

## 绿黄色磷灰石热处理紫外可见光谱研究

张金秋, 邵天, 沈锡田\*

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 绿蓝色磷灰石因其颜色和“帕拉伊巴”绿蓝色碧玺相似而为消费者所熟知。为了验证此种磷灰石颜色是否经过人工处理,将不同颜色的磷灰石样品分别置于空气气氛下进行 400~800 °C 的热处理。结果表明绿黄色磷灰石经过 650 °C 的热处理就可产生绿蓝色。根据热处理过程中样品的 X 射线粉末衍射数据,在热处理过程中并未发生相变。为了进一步研究热处理过程中样品颜色的变化行为和实验参数对热处理效果的影响,将绿黄色磷灰石样品分别置于空气和还原气氛下进行 300~800 °C 的对比热处理实验。结果显示不同气氛下样品颜色的变化行为十分相似。因此这也表明绿黄色磷灰石颜色的改变和元素价态的变化没有直接关联。室温下样品的紫外可见吸收光谱(200~800 nm)主要表现在蓝紫区强烈吸收,红橙区有一宽缓的吸收带(620~720 nm),黄绿区透过,出现了 515, 528, 578, 739 和 747 nm 等一系列吸收峰。随着热处理温度的升高,样品在可见光范围内的吸收系数大幅降低颜色变浅,吸收截止边逐渐蓝移导致样品逐渐呈现蓝色。与此同时,随着温度升高至 400 °C, 620~720 nm 吸收带中最强吸收峰位置会发生蓝移导致样品的黄色调减弱。当温度达到 800 °C 时,样品褪色, 620~720 nm 吸收带消失,但 515, 528, 578, 739 和 747 nm 等一系列吸收峰仍然存在。因此绿黄色磷灰石在热处理过程中颜色的变化主要和吸收截止边以及 620~720 nm 吸收带的变化有关。

**关键词** 磷灰石; 热处理; 紫外可见光谱分析; 吸收截止边

**中图分类号:** P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0147-05

### 引言

磷灰石是一种常见的六方晶系含钙磷酸盐矿物。它的空间群为  $P6_3/m$ , 晶胞参数  $a$  和  $c$  分别是 9.392 7 和 6.882 8 Å。单位晶胞里有 2 个分子 ( $Z=2$ )。它的化学组成为  $A_{10}(MO_4)_6X_2$ , A 位置通常会被二价或三价的阳离子占据 (Ca, Sr, Ba, Mn, REE); M 位置可以由 P, Mn, S, Si, As 或者 V 占据; X 通常代表着 F, OH, Cl。[ $PO_4$ ] $^{3-}$  和  $Ca^{2+}$  形成与 C 轴平行的结构通道,  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  分布在该通道<sup>[1-4]</sup>。因此磷灰石可以被划分为氟磷灰石、羟基磷灰石以及氯磷灰石。天然的宝石级磷灰石为氟磷灰石。由于磷灰石可以和元素周期表中近半的元素发生类质同象替换产生各种各样的缺陷<sup>[5]</sup>, 所以其具有丰富多彩的颜色。常见蓝色、绿色、黄色、无色, 较为稀有的有紫色和粉色<sup>[6]</sup>。

绿蓝色磷灰石最早是在马达加斯加被人们所发现。关于

其颜色成因机制尚未有明确定论。有学者曾对蓝色磷灰石进行分析研究得出  $SO_3^- + U^{4+}/Th^{4+}$  产生了蓝色在 400~450 °C 下经过热处理颜色就会褪去。此外, 还有学者认为  $MnO_3^-$  的存在也会导致磷灰石产生深蓝色, 在 600 °C 下热处理后则会消失<sup>[7-9]</sup>。

曾经在短期内珠宝市场上涌现了大批绿蓝色磷灰石, 故而引起了对其颜色来源的质疑。为此, 我们对不同颜色的磷灰石原石进行预处理再利用 X 射线粉末衍射对热处理过程中的样品进行物相观察。实验结果表明, 绿黄色磷灰石可通过热处理产生绿蓝色。为了进一步研究热处理过程中样品的紫外可见吸收光谱的变化以及实验参数对于热处理效果的影响, 一些绿黄色磷灰石切片被用来分别在空气及还原气氛下进行不同温度梯度热处理实验。通过控制变量以及对比实验, 分析总结了气氛、温度以及样品切割方向对于热处理效果的影响以及对处理过程中颜色变化的原因进行了合理的分析推测。

收稿日期: 2018-11-19, 修订日期: 2019-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403)资助

作者简介: 张金秋, 1994 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 1761320056@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: ahshen@foxmail.com

## 1 实验部分

德国莱卡公司产 Leica M205A 体视显微镜及照相机对热处理前后的磷灰石样品进行图像采集,光源为 3 000 K 光纤灯。中国合肥科晶公司产 GSL-1700X 管式炉用于样品热处理。热处理气氛包含了空气和还原气氛(10% H<sub>2</sub> 和 90% Ar)。X 射线粉末衍射实验在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室内完成。X 射线粉末衍射仪型号为 X'Pertpro 型,测试样品约为 200 目粉末,测试条件:电压为 40 kV,电流为 40 mA,Cu 靶,Ni 滤波片,测量范围 10°~60°,扫描步长为 0.017°·s<sup>-1</sup>。日本 Jasco 公司产 MSV-5200 显微紫外可见光谱仪用于样品紫外可见光谱采集。信号采集范围为 200~800 nm,光斑为 100 μm,扫描速度为 200 nm·min<sup>-1</sup>,分辨率为 0.5 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预处理

为了探究哪些颜色的磷灰石经过热处理后会产生绿蓝色,将市场上常见的黄色、绿黄色以及黄绿色磷灰石样品进行预处理实验来观察样品的改色情况。根据前人的经验,当温度升高至 800 °C 时所有磷灰石的颜色将会褪去<sup>[7]</sup>。因此实验温度设置为 400~800 °C,每次恒温 1 h。实验结果见图 1。在空气下,当温度升高至 500 °C 时,黄色磷灰石的颜色明显减弱;当温度到达 600 °C 时,黄绿色和绿黄色磷灰石转变为绿蓝色;随着温度继续上升,黄绿色和绿黄色磷灰石的蓝色调加深,其中绿黄色磷灰石热处理后的颜色最为接近绿蓝色碧玺;当温度升高至 800 °C 时,所有样品颜色褪去。由此可见,市场上出现的大量绿蓝色磷灰石很可能是由一些廉价的绿黄色或黄绿色磷灰石热处理所得。将绿黄色磷灰石在热处理过程中的 X 射线粉末衍射谱图和 X 射线衍射标准 PDF70-3522 号卡片进行比对(图 2),在热处理过程中绿黄色磷灰石并未发生相变。

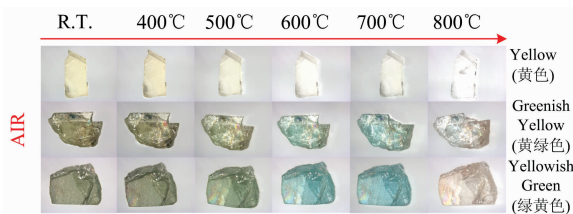


图 1 不同颜色磷灰石样品在预处理过程中的图像

Fig. 1 Images of apatites with different colors during the pre-heating

### 2.2 绿黄色磷灰石热处理

将 4 块绿黄色磷灰石经切割后分成两组分别在空气及还原气氛下进行热处理,实验结果如图 3 所示。在不同气氛下,样品的颜色变化行为几乎一致。此外为了方便后续紫外可见吸收光谱测试,将一块绿黄色磷灰石原石定向切割成 13 块厚度相等且平行晶体 *c* 轴的切片(图 4)。在空气中,从 300

°C 开始,每隔 50 °C 分别对第一块至第十块切片进行热处理直至温度达到 800 °C;第十二块切片为空白样;最后一块切片在还原气氛下热处理至 650 °C。热处理的每个样品均在最高温度下恒温 1 h 后降至室温取出。

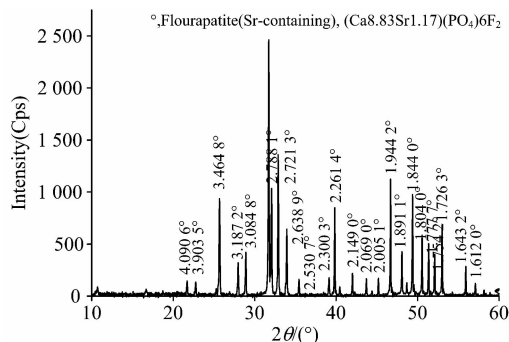


图 2 绿黄色磷灰石(800 °C) X 射线粉末衍射图谱

Fig. 2 X-ray powder diffraction pattern of yellowish-green apatite (800 °C)

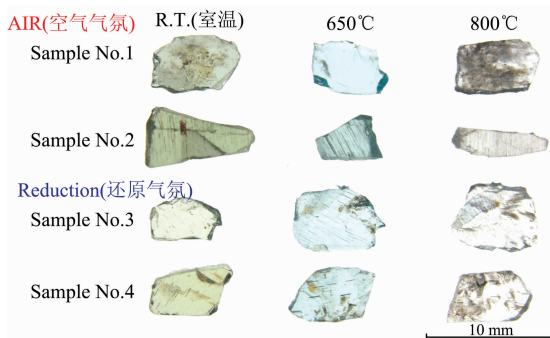


图 3 绿黄色磷灰石切片在不同气氛下热处理后照片

Fig. 3 Images of slices heated in different atmospheres

### 2.3 紫外可见吸收光谱

将图 4 在空气气氛下热处理样品的紫外可见光谱绘制成图 5 和图 6。室温下样品在蓝紫区(300~450 nm)强烈吸收而在绿黄区(450~550 nm)透过。出现了 515, 528, 578, 739 以及 747 nm 这些吸收峰。除此之外,样品在橙红区 620~720 nm 有一宽缓吸收带。

#### 2.3.1 温度对光谱的影响

随着温度升高,样品在可见光范围内的吸收系数不断降低。将 300~650 °C 热处理样品的吸收截止边的位置绘制成图 7。吸收截止边随着温度升高不断蓝移。而纯净的氟磷灰石的带隙宽度为 8 个电子伏特即吸收截止边为 150.5 nm<sup>[10]</sup>,光谱则显示样品在热处理过程中吸收截止边都远大于 150.5 nm。因此绿黄色磷灰石样品的带隙中必然存在着一些杂质能级。这些杂质能级导致带隙宽度变窄,吸收截止边红移。当温度升高至 650 °C 时,产生杂质能级的物质剧烈减少以至吸收截止边发生明显蓝移产生蓝色。实验中蓝色是在 600~750 °C 热处理下才出现,根据前人研究成果在此温度区间无论是 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>+U<sup>4+</sup>/Th<sup>4+</sup> 还是 MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 所产生的蓝色都不能稳定存在。因此这显然是一种全新的蓝色成因机制。

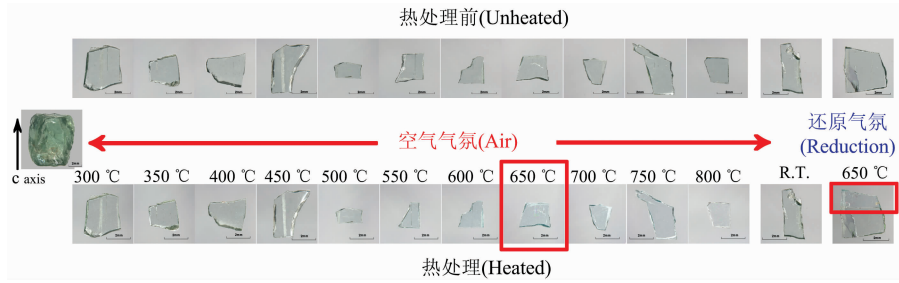


图 4 绿黄色磷灰石切片在热处理过程中的照片

Fig. 4 Images of slices during heating

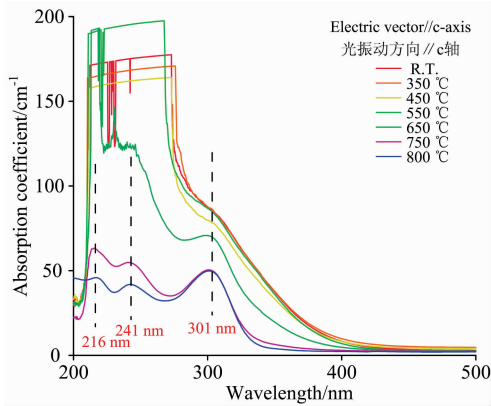


图 5 热处理样品的紫外可见光谱 (200~500 nm)

Fig. 5 UV-Vis spectra (200~500 nm)

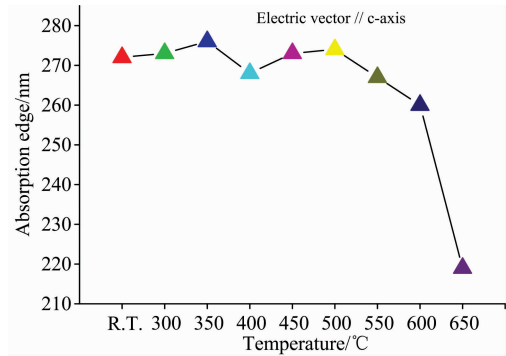


图 7 样品吸收截止边的位置

Fig. 7 Absorption edges at different temperatures in the air atmosphere

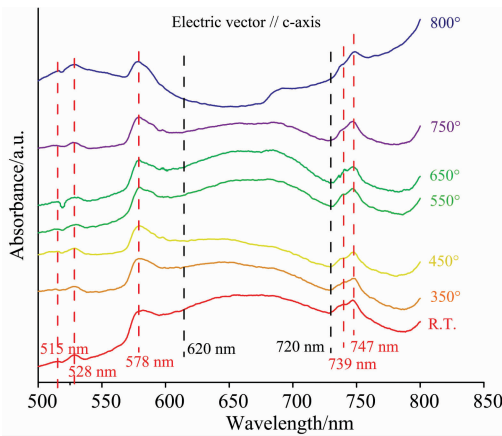


图 6 热处理样品紫外可见光谱 (500~800 nm) 堆叠图

Fig. 6 UV-Vis spectra (500~800 nm)

除了吸收截止边会随温度升高而变化之外,图 6 显示当温度升高至 800 °C 时样品 620~720 nm 吸收带消失。将 620~720 nm 吸收带中吸收强度最大的位置绘制成图 7,随着温度的升高该吸收带中吸收强度最大的位置首先蓝移导致橙黄区吸收增加黄色调减弱。温度达到 800 °C 时,该范围的吸收带消失。因此样品在热处理过程中经历了黄色褪去,蓝色出现,颜色褪去这三个阶段。颜色的改变除了和吸收截止边的变化有关之外还和 620~720 nm 吸收带的变化有关。

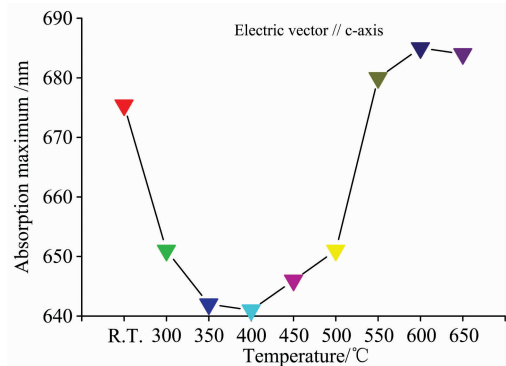


图 8 620~720 nm 间最大吸收值位置

Fig. 8 The absorption maximum from 620 to 720 nm

2.3.2 气氛对光谱的影响

热处理结果显示,气氛不会对处理结果产生影响。将图 4 中经过 650 °C 分别在空气和还原气氛下热处理的两块样品的紫外可见吸收光谱绘制成图 9。和热处理效果相似,这两块样品的紫外可见光谱也展示出相同的行为变化。由此可见元素价态变化并不是导致磷灰石带隙中杂质能级随温度变化的原因。

2.3.3 切割方向对于光谱的影响

非均质体宝石具有多色性,从不同方向上观察宝石的颜色具有差异性。图 4 中在空气气氛下加热至 650 °C 切片的偏振光谱(图 10)显示,当光的偏振方向平行于磷灰石晶体 c 轴

时,其在蓝绿区的吸收较低而在红区的吸收较高;而当光的偏振方向垂直于磷灰石晶体  $c$  轴时,其在蓝绿区以及橙黄区的吸收较高而在红区的吸收相对较低。根据样品在偏振光谱上的差异可知,当光的偏振方向平行于晶体  $c$  轴时所表现出的颜色要比垂直晶体  $c$  轴所表现的颜色更蓝更美观。所以在热处理前,应该尽量避免样品的切割横截面垂直于晶体  $c$  轴。

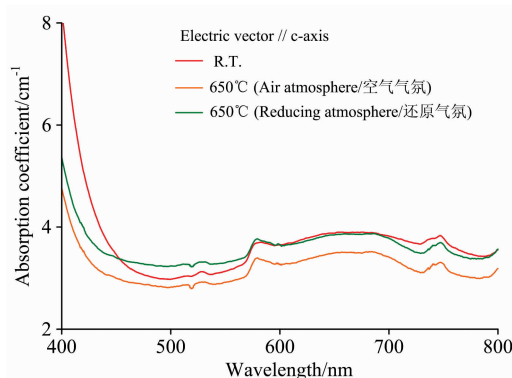


图 9 样品在两种气氛下加热至 650 °C 的紫外可见吸收光谱图

Fig. 9 UV-Vis absorption spectra of samples heated in the air and reducing atmospheres at 650 °C

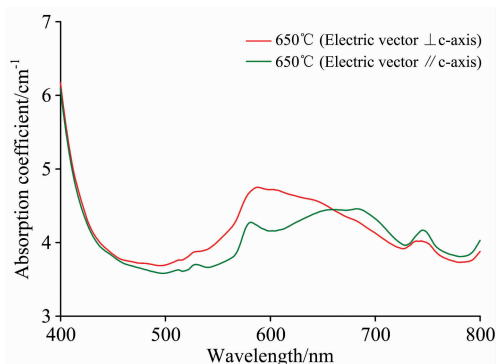


图 10 650 °C 热处理后样品的偏振紫外可见吸收光谱

Fig. 10 Polarized UV-Vis spectra of the sample heated at 650 °C

### 3 结 论

目前珠宝市场上出现的大量绿蓝色磷灰石可以通过将普通廉价的绿黄色磷灰石在空气或还原气氛下加热至 600~750 °C 获得,当温度到达 800 °C 时颜色将会褪去。在热处理过程中颜色的变化主要包含黄色调减退、蓝色出现、颜色消失这三个阶段。我们认为,热处理过程中蓝色的出现主要是由于带隙中杂质能级的减少吸收截止边蓝移所导致,这和前人任何一种关于蓝色形成的机理都是不同的。此外,为了达到更好的热处理结果,样品的切割横截面应当避免垂直晶体  $c$  轴。

### References

- [ 1 ] Hughes J, Cameron M, Crowley K. *American Mineralogist*, 1989, 74: 870.
- [ 2 ] Pan Y, Fleet M E. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2002, 48(1): 13.
- [ 3 ] Horie K, Hidaka H, Gauthier-Lafaye F. *Physics & Chemistry of the Earth Parts*, 2008, 33(14): 962.
- [ 4 ] Roman-Lopez J, Correcher V, Garcia-Guinea J, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 126: 142.
- [ 5 ] Ritter W, Märk T D. *Radiation Effects*, 1983, 73(1): 185.
- [ 6 ] Dardenne K, Vivien D, Huguenin D. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 146(2): 464.
- [ 7 ] Gilinskaya L G, Mashkovtsev R I. *Journal of Structural Chemistry*, 1995, 36(1): 76.
- [ 8 ] Dardenne K, Vivien D, Huguenin D. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 146(2): 464.
- [ 9 ] Hughes J M, Ertl A, Bernhardt H J, et al. *American Mineralogist*, 2004, 89(4): 629.
- [ 10 ] Donald A D, Robert F M, Jordi F, et al. *Apatite the Great Pretender 1<sup>st</sup> ed.* Denver, Colorado: Lithographie, Ltd., 2013. 16.

# The UV-Vis Spectral Study on Thermal Treatment of Yellowish-Green Apatites

ZHANG Jin-qi, SHAO Tian, Andy Hsitiesh Shen\*

Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract** Recently, a special kind of apatites in the gem trade has been popular for its charming color which is similar to “Paraiba” bluish-green tourmaline. In order to prove whether the color of this apatite is processed, this paper put apatite samples with different colors respectively in the air atmosphere heated from 400 to 800 °C. The experimental results show that, after heated at 650 °C, yellowish-green samples can be changed into bluish-green. With temperature adding up to 800 °C, all samples' color were vanished. According to X-ray diffraction data, there is no phase transformation during the treatment. Subsequently, some yellowish-green samples are treated with different experimental parameters. Results show that the color change of samples is very similar in both air atmosphere and reducing atmosphere, which indicates that the color change is not related to the variation of the valence states. The UV-Vis spectra (200~800 nm) obtained at room temperature show that there are three apparent regions: a strong absorption between 300 and 450 nm, a transmittance from 450 to 550 nm, and a wide absorption band between 620 and 720 nm. Besides, there are some tiny peaks at 515, 528, 578, 739 and 747 nm. With the increase of temperature, the absorption coefficient of the samples is decreased significantly, causing color light. The absorption edge shifts to short wavelength, which reduces the absorption in the blue region and makes sample bluer. When the temperature reaches 400 °C, the maximum absorption position in 620~720 nm displays a blue-shift resulting in less yellow tone. In the following, the absorption in 620~720 nm disappear and the color of sample vanish for the absorption coefficient keeping at a low level when the temperature adds up to 800 °C. However, those tiny peaks still exist. Therefore, the color change in the heat treatment process is mainly related to the absorption edge and 620~720 nm absorption band.

**Keywords** Apatite; Thermal treatment; UV-Vis spectral; Absorption edge

(Received Nov. 19, 2018; accepted Mar. 12, 2019)

\* Corresponding author