桂林水热法合成红宝石晶体①

张昌龙, 余海陵, 周卫宁, 霍汉德, 张海霞
(桂林矿产地质研究院, 广西　桂林　541004)

摘　要: 采用水热法合成出了红宝石晶体, 对晶体生长的设备及工艺条件进行了研究, 并对晶体的宝石学特征进行了测定。

关键词: 红宝石; 水热法; 人工合成
中图分类号: TQ 164 6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1004- 7468(2002)01- 0016- 04

1　前言

人们对宝石的认识已有悠久的历史, 但由于世界宝石资源中优质高档宝石数量很少, 加上长期的开采, 致使天然珍品数量很少, 而世界市场对宝石的需求又日益增大, 这种供需矛盾促成了人工合成宝石的研究与发展。

目前人工合成红宝石的方法主要有焰熔法、助熔剂法、水热法和熔体法等几种。其中, 采用水热法合成的红宝石晶体, 因其高温高压下的结晶环境与天然红宝石的生成环境有异曲同工之妙, 故各种宝石学特征、包裹体特征、生长纹等与天然红宝石最为相似, 几可乱真, 具有很高的商业价值。

自本世纪 50 年代以来, 美、日、俄、中、法等国先后从事过水热法合成红宝石晶体的实验研究。但直到 1993 年才由俄罗斯与泰国合资的 Tairus 公司生产出可用于珠宝首饰的水热法合成红宝石。桂林矿产地质研究院经多年潜心研究, 采用自行设计制造的高压釜及其配套的温差井式电阻炉等设备, 合成出了高质量的红宝石晶体(图 1), 晶体呈厚板状, (22$\bar{4}$3)、(01$\bar{1}$1)、(0001) 等晶面显露, 颜色为略带玫瑰色的鲜红色, 二色性强, 晶体晶莹透明。目前新一代的水热法合成红宝石将批量投放国内外珠宝市场。

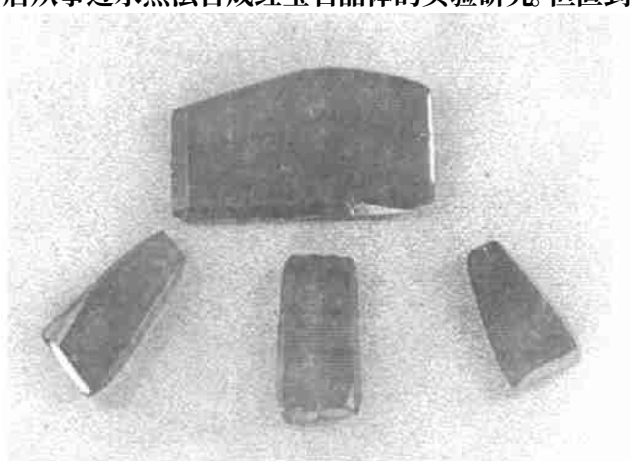


图 1　高质量的红宝石晶体

2　晶体生长

红宝石晶体系掺质元素为铬(Cr^{3+})的刚玉晶体, 化学式为 α- Al_2O_3(Cr^{+3}), 晶体结构属三方晶系, 空间群为 R3C, 晶格常数为 a= 4 75×10^{-10}m, c= 12 97×10^{-10}m, c/a= 2 73。

2 1　生长设备

水热法合成红宝石晶体的设备主要由高压釜、温差井式电阻炉(图 2)、贵金属防腐蚀衬套管、铂铑热电偶及微电脑控制精密温度控制器等组成。高压釜由特种高温合金钢制成, 其反应腔的容积约为 900ml, 可以承受 650℃, 250MPa 的实验条件。晶体生长时, 高压釜内溶解区与生长区的温差控制在 30～100℃之间, 压力为 150～200MPa。

2 2　晶体生长工艺

水热法合成红宝石所用的原料为分析纯的刚玉晶体碎块、$Al(OH)_3$, 致色剂为的 Cr_2O_3 或 K_2CrO_4

① 收稿日期: 2002- 01- 27　作者简介: 张昌龙, 1966 年出生, 男, 高级工程师, 从事晶体生长研究开发工作

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(按 1% wt 量加入), 矿化剂溶液由 $KHCO_3$ 和 Na_2CO_3 配制而成, 浓度分别为 1.0mol/L。实验所用的籽晶片为提拉法合成的无色刚玉晶体, 按(22$\bar{4}$3)或(10$\bar{1}$0)方向切割而成, 并悬挂在贵金属制作的籽晶架上。高压釜反应腔内填充 60% 左右的矿化剂溶液, 升温至 500～620℃, 使反应腔内产生 150～200MPa 的压力, 恒温约 10 天左右。在此条件下, 红宝石晶体的生长速度可达每天 0.3～0.6mm 左右。等红宝石晶体生长结束后, 高压釜自然冷却至室温后开启即可。

2.3 晶体与宝石戒面

所生长出的晶体呈厚扳状, 尺寸最大可达 15×50×17mm, 重达 20.4 克, 颜色为略带玫瑰色的鲜红色, 二色性强, 晶体晶莹透明。晶体经切割琢磨加工成的戒面十分美丽动人(图 1)。

3、结果与讨论

3.1 籽晶方向对晶体生长的影响

红宝石是一种各向异性的晶体, 籽晶片的不同取向对晶体的生长影响很大。我们采用人工合成的刚玉晶体, 按(10$\bar{1}$0)和(22$\bar{3}$3)晶面方向分别切取籽晶片。在实验对比中发现, 晶体沿(10$\bar{1}$0)晶面方向生长速度很快, 但晶体表面及内部出现沟槽开裂, 晶体呈半透明状, 无法加工成戒面; 而以(22$\bar{4}$3)方向生长的晶体在适当的控制条件下则可以得到非常完整的红宝石晶体。

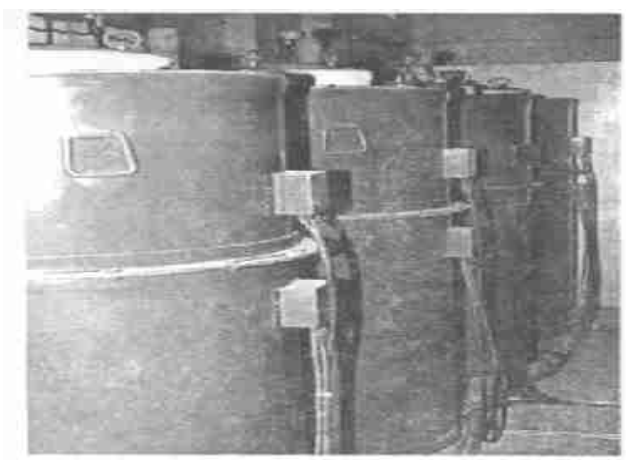


图 2 温差井式电阻炉

3.2 致色剂形式对晶体颜色的影响

实验中我们采用 Cr_2O_3 和 K_2CO_4 两种合格的试剂作致色剂。实验中发现, 用 Cr_2O_3 时晶体颜色鲜艳, 呈略带玫瑰色调的红色, 晶体中含铬量较高, 可达 0.3～0.6%, 但生长速度相对慢, 平均为 0.3mm/天左右, 且沿(22$\bar{4}$3)晶面易出现网状裂纹, 而改用 K_2CrO_4 时, 晶体颜色发黄, 呈橙红色, 晶体中含铬量很低, 不足 0.1%, 但生长速度较快, 平均为 0.6mm/天, 且晶体也完整透明。究其原因, 乃 K_2CrO_4 溶液本身就是黄色之故。由于 K_2CrO_4 溶液在晶体中形成气液两相包裹体, 从而使红宝石晶体染上了黄色色调。

3.3 晶体的开裂

水热法合成红宝石晶体中出现的开裂主要有两种: 一种是沿籽晶面的开裂, 另一种是在(22$\bar{4}$3)晶面上呈规则的网状开裂。我们认为第一种情况是由于晶体和籽晶之间存在较大的应力所致, 主要是籽晶表面被一层固体包裹物所覆盖, 使晶体与籽晶之间的结构失配而形成缺陷: 或者是在升温过程中溶液对籽晶溶蚀严重, 使籽晶表面出现蚀坑, 蚀坑为溶液所充满, 随后蚀坑的发育致使晶体与籽晶之间产生结构缺陷。第二种情况则是由晶体的结构及生长条件所决定的。由于红宝石晶体在(11$\bar{2}$0)方向上的八面体存在空位及 $Al-O_6$ 八面体健与(11$\bar{2}$0)面平行, 所以晶体中沿(11$\bar{2}$0)面的缺陷比较发育。该缺陷投影到(22$\bar{4}$3)面上成网状裂纹。实验中我们发现通过提高溶液中 Al_2O_3 的过饱和度可以有效地抑制该裂纹的发育。

3.4 有关晶体学及宝石学特征

①结晶学及物理学、光学特征

水热法合成的红宝石晶体外形呈扁平厚板状, 常见的单形有六方双椎(22$\bar{4}$3)和(22$\bar{4}$1), 次为菱面体(01$\bar{1}$1), 偶见复三方偏三角面体(35$\bar{8}$1)、(13$\bar{4}$1)及乎行双面(0001)。

在水热法合成红宝石六方双锥(22$\bar{4}$3)和(22$\bar{4}$1)晶面上普遍发育有各种生长花纹, 常见的有舌状生长



图 3 舌状生长

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

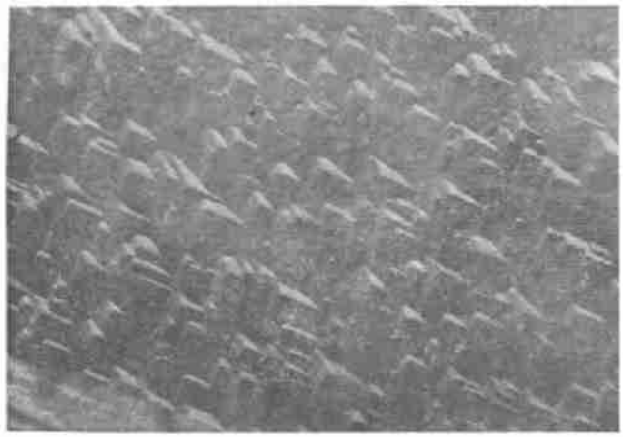


图 4　阶梯状生长台阶

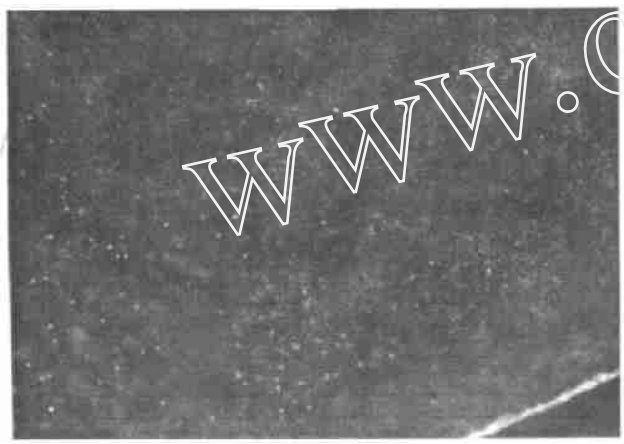


图 5　气泡群



图 6　气液两相包裹体

丘和阶梯状生长台阶(图 3、4)。这些生长花纹与水热法合成红宝石晶体生长过程中的温度、压力、溶剂、溶液流向及温度梯度密切相关,是晶体内部镶嵌结构及生长位错的一种外部表现形式。

采用常规测试方法所测得的物理学、光学参数为 N_0= 1.761～1.762, N_e= 1.769～1.770, d= 3.996～4.074g/cm^3。分光镜下 692, 694, 660, 478, 476, 469nm 吸收线明显,黄绿区和蓝紫区吸收。多色性为橙红色(N_e)、紫红色(N_0)。长波紫外光下发射强鲜红色荧光,短波紫外光下发射中等强度红色荧光。

②包裹体特征:

在水热法合成的红宝石晶体中,晶体内部一般较为洁净,仅有少量包裹体,主要存在下列形式:

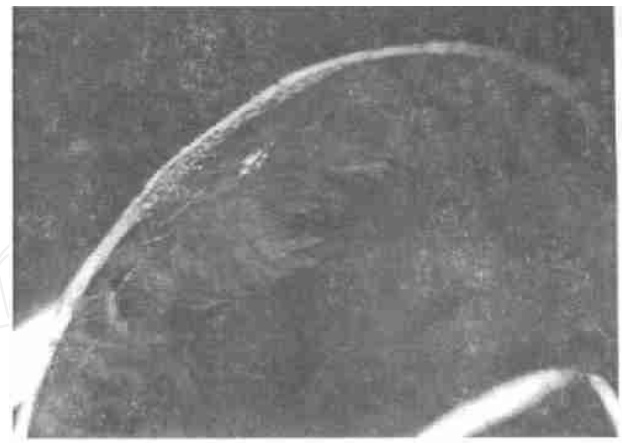


图 7　指纹状包体

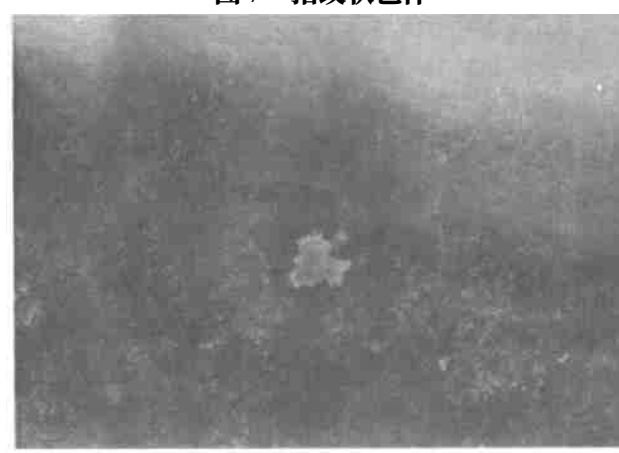


图 8　固体粉末

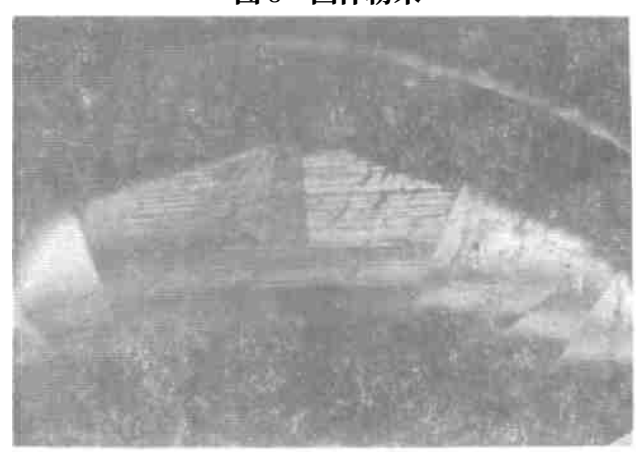


图 9　平直生长纹理

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

猫眼宝石及其加工①

习 计
(四川省地矿局物探队, 四川 成都 610072)

摘 要: 作者在文中总结了多年加工猫眼宝石的经验, 提出了加工猫眼宝石应注意的事项, 文中还提出了评价猫眼宝石的建议。

关键词: 猫眼; 宝石加工; 评价
中图分类号: TS933.21　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1004-7468(2002)01-0019-03

一、猫眼效应及其产生的必备条件

猫眼宝石是宝石的一种特殊光学效应, 当把某些宝石切磨成弧面型宝石时, 在光线照射下, 在宝石表面出现一条明亮的光线, 当转动宝石或转动光源, 宝石表面的光线即随之移动, 形成与猫的眼睛相似的景象, 在宝石学中把这种现象称之为"猫眼效应", 有猫眼效应的宝石称为猫眼宝石。

(1) 气泡群　微小(直径约为 0.01mm)气泡群主要分布在水热法合成红宝石中的籽晶片及两端生长层附近(图 5)。

(2) 流体包裹体　水热法合成红宝石中存在少量的单个气-液两相流体包裹体, 大小约 0.05mm 左右, 流体包裹体边缘圆滑且较规则, 气液体积比约为 20% 左右(图 6), 未发现三相流体包裹体。

(3) 指纹状包裹体　沿愈合裂隙面呈面状分布, 主要由微小的气-液流体两相包裹体组成(图 7)。

(4) 固体粉末　灰白色, 外形似面包屑, 不透明, 在晶体中多沿籽晶片附近呈星点状面状分布(附图 8)。

(5) 平直生长纹理　暗域场下, 暗红与橙红色生长纹理呈平直带状相间分布, 外观似聚片双晶(附图 9)。

与俄罗斯的水热法红宝石相比, 未见它那种典型水波浪生长结构。

参考文献:

[1] 仲维卓. 人工水晶, 科学出版社(1994).
[2] 张克从, 张乐惠. 晶体生长. 科学出版社(1981).
[3] Peretti A. Inclusions in synthetic rubies and synthetic sapphires produced by hydrothermal methods (Tairus, Novosibirsk, Russia)[J]. J. Gemm., 1997, 25(8): 540-561
[4] Schmetaer K, Peretti A. Some diagnostic features of Russian hydrothermal synthetic rubies and sapphires[J]. Gems & Gemology, 1999, 35(1): 17-28.
[5] 亓利剑. 泰罗斯(Tairus)水热法合成红宝石[J]. 中国宝石, 1998, 24: 122—124.
[6] 余海陵, 张昌龙, 曾骥良. 桂林水热法合成红宝石的宝石学特征及呈色. 宝石和宝石学杂志, 2001, 3(3): 21-24.

Hydrothermally Synthesized Ruby Crystal of Guilin

Zhang Chang-long et al
(*Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources*)

Abstract: Guilin ruby crystal is synthesized by hydrothermal method. The crystal growing equipment and technological conditions are also studied. The determination on gemological characters has been done.
Keywords: Ruby; Hydrothermal method; Synthesis

① 收稿日期: 2001-01-15　作者简介: 习计, 男, 工程师, 从事宝玉石找矿、加工工作

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net