

紫色翡翠的谱学特征及颜色成因探讨

郎小波 毛荐 刘学良 郭守国

华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237

摘要 使用多种测试手段对热处理前后的缅甸深紫色翡翠样品进行测试。物相分析表明其属于硬玉型翡翠, X射线荧光光谱测试证明深紫色区域 Mn、Fe 含量高于白色区域, 电子顺磁共振谱表明 Mn 主要以 Mn^{3+} 形式存在, 而非传统观点认为的 Mn^{2+} 。热处理前后紫外-可见光吸收光谱表明, 572 nm 处宽吸收谱带应归因于 Fe^{2+} 的 ${}^5A_1({}^6T_2) \rightarrow {}^3T_1({}^6H)$ 跃迁以及 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 离子对间的电荷转移, 这是紫色翡翠致色的主因。此外, Mn^{3+} 在 545 nm 处的 ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ 和 ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$ 电子跃迁叠加是紫色翡翠致色的另一原因。

关键词 光谱学; 紫色翡翠; 电子顺磁共振谱; 紫外-可见吸收光谱; 致色成因

中图分类号 P585 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP51.063001

Study of Spectroscopical Characteristics and Coloring Factor of Lavender Jadeite

Lang Xiaobo Mao Jian Liu Xueliang Guo Shouguo

Gemstone Testing Center of East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract Different test methods are used for analyzing Burmese deep lavender color jadeite sample before and after heat treatment. Phase analysis shows that this kind of jadeite is assigned to jadeite jade. X-ray fluorescence spectrometry indicates that the deep lavender color area has more amount of Mn and Fe than the white one. Electron paramagnetic resonance spectra demonstrates that Mn mainly exists in the form of Mn^{3+} rather than Mn^{2+} in traditional opinions. Ultraviolet-visible absorption spectrum reveals that wide absorption band centered at 572 nm can be attributed Fe^{2+} ion couple-electron pair ${}^5A_1({}^6T_2) \rightarrow {}^3T_1({}^6H)$ transition and the charge migration of $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ ion pair, which are the main reasons for deep lavender jadeite coloring. The superposition of ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ and ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$ d-d electron transition at 545 nm of Mn^{3+} ion can be considered as another factor of lavender jadeite coloring.

Key words spectroscopy; lavender jadeite; electron paramagnetic resonance spectra; ultraviolet-visible absorption spectrum; coloring mechanism

OCIS codes 300.6550; 300.6560; 330.1690

1 引言

翡翠是以硬玉为主的多矿物集合体, 因含不同致色离子或者矿物包体而呈绿、红、黄、紫、黑等颜色, 其中紫色翡翠因象征着富贵、高雅而深受消费者喜爱。但学术界对紫色翡翠的致色机理一直存有争议。欧阳秋眉等^[1-3]认为紫色主要由于 Mn 元素以不同价态进入翡翠晶格发生迁移产生的, 其他微量过渡金属元素如 Fe、Ti、Mg、V 等对色调有影响。另一类观点认为翡翠中 Fe 的不同价态间的电荷转移对可见光产生的选择性吸收是紫色致色的主因^[4-5]。

本实验收集了产自缅甸的深紫色翡翠原料, 结构较为细腻, 紫色区域由中心向外缘颜色逐渐变浅。经切割打磨制成数块厚度约为 2 mm 的薄片。使用 X 射线衍射 (XRD) 光谱、X 射线荧光 (XRF) 光谱对样品进行矿物

收稿日期: 2013-11-27; 收到修改稿日期: 2014-01-21; 网络出版日期: 2014-05-07

作者简介: 郎小波(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事无机非金属材料、宝石学材料测试与改善等方面的研究。

E-mail: Jimmylang0108@gmail.com

导师简介: 郭守国(1954—), 男, 硕士, 教授, 主要从事材料学教学、宝石材料测试与研究及宝石检测等方面的研究。

E-mail: gsg@ecust.edu.cn

*通信联系人。 E-mail: jmiao@ecust.edu.cn

组成以及化学成分分析;使用电子顺磁共振(EPR)谱分析 Mn、Fe 元素在样品中的价态存在形式;对样品进行氧化气氛下的热处理实验,并使用紫外-可见吸收光谱(UV-VIS)对比分析样品热处理前后的吸收光谱变化,在此基础上对紫色翡翠特征及致色机理进行研究探讨,希望对深入研究紫色翡翠颜色成因有所帮助。

2 实验与测试

采用 D/MAX 2550 VB/PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪对样品进行 X 射线衍射测试,测试条件为:铜靶 4 kW (电压 40 kV, 电流 100 mA);测角精度为 $[-0.02^{\circ}, 0.02^{\circ}]$;广角衍射 2θ 范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

定量分析是在日本岛津制作所 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪上进行的,测试条件为高压 40 kV, 管电流 140 mA, X 射线管 4 kW 薄窗口, 铍窗 $75\ \mu\text{m}$, Rh 靶, 最大扫描速度 $300^{\circ}/\text{min}$, 微区分析成像 $250\ \mu\text{m}$, 元素测定范围为 ${}^4\text{Be}\sim{}^{92}\text{U}$ 。分析结果以氧化物含量的形式表示。

使用玛瑙研钵将样品研磨成粉状置于石英玻璃管中,在室温下测量样品的 EPR 谱。采用德国 BRUKER EMX-8/2.7 型顺磁共振波谱仪,测试条件为 100.00 kHz 调制,微波频率 9.875 GHz,微波功率 2.017 mW,场强范围 100~600 mT。

吸收光谱测量采用的是美国 Varian 公司生产的型号为 Cary 500 的紫外-可见-近红外分光光度计,其主要技术指标为波长范围:175~3300 nm;波长精度:UV-Vis: $\pm 0.1\ \text{nm}$;近红外(NIR): $\pm 0.4\ \text{nm}$;波长重现性:UV-Vis:小于 0.025 nm;NIR:小于 0.1 nm;分辨率:UV-Vis:小于 0.05 nm(λ : D2 656.1 nm)。此次实验选取的波段为 300~800 nm。

3 结果与分析

3.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。紫色翡翠样品的特征衍射谱峰基本与 JCPDS 卡片中 22-1338 硬玉的衍射峰一一对应,表明样品主要矿物组成为较纯净的硬玉,未测出其他矿物成分。

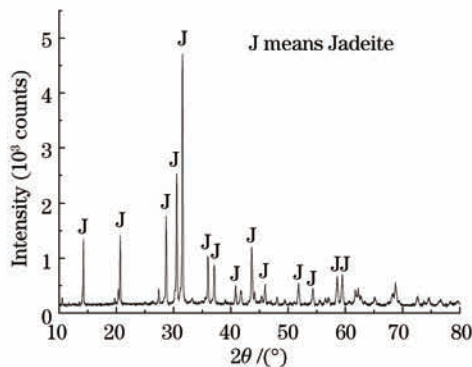


图 1 紫色翡翠样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of lavender jadeite sample

3.2 XRF 光谱分析

对紫色翡翠样品中紫色及白色区域分别进行 XRF 测试,测试结果如表 1 所示。可以看出样品中紫色区域中 Fe 元素含量明显高于白色部分,而 Mn 元素仅在紫色区域被检测出,说明紫色翡翠的致色成因可能与 Mn、Fe 相关。

表 1 紫色翡翠样品的 XRF 定量分析结果

Table 1 XRF analysis of the lavender jadeite sample

Sample	Oxide content (mass fraction, %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	TFeO	Cr ₂ O ₃	TMnO	K ₂ O	Co ₂ O ₃
Purple area1	63.99	23.59	11.94	0.15	0.13	0.06	0.05	0.05	0.04
Purple area2	62.78	24.35	12.39	0.13	0.19	0.07	0.09	/	/
Purple area3	65.67	20.76	13.01	0.21	0.22	0.03	0.08		0.02
White area1	68.95	23.58	7.05	0.14	0.09	0.06	/	/	/
White area2	65.41	25.33	8.91	0.16	0.10	0.05	/	0.02	0.02

3.3 EPR 谱分析

图2为室温下紫色翡翠样品的EPR波谱。已知 Mn^{2+} 的共振吸收表现为各向同性,它的配位体是对称的。 Mn^{2+} 的波谱分裂因子 $g=2.0$,根据 $g=h\nu/\beta H$ (h 是普朗克常数; ν 是所加电磁波的频率; β 是玻尔磁子; H 是磁场强度),得出 Mn^{2+} 在谱图中的共振吸收线性中心位置应在 $H=0.3492$ T处。但本样品的EPR谱图中并未出现 Mn^{2+} 位于该处的核自旋为 $I=5/2$ 的六重超精细结构特征信号^[6],说明该样品中Mn并非以 Mn^{2+} 形式存在。而由于 Mn^{3+} 核外没有孤对电子,故在EPR谱图中无对应的特征吸收。

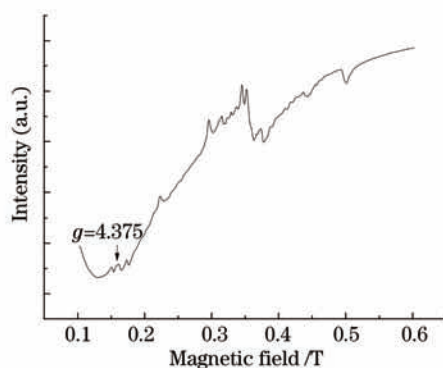


图2 紫色翡翠样品在室温下的EPR光谱图

Fig.2 EPR spectra of lavender jadeite sample at room temperature

同理,样品的EPR谱图中出现了线性中心位于 $g=4.375$ ($H=0.1596$ T)的 Fe^{3+} 的特征共振吸收。 Fe^{3+} 的离子半径为 0.064 nm,经常可以替换硬玉四面体晶格上的 Al^{3+} (0.051 nm)。由于 Fe^{2+} 的自旋分裂太大而自旋晶格弛豫时间太短,因此在室温下的EPR谱图中未能检测到 Fe^{2+} 的共振吸收。

3.4 热处理实验前后UV-VIS分析

将样品放入石英坩埚中,在马弗炉内进行氧化气氛下的热处理。样品从室温以 6 °C/min的速率加热到 700 °C,保温 6 h后随炉冷却至室温,如图3(a)所示。可以看到热处理前后,样品中心浓紫色区域的颜色几乎没有改变,而外围淡紫色区域的色调有所变浅,部分区域略显灰黑色。以同样的升温速率将样品加热至 850 °C,保温 12 h后,样品开裂失透,硬玉的纤维粒状变晶结构被破坏,裂隙间生成类似玻璃态物质,中心浓紫色区域变化不明显,而外围淡紫色区域颜色已基本消褪,黑色部分增多,如图3(b)所示。

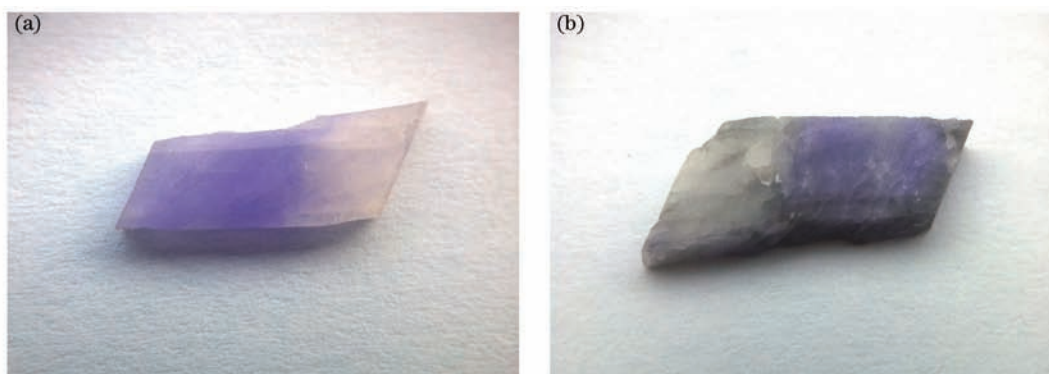


图3 紫色翡翠样品热处理(a)前以及 850 °C热处理后(b)后对比图

Fig.3 Lavender jadeite sample before heat treatment (a) and sample after 850 °C oxidizing heat treatment (b)

样品的UV-VIS见图4。其中在蓝区 437 nm处有明显吸收,应归于八面体场中 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(^4D)$ d-d电子的自旋禁戒跃迁产生的结果^[7],为翡翠的特征吸收线。在样品热处理之后该吸收峰明显增强,应与翡翠中部分 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 有关。

样品在热处理前的吸收光谱中最为明显的特征是以 572 nm为中心的宽吸收带,该吸收带覆盖了黄绿区至红区,而在紫区几乎全透过,表明其与翡翠紫色调的形成具有直接的关联。该吸收带的形成应具有多重因素。首先,应与氧八面体中 Fe^{2+} 耦合电子对的自旋禁戒跃迁 ${}^5A_1({}^5T_2) \rightarrow {}^3T_1(^3H)$ 有关, $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ 离子对的电荷迁移一般出现在 $570-580$ nm处的宽吸收^[8-10],与之相对应的是样品在热处理后部分淡紫色区域颜色明显消褪,也证明

Fe^{2+} 是紫色翡翠致色的主要原因。其次, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 离子对间的电荷转移在550 nm附近有吸收^[11],该吸收带位于黄绿区,可使翡翠样品的紫色加深。此外, Mn^{3+} 在八面体中有跃迁能为 18400 cm^{-1} 的d-d电子跃迁,这是由 ${}^6\text{A}_1(\text{S})\rightarrow{}^4\text{T}_2(\text{G})$ 与 ${}^6\text{A}_1(\text{S})\rightarrow{}^4\text{T}_1(\text{G})$ 跃迁叠加所致^[12]。该吸收带的中心位于545 nm处,同样对紫色翡翠的形成具有重要意义。 Mn^{2+} 在八面体场中具有 ${}^6\text{A}_1\text{g}\rightarrow{}^4\text{Eg}(\text{G})$ 和 ${}^6\text{A}_1\text{g}\rightarrow{}^4\text{A}_1\text{g}(\text{G})$ 跃迁,表现在吸收光谱中应为410 nm和388 nm处的吸收窄带,但在本文谱图中并未显示。表明紫色翡翠样品中的Mn不是以 Mn^{2+} 的形式存在,这与之前的EPR测试结果相互印证。

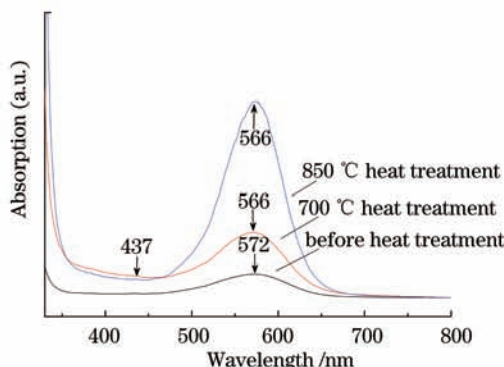


图4 紫色翡翠样品在330~800 nm波段的吸收光谱图

Fig.4 Optical absorption spectra of lavender jadeite sample at the range of 330~800 nm

随着热处理的进行,570 nm附近的吸收峰强度增大,半峰全宽趋于收窄,且随着热处理温度的升高,该趋势愈加明显。这表明样品经热处理后,部分 Fe^{2+} 在高温下逐渐氧化为 Fe^{3+} ,使得 Fe^{2+} 耦合电子对的自旋禁戒跃迁 ${}^5\text{A}_1({}^5\text{T}_2)\rightarrow{}^3\text{T}_1({}^3\text{H})$ 吸收减弱,表现为样品外围淡紫色区域出现颜色消退。而相应的 Fe^{3+} 的d-d电子跃迁以及 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 的电荷转移吸收增强。另外,由于 Mn^{3+} 在高温下易氧化为相对更稳定的 Mn^{4+} ,也导致部分紫色区域颜色变浅,同时呈现黑色调。

4 结 论

紫色翡翠主要矿物成分为硬玉,其紫色区域的Fe含量高于白色区域,Mn仅在紫色区域被检出。 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ 耦合电子对 ${}^5\text{A}_1({}^5\text{T}_2)\rightarrow{}^3\text{T}_1({}^3\text{H})$ 跃迁所形成的以572 nm为中心的宽吸收带是紫色翡翠致色的主要原因。而 Mn^{3+} 在545 nm处 ${}^6\text{A}_1(\text{S})\rightarrow{}^4\text{T}_2(\text{G})$ 和 ${}^6\text{A}_1(\text{S})\rightarrow{}^4\text{T}_1(\text{G})$ 跃迁叠加同样是紫色翡翠致色的重要原因, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 离子对间的电荷转移在550 nm附近的吸收带也对紫色翡翠致色有影响。

参 考 文 献

- Ouyang Qiumei. Study on characteristics of purple jadeites and color mechanism [J]. Gem and Gemology Journal, 2001, 3(1): 1-6.
- 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): 1-6.
- Harder H, Gottingan. Trace element as coloring agents in jadeite [J]. Gemm, 1995, 24(7): 508-511.
- B Curtiss. Visible and Near Infrared Spectroscopy for Jade Artifact Analysis [M]. Salt Lake City: University of Utah Press, 1993. 73-81.
- G R Rossman. The optical spectrum of Fe^{3+} and $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ inter-valence charge transfer in jadeite from burma [J]. American Mineralogist, 1974, 59: 868-870.
- 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.
- Wang Yongya, Gan Fuxi. Coloration mechanism and chromaticity of xiuyan jade of China [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(9): 2305-2310.
- 王永亚, 干福熹. 中国岫岩玉的致色机理及色度学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(9): 2305-2310.
- Sara J Palmer, B Jagannadha Reddy, Ray L Frost. Characterisation of red mud by UV-vis-NIR spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2009, 71(5): 1814-1818.

- 8 Chen Chen, Guo Shouguo, Mao Jian. Influence on spectral characteristics of purple jade by heat treatment [J]. *Laser& Optoelectronics Progress*, 2010, 47(4): 041602.
陈 晨, 郭守国, 毛 荐. 热处理对紫色翡翠光谱学特征影响的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(4): 041602.
- 9 Liu Xueliang, Fan Jianliang, Guo Shouguo. Spectroscopical characteristics and color-causing mechanism of light pink-red jadetite [J]. *Laser& Optoelectronics Progress*, 2011, 48(9): 093002.
刘学良, 范建良, 郭守国. 浅粉红色翡翠的谱学特征及颜色成因分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(9): 093002.
- 10 Chen Zheng, Fan Jianliang, Du Guangpeng. Spectral characteristics of omphacite jade [J]. *Laser& Optoelectronics Progress*, 2010, 47(10): 101602.
陈 征, 范建良, 杜光鹏. 绿辉石玉的光谱学特征[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(10): 101602.
- 11 Mattson S M, Rossman G R L. Fe^{2+} - Fe^{3+} interactions in tourmaline [J]. *Phys Chem Miner*, 1987, 14(1): 163-171.
- 12 I E C Machado, L Prado, L Gomes, *et al.*. Optical Properties of Manganese in Barium Phosphate Glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 345(15): 113-117.