

# 马达加斯加低品质蓝宝石颜色成因及改善工艺研究

邱成君 王以群 黄月霞

华东理工大学宝石检测中心, 上海 200237

**摘要** 马达加斯加是现今世界上最重要的蓝宝石产地,以马达加斯加低品质蓝宝石为研究对象,运用紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱和X射线荧光光谱(XRF)分析其颜色成因并对热处理工艺进行探索。敞口环境下,经1300℃~1600℃,12~20 h热处理,多数样品 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 荷移减弱,深蓝色调变浅,部分样品 $\text{Fe}^{3+}$ 含量减少、 $\text{Ti}^{4+}$ 含量增加,显示出纯正的蓝色。

**关键词** 光谱学; 马达加斯加蓝宝石; 热处理; 紫外-可见光吸收光谱; X射线荧光光谱

**中图分类号** P619.28 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP52.103001

## Study on Coloration Mechanism and Enhancement of Low Quality Sapphires from Madagascar

Qiu Chengjun Wang Yiqun Huang Yuexia

Gemstone Testing Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

**Abstract** Madagascar is now the most important origin of sapphire all over the world. Aiming to analyze the coloration mechanism with ultraviolet-visible absorption spectrum and X-ray fluorescence (XRF) and to explore the heat treatment process of low quality sapphires from Madagascar, the sapphire samples are treated at 1300℃~1600℃ for 12~20 h in the air, most of the samples become light ones with weaker  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  charge transfer, and some samples show fine color in blue with the decline of  $\text{Fe}^{3+}$  and increase of  $\text{Ti}^{4+}$ .

**Key words** spectroscopy; Madagascar sapphire; heat treatment; ultraviolet-visible absorption spectrum; X-ray fluorescence spectrum

**OCIS codes** 300.6540; 160.2120; 300.6550; 330.1690

## 1 引言

马达加斯加蓝宝石资源丰富,主要矿床有:北部地区的安布卓米弗希,主要出产玄武岩-岩浆岩型蓝宝石;位于中东部的索米卡塔和安迪拉梅纳,兼有岩浆岩和变质岩型蓝宝石;南部地区的安德拉努丹布以出产矽卡岩-变质岩型蓝宝石为主<sup>[1]</sup>。目前,市场上大多数的马达加斯加蓝宝石都经过了不同程度的热处理,这些原本颜色过深、透明度不佳的蓝宝石经过热处理后变得色调纯正,经济价值得到了极大提升<sup>[2-3]</sup>。由于商业原因,马达加斯加蓝宝石的热处理技术很少公开,国内对于山东蓝宝石的热处理已有不少研究<sup>[4-5]</sup>,但对马达加斯加蓝宝石的热处理却鲜有报道。本文针对马达加斯加蓝宝石进行不同热处理温度、不同恒温时间和不同添加剂的研究,处理后样品外观发生较大改变,通过对处理前后的样品进行X射线荧光光谱(XRF)和紫外-可见光吸收光谱测试,分析其发生改变的原因。

## 2 实验

### 2.1 实验设备

实验中的热处理设备采用高温电阻炉和高温厢式炉,最高温度分别可达1400℃和1700℃。

### 2.2 测试仪器

紫外-可见光吸收光谱在Cary 500分光光度计上进行,仪器指标为:波长精度 $\pm 0.1$  nm,分辨率低于

收稿日期:2015-04-16;收到修改稿日期:2015-04-29;网络出版日期:2015-09-23

作者简介:邱成君(1989—),男,硕士研究生,主要从事宝玉石学方面的研究。E-mail:qiuchengjun1989@126.com

导师简介:王以群(1964—),女,博士,副教授,主要从事宝玉石学方面的研究。E-mail:yqwang@ecust.edu.cn

0.05 nm, 波长重现性小于 0.025 nm, 测试范围 300~800 nm。宝玉石学研究中常常通过吸收峰位置的差异将特征致色离子区分开来<sup>[6-7]</sup>。

X 射线荧光光谱测试在 XRF-1800 顺序扫描 X 射线荧光光谱仪上进行, 仪器指标为: X 射线管 4 kW 薄窗口, 铍窗 75  $\mu\text{m}$ , Rh 靶, 管电流 140 mA; 微区分析成像 250  $\mu\text{m}$ ; 最大扫描速度为 300°/min; 可测元素范围 4Be-92U。

能谱仪(EDS)测试在 Falcon 能谱仪上进行, 仪器指标: 蓝宝石锂漂移硅 CDU 型带超薄窗口 X 射线探测器, 分辨率优于 132 eV, 可测元素范围 4Be-92U, 表面微区成分的定性和半定量分析。

### 2.3 实验样品及实验方案

#### 2.3.1 实验样品

如图 1 所示, 实验中所用的马达加斯加蓝宝石原料呈桶状、柱状, 晶型良好, 颜色呈较深、较暗的蓝色, 并带有一定的黄绿色。肉眼可见裂隙。



图 1 实验中所用的马达加斯加蓝宝石

Fig.1 Sapphires from Madagascar treated in the experiment

实验为便于热处理后进一步观察测试, 选取直径不小于 1 cm 的马达加斯加蓝宝石, 切割成厚度为 2 mm 左右的片状样品。

#### 2.3.2 实验试剂

热处理所用试剂如表 1 所示。

表 1 热处理所用试剂

Table 1 Reagents used in heat treatment

| Chemicals                         | Purity | State  |
|-----------------------------------|--------|--------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$           | AR     | Powder |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$          | AR     | Powder |
| $\text{TiO}_2$                    | CP     | Powder |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | CP     | Powder |
| $\text{CaCl}_2$                   | CP     | Powder |
| HCl                               | CP     | Liquid |

#### 2.3.3 实验方案

热处理共分三组, 如表 2 所示。第一组为不同的热处理温度, 样品标记为 S1-1 和 S1-2。第二组为不同的恒温时间, 样品标记为 S2-1 和 S2-2。第三组采用不同的添加剂, 其中硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )和  $\text{CaCl}_2$  为同一小组,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  为另一小组, 且为了保证热处理前后样品的可比性, 同一小组的样品取自同一块蓝宝石, 分别标记为 S3-1、S3-2、S3-3 和 S3-4。

三组热处理均在敞口环境下进行。预处理阶段采用盐酸浸泡样品 24 h 以除去附着在表面的杂质。

表 2 热处理实验方案

Table 2 Scheme of heat treatment

| Serial | Sample | Additives   | Temperature / $^{\circ}\text{C}$ | Time /h |
|--------|--------|---|----------------------------------|---------|
| 1      | S1-1   |   | 1300                             | 12      |
|        | S1-2   |   | 1600                             |         |
| 2      | S2-1   | $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | 1300                             | 12      |
|        | S2-2   |   |                                  | 20      |
| 3      | S3-1   | $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | 1300                             | 12      |
|        | S3-2   | $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{CaCl}_2$                    |                                  |         |
|        | S3-3   | $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  |                                  |         |
|        | S3-4   | $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{TiO}_2+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ |                                  |         |

### 3 结果与分析

#### 3.1 马达加斯加蓝宝石化学成分分析

取三块颜色较暗、较深的马达加斯加蓝色蓝宝石,进行X射线荧光光谱测试,其主要化学成分以氧化物的质量分数形式表示,其中 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 表示 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO}$ 总的质量分数,如表3所示。

表3 马达加斯加蓝宝石主要化学成分

Table 3 Chemical composition of sapphires from Madagascar

| Number  | Chemical composition $\omega$ /% (mass fraction) |                         |                |              |                         |                         |                |                                      |
|---------|--|-------------------------|----------------|--------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------------------------------|
|         | $\text{Al}_2\text{O}_3$                          | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{CaO}$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ |
| 1       | 98.179   | 0.904                   | 0.163          | 0.033        | 0.032                   | 0.023                   | 0.019          | 47.58                                |
| 2       | 97.971   | 0.836                   | 0.504          | 0.070        | 0.026                   | 0.021                   | 0.022          | 38.00                                |
| 3       | 97.996   | 1.007                   | 0.316          | 0.045        | 0.026                   | 0.019                   | 0.022          | 45.77                                |
| Average |  | 0.916                   |                |              |                         |                         | 0.021          | 43.78                                |

从表3不难看出,马达加斯加蓝宝石的 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比较高,平均值为0.916%,远远超出世界优质蓝色蓝宝石0.02%~0.12%的范围,而 $\omega(\text{TiO}_2)$ 平均值为0.021%,与优质蓝宝石的0.006%~0.020%较为接近,因此其 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2)$ 远超世界优质蓝宝石(优质蓝宝石小于10)<sup>[8]</sup>。

因此,马达加斯加蓝宝石颜色较暗、较深的原因是全Fe含量过高,Fe、Ti比例过大。实验中蓝宝石样品来自马达加斯加北部玄武岩矿区,不同产地蓝宝石在成矿环境和化学成分上往往有一定差异,如表4所示。缅甸、斯里兰卡等地蓝宝石多为变质岩型,铁元素含量较低<sup>[2]</sup>,与样品同为玄武岩型的山东蓝宝石铁元素含量亦较高,热处理温度一般为1700℃~1800℃超高温,山东蓝宝石内部裂隙较少,但实验中样品含较多裂隙,长时间超高温的热处理易造成样品破裂。因此热处理工艺不能简单复制,结合前人经验及样品特点,设计出表2所示热处理方案,通过降低全Fe含量,减小Fe、Ti比例来降低马达加斯加蓝宝石的深蓝色调。

表4 世界其他产地蓝宝石铁钛质量分数

Table 4 Weight fraction of Fe & Ti in sapphires outside Madagascar

| Origin    | $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ /% | $\omega(\text{TiO}_2)$ /% | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ |
|-----------|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Burma     | 0.120                              | 0.010                     | 12.00                                |
| Burma     | 0.100                              | 0.120                     | 0.83                                 |
| Sri Lanka | 0.050                              | 0.020                     | 2.50                                 |
| Sri Lanka | 0.060                              | 0.100                     | 0.60                                 |
| Shandong  | 0.987                              | 0.013                     | 75.92                                |
| Shandong  | 1.130                              | 0.027                     | 57.52                                |

#### 3.2 热处理前后样品外观对比图

图2为马达加斯加蓝宝石样品热处理前后的外观对比,经多次重复实验后拍照记录。由于蓝宝石价格昂贵且为了便于大型仪器测试分析,热处理工艺及效果仅针对实验中的马达加斯加蓝宝石片状样品,未经切割的原料由于厚度较大等原因可能无法达到完全相同的热处理结果。

#### 3.3 不同温度的热处理

由图2可知,S1-1热处理前为较深的蓝绿色,热处理后变为较浅的蓝绿色,透明度有所提高。而S1-2的颜色由热处理前的深蓝绿色变为热处理后的蓝色,颜色虽没有明显变浅但蓝色调变得较为纯正,热处理效果较好。样品S1-2热处理后坩埚中出现红色物质,如图3所示。

图4为S1-1和S1-2热处理前后的紫外-可见光吸收光谱,热处理前377、387、451 nm吸收峰分别由 $\text{Fe}^{3+}$ 的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$ 、 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{D})$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_1, {}^4\text{A}(\text{G})$ 的d-d电子跃迁引起<sup>[9]</sup>,其中位于蓝光区的451 nm吸收峰使蓝宝石对蓝光的透射率降低。位于黄绿光区的宽吸收带由 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对间的电荷转移吸收引起,中心位置在579 nm附近,这是蓝宝石产生蓝色的主要原因,且蓝色调越深,该吸收带的吸收强度越大<sup>[10]</sup>。

S1-1热处理后579 nm吸收峰减弱明显,蓝色减弱造成样品颜色变浅,与451 nm吸收产生的黄色混合,使得热处理后呈现一定的绿色调。579 nm吸收峰的减弱表明 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对间电荷转移减弱,离子对数量减少。这主要是由于热处理过程中 $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 所致<sup>[11]</sup>。

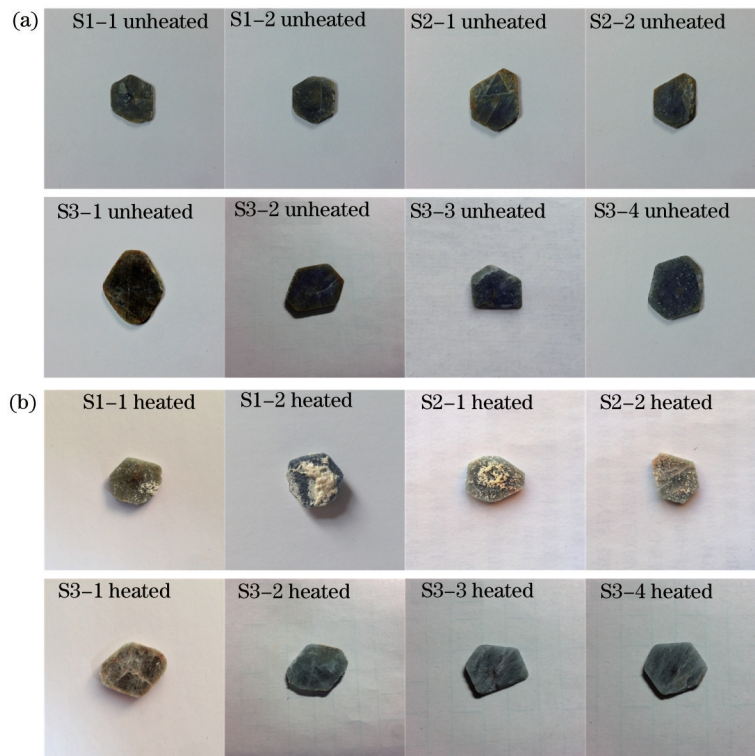


图2 样品热处理前后外观对比。(a) 热处理前;(b) 热处理后  
Fig.2 Different appearance before and after heat treatment. (a) Unheated; (b) heated



图3 样品 S1-2 热处理后坩埚中的红色物质  
Fig.3 Red material in the crucible after heat treatment of S1-2

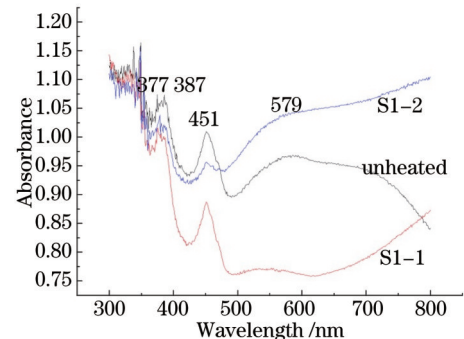


图4 样品 S1-1 和 S1-2 热处理前后紫外-可见光吸收光谱  
Fig.4 UV-Vis spectra of S1-1 and S1-2 before and after heat treatment

S2-2 经过热处理后 451 nm 吸收峰明显减小,  $Fe^{3+}$  电子跃迁减弱, 这可能是  $Fe^{3+}$  含量减少所致。  $Fe^{3+}$  的减少有两个可能原因: 1) 价态的变化, 即  $Fe^{3+}$  被还原成  $Fe^{2+}$ , 但热处理在敞口坩埚中进行, 不会形成还原气氛, 所以  $Fe^{3+}$  含量的减少不是由于价态的变化; 2)  $Fe^{3+}$  的扩散作用。

离子扩散处理工艺常用于红蓝宝石的优化改善<sup>[12]</sup>。其扩散机制如图 5 所示。

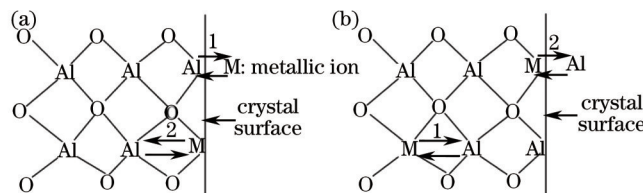


图5 刚玉宝石中的离子扩散机制。(a) 离子引入;(b) 离子析出

Fig.5 Ion diffusion mechanism in corundum gemstone. (a) Ion implantation diffusion; (b) ion release diffusion

在高温或超高温状态下, 添加剂中的离子 M 与样品表层的  $Al^{3+}$  发生离子交换, 外来离子 M 进入蓝宝石内, 随着反应的进行, 离子 M 在蓝宝石内进一步扩散, 到达蓝宝石晶体内较深处, 离子被引入。反应也可逆

向进行,即为离子析出。

S1-2在热处理过程中添加了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,高温下会产生一定量的 $\text{Al}^{3+}$ ,与样品表层的 $\text{Fe}^{3+}$ 发生离子交换,导致蓝宝石内 $\text{Fe}^{3+}$ 含量减少,而热处理温度越高,离子交换作用越明显<sup>[14]</sup>,因此样品S1-2热处理后451 nm吸收峰发生明显减弱。

另一方面,S1-2热处理后坩埚中出现红色物质(图3)。对红色物质进行了EDS测试,如图6所示,测得其中含有铁元素,并且铁元素在红色物质中的质量分数为3.79%,而热处理所用添加剂中的Fe含量小于0.001%,因此可以推测红色物质中的Fe元素来源于样品中的铁离子析出。

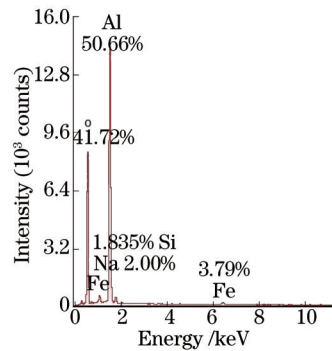


图6 样品S1-2热处理后坩埚中红色物质EDS谱图

Fig.6 EDS profile of the red material in the crucible after S1-2 heat treatment

图4中,S1-2位于579 nm处的吸收宽带经过热处理后明显增强,此吸收带由 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 荷移所形成,吸收增强则 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对浓度有所增加,离子对浓度增加可能是由 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的增加造成的<sup>[15]</sup>,但由于添加剂中的Fe元素浓度远低于蓝宝石内Fe元素浓度,铁离子较难以热扩散作用进入蓝宝石内。因此 $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对浓度的增加可能是由于蓝宝石内Ti含量增加所致。

将经过热处理的S1-2表面残留物清理干净后进行XRF测试,并与热处理前对比,结果如表5所示。

表5 样品S1-2热处理前后XRF测试

Table 5 XRF results of S1-2 before and after heat treatment

|          | Chemical composition $\omega$ /% (mass fraction) |                         |                |                         |                         |                                      |
|----------|--|-------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
|          | $\text{Al}_2\text{O}_3$                          | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ |
| Unheated | 97.996   | 1.007                   | 0.022          | 0.026                   | 0.019                   | 45.77                                |
| Heated   | 97.904   | 0.723                   | 0.574          | 0.024                   | 0.015                   | 1.26                                 |

表5中S1-2经过热处理后, $\omega(\text{TiO}_2)$ 明显增加且增幅较大,即样品中Ti含量增多。 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2)$ 从45.77%降至1.26%,与世界优质蓝宝石较为接近,这是样品S1-2热处理后呈现较为纯正蓝色调的主要原因。合成蓝宝石晶体也常通过加入钛元素来改变其光学性质<sup>[16-17]</sup>。

此外,从样品S1-2整个吸收光谱峰形来看,451 nm吸收峰的减弱相当于在蓝光区形成一个透光槽,579 nm吸收峰的变大使得样品对黄绿光的吸收增强,即补色蓝色的透过增强。这与克什米尔、缅甸、斯里兰卡等优质蓝色蓝宝石的紫外-可见光吸收光谱类似。

图7为斯里兰卡优质蓝色蓝宝石的吸收光谱<sup>[18]</sup>,其中350~500 nm范围内吸收较弱,451 nm吸收峰对蓝光区影响较小,而500~800 nm范围内对黄绿光产生较强吸收,因此使蓝宝石呈现浓郁的优质蓝色。与图4中

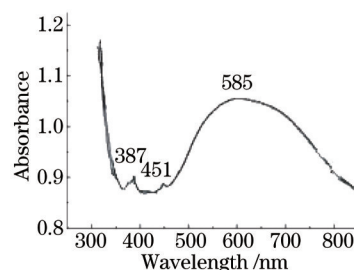


图7 斯里兰卡优质蓝色蓝宝石紫外-可见光吸收光谱图

Fig.7 UV-Vis spectrum of Sri Lanka fine blue sapphire

S1-2吸收光谱对比可知,S1-2在377 nm和387 nm依然有较强吸收,500~800 nm的吸收不及斯里兰卡蓝宝石,热处理后虽呈现较为纯正的蓝色,但与优质蓝宝石相比还有一定距离。

综上所述,热处理温度的提高有助于离子交换作用,使得马达加斯加蓝宝石内铁含量减少,钛含量增加,铁钛比得到调节并与优质蓝宝石相近,可见光区内产生黄色杂色调的吸收减弱,蓝光透过增强,显示出较为纯正的蓝色。

由于样品裂隙较多,高温下易碎裂,影响实验效果,也不便于仪器测试,因此尝试在不提高热处理温度的前提下改变恒温时间和添加剂,使样品亦能出现1600℃热处理后较为纯正的蓝色调。

### 3.4 不同恒温时间的热处理

S2-1和S2-2的热处理条件在于恒温时间的不同,分别为12 h和20 h。图2中,热处理前两者颜色均较深,经过热处理后颜色均有所变浅。

图8为S2-1和S2-2的紫外-可见光吸收光谱。加热过程中 $\text{Fe}^{2+}$ 转化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,造成 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 荷移减弱,引起573 nm吸收峰产生的蓝色变浅。

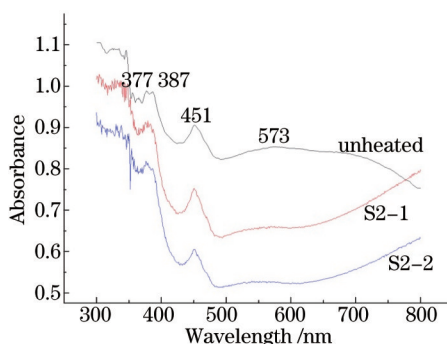


图8 样品S2-1和S2-2热处理前后紫外-可见光吸收光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of S2-1 and S2-2 before and after heat treatment

其次,S2-2在573 nm处的吸收峰相对较为平坦,这是因为S2-2的恒温时间更长, $\text{Fe}^{2+}$ 氧化更完全,即热处理后 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 荷移减弱更明显,使得S2-2比S2-1颜色稍浅,吸收光谱的透射率更大。除此之外,S2-2的451 nm吸收峰在热处理后略有变小,这可能是由于在热处理温度恒定的情况下,恒温时间的增长造成蓝宝石中 $\text{Fe}^{3+}$ 微量析出,但并不能有效调节铁钛比例,蓝宝石没有出现纯正的蓝色。

恒温时间的延长,能使蓝宝石颜色更浅。但过长的恒温时间不仅带来能源的过度消耗,不利于经济环保,还会造成硼砂对样品的熔蚀,破坏样品结构,扩大原有裂隙。

### 3.5 不同添加剂的热处理

#### 3.5.1 S3-1和S3-2

由图2可知,S3-1热处理前颜色较深、较暗,热处理后颜色变浅,蓝色几乎消失。S3-2经过热处理后颜色明显减淡,从深蓝色变为蓝绿色,透明度也有所提高。

图9所示样品S3-1和S3-2紫外-可见光光谱中,热处理后S3-1的吸收率减小,透射率增强,即透明度有所提高。500~800 nm范围内的吸收宽带经过热处理后明显减弱甚至变得平坦, $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,造成

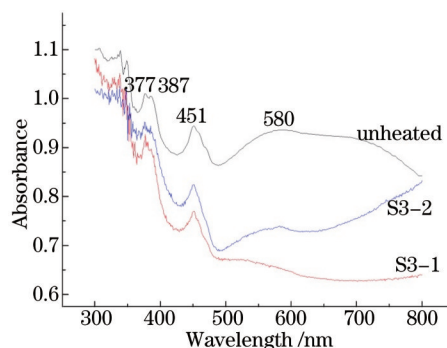


图9 样品S3-1和S3-2热处理前后紫外-可见光吸收光谱

Fig.9 UV-Vis spectra of S3-1 and S3-2 before and after heat treatment

$\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  荷移减弱, 580 nm 吸收峰几乎不可见, 这是样品 S3-1 热处理后蓝色几乎消失的主要原因。

S3-2 添加剂中的  $\text{CaCl}_2$  起助熔作用, 降低热处理温度。碳酸盐、硝酸盐和盐酸盐等均可以作为助熔剂, 但由于热处理温度为 1300 °C, 碳酸盐和硝酸盐等在高温下易挥发分解<sup>[19]</sup>, 且马达加斯加蓝宝石的主要化学成分中含有 Ca 元素(表 3), 为避免引入新的杂质离子, 选择盐酸盐  $\text{CaCl}_2$  作为助熔剂。

在 S3-2 的热处理过程中,  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  的转化使得  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  荷移减弱, 580 nm 吸收峰亦有减弱, S3-2 颜色因此变浅。

硼砂和  $\text{CaCl}_2$  都有助熔作用, 但对比 S3-1 和 S3-2 的紫外-可见光光谱, S3-2 的 580 nm 吸收峰减弱程度不及 S3-1, 可能是由于  $\text{CaCl}_2$  的助熔作用不及硼砂, 相同热处理温度下样品反应活性不如 S3-1。

### 3.5.2 S3-3 和 S3-4

由图 2 可知, S3-3 热处理前颜色较深, 热处理后颜色变浅, 透明度略有提升, 颜色由最初的深蓝色变为蓝绿色。S3-4 经过热处理后颜色变浅, 从深蓝色变为蓝绿色, 外观上与样品 S3-3 较为接近。

对热处理后的蓝宝石样品 S3-3 和 S3-4 进行吸收光谱测试, 如图 10 所示。

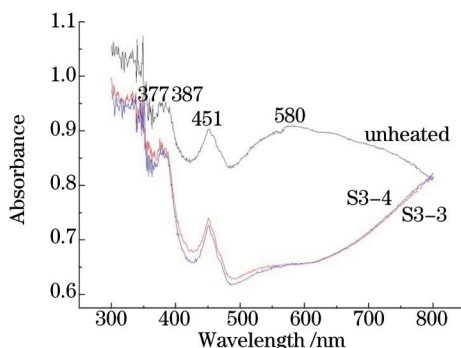


图 10 样品 S3-3 和 S3-4 热处理前后紫外-可见光吸收光谱

Fig.10 UV-Vis spectra of S3-3 and S3-4 before and after heat treatment

S3-3 和 S3-4 经过热处理后, 580 nm 的宽吸收带明显减弱并蓝移至 550 nm 左右,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  荷移减弱, 所产生的蓝色也相应变浅。580 nm 的吸收带位于黄绿光区, 该带的减弱使得样品对黄绿光的透射增强, 与蓝色混合后, 引起热处理后样品外观呈现蓝绿色。

此外, S3-3 添加剂中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  属  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 而 S3-4 添加剂中的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  在热处理过程中会脱水形成比  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  活性更大的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 理论上有助于热处理的进行。但样品 S3-3 和 S3-4 热处理后肉眼观察结果较为相似, 吸收光谱也大致相同。造成这种现象的原因可能是虽然  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  活性大, 但状态不稳定, 高温下易转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 活性减弱, 导致两个样品的热处理效果较为相近<sup>[13]</sup>。

## 4 结 论

通过对多个马达加斯加蓝宝石样品进行不同温度、不同恒温时间以及不同添加剂的多组热处理实验, 结合紫外-可见光吸收光谱和顺序扫描 X 射线荧光光谱的分析, 得出如下结论:

1) XRF 成分测定显示, 铁含量较高, 铁、钛比例较大, 是马达加斯加蓝宝石颜色较深的原因。实验中多数热处理工艺能减淡马达加斯加蓝宝石的深蓝色调, 部分工艺能使蓝色调纯正;

2) 提高热处理温度能够促进马达加斯加蓝宝石中致色离子的交换, 降低铁含量, 增加钛含量, 减小铁、钛比例, 其呈现的蓝色调较为纯正;

3) 恒温时间的延长能进一步减弱马达加斯加蓝宝石的深颜色;

4)  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  不能改善蓝宝石的热处理效果;

5) 由于样品自身特点及设备限制, 实验的热处理工艺尚有不足, 可在今后的工作中加以改进。

## 参 考 文 献

- 1 Rakotondrazafy A M F, Giuliani G, Ohnenstetter D, *et al.*. Gem corundum deposits of Madagascar: A review[J]. Ore Geology Reviews, 2008, 34(1): 134-154.
- 2 Zhang Beili. Systematic Gemmology[M]. Wuhan: Geology Press, 2006: 219.

- 张蓓丽. 系统宝石学[M]. 武汉: 地质出版社, 2006: 219.
- 3 Guo Shouguo, Wang Yiqun. Gemmology[M]. Shanghai: Xuelin Press, 2005: 120.  
郭守国, 王以群. 宝石学[M]. 上海: 学林出版社, 2005: 120.
- 4 Niu Xiaowei. LA-ICP-MS Analysis and Zoning Research of Sapphire from Changle, Shandong[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.  
牛晓薇. 山东昌乐蓝宝石的LA-ICP-MS分析及环带研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2014.
- 5 Chen Tao, Yang Mingxing. Gemological character and identification of Be diffusion-treated, heat-treated and natural dual-color of Changle sapphires[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(3): 651-654.  
陈涛, 杨明星. Be扩散处理、热处理和天然双色昌乐蓝宝石的宝石学特征与鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 651-654.
- 6 Lang Xiaobo, Mao Jian, Liu Xueliang, *et al.*. Study of spectroscopical characteristics and coloring factor of lavender jadeite[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(6): 063001.  
郎小波, 毛荐, 刘学良, 等. 紫色翡翠的谱学特征及颜色成因探讨[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(6): 063001.
- 7 Chen Zheng, Fan Jianliang, Du Guangpeng. Spectral characteristics of omphacite jade[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2010, 47(10): 101602.  
陈征, 范建良, 杜广鹏. 绿辉石玉的光谱学特征[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(10): 101602.
- 8 Tang Ziwei, Li Liping. Colour characteristics of blue sapphire from Madagascar[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2009, 11(2): 24-29.  
汤紫薇, 李立平. 马达加斯加蓝色蓝宝石的颜色特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2009, 11(2): 24-29.
- 9 Qi Lijian, Zeng Chunguang, Cao Shumin. Gemmological characteristics and diffusion mechanism of diffusion-treated synthetic sapphire[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2006, 8(3): 4-9.  
齐利健, 曾春光, 曹殊旻. 扩散处理合成蓝宝石的特征及其扩散机制[J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(3): 4-9.
- 10 Xie Yihong. Analysis on UV-Vis spectrum and colouration mechanism of sapphire[J]. Journal of Gems and Gemmology, 2004, 6(1): 9-12.  
谢意红. 蓝宝石的紫外-可见光谱及其致色机理分析[J]. 宝石和宝石学杂志, 2004, 6(1): 9-12.
- 11 Chen Chen, Guo Shouguo, Mao Jian. Influence on spectral characteristics of purple jade by heat treatment[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2010, 47(4): 041602.  
陈晨, 郭守国, 毛荐. 热处理对紫色翡翠光谱学特征影响的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(4): 041602.
- 12 Zhou Xu, Liu Xueliang, Mao Jian, *et al.*. Sapphire improving technique[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2013, 39(3): 296-300.  
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, 39(3): 296-300.
- 13 Mao Jian. Research on Coloration Mechanism and Enhancement Process of Shandong Sapphire[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2007.  
毛荐. 山东蓝宝石的颜色成因分析及改善工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2007.
- 14 Song Xiaolan, Huang Xuehui. Fundamentals of Inorganic Materials Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 321.  
宋晓岚, 黄学辉. 无机材料科学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 321.
- 15 Kane R E, Kammerling R C. The identification of blue diffusion-treated sapphires[J]. Gems & Gemology, 1990, 26(2): 115-133.
- 16 Zhang Xiaocui, Si Jiliang, Xu Min, *et al.*. Growth method, optical and laser properties of titanium-doped sapphire crystals[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0506001.  
张小翠, 司继良, 徐民, 等. 钛宝石晶体的制备、光学和激光性能研究[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0506001.
- 17 Leng Yuxin, Lin Lihuang, Xu Zhizhan. Spectrum shaping in a Ti: sapphire regenerative amplifier[J]. Acta Optica Sinica, 2002, 22(2): 170-173.  
冷雨欣, 林礼煌, 徐至展. 掺钛蓝宝石再生放大器的光谱整形[J]. 光学学报, 2002, 22(2): 170-173.
- 18 Schwarz D, Petsch E J, Kanis J. Sapphires from the Andranondambo region, Madagascar[J]. Gems & Gemology, 1996, 32(2): 80-99.
- 19 Yu Hongbo. Heat treatment salt bath summary of tool steel[J]. Electronics Process Technology, 2004, 25(3): 126-130.  
余洪波. 工具钢热处理盐浴综述[J]. 电子工艺技术, 2004, 25(3): 126-130.