https://doi.org/10.12677/ag.2021.1112160

# 无色蓝宝石的宝石学特征研究

## 赵兵

桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林

收稿日期: 2021年11月25日; 录用日期: 2021年12月16日; 发布日期: 2021年12月23日

## 摘 要

蓝宝石的主要成分为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其作为世界五大名贵宝石之一,在世界上广受欢迎。文章主要是针对无色蓝 宝石的宝石学特征、优化处理进行讨论。首先阐述了近年来蓝宝石的宝石学特征、内部包体、优化处理 的研究现状以及研究背景,明确本次研究探讨的对象是无色蓝宝石的宝石学特征以及优化处理工艺(热处 理、表面扩散处理)。在查阅文献资料的基础上,通过常规的宝石学仪器对无色蓝宝石的宝石学基本参数 进行研究,结果表明无色蓝宝石与其他颜色的蓝宝石的宝石学参数无太大差别。通过红外光谱、紫外可 见光吸收光谱测试对无色蓝宝石的谱学特征进行研究,在综合分析前人结论的基础上,得出在测试条件 相同情况下,各种颜色的蓝宝石的红外反射谱吸收峰的位置大多相似,在400~500 cm-1都会存在若干个 吸收峰,在600 cm-1附近均会出现吸收峰;对比不同颜色的蓝宝石的紫外可见光吸收光谱,发现无色蓝 宝石在377 cm-1、387 cm-1、450 cm-1处有吸收峰,但是450 cm-1处吸收峰强度较小,可见该处吸收对 宝石颜色的影响较大。通过对无色蓝宝石的基本宝石学参数以及谱学特征的归纳总结,分析出无色蓝宝 石与其他色调的异同点,为之后的无色蓝宝石研究提供参考。

### 关键词

无色蓝宝石,宝石学特征,红外吸收光谱,紫外可见光吸收光

# Research on Gemological Characteristics of **Colorless Sapphire**

### **Bing Zhao**

Earth Sciences College, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: Nov. 25<sup>th</sup>, 2021; accepted: Dec. 16<sup>th</sup>, 2021; published: Dec. 23<sup>rd</sup>, 2021

#### **Abstract**

Sapphire is mainly composed of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sapphire is one of the world's five most precious stones and

文章引用: 赵兵. 无色蓝宝石的宝石学特征研究[J]. 地球科学前沿, 2021, 11(12): 1652-1661.

DOI: 10.12677/ag.2021.1112160

is very popular in the world. This paper mainly discusses the gemological characteristics and optimal treatment of colorless sapphire. Firstly, the gemological characteristics of sapphire, the research status and research background of internal inclusions and optimal treatment in recent years are described. It is clear that the object of this research is the gemological characteristics of colorless sapphire and the optimal treatment process (heat treatment, surface diffusion treatment). On the basis of literature review, the basic gemological parameters of colorless sapphire are studied by conventional gemological instruments. The results show that the gemological parameters of colorless sapphire are not much different from those of sapphire of other colors. The spectral characteristics of colorless sapphire are studied by infrared spectrum and ultraviolet-visible absorption spectrum. Based on the comprehensive analysis of previous conclusions, it is concluded that under the same testing conditions, the infrared reflection spectrum and absorption peak positions of sapphire of various colors are mostly similar. There are several absorption peaks in 400~500 cm<sup>-1</sup> and absorption peaks in the vicinity of 600 cm<sup>-1</sup>. Comparing the ultraviolet and visible light absorption spectra of sapphires with different colors, it is found that colorless sapphires have absorption peaks at 377 cm<sup>-1</sup>, 387 cm<sup>-1</sup> and 450 cm<sup>-1</sup>, but the intensity of absorption peaks at 450 cm<sup>-1</sup> is small, which shows that absorption at this place has a great influence on the color of the sapphire. Based on the summary of basic gemological parameters and spectral characteristics of colorless sapphire, the similarities and differences between colorless sapphire and other colors are analyzed, which can provide reference for the future research of colorless sapphire.

## **Keywords**

Colorless Sapphire, Gemological Characteristics, Infrared Absorption Spectrum, Ultraviolet-Visible Absorption Spectrum

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

## 1. 引言

蓝宝石与红宝石、钻石、金绿宝石、祖母绿一起被称为世界五大名贵宝石,具有极高的经济价值。蓝宝石的英文名是"Sapphire",是九月的生辰石,古波斯人相信蓝宝石反射的光彩使得天空呈现蔚蓝色,把它看作是忠诚与德高望重的象征。随着越来越多的蓝宝石的产地的发现,市场上可以看到来自许多国家不同地区的蓝宝石,像斯里兰卡的星光蓝宝石,克什米尔的"矢车菊"蓝宝石,都是因为其具有典型的产地特征而广为人知。除了斯里兰卡、印度的克什米尔之外,还有像中国的山东昌乐、澳大利亚的东部、缅甸、泰国、柬埔寨,都是市场上较为常见的蓝宝石产地。人们选购来自不同产地的蓝宝石,主要是出于对具有产地的一些特殊光学效应、颜色等的喜爱,如斯里兰卡的蓝宝石除了星光蓝宝石以外,还可能产出一种颜色为粉橙色的蓝宝石——"帕德玛"蓝宝石,"帕德玛"一词源自梵语 padmaraga,代表着莲花的颜色,从这我们可以看到人们对蓝宝石的喜爱程度。

蓝宝石是刚玉中除去以红色为主色调的其他颜色的品种,除了广受欢迎的蓝颜色之外,还有无色、黄色、绿色等,主要是因为内部杂质成分对光的选择性吸收的影响,蓝色的蓝宝石主要是因为内部的杂质离子  $Fe^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 可见光区的黄 - 红颜色的光吸收导致的,而无色蓝宝石是因为内部不含或者含有较少的致色离子,使得宝石不能够呈色,例如斯里兰卡的 Geudas-半透明的热乳白色蓝宝石,内部含有大量的 $TiO_2$  包体。无色的蓝宝石一般少见净度很高的,因此人们通常会采用一些优化处理方法,去改善无色蓝

宝石的净度及提高色级,呈现一些更受欢迎的色调,提高宝石的经济价值。常见的优化方法是热处理,使得宝石改色以及消除内部的一些包体,需要注意的是对温度及热处理过程中氛围的选择。常见的处理方法是表面扩散处理,是通过色素离子对宝石表面进行缓慢扩散,使得宝石呈现颜色。两种方法都是以研究蓝宝石的呈色原因为基础,对蓝宝石进行的改善,通过人工手段使得含有较少的致色离子的无色蓝宝石呈现更受欢迎的蓝色或者其他色调。

前人在天然无色蓝宝石宝石学特征、谱学特征、内部的包裹体方面都进行过一些研究,但目前国内外针对它的研究文献也非常少。

宝石学特征方面,巫翔等[1]通过对山东的褐色蓝宝石的折射率测量,发现,致色元素的种类与含量对晶格的影响不大,因此,无色蓝宝石的折射率与其他颜色品种的蓝宝石不会有太大的差异,变化范围较小。宋双等[2]在研究天然无色 - 浅色蓝宝石的过程中,选取了 5 颗合成无色蓝宝石作为研究对象,另选 3 颗天然浅色蓝宝石进行对比研究,结果表明二者的常规宝石学特征,难以区分。折射率、光性轴性等都在天然蓝宝石的数据范围内。但包裹体特征观察很有效,天然浅色者几乎都有晶体包裹体、愈合气液包裹体等,而合成无色蓝宝石几乎无任何包裹体。金英福等[3]选取 4 颗斯里兰卡 Geudas 样品与泰国产的天然蓝宝石 NS 度的无色蓝宝石 SCS (synthetic colorless sapphire)做了比较分析,结果表明,Geudas 中的致色物  $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 含量与合成蓝宝石中的含量相当。在 1600°人热处理时,宝石的颜色不发生变化,只是宝石内部不透明内含物得到生长。在 1800°个热处理时,宝石颜色由乳白色变成蓝色,同时具有内含物得到生长的特点。

在谱学特征方面,徐娅芬等[4]对该澳大利亚 15 颗蓝宝石样品进行红外光谱、拉曼光谱和紫外 - 可见光谱等现代测试手段分析测试,结果表明澳大利亚蓝宝石样品在指纹区可见主要在 630、519、490、454、436 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰,拉曼特征峰主要在 429、377、642、750 cm<sup>-1</sup> 处, Cr/Ga 比值小于 1 且 Fe/Ti 比值大部分介于 10~100,与刚玉的标准一致。

在内部的包裹体方面,Karl Schmetzer 等[5]对斯里兰卡的蓝宝石中的三相包体进行了研究,确定了三相包体中的固相的物质为硬水铝石,实验过程中运用到了电子纤维探针与 X-射线衍射微技术;王萍等[6]对中国山东昌乐的蓝宝石的内部包体进行了研究分析,除了发现蓝宝石常见的一些矿物包体,还发现了含有  $TaO_2$  的钾长石和普通辉石以及仔细研究了昌乐蓝宝石六方环状色带的颜色深浅的原因;徐娅芬等[4]对澳大利亚蓝宝石的内部包体进行了研究,测试得到内部的一些典型的岩浆岩型蓝宝石的特征包体,如硬水铝石、 $CO_2$ -H $_2$ O 气液两相包体以及被  $CO_2$  充填的负晶等,证实了所测样品的蓝宝石生长后期经历了热液交代作用。

综上所述,在已有的研究中针对天然无色蓝宝石的研究并不多,尤其是国外文献更是少之又少,由此可见对天然无色蓝宝石这类矿物的认知还有着很大的提升空间。故本文主要讨论天然无色蓝宝石的宝石学特征,包括成分的分析以及包裹体特征,对比其与蓝色蓝宝石的成分差异,列举出几种产地的特征包体,通过前人的研究,综合分析无色蓝宝石的特征,为之后的无色蓝宝石宝石学评价与研究提供一些参考。

## 2. 矿区地质概况

在太平洋的西部的边缘地带,蕴含有世界范围内最丰富的宝石级蓝宝石矿床,南从澳大利亚南部的亚塔斯马尼亚岛,途径东南亚、中国东部沿海地区,最北至远东的俄罗斯北部西伯利亚,在这个范围中,东南亚地区,是世界上较为优质的宝石级蓝宝石的产地(图 1)。

蓝宝石的矿床类型主要有岩浆岩型、气成热液型、接触变质型矿床以及砂矿。1) 岩浆岩型矿床: 有两种产出,一种是产出于(碱性)玄武岩中,在玄武岩熔岩被、岩颈中,似层状、透镜状,受火山结构控制,

刚玉宝石呈巨晶产出,矿区主要分布在中国的山东昌乐、澳大利亚的东部、越南南部等[7];其二,产在碱性-基性煌斑岩中的蓝宝石矿床,存在于石灰岩地层中,含矿煌斑岩呈岩墙状产出,受断裂构造控制,刚玉晶体以板状为主,主要的产地是美国蒙大拿州的约戈谷[8];2)气成热液型矿床,主要为产在花岗伟晶岩同白云质岩石接触带的蓝宝石矿床,常产出宝石级蓝宝石,典型的产地有印度的克什米尔、坦桑尼亚、斯里兰卡的部分矿点等[9];3)接触变质型矿床,产在正长岩与大理岩内接触带的蓝宝石矿床,常产出优质的蓝宝石,典型的矿区有斯里兰卡、坦桑尼亚的部分矿点以及中国吉林等[10]。

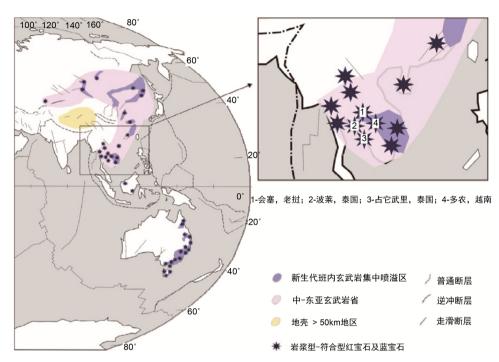


Figure 1. Schematic diagram of the production location of gem-grade corundum in eastern and central Asia 图 1. 亚洲东部及中部宝石级刚玉的产出位置示意图

中国山东昌乐处在鲁西地区的东北部边缘地带,前人野外实地考察时发现约有80余座各种规模的火山,全区玄武岩露出的面积约为400 km²,昌乐地区的地壳厚度约25~31 km。原生的蓝宝石矿床一般只赋存在玄武岩的某个特定层位[11]。根据前人的野外地质调查得出的结果,将矿区地层进行划分:表面为2m厚的含玄武岩砾石第四系风化黏土层;其下部为青灰色的气孔玄武岩层,层厚25m,而玄武岩常具有斑状构造,在22~25m层位的玄武岩中出现刚玉(红/蓝宝石),并且发现含有橄榄岩包体;位于层深27~31m处存在一道4m厚的含矿地层,层的顶部大约1m厚的区域未发现蓝宝石,为含有橄榄岩包体的玄武岩,往下3m中则具有蓝宝石的赋存,其存在于玄武质火山角砾岩中;在位于层深31~43m处有12m厚的具有斑状构造的青灰色气孔玄武岩层,其常常发生伊丁石化;在层深43~48m处为5m厚的浅灰色致密的块状玄武岩;51~55m处同样为青灰色的气孔状玄武岩;在层深为55~59m,蓝宝石再次出现于浅灰色杏状玄武岩层,该层中含幔源包体比较少;位于层深63m处,有一个厚度为4m的层为块状构造的含有橄榄岩包体的玄武岩,其中的橄榄岩已经被风化,而玄武岩中则会含有蓝宝石;在67m处,为含有蓝宝石的青灰色致密块状玄武岩,该层的玄武岩中含有少量的橄榄岩包体[12]。经过前人研究发现,方山的玄武岩中至少有四层含有刚玉,层之间间距不等,可有十几米至几十米,其中部分层位可进一步划分,分成若干小层。含矿层的厚度不是完全相同,小可有5~6m,大可至30cm,一般为水平层状延伸,在某个部位可能出现增厚或者发生尖灭[13]。

昌乐的方山,南北长约 2 km,东西宽约 1.1 km,海拔 250~300 m,它为一个丁字形的熔岩穹丘,出露岩石主要是新生界尧山组碧玄岩和碱性玄武岩,其上有大量的刚玉呈层状或者囊状富集,大多为褐色、蓝色的刚玉,与二辉橄榄岩包体及歪长石、普通辉石、尖晶石等幔源巨晶矿物紧密伴生。因此,山东昌乐蓝宝石,产出与于新生代的碱性玄武岩;因华北陆块经克拉通化之后,又经历了长期的演变,年轻的化学活动性强的岩石圈地幔逐渐取代的古老的难熔的岩石圈,使得岩石圈的厚度逐渐变薄,所以昌乐的蓝宝石属于新生代的基性岩浆岩[14]。

## 3. 无色蓝宝石的宝石学特征

蓝宝石为他色性宝石,是因为内部的一些杂质元素对光的选择性吸收,使得宝石产生不同的颜色,而无色、浅色的蓝宝石,因为蓝宝石中不含或含有较少的杂质元素 Fe、Ti,使得宝石呈现无色透明。"究打蓝宝石",是一种较为特殊的浑浊的,乳白色的蓝宝石,它产自斯里兰卡,通常也被人们称为"牛奶石"(图 2)。



**Figure 2.** Milk stone [3] **图 2.** 牛奶石[3]

无色蓝宝石的光泽与其他颜色的蓝宝石的光泽一样,一般经过良好的切工,会使宝石呈现玻璃至亮玻璃光泽;无色蓝宝石一般为透明至半透明,以透明与微透明常见,内部通常会因为含有一些包裹体导致透明度下降,内部非常纯净的无色蓝宝石比较少见。

在钠光下测得宝石的折射率为 1.762~1.770, 双折射率为 0.008。巫翔等[1]通过对山东的褐色蓝宝石的折射率测量,发现, 致色元素的种类与含量对晶格的影响不大, 因此, 无色蓝宝石的折射率与其他颜色品种的蓝宝石不会有太大的差异, 变化范围较小。

相对密度是指宝石的质量与同体积 4℃的水的质量的比值。宋双等[2]对无色-浅色的蓝宝石的相对密度进行测量,通过净水称重法,先测出样品在空气中的质量,后测量在水中的质量,经过多次计算,取平均值,得出无色蓝宝石的相对密度约为 3.99~4.06。

正交偏光镜转动宝石 360°, 无色蓝宝石呈现四明四暗的现象,在上下偏光片之间加上锥光镜观察宝石的干涉图,均由黑十字和围绕十字的多圈干涉色组成。考虑到可能受到光轴方向的影响,可能在某一个方向上出现全暗的现象。对于切磨成刻面的蓝宝石,因为要避免从台面上观察到多色性,光轴往往垂直于台面,因此在测试时不选择亭尖朝上作为观察的方向。

天然无色蓝宝石,在显微镜下,运用暗域观察,可见到黑色的矿物包体,愈合裂隙或者铁浸染的裂隙,以及一些无色透明的晶体包体。

通过对无色蓝宝石的常规宝石学特征的分析,对无色蓝宝石的特征总结如下(见表 1):

**Table 1.** Summary of basic gemological characteristics of colorless sapphires

 表 1. 无色蓝宝石的基本宝石学特征总结

名称	折射率、双折率	光泽	正交偏光镜下特征	显微镜下特征	相对密度
无色蓝宝石	1.762~1.770, 0.008	玻璃光泽—明 亮玻璃光泽	正交偏光下转动宝 石 360°,宝石呈现 四明四暗现象	暗域观察,可见到黑色的 矿物包体,愈合裂隙或者 铁浸染的裂隙,以及一些 无色透明的晶体包体	3.99~4.06

## 4. 无色蓝宝石的谱学特征

## 4.1. 红外光谱分析研究

### 4.1.1. 红外光谱的基本原理

在电磁波谱中,在介于可见光与微波之间的电磁辐射被人们称之为红外光,它的波长范围为  $0.75\sim1000~\mu m$ 。红外光谱波段按照波长又可以分为:远红外区(25 $\sim1000~\mu m$ )、中红外区(2.5 $\sim25~\mu m$ ),近红外区(0.78 $\sim2.5~\mu m$ ) [15] [16]。

波长连续的红外辐射透过样品时,某些波长的辐射被样品吸收,将透过样品的辐射波长分离,逐一测量并且记录透过率,便得到测试样品的红外吸收光谱。用来测量和记录该吸收光谱的仪器为红外光谱仪,又称红外分光光度计,目前较为通用的是第三代红外分光光度计,它运用了傅里叶变换技术和计算机技术[17]。测试的方式有反射法和直接透射法[18],反射法的测试范围为 400~2000 cm<sup>-1</sup>,分辨率均为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数均为 64 次;直接透射法的测试范围为 2000~4000 cm<sup>-1</sup>。

#### 4.1.2. 红外光谱分析

徐娅芬[4]对澳大利亚的蓝宝石样品进行了红外光谱的测试(图 3),通过反射法测得在 400~2000 cm<sup>-1</sup> 范围内存在五种振动模式,经过与 RRUFF 数据中刚玉的特征红外反射谱进行匹配,两者相符合,特征峰为 630 cm<sup>-1</sup>、519 cm<sup>-1</sup>、490 cm<sup>-1</sup>、454 cm<sup>-1</sup>、436 cm<sup>-1</sup>。2015 年宋双等[2]对天然的浅色蓝宝石进行了研究,运用红外光谱分析其谱学特征(图 4),实验的条件为: 电压 220V、扫描范围 400~2000 cm<sup>-1</sup>、频率为50 Hz、室温、反射法。测试的结果在 744 cm<sup>-1</sup> 附近出现 Al-O 振动的吸收峰、619 cm<sup>-1</sup> 附近出现吸收峰、400~500 cm<sup>-1</sup>之间出现若干个吸收峰。

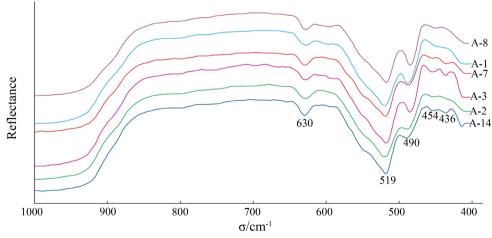


Figure 3. Infrared spectra of sapphires of different colors [4] 图 3. 不同颜色的蓝宝石的红外光谱图[4]

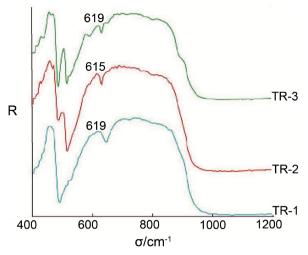


Figure 4. Infrared spectrum of colorless-light sapphire [2] 图 4. 无色 - 浅色蓝宝石的红外光谱图[2]

对比无色蓝宝石与其他颜色的蓝宝石的红外反射光谱,发现在 400~500 cm<sup>-1</sup>都会存在若干个吸收峰,在 600 cm<sup>-1</sup>附近均会出现吸收峰。得出,在测试条件相同情况下,各种颜色的蓝宝石的红外反射谱,吸收峰的位置大多相似。

## 4.2. 紫外可见吸收光谱

蓝宝石的紫外可将光吸收光谱可用于分析蓝宝石的致色原因,区分不同产地蓝宝石,对蓝宝石的鉴定及产地分析具有十分重要的意义。本节主要对蓝宝石的紫外-可见光吸收光谱进行分析。

### 4.2.1. 紫外可见吸收光谱基本原理

紫外可见光光谱是由于宝石中原子、离子、分子的价电子和分子轨道上的电子,在电磁辐射的作用下,在电子能级间的跃迁而产生的一种分子吸收光谱[19]。具有不同晶体结构的各种宝石,内部的杂质离子对光产生选择性吸收,按所吸收光的波长范围不同,分为紫外分光光度法和可见光分光光度法,合称紫外-可见光分光光度法[20]。

紫外可见光吸收光谱的测试方法有两种,一种是直接透射法,将样品放在样品台上,获得样品的吸收光谱,该测试方法为无损测试,但是测试的信息有限,收到宝石的透明度以及一些成品宝石的镶嵌方式的影响。另一种测试方法是反射法,利用紫外 - 可见光分光光度计的反射附件,解决在直接透射法中遇到的问题,从而拓展的紫外可见光吸收光谱的进一步应用[21] [22] [23]。

### 4.2.2. 紫外可见光吸收光谱分析

紫外可见光吸收光谱,可以对宝石的呈色机理进行分析,蓝宝石的颜色丰富,采用紫外可将光分光光度计对蓝宝石进行分析,了解蓝宝石的致色离子以及呈色的原因。徐娅芬[4]针对澳大利亚的一系列蓝宝石样品进行了紫光可见光吸收光谱的研究,探究其颜色成因(表 2)。测试结果中,当蓝宝石中的杂质致色离子为  $Fe^{3+}$ 离子时,所致的紫外可见光吸收带为 388nm 的窄峰、540~nm、700~nm 以及 1050~nm 的弱吸收宽带,产生的颜色有无色,对于  $Fe^{3+}$ 离子的致色,徐娅芬认为所有的样品都有不同程度的 377~nm、387~nm 和 450~nm 的吸收峰(图 5),通过计算得到,377nm 处的吸收峰是由  $Fe^{3+}$ 的  $^4A_l$   $\rightarrow ^4E (^4D)$  d 电子的跃迁产生的,387~nm 处的吸收峰是由于  $Fe^{3+}$ 离子的  $^6A_l$   $\rightarrow ^4T_2 (^4D)$  d 电子跃迁产生的,对颜色的影响较小,导致宝石呈无色或浅色[4]。

**Table 2.** Common absorption wavelengths and colors in sapphire **表 2.** 蓝宝石中常见的吸收光波长及颜色

致色离子/离子对	所致的紫外可见吸收峰/带	产生的颜色
Fe <sup>2+</sup> -Ti <sup>4+</sup> 离子对	以 560 nm 为中心的吸收带	蓝色
Mg <sup>2+</sup> -Ti <sup>4+</sup> 离子对	/	非常淡的淡黄色
Fe <sup>2+</sup> -Fe <sup>3+</sup> 离子对	以 890 nm 为中心的宽吸收带	灰蓝色
Fe <sup>3+</sup> -Fe <sup>3+</sup> 离子对	377 nm、450 nm 吸收峰	黄色
Fe <sup>3+</sup> 离子	388 nm 窄峰,540 nm、700 nm 和 1050 nm 弱而宽的吸收带	弱黄色或不致色
Mg <sup>2+</sup> 与氧空位(还原环境)	/	淡黄色
Mg <sup>2+</sup> 与诱导捕获空穴(氧化环境)	蓝区有强烈的吸收	强黄至橘黄色
$V^{3+}$	475 nm 吸收峰	暗蓝色或紫色
$Fe^{2+}$	/	不致色

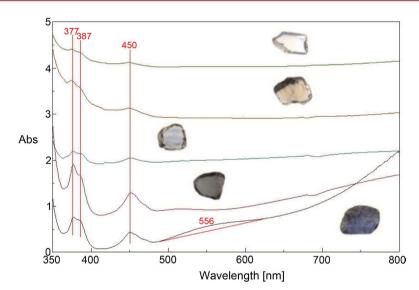


Figure 5. UV-Vis absorption spectra of sapphire with different tones [4] 图 5. 不同色调的蓝宝石的紫外可见光吸收光谱[4]

对比其他色调的蓝宝石的紫外可见光吸收光谱,发现共同点:在 377 cm $^{-1}$ 、387 cm $^{-1}$ 、450 cm $^{-1}$ 处均有吸收峰,但是强度不同。377 cm $^{-1}$ 、387 cm $^{-1}$ 的吸收峰,对颜色的影响较小(徐娅芬,2015),而 450 cm $^{-1}$ 处的吸收对颜色的影响比较大,由图 5 可知,无色的蓝宝石在 450 cm $^{-1}$ 处吸收较不明显。其他颜色较深的宝石,还存在着以 890 nm 为中心的 700~1100 nm 吸收宽带,主要是由于  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ 离子对之间的电荷转移产生的。因为能带理论的优先性, $Fe^{2+}$ 会与  $Ti^{4+}$ 优先组成离子对,再与  $Fe^{3+}$ 发生电荷转移形成离子对,产生以 890 nm 为中心的 700~1100 nm 吸收宽带。

由于蓝宝石为杂质元素致色,前人通过对其化学成分的研究,讨论蓝宝石的致色机理(表 3)。表中可见到不同颜色的蓝宝石内部化学元素含量的对比,研究认为,蓝宝石的致色主要由铁、钛两种杂质元素引起的,但是通过图表内容发现,不同颜色的蓝宝石的铁、钛含量没有很明显差别,因此认为,引起蓝宝石颜色多样化的原因,是铁、钛元素在蓝宝石内部的存在形式,主要是赋存状态、离子价态和离子浓度。然而

通过上文我们对无色以及其他颜色的紫外可见光光谱的对比分析,得出蓝宝石的致色主要是由于: 1) Fe<sup>3+</sup> 离子: 2) Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>离子对之间的电荷转移致色: 3) Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>之间的电荷转移, 以及它们的浓度的影响。

**Table 3.** Comparison table of chemical composition of sapphires of different colors in Penglai, Hainan 表 3. 海南蓬莱不同颜色的蓝宝石的化学成分对比表

元素颜色	深蓝	浅蓝	蓝绿	无色
$Al_2O_3$	97.71	98.05	97.94	98.51
$TiO_2$	0.08	0.079	0.063	0.12
Cr	0.002	0.001	0.001	0.002
Ni	0.0005	0.0009	0.0007	0.0005
Co	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
V	0.0006	0.0004	0.0005	0.0005
Sc	0.00049	0.00025	0.00029	0.00031
Ga	0.029	0.03	0.029	0.03
$SiO_2$	0.78	0.13	0.20	0.28
TFe	1.10	1.09	1.23	1.10
CaO	0.14	0.13	0.08	< 0.02
MgO	0.043	0.006	0.006	0.005
MnO	0.014	0.006	0.006	0.005
Zn	0.0079	< 0.002	< 0.002	0.0039
$Nb_2O_5$	0.074	0.034	0.030	0.0061
$Ta_2O_5$	0.009	0.007	0.005	0.0059
$\mathrm{H_2O}^+$	0.11	0.04	0.06	0
合计	100.10	99.61	99.65	100.08

(来源海南蓬莱蓝宝石勘察报告)。

### 5. 结论

本文在查阅文献资料的基础上,主要对无色蓝宝石的宝石学特征和优化处理方面的研究内容进行了 归纳和总结,得到的主要结论如下:

- 1) 无色蓝宝石的折射率为 Ne = 1.762~1.770, No = 1.770~1.778, 双折率为 0.008, 为一轴晶负光性, 相对密度为 3.99~4.06, 内部常常含有较为丰富的包裹体。斯里兰卡的无色蓝宝石, 内部含有大量的金红石针状包体, 降低了宝石的透明度。
- 2) 红外光谱分析表明,无色蓝宝石和其他颜色的蓝宝石均在  $400\sim500~\mathrm{cm}^{-1}$ 都会存在若干个吸收峰,在  $600~\mathrm{cm}^{-1}$ 附近均会出现吸收峰。
- 3) 紫外可见光吸收光谱分析表明,无色蓝宝石虽是较为纯净的  $Al_2O_3$ ,内部的杂质离子较少,但在紫外可见光 388 nm、540 nm、700 nm 以及 1050 nm 峰位仍然有相应的与  $Fe^{3+}$ 致色离子有关较弱吸收。通过与蓝色蓝宝石的呈色机理的对比分析,可以更好的解释蓝宝石的颜色成因。

## 参考文献

- [1] 巫翔, 周蜜. 山东褐色蓝宝石的宝石学特征[J]. 超硬材料工程, 2001(4): 31-33.
- [2] 宋双, 施光海, 李新岭, 等. 合成无色蓝宝石与天然浅色蓝宝石的初步对比[J]. 宝石和宝石学杂志, 2015, 17(2): 25-30.
- [3] 金英福. 斯里兰卡乳白色蓝宝石的热处理[J]. 矿物学报, 2015, 35(4): 550-554.
- [4] 徐娅芬, 狄敬如, 方菲. 澳大利亚蓝宝石的宝石学和谱学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2019, 21(2): 24-33.
- [5] Karl Schmetzer, Olaf Medenbach, 梅槿. 斯里兰卡蓝宝石中三相包裹体的成分分析[J]. 国外非金属矿与宝石, 1989(4): 40.
- [6] 王萍,李国昌. 山东蓝宝石的颜色, 品种及蓝色刚玉的改色技术实验[J]. 矿产综合利用, 1996(5): 36-40.
- [7] 王先政, 邰成彬. 红, 蓝宝石矿床成因——产状分类及我省主要宝石矿床地质特征[J]. 黑龙江地质, 1999, 10(4): 17-23
- [8] 石其光. 若干宝(玉)石矿床形成机制述评[J]. 地质与勘探, 1989, 25(8): 17-22.
- [9] 李东升,宁海波. 斯里兰卡蓝宝石和缅甸蓝宝石宝石学特征对比研究[J]. 珠宝科技, 2003, 15(2): 55-59.
- [10] 徐承泽, 王红玫, 李满环. 吉林桦甸辉发河蓝宝石产地特征[J]. 吉林地质, 2012, 31(4): 89-92.
- [11] 朱国伟, 孙健. 远古昌乐有火山盛产蓝宝石的昌乐火山口群[J]. 旅游世界, 2018(12): 45-47.
- [12] 邹进福, 袁奎荣. 山东昌乐新生代玄武岩中蓝宝石宝石学特征及在岩浆中保存条件的探讨[J]. 珠宝, 1991(1): 6-9.
- [13] 李建军,黄准,孔祥冰,等.山东昌乐深蓝色蓝宝石红外光谱特征及其宝石学意义分析[C]//中国国际珠宝首饰学术交流会.北京:国土资源部珠宝玉石首饰管理中心,2019:109-115.
- [14] 吴卉菊. 山东昌乐蓝宝石的主要特征研究[J]. 价值工程, 2013, 32(13): 309-310.
- [15] 汤德平. 福建明溪蓝宝石的红外光谱研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 385-388.
- [16] 李甜, 周二鹏, 于宏伟. 蓝宝石漫反射红外光谱的研究[J]. 煤炭与化工, 2018, 41(3): 9-15.
- [17] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [18] 黄红英, 尹齐和. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)的原理与应用进展[J]. 中山大学研究生学刊: 自然科学与医学版, 2011, 32(1): 20-31.
- [19] 杨如增,李敏捷,陈建.合成变石的宝石学特征及紫外-可见光吸收光谱分析[J].宝石和宝石学杂志,2007,9(4):7-10.
- [20] 陈超洋, 黄伟志, 邵天, 等. 特殊变色蓝宝石的紫外-可见光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(8): 2470-2473.
- [21] 剡晓旭, 罗洁. 近年来宝石颜色改善的热处理工艺综述[J]. 超硬材料工程, 2017, 29(2): 61-64.
- [22] 邱成君,王以群,黄月霞.马达加斯加低品质蓝宝石颜色成因及改善工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(10): 277-284.
- [23] 周旭. 山东蓝宝石的颜色成因及改善工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2013.