

宝石级蓝方石的荧光光谱

吕芳琳, 沈锡田*

中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 蓝色蓝方石, 属于方钠石族矿物, 是稀有的宝石品种, 主要产自德国埃菲尔地区, 具有特征的橙黄色荧光, 文献中未见对其荧光光谱的记录。对 20 余颗该地区产出的蓝色蓝方石进行了宝石学基本性质的测量与观察, 观察发现这批蓝方石具有不同程度的蓝色体色, 橙黄色荧光仅在长波紫外光(365 nm)下可见, 在短波紫外光(254 nm)下惰性。依靠荧光光谱仪对样品的光致发光现象进行定量描述可以得到一系列发射光谱。实验表明, 发橙黄色荧光的样品中存在以 566 和 425 nm 为中心的荧光峰。其中 565 nm 的荧光可以被 300~500 nm 范围的入射光所激发, 最佳激发波长 397 nm, 它决定了样品的荧光颜色; 而 350 nm 荧光可以被 260~325 nm 范围内的紫外光所激发, 最佳激发波长 310 nm。397 nm 激发下的高分辨率荧光发射光谱表明, 565 nm 荧光峰上伴有大量阶梯状峰肩, 中心分别是 581, 600, 621, 642 和 666 nm, 相邻两峰间能量差值约为 0.07 eV。观察到荧光的强度与样品的蓝色深浅呈负相关, 即蓝色越浅的样品橙色荧光越强, 因此推测 566 nm 处荧光峰及后续肩峰与致色团 S_2^- 有关。

关键词 宝石级蓝方石; 荧光光谱; 致色机理

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3468-04

引言

荧光是很多宝石矿物的重要特征^[1], 常规的宝石学检测中有紫外灯下观察一项, 本质就是观察宝石的荧光。然而常用的紫外灯仅有两个固定的波长, 分别对应波长为 365 和 254 nm 的紫外光; 且对荧光的颜色和强弱的判别主要靠观察者经验, 主观性较强, 不能量化。荧光光谱仪的发展, 克服了这两个缺点, 光源连续可调, 输出的结果避免了人为因素干扰, 为宝石学家研究宝石的荧光提供了新型的研究方法。荧光法研究物质的成分和结构, 具有快速、高效、灵敏度高、无损的特点^[2], 非常适合贵重和稀有宝石的测试。

蓝方石是世界上最稀有的宝石品种之一, 与青金石、方钠石等同属方钠石族矿物, 因其稀有的产量和独特的颜色受到宝石爱好者和设计师的追捧, 如 2013 年 Dior 的高级定制 Dear Dior 系列中的 Dentelle Tourmaline Rebrodee 戒指便采用了蓝方石作为配石^[3]。其中价值最高者为纯净的艳蓝色, 目前见诸报道的仅有德国的埃菲尔地区一个产地^[4]。正因为其产量稀少的原因, 宝石级蓝方石在市面上流通的极少, 文

献中的研究记载也不多见, 对于其荧光特征仅有少数文章提到了紫外灯下观察的荧光现象^[4-5], 未见有运用荧光光谱仪系统测试其荧光光谱的报道。

另一方面, 方钠石族矿物作为天然无机光致变色材料受到矿物学家和材料学家的关注, 对其光致发光性质的研究也有助于指导光致变色材料的应用与合成。

本文作者有幸得到了一批宝石级蓝方石样品, 对其荧光光谱进行了测试, 希望能填补这方面研究的空白。

1 实验部分

1.1 样品

本次研究的样品为 27 颗宝石级蓝方石原石, 全部产自德国的埃菲尔地区, 形状不规则, 颜色从浅灰蓝色到深蓝色不等, 半透明至透明, 见图 1。按从左到右从上到下的顺序编号为 H-01—H-27。

其常规宝石学特征一部分记录于表 1 中, 由于本批样品颗粒较小, 且为原石状态, 部分特性不能测试, 故表中一部分数据来自于前人研究的结果。

收稿日期: 2019-09-25, 修订日期: 2019-12-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心项目(CIGTWZ-2019030)资助

作者简介: 吕芳琳, 女, 1990 年生, 中国地质大学珠宝学院硕士研究生 e-mail: lyufanglin@cug.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: ahshen@foxmail.com

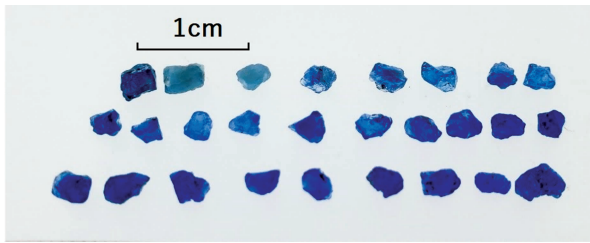


图 1 样品照片

Fig. 1 Images of samples

表 1 德国埃菲尔地区宝石级蓝方石的特征
Table 1 Characteristics of gem-quality haunye from Eifel district, Germany

特征	描述
颜色	浅蓝到深蓝色
光泽	玻璃光泽
透明度	半透明-透明
光性	均质体, 常见异常消光 ^[5]
折射率	1.500~1.503 ^[5]
相对密度	2.42~2.48 ^[5]
摩氏硬度	5.5~6.0 ^[5]
紫外荧光	长波: 惰性~强橙黄色荧光 短波: 惰性~弱橙黄色荧光

1.2 方法

对样品进行编号, 首先在紫外灯下观察其荧光的特征。然后根据紫外灯下观察的结果, 设定荧光光谱测试的激发波长; 再根据发射谱的特征, 选取最强荧光峰对应的最佳激发波长, 收集该激发波长下的发射谱。紫外灯下观察和荧光光谱、紫外可见吸收光谱测试均在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成, 使用的荧光光谱仪为日本 JASCO 公司生产的 FP8500 型荧光光谱仪, 紫外可见吸收光谱仪为 PerkinElmer Lambda 650 S 型。

2 结果与讨论

短波紫外灯(254 nm)下观察, 27 颗样品均无明显的荧光。而在长波(365 nm)照射下, H-02, H-03, H-05, H-06, H-07, H-08, H-10, H-11, H-12 和 H-15 样品呈现出弱到强的橙黄色荧光, 其他样品显示无明显荧光。

365 nm 激发的荧光发射光谱如图 2 所示。从图中可以看出, 蓝方石的荧光峰十分复杂, 发射峰可以分为蓝紫色和黄色两部分, 二者综合作用形成了晶体的荧光特征。测试的 27 颗样品, 按照谱峰相对强弱大致可以分为两类: 一类在黄色区域的荧光发射峰较强, 包括 H-02, H-03, H-05, H-06, H-07, H-08, H-10, H-11, H-12 和 H-15 号样品, 其在紫外灯长波下观察为弱至强的橙黄色荧光; 其余样品在蓝紫色区域的荧光发射峰较强, 与其在紫外灯长波下观察到的无明显荧光的现象一致。同时笔者注意到, 结合样品外观(见图 1), 以 H-03 为代表的有橙黄色荧光的样品在可见光下观察蓝色较浅; H-13 为代表的无橙黄色荧光的样品, 在可见光下观察

蓝色较深。这个分类与之前的研究者提到的蓝颜色越深的样品荧光越弱的现象^[5]是一致的, 故推测黄色区的荧光中心可能与蓝方石的致色基团有关。

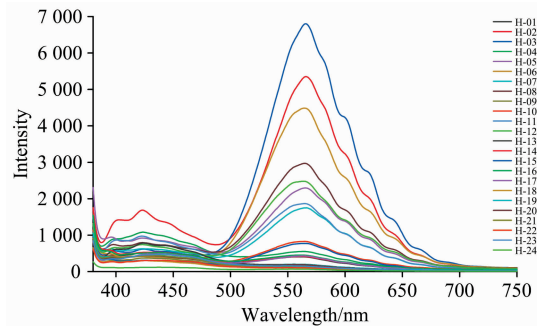


图 2 所有样品在 365 nm 波长激发下的发射光谱

Fig. 2 Fluorescence emission spectra of all samples ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$)

254 nm 激发的荧光光谱如图 3 所示, 发射峰非常弱, 与其在短波紫外灯下观察到的无明显荧光的现象相吻合。

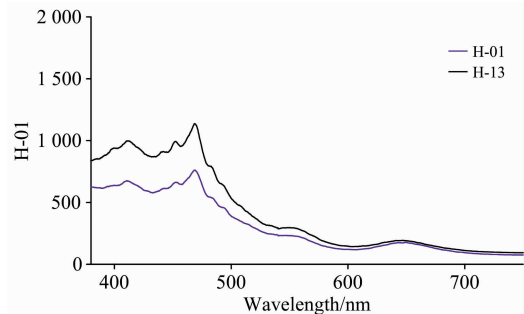


图 3 254 nm 波长激发下部分样品的发射光谱

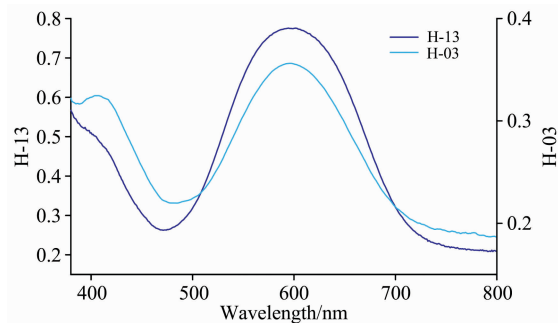
Fig. 3 Fluorescence emission spectra of samples ($\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$)

图 4 蓝方石的紫外可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of samples

蓝方石的紫外可见吸收光谱如图 4 所示, 其中 H-13 呈深蓝色, H-03 呈浅蓝色。两个样品的紫外可见吸收光谱都存在以~400 和~600 nm 为中心的吸收峰, 只是两峰的相对强弱有所差异。文献中对蓝方石的研究较少, 但是彭明生等在研究青金石的谱学特征时, 指出青金石的紫外可见吸收光谱存在 400 和 600 nm 两个吸收峰, 两峰的相对强弱影响青金石的体色: 与 400 nm 的吸收峰相比, 600 nm 的吸收峰越强, 则青金石越蓝^[6]; 并将 600 nm 处的吸收峰归属于 S_3^- 中电子

从基态 2B_1 跃迁到激发态 2A_1 产生的,将 400 nm 的吸收峰归属于 S_2^- 。蓝方石与青金石同属方钠石族矿物^[7],且都含有变价 S 离子 S_3^- , S_2^- 等,因此笔者认为蓝方石的紫外可见吸收光谱中 400 和 600 nm 的吸收峰产生原因与青金石相同。

有橙黄色荧光的 H-03 号样品的 3D 荧光发射光谱如图 6,从中可以看出,H-03 有两个荧光中心,一个中心在 350 nm,激发波长为 260~325 nm,最佳激发波长为 310 nm;另一个的中心在 566 nm 左右,激发波长为 300~500 nm,其中最佳激发波长为 397 nm,右侧有一系列发射峰呈现明显的

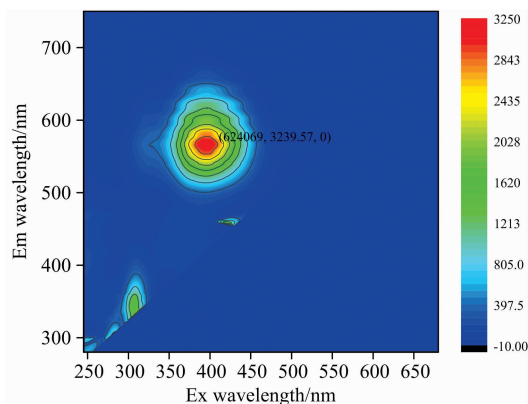


图 5 H-03 的 3D 荧光光谱

Fig. 5 3D Fluorescence spectra of H-03

阶梯状分布。

可以看出一系列阶梯状的发射峰的最佳激发波长均与 566 nm 的荧光峰一致,判断为 566 nm 的荧光中心的伴峰。

提高分辨率,选取最佳激发波长 397 nm(3.17 eV)激发 H-03 样品,得到的荧光光谱如图 6,可以看到肩峰的中心分别位于 581, 600, 621, 642 和 666 nm。将横坐标单位转换为能量值,相邻两个发射峰之间的能量差值为 0.07 eV。该发射谱与 Gaft 等测试方钠石(另一种方钠石族矿物)在 355 nm 波长下激发得到的 S_2^- 的荧光发射光谱类似^[8]。伴峰可能是由于 S_2^- 激发态由于振动产生的亚能级的能级差异,导致退激发时释放出的光子的能量有轻微差异产生的^[8],相邻亚能级之间的能量差值约为 0.07 eV。

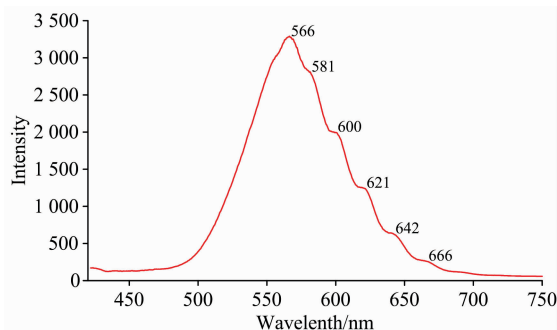


图 6 H-03 荧光光谱($\lambda_{ex} = 397$ nm)

Fig. 6 Fluorescence spectra of H-03 ($\lambda_{ex} = 397$ nm)

References

- [1] ZHAO Shan-rong(赵珊茸). Crystallography and Mineralogy(结晶学及矿物学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2017. 214.
- [2] Valeur B. Digital Encyclopedia of Applied Physics, 2003, 15.
- [3] LI Wen-wen(李雯雯). Earth(地球), 2015, (2): 106.
- [4] Kiefert L, Hänni H A. Gems & Gemology, 2000, 36(3): 246.
- [5] LI Ting, YU You, JIANG Qin(雷婷, 余悠, 姜琴). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2014, 16(2): 32.
- [6] PENG Ming-sheng, ZHANG Ru-bai, ZHENG Chu-sheng, et al(彭明生, 张如柏, 郑楚生, 等). Journal of Central South University(中南矿业学院学报), 1983, (2): 90.
- [7] <http://rruff.info/ima>.
- [8] Gaft M, Panczer G, Nagli L, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 2009, 36(3): 127.

The Fluorescence Spectra of Gem-Quality Hauyne

LÜ Fang-lin, Andy Hsitién Shen*

Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

Abstract Blue hauyne from the Eiffel District, Germany, which belongs to sodalite group mineralogically, is among the rarest gem species. Some crystals represent characteristic orange fluorescence, but few details in its fluorescence spectra were found in the literature. In this paper, more than 20 gem-quality hauyne samples from this region were collected and tested. This batch of hauyne shows body color differing from pale grayish blue to dark blue. Orange fluorescence is only visible under long-wave ultraviolet light (365 nm), while inert under short-wave ultraviolet light (254 nm). Fluorescence spectrometer was applied to describe the photoluminescence phenomenon of samples. A series of fluorescence spectra were collected, including 3D ones. Results showed that the emission band of samples with orange fluorescence centered at 566 and 425 nm. The 566 band, which determines the fluorescence color of the sample, can be excited by light of wavelength range of 300~500 nm, and the optimal

excitation wavelength is 397 nm. Furthermore, the 350 nm band can be excited by the 260~325 nm range ultraviolet light, with a best excitation wavelength of 310 nm. High-resolution emission spectrum under 397 nm showed that 566 nm band is accompanied by a large number of stepped fluorescence peak shoulder, which centers at 581, 600, 621, 642, 666 nm respectively. The energy differential of adjacent shoulders is about 0.07 eV. It was observed that the intensity of orange fluorescence was negatively correlated with the depth of blue of the samples, that is, the lighter the blue was, the stronger the orange fluorescence of the sample was. Therefore, it was speculated that the fluorescence peak at 566 nm and its subsequent acromion were related to chromophore S_2^- .

Keywords Gem-quality hauyne; Fluorescence spectra; Colouration mechanism

* Corresponding author

(Received Sep. 25, 2019; accepted Dec. 26, 2019)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2021年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN码：GYGFED，国内外公开发行，大16开本，332页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价95元，全年1140元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的CJCR, CNKI, CSCD, SCI, AA, CA, Ei, AJ, PJK, MEDLINE, Scopus等文献机构收录。根据中国科学技术信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子、引文量及综合评价总分《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海市监广登字20170260号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路76号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：<http://www.gpxygpfx.com>

