

蓝宝石的光致变色效应

招博文¹, 支颖雪², 吕晓瑜¹, 王 昀³

(1. 国家金银制品质量监督检验中心, 上海 200233; 2. 上海建桥学院, 上海 201306;

3. 上海徕络思珠宝有限公司, 上海 200070)

摘 要: 针对近年来困扰市场的蓝宝石褪色、变色问题, 以无优化处理天然蓝宝石、热处理天然蓝宝石以及合成蓝宝石作为研究对象, 开展了多种光源的照射试验以及紫外-可见光谱、荧光光谱、电子顺磁共振谱和红外光谱测试分析, 探究蓝宝石光致变色效应的行为与机制。测试结果表明, 部分蓝宝石经长波紫外线、短波紫外线或 X 射线照射后, 诱生出缺陷色心, 形成以蓝区至绿区为中心、从紫外区延伸至红区约 750 nm 处的宽大吸收带, 赋予蓝宝石褐(橙)色调, 并降低蓝宝石明度; 白光照射可使该吸收带缓慢漂白, 从而使蓝宝石褪色。在此基础上, 提出了蓝宝石光致变色效应的基本模型, 指出蓝宝石所处光环境中白光与紫外线成分的比例决定了蓝宝石的颜色表现, 地理位置改变和室内存放展示往往导致蓝宝石颜色发生变化。通过对几种光致变色光源进行对比分析, 厘清了天然致色与人工辐照致色的划分界限, 指出了天然致色的鉴别指征。此外, 在合成蓝宝石中发现了罕见的红外波段“光致变色”现象。

关键词: 蓝宝石; 光致变色; 紫外-可见光谱; 色心

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2018)05-0001-14

DOI: 10.15964/j.cnki.027jgg.2018.05.001

Tenebrescence of Sapphire

ZHAO Bowen¹, ZHI Yingxue², LYU Xiaoyu¹, WANG Yun³

(1. National Center of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products, Shanghai 200233, China; 2. Shanghai Jian Qiao University, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai LEAS Jewellery Co., Ltd., Shanghai 200070, China)

Abstract: The fading and discoloration of sapphires have emerged in recent years, bringing panics and confusions to the jewellers, consumers and gemmologists. To study the behavior and mechanism of tenebrescence in sapphire, multi light source irradiation tests and in situ photography were conducted on the collected specimens involving non-treated natural sapphire, heat treated natural sapphire and synthetic sapphire. Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra, fluorescence spectra, electron paramagnetic resonance (EPR) spectra and infrared spectra of the sapphire specimens were tested and analysed. With photography and UV-Vis spectroscopy, the photochromic impacts by various light sources were discussed, including 370 nm UV LED, DiamondViewTM, high pressure mercury lamp, low pressure mercury

收稿日期: 2018-07-10

作者简介: 招博文(1988—), 男, 硕士, 主要从事珠宝玉石检测与研究工作。

lamp, and Skyray EDX3600H EDXRF. The results showed that the tenebrescent effect is quite common in fancy colour sapphires from Sri Lanka and Madagascar with a light tone. After exposure to UVA, UVC or X-rays, new colour centers are induced within the sapphires and result in a broad, blue-green region centered absorption band which extends from the ultraviolet region to the red region around 750 nm, giving the sapphires an extra brown (orange) tone and lowering their brightness. Irradiation with white light can slowly bleach the broad absorption band and recover the initial colour. Hence a basic model of tenebrescent process in sapphire was proposed: UV/X-rays irradiation shifts sapphires from bleached (B) state to coloured (C) state, while white light irradiation reverses the reaction. When exposed to a mixture of both white light and UV/X-rays, an equilibrium position between B state and C state is to be achieved. Since the ratio of white light and ultraviolet light in the luminous environment dominates the colour performance of sapphire, geographical movement as well as indoor storage and display of sapphire often lead to alteration in the colour. In view of the predominant presence of UVA in the ultraviolet region of sunlight spectrum at earth's surface, UVA-induced tenebrescent effect is suggested to be considered as a natural colouration, while UVC and X-rays should be classified as artificial irradiations. Gemmological indication of UVA tenebrescent coloration is found to be the yellow-orange fluorescence under UVA irradiation, which can be recognized by visual observation or fluorescence spectrum analysis. In addition, a rare infrared "tenebrescent" phenomenon is accidentally discovered in Verneuil synthetic light pink sapphires.

Key words: sapphire; tenebrescence; UV-Vis spectrum; colour center

光致变色效应是指材料在一定波长的光线照射下,可见光波段的吸收光谱发生变化导致材料颜色改变,且颜色可在一定条件下复原,包括加热、特定波长光照或避光保存。常见的具光致变色效应的宝石矿物材料有紫方钠石、铍方钠石、方柱石、钻石、锆石、锂辉石等。有机材料的光致变色机理往往与化学结构改变有关,而无机矿物材料的光致变色多由色心或过渡金属价态变化导致。

早在 1988 年, Richard W. Hughes 在蓝宝石的检测流程中,使用 150 W 白炽灯开展褪色试验并总结出以下规律:经 1 h 光照漂白,辐照处理黄(橙)色蓝宝石的颜色消退;斯里兰卡天然黄(橙)色蓝宝石大多颜色无变化,少部分出现些许褪色;热处理蓝宝石以及泰国、澳大利亚、坦桑尼亚天然蓝宝石的颜色不发生变化。此外据 Richard W. Hughes 转述, Cap Beesley 此前已注意到,若使用未加短波紫外滤光片的荧光灯开展褪色试验,斯里兰卡黄(橙)色蓝宝石的颜色非但不减退,反而会变得更浓^[1]。2014 年, Iurii Gaievskyi 使用 DiamondView™ 检测 1 粒热处理蓝宝石时,发现经

过仪器配备的短波紫外光源照射后,该蓝宝石的颜色由浅蓝色转变为浅褐色;在自然光条件下放置 15 min 后,蓝宝石颜色开始恢复,12 h 后颜色基本复原^[2]。

多年来,一些学者注意到蓝宝石存在光致变色现象,如 Kurt Nassau 于 1987 年将黄色蓝宝石归纳为 7 类,指出由天然或人工辐照致色的蓝宝石的颜色具有不稳定性,并提到多种颜色成因可以共存^[3]。但前人并未对这一现象开展系统细致的研究,部分理论和描述欠准确,光致变色效应对市场的潜在影响也未受到足够重视。由于近年来彩色宝石市场在中国迅速兴起,笔者自 2015 年开始关注到,许多配有国际权威实验室鉴定证书的黄色、粉橙色“无烧”蓝宝石(即未经热处理的天然蓝宝石)在进入国内市场、陈列于展销场所或被日常佩戴一段时间后,出现了不同程度的褪色或变色现象(图 1),给市场交易双方带来了严重困扰。为了更加深入地了解蓝宝石的光致变色效应,笔者对数个产地、各类色调的蓝宝石开展了调研、试验与测试分析,谨以此文对部分研究工作进行概述。

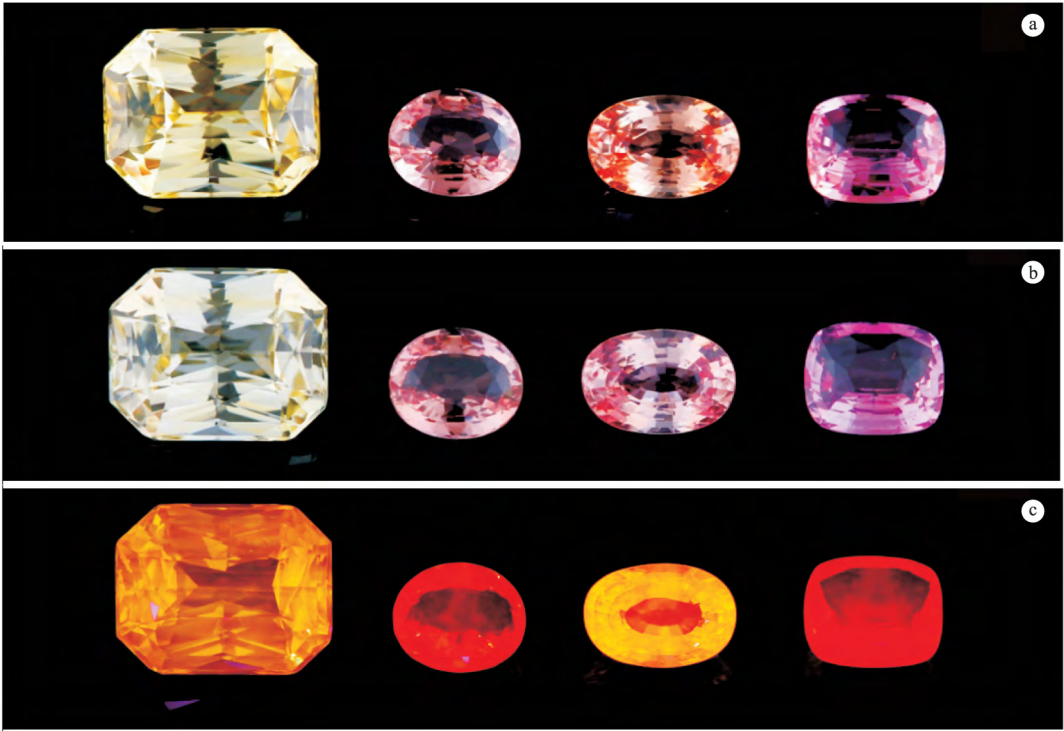


图 1 “无烧”斯里兰卡蓝宝石的褪色与变色现象

Fig. 1 Fading and discoloration of unheated natural sapphires from Sri Lanka
a. 购自斯里兰卡的黄色、粉色和粉橙色(帕帕拉恰)蓝宝石;b. 室内陈列一个月后,蓝宝石颜色发生不同程度变化;c. 蓝宝石在长波紫外荧光下呈黄色、橙黄色和橙红色(摄于宝石初购时)

1 研究样品

1. 1 天然蓝宝石样品

笔者于蓝宝石矿区及国内外市场收集了天然蓝宝石原石与裸石样品 200 余粒,产地包括斯里兰卡、马达加斯加、中国山东、美国蒙大拿、莫桑比克、缅甸等,少量裸石样品产地不明。蓝宝石样品的颜色涵盖了市场常见色系,包括紫色、蓝色、绿色、黄色、橙色、粉橙色、粉红色、无色等。蓝宝石样品包含未经优化处理的“无烧”蓝宝石以及热处理蓝宝石。

1. 2 合成蓝宝石样品








在以往的鉴定工作中,笔者注意到部分合成蓝宝石在 DiamondView™ 照射下颜色发生改变,譬如由无色变为浅褐色,或由粉红色变为橙粉色。故本次研究收集了无色、淡粉色、粉红色、橙黄色、蓝绿色等色系的焰熔法合成蓝宝石裸石样品 40 余粒,作为天然蓝宝石样品的对照与补充。

篇幅所限,本文仅对部分蓝宝石样品做重点讨论(表 1)。为简化叙述,下文中将未经优化处理的天然蓝宝石简称为“‘无烧’蓝宝石”。

表 1 主要研究样品概况
Table 1 Profile of discussed sapphire samples

样品编号	来源/产地	优化处理	初始状态颜色	样品外观
ND01	天然/产地未定	无	紫色	
ND04	天然/产地未定	热处理	艳黄色	
ND05	天然/产地未定	无	艳紫粉色	

表 1(续)

样品编号	来源/产地	优化处理	初始状态颜色	样品外观
ND09	天然/产地未定	无	浅紫粉色	
SL002	天然/斯里兰卡	热处理	紫蓝色	
SL003	天然/斯里兰卡	热处理	黄色	
SL006	天然/斯里兰卡	无	浅褐色	
SLR15	天然/斯里兰卡	无	浅黄色	
MD03	天然/马达加斯加	无	浅粉色	
SYN-LP (01/03/05/06/07)	合成	无	浅粉色	

2 光致变色试验和测试方法

2.1 光致变色试验光源和照射方案

在前期调研中初步掌握了具有光致变色活性的蓝宝石在紫外线照射下黄色调变浓,在白光照下黄色调减褪的规律。为全面考察蓝宝石的光致变色行为模式,采用多种光源(表 2)开展蓝宝石的照射试验。白光光源中,D65 光源光谱与日光最为接近,而白光 LED 光谱能量分布与日光差异较大;紫外线光源中,加载滤光片的 370 nm 紫外 LED 近乎为单色光,高压汞灯与低压汞灯则均为光谱组分复杂的线状光谱且二者的组分有不少重叠。考虑到光源的特异性与代表性,笔者最终

选取 D65 光源、370 nm 紫外 LED 和 Diamond-View™ 作为主要试验光源。此外,高压汞灯和低压汞灯用于在辐照度相近条件下的长、短波紫外线照射结果对比;白光 LED 由于拥有较高的光通量,主要用于样品的快速漂白;X 射线光源则由 X 射线荧光能谱仪提供。

X 射线与紫外线光源的单次照射试验时长设定为 4 min,实践表明该照射时长可确保具有光致变色活性的蓝宝石样品充分变色。照射过程中,在 2 min 时将宝石翻转,以使冠部与亭部受到均等照射从而均匀着色。

所有蓝宝石样品在照射试验与测试分析之前,统一置于室内向阳窗台处,隔玻璃窗曝晒两周以充分漂白,以此作为样品的初始状态。

表 2 光致变色试验光源

Table 2 Light sources for tenebrescent test

主要能量分布波段	照射试验采用的光源种类
白光	D65 标准光源;白光 LED(蓝光 LED+YAG 黄色荧光粉封装)
紫外线(UVA)	370 nm 紫外 LED(加载可见光滤色片);长波紫外荧光灯(高压汞灯)
紫外线(UVC)	DiamondView™(主峰波长<225 nm);短波紫外荧光灯(低压汞灯)
X 射线	Skyray EDX3600H 型 X 荧光合金分析仪

2.2 大型仪器测试方法

使用 Qspec GEM-3000 测试蓝宝石样品的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱,测试范围 225~

1 000 nm,积分时间 85 ms,平均次数 50 次,平滑宽度 0。

使用 Thermo Scientific NicolettiS50 测试蓝

宝石样品的红外吸收光谱,测试范围 $1\,000 \sim 6\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 64 次。

以上试验与测试完成后,选取部分蓝宝石样品进行切割制样,使用 Bruker Elecsys E580 对其电子顺磁共振谱(EPR)进行测试分析。

3 蓝宝石光致变色行为与紫外-可见吸收光谱表征

3.1 X射线照射下的光致变色行为与光谱表征

虽然据笔者了解,蓝宝石经 X 射线照射后颜色变黄的案例并非十分罕见,但在使用 EDX3600H 对蓝宝石样品逐粒测试后(X 射线发光管测试功率范围 $4.8 \sim 22.5\text{ W}$),绝大多数天然蓝宝石和所有

合成蓝宝石都未发生肉眼可辨的颜色变化。仅有极少数例外,如“无烧”蓝宝石样品 SL006,经 X 射线照射后颜色由淡褐色略微变深(图 2)。试验结果表明,由 20 W 功率的 X 射线发光管发出的 X 射线几乎不具有引发蓝宝石颜色变化的能力,不仅逊于能量更高的 γ 射线(据悉有少数宝石商使用医用伽马刀对蓝宝石进行改色处理),更是不及能量更低的紫外线。这一结果或应归结于不同类型光源的光效差异巨大, 20 W 功率的 X 射线发光管的实际辐射强度可能远弱于伽马刀、DiamondView™,甚至 $3 \sim 5\text{ W}$ 功率的紫外 LED,故其引发的颜色变化微不足道。在辐射强度相近的条件下,可预期 X 射线应具有类似 γ 射线和紫外线的引发光致变色的能力。

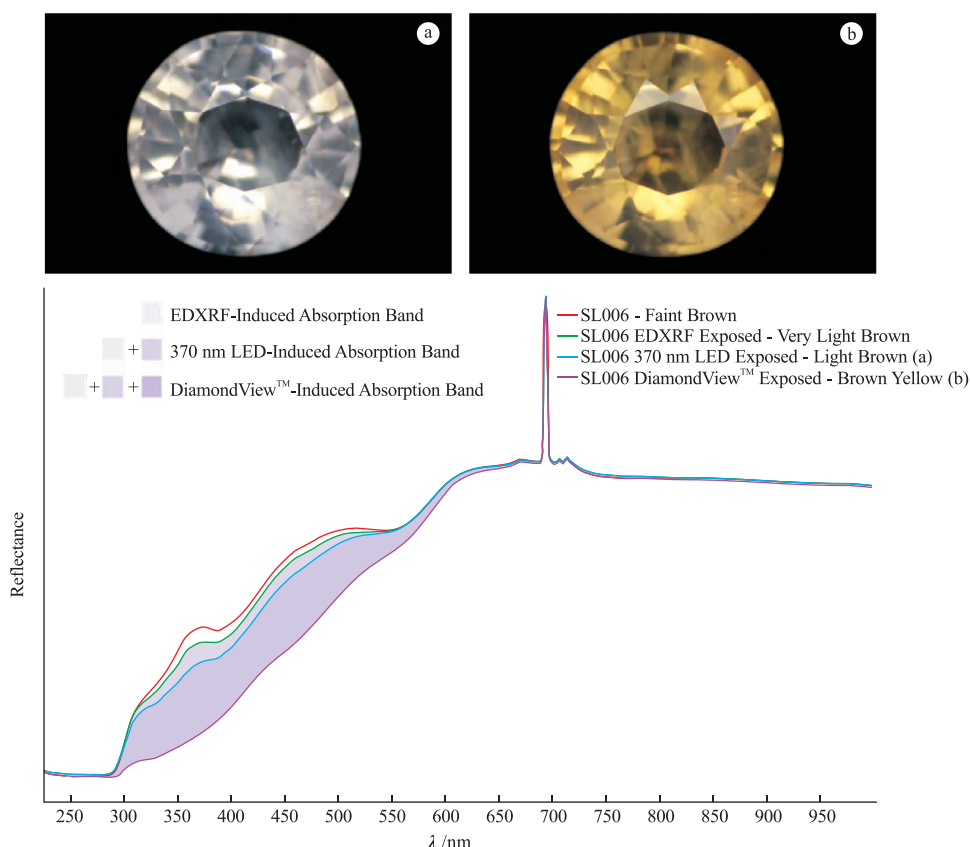


图2 “无烧”蓝宝石样品 SL006 经 X 射线、长波紫外线和短波紫外线照射后的紫外-可见光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of unheated sapphire sample SL006 subjected to X-rays, UVA and UVC irradiation

a. 样品 SL006 经 370 nm 紫外 LED 照射后呈淡褐色; b. 样品 SL006 经 DiamondView™ 照射后呈褐黄色

3.2 紫外线照射下的光致变色行为与光谱表征

经 370 nm 紫外 LED 照射后,合成蓝宝石样品的颜色均未发生变化,而天然蓝宝石样品中有相当一部分获得了不同程度的褐(橙)色调,颜色

变化模式多为:近无色→浅褐黄色、浅黄色→黄色、黄色→艳黄色、浅粉色→粉橙色、粉红色→红色(图 2—图 4)。值得一提的是,部分热处理蓝宝石的颜色同样发生了变化(图 5)。

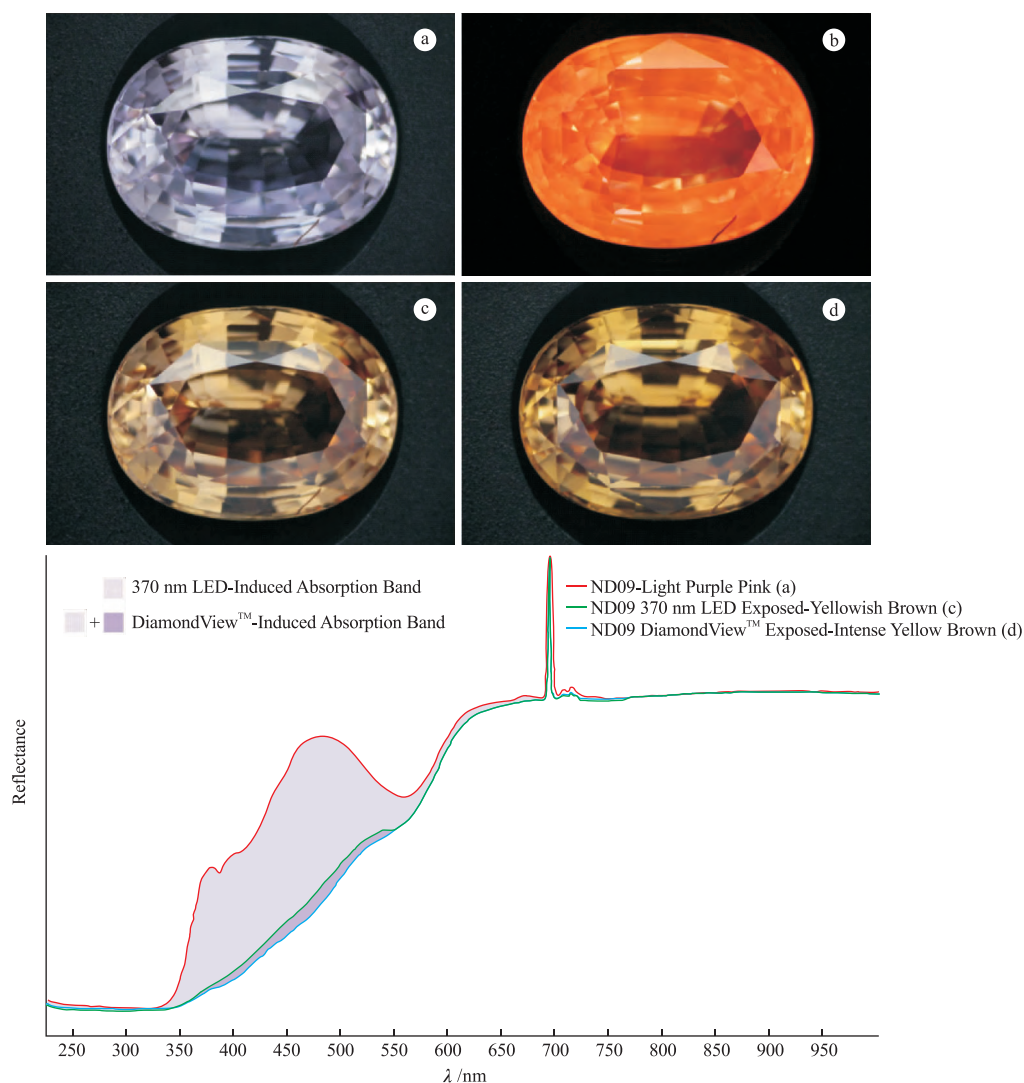


图3 “无烧”蓝宝石样品 ND09 经长波紫外线和短波紫外线照射后的紫外-可见光谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of unheated sapphire sample ND09 subjected to UVA and UVC irradiation

a. 样品 ND09 的初始外观; b. 样品 ND09 的长波紫外荧光; c. 样品 ND09 经 370 nm 紫外 LED 照射后的外观;
d. 样品 ND09 经 DiamondView™ 照射后的外观

在许多宝石学家和珠宝商中存在一个共识光致变色效应仅出现在“无烧”蓝宝石中,而热处理蓝宝石的颜色十分稳定,不具有光致变色活性。然而试验结果表明,光致变色活性并不因热处理而消失。该误解形成的根源在于,在缺少参照物的条件下,人类对于颜色的记忆难以精确、持久。以具有光致变色活性的黄色蓝宝石为例,经过氧化气氛下的热处理后,蓝宝石获得了额外的黄色调稳定颜色组分,该组分导致黄色蓝宝石的颜色变浓。而蓝宝石颜色中稳定组分的比例上升,意味着具有光致变色活性的不稳定组分的比例下降。其后果便是,当热处理黄色蓝宝石的不稳定颜色组分在光照下发生变化时,该变化的肉眼可

察觉程度必然低于蓝宝石在热处理前颜色较浅时的程度。这一逻辑同样可解释,光致变色现象多发现于浅色系蓝宝石中,而在颜色较浓的蓝宝石(往往拥有较高比例的稳定颜色组分)中极少被察觉到。

经 DiamondView™ 照射后,合成蓝宝石样品中的无色样品颜色未见变化,合成蓝绿色和橙黄色蓝宝石样品获得了极其微弱的褐(橙)色调,合成粉色蓝宝石样品的色调变化稍显著,而合成淡粉色蓝宝石样品彻底转变为浅橙色(图6)。天然蓝宝石经 DiamondView™ 照射后,部分蓝宝石样品发生颜色变化,其发生比例远高于经 370 nm 紫外 LED 照射后的样品,且颜色变化程度更为显

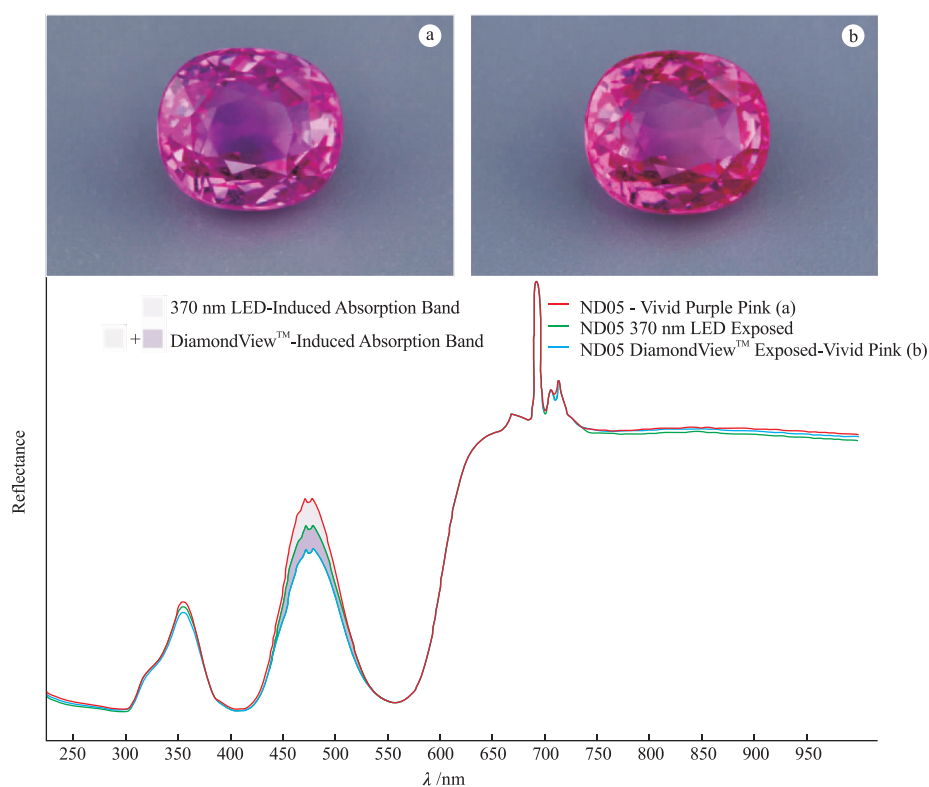


图 4 “无烧”蓝宝石样品 ND05 经长波紫外线和短波紫外线照射后的紫外-可见光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of unheated sapphire sample ND05 subjected to UVA and UVC irradiation

a. 样品 ND05 的初始外观; b. 样品 ND05 经 DiamondView™ 照射后的外观

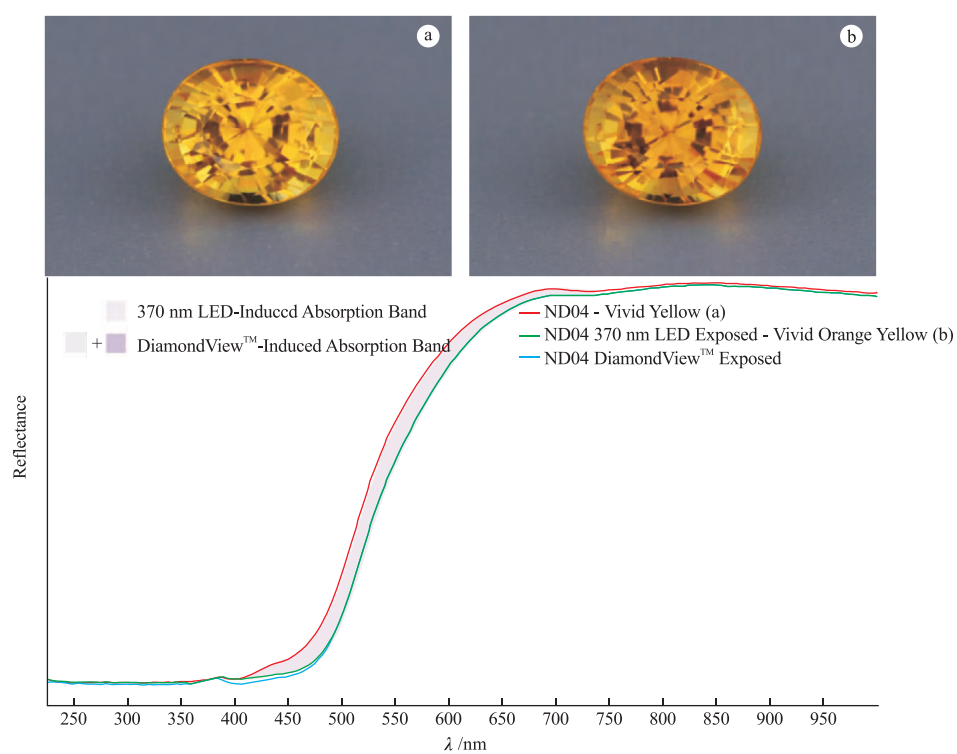


图 5 热处理蓝宝石样品 ND04 经长波紫外线和短波紫外线照射后的紫外-可见光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of heated sapphire sample ND04 subjected to UVA and UVC irradiation

a. 样品 ND04 的初始外观; b. 样品 ND04 经 370 nm 紫外 LED 照射后的外观



图 6 合成蓝宝石样品经照射试验后的外观变化

Fig. 6 Appearance contrast of synthetic sapphire samples subjected to irradiation tests

a. 蓝绿色样品(左)经 DiamondView™照射后略微变黄(右); b. 粉红色样品(左)经 DiamondView™照射后获得较明显的橙色调(右); c. 淡粉色样品经 X 射线(左二)和 370 nm 紫外 LED(左三)照射后颜色基本不变,经 DiamondView™(左四)照射后变为浅橙色

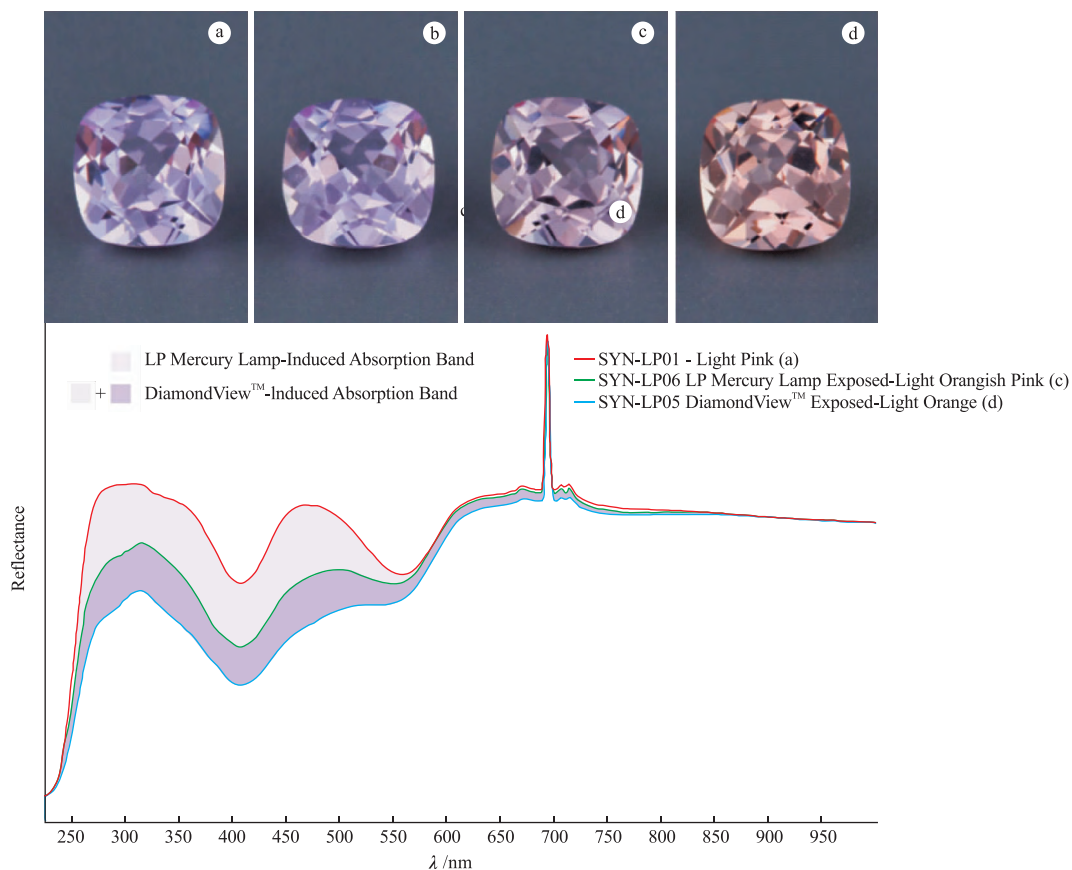


图 7 合成蓝宝石在高压汞灯、低压汞灯与 DiamondView™照射后的紫外-可见光谱

Fig. 7 UV-Vis spectra of synthetic sapphire samples subjected to HP mercury lamp, LP mercury lamp and DiamondView™

a. 初始状态下的合成蓝宝石样品 SYN-LP01; b. 经高压汞灯照射后的合成蓝宝石样品 SYN-LP07;
c. 经低压汞灯照射后的合成蓝宝石样品 SYN-LP06; d. 经 DiamondView™照射后的合成蓝宝石样品 SYN-LP05

著。观察发现,无论天然还是合成,具有长波紫外线变色活性(经 370 nm 紫外 LED 照射后变色)的蓝宝石样品,往往也具有短波紫外线变色活性(经 DiamondView™照射后变色)。反之,许多具有短波紫外线变色活性的蓝宝石,在长波紫外线照射下颜色不发生变化。

作为试验主要采用的长波和短波紫外线光源,370 nm 紫外 LED 和 DiamondView™的辐射强度并不相同。为排除辐照度差异的干扰,以颜色高度一致的合成蓝宝石样品为照射对象,使用宝石紫外荧光灯中的高压汞灯和低压汞灯进行对比验证。结果表明,高压汞灯和低压汞灯分别与 370 nm 紫外 LED 和 DiamondView™的照射效果基本一致;但低压汞灯因光源辐射强度和主波长与 DiamondView™不同,其照射引发的变色程度要弱于 DiamondView™(图 7)。

总结图 2—图 7 可知,X 射线、短波紫外线和长波紫外线三者,对蓝宝石颜色和紫外-可见吸收光谱的作用是相似的,均能诱生出从紫外区延伸至红区约 750 nm 处的宽大吸收带,其在可见光波段的强度峰值多位于蓝区至绿区,从而赋予蓝宝石以褐(橙)色调,且额外的吸收也必然使蓝宝石的明度降低。与长波紫外线相比,短波紫外线引发蓝宝石变色的比例更高,且变色程度更强。

以上光致变色规律在“无烧”蓝宝石、热处理蓝宝石和合成蓝宝石中普遍成立,但在不同产地、不同色系的蓝宝石中,发生颜色变化的比例和变色的显著程度却不尽相同。统计发现,斯里

兰卡和马达加斯加出产的无色/黄色/粉色系蓝宝石中,光致变色效应最为常见。而无论产地为何处,绿色/蓝色系蓝宝石中都较少出现光致变色现象。

3.3 白光照射下的光致变色行为与光谱表征

将经紫外线照射后颜色发生变化的蓝宝石样品置于 D65 光源 10 cm 处,分别在照射 4 h 和 8 h 后进行观察与测试(图 8)。结果显示,蓝宝石样品(无论“无烧”、热处理或是合成)在白光照射下逐渐漂白褪色,具体表现为紫外线照射所诱生的吸收宽带强度逐渐降低,蓝宝石的褐(橙)色调随之减弱,明度也随之升高。

以变色效果显著的“无烧”蓝宝石样品 ND09 与合成蓝宝石样品 SYN-LP03 为例(图 9),在强白光下照射 8 h,仍有相当比例的褐(橙)色调留存,如样品 ND09 仍呈浓黄褐色,表明蓝宝石的光致变色效果可具有一定的稳定性。但应注意到,光致变色稳定性在不同样品之间可能存在巨大差异。如热处理蓝色蓝宝石样品 SL002(图 10),经 DiamondView™照射后获得了显著的黄绿色调,但置于显微镜顶光源下数十秒后,黄绿色调便迅速消退。类似情况多发现于绿色/蓝色系蓝宝石中,且与前人报道的案例非常相似^[2]。

将经紫外线照射后颜色发生变化的蓝宝石样品靠近放置于 350 流明的白光 LED 光源上,照射半小时后蓝宝石颜色便有减退。由于白光 LED 比 D65 光源更易于获得较高的照度,因此更适用于日常鉴定工作中的快速漂白测试。



图 8 D65 光源照射后漂白褪色试验

Fig. 8 Discoloration of sapphire samples subjected to D65 bleaching

a. 漂白褪色试验使用 D65 的标准光源箱;b. 样品置于白色衬底上,灯管下 10 cm 处照射

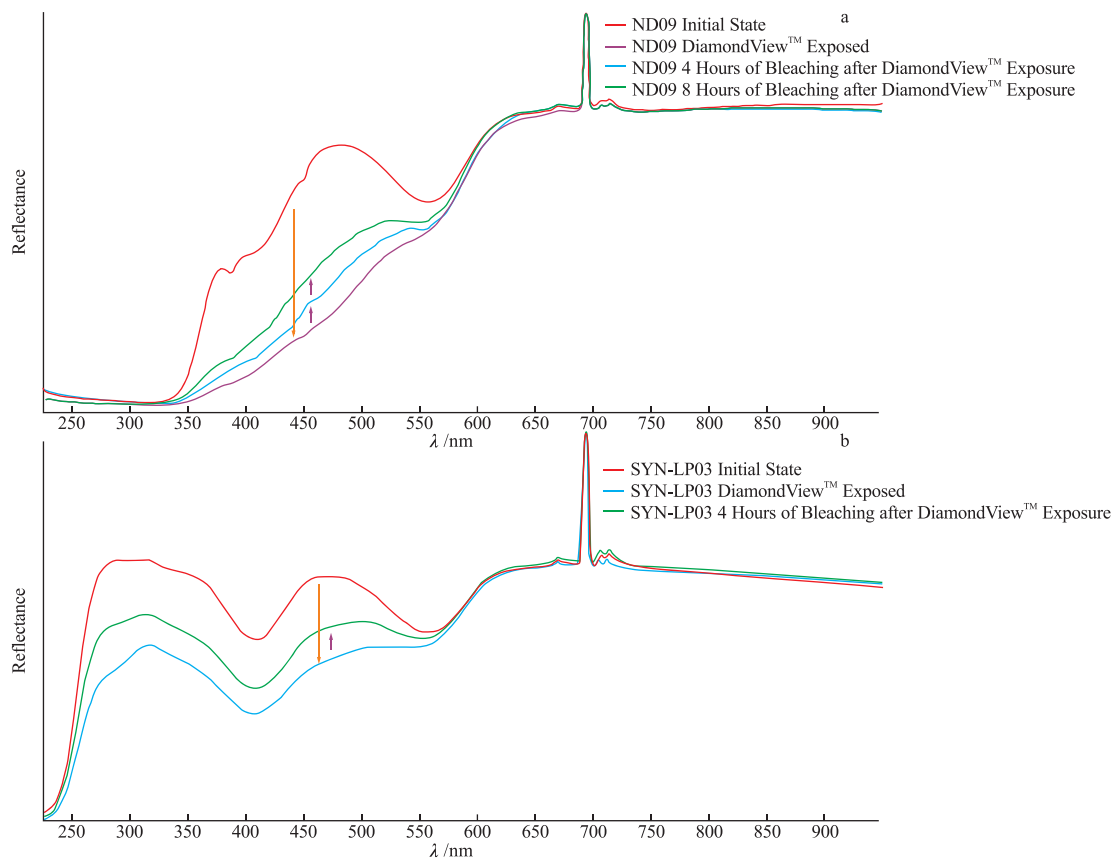


图 9 “无烧”蓝宝石样品 ND09 与合成蓝宝石样品 SYN-LP03 经 D65 光源照射后漂白褪色

Fig. 9 Discoloration of unheated sapphire sample ND09 and synthetic sapphire sample SYN-LP03 subjected to D65 bleaching

- a. 样品 ND09 经 4 h 照射后, 短波紫外线照射诱生的吸收宽带漂白约 16%, 经 8 h 照射后漂白约 31%;
b. 样品 SYN-LP03 经 4 h 照射后, 短波紫外线照射诱生的吸收宽带漂白约 37%

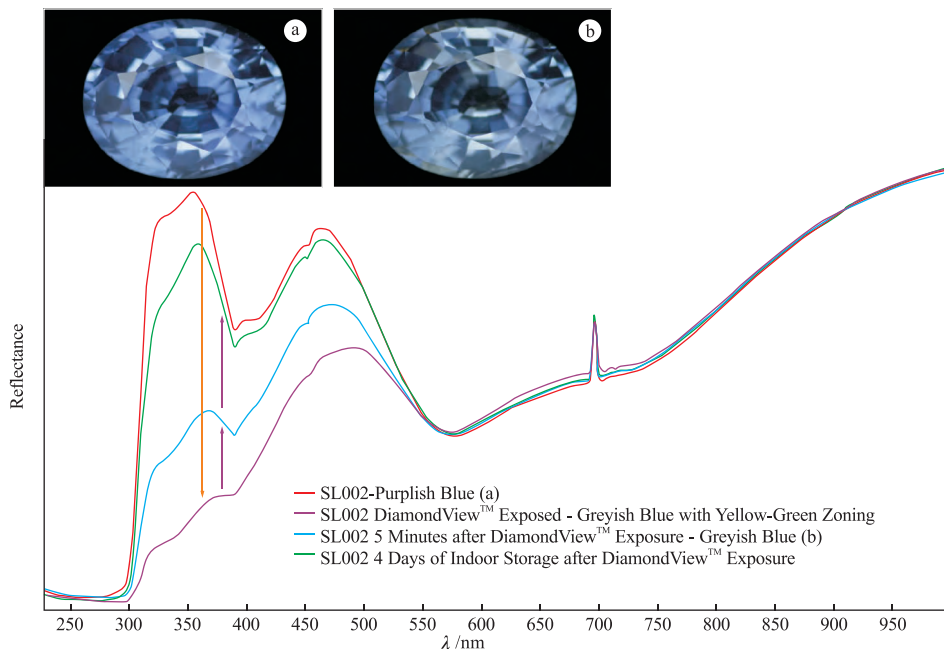


图 10 热处理蓝宝石样品 SL002 经短波紫外线照射诱生的黄绿色调在白光下快速褪去

Fig. 10 Discoloration after UVC exposure of heated sapphire sample SL002 bleached by fluorescent lamp

- a. 样品 SL002 的初始外观; b. 样品 SL002 经 DiamondView™ 照射后, 置于显微镜顶光源下 5 min 时的外观
与从 DiamondView™ 中取出时, 图中黄绿色调已显著消退

4 蓝宝石光致变色的电子顺磁共振谱表征

将蓝宝石样品切割为 A、B 两部分,分别以长波和短波紫外线照射,并测试其电子顺磁共振谱(EPR)表征。由于测试对象是单晶体,加之难以对外形不规则的蓝宝石样品进行精确的取向定位,故不同蓝宝石样品的 EPR 谱并未表现出横向规律性。然而,同一样品在紫外线照射前后的 EPR 表征变化仍清晰揭示了蓝宝石中色心的演化过程。

以浅粉色“无烧”蓝宝石样品 MD03 为例(图 11):样品 MD03-A 在初始状态下测试后,使用 370 nm 紫外 LED 原位照射 4 min,样品获得了轻微橙色调,随后再次进行测试;样品 MD03-B 则使用 DiamondView™照射 4 min,样品变为浅粉橙色,随后调整至与样品 MD03-A 一致的晶体方位进行测试,以排除单晶各向异性的影响。结果显示,经紫外线照射后,蓝宝石样品中形成了新的缺陷色心,且长波紫外线与短波紫外线所诱生的缺陷类型完全一致,故而引发了相似的变色效果。

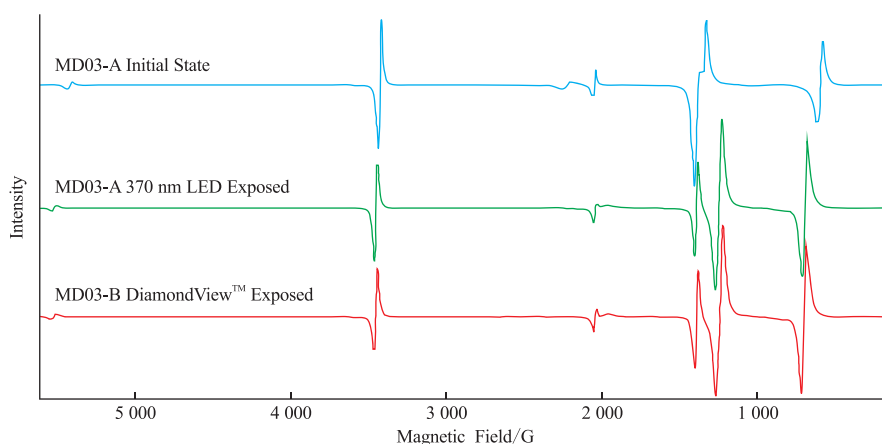


图 11 “无烧”蓝宝石样品 MD03 经长波紫外线和短波紫外线照射后的 EPR 表征

Fig. 11 EPR spectra of unheated sapphire sample MD03 subjected to UVA and UVC irradiation

5 合成蓝宝石的红外波段“光致变色”现象

通过对比观察与统计得知,不同产地和色系的天然蓝宝石,无论是否经过热处理,亦无论具有何种包裹体,其红外吸收光谱表征在照射试验前后均未发生变化,此处不再赘述。

绝大多数合成蓝宝石样品同样具有稳定的红外光谱表征,唯一的例外是淡粉色合成蓝宝石 SYN-LP(图 12)。DiamondView™的照射在将合成蓝宝石样品从淡粉色转变为浅橙色的同时,于 $3\,382$ 、 $3\,365\text{ cm}^{-1}$ 处诱生出一对吸收峰,此外 $3\,308$ 、 $3\,294\text{ cm}^{-1}$ 两峰也略微增强。随着样品在白光照射下逐渐漂白, $3\,382$ 、 $3\,365\text{ cm}^{-1}$ 双峰强度也随橙色调的消退而同步减弱,但 $3\,294\text{ cm}^{-1}$ 峰则持续增强。反常的是,370 nm 紫外线的照射进一步加速了 $3\,382$ 、 $3\,365\text{ cm}^{-1}$ 双峰的减弱以及样品橙色调的消退,同时导致 $3\,294\text{ cm}^{-1}$ 峰显著增强。

其照射效果恰与白光相似,而与 DiamondView™的短波紫外线相反。

元素分析测试结果显示,淡粉色合成蓝宝石仅含有微量的 Cr^{3+} 离子。而在同批次其他色系的合成蓝宝石样品中,无论是 Cr^{3+} 含量相近的橙黄色样品,还是 Cr^{3+} 含量更高的粉红色样品,亦或是基本不含杂质元素的无色样品,均未出现红外吸收光谱随光照而发生变化的情况,表明该现象与掺杂元素种类无关。通常认为,紫外线的能量尚不足以导致蓝宝石中结构水的赋存状态发生变化,进而改变其红外光谱表征。因此推测,这一独特现象可能与淡粉色合成蓝宝石的合成工艺或后处理工艺有关,由此诱生的某种特殊的光敏缺陷与基体中微量的结构水耦合,从而导致了紫外-可见吸收光谱与红外吸收光谱的关联同步变化。从广义上看,紫外线照射导致红外吸收光谱发生改变,同样可归为某种“光致变色”现象,而该现象的具体机理仍有待探究。

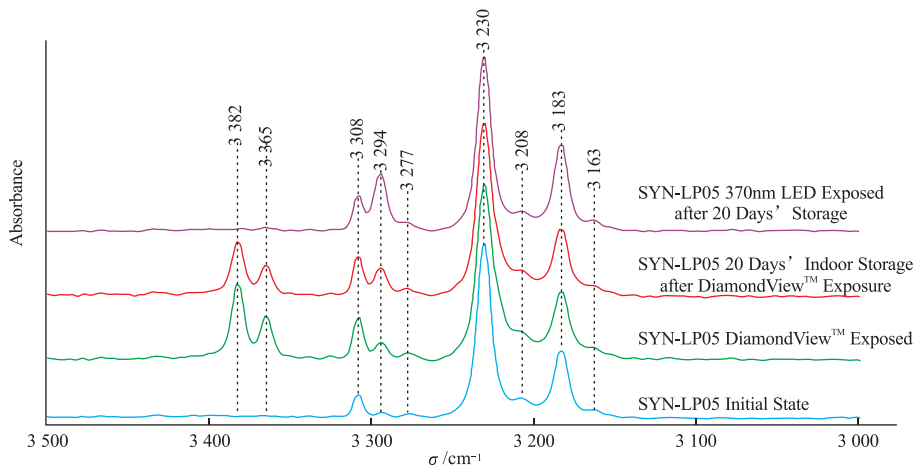


图 12 淡粉色合成蓝宝石样品 SYN-LP05 经不同光源照射后的红外光谱

Fig. 12 Infrared spectra of light pink synthetic sapphire sample SYN-LP05

6 光致变色效应的现实意义与相关问题

6.1 蓝宝石光致变色现象的环境影响因素

蓝宝石的光致变色效应可被描述为漂白态(B态)与着色态(C态)之间的相互转换过程。现实中,室外自然光既包含白光成分,也包含紫外线成分,因此蓝宝石长期放置在室外所呈现的颜色,是位于B态和C态之间某处的平衡态。在该处,蓝宝石接受自然光中紫外线成分照射引发的正向反应,与接受自然光中白光成分照射引发的逆向反应达成动态平衡,形成当前光照环境下的颜色表现。

当天气阴晴变化、季节变换、地理位置改变时,

自然光中紫外线与白光成分的比例随之发生改变,从而导致平衡态的移动,即表现为蓝宝石颜色的变化。斯里兰卡、泰国等位于低纬度热带地区,自然光中的紫外线成分较多;而我国大部分地区位于中-高纬度温带,紫外线强度相对较弱。因此,当蓝宝石从南亚、东南亚等地的矿区和集散地进入到中国国内市场后,其平衡态逆向移动,紫外线照射所诱生的褐(橙)色调减褪,便出现了诸如黄色蓝宝石颜色变浅,或是帕帕拉恰蓝宝石变成浅粉色蓝宝石的现象。

$$B \xrightleftharpoons[\text{White light (Vis.)}]{\text{SW/LW/X-ray}} C \quad (1)$$

室内的存放和展示状态同样对蓝宝石的颜色有重要影响。如图 13 所示,窗用玻璃的紫外透过

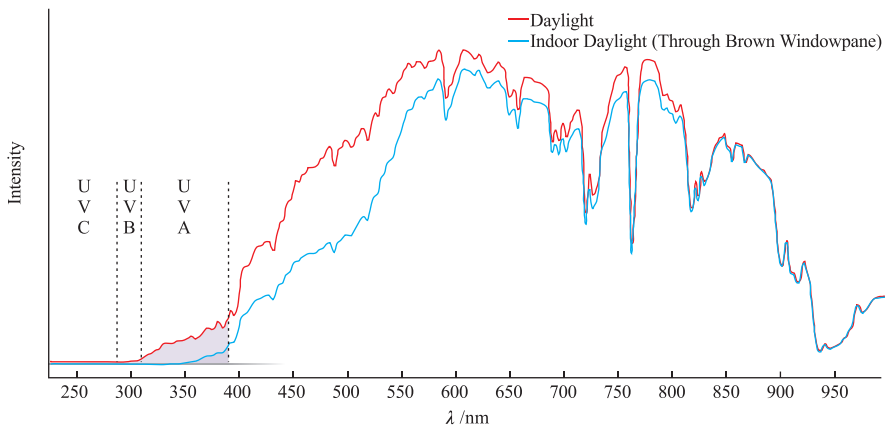


图 13 近地表日光的光谱能量分布

Fig. 13 Spectral energy distributions of sunlight at earth's surface

注:测试于 2016 年 6 月 4 日 10:00,北纬 N31°10'38" 东经 E121°24'18",天气晴到多云经过浅褐色玻璃窗的吸收,室内紫外线强度为室外的 15%,且仅有 350 nm 以上波长透过

率极低,当自然光透过玻璃照射到室内时,其光谱中仅剩余可见光成分。因此,将蓝宝石放置在室内采光良好处,不但无助于颜色的保持,反而会加速褪色的过程。此外,室内人造光源的作用也不容忽视。白炽灯、卤素灯与常用的白光 LED(蓝光 LED+YAG 黄色荧光粉封装)的光谱中紫外线含量极低,当用于室内照明和展柜陈列时,同样会导致蓝宝石漂白褪色。

6.2 光致变色效应与蓝宝石颜色评价

广义上,以 γ 射线等电磁波作为辐照源的辐照改色处理,也属于光致变色效应的一种。出于宝石鉴定与评估工作的需要,有必要对与光致变色效应相关的天然致色与人工辐照致色作出明确划分。地表日光中的紫外线成分主要为长波紫外线和少量中波紫外线,短波紫外线含量很低,X 射线和 γ 射线几可忽略,因此对于蓝宝石而言,一定强度范围内的长波紫外线照射所引发的光致变色效应可被视作天然致色,而短波紫外线、X 射线和

γ 射线应归于人工辐照的范畴。

综合各产地天然蓝宝石样品的测试情况发现,蓝宝石的长波紫外线变色活性,与蓝宝石长波紫外荧光中的黄色-橙色组分呈现出极强的相关性(图 1)。一些具有独特色域特征的蓝宝石样品提供了进一步佐证(图 14)——在“无烧”蓝宝石 ND09 中,具有明亮的橙黄色长波紫外荧光的区域,经过紫外线照射后获得了浓郁的橙色调;长波紫外荧光呈红色至暗红色的区域,其变色程度则相对较弱。需要注意的是,蓝宝石常因含有 Cr^{3+} 而具有红色荧光,会对黄色-橙色荧光组分的观察造成干扰。当无法直接以肉眼辨认时,可通过测试样品的荧光光谱予以确认(图 15)。

相较之下,短波紫外线和 X 射线的变色活性未表现出具有鉴定意义的宝石学和谱学特征,这也给人工辐照致色的鉴定带来一定难度。对于辐照处理蓝宝石而言,白光照射褪色试验仍将是必要的排查手段。

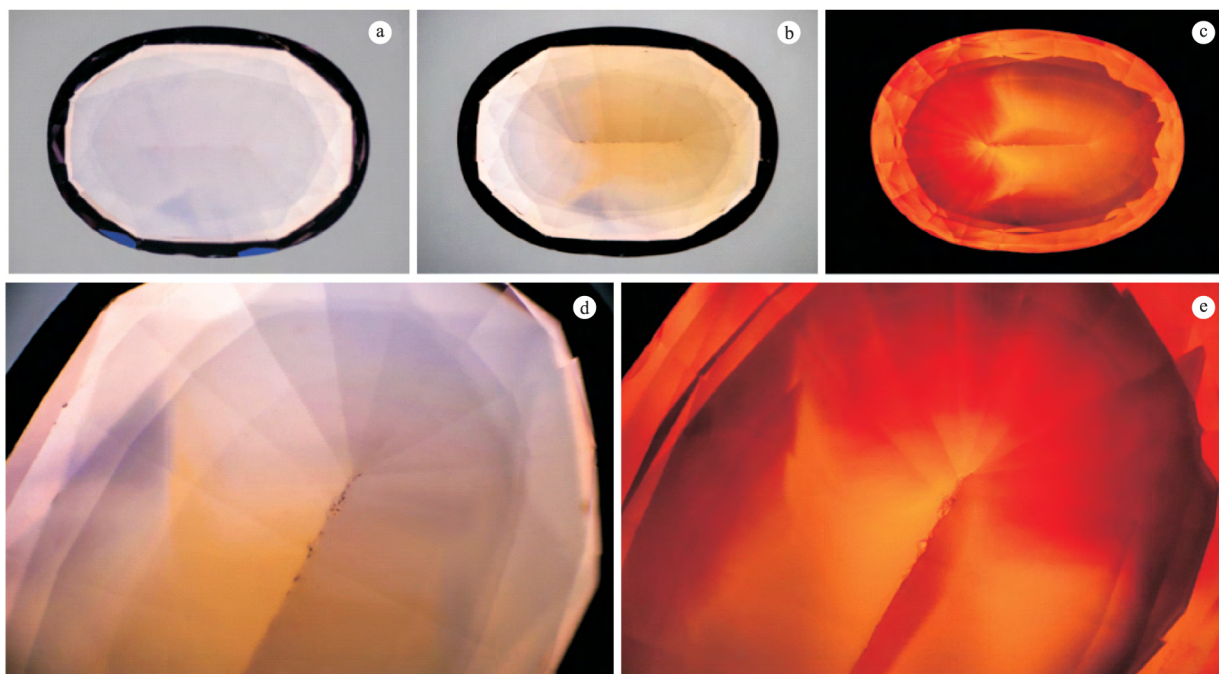


图 14 “无烧”蓝宝石 ND09 的光致变色与长波紫外荧光分区

Fig. 14 Zoning of UVA-induced fluorescence and tenebrescence in unheated sapphire ND09

a. 样品 ND09 的初始外观;b. 样品 ND09 经 370 nm 紫外 LED 照射后的色域分布;c. 样品 ND09 的长波紫外荧光颜色分布;
d,e. 长波紫外变色活性与长波紫外荧光颜色的分区特征对照

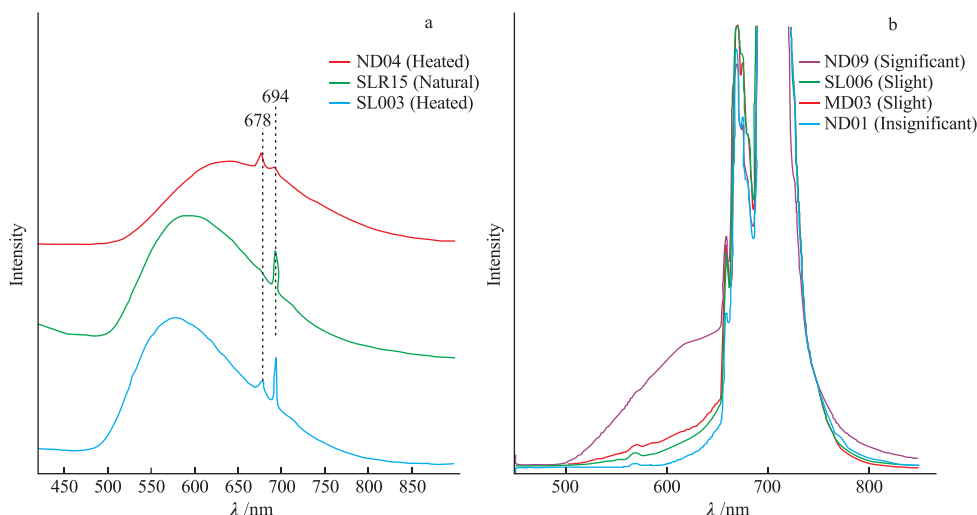


图 15 黄色-橙色长波紫外荧光的荧光光谱测量与识别

Fig. 15 Fluorescence spectra of UVA-induced yellow-orange fluorescence

- a. 从绿区延伸至红外区的荧光宽带, 荧光强度峰值位于 570~640 nm, 678 nm 处为热处理蓝宝石的特征荧光峰;
 b. 当 Cr^{3+} 荧光组峰较强时会干扰黄色-橙色荧光宽带的辨认, 可在谱图归一化处理后通过对比 500~650 nm 区间的荧光强度进行识别。图例括号内为各样品的长波紫外线变色活性的强度

7 结论

(1) 蓝宝石的光致变色效应表现为在长波紫外线、短波紫外线或 X 射线照射下, 诱生出缺陷色心, 形成以蓝区至绿区为中心、从紫外区延伸至红区的宽大吸收带, 赋予蓝宝石褐(橙)色调, 并降低蓝宝石的明度。该变色效果可在白光照射下漂白。与长波紫外线相比, 短波紫外线引发蓝宝石颜色变化的比例更高, 且变色程度更强。

(2) 天然、热处理与合成蓝宝石均可具有光致变色效应, 但在斯里兰卡和马达加斯加出产的无色/黄色/粉色系天然蓝宝石中较为多见。

(3) 蓝宝石所处光环境中的白光与紫外线成分的比例决定了光致变色平衡态的位置, 进而决定了蓝宝石在当前光环境下的颜色表现。地理位置改变和室内存放展示往往会导致颜色发生变化。

(4) 在地表条件下, 长波紫外线所导致的光致变色效应可被视作天然致色, 而短波紫外线、X 射线和 γ 射线应归于人工辐照致色的范畴。黄色-

橙色长波紫外荧光是蓝宝石长波紫外线变色活性的关键指征, 可通过肉眼观察或荧光光谱测试予以识别。人工辐照致色可通过白光照射褪色试验进行排查。

(5) 极少数情况下, 紫外线与白光照射会导致蓝宝石的红外吸收光谱发生变化。

布鲁克(北京)科技有限公司的杨佳慧博士为电子顺磁共振谱的测试分析提供了帮助; 上海珠宝测试鉴定处的王懿敏先生为本次研究提供了部分样品, 并帮助完成了样品的加工工作, 在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] Hughes R W. Identifying yellow sapphires-two important techniques[J]. The Journal of Gemmology, 1988, 21(1): 23-25.
- [2] Gaievskiy I, Iemelianov I, Belichenko A E. Unusual optical effect in blue sapphire[J]. Gems & Gemology, 2014, 50(2): 161-162.
- [3] Nassau K, Valente G K. The seven types of yellow sapphire and their stability to light[J]. Gems & Gemology, 1987, 23(4): 222-231.