

doi: 10.3788/lop47.041602

# 热处理对紫色翡翠光谱学特征影响的研究

陈 晨 郭守国 毛 荐

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要** 使用 X 射线衍射仪(XRD)、紫外-可见吸收光谱仪(UV-VIS)与拉曼光谱仪, 对进行氧化气氛热处理前后的紫色翡翠样品进行光谱测试。XRD 分析结果显示, 紫色翡翠样品中 95%以上是硬玉成分。热处理前后的紫外-可见吸收光谱对比结果显示, 样品热处理后的光谱和热处理前相比, 437 nm 处尖峰以及 580 nm 处吸收包基本消失; 而拉曼光谱图对比结果显示, 热处理后黄褐色部位拉曼峰值基线整体呈上升趋势。分析结果表明, 紫色翡翠样品主要致色离子为  $\text{Fe}^{2+}$ , 在经过热处理后,  $\text{Fe}^{2+}$ 氧化成为  $\text{Fe}^{3+}$ , 生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 从而致使热处理后的紫色翡翠样品呈现出黄褐色。

**关键词** 紫色翡翠; 氧化气氛热处理; X-射线衍射谱图; 紫外-可见吸收光谱; 拉曼光谱

中图分类号 O43 OCIS 300.6560 300.6450 文献标识码 A

## Influence on Spectral Characteristics of Purple Jade by Heat Treatment

Chen Chen Guo Shouguo Mao Jian

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract** Purple jade sample was tested before and after heat treatment under oxidational atmosphere with X-ray diffractometer(XRD), ultraviolet visible (UV-VIS) absorption spectrometer and Raman spectrometer. XRD analysis results show that the major components of the sample are jadeite. The sample UV-VIS absorption spectra before and after heat treatment shows that after heat treatment the spikes at 437 nm and 580 nm almost disappear, while Raman spectra of purple jade brown section after heat treatment shows that the baseline presents rising trend. According to the above analysis, the following conclusion is drawn: the main color-causing ion is  $\text{Fe}^{2+}$ , while  $\text{Fe}^{2+}$  changes to  $\text{Fe}^{3+}$  after heat treatment and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is formed. Therefore the sample of purple jade shows brown after the heat treatment.

**Key words** purple jade; oxidation atmosphere heat treatment; X-ray diffraction pattern; ultraviolet visible absorption spectrum; Raman spectrum

### 1 引 言

传统资料显示紫色翡翠为锰元素致色。1974年, 美国学者 G. R. Rossman<sup>[1]</sup>指出, 紫色翡翠的颜色是由于  $\text{Fe}^{2+}$ 与  $\text{Fe}^{3+}$ 之间的电荷转移引起的, 可见光吸收光谱中 437 nm 的吸收峰即是  $\text{Fe}^{2+}$ 与  $\text{Fe}^{3+}$ 之间的电荷转移的证据。H. Harder<sup>[2]</sup>指出, 紫色翡翠的致色原因可能与微量元素锰和钴有关, 但他提供的化学分析资料很有限。最近日本学者在研究翡翠颜色的论文中提到, 紫色翡翠的致色原因可能是含微量元素钛。近年来,

收稿日期: 2009-11-05; 收到修改稿日期: 2009-11-11

基金项目: 超细材料制备与应用教育部重点实验室基金资助课题。

作者简介: 陈 晨(1985—), 女, 硕士研究生, 主要从事翡翠致色机理方面的研究。E-mail: huoqiuchenchen@163.com

导师简介: 郭守国(1954—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事宝石工艺改善工艺及各类宝石的检测研究。

E-mail: gsg@esuct.edu.cn

国内学者也发表了一些有关紫色翡翠颜色成因的文章, 欧阳秋眉<sup>[3]</sup>认为紫色翡翠颜色的形成属于原生色, 在形成期上早于绿色; 而殷小玲<sup>[4]</sup>则认为不同紫色翡翠因所含有的过渡金属离子种类、含量不同, 致使起主导作用的致色离子表现出不同的呈色机制,  $Ti^{3+}$ 中的 d-d 电子跃迁是紫色翡翠呈色的主要原因。本文通过对翡翠样品在氧化气氛中进行热处理, 并对样品热处理前后的相关谱图进行仔细的分析对比, 以实验现象为基础对紫色翡翠致色机理进行探讨, 有别于历来只是对翡翠样品进行光谱分析的思路, 开辟了一种新的研究方法。

## 2 样品与测试

实验样品来自缅甸翡翠矿区, 颜色为紫色。样品颜色均匀, 结构比较细腻, 具有代表性, 密度为  $3.28\sim 3.40\text{ g/cm}^3$ , 折射率在  $1.66\sim 1.67$ (点测)。翡翠检测研究定量分析采用 XRF-1800 型 X-射线荧光光谱仪, 测试条件: 电压 40 kV, 电流 95 mA, 扫描速度  $8(^{\circ})/\text{min}$ , Rh 靶, 元素分析范围  $^8\text{O}\text{-}^{92}\text{U}$ 。拉曼光谱仪采用美国 B&W TEK. INC 公司开发的便携式拉曼光谱仪(785 nm), 性能指标: 激光光源为 785 nm, TE 制冷控温 2048 像元 CCD 检测器, 光谱检测范围为  $200\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $10\text{ cm}^{-1}$ , 积分时间为  $9\text{ ms}\sim 960\text{ s}$ , 输出功率大于 300 mW。紫外-可见光吸收光谱(UV-VIS)的测试则采用 Cary500 分光光度计, 波长分析范围  $200\sim 800\text{ nm}$ 。本文均在反射光条件下测试, 因此得到的谱图为紫外-可见反射光吸收光谱。热处理使用的是箱式电阻炉, 即马弗炉, 其最高加热温度为  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 满足实验中对加热温度的需求。

## 3 分析和讨论

### 3.1 样品 X 射线衍射分析

敲下样品一小块, 研磨成细粉, 进行 X 射线衍射(XRD)分析。图 1 为 XRD 谱图, 表 1 为谱图中特征谱的对应数据, 其中  $\theta$  为布拉格角,  $d$  为晶面间距,  $I$  为相对强度。XRD 的测试结果显示, 紫色翡翠中硬玉成分含量相当高(质量分数超过 95%), 次要矿物的占比非常低, 以至于次要矿物的种类无法在 XRD 数据中得到体现。可以认为紫色翡翠比一般绿色系翡翠的矿物成分更纯净单一, 硬玉占据了绝大部分, 其他次要矿物如闪石类和长石类都相当稀少。这与陈炳辉等<sup>[5]</sup>的研究成果相符。较单一的成分导致紫色翡翠在热处理过程中结构也较容易被损坏。

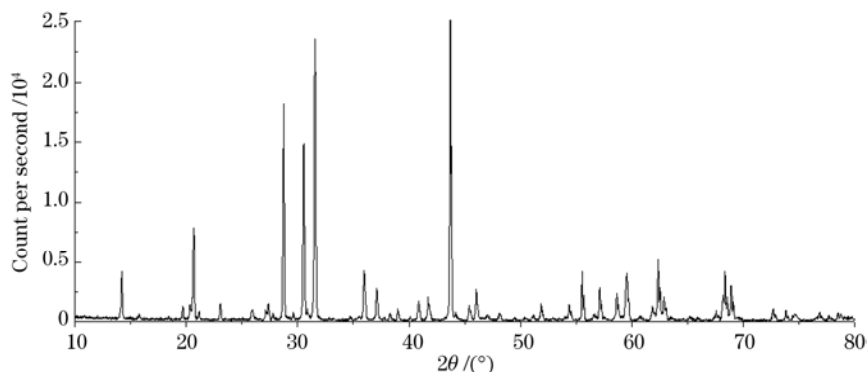


图1 X 射线衍射谱图  
Fig.1 XRD spectrum of purple jadeite sample

### 3.2 样品热处理前后紫外-可见吸收光谱分析

将样品置入坩埚中, 在马弗炉内进行氧化气氛下热处理。样品的升温过程为: 从室温加热到  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度调整温度, 然后保温 5 h, 接下来随炉冷却。样品在热处理前, 断面平整, 紫色较明显,

表 1 样品 X 射线衍射特征谱对应数据

Table 1 Corresponding data of XRD characteristic lines of the sample

No.	$2\theta/(\circ)$	$d/(10^{-1} \text{ nm})$	$I/\%$	Whether it belongs to characteristic line of jadeite
1	14.279	6.1978	17.0	√
2	19.741	4.4934	5.4	√
3	20.721	4.2830	31.9	√
4	21.199	4.1877	3.3	
5	23.119	3.8441	6.2	
6	25.960	3.4293	4.0	
7	27.421	3.2499	5.5	√
8	28.800	3.0974	67.9	√
9	30.582	2.9208	61.2	√
10	31.600	2.8290	97.8	√
11	36.020	2.4913	17.6	√
12	37.141	2.4187	11.1	√
13	38.340	2.3458	2.6	
14	39.040	2.3053	3.7	
15	40.901	2.2046	7.0	
16	41.759	2.1612	7.8	
17	43.740	2.0679	100.0	√
18	45.459	1.9936	5.3	√
19	46.062	1.9689	10.4	√
20	47.100	1.9279	2.1	√
21	48.159	1.8879	2.6	√
22	51.921	1.7596	5.2	√
23	54.419	1.6846	5.6	√
24	55.580	1.6521	14.8	√
25	57.159	1.6102	11.2	√
26	58.698	1.5716	9.7	√
27	59.580	1.5504	16.8	√
28	60.836	1.5214	1.6	
29	61.900	1.4978	5.1	√
30	62.399	1.4870	20.6	√

一角略带青色，与紫色过渡部分显白色；然而在热处理后，整体失透，其中带青色的一面转变成黄褐色，分布不均匀，其余表面呈白色，隐约可见中心紫色调。对氧化前后样品分别进行紫外-可见吸收光谱分析，结果如图 2 所示。

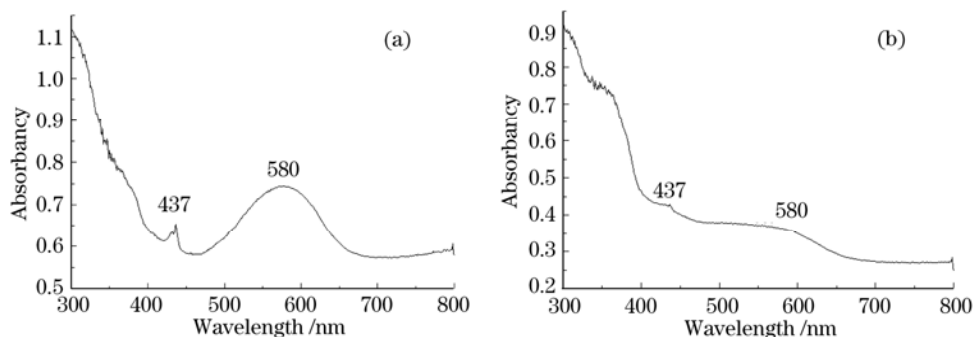


图 2 样品热处理前(a)后(b)紫外-可见光吸收谱图

Fig.2 UV-VIS absorption spectra of the sample before (a) and after (b) heat treatment

紫外-可见光吸收光谱实验表明，位于 437 nm 的尖锐吸收峰出现在各紫色翡翠(甚至是紫色部分热处理后退为白色的部分)的光谱中。张蓓莉<sup>[6]</sup>的研究证明，437 nm 是八面体场中  $\text{Fe}^{3+}$  基态谱项  ${}^6\text{A}_{1g}$  到激发态谱

项  ${}^4E_g+{}^4A_{1g}$  和  ${}^4E_g({}^4T)$  的自旋禁戒跃迁产生的吸收。580 nm 处吸收峰暂归因为翡翠中的  $Fe^{2+}$ 。翡翠中的  $Fe^{2+}$  形成  $Fe^{2+}-Fe^{2+}$  的耦合电子对，它的能量吸收值大概在  $17500\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[7]</sup>，也就是 579 nm 处，这与谱图相近。在氧化气氛 700 °C 处理后，437 nm 尖峰消失，并且以 580 nm 为中心的吸收包也变得平缓，说明氧化气氛中的热处理使得翡翠紫色消失，很可能在加热过程中翡翠中  $Fe^{2+}$  被氧化成了  $Fe^{3+}$ ，形成  $Fe_2O_3$  所造成。而在图 2(b) 中 437 nm 尖峰的消失则是因为高温氧化气氛使得硬玉晶体结构遭到破坏，这主要是因为紫色翡翠矿物组成相对单一，硬玉质量分数占 95% 以上，结构较容易被破坏。

### 3.3 样品热处理前后拉曼光谱分析

对热处理前和后样品的变白部分以及变黄部分分别进行拉曼光谱测试，分析结果如图 3 和 4 所示。样品热处理后变黄褐色主要是因为热处理后翡翠中含有  $Fe_2O_3$ ，将该翡翠的拉曼光谱[见图 4(a)]与白色部位[见图 4(b)]的拉曼光谱进行对比：由  $[Si_2O_6]^{4-}$  基团中分子链振动引起拉曼位移(如 374, 696, 986 和  $1036\text{ cm}^{-1}$ ) 的位置和强度基本相同，374, 696 和  $1036\text{ cm}^{-1}$  属于  $[Si_2O_6]^{4-}$  基团中 Si—O 对称伸缩振动，696  $\text{cm}^{-1}$  属于 Si—O 对称弯曲振动，及 374  $\text{cm}^{-1}$  属 Si—O 不对称弯曲振动<sup>[8-10]</sup>，这些拉曼位移表征了翡翠的主要成分是硬玉。峰强和半峰全宽都比较大，说明样品结晶程度良好。相对白色部位，翡翠黄褐色部位拉曼光谱其峰值的位置大致相同，但是黄褐色翡翠出现拉曼位移 239  $\text{cm}^{-1}$ ，并且峰基线强度均在 2000 以上，这与赤铁矿中 Fe—O 链的伸缩振动以及与 Si—O—Si 的弯曲振动的耦合振动有关。

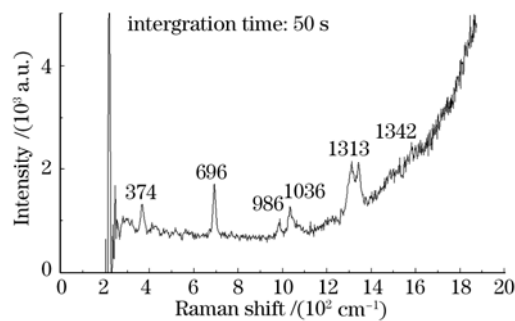


图3 样品热处理前紫色部分拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectrum of the sample purple section before heat treatment

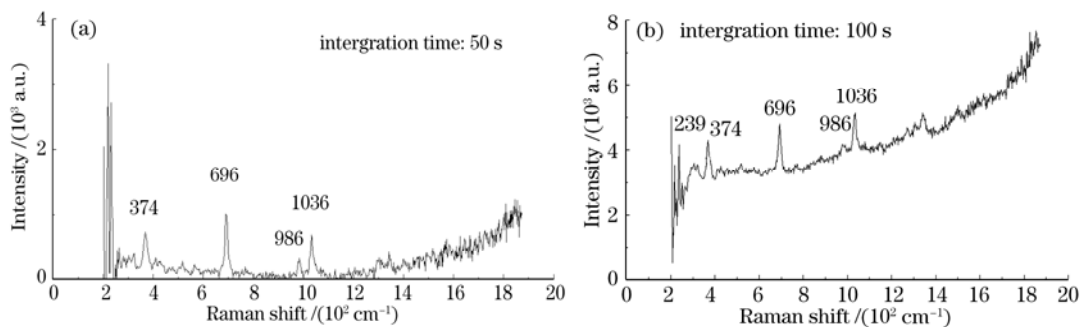


图4 样品氧化气氛700°C热处理后白色(a)和黄褐色(b)部分拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of the sample white (a) and brown (b) sections after heat treatment

然而在测试中发现，高频区拉曼背底非常严重，另挑选一块颜色稍淡的紫色翡翠样品进行拉曼光谱分析，得到谱图如图5所示。紫色比较深的样品在1313、1342  $\text{cm}^{-1}$  处有拉曼位移峰，热处理后这两个峰消失。而淡紫色样品则没有出现这两个峰。这是由于在深紫色翡翠样品结构中其光谱吸收带展宽较大，且近红外区吸收普遍较强，容易吸收拉曼光谱仪产生的光子，并形成从低能级到高能级的电子跃迁。当电子从高能级返回到低能级时产生荧光，一部分荧光光子直接被拉曼光谱仪接收，在拉曼光谱图上表现为非常强的荧光。淡紫色翡翠样品的拉曼峰趋于平缓，高频区背底减弱，说明样品颜色色调的差异对测

试结果有很大影响。

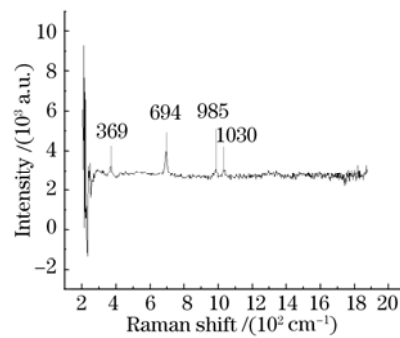


图5 淡紫色翡翠样品拉曼谱图  
Fig.5 Raman spectrum of light-purple jade

## 4 结 论

紫色翡翠的主要矿物成分为硬玉，硬玉质量分数高达 95%，在热处理时结构较易被破坏，造成高温热处理后翡翠紫外-可见吸收光谱中特征峰 437 nm 处峰基本消失；紫色翡翠是由于结构中的  $\text{Fe}^{2+}$  形成耦合电子对致色，热处理后紫色消失，变成黄褐色。本文认为这是由于热处理过程中  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  后形成了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。Fe—O 链的伸缩振动以及与 Si—O—Si 的弯曲振动的耦合振动是拉曼位移中  $239\text{ cm}^{-1}$  出现的原因所在，热处理样品中拉曼光谱在高频区出现强背底，是由于热处理样品紫色色调较深导致。

## 参 考 文 献

- 1 G R. Rossman. Lavender jade-the optical spectrum of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  intervalence charge transfer in jadeite from burms[J]. *American Mineralogist*, 1974, **59**: 868~870
- 2 Gottingan, O. H. Harder. Trace element as colouring agents in jadeites[J]. *Gemm.* 1995, **24**(7): 508~511
- 3 Ouyang Qiumei. Study on characteristics of purple jadeites and color mechnism[J]. *Gem and Gemology Journal*, 2001, **3**(1): 1~5  
欧阳秋眉. 紫色翡翠的特征及成色机理探讨[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2001, **3**(1): 1~5
- 4 Yin Xiaoling. Study on color mechnism of purple jadeite[J]. *Jewelry Science And Technology*, 2004, **16**(3): 40~42  
殷小玲. 紫色翡翠呈色机制探讨[J]. *珠宝科技*, 2004, **16**(3): 40~42
- 5 Chen Binghui, Qiu Zhili, Zhang Xiaoyan. Preliminary study on mineralogical characteristics of purple jadeites[J]. *Gem and Gemology Journal*, 1999, **1**(3): 35~39  
陈炳辉, 丘志力, 张晓燕. 紫色翡翠的矿物学特征初步研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 1999, **1**(3): 35~39
- 6 Zhang Beili. Systematical Gemology[M]. Beijing: Geology Press, 1996  
张蓓莉. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社, 1996
- 7 Ding Jing, Xue Qinfang. Characterization of ultra-visible light absorption spectrum of yellow-blue sapphire[J]. *Super Hard Material Engineering*, 2005, **17**(60): 57~60  
丁 竟, 薛秦芳. 山东黄色蓝宝石紫外-可见吸收光谱表征[J]. *超硬材料工程*, 2005, **17**(60): 57~60
- 8 Fan Jianliang, Guo Shouguo, Liu Xueliang. The application of the raman spectroscopy in jadeite determination[J]. *J. Applied Laser*, 2007, **27**(1): 21~24  
范建良, 郭守国, 刘学良. 显微拉曼技术在翡翠检测中的应用[J]. *应用激光*, 2007, **27**(1): 21~24
- 9 Zu Endong, Chen Dapeng, Zhang Pengxiang. Identifcation of B jade by Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, **23**(1): 64~66  
祖恩东, 陈大鹏, 张鹏翔. 翡翠B货的拉曼光谱鉴定[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, **23**(1): 64~66
- 10 Dong Hua, Tang Qingmin, Mo Yujun. Raman spectroscopy researches on jadeite[J]. *Jewelry Science and Technology*, 2004, **16**(3): 24  
董 华, 唐庆民, 莫育俊. 紫色翡翠的拉曼光谱分析[J]. *珠宝科技*, 2004, **16**(3): 24