

墨西哥 Sonora(索诺拉州) 绿松石的矿物学及谱学特征

王庆楠¹, 狄敬如^{1, 2*}, 何 翀², 何 波³

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074
2. 中国地质大学(武汉)珠宝检测中心, 湖北 武汉 430074
3. 深圳市莲生珠宝首饰有限公司, 广东 深圳 518020

摘 要 绿松石少见产出, 在现有研究和报道中也甚少提及。墨西哥索诺拉州是美洲绿松石的一个重要产地, 所产绿松石于近期活跃在市场上。采用常规宝石学测试、X 射线荧光光谱测试、X 射线粉晶衍射分析、傅里叶变换红外光谱测试、紫外-可见光光谱测试等方法, 对该产地绿松石的化学成分、物相组成、系列光谱学特征等方面进行系统的分析, 并初步探讨其矿床成因。结果表明, 墨西哥绿松石的颜色以淡蓝色和青白色为主, 外观上以大量肉眼可见、分布在基体和围岩中自形程度极高的黄铁矿团块以及围岩中少见的呈放射状生长的镁电气石等特征显著区别于其他产地的绿松石。其化学成分以质量分数大于 1 的 ZnO/CuO 比定义为含铜绿松石, 属于绿松石-绿松石类质同像系列接近绿松石的端员矿物, 且由于与铜矿床共生, 墨西哥绿松石中(CuO+ZnO)的含量偏高。XRD 测试结果表明, 墨西哥绿松石的主矿物相为绿松石, 与 EDXRF 的测试结果相吻合, 其常见的矿物组合为绿松石+石英+钾长石+镁电气石, 这一组合方式在前人研究中并不常见。红外光谱特征由结构中的羟基、水合离子及磷酸根基团的振动特征共同决定, 其中羟基的振动峰主要出现在 3 400~3 700 cm⁻¹ 范围, 水合离子的振动峰位于 3 000~3 300 cm⁻¹, 磷酸根基团引起的振动峰则出现于 1 000~1 200 和 400~650 cm⁻¹ 的指纹区。该地区所有样品中均显示其他产地绿松石少见的 3 732 cm⁻¹ 处的红外吸收峰, 从某种意义上具有一定的产地指示作用, 同时选择对红外光谱中的 3 500~3 600 cm⁻¹ 范围与氢键最强的结构水相关的区域进行积分处理, 其积分面积能够辅助判断样品中水的含量。紫外-可见光光谱显示, 在 256 和 430 nm 处分别有由 O²⁻-Fe³⁺ 和 Fe³⁺ 引起的谱峰, 位于 670 nm 处与 Cu²⁺ 电子禁戒跃迁相关的谱带被以 852 nm 为中心的由 Fe²⁺ 电子跃迁形成的宽缓谱带所包络, 最终显示为以 800 nm 为中心的由 Cu-Fe 离子联合作用而形成的谱带。从伴生矿物组合、矿物结构构造、地质特征等方面综合推测, 墨西哥绿松石是与该区斑岩型铜矿床伴生的非金属矿种, 其成因属于典型的中酸性火山岩热液蚀变形。

关键词 墨西哥; 绿松石; 矿物学特征; 谱学特征

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2059-08

引 言

绿松石作为世界文化的瑰宝, 已有数千年的灿烂历史, 深受古今各国人士的喜爱。绿松石属绿松石族矿物, 绿松石族矿物的化学通式可以写作: A₀₋₁B₆(PO₄)_{4-x}(PO₃OH)_x(OH)₈·4H₂O, 其中 A 代表空位或 Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ 等二价阳离子, B 代表 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 等三价阳离子, x=0~2。根

据化学成分的差异可以将绿松石族矿物可以分为五个亚种, 即: 土绿磷铝石(Planerite, A=空位, B=Al, x=2); 绿松石(Turquoise, A=Cu, B=Al, x=0); 绿松石(Faustite, A=Zn, B=Al, x=0); 锌铁绿松石(Aheylite, A=Fe²⁺, B=Al, x=0); 磷铜铁矿(Chalcosiderite, A=Cu, B=Fe³⁺, x=0)^[1]。其中, 绿松石、绿松石和锌铁绿松石等几种铝的磷酸盐矿物的市场价值较高, 土绿磷铝石和磷铜铁矿主要作为绿松石的伴生矿出现在市场上。

收稿日期: 2018-05-17, **修订日期:** 2018-10-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41530319), 国家标准技术委员会《绿松石 分级》研制项目(20140710-T-334)和中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心(CIGTWZ-2018014)资助

作者简介: 王庆楠, 女, 1994 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: gicwqn@163.com

* 通讯联系人 e-mail: 1016106644@qq.com

世界上出产绿松石的国家主要有伊朗、美国、埃及、俄罗斯、中国等^[2]。美国是绿松石产量最大的国家,伊朗则是世界优质绿松石的最主要来源。2006年在墨西哥北部索诺拉州的 Nacozari 一处大型的露天铜矿中发现绿松石矿脉^[3],该区距美国亚利桑那州与墨西哥边界交汇处 110 km。墨西哥索诺拉州矿产资源十分丰富,该区铜矿床的主要类型为斑岩型铜矿,属环太平洋斑岩铜矿成矿带的一部分,多产出于中—新生代火山岩带中,其产量占墨西哥全国铜矿的一半以上。至今为止墨西哥大部分绿松石的开采均来自北部的索诺拉州,一些高品质的墨西哥绿松石也会被当做美国睡美人绿松石进行交易,但该矿区的开采仍以铜、银等金属矿产为主,绿松石的产量远不如中国,因此其研究也相对有限。

锌绿松石作为少见产出的矿物,目前仅在美国内华达州、湖北郧县云盖寺矿杨柿沟矿点^[5]等绿松石矿区显示有该类绿松石产出。国内关于锌绿松石的报道仅韩照信等在 2004 年对湖北郧县云盖寺锌绿松石进行一系列测试,但研究主要集中在物相分析,关于锌绿松石的谱学研究在国内几乎为空白。

近期在市场涌现了一批墨西哥绿松石,颜色以淡蓝色和青白色为主,肉眼可见附着的大量强金属光泽矿物。由于产

量限制,在现有的研究中,对墨西哥绿松石的矿物学特征和谱学特征报道有限。本文从该产地绿松石的宝石学特征入手,结合样品物相分析和系列光谱学特征,旨在对墨西哥绿松石的宝石学、矿物学、光谱学性质进行系统的分析,并丰富国内关于锌绿松石的相关研究。

1 实验部分

1.1 样品

收集到来自墨西哥索诺拉州的 12 块绿松石样品,为从墨西哥商人处购得的绿松石原石。除样品 ME-10 为成品外,其余均为未切磨的原石(图 1)。墨西哥绿松石的颜色多在淡蓝色—青白色之间,部分样品有颜色过渡现象,局部可呈现黄绿色(样品 ME-4),相对于中国湖北、安徽等地绿松石,样品的蓝色调较少,颜色的饱和度较小。光泽较弱,硬度中等,大部分样品肉眼可见分布在基体和围岩中的强光泽金属矿物,肉眼鉴定似典型的黄铁矿,无其他产地绿松石中常见的铁线。将除成品绿松石 ME-10 外的 11 块样品选取围岩较少的部位进行切磨抛光,便于实验中光谱测试。

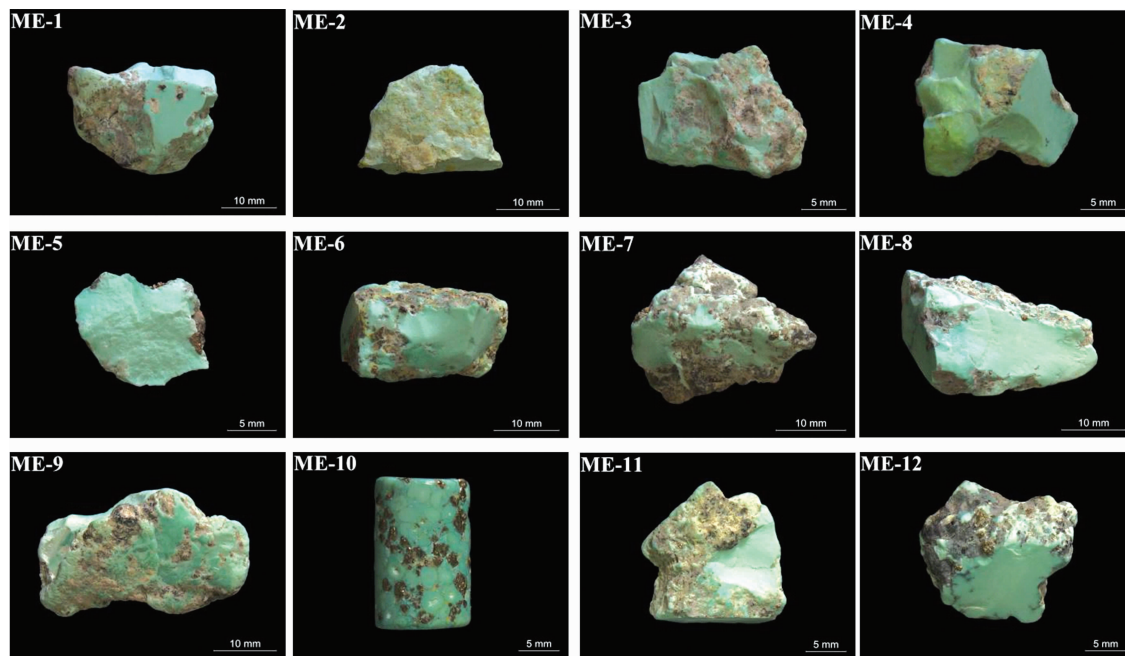


图 1 墨西哥绿松石样品

Fig. 1 Turquoise samples from Mexico

1.2 测试方法

测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,使用 ARL QUANT'X 型 X 射线荧光光谱仪,可无损检测样品的元素种类,并根据数据库所建标准曲线定量分析宝石中的元素含量。测试条件:测试电压为 8~20 kV,电流为 1.98 mA;

物相分析采用中国地质大学(武汉)材料与化学学院 Bruker AXS D8-Focus 型 X 射线粉晶衍射仪进行结构测定。测试条件:Cu K_α 射线, Ni 滤波,电压 40 kV,电流 40 mA,

LynxEye192 位阵列探测器,扫描步长为 5°~70°, λ = 1.540 598 Å;

灰黑色围岩的拉曼测试利用中国地质大学(武汉)珠宝学院 Bruker Senterra R200L 型激光拉曼光谱仪,配以 Olympus BX51 显微镜。测试条件:激光光源波长 532 nm,透射光斑尺寸为 50 μm × 1 000 μm,激光输出功率在 20 mW,扫描波数范围为 45~1 200 cm⁻¹,分辨率 3~5 cm⁻¹,扫描 10 次,每次扫描时间为 20 s,选择 2~3 个测试点重复测试;

红外光谱测试使用中国地质大学(武汉)珠宝学院 Bruker Vertex 80 型傅里叶变换红外光谱仪,将样品研磨成 200 目以下后以 1:100 的比例与 KBr 混合制成压片,采用透射法进行测试分析,测试范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,样品扫描时间 32 Scans,背景扫描时间 32 Scans,测试温度约 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

紫外-可见光吸收光谱测试使用中国地质大学(武汉)珠宝学院南京宝光公司生产的近紫外-可见-近红外光纤光谱仪 USB5000XL,采用积分球式测量平台对样品进行反射法测试,测试范围 $200\sim 1\ 000\text{ nm}$,积分时间 180 ms,平均次数为 50 次。

2 结果与讨论

2.1 常规宝石学测试

墨西哥绿松石的折射率点测为 $1.61\sim 1.63$,相对密度一般在 $2.494\sim 2.841$ 之间,结晶形态均以块状为主,不透明,多为土状光泽,抛光面可呈蜡状光泽。样品在长波紫外光和短波紫外光下均显示惰性。

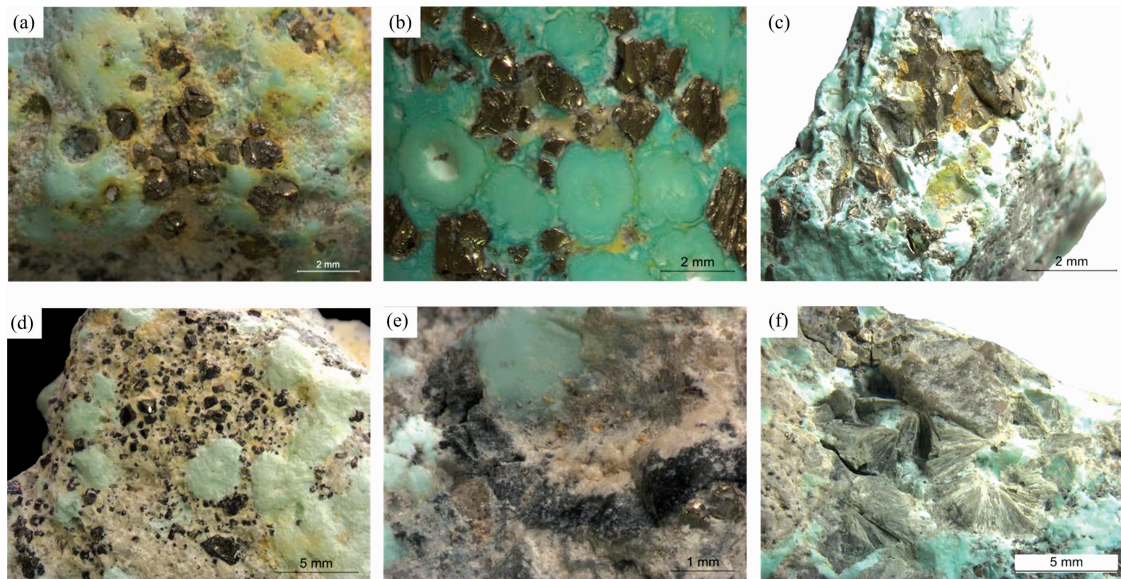


图 2 墨西哥绿松石显微特征

Fig. 2 Microscopic characteristics of turquoise samples from Mexico

目前,锌绿松石少见产出,已有的研究中,在美国内华达州、湖北郧县云盖寺矿杨柿沟矿点^[5]等部分绿松石矿区显示有该类绿松石产出。含铜锌绿松石的化学式可写作 $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,其产生的主要原因是绿松石在形成过程中发生了大量 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的离子置换,导致最终 ZnO/CuO 的质量分数比大于 1,因此样品的颜色显示出由 Zn^{2+} 导致的绿色调较多,而由 Cu^{2+} 造成的蓝色调较少。

2.3 X 射线粉晶衍射分析(XRD)

2.3.1 主矿物相的 X 射线粉末衍射分析

取样品基底矿物部分研磨进行 X 射线粉末衍射测试,结

果如图 3(a),基底矿物与国际标准粉晶衍射数据 PDF 卡片 06-0216 锌绿松石图谱基本一致,具有锌绿松石共同的特征衍射谱线^[5]:面网间距(\AA)分别为 $3.68 (I/I_1=100)$, $6.16 (I/I_1=60)$, $2.89 (I/I_1=60)$, $6.70 (I/I_1=40)$,即墨西哥绿松石的主要组成矿物为锌绿松石,这也与 XRF 的测试结果相吻合。图谱中衍射峰的峰形尖锐,但衍射强度高的峰较少,基态较多,依据衍射强度和衍射峰宽度与样品结晶程度及样品物相组分含量的关系推测,样品中的锌绿松石成分纯度较高,但结晶程度高的组分相对较少,结晶程度相对较低的组分含量较多。

2.2 X 射线荧光光谱分析(EDXRF)

应用数据库所建标准曲线定量分析墨西哥绿松石的化学成分,结果表明墨西哥绿松石样品中, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)=35.2\%\sim 39.1\%$, $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)=38.6\%\sim 45.6\%$, $\omega(\text{CuO})=3.21\%\sim 5.37\%$, $\omega(\text{ZnO})=5.24\%\sim 8.19\%$,所有样品中 ZnO 的质量分数均明显大于 CuO ,即该地区绿松石属于绿松石族矿物、绿松石-锌绿松石类质同像系列接近锌绿松石的端员矿物,可命名为含铜锌绿松石(简称锌绿松石)。由于与铜矿床共生,该区绿松石中 $(\text{CuO}+\text{ZnO})$ 的含量偏高,而 $(\text{CuO}+\text{ZnO})$ 与 FeO_T 的含量之间无明显的内在联系,说明替代 Cu^{2+} 的 Fe^{2+} 含量较低,主要发生的是 Zn^{2+} 与 Cu^{2+} 的类质同像替换,铁在墨西哥锌绿松石中主要以 Fe^{3+} 的形式存在。

表 1 绿松石样品的主要化学成分分析

样品编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	CuO	FeO _T	ZnO	总计	$\omega_B/\%$
ME-1	36.0	12.0	40.1	0.664	0.300	0.508	3.47	1.53	5.24	99.8	
ME-2	35.2	7.98	38.6	0.108	0.588	1.16	4.94	2.87	8.26	99.7	
ME-3	35.8	8.10	39.9	1.02	0.849	1.63	3.99	1.91	6.54	99.7	
ME-4	38.1	3.83	42.5	0.852	0.208	0.630	4.73	2.39	6.62	99.9	
ME-5	38.3	1.65	43.7	1.18	0.123	0.134	4.56	2.60	7.61	99.9	
ME-6	31.3	15.5	33.6	3.86	0.378	1.59	3.21	5.97	4.34	99.7	
ME-7	38.4	2.02	43.8	1.22	0.120	0.130	3.50	2.50	8.19	99.9	
ME-8	38.0	4.68	43.1	0.772	0.193	0.358	3.74	1.81	7.21	99.9	
ME-9	37.0	7.80	41.2	0.751	0.212	0.586	3.68	1.94	6.72	99.9	
ME-10	39.1	2.53	43.5	0.358	0.211	0.063 0	5.37	1.89	6.76	99.8	
ME-11	38.6	3.01	44.3	0.718	0.133	0.316	4.92	1.59	6.35	99.9	
ME-12	39.2	2.20	45.6	0.449	0.090 0	0.076 0	3.30	1.67	7.27	99.9	
AVG	37.1	5.94	41.7	0.996	0.284	0.598	4.12	2.39	6.76	99.8	

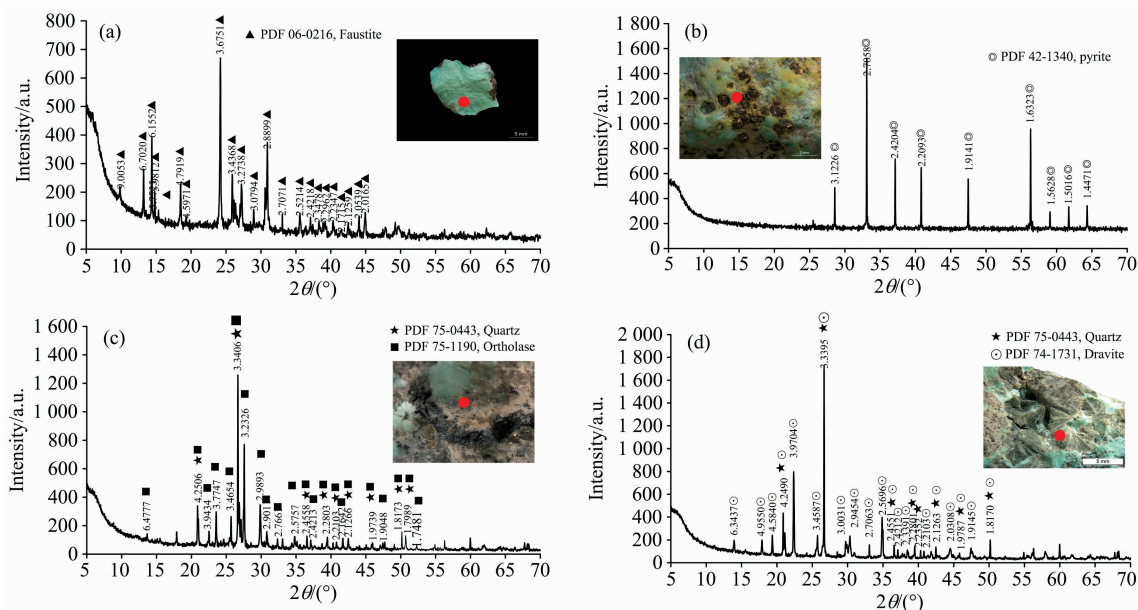


图 3 墨西哥绿松石基底和伴生矿物的 X 射线粉末衍射图谱

(a): 绿松石基底主矿物的 XRD 图谱; (b): 强光泽金属矿物(黄铁矿)的 XRD 图谱;

(c): 灰白色伴生矿物(睡英+钾长石)的 XRD 图谱; (d): 灰黑色长柱状矿物(石英+镁电气石)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of basal mineral and associated minerals of faustite samples from Mexico

(a): XRD pattern of basal mineral of faustite; (b): XRD pattern of metal mineral with strong luster (pyrite);

(c): XRD pattern of gray associated mineral (quartz and orthoclase); (d): XRD pattern of dark gray columnar mineral (quartz and dravite)

在已知的绿松石中,美国内华达州绿松石^[6]主要粉晶谱线为 3.68 ($I/I_1=100$), 2.89 ($I/I_1=80$), 6.14 ($I/I_1=70$), 6.70 ($I/I_1=70$), 2.05 ($I/I_1=70$); 湖北郧县绿松石^[5]主要为 3.75 ($I/I_1=100$), 6.79 ($I/I_1=100$), 6.20 ($I/I_1=60$), 2.90 ($I/I_1=30$)。如表 2 的数据汇总所示,由于化学成分的差异,墨西哥绿松石的 X 射线粉晶衍射数据与其他两个已知产地绿松石虽不完全一致,但与标准 PDF 卡片 06-0216 绿松石基本吻合,而三个产地样品的特征衍射峰与绿松石(PDF 50-1655)存在着明显差异。

2.3.2 伴生矿物相的 X 射线粉末衍射分析

该产地绿松石的伴生矿物主要有三种:第一种为夹杂在主矿物和围岩中的强光泽金属矿物;第二种为灰白色伴生矿物;第三种为整体呈放射状定向生长的灰黑色长柱状矿物。

将这三部分分别筛选、单独研磨并进行 XRD 测试,结果显示,强光泽金属矿物与 PDF 卡片 42-1340 黄铁矿的衍射峰完全吻合^[5][图 3(b)],且谱图中的衍射峰谱线均较强,几乎没有显示基态值,说明样品的结晶程度非常高。灰白色伴生矿物的 XRD 图谱[图 3(c)]显示为 PDF 卡片 75-0443 石英和 75-1190 钾长石的混合衍射峰^[5]。呈放射状生长的灰黑色长柱状矿物[图 3(d)]为石英和镁电气石的混合物,分别与

表 2 不同产地绿松石的 X 射线粉晶衍射数据和标准卡片对比

Table 2 Comparison for X-ray powder diffraction data of faustite from different origins and the standard card

PDF 06-0216 绿松石		墨西哥索诺拉州(本测试)		美国内华达州 ^[4]		湖北郧县		PDF 50-1655 绿松石	
<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₁	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
3.68	100	3.68	100	3.68	100	3.75	100	3.67	100
2.89	80	2.89	60	2.89	80	2.90	30	2.90	80
6.14	70	6.16	60	6.14	70	6.17	60	6.17	75
6.70	70	6.70	40	6.70	70	6.79	100	3.43	45

PDF 卡片 75-0443 石英和 74-1731 镁电气石的谱图一致^[5]。这种矿物组合方式在前人的研究中并不常见。

2.4 激光拉曼光谱

对呈放射状生长的灰黑色长柱状矿物进一步进行激光拉曼光谱测试, 并对其拉曼光谱进行手动基线校正处理, 将处理后的光谱参考 RRUFF 数据库以对矿物成分进行辅助的识别鉴定。如图 4 所示, 长柱状矿物显示出位于 220, 375 和 1 080 cm⁻¹ 处的拉曼谱峰以及 500~800 cm⁻¹ 处的宽吸收带, 与镁电气石的拉曼光谱基本吻合。该测试进一步验证了围岩中的矿物成分, 与 XRD 的测试结果一致。

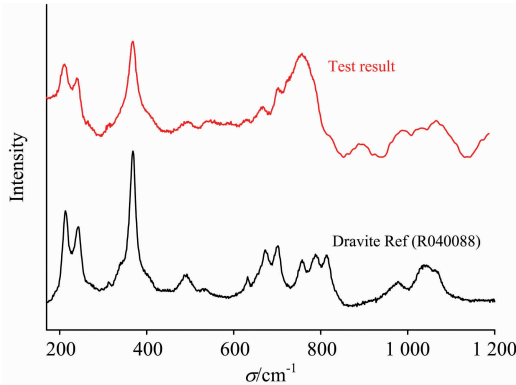


图 4 墨西哥绿松石围岩中呈放射状生长的灰黑色长柱状矿物的激光拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of turquoise samples from Mexico

2.5 红外光谱

选择质地较致密的样品 ME-4, ME-7 和质地较疏松的样品 ME-9 进行红外光谱分析。结果如图 5 所示, 不同质地的墨西哥绿松石, 其红外光谱特征均由结构中的羟基、水合离子以及磷酸根基团的振动特征共同决定^[7]。

2.5.1 P—O 基团振动光谱分析

指纹区主要表现为由 ν_1 , ν_2 , ν_3 和 ν_4 共同组成的 P—O 基团的伸缩振动与弯曲振动。其中 ν_1 (PO_4) 伸缩振动导致的 902 cm⁻¹ 处和 ν_2 (PO_4) 弯曲振动导致的 426 cm⁻¹ 处吸收带均

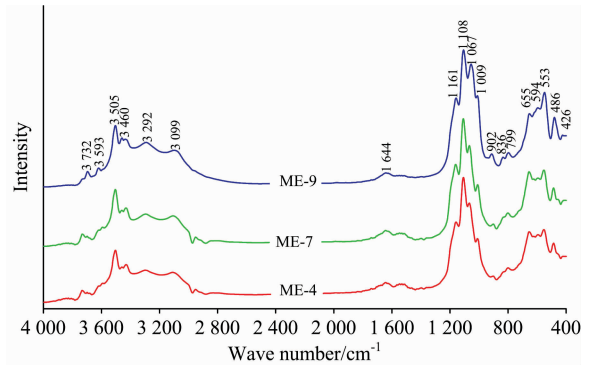


图 5 墨西哥绿松石的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectrum of turquoise samples from Mexico

较弱, ν_3 (PO_4) 和 ν_4 (PO_4) 导致的吸收峰较强且集中。 ν_3 (PO_4) 伸缩振动导致的吸收峰位于 1 161, 1 108, 1 067 和 1 009 cm⁻¹ 处, 而 ν_4 (PO_4) 弯曲振动导致的吸收峰位于 655, 594, 553 和 486 cm⁻¹ 附近^[8]。由于分子内和分子间的环境差异, 不同样品显示对应的谱峰稍有位移。

2.5.2 OH 基团振动光谱分析

该产地绿松石中水相关的振动光谱非常丰富。由结构水 ν ($-\text{OH}$) 伸缩振动引起的谱峰位于 3 505 和 3 460 cm⁻¹ 附近, 由于羟基 ($-\text{OH}$) 的氢键较强会导致这两处吸收峰相对尖锐; δ ($-\text{OH}$) 面外弯曲振动导致的红外吸收弱谱带则位于 836 和 799 cm⁻¹ 处, 部分样品会叠加为一个峰(如 ME-4 和 ME-7)。由结晶水 ν ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$) 伸缩振动引起的吸收显示为 3 292 和 3 099 cm⁻¹ 处的吸收峰, δ ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$) 弯曲振动引起的吸收峰位于 1 644 cm⁻¹ 处^[9], 由于水合离子 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$) 的氢键较弱, 这三处吸收峰均表现相对宽缓。

表 3 总结了不同产地绿松石的红外光谱峰位归属, 其对应的特征峰位基本一致, 但本实验的所有样品均显示 3 732 cm⁻¹ 处吸收峰, 部分样品显示 3 593 cm⁻¹ 处吸收峰, 推测由结构水引起, 而在对其他产地绿松石的研究中未见有关这两处吸收峰的描述, 从某种意义上讲, 墨西哥绿松石中普遍存在的 3 732 cm⁻¹ 处红外吸收峰具有一定的产地指示作用。

表 3 墨西哥绿松石样品的红外吸收光谱数据及峰位指派(单位: cm⁻¹)

Table 3 Infrared absorption spectra and peak assignment of turquoise samples from Mexico (unit: cm⁻¹)

振动类型	墨西哥(本实验)	湖北竹山 ^[6]	安徽马鞍山 ^[9]	陕西月潭 ^[10]	新疆哈密 ^[11]
未指派	3 727 3 593	/	/	/	/

续表 3

—OH 伸缩振动	3 505	3 503	3 507	3 506	3 513
	3 460	3 459	3 465	3 461	3 458
H ₂ O 伸缩振动	3 292	3 287	3 285	3 288	3 281
	3 099	3 075	3 074	3 070	3 073
H ₂ O 弯曲振动	1 644	1 631	1 650	1 639	1 631
				1 187	
[PO ₄]非对称伸缩振动 ν_3 (F ₂)	1 161	1 156		1 170	
	1 108	1 108	1 116	1 157	1 084
	1 067	1 058	1 063	1 108	1 007
	1 009	1 009	1 015	1 060	
			1 010		
[PO ₄]对称伸缩振动 ν_1 (A ₁)	902	907	/	902	/
—OH 面外弯曲振动	836	836	839	836	
	799	783	786	783	837
		649			
[PO ₄]非对称弯曲振动 ν_4 (F ₂)	655	609	649	650	651
	594	581	574	571	551
	553	547	550	571	483
	486	483	488	453	451
		453			
		427			
[PO ₄]对称弯曲振动 ν_2 (E)	426	415	/	427	424
		363			
		315			

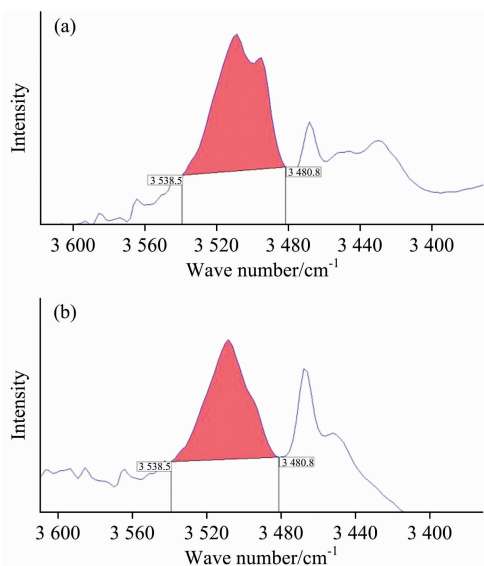


图 6 样品 ME-1(a)和 ME-2(b)在 3 480.8~3 538.5 cm⁻¹ 区间内红外光谱的积分示意图

Fig. 6 Integral image of infrared spectrum of sample ME-1 (a) and ME-2 (b) within a range of 3 480.8 to 3 538.5 cm⁻¹

使用 OPUS 7.5 软件以样品 ME-1 和 ME-2 的红外光谱为例进行数据处理,如图 6 所示,选取位于 3 505 cm⁻¹ 处与结构水(—OH)相关的最强吸收峰进行积分计算,积分区间 3 480.8~3 538.5 cm⁻¹,样品 ME-1 的积分结果为 2.684,样品 ME-2 的积分结果为 1.270,积分面积与样品绿松石中的

水含量呈正相关。因此,选择对样品红外光谱中的 3 500~3 600 cm⁻¹ 波数范围与氢键最强的结构水相关的区域进行积分处理,能辅助判断样品中水的含量。

2.6 紫外-可见吸收光谱

对墨西哥绿松石进行紫外-可见光吸收光谱的测试,以样品 ME-1, ME-6 和 ME-8 为例进行分析,如图 7 所示,可以发现样品的峰形相似,均显示 256, 430 和 800 nm 处的光谱特征。430 nm 处的强吸收峰实质为 Fe³⁺ 的 d—d 电子跃迁引起的 422 和 435 nm 谱峰的一处叠加峰;256 nm 处的谱带由 O²⁻-Fe³⁺ 电荷转移导致^[12];位于 670 nm 处与 Cu²⁺ 电子禁戒跃迁相关的谱带被以 852 nm 为中心的由 Fe²⁺ d—d 电子跃迁形成的宽缓谱带所包络,最终显示为以 800 nm 为中心的由 Cu 和 Fe 离子联合作用形成的谱带。

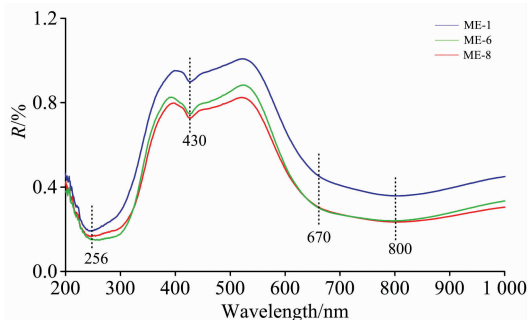


图 7 墨西哥绿松石的紫外-可见吸收光谱
Fig. 7 UV-Vis absorption spectrum of turquoise samples from Mexico

3 矿床成因讨论

锌绿松石作为绿松石族矿物的亚种,与绿松石成矿条件相类似。

近年来对绿松石族矿物的成因有多种看法,按岩石类型及成矿作用可归结为:斑岩型多金属硫化物矿床风化型;碳硅质板岩、硅质岩、页岩沉积变质型(淋滤型);中酸性火山岩热液蚀变型等三种类型。我国已知的大型绿松石矿床,如位于鄂陕豫交界地区的绿松石矿床属于第二类^[6],而对于安徽马鞍山绿松石的矿床成因解释目前仍存在歧义,一部分学者认为该矿区为风化淋滤型成因^[13],也有一部分支持热液蚀变型的观点^[14]。

本文 XRD 测试结果显示,墨西哥绿松石常见的矿物组合为锌绿松石+石英+钾长石+镁电气石,这一组合方式在已有研究中并不常见。镁电气石属于典型热液作用的产物,黄铁矿在氧化和水解作用下极不稳定,易形成硫酸、黄钾铁矾及褐铁矿等产物^[15],钾长石在酸和水的作用下经风化蚀变也会生成高岭石。而本批样品中黄铁矿以自形程度极高的立方体晶形大量而稳定存在于绿松石的基体和围岩中,且并未见到其他产地绿松石中常见的高岭石等粘土矿物,指示了墨西哥锌绿松石的形成环境是一种中性或弱酸性的状态,在形成过程中可能并未受到强烈的风化作用。

在世界范围内,有报道的具磷灰石假象的绿松石品种主要产于我国安徽马鞍山^[16]和墨西哥北部的索诺拉州^[3]。从某种意义上讲,墨西哥绿松石在矿物产状、成矿地质特征等方面均与安徽马鞍山绿松石存在相似之处,据此推测两处矿床成因大致相同,均属热液蚀变型矿床。

综上所述,从伴生矿物组合、矿物结构构造、地质特征等方面综合分析,墨西哥索诺拉州绿松石是与该区铜矿床伴生的非金属矿种,属典型的中酸性火山岩热液蚀变型成因。岩石中富含磷灰石晶体,铜矿附近存在的巨大伟晶岩矿脉为矿区提供丰富的热液,当区内岩浆发生期后中低温热液的侵入,富含 Zn 元素的热液与围岩通过渗透交代作用交代铜矿床中的 Cu,期间围岩经受了强烈的蚀变作用,伴随有大量石英和黄铁矿的产生,而绿松石也属同期热液蚀变的产物之一。

4 结 论

目前,锌绿松石少见产出,在现有研究和报道中甚少提

及。本实验通过对墨西哥索诺拉州锌绿松石的矿物学及谱学特征进行分析,丰富了国内对锌绿松石的研究实例,并得出以下结论:

(1)墨西哥绿松石的颜色多在淡蓝色-青白色之间,相对于我国湖北、安徽等地绿松石,样品的蓝色调较少,颜色的饱和度较小。折射率点测为 1.61~1.63,相对密度在 2.494~2.841 之间,结晶形态均以块状为主,不透明,抛光面可呈蜡状光泽。样品在长波紫外光和短波紫外光下均显示惰性。外观上以大量肉眼可见、分布在基体和围岩中自形程度极高的黄铁矿团块以及围岩中少见的呈放射状生长的镁电气石等特征显著区别于其他产地的绿松石。

(2)由于与铜矿床共生,墨西哥绿松石中(CuO+ZnO)的含量偏高,且 ZnO 的质量分数均大于 CuO,属于绿松石-锌绿松石类质同像系列亚种,可命名为含铜锌绿松石,产生的主要原因是绿松石在形成过程中发生了大量 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的置换,而 Zn 也是导致样品绿色调的原因之一,铁则主要以 Fe^{3+} 的形式存在。

(3)物相分析显示墨西哥绿松石的主要组成矿物为锌绿松石;夹杂在主矿物和围岩中的强光泽金属矿物为黄铁矿;灰白色伴生矿物为石英和钾长石的混合物;放射状定向生长的灰黑色柱状矿物为石英与镁电气石的组合。墨西哥绿松石的锌绿松石+石英+钾长石+镁电气石的矿物组合形式在前人研究中首次出现。

(4)锌绿松石的红外光谱特征由结构中的羟基、水合离子及磷酸根基团的振动特征共同决定。该产地所有样品中均显示 $3\ 732\ cm^{-1}$ 处红外吸收谱峰,推测由结构水引起,而在对其他产地绿松石的研究中未见有关这两处水相关吸收峰的描述,从某种意义上具有一定的产地指示作用。同时选择对样品红外光谱中的 $3\ 500\sim\ 3\ 600\ cm^{-1}$ 范围与氢键最强的结构水相关的区域进行积分处理,其积分面积能辅助判断样品中水的含量。

(5)紫外-可见光光谱显示,在 256 和 430 nm 处分别有由 $O^{2-}-Fe^{3+}$ 和 Fe^{3+} 引起的谱峰,位于 670 nm 处与 Cu^{2+} 电子禁戒跃迁相关的谱带被以 852 nm 为中心的由 Fe^{2+} 电子跃迁形成的宽缓谱带所包络,最终显示为以 800 nm 为中心的由 Cu-Fe 离子联合作用导致的谱带。

References

- [1] Foord E E, Taggart J E. Mineralogical Magazine, 1998, 62(1): 93.
- [2] LUAN Li-jun, YAO Ai-min, HAN Zhao-xin, et al(栾丽君,姚爱民,韩照信,等). North Western Geology(西北地质), 2004, 37(2): 48.
- [3] Fritz E A, Koivula J I, B M L. Gems & Gemology, 2007, 43(1): 75.
- [4] HAN Zhao-xin, LUAN Li-jun, WANG Chao-you(韩照信,栾丽君,王朝友). Journal of Earth Sciences and Environment(地球科学与环境学报), 2004, 26(2): 24.
- [5] YU Ji-shun, LEI Xin-rong, ZHANG Jin-hua, et al(于吉顺,雷新荣,张锦化,等). Mineral X-ray Powder Crystal Identification Manual (Atlas)(矿物 X 射线粉末鉴定手册(图谱)). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press(武汉:华中科技大学出版

- 社), 2011.
- [6] ZHANG Sheng-nan, YU Xiao-yan(张胜男, 余晓艳). In Proceedings of 2011 China Gems & Jewelry Academic Conference(2011 中国珠宝首饰学术交流会议论文集). Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 2011. 158.
- [7] Frost R L, Reddy J B, Martens W N. Journal of Molecular Structure, 2006, 788(1-3): 224.
- [8] XIONG Yan, CHEN Quan-li, QI Li-jian, et al(熊 燕, 陈全莉, 齐利剑, 等). Infrared Technology(红外技术), 2011, 33(10): 610.
- [9] CHEN Quan-li, QI Li-jian(陈全莉, 齐利剑). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 2007, 27(1): 30.
- [10] SHI Zhen-rong, CAI Ke-qin(石振荣, 蔡克勤). Superhard Material Engineering(超硬材料工程), 2007, 19(4): 56.
- [11] LIU Xi-feng, LIN Chen-lu, LI Dan-dan(刘喜锋, 林晨露, 李丹丹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(4): 1231.
- [12] LUAN Li-jun, HAN Zhao-xin, WANG Chao-you, et al(栾丽君, 韩照信, 王朝友, 等). North Western Geology(西北地质), 2004, 37(3): 77.
- [13] WEI Dao-gui, GUAN Rong-hua(魏道贵, 管荣华). Express Information of Mining Industry(矿业快报), 2003, 19(10): 19.
- [14] FU Bao-guo, HOU Qing-ya(付宝国, 侯青亚). Huabei Land and Resources(华北国土资源), 2017, 80(5): 33.
- [15] JIANG Ze-chun, CHEN Da-mei, WANG Fu-ya(姜泽春, 陈大梅, 王辅亚, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1983, (3): 198.
- [16] DAI Hui, ZHOU Yan, ZHANG Qing, et al(戴 慧, 周 彦, 张 青, 等). In Proceedings of 2015 China Gems & Jewelry Academic Conference(2015 中国珠宝首饰学术交流会议论文集). Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 2015. 254.

Mineralogical and Spectral Characteristics of Faustite from Sonora, Mexico

WANG Qing-nan¹, DI Jing-ru^{1, 2*}, HE Chong², HE Bo³

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

2. Gem Testing Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Shenzhen Liansheng Jewelry Co., Ltd., Shenzhen 518020, China

Abstract Faustite is rare and rarely mentioned in existing research and reporting. Mexico is an important producer of American turquoise, and Mexican turquoise is active in the market recently. In this paper, the authors studied the chemical composition, phase composition, and a series of spectrum of turquoise samples from Mexico by conventional gemmological tests, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray powder diffraction, fourier transform infrared spectroscopy and UV-Vis spectroscopy, and preliminarily discussed the deposit genesis. The results indicated that the main colors of Mexican turquoise are light blue and bluish white, and the features of pyrite with high degree of idiomorphic in matrix and surrounding rock and rare radial growth of dravite in surrounding rock were obviously different from turquoise in other origins. Mexican turquoise was recognized as Cu-bearing faustite due to the ratio of zinc oxide to copper oxide was greater than 1, which belongs to turquoise-faustite isomorphism series close to the end member mineral of faustite. And because of paragenesis with copper deposit, the content of CuO and ZnO in Mexican turquoise is much higher. The results of XRD experiment showed that the main mineral phase of Mexican turquoise is faustite, which is in agreement with the testing results of EDXRF testing, and the common mineral assemblage was faustite, quartz, orthoclase and dravite. The infrared spectrum was determined by the vibration of hydroxyl (located at 3 400~3 700 cm^{-1}), hydrated ion (located at 3 000~3 300 cm^{-1}) and phosphate group (located at 1 000~1 200 and 400~650 cm^{-1} in fingerprint region) in the structure. And all the samples from Mexico showed the infrared absorption peak at 3 732 cm^{-1} while rarely seen in other origins, which has the function of indicating the origin in a sense. Meanwhile, the integral computation within a range of 3 500~3 600 cm^{-1} which related to constitution water with strongest hydrogen bonding can be used to determine the water content in the samples. Besides, the UV-Vis spectrum showed that there were two peaks caused by $\text{O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ and Fe^{3+} at 256 and 430 nm, respectively. The band associated with the forbidden transition of Cu^{2+} at 670 nm was enveloped by the band formed by the electronic transition of Fe^{2+} at the center of 852 nm, finally, it was shown with the band centered on 800 nm which was caused by the combined action of Cu-Fe ions. Inferred from associated mineral combination, mineral structure and geological characteristics, Mexican turquoise is a nonmetallic mineral associated with porphyry copper deposit and belongs to the typical hydrothermal alteration genesis of intermediate-acid volcanic rocks.

Keywords Mexico; Faustite; Mineralogy; Spectroscopy

* Corresponding author

(Received May 17, 2018; accepted Oct. 6, 2018)