钠铝辉石由非晶态到晶态的转化研究

赵廷河 崔硕景 阎学伟

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 在 3.0–5.0 GPa, 1150–1750 °C, 1–480 min 条件范围内, 合成了钠铝辉石, 通过 XRD、SEM 及 IR 分析对比研究了人工翡翠和天然翡翠的微观精细结构, 通过 DAT 分析测定了人工翡翠与天然翡翠的熔点, 淬火实验检验了人工翡翠的熔点. 通过退火及老化实验研究了翡翠的热稳定性. 同时还就人工翡翠和天然翡翠的硬度、密度及折射率等其它物化性质进行了比较研究. 根据上述研究总结了合成优质钠铝辉石翡翠的最佳实验条件为压力 >4.0 GPa, 温度 >1450 °C, 晶化时间 >45 min.

关键词: 辉石, 宝石, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

1 引言

在宝石学上, 钠铝辉石通常被称为翡翠. 翡翠是自然界中稀有的高级宝石, 它以质地致密、色泽素雅、坚韧耐磨、细腻柔润列为玉石之首. 在矿物学中称之为硬玉, 晶体结构为单斜晶系, 是辉石族中非常稀少的钠铝辉石, 其分子式为 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, 是典型的链状结构硅酸盐.

19 世纪末, 科学家就开始尝试钠铝辉石翡翠的人工合成, 由于钠铝辉石的特殊结构, 通常情况下很难实现由非晶或其它晶体向钠铝辉石晶体的转化, 所以都未获得成功^[1]. 直到本世纪中叶, 钠铝辉石才被人工合成, 但所得到的都只是一些微晶粉末^[2]. 到 80 年代中期, 人们才通过高温高压合成方法^[3]或离子喷镀方法^[4–6]合成了宝石级钠铝辉石翡翠. 但是, 因为离子喷镀方法合成翡翠成本昂贵而无法生产, 而以前的高温高压合成的翡翠尺寸又太小, 只有直径 6 mm, 加工之后已所剩无几. 我们模拟钠铝辉石翡翠的成矿原理, 在六面顶超高压设备上, 继 DeVries 和 Fleischer 之后, 采用高温高压法合成了宝石级翡翠^[7,8]其尺寸可达直径 12 mm, 厚 6 mm. 本文讨论了钠铝辉石翡翠由非晶态到晶态的转化过程, 并对所合成的翡翠的物理及化学性质进行了研究.

2 实验

2.1 非晶原料的制备: 将 Na_2CO_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 按钠铝辉石分子式 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 称量混匀, 加少量的 Cr_2O_3 作为染色剂, 在 1350–1550 °C 高温下焙烧 2 小时, 淬火后即得到具有钠铝辉石组成的非晶玻璃.

1993-02-01 收到初稿, 1993-05-18 收到修改稿. 联系人: 赵廷河.

2.2 晶化实验：将非晶玻璃按文献^[11]方式组装，在六面顶超高压设备上，在 3.0-5.0GPa, 1150-1750 ℃, 1-480min 晶化，然后淬火至室温，降压至环境压力，这样，翡翠就被合成了。

2.3 天然翡翠：购于珠宝店，透明，绿色，产地不详。

2.4 晶胞参数的研究：D/max-IIIB X 射线衍射仪，Cu 靶 K_{α} 射线，扫描速度为 $1/2^{\circ} 2\theta/\text{min}$ ，单晶硅内标。

2.5 其它仪器分析：日立 X-650 扫描电子显微镜；岛津 DT-30B 热分析仪。

2.6 淬火实验：将 1450 ℃, 5.0GPa, 60 分钟合成的翡翠，在不同的温度下，恒温不同的时间，然后，淬火至室温，用粉末 X 射线测试结构变化。

2.7 退火实验：不同温度 and 不同时间合成的翡翠样品，放在电阻炉内，控制升温速率和降温速率为每分钟 1 度，在空气气氛中，加热到 500 ℃，恒温 15 小时后退火至室温。

2.8 老化实验：老化实验温度为 50 ℃，相对湿度为 30%，光照强度为 180klx，老化时间为 30 天，相当于自然条件下五年。

图 1 翡翠的微观结构 (1200×)

Fig.1 The fracture surfaces of synthetic clinopyroxene $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

a. synthetic clinopyroxene $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$;
b. natural clinopyroxene $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

图 2 翡翠的红外吸收谱

Fig.2 Infrared absorption spectra of clinopyroxene $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
a.synthetic clinopyroxene $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$;
b.natural clinopyroxene $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

表 1 人工翡翠和天然翡翠的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of synthetic and natural clinopyroxene $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$					
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	β	$V/\text{\AA}^3$
Synthetic clinopyroxene	9.439	8.578	5.233	107.28°	404.2
Natural clinopyroxene	9.430	8.574	5.255	107.35°	403.2

3 结果与讨论

3.1 微观结构

3.1.1 X- 射线粉末衍射分析

在 5.0GPa, 1450 ℃, 晶化时间为 60 分钟，合成了钠铝辉石翡翠，并与天然翡翠宝石一起进行了 XRD 分析，计算了其晶胞参数，见表 1。表 1 表明，合成的翡翠宝石晶胞参数与天然翡翠相吻合。

图 3 翡翠的差热分析曲线

Fig.3 Differential thermal analysis of clinopyroxenes $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

Heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

a. synthetic sample; b. natural sample

3.1.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

利用 SEM 对人工翡翠 (5.0GPa, 1450 $^\circ\text{C}$, 60 分钟合成) 和天然翡翠的断面进行了形貌观察, 见图 1a 和 1b, 由 SEM 照片观察到, 二者都是晶体内部晶粒呈毛毡状, 晶粒面呈编织状态. 由图 2-a 可以看到人工翡翠的穿晶纤维的排列非常整齐, 有序性极好可以和天然翡翠相比美.

图 4 高温淬火样品的 X-射线衍射图谱

Fig.4 X-ray powder diffractograph of the samples quenched at high temperature

Soaking at high temperature for 30 min

图 5 在 900 $^\circ\text{C}$ 下保温 24h 淬火样品的 X-射线衍射图谱

Fig.5 X-ray powder diffractograph of the samples soaked at 900 $^\circ\text{C}$ for 24 h

The sharp peaks on the noncrystal background belong to those of nepheline

3.2 红外吸收光谱

人工翡翠 (5.0GPa, 1450 $^\circ\text{C}$, 60 分钟合成) 样品的红外吸收谱 (见图 2a), 经与天然翡翠的红外吸收谱 (见图 2b) 对照, 结果二者非常相似, 这表明二者有着相同的振动模式, 说明本实验室条件下合成的翡翠与天然翡翠的结构是相似的.

3.3 翡翠差热分析

人工翡翠与天然翡翠的 DTA 曲线见图 3a 和图 3b, 二者的 DTA 曲线基本相同, 在 1040 °C 附近出现明显的吸热, 这与文献 [8] 报导的天然翡翠的熔点 (1000-1060 °C) 相一致, 可见高温高压下合成的人工翡翠与天然翡翠有相同的热行为。

3.4 翡翠的淬火研究

在不同的温度和不同的时间下加热人工翡翠, 淬火后进行 XRD 分析 (见图 4 和图 5)。

在高温下保温时间较短 (约 30min) 时, 在低于翡翠熔点时, 其翡翠结构不发生明显变化, 在高于翡翠熔点时, 虽然时间较短, 但翡翠全部转化成非晶态玻璃; 保温时间足够长 (24h), 在熔点温度附近, 翡翠转化成霞石和钠长石, 说明翡翠在常压下是一种亚稳态相。

Clinopyroxene Albite Nepheline

上述反应中结构上的关键变化是翡翠中的六配位的 Al^{3+} 转变成了钠长石和霞石中四配位的 Al^{3+} , 但这一变化需要很高的能量, 故翡翠在常温下是稳定的。

淬火实验表明, 人工翡翠的熔点与文献报导的天然翡翠的熔点一致, 翡翠的差热分析在 1040 °C 附近的吸热表明在此温度下翡翠熔化。淬火结果与差热分析结果一致。

图 6 晶化时间对翡翠硬度的影响
Fig.6 Hardness of synthetic
 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ clinopyroxene vs
crystallizing time

3.5 翡翠的退火研究

3.5.1 4.5GPa, 1450 °C, 5-60min 合成的翡翠样品退火后发现, 翡翠样品有轻微的颜色变浅。当合成时间超过 30 分钟, 退火后样品的表面光泽不变, 表面不析出白色斑点, 当合成时间不足 30 分钟, 退火后样品表面有白色斑点生出, 表面原有的光泽也变暗, 合成时间越短, 这种变化越大。经粉末 XRD 分析, 翡翠的晶体结构没有明显变化。

3.5.2 4.5GPa, 1200-1550 °C, 60 分钟合成的翡翠样品, 退火后颜色轻微变浅, 当合成温度超过 1450 °C, 样品表面

保持原有的光泽, 也无白色斑点析出, 当合成温度低于 1400 °C, 表面有白色斑点析出, 光泽变暗, 温度越低, 变化也越明显, 但经粉末 XRD 分析, 翡翠的晶体结构没有明显变化。

3.6 翡翠的老化研究

在 3.0-5.0GPa, 1150-1550 °C, 5-240 分钟条件范围内合成的翡翠样品, 检验其抗老化能力, 当压力高于 4.0GPa, 温度高于 1450 °C, 晶化时间超过 45 分钟, 其抗老化能力与天然翡翠相似, 30 天老化 (相当于自然条件下 5 年), 人工翡翠的结构、颜色、表面光泽等不变; 低于上述晶化条件合成的人工翡翠, 老化之后, 样品开裂, 有白色粉末状物质析出, 经 X 光电子能谱分析其主要成分为 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, 造成这种现象的原因可能是, 在较低温度下, 有利于成核, 致使非晶迅速成核, 但是温度太低又不利于晶核的生长, 加

上时间较短, 晶化不完全, 编织也不致密, 经过热潮解之后, 钠被潮解出来. 但是, 经过 XRD 分析, 老化前后样品的结构没有发生明显的变化.

3.7 翡翠的宏观物性研究

3.7.1 晶化时间对翡翠硬度的影响

在 4.5GPa, 1550 °C 下, 改变合成时间, 得到了翡翠样品, 测其硬度 (见图 6), 当合成样品反应时间不足 15 分钟, 合成的翡翠样品存在着两个硬度, 这说明合成翡翠为一非均质的编织结构, 编织好的地方硬度高, 反之, 编织松散的地方硬度低. 这说明晶化时间不够. 当反应时间超过 15 分钟, 翡翠样品的硬度在 H9.99GPa 以上, 最高可达 H10.67GPa, 换算成摩氏硬度为 H6.80-6.95, 本实验中的天然翡翠的硬度为 H6.8 (一般天然翡翠的硬度为 H6.5-7.0^[9]).

3.7.2 密度及折光率的测定

5.0GPa, 1450 °C, 45min 合成的人工翡翠, 在空气中 20 °C 进行了密度及折光率的测定. 人工翡翠的密度为 3.32, 折光率为 1.67. 天然翡翠的密度和折光率分别为 3.40 和 1.66, 这与文献^[10]报导的天然翡翠的密度 3.30-3.40, 折光率 1.66^[10] 相吻合.

3.8 翡翠的化学成份分析

用 ICP 法分析人工翡翠的化学组成 (表 4), 其成分非常接近天然翡翠的化学成分^[10].

表 2 合成的钠铝辉石翡翠化学成份

Table 2 Compositions of synthetic and natural NaAlSi₂O₆ clinopyroxenes (10²w)

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	FeO、Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Theoretic composition	15.34							25.21	59.45
Synthetic clinopyroxene	16.33	0.12				0.55	0.49	23.48	59.03
Natural clinopyroxene	12.75		1.67	1.22	6.51	0.46	0.92	22.73	59.62

w : mass fraction

4 结论

- (1) 在 3.0-5.0GPa, 1150-1750 °C 条件范围内实现了由非晶向钠铝辉石晶体的转化.
- (2) 在最佳条件 >4.0GPa, >1450 °C, >45min 范围内合成的钠铝辉石可做为翡翠.
- (3) 在最佳条件下合成的人工翡翠的理论指标均与天然翡翠相符.
- (4) 本实验中合成了 $\phi 12\text{mm} \times 6\text{mm}$ 宝石级翡翠, 其色泽纯正, 光泽温润, 观赏性极好.

参 考 文 献

- 1 Doelter C. Zur Synthese des Pyroxens, 1984,2: 51-56
- 2 Yoder H S Jr. Am. J. Sci., 1950,248: 225-248, 312-334

- 3 DeVries R C, Fleischer J F. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1984**, **22** : 203-207
- 4 高藤正敏. 公开特许公报 (A) 昭 60-86019
- 5 高藤正敏. 公开特许公报 (A) 昭 60-90813
- 6 高藤正敏. 公开特许公报 (A) 昭 60-96522
- 7 阎学伟等. 高等学校化学学报, **1986**, **7**: 568
- 8 阎学伟等. 高压物理学报, **1987**, **1**: 76
- 9 Doelter C. *Min. Pet. Mitt.*, **1903**, **22**: 311
- 10 王福泉编. 宝石通论, 北京: 科学出版社, 1985, 131
- 11 赵廷河. 高压物理学报, **1992**, **6**(2): 92-98

Crystallization of Clinopyroxene NaAlSi₂O₆ from Glass

Zhao Tinghe Cui Shuojing Yan Xuewei

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract Clinopyroxene NaAlSi₂O₆ was synthesized under varying pressures of 3.0–5.0GPa and at the temperature range of 1150–1750 °C, for periods of 1–480min. The glass material was completely transformed into homogeneous penetrating fibrous texture of clinopyroxene NaAlSi₂O₆ when the crystallization was carried out on the optimum condition beyond 4.0GPa, 1450 °C, and 45min. The microstructure of synthetic clinopyroxene NaAlSi₂O₆ was very similar with that of natural one. Penetrating fibrous grains of the clinopyroxene were highly ordered when the sample was synthesized at above optimum crystalline condition.

The six-fold coordination of the Al³⁺ in the presence of Si⁴⁺ in clinopyroxene NaAlSi₂O₆ was transformed into four-fold coordination of the Al³⁺ in both nepheline NaAlSiO₄ and albite NaAlSi₃O₈ after it was treated at 1.013×10⁵ Pa and 1173 K for 24 hrs. The other preconceived physical and chemical properties of synthetic clinopyroxene was highly consistent with those of the natural sample. The clinopyroxene doped with Cr³⁺, NaAlSi₂O₆:Cr³⁺ (0.5–1.0wt%), which was synthesized beyond the optimum crystalline condition, was of brightness and, hardness, compact, emerald, translucence.

Keywords: Clinopyroxene, NaAlSi₂O₆, Synthesis