

## 铁和钛在山东昌乐深蓝色蓝宝石中的致色作用

韩孝朕<sup>1,2</sup>, 郭守国<sup>1</sup>, 康 燕<sup>3</sup>, 李永生<sup>4</sup>, 冯锡淇<sup>5</sup>

- (1. 华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237; 2. 上海建桥学院珠宝学院, 上海 201306;  
3. 华东理工大学分析测试中心, 上海 200237;  
4. 华东理工大学低维纳米材料化学实验室, 教育部超细材料重点实验室, 上海 200237;  
5. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 透明光功能无机材料重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 在测试了仅含有  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对的合成刚玉的光吸收谱的基础上, 对山东昌乐深蓝色蓝宝石的光吸收谱和偏振吸收谱进行测试, 在其光吸收谱中观察到了由  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对的价间电荷转移跃迁产生的位于近红外区的宽吸收带, 并对铁和钛在山东昌乐深蓝色蓝宝石中的致色作用进行了讨论。用山东昌乐深蓝色蓝宝石的光吸收谱证实了 1993 年 Fritsch 提出的“单独的  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对也可以使刚玉宝石呈现蓝色”的观点, 即  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对是天然蓝色蓝宝石除  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对之外的第 2 种呈色机制。

**关键词:** 蓝宝石; 呈色机制; 光吸收谱;  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对

中图分类号: P574.1+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2018)10-1483-06

网络出版时间: 2018-08-02



## Colorizing Role of Iron and Titanium in Dark Blue Sapphire from Changle, Shandong

HAN Xiaozhen<sup>1,2</sup>, GUO Shouguo<sup>1</sup>, KANG Yan<sup>3</sup>, LI Yongsheng<sup>4</sup>, FENG Xiqi<sup>5</sup>

- (1. Gemstone Testing Center, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China;  
2. Jewelry College, Shanghai Jianqiao University, Shanghai 201306, China;  
3. Research Center of Analysis and Test, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China;  
4. Lab of Low-Dimensional Materials Chemistry, School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;  
5. Key Laboratory of Transparent Opto-functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The optical absorption spectra of blue synthetic corundum with only  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  ion pair were determined. The optical absorption spectra and polarized absorption spectra of dark blue sapphire from Changle, Shandong, China, were analyzed. The wide intervalence charge transfer absorption band centered at 869 nm in the near infrared region of  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  ion pairs was examined. The colorizing role of iron and titanium in dark blue sapphire was discussed. Based on the optical absorption spectra of dark blue sapphire,  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  ion pair can also render a corundum gemstone blue. In addition to  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  ion pair,  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  ion pair is the second color mechanism of natural blue sapphire.

**Keywords:** sapphire; coloring mechanism; optical absorption spectrum;  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  ion pair

在矿物学上, 红宝石和蓝宝石同属于刚玉 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )。纯净的刚玉是无色的。众所周知, 过渡金属离子是刚玉最重要的致色因素, 它们进入刚玉

晶体取代  $\text{Al}^{3+}$ 而使刚玉呈现出不同的颜色。过渡金属离子对刚玉的致色作用有两种表现形式: 单个过渡金属离子的外层  $d$  电子跃迁产生的光吸收和离子

收稿日期: 2018-01-26。 修订日期: 2018-05-13。

第一作者: 韩孝朕(1986—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李永生(1972—), 男, 博士, 教授。

冯锡淇(1939—), 男, 研究员。

Received date: 2018-01-26. Revised date: 2018-05-13.

First author: HAN Xiaozhen (1986—), male, Doctoral candidate.

E-mail: hanxz@gench.edu.cn

Correspondent author: LI Yongsheng (1972—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yslie@ecust.edu.cn

FENG Xiqi (1939—), male, Professor.

E-mail: xqfeng@sunm.shnc.ac.cn

对的价间电荷转移产生的光吸收。对过渡金属离子  $d$  电子跃迁的致色作用很早就有较完整的论述<sup>[1–2]</sup>, 包括铬、铁、钛、钒等; 离子对又分为同核离子对和异核离子对, 而  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对是刚玉中极为重要的异核离子对, 也是刚玉中已知的唯一一类异核离子对, 其价间电荷转移跃迁(Intervalence charge transfer transition, IVCT)吸收是刚玉呈现蓝色的原因<sup>[3]</sup>。

很多山东昌乐蓝宝石在自然光下呈墨水似的深蓝色, 经济价值低且不受市场推崇, 但同时具有颗粒大、晶体完整性好等特点, 若颜色能得到合理改善其经济价值必有提升。因此, 自上世纪八九十年代起, 国内外众多学者已对山东昌乐蓝宝石的颜色成因进行研究<sup>[4–7]</sup>, 其中 377、387 和 451 nm 吸收峰分别归属于  $\text{Fe}^{3+}$  的  $d$  电子跃迁  ${}^6\text{A}_1\rightarrow{}^4\text{E}(\text{D})$ 、 ${}^6\text{A}_1\rightarrow{}^4\text{T}_2(\text{D})$  和  ${}^6\text{A}_1\rightarrow{}^4\text{A}^1\text{E}(\text{G})$ , 峰值位于 570 nm 和 700 nm 的吸收带归属于  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对的价间电荷转移跃迁。前人较笼统地把山东昌乐蓝宝石呈现为深蓝色归因于较高的铁含量和  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对的 IVCT 吸收, 而没有认识到  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对 IVCT 吸收对其颜色的重要影响。因此, 在此基础上对山东深蓝色蓝宝石的颜色改善效果不佳<sup>[6,8–13]</sup>。

本工作通过对大量宝石级山东昌乐深蓝色蓝宝石进行光吸收谱和偏振吸收谱的测试, 发现其宽吸收带的最高值在 580~860 nm 之间变化, 通过谱分解观察到了  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对的 IVCT 吸收, 认为  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对对山东昌乐深蓝色蓝宝石的颜色有极重要的贡献。同时在对元素和光吸收谱的分析基础上, 对山东昌乐深蓝色蓝宝石中铁和钛的含量、存在状态和致色作用等进行讨论, 并讨论了天然蓝色蓝宝石中可能存在的两种呈色机制。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

利用焰熔法生长了低浓度铁钛双掺且二者含量比例接近 1:1 的合成蓝色刚玉晶体。生长原料采用纯度为 99.999% 的三氧化二铝粉末、99.95% 的二氧化钛粉末和 99.95% 的三氧化二铁粉末。沿  $C$  轴切割

将合成蓝色刚玉制备成平面平行于  $C$  轴的薄片, 厚度约 2.0 mm。利用硅钼棒高温电炉对合成蓝色刚玉薄片进行 1 550 °C 和氧化气氛下的退火处理, 第 1 次和第 2 次各恒温 8 h, 停止加热后样品随炉冷却。深蓝色蓝宝石样品出自山东省昌乐市方山蓝宝石矿区, 由恒旺珠宝公司提供, 均为未经热处理的蓝宝石原石, 沿  $C$  轴切割制备成平面平行于  $C$  轴的薄片, 双面抛光, 厚度约 1.5 mm; 抛光后用稀盐酸浸泡蓝宝石薄片 24 h, 重复 2 次。

### 1.2 样品表征

元素分析由激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)测试, 激光剥蚀系统为美国 Resonetics 公司的 Resolution M50 深紫外 193 nm ArF 准分子激光剥蚀仪, ICP-MS 为 Agilent 7900 型, 每个样品选取 3 个点进行测试, 剥蚀束斑直径为 60  $\mu\text{m}$ , 信号采集时间共 60 s, 计算元素含量采用 3 点的平均值; 光吸收谱及偏振吸收谱是在室温下利用 Lambda 950 型紫外可见近红外分光光度计测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 刚玉中 $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 离子对的光吸收谱

$\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对是刚玉呈现蓝色的主要因素<sup>[4]</sup>。天然红蓝宝石常含有较多种类的元素, 其吸收光谱往往是各致色因素光吸收谱的叠加, 无法分析单一致色因素的具体致色作用。利用焰熔法生长低浓度铁钛双掺且铁钛含量比例接近 1:1 的蓝色刚玉晶体, 使本文有条件分析仅含  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对的合成蓝色刚玉的光吸收谱。元素分析见表 1, 因 LA-ICP-MS 并不能区分铁的价态, Fe 代表  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的总量。

图 1 为合成蓝色刚玉薄片在氧化退火前后的对比照片, 比例尺 1 小格=1 mm。合成蓝色刚玉氧化退火前的偏振吸收谱见图 2。在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体结构中, 在  $\perp c$  轴的方向上 Al—Al 键长为 0.279 nm, 而在  $\parallel c$  轴的方向上 Al—Al 键长为 0.252~0.257 nm。当  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  取代相邻八面体中的  $\text{Al}^{3+}$  后,  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子间距在  $\perp c$  的方向上略大于  $\parallel c$  的方向。因此, 当光的偏振方向垂直  $c$  轴( $E\perp c$ )时,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  价间电荷转移所需能量大, 产生 580 nm 处的强吸收

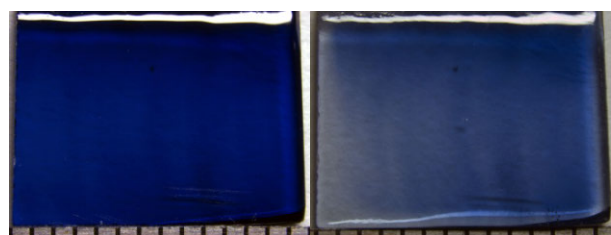
表 1 合成蓝色刚玉及山东深蓝色蓝宝石的元素分析

Table 1 Element analysis of synthetic blue corundum and dark blue sapphire from Changle, Shandong

w %

Sample		Fe	Ti	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga
Synthetic corundum		0.050 8	0.044 4			0.000 1	0	0.000 1		0.000 2
Shandong sapphire	Type-A	0.880 7	0.019 2	0.000 2	0.000 3					0.005 8
	Type-B	0.966 1	0.012 6	0.000 1	0.000 4					0.001 1

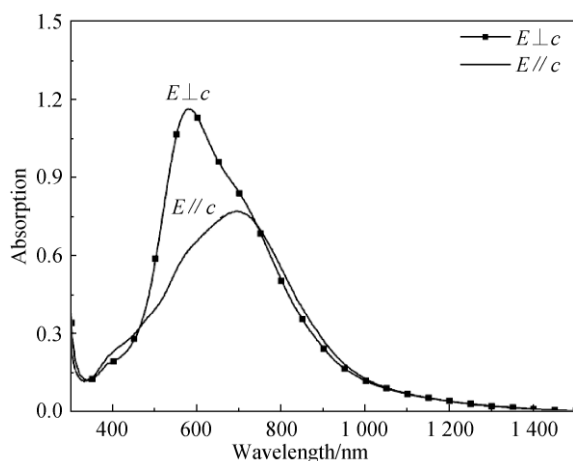
w is mass fraction.



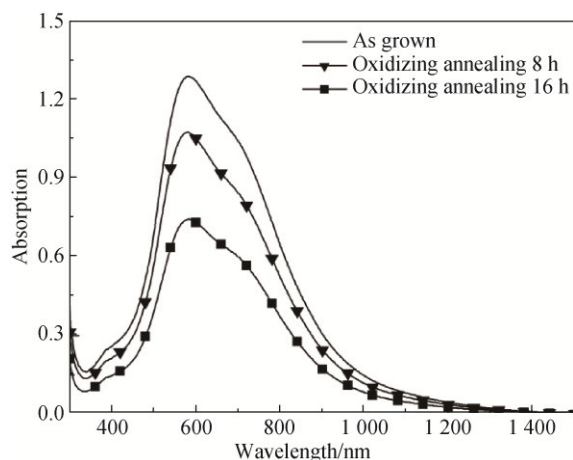
(a) As grown (b) After twice oxidizing annealing

图 1 合成蓝色刚玉

Fig. 1 Synthetic blue corundum



(a) Polarized absorption spectra



(b) Optical absorption spectra before and after oxidizing annealing

图 2 合成蓝色刚玉的吸收光谱

Fig. 2 Optical absorption spectra of synthetic blue corundum

带, 在  $E//c$  方向电荷转移所需能量略小, 产生 700 nm 处的强吸收带。

对图 2 中合成蓝色刚玉的光吸收谱分析: 由  $\text{Fe}^{3+}$  离子  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{D})$  产生的 387 nm 吸收峰<sup>[14]</sup>非常微弱和  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  的电荷转移产生的吸收延伸到 340 nm 处时已极弱<sup>[15]</sup>, 可推测合成蓝色刚玉中  $\text{Fe}^{3+}$  的含量很低; 绝大部分的铁以  $\text{Fe}^{2+}$  的形式与  $\text{Ti}^{4+}$  形

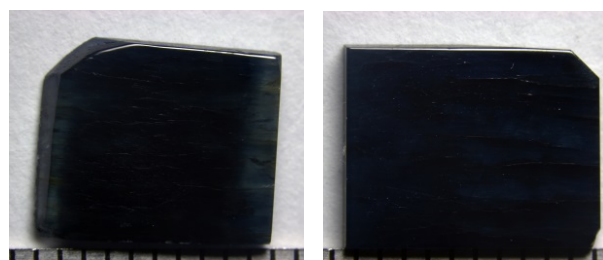
成  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  离子对, 产生 580 和 730 nm 吸收带<sup>[4]</sup>。对氧化退火前后的光吸收谱以及偏振吸收谱进行分析<sup>[16]</sup>, 均没有看到  $\text{Ti}^{3+}$  离子产生的 490 和 540 nm 吸收带<sup>[17]</sup>, 推测合成蓝色刚玉的钛主要以  $\text{Ti}^{4+}$  的形式存在, 且与  $\text{Fe}^{2+}$  离子形成  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  离子对。所以, 本文中合成蓝色刚玉在可见光区的吸收仅由  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  离子对贡献。因此, 约 0.044% 的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  已可使刚玉呈现出浓郁的蓝色。

对合成蓝色刚玉薄片进行两次高温氧化退火处理,  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  离子对吸收带的吸收强度下降幅度明显, 颜色明显变浅且内部出现了细微的白色雾状物, 推测主要原因是部分  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 同时可能因钛在刚玉中的固溶度很小, 在恒温及降温过程中部分  $\text{Ti}^{4+}$  离子以无定型的  $\text{TiO}_2$  析出, 导致  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  离子对的数量减少, 从而使刚玉的蓝色变淡。

## 2.2 山东昌乐深蓝色蓝宝石的光吸收谱

对山东昌乐深蓝色蓝宝石的薄片进行光吸收谱测试, 其光吸收谱主要分为两类: 一类是  $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$  离子对光吸收在呈色中的作用较大, 例如本文的吸收带峰值位于 696 nm 左右的样品, 记为 A 型; 一类是  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  离子对光吸收在呈色中的作用较大, 例如本文的吸收带峰值位于 780 nm 左右的样品, 记为 B 型。这两种类型的光吸收谱, 都由  $\text{Fe}^{3+}$  离子的  $d$  电子跃迁产生的吸收<sup>[15]</sup>: 归属于  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$  的 377 nm 吸收峰, 归属于  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{D})$  的 387 nm 吸收峰和归属于  ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1\text{E}(\text{G})$  的 451 nm 吸收峰。

对两类深蓝色蓝宝石进行元素分析, 见表 1, 都含有极高含量的铁和较低含量的钛。与天然优质蓝色蓝宝石和合成蓝色蓝宝石相比, 山东昌乐深蓝色蓝宝石中的铁、钛比例严重失衡, 而其它种类过渡金属元素的含量都非常低, 对颜色的影响可以忽略。



(a) Type A

(b) Type B

图 3 山东昌乐深蓝色蓝宝石

Fig. 3 Dark blue sapphire from Changle, Shandong

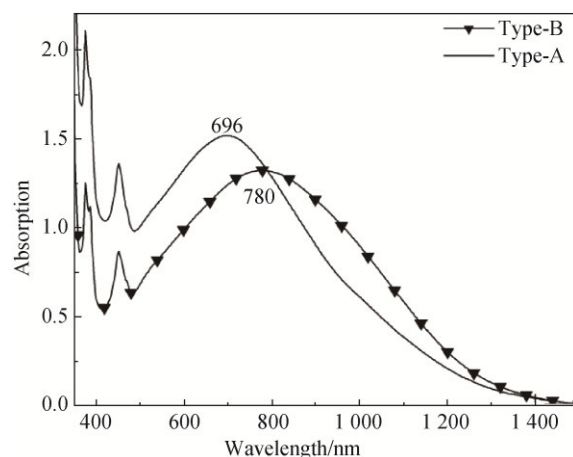
在两类蓝宝石的偏振吸收谱和拟合谱中, 都观

察到了 869 nm 吸收带。对于 869 nm 吸收带, 本研究认为是由  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  离子对的价间电荷转移跃迁产生。1971 年, Ferguson<sup>[18]</sup> 在 1 个单掺铁的合成刚玉晶体中观察到 1 个位于 ~890 nm 处宽的强吸收带, 并认为这是由  $\text{Fe}^{2+}$ -O- $\text{Fe}^{3+}$  产生的电荷转移吸收带。而由  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  离子对引起的 IVCT 吸收已在很多天然宝石和矿物中观察到, 例如红色和黑色的电气石<sup>[19]</sup>、蓝晶石<sup>[20]</sup>和海蓝宝石<sup>[21]</sup>等。此外, 1993 年 Fritsch 致信“Gems & Gemology”编辑部, 展示了二颗产自卢旺达的蓝灰色蓝宝石照片<sup>[22]</sup>。在它们的光吸收谱中, 与  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  对应的光吸收很弱, 对于呈色影响较小, 而其主吸收带峰值位于 ~890 nm, 强度高、半高宽大。Fritsch 博士认为这是第一次证明在没有  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  的天然刚玉宝石中,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  同样可以引起刚玉宝石的蓝色。显然, Fritsch 博士的观点, 如能得到证实, 天然蓝宝石就多了一种呈色机制。另外, Fritsch 博士的观点缺乏系统研究工作的支撑。近 30 年来, 不仅刚玉中  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  离子对更深入的研究工作几乎没有, 而且 Fritsch 博士的观点还曾受到质疑<sup>[23]</sup>。本研究在对山东昌乐深蓝色蓝宝石进行偏振吸收谱测试分析的同时, 还对其光吸收谱进行了谱分解, 观察到了具有高吸收强度、宽半高宽(表 2)和偏振性等性质的 869 nm 吸收带, 其特点与 Mattson<sup>[24]</sup>提出的离子对价间电荷转移跃迁吸收带的鉴别特点一致, 并且同时证实了 Fritsch 博士的上述观点。

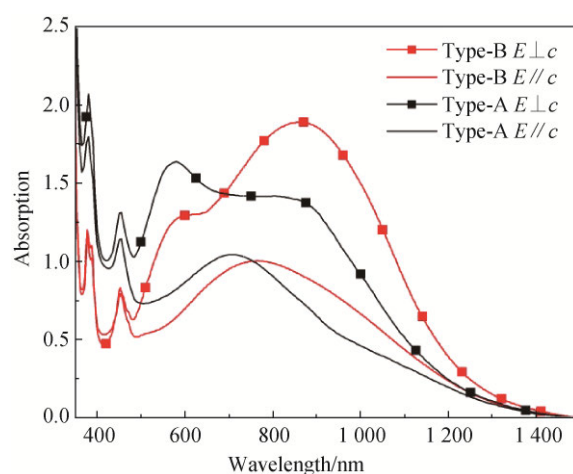
表 2 山东昌乐深蓝色蓝宝石拟合谱中各吸收带的半高宽  
Table 2 FWHM value of absorption bands in fitted spectra of dark blue sapphire from Changle, Shandong

	Type-A			Type-B		
Band/nm	570	730	869	570	730	869
FWHM/ $\text{cm}^{-1}$	12 058	4 144	6 097	11 086	3 929	6 950

在图 4 的偏振吸收谱中, 当  $E \perp C$  时, A 型蓝宝石 580 nm 吸收带的强度高于 869 nm 吸收带的强度, 即  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  的 IVCT 吸收强度高于  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  的 IVCT 吸收强度, 而 B 型蓝宝石 869 nm 吸收带的强度远高于 580 nm 吸收带的强度, 即  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  的 IVCT 吸收强度高于  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  的 IVCT 吸收强度<sup>[14,18,22]</sup>。在图 5 的拟合谱中,  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  的 IVCT 吸收强度的相对关系跟偏振谱中一致。所以, 在 A 型蓝宝石中  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  离子对对颜色的贡献大于  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  离子对, 而在 B 型蓝宝石中  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  离子对对颜色的贡献大于  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  离子对。



(a) Optical absorption



(b) Polarized absorption spectra

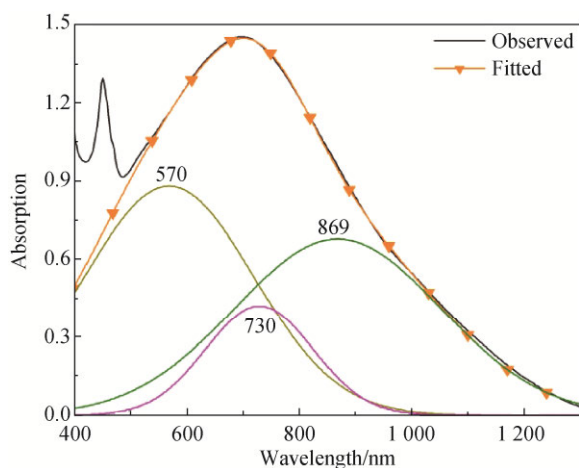
图 4 山东昌乐深蓝色蓝宝石的吸收光谱

Fig. 4 Optical absorption spectra of dark blue sapphire from Changle, Shandong

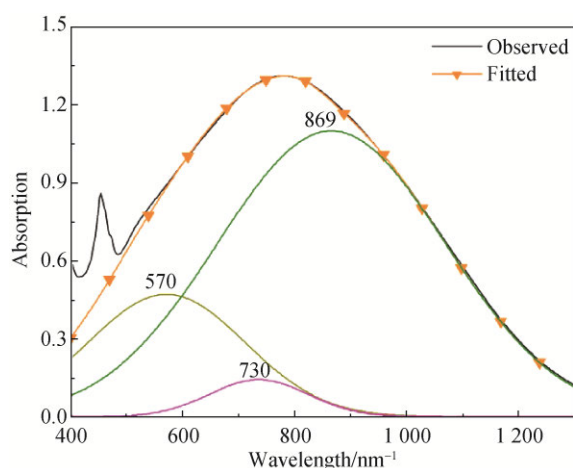
在刚玉中, 除金属离子-金属离子之间的电荷转移跃迁之外, 还有金属离子-氧离子之间的电荷转移跃迁<sup>[16]</sup>, 即一个电子从从氧离子的  $2p$  轨道转移至与之相邻的  $\text{Al}^{3+}$  位上的杂质离子的  $t_{2g}$  轨道, 所产生的吸收强度高、宽度大。山东昌乐深蓝色蓝宝石中, 铁的含量极高且  $\text{Fe}^{3+}$  离子的含量也很高,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  之间的电荷转移跃迁产生的吸收虽位于紫外区, 但已延伸至可见光区并吸收了较多的紫色光和蓝色光, 对样品呈现深蓝至蓝黑色有一定的贡献作用。

不论 A 型还是 B 型蓝宝石,  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  离子对的 869 nm 吸收带都对其颜色产生了重要作用。同时, 从光吸收谱的拟合谱可知, 当刚玉中仅有  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  离子对的 IVCT 吸收时, 刚玉也会呈现蓝色, 只是其色调可能与仅由  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  致色的蓝宝石的色调不同。





(a) Fitted spectra of type-A



(b) Fitted spectra of type-B

图 5 山东昌乐深蓝色蓝宝石人吸收光谱的拟合谱

Fig. 5 Fitted spectra of optical absorption spectra of dark blue sapphire from Changle, Shandong

### 2.3 铁和钛在山东昌乐深蓝色蓝宝石中的存在形式及呈色中的作用

在山东昌乐深蓝色蓝宝石中,铁的存在形式主要有 3 类,单独的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  和  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ ; 钛的存在形式主要有形成  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  的  $\text{Ti}^{4+}$  离子。铁和钛在山东昌乐深蓝色蓝宝石中的致色作用可以从以下几点理解:

1)  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  和  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  在可见光区的光吸收对山东昌乐蓝宝石的颜色起主要作用。当仅存在  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  时,吸收带最高值位于 580 nm 附近,对可见光区黄橙区的吸收最强、蓝紫区的吸收最弱,蓝宝石呈现出漂亮的蓝色;当仅有  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  时,产生以 869 nm 为中心的宽吸收带,随着吸收强度的增加向短波方向延伸至整个可见光区,在可见光区的吸

收为红区最强、紫区最弱,蓝宝石呈现出蓝色。山东昌乐深蓝色蓝宝石的光吸收谱主要是由  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  吸收带和  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  吸收带叠加形成,其吸收带的中心波长随  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  吸收带和  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  吸收带的强弱变化而变化,位于 580 和 869 nm 之间。文献[5-6]中 666 nm 吸收带也应由  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  吸收带和  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  吸收带叠加形成。

2) 随着单个离子状态的  $\text{Fe}^{3+}$  含量的增加,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  的电荷转移吸收延伸至可见光区,提高了蓝宝石在可见光区紫区和蓝区的吸收,削弱了蓝宝石的蓝色调,此时蓝宝石在可见光区蓝绿区的吸收最弱,从而带有一定的绿色调,例如本文的 A 型蓝宝石。

3) 钛在山东昌乐深蓝色蓝宝石中的含量很低,但与  $\text{Fe}^{2+}$  形成  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  的 IVCT 吸收是山东昌乐深蓝色蓝宝石颜色的重要组成部分,对其颜色同样有重要的影响。

## 3 结论

1) 铁和钛的共同作用是山东昌乐深蓝色蓝宝石的颜色成因:

a. 钛的含量虽然极低,但作用不可忽略。 $\text{Ti}^{4+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  形成  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对的 IVCT 吸收是山东昌乐深蓝色蓝宝石光吸收谱的重要组成部分。

b. 铁的含量很高,对山东昌乐深蓝色蓝宝石的颜色有多重影响作用。由  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  形成的同核离子对  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ , 以及由  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  形成的异核离子对  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ , 它们的 IVCT 吸收都对山东昌乐深蓝色蓝宝石的颜色有重要的影响。另外,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  的电荷转移吸收也会影响山东昌乐深蓝色蓝宝石的颜色。

2) 高含量单个离子状态的  $\text{Fe}^{3+}$  离子与  $\text{O}^{2-}$  离子间的电荷转移吸收延伸至可见光区并对蓝紫区产生的吸收, 以及  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对 869 nm 宽吸收带延伸至可见光区的强吸收, 是山东昌乐深蓝色蓝宝石呈现深蓝色的关键原因。

3) 证实了 Fritsch 博士的单独的  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  离子对也可以使刚玉宝石呈现为蓝色的观点, 这是除  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  离子对外天然蓝色蓝宝石的第 2 种呈色机制。

### 参考文献:

- [1] McClure D S. Optical Spectra of transition-metal ions in corundum[J]. J Chem Phys, 1962, 36(10): 2757-2779.

- [2] WEAKLIEM H A, MCCLURE D S. Symmetry of transition metal impurity sites in crystals as inferred from optical spectra[J]. *J Appl Phys*, 1962, 33(1): 347–354.
- [3] TOWNSEND M G. Visible charge transfer band in blue sapphire[J]. *Solid State Commun*, 1968, 6(2): 81–83.
- [4] 丁振华. 山东蓝宝石的呈色机制[J]. *矿物学报*, 1993, 13(1): 46–51.  
DING Zhenhua. *Acta Miner Sin (in Chinese)*, 1993, 13(1): 46–51.
- [5] 邹进福. 山东昌乐蓝宝石的谱学特征及呈色机理[J]. *桂林工学院学报*, 1995, 15(3): 252–256.  
ZOU Jinfu. *J Guilin Univ Technol (in Chinese)*, 1995, 15(3): 252–256.
- [6] 阮永丰, 窦映平, 李永庆, 等. 山东蓝宝石的色源和改色研究[J]. *硅酸盐学报*, 1996, 24(2): 203–208.  
RUAN Yongfeng, DOU Yingping, LI Yongqing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 1996, 24(2): 203–208.
- [7] 曹荣龙, 曹姝. 山东蓝宝石铁离子的价态及其对色调的影响[J]. *矿产与地质*, 1997(6): 413–422.  
CAO Ronglong, CAO Shu. *Miner Resour Geol (in Chinese)*, 1997(6): 413–422.
- [8] 郭涛, 邵洁涟, 颜慰萱. 山东昌乐蓝宝石的颜色成因与优化[J]. *矿物学报*, 1993, 13(3): 286–292.  
GUO Tao, SHAO Jielian, YAN Weixuan. *Acta Miner Sin (in Chinese)*, 1993, 13(3): 286–292.
- [9] 杨良锋. 山东蓝宝石(刚玉)热处理改善研究[J]. *地球学报: 中国地质科学院院报*, 1998, 19(1): 68–76.  
YANG Liangfeng. *Acta Geoscientica Sin (in Chinese)*, 1998, 19(1): 68–76.
- [10] 程佑法, 王继扬, 田亮光, 等. 离子注入技术在山东蓝宝石优化处理中的应用[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(6): 1472–1476.  
CHENG Youfa, WANG Jiyang, TIAN Liangguang, et al. *J Synth Cryst(in Chinese)*, 2009, 38(6): 1472–1476.
- [11] 郑郁竹, 赵昆渝, 唐雪莲, 等. 山东褐色蓝宝石的致色改色研究[J]. *昆明理工大学学报: 自然科学版*, 2015, 40(6): 13–19.  
ZHENG Yuzhu, ZHAO Kunyu, TANG Xuelian, et al. *J Kunming Univ: Sci Tech(in Chinese)*, 2015, 40(6): 13–19.
- [12] 刘雪婧, 宋晓淳, 李育洁. 山东蓝宝石中黑色调的去除[J]. *科技世界*, 2014, 36: 333.  
LIU Xuejing, SONG Xiaochun, LI Yujie. *Sci Tech Vision(in Chinese)*, 2014, 36: 333.
- [13] 周旭, 刘学良, 毛荐, 等. 蓝宝石的改善工艺[J]. *华东理工大学学报: 自然科学版*, 2013, 3: 296–300.  
ZHOU Xu, LIU Xueliang, MAO Jian, et al. *J East China Univ: Sci Tech(in Chinese)*, 2013, 3: 296–300.
- [14] LEHMANN G, HARDER H. optical spectra of di- and trivalent iron in corundum[J]. *Am Mineralogist*, 55(1970): 98–105.
- [15] TIPPINS H H. Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum[J]. *Phys Rev B*, 1970, 1(1): 126–135.
- [16] EIGENMANN K, GÜNTARD H H. Valence states, redox reactions and biparticle formation of Fe and Ti doped sapphire[J]. *Chem Phys Lett*, 1972, 13(1): 58–61.
- [17] YAMAGA M, YOSIDA T, HARA S, et al. Optical and electron spin resonance spectroscopy of  $Ti^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  in  $Al_2O_3$ [J]. *J Appl Phys*, 1994, 75(2): 1111–1117.
- [18] FERGUSON J, FIELDING P E. The origins of the colours of yellow, green and blue sapphires[J]. *Chem Phys Lett*, 1971, 10(3): 262–265.
- [19] MATTSON S M, ROSSMAN G R. Ferric iron in tourmaline[J]. *Phys Chem Miner*, 1984, 11(5): 225–234.
- [20] PARKIM K M, LOEFFLER B M, BURNS G R. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer[J]. *Phys Chem Miner*, 1977, 1(3): 301–311.
- [21] GOLDMAN D S, ROSSMAN G R, PARKIN K M. Channel constituents in beryl[J]. *Phys Chem Miner*, 1978, 3(3): 225–235.
- [22] FRITSCH E. Blue color in sapphire caused by  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  intervalence charge transfer[J]. *Gems Gemol*, 1993, 29(3): 151.
- [23] 吴瑞华, 刘琼林.  $Fe^{3+}$ 在蓝宝石中作用的研究[J]. *长春科技大学学报*, 2000, 30(1): 38–41.  
WU Ruihua, LIU Qionglin. *J Changchun Unive: Sci Tech(in Chinese)*, 2000, 30(1): 38–41.
- [24] MATTSON S M, ROSSMAN G R. Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals[J]. *Phys Chem Miner*, 1987, 14(1): 94–99.