



河北阜平变色萤石的宝石学特征研究

杨芳, 余晓艳, 李耿, 雷燕平
(中国地质大学, 北京 100083)

摘要: 针对中国河北阜平地区发现的稀有珍贵宝石品种——变色萤石, 利用电子探针、双聚焦电感耦合离子体质谱仪、X射线粉晶衍射、阴极发光、热发光、红外光谱、拉曼光谱等现代测试手段, 研究了该变色萤石的宝石学特征, 并根据化学成分和光谱特征, 初步探讨了其变色成因, 该变色萤石在黄橙区的 578nm 吸收带主要与 2Fe^{3+} 色心有关, 对变色起作用的元素可能是 Y、Sr、Nb、Sm、Fe、V。

关键词: 变色萤石; 宝石学特征; 热发光; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2007)01-0026-06

变色宝石是指具有变色效应(即在不同光源下呈现不同的颜色)的宝石, 它以其独特的光学效应在众多宝石中显得尤为神奇和珍贵。世界各地如非洲、巴西和印度相继发现变色萤石, 中国河北阜平地区也报道发现了变色萤石, 它结晶完好, 在日光下呈灰蓝色, 在白炽灯下呈红紫色, 晶莹瑰丽, 较为罕见。本文利用电子探针、ICP-MS、X射线粉晶衍射、阴极发光、热发光、紫外-可见光吸收光谱、红外光谱和拉曼光谱等现代化测试手段对河北阜平变色萤石的宝石学特征进行了研究, 分析了该萤石的一般物性、发光性、晶体化学特征和谱学特征, 并初步探讨了其变色成因。

1 一般物性特征

河北阜平变色萤石单晶大多呈立方体, 少数为八面体。日光下呈灰蓝色, 一般颜色较均匀, 局部可见平直色带及颜色深浅过渡变化, 晶体棱角处颜色较集中。内部较洁净, 偶见气液包体, 少见裂隙。半透明-透明, 玻璃光泽, 折射率为 1.437, 相对密度为 3.19。用 Leitz ORTHOLUX-BK 型显微硬度仪测得其维氏显微硬度和摩氏硬度值分别为 169.52N/mm² 和 3.73。紫外荧光照射下, 变色萤石可呈

弱-中等浅绿色系列荧光, 长波下略带蓝色调, 其短波下荧光强度明显强于长波, 且荧光强度与其本身颜色浓度成正相关关系。用 Leitz OrthoplanMPV-III 型分光光度计测得, 变色萤石最大吸收峰位于 578~579nm 处, 透射峰变化幅度较大, 介于 476~488nm, 红光区(770~620nm)和绿光区(530~500nm)有两个较均匀的色光透过带。

2 发光性

2.1 阴极发光特征

用 BYJ-Ib 型 GIC 宝石阴极发光仪测得阴极射线, 变色萤石发中等强度的浅蓝色-浅蓝紫色荧光, 而普通萤石发较强蓝色荧光, 略带紫色调, 其色光饱和度明显高于变色萤石。

2.2 热发光特征

用北京仪器厂 FJ-427AI 型微机热释光剂量仪测得变色萤石的热发光曲线如图 1 所示。

萤石的热发光峰主要由其所含稀土元素的种类和含量决定, 在一定光辐射下, 部分稀土元素 TR^{3+} 还原为 TR^{2+} , 从而形成热释光^[1]。由图 1 知, 变色萤石热发光有两个峰位: 220℃(±10) 和 365℃(±5); 深色变色萤石热发光峰温度和总发光强度都低

收稿日期: 2006-05-16

作者简介: 杨芳(1979-), 女, 2005年毕业于中国地质大学(北京)珠宝学院, 现为中国地质大学(北京)能源学院博士研究生, 矿产普查与勘探专业, 主要从事石油与天然气地质方面的研究工作。

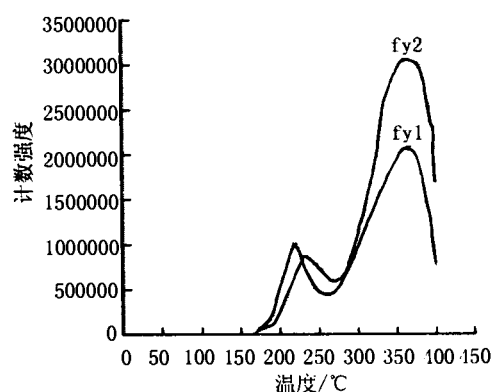


图 1 变色萤石的热发光曲线(fy1 - 深灰蓝色, fy2 - 浅灰蓝色)

(测试单位:中国地质大学(北京)地学实验中心,测试者:谭文化)

于浅色变色萤石;在 150 ~ 228℃ 温度范围内深色样品发光强度高于浅色样品,而在 228 ~ 400℃ 内则相反。由于浅色变色萤石较深色富集轻稀土元素(由成分分析知),表明轻稀土元素在热发光中占主导地位,且在较高温度下受激发光。

3 晶体化学特征

3.1 电子探针分析

用日本 EMPA - 1600 型电子探针分析仪测试,仪器分辨率为 $\pm 1\%$,放大倍数为 2 万倍。测得变色萤石主要由 Ca(52.817%)、F(47.178%) 组成,仅含少量 Fe(0.005%)。

3.2 ICP - MS 分析

由于电子探针分析的局限性,需要进一步对所含微量元素进行测试分析。用双聚焦电感耦合等离子体质谱仪(ICP - MS)测得变色萤石所含微量元素浓度值(表 1),并根据所测微量元素数据计算样品各稀土元素参数(表 2),将所测稀土元素 La - Lu 数据用球粒陨石的 REE 丰度进行标准化,作变色萤石的稀土元素配分曲线(图 2)。

由图表知:第一,河北阜平变色萤石富含 Y、Sr 和 REE,深色者富集程度更高。第二,Nb、Cu、Li、Y 以及镧系稀土元素 La - Lu 在深浅样品中浓度变化较大,表明这些元素对河北阜平变色萤石的颜色影响较大。第三,变色萤石的 REE 分布型式具明显负铈异常 V 字形曲线。第四,对比不同萤石矿床成因类型的稀土元素配分曲线(图 3),可见该变色萤

石矿属于变质—热液成因。第五,深色者相对富集重稀土元素,而浅色者相对富集轻稀土元素。第六,变色萤石的 $\Sigma Ce / \Sigma Y$ 值小于 0.5,且深色样品低于浅色样品,表明变色萤石所含稀土元素碱性较弱,深色者更弱。

3.3 X 射线粉晶衍射分析

用日本理学 D/Max - RC 型 X 射线粉晶衍射仪进行分析(图 4),并将样品 X 粉晶衍射数据与国际

表 1 变色萤石微量元素分析

元素	fy3/ 10^{-6}	fy4/ 10^{-6}	浓度变化/%
La	3.333	5.655	-41.07
Ce	7.127	11.371	-37.33
Pr	1.007	1.505	-33.09
Nd	5.176	6.945	-25.47
Sm	2.105	2.023	4.05
Eu	0.387	0.279	38.53
Gd	4.267	3.45	23.68
Tb	1.059	0.754	40.45
Dy	8.082	5.756	40.41
Ho	1.841	1.357	35.63
Er	4.747	3.424	38.64
Tm	0.556	0.41	35.49
Yb	2.538	1.949	30.19
Lu	0.304	0.256	18.55
Li	0.128	0.392	-67.47
Sc	0.604	0.622	-2.89
V	11.741	10.509	11.72
Co	1.563	1.413	10.62
Ni	8.199	7.181	14.17
Cu	4.768	2.419	97.11
Ga	0.71	0.748	-5.15
Rb	0.601	0.706	-14.87
Sr	52.35	49.004	6.83
Y	174.727	122.535	42.59
Zr	3.525	3.425	2.91
Nb	1.421	0.51	178.53
Ba?	10.61	11.535	-8.02
Hf*	0.115	0.103	11.17
Ta	0.236	0.16	47.5
Pb*	0.928	2.242	-58.63
Bi*	0.049	0.055	-11.82
Th*	0.258	0.293	-12.12
U*	0.057	0.171	-66.96

注:fy3 - 深灰蓝色,fy4 - 浅灰蓝色,? 表示误差较大,* 表示一定误差,浓度变化为 $(fy3 - fy4) / fy4$ (测试单位:中科院地质与地球物理研究所元素分析实验室,测试者:靳新娣)

表 2 变色萤石稀土元素参数

样 品	fy3	fy4
$\Sigma \text{REE}/10^{-6}$	217.25	167.67
$\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$	0.82	1.60
$\Sigma \text{Ce}/\Sigma \text{Y}$	0.12	0.23
$\text{Y}/\Sigma \text{REE}$	0.81	0.73

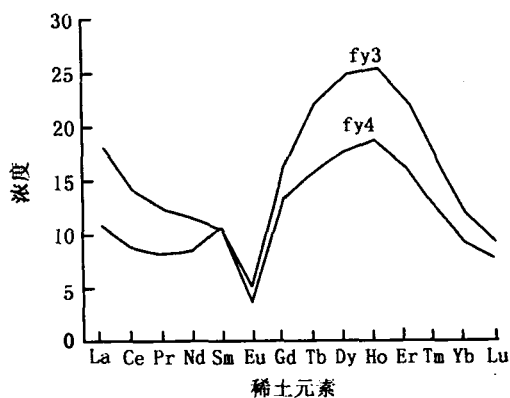
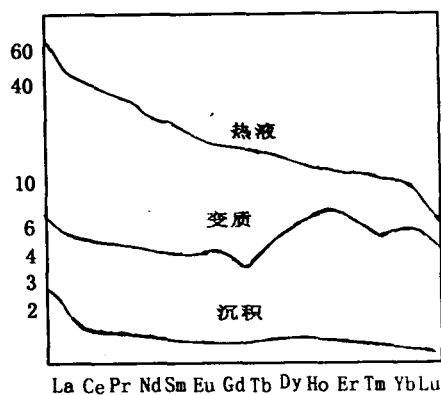


图 2 变色萤石稀土元素配分曲线

图 3 不同萤石矿床成因类型的稀土元素配分曲线^[2]

标准萤石粉晶衍射数据对照。

样品晶胞参数较标准萤石数据均偏大,其中浅色者更大,这与样品的杂质离子含量有关。变色萤石富含 Sr 和稀土元素, Sr^{2+} (0.121nm) 和部分稀土元素 (如 Y^{3+} , -0.098nm) 的离子半径与 Ca^{2+} (0.108nm) 接近,配位数相同 (均为 8),较易形成类质同象替代 Ca^{2+} 。由于 Sr^{2+} 比 Ca^{2+} 半径大,其他条件不变的情况下,萤石晶格中存在越多的 Sr^{2+} ,其晶胞参数 a_0 越大;REE 中大部分离子比 Ca^{2+} 半径小,其他条件不变的情况下,萤石晶格中存在越多的 REE,其晶胞参数 a_0 越小。深色样品比浅色样品富含 Sr 和 REE,且 REE 的浓度远高于 Sr,即 REE 比

Sr 对晶胞参数的影响大,因而深色样品较浅色样品晶胞参数小。

4 谱学特征

4.1 红外光谱

用美国 NICOLET MAGANG 750 型红外光谱仪对深浅不同素面变色萤石样品进行测试 (图 5),仪器分辨率为 3.857cm^{-1} ,扫描次数为 64。

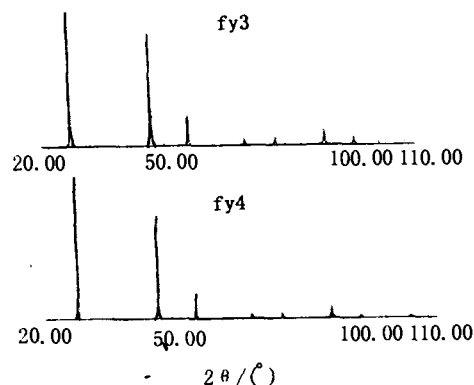


图 4 变色萤石 X 射线粉晶衍射图 (fy3 - 深灰蓝色, fy4 - 浅灰蓝色)

(测试单位:中国地质大学(北京)地学实验中心,测试者:陈荣秀)

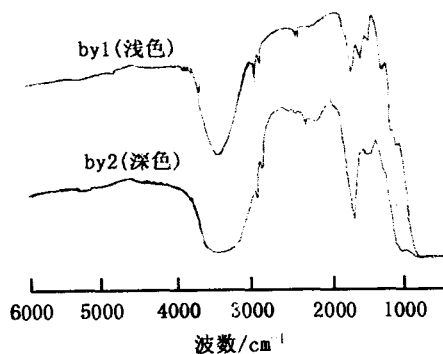


图 5 变色萤石的红外光谱图

(测试单位:国家珠宝玉石检测中心,测试者:马永旺)

变色萤石样品在指纹区主要有两个吸收峰带: $1010\text{cm}^{-1} (\pm 50)$ 吸收峰和 $1460\text{cm}^{-1} (\pm 500)$ 吸收带。 $1010\text{cm}^{-1} (\pm 50)$ 处的吸收峰为萤石的特征峰,该值与标准红外光谱中萤石的透光波长 1080cm^{-1} 略有偏移,主要由样品制备方法和仪器分辨率不同造成。由于样品未经分离提纯,变色萤石除主成分 CaF_2 外,含较多 CaCO_3 。样品在 $1460\text{cm}^{-1} (\pm 500)$

处的宽吸收带是由 CO_3^{2-} 自由离子的伸缩振动 ν_3 和 ν_1 引起的,其中 ν_3 引起 $1530 \sim 1320\text{cm}^{-1}$ 谱带, ν_1 引起 $1150 \sim 1050\text{cm}^{-1}$ 谱带^[3]。

样品在除指纹区的其他中红外区有三处较强吸收峰: 1640cm^{-1} (± 10)、 2580cm^{-1} (± 10)、 2920cm^{-1} (± 10) 和 $3000 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 范围的较多弱吸收峰。三处强吸收峰可能是有机质基团造成。 $3000 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 范围的吸收峰主要由杂质离子造成。大量研究表明,萤石晶体内稀土离子的种类和含量决定了它们在谱学上的差异^[4]; Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 等离子可产生分子的光致发光,它们最低激发态和基态之间能量差别小,非辐射跃迁几率大,发射在红外区^[5]。深浅样品在 $3000 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 范围的谱带差异较大,可见与其稀土离子含量不同有关,很可能由上述离子的光致发光引起。目前尚难以确定每一条谱线的归属,用掺单个稀土元素的合成样品进行实验对比,将有助于这一问题的解决。

4.2 拉曼光谱

用美国 RENISHAW Raman 1000 型激光拉曼光谱仪对深浅不同素面变色萤石样品进行分析(图6),仪器分辨率为 4cm^{-1} ,电源电压 200V,电流 10A,激光波长 514.5nm,激光功率 $10 \sim 20\text{mW}$,扫描时间 20s。

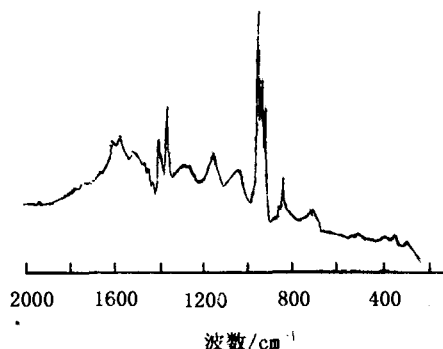


图6 变色萤石的拉曼光谱

(测试单位:国家珠宝玉石检测中心,测试者:马永旺)

根据所测得的拉曼光谱的线型、谱线特征及其分布的频率范围,可将图谱分成三组:

I 组: 320cm^{-1} (± 5) 谱带。此谱带强度较小,但总体上比附近小谱带强度大,是典型的萤石拉曼图谱,因为据前人因子群分析结果,萤石中只有一个拉曼活性的声子振动模式,表现为 $310 \sim 325\text{cm}^{-1}$ 处

的谱带^[4]。

II 组: $692 \sim 948\text{cm}^{-1}$ 谱带。此谱带强度较大,含有 6 ~ 8 个相邻的强度不等的谱峰,其中 $910 \sim 948\text{cm}^{-1}$ 处谱峰最强且尖锐密集,可认为是样品的特征谱峰。

III 组: $1020 \sim 1610\text{cm}^{-1}$ 谱带。此谱带含有 10 个左右中等强度间隔较均匀的相邻谱峰。其中 1360cm^{-1} 和 1395cm^{-1} 附近的两个谱峰强度较大且尖锐。

至于 $692 \sim 948\text{cm}^{-1}$ 和 $1020 \sim 1610\text{cm}^{-1}$ 谱带,据前人研究资料,认为与萤石晶体中稀土离子的含量有关,对这两组谱线有贡献的离子可能是: Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 和 Ho^{3+} ^[5]。具体归属有待进一步研究。

5 变色成因初探

萤石的致色机理概括起来有:有机致色、胶体钙致色,色心和复合色心致色等,色心致色是主要的^[1]。色心即宝石在其生长过程中,由于物力—化学条件改变,造成晶格中某些位置的离子缺失或不规则排列,产生结构缺陷而引起颜色中心。萤石的色心又分两种—— Fi^* 色心和 Fi - 色心。单一 Fi^* 心产生 400nm 吸收带, Fi^* 心的集合体 2Fi^* 产生 580nm 吸收带,单一 Fi - 心产生 385nm 吸收带, Fi - 心的集合体 2Fi - 产生 540nm 吸收带,自然界中单一 Fi^* 和 Fi - 心不如两者集合体稳定^[6]。胶体钙致色即萤石长时间经受放射性辐射, Ca^{2+} 离子捕获电子成为胶体钙,并被晶体缺陷(色心)捕获,亦具有 560 ~ 580nm 的特征吸收带。萤石产生晶体缺陷的途径主要为放射性辐射损伤,其次是 Na^+ 、 K^+ 的存在,此外还有变价杂质离子(稀土元素等)的氧化及压力使晶格损伤等^[1]。

对于晶体而言,最大吸收峰位于 578 ~ 560nm 的黄光区是其呈变色的充要条件^[7]。变色萤石在黄橙区具有 578nm 吸收带,故其变色可能与 2Fi^* 色心和胶体钙有关。

2Fi^* 色心主要与变色萤石中掺杂的过渡金属元素和稀土元素有关。过渡元素具有两个以上的价态,利于电子转移;稀土元素本身不是色素离子,但稀土元素在外来能作用下易发生电价变化 $\text{REE}^{3+} \rightarrow \text{REE}^{2+}$ 。据前人研究,变色宝石的黄橙区吸收带主要由 Cr、V 作用产生^[8],萤石的变色效应是由稀

土元素 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 等综合作用的结果^[7]。河北阜平变色萤石除主要成分 CaF_2 外,主要含 Fe 及微量元素,微量元素中 Y、Sr 浓度最大。另外 Nb、Cu、Y 三种元素在深色样品中浓度明显高于浅色样品,V、Sm 等略有变化,而 Ce 在深色样品中浓度低于浅色样品。由于深色样品较浅色样品变色效应明显,因而对萤石变色起作用的元素可能是过渡元素 Fe、V、Cu 和稀土元素 Y、Sr、Nb、Sm。

Fe 常以 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 形式进入晶体,它们在晶体场中存在各自特征的跃迁带,这些跃迁带部分受到晶体场强度的影响,常与其他离子的光谱发生叠加,另外, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 常相互作用,并且还与其他过渡金属离子一起作用形成电荷转移吸收。其中 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 的吸收带位于 376nm、388nm 和 580nm 处^[7]。V 大多以 V^{3+} 形式存在,其晶体化学行为与 Fe^{3+} 类似。在可见光区的吸收带主要由三种形式跃迁引起,其中基态 $3T_1G(3F) \rightarrow$ 激发态 $3T_2G(3F)$ 的跃迁产生 574nm 吸收带^[7]。 Cu^{2+} 半径与 Ca^{2+} 半径相差很大,难以形成类质同象替代,因此它对萤石的变色没有影响。稀土元素 Y、Sr、Nb、Sm 的二价离子半径均与 Ca^{2+} (0.108nm) 接近,如 Y^{2+} (0.098nm)、 Sr^{2+} (0.121nm)、 Sm^{2+} (0.111nm),配位数相同(均为 8),较容易形成类质同象替换 Ca^{2+} 。

综上所述,对变色有贡献的元素是过渡元素 Fe、V 和稀土元素 Y、Sr、Nb、Sm。这些在萤石晶体呈类质同象置换的杂质元素离子,在外来能激发下发生了电子转移而形成色心,导致萤石颜色发生变化。

变色还可能与胶体钙有关。胶体钙的产生需要很高的辐射电平,形成的颜色具有不均匀性和高稳定性,如胶体钙产生 560 ~ 580nm 谱带的漂白温度(即灼烧萤石时萤石褪色温度)可达 500℃^[1]。可通过变色萤石漂白实验和变色萤石及矿区放射性辐射分析,确定变色萤石的 578nm 吸收带是否与胶体钙有关。另外为探究萤石的变色机理,应具体分析上述元素在变色萤石中的行为,找出变色萤石吸收光谱中谱带的归属。由于时间和实验条件的限制,这些工作有待进一步研究。

6 结 论

河北阜平变色萤石主要成分为 CaF_2 ,含杂质元素较多,相对富集 Y、Sr 和 REE。阴极发光呈中等强度的浅蓝色—浅蓝紫色,区别于普通萤石(明显蓝色荧光),色深者阴极发光颜色较深。热发光有两个峰位:220℃(±10)和 365℃(±5),色深者双峰尖锐。轻稀土元素在热发光中占主导地位,且在较高温度下受激发光。红外光谱在指纹区主要有两个吸收峰带:1010 cm^{-1} (±50)吸收峰和 1460 cm^{-1} (±500)处的吸收峰为萤石的特征峰,1460 cm^{-1} (±500)处的宽吸收带由 CO_3^{2-} 自由离子的伸缩振动 ν_3 和 ν_1 引起。拉曼光谱有三组谱形和强度不同的谱带:320 cm^{-1} (±5)谱带、692 ~ 948 cm^{-1} 谱带和 1020 ~ 1610 cm^{-1} 谱带。其中 910 ~ 948 cm^{-1} 处谱峰最强且尖锐密集,可认为是变色萤石的特征谱峰。

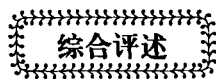
变色萤石在黄橙区的 578nm 吸收带主要与 2Fi * 色心有关。对萤石的变色有贡献的元素是过渡元素 Fe、V 和稀土元素 Y、Sr、Nb、Sm。这些在萤石晶体呈类质同象置换的杂质元素离子,在外来能激发下发生了电子转移而形成色心,导致萤石颜色发生变化。

参考文献:

- [1]潘兆麟. 结晶学与矿物学(上、下册)[M]. 北京:地质出版社,1993.
- [2]曹俊臣. 中国萤石矿床稀土元素地球化学及萤石的矿物物理特征[J]. 地质与勘探,1997,33(2):18~23.
- [3]王宗明. 实用红外光谱学(第二版)[M]. 北京:石油工业出版社,1990.
- [4]张惠芬,曹俊臣,谢先德. 天然萤石的拉曼光谱和发光谱研究[J]. 矿物学报,1996,16(4):394~402.
- [5]黄玲,黄春辉. 稀土配合物光致发光和电子发光研究[J]. 化学学报,2000,58(12):1493~1498.
- [6]李高山,李英堂. 量子矿物学概论[M]. 北京:地质出版社,1994.
- [7]欧叶群. 变色蓝宝石的宝石学特征研究[D]. 中国地质大学(北京)硕士论文,1997.
- [8]李立平,业冬. 铬和钒在宝石变色效应中的作用[J]. 宝石和宝石学杂志,2003,5(4):17~21.

Study on Gemological Characteristics of Fluorite with Alexandrite Effect in Fuping, Hebei

YANG Fang, YU Xiao-yan, LI Geng, LEI Yan-ping



磁性液体复合材料制备技术的研究现状与发展趋势

王文梅¹, 孙传尧²

(1. 北京科技大学土木与资源环境工程学院, 北京 100084; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要:介绍了铁氧体磁性液体、金属磁性液体、氮化铁磁性液体、掺杂磁性液体以及不同基液磁性液体复合材料制备技术的研究进展,并讨论了磁性液体制备技术存在的问题和发展趋势。

关键词:磁性颗粒; 磁性液体; 复合材料

中图分类号:TB333 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2007)01-0031-05

磁性液体复合材料又称磁流体(Magnetic Fluids),是由磁性颗粒如 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Fe、Co、Ni、FeCoNi合金、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{N}$ 及 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 等,在表面活性剂作用下高度分散悬浮在基液(如水、矿物油、酯类、有机硅油、氟醚油及水银等)中,形成稳定的液态分散体系。它将固体的强磁性和液体的流变技巧结合,可呈现出许多特殊的磁、光、电现象。

磁性液体复合材料呈超顺磁状态,其磁滞回线呈对称“S”型。它具有一般液体没有的磁特性,同时还具有利用磁场来控制流变性/热物理性和光学性能的能力。上世纪60年代,美国首次把磁性液体用作宇宙服的密封材料。目前,许多国家都在开展这方面的研究工作,并开拓出许多新的应用领域,如机械、电子、能源、化工、冶金、船舶、航天、遥测、仪表、印刷、环保、卫生、医疗等诸多方面。

1 磁性液体复合材料制备技术的发展

早在1779年,克莱蒂(knight)首次尝试制备一种有磁性的液体,他设法将铁屑分散在水中,使之成为稳定的悬浊液,但没有获得成功。1898年,Z. Bredig通过电化学反应制备了磁性液体。1932年,比特(bitter)制备了一种胶体分散系,将四氧化三铁小颗粒分散到水中。遗憾的是这种分散体在磁场中不能稳定,没有得到期望的效果。正是利用这一点,比特研究了有关磁畴界的问题。后来,爱摩尔(ellmore)等都曾致力于磁性液体制备的研究。但磁性液体制备技术真正获得突破却是20世纪60年代以后。

磁性液体是1965年美国宇航局为解决太空人宇航服头盔转动密封问题由S. S. Papell研究成功

(China University of Geosciences, Beijing, China)

Abstract: A rare and precious species of gemstone-fluorite with alexandrite effect (FAE), presents in Fuping of Hebei province. It is bice in the sunlight and magenta in filament lamplight. The gemological characteristics were investigated systematically by using modern test methods such as EMPA, ICP-MS, X-ray powder diffraction, cathode luminescence, natural thermal luminescence, infrared spectrum, laser raman spectrum, etc. And the origin of its color changing has been discussed primarily according to the chemical component and spectrum characteristics, which mainly attributes to the 2Fe^{2+} color center, and the possible influencing elements are Y, Sr, Nb, Sm, Fe and V.

Key words: Fluorite with alexandrite effect; Gemological characteristic; Natural thermal luminescence; Infrared spectrum; Raman spectrum

收稿日期:2006-05-12; 改回日期:2006-06-27

作者简介:王文梅(1962-),女,博士,高级工程师,主分从事矿物加工工程的研究开发工作。