山东蓝宝石的成色机理及改善

余晓艳 吴国忠 何雪梅
(中国地质大学珠宝学院，北京 100083)

蓝宝石是指除中等浅红色到暗红色至紫红色以外的宝石级刚玉品种，它同钻石、祖母绿、红宝石一起，并称“四大宝石”。天然优质蓝宝石在国际贸易中一直占据着重要地位，其价格极其昂贵。我国近年来相继发现了一些蓝宝石矿床，尤其是山东蓝宝石储量丰富，粒度大，出品率高，引起了宝石地质工作者的极大关注。但不足之处是颜色太深，不经改善处理可以直接进行加工的原料仅占 15% 左右，自 1987 年开采以来，很大部分原料销往海外，造成我国本不丰富的宝石资源流失它乡的局面。因此，为了充分利用有限的宝石资源，使原料出口变成半成品或成品，为国家换取更多的外汇，国内许多科研机构及大专院校均投入了一定的人力、物力作这方面的研究工作。

山东蓝宝石改善的研究意义：① 改善蓝宝石的质量，提高其经济价值和美学价值；② 通过改善蓝宝石的实验，从理论上和实践上探讨蓝宝石的成色机制及改色机理。

1 山东蓝宝石的化学成分

表 1 山东蓝宝石的化学成分 (%)

样号	颜色	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	TFeO	MnO	Cr_2O_3	NiO	CaO	K_2O	Na_2O	$Fe_2O_3$①	FeO①	致色离子总和
1	浅黄	0.65		98.34	0,81			0.010	0.05	0.11	0.04	0.50	0.34	0.85
2	棕色	0.55		97.62	1.79				0.02	0.03		1.35	0.52	1.87
	浅棕	0.63	0.15	97.14	1.68	0.05	0.09	0.15		0.12		1.18	0.58	2.20
3	浅黄	0.78		97.55	1.35			0.29		0.05		0.93	0.48	1.70
	蓝色	0.64	0.03	97.67	1.33	0.05		0.18	0.06		0.05	0.92	0.47	1.65
4	蓝绿	0.68	0.09	97.45	1.68		0.04		0.03	0.04		1.06	0.67	1.86
5	浅蓝	0.47	0.07	98.44	0.94	0.02	0.04		0.03			0.44	0.52	1.11
6	深蓝	0.78	0.10	97.76	1.31				0.01	0.04		0.48	0.85	1.43
	蓝色	0.71	0.07	97.93	1.14	0.04					0.11	0.85	0.38	1.31
	浅蓝	0.49	0.08	98.28	1.07					0.09		0.76	0.36	1.20
7	黄色	0.45		98.14	1.23		0.13			0.06		0.95	0.34	1.42
	红棕	0.49		97.77	1.49	0.08		0.06	0.04	0.04	0.05 P_2O_5	1.32	0.25	1.71
	黄褐	0.49		97.96	1.33		0.01	0.14	0.04	0.04		1.16	0.25	1.56
8	黄色	0.48		98.18	1.10	0.01		0.14	0.06	0.03	0.01	0.98	0.19	1.32
	深蓝	0.06	0.06	98.36	0.98	0.15		0.17		0.08	0.02			1.36
平均值		0.56	0.04	97.91	1.28	0.03	0.02	0.08	0.02	0.05	0.01			1.45

①中的 FeO、Fe_2O_3 含量是经化学式计算得出的；由中国地质大学 (北京) 电子探针室测试

http://www.kcdz.ac.cn/

经电子探针分析(表 1),山东蓝宝石的化学组成主要是 Al_2O_3,含量变化在,97%~ 99%之间,次要成分为 FeO、SiO_2,总含量小于 2%。其中又以 FeO 占绝大多数,变化范围从 0.81%~ 1.79%,平均含量约 1.28%。此外,还有少量 Ti、Ni、V、Mn 等,其成分均小于 0.5%,它们与 Fe 一道对蓝宝石的颜色起着重要作用,称为致色离子。从表 1 中我们可以发现,致色离子的种类、含量与颜色有一定的关系。一般颜色较深的样品,其致色离子的总量要高于颜色较浅的样品,而所有蓝色样品都与 TiO_2 的存在有着密切的关系,非蓝色样品中 TiO_2 的含量均在电子探针检测灵敏度 0.01% 以下。

在电子探针测试基础上,又选送一蓝色样品作简项化学全分析,结果为:

Mn 43.24μg/g; Ti 0.072%; Cr 0.00%; TFe 1.20%

由此可见,山东蓝宝石中致色元素 Fe、Ti 起着主要作用,其它元素含量很少或低于检测值。从理论上讲,当蓝宝石中 Fe、Ti 杂质含量只占成分的万分之几,即在 Al_2O_3 晶格中,每万个 Al^{3+} 中仅有几个 Al^{3+} 被 Fe^{2+}、Ti^{4+} 离子所取代时,蓝宝石就显现美丽的蓝色。而山东蓝宝石中 TFe/Ti= (1.2%/0.072%) = 16.7,全铁含量远远高出 Ti 的含量,因而呈现较深的蓝色。

2 山东蓝宝石的吸收光谱特征

众所周知,纯净的 α- Al_2O_3 应该是无色透明的,对光波无选择性吸收,表现在吸收光谱上其图谱光滑且近于平直,无吸收峰或吸收带的存在。但正是由于地质条件的复杂性,天然产出的刚玉一般都含有微量杂质元素,这些杂质离子在刚玉中取代 Al^{3+} 的位置,在晶体结构中对光波进行选择性吸收并呈现相应的颜色。图 1 为山东蓝宝石部分样品在室温下测得的可见光区域 400~ 700 nm 范围内的吸收光谱。其特点如下:

(1) 不论主波长# FKλd 和饱和度# FKPe(%) 如何变化,样品在 450 nm 处均有一尖锐吸收峰。

(2) 在 500~ 700 nm 范围内有一较宽的吸收带,最大吸收峰的位置在 580 nm 附近,但并不明显,表现出的特征是选择性吸收不强,平均吸收占优势,尤其是在蓝色样品中在此波段几乎将可见光全部吸收。

(3) 所有呈蓝色的样品在 500~ 700 nm 范围的宽带,吸收均强于 450 nm 处的吸收。

(4) 所有呈黄色的样品,则表现出相反的特征:即 450 nm 处的吸收强于 500~ 700 nm 的宽带吸收。

3 山东蓝宝石的成色机制分析

通过对蓝宝石吸收曲线的研究,运用晶体场理论,分子轨道理论,可以解释蓝宝石吸收光谱的成因。

(1) 山东蓝宝石主要致色离子的晶体场谱 山东蓝宝石中最主要的致色离子是 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ti^{3+}、Ti^{4+} 等。①Fe^{2+}:电子组态为 $3d^6$,自由离子谱项为 ^5D,激发谱项是三重 ^3H, ^3F, ^3G, ^3D 和单重 ^1I, ^1D。在八面体晶体场中,^5D 分裂为 $^5T_2$(基态) 和 ^5E(激发态)。$^5T_2$- ^5E 是八面体场中唯一允许的跃迁,与此相关的吸收带是 Fe^{2+} 所造成的最强吸收。通常出现在红光和近红外区,对可见光的影响不大;②Fe^{3+}:电子组态为 $3d^5$,基态谱项为 ^6S,这个谱项在任何对称场中都变成 $^6A_1$,并且是唯一的六重态,^6S 谱项不分裂。d^5 电子组态的激发态是四重的 ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2S。由基态 ^6S 向二重谱项跃迁是禁戒的,而六重向四重谱项的跃迁可观察到。在蓝宝石中 Fe^{3+} 的 d- d 跃迁归属如下(表 2),因此,我们可以将山东蓝宝石中 450 nm 的吸

收归为 Fe^{3+} 的 $^6A_1 - {}^4A_1 \cdot {}^4E$ (G) 的跃迁；③Ti^{3+}：电子组态为 $3d^1$，具单一谱项 ^2D，无电子间的相互作用，在八面体中，场中 ^2D 分裂为基态 $^2T_2$ 和激发态 ^2E，它们之间的吸收只产生一个吸收带，吸收峰值在 530 nm 附近。在山东蓝宝石的黄色样品中可以见到由 Ti^{3+} 引起的微弱吸收峰。④Ti^4：电子组态为 $3d^0$，没有 d 电子，不产生晶体场谱，即在可见光区域内没有吸收，所以 Ti^{4+} 在化合物中是不成色的。

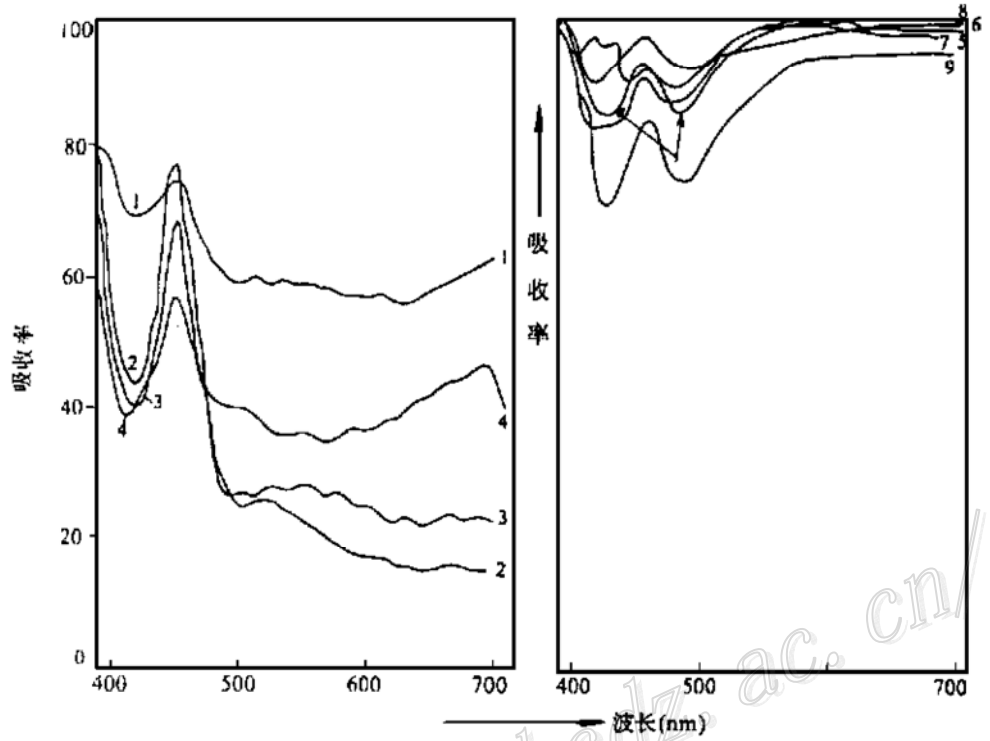

图 1　山东蓝宝石的吸收光谱图

图中样品的 λd (nm) 和 Pe (%) 为：1—574 和 17.11；2—575 和 32.72；3—574 和 22.99；4—570 和 11.03；5—473 和 58.12；6—470 和 58.12；7—469 和 69.08；8—485 和 33.70；9—475 和 43.46

表 2 Fe^{3+} 晶体场电子跃迁理论值与实测值对比

谱项跃迁	能量理论值 (nm)	实测值 (nm)		
		1	2	3
$^6A_1 - {}^4T_1$ (G)	1031	1058		
$^4T_2$ (G)	672	697	690	690
$^4A_2 \cdot {}^4E$ (G)	435	449	450	450
$^4T_2$ (D)	406	392	387	
^4E (D)	378	373	375	
$^4T_1$ (P)	311	308		
资料来源	[4]	[5]	[6]	本文

(2)　山东蓝宝石的电子转移吸收谱

蓝宝石中的电子转移吸收谱，主要是 Fe^{2+}、Fe^{3+} 与 Ti^{3+}、Ti^{4+} 和 O^{2-} 之间的电子转移所引起的：①$Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 是蓝宝石中成色的最重要原因，目前这一观察已被大多数学者通过理论值的计算和实测值的观察，以及人工合成宝石的实验所认可。山东蓝宝石中无疑也存在着这一吸收机制，它产生 500~ 700 nm 宽带吸收；②$Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 电子转移吸收谱出现在近红外区，引起 870nm 吸收 (弱宽带)，呈微绿色；③$Fe^{2+} - O^{2-}$ 的电子转移吸收谱在紫外区的边缘。使样品呈现黄橙色叠加在蓝宝石的颜色之上；④$Fe^{3+} - O^{2-}$ 的电子转移吸收谱在紫外区，对可见光的影响不大。

由此可见，对蓝色宝石中颜色产生影响的是 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 和 $Fe^{2+} - O^{2-}$ 的电子转移吸收谱。

http://www.kcdz.ac.cn/

(3) 山东蓝宝石成色的本质: 山东蓝宝石的特点是 90% 以上的样品均呈现深蓝色—蓝黑色。在透射光下呈靛蓝色, 表现在吸收光谱上选择性吸收不强, 450 nm 的吸收与 500~ 700 nm 宽带吸收的吸收率几乎相等, 且逼近吸收率 100% 的位置。

根据颜色的定义我们知道, 颜色是人的眼睛对可见光波的一种感觉的结果, 当物体对可见光的某些波长的光波选择吸收后, 透出的那些波长的光波的混合色才是物体的颜色。如果物体对可见光波不同波长的光波进行平均吸收或全部吸收后, 那么物体将可能呈现白色、无色或黑色。

山东蓝宝石中 Fe^{3+} 的电子跃迁吸收与 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 电荷转移吸收, 分别引起黄色和蓝色, 这二种吸收机制强弱不同, 引起颜色的变化不同。在所有黄色样品中 Fe^{3+} 吸收占绝大优势, 而在蓝色样品中 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 的吸收强于 Fe^{3+} 的吸收, 黄色和蓝色本身互为补色, 当任何一对互补色如等量的中和到一块时, 都可产生灰色, 这一原理在油漆、绘 画及商业上广泛应用。当山东蓝宝石中这二种吸收同时发生时, 就会产生蓝与黄的混合色, 由于山东蓝宝石中 500~ 700 nm 吸收率大于 Fe^{3+} 产生的吸收率, 因而样品应呈现蓝色, 这种蓝色表现又叠加在灰色基调之上, 使得山东蓝宝石的颜色不纯正, 再加上 $Fe^{2+} - O^{2-}$ 吸收产生的黄橙色及 $Fe^{2+} - Fe^{3+}$、Cr^{3+}、Ni^{2+} 等其它呈色元素对其颜色的干扰, 致使山东蓝宝石在自然光下基本上呈蓝黑色, 而在透射光下才显靛蓝色 (这是由于透射光下光波的波长已不含全部可见光的等量光波, 使蓝宝石对蓝光吸收较弱, 蓝光透过, 其它波长被吸收, 故人眼看到蓝宝石呈蓝色)。

山东蓝宝石的成色机制即是由于 Fe^{3+}、$Fe^{2+} - Ti^{4+}$、Ti^{3+}、$Fe^{2+} - Fe^{3+}$、$Fe^{2+} - O^{2-}$ 等离子形成的几种不同的吸收机制对山东蓝宝石共同作用形成的平均吸收引起的。

3 山东蓝宝石的改色机理探讨

3.1 改善的原理

在氧化或还原条件下成色离子的化合价可以发生改变, 于是产生了相应的光吸收和颜色的变化。提高温度则加速了氧化还原反应的进程, 通过对加热温度、降温速度、热处理的氧化还原气氛作人工控制。按照宝石成色机理及变化途径, 在宝石自身原有的物质基础上, 使所需的颜色得以展现, 不利的颜色得以抑制, 这就是改善。

3.2 改色机理

(1) 高温是改色必不可少的条件: 蓝宝石的熔点为 2050℃, 一般随杂质含量的增加而有所降低。因此山东蓝宝石的改善若选择温度太高, 有可能破坏晶格; 若太低, 变化不大, 达不到改善的目的, 而且可能还会出现不均匀的热处理现象 (如坏带、颜色不均等)。

(2) 氧化– 还原气氛的影响: 在蓝宝石晶格中, Fe^{2+} 替代 Al^{3+} 有二种形式: ①$Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow 2Al^{3+}$; ②$2Fe^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$ 形成一个氧空位。

当结构中以 $2Fe^{2+} \rightarrow 2A^{3+}$ 的形式出现时, 会使蓝宝石变成无色或在浓度高一些的情况下呈浅绿色, 这是由 Fe^{2+} 的晶体场效应决定的。

当结构中以 $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow 2Al^{3+}$ 出现时, 只有当 Fe、Ti 位于相邻的八面体位置时才能形成蓝色。由于山东蓝宝石中 Fe/Ti 的比例高, 因此与 Ti 配对的 Fe^{2+} 只是很少一部分。

如果是氧化气氛, 会使 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转换, 并补充 Fe^{2+} 离子造成的氧空位: ①它可以打破 Fe^{3+} 与 Fe^{2+}/Ti^{4+} 荷移造成的等量吸收, 使 Fe^{2+}/Ti^{4+} 呈现的蓝色更为纯正; ②使 $Fe^{2+} - O^{2-}$ 产生的叠加在蓝宝石上的不利颜色受到削弱; ③与此同时, Fe^{3+} 产生的黄色的比例会随之增加, 又会出现新的 Fe^{3+} 与 $Fe^{2}- Ti^{4+}$ 吸收的相对强弱变化, 至使热处理后易使黄色成分增加,

http://www.kcdz.ac.cn/

形成黄与蓝的混合色—黄绿色。

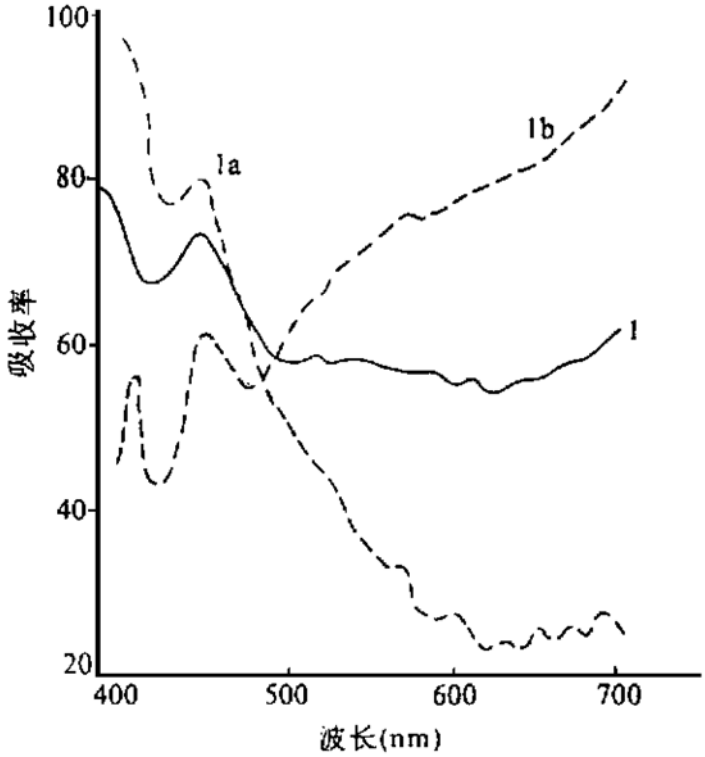

图 2　山东蓝宝石热处理前后吸收光谱对比

1—改色前，　λd= 574 nm, Pe= 17.11%；1a—改色后，λd= 578 nm，Pe= 47.05%；1b—改色后，λd= 477 nm，Pe= 25.49%

由于 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间有一个平衡作用，不可能完全转化，也不可能依人的意志有控的转化到某一水平。因此，单纯氧化条件不能完全改善山东蓝宝石的颜色。

对于黄色、黄绿色样品，Fe^{3+} 的吸收占绝对优势，当 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后，样品的黄色比例进一步增多，呈黄色或金黄色。这可能是由于如下原因：$Fe_a^{2+} + Fe_b^{3+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe_a^{3+} + Fe_b^{2+} + Ti^{4+}$ 即 a 位的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 后，反而使 b 位上的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 使得 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 荷移成色增强，因而使样品经热处理后呈现蓝色。图 2 是一黄色样品在氧化气氛下经热处理改善后边缘呈现蓝色，中心呈黄色的吸收光谱曲线。

总之，山东蓝宝石的成色机理是极其复杂的，改善的任务也是比较艰巨的。目前市场上经改善后的山东蓝宝石虽已广泛镶嵌于金饰品上受到各界人士的青睐，但并不能说改善获得完全成功，研究还需不断深入，方能取得较为理想的效果。

http://www.kcdz.ac.cn/

参　考　文　献

1　A C 马尔福宁著. 蔡秀成译. 矿物的谱学、发光和辐射中心. 北京：科学出版社, 1984

2　荆其绒等. 色度学. 北京：科学出版社, 1979

3　K G 伯恩斯著. 任觉. 郭其悌译, 晶体物理论的矿物学应用. 北京：科学出版社, 1977

4　Kuang Xiaoyu. Analysis of the electron paramagnetic resonance zero- field splitting for Fe^{3+} in sapphire. Phy, Rew. B, 1987. 6

5　D. M. Sherman. The electronic structures of Fe^{3+} coordination sites in iron oxides; application to spectra, bonding and magnetism, phy. chern, Minerals, 1985, 12

6　Schnretver, K. and Bank. H. Explanations of the absorption spectra of matural and synthetic Fe and Ti containing corundums, Neues Jahrbuch fur Minerarogie Abhandlungen. 1980, 139, 2216- 25.