

具磷灰石假象绿松石的热性能

陈全莉¹, 亓利剑¹, 袁心强¹, 陈敬中²

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

摘要: 绿松石的热性能分析在对其水的结构特征、呈色机理等的研究中具有重要指示作用。采用热重—差热分析(TG-DSC)、红外光谱(IR)和X—射线粉晶衍射(XRD)分析方法, 对安徽马鞍山具磷灰石假象绿松石的热性能特征进行了研究。研究结果显示从室温到1100℃, 假象绿松石的热相变可划分为6个变化阶段: 100~200℃时, 为吸附水脱水阶段; 250~330℃, 假象绿松石中羟基和晶格水分子脱失; 330~750℃为非晶态物相阶段; 约750℃时为新物相形成阶段; 750~1100℃为具磷石英结构磷酸铝的形成阶段; 1100℃时磷酸铝的结晶有序度增加。假象绿松石结构及水的存在形式、总量和结合方式制约和影响颜色的变化。

关键词: 假象绿松石; 磷酸铝; 热性能。

中图分类号: P619.28

文章编号: 1000-2383(2008)03-0416-07

收稿日期: 2008-03-10

Thermal Property of the Apatite Pseudomorphic Turquoise

CHEN Quan-li¹, QI Li-jian¹, YUAN Xin-qiang¹, CHEN Jing-zhong²

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

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

Abstract: The study of the apatite pseudomorphic turquoise's thermal property plays a significant role in the investigation of the coloring mechanism and the structural characteristics of water in turquoise. In this paper, thermal property of the apatite pseudomorphic turquoise from Maanshan, Anhui Province, has been studied by using the thermogravimetric and thermal analysis (TG-DSC), infrared (IR) spectrum and X-ray powder (XRD) diffraction. From room temperature to 1100℃, its thermal phase transformation can be divided into six stages: 100–200℃, the removal of the absorption water; 250–330℃, the release of the hydroxyl and lattice water; 330–750℃, the formation of non-crystalline structure; about 750℃, a new phase formed; 750–1100℃, the generation of aluminum phosphate with tridymite structure, and 1100℃, the degree of crystalline order of aluminum phosphate is improved. The color of pseudomorphic turquoise is controlled by the structure, the existence form and total amount of water, together with the binding mode of water molecules.

Key words: apatite pseudomorphic turquoise; aluminum phosphate; thermal property.

绿松石是最古老的宝石材料, 又名土耳其玉, 是一种价值很高的宝石。对一般的绿松石, 目前已有较深入的研究(张慧芬等, 1982; 姜泽春等, 1983; 李新安等, 1984; Qi *et al.*, 1998; Kolitsch and Gester, 2000)。具磷灰石假象的绿松石(以下简称假象绿松石), 则是一种较罕见的绿松石品种, 其具有磷灰石完整的晶体形态, 单体多保留由原磷灰石六

方柱和六方双锥组合的聚形, 少数呈连生晶体。在国内外已发现的绿松石矿中, 除我国安徽马鞍山产出的绿松石具磷灰石假象外, 其他尚未见报道。假象绿松石是在19世纪80年代中期发现的, 岳德银(1995)对此类绿松石矿物学特征和矿床成因进行了较详细的研究, 认为该区假象绿松石属风化淋滤型成因; 杨晓勇等(1997)和 Yang *et al.* (2003)对该区

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(No. 2005ABA005); 中国地质大学研究生学术创新与探索基金。

作者简介: 陈全莉(1982—), 女, 博士研究生, 宝石学专业。E-mail: chenquanli_0302@163.com

不同类型绿松石,包括假象绿松石进行了矿物化学、稀土元素地球化学研究,讨论了不同类型的绿松石矿石元素富化和亏损的原因;陈全莉和亓利剑(2007)对该类型绿松石水的振动光谱特征进行了较深入的研究,认为绿松石中部分水分子已与 Cu^{2+} 结合成 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 水合离子;而有关其热相变尚未见有报道和研究.为此,笔者选择安徽马鞍山大王山矿区假象绿松石作为研究对象,利用差热分析、红外吸收光谱和X射线粉晶衍射分析方法对该类绿松石在不同加热温度下的红外吸收光谱、热结构特征及其物相进行了研究,为绿松石中水的结构特征、呈色机理等的研究提供了重要的理论依据.

1 矿床地质背景

马鞍山地区的绿松石矿床产出在一系列大、中型铁矿床的风化壳中,是与铁矿床伴生的非金属矿种.该区绿松石是与陆相火山作用密切相关的“玢岩”型铁矿床的伴生产物.由于后期热液作用的影响,不仅火山岩受到了改造,连铁矿主体也受到改造,使得在铁矿体内或旁侧构造裂隙发育部位的铁矿在低温热液作用条件下与火山岩石中的磷灰石、铁矿石中的黄铁矿等矿物发生作用,形成绿松石矿石,并形成了诸如丁山、凹山、大王山和笔架山一带的绿松石矿(岳德银,1995;杨晓勇等,1997;Yang *et al.*, 2003).其中丁山-凹山是绿松石矿的富集地段,向北至笔架山矿化减弱.绿松石矿主要赋存在磁铁矿体的氧化带内及两侧蚀变火山岩石中,产出规模相对较大.假象绿松石则主要见于大王山铁矿的风化壳中.

大王山的绿松石主要呈假象、细脉状和结核状

3种形式产出,其中假象绿松石占15%~20%,它们仅产在蚀变的磷灰石-磁铁矿-阳起石伟晶岩脉中,呈半自形至自形柱状体产出.绿松石矿化带主要受铁矿脉和断裂构造所控制,通常在该区磁铁矿氧化带潜水面之上约50m范围内.

2 实验研究

2.1 样品及样品处理

分别选取安徽马鞍山大王山矿区假象绿松石和结核状绿松石样品(表1).首先在偏光显微镜下初步分析,确定其矿物成分和结构,而后将有代表性的样品破碎至80 μm 、在双目体视显微镜下筛选,尽可能精选纯净样品,将纯净样品在玛瑙研钵中研磨至150 μm 待测.化学分析结果显示,样品中含有微量的钙、镁、钠、钾等元素和一定量的 SiO_2 .该区假象绿松石的主要化学组分为: Al_2O_3 为35.54%~36.40%, CuO 为7.80%~8.32%, P_2O_5 为33.80%~33.91%, Fe_2O_3 为1.32%~2.06%, H_2O 为19.49%~20.09%.

2.2 实验方法与条件

选取样品在高温马弗炉中分别加热至200、250、300、310、330、350、400、500、600、750、780、1000和1100 $^\circ\text{C}$,各温度段中样品均恒温1h后冷却至室温.

采用德国(NETZSCH)STA409-QMS高温热分析仪对样品进行差热分析,室温为-1100 $^\circ\text{C}$, Al_2O_3 为参比物,升温速率为15 $^\circ\text{C}/\text{min}$.应用Nicolet550傅立叶变换红外光谱仪及镜面反射附件,采用反射法分段测试的方法(即分为4000~2000 cm^{-1} 和2000~400 cm^{-1} 两段)对不同温阶的

表1 大王山矿区绿松石的宝石学特征

Table 1 Gemmology Features of turquoises in Dawangshan area

样品	颜色	形态	密度 (g/cm^3)	折射率	其他特征
Tp-1	蓝绿色	六方柱状-六方双锥聚形	2.703	1.62	颜色均匀,瓷状光泽,不透明,质地致密,瓷状断口,可见灰白色不规则网脉状细纹
Tp-2	浅蓝绿	六方柱状-六方双锥聚形	2.671	1.61	颜色较均匀,局部具白色的斑点,土状光泽,不透明,质地较为疏松,纯净
Tp-3	淡天蓝	六方柱状-六方双锥聚形	不易测	不易测	颜色均匀,土状光泽,不透明,质地很疏松,纯净
Tn-1	天蓝色	结核状	2.684	1.61	颜色均匀,蜡状光泽,不透明,质地致密,局部含灰白色的围岩杂质
Tn-2	浅蓝色	结核状	不易测	不易测	颜色不均匀,局部稍带点白色,土状光泽,不透明,质地较疏松,纯净

样品进行测试,扫描次数为 32 次,测得的红外反射光谱经 Dispersion 校正或 K-K 变换为红外吸收光谱.应用日本 RIGAKU D/MAX-3B 对不同温度段的样品进行 XRD 测试;采用 Cu 靶、Ni 滤片,狭缝为 0.3 mm,管电压/管电流为 30 kV/30 mA,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,平滑点数为 21.

3 测试结果与讨论

3.1 差热分析

如图 1 所示,其中 T_{p-1} 、 T_{n-1} 为致密的假象和结核状绿松石,分别为蓝绿色和天蓝色,128~130.7 $^\circ\text{C}$ 间弱的吸热谷为上述 2 类绿松石中吸附水脱失的表征,为矿物发生微弱的吸热反应所致.此时随着吸附水的脱失,绿松石的颜色变淡.样品 T_{p-2} 、 T_{n-2} 较 T_{p-1} 、 T_{n-1} 疏松,颜色为浅蓝绿和浅蓝色,由于吸附水主要赋存于矿物的微裂隙中及矿物表面,而差热分析样为粉末样,使部分吸附水在研磨过程中已经散失,故 100~200 $^\circ\text{C}$ 间的吸热反应不明

显.303.9~309.0 $^\circ\text{C}$ 时,DSC 曲线出现大而深的吸热谷,发生强吸热反应,这时主要脱失结晶水和结构水,绿松石发生分解,结构被破坏.结晶水和结构水分别以中性水分子和羟基的形式存在于晶体结构单元中,是绿松石晶体结构中水的主要类型.而绿松石颜色由鲜艳的天蓝色、蓝绿色变为灰蓝色和灰绿色,说明了绿松石中水的总量和结合方式在一定程度上制约着绿松石的颜色.

加热至 780~820 $^\circ\text{C}$,假象和结核状绿松石颜色均变成棕褐色,矿物出现强放热反应,DSC 曲线显示锐而强的放热峰,表征绿松石结构被彻底破坏,以致矿物结构发生调整,并开始伴有新物相的生成.实验还表明,结构较致密的绿松石 T_{p-1} 、 T_{n-1} 的相变温度(788.5~792.6 $^\circ\text{C}$)比结构较疏松绿松石 T_{p-2} 、 T_{n-2} 的(812.0~814.5 $^\circ\text{C}$)低,是由于两者成分和结构上的差异导致的.

3.2 XRD 分析

由图 2 可知,室温下假象绿松石样品 T_{p-1} 、 T_{p-2} 、 T_{p-3} 及结核状绿松石 T_{n-1} 的衍射图谱非常相似,均具有绿松石共同的特征衍射谱线; d 值分别为 3.674 6($I/I_0=100$),2.904 8($I/I_0=83$),3.438 4($I/I_0=52$);3.676 1($I/I_0=100$),2.904 8($I/I_0=78$),3.433 5($I/I_0=52$);3.676 1($I/I_0=100$),2.903 0($I/I_0=77$),3.429 6($I/I_0=54$)和 3.679 1($I/I_0=100$),2.903 0($I/I_0=82$),3.433 5($I/I_0=55$),与标准绿松石的衍射数据一致.

3.3 红外吸收光谱特征及谱带归属

图 3 所示,所测假象和结核状绿松石的红外吸收谱带主要出现在 3 510~3 400 cm^{-1} 、3 300~3 000 cm^{-1} 、1 500~1 000 cm^{-1} 和 800~450 cm^{-1} 范围内.室温下,假象绿松石样品 T_{p-1} 、 T_{p-2} 、 T_{p-3} 与结核状绿松石 T_{n-1} 的红外吸收谱带特征基本相似.

绿松石是一种含铜、铝和水的磷酸盐多晶集合体宝石,故 OH^- 、 H_2O 及 PO_4^{3-} 集团的振动模式和频率决定绿松石红外光谱的主要特征.

3 510~3 400 cm^{-1} 的红外吸收谱带归属为 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动所致, $\nu(\text{M}_{\text{Fe,Cu}}-\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动致红外吸收谱带出现在 3 300~3 000 cm^{-1} 间,1 634 cm^{-1} 、839 cm^{-1} 附近的红外吸收谱带分别归属于 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 弯曲振动和 $\delta(\text{OH})$ 弯曲振动,1 500~1 000 cm^{-1} 、800~450 cm^{-1} 间的红外谱带分别归属为 P-O 伸缩和弯曲振动模式(张慧芬等,1982; Ray

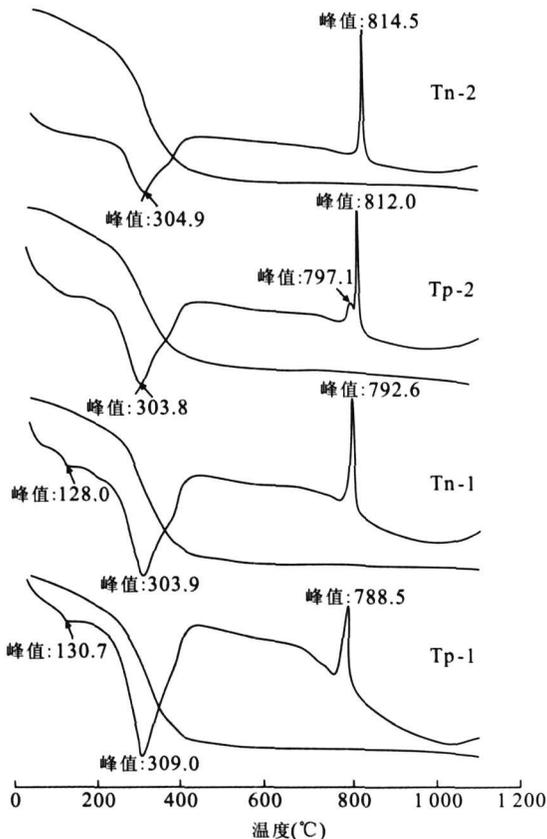


图 1 绿松石差热曲线图

Fig. 1 Different thermal analysis of turquoises

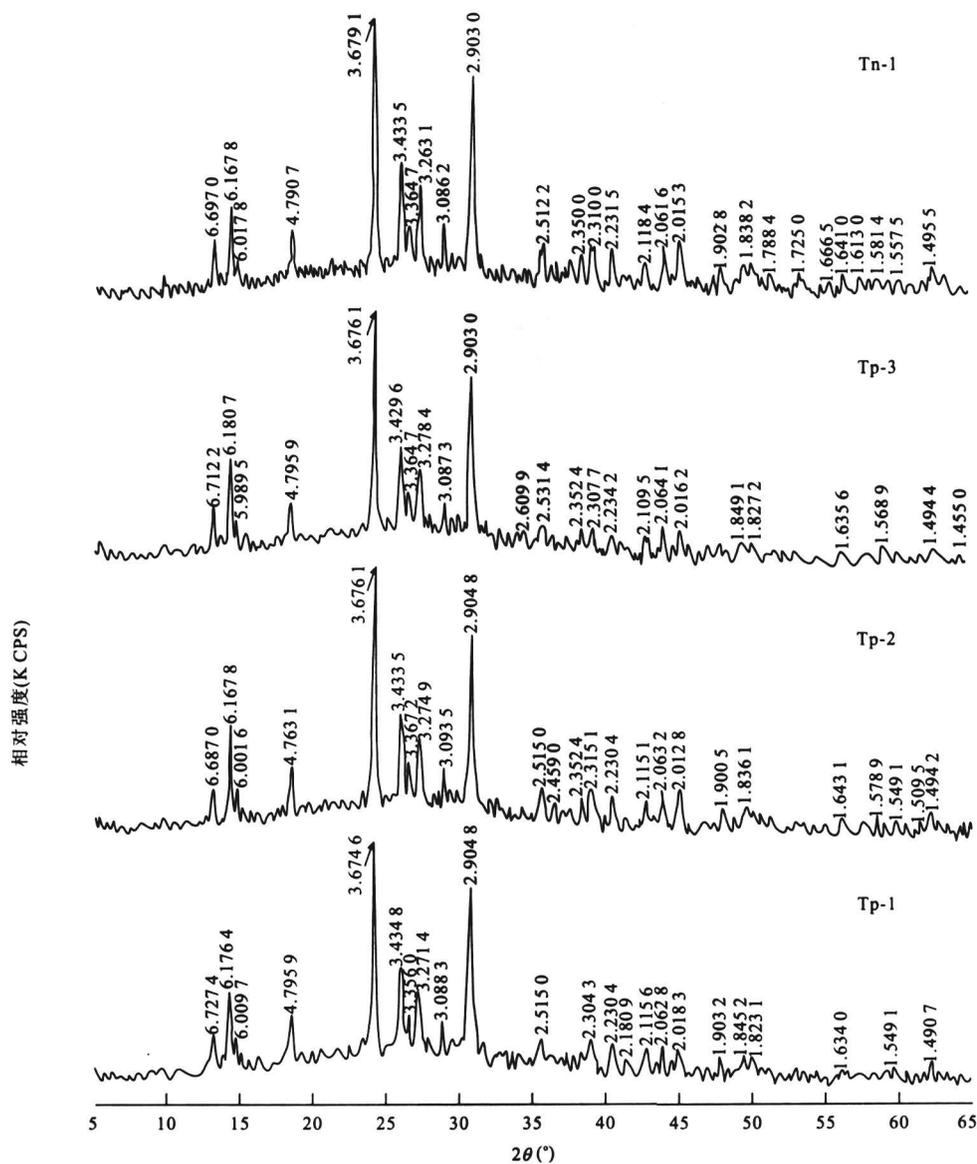


图2 室温下绿松石的X射线粉晶衍射图

Fig.2 XRD patterns of the turquoises at room temperature

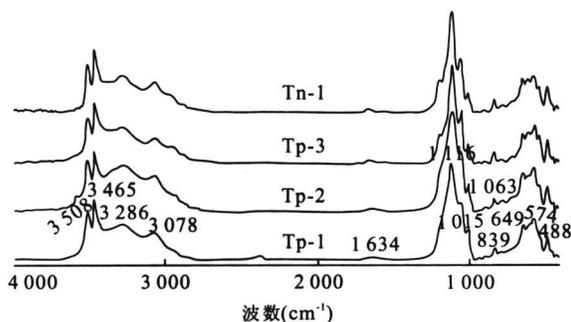


图3 室温下绿松石的红外光谱

Fig.3 IR absorption spectra of turquoises at room temperature

以假象绿松石 Tp-1 为例,由 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动导致的红外吸收谱带为 3508 cm^{-1} 、 3465 cm^{-1} , 其中 $\nu(\text{M}_{\text{Fe,Cu}}-\text{H}_2\text{O})$ 的伸缩振动出现在 3286 cm^{-1} 、 3078 cm^{-1} 处,并被由吸附水 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 的伸缩振动致红外吸收舒宽谱带所包络. $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动致红外吸收谱带为 1116 cm^{-1} 、 1063 cm^{-1} 、 1015 cm^{-1} , $\delta(\text{OH})$ 弯曲振动致红外吸收谱带则出现在 839 cm^{-1} 处. 由磷酸根基团 $\nu_4(\text{PO}_4)$ 弯曲振动致红外吸收谱带主要为 649 cm^{-1} 、 574 cm^{-1} 、 488 cm^{-1} .

3.4 变温红外吸收光谱分析

图4为假象绿松石样品 Tp-1 在不同温度下的红外光谱,可以看出,在室温为 $\sim 200^\circ\text{C}$, 假象绿松

et al., 2006; Reddy et al., 2006).

石的红外光谱基本上未发生变化, 250~400 °C 之间加热样品的红外光谱则发生了明显变化, 表征了假象绿松石结构的破坏和水的脱失。

2 500~4 000 cm^{-1} 间, $\nu(\text{OH})$ 和 $\nu(\text{M}_{\text{Fe,Cu}}-\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动谱带的吸收强度随温度升高, 谱带数目减少, 强度减弱。250 °C 时, $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动和 $\nu(\text{M}_{\text{Fe,Cu}}-\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动致红外吸收谱带减弱, 说明结晶水和结构水逐渐脱失。300 °C 时, $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动致红外吸收谱带数目减少, 谱峰频率改变; $\nu(\text{M}_{\text{Fe,Cu}}-\text{H}_2\text{O})$ 伸缩振动谱带消失, 表征结构水完全脱失。400 °C 时, 假象绿松石中的水完全脱失, $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动谱带消失, 假象绿松石发生分解, 结构破坏。

随温度升高, 1 500~2 000 cm^{-1} 间 $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 弯曲振动谱带的吸收强度逐渐减弱乃至消失。

500~2 000 cm^{-1} 间(图 4c), $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动随温度升高, 谱带数目减少, 谱峰频率移向高频, 400 °C 时, $\nu_3(\text{PO}_4)$ 伸缩振动谱带趋于平滑, 绿松石的结构趋于非晶态(姜泽春等, 1983)。 $\delta(\text{OH})$ 弯曲振动谱带的吸收强度随温度升高逐渐减弱乃至消失, 与 1 500~4 000 cm^{-1} 间假象绿松石中水的脱失变化一致。

对比假象绿松石随温度升高颜色的变化, 在室温为~400 °C 时, 假象绿松石的颜色由蓝绿色度为灰绿色, 与差热分析结论一致, 进而说明绿松石中结晶水和结构水的脱失, 影响和制约着绿松石的颜色。

3.5 加热样品的 X 射线粉晶衍射分析

图 5a 显示, 假象绿松石样品 Tp^{-1} 加热到 200 °C 时, 衍射图谱基本无变化, 只是个别衍射峰强

度有所降低, 对应的 d 值分别为 3.664 6、2.895 9。加热到 250~310 °C, 衍射峰强度开始下降, 衍射角和 d 值均开始发生变化, 有的衍射峰开始消失。当样品加热到 330 °C 时, 衍射谱线完全消失, 相当于差热曲线上的强吸热反应温度, 对应假象绿松石中结晶水和结构水的逸出, 表明其结构已完全破坏, 结构趋于非晶态。样品继续加热, 假象绿松石即变成非晶态, 结果与变温红外吸收光谱显示一致。

继续加热到 600 °C 时, 衍射图谱平滑化, 没有衍射峰出现(图 5b), 表明其结构仍为非晶态。直到 750 °C, 开始出现新的衍射峰, 图谱本底基线形态起伏变化较大, 衍射谱线清晰明了, 生成了新的化合物。在 $15^\circ < 2\theta < 25^\circ$ 间, 出现了两个较强的衍射峰, 对应 d 值分别为 4.130 9 和 4.358 8; $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ 间出现了一个较弱的衍射峰, 对应的 d 值为 2.533 8。在 780 °C 时, 衍射峰基本没有发生变化, 继续加热至 1 000 °C, 衍射线峰的强度迅速增加, 出现了 9 个清晰的衍射峰, 对应的 d 值分别为 4.343 7、4.111 1、3.894 0、2.860 7、2.518 5、2.438 9、2.023 1、1.651 9 和 1.557 1, 生成了一种新的具磷石英(特征 d 值为: 4.360、3.840、2.990、4.140、2.510)结构的化合物磷酸铝。从 780 °C 到 1 100 °C, 具磷石英结构的磷酸铝特征衍射峰强度不断增强。1 100 °C 时, 矿物衍射峰尖锐清晰, 磷酸铝的结晶度和含量逐渐增加, d 值分别为 4.351 2、4.131 1、4.084 2、3.848 6、2.444 8、2.868 4。

400 °C~600 °C~780 °C~1 100 °C, 假象绿松石颜色由浅灰绿色—灰绿色—灰褐色直至深褐色, 对比粉晶衍射及差热分析结果, 其结构的转变也直接

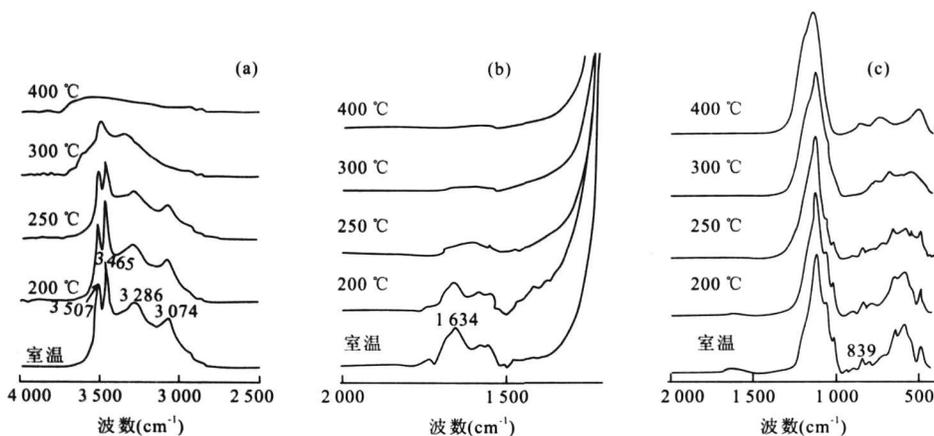


图 4 假象绿松石的变温红外吸收光谱(b 图谱局部放大)

Fig. 4 IR absorption spectra of pseudomorphous turquoise at different temperatures

假象绿松石 $\xrightarrow{100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 吸附水脱失, 无结构变化
 $\xrightarrow{250\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 羟基和晶格水分子脱失, 结构破坏
 $\xrightarrow{330\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 非晶态结构 $\xrightarrow{\text{约 } 750\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 出现新的化合物
 $\xrightarrow{750\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 磷石英结构的磷酸铝形成

室温 $\sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 在粉晶衍射图谱中未见有铜的氧化物(Cu_2O)及其他化合物的衍射谱线, 故推测假象绿松石中铜的热相变产物还需在更高的温度下才能结晶, 具体的判断还有待更深入的研究。

References

- Chen, Q. L., Qi, L. J., 2007. Study on the vibrational spectra characters of water in turquoise from Maanshan. *J. Mineral. Petrol.*, 27(1): 30–35 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, Z. C., Chen, D. M., Wang, F. Y., et al., 1983. Thermal properties and its mineral symbiotic of turquoise of Hubei and Shaanxi areas. *Acta Mineralogica Sinica*, 3: 198–203 (in Chinese with English abstract).
- Kolitsch, U., Giester, G., 2000. The crystal structure of faustite and its copper analogue turquoise. *Mineralogical Magazine*, 64(5): 905–913.
- Li, X. A., Wang, F. Y., Zhang, H. F., 1984. Structural characteristics of water in turquoise. *Acta Mineralogica Sinica*, 1: 78–81 (in Chinese with English abstract).
- Qi, L. J., Yan, W. X., Yang, M. X., 1998. Turquoise from Hubei Province, China. *The Journal of Gemmology*, 26(1): 1–12.
- Ray, L., Frost, B., Jagannadha, R., et al., 2006. The molecular structure of the phosphate mineral turquoise—A raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 788: 224–331.
- Reddy, B. J., Frost, R. L., Weier, M. L., et al., 2006. Ultra-

violet-visible, near infrared and mid infrared reflectance spectroscopy of turquoise. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14(4): 241–250.

- Yang, X. Y., Wang, K. R., Liu, X. H., 1997. Rare earth element geochemistry of the different types of turquoise from Maanshan area. *Rare Earth*, 18(4): 1–3 (in Chinese with English abstract).
- Yang, X. Y., Zheng, Y. F., Yang, X. M., et al., 2003. Mineralogical and geochemical studies on the different types of turquoise from Maanshan area, East China. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*, 3: 97–112.
- Yue, D. Y., 1995. A study of pseudomorphous turquoise from Maanshan area, Anhui Province. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 14(1): 79–83 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, H. F., Lin, C. Y., Ma, Z. W., et al., 1982. Magnetic properties, characteristic spectra and colour of turquoise. *Acta Mineralogica Sinica*, 3(4): 254–261 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈全莉, 亓利剑, 2007. 马鞍山绿松石中水的振动光谱表征及其意义. *矿物岩石*, 27(1): 30–35.
- 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: 198–203.
- 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: 78–81.
- 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. *稀土*, 18(4): 1–3.
- 岳德银, 1995. 安徽马鞍山地区假象绿松石的研究. *岩石矿物学杂志*, 14(1): 79–83.
- 张慧芬, 林传易, 马中玮, 等, 1982. 绿松石的某些磁性、光谱特性和颜色的研究. *矿物学报*, 3(4): 254–261.