

· 宝玉石矿物学 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2025.5054

合成立方氧化锆的新品种——“重锆”合成材料

范桂珍¹, 王长秋^{1,2}, 沈才卿³, 覃斌荣⁴

(1. 北京北大宝石鉴定中心有限责任公司, 北京 100871; 2. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 4. 梧州市五洲宝石职业学校, 广西梧州 543001)

摘要: 2024年, 广西梧州人工宝石市场出现了一种被称为“重锆”的人工合成立方氧化锆新品种。这种新的合成材料目前尚无详细报道, 其成分及结构特征亦不为业界所知。本文利用电子探针、X射线衍射、红外光谱、拉曼光谱等方法对收集到的重锆样品进行了系统的宝石学和矿物学特征研究。结果表明, 重锆的相对密度约为7.40, 主要化学成分为Yb₂O₃和ZrO₂, Yb₂O₃含量约51.08%~53.06%, 可含少量的Y₂O₃。相对原子质量更大的重稀土元素Yb的掺入导致重锆的密度偏高。重锆为等轴晶系, 萤石型结构, 空间群Fm3m, 晶胞参数 $a=5.1348(18)\text{Å}$, 晶胞体积为 $135.39(8)\text{Å}^3$, 依据本次测试数据计算的化学式为Zr_{0.57}Yb_{0.40}Y_{0.03}O_{1.78}□_{0.22}或Zr_{0.59}Yb_{0.41}O_{1.79}□_{0.21}(□: 氧空位)。本文建议重锆的宝石学名称为“合成富镱立方氧化锆”。

关键词: 重锆; 合成立方氧化锆; Yb₂O₃

中图分类号: P578.4; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)06-1464-07

A new variety of synthetic cubic zirconia: Characterization of the novel “Heavy-zircon” material

FAN Gui-zhen¹, WANG Chang-qiu^{1,2}, SHEN Cai-qing³ and QIN Bin-rong⁴

(1. Gems Appraisal Center of Peking University, Beijing Co., Ltd., Beijing 100871, China; 2. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China; 4. Wuzhou Gems Vocational School, Wuzhou 543001, China)

Abstract: In 2024, a previously undocumented synthetic cubic zirconia product, traded as “heavy-zircon”, emerged in the Wuzhou gem market (Guangxi, China). To address the lack of peer-reviewed data on its composition and identity, we performed a comprehensive mineralogical and gemological study using electron-probe microanalysis (EPMA), X-ray diffraction (XRD), fourier-transform infrared (FTIR), and micro-Raman spectroscopy. The material has a high relative density of approximately 7.40 and is primarily composed of Yb₂O₃ (51.08% ~ 53.06%) and ZrO₂, with minor Y₂O₃. Its elevated density results from the incorporation of ytterbium (Yb), a heavy rare earth element. Single-crystal XRD confirms an isometric fluorite-type structure (space group *Fm3m*) with a lattice parameter $a=5.1348(18)\text{Å}$ and a unit-cell volume $V=135.39(8)\text{Å}^3$. The calculated chemical formulas are Zr_{0.57}Yb_{0.40}Y_{0.03}O_{1.78}□_{0.22} or Zr_{0.59}Yb_{0.41}O_{1.79}□_{0.21} (□ denotes oxygen vacancy). These results identify heavy-zircon as a high-density, ytterbium-rich variant of yttria-stabilized cubic zirconia. In accordance with gemological nomenclature, we propose “synthetic ytterbium-rich cubic zirconia” as its formal species name.

收稿日期: 2025-06-01; 接受日期: 2025-09-28; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772033)

作者简介: 范桂珍(1981-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事珠宝玉石鉴定及研究, E-mail: gracestar@126.com; 通讯作者: 王长秋(1965-), 男, 博士, 副教授, 主要从事矿物学及宝石学研究, E-mail: cqwang@pku.edu.cn.

Key words: heavy zircon; synthetic cubic zirconia; Yb_2O_3

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41772033)

合成立方氧化锆(synthetic cubic zirconia)是一种高折射率、强色散、高硬度、化学稳定性优异的合成宝石材料。19世纪60年代末,法国科学家利用冷坩埚技术首次成功合成了立方氧化锆晶体,后来俄罗斯科学家进一步改进技术,实现了可加工尺寸晶体的生产,并将该方法命名为凝壳法(冷坩埚熔壳法)。我国自20世纪80年代开始研究合成立方氧化锆技术,现已成为全球最大的合成立方氧化锆生产国(陈姿伊等,2021)。

自然界的 ZrO_2 主要以单斜晶系的斜锆石(baddeleyite,曾被称为巴西石)产于碱性基性岩、碳酸岩及相应成分的脉岩中。立方氧化锆产出极为稀少,直到1937年,天然等轴晶系的氧化锆矿物才由两位德国学者用X射线衍射技术发现并确认(Nassau,1981)。

目前珠宝市场上应用广泛的合成立方氧化锆均由冷坩埚熔壳法生产。利用高频线圈加热装置,将二氧化锆、锆金属片及稳定剂(如 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 等)加热至 $1\ 200^\circ\text{C}$ 以上,使其熔化。通过底部冷却装置形成坩埚状结构,熔融原料在冷却过程中结晶,

形成立方氧化锆晶体。合成原料中加入 Y_2O_3 等稳定剂是为了缓冲晶体降温过程中出现结构相变引起的晶体开裂、破碎。市场上常见的合成立方氧化锆使用 Y_2O_3 做稳定剂,也称钇稳定立方氧化锆。其密度为 $5.6\sim 6.0\text{ g/cm}^3$,折射率为 $2.15\sim 2.18$,色散 0.06 ,摩氏硬度 8.5 。近年来,市场上不时出现掺杂其他稀土元素做稳定剂的合成立方氧化锆,如吴箫龙等(2023)报道了一种相对密度达 6.60 的高密度合成立方氧化锆,晶体中约含 31% 的 Gd_2O_3 。

2024年,广西梧州人工宝石市场又出现一种被称为“重锆”的合成材料(图1),被称为合成立方氧化锆的新品种,由国内某厂家通过冷坩埚熔壳法生产,其密度明显高于以往珠宝市场所见的合成立方氧化锆。这种新的合成材料目前无详细资料报道,其成分及结构特征尚不为业界所知。本文对收集到的重锆样品进行了系统的宝石学和矿物学研究,揭示其成分、结构特征及其他宝石学特性,以期对相关人工合成材料的鉴别、开发及其市场应用提供新的资料和科学依据。



图1 市场上出现的重锆合成材料

Fig. 1 Synthetic heavy-zircon material on the market

1 研究样品及测试方法

1.1 研究样品

本文研究的重锆样品包括1块原料(编号Z-1)和5粒标准圆钻型戒面(编号Z-2~Z-6)(图2)。Z-1为切割的随形板片,质量为 $7.460\ 4\text{ g}$;5粒戒面质量

在 $0.234\ 4\sim 0.238\ 8\text{ g}$ 之间。1粒普通无色立方氧化锆戒面(编号C-1)用作对比研究(图2)。

1.2 测试方法

研究样品进行了常规宝石学特征测试。此外,样品Z-1做了粉晶和单晶X射线衍射、电子探针、红外光谱、拉曼光谱分析;样品Z-2~Z-6做了电子探针、红外光谱、拉曼光谱分析;样品C-1做了红外光

谱、拉曼光谱分析。

粉晶 X 射线衍射在北京北达燕园微构分析测试中心使用 D8 Advance X 射线衍射仪完成。测试条件: Cu K α 靶, 靶电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 发散缝 1°, 接受狭缝 0.3 mm, 防散射狭缝 1°, 连续扫描模式, 扫描速度 8°/min。

单晶 X 射线衍射在中国地质大学(北京)X 射线单晶衍射室完成。仪器型号为 XtaLAB Pro, 实验条件: 使用 Mo K α 辐射, 波长 0.071 073 nm, 电压 45 kV, 电流 24 mA。

电子探针分析采用 JXA8230 电子探针仪, 测试单位: 中国地质科学院矿产资源研究所, 测试条件: 电压 15 kV, 电流 20 nA, 束斑 5 μ m。

红外光谱测试在北京北大宝石鉴定中心采用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪完成。测试条件: 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。反射法和溴化钾压片透射法测试。

拉曼光谱分析在北京大学矿物环境功能北京市重点实验室采用英国 Renishaw 公司生产的 InVia Reflex 显微拉曼光谱仪完成。测试条件: 波长 532 nm, 分辨率 1 cm^{-1} , 拉曼位移的波数范围为 4 000 ~ 100 cm^{-1} 。

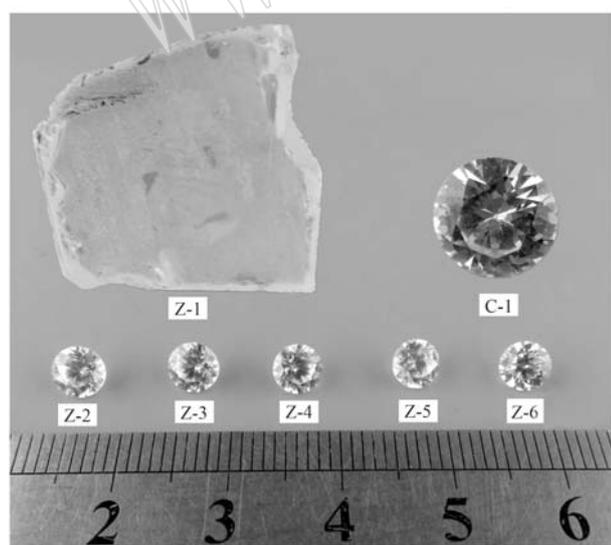


图 2 重锆研究样品 Z-1~Z-6 及对比样品 C-1
Fig. 2 Research samples of heavy-zircon (Z-1 to Z-6) and the control sample (C-1)

2 测试结果

2.1 宝石学特征

普通无色合成立方氧化锆样品 C-1 无色透明, 亚金刚光泽, 圆形刻面, 火彩强, 无解理, 密度 ~5.98 g/cm^3 , 光性均质体, 折射率 >1.78; 长波紫外荧光灯下呈弱蓝白色荧光, 短波下无荧光; 放大检查内部洁净。重锆样品无色透明, 亚金刚光泽, 火彩弱, 无解理, 光性均质体, 折射率 >1.78, 紫外荧光惰性, 放大检查内部洁净, 具贝壳状断口(图 3)。用相对刻划法测得摩氏硬度为 8~9; 用静水称重法测得 6 个样品相对密度分别为 7.42、7.44、7.39、7.38、7.42、7.37, 平均 7.40。

2.2 化学成分分析

电子探针分析结果(表 1)显示, Z-1 的主要化学成分为 Yb_2O_3 和 ZrO_2 , 其中 Yb_2O_3 含量为 51.74%~53.06%, ZrO_2 含量为 45.42%~46.65%; 次要化学成分 Y_2O_3 含量为 1.92%~2.42%。Z-2~Z-6 的主要化学成分为 Yb_2O_3 和 ZrO_2 , Yb_2O_3 含量为 51.08%~52.59%, ZrO_2 含量为 45.61%~47.03%, 不含 Y_2O_3 。背散射图像(图 4)显示, 视域内整体灰度一致(个别凹坑处除外), 样品均一性较好。根据样品的电子探

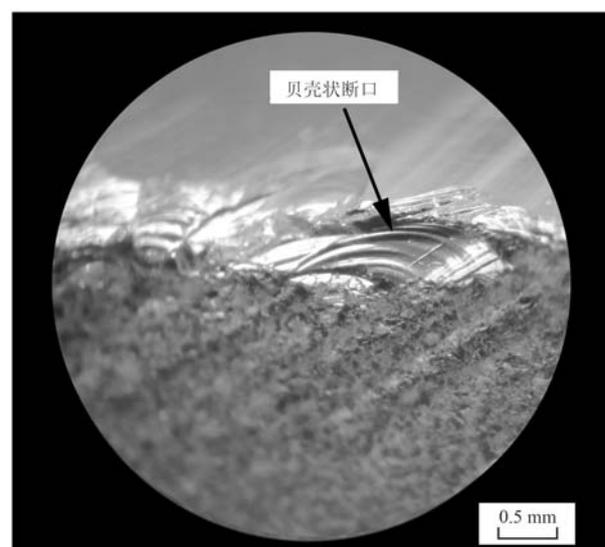


图 3 “重锆”样品 Z-1 的贝壳状断口
Fig. 3 Conchoidal fracture of heavy zircon

表 1 样品的电子探针分析结果
Table 1 The EPMA results of samples

编号	ZrO ₂	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	总量	以阳离子数为 1 计算的化学式(□: 氧空位)
Z-1-1	46.30	52.31	2.35	100.96	Zr _{0.57} Yb _{0.40} Y _{0.03} O _{1.78} □ _{0.22}
Z-1-2	46.65	51.83	1.92	100.40	Zr _{0.57} Yb _{0.40} Y _{0.03} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-1-3	45.42	53.06	2.39	100.87	Zr _{0.56} Yb _{0.41} Y _{0.03} O _{1.78} □ _{0.22}
Z-1-4	45.87	51.74	2.42	100.03	Zr _{0.57} Yb _{0.40} Y _{0.03} O _{1.78} □ _{0.22}
Z-1-5	46.10	51.85	2.20	100.15	Zr _{0.57} Yb _{0.40} Y _{0.03} O _{1.78} □ _{0.22}
平均值	46.07	52.16	2.26	100.48	Zr _{0.57} Yb _{0.40} Y _{0.03} O _{1.78} □ _{0.22}
Z-2-1	47.03	51.08		98.11	Zr _{0.60} Yb _{0.40} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-2-2	46.32	52.59		98.91	Zr _{0.58} Yb _{0.42} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-3-1	45.85	52.26		98.10	Zr _{0.58} Yb _{0.42} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-3-2	45.68	51.94		97.62	Zr _{0.58} Yb _{0.42} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-4-1	46.44	52.13		98.57	Zr _{0.59} Yb _{0.41} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-4-2	45.80	52.31		98.11	Zr _{0.58} Yb _{0.42} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-5-1	45.79	51.68		97.47	Zr _{0.59} Yb _{0.41} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-5-2	46.13	51.78		97.91	Zr _{0.59} Yb _{0.41} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-6-1	45.61	51.69		97.30	Zr _{0.59} Yb _{0.41} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-6-2	45.87	51.41		97.28	Zr _{0.59} Yb _{0.41} O _{1.79} □ _{0.21}
Z-6-3	46.28	51.68		97.96	Zr _{0.59} Yb _{0.41} O _{1.79} □ _{0.21}
平均值	46.07	51.87		97.94	Zr _{0.59} Yb _{0.41} O _{1.79} □ _{0.21}

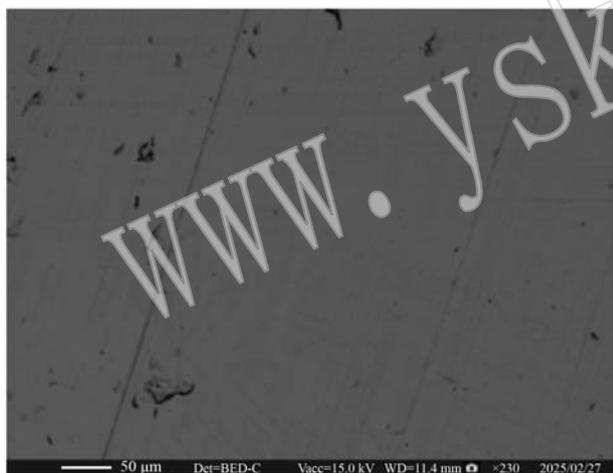


图 4 样品 Z-1 的背散射 (BSE) 图像

Fig. 4 Backscattered electron (BSE) image of the sample Z-1

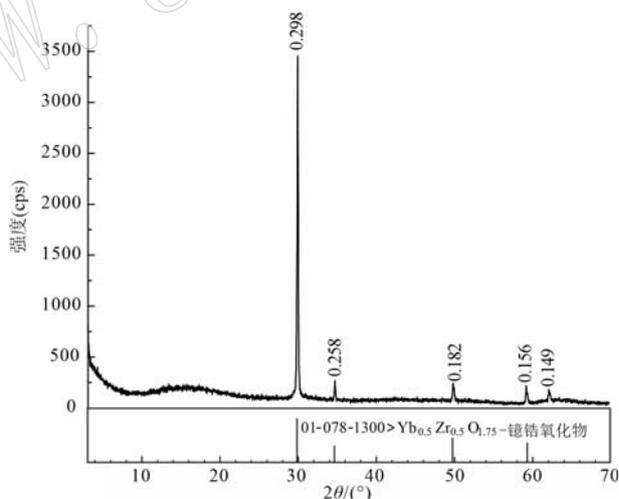


图 5 样品 Z-1 的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the sample Z-1

针分析结果,以阳离子数为 1 计算的化学式如表 1 所示。

2.3 X 射线衍射分析

样品 Z-1 的粉晶 X 射线衍射得到主要衍射峰对应的面网间距 d 分别为 0.298、0.258、0.182、0.156、0.149 nm (图 5), 与 PDF 卡片号 PDF 01-078-1300 (化学式 Yb_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}) 中的重锆氧化物的衍射图谱匹配,提示样品为立方结构,空间群 $Fm\bar{3}m$ 。

样品 Z-1 的 X 射线单晶衍射结果显示重锆分子式为 Zr_{0.61}Yb_{0.39}O₂, 分子量为 155.133, 等轴晶系,

空间群 $Fm\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = b = c = 5.1348(18) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 135.39(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, R_{int} 因子为 0.301。计算的密度为 7.61 g/cm^3 , 比实测值相对偏高,这是由于重锆成分中 Yb³⁺ 对 Zr⁴⁺ 的不等价替代造成的电荷不平衡由晶体结构中一定比例的氧空位补偿所致。根据电中性原则,计算样品 Z-1 的氧空位浓度为 9.7%, 根据修正后的氧占位度重新计算得到的理论密度为 7.45 g/cm^3 ($Z = 4$, $V = 135.39 \text{ \AA}^3$), 与静水称重法实测值 7.42 g/cm^3 基本一致。

根据单晶衍射数据,利用 VESTA 软件,绘制得到样品的三维晶体结构图(图 6)。该结构属于萤石型结构,可以看成 Zr^{4+} 做立方最紧密堆积,形成立方面心格子, O^{2-} 充填全部四面体空隙。 Zr^{4+} 和 O^{2-} 的配位数分别为 8 和 4。 Yb^{3+} 以类质同象占据 Zr^{4+} 的位置, Yb^{3+} 和 Zr^{4+} 在结构中无序分布。因 Yb^{3+} 和 Zr^{4+} 的离子电价不同,为保持体系电荷平衡,结构中将出现相应比例的氧空位。如果样品成分中还有 Y^{3+} , Y^{3+} 与 Yb^{3+} 同样无序占据 Zr^{4+} 的晶格位置。

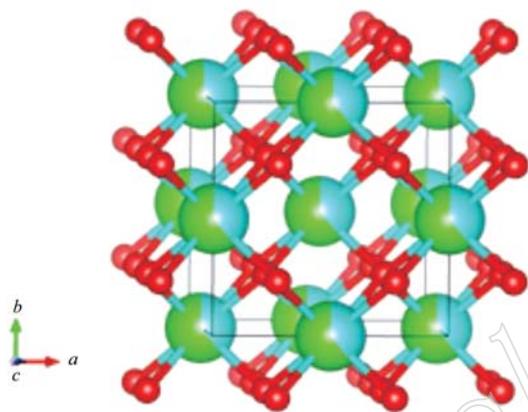
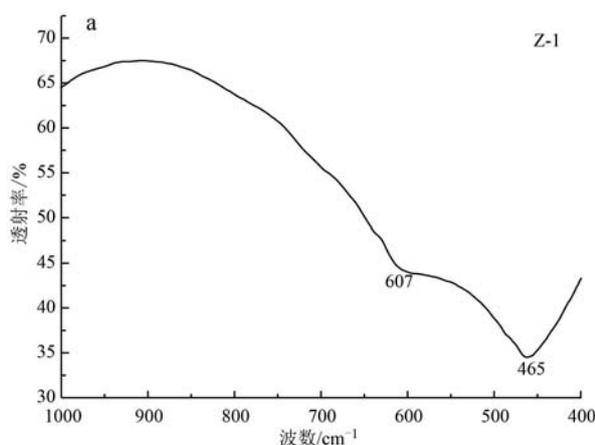


图 6 重锆样品 Z-1 的晶体结构图(红色为 O^{2-} , 绿色为 Zr^{4+} , 绿蓝色为 Yb^{3+})

Fig. 6 The crystal structure diagram of heavy zircon sample Z-1 (red: O^{2-} , green: Zr^{4+} , cyan-green: Yb^{3+})

2.4 红外光谱分析

样品 Z-1 的溴化钾压片红外透射光谱(图 7a)具有 465 cm^{-1} 的主要吸收峰,并在 607 cm^{-1} 处有一肩峰。其红外反射光谱(图 7b)主要峰位在 456 cm^{-1} ,



肩峰波数为 603 cm^{-1} 。样品 Z-2~Z-6 的红外反射峰与 Z-1 基本一致,只是 603 cm^{-1} 处肩峰相对较强(图 7b)。无色合成立方氧化锆的红外反射峰位于 $475, 622\text{ cm}^{-1}$, 与 Z-1 相比,峰位有约十几个波数的蓝移(图 7b)。理想萤石型结构的立方氧化锆有一个红外活性的基频振动 F_{1u} , 属于 Zr—O 的伸缩振动吸收(Feinberg and Perry, 1981; Negita and Katao, 1989), 对应 465 cm^{-1} 附近的峰位(图 7)。光谱中 $603\sim 622\text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱峰属于立方氧化锆的 Zr—O 伸缩振动的 F_{2g} 简正模式(Feinberg and Perry, 1981), 理想情况下,该模式非红外活性,由于实际立方氧化锆晶体中作为稳定剂的 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 的掺入使得晶格中局部氧缺位导致的化学键状态改变,进而造成该模式解禁,产生红外吸收。普通合成立方氧化锆(C-1)相对于重锆样品对应峰位的蓝移与其中作为稳定剂中的 Y 比重锆中的 Yb 元素的原子质量更小相符。

2.5 拉曼光谱分析

重锆样品的拉曼光谱(图 8)显示了 586 cm^{-1} 处的主要拉曼峰以及 $125, 274\sim 323, 396\text{ cm}^{-1}$ 的 3 个弱拉曼峰。合成立方氧化锆理论上具有一个 Raman 活性振动模式 F_{2g} , 归属 Zr—O 的对称伸缩振动(Feinberg and Perry, 1981), 对应重锆样品 586 cm^{-1} 附近的拉曼位移; $125, 274\sim 323, 396\text{ cm}^{-1}$ 几个拉曼谱峰的出现由样品中 Yb^{3+} 引起的晶格缺陷(如氧空位)造成的局部化学键偏离理想状态导致。对比普通合成立方氧化锆 C-1, 对应谱峰的拉曼位移均发生了不同程度的红移, 如 C-1 主要拉曼峰的拉曼位移在

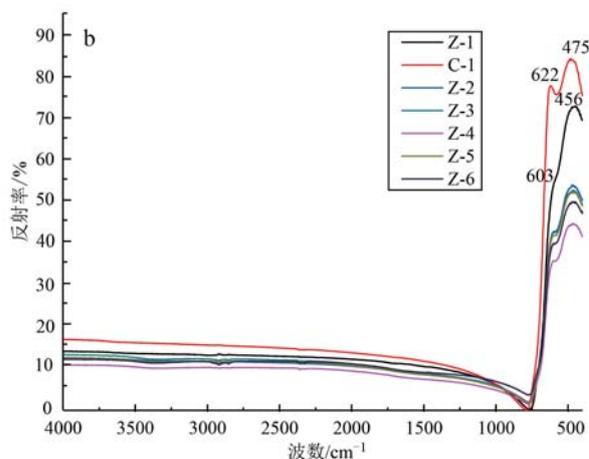


图 7 样品的红外透射光谱(a)和反射光谱(b)

Fig. 7 Infrared transmissions spectrum (a) and reflections spectra (b) of samples

612 cm^{-1} ,比重锆的 586 cm^{-1} 高 26 个波数,这与二者掺杂离子不同有关。重锆中掺杂的主要是 Yb^{3+} ,其原子质量是普通立方氧化锆中掺杂的 Y^{3+} 原子质量的近 2 倍,将导致 $\text{Zr}(\text{Yb})-\text{O}$ 键比 $\text{Zr}(\text{Y})-\text{O}$ 键的振动频率降低。此外,重锆样品的拉曼谱峰主要是宽谱峰,峰形不够尖锐,表明其中存在结晶度偏低的部分,甚至包含部分无定形态。

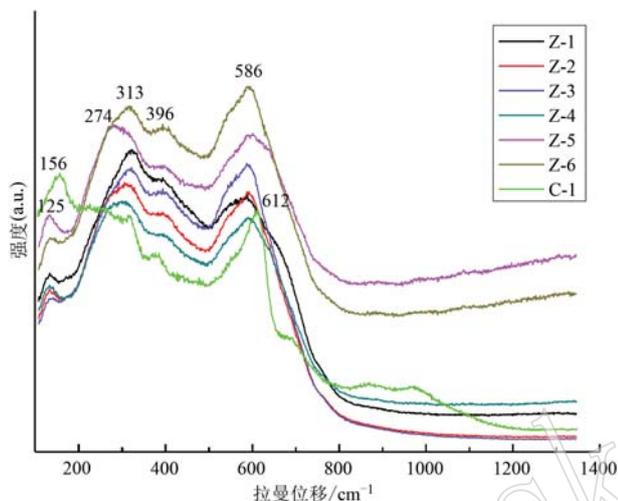


图 8 样品 Z-1~ Z-6 与 C-1 的拉曼光谱图

Fig. 8 Raman spectra of samples Z-1~ Z-6 and C-1

3 讨论

立方氧化锆因性能优异,广泛用于传感器、合成宝石、燃料电池电解质材料等领域 (Chevalier *et al.*, 2009)。同时,为了提高某方面的性能,人们还在不断研究掺杂不同稀土或其他元素的合成立方氧化锆产品,如为提高介电性能掺入 Gd 元素 (吴箫龙等, 2023)。

常压下 ZrO_2 有 3 种晶相结构: 2 680~2 370 $^{\circ}\text{C}$ 之间稳定的高温相,萤石型结构,空间群 $Fm\bar{3}m$; 2 370~1 170 $^{\circ}\text{C}$ 稳定的中温相,四方结构,空间群 $P4_2/nmc$; 常温常压下稳定的低温相,单斜对称,空间群 $P2_1/c$ (Bocanegra-Bernal and Díaz de la Torre, 2002)。掺入稀土或其他元素 (如 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 等) 可使高温形成的 ZrO_2 晶体稳定至常温常压下而不发生相变,其中 Y_2O_3 是最常用的稳定剂,如市场上常见的合成立方氧化锆主要掺入了 Y_2O_3 。

本文研究表明,高浓度 Yb_2O_3 稀土掺杂对氧化锆晶体结构稳定性起着关键作用。有研究认为,三

价或二价离子取代 Zr^{4+} 而形成的氧空位是稳定氧化锆高对称的立方相或四方相的主要因素,但杂质离子的掺入量一般存在上限,如 Pascual 等 (1983) 提出 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时 Y_2O_3 在 ZrO_2 晶格中的最大溶解度约 38%,超过该临界值就会导致 $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ 相的形成 (Hemberger *et al.*, 2016)。本研究的重锆掺入的稳定剂主要是 Yb_2O_3 ,也有批次的产品含少量 Y_2O_3 。 Yb_2O_3 的掺入量达 51.08%~53.06%,大量重稀土元素 Yb 的掺入显著提高了产品的密度,同时未改变晶体结构,即 Yb 以类质同象的方式占据 Zr 的晶格位置, Yb 和 Zr 在晶格中无序分布。在如此高浓度的稀土掺杂下,立方相结构仍表现出良好的稳定性,并无其他物相形成,缘于 Yb^{3+} 与 Zr^{4+} 的离子半径更接近,使得晶格能承受更大的掺杂应变。八配位的 Yb^{3+} 和 Zr^{4+} 的离子半径分别为 0.098 5 nm 和 0.084 nm,而 Y^{3+} 的离子半径为 0.101 5 nm (Zhang *et al.*, 2004)。虽然半个多世纪前, Jorgensen 等 (1967) 利用共沉淀法合成并在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧制备了 Yb_2O_3 含量更高的立方相锆氧化物 ($\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{1.75}$),但是目前普遍采用的冷坩埚熔壳法在合成工艺和机制上明显不同,合成的大尺寸晶体应用优势显著,所合成的高 Yb_2O_3 掺杂立方氧化锆透明晶体是珠宝市场的新材料。

这种新的掺锆立方氧化锆人工宝石材料因其密度明显高于传统的合成立方氧化锆,在同等体积和切工条件下具有更大的质量优势。这一材料特性使其在以克重计价的镶嵌首饰市场具有独特竞争力,商家能通过更高的克重计价实现利润增值,显著提升商业效益。

4 结论

(1) 市场上新出现的重锆合成材料无色透明,亚金刚光泽,火彩弱,无解理,光性均质体,折射率 >1.78 ,紫外荧光惰性,内部洁净,具贝壳状断口,摩氏硬度 8~9,相对密度 7.40 左右。其密度显著高于以往珠宝市场上所见的合成立方氧化锆。

(2) 重锆的主要化学成分为 Yb_2O_3 和 ZrO_2 , Yb_2O_3 含量约 51.08%~53.06%,可含少量的 Y_2O_3 ,化学式 $\text{Zr}_{0.57}\text{Yb}_{0.40}\text{Y}_{0.03}\text{O}_{1.78}\square_{0.22}$ 或 $\text{Zr}_{0.59}\text{Yb}_{0.41}\text{O}_{1.79}\square_{0.21}$,萤石型结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$,晶胞参数为 $a=5.1348(18)\text{Å}$,晶胞体积 $135.39(8)\text{Å}^3$ 。 Yb^{3+} (也包括 Y^{3+}) 和 Zr^{4+} 在结构中无序分布,占据同一套

等效位置。为维持体系电荷平衡,结构中将出现相应比例的氧空位。

(3) 重铈红外光谱主要吸收峰在 465 cm^{-1} 附近,并有 607 cm^{-1} 肩峰;拉曼光谱具有 586 cm^{-1} 处的主要峰位及 $125, 274\sim 323, 396\text{ cm}^{-1}$ 的3个弱拉曼峰。与普通钇稳定无色合成立方氧化锆相比,其红外和拉曼对应峰位都有程度不等的红移。

(4) 重铈的高密度由大量掺入了重稀土元素 Yb 所致。建议该材料的宝石学名称为“合成富铈立方氧化锆”。

致谢 该文完成过程中得到了北京北大宝石鉴定中心有限责任公司于方、唐宾、孙丽华,北京大学丁竑瑞、葛潇、杨斌、耿金达、贾秋月,中国地质科学院矿产资源研究所陈振宇、陈小丹,中国地质大学(北京)李国武,北京北达智汇微构分析测试中心有限责任公司薛雍的大力支持与帮助,在此表示衷心感谢。

References

- Bocanegra-Bernal M H and Díaz de la Torre S. 2002. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 37(23): 4 947 ~ 4 971.
- Chen Ziyi, Liu Zhao, Shi Miao, *et al.* 2021. Study on spectroscopic characteristics of synthetic cubic zirconia and chromogenic elements [J]. *Journal of Hebei GEO University*, 44(5): 46~50 (in Chinese with English abstract).
- Chevalier J, Gremillard L, Virkar A V, *et al.* 2009. The tetragonal-monoclinic transformation in Zirconia: lessons learned and future trends [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9): 1 901 ~ 1 920.
- Feinberg A and Perry C H. 1981. Structural disorder and phase transitions in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system[J]. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 42: 513 ~518.
- Hemberger Y, Wichtner N, Berthold C, *et al.* 2016. Quantification of yttria in stabilized zirconia by Raman spectroscopy[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 13(1): 116~124.
- Jorgense C K and Rittersh E. 1967. Powder-diagram and spectroscopic studies of mixed oxides of lanthanides and quadrivalent metals[J]. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Udgivet af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, 35(15): 1~37.
- Nassau K. 1981. Cubic zirconia: An update[J]. *Gems & Gemology*, 17(1): 9 ~19.
- Negita K and Katao H. 1989. Condensations of phonons at the tetragonal to monoclinic phase transition in ZrO_2 [J]. *Journal of the Physics & Chemistry of Solids*, 50(3): 325~331.
- Pascual C and Duran P. 1983. Subsolidus phase equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(1): 23~27.
- Wu Xiaolong, Pan Shaokui, Shu Jun, *et al.* 2023. Gemmological characteristic and density genesis of high density colourless synthetic cubic zirconia[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 25(3): 60~67 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yawen, Sun Xiao, Xu Gang, *et al.* 2004. Doping effects of Yb^{3+} on the crystal structures, nanoparticle properties and electrical behaviors of ZrO_2 derived from a facile urea-based hydrothermal route[J]. *Solid State Sciences*, 6: 523~531.

附中文参考文献

- 陈姿伊, 刘 钊, 史 森, 等. 2021. 彩色合成立方氧化锆谱学特征及致色元素研究[J]. *河北地质大学学报*, 44(5): 46~50.
- 吴箫龙, 潘少遼, 舒 骏, 等. 2023. 高密度无色合成立方氧化锆的宝石学特征及密度成因[J]. *宝石和宝石学杂志*, 25(3): 60~67.