

萤石染色机理初析——以武义萤石为例

马承安

韩文彬

(南京地矿所)

(浙江第三地质大队)

内容提要 萤石的颜色主要是其中混入杂质元素造成。碱土金属矿物因类质同像而易被过渡元素和稀土元素所取代，外来元素的加入造成了晶格常数的变化产生各种色心。过渡金属元素存在不同价态的离子有利于电荷的转换或转移。稀土元素在辐射和热力作用下电价亦可起变化，使不同波长光波选择吸收及透射。在表生作用下，浅表性质子交换，易被氧化和羟基化，F⁻晶位被OH⁻和(D⁻)，2F⁻被O²⁻取代而成色核。

关键词 萤石染色 杂质元素 色心

自然界的萤石晶莹璀璨、五彩缤纷，其染色奥秘何在？这是多年来矿物学者一个饶有兴趣的研究课题。笔者有幸涉足浙江武义萤石矿研究工作，在工作过程中曾有意识地搜集了不同颜色、不同产状的萤石样品，进行了相应的矿物微量元素、单矿物化学成分、稀土元素，x光衍射、红外光谱、光谱吸收测定、顺磁共振、加热试验及其他矿物学方面的研究，获得一些成果，试图对萤石的染色进行解释。

一、武义萤石矿地质简况

武义萤石矿产在江山——绍兴深大断裂带及余姚——丽水深大断裂上迭式断陷火山——沉积盆地中。矿体的分布与盆地内承压性地下热水的排泄区位置基本一致，有工业意义的萤石矿床主要在盆缘断裂和两组以上的构造裂隙带复合部位。围岩蚀变较微、局限在矿脉带内及其近矿脉约数十米米范围内。主要是低温热液蚀变、以硅化为主、次有绢云母化、绿泥石化、高岭石化、叶蜡石化、局部见重晶石化、冰长石化、碳酸盐化等。矿石主要由萤石和石英组成，二者可占总量的96%以上，和少量的玉髓、蛋白石、方解石、粘土矿物，偶见有氟磷灰石、黄铁矿、重晶石、冰晶石等。矿石结构以自形一半自形晶结构、胶状结构为主，次见重结晶结构，交代溶蚀结构等。矿石主要呈块状、胶状、条带状、角砾状。由岩溶作用造成的萤石质钟乳、石肾、石球、石笋、石葡萄发育。根据同位素、稀土元素、矿物包裹体、成矿实验研究结果，武义萤石矿乃是含矿地热水活动产物。成矿流体主要由大气水补给，成矿物质系被加热的地下水深循环攫取（溶取）围岩来源。矿化作用与火山活动有较长的时差，一般矿化活动晚火山作用约25-75Ma，表明萤石矿系火山后热液成矿系列。

二、萤石的矿物学特征

形成武义萤石矿的含矿地热水的活动受成矿裂隙的启闭控制,成矿流体沿着区内开放——半开放裂隙充填,裂隙闭合矿液活动便终止。该区含矿裂隙受区域构造活动影响,启闭频繁,因此,含矿地热水的活动具多阶段多期次特点,造成了该区萤石矿的多世代性,按矿脉互相穿切关系和生成先后矿物学特征,萤石矿的形成期次可达数十次。从宏观上看,我们将该区萤石分为改造前和改造后两类:改造前萤石系原生含矿地热水活动产物,形成温度偏高,矿流体包裹体的均一温度在 $130\sim 160^{\circ}\text{C}$ 或更高,颗粒也较粗;改造后萤石形成温度偏低,其均一温度 $< 130^{\circ}\text{C}$,颜色较浅或无色,结晶较差,多呈胶状或隐晶状,它是成矿后的地热水对前期萤石矿改造的结果。

1、晶形 大多数呈致密块体和胶状集合体,成四面体、八面体、六面体晶粒的萤石仅见于晶洞中。结晶萤石一般透明无色或微带绿、黄、紫。颗粒越细颜色也相对加深、透明度降低。萤石性脆、阶梯状断口,发育八面体解理,条痕白色。

2、硬度。根据南京地矿研究所及江苏地质局中心实验室测试结果表明(表1),该区萤石的维氏显微硬度变化在 $172\sim 230\text{kg}/\text{cm}^2$ 范围内,平均 $188\text{kg}/\text{cm}^2$,与标准萤石的硬度 $180\text{kg}/\text{cm}^2$ 相一致,但色深的先期萤石略低,显然与先期深色萤石结晶程度差所形成的晶体缺陷有关。

3、比重、见表1。其变化在 $3.086\sim 3.139$ 之间,平均 3.127 ,也与标准萤石的比重 3.180 相近。但是,就杨家、余山头等矿区而言,颜色略深的早世代萤石比重较大,这也许与早世代萤石形成温度较高、类质同像范围较宽、混入较重杂质元素(类质同像取代相对较轻的 Ca^{2+})所致。

4、折射率。用油浸法在 18°C 自然光条件下所测得的萤石折射率变化在 $1.4310\sim 1.4390$,平均 1.43387 。各矿区萤石折射率基本相近(表1),但晚世代淡色萤石略低。此乃经改造后的成矿流体机械净化和化学净化形成质纯萤石的结果。

5、晶胞参数。晶胞参数测定结果如表1。可以看出,该区各萤石矿床中的萤石晶胞参数值变化不大,大都在 $5.4608692\sim 5.46659568$,平均 5.463179 ,与标准萤石值相近(5.4600000)。余山头矿区萤石数值变化区间较宽 $5.4608692\sim 5.46659568$,其与混入杂质含量起伏较大有关。x-射线粉晶 d 值($I=100$ 时)也基本相同。但是,由表2也可以看出,早世代深色萤石晶胞参数值相对较小,粉晶 d 值也偏小。这可能是与高价的较重阳离子取代相对小的 Ca^{2+} 而造成的晶位空位引起结晶点阵离子间距缩短有关。

6、红外吸收光谱,对余山头、外铺等矿区不同颜色萤石测定结果(图1),可以看出四个样的谱一致。它们在 $250\sim 380\text{cm}^{-1}$ 区间都有两个较强的吸收峰。另外,在余90-25,余90-26两样的曲线中, $> 75\text{cm}^{-1}$ 和 1075cm^{-1} 两处有两个(水)的吸收峰,反映了萤石的羟基化(或氢化)作用,这是萤石在表生条件下长期被富氧的地表水作用的结果。

表 1 武义萤石的物性特征简表

Table 1 The physical character of fluorite in Wuyi

矿区	样品号	世代	颜色	折光率	晶胞参数(A)	比重	硬度
杨家	杨 80-3	V ²	白色	1.431	5.46230725	3.102	180
	杨 0-24-1	I ¹	灰白	1.439	5.46278631	3.13	178
	杨 0-8	I ¹	无色	1.434	5.46280479	3.13	182
	杨 120-8	III ¹	烟灰	1.432	5.46252726	3.102	173
	杨 0-4	II	淡绿		5.46263017		185
	杨 0-24	II	绿色	1.436	5.46271244	3.159	177
	杨 80-15	II	翠绿	1.4318		3.152	193
	杨表-24	V ¹	浅黄	1.432	5.46374972	3.151	195
余山头	余 140-51	III	白色带绿	1.4312	5.4608692	3.123	188
	余地-1	II	淡绿	1.431	5.46659568	3.122	187
	余 90-25	II	淡绿	1.431	5.46474195	3.086	185
	余 90-26	I	绿色	1.411	5.46571434	3.123	176
	余 140-7	I	绿色	1.4315	5.46388599	3.131	172
后树	后 8 叉-1	I	灰白	1.435	5.4632038	3.12	
	后 ZK ₁₁₀₁	II	烟灰	1.435	5.46339011	3.13	204
	后 4 叉-8	III	黄色	1.439	5.46304645	3.13	230
茭坑	茭-1	V	桔黄	1.436	5.46271089	3.13	229
剃刀畈	剃 12-5	V	浅紫	1.437	5.46305928	3.14	180
外铺	外-1	V	紫色	1.433	5.46397469	3.112	186
杨家	杨地-13	V	紫色	1.4321	5.46318531	3.154	191
竹坑	竹 3-i	V	暗紫	1.439	5.46335257	3.13	189

注: I-V 表示世代

比重, 折光率由江苏省地矿局中心实验室夏兰香测试

晶胞参数由化工部化学矿山研究所黄祖熙等测试

硬度(kg/mm²)维氏硬度由南京地矿研究所王文冈测试

7. 化学成份: 对不同颜色萤石单矿物化学分析结果(表 3)表明, 萤石化学组成一般较纯净, 含 F 47.06~48.95%; 平均 48.01%, Ca 50.17~50.97%, 平均 50.57%, 与萤石理论值 (F 48.34%, Ca 51.33%) 很接近, 只是由于选矿原因, 出现 SiO₂ 高值(达

0.64-2.92%), 其他杂质含量甚微 <0.01% (表 3)。光谱半定量全分析结果 (表 3) >0.0010% 的杂质有 Sr、Ba、Mg, 痕量的有 Mn、Cu、Pb、Zn、B、U、W、Au、Ag、Mo、Be、Ti、Th 等, 且表现出矿物世代越早, 颜色越深混入的杂质元素越多, 含量也越高。

表 2 武义矿田各矿床不同颜色萤石的 x-射线粉晶分析数据

Table 2 Result of x-ray analysis of fluorite in Wuyi

杨 0-24 早期阶段		后 8 叉-1 早期阶段		杨表-13 中期阶段		余 140-51 晚期阶段		茭-1 晚期阶段	
绿 色		灰白色		紫(红)色		淡绿色		桔黄色	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
3.1534	100	3.1518	100	3.1531	100	3.1673	100	3.1577	100
1.9317	83	1.9311	83	1.9315	72	1.9352	97	1.9332	67
1.6478	23			1.6474	24	1.6494	28	1.6486	22
1.3659	7	1.3658	8	1.3659	7	1.3679	11	1.3668	7
1.2534	7	1.2533	8	1.2534	8	1.2539	1	1.2538	6
1.1151	12	1.1150	14	1.1152	14			1.1154	10
1.0514	4	1.0512	6	1.0514	5			1.0516	4
0.9658	3	0.9657	4	0.9659	4			0.9658	3
0.9235	4	0.9234	5	0.9235	5			0.9239	4
0.8638	4	0.8638	6	0.8638	5				
0.8330	2	0.8331	3	0.8331	2			0.8331	1

测试单位: 化工部化学矿山地质研究所, 测试者: 孙振东

实验条件: PHILIPS APD-10 系统; 辐射 CuK α_1 ; 管压 40KV; 管流 30M;

单色器石墨; 接受光栏 0.1mm; 发散光栏自动; 测量程度 AM25, AM20.

综上所述, 该区萤石基本与标准萤石相近似, 各种矿物学参数接近。

三、萤石颜色及其染色机制

武义地区的萤石色彩绚丽、颜色多变, 不同世代萤石颜色不同, 且即使同世代同一块标本由于厚薄不等或所处地质环境不同, 其颜色也有较大的差异。早世代萤石一般较晚世代萤石色深, 致密集合体较粗晶色深, 浅部萤石较深部萤石色浅, 裸露面多被染成紫红色或带浅褐黄色, 新鲜面则以本色为主。

萤石主要色调有三种：一是绿色，其中有深绿、翠绿、兰绿、浅绿色等，此系萤石的本色，即未被改造过的原始颜色；一是黄色，其中包括桔黄、褐黄、灰黄色等，其后生颜色和本色兼有之；另一种为紫色色调；其中有深紫、紫红、浅紫色等，其多见于地表或近地表，也见有早期暗紫色萤石。每种颜色可由浅而深逐渐过渡，但是主色调的改变很显然是后期地质作用改造的结果。

因此，萤石的颜色反映了一定的成因信息，是矿物形成时物理化学条件变迁和地质环境改变的反映。

一般认为，矿物的颜色是矿物对可见光区域内不同波长光的选择吸收后透射出或反射出其他剩余波长光的混合色。因此，矿物的颜色取决于矿物内部成份结构，通过矿物晶体结构中离子间的电子同可见光相互作用，即造成不同颜色。

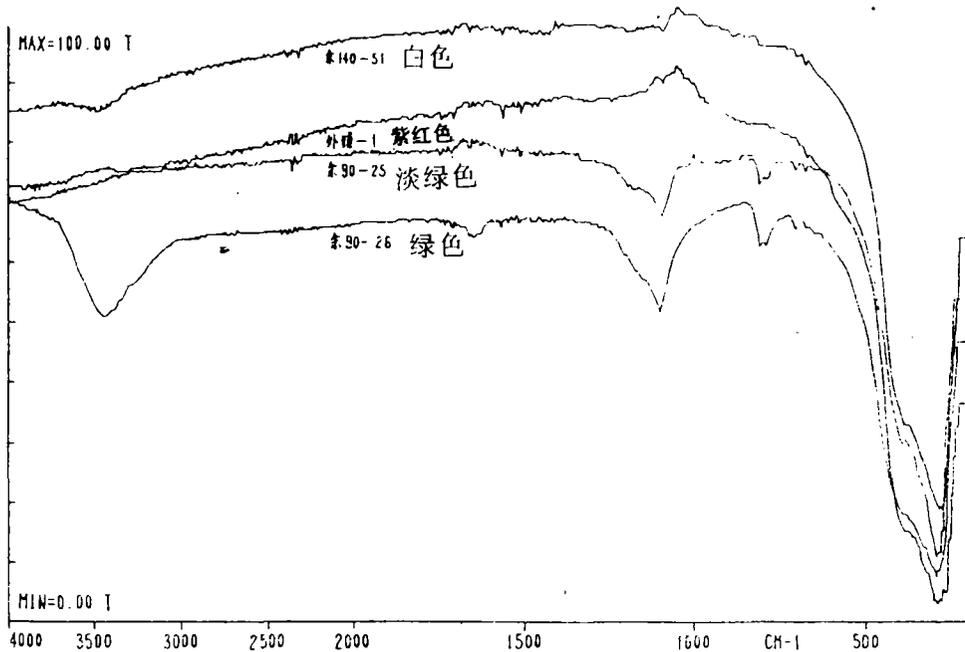


图1 武义矿田不同颜色萤石红外光谱曲线

Fig.1 The infrared spectra of fluorite in wuyi

萤石系含钙矿物，碱土金属矿物晶体结构中常具有能吸收光而呈现颜色的色心。根据该区萤石吸收光谱测定（图2），曲线1为紫色萤石的吸收谱线、吸收峰从短波到长波有305nm, 335nm, 354nm, 400nm附近的宽吸收，556nm的强吸收等，该吸收谱接近于H·Bill和G·Calas(1978)的图谱，但紫外部分较他们的复杂。540nm的强吸收是由胶体钙所造成的，335nm和400nm吸收被认为是由于稀土Y和F心组成的较杂色心所造成的，而305nm和354nm吸收成因尚不清楚、Loh(1968)认为可能是 S_{II}^{2+} 受强的缺陷吸收微扰的结果。该萤石紫色成因系由550nm的强吸收带和305nm的吸收带共同造成。

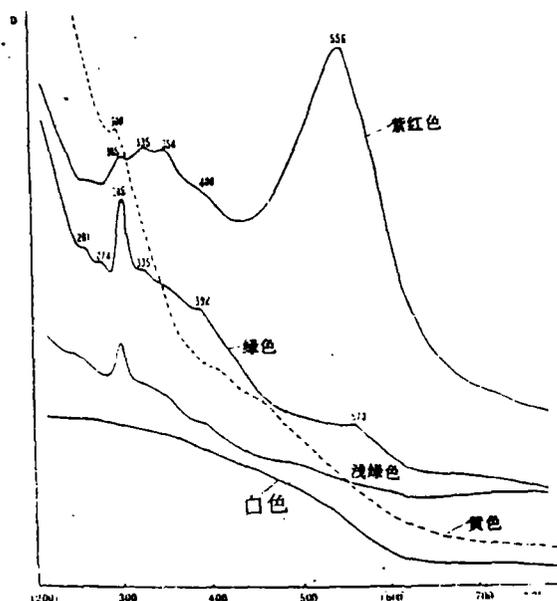


图2 武义萤石矿田不同颜色萤石的吸收光谱图

Fig.2 The absorption band of fluorite in wuyi

曲线2与曲线3分别为绿色和浅绿色萤石的吸收谱，两样品紫外部分很接近，只是前者吸收比后者强。曲线2中的吸收峰由261nm, 274nm, 305nm, 335nm, 392nm和570nm等组成。前面五个峰好像组成一个吸收系，它们在两个萤石中大致强度比很相似。按照Birsoy·R(1979)的工作认为，305nm有关的色心直接与稀土元素有关，而560nm-590nm吸收应为与 Na^+ 有关的色心造成。而该萤石矿这两个样的紫外部分吸收与H·Bill和G·Calas(1978)的文章中包含 Sm^{2+} 萤石的吸收谱相象，但是 Sm^{2+} 的特征吸收422nm, 44nm, 610nm和690nm等。在这两个样品中都没有出现。所以，这些峰究竟由何种稀土元素吸收所造成，尚待进步研究。然而，样品中绿色色调（准确地说为兰绿色）确是与570nm吸收有较大关系，也即与 Na^+ 所形成的色心有关。

曲线4为黄色萤石吸收谱，该曲线吸收峰较少，明显的峰有300nm附近的吸收。该曲线的特点是曲线斜度大，类似于铁族元素中阳离子与阴离子之间的电荷转移谱，该样品黄色可能与曲线中400-500nm之间有一个宽吸收带有关。该曲线中吸收峰的位置比较接近H·Bill和G·Calas(1978)提出的黄心吸收。按照他们的意见，这种色心是 O_2-O_3^- 离子-分子组成。

曲线5为白色萤石的吸收谱，未见什么吸收峰。

碱土金属矿物色核的产生，与矿物结晶过程中产生的晶体缺陷有关，特别是在较高温度下碱土金属因类质同像而易被稀土元素和过渡金属元素所取代，外来元素的加入造成了该矿物晶格常数的变化而引起晶体缺陷的发生。例如主要以三价形式出现的稀土元素取代萤石中的钙离子时，则晶体结构中的某些 Ca^{2+} 的位置因电价差而被空着，从而产生所谓的“缺席空位”，这些空位为补偿电价离子如 Na^+ 离子或游动电子所充填，由此产生“色心”而使矿物着色。如前所述，萤石的紫色乃是由于胶体钙和稀土钷和F心组成的较杂色心而引起的556nm强吸收带及305nm-354nm的吸收峰所造成；绿色为 Sm^{2+} 和补偿电价离

子 Na^+ 所产生的色心而引起的 570nm 吸收峰及 305nm 吸收造成；黄色与过渡元素的加入，造成晶体离子间的电荷转移形成 $\text{O}_2-\text{O}_3^{2-}$ 离子—分子色核致使萤石带黄色。

Sierro (1961) (1963) 曾指出过，在表面的质子交换反应中，羟基离子可代替晶格氟化物离子： $\text{H}_2\text{O}_{(\text{气})} + \text{F}_{(\text{晶体})}^- \rightleftharpoons \text{OH}_{(\text{晶体})}^- + \text{HF}_{(\text{气})}$ ，占有 F^- 位置的 OH^- 有可能通过正常的阴离子迁移机制在晶体中发生迁移。羟基进一步捕集，在 CaF_2 中形成了 T_1 簇核。扩散进入萤石晶体的氢气适于占有 F^- (固) 取代位置，并且其中有一些接近 REE^{3+} 杂质离子。随着一个 H^- (D^-) 离子代替 T_1 核中的单个 F^- ，将形成一个新的 T_3 簇核，这些 T_1 、 T_3 簇核的作用引起萤石不同吸收峰而使萤石呈现颜色。

萤石中掺杂的过渡金属元素，是其颜色的根源所在之一。由于过渡元素具有两个以上的价态，如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 等等，在晶体结构中具有这种不同价态的离子是最有利于电子转移或电荷转换的。正是这种电子转移或电荷转换导致萤石染色。根据对萤石单矿物的分析 (表 3)，萤石除主要成份 CaF_2 外，还含有相当数量的 Fe_2O_3 (0.001—0.044%) 及 Mn、Ti 等元素，且有颜色愈深其含量愈高的规律，这正表明了过渡元素的存在对萤石着色的影响。

萤石中的稀土元素对萤石的颜色有着重要的作用。虽然稀土元素本身并不是色素离子，但是，稀土元素在外来能 (如辐射、加热等) 作用下易发生电价变化 $\text{REE}^{3+} \rightarrow \text{REE}^{2+}$ ，由于电荷转换使萤石晶体成份间电子与可见光相互作用，造成不同光波的选择吸收及透射而使萤石着色。根据有色萤石加热试验表明，小于 300℃ 时萤石无颜色变化，当加温至 300—450℃ 时，则见萤石逐渐退色，退色顺序为先紫色萤石而后绿色萤石变为无色或白色。但冷却后又各自恢复其本来颜色。加热退色表明，稀土元素本身不是色素离子，而是由于稀土元素加入萤石晶格后造成晶体缺陷形成色核致使萤石带色。加热使晶体内核被破坏，钙离子因吸收热能而释放电子、使“缺席空位”暂时获得了补偿电荷而使晶体缺陷得到补偿使色核消失，造成萤石退色。而降温后钙离子失去热能而吸收电子恢复了晶体缺陷而再现色核。因此，稀土元素在萤石染色中起到了电子捕集器的作用，使晶体成分中电子发生跃迁或电荷转换，造成萤石对可见光的选择吸收或反射。

在顺磁共振谱上 (图 3)，所采 5 个样品均显示出强度不同的 Gd^{3+} 谱和迭加该谱中心线上的辐射中心谱，浅色萤石还出现 Eu^{2+} 谱表明了萤石结晶时有稀土元素的加入。

对不同颜色萤石的稀土元素含量分析 (表 3) 表明，稀土元素在萤石中的浓度与萤石颜色的深浅呈正相关关系，即深色萤石含稀土元素高、浅色萤石则含量较低、绿色萤石稀土元素总量达 165.551×10^{-6} ，单个稀土元素 Y 竟达 70.798×10^{-6} ；而浅色萤石的稀土元素总量 $\sum \text{REE} = 9.16 \times 10^{-6}$ Y 级 2.426×10^{-6} 。其他稀土元素情况雷同。

结 语

萤石的颜色是萤石成因信息的一种显示。武义地区的先期深色萤石，其形成温度相对较高，类质同像范围宽，有较多的杂质元素其中特别是稀土元素和过度金属元素混入，这些杂质元素的加入造成了萤石的晶体缺陷和各种色心的形成，导致萤石着色。后期浅色萤石形成温度较低，且经过一定的改造、成矿流体被机械净化和化学净化，故所形成的萤石较先期的纯净、少杂质、色浅或无色。

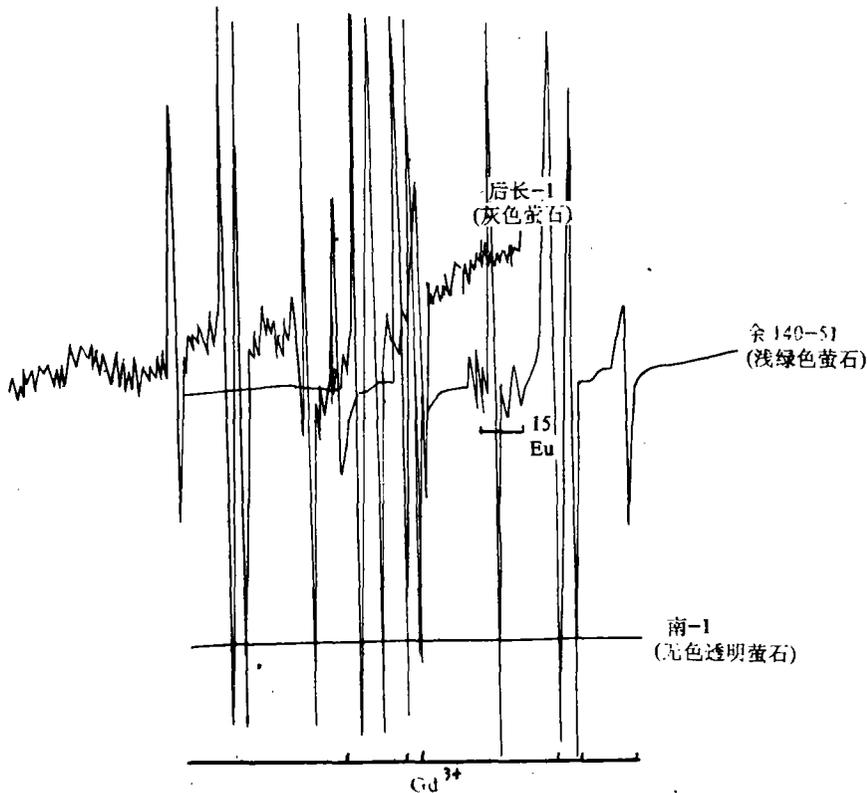


图3 不同颜色萤石的顺磁共振谱

Fig.3 The paramagnetic resonance spectrum of fluorite in wuyi

萤石系碱土金属元素卤化物，这类矿物中的碱土金属元素 Ca^{2+} 易因各种条件下的类质同像而被过渡金属元素及稀土元素等所取代，这些杂质元素由于自身变价发生电子跃迁或者不等价置换而携带来补偿电价离子，以及阴阳离子间的电子转移或电荷转换，致使萤石对不同波长光的选择吸收和透射，使萤石着色。稀土元素本身不是色素离子，但它们在热力和辐射条件下易发生电价变化，由于电子迁移和电荷转换，可造成萤石对不同光波的选择吸收和透射。萤石的加热试验表明稀土元素的加入是发生在萤石结晶作用过程中，而不是后生浅表质子交换。加温过程中萤石颜色的变化是稀土元素对萤石晶体成分中的电子捕集过程的反映。

在表生条件下，由于萤石被氧化和羟基化形成各种浅表性色核而使萤石呈紫色或黄色。加热可使其颜色消失。

参考文献

- [1] 王灏等 (1982), 《系统矿物学》, 地质出版社
- [2] H·B·多尔特曼 (1976), 《岩石和矿物的物理性质》, 蒋宏跃等译, 科学出版社
- [3] 浙江省金华地质队 (1984), 《萤石译文专辑》
- [4] 韩文彬, 马承安等 (1991), 《萤石矿床特征及其地球化学——以武义萤石矿为例》, 地质出版社

ON FLOURITE COLOR-CAUSING MECHANISM—AN EXAMPLE FLOURITE FROM WUYI

Ma Chengan

(IGMR, Nanjing)

Han Wenbin

(The third geological team of Zhejiang province)

Abstract

Impurities mixed in flourite give rise to its coloration. The alkaline earth metals being easily replaced by transitional elements or rare earth in isomorphic replacement, color centres form due to changes of cell parameters be caused by the exotic. These ions with different valences in transitional metal elements or valence changes of rare earth elements under radiation or thermodynamical effect can cause selective absorption or penetration to light with different wavelengths at lead to flourite coloration, flourite is oxidated or hydroxylated during the surface ion exchanges; crystallographic sites of F^- is occupied by OH^- (D^-) and the sites of $2F^-$ by O^{2-} , giving birth to cell centres.

Key words: flourite coloration impurity element color centre.