

## 激光与光电子学进展

## 绿色蓝晶石的宝石学特征及颜色成因分析

刘晓旭<sup>1</sup>, 岳素伟<sup>1,2\*</sup>, 吕欣怡<sup>1</sup><sup>1</sup>广州城市理工学院珠宝学院, 广东 广州 510800;<sup>2</sup>广州城市理工学院珠宝研究所, 广东 广州 510800

**摘要** 蓝晶石化学式  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , 属岛状硅酸盐, 宝石级蓝晶石常见蓝色、绿色、黄色、橙色、褐色和无色。由于绿色蓝晶石的颜色成因存在争议, 选取宝石级绿色蓝晶石, 利用 X 射线荧光光谱 (XRF)、中红外光谱 (Mid FT-IR)、紫外-可见光谱 (UV-Vis) 和电子顺磁共振波谱 (EPR) 等相关谱学测试, 对其致色离子配位与颜色成因进行分析。结果表明, 蓝晶石样品中  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  类质同象替代和离子电荷转移的方式广泛;  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  类质同象替代 Al—O 八面体,  $\text{Fe}^{3+}$  在可见光区引起 432 nm 和 446 nm 吸收峰,  $\text{Cr}^{3+}$  导致 600 nm 中心宽吸收带, 形成 530 nm 附近的绿色光透过窗, 而使样品呈绿色; 在垂直于  $c$  轴方向, 上述现象尤为明显, 可使样品在该方向出现绿色-黄绿色多色性; 平行于  $c$  轴方向上,  $\text{Cr}^{3+}$  与 Al—O 八面体类质同象替代与蓝色调有关, 过量的  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Fe}^{3+}$  电荷转移则会使蓝晶石带有黄色调。

**关键词** 光谱学; X 射线荧光光谱; 电子顺磁共振波谱; 绿色蓝晶石; 颜色成因

中图分类号 O721

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516029

## Spectroscopic Characteristics and Coloring Mechanism of Green Kyanite

Yan Xiaoxu<sup>1</sup>, Yue Suwei<sup>1,2\*</sup>, Lü Xinyi<sup>1</sup><sup>1</sup>Shool of Jewelry, Guangzhou City Institute of Technology, Guangzhou, Guangdong 510800, China;<sup>2</sup>Institute of Jewelry, Guangzhou City Institute of Technology, Guangzhou, Guangdong 510800, China

**Abstract** Kyanite belongs to the family of nesosilicate minerals with the standard chemical formula of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Kyanite gems normally show various colors such as green, yellow, orange, brown, and colorless. Because of the controversial attribution of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in green kyanite, X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform mid-infrared (Mid FT-IR), ultraviolet-visible light (UV-Vis), and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopic analyses of green kyanite samples were conducted to understand the trace elements and coloring mechanism. Results showed that  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$  in the samples widely exhibit isomorphism and charge transfer forms. Absorption peaks at 432 nm and 446 nm and a wide absorption band around 600 nm belong to the substitution of an  $\text{Fe}_6^{3+}/\text{Cr}_6^{3+}$  with the  $[\text{AlO}_6]$  octahedron. This behavior can generate significant transmission around 530 nm, which finally produces a mixed green hue. The  $\text{Fe}_6^{3+}$  and  $\text{Cr}_6^{3+}$  substitutions can be improved in a direction perpendicular to the  $c$  axis and lead to polychromatism of green to yellowish green. In a direction parallel to the  $c$  axis, the appearance of a blue hue is associated with the  $\text{Cr}^{3+}$  and  $[\text{AlO}_6]$  octahedron; however, the yellow hue in green kyanite belongs to the excessive charge transfer of  $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{Fe}^{3+}$ .

**Key words** spectroscopy; X-ray fluorescence spectroscopy; electron paramagnetic resonance; green kyanite; coloring mechanism

**OCIS codes** 300.6560; 300.6340; 300.6540

收稿日期: 2021-01-08; 修回日期: 2021-01-24; 录用日期: 2021-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(41403032)、广东省教育厅特色科研类项目(CQ180002)、广州城市理工学院优博项目(YB1700001)

通信作者: \*yuesuwei@gcu.edu.cn

## 1 引言

蓝晶石又称二硬石,是一种典型的区域变质作用成因矿物,为岛状硅酸盐,三斜晶系,化学式  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , 可含  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等杂质离子。蓝晶石属红柱石族矿物,与红柱石、矽线石构成同质多象变体,多产于结晶云母石英岩中。蓝晶石具有耐酸碱、抗腐蚀、抗冲击、一次膨胀等特点,广泛应用于冶金、玻璃、陶瓷、耐火材料、机械、化工和电力等领域<sup>[1-2]</sup>。自然界发现的蓝晶石常呈浅至深蓝色、青色、白色,还有绿色、黄色、橙色、褐色和无色等,其中透明度高和颜色浓郁者可作宝石。蓝晶石由  $[\text{SiO}_4]$  四面体和  $[\text{AlO}_6]$  八面体结构组成,其中半数  $[\text{AlO}_6]$  八面体平行于  $c$  轴共棱成链,并与另半数  $[\text{AlO}_6]$  八面体共角顶或共棱组成平行于 (100) 方向的八面体复杂层,层间以孤立的  $[\text{SiO}_4]$  四面体与  $[\text{AlO}_6]$  八面体相连接<sup>[3]</sup>。

有关蓝晶石的颜色成因,国内外学者进行了一些研究。White 等<sup>[4]</sup>在 1967 年首次对有色蓝晶石进行了电子探针和光学吸收研究,认为蓝晶石的蓝色由  $\text{Ti}^{3+}$  引起,而且异常浓郁鲜艳的颜色可能为其电子跃迁至  $d$  窄带所致;Faye 等<sup>[5]</sup>随后通过研究蓝色蓝晶石的偏振光吸收光谱,提出其蓝色可能与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  之间的电子转移有关;范良明等<sup>[6]</sup>通过研究四川丹巴地区的蓝色蓝晶石,认为其蓝色由  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$  的电子跃迁导致;2004 年,Šijakova-Ivanova 等<sup>[7]</sup>对来自马其顿共和国普里贝斯地区的蓝晶石进行矿物特征研究,认为  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  以及  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{3+}$  之间电荷转移或  $\text{Cr}^{3+}$  导致其呈蓝色;Wildner 等<sup>[8]</sup>和张莲等<sup>[9]</sup>认为,蓝晶石的橙色调主要由  $\text{Mn}^{3+}d-d$  轨道电子跃迁引起,受地质自然环境中辐射作用影响,  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+}$  电荷转移使得  $\text{Mn}^{3+}$  逐渐积累进而致色。而绿色调的形成目前有两种认识:1)  $\text{Fe}^{3+}_o d-d$  轨道跃迁所致<sup>[10]</sup>; 2)  $\text{Fe}^{3+}_o$  和  $\text{Cr}^{3+}_o d-d$  轨道跃迁共同致色<sup>[8,11]</sup>。

目前,蓝晶石的颜色成因分析主要使用红外光谱、紫外-可见光谱(UV-Vis)、X 射线荧光光谱(XRF)、电子探针和电子自旋共振波谱等手段,旨在获得蓝晶石的主微量元素含量差异,晶体结构振动模式变化导致的可见光区选择性吸收,以及不同致色离子跃迁时带来的色调叠加变化。通过上述研究方法,蓝色和橙色蓝晶石的颜色成因均

得到很好的解释,而对绿色蓝晶石的宝石学特征和颜色成因的研究却相对较少,且存在争议,特别是致色离子的替位机制亦不明确。本文在前人工作基础上,选取宝石级绿色蓝晶石,根据 X 射线荧光光谱、中红外光谱(Mid FT-IR)、紫外-可见光谱和电子顺磁共振波谱(EPR)等相关谱学测试,对绿色蓝晶石中致色离子配位与颜色成因进行研究。

## 2 实验部分

### 2.1 实验方案

选取柱状绿色蓝晶石 4 块,分别编号 k-1、k-2、k-3 和 k-4。采用布鲁克 TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行反射法( $1500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ )和透射法( $4000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ )测试,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为  $32 \text{ s}^{-1}$ 。采用广州标旗 GEM-3000 型紫外-可见分光光度计对样品进行测试,检测范围为  $200 \sim 1100 \text{ nm}$ ,平滑宽度为 3,电压为 220 V,功率为 250 W。红外光谱和紫外光谱测试,均在广州城市理工学院珠宝学院实验室完成。采用帕纳科 Axios PW4400 型波长色散 X 射线荧光光谱仪进行玻璃熔融法半定量测试,于华南理工大学分析测试中心完成。采用布鲁克 EMXplus-10/12 型电子顺磁共振波谱仪进行实验测试,于广东工业大学分析检测中心完成,测试条件为室温,磁场范围为  $(4100 \pm 2000) \text{ G}$  ( $1 \text{ T} = 10000 \text{ G}$ ),扫描时间为 120 s,工作频率为 9838 MHz。

### 2.2 宝石学特征

蓝晶石样品为半透明柱状单晶体,颜色呈中等-浅黄绿色,玻璃光泽,平行  $c$  轴方向折射率 1.718~1.732,双折率为 0.010~0.012;垂直  $c$  轴方向折射率 1.712~1.730,双折率 0.010~0.018(表 1)。将样品切割成数块并抛光,每个样品共计两个方向抛光面,一处抛光面平行于  $c$  轴(莫氏硬度 4.5),另一处抛光面垂直于  $c$  轴(莫氏硬度 6.5~7)(图 1)。

## 3 分析与讨论

### 3.1 X 射线荧光光谱

XRF 半定量成分分析显示,绿色蓝晶石样品主要由 Al、Si、Fe 和 O 组成,而蓝晶石中的常见元素 Ti 低于检出限,对颜色成因贡献有限。Fe 含量明显高于 Ca、Cr 和 Zr,并且以  $\text{Fe}^{3+}$  为主,指示绿色蓝晶石中  $\text{Fe}^{3+}$  类质同象替代广泛存在,与绿色蓝晶石的颜色

表 1 绿色蓝晶石的常规宝石学特征

Table 1 Standard gemological characteristics of green kyanite

Sample	Weight /g	Color	Transparency	Luster	Refractance		Birefringence	
					//c axis	⊥c axis	//c axis	⊥c axis
k-1	3.72	Green	Semi-transparent	Glassy	1.722-1.732	1.712-1.730	0.010	0.018
k-2	5.63	Green	Semi-transparent	Glassy	1.720-1.730	1.715-1.730	0.010	0.015
k-3	2.88	Green	Semi-transparent	Glassy	1.718-1.730	1.718-1.728	0.012	0.010
k-4	9.23	Green	Semi-transparent	Glassy	1.718-1.728	1.715-1.730	0.010	0.015



图 1 绿色蓝晶石样品特征

Fig. 1 Feature of green kyanite samples

色成因有关(表 2)<sup>[5]</sup>。表中,  $Me_{f.u}$  为平衡计算后的阳离子系数。根据阳离子法对所测数据进行计算, 绿色蓝晶石样品总正电价数为 9.9639, 接近蓝晶石化学通式中的正电价数 10, 得出绿色蓝晶石样品 k-1 的晶体化学式为  $(Al_{1.975}, Fe_{0.020}^{3+}, Fe_{0.008}^{2+}, Ca_{0.003}, Cr_{0.001})_2(Si_{0.975}, Al_{0.025})_1O_4O$ , 其中  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  含量根据公式  $Fe_2O_3 = 2FeO + O_x$  计算得出,  $O_x$  表示阳离子化合价差值, 通常等于  $Fe_2O_3$  物质的量。

表 2 样品 k-1 的 XRF 成分特征

Table 2 Component of sample k-1 with XRF

Component	Percentage of mass /%	Relative molecular mass	Amount of substance /mol	Me	$Me_{f.u}$	Cationic valence state
$Al_2O_3$	62.500	101.96	0.613	1.226	1.9938	5.9815
$SiO_2$	36.000	60.08	0.5992	0.5992	0.9745	3.8979
$Fe_2O_3$	0.958	159.68	0.006	0.012	0.0195	0.0585
FeO	0.352	71.84	0.0049	0.0049	0.0080	0.0159
CaO	0.100	56.08	0.0018	0.0018	0.0029	0.0059
$Cr_2O_3$	0.050	151.99	0.0003	0.0007	0.0011	0.0034
$ZrO_2$	0.010	107.22	0.0001	0.0001	0.0002	0.0007
Total	99.970			1.8447	3.0000	9.9639

### 3.2 傅里叶变换中红外光谱

1500~400  $cm^{-1}$  区域显示  $[SiO_4]$  基团振动模式<sup>[12]</sup>为绿色蓝晶石样品红外光谱“指纹区”。样品与蓝晶石标准红外吸收光谱特征基本一致(表 3), 1040~900  $cm^{-1}$  区间多个强吸收峰非常稳定, 归属于  $[SiO_4]$  基团对称伸缩振动  $\nu_s(Si-O-Si)$ ; 600~730  $cm^{-1}$  范围之间的吸收峰归属于  $[SiO_4]$  弯曲振动  $\gamma(O-Si-O)$ ; 570~430  $cm^{-1}$  多个吸收峰则归属于  $[SiO_4]$  面外弯曲振动  $\gamma[O-Si-O]$  耦合变形振动

$\delta(Al-O)$ , 其中 568、505、432  $cm^{-1}$  吸收峰仅出现在平行于 c 轴方向( $//c$ ), 指示六次配位杂质离子与共链  $[AlO_6](//c)$  类质同象替代作用频繁[图 2(a)、(b)]<sup>[7,10,13]</sup>。同时, 570~430  $cm^{-1}$  区间 O-Si-O 弯曲振动也会引起更多的 Al-O 变形振动, 形成键角较小的 Si-O-Al 共价键, 结合 X 射线荧光光谱结果可知, 绿色蓝晶石中存在大量  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  和  $Zr^{4+}$  等离子类质同象替 Al-O 键, 最终产生明显而强烈的多条吸收峰<sup>[6,10,14]</sup>。

表 3 绿色蓝晶石中红外吸收光谱特征及峰值指派

Table 3 Mid-infrared absorption spectrum characteristics and peak assignment of green kyanite

Absorption of kyanite samples / $cm^{-1}$								Arrangement of absorption	Standard absorption / $cm^{-1}$
k-1		k-2		k-3		k-4			
⊥c	//c	⊥c	//c	⊥c	//c	⊥c	//c		
1035(s)	1028(s)	1040(s)	1028(s)	1040(s)	1028(s)	1040(s)	1028(s)	$\nu_s(Si-O-Si)$	1024
979(s)	975(s)	979(s)	975(s)	979(s)	975(s)	979(s)	975(s)		976

续表

Absorption of kyanite samples / $\text{cm}^{-1}$								Arrangement of absorption	Standard absorption / $\text{cm}^{-1}$
k-1		k-2		k-3		k-4			
$\perp c$	//c	$\perp c$	//c	$\perp c$	//c	$\perp c$	//c		
936(w)	943(sh)	937(m)	943(sh)	937(m)	943(sh)	937(m)	943(sh)		
894(m)	900(w)	895(m)	900(w)	895(m)	900(w)	895(m)	900(w)		899
756(w)	759(w)	756(sh)	759(w)	756(sh)	759(w)	756(sh)	759(w)		761
726(w)	730(w)	728(m)	730(w)	728(m)	730(w)	728(m)	730(w)		731
694(m)	690(w)	696(m)	690(w)	696(m)	690(w)	696(m)	690(w)		692
672(w)	674(sh)	672(m)	674(w)	672(m)	674(w)	672(m)	674(w)	$\gamma(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$	675
641(m)	640(m)	641(m)	640(m)	641(m)	640(m)	641(m)	640(m)		640
623(w)	623(m)	624(w)	623(m)	624(w)	623(m)	624(w)	623(m)		623
589(s)	596(w)	590(s)	596(w)	590(s)	596(w)	590(s)	596(w)		592
	568(m)		568(m)		568(m)		568(m)		
545(w)	545(w)	545(m)	545(w)	545(m)	545(w)	545(m)	545(w)		545
529(sh)	528(w)	529(w)	528(sh)	529(sh)	528(sh)	529(sh)	528(w)	combined vibration of $\gamma(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ and $\delta(\text{Al}-\text{O})$	527
	518(w)	518(sh)	518(w)	518(w)	518(w)	518(w)	518(w)		516
505(sh)	505(sh)		505(sh)		505(sh)		505(sh)		
488(w)	490(w)	488(w)		488(w)		488(w)			470
468(w)	468(m)	471(w)	468(m)	468(w)	468(m)	468(w)	468(m)		434
440(s)	442(w)	442(s)	442(w)	442(s)	442(w)	442(s)	442(w)		
	432(w)		432(sh)		432(sh)		432(sh)		

(Note: w=weak, sh=shoulder-like absorbance, m=medium, s=strong,  $\nu_s$ =vibration of symmetrical stretching,  $\gamma$ =out-plane bending vibration,  $\delta$ = bending vibration)

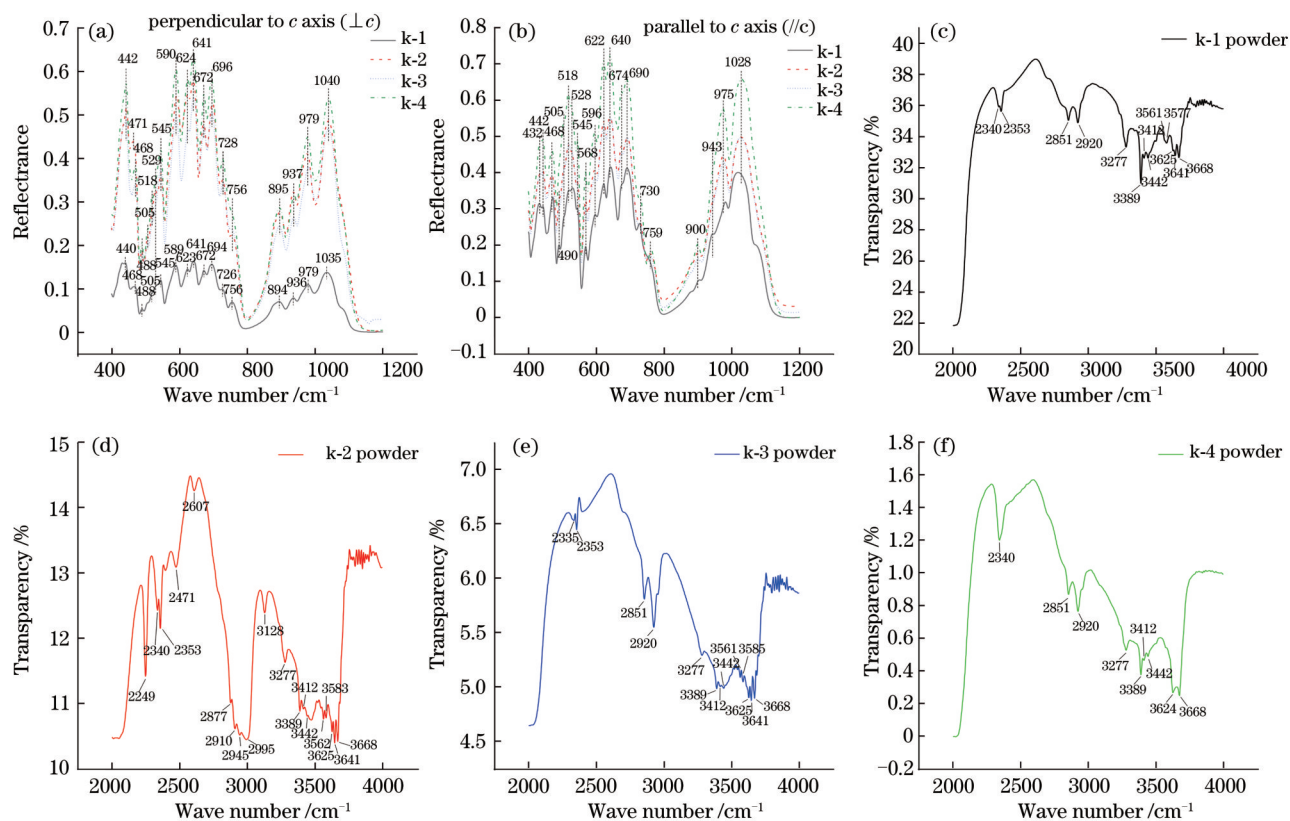


图2 绿色蓝晶石在不同方向上的中红外吸收光谱特征。(a)垂直c轴;(b)平行c轴;(c)k-1;(d)k-2;(e)k-3;(f)k-4  
 Fig. 2 Characteristics of Mid FT-IR spectra in green kyanite from different directions. (a) Perpendicular to  $c$  axis;  
 (b) parallel to  $c$  axis; (c) k-1; (d) k-2; (e) k-3; (f) k-4

4000~1500  $\text{cm}^{-1}$  区域显示绿色蓝晶石的基频振动模式, 又称为官能团区。绿色蓝晶石 4000~2000  $\text{cm}^{-1}$  区间红外吸收光谱与标准蓝晶石吸收特征高度一致<sup>[8,10,13]</sup>, 主要是以 3641  $\text{cm}^{-1}$  为中心的多条弱吸收峰, 3585  $\text{cm}^{-1}$  和 3561  $\text{cm}^{-1}$  弱吸收峰, 3442、3412、3389  $\text{cm}^{-1}$  三条尖锐弱吸收峰, 以及 3277  $\text{cm}^{-1}$  中等吸收峰, 不同样品峰值强度存在一定差异[图 2(c)~(f)]。其中以 3641  $\text{cm}^{-1}$  为中心的多条弱吸收峰和 3277  $\text{cm}^{-1}$  中等吸收峰归属于 O—H 伸缩振动  $\nu(\text{O—H})$ , 3585  $\text{cm}^{-1}$  和 3561  $\text{cm}^{-1}$  弱吸收峰与  $\text{H}_2\text{O}$  有关, 3442、3412、3389  $\text{cm}^{-1}$  三条尖锐弱吸收峰则归属于垂直于  $c$  轴方向( $\perp c$ )上的 O—H 伸缩振动  $\nu(\text{O—H})$ <sup>[8]</sup>。3389  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰指示样品形成于地壳, 3585  $\text{cm}^{-1}$  和 3561  $\text{cm}^{-1}$  两条弱吸收峰目前

仅存在蓝色和浅绿色蓝晶石中, 上述两点可作为绿色蓝晶石来源和种属识别依据<sup>[8,15]</sup>。

### 3.3 紫外-可见光谱

绿色蓝晶石平行和垂直  $c$  轴两个方向的 UV-Vis 光谱吸收峰基本一致, 位于 263、327、378、392、432、446、600 nm (图 3), 垂直  $c$  轴吸收强度略强。200~400 nm 紫外光区域, 263 nm 弱吸收峰归属于  $\text{FeO}_n$  ( $n=4$  或 6) 多元结构中配体与金属的电荷转移, 327 nm 肩吸收峰归属于  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移, 378 nm 和 392 nm 强吸收峰归属于  $\text{Fe}^{3+}$  的  $d-d$  轨道自旋允许跃迁 ( ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ )<sup>[8,10]</sup>。400~700 nm 可见光区域, 432 nm 和 446 nm 吸收峰及蓝紫区拖尾吸收归属于  $\text{Fe}^{3+}$  的  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g + {}^4\text{A}_{1g}$  跃迁; 600 nm 为中心的宽吸收带则由  $\text{Cr}^{3+}$  的  $d-d$  轨道自旋允许跃迁 ( ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ) 引起<sup>[5,8,16-18]</sup>。

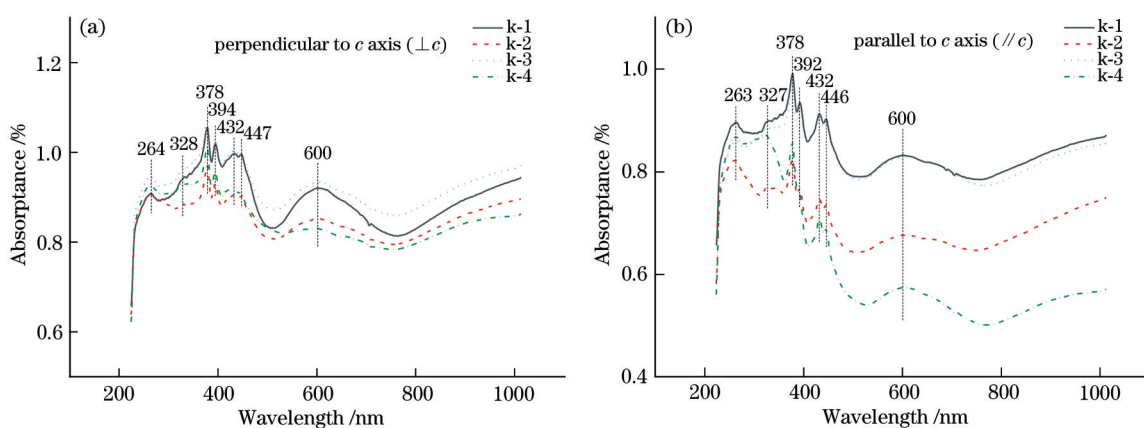


图 3 绿色蓝晶石在不同方向上的紫外-可见光吸收光谱特征。(a)垂直  $c$  轴;(b)平行  $c$  轴

Fig. 3 Characteristics of UV-VIS spectra in green kyanite from different directions. (a) Perpendicular to  $c$  axis; (b) parallel to  $c$  axis

$\text{Fe}^{3+}$  类质同象替代 Al—O 八面体, 在紫外光区和蓝紫区产生的 327、378、392、432、446 nm 吸收峰, 加上  $\text{Cr}^{3+}$  类质同象替代 Al—O 八面体过程中引起 600 nm 中心宽吸收带, 产生了 530 nm 附近的绿色光透过窗, 从而使样品呈现绿色, 由于蓝紫区吸收更强, 红橙区稍弱而导致样品带有黄色调。

### 3.4 电子顺磁共振波谱

绿色蓝晶石样品 k-1 和 k-2 的 EPR 波谱特征集中于 1000~6000 G 段(图 4)。垂直于  $c$  轴的 EPR 波谱特征显示, 样品 k-1 在 1557 G 附近出现高强度单峰 ( $g=4.385$ ), 表明 Al—O 八面体对称位中的  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Fe}^{3+}$  替代[图 4(a)]<sup>[19]</sup>; 样品 k-2 中 2085.5 G ( $g=3.355$ ) 和 1351.5 G ( $g=5.202$ ) 附近特征峰归属于  $\text{Fe}^{3+}$  类质同象替代[图 4(b)]<sup>[20]</sup>。平行于  $c$  轴的 EPR 波谱特征有一定差异, 样品 k-1 出现 3 个明显信号峰, 1323 G ( $g=5.163$ ) 和 2080.5 G ( $g=3.275$ ) 处的两个信号峰强度最大, 归属于六次配位离子  $\text{Fe}^{3+}$  的

类质同象替代<sup>[20]</sup>, 而 3436 G ( $g=1.988$ ) 处则表明 Al—O 八面体对称位中的  $\text{Al}^{3+}$  少量被  $\text{Cr}^{3+}$  替代<sup>[21]</sup>; 样品 k-2 可观察到 5 个明显信号峰, 其中 1065.9 G ( $g=6.400$ ) 和 1360.7 G ( $g=5.167$ ) 归属于 Al—O 八面体中  $\text{Fe}^{3+}$  的类质同象替代<sup>[20]</sup>, 3125 G ( $g=2.250$ )、3525.7 G ( $g=1.994$ ) 和 4346.2 G ( $g=1.578$ ) 则归属于  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  电荷转移<sup>[22-23]</sup>。

结合 XRF、UV-Vis 和 EPR 结果可知, 绿色蓝晶石中广泛存在 Al—O 八面体位的  $\text{Fe}^{3+}$ 。替代导致可见光区蓝紫和红橙光被吸收而透过绿光, 是样品呈现绿色调的直接原因。垂直于  $c$  轴方向上该现象尤其明显, 可使样品在该方向出现绿色多色性; Al—O 八面体位的  $\text{Cr}^{3+}$  替代主要出现在平行于  $c$  轴方向, 与样品的蓝色调有关。同时, 样品在平行于  $c$  轴方向还具有明显的  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  电荷转移, 导致样品在该方向出现绿-黄绿色多色性<sup>[8,24]</sup>。

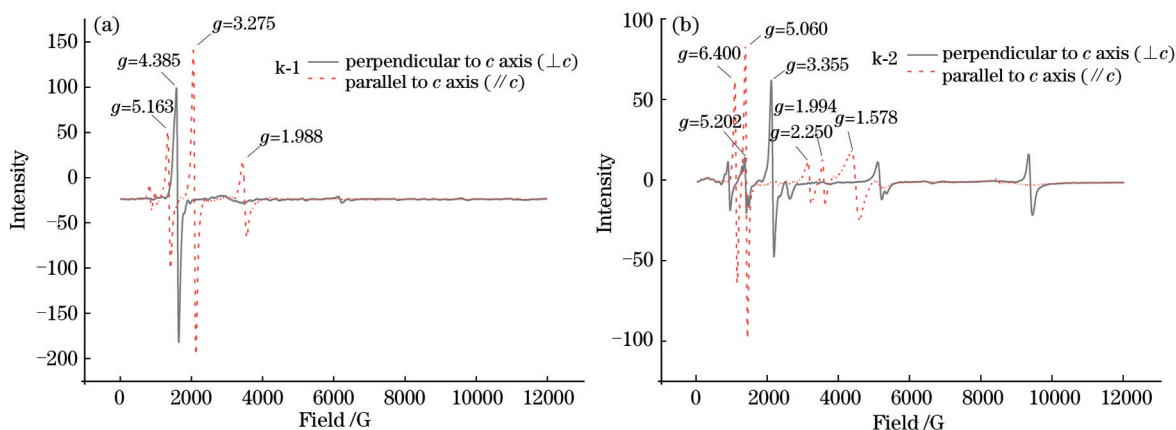


图4 绿色蓝晶石在不同方向上的EPR波谱特征。(a) k-1; (b) k-2

Fig. 4 Characteristics of EPR spectra in green kyanite from different directions. (a) k-1; (b) k-2

## 4 结 论

XRF 结果计算后可得, 所测绿色蓝晶石样品晶体化学式为  $(Al_{1.975}, Fe_{0.020}^{3+}, Fe_{0.008}^{2+}, Ca_{0.003}, Cr_{0.001})_2(Si_{0.975}, Al_{0.025})_1O_4O$ , 说明存在大量  $Fe^{3+}$  类质同象替代 Al-O 八面体结构。

FT-IR 光谱结果指示, 568、505、432  $cm^{-1}$  吸收峰仅出现在平行于  $c$  轴方向 ( $//c$ ), 指示六次配位杂质离子与共链  $[AlO_6]$  ( $//c$ ) 类质同象替代作用频繁, 同时, 570~430  $cm^{-1}$  区间 O-Si-O 弯曲振动也会引起更多的 Al-O 变形振动, 结合 XRF 结果可知, 绿色蓝晶石中存在大量  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  和  $Zr^{4+}$  等离子类质同象替代 Al-O 键, 最终产生明显而强烈的多条吸收峰。

绿色蓝晶石  $//c$  方向上,  $Fe^{3+}_6$  和  $Cr^{3+}_6$  类质同象替代 Al-O 八面体位是产生绿色和蓝色调的直接原因, 理由是 568、505、432  $cm^{-1}$  吸收峰仅出现于  $//c$ , 指示六次配位杂质离子与共链  $[AlO_6]$  ( $//c$ ) 类质同象替代作用频繁; EPR 波谱中 1065.9 G ( $g=6.400$ )、1360.7 G ( $g=5.167$ ) 或 1323 G ( $g=5.163$ ), 以及 2080.5 G ( $g=3.275$ ) 多处特征峰归属于 Al-O 八面体中  $Fe^{3+}$  的类质同象替代; 3436 G ( $g=1.988$ ) 处单峰则表明 Al-O 八面体对称位中的  $Al^{3+}$  少量被  $Cr^{3+}$  替代。

## 参 考 文 献

[1] Zhang J X, Yu H, Zou X. Study on crystal chemistry characteristics and flotation behavior of kyanite mineral[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(11): 139-143.  
张晋霞, 于浩, 邹玄. 蓝晶石矿物的晶体结构与浮选

行为研究[J]. 中国矿业, 2016, 25(11): 139-143.  
[2] Yantake R Z W G L, Sun L, Wang Q, et al. Energy transfer mechanism of  $KAlSiO_4: Re^{3+}$  ( $Re=Dy/Sm$ ) phosphors[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(21): 211601.  
热孜宛古丽·延塔克, 孙兰兰, 王庆玲, 等.  $KAlSiO_4: Re^{3+}$  ( $Re=Dy/Sm$ ) 荧光粉的能量传递机理[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(21): 211601.  
[3] Zhai K, Xue W H, Wang H, et al. Raman spectra of sillimanite, andalusite, and kyanite at various temperatures[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2020, 47(5): 1-11.  
[4] White E W, White W B. Electron microprobe and optical absorption study of colored kyanites[J]. Science, 1967, 158(3803): 915-917.  
[5] Faye G H, Nickel E H. On the origin of colour and pleochroism of kyanite[J]. The Canadian Mineralogist, 1969, 10(1): 35-46.  
[6] Fan L M, Yang Y F. A study on the colour of kyanite in the crystalline schist at banba, Sichuan, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1982, 2(2): 113-118.  
范良明, 杨永富. 四川丹巴地区结晶片岩中蓝晶石颜色成因的研究[J]. 矿物学报, 1982, 2(2): 113-118.  
[7] Šijakova-Ivanova T, Čukovska L R. Mineralogical characteristics of kyanite from Prilepec, Republic of Macedonia[J]. Geologica Macedonica, 2014, 28(2): 115-120.  
[8] Wildner M, Beran A, Koller F. Spectroscopic characterisation and crystal field calculations of varicoloured kyanites from Loliondo, Tanzania[J]. Mineralogy and Petrology, 2013, 107(2): 289-310.  
[9] Zhang L, Gao X K, Liu Y X. Gem characteristics and color genesis of orange kyanite[J]. China

- Sciencepaper, 2018, 13(21): 2442-2446.
- 张莲, 高先珂, 刘迎新. 橙色蓝晶石的宝石学特征及颜色成因[J]. 中国科技论文, 2018, 13(21): 2442-2446.
- [10] Chen X H. Gemological properties and color mechanism of green kyanite[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019: 31-50.
- 陈孝华. 黄绿色蓝晶石的宝石学特征及颜色成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019: 31-50.
- [11] Shao T, Chen C Y, Huang W Z, et al. Gemmological characteristic of green kyanite[J]. Journal of Gems & Gemmology, 2020, 22(2): 12-19.
- 邵天, 陈超洋, 黄伟志, 等. 绿色蓝晶石的宝石学特征[J]. 宝石和宝石学杂志(中英文), 2020, 22(2): 12-19.
- [12] Lei L, Teng Y J, Liu H Q, et al. A study on the discrimination of the jade origin based on molecular spectrum[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(12): 1230002.
- 雷蕾, 滕亚君, 刘汗青, 等. 基于分子光谱的翡翠不同产地快速鉴别研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(12): 1230002.
- [13] Zhu Y, Ding H R, Li Y, et al. The middle-infrared spectroscopic characteristics of several common silicate minerals[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(2): 173-182.
- 朱莹, 丁竑瑞, 李艳, 等. 不同亚类硅酸盐矿物的中红外光谱学特征[J]. 矿物学报, 2019, 39(2): 173-182.
- [14] Gao J, Wu W H, Jia L H, et al. Raman and infrared spectra to monitor the phase transition of natural kyanite under static compression[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2020, 51(10): 2102-2111.
- [15] Wu Y N, Wang Y F. An FTIR study of kyanite in the Maobei kyanite-bearing eclogites from the sulu orogenic belt, Eastern China[J]. Journal of Earth Science, 2018, 29(1): 21-29.
- [16] Parkin K M, Loeffler B M, Burns R G. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1977, 1(3): 301-311.
- [17] Wu R H, Bai F. Color origin of ruby from Mong Hsu in Burma[J]. Geoscience, 1998, 12(1): 144-149.
- 吴瑞华, 白峰. 缅甸 Mong Hsu 红宝石的颜色成因[J]. 现代地质, 1998, 12(1): 144-149.
- [18] Wu X, Bao Z Y, Kang Y, et al. Color origin of Burmese lavender jadeite[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(7): 073001.
- 吴晓, 包振宇, 康燕, 等. 缅甸淡紫色翡翠的颜色成因[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(7): 073001.
- [19] Troup G J, Hutton D R. Paramagnetic resonance of  $Fe^{3+}$  in kyanite[J]. British Journal of Applied Physics, 1964, 15(12): 1493-1499.
- [20] Gundu Rao T K, Cano N F, Chubaci J F D, et al. Effects of high-temperature annealing on ESR properties of solid solutions of garnet minerals[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 91: 158-162.
- [21] Hutton D R, Troup G J. Paramagnetic resonance of  $Cr^{3+}$  in kyanite[J]. British Journal of Applied Physics, 1964, 15(3): 275-280.
- [22] Holuj F, Jesmanowicz A. EPR of  $Fe^{3+}$  in andalusite and kyanite at V-band and the pair spectra[J]. Physica Status Solidi (a), 1978, 48(1): 191-198.
- [23] Yan X X, Wang P L, Yue S W. Spectroscopic characteristics and coloring mechanism of greenish-yellow beryl under heating treatment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(12): 3795-3800.
- 剡晓旭, 王沛炼, 岳素伟. 热处理绿黄色绿柱石光谱特征与颜色成因探究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(12): 3795-3800.
- [24] Blak A R, Isotani S, Watanabe S. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1982, 8(4): 161-166.