

变色石榴石的紫外-可见吸收光谱与3D荧光光谱研究

刘翠红¹, 陈超洋¹, 邵天¹, 李志彬², 沈锡田^{1*}

1. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083

摘要 变色石榴石是众多石榴石族矿物中的一种特殊品种, 通常为含微量 Cr 和 V 的镁铝—锰铝榴石。国内少有人研究, 国外主要研究变色石榴石的紫外可见吸收光谱与颜色计算, 但未见具红色荧光变色石榴石的相关报道, 缺乏荧光光谱研究。本次研究对象为一颗产自坦桑尼亚 Uмба 地区的变色石榴石, 具明显的变色效应, 且在长波紫外荧光灯下发出红色荧光。通过化学成分测试与光谱测试来详细探讨其变色效应及荧光机制。采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)确定该变色石榴石为镁铝榴石与锰铝榴石的类质同象替代中间产物, 含有 Cr, V 和 Fe 等微量元素, 其平均端元组分为 Prp_{46.28} Sps_{38.40} Grs_{13.57} Alm_{2.33} Uvt_{0.35}。紫外-可见吸收光谱中蓝紫区 409, 422, 430 和 486 nm 处的强吸收尖峰为 Mn²⁺ 的自旋禁阻跃迁造成, 459 和 503 nm 的弱吸收峰则与 Fe²⁺ 有关, 黄区以 571 nm 为中心的宽缓吸收带由 Cr³⁺ 和 V³⁺ 的自旋允许跃迁共同造成。Cr 和 V 是产生变色效应的主要原因。蓝紫区和橙黄区的强吸收, 导致两个“透射窗”绿光区与红区的透过率相当, 从而使石榴石产生变色效应: 日光灯下为黄绿色, 白炽灯下呈紫红色。3D 荧光光谱中 690 nm 处的发射峰为 Cr³⁺ 的多重禁阻跃迁²E_g→⁴A_{2g}所致, 两侧的 678 和 704.5 nm 的荧光峰也为 Cr³⁺ 所致。可见光中用紫光(400~440 nm)和黄光(550~600 nm)最能激发出样品的红色荧光, 这与 Cr³⁺ 的两个自旋允许跃迁(⁴A_{2g}→⁴T_{1g}和⁴A_{2g}→⁴T_{2g})对应的吸收宽带有关。当光源的能量正好能允许这两个吸收跃迁发生时, 电子吸收能量从基态跃迁至这两个激发态, 然后再从最低激发态²E_g回到基态发射荧光, 此时的荧光产额最强。相比于前人研究中的变色石榴石, 本文样品中的 Fe²⁺ 含量较低(<0.3 Wt%), Fe²⁺ 具有荧光猝灭的作用, 因而推测 Cr 高 Fe 低是本文变色石榴石能够被激发出红色荧光的主要原因。目前国内还没有关于天然变色石榴石的荧光研究, 这为日后进一步研究石榴石的荧光提供了谱学依据与理论基础。

关键词 变色石榴石; 镁铝—锰铝榴石; 红色荧光; 荧光机制

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2148-05

引言

在宝石学中, 变色效应是指宝石矿物的颜色随入射光波长改变而改变的现象, 观察宝石变色效应的入射光源通常为白炽灯与日光灯^[1]。具变色效应的宝石品种有变石, 含 Cr 与 V 的尖晶石、刚玉、碧玺、石榴石, 以及含稀土元素的萤石等。微量杂质元素不仅对宝石的颜色有贡献, 还会引起一些宝石在特定光源的激发下产生荧光, 如红宝石与尖晶石中的红色荧光为 Cr³⁺ 所致, 方解石中的橙色荧光由 Mn²⁺ 所致, 以及磷灰石中的荧光为稀土元素所致^[2]。石榴石中因存在广泛的类质同象替代而种类繁多, 但具变色效应的品种较

少。具明显变色效应的石榴石可从紫色、蓝色、绿色(日光灯下)分别变为红色、粉色和紫色(白炽灯下)。前人的研究中根据化学成分可将变色石榴石分为两类: 一种是高 Cr(>3 Wt%)的镁铝榴石; 另一种是同时含 Cr 和 V(>1 Wt%)的镁铝—锰铝榴石混合端元, 并含有少量钙铝榴石和铁铝榴石端元组分^[3-5]。第二类变色石榴石较为常见, 锰铝榴石含量在 30%~60% 不等, 产地有斯里兰卡、坦桑尼亚、马达加斯加和阿富汗等^[6], 本文的变色石榴石就产自坦桑尼亚。

近三十年来, 前人对不同产地的变色石榴石的化学成分和光谱特征都做了较为详细的研究, 但缺少荧光光谱数据。Karl Schmetzer 等^[4, 6]多次研究马达加斯加的变色石榴石, 结果表明它们均属于镁铝榴石和锰铝榴石的类质同象替代中

收稿日期: 2019-06-21, 修订日期: 2019-10-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403)资助

作者简介: 刘翠红, 女, 1995年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 1843829595@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: ahshen@foxmail.com

间产物, Cr 和 V 造成其变色效应, V 含量高者(0.89~1.25 Wt%)还能产生如变色石般的变色效果:日光灯下呈蓝绿色,白炽灯下为紫红色。Sun^[3]等对坦桑尼亚的变色石榴石进行了光谱学与色度学定量计算,计算出不同厚度的样品在不同光源下的颜色参数以及对应的紫外可见吸收光谱。Sun^[8]等还报道了一批斯里兰卡的含有很高钙铝石榴石组分(16%~20%)的变色镁铝-锰铝石榴石,它们在日光灯下为黄绿色,白炽灯下为橙棕色。Williams Care^[9]等提到坦桑尼亚林迪地区产的镁铝-锰铝石榴石有弱红色荧光,但是作者并没有解释荧光产生的原因。除此之外,所有报道过的变色石榴石在紫外荧光灯下都表现为荧光惰性。

而本文的变色石榴石在长波紫外灯下具有明显红色荧光,这是前人没有研究过的。利用常规宝石学仪器、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪、紫外可见分光光度计和荧光光谱仪获得该变色石榴石样品的化学成分与光谱学特征,详细探讨其变色效应及荧光机理,为天然变色石榴石的荧光研究提供谱学依据与理论基础。

1 实验部分

1.1 样品

测试样品为一颗产自坦桑尼亚东北部 Umba 地区的刻面型变色石榴石成品,具明显的变色效应:日光灯下黄绿色,白炽灯下为紫粉色(图 1)。该样品重 1.38ct,静水称重测得其相对密度为 3.82,折射率 1.746;偏光镜下表现为异常双折射,滤色镜下变红,长波紫外荧光灯下具有明显的红色荧光。

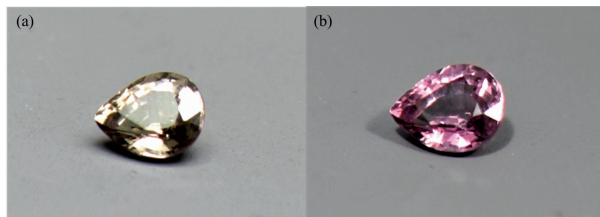


图 1 石榴石的变色效应

(a): D65 光源下黄绿色; (b): 白炽灯下紫粉色

Fig. 1 Garnet's color change effect from greenish-yellow (a) to purplish-pink (b)

1.2 测试方法

常规宝石学测试包括显微观察与拍照、折射率与相对密

度测定、长短波下的紫外荧光灯观察等一系列测试。

紫外-可见吸收光谱测试使用 PerkinElmer 公司的 Lambda 650s 紫外可见分光光度计。测试条件:采用透射法,测量范围 350~800 nm,数据间隔 1 nm,扫描速度 267 nm·min⁻¹,纵坐标用吸光度(A)表示。

3D 荧光光谱采用 JASCO(日本分光株式会社)的 FP-8500 荧光光谱仪测得。测试条件:测试模式 Emission,狭缝宽度 2.5 nm,响应时间 0.5 s,探测器灵敏度 High;激发光源波长范围 300~670 nm,数据间隔 5 nm;发射光谱测试范围 580~750 nm,数据间隔 0.5 nm,扫描速度 1 000 nm·min⁻¹。

LA-ICP-MS 测试采用 Agilent7900 型激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪,激光剥蚀系统为配套的 GeolasPro,激光波长为 193 nm。测试条件:载气为氩气,激光束斑直径 44 μm,激光频率 5 Hz,能量密度 5.5 J·cm⁻²。使用 ICPMSDataCal 软件处理原始数据,采用多外标无内标的校正方法进行定量计算^[10],将 Si²⁹ 选作归一化元素;外标物质为玻璃标准样品: BHVO-2G, BCR-2G, BIR-1G 和 NIST610。

所有宝石学和光谱学测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院实验室完成,化学成分测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

石榴石族矿物的化学通式为 A₃B₂(SiO₄)₃, A 位置由二价阳离子占据,如 Mg²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺; B 位置由三价阳离子占据,有 Al³⁺, Cr³⁺ 和 Fe³⁺ 等^[11]。根据晶格阳离子的类型与半径大小,可将石榴石分为铝质系列和钙质系列两大类。对该变色石榴石进行 LA-ICP-MS 测试,其化学成分如表 1 所示,除钙元素的含量误差较高为 2.1%,其余元素的含量误差都在 1% 以下。根据化学成分百分含量,计算得到石榴石的矿物组分为 46.28% 镁铝石榴石+38.40% 锰铝石榴石+13.57% 钙铝石榴石+2.33% 铁铝石榴石+0.35% 铬铝石榴石,其晶体结构化学式为 (Mg_{1.388} Mn_{1.152} Ca_{0.418} Fe_{0.070}) (Al_{1.926} Cr_{0.008}) Si_{3.032} O₁₂。由此说明该变色石榴石主要为镁铝-锰铝石榴石混合端元并含有较高的钙铝石榴石组分。另外,本文样品中 V 和 Fe 的含量均低于前人研究,前人研究中 V 和 Fe 的含量分别为 0.3~1.6 Wt% 和 2.1~3.7 Wt%^[3-4, 6, 12]。

表 1 变色石榴石中的主要元素含量(Wt%)

Table 1 Major element content of color-change garnet (Wt%)

	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO _T	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Total
Gbs2	12.469	18.209	5.229	21.884	40.593	1.120	0.180	0.129	0.054	99.47
误差	0.097	0.000 3	0.116	0.154	0.279	0.003	0	0.000 4	0.003	

2.2 紫外-可见吸收光谱特征与变色效应机理

样品的紫外-可见吸收光谱中存在两个明显的吸收区域(图 2):强且窄的蓝紫区(400~440 nm)和以 571 nm 为中心的黄绿-橙黄区(580~620 nm)宽缓吸收带。其中蓝紫区

409, 422, 430 和 486 nm 处的吸收峰为 Mn²⁺ 的自旋禁阻跃迁所致; 459 和 503 nm 的吸收峰则由 Fe²⁺ 的自旋禁阻跃迁造成, Mn²⁺ 对 459 nm 处的吸收峰也有贡献; 橙黄区 571 nm 处宽且强的吸收带由 Cr³⁺ 和 V³⁺ 的自旋允许跃迁共同造

成^[3, 5]。

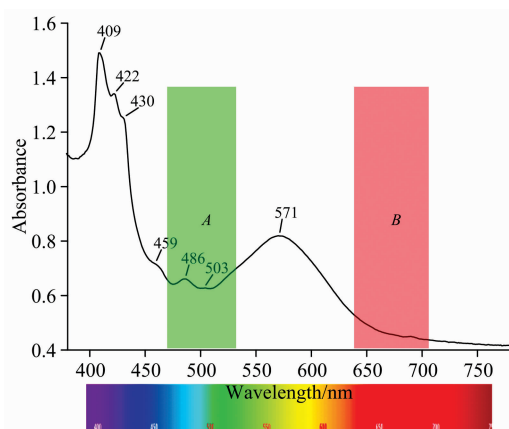


图 2 变色石榴石的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectrum of the color-change garnet

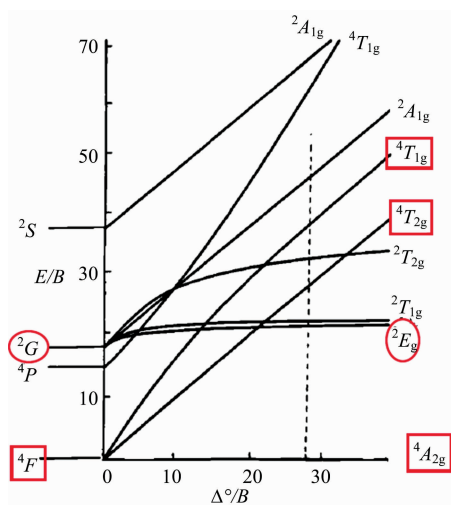


图 3 Cr^{3+} 在八面体场中的能级分裂^[13]

Fig. 3 Energy level diagram for Cr^{3+} in octahedral coordination^[13]

两个透射区 A(绿光 500 nm)和 B(红光 675 nm)的透过率相当,导致了宝石的颜色由外部光源决定,即产生如下变色效应:日光灯(色温 6 500 K)中高能量的蓝绿光成分偏多,宝石吸收掉蓝光和橙黄光后透过绿光和部分红光,又因人眼对绿光较敏感,最终在日光灯下观察到样品为黄绿色。白炽灯(色温 3 000 K)中含有较多的低能量红光成分,导致样品选择性吸收后透过更多的红光成分掩盖了绿光,红光主导叠加少量透过的紫光因而观察到样品呈现紫红色。

凡具变色效应的宝石,它们的吸收光谱都具有相似的特征,即在蓝紫区和橙黄区存在强吸收,且橙黄区的吸收宽带中心必须在 562~578 nm 范围内才会产生变色效应^[13]。前人研究均表明 Cr 和 V 是造成变色效应的主要因素,随着 V 含量的增加,黄绿区的吸收峰会呈现红移,从而调节宝石的变色效果^[13-14]。

Cr^{3+} 在石榴石晶体中主要占据 B 位,在八面体场作用下它们的 d 轨道发生能级分裂,能量低的 d 轨道电子吸收一定

能量跃迁至高能量 d 轨道上。 Cr^{3+} 的特征光谱主要由⁴F 谱项分裂的能级之间跃迁产生^[13](图 3),其中⁴A_{2g}为基态,⁴T_{1g}和⁴T_{2g}为激发态,⁴A_{2g}→⁴T_{2g}跃迁对应的吸收宽带位于黄区。 V^{3+} (3d²)具有与 Cr^{3+} (3d³)相似的能级图和吸收光谱,其基谱项³F 在八面体场的作用下分裂成³A_{2g},³T_{2g},³T_{1g}三个能级,从基态³T_{1g}跃迁至激发态³T_{2g}产生的宽吸收带也位于黄区^[13]。因而 Cr 和 V 是黄绿区吸收带的主要归因,即是石榴石产生变色效应的主要原因。

2.3 3D 荧光光谱特征与荧光机制探讨

从光谱中可以看出,样品的红色荧光存在两个最佳激发光源(图 4):一个是位于 400~440 nm 的紫光,另一个是 550~600 nm 波段的黄光。发射光谱中主要表现为 690 nm 处的荧光峰,它由 Cr^{3+} 的多重禁阻跃迁²E_g→⁴A_{2g}造成^[2, 15];两侧的 678 和 704.5 nm 荧光峰也跟 Cr^{3+} 有关(图 4)。

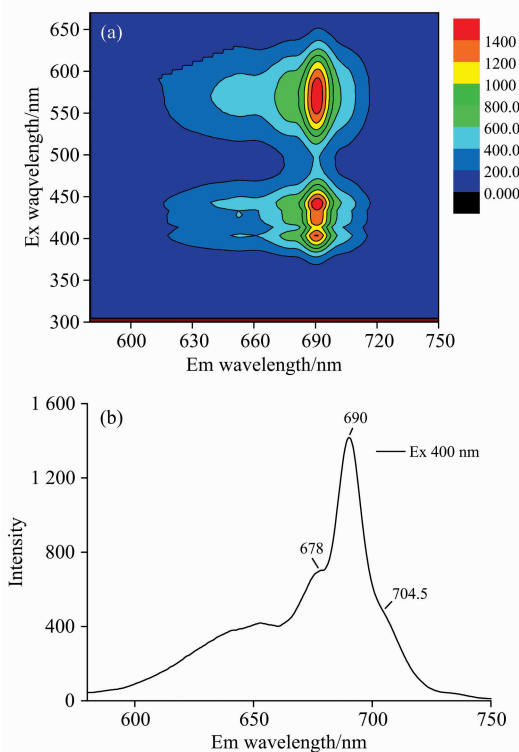


图 4 变色石榴石的 3D 荧光光谱

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectra of color-change garnet

之所以存在两个有效的激发波段,这与 Cr^{3+} 的两个自旋允许吸收跃迁有关,紫光区的吸收由⁴A_{2g}→⁴T_{1g}造成,黄区的吸收为⁴A_{2g}→⁴T_{2g}所致^[15]。石榴石中 Cr^{3+} 替代 Al^{3+} 占据八面体中心且处于八面体强场,激发态能级²E_g低于⁴T_{2g}(图 3),电子吸收能量从基态⁴A_{2g}跃迁至激发态⁴T_{1g}或⁴T_{2g}后,通过振动弛豫或其他无辐射跃迁到达最低激发态²E_g能级,然后从²E_g回到基态发射荧光^[15]。当光源的能量正好能允许这两个吸收跃迁发生时,此时的荧光产额最强。在实验室观察到的现象也是如此:样品在长波紫外荧光灯(波长 365 nm)下发出弱红色荧光[图 5(a)],而在蓝色激光笔(波长 404

nm)照射下发出强红色荧光[图 5(b)]。说明蓝光比紫外光的激发效率更高。

另外,在变色石榴石的发射光谱中只观察到了一条 R-line (690 nm),之所以没有像 Cr^{3+} 在红宝石中那样产生 R_1 和 R_2 lines,是因为在低对称环境中(红宝石晶体结构中的八面体扭曲程度更大,呈三方畸变^[13]),最低激发态 2E_g 能级因自旋轨道耦合作用才会进一步分裂成两个次能级 ${}^2\bar{A}_g$ 和 \bar{E}_g , ${}^2\bar{A}_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 与 $\bar{E}_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 分别造成红宝石中的 R_1 (692 nm) 与 R_2 (694 nm) lines^[2, 13, 15]。

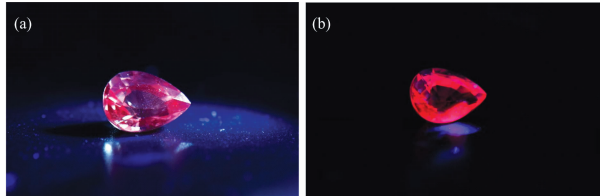


图 5 变色石榴石的红色荧光

(a): 长波紫外荧光灯下; (b): 蓝色激光笔照射

Fig. 5 Red fluorescence of color-change garnet

(a): Longwave ultraviolet radiation; (b): Blue laser light

前人研究表明, Cr^{3+} 是许多宝石矿物的发光中心,而 Fe^{2+} 是荧光猝灭剂^[15]。大多数变色石榴石为荧光惰性是因为 Fe^{2+} 含量较高, Cr^{3+} 中电子吸收能量跃迁至高能级后,发生非辐射能量转换,将能量转移到 Fe^{2+} 能级中,消除了 Cr 电子的荧光发射这一过程^[2, 15]。相比于此前报道过的变色石

榴石,本文样品中的 Fe 含量较低,因而推测 Cr 高 Fe 低是本文样品能够被激发出红色荧光的主要原因。

3 结 论

(1)化学成分测试表明变色石榴石为镁铝榴石和锰铝榴石类质同象替代中间产物,并含有较高的钙铝榴石端元组分,微量元素有 Cr, V, Fe 和 Ti 等。

(2)V 和 Cr 是造成变色效应的主要因素。紫外可见吸收光谱中蓝紫区的多个吸收尖峰由 Mn^{2+} 造成,橙黄区的宽缓吸收带由 Cr^{3+} 和 V^{3+} 共同造成。光谱中绿区和红区的透过率相当,因此外部光源决定样变色石榴石的颜色:白炽灯下为紫粉色,日光下绿黄色。

(3)发射光谱中 690 nm 处的红色荧光峰为 Cr^{3+} 的多重禁阻跃迁 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 造成。可见光中用紫光(400~440 nm)和黄光(550~600 nm)最能激发出样品的红色荧光,这分别对应于 Cr^{3+} 的两个自旋允许吸收跃迁 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ 和 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$,此时的荧光产额最强。

(4)通过对该变色石榴石样品进行化学成分与光谱学研究,详细探讨了其变色效应及荧光机理,为天然变色石榴石的荧光研究提供了谱学依据与理论基础,同时也丰富了石榴石族中特殊品种的谱学数据。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石成分及光谱分析室的徐行和刘佳老师在实验测试过程中提供的系列帮助。

References

- [1] Gubelin E, Schmetzer K. *Gems & Gemology*, 1982, 18(4): 197.
- [2] Gaft M, Reisfeld R, Panczer G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Second Edition ed. Switzerland: Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [3] Sun Z, Palke A C, Renfro N. *Gems & Gemology*, 2015, 51(4): 348.
- [4] Schmetzer K, Hainschwang T, Bernhardt H, et al. *Gems & Gemology*, 2002, 38(2): 148.
- [5] Bernhardt K S, Bernhardt H. *Gem & Gemology*, 1999, 35(4): 196.
- [6] Schmetzer K, Bernhardt H J, Bosshart G, et al. *The Journal of Gemmology*, 2009, 31(5-8): 235.
- [7] O'Donoghue M. *Gems*. Sixth Edition ed. Great Britian: Butterworth-Heinemann, 2006.
- [8] Sun Z, Moyal J. *Gems & Gemology*, 2017, 53(1): 137.
- [9] Williams C, Williams B. *Hands-on Gemmology*, 2013.
- [10] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. *Chemical Geology*, 2008, 257: 34.
- [11] Novak G A, Gibbs G V. *The American Mineralogist*, 1971, 56.
- [12] SHEN Yan-ao, YE Peng(沈雁翱, 叶 鹏). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2018, 20(2): 17.
- [13] Schiffer V V. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979.
- [14] Burns R G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [15] LI Li-ping, YE Dong(李立平, 业 冬). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2003, 5(4): 17.

UV-Vis Absorption Spectra and 3D Fluorescence Spectra Study of Color-Change Garnet with Red Fluorescence

LIU Cui-hong¹, CHEN Chao-yang¹, SHAO Tian¹, LI Zhi-bin², Andy Hsitiesh Shen^{1*}

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract Color-change garnet is a special variety in the garnet group, usually belongs to pyrope-spessartine solid-solution series and contains a trace of Cr and Fe. Few people have studied it in China, and no color-change garnets with obvious red fluorescence under ultraviolet radiation have been reported at home and abroad. A color-change garnet with red fluorescence from the Umba region of Tanzania was studied by chemical and spectral tests. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry was used to study sample's chemical properties. The result shows that this color-change garnet belongs to the pyrope-spessartine solid-solution series and contains a certain amount of grossular end-member, with some trace elements of Cr, V, Fe. The average composition of it is $\text{Prp}_{16.28}\text{Sp}_{38.40}\text{Grs}_{13.57}\text{Alm}_{2.33}\text{Uvt}_{0.35}$. In ultraviolet-visible absorption spectrum, sharp absorption peaks at 409, 422, 430 and 486 nm are assigned to the spin-forbidden transition of Mn^{2+} , and additional peaks at 459, 503 nm is caused by Fe^{2+} , the broad absorption band peaked at 571 nm in the yellow region which is responsible for the color-change effect is attributed to the spin-allowed transition of Cr^{3+} and V^{3+} together. Two absorption maxima in violet-blue and yellow-orange regions and comparably equal transmittance of green and red light cause the color change effect, garnet appears greenish-yellow in day light and becomes purplish-pink under incandescent light. The emission peak at 690 nm in the fluorescence spectrum is ascribed to the ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ multiplicity-transition of Cr^{3+} . And red fluorescence is most excited by violet light (400~440 nm) and yellow light (500~560 nm), that correspond to absorption bands caused by two spin-allowed transitions of Cr^{3+} , ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ respectively. Compared with other color-changing garnets in previous studies, this sample contains lower Fe^{2+} . It is speculated that high Cr and low Fe makes the color-change garnet can be excited to red fluorescence under ultraviolet radiation. The detailed spectra study of color-change garnet with red fluorescence and discussion on of its color-change effect and fluorescence mechanism provide spectral data and theoretical basis for further research on special garnets' fluorescence in the future.

Keywords Color-change garnet; Pyrope-spessartine; Red fluorescence; Fluorescence mechanism

(Received Jun. 21, 2019; accepted Oct. 30, 2019)

* Corresponding author