

文章编号: 1009-6248(2004)03-0077-06

绿松石呈色机理初探

栾丽君¹, 韩照信¹, 王朝友², 张玉伟³

(1. 长安大学地球科学与国土资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 中铁一局桥梁处物资管理中心, 陕西 渭南 714000; 3. 辽宁省公路勘测设计公司, 辽宁 沈阳 110005)

摘 要: 矿物的成分、结构和键型是复杂的, 所以引起矿物颜色变化的因素也是复杂的: 一种矿物的颜色往往是多种呈色机制的总效应。绿松石是一种自色玉石, 即它的颜色是由自身的成分和结构决定的。电子探针分析了不同颜色的绿松石的化学成分, 从实验结果看出, 绿松石的颜色主要由 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 离子决定, Cu^{2+} 离子对绿松石的基色——天蓝色起有益作用, 而 Fe^{3+} 起相反作用, 二者含量多少决定了色调的变化特点。这与用晶体场理论和光谱实验观测解释的呈色机制是一致的。差热分析和热分析结果认为, 吸附水和结晶水的存在对绿松石的颜色有一定影响: 吸附水含量较高的样品, 其颜色较深; 当样品经 300°C 灼烧后 (绿松石失去部分或全部结晶水), 其颜色发生明显变化, 由蓝变为黄绿。

关键词: 绿松石; 晶体场理论; 呈色机制; 吸附水; 结晶水

中图分类号: P619.28¹ **文献标识码:** A

1 绿松石中 H_2O 以外的其他成分对颜色的贡献

绿松石又名“土耳其玉”, 是铜和铝的一种碱性磷酸盐矿物, 其晶体化学式为 $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe})_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 成分理论值为: P_2O_5 34.12%, Al_2O_3 36.84%, CuO 9.57%, H_2O 19.47%, 其中的 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 可呈完全类质同像代替, 富铝端员称绿松石, 富铁端员称磷铜铁矿^[1]。 Cu 可被 Zn 作不完全类质同象替代。不同颜色的样品经挑选、磨制成电子探针光片, 采用电子探针分析的方法, 分析数据见表 1。

从实验结果看出, 绿松石随 CuO 含量减小和 Fe_2O_3 含量增加颜色逐渐由天蓝色转变为绿色、黄绿色 (表 2)。实验结果认为绿松石的颜色主要由 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 离子决定, Cu^{2+} 离子对绿松石的基色——天蓝色起有益作用, 而 Fe^{3+} 起相反作用, 决定

了色调的变化, 这与学者张惠芬的结论是一致的^[2]。

表 1 绿松石化学成分表

Tab. 1 Chemical composition of turquoise

化学成分 ($w_B\%$)	Y ₁	Y ₂	Y ₄	Y ₅	栾秉璆分析结果 (1989)
CuO	7.93	2.89	8.55	7.95	7.41
Al ₂ O ₃	32.5	37.87	38.29	37.47	36.68
ZnO	0.14	4.09	0.44	0.21	1.13
Cr ₂ O ₃	0.45	0.055	0.05	0.13	—
Na ₂ O	0.03	0.05	0.007	0.03	—
CoO	0.00	0.005	0.03	0.03	—
SiO ₂	0.05	0.19	0.90	0.88	2.98
V	0.04	0.265	0.02	0.07	—
BaO	0.04	0.125	0.04	0.21	—
Fe ₂ O ₃	8.97	1.43	0.31	2.69	1.72
P ₂ O ₅	34.81	35.745	34.22	34.39	30.60
总计	84.96	82.635	82.83	84.06	80.93

注: 西安地质矿产研究所电子探针室刘文峰分析, 探针型号: JCSA-733; 加速电压: 15 kV; 探针电流: 50 μA ; 光斑: 2 μm ; 校正: 2 A F

收稿日期: 2003-06-23; 修回日期: 2003-12-11

基金项目: 陕西省科委项目 (97D03) “陕西省宝玉石资源调查与研究”

作者简介: 栾丽君 (1976-), 女, 内蒙古开鲁县人, 硕士研究生, 助教, 现从事矿物及材料学教学与研究工作。

表 2 绿松石颜色与成分的关系 (wB%)

Tab. 2 The relationship between color and composition of turquoise (wB%)

样品号	颜色	CuO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CoO
Y ₄	天蓝色	8.55	0.35	0.05	0.03
Y ₅	淡青绿色	7.95	3.03	0.13	0.03
Y ₁	蓝绿色	7.93	10.11	0.45	0.00
Y ₂	苹果绿色	2.89	1.43	0.055	0.005

2 用晶体场理论解释绿松石的呈色机制

绿松石中含有过渡金属 Cu^{2+} 离子, Cu^{2+} 离子是具有未充满的 d 亚壳层的离子, 其能级被晶体场分裂, 晶体场强度具有这样一个值, 其分裂的能级之间的能量间隔相当于光谱的可见、近红外和近紫外区域的能量。矿物颜色形成的各种机制, 其本质是矿物对辐射电磁波的选择性吸收。如吸收范围在可见光谱段内时, 矿物就被染成不同的颜色^[3]。矿物表现出的颜色与被吸收的颜色为互补色。

绿松石的颜色可用晶体场理论来解释。当穿过晶体的单色光波长相当于晶体中一个离子的能级差时, 便发生光能的吸收, 结果在晶体的光学吸收光谱中出现一个吸收带。这些能级是晶体场分裂的离子能级, 能级差是基态能级 (取作零) 与激发态能级之间的间隔。吸收条件是这个差值等于单色光的能量:

$$h\nu = E_{\text{激}} - E_{\text{基}}$$

从基态跃迁到激发态, 相当于一个电子转移到一个激发组态, 或转移到用晶体场离子谱项描述的激发态。吸收带对应于晶体中离子的激发能级的能量, 光学吸收光谱是晶体中离子能级能量的基本实验资

料。

不同颜色的绿松石吸收光谱测定是在西德 LEITZ ORTHOPLAN MPV-3 显微光度计上进行的, 实验中观察到了对呈色有贡献的可见光谱范围 640 nm Cu^{2+} 吸收峰 (图 1), 关于绿松石的吸收光谱,

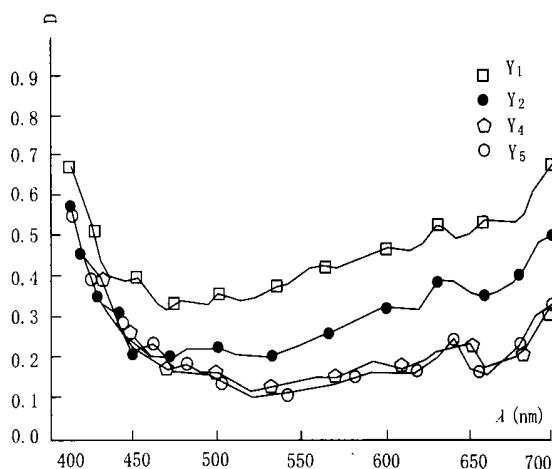


图 1 绿松石吸收曲线

Fig. 1 The curve about absorbance of turquoise

J·迪亚寺 (Diza) 等人曾经报道过绿松石的反射谱^[2], 得到 4 条 Cu^{2+} 离子的晶场谱带, 它们分别位于 1 639 nm、909 nm、741 nm 和 649 nm 处 (表 3)。这些谱带可以用晶体场理论来解释。 Cu^{2+} 离子的电子组态 d^9 , 在立方场中八面体配位的 Cu^{2+} 离子的基态为 2E_g , 具相同多重度的激发态只有一个, 即 ${}^2T_{2g}$ 态。因此, 只有一个自旋允许跃迁。但是由于 Jahn-Teller 效应, 在晶体中 Cu^{2+} 离子总是处在不同程度畸变的位置上, 而这种畸变使得 d 轨道进一步分裂。在绿松石中 Cu^{2+} 的点对称性为 C_i , 根据群论, 这种对称下, d 轨道的轨道简并完全解除, 分裂成 5 个轨道非简并的能级, 它们的不可约表示均为 2A_g ,

表 3 绿松石中 Cu^{2+} 离子晶场谱带的位置Tab. 3 The position of the crystal field spectra of Cu^{2+} ion in turquoise

道相对能量 (cm^{-1})	资料光谱数据 (cm^{-1})	计算结果 (cm^{-1})	实测吸收光谱 (cm^{-1})
$E(x^2 - y^2) = -9\ 016$			
$E(z^2) = -2\ 332$	6 100	$\Delta_1 = 6\ 684$ (1 496 nm)	
$E(xy) = 3\ 296$	11 000	$\Delta_2 = 12\ 312$ (812 nm)	15 625
$E(yz) = 4\ 295$	13 500	$\Delta_3 = 13\ 311$ (715 nm)	(640 nm)
$E(xz) = 6\ 066$	15 400	$\Delta_4 = 15\ 082$ (663 nm)	

注: 光谱数据转引自张惠芬, 1982。

但分别对应不同的能量, Cu^{2+} 离子的 4 条谱带分别是从基态到 4 个激发态的自旋允许跃迁。

对绿松石中 Cu^{2+} 离子的晶场谱, 利用晶体势能进行了计算^[4], 计算结果见表 3。从表 3 可以看出, 理论计算值与实验测量值拟合较好。

图 1 是不同颜色样品的吸收谱。从图 1 可见: 峰值波长随着颜色的不同而变化, 它可以从 620~670 nm。随着铁含量的增加, 绿松石颜色由蓝、绿向黄变化。在可见光区的吸收峰由长波向短波方向移动。

张惠芬等人认为^[2], 低铁绿松石中 Fe^{2+} 离子的含量相对较高。据此推断相对于含铁量高样品的相应吸收峰而言, 在低铁含量样品中 640 nm 峰移向长波方向这一事实, 是由于 Fe^{2+} 离子和 Cu^{2+} 离子吸收峰的叠加而造成的。

从绿松石的吸收谱中可以看出, 各个样品都测到了处于 422 nm 和 435 nm 的吸收峰。这两个峰是由与铝发生类质同像代替的铁离子引起的。随着 Fe^{3+} 含量增加, 峰的宽度逐渐增宽, 如含铁量高的 Y_1 和 Y_5 样品, 这两个峰几乎合成一个较宽的谱带, 从这对峰的位置和锐度判断, 它们是 Fe^{3+} 离子 (d^5 组态) 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_g + {}^4\text{A}_{1g}$ (${}^4\text{G}$) 跃迁。

从绿松石吸收谱可以看到, 640 nm 附近的吸收

带的作用是吸收光的橙色成分。因此, 绿松石的基本色调是蓝色。铁含量 (主要是 Fe^{2+}) 的变化虽能引起这一吸收峰的少量移动, 但不会导致绿松石颜色的很大变化, 铁离子的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_g + {}^4\text{A}_{1g}$ (G) 跃迁引起的一对合在一起的吸收峰, 也不会对绿松石的颜色产生重大影响, 因为 Fe^{3+} 离子的晶场跃迁是自旋禁戒的, 强度很低。通过对绿松石吸收光谱实验观测和理论研究, 笔者认为 Cu^{2+} 离子配位八面体的存在决定了绿松石的基本色调——天蓝色, 而 Fe^{3+} 离子则在绿松石由蓝到绿, 直至黄色的色调变化过程中起到了关键作用。

3 绿松石中结晶水的存在对颜色的影响

据成分分析, 不同色调的绿松石均含有相当数量的水, 平均为 15%~20%。对于绿松石中的水, 本文采用差热分析方法, 对绿松石中水的存在形式和对颜色的可能影响进行了讨论。差热分析仪型号: CRY-2P; 电压: 220V; DTA 量程: $\pm 50 \mu\text{V}$; 升温速率: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。研究中发现, 主要是吸附水和结晶水对绿松石颜色有一定影响。表 4 为绿松石差热分析热效应。绿松石差热曲线见图 2。

表 4 绿松石差热分析热效应
Tab. 4 The thermal effect on DTA of turquoise

样品号	吸热谷 温度范围	峰顶 温度 ($^\circ\text{C}$)	吸热谷 热效应	放热峰 温度范围 ($^\circ\text{C}$)	峰顶 温度 ($^\circ\text{C}$)	放热峰 热效应
	238.3~419.1	332.1	失去结晶水和部分结构水, $A_r = 741.1 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 3\,809.35 \text{ J/g}$			
Y_4 (天蓝)	476.6~556.2	519.9	失去结构水, $A_r = 95.14 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 654.08$	807.9~868.7	842	生成新化合物, $A_r = 28.26 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 169.18 \text{ J/g}$
Y_1 (蓝绿)	244.6~428	333	失去结晶水和结构水, $A_r = 729.98 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 3\,763.3 \text{ J/g}$	772~812.9	790.7	生成新化合物, $A_r = 18.38 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 112.33 \text{ J/g}$
Y_5 (淡青)	244.6~428	344.6	失去结晶水和结构水, $A_r = 680.48 \text{ V} \cdot \text{sec}^\circ\text{C},$ $H = 3\,647.46 \text{ J/g}$	780~813.7	795.7	生成新化合物, $A_r = 4.28 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 26.13 \text{ J/g}$
Y_2 (苹果绿)	157.3~268.2	234	失去结晶水和部分结构水, $A_r = 409.62 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 1\,592.5 \text{ J/g}$	876.2~949.5	914.5	生成新化合物, $A_r = 56.79 \text{ V} \cdot \text{sec},$ $H = 330.29 \text{ J/g}$

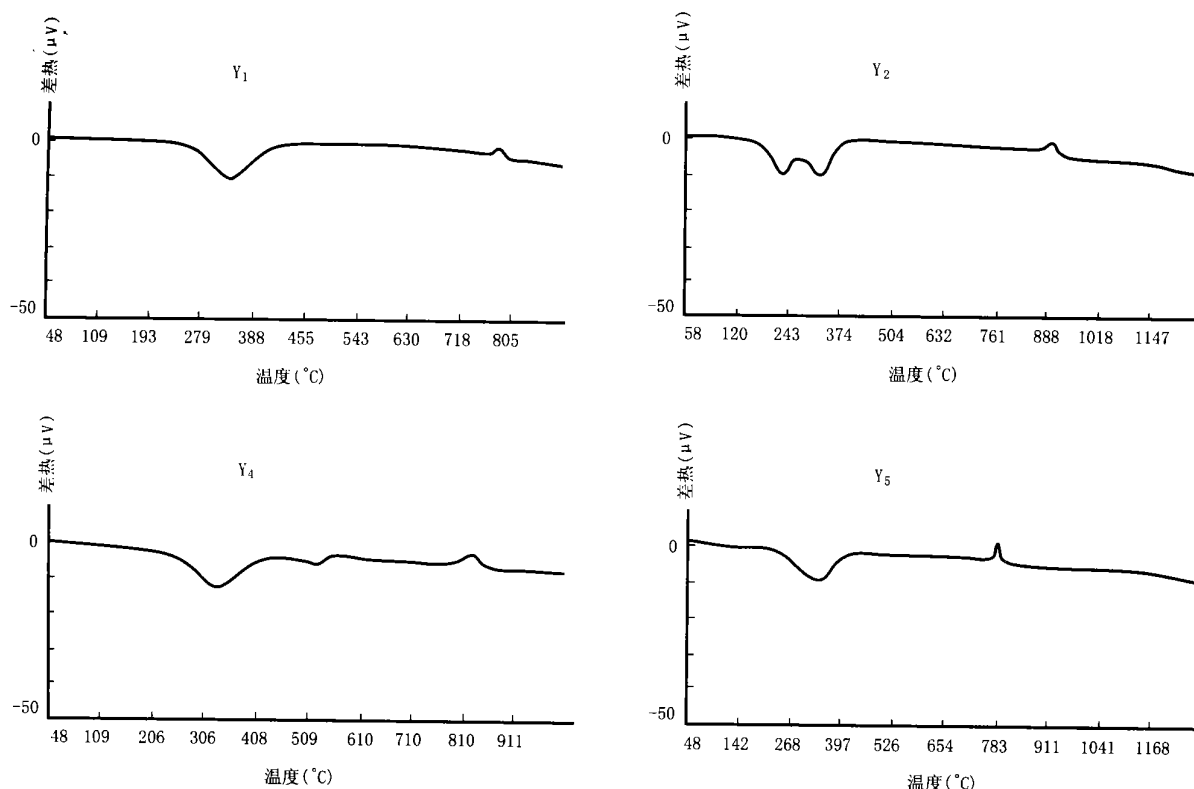


图2 绿松石差热曲线

Fig.2 The curves on the DTA of turquoise

绿松石差热曲线主要有失去结晶水、结构水和生成新化合物 3 个热效应。但对应于不同样品, 热效应出现的温度也有差异。绿松石脱失吸附水、结晶水和结构水的温度大致为 157~ 556.2 °C, 不同样品, 其吸热谷位置和宽度也不同。随颜色由天蓝色转变为黄绿色, 绿松石失去结晶水和脱羟基的温度逐渐低, 吸热谷范围也逐渐增宽(表 4)。样品 Y₁ 和 Y₅ 脱失结晶水和结构水的吸热谷没有分开, 连在了一起, 说明绿松石在没有完全失去结晶水时就开始脱羟基, 直到结晶水和羟基完全失去。从开始失去结晶水, 绿松石结构就遭到破坏, 伴随整个失水过程, 结构不断被破坏。在整个失水过程中, 绿松石颜色由天蓝色转变为黄绿色, 直到褐色。加热至 772~ 949.5 °C 时出现强度不大的放热峰, 这证明其产生了新的化合物(据依万诺娃, 1974)^[5]。不同绿松石样品产生新化合物的温度也不同。绿松石的晶体结构中有由 4 个羟基和两个结晶水与二价铜离子构成的畸变八面体, Cu(OH)₄(H₂O)₂。原子间距 Cu - (OH) (4) (H₂O) (2) = 0.192 nm, 0.192 nm,

0.211 nm, 0.211 nm, 0.242 nm, 0.242 nm。在畸变八面体中, Cu²⁺ 离子与水的距离为 0.2422 nm, 远大于它与羟基的距离(分别为 0.1915 nm 和 0.2109 nm), 表明结晶水比羟基易失去。Al-八面体中亦有类似情况。Al 在晶体结构中有 3 种结晶学位置, 原子间距分别为: Al_I-O (2) - (OH) (3) H₂O = 0.181 nm, 0.182 nm, 0.186 nm, 0.196 nm, 0.201 nm, 0.194 nm; Al_{II}-O (2) (OH) (3) H₂O = 0.181 nm, 0.183 nm, 0.184 nm, 0.190 nm, 0.191 nm, 0.216 nm; Al_{III}-O (2) (OH) (3) H₂O = 0.188 nm, 0.189 nm, 0.190 nm, 0.190 nm, 0.191 nm, 0.216 nm。由于结晶水与 Al (Fe³⁺) 间距长, 键力弱, 易失去; OH⁻ 与 Al (Fe³⁺) 间距短, 键力强, 较难失去。

从差热分析实验中发现, 当样品经 300 °C 灼烧后(绿松石失去部分或全部结晶水), 其颜色发生明显变化: 由蓝变为黄绿。这说明结晶水的存在对颜色有影响。绿松石失去结晶水后, 分子结构发生了变化(曼雷, 1950)^[6]。因此, 随着结构的改变, 颜

色也相应发生了变化。

4 吸附水对绿松石颜色的影响

吸附水的存在对绿松石的颜色具有很大的影响。吸附水含量较高的样品, 其颜色较深。如新鲜的绿松石的颜色要比在空气中长期放置的绿松石颜色深, 因为它的吸附水含量比较高。这与有色织物放入水中, 它的颜色要比在空气中深是一个道理。

因为绿松石是由铜和铝的含水磷酸盐矿物组成的多晶集合体玉石, 这种玉石材料均具有一定的空隙度, 然而, 空隙度的大小直接影响绿松石的一系列物理性质, 绿松石材料的多孔性造成绿松石的吸附性, 易吸附一些污染物, 从而造成颜色的改变; 绿松石的空隙直接影响其颜色外观, 绿松石间的空隙被空气所充填, 若空隙径大于可见光波长, 那么会造成光的散射, 散射光再合并使绿松石呈现白色, 即使材料本身有颜色, 由于散射作用使颜色变浅变淡, 相反, 如果这些空隙被水充填, 一则在松石和水的界面发生折射; 二则由于水的充填减小了空隙径, 使粗糙表面光滑程度提高, 从而减弱漫反射作用, 颜色会变深变浓。

5 绿松石的优化处理方法

我们知道, 绿松石优化处理的方法有注入处理法^[7]、加胶改色法^[8]等, 无论哪一种方法最基本的原理都是有效地降低绿松石的空隙度, 从而增强绿松石的抗污染能力, 提高绿松石的稳固性, 改善绿松石的可切割性和抛光性能, 使绿松石的颜色外观得到改善^[9]。

现在我们介绍一种不同的改善方法, 也是国内目前一种常用的方法, 这种方法简单、成本低。它是把颜色差的如灰绿色、黄绿色绿松石放在浓盐酸中浸泡若干小时后, 绿松石变成淡蓝色。为了研究它的改善机理, 我们分别把不含杂质的纯天然蓝色、蓝绿色绿松石放在同样的浓盐酸中浸泡, 结果发现纯天然蓝色绿松石颜色基本没有发生变化, 蓝绿色绿松石变化明显, 成了淡蓝色, 再分别向反应后的产物中加氢氧化钠, 纯天然蓝色绿松石有少许变成红褐色沉淀, 证明有 Fe^{3+} 存在, 蓝绿色绿松石生成的红褐

色沉淀偏多。

总结改善机理如下:

(1) 浓盐酸与绿松石中的铁质、碳质等杂质充分反应, 从而剩下绿松石的蓝颜色。

(2) 绿松石中发生类质同像代替的 Fe^{3+} 也参与了与浓盐酸的反应。

6 几点认识

(1) 绿松石中除 H_2O 以外化学成分对绿松石的颜色起主要贡献: 绿松石的颜色主要由 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 离子决定, Cu^{2+} 离子对绿松石的基色—天蓝色起有益作用, 而 Fe^{3+} 起相反作用, 二者含量多少决定了色调的变化的程度与特点。

(2) 晶体场理论定量的解释 Cu^{2+} 离子配位八面体如何决定了绿松石的基本色调——天蓝色。而 Fe^{3+} 离子则在绿松石由蓝到绿, 直至黄色的色调变化过程中起到了关键作用。

(3) 当绿松石失去部分或全部结晶水后, 颜色发生明显变化: 由蓝变为黄绿。这是因为绿松石失去结晶水后, 分子结构被破坏, Cu^{2+} 离子晶体场改变而使晶体场势能发生变化, 对光的选择性吸收发生改变而导致颜色发生变化。

(4) 吸附水含量较高的样品, 其颜色较深。目前分析这主要是由于水的充填使绿松石空隙径变小, 减小漫反射强度的缘故。

(5) 用浓盐酸进行绿松石颜色的改善机理为浓盐酸分别与绿松石中铁质杂质和发生类质同像代替的铁发生了反应。

参考文献:

- [1] 潘兆橹, 等. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1998
- [2] 张惠芬, 等. 绿松石的某些磁性、光谱特征和颜色的研究 [J]. 矿物学报, 1982 (4)
- [3] [苏] A·S·马尔福宁 (李高山译). 矿物物理学导论 [A]. 北京: 地质出版社, 1984
- [4] 李高山, 李英堂. 量子矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1994
- [5] 辽宁省地质局中心实验室. 矿物差热分析 [M]. 北京: 地质出版社, 1975

- [6] 李新安. 绿松石中水的结构特征 [J]. 矿物学报, 1984, (1) 1994, 1 (6)
- [7] 申椅娅, 等. 绿松石鉴赏与评价 [J]. 珠宝评估, 1998
- [8] 李友华, 等. 绿松石加胶改色的研究 [J]. 珠宝科技, [9] 王濮, 潘兆麟, 翁宝玲. 系统矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1982 (上), 1984 (中), 1987 (下)

Elementary research on color-forming mechanism of turquoise

LUAN Li-jun¹, HAN Zhao-xin¹, WANG Chao-you², ZHANG Yu-wei³

(1. School of Earth Sciences and Resources Management, Chang'an University,
Xi'an 710054, China; 2. Logistics Management Center of Bridge Department,
China Railway 1 Bureau, Weinan 714000, China; 3. Liaoning Highway Surveying
and Designing Company, Shenyang 110005, China)

Abstract: On account of the complexities of mineralogical composition, structure and bond, the factors of leading to the variation of color are complicate. The color of a mineral is often the effect of many factors. Turquoise is a kind of jade that shows its own color, that is to say, the color of turquoise is determined by its own components and structures. Through microprobe analysis, the turquoise's components of distinct color are studied, and the result shows that turquoise's color is decided by Cu^{2+} ions and Fe^{3+} ions, the basic color of turquoise is related to the existence of Cu^{2+} octahedron, which is beneficial effect, but Fe^{3+} ions lead to the reverse. The crystal field and the spectrum experiment analysis get the coincident conclusion. The differential thermal analysis (DTA) and thermal analysis get the conclusion that some effects on the color of turquoise are come into being because of absorbed water and crystalline water: the more the absorbed water contains, the deeper the color is. When it is heated to 300°C (turquoise loses a part of or the whole crystalline), turquoise's color is changed obviously from blue to green.

Key words: turquoise; crystal field; color-forming mechanism; absorbed water; crystalline water