

我国绿松石致色机理研究进展

郭倩,徐志

(广东省珠宝玉石及贵金属检测中心,广东广州 510080)

摘要: 本文在阐述绿松石的形成环境以及化学成分的基础上,总结归纳了近年来对于绿松石致色机理的研究进展,讨论了水的存在形式对于颜色的影响,最后提出了绿松石未来可能的研究重点。

关键词: 绿松石;致色机理;绿松石中的水

中图分类号: P578.92⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0136-05

Progress in the study of color emerging mechanism of turquoise

GUO Qian and XU Zhi

(Guangdong Gemstones & Precious Metals Testing Center, Guangzhou 510080, China)

Abstract: Based on the formation environment and chemical composition of the turquoise, this paper has summarized the progress in the study of color emerging mechanism of the turquoise and the effect of the existing form of water on the color. Some constructive suggestions concerning the focal points in further research on the turquoise are also put forward.

Key words: turquoise; color emerging mechanism; existing form of water in turquoise

绿松石为中国古代四大名玉之一,拥有浓厚的民族文化背景。我国的绿松石矿主要集中在秦岭东段陕西、湖北和河南3省交汇处,伴随铀矿化产出,其范围自陕西白河向南东延至湖北、河南,并有可能向西北经甘肃延至青海、新疆。绿松石常产出在褶皱构造复杂而断裂构造和岩浆活动不发育的区域内,属于淋滤成因,经地表水沿构造裂隙淋滤沉积成矿(王家生,1996;涂怀奎,1997;魏道贵,2003;亓利剑等,2005;张胜男,2012)。湖北喇叭山、湖北勋县、安徽马鞍山都是优质的绿松石产地(黄宣镇,2003;刑莹莹,2011;熊燕等,2011)。

优质绿松石由于具有似晴天的颜色受人喜爱,其颜色可以从天蓝色到深蓝、淡蓝、湖水蓝、蓝绿、苹果绿、黄绿、浅黄、浅灰色。绿松石有的内黄皮绿,有的内绿皮略黄,有的整个为黄色。其中蓝色和深蓝色为最好,但十分罕见,天蓝或微带绿的蓝为常见的优质品,苹果绿、黄绿色次之。其颜色与绿松石的化

学成分以及水的存在形式以及含量相关。以下为相关研究进展。

1 化学成分

绿松石为隐晶质致密块状或胶状体,通常不透明-半透明,偶见透明,腊状-油脂状光泽(黄宣镇,2003)。绿松石化学式为 $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,属含水的铜、铝磷酸盐矿物。 PO_4^{3-} 四面体和Al、Fe八面体通过O—H键结合, Cu^{2+} 分布于上述混合骨架的空隙中,并被4 OH^- 和2 H_2O 围绕。 Al^{3+} 可完全被 Fe^{3+} 类质同像取代, Cu 可被Zn不完全类质同像替代,在湖北郧县发现过Cu含量为2.3%、Zn含量为3.28%的绿松石,为锌绿松石(韩照信等,2004b)。部分 P^{5+} 可被 As^{5+} 替代(毛振伟等,2005)。其中富 Al^{3+} 的端员成分称为绿松石亚种,富 Fe^{3+} 的端员成分称为磷铜铁矿亚种。

不同地区绿松石的主要化学成分基本一致,而微量元素含量有一定的差别,尤其是稀土元素(REE)的离子半径和化学行为存在细微的差别,造成不同地质作用过程中轻重稀土元素发生分馏、不同产地的绿松石稀土元素的富集和亏损等不同,使稀土元素的含量具有显著的地域特征(何熙等,2011),因此可根据稀土元素的指示作用讨论绿松石产地(杨晓勇等,1997;陈全莉等,2005)。不同地区的绿松石也会存在结晶程度、离子置换、包裹体或微细夹杂物、风化程度等方面的差异(余玲珠等,2008)。

地表水溶解基岩与围岩中铜、磷、铝元素,为成矿提供物质基础,并通过风化、剥蚀、搬运、淋滤与沉积成矿。其有利的成矿环境是Eh值高,pH值低,并且伴生吸附还原物质,如炭质、泥质与黄铁矿,伴随钒、铀、钡等元素,以促使绿松石沉淀。因此绿松石常伴有白色石英、褐色铁矿及黑色碳质或泥质物,个别样品上可见到细小斑块状黄铁矿(张胜男,2012)。可与磷钙铝矾、纤磷钙铝石、多水高岭石、胆矾及玉髓(或石英)等混合矿物共生(栾丽君等,2004b;石振荣,2008)。在扫描电镜下绿松石为细鳞片状集合体微观形貌结构(岳德银,1995)。

2 绿松石致色机理

绿松石为自色矿物,颜色与自身成分和结构有关。 Cu^{2+} 致绿松石的基本色调为蓝色;在绿松石中常含Fe,Fe以 Fe^{3+} 为主,可置换 Al^{3+} ;有时有少量的 Fe^{2+} 替代 Cu^{2+} (何熙等,2011)。

赵虹霞等(2007)利用PIXE(粒子诱发X射线荧光分析)测试绿松石的元素,认为所测绿松石着色氧化物主要有 CuO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 和 ZnO ,其中 CuO 和 Fe_2O_3 对颜色影响最大。

张慧芬等(1982)、涂怀奎(1996)、栾丽君(2003)、栾丽君等(2004a)和高洁(2008)等认为蔚蓝色绿松石变色的原因是铝和铜被铁所替代,绿松石颜色由 CuO 和 Fe_2O_3 的含量比值决定,绿松石中的色素离子 Cu^{2+} 使其显蓝色基调; Fe^{3+} 可置换绿松石中的 Al^{3+} 而显绿色,故绿松石以蓝色和绿色为基调;随着铁含量的增加,绿松石的颜色逐渐由蓝、绿到土黄色。

韩照信等(2004a)认为铁的存在影响着绿松石的色调。 Fe^{2+} 导致绿松石的绿色调,同时也适当提

高了彩度,结合蓝色的基调可形成绿蓝色,并随着 Fe^{2+} 的增多形成明亮的蓝绿色-绿色; Fe^{3+} 导致了绿松石红色调与黄色调,并明显降低了颜色的彩度,随 Fe^{3+} 含量的增加,可形成饱和度不高的棕色。 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的综合作用决定绿松石颜色的色调。

金莉莉(2008)利用化学方法计算 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 含量,利用分光光度仪测得样品的亮度值,结合 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的含量,得到 Fe^{3+} 的含量和亮度值成反比,而 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的含量与亮度值成正比,随着 Fe^{3+} 含量的增加,绿松石的颜色逐渐偏红,而 Fe^{2+} 含量的增加,颜色则会更绿。也就是随着 Fe^{3+} 含量的增加,绿松石颜色逐渐偏黄。随着铜离子含量的增加,颜色逐渐偏蓝。

栾丽君等(2004a)利用晶体场理论解释绿松石呈色机理, Cu^{2+} 离子是具有未充满的d亚壳层的离子,电子组态为 d^9 ,在八面体结构中分裂为能级基态 $2E_g$ 、激发态 $2T_{2g}$ 两个能量态。 Cu^{2+} 所致可见光谱范围吸收峰671 nm,就是八面体配位的 Cu^{2+} 离子基态 $2E_g$ 自旋跃迁至 $2T_{2g}$ 所产生的吸收,吸收1.85 eV能量。422 nm和435 nm的吸收峰是由与铝发生类质同像代替的铁离子引起的。它们是 Fe^{3+} (d^5 组态)的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_g + {}^4A_{1g}$ (4G)跃迁所致,吸收2.89 eV能量。 Fe^{2+} 的变化能引起吸收峰的少量移动,但不会导致绿松石颜色的很大变化,因为 Fe^{2+} 的晶场跃迁是自旋禁戒的,强度很低(韩照信等,2004a;高洁,2008)。

张惠芬(1982)认为绿松石颜色变化的主要原因是当绿松石中铁的含量增加时, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的荷移谱增强,从而使它的低能拖尾更向长波方向延伸,吸收掉一部分蓝色光或全部蓝色光,而使绿松石的颜色随着含铁量的增加而由蓝色变成绿色、黄绿色,色调由浅变深,而含铁低的较纯的绿松石则呈现蓝色和天蓝色。

3 水的存在形式及其对颜色的影响

绿松石是一种非耐热玉石,高温下会失水。金莉莉(2008)、熊燕等(2011)认为绿松石的颜色不仅与含铜有关,而且与成分中水的存在有关。如果蔚蓝色绿松石失去水,则会变为绿色。结晶水和结构水的脱失,对绿松石的颜色有一定的影响。

不同色调的绿松石中含有大量的水,平均为

15%~20%(李新安等,1984)。绿松石中的水主要以 3 种形式存在:吸附水、结晶水和结构水。秦古绿松石样品含有 0.8%~1.0% 的吸附水、18%~19% 的结晶水和结构水。结合其可见变温吸收光谱特征,说明绿松石中水的存在形式及其质量分数在一定程度上也制约着颜色特征(熊燕等,2011)。脱水吸附水、结晶水和结构水的温度一般分别在 150、350℃ 和 530℃。样品失水在 17.78%~19.57% 之间。利用差热分析方法测得绿松石吸附水脱失的温度为 66~220℃,结晶水脱失温度为 254~416℃,结构水失去温度为 406~676℃。吸附水对颜色有影响,因为绿松石是多晶集合体,有一定的孔隙度,容易吸附污染物,若孔隙被水充填,减小了漫反射,颜色变深(韩照信等,2004a;金莉莉,2008)。

郭颖等(2010)通过对水吸附或脱失前后绿松石颜色的计算及彩度差 ΔC^* 、色调角差 ΔH^* 和色差 ΔE^* 的表征,证明吸附水会影响蓝色和绿色的彩度,吸附水的脱失将使色调明显偏向绿色,颜色外观将明显变差。 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的综合作用决定绿松石颜色的色调,而吸附水则影响颜色的明度、彩度与色调。

吸附水脱失对绿色色调的改变影响最大,结构水的脱失对黄色色调的改变影响最大,结晶水、结构水的脱失使绿松石变成了深褐色,3 种水中,结晶水所占的比例最大,约为总水量的 10%,其次吸附水 5% 和结构水 4%。

吸附水的存在会影响绿松石的物理和化学性质,尤其是韧性、强度等力学性质。绿松石为多晶集合体,具有一定的孔隙度,容易吸附污染物,若含有吸附水,孔隙被水充填后,减小了漫反射,颜色就会变深(杨晓勇等,1997;陈全莉等,2007)。

依据杨宏孝(2002)的化学实验结果,即在特定的物化条件下, Cu^{2+} 离子易趋向与水分子结合形成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (浅蓝色),此类水合络离子对热很不稳定,受热易脱水分解,最终导致其结构破坏。陈全莉等(2007)认为绿松石中水主要以 3 种形式存在,即氢键较强的羟基($\text{Al}-\text{OH}$)、氢键相对较弱的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 水合离子以及充填在孔隙及微裂隙中的吸附水。羟基和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 水合离子含量多寡将不同程度地影响并制约着绿松石的颜色。

4 结语

综上所述,对绿松石的致色机理研究已经取得

了一定的成果,总结如下:

(1) 国内绿松石矿化都属于淋滤型。其有利的形成环境是 Eh 值高、pH 值低的环境。不同地区的绿松石由于地域特征的差异在化学成分与含量上有一定的区别。

(2) 从化学成分的角度解释, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 是影响绿松石颜色的主要成分, Cu^{2+} 决定绿松石的蓝色基调, Fe^{3+} 导致绿松石的红色与黄色, Fe^{2+} 导致绿松石的绿色调,同时也适当提高了绿松石彩度和亮度。

(3) 晶体场理论与电荷迁移等方法可用来解释绿松石的致色机理。

(4) 绿松石中含有吸附水、结晶水和结构水。它们对绿松石的颜色也产生一定的影响。吸附水脱失对颜色的明度、彩度与绿色色调的改变影响大,结构水的脱失对黄色色调的改变影响大,结晶水、结构水的脱失会使绿松石变成深褐色。

5 建议

了解绿松石的致色机理和水的存在形式对绿松石的影响,对于绿松石的利用开发以及对品质不好的品种的优化处理有着极其重要的意义。目前对于绿松石的再生利用方面的研究很少,今后可加强一下这方面的研究工作。

(1) 可深入研究如何进一步优化绿松石的颜色。绿松石的颜色成因和水赋存方式的研究已为绿松石颜色的改进提供了重要理论基础。

(2) 可加强研究绿松石的利用范围。日前对于绿松石矿的开采利用还十分有限,主要原因是大部分开采出来的绿松石品质不佳,不能作为首饰用途,大多荒废弃用。如能将其积极利用起来,可让资源得到更充分的利用。

References

- Chen Quanli and Qi Lijian. 2007. Study on the vibrational spectra characters of water in turquoise from Ma'anshan[J]. Mineral Petrol., 1~3 (in Chinese with English abstract).
- Chen Quanli and Zhang Yan. 2005. Features of gem-mineralogy of apatite-pseudomorphic turquois[J]. Journal of Gems & Gemology, 12(4): 13~16 (in Chinese with English abstract).
- Gao Jie. 2008. Experiment and demonstration on color-forming mecha-

- nism of turquois[J]. Superhard Material Engineering , 20(1): 58 ~ 61.
- Guo Ying , Zhang Jun and Jin Lili. 2010. Water adsorption effect on turquoise in Hubei Zhushan blue green chroma and hue[J]. Acta Mineralogica Sinica , (S.): 39 ~ 40(in Chinese).
- Han Zhaoxin and Luan Lijun. 2004a. Calculation of crystal field theory on turquoise color forming[J]. Journal of Earth Sciences and Environment , 26(3): 17 ~ 20(in Chinese).
- Han Zhaoxin , Luan Lijun and Wang Chaoyou. 2004b. Research on mineralogy of faustit[J]. Journal of Earth Sciences and Environment , 26(2): 24 ~ 26(in Chinese with English abstract).
- He Xu , Chen Lin , Li Qinghui , *et al.* 2011. Trace elements and rare earth element characteristics of turquoise from Zhanshan and Ma ' anshan Area [J]. Rock and Mineral analysis , 30(6): 709 ~ 713(in Chinese).
- Huang Xuanzhen. 2003. Mineralization characteristics and prospecting direction of turquoise deposits[J]. China Non-metallic Minerals Industry Guide , 6 : 50 ~ 51(in Chinese with English abstract).
- Jin Lili. 2008. The color origin and inside-water impact on turquoise in Zhushan , China[D]. Beijing : China University of Geosciences , 1 ~ 65(in Chinese).
- Li Xin ' an , Wang Puya and Zhang Huifen. 1984. Structural characteristics of water in turquois[J]. Acta Mineralogica Sinica , (1): 78 ~ 83(in Chinese).
- Luan Lijun. 2003. Gemological feature and color-forming mechanism of Yunxian turquoise in Hubei Province[D]. Xi ' an : Chang ' an University(in Chinese).
- Luan lijun , Han Zhaoxin , Wang Chaoyou , *et al.* 2004a. Elementary research on color-forming mechanism of turquois[J]. Northwestern Geology , 37(3): 77 ~ 82(in Chinese).
- Luan lijun , Yao Aimin , Han Zhaoxin , *et al.* 2004b. The color index analysis of turquois[J]. Northwestern Geology , 37(1): 48 ~ 52 (in Chinese).
- Mao Zhengwei , Feng Min , Zhang Shiding , *et al.* 2005. The non-destructive examination and mineral sources of Turquoise unearthed at Jiaht[J]. Huaxia Archaeology , (1): 55 ~ 61 (in Chinese with English abstract).
- Qi Lijian , Yuan Xinqiang and Cao Shumin. 2005. Infrared reflectance spectroscopy of gem and its application [J]. Journal of Gems & Gemology , 7(4): 21 ~ 23(in Chinese with English abstract).
- She Lingzhu , Qin Ying , Feng Min , *et al.* 2008. A primary Raman microscopic study of the turquoise and its role in provenance tracking [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis , 28(9): 2 018 ~ 2 020(in Chinese).
- Shi Zhenrong. 2008. Digenetic origin of aliphosphate-sulfate minerals in Cambrian Period carbon-silicon slate , Zhushan , Hube[J]. Jiangsu Geology , 32(2): 109 ~ 112(in Chinese).
- Tu Huaikui. 1996. Geological characteristics of turquoise ore in the areas adjacent to Shanxi and Hubei provinces[J]. Geology of Shanxi , 2 : 59 ~ 64(in Chinese).
- Tu Huaikui. 1997. Geologic characteristic of turquoise in eastern part of Qingling[J]. Geological Material , 3 : 24 ~ 25(in Chinese with English abstract).
- Wang Jiasheng , Yan Weixuan and Wei Qing. 1996. Discovering of fluid structures group and its turquoise or controlling in Yungaiishi area [J]. Geology of Hubei , 2 : 62 ~ 70(in Chinese with English abstract).
- Wei Daogui and Guan Ronghua. 2003. Distribution , genesis and mark of turquoise in Ma ' anshan area[J]. Mining Bulletin , 412 : 19 ~ 20 (in Chinese with English abstract).
- Xing Yingying. 2011. Analysis of the status of turquoise industry-to Zhushan Country of Hubei Shiyuan Turquoise as an example[J]. Regional Economies , 82(in Chinese with English abstract).
- Xiong Yan , Chen Quanli , Qi Lijian , *et al.* 2011. IR absorption spectrum representation of Qingu turquoise in Hubei province[J]. Infrared Technology , 33(10): 610 ~ 613(in Chinese with English abstract).
- Yang Hongxiao , Ling Zhi and Yan Xiuru. 2002. Inorganic Chemistry [M]. Beijing : Higher Education Press , 430(in Chinese).
- Yang Xiaoyong , Wang Kuiren and Liu Xianghua. 1997. Study on REE geochemistry of different types turquoise in Ma ' anshan area[J]. Rare Earth , 18(4): 1 ~ 3(in Chinese).
- Yue Deyin. 1995. A study of pseudomorphous turquoise from Ma ' anshan area , Anhui Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica , 14(1): 79 ~ 83(in Chinese with English abstract).
- Zhang Huifen , Lin Chuanyi , Ma Zhongwei , *et al.* 1982. Magnetic properties , characteristic spectra and color of turquoise[J]. Acta Mineralogica Sinica , 4 : 254 ~ 261(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shengnan. 2012. The Color Origin and Inside-water Impact on Turquoise in Zhushan , China[D]. Beijing : China University of Geosciences , 1 ~ 78(in Chinese with English abstract).
- Zhao Hongxia , Fu Xiufeng , Gan Fuxi , *et al.* 2007. Study on mineralogical characteristics of tuiquoise samples from different provenances by non-destructive analysis[J]. Rock and Mineral Analysis , 26(2): 141 ~ 144(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈全莉 , 元利剑. 2007. 马鞍山绿松石中水的振动光谱表征及其意义 [J]. 矿物岩石 , 1 ~ 3.
- 陈全莉 , 张 琰. 2005. 具磷灰石假象绿松石的宝石矿物学特征 [J]. 宝石和宝石学杂志 , 12(4): 13 ~ 16.
- 高 洁. 2008. 绿松石呈色机理实验与论证 [J]. 超硬材料工程 , 20

- (1):58~61.
- 郭颖,张钧,金莉莉. 2010. 水吸附对湖北竹山绿松石蓝绿色彩度及色调的影响[J]. 矿物学报, (s):39~40.
- 韩照信,栾丽君. 2004a. 绿松石呈色的晶体场理论计算[J]. 地球科学与环境学报, 2(3):17~25.
- 韩照信,栾丽君,王朝友. 2004b. 绿松石矿物学研究[J]. 地球科学与环境学报, 2(2):24~26.
- 何煦,陈林,李青会,等. 2011. 竹山和马鞍山绿松石微量元素和稀土元素特征[J]. 岩矿测试, 30(6):709~713.
- 黄宣镇. 2003. 绿松石矿床的成矿特征及找矿方向[J]. 中国非金属矿工业导刊, 6:50~51.
- 金莉莉. 2008. 湖北竹山绿松石颜色成因及水对颜色的影响[D]. 北京:中国地质大学, 1~65.
- 李新安,王辅亚,张惠芬. 1984. 绿松石中水的结构特征[J]. 矿物学报, (1):78~83.
- 栾丽君. 2003. 湖北郧县绿松石宝石学及呈色机制研究[D]. 西安:长安大学.
- 栾丽君,韩照信,王朝友,等. 2004a. 绿松石呈色机理初探[J]. 西北地质, 37(3):77~82.
- 栾丽君,姚爱民,韩照信. 2004b. 绿松石颜色指数分析[J]. 西北地质, 37(1):48~52.
- 毛振伟,冯敏,张仕定,等. 2005. 贾湖遗址出土绿松石的无损检测及矿物来源初探[J]. 华夏考古, (1):55~61.
- 元利剑,袁心强,曹妹曼. 2005. 宝石的红外反射光谱表征及其应用[J]. 宝石和宝石学杂志, 7(4):21~23.
- 余玲珠,秦颖,冯敏,等. 2008. 绿松石显微拉曼光谱及产地意义初步分析[J]. 光谱学与光谱分析, 28(9):2018~2020.
- 石振荣. 2008. 湖北竹山寒武纪碳硅质板岩中蓝色似绿松石的特征分析[J]. 江苏地质, 32(2):109~112.
- 涂怀奎. 1996. 陕鄂相邻地区绿松石矿地质特征[J]. 陕西地质, 2:59~64.
- 涂怀奎. 1997. 秦岭东段绿松石成矿特征[J]. 建材地质, 3:24~25.
- 王家生,颜慰宣,魏清. 1996. 鄂西云盖寺地区固态流变构造群落及其对绿松石矿的控制作用[J]. 湖北地质, 2:62~70.
- 魏道贵,管荣华. 2003. 马鞍山地区绿松石矿的分布、成因及标志[J]. 矿业快报, 412:19~20.
- 荆莹莹. 2011. 绿松石行业现状分析——以湖北十堰市竹山县绿松石为例[J]. 区域经济, 82.
- 熊燕,陈全莉,元利剑,等. 2011. 湖北秦古绿松石的红外吸收光谱特征[J]. 红外技术, 33(10):610~613.
- 杨宏孝,凌芝,颜秀茹. 2002. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 430.
- 杨晓勇,王奎仁,刘向华. 1997. 马鞍山地区不同类型绿松石稀土元素地球化学研究[J]. 稀土, 18(4):1~3, 29.
- 岳德银. 1995. 安徽马鞍山地区假象绿松石的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 14(1):79~83.
- 张惠芬,林传易,马钟玮等. 1982. 绿松石的某些磁性、光谱特性和颜色的研究[J]. 矿物学报(4):254~261.
- 张胜男. 2012. 湖北竹山天然绿松石与优化处理绿松石的对比研究[D]. 北京:中国地质大学, 1~78.
- 赵虹霞,伏修锋,干福熹,等. 2007. 不同产地绿松石无损检测及岩相结构特征研究[J]. 岩矿测试, 26(2):141~144.