

宝石级刚玉的颜色与微量元素的关系

曹亚文

安庆骧

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037) (中国地质科学院测试研究所, 北京 100037)

李 兵

(中国地质大学, 北京 100083)

宝石级刚玉的颜色多种多样, 既有红色者, 也有蓝色者, 还有紫色、黄色、蓝绿色等颜色, 特别是高档的红、蓝宝石有很高的观赏价值和经济价值, 因而其呈色机理长期以来一直吸引着人们的研究兴趣。我们使用同步辐射 X- 射线荧光微探针研究了一些红、蓝宝石中的微量元素含量, 发现宝石级刚玉的颜色与某些微量元素的含量有一定的关系, 兹将研究结果报道如下, 供同行参考。

1 实验部分

仪器设备、条件: 北京正负电子对撞机 (BEPC) 储存的电子能量 2.2 GeV, 束流强度 50 ~ 20 mA, 束斑尺寸 100~ 170 μm , 计数时间 100 s/ 点, 在狭缝和电离室间放一 0.5 mm 厚的纯 Al 片, 切去低能部分以降低本底。长聚焦体视显微镜用来监视束斑位置。Si (Li) 半导体探测器 (能量分辨率为 165eV) 用来探测荧光信号并与 System 5000 多道分析器相连。

同步辐射 X 射线荧光微探针是近年来高能物理、能谱技术、精密机械及电子计算机等项科学技术的综合, 是分析科学的重要发展。它是一项原位原状不破坏、快速、灵敏、简便的分析技术。由于同步辐射得到是能量很高的 X 射线, 用于物质成分测定有精度高, 元素检出能力强等优点。特别是可进行微区微量元素分析, 则是其他手段力所不及的。就目前使用情况来看, 分析含量 ppm 级的元素游刃有余, 克服了电子探针对于低含量元素分析精度差, 化学方法无法排除细小包裹体杂质等不足。

2 结果及讨论

分析结果见表- 1。

概括而言, 目前宝石级刚玉的颜色基本上归结于其中的微量元素, 如: 颜色纯正的红宝石之红色成因归结于刚玉中 Cr^{3+} 的存在; 蓝色的蓝宝石之颜色归因于 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 的电子跃迁。而对紫色调及其他颜色刚玉的颜色成因还缺乏合理的解释。

将表- 1 中的元素含量与颜色的关系分析之后就会发现红、蓝宝石的颜色与刚玉中 Cr 和 Ga 的含量密切相关。举例来说, Cms- 11 为蓝绿黑色, Ga 含量 3645.2×10^{-6} , 而 Cr 含量仅 23.61×10^{-6} (绿色调可能来源于 Fe); Cms- 9, 深蓝色, Ga 2671.4×10^{-6} , Cr 5.52×10^{-6} ; Cms- 10, 蓝色, Ga 2174×10^{-6} , Cr 0; 表现出随着 Ga 含量的降低, 蓝颜色逐渐变浅。而 Ti 的含量却无这种对应关系 (如刚玉颜色由深蓝绿 $\rightarrow$ 浅蓝色; Ti 的含量由 $187 \times 10^{-6} \rightarrow 272 \times 10^{-6} \rightarrow 500 \times 10^{-6}$, 反而升高, 见表- 1)。再考察红色者 Cmb- 1, 有很高的 Cr 含量为 471×10^{-6} ; 而 Ga 仅 277.7×10^{-6} 。对于颜色很淡者, 如 Cms- 6, 淡紫粉色, Cr 121×10^{-6} , Ga 823.67×10^{-6} 含量均不高。由上述, Cr 很少时则为蓝色, Ga 的含量还控制蓝色的浓度, Ga 越多, 颜

色越深。当晶体中 Cr 含量高, Ga 含量很少时, 则为红色。那么由这一原则出发, 紫红色的成因就不难理解了, 如 Cms- 0, Cms- 3, Cmb- 4, 均为紫红色, 均有较高的 Ga 和 Cr 含量。Cr 与 Ga 的各种含量组合, 就形成了蓝→紫→兰紫→紫红→红颜色系列的各种颜色。

需要指出的是, 由于通常认为 Ga 在自然界易以 Ga^{3+} 的形式产出, 而 Ga^{3+} 的 3d 轨道是充满的, 因而不能以电子的 3d 轨道间的晶体场跃迁的方式决定刚玉的颜色。因此, Ga 对刚玉颜色的影响之机理尚待进一步研究。

表 1 同步辐射测试结果表

样 号	产地及位置	矿物	分析结果 (10^{-6})					样品特征
			Ti	Cr	Mn	Fe (%)	Ga	
Cms- 0	苏巴什II K- 3	红宝石	46.32	421.15	37.54	0.20334	1880.8	深紫红色, 直径 2 mm, 六方柱状, 透明, 无裂
Cms- 3	苏巴什II K- 3	红宝石	29.08	437.31	28.49	0.08142	2187.1	深紫红色, 直径 2 mm, 六方柱状, 透明, 无裂
Cms- 1	苏巴什II - 3	红宝石 ^①	62.00	504.35	30.40	0.14405	1592.9	粉红色, 直径 3 mm, 六方柱状, 透明, 裂
Cms- 6	苏巴什II - 4	蓝宝石	12.84	121.00	7.53	0.11005	823.67	紫粉色, 直径 5 mm, 透明, 轻裂, 六方柱状
Cms- 5- a	苏巴什砂矿	红宝石 ^①	132.5	216.79	12.16	0.11264	1090.1	浅紫红色, 半透明, 有环带, 轻裂 (此为环带)
Cms- 5- b	苏巴什砂矿	红宝石 ^①	100.2	254.62	24.68	0.09892	1201.5	紫红色, 半透明, 有环带, 轻裂, (此为外环)
Cmb- 4	木孜阔若II K- 7	红宝石 ^①	24.77	483.43	34.76	0.25907	1299.3	紫红色, 半透明, 直径 3 cm, 六方柱状
Cmb- 3	木孜阔若砂矿	红紫色刚玉	283.3	366.61	17.73	0.06626	986.2	红紫色, 半透明, 直径 1 cm, 包体, 裂纹多, 六方柱
Cmb- 1	越南	红宝石	39.85	471.97	47.27	0.00132	277.7	红色, 半透明, 直径 8 mm, 裂多, 六方柱
Cmb- 5	苏巴什砂矿	褐紫色刚玉	6.46	183.51	9.38	0.07681	763.9	褐浅紫, 半透明, 直径 8 mm, 轻裂, 六方柱
Cmb- 2	苏巴什砂矿	蓝宝石	104.5	90.45	6.95	0.13049	715.34	淡兰紫, 半透明, 直径 1 cm, 中裂, 六方柱, 环带
Cms- 8	苏巴什II K- 5	蓝宝石	20.47	130.07	11.47	0.12260	1007.9	兰紫色, 透明, 直径 2 mm, 裂, 六方柱, 有环带
Cms- 9	海南省蓬莱	蓝宝石	272.5	5.52	46.57	0.55310	2671.4	深蓝色, 透明, 无包体, 无裂, 直径 2 mm
Cms- 10	海南省蓬	蓝宝石	500.8	0	7.993	0.41117	2174.0	蓝色, 透明, 轻裂, 直径 4 mm
Cms- 11	山东昌乐	蓝宝石 ^①	187.4	23.61	103.91	1.15507	3645.2	蓝绿黑色, 透明, 无裂, 直径 6 mm, 无包体

①两个分析结果的平均值, 其余为三个结果的平均值; 所有的测试均在 $\perp c$ 轴的切面上进行; 测试者: 中国地质科学院测试研究所安庆骥