

磷酸铝结合剂改性绿松石的结构特征

陈全莉¹,袁心强¹,陈敬中²,周金花³

1. 中国地质大学珠宝学院,湖北武汉 430074

2. 中国地质大学材料科学与化学工程学院,湖北武汉 430074

3. 湖北省珠宝玉石首饰行业协会,湖北武汉 430000

摘要: 疏松绿松石经磷酸铝结合剂浸胶充填处理后,宝石学参数、力学和工艺性质均得到明显改善,与天然绿松石相仿。为查明这类改性绿松石的结构和探讨磷酸铝无机结合剂对绿松石的改善机理,采用环境扫描显微镜(ESEM)、差热分析(TG-DSC)、红外吸收光谱(IR)和X射线粉晶衍射分析方法(XRD),对此类浸胶充填处理后的绿松石结构、物相及热性质等特征进行了研究。结果显示充填入的磷酸铝结合剂呈凝胶状分布在绿松石微孔隙间,处理后绿松石的分子结构和矿物组构与处理前一致,但产生了一定程度的非晶质化,与磷酸铝结合剂的填充作用有关,即磷酸铝结合剂在固化过程中生成氢,结合形成无机网络高分子结构;处理后绿松石的热反应温度较处理前普遍有所降低,主要是由于添加的磷酸铝结合剂具有较低的吸热反应温度所致。

关键词: 绿松石;磷酸铝结合剂;结构分析;X粉晶衍射分析;宝石学。

中图分类号: P578.92

文章编号: 1000-2383(2010)06-1023-06

收稿日期: 2009-11-28

Structural Characteristics of Turquoise Filled with Aluminum Phosphate Adhesive

CHEN Quan-li¹, YUAN Xin-qiang¹, CHEN Jing-zhong², ZHOU Jin-hua³

1. Gemmology Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Gems and Jewelry Trade Association of Hubei Province, Wuhan 430000, China

Abstract: The quality grade, gemology characteristics, cutting and grinding processing of the loosen turquoises filled with aluminum phosphate adhesive are improved distinctly, and consequently they are similar with the natural turquoises. They can not be identified easily by gemmology testing methods. In order to verify the structure of this kind of modified turquoises and discuss the mechanism of the turquoises improved by the aluminium phosphate inorganic adhesive, the environmental scanning electron microscope (ESEM), thermogravimetric and thermal analysis (TG-DSC), infrared spectrum (IR) and X-ray powder diffraction (XRD) have been used to study the structural characteristics, phase, and thermal property of the turquoises filled with aluminum phosphate adhesive. It is indicated that the micro-pores of the turquoises after treatment are completely filled by aluminum phosphate adhesive as gelatinous, and the mineral composition and molecular structure of turquoises show no noticeable changes, but is amorphous in a degree. The amorphous structure is relevant with the filling of aluminum phosphate that is the inorganic polymer network structure forms when the aluminum phosphate adhesive is dehydrated. Moreover, the endothermic and exothermic reaction temperatures of the turquoises after treatment fall in certain degree than the natural ones caused by the addition of aluminum phosphate.

Key words: turquoise; aluminum phosphate adhesive; structural analysis; X ray diffraction analysis; gems.

绿松石是由铜、铝的含水磷酸盐矿物组成,为多晶集合体宝石。这种宝石材料均具有一定的孔隙度,其多孔性直接影响了宝石的物理性质,如孔隙非常

发育的绿松石材料(以下称疏松绿松石),多呈现白色、云雾状和乳白色外表,质地松软,稳固性差,耐久性低,失去了其作为宝石的应有价值(李友华等,

1994;陈全莉等,2006;周金花和袁心强,2008)。通常,这类绿松石材料均需要特殊的优化处理才可作为首饰材料。目前,绿松石生产加工企业多引进国外真空加压注入处理设备、原料及工艺,采用人造树脂类材料对疏松绿松石进行真空加压注入处理,以改善绿松石的结构和颜色。然而,经过此类方法处理的绿松石内部充填有大量的有机高分子聚合物,导致其化学成分、结构、物理光学性质等宝石学特性与天然绿松石差异甚大(Klein and Werner, 1994; Koivula and Kammerling, 1999; 陈全莉等,2006)。最近,我们利用与绿松石化学成分相近的无机结合剂磷酸二氢铝溶液及相关辅助材料,通过浸胶充填的方法对疏松绿松石进行优化处理,改善了疏松绿松石质量,使其宝石学特征与天然绿松石相近,且其工艺和力学性质得到明显的改善。为查明这类改性绿松石的结构和探讨磷酸铝无机结合剂对绿松石的改善机理,笔者选择经磷酸二氢铝结合剂处理的绿松石为研究对象,利用环境扫描显微镜分析、红外吸收光谱分析、X 粉晶衍射分析和差热分析方法重点对此类绿松石的结构、物相及热性质等特征进行了研究。

1 实验研究

本文分别选取了两组经磷酸铝结合剂处理前后相对应的绿松石样品 N-1、N-2 和 T-1、T-2。处理前绿松石样品质地疏松,颜色为淡蓝白色或淡蓝绿色,土状光泽,整体粘结力不佳,极易破碎和裂开。处理后绿松石质地坚硬,其内部较表面硬度稍低,颜色加深至饱和度很高的绿蓝色和蓝绿色,内部较表面颜色稍浅,具蜡状—亚玻璃光泽。

采用 Quanta200 型环境扫描电子显微镜对处理前后样品孔隙度进行观察:室温 15~20 °C,相对湿度小于 80%,加速电压为 20 kV,最大束流为 2 μ A,灯丝为钨灯丝。使用的仪器为 X'Pert PRO-DY2198 型 X 射线粉晶衍射仪,测试条件:Cu 靶,Ni 片滤波,扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 65^\circ$,采用的电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度 10°/min。应用 Nicolet550 傅立叶变换红外光谱仪采用 KBr 压片测试方法对不同样品进行测试,扫描次数为 32 次,分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描范围 4 000~2 000 cm^{-1} 。采用德国(NETZSCH) STA409-QMS 高温热分析仪对样品进行差热分析,室温—1 100 °C, Al_2O_3 为参比物,升温速率为 15 °C/min。

2 测试结果与讨论

2.1 处理前后绿松石孔隙度的变化

本文分别对处理前样品 N-1、T-1 和处理后样品 N-2、T-2 的孔隙度和显微结构进行了分析和研究,结果如图 1,可以看出:(1)处理前,疏松绿松石微晶呈柱状、鳞片状或长板状(图 1a, 1b, 1c),微晶棱线和棱角表现尖锐,微晶边界清晰,微晶间连接不紧密,微孔隙度大,结构疏松。这些微孔隙被空气所充填,造成光的散射,散射光再合并使宝石呈现白色、云雾状或乳白色的外表,即使绿松石材料本身有颜色,由于光的散射作用亦会使其颜色变浅变淡(周金花和袁心强,2008;李友华等,1994; Koivula and Kammerling, 1999)。(2)处理后,疏松绿松石近表面的微孔隙几乎被完全充填(图 1e, 1f),呈不规则凝胶状结构。由于疏松绿松石近表面孔隙被完全充填,减少了光的散射,从而使其颜色加深。将处理后的绿松石近表面放大至 20 000 倍时(图 1e),亦未见明显微孔隙,仅可见少量裸露出来的绿松石微晶颗粒,说明处理后绿松石结构致密,硬度得到提高。处理后绿松石微晶棱线和棱角均比处理前圆滑,微晶边界模糊,推断在充填处理过程中可能有少量绿松石微晶被酸性磷酸铝结合剂溶解所致。(3)如 SEM 图(图 1d)所示,处理后绿松石(如样品 N-2)内部大部分微晶孔隙被填充,孔隙尺度明显减小,微晶颗粒间排列较处理前紧密,但充填处理程度不如近表面完全,只有部分微孔隙被填充,部分绿松石微晶仍保持处理前微晶形态。由于绿松石内部存在未被填充的微孔隙,使处理后绿松石的内部结构、颜色和硬度改善效果不如近表面效果好。

SEM 测试综合分析显示:经浸胶充填处理后的绿松石,从表面至中心,绿松石的微孔隙逐渐增大,微晶颗粒显示越来越明显,表明磷酸铝胶粘剂溶液并没有完全浸润到绿松石内部,处理效果仅限于一定的表层深度。作者分析认为在疏松绿松石浸泡过程中,酸性的磷酸二氢铝结合剂溶液在渗透过程中可能会缓慢溶解绿松石微晶边棱。由于待处理的疏松绿松石表层被充分浸润,且浸润时间相对较长,因此近表层绿松石微晶颗粒被溶解得比较圆滑。由于绿松石内部浸润不完全,浸润时间相对较短,故微晶颗粒边棱表现得比较尖锐。被溶解的绿松石随着溶液中水分的蒸发及磷酸铝结合剂的固化又会从溶液中重新析晶充填孔隙。

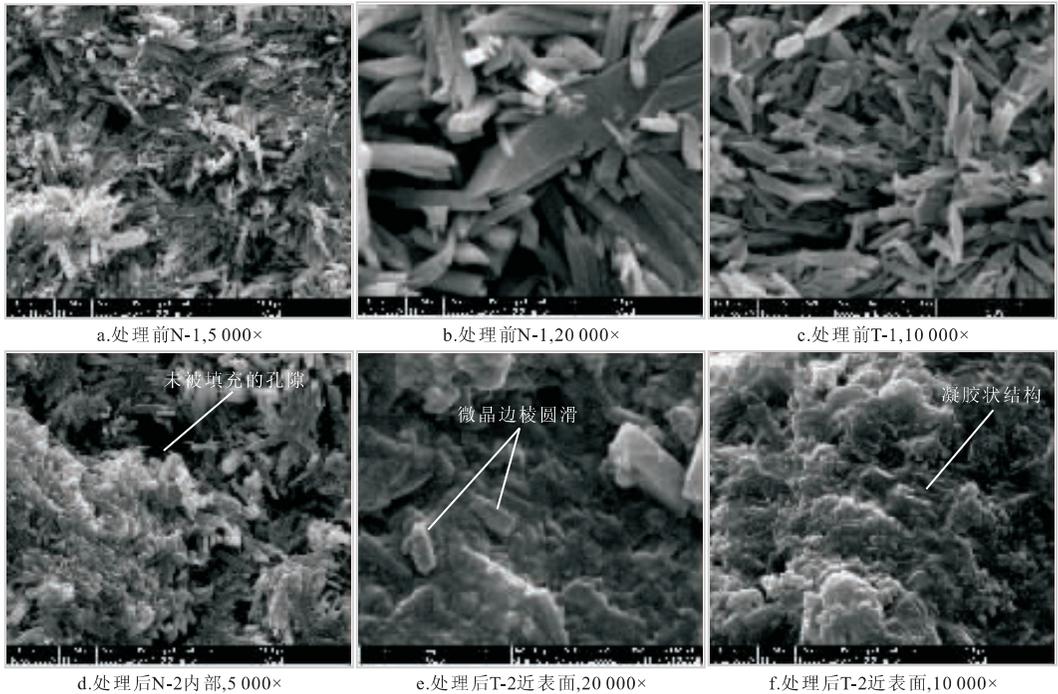


图 1 绿松石处理前后的 SEM 图

Fig. 1 The SEM images of the turquoises before and after treatment

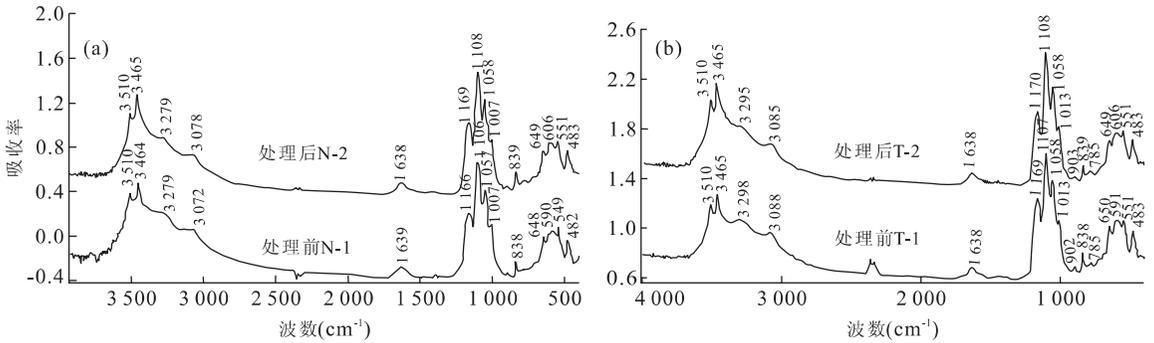


图 2 处理前后绿松石的红外吸收光谱对比

Fig. 2 The IR spectra of the turquoises before and after treatment

2.2 处理前后绿松石结构的变化

图 2 所示,处理前后绿松石红外吸收光谱中主要吸收峰位的微小差异都在仪器的精确度范围之内,经充填处理后的绿松石 N-2、T-2 红外频率和强度与处理前绿松石 N-1、T-1 的红外频率和强度基本一致。位于 $3\ 510\sim 3\ 072\ \text{cm}^{-1}$ 处谱峰可归属为 $\nu(\text{OH})$ 和 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动, $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$ 附近谱峰表征为 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 弯曲振动,位于 $1\ 200\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处谱峰归属为 P-O 伸缩振动等 (Qi *et al.*, 1998; Krotki, 2002; Frost *et al.*, 2006a, 2006b)。这些谱峰的出现说明经过充填处理后,绿松石的分子结构没有发生改变,揭示了磷酸铝结合剂的填充对绿松石的晶体结构没有影响。

2.3 处理前后绿松石物相的变化

本文对样品 N-1、N-2、T-1 和 T-2 分别进行 XRD 物相分析。对比发现:处理前后绿松石晶面网射线谱值 d 值和对应的相对强度 (I/I_1) 整体差异不大。处理前绿松石的主要晶面网射线谱值为 $3.669\ 9\ (I/I_1=100)$, $2.897\ 6\ (I/I_1=82)$ 和 $6.157\ 5\ (I/I_1=67)$,经处理后的绿松石主要晶面网射线谱值为 $3.669\ 9\ (I/I_1=100)$, $2.899\ 1\ (I/I_1=80)$ 和 $6.157\ 5\ (I/I_1=65)$ (图 3a),其衍射图谱基线形态与处理前基本一致,晶面网射线清晰明了,说明经处理后绿松石矿物结构没有发生改变,结晶程度良好。处理后 T-2 表面的绿松石粉末衍射峰与天然绿松石的晶面衍射线主要峰形一致 (图 3b),没有出现其他物相的

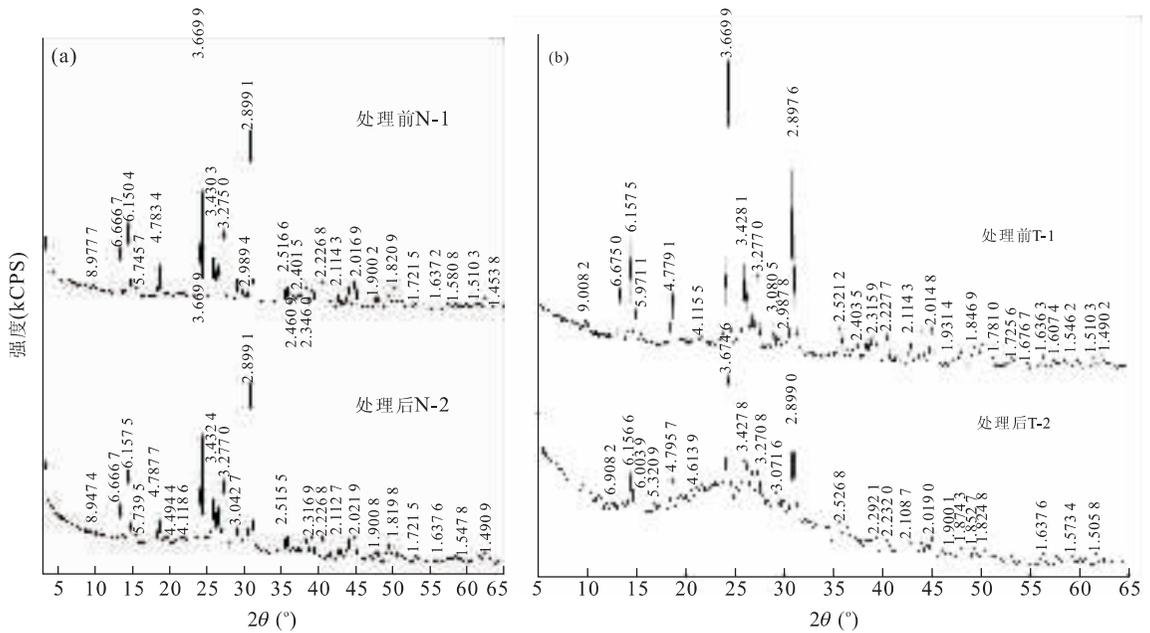


图 3 绿松石处理前后的 X 射线粉晶衍射

Fig. 3 The XRD patterns of turquoises N-1, N-2 and T-1, T-2

衍射峰,说明绿松石主要矿物成分没有发生改变,没有新物相生成.与处理前 T-1 的衍射谱线对比,衍射峰强度有明显减弱现象;处理前绿松石衍射谱线在同一水平基线上,处理后绿松石的衍射谱线基线强度变化较大,在 2θ 介于 $20^\circ \sim 35^\circ$ 间,形成宽缓峰形的基线,表明经处理后绿松石结晶程度下降,结构产生了一定程度的非晶质化.

将实验用磷酸铝盐结合剂缓慢加热、低温烘干磨成 200 目粉末后,进行 XRD 物相测试(图 4).结果表明,结合剂主要晶面衍射谱线 d 值为 6.803 2 ($I/I_1=100$), 4.005 2 ($I/I_1=87$), 3.084 0 ($I/I_1=48$),为典型的磷酸二氢铝粉晶衍射谱线.磷酸铝结合剂晶面衍射谱的基线形态与处理后绿松石 T-2 一致,在 $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 间均存在宽缓峰形的基线,说明结合剂经脱水后结构为非晶质态,揭示了处理后绿松石样品结构中非晶质化的产生与磷酸铝盐结合剂的填充有关.处理前后绿松石显微结构及孔隙度的对比分析表明,绿松石经处理后其微晶的溶解及固化析晶作用对非晶质现象有一定程度的影响.在浸泡充填过程中,绿松石表面被填充的磷酸铝盐结合剂含量较多,晶体颗粒被溶解得较圆滑,故重新析晶出来的绿松石含量亦多.相反,样品内部磷酸铝盐的含量相对较低,晶体颗粒边棱仍较尖锐,说明绿松石微晶的溶解程度较低,可能没有发生重结晶.

2.4 处理前后绿松石热性质的变化

分别对磷酸铝结合剂经烘干后制成的粉末、处

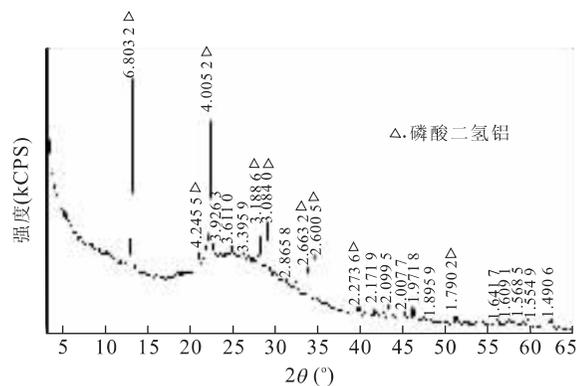


图 4 磷酸铝结合剂的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 4 The XRD patterns of aluminum phosphate adhesive

理前天然样品 N-1 和充填处理后绿松石样品 N-2 进行了差热分析.磷酸铝结合剂加热过程可分为低温和高温两个阶段,低温阶段包括室温至 400°C 这一范围, $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 为高温阶段.

在低温阶段,结合剂在加热过程中主要失去游离水和结合水.磷酸铝结合剂差热失重曲线上在 251.3°C 有一明显的吸热谷,发生强吸热反应,在 531.9°C 出现一微弱的吸热谷,均属于胶粘剂中结合水的脱失.经计算, 251.3°C 处的吸热峰对应的失重率与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$,即 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 转变成三聚磷酸二氢铝 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的失水率相符合,与文献(李师军等,1997; Yang *et al.*, 2005)计算结果一致,说明磷酸铝结合剂在低温至中温的范围内生成氢结合形成无机网络高分子结构是

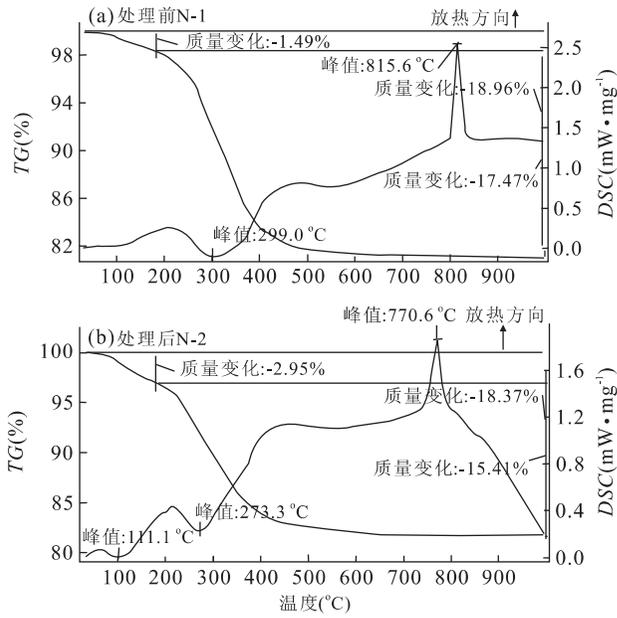


图 5 充填处理前后绿松石的差热失重分析曲线

Fig. 5 Different thermal analysis of the turquoises before and after treatment

其主要的粘结机理(Sofi *et al.*, 2007; Jalili *et al.*, 2009). 在高温阶段, 400~700 °C 范围内胶粘剂的结构与组成较稳定.

处理前后绿松石 N-1 和 N-2 的差热失重分析曲线图显示(图 5), N-1 在 299.0 °C 附近出现大而深的吸热谷, 表征绿松石内部结合水脱失, 结构被破坏. 在 815.6 °C 附近出现锐而强的放热峰, 揭示了绿松石在此温度段矿物结构发生调整, 产生新物相. 处理后绿松石 N-2 在 100~400 °C 间出现两个吸热谷, 分别位于 111.1 °C 和 273.3 °C 附近. 位于 111.1 °C 附近宽缓的吸热谷, 说明样品在加热过程中失去游离水, 位于 273.3 °C 的吸热谷则说明样品中结合水的脱失. 在高温阶段 400~1 000 °C 范围内, 处理后的样品在 770.6 °C 附近出现尖锐的放热峰, 此阶段样品矿物结构调整并伴随新物相生成.

对比处理前后绿松石的差热失重曲线, 处理后绿松石 N-2 结合水的脱失温度较处理前 N-1 降低了 25.7 °C, 通过前人(李新安等, 1984; 陈全莉等, 2008)对天然绿松石的热稳定性分析结果, 天然绿松石的结合水脱失温度一般在 300~320 °C 之间, 说明处理后的绿松石内部水的热稳定性发生了一定程度的改变. 在放热区间, 处理后绿松石 N-2 的放热温度段较处理前 N-1 也发生了较明显的改变, 处理后样品相变的温度提前至 770.6 °C, 较处理前缩短了 45 °C. 这一现象可能是由两种原因所致: (1) 由于处

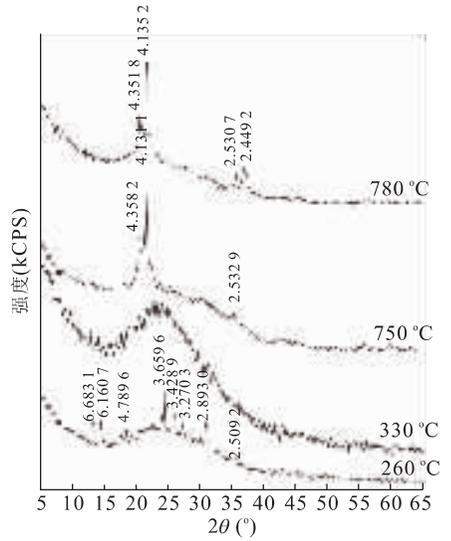


图 6 处理后绿松石 N-2 不同温度段的 XRD 分析图谱

Fig. 6 The XRD patterns of treated turquoise N-2 at different temperatures

理后的绿松石中混入了外来的磷酸铝结合剂, 其吸热温度约为 251.3 °C, 较天然绿松石吸热温度低, 而处理后绿松石样品结合水脱失温度亦发生一定程度的降低, 推断这一现象是由于添加磷酸铝结合剂与绿松石机械混合所造成; (2) 由于添加的磷酸铝结合剂与绿松石在 250~270 °C 或 750~780 °C 发生了某种化学反应生成新矿物种属, 从而使处理后的样品的热稳定性发生了改变. 为解释这一现象, 笔者提取处理后的绿松石样品将其加热至 260 °C、330 °C 和 750 °C、780 °C, 分别进行 XRD 测试并研究处理后样品在相应温度段的物相结构特征.

对处理后样品 N-2 在 260 °C、330 °C、750 °C 和 780 °C 四个温度段的 XRD 测试分析(图 6)可知: 260 °C 时, XRD 谱线显示样品中主要矿物成分仍为绿松石, 绿松石样品中磷酸铝胶粘剂与绿松石并没有发生化学反应生成新矿物种. 样品加热到 330 °C 时, 衍射谱线完全消失, 对应差热失重曲线上的强吸热反应阶段, 表明样品结构已被破坏, 与天然绿松石现象一致(李新安等, 1984; 陈全莉等, 2008). 继续加热至 750 °C 时, XRD 图谱上出现新的衍射峰, 谱线本底基线形态起伏变化较大, 衍射谱线清晰明了, 表明生成了新的化合物. 在 15 °C < 2θ < 25 °C 间, 出现了 2 个较强的衍射峰, 对应 d 值分别为 4.1311 和 4.3582; 30 °C < 2θ < 40 °C 间出现了一个较弱的衍射峰, 对应的 d 值为 2.5329. 在 780 °C 时, 衍射峰基本没有发生变化, 生成了一种新结构的化合物 Al-PO₄. 这一结论与陈全莉等(2008)及姜泽春等(1983)

对绿松石热性能研究中的高温相变结果一致. 说明充填处理后绿松石的吸热和放热温度较处理前均有不同程度的降低, 主要是由于添加的磷酸铝结合剂与绿松石机械混合所造成.

3 结论

(1) 浸胶充填处理后磷酸铝结合剂呈凝胶状分布在绿松石原有的微孔隙间, 使疏松绿松石近表面孔隙被完全充填, 减少了光的散射, 从而使其颜色加深. 处理后绿松石微晶晶形较处理前模糊, 边棱表现圆滑, 绿松石与磷酸铝结合剂在粘合过程中, 部分微晶发生微弱的溶解重结晶反应. (2) 处理后绿松石分子结构和矿物组构与处理前天然绿松石一致, 但产生了一定程度的非晶质化; 处理后绿松石中非晶质化的产生与磷酸铝结合剂的填充作用有关, 即磷酸铝胶粘剂在固化过程中脱水形成无机高分子网络结构. (3) 处理后的绿松石吸热和放热反应温度较处理前天然绿松石相比均有一定程度的降低, 主要是由于添加的磷酸铝胶粘剂具有较低的吸热反应温度所致.

References

Chen, Q. L., Qi, L. J., Yuan, X. Q., et al., 2008. Thermal property of the apatite pseudomorphic turquoise. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 33(3): 416—422 (in Chinese with English abstract).

Chen, Q. L., Qi, L. J., Zhang, Y., 2006. IR absorption spectrum representation of turquoise, treated turquoise and imitation. *Journal of Gems and Gemmology*, 8(1): 9—12 (in Chinese with English abstract).

Frost, R. L., Reddy, B. J., Martens, W. N., et al., 2006a. The molecular structure of the phosphate mineral turquoise—a Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 788(1—3): 224—331.

Frost, R. L., Reddy, B. J., Weier, M. L., et al., 2006b. Ultra-violet-visible, near infrared and mid infrared reflectance spectroscopy of turquoise. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14(4): 241—250.

Jalili, M. M., Moradian, S., Hosseinpour, D., 2009. The use of inorganic conversion coatings to enhance the corrosion resistance of reinforcement and the bond strength at the rebar/concrete. *Construction and Building Materials*, 23(1): 233—238.

Jiang, Z. C., Chen, D. M., Wang, F. Y., et al., 1983. Thermal properties of turquoise and its intergrowine minerals in a certain district of China. *Acta Mineralogica Sinica*, 3:

198—206 (in Chinese with English abstract).

Klein, C., Werner, G., 1994. Turquoise gem material, natural and various modifications and substitutes. *International Mineralogical Association (16th general meeting)*, 16: 207.

Koivula, J. I., Kammerling, R. C., 1999. The identification of Zachery-treated turquoise. *Gems and Gemmology*, 35(1): 4—16.

Krotki, S., 2002. An examination of crystallized turquoise from Lynch Station, Virginia. *Rocks and Minerals*, 77(5): 346—347.

Li, S. J., Liang, J. F., Wang, L. D., et al., 1997. Research trends of phosphoric acid adhesives. *Shenyang Chemical Industry*, 2: 7—10 (in Chinese with English abstract).

Li, X. A., Wang, F. Y., Zhang, H. F., 1984. Structural characteristics of water in turquoise. *Acta Mineralogica Sinica*, 1: 78—83 (in Chinese with English abstract).

Li, Y. H., Zhang, A. Y., Yang, Z., 1994. Study on turquoise filling with glue. *Jewellery Science and Technology*, 6(1): 28—29 (in Chinese).

Qi, L. J., Yan, W. X., Yang, M. X., 1998. Turquoise from Hubei Province, China. *The Journal of Gemmology*, 26(1): 1—12.

Sofi, M., Van Deventer, J. S. J., Mendis, P. A., et al., 2007. Bond performance of reinforcing bars in inorganic polymer concrete (IPC). *Journal of Materials Science*, 42(9): 3107—3116.

Yang, H. S., Herve, A., Jon, K., 2005. Phosphate polymerizable adhesion promoters. *JCT Coatings Tech.*, 2(13): 44—52.

Zhou, J. H., Yuan, X. Q., 2008. Study on modification of loosen turquoise by inorganics filling and cementation. *Journal of Gems and Gemmology*, 10(3): 31—35 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

陈全莉, 亓利剑, 袁心强, 等, 2008. 具磷灰石假象绿松石的热性能. *地球科学——中国地质大学学报*, 33(3): 416—422.

陈全莉, 亓利剑, 张琰, 2006. 绿松石及其处理品与仿制品的红外吸收光谱表征. *宝石和宝石学杂志*, 8(1): 9—12.

姜泽春, 陈大梅, 王辅亚, 等, 1983. 湖北、陕西一带绿松石的热性能及其共生矿物. *矿物学报*, 3: 198—206.

李师军, 梁金芳, 王丽达, 等, 1997. 磷酸系无机粘合剂的研究动态. *沈阳化工*, 2: 7—10.

李新安, 王辅亚, 张慧芬, 1984. 绿松石中水的结构特征. *矿物学报*, 1: 78—83.

李友华, 章安玉, 杨照, 1994. 绿松石加胶改色的研究. *珠宝科技*, 6(1): 28—29.

周金花, 袁心强, 2008. 疏松绿松石的无机物充填胶结改性研究. *宝石和宝石学杂志*, 10(3): 31—35.