

# 光致变色天然白色方钠石宝石学和光谱学特征探究

刘晓旭<sup>1</sup>, 岳素伟<sup>1, 2\*</sup>, 苏绿曼<sup>1</sup>, 王志文<sup>1</sup>

1. 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** 方钠石为似长石类矿物, 常作为无机光致变色材料广泛应用于建筑、照明和放射量测定等领域。高品质方钠石宝石以其迷人的光致变色效应为大众熟知, 并得到消费者认可, 价格也不断攀升。因天然宝石级方钠石的宝石学特征和光致变色机理研究较薄弱, 为鉴定提供理论依据并探究其变色机制, 特选取具光致变色效应的天然白色方钠石分别进行 UVA(365nm)和 UVC(254 nm)紫外光致变色实验, 并结合傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)和电子顺磁共振波谱(EPR), 探讨其光致变色机理。紫外光辐照实验显示, 天然白色方钠石具有橙粉色-橙红色荧光, 受 UVA 紫外光辐照 5 分钟变为紫红色, 可维持 1~2 min, 使用白光(700~400 nm)照射可以快速褪至初始白色; 受 UVC 紫外光辐照, 紫色调浓度持续加深且产生持久稳定的光致变色; 初始白色样品紫外荧光强度明显强于光致变色后紫红色样品。FTIR 吸收光谱指示, 5 250  $\text{cm}^{-1}$  处强吸收峰归属于  $\text{H}_2\text{O}$  的弯曲振动与伸缩振动的组合吸收, 证实存在结晶水; 4 698 和 4 555  $\text{cm}^{-1}$  两处弱吸收峰与金属阳离子(M)和 O—H 相互吸引而成的面外弯曲振动  $\gamma(\text{M—OH})$  有关( $\text{M}=\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Al}^{3+}$ ); 1 002  $\text{cm}^{-1}$  处强吸收峰与标准方钠石吸收特征相比, 向高波数偏移约 20  $\text{cm}^{-1}$ , 指示硅氧四面体结构中  $\text{Al}^{\text{IV}}$  含量减少, 结合 EPR 波谱结果认为上述现象可能由  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{3+}$  替换  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{—O}$  四面体结构所致, 并分别形成以 3 511 G( $g=2.002$ )处为中心的多条超精细谱线及 3 573 G( $g=1.967$ )处单一谱线。UV-Vis 和 EPR 谱指示, 白色方钠石短波紫外产生持续光致变色产生的主要原因是, 因  $\text{S}_2^{2-}$  替代  $\text{Cl}^-$  导致体系存在部分 Cl 缺失(空位  $\text{V}_{\text{Cl}}$ )来平衡电价,  $\text{S}_2^{2-}$  受紫外线激发分解:  $\text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}_2^- + \text{e}^-$ ,  $\text{e}^-$  进入导带而被  $\text{V}_{\text{Cl}}$  捕获形成色心, 位于色心的电子转变为激发态而产生 539 nm 宽吸收带, 伴有向紫外区的拖尾增强吸收, 导致样品呈紫红色, EPR 3 480 G( $g=2.02$ )处单一谱峰可作为判别依据。

**关键词** 白色方钠石; 光致变色; 发光性; 电子顺磁共振波谱(EPR)

**中图分类号**: P575.4

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3936-06

## 引言

方钠石为似长石类矿物, 属架状硅酸盐亚类, 标准化学式  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , 铝氧四面体与硅氧四面体相互连结形成的立方-八面体空间(称方钠石笼)可填充小分子、非化学计量的盐类, 常被  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$  等离子替代形成晶格缺陷并在高能辐射(电子束,  $\gamma$  射线, X 射线和紫外光线)作用下产生不同色调的光致变色现象<sup>[1]</sup>。方钠石类矿物主要包括铍方钠石( $\text{Na}_8\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ )、方钠石( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ )和紫方钠

石( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{S})_2$ )等品种, 常作为无机光致变色材料广泛应用于建筑、照明和放射量测定等领域, 品质高者可作宝石<sup>[1-2]</sup>。白色方钠石、紫色方钠石和铍方钠石经紫外光辐照均显示弱橙红色紫外荧光和橙-紫红色的紫外光致变色现象, 长时间置于暗环境可褪色至初始状态, 是由方钠石晶格中  $\text{Cl}^-$  不同程度被  $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$  所致<sup>[3]</sup>。白色方钠石和紫色方钠石可显示出比铍方钠石更强的紫外荧光, 结合硫化物掺杂合成类似物的相关研究可知, 是由  $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$  类质同象替代  $\text{Cl}^-$  过程中因失去电子而形成的  $\text{S}_2^-/\text{S}^-$  所致<sup>[1]</sup>。合成方钠石光变性能的研究在光信息储存, 军事伪装, 建筑装潢等方面存在着巨大的国防和商业价值, 也为揭示天然方钠石类矿物

收稿日期: 2020-11-03, 修订日期: 2021-02-25

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)和广州城市理工学院优博项目(YB1700001), 广东省科技创新战略专项资金项目(pdjh2021b0676)和广州城市理工学院设计艺术学学科建设项目(Q190025)资助

作者简介: 刘旭, 1988 年生, 广州城市理工学院珠宝学院讲师 e-mail: yanxiaoxu@gcu.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: yuesuwei@gcu.edu.cn

的致色机理提供实验和理论基础。1969 年 Baerlocher 和 Meier 以四甲基铵离子为模板剂和结构导向剂合成出方钠石；同年 Williams 等通过固相反应直接合成出光致变色方钠石；2015 年 Norrbo 等宣布在无稀土和重金属元素掺杂的情况下合成出持续光致变色方钠石<sup>[4-6]</sup>。

随着高品质方钠石作为宝石出现在珠宝市场上，其光致变色效应逐渐为大众所知，也逐渐得到消费者认可，价格不断攀升<sup>[3, 7]</sup>。然而，宝石级天然方钠石的宝石学特征及光致变色成因的研究却相对匮乏， $S_2^{2-}/S^{2-}$  在白色方钠石的紫外荧光、磷光及光致变色现象中的致色机理亦缺乏合理的解释。

在前人工作基础上，对具光致变色的宝石级白色方钠石分别进行 UVA(365 nm) 和 UVC(254 nm) 紫外光致变色实验，并结合傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)和电子顺磁共振波谱(EPR)，为其鉴定提供理论依据，同时探讨  $S_2^{2-}/S^{2-}$  在光致变色的产生机制。

表 1 天然白色方钠石的常规宝石学特征

Table 1 The standard characteristic of natural white sodalite

样品	重量/g	颜色	透明度	光泽	折射率	比重	紫外荧光	
							UVA	UVC
fn-01	0.29	白色	微透明	玻璃光泽	1.52(点测)	2.416	中等橙粉色	弱橙粉色
fn-02	0.32	白色	微透明	玻璃光泽	1.52(点测)	2.461	中等橙红色	弱橙红色
fn-03	0.52	白色	微透明	玻璃光泽	1.48(点测)	2.261	强橙粉色	中等橙粉色

## 1.2 光致变色现象

白色方钠石受 UVA 照射 5 min 变为紫红色并维持 1~2 min，色调浓度随紫外光照时间延长而持续加深，经白光 LED 或实验光纤灯近距离照射 10 s，样品褪至初始白色[图 1(a)]。采用 UVC 照射天然白色样品，紫红色调浓度持续加深且较为稳定，经白光 LED 灯照射也难以快速恢复至初始白色[图 1(a)]。天然和光致变色后样品经不同波段短暂紫外光照射表现为：UVA 下呈强至中的橙粉色-橙红色荧光[图 1(b)]，UVC 下呈中至弱的橙粉色-橙红色荧光[图 1(c)]。肉眼观察可知，样品 UVA 下紫外荧光均强于 UVC，初始白色样品紫外荧光明显强于光致变色后的紫红色方钠石[图 1(b, c)]。

## 1.3 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反射法(范围：2 000~400  $\text{cm}^{-1}$ )和透射法(范围：8 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$ )测试，分辨率：4  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数：32。采用广州标旗 GEM-3000 型紫外-可见分光光度计对样品进行测试，检测范围：200~1 100 nm，平滑宽度 3，电压 220 V，功率 250 W。红外光谱和紫外光谱测试，均在广州城市理工学院珠宝学院实验室完成。采用布鲁 EMXplus-10/12 型电子顺磁共振波谱仪进行实验测试，于广东工业大学分析检测中心完成，测试条件为室温，磁场范围(4 100±2 000) G，扫描时间为 120 s，工作频率为 9 838  $\text{Mc} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

## 2 谱学特征分析

### 2.1 红外光谱(FTIR)

样品 fn-02 中红外光谱显示  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  基团振动模式[图 2

## 1 实验部分

### 1.1 常规宝石学特征

选取抛光后的弧面白色方钠石 3 颗，按重量从小到大依次编号 fn-01, fn-02, fn-03。选择双波段紫外荧光灯和便携式双波段紫外荧光灯分别对样品进行 UVA(365 nm)和 UVC(254 nm)两个波数段照射，使样品快速变色，选择便携式白光 LED 灯和光纤灯使样品快速褪色，并记录颜色变化。

天然白色方钠石样品为微透明状集合体，玻璃光泽，具中等至弱的橙粉-橙红色荧光。样品平均比重为 2.38，略高于常见方钠石(2.25)；所测样品折射率为 1.52~1.48，高于常见方钠石(1.48)(表 1)。样品内部裂隙发育且常见固态矿物包裹体，具参差状断口。

(a)]，1 002  $\text{cm}^{-1}$  处强吸收峰归属于  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  基团不对称伸缩振动  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ ；734, 711 和 664  $\text{cm}^{-1}$  三处吸收峰归属于  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  对称伸缩振动  $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ <sup>[2]</sup>，另有观点<sup>[8]</sup> 认为 700~800  $\text{cm}^{-1}$  区间吸收峰由  $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$  基团振动引起；而 470 和 435  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰则归属于  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  面外弯曲振动  $\gamma[\text{O}-\text{Si}-\text{O}]$ <sup>[2, 9]</sup>。该样品近红外光谱主要显示  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  振动模式[图 2(b)]，7 033  $\text{cm}^{-1}$  弱吸收峰归属于  $\text{OH}^-$  的伸缩振动一级倍频吸收；6 950  $\text{cm}^{-1}$  弱吸收峰则归属于  $\text{OH}^-$  的伸缩振动一级倍频吸收；5 250  $\text{cm}^{-1}$  强吸收峰归属于  $\text{H}_2\text{O}$  的弯曲振动与伸缩振动的组合吸收，廖尚宜等<sup>[2]</sup> 认为 3 438 和 1 623  $\text{cm}^{-1}$  分别归属于  $\text{H}_2\text{O}$  的弯曲振动与伸缩振动，证实样品中有结晶水存在；4 698 和 4 555  $\text{cm}^{-1}$  位于 4 600~4 150  $\text{cm}^{-1}$  区间，与金属阳离子(M)和 O-H 相互吸引而成的面外弯曲振动  $\gamma(\text{M}-\text{OH})$  有关，其中 M 代表  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  等金属阳离子<sup>[10]</sup>。与方钠石标准中红外吸收特征<sup>[2, 8-10]</sup> 比较，所测样品中红外吸收峰出现 1~20  $\text{cm}^{-1}$  偏差，是由 Al 替代 Si 进入四面体引起结构畸变而导致振动偏移，1 200~800  $\text{cm}^{-1}$  波数区间的谱峰反映  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  基团不对称伸缩振动，随着硅氧四面体结构中  $\text{Al}^{\text{IV}}$  含量的减少区间内吸收峰向高波数方向迁移<sup>[8]</sup>。

### 2.2 紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)

天然和光致变色样品(fn-01)的紫外-可见光吸收光谱具有相同的吸收特征(图 3)。同一样品紫外光致变色后在紫外光区(400~200 nm)的吸收率明显高于其天然未辐照状态[图 3(a)]，指示白色方钠石对紫外光线吸收率随 UVA 辐照时间的增加而增强，具有很好的光致变色能力<sup>[11-12]</sup>。700~443 nm(1.8~2.8 eV)宽吸收带位于可见光区，由  $S_2^{2-}$  和  $S^{2-}$

占据方钠石晶格引起, 400 nm 附近肩吸收峰和 290~248 nm (4.3~5.0 eV) 吸收窄带由  $S_2^{2-} \rightarrow S_2^- + e^-$  引起, 333~298 nm (3.7~4.2 eV) 则由  $S^{2-} \rightarrow S^- + e^-$  引起, 吸收强度由强至弱依次为 UVC(10 min), UVA(10 min), UVC(5 min), UVA

(5 min) 和无辐射状态(图 3), 与肉眼观察白色方钠石颜色变化情况一致[图 1(a)]<sup>[5-6]</sup>。上述结果指示, 539 nm 中心吸收宽带为天然白色方钠石产生紫外光致变色效应的直接原因, 样品经 UVC 辐照形成的紫红色调浓度更高且更加稳定。

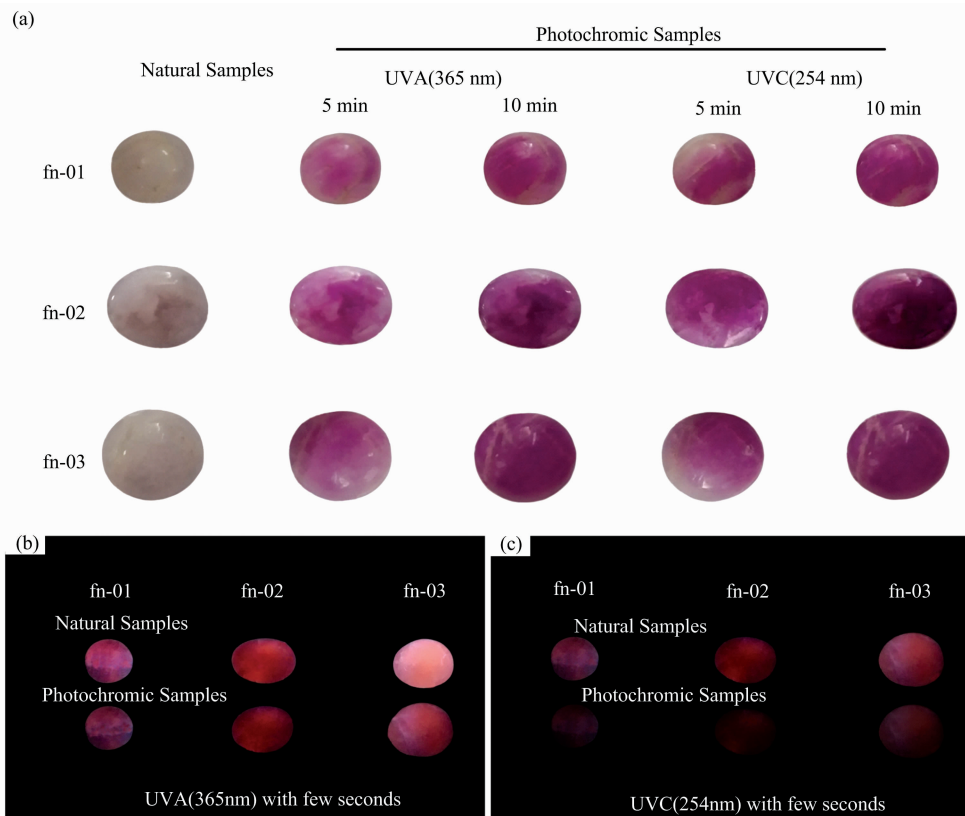


图 1 天然白色方钠石的光致变色和紫外荧光特征

Fig. 1 The photochromism and fluorescence characteristic of natural white sodalite

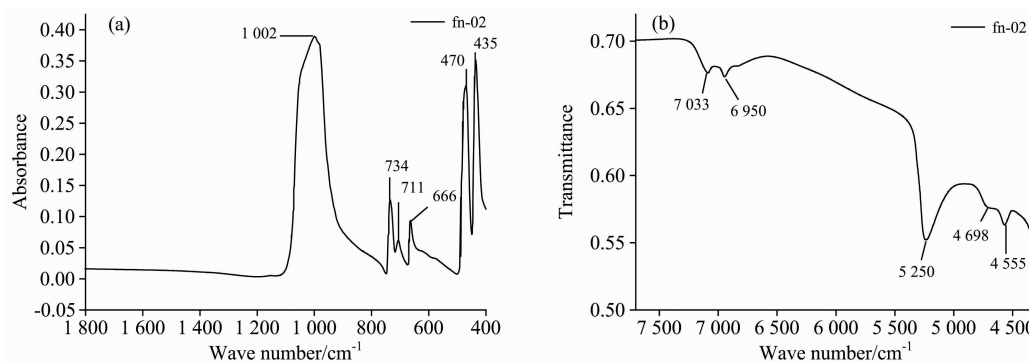


图 2 天然白色方钠石的中-近红外光谱特征

Fig. 2 FTIR characteristic of natural white sodalite

2.3 电子自旋共振波谱(EPR)

天然白色方钠石 EPR 波谱显示[图 4(a)], 3 399 G( $g=2.068$ )处表征指示  $S^{2-}$  替换方钠石笼中  $Cl^-$  形成  $V_{Cl}$ ,  $g=2.051$ ,  $g=2.020$  和  $g=1.996$  间隔 40~50 G 由  $S_2^{2-}$  和  $S^{2-}$  叠加形成<sup>[13]</sup>。经 UVA 辐照 10 min 后[图 4(b)], 3 399 G( $g=2.068$ )处谱线和 3 428 G( $g=2.051$ )两处谱线消失并在

3 447 G( $g=2.039$ )处形成单一谱线, 说明  $S^{2-}$  失去长波紫外光辐照由导带回归到激发态, 对样品致色贡献减弱<sup>[5]</sup>。经 UVC 辐照 10 min 后的样品 EPR 谱显示[图 4(c)],  $S^{2-}$  受能量激发处于满带状态, 3 480 G( $g=2.020$ )处单一谱峰由  $S_2^{2-}$  替代方钠石笼中  $Cl^-$  形成的  $V_{Cl}$  提供; 随着紫外光辐照后样品 EPR 谱线强度减弱, 以 3 511 G( $g=2.002$ )处为中心的多

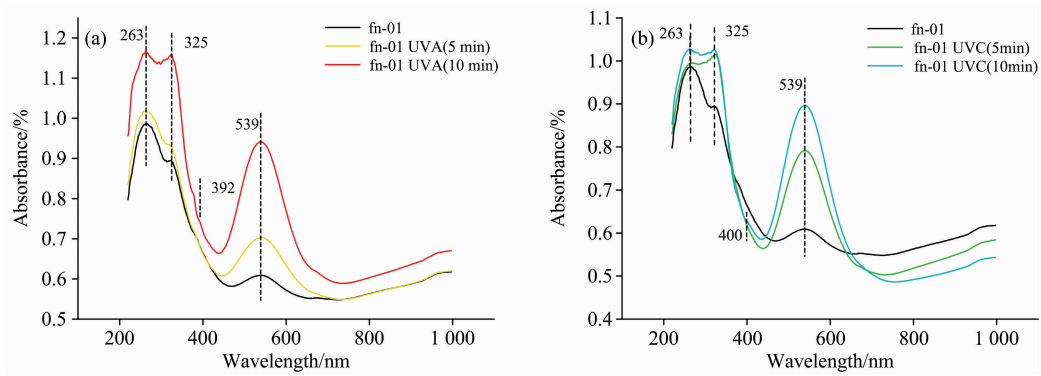


图 3 天然和紫外光致变色方钠石的紫外-可见光吸收光谱特征

Fig. 3 The comparison of UV-Vis spectra between natural samples and its tenebrescence state

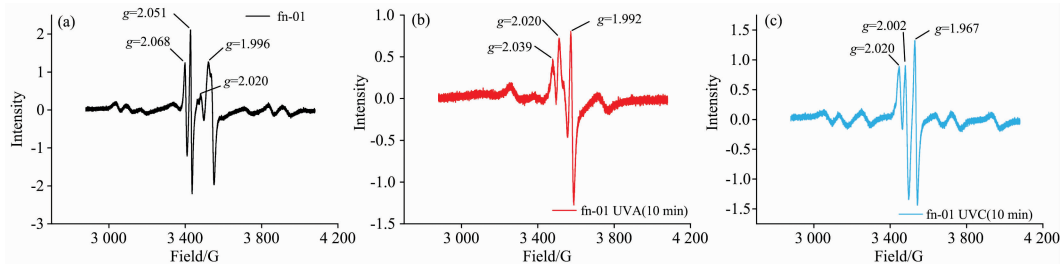


图 4 天然和紫外光致变色方钠石 EPR 波谱特征对比

Fig. 4 The comparison of EPR spectra between natural sample and its tenebrescence state

条超精细谱线显现, 由  $Mn^{2+}$  替换  $Al^{IV}-O$  四面体结构形成; 同时还检测到  $Ti^{3+}$  替换  $Al^{IV}-O$  和  $Si^{IV}-O$  四面体结构产生的 3 573 G ( $g=1.967$ ) 处单一谱峰<sup>[14]</sup>。

### 3 光致变色机理探讨

根据 UV-Vis 与 EPR 结果, 并结合前人对合成方钠石材料的研究, 发现方钠石荧光和光致变色机理可以利用能带理论得到较好的解释。

白色方钠石因含有  $S^{2-}$  和  $S_2^{2-}$  替代  $Cl^-$ , 必然存在部分 Cl 缺失(空位,  $V_{Cl}$ )来平衡电价, 此时  $S^{2-}$  和  $S_2^{2-}$  周围具有  $V_{Cl}$  而不稳定, 受到紫外光的辐照发生分解:  $S^{2-} \rightarrow S^- + e^-$  和  $S_2^{2-} \rightarrow S_2^- + e^-$ <sup>[14]</sup>, 电子受激发而进入导带。辐照停止后, 一部分电子返回到初始能级或附加能级, 以荧光形式释放; 一部分电子滞留于附加能级, 稍后返回至初始能级, 形成磷光; 还有部分电子, 在导带被  $V_{Cl}$  捕获形成色心, 即电子心或 F 心。

由于 UVA 和 UVC 的能量差异, 当 UVA 辐照时, 主要产生  $S^{2-} \rightarrow S^- + e^-$ , 只有很少一部分电子形成 F 心, 其余返回  $S^{2-}$  附加能级, 并释放荧光, 或被过渡能级储存, 随后形成磷光[图 5(a)]。正因形成色心较弱, 因此光致变色后极不稳定, 只能维持 1~2 min。

当 UVC 辐照时,  $S^{2-} \rightarrow S^- + e^-$  和  $S_2^{2-} \rightarrow S_2^- + e^-$  均会产生大量电子进入导带, 较多的电子被  $V_{Cl}$  捕获而形成 F 心, 光致变色较为稳定[图 5(b)]。因 UVC 能量较高, 受激发电子

多从  $S^{2-}$  和  $S_2^{2-}$  附加能级不断分解进入导带进而被  $V_{Cl}$  捕获并储存, 而从导带返回的电子较少, 和/或有部分电子回到附加能级时以较高能量的紫外线释放。因此, 短波紫外线下产生的荧光较长波弱。

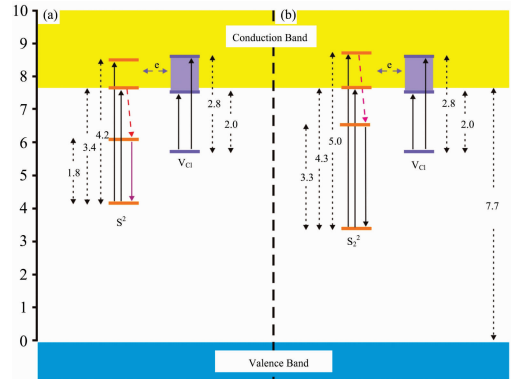


图 5 光致变色白色方钠石的能带跃迁机制 (据文献[14]修改)

Fig. 5 The band transition mechanism of tenebrescence of white sodalite (modified from Ref. [14])

白色方钠石本身存在由  $S_2^{2-} \rightarrow S_2^- + e^-$  所致 263 nm (290~248 nm) 吸收窄带与由  $S^{2-} \rightarrow S^- + e^-$  所致 325 nm (333~298 nm) 吸收窄带, 是对自然光中紫外线的吸收所致, 经过 UVA/UVC 辐照时, 随时间增长、辐照能量加大吸收依次增强是因为  $S^{2-} \rightarrow S^- + e^-$  与  $S_2^{2-} \rightarrow S_2^- + e^-$  不断增强所致<sup>[14]</sup>。

## 4 结 论

(1)白色方钠石受 UVC 辐照 10 min 后,紫色调浓度持续加深且变稳定,说明样品经短波紫外光辐照可产生稳定的光致变色,具有良好的观赏和应用价值。

(2)FTIR 光谱  $1\ 002\ \text{cm}^{-1}$  处强吸收峰与标准方钠石吸收特征相比向高波数方向偏移约  $20\ \text{cm}^{-1}$ , 指示硅氧四面体结

构中  $\text{Al}^{\text{IV}}$  含量减少,结合 EPR 波谱结果,认为是由  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{3+}$  替换  $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$  和  $\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O}$  四面体结构所致。

(3)天然白色方钠石中存在  $\text{V}_{\text{Cl}}$  色心吸收  $539\ \text{nm}$  ( $700\sim 443\ \text{nm}$ ) 可见光,加之紫外区的拖尾吸收,使得样品呈紫红色光致变色效应, $3\ 480\ \text{G}$  ( $g=2.020$ ) 处单一谱峰可作判别依据。因此,受紫外激发形成的  $\text{V}_{\text{Cl}}$  色心(F 心)是光致变色的主要原因。

## References

- [ 1 ] Gaft M, Panczer G, Nagli L, et al. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2009, 36: 127.
- [ 2 ] LIAO Shang-yi, PENG Ming-sheng, MENG Yu-fei(廖尚宜, 彭明生, 蒙宇飞). *Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石)*, 2005, 25(3): 75.
- [ 3 ] Kondo D, Beaton D. *Gems and Gemology*, 2009, 45(1): 38.
- [ 4 ] Baerlocher C, Meier W M. *Helvetica Chimica Acta*, 1969, 52(7): 1853.
- [ 5 ] Williams E F, Hodgson W G, Brinen J S. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969, 52(3): 139.
- [ 6 ] Norrbo I, Gluchowski P, Paturi P, et al. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54: 7717.
- [ 7 ] ZHAO Bo-wen, ZHI Ying-xue, LÜ Xiao-yu, et al(招博文, 支颖雪, 吕晓瑜, 等). *Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2018, 20(5): 1.
- [ 8 ] PAN Feng, YU Xue-hui, MO Xuan-xue, et al(潘峰, 喻学惠, 莫宣学, 等). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2009, 37(12): 2043.
- [ 9 ] HU Xiao-qiang, PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan, et al(胡小强, 彭同江, 孙红娟, 等). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*, 2016, 44(8): 1200.
- [ 10 ] GUO Xue-fei, SONG Hua-ling, LONG Quan-shu, et al(郭雪飞, 宋华玲, 龙泉树, 等). *Journal of Kunming University of Science and Technology • Natural Science Edition(昆明理工大学学报 • 自然科学版)*, 2019, 44(3): 28.
- [ 11 ] SUN Hong-juan, PENG Tong-jiang, LIU Hai-feng, et al(孙红娟, 彭同江, 刘海峰, 等). *China Powder Science and Technology(中国粉体技术)*, 2010, 16(6): 25.
- [ 12 ] Warner T E, Andersen J H. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2012, 39: 163.
- [ 13 ] WANG Jin-yu, FENG Liang-bo(王进玉, 冯良波). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 1994, 22(10): 1012.
- [ 14 ] Norrbo I, Gluchowski P, Hyppänen I, et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8: 11592.

# Gemological and Spectroscopic Characteristics of Natural White Sodalite With Tenebrescence

YAN Xiao-xu<sup>1</sup>, YUE Su-wei<sup>1,2\*</sup>, SU Lü-man<sup>1</sup>, WANG Zhi-wen<sup>1</sup>

1. School of Jewelry, Guangzhou City University of Technology, Guangzhou 510800, China

2. Institute of Jewelry, Guangzhou City University of Technology, Guangzhou 510800, China

**Abstract** Sodalite is a member of the feldspathoids, which is widely applied in the field of construction, illumination, and dosimetry. High-quality sodalite is known mainly as its tenebrescence under ultraviolet (UV) irradiation. This attracting optical phenomenon has been recognized by consumers, leading the price of sodalite soaring. For the lack of systematic research on gemstone sodalite, its gemological characteristics and mechanism of tenebrescence are investigated in this study. Photochromic white sodalites were selected in the research of tenebrescence under UV irradiation, respectively exposed to UVA (365 nm) and UVC (254 nm). The mechanism of tenebrescence was investigated by FTIR, UV-Vis, and EPR. The UV irradiation research showed: (1) natural white sodalite has an orangish-pink to orangish-red fluorescence, which might change into purplish-red for 1~2 min when exposed to UVA in 5 min, however, it could be removed by visible-light (700~400 nm) quickly; (2) the purplish-red color got continuous enhanced and became steady even exposed to visible-light; (3) the fluorescence of natural samples was stronger than their photochromic state. FTIR spectra of natural samples showed: (1) 5 250  $\text{cm}^{-1}$  strong absorption attributed to stretching and bending vibration of  $\text{H}_2\text{O}$ , demonstrating the existence of hydrate; (2) 4 698 and 4 555  $\text{cm}^{-1}$  weak absorption were induced by the out-of-plane bending vibration ( $\gamma$ ) between metallic cations (M) and hydroxyl radicals (O—H); (3) 1 002  $\text{cm}^{-1}$  strong absorption moved 20  $\text{cm}^{-1}$  towards high wave-number direction compared to the standard spectrum for substitution of  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Ti}^{3+}$  in  $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ , which could be demonstrated by the EPR signals of several hyperfine lines around 3 511 G ( $g=2.002$ ) and a single line at 3 573 G ( $g=1.967$ ). UV-Vis and EPR spectra indicated that, the main cause of tenebrescence in white sodalite was associated with Cl vacancy generated by the substitution between  $\text{S}_2^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$ . For the balance of charge valence,  $\text{S}_2^{2-}$  was excited by UV irradiation and generated free electron ( $\text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{S}_2^- + \text{e}^-$ ). The free electron then jumped into subduction band and trapped by  $\text{V}_{\text{Cl}}$ , which formed color center and led to wide absorption band around 539 nm along with strengthen absorption towards ultraviolet region and finally generate purplish-red. By the way, single EPR line at 3 480 G ( $g=2.02$ ) might be the proof to capability of tenebrescence.

**Keywords** White Sodalite; Tenebrescence; Luminescence; EPR Spectrum

(Received Nov. 3, 2020; accepted Feb. 25, 2021)

\* Corresponding author