

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

# Si<sup>4+</sup>及过渡金属离子在蓝宝石呈色中的作用

——数学分析法在离子致色研究中的应用

吴瑞华 朱凤福 白峰

中国地质大学珠宝学院, 北京, 100083

**内容提要** 理想晶体(包括蓝宝石)的颜色与占据其晶格的微量过渡金属元素的种类及含量有直接的关系。玄武岩产状的蓝宝石中含有多种微量元素,这些元素是蓝宝石致色的直接因素。本文通过研究发现,每种微量元素均对可见光的特定波段产生不同程度的吸收,其中,Fe<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>是使蓝宝石呈现蓝色的主要离子,Cr<sup>3+</sup>离子可使蓝宝石呈橙和绿色,Mn<sup>4+</sup>离子可使蓝宝石呈黄色,Co<sup>2+</sup>离子也可使蓝宝石呈蓝色。本文还做出了蓝宝石中每种微量元素对可见光的特征吸收图即波长-吸收系数图,与分子轨道理论值吻合,把蓝宝石中各离子对可见光的吸收位置和相对吸收强度统一起来。

**关键词** 蓝宝石 晶格 元素 波长-吸收系数图

目前发现的某些玄武岩中产出的蓝宝石颜色普遍较深,带有黑色调,大多不能作为宝石用,使其颜色变浅的研究是开发此类矿床亟待解决的问题。国内外许多学者都花费了大量的精力从事这项研究,然而对其黑色调产生原因的研究成为由深变浅的理论障碍。本文以山东玄武岩产状的蓝宝石为例(电子探针分析结果见表1),突破前人只研究宝石中含量较高的微量元素Fe和Ti对颜色的影响,采用数学分析的方法(徐振邦,1994),对蓝宝石中所含多种离子,包括人们认为与产生颜色无关的非过渡金属元素离子Si<sup>4+</sup>进行了系统的研究,探讨了蓝宝石中多种元素对可见光的吸收位置以及相对吸收强度,为蓝宝石颜色变浅的研究提供了理论依据。

## 1 方法简介

笔者针对山东蓝宝石含有多种过渡金属离子的特点,用数学分析方法找出各种过渡金属离子对山东蓝宝石颜色的影响,将颜色分析推向半定量一定的阶段,进而在理论上给予解释。

该分析法的理论依据是宝石在同一微区的可见光吸收率同离子浓度成正比。原理是以每一微区为基点,建立可见光吸收率与离子浓度(用重量百分含量来表示)的对应关系,得到一个数据组,由多个这样的数据组构成一个数据群,以此数据群为观察对

象,进行多元线性回归分析,得出观察对象的每一因子在特定波段上的吸收系数。以可见光波长为横坐标,以吸收系数为纵坐标,构成直角坐标系,将各波长对应的吸收系数连接起来,形成了每一因子的波长-吸收系数图,在该图上研究相应因子(此处为元素)对颜色的影响。

## 2 效果解释

作为示例,笔者仅将较重要的几个元素的波长-吸收系数图列举如下(图1),并对它们加以解释。

### 2.1 Fe

在探针分析结果中给出的是全铁含量,是FeO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的总量。在测试中同时测出二价、三价Fe含量是很困难的。但是,正如前人的研究,它们各自对蓝宝石的影响又很大。笔者用电价差法很粗略地将FeO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分开,并得出它们的波长-吸收系数图(图1a,b,c)。由图可以看出由于Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的各自作用,影响了相关系数,在全铁图(图1a)中,在400~580 nm范围内,混合相关系数变化不大,说明在这一段波长范围内,全铁对光基本上是均匀吸收的,而在600 nm处的低谷说明Fe元素基本不吸收这一波长。在大约620~700 nm范围内吸收系数随波长的增加而加大,说明Fe元素有吸收红光的趋势。图1b为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的波长-吸收系数图。表2列出了

收稿日期:2000-01-20;改回日期:2000-10-23;责任编辑:郝梓国。

作者简介:吴瑞华,女,1947年生。1983年获硕士学位,1994年获博士学位。现为中国地质大学(北京)珠宝学院教授,一直从事教学及宝石岩石矿物、材料结构性能等方面的研究。通讯地址:100083,北京海淀区学院路29号,中国地质大学(北京)材料科学系;电话:010-82323039。

表 1 昌乐蓝宝石电子探针化学成分(%)

Table 1 The compositions(%) of Shandong sapphire by electron microprobe(%)

|                                | C1     | C2     | C3-2  | C3-3   | C3-4   | C4     | C5    | C6-7   | C6-8   | C6-9   | C7-10 | C7-11 |
|--------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0.78   | 0.48   | 0.68  | 0.78   | 0.57   | 0.73   | 0.35  | 0.60   | 0.85   | 0.47   | 0.72  | 0.59  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.18   | 0.02   | 0.00  | 0.06   | 0.20   | 0.00   | 0.00  | 0.41   | 0.15   | 0.07   | 0.17  | 0.05  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 97.76  | 98.51  | 96.97 | 97.55  | 97.49  | 98.28  | 97.55 | 97.77  | 98.44  | 98.42  | 97.59 | 97.11 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.06   | 0.07   | 0.16  | 0.03   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.09   | 0.13   | 0.00   | 0.00  | 0.01  |
| TFe                            | 1.06   | 1.00   | 1.63  | 1.28   | 1.33   | 1.16   | 1.06  | 1.34   | 0.88   | 1.46   | 1.15  | 1.32  |
| MnO                            | 0.00   | 0.11   | 0.00  | 0.03   | 0.00   | 0.04   | 0.20  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| MgO                            | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| CaO                            | 0.00   | 0.08   | 0.01  | 0.02   | 0.03   | 0.08   | 0.10  | 0.00   | 0.05   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| CoO                            | 0.13   | 0.00   | 0.17  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.02  | 0.12   | 0.06   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| NiO                            | 0.00   | 0.18   | 0.00  | 0.13   | 0.34   | 0.03   | 0.06  | 0.34   | 0.24   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.02   | 0.03   | 0.03  | 0.03   | 0.07   | 0.00   | 0.02  | 0.02   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.06  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.02   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.02   | 0.00   | 0.00  | 0.07   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.19   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.17   | 0.05  | 0.04   | 0.00   | 0.03   | 0.20  | 0.00  |
| Total                          | 100.01 | 100.49 | 99.64 | 100.01 | 100.01 | 100.51 | 99.41 | 100.75 | 100.99 | 100.45 | 99.82 | 99.14 |

注:中国地质大学(北京)电子探针室,测试者:赵磊。

表 2 Fe<sup>3+</sup> 理论吸收位置和分析吸收位置的比较Table 2 The comparison of the positions of Fe<sup>3+</sup>'s absorption belt in theory and that in analysis

| 跃迁                                                                            | 理论位置<br>(cm <sup>-1</sup> /nm) | 图1b 中位置<br>波长(nm) | 理论数据来源        |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------|
| <sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> (C)                 | 14350/700                      | 700               | Gerhard, 1970 |
|                                                                               | 17600/600                      | 620               |               |
| <sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> A <sub>1</sub> , <sup>4</sup> E(C) | 22120/452                      | 420               | Donald, 1962  |
| <sup>6</sup> A <sub>1</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> (C)                 | 17200/581                      | 580               |               |
|                                                                               | 17800/562                      | 560               |               |

理论吸收带位置和在该图上位置的比较。

从表2可以看出,理论数据与处理结果很相符,说明尽管计算过程中产生了不可避免的误差,但Fe<sup>3+</sup>对可见光的吸收特性基本上与前人研究相符。

图1c为FeO的波长与吸收系数图。Nikorskaya等(1978)认为在可见光范围内Fe<sup>2+</sup>对光的吸收是Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>2+</sup>电子耦合实现的,位置在580 nm附近。Nassau(1984)认为,Fe<sup>2+</sup>在可见光范围内以Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>形式产生电子迁移对光吸收,位置也在580 nm附近。但在图1c中的580 nm处没有出现明显的高的相关吸收系数。Cerhard(1970)给出了Fe的一个在E⊥v方向可见光范围的吸收带,位置在164000 cm<sup>-1</sup>即610 nm附近,在图1c中的610 nm附近也存在一个明显的相关系数高出区,可能就是该带所引起。

总之,Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>的吸收是很复杂的,即可能有Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>2+</sup>的电子耦合,也可能有Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>的电荷转移。由于Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>的相对

含量无法精确的确定,因此很难将它们各自的吸收特性清楚地表现出来,但综合作用却有所体现。

## 2.2 Ti

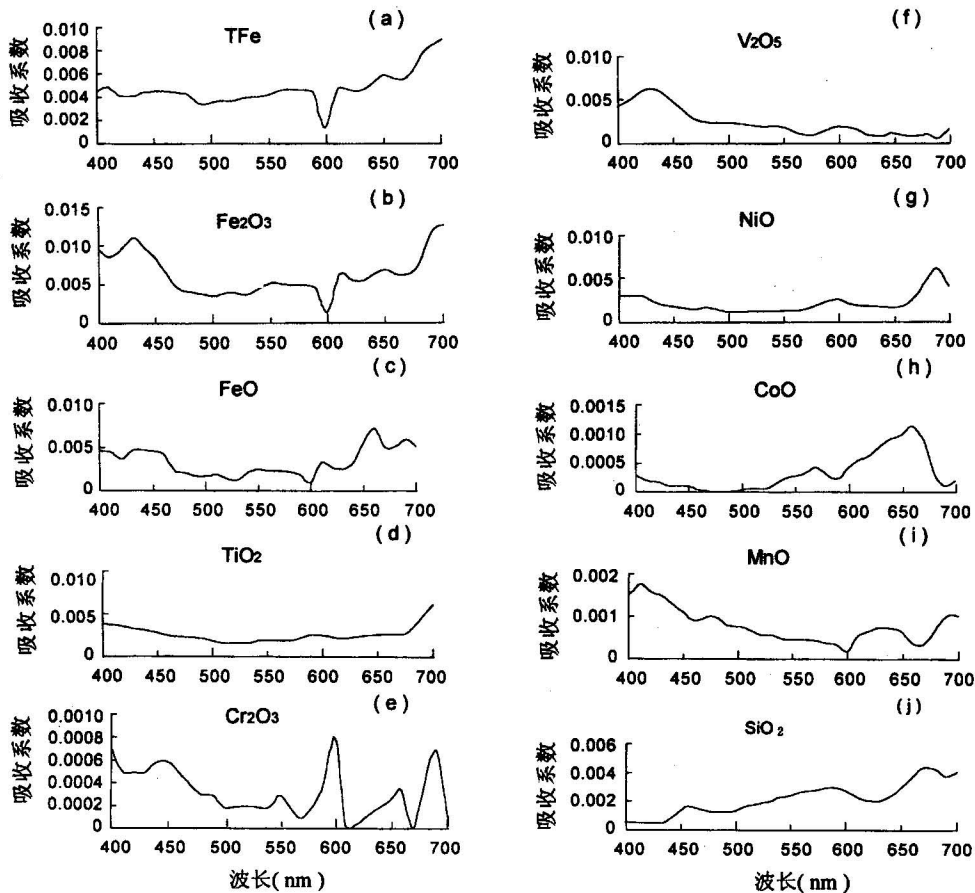
如图1d,传统理论(Townsend, 1968)认为Ti<sup>4+</sup>(3d)无d电子,因而它不产生晶体场光谱,在可见光区无吸收峰,但当它与其他低价过渡金属离子(如Fe<sup>2+</sup>)相邻时,可以产生吸收光谱,位置在580 nm左右。在图1d上仅600 nm处有一不很明显的吸收峰,可能与此有关。

在图1b中可以看到掺Ti合成刚玉的最大吸收峰位于500 nm左右,在加热后消失,Keig(1968)将其指派为Ti<sup>3+</sup>引起,发生Ti<sup>3+</sup>+O<sub>2</sub>→Ti<sup>4+</sup>的转变。图1d中500 nm左右无特异区,很可能是因为天然蓝宝石中Ti<sup>3+</sup>含量很低,同其他离子进行电荷转移的几率较小,由图2还可以看出,当Ti<sup>3+</sup>在氧化条件下基本上全转变为Ti<sup>4+</sup>后,掺Ti刚玉无明显吸收区,同图1d所反映的信息相同。

## 2.3 Cr

电子探针成分分析表明,Cr元素在山东蓝宝石中常有存在。虽然含量不高,但对蓝宝石的颜色影响很大,见图1e。

从表3可以看出理论计算出的峰位在图1e中均表现出来,并且很吻合,说明用这种方法计算出来的结果是可信赖的。在图1e中还有450 nm、600 nm两峰在理论上没有对应,但在由Cr致色的翡翠吸收光谱中,在450 nm处有一强的吸收带,在由Cr致色的祖母绿吸收光谱中600 nm处有一强吸收带(李兆聪, 1994),说明Cr可以在这两处产生电子跃

图 1 蓝宝石中  $\text{Si}^{4+}$  及过渡金属元素的波长-吸收系数图Fig. 1 The wavelength-absorption coefficient figures of  $\text{Si}^{4+}$  and the transition metal ions in sapphire

(a)—全铁的波长-吸收系数综合图; (b)— $\text{Fe}^{3+}$  的波长-吸收系数图; (c)— $\text{Fe}^{2+}$  的波长-吸收系数图; (d)—Ti 元素的波长-吸收系数图; (e)—Cr 元素的波长-吸收系数图; (f)—V 元素的波长-吸收系数图; (g)—镍元素的波长-吸收系数图; (h)—Co 元素的波长-吸收系数图; (i)—Mn 元素的波长-吸收系数图; (j)— $\text{Si}^{4+}$  的波长-吸收系数图

(a)—The wavelength-absorption coefficient figures of all iron ions; (b)—the wavelength-absorption coefficient figures of  $\text{Fe}^{3+}$ ; (c)—the wavelength-absorption coefficient figures of  $\text{Fe}^{2+}$ ; (d)—the wavelength-absorption coefficient figures of  $\text{Ti}^{4+}$ ; (e)—the wavelength-absorption coefficient figures of  $\text{Cr}^{3+}$ ; (f)—the wavelength-absorption coefficient figures of vanadium ions; (g)—the wavelength-absorption coefficient figures of nickel ions; (h)—the wavelength-absorption coefficient figures of cobalt ions; (i)—the wavelength-absorption coefficient figures of manganese ions; (j)—the wavelength-absorption coefficient figures of  $\text{Si}^{4+}$

表 3  $\text{Cr}^{3+}$  理论吸收带位置与分析吸收带位置的比较Table 3 Comparison of the positions of  $\text{Cr}^{3+}$ 's absorption belt in theory and that in analysis

| 跃迁                                          | 理论吸收位置<br>( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ ) | 图1e 中的<br>对应位置<br>波长 (nm) | 理论资料<br>来源             |
|---------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|------------------------|
| ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$   | 14417.7/694                              | 690                       | Sugano et al.,<br>1958 |
| ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ | 15050/665                                | 665                       |                        |
| ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ | 21000/476                                | 480                       | Nelson et al.,<br>1965 |
| ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ | 18000/556                                | 550                       |                        |
| ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ | 25000/400                                | 400                       |                        |

迁。在蓝宝石可见光吸收光谱中,这两吸收峰的存在

也是有可能的。

## 2.4 V

V 作为一种过渡金属元素,在蓝宝石晶体中可以为  $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  存在,而电子探针分析结果均为  $\text{V}^{5+}$ ,当  $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$  转化为  $\text{V}^{5+}$  时,相对重量百分比不可避免地产生一些误差。笔者没有查到有关  $\text{V}_2\text{O}_5$  在蓝宝石中有关的文献,仅收集到  $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$  的一些资料。笔者处理后得出的波长-相关吸收系数图见图 1f。

从表4可以看出理论跃迁和在图1f 中的 V 元素的表现有较大出入,这很可能是由 V 离子具有多种

变价造成的。其最大相关系数同 Fe 相近,可见,V 元素和 Fe 一样对蓝宝石的颜色起着重要的作用。在图 1f 中,V 主要表现出对紫外光吸收强烈。

## 2.5 Ni

镍在蓝宝石中可以有  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  价态存在。电子探针分析结果全部以  $\text{NiO}$  的形式给出,同时还表明不少蓝宝石中含有 Ni。

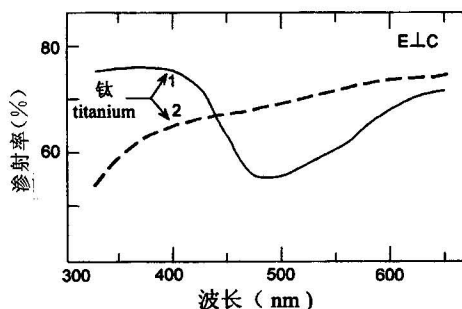


图 2 在空气中加热到 1500°C 掺 Ti 刚玉的颜色变化(据 Keig, 1968)

Fig. 2 Effect of heat treatment at 1500°C in air, on aluminum oxide doped with titanium (After Keig, 1968)  
1—加热前; 2—加热 5 天后  
1—Before heat treatment; 2—after 5 days heat treatment

表 4 V 离子理论吸收位置与分析吸收位置的比较

Table 4 The comparison of the positions of vanadium ion's absorption in theory and that in analysis

| 离子              | 跃迁                                                                         | 理论位置<br>( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ ) | 图 1f 中的位置<br>波长(nm) | 资料来源         |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|--------------|
| $\text{V}^{2+}$ | $2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$                                     | 11472/698                              | 710                 | Slurge, 1963 |
|                 | ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$                                | 15200/658                              | 650                 |              |
|                 | ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$                                | 17447/573                              | 无对应                 |              |
|                 | ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$                                | 21425/467                              | 无对应                 |              |
| $\text{V}^{3+}$ | ${}^3\text{T}_1\text{t}^2\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_{2\text{et}}$ | 17420/580                              | 无对应                 | Donald, 1962 |
|                 | ${}^3\text{T}_1\text{t}^2\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{et}}$ | 14930/400                              | 430                 |              |

笔者没有查到关于  $\text{Ni}^{2+}$  在刚玉晶体中的作用的有关文献。Ds. McClure (1962) 在文章中给出了  $\text{Ni}^{3+}$  在可见光范围内平行 C 轴方向上的吸收光谱吸收峰的位置。主要有 611 nm 和 563 nm 两处。但在 Ni 的波长-吸收系数图(图 1h)上,在 600 nm 可能与 611 nm 的吸收峰相对应,而 563 nm 在图 1h 上没有明显的表现。再者在图 1h 上显示出 Ni 对 420 nm、685 nm 两处有较强的吸收,而以往理论没有指出。从相

关吸收系数来看,最高可达 0.08,表明 Ni 在蓝宝石中对颜色有很大的影响。

## 2.6 Co

Co 可以有正三价,正二价两种价态。电子探针分析结果表明部分蓝宝石含有 Co,分析结果全部以  $\text{CoO}$  形式给出。在图 3 中可以看到单独掺 Co 的合成蓝宝石在  $\perp C$  方向的透射率有这样的特征:在 420 nm、530~570 nm、660 nm 处透射率均最低,说明在这些地方吸收率均最高。经过长时间的高温氧化处理,530~570 nm 吸收峰消失,很可能该峰是由  $\text{Co}^{2+}$  造成,发生了  $4\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Co}^{3+} + 2[\text{O}^{2-}]$  的反应过程。在 Co 的波长-相关吸收系数图(图 1i)上我们可以看到 420 nm、570 nm、660 nm 等处吸收系数均相对突出,所反应出的内容和单独掺 Co 合成刚玉的吸收特征很相符。从图 1i 中可以看出  $\text{CoO}$  在蓝宝石之中对红、橙光吸收强烈,虽然有时在天然蓝宝石中含量低,吸收系数相对较小,但对颜色的影响很大。

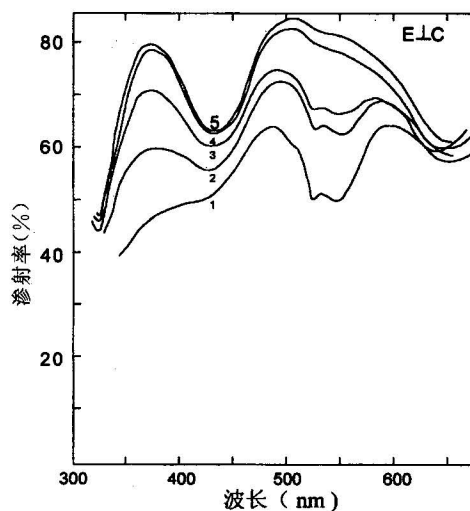


图 3 在空气中加热到 1500°C 后掺 Co 刚玉颜色的变化

Fig. 3 Transition spectrum of cobalt in aluminum oxide after heat treatment at 1500°C in air

1—加热前; 2—加热 1 h; 3—加热 2 h;  
4—加热 3 h; 5—加热 24 h 和 5 d 后  
1—As grown; 2—after 1 hour; 3—after 2 hour;  
4—after 3 hour; 5—after 24 hours and 5 days heat treatment

## 2.7 Mn

在蓝宝石中 Mn 有正二价、正三价、正四价 3 种价态。电子探针分析表明,部分蓝宝石含 Mn,并几乎所有橙色、黄色蓝宝石均含有 Mn。电子探针分析

结果全部以 MnO 的形式给出。笔者将收集到的 Mn 离子的可能跃迁和理论吸收位置与在图 1g 上的表现列于表 5。由表 5 可以看出 Mn<sup>4+</sup> 的电子跃迁同图 1g 的对应表现符合的很好,也很显著,但 Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 的跃迁虽在图 1g 中有所反映并对应较好,但并不显著,可能是因为在蓝宝石中 Mn 主要是以 Mn<sup>4+</sup> 存在,Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 只含极少部分。由图 1g 还可以看出,在可见光范围内 Mn 对紫光、蓝光吸收相对较强烈。

### 2.8 Si

Si 不是过渡金属元素,大部分学者认为 Si 作为杂质离子对颜色的形成没有影响,很少去研究它在蓝宝石中的作用。电子探针分析结果(表 1)表明所有山东蓝宝石中均含有一定量的 Si,并以 SiO<sub>2</sub> 的形式给出。按分子轨道理论,晶体结构中的非过渡金属离子(K、Zn、Mg 等)作为整个分子轨道的一部分,能和氧离子或其他金属离子发生电荷转移,其跃迁亦可以使蓝宝石致色。Schmetzer 等(1995)认为具有 Ti<sup>4+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的刚玉在热处理过程中其吸收光谱所呈现的变化很可能同一些二价或四价微量元素(Mg<sup>2+</sup>、Si<sup>4+</sup> 等)有关,并指出在这方面还需要更深入的研究。

表 5 锰离子理论吸收位置和分析吸收位置的比较

Table 5 Comparison of the positions of Mn ions' absorption in theory and that in analysis

| 离子               | 跃迁                                                         | 理论位置<br>(cm <sup>-1</sup> /nm) | 图 1g 上的<br>对应表现<br>波长(nm) | 资料来源                 |
|------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Mn <sup>2+</sup> |                                                            | 490(观察)                        | 500(不显著)                  | Lihach et al., 1989  |
| Mn <sup>3+</sup> | <sup>5</sup> E <sub>g</sub> → <sup>5</sup> T <sub>2g</sub> | 18700/535                      | 535(不显著)                  | Faye, 1971           |
| Mn <sup>4+</sup> | <sup>2</sup> E→ <sup>4</sup> A <sub>2</sub>                | 14782/676                      | 无对应                       | Imbusch et al., 1986 |
|                  | <sup>2</sup> T <sub>1</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2</sub>  | 15500/646                      | 646                       |                      |
|                  | <sup>2</sup> T <sub>2</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2</sub>  | 21200/472                      | 475                       |                      |
|                  | <sup>4</sup> T <sub>2</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2</sub>  | 20800/481                      | 475                       |                      |
|                  | <sup>4</sup> T <sub>1</sub> → <sup>4</sup> A <sub>2</sub>  | 25000/400                      | 410                       |                      |

笔者经处理后的数据显示(图 1j),Si 元素确实对蓝宝石的呈色有很大作用,它对 450 nm 附近的蓝光有很弱的吸收,对 550~600 nm 的黄、绿光有较强的吸收,对 650~700 nm 的红光有较强的吸收。从相关吸收系数来看,Si 元素和 Fe、Ni、V 对颜色有同样重要的影响,在 550~600 nm、650~700 nm 处有相近的吸收系数。笔者认为 Si 的存在除了对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的

晶体构型产生影响外,还很可能是通过以下方式对颜色产生作用:当 Si<sup>4+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 同时进入相邻的氧八面体取代铝后,形成电荷转移对光产生吸收。 $\text{Si}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{3+} + \text{Ni}^{3+}$ 。Si<sup>3+</sup> 可能作为亚稳定态存在于晶体中。

### 3 可能误差分析

对以上曲线可能产生误差的几点说明:

(1) 由于吸收光谱及电子探针非同时进行测试,尽管所测试微区力求十分接近,但并不一定完全重合,可能略有操作误差。

(2) 电子探针所测的结果中,Fe、Ti、Cr、Mn、Co、Ni、V 分别以 Fe<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、V<sup>5+</sup> 的价态给出,而实际晶体中可能还存在其他价态。样品中各组分重量百分比可能会出现相对误差。但对于一个样品中一种金属所有价态氧化物的总重量转换成一种价态的氧化物时,存在一简单系数,这一系数对回归系数影响不大。

(3) 用电价差法计算 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量时,将其他变价元素处理为固定价态,这样产生的误差较大。所以,做出的 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的曲线仅能反映一般的趋势,在考虑问题时仅可以作为参考。还有全铁曲线未分二价和三价 Fe,而这两种离子各自对颜色的影响又很大,所以该曲线只反映一种叠加的消长关系,而无法去定量描述一种吸收特性。

(4) 按照多因子线性回归的原理,所测数据组数越多,越接近真实值。由于条件限制,仅作了 12 组对应关系,可能会影响结果。

(5) 电子探针对较低含量微量元素测定的精度有所影响,但由于刚玉的硬度很大,不引入杂质的碎样没有解决,不能作全岩化学分析,是本文的一个遗憾。

### 4 结论和认识

数据处理的结果表明:① V、Mn、Ni、Co、Cr 对蓝宝石的颜色有很大影响。② Si 的存在是蓝宝石呈现蓝色的一个因素。③ 该计算结果同前人的理论计算结果吻合性很好,证明了该方法的可行性。④ 在处理后的图形中不仅可以直观的表明蓝宝石中各离子在可见光范围内的吸收位置,而且还可以清楚地表示出离子在各吸收位上的相对吸收强度。⑤ 可以定性分析蓝宝石中变价离子的主要价态,例如,Fe 应主要为+3价,Mn 主要为+4价,V 主要为+2价。综上所述,笔者认为通过数学分析法对蓝宝石的颜

色与其所含微量和痕量元素的计算,可以较好地揭示各种离子在蓝宝石呈色过程中的吸收位置以及相对吸收强度,进而解释蓝宝石的颜色成因。

### 参 考 文 献

李兆聪. 1994. 宝石鉴定法(彩版). 北京:地质出版社.

Lihach R 等. 1989. 含  $Mn^{2+}$  蓝宝石 ESR 谱和吸收光谱. 国外非金属材料与宝石, (1): 48.

徐振邦. 1994. 数学地质基础. 北京大学出版社.

### References

Donald D. Mc Clure. 1962. Spectra of ions in corundum. The Journal of Chemical Physics, 36(10): 2757~2779.

Faye G H. 1971. On the optical spectra of DI-and trivalent iron in corundum; a discussion. American Mineralogist, 56:344~350.

Gerhard Lefmann. 1970. Optical spectrum of DI-and trivalent irons in

corundum. American Mineralogist, 55:98~105.

Imbusch G F, et al. 1986. Optical detection of spin-lattice relaxation and hfs in the excited  $E(2E)$  state of  $V^{2+}$  and  $Mn^{4+}$  in  $Al_2O_3$ . Physical Review, 161 (2): 295~304.

Karl Schmetzer. 1995. Explanations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe-and Ti-containment corundums. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhandlungen, 139(2): 216~225.

Keig G A. 1968. Influence of the valence state of added Impurity ions on the observed color in doped aluminum oxide single crystals. Journal of Crystal Growth, (2): 356~360.

Lehmann C, et al. 1970. Optical spectra of di-and trivalent iron in corundum. American Mineralogist, 55:98~105.

Nikoskaya L V, et al. 1978. On the origin of natural sapphire color. Phys. Chem. Minerals, 3(3): 213~224.

Sugano S, Tsjikawa I. 1958. Absorption spectra of  $Cr^{3+}$  in  $Al_2O_3$  Part B. experimental studies of the zeeman effect and other properties of the line spectra. J. Phys. Soc. Japan, (13): 899.

## Effect of $Si^{4+}$ and Transition Metal Ions in Sapphire Coloring

### —Application of the Mathematical Method in the Analysis of Coloring by Ions

WU Ruihua, ZHU Fengfu, BAI Feng

School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing, 100083

### Abstract

There is a direct relation between the color of ideal crystals (including sapphire) and the varieties and contents of the trace transition metal ions occupying their lattice. Sapphire occurring in basalt contains multiple kinds of trace transition ions. These ions are direct factor for colouring of sapphire. Each kind of ions can absorb the visible light of a specific spectrum.  $Fe^{3+}$  and  $Si^{4+}$  are the main ions that make sapphire blue,  $Cr^{3+}$  ions can make sapphire green,  $Mn^{4+}$  ions make sapphire yellow, and  $Co^{2+}$  makes sapphire blue. The diagram of characteristic absorption of visible light by each trace element in sapphire, i. e. the wavelength vs. absorbance diagram, has been constructed, which is coincident with the theoretical value and integrates the absorption positions of each ion in sapphire and its relative absorption intensity.

**Key words:** sapphire; lattice; ions; wavelength-absorbance diagram

### 勘 误 说 明

2001年《地质论评》第47卷,第1期发表的程裕淇等“河北平山小觉地区阜平岩群中3种岩类深熔现象的岩相学特征”一文所附图版 I、II 的1~16照片均应为彩色照片,有关文字也是针对彩色照片作的说明。由于作者未向编辑部明确说明图版 I、II 为彩色照片,因而制为黑白版,但文字仍按彩色照片说明排印。现将图版中1、4、5、7、8、10、11、13等8张照片按实际刊印的黑白照片对有关文字说明作相应修改,重新排印,作为堪误。请读者按此改正,并向读者表示歉意。

图版 I -1第3行的“灰绿色”改为“灰白色”;图版 I -4第5行的“灰黄色”改为“灰白色”;图版 I -5第4行的“浅灰黄色”改为“灰黑色”;图版 I -7第2行的“棕色”改为“灰黑色”,第3行的“深灰绿色”改为“上部边缘偏左侧,灰黑色”;图版 I -8第2行的“深绿色”改为“接近黑色”;图版 II -10第2行的“深绿

色”改为“黑色”,“灰白至灰黄色”改为“灰白色”;图版 II -11第1行的“深黄色”改为“灰色”;图版 II -13第2行的左括号后加上“照片中为浅灰色”。

本文发表的照片#1、2、3、5、6、8、11、15、17、18、20、21、26与作者在《中国地质》2000年12期发表的《河北平山小觉地区新太古代阜平岩群中变质岩所显示深熔改造的一些岩相学特征——介绍一组显示深熔特征的显微镜照片》一文中的彩色照片#1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、13、16可以对比(但所示比例和范围稍有不同)。有兴趣的读者请予参考。若读者查找该杂志有困难,请与作者联系,我们将免费寄送单行本(包括该文彩色图版照片1~16)。

通讯地址:100037,北京百万庄26号,中国地质科学院。  
电话:010—68327326。