

# 萤石颜色与自由基关系的电子自旋共振(ESR)研究

唐荣炳

温桂兰

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

**关键词** 萤石 顺磁离子 自由基

长期以来,对矿物颜色的研究,先是定性观察和分类,再是应用光的吸收谱和反射谱进行定量研究,且只有实验结果,并无理论解释。现代研究是通过矿物光谱的过渡性、浓度相关性、方位相关性(多色性)与离子配位价态、晶体结构、化学键的关系来观测,应用晶体场理论、分子轨道理论和能带理论来解释<sup>[1]</sup>。但是单一的矿物极少,在成矿过程中往往伴生各种杂质离子,矿物晶体变形、晶体缺陷等均能导致染色和褪色,甚至生长温度不同,也能导致颜色不同。所以只有多种研究手段并用方能较全面地探索矿物颜色的奥秘。

萤石颜色变化甚大,常为无色透明,也有绿、蓝、黄、灰、白、紫、红棕、黑、玫瑰等色。本文应用ESR方法和自由基理论对不同颜色萤石的成色机制进行了探讨。

## 1 样品及测量方法

萤石样品由浙江省地质矿产厅提供,颜色有白、蓝、绿、紫、棕红、黑6种。选结晶度好、色泽正、显微镜观察含杂质甚微的样品制成粉末进行ESR检测。

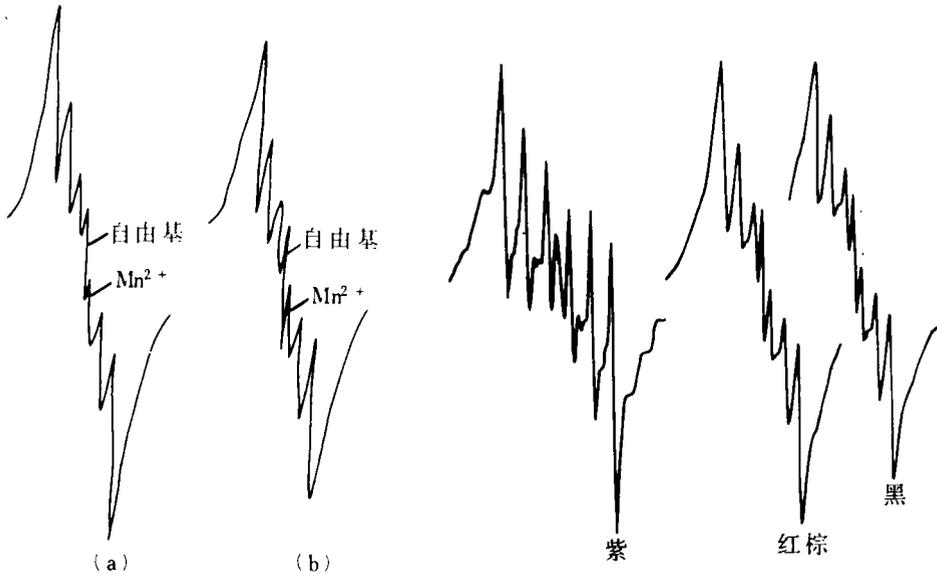


图1 白蓝绿萤石的ESR谱

图2 紫、红棕、黑萤石ESR谱

实验是在日产 JES FE-1X 型波谱仪上于室温下进行,实验条件为: X 波段,微波频率<sup>9</sup> 452 MHz,中心磁场及扫场宽度为 $(3\ 360 \pm 1\ 000) \times 10^{-4} T$ ,扫场时间为 1 min。被检测的 6 种颜色萤石样品均明显地出现一条由自由基  $g = 2.002\ 6 \pm 0.001\ 2$  引起的单峰和 6 条由  $Mn^{2+}$  离子引起的超精细结构谱线(图 1、2)。除绿色萤石  $Mn^{2+}$  谱受其它顺磁离子的干扰小外,其余颜色萤石的  $Mn^{2+}$  谱均叠加有其它顺磁离子引起的宽谱。

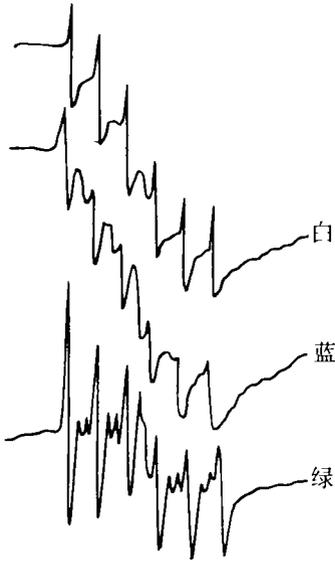


图 3 棕红萤石加热前后的 ESR 谱

不同颜色的萤石加热和辐照后,颜色均有不同程度的变化。同一样品,加热前后的谱图不一样(图 3)。从图 3 可明显看到:a(加热前)的  $Mn^{2+}$  谱线比 b(加热后)的  $Mn^{2+}$  谱线强,而 b 的自由基谱线又明显地比 a 的高。a、b 谱图的变化反映出萤石在加热过程中电子的转移,即  $Mn^{2+}$  丢失电子形成自由基,导致萤石颜色的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 顺磁离子 $Mn^{2+}$ 的 ESR 参数计算

萤石的晶体结构相当于钙离子呈立方最紧密堆积,而氟离子位于所有四面体空隙位置上。阴阳离子的配位数分别为 4 和 8,以配位立方体形式表示,则氟离子位于每一立方体的角顶,钙离子位于立方体的中心<sup>[2]</sup>。 $Mn^{2+}$  是萤石中进入晶格能力最强的杂质离子,能部分取代  $Ca^{2+}$  离子位置,其电子组态为  $3d^5$ ,电子自旋为  $S=5/2$ ,核自旋  $I=5/2$ ,基态为  $6s_{5/2}$ ,该体系的自旋哈密顿为:

$$\mathcal{H} = \beta g_{\parallel} S_z H_z + \beta g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) + D [S_z^2 - 1/3(S+1)] + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y) \dots \dots \dots (1)$$

式中: $S_i, I_i$  为电子自旋核自旋在  $i$  方向上的分量( $i=X, Y, Z$ );  $H_i$  外加恒定磁场在  $i$  方向上的分量( $i=X, Y, Z$ );  $\beta$  玻尔磁子,  $g_{\parallel}, g_{\perp}$  分别为晶体平行、垂直磁场时的  $g$  因子值;  $A, B$  分别为晶轴平行、垂直磁场时的超精细结构常数;  $D$  晶场位的轴分量。

由于检测的萤石是粉末样品,其晶场轴在磁场中无取向,其  $g$  因子值和超精细结构分裂常数值无其它方向上的分量,所以(1)式又可以简化为:

$$\mathcal{H} = 3\beta g H S + D [S^2 - 1/3(S+1)] + 3A I S \dots \dots \dots (2)$$

根据萤石中  $Mn^{2+}$  谱线出现时的共振磁场值及共振微波频率,利用微扰理论计算出自旋哈密顿参数  $\mathcal{H}$ , 就可以求出它的  $g$  因子值及超精细结构分裂常数  $A$  值:

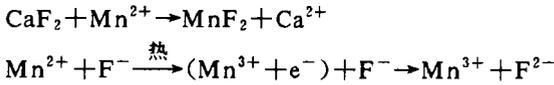
$$g = 2.0038, A = 88.24 \times 10^{-4} T$$

从图 1、2 看出,萤石的 ESR 谱图,除  $Mn^{2+}$  谱和一条宽谱线  $Fe^{3+}$  以外,还有一条窄的  $g = 2.002\ 6$  的吸收谱线,它是萤石内电子-空穴心(自由基)产生的。 $Mn^{2+}$  为稳定的半满  $d$  壳层的电子构型( $3d^5$ ),在结晶场中常以高自旋态出现,即每一轨道存在着一个未偶电子。

### 2.2 电子转移形成自由基而致色

$Mn^{2+}$  取代部分  $Ca^{2+}$  以后,在一定的能量或地质环境影响下,由于  $Mn^{2+}$  和  $F^-$  之间的电子

得失,形成了新的自由基(即电子-空穴心)。从图 3 看出氟、锰间电子得失的消长关系,图中  $g = 2.0026$  的谱线是萤石中自由基的谱线,自由基信号的强弱和  $Mn^{2+}$  信号的峰高有明显的消长关系, $Mn^{2+}$  在加热后失去电子变为  $Mn^{3+}$ ,使得  $Mn^{2+}$  的 ESR 信号强度降低。与此同时作为配位体的  $F^-$  捕获  $Mn^{2+}$  丢失的电子,形成了电子心  $F^{2-}$ (新的自由基)加强了原自由基的 ESR 信号,它们的电荷转移情况可用下式表示<sup>[3]</sup>:



式中  $Mn^{3+}$  无 ESR 信号,而  $Mn^{2+}$  系萤石的着色离子。从 ESR 检测发现, $Mn^{2+}$  含量愈高颜色愈深,因  $Mn^{2+}$  丢失电子后使萤石的颜色变浅, $F^-$  捕获  $Mn^{2+}$  丢失的电子形成的自由基和原有的自由基叠加,使得原有的自由基信号加强。可以说萤石受热(能量)使得晶体内呈类质同象置换的杂质离子发生了电子转移而形成了自由基,从而导致萤石颜色的变化。这个实验结果和蔡秀成等<sup>[4]</sup>对广西大厂方解石颜色变化研究的结论相吻合。

### 2.3 电子轨道能级跃迁导致颜色的改变

$Mn^{2+}$  是过渡族离子,其电子组态为  $3d^5 4s^2$ ,在一定能量作用下, $d$  电子很容易产生能级跃迁。萤石颜色的不同,一方面是着色离子( $Mn^{2+}$  等)成键或非成键分子轨道的电子跃迁进入由金属原子轨道形成的反键轨道,另一方面则是由晶体场分裂的  $d$  电子能级跃迁,也可能和阳离子价键间相互作用有关。当然对于  $f$  电子的跃迁,如稀土和钆系离子也可能引起矿物着色,甚至  $fd$  杂化轨道能级间的电子跃迁也可能改变矿物颜色,这些问题有待深入研究。

### 2.4 杂质离子的种类及自由基的浓度可导致矿物的不同颜色

从图 1、2 还可以看出,萤石中  $Mn^{2+}$  杂质离子的 ESR 谱线并不是规则的,它也不一样,也可引起萤石颜色的变化。萤石晶体中  $Mn^{2+}$  和自由基的含量又受到形成萤石时的不同地质环境的影响。至于何种杂质离子及自由基多大的浓度形成什么样的颜色,则是比较复杂的问题。我们的实验只表明,矿物致色因素之一是矿物本身含有顺磁杂质离子,矿物颜色的变化又和这些离子的电子丢失形成的自由基有密切的关系。

ESR 方法研究矿物颜色目前虽不及吸收光谱成熟,但却是很有价值的补充,如研究电子-空穴心(自由基)致色时能详细记录电荷转移情况,提供最直接最完整的信息,并能较合理地解释某些矿物颜色的成因机制。目前这方面的研究报导很少,我们的工作也只是初步探索。

致谢:浙江省地质矿产厅中心实验室的夏安宁先生提供了全部实验样品,在此谨致谢意。

## 参 考 文 献

- 1 Fersman A. S. Physics of minerals and inorganic materials. New York:Springer-Verlag, 1979. 190~238
- 2 南京大学地质系岩矿教研室. 结晶学与矿物学. 北京:地质出版社, 1978. 325~326
- 3 富毓德, 蔡秀成, 唐荣炳. 天然冰洲石单晶的电子顺磁共振研究和冰洲石的辐射发光. 见:矿物物理和矿物材料研究编辑组主编. 矿物物理和矿物材料研究论文集. 北京:科学出版社, 1982. 79~83
- 4 蔡秀成, 唐荣炳, 富毓德. 广西某矿田  $Mn^{2+}$  离子分配特点及其初步讨论. 地球化学, 1978. (4): 294~310

## The Study of Electron Spin Resonance(ESR) on the Relationship between Free Radical and Color Flourite

Tang Rongbing

(*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002*)

Wen Guilan

(*Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640*)

**Abstract** The color origin of mineral has been concerned and studied for a long time. A variety of viewpoints has been suggested for the origin mechanism by different methods. We measured and studied different colors of fluorites by using ESR technique and free radical theory. It's found that the variation of fluorite's color is related with the existence foreign paramagnetic ions Mn, Fe etc. Isomorphously replacing Ca ion in fluorites. Affected by geological surroundings the process of Mn or Fe ion replaces Ca ion result in electron gaining and losing in crystal lattice and formed electron—electron hole centers (free radicals in the place of fluorine ion). The density of free radicals is constrained by the electron gaining and losing of paramagnetic ions Mn, Fe etc. The color of fluorite varies with the density of free radicals. Therefore, we suggest that the color-forming mechanism in fluorite are: 1) there exist foreign paramagnetic ions (color-forming ions) in the crystal lattice; 2) the variation of color is related with free radicals. Thus, the variation of density of free radical in mineral crystal reflects color-staining and color-fading of minerals.

**Key Words:** fluorite; paramagnetic ion; free radical