

文章编号 1000-5013(2001) 03-0268-04

# 明溪蓝宝石改色机理探讨

张敬阳<sup>①</sup> 袁心强<sup>②</sup>

(<sup>①</sup> 华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011; <sup>②</sup> 中国地质大学珠宝学院, 武汉 430074)

**摘要** 利用顺磁共振谱、红外光谱和热谱等方法, 研究明溪蓝宝石的结构特性. 分析结果表明, Fe 主要以  $\text{Fe}^{3+}$  的形式存在,  $\text{Fe}^{3+}$  的 d-d 电子跃迁和  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , O-Fe 间电荷转移是致色的主要因素. 浓度差可以作为扩散动力, 高温可以加速扩散的实现.  $\text{OH}^-$  位于晶格中, H 的含量与蓝宝石蓝色有一定的正相关性. 在改色工艺中, 应注重控制  $\text{Fe}^{2+}$  的量和提高气氛中 H 的含量, 以促进蓝色致色因子的进一步形成, 去除杂色, 改善蓝宝石的颜色.

**关键词** 蓝宝石, 致色, 改色, 明溪

中图分类号 P 619. 28<sup>+</sup> 1. 04 : O 734 : O 766 文献标识码 A

明溪蓝宝石属典型的碱性玄武岩成因, 是我国的三大蓝宝石之一, 蕴藏丰富. 原矿具有粒大、裂少、质纯的特点, 不足之处就是色深、色不纯正. 有关明溪蓝宝石的研究报道较少. 本文对其致色、改色机理进行了探讨, 希望能对蓝宝石的改色研究提供帮助.

## 1 化学组成与颜色特征

### 1. 1 明溪蓝宝石的化学组成

表 1 为部分明溪蓝宝石采用 JXCA-733 探针仪的探针分析结果. 表中 FeO 为全铁. 结果表明, 蓝宝石次要成分为  $\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{TiO}_2$ , 质量分数( $w$ ) 小于 0. 02, 其中以 FeO 为主, 变化范围为 0. 006 7~0. 018 9 之间,  $\text{TiO}_2$  质量分数在 0. 000 1~0. 000 6 之间. 另外, 探针还测出有

表 1 明溪蓝宝石的探针分析结果

样号	颜色	$w \text{ Al}_2\text{O}_3$	$w \text{ SiO}_2$	$w \text{ Na}_2\text{O}$	$w \text{ K}_2\text{O}$	$w \text{ MgO}$	$w \text{ CaO}$	$w \text{ TiO}_2$	$w \text{ Cr}_2\text{O}_3$	$w \text{ MnO}$	$w \text{ FeO}$
1	深蓝	0. 978 4	0. 000 2	0	0	0. 000 1	0. 000 3	0. 000 6	0. 000 4	0. 000 5	0. 008 9
2	紫偏蓝	0. 983 9	0. 000 2	0	0	0. 000 3	0	0. 000 5	0	0	0. 010 7
3	蓝	0. 970 4	0. 000 2	0. 000 2	0. 000 1	0	0	0. 000 6	0	0. 000 3	0. 006 7
4	蓝绿	0. 977 0	0. 000 5	0	0. 000 3	0	0. 000 1	0. 000 3	0	0	0. 018 9
5	黄绿	0. 987 9	0. 000 6	0. 000 2	0	0. 000 2	0	0	0. 000 2	0	0. 013 2
6	黄偏绿	0. 987 9	0. 000 1	0	0	0	0. 000 4	0. 000 1	0	0. 000 1	0. 010 3

微量的  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

收稿日期 2001-01-17 作者简介 张敬阳(1968-), 男, 助理研究员

基金项目 福建省自然科学基金资助项目

1. 2 明溪蓝宝石的颜色特征

明溪蓝宝石的颜色主要为深蓝、蓝色、蓝绿色、黄绿色、黄色和褐色等, 且以蓝绿色和黄绿色为主. 各种颜色蓝宝石的比例, 大约为深蓝色 3%、蓝色 5%、蓝绿色 45%、黄绿色 40%、黄色 3%、其它颜色 4%. 蓝宝石中颜色分布不均匀. 蓝色的宝石中常见黄色的色带或色块, 二色性明显. 蓝色者垂直于 C 轴方向为蓝色, 而平行于 C 轴方向为绿色. 绿色者垂直于 C 轴为绿色, 而平行于 C 轴为黄色. 黄色蓝宝石的二色性不明显.

2 明溪蓝宝石致色机理

2. 1 明溪蓝宝石致色的主要因素

明溪蓝宝石顺磁共振谱(图 1), 总体上表现为  $\text{Fe}^{3+}$  的强共振吸收, 以及  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的相对较弱的共振吸收. 图中,  $\text{Fe}^{3+}$  的吸收强度是  $\text{Cr}^{3+}$  的吸收强度的 30 到 50 倍, 这与两者的含量比值相当. 由于吸收强度与离子浓度成正比, 所以明溪蓝宝石中 Fe 主要以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在,  $\text{Fe}^{2+}$  相对于  $\text{Fe}^{3+}$  是微量的( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \ll 0.5$ ). 这表明蓝宝石中有大量的  $\text{Fe}^{3+}$  取代  $\text{Al}^{3+}$  的位置.  $\text{Fe}^{3+}$  的 d-d 电子吸收一定能量的电磁辐射, 发生跃迁, 从而产生紫外-可见光吸收谱带, 其谱带 (nm) 有 380, 390, 450, 510, 570 和 810<sup>[1]</sup>. 最强的吸收谱带集中在紫色和蓝色光范围内, 使蓝宝石呈现浅黄色色调, 其色度的强弱与  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度大小有关. 在一定范围内,  $\text{Fe}^{3+}$  含量越高, 蓝宝石的黄色色调也越浓.  $\text{Fe}^{2+}$  在明溪蓝宝石中虽然是微量的, 但也可与  $\text{Ti}^{4+}$  形成足够多的离子对. 它们之间的电荷转移, 使蓝宝石呈蓝色. 所引起的光吸收中心位于光谱吸收曲线 570 nm 处<sup>[1]</sup>. O-Fe 电荷转移所诱生颜色的浓度, 决定于蓝宝石中 Fe 的含量. 随着 Fe 含量的增大, 蓝宝石颜色将越来越暗, 最后呈现黑色. 由于明溪蓝宝石中 Fe 含量很高, 导致大部分蓝宝石呈深颜色.

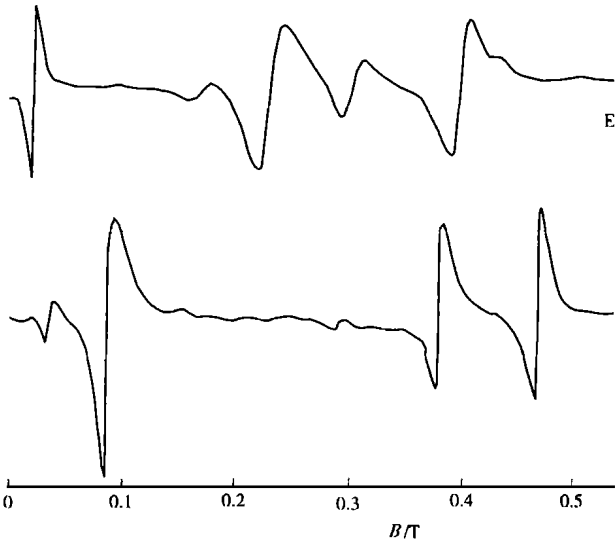


图 1 明溪蓝宝石顺磁共振谱

2. 2 明溪蓝宝石致色的次要因素

明溪蓝宝石中, 除了与  $\text{Ti}^{4+}$  相邻的  $\text{Fe}^{2+}$  以外, 取代  $\text{Al}^{3+}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  是极其微量的. 同样,  $\text{O}^{2-}$  空位的形成也是极其有限的. 因此色心对蓝宝石的呈色贡献甚微.

3 明溪蓝宝石改色机理分析

3. 1 热处理温度

不同质量的宝石, 因杂质含量不同, 热处理温度(θ)也不一样. 在某温度下保温一段时间,

增加着色离子  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  的配对数目, 从而加强对黄光的吸收, 使蓝宝石呈色更纯正. 同时, 在质点可以移动的温度下, 有些位错、空位会通过质点移动得以消除, 使晶体向最低的能量状态转化. 晶格中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子也会向晶体表面扩散, 这样就减少了晶体中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量, 削弱  $\text{Fe}^{3+}$  造成的颜色.

3.2 氧扩散和晶体内扩散的通道

蓝宝石晶体中有一定的氧分压, 这使得晶体中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  值保持一定. 当环境中氧分压与晶体内不一致时, 晶体与外界将发生氧扩散<sup>[3]</sup>. 当外界氧分压大于晶体内的氧分压时, 氧原子向晶体内扩散,  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ; 反之氧原子向外扩散,  $\text{Fe}^{3+}$  被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ . 温度越高, 晶体内外氧压力差越大, 氧扩散速度越大<sup>[4]</sup>. 对于晶格完好的理想晶体来说, 依靠氧扩散来改变晶体内的氧分压, 在实际中是行不通的. 实践中能实现蓝宝石的改色, 关键在于晶体内的一维及二维缺陷, 通过晶体内的这些“隧道”, 扩散作用的速度将大大提高. 而且, 这些缺陷往往是由蓝宝石晶体内的杂质阳离子诱发的, 所以有相当一部分杂质阳离子是沿着缺陷发育的. 可以说, 这部分杂质阳离子只是位于蓝宝石晶体的准晶格中, 要改变这部分阳离子所处环境的氧分压是完全可以实现的. 杂质原子与氧原子有相同的扩散机制, 因此杂质阳离子的外扩散也是可能的. 这给我们提供了从根本上为蓝宝石减色的可能性.

3.3  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的相对含量

EPR 谱分析表明, 明溪蓝宝石中 Fe 主要以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在,  $\text{Fe}^{2+}$  相对于  $\text{Fe}^{3+}$  是微量的. 因此, 在蓝宝石的改色工艺中, 不能只注重  $\text{Fe}^{2+}$  转变为  $\text{Fe}^{3+}$ . 那样, 会使本就不多的  $\text{Fe}^{2+}$  绝大部分转变为  $\text{Fe}^{3+}$ , 蓝色也就随之消失而使蓝宝石呈灰色.

3.4 H 的含量

明溪蓝宝石大部分单晶样品, 在  $3\,310\text{ cm}^{-1}$ ,  $3\,230\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  处出现吸收带(图2), 它们提供了晶体中有关  $\text{OH}^-$  振动的信息. 这些吸收带的强度与样品中 H 的含量有关, 蓝色蓝宝石的  $3\,310\text{ cm}^{-1}$  带吸收强度较黄色蓝宝石强, H 含量也较大. 图3是明溪蓝宝石的 TGA-DTA 热分析曲线. 图中, 蓝宝石在 500 和 590 处出现  $\text{OH}^-$  的吸热谷. 这表明  $\text{OH}^-$

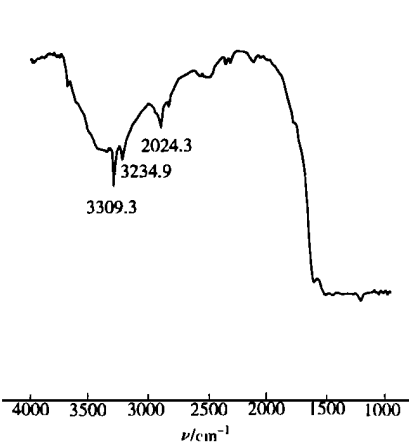


图2 明溪蓝宝石的红外吸收光谱

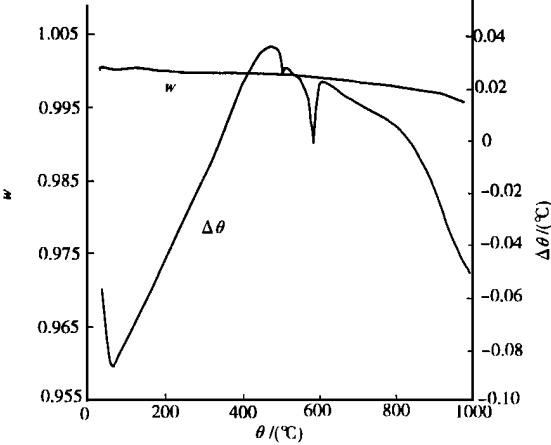


图3 明溪蓝宝石的TGA-DTA 曲线光谱

位于晶格中, 在蓝宝石中,  $\text{OH}^-$  对  $\text{Fe}^{2+}$  进入蓝宝石起了电价的补偿作用, 同时 H 的含量与蓝宝

石颜色具有一定的正相关性(其作用机理有待进一步的研究).在蓝宝石的改色实践中,应该提高气氛中H的含量,促进蓝色致色因子的进一步形成,以去除杂色,改善蓝宝石的颜色.

## 4 结论

(1)  $\text{Fe}^{3+}$  的 d-d 电子跃迁和  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 、O-Fe 间电荷转移,是明溪蓝宝石致色的主要因素. (2) Fe 主要以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在,  $\text{Fe}^{2+}$  相对于  $\text{Fe}^{3+}$  是微量的.在蓝宝石的改色工艺中,应注重控制  $\text{Fe}^{2+}$  的量,避免使大部分的  $\text{Fe}^{2+}$  转变为  $\text{Fe}^{3+}$ ,蓝色也就随之消失,而使宝石呈灰色. (3) 浓度差可以作为扩散动力,高温可以加速扩散的实现. (4)  $\text{OH}^-$  位于晶格中,对  $\text{Fe}^{2+}$  进入蓝宝石起了电价的补偿作用.同时,H的含量与蓝宝石蓝颜色具有一定的正相关性.在改色实践中,应该提高气氛中H的含量,以促进蓝色致色因子的进一步形成,去除杂色,改善蓝宝石的颜色.

## 参 考 文 献

- 1 马尔富宁 A C 著.矿物的谱学发光和辐射中心[M].蔡用成等译.重庆:重庆出版社,1984.56~58
- 2 Moon A R, Phillips M R. Defect clustering and color in Fe, Ti: $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Am. Ceram. Soc., 1994, 77 (2): 356~367
- 3 Nassau K. Gemstone enhancement[M]. London: Butterworths, 1984.43~45
- 4 石津和彦著.实用电子自旋共振简明教程[M].王者福等译.北京:科学出版社,1988.68~71

# An Inquiry into the Mechanism of the Colour Change of Sapphire Acquiring from Mingxi

Zhang Jingyang<sup>①</sup> Yuan Xinqiang<sup>②</sup>

(<sup>①</sup> College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

<sup>②</sup> College of Jewelry, Geological Univ. of China, 430074, Wuhan)

**Abstract** By using the methods of nuclear magnetic resonance spectrometry and infrared spectrum and thermography, the authors conduct a study on the structural behaviour of sapphire acquiring from Mingxi. As indicated by the results, Fe exists mainly in the form of  $\text{Fe}^{3+}$ , d-d electron transistion of  $\text{Fe}^{3+}$  and charge transfer between  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  and O-Fe are the main factors of colouration, concentration difference may serve as motive power of diffusion, and high temperature may accelerate the realization of diffusion.  $\text{OH}^-$  is located between lattice, the content of H is positively correlated with the blue colour of sapphire to a certain degree. In technology of colour change, attention should be paid to the control of  $\text{Fe}^{2+}$  amount and the enhancement of H content in the air, so as to promote further formation of blue coloration factor and to remove parti-colour and to improve the colour of sapphire.

**Keywords** sapphire, colouration, color-changing, Mingxi