

文章编号: 1000- 6524 (2002) 01- 0089- 04

山东蓝宝石的呈色机制及改色实验

李广慧, 韩 丽, 何 文

(山东轻工业学院, 山东 济南 250100)

摘 要: 利用穆斯堡尔谱分析结果以及前人光谱分析等资料, 从铁离子的价态入手, 重新确立了山东蓝宝石的呈色机制, 确定出致蓝因素与致黑因素。认为 Fe^{2+} 与 Ti^{4+} 对可见光 565 nm 的吸收是使蓝宝石产生美丽蓝色调的原因, 而 Fe^{3+} 对可见光 442 nm 的吸收是使蓝宝石呈黑色的原因, 并在此基础上进行了以消除 Fe^{3+} 、保障并增加 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 为宗旨的改色实验, 取得了较好的效果。

关键词: 山东蓝宝石; 穆斯堡尔谱; 呈色机制; 改色实验

中图分类号: P619.28⁺1; P579

文献标识码: A

Coloration mechanism and coloring experiments of sapphire from Shandong Province

LI Guang_hui, HAN Li and HE Wen

(Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China)

Abstract: Based on Mossbauer spectra and some related data, the authors have analyzed valence of Fe ion in sapphire and studied coloration mechanism of sapphire from Shandong Province. Absorption of visible light by $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ at 565 nm is the factor causing beautiful blue color, while black color results from Fe^{3+} absorbing visible light at 442 nm. Coloring experiments were carried out to remove Fe^{3+} as well as retain and add Fe^{2+} and Ti^{4+} , which prove to be successful.

Key words: sapphire from Shandong Province; Mossbauer spectra; coloration mechanism; coloring experiment

山东蓝宝石的颜色改善一直是业内人士所关注的难题, 近年来涌现出大量的理论成果, 但缺少行之有效的改色途径, 致使改色工作停滞不前。笔者获本院科研基金资助, 在众多前人资料的基础上, 重新审视山东蓝宝石的呈色机理, 并据此制定了以消除致黑因素—— Fe^{3+} 为宗旨的实验技术路线, 使山东蓝宝石的改色取得突破性进展。

收稿日期: 2001- 02- 23; 修订日期: 2001- 12- 11

作者简介: 李广慧(1968-), 男, 讲师, 从事成因矿物学研究。

1 山东蓝宝石中色素离子含量特征及铁离子价态的确定

山东蓝宝石的成分分析资料较多,除主要成分 Al_2O_3 外,次要成分有 Fe、Ti、Ca,还有微量的 Mn、Mg、Na、K、V 等,其中公认对颜色有影响的色素离子是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} (丁振华, 1993; 刘爱群, 1994; 曹荣龙等, 1997; 陈道前等, 1997)。

1.1 总铁及钛的丰度特征

山东蓝宝石样品中总铁含量很高,丁振华(1993)提供的电子探针数据,FeO 为 0.899% ~ 1.355%; 杜光庭(1993)报道的中子活化数据,Fe 为 0.723% ~ 1.522%,平均 1.02%。

钛是蓝色蓝宝石最重要的致色元素,但是,山东蓝宝石中钛的含量并不高,在 0.04% ~ 0.11% 之间(曹荣龙等, 1997)。同类型其他产地的蓝宝石具有类似的钛含量:福建为 0.048% ~ 0.07%,海南为 0.061% ~ 0.120%,江苏为 0.027% ~ 0.088%,澳大利亚为 0.05% ~ 0.12% (丁振华, 1993),说明钛在蓝宝石中的丰度限制在一个相当低的量上。

从上述总铁与钛含量极为悬殊的差别上,可以得到铁离子的价态信息。因为从类质同象的原理可知, Ti^{4+} 要取代 Al^{3+} 在蓝宝石中存在,必须有等量的 Fe^{2+} 同步取代两个 Al^{3+} ,以保持电荷平衡, Ti^{4+} 和 Fe^{2+} 的比例应接近 1:1,因此在全铁中占绝对优势的应该为 Fe^{3+} 。

1.2 山东蓝宝石的穆斯堡尔谱特征

为了准确查清铁离子的价态,笔者对山东蓝宝石进行了穆斯堡尔谱测试。穆斯堡尔谱是研究和确定铁离子价态最有效的方法(李哲等, 1996),即通过 γ 射线与矿物之间相互作用,测定晶体结构中的超精细变化,由同质异能位移等特征参数得出矿物中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的准确信息。测试中采用英国 OXFORD-MS-500 型穆斯堡尔谱仪,对经玛瑙乳钵粉碎的粉末样品进行了常温 300 K 的测试,并在计算机上采用 MSFON 程序进行拟合(图 1)。由图 1 可以看出,山东蓝宝石具一种典型的以 Fe^{3+} 占绝对优势的穆斯堡尔谱线,位置在 0.2~0.5 mm/s 的最强谱峰代表 Fe^{3+} 典型的同质异能位移的数值,并以四极矩分裂双线不明显为特征。 Fe^{2+} 的位置应在 1.8 mm/s 左右,但无谱峰显示,仅见略超出背景的微弱谱带,估测 Fe^{2+} 的量小于 Fe^{3+} 的 1/10,即 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} < 0.1$,可见山东蓝宝石中 Fe^{2+} 的量是很少的。

天然优质蓝宝石的 Fe/Ti 值基本上为一位数, Fe^{2+} 与 Ti^{4+} 的含量基本相匹配,保持在同一个量级上(Harder, 1969)。因此,有理由认为 Fe^{3+} 是使山东蓝宝石呈黑色调的元凶。

2 铁离子价态对山东蓝宝石颜色的影响

吸收光谱是研究宝石颜色和色调的重要谱学手段,能准确地测定被宝石选择性吸收的光的频率或波长,并清晰地显示其位置和强度。山东蓝宝石的吸收光谱特征文献中已有很多报道,将其与优质蓝宝石的谱线进行对比,可以看出不同价态铁离子对颜色的影响。

2.1 致蓝因素: Fe^{2+} - Ti^{4+} 离子对

天然优质浅蓝色蓝宝石的吸收谱线在可见光(400~700 nm)范围内仅有 565 nm 吸收峰,由 Ti^{4+} - Fe^{2+} 之间电子荷移跃迁引起,是平行 c 轴方向上刚玉晶体结构与致色离子 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 电子层构造相互影响的结果(Schmetzer *et al.*, 1980; 刘爱群, 1994; 张敬阳等, 2001)。565 nm 波长的橙黄色光波被吸收后,刚玉呈现蓝色的互补色,这就是蓝宝石顺 c 轴

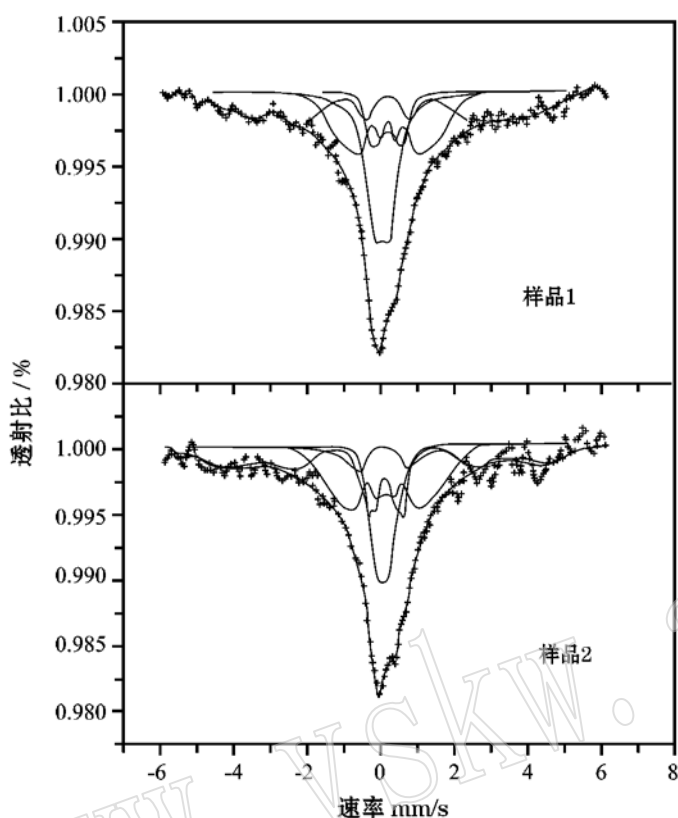


图1 山东蓝宝石的穆斯堡尔谱图

Fig. 1 Mossbauer spectra of sapphire from Shandong Province

观察时显示蓝色的原因,而且在蓝色光区域范围(440~490 nm)内还形成一个明显的蓝色光透光槽,保障了由 $Ti^{4+} - Fe^{2+}$ 所产生的蓝色光线以完全的强度透射过晶体,使优质蓝宝石显示出蔚蓝清澈的色调品质,因此可以认为 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 是产生优美蓝色调的原因。

2.2 致黑因素: Fe^{3+}

在山东蓝宝石的吸收光谱中,也可见到565 nm的吸收峰,但除此之外,还有较强的442 nm峰存在,这是山东蓝宝石所特有的(曹荣龙等,1997),是由 Fe^{3+} 的 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ 及 ${}^4E(G)$ 能级跃迁所至(Harder, 1969)。这一峰值接近于紫光的蓝色末端,吸收蓝紫色光线,大大影响了蓝光的透过率。众所周知,单色光的实际吸收效果如同对白光各种波长光线的普遍吸收,使色彩消失,呈现黑色,因此高浓度 Fe^{3+} 是导致山东蓝宝石产生黑色调的主要原因。

各种波长光线的普遍吸收,使色彩消失,呈现黑色,因此高浓度 Fe^{3+} 是导致山东蓝宝石产生黑色调的主要原因。

3 山东蓝宝石改色实验原理及初试结果

从以上论述可以看出,质优色美的蓝宝石在蓝光区有一个较好的透光槽,使得大部分蓝光透过,使宝石呈现优质纯正的蓝色。而山东蓝宝石在这一光区却有一个由 Fe^{3+} 引起的较强吸收峰,降低了蓝光的透过率。因此,消除 Fe^{3+} 、增加透光槽,是使山东蓝宝石颜色改善的关键所在,由此也可以确定改色实验研究的基本技术路线——降低 Fe^{3+} 浓度,提高并保证 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 的量,最大限度地减少致黑因素,增加致蓝因素,从而获得纯正的蓝色。

实验中采用了两种类型的高温加热设备(表1)。考虑到任何实验均不能改变蓝宝石中全铁的含量,所以在降低 Fe^{3+} 的同时,必然要产生较多的 Fe^{2+} ,这样一来,要求与 Fe^{2+} 相当的 Ti^{4+} 的量也应该相应的增加,才有利于 $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow 2Al^{3+}$ 的进行。因此,实验中使用还原炉气的同时,还使用了一些辅助性、营造气氛的保护性药剂。其他实验条件为:最高温度1350~1650℃,恒温时间几小时至数天不等,升、降温速率为2~5℃/min。

由于从根本上转变了原有的思路,变增加 Fe^{3+} 为降低 Fe^{3+} ,配合一定的辅助性试剂和

气氛控制,使长期停滞不前的改色实验有了突破性的进展,处理后的样品颜色均不同程度地获得了真正意义上的改善,即在颜色变浅、出现蓝色调的同时并没有出现以往常见的灰色调。

表 1 山东蓝宝石热处理实验设备一览表

Table 1 Equipment for heat treatment of sapphire from Shandong Province

高温炉	硅钼棒	控温器	热电偶
JGMT- 5/180 型升降式电阻炉	φ6U 型硅钼棒	ZK- 1 型	WRR- 120 型双铂铑热电偶
SX- 4- 10M 型箱式电阻炉	φ4.5 及 φ6U 型硅钼棒	ZWK 型	WRR- 120 型双铂铑热电偶

4 小 结

(1) 山东蓝宝石的颜色是由 Fe^{3+} 与 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 共同作用的结果, $Ti^{4+} - Fe^{2+}$ 以及它们对可见光 565nm 的吸收,是使蓝宝石产生美丽的蓝色调的原因;而由 Fe^{3+} 产生的 442 nm 的吸收是使蓝宝石呈黑色的元凶。

(2) 蓝宝石的改色应在保持并发扬致蓝因素、降低或消除致黑因素的前提下进行。

(3) 由于设备及资金等条件的限制,实验虽取得了初步成果,但样品出成率还比较低,恒温时间、辅助试剂配比等具体实验参数还有待于进一步完善。

References

- Cao Ronglong, Cao Shumin. 1997. The study of spectra of blueness and blackness in sapphire from Shandong[J]. The Science and Technology of Gem, 1: 42~ 45 (in Chinese).
- Chen Daoqian, Pan Zhaolu. 1997. EPR spectra of sapphires from Changle, Shandong[J]. Acta Mineralogica Sinica, 17(2): 215~ 219 (in Chinese with English abstract).
- Ding Zhenhua. 1993. On the mechanism of coloration of sapphire from Shandong Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 13(1): 46~ 61 (in Chinese with English abstract).
- Harder H. 1969. Farbgebende Spurenelemente in den natürlichen Korunden[J]. N. Jb. Miner. Abh., (2): 128~ 141.
- Li Zhe, Ying Yupu. 1996. Mossbauer Spectroscopy of Minerals[M]. Beijing: Science Publishing House (in Chinese).
- Liu Aiqun. 1994. The discussion on the mechanism of color changing of sapphire from Shandong[J]. China Gems & Jades, 12(2): 36~ 38 (in Chinese).
- Schmetzer K and Bank H. 1980. Explations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe- and Ti-containing corundum [J]. N. Tb. Miner. Abh., 139(2): 216~ 225.
- Zhang Jing_yang and Yuan Xin_qiang. 2001. Research on mineralogical characteristics and color_causing mechanism of sapphires from Mingxi, Fujian[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(2): 162~ 166 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹荣龙, 曹姝旻. 1997. 山东蓝宝石蓝黑色调的谱学研究[J]. 珠宝科技, 1: 42~ 45.
- 陈道前, 潘兆楹. 1997. 山东昌乐蓝宝石的 EPR 谱研究[J]. 矿物学报, 17(2): 215~ 219.
- 丁振华. 1993. 山东蓝宝石的呈色机制[J]. 矿物学报, 13(1): 46~ 61.
- 李 哲, 应育浦. 1996. 矿物穆斯堡尔谱学[M]. 北京: 科学出版社.
- 刘爱群. 1994. 山东蓝宝石改色机理探讨[J]. 中国宝玉石, 2: 36~ 38.
- 张敬阳, 袁心强. 2001. 福建明溪蓝宝石矿物学特征及致色机理探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 20(2): 162~ 166.