

变色尖晶石的光谱学特征及变色机理研究

王梓民¹, 毛晓天¹, 尹作为^{1*}, 陈 畅², 成天嘉¹

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 云南国土资源职业学院, 云南 昆明 652501

摘 要 尖晶石作为一种珍贵的宝石材料,因其瑰丽的颜色外观和悠久的历史而广受称赞。变色效应作为宝石学中一种常见的光学现象,在变石,蓝宝石,尖晶石,石榴石等宝石中都可以出现。通常将宝石的变色效应归结为 Cr 离子和 V 离子所致,但是目前有关变色尖晶石的报道较少,缺乏致色元素和变色机理的研究。本次研究对象是一颗具有变色效应的尖晶石(在 D65 光源下呈蓝色,在 A 光源下呈蓝紫色),和两颗不具有变色效应的蓝色尖晶石(两种光源下色调无明显变化)。运用电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)、紫外可见光谱仪、拉曼光谱仪、光致发光光谱仪获取样品的成分和光谱信息。LA-ICP-MS 化学成分测试结果表明,三颗尖晶石均为镁铝尖晶石,主要化学成分为 MgO 和 Al₂O₃,并含有 Fe, V, Cr, Co 和 Zn 等微量元素,在变色尖晶石中含有较多的 Fe 离子和微量的 Co 离子,不含有 Cr 离子,并且变色尖晶石与无变色效应的蓝色尖晶石中 V 离子含量相近。变色尖晶石紫外可见吸收光谱具有位于 387, 461, 478, 527, 559, 590, 627 和 668 nm 处的吸收峰,其中 387, 461, 478 和 668 nm 吸收峰与 Fe 离子有关。559, 590 和 627 nm 处的吸收峰是由 Co 离子 d 轨道电子自旋允许跃迁¹A₂→¹T₁(¹P)并经自旋-轨道耦合作用分裂所致。此外,四面体配位中的 Fe²⁺ d-d 自旋禁阻跃迁⁵E(D)→³T₁(H)同样在 559 nm 处产生吸收峰。由 Co 离子和 Fe 离子共同作用,在 559 nm 附近产生的吸收宽带是尖晶石产生变色效应的主要原因。拉曼光谱测试结果显示变色尖晶石与其他两颗蓝色尖晶石无差异,可见 311, 405, 663 和 765 cm⁻¹ 四个特征拉曼位移峰,依次对应 F_{2g}(1), E_g, F_{2g}(3) 和 A_{1g} 振动。光致发光光谱(PL)测试发现变色尖晶石中处于 T_d 对称位置的 Co²⁺ 的¹T₁(P)能级会分裂成为三个子能级,电子由三个¹T₁(P)激发态的子能级回落到¹A₂(F)基态而产生位于 686, 650 和 645 nm 处的发光峰。变色尖晶石中 Co 离子含量很低,并且 Fe 离子含量较高,受到 Fe 离子荧光猝灭作用,样品无红色发光现象。

关键词 尖晶石; 变色效应; LA-ICP-MS; 紫外-可见光光谱; 拉曼光谱; PL 光谱

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3541-05

引 言

尖晶石的化学通式为 AB₂O₄。其中 A 为 2⁺ 阳离子; B 为 3⁺ 阳离子。A 阳离子主要是 Mg²⁺; Zn²⁺; Fe²⁺。B 阳离子主要为 Al³⁺; Cr³⁺。由于尖晶石晶体结构中同时存在四面体配位和八面体配位,常发生类质同相替代现象,杂质离子的加入会使尖晶石的物理性质发生明显的变化,对其工业用途以及宝石学性质产生较大的影响。变色效应又称亚历山大效应,最早出现于 1830 年俄罗斯产出的金绿宝石中,是宝石中一种常见的特殊光学效应。具变色效应的宝石,其吸收光

谱具有相似性,均在可见光黄光区显示出一强吸收宽带,从而导致在吸收带两侧出现两个透光区,由于光源光谱功率分布不同,使宝石在不同光源下呈现出不同的颜色^[1]。除金绿宝石外,在蓝宝石、尖晶石、石榴石、橄榄石、萤石等其他宝石中也可观察到变色效应。

绝大多数具有变色效应的宝石都与其成分中的 Cr 和 V 离子有关^[2]。前人对斯里兰卡的变色尖晶石研究指出,位于可见光光谱中 560 nm 处的吸收宽带是尖晶石产生变色效应的主要原因,并将该处的吸收峰归因于 Cr³⁺ 和 V³⁺^[3]。天然钴尖晶石中 Co 离子含量很低,通常为几十至几百 ppm,但是可以在可见光范围内产生强烈的吸收,影响尖晶石的颜

收稿日期: 2021-09-07, 修订日期: 2022-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372224), 湖北省珠宝工程技术研究中心科研项目(CIGTXM-03-202001)资助

作者简介: 王梓民, 1996 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 156475555@qq.com

* 通讯作者 e-mail: yinzuowei1025@163.com

色,并且在含有微量 Co 离子的尖晶石中也可见有变色效应^[4]。尖晶石变色效应的形成机制尚未明确,对于其颜色成因以及谱学特征还有待于进一步的研究。

目前国内未见关于变色尖晶石的研究,本文选取 3 颗蓝色尖晶石,其中一颗具有变色效应。利用 LA-ICP-MS、紫外可见光谱仪、拉曼光谱仪和 PL 光谱仪获取样品的化学成分和光谱学信息。通过对比变色尖晶石和另外两颗无变色效应的蓝色尖晶石的化学成分和光谱测试结果,详细探究变色尖晶石的颜色成因和谱学特征,解释尖晶石变色效应机理,并为日后变色尖晶石的进一步研究提供谱学依据和理论基础。

1 实验部分

1.1 样品

实验样品为三颗蓝色尖晶石如图 1 所示,样品 CS-1 具有变色效应,在 D65 光源(色温 6 500 K)下呈蓝色,在 A 光源(色温 2 856 K)下呈蓝紫色。BS-1 和 BS-2 无变色效应。在两种光源下色调无明显变化。

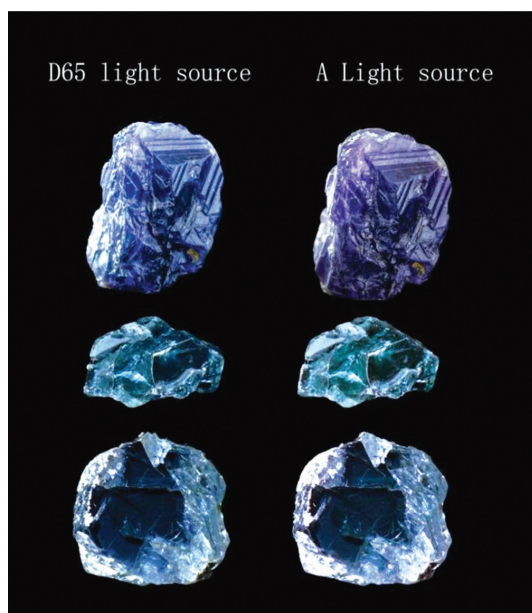


图 1 三颗蓝色尖晶石在不同光源下的颜色外观
由上至下依次为 CS-1, BS-1, BS-2, 左侧为 D65 光源, 右侧为 A 光源)

Fig. 1 Color appearance of three blue spinels under different light sources

From top to bottom, this is CS-1, BS-1 and BS-2, D65 light source on the left and A light source on the right

1.2 测试方法

LA-ICP-MS 测试采用安捷伦电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7900)。分析用激光剥蚀系统为 GeoLas HD, 激光能量 80 mJ, 频率 5 Hz, 激光束斑直径 44 μm 。微量元素校正标准样品: NIST 610, BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G。

拉曼光谱使用 Bueker 公司 Senterra 型激光拉曼光谱仪。测试条件: 激光光源波长: 532 nm, 激光输出功率 20 mW, 分辨率 9~15 cm^{-1} , 扫描范围 45~4 450 cm^{-1} , 扫描时间 10 s, 叠加 2 次。PL 光谱采用 HORIBA 公司 LabRAM HR Evolution 型显微共聚焦拉曼光谱仪进行测试。测试条件: 激光光源波长为 532 nm, 曝光时间 2 s, 积分次数 5 次, 光谱范围 550~800 nm。

紫外可见吸收光谱采用天瑞公司 GemUV-100 型光谱仪。测试范围 300~800 nm, 数据间隔 1 nm, 扫面速度 800 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 纵坐标用吸光度(A)表示。

紫外可见吸收光谱、拉曼光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院实验室完成, 光致发光光谱(PL)测试在中国地质大学(武汉)地质工程与矿产资源国家重点实验室完成, 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

尖晶石的化学通式为 AB_2O_4 。按照 2^+ 阳离子分类主要有三种端员尖晶石: MgAl_2O_4 (Spinel), FeAl_2O_4 (Hercynite) 和 ZnAl_2O_4 (Gahnite)。本次三块实验样品均为镁铝尖晶石, 化学成分见表 1。实验结果可见其主要化学成分为 MgO 和 Al_2O_3 , 并含有 Fe, V, Cr, Co 和 Zn 等微量元素。过渡金属离子决定了宝石的颜色, 在 V 和 Cr 含量很低的尖晶石中, 其颜色主要取决于 Fe 离子的含量、价态及其在晶格中所处的位置, 此外 Co 离子对尖晶石的颜色有很大的影响, 当 Co 离子含量高于 10 ppm 时会明显增强尖晶石的蓝色调^[5]。电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)检出限达 ppm 级, 可以探测出尖晶石中微量的 Co 离子。对比三块样品, 其中具有变色效应的样品 CS-1 中含有 40 ppm 的 Co 离子、39 ppm 的 V 离子和 4.97 Wt% 的 Fe 离子, Cr 离子未达到检出限。在 BS-1 和 BS-2 中, Fe 离子含量相同, 因此二者的紫外可见吸收光谱测试结果十分相似(图 3)。BS-1 中 Cr 离子仅 6.4 ppm 极其微量, 对尖晶石颜色没有贡献, 可忽略不计。V 离子含量与 CS-1 相近, 但是 BS-1 不显示变色效应。因此 CS-1 的变色效应主要与 Co 离子和较高含量的 Fe 离子有关。

表 1 样品 LA-ICP-MS 成分测试结果
Table 1 LA-ICP-MS test results of samples

编号	MgO /Wt%	Al_2O_3 /Wt%	TiO_2 /Wt%	V /ppm	Cr /ppm	Mn /ppm	$\text{FeO}(\text{tol})$ /Wt%	Co /ppm	Zn /ppm	Ga /ppm	Ni /ppm	Cu /ppm
CS-1	25.2	68.9	nd	39.7	nd	38.7	4.9	40.0	1 891.6	174.2	44.7	0.2
BS-1	27.9	70.1	nd	42.7	6.4	nd	1.3	3.0	472.1	107.2	1.7	nd
BS-2	27.4	70.4	nd	10.4	1.9	nd	1.3	7.8	1833.4	128.7	18.3	0.4

2.2 紫外可见光谱及变色机理研究

三颗蓝色尖晶石的紫外可见光谱测试结果见图 2 和图 3。变色尖晶石 CS-1 中可见位于以 559 nm 为中心的宽吸收带。无变色效应的样品 BS-1 和 BS-2 在 550~700 nm 范围内的吸收强度较为相近。变色效应是因为物质在可见光黄区附近产生了强烈的吸收并形成吸收宽带, 从而使该吸收带两侧的蓝绿区至紫区和红区位置产生两个透射率相近的透射窗。样品 CS-1 在 440 nm 蓝区和 490 nm 的蓝绿区内产生明显的透射区域 A (transmission window A), 660 nm 红区出现另一个强透射区 B (transmission window B), 由于光源光谱功率分布不同, 在不同光源下两个透光区的透过量出现差异, D65 (6 500 K) 光源中蓝绿光成分较多, 导致在 D65 光源下透射区 A 的透光量更多, 使宝石呈现出更鲜艳的蓝色调。A (2 865 K) 光源中红光的成分较多, 在透射区 B 中透射出更多的红光, 使宝石呈现出蓝紫色。相反, BS-1 和 BS-2 在 560 和 637 nm 处的吸收峰强度相近, 并且在 BS-1 中 637 nm 处的吸收峰较 560 nm 处更强, 因此缺少位于红光区的透射窗, 不具备变色效应。

如图 2 所示, CS-1 的紫外可见光谱中主要有 387, 461, 478, 527, 559, 590, 627 和 668 nm 处的吸收峰。尖晶石中 Fe 离子所产生的吸收峰前人已有较多的研究, 位于紫区边缘的 387 nm 的吸收峰是由 $Fe^{2+} d-d$ 电子自旋禁阻跃迁 ${}^5E(D) \rightarrow {}^3T_1(G)$ 所致, 并且还有可能受 Fe^{2+} ECP 作用增强^[6]。在三颗尖晶石样品中均发现了位于 460 nm 附近的吸收带, $Fe^{3+} d-d$ 自旋禁阻跃迁 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ 和 $Fe^{2+} d-d$ 自旋禁阻跃迁 ${}^5E \rightarrow {}^3E$ 都可以在该位置产生吸收, 这个清晰的吸收带是由两个甚至三个能量接近的带叠加所致^[7]。520~630 nm 范围内的吸收宽带是尖晶石产生变色效应的主要原因, 并且该吸收宽带的成因较为复杂, 不是由单离子所致。559 nm 附近的吸收峰在三颗样品中均可观察到, 该吸收峰是四面体配位中的 $Fe^{2+} d-d$ 自旋禁阻跃迁 ${}^5E(D) \rightarrow {}^3T_1(H)$ 所致, 此外当 Co 离子替代 Mg 离子进入四面体位置时, 受晶体场作用发生能级分裂, Co 离子 d 轨道电子自旋允许跃迁 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4P)$ 产生三条吸收峰, 其中 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 吸收峰位于可见光区, 受一阶自旋-轨道耦

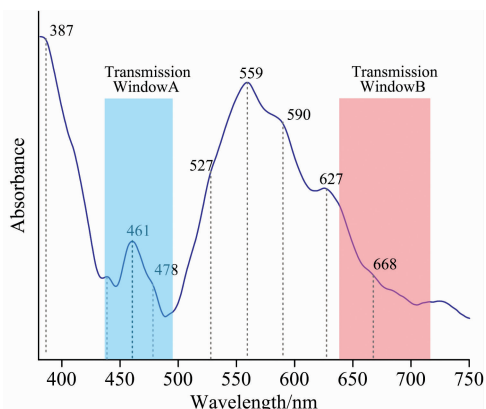


图 2 样品变色尖晶石 (CS-1) 紫外-可见吸收光谱
Fig. 2 UV-Vis spectrum of sample color change spinel (CS-1)

合作用, 使这三条自旋允许跃迁吸收峰又分别分裂成 3 个子吸收峰^[8-10]。虽然变色尖晶石 CS-1 中 Co 离子含量仅 40 ppm, 但是 Co 离子具有很强的致色能力, 当 Co 离子含量大于 10 ppm 时便会对尖晶石的颜色产生影响, 并且会出现 630 nm 附近的吸收峰^[5]。因此在 CS-1 中 559, 590 和 627 nm 处的吸收峰是由 Co^{2+} 自旋允许跃迁 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ 经自旋-轨道耦合作用分裂而形成。

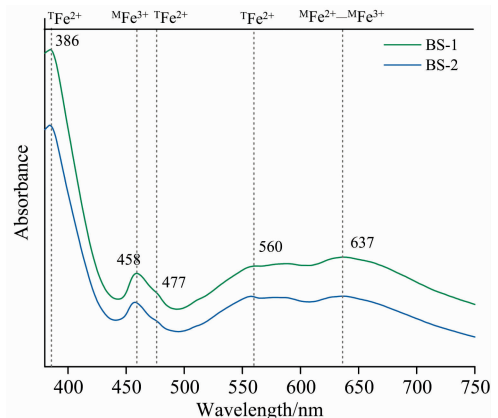


图 3 样品 BS-1, BS-2 紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis spectrum of sample BS-1 and BS-2

除 560 nm 附近的强吸收峰外, 在 CS-1 中还发现了位于 527 nm 处的肩峰, 在尖晶石中 V 离子和 Co 离子均可在该位置产生吸收。样品 CS-1 中含有 39 ppm 的 V 离子, BS-1 中含有 42 ppm 的 V 离子, 但是在 BS-1 的紫外可见光谱中并未发现该吸收峰, 可能是因为 V 离子含量太低, 无法产生明显的吸收峰。在前人研究中也发现了该位置的吸收峰, 并将该吸收峰归因于 $Co^{2+} d-d$ 自旋禁阻跃迁 ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2(G)$ 所致^[11-12]。虽然自旋禁阻跃迁产生的吸收峰强度很弱, 但是 Co^{2+} 的 ${}^4T_1({}^4P)$ 激发态非常接近由 2G 自由离子产生的二重态以及二重态和四重态自旋-轨道混合, 使得自旋禁阻跃迁吸收峰强度明显增强^[13]。因此这颗尖晶石的变色效应是由 Co 离子和 Fe 离子在 520~630 nm 范围内共同产生的吸收宽带所致。

2.3 拉曼光谱

镁铝尖晶石为正尖晶石型结构, 其结构可视为由 O^{2-} 做立方最紧密堆积, 在单位晶胞中形成 64 个四面体空隙 (T) 和 32 个八面体空隙 (M)。其中有 1/8 的四面体空隙被 Mg^{2+} 阳离子充填, 1/2 的八面体空隙被 Al^{3+} 阳离子充填。尖晶石晶胞内存在 56 个原子, 但只需要 14 个原子就可以构成最简单的原始晶胞。群论分析预测了尖晶石中的 42 个振动模式, 其中仅五种模式具有拉曼活性: $E_g + A_{1g} + 3F_{2g}$ ^[14]。

图 4 为样品拉曼光谱测试结果, 变色尖晶石与另外两颗无变色效应的蓝色尖晶石拉曼光谱相似, 均为典型的镁铝尖晶石光谱。变色尖晶石 CS-1 虽然含有较多的 Fe 离子和其他杂质离子, 但是并未发生相变, 并且拉曼位移峰具有很好的对称性, 表明该样品中阳离子有序度高且未经过后期优化处理, 为天然钴尖晶石。在图中可见位于 311, 405, 663 和 765 cm^{-1} 处的四个明显的拉曼位移峰。不同样品中峰位或半高宽

的轻微变化,主要与其生长环境或成分差异有关。其中 311 cm^{-1} 对应 $F_{2g}(1)$ 模,前人研究表明该振动模受四面体内阳离子半径变化影响很大,是由整个四面体单元平移运动所致^[14],变色尖晶石 CS-1 中 311 cm^{-1} 峰相对强度较弱,可能与变色尖晶石中较高含量的 Fe 离子有关。镁铝尖晶石中最强的拉曼位移峰位于 405 cm^{-1} 处,对应四面体内氧原子的弯曲振动^[15]。 $F_{2g}(2)$ 模的强度太弱以至于在谱中未能发现。 663 cm^{-1} 对应 $F_{2g}(3)$ 模,主要是由 $[\text{MgO}_4]$ 单元的非对称伸缩振动所致^[10]。 765 cm^{-1} 处的拉曼位移峰属 A_{1g} 模,对应四面体基团中 Mg—O 的伸缩振动^[14]。

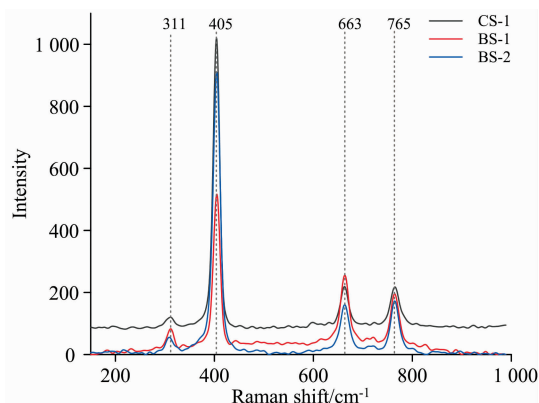


图 4 三颗尖晶石的拉曼光谱测试结果 ($\lambda=532\text{ nm}$)

Fig. 4 Raman spectrum test results of three spinel samples ($\lambda=532\text{ nm}$)

2.4 PL 光谱

光致发光光谱对于钴尖晶石具有鉴定意义,图 5 为样品 CS-1 的 PL 光谱测试结果。激发波长 $\lambda=532\text{ nm}$ 。发射光谱表现为 $630\sim 670\text{ nm}$ 处的宽峰,和在 686 nm 处显示一弱发光峰。该范围内的发光峰是由 Co^{2+} 自旋允许跃迁 ${}^4T_1(P)\rightarrow{}^4A_2(F)$ 所致^[8]。

当微量 Co^{2+} 替代 MgAl_2O_4 中的 Mg^{2+} 并占据四面体配位时,Co 离子可以形成发光中心,并产生 660 nm ; 880 和 $1\ 270\text{ nm}$ 处的荧光峰,对应激发态至基态 ${}^4T_1(P)\rightarrow{}^4A_2(F)$ 和两个低激发态至基态 ${}^4T_2(F)\rightarrow{}^4A_2(F)$; ${}^4T_1(F)\rightarrow{}^4A_2(F)$ ^[9]。根据晶体场理论,由于一阶自旋-轨道耦合作用,处于 Td 对称位置的 Co^{2+} 的 ${}^4T_1(P)$ 会分裂成为三个子能级,电子由三个 ${}^4T_1(P)$ 激发态的子能级回落到 ${}^4A_2(F)$ 基态而产生样

品 CS-1 中位于 686 nm ; 650 和 645 nm 处的发光峰。CS-1 中 Co 离子含量较低,并含有较多的 Fe 离子,Fe 离子作为发光猝灭中心,会明显减弱尖晶石的发光^[16],导致样品 CS-1 在紫外荧光灯和查尔斯滤色镜下不呈现大多数钴尖晶石的强红色发光现象。

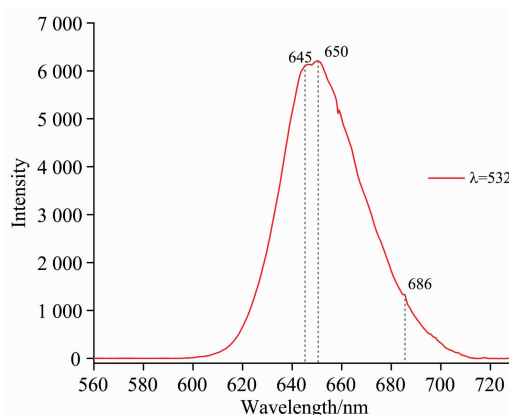


图 5 变色尖晶石的 PL 光谱测试结果 ($\lambda=532\text{ nm}$)

Fig. 5 PL spectrum test results of discolored spinel ($\lambda=532\text{ nm}$)

3 结论

(1)化学成分测试结果表明,三颗尖晶石均为镁铝尖晶石,并含有 Fe, V, Cr, Co 和 Zn 等微量元素。具有变色效应的尖晶石 CS-1 和无变色效应的尖晶石 BS-1 中 V 离子含量相近,但变色尖晶石中含有更多的 Fe 离子,以及 39 ppm 的 Co 离子,并且不含有 Cr 离子。

(2)尖晶石的变色效应是由 Co 离子和 Fe 离子共同所致。 Co^{2+} 自旋允许跃迁 ${}^4A_2\rightarrow{}^4T_1(P)$ 、自旋禁阻跃迁 ${}^4A_2\rightarrow{}^2T_2(G)$ 和 Fe^{2+} 自旋禁阻跃迁 ${}^5E(D)\rightarrow{}^3T_1(H)$ 在可见光 $520\sim 630\text{ nm}$ 范围内产生宽吸收带导致两侧产生两个透光区,随光源光谱功率分布变化而显示出蓝色-蓝紫色的变色效应。无变色效应的蓝色尖晶石 BS-1 和 BS-2 不具备红区的透射窗。

(3)变色尖晶石中 Co 离子含量较低,但是在光致发光光谱中仍可见 Co^{2+} 所产生的位于 686 nm ; 650 和 645 nm 处的发光峰。受 Fe 离子荧光猝灭作用,使其位于 $600\sim 700\text{ nm}$ 范围内的发光峰强度较低,且样品不显示红色荧光。

References

- [1] Marfunin A S. Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] 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.
- [3] Schmetzer K, Gubelin E. New Yearbook for Mineralogy Treatises, 1980, 9(1): 428.
- [4] Chauvire B, Rondeau B, et al. Gems & Gemology, 2015, 51(1): 2.
- [5] D'Ippolito V, Andreozzi G B, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 2015, 42(6): 431.
- [6] Andreozzi G B, D'Ippolito V, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 2019, 46(4): 343.
- [7] Taran M N, Koch-Muller M, Langer K. Physics and Chemistry of Minerals, 2005, 32(3): 175.
- [8] Kuleshov N V, Mikhailov V P, et al. Journal of Luminescence, 1993, 55(5-6): 265.
- [9] Sardar D K, Gruber J B, et al. Journal of Applied Physics, 2002, 91(8): 4846.

- [10] Bosi F, Halenius U, et al. *American Mineralogist*, 2012, 97(11-12): 1834.
- [11] Yumashev K V, Denisov I A, et al. *Applied Physics B*, 2000, 70(2): 179.
- [12] Nataf L, Rodríguez F, Valiente R. *Physical Review B*, 2012, 86(12): 125123.
- [13] Anghel S, Boulon G, et al. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(12): 2483.
- [14] D'Ippolito V, Andreozzi G B, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46(12): 1255.
- [15] O'horo M P, Frisillo A L, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1973, 34(1): 23.
- [16] Gaft M, Reisfeld R, Panczer G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Second Edition. Switzerland; Springer International Publishing Switzerland, 2015.

Study on the Spectral Characteristics and the Color-Change Effect of Spinel

WANG Zi-min¹, MAO Xiao-tian¹, YIN Zuo-wei^{1*}, CHEN Chang², CHENG Tian-jia¹

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

2. Yunnan Land and Resources Vocational College, Kunming 652501, China

Abstract Spinel is a precious gem known for its vivid color and fame in historical record. Colour changing is a common optic phenomenon in gemology normally seen in alexandrite, sapphire, spinel, garnet, etc. The colour changing in gemstones could mostly be attributed to chromium ions and vanadium ions, but there are few reports on color-change spinel, and there is a lack of research on color-causing elements and discoloration mechanism. The subjects of this study include an color-change spinel (blue under D65 illumination, violet-blue under A illumination) and two blue spinels without discoloration effect (there is no significant change in tone under the two light sources). The spectral details and chemical composition of spinel samples could be obtained via laser-ablation ion-coupled-plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS), ultraviolet-visible-light spectrometer, Raman spectrometer and photoluminescence spectrometer. Compositional analyses of LA-ICP-MS show that all three samples are magnesia-alumina spinel, the main chemical components are MgO and Al₂O₃ and contain trace elements such as Fe, V, Cr, and Zn etc. The concentration of Fe ion in the color-change spinel is relatively higher, while there is an only minute amount of concentration of Co ion, and the content of V ions in the color-change spinel is similar to that in the blue spinel. UV-Vis spectrum of the color-change sample reveal several absorption peaks: 387, 461, 478, 527, 559, 590, 627, 668 nm. The spin causes the absorption peaks at 559, 590 and 627 nm allowed transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ of the d electron spin of Co ion and split by spin-orbit coupling. In addition, the Fe²⁺ d-d spin forbidden transition ${}^5E(D) \rightarrow {}^3T_1(H)$ in tetrahedral coordination also produces an absorption peak at 559 nm. Specifically, the absorption band around 559 nm, which resulted mutually from Fe ion and Co ion, is the principal reason of color-change effect in spinel. A comparison of Raman spectra shows no difference between the color-change spinel and the other two blue spinels, where the Raman displacement of 311, 405, 663 and 765 cm⁻¹ correspond to $F_{2g}(1)$, E_g , $F_{2g}(3)$ and A_{1g} vibration, respectively. Photoluminescence analysis of the color-change sample shows that the energy level ${}^4T_1(P)$ of Co²⁺ ion in T_d symmetric position subdivides into three secondary levels. 686, 650 and 645 nm luminescence peaks are generated as electrons drop from excited states of these three ${}^4T_1(P)$ sub-levels to ground state of ${}^4A_2(F)$. The content of Co ion in color-change spinel is very low, and the content of Fe ion is high. Due to the fluorescence quenching of the Fe ion, the sample has no red luminescence.

Keywords Spinel; Alexandrite effect; LA-ICP-MS; UV-Vis spectrum; Raman spectrum; PL spectrum

(Received Sep. 7, 2021; accepted Mar. 8, 2022)

* Corresponding author