

# 新疆阿尔泰绿柱石的辐照改色

王天鹏 李彬彬

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐)

**摘要** 通过对新疆阿尔泰淡蓝和浅蓝绿柱石宝石的电子束和  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线的辐照实验, 结合成分、结构测定、吸收光谱和电子顺磁共振实验, 得出了阿尔泰淡蓝和浅蓝绿柱石经辐照只能变成黄色的结果, 其主要原因是绿柱石中隧道  $\text{Fe}^{3+}$  浓度增加所致。同时还讨论了辐照改色的局限性。

**关键词** 绿柱石, 辐照改色

璀璨艳丽的色彩是宝石的重要特性之一, 但天然宝石色质俱佳者甚少。于是天然宝石人工改色的研究就应运而生<sup>[1]</sup>。

辐照是宝石改色的手段之一, 国外已有不少报道<sup>[2]</sup>, 国内尚未见专门研究。本工作选择名贵宝石祖母绿和海蓝宝石的母体绿柱石作了较深入的辐照改色研究。

绿柱石 [ $\text{Beryl}$ ,  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] 早已引起人们注意, 但真正的研究是从1926年 Bragg 由 X 射线衍射确定其晶体结构开始的。此后, 人们用吸收光谱、电子顺磁共振、穆斯堡尔谱等现代实验手段作了不少研究<sup>[3]</sup>, 但对新疆阿尔泰绿柱石的辐照改色详细研究尚未见报道。

## 实 验

(1) 样品 选择新疆阿尔泰淡蓝、浅蓝色, 外形结晶成六棱柱状的绿柱石宝石, 垂直棱切成  $4 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$  的块为实验样品。

(2) 化学成分和晶体结构分析 块状样品在新疆物理所电镜室作了能谱成份分析, 新疆地矿局中心实验室作了化学成分分析, 压成细粉样品在新疆生物土壤沙漠所作了 X 射线荧光成分分析, 综合结果见表 1。

晶体结构分别在新疆物理所、新疆大学物理系、新疆地矿局中心实验室由 X 射线粉末衍射法测定。结果表明不存在可检出的第二相, 实验数据与 PDF 9-430 数据基本相符。因此可以确定所研究试样就是绿柱石。

绿柱石属六方晶系,  $D_{6h}^{2d} \rightarrow P6_3/mcc$  空间群 ( $N 192$ ),  $z = 2$ ,  $a_0 = 9.21 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c_0 = 9.19 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。结构的特点是有沿  $c$  轴的宽阔隧道, 它由硅氧四面体共用氧组成的六方环错迭而成。隧道间由铍氧四面体和铝氧八面体联结成整体空间结构。图 1 是绿柱石在 (0001) 面上的部分投影。

(3) 辐照与加热试验 块状试样在室温下作下述辐照试验。

a 电子束, 1.5 MeV, 1—1.2 h,  $3-4 \times 10^7 \text{ Gy}$ , 变黄;

b  $\gamma$  射线, 1.25 MeV, 10—50 h,  $9-45 \times 10^4 \text{ Gy}$ , 变黄。

把辐照变黄试样在马弗炉内空气中加热到  $100^\circ\text{C}$ , 恒温 1 h, 黄色未变; 加热到  $450^\circ\text{C}$ , 恒温

本课题为国家自然科学基金资助项目

Tab 1. Chemical composin of the beryl of Xinjiang Altay

| Composition      | BeO SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O CaO MgO F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      |      |      |      |                                                   |  | Other elements |
|------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|---------------------------------------------------|--|----------------|
|                  | (wt%)                                               | (wt%)                                                                    |      |      |      |      |                                                   |  | (ppm)          |
| Pale blue sample | 7.04 76.37 14.29                                    | 1.1                                                                      | 0.22 | 0.34 | 0    | 0.61 | Ti, V, Mn, Co, Zn, Sr, Y, Zr, Pb, Nb, Ba, La, Th, |  |                |
| Bluish sample    | 7.29 78.54 13.29                                    | 0.84                                                                     | 0.14 | 0.30 | 0.03 | 0.71 | V, Mn, Co, Zn, Sr, Y, Zr, Pb, Nb, Ba, La, Th,     |  |                |

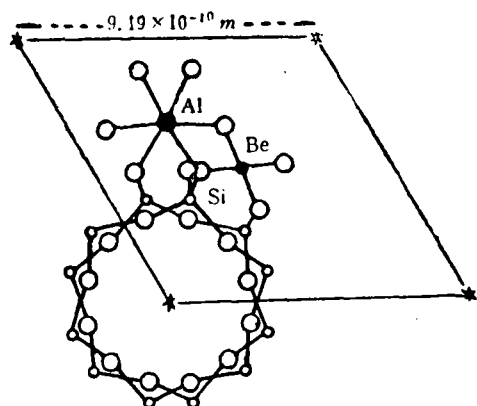


Fig 1. Projection of part of the structure of beryl on (0001) plane  
 ○ Oxygen ● Aluminum ○ Silicon.  
 ● Beryllium • C<sub>6</sub>Axis

0.5 h, 样品在炉内自冷, 黄色褪除, 恢复为原来的淡蓝、浅蓝色。把加热褪色试样重新辐照, 又变成黄色。表明辐照变色和加热褪色几乎是可逆的。

(4) 吸收光谱和电子顺磁共振实验 辐照前后和加热处理样品在中国科学院贵阳地化所作了近紫外、可见和近红外区的吸收光谱和电子顺磁共振实验。在吸收光谱上, 除 7500 和 5300 cm<sup>-1</sup> 处水的尖锐峰外, 在 12500 cm<sup>-1</sup> 处有宽的 Fe<sup>2+</sup> 的峰, 27300、26800 和 23600 cm<sup>-1</sup> 弱的 Fe<sup>2+</sup> 的禁戒跃迁吸收峰以及约 30000 cm<sup>-1</sup> 处的短波吸收边。辐照后显著的变化是短波吸收边移向长波区和 12500 cm<sup>-1</sup> 处 Fe<sup>2+</sup> 宽峰的

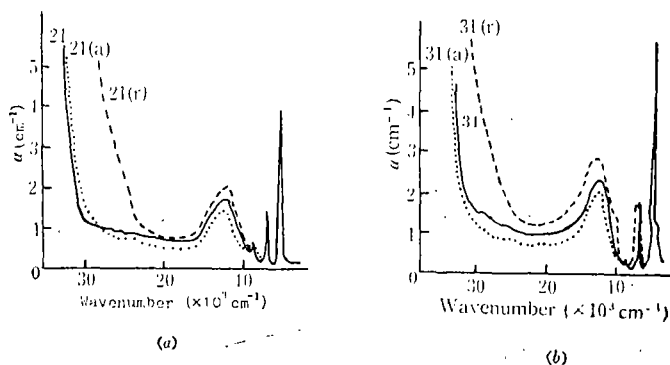


Fig 2. Optical absorption spectra

——Before irradiation ----After irradiation  
 .....After heat of irradiated

增高。加热后, 谱线又基本恢复辐照前的形状(见图 2)。

用作吸收光谱的同一样品作了电子顺磁共振实验(EPR), 典型谱见图 3。类似的谱已经报道过<sup>[5]</sup>, 并把 3200 G 处峰归结为替代氧八面体中 Al 的 Fe<sup>3+</sup> 所形成。实验结果表明辐照后所有试样 Fe<sup>3+</sup> 的浓度都降低了, 这和吸收光谱 12500 cm<sup>-1</sup> 处 Fe<sup>2+</sup> 峰的经辐照增高是相一致的。

## 结果与讨论

从成分分析结果可知, Na、K、Ca、Mg 和 Fe 为主要杂质, 而众多文献一致把绿柱石辐照变



Fig 3. Spectra of EPR of 21 and 21(r)

色归结为 Fe 的价态变化<sup>[4]</sup>。Fe 所处的晶体学位置和价态决定了它的吸收峰位置，而其含量决定了峰的高度，在可见光范围峰的形状决定着颜色的特性。

辐照前后和加热褪色试样吸收谱的最显著特征，是辐照后原处于约  $30000\text{ cm}^{-1}$  处的短波吸收边移向约  $25000\text{ cm}^{-1}$  处，且  $12500\text{ cm}^{-1}$  处宽峰增强。根据文献<sup>[1,4]</sup>，短波吸收边加热后移向短波区是隧道  $\text{Fe}^{3+}$  减少。可以推断，经辐照短波吸收边移向长波区，就应是上述过程的逆过程，即隧道  $\text{Fe}^{3+}$  增加。结果紫光 and 蓝光被强烈吸收，晶体就呈现出黄色。这和实验结果是一致的。 $12500\text{ cm}^{-1}$  处峰增强是氧八面体中

$\text{Fe}^{2+}$  增多<sup>[4]</sup>，但它在可见区外，对颜色视觉无直接影响。综观 Fe 的变化可知，经辐照后，隧道  $\text{Fe}^{3+}$  增多，氧八面体中  $\text{Fe}^{3+}$  减少，而隧道 Fe 只占总 Fe 量  $1/30$ <sup>[1]</sup>，这清楚证明，辐照引起变色的只是隧道  $\text{Fe}^{3+}$  浓度增加所致，而且文献指出在  $200^\circ\text{C}$  内不存在 Fe 的扩散<sup>[3]</sup>。得到的结果如下：(1) 新疆阿尔泰淡蓝、浅蓝绿柱石经电子束和  $\text{Co}^{60}\gamma$  线辐照只能变成不同色调的黄色绿柱石。原因是隧道  $\text{Fe}^{2+}$  和氧间的电荷转移导致隧道  $\text{Fe}^{3+}$  浓度增加所致。(2) 新疆阿尔泰绿柱石因含铁量少，仅辐照手段不能成为海蓝色。(3) 经辐照变成黄色的新疆阿尔泰绿柱石在  $400^\circ\text{C}$  以下稳定，在  $450^\circ\text{C}$  以上可褪色变蓝，褪色后重新辐照又可变黄。

本工作得到贵阳地化所刘国彬、郭九皋、富毓德、新疆地矿局李本海等同志热忱协助，特致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] D. S. Goldman et al., Phys. Chem. Minerals, 3, 225 (1978).
- [2] C. Aurisicchio et. al., Amer. Mineral, 73, 826 (1988).
- [3] A. R. Blak et al., Phys. Chem. Minerals, 8, 161 (1982).
- [4] D. L. Wood and K. Nassau, Amer. Mineral, 53, 777 (1968).
- [5] M. Dvir and W. Low, Phys. Rev., 119, 1587 (1960).

(稿件收到日期：1989年12月8日)

## RESEARCH ON RADIATION COLOUR CHANGE OF BERYL FROM ALTAY XINJIANG

Wang Tiandiao and Li Binbin

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi)

**ABSTRACT** The radiation colour change of pale blue and bluish beryls from Altay in Xinjiang was studied with chemical composition analysis, crystal structure analysis, optical absorption behavior and electron spin resonance. It was shown that the colour of beryls only change into yellow by irradiation. This effect is attributed to the increase of  $\text{Fe}^{3+}$  in channel.

**KEYWORDS** Beryl, Colour change, Radiation