

馬達加斯加“海洋石”的寶石與礦物學特徵

Gemmological & Mineral Characteristics of Madagascar's “Ocean Jasper”



楊淑淇
Shuqi YANG

李燕娜
Yanna LI

劉迎新
Yingxin LIU

楊淑淇 Shuqi YANG¹ 李燕娜 Yanna LI^{1,2} 劉迎新 Yingxin LIU¹

1. 中國地質大學(北京)珠寶學院, 北京100083

2. 深圳詩普琳珠寶有限公司, 深圳518010

電郵: 1160963096@qq.com

Abstract: In this paper, the gemmological characteristics and colouration of “ocean jasper” from Madagascar are studied by conventional gemmological methods, infrared spectroscopy, electronic probes, polarising microscope, XRD analysis, and UV-Vis-NIR spectrum analysis, etc. The results show that “ocean jasper” is mainly composed of fine grained, irregularly shaped granular particles. The major mineral is α -quartz. The refractive index of “ocean jasper” is 1.54 (point measurement) and the hardness is 6.5 to 7. The red colour of “ocean jasper” is mainly attributed to hematite and goethite. The yellow colour is mainly produced by goethite, and the yellow tone is influenced by the content ratio of goethite and quartz.

Key words: ocean jasper, quartzite jade, gemmological characteristics

摘要: 本文利用常規寶石學測試、紅外光譜、電子探針、偏光顯微鏡、X射線粉晶衍射、紫外-可見光等方法, 對產自馬達加斯加“海洋石”的寶石學特徵和顏色成因進行了研究。結果表明, “海洋石”主要由細小的他形粒狀石英顆粒組成, 主要礦物為 α -石英。折射率為1.54(點測), 硬度為6.5~7。“海洋石”的紅色主要由赤鐵礦和針鐵礦致色; 黃色主要由針鐵礦所產生, 針鐵礦和石英含量比例不同, 黃色調也不同。

關鍵詞: 海洋石; 石英質玉石; 寶石學特徵

隨著近年來我國珠寶市場上石英質玉石的份額不斷擴大, 產於馬達加斯加的“海洋石”逐漸進入人們的視野。“海洋石”在商業上也稱為“海洋碧玉”, 因其顏色多

樣、花紋豐富, 並具有不同的條帶狀、同心環狀等顏色分佈, 賞石學家和消費者也稱其為“畢加索寶石”或“地貌石”[1]。市場對“海洋石”的評價主要包括顏色、質地、花紋和雕刻工藝等方面, 如果玉石中顏色的分佈形成某些具有像形意義的花紋或圖案, 價值則會倍升[2]。

據記載“海洋石”最早出現在1922年, 由法國人保羅·奧比內切(Paul Obeniche)發現並於2000年在美國圖森的礦物寶石展上將其展示給大眾。“海洋石”共有兩處礦點, 一個礦區位於馬羅巴圖(Marovato)村附近的海岸線上, 產出的玉石顏色豐富多彩, 但該礦區已基本枯竭; 另一個礦點在卡巴姆比(Kabamby)村附近, 目前仍在開採中, 常產出深綠色和金黃色的海洋石, 有時還可見奶油色或紅色[3]。

根據我國國標《珠寶玉石名稱》(GB/T 16552-2017): 石英質玉可分為石英岩玉、玉髓(瑪瑙/碧石)、矽化木; 在岩石學中, 碧玉岩主要由石英和玉髓組成, 常混有氧化鐵、粘土礦物、鈣質、凝灰質和有機質[4]; 寶石學將碧石定義為含雜質較多的玉髓, 多為不透明, 顏色呈暗紅、綠色等[5], 由此將“海洋石”歸於碧石一類。為了進一步了解“海洋石”, 本文選取兩塊“海洋石”作為研究對象進行實驗分析。利用常規寶石學測試、掃描電子顯微鏡、電子探針、X射線粉晶衍射分析、紅外光譜、紫外-可見光光譜等測試方法, 分析“海洋石”的寶石學特徵、顯微結構、礦物組成和譜學特徵等。

1 寶石學特性

本文選取兩塊不同顏色的“海洋石”，分別是主體為綠色的hb-1標本和橙紅色的hb-2標本，如圖1。在自然光下，肉眼觀察hb-1樣品時，其顏色以深淺不一的綠色為主，有部分為紅褐色和淺黃白色。hb-2樣品的顏色主要是橙紅色，一側帶有綠色、淺黃白色、深紅褐色條紋部分。反射光下觀察樣品時，二者的表面均呈現油脂光澤。利用折射儀、靜水力學法、硬度筆分別對hb-1和hb-2樣品進行測試，得到二

者相關物理性質的平均值為： $N=1.54$ （點測），相對密度為2.62， $H=6.5\sim 7$ ，這些均與石英質玉石的特徵相吻合。

2 儀器檢測

2.1 偏光顯微鏡

在中國地質大學(北京)珠寶學院寶石實驗室中利用偏光顯微鏡，在單偏光和正交偏光下觀察“海洋石”的礦物組成與結構特徵，鏡下圖像如圖2。

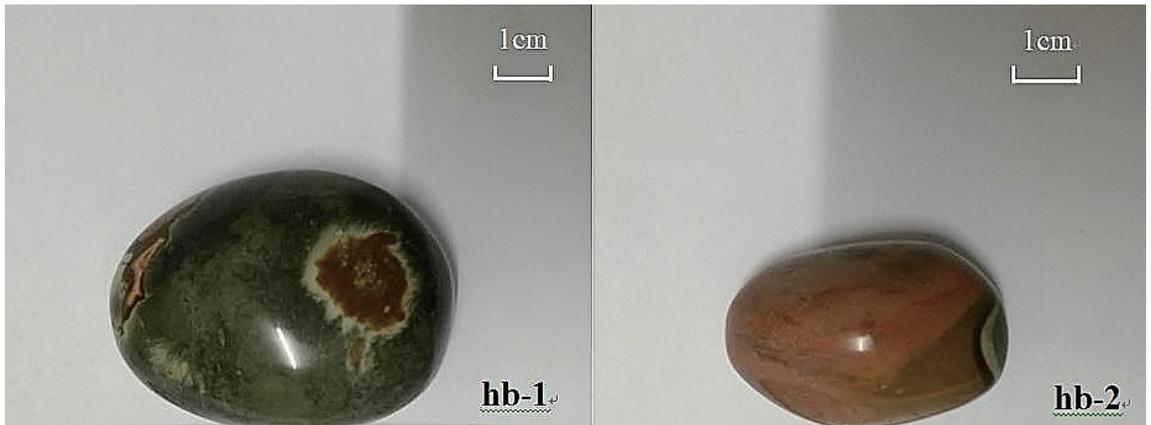


圖1 “海洋石”的樣品hb-1和hb-2
Samples of “Ocean Jasper” hb-1 & hb-2

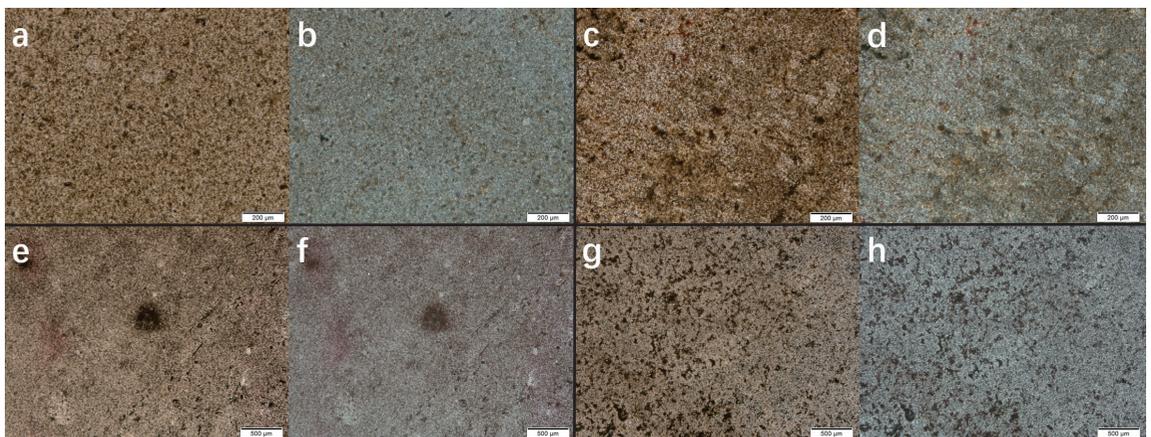


圖2 “海洋石”樣品在單偏光、正交偏光鏡下的放大圖像

The magnified image of the “ocean stone” sample under single polarised light and crossed polarised light
圖a、b hb-1薄片中的綠色部分，單偏光及正交偏光（ $\times 10$ ）

a, b The green part of the hb-1 thin plaque, single polarised light and crossed polarised light ($\times 10$)

圖c、d hb-1薄片中的紅黃色的部分，單偏光及正交偏光下（ $\times 10$ ）

c, d The red-yellow part of the hb-1 thin plaque, under single-polarised light and cross-polarised light ($\times 10$)

圖e、f hb-2薄片中的紅色的部分，單偏光及正交偏光下（ $\times 4$ ）

e, f The red part of the hb-2 thin plaque, under single polarisation and cross polarisation ($\times 4$)

圖g、h hb-2薄片中的黃色的部分，單偏光及正交偏光下（ $\times 4$ ）

g, h The yellow part of the hb-2 thin plaque, under single polarisation and cross polarisation ($\times 4$)

用肉眼觀察hb-1和hb-2樣品的光學薄片時，能明顯觀察到薄片仍呈原始樣品的顏色，但在光學顯微鏡下這一現象並不十分明顯（圖2）。鏡下觀察不同顏色部分的薄片，發現礦物顆粒細小，幾乎無法測量顆粒大小，且結構基本相同（圖2）。由圖2還發現，光學薄片在正交偏光下顏色更亮，無明顯消光現象，由此確定樣品為小顆粒礦物的集合體。

2.2 掃描電鏡

採用型號為JSM-IT300掃描電子顯微鏡放大觀察hb-1和hb-2標本中破碎樣品的新鮮斷面，測試條件：電源電壓100 v，負載電

流12 A，能量1.3 kVA，頻率50/60 Hz，得到放大後的顯微圖像如圖3所示：

由圖3發現，當放大至1000倍左右時，才能明顯觀察到不規則的以它形存在的石英顆粒。此外還有一些呈板狀斷口的顆粒，這可能是使石英顆粒膠結在一起的粘土礦物。

2.3 電子探針

在對樣品進行電子探針實驗之前，首先在顯微鏡下觀察薄片，確定電子探針實驗的測試點，本次電子探針實驗測試點如下（圖4）：

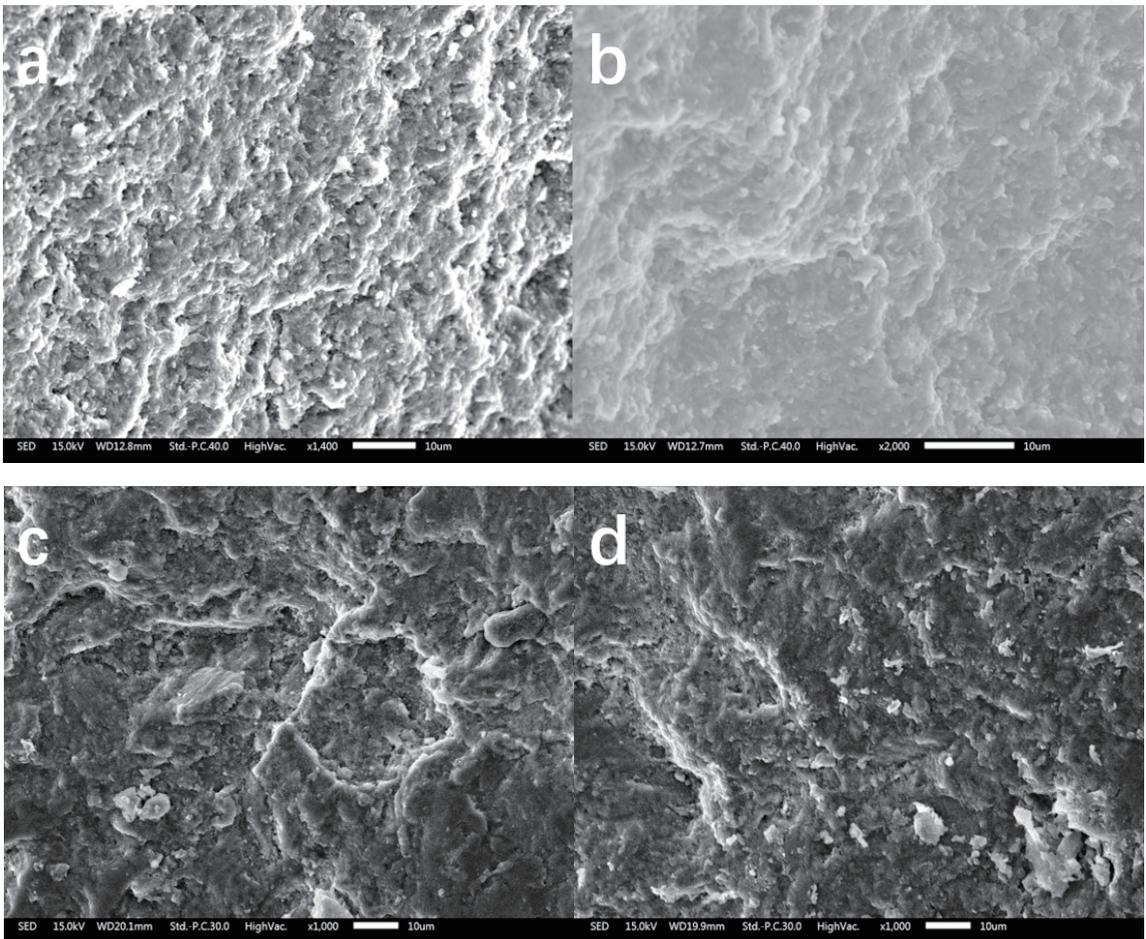


圖3 “海洋石”樣品的掃描電鏡顯微圖像
Electronic microscopy image scanning of “Ocean Jasper”
圖a、b hb-1樣品中的細粒石英顆粒
a, b Fine-grained quartz particles in sample hb-1
圖c、d hb-2樣品中細粒石英顆粒
c, d Fine-grained quartz particles in sample hb-2

圖4中①、②點分別為hb-1樣品中綠色部分及紅黃部分，③、④點分別為hb-2樣品中的黃色部分及紅色部分。表2給出了JXA-8800R電子探針對兩塊樣品不同顏色部分的化學成分，測試條件：加速電壓20 kV，束流20 nA。測試結果見表1：

由表1可知“海洋石”中不同顏色部分主要化學成分為SiO₂，並含有少量雜質陽離

子：Al³⁺、Na⁺、Fe離子、Mn²⁺等，雜質含量約佔2%~3%。其中鐵離子、鈦離子、錳離子的存在會促使“海洋石”產生不同的顏色，如樣品中的綠色、紅色等。

2.4 X射線粉晶衍射

為確定“海洋石”的物相成分，將樣品磨成細度200目以下的粉末，在中國地質大學（北京）採用日本理學公司（Rigaku）

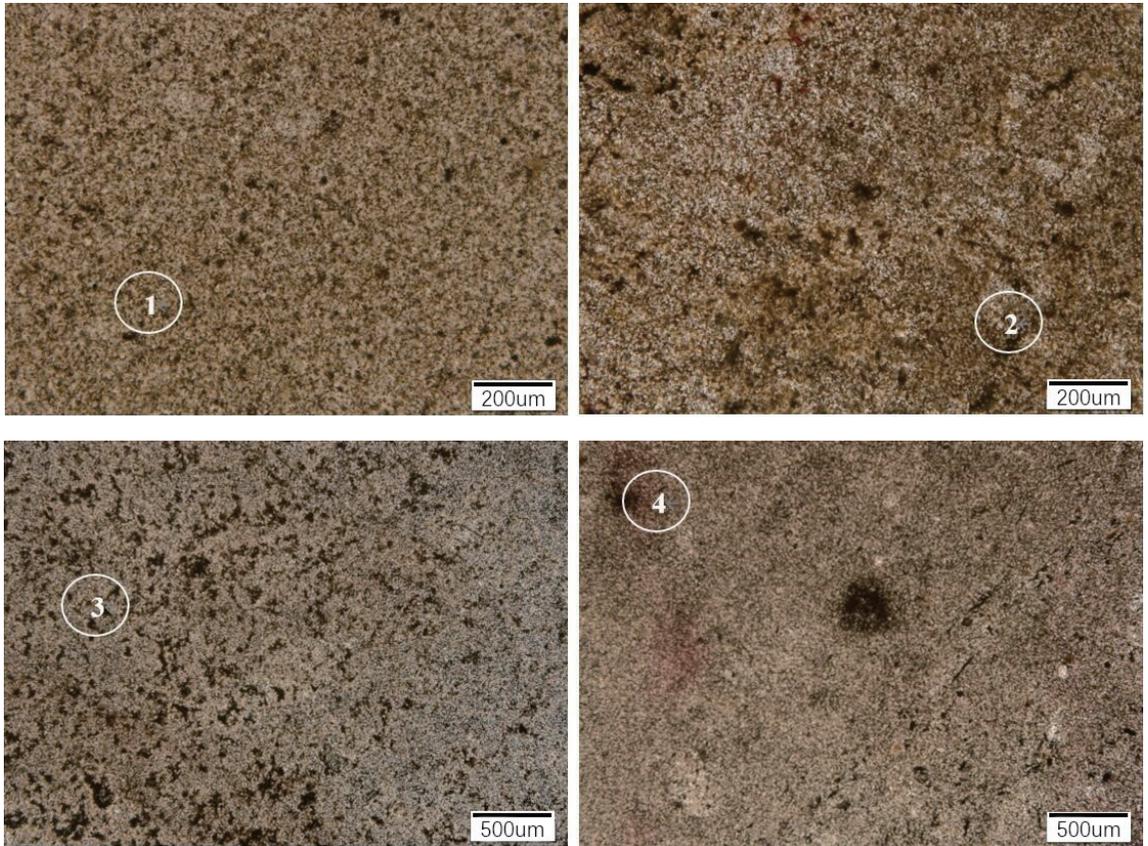


圖4 “海洋石”電子探針測試點示意圖
Electron probe test points of the “Ocean Jasper”

表1 hb-1和hb-2樣品的電子探針測試實驗結果
Results of electron probe tests of hb-1 and hb-2 samples

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	Total
HB-1-1Si	0.54	0.19	1.11	97.66	0.04	0.04		0.45	100.03
HB-1-2Si	0.55	0.07		98.74	0.02	0.07		0.22	99.67
HB-2-1Si	0.44	0.04	1.07	97.16	0.14	0.12		0.08	99.05
HB-2-2Si	0.45		0.98	98.07	0.13	0.03	0.11	0.21	99.98

Smart lab的X射線粉晶衍射儀進行測試驗證。測試條件：掃描速度 $8^{\circ}/\text{min}$ ，掃描範圍 $3^{\circ}-70^{\circ}$ ，狹縫為 $IS(DS)=RSI(SS)=1/6^{\circ}$ ， $RSI(RS)=0.15\text{mm}$ ，單色器為石墨單色器。

實驗得到的“海洋石”hb-1樣品綠色部分的粉晶衍射結果如圖5：

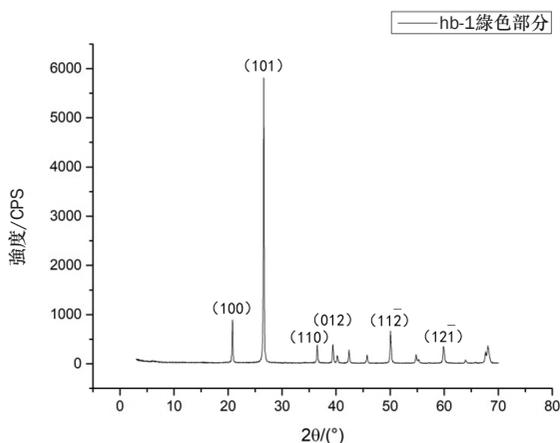


圖5 hb-1樣品中綠色部分的X射線粉晶衍射圖
XRD Analysis of the green part of sample hb-1

將測試出的衍射圖與標準譜庫中 α -石英的衍射譜圖進行對比，其對比結果如下（表2）：

通過對hb-1樣品中綠色部分的X射線粉晶衍射實驗，能看出所測試的樣品與標準的 α -石英的衍射圖的峰值及其強度基本一致，無其他雜質礦物的吸收峰，這可能是由

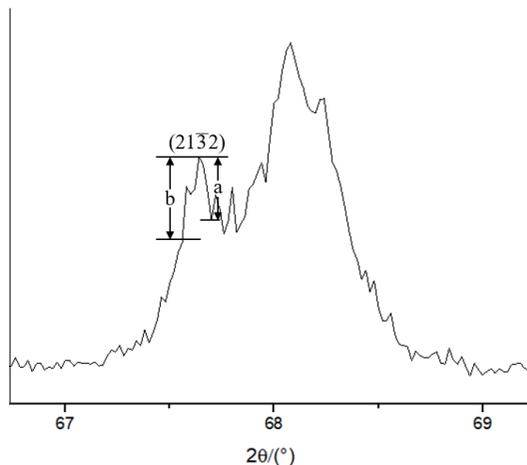


圖6 hb-1樣品中綠色部分石英的X射線五指衍射峰
5 absorption peaks of the green part of quartz in sample hb-1 sample using X-ray

表2 hb-1樣品的衍射圖與標準 α -石英譜圖對比結果

Comparison of diffraction pattern of hb-1 sample with standard α -quartz spectrum

2-Theta($^{\circ}$)	d-Spacing(nm)	Intensity(CPS)	Width($^{\circ}$)	Confidence(%)	Matches
20.81	0.4264	512	0.109	100	A
26.59	0.3349	3386	0.109	100	A
30.49	0.2929	11	0.104	94.0	
36.50	0.2459	231	0.123	100	A
39.42	0.2284	243	0.121	100	A
40.24	0.2239	103	0.134	100	A
42.40	0.2130	166	0.127	100	A
45.73	0.1982	111	0.124	100	A
50.08	0.1820	390	0.137	100	A
54.79	0.1674	99	0.138	100	A
55.28	0.1660	32	0.145	99.9	A
59.87	0.1543	224	0.150	100	A
63.93	0.1455	33	0.132	100	A
67.63	0.1384	102	0.129	100	A
68.11	0.1375	139	0.172	100	A

於其含量低於衍射儀的3%檢測限。因此，作者認為“海洋石”樣品的物相成分單一，為很純的 α -石英，且雜質含量較少。

根據X射線粉晶衍射圖中 $67^{\circ}\sim 69^{\circ}$ 範圍內的(213(-)2)五指衍射峰，利用公式 $CI=10F \times a/b$ 可計算石英結晶度指數。其中a、b值分別為(213(-)2)峰左、右兩側曲線的高度，F為比例因子。選取無色透明的晶體形態完整的水晶尖端部位作為測試標樣，經多次計算後測得F為1.2[6]。根據圖6所示的hb-1樣品綠色部分的衍射峰，可計算出“海洋石”的結晶度指數約為8.80，這一結果表明雖然“海洋石”中石英以小顆粒集合體的形式出現，但其結晶度還是比較高的，與資料記載的CI越高，石英的結晶度越高，由五個敏銳峰組成的五指衍射峰圖形也越明顯相吻合[7]。

2.5 紅外光譜

使用BURUKER TENSOR27型傅里葉變換紅外光譜儀對兩塊“海洋石”樣品進行反射紅外光譜測試，測試條件為：掃描30次，分辨率 4 cm^{-1} ，譜區範圍 $400\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。

分別測試兩塊樣品上的不同顏色部分，獲取紅外光譜圖如下(圖7)：

分析紅外光譜數據可看出：hb-1和hb-2樣品的不同顏色部分的紅外光譜之間未出現明顯差異。均在 1180 cm^{-1} 、 1106 cm^{-1} 附近有兩個明顯的吸收峰，屬於Si-O反對稱伸縮振動；在 795 cm^{-1} 、 777 cm^{-1} 、 692 cm^{-1} 處吸收峰屬於Si-O對稱伸縮振動；低頻區 451 cm^{-1} 附近的吸收峰屬於Si-O彎曲振動。

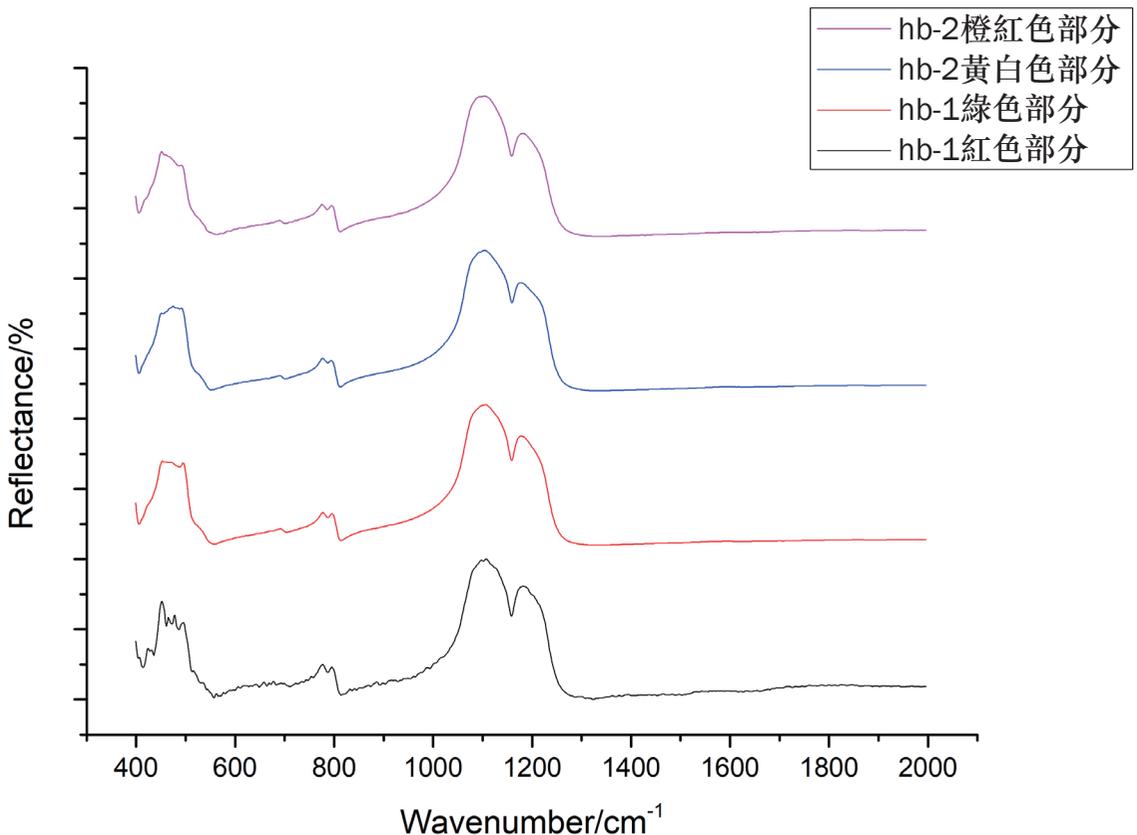


圖7 hb-1和hb-2樣品中不同顏色部分的反射紅外光譜圖
Infrared spectra of different colour areas in samples hb-1 and hb-2

與標準石英吸收譜圖 462 cm^{-1} 、 513 cm^{-1} 、 698 cm^{-1} 、 782 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} 、 1080 cm^{-1} 和 1170 cm^{-1} 對比可得，hb-1和hb-2樣品與石英的吸收峰位置、峰形基本上一致，進一步驗證“海洋石”的主要化學成分為 α -石英。 $795\text{ cm}^{-1}\sim 777\text{ cm}^{-1}$ 處的肩峰弱分裂，指示 SiO_2 的晶體粒徑細小，因此“海洋石”屬於隱晶質集合體[6]。此外，hb-1和hb-2樣品的紅外光譜圖與玉髓的主要吸收峰（ 1161 cm^{-1} 、 1085 cm^{-1} 、 798 cm^{-1} 、 781 cm^{-1} 、 465 cm^{-1} 等）也大致相同，與國標《珠寶玉石名稱》中碧石屬於玉髓一類相照應。

2.6 紫外-可見光光譜

實驗樣品選取的是“海洋石”樣品hb-1和hb-2中綠色較純位置及橙紅色較明顯位置來進行測試，利用的儀器為UV-3600系列紫外-可見光分光光度計，測試波長範圍 $300\sim 800\text{ nm}$ ，採樣間隔 0.5 nm ，雙光束掃描模式，掃描速度為高速。hb-1和hb-2樣品的測試結果如下（圖8）：

從圖8-a可以看出，hb-1綠色部分樣品的紫外-可見光光譜在 556 nm 處有明顯的吸收峰， 322 nm 和 731 nm 附近有兩個吸收谷。根據 731 nm 處的吸收谷推測，可能是由於 Fe^{2+} 在紅光區的吸收而導致樣品呈現綠色[8]。

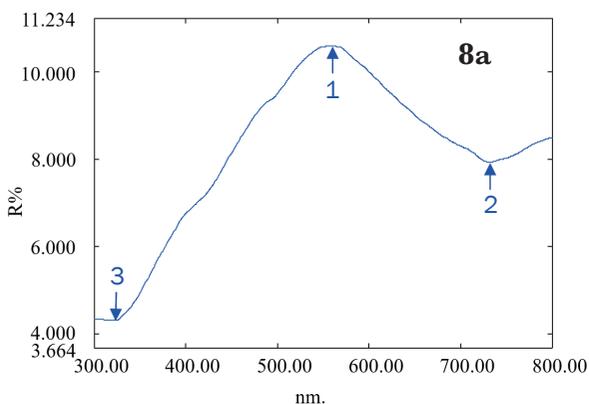


圖8 hb-1和hb-2樣品的紫外-可見光光譜圖

UV-VIS spectra of hb-1 and hb-2

hb-1 樣品中綠色較純位置的紫外-可見光光譜(左)
Left: UV-VIS light spectrum of the pure green area in hb-1

從圖8-b可以看出，hb-2橙紅色部分樣品的紫外-可見光光譜主要在 753 nm 處有1個強吸收峰，其餘吸收峰和吸收谷均不明顯。可見光紅色區域中 753 nm 吸收峰表明，紅色光不被吸收而使樣品呈紅色。由於藍光區存在 365 nm 和 310 nm 兩個吸收谷，作者推測由於 Fe^{2+} 吸收藍色而導致hb-2樣品呈橙紅色。

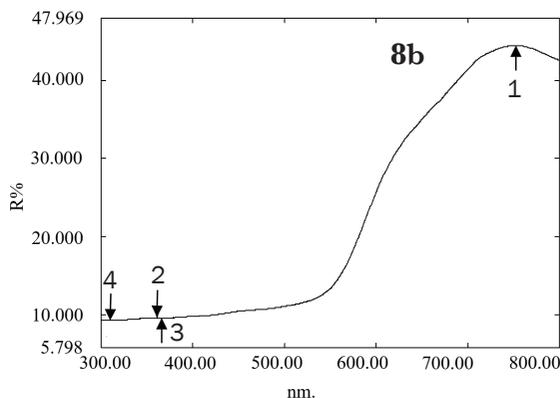
3 致色成因討論

3.1 研究方法

對於產量稀少、花紋豐富的“海洋石”來說，顏色是評價其品質的重要因素。本文對“海洋石”顏色成因的研究主要從以下兩方面著手：一是採用電子探針分析樣品的化學成分；二是利用X射線粉晶衍射、紅外光譜和紫外-可見光進一步分析“海洋石”的致色物質種屬。

3.2 致色元素

Fe 、 Mn 、 Ti 是寶玉石中常見的致色元素，不同產地、不同品種的黃-紅色區的石英質玉石鐵的含量大約在 $0.01\%\sim 12.01\%$ [9]。通過對比不同色區的電子探針數據可得，綠色區的鐵含量最高，黃色區的鐵含量低於紅色區，其中hb-2樣品紅色區還含有錳離子，驗證了 Fe 是黃色和紅色的主要致色元素。多項研究表明，鐵離子的含量與相應色區的顏色深淺呈正相關，即鐵的含量越高，玉石的色調越深[10]。



hb-2 樣品中橙紅色明顯位置的紫外-可見光光譜圖(右)
Right: UV-Vis light spectrum of the distinct orange red area in hb-2

3.3 致色礦物

黃色和紅色的產生不僅受鐵離子含量影響，還與鐵的存在形式有關。“海洋石”樣品的偏光顯微鏡圖像顯示，顏色在石英顆粒間隙中分佈，由含鐵氧化物產生，屬於雜質礦物致色。目前有七種常見的含鐵氧化物能產生黃色和紅色，普遍認為致色礦物主要為赤鐵礦、針鐵礦、纖鐵礦等其中一種或多種礦物共同產生。由於致色礦物極其細小且含量低，很難在譜圖中顯示相關信息，目前碧石的致色礦物多是由化學成分分析等得出的結論。2010年Gliozzo曾成功檢測出意大利產出的紅玉髓和紅碧石的致色礦物為赤鐵礦和針鐵礦[9]，但其他黃-紅色碧石品種的致色成因仍沒有建立完整的探究體系，缺乏實驗數據支撐，大多停留在推斷階段。

結合前人的研究，筆者認為本文研究的“海洋石”hb-1樣品的紅褐色斑塊是由赤鐵礦、針鐵礦所產生的，Fe離子含量越高，紅褐色色調越深。hb-2樣品的橙紅色致色礦物主要為赤鐵礦、針鐵礦。hb-1和hb-2樣品中出現的淺黃白色均是由針鐵礦致色，針鐵礦與石英的含量比例不同，黃色的深淺也不同[11]。hb-1的綠色部分在電子探針下顯示含有MgO、Al₂O₃及FeO，並結合李啟秀[6]和戴慧[12]對石英質玉石的研究，推測“海洋石”的綠色可能與Fe³⁺有關，致色礦物可能為綠泥石，當綠泥石含鐵量較多時，樣品會呈深綠色或墨綠色。

4 結論

通過常規寶石學測試及多種現代儀器測試，總結了“海洋石”的寶石學特徵，確定了礦物成分，並推測了顏色成因。

(1) 常規寶石學性質：“海洋石”顏色多樣，常呈不透明至半透明，表面帶有同心環狀、條帶狀等花紋圖案，並具油脂光澤。N=1.54（點測），相對密度為2.62，H=6.5~7。

(2) 礦物組成：“海洋石”是一種隱晶質構造的碧石，其內部結構由細小的他形粒狀石英顆粒組成。主要化學成分為SiO₂，

物相組成相對單一，主要礦物為α-石英，含量高達97%-98%。

(3) 致色成因：馬達加斯加“海洋石”的主要致色元素為鐵，可產生具有不同色調的紅-黃色。紅色主要由赤鐵礦和針鐵礦致色，赤鐵礦含量越高，紅色越暗。黃色主要由針鐵礦致色，針鐵礦和石英含量比例不同，黃色調也不同。石英含量越多，黃色越淺。深紅褐色主要由赤鐵礦所引起，石英含量較低。

參考文獻

- [1] 龐穎, Tamara Comolli. 像花兒一樣綻放的海洋石 慕尼黑珠寶設計師塔瑪拉談設計感悟[J]. 中國黃金珠寶, 2010(03): 82-83
- [2] 何辰. 對幾種常見石英岩玉的認識[J]. 西部資源, 2017(04): 33-34
- [3] <https://www.mining120.com/tech/show-html-itemid-45318.html>
- [4] 於炳松, 趙志丹, 蘇尚國. 岩石學 (第二版) [M]. 地質出版社, 2012
- [5] 張蓓莉. 系統寶石學[M]. 地質出版社, 2006
- [6] 李啟秀, 邱志惠, 阮青鋒, 等. 石英質玉石-秦紫玉的礦物學特徵及顏色成因[J]. 礦物岩石, 2020, 40(01): 1-8
- [7] 何明躍, 王濛. 石英的結晶度指數及其標型意義[J]. 礦物石, 1994(03): 22-28
- [8] 李賀. 部分常見含鐵寶石的光譜特徵研究[D]. 昆明理工大學, 2010
- [9] 周丹怡, 陳華, 陸太進. 黃色-紅色系列隱晶質石英質玉石顏色成因研究進展[A]. 國土資源部珠寶玉石首飾管理中心 (NGTC)、中國珠寶玉石首飾行業協會. 2013中國珠寶首飾學術交流會論文集[C]. 國土資源部珠寶玉石首飾管理中心 (NGTC)、中國珠寶玉石首飾行業協會: 國土資源部珠寶玉石首飾管理中心, 2013: 7
- [10] 張勇, 陸太進, 楊天暢, 等. 石英質玉石的顏色分佈及其微量元素分析[J]. 岩石礦物學雜誌, 2014, 33(S1): 83-88
- [11] 謝天琪. 遼寧阜新“戰國紅”瑪瑙致色機理及結構成因研究[D]. 中國地質大學 (北京), 2014
- [12] 戴慧, 劉瑛, 張青, 劉文長, 蔣小平, 龍江. 大別山區石英質寶石礦物學特徵研究[J]. 寶石和寶石學雜誌, 2011, 13(03): 32-37
- [13] 喻雲峰, 廖佳, 吳改. “紅碧石”的寶石礦物學特徵[J]. 礦物學報, 2017, 37(06): 801-806