

于海燕, 阮青锋, 沙鑫, 等. 应用元素分析 - 电子顺磁共振能谱研究不同颜色青海软玉致色元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 288 - 296.

YU Hai - yan, RUAN Qing - feng, SHA Xin, et al. Study on Color - causing Elements in Qinghai Nephrite by Elemental Analysis and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 288 - 296.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201805140130】

应用元素分析 - 电子顺磁共振能谱研究不同颜色青海软玉致色元素

于海燕^{1,2}, 阮青锋^{1,2}, 沙鑫^{1,2}, 杨育富^{1,2}

(1. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004;
2. 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 颜色是软玉价值的重要体现, 青海软玉颜色丰富, 而致色方面的研究较为滞后。近年来青海软玉致色研究多为翠青玉和烟青玉, 认为 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 分别为翠青玉和烟青玉致色元素。青海软玉的颜色非单一色彩, 如青白色、翠绿色、灰紫色等, 因此青海软玉致色应包含多种致色元素。本文在前人研究的基础上, 利用 X 射线荧光光谱法 (XRF)、化学滴定法、电感耦合等离子体质谱法 (ICP - MS) 和电子顺磁共振能谱 (EPR) 测试数据, 根据分析数据与色调变化之间的关系揭示了 8 种颜色青海软玉的致色元素。结果表明: 白玉致色元素为 Fe^{3+} ; 青白玉和碧玉致色元素为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ; 青玉致色元素为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和高价态的 Mn; 翠青玉致色元素为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} ; 黄玉和糖玉致色元素为 Fe^{3+} 和高价态的 Mn; 烟青玉致色元素为 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 。研究认为青海软玉中绿色调与 Fe^{2+} 有关, 黄色调与 Fe^{3+} 和高价态的 Mn 有关, 而蓝紫色调与 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 有关。本研究基本确定了不同颜色青海软玉的致色元素, 为青海软玉致色机制的研究提供了理论依据。

关键词: 青海软玉; 电子顺磁; 致色元素; 铁

要点:

- (1) 通过青海软玉中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量与色调之间的关系阐明对致色的影响。
- (2) 利用 ICP - MS 数据与色调之间的关系, 说明与致色有关的过渡性金属元素。
- (3) 根据 EPR 分析数据, 揭示翠青玉中致色元素 Cr 为 Cr^{3+} , 晶体位置为 M_1 或 M_3 。
- (4) 液氮低温下未发现 Ti^{3+} 的 EPR 谱线, 说明与致色有关的 Ti 元素主要为 Ti^{4+} 。

中图分类号: O614.811; O657.2 **文献标识码:** B

软玉的致色元素研究普遍认为 Fe 是软玉致色的主要元素, 通常从 FeO 含量计算出 Fe_2O_3 的含量, 根据其在不同颜色软玉中的含量, 或据 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值说明 Fe 对软玉的影响^[1-4], Fe^{2+} 导致软玉呈绿色, Fe^{3+} 导致软玉呈黄 - 红 - 褐红; 石墨包体致使软玉呈墨色^[5-6]。卢保奇^[7] 和杨林^[8] 分别利用电子顺磁共振能谱 (EPR) 测试技术, 对贵州罗甸软玉和

四川猫眼软玉进行致色元素研究, 提出 Mn^{2+} 在软玉的致色中起着重要的作用。刘虹靓等^[9] 利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法 (LA - ICP - MS) 和紫外可见分光光度法 (UV - Vis) 对青海翠青玉致色进行研究, 指出翠青玉的绿色主要与 Cr^{3+} 有关。罗泽敏等^[10] 利用 LA - ICP - MS、EPR 和 UV - Vis 对青海三岔口灰紫色软玉致色进行研究, 认为紫色与

收稿日期: 2018 - 05 - 14; 修回日期: 2018 - 07 - 23; 接受日期: 2019 - 04 - 09

基金项目: 广西自然科学基金项目 (2015GXNSFBA1391); 桂林理工大学博士科研启动经费 (002401003554); 广西隐伏金属矿产勘查重点实验室项目

作者简介: 于海燕, 博士, 讲师, 宝石矿物学。E - mail: 575976579@qq.com。

Mn²⁺含量有关。Fe对软玉致色的研究,多根据不同颜色样品之间的对比关系,而缺乏同种色系样品之间的对比,同时缺乏Fe²⁺和Fe³⁺含量的直接测试数据。Mn、Cr、Ti、Ni等过渡金属元素在青海软玉中属于微量元素^[7-10],d-d电子跃迁为禁忌跃迁,一般不会呈现较深的颜色,所以单一色彩青海软玉的致色应包含多种致色元素。

本文依据同种颜色、深浅不同色调样品中过渡金属元素含量的变化,揭示不同颜色青海软玉的致色元素。首先应用XRF和化学滴定法测定不同颜色青海软玉Fe²⁺和Fe³⁺含量,结合色调变化,阐明Fe²⁺和Fe³⁺对不同颜色青海软玉致色作用。再应用ICP-MS测定不同颜色青海软玉其他过渡金属元素含量,并判别与致色有关的过渡金属元素。在此基础上,通过常温和低温下电子顺磁能谱特征,进一步进行验证并揭示致色元素的价态及占位情况。

1 实验部分

1.1 样品选择及处理方法

本次工作选取了16件质地细腻、颜色特征明显、色彩和饱和度都较高的青海软玉样品,共8种颜色,每种颜色包含色调深浅不同的2件样品。其中:白玉(B-4浅黄白,B-2深黄白);青白玉(QB-1浅淡青色,QB-2深淡青色),烟青玉(Y-3浅灰紫色,Y-1深灰紫色),翠青玉(C-1浅绿色,C-3深绿色),糖玉(T-2浅褐色,T-1深褐色),黄玉(H-1浅绿黄色,H-2深绿黄色),青玉(Q-2浅蓝绿色,Q-1深蓝绿色),碧玉(BY-1浅碧绿色,BY-2深碧绿色)。

样品在分析测试前,先根据岩石薄片鉴定结果,选择质地纯净、透闪石含量在95%以上的样品磨成200目粉末状样品,并加热到100℃恒温24h进行干燥,然后置于干燥器中冷却至室温备用。

1.2 X射线荧光光谱法测定总铁含量

所有样品的Fe总量分析采用XRF完成,测试单位为南京大学现代分析测试中心,所用仪器为瑞士ARL公司型号9800的X射线荧光光谱仪。该仪器分析精度为5%,误差小于0.3%。

1.3 重铬酸钾滴定法测定Fe²⁺和Fe³⁺含量

采用氧化还原法,重铬酸钾滴定混合溶液,以二苯磺酸钠作指示剂,分别测出总铁含量和二价铁和三价铁的含量,从而计算出Fe的总量。测试单位为

南京师范大学分析测试中心,样品为200目粉末,样品质量为1g。

1.4 电感耦合等离子体质谱法测定过渡金属含量

除Fe外,其他过渡金属元素含量的测试均在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。仪器为原德国Finnigan MAT公司生产的型号为ELEMENT 2的电感耦合等离子体质谱仪。元素含量大于20μg/g时,测试精度为±5%;元素含量小于20μg/g时,测试精度为10%。

1.5 电子顺磁共振波谱检测Mn²⁺、Fe³⁺、Cr³⁺和Ti³⁺能谱

采用德国Bruker公司的EMX-10/12波谱仪,测试单位为南京大学分析测试中心。测试样品为粉碎的小颗粒样品,粒径小于5mm,质量为0.02g。测试微波频率为9.8544GHz,调制频率为100kHz,调制波幅为2T,微波功率为20mW。所有样品对应着两个测试范围:3010~4010G,光谱分辨率为0.9775G(在3010~4010G范围内1023个点);260~6760G,光谱分辨率为6.3538G(在260~6760G范围内1023个点)。测试温度分别为298K和93K,室温298K下主要检测青海软玉中Mn²⁺、Fe³⁺和Cr³⁺的电子顺磁能谱,低温93K下主要检测Ti³⁺的电子顺磁能谱。

2 结果与讨论

2.1 Fe²⁺和Fe³⁺含量对致色的影响

表1中分别列出了不同颜色青海软玉的Fe₂O₃含量(XRF法)和Fe²⁺、Fe³⁺含量(化学滴定法),XRF法测定的Fe总量和化学滴定法计算出的Fe总量,其差别在5%以内,保证了样品中Fe²⁺和Fe³⁺含量的可靠性。表1中数据表明,Fe²⁺在青玉和碧玉中的含量较高,其他颜色的青海软玉中Fe²⁺含量低于1%。在绿色系列的青海软玉中,从青白玉—翠青玉—碧玉—青玉,随着色调加深,Fe²⁺含量逐渐增加。白玉、烟青玉、糖玉和黄玉中Fe²⁺含量变化随着其色调加深而降低。同样,Fe³⁺在青玉和碧玉的含量较高,在绿色系列的青海软玉中,从青白玉—翠青玉—碧玉—青玉,随着颜色加深Fe³⁺含量逐渐增加。白玉、烟青玉、糖玉和黄玉中Fe³⁺含量也随着其色调加深而增加。由此可以说明,Fe²⁺和Fe³⁺为青白玉、翠青玉、碧玉和青玉的致色元素,Fe³⁺为白玉、烟青玉、糖玉和黄玉的致色元素。

表1 不同颜色青海软玉中 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 含量

Table 1 Content of Fe²⁺ and Fe³⁺ in Qinghai nephrites with different colors

软玉类型	样品编号	色调	Fe ₂ O ₃ 含量 (%)	Fe ²⁺ 含量 (%)	Fe ³⁺ 含量 (%)	Fe _{总1} (%) = (Fe ² + Fe ³⁺)	Fe _{总2} (%) = Fe ₂ O ₃ × 112/160	误差 (%) = $\frac{Fe_{总1} - Fe_{总2}}{Fe_{总1}} \times 100$
白玉	B-4	灰白	0.75	0.23	0.32	0.55	0.53	3.64
	B-2	黄白	1.11	0.12	0.67	0.79	0.78	1.27
烟青玉	Y-2	浅	0.41	0.17	0.13	0.30	0.29	3.33
	Y-1	深	0.59	0.13	0.29	0.42	0.41	2.38
糖玉	T-2	浅	0.89	0.27	0.36	0.63	0.62	1.59
	T-1	深	1.09	0.18	0.62	0.80	0.76	5.00
黄口料	H-1	浅	1.24	0.39	0.51	0.90	0.87	3.33
	H-2	深	1.55	0.32	0.79	1.11	1.09	1.80
青白玉	QB-1	浅	0.55	0.13	0.27	0.40	0.39	2.50
	QB-2	深	1.12	0.33	0.48	0.81	0.78	3.70
翠青玉	C-1	浅	0.86	0.32	0.29	0.61	0.60	1.64
	C-3	深	1.41	0.49	0.54	1.03	0.99	3.88
青玉	Q-2	浅	4.01	2.33	0.61	2.94	2.81	4.42
	Q-1	深	6.53	3.66	1.07	4.73	4.57	3.38
碧玉	BY-1	浅	5.88	2.35	1.95	4.30	4.12	4.19
	BY-2	深	8.87	3.76	2.72	6.48	6.21	4.17

2.2 过渡金属元素的含量对致色的影响

表2 为 ICP-MS 测试的过渡金属元素含量,根据色调和含量之间的关系,Ti、Cr 和 Mn 可能与致色有一定关系,V 和 Ni 虽然在碧玉中含量较高,但与软玉色调的变化非正相关关系,因此非致色元素。不同颜色青海软玉 Ti、Mn、Cr 柱状图(图1)中,Mn 在所有样品中的含量较高,糖玉、黄玉和青玉中 Mn 含量随着色调加深而增加,白玉、青白玉、翠青玉和

碧玉中 Mn 含量随着色调加深而减少;Ti 在烟青玉、翠青玉、黄玉和青玉中含量较高,翠青玉、黄玉和青玉中 Ti 含量随着色调加深而减少,烟青玉中 Ti 含量随着色调的加深而增加;Cr 含量在翠青玉和碧玉中较高,翠青玉中 Cr 含量随着色调的加深而增加,在碧玉中变化不大。由此可以推出,Mn 为糖玉、黄玉和青玉的致色元素,Ti 为烟青玉致色元素,Cr 为翠青玉致色元素。

表2 不同颜色青海软玉中过渡金属元素含量

Table 2 Content of transition metallic elements in Qinghai nephrites with different colors

软玉类型	样品编号	色调	Ti (μg/g)	Mn (μg/g)	Cr (μg/g)	V (μg/g)	Co (μg/g)	Ni (μg/g)	Cu (μg/g)
白玉	B-4 浅	灰白	21.93	502.51	22.94	1.7	2.98	14.84	5.83
	B-2 深	黄白	27.08	460.97	16.52	7.26	2.8	7.67	4.72
烟青玉	Y-3 浅	浅	143.3	57.03	16.49	8.24	2.29	12.37	6.22
	Y-1 深	深	169.05	101.99	16.92	13.35	2.11	12.41	15.4
糖玉	T-2 浅	浅	32.25	483.11	9.99	3.2	2.32	5.53	3.09
	T-1 深	深	37.52	680.17	20.38	1.79	2.56	7.53	4.73
黄玉	H-1 浅	浅	314.27	161.2	34.89	7.11	0.4	37.44	10.98
	H-2 深	深	273.12	282.23	26.60	13.1	5.8	12.7	10.3
青白玉	QB-1 浅	浅	23.42	322.85	18.9	1.64	1.69	6.22	5.36
	QB-2 深	深	23.63	306.62	11.53	4.64	1.87	7.37	4.77
翠青玉	C-1 浅	浅	2564.13	128.11	128.80	68.38	1.97	38.08	14.39
	C-3 深	深	1140.5	108.4	260.26	36.7	2.9	38.2	20.9
青玉	Q-2 浅	浅	265.75	1844.4	21.54	9.87	25.43	24.72	3.82
	Q-1 深	深	167.12	1357.94	18.76	7.28	9.61	24.39	6.5
碧玉	BY-1 浅	浅	61.59	914.55	1943.25	645.78	59.68	1406.16	4.62
	BY-2 深	深	65.96	1413.15	1957.30	648	54.5	1369.7	9.2

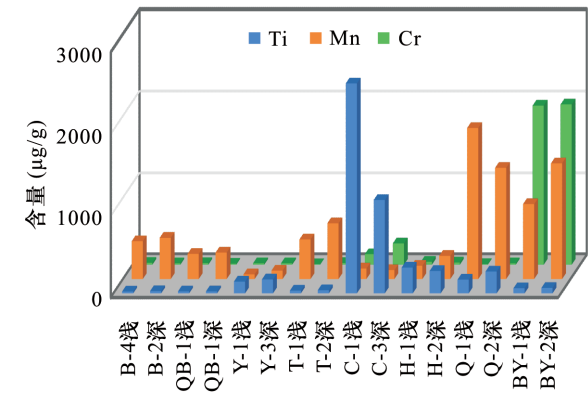


图 1 不同颜色青海软玉中 Ti、Mn、Cr 含量柱状图

Fig. 1 Histogram of transition metallic elements content in Qinghai nephrites with different colors

2.3 不同颜色青海软玉 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的 EPR 能谱特征分析(298K)

常温下通过测定样品的 EPR 谱可考察青海软玉 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的价态及占位情况,由于晶体场使 Fe^{2+} 离子自旋态的分裂太大和自旋 - 晶格弛豫时间太短,因此在室温和液氮温度下观察不到 Fe^{2+} 的 EPR 吸收谱^[11]。

2.3.1 Mn^{2+} 的 EPR 能谱特征

室温下样品 3500G 附近为六重超精细结构谱线,谱线间隔为 89G(图 2a),为 Mn^{2+} 的特征信号,其核自旋 $I = 5/2$ ^[12]。常温下不同颜色青海软玉 3010 ~ 4010G 测试范围电子顺磁能谱对比图(图 2a)中,除 Mn^{2+} 的主要吸收谱线外,还有三组距离比较近(间距为 89G)的六重超精细结构谱线,说明少量的 Mn^{2+} 分布在三个间隔比较近的位置。Mcgavin 等(1982)^[13] 在研究透闪石的电子顺磁能谱时,从 xy 、 xz 和 yz 方向计算 Mn^{2+} 自旋汉密尔顿函数,与透辉石中 Ca^{2+} 位置上 Mn^{2+} 自旋汉密尔顿函数基本一致^[14],此外 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 八面体中离子半径分别为 0.080、0.072 和 0.099nm, Mn^{2+} 离子半径要大于 Mg^{2+} ,可见 Mn^{2+} 取代 Ca^{2+} 更易发生。由上述分析,Mcgavin 等(1982)^[13] 推断透闪石中 Mn^{2+} 主要取代 M_4 位置上的 Ca^{2+} 。青海软玉是矿物集合体,不能严格沿晶轴方向进行测试,因此青海软玉的 EPR 测试方向是随机的,不能计算出 Mn^{2+} 自旋汉密尔顿函数^[13]。但从图 2a 可以得出,不同颜色青海软玉在 3500G 处吸收谱线与透闪石 x 轴方向的谱线基本相似,包括一个主要的 Mn^{2+} 六重超精细结构谱线和三组较弱、距离较近的 Mn^{2+} 谱线,说明不同颜色青海软玉中的 Mn^{2+} 主要取代 M_4 位置上的 Ca^{2+} ,

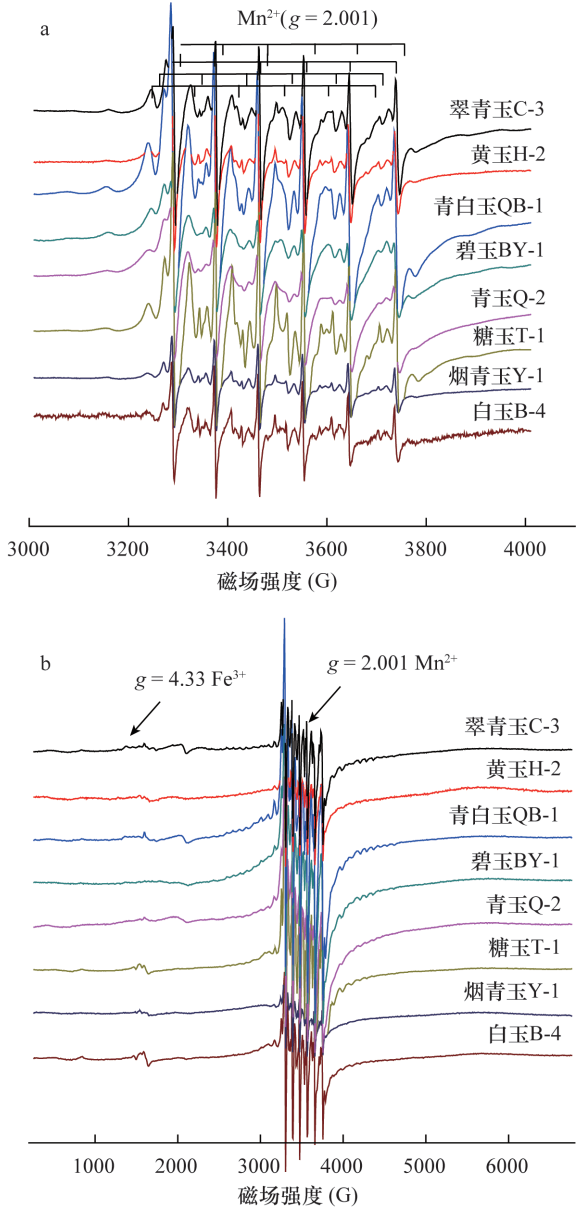


图 2 常温下不同颜色青海软玉在两个测试范围(a) 3010 ~ 4010G、(b)260 ~ 6760G 电子顺磁能谱对比图

Fig. 2 Comparison of electron paramagnetic resonance spectra in (a) 3010 – 4010G and (b) 260 – 6760G in Qinghai nephrites with different colors at room temperature

只有极少量的 Mn^{2+} 取代 M_1 、 M_2 和 M_3 位置上的 Mg^{2+} 。

2.3.2 Fe^{3+} 的 EPR 能谱特征

室温下样品磁场强度 1620G 附近($g = 4.33$),为 Fe^{3+} 的 EPR 特征吸收谱线(图 2b)^[15]。软玉不是单质矿物,其 Fe^{3+} 的 EPR 吸收谱线相当于粉末状样品的测试结果。前人研究表明,粉末状高岭石中, Fe^{3+} 的 EPR 吸收谱线可以分为 Fe_{I}^{3+} 和 Fe_{II}^{3+} 两组谱线^[14], Fe_{I}^{3+} 特征谱线主要来自八面体空隙

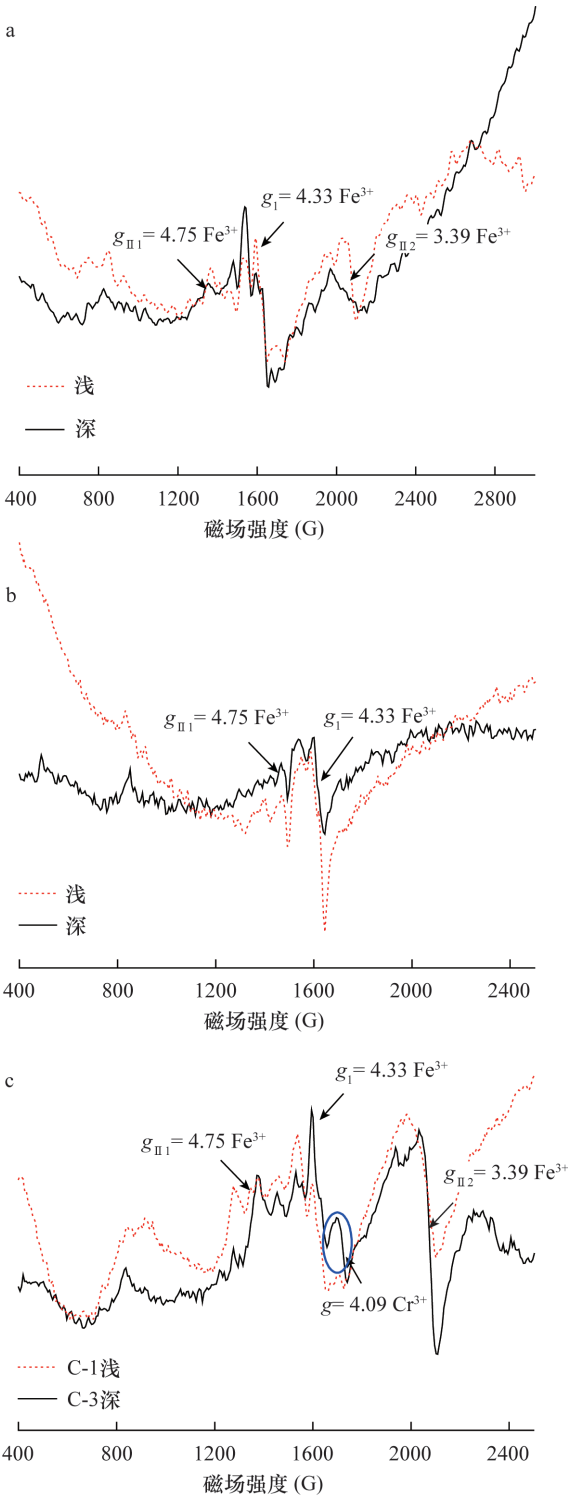
中的 Fe^{3+} ($g_1 \approx 4.3$), 与葡萄石中 Fe^{3+} 的谱线相似^[15]。 $\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$ 又可分为两组 $\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$ 谱线 ($\text{Fe}_{\text{II}1}^{3+}$ 和 $\text{Fe}_{\text{II}2}^{3+}$), 分别为两组 Fe^{3+} 取代两个不等价八面体中 Al^{3+} ($g_{\text{II}1} \approx 4.4, g_{\text{II}2} \approx 4.2$), 且随着磁场方向与 C 轴角度的增大, $g_{\text{II}1}$ 和 $g_{\text{II}2}$ 是不断变化的^[16-17]。例如, 当磁场方向与 C 轴夹角为 50° 时, $g_{\text{II}1} \approx 4.92$, $g_{\text{II}2} \approx 3.67$, 而 $g_1 \approx 4.3$ 始终不变^[18]。在不同颜色青海软玉样品中, EPR 能谱在 1620G ($g_1 \approx 4.33$, $\Delta H \approx 60\text{T}$)、1480G ($g_{\text{II}1} \approx 4.75$, $\Delta H \approx 50\text{T}$) 和 2070G ($g_{\text{II}2} \approx 3.39$, $\Delta H \approx 70\text{T}$), 分别为三种不同八面体空隙中的 Fe^{3+} , 其中 1620G 处谱线强度最大 (图 3a)。在透闪石晶体中 $M_2 < M_1 = M_3 < M_4$, 随着空隙的增大, 对 Fe^{3+} 的束缚减小, 电子的自旋角动能增大。根据量子力学, $\mu = -g\beta S$ (μ 为电子的自旋磁矩, 对 Fe^{3+} 基本相同; β 玻尔磁子, 为常数; S 为电子的自旋角动能), 可见 g 的大小与自旋角动能成反比^[13]。因此 2070G ($g_{\text{II}2} \approx 3.39$) 的谱线为 M_4 位置上的 $\text{Fe}_{\text{II}2}^{3+}$, 1620G ($g_1 \approx 4.33$) 为 M_1 或 M_3 八面体空隙中的 Fe_1^{3+} , 1480G ($g_{\text{II}1} \approx 4.75$) 为 M_2 八面体空隙中的 $\text{Fe}_{\text{II}1}^{3+}$ 。在碧玉样品 (图 3b) 中, 未发现 2070G 出 M_4 位置上 $\text{Fe}_{\text{II}2}^{3+}$ 的吸收谱线, 可能与碧玉 Mg^{2+} 含量较低有关, Fe^{3+} 优先取代 M_1 、 M_2 、 M_3 八面体空隙上的 Mg^{2+} 。

2.3.3 Cr³⁺ 的 EPR 能谱特征

所有样品中, 仅在翠青玉 1720G ($g = 4.09$) 处有明显的特征谱线 (图 3c), 与绿色绿柱石中 1700G ($g = 4.0$) 处 Cr^{3+} 的谱线相似, 绿色绿柱石中 Cr^{3+} 主要取代 $\text{Al}-\text{O}_6$ 八面体中 Al^{3+} ^[19]。在同样晶格位置上, 电子自旋搅动能差别不大, 而不同离子类型的电子自旋磁矩存在差异。 Fe^{3+} 的 d^3 轨道有 5 个不成对电子, 电子自旋磁矩为 5, 而 Cr^{3+} 的 d^3 轨道有 3 个不成对电子, 电子自旋磁矩为 3。根据量子力学公式 $\mu = -g\beta S$ (μ 为电子的自旋磁矩; β 玻尔磁子, 为常数; S 为电子的自旋角动能, 同一晶格位置差别不大), 可得同样晶格位置上 Cr^{3+} 其 g 值要小于 Fe^{3+} ^[20]。结合 Cr^{3+} 离子半径 (0.0615nm) 和 Fe^{3+} 离子半径 (0.55nm) 差异, 可以推断翠青玉中 1720G 处的 Cr^{3+} 主要位于 M_1 或 M_3 八面体空隙。

2.4 Ti³⁺ 电子顺磁能谱与致色的关系 (93K)

前人一般认为 Ti^{3+} 的共振吸收只能在超低温下观测到, 主要由于 Ti^{3+} 在晶体中存在强烈的自旋-晶格耦合作用, 具有非常短的自旋晶格弛豫时间^[21-22]。公式 $h\nu = g\beta H$ (h 为普朗克常数; g 为波谱



a—同种颜色不同色调青海软玉典型 Fe^{3+} 在 EPR 吸收谱线;b—不同色调碧玉 Fe^{3+} 的 EPR 吸收谱线;c—不同色调翠青玉 Fe^{3+} 的 EPR 吸收谱线。

图3 常温下不同色调青海软玉 Fe^{3+} 在 400 ~ 2500G 范围内 EPR 吸收谱线对比图

Fig. 3 Comparison charts of electron paramagnetic resonance in 400 - 2500G of Fe^{3+} in Qinghai nephrites with different shades at room temperature

分裂因子,简称 g 因子或 g 值; β 为玻尔磁子, $\beta = 9.2710 \times 10^{-21}$ 尔格/高斯, $h = 6.62620 \times 10^{-27}$ 尔格·秒),代入上式可得 g 因子与共振磁场之间的关系式: $H = h\nu/g\beta^{[23]}$ 。测试微波频率 $\nu = 9.4883\text{GHz}$, $g = 1.970$,代入公式可得 $H = 3442\text{G}$ 。因每次测量微波频率略有不同, Ti^{3+} 在不同颜色青海软玉中的 EPR 能谱位置大概在 $3440 \sim 3460\text{G}$ 之间。液氮温度下 (77K) 不同种颜色青海软玉 $3010 \sim 4010\text{G}$ 的 Ti^{3+} 谱线图 (图 4) 中,在 $3440 \sim 3460\text{G}$ 之间没有发现 Ti^{3+} 的共振吸收。德国 Bruker 公司的 EMX-10/12 波谱仪灵敏度为 1.6×10^{10} 自旋数/G,因此可以推出不同颜色青海软玉中 Ti 主要为 Ti^{4+} ,而不是 Ti^{3+} 。

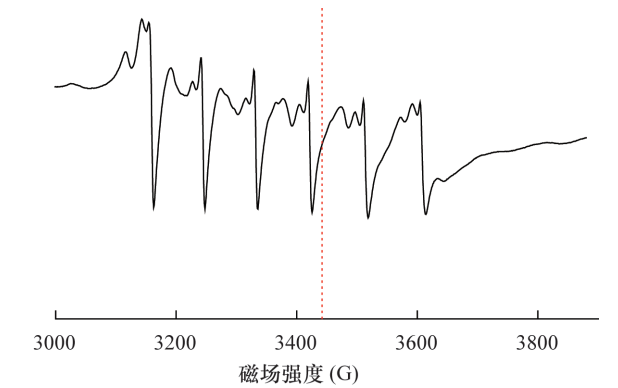


图 4 低温下不同种颜色青海软玉 Ti^{3+} 在 $3010 \sim 4010\text{G}$ 范围内 EPR 吸收谱线

Fig. 4 Electron paramagnetic resonance chart in $3010 \sim 4010\text{G}$ of Ti^{3+} in Qinghai nephrites with different colors at liquid helium temperature

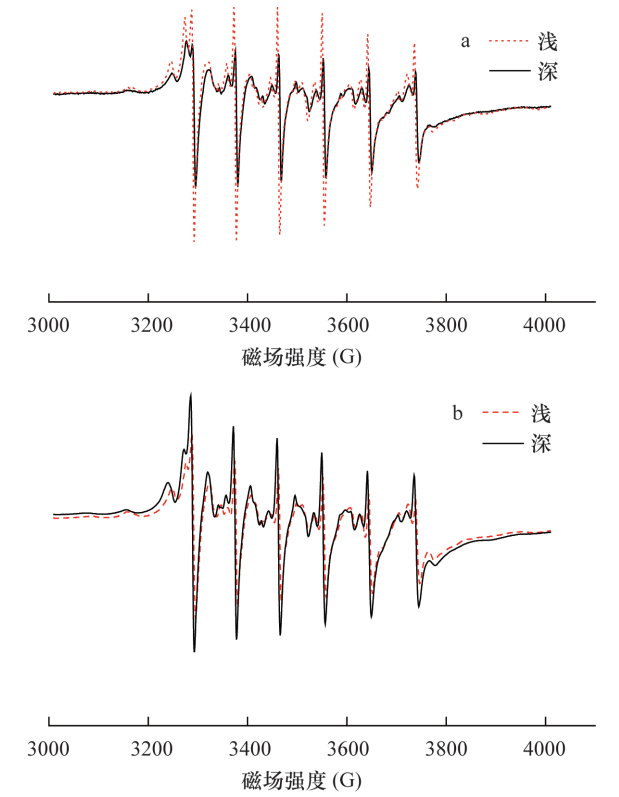
2.5 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 电子顺磁能谱强度与致色关系

根据 EPR 能谱原理,其吸收谱线的强度与未成对电子的浓度成正比,因此根据离子特征吸收谱线的强度可以定性地说明离子的含量^[15]。然而,在不同颜色青海软玉中, Mn^{2+} 的特征吸收谱线强度与其含量并不成正比关系。如 Mn^{2+} 在青玉中含量最高,而其在 3500G 处的吸收谱线强度并不高 (图 4a)。可以推测 3500G 处 Mn^{2+} 吸收谱线强度与其含量不相符,主要由于以下原因:高电价的 Mn 离子存在,由于其离子半径与 Mg^{2+} 相近 ($\text{Mn}^{3+} 0.058\text{nm}$, $\text{Mn}^{4+} 0.053\text{nm}$),所以更易取代 M_1 、 M_2 和 M_3 位置上的 Mg^{2+} (0.072nm)。

在图 3 常温下不同色调青海软玉 $400 \sim 2500\text{G}$ Fe^{3+} 谱线对比图中, 1480G ($\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$) 和 1620G ($\text{Fe}_{\text{I}}^{3+}$) 处谱线的强度随着色调的加深而增强,

2070G ($\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$) 在白玉、青白玉和烟青玉中随着色调的加深而减少 (图 3a),在翠青玉 (图 3c) 和青玉中基本不变,在碧玉 (图 3b)、糖玉和黄玉中,没有明显谱线,由此可以推断,对不同颜色的青海软玉致色有影响的是 M_1 、 M_2 和 M_3 位置上的 Fe^{3+} , M_4 位置上 Fe^{3+} 不参与致色。翠青玉中 M_1 或 M_3 八面体空隙中 Cr^{3+} 随着颜色的加深谱线强度明显增加,为翠青玉致色离子 (图 3b)。

常温下不同色调青海软玉 $3010 \sim 4010\text{G}$ 的 Mn^{2+} 谱线对比图可分为两类。如图 5a 所示, 3500G 处 Mn^{2+} 的 EPR 谱线强度明显低于色调较浅的样品 (黄玉、糖玉);如图 5b 所示, 3500G 处 Mn^{2+} 的 EPR 谱线强度变化不大 (白玉、青白玉、烟青玉、翠青玉、青玉、碧玉),由此推测 Mn^{2+} 非致色离子。而在黄玉、糖玉和青玉中, Mn 含量随着色调加深而增加,说明存在高价态的 Mn,与色调呈正相关关系,为致色离子。白玉、青白玉、烟青玉、翠青玉和碧玉中 Mn



a—不同色调黄玉、糖玉 Mn^{2+} 的 EPR 谱线;b—不同色调白玉、青白玉、烟青玉、翠青玉、青玉、碧玉 Mn^{2+} 的 EPR 谱线。

图 5 常温下不同色调青海软玉 Mn^{2+} 在 $3010 \sim 4010\text{G}$ 范围内 EPR 吸收谱线对比图

Fig. 5 Comparison charts of electron paramagnetic resonance in $3010 \sim 4010\text{G}$ of Mn^{2+} in Qinghai nephrites with different shades at room temperature

含量随着色调加深而减少,3500G 处 Mn^{2+} 的电子顺磁吸收谱线的强度变化不大,说明 Mn^{2+} 和高价态 Mn 对这些颜色的样品致色无直接的关系。

3 结论

不同颜色青海软玉 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 测试数据与其色调之间的关系表明: Fe^{3+} 是 8 种颜色青海软玉的致色离子, Fe^{2+} 是绿色调青海软玉(青白玉、翠青玉、青玉、碧玉)的致色离子。 Fe^{3+} 的 EPR 能谱强度与色调的关系,也验证了 M_1 、 M_2 和 M_3 位置上的 Fe^{3+} 对青海软玉致色作用。ICP-MS 测试数据揭示了 Mn 为黄玉、糖玉和青玉的致色元素,然而 EPR 能谱 3500G 处虽然出现 Mn^{2+} 特征吸收谱线,但其强度与色调非正相关关系。由此说明,与黄玉、糖玉和青玉致色有关的 Mn 元素主要为高价态的 Mn 离子。如 Mn^{3+} ($3d^4$) 和 Mn^{4+} ($3d^3$),电子跃迁是非禁戒的,即使离子含量很少,也能对致色产生影响。翠青玉中,1720G 处 M_1 或 M_3 八面体空隙 Cr^{3+} 谱线强度与色调呈正相关关系,说明 Cr^{3+} 为翠青玉致色元素。ICP-MS 测试数据揭示 Ti 为烟青玉的致色元素,而在 EPR 低温下未发现 Ti^{3+} 的 EPR 特征谱线,说明烟青玉中致色元素 Ti 主要为 Ti^{4+} 。本文的研究成果为青海软玉的致色元素研究提供一种新的思路。

致谢: 本文所有测试得到了第一作者博士导师南京大学王汝成教授的积极支持和帮助,论文的构思和修改得到了桂林理工大学张良钜教授的悉心指导,在此一并致谢!

4 参考文献

- [1] 李雯雯,吴瑞华.和田玉的颜色及其色度学研究[J].矿物岩石地球化学通报,1999,18(4):418-422.
Li W W, Wu R H. The colorimetry and chromaticity study of Xinjiang Hetian jade [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1999, 18(4): 418-422.
- [2] 那宝成,冷莹莹,李祥虎.软玉致色元素的研究[J].超硬材料工程,2008,20(3):55-58.
Na B C, Leng Y Y, Li X H. Research on coloring element of nephrite[J]. Uperhard Material Engineering, 2008, 20(3): 55-58.
- [3] Wang Y Y, Gan F X. Coloration mechanism and chromaticity of Xiuyan jade of China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(9): 2305-2310.
- [4] 冯晓燕,陆太进,张辉,等.拉曼光谱分析在软玉颜色评价中的应用[J].矿物岩石,2015,35(1):1-6.
Feng X Y, Lu T J, Zhang H, et al. Application of Raman spectroscopic technique to investigation on nephrite color [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2015, 35(1): 1-6.
- [5] 韩文,洪汉烈,吴钰,等.和田玉糖玉的致色机理研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(6):1446-1450.
Han W, Hong H L, Wu Y, et al. Color genesis of brown jade from Hetian nephrite[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(6): 1446-1450.
- [6] 周征宇,陈盈,廖宗廷,等.溧阳软玉的岩石矿物学研究[J].岩石矿物学杂志,2009,28(5):490-494.
Zhou Z Y, Chen Y, Liao Z T, et al. A petrological and mineralogical study of Liyang nephrite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2009, 28(5): 490-494.
- [7] 卢保奇.四川石棉软玉猫眼和蛇纹石猫眼的宝石矿物学及其谱学研究[D].上海:上海大学,2005.
Lu B Q. The Gemological Mineralogy and Spectroscopy of Nephrite Cat's Eye and Serpentine Cat's Eye from Shimian, Sichuan Province, Southwest of China [D]: Shanghai: Shanghai University, 2005.
- [8] 杨林.贵州罗甸玉矿物岩石学特征及成因机理研究[D].成都:成都理工大学,2013.
Yang L. Study on Petro-mineral Features and Genetic Mechanism of Luodian Jade, Guizhou Province [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2013.
- [9] 刘虹靓,杨明星,杨天翔,等.青海翠青玉的宝石学特征及颜色研究[J].宝石和宝石学杂志,2013,15(1):7-14.
Liu H L, Yang M X, Yang T X, et al. Study on colour and gemological characteristics of viridis nephrite from Qinghai Province [J]. Journal of Gems & Gemmology, 2013, 15(1): 7-14.
- [10] 罗泽敏,沈锡田,杨明星.青海三岔河灰紫色软玉颜色定量表达与紫色成因研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(3):822-828.
Luo Z M, Shen X T, Yang M X. Study on color quantitative expression, replication and color origin of gray-purple nephrite from Qinghai, China based on spectroscopy methods [J]. Pectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(3): 822-828.
- [11] Manoogian A. The electron spin resonance of Mn^{2+} in tremolite[J]. Canadian Journal of Physics, 2011, 46(2): 129-133.
- [12] Manoogian A. Intensity of allowed and forbidden electron spin resonance lines of Mn^{2+} in tremolite[J]. Canadian Journal of Physics, 2011, 46(9): 1029-1033.

- [13] McGavin D G, Palmer R A, Tennant W C, et al. Use of ultrasonically modulated electron resonance to study S-state ions in mineral crystals: Mn^{2+} , Fe^{3+} in tremolite [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 1982, 8 (5): 200 – 205.
- [14] Vinokurov V M, Zaripov M M, Stepanov V G. Paramagnetic resonance of Mn^{2+} ions in diopside [J]. *Solid State Communications*, 1964, 2 (5): III – IV.
- [15] Pan Y, Nilges M J. Electron paramagnetic resonance spectroscopy: Basic principles, experimental techniques and applications to earth and planetary sciences [J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2014, 78 (1): 655 – 690.
- [16] Vasyukov V N, Shapovalov V V, Schwarz S A, et al. Temperature – induced changes in the EPR spectrum of the magnetic center in kaolin [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2002, 154 (1): 15 – 21.
- [17] Pan Y, Mao M, Lin J. Single – crystal EPR study of Fe^{3+} and VO^{2+} in prehnite from the Jeffrey mine, Asbestos, Quebec [J]. *Canadian Mineralogist*, 2009, 47 (4): 933 – 945.
- [18] Balan E. Structural Fe^{3+} in natural kaolinites: New insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q – band frequencies [J]. *Clays & Clay Minerals*, 1999, 47 (5): 605 – 616.
- [19] Gaite J M, Izotov V V, Nikitin S I, et al. EPR and optical spectroscopy of impurities in two synthetic beryls [J]. *Applied Magnetic Resonance*, 2001, 20 (3): 307 – 315.
- [20] Ollier N, Fuchs Y, Cavani O, et al. Influence of impurities on Cr^{3+} luminescence properties in Brazilian emerald and alexandrite [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2015, 27 (6): 783 – 792.
- [21] Zheng W C, Zhou Q, Wu X X, et al. Theoretical investigations of the EPR parameters of Ti^{3+} in beryl crystal [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 2006, 61 (5 – 6): 286 – 288.
- [22] Yuan Z, Wu X X, Lü H, et al. EPR parameters and defect structures of the off – center Ti^{3+} ion on the Sr^{2+} site in neutron – irradiated $SrTiO_3$ crystal [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2007, 68 (9): 1652 – 1655.
- [23] 赵敏光. 晶体场和电子顺磁共振理论 [M]. 北京: 科学出版社, 1991: 204 – 216.
- Zhao M G. *Theory on Crystal Field and Electron Paramagnetic Resonance* [M]. Beijing: Science Press, 1991: 204 – 216.

Study on Color – causing Elements in Qinghai Nephrite by Elemental Analysis and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy

YU Hai – yan^{1,2}, RUAN Qing – feng^{1,2}, SHA Xin^{1,2}, YANG Yu – fu^{1,2}

(1. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Deposits Exploration, Guilin 541004, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The relationship of Fe^{2+} and Fe^{3+} contents with hue in Qinghai nephrite indicated the effect on color – inducing.
- (2) The relationship between ICP – MS data and tone was used to illustrate the transitional metal elements related to color.
- (3) EPR data indicated that Cr of the chromogenic element in azure – green Qinghai nephrite was Cr^{3+} and the crystal position was M_1 or M_3 .
- (4) Ti^{3+} EPR spectral line was not found at low temperature liquid state, indicating that Ti element related to color formation was Ti^{4+} .

ABSTRACT

BACKGROUND: Color is the important manifestation of nephrite value. Qinghai nephrite has different colors, but there is a lack of research on coloration. In recent years, the study on the coloration of nephrite in Qinghai mainly focused on azure – green and blue – violet, and it was considered that Cr^{3+} and Mn^{2+} were respective coloration elements of azure – green and blue – violet. The color of Qinghai nephrite is not a simple color, such as white – green, azure – green, and blue – violet. Therefore, Qinghai nephrite should contain a variety of color – causing elements.

OBJECTIVES: To reveal the color – causing elements of eight colors of nephrite from Qinghai based on the relationship between analysis data and hue changes.

METHODS: X – ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Chemical Titration, Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP – MS) and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) were used to study the color – causing elements of nephrite.

RESULTS: The color – causing element of white Qinghai nephrite was Fe^{3+} . The color – causing elements of white – green and azure – green Qinghai nephrite were Fe^{2+} and Fe^{3+} , respectively. The chromogenic elements of green Qinghai nephrite were Fe^{2+} , Fe^{3+} and Mn in high valence. The color – causing elements of azure – green Qinghai nephrite were Fe^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} . The chromogenic elements of yellow and brown Qinghai nephrite were Fe^{3+} and high – valence Mn. Fe^{3+} and Ti^{4+} were the color – causing elements of blue – purple Qinghai nephrite.

CONCLUSIONS: This study determined the color – causing elements of different colors of Qinghai nephrite, which provided a theoretical basis for the study of the coloration mechanism of Qinghai nephrite.

KEY WORDS: Qinghai nephrite; Electron Paramagnetic Resonance; color – causing elements; Fe