第43卷 第3期
2024年5月

岩石矿物学杂志
ACTA PETROLOGICA ET MINERALOGICA

Vol. 43, No. 3: 643~651
May, 2024

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2024.0312

缅甸紫色翡翠的致色机理
——光谱和色度学研究

商嫣然,王伟钊,金天力,黄琳铭,吴中允,郭　颖
(中国地质大学(北京)珠宝学院,北京　100083)

摘　要:采用电子探针分析、能量色散X射线荧光光谱、傅里叶变换红外光谱、紫外-可见光谱和色度学方法等多种手段,对55个缅甸紫色翡翠样品进行了全面分析。结果表明,缅甸紫色翡翠的主要化学成分为SiO_2、Al_2O_3和Na_2O,含量与标准硬玉接近。色度学测试分析显示,缅甸紫色翡翠的彩度C^*主要受色度值a^*控制,而色调角$h°$主要由色度值b^*控制。缅甸紫色翡翠可分为两种类型:Ⅰ型紫色翡翠主要由Mn^{3+}致色,并在紫外-可见-近红外光谱570 nm显示主要吸收带;Ⅱ型紫色翡翠由于Fe^{2+}-Ti^{4+}之间的电荷转移致色,在光谱540 nm和610 nm显示吸收。两种翡翠中均存在Fe^{3+}的吸收峰,样品中的全铁含量决定其色调角及明度。

关键词:缅甸紫色翡翠;颜色成因;光谱学;宝石色度学
中图分类号:P578.954; P579　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-6524(2024)03-0643-09

Colouration in purple jadeite-jade from Myanmar: A spectroscopy and chromaticity investigation

SHANG Yan-ran, WANG Wei-zhao, JIN Tian-li, HUANG Lin-ming, WU Zhong-yun and GUO Ying
(School of Gemmology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: 55 Myanmar purple jadeite-jades samples were comprehensively analyzed by electron microprobe analysis (EMPA), energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy and colorimetric methods. The results show that the main chemical compositions of Myanmar purple jadeite-jades are SiO_2, Al_2O_3 and Na_2O, and the contents are close to those of standard jadeite. Chromaticity test analysis showed that the chroma C^* of purple jadeite-jade is mainly controlled by the colour coordinate a^*, while the hue $h°$ is mainly controlled by the colour coordinate b^*. Myanmar purple jadeite-jades can be classified into two types: Type Ⅰ show the main absorption bands at 570 nm which is assigned by chromophore Mn^{3+} and Type Ⅱ with two main absorptions at 540 nm and 610 nm are colored by charge transfer between Fe^{2+}-Ti^{4+}. The absorption peaks of Fe^{3+} existed in both types of Myanmar purple jadeite-jades, and the full iron content in the samples determined their hue and lightness.

Key words: Myanmar purple jadeite-jade; colouration; spectroscopy; gemmology colourimetry

翡翠是由以硬玉为主的辉石类矿物组成的多矿物集合体。纯净的翡翠是无色的,因不同致色离子的存在或矿物包体的浸染可呈现绿、紫、红、黄等颜色(Shi *et al.*, 2008; Harlow *et al.*, 2011, 2014; 陈

收稿日期:2024-01-25;**接受日期**:2024-04-11;**编辑**:郝艳丽
作者简介:商嫣然(1999-　),女,硕士,主要从事材料学、宝石色度学、珠宝玉石评估等方面研究,E-mail:syr871059248@163.com;通讯作者:郭　颖(1973-　),博士,教授,主要从事宝石学、宝石色度学、中国传统玉文化方面的研究与教学,E-mail:guoying@cugb.edu.cn。

秀英等, 2011; Tsujimori *et al.*, 2012)。翡翠的价值很大程度上取决于其颜色,因此了解其颜色形成机制具有重要意义。硬玉的化学式为 $NaAlSi_2O_6$,过渡金属取代 Si 四面体或 Al 八面体位点是影响翡翠颜色的主要因素。例如,翡翠中最珍贵的帝王绿是由晶格中微量的 Cr^{3+}取代 Al^{3+}位点所引起的,且 Fe 和 Ni 的含量可以修饰翡翠的绿色(Harder, 1995)。翡翠的草绿色是 Fe^{2+}或 Fe^{3+}作为致色离子的结果,且颜色从绿色调到蓝色调的转变主要由 Fe 的价态和含量决定(Hughes, 2000)。紫色自古以来被称为帝王之色。由于其饱满鲜艳的色泽和温润优雅的特性,缅甸紫色翡翠的市场价值在近年急剧上升。目前,由于样品数量和种类的限制,对于缅甸紫色翡翠的颜色成因和外观的研究很少且存在分歧。有文献指出紫色主要因 Mn 元素以不同价态进入硬玉晶格并发生迁移产生,其他微量过渡金属元素如 Fe、Ti、Cr、V 等对其色调也有影响(欧阳秋眉, 2001)。一些研究工作进一步确认了 Mn 的赋存方式为 Mn^{3+}(郎小波等, 2014),其对可见光的选择性吸收导致了浓郁的紫色或者浅粉紫色(Nassau *et al.*, 1987; Harlow *et al.*, 2011; 吴晓等, 2019)。但也有学者认为紫色是由 Fe^{2+}-Fe^{3+}不同价态间的电荷转移导致的(Rossman, 1974),或来源于 Fe^{2+}-Ti^{4} 之间的电荷转移(韩文等, 2020)。

基于 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色彩空间的宝石色度学被广泛应用于为宝石寻找合适的光源和背景(Guo *et al.*, 2016; Tang *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2021)。这一理论框架现已被扩展应用于深入探索宝石矿物的显色机理(Cheng *et al.*, 2020; Cui *et al.*, 2022; Du *et al.*, 2022; Lv *et al.*, 2022)。目前,利用宝石色度学开展的研究主要集中在红色和绿色翡翠,包括收集各种绿色翡翠的 HSL 数值范围及阈值,结合计算机实现自动颜色分级(张黎力等, 2017);将同色异谱作为衡量翡翠优劣的一个定性指标,用以指导绿色翡翠的鉴定和评价(郭颖等, 2003);利用光谱反射率曲线和光谱色度学参数划分绿色翡翠的色调(乜东晶等, 2016);通过分析不同光源下红色翡翠样品的颜色参数,发现 D_{65} 光源可作为最佳评价光源。通过 K-Means 聚类分析和 Fisher 判别分析,将红色翡翠的颜色分为 5 个等级(Pan *et al.*, 2019)。然而,目前对紫色翡翠的研究仍有待完善,尤其缺少针对不同色系紫色翡翠的光谱学和色度学整体研究。

本文采用电子探针分析(EPMA)、能量色散 X 射线荧光(ED-XRF)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见光谱(UV-VIS)和色度学等方法,多角度研究了缅甸紫色翡翠的晶体结构、化学组成、颜色特征和致色离子的显色效应。光谱学和色度学的定量表征,可以量化几种可能的致色元素对于翡翠颜色的影响。本文旨在拓展紫色翡翠颜色成因领域的研究方向, 强化紫色翡翠分级理论依据,助力紫色翡翠分级标准的建立。

1 材料与方法

1.1 样品收集

共收集 55 块来自缅甸的天然紫色翡翠样品,包括编号 P-1~P-50 的 50 块翡翠蛋面(图 1)和编号 P-51~P-55 的 5 块紫色翡翠原石。所有样品都经过精细抛光,适合进行化学成分测试、光谱分析以及色度学研究。

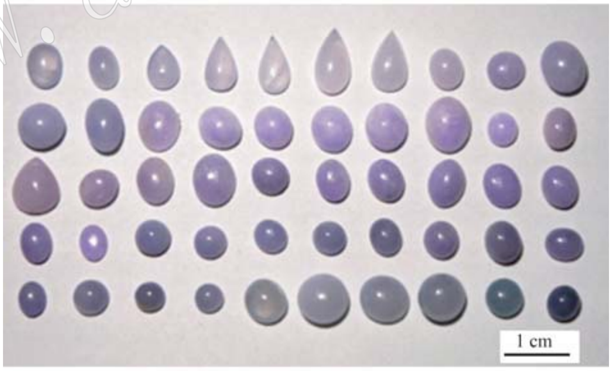

图 1 缅甸紫色翡翠样品照片
Fig. 1 Purple jadeite-jades from Myanmar

1.2 分析方法

在中国地质大学(北京)珠宝学院进行宝石学测试,测试仪器包括折射仪、宝石显微镜、紫外荧光灯等,采用静水力学法进行相对密度测试。

在中国地质大学(北京)电子探针实验室进行 EPMA 测试,电子探针设备型号为 EMPA-1720,测试电压 15 kV,电流 20 mA,光斑直径 5 μm。

在中国地质大学(北京)珠宝学院进行能量色散 X 射线荧光光谱仪分析,仪器为日本岛津 EDX-7000,设置真空条件,电压 50 kV,电流 1 000 μA,测量孔径 1 mm。

在中国地质大学(北京)珠宝学院进行红外光谱测试,仪器为德国布鲁克公司生产的傅立叶变换红

外光谱仪 Tensor 27，分辨率 4 cm^{-1}，扫描 32 次，波长范围为 2 000 ~ 400 cm^{-1}。

在中国地质大学（北京）珠宝学院进行紫外-可见光谱测试，仪器为日本岛津 UV-3600 外可见分光光度计，测试范围 300~800 nm，采样间隔 0.5 s，双光束，中速扫描，单扫描模式。

在中国地质大学（北京）珠宝学院进行色度分析，仪器为爱色丽 X-Rite SP62 分光光度计、标准光源箱和 Munsell 中性色卡，测试光源为标准 D65 光源，色温为 6 500 K。每个样品取 3 次测试的 L^*、a^* 和 b^* 平均值，测试背景为中性灰 N7 色卡，采用反射法，测量范围 400~700 nm，波长间隔 10 nm，测量时间 2 s，电压 220 V，电流频率 50 Hz，测量孔径 4 mm，彩度 C^* 和色调角 h°由颜色参数 a^* 和 b^* 计算：

$$C_{ab}=\sqrt{a^2+b^2} \tag{1}$$

$$h^{\circ}_{ab}=\tan^{-1}b/a \tag{2}$$

2　结果与讨论

2.1　常规宝石学特征

缅甸紫色翡翠样品颜色涵盖浅紫色至深紫色，色调包含蓝紫、紫和粉紫色调，颜色均匀，呈不透明至半透明，具玻璃光泽。折射率为 1.66（点测）。静水称重法测量测得样品的相对密度为 3.33~3.35，与天然缅甸翡翠一致（Zhao *et al.*, 1994）。浓粉紫色 P-10 样品和正紫色 P-23、P-29 样品呈惰性或极弱的微红色荧光，而浅粉紫色 P-1 样品和蓝紫色 P-50 样品在长波和短波紫外下无明显的反应。所有缅甸紫色翡翠样品均具有天然翡翠的纤维交织结构，部分存在少量白色点状或絮状物，无深色包体，对整体颜色无显著影响（表 1）。

表 1　缅甸紫色翡翠的宝石学特征

Table 1　Gemmological characteristics of jadeite-jades from Myanmar

样品	颜色	光泽	透明度	折射率（点测）	相对密度	外观特征	荧光观察
P-1	浅粉紫色	玻璃光泽	半透明	1.66	3.35	纤维交织结构	惰性
P-10	浓粉紫色	玻璃光泽	微透明	1.66	3.33	纤维交织结构	微弱
P-23	浅紫色	玻璃光泽	微透明-不透明	1.66	3.34	纤维交织结构	微弱
P-29	浓紫色	玻璃光泽	微透明-不透明	1.66	3.33	纤维交织结构	微弱
P-50	深蓝紫色	玻璃光泽	微透明	1.66	3.35	纤维交织结构	惰性

2.2　化学组成

每个样品取 3 个间隔相同的测试点，对样品的化学组成进行了 EPMA 测试，平均值结果如表 2 所示。缅甸紫色翡翠中 SiO_2 含量为 59.41% ~ 64.97%，Al_2O_3 含量为 19.81%~24.43%，Na_2O 含量为 14.22%~15.37%，MgO 含量为 0.01%~0.17%，全铁含量 FeO_{tot} 为 0.03%~0.15%。标准硬玉化学成分 SiO_2、Al_2O_3 和 Na_2O 的理论含量分别为 59.40%、

表 2　缅甸紫色翡翠电子探针分析结果　　w_B/%

Table 2　The EPMA results of purple jadeite-jades from Myanmar

样品号	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	CaO	FeO	Cr_2O_3	TiO_2	CoO	K_2O	MnO	NiO	Total
P51-01	64.94	21.12	14.22	0.17	0.22	0.10	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	100.80
P51-02	64.84	20.60	14.19	0.08	0.15	0.00	0.00	0.00	0.08	0.03	0.00	0.05	100.03
P51-03	65.14	21.66	14.34	0.10	0.10	0.06	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	101.43
P52-01	63.83	19.81	14.76	0.02	0.07	0.03	0.06	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	98.64
P52-02	64.51	20.68	14.50	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.10	99.91
P52-03	64.92	20.31	15.01	0.04	0.03	0.02	0.06	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	100.44
P53-01	64.76	20.31	15.04	0.06	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	100.27
P53-02	63.85	19.99	14.83	0.00	0.04	0.00	0.02	0.09	0.02	0.01	0.05	0.00	98.90
P53-03	63.92	18.13	13.16	1.93	2.72	0.39	0.06	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	100.38
P54-01	64.97	21.86	14.44	0.01	0.08	0.15	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	101.56
P54-02	64.22	21.88	14.50	0.01	0.03	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	100.69
P54-03	64.61	21.62	14.54	0.10	0.10	0.20	0.03	0.04	0.00	0.01	0.02	0.00	101.26
P55-01	59.41	24.43	15.37	0.14	0.18	0.09	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	99.66
P55-02	58.98	21.58	14.99	0.97	1.60	1.63	0.02	0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	99.87
P55-03	60.03	24.68	15.16	0.18	0.23	0.11	0.05	0.02	0.00	0.02	0.04	0.03	100.54

25.20%和 15.40%(李胜荣,2012),样品的化成组成与标准硬玉近似,证明缅甸紫色翡翠的主要矿物为硬玉,但样品的 Na_2O 和 Al_2O_3 含量略微偏离标准值,证明其晶格中发生了一定的离子置换。

由于缅甸紫色翡翠蛋面样品较为珍贵,又对 P-1 ~P-50 号样品进行了无损 ED-XRF 元素测试(表 3)。

表 3 缅甸紫色翡翠能量色散 X 射线荧光光谱仪分析结果 $w_B/\%$

Table 3 The ED-XRF results of purple jadeite-jades from Myanmar

样品号	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	Total
P-1	71.32	25.33	0.52	0.81	0.02	0.00	0.00	98.00
P-2	71.73	25.21	0.54	0.61	0.00	0.00	0.00	98.09
P-3	71.71	26.31	0.43	0.12	0.00	0.03	0.00	98.60
P-4	72.33	26.55	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	99.22
P-5	69.68	29.18	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	99.15
P-6	68.38	29.01	0.51	0.61	0.00	0.03	0.00	98.53
P-7	75.80	20.12	0.75	1.69	0.00	0.03	0.06	98.45
P-8	71.53	26.15	0.38	0.56	0.10	0.00	0.00	98.72
P-9	69.95	29.04	0.27	0.00	0.00	0.03	0.04	99.33
P-10	69.89	27.79	0.59	0.03	0.00	0.00	0.05	98.34
P-11	72.48	26.59	0.29	0.00	0.00	0.00	0.07	99.43
P-12	70.41	28.47	0.36	0.00	0.00	0.00	0.07	99.30
P-13	69.00	28.24	0.71	0.00	0.00	0.00	0.03	97.97
P-14	70.02	28.86	0.44	0.00	0.00	0.00	0.03	99.34
P-15	68.84	28.75	0.36	0.66	0.00	0.04	0.01	98.66
P-16	74.61	21.97	0.52	1.76	0.00	0.00	0.03	98.89
P-17	71.77	27.62	0.11	0.00	0.00	0.00	0.02	99.51
P-18	71.40	28.09	0.10	0.00	0.00	0.00	0.05	99.64
P-19	75.50	22.46	0.15	0.00	0.00	0.00	0.08	98.18
P-20	72.19	26.63	0.10	0.00	0.00	0.00	0.05	98.96
P-21	73.40	25.76	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	99.32
P-22	71.70	26.69	0.36	0.00	0.03	0.00	0.00	98.78
P-23	72.96	25.73	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	98.92
P-24	72.49	26.14	0.10	0.00	0.00	0.00	0.05	98.78
P-25	68.60	30.49	0.17	0.00	0.00	0.03	0.00	99.28
P-26	69.20	29.14	0.21	0.00	0.00	0.02	0.00	98.58
P-27	68.72	30.86	0.05	0.00	0.00	0.00	0.03	99.66
P-28	69.38	30.40	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	99.82
P-29	70.59	28.99	0.08	0.00	0.00	0.00	0.03	99.69
P-30	72.06	27.50	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02	99.65
P-31	72.11	26.86	0.26	0.05	0.00	0.00	0.00	99.29
P-32	67.56	31.60	0.09	0.00	0.00	0.00	0.05	99.30
P-33	70.04	28.17	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	98.59
P-34	70.61	28.45	0.26	0.00	0.04	0.04	0.13	99.52
P-35	70.03	29.64	0.03	0.00	0.00	0.00	0.08	99.79
P-36	70.31	29.32	0.06	0.00	0.00	0.00	0.25	99.94
P-37	71.50	27.94	0.08	0.00	0.00	0.00	0.46	99.97
P-38	69.58	29.49	0.10	0.10	0.02	0.00	0.33	99.61
P-39	68.16	30.20	0.24	0.63	0.00	0.00	0.02	99.24
P-40	70.94	28.08	0.20	0.00	0.00	0.00	0.28	99.50
P-41	69.86	27.57	0.26	0.00	0.00	0.00	0.10	97.78
P-42	71.57	28.02	0.07	0.00	0.00	0.02	0.05	99.74
P-43	70.11	28.98	0.30	0.00	0.00	0.00	0.07	99.47
P-44	68.05	29.59	0.43	1.53	0.01	0.05	0.03	99.70
P-45	70.63	28.19	0.22	0.67	0.00	0.00	0.00	99.71
P-46	72.81	23.73	0.30	0.77	0.00	0.10	0.01	97.73
P-47	68.65	29.35	0.30	0.00	0.03	0.00	0.00	98.32
P-48	69.65	28.46	0.31	0.62	0.00	0.10	0.00	99.14
P-49	73.54	25.65	0.15	0.00	0.00	0.00	0.05	99.39
P-50	72.80	25.08	0.40	0.00	0.04	0.00	0.00	98.31

ED-XRF 属于半定量测试,为增强准确性,对大量实验结果进行了统计分析。

2.3 红外光谱学特征与晶体结构

硬玉属单斜辉石亚族矿物,单斜晶系,在中心对称空间群 *C2/c* 中结晶。在硬玉的晶体结构中,[NaO_8]多面体和[AlO_6]八面体通过共边连接,沿 *c* 轴形成单层。层与层之间由[SiO_4]四面体相互连接,进一步形成三维结构(图 2)。Na—O1、Na—O2 和 Na—O3 的键长分别为 2.377(3)、2.430(2)和 2.762(3) Å,其多面体中心称为 M2 位点。[AlO_6]八面体中心即 M1 位点(Cameron *et al.*, 1973)。最短的 O—O 间距对应于八面体之间的共享边。Al—O 键长为 1.857(3)~2.017(2) Å,O—Al—O 键的角度为 79.8°~99.3°,键长和键角的不对称说明八面体发生了一定程度的扭曲,可能是离子取代导致。

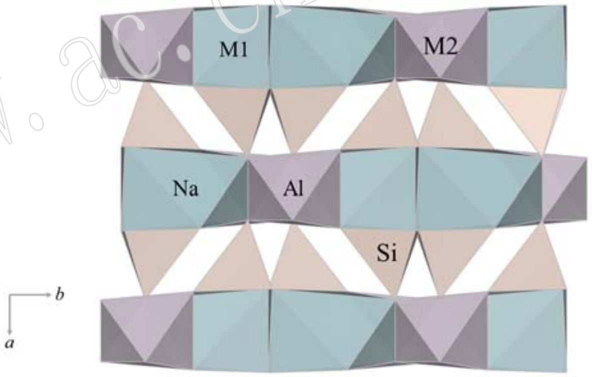

图 2 硬玉的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of jadeite

缅甸紫色翡翠在 2 000~400 cm^{-1} 范围的红外反射光谱如图 3 所示。其中 1 200~900 cm^{-1} 范围内显示出最强烈的峰值波动,该波段被认为是由[SiO_4]四面体中特征的 Si—O 拉伸模式所引起的(Jindal *et al.*, 2011; Diella *et al.*, 2021)。样品 P-28、P-48、P-49 和 P-50 中的 Si—O—Si 桥接伸缩振动导致了 1 175~1 167 cm^{-1} 和 1 084~1 078 cm^{-1} 的吸收峰。P-9 中硬玉位于 1 080 cm^{-1} 的特征吸收峰向高波数方向移动,这可能与 M1 或 M2 位的元素置换有关。959~955 cm^{-1} 和 854 cm^{-1} 处的吸收体现了 Si—O 的非桥接伸缩振动。746~744 cm^{-1} 处的吸收峰指示 Si—O—Si 不对称伸缩振动,667~665、590~588、476~474 和 436~434 cm^{-1} 范围内的吸收均由 SiO_4 扭曲振动引起(Ostroumov *et al.*, 2010; Tan *et al.*,

2013)。如表 4 所示,不同的波峰位置对应着不同硅酸盐骨架振动,P-28、P-48、P-49 和 P-50 样品的红外反射光谱呈现相同的吸收峰,然而,部分峰位相较于矿物的标准谱图轻微偏移,这种现象可能是由于晶格中少量的离子取代(Manrique *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2022)。

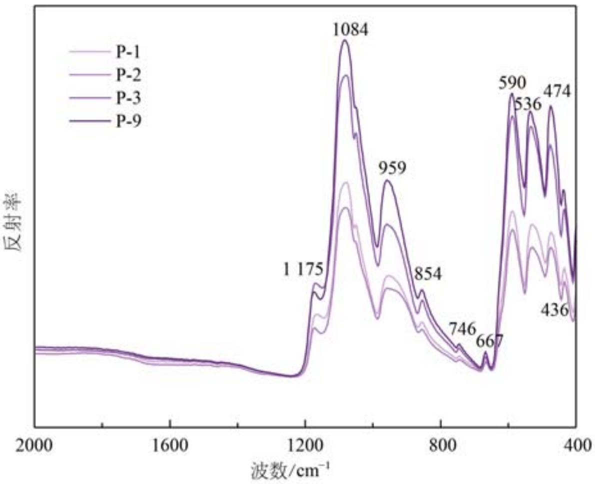

图 3　缅甸紫色翡翠的红外光谱

Fig. 3　FTIR spectra of purple jadeite-jades from Myanmar

表 4　缅甸紫色翡翠红外光谱峰位表

Table 4　FTIR peak of purple jadeite-jades from Myanmar

波数/cm^{-1}				成因
P-28	P-48	P-49	P-50	
1 175	1 169	1 173	1 167	Si—O—Si 不对称伸缩振动
1 084	1 078	1 080	1 078	Si—O—Si 不对称伸缩振动
959	959	957	955	Si—O 伸缩振动
854	854	854	854	O—Si—O 伸缩振动
746	746	744	744	Si—O—Si 伸缩振动
667	667	665	665	[SiO_4]剪切振动
590	588	588	588	[SiO_4]扭曲振动
536	534	528	530	Al—[SiO_4]相互作用
474	476	474	474	[SiO_4]剪切振动
436	436	434	434	[SiO_4]扭曲振动

2.4　颜色特征

在 D_{65} 光源和 Munsell 中性背景下测量了 50 块宝石级缅甸紫色翡翠的颜色参数,结果显示明度 L^* 范围为(64.65, 74.27),属于高明度;颜色参数 a^* 为(−4.52, 9.81),b^* 为(−18.55, −0.74);彩度 C^*(1.58, 20.74)属于低彩度;色调角 $h°$ 介于(207.86, 317.83)之间,说明 50 个缅甸紫色翡翠样品呈现从蓝色(195°~295°)过渡到紫色(295°~300°)再到粉红色(300°~330°)的颜色变化。

采用双变量相关法分析了 50 个样品的彩度 C^*、色调角 $h°$和颜色参数之间的关系。为更好地量化两个随机变量之间的关联程度,引入了皮尔森相关系数 r。r 的取值范围为(−1,1),正负对应两个变量的正相关和负相关。r 绝对值越高,相关性越强。

双变量相关性分析如图 4 所示。颜色参数 a^* 和彩度 C^* 之间存在很强的正相关性(r=0.85, R^2=0.88)(图 4a),因此,a^* 的变化会导致样品的彩度发生明显变化。同时,颜色参数 a^* 与色调角 $h°$之间存在正相关(r=0.71, R^2=0.68)(图 4a),说明 a^* 对缅甸紫色翡翠的色调有强烈的控制作用。绝大多数样品表现+a^*,因此缅甸紫色翡翠中红色调同时决定彩度和色调。

颜色参数 b^* 与彩度 C^* 呈高度负相关(4 r=−0.99, R^2=0.98)(图 4b),这表明 b^* 同样影响缅甸紫色翡翠的彩度 C^*。然而,图 4b 中颜色参数 b^* 与色调角 $h°$之间的相关性较低(r=−0.35),说明 b^* 的变化几乎不影响色调。所有样品表现−b^*,因此缅甸紫色翡翠中的蓝色调对彩度影响显著。

通过分析色度参数之间的相关性,有助于深入了解缅甸紫色翡翠的颜色特征。结果显示,颜色参数+a^* 和−b^* 与彩度 C^* 高度相关,表明缅甸紫色翡翠的彩度由红色调和蓝色调共同决定。此外,a^* 与色调角 $h°$有一定的正相关性,说明相比于蓝色,红色对翡翠紫色调的产生起关键性作用。

2.5　紫外−可见光光谱特征与致色成因分析

当微量的致色离子取代硬玉晶格中八面体中心的 Al^{3+} 时,翡翠对光的选择性吸收使其产生颜色。(Rossman, 1974; Nassau *et al.*, 1987)。通过对缅甸紫色翡翠紫外−可见光光谱的分析,发现根据 500 ~ 650 nm 范围内主要吸收带位置的不同,可将缅甸紫色翡翠光谱划分为两种类型:一类在 570 nm 处具有主要吸收带(图 5a),另一类则在 540 nm 和 610 nm 处具有两个主要吸收带(图 5b)。

图 5a 中,570 nm 波长处的吸收带覆盖了黄绿区至红区,而在紫区呈现透过。这个峰与文献中八面体配位的 Mn^{3+} 一致,对应于电子跃迁 $^5Eg \rightarrow {}^5T_{2g}$(袁心强等, 2003)。由于离子半径接近,$Mn^{3+}$ 容易取代 Al^{3+},而 Mn^{2+} 的离子半径大于 Al^{3+},且不等价取代需要额外的电荷补偿。因此,默认 ED-XRF 的 Mn 元素测试为 Mn^{3+}。对 ED-XRF 测得的样品 P-1 ~ P-50 元素含量、颜色特征及光谱数据进行了相关性分析。图 6a 显示样品中 MnO 含量与在 570 nm 波长处的峰

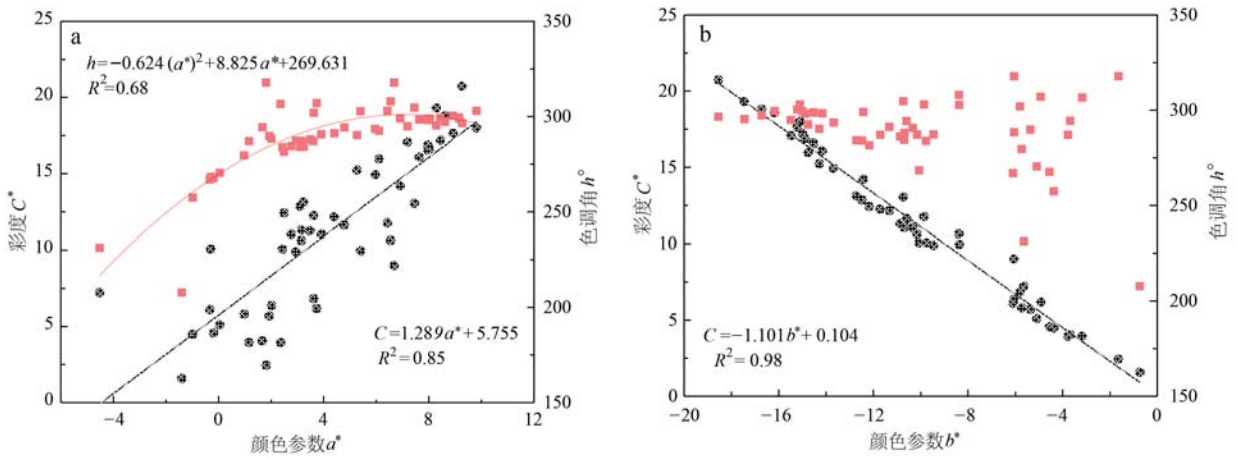

图 4　缅甸紫色翡翠颜色参数 a^*(a)、b^*(b)与彩度 C^* 和色调角 $h°$ 的相关性图解

Fig. 4　The correlation digrams of the colour coordinate a^*(a) and b^*(b) and the chroma C^* and hue $h°$ of Myanmar purple jadeite-jade

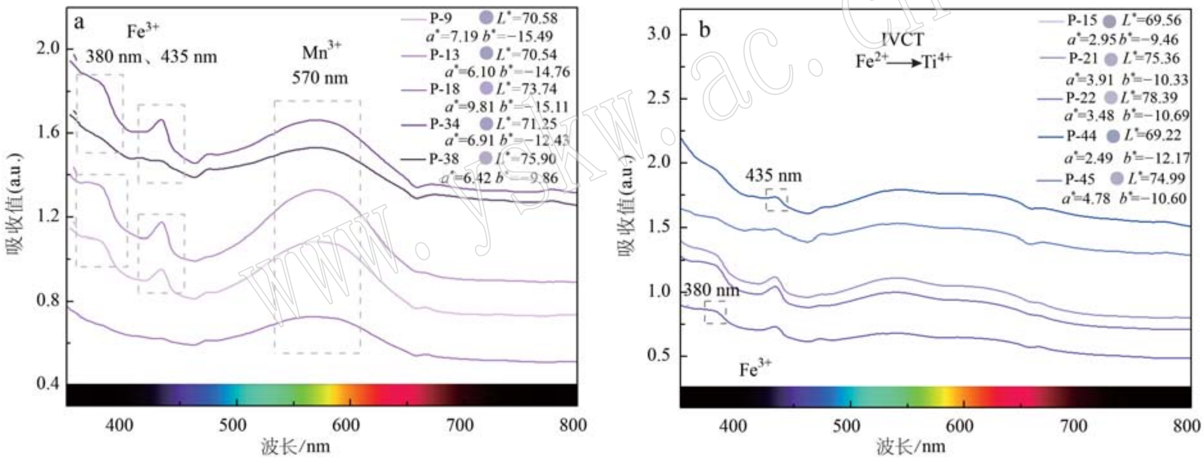

图 5　Ⅰ型(a)和 Ⅱ型(b)缅甸紫色翡翠的紫外-可见光谱

Fig. 5　UV-VIS spectra of type Ⅰ(a) and type Ⅱ(b) jadeite-jades from Myanmar

面积呈正相关(r = 0.688),表明 Mn^{3+} 是Ⅰ型缅甸紫色翡翠的主要致色离子。570 nm 波长处的吸收峰面积与彩度 C^* 呈高度正相关, r = 0.884(图 6a),与 MnO 含量呈正相关,尽管晶格中 Mn^{3+} 含量极低,但仍然导致了强烈的紫色。

对 540 nm 和 610 nm 处吸收带的产生存在争议。一些研究认为,蓝紫色翡翠中 545 nm 处吸收带是由 Ti^{3+} 所引起的,但在翡翠中并未检测到 Ti^{3+} 的存在(Shinno *et al.*, 1993; 韩文等, 2020)。Abduriyim 等(2017)则认为 530 nm 的吸收峰归因于 Mn^{3+},而 610 nm 的吸收峰由 Fe^{2+}-Ti^{4+} 引起。由于无法直接测定 Fe^{2+} 的含量,故使用 TiO_2 含量替代表征。540 nm 峰面积与 MnO 含量没有相关性。TiO_2 含量与 540 nm 和 610 nm 吸收峰面积之间具有显著关联(图 6b),证明 Fe^{2+}-Ti^{4+} 电荷转移是形成Ⅱ型缅甸紫色翡翠的主要颜色成因。540 nm 和 610 nm 吸收峰都与彩度 C^* 呈正相关, r 值分别为 0.868 和 0.747。两个吸收峰面积之和的 r 值为 0.853(图 6b、6c),证明 Fe^{2+}-Ti^{4+} 的电荷转移对缅甸紫色翡翠的彩度具有显著影响。

在两种缅甸紫色翡翠的紫外-可见光谱中,均可观察到波长分别为 380 nm 和 435 nm 的窄吸收带(图 5a、5b),这两条吸收带是由 Fe^{3+} 取代 Al^{3+}(M1 位点)产生的,导致八面体几何形状发生畸变(Zhao *et al.*, 2018)。其中,380 nm 是翡翠的特征吸收带,几乎存在于所有天然翡翠中(Li *et al.*, 2023)。FeO_{tot}

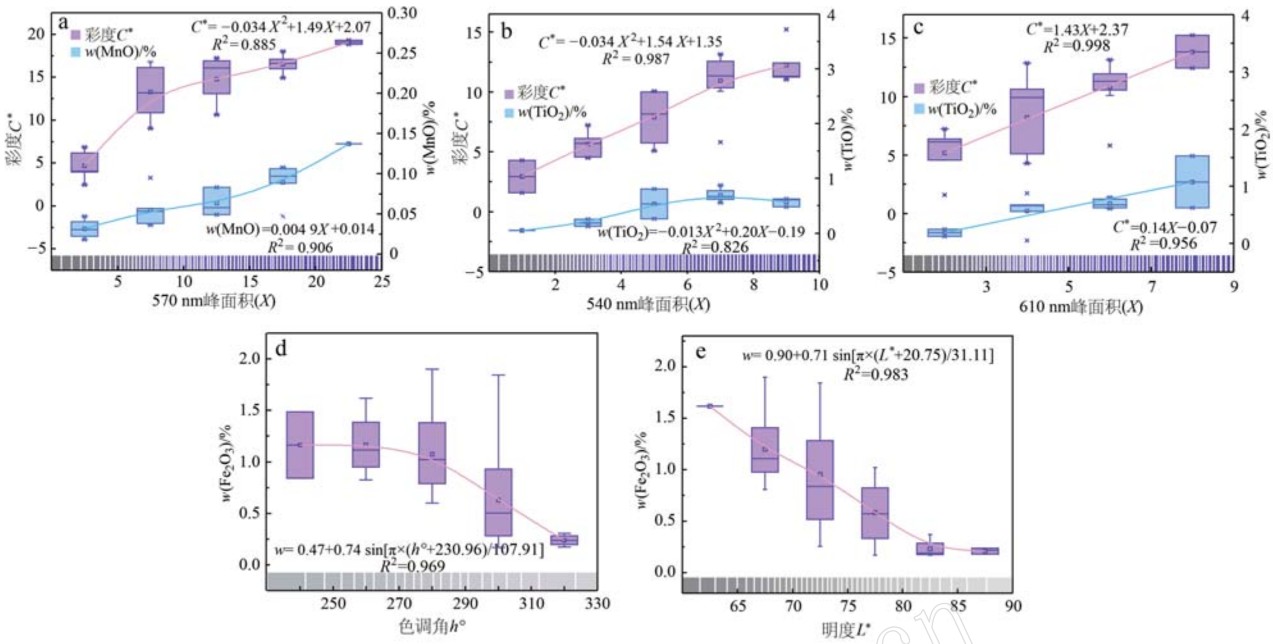

图 6　缅甸紫色翡翠的紫外-可见光谱及致色元素定量分析

Fig. 6　Quantitative analysis of UV-VIS spectra and chromophore of purple jadeite-jade from Myanmar

含量与色调角 $h°$ 和明度 L^* 均呈负相关(图 6d、6e)，表明缅甸紫色翡翠随着 Fe 含量的增加，颜色逐渐趋向于蓝色调，且颜色变暗；当 Fe 含量减少，颜色趋向于红色调且更加明亮。

综上所述，缅甸紫色翡翠中致色离子的种类和含量决定了其颜色的彩度 C^*。以 570 nm 为主要吸收带、致色离子为 Mn^{3+} 的样品，定义为Ⅰ型缅甸紫色翡翠；具有 540 nm 和 610 nm 双峰且致色离子为 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 的样品，定义为Ⅱ型缅甸紫色翡翠。此外，全铁元素含量决定了缅甸紫色翡翠的明度 L^* 和色调角 $h°$。

3　结论

本文 50 个缅甸紫色翡翠样品均具有高明度和低彩度，颜色涵盖蓝紫-紫色-粉紫；缅甸紫色翡翠的彩度 C^* 同时受 a^* 和 b^* 控制，而色调角主要由红色调和 a^* 控制。

缅甸紫色翡翠的紫外-可见-近红外光谱可分为两种类型：Ⅰ型的主要吸收带位于 570 nm，Ⅱ型的主要吸收带位于 540 nm 和 610 nm。前者颜色成因归属于八面体配位的 Mn^{3+}，后者归因于 Fe^{2+}-Ti^{4+} 之间的电荷转移。

缅甸紫色翡翠中 Fe 含量决定色调，并与明度呈负相关；样品具有高的 Fe 含量时，通常具有蓝色调和低明度，而样品中 Fe 含量低时，缅甸紫色翡翠通常呈现红色调和高明度。

致谢　感谢范俊林先生和林涵玉女士在论文写作方面给予的指导。

References

Abduriyim A, Saruwatari K and Katsurada Y. 2017. Japanese jadeite: History, characteristics, and comparison with other sources[J]. Gems & Gemology, 53(1): 48~67.

Cameron M, Sueno S, Prewitt C T, *et al*. 1973. High-Temperature Crystal Chemistry of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumene, and Ureyite[J]. American Mineralogist, 58(7~8): 594~618.

Chen Xiuying, Yuan Xinliang and Lin Songshan. 2011. Mineral composition of the purple jadeite from Guatemala and its significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(Supp): 1~7(in Chinese with English abstract).

Cheng R and Guo Y. 2020. Study on the effect of heat treatment on amethyst colour and the cause of colouration[J]. Scientific Reports, 10: 1~12.

Cui L Y, Guo Y, Jun T, *et al*. 2023. Spectroscopy characteristics and color-influencing factors of green iron-bearing elbaite[J]. Crystals, 13(10): 1 461.

Diella V, Bocchio R, Caucia F, *et al*. 2021. New insights for gem-quality Mn-bearing diopside-omphacite, violane variety, from Saint Marcel (Val D'Aosta, Italy): Its trace elements and spectroscopic characterization[J]. Minerals, 11(2): 171.

Du Y and Guo Y. 2023. Study on the chromogenic mechanism of violet-red to orange-red spinel[J]. Crystals, 13(2): 339.

Guo Y, Wang H, Li X, *et al*. 2016. Metamerism appreciation of jadeite-jade green under the standard light sources D65, A and CWF[J]. Acta Geologica Sinica, 90: 2 097~2 103.

Han Wen, Liu Yang, Zhang Jun, *et al*. 2010. Color origins of two types of natural lavender jadeite jades[J]. Acta Mineralogica Sinica, 40(5): 549~555(in Chinese with English abstract).

Harder H G. 1995. Trance element as coloring agents in jadeite[J]. The Journal of Gemology, 24(7): 508~511.

Harlow G E and Shi G. 2011. An LA-ICP-MS study of lavender jadeite from Burma, Guatemala, and Japan[J]. Gems & Gemology, 47: 116~117.

Harlow G E, Sorensen S S, Sisson V B, *et al*. 2014. The geology of jade deposits[J]. Mineral. Assoc. Can. Short Course Ser., 44: 305~374.

Hughes R W, Galibert O, Bosshart G, *et al*. 2000. Burmase jade: The instrucable gem[J]. Gems & Gemology, 36(1): 6~7.

Jiang Y, Guo Y, Zhou Y, *et al*. 2021. The effects of Munsell neutral grey backgrounds on the colour of chrysoprase and the application of ap clustering to chrysoprase colour grading[J]. Minerals, 11: 1 092.

Jindal R, Jayaganthan R, Singh I V, *et al*. 2011. Synthesis and characterization of clinopyroxene based glasses and glass-ceramics along diopside ($CaMgSi_2O_6$)-jadeite ($NaAlSi_2O_6$) join[J]. Ceramics International, 37(3): 741~748.

Lang Xiaobo, Mao Jian, Liu Xueliang, *et al*. 2014. Study of spectroscopical characteristics and coloring factor of lavender jadeite[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 51(6): 063001(in Chinese with English abstract).

Li T, Zhang C, Lv L, *et al*. 2019. Color-causing mechanisms of Guatemala jadeite jade: Constraints from spectroscopy and chemical compositions[J]. Crystals, 13: 1 535.

Li Shengrong. 2012. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 226~227(in Chinese).

Lv H Y and Guo Y. 2023. Genesis of the body color of brazilian gem-quality yellow-green opal[J]. Crystals, 13(2): 316.

Manrique-Ortega M D, Mitrani A, Casanova-González E, *et al*. 2019. Methodology for the non-destructive characterization of jadeite-jade for archaeological studies[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 217: 294~309.

Nassau K and Shigley J E. 1987. A study of the General Electric synthetic jadeite[J]. Gems & Gemology, 23(1): 27~35.

Nie Dongjing, Zhu Xinkun and Zou Yu. 2016. Colorimetric characteristics of green jadeite[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 41(2): 20~23(in Chinese with English abstract).

Ostrooumov M and Morales A V. 2010. Mexican jadeite-bearing rock: A first mineralogical and gemmological approach[J]. Journal of Gemmology, 32(1): 1.

Ouyang Qiumei. 2001. Characteristics of violet jadeite jade and probe into its colouration mechanism[J]. Journal of Gems & Gemology, 3: 1~6 (in Chinese with English abstract).

Pan X, Guo Y, Liu Z, *et al*. 2019. Impact of different standard lighting sources on red jadeite and color quality grading[J]. Earth Sciences Research Journal, 23(4): 371~378.

Rossman G R. 1974. Lavender jade. The optical spectrum of Fe^{3+} and $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$ intervalence charge transfer in jadeite from Burma[J]. American Mineralogist, 59: 868~870.

Shinno I and Oba T. 1993. Absorption and photo-luminescence spectra of Ti^{3+} and Fe^{3+} in jadeites[J]. Mineralogical Journal, 16(7): 378~386.

Shi G H, Cui W Y, Cao S M, *et al*. 2008. Ion microprobe zircon U-Pb age and geochemistry of the Myanmar jadeitite[J]. Journal of The Geological Society, 165: 221~234.

Tan T L, Ng L L and Lim L C. 2013. Studies on nephrite and jadeite jades by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopic techniques[J]. Cosmos, 9(1): 47~56.

Tang J, Guo Y and Xu C. 2019. Colour effect of light sources on peridot based on CIE1976 L^* a^* b^* colour system and round RGB diagram system[J]. Colour Research & Application, 44: 932~940.

Tsujimori T and Harlow G E. 2012. Petrogenetic relationships between jadeitite and associated high-pressure and low-temperature metamorphic rocks in worldwide jadeitite localities: A review[J]. European Journal of Mineralogy, 24: 371~390.

Wu Xiao, Bao Zhenyu, Kang Yan, *et al*. 2019. Color origin of Burmese lavender jadeite[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 56(7): 279~283(in Chinese with English abstract).

Yuan Xinqiang, Qi Lijian, Du Guangpeng, *et al*. 2003. UV-VIS-NIR spectrum of jadeite jade from Burma[J]. Journal of Gems and Gemmology, 5(4): 11~16(in Chinese with English abstract).

Zhang Lili and Yuan Xinqiang. 2017. Feasibility study on the computer classification technology of green jade color-based on HSL color space model[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 36(8): 2 861~2 868(in Chinese with English abstract).

Zhang Y and Shi G. 2022. Origin of blue-water jadeite jades from Myanmar and Guatemala: Differentiation by non-destructive spectroscopic techniques[J]. Crystals, 12(10): 1 448.

Zhao L, Ma H, Fang C, *et al*. 2018. Synthesis and characterization of purple $NaAlSi_2O_6$ jadeite under high pressure and high temperature [J]. Journal of Crystal Growth, 499: 30~35.

附中文参考文献

陈秀英，袁心强，林嵩山．2011．危地马拉紫色翡翠的矿物组成特征及意义[J]．岩石矿物学杂志，30(Supp)：1~7.

郭　颖，潘兆橹，范静媛．2003．绿色翡翠同色异谱的色度学特征及评价[J]．矿产与地质，17(2)：173~176.

韩　文，刘　洋，张　钧，等．2020．两种类型天然紫色翡翠的致色机理[J]．矿物学报，40(5)：549~555.

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)：063001.

李胜荣．2012．结晶学与矿物学(第一版)[M]．北京：地质出版社，226~227.

乜东晶，朱心昆，邹　妤．2016．绿色翡翠的色度学特征[J]．昆明理工大学学报(自然科学版)，41(2)：20~23.

欧阳秋眉．2001．紫色翡翠的特征及成色机理探讨[J]．宝石和宝石学杂志，3(1)：1~6.

吴　晓，包振宇，康　燕，等．2019．缅甸淡紫色翡翠的颜色成因[J]．激光与光电子学进展，56(7)：073001.

袁心强，亓利剑，杜广鹏，等．2003．缅甸翡翠紫外-可见-近红外光谱的特征和意义[J]．宝石和宝石学杂志，5(4)：11~16.

张黎力，袁心强．2017．绿色翡翠颜色计算机分级技术的可行性研究——基于 HSL 颜色空间模型[J]．硅酸盐通报，36(8)：2 861~2 868.