

文章编号: 1000- 6524(2001) 02- 0162- 05

福建明溪蓝宝石矿物学特征及致色机理探讨

张敬阳

袁心强

(华侨大学材料物理化学研究所, 福建 泉州 362011) (中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 利用颜色测量、顺磁共振谱、红外光谱和热谱等方法研究明溪蓝宝石的矿物学特征和结构特性。明溪蓝宝石色深, 蓝中带黄, 二色性强。分析表明 Fe 主要以 Fe^{3+} 形式存在, Fe^{3+} 的 d-d 电子跃迁和 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ 、O-Fe 间电荷转移是明溪蓝宝石致色的主要因素; H 含量对蓝色的形成有重要作用。

关键词: 蓝宝石; 矿物学特征; 致色机理; 福建明溪

中图分类号: P619. 28⁺ 1

文献标识码: A

蓝宝石是三大宝石之一, 由于其颜色纯正、清丽, 受到越来越多消费者的青睐。但许多产地的蓝宝石大多颜色偏深、不纯正, 以至价位低, 经济效益差。多年来, 有关人员在蓝宝石的热处理改色方面倾注了很多心血, 取得了一定的成果, 但改色效果仍很不理想。

明溪蓝宝石属典型的碱性玄武岩成因^[1], 是我国的三大蓝宝石之一, 蕴藏丰富(达 1 亿克拉以上)。明溪蓝宝石矿位于闽西北隆起和闽西南拗陷带的交界处, 周围出露的基底岩石为震旦—寒武纪变质火山岩、变质砂岩等, 其上为泥盆纪桃子坑组石英砾岩和林地组石英砾岩及石炭—二叠纪的石灰岩, 呈不整合覆盖。区内有松溪—明溪—长汀 NE 向大断裂通过, 在其与 NW 向断裂交汇处, 分布着新生代陆相超基性—基性火山活动产物。蓝宝石主要与晚第三纪佛昙群的火山角砾岩、玻基辉橄岩、橄榄玄武岩及第四纪的含深源包体火山岩、碱性玄武岩有关^[2]。蓝宝石主要赋存于近源现代山涧河谷小盆地的洪冲积以及有碱性玄武岩出露的残坡积物中, 特别富集在现代河床及阶地的砂砾岩层中, 并在有利地段形成工业矿体。与蓝宝石伴生的矿物主要有镁铝榴石、锆石、钛铁矿、辉石类、橄榄石、尖晶石、歪长石等。原矿具有粒大、裂少、质纯的特点, 其不足之处就是颜色深、不纯正。有关明溪蓝宝石的研究报道也甚少, 有人曾对其进行改色, 但没有成功^[1,2]。本文试图从矿物学特征上对蓝宝石致色机理进行探讨, 进而为改色提供理论依据。

1 矿物学特征

明溪蓝宝石晶体多呈桶状、浑圆粒状、碎片状, 少数呈明显的六方柱状、锥状。晶面常见斜纹和横纹, 蓝宝石表面有被熔蚀现象(有时可见三角形和六边形天然蚀象)及玻璃质的外壳被撞击和磨损的现象。少数晶体依(0001)成双晶, 双晶面平行(1011)。颗粒大小不等, 粒径小的不足 1mm, 一般为 4~ 12mm, 最大的可达 2~ 3cm。粒重一般为 8~ 20 克拉, 最重者

收稿日期: 2000- 10- 22; 修订日期: 2001- 02- 19

作者简介: 张敬阳(1968-), 男, 助理研究员, 从事无机非金属材料及其应用研究。

达 100 克拉以上。蓝宝石晶体呈玻璃光泽或金刚光泽, 透明或半透明, 以半透明为主, 无解理, 但因聚片双晶而产生平行于(0001)和 $\{10\bar{1}1\}$ 的开裂。密度为 $3.97 \sim 4.09 \text{ g/cm}^3$, 随 Cr 含量的增高而增大。摩氏硬度 8.7(从维氏硬度转化而来, 测试仪器及测试单位: HV-1000 显微硬度计, 华侨大学机电系)。

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, 以蓝绿色和黄绿色为主。颜色指数测定结果表明, 以蓝色为主者其主波长范围为 473~486 nm, 颜色三刺激值以 Z 值较大。颜色纯正者, 主波长值偏低, 色纯度较大, Z 值与 X、Y 值差别大; 颜色欠纯者, 主波长值偏高, 色纯度较小, Z 值与 X、Y 值接近。黄绿色宝石主波长值约 570 nm; 三刺激值以 Y 值较大。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, 常见黄色的色带或色块。二色性明显, 蓝色者 $\perp c$ 轴方向为蓝色, $\parallel c$ 轴方向为绿色; 绿色者 $\perp c$ 轴为绿色, $\parallel c$ 轴为黄色; 黄色蓝宝石的二色性不明显。

蓝宝石晶体中含有各种各样的杂质。其中最明显的是机械混入物, 包括其它矿物晶体小颗粒和非晶质的胶体、玻璃以及岩石碎屑等。另外还存在大量的包体, 粒径一般在 0.02 μm 左右, 但其总体积并不大, 一般不超过 1%。

表 1 按颜色由深到浅列出了部分明溪蓝宝石的探针分析结果(加速电压 10~30 kV, 样品电流 $2 \times 10^{-8} \text{ A}$, 束斑直径 50 μm)。结果表明, 蓝宝石次要成分为 $\text{SiO}_2 + \text{FeO}^* + \text{TiO}_2$, 含量 < 2%, 其中以 FeO^* 为主, 变化范围为 0.67%~1.89% 之间, TiO_2 含量在 0.01%~0.06% 之间。另外, 探针还测出有微量的 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MnO 和 Cr_2O_3 。

表 1 明溪蓝宝石的探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of sapphires from Mingxi

样号	颜色	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO^*	总计
		$w_B/\%$										
m1	深蓝	97.84	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.06	0.04	0.05	0.89	98.15
m2	紫偏蓝	98.39	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	1.07	99.56
m3	蓝	97.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.67	98.12
m4	蓝绿	97.70	0.05	0.00	0.03	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	1.89	99.80
m5	黄绿	98.79	0.06	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	1.32	100.22
m6	黄偏绿	98.79	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	1.03	99.90

注: FeO^* 表示全铁; 测试仪器: JXCA-733 探针仪; 测试者: 闽东南地质大队 刘连文

2 致色机理分析

2.1 Fe^{3+} 的 d-d 电子跃迁和 $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ 、O-Fe 间的电荷转移

明溪蓝宝石顺磁共振谱(图 1)中, 有四个基本的特征峰, 其中最主要的三个特征峰为畸变的八面体晶场中 Fe^{3+} 所致, 剩下的一个为畸变的八面体晶场中 Fe^{2+} 所致, 谱线中右侧的弱共振吸收为畸变的八面体晶场中 Cr^{3+} 所致, 其它的不明显且无规律的谱线可归结为其它种类微量杂质顺磁离子及位于一、二、三维缺陷中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 所致。谱线总体上表现为 Fe^{3+} 的强共振吸收和 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 相对较弱的共振吸收, 图谱中 Fe^{3+} 的吸收强度是 Cr^{3+} 的

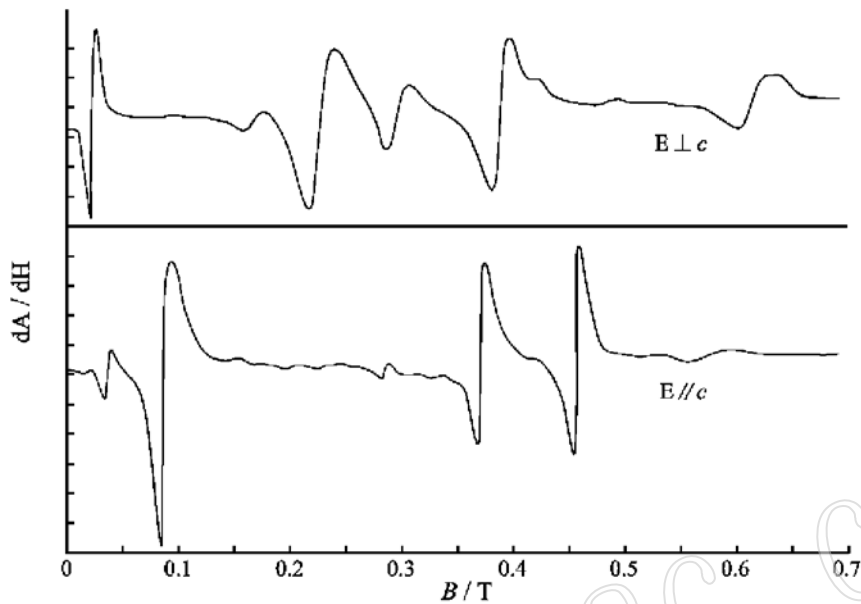


图1 明溪蓝宝石顺磁共振谱

Fig. 1 EPR spectra of sapphires from Mingxi
(测试仪器及测试单位: ER-200DSR型, 四川大学分析测试中心)

30~50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,所以笔者认为明溪蓝宝石中Fe主要以 Fe^{3+} 形式存在, Fe^{2+} 相对于 Fe^{3+} 是微量的。这表明蓝宝石中有大量的 Fe^{3+} 取代 Al^{3+} 的位置, 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,其谱带有380 390 450 510 570 810 $\text{nm}^{[3]}$,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 Fe^{3+} 的浓度大小有关。在一定范围内 Fe^{3+} 含量越高,蓝宝石的黄色色调也越浓。

Fe^{2+} 在明溪蓝宝石中虽然是微量的,但也可与 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。这从 Ti^{4+} 的离子数在不同颜色蓝宝石中的变化亦可得到验证。蓝宝石颜色从蓝色变化到黄绿色时, Ti^{4+} 的离子数呈下降趋势。 $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ 间的电荷转移引起的光的吸收中心位于光谱吸收曲线570 nm处。O-Fe电荷转移所诱生颜色的浓度取决于蓝宝石中Fe的含量。随着Fe含量的增高,蓝宝石颜色将越来越暗,最后呈现黑色^[4]。由于明溪蓝宝石中Fe含量很高,导致大部分蓝宝石呈深色。

2.2 H含量

在红外吸收光谱测试中发现,明溪蓝宝石大部分单晶样品在3 310 3 230和2 920 cm^{-1} 处出现吸收带(图2),提供了晶体中有关 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。如图所示,蓝宝石在500℃和590℃处出现 OH^- 的吸热谷,这表明 OH^- 位于晶格中。在蓝宝石中, OH^- 对 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。其作用机理有待进一步的研究。

2.3 色心

明溪蓝宝石中Fe主要以 Fe^{3+} 形式存在, Fe^{2+} 相对于 Fe^{3+} 是微量的, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 远小于

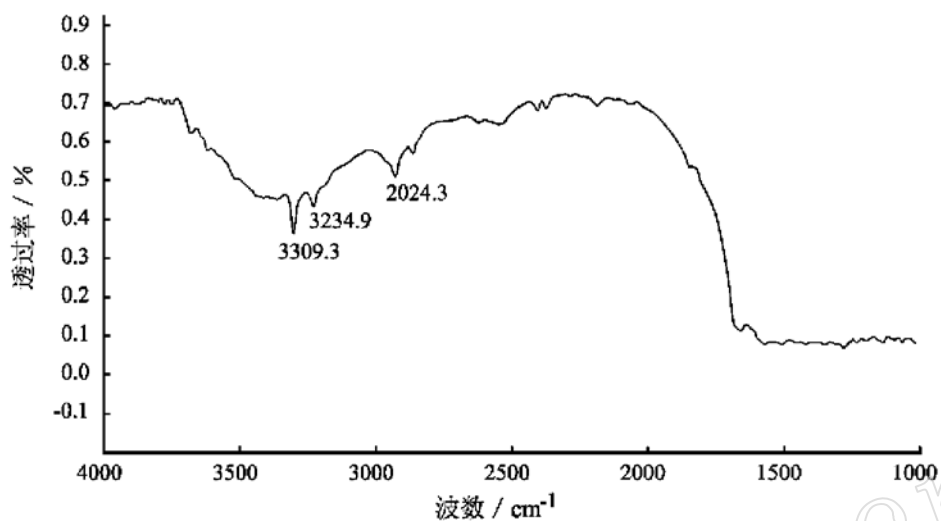


图2 明溪蓝宝石的红外吸收光谱

Fig. 2 IR spectra of sapphires from Mingxi

测试者: 华侨大学 张敬阳; 测试仪器: Fekin_Elmer 傅立叶红外光谱仪

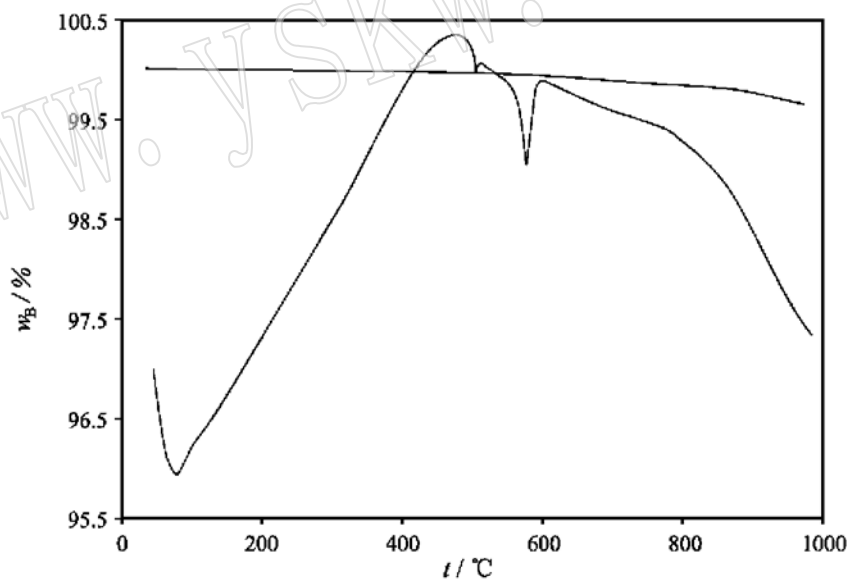


图3 明溪蓝宝石的TGA-DTA曲线

Fig. 3 TGA-DTA curves of sapphires from Mingxi

测试者: 华侨大学 兰心仁; 测试仪器: Universal V204 TA 热分析仪

0.5。而且 OH^- 位于晶格中, 对 Fe^{2+} 进入蓝宝石起了电价的补偿作用, 所以除了与 Ti^{4+} 相邻的 Fe^{2+} 以外, 取代 Al^{3+} 的 Fe^{2+} 是极其微量的, 同样 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。

2.4 包体对颜色的影响

扫描电镜和透射电镜研究结果表明,明溪蓝宝石晶体表面可见数量较多的包体,它们与刚玉分子属于不同的矿物相,只是以宏观的方式对晶体的颜色与透明度产生影响。

3 结 论

- (1) 明溪蓝宝石色深,蓝中带黄,二色性强;
- (2) Fe主要以 Fe^{3+} 形式存在, Fe^{3+} 的d-d电子跃迁和 $Fe^{2+} - Ti^{4+} - O - Fe$ 间电荷转移是明溪蓝宝石致色的主要因素;
- (3) H含量对蓝色的形成有重要作用,其作用机理有待进一步的研究;
- (4) 色心是致色的次要因素。

参考文献:

- [1] 张刚生. 浅谈我国蓝宝石的改色前景[J]. 珠宝科技, 1996, 4: 49~ 51.
- [2] 温德清, 彭明生. 明溪蓝宝石的量子矿物学研究及其颜色本质[J]. 福建地质, 1990, 9: 228~ 235.
- [3] 马尔富宁 A C. 矿物的谱学发光和辐射中心[M]. 蔡秀成, 阙学敏等译. 重庆出版社, 1984.
- [4] Nikolskaya L V and Terekhova V M. On the origin of natural sapphire color[J]. Phy. Chem. Mineral. 1978, (3): 213 ~ 224.
- [5] Moon A R and Phillips M R. Defect Clustering and color in Fe, Ti: α - Al_2O_3 [J]. J. Am. Ceram. Soc. 1994, 77(2): 356 ~ 367.
- [6] 石津和彦. 实用电子自旋共振简明教程[M]. 王者福, 穆运转译. 1988.

Research on Mineralogical Characteristics and Color_causing Mechanism of Sapphires from Mingxi, Fujian

ZHANG Jing_yang

(Institute of Material Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

YUAN Xin_qiang

(Gemmology Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Abstract: Sapphires from Mingxi were investigated by such means as chromatic measurement, EPR, IR and TGA- DTA. It has a dark color mixed with yellow color and strong dichroism. The spectra obtained show that Fe^{3+} is the main form of the Fe atoms, d-d leap of Fe^{3+} and charge transfer are the main factors causing the formation of colors. The content of H is an important factor in the formation of blue color.

Key words: sapphire; mineralogical characteristics; color_causing mechanism; Mingxi, Fujian