: 553~566.
- Machátová Z, Barbieriková Z, Poliak P, *et al.* 2016. Study of natural anthraquinone colorants by EPR and UV/vis spectroscopy[J]. *Dyes and pigments*, 132(4): 79~93.
- McOrist G and Smallwood A. 1995. Trace elements in coloured opals using neutron activation analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 198(2): 499~510.
- Qiao Xianrong. 2016. UV-VIS spectral analysis of lawsone in henna powder[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 46(3): 178~182 (in Chinese with English abstract).
- Scott K J. 2001. Detection and measurement of carotenoids by UV/VIS spectrophotometry[J]. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, (1): F2.2.1~F2.2.10.
- Song Gongbao, Liu Fusheng, Cao Yongge, *et al.* 1999. Infrared spectrum study of palygorskite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 15(3): 469~474 (in Chinese with English abstract).
- Wang Haibin. 2004. UV-VIS characteristics of carotenoids and its utilization in structural identification[J]. *Journal of Wuhan Polytechnic University*, 23(4): 10~13 (in Chinese with English abstract).
- Wu Jinlin, Ma Hong and Li Huihuang. 2022. Mineral composition and nomenclature suggestion of a type of pink opal[J]. *China Gems & Jades*, (6): 15~23 (in Chinese with English abstract).
- Xing Yingying and Qi Lijian. 2019. Thermal variation of "water" in pink opals[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 56(2): 244~250 (in Chinese with English abstract).
- Yan Wenchang, Yuan Peng, Tan Daoyong, *et al.* 2013. Infrared spectroscopic of Mg-rich and Mg-poor palygorskite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(1): 89~95 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Shangqi and Lu Qi. 2017. Gemological characteristics and coloration of pink opal from Peru [C]//Proceedings of the China International Jewelry and Jewelry Academic Conference. Beijing: China University of Geosciences, 107~112 (in Chinese).
- Zhong Yuanyuan. 2021. Study on the Spectroscopy Characteristics of "Taishan Biyu" and the Influencing Factors of Color and Transparency[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 2011. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. *硅酸盐通报*, 30(04): 934~937.
- 陈天虎. 2003. 苏皖凹凸棒石黏土纳米尺度矿物学及地球化学[D]. 合肥: 合肥工业大学.
- 法默 V C. 1982. 矿物的红外光谱[M]. 应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等译. 北京: 科学出版社, 289~303.
- 郎小波, 毛 荐, 刘学良, 等. 2014. 紫色翡翠的谱学特征及颜色成因探讨[J]. *激光与光电子学进展*, 51(6): 193~197.
- 厉淑贞, 李 真, 黄彦君, 等. 2007. 穆斯堡尔谱研究坡缕石中铁的占位[J]. *核技术*, 30(4): 302~305.
- 刘学良, 范建良, 郭守国. 2011. 浅粉红色翡翠的谱学特征及颜色成因分析[J]. *激光与光电子学展*, 48(9): 144~148.
- 乔仙蓉. 2016. 紫外可见光谱分析海娜粉中的指甲花醌[J]. *日用化学工业*, 46(3): 178~182.
- 宋功保, 刘福生, 曹永革, 等. 1999. 坡缕石的红外光谱研究[J]. *岩石学报*, 15(3): 469~474.
- 王海滨. 2004. 类胡萝卜素的紫外可见光谱特性及其应用[J]. *武汉工业学院学报*, 23(4): 10~13.
- 吴金林, 马 泓, 黎辉煌. 2022. 一种粉色蛋白石的矿物组成及其命名建议[J]. *中国宝玉石*, (6): 15~23.
- 邢莹莹, 亓利剑. 2019. 粉色蛋白石中“水”的热变异行为研究[J]. *激光与光电子学进展*, 56(2): 244~250.
- 颜文昌, 袁 鹏, 谭道永, 等. 2013. 富镁与贫镁坡缕石的红外光谱[J]. *硅酸盐学报*, 41(1): 89~95.
- 张尚琦, 卢 琪. 2017. 秘鲁粉色蛋白石的宝石学特征及其颜色成因研究[C]//中国国际珠宝首饰学术交流会论文集. 北京: 中国地质大学, 107~112.
- 钟媛媛. 2021. “泰山碧玉”的谱学特征及其颜色、透明度的影响因素研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).