

不同颜色绿柱石的顺磁共振和红外光谱特征

秦 善 曹正民 朱炜炯
(北京大学地质系, 北京 100871)

1 引言

绿柱石 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) 属六方 环状硅酸 盐矿物, 空间群为 P_6/mcc , 晶胞参数 $c=0.917\text{nm}$, $a=0.921\text{nm}$ 。在其结构中, 主要的结构单元是六方环 Si_6O_{18} , 其平 行 基面呈层状排列, 环间分别由 $\text{Al}-\text{O}_6$ 八 面体和 $\text{Be}-\text{O}_4$ 四面体 联结, 并沿六次轴方向堆垛, 形成大的连通性较好的结构通道, 在六方环平面上, 通道的直径约 0.28nm , 在两环之间约为 0.51nm 。天然绿柱石中所含的杂质一般为碱金属、过渡金属元素以 及诸如 H_2O 、 CO_2 和 CH_4 等分子。一般认为, 分子和碱金属等大半径的杂质位于结构通道中, 而过渡金属离子 如 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 等则主要替代 Be^{2+} 或 Al^{3+} 。

关于矿物的顺磁共振研究已由 Vassilikou- Dova 和 Lehmann (1987) 做了系统总结^[1]。天然和合成绿柱石 (祖母绿) 的顺磁共振研究也有报导。Dvir 和 Low (1969) 认为 Fe^{3+} 占据 Al^{3+} 的位置^[2]; Edgar 和 Hutton (1978) 提出祖母绿中 Cr^{3+} 占据了具有 D_3 点对称的六次配位的 Al 位置^[3]; Blak 等 (1982) 的研究认为, 蓝色绿柱石中的 Fe^{3+} 占据 Al^{3+} 位置, 而在绿色绿柱石中则位于两个 O_6 平面之间 的结构通道中^[4]; Troup 和 Hutton (1983) 以及 Huttonz 和 Troup (1990) 也发表了天然和合成祖母绿的顺磁共振谱以及它们在宝石学中的应用^[5,6]。

许多 学者也对绿柱石的红外光谱进行了深入研究^[7-9]。红外光谱的研究认为, 绿柱石结构通道中的水分子有两种位置, 分别称为 I 和 II 型水。I 型水具有 C_2 对称, 对称轴垂直于晶体的 c 轴, 对称伸缩振动位于 3555cm^{-1} 、反对称伸缩振动位于 3694cm^{-1} 、弯曲振动位于 1595cm^{-1} ; II 型水的 C_2 对称轴平行晶体的 c 轴, 其对称伸缩振动位于 3592cm^{-1} 、反对称伸缩振动位于 3655cm^{-1} 、弯曲振动位于 1628cm^{-1} 。随着绿柱石结构通道中 II 型水含量的增加, 其碱金属的含量也会上升。

2 实验方法

对采自新疆、四川和云南的五块天然绿柱石晶体样品进行了研究。特点见表 1。根据颜色、绿柱石样品分为无色 (B- 3)、蓝色 (B- 1 和 B- 4) 和绿色 (B- 5 和 B- 6) 三类。其中 B- 5 号样品为宝石级绿柱石 (祖母绿)。根据晶体形态确定 c 轴和 a 轴, 并切制大小约 $4\times 4\times 7\text{mm}^3$ 的定向样品进行电子自旋共振测量, 采用仪器为 Bruker 生产的 X 波段 (仪器型号为 ED- 200D) 谱仪。绿柱石的红外光谱测量采用粉晶样品, 仪器型号为英国产 PE983G 红

表 1 绿柱石样品特征

样品号	颜色	透明度	成因分类	结晶习性	共生矿物	产地
B- 1	浅蓝	透明	伟晶岩	柱状	石英、云母、长石	新疆
B- 3	无色	透明	晚期伟晶岩	板状	石英、云母、锡石、白钨矿	四川
B- 4	浅蓝	不透明	伟晶岩	柱状	石英、云母、长石	新疆
B- 5	绿色	透明	变质热液	柱状	石英、云母、长石	云南
B- 6	绿色	半透明	变质热液	柱状	石英、云母、长石	云南

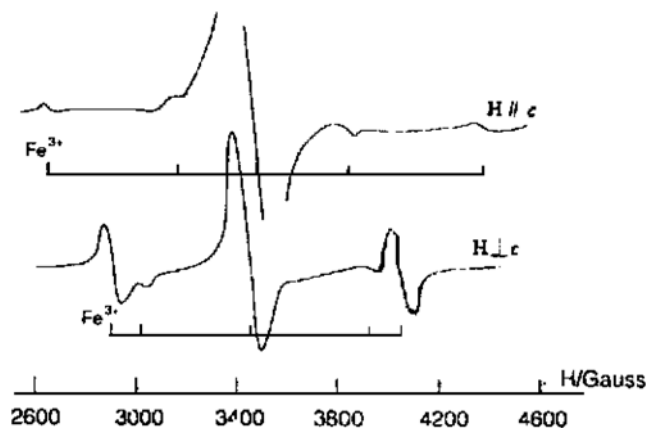


图 1 蓝色绿柱石两个磁场方向的顺磁共振谱, 图中标出了 Fe^{3+} 的谱带

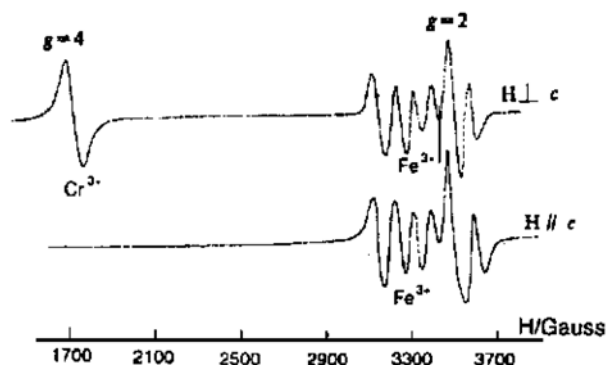


图 2 绿色绿柱石两个磁场方向的顺磁共振谱, 图中标出了 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的谱带

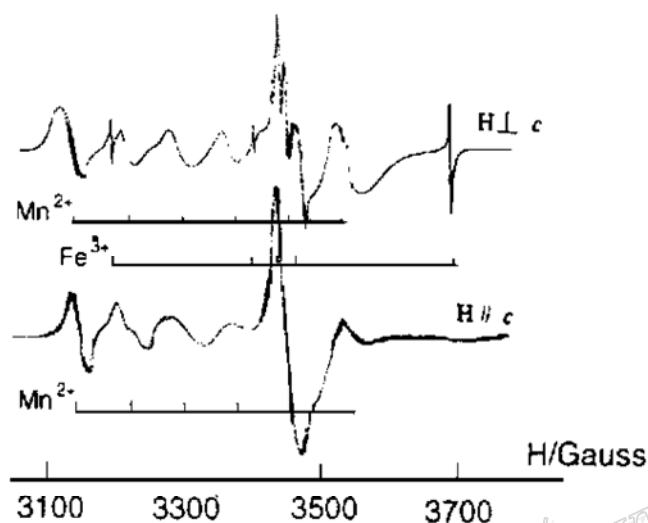


图 3 无色绿柱石两个磁场方向的顺磁共振谱, 图中标出了 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的谱带

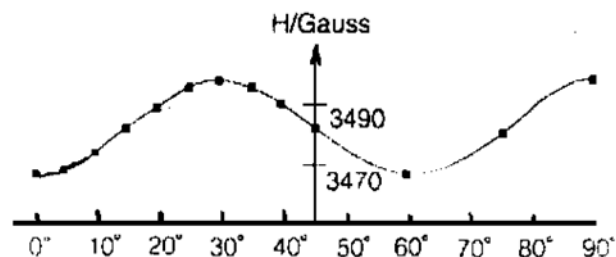


图 4 绿色绿柱石垂直 c 轴平面上 3500 Gauss 处 ($g=2$) 的顺磁共振谱的角度变化

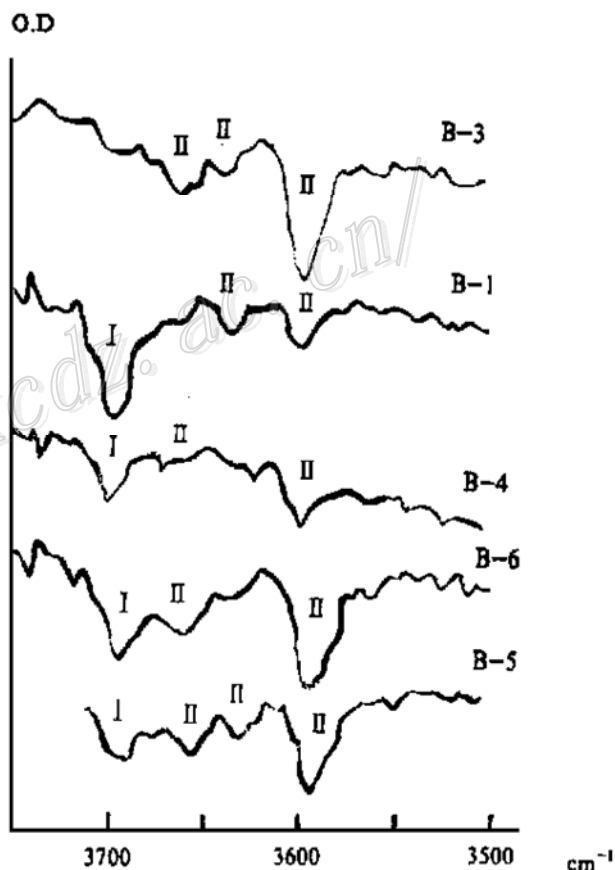


图 5 绿柱石中 H_2O 的红外光谱吸收谱带, 图中标明了 I 型和 II 型水的位置

外光谱仪。实验分别在北京大学物理系顺磁共振实验室和地质系红外光谱实验室进行。

3 实验结果及讨论

在垂直和平行晶体 c 轴的两个磁场方向对三类样品分别进行顺磁共振测量, 测量的图谱见图 1、图 2 和图 3。图 1 是蓝色绿柱石的顺磁共振谱, 它是由一条主线和两条双伴线构成, 类似于文献 [2] 和 [4] 所报导的谱型, 这表明在八面体对称的 Al^{3+} 位置出现了 Fe^{3+} 。图 2

所示的绿色绿柱石的顺磁共振谱与文献〔5〕和〔6〕中所测量的谱型类似,均表现出了 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的特征,线宽较大, Cr^{3+} 的 g 因子约为4。无色绿柱石(图3)在约3470Gauss处显示一条大的不对称单线以及替代 Al^{3+} 位置的 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 的线条。在3480Gauss处,绿色绿柱石的垂直 c 轴平面的顺磁共振的角度变化($0^\circ \sim 90^\circ$)显示出六次对称的特点,如图4,表现该线条是由于结构通道中的顺磁中心所引起。

图5是绿柱石 $3500 \sim 3750\text{cm}^{-1}$ 波段的红外光谱。结果表明,蓝色绿柱石中以含I型水分子为主,而绿色绿柱石则以II型水为主,无色绿柱石仅含II型水。在绿柱石的结构通道中,水分子常以I型水的形式存在,但由于碱金属离子的进入,它所产生的磁场会使得I型水分子旋转 90° 转变为II型水。因此,如不考虑碱金属的数量,红外光谱的结果说明无色绿柱石中的碱金属几乎都位于结构通道中,绿色绿柱石中碱金属多数位于结构通道中,而在蓝色绿柱石中则不是结构通道,可能是替代 Be^{2+} 或 Al^{3+} 。

4 结 论

通过对无色、蓝色和绿色绿柱石的顺磁共振和红外光谱测量,我们可以得到以下结论:

(1) 蓝色绿柱石含有 Fe^{3+} ,它们占据 Al^{3+} 位置;绿色绿柱石含有 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} ,其中 Fe^{3+} 位于结构通道中;无色绿柱石包含 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} ,它们也占据 Al^{3+} 位置。

(2) 绿柱石中的碱金属有两种形式:绿色绿柱石中主要位于替代 Be^{2+} 或 Al^{3+} 位置,而在蓝色绿柱石中则主要位于结构通道中;无色绿柱石所包含的碱金属几乎均是在结构通道中间。

(3) 基于顺磁共振和红外光谱的结果分析,我们认为占据八面体对称的 Al^{3+} 位置的 Fe^{3+} 可能是蓝色绿柱石的致色离子,而绿色绿柱石的致色离子则可能是 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 。无色绿柱石中杂质主要的碱金属,其 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 含量可能很低,不足以致色。

北京大学物理系的吴恩教授协助进行了顺磁共振测量,并同作者进行了有益的讨论,本文顺磁共振测量得到了北京大学校内测试基金的资助,在此谨表谢忱。

参 考 文 献

- 1 Vassilikou-Dova, A. B., Lehmann, G., Investigations of minerals by electron paramagnetic resonance. *Fortschr Miner.* 1987, 65 (2): 173~ 202
- 2 Dvir, M., Low, W., Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in beryl. *Phys Rev.* 1960, 119: 1587~ 1591
- 3 Edgar, A., Hutton, D. R., Exchange- coupled pairs of Cr^{3+} ions in emerald. *J Phys C: Solid State Phys.* 1978, 11: 5051~ 5063
- 4 Blak, A. R., Isotani, S., Watanabe, S., Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Phys Chem Mineral.* 1982, 8: 161~ 166
- 5 Troup, G. J., Hutton, D. R., The use of electron spin resonance spectroscopy to distinguish synthetic from natural gemstones. *J Gemm.* 1983, 18: 421~ 431
- 6 Hutton, D. R., Troup, G. J., EPR spectrum of Australian synthetic Biron emerald. *Aust Gemmol.* 1990, 26: 299 ~ 301
- 7 Wood, D. L., Nassau, K., Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *J Chem Phys.* 1967, 47: 2220~ 2228
- 8 Wood, D. L., The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *Am Mineral.* 1968, 53: 777~ 800
- 9 Hawthorne, D. S., Cerny, P., The alkali- metal positions in Cs- Li beryl. *Can Mineral.* 1977, 15: 414~ 421