

## 天然钴尖晶石的谱学特征及颜色成因

陶隆凤<sup>1,2</sup>, 史 森<sup>2</sup>, 徐丽娟<sup>2</sup>, 韩秀丽<sup>1\*</sup>, 刘倬君<sup>2</sup>

1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063210

2. 河北地质大学宝石与材料学院, 河北 石家庄 050031

**摘 要** 尖晶石 $[(Mg, Fe, Zn, Mn)(Al, Cr, Fe)_2O_4]$ 是一种典型的镁铝氧化物, 常用于宝石、陶瓷及微晶玻璃材料中。近年来, 一种颜色为矢车菊蓝色的天然尖晶石晶体出现在市场中, 备受收藏者和设计师们的喜爱, 其价格也不断攀高。天然钴尖晶石常呈矢车菊蓝色, 透明, 长波紫外光下显示弱一中等的绿色荧光, 短波呈惰性, 变色钴尖晶石在日光下常呈矢车菊蓝色而在白炽灯下呈紫红色。采用电子探针、电感耦合等离子体质谱、傅里叶变换红外光谱、显微聚焦激光拉曼光谱、紫外可见吸收光谱和阴极发光等测试技术获得了天然钴尖晶石和变色钴尖晶石的谱学特征, 并探讨了其颜色成因和变色机理。结果表明: 天然钴尖晶石和变色钴尖晶石属于镁尖晶石, 其主要化学成分为  $MgO$  和  $Al_2O_3$ , 平均含量分别为 25.77% 和 71.37%; 此外, 过渡族元素  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Co$  和  $V$  含量较高, 其平均含量分别为 1 337.85, 831.53, 99.52 和  $58.26 \mu g \cdot g^{-1}$ 。天然钴尖晶石与变色钴尖晶石的红外光谱和拉曼光谱与普通尖晶石的特征峰基本一致, 其中红外光谱在 517, 589 和  $704 \text{ cm}^{-1}$  处的主位均发生红移, 其红移范围在  $5 \sim 33 \text{ cm}^{-1}$  之内; 拉曼特征峰集中在  $300 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  范围之内。结合化学成分分析、紫外可见吸收光谱和阴极发光测试结果, 认为天然钴尖晶石的颜色是因晶格中所含  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  和  $V^{3+}$  中的电子跃迁共同作用所致。由于  $Co^{2+}$  发生自旋禁阻跃迁  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$  使得可见光橙黄区 ( $550 \sim 630 \text{ nm}$ ) 内产生吸收带, 而  $V^{3+}$  的外层电子跃迁 ( ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ ) 和  $Cr^{3+}$  的外层电子跃迁 ( ${}^4A_2 \rightarrow E_2$ ) 使得可见光蓝紫区 ( $400 \sim 490 \text{ nm}$ ) 内产生吸收线, 可见光中红光和蓝光均匀透过, 从而使其产生变色效应。该研究基本确定了天然钴尖晶石的谱学特征和成色机理, 以及变色钴尖晶石的变色效应, 为其科学鉴别提供了可靠的理论依据, 有助于天然钴蓝色尖晶石与普通蓝色尖晶石、合成钴蓝色尖晶石的区分, 具有重要的理论研究和商贸学应用价值。

**关键词** 钴尖晶石; 谱学特征; 变色效应;  $Co^{2+}$ ;  $Cr^{3+}$

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2130-05

## 引 言

尖晶石因其颜色丰富、硬度高, 同时还具有较好的化学稳定性和热稳定性, 因此被广泛应用于宝石和陶瓷材料中。根据相关研究<sup>[1]</sup>, 尖晶石的折射率为 1.718, 而富  $Zn$  者折射率最大, 通常大于 1.80, 富  $Fe$  者为 1.77~1.80, 富  $Cr$  的深红色尖晶石折射率可高达 1.74。一般来说, 尖晶石的颜色与所含微量杂质离子有关, 含  $Cr^{3+}$  呈红色, 含  $Fe^{2+}$  或  $Zn^{2+}$  呈蓝色, 微量  $Fe^{2+}$  也可以使尖晶石呈绿色。尖晶石作为一种常见宝石, 具有良好的物理化学性质及纯正的颜色, 因此备受

国内外珠宝品牌和设计师们的喜爱。

尖晶石是典型的等轴晶系矿物, 理想化学式为  $MgAl_2O_4$ , 受形成环境的影响,  $Mg^{2+}$  常被  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  替代,  $Al^{3+}$  可被  $Fe^{3+}$  和  $Cr^{3+}$  替代<sup>[1-2]</sup>。尖晶石族矿物大多数情况下是由于熔融的岩浆侵入到包含杂质的灰岩或白云岩中经接触变质作用形成, 并常与刚玉族矿物共生。其中, 蓝色尖晶石就常与蓝宝石共生。经岩相学研究分析发现蓝色尖晶石的形成环境与连续造山期间的强烈变质作用有关。有学者提出<sup>[3]</sup>, 形成蓝色所需  $Co$ ,  $Fe$  和  $Zn$  等微量元素是在沉积序列的变质过程中由流体输送。钴蓝色尖晶石在斯里兰卡、越南等地都有产出, 其中以越南安沛省陆安矿区产出的

收稿日期: 2021-08-18, 修订日期: 2021-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(42002156), 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2021027), 硅酸盐固废资源化利用河北省工程研究中心项目资助

作者简介: 陶隆凤, 女, 1984年生, 华北理工大学矿业工程学院博士研究生 e-mail: tlf\_cq@163.com

\* 通讯作者 e-mail: hanx11965@126.com

钴尖晶石最为出名。

尖晶石虽然结构相对简单，但是其杂质元素比较丰富，因此其红外吸收峰的位置、强度都会随着杂质元素的含量而发生偏移。宝石学方面主要停留在铁致色蓝色尖晶石的宝石学特征、优化处理及合成品的研究<sup>[3-6]</sup>，而国内对于天然钴尖晶石的光谱学特征及颜色成因并未见详细的研究。因此，本文将利用电子探针、电感耦合等离子体质谱仪、红外光谱、拉曼光谱、紫外可见吸收光谱、阴极发光等现代测试手段对收集的3粒钴尖晶石的化学成分、光谱特征、颜色成因及发光特征进行分析和探讨，以期为天然钴尖晶石的鉴别及应用提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

实验样品为3件钴尖晶石原石，均产自越南，编号分别为ST-1、ST-2和ST-3(图1)。样品均呈粒状，无解理，玻璃光泽，透明，其中ST-2为典型的八面体形态，可见原始晶面及贝壳状断口，在日光灯下呈现深浅不一的矢车菊蓝色，在

白炽灯下为紫红色，具有变色效应。所有样品均呈钴蓝色，无多色性，玻璃光泽，半透明，异常消光，长波紫外光下呈弱-中等的绿色荧光，短波下无荧光，分光镜下可见橙黄区的吸收带，滤色镜下呈红色；其他宝石学参数(特征)见表1。

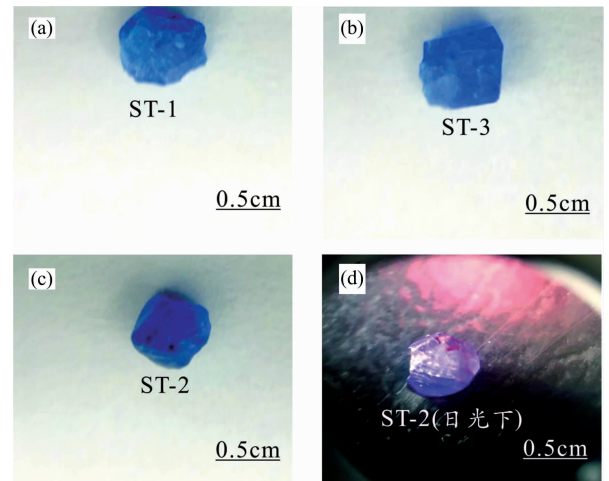


图1 钴尖晶石样品

Fig. 1 The cobalt spinel samples

表1 样品的基本特征

Table 1 Basic characteristics of samples

样品	颜色		折射率	相对密度	紫外荧光	滤色镜下的颜色	内部特征
	日光灯下	白炽灯下					
ST-1	蓝色	蓝色	1.720	3.58	长波下呈绿色，短波下为惰性	红色	透明，内部可见大量裂隙和气泡包体
ST-2	蓝色	紫红色	1.720	3.56	同上	红色	透明，内部可见裂隙和气泡包体
ST-3	蓝色	蓝色	1.720	3.58	同上	红色	透明，内部可见黄色杂质充填在裂隙处，气泡包体

### 1.2 方法

天然钴尖晶石的谱学特征分析：采用美国赛默飞世尔IS5型傅里叶变换红外光谱仪和英国雷尼绍DM 2700M Ren RL/TL型显微共焦激光拉曼光谱仪完成。其中，红外光谱实验采用反射法完成，波长测试范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数16次，分辨率 $8\text{ cm}^{-1}$ 。拉曼光谱实验采用波长为532 nm的激光，测试范围 $100\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ ，曝光时间10 s，叠加6次。

天然钴尖晶石的化学成分及颜色成因分析：采用Thermo Fisher的电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)和JXA-8230电子探针(EPMA)对其化学成分进行分析，并结合紫外-可见光谱仪及阴极发光仪对其致色成因进行探讨。其中LA-ICP-MS实验采用New Wave 213 Nd: YAG激光剥蚀系统(ESI)；电子探针测试条件为加速电压15 kV和 $5\ \mu\text{m}$ 电子束斑；紫外可见吸收光谱采用广州标旗GEM-3000型紫外-可见光谱仪，测试波段 $220\sim 1\,000\text{ nm}$ ，积分时间120 ms；发光特征实验采用国产宝光GI-CLB阴极发光仪，测试电压12 kV，电流0.30 mA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学组成

采用电子探针对3件样品进行化学成分测试，测试结果见表2。其数据显示天然钴尖晶石样品的主要化学成分为MgO和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，平均含量分别为25.77%和71.37%，此外还含有少量的Zn元素和微量Cr、Co和Fe元素。尖晶石的化学通式为 $\text{AB}_2\text{O}_4$ ，其中A位置常为Mg、 $\text{Fe}^{2+}$ 、Zn和Mn，B位置常为Al、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Cr}^{[1-4]}$ ，采用阳离子法计算其化学式为 $\text{Mg}_{(0.99)}\text{Zn}_{(0.01)}\text{Al}_{(2.00)}\text{O}_4$ ，由此可知天然钴尖晶石属于镁尖晶石，推测过渡族金属元素Cr、Co和Fe元素的存在可能与样品的颜色有关。

表2 钴尖晶石的电子探针测试数据

Table 2 The EPMA data of cobalt spinel

样品编号	Wt%						Total
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	FeO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	CoO	ZnO	
ST-1	71.59	26.04	0.46	0.00	0.07	0.77	98.93
ST-2	71.77	25.54	0.44	0.13	0.04	1.11	99.03
ST-3	70.76	25.72	0.74	0.00	0.09	0.77	98.08
平均值	71.37	25.77	0.55	0.04	0.07	0.88	98.68

为进一步确定天然钴尖晶石中致色元素的含量，采用LA-ICP-MS对3件样品进行了微量元素含量分析，结果见表2。可见天然钴尖晶石中Zn和Fe含量较高，其平均含量

分别高达  $1\,337.85$  和  $831.53\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , 此外, 还含有一定量的 Co 和 V 等元素, 平均含量分别为  $99.52$  和  $58.26\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , Cr 元素只有样品 ST-2 有。天然蓝色尖晶石的主要致色元素为 Fe 和 Zn 锌元素, 其颜色随着含量的增加而加深<sup>[1]</sup>, 通过对样品 ST-1 和 ST-3 的颜色观察发现, 普通天然钴尖晶

的颜色不随 Fe 和 Zn 元素含量的增加而加深, 但其颜色的鲜艳程度随着 Co 和 V 元素的含量而增加, 这可能是导致钴尖晶石呈现特征的钴蓝色的主要原因; 样品 ST-2 的颜色可能是由 Co, Cr 和 V 等共致色, 并导致其具有变色效应。

表 3 钴尖晶石的 LA-ICP-MS 测试结果

Table 3 The LA-ICP-MS results of cobalt spinel

样品编号	含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )									
	Li	Be	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Ga
ST-1	14.45	2.94	75.60	0.00	35.91	700.48	112.17	13.98	1\,167.91	101.11
ST-2	95.30	1.05	46.22	197.18	29.16	664.36	53.88	13.98	1\,677.74	65.00
ST-3	8.62	1.47	52.97	0.00	23.73	1\,129.75	132.48	9.32	1\,167.91	75.11
平均值	49.36	1.82	58.26	65.72	29.60	831.53	99.52	12.43	1\,337.85	80.41

## 2.2 谱学特征

### 2.2.1 红外光谱

天然尖晶石典型的红外吸收光谱<sup>[7-9]</sup>集中在  $400\sim 1\,000\ \text{cm}^{-1}$  范围内, 可见  $729$ ,  $590$  和  $538\ \text{cm}^{-1}$  附近的典型红外峰。3 粒样品的红外吸收峰主要位于  $500\sim 850$  及  $1\,400\sim 1\,810\ \text{cm}^{-1}$  这 2 个范围内, 具体峰位见图 2, 其指纹区反射峰位与尖晶石的基本一致, 4 个主峰位均红移, 其红移范围在  $5\sim 33\ \text{cm}^{-1}$  之内, 另外还可见  $832$ ,  $1\,400$  和  $1\,522\ \text{cm}^{-1}$  附近的弱红外吸收峰。其中  $505$  和  $585\ \text{cm}^{-1}$  附近的窄带是由于  $\text{AlO}_6$  八面体中的 Al—O 伸缩振动引起,  $832$  和  $704\ \text{cm}^{-1}$  的强吸收峰主要是由  $\text{MgO}_4$  四面体中的 Mg—O 伸缩振动所致<sup>[7-9]</sup>。天然钴尖晶石样品的特征峰位发生红移可能与  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  替代四面体中的  $\text{Mg}^{2+}$  发生部分类质同象替代而造成的, 而  $1\,400$  和  $1\,522\ \text{cm}^{-1}$  左右的吸收可能与成分中其他微量元素有关<sup>[7-9]</sup>。由此可推测出, 钴尖晶石的 4 个红外峰位发生中等程度的偏移, 与其成分中含有微量的 Fe, Co, Zn 和 V 等元素有关。

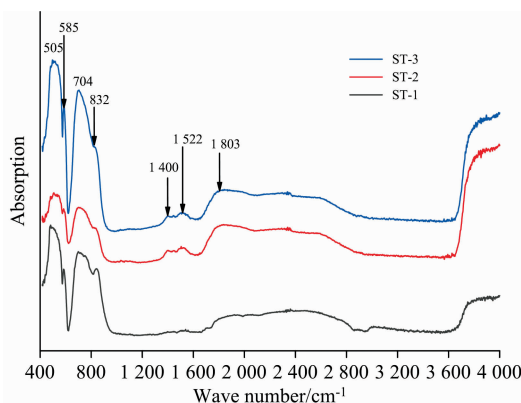


图 2 样品的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of samples

### 2.2.2 拉曼光谱

天然尖晶石的典型拉曼峰<sup>[7]</sup>集中在  $300\sim 1\,000\ \text{cm}^{-1}$  区间内, 主要位于在  $311$ ,  $405$ ,  $664$  和  $766\ \text{cm}^{-1}$  附近, 其中  $405\ \text{cm}^{-1}$  附近的拉曼峰值最大, 合成尖晶石因具有较强的荧光而

无有效的拉曼特征峰。资料显示尖晶石的振动模式为:  $A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + F_{1g} + 3F_{2g} + 4F_{1u} + 2F_{2u}$ , 其中  $A_{1g}$ ,  $E_g$  和  $F_{2g}$  为拉曼活性<sup>[7]</sup>。对每粒样品测试 6 个点, 采集的 18 张拉曼光谱均显示天然尖晶石的特征拉曼峰, 具体测试结果如图 3, 其中  $407\ \text{cm}^{-1}$  为  $F_{1u}$  振动模式,  $666\ \text{cm}^{-1}$  为  $E_g$  振动模式,  $767\ \text{cm}^{-1}$  为  $A_{1g}$  振动模式, Al—O 弯曲振动为尖晶石的特征拉曼峰<sup>[6-7, 9-12]</sup>。

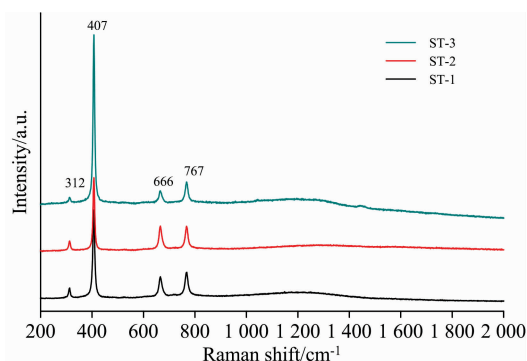


图 3 样品的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of samples

### 2.2.3 紫外可见吸收光谱

为进一步探讨其钴蓝色的成因, 分别对 3 粒钴尖晶石样品进行紫外可见光谱测试, 测试结果如图 4。三粒样品的紫外可见吸收光谱<sup>[7]</sup>均集中在  $300\sim 650\ \text{nm}$  之间, 有 3 个吸收峰和 3 个吸收宽带, 其中谱峰在  $400\sim 420\ \text{nm}$  吸收位置, 主要吸收紫光, 在  $550\sim 630\ \text{nm}$  吸收位置, 主要吸收黄橙光; 而  $440\sim 490\ \text{nm}$  范围内蓝光区的透过率较好, 使得样品呈蓝色调。样品在紫外区  $300\sim 330\ \text{nm}$  之间的吸收与  $\text{Fe}^{3+}$  的  $d$  电子跃迁( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ )有关, 对天然钴尖晶石的颜色成因有一定的影响, 这也与化学成分中存在少量的 Fe 相吻合; 在橙黄区  $550$ ,  $590$  和  $623\ \text{nm}$  附近出现的较强吸收宽带为特征的钴谱, 是由  $\text{Co}^{2+}$  替代了尖晶石四面体位置中的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  自旋禁阻跃迁  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$  造成的<sup>[6-7, 10-12]</sup>; 在紫区  $400\sim 430\ \text{nm}$  范围内的吸收主要是由  $\text{V}^{3+}$  的外侧电子跃迁( ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ )所致, 结合橙黄区与蓝紫区的吸收峰强度、

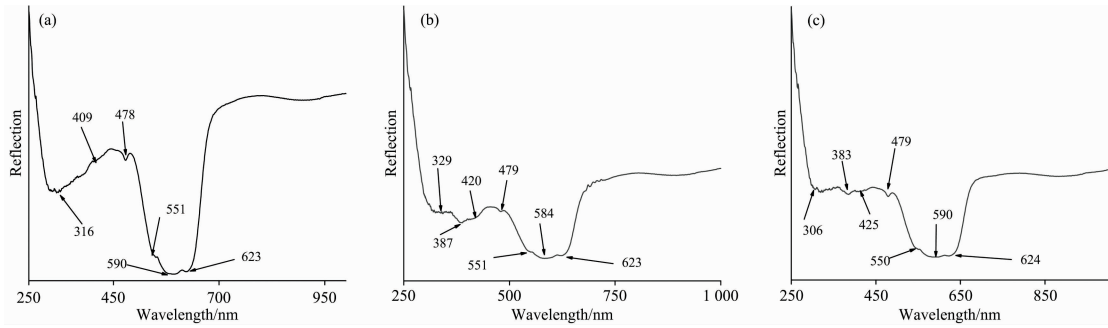


图 4 钴尖晶石的紫外可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis-NIR absorption spectra of cobalt spinel

化学成分分析与红外光谱分析,认为天然钴尖晶石的颜色主要与 Fe, Co 和 V 元素有关。

### 2.3 阴极发光

为进一步研究其他元素对其颜色的影响,对 3 件样品进行阴极发光测试,其发光特征见图 5,其中样品 ST-1 和 ST-3 在电子束的轰击下可见绿色荧光[图 5(a, c)],而 ST-2 则为红色荧光[图 5(b)]。当矿物中含有一定量的  $\text{Cr}^{3+}$  时,其阴极发光的颜色为红色,这与样品 ST-2 中含有  $197.18 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  的 Cr 元素相吻合;样品 ST-1 和 ST-3 在电子束的轰击下呈强一中等的绿色荧光,其发光强度强于天然蓝色尖晶<sup>[8]</sup>,结合化学成分和紫外-可见光谱的特征推测其发光性强度的变化与样品中微量元素的含量有关。

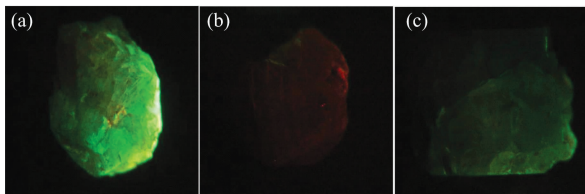


图 5 样品的发光特征

Fig. 5 Luminescence characteristics of samples

### 2.4 颜色机理

为了进一步讨论天然钴尖晶石的颜色成因,对其化学成分、紫外-可见吸收光谱及阴极发光等测试结果进行综合分析。根据尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )的晶体结构中, Mg 可被 Fe, Zn 和 Mn 元素替换,而 Al 可被 Fe 和 Cr 元素替换而造成尖晶石在物理化学性质上的差异。3 粒样品在  $550 \sim 630 \text{ nm}$  范围内的吸收带是由于  $\text{Co}^{2+}$  部分替代晶体结构中四面体中心位置的  $\text{Mg}^{2+}$  造成的,这与化学成分中含有一定量的 Co 相吻合;  $300 \sim 330 \text{ nm}$  范围内的吸收线及  $479 \text{ nm}$  附近吸收线与  $\text{Fe}^{3+}$  的  $d$  电子  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  跃迁有关,  $400 \sim 430 \text{ nm}$  范围内吸

收主要是由  $\text{V}^{3+}$  的外层电子从  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$  跃迁所致,这与化学成分中含有微量的 Fe 和 V 元素相吻合<sup>[6, 8, 10]</sup>。结合阴极发光仪下 ST-1 和 ST-3 样品呈现中一强的绿色荧光,而在宝石发光性中 Fe 元素为典型的荧光猝灭剂,因此认为 Co 元素为主要着色剂, Fe 元素为次要着色剂, V 元素的含量对样品颜色也存在一定的影响。

### 2.5 变色机理

天然钴尖晶石的变色效应与光源能量及本身对光选择性吸收有直接关系。根据样品 ST-2 的 UV-Vis 测试结果可知,天然钴尖晶石的主要吸收峰位于橙黄区和紫区,透射区蓝紫区透射率强于红区。由此认为天然钴尖晶石对可见光选择性吸收与透射作用共同决定了其颜色和色调。天然钴尖晶石中含有微量的过渡金属元素 Cr, V 和 Co 等,在晶体场的作用下,其中  $\text{Co}^{2+}$  发生自旋禁阻跃迁  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ ,  $\text{V}^{3+}$  的外层电子从  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$  跃迁和  $\text{Cr}^{3+}$  的外层电子从  ${}^4A_2 \rightarrow E_2$  跃迁<sup>[6-7, 10-12]</sup> 联合作用所致。

## 3 结论

(1)天然钴尖晶石的化学组分为  $\text{Mg}_{(0.99)}\text{Zn}_{(0.01)}\text{Al}_{(2.00)}\text{O}_4$ ,属于尖晶石中的镁尖晶石。

(2)天然钴尖晶石的颜色是由于晶格中含有微量  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{V}^{3+}$  中的电子跃迁共同作用所致, Co 元素为主要着色剂, Fe 元素为次要着色剂, V 元素的含量对样品的颜色也有一定的影响;其变色机理是由于  $\text{Co}^{2+}$  发生自旋禁阻跃迁  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$  使得可见光橙黄区( $550 \sim 630 \text{ nm}$ )内产生吸收带,而  $\text{V}^{3+}$  的外层电子从  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$  跃迁和  $\text{Cr}^{3+}$  的外层电子从  ${}^4A_2 \rightarrow E_2$  跃迁使得可见光蓝紫区( $400 \sim 490 \text{ nm}$ )内产生吸收线,可见光中红光和蓝光均匀透过。因此当照射光源为日光灯下,变色钴尖晶石呈蓝色调,而在白炽灯下,则呈紫红色调。

## References

- [1] WANG Chang-qiu, ZHANG Li-kui(王长秋, 张丽葵). Gemmology(珠宝玉石学). Beijing: Geological Publishing House(北京:地质出版社), 2017. 380.
- [2] LI Sheng-rong(李胜荣). Crystallography and Mineralogy(结晶学与矿物学). Beijing: Geological Publishing House(北京:地质出版社), 2018.

- [ 3 ] Phyo M M, Bieler E, Franz L, et al. *J. Gemol.*, 2019, 36: 418.
- [ 4 ] Rosa Anna Fregola, Henrik Skogby, Ferdinando Bosi, et al. *American Mineralogist*, 2014, 99(11-12): 2187.
- [ 5 ] Ferdinando Bosi, Cristian Biagioni, Marco Pasero. *European Journal of Mineralogy*, 2019, 31(1): 183.
- [ 6 ] Veronica D'Ippolito, Giovanni Battista Andreozzi, Henrik Skogby, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, 42(6): 431.
- [ 7 ] HE Shan-shan, CAO Pan, TAN Hong-lin, et al(何珊珊, 曹盼, 谭红琳, 等). *Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展)*, 2021, 58(5): 0530001.
- [ 8 ] Iveta Maličková, Peter Bačík, Jana Fridrichová, et al. *Minerals*, 2021, 11(2): 169.
- [ 9 ] Chauviré B, Rondeau B, Fritsch E, et al. *Gems Gemmol.*, 2015, 51: 2.
- [10] D'Ippolito V, Andreozzi G B, Bersani D, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46(12): 1255.
- [11] Giovanni B Andreozzi, Veronica D'Ippolito, et al. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2019, 46(4): 343.
- [12] Remo Widmer, Anna-Kathrin Malsy, Thomas Armbruster. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, 42(4): 251.

## Research on Spectral Characteristics and Coloration of Natural Cobalt Spinel

TAO Long-feng<sup>1,2</sup>, SHI Miao<sup>2</sup>, XU Li-juan<sup>2</sup>, HAN Xiu-li<sup>1\*</sup>, LIU Zhuo-jun<sup>2</sup>

1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

2. School of Gemmology and Materials Science, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

**Abstract** Spinel[(Mg, Fe, Zn, Mn)(Al, Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] is a magnesium aluminum oxide mineral used for gemstones and glass-ceramics. In recent years, a natural spinel has been found as a gemstone with the color of cornflower blue. It has been loved by collectors and designers and has an increasing price. The cobalt spinels are often cornflower blue and transparent. It shows weak to medium green fluorescence under long-wave ultraviolet and no fluorescence at short-wave. The cobalt spinel with alexandrite effect displayed cornflower blue color in sunlight and purplish-red color in incandescent light. Three natural cobalt spinel samples with spectral characteristics and coloration were investigated with EPMA, FTIR, Raman spectrometer, UV-VIS-NIR spectrometer, and cathodoluminescence spectrometer, and these testing results were compared with those of ordinary spinel without alexandrite effect. The results show that the alexandrite effect and cobalt spinel belong to magnesium spinel. The cobalt spinel was composed of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with an average content of 71.37% and 25.77%, respectively; The contents of transition metals such as Zn, Fe, Co and V were relatively high, and with an average content of 1 333.85, 831.53, 99.52 and 58.26  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. It was found that their infrared spectra and Raman spectra are the same as those of ordinary spinel: the infrared spectrum at 517, 589, and 704  $\text{cm}^{-1}$  are red-shifted, and the red shift range is 5~33  $\text{cm}^{-1}$ , and the Raman peaks are concentrated at 300~800  $\text{cm}^{-1}$ . Compared the UV-Vis-NIR-spectra with the results of chemical analysis and cathodoluminescence test, it is suggested that the color of natural cobalt spinel is due to the combined action of electronic transitions in  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{V}^{3+}$  contained in the lattice. The spin-forbidden transition  ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$  of  $\text{Co}^{2+}$  makes the orange-yellow region (550~630 nm) produce absorption bands, while the transition  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$  of  $\text{V}^{3+}$  and the transition  ${}^4A_2 \rightarrow E_2$  of  $\text{Cr}^{3+}$  makes the blue-purple region (400~490 nm) absorption lines are generated to uniformly transmit the red and blue light so that it produces alexandrite effect. Discolored cobalt spinels are often cornflower blue in sunlight and purplish-red in incandescent lamps. This research confirmed the spectral characteristics and coloration mechanism of natural cobalt spinels and the alexandrite effect of cobalt spinels. This study provided a basis for their scientific identification of natural cobalt blue spinels and is beneficial for readers to distinguish natural cobalt blue spinels from ordinary blue spinels and synthetic cobalt blue spinels. It has important theoretical research and commercial application value.

**Keywords** Cobalt spinel; Spectral characteristics; Alexandrite effect;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$

\* Corresponding author

(Received Aug. 18, 2021; accepted Dec. 1, 2021)