

热处理绿黄色绿柱石光谱特征与颜色成因探究

剡晓旭^{1,2}, 王沛炼¹, 岳素伟^{1,2*}

1. 华南理工大学广州学院珠宝学院, 广东 广州 510800

2. 华南理工大学广州学院珠宝研究所, 广东 广州 510800

摘要 绿柱石族宝石属六方晶系的铍-铝硅酸盐矿物, 因含不同微量元素而呈绿、蓝、黄、红、粉、棕和黑色。绿黄色绿柱石和海蓝宝石常由不同价态的铁离子致色, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 可以赋存于四面体位(Fe_4^{2+})、八面体位(Fe_6^{3+})和结构通道中($[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$), 随着配位离子含量的改变, 其颜色呈现变化。绿黄色绿柱石经热处理可以获得浅蓝色海蓝宝石, 300~550 °C 还原和氧化条件连续阶段性加热样品颜色依次呈浅绿色、淡黄绿色、浅黄色、淡蓝色和浅蓝色, 550~600 °C 褪色为淡蓝色, 最佳颜色出现在 500~550 °C。利用中红外吸收光谱(mid FT-IR)、紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)和电子自旋共振波谱(EPR)对热处理前后绿柱石样品进行分析。Mid FT-IR 光谱显示, 样品热处理后与天然绿黄色绿柱石具有相似吸收光谱, 归属于 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 基团特征振动的 $1\ 250\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 区吸收峰向低波数方向偏移, 峰值强度同时出现不同程度减弱, 推测与通道中的 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 导致的 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移强度减弱和加热失水行为导致的结构水弯曲振动减弱有关。UV-Vis 吸收光谱显示, 还原和氧化气氛中的热处理绿柱石光谱特征基本一致, 与天然样品相比, 紫外-可见光区归属于 $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移的吸收峰向紫外区方向迁移形成 322 nm 吸收峰, ${}^6\text{A}_{1g}\rightarrow{}^4\text{T}_{2g}$ 跃迁向紫区偏移产生 370 nm 附近吸收峰, ${}^6\text{A}_{1g}\rightarrow{}^4\text{E}_g+{}^4\text{A}_{1g}$ 跃迁向红区偏移产生 427 nm 附近吸收峰, 导致 Fe^{3+} 禁戒跃迁减弱, 样品黄色调消失; 红区 823 nm 附近的宽吸收带增强且向可见光区偏移指示结构通道中 Fe^{2+} 含量增加, 最终使样品呈现蓝色色调。EPR 谱显示天然绿黄色绿柱石 Al—O 八面体和结构通道中存在 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 及 OH 自由基。结合 UV-Vis 结果分析认为, 还原和氧化气氛热处理后样品结构通道中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , Al—O 八面体中的 Fe^{3+} 禁戒跃迁减弱, 二者共同作用使样品颜色逐渐由绿黄色转变为浅蓝色。

关键词 绿黄色绿柱石; 热处理; 光谱特征

中图分类号: P575.4

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)12-3795-06

引言

绿柱石族矿物晶莹剔透者可作宝石, 其理想化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, 因致色机理不同而呈无色、绿色、蓝色、黄色、红色、粉色、棕色和黑色。绿黄色绿柱石和海蓝宝石均由不同价态的铁离子致色, 常产于花岗伟晶岩中, 如纳米比亚 Fish 河流域及我国新疆的阿尔泰山地区^[1]。绿柱石中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 可以赋存于四面体位(Fe_4^{2+})、八面体位(Fe_6^{3+})和通道中($[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$), 随着配位离子含量的增加, 绿柱石颜色也变得更加鲜艳^[2]。辐照导致通道中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{O}^{2-}$), 而使绿柱石黄色调加深, 热处理导致结构通

道中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ($\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$), 使其蓝色调加深^[3]。然而, 绿黄色绿柱石热处理获得海蓝宝石的蓝色调, 究竟是由温度升高 $\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{O}^{2-}$ 电荷迁移强度减弱引起, 还是还原条件下 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 价电荷转移形成, 存在争议^[3]。本工作对绿黄色绿柱石进行热处理实验, 旨在探求获得海蓝宝石的最佳热处理条件, 并根据 mid FT-IR, UV-Vis 和 EPR 谱等相关谱学测试, 分析绿柱石中铁离子配位与呈色机理^[4]。

1 实验部分

1.1 热处理方案

选取绿-黄色刻面绿柱石 10 颗, 依次编号为 b1—b10。

收稿日期: 2019-09-29, 修订日期: 2020-02-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403032), 广东省教育厅特色科研类项目(CQ180002)和华南理工大学广州学院优博项目(YB1700001)资助

作者简介: 剡晓旭, 1988 年生, 华南理工大学广州学院珠宝学院讲师 e-mail: yanxiaoxu@gcu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: yuesuwei@gcu.edu.cn

选取样品 b1—b3 为对照组, 设置 A(b4—b6) 和 B(b7—b10) 方案分别进行还原和氧化环境的热处理实验。高温电阻炉作为升温设备, 采用升温梯度为 50 °C 的连续加热工艺至绿柱石颜色不再发生变化或出现延伸至表面的裂隙即止, 并在每次实验后观察其颜色和包裹体特征变化。

1.2 测试方法

采用布鲁克公司的 TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行反射法测试, 于华南理工大学广州学院珠宝学院实验室完成, 扫描范围: 4 000 ~ 400 cm^{-1} , 分辨率: 4 cm^{-1} , 扫描次数: 16, 测得反射光谱利用 OUPS 软件进行 K-K 转换为红外吸收光谱。采用广州标旗公司生产的 GEM-3000 紫外-可见分光光度计对样品进行透射光谱测试, 于华南理工大学广州学院珠宝学院实验室完成, 检测范围: 200 ~ 1 100 nm, 信噪比为 450 : 1, 电压 220 V, 功率 250 W。采用布鲁克光谱仪器公司的 Bruker-E500 型电子自旋共振波谱仪对样品粉末进行电子自旋共振谱学特征测试, 测试在华

南理工大学发光材料与器件国家重点实验室完成, 微波频率 9.447 GHz, 功率 4 mW, 扫描时间 2 min, 扫描宽 3 000 G (2 000 ~ 5 000 G), 室温条件测试。

2 结果与讨论

2.1 热处理后样品特征

受热处理影响, 部分晶质包裹体出现轻微溶蚀, 流体包裹体沿一定方向破裂形成盘状裂隙, 指纹状包裹体中弯曲拉长的流体包裹体受热处理影响而断裂。样品 b4—b10 在不同的热处理气氛中均呈现到蓝色(图 1 和图 2)。在 600 °C 以上的环境中加热时, 样品颜色开始变浅且产生明显裂隙, 持续加热到 1 000 °C 后会失水变为不透明的白色颗粒。热处理获得海蓝宝石的最佳条件为 500 ~ 550 °C, 持续时间 1 h, 不受气氛环境的影响, 与文献报道基本一致^[2]。

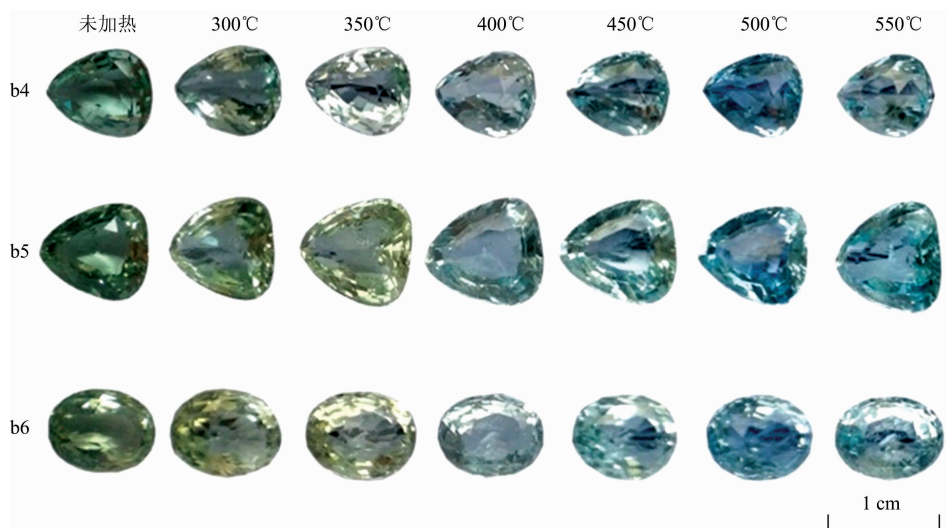


图 1 黄绿色绿柱石还原气氛热处理样品特征

Fig. 1 Character of yellowish green beryl samples after heating-treatment at reducing condition

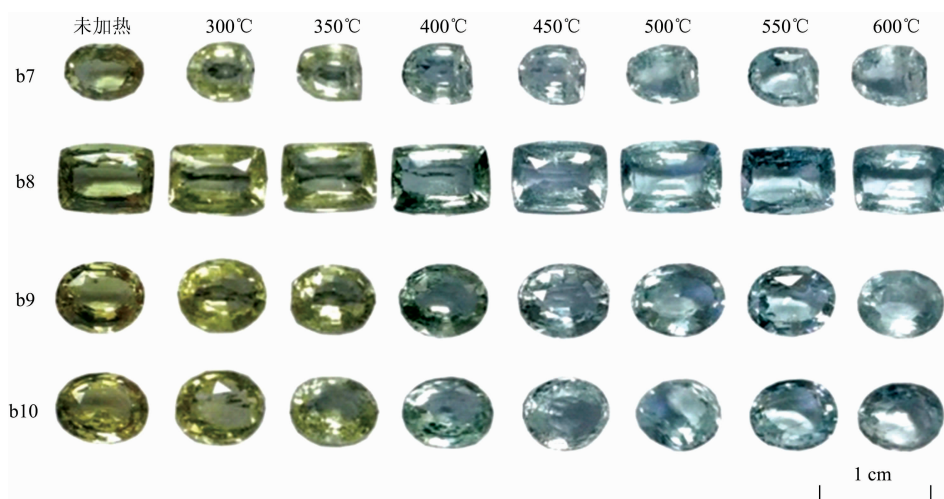


图 2 氧化气氛偏黄调含铁绿柱石连续热处理样品特征

Fig. 2 Character of greenish yellow beryl samples after heating-treatment of oxidizing condition

2.2 中红外吸收光谱 (mid FT-IR)

天然对照组样品 (b1—b3) 吸收峰位于 1 219, 1 080, 1 021, 975, 820, 760, 691, 654, 598, 535, 496 和 463 cm^{-1} 附近, 热处理绿柱石样品 (b4—b10) 吸收峰位于 1 218, 1 068, 1 019, 970, 820, 753, 694, 654, 600, 536, 495 和

462 cm^{-1} 附近, 两组样品均具有相似的分子振动谱学特征 (图 3)。与天然对照组样品相比, 热处理绿柱石样品在 760 cm^{-1} 附近吸收峰增强, 691 cm^{-1} 附近的强吸收减弱为中等吸收, 654 cm^{-1} 附近由强吸收峰减弱为弱的肩峰 [图 3(b,c)]。

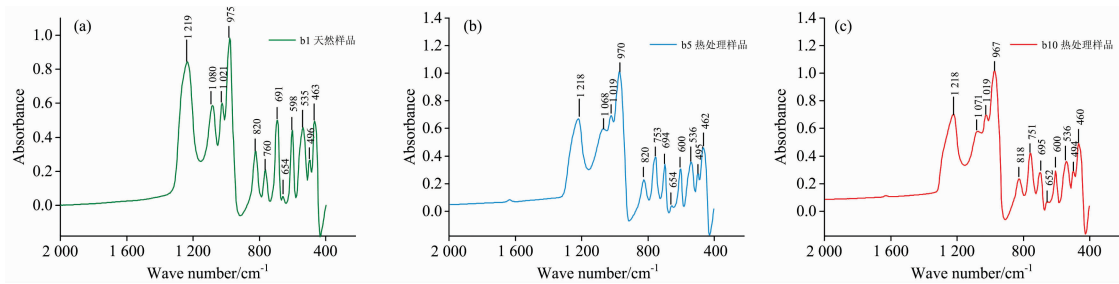


图 3 热处理后与未处理绿柱石样品红外吸收光谱特征对比

(a): b1 天然样品; (b): b5 热处理后浅蓝色样品; (c): b10 热处理浅蓝色样品

Fig. 3 Comparison of IR spectra between natural and heated Beryl samples

(a): Natural sample b1; (b): Heated sample b5 (light-blue); (c): Heated sample b10 (light-blue)

2.3 紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis)

天然绿黄色绿柱石的 UV-Vis 光谱吸收峰位于 266, 326, 378, 395, 420 和 823 nm 附近, 还原和氧化气氛中的热处理绿柱石样品紫外可见光吸收光谱均在 266, 370, 427 和 823 nm 附近 (图 4)。还原和氧化气氛中的热处理绿柱石样品

紫外可见光吸收光谱基本一致 (图 4)。与天然样品相比, 各特征吸收峰均显示透过率增强, 其中 326 和 378 nm 吸收峰向紫外区方向迁移形成 322 和 370 nm 吸收峰, 见图 4(a), 420 nm 吸收峰向红区偏移产生 427 nm 附近吸收峰 [见图 4(d,e,f)], 823 nm 弱吸收峰透过率减弱。

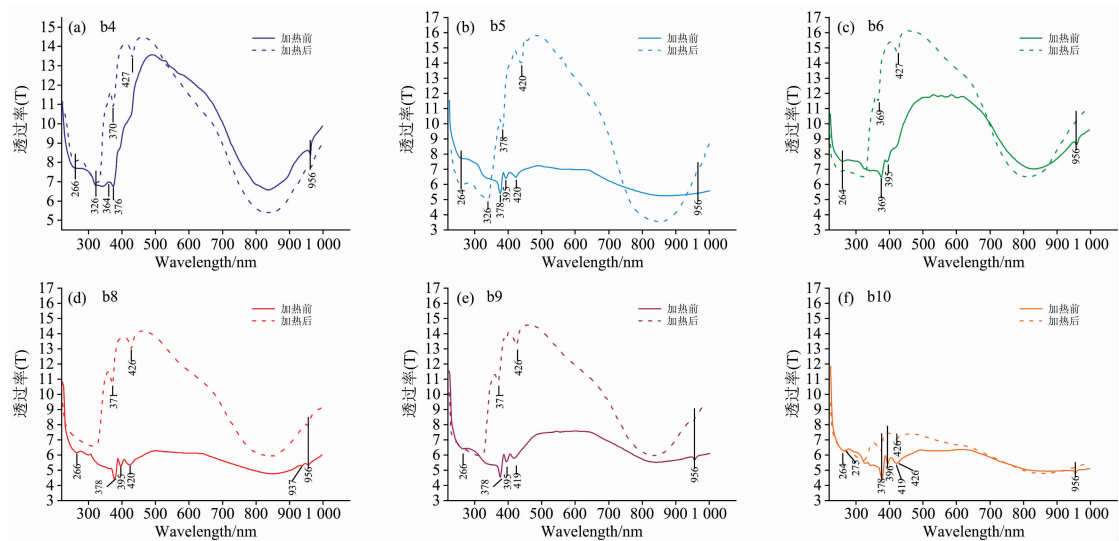


图 4 热处理前后的绿柱石紫外-可见光吸收光谱对比

(a): b4 样品; (b): b5 样品; (c): b6 样品; (d): b8 样品; (e): b9 样品; (f): 10 样品

Fig. 4 Comparison of UV-Vis spectra between natural and heated beryl samples

(a): b4; (b): b5; (c): b6; (d): b8; (e): b9; (f): 10

2.4 电子自旋共振波谱 (EPR)

天然绿柱石样品 (b1) 与热处理绿柱石样品 (b5 和 b10) 在 2 000~5 000 G 范围内的电子自旋共振谱图结果均显示出一组由 5 条不等距谱线组成的特征峰, g 值范围 2.384~1.710 [图 5(a)]; 同时发现一组与六配位中心谱线位置接近的不对称单线谱峰, $g=2.001$ [图 5(a)]; 当将 3 200 G 段局部放大后还可以发现一组由六条等距超精细谱线组成的特征峰,

$g \approx 2.0$ [图 5(b)]。

2.5 中红外吸收光谱 (mid FT-IR)

1 400~400 cm^{-1} 区域显示 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 基团振动模式, 即绿柱石的“指纹区” (表 1)。天然绿柱石的 1 219, 1 080, 1 021 和 975 cm^{-1} 吸收峰, 分别归属于 Si—O—Si 不对称和对称伸缩振动及 O—Si—O 不对称和对称伸缩振动 [图 3(a)]; 820, 760 和 691 cm^{-1} 吸收峰归属于 Si—O—Si 对称伸缩振动, 654

cm^{-1} 处的吸收肩峰则与 Be—O 面外弯曲振动有关; 598, 535, 496 和 463 cm^{-1} 由 Si—O 变形振动与 M—O (M 代表金属阳离子) 振动及二者耦合振动而形成^[5-10]。

热处理海蓝宝石与天然绿柱石指纹区峰位基本吻合[图 3(b, c)], 但归属于 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 基团特征振动的 $1\ 250\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 区吸收峰明显向低波数位移, 同时峰强度出现不同程度的削弱, 推测与通道中的 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 导致的 Fe^{3+} —

O^{2-} 电荷移谱吸收强度减弱, 以及加热失水行为导致的结构水弯曲振动减弱有关^[4, 8]。与标准绿柱石红外吸收光谱进行对比, 所有样品的峰位向高波数位移 $5\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ 。参考乔鑫等研究^[8], 推测金属离子以类质同象形式代替 Al 进入八面体结构中, 基团外部 M—O 键长增大, 与氧的结合能力减弱, 导致峰位向高波数位移。

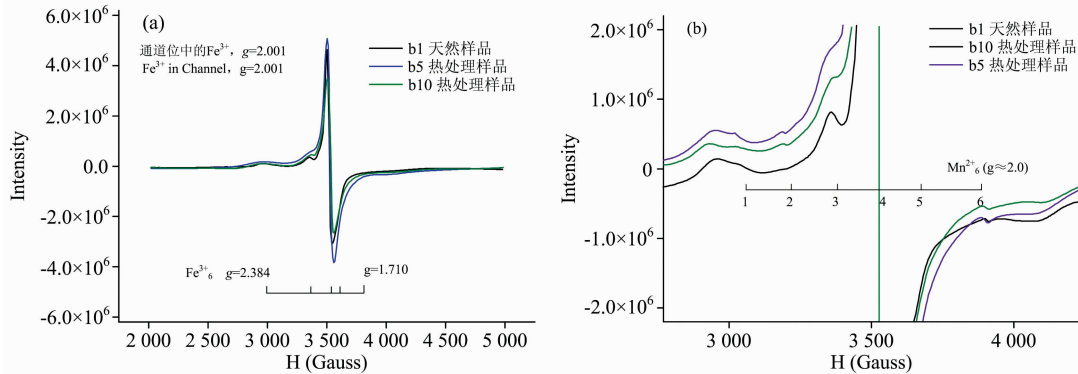


图 5 热处理前后的绿柱石 EPR 图谱特征对比

(a): 原图; (b): 局部放大图(2 000~4 000 H)

Fig. 5 Comparison of EPR spectra between natural and heated beryl samples

(a): The original spectrum of EPR; (b): The partial enlarged spectrum between 2 500~4 000 H (Gauss)

表 1 绿柱石的红外吸收光谱特征与归属

Table 1 Representation and arrangement of IR spectra of beryl samples

波数			归属	标准绿柱石特征 ^[10]
b1(天然)	b5(还原)	b10(氧化)		
1 219(s)	1 218(s)	1 218(s)	$\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Si})$	
1 080(m)	1 068(w)	1 071(w)	$\nu(\text{Si—O})$	
1 021(w)	1 019(w)	1 019(w)	$\nu_{\text{s}}(\text{O—Si—O})$	
975(s)	970(s)	967(s)	$\nu_{\text{as}}(\text{O—Si—O})$	
820(m-s)	820(m)	818(m)		1 195, 1 015,
760(m)	753(s)	751(s)	$\nu_{\text{s}}(\text{Si—O—Si})$	950, 800,
691(s)	694(m)	695(m)		740, 680,
654(w)	654(sh)	652(sh)	$\gamma(\text{O—Be—O})$	650
598(m)	600(m)	600(m)		
535(s)	536(m)	536(m)	$\delta(\text{Si—O})$ 振动与 $\delta(\text{M—O})$	
496(w)	495(w)	494(w)	振动及二者耦合振动	
463(m)	462(m)	460(m)		

注: w=弱, sh=肩吸收, m=中等, s=强; ν_{as} =不对称伸缩振动, ν_{s} =对称伸缩振动, γ =面外弯曲振动, δ =变形振动, M 代表 Fe^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 和 Al^{3+} 等金属阳离子

Notations: w=weak, sh=shoulder-like absorbance, m=medium, s=strong; ν_{as} =vibration of asymmetric stretching, ν_{s} =vibration of symmetrical stretching, γ =out-plane bending vibration, δ =bending vibration, M represents for Fe^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , etc.

2.6 紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)

天然绿柱石样品中, 266 nm 弱吸收峰峰(见图 4)由 FeO_n ($n=4$ 或 6) 多元结构中配体与金属的电荷转移形成, 326 nm 位于紫外区, 归属于 $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移^[11]。380~

435 nm 区域附近的多个吸收峰说明存在 Fe_6^{3+} 禁戒跃迁, 这是形成样品黄色调的主要原因^[11]。 Fe^{3+} 的 $d-d$ 轨道自旋禁阻跃迁(${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)产生 378 nm 附近强吸收, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g + {}^4A_{1g}$ 跃迁产生 420 nm 附近吸收, 在部分天然样品中出现 395 nm 吸收, 也归属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移^[5]。823 nm 附近出现的弱宽吸收带归属于 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 电荷转移, 证明 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ 存在, 分析认为由 Fe_6^{3+} 离子类质同象替代 Al—O 八面体中的 Al^{3+} 发生的 ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ 跃迁引起的。

还原和氧化气氛中的热处理绿柱石样品紫外可见光吸收光谱与天然样品相比, 紫外-可见光区归属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移的吸收峰谷向紫外区方向迁移形成 322 nm 吸收峰, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 跃迁向紫区偏移产生 370 nm 附近吸收峰, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g + {}^4A_{1g}$ 跃迁向红区偏移产生 427 nm 附近吸收峰, 说明 Fe^{3+} 禁戒跃迁减弱, 导致样品黄色调消失。红区 823 nm 附近的宽吸收带(指示 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$)明显增强且向可见光区偏移, 这也是黄绿色绿柱石在热处理后呈现蓝色调的原因之一^[2]。

2.7 电子自旋共振波谱(EPR)

2 000~5 000 G 段, 天然绿黄色绿柱石样品在电磁波作用下仅可识别出 Al—O 八面体和结构通道中的 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 以及 OH 自由基的叠加共振谱线^[4], 见图 5(a, b)。归属于 $g=2.384\sim 1.710$ 的 5 条不等距峰表明, 八面体对称位中的 Al^{3+} 的位置被 Fe_6^{3+} 替换, 与之接近的不对称单线谱峰($g=2.001$)代表绿柱石结构通道中也出现 Fe^{3+} ^[4, 12], 归属于 $g \approx 2.0$ 的 6 条等距超精细组峰表明 Mn^{2+} 也存在于 Al—O 八面体位中^[13]。

3 结 论

(1) 还原和氧化气氛中加热绿黄色绿柱石均可获得浅蓝色海蓝宝石, 300~550 °C 连续阶段性加热样品颜色依次呈浅绿色、淡黄绿色、浅黄色、淡蓝色和浅蓝色, 550~600 °C 褪色为淡蓝色, 最佳颜色出现在 500~550 °C。

(2) 热处理样品结构通道中的 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 导致

$\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移强度减弱与加热失水行为导致的结构水弯曲振动减弱有关。结合 EPR 谱学特征与标准绿柱石红外吸收光谱特征证实 Mn^{2+} 以类质同象替代的方式存在于 Al—O 八面体结构中。

(3) 热处理后, $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移引起的 Fe_6^{3+} 禁戒跃迁减弱导致样品黄色调消失; 同时, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 电荷转移所形成的红区 823 nm 附近的宽吸收带(指示 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$) 明显增强且向可见光区偏移, 样品蓝色调增强。

References

- [1] YUE Su-wei(岳素伟). Gems Deposit and Resources(宝玉石矿床与资源). Guangzhou: South China University of Technology Press(广州: 华南理工大学出版社), 2018. 178.
- [2] Viana R R, Da Costa G M, De Grave E, et al. Physics & Chemistry of Minerals, 2002, 29(1): 78.
- [3] LI Xiang-qi, YUAN Kui-rong(李湘祁, 袁奎荣). Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石), 1999, 19(4): 1.
- [4] Fridrichová, Jana, Bacik, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 2015, 42(4): 287.
- [5] Yu X, Hu D, Niu X, et al. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2017, 69(4): 704.
- [6] DONG Xue, QI Li-jian, ZHOU Zheng-yu, et al(董雪, 亓利剑, 周征宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(2): 517.
- [7] GUO Xue-fei, ZHU Xi, ZU En-dong(郭雪飞, 朱曦, 祖恩东). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2018, 37(7): 2270.
- [8] QIAO Xin, ZHOU Zheng-yu, NONG Pei-zhen, et al(乔鑫, 周征宇, 农佩臻, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2019, 38(2): 169.
- [9] Mashkovtsev R I, Thomas V G, Fursenko D A, et al. American Mineralogist, 2016, 101(1): 175.
- [10] QU Meng(曲梦). Mineralogical and Gemological Study of Aquamarine From Keketuohai in Aletai of Xinjiang. (新疆阿尔泰可可托海海蓝宝石的矿物学研究). Beijing: China University of Geosciences(Beijing)(北京: 中国地质大学(北京)), 2014. 24.
- [11] Shakurov G S, Khaibullin R I, Tomas V G, et al. Physics of the Solid State, 2017, 59(8): 1600.
- [12] QI Li-jian, ZHAO Bo-wen, ZHOU Zheng-yu, et al(亓利剑, 招博文, 周征宇, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2012, 39(S1): 103.
- [13] Srisittipokakun N, Kedkaew C, Kaewkhao J, et al. Kasetsart Journal-Natural Science, 2009, 43(5): 360.

Spectroscopic Characteristics and Coloring Mechanism of Greenish-Yellow Beryl Under Heating Treatment

YAN Xiao-xu^{1, 2}, WANG Pei-lian¹, YUE Su-wei^{1, 2*}

1. School of Jewelry, Guangzhou College South China University of Technology, Guangzhou 510800, China

2. Institute of Jewelry, Guangzhou College South China University of Technology, Guangzhou 510800, China

Abstract Beryl group belongs to the hexagonal system and contains a series of beryllium-aluminosilicate minerals. Beryl gems normally show various colors, due to the occurrence of different trace elements. Greenish-yellow beryl and aquamarine are usually colored by iron ions in different valence states. Fe^{3+} and Fe^{2+} may occupy tetrahedral position (Fe_4^{2+}), octahedral position (Fe_6^{3+}) and crystalline channel ($[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{2+}$). Light blue aquamarine can be obtained by heating treatment of greenish-yellow beryl: (1) in 300~550 °C step heating-treatment experiments, the color of samples changes successively from light green, pale yellowish-green, through light yellow, pale blue to light blue; (2) the color turns into pale blue in 550~600 °C; (3) desirable color modification occurs in 500~550 °C. Mid FT-IR, UV-Vis and EPR spectroscopic analyses were conducted on beryl samples before and after heating treatment. The mid-FT-IR spectra of heated and unheated samples show similar molecular vibration spectroscopy characteristics. The absorption peaks in the region of 1 250~600 cm^{-1} which correlate to the typical vibration of $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ group shift to the direction of low wave number, along with the reduction of absorption intensity, indicating changes in $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ charge transfer and the bending vibration of the structural water during heating: (1) the weakening of $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ charge transfer was caused by the reduction of Fe^{3+} in the structural channel; (2) the weakening of bending vibration of structural water was caused by the water loss in heating treatment. The UV-Vis spectra show that same

characteristics in both reductive and oxidative environment. However, there are some changes indicating the weakening of Fe^{3+} forbidden transition which leads to the disappearance of yellow color compared to unheated samples; (1) the absorption peak which attributed to $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge transfer shifts towards the ultraviolet-light region and forms 322 nm absorption; (2) ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ transfer shifts towards violet-light region and form 370 nm absorption; (3) ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g + {}^4A_{1g}$ transfer shifts towards red-light region and form 427 nm absorption. Also, a wide absorption band near 823 nm was enhanced and shifted towards the visible-light region indicating a content increase of Fe^{2+} in structural channels which led the appearance of blue color. The ESR spectrum of natural greenish yellow beryl shows that Fe^{3+} , Mn^{2+} and OH radical exist both in Al—O octahedron and structural channels. Following conclusions can be drawn from combined UV-Vis spectra: (1) Fe^{3+} in structural channels has been reduced to Fe^{2+} in heating treatment; (2) the forbidden transition of Fe^{3+} in Al—O octahedron is weakened during heating treatment; (3) the blue color acquired from heating treatment is caused by a combination of the above two changes in beryl crystals.

Keywords Greenish-yellow beryl; Heating treatment; Spectroscopic characteristics

(Received Sep. 29, 2019; accepted Feb. 4, 2020)

* Corresponding author