

缅甸淡紫色翡翠的颜色成因

吴晓¹, 包振宇², 康燕³, 韩孝朕^{1*}, 刘学良⁴, 瞿明毅²

¹上海建桥学院珠宝学院, 上海 201306;

²上海张铁军翡翠股份有限公司, 上海 200010;

³华东理工大学分析测试中心, 上海 200237;

⁴华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237

摘要 选取缅甸的白、淡粉紫和淡蓝紫 3 种颜色类型的翡翠样品, 测试和分析了其元素和光吸收谱, 并对其颜色成因进行了初步研究。结果表明, 淡紫色翡翠样品含有少量的铁、锰和钛, 而铬、钒、铜等元素的含量极低。除了 Fe^{3+} 的吸收峰之外, 淡粉紫色翡翠光谱中还存在峰值位于 566 nm 处的宽吸收带, 淡蓝紫色翡翠光谱中存在峰值位于 534 nm 处的宽吸收带及长波侧 625 nm 处的肩带, 因此, 淡粉紫色和淡蓝紫色翡翠分别由 Mn^{3+} 和 Ti^{3+} 离子致色。

关键词 光谱学; 颜色成因; 光吸收谱; 淡紫色翡翠; 缅甸

中图分类号 P574.1+1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.073001

Color Origin of Burmese Lavender Jadeite

Wu Xiao¹, Bao Zhenyu², Kang Yan³, Han Xiaozhen^{1*}, Liu Xueliang⁴, Qu Mingyi²

¹College of Jewelry, Shanghai Jian Qiao University, Shanghai 201306, China;

²Shanghai Zhang Tie Jun Jadeite Co., Ltd., Shanghai 200010, China;

³Instrumental Analysis Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

⁴Gemstone Testing Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract Three kinds of white, pale-pink purple and light-blue purple jadeite samples from Myanmar are selected for the test and analysis of elements and optical absorption spectra, and their color origins are preliminary studied. The results show that the lavender jadeite samples contain a small amount of iron, manganese and titanium, while the contents of chromium, vanadium and copper are extremely low. In addition to the absorption peak of Fe^{3+} , the pale-pink purple jadeite has a broad absorption band peaking at 566 nm, and the light-blue purple jadeite has a broad absorption band peaking at 534 nm and a shoulder band at 625 nm on the long-wave side. It is inferred that the pale-pink purple and light-blue purple jadeite are mainly colored by Mn^{3+} and Ti^{3+} ions, respectively.

Key words spectroscopy; color origin; optical absorption spectrum; lavender jadeite; Myanmar

OCIS codes 300.6170; 300.6550; 300.6450

1 引言

翡翠(主要矿物成分为硬玉, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)作为一种名贵玉石, 对其颜色成因的研究一直是珠宝领域的研究热点和难点。翡翠的颜色类型众多, 其中无色、白色、绿色、红色等颜色的翡翠较多, 而紫色系列的相对稀少。陈炳辉等^[1]和欧阳秋眉^[2]认为紫色

可以分为粉紫、蓝紫和茄紫等颜色类型。从 20 世纪 70 年代起, 国内外学者虽然对天然紫色翡翠的颜色成因进行了广泛的研究, 但至今尚未达成较为统一的认识。Rossman^[3]、陈炳辉等^[1]和何伟等^[4]认为翡翠的紫色主要由 Fe^{2+} - Fe^{3+} 离子对价间电荷转移所引起的位于 570~580 nm 峰值宽吸收带造成的; 欧阳秋眉^[2]、谢意红等^[5]和 Lu^[6]认为是由锰元素致

收稿日期: 2018-08-21; 修回日期: 2018-10-27; 录用日期: 2018-10-30

基金项目: 上海建桥学院重点课程建设项目《宝石鉴定》(JXGG201715)

* E-mail: hanxz@gench.edu.cn

色,郎小波等^[7]进一步指出锰离子为 Mn^{3+} ;李曦^[8]认为粉紫色和正紫色翡翠主要由锰和铁共同致色,蓝紫色翡翠主要由铁和钛共同致色;殷小玲^[9]认为 Ti^{3+} 的外层 d 电子跃迁是紫色翡翠呈色的主要原因。

由于复杂的生成环境和地质成因,天然翡翠中含有多种过渡金属元素,且这些过渡金属元素的含量和价态也存在差异。不同种类和价态的过渡金属元素引起的光吸收之间可能存在相互影响,为翡翠颜色成因的研究带来干扰,这也许是紫色翡翠颜色成因尚未明确的原因之一。因此,通过选取颜色较淡的紫色翡翠样品进行测试和分析,对其颜色成因进行初步研究。

2 样品和测试

缅甸淡紫色翡翠样品原石由上海张铁军翡翠股份有限公司提供。原石筛选后进行切片并双面抛

光,薄片厚度为 1.6~1.7 mm。根据颜色差异分为两种颜色类型,即淡粉紫色和淡蓝紫色,分别标记为 PP1~PP3 和 BP1~BP3,如图 1 所示。同时,选 3 片近白色翡翠样品进行对比,分别标记为 WJ1~WJ3。其中刻度尺 1 小格是 1 mm。

元素分析采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS),激光剥蚀系统为美国 Resonetics 公司的 Resolution M50 深紫外 193 nm ArF 准分子激光剥蚀仪,ICP-MS 为 Agilent 7900 型,每个样品选取 3 个点进行测试,剥蚀束斑直径为 40 μm ,信号采集时间共为 60 s,元素含量的计算采用 3 个点的平均值。在室温下利用 Lambda 950 型紫外可见近红外分光光度计对光吸收谱及偏振吸收谱进行测试,其范围为 200~1200 nm。采用透射法测吸光强度,测试时调整小光斑测试附件将光束聚焦于翡翠样品上,光斑大小约为 1.0 mm \times 3.0 mm,积分球的直径为 150 mm,狭缝宽度为 2 nm,数据间隔为 2 nm。

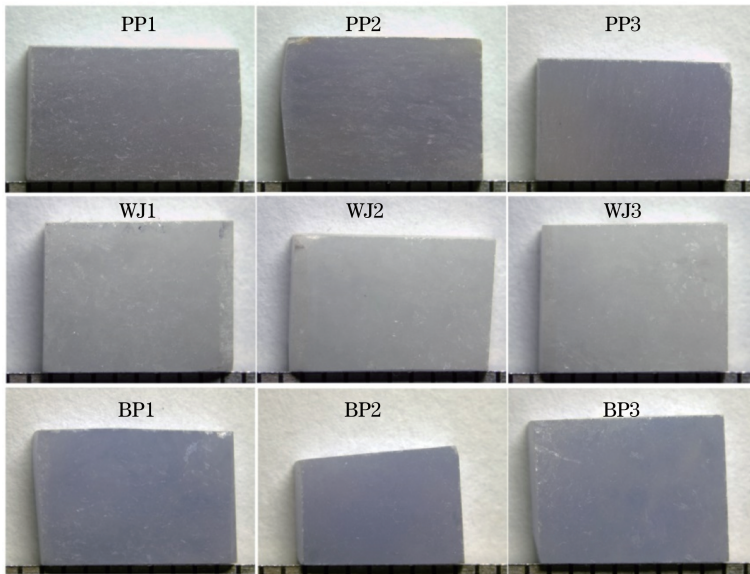


图 1 翡翠样品

Fig. 1 Jadeite samples

3 分析与讨论

3.1 LA-ICP-MS

用 LA-ICP-MS 对翡翠样品中的元素进行测试,结果见表 1。其中,T-FeO 为总的铁质量分数,包括 FeO 和 Fe_2O_3 ;T- TiO_2 为总的钛质量分数,包括 Ti_2O_3 和 TiO_2 ;T-MnO 为总的锰质量分数,包括

MnO 和 Mn_2O_3 。在所测的样品中,铬、钒、镍、铜和锌等 5 种过渡金属元素的含量均极低,对颜色的影响可以忽略。硬玉为单斜辉石亚族单斜晶系矿物,容易存在钙和镁的类质同象现象,因此,在所测样品中存在含量不等的钙和镁元素。淡粉紫色翡翠样品中,铁和锰的含量高于白色和淡蓝紫色翡翠样品;淡蓝紫色翡翠样品中,钛的含量较高,锰的含量较低。

表1 LA-ICP-MS的测试结果(质量分数,%)

Table 1 Test results of LA-ICP-MS (mass fraction, %)

Oxide sample	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	T-FeO	T-TiO ₂	T-MnO	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	CuO	ZnO
WJ1	14.2310	24.0442	58.8031	1.6623	1.0961	0.0955	0.0516	0.0048	0.0008	0.0007	0.0033	0.0005	0.0019
WJ2	13.7162	23.4424	58.4915	2.5024	1.6016	0.1571	0.0650	0.0055	0.0014	0.0031	0.0096	0.0005	0.0017
WJ3	14.7646	25.3638	58.6791	0.6235	0.3976	0.1367	0.0206	0.0064	0.0005	0.0003	0.0014	0.0004	0.0056
PP1	14.7017	25.4202	58.9779	0.3631	0.2920	0.1929	0.0056	0.0372	0.0001	0.0004	0.0017	0.0006	0.0013
PP2	14.6446	25.4963	58.9142	0.3538	0.2706	0.2725	0.0016	0.0336	0	0.0002	0.0003	0.0004	0.0011
PP3	14.7098	25.4412	58.8294	0.3917	0.2955	0.2854	0.0046	0.0349	0	0.0002	0.0005	0.0004	0.0016
BP1	14.3155	24.4246	58.8175	1.2138	0.7993	0.1386	0.2910	0.0030	0.0003	0.0005	0.0010	0.0005	0.0020
BP2	14.2477	24.3774	58.8694	1.2329	0.8596	0.1262	0.2757	0.0037	0.0006	0.0011	0.0011	0.0005	0.0037
BP3	14.3651	24.7684	58.9636	0.9124	0.5648	0.1375	0.2747	0.0069	0.0003	0.0005	0.0006	0.0005	0.0039

3.2 晶体结构

硬玉属单斜辉石亚族矿物,单斜晶系,其晶体结构如图2所示^[10]。在晶体结构中,组成单元有四面体和八面体两种,四面体为[SiO₄]四面体,而八面体为[NaO₆]八面体(图中未显示)和[AlO₆]八面体。[SiO₄]四面体是硅酸盐矿物组成的基本单元,呈链状排列;[AlO₆]八面体则以共棱的方式排列。在硬玉中,过渡金属离子主要是取代[AlO₆]八面体中的Al³⁺后呈色,如Fe^{3+/2+}、Mn^{2+/3+}和Ti^{3+/4+}等^[11-13]。

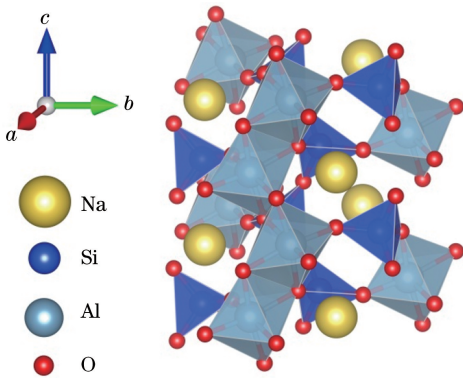


图2 硬玉的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of jadeite

3.3 光吸收谱

白、淡粉紫和淡蓝紫等颜色翡翠样品的光吸收谱及对比如图3所示。

白色翡翠样品 WJ1~WJ3 的光吸收谱中主要有 380、435 和 437 nm 吸收峰。435 nm 和 437 nm 吸收峰由 Fe³⁺ 的 d 电子从基态 ⁶A₁ 能级跃迁至激发态 ⁴A_{1g}、⁴E_g 能级产生的,而 380 nm 吸收峰由基态 ⁶A₁ 能级跃迁至激发态 ⁴E_g 能级产生的^[11]。⁴A_{1g} 和 ⁴E_g 能级主要是由离子取代引起的晶格畸变产生的^[11]。

淡粉紫色翡翠样品 PP1~PP3 的光吸收谱中除了 Fe³⁺ 的吸收之外,有一个峰值位于 566 nm 的宽

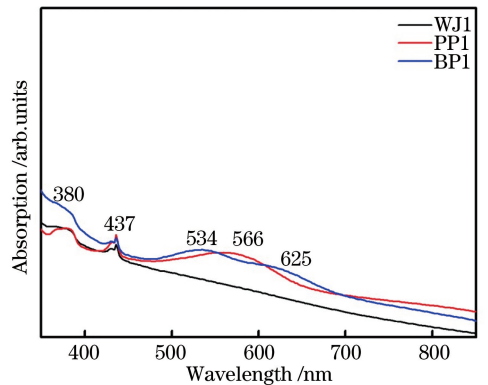


图3 翡翠样品的光吸收谱

Fig. 3 Optical absorption spectra of jadeite samples

吸收带。Ghose 等^[12]研究了印度产钠锰辉石中 Mn³⁺ 的光吸收谱和姜-泰勒效应,认为 580 nm 附近的吸收带由 Mn³⁺ 贡献;Lu^[6]研究了同属单斜辉石亚族的紫色翡翠和锂辉石,认为紫色翡翠中 570 nm 附近的吸收带是由锰元素引起;郎小波等^[7]通过对紫色翡翠进行电子顺磁共振(EPR)测试,没有检测到 Mn²⁺ 的六重超精细结构特征信号,认为紫色翡翠中锰主要以 Mn³⁺ 的形式存在。结合元素分析结果,淡粉紫色翡翠样品光吸收谱中峰值位于 566 nm 处的宽吸收带由 Mn³⁺ 产生,即淡粉紫色翡翠的颜色由 Mn³⁺ 所致。

淡蓝紫色翡翠样品 BP1~BP3 的光吸收谱中有一个峰值位于 534 nm 的宽吸收带,同时有位于 625 nm 处的肩带。Skogby 等^[13]在研究掺钛的合成钙镁辉石(CaMg[Si₂O₆])时,观察到取代 Mg²⁺ 后位于八面体中的 Ti³⁺ 产生的 540 nm 和 636 nm 两处吸收带,并通过偏振吸收谱和谱分解等手段进行了验证。钛离子取代镁氧八面体中的镁离子或铝氧八面体中的铝离子后,Ti-O 的间距与取代前 Mg-O 或 Al-O 的间距相近。在钙镁辉石中,Mg-O 的平均间距为 2.0765×10⁻¹⁰ m^[13];在硬玉中,Al-O 的平均

间距为 $1.928 \times 10^{-10} \text{ m}$ ^[14]。因此,硬玉中 Ti^{3+} 产生的光吸收与钙镁辉石中 Ti^{3+} 的光吸收相比,会向短波长方向移动。此外,在刚玉宝石中,当钛以 Ti^{3+} 的形式存在于 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中时,会引起 490 nm 和 545 nm 两处吸收带,使刚玉宝石呈现粉红色^[15]。淡蓝紫色翡翠样品光吸收谱中的 534 nm 吸收带及 625 nm 肩带由 Ti^{3+} 的 d 电子从基态 ${}^2T_{2g}$ 能级向激发态 2E_g 能级跃迁产生的光吸收所致,即淡蓝紫色翡翠的颜色由 Ti^{3+} 所致。

4 结 论

淡紫色翡翠根据颜色差异,可以分为淡粉紫色和淡蓝紫色,且其光吸收谱具有各自的一致性和吸收特征,这为紫色系列翡翠的致色机理研究提供了新的思路和参考。通过对缅甸淡紫色翡翠样品进行元素和光吸收谱等方面的测试和分析,得到以下结论。

淡粉紫色翡翠样品的光吸收谱中有一个由 Mn^{3+} 产生的峰值位于 566 nm 处的宽吸收带,即淡粉紫色翡翠主要由 Mn^{3+} 致色;淡蓝紫色翡翠样品的光吸收谱中有由 Ti^{3+} 产生的峰值位于 566 nm 处的宽吸收带及长波侧 625 nm 处的肩带,即淡蓝紫色翡翠主要由 Ti^{3+} 致色。这与以前的研究中将紫色翡翠颜色成因归于某一种元素所致或某几种元素共同所致相比,有了更为具体的颜色成因结果。翡翠样品均含有一定量的铁元素。其中, Fe^{3+} 会在 380、435、437 nm 等处产生相对尖锐的吸收峰,但对翡翠的颜色影响较小。

所测样品均为淡紫色系列翡翠,未对颜色较深的紫色翡翠进行研究。深紫色翡翠的颜色成因可能与锰、钛两种元素相关,这有待进一步的测试和分析。

参 考 文 献

[1] Chen B H, Qiu Z L, Zhang X Y. Preliminary study on the mineralogical characters of lavender jadeite [J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 1999, 1(3): 35-42.
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): 35-42.

[2] Ouyang Q M. Characteristics of violet jadeite jade and probe into its coloration mechanism [J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 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.

[3] Rossman G R. Lavender jade. The optical spectrum of Fe^{3+} and $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ intervalence charge transfer in jadeite from Burma [J]. *American Mineralogist*, 1974, 59: 868-870.

[4] He W, Wang Y Q, Mao J. Coloring mechanism of purple jadeite [J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2011, 37(2): 182-185.
何伟, 王以群, 毛荐. 紫色翡翠致色机理探讨 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2011, 37(2): 182-185.

[5] Xie Y H, Wang C Y. Trace elements in jadeites with different color and their infrared spectra characteristics [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 22(3): 183-187.
谢意红, 王成云. 不同颜色翡翠的微量元素及红外光谱特征 [J]. *岩矿测试*, 2003, 22(3): 183-187.

[6] Lu R. Color origin of lavender jadeite: an alternative approach [J]. *Gems & Gemology*, 2012, 48(4): 273-283.

[7] Lang X B, Mao J, Liu X L, *et al.* Study of spectroscopical characteristics and coloring factor of lavender jadeite [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(6): 063001.
郎小波, 毛荐, 刘学良, 等. 紫色翡翠的谱学特征及颜色成因探讨 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(6): 063001.

[8] Li X. The color causing mechanism and influencing factors of lavender Feicui in Myanmar [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012.
李曦. 缅甸紫色翡翠的致色机理及影响因素研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2012.

[9] Yin X L. The coloring mechanisms 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.

[10] Pan Z L. Crystallography and mineralogy [M]. 3rd ed. Beijing: Geological Publishing House, 1998.
潘兆鲁. 结晶学及矿物学 [M]. 3 版. 北京: 地质出版社, 1998.

[11] Amthauer G, Rossman G R. Mixed valence of iron in minerals with cation clusters [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1984, 11(1): 37-51.

[12] Ghose S, Kersten M, Langer K, *et al.* Crystal field spectra and jahn teller effect of Mn^{3+} in clinopyroxene and clinopyroxenes from India [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1986, 13(5): 291-305.

- [13] Skogby H, Halenius U, Kristiansson P, *et al.* Titanium incorporation and VI Ti^{3+} -IV Ti^{4+} charge transfer in synthetic diopside [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(11/12): 1794-1801.
- [14] Prewitt C T, Burnham C W. The crystal structure of jadeite, NaAlSi₂O₆ [J]. *American Mineralogist*, 1966, 51: 956-975.
- [15] Moulton P F. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃ [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1986, 3(1): 125-133.