

热处理对黝帘石颜色的影响及其致色成因探讨

——以坦桑尼亚黄色和蓝色黝帘石为例

杨淑淇, 刘迎新

(中国地质大学(北京)珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 坦桑尼亚的天然蓝紫色黝帘石(也被称为坦桑石)产量稀少,储量较低。然而,通过热处理优化改色后,黝帘石的经济价值会得到显著提升。但多年来,关于热处理后黝帘石的蓝紫色成因一直存在争议。本文选取天然的坦桑尼亚黄色及蓝色黝帘石为研究对象,通过设置 300℃、400℃ 和 500℃ 3 个不同的温度条件,并利用 $L^*a^*b^*$ 颜色参数对样品的颜色变化进行了量化分析。热处理前不同颜色黝帘石的宝石学特征具有一致性,热处理后结果表明,500℃左右的温度是浅蓝-蓝色黝帘石的最佳改色条件。经过热处理黝帘石的蓝紫色调明显增强,通过调整温度可有效调控样品中的黄色或褐色调。黄色黝帘石在热处理后展现出从黄褐色到蓝紫色的独特变色效应,而 400~500℃ 是这一颜色变化的临界温度范围。结合 EDXRF、LA-ICP-MS 及 UV-VIS 等多种分析手段,认为天然黝帘石的蓝色主要由 V^{3+} 和 Ti^{3+} 导致,黄色则主要由 Ti^{3+} 引起, V/Ti 值在天然黝帘石的成因机制中起辅助作用。此外,热处理后黝帘石蓝紫色调的产生与增加以及黄色→蓝-蓝紫色的转变与 $Ti^{3+}+V^{4+} \rightarrow Ti^{4+}+V^{3+}$ 的电荷迁移密切相关。

关键词: 坦桑尼亚黝帘石; 热处理; 颜色; 致色成因

中图分类号: P578.94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0503-15

Study on the effect of heat treatment on the color of zoisite and the cause of coloration: The example of yellow and blue Tanzanian zoisite

YANG Shu-qi and LIU Ying-xin

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

Abstract: The natural Tanzanian zoisite (tanzanite), with its distinctive blue-violet tone, is a rare and valuable gemstone. Heat treatment can optimise the color of zoisite and make it more economically valuable. However, the exact cause of this captivating blue-violet of zoisite has been a subject of debate for years. This study presents an examination of natural yellow and blue zoisites. The color changes of stones at different thermal stages were observed by setting three different temperature conditions 300℃, 400℃ and 500℃, and using the $L^*a^*b^*$ color parameter. The research findings indicate that the gemological properties of different colored zoisites remain consistent before heat treatment. It was determined that a temperature of approximately 500℃ is optimal for achieving a light blue-violet tone in zoisite. Heat treatment results in a pronounced enhancement of the blue-violet hues, enabling the modulation of zoisites' yellow or brown undertones through temperature control. Notably, the yellow zoisite experiences a fascinating color transformation from yellow-brown to blue-violet, with the critical temperature range between

收稿日期: 2024-01-29; 接受日期: 2024-03-21; 编辑: 尹淑苹

作者简介: 杨淑淇(1998-), 女, 博士研究生, 研究方向为宝石学与矿床学, E-mail: 3009230010@email.cugb.edu.cn; 通讯作者: 刘迎新(1978-), 女, 副教授, 主要研究方向为宝石矿物学, E-mail: liuyingxin@cugb.edu.cn。

400°C and 500°C. Using energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDXRF), laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ultraviolet and visible spectrophotometry (UV-VIS) techniques, the study identified that the blue color in natural zoisite is primarily caused by V^{3+} and Ti^{3+} ions working in tandem. On the other hand, the yellow color is mainly attributed to Ti^{3+} . The V/Ti ratio plays a supporting role in coloration of natural zoisite. Moreover, the development and intensification of blue-violet tones in heat-treated zoisite, as well as the transition from yellow to blue-violet, are intricately linked to the charge migration of $Ti^{3+} + V^{4+} \rightarrow Ti^{4+} + V^{3+}$.

Key words: Tanzanian zoisite; heat treatment; color; the cause of coloration

坦桑尼亚黝帘石仅产自坦桑尼亚东北部的 Merelani 地区,是一种斜方晶系的硅酸盐矿物,其理想化学式为 $Ca_2Al_3(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ (Franz and Liebscher, 2004; Cairncross, 2019)。黝帘石的颜色丰富,包括绿色、蓝色、蓝紫色、粉色、褐色、无色等,但国际上普遍认为只有蓝紫色的黝帘石方可称为坦桑石(Barot and Boehm, 1992; 张蓓莉, 2006; Wilson *et al.*, 2009; Feneyrol *et al.*, 2013)。这一命名规定也体现在我国珠宝玉石命名规则标准(GB/T 16552-2017)中。

坦桑石因其独特的蓝紫色,被评为非洲独有且最有吸引力的蓝色矿物之一,备受消费者的喜爱(Cairncross, 2019)。但遗憾的是,Merelani 矿床中面积最大的矿区(Block C)也仅为 7 km^2 ,据估算以当前的开采速度,黝帘石还可开采 20 年且开采出的矿石中仅有少量的蓝紫色坦桑石(约 10%) (Olivier, 2006; Smith, 2011)。因此,为解决宝石级坦桑石产量少而需求量高的难题,对褐色和淡蓝色黝帘石进行热处理成为一种常用的优化改色手段。

多年来,国内外对坦桑尼亚黝帘石的热处理研究主要集中在:探究温度对黝帘石颜色的影响(Schmetzer and Bank, 1979; Zancanella, 2004; Bocchio *et al.*, 2012; Thongnopkun and Chanwanitsakun, 2018)、热处理后黝帘石多色性的变化(俞瑾玳等, 2015; Pluthametwisute *et al.*, 2020)、改色的最佳温度(Olivier, 2006; Schwarzing, 2022)、热处理温度的上下限(Grevel *et al.*, 2000)以及其他改色手段(如高温高压或添加其他试剂)对褐色和粉色黝帘石颜色的影响(Schmidt and Poli, 1994; Olivier, 2006; Schwarzing, 2022)等。但关于热处理后蓝色黝帘石的致色机理及变色成因还存有争议。早期学者们曾普遍认为人工热处理后黝帘石蓝紫色调的增加与钒的氧化有关(Crowningshield, 1967; McClure and Smith, 2000; Thongnopkun and Chanwanitsakun, 2018)。而随着电子顺磁共振、X 射线吸收光谱、晶

体定向等技术的发展,学者们提出多个不同的新观点,例如推测高温加热后氧化的是钛离子而非钒离子(Olivier, 2006);颜色的变化与钒和钛元素含量的比值有关(Kammerling *et al.*, 1995; Bocchio *et al.*, 2012); Fe^{3+} 的电子跃迁与 $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ 的电荷转移在热处理过程中具有重要的辅助致色作用(赖萌等, 2018)等。

因此,本文借助 CIE1976 $L^* a^* b^*$ 颜色系统,对热处理后黝帘石的颜色变化进行了精确的量化分析。同时,利用能量色散型 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)、激光剥蚀-等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)以及紫外-可见分光光度计,对黄色和蓝色黝帘石的致色元素进行了深入探索。这些研究不仅完善了热处理黝帘石颜色变化的成因机制,还进一步揭示了其内在的物理和化学过程,为优化热处理工艺提供了理论依据。从宝石学的角度出发,这些研究为深入理解黝帘石热处理温度与颜色之间的关系提供了更丰富的理论数据。此外,通过探讨最佳改色温度范围,能够为优化黝帘石的热处理改色提供指导,使其在市场上展现出最高的价值。

1 样品选择与测试方法

选用 4 颗产自坦桑尼亚未经过人工热处理且颜色具有代表性的黝帘石样品 C1、C7、C9、C11(图 1)。4 颗样品呈不同的色调,其中, C1 为浅褐黄色, C7 由浅黄褐渐变为灰蓝色, C9 呈靛蓝色, C11 呈蓝灰色并带有明显的紫色调。

受样品尺寸的局限性(直径小于 4 mm),无法使用便携式分光测色仪直接测定黝帘石的颜色指数。因此,首先在 6 504 K 色温的 D65 标准光源照明下,以 Munsell 非彩色背景的 N9 灰度为背景,采集样品的图像。测试地点为中国地质大学(北京)珠宝实验室。然后利用 Adobe Photoshop 软件,在每个样品中选择台面颜色最浓郁的地方为颜色采集区域(32 倍

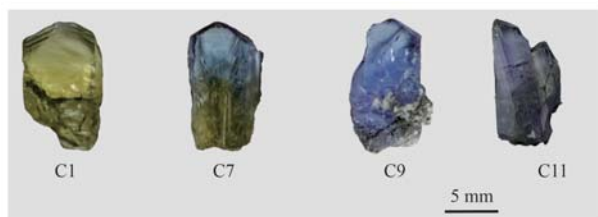


图1 天然坦桑尼亚黝帘石样品

Fig. 1 Natural Tanzanian zoisite samples

放大倍率下、 30×30 像素块区域内),以 1×1 像素块为单位,分别提取样品在不同温度下 30 个像素块颜色的 RGB 平均值。最后,在 Color Tell 数据库中选择误差较小的颜色,并进一步转化成 L^* 、 a^* 、 b^* 数值,以获取较精准的颜色。

热处理实验在中国地质大学(北京)材料学院完成。氧化气氛下将样品放置于刚玉坩埚内,采用 KSL-1200X 型号的箱式炉进行 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 的加热。加热梯度为 100°C ,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时长 120 min,待炉内温度自然降至室温后取出样品。热处理后,在标准光源箱中采用 D65 标准光源来观察黝帘石样品的颜色变化。

EDXRF 测试在中国地质大学(北京)宝石研究实验室中完成。仪器型号为 EDX-700,实验条件为:真空,准直器为直径 1 mm 的圆形。 $\text{Al} \sim \text{U}$ 元素范围内电压为 50 kV, $\text{Na} \sim \text{Sc}$ 元素范围内电压为 15 kV。

LA-ICP-MS 测试分析由北京中科矿研检测技术有限公司完成。仪器为 Agilent 7500 型的 ICP-MS 及 ESI NWR 193 激光剥蚀系统。激光剥蚀过程中以氦气为载气,以氩气为补偿气。激光剥蚀孔径为 $30 \mu\text{m}$,频率为 6 Hz,采用标准玻璃 BHVO-2G、BCR-2G 和 BIR-1G 进行外标校正。每次分析包括 20 ~ 30 s 的背景采集和 50 s 的样品信号。数据处理采用 ICP-MSDataCal 程序。

紫外-可见光光谱测试在中国地质大学(北京)宝石研究实验室完成。采用日本岛津的 UV-3600 紫外-可见分光光度计,波长范围为 $300 \sim 800 \text{ nm}$,采样间隔 0.2 s,单个扫描模式,扫描速率为中速。测定方式为吸收值,光栅转换波长为 850 nm,狭缝宽度 20 nm,S/R 转换为标准。因样品颗粒过小,无法进行晶体定向,因此选择样品较光滑平整的台面为测试面。

2 实验结果

2.1 天然黝帘石的宝石学特征

各色黝帘石的常规宝石学性质基本一致,如表 1 所示。透明的黝帘石呈板状或短柱状,具玻璃光泽。折射率为 $1.70 \sim 1.71$ (点测),摩氏硬度约为 7.0,相对密度约为 $3.34 \sim 3.36$ 。放大观察可见样品表面具明显的解理纹(图 2a)或晶面纵纹(图 2d)。所有黝帘石样品的内部均较干净(图 2),可以排除包裹体对颜色的影响。

表 1 坦桑尼亚黝帘石的常规宝石学性质

Table 1 Conventional gemmological properties of natural Tanzanian zoisite

样品编号	颜色	形态	透明度	折射率 (点测)	相对 密度	摩氏 硬度
C1	浅黄褐色	板状	透明	1.71	3.35	7.0
C7	浅黄褐-灰蓝色	板柱状	透明	1.71	3.35	7.0
C9	浅靛蓝色	短柱状	透明	1.71	3.34	7.0
C11	浅蓝灰色	板状	透明	1.70	3.35	7.0

2.2 天然黝帘石的主要化学组成

坦桑尼亚黝帘石样品的 EDXRF 测试结果见表 2。不同颜色的天然黝帘石主要化学成分基本相同,主要含有 CaO ($46.88\% \sim 54.66\%$, 质量分数)、 SiO_2 ($25.49\% \sim 30.36\%$) 和 Al_2O_3 ($16.20\% \sim 20.31\%$),非常接近理想化学式 $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ 。此外, Ti_2O_3 与 Cr_2O_3 在所有黝帘石中的含量均小于 0.1%,且 V_2O_5 的含量高于 Co_2O_3 、 MnO 、 Ti_2O_3 和 Cr_2O_3 含量。

2.3 天然黝帘石的微量元素

LA-ICP-MS 的实验结果表明,黄色和蓝色黝帘石中主要含有 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ga、Sr、Y、Zr、Sc、La、Th、U 等微量元素(表 3)。其中,在黄色至蓝色的黝帘石样品内部,V 含量的变化范围较大,其平均值为 $403 \times 10^{-6} \sim 1696 \times 10^{-6}$,远高于 Ti、Cr、Mn 及 Fe 元素的含量。Sr 是各色黝帘石中含量最高的次要元素,其平均含量从蓝色样品的 152×10^{-6} 变化至黄色样品的 661×10^{-6} 。但由于其不是致色元素,因此即便含量很高,也不会对黝帘石的颜色产生任何影响。

Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 等过渡元素是彩色宝石的主要致色元素(张蓓莉, 2006)。根据原子序

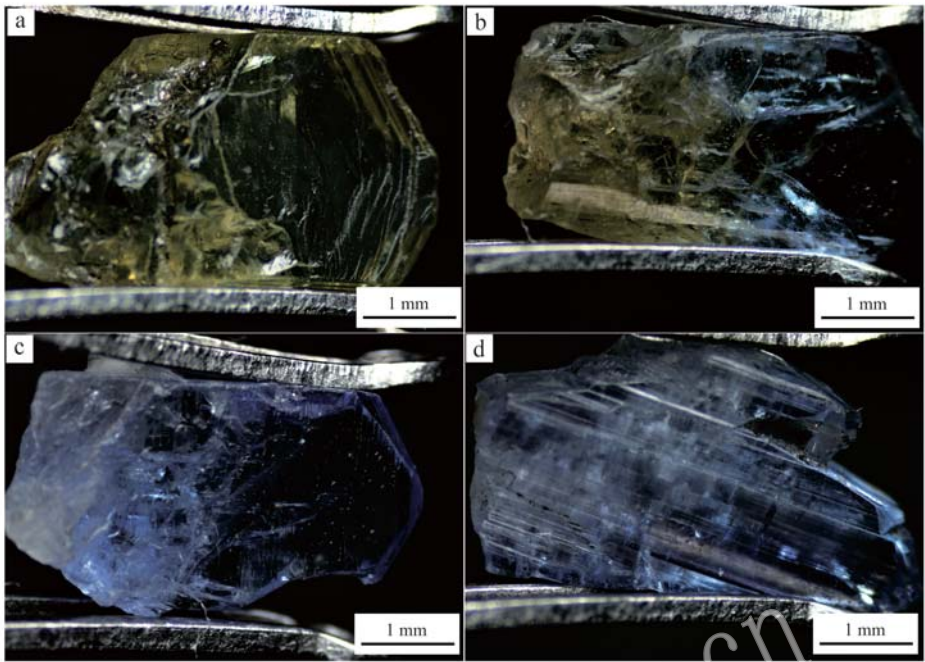


图 2 坦桑尼亚黝帘石样品的镜下特征。

Fig. 2 Microscopic features of natural Tanzanian zoisite samples

a—浅黄褐色的透明样品 C1; b—样品 C7 的黄-蓝颜色分区; c—靛蓝色的透明样品 C9; d—灰蓝色的板状样品 C11
a—light yellow-brown transparent sample C1; b—yellow-blue color zoning of sample C7; c—indigo blue transparent sample C9; d—grey-blue plate-like sample C11

表 2 坦桑尼亚黝帘石的主要化学组成

$w_B/\%$

Table 2 Major chemical composition of natural Tanzanian zoisite

样品	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SrO	SO ₃	FeO	V ₂ O ₅	Co ₂ O ₃	MnO	Ti ₂ O ₃	SeO ₂	Cr ₂ O ₃	Total
C1	46.88	30.06	20.31	0.64	0.60	0.00	0.43	0.00	0.06	0.00	0.05	0.02	99.05
C7	54.66	25.49	16.20	0.14	1.25	0.00	0.84	0.40	0.00	0.00	0.00	0.06	99.04
C9	47.67	29.70	19.78	0.27	0.36	0.00	1.92	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	99.73
C11	47.17	30.36	20.08	0.29	1.07	0.00	0.47	0.00	0.00	0.06	0.01	0.04	99.64

数的增加,将坦桑尼亚黝帘石样品中第一过渡系列的致色元素(Ti、V、Cr、Mn、Fe)含量绘制于图3中。由图3a可知,V元素在所有黝帘石样品中均含量最高,其含量从浅褐黄色样品C1的 403×10^{-6} 到浅靛蓝色样品C9的 $1\,696\times 10^{-6}$ (表3)。从所有样品的V含量平均值来看,蓝色黝帘石的V含量普遍高于黄色黝帘石,且在同一样品中(如呈黄-蓝颜色分区的样品C7)蓝色区域的V含量也同样大于黄色区域。但与前人的数据相比较,不同色调样品中的V含量则稍有差异。例如与Bocchio等(2012)测试得到的褐黄色黝帘石中的V平均值($1\,139\times 10^{-6}\sim 1\,571\times 10^{-6}$)相比,样品C1的V浓度较低;蓝色调样品C9中的V含量平均值($1\,696\times 10^{-6}$),则比较接近于Olivier(2006)对42颗蓝色黝帘石测试得到的V平

均值为 $(1\,872\pm 85)\times 10^{-6}$,但带有灰色调的样品C7-蓝和紫色调的样品C11则远远低于其报告的数值。因此,为进一步明确V含量与黝帘石蓝色调之间的关系,本文对二者的对应进行了总结(表4)。从表4可显著观察到,黝帘石的蓝色与V含量表现出强关联性。V含量在样品C9、样品C7-蓝和样品C11中依次降低。这表明,若黝帘石的蓝色中掺杂灰色调或紫色调其内部的V含量会降低,蓝色调越纯净则黝帘石中的V含量则越高。由此,初步判断V是蓝色黝帘石的重要致色元素。

对比表3和图3b可知,与V含量相比,所有黝帘石的Ti含量均处于较低数值。虽然蓝色样品C11中Ti含量较高,约为 41×10^{-6} ,但其他蓝色调样品(C7-蓝、C9和C11)的平均Ti含量仅为 $3\times 10^{-6}\sim 7\times 10^{-6}$,

表 3 坦桑尼亚黄色和蓝色黝帘石的微量元素含量

Table 3 Trace element contents of yellow and blue natural Tanzanian zoisite

$w_B/10^{-6}$

元素	C1		C7-黄		C7-蓝		C9		C11	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
Ti	5~24	17	10~17	13	2~8	5	6~9	7	14~79	41
V	382~415	403	549~868	708	907~1 349	1 128	1 499~1 960	1 696	309~605	470
Cr	35~57	48	42~86	64	98~133	115	89~108	103	32~87	60
Mn	4~7	6	4~6	5	2~5	4	2~4	3	2~4	3
Fe	15~49	21	0~83	41	0~20	10	62~179	114	4~74	26
Ca	57 450~65 928	61 464	50 590~82 374	66 482	50 091~75 466	62 778	66 712~100 612	77 873	73 820~88 228	81 024
Sr	580~738	661	127~171	149	149~155	152	281~490	351	172~452	326
Ga	30~39	34	30~35	32	37~41	39	51~70	58	15~31	24
Y	24~28	26	16~25	20	13~31	22	16~32	22	40~84	56
Sc	8~9	8	4~8	6	11~16	14	11~19	14	2~6	4
La	33~39	45	5~15	11	23~30	27	33~54	41	6~19	13
Ce	58~100	75	11~26	19	40~48	44	62~77	69	18~36	24
Pr	8~11	10	2~3	3	5~6	5	7~13	10	2~6	4
Nd	23~41	31	5~14	10	17~24	21	34~51	41	9~26	17
Sm	3~7	5	1~3	2	3~5	4	4~11	7	2~9	6
Gd	3~7	5	1~5	3	2~5	4	5~9	6	4~13	8
Tb	0.4~0.7	0.6	0.4~0.7	0.6	0.3~1.1	0.6	0.6~1.1	0.8	0.7~2.1	1.3
Er	2~3	2	1~2	2	1~2	2	1~2	2	2~6	4
Yb	1.2~1.5	1.4	0.4~0.7	0.6	0.5~0.6	0.6	0.6~1.0	0.7	2.6~6.9	4.8
Ho	0.7~0.8	0.7	0.3~0.9	0.6	0.4~0.9	0.6	0.4~1.1	0.7	1.3~2.7	1.8
Dy	2~4	3	1~4	4	1~4	3	3~5	4	5~13	9
Eu	0.5~0.6	0.5	0.4~0.9	0.7	0.6~1.1	0.8	0.8~1.8	1.24	1.5~2.0	1.6
Tm	0.1~0.3	0.2	0.16~0.21	0.18	0.09~0.16	0.12	0.06~0.17	0.10	0.4~0.9	0.6
Lu	0.16~0.30	0.20	0.05~0.10	0.70	0.07~0.20	0.13	0.05~0.20	0.14	0.3~1.0	0.7
Th	17~24	20	0.8~1.7	1.3	1.3~2.2	1.3	1.6~2.1	1.9	0.7~1.4	1.1
U	19~26	22	0.9~1.8	1.4	1.5~2.4	1.4	1.7~2.4	1.9	0.7~1.5	1.1

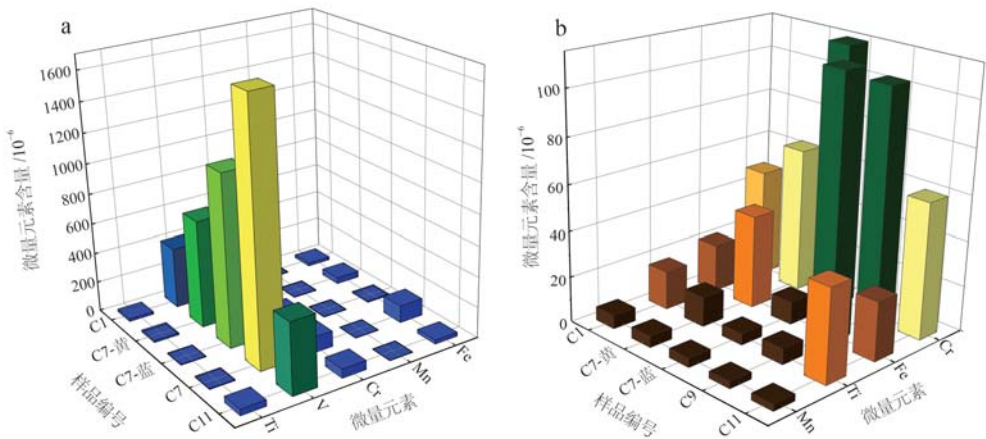


图 3 坦桑尼亚黝帘石的第一过渡族致色元素含量图

Fig. 3 Chromogenic elements of the first transition group in natural Tanzanian zoisite
a—微量元素 Ti、V、Cr、Mn、Fe 在黝帘石样品中的含量分布图；b—微量元素 Mn、Ti、Fe、Cr 在黝帘石样品中的含量分布图
a—distribution of trace elements Ti, V, Cr, Mn, Fe in natural Tanzanian zoisite; b—distribution of trace elements Mn, Ti, Fe, Cr in natural Tanzanian zoisite

表 4 不同蓝色调黝帘石的钒含量与颜色的关系
Table 4 Relationship between vanadium content and color of Tanzanian zoisite with different blue tones

样品编号	颜色	V 含量/ 10^{-6}	色块
C7-蓝	灰蓝色	907~1 349	
C9	蓝	1 499~1 960	
C11	灰蓝紫	309~605	

该数值明显低于黄色黝帘石 C1 中的平均 Ti 含量 $13\times10^{-6}\sim17\times10^{-6}$ 。微量元素的测试结果还显示,在相同色调黝帘石的内部,虽然 V 含量存在较大差异,但 Ti 含量的变化非常小。

对于黝帘石中的 Cr 含量,其数值低于 V 而高于 Ti。但整体来看,Cr 含量较低,从黄色样品 C1 的 48×10^{-6} 到蓝色样品 C7-蓝的 115×10^{-6} (图 3a,3b)。据 Barot 和 Boehm (1992) 的研究,高浓度的 Cr 通常导致黝帘石呈绿色。因此,Cr 的存在与黝帘石黄色和蓝色外观无太多关联性。

Fe 是常见的致色元素,不同价态的铁离子可产生不同的颜色,如 Fe^{2+} 可产生棕色或褐色, Fe^{3+} 可产生蓝色(张蓓莉, 2006)。但所有黝帘石样品的 Fe 含量均较低(表3)。蓝色调较纯净的样品C9的Fe

含量约为 114×10^{-6} ,其他呈黄色调和蓝色中掺杂杂色调的样品中 Fe 的平均含量均低于 50×10^{-6} ,这与 Olivier (2006) 此前所报告的微量元素数据一致。Deer 等(1986)的研究也显示,产自坦桑尼亚 Merelani 地区的黝帘石 Fe 浓度均普遍低于其他产地的。因此,样品中过低的 Fe 含量对黝帘石颜色的影响可忽略不计。

在黝帘石 Ti、V、Cr、Mn、Fe 的含量分布图中,Mn 的含量最低(图 3),从蓝色黝帘石的 3×10^{-6} 至黄色黝帘石的 7×10^{-6} 。因此,同 Fe 元素一样,Mn 对黝帘石颜色的影响也可忽略不计。

此外,如图 4a 所示,除灰蓝紫色样品 C11 外,其他黄色和蓝色黝帘石中,Al 与 V 的平均含量均呈反比关系。这一现象可能与元素替代机制有关。据前人的研究,黝帘石晶体结构中的八面体 Al 常被 V^{3+} 和/或 Cr^{3+} 所取代 (Hutton, 1971; Franz and Liebscher, 2004)。而针对黝帘石中 Al 和 Ti 的关系(如图 4b)仅在蓝色样品 C9 和 C11 中呈负相关,在黄色样品 C1 和 C7-黄中呈正相关关系。综合图 4a 和图 4b,在样品 C1、C7-黄、C7-蓝、C9 中,V 取代八面体 Al 占主导,而样品 C11 中则可能是 Ti 取代 Al 占主导地位。因此,还需结合黝帘石的紫外-可见光吸收谱图等,综合探讨天然黝帘石颜色的产生与 V 和 Ti 的关系。

2.4 热处理

热处理后所有黝帘石样品的颜色均具有强稳定

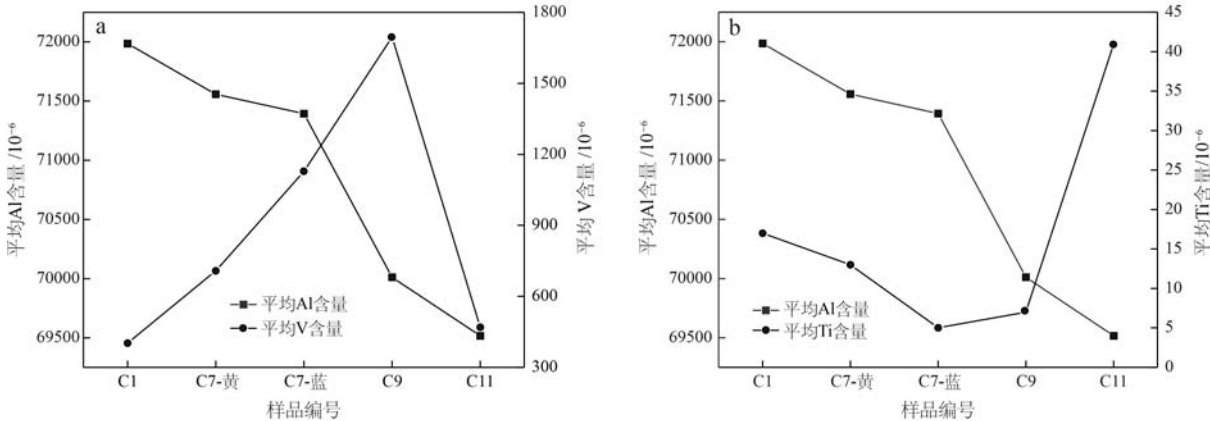


图 4 不同颜色黝帘石中 Al 与 V、Ti 的元素含量关系图

Fig. 4 Elemental content of Al with V and Ti in different colors of natural Tanzanian zoisite

a—不同颜色的黝帘石中 Al 与 V 元素含量关系图; b—不同颜色的坦桑尼亚黝帘石中 Al 与 Ti 元素含量关系图

a—plot of elemental content of Al with V in natural zoisite of different colors; b—plot of elemental content of Al with Ti in natural zoisite of different colors

性。由于不同色调的黝帘石在不同温度下的颜色变化存在差异(图5),因此选择淡灰色作为展示样品

颜色的背景板,以便最大限度地减少肉眼观察时所产生的颜色误差。



图5 坦桑尼亚黄色及蓝色黝帘石样品在不同温度下的颜色变化

Fig. 5 Color changes of yellow and blue Tanzanian zoisite samples at different temperatures

由图5可观察到,高温作用下,黝帘石的黄色区域具变色反应,展现出从黄褐色到蓝紫色的转变。如样品C1,高温热处理促使黝帘石的黄色调减弱、透明度增加。当加热至400℃时,样品C1的底部开始呈现出淡蓝色,并于500℃整体转变为蓝紫色。然而,这种蓝色分布并不均匀,主要集中在样品的中心和底部。当温度继续升高至600℃时,样品C1的蓝色调开始减弱,此时呈现出的蓝紫色比500℃下的蓝紫色更浅。

热处理过程中,呈黄-蓝渐变的样品C7同样可观察到黄色调的削弱(图5)。在300~400℃范围内,样品C7仍保持明显的颜色分区,并且随着温度的升高,内部的裂隙逐渐加深。当加热至500℃时,黄色调消失,样品完全转变为深蓝紫色。经过600℃的高温热处理后,样品C7所呈现的蓝色与样品C1相似,二者的变色过程也基本一致。基于以上实验现象,可以推测出黝帘石由黄色转变为蓝紫色的临界温度范围大约在400~500℃之间。

通过肉眼观察样品C7的蓝色区域,可知在300~600℃的热处理过程中灰色调逐渐减弱。在500℃和600℃下蓝紫色主要集中在样品C7的中部和底部,而顶部的蓝紫色相比较浅(图5)。

天然黝帘石样品C9呈现出靛蓝色,底部带有较小的白色围岩(图5)。在300~400℃热处理范围内,样品C9的颜色逐渐变暗,呈现出深蓝色。从500℃开始紫色调略微增加,大约在600℃时转变为

深蓝紫色。

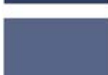
通过对比观察,可发现在相同的热处理温度下,样品C9的颜色相较于样品C7-蓝色区域显得更暗、蓝紫色调更高。此外,在400~600℃的升温过程中,样品C9的蓝色调逐渐增加,而样品C7-蓝色区域则是先增加后减少。这表明,黝帘石的蓝紫色并不一定随着温度的升高而逐渐增加。因此,为获得理想的蓝紫色效果,需要谨慎控制黝帘石的加热温度。

天然黝帘石样品C11呈蓝灰色,并带有明显的紫色调。虽然样品C11内部含有白色的絮状物,但这并不会对颜色的变化产生任何影响。如图5所示,样品C11在500℃下发生明显的颜色变化,从天然的灰蓝色转变为浅蓝紫色,其紫色调被显著削弱。当温度升高至600℃时,样品C11的紫色调略微增加,与未加热前的颜色非常接近。因此,适当温度的热处理可有效减弱黝帘石中的紫色、灰色等杂色调,并增加其蓝色调。

CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 是目前国际照明委员会最推荐的颜色测量和分析系统,广泛用于色度学的研究,具有良好的颜色均匀性,因此可适用于任何样本的色彩计算。在该系统中, L^* 为明度, a^* 和 b^* 为比色坐标。 $+a^*$ 表示红色, $-a^*$ 表示绿色, $+b^*$ 表示黄色, $-b^*$ 表示蓝色。彩度 C^* 和色调角 h° 则可利用 a^* 和 b^* 计算得出(Kirillova *et al.*, 2015; Mahajan 和 Bandyopadhyay, 2020; Qiu *et al.*, 2022)。基于此,本文借助CIE1976 $L^*a^*b^*$ 颜色系统来研究不

表 5 不同温度下坦桑尼亚黄色及蓝色黝帘石的图像取色参数

Table 5 Coloring parameters of yellow and blue Tanzanian zoisite images at different temperatures

编号		L^*	a^*	b^*	C^*	h°	误差
C1-未加热		52.7	-7.9	37.6	38.4	102°	12.6
C1-300℃		58.4	-5.2	22.5	23.0	103°	0.9
C1-400℃		61.6	-4.8	18.1	18.7	105°	6.6
C1-500℃		37.1	1.0	-18.3	18.3	273°	5.3
C1-600℃		42.1	0.6	-20.1	20.1	271°	1.7
C7-黄-未加热		32.2	1.0	24.2	24.2	88°	7.9
C7-黄-300℃		23.2	0.8	17.4	17.4	87.5°	7.9
C7-黄-400℃		29.8	0.4	20.7	20.7	89°	7.3
C7-黄-500℃		20.1	7.1	-16.5	17.9	293°	4.3
C7-黄-600℃		41.0	1.9	-18.4	18.5	276°	3.5
C7-蓝-未加热		45.8	-3.6	-10.9	11.5	251°	2.2
C7-蓝-300℃		38.4	1.2	-15.3	15.3	275°	5.1
C7-蓝-400℃		27.9	0.25	-15.7	15.7	271°	9.0
C7-蓝-500℃		27.1	6.4	-24.9	25.8	284°	8.3
C7-蓝-600℃		43.0	4.3	-20.6	21.1	281°	2.0
C9-未加热		39.3	0.7	-24.0	24.1	272°	6.5
C9-300℃		21.3	2.4	-15.7	15.9	279°	3.3
C9-400℃		20.4	3.4	-19.2	19.5	288°	4.9

续表 5
Continued Table 5

编号		L^*	a^*	b^*	C^*	h°	误差
C9-500℃		33.2	5.2	-21.5	22.1	283°	4.7
C9-600℃		31.1	7.0	-26.7	27.6	284.8°	5.6
C11-未加热		44.6	4.8	-15.2	15.9	288°	3.4
C11-300℃		38.8	9.9	-18.0	20.6	299°	4.6
C11-400℃		39.8	12.6	-24.8	27.8	297°	4.1
C11-500℃		38.5	2.92	-16.2	16.4	280°	1.8
C11-600℃		44.5	7.1	-22.0	23.1	287.9°	2.0

同温度对黝帘石颜色的影响,以便更精确地描述热处理实验后不同色调样品颜色的变化。具体的颜色参数变化如表 5 所示。通过对这些颜色参数的分析,能够更全面地了解黝帘石在不同温度下的变化情况。

据表 5 的统计数据,可以发现不同温度下的蓝色黝帘石样品 C7-蓝、C9 和 C11 的明度(L^*)均比未经热处理前降低,肉眼观察时可以明显感知样品的颜色外观变暗。同样地,样品 C1 和 C7-黄在 500℃ 下发生颜色转变时,它们的 L^* 也发生显著的下降。这一现象与黝帘石自身所呈现出的颜色明度有关。可以解释为:在 400~500℃ 范围内,黝帘石 C1 和 C7-黄由黄色转变为蓝色,由于黄色的 L^* 高于蓝色,因此变色后黝帘石的明度会降低。

黄色黝帘石转变为蓝色可能与其色调角(h°)和 b^* 有关。在色彩学中存在互补色理论,即每种色相都有相对应的互补色,具体包括红色和绿色、蓝色和橙色、黄色和紫色(黄春洋, 2019)。如表 5 所示,在热处理实验中,当温度从 400℃ 升高至 500℃ 时,样品 C1 和 C7-黄的 h° 显著增加,并逐渐向黄色的互补色紫色移动。同时,二者的 b^* 值从正值变为负值。因此,这可能是由于 h° 和 b^* 的共同作用,使得蓝色与紫色相混合,从而形成了黝帘石的蓝紫色。类似的颜色转变现象(黄色→蓝紫色),在紫水晶的热处

理实验中也可观察到(程仁平, 2019)。

表 5 还显示,400~500℃ 下样品 C7-蓝和 500~600℃ 下样品 C9 的明度变化较小。当温度升高时,这两个样品的蓝紫色均加深。这表明,在明度基本保持不变的情况下,若彩度增加,则黝帘石的颜色会变得更加浓郁。此外,在蓝色黝帘石的颜色转变过程中, b^* 和彩度(C^*)存在负相关关系(Qiu *et al.*, 2022),这一现象在本文的研究中也得到了印证。如表 5 所示,在热处理过程中,随着 b^* 的降低,样品 C7-蓝、C9 和 C11 的 C^* 相应增加,使得黝帘石的蓝紫色更加艳丽。

2.5 紫外-可见光光谱特征

天然与热处理后黝帘石在不同温度下的紫外-可见光光谱特征如图 6 所示。

图 6a 呈现的是黄色调黝帘石样品 C1 的紫外-可见光光谱。可知,天然黝帘石样品 C1 仅在 460 nm 和 660 nm 处显示出 2 个较弱的吸收带。这一现象主要是由于黄色至无色的黝帘石在可见光区域的吸收能力较弱,因此在紫外-可见光谱中表现出较少的吸收带和较低的吸收强度。其中,以 450 nm 为中心、425~480 nm 范围内的吸收带是黄色黝帘石的特征吸收带,该吸收带可能与 Ti 的存在有密切关系(Olivier, 2006)。

在热处理过程中,460 nm 处的特征吸收带变化

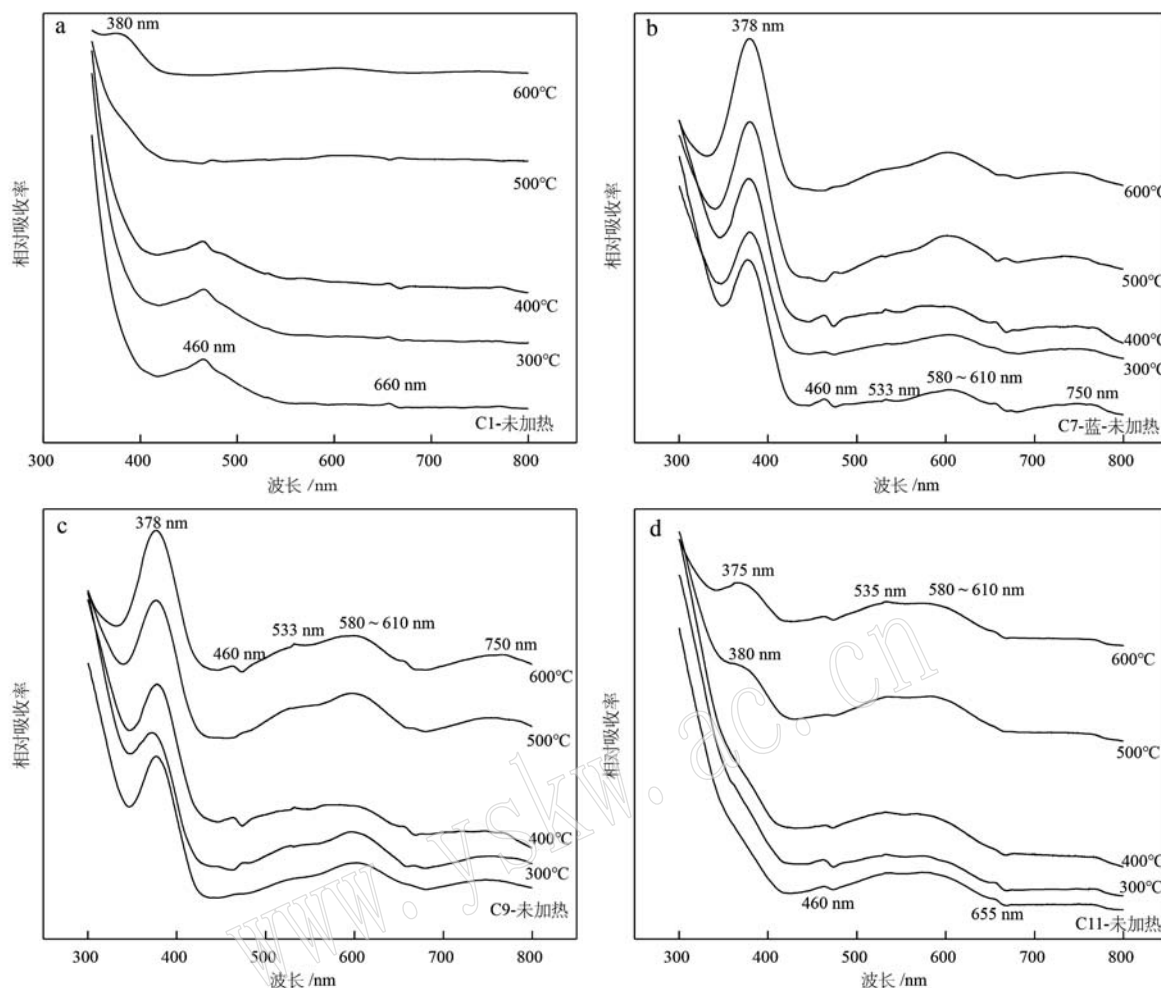


图6 坦桑尼亚黝帘石在不同温度下的紫外-可见光光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of Tanzanian zoisite samples at different temperatures

最为显著(图6a)。当温度升高至500℃时,可观察到460 nm吸收带的强度急剧降低,并向高频方向略微偏移。与此同时,黝帘石样品C1的颜色也开始从浅黄褐色转变为淡蓝紫色。当温度继续升高至600℃,460 nm处的吸收带完全消失,并新增1个位于380 nm附近的吸收带,此时样品C1整体转变为蓝紫色。因此,初步推测热处理后黝帘石由黄色转变为蓝紫色的现象与460 nm处吸收的降低和380 nm吸收带的出现有密切关联。

对比图6b和图6c可发现,呈蓝色调的黝帘石样品C7-蓝和C9的紫外-可见光吸收谱图展现出相似的特性。未经人工热处理之前,样品C7-蓝和C9均在378 nm处有1个非常强的吸收带,580~610 nm附近存在1个宽吸收带。此外它们还在460 nm、533 nm和750 nm附近各有1个弱吸收带。据前人研究,这些吸收带可能主要是由不同价态的V离子所

引起。具体来说,300~400 nm范围内的吸收通常与 VO_2^+ 相关;580~610 nm的宽吸收带和750 nm处的吸收则与 V^{3+} 有关(Tsang and Ghose, 1971; Derkaoui *et al.*, 2016; Thongnopkun and Chanwanitsakun, 2018; Pluthametwisute *et al.*, 2020)。值得注意的是,在光谱图中均未观察到与 Fe^{2+} 相关的505 nm吸收带(Brooker *et al.*, 2014; Derkaoui *et al.*, 2016)。

此外,样品C7-蓝和C9经过热处理后,580~610 nm处的吸收带强度均随温度的升高而增强(图6b、6c)。这种吸光度的增加也促使黝帘石蓝色及蓝紫色的增强(Olivier, 2006)。在300~600℃的热处理过程中,378 nm处吸收带也呈现出明显的增宽趋势,并且其强度显著增强。

图6d为蓝色调中掺杂紫色调的黝帘石样品C11的紫外-可见光光谱。天然的灰蓝紫色样品C11在460 nm处有1个微弱的吸收带,同时在500~

650 nm 范围内有 1 个宽吸收带,其峰值位于 535 nm 和 580~610 nm 处。与蓝色样品 C7-蓝和 C9 相比,天然黝帘石样品 C11 缺失 380 nm 附近的强吸收带,这可能与样品颜色中掺杂了其他杂色调有关。

经过 600℃ 的高温热处理后,样品 C11 在 535 nm 和 580~610 nm 处的 2 个宽吸收带强度略微增加,并向高频方向(橙色区域)有所偏移(图 6d)。基于互补色理论推断出,随着温度的升高,样品 C11 逐渐向橙色的互补色紫色转变(Nassau, 1987)。这与表 5 中显示的样品 C11 颜色变化结果相一致。在热处理过程中,580~610 nm 处的吸收增强同样在样品 C7-蓝和 C9 中可见。Pluthametwisute 等(2020)的研究也表明,当黝帘石经过 550℃ 加热后,其 *c* 轴方向的颜色会从黄橙色变为紫色,且 585 nm 处吸收带的强度增强。因此,推测出 580~610 nm 吸收带的存在和变化与热处理后黝帘石紫色的产生具有密切关系。

此外,从图 6d 可观察到,当加热温度达到 500℃ 时,黝帘石样品 C11 出现了 1 个位于 380 nm 的新吸收带。随着温度继续升高至 600℃,该吸收增强并向低频方向发生移动。与此同时,样品 C11 的紫色调减弱,蓝色调增加,整体的颜色外观转变为蓝紫色调(表 5)。同样地,380 nm 吸收带的显著变化也出现在热处理至 500℃ 阶段样品 C1 的紫外光谱图中。因此,热处理后 380 nm 附近宽吸收带对黝帘石蓝色的形成起到积极作用。380 nm 吸收带可以作为鉴别天然与热处理黝帘石为较纯净的蓝紫色(不含灰色或紫色等杂色调)的重要特征。

3 讨论

3.1 天然黝帘石的致色成因

黝帘石稀有的蓝紫色成因一直是矿物学家们研究的焦点。长期以来,学者们普遍认为 Ti 和 V 在坦桑尼亚黝帘石的晶体结构中占据 $[AlO_6]$ 位置,并起到至关重要的致色作用(Hurlbut, 1969; Franz and Liebscher, 2004)。当 V^{3+} 取代 Al^{3+} 时,黝帘石便会呈现出蓝紫色的外观(Deer *et al.*, 1986)。Olivier (2006)曾选用一颗呈蓝-无色颜色分区的天然黝帘石进行微量元素分析。研究结果显示,在同一样品中,蓝色区域的 V 含量比无色区域至少高 $1\ 200 \times 10^{-6}$ 。这一发现进一步证实了在黝帘石结晶或重结晶的过程中,V 元素以高浓度的形式存在,并可能会

在晶体内部发生迁移。这也再次验证了 V 元素是黝帘石呈现蓝色的关键元素。

微量元素测试结果显示,V 元素是黄色和蓝色黝帘石中含量最高的致色元素。高浓度的 V 通常来源于片麻岩中的石墨,是 Merelani 地区黝帘石的典型化学特征(Bocchio *et al.*, 2012)。此外,蓝色黝帘石的紫外-可见光光谱图中的吸收与不同价态的 V 离子密切相关。然而,由于 V^{5+} 是 d^0 构型,无法引起阳离子电子跃迁(Faye and Nickel, 1971), V^{2+} 离子半径较大且在大气环境下稳定性较差,因此很难存在于黝帘石结构中(Cotton and Wilkinson, 1966)。基于以上考虑,初步推测天然蓝色黝帘石在可见光范围内的吸收主要归因于 V^{3+} 或 V^{4+} 的 $d-d$ 跃迁(Olivier, 2006)。

为确定天然蓝色黝帘石的致色离子及其价态,还需考虑紫外-可见光光谱中的 460 nm 吸收带。460 nm 处的吸收被认为是天然蓝色黝帘石的特征吸收带(Hurlbut, 1969)。如图 6 所示,热处理后由 V^{3+} 引起的 580~610 nm 和 750 nm 处的吸收带受温度的影响较小,其变化幅度较低,而 460 nm 处吸收带的强度则明显减弱。与此同时,据 Rossman (1974) 的研究,致色离子 V^{4+} 通常会同时引起 460 nm 和 830 nm 附近的吸收。但本文中所有的天然黝帘石样品中均并未观察到有 830 nm 的存在(图 6)。由此推断,黝帘石中 460 nm 处的吸收带与 V^{3+} 和 V^{4+} 均无关,且 V 元素可能无法以四价态的形式大量存在于黝帘石的晶体结构中。

Ti 是一种不常见的致色元素,通常以 Ti^{3+} 或 Ti^{4+} 的形式存在(Faye and Nickel, 1971; Burns, 1981; Cohen and Makar, 1985)。黝帘石的化学成分分析显示,除 V 元素外,Ti 是含量第二多的致色元素。因此,黝帘石 460 nm 处的吸收可能与 Ti 有关。由于 Ti^{4+} 是不含价的电子,因此无法在可见光范围内引起吸收。而 Ti^{3+} 含有 1 个价态电子,能被可见光激发为高能态。且 Ti^{3+} 只存在于高度还原的环境中(Rossman, 1988),这与产出黝帘石的 Merelani 矿床是在高度还原条件下形成的结论相一致(Olivier, 2006)。因此, Ti^{3+} 是引起黝帘石 460 nm 处吸收带的主要原因。

对于其他常见的致色离子, Mn^{2+} 通常导致黝帘石呈现橙色或粉色(Olivier, 2006; Schwarzsinger, 2022)。过量的 Cr^{3+} 则使黝帘石呈深绿色,例如产自 Minas Gerais-Brazil 的黝帘石(Javier-Ccallata and

Watanabe, 2013)。尽管 Fe 的含量虽略高于 Ti,但在所有蓝色黝帘石的紫外光谱图中,均未显示出与 Fe^{2+} 相关的 505 nm 吸收带。此外,在黝帘石晶体结构中的八面体链间存在两个非等效空隙 A1 和 A2,这些空隙常被 Ca 占据,且一些二价阳离子可取代 Ca^{2+} 进入 A 位(Pluthametwisute *et al.*, 2020)。但值得注意的是, Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 通常仅在富含 REE 的绿帘石和一些蚀变的褐帘石等矿物中占据 A1 位(Tsang and Ghose, 1971; Gieré and Sorensen, 2004)。根据黝帘石的结构和物理数据与弹性应变模型的结合,A2 位则倾向于被 La 和 Ce 元素大量占据(Frei *et al.*, 2003)。因此,可以明确地排除 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cr^{3+} 作为天然蓝色黝帘石致色离子的可能性。

综上所述,天然坦桑尼亚黝帘石的蓝色主要是由 V^{3+} 和 Ti^{3+} 共同引起的。 V^{3+} 和 Ti^{3+} 可随机分布于黝帘石晶体结构中的 A1 和 A2 两个位点(Tsang and Ghose, 1971)。

对于黄色黝帘石来说,样品 C1 和 C7-黄的 Ti 含量均高于蓝色黝帘石样品 C7-蓝和 C9。当 V 元素浓度相近时,黄色黝帘石的 Ti 含量几乎是蓝色黝帘石的 2~3 倍。此外,黄色黝帘石样品在可见光范围内,仅具有 1 个由 Ti^{3+} 所引起的、位于 460 nm 处的特征吸收带,而缺乏与 V 相关的吸收(图 6a)。若黝帘石的内部缺少致色离子 V^{3+} ,通常会使其呈现黄-淡黄色以及无色(Olivier, 2006)。因此, Ti^{3+} 可能是黄色黝帘石的致色离子。

针对 Bocchio 等(2012)的观点,相比于微量元素 V 和 Ti 的氧化状态,Ti/V 值可能对黝帘石颜色的产生具有更为重要的影响。为验证这一观点,本文整理了黄色和蓝色黝帘石样品的 Ti 与 V 含量的比值,并汇总成表 6。

表 6 黄色和蓝色坦桑尼亚黝帘石的 Ti 与 V 含量及比值

Table 6 Ratio of Ti to V content of yellow and blue Tanzanian zoisite

	C1	C7-黄	C7-蓝	C9	C11
Ti	17	13	5	7	41
V	403	708	1 128	1 696	470
V/Ti	23.70	54.46	225.60	242.28	11.46
Ti/V	0.042	0.018	0.004	0.004	0.087

不同颜色的天然黝帘石 V/Ti 和 Ti/V 值各不相同(表 6)。在蓝色调样品 C7-蓝和 C9 中,V/Ti 值最高,约为黄色黝帘石的 4~10 倍。而当蓝色黝帘石带有明显紫色调时,如样品 C11 所示,V/Ti 值则显著下降。此外,黄褐色调越深,V/Ti 值越高。反之观察 Ti/V 值,样品 C7-蓝和 C9 的数值则较为接近。这表明,天然黝帘石的蓝色越接近,Ti/V 值越相似。因此,可以得出结论,V 与 Ti 含量的比值在天然黝帘石的致色中可能起到重要作用,尤其在黄色和蓝色的形成过程中,起到了辅助的效果。

3.2 热处理黝帘石的致色成因

经过 300~600℃ 的热处理后,坦桑尼亚蓝色黝帘石样品在可见光区域内的吸收带变化均主要集中在 380 nm、460 nm 和 580~610 nm 范围内(图 6)。

经过 500℃ 高温加热后,在黝帘石样品 C1 和样品 C11 的紫外可见光光谱中,可显著观察到 1 个位于 380 nm 处的新吸收带(图 6a、6d)。这一变化表明,热处理后 380 nm 附近的宽吸收带对黝帘石的蓝色形成起到积极作用。同时,样品 C11 的蓝紫色调增加,而样品 C1 则由黄色转变为蓝色。由于 V^{3+} 的光谱较复杂,且 V^{3+} 的存在可能会导致某些吸收带的产生或消失(Faye and Nickel, 1971)。基于以上分析,热处理实验后黄色黝帘石中新增的 380 nm 处吸收带可能主要归因于 V^{3+} 。此外,随着温度的升高,蓝色黝帘石样品 C7-蓝和 C9 的 378 nm 处吸收带强度也显著增强且吸收带变宽。Thongnopkun 和 Chanwanitsakun(2018)曾提出,380 nm 附近的吸收带与 V^{4+} 有关。因此,热处理后黝帘石蓝色调的增加可能与 $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ 有关。

高温加热至 500℃ 时,可显著观察到黄色黝帘石样品 460 nm 吸收带的强度急剧降低。且热处理过程中,蓝色黝帘石样品中 460 nm 处的吸收强度也具有不同程度的减弱。这主要是因为,高温加热为 Ti^{3+} 提供了能量,使其发生氧化作用并转变为 Ti^{4+} (Olivier, 2006)。如 3.1 小节所述, Ti^{4+} 无法引起可见光的吸收而致色。因此,热处理后黝帘石在 460 nm 处吸收度的下降且无新增与 Ti^{3+} 相关吸收带。

此外,高温处理后 460 nm 处吸收带的显著减弱或消失,也是导致黝帘石从三色性转变为二色性的重要原因。此时黝帘石 a 轴和 c 轴方向呈紫色, b 轴方向呈蓝色(Thongnopkun and Chanwanitsakun, 2018)。因此,肉眼观察到热处理黝帘石的蓝紫色可

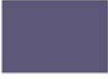
能是这两种颜色的混合。

热处理后所有蓝色黝帘石样品的 580~610 nm 宽吸收带强度也均略有增加。众所周知,坦桑尼亚黝帘石具有三色性,其各个晶轴方向具有独特的吸收光谱。但只有 *c* 轴方向上的 580~610 nm 宽吸收带在热处理后会增强,并为黝帘石增添蓝紫色调 (Pluthametwisute *et al.*, 2020)。因此,合理推测样品 C7 和 C9 的紫外可见吸收光谱代表了黝帘石 *c* 轴方向上(图 6b、6c)。这与热处理后 460 nm 吸收带强度降低、促使 *c* 轴方向的蓝紫色调增加的结论相吻合。

为进一步确定以 580 nm 为中心的宽吸收带强度与黝帘石蓝紫色之间的关系,选择紫色调较明显的样品 C11 为参照,对其在不同温度下的吸收带峰面积进行研究。首先,以 555 nm 和 647 nm 附近处导数为零的点作为计算峰面积的起点和终点,其次利用 origin 软件进行积分,得到具体的峰面积。相关数据汇总成表 7。

表 7 黝帘石样品 C11 在不同温度下以 580 nm 为中心的宽吸收带的峰面积与颜色参数关系

Table 7 Relationship between peak area and color parameters of broad absorption band centred at 580 nm for zoisite sample C11 at different temperatures

温度	峰面积	h°	颜色
未加热	1.92	288°	
300℃	1.73	299°	
400℃	1.968	297°	
500℃	2.26	280°	
600℃	1.93	287.9°	

热处理过程中,以 580 nm 为中心的宽吸收带的峰面积与色调角 h° 呈正比(表 7)。根据色调角的度数,即越接近 270°,蓝色调越高,以及颜色的变化趋势,可以发现,在 300~600℃ 的温度范围内,样品 C11 的蓝色调呈现先降低、后升高、再升高、最后降低的规律。由此可以确定,以 580 nm 为中心的宽吸收带强度与黝帘石的蓝紫色调呈正相关关系。此外,580~610 nm 宽吸收带的吸光度与温度密切相关。如表

7 所示,在 500℃ 时,峰面积的数值最高。这意味着 580~610 nm 吸收带的可见光吸收量达到最高,此时黝帘石的蓝紫色调最为明显、杂色调最低。因此,蓝色黝帘石样品 C11 的最佳加热温度约为 500℃。但由于不同黝帘石晶体中的 V 含量不同,因此不同的黝帘石样品其最佳改色温度存在差异 (Olivier, 2006)。

此外,450~460 nm 的吸收带也是黝帘石呈现黄色外观的关键因素 (Olivier, 2006)。当温度升至变色的临界点(约 500℃)时,该吸收带的强度急剧下降,并在 600℃ 时完全消失。在整个热处理过程中,仅在 600℃ 时新增 1 个 380 nm 处吸收带(图 6b)。因此,热处理后黝帘石由黄色转变为蓝色的变色现象与 460 nm 吸收带的消失密切相关。

据黝帘石的电子顺磁共振 (EPR) 测试结果显示,加热后 V^{4+} 由最强模式的信号转变为极弱信号。这表明 V 离子的价态由于高温热处理而发生变化。此时存在两种可能,一种是 V^{4+} 被氧化为 V^{5+} ;另一种则是 V^{4+} 与 Ti^{3+} 在热处理过程中发生了异核原子价态的电荷迁移 (Olivier, 2006; 张蓓莉, 2006; Rossman, 2014)。结合本文紫外-可见光光谱的分析, Ti^{3+} 有可能在热处理过程中被氧化为 Ti^{4+} 。因此,热处理后黝帘石蓝-蓝紫色的产生可能与 V^{4+} 和 Ti^{3+} 的耦合反应有关。

综上所述,无论是由蓝色转变为蓝紫色,还是从黄色转变为蓝紫色,热处理后黝帘石蓝紫色的产生主要与 $Ti^{3+} + V^{4+} \rightarrow Ti^{4+} + V^{3+}$ 的电荷迁移有关。但需要注意的是,在黝帘石的晶体结构中, V^{4+} 常与配位体的氧离子结合而形成 VO^{2+} ,而很少单独地存在 (Hutton, 1971)。因此,热处理前天然黝帘石中的 V^{4+} 仅占总 V 含量的小部分。天然的彩色黝帘石中 V 主要以 V^{3+} 的形式存在。

4 结论

(1) 通过控制温度,可以显著改变黝帘石的颜色,从减弱黄色调到增加蓝紫色调。不同颜色黝帘石的最佳改色温度也不相同。浅蓝色或灰蓝色的黝帘石在 500℃ 时能呈现理想的蓝紫色。黄色黝帘石受热后具有独特的变色效应,其从黄色转变为蓝色约在 400℃ 时发生,而 600℃ 则是最佳的热处理温度,此时能呈现出更为鲜艳的蓝紫色。

(2) 天然坦桑尼亚黝帘石的蓝色是由 V^{3+} 和

Ti³⁺共同作用而形成,黄色黝帘石的致色离子可能为Ti³⁺。此外,V/Ti值也对黝帘石的黄色和蓝色产生起到辅助作用。

(3) 热处理后黝帘石的致色成因较为复杂。高温加热后,黝帘石蓝紫色的产生以及色调的增强主要与Ti³⁺+V⁴⁺→Ti⁴⁺+V³⁺的电荷迁移有关。

References

- Barot N R and Boehm E. 1992. Gem quality green zoisite[J]. *Gems & Gemology*, 28(1): 4~15.
- Bocchio R, Adamo I, Bordon V, *et al.* 2012. Gem-quality zoisite from Merelani (Northeastern Tanzania): Review and new data[J]. *Periodico Di Mineralogia*, 81(3): 379~391.
- Brooker R P, Bell C J, Bonville L J, *et al.* 2014. Vanadium flow battery performance improvement through electrode modification[J]. *ECS Meeting Abstracts MA*, 1(2): 168~168.
- Burns R G. 1981. Intervalence transitions in mixed-valence minerals of iron and titanium[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 9: 345.
- Cairncross B. 2019. Connoisseur's Choice: Tanzanite, Gem Variety of Zoisite, Merelani Hills, Simanjiro District, Manyara Region, Tanzania[J]. *Rocks & Minerals*, 94(6): 530~539.
- Cheng Renping. 2021. Study on the Effect of Heat Treatment on Amethyst Color and the Cause of Coloration[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese).
- Cohen A J and Makar L N. 1985. Dynamic biaxial absorption spectra of Ti³⁺ and Fe²⁺ in a natural rose quartz crystal[J]. *Mineralogical Magazine*, 49(354): 709~715.
- Cotton F A and Wilkinson G. 1966. *Advanced Inorganic Chemistry* (Second Edition)[M]. Interscience Publishers, Inc., New York.
- Crowningshield R. 1967. Zoisite crystals[J]. *Gems & Gemology*, 12: 201~202.
- Deer W A, Howie R A and Zussman M A. 1986. *Rock-forming Minerals-Disilicates and Ring Silicates* (Volume 1B, Second Edition)[M]. London: Longman Scientific and Technical, 629.
- Derkaoui I, Khenfouch M, Elmokri I, *et al.* 2016. Experimental investigation of the effect of graphene nanosheets on the optical-electrical properties of vanadium oxide nanocomposites[J]. *Graphene*, 5(1): 14~24.
- Faye G H and Nickel E H. 1971. On the pleochroism of vanadium-bearing zoisite from Tanzania[J]. *The Canadian Mineralogist*, 10(5): 812~821.
- Feneyrol J, Giuliani G, Ohnenstetter D, *et al.* 2013. New aspects and perspectives on tsavorite deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 53: 1~25.
- Franz G and Liebscher A. 2004. Physical and chemical properties of the epidote minerals: An introduction[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 56(1): 1~81.
- Frei D, Liebscher A, Wittenberg A, *et al.* 2003. Crystal chemical controls on rare earth element partitioning between epidote-group minerals and melts: An experimental and theoretical study[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 146(2): 192~204.
- Gieré R and Sorensen S S. 2004. Allantite and other REE-rich epidote-group minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56(1): 431~494.
- Grevel K D, Nowlan E U, Fasshauer D W, *et al.* 2000. In situ X-ray diffraction investigation of lawsonite and zoisite at high pressures and temperatures[J]. *American Mineralogist*, 85(1): 206~216.
- Huang Chunyang. 2019. Basic color matching principles in digital color[J]. *Appreciation*, 6: 322~323 (in Chinese).
- Hurlbut C S. 1969. Gem zoisite from Tanzania[J]. *American Mineralogist*, 54(5~6): 702~709.
- Hutton D R. 1971. Paramagnetic resonance of VO₂⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ in zoisite[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4: 1 251~1 257.
- Javier-Ccallata H and Watanabe Shiguo. 2013. Crystal field effect on EPR and optical absorption properties of natural green zoisite[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104: 505~511.
- Kammerling R C, Koivula J I, Johnson M L, *et al.* 1995. Gem news: Tanzanites and other zoisites from Merelani, Tanzania[J]. *Gems & Gemology*, 31: 285.
- Kirilova N P, Vodyanitskii Y N and Sileva T M. 2015. Conversion of soil color parameters from the Munsell system to the CIE-*L* a* b** system[J]. *Eurasian Soil Science*, 48: 468~475.
- Lai Meng, Liao Zongting, Yang Ruzeng, *et al.* 2018. Mineralogical and spectral characteristics of Tanzanite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38(9): 2 872~2 876 (in Chinese).
- Mahajan M P and Bandyopadhyay S. 2020. Characterization and optimization of color attributes chroma (*C**) and lightness (*L**) in offset lithography halftone print on packaging boards[J]. *Color Research and Application*, 45(2): 325~335.
- McClure S F and Smith C P. 2000. Gemstone enhancement and detection in the 1990s[J]. *Gems & Gemology*, 36: 341.

- Nassau K. 1987. The fifteen causes of color: The physics and chemistry of color[J]. *Color Research and Application*, 12(1): 4~26.
- Olivier B. 2006. The Geology and Petrology of the Merelani-Tanzanite Deposit, Northeast Tanzania[D]. South Africa, Stellenbosch: University of Stellenbosch.
- Pluthametwisute T, Wanthanachaisaeng B, Saiyasombat C, *et al.* 2020. Cause of color modification in Tanzanite after heat treatment[J]. *Molecules*, 25(16): 37~43.
- Qiu L, Guo Y, Yuan B, *et al.* 2022. Chromatographic study of blue-violet Tanzanite's color appearance[J]. *Science of Advanced Materials*, 14(6): 1 032~1 040.
- Rossman G R. 1974. Optical spectroscopy of green vanadium apophyllite from Poona, India[J]. *American Mineralogist*, 59(5~6): 621~622.
- Rossman G R. 1988. Optical spectroscopy[J]. *Reviews in Mineralogy*, 18: 207~254.
- Rossman G R. 2014. Optical spectroscopy[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1): 371~398.
- Schmetzer K and Bank H. 1979. Bluish-green zoisite from Merelani, Tanzania[J]. *Journal of Gemmology*, 16: 512~513.
- Schmetzer M W and Poli S. 1994. The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 124(1~4): 105~118.
- Schwarzinger C. 2022. The heat treatment of pink zoisite[J]. *Minerals*, 12(11): 1 472.
- Smith P. 2011. Natural color tanzanite[J]. *Gems & Gemology*, 47(2): 119~120.
- Thongnopkun P and Chanwanitsakun P. 2018. Effect of heat treatment on spectroscopic properties of tanzanite[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 1144(1): 012183.
- Tsang T and Ghose S. 1971. Electron paramagnetic resonance of V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , and optical spectra of V^{3+} in blue zoisite, $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ [J]. *Journal of Chemical Physics*, 54(3): 856~862.
- Wilson W E, Saul J M and Hughes R W. 2009. The Merelani tanzanite mines[J]. *The Mineralogical Record*, 40: 347~408.
- Yu Jinding and Lu Ren. 2015. Color shift and pleochroism in tanzanite [C]//Gemology and Technology—2015 China Gems and Jewelry Academic Conference. China Gems, 130~133 (in Chinese with English abstract).
- Zancanella V. 2004. Tanzanite: All About One of the Most Fascinating Gemstones[M]. Italy: Zancanella V, 118.
- Zhang Beili. 2006. Systematic Gemmology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~63 (in Chinese).

附中文参考文献

- 程仁平. 2021. 热处理对紫水晶颜色的影响及其致色成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 黄春洋. 2019. 数字色彩中的基础配色原理[J]. *艺术品鉴*, 6: 322~323.
- 赖萌, 廖宗廷, 杨如增, 等. 2018. 坦桑石的矿物学及谱学特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 38(9): 2 872~2 876.
- 俞瑾珂, 卢韧. 2015. 坦桑石的变色及多色性[C]//珠宝与科技——中国珠宝首饰学术交流会议论文集. 中国宝石, 130~133.
- 张蓓莉. 2006. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社, 1~320.