

激光与光电子学进展

变色镁铝-锰铝榴石的宝石学特征及变色机理研究

剡晓旭¹, 岳素伟^{1,2*}, 陈施宇¹¹广州城市理工学院珠宝学院, 广东 广州 510800;²广州城市理工学院珠宝研究所, 广东 广州 510800

摘要 石榴子石的化学通式为 $A_3B_2[SiO_4]_3$, 属于岛状硅酸盐矿物。极少数石榴子石因过渡元素(如 Cr、V 等)的类质同象替代, 而在可见光区形成两个透过窗, 并随外部光源变化而呈现不同颜色, 以日光灯下呈紫至绿色调, 而白炽灯下呈黄至红色调最为常见。具变色效应的石榴子石常为镁铝榴石、锰铝榴石或镁铝-锰铝榴石。选取宝石级变色镁铝-锰铝榴石, 利用电子探针(EPMA)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪、紫外-可见光(UV-Vis)分光光度计和光致发光(PL)光谱仪测试, 探求其变色机理。EPMA 成分分析显示样品是一种含 Cr^{3+} 的镁铝-锰铝榴石, 含少量钙铝榴石和铁铝榴石。UV-Vis 吸收光谱呈现 420 nm (Mn^{2+} d-d 轨道跃迁 ${}^6A_{1g} \rightarrow 4E_g$) 附近的拖尾宽吸收带与 571 nm (Cr^{3+} d-d 轨道跃迁 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) 宽吸收带叠加, 形成蓝绿光区(500 nm 为中心)和红光区(650 nm 以上)的两个透过窗。由于日光灯偏蓝绿光而白炽灯偏红橙光, 样品选择性透过两个区域并产生变色效应, 样品最终受日光灯激发产生靛青色, 而在白炽灯下呈现橙红色调。结合 UV-Vis 和 PL 光谱分析, 镁铝-锰铝榴石中的 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cr^{3+} 在立方体空隙和八面体结构中类质同象替代频繁, Cr^{3+} 的最强发光中心位于 686 nm 附近, 是样品在长波下呈现弱红色紫外荧光的原因, Fe^{2+} 作为荧光淬灭剂对 Cr^{3+} 产生的荧光有非常强的抑制作用甚至导致样品在紫外光线下荧光呈惰性。样品出现变色效应的结果是锰铝榴石中含有的 Cr^{3+} 所致。

关键词 颜色; 变色效应; 镁铝-锰铝榴石; 变色机理

中图分类号 O7 文献标志码

DOI: 10.3788/LOP202259.1333001

Gemological Characteristics and Discoloration Mechanism of Color-Chang Pyrope-Spessartine Garnet

Yan Xiaoxu¹, Yue Suwei^{1,2*}, Chen Shiyu¹¹School of Jewelry, Guangzhou City University of Technology, Guangzhou 510800, Guangdong, China;²Institute of Jewelry, Guangzhou City University of Technology, Guangzhou 510800, Guangdong, China

Abstract Garnet group belongs to nesosilicate minerals with $A_3B_2[SiO_4]_3$ as its standard chemical formula. Rarely, few garnets generate two distinct transmission windows due to the isotropic substitution of transition elements, such as Cr and V. This phenomenon leads to color-change as a variation of external light source, which produces purple-green and yellow-red colors under daylight and incandescent light, respectively. As the color-change effect is found in pyrope, spessartine, and pyrope-spessartine, we select the gem grade pyrope-spessartine in this study. Electron probe (EPMA), Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer, and photoluminescence (PL) spectrometer were conducted on samples to understand the color-change mechanism. EPMA results showed that the samples could be defined as pyrope-spessartine, with few amounts of grossular and almandine. UV-Vis spectra showed that the tailing absorption band around 420 nm (belongs to d-d orbital transition of Mn^{2+} , ${}^6A_{1g} \rightarrow 4E_g$) overlay with a wide absorption band of 571 nm (belongs to d-d orbital transition of Cr^{3+} , ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$), forming two transmission windows in the blue-green and red regions. The samples excited by daylight and incandescent light produced cyan and orange colors, respectively, due to the alternative transmission between the above two regions leading to the color-change effect. UV-Vis and PL spectra results showed that the isotropic isomorphism mainly occurred on Mn^{2+} , Fe^{2+} , and Cr^{3+} when substituting in cubic voids and octahedral structures. And the strongest luminescence center of Cr^{3+} is located near 686 nm, which is also the reason why samples exhibit weak red UV fluorescence at long wavelengths. However, this fluorescence property is inhibited or replaced by Fe^{2+} for the strong fluorescence quenching effect. The color-change effect in samples was attributed solely to Cr^{3+} .

收稿日期: 2021-06-17; 修回日期: 2021-07-26; 录用日期: 2021-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(41403032)、广州城市理工学院重点学科建设项目(60-CQ190046)、广州城市理工学院设计艺术学科建设项目(CQ190025)。

通信作者: *yuesuwei@gcu.edu.cn

Key words color; color-change effect; pyrope-spessartine; color-change mechanism

1 引言

石榴子石族矿物是一类等轴晶系的岛状硅酸盐矿物,化学通式 $A_3B_2[SiO_4]_3$,其中 A 代表 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 等 +2 价阳离子及 K^+ 、 Na^+ 等 +1 价阳离子, B 常为 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 等 +3 价阳离子及 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 等 +4 价阳离子^[1]。根据 A 和 B 阳离子半径大小可分为两个系列,六个主要端元,即:铝质系列,包括镁铝榴石(Prp)、铁铝榴石(Alm)和锰铝榴石(Sps);钙质系列,包括钙铝榴石(Grs)、钙铁榴石(Adr)和钙铬榴石(Uvt)。宝石级石榴子石的颜色非常丰富,有红色、粉色、橙色、黄色、绿色、褐色和黑色等,极少数具有在日光灯下呈紫至绿色调和白炽灯下呈黄至红色调的变色效应^[2-3]。目前,马达加斯加、斯里兰卡、坦桑尼亚和埃塞俄比亚等国家和地区均有变色石榴子石产出的相关报道^[4-7]。

石榴子石的变色效应是因过渡元素(如 Cr、V)的类质同象替代而在可见光区形成两个透过窗,导致其颜色随外部光源波长的变化而变化,该现象在镁铝榴石、锰铝榴石和镁铝-锰铝榴石中均有发现^[3,8-9]。前人根据 $[BO_6]$ 八面体结构中致色离子的不同,而将变色石榴子石分为两类:一类由 Cr^{3+} 和 V^{3+} 共同致色, Cr^{3+} 和 V^{3+} 具有相似的能量跃迁和吸收光谱,由于八面体场局部对称性下降在 d 轨道上分别产生 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 和 ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ 跃迁,最终形成黄色区吸收宽带^[3,8,10-11];另一类则仅由 Cr^{3+} 致色,由于宝石较为稀有且尚未发现

规模较大的矿床,其致色机制也缺少探讨和厘定^[4,12]。

近年来,变色石榴子石的致色机理分析常采用红外光谱(IR)、紫外-可见光(UV-Vis)光谱、激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)和拉曼光谱等常规手段进行分析,旨在确定样品种属,收集样品内部的特征内含物信息,以及研究不同致色离子跃迁时带来的色调叠加及变化。上述研究方法对 Cr^{3+} 和 V^{3+} 联合致色变色石榴子石的矿物化学和光谱学特征提供了参考依据,但在 Cr^{3+} 致色变色石榴子石的致色机理方面缺乏研究,特别是 Cr^{3+} 的替位机制和变色效应之间的联系尚不明确。

本文选取宝石级含铬变色石榴子石,通过电子探针(EPMA)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪、UV-Vis 分光光度计和光致发光(PL)光谱仪相关测试,对铬在变色石榴子石中的替位机制与呈色机理进行研究,旨在揭示其致色和变色机理。

2 样品与测试

2.1 样品宝石学特征

选取变色石榴子石 3 颗,编号依次为 Sps-1、Sps-2 和 Sps-3。变色石榴子石样品由市场购得,为椭圆形刻面,样品完全透明并具玻璃光泽,质量分别为 0.128、0.104、0.106 g,颜色在日光灯和白炽灯下分别呈靛青色和橙红色(图 1)。通过常规宝石学仪器测试可知,样品比重约为 4.15,折射率为 1.770~1.775(表 1),长波(UVA)和短波(UVC)紫外荧光下均呈惰性,20 倍放大观察可见样品内部三组相交的针状金红石包裹体。

表 1 变色石榴子石的常规宝石学特征

Table 1 Standard gemological characteristics of color-change garnets

Sample	Weight /g	Color		Fluorescence	Luster	Specific gravity	Refractance index*
		Daylight	Incandescent light				
Sps-1	0.128	Cyan	Orange	Inert	Glassy	4.16	1.775
Sps-2	0.104	Cyan	Orange	Inert	Glassy	4.15	1.770
Sps-3	0.106	Cyan	Orange	Inert	Glassy	4.14	1.773

(Note: *recalculated with the method of Ref. [9] after hand held refractometers observation)

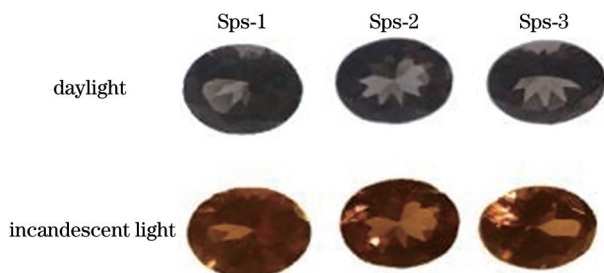


图 1 变色石榴子石样品特征

Fig. 1 Feature of color-change garnet samples

2.2 测试方法

采用布鲁克 TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱

仪对样品进行中红外区(2000~400 cm^{-1})反射法测试,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为每秒 32 次。采用广州标旗 GEM-3000 型紫外-可见光分光光度计对样品进行测试,检测范围为 400~800 nm,平滑宽度为 3,电压为 220 V,功率为 250 W。上述测试在广州城市理工学院珠宝学院实验室完成。

采用 JEOL JXA-8230 电子探针对三个样品进行定量测试,加速电压为 15 kV,加速电流为 20 nA,束斑直径为 1 μm ,其中 Cr、Na、Al、Fe、Mg、Si、K、Ca 和 Ni 元素特征峰的测量时间为 10 s, Ti、Mn 元素特征峰的测量时间为 20 s。采用爱丁堡 FLS1000 型稳态/瞬态荧光光谱仪对 Sps-1 样品进行光致发光光谱测试,

测试模式为 Emission, 狭缝宽度为 5 nm, 分别使用 435 nm 和 573 nm 激光源对样品进行激发, 测试范围分别为 470~800 nm 和 600~800 nm。上述测试在武汉微束检测科技有限公司显微学与显微分析实验室完成。

3 测试结果

3.1 样品成分

电子探针化学成分分析结果显示, 样品主要由 Si、

Mn、Al、Mg 和 O 组成, 及少量的 Ca、Fe、Cr 和 Ti (质量分数 < 2.5%) (表 2)。其中 TFeO 表示样品中全 Fe 质量分数, 需要根据公式 $Fe_2O_3 = 2FeO + O_x$ 对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 进行计算。采用阴离子法 12 个 O 对样品的晶体化学式进行计算, 发现所测样品的阳离子系数基本一致, A 类阳离子按系数从高到低依次为 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} , B 类则依次是 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Ti^{4+} 。以 Sps-1 为例, 其晶体化学式为 $(Mn_{1.762}Mg_{0.864}Ca_{0.182}Fe_{0.120})_{2.928}(Al_{1.897}Fe_{0.041}Cr_{0.014}Ti_{0.002})_{1.954}Si_{3.071}O_{12}$ (表 2)。

表 2 样品 Sps-1 的电子探针成分特征

Table 2 Component of sample Sps-1 with EPMA

Component	Percentage of mass / %			Relative molecular mass	State of ion	Amount of ion / mol		
	Sps-1	Sps-2	Sps-3			Sps-1	Sps-2	Sps-3
SiO ₂	39.327	36.684	37.552	60.08	Si ⁴⁺	3.0709	2.8722	2.9512
TiO ₂	0.033	0.067	0.080	79.90	Ti ⁴⁺	0.0019	0.0040	0.0047
Al ₂ O ₃	20.614	21.372	21.870	101.96	Al ³⁺	1.8971	1.9721	2.0257
Cr ₂ O ₃	0.222	0.240	0.211	151.99	Cr ³⁺	0.0137	0.0149	0.0131
TFeO ^a	2.455	2.118	2.441	71.84	Fe ^{3+b}	0.0407	0.0956	0.0000
					Fe ^{2+b}	0.1197	0.0431	0.1604
MnO	26.636	27.859	27.299	70.94	Mn ²⁺	1.7617	1.8475	1.8172
MgO	7.421	9.112	7.269	40.30	Mg ²⁺	0.8639	1.0636	0.8516
CaO	2.175	2.023	2.384	56.08	Ca ²⁺	0.1820	0.1697	0.2007
Total	98.883	99.475	99.106					

Fomula of sample Sps-1: $(Mn_{1.762}Mg_{0.864}Ca_{0.182}Fe_{0.120})_{2.928}(Al_{1.897}Fe_{0.041}Cr_{0.014}Ti_{0.002})_{1.954}Si_{3.071}O_{12}$

Fomula of sample Sps-2: $(Mn_{1.848}Mg_{1.064}Ca_{0.170}Fe_{0.043})_{3.125}(Al_{1.972}Fe_{0.096}Cr_{0.015}Ti_{0.004})_{2.087}Si_{2.872}O_{12}$

Fomula of sample Sps-3: $(Mn_{1.817}Mg_{0.852}Ca_{0.200}Fe_{0.160})_{3.029}(Al_{2.026}Cr_{0.013}Ti_{0.005})_{2.044}Si_{2.951}O_{12}$

(Note: a represents for the sum of iron oxide mass percent; b is mass percentage of Fe₂O₃ and FeO achieved by calculation, with the formula of Fe₂O₃ = 2FeO + O_x, O_x represents for value difference of cationic valence which often equals to the substance amount of Fe₂O₃)

3.2 红外光谱特征

本文测试样品与前人所测变色石榴子石红外吸收特征基本一致 (图 2 和表 3)。根据前人研究, 1500~400 cm⁻¹ 区域吸收峰归属于岛状硅酸盐矿物 [SiO₄]₄ 基

团振动模式, 并且呈现从钙铁榴石、钙铝榴石、锰铝榴

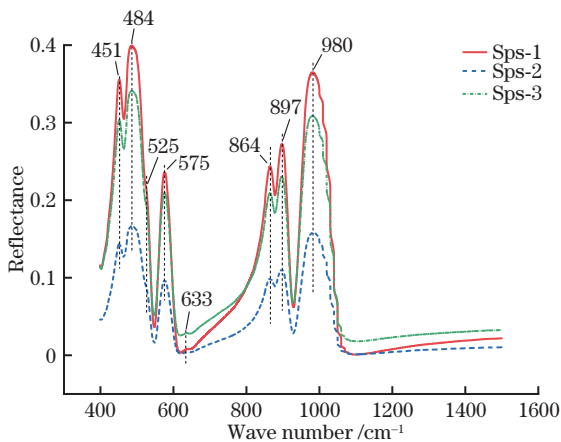


图 2 变色石榴子石的中红外吸收光谱特征

Fig. 2 Mid-infrared absorption spectral characteristics of color-change garnets

表 3 变色石榴子石的中红外吸收光谱特征及峰值指派

Table 3 Mid-infrared absorption spectral characteristics and peak arrangement of color-change garnet

Absorption of color-change garnet samples / cm ⁻¹			Arrangement of absorptions	Absorption of Ref. [15-17] / cm ⁻¹
Sps-1	Sps-2	Sps-3		
980(s)	982(s)	982(s)		964-980
899(m)	897(m)	897(m)	$\nu_{as}(Si-O-Si)$	884-890
866(m)	866(m)	865(m)		860
638(w)	635(w)	635(w)		630-637
575(s)	577(s)	575(s)	$\gamma_{as}(Si-O-Si)$	556-570
527(sh)	527(sh)	527(sh)		521
486(s)	484(m)	486(m)		480
453(m)	453(m)	451(m)	$\delta(Al-O-Si)$	451

(Note: w represents weak, sh represents shoulder-like absorbance, m represents medium, s represents strong; ν_{as} represents asymmetric vibration, γ_{as} represents asymmetric bending vibration, δ represents formation vibration)

石、铁铝榴石,到镁铝榴石,其 $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ 所致的吸收峰呈波数递次增高现象^[13-14],对石榴子石的种属识别有一定的指示意义。本文样品的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构不对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ ^[15-16]位于 980、897、864 cm^{-1} 处,其中 897 cm^{-1} 和 864 cm^{-1} 吸收峰与锰铝榴石较为一致^[15-16]。633、575、525、486 cm^{-1} 处显示强至弱吸收,归属于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构弯曲振动 $\gamma_{as}(\text{Si-O-Si})$ ^[15-16];453 cm^{-1} 附近中等吸收峰,则与 $[\text{BO}_6]$ 八面体结构中 Al^{3+} 的振动有关^[15-19]。综上所述,本文所测样品应属于锰铝榴石,与电子探针结果较为一致。

3.3 紫外-可见吸收光谱特征

UV-Vis 吸收光谱显示, Sps-1、Sps-2 和 Sps-3 具有相同的吸收特征,均位于 420、459、484、504、571、686 nm 附近(图 3)。420 nm 附近表现为最强宽吸收带,并伴随向紫外光区增强的拖尾吸收。571 nm 附近宽吸收带强度次之,将可见光区分隔出以 500 nm 为中心和 650 nm 以上的两个透过窗。459、484、504、686 nm 处则表现为弱吸收窄带,分别位于两个透过窗内。

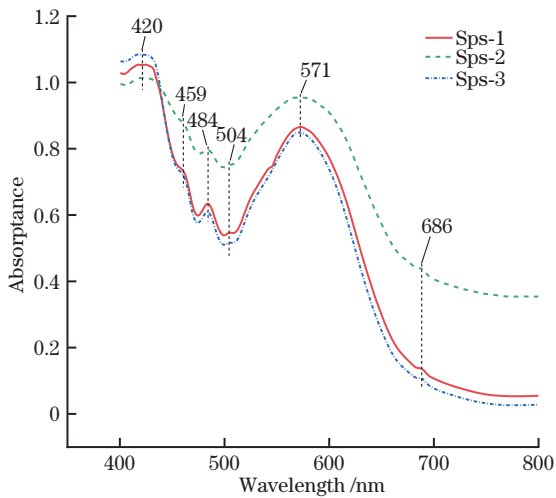


图 3 变色石榴子石的紫外-可见光吸收光谱特征
Fig. 3 UV-Vis absorption spectral characteristics of color-change garnet

3.4 光致发光光谱特征

变色石榴子石中 Cr^{3+} 类质同象替代 Al-O 八面体晶格导致对称性降低, Cr^{3+} 的d轨道发生能级分裂,电子吸收能量 3.0 eV(即 413 nm)和 2.17 eV(即 517 nm),并从基态 ${}^4\text{A}_{2g}$ 分别跃迁到 ${}^4\text{T}_{1g}$ 和 ${}^4\text{T}_{2g}^{[3,20]}$,产生两个自旋允许跃迁 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 和 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}^{[20]}$;同时,由 UV-Vis

吸收光谱特征可知,变色石榴子石的两个透过窗分别位于绿区(500 nm 为中心)和红区(650 nm 以上),这与 Cr^{3+} 在d轨道上两个自旋允许跃迁对应的吸收峰重合。

基于上述认识,对样品 Sps-1 分别进行 435 nm 和 573 nm 激发光源下的光致发光光谱测试。结果显示,样品在 435 nm 波长激发条件下,产生 513、688、705、732 nm 荧光峰;而在 573 nm 波长激发条件下,产生 627、688、705、732、756、782 nm 荧光峰(图 4)。样品受到 435 nm 和 573 nm 激发均在 688、705、732 nm 产生吸收,且以 688 nm 吸收最强;上述两种激发波长还会分别产生 513 nm 和 627 nm 处的独特吸收峰。

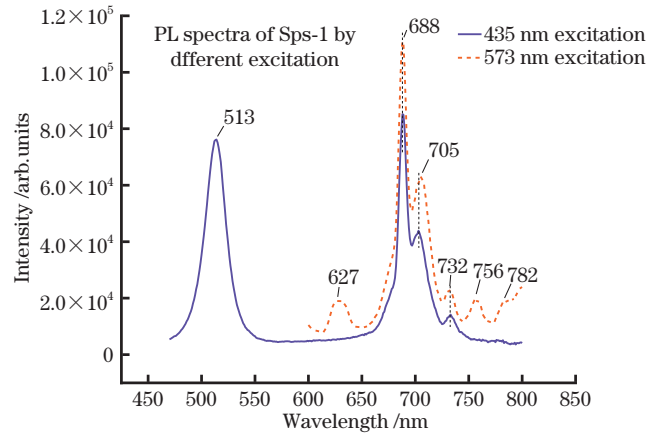


图 4 变色石榴子石样品 Sps-1 的 PL 光谱特征
Fig. 4 PL spectral characteristics of color-change garnet sample Sps-1

通过对比 435 nm 和 573 nm 激发光源形成的 PL 光谱可知,573 nm 光源的能量更接近样品在 650 nm 到 800 nm 波段内荧光峰的激发能,荧光产额也较高。

4 讨论

4.1 样品定名

根据样品 Sps-1、Sps-2 和 Sps-3 的 EPMA 成分分析,将钙铬榴石、钙铁榴石、镁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石和铁铝榴石六个端元组分质量分数投入三元相图中确定样品种属。结合各端元数据(表 4),样品以 Sps-Prp-Alm 端元组分为主(92.52%~94.57%),归属于石榴子石族铝质系列。进一步对表 4 中各端元质量分数进行三元相图投影发现,样品主要成分为镁铝-锰铝榴石混合端元,并含有少量的钙铝榴石和铁铝榴石组分[图 5(a)],其折射率值(RI 为 1.770~1.775)也符合

表 4 变色石榴子石样品对应的端元组分质量分数

Table 4 Mass fraction of each end member in color-change garnet samples

Sample	RI	Mass fraction / %							
		Uvt	Adr	Prp	Sps	Grs	Alm	Other	Total
Sps-1	1.775	0.70	2.08	29.51	60.18	3.43	4.09	—	99.99
Sps-2	1.770	0.71	4.59	34.05	59.14	0.13	1.38	—	100.00
Sps-3	1.773	0.64	—	27.85	59.42	5.92	5.25	0.92	100.00

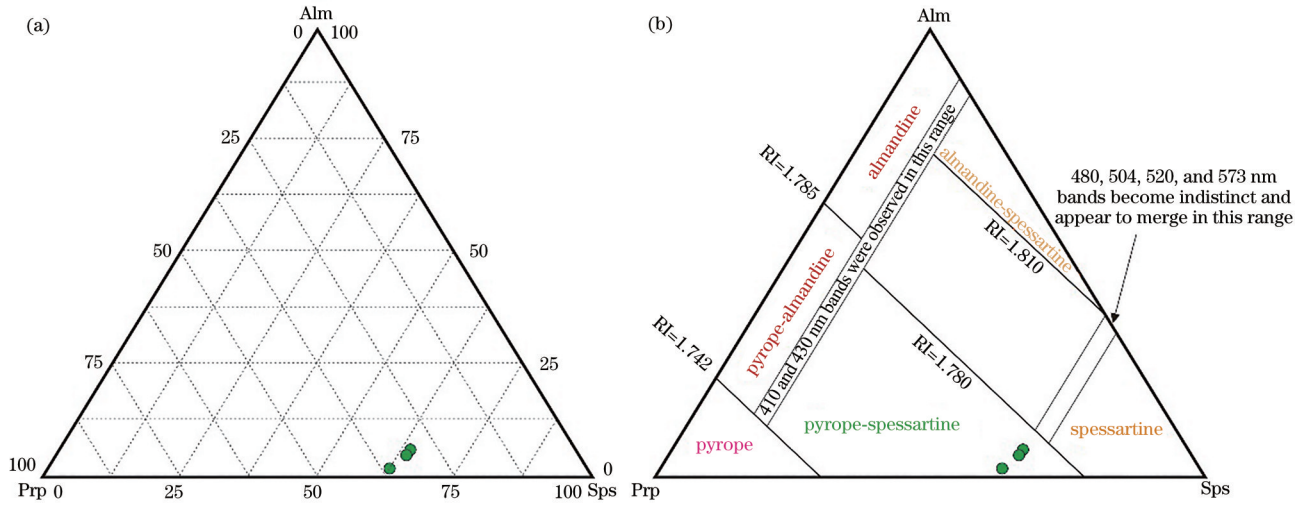


图 5 变色石榴子石 Sps-Prp-Alm 三元相图投影。(a) 样品种属；(b) 折射率

Fig. 5 Sps-Prp-Alm ternary phase diagram projection of color-change garnet. (a) Sample species; (b) refractive index

Breitzmann 等^[9]在石榴子石折射率和光谱特征趋势三元相图中镁铝-锰铝榴石端元区域[图 5(b)],这与刘翠红等^[3]分析的样品基本一致。

本文研究样品是一种含 Cr^{3+} (0.21%~0.24%) 而不含 V^{3+} 的镁铝-锰铝榴石,并含有少量的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (2.12%~2.46%) 和 Ca^{2+} (2.02%~2.38%)。与前人研究结果比较,样品中 Cr^{3+} 含量虽远低于 Schmetzer 和 Bernhardt^[4] 报道的 3% 下限,但仍为变色石榴子石样品的主要致色离子^[12]。因此,本文样品应定名为镁铝-锰铝榴石。

4.2 致色和变色机理探讨

4.2.1 致色与变色机理

锰铝榴石通常呈橙红-橙黄色调,是由 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 八面体位中的类质同象替换所致,其中 Mn^{2+} 产生 410~430 nm、483 nm 吸收峰和向紫外区的拖尾吸收,以及 Fe^{2+} 产生 460 nm、504 nm 附近吸收峰,二者共同作用形成黄-红光区透过窗^[21]。因此,成分较纯的锰铝榴石通常为橙黄色、橙色、橙红色。

当锰铝榴石中含有少量 Cr^{3+} 替代 Al^{3+} 而占据 B 位畸变八面体时,会产生 ^4F 谱项分裂能级跃迁 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$, 形成以 571 nm 为中心的宽吸收带^[4,12]。在较纯的锰铝榴石蓝紫区和向蓝紫区的拖尾吸收之上,叠加了 571 nm 宽吸收带,而形成蓝绿光区(以 500 nm 为中心)和红光区(650 nm 以上)的两个透过窗。用含有蓝绿区较多的日光灯(~6500 K)照射时,样品透过的光线以蓝绿光区为主,产生靛青色调;用含有红黄光较多的白炽灯(~3000 K)照射时,样品透过的光线以红光区为主,产生橙红色调^[3,20]。

4.2.2 致色元素归属

如前文所述,在 UV-Vis 光谱中,420 nm、484 nm 归属于 Mn^{2+} , 571 nm 强吸收宽带是 Cr^{3+} 所致,459 nm、504 nm 弱吸收窄带归属为 Fe^{2+} 。换句话说,在样品中出现变色效应与上述三种阳离子密切相关。

Mn^{2+} 在样品中充填畸变立方体空隙 $[\text{AO}_8]$, 为八次配位 (Mn^{2+}_8), 而 Mn^{2+}_8 的 d-d 轨道 $3d^5$ 电子的 $^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{E}_g$ 和 $^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 跃迁在 UV-Vis 吸收光谱中产生 420 nm 和 484 nm 处吸收窄带^[3,11,21]。 Mn^{2+}_8 的 d-d 轨道电子跃迁是 $^6\text{A}_{1g} \rightarrow 4\text{E}_g$ 和 $^6\text{A}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 而非其他跃迁的原因在于, Mn^{2+} 为 $3d^5$ 电子组态极其稳定, 基态 $^6\text{A}_{1g}$ 能级在八面体和四面体配位中情况相似, 均不会产生能级分裂。因此, 所有的 d⁵ 离子跃迁都是自旋禁阻的, 又因 Mn^{2+} 从基态六重谱项到二重谱项的跃迁更是被禁戒, 实际在光谱中只会见到六重和四重谱项之间的跃迁^[11]。这一认识在光致发光谱中得到佐证, 在 435 nm 光波激发的 PL 光谱中出现的 513 nm 荧光峰便与 Mn^{2+}_8 六重和四重谱项之间的跃迁所致, 归属于 d-d 轨道 $3d^5$ 电子自旋禁阻跃迁 $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^6\text{A}_{1g}$ 。

Cr^{3+} 在样品中占据八面体空隙 $[\text{BO}_6]$, 为六次配位 (Cr^{3+}_6), 其 ^4F 谱项分裂产生的能级跃迁 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 在 UV-Vis 吸收光谱中对应吸收特征为以 571 nm 为中心的宽吸收带; 而自旋轨道相互作用分裂产生的 $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ 跃迁则产生 686 nm 弱吸收窄带^[3-4,22-23]。上述现象在 435 nm 和 573 nm 激发样品的光致发光谱中显示, 样品受激发后产生的 688、705、732、756、782 nm 处吸收均与 Cr^{3+} 有关, 其中 688 nm 最强荧光峰归属于 Cr^{3+} 的多重禁阻跃迁 $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ ^[3,24-25]。

Fe^{2+} 在样品中也充填于畸变立方体空隙 $[\text{AO}_8]$ 中, 为八次配位 (Fe^{2+}_8), Fe^{2+}_8 的 $3d^6$ 电子排布中 ^5D 谱项的分裂导致 d-d 轨道唯一允许跃迁 $^5\text{T}_{2g} \rightarrow ^5\text{E}_g$, 并在 UV-Vis 吸收光谱中产生 459 nm 和 504 nm 处弱吸收带^[3,11,20-21]。在 PL 光谱中, 采用 573 nm 光波激发样品时, 其产生的 627 nm 荧光峰归属于 Fe^{2+} 的自旋禁阻跃迁 $^5\text{E}_g \rightarrow ^5\text{T}_{2g}$, 也是 Fe^{2+} 的自由离子基谱项 ^5D 的能级分裂导致, 二者形成明显的对应关系^[24], 进一步印证了 Fe^{2+} 的存在。

综上所述, 成分较纯的锰铝榴石之所以呈橙红-橙

黄色调,是由畸变立方体空隙[AO₈]中的Mn²⁺和Fe²⁺吸收蓝紫区可见光后形成黄-红光区透过窗所致。在本文所测变色镁铝-锰铝榴石中,除了Mn²⁺和Fe²⁺外,还叠加了Cr³⁺产生的吸收表征,占据八面体孔隙[BO₆]中的Cr³⁺吸收571 nm附近光波而形成蓝绿光区(以500 nm为中心)和红光区(650 nm以上)的两个透过窗。日光灯下呈靛青色调,而白炽灯下呈产生橙红色调。此外,本文研究的样品并未发现V³⁺,进一步证实锰铝榴石在含Cr³⁺时便会出现变色效应。

5 结 论

本文测试的样品是一种含Cr³⁺而不含V³⁺的镁铝-锰铝榴石端元固溶体,并含有少量的钙铝榴石和铁铝榴石组分,应定名为镁铝-锰铝榴石。Cr³⁺与Mn²⁺吸收带叠加并形成蓝绿区和红区透过窗,当日光灯和白炽灯光分别照射样品时,将选择性透过上述透过窗,最终产生靛青色和橙红色调。镁铝-锰铝榴石含少量Cr³⁺时,可在长波下呈现弱红色(686 nm)紫外荧光,又因Fe²⁺作为荧光淬灭剂对Cr³⁺产生的红色荧光有非常强的抑制作用,所以样品在UVA和UVC下均呈惰性。

参 考 文 献

- [1] 潘兆麟. 结晶学及矿物学-下册[M]. 3版. 北京: 地质出版社, 1994.
Pan Z L. Crystallography and mineralogy[M]. 3rd ed. Beijing: Geological Publishing House, 1994.
- [2] 岳素伟. 宝玉石矿床与资源[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2018.
Yue S W. Gems deposit and resources[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2018.
- [3] 刘翠红, 陈超洋, 邵天, 等. 变色石榴石的紫外-可见吸收光谱与3D荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(7): 2148-2152.
Liu C H, Chen C Y, Shao T, et al. UV-vis absorption spectra and 3D fluorescence spectra study of color-change garnet with red fluorescence[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(7): 2148-2152.
- [4] Schmetzer K, Bernhardt H J. Garnets from Madagascar with a color change of blue-green to purple[J]. Gems & Gemology, 1999, 35(4): 196-201.
- [5] Sun Z Y, Muiyal J, Palke A C. Pyrope-spessartine color-change garnet with a high grossular component[J]. Gems & Gemology, 2017, 53: 137-138.
- [6] Pay D. Color-change garnets from Tanzania[J]. Gems and Gemology, 2015, 51(1): 88-89.
- [7] Sun Z, Palke A C, Renfro N D, et al. Discovery of color-change chrome grossular garnets from Ethiopia[J]. Gems and Gemology, 2018, 54(2): 233-236.
- [8] Sun Z Y, Palke A C, Renfro N. Vanadium- and chromium-bearing pink pyrope garnet: characterization and quantitative colorimetric analysis[J]. Gems & Gemology, 2016, 51(4): 348-369.
- [9] Breitzmann H, Sun Z, Palke A C. Color-change

- spessartine garnet: a first report[J]. Gems & Gemology, 2019, 55(2): 254-257.
- [10] Promwongnan S, Buathong A. A rare nearly pure end-member grossular garnet with color-change effect[J]. Gems & Gemology, 2018, 54(3): 336.
- [11] 沈雁翎, 叶鹏. 罕见三变色石榴石的颜色成因初探[J]. 宝石和宝石学杂志, 2018, 20(2): 17-23.
Shen Y A, Ye P. Cause of tri-colour change effect of a rare garnet[J]. Journal of Gems & Gemology, 2018, 20(2): 17-23.
- [12] 孔蓓, 邹进福, 申延平, 等. 马达加斯加图莱亚尔变色石榴石的初步研究[J]. 桂林工学院学报, 2000, 20(S1): 27-30.
Kong B, Zou J F, Shen Y P, et al. A primary study of alexandrite effect garnet from Toliara, Madagascar[J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2000, 20(S1): 27-30.
- [13] 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.
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.
- [14] 曲立国, 徐亮, 刘建国, 等. 便携式高速FTIR旋转式干涉仪数值模拟仿真分析[J]. 光学学报, 2021, 41(9): 0907001.
Qu L G, Xu L, Liu J G, et al. Numerical simulation analysis of portable high-speed FTIR rotary interferometers[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(9): 0907001.
- [15] 王锦荣, 王一铭, 张大骞, 等. 红外吸收光谱特征对石榴石种属及颜色成因的指示: 以一颗黄色石榴石为例[J]. 宝石和宝石学杂志, 2020, 22(1): 20-25.
Wang J R, Wang Y M, Zhang D Q, et al. FTIR investigation of garnet: indication for specific species and coloration: a case study of a yellow garnet[J]. Journal of Gems & Gemology, 2020, 22(1): 20-25.
- [16] 吴浩秋. 橙-红色系列石榴石宝石学特征及颜色成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016: 25-31.
Wu H Q. The study on gemological characteristic and color genesis of orange to red series of garnets[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016: 25-31.
- [17] Yu X Y, Hu D Y, Niu X W, et al. Infrared spectroscopic characteristics and ionic occupations in crystalline tunneling system of yellow beryl[J]. Journal of The Minerals Metals & Materials Society, 2017, 69(4): 704-712.
- [18] 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, 2020, 22(2): 12-19.
Shao T, Chen C Y, Huang W Z, et al. Gemological characteristic of green kyanite[J]. Journal of Gems & Gemology, 2020, 22(2): 12-19.
- [19] 黄惠臻, 罗洁, 徐亚兰, 等. “达碧兹”海蓝宝石的谱学特征及结构研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(9): 0930001.
Huang H Z, Luo J, Xu Y L, et al. Spectral characteristics and structure of trapiche aquamarine[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(9): 0930001.
- [20] 李立平, 业冬. 铬和钒在宝石变色效应中的作用[J]. 宝

- 石和宝石学杂志, 2003, 5(4): 17-21.
- Li L P, Ye D. Role of Cr and V in colour change effect of gemstones[J]. *Journal of Gems & Gemology*, 2003, 5(4): 17-21.
- [21] Laurs B M, Knox K. Spessartine garnet from Ramona, San Diego County, California[J]. *Gems & Gemology*, 2001, 37(4): 278-295.
- [22] Krzemnicki M S, Hänni H A, Reusser E. Colour-change garnets from Madagascar: comparison of colorimetric with chemical data[J]. *The Journal of Gemmology*, 2001, 27(7): 395-408.
- [23] 何珊珊, 曹盼, 谭红琳, 等. 天然尖晶石和焰熔法合成尖晶石的光谱特征对比研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(5): 0530001.
- He S S, Cao P, Tan H L, et al. Comparative study on spectral characteristics of natural and flame-melting synthetic spinels[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(5): 0530001.
- [24] 杨琴, 杨勇, 田永红. 海南蓬莱蓝宝石的光致发光光谱学特征及意义[J]. *矿物学报*, 2009, 29(4): 447-451.
- Yang Q, Yang Y, Tian Y H. A study on photoluminescence spectroscopy of sapphire from Penglai, Hainan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2009, 29(4): 447-451.
- [25] 招博文, 支颖雪, 吕晓瑜, 等. 蓝宝石的光致变色效应[J]. *宝石和宝石学杂志*, 2018, 20(5): 1-14.
- Zhao B W, Zhi Y X, Lü X Y, et al. Tenebrescence of sapphire[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 2018, 20(5): 1-14.