

黄色系硅化造礁石珊瑚的结构特征及颜色成因研究

郭逸琳, 郭颖

(中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 近些年,黄色系硅化造礁石珊瑚以其独特的花纹和美丽的颜色受到了人们的关注和喜爱。为充分认识硅化造礁石珊瑚的结构特征及颜色成因,本文采用X射线粉末衍射仪、偏光显微镜、热场发射扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计和拉曼光谱仪对3块天然黄色系硅化造礁石珊瑚进行了研究。结果表明:所研究的硅化造礁石珊瑚空腔区与隔片区石英颗粒的形态、种类及分布特征不同。当隔片和体壁所围成的空腔或是共骨之间的空腔足够大时,沿空腔内壁到中心,石英颗粒的种类和形态从不规则的细粒→他形的中粒→他形-半自形粗粒;当空腔受到挤压时,石英颗粒主要为他形或似纤维状的细粒石英。隔片区的石英颗粒主要为细粒石英。在偏光显微镜下观察到的黄色-褐红色的矿物经证实为针铁矿和赤铁矿,其中赤铁矿是黄色系硅化造礁石珊瑚的主要致色矿物。受造礁石珊瑚骨骼结构的影响,微观上针铁矿和赤铁矿总是以色素点的方式存在于极细粒或细粒石英颗粒的间隙,宏观上富集于隔片区和空腔边缘。

关键词: 硅化造礁石珊瑚; 石英质玉; 二氧化硅; 结构特征; 颜色成因

中图分类号: P736.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0663-10

Structural characteristics and color genesis of yellow silicified scleractinia

GUO Yi-lin and GUO Ying

(School of Gemmology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Yellow silicified scleractinia has gained popularity in the market due to its unique pattern and beautiful color. To comprehend the structural characteristics and color origin of silicified scleractinia, three natural yellow silicified scleractinia were studied using X-ray powder diffractometry, polarising microscopy, thermal field emission scanning electron microscopy, UV-visible spectrophotometry, and Raman spectroscopy. There are differences in the morphology, species, and distribution of quartz particles in the space and the septa area of the scleractinia samples. The quartz particles will develop along the inner wall to the center, with irregular fine grain, xenomorphic medium grain, and xenomorphic semidiomorphic coarse grain when the space between the septa and the theca or the coenosteum is sufficiently large. The quartz particles are mainly xenomorphic or fibrous fine quartz when the cavity is compressed. In the septa area, the quartz particles are mainly fine quartz. The yellow and brownish-red minerals in silicified scleractinia observed under a polarizing microscope were confirmed to be goethite and hematite, respectively. Hematite is the main cause of the yellow color in silicified scleractinia. Due to the influence of coral bone structure, goethite and hematite always exist in the space of very fine or fine quartz particles in the microcosmic form of pigment points. They are enriched in the septa area and the margin of space.

Key words: silicified scleractinia; quartzite jade; silicon dioxide; structural features; color genesis

收稿日期: 2024-01-25; 接受日期: 2024-04-08; 编辑: 尹淑萍

作者简介: 郭逸琳(1992-), 女, 硕士研究生在读, 宝石学专业, E-mail: xuedun2008@163.com; 通讯作者: 郭颖(1973-), 男, 教授, E-mail: guoying@cugb.edu.cn。

硅化珊瑚是由 SiO_2 交代珊瑚化石而形成的隐晶质-显晶质石英集合体,因其独特的花纹和丰富的颜色在珠宝玉石领域有着重要地位。由于 SiO_2 交代的珊瑚种类繁多,硅化珊瑚可以根据不同生物种类划分成不同的类别,其中构成珊瑚礁主体的造礁石珊瑚是数量最多且最为重要的一个种类(柯叶艳等, 2003; 廖芝衡, 2021)。造礁石珊瑚(简称石珊瑚)的骨骼一共分为两类:单体珊瑚和复体珊瑚。前者指代的是一个珊瑚虫所形成的骨骼,后者是多个珊瑚虫所组成的骨骼,这两类均称作珊瑚体(coral colony)(张江勇等, 2008)。石珊瑚的基本结构有体壁(theca/wall)、隔片(septum)、珊瑚肋(costae)、隔

片-珊瑚肋(septo-costae)、共骨(coenosteum)和轴柱(columella)。体壁是珊瑚杯的最外层部分;隔片位于体壁内,是呈现放射状的垂直隔板,位于体壁外的称珊瑚肋;共骨是连接珊瑚单体(corallite)的部分;轴柱指的是隔片在单体珊瑚中心汇聚形成的垂直方向的骨骼(图1)(叶承等, 2013)。以隔片数量为6的倍数且隔片呈放射状分布为划分依据(齐文同, 2007; 陈胤民, 2023),造礁石珊瑚在动物学分类中属于腔肠动物门,珊瑚虫纲,六放珊瑚亚纲,石珊瑚目(图2)(齐文同, 1989; 邹仁林, 2001; 王光旭等, 2022)。硅化造礁石珊瑚(简称硅化石珊瑚)保留了造礁石珊瑚的结构特征,是硅化珊瑚的一个重要品种。

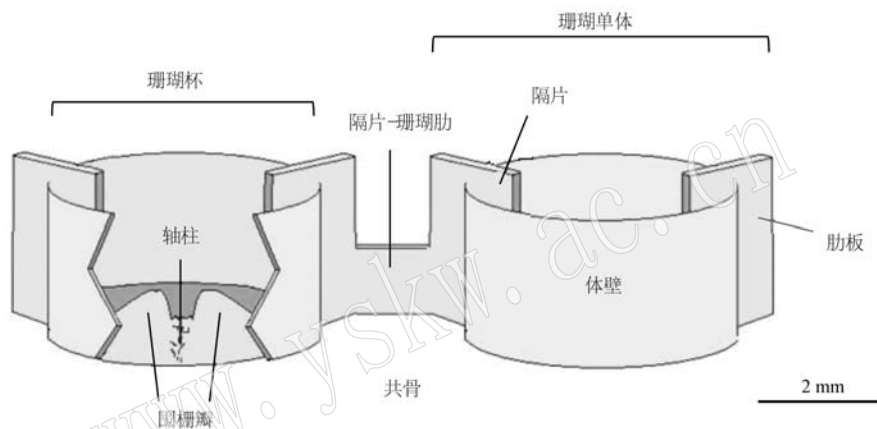


图1 石珊瑚骨骼结构的示意图(据叶承等, 2013)

Fig. 1 Schematic diagram of scleractinia bone structure (after Ye Cheng *et al.*, 2013)

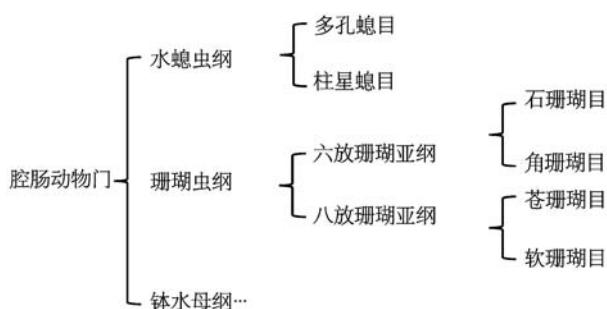


图2 石珊瑚在动物学分类中的位置

Fig. 2 The position of scleractinia in zoological classification

已有的研究显示硅化珊瑚的主要成分为 SiO_2 (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2009; GB/T 34098-2017, 2017),其矿物组成主要为 α -石英,另外还含有少量斜硅石(陈全莉等, 2012; 罗友琴, 2018)。由于珊瑚的结构多样(如放射状和凤尾状), α -石英的晶粒大小在不同结构处有所差别,珊瑚化石的空腔由粗晶石英所替代,而体壁则被玉髓和微晶石英颗粒占据(Young *et al.*, 2012; Carlos *et al.*, 2020)。此外,

硅化珊瑚具有丰富的颜色,可见黄色、红色、白色、黑色和紫色,其中黄色系硅化珊瑚是最为常见的颜色,推测其颜色与铁的氧化物有关(罗有琴, 2018),但针对硅化石珊瑚结构特征的研究尚属空白,同时黄色系的颜色成因也缺乏直接证据。

本文在前人研究的基础上,选择3块硅化石珊瑚样品为研究对象,利用X射线粉末衍射仪确定其矿物组成;选用偏光显微镜、热场发射扫描电子显微镜观察样品的显微结构、石英颗粒和黄-褐红色矿物在不同结构处的形态及分布特征;并通过紫外-可见光分光光度计和拉曼光谱仪确定黄-褐红色矿物的成分,以此来揭示硅化石珊瑚的结构特征和颜色成因。

1 样品及测试

1.1 样品与宝石学特征

3块来自印度尼西亚的天然黄色系硅化石珊瑚

样品均为颜色不均一的块状,并带有明显的石珊瑚花纹。样品整体为黄色,局部呈现红色、褐红色,紫外荧光灯下为惰性,少见强蓝白色荧光,微透明-不透明,玻璃光泽,静水力学法测得样品相对密度为2.56~2.58,折射率为1.54,符合石英质玉的特点,样品照片见图3。



图3 黄色系硅化石珊瑚样品照片

Fig. 3 Photo of yellow silicified scleractinia samples

1.2 测试方法

X射线粉晶衍射测试在国标(北京)检验认证有限公司利用SmartLab X射线粉末衍射仪进行。测试条件:Cu靶,管电压40 kV,管电流100 mA,测试角度范围分别为 10° ~ 70° (用于测试矿物组成)和 67° ~ 69° (用于测试结晶度指数),扫描速度 $1^{\circ}/\text{min}$,步宽 0.02° 。

扫描电子显微镜观察在国标(北京)检验认证

有限公司应用型号为JEOL JSM-7610FPlus的热场发射扫描电子显微镜进行。测试电压20.0 kV,放大倍数40~50 000倍。

紫外-可见光光谱测试在中国地质大学(北京)珠宝学院利用型号为UV-3600的紫外-可见分光光度计进行,波长范围400~700 nm,检测器转换波长900 nm,光栅转换波长为720 nm。

拉曼光谱测试在中国地质大学(北京)珠宝学院利用Horiba LabRAM HR Evolution拉曼光谱仪进行。波长范围200~1 500 cm^{-1} ,积分时间3.0 s,积分次数1次,激光532 nm。

2 结果与分析

2.1 X射线粉晶衍射分析

X射线粉晶衍射实验结果显示,3块样品在网面间距4.26、3.55、2.46、2.23、2.13、1.98、1.82、1.67、1.54、1.45、1.37 Å处的衍射峰与 α -石英物相相匹配,说明主要组成矿物为 α -石英(图4a)。X射线粉晶衍射图谱中 2θ 角为 67° ~ 69° 的五指衍射峰图形可以判断石英结晶度的高低(何明跃等,1994)。从RS-1样品的空腔边缘和中心区域各选取2个位置进行测试,结果见图4b。

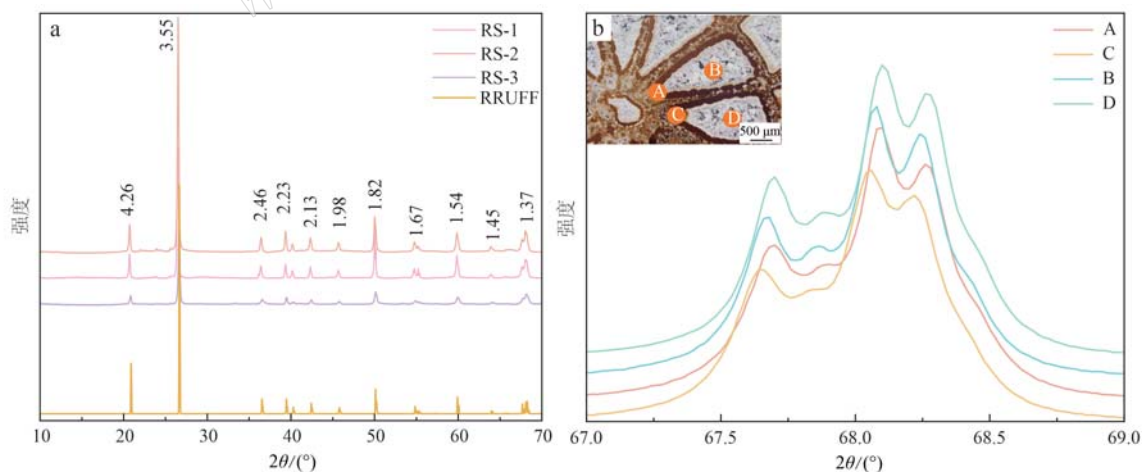


图4 黄色系硅化石珊瑚的X射线衍射图谱和RS-1不同位置的五指衍射峰

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of yellow silicified scleractinia and X-ray diffraction pattern showing quartz crystallinity at different positions of RS-1

公式 $CI = 10 Fa/b$ 可以用来计算样品的结晶度指数。其中 a 为第一个峰高与第一个波谷的差值, b 为第一个峰高的值, F 为比例因子, CI 为结晶度指数。比例因子 F 根据实验所用衍射仪的不同有所差

别,需要使用标准样品。本研究选用的是由无色透明且内部几乎没有任何包裹体的水晶研磨而成的粉末作为标准样品,其 F 为1.22,带入公式可得所有样品的 a 、 b 和 CI 值(表1)。可知,空腔中心处(位置

表 1 RS-1 中不同位置的结晶度指数

Table 1 Crystallinity indices at different positions in RS-1

选点位置	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>CI</i>
A	8 778	44 091	1. 22	2. 43
B	12 576	45 691	1. 22	3. 37
C	8 260	42 812	1. 22	2. 36
D	13 918	51 357	1. 22	3. 31

B、D)的结晶度指数高于空腔边缘(位置 A、C)。

2. 2 偏光显微镜观察与分析

2. 2. 1 硅化石珊瑚的形态

在单偏光下对样品进行观察,可以看到硅化石珊瑚骨骼结构中的体壁和隔片。从样品横截面来看,在珊瑚杯中由隔片和体壁所分隔出的空腔大小不一。样品 RS-1 的单个空腔呈圆弧的三角形,彼此

由隔片所分隔,越向中心靠拢的宽度越窄,最窄处有 0. 09 mm,反之越宽,最宽处有 0. 35 mm,空腔长度为 1. 7~2. 7 mm(图 5a)。对 RS-2 分别磨制横切面和纵切面方向的岩矿薄片。从横切面看,体壁与隔片所组成的空腔的直径为 2. 5~2. 8 mm,宽度为 0. 09~0. 15 mm(图 5c)。从纵切面看,可以观察到硅化石珊瑚结构为共骨。共骨之间存在大小不一的空腔,空腔彼此间呈鳞片状相交,空腔长度为 0. 7~2. 2 mm,宽度为 0. 45~1 mm(图 5d)。从横截面观察,样品 RS-3 珊瑚杯内隔片与体壁所围成的单个空腔比较狭小,空腔长度为 1. 9~2. 3 mm 不等,单个空腔最宽处不足 0. 7 mm。3 个硅化石珊瑚样品均发育 2 轮隔片,每一轮为 6 个隔片,隔片呈同心放射状排列(图 5b、5c、5e)。

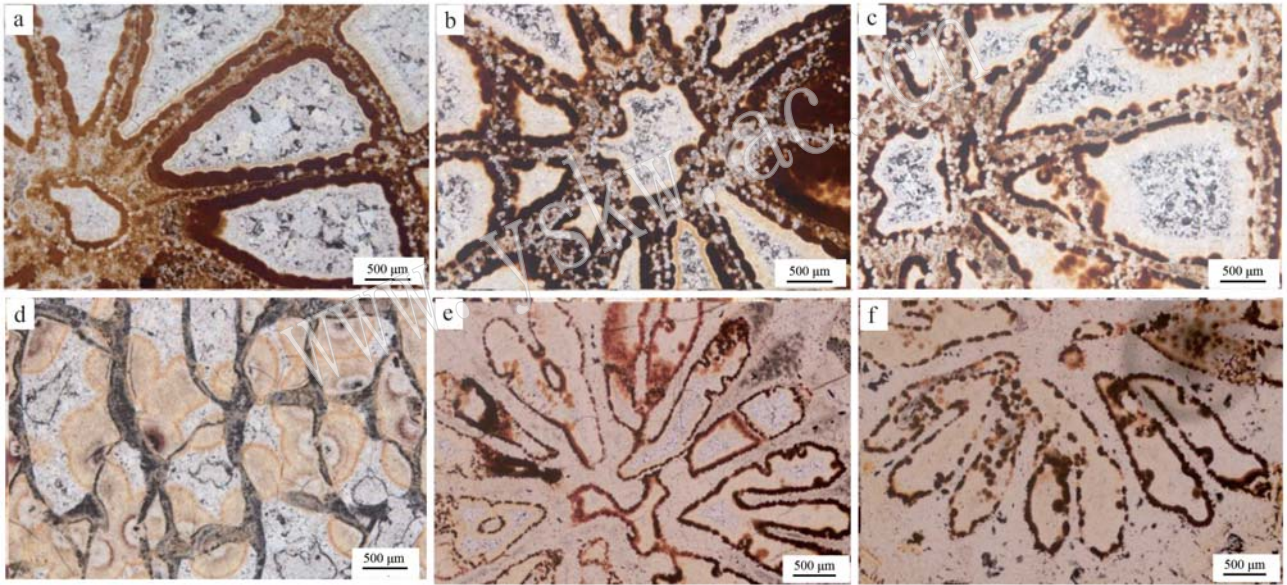


图 5 单偏光下样品横切面和纵切面的显微结构特征

Fig. 5 Microstructure of transverse and longitudinal sections of samples under plane-polarized light

a—RS-1 横切面中的隔片和体壁结构; b—RS-1 横切面中显示 2 轮隔片; c—RS-2 横切面中的隔片和体壁结构; d—RS-2 纵切面中的共骨结构; e、f—RS-3 横切面中的体壁和隔片结构及隔片轮数和数量

a—the septa and thecae structure of RS-1 on the transverse plane; b—the two-round septa of RS-1 on the transverse plane; c—the septa and thecae structure of RS-2 on the transverse plane; d—the coenosteum structure of RS-2 on the longitudinal plane; e, f—the structure of thecae and septa in RS-3 and the number and quantity of septum wheels on the transverse plane

2. 2. 2 石英颗粒的种类和形态

3 块样品横切面的空腔区与隔片区可见不同尺寸及形态的石英颗粒,根据其形态划分为 6 种:①他形-半自形的粗晶石英:主要存在于珊瑚杯内由两隔片和体壁所分隔出的空腔(后文简称珊瑚杯内的空腔)中心处(图 5c,图 6b、6c、6e)以及部分共骨组成的空腔中(图 6a)。颗粒呈粒状镶嵌结构,尺寸

大于 50 μm ;②他形的中粒石英:主要存在于珊瑚杯内的空腔中(图 5c,图 6c、6e)、共骨组成的空腔(图 6a)或是空腔与空腔之间的区域(图 6f),紧邻粗晶石英分布,颗粒的尺寸为 20~50 μm ;③不规则的细粒石英:存在于共骨组成的空腔中(图 6a)以及珊瑚杯内的空腔中(图 6b、6c、6e、6f),石英颗粒小于 20 μm ;④梳状的细粒石英:主要分布于体壁内侧(图 6a、

6b),由直径 $1\ \mu\text{m}$ 以内的细粒石英颗粒定向排列组成长度 $70\sim 300\ \mu\text{m}$ 的梳状;⑤ 似纤维状的细粒石英:主要存在于珊瑚杯内的空腔边缘处(图 5c,图 6c、6f)以及共骨间组成的空腔内(图 5d,图 6d),由尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$ 石英颗粒定向排列组成长度大于 $100\ \mu\text{m}$ 的似纤维状。

2.2.3 黄-褐红色矿物的形态和分布特征

在偏光显微镜下观察样品的横切面,可以看到黄色-褐红色主要存在于石珊瑚骨骼处,即隔片区和空腔边缘(图 6a、6b,图 7a)。沿空腔边缘向中心过渡,颜色从红-褐红色→褐黄-黄色→消失,黄色-褐红色矿物颗粒尺寸极小,主要以色素点的方式赋存

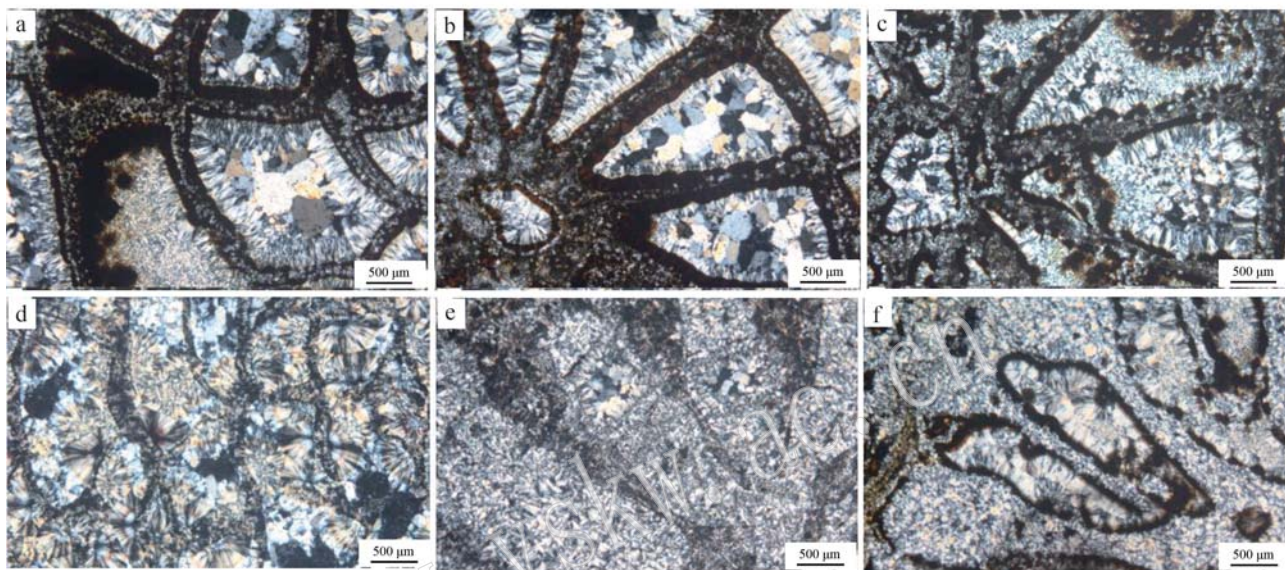


图 6 硅化石珊瑚正交偏光下的显微结构照片

Fig. 6 Microstructure of silicified scleractinia under cross-polarized light

a—由共骨组成的空腔中缺少似纤维状的细粒石英(RS-1); b—珊瑚杯内的空腔缺少他形的中粒石英和梳状的细粒石英(RS-1); c—珊瑚杯内的空腔缺少梳状的细粒石英(RS-2); d—由共骨之间组成的区域只有似纤维状的细粒石英(RS-2); e—RS-2 中珊瑚杯内的空腔含有梳状和似纤维状的细粒石英; f—RS-3 中珊瑚杯内的空腔缺少他形-半自形的粗晶石英和梳状的细粒石英

a—the space composed of coenosteum in RS-1 lacking fibrous fine quartz; b—the space in a calice in RS-1 lacking xenomorphic medium-grained quartz and comb fine quartz; c—the space in a calice in RS-2 lacking comb fine quartz; d—the area between the coenosteum in RS-2 consisting only of fibrous fine quartz; e—the space in a calice in RS-2 consisting of comb and fibrous fine quartz; f—the space in a calice in RS-3 lacking xenomorphic-hypidiomorphic coarse-grained quartz and comb fine quartz

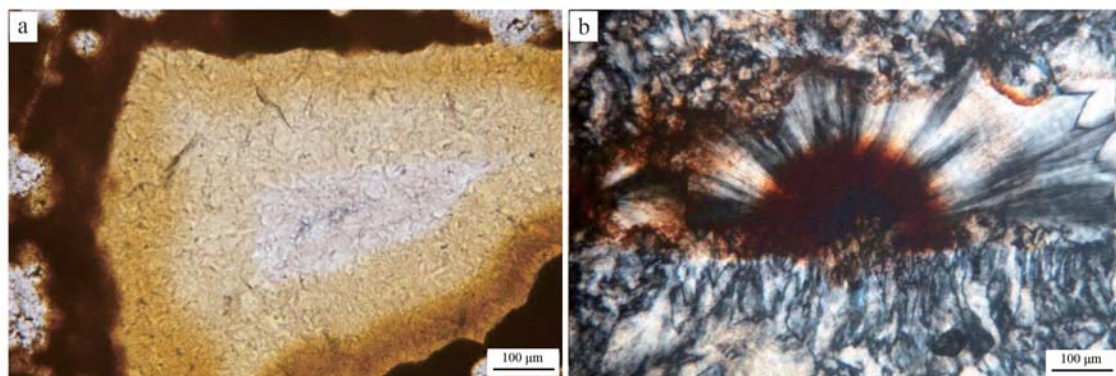


图 7 硅化石珊瑚横切面上的正光偏光照片

Fig. 7 Microscopic images of silicified scleractinia in cross-section under cross-polarized light

a—黄色-褐红色矿物以色素点的方式赋存于石英颗粒的间隙; b—黄色-褐红色矿物呈放射状分布于石英基底上

a—yellow-maroon minerals in the form of pigment spots in the interstices of quartz grains; b—yellow-maroon minerals radially distributed on quartz substrates

于石英颗粒的间隙(图7a)或呈放射状分布于石英基底上(图7b)。

2.3 扫描电子显微镜观察与分析

2.3.1 石英颗粒的种类、形态及分布特征

扫描电镜下观察石英颗粒类型主要有小于1 μm 的他形极细粒石英(图8a、8g),小于20 μm 的他形细粒石英(图8d、8f、8h),20~50 μm 的他形-半自形中粒石英(图8b、8e),以及大于50 μm 的半自形-自形粗晶石英(图8b、8e)。从石英颗粒的形态和分布特征上观察,细粒石英呈扁平片状,颗粒与颗

粒之间紧密相连,在二维平面成层状、片状分布(图8a、8f、8g);或在三维空间内,细粒石英相互堆叠定向排列呈树枝状,从宏观上展现为梳状、似纤维状(图8c);或彼此环绕向中心生长(图8h)。从中粒到粗粒石英的过渡中,石英颗粒的形态从他形向自形转变,甚至可以观察到一个六方柱和两个菱面体聚形而成的石英单晶(图8b)。此外,粗晶石英颗粒之间紧密相邻,呈犬牙状分布,不断向中心生长(图8b)。

2.3.2 黄色-褐红色矿物的形态和分布特征

黄色-褐红色矿物的形态和尺寸有两种,一种为

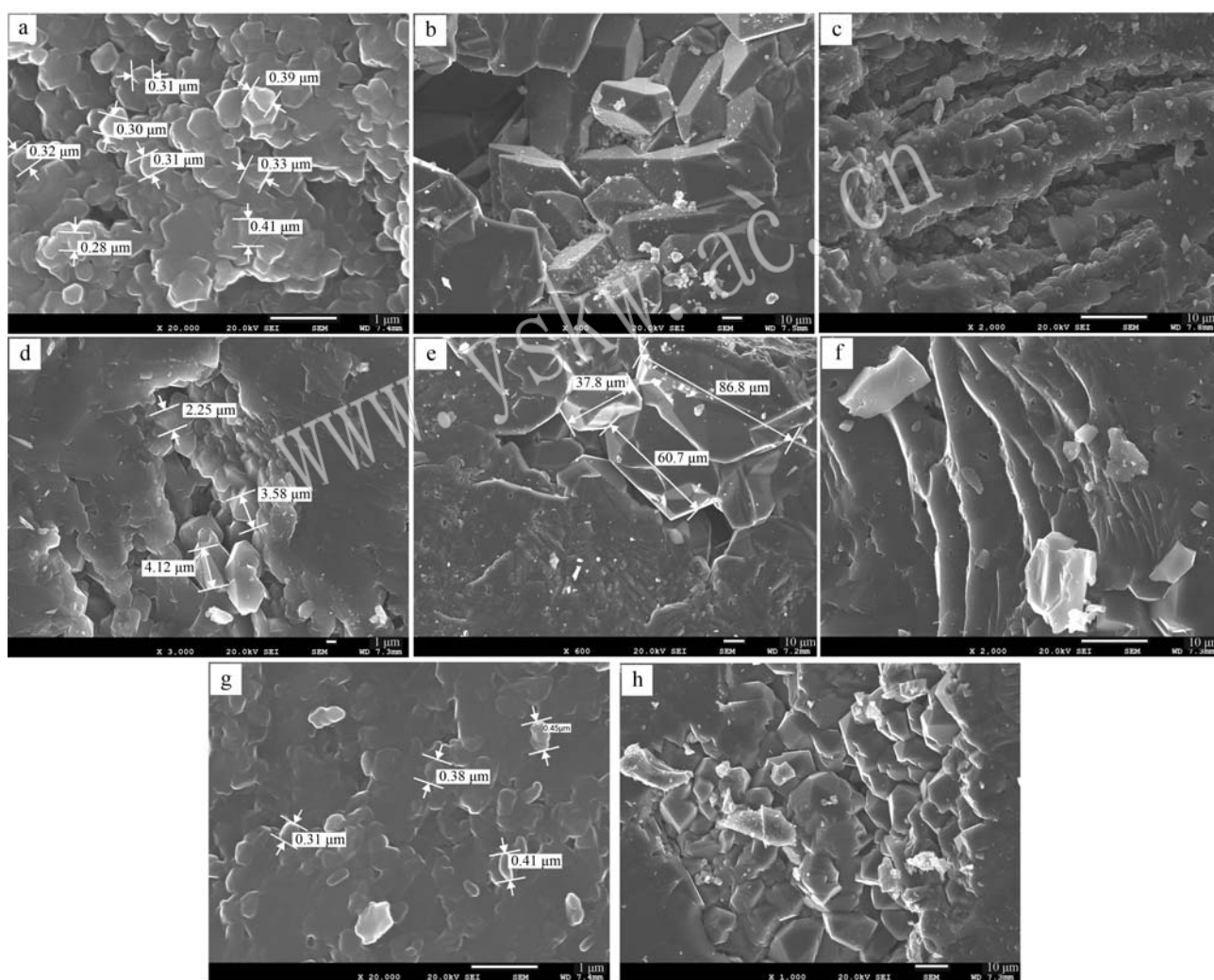


图8 黄色系硅化石珊瑚的扫描电镜图像

Fig. 8 SEM images of yellow silicified scleractinia

a—RS-1 中的极细粒石英; b—RS-1 中的中、粗粒石英; c—RS-1 中的梳状石英; d—RS-2 中的细粒石英; e—RS-2 中的中、粗粒石英;

f—RS-2 中的细粒石英; g—RS-3 中的极细粒石英; h—RS-3 中的细粒石英

a—extremely fine quartz in RS-1; b—medium and coarse-grained quartz in RS-1; c—comb quartz in RS-1; d—fine quartz in RS-2;

e—medium and coarse grained quartz in RS-2; f—fine quartz in RS-2; g—extremely fine quartz in RS-3; h—fine quartz in RS-3

0.4~0.6 μm 的球状(图 9a),另一种为 3~20 μm 的云絮状(图 9b),它们都富集于石英颗粒的间隙中。

对其进行能谱测试,结果表明黄色-褐红色矿物主要元素为 Fe(图 9c、9d)。

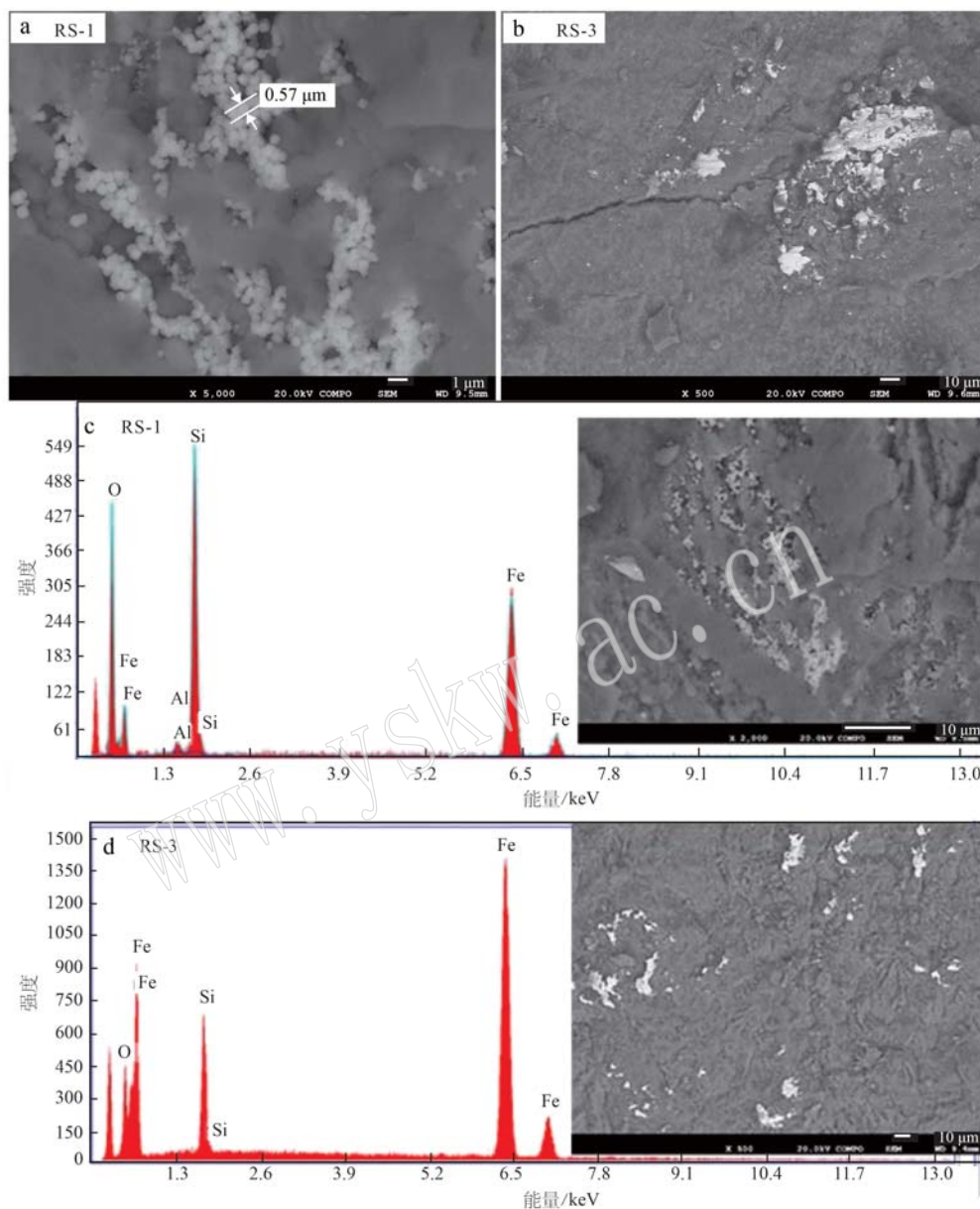


图 9 黄色-褐红色矿物的背散射图像和能谱图

Fig. 9 The backscattered electron image and the energy spectra of the yellow-maroon mineral

2.4 紫外-可见光光谱测试

3 块样品的紫外-可见光谱见图 10,可见,在紫区 400~420 nm 处有一个强吸收窄带,在蓝区 465~490 nm 处有一个强吸收宽带,在红区 640~670 nm 处有一个弱吸收宽带。紫外-可见光照射至样品时,由于样品在蓝紫区吸收最强而红区吸收较弱,故硅化石珊瑚整体呈现橙黄色,具体的峰位指派见讨论部分。

2.5 拉曼光谱测试

RS-1、RS-2 和 RS-3 样品中黄色部分所测得的光谱具有 245、300、397、555 cm^{-1} 附近的吸收峰,其中 397 cm^{-1} 处的特征峰最强,推断黄色部分的致色矿物主要为针铁矿(图 11a)。

RS-1 和 RS-3 样品中褐红色的部分具有 224、297、409、498、610 cm^{-1} 附近的吸收峰,推断褐红色部分的致色矿物主要为赤铁矿(图 11b)。

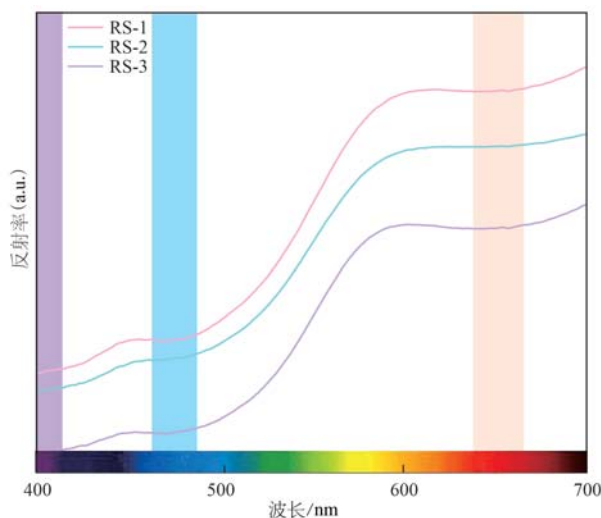


图 10 硅化石珊瑚的紫外-可见光光谱

Fig. 10 UV-visible spectrum of silicified scleractinia

3 讨论

3.1 硅化石珊瑚的结构对石英颗粒种类及分布的影响

结合偏光显微镜和扫描电镜的结果,可以将硅化石珊瑚的结构总结为两类:空腔区和隔片区。空腔存在于硅化石珊瑚中的珊瑚杯内以及共骨之间。当空腔内的空间充足时,石英颗粒常常围绕空腔内壁做定向生长,发育为极细粒石英颗粒组成的梳状石英,直径可达几十到几百个微米;由空腔边缘向内,主要发育为不规则他形的中粒石英,颗粒直径在 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 。空腔中心常发育为粗晶石英,颗粒直径大于 $50 \mu\text{m}$,在扫描电镜下可以观察到完全自形的石英颗粒。当空腔受到挤压或者空间狭小时,空腔

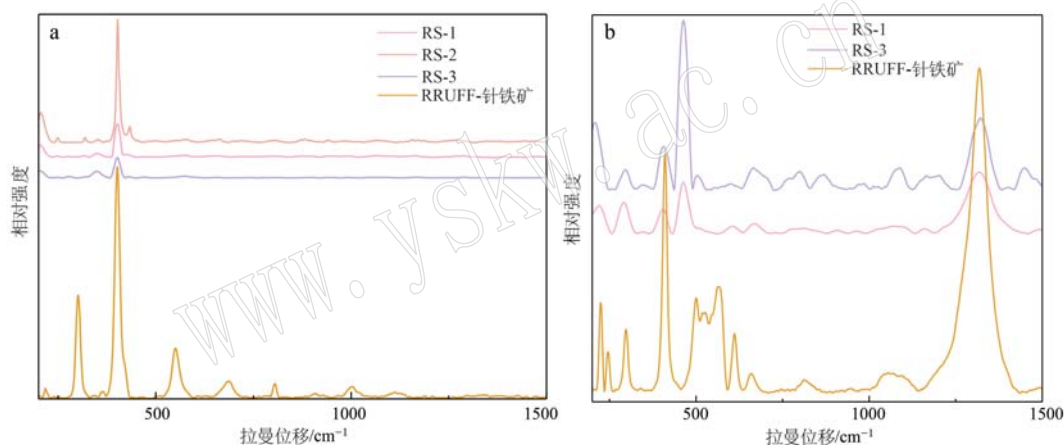


图 11 硅化石珊瑚样品的拉曼数据图谱

Fig. 11 Comparison of Raman data of silicified scleractinia and goethite and hematite from the RRUFF

a—黄色部分拉曼数据与 RRUFF 中针铁矿的对比; b—褐红色部分拉曼数据与 RRUFF 中赤铁矿的对比

a—comparison of Raman data of the yellow part of the sample with goethite in RRUFF; b—comparison of Raman data of the maroon part of the sample with hematite in RRUFF

内的石英颗粒主要呈现不规则细粒状,以及由极细粒石英颗粒定向排列组成的似纤维状石英。

推测这种现象形成的原因与热液供给和结晶速率有关(陶明等, 2016): 在硅化石珊瑚形成过程中,初始物质为带有微量元素 Fe 的 SiO_2 水溶液。在硅化石珊瑚形成早期,随着温度进入 $50 \sim 250^\circ\text{C}$,溶液中的 SiO_2 逐步达到过饱和状态。 SiO_2 向空腔边缘处聚集并快速结晶,形成颗粒小且缺陷多的石英颗粒,这些石英颗粒定向排列组成似纤维状、梳状石英,而 Fe 此时也开始沉淀,宏观上呈现颜色富集的情况。到了硅化石珊瑚形成晚期,由于前期 SiO_2 被快速消耗导致晚期时结晶面附近的 SiO_2 浓度下降,结晶速率降低,因而生长的石英颗粒尺寸较大,缺陷

减少,自形程度变高。隔片作为石珊瑚的骨架,起着支撑石珊瑚的作用,常常能较完整的保存石珊瑚的显微结构特征,对石英的生长有一定的限制作用,使其难以发育成自形晶,因此隔片区域常发育不规则的细粒石英。

3.2 硅化石珊瑚的结构对颜色的影响

硅化石珊瑚的颜色常富集于空腔的边缘,使其呈现出美丽的花纹。偏光显微镜观察可以发现黄色-褐红色的矿物总是以色素点的方式存在于极细粒或细粒石英颗粒的间隙,扫描电镜结果表明其以纳米级的小球或是微米级的云絮的形态分布于石英颗粒中。X 射线粉晶衍射实验的结果证实空腔中心的结晶度指数大于空腔边缘,与硅化石珊瑚颜色的浓

集程度相反。由此认为硅化石珊瑚的颜色受其骨骼结构的影响。由于空腔中心多为自形的粗粒石英颗粒,其结晶度好、成分纯净,不含其他杂质,因此铁氧化物不易留存;而从空腔中心向空腔边缘过渡,石英颗粒的结晶度变低、缺陷增多,黄色-褐红色的针铁矿和赤铁矿容易赋存(陶明等, 2016)。

3.3 硅化石珊瑚的颜色成因

结合上一节扫描电镜和拉曼光谱的测试结果,可知样品中黄色的部分为针铁矿致色,红色的部分为赤铁矿致色。但由于样品中针铁矿和赤铁矿的含量低且分布不均匀,因此本文引入漫反射光谱法(DRS),利用DRS对铁氧化物高度的敏感性这一特点,来定量地分析硅化石珊瑚中的针铁矿和赤铁矿(杨云淇等, 2020)。

对所有样品的紫外-可见光光谱求一阶导数,结果表明:在550 nm和435 nm处有明显的特征峰(图12a)。

赤铁矿的特征峰在565~575 nm(Barranco *et al.*, 1989; 杨云淇等, 2020),而本研究中硅化石珊瑚的紫外-可见光谱实验结果表明赤铁矿的特征峰产生了蓝移,可能是由于样品中的赤铁矿含量较低所导致的。而针铁矿原本出现在535~545 nm处的一阶导数主特征峰,在结果中并未体现,分析原因其一是由于在针铁矿和赤铁矿同时存在的样品中,针铁矿极易被赤铁矿的特征峰所掩盖;其二是因为强烈的基体效应,即所测样品中的矿物组成多样,且其中所含铁矿物还发生了元素的替换和交代作用,使得其漫反射光谱中待测的成分受到干扰(李超等, 2012)。但针铁矿一阶导数特征次峰并未受到影响,仍然在435 nm处表现有明显吸收峰,因此435 nm的峰主要用作指示针铁矿。由于赤铁矿和针铁矿的特征峰峰高与其各自的含量呈现正相关,因此便可以解释偏光显微镜下样品多呈现红-褐红色是由于赤铁矿的含量较高所导致的。

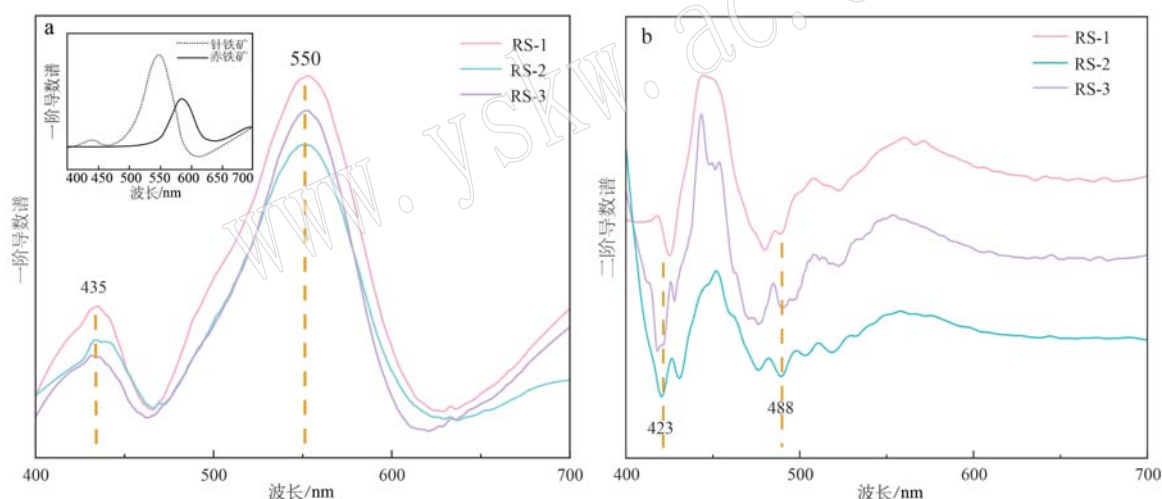


图12 硅化石珊瑚样品的紫外一阶导数谱(a)和紫外二阶导数谱(b)

Fig. 12 Diagram of the UV first derivative spectrum (a) and the UV second derivative spectrum (b) of silicified scleractinial

为了进一步了解针铁矿和赤铁矿的致色成因,本文利用Kubelka-Munk(K-M)回归函数,对所有样品求二阶导数,结果见图12b。可知,423 nm处为赤铁矿的 ${}^6A_1 \rightarrow ({}^4E; {}^4A_1)$ 单电子跃迁,488 nm处为针铁矿的 $({}^6A_1 + {}^6A_1) \rightarrow ({}^4T_1 + {}^4T_1)$ 电子对跃迁(Scheinost *et al.*, 1998)。

综合以上分析,表明硅化石珊瑚的致色成因主要是具有赤铁矿并含有一定量的针铁矿,具体表现为赤铁矿的 ${}^6A_1 \rightarrow ({}^4E; {}^4A_1)$ 单电子跃迁和针铁矿的 $({}^6A_1 + {}^6A_1) \rightarrow ({}^4T_1 + {}^4T_1)$ 电子对跃迁。

4 结论

(1) 硅化石珊瑚空腔区与隔片区石英颗粒的形态、种类及分布特征不同。当硅化石珊瑚中空腔内的空间足够大时,沿空腔内壁→空腔内部→空腔中心,常发育为梳状石英→中粒石英→他形-半自形的粗晶石英。当空腔受到挤压或者空间不足时,空腔内主要是似纤维状的石英和不规则粒状石英。隔片区域中的石英颗粒主要为细粒石英。

(2) 受硅化石珊瑚结构的影响,黄色-褐红色的矿物微观上总是以色素点的方式存在于极细粒或细粒石英颗粒的间隙,宏观上富存于硅化石珊瑚的隔片区和空腔边缘。

(3) 硅化石珊瑚的致色成因主要是赤铁矿并含有一定影响的针铁矿,具体表现为针铁矿的(${}^6A_1 + {}^6A_1$) $\rightarrow$ (${}^4T_1 + {}^4T_1$) 电子对跃迁和赤铁矿的 ${}^6A_1 \rightarrow$ (${}^4E; {}^4A_1$) 单电子跃迁。

References

- Barranco F T, Balsam W L and Deaton B C. 1989. Quantitative reassessment of brick red lutites: Evidence from reflectance spectrophotometry [J]. *Marine Geology*, 89(3): 299~314.
- Carlos N A, Henry S C and Thomas J L. 2020. Paragenesis of silicified mid-Paleozoic and mid-Cenozoic corals based on petrography and silicon isotopic analyses[J]. *Chemical Geology*, 538: 119483.
- Chen Quanli, Zhou Guanmin and Yin Zuwei. 2012. Infrared spectroscopy and XRD study of fossilized corals[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 32(8): 2 246~2 249 (in Chinese).
- Chen Yinmin. 2023. A Population Genetics Research of *Galaxea Fascicularis* and *Pocillopora Damicornis* in the South China Sea[D]. Guangxi: Guangxi University (in Chinese).
- He Mingyue and Wang Pu. 1994. The crystallinity of quartz and its typomorphic significance [J]. *Mineralogy and Petrology*, 14(3): 22~28 (in Chinese).
- Ke Yeyan, Qi Wentong and Gu Hongya. 2003. Morphological and molecular systematic study on the origin of scleractinia [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 39(6): 850~857 (in Chinese).
- Li Chao and Yang Shouye. 2012. Hematite and goethite distribution in Yangtze River sediments by using diffused reflectance spectroscopy [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(S1): 11~19 (in Chinese).
- Liao Zhiheng. 2021. Spatial Distribution of Coral Communities and Benthic Algae their Ecological Impacts Across the South China Sea [D]. Guangxi: Guangxi University (in Chinese).
- Luo Youqin. 2018. Research on Gemological and Mineralogical Characteristics of “Coral Jade”[D]. Hebei: Hebei GEO University (in Chinese).
- Qi Wentong. 1989. *Hexacorallia*[M]. Beijing: Science Press. (in Chinese).
- Qi Wentong. 2007. Advances on the origin and earth evolution of modern corals [J]. *Advances in Earth Science*, 22(10): 1 094~1 098 (in Chinese).
- Sánchez M L, Bustillo M A and Garcia G J, *et al.* 2009. Mineral characterization of silicified coral from western sumatra, (Indonesia) [J]. *AIP Conference Proceedings*, 1163(1): 115.
- Scheinost A C, Chavernas A, Barron V, *et al.* 1998. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils [J]. *Clays and Clay Minerals*, 46(5): 528~536.
- 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 Guangxu and Cui Yunong. 2022. Chinese names of major fossil coral groups: Traditional and recommended usage [J]. *Acta Palaeontologica Sinica*, 61(4): 664~671 (in Chinese).
- Yang Yunqi, Yin Ke, Wang Chaowen, *et al.* 2022. Advances of the research on quantification of hematite and goethite using diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 40(1): 92~100 (in Chinese).
- Ye Cheng, Huang Hui and Zhang Chenglong. 2013. Skeletal architecture and microstructure of calcifying coral pocillopora damicornis [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 32(2): 102~111 (in Chinese with English abstract).
- Young H R, Li R Y and Kuroda M. 2012. Silicification in mississippian lodgepole formation, northeastern flank of Williston basin, Manitoba, Canada[J]. *Journal of Earth Science*, 23(1): 1~18.
- Zhang Jiangyong and Yu Kefu. 2008. Review on the study of coral skeletal growth[J]. *Geological Review*, 54(3): 362~372 (in Chinese).
- Zou Renlin. 2001. *Fauna Sinica · Coelenterata · Anthozoa · Scleractinia · Hermatypic Coral*[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈全莉, 周冠敏, 尹作为. 2012. 珊瑚化石的红外光谱及 XRD 研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 32(8): 2 246~2 249.
- 陈胤民. 2023. 南海丛生盔形珊瑚和鹿角杯形珊瑚的群体遗传学研究 [D]. 广西: 广西大学.
- GB/T 34098-2017. 2017. 石英质玉分类与定名[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会.
- 何明跃, 王 濮. 1994. 石英的结晶度指数及其标型意义[J]. *矿物岩石*, 14(3): 22~28.
- 柯叶艳, 齐文同, 顾红雅. 2003. 石珊瑚起源的形态学和分子系统学研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 39(6): 850~857.
- 李 超, 杨守业. 2012. 长江沉积物中赤铁矿和针铁矿的漫反射光谱分析[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 37(S1): 11~19.
- 廖芝衡. 2021. 南海珊瑚群落和底栖海藻的空间分布特征及其生态影响[D]. 广西: 广西大学.
- 罗友琴. 2018. “珊瑚玉”的宝石矿物学特征研究[D]. 河北: 河北地质大学.
- 齐文同. 1989. 六射珊瑚[M]. 北京: 科学出版社.
- 齐文同. 2007. 石珊瑚目的早期系统发育和系统分类研究[J]. *地球科学进展*, 22(10): 1 094~1 098.
- 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.
- 王光旭, 崔雨浓. 2022. 主要珊瑚化石类群的中译名: 沿革与建议 [J]. *古生物学报*, 61(4): 664~671.
- 杨云淇, 殷 科, 王朝文, 等. 2020. 漫反射光谱赤铁矿和针铁矿定量研究进展[J]. *矿物学报*, 40(1): 92~100.
- 叶 承, 黄 晖, 张成龙. 2013. 鹿角杯形珊瑚骨骼构造和显微结构的研究[J]. *热带海洋学报*, 32(2): 102~111.
- 张江勇, 余克服. 2008. 珊瑚骨骼生长研究评述[J]. *地质论评*, 54(3): 362~372.
- 邹仁林. 2001. *中国动物志 · 腔肠动物门 · 珊瑚虫纲 · 石珊瑚目 · 造礁石珊瑚*[M]. 北京: 科学出版社.