

英国威尔溪谷萤石的致色及发光机理研究

叶小蒙, 白峰*

中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083

摘要: 近几年, 产于英国威尔溪谷的萤石因拥有显著的荧光特性和较好的结晶习性而受到矿物收藏者的广泛喜爱, 但尚缺少系统性的致色及发光特性研究。本文以英国威尔溪谷浅绿色萤石为研究对象, 通过X射线粉晶衍射、拉曼光谱、紫外-可见光光谱及荧光发射光谱测试技术, 对其宝石学与光谱学特征进行分析, 并探讨其致色原因与发光机理。研究表明, 英国威尔溪谷萤石晶体存在明显的晶格缺陷, 含有较多杂质离子, 稀土元素含量较高; 紫外-可见光光谱与荧光发射光谱确定英国威尔溪谷萤石的致色和发光机理都与稀土离子的电子跃迁有关, 浅绿色主要因 Sm^{2+} 的 $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$ 引起, 荧光主要由 Ce^{3+} 的 ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 所致。

关键词: 威尔溪谷; 萤石; 致色机理; 发光机理

中图分类号: P578.968

文献标识码: A

文章编号: 1002-1442(2021)03-0007-06

Mechanism of Coloration and Luminescence of Fluorite from Weardale, England

YE Xiaomeng, BAI Feng*

School of Gemmology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083

ABSTRACT: In recent years, fluorite from Weardale, England has been widely popular among mineral collectors because of its conspicuous fluorescence and good crystallization habit. However, there is a lack of systematic study on its color genesis and luminescent mechanism. This research conducted a systematic study on the gemology and spectroscopy characteristics of the fluorite of Weardale, England via X-ray powder diffraction, Raman microprobe spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, and fluorescence emission spectrum to discuss the origin of its color and luminescence mechanism. The studies show that noticeable lattice defects exist in the fluorite sample, which contains much impurity ions and rare-earth elements. Ultraviolet-visible spectrum and fluorescence emission spectrum show that the mechanism of coloration and luminescence related to the electronic transitions of the rare earth ions. The light green color is mainly attributed to the $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$ of Sm^{2+} , and the fluorescence is mainly caused by the ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ of Ce^{3+} .

KEY WORDS: Weardale; fluorite; coloration mechanism; luminescence mechanism

收稿日期: 2021-03-24, 接受日期: 2021-04-21

作者简介: 叶小蒙 (1996-), 男, 硕士研究生, 宝石学, Email: 2009190004@cugb.edu.cn.

通讯作者: 白峰 (1971-), 男, 博士, 副教授, 主要从事宝石教学与科研工作, Email: baifeng@cugb.edu.cn.

前言

萤石又称氟石, 主要成分为 CaF_2 , Ca 可被 Ce、Y、Th、U、Sr 等类质同象置换; 呈立方体、八面体、菱形十二面体及其聚形, 集合体可呈晶簇状、葡萄状或致密块状^[1]; 常见绿色、蓝色、紫色、粉红色或无色等, 是自然界中颜色品种最多的矿物^[2]。

前人对我国多个产地的萤石已有研究^[3-8], 萤石的致色原因可概括为: 色心致色、稀土杂质元素致色、胶体钙致色、有机致色^[2-9], 而萤石的发光机理与稀土元素密切相关^[10, 11]。①色心致色: 当矿物晶体因点电荷不平衡形成缺陷时, 在缺陷部位发生的电子跃迁能选择性吸收色光而成色, 这种晶格缺陷称为色心。萤石的典型色心为晶格中 F 空位而产生的 F 心, 一些紫色萤石即为 F 心致色^[1, 9]; ②稀土杂质元素致色: 萤石体内存在大量以类质同象替代的稀土元素, 由于受到外来物质和射线激发而发生电子跃迁、电荷转移等致色, 如遂昌、丽水绿色萤石因 Ce^{3+} 的 $1A_1 \rightarrow 1E$ 电子跃迁产生了 712nm 吸收带^[5]; ③胶体钙致色: 长时间经放射性辐照的萤石 F 会剥离出电子, 这些电子被 Ca^{2+} 捕获即形成胶体钙, 停留在晶体缺陷中的胶体钙粒子会产生 560~580nm 的典型特征吸收带, 如我国白云鄂博的紫(蓝)色萤石^[6]; ④有机致色: 常表现为细小有机质以包裹体的形式存在于萤石晶体中, 进而造成萤石颜色变深, 如我国湘西花垣铅锌矿床中因沥青质致色的黑色萤石^[8]。

近几年, 产于英国威尔溪谷的浅绿色萤石因拥有显著的荧光特性和较好的结晶习性而受到矿物收藏者的广泛喜爱, 但尚缺少系统性的致色及发光特性研究。本文通过 X 射线粉晶衍射、拉曼光谱、紫外-可见吸收光谱及荧光发射光谱实验分析, 对英国威尔溪谷萤石的宝石学与光谱学特征进行研究, 旨在探讨其致色原因与发光机理, 为萤石的颜色成因提供理论参考。

1 样品与方法

来自英国威尔溪谷的浅绿色萤石晶体晶形完好, 样品尺寸为 $2.5 \times 2.5 \times 1.8 \text{cm}$ 左右, 呈穿插双晶, 透明, 玻璃光泽(图 1); 静水力学法测得相对密度为 3.17, 紫外荧光灯 LW 下为强蓝白色荧光, SW 下为中等蓝色荧光。利用 GI-MP22 宝石显微镜放大观察, 样品表面有磨损, 可见平直状生长纹理(图 2-a), 破口处可见阶梯状断口, 内部可见紫色平直色带、黑色片状包裹体、气液包裹体充填愈合裂隙(图 2-b、2-c、2-d)。



图 1 英国威尔溪谷萤石样品照片

Fig.1 Sample of the fluorite from Weardale, England

X 射线粉晶衍射实验于中国地质大学(北京) X 射线粉晶衍射实验室进行, 对样品进行破碎、清洗及烘干, 并在玛瑙研钵中研磨至细度为 200 目。测试仪器为型号 Smart Lab 的 X 射线粉晶衍射仪。测试条件: 电压 45KV, 电流 200mA, 靶 $\text{CuK}\alpha 1$, 连续扫描模式, 2θ 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。

拉曼光谱及紫外-可见吸收光谱实验于中国地质大学(北京) 宝石鉴定实验室完成。使用 HR-Evolution 激光拉曼仪进行样品的拉曼光谱测试, 激发光源波长为 532nm, 激发时间为 5s, 累计次数为 3, 波长范围 $100 \sim 2000 \text{cm}^{-1}$, 分辨率为 4cm^{-1} , 激光光斑大小为 $5 \mu\text{m}$ 。

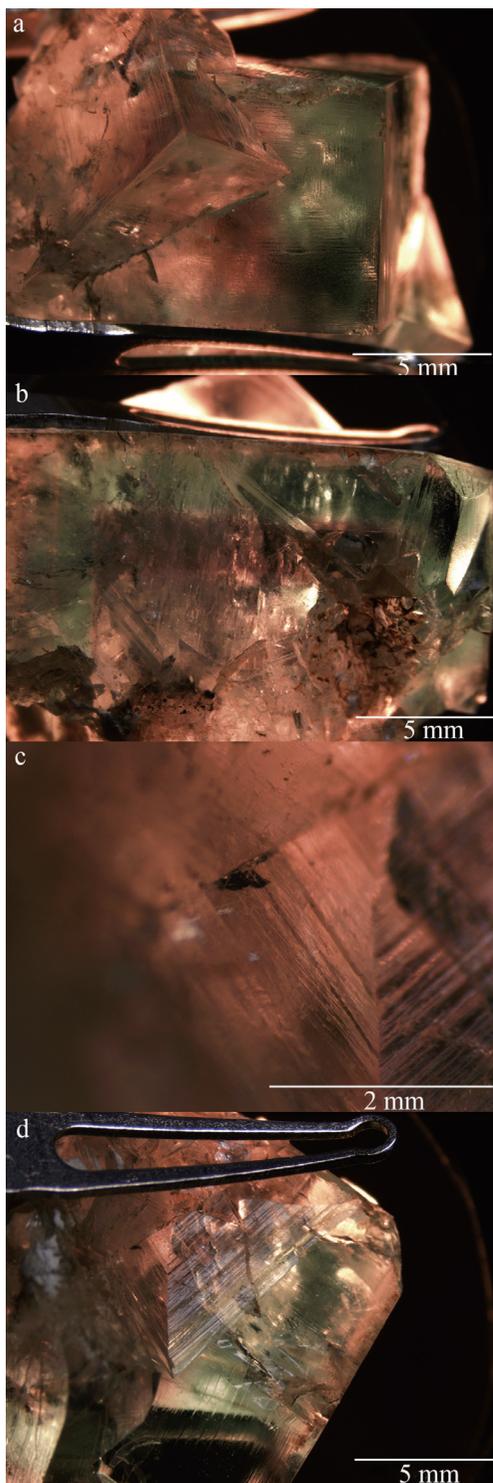


图2 英国威尔溪谷萤石的显微结构特征
Fig.2 Microstructure of the fluorite from Weardale, England

- a- 萤石表面平直状生长纹理
- b- 萤石内部紫色平直色带
- c- 萤石内部黑色片状包体
- d- 气液包体充填愈合裂隙

使用 UV-3600 系列的紫外可见分光光度计完成样品的紫外—可见吸收光谱测试, 测试采取了反射法, 测试波长范围为 300~800nm, 采用单个高速扫描模式, 自动采样间隔为 0.5s。

样品粉末的荧光发射光谱于中国地质大学(北京)材料科学与工程学院实验室测得。使用型号为 FL-4600 的荧光光谱仪, 激发波长采用标准长波 (365nm) 和短波 (254nm), 光电倍增管电压 500V, 扫描速度 240nm/min, 扫描间隔 1s。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉晶衍射分析

样品的 X 射线粉晶衍射图与国际标准萤石图谱基本一致, 在衍射强度上有所不同 (图 3)。通过样品粉晶衍射数据(表 1)计算所得的样品晶胞参数 5.4810Å 稍大于国际标准萤石 5.4631Å, 前人研究, REE³⁺、Th⁴⁺、U⁴⁺ 的离子半径与 Ca²⁺ 接近, 因此常置换萤石中的 Ca²⁺[6], 造成样品的晶胞参数偏大 [7]。

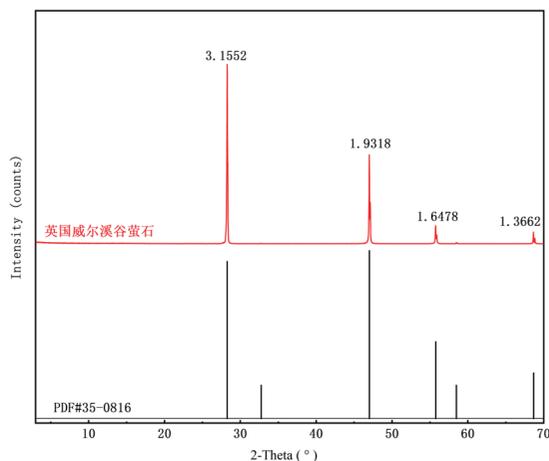


图3 样品的 X 射线粉晶衍射图

Fig.3 X-ray powder diffraction spectra of the sample

表 1 样品 X 射线粉晶衍射分析结果

Table 1 X-ray powder diffraction analysis results of the sample

2-Theta (°)	d (Å)	Height	Height%	(h k l)
28.261	3.1552	7594	100.0	(1 1 1)
46.998	1.9318	3766	49.6	(2 2 0)
55.740	1.6478	763	10.0	(3 1 1)
68.638	1.3662	492	6.5	(4 0 0)

2.2 拉曼光谱分析

样品的拉曼光谱与萤石的标准谱差距较大(图4)。据因子群分析结果,萤石只有一个拉曼活性的声子振动模式,表现为 $310\sim 325\text{cm}^{-1}$ 处的谱带^[12]。英国威尔溪谷萤石样品除在 321cm^{-1} 处出现萤石的典型谱线外,还于 $191\sim 644\text{cm}^{-1}$ 和 $1349\sim 1898\text{cm}^{-1}$ 范围内出现两组尖锐而强烈的拉曼位移。由于萤石中 Ca^{2+} 半径(1.06\AA)与 Th^{4+} 半径(1.10\AA)特别是 U^{4+} 半径(1.0\AA)接近, Th^{4+} 和 U^{4+} 常以吸附、置换或固体包裹体等形式存在于萤石中,因此萤石内部及围岩中常含有U和Th等放射性元素,也常因放射性辐照而产生晶体缺陷^[6]。 $191\sim 644\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼位移即为放射性辐照产生的晶格缺陷所致^[13]。

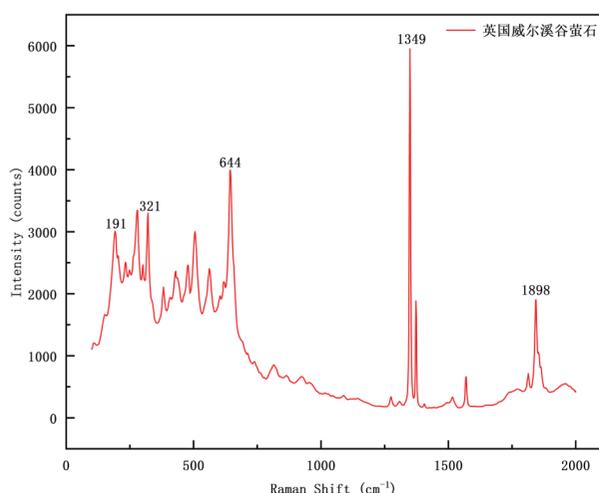


图4 样品的拉曼光谱

Fig.4 The Raman microprobe spectra of the sample

$1349\sim 1898\text{cm}^{-1}$ 处的谱带可归属为稀土离子的发光谱。在拉曼光谱实验中,萤石样品内部的稀土离子受到单色激光的激发而产生光致发光,这种光致发光形成的谱带同时被记录在拉曼光谱中^[12, 13]。尽管 $191\sim 644\text{cm}^{-1}$ 和 $1349\sim 1898\text{cm}^{-1}$ 处的两组谱带出现于同一光谱,但它们有着完全不同的成因机制。 $1349\sim 1898\text{cm}^{-1}$ 处关于稀土离子的具体指派,需要通过拉曼光谱,对比分析掺杂单个稀土元素的人工合成萤石,进行进一步的研究。

2.3 紫外—可见光吸收光谱分析

稀土离子是萤石的重要致色离子,因不同产地萤石的稀土元素组成和含量变化较大,萤石的吸收光谱多显示稀土元素的强烈谱带,但不具特征^[14]。前人研究,Sm、Ce、Nd含量在绿色、浅绿色、浅蓝色、紫色、白色萤石中总体呈现依次降低的趋势,且绿色、浅绿色萤石的Tb/La和Sm/Nd相对较低,轻稀土元素(LREE)相对较高;而紫色和浅蓝色萤石Tb/La和Sm/Nd相对较高,LREE则相对较低^[15]。

前人认为萤石的浅绿色与 Sm^{2+} 有关^[16]。英国威尔溪谷萤石样品的紫外—可见吸收光谱于 425nm 、 446nm 、 612nm 及 690nm 处的谱峰与 Sm^{2+} 的特征吸收带十分吻合(422nm 、 440nm 、 611nm 、 690nm)(图5),这些吸收带主要由 Sm^{2+} 的电子跃迁 $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$ 引起。此外, 318nm 处的强烈吸收由 Ce^{3+} 的电子跃迁 $4f \rightarrow 5d$ 造成, 398nm 处的微弱吸收和与 Y^{3+} 相关的F心有关^[3, 16]。可见,英国威尔溪谷萤石的致色与稀土离子相关。

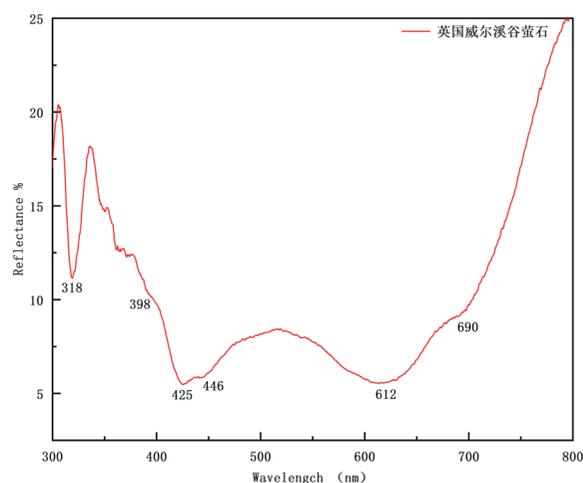


图5 样品的紫外—可见光吸收光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of the sample

2.4 荧光发射光谱分析

晶体中稀土离子的价态一般为+3,在可见区域的发光主要来自 $4f^N$ 组态内能级间的跃迁^[17]。前人研究表明,具热发光性的绿色萤石中稀土元素

Y、Ce、La、Nd、Dy、Gd 相对富集，而不具热发光性的萤石中，这六种稀土元素的含量极低^[18]。在 365nm 光的激发下，英国威尔溪谷萤石粉体的发射光谱于 425nm 处出现强烈的发射峰（图 6），在 254nm 光的激发下，粉体除在 425nm 处出现强烈发射峰外，还于 469nm、484nm、494nm 处产生较弱的窄带峰。稀土离子的发射光谱主要是 $4f^N$ 组态内的电偶极跃迁而产生的线性光谱^[17]。前人研究表明， Ce^{3+} 在 4f 轨道上存在一个基态电子，由于自旋耦合作用基态劈裂为两个光谱支项 $^2F_{5/2}$ 与 $^2F_{7/2}$ ，其中，425nm 为 Ce^{3+} 的 $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 所致，469nm 为 Ce^{3+} 的 $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 所致^[19, 20]。484nm、494nm 处的发射峰则分别由稀土离子 $Pr^{3+}(^3P_0 \rightarrow ^3H_4)$ 和 $Tb^{3+}(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$ 引起^[21, 22, 23]。

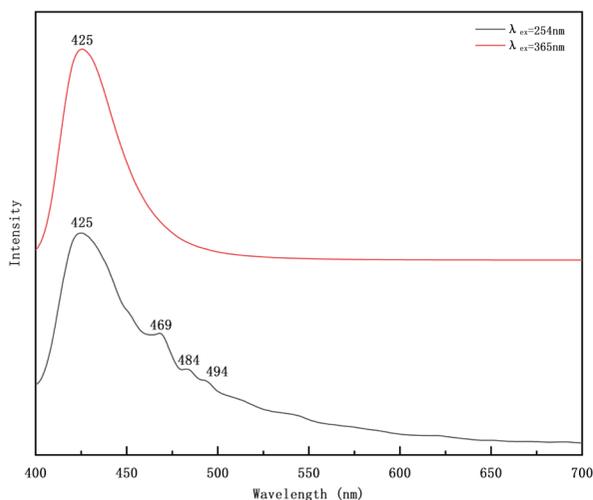


图 6 样品的发射光谱
Fig.6 Emission spectra of the sample

3 结论

英国威尔溪谷萤石样品内部存在明显的晶格缺陷，含有较多的杂质离子， $1349\sim 1898\text{cm}^{-1}$ 处尖锐而强烈的拉曼位移说明英国威尔溪谷萤石内部稀土元素含量较高。

英国威尔溪谷萤石的致色与发光机理分别主要与稀土离子 Sm^{2+} 和 Ce^{3+} 的电子跃迁有关。紫外—可见光光谱的主要吸收 425nm、446nm、612nm 及

690nm 由 Sm^{2+} 的 $4f^6 \rightarrow 4f^55d^1$ 引起，316nm 的吸收由 Ce^{3+} 的电子跃迁 $4f \rightarrow 5d$ 造成，398nm 处的微弱吸收与和 Y^{3+} 相关的 F 心有关；荧光发射光谱的主要发射峰 425nm 为 Ce^{3+} 的 $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 所致，短波激发下出现的 469nm、484nm、494nm 较弱窄带峰分别由稀土离子 $Ce^{3+}(^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2})$ 、 $Pr^{3+}(^3P_0 \rightarrow ^3H_4)$ 和 $Tb^{3+}(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$ 引起。

致谢

感谢中国地质大学（北京）珠宝学院的郭庆丰老师与吴少坤同学，为本论文给予的耐心帮助和宝贵意见！

参考文献 / REFERENCE

- [1] 李胜荣. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 2015: 288-289.
- [2] 郑惠, 李葆华, 罗英, 等. 萤石颜色研究现状 [J]. 河南科技, 2015, (12): 105-107.
- [3] 马承安, 韩文彬. 萤石染色机理初析—以武义萤石为例 [J]. 火山地质与矿产, 1992, 13(3): 53-62.
- [4] 郭守栋, 王天赐, 韩玉婷, 等. 广西玉林北市萤石致色成因探讨 [J]. 甘肃科技, 2018, 34(5): 27-30.
- [5] 万永文, 朱自尊. 遂昌、丽水萤石的光学吸收谱研究 [J]. 矿物学报, 1990, 10(2): 140-146.
- [6] 李新安, 刘铁庚, 赵云龙. 白云鄂博萤石染色机制研究 [J]. 矿物学报, 1985, 5(2): 164-168.
- [7] 杨芳, 余晓艳, 李耿, 等. 河北阜平变色萤石的宝石学特征研究 [J]. 矿产综合利用, 2007, (1): 26-31.
- [8] 刘文均, 伊海生, 温春齐, 等. 花垣铅锌矿床中黑色萤石的发现及其地质意义 [J]. 科学通报, 1994, 38(23): 2169-2171.
- [9] 吴瑞华, 王春生, 袁晓江. 天然宝石的改善及鉴定方法 [M]. 北京: 地质出版社, 1994: 74-75.
- [10] 李源, 王长秋, 王时麟, 等. 天然萤石的热发光研

- 究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(1): 68-72.
- [11] Sidike A, Kusachi I, Yamashita N. Natural fluorite emitting yellow fluorescence under UV light[J]. *Phys Chem Minerals*, 2003, 30(8): 478-485.
- [12] 张慧芬, 曹俊臣, 谢先德. 天然萤石的拉曼光谱和发光谱研究 [J]. *矿物学报*, 1996, 16(4): 394-402.
- [13] Čermáková Z, Bezdička P, Němec I. Naturally irradiated fluorite as a historic violet pigment: Raman spectroscopic and X-ray diffraction study[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46(2): 236-243.
- [14] 余晓艳. 有色宝石学 (第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 2016: 284-285.
- [15] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 晴隆锑矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义 [J]. *地质科学*, 2002, 37(3): 277-287.
- [16] Bill H, Calas G. Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1978, 3(2): 117-131.
- [17] 杨明珠. 稀土掺杂钇氧化物的发光性能研究 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2014: 1-6.
- [18] 马红艳. 热发光萤石的稀土元素分析 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2003, 5(3): 19-21.
- [19] Ruan Y, Zhang S, Lu S, et al. Growth and spectrum properties of Ce: YVO₄ single crystal[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(1): 122-124.
- [20] 孙丽娜, 赵木森, 谭俊, 等. 共沉淀法制备 Ce、Pr 共掺杂 GAGG 粉体及发光特性 [J]. *发光学报*, 2019, 40(2): 137-142.
- [21] Benourджа S, Kaynar Ü, Ayvacikli M. Preparation and cathodoluminescence characteristics of rare earth activated BaAl₂O₄ phosphors[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2018, 139: 34-39.
- [22] 钟诚, 赖欣, 毕剑, 等. NaYF₄: Yb, Pr 微晶的水热制备及上转换发光性能 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(9): 118-121.
- [23] 王瓚, 米晓云, 谢凌婕, 等. Ca₉Y(PO₄): Ce³⁺, Tb³⁺ 纳米荧光粉的制备及发光性能 [J]. *无机化学学报*, 2016, 32(12): 2136-2142.