

中国海蓝宝石的成色机理及控制因素

邹天人

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

海蓝宝石属于绿柱石类宝石, 主要分布于新疆阿尔泰山、昆仑山、甘肃北山、河北康保、内蒙角力格太、四川西北部和云南元阳、龙陵、盈江等地区。在湖北和湖南及江西三省接壤的幕阜山地区、黑龙江和青海等省也有发现。常据成分将绿柱石类分为无碱绿柱石和碱绿柱石两大类。无碱绿柱石包括祖母绿和绿柱石 (大部分海蓝宝石属此类)。碱绿柱石分为

表 1 中国主要海蓝宝石的化学成分 (%)

名称	海蓝宝石							
产地 成分	阿尔泰山						云南卡场	
	达特	那恰	阿恰	达- 251 [#]	乔- 8 [#]	达- 216 [#]		
BeO	13. 34	13. 63	13. 54	12. 75	12. 36	12. 50	13. 39	14. 59
SiO ₂	64. 96	64. 67	64. 94	65. 42	65. 00	64. 48	65. 45	62. 89
TiO ₂	0. 016	0. 017	0. 024				0. 019	
Al ₂ O ₃	18. 11	17. 80	17. 67	20. 15	18. 88	19. 81	18. 18	18. 39
Fe ₂ O ₃								
FeO	1. 03	0. 94	0. 57	0. 70	0. 79	1. 11	1. 29	1. 85
MnO	0. 022	0. 041	0. 030				0. 00	0. 10
MgO	0. 33	0. 68	0. 38				0. 22	0. 33
CaO	0. 16	0. 00	0. 38				0. 23	0. 53
ZnO								
Na ₂ O	0. 39	0. 65	0. 53	0. 21	0. 63	0. 37	0. 00	0. 60
K ₂ O	0. 01	0. 02	0. 02	0. 06	0. 13	0. 05	0. 01	0. 20
Li ₂ O	0. 12	0. 02	0. 12	0. 08	0. 08	0. 04	0. 02	
Rb ₂ O	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	
Cs ₂ O	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	
P ₂ O ₅								
H ₂ O ⁺	0. 98	1. 41	1. 27	0. 45	1. 07	1. 14	0. 93	未测
H ₂ O ⁻				0. 02	0. 04	0. 04		
总计	99. 47	99. 88	99. 47	99. 36	99. 07	99. 54	99. 74	99. 48
ΣR ₂ O	0. 52	0. 69	0. 67	0. 35	0. 84	0. 45	0. 03	0. 80
D (g/cm ³)	2. 70	2. 70	2. 71	2. 69	2. 70	2. 72	2. 69	2. 72

续表 1

名称	绿色绿宝石			透绿宝石		粉红绿宝石		金色绿宝石	猫眼海蓝宝石
成分	阿尔泰山		高黎贡山	阿尔泰山					
	达特			柯- 112 [#]	库- 200 [#]	佳- 83 [#]	布哈塔	阿拜	柯特
BeO	13. 56	13. 15	13. 94	13. 41	13. 84	11. 74	11. 86	13. 76	13. 38
SiO ₂	65. 20	65. 11	63. 82	64. 16	65. 49	63. 29	63. 69	64. 98	65. 37
TiO ₂	0. 018	0. 025		0. 009	0. 003	0. 001	0. 003	0. 019	0. 026
Al ₂ O ₃	18. 30	18. 54	18. 61	18. 81	18. 98	17. 58	17. 88	18. 31	18. 33
Fe ₂ O ₃								0. 79	
FeO	0. 90	0. 76	1. 14	0. 23	0. 23	0. 03	0. 05		0. 31
MnO	0. 032	0. 031	0. 03	0. 027	0. 017	0. 005	0. 017	0. 020	0. 015
MgO	0. 39	0. 33	0. 05	0. 15	0. 01	0. 01	0. 01	0. 32	0. 16
CaO	0. 19	0. 29	0. 75	0. 06	0. 03	0. 02	0. 02	0. 32	0. 29
ZnO				0. 060					
Na ₂ O	0. 38	0. 32	0. 25	1. 33	0. 20	1. 50	1. 08	0. 06	0. 49
K ₂ O	0. 01	0. 00	0. 07	0. 11	0. 03	0. 09	0. 09	0. 01	0. 00
Li ₂ O	0. 01	0. 10	0. 01	0. 60	0. 07	1. 26	1. 04	0. 00	0. 07
Rb ₂ O	0. 00	0. 00		0. 021	0. 012	0. 021	0. 046	0. 00	0. 00
Cs ₂ O	0. 00	0. 00		0. 10	0. 06	3. 51	3. 44	0. 00	0. 00
P ₂ O ₅									
H ₂ O ⁺	0. 83	0. 98	1. 63	0. 90	0. 76	0. 51	0. 36	0. 95	1. 01
H ₂ O ⁻			0. 08						
总计	99. 82	99. 64	100. 38	99. 98	99. 73	99. 60	99. 58	99. 539	99. 45
ΣR ₂ O	0. 40	0. 42	0. 33	2. 161	0. 372	6. 381	5. 696	0. 07	0. 56
D (g/cm ³)	2. 70	2. 70	2. 71	2. 71	2. 69	2. 81	2. 78	2. 69	2. 69

钠绿柱石、钠- 锂绿柱石及钠- 锂- 铯绿柱石 (粉红—玫瑰色海蓝宝石属此类)。

1 海蓝宝石的类型及化学成分特点

将中国产出的各种海蓝宝石的化学成分列于表 1, 由表 1 可以看出各类海蓝宝石的化学成分特点。

(1) 海蓝宝石 (Aguamarine): 具有海水一样纯正的蓝色, 其化学成分特点是含 Fe²⁺ 较高, FeO 可达 0. 5%~ 2. 0%。含碱金属和稀碱金属较低, ΣR₂O< 0. 8%。

(2) 绿色绿宝石 (Green beryl): 为蓝绿色、绿色、黄绿色。系由 Fe²⁺ 的水合离子 [Fe²⁺ (H₂O)] 和 Fe³⁺ 的水合离子 [Fe³⁺ (H₂O)], 按不同比例同时存在于绿柱石隧道中所致。从蓝绿色→绿色→黄绿色, 绿柱石隧道中 [Fe³⁺ (H₂O)] 递增。在国外已发现由 V³⁺ 取代 Al³⁺ 离子而形成的绿色绿宝石。

(3) 金色绿宝石 (Golden beryl): 为金黄色或深黄色的绿柱石宝石。黄色是由 Fe^{3+} 的水合离子 $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})]$ 充满隧道所致。化学成分特点是贫 $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ ($< 0.1\%$), 含 Fe^{3+} 较高 (含 Fe_2O_3 $0.6\% \sim 0.8\%$)。

(4) 黄色绿宝石 (Heliodar): 浅黄色的海蓝宝石。由少量 Fe^{3+} 的水合离子充满隧道所致。

(5) 透绿宝石 (Goshenite): 是无色透明的绿柱石宝石, 无晶形者酷似透明石英, 化学成分特点是 Fe 、 Mn 、 Mg 含量低, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 也低 (0.372%)。

(6) 粉红色绿宝石 (Morganite): 是粉红—玫瑰色透明的绿柱石, 其化学成分特点是富含碱金属和稀碱金属, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 达 $5.696\% \sim 6.281\%$, 属于钠—锂—铯绿柱石。粉红色是由 Mn^{3+} 离子引起。我国所产粉红绿宝石含 Mn^{3+} 低, 以致颜色偏浅。玫瑰色为含高量 Mn^{3+} 染色所致。

(7) 红色绿宝石 (Bixbite): 主要产于美国犹他州和新墨西哥州流纹岩的气孔中, 其化学成分与粉红绿宝石的差别很大, $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ 很低, 含 Mn 较高, 其鲜艳的红色是由 Mn^{3+} 染色所致, 至今在我国还未发现。

(8) 水胆海蓝宝石 (Water aquamarine artwork): 含直径 $> 3 \text{ mm}$ 气—液包裹体的海蓝宝石。属于珍贵的晶体类观赏大石。

(9) 猫眼海蓝宝石 (Cat's eye aquamarine): 常为浅海水蓝色。由于含较多的细小针状气—液包裹体使透明度降低而呈云雾状半透明。垂直针状气—液包裹体切磨成素面出现闪光的猫眼。

(10) 星光海蓝宝石 (Star's aquamarine): 与前者相似, 颜色较浅, 需垂直 c 轴切磨才能获得较好的星光效应。

(11) 马克西克塞 (Maxixe) 蓝色绿宝石: 1917 年发现于巴西马克西克塞矿山而得名。矿井采出时是纯正的宝石蓝色, 但在暴光数日后, 渐变为无色或肤黑色。国内有产出。

(12) 马克西克塞型 (Maxixe type) 蓝色绿宝石: 1972 年发现, 无色或粉红色碱绿柱石 (多为钠—锂—铯绿柱石), 在强烈的 γ 射线或在核反应堆内受到中子辐射后转变成蓝色, 这种蓝色起因于“色心”。即绿柱石的结构产生缺陷时, 占据着“空位”的电子自由振动并吸收射到表面一部分波长的光, 余下波长的光便到达观察者的视觉而看到颜色。“色心”可由天然的或人工的放射性幅射所产生, 但经光和热的作用后恢复原色。

2 海蓝宝石的物理性质

多数海蓝宝石是绿柱石 (无碱) 中的透明者, 其物理性质相同 (表 2), 只有粉红—玫瑰色海蓝宝石及一部分透绿宝石属于碱绿柱石, 颜色多为无色及粉红—玫瑰色, 晶形多为六方短柱状—板状。密度较大 ($2.72 \sim 2.83 \text{ g/cm}^3$)。折射率较高 ($N_o = 1.586 \sim 1.595$, $N_e = 1.5800 \sim 1.588$)。而其它的海蓝宝石属于无碱绿柱石 (一般简称“绿柱石”)。为海蓝、蓝绿、绿、黄绿、黄、金黄等色及无色, 晶形为六方柱状 (长柱或短柱), 长宽比为 $5:1 \sim 2:1$, 比重较低 ($2.66 \sim 2.73 \text{ g/cm}^3$), 折射率较低 ($N_o = 1.572 \sim 1.585$, $N_e = 1.568 \sim 1.576$)。其它物理性质则相同, 如: 硬度 $7.5 \sim 8$, 解理沿 $\{0001\}$ 不完全, 玻璃光泽, 重折率低, 一轴晶负光性。

3 海蓝宝石的 X 射线衍射谱

用 Philips—PW 1700 自动粉末 X 射线仪记录的各种颜色海蓝宝石及绿柱石的衍射谱绘制图 1。在测试样品量相等及测试条件完全相同的条件下, 不同颜色海蓝宝石衍射谱的强度基本上相同, 但也存在一些差别, 主要表现在以下几个方面。

(1) 透绿宝石含过渡族元素及碱金属量最低, 代表成分纯净的绿柱石的 X 射线衍射谱。其它绿柱石可与之对比进行讨论。在所测定的样品中金色绿宝石、猫眼海蓝宝石、绿色绿宝石与透绿宝石的衍射谱极其相近。

(2) 蓝色海蓝宝石衍射谱的衍射强度最大 (I 值大), 谱线最明显, 可能反映海蓝宝石结晶最完善。唯一不同的是相应面网的 d 值普遍偏小。而且其衍射特征是缺失 (110)、(210)、(220)、(222)、(400)、(321)、(410)、(510)、(315) 面网的反射谱, 而出现了 (002)、(202)、(104)、(114)、(312)、(313)、(304)、(215)、(116)、(422) 面网的反射谱。这些特征可作为鉴别海蓝宝石的重要标志。

表 2 绿柱石的种属及其特征对比

矿物名称 特征		海蓝宝石(透明者) 绿柱石(不透明者)	透绿宝石(透明者) 钠绿柱石	钠-锂绿柱石	粉红色海蓝宝石(透明者) 钠-锂-铯绿柱石
成分 特点 (%)	Na ₂ O	0.00~0.72	0.80~2.03	1.45~1.96	1.00~2.00
	Li ₂ O	0.00~0.40	0.02~0.85	0.85~1.08	0.70~1.30
	Cs ₂ O	0.00~0.07	0.00~0.83	0.33~0.84	1.00~3.51
	ΣR ₂ O	< 1.00	1.00~2.90	2.84~3.87	2.94~7.92
晶体形态		六方柱状 六方柱 {1010}、顶面 {0001}、双锥 {1121}、{1011} 和柱 {1120} 发育	六方柱状 六方柱 {1010}、顶面 {0001}、双锥 {1121}、{1011} 和柱 {1120} 发育	六方短柱状 六方柱 {1010}、顶面 {0001}、双锥 {1121} 发育	六方板状 六方柱 {1010}、顶面 {0001}、双锥 {1121}、{1122} 发育
颜色		蓝、蓝绿、绿、金黄色、无色	淡绿、浅绿、黄绿、粉红色、无色	白色	白、粉红、玫瑰色
光泽		玻璃光泽			
透明度		不透明、半透明—透明	不透明、半透明—透明	不透明—半透明	不透明、半透明—透明
解理		沿顶面 {0001} 不完全			
粒度 (cm)		0.1~220	0.5~80	1~40	1~40
长宽比		5:12:1	5:1~2:1	2:1~1:1	1:1~1:5
密度 (g/cm ³)		2.66~2.73	2.69~2.74	2.73~2.76	2.72~2.83
光性		一轴负晶			
折射率	N_o	1.572~1.585	1.586~1.595	1.590~1.593	1.592~1.595
	N_e	1.568~1.576	1.580~1.588	1.581~1.587	1.584~1.588
重折率		0.004~0.009	0.006~0.007	0.006~0.009	0.007~0.008
晶胞参数	$a_0(\text{\AA})$	9.21270~9.22813	9.22292	9.22758	9.21730~9.23481
	$c_0(\text{\AA})$	9.19306~9.20086	9.21604	9.21022	9.20993~9.23194
	$V(\text{\AA}^3)$	675.72~678.33	678.91	679.17	679.13~680.21

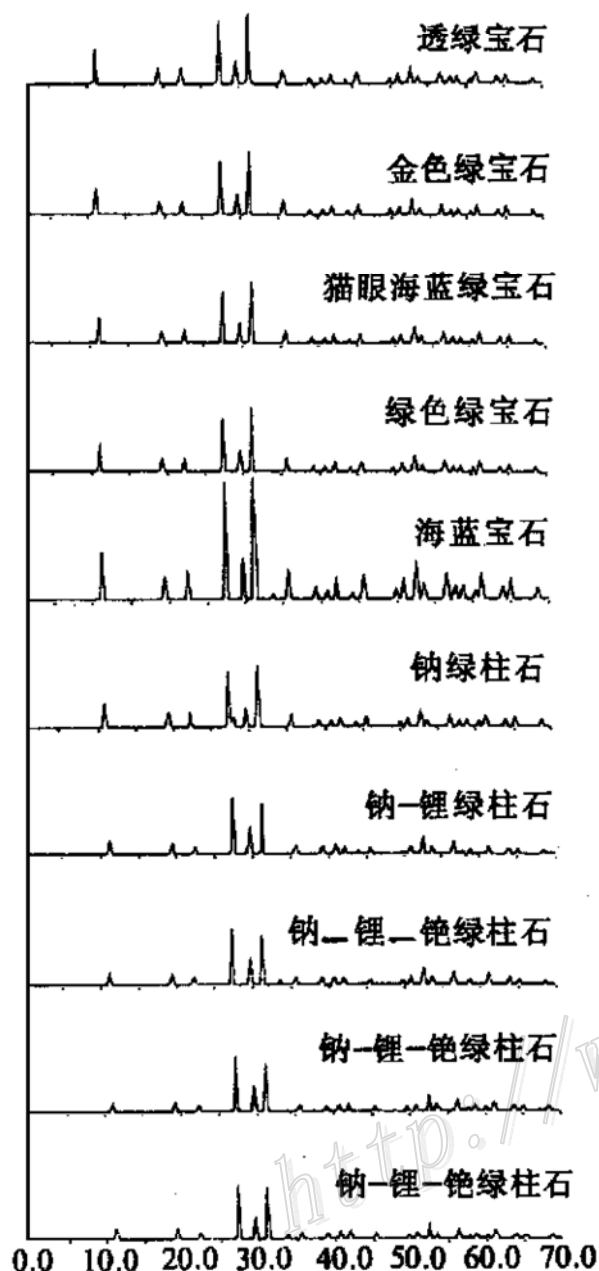


图1 海蓝宝石及绿柱石的
X 射线衍射图

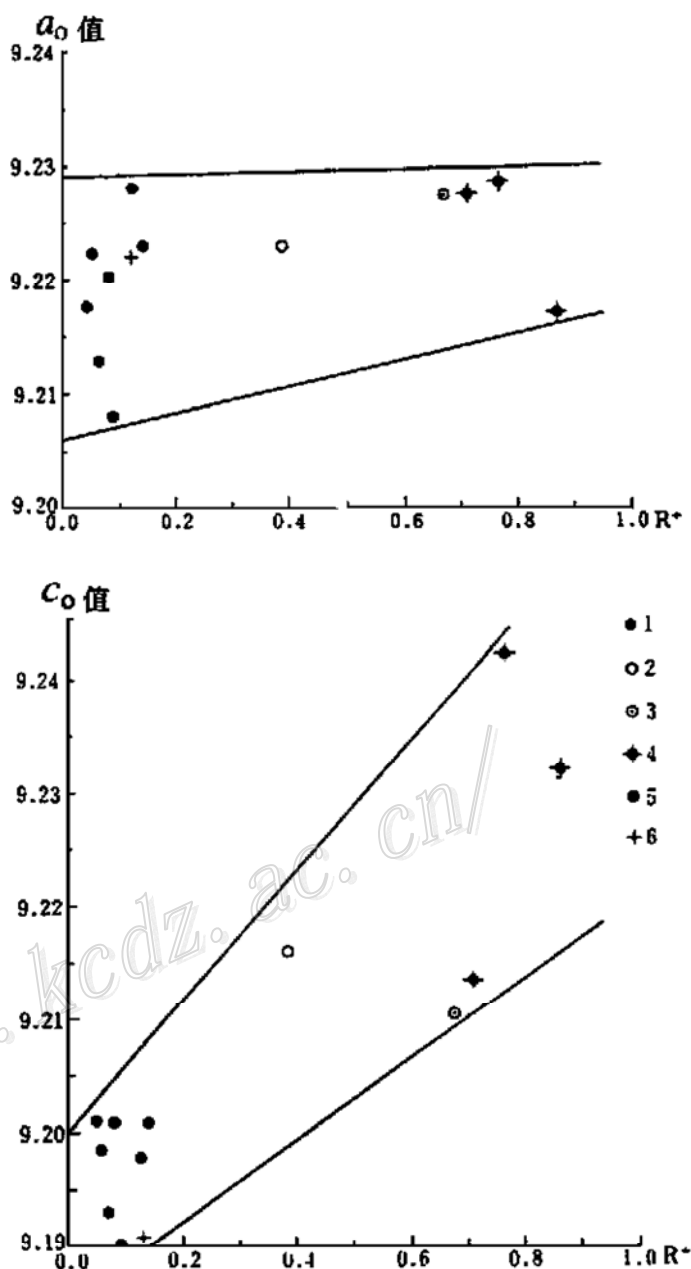


图2 海蓝宝石及绿柱石的晶胞参数 (a_0 、 c_0) 与隧道
内 ΣR^+ (碱金属及稀碱金属) 的关系

1~4—产于花岗伟晶岩: 1—海蓝宝石; 2—钠绿柱石; 3—
钠- 锂绿柱石; 4—钠- 锂- 铯绿柱石; 5—产于似伟晶岩
的海蓝宝石; 6—产于白云母钠长石花岗岩内的海蓝宝石

(3) 钠绿柱石属于碱绿柱石。碱绿柱石一般缺失 (312)、(215)、(006)、(116)、(422)、(324) 面网的反射谱线, 出现了 (412)、(330) 面网的中弱反射谱线。但它的 X 射线衍射谱线既不同于一般绿柱石 (包括海蓝宝石类), 也与钠- 锂绿柱石和钠- 锂- 铯绿柱石差别较大, 如它的 (211) 面网反射强度仍大于 (112) 面网的反射强度, 后两者则相反。另外还出

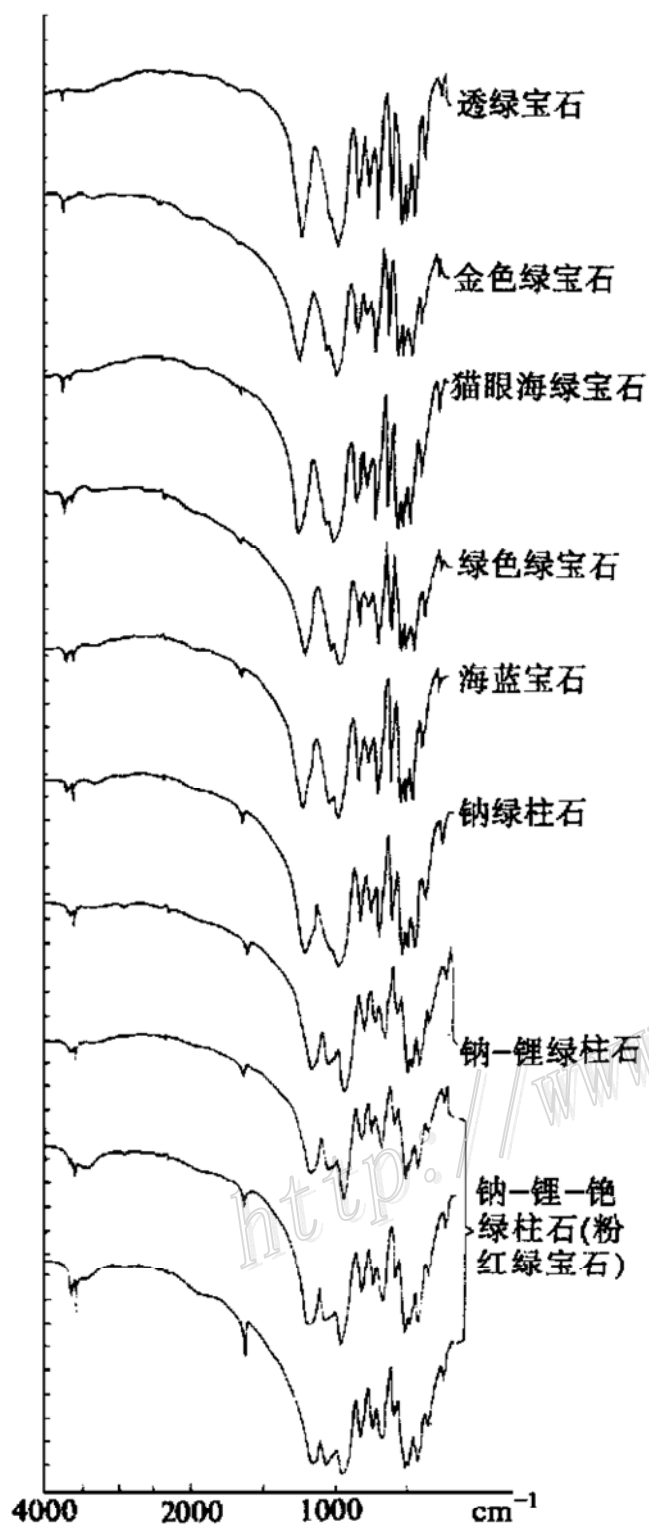


图3 海蓝宝石及绿柱石的红外光谱图

现了一些难以指标化的反射强度很弱的谱线。

(4) 钠-锂绿柱石与钠-锂-铯绿柱石的反射谱线近似, 其共同特点是 (112) 面网的反射强度最大, 而 (100)、(110)、(200) 面网的反射强度则显著小于其它绿柱石。钠-锂-铯绿柱石(粉红海蓝宝石)除 d 值普遍偏大外, 出现了特征的 (102)、(202)、(004)、(213)、(214)、(313)、(314)、(324)、(511) 等面网的谱线, 缺失 (110)、(200)、(210)、(220)、(311)、(400)、(320)、(410)、(500)、(006)、(315) 等面网的谱线。

将指标化后的 d 值计算出的晶胞参数 (a_0 、 c_0 、 V 值) 列入表2。值得注意的是我国产出的无色透明透绿宝石的晶胞参数与标准的纯绿柱石的晶胞参数 ($a_0 = 9.210\text{\AA}$ 、 $c_0 = 9.190\text{\AA}$ 、 $V = 675.1\text{\AA}^3$) 相近。由所研究的样品明显可见随绿柱石隧道内碱和稀碱金属含量增加, a_0 值变化不大, c_0 值增大。晶胞体积也随之增大 (图2)。这些特征与隧道内的 H_2O 含量无关。

4 海蓝宝石的红外吸收光谱

用 PE-983 型红外分光光度计记录了各种绿柱石宝石及绿柱石的红外谱 (图3)。位于 $1203 \sim 650\text{ cm}^{-1}$ 范围的谱带是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 及 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动, 位于 $700 \sim 350\text{ cm}^{-1}$ 区间的谱带是 $\text{Si}-\text{O}$ 的变形振动及 $\text{M}-\text{O}$ 键的振动, $3700 \sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 范围的谱带是绿柱石 Si_6O_{18} 环隧道内捕获 H_2O 的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动, $1630 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围的谱带是捕获 H_2O 的变形振动。D L Wood (1968) 认为绿柱石隧道内存在两种类型的 H_2O : I 型 H_2O 的 $\text{H}-\text{H}$ 方向平行 c_6 轴; II 型 H_2O 的 $\text{H}-\text{H}$ 方向垂直 c_6 轴 (图4)。

前者的吸收谱带频率是 3694 cm^{-1} 、 1543 cm^{-1} , 后者的吸收谱带位于 3655 cm^{-1} 、 3592 cm^{-1} 、 1628 cm^{-1} 。由图3可见这些谱带的强度由绿柱石隧道内的I型 H_2O 和II型 H_2O 的含量所决定。通过计算, 可得到每个样品中两种类型 H_2O 相对含量的比值, 并作图 (图5)。绿柱石类矿物颜色与I型 H_2O 和II型 H_2O 的含量比有着密切关系。绿柱石类海蓝宝石的特征是I型 H_2O 大于II型 H_2O , 且成分比较纯净 (Fe 、 Mn 、 Mg) 较低的透绿宝石含I型 H_2O 最高, 从金色绿宝石→猫眼海蓝宝石→绿色绿宝石→海蓝宝

石逐渐降低。值得注意的是具有鲜艳蓝色的海蓝宝石的I型H₂O/II型H₂O值正好接近1:1,可能此时是促成Fe²⁺与隧道H₂O结合成水合离子的最佳条件。当加温烧至900℃时此水合离子破坏,海蓝宝石变成毫无价值的白色陶瓷状不透明物质。更有趣的是所有碱性绿柱石的I型H₂O/II型H₂O值皆小于1,也就是说,绿柱石隧道内的II型H₂O含量与其内的碱金属(主要是Na)及稀碱金属(Li, Rb, Cs)量有关,随绿柱石的总碱量 $\sum R_2O$ (Na₂O+K₂O+Li₂O+Rb₂O+Cs₂O)的增加而升高(图6)。即从钠绿柱石→钠-锂绿柱石→钠-锂-铯绿柱石(粉红海蓝宝石)的顺序II型H₂O的含量递增。

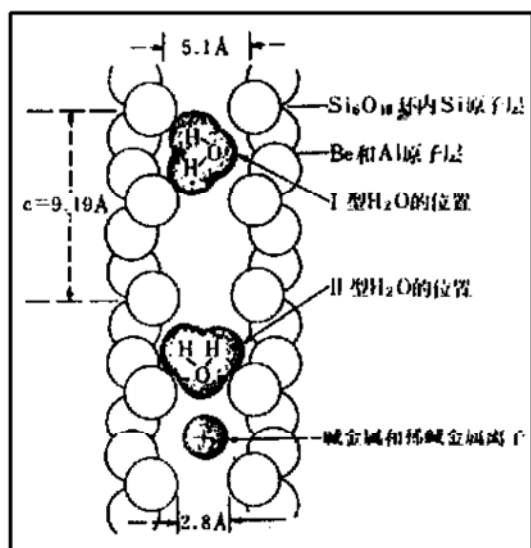


图4 海蓝宝石隧道结构内H₂O分子及碱金属和稀碱金属离子

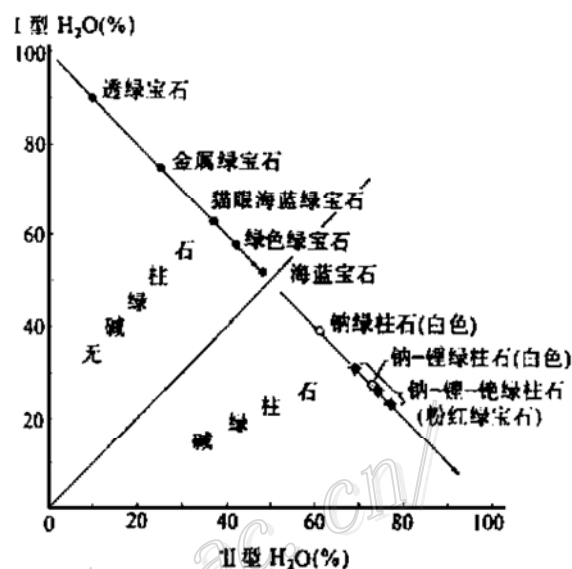


图5 海蓝宝石及绿柱石隧道结构内I型H₂O和II型H₂O的变异图
(图例说明同图2)

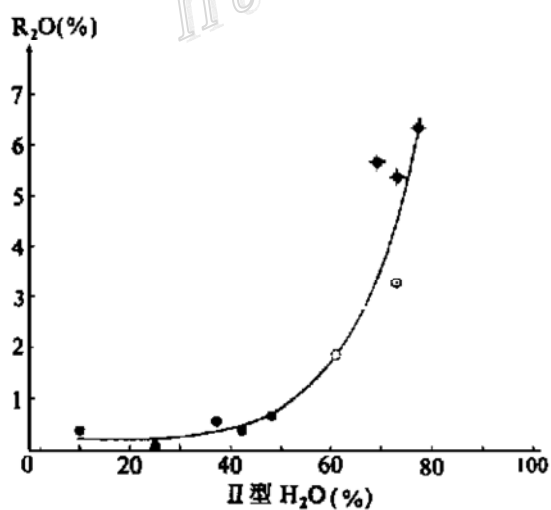


图6 海蓝宝石及绿柱石的R₂O与隧道结构内II型H₂O的变异图

5 结论

据笔者的研究,发现很多黄绿色、绿色、蓝绿色海蓝宝石的成分与纯蓝色海蓝宝石的成分基本一致,差别只在于它们的隧道结构内I型H₂O和II型H₂O的比值不同。据此可以得出结论,只需控制温度压力使绿柱石隧道结构内的一部分I型H₂O转移到II型H₂O的位置,使II型H₂O的比值提高到两者近于1:1的最佳温度和压力值。就可使大量价格低廉的黄绿色、绿色和蓝绿色的海蓝宝石转变为珍贵的纯蓝色海蓝宝石。