

山东蓝宝石的主要致色因素

张培强¹, 马 宇²

(1. 中国地质大学“岩石圈构造、深部过程及探测技术”教育部重点实验室, 北京 100083;

2. 中国地质科学院 地质力学研究所, 北京 100081)

摘 要: 山东蓝宝石颜色深暗, 与其主要致色元素有着直接关系。对其化学成分进行分析认为: Cr_2O_3 是红色、橙黄色、黄色的主要致色因素。而 $w(\text{TiO}_2)$ 低, $w(\text{TFeO})$ 高, 尤其是 Fe^{3+} 大于全铁的 90%, TFeO/TiO_2 比值大是山东蓝宝石颜色深暗的主要原因。对其紫外-可见光-近红外吸收光谱进行分析, 进一步得出 Cr^{3+} 离子的 d-d 电子跃迁、成对 Fe^{3+} 离子、单 Fe^{3+} 离子的 d-d 电子跃迁、 Fe^{2+} - Ti^{4+} 之间的电荷转移、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 之间的电荷转移等是山东蓝宝石致色的本质。代表绝大多数山东蓝宝石颜色的深蓝色蓝宝石, 缺失紫外-可见光-近红外吸收光谱的 575~711 nm 吸收带, 即缺少 Fe^{2+} - Ti^{4+} 之间的电荷转移。因此, 针对性地选择 $w(\text{TiO}_2)$ 高的蓝宝石进行改善, 或是设法加入 TiO_2 , 减少 Fe^{3+} 含量、在还原条件下改变其 TFeO/TiO_2 的比值, 应是目前山东蓝宝石改色的关键。

关键词: 蓝宝石; 致色因素; $m(\text{Fe})/m(\text{Ti})$; Fe^{2+} - Ti^{4+} 荷移

中图分类号: P574; P619.281 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2006)02-0115-05

山东蓝宝石矿区位于鲁西台背斜泰沂隆断之昌乐凹陷中, 东侧紧临沂沭断裂带的郯郯—葛沟断裂。矿区内广泛分布新近纪火山岩。蓝宝石原生矿赋存于火山喷发的中心部位。寄主岩为富含二辉橄榄岩等包体的玻基辉橄岩。蓝宝石、锆石、歪长石、辉石、尖晶石等巨晶捕虏晶品位很高。碱性橄榄玄武岩中虽然也含有蓝宝石, 但含量极少。矿区内各种成因类型的第四系皆含蓝宝石, 但以冲积层底部的砂砾层和位于基岩面上的洪坡积粗碎屑堆积层为主。

1 山东蓝宝石的化学成分

1.1 化学成分

蓝宝石的化学成分为 Al_2O_3 , 含有 Fe, Ti, Ni, Cr, Mn, Si, Mg, K, Na, V 等多种微量元素, 对勘探过程中选获的蓝宝石进行颜色分类, 再进一步选择具有代表性的各色蓝宝石进行电子探针测试 (原地矿部矿床研究所测试)。分析测试结果显示: 红宝石、橙黄色蓝宝石 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 高; 棕色蓝宝石 $w(\text{TFeO})$ 最高, 深蓝色蓝宝石次之; 红宝石、浅黄色蓝宝石不含 TiO_2 ; 蓝色蓝宝石 $w(\text{TiO}_2)$ 最高; 各色蓝宝石 w

(Al_2O_3) = 98%~99%。

1.2 三维立体图

将电子探针测试结果中的山东红、蓝宝石的 TiO_2 , TFeO , Cr_2O_3 化学成分测试值, 按照颜色的排列顺序做三维立体图。

图 1 是用 TiO_2 , TFeO , Cr_2O_3 数据做三维立体图 (z 轴为 TiO_2), 图中蓝色蓝宝石的 TiO_2 显示出明显的高峰值。说明蓝色蓝宝石的纯正颜色与 $w(\text{TiO}_2)$ 呈正相关关系。

图 2 是 TiO_2 , TFeO , Cr_2O_3 数据做三维立体图 (z 轴为 Cr_2O_3), 图中红宝石、橙黄色蓝宝石的 Cr_2O_3 显示出明显的高峰值。说明红宝石的红色及蓝宝石的橙黄色与 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 呈正相关关系。橙黄色蓝宝石 $w(\text{TFeO})$ 非常低。

图中部两个高峰值为红宝石, 右侧最高峰值为橙黄色蓝宝石, z 轴为 Cr_2O_3

1.3 TiO_2 , TFeO , Cr_2O_3 的平均值及其比值

计算电子探针测试结果中各色红、蓝宝石 TiO_2 , TFeO , Cr_2O_3 的平均值及其比值 (表 1) 与世界著名产地蓝宝石 Fe 和 Ti 的质量分数 (表 2) 相比较, 发现如下特点:

蓝宝石的 TFeO/TiO_2 比值中, 蓝色蓝宝石的

收稿日期: 2005-02-08

基金项目: 国家教育部博士点基金 (1999014513) 资助。

作者简介: 张培强 (1962-), 男, 山东青州人, 研究员, 在读博士, 矿床、矿物、岩石专业。

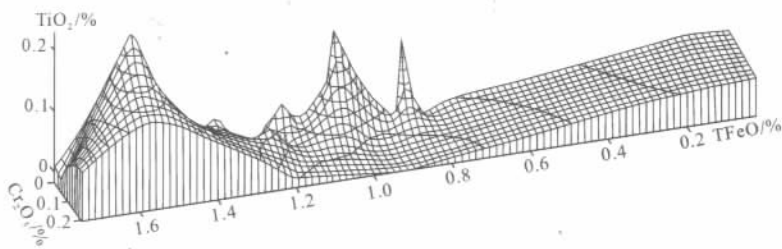


图 1 TiO₂, TFeO, Cr₂O₃ 立体图

Fig.1 Three-dimensional diagram of TiO₂, TFeO, Cr₂O₃
图中 3 个高峰值为蓝色蓝宝石, z 轴为 TiO₂

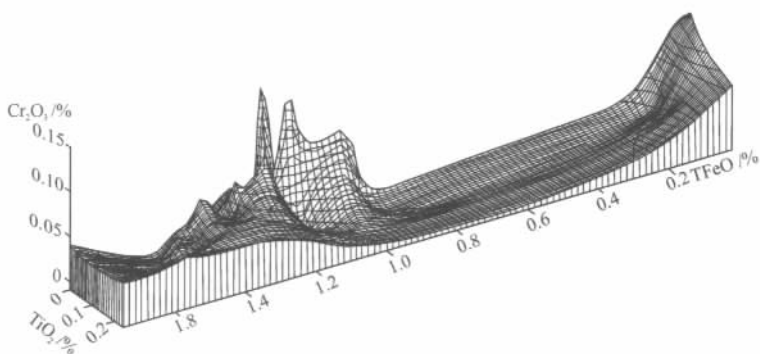


图 2 Cr₂O₃, TiO₂, TFeO 立体图

Fig.2 Three-dimensional diagram of Cr₂O₃, TiO₂, TFeO
图中部两个高峰值为红宝石, 右侧最高峰值为橙黄色蓝宝石, z 轴为 Cr₂O₃

TFeO/TiO₂ 比值最小(6.43), 远远小于其他各色蓝宝石的 TFeO/TiO₂ 比值。与海南、斯里兰卡、缅甸蓝色蓝宝石的 TFeO/TiO₂ 比值接近; 山东、海南蓝宝石的 TiO₂/Cr₂O₃ 比值中, 蓝色蓝宝石的 TiO₂/Cr₂O₃ 比值最大(都大于 10), 远远大于其他各色蓝宝石的 TiO₂/Cr₂O₃ 比值; 山东、海南蓝宝石的 TFeO/Cr₂O₃ 比值中, 深蓝色蓝宝石的 TFeO/Cr₂O₃ 比值最大, 且比其他各色蓝宝石的 TFeO/Cr₂O₃ 比值大得多;

斯里兰卡、缅甸蓝色蓝宝石的 TFeO/TiO₂ 比值最小(0.6~3.2), 其颜色也是最鲜艳的; 山东蓝宝石的 TFeO/TiO₂ 比值中, 浅蓝灰色蓝宝石的 TFeO/TiO₂ 比值最大(73.54), 接近蓝色蓝宝石 TFeO/TiO₂ 比值的 10 倍。其 TiO₂/Cr₂O₃ 比值却是最小的(0.43), 比蓝色蓝宝石的 TiO₂/Cr₂O₃ 比值小 25 倍; 深蓝色蓝宝石的 TFeO/TiO₂ 比值及 TiO₂/Cr₂O₃ 比值则介于蓝色蓝宝石与浅蓝灰色蓝宝石之间。

表 1 山东、海南蓝宝石 TiO₂, TFeO 和 Cr₂O₃ 平均值及其比值

Table 1 Average and ratio of TiO₂, TFeO and Cr₂O₃ in sapphires of Shandong and Hainan province

产地	宝石颜色	w _B /%			TFeO/TiO ₂	TFeO/Cr ₂ O ₃	TFeO/Cr ₂ O ₃
		TFeO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃			
山东	蓝色	1.157	0.180	0.017	6.43	68.06	
	深蓝色	1.170	0.039	0.012	30.00	97.50	10.59
	浅蓝灰色	0.987	0.013	0.030	75.92	32.90	3.25
	绿色调	1.280	0.040	0.040	32.00	32.00	0.43
	浅蓝色	1.130	0.060	0.035	18.83	32.29	1.00
	棕色	1.553	0.027	0.037	57.52	41.97	1.71
海南	深蓝色	0.72	0.08	0.01	9.00	72.00	8.00
	蓝色	0.70	0.29	0.02	2.41	35.00	14.50
	蓝绿色	1.15	0.05	0.04	23.00	28.75	1.25

表 2 世界著名产地蓝宝石 Fe, Ti 的质量分数

Table 2 The Fe, Ti contents of sapphires in famous provenance in the world

产地	斯里兰卡			缅甸		泰国		
	颜色	蓝紫色	天蓝色	蓝色	蓝色	蓝色	蓝色	蓝色
w(Fe) /%	0.01	0.02	0.05	0.10	0.006	0.30	0.50	0.50
w(Ti) /%	0.01	0.006	0.02	0.12	0.01	0.006	0.006	0.01
m(Fe)/m(Ti)	1.00	3.20	2.50	0.83	0.60	50.00	83.30	50.00

据何明跃等(1999)^[3]

2 山东蓝宝石的紫外-可见光-近红外吸收光谱分析

2.1 紫外-可见光-近红外吸收光谱

对几种颜色的山东蓝宝石进行了紫外-可见光-近红外吸收光谱测试分析(图 3)。为方便对比,将垂直 c 轴(E c)谱图和平行 c 轴(E c)谱图放在一张图上。谱图中 Y₂, Y₃, Y₄, Y₅, Y₈ 等 5 个样品为蓝色蓝宝石, 其特征基本一致, 故以 Y₄ 谱图为代表。

Y₁, Y₇, Y₉, Y₁₀ 等个样品分别为红宝石、橙黄色蓝宝石、浅黄色蓝宝石和浅黄绿色蓝宝石。因对深蓝色蓝宝石未做测试, 将林锦富先生和王嘉玲女士所做的山东深蓝色蓝宝石的紫外-可见光-近红外吸收谱图(图 4)进行对比。见有如下特点:

山东蓝宝石平行和垂直 c 轴都具有 375 nm 和 385 nm 双吸收峰; 所有样品都具有 450 nm 左右的单吸收峰; 红色、橙黄色样品谱图中, 出现 550 nm, 500 nm 吸收峰和以 895 nm 为中心的吸收带; 浅黄色蓝宝石谱图中基本缺失以 575 nm, 711 nm 和

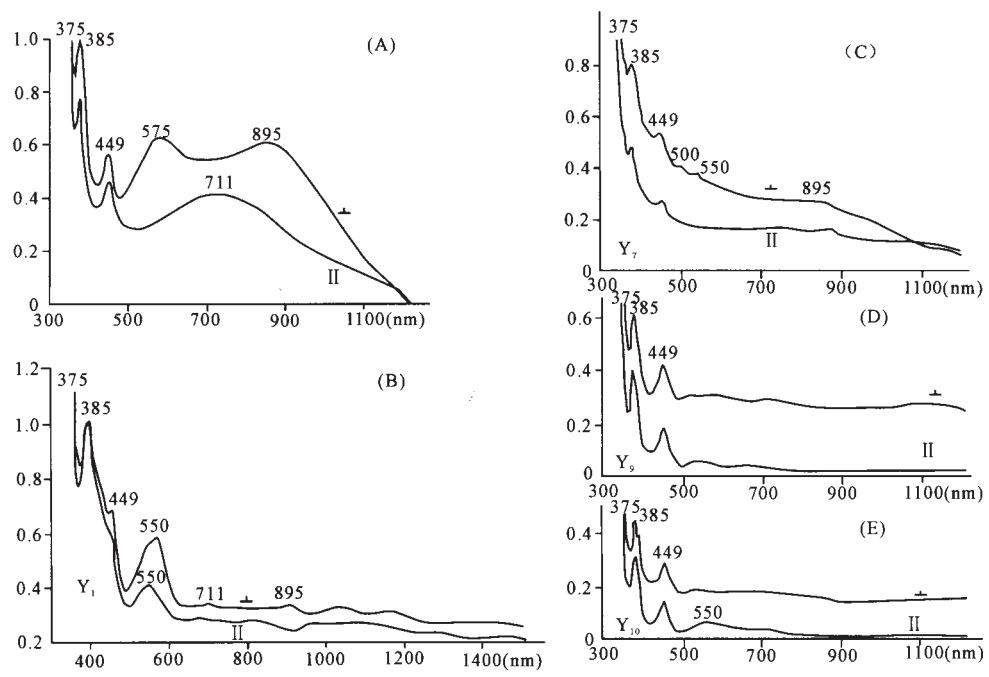


图 3 山东蓝宝石的紫外-可见光-近红外区域的吸收光谱图
Fig.3 Absorption spectrum sketch of ultraviolet-visible-near infrared region of sapphires in Shandong province
A.蓝色(Y₄) B.红色(Y₁) C.橙黄色(Y₇) D.浅黄色(Y₉) E.浅黄绿色(Y₁₀)

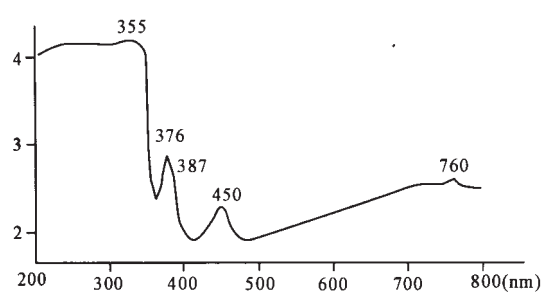


图 4 山东深蓝色蓝宝石紫外-可见光-近红外区域的吸收光谱图
(据林锦富和王嘉玲, 1997)
Fig.4 Ultraviolet-visible-near infrared absorption spectrum sketch of dark blue sapphires in Shandong province

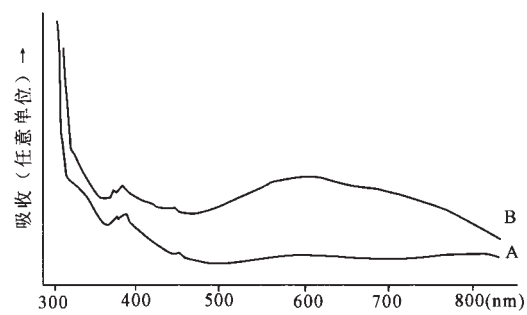


图 5 表面扩散处理蓝宝石紫外-可见光-近红外区域的吸收光谱图(据 R.E.Kane 等, 1990)
Fig.4 Ultraviolet-visible-near infrared absorption spectrum sketch of diffusion-treated sapphires in Shandong province
A.中心无色部分 B.边缘蓝色部分

895 nm 为中心的吸收带; Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_8 蓝色样品中出现明显的以 575nm, 711nm 和 895nm 为中心的宽吸收带, 且平行 c 轴 (E c) 谱图与垂直 c 轴 (E c) 谱图的吸收峰出现了明显的不对称; 红色、橙黄色、浅黄色、浅黄绿色样品谱图缺少 575~711 nm 的宽吸收带; 山东深蓝色蓝宝石缺少以 575 nm 和 711 nm 为中心的宽吸收带, 但具有以 760 nm 为中心的吸收带; 表面扩散处理蓝宝石在边缘蓝色部分(图 4-B)具有 575~711 nm 的宽吸收带, 而中心无色部分(图 4-A)缺失该吸收带。

综上, 所有的吸收峰或吸收带基本位于下面 5 个范围: 375~385 nm 的双峰区; 450 nm 左右的单峰区; 500~550 nm 吸收峰区; 575~711 nm 宽吸收带区; 895 nm 的宽吸收带区。

3 讨论

(1) 375~385 nm 双吸收峰区。人造蓝宝石中缺少该区吸收峰 (目前人工很难合成成对的 Fe^{3+} 离子), 所以该区的吸收峰主要与成对 Fe^{3+} 离子的吸收有关。

(2) 449 nm 单吸收峰。所有样品的谱图中都出现了该吸收峰, 深蓝色蓝宝石该吸收峰最明显。其与单 Fe^{3+} 离子的 d-d 电子跃迁有关。根据晶体场理论, 449 nm 吸收峰与部分 375~385 nm 双吸收峰应归属于八面体场中 Fe^{3+} d-d 跃迁的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(D)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E+{}^4A(G)$ 的谱项跃迁。据李广慧(2002)所作的穆斯堡尔谱^[5]结果, $(Fe^{2+}/Fe^{3+}) < 0.1$, 即 Fe^{3+} 占全铁质量分数的 90% 以上。这是山东蓝宝石颜色深暗的因素之一。

(3) 500~550 nm 吸收带。蓝色、深蓝色样品谱图中未见该吸收带, 但在红、橙黄、浅黄绿色样品谱图中出现了该范围的吸收带, 尤其是红色样品 550 nm 吸收峰异常明显。说明其与 Cr^{3+} 离子的 d-d 电子跃迁有关。

(4) 575~711 nm 吸收带与 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 之间的电荷转移有关。颜色很深的山东蓝宝石具有极不明显的该吸收带(图 4), 红色、浅黄色、橙黄色蓝宝石中缺少该范围吸收带(图 3 中 Y_7, Y_9, Y_{10})。但蓝色蓝宝石吸收谱的该范围吸收峰却异常明显(图 3 中 Y_4)。其与化学成分中 TiO_2 在各色蓝宝石中质量分数的大小相一致。说明 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 之间的电荷转移是蓝宝石蓝色的最主要致色因素。

经表面扩散处理的蓝宝石(图 4)的内部无色区和扩散了 Fe, Ti 的蓝色层吸收光谱之间的巨大差异, 也表明 575~711 nm 吸收带 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 之间的电荷转移是蓝宝石蓝色致色的最主要原因。

K.Schmetzer 对世界许多产地的蓝宝石在不同环境下的热处理前和热处理后谱图进行对比发现: 蓝宝石在还原条件下热处理后, 375~385 nm 双峰区和 449 nm 单吸收峰明显减弱或消失, 而 575~711 nm 吸收带强度明显增大; 在氧化条件下热处理后, 449 nm 单吸收峰强度明显增大, 而 575~711 nm 吸收带强度明显减弱。说明还原条件下引起 375~385 nm 双峰区和 449 nm 单吸收峰的成对 Fe^{3+} 离子和单 Fe^{3+} , 部分转化成了 Fe^{2+} , 形成因 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 电荷转移而出现的 575~711 nm 吸收带。氧化条件下引起 575~711 nm 吸收带的 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 电荷转移中的 Fe^{2+} , 部分转化成 Fe^{3+} , 使得 449 nm 单吸收峰强度明显增大。

575~711 nm 吸收带平行 c 轴 (E c) 谱图与垂直 c 轴 (E c) 谱图的吸收峰出现了明显的不对称, 可以由蓝宝石的明显二色性解释: 偏振方向不同, 跃迁能量不同, 表现在吸收光谱上是吸收的最大值和强度不同, 表现在颜色上就是多色性。

(5) 895 nm 的宽吸收带区。变质成因的蓝宝石缺少该吸收带。山东蓝宝石中颜色比较鲜艳的蓝色、红色和橙黄色都出现了该吸收带, 尤其蓝色和橙黄色蓝宝石该吸收带明显。该范围形成的吸收带与 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 之间的电荷转移有关。

(6) 目前对山东深蓝色蓝宝石进行改色处理的结果是, 多数深色蓝宝石都改成了浅蓝灰色。由表 2 可以看出, 浅蓝灰色蓝宝石的 TFeO 及 TiO_2 的质量分数平均值是各色蓝宝石中最低的。如果将深蓝色蓝宝石中的 TFeO 质量分数平均值由 1.2% 左右降低至 1.0% 左右, 将 TiO_2 质量分数平均值由 0.4% 降低 0.15% 左右, 其 TFe/ TiO_2 比值与浅蓝灰色蓝宝石接近。说明高温氧化处理后的深色蓝宝石有 Fe 和 Ti 的流失, 并且 Ti 的流失比例更高。

(7) 深蓝色蓝宝石与蓝色蓝宝石的 TFeO 质量分数接近相等, 而蓝色蓝宝石中的 TiO_2 质量分数几乎是深蓝色蓝宝石 TiO_2 的 5 倍。从电子探针测试数据上分析: 深蓝色蓝宝石的 TFeO 质量分数平均值由 1.2% 左右降低至 0.2% 左右, 同时又要保证 TiO_2 不减少, 才能接近蓝色蓝宝石的 TFe/ TiO_2 比值, 这恐怕是相当困难的。如果将 Ti 扩散进入蓝宝石的表面, 可能对深蓝色蓝宝石的整体颜色不会有多大改善, 但如果将 Ti 扩散进入蓝宝石巨晶内部, 困难将会是很

大的。所以选择半透明的含有针状金红石(TiO_2)包体的深蓝色蓝宝石进行改善处理, 将其内部的 TiO_2 与蓝宝石中的 Al_2O_3 形成固溶体而溶解在其中, 大大降低蓝宝石的 TFeO/TiO_2 比值, 应该更加重要。

4 结论

山东蓝宝石的主要致色元素为 Fe, Ti, Cr 等。其中 Cr_2O_3 是红色、橙黄色、黄色等颜色的重要致色因素。 TiO_2 与 TFeO 是蓝色的共同重要致色因素。成对 Fe^{3+} 离子、单 Fe^{3+} 离子的 d-d 电子跃迁、 Fe^{2+} - Ti^{4+} 之间的电荷转移、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 之间的电荷转移, 直接影响着山东蓝宝石的蓝色色调。 TFeO/TiO_2 的比值越小, 越接近于世界优质蓝宝石的蓝色。 TiO_2 质量分数低、 TFeO 质量分数高、 Fe^{3+} 占全铁质量分数的 90% 以上、 TFeO/TiO_2 比值大、缺少 Fe^{2+} - Ti^{4+} 之间的电荷转移是山东蓝宝石总体颜色深暗的主要原因。因此, 针对性

地选择 TiO_2 质量分数高的蓝宝石进行改善, 或是设法加入 TiO_2 , 减少 Fe^{3+} 的质量分数, 在还原环境下改变 TFeO/TiO_2 的比值, 应是目前山东蓝宝石改色的关键。

参考文献:

- [1] 王春生. 海南蓝宝石[J]. 宝石, 1991, (3-4): 15-19.
- [2] 林锦富, 郭嘉玲. 中国东部玄武岩中蓝宝石的紫外-可见光-近红外吸收光谱特征[J]. 珠宝科技, 1997, 9(2): 51-52.
- [3] 何明跃, 郭涛. 山东昌乐蓝宝石矿物学及其改色[M]. 北京: 地质出版社, 1999.
- [4] 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.
- [5] 李广慧, 韩丽, 何文. 山东蓝宝石的呈色机制及改色试验[J]. 岩石矿物学杂志, 2002, 21(1): 89-92.

THE MAIN COLOR-CAUSING FACTORS OF SAPPHIRES IN SHANDONG PROVINCE

ZHANG Pei-qiang¹, MA Yu²

(1. Key Laboratory of Lithospheric Tectonics and Lithoprobe Technology, China University of Geosciences, Ministry of Education, China, Beijing, 100083; 2. Institute of Geomechanics, CAGS, Beijing, 100081)

Abstract: The main color-causing elements are the major factors that make the dark color of sapphires in Shandong province. By the analysis of chemical compositions obtained from electron microprobe are as follows: Cr_2O_3 for red, orange and yellow; the low TiO_2 , high content of TFeO , especially $\text{Fe}^{3+}>90\%$ of TFeO , and big ratio of TFeO/TiO_2 , are the main factors that make the dark color of the sapphires. By the study of ultraviolet-visible-near infrared absorption spectrum sketch, it is further concluded that Cr^{3+} d-d jump electron, Fe^{3+} coupling effect, Fe^{3+} d-d jump electron, charge transfer of Fe^{2+} - Ti^{4+} , and charge transfer of Fe^{2+} - Fe^{3+} are the main factor for coloring of the sapphairs. The popular dark blue sapphires in Shandong province lack 575-711nm absorption spectrum band of ultraviolet-visible-near infrared region, namely no Fe^{2+} - Ti^{4+} charge transfer. Therefore, the most important for changing colors of the sapphires is to select sapphires with high TiO_2 and lower the content of Fe^{3+} , add TiO_2 and reduce the ratio of TFeO/TiO_2 under reductive condition.

Key Words: sapphire; color-causing factor; $m(\text{Fe})/m(\text{Ti})$; charge transfer Fe^{2+} - Ti^{4+}