

一种蓝宝石的充填处理特征

冯 亮¹, 张倩怡², 杨晓雯³

(1. 天津市地质矿产测试中心, 天津 300191; 2. 陕西国际商贸学院珠宝学院, 陕西 西安 712046;
3. 天津商业大学, 天津 300134)

摘 要: 以一组处理和未处理蓝宝石样品为研究对象, 采用电子探针、红外光谱仪、激光诱导分解光谱仪、偏光显微镜等仪器进行测试分析, 对比处理和未处理蓝宝石样品的成分、结构及谱学特征差异。红外光谱测试显示, 未处理蓝宝石样品存在 $3\ 311\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 处理蓝宝石样品此峰缺失, 表明处理蓝宝石样品经过氧化热处理。电子探针和激光诱导等离子体光谱测试结果表明, 处理蓝宝石样品中增加了 Ti、Fe、Co, 使蓝宝石呈深蓝色。充填物对蓝宝石的裂隙起到了修复、填补和愈合的作用。

关键词: 充填处理; 蓝宝石; 鉴定; 致色机理

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2015)04-0016-07

DOI:10.15964/j.cnki.027jgg.2015.04.003

Characteristic of Sapphire by Filling Treatment

FENG Liang¹, ZHANG Qianyi², YANG Xiaowen³

(1. *Tianjin Geological Mineral Testing Center, Tianjin 300191;*

2. Shanxi Institute of International Trade and Commerce, Xi'an 712046, China;

3. Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: Several untreated and filled sapphire samples were collected. With the help of electron probe micro-analyzer, infrared spectrometer, laser-induced plasma breakdown spectroscopy, polarizing microscope and other gemmological characteristic tests, the sapphire samples were analyzed in the aspects of chemical compositions, structures and spectral characteristics. The results of infrared spectra showed that the absorption peak at $3\ 311\ \text{cm}^{-1}$ only appeared in untreated sapphire samples, and it lacked in the spectra of treated sapphire samples which revealed the process of oxidation heat treatment. The results of EPMA and LIBS showed that the increase contents of Ti, Fe, Co in the treated sapphire samples made the gem turn to deep blue, and the fillings played an important role in repairing, filling and healing the fractures of sapphires.

Key words: filling treatment; sapphire; identification; coloration mechanism

蓝宝石是世界上公认的四大名贵宝石之一, 其瑰丽的外观一直被人们所喜爱, 具有很高的美学价值和经济价值, 在市场上占有重要的市场份额。

近年来, 一种蓝灰色蓝宝石通过加热、充填处理后出现在国际彩色宝石市场上。这种蓝宝石在处理前的裂理和裂隙发育, 未达到宝石级, 通过加热、充填处理使之变成深蓝色, 其裂隙被充填材料

收稿日期: 2014-11-10

作者简介: 冯亮(1984—), 男, 助理工程师, CGC, 主要从事珠宝鉴定与评估工作。

愈合,在市场上作为宝石级蓝宝石出售。目前,对于该类蓝宝石的处理方法较少,大部分蓝宝石通过热处理进行优化^[1-2],或者通过扩散处理改善颜色^[3-4]。经过测试研究推断,该类蓝宝石采用了红宝石的传统处理工艺,以硼质钠铝玻璃、铝硅酸盐玻璃作为充填物充填蓝宝石的裂隙及裂理,改善其净度和透明度,同时增强颜色。

1 样品的基本特征

本次试验样品为蓝宝石原石、经过处理蓝宝石原石以及由处理蓝宝石原石切磨而成的成品蓝

宝石。这些样品据称产自越南,蓝宝石原石的处理是由泰国人进行的。

选取未处理蓝宝石原石 N1(图 1 左上),经过切割抛光制得样品 N2 及薄片 N3;选取经过处理蓝宝石原石 F1(图 1 右上),经过切割抛光制得样品 F2 及薄片 F3;选取经处理成品蓝宝石 S1(图 2)。

1. 1 未处理蓝宝石样品特征

蓝宝石原石样品呈灰黑色,带蓝色调,晶体表面较粗糙,不透明,有的呈六方桶状晶形(图 1 左下),可见聚片双晶纹(图 3);样品 N2(图 4)呈玻璃光泽,表面不平整,灰黑色,微透明,裂理及裂隙较多,显微镜下样品 N2 表面多裂隙,裂隙处光



图 1 蓝宝石原石(左)和经过处理蓝宝石原石(右)
Fig. 1 Sapphires (left) and treated sapphires (right)

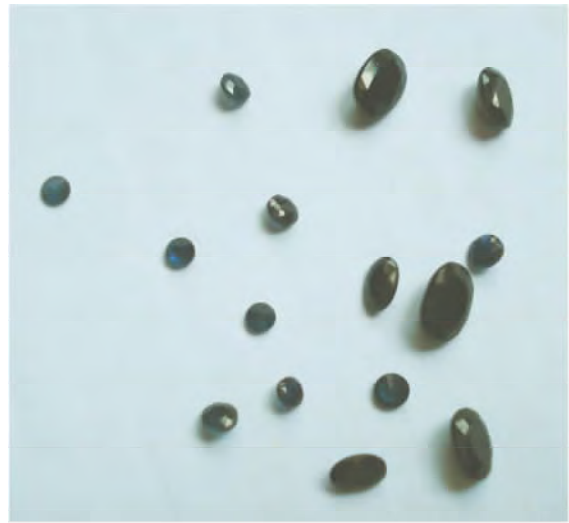


图 2 成品蓝宝石
Fig. 2 Finished sapphires



图 3 蓝宝石样品表面的聚片双晶纹
Fig. 3 Polysynthetic twins striation of surface of sapphire sample

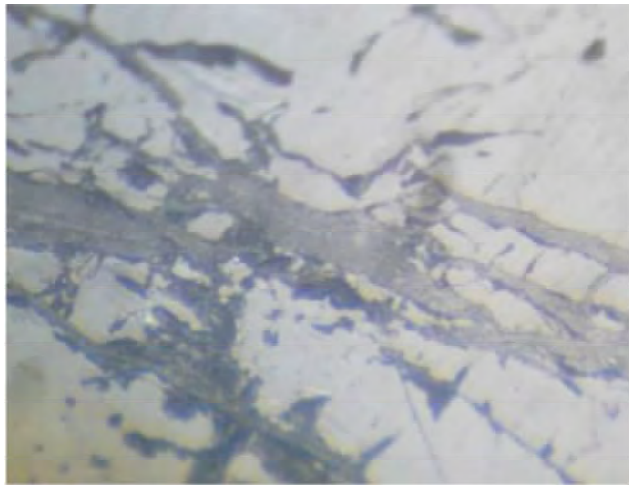


图 4 未处理蓝宝石样品 N2 的放大观察特征 40×
Fig. 4 Magnification observation of sapphire sample N2

泽较差且粗糙,与主晶差异较大。

1.2 处理蓝宝石样品特征

处理后的蓝宝石原石呈深蓝色,表面粗糙,不透明。样品 F2(图 5)呈玻璃光泽,深蓝色,表面较平整、光滑,微透明,显微镜下通过强光照射可见深蓝色呈网脉状分布;反射光下裂隙中充填物

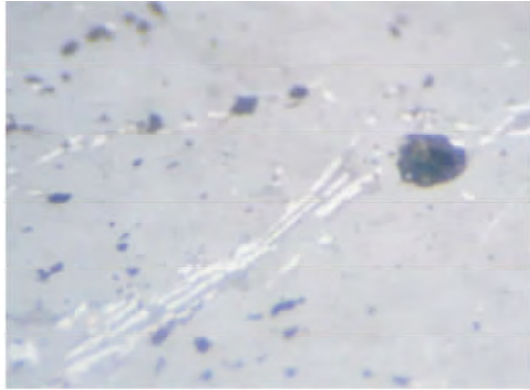


图 5 处理蓝宝石样品 F2 的表面特征 20×

Fig. 5 Surface characteristics of treated sapphire sample F2

的光泽与主晶的光泽存在较明显的差异,且充填物呈现两种不同的光泽;充填物与主晶结合较紧密,充填程度较高,但未出现充填物与主晶融合的现象。

切磨好的处理蓝宝石样品 S1 出现多面腰棱现象以及未抛光掉的很多麻点(图 6)。

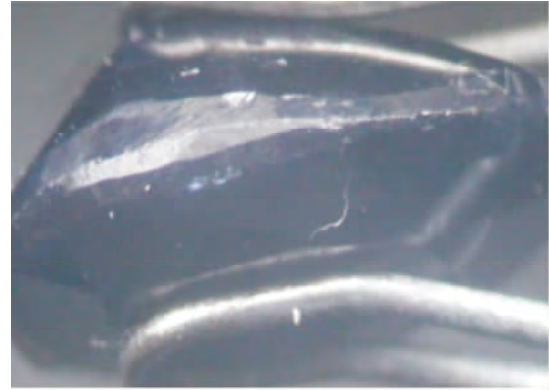


图 6 处理蓝宝石样品 S1 的多面腰棱 10×

Fig. 6 Girdle of treated sapphire sample S1

2 偏光显微镜下的特征

利用偏光显微镜观察未经处理蓝宝石样品薄

片 N3(图 7a,7b),正交偏光下其干涉色为一级白,正高突起,布满裂隙及裂理,结构松散;经处理蓝宝石样品薄片 F3 在单偏光下可见裂隙及裂理发育,裂隙及裂理中颜色浓集呈深蓝色(图 7c),

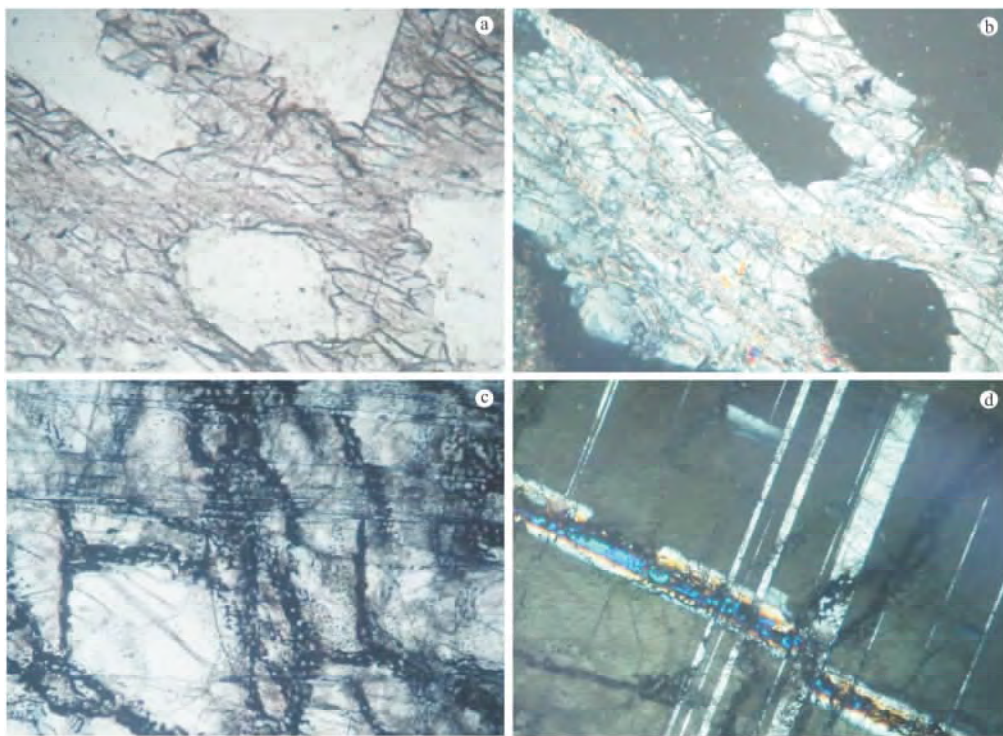


图 7 偏光显微镜下的蓝宝石及处理蓝宝石样品薄片特征 20×

Fig. 7 Polarization characteristics of sapphire sample N3 and treated sapphire sample F3

a. 单偏光下的样品薄片 N3; b. 正交偏光下的样品薄片 N3; c. 单偏光下的处理样品薄片 F3; d. 正交偏光下的处理样品薄片 F3

正交偏光下可见聚片双晶(图 7d)。

3 红外光谱测试

采用 Nicolet Magna-IR 550 型傅里叶红外光谱仪及透射附件测试。测试条件:扫描 32 次,分辨率 8 cm^{-1} ,扫描范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。采用直接透射法对未经处理样品 N2 和处理样品 F2 进行测试,得到红外光谱,见图 8。

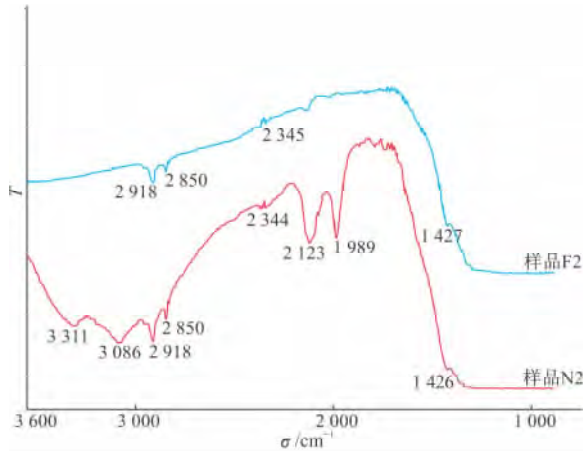


图 8 蓝宝石样品 N2 和处理蓝宝石样品 F2 的红外光谱
Fig. 8 Infrared spectra of sapphire sample N2 and treated sapphire sample F2

红外光谱测试结果(图 8)显示,样品 N2 在 $3\ 311, 3\ 086\text{ cm}^{-1}$ 处存在红外吸收峰,其振动与 OH 键有关;样品 F2 的红外光谱则缺失这些峰,同时,在 $2\ 123, 1\ 989\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度减弱。

沈美冬等^[5]研究认为,蓝宝石中是否存在 $3\ 310\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收峰与其形成环境和后期处理方法有关,产自还原型环境中的蓝宝石存在此峰,经过氧化处理的蓝宝石,一般不存在此峰。据此推测样品 N2 中存在 $3\ 311\text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收峰,其生长环境为还原型,样品 F2 缺失此峰,证明其经过了氧化热处理。

4 激光诱导等离子体离解光谱测试

采用中国地质大学(武汉)珠宝学院的激光诱导等离子体离解光谱仪(LIBS)对未经处理样品 N2 和处理样品 F2 进行测试。LIBS 定性测试结果见图 9,图 10。

通过对 LIBS 多点测试结果分析,样品 N2 含有的元素主要有 Al、Fe、Si、Ti、Na、Ca,分布比较均匀;样品 F2 含有的元素有 Al、Fe、Si、Ti、Na、Ca、Mn、Mg、B、Co,分布相对不均匀,样品 F2 较样品 N2 增加了 Mn、Mg、B、Co 元素,同时 Fe、Ti 的含量增加。

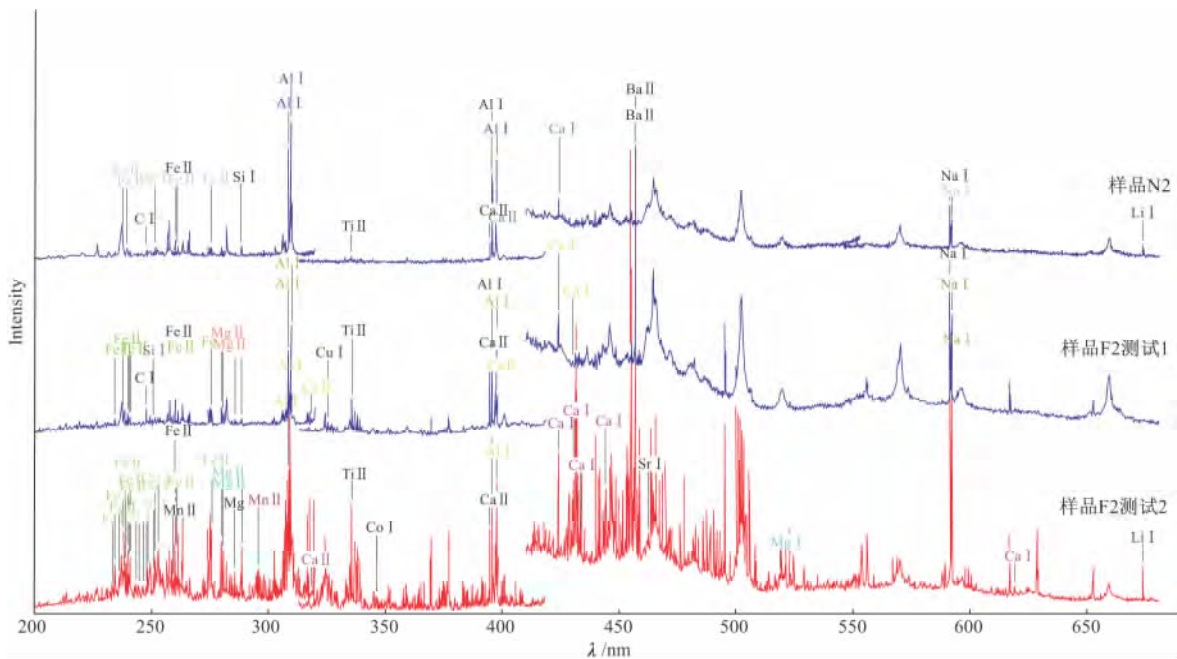


图 9 蓝宝石样品 N2 和处理蓝宝石样品 F2 的 LIBS 图谱
Fig. 9 LIBS spectra of sapphire sample N2 and treated sapphire sample F2

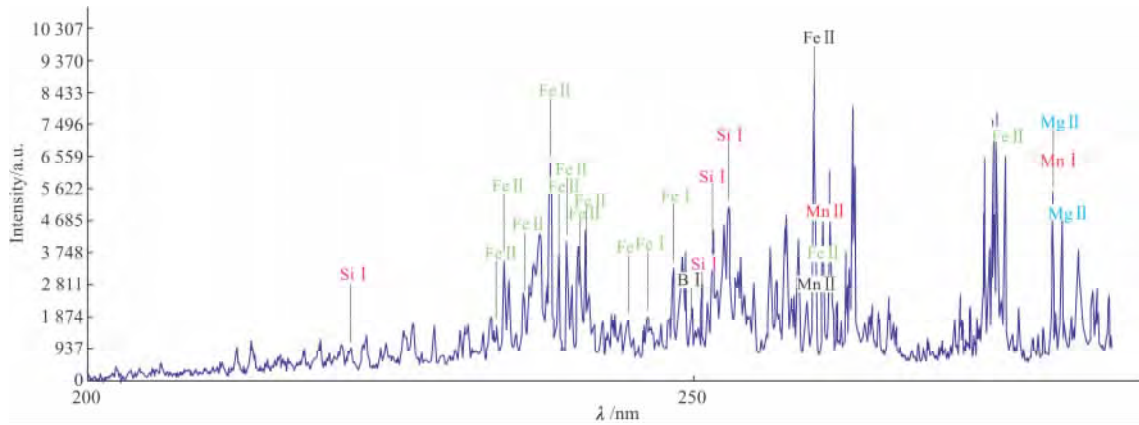


图 10 处理蓝宝石样品 F2 中显示 B 元素

Fig. 10 Element B in treated sapphire sample F2

5 电子探针测试

采用中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室 JEOL-JXA-8100 型电子探针对未经处理样品 N2 和处理样品 F2 测试。样品

薄片经喷碳处理,加速电压 15 kV,电流 20 mA, EPMA 二次电子像及背散射电子像对比如图 11。

EPMA 二次电子像及背散射电子像显示,充填处理蓝宝石样品 F2 的表面形貌特征十分典型(图 11c,图 11d),即充填物呈不规则网脉状、斑块状沿蓝宝石原裂隙处连续分布。充填物与蓝宝石

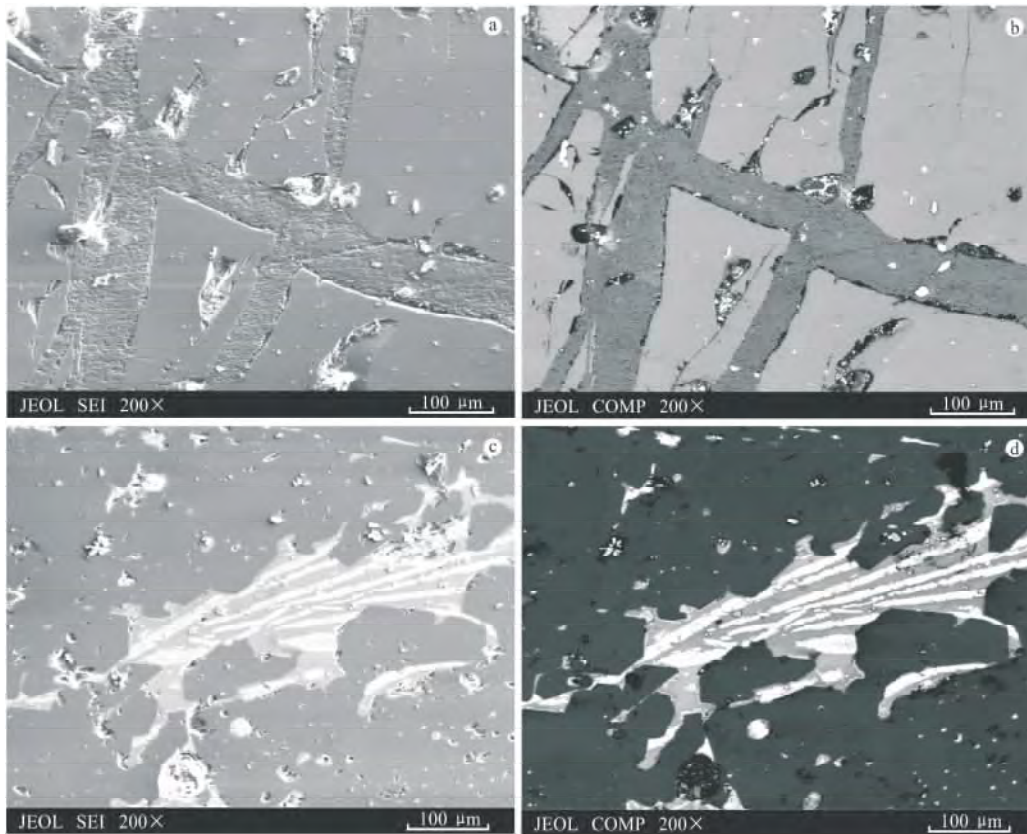


图 11 蓝宝石样品 N2 和处理蓝宝石样品 F2 的电子探针二次电子像及背散射电子像

Fig. 11 EPMA secondary electron image and backscattered electron image of sapphire sample N2 (a,b) and treated sapphire sample F2 (c,d)

基体的边界清晰,未出现充填物与主晶裂隙面局部熔合现象,且整体充填度较高。同时,裂隙中的充填物呈现出两种光泽。

电子探针定量分析结果见表1。表2为引用亓利剑等^[6-7]的研究成果,表内数据显示处理红宝石中次生玻璃充填物的化学成分。根据电子探针定量分析及LIBS测试结果分析,样品F2裂隙

中“F2-2-次亮”处成分与铝硅酸盐玻璃成分相似,“F2-2-亮”处成分与硼质钠铝玻璃成分接近。笔者推测,这种充填物是在硼质钠铝玻璃和铝硅酸盐玻璃的基础上进行了一些成分和含量上的调整,增加了元素Co,同时较大幅度提高了Ti,Fe含量,但是经过调整后这种充填物在低温下不能混溶,以两种成分穿插分布在蓝宝石裂隙及裂理中。

表1 电子探针定量分析结果

Table 1 Results of EPMA quantitative analysis of sapphire samples $w_B/\%$

样品编号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CoO	合计
N2-1	0.00	0.00	98.47	0.49	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	99.01
N2-2	0.00	0.00	79.56	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	80.06
F2-1	0.02	0.37	98.41	1.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	100.01
F2-2-次亮	53.96	4.03	19.65	0.92	0.00	0.02	3.89	2.25	0.49	0.82	86.03
F2-2-亮	1.03	58.96	15.57	15.35	0.20	0.26	0.07	0.01	0.00	4.11	95.56

注:-1为非裂隙区;-2为裂隙区

表2 处理红宝石中次生玻璃充填物的化学成分^[6-7]Table 2 Chemical compositions of secondary glass filling substance in treated rubies $w_B/\%$

样品编号	次 生 玻 璃 体				
	磷铝玻璃	硼质钠铝玻璃	铝硅酸盐玻璃	高铅玻璃	高铅玻璃
SiO ₂	2.32	2.18	45.45	11.36	12.25
TiO ₂	1.58	1.25	1.20		
Al ₂ O ₃	46.76	64.22	38.40	13.11	13.72
FeO	0.03	0.05	4.32		
V ₂ O ₃	0.01	1.15			
MgO	0.17	0.05			
CaO	0.13	0.16	1.23		
Na ₂ O	2.08	17.04	5.65		
K ₂ O	0.01	0.39			
P ₂ O ₅	34.07	0.01			
B ₂ O ₃		6.80			
PbO				75.53	74.03

样品N2测试到的元素有Fe,Al。样品F2裂隙中的元素有Si,Ti,Al,Fe,Mn,Mg,Ca,Na,K,Co。样品N2中Ti含量为0.00,钛铁质量分数比为0,样品F2钛铁质量分数比平均值为3.627。

电子探针测试结果显示,“F2-2-次亮”及“F2-2-亮”处较“N2-2”处增加了Ti,Co,并且Fe含量提高,这些元素在处理蓝宝石样品的裂隙及裂理中富集,造成颜色浓集。样品F2-1较样品N2-1增加了Ti,提高了Fe含量,说明致色离子在高温下,通过扩散作用,从裂隙中进入到晶体内部,在一定程度上引起颜色改变^[8]。

6 结论

实验测试结果表明,蓝宝石样品处理过程是在氧化加热处理条件下进行,加热使充填物熔化并进入到蓝宝石裂隙及裂理中。处理后蓝宝石样品的充填处理特征十分典型,裂隙及裂理中的充填物呈现两种不同的光泽,与主晶存在明显差异。充填物含有较高含量的Ti,Fe,Co,呈深蓝色在裂隙及裂理中分布。

充填物在高温下进入蓝宝石的裂隙及裂理中,起到了修复、填补和愈合的作用,提高了蓝宝

石的透明度和光泽,并且使蓝宝石呈深蓝色外观。

参考文献:

- [1] 杨坤彬,彭金辉,张世敏,等.红、蓝宝石热处理现状及前景[J].贵州大学学报(自然科学版),2005,22(2):215-220.
- [2] 张敬阳,袁心强.明溪蓝宝石改色机理探讨[J].华侨大学学报(自然科学版),2001,22(3):268-271.
- [3] 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及鉴别[J].光谱学与光谱分析,2012,32(3):651-654.

- [4] 元利剑,曾春光,曹姝旻.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.
- [5] 沈美冬,杨良锋.蓝宝石 $3\ 310\ \text{cm}^{-1}$ 红外吸收峰的鉴定意义[J].地球学报,2000,21(3):294-299.
- [6] 元利剑,Zeng C G,袁心强.充填处理红宝石中的高铅玻璃体[J].宝石和宝石学杂志,2005,7(2):1-6.
- [7] 元利剑.热处理红宝石中内含物的形成及演化[J].中国宝石,1996(3):28-34.
- [8] 宋晶晶,郭守国,李学亮.低品质蓝宝石改善实验及热处理工艺研究[J].材料导报:研究篇,2009,23(6):96-98,108.

(编辑:黄芝兰)

传承与创新

——2015中国珠宝学术年会暨湖北省珠宝首饰传承与创新
发展研究中心第一届研讨会通知
(1号通知)

中国地质大学(武汉)珠宝学院历来举办的学术年会,对弘扬中国珠宝文化、推动珠宝科技产业发展起到了积极的作用,感谢各界朋友的大力支持!2015中国珠宝学术年会将于10月17日、18日(周六、周日)在武汉举行,现将相关事项通知如下。

1. 年会内容

本次年会将扩大与湖北省珠宝首饰传承与创新发展研究中心第一届研讨会合办。将研讨宝石学、首饰设计艺术、珠宝营销管理、珠宝检测科技前沿等问题,重点讨论中华珠宝玉石文化、中西方珠宝首饰艺术比较、珠宝首饰传统工艺传承与发展、欧高端珠宝研究等四个方向,现征集有关会议论文,欢迎各位代表积极投稿。

为了便于编辑会议论文集,投稿截止时间定在9月30日。稿件将择优在《宝石和宝石学杂志》专刊上发表,请各位代表按照学术论文格式提交。已经发表过的论文请注明,可在年会论文集上作交流。论文电子档发送至 gicyb@cug.edu.cn 在会议上发言的代表请准备电子幻灯片文件(PPT)。

2. 会务安排

(1)学术交流时间:2015年10月17日,10月18日;10月16日报到。

(2)会议地点:慧心假日酒店。酒店位于东湖东路八一延长线上,全军绿化环保培训基地内,中国地质大学北区附近。

(3)会议费用:会议不收会务费,食宿统一安排,住宿费用自理,各位代表可提前预约房间。

(4)报名方式(以下任一方式报名即可)

短信报名:请将单位、姓名、住宿时间发送至13871349490

传真报名:填写下列回执传真至027-87482950

邮件报名:填写下列回执发送至 gicyb@cug.edu.cn;亦可加QQ群(127406172)

电话报名:027-87481009 027-67883748

酒店电话:027-87403006

中国地质大学(武汉)珠宝学院
二零一五年四月二十二日

2015 珠宝学术交流年会报名表(回执)

姓名	单位及地址	手机	预计到校时间	是否预约房间
				<input type="checkbox"/> 是(间) <input type="checkbox"/> 否

地址:中国地质大学(武汉)珠宝学院 武汉市洪山区鲁磨路388号 邮编:430074 电话:027-87481009 传真:87482950