"外蒙料"绿松石的宝石学特征研究

陈全莉1,王海涛2*,刘衔宇3,秦 晨1,包德清1

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院,湖北 武汉 430074

2. 深圳技术大学创意设计学院,广东 深圳 518118

3. 上海建桥学院珠宝学院,上海 201306

摘 要 近期市场上出现了一种外形特殊的绿松石,体色多呈现浓度不同的蓝绿色,大部分表面都有大小 不等的白色——浅蓝白色斑块和斑点,斑块界限模糊,部分品种表面有类似流纹的结构,外表与压制绿松石 极为相似,这种绿松石原料主要产自于蒙古,市场上俗称"外蒙料"。采用常规宝石学测试仪器,X射线荧光 光谱、红外吸收光谱、激光拉曼光谱和X射线粉晶衍射等测试方法对这类"外蒙料"绿松石的宝石学性质、化 学成分及矿物组成等进行了较为详细的研究分析。研究结果表明:"外蒙料"绿松石样品整体外观呈浅蓝绿 至深蓝绿色,颜色分布不均匀,表面常见白色或浅蓝白色分布不均一的斑块或斑点,内部常含有石英、长 石、伊利石还有黄铁矿。其折射率约为1.60~1.62,相对密度约为2.43~2.76,低于我国湖北和安徽的绿松 石。在长波紫外光下,大部分样品可见较微弱的蓝白色荧光,在短波紫外光下,荧光为惰性。"外蒙料"的主 要化学成分均偏离绿松石理论化学成分值, $w(Al_2O_3)$ 在 26.75%~30.30%之间, $w(P_2O_5)$ 在 32.54%~ 36.40%之间, w(CuO)在 6.99%~10.73%之间, w(FeO)在 1.73%~4.39%之间, w(ZnO)在 0.35%~ 2.93%之间,属于绿松石——锌绿松石类质同像系列靠近绿松石的端元,其中普遍含有一定量的 SiO₂,质量 分数可达 2.38%~8.87%,这一特点与国内其他产地绿松石几乎不含或含有极微量的 SiO₂ 不同。X 射线粉 晶衍射及红外吸收光谱显示,"外蒙料"中不均匀分布的颜色斑块的主要组成矿物均为绿松石,且整体未经 优化处理,为天然绿松石。红外吸收光谱显示绿松石"外蒙料"的红外吸收光谱为结晶水、羟基水及磷酸根基 团的振动光谱,与天然绿松石的红外吸收光谱特征一致。"外蒙料"绿松石中不同透明度及颜色的杂质矿物 的激光拉曼光谱测试分析表明该绿松石中所含有的白色不透明杂质矿物为钠长石,白色半透明杂质矿物为 石英,黄铜色具有金属光泽的杂质矿物为黄铁矿。

关键词 绿松石;成分特征;红外吸收光谱;激光拉曼光谱;外蒙料 中图分类号: P575.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2164-06

引 言

我国盛产绿松石,主要有竹山县和郧县盛产优质绿松 石,还有安徽马鞍山、陕西白河、新疆哈密、青海等地也有 绿松石出产。国外著名的绿松石产地伊朗,产最优质的瓷松 和铁线松,称为"波斯绿松石",另外还有埃及、美国、印度、 墨西哥等国也是绿松石的出产地。据研究^[1-4],早期由于国 民对绿松石的认知度低,在我国并不出彩,大量优质的绿松 石被贱卖到其他国家。随着绿松石被大家熟知和接受,其身 价逐渐抬高,一些高档的绿松石克价已逾万元。人们对绿松 石的需求日益增长,各个产地的绿松石都涌现在市场上,目 前市场上出现了一类外形特殊的绿松石,表面具不均一的白 色——浅蓝白色斑块或斑点,像雪花一样,与"雨点"绿松石 较为接近,颜色多为淡蓝白色或浓度不同的蓝绿色,大部分 表面都可见大小色斑块界限模糊,部分品种表面有类似流纹 的结构,外表上与压制绿松石极为相似,这种绿松石原料在 市场上被通称为"外蒙料"绿松石,产地为蒙古国。目前,对 此产地及类型的绿松石研究尚未见报道。基于此,本工作选 取"外蒙料"绿松石样品,通过测定其宝石学基本参数、化学

收稿日期: 2019-06-03,修订日期: 2019-10-19

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFF0215403),国家自然科学基金项目(41272053),中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心资助

作者简介: 陈全莉, 女, 1982年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院副教授 e-mail: chenquanli_0302@163. com * 通讯联系人 e-mail; wanghaitao@sztu. edu. cn

成分、红外吸收光谱和激光拉曼光谱,对不同颜色及质地的 该类绿松石进行了综合的对比和分析,旨在揭示"外蒙料"绿 松石的宝石学性质、化学成分、结构特征及矿物组成等特 征,丰富世界绿松石资源的系统研究。

1 实验部分

共选取九块不同颜色及结构特征的"外蒙料"绿松石成品 (图1)及两块原石[图2(a)和(b)]作为研究对象,该类绿松 石样品整体外观均呈浅蓝绿至深蓝绿色,样品颜色较不均 匀,表面均可见颜色深浅不均一的斑块,斑块边界不清晰,颜色过渡自然。样品整体具弱玻璃-玻璃光泽,不透明,部分样品内部可见白色半透明-不透明矿物杂质、黑色不透明矿物杂质及黄铜色不透明具金属光泽矿物杂质[图 2(c)]。个别样品表面可观察到明显的不规则条带状结构[图 2(d)],此类样品特征与压制绿松石的表面特征极为相似。"外蒙料"绿松石的折射率约为1.60~1.62,相对密度约为2.43~2.76,低于我国湖北和安徽的绿松石^[2-4]。在长波紫外光下,大部分样品可见较微弱的蓝白色荧光,而短波紫外光下,荧光是惰性的。



图 1 九块"外蒙料"绿松石样品成品图 Fig. 1 Nine turquoise samples from Mongolia



图 2 "外蒙料"绿松石原石样品及部分样品的显微放大图 (a):绿松石原石样品 6-1; (b):绿松石原石样品 7-1;

(c):绿松石中不同颜色及透明度的杂质矿物;(d):绿松石中的不规则条带

Fig. 2 Two rough turquoise samples and micrograph of turquoise samples from Mongolia

(a): Rough turquoise sample 6-1; (b): Rough turquoise sample 7-1;

(c): Different kind of mineral impurities in the turquoise; (d): Irregular stripe in turquoise

化学成分分析采用中国地质大学(武汉)珠宝学院的能量 色散型 X 射线荧光光谱仪,该仪器为美国 Thermo-Fisher 公 司生产研制。仪器型号为 ARL QUANT'XEDXR Analyzer, 配置铑钯 X-射线管和 Peltier Cooled Detector 探测器,测试 条件为:电压 0~50 kV,电流 1.98 mA,光斑区域为 3.5 mm×1.5 mm。基于前期利用激光剥蚀电感耦合等离子体质 谱仪测试方法对一定数量相对干净和颜色均匀的绿松石样品 进行定值,并将其做为标样,目前该仪器可对绿松石中 Al, P, Cu, Fe, Cr, Zn, V和K等元素含量进行准确测定。

红外吸收光谱测试分析采用中国地质大学(武汉)珠宝学 院的 VERTEX80 型红外吸收光谱仪,采用 KBr 压片法,分 辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32,测试的范围 430~6 000 cm⁻¹。 激光拉曼光谱测试采用的实验仪器为 SENTERRA R200L 激 光拉曼光谱仪,激光波长选用 532 nm,激光光斑大小是 50 nm×1 000 nm,分辨率 3~5 cm⁻¹,扫描次数 3,测试范围 34 ~1 500 cm⁻¹,测试地点为中国地质大学(武汉)珠宝学院。 矿物物相分析选用的是中国地质大学(武汉)国家重点实验室 的德国布鲁克 AXS D8-Focus 型 X 射线粉晶衍射仪:采用 CuKa 射线和 Ni 滤波,测试电压 40 kV,测试电流 40 mA, 扫描步长 0.01° 2θ, λ =1.540 598 Å。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

化学成分分析测试所采取的样品分别为 1-1, 2-2, 3-2, 4-1, 6-1 和 7-1,测试结果显示样品中普遍含有一定量的 P_2O_5 , Al_2O_3 , CuO, FeO和 SiO₂,并含有微量的 ZnO, K₂O 和 CaO。绿松石矿物的化学分子式为 Cu(Al, Fe)₆ [PO₄]₄ (OH)₈ • 4(H₂O),理论上, P₂O₅ 的质量分数为 34.90%, Al_2O_3 的质量分数为 37.60%, CuO 的质量分数为 9.78%, H_2O 的质量分数为 17.72%,成分中 Al³⁺ 与 Fe³⁺ 可形成完 全类质同像替代,Cu 可被 Zn 作不完全类质同像替代^[5-8]。 "外蒙料"绿松石样品的主要化学成分均偏离绿松石理论化学 成分值,w(Al₂O₃)在 26.75%~30.30%之间,w(P₂O₅)在 32.54%~36.40%之间,w(CuO)在 6.99%~10.73%之间, w(FeO_T)在 1.73%~4.39%之间。所测"外蒙料"绿松石样品 中均含有一定量的锌,且 ZnO 的含量远低于 CuO 的含量, 因此测试的"外蒙料"绿松石样品属于绿松石——锌绿松石类 质同像系列靠近绿松石的端元。"外蒙料"绿松石样品中普遍 含有一定量的 SiO₂,质量分数可达 2.38%~8.87%,这一特 点与国内其他产地绿松石几乎不含或含有极微量(一般小于 1%)SiO₂不同,可能与该产地绿松石中含有硅质杂质矿物有 关。

2.2 X射线粉晶衍射分析

分别选取 1-1, 2-1, 3-1 和 4-3 号"外蒙料"绿松石样品进 行X射线粉晶衍射测试对其组成的主要矿物物相进行分析。 1-1号样品外观为蓝绿色,瓷度较好,大部分为蓝绿色基底, 所含杂质矿物较多,主要有白色半透明和不透明矿物、金属 光泽黄铜色杂质矿物以及黑色不透明矿物。除黑色不透明矿 物外,其余矿物均呈镶嵌状存在于基底中,黑色不透明矿物 主要以浸染状或斑点状分布于基底之间。测试结果显示(图 3), 1-1 号样品在 d 值为 6.17 Å(2θ=14.34°), 3.67 Å(2θ= 24.17°), 3.34 Å(2*θ*=26.65°)以及 2.90 Å(2*θ*=30.75°)处的 一组较强的衍射峰,为绿松石的特征衍射峰,含量约为 54.36%; 在 d 值为 4.25 Å($2\theta = 20.86^{\circ}$), 3.34 Å($2\theta =$ 26.65°) 处的衍射峰为石英的特征衍射峰^[7],含量约为 20.01%; d 值为 9.97 Å(2θ=8.85°), 6.71 Å(2θ=13.14°), 3.67 Å($2\theta = 24.17^{\circ}$)处的衍射峰为伊利石的特征衍射峰^[8], 其含量约为23.53%,故1-1号样主要矿物有绿松石、石英和 伊利石。

表 1 "外蒙料"绿松石样品的主要化学成分表 Table 1 Main contents of turquoise samples from Mongolia (Wt%)

				-	-	0			
编号	SiO_2	P_2O_5	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	CuO	$\mathrm{FeO_{T}}$	ZnO	K_2O	CaO	总量
1-1	5.39	35.16	29.09	10.72	2.54	0.69	0.57	0.39	84.65
2-2	8.70	32.54	26.75	9.04	3.94	0.51	0.33	0.35	82.16
3-2	3.55	36.40	29.90	7.92	1.73	1.10	0.10	0.03	80.73
4-1	8.87	34.90	30.30	9.07	2.69	0.45	0.20	0.11	86.59
原石 6-1	2.38	36.15	30.25	6.99	4.39	2.93	0.11	0.33	83.53
原石 7-1	2.92	35.88	29.66	10.73	2.85	0.35	0.08	0.05	82.52
理论值[8]		34.90	37.60	9.78					80.53

2-1 号样品的外观为浅蓝绿色,颜色深浅不一,且颜色 分布较为特征,表现为深绿色的条带状绿色杂乱分布于浅蓝 绿色基底,基底颜色亦不均匀,放大观察可见颗粒较细的点 状绿色矿物均匀地分布于其中,肉眼较难分辨颗粒。XRD测 试显示(图 4),该样品的主要衍射峰为:d 值为 3.68 Å(2 θ = 24.16°),d 值为 3.43 Å(2 θ = 25.92°),d 值为 3.27 Å(2 θ = 27.18°),d 值为 17 Å(2 θ = 13.18°)和 d 值为 2.90 Å(2 θ = 30.73°),该样品的 X 射线衍射峰均为绿松石的特征衍射 峰^[8],未见其他杂质矿物衍射峰,确定 2-1 号样品为较纯的 绿松石。

3-1 号"外蒙料"绿松石样品的外观特征为浅蓝白色和白 色矿物交织分布,形成一种"斑杂"状外观,蓝色矿物与白色 矿物的颗粒大小相当,约为 1~2 mm,且分布较均匀,表面 光滑。测试结果如图 5,3-1 号"外蒙料"绿松石样品的 X 射线 衍射峰显示为特征的绿松石 X 射线衍射峰,说明其主要组成 矿物为绿松石。



图 3 "外蒙料"样品 1-1 的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 3 XRD patterns of the 1-1 turquoise sample



图 4 "外蒙料"样品 2-1 的 X 射线粉晶衍射图 Fig. 4 XRD patterns of the 2-1 turquoise sample







4-3号"外蒙料"绿松石样品为蒙古绿松石中的常见品种,表现为蓝色的点状矿物均匀地分布在浅蓝绿色基底中,颗粒直径约为0.5~1mm,测试结果表明(图6):4-3号"外蒙料"绿松石样品的成分为纯净的绿松石,说明蓝色点状矿

物与基底均为绿松石,无其他杂质矿物。

2.3 红外吸收光谱分析

分别选取外观和结构较为特殊的 2-1 和 3-2 号样品(深 色和浅色部分)进行红外吸收光谱测试, 2-1 标本表面有典型 的流纹状结构,与压制绿松石极为相似, 3-2 号样品表面普 遍具有蓝白斑杂现象。测试结果[图 7(a,b,c)],所有样品均 具有绿松石的典型红外吸收光谱特征,其红外光谱为: 3 510 cm⁻¹附近和 3 465 cm⁻¹附近为羟基水伸缩振动; 3 292 cm⁻¹ 附近和 3 083 cm⁻¹附近归因于结晶水伸缩振动; 结晶水的弯 曲振动主要表现为 1 651 cm⁻¹附近处的红外吸收峰, 1 200~ 1 000 cm⁻¹ 附近间的红外吸收峰归因于磷酸根基团的不对称



Fig. 7 IR spectra of turquoise samples

(a): The 2-1 turquoise sample;(b): The dark color part of the 3-2 turquoise sample;(c): The light color part of the 3-2 turquoise sample

伸缩振动。羟基弯曲振动引起的红外吸收峰位于840 cm⁻¹附近,由磷酸根基团不对称弯曲振动引起的红外吸收峰位于649~483 cm⁻¹附近处^[3-5]。

外观与压制绿松石极为相似的 2-1 号样品并未出现传统 压制绿松石中典型的 2 926, 2 855 和 1 456 cm⁻¹附近的 CH₂ 红外吸收光谱及 1 718 cm⁻¹附近 C=O 的红外吸收光 谱^[3,8],结合 2.1-2.2 节对该样品的宝石学基本参数和紫外 荧光分析,说明 2-1 号样品为天然绿松石。通过对 3-2 号绿 松石样品中的浅蓝绿色部分及浅蓝白色部分的红外吸收光谱 测试,发现两者均显示典型的绿松石吸收光谱特征,主要成 分均为绿松石。

2.4 绿松石中杂质矿物的激光拉曼光谱测试

"外蒙料"绿松石样品中常见白色半透明或不透明杂质矿物,以及具金属光泽的黄铜色矿物杂质,利用激光拉曼光谱 仪分别对"外蒙料"绿松石中的杂质矿物进行测试分析,研究 其中杂质矿物的品种及类型。

分别选取 1-1 号"外蒙料"绿松石样品白色不透明位置及 白色透明位置进行测试,测试结果见图 8,白色不透明矿物 在 510,483 和 294 cm⁻¹处出现强度较大的拉曼谱峰,与钠 长石 Na(AlSi₃O₈)的特征拉曼峰位一致^[8-9],说明该样品中 白色不透明杂质矿物为钠长石;白色半透明部分在 468, 358,209 和 130 cm⁻¹处有明显的拉曼谱峰,属于石英的的特 征拉曼谱峰。此外,"外蒙料"绿松石中具金属光泽的黄铜色 杂质矿物也较常见,常呈不规则团块状或零星状分布在绿松





Fig. 8 Raman spectra of white impurity minerals in the 1-1 turquoise sample

(a): The white opaque part; (b): The white translucent part

石样品中,选取样品中的黄色部分进行激光拉曼光谱测试, 测试结果(图 9)显示该矿物的主要拉曼谱峰位于 473,385 和 348 cm⁻¹处,该拉曼谱峰特征属于黄铁矿的特征拉曼谱峰, 故"外蒙料"绿松石中的黄铜色具金属光泽杂质矿物为黄铁 矿。该产地绿松石中的杂质矿物与湖北绿松石组成矿物组合 特征类似,推断该产地绿松石属于风化淋滤型成因,与湖北 绿松石成因相似。



Fig. 9 The Raman spectrum of impurity mineral with metallic luster in turquoise sample

3 结 论

(1)"外蒙料"绿松石样品整体外观呈浅蓝绿至深蓝绿色, 颜色分布不均匀,表面常见颜色深浅不均一的斑块或斑点, 内部常含有石英、长石、伊利石还有黄铁矿。"外蒙料"绿松 石的折射率约为1.60~1.62,相对密度约为2.43~2.76,低 于湖北和安徽的绿松石。在长波紫外光下,大部分样品可见 较微弱的蓝白色荧光,而短波紫外光荧光是惰性的。

(2)"外蒙料"绿松石样品的主要化学成分均偏离绿松石 理论化学成分值, $w(Al_2O_3)$ 在 26.75% ~ 30.30%之间,w(P_2O_5)在 32.54% ~ 36.40%之间,w(CuO)在 6.99% ~ 10.73%之间,w(FeO)在 1.73% ~ 4.39%之间,w(ZnO)在 0.35% ~ 2.93%之间,属于绿松石——锌绿松石类质同像系 列靠近绿松石的端元。

(3)X射线粉晶衍射及红外吸收光谱测试结果表明,"外 蒙料"绿松石中不均匀的颜色斑块的主要组成矿物均为绿松 石,且整体未经优化处理,为天然绿松石。红外吸收光谱主 要显示为结晶水、羟基水及磷酸根基团的振动光谱,与天然 绿松石的红外吸收光谱特征一致。

(4)通过对"外蒙料"绿松石中不同透明度及颜色的杂质 矿物的激光拉曼光谱测试分析,认为其中所含有的白色不透 明矿物主要为钠长石,白色透明杂质矿物为石英,黄铜色具 有金属光泽的杂质矿物为黄铁矿,根据"外蒙料"绿松石的矿 物组成组合特征推断该产地绿松石属于风化淋滤型成因,与 湖北绿松石成因相似。

References

- [1] ZHANG Bei-li(张蓓莉). Systematic Gemmology(系统宝石学). Beijing: Geology Press(北京: 地质出版社), 2006.
- [2] Chen Quanli, Yin Zuowei, Qi Lijian, et al. Gems & Gemology, 2012, 38(3): 198.
- [3] CHEN Quan-li, QI Li-jian, ZHANG Yan(陈全莉, 亓利剑,张 琰). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2006, 8(1): 9.

- [4] CHEN Quan-li, QI Li-jian(陈全莉, 亓利剑). J. Mineral Petrol(矿物岩石), 2007, 27(1): 30.
- [5] ZHOU Yan, QI Li-jian, DAI Hui, et al(周 彦, 亓利剑, 戴 慧, 等). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2013, 15 (4): 37.
- [6] FU Bao-guo, HOU Qing-ya(付宝国, 侯青亚). Huabei Land and Resources(华北国土资源), 2017, (5): 33.
- [7] Kolitsch U, Giester G. Mineralogical Magazine, 2000, 64(5): 905.
- [8] PAN Zhao-lu(潘兆橹). Crystallography and Mineralogy(结晶学和矿物学). 3rd ed.(第3版). Beijing: Geology Press(北京:地质出版 社), 1993.
- [9] YU Ji-shun(于吉顺). X-ray Powder Mineral Identification Handbook(map)[矿物 X-射线粉晶鉴定手册(图谱)]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press(武汉:华中科技大学出版社), 2011. 296.

Study on Gemology Characteristics of the Turquoise from Mongolia

CHEN Quan-li1, WANG Hai-tao2*, LIU Xian-yu3, QIN Chen1, BAO De-qing1

- 1. Gemology Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
- 2. College of Creative Design, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, China
- 3. College of Jewelry, Shanghai Jianqiao University, Shanghai 201306, China

Abstract Recently, one kind of turquoise with special appearance appears in the market. Their color is mostly pale blue and bluish green. Most of these materials are variegated with white or light blue-green plaques, whose boundaries are blurred. Some samples have similar flow structure on the surface, and their appearance is very similar to that of pressed turquoise. The raw material of the turquoise is mainly from Mongolia. The conventional gemological method, X-ray Fluorescence Spectrometer, Laser Raman Spectrometer and X-ray Power Diffraction were applied to the Mongolia turquoises in order to clarify their gemological properties, chemical and mineral composition in detail. The results show that the overall appearance of Mongolia turquoise is blue-green to deep blue-green with uneven distribution of color and uneven plaques on the surface. It often contains impurities such as quartz, pyrite, illite, feldspar and limonite etc. The refractive index of the turquoise in this area ranges from 1.60 to 1.62 (spot method), the relative density ranges from 2.43 to 2.76, and the relative density of the Mongolia turquoise is lower than that occurred in Hubei and Anhui. The samples fluoresce a weak ultraviolet to blue light glow under LWUV, with an inert reaction to SWUV. Weak ultraviolet light to blue fluorescence was observed in most samples under long-wavelength ultraviolet light, and fluorescence was inert under short-wavelength ultraviolet light. The main chemical composition of the Mongolia turquoise sample deviates from the theoretical chemical composition of turquoise, w (Al₂O₃) ranges from 26.75% to 30.30%, w (P₂O₅) ranges from 32.54% to 36.40%, w (CuO) ranges from 6.99% to 10.73%, w (FeO) ranges from 1.73% to 4.39%, w (ZnO) ranges from 0.35% to 2.93%. There is a certain amount of SiO₂ in Mongolia turquoise samples, and the mass fraction can reach 2.38%~8.87%. This characteristic is different from that of other domestic turquoise areas, which contain nearly no or very trace SiO_2 . X-ray powder diffraction and infrared absorption spectra show that the main components of the uneven color plaques of Mongolia turquoise are turquoise, and they are natural and not optimised. Infrared absorption spectra show the vibrational spectra of crystal water, hydroxyl water and phosphate groups, which are consistent with those of natural turquoise. The laser Raman spectroscopy analysis of minerals with different transparency and color in Mongolia Turquoise show that the white opaque impurity minerals in the turquoise are sodium feldspar, white translucent impurity minerals are quartz, and brass with metallic lustre minerals are pyrite.

Keywords Turquoise; Composition characteristics; Infrared absorption spectroscopy; Laser Raman spectroscopy; Mongolia

(Received Jun. 3, 2019; accepted Oct. 19, 2019)

* Corresponding author