

变色磷灰石的可见光光谱特征研究

陈超洋¹, 黄伟志¹, 邵天¹, 李志彬², 沈锡田^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)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 磷灰石是珠宝市场上常见的宝石品种, 因颜色丰富而广受欢迎。变色磷灰石是稀有品种且价格高昂, 该品种在 D65 光源(色温 6 500 K)下呈黄绿色, A 光源(色温 2 856 K)下呈粉红色, 其可见光光谱的谱学特征与变色成因未被详细研究。基于此, 将一颗变色磷灰石晶体, 沿其平行 c 轴和垂直 c 轴方向各切下一个薄片并双面平行抛光, 分别测试其可见光光谱与微量元素。结果发现, 其可见光光谱中谱峰较多: 位于 583 和 578 nm 处的吸收双峰强度最强, 位于 748 和 738 nm 处的吸收双峰强度中等, 分别位于 688 和 526 nm 处的吸收峰, 强度较弱。还有一些非常微弱的吸收峰, 分别位于 514, 483, 473 和 443 nm 处。位于 748 和 738 nm 处的吸收双峰与 583 和 578 nm 处的吸收双峰共同造成了红橙光区的透射窗, 583 和 578 nm 处的吸收双峰与 526 nm 处的吸收峰共同造成了黄绿光区的透射窗。D65 光源和 A 光源由于相对光谱功率分布不同, 在不同透射窗的透过有所不同, 导致变色磷灰石在不同光源下呈现出不同颜色。D65 光源中黄绿光成分较多, 透过黄绿光区透射窗的成分较多, D65 光源下磷灰石呈黄绿色, A 光源中红光成分较多, 通过红橙光区透射窗的成分较多, A 光源下磷灰石呈粉红色。因此, 磷灰石的变色效应与位于 748 和 738 nm 处的吸收双峰, 位于 583 和 578 nm 处的吸收双峰以及位于 526 nm 处的吸收峰相关。根据微量元素数据与稀土元素的晶体场理论, 这些吸收峰是由稀土元素钕(Nd)导致。根据不同晶体方向样品的可见光光谱特征, 平行 c 轴方向变色效果更好, 建议加工变色磷灰石晶体时宝石台面应尽量平行 c 轴。该研究结合微量元素与可见光光谱分析了变色磷灰石的变色成因, 并为其加工切割方向提供了指导。

关键词 磷灰石; 变色效应; 可见光光谱; 微量元素

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1483-04

引言

磷灰石是一种常见的磷酸盐矿物, 其化学通式为 $A_{10}[\text{PO}_4]_6\text{Z}_2$, 其中 A 是二价阳离子位置, 主要被 Ca^{2+} 占据, 也可被 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 等占据; 稀土元素例如 Ce^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} 和碱金属离子 Na^+ , K^+ 也可以进入 A 位置形成等效替代。 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 可以被 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 等替代, 其中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 替代最为常见, Z 位置可以是 F^- , OH^- , Cl^- 等阴离子^[1]。磷灰石颜色丰富, 是一种重要的宝石材料, 其中以蓝绿色(颜色类似帕拉伊巴蓝碧玺)的磷灰石最受欢迎^[2]。宝石的变色效应是一种特殊光学效应, 是指用不同光源观察到的宝石颜色会有所不同,

一般在日光和白炽灯下观察宝石的变色效应。很多宝石都存在具有变色效应的特殊品种, 比如金绿宝石、蓝宝石、尖晶石等^[3-4]。能够用作宝石的已被发现具有变色效应的磷灰石产自哈萨克斯坦的 Akzhailayau 山脉, 产量稀少; 这一产地出产的变色磷灰石通常呈透明至半透明且晶体发育良好, 通常可以被切磨成 0.5~15 克拉的成品宝石^[5]。变色磷灰石可见光光谱的谱学特征以及变色成因还没有被仔细研究过, 基于此, 使用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪测试其微量元素含量并使用显微紫外-可见光光谱仪原位测试其可见光光谱, 结合微量元素与可见光区的吸收特征解释其变色成因, 并且在晶体不同的方向上进行测试找出晶体变色效应较好的晶体方向, 为进一步加工切磨变色磷灰石的晶体原石提供理论依据。

收稿日期: 2020-01-01, 修订日期: 2020-04-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403)资助

作者简介: 陈超洋, 1995 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院博士研究生 e-mail: 377651868@qq.com

* 通讯作者 e-mail: ahshen@foxmail.com

1 实验部分

1.1 样品

样品是一颗来自哈萨克斯坦的变色磷灰石晶体,其晶面发育较好,变色效应明显。样品在不同光源下的颜色如图 1 所示,以 D65 光源(色温 6 500 K)代替日光,该样品在 D65 光源下呈黄绿色。以 A 光源(色温 2 856 K)代替白炽灯,该样品在 A 光源下呈粉红色。

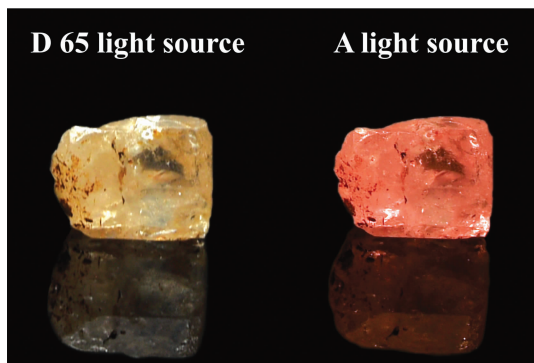


图 1 变色磷灰石样品在不同光源下的颜色

左边的照片是在 D65 光源下拍摄,
右边照片是在 A 光源下拍摄

Fig. 1 Alexandrite effect of apatite sample under different light sources

Left picture was taken under D65 light source and right picture was taken under A light source

1.2 方法

沿平行晶体 c 轴方向切下一个双面平行的薄片并进行抛光(编号为 AP-01),同时沿垂直晶体 c 轴方向切下一个双面平行的薄片并进行抛光(编号为 AP-02),目的是为了对比晶体不同方向上的变色效应。原位测试这两片不同方向上的晶体薄片的微量元素情况和可见光光谱。

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成,测试使用的 Geolas-Pro 激光剥蚀系统由 COMPexPro 102 ArF 193 nm 激光器和 MicroLas 光学系统组成,ICP-MS 型号为 Agilent 7900。激光束斑直径 44 μm ,激光频率 5 Hz,能量密度 5.5 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。使用的玻璃标准物质包括: BHVO-2G, BCR-2G, BIR-1G 和 NIST 610。使用 ICPMSDataCal 软件中的多外标-无内标方法对原始数据进行处理^[6]。显微紫外-可见光光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成,测试使用的显微紫外-可见光光谱仪型号为 Jasco MSV-5200。测试采用透射法,测试范围 400~780 nm,扫描速度 200 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$,数据间隔 1 nm,所有测试都在室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。为使数据更加直观且易于讨论,将测试得到的可见光光谱的纵坐标除以厚度转化为吸收系数。

2 结果与讨论

2.1 可见光光谱特征

变色磷灰石样品的可见光光谱如图 2 所示,可以看出,其谱峰较多,特征较复杂:有位于 583 和 578 nm 处的吸收双峰,该吸收双峰强度最强且特征明显,有位于 748 和 738 nm 处的吸收双峰,该双峰强度中等,形状较为明显,在 688 和 526 nm 处分别都有吸收峰,它们的峰强相对较弱。除了这些吸收特征,还存在一些不明显的吸收峰,位于 514, 483, 473 和 443 nm 处,其强度都非常弱。根据宝石的变色效应理论,如果宝石的可见光区存在两个透射窗,不同光源由于相对光谱功率分布不同,在不同透射窗的透过不同,因此不同光源下观察到的宝石颜色也不同^[3]。可以看出,位于 748 和 738 nm 处的吸收双峰与位于 583 和 578 nm 处的吸收双峰共同造成了一块位于红橙光区的透射窗 A (Transmission window A),位于 583 和 578 nm 处的吸收双峰与位于 526 nm 处的吸收峰共同造成了黄绿光区的透射窗 B (Transmission window B)。为进一步讨论磷灰石的变色机制,结合 D65 光源与 A 光源的相对光谱功率分布图进行讨论(图 3)。

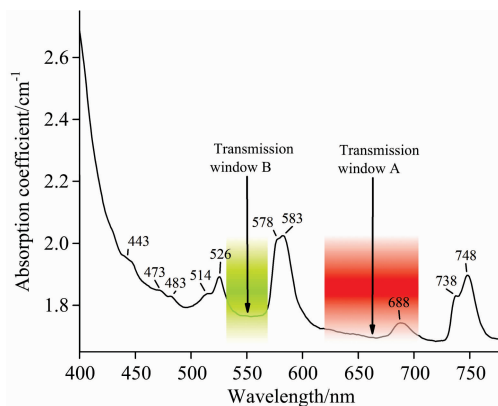


图 2 变色磷灰石的可见光吸收光谱

样品 AP-01,纵轴已除以样品厚度转为吸收系数

Fig. 2 Visible absorption spectrum of apatite with Alexandrite effect

The sample was AP-01; Vertical axis was divided by the thickness of sample and converted into absorption coefficient

2.2 变色机制

结合图 3 中 D65 光源的相对光谱功率分布曲线与图 2 中变色磷灰石的可见光吸收特征,可以看出, D65 光源下,光在透射窗 B 的透过量比在透射窗 A 透过的多,透射窗 B 位于可见光的黄绿光区,所以 D65 光源下,磷灰石看起来呈黄绿色。结合图 3 中 A 光源的相对光谱功率分布曲线与图 2 中变色磷灰石的可见光吸收特征,可以发现, A 光源下,光在透射窗 A 的透过量比在透射窗 B 透过的多,透射窗 A 位于可见光的红橙光区,因此 A 光源下,磷灰石看起来呈粉红色。通过以上分析,磷灰石的变色效应是由于不同光源相对光谱功率分布的差异与其在可见光区的两个透射窗造成的。进一步说,磷灰石能够呈现出变色效应主要是由其可见光区的 748 和 738 nm 处的吸收双峰, 583 和 578 nm 处的吸收双峰,以及 526 nm 处的吸收峰导致。因此研究其变色成因,需研究这些吸收峰的归属。

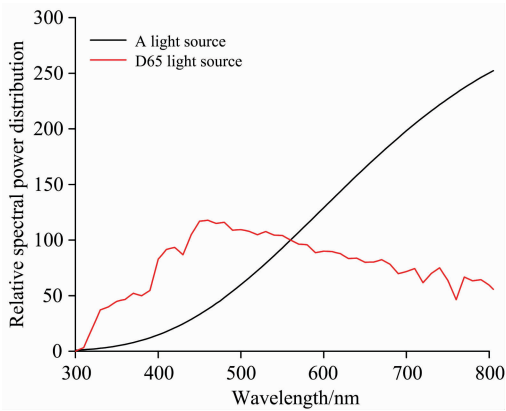


图 3 D65 光源与 A 光源的相对光谱功率分布
Fig. 3 Relative spectral power distributions of D65 light source and A light source

2.3 变色效应成因

磷灰石通常含有各种稀土元素，稀土元素在磷灰石的颜色与荧光方面扮演着重要角色，磷灰石颜色往往受到晶格中稀土元素的影响^[7-11]。讨论磷灰石的变色成因，需先了解变色磷灰石的元素种类与含量。两片样品的元素含量如表 1 和

表 2 所示。

表 1 样品的元素含量 (Wt%)
Table 1 Element contents of samples

Sample	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MnO	FeO
AP-01	0.02	42.5	56.6	0.10	0.01
AP-02	0.03	43.6	55.3	0.10	0.02

根据测试结果，变色磷灰石化学成分复杂，除了 Ca 和 P 元素，还含有 Mn, Fe, Na, As, Sr 以及各类稀土元素，在稀土元素中，轻稀土元素有 La, Ce, Pr, Nd, Sm 和 Eu，其中 Ce 和 Nd 含量较高。重稀土元素有 Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 和 Y，其中 Y, Gd 和 Dy 含量较多。上文提到，稀土元素在磷灰石的颜色与荧光中起到重要作用，目前有不少研究都是围绕磷灰石中的稀土元素对光谱的影响展开，讨论较多的有铈 (Ce) 与钕 (Nd)。目前比较一致的观点是认为 748 和 738 nm 处的吸收双峰，583 和 578 nm 处的吸收双峰，以及 526 nm 处的吸收峰都由轻稀土元素 Nd 导致^[7-11]。根据前人对稀土离子 Nd³⁺ 的吸收光谱研究，将各个吸收峰的能级归属列表 3 表示^[12-13]。所以，磷灰石的变色效应主要由轻稀土元素 Nd 导致。

表 2 样品的元素含量 (接表 1/ppmw)

Table 2 Element contents of samples (continued from Table 1/ppmw)

Sample	As	Sr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
AP-01	66.8	139	1 930	124	417	75.6	473	213	20.0	304	45.1	243	44.1	103	12.9	79.4	11.5
AP-02	72.5	127	2 590	140	450	75.4	433	202	19.7	307	49.8	286	54.3	138	18.5	124	18.2

表 3 变色磷灰石吸收峰的能级归属 (依据文献[12-13])

Table 3 Assignments on absorption peaks of Alexandrite effect apatite

Absorption peak/nm	Energy level
748	⁴ F _{7/2}
738	⁴ S _{3/2}
583	⁴ G _{5/2}
578	² G _{7/2}
526	⁴ G _{7/2}

2.4 可见光光谱对宝石加工的指导

为进一步研究变色磷灰石晶体变色效应强弱的方向性，将平行 c 轴切割的晶体薄片样品 (AP-01) 与垂直 c 轴切割的晶体薄片样品 (AP-02) 的可见光光谱放在一起进行对比 (图 4)。从图 4 可以看出，AP-01 可见光光谱中两个透射窗的形状更为明显且形成透射窗的吸收峰相对较强，而 AP-02 的可见光光谱中两个透射窗的形状相对于 AP-01 不够明显，而且形成透射窗的吸收峰相对较弱，据此推测平行 c 轴方向上的变色效应比垂直 c 轴方向上的变色效应更明显。在加工变色磷灰石的晶体时，为了能够展现更好的变色效应，宝石台面应该尽量沿平行 c 轴方向切割，尽量避免宝石台面沿垂直 c

轴方向切割。

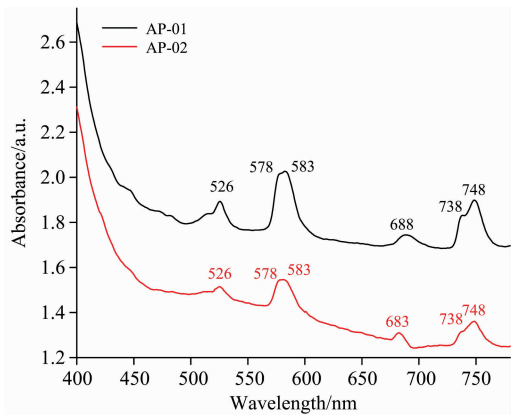


图 4 不同晶体方向上变色磷灰石的可见光吸收光谱

黑色曲线为样品 AP-01 的可见光光谱，红色曲线为样品 AP-02 的可见光光谱，为方便对比谱线经过人为偏移处理

Fig. 4 Visible absorption spectra of the apatite samples cut from different orientations

Black curve is visible absorption spectrum of sample AP-01 and red curve is visible absorption spectrum of sample AP-02; The spectral lines have been artificially offset

3 结 论

(1) 变色磷灰石可见光光谱中谱峰较多, 有位于 583 和 578 nm 处的吸收双峰, 其强度最强, 有位于 748 和 738 nm 处的吸收双峰, 其强度中等, 有分别位于 688 和 526 nm 处的吸收峰, 其强度较弱。还有一些非常微弱的吸收峰, 分别位

于 514, 483, 473 和 443 nm 处。

(2) 变色磷灰石可见光吸收光谱中位于 748 和 738 nm 处的吸收双峰、位于 583 和 578 nm 处的吸收双峰与位于 526 nm 处的吸收峰共同造成磷灰石的变色效应, 这些峰由磷灰石中的稀土元素钕(Nd)导致。

(3) 加工变色磷灰石刻成刻面宝石时, 应该尽量沿平行晶体的 *c* 轴进行切割, 以获得更好的变色效果。

References

- [1] Hughes J M, Cameron M, Crowley K D. *American Mineralogist*, 1989, 74(7-8): 870.
- [2] Misiorowski E B. *Gems & Gemology*, 2000, 36: 398.
- [3] Gübelin E, Schmetzer K. *Gems & Gemology*, 1982, 18(4): 197.
- [4] CHEN Chao-yang, HUANG Wei-zhi, SHAO Tian, et al(陈超洋, 黄伟志, 邵 天, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(8): 2470.
- [5] Zharinov A A, Ponomarenko V V, Pekov I V. *Rocks & Minerals*, 2008, 83(2): 148.
- [6] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. *Chemical Geology*, 2008, 257(1-2): 34.
- [7] Grisafe D A, Hummel F A. *American Mineralogist; Journal of Earth and Planetary Materials*, 1970, 55(7-8): 1131.
- [8] Gilinskaya L G, Mashkovtsev R I. *Journal of Structural Chemistry*, 1995, 36(1): 76.
- [9] Brenier A, Boulon G. *Journal of Luminescence*, 1999, 82(4): 285.
- [10] Cantelar E, Lifante G, Calderón T, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 323: 851.
- [11] Chindudsadeegul P, Jamkratoke M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 204: 276.
- [12] ZHANG Qi-jin, WANG Pin(张其锦, 王 品). *Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*, 1997, 15(2): 106.
- [13] Wong E Y. *Journal of Chemical Physics*, 1961, 35(2): 544.

Characteristics of Visible Spectrum of Apatite With Alexandrite Effect

CHEN Chao-yang¹, HUANG Wei-zhi¹, SHAO Tian¹, LI Zhi-bin², Andy Hsitién Shen^{1*}

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

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

Abstract Apatite is a kind of common gem species in jewelry market. It is popular because of its rich color. Apatite with the Alexandrite effect is rare and expensive. It shows yellow green under the D65 light source and pink under the A light source. Characteristics in the visible spectrum and Alexandrite effect origin of this apatite have not been studied in detail. Based on this, the sample of this study is an apatite crystal with the Alexandrite effect. Two thin slices were cut parallel and perpendicular to the *c*-axis, respectively. The two samples were polished, and their visible spectra and trace elements data were collected. The results show there are many peaks in the visible spectrum of Alexandrite effect apatite. There are double absorption peaks at 583, 578 nm with strong intensity, double absorption peaks at 748, 738 nm with middle intensity, two absorption peaks at 688 and 526 nm with weak intensity and some very weak absorption peaks at 514, 483, 473 and 443 nm. The absorption peaks at 748, 738, 583, 578 nm create a transmission window in red orange region, and the absorption peaks at 583, 578, 526 nm create another transmission window in the yellow green region. Due to different relative spectral power distributions between D65 and A light sources, the transmittance through transmission windows is also different, which leads to different colors of apatite. D65 light source has the more yellow green light, passing through transmission window in yellow green region, so apatite shows yellow green color. A light source has more red light, passing through another transmission window in red orange region, so apatite shows pink. Therefore, the Alexandrite effect of apatite is caused by the absorption peaks at 748, 738, 583, 578 and 526 nm. Based on trace elements data and crystal field theory of rare earth elements, it was found that these absorption peaks were caused by neodymium (Nd). It was found that the Alexandrite effect was better in the orientation parallel to the *c*-axis based on visible spectra. It is suggested that the table of the gemstone should be cut parallel to the *c*-axis. This research combines trace elements and visible spectra to analyze the Alexandrite effect origin of apatite. It also provides guidance for cutting apatite crystal.

Keywords Apatite; Alexandrite effect; Visible spectrum; Trace elements

* Corresponding author

(Received Jan. 1, 2020; accepted Apr. 9, 2020)