

新疆电气石 ^{60}Co γ 辐照变色研究

王 天 雕

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐 830011)

摘要 通过对新疆电气石用 ^{60}Co γ 射线辐照、热处理可使之变色, 应用 XRD、XRF、吸收光谱实验, 得出电气石改变颜色主要由 b 位 Fe^{2+} 和 Mn^{3+} 电子的 d-d 跃迁相应的 13800 cm^{-1} 和 19500 cm^{-1} 谱所决定。

关键词 电气石, γ 辐照, 颜色变化, 热处理

新疆电气石一般以玫瑰红和墨绿色的居多, 也有黑色和靛兰色的。

电气石的多色性和其复杂的色吸收机制相关, 辐照变色也和辐照引起色吸收机制变化相关。本文目的就是探讨电气石颜色的起源及辐照变色的规律和原因。

1 实 验

1.1 材料

采自新疆阿尔泰的玫瑰红和墨绿色电气石, 柱状, 横截面呈球面三角形, 表面沿柱长方向有间隔不等、宽窄不一的条纹。令柱长方向为 c。垂直 c 和平行 c 分别切取 2 mm 厚片作试样、并标以 α 样和 β 样。

1.2 样品分析

1.2.1 杂质分析 由中科院新疆生物土壤所用 X 射线荧光检查法(XRF)测定。玫瑰红和绿色电气石中所含 Fe、Mn、Li、Mg、Ca 的重量百分数分别是 0.12、0.86、1.1、0.01、0.07 和 0.52、0.50、0.90、0.01、0.21。

1.2.2 结构分析 用中科院新疆物理所 Y-3 型衍射仪测定, 铜辐射, 镍滤波, 管压 34 kV, 管流 24 mA, 光阑系统 $1^\circ-1^\circ-0.1\text{ mm}$ 。

1.2.3 光谱分析 用中科院新疆化学所的 Car-Zess DMR-21 进行近紫外光、可见光和近红外光范围的非偏振吸收光谱分析。

1.3 辐照及热处理

辐照源是中科院新疆物理所 ^{60}Co γ 射线源, 辐照在室温、空气条件下进行, 剂量由辐照时间控制。热处理在马弗炉空气中进行, 温度 600°C , 时间 2 h。

2 结 果 与 讨 论

结构分析表明, 衍射图与 PDF 26-964 标准数据一致, 确认试样是 $\text{NaLi}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{F})_4$, 通式中的 X 为 Li, 为锂电气石。

从图 1 可见, 未辐照玫瑰红电气石主要有以下吸收带: 7000 cm^{-1} 处相应水分子谐振声子谱的弱而锐的带; 8500 cm^{-1} 处相应 b 位 Fe^{2+} 吸收的弱而宽的带; 14800 cm^{-1} 处弱而宽的带, 此带

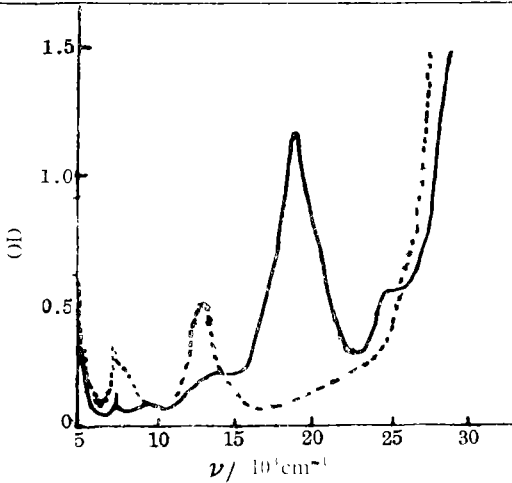


Fig 1. Optical absorption spectra of pink and green tourmalines
(—)pink (---)green

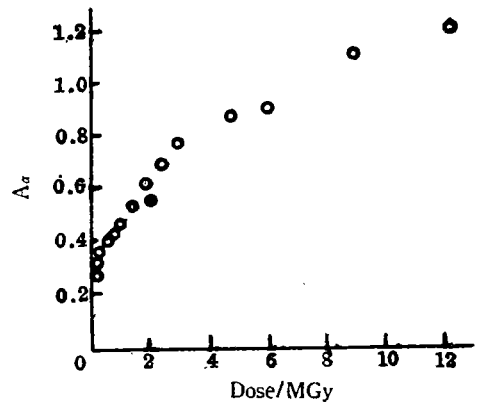


Fig 2. Growth of the 19500 cm^{-1} band with the irradiation dose for pink tourmalines

起因尚无定论; 19500 cm^{-1} 处强带是决定玫瑰红色的主要带, 它是 b 位 Mn^{3+} 的吸收谱; 25500 cm^{-1} 处宽而弱的也属 b 位 Mn^{3+} 的吸收谱。 19500 cm^{-1} (相当 512 nm 绿光) 加上兰紫强吸收边形成玫瑰红色。

绿色电气石吸收谱的特点是 没有 19500 cm^{-1} 带, 而 13800 cm^{-1} 带显著增强, 紫外吸收边向长波方向移动, 7000 cm^{-1} 带也增强, 且 α 和 β 试样的吸收谱差别不大。 13800 cm^{-1} 带应是 b 位 Fe^{2+} 吸收谱。 13800 cm^{-1} (相当 720 nm 红光) 与强大兰紫混合成深绿色^[1]。

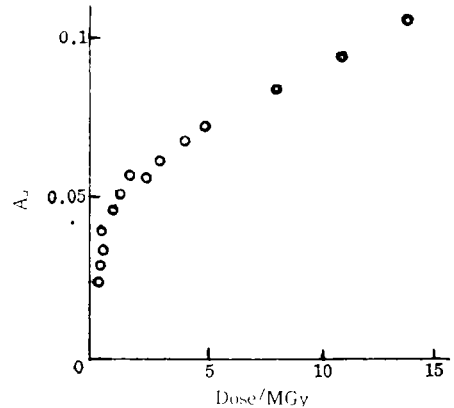


Fig 3. Growth of the 13800 cm^{-1} band with the irradiation dose for green tourmalines

图 2 和 3 分别是 19500 cm^{-1} 谱和 13800 cm^{-1} 谱与辐照剂量变化的关系图。图中 α 试样吸收率 A_x , 为吸收光和入射光之比, 由图可见, 对 19500 cm^{-1} 和 13800 cm^{-1} 初始随剂量的增长而剧烈增长, 以后渐趋饱和。不同的是对同一剂量 19500 cm^{-1} 谱吸收率增长远大于 13800 cm^{-1} 谱的增长。这是因为 b 位有不同价的 Mn 离子, 当辐照时, Mn^{2+} 变成 Mn^{3+} , 使 19500 cm^{-1} 谱迅速增强, 而达到一定剂量 ($\sim 2\text{ MGy}$), b 位 Mn^{2+} 离子几乎完全成为 Mn^{3+} , 19500 cm^{-1} 谱就渐趋饱和。而对绿色电气石, b 位为 Mn 和 Fe 共同占有, 辐照开始时使 Fe^{2+} 增加, 当 Fe 基本成 Fe^{2+} 时, 13800 cm^{-1} 就趋饱和, 再增加剂量 Mn^{2+} 成为 Mn^{3+} , 就出现电气石绿色向红色转变。辐照实验证明玫瑰红电气石经辐照可加深颜色, 绿色电气石经辐照可变色^[1,2]

热处理可使玫瑰红电气石变成无色透明, 继续辐照又可重新成为玫瑰色, 这可能与 b 位 Mn^{3+} 加热还原成 Mn^{2+} 相关。

3 结 论

1. 经 ^{60}Co γ 射线辐照使玫瑰红电气石颜色加深, 绿色电气石变红。

2. 无论辐照与否, 玫瑰红电气石在 600°C 下加热 2 h 可全部退色。退色后样品经辐照又可恢复到原色。

3. 玫瑰红电气石颜色主要由 b 位 Mn^{3+} 吸收谱 19500 cm^{-1} 带与兰紫色吸收边决定, 而绿色电气石颜色主要由 b 位 Fe^{2+} 吸收谱 13800 cm^{-1} 带和兰紫色吸收边决定。

参 考 文 献

1 Marly B C, Sadao I. Amer. Mineral, 1988, 73: 172

2 刘国彬, 郭九皋. 矿物学报, 1985, 5(3): 199

STUDIES ON RADIATION-INDUCED COLOUR CHANGE OF TOURMALINE FROM ALTAY IN XINJANG

Wang Tiandiao

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi 830011)

ABSTRACT The radiation-induced colour change of tourmaline from Altay in Xingjiang wad studied by heat treatment, X-ray diffraction, X-ray flouorescence spectrometry, absorption spectrometry. It was shown that the colour change effect conditioned by the change of 19500 cm^{-1} and 13800 cm^{-1} spectra ascribed to d-d transition of Mn^{3+} and Fe^{2+} in b site.

KEYWORDS Radiation, Colour change, Tourmaline, Heat treatment