

绿柱石中铁离子的晶格占位及致色作用

吴 晓^{1,2}, 韩孝朕^{1,2}, 冯锡淇³, 郭守国⁴

(1. 上海建桥学院 珠宝学院, 上海 201306; 2. 上海建桥学院 珠宝学院 宝石材料实验室, 上海 201306;
3. 中国科学院 透明光功能无机材料重点实验室, 上海 200050; 4. 华东理工大学 宝石检测中心, 上海 200237)

摘 要: 绿柱石族宝石颜色丰富, 一直是市场上重要的宝石品种。几十年来, 国内外学者对不同颜色绿柱石的致色机理及改色工艺开展了广泛的研究。铁离子作为重要的致色过渡金属离子之一, 其价态调控是绿柱石改色工艺的关键, 所以铁离子的价态、晶格占位和对应的致色作用也一直是绿柱石研究的焦点。铁离子被认为可能存在于绿柱石中的铝氧八面体 Al^{3+} 格位、硅氧四面体 Si^{4+} 格位、铍氧四面体 Be^{2+} 格位、结构通道 2a 或 2b 位和晶格间隙 6g 位等位置, 是蓝、绿或黄等颜色绿柱石的主要致色元素。本文通过对绿柱石的晶体结构、铁离子的核外电子排布和晶格占位等方面文献资料的梳理及综合分析, 认为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别对蓝色和黄色绿柱石的呈色起着主导作用。当 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 处于晶格中不同位置时致色作用的具体差异, 仍有待于进一步研究。

关键词: 绿柱石; 铁离子; 晶格占位; 致色作用

中图分类号: P574. 1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)04-0577-14

Site occupancy and coloring mechanisms of iron ions in beryl

WU Xiao^{1,2}, HAN Xiao-zhen^{1,2}, FENG Xi-qi³ and GUO Shou-guo⁴

(1. College of Jewelry, Shanghai Jian Qiao University, Shanghai 201306, China; 2. Gem Materials Laboratory, College of Jewelry, Shanghai Jian Qiao University, Shanghai 201306, China; 3. Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 4. Gemstone Testing Center, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The beryl family is known for its wide range of colors and has always been an important gemstone variety in the market. Over the past few decades, scholars both domestically and abroad have conducted extensive research on the coloration mechanism and color-modification techniques of beryls of different colors. As one of the important coloration transition-metal ions, the valence state regulation of iron ion is critical in the color-modification process of beryls. Therefore, the valence state, site occupancy, and corresponding chromogenic effects of iron ions have always been the focus of beryl research. Iron ions are believed to exist in various sites within the beryl crystal structure, including the aluminum octahedral Al^{3+} site, silicon tetrahedral Si^{4+} site, beryllium tetrahedral Be^{2+} site, structural channel 2a or 2b site, and lattice interstitial site 6g, and are the main color-causing elements for blue, green, or yellow beryls. Through a review and comprehensive analysis of the literature on the crystal structure of beryl, site occupancy and the arrangement of outer electrons of iron ions, we suggest that Fe^{2+} and Fe^{3+} play a dominant role in the coloration of blue and yellow beryls, respectively. Further research is needed to determine the specific differences in color-causing effects when Fe^{2+} and Fe^{3+} are located in different sites within the lattice.

收稿日期: 2022-07-07; 接受日期: 2023-06-14; 编辑: 尹淑苹

作者简介: 吴 晓(1985-), 女, 硕士, 副教授, 从事珠宝玉石优化处理工艺及鉴定方面的教学与研究, E-mail: wuxiaobaoshi@126.com;

通讯作者: 韩孝朕(1986-), 男, 博士, 副教授, 从事宝玉石材料的晶体缺陷、致色机理和优化处理工艺等方面的研究与教学, E-mail: igemhan@163.com。

Key words: beryl; iron ions; site occupancy; coloring mechanism

绿柱石类宝石在矿物学上属于绿柱石族,为环状铍铝硅酸盐,理想化学式为 $\text{Be}_2\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 。绿柱石颜色丰富,有无色、绿色、蓝色、黄色、粉色和红色等 (Solntsev *et al.*, 1976, 1981, 2004; Gaite *et al.*, 2001)。在国内外珠宝行业标准中,由铬和/或钒离子致色的绿色绿柱石被称为祖母绿,而由铁或其他过渡金属离子致绿色的绿柱石则被称为绿色绿柱石;由铁离子作为主要致色元素的蓝色绿柱石被称为海蓝宝石;由锰离子作为主要致色元素的粉红/橙色绿柱石被称为摩根石;另外还有黄色绿柱石(又称金绿柱石)、Maxixe 型蓝色绿柱石等 (Wood, 1965; Wood and Nassau, 1968; Schwarz and Schmetzer, 2002; 苗煦, 2018; 李锦昊, 2020)。绿柱石族宝石一直是国际珠宝领域内颇受重视的宝石大类之一,其中被称为绿宝石之王的祖母绿尤为名贵,因其鲜活的翠绿色历来备受世界人民追捧,高品质的海蓝宝石、摩根石和金绿柱石等品种也具有较高的价值和庞大的销售市场。

与其他品种宝石类似,绿柱石族宝石的颜色成因同样具有多样性,主要有:① 单个过渡金属离子的外层 d 电子跃迁致色,例如由 Cr^{3+} 和/或 V^{3+} 致色的祖母绿 (Geusic *et al.*, 1959; Wood, 1965; Beckwith and Troup, 1973);② 过渡金属离子与氧离子间的电荷转移致色,例如金绿柱石的黄色一般被认为是由 Fe^{3+} 与 O^{2-} 间电荷转移跃迁所致 (Viana *et al.*, 2002; Eeckhout *et al.*, 2005; Spinolo *et al.*, 2007);③ 过渡金属离子对的价间电荷转移致色。例如, Fe^{2+} - Fe^{3+} 离子对在刚玉 (Bramley and McCool, 1976; 韩孝朕等, 2018, 2019)、电气石 (Smith, 1977; Mattson and Rossman, 1977; Taran *et al.*, 2015)、石榴子石 (Sherman, 1987; Taran *et al.*, 2007) 等宝石中具有重要的致色作用,部分学者认为 Fe^{2+} - Fe^{3+} 离子对在绿柱石中也发挥着重要的致色作用 (Loeffler and Burns, 1976; Goldman *et al.*, 1978; Edgar and Hutton, 1982; Andersson, 2019; Mathew *et al.*, 2000);④ 色心致色,例如颜色极其不稳定的 Maxixe 型蓝色绿柱石即被认为是由色心致色 (Nassau *et al.*, 1976; Rink *et al.*, 1990)。

由于不同颜色绿柱石的市场价格存在较大差异,许多年前就有很多人员开始对绿柱石进行改色方面的尝试和研究,方法有热处理、辐照和离子注入

等 (Edgar and Vance, 1977; Rink *et al.*, 1990; 王天鹏等, 1991; 李湘祁等, 1999; Mittani *et al.*, 2002a, 2004; Khaibullin *et al.*, 2003)。例如,用 γ 射线或电子束辐照后再结合热处理工艺,绿柱石可能由近无色、淡蓝色变为漂亮的淡黄色到深黄色,或由黄绿色变为与海蓝宝石相同的蓝色 (Rink *et al.*, 1990; 王天鹏等, 1991; 李湘祁等, 1999);随着科技发展和新仪器设备的出现,离子注入技术也逐渐被应用于珠宝领域,原来近无色的天然绿柱石经离子注入和热处理后可呈现绿色、粉红色和黄色等 (Mittani *et al.*, 2002a, 2004; Khaibullin *et al.*, 2003)。其实,不仅仅绿柱石,许多彩色宝石的颜色成因鉴别一直是珠宝鉴定领域关注的焦点和难点。

若要进一步研究绿柱石的改色工艺和细化相关鉴定标准,需要清楚各颜色类型绿柱石的颜色成因。铁离子作为矿物中最重要的色基 (Marfunin and Egorova, 1979),普遍存在于绿柱石中,被认为与绿柱石的黄色、绿色、蓝色等颜色的形成密切相关。因此,研究铁离子在绿柱石中的致色作用是非常重要的。虽然铁离子在绿柱石中主要呈 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种价态,但较复杂的是铁离子在绿柱石中的晶格占位及对应的致色作用。自上世纪五六十年代起,国外学者通过穆斯堡尔谱 (MS)、电子顺磁共振 (EPR) 和光吸收谱 (OA) 等方法围绕铁离子的相关问题对天然和合成绿柱石进行了针对性研究,包括铁离子的价态、对应的晶格占位和产生的光吸收谱等 (Wood and Nassau, 1968; Dvir and Low, 1960; Lakshman and Reddy, 1970; Goldman *et al.*, 1978; Blak *et al.*, 1982; Groat *et al.*, 2010; Taran and Vyshnevskiy, 2019; Bunnag *et al.*, 2020)。国内学者对绿柱石的研究多侧重于改色工艺,包括热处理、辐照处理和离子注入 (王天鹏等, 1991; 康雪雅等, 1991; 何金明, 1991; 鹿静波等, 1992; 何金明等, 1996; 高秀清等, 1997; 亓利剑等, 2001; 陈伟伟, 2009; 申丽璇, 2012; 杨如增等, 2012; 剡晓旭等, 2020),对绿柱石样品改色前后颜色变化现象和光谱学特征的讨论较多,而针对铁离子晶格占位和作用机理的研究极少。虽然有关绿柱石中铁离子的研究已达几十年,但至今仍有些关键问题没有合理解释。例如,仅晶格占位这一方面,铁离子就可能存在于绿柱石中的铝氧八面体 Al^{3+} 格位、四面体 Si^{4+} 或 Be^{2+} 格位、结构通道

的 2a 和 2b 位置以及晶格间隙 6g 位置等多种情况,处于不同格位时其致色作用可能存在差异,甚至需要用不同的理论去解释致色机理。本文将从绿柱石的晶体结构、铁离子的核外电子排布、铁离子的晶格占位和致色作用等方面,对绿柱石中铁离子的晶格占位和致色作用进行梳理与探讨。

1 绿柱石的晶体结构

绿柱石属于六方晶系,空间群 $P6/mcc$,其晶体结构最早由 Bragg 和 West(1926)测定,后来 Gibbs 等(1968)和 Morosin(1972)分别又对绿柱石的晶体结构进行了精修。绿柱石的晶体结构见图 1。在图 1 中,仅被 Si^{4+} 共用的氧标记为 O(1),被 Si^{4+} 、 Be^{2+} 和 Al^{3+} 共用的氧标记为 O(2)。绿柱石中的氧离子与铍离子、铝离子、硅离子分别组成铍氧四面体 $[BeO_4]$ 、铝氧八面体 $[AlO_6]$ 和硅氧四面体 $[SiO_4]$ 。其中,6 个硅氧四面体 $[SiO_4]$ 组成一个六元环(Si_6O_{18}),沿 c 轴方向相邻的六元环垂直交叉堆叠,间距 4.6 Å (Hu and Lu, 2020),相邻的环之间由处于四面体配位的 Be^{2+} 和八面体配位的 Al^{3+} 连接。上述多面体均存在微畸变, $[SiO_4]$ 四面体中的 Si—O 键长不等;同样, $[BeO_4]$ 四面体中的 Be—O 键长和 $[AlO_6]$ 八面体中的 Al—O 键长也存在差异(Bragg and West, 1926; Gibbs *et al.*, 1968; Morosin, 1972; Andersson, 2006)。

学者们在研究绿柱石的过程中,也对晶体结构中的一些位置进行了标记:① 结构通道:由上述两种类型的氧原子围成的沿 c 轴方向延伸的空洞,被

称为结构通道(structure channel)。处于同一平面的 6 个 O(2) 构成的最宽处为 5.1 Å 的环,其中心位置记为 2a,可以容纳 CO_2 和 CO_3^{2-} 离子等;处于同一平面的 6 个 O(1) 构成的直径为 2.8 Å 的环,其中心位置记为 2b (Blak *et al.*, 1982; Andersson, 2006, 2019)。② 晶格间隙:沿 c 轴方向两个距离最近的铝氧八面体之间的未被占据的、由 6 个 O(2) 围成的八面体中心格位,记为晶格间隙 6g 位 (Groat *et al.*, 2010),如图 2 所示。Taran 等(2019)标记的 6i 位实际上与 6g 位是同一位置,只是采用的标记符号不同。由 1 个 O(1) 和 3 个 O(2) 原子围成的未被占据的四面体格位,记为 T(3),该格位到相邻氧原子的键长平均为 1.84 Å (Gibbs *et al.*, 1968; Andersson, 2006, 2019)。

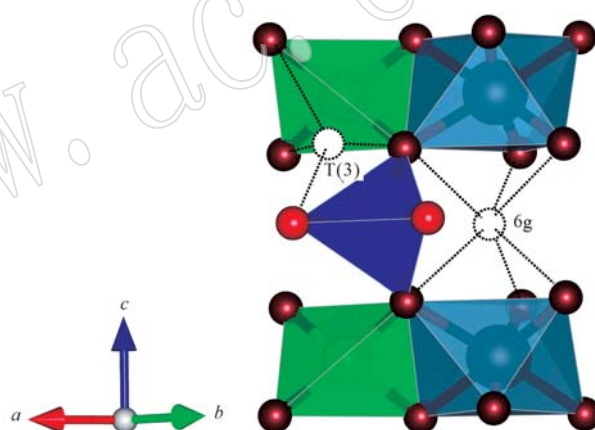


图 2 晶格间隙 6g 和 T(3) 位示意图

Fig. 2 Schematic diagram of interstitial sites 6g and T(3)

2 铁离子核外电子排布

铁原子的核外电子排布是 $[Ar]3d^64s^2$, Fe^{2+} 的核外电子分布为 $[Ar]3d^64s^0$, Fe^{3+} 的核外电子分布为 $[Ar]3d^54s^0$ 。当外层电子轨道 d 有 5 个电子时已是较稳定的状态(半充满),进一步失去电子时的电离能很高。所以, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 是较为稳定的铁离子。

Fe^{3+} 的电子组态为 $3d^5$, 自由离子的基态谱项为 $^6S_{5/2}$, 激发态谱项有四重谱项(G, F, D, P)和二重谱项(I, H, G, F, D, S) (Marfunin and Egorova, 1979)。以位于刚玉宝石($\alpha-Al_2O_3$) 铝氧八面体中的铁离子为例, Fe^{3+} 处于点群 C_3 场, 谱项分裂, 在分裂能级间发生电子跃迁并产生对可见光区光的吸收, 其中两项 $^6A_1 \rightarrow ^4E_1$, $^4A_1(^4G)$ 和 $^6A_1 \rightarrow ^4E(^4D)$ 的吸收较

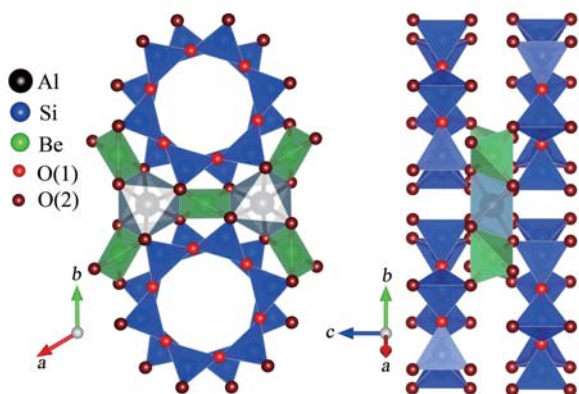


图 1 绿柱石的晶体结构示意图(据 Gibbs *et al.*, 1968)

Fig. 1 Schematic diagram of beryl crystal structure
(after Gibbs *et al.*, 1968)

绿柱石中没有碱金属离子时铁离子均存在于八面体 Al^{3+} 格位。Eeckhout 等 (2005) 研究了天然黄色和绿色绿柱石样品在同步加速器诱导下发生的氧化反应, 通过 X 射线吸收近边结构 (XANES) 分析发现处于 Al^{3+} 格位的 Fe^{2+} 会被部分氧化为 Fe^{3+} , 这也侧面支持了 Fe^{2+} 存在于 Al^{3+} 格位的观点。与之相呼应的是 Chankhantha 等 (2016) 的研究, 他们对天然淡绿色、绿色及黄绿色绿柱石样品进行了氩气保护下的还原热处理, 热处理后样品变为淡蓝色和蓝色 (图 5)。XANES 和光吸收谱的测试分析验证了随着还原热处理的进行, 部分 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 被还原为了 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ (Chankhantha *et al.*, 2016)。剡晓旭等 (2020) 也对绿-黄色绿柱

石样品做了 300~600℃、温度间隔 50℃ 的系列热处理实验, 氧化气氛和还原气氛热处理后的样品均变为了淡蓝色和蓝色, 从光吸收谱中可看到 820 nm 附近吸收带的增强以及 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 间电荷转移吸收的减弱和蓝移 (图 6), 这说明有部分 Fe^{3+} 被还原为了 Fe^{2+} , 即绿柱石的蓝色与 Fe^{2+} 密切相关。Spinolo 等 (2007) 对绿色、柠檬黄色和淡蓝绿色绿柱石样品进行了低温 16 K 时的偏振光吸收谱测试, 在 $E \perp c$ 方向的偏振吸收谱中得到了较为理想的中心波长为 813 nm ($\sim 12\,300\text{ cm}^{-1}$) 的强吸收带, 如图 7 所示。王先龙等 (2010) 结合 Spinolo 等 (2007) 所测数据, 考虑立方晶场下的电子静电相互作用, 利用点电荷模

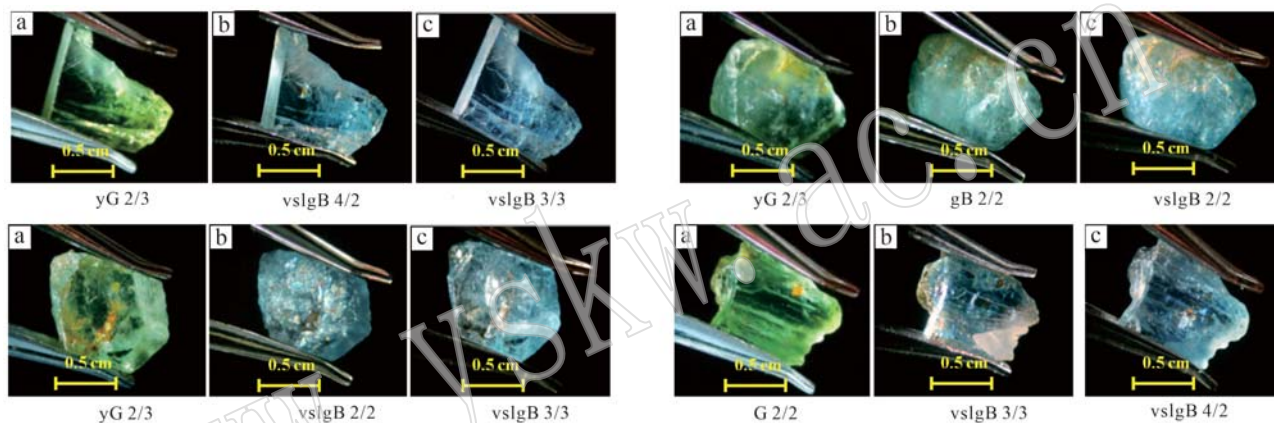


图 5 绿柱石热处理前后颜色对比 (Chankhantha *et al.*, 2016)

Fig. 5 Color comparison of beryl samples before and after heat treatment (Chankhantha *et al.*, 2016)
a—热处理前; b, c—分别为还原气氛下 350 和 400℃ 的热处理 (热处理前后颜色变化的描述, 采用的是美国宝石学院 Gem Set 颜色体系)
a—unheat; b, c—heated under reducing atmosphere at 350 and 400℃, respectively (GIA Gem Set codes are described to compare the change of coloration)

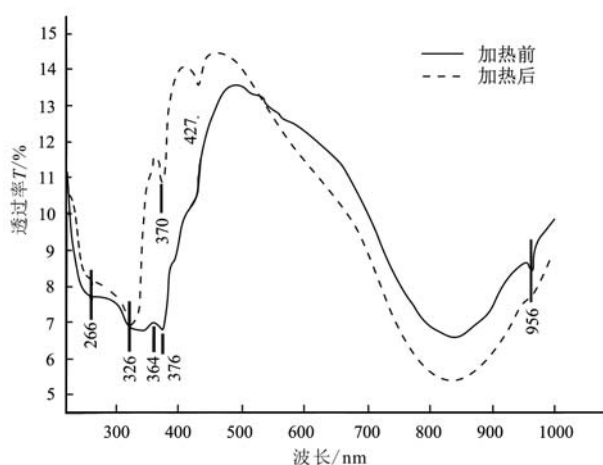


图 6 绿蓝色绿柱石样品热处理前后光吸收谱对比 (剡晓旭等, 2020)

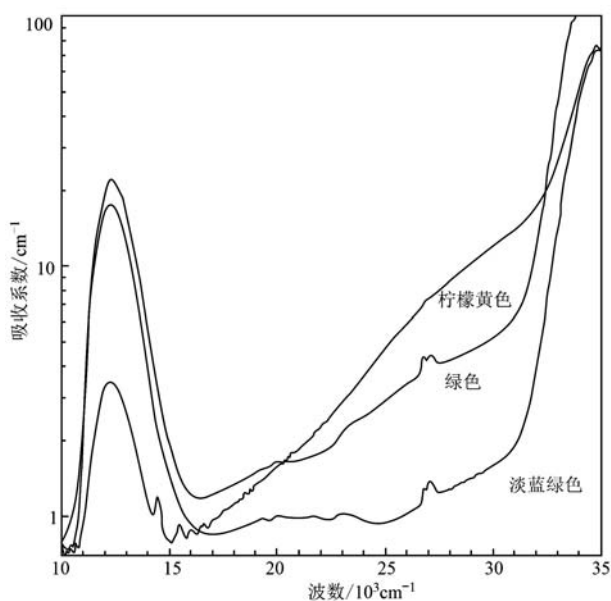
Fig. 6 Comparison of optical absorption spectra of greenish-blue beryl sample before and after heat treatment (Yan Xiaoxu *et al.*, 2020)

型等方法计算了 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ 的 $d-d$ 跃迁值, 理论计算结果与 Spinolo 等 (2007) 实验值较一致。

综上所述, 绿柱石中 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ 产生偏振光吸收谱中 $E \perp c$ 向的 810 nm 附近强吸收带, 虽然该吸收带没有直接位于可见光区, 但当其强度高至一定程度时, 在短波长侧会延伸至可见光区从而对绿柱石的颜色产生影响。

3.2 结构通道

Fe^{2+} 位于结构通道观点的提出也与 810 nm 宽吸收带相关。Wood 和 Nassau (1968) 在分析不同绿柱石样品的偏振光吸收谱时, 发现 810 nm 吸收带在非非常光方向 ($E \parallel c$) 与常光方向 ($E \perp c$) 的强度比不固定, 认为非常光方向 810 nm 吸收带的产生原因不同于常光方向 810 nm 吸收带的。由于该吸收带同样非常宽, Wood 和 Nassau (1968) 提出其是由位于结构通道 2b 位置 Fe^{2+} 产生的观点。此外, Wood 和 Nassau

图7 绿柱石样品 $E \perp c$ 方向的偏振光吸收谱(Spinolo *et al.*, 2007)Fig. 7 Polarized optical absorption spectra of beryl samples, $E \perp c$ (Spinolo *et al.*, 2007)

样品做了不同温度条件下的穆斯堡尔谱测试,对比发现颜色越蓝的绿柱石样品含有的结构通道 Fe^{2+} 比例越高。

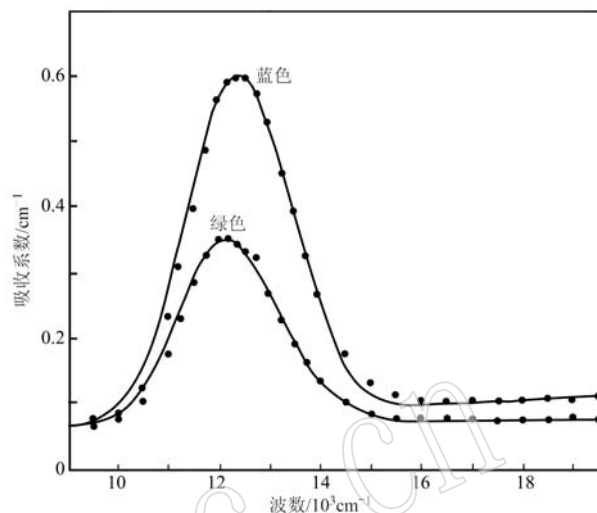


图8 蓝色和绿色绿柱石样品光吸收谱中的 810 nm

($\sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$) 吸收带 (Isotani *et al.*, 1989)Fig. 8 810 nm ($\sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$) band in the optical absorption spectra of blue and green beryl samples (Isotani *et al.*, 1989)

(1968)在部分绿柱石样品的非常光方向吸收谱中观测到了明显的 620 nm 吸收肩,但 620 nm 吸收肩与 810 nm 吸收带并不总同时出现,即二者是相互独立的。基于该吸收带的位置、宽度和独立性,以及结合穆斯堡尔谱的分析,Wood 和 Nassau (1968) 提出 620 nm 吸收带是由位于结构通道某一不同于 2b 位置的 Fe^{2+} 产生,并且可能与羟基 (OH) 存在键合。Blak 等 (1982) 在分析绿色绿柱石经热处理变为蓝色的现象时认为是由位于结构通道的 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 所致。Isotani 等 (1989) 利用 Blak 提供的绿柱石样品对结构通道 Fe^{2+} 的问题做了进一步研究,把偏振吸收谱 $E \perp c$ 向的 810 nm 吸收带定义为 A_{σ} -band,把 $E \parallel c$ 向的 810 nm 吸收带定义为 A_{π} -band,二者覆盖面积之比记为 A_{σ}/A_{π} 。绿柱石非偏振光吸收谱中的 810 nm 吸收带其实是由 A_{σ} -band 和 A_{π} -band 叠加所得。通过对光吸收谱的高斯拟合,得到绿色绿柱石的 $A_{\sigma}/A_{\pi} = 1.22$ 和蓝色绿柱石的 $A_{\sigma}/A_{\pi} = 0.34$ (图 8)。结合热处理、辐照和热力学分析,Isotani 等 (1989) 认为两个吸收带均是由位于结构通道的 Fe^{2+} 产生,其中, A_{σ} -band 是由位于结构通道且不与水分子关联的 Fe^{2+} 产生, A_{π} -band 是由位于结构通道另一位置且与 II 型水关联的 Fe^{2+} 产生。Viana 等 (2002) 对蓝绿色、绿蓝色、淡蓝色和深蓝色的绿柱石

3.3 四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位

自 Wood 和 Nassau (1968) 提出部分 Fe^{2+} 位于结构通道的观点之后,有学者认同,也有学者提出其他观点。其中最受关注的观点应该是 Fe^{2+} 可能位于四面体 Si^{4+} 或 Be^{2+} 格位。

Price 等 (1976) 对搜集的天然绿柱石样品做了 4.2~500 K 的穆斯堡尔谱测试, Fe^{2+} 在绿柱石中的晶格占位被分为 major site 和 minor site 两个类型,所对应的同质异能位移和四极分裂值分别为 1.3、2.7 mm/s 和 1.0、1.5 mm/s。为了识别 Fe^{2+} 是取代型还是间隙型离子,他测试了不同温度条件下绿柱石样品的穆斯堡尔谱,并利用 Debye 模型进行了计算,结合空间点群对称性和离子间距的分析,认为 Fe^{2+} 是取代型离子, major site 就是铝氧八面体的 Al^{3+} 格位,而 minor site 是四面体的 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位但更倾向于 Be^{2+} 格位。同时, Price 等 (1976) 还对四面体配位 Fe^{2+} 在穆斯堡尔谱中的覆盖面积与 σ -偏振向 ($E \parallel c$) 810 nm 吸收带强度的关联性进行了分析,认为 σ -偏振向 ($E \parallel c$) 810 nm 吸收带是由四面体 Be^{2+} 格位 Fe^{2+} 离子产生。Viana 等 (2002) 也对一系列不同颜色的天然绿柱石样品做了 4.2~500 K 的穆斯堡尔谱测试,同意 Fe^{2+} 存在于四面体格位的观点。

Piikryl 等(2014)通过穆斯堡尔谱和 X 射线衍射分析等方法在一个绿色绿柱石样品中观测到位于 Be^{2+} 格位的 Fe^{2+} ,但在蓝色和蓝绿色绿柱石样品中没有观测到。Taran 和 Vyshnevskiy(2019)通过对巴西天然绿柱石样品的显微光吸收谱分析,认为位于 Be^{2+} 格位的 Fe^{2+} 在绿柱石中的空间分布是均匀的,并不受绿柱石中铁含量多少的影响。

4 Fe^{3+} 的晶格占位及致色作用

Fe^{3+} 在绿柱石中的晶格占位情况类似于 Fe^{2+} ,包括八面体 Al^{3+} 格位、四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位、结构通道和晶格间隙等。

4.1 八面体 Al^{3+} 格位

与刚玉宝石和其他宝石类似,绿柱石中的铝氧八面体是最适于 Fe^{3+} 存在的。 Fe^{3+} 取代八面体 Al^{3+} 之后,在呈色方面可能存在多重作用,本文仅讨论单个 Fe^{3+} 的外层 d 电子跃迁和 Fe^{3+} 与 O^{2-} 间的电荷转移跃迁。

关于绿柱石中单个 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 的相对系统的研究工作最早是由 Dvir 和 Low(1960)开展。他们在液氢温度(20 K)和室温下(298 K)分别对天然淡蓝色绿柱石的顺磁共振和光吸收谱进行了测试分析,提出绿柱石中的 Fe^{3+} 主要位于八面体 Al^{3+} 格位的观点,因其晶体场分裂能略小于处于氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)中铝氧八面体的 Fe^{3+} ,所以吸收峰位存在差异。绿柱石中 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 的外层 d 电子跃迁 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$ 产生 366 和 500 nm 吸收峰, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{F}_2$ 产生 377 和 571 nm 吸收峰, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}^1$ 产生 424 nm 吸收峰, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{F}^1$ 产生 704 nm 吸收峰(Dvir and Low, 1960)。Price 等(1976)、Blak 等(1982)、Flamini 等(1986)和 Gaite 等(2001)等用穆斯堡尔谱、电子顺磁共振和光吸收谱等方法分别对天然绿柱石和单掺铁合成绿柱石样品进行了研究,认同 Fe^{3+} 主要位于八面体 Al^{3+} 格位的观点。

绿柱石中 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 与 O^{2-} 间电荷转移吸收的研究与黄色绿柱石密切相关。Wood 和 Nassau(1968)通过热处理实验发现:绿柱石光吸收谱中 320~450 nm 吸收边的变化与热处理气氛相关,该吸收经氧化气氛的热处理后增强且向波长更长的可见光区延伸,而还原气氛的热处理则相反(Wood and Nassau, 1968)。这一从紫外区延伸至可见光区的吸收边被认为是由 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 与相邻 O^{2-} 之间的电荷转移产生。Loeffler 和 Burns(1976)测试了黄色绿柱石的光吸收

谱及偏振吸收谱,并与刚玉宝石中占据 Al^{3+} 格位的 Fe^{3+} 相对比,认为 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 与相邻 O^{2-} 之间的电荷转移导致的从紫外区延伸至可见光区的强吸收是绿柱石呈现黄色的重要原因。在刚玉宝石中,随着 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 含量的增加, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 间电荷转移吸收逐渐增强并且向可见光区延伸,如图 9 所示。当 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 含量增高至一定浓度时, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 间电荷转移吸收尾部将会延伸至可见光区,吸收可见光区的紫光或紫蓝光,使刚玉宝石呈黄色,这也是黄色蓝宝石的重要致色机理之一。

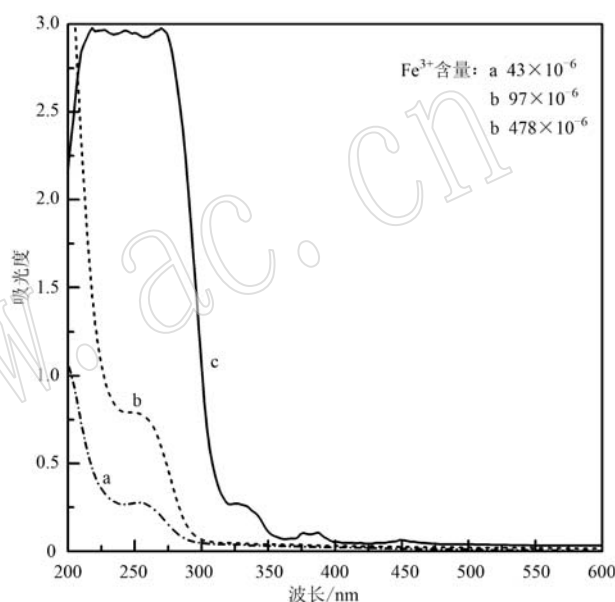


图 9 不同浓度单掺铁合成刚玉在紫外-可见光区的光吸收谱(韩孝朕, 2018)

Fig. 9 Optical absorption spectra in the UV-VIS region of synthetic corundum samples doped with different concentrations of iron (Han Xiaozhen, 2018)

4.2 结构通道

对于结构通道 Fe^{3+} 的研究和认识晚于结构通道 Fe^{2+} 。Wood 和 Nassau(1968)、Lakshman 和 Reddy(1970)、Price 等(1976)和 Goldman 等(1978)等研究中虽曾涉及绿色、淡绿色绿柱石样品,但并未对致绿色铁离子的晶格占位进行针对性讨论。直到 Blak 等(1982)通过对热处理前后蓝色和绿色绿柱石的电子顺磁共振和光吸收谱测试分析后,提出绿色绿柱石中部分 Fe^{3+} 是位于结构通道(具体位置是沿 c 轴方向相邻的两个 2a 位置的中间点)的观点,如图 10 所示。绿柱石样品经热处理后由绿色变为蓝色,光吸收谱中 12100 cm^{-1} (824 nm)吸收带强度升高且蓝

移至 $12\,350\text{ cm}^{-1}$ (809 nm), 同时伴随电子顺磁共振谱中 Fe^{3+} 谱线强度的减弱, Fe^{3+} 电子顺磁共振谱线强度和 Fe^{2+} 的 $12\,100\text{ cm}^{-1}$ 吸收带强度随热处理温度变化而变化的趋势如图 11 所示。结合 Wood 和 Nassau (1968)、Isotani 等 (1989) 和 Viana 等 (2002) 等对蓝色绿柱石和结构通道 Fe^{2+} 的研究数据, Blak 等 (1982) 提出的绿色绿柱石中部分 Fe^{3+} 位于结构通道的解释是相对合理的。王天鹏等 (1991)、何金明 (1991)、鹿静波等 (1992) 和胡丁瑜 (2010) 等对我国新疆阿尔泰地区和内蒙古地区绿柱石进行研究时发现, 辐照后绿柱石样品由淡蓝色、蓝色变为显著的黄色、金黄色, 经热处理后又变回原来的淡蓝色、蓝色, 辐照改色和热处理改色是可逆过程。他们认为这一颜色变化也是由结构通道位 Fe^{3+} 的氧化还原反应所致。

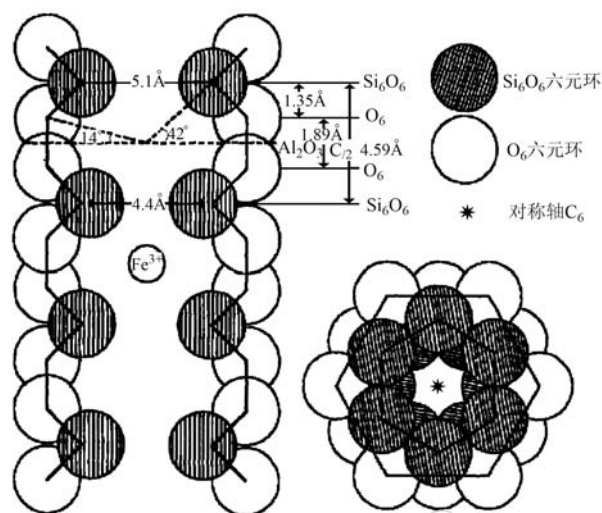


图 10 结构通道 Fe^{3+} 的位置示意图 (Blak *et al.*, 1982)
Fig. 10 Schematic diagram of the site of Fe^{3+} in the structure channel (Blak *et al.*, 1982)

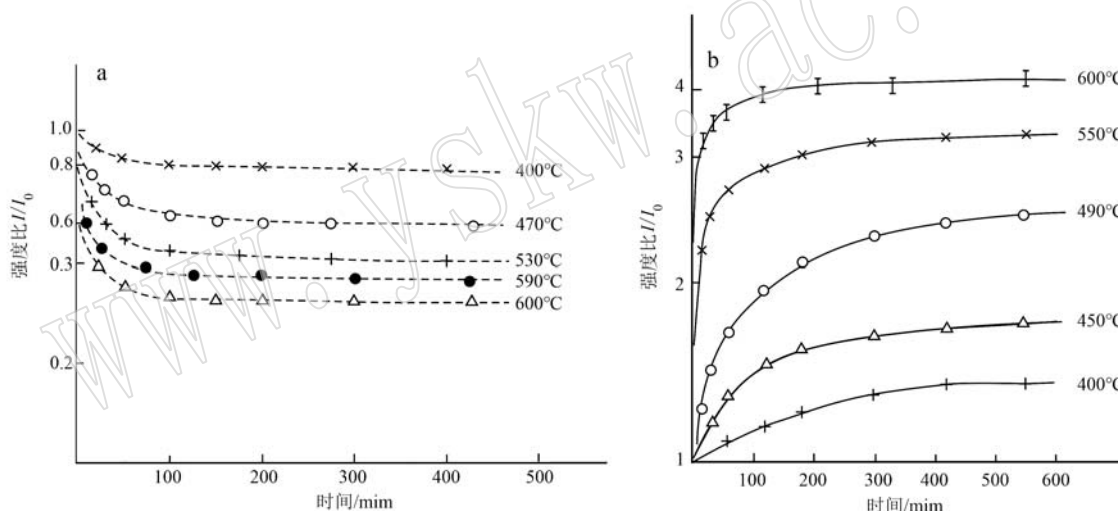


图 11 绿色绿柱石中 Fe^{3+} 电子顺磁共振谱和 Fe^{2+} 吸收带随热处理温度的变化 (Blak *et al.*, 1982)

Fig. 11 Variation of electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} and absorption band of Fe^{2+} with heat-treat temperature in green beryl samples (Blak *et al.*, 1982)

a— Fe^{3+} 电子顺磁共振谱强度随热处理温度的变化; b— Fe^{2+} 吸收带强度随热处理温度的变化; I_0 —未加热时的强度; I —加热至某温度后累计恒温时间的强度

a—variation of electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} with heat-treat temperature; b—variation of absorption band of Fe^{2+} with heat-treat temperature; I_0 —intensity before heat-treatment; I —intensity of the accumulated time when heated to a certain temperature

4.3 四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位

由于四配位 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的离子半径是 0.49 和 0.63 Å (Shannon and Prewitt, 1969), Fe^{3+} 的离子半径比 Fe^{2+} 的更接近于 Be^{2+} 的 0.27 Å 和 Si^{4+} 的 0.26 Å 。因此, 很早就有学者提出绿柱石中可能有少量 Fe^{3+} 进入四面体取代 Be^{2+} 或 Si^{4+} 的观点。

Dvir 和 Low (1960) 根据顺磁共振谱分析认为绿

柱石中存在两类 Fe^{3+} , 一类主要位于八面体 Al^{3+} 格位, 另外一类是位于四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位。在四面体中, Be—O 间距是 1.73 Å , Si—O 间距是 1.57 Å , 因此认为有少量的 Fe^{3+} 位于四面体 Be^{2+} 格位而不是 Si^{4+} 格位 (Dvir and Low, 1960)。Wood 和 Nassau (1968) 基于 Liehr 和 Ballhause (1959) 对立方场中 $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ 和 $\text{V}^{3+}(3d^2)$ 各项晶体场参数的计算, 认为

产生 374 和 465 nm 吸收的 Fe^{3+} 是位于四面体场中, 分别对应 d 电子跃迁 ${}^6\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 和 ${}^6\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 。他们假设仅考虑尺寸的话, Fe^{3+} 最可能位于 Si^{4+} 格位, 但也不排除位于 Be^{2+} 格位的可能。不过需要注意的是, Wood 和 Nassau (1968) 所用数据中 Be^{2+} 、 Si^{4+} 和 Fe^{3+} 的离子半径分别是 0.35、0.42 和 0.64 Å, 与同时期略晚文献 (Shannon and Prewitt, 1969) 的数值存在差异。Flamini 等 (1986) 通过对单掺铁合成绿柱石的光吸收谱和电子顺磁共振谱的分析, 认为 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{3+}$ 强吸收带附近的弱吸收带是由位于 Be^{2+} 和/或 Si^{4+} 格位的 Fe^{3+} 产生, 在掺铁合成绿柱石电子顺磁共振谱的二阶导数谱中更显著。Solntsev 和 Bukin (1997)、Mittani 等 (2002b) 和 Andersson (2013) 在研究黄色绿柱石的光吸收谱和电子顺磁共振谱时, 认为电子顺磁共振谱中 $g=4.245$ 和 $g=4.389$ 的谱线是由位于四面体 Si^{4+} 格位的 Fe^{3+} 引起, 提出黄色绿柱石是由四面体 Si^{4+} 格位 Fe^{3+} 与 O^{2-} 间电荷转移致色的观点。由于 Fe^{3+} 的 d^5 组态能级图在八面体场和四面体场中是相同的, 在某些矿物中, 例如 Fe-正长石, 四面体配位和八面体配位 Fe^{3+} 在光谱中的跃迁位置非常接近 (Marfunin and Egorova, 1979)。若再考虑八面体和四面体畸变及其他因素的影响, 准确区分 Fe^{3+} 是位于八面体格位还是位于四面体格位可能是一项难度相对较高的研究工作。

5 位于晶格间隙的铁离子

由于四配位 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径是 0.63 Å 和 0.49 Å (Shannon and Prewitt, 1969), 比 Be^{2+} 的 0.27 Å 和 Si^{4+} 的 0.26 Å 大很多, 一些学者认为铁离子取代 Be^{2+} 或 Si^{4+} 时会导致过大的晶格畸变 (Goldman *et al.*, 1978; Isotani *et al.*, 1989; Gaite *et al.*, 2001)。另外, 有观点认为 620 或 690 nm 吸收带是由 Fe^{2+} - Fe^{3+} 离子对产生, 但又没有非常合适的格位使形成离子对的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 具有理想的离子间距。因此, 在铁离子位于八面体 Al^{3+} 格位、结构通道位和四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位等观点之外, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可能位于晶格间隙位的观点被提出。

Goldman 等 (1978) 基于穆斯堡尔谱低速区吸收谱的不对称度和宽度, 推测 Fe^{3+} 除占据八面体 Al^{3+} 格位外, 还可能占据结构通道和晶格间隙 6g 位 (图 2); Platonov 等 (1978) 认为 π 偏振向 ($E//c$) 690 ~ 700 nm 吸收带是由 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ - Fe_i^{3+} 离子对产生, 即 Fe^{3+} 位

于晶格间隙 6g 位。Groat 等 (2010) 研究一颗产自加拿大的含铁质量分数高达 5.39% 的深蓝色绿柱石样品时, 计算各格位铁离子的比例后认为除了位于八面体 Al^{3+} 格位和结构通道位之外, 还有一部分铁离子位于晶格间隙 6g 位置。将与 6g 位置最近的 6 个 O(2) 所构成的八面体记为 $[6\text{gO}_6]$ (Groat *et al.*, 2010)。由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 位于 $[6\text{gO}_6]$ 时产生的谱峰信息与位于 $[\text{AlO}_6]$ 时非常相似, 再加上一般绿柱石样品中位于 6g 位置的铁离子含量较低, 因此, 这也是当时技术条件下用穆斯堡尔谱、X 射线单晶衍射和中子单晶衍射等表征手段很难辨别铁离子是位于 $[6\text{gO}_6]$ 还是位于 $[\text{AlO}_6]$ 的关键原因。Lin 等 (2013) 对绿柱石中 Fe^{3+} 的延伸 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 进行拟合时, Fe^{3+} 同时位于八面体 Al^{3+} 格位和晶格间隙 6g 位的组合的拟合度最优, 在实验数据上支撑了 Goldman 等 (1978)、Platonov 等 (1978) 和 Groat 等 (2010) 等提出的部分 Fe^{3+} 位于晶格间隙 6g 位的观点。Taran 和 Vyshnevskiy (2019) 认为 Fe^{3+} 除主要位于 Al^{3+} 格位外, 还有一部分处于晶格间隙 6i 格位 (同文献 Groat *et al.*, 2010 的 6g 位置), 与相邻的 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ 形成 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ - Fe_i^{3+} 离子对。

Andersson (2019) 在对辐照和热处理前后绿柱石颜色变化进行分析时, 对形成 Fe^{2+} - Fe^{3+} 离子对的铁离子位置提出了新的观点, 认为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 占据的都是 T(3) 格位, 见图 2。相邻 T(3) 格位间距为 3.07 Å, 当分别存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 时, 适中的离子间距使二者电子云部分重叠从而形成离子对。但当铁离子占据 T(3) 格位时, 与其相邻的 $[\text{BeO}_4]$ 中的 Be^{2+} 格位则会形成空位。T(3) 格位的单个 Fe^{2+} 不会使绿柱石呈色, 当经过辐照被氧化为 Fe^{3+} 时使绿柱石呈黄色, 若相邻 T(3) 格位同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 时会形成 Fe^{2+} - Fe^{3+} 离子对可使绿柱石呈蓝色 (即海蓝宝石)。

如前文所述, 单个的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在绿柱石中就已存在多种占位情况, 二者还可能形成 Fe^{2+} - Fe^{3+} 和 Fe^{3+} - Fe^{3+} 离子对 (Loeffler and Burns, 1976; Parkin *et al.*, 1977; Goldman *et al.*, 1978; Flamini *et al.*, 1986; Taran *et al.*, 2018; Andersson, 2019; Taran and Vyshnevskiy, 2019; Bačík and Fridrichová, 2019), 并对绿柱石的颜色产生影响。若考虑 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的晶格占位、离子间距、电荷补偿和晶格畸变等情况, Fe^{2+} - Fe^{3+} 和 Fe^{3+} - Fe^{3+} 离子对的致色作用

相对复杂,因此本文暂不展开分析。

6 铁离子的主要吸收及指派

据前文分析可知铁离子在绿柱石中晶格占位种类较多,分为八面体 Al^{3+} 格位、四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位、结构通道 2a 和 2b 位以及晶格间隙 6g、T(3) 位

等。铁离子处于不同格位时的致色作用也不同,主要包括单个过渡金属离子(Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 的外层 d 电子跃迁致色和过渡金属离子与氧离子(Fe^{3+} 与 O^{2-}) 间电荷转移致色两种类型,以及铁铁离子对(Fe^{2+} - Fe^{3+} 和 Fe^{3+} - Fe^{3+})。不同吸收的指派见表 2。

表 2 绿柱石中铁离子主要吸收及指派
Table 2 Main absorption and their assignments of iron ions in beryl

吸收 / nm	~400	370	450	620	810	文献
		$\text{Fe}^{3+}(\text{oh})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{oh})$			Gaite <i>et al.</i> , 2001; Spinolo <i>et al.</i> , 2007; Dvir and Low, 1960
	$\text{Fe}^{3+}(\text{oh})\text{-O}^{2-}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{th1})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{th1})$	// c , $\text{Fe}^{2+}(\text{ch})$	// c , $\text{Fe}^{2+}(\text{ch})$ $\perp c$, $\text{Fe}^{2+}(\text{oh})$	Wood and Nassau, 1968; Viana <i>et al.</i> , 2002
指派					σ -, $\text{Fe}^{2+}(\text{th})$ π -, $\text{Fe}^{2+}(\text{oh})$	Blak <i>et al.</i> , 1982; Price <i>et al.</i> , 1976
				$\text{Fe}^{2+}(\text{6g})\text{-Fe}^{3+}(\text{oh})$	// c , $\text{Fe}^{2+}(\text{oh})$ $\perp c$, $\text{Fe}^{2+}(\text{ch})$	Goldman <i>et al.</i> , 1978
		$\text{Fe}^{3+}(\text{oh})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{oh})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{oh})\text{-Fe}^{3+}(\text{th})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{oh})$	Flamini <i>et al.</i> , 1986
					$\text{Fe}^{2+}(\text{ch})$	Isotani <i>et al.</i> , 1989
		$\text{Fe}^{3+}(\text{oh})$	$\text{Fe}^{3+}(\text{oh})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{oh})\text{-Fe}^{3+}(\text{6i})$	$\perp c$, $\text{Fe}^{2+}(\text{th2})$	Taran and Vyshnevskiy, 2019

注: oh—八面体 Al^{3+} 格位; th1—四面体 Si^{4+} 格位; th2—四面体 Be^{2+} 格位; th—氧四面体 Be^{2+} 或/和 Si^{4+} 格位; ch—结构通道。

7 总结与展望

综上所述,除铁铁离子对之外绿柱石中铁离子的致色作用总结如下:

(1) Fe^{2+} 的外层 d 电子跃迁致色: Fe^{2+} 唯一的自旋允许跃迁是 ${}^5\text{A}_1({}^5\text{T}_2) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{E})$, 无论位于八面体 Al^{3+} 格位、四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位还是结构通道,其产生的吸收带都在 810 nm 附近。该吸收带达到一定强度时,其短波长侧会延至可见光区的红区或红橙区,即吸收部分红色或红橙色可见光。若绿柱石仅存在上述吸收带时则呈蓝色。绿柱石中铝氧八面

体畸变较小,关于 $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ 对应吸收带的争议也较小。而当 Fe^{2+} 位于铍氧四面体、硅氧四面体、结构通道或晶格间隙时,其所处的四面体或八面体存在较大的畸变,所产生的吸收带可能存在红移或蓝移以及强度的变化,对绿柱石的致色作用存在差异。

(2) Fe^{3+} 的外层 d 电子跃迁致色: Fe^{3+} 外层 d 电子跃迁都是自旋禁戒的,所产生吸收一般较弱,其中相对较强的有 450 和 370 nm 附近的两处吸收,分别归属于为 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 。当 Fe^{3+} 处于不同的格位时,由于这两处吸收相对较弱和较窄,并不能成为绿柱石某种颜色的主要致色因素。

(3) Fe^{3+} 与 O^{2-} 之间电荷转移致色: 处于八面体

Al^{3+} 格位的 Fe^{3+} 与 O^{2-} 的电荷转移吸收位于紫外区, 当 Fe^{3+} 较低浓度时即可产生宽且强度较高的吸收, 尾部延至可见光区的蓝紫区甚至更长波长区, 这方面在刚玉宝石中已被广泛研究, 也是许多学者认同 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷转移是绿柱石呈黄色的主要原因。当 Fe^{3+} 处于氧四面体格位、结构通道或晶格间隙时, 同样可能与配位的 O^{2-} 之间发生电荷转移产生吸收, 从而影响绿柱石的颜色。

自上世纪五六十年代开始, 关于绿柱石中铁离子晶格占位及对应致色作用的研究持续至今, 存在很多分歧, 且仍有学者在不断提出新的观点, 这也与铁离子所产生光吸收的特点有关: 除了 Fe^{2+} 的一个自旋允许跃迁之外, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 其他的晶体场吸收都是自旋禁戒, 强度较弱; Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 常常同时出现, 吸收谱带有时存在重叠, 且易受 Fe^{3+} 与 O^{2-} 电荷转移强吸收带的影响; 铁离子之间可能形成同核离子对, 例如 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, 使光谱分析更加困难。同时, 天然绿柱石样品所含致色过渡金属元素种类往往不单一, 不同产地绿柱石样品间的差异性, 以及铁离子在绿柱石中存在多种晶格占位类型, 种种影响因素给系统性的研究带来诸多挑战和困难。绿柱石虽是一种重要的宝石晶体材料, 但掺铁绿柱石在工业领域中的应用并不广泛, 这也是少有非珠宝领域的学者对其开展深入研究的原因之一。未来绿柱石中铁离子的晶格占位及致色作用的研究, 或许可以借助以下两方面开展进一步工作:

(1) 先进的长晶工艺: 利用不同长晶工艺生长不同浓度单掺铁的高纯合成绿柱石样品, 尽可能地排除其他过渡金属离子的干扰;

(2) 材料计算: 材料计算作为一种研究方法, 在很多领域中已有广泛应用。铁离子能否进入四面体 Be^{2+} 或 Si^{4+} 格位及导致的四面体畸变和其他变化, 进入晶格间隙 6g 或 T(3) 位后能否稳定存在、晶体场理论是否依然适用以及产生的致色作用等, 可以借助材料计算进行模拟, 再结合实测试验数据, 或许能够取得更进一步的研究结果。

References

- Andersson L O. 2006. The positions of H^+ , Li^+ and Na^+ impurities in beryl[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(6): 403~416.
- Andersson L O. 2013. The yellow color center and trapped electrons in beryl[J]. *Canadian Mineralogist*, 51(1): 15~25.
- Andersson L O. 2019. Comments on beryl colors and on other observations regarding iron-containing beryls[J]. *Canadian Mineralogist*, 57(4): 551~566.
- Artoli G, Rinaldi R, Stahl K, *et al.* 1993. Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction[J]. *American Mineralogist*, 78(7~8): 762~768.
- Bačák P and Fridrichová J. 2019. The site occupancy assessment in beryl based on bond-length constraints[J]. *Minerals*, 9(10): 641.
- Beckwith P J and Troup G J. 1973. The optical and infrared absorption of V^{3+} in beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) [J]. *Physica Status Solidi A—Applications and Materials Science*, 16(1): 181~186.
- Blak A R, Isotani S and Watanabe S. 1982. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 8(4): 161~166.
- Bragg W L and West J. 1926. The structure of beryl, $\text{Be}_2\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ [J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 111(759): 691~714.
- Bramley R and McCool M B. 1976. EPR of Fe^{3+} pairs in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9: 1 793~1 807.
- Bunag N, Kasri B, Setwong W, *et al.* 2020. Study of Fe ions in aquamarine and the effect of dichroism as seen using UV-Vis, NIR and X-ray[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 177: 109107.
- Chankhantha C, Thanasuthipitak P and Kidkhunthod P. 2016. Iron K-edge xanes study of heated green beryl from Madagascar [J]. *Walailak Journal of Science and Technology*, 13(12): 977~983.
- Chen Weiwei. 2009. *Electrolytic Coloration and Spectral Properties of Natural Colorless Beryl Crystals* [D]. Tianjin: Tianjin University. (in Chinese).
- Dvir M and Low W. 1960. Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in beryl[J]. *Physics Review*, 119(5): 1 587~1 591.
- Edgar A and Hutton D R. 1982. Exchange-coupled pairs of Fe^{3+} ions in beryl[J]. *Solid State Communications*, 41(2): 195~198.
- Edgar A and Vance E R. 1977. Electron paramagnetic resonance, optical absorption, and magnetic circular dichroism studies of the CO_3^{2-} molecular-ion in irradiated natural beryl[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1: 165~178.
- Eeckhout S G, Neisius T and Castaneda C. 2005. Oxidation effects in beryl induced by synchrotron radiation[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 229(1): 73~77.
- Flamini A, Gastaldi L and Viticoli S. 1986. Crystal growth and characterization of beryl doped with transition metal ions[J]. *Materials Research Bulletin*, 21(1): 1~6.
- Gaite J-M, Izotov V V, Nikitin S I, *et al.* 2001. EPR and optical spec-

- troscopy of impurities in two synthetic beryls[J]. *Applied Magnetic Resonance*, 20(3): 307~315.
- Gao Xiuqing and Chen Bingxian. 1997. Irradiation optimization treatment technology of beryl[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, S1: 127~128 (in Chinese).
- Geusic J E, Peter M and Schulz-du Bois E O. 1959. Paramagnetic resonance spectrum of Cr^{+++} in emerald[J]. *The Bell System Technical Journal*, 38(1): 291~296.
- Gibbs G V, Breck D W and Meagher E P. 1968. Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl, $\text{Al}_2(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$ and emerald, $\text{Al}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$ [J]. *Lithos*, 1: 275~285.
- Goldman D S, Rossman G R and Parkin K M. 1978. Channel constituents in beryl[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 3(3): 225~235.
- Groat L A, Rossman G R, Dyar M D, *et al.* 2010. Crystal chemistry of dark blue aquamarine from the True Blue showing, Yukon Territory, Canada[J]. *Canadian Mineralogist*, 48(3): 597~613.
- Grum-Grzhimailo S V, Brilliantov N A, Sviridova R K, *et al.* 1962. Absorption spectra of iron-colored beryl at temperatures from 290 to 1.7°K[J]. *Optics and Spectroscopy*, 13: 133~134.
- Han Xiaozhen, Guo Shouguo, Kang Yan, *et al.* 2018. Colorizing role of iron and titanium in dark blue sapphire from Changle, Shandong [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 46(10): 1483~1488 (in Chinese).
- Han Xiaozhen. 2018. Research on Coloration Mechanism and Enhancement of Corundum[D]. Shanghai: Science and Technology of East China University (in Chinese).
- Han Xiaozhen, Kang Yan, Feng Xiqi, *et al.* 2019. Coloring mechanism and color modification of yellow sapphire from Africa[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 47(7): 990~994 (in Chinese).
- He Jinming. 1991. Method and analysis of coloring treatments of beryl [J]. *Jewelry*, 2: 15~16 (in Chinese).
- He Jinming, Zhang Xingfa, Shi Jun, *et al.* 1996. Study on the color modification technology of aquamarine from Xinjiang[J]. *Jewellery Science and Technology*, 3: 45~47 (in Chinese).
- Hu Dingyu. 2010. Colouration Mechanism and Positions of Impurities in Yellow Beryl from Wulateqianqi, Inner Mongolia[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese).
- Hu Y and Lu R. 2020. Color characteristics of blue to yellow beryl from multiple origins[J]. *Gems & Gemology*, 56(1): 54~65.
- Isotani S W, Furtado W, Antonini R, *et al.* 1989. Line-shape and thermal kinetics analysis of the Fe^{2+} band in Brazilian green beryl[J]. *American Mineralogist*, 74(3~4): 432~438.
- Kang Xueya and Wang Tiandiao. 1991. Atomic absorption spectroscopic study on irradiation extend colour mechanism of berylston Xinjiang [J]. *Mineralogy and Petrology*, 11(2): 27~30 (in Chinese).
- Khaibullin R I, Lopatin O N, Vagizov F G, *et al.* 2003. Coloration of natural beryl by iron ion implantation[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 206: 277~281.
- Lakshman S V J and Reddy B J. 1970. Optical absorption spectrum of iron in beryl[J]. *Spectrochimica Acta Part A—Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 26(11): 2230~2234.
- Li Jinhao. 2020. Gemological Characteristics of Morganite from Brazil [D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese).
- Li Xiangqi and Yuan Kuirong. 1999. Study on the mechanism of color variation for iron-containing beryl[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 19(4): 1~4 (in Chinese).
- Liehr A D and Ballhausen C J. 1959. Complete theory of Ni (II) and V (III) in cubic crystalline fields[J]. *Annals of Physics*, 6(2): 134~155.
- Lin J R, Chen N, Huang D, *et al.* 2013. Iron pairs in beryl: New insights from electron paramagnetic resonance, synchrotron X-ray absorption spectroscopy, and ab initio calculations[J]. *American Mineralogist*, 98(10): 1745~1753.
- Loeffler B M and Burns R G. 1976. Shedding light on the color of gems and minerals: The selective absorption of light according to wavelength—the result of various electronic processes whose energies correspond to certain wavelengths of visible light—gives minerals their distinctive hues[J]. *American Scientist*, 64(6): 636~647.
- Lu Jingbo, Wang Ye'an, Wang Kejian, *et al.* 1992. Coloration for irradiated beryl in Gamma rays[J]. *Journal of Northwest Institute of Light Industry*, 10(1): 53~56 (in Chinese).
- Marfunin A S and Egorova N G. 1979. Physics of minerals and inorganic materials: An introduction [M]. Berlin: Springer-Verlag.
- Mathew G, Karanth R V, Rao T K G, *et al.* 2000. Colouration in natural beryl: A spectroscopic investigation[J]. *Journal of the Geological Society of India*, 56(3): 285~304.
- Mattson S M and Rossman G R. 1987. Fe^{2+} - Fe^{3+} interactions in tourmaline[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(2): 163~171.
- Miao Xu. 2018. Research on gemological characteristics of morganite[J]. *Journal of Hebei Geo University*, 41(2): 6~10 (in Chinese).
- Mittani J C R, Watanabe S, Chubaci J F D, *et al.* 2002a. Ion beam modification of colorless silicates of beryl[J]. *Surface & Coatings Technology*, 158: 708~711.
- Mittani J C R, Watanabe S, Chubaci J F D, *et al.* 2002b. γ -radiation

- effects on colourless silicates of beryl[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 191(1~4): 281~284.
- Mittani J C R, Watanabe S, Matsuoka M, *et al.* 2004. Doping by diffusion and implantation of V, Cr, Mn and Fe ions in uncoloured beryl crystals[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms, 218: 255~258.
- Morosin B. 1972. Structure and thermal expansion of beryl[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 28(6): 1 899~1 903.
- Nassau K, Prescott B E and Wood D L. 1976. The deep blue Maxixe-type color center in beryl[J]. American Mineralogist, 61(1~2): 100~107.
- Park K M, Loeffler B M and Burns R G. 1977. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1(3): 301~311.
- Pevn L A. 1956. Absorption spectra of colored beryls and topazes[J]. Trudy Inst Kristallogr Akad Nauk SSSR, 12: 85~192.
- Platonov A N, Taran M N, Minko O E, *et al.* 1978. Optical absorption spectra and nature of color of iron-containing beryl[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 3(1): 87~88.
- Price D C, Vance E R, Smith G, *et al.* 1976. Mössbauer effect studies of beryl[J]. Le Journal de Physique Colloques, 37(C6): 811~817.
- Příkryl J, Novák M, Filip J, *et al.* 2014. Iron+ magnesium-bearing beryl from granitic pegmatites: An EMPA, LA-ICP-MS, Mössbauer spectroscopy, and powder XRD study[J]. Canadian Mineralogist, 52(2): 271~284.
- Qi Lijian, Ye Song, Xiang Changjin, *et al.* 2001. Color center and coloring mechanism of irradiated beryl[J]. Geological Science and Technology Information, 20(4): 68~72 (in Chinese).
- Rink W, Gielisse P and Plendl H. 1990. Coloration in electron-irradiated beryl[J]. Journal of Gemmology, 22(1): 33~37.
- Schwarz D and Schmetzer K. 2002. The definition of emerald: The green variety of beryl colored by chromium and/or vanadium[J]. Emeralds of the World, 2: 74~78.
- Shan Xiaoxu, Wang Peilian and Yue Suwei. 2020. Spectroscopic characteristics and coloring mechanism of greenish-yellow beryl under heating treatment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 40(12): 3 795~3 800 (in Chinese).
- Shannon R D T and Prewitt C T. 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 25(5): 925~946.
- Shen Lixuan. 2012. Application and Research of Ion Implantation Technology in Gem Surface Color Change[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese).
- Sherman D M. 1987. Molecular orbital (SCF-X α -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 14(4): 355~363.
- Smith G. 1977. Low-temperature optical studies of metal-metal charge-transfer transitions in various minerals[J]. Canadian Mineralogist, 15(4): 500~507.
- Solntsev V P and Bukin G V. 1997. The color of natural beryl from rare-metal Mozambique pegmatites[J]. Russian Geology and Geophysics, 38: 1 661~1 668.
- Solntsev V P, Kharchenko E I, Lebedev A S, *et al.* 1981. Nature of color centers and EPR of a manganese-activated beryl[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 34(1): 111~115.
- Solntsev V P, Lebedev A S, Pavlyuchenko V S, *et al.* 1976. Copper centers in synthetic beryl[J]. Soviet Physics Solid State, 18: 805~806.
- Solntsev V P, Tsvekov E G, Alimpiev A I, *et al.* 2004. Valent state and coordination of cobalt ions in beryl and chrysoberyl crystals[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 31(1): 1~11.
- Spinolo G, Fontana I and Galli A. 2007. Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in beryl crystals[J]. Physica Status Solidi B—Basic Solid State Physics, 244(12): 4 660~4 668.
- Taran M N, Dyar M D and Khomenko V M. 2018. Spectroscopic study of synthetic hydrothermal Fe³⁺-bearing beryl[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 45(5): 489~496.
- Taran M N, Dyar M D and Matsyuk S S. 2007. Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence Fe²⁺+Fe³⁺→Fe³⁺+Fe²⁺ charge-transfer transition[J]. American Mineralogist, 92(5~6): 753~760.
- Taran M N, Dyar M D, Naumenko I V, *et al.* 2015. Spectroscopy of red dravite from northern Tanzania[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 42(7): 559~568.
- Taran M N and Vyshnevskiy O A. 2019. Be, Fe²⁺-substitution in natural beryl: An optical absorption spectroscopy study[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 46(8): 795~806.
- Viana R R, Da Costa G M, De Grave E, *et al.* 2002. Characterization of beryl (aquamarine variety) by Mössbauer spectroscopy[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 29(1): 78~86.
- Viana R R, Jordt-Evangelista H, Da Costa G M, *et al.* 2002. Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 29(10): 668~679.

- Wang Tiandiao and Li Binbin. 1991. Research on radiation colour change of beryl from Altay Xinjiang[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 9(2): 126~128 (in Chinese).
- Wang Xianlong, Du Maolu, Zhao Lin, *et al.* 2010. An investigation of absorption spectra of Fe^{2+} doped in beryl crystal[J]. Journal of Southwest Minzu University (Natural Science Edition), 36(4): 655~658 (in Chinese).
- Wood D L. 1965. Absorption, fluorescence, and Zeeman effect in emerald[J]. Journal of Chemistry and Physics, 42(10): 3 404~3 410.
- Wood D L and Nassau K. 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy[J]. American Mineralogist, 53(5~6): 777~800.
- Wu Ruihua and Liu Qionglin. 2000. Contribution of Fe^{3+} to sapphire[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 30(1): 38~41(in Chinese).
- Yang Ruzeng, Xue Jing and Zheng Yue. 2012. Color-correction mechanisms in aquamarine during heat treatment and characteristics of the UV-Visible spectrum[J]. Shanghai Land & Resources, 33(4): 72~75 (in Chinese).
- 陈伟伟. 2009. 天然无色绿柱石晶体电注入着色及光谱特性[D]. 天津: 天津大学.
- 高秀清, 陈炳贤. 1997. 绿柱宝石辐照优化处理技术[J]. 矿物岩石地球化学通报, S1: 127~128.
- 韩孝朕. 2018. 红蓝宝石致色机理及优化工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学.
- 韩孝朕, 郭守国, 康 燕, 等. 2018. 铁和钛在山东昌乐深蓝色蓝宝石中的致色作用[J]. 硅酸盐学报, 46(10): 1 483~1 488.
- 韩孝朕, 康 燕, 冯锡淇, 等. 2019. 非洲黄色蓝宝石的致色机理及改色研究[J]. 硅酸盐学报, 47(7): 990~994.
- 何金明. 1991. 绿柱宝石着色处理的方法及其结果和分析[J]. 珠宝, 2: 15~16.
- 何金明, 张兴发, 史 军, 等. 1996. 新疆海蓝宝石改色工艺研究[J]. 珠宝科技, 3: 45~47.
- 胡丁瑜. 2010. 内蒙古乌拉特前旗黄色绿柱石的离子占位及呈色机理研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 康雪雅, 王天鹏. 1991. 新疆绿柱宝石辐照致色机制的吸收光谱研究[J]. 矿物岩石, 11(2): 27~30.
- 李锦昊. 2020. 巴西摩根石的宝石学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 李湘祁, 袁奎荣. 1999. 含铁绿柱石的改色机制研究[J]. 矿物岩石, 19(4): 1~4.
- 鹿静波, 王业安, 王可鉴, 等. 1992. 用 γ -射线辐照改变绿柱石的颜色[J]. 西北轻工业学院学报, 10(1): 53~56.
- 苗 煦. 2018. 摩根石的宝石学特征研究[J]. 河北地质大学学报, 41(2): 6~10.
- 元利剑, 叶 松, 向长金, 等. 2001. 辐照绿柱石的色心与赋色机制[J]. 地质科技情报, 20(4): 68~72.
- 申丽璇. 2012. 离子注入技术在宝石表面改色的应用与研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 剡晓旭, 王沛炼, 岳素伟. 2020. 热处理绿黄色绿柱石光谱特征与颜色成因探究[J]. 光谱学与光谱分析, 40(12): 3 795~3 800.
- 王天鹏, 李彬彬. 1991. 新疆阿尔泰绿柱石的辐照改色[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 9(2): 126~128.
- 王先龙, 杜懋陆, 赵 林, 等. 2010. 绿柱石中的 Fe^{2+} 的 $d-d$ 跃迁分析[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 36(4): 655~658.
- 吴瑞华, 刘琼林. 2000. Fe^{3+} 在蓝宝石中作用的研究[J]. 长春科技大学学报, 30(1): 38~41.
- 杨如增, 薛 景, 郑 越. 2012. 海蓝宝石热处理改色机理及其光谱特征研究[J]. 上海国土资源, 33(4): 72~75.

附中文参考文献