

•宝玉石矿物学•

黑龙江红蓝宝石的矿物学特征

孙建勋, 李 飞, 党延松, 崔 根, 周向斌

(黑龙江省地质科学研究所, 黑龙江 哈尔滨 150036)

摘要: 在黑龙江红蓝宝石物理性质、光学性质和化学成分研究基础上, 对红蓝宝石致色因素进行了初步探讨, 认为黑龙江红蓝宝石按颜色可以划分为红色、蓝色两个系列共12种颜色, 其物理性质、光学性质和化学成分具有明显区别。波谱分析表明, 红色宝石的颜色由铬、镍、铁致色元素引起, 蓝色宝石的颜色由铁、钛致色元素引起, 其颜色浓淡和色调变化的主要原因在于铁的含量和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值。

关键词: 红蓝宝石; 致色因素; 矿物学; 黑龙江

中图分类号: P578.4; P619.28⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)01-0062-05

Mineralogical features of ruby and sapphire from Heilongjiang Province

SUN Jian_xun, LI Fei, DANG Yan_song, CUI Gen and ZHOU Xiang_bin

(Institute of Geological Science of Heilongjiang Province, Harbin 150036, China)

Abstract: Based on a study of physical and optical properties and chemical contents of ruby and sapphire from Heilongjiang Province, together with a preliminary discussion on the color-causing factors of these two minerals, it is believed that ruby and sapphire in Heilongjiang Province can be divided into red and blue series consisting totally of twelve colors. Their physical and optical properties and chemical contents show remarkable differences. Spectral analysis shows that the color of ruby is caused by the color-causing elements nickel, chromium and iron, whereas the color of sapphire by the color-causing elements iron and titanium. The variations of their color shading and tone result mainly from the iron content and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio.

Key words: ruby and sapphire; color-causing factor; mineralogy; Heilongjiang Province

敦化-密山深大断裂是黑龙江省东部一条重要的深大断裂带, 西南起于镜泊, 经穆棱、密山至勤得利长达650 km。自中生代以来, 沿敦化-密山深大断裂火山活动频繁, 形成了晚白垩世伊林期中酸性火山岩和上新世玄武岩。其中上新世含深源超镁铁质岩石包体和捕虏晶的斑杂状碱性橄榄玄武岩为红蓝宝石砂矿的成矿母岩(孙建勋, 1995)。为了使宝石资源得以合理开发利用并为宝石矿床提供找矿的矿物学标志, 笔者较详细地研究了红蓝宝石和伴生矿

物的矿物学特征。本文阐述了黑龙江红蓝宝石的矿物学特征, 并对宝石颜色的成因进行了初步探讨。

1 地质概况

研究区位于吉黑褶皱系佳木斯隆起穆棱-林口凸起的南部, 新生代火山岩带的中北段。上新世玄武岩呈岩流和岩被状覆盖于白垩纪砂砾岩和中酸性火山岩之上。根据穆棱-鸡西地区玄武岩的结构、构

造和出露标高, 区内新生代火山岩层可以划分为6个岩性层和3个火山喷发旋回, 每个喷发旋回包括溢流相和喷发相, 其岩石组成和厚度变化见表1(孙建勋, 1995)。

表1 穆棱-鸡西地区玄武岩岩石组成及厚度

Table 1 The composition and thickness of basaltic rocks in Muleng-Jixi area

旋回	岩性组成	厚度/m
3	致密块状橄榄玄武岩	18
	暗红色、褐色玄武岩	28
2	灰褐色斑杂状玄武岩	55
	气孔状、杏仁状玄武岩	28
	斑杂状玄武岩	30
1	似层状玄武岩	55

火山活动在研究区内表现为裂隙中心喷发。从岩石化学成分上来看, SiO_2 含量为 42.82%~49.70%, Al_2O_3 含量为 13.13%~18.13%, TFeO 含量为 8.99%~13.88%, MgO 含量为 4.52%~10.34%, CaO 含量为 5.88%~9.80%, 全碱($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 4.48%~7.95% (孙建勋, 1995)。其中 SiO_2 含量小于 50%, 反映出区内玄武岩岩石化学成分简单。与中国玄武岩平均值对比, 区内玄武岩的 SiO_2 、 K_2O 含量偏低, MgO 、 Na_2O 含量略高, Al_2O_3 、 TFeO 、 CaO 及全碱等基本一致。

玄武岩熔岩台地上沿水系和沟谷分布的残积、坡积、洪积和冲积层厚度为 6.20~9.10 m, 是宝石砂矿重要产出部位。红蓝宝石主要产于玄武岩熔岩台地上的残坡积粘土层和冲积、洪积层中, 表明砂矿的原生来源为玄武岩。玄武岩人工重砂和沟谷内的自然重砂组合为刚玉、锆石、石榴石、尖晶石、铬铁矿、钛铁矿、磁铁矿、辉石、橄榄石、金红石、角闪石、褐铁矿等, 而人工重砂中则无刚玉。自然重砂组合与山东昌乐、海南蓬莱蓝宝石砂矿的重砂组合类似(邓燕华, 1991; 孙建勋, 1995)。

2 红蓝宝石的物理性质和光学性质

(1) 形态: 红蓝宝石矿物属三方晶系。多为单晶, 少数为聚片双晶。蓝宝石见有桶状、六方塔状、六方柱状、不规则块状, 受强烈熔蚀而呈圆滑六方板状、片状及凸透镜状、粒状。晶面常发育熔蚀坑及不

规则的熔沟等蚀象, 部分柱状晶体发育有平行(0001)的裂理纹和斜纹或横纹。

(2) 粒径: 红蓝宝石粒径一般为 3~10 mm, 小者 0.5 mm 以下, 最大者体积达 22.00 mm × 16.28 mm × 7.66 mm, 呈粉紫色厚板柱状。矿体中红蓝宝石粒度 2~3 mm 者占 28.12%, 3~4 mm 者占 23.37%, 4~6 mm 者占 37.64%, 6~8 mm 者占 6.11%, >8 mm 者占 4.75%。

(3) 光泽及透明度: 红蓝宝石矿物多呈玻璃光泽, 少为丝绢光泽或金刚光泽。80% 为透明, 20% 为半透明-不透明。

(4) 颜色: 红蓝宝石颜色复杂, 可分为红色系列和蓝色系列。红色系列有玫瑰红色、粉红色、粉紫色、紫红色、浅紫红色等; 蓝色系列有蓝色、蔚蓝色、深蓝色、蓝绿色、蓝紫色、紫色、无色等, 计有 12 种。红蓝宝石的颜色是宝石对入射白光选择性吸收的结果。在对红蓝宝石颜色定性和分类的基础上, 笔者利用透射测量确定了不同波长透射率色散值, 结果见表 2。

(5) 密度: 红蓝宝石的密度采用静水方法在四氯化碳中测定 5 次, 测定结果见表 3。

(6) 硬度: 红蓝宝石维氏硬度(Hv) 在 1971.6~2161.5 之间, 摩氏硬度(Hm) 在 8.46~8.73 之间(表 4)。与海南蓝宝石相比, 黑龙江红蓝宝石的维氏硬度和摩氏硬度均偏低, 仅粉红色刚玉的摩氏硬度稍高一些。

(7) 光学性质: 红蓝宝石矿物均为一轴晶, 负光性, 平行消光, 多数具弱多色性。红蓝宝石的主要光学性质列于表 5。蓝色蓝宝石的折光率较大, 常具有多色性和吸收性, 与海南蓝宝石较一致(石桂华等, 1987)。

3 红蓝宝石的化学成分

红蓝宝石的化学成分测试结果见表 6。 Al_2O_3 含量 98.380%~99.557%, 尚含有 FeO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 、 MnO 等致色的微量组分, 后者总量为 0.443%~1.620%。与台湾新竹马福溪蓝宝石、海南蓬莱蓝宝石、澳大利亚蓝宝石相比(石桂华等, 1987), V_2O_5 含量较高, FeO 含量偏低, TiO_2 含量除红宝石外, 其余均偏高。

表2 红蓝宝石的颜色指数
Table 2 Color indexes of ruby and sapphire

产地	颜色	色度坐标		颜色主波长 λ/nm	刺激纯度 Pe/%
		X	Y		
黑龙江	玫瑰红色	0.326 6	0.319 0	600.10	5.19
	玫瑰红色	0.321 9	0.314 8	683.30	2.80
	浅紫红色	0.360 4	0.336 1	590.40	18.30
	粉红色	0.326 6	0.323 3	589.20	6.34
	紫红色	0.335 3	0.240 7	503.91	14.90
	粉紫色	0.335 2	0.311 2	493.71	6.54
海南**	玫瑰红色	0.324 4	0.319 1	598.50	8.20
缅甸**	鸽血红	0.366 0	0.303 6	493.90	15.10 c
印度**	红色	0.330 6	0.288 5	508.50	14.90 c
泰国**	紫红色	0.335 0	0.807 2	495.20	8.20 c
黑龙江	蓝色	0.300 7	0.304 5	471.50	4.87
	深蓝色	0.284 0	0.297 1	481.30	11.40
	浅蓝色	0.311 3	0.319 8	563.50	1.30
	蓝绿色	0.319 2	0.337 0	566.70	7.99
	无色	0.343 2	0.338 3	583.40	14.70
	紫色	0.313 1	0.316 8	597.40	0.98
福建	蓝紫色	0.311 3	0.311 5	534.10	2.08
	蓝绿色	0.300 5	0.337 4	530.50	4.37
海南*	深蓝色	0.318 5	0.322 7	573.00	4.33
	浅蓝色	0.310 1	0.318 8	551.00	0.73
	蓝绿色	0.307 9	0.321 1	521.00	0.97
	淡蓝灰色	0.314 1	0.324 5	567.80	3.31

测试单位:北京宝石研究所;*引自石桂华等(1987),**引自王曼君等(1987);c为切片方向平行c轴。

表3 红蓝宝石密度测定结果
Table 3 Density of ruby and sapphire g/cm³

颜色	玫瑰红	粉红色	浅紫红	粉紫色	蓝色	蓝绿色	无色	紫色	蓝紫色
密度	3.97~4.15	3.96~4.01	3.95~3.98	3.99~4.01	3.96~4.065	3.97~3.98	3.96~4.00	3.96~3.99	4.00~4.014

测试单位:北京宝石研究所、中国地质博物馆。

表4 红蓝宝石硬度测定结果(平均值)
Table 4 Hardness of ruby and sapphire(average value)

颜色	玫瑰红色	粉红色	蓝色	蓝绿色	无色	紫色
维氏硬度(Hv)	1 971.60	2 161.5	2 139.00	2 091.20	2 138.70	1 987.3
			2 469*	2 431*		
摩氏硬度(Hm)	8.46	8.73	8.70	8.63	8.696	8.49
			8.70*	8.70*		

测试单位:北京宝石研究所;*数据引自石桂华等(1987)。

表5 红蓝宝石光学性质
Table 5 Optical properties of ruby and sapphire

颜色	折光率		双折射率	多色性	
	No	Ne		No	Ne
玫瑰红	1.770 0~1.771 4	1.758 8~1.762 0	0.008 0~0.012 6	浅粉黄	玫瑰色
浅紫红				橙红	紫红
粉红色	1.768 0~1.774 4	1.757 6~1.760 0	0.008 0~0.016 0	橙黄	肉红
紫红色	1.768 0~1.769 0	1.760 0~1.770 0	0.008 0~0.009 0	橙红	紫红
粉紫色	1.768 0~1.771 4	1.756 4~1.760 0	0.008 0~0.015 0	浅黄粉	浅粉
蓝色	1.774 3~1.776 5	1.758 0~1.774 4	0.009 5~0.012 1	浅绿蓝	蓝
蓝绿色	1.767 5~1.770 0	1.758 0~1.762 0	0.008 0~0.009 5	浅黄绿	暗粉绿
紫色				粉黄	紫红
无色	1.767 5	1.758 0	0.009 5	不明显	

测试单位:北京宝石研究所。

表 6 红蓝宝石电子探针分析结果 $w_B/\%$

组分	颜色			
	粉红色	紫红色	蓝色	紫蓝色
Al_2O_3	99.076	99.557	99.106	98.380
FeO	0.910	0.273	0.456	0.970
TiO_2	0.000	0.058	0.114	0.178
Cr_2O_3	0.332	0.087	0.000	0.361
NiO	0.170	0.000	0.000	0.098
V_2O_5	0.020	0.039	0.095	0.164
MnO	0.000	0.118	0.000	0.103
总计	100.516	100.131	99.771	100.254

测试单位: 中国地质大学(北京)。

4 红蓝宝石致色因素初探

黑龙江紫红色红宝石与泰国所产红色红宝石极为相似, 其中部分样品显示红荧光, 部分略带紫色调, 原因在于含有微量元素铬(Cr_2O_3 0.087%~0.332%)、铁(FeO 0.273%~0.910%)和钛(TiO_2 0.058%)。蓝宝石的颜色特征与海南的蓝宝石基本一致, 根据颜色的深浅, 可分为蓝色、乳蓝色、浅蓝色、浅绿蓝色。从红蓝宝石色散曲线和吸收光谱结果(图1 图2)看, 玫瑰红色红宝石和浅紫红色红宝石的色散曲线在680 nm左右处有铬的吸收谷; 吸收光谱在650~700 nm有铬的吸收黑线或黑带, 460 nm左右处有一黑的铁的吸收线, 说明这种色调是由红、蓝色光混合而成。蓝色、蓝紫色、蓝绿色、紫色、粉红色、无色宝石的色散曲线在420 nm、480 nm两个波段上升; 吸收光谱在450~470 nm处有铁的1或2条吸收黑线或黑带出现, 上述特征与国内外的红蓝宝石相比, 差异不大。

许多文献指出, 铁、钛、铬、镍等元素是引起蓝宝石颜色的原因(王璞等, 1984)。根据石桂华等(1987)、何明跃(1997)、张敬阳等(2001)、李广慧等(2002)等的研究, 铁含量的多少虽然可以影响蓝色的深浅、色度和浓度, 但不是决定因素, 其原因可能是铁含量和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值共同作用的结果, 而后一因素可能较前一因素更为重要。从黑龙江红蓝宝石的研究结果来看, 铬、铁、钛、镍含量控制着红蓝宝石颜色的变化。就蓝宝石来讲, 钛、铬、镍等致色元素含量较低, 致色的主要因素是铁。铁在与较

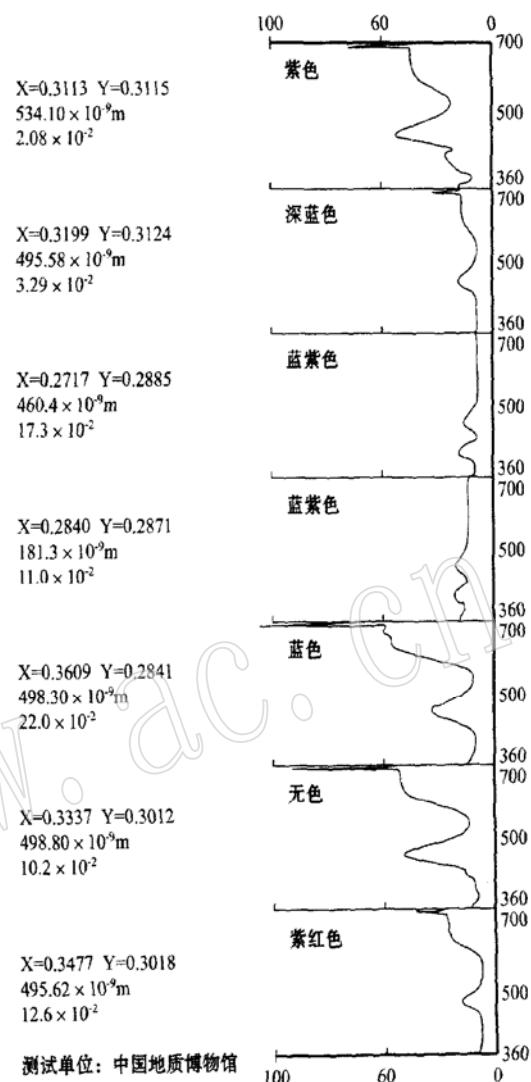


图1 红蓝宝石色散曲线图

Fig. 1 Dispersive curves of ruby and sapphire

多钛共存的条件下, 对 Al^{3+} 交代的关系较为复杂, 取代 Al^{3+} 进入晶格可能有两种组态: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 。吸收光可以使 Fe^{2+} 中的一个电子转移 Ti^{4+} 上时, 前一组态则转变为后一种组态。Moon(1982)依据晶体场谱理论认为, 这种电荷转移产生 $11\ 000\text{ cm}^{-1}$ 和 $22\ 000\text{ cm}^{-1}$ 吸收带, 会呈现深蓝色; 产生 $14\ 000\text{ cm}^{-1}$ 和 $17\ 200\text{ cm}^{-1}$ 吸收带, 就会呈现蓝绿色。如果 Fe^{3+} 的d-d跃迁在近红外区形成一个弱吸收带, 则会呈现绿色色调。黑龙江红蓝宝石过渡颜色繁多, 主要原因在于宝石中含有铁、钛、铬、镍等致色离子, 其含量的变化导致颜色多样性。

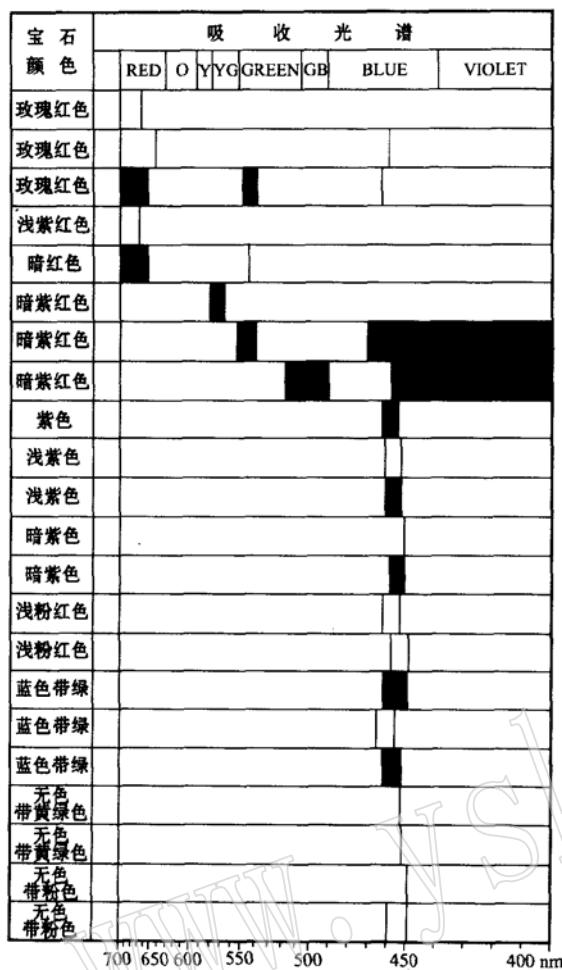


图 2 红蓝宝石吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of ruby and sapphire
 RED—红色; O—橙色; Y—黄色; YYG—黄绿色; GREEN—绿色;
 GB—蓝绿色; BLUE—蓝色; VIOLET—紫罗兰色

5 结 论

综上所述, 黑龙江红蓝宝石按颜色可分为红色、蓝色两个系列共 12 种颜色, 在物理性质、光学性质和化学成分上有明显区别, 在不同结晶方位性质也有所变化, 宝石工艺利用应予以注意。宝石的波谱分析表明, 红蓝宝石的颜色由铁、钛、铬、镍等致色元素含量的变化控制。红色宝石的颜色由铬、镍、铁致色元素引起; 蓝色宝石的颜色由铁、钛致色元素引起, 其颜色浓淡和色调变化的主要原因在于铁含量和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值, 可为宝石改色提供理论依据。

References

- Deng Yanhua. 1991. Gem(jade) mineral deposits[J]. Journal of Guilin College of Geology, 12(2): 331~ 343(in Chinese).
- He Mingyue. 1997. The mineralogical studies of sapphire in Chanle area of Shandong Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 16(supplement): 326~ 330(in Chinese).
- Li Guanghui, Han Li and He Wen. 2002. Report the color mechanism of Sapphire in Shandong Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 21(1): 89~ 92(in Chinese with English abstract).
- Moon A R. 1982. Asterism in Australian sapphire[J]. Micron, 13(3): 76~ 85.
- Shi Guihua and Zhang Ruyu. 1987. Research into the mineralogy of sapphire in Hainan[J]. Gemstone, 1(1): 1~ 11(in Chinese).
- Sun Jianxun. 1995. Basalt related to ruby and sapphire in eastern Heilongjiang and reconstruction of Paleovolcanic mechanism[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 14(2): 126~ 132(in Chinese with English abstract).
- Wang Manjun and Wang Chunsheng. 1987. Preliminary discussion on surveying tone in the application of gemology[J]. Gemstone, 1(1): 52~ 60(in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Wong Lingbao. 1984. Systematic Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 416~ 420(in Chinese).
- Zhang Jingyang and Yuan Xinjiang. 2001. The mineralogical features and change the color mechanism study of sapphire in Mingxi of Fujian Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(2): 162~ 166(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 邓燕华. 1991. 宝(玉)石矿床(三)[J]. 桂林冶金地质学院学报, 12(2): 331~ 343.
- 何明跃. 1997. 山东昌乐地区蓝宝石的矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 16(增刊): 326~ 320.
- 李广慧, 韩丽, 何文. 2002. 山东蓝宝石的呈色机制及改色实验[J]. 岩石矿物学杂志, 21(1): 89~ 92.
- 石桂华, 张如玉. 1987. 海南蓝宝石的矿物学研究[J]. 宝石, 1(1): 1~ 10.
- 孙建勋. 1995. 黑龙江省东部与红蓝宝石有关的玄武岩及古火山机构的恢复[J]. 岩石矿物学杂志, 14(2): 126~ 132.
- 王曼君, 王春生. 1987. 色度测量在宝石学应用的初步探讨[J]. 宝石, 1(1): 52~ 60.
- 王璞, 潘兆橹, 翁玲宝. 1984. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 416~ 420.
- 张敬阳, 袁心强. 2001. 福建明溪蓝宝石矿物学特征及改色机理探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 20(2): 162~ 166.