# 蓝宝石的吸收光谱及改色机理

孔　蓓　邹进福

（桂林工学院　541004）

摘　要　蓝宝石的吸收光谱是由 $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$晶体场谱, $Fe^{2+}-Ti^{4+}$, $Fe^{2+}-Fe^{3+}$荷移谱等组成。蓝宝石呈色是这些金属离子的 $d-d$ 电子跃迁和电荷转移等因素共同作用的结果。在高温条件下, 采用氧化或还原作用, 通过铁、钛等元素间的迁移, 达到使浅色蓝宝石变深, 深色变浅的目的, 从而使蓝宝石颜色得到改善。

关键词　蓝宝石; 吸收光谱; 改色; 机理

分类号　P619.281; P433.51

## 1　蓝宝石的吸收光谱特征及呈色机理

纯净的刚玉是无色透明的, 对光波无选择性的吸收, 表现在吸收光谱上其图谱光滑且近于平直, 无吸收峰或吸收带的存在。天然产出的刚玉一般都含有微量 Fe、Ti 等杂质元素, 这些杂质离子在刚玉中取代 $Al^{3+}$的位置, 在晶体结构中对光波进行选择性吸收并呈现相应的颜色。图 1 是具不同色调的蓝色蓝宝石样品的吸收光谱[1], 其特征如下:

(1)375nm、387nm 附近的吸收峰是由蓝宝石中存在的 $Fe^{3+}$产生的晶体场谱, 即 $6A_1 \rightarrow 4T_2$ 和 $6A_1 \rightarrow 4E(D)$跃迁, 这两个吸收峰在玄武岩浆成因的蓝宝石尤为明显、特征。

(2)450nm 附近的吸收峰也是蓝宝石中存在的 $Fe^{3+}$产生的晶体场谱, 即 $6A_1 \rightarrow 4A_1$ 和 $6A_1 \rightarrow 4E(G)$跃迁。

(3)500～1000nm 区的吸收为一吸收宽带, 这是由于电荷转移跃迁所致, 可分为 2 种情况: ①具两个吸收峰, 分别为 600nm 和 800nm 附近, 前者为 $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ 荷移谱, 使矿物染成蓝色; 后者 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 的荷移谱, $Fe^{2+}$ 的 $5T_2 \rightarrow 5E$ 跃迁在 800nm 附近也可产生吸收, 使矿物染成深蓝色或蓝绿色。②具一个吸收峰, 最大吸收位置 700nm 附近, 吸收强度随宝石成因不同而不同, 可能是 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$对间的电荷转移或 $Fe^{3+}$的 $d-d$ 能级跃迁。

(4)不同颜色蓝宝石中均存在 $Fe^{3+}$ 的吸收峰, 蓝宝石的颜色与 $Fe^{3+}$、$Fe^{2+}-Ti^{4+}$、$Fe^{2+}$、$Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 等吸收峰的相对强弱密切联系, $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 荷移跃迁是蓝宝石呈纯正蓝色的重要原因。

## 2　蓝宝石改色机制

目前, 蓝宝石改色主要采用热处理法, 其是通过加热使宝石内部所含着色离子的含量、价态发生变化, 或造成部分晶体结构缺陷而引起宝石的物理性质(颜色和透明度等)发生变化, 这种方法适用于由微量杂质元素和电荷转移引起颜色的宝石。蓝宝石热处理改色主要

1998 年 5 月 30 日收稿。

第一作者简介: 孔　蓓, 女, 1968 年生, 硕士, 讲师, 宝玉石学专业。

?1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

是将含铁和钛离子的无色或浅蓝色的刚玉颜色加深及将深蓝色刚玉变浅。实现这二个相反过程的理论基础是:铁和钛的电荷转移是引起刚玉宝石颜色的主要原理($Fe^{2+}+Ti^{4+}\rightarrow Fe^{3+}+Ti^{3+}$)。

在蓝宝石晶格中,$Fe^{2+}$替代$Al^{3+}$通常有2种形式:①$2Fe^{2+}\rightarrow 2Al^{3+}$形成一个氧空位;②$Fe^{2+}+Ti^{4+}\rightarrow 2Al^{3+}$。当结构中以$2Fe^{2+}\rightarrow 2Al^{3+}$的形式出现时,会使蓝宝石变成几乎无色或在浓度高一些的情况下呈略带一点绿色调,其组成为$(1-x)Al_2O_3+2xFeO\rightarrow Al_{2-2x}Fe_{2x}O_{3-x}$浅绿色,这是由Fe的晶体场效应决定的;当结构中以$Fe^{2+}+Ti^{4+}\rightarrow 2Al^{3+}$出现时,只有当铁和钛位于相邻的八面体位置时才能形成蓝色。氧化环境会使$Fe^{2+}$向$Fe^{3+}$转换($4Fe^{2+}+O_2\rightarrow 4Fe^{3+}+2O^{2-}$),并补充$Fe^{2+}$离子造成的氧空位,相当于$Al_2O_3$中存在$Fe_2O_3$杂质。这样不仅可以改变$Fe^{3+}$和$Fe^{2+}/Ti^{4+}$含量比值,使$Fe^{2+}/Ti^{4+}$呈现的蓝色更为纯正;而且,使$Fe^{2+}$跃迁产生的叠加在蓝宝石上的颜色削弱;然而,随着$Fe^{3+}$的比例增加热处理后黄色成分增加,形成黄与蓝色的混合色—黄绿色。

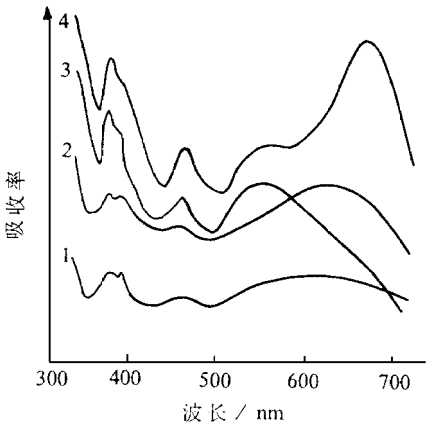



图1 蓝宝石的吸收光谱

Fig. 1 UV—VIS spectra of sapphires

1—浅蓝色(近无色)蓝宝石;2—浅蓝色蓝宝石;3—蓝色蓝宝石;4—深蓝色蓝宝石

(1)颜色加深。浅色或无色的含铁和钛的刚玉,铁一般呈二价形式存在,钛是以化合物$TiO_2$的形式存在($Ti^{4+}$没有颜色),要使颜色变深必须使$TiO_2$中的钛以离子形式存在在刚玉中,这就需要在还原环境下进行高温(1 500~1 900℃)热处理。图2是马达加斯加"Geuda"刚玉经热处理前后的吸收光谱。热处理前后光谱特征差异明显,热处理后$Fe^{2+}-Ti^{4+}$荷移谱得到加强,$Fe^{3+}$晶体场谱变弱。这种乳白至奶黄色的刚玉,经高温处理可以得到不同程度的蓝色,有的可以达到非常漂亮的蓝色。

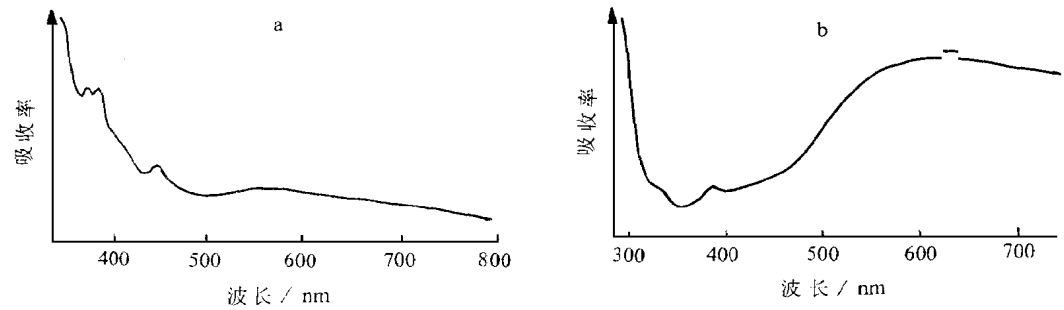



图2 马达加斯加奶黄色蓝宝石热处理前(a)后(b)的吸收光谱

Fig. 2 UV—VIS spectra of sapphires (Geuda—type) from Madogascar: (a) untreated sapphire; (b) heat—treated sapphire

(据 Lore Kietert et. al, 1996)

(2)深颜色变浅。主要是改变和调整形成蓝宝石深蓝色至黑蓝色的杂质元素含量的变

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

化。图3 是马达加斯加深色蓝宝石热处理前后吸收光谱。热处理后, $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 吸收带得到增强, 并在 800nm 处出现 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 的荷移谱。热处理后的蓝宝石呈微带绿色的蓝色蓝宝石。

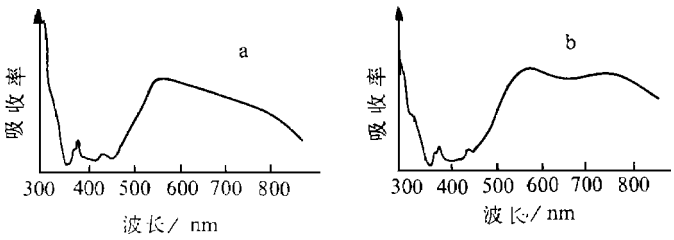



图 3　马达加斯加深色蓝宝石热处理前(a)后(b)的吸收光谱

Fig. 3　UV—VIS spectra of dark blue sapphires from Madagascar: (a) untreated sapphire; (b) heat—treated sapphire

蓝宝石改色是一个复杂过程。一方面, 要严格控制温度的变化, 温度过高, 有可能破坏宝石晶格; 过低, 达不到改变颜色的目的。另一方面, 须选择炉中合适的氧化或还原气氛。宝石热处理条件的拟定正确与否是改色成功的关键, 须反复实践, 不断摸索。

## 参　考　文　献

1　邹进福. 山东昌乐蓝宝石的谱学特征及呈色机理. 桂林工学院学报, 1995, 15(3): 252～256

2　Lore Kietert. Sapphires from Andranondambo area. Madagascar. J. Gemm. 1996, 25, 3

# ON ABSORPTION SPECTRUM AND COLORATION MECHANISM OF SAPPHIRE

Kong Bei　Zou Jinfu

(*Guilin Institute of Technology*)

**Abstract**　The absorption spectrogram of sapphire is composed of the spectrum of $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$ crystal field and $Fe^{2+}-Ti^{4+}$, $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ intervalence charge transfer process. The coloration of sapphire is caused as a result of the d—d electron transition and IVCT process. The mechanism of lightening darken the color for developing the quality of sapphire can be made by means of the migration of the element of iron and titanium under oxidation and reduction in high temperature.

**Key words**　sapphire; absorption spectrum; coloration; mechanism

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww